

malathion in its emulsifiable concentrates were investigated and the following results were obtained.

1. The decomposition was not remarkably influenced by moisture at 0.5% or less, but became appreciable at 1% or more.

2. When malathion was formulated with polyoxyethylene monooleate, the decomposition did not differ remarkably at PH 2.7 or 4.5. but became remarkable at 7.3 (in 5% aqueous emulsion of emulsifier).

3. The extent of the decomposition was greatly influenced by the different emulsifiers

and found to be slight, when polyoxyethylene monooleate, sulfated castor oil, or polyoxyethylene alkyl phosphate was used as emulsifier.

4. Metal powders and antioxidants, when they were added to malathion emulsifiable concentrates, had no remarkable effects on the decomposition of malathion.

5. When maleic anhydride, diethyl maleate, *p*-tolenesulfonic acid, sulfosalicylic acid, citraconic anhydride and triphenyl phosphate were added to malathion emulsifiable concentrates, the extent of the decomposition was decreased.

Stabilizers for Methyl Parathion Dust Formulation. II. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XII. Shinkō Gorō, Ichirō Mura and Rokurō Satō, (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodaira-mach, Tokyo) Received Oct. 29, 1959, *Botyu-Kagaku* 24, 207, 1959 (with English résumé 216)

40. Methyl Parathion 粉剤の分解防止剤について (その2) 有機燐殺虫剤の化学的研究 第12報 後藤真康・牟田一郎・佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 10. 29 受理

前報にひきつづき methyl parathion 粉剤の分解防止剤について、その添加量、組合わせ、混合方法などについて研究した。有機酸は多量に使用するとかえって分解防止効果が減退するが、ester ではこの現象はみられない。2種の防止剤を混合使用しても、混合の順序をかえても、防止効果に大差はない。大部分の carrier に対しては、fatty acid, sulfonic acid, esterなどを1~2%添加するのが適当である。

前報¹⁾において、methyl parathion 粉剤に benzene sulfonic acid, fatty acid, esterなどを添加すると、主剤の分解を抑制しうる事、及びその抑制機構は、carrierの塩基をおさえるものである事を報告した。その後更に、防止剤の添加量、組合わせ、混合方法などについて実験を行ったので、その結果を報告する。

分解防止剤の検索

各種の有機酸, alcohol, aldehyde, ketone, ester および各種界面活性剤について分解防止効果を検討し、fatty acid, benzene sulfonic acid, alcohol, triphenylphosphate, diethylmaleate および、陰イオン界面活性剤が有効である事を前報に報告したが、その後更に若干の有機物、無機物について試験を行った。

粉剤の調製は防止剤の混合を充分よくするため coating 法によった。即ち、添加剤および methyl parathion を carrier と等量の ether にかし、carrier とよく混ぜ、室温で数時間放置した。Ether

が蒸発した後、よく攪拌してその一部をガラス瓶中にとって密栓し、50°Cの恒温器中に保存し、一定期間後その一部をとって *p*-nitrophenol 法により methyl parathion を定量し、分解率を算出した。

結果は第1表に示す通り、既に報告したもの以外には特に有効なものはみつからなかった。第2表で primary alcohol が最も効果があり、tertiary alcohol はほとんど効果がない事は、一見 alcohol が酸化抑制剤として働いているようにもみえるが、酸化力がほとんどなく、酸素の有無が分解にあまり影響しないタルクCにおいても同じ傾向がみられるので、何か他の原因によるものと思われる。

無機酸は0.5%ではほとんど影響がないが(第3表)2%以上添加すると分解を著しく促進する。

分解防止剤の添加量

添加量をました場合効果がどうかかわるか、又、1種類の防止剤で methyl parathion の分解を完全におさえるかどうかを、前項と同様な方法で検討した。

第4表に示すように、防止剤の添加量をましていく

と分解防止効果もありますが、その程度は添加量に比例しない。また、ある添加量で効果が最高に達し、それ以上量をましても効果があがらない場合がある。この点を更に詳しくみると、タルクに対しては fatty acid を 0.04 mol/Kg 添加した場合分解率が最小で、それ以上量をふやすと、むしろ分解率は増加する (第5表)。

しかし ester ではこのような現象はみられず diethylmaleate や triphenylphosphate を多量に加えれば、methyl parathion の分解はほとんど実験誤差の範囲内となる (第6表)。

Table 1. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing org. substances, stored at 50°C.

Additive		Talc F		Acid clay A	
		1 week	2 weeks	1 week	2 weeks
Hydroquinone	1%	9.1	17.4	13.3	27.0
〃	2%	7.9		13.3	
〃	4%	8.6		11.6	
Metol	1%	13.8	22.4	21.9	36.6
Na-thiosulfate	〃	25.9	38.4	37.4	60.4
Acetaldehyde	〃	12.5	24.2	15.1	30.8
Butylaldehyde	〃	10.0	17.0	10.6	22.4
V. I. P.	〃	32.3	43.2	26.2	42.1
Lignin sulfonate	〃	11.9	19.0	14.0	30.0
〃	A	〃	〃	〃	〃
〃	B	〃	〃	〃	〃
Sulfur	〃	14.1	22.4	17.3	36.7
D. M. T. P.	〃	11.3	18.5	10.8	25.6
BHC	〃	14.9	22.1	18.5	35.5
Paraffin	〃	16.6	23.8	21.8	41.3
Vaseline	〃	13.3	20.0	20.8	40.3
None		14.0	20.9	14.0	31.1

V. I. P. = Dicyclohexyl ammonium nitrite

D. M. T. P. = Dimethyl thiophosphoric chloride

又、酸性白土に対しては *p*-toluene sulfonic acid 2% 加えると効果が極大となる。(第7表) alcohol ではその種類により添加量と効果との関係がまちまちで、一般的傾向がみられなく、ある添加量ではかえって分解を促進する。

2種の防止剤を組合わせた場合

1種類の防止剤の添加量をましていくと、効果に極大を生じて主剤の分解を完全におさえきれない事がある。これは methyl parathion の分解機構が数種あり、1種類の防止剤では抑制しきれないためであるとも考えられるので、2種の防止剤を組合わせて、前項と同じ方法で試験した。

第9表のように、タルクに caprylic acid を1% 添加すると防止効果は最大となり、2% 加えても効果はまさない。

そこで caprylic acid 1% に他の防止剤 1% を組合わせてみたが diphenyl 以外は caprylic acid 単独とくらべて効果がまさず、むしろ減少する場合もある。酸性白土では *p*-toluene sulfonic acid 1% に他の防止剤を加えても効果に大差はない (第10表)。

従って、これらの防止剤によって抑制されている分解要因は大体1種類であり、酸や ester によって抑制されるところからみて、それは carrier の塩基であろう。そして、有機酸の分解抑制効果に極大が生ずるのは、本実験の保存温度がかなり高いので、酸を多量に加えた場合、酸により methyl parathion の異性化が促進され、より不安定な S-methyl isomer が生じたためであると思われる。

混 合 順 序

分解防止剤の効果をますためには、主剤を混合する前にあらかじめ、防止剤と carrier を混合しておいた方がよいように思われる。しかしこれは、粉剤製造

Table 2. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing stabilizers, stored at 50°C.

Additive		Clay B		Clay H		Talc C	
		1 week	2 weeks	1 week	2 weeks	1 week	2 weeks
<i>n</i> -Butanol	2%	2.5%	5.0%	1.1%	2.4%	2.3%	5.8%
<i>iso</i> -Butanol	〃	2.0	4.3	2.5	8.3	2.7	6.6
<i>tert</i> -Butanol	〃	4.6	7.0	7.4	15.4	7.2	11.5
<i>iso</i> -Amyl alcohol	〃	3.8	8.3	1.1	2.9	3.8	9.3
<i>tert</i> -Amyl alcohol	〃	2.7	5.2	3.7	8.3	5.6	10.3
Butyl aldehyde	〃	2.1	4.1	4.9	8.8	3.7	7.5
None		2.6	4.0	4.9	9.4	7.5	11.5

Table 3. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing inorg. substances, stored at 50°C.

Additive		Quartzeit		Talc C		Clay E	
		1 week	2 weeks	1 week	2 weeks	1 week	2 weeks
H ₂ SO ₄	0.5%	0.6%	1.0%	4.6%	7.6%	2.2%	4.8%
HNO ₃	〃	0.9	1.4	3.5	7.1	2.6	4.7
HCl	〃	0.9	1.7	7.1	11.9	3.5	6.8
CH ₃ COOH	〃	1.6	4.8	3.7	8.1	6.2	11.0
H ₃ PO ₄	〃	0.3	0.9	5.0	8.6	3.1	5.2
KClO ₃	〃	1.1	2.6	5.7	10.7	5.7	8.9
K ₂ S ₂ O ₈	〃	0.7	1.9	6.4	11.7	6.9	10.0
None		1.3	2.9	5.8	11.0	7.6	11.0

Additive		Talc F		Acid clay A	
		1 week	2 weeks	1 week	2 weeks
H ₃ PO ₄	1%	9.9%	15.2%	12.7%	23.1%
(NaPO ₃) ₆	〃	19.1	29.6	14.4	28.5
Na ₆ P ₄ O ₁₃	〃	19.4	28.8	16.6	30.0
Na ₂ S ₂ O ₄	〃	14.5	19.8	11.7	23.4
NaHSO ₃	〃	16.5	24.4	7.3	18.9
None		16.8	27.6	18.5	31.4

Table 4. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing various amounts of stabilizer, stored at 50°C.

Stabilizer		Talc F		Acid clay A	
		1 week	2 weeks	1 week	2 weeks
Triphenylphosphate	0.5%	%	%	%	%
〃	1.0	12.3	20.8	14.3	26.3
〃	2.0	9.9	16.3	13.5	26.5
〃	4.0	8.4	13.9	9.1	18.9
〃	4.0	6.3	10.5	8.9	18.6
Caprylic acid	0.5	4.3	8.9	12.9	28.7
〃	1.0	5.3	10.5	10.8	25.4
〃	2.0	6.1	12.7	9.5	22.1
〃	4.0	5.4	10.2	6.5	16.7
Na-Caprylate	0.5	13.4	20.1	17.2	33.1
〃	1.0	12.1	20.1	17.6	31.6
〃	2.0	9.1	18.0	16.5	32.0
〃	4.0	9.3	20.0	16.6	34.2
p-Toluene sulfonic acid	0.5	11.8	18.1	8.3	19.6
〃	1.0	12.3	18.8	6.6	16.0
〃	2.0	8.9	14.7	5.3	11.7
〃	4.0	7.3	12.6	5.4	11.7
None		17.3	24.9	17.5	34.6

の工程を1つふやすことになるので、実用的には主剤と防止剤を同時に carrier と混合する方がのぞましい。そこで混合順序が安定剤の効果とどの程度関係があるかを検討した。

即ち、防止剤又は methyl parathion を ether coating した carrier を密栓して、室温又は 50°C に 1~4 日保存したのち、これに methyl parathion または防止剤を加え、coating 法により粉剤を作製し、50°C に一定期間保存した後の分解防止効果を測定して、methyl parathion と防止剤を同時に carrier と混合した場合の分解防止効果と比較した。

その結果は第11表のように、防止剤を先にまぜても、methyl parathion を先にまぜても、あるいは両者を同時に混合しても、防止剤の効果にはほとんど差がない。従って、混合さえ充分に行えば両者を同時に carrier と混じても実用上さしつかえないと思われる。また、本実験では粉剤調製に ether coating 法を採用したが、機械的混合によっても同じような結果がえられる。従って、防止剤を添加する事は工業的に実施する際にも、それほど工程の負担にはならないであろう。

考 察

前報²⁾にのべたように、粉剤中での methyl

Table 5. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing various amount of org. acid, stored at 50°C.

Carrier : Talc C

Acids	mol/kg	%	1 week	2 weeks	4 weeks
Caproic	0.01	0.116	10.4	13.6	21.0
〃	0.02	0.232	6.0	10.0	18.4
〃	0.04	0.464	3.2	7.1	13.9
〃	0.08	0.928	5.6	8.7	17.3
〃	0.16	1.856	5.2	11.3	22.4
Capric	0.01	0.172	4.7	9.4	16.0
〃	0.02	0.344	4.5	6.7	12.7
〃	0.04	0.688	3.8	5.8	12.0
〃	0.08	1.376	4.5	7.7	14.4
〃	0.16	2.752	6.0	10.8	22.1
Capric	0.01	0.172	5.5	6.2	14.6
〃	0.02	0.344	5.6	7.9	15.9
〃	0.04	0.688	2.4	3.6	8.5
〃	0.08	1.376	5.4	6.6	13.3
〃	0.16	2.752	6.8	8.3	17.8
Stearic	0.01	0.284	9.0	13.0	19.7
〃	0.02	0.568	6.5	11.0	17.5
〃	0.04	1.136	7.5	9.5	17.5
〃	0.08	2.272	3.4	5.7	9.4
〃	0.16	4.544	3.1	4.4	8.3
Oleic	0.01	0.282	6.7	9.3	16.5
〃	0.02	0.564	5.8	8.4	15.3
〃	0.04	1.128	3.6	5.7	13.2
〃	0.08	2.256	4.1	4.7	11.3
〃	0.16	4.512	4.2	6.1	11.2
Malonic	0.01	0.104	7.1	10.9	16.6
〃	0.02	0.208	6.1	8.1	13.3
〃	0.04	0.416	4.9	6.6	11.1
〃	0.08	0.832	2.7	3.9	7.1
〃	0.16	1.664	2.1	3.0	7.2
None 1			12.9	15.5	24.3
2			13.6	16.6	24.5

Table 6. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing various amount of ester, stored at 50°C.

Carrier : Talc C.

Ester	mol/kg	%	1 week	2 weeks
Triphenylphosphate	0.02	0.65	2.9	5.7
〃	0.04	1.31	2.0	4.1
〃	0.08	2.61	1.5	2.7
〃	0.16	5.22	0.8	1.5
Tributylphosphate	0.02	0.53	4.3	8.4
〃	0.04	1.07	5.6	13.0
〃	0.08	2.13	8.6	18.2
〃	0.16	4.26	10.9	23.3
Diphenylphthalate	0.02	0.64	4.9	8.9
〃	0.04	1.27	2.8	5.5
〃	0.08	2.55	3.3	4.8
〃	0.16	5.09	1.9	4.0
Dibutylphthalate	0.02	0.55	4.4	8.5
〃	0.04	1.09	2.5	4.9
〃	0.08	2.19	3.8	7.6
〃	0.16	4.38	1.7	3.4
Diethylmaleate	0.02	0.34	4.5	8.9
〃	0.04	0.69	2.9	6.3
〃	0.08	1.38	2.3	5.4
〃	0.16	2.75	0.9	2.5
Diethylmaleate	0.02	0.68	5.8	10.1
〃	0.04	1.36	4.7	8.3
〃	0.08	2.72	3.6	6.9
〃	0.16	5.45	2.7	5.6
Dibutylsebacate	0.02	0.63	3.8	7.7
〃	0.04	1.26	3.6	8.0
〃	0.08	2.52	2.3	5.5
〃	0.16	5.03	1.6	3.4
Diethylsebacate	0.02	0.85	4.8	9.9
〃	0.04	1.71	4.2	8.5
〃	0.08	3.41	2.3	5.5
〃	0.16	6.81	2.0	4.5
None 1			5.0	10.4
〃 2			4.9	9.7

parathion の分解機構は、大部分 carrier の全塩基（アルカリと固体塩基を含めた）による加水分解であり、更に酸化、異性化を伴う機構も（ことに高温では）存在するように推察される。本報及び前報¹⁾にのべた分解防止剤の性質に関する考察も又、この推定を裏づけるものである。即ち、2種の防止剤を混合しても防止効果がまさない事、防止剤の効果が多くの carrier に共通している事などは、これらの防止剤で抑制される methyl parathion の分解機構が、大部

分の carrier に対してはその種類にかかわらず本質的には同一なものである事を示している。防止剤として効果のあるのは、fatty acid, benzene sulfonic acid などの有機酸、diphenylphthalate, diethylmaleate などのような加水分解をうけやすい ester, triphenylphosphate などの固体塩基に吸着されやすい ester である。有機酸は多量に加えると methyl

Table 7. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing various amount of stabilizer, stored at 50°C.

Carrier : Acid clay A.

Stabilizer	%	1 week	2 weeks
Caprylic acid	2	3.3	6.8
〃	4	2.5	4.1
〃	8	2.1	3.2
〃	12	1.8	2.5
p-Toluene sulfonic acid	2	3.2	4.6
〃	4	3.3	4.3
〃	8	3.1	3.9
〃	12	4.3	5.0
Na-Benzene sulfonate	2	3.5	7.4
〃	4	3.4	6.8
〃	8	4.2	9.0
〃	12	5.2	11.1
Triphenylphosphate	2	4.3	9.6
〃	4	3.7	7.8
〃	8	3.1	6.3
〃	12	2.6	4.7
Diethyl maleate	2	5.7	12.9
〃	4	5.0	11.2
〃	8	3.2	7.5
〃	12	1.9	4.4
Diphenylphthalate	2	5.1	11.6
〃	4	4.2	9.9
〃	8	3.4	8.0
〃	12	3.4	8.0
n-Butanol	2	6.6	15.8
〃	4	6.1	14.4
〃	8	4.9	12.1
〃	12	4.7	11.6
Octylalcohol	2	4.5	10.6
〃	4	4.5	9.5
〃	8	4.0	8.6
〃	12	3.8	8.1
NaHSO ₃	2	7.9	16.0
〃	4	9.3	13.4
〃	8	11.2	12.0
〃	12	10.0	8.7
Phenol	2	3.7	9.3
〃	4	2.9	7.0
〃	8	2.1	5.0
〃	12	1.5	4.5
None		6.6	16.5
〃		7.0	16.0

parathion の異性化を促進するため、分解防止効果に極大を生ずるが、ester ではそのような現象はなく、多量に用いれば主剤の分解をほぼ完全におさえる事ができる。混合順序が防止効果にあまり影響しない事、防止剤は carrier による methyl parathion の吸着にあまり影響しない事などは、防止剤の作用機構が単に主剤と carrier の接触を物理的にさまたげるものだけではない事を示している。これらの事実から、粉剤中の methyl parathion の分解機構の主要部分は塩基による加水分解であるとみてよからう。carrier 間にみられる若干の防止効果の差は、carrier の表面積の大小、表面構造の差異、及び、酸化、異性化を伴う機構の関与する程度、などによるものであろう。なお、alcohol については、その効果もあまり大きくなり、添加量と防止効果との間に一般的傾向がつかめないで、その作用機構は他の防止剤と異なるものとみられるが、実用には適さないであろう。diphenyl は銅などの重金属の触媒作用をおさえる働きがあり、その点で酸や ester とは異っている。

以上、種々の点からみて実用的な分解防止剤としては、有機酸又は ester、及びその混合物が最もよいように思われる。添加量は、carrier の種類、価格、物理性なども考えねばならないが、大体 1~2% が適当であろう。酸性白土のように表面積の大きいキャリアーに対しては、やはり添加量を多くしないと充分な効果がえられない。

以上の実験はいずれも保存温度 50°C で行ったので、実際の保存条件での効果をみるため、最も実用に供されている天然 carrier 数種を用い、30°C で試験を行った。結果は第 12 表に示すように、大体満足すべき防止効果をえている。しかし、やはり酸性白土や珪藻土などの表面積が大きく、無添加の分解率の大きい carrier では、この程度の添加量では分解を充分おさえる事が困難である。従って工業的製剤にあたっては、先ず分解率のなるべく小さい carrier を選んだ上で、これに少量の防止剤を添加する事が望ましい。

最後に本実験に協力された関口亨男氏及び実験試料を供給された各製造会社に謝意を表する。

文 献

- 1) 後藤、牟田、佐藤、防虫科学 24, 99 (1959).
- 2) 佐藤、久保、防虫科学 24, 93 (1959).
- 3) 佐藤、久保、防虫科学 24, 159 (1959)

Table 8. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing various amounts of alcohol, stored at 50°C.

Alcohol	mol/kg	%	Clay B		Dried clay B	
			1week	2weeks	1week	2weeks
<i>n</i> -Butanol	0.05	0.37	5.2%	9.1%	4.6%	7.9%
//	0.1	0.74	4.1	8.3	4.2	7.1
//	0.2	1.48	2.4	5.6	2.0	4.3
//	0.4	2.97	4.0	8.3	5.4	11.2
<i>tert</i> -Butanol	0.05	0.37			5.0	7.5
//	0.1	0.74			4.1	7.3
//	0.2	1.48			3.4	6.1
//	0.4	2.97			2.9	5.5
Octylalcohol	0.05	0.65	2.1	5.2	2.4	4.5
//	0.1	1.30	2.6	6.0	1.9	4.2
//	0.2	2.61	5.5	11.8	3.5	7.5
//	0.4	5.22	4.4	11.5	3.5	9.1
Cetylalcohol	0.05	1.21	2.0	4.0	2.4	4.0
//	0.1	2.42	2.7	5.1	2.3	4.3
//	0.2	4.86	3.2	6.7	2.8	5.3
//	0.4	9.72	5.9	10.7	3.5	7.0
Benzylalcohol	0.05	0.54	3.7	7.0	2.8	5.5
//	0.1	1.08	3.6	8.0	2.0	4.4
//	0.2	2.16	4.8	12.3	3.5	7.0
//	0.4	4.32	6.3	14.5	3.1	7.9
Cyclohexanol	0.05	0.50	4.0	6.8	3.2	5.5
//	0.1	1.00	4.2	8.6	2.3	4.2
//	0.2	2.00	13.4	19.4	2.5	6.3
//	0.4	4.00	14.8	22.8	8.9	14.0
Ethyleneglycol	0.05	0.31	5.4	9.2	3.1	5.7
//	0.1	0.62	5.5	9.2	1.9	4.4
//	0.2	1.24	4.0	8.1	2.1	5.3
//	0.4	2.48	2.4	6.5	2.1	5.6
Propyleneglycol	0.05	0.38	3.9	7.8	2.2	4.0
//	0.1	0.76	4.1	7.3	2.0	5.6
//	0.2	1.52	3.5	7.7	2.5	7.1
//	0.4	3.04	4.6	10.9	6.3	11.4
None			4.7	9.0	4.9	7.4
//			4.6	8.1	7.1	10.5

Table 9. Decomposition of methyl parathion in dust formulation
containing two kinds of stabilizers, stored at 50°C.
Carrier : Talc F.

Stabilizer I		1week	2weeks	Stabilizer II		1week	2weeks
Caprylic acid	1%	1.6%	5.1%	I + Caprylic acid	1%	1.7%	5.2%
//	//	1.5	4.8				
Caprylic acid	2%	2.5	7.4				
//	//	2.4	8.2				
Stearic acid	1%	4.7	10.2				
Malonic acid	//	4.9	8.0			2.9	6.8
Diethyl maleate	//	2.9	7.3			1.4	5.0
Triphenylphosphate	//	5.2	9.8			1.5	4.6
<i>p</i> -Toluene sulfonic acid	//	6.0	12.3			1.9	5.5
Na-Benzene sulfonate	//	8.1	16.1			1.7	5.5
<i>n</i> -Butanol	//	9.6	17.7			2.5	7.1
<i>tert</i> -Butanol	//	13.1	22.4			1.5	4.5
Cetyl alcohol	//	6.4	12.6			2.3	7.0
Propylene glycol	//	3.9	11.3			8.5	29.1
Cyclohexanol	//	6.7	14.8			8.6	19.5
Cyclohexanone	//	5.1	12.7			4.0	10.4
Butylaldehyde	//	6.3	14.3			1.8	5.3
Diphenyl	//	11.4	20.6			0.9	2.6
Phenol	//	4.5	10.8			3.8	10.6
None		13.6	23.0				
//		13.4	22.8				

Table 10. Decomposition of methyl parathion in dust formulation
containing two kinds of stabilizers, stored at 50°C.
Carrier : Acid clay A.

Stabilizer I		1week	2weeks	Stabilizer II		1week	2weeks
<i>p</i> -Toluene sulfonic acid	1%	4.0%	11.1%	I + <i>p</i> -Toluene sulfonic acid	1%	4.8%	17.0%
//	//	3.4	10.5				
//	2%	3.0	9.3				
//	//	3.1	8.9				
Caprylic acid	1%	4.3	12.6				
Malonic acid	//	6.7	16.3			3.4	9.5
Diethyl maleate	//	8.2	21.7			4.0	11.9
Triphenyl phosphate	//	6.6	16.8			3.9	11.5
Na-Benzene sulfonate	//	6.4	16.2			3.2	8.8
<i>n</i> -Butanol	//	3.8	11.0			10.2	25.5
<i>tert</i> -Butanol	//	10.1	25.1			3.8	11.2
Cetyl alcohol	//	13.4	31.3			5.1	14.6
Propylene glycol	//	6.8	18.9			3.5	10.3
Cyclohexanol	//	5.5	18.6			4.5	12.9
Cyclohexanone	//	7.2	20.1			3.2	9.4
Butyl aldehyde	//	7.6	21.7			4.3	11.4
Diphenyl	//	12.3	27.5			3.7	11.2
Phenol	//	5.2	15.1			2.9	8.2
None		12.2	26.9				

Table 11. Effect of mixing order of methyl parathion and stabilizer I.
Carrier : Talc C.

Stabilizer		I		II		III	
		1week	2weeks	1week	2weeks	1week	2weeks
Caprylic acid	2%	2.9%	7.2	3.5%	9.3%	3.8%	7.2%
//	//	2.7	7.2	3.3	8.4	3.4	7.9
Diethyl maleate	//	1.9	4.2	1.9	4.3	2.1	4.6
//	//	1.7	3.7	1.8	4.3	2.1	4.4
Triphenyl phosphate	//	2.0	4.4	2.1	4.1	2.1	3.3
p-Toluene sulfonic acid	//	3.0	5.6	3.3	5.7	2.9	5.3
Diphenyl	//	5.0	8.9	6.0	9.8	5.9	10.6
Propylene glycol	//	4.2	13.2	4.5	13.4	2.7	10.7
//	//	4.3	11.9	5.1	13.8	2.6	8.5
Cetyl alcohol	//	4.3	8.4	5.1	10.4	2.4	5.9
None		7.5	11.7	8.4	12.8		
//		7.6	12.2	8.8	12.3		

Mixing order :

- I. Carriers mixed with stabilizers were stored 1 day at room temperature, and then methyl parathion dusts were formulated.
- II. Stabilizers and methyl parathion were formulated to the dusts at the same time.
- III. Methyl parathion dusts formulated without stabilizers were stored 1 day at room temperature, and then stabilizers were added.

Table 11. Effect of mixing order of methyl parathion and stabilizer II.
Carrier : Acid clay A.

Stabilizer		I		II		III	
		1week	2weeks	1week	2weeks	1week	2weeks
Caprylic acid	2%	2.7%	10.7%	2.3%	9.1%	2.5%	9.5%
p-Toluene sulfonic acid	//	2.2	7.1	1.9	7.1	1.9	6.9
Triphenyl phosphate	//	4.9	11.8	4.0	10.8	3.6	10.5
Diethyl maleate	//	5.9	16.8	5.0	17.4	4.0	16.9
Diphenyl phthalate	//	6.2	15.4	4.8	14.2	4.1	13.7
n-Butanol	//	7.7	19.6	6.7	18.7	6.5	18.6
Octyl alcohol	//	7.0	13.6	4.3	12.3	3.8	12.1
Propylene glycol	//	5.8	16.4	4.8	15.6	4.3	15.4
Na-Benzene sulfonate	//	4.0	11.6	3.7	9.3	2.7	8.4
Phenol	//	4.5	13.8	3.1	11.6	3.2	12.5
None		9.0	24.0	7.6	20.8	6.2	17.0

Mixing order :

- I. Carriers mixed with stabilizers were stored 1 day at room temperature, and then methyl parathion dusts were formulated.
- II. Stabilizers and methylparathion were formulated to the dust at the same time.
- III. Methyl parathion dusts formulated without stabilizers were stored 1 day at room temperature, and then stabilizers were added.

Table 11. Effect of mixing order of methyl parathion and stabilizer III.

Stabilizer		Talc C				Acid clay A			
		I		II		I		II	
		1week	2weeks	1week	2weeks	1week	2weeks	1week	2weeks
Caprylic acid	2%	3.1%	7.6%	3.2%	8.0%	4.1%	11.6%	4.3%	12.5%
<i>p</i> -Toluene sulfonic acid	//	4.2	5.8	3.1	5.5	4.0	9.8	3.9	9.6
Triphenyl phosphate	//	2.3	4.8	1.5	2.9	5.5		4.1	10.9
Diethyl maleate	//	1.6	3.1	1.2	2.8	8.8	21.6	7.6	19.6
Propylene glycol	//	4.5	13.1	3.2	11.6	7.5	20.2	8.2	20.7
Cetyl alcohol	//	4.9	8.9	2.8	7.3	12.0	27.2	10.0	25.5
Diphenyl	//	5.3	9.2	4.9	8.5	12.4	29.0	12.9	28.8
None		7.0	11.1	7.2	11.5	11.3	22.2	10.4	23.3

Stabilizer		Talc C				Acid clay A			
		I		III		I		III	
		1week	2weeks	1week	2weeks	1week	2weeks	1week	2weeks
Caprylic acid	2%	3.9%	10.2%	3.5%	9.8%	2.5%	10.3%	4.6%	13.0%
<i>p</i> -Toluene sulfonic acid	//	3.5	5.4	2.9	5.5	2.8	7.2	3.6	8.2
Triphenyl phosphate	//	1.6	3.2	1.3	2.9	3.6	10.0	3.8	10.6
Diethyl maleate	//	1.4	3.4	1.7	4.0	5.8	16.8	7.3	19.4
Propylene glycol	//	3.6	10.6	3.8	10.9	6.7	17.8	8.2	19.5
Cetyl alcohol	//	2.9	6.5	3.2	6.9	7.0	19.2	7.9	19.5
Diphenyl	//	4.7	9.1	3.5	7.5	11.2	26.6	11.9	26.6
None		5.7	10.5	6.0	10.2	11.0	26.1	11.9	27.2

Mixing order :

- I. Stabilizers and methyl parathion were formulated to the dusts at the same time.
- II. Carriers mixed with stabilizers were stored 1 day at 50°C, and then methyl parathion dusts were formulated.
- III. Carriers mixed with stabilizers were stored 4 days at 50°C, and then methyl parathion dusts were formulated.

Table 12. Decomposition of methyl parathion in dust formulation containing stabilizer, after 2 months storage at 30°C.

Carrier		Talc V	Talc J	Clay N	Clay H	Clay S	Acid clay A	Acid clay B	Diatomite B
Stabilizer									
Caprylic acid	0.5%	1.8%	1.7%	1.8%	1.0%	1.5%	5.8%	2.4%	6.5%
//	1%	1.3	1.5	3.0	0.8	3.2	3.8	1.7	4.9
//	2%	2.8	2.4	3.4	0.7	3.2	2.5	1.8	3.6
Caprylic 0.5%+Diphenyl	0.5%	1.3	1.2	2.0	0.8	1.4	5.9	3.9	6.0
//	1%+ // 1%	0.8	1.0	2.7	0.7	2.5	3.0	3.5	3.5
Triphenyl phosphate	2%	2.9	3.2	1.1	0.9	0.8	3.3	2.7	6.1
Diethyl maleate	2%	1.9	2.6	1.1	0.6	0.9	5.7	3.9	4.3
Triphenyl phosphate	1%+Diphenyl 1%	3.5	3.8	1.7	1.0	1.2	4.3	3.7	6.7
Triphenyl phosphate	1%+Diethylmaleate 1%	2.0	1.8	1.1	0.6	0.5	4.1	2.8	4.9
<i>p</i> -Toluene sulfonic acid	2%	4.1	5.3	1.2	1.8	0.6	2.7	2.2	3.1
None		6.6	7.8	3.5	2.6	2.9	10.0	3.4	9.9

Summary

In the previous paper, we reported that some organic compounds, e.g. fatty acid, benzene sulfonic acid and triphenylphosphate etc., inhibited the decomposition of methyl parathion in the dust formulation. These substances may be used as the stabilizers for methyl parathion dust formulation.

In this work, the amount of the stabilizer, the application of two kinds of stabilizers in combination and the mixing order of methyl parathion and the stabilizer with the carrier were studied.

The decomposition of methyl parathion decreased in proportion to the increase of the amount of fatty acid used, and the maximum inhibition occurred when 0.04 mol per kilogram of the carrier was used. The use of too much amount of the acid decreased the stabilizing

effect, as the acid catalyzed the isomerization of methyl parathion to less stable S-methyl isomer. In the case of the ester used as stabilizer, the maximum did not occur and when good enough amount of the ester was used, the decomposition of methyl parathion was inhibited almost perfectly. The use of two kinds of stabilizers in combination or the change of the mixing order of methyl parathion and the stabilizer with the carrier did not rise the stabilizing effect.

These results of experiments concerning stabilizers may affirm the conclusion of the other reports of ours, that is, the main mechanism of the decomposition of methyl parathion in dust formulation may be the hydrolysis with the bases (soluble and solid) on the surface of the carrier.

In practical use, it may be most suitable that fatty acids (1~2%) or esters are used as stabilizers.

Effect of Additives on Decomposition of Methyl Parathion. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XIII Ichirō MURA, Shinkō GOTŌ, and Rokurō SATŌ (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received Oct. 29, 1959 *Botyu Kagaku* 24, 216, 1959 (with English résumé, 220).

41. Methyl parathion の分解に及ぼす添加物の影響 (有機磷殺虫剤の化学的研究 第13報)
 牟田一郎, 後藤真康, 佐藤六郎 (農林省農業検査所) 34. 10. 29 受理

Methyl parathion 乳剤および珪石粉剤について水分, 金属, 金属塩などの添加による影響を検討した結果, 乳剤では水分が methyl parathion の分解を促進するが金属塩 (濃度 5mMol), 酸無水物による影響はほとんど認められなかった。珪石粉剤では添加物の酸化力, 還元力, 塩基性が methyl parathion の分解に関与する。金属銅, 金属水銀の場合は methyl parathion の硫黄をうばい, 同時に酸素を与えて methyl parathion を酸化的に分解するものと考えられる。

前報^{1,2,3}において添加物の影響について研究を行い, 脂肪酸, エステル, アルコールなどの分解防止作用とその機構, 水銀化合物の分解促進作用とその機構について報告したが, methyl parathion の分解要因として水分, 金属, 金属塩などの影響を検討した結果, これら添加物の methyl parathion に対する分解力は化合物の酸化力, 還元力, 塩基性に基因することを見出したのでこれを報告する⁴。

実 験 法

乳剤の場合は乳化剤 (polyoxyethylene *p*-phenyl phenol ether) を用いて methyl parathion 45%

の乳剤をつくり, これに添加物を加えて溶解させた。粉剤の場合は, あらかじめ 10% methyl parathion 珪石粉剤をつくり, これに一定量の添加物と珪石粉を加え, 乳鉢で混合して methyl parathion 1.5%, 添加物 1% の粉剤とした。試料はいずれも三角フラスコに入れて密栓し, 50° の恒温器中に保存して一定期間後に PNP 法により methyl parathion の含量を定量して分解率を算出した。

実験結果および考察

I. 粉剤における添加試験

水分は第1表に示す如く添加量が 0~5% の間では