

2図に示めた僅少な個体のしめす頻度分布曲線からも、その重複度はあきらかにみとめられる。それで3令ちかくまでは頭幅の測定値よりする令期の決定は、大体可能であるが、それ以後は不可能であると結論される。

摘 要

弘前系マイマイガの幼虫を、温度 25°, 関係湿度 89% の環境条件下において、サクラの葉をあたえて個体別に飼育し、その脱皮回数を検討、あわせて頭蓋の脱皮殻を材料にして、令期間における成長様相を考察した。

1. 弘前系マイマイガは、その幼虫期において雌は5または6回の脱皮をくりかえした。雄個体については、その回数をたしかめることが出来なかつた。
2. 頭幅の令期間における成長様相は、第3令を境にしてことなつたふたつの、大体直線に近い関係をしめした。
3. 頭幅による令期の決定は、第3令ちかくまではおむね可能であるが、それ以後は不可能である。

文 献

- 1) Goldschmidt, R. : Wilhelm Roux' Arch. Entwicklungsmech. Organ. 116, 136 (1929).

- 2) Nagasawa, S. : Botyu-Kagaku 22, 176(1957).
- 3) Nagasawa, S. : Japan. J. Appl. Entomol. Zool. 1, 27 (1957).
- 4) 長沢純夫 : 防虫科学 22, 255 (1957).

Résumé

Under the constant environmental condition of 25° and 87% relative humidity, the larvae of the "Hirosaki" race of the gypsy moth, *Lymantria dispar* L., were reared separately on leaves of the cherry, *Prunus subhirtella* Miq. The females of the "Hirosaki" race of the gypsy moth moulted 5 or 6 times in their larval stage. The number of moults in males was not determined. In all these cases mentioned above, the relations of log-width of exuviae of head capsule to instar number were found to be represented generally by two straight lines intersecting at a point of the 3rd instar. We shall be able to determine the instar to which a larva belongs by measuring width of exuviae of head capsule in the larvae ranging from the 1st to the 3rd instars, but we shall fail to tell the instar number by this method in the larvae ranging from the 4th to the last instars.

Stability of Malathion Dust Formulations, Prepared by Several Mineral Carriers and Stabilizers. Studies on Organophosphorus Insecticides III. Seizo MATSUMOTO, Issei UYEDA. (Fuji Chemical Industrial Co., LTD.) Received Dec. 21, 1957. *Botyu-Kagaku* 23, 39, 1958 (with English résumé, 47)

8. マラソン粉剤の安定性について 有機燐製剤に関する研究 (第3報) 松本清蔵・上田一誠 (富士化学工業株式会社) 32. 12. 21 受理

マラソン粉剤を調製するに当り、増量剤としてクレー、タルク、酸性白土、珪藻土、ベントナイト、珪砂等を単用及びクレー+タルク、クレー+珪藻土、クレー+珪砂、クレー+酸性白土等を用い、なお安定剤として polyoxyethylene alkyl ether、脂肪酸、polyoxyethylene alkyl ether+脂肪酸を用いて製剤化し貯蔵温度 40° に於て分解率を検討した。その結果クレー、クレー+珪砂に対しては polyoxyethylene alkyl ether 0.7%、クレー+タルク、クレー+珪藻土、クレー+特殊珪藻土の場合 polyoxyethylene alkyl ether+脂肪酸各 0.5% 宛添加した場合安定化について良好なる結果を示した。而して此の場合増量剤及粉剤の表面酸性は $pK_a^* \geq 3$ の値を示し、 pK_a と分解率との間に明白なる平行関係があることを確認した。これについて粘土鉱物である増量剤の諸性質から分解防止について考察した。

現在農薬粉剤の製造に当つては、クレー、ベントナイト、珪藻土、酸性白土、タルク等の如き粘土鉱物に

* pK_a とは酸の解離恒数の逆数の対数である。即ち $pK_a = \log \frac{1}{K_a}$ である。

属するものが使用されてゐる。最近の様に有機合成化合物が大部分の農薬に有効成分として利用されている今日、殊に粉剤の製剤化に当つてその成分が分解しない様にするには先づその増量剤の選択が極めて大切である。L. R. Moretti¹⁾ も述べている如く、増量剤に

については夫々の特色があり、有効成分との好不適があり、又その使用上から云つてもその物理性が重要である。即ち粉剤に於ては吐粉性、分散性、飛散性、附着性、固着性等の良好なものを製造しなければならない。かくして有効成分殺虫力はより一層強く発現される訳であり種々の有効成分化合物により増量剤の組合せも大切になつてくるのである。又一方分解防止については T. F. Yost²⁾ 等がマラソン粉剤の安定化について報告しているが実際に著者等が実験してみた結果、国産増量剤の生成原因その他による性質差とか気象条件等によつて充分なる結果が得られず製剤技術上極めて重要な問題であるがその成分分解防止は仲々困難な問題であつた。著者等は前報³⁾ に於て有機磷製剤の安定化についてその概要を報告したが、著者等が提案した分解防止安定剤 polyoxyethylene alkyl, polyoxyethylene alkylphenyl ether, 及び polyoxyethylene-fatty acid ester 等を 0.7% マラソン或はメチルパラチオン原体に混ぜて使用するとき、殊にクレーの場合表面酸性が $pK_a \geq 3$ に改良出来て殺虫成分の分解防止効果を認めることが出来た。然るに前述した通りその物理性等を考えるとクレーのみを使用する場合、

粉剤の根本的特性が充分でない場合も考えられるのでその実用性を確認すべくクレーの外に珪藻土、酸性白土、珪砂、タルク、ベントナイト等を選択し、これらの単用の場合、及びクレーとの混用の場合等につき各種増量剤、粉剤の表面酸性を測定し分解率との関係を追求し前記安定剤の分解防止効果を検討し、更に脂肪酸を混用研究し所期の目的を達し得たので茲二年來の試験を総括報告することにした。而して此の研究結果をパイロットプラントに移し量的に粉剤を製造し基礎試験と同結果を得ることが出来たことを附記する。

実験材料及び実験方法

(1) 増量剤：実験に使用したクレー、タルク、珪藻土、酸性白土、特殊珪藻土、珪砂の物理的・化学的性質は第一表の通りである。

(2) 原体、Walling 試薬、粉剤製造方法、貯蔵方法、有効成分分析法は第二報所載⁴⁾ の通りである。

(3) 表面酸性 (pK_a) の測定：第二報所載の方法及び各種の増量剤（粘土・鉱物）を用いて、Walling 試薬により発色せしめて、便宜上の標準比色管列を作成しこれを用いて比色測定した。此の方法の詳細について

Table 1. Physical and chemical properties of mineral carriers

Mineral carrier Physical & chemical property	Clay	Talc	Kieselguhr	Special kieselguhr	Acid clay	Quartz sand
Moisture (%)	0.19	0.53	4.33	0.3	10.52	
pH	4.5	9.6	4.6	9.5	5.5	7.9
Particle size (300 mesh up)	99.8	99.9				
SiO ₂	75.86	52.16	74.74	89.50	61.40	98.66
Al ₂ O ₃	18.28	4.77	11.66	5.27	17.09	0.80
MgO	0.05	27.76	0.30	0.42	3.22	
Fe ₂ O ₃	0.78	5.73	0.96		2.48	0.18
CaO	0.05	3.50	1.91	0.94	0.51	
K ₂ O	0.97	0.14			0.28	
Na ₂ O	0.43	0.36		3.66		
Ignition residue			6.80	0.21	4.70	0.29
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol ratio)	7.05	18.46	10.91	28.65	6.11	123
SiO ₂ /MgO (mol ratio)		1.26				
pK _a *	<1.5(BAD)***	>1.5(BAD) <3.3(DAB)****	<1.5(BAD)	>1.5(BAD) >3.3(DAB)	<1.5(BAD)	>1.5(BAD) ~3.3(DAB)
Standard pK _a **	0.7	2	1.0	∅	0.1	3.0

* pK_a; acidity constant

** Standard pK_a; pK_a-value, gained by convenient color comparison tube series, We shall report this experiment on the other paper in the near future.

*** BAD; benzene-azodiphenylamine

**** DAB; p-dimethylamino-azobenzene

は別報として報告する予定である。

実 験 結 果

著者等は前述せる如く一連の非イオン界面活性剤を安定剤として用いた場合の分解防止効果について論及しているが、先づ出来るならば上述の如き第三物質を添加せずに安定化が出来るならばと考えモンモリロナイト族鉱物に属する葉蠟石、滑石の誘導体であるクレ

ー、タルクを精選し此等を混合して使用した。約15ヶ月間の室温貯蔵*に於ける経時変化を示すと第二表、第一図、第二図の通りである。即ち15ヶ月間の消失マラソン量に於ては Fig. 2 に示す通り初めの濃度が異つても約 0.11~0.30 の間にあり消失絶対値に於ては大きな差は認められぬが分解率は大きな差異を示している**。(第一表参照) 二重紙袋に密封して常温貯蔵する場合 1.5% 粉剤では 15ヶ月間で 12~14% 程度の

Table 2 Stability of malathion formulations with clay and talc at room temperature (av. temp 20°C).

Exp. No.	Initial concentration %	3 months storage		4.5 months storage		7 months storage	
		Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %
1	0.25	0.20	20	0.17	32	0.16	36
2	0.50	0.44	12	0.39	22	0.38	27
3	0.75	0.64	15	0.60	20	0.57	24
4	1.02	0.88	14	0.85	17	0.83	19
5	1.25	1.16	7.2	1.09	13	1.04	17
6	1.46	1.34	8.2	1.33	8.9	1.30	11
7	1.75	1.74	0.6	1.69	3.4	1.65	5.7

Exp. No.	Initial concentration %	10 months storage		15 months storage		Storage term : 1956. 6. 16~ 1957. 9. 15
		Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %	
1	0.25	0.16	36	0.14	44	
2	0.50	0.35	30	0.34	32	
3	0.75	0.55	27	0.52	31	
4	1.02	0.81	21	0.75	26	
5	1.25	1.02	18	0.94	25	
6	1.46	1.30	11	1.29	12	
7	1.75	1.58	9.7	1.51	14	

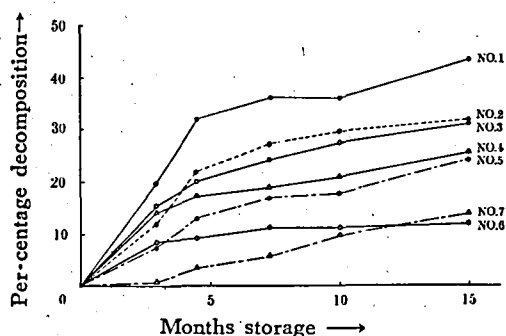


Fig. 1 Decomposition of malathion dust formulations clay-talc at room temperature (av temp 20°C)

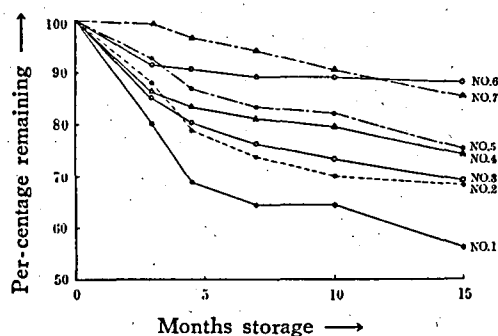


Fig. 2 Loss in malathion clay-talc formulations at various concentrations.

* 此の間に於ける最高温度は 33.5 度、最低温度は 1 度、平均温度は 20 度であつた。

** 10ヶ月後の試料中の free dimethyl dithiophosphoric acid の含量は 0.001% 前後である。

分解率で実用上差支のない程度である。しかし乍ら更に分解率を低下させて安定化することが大切であり、殊に夏期高温に於て倉庫等に長い間貯蔵されることも多いので殺虫成分を更に安定化しておかなくてはならない。そこで前報に報告した通り polyoxyethylene alkyl ether を用いて pKa の値を ≥ 3 に改良しうる場合分解防止に役立つことが分つたので、前述した通りタルク等の増量剤をクレーに対して 25%, 20%, 15%, 10%, 5% 混合使用した場合の分解防止について実験を進め、安定剤としては脂肪酸を併用して研究した。その結果は第三表、第四表、第五表の通りである。

第三表、第四表、第五表の結果より、安定剤を加えない場合分解率は次の順位で少くなる。即ち珪藻土>酸性白土>クレー>タルクである。安定剤を加えた場合(添加量 0.7%), その分解防止効果は PAE* の

場合酸性白土に対しては殆ど効果なく大体次の傾向を示している。即ちクレー>タルク>珪藻土>酸性白土である。脂肪酸の場合酸性白土には無効であり珪藻土に対しては若干効果あるも、もともと分解率が大いなので実用効果は認められないしクレー、タルクに対しても此の程度の使用量では大して効果を期待することは出来ない様である。此等増量剤の pKa の値は 3 より小であり、これがマラソン分解の原因であると考えらる。次にクレー+タルク、クレー+酸性白土、クレー+珪藻土、クレー+特殊珪藻土の如く増量剤の二種混合の場合を観察するに実験番号 47, 51, 54, 57 に於て若干の効果を認めるがもともと分解率が大いなので問題にならず又クレー+珪藻土の場合の実験番号 34, 35, 38, 41, 44 を見るに可成りの分解防止効果を認めることが出来るが脂肪酸のみの場合実用効果に乏しく PAE, PAE+脂肪酸を添加した場合効果あり殊に

Table 3 Stability of malathion formulations with clay-talc and stabilizer at 40°

Exp. No.	Mineral carriers	Additives (stabilizer)	pH	pKa	Initial concentration %	20 days storage	
						Concentration %	Decomposition %
8	Clay	none	4.2	0.8~0.9 (BAD)	1.62	1.04	35.8
9	Talc	none	7.8	3.0 (DAB)	1.67	1.27	23.9
10	Clay+Talc 25%	none	8.6	3.0 (BAD)	1.63	1.19	27.0
11	Clay+Talc 20%	none	8.7	3.0 (DAB)	1.66	1.16	30.1
12	Clay+Talc 15%	none	7.9	2.8 (DAB)	1.66	1.17	29.5
13	Clay+Talc 10%	none	7.85	2.8 (DAB)	1.76	1.28	27.3
14	Clay+Talc 5%	none	5.0	1.8 (DAB)	1.64	1.13	31.1
15	Clay	PAE 0.7%	4.2	3.2 (DAB)	1.75	1.70	2.9
16	Talc	PAE 0.7%	8.0	3.0 (DAB)	1.66	1.47	11.4
17	Clay+Talc 25%	PAE 0.7%	7.3	>3.3 (DAB)	1.60	1.42	11.2
18	Clay+Talc 20%	PAE 0.7%	7.3	>3.3 (DAB)	1.62	1.45	10.5
19	Clay+Talc 15%	PAE 0.7%	7.6	>3.3 (DAB)	1.58	1.49	5.7
20	Clay+Talc 10%	PAE 0.7%	7.5	>3.3 (DAB)	1.62	1.60	1.2
21	Clay+Talc 5%	PAE 0.7%	5.0	≈3.3 (DAB)	1.72	1.59	7.6
22	Clay	Fatty acid 0.7%	3.8	1.2 (BAD)	1.66	1.33	19.9
23	Talc	Fatty acid	7.4	3.0 (DAB)	1.71	1.25	26.9
24	Clay+Talc 25%	〃	6.0~6.3	2.5 (DAB)	1.71	1.40	18.1
25	Clay+Talc 20%	〃	5.1~5.3	2.3 (DAB)	1.71	1.43	16.4
26	Clay+Talc 15%	〃	5.2	2.6 (DAB)	1.70	1.53	10.0
27	Clay+Talc 10%	〃	4.7	2.5 (DAB)	1.67	1.43	14.4
28	Clay+Talc 5%	〃	4.0	1.7 (DAB)	1.65	1.21	26.7
29	Clay+Talc 25%	PAE 0.5% + Fatty acid 0.5%	5.8	>3.3 (DAB)	1.76	1.53	13.1
30	Clay+Talc 20%	〃	5.6	>3.3 (DAB)	1.71	1.49	12.9
31	Clay+Talc 15%	〃	5.4	>3.3 (DAB)	1.69	1.69	0
32	Clay+Talc 10%	〃	4.5	>3.3 (DAB)	1.63	1.59	2.5
33	Clay+Talc 5%	〃	4.2	≈3.3 (DAB)	1.64	1.59	3.1

* polyoxyethylene alkyl ether

Table 4 Stability of malathion formulations with clay-kieselguhr and clay-acid clay at 40°

Exp No	Mineral carriers	Additives (stabilizer)	pH	pKa	Initial concentration %	20 days storage	
						Concentration %	Decomposition %
34	Kieselguhr	none	5.2	1.5 (BAD)	1.52	0.55	63.8
35	Clay+Kieselguhr15%	none	4.5	1.5 (BAD)	1.65	0.82	50.3
36	〃 +Kieselguhr 10%	none	4.6	1.5 (BAD)	1.65	0.84	52.2
37	〃 +Kieselguhr 5%	none	4.5	1.2 (BAD)	1.64	0.75	54.3
38	Clay+Kieselguhr15%	PAE 0.7%	4.5	2.9 (BA)	1.58	1.51	4.4
39	〃 +Kieselguhr 10%	PAE 0.7%	4.3	3.1 (DAB)	1.63	1.52	6.8
40	〃 +Kieselguhr 5%	PAE 0.7%	4.1	3.1 (DAB)	1.67	1.59	4.8
41	Clay+Kieselguhr15%	Fatty acid 0.7%	4.0	1.5 (DAB)	1.61	1.39	13.7
42	〃 +Kieselguhr 10%	Fatty acid 0.7%	4.0	1.5 (DAB)	1.54	1.33	13.6
43	〃 +Kieselguhr 5%	Fatty acid 0.7%	3.9	1.5 (DAB)	1.60	1.54	3.8
44	Clay+Kieselguhr15%	PAE 0.5% + Fatty acid 0.5%	4.2	3.1~3.3 (DAB)	1.60	1.58	1.3
45	〃 +Kieselguhr 10%	〃	4.0	3.2~3.3 (DAB)	1.71	1.67	2.3
46	〃 +Kieselguhr 5%	〃	3.9	3.2~3.3 (DAB)	1.60	1.60	0
47	Acid clay	none	5.1	0.1 (BAD)	1.66	1.08	34.9
48	Clay+Acid clay 15%	none	4.35	0.9 (BAD)	1.66	0.97	41.6
49	〃 +Acid clay 10%	none	4.1	0.9 (BAD)	1.70	1.06	37.6
50	〃 +Acid clay 5%	none	4.1	0.8 (BAD)	1.67	1.01	41.0
51	Clay+Acid clay 15%	PAE 0.7%	4.4	1.8 (BAD)	1.69	1.18	30.2
52	〃 +Acid clay 10%	PAE 0.7%	4.2	1.9 (BAD)	1.69	1.01	40.2
53	〃 +Acid clay 5%	PAE 0.7%	4.0	2.0 (BAD)	1.67	1.40	16.2
54	Clay+Acid clay 15%	Fatty acid 0.7%	4.3	0.8 (BAD)	1.55	0.84	45.8
55	〃 +Acid clay 10%	Fatty acid 0.7%	4.2	0.8 (BAD)	1.67	0.72	56.9
56	〃 +Acid clay 5%	Fatty acid 0.7%	4.1	0.9 (BAD)	1.70	1.08	36.3
57	Clay+Acid clay 15%	PAE 0.5% + Fatty acid 0.5%	4.2	1.0 (BAD)	1.62	1.05	35.2
58	〃 +Acid clay 10%	〃	4.2	1.0 (BAD)	1.67	1.02	38.9
59	〃 +Acid clay 5%	〃	4.1	2.0 (BAD)	1.61	1.49	7.5
60	Kieselguhr	PAE 0.7%	5.2	1.5 (BAD)	1.64	0.94	47.7
61	Acid clay	PAE 0.7%	5.1	0.1 (BAD)	1.73	1.21	30.1
62	Kieselguhr	Fatty acid 0.7%	5.3	1.4 (BAD)	1.75	0.83	52.5
63	Acid clay	Fatty acid 0.7%	5.0	0.1~0.3 (BAD)	1.71	0.74	56.7

後者を安定剤とした場合効果顕著である。特殊珪藻土の場合更に良好なる結果を期待することが出来る。クレータルクの場合に於ては安定剤を用いない場合タルクを混合することによりクレー単独よりも分解率は低くなる傾向にあり安定剤を加えた場合 PAE+脂肪酸>PAE>脂肪酸の順に効果が顕著である。PAE 単独の場合クレーに対しては効果著しきもクレー、タルク混用の場合はタルク単独の場合に近き分解率を示し効果が少い。これは矢張り P. A. E. によりタルクの pKa が改良出来ないことに帰因する様に思われる。然るに P. A. E. +脂肪酸を各 0.5% 宛混用添加した場合効果著しき大きな発見にして粘土鉱物としてのクレー、タルクの根本的差異を暗示するものと云える。而して

タルク単独の場合脂肪酸 0.7% の添加では効果不十分なるは恐らく添加量の不足によるものと考えられる。何となればクレー+タルク (15%) で顕著なる効果を示しているからである。それはタルクの塩基性を有機酸により中和する効果がマラソンの分解防止に役立つのであろう。そこで著者等は実験番号 8~89 に於て分解防止効果を確認し分解防止の秘密を探るべく試料 25 ケを選別し 40 日間の貯蔵試験を行い更にその中 11 ケについて 60~65 日 目迄の試験を実施した。

第六表、第三図より分る如く実験番号 No 15, 31, 44, 68, 74, 81, 87 の場合は分解防止効果が極めて顕著である。而して表面酸性の点から考えると珪酸マグネシウムを基体とするタルクの場合を除き、表面

Table 5. Stability of malathion formulations with clay-quartz sand and clay-special kieselguhr at 40°

Exp No.	Mineral carriers	Additives (stabilizer)	pH	pKa	Initial concentration %	20 days storage	
						Concentration %	Decomposition %
64	Quartz sand	none	5.6	3.3 (DAB)	1.74	1.50	13.8
65	Clay+Quartz sand 15%	none	4.2	0.9 (BAD)	1.67	1.29	23.7
66	// +Quartz sand 10%	none	4.4	0.9 (BAD)	1.67	1.25	25.2
67	// +Quartz sand 5%	none	4.1	0.9 (BAD)	1.66	1.19	28.3
68	Clay+Quartz sand 15%	PAE 0.7%	4.1	3.1 (DAB)	1.67	1.64	1.8
69	// +Quartz sand 10%	PAE 0.7%	4.0	3.1 (DAB)	1.65	1.62	1.8
70	// +Quartz sand 5%	PAE 0.7%	4.0	3.1 (DAB)	1.65	1.63	1.2
71	Clay+Quartz sand 15%	Fatty acid 0.7%	3.9	1.3 (BAD)	1.65	1.39	15.8
72	// +Quartz sand 10%	Fatty acid 0.7%	3.8	1.3 (BAD)	1.61	1.36	15.5
73	// +Quartz sand 5%	Fatty acid 0.7%	3.7	1.3 (BAD)	1.60	1.28	20.0
74	Clay+Quartz sand 15%	PAE 0.5% + Fatty acid 0.5%	3.9	3.2 (DAB)	1.63	1.60	1.8
75	// +Quartz sand 10%	//	3.8	3.2 (DAB)	1.65	1.60	3.0
76	// +Quartz sand 5%	//	3.9	3.2 (DAB)	1.66	1.62	2.4
77	Special kieselguhr	none	7.7	>3.3 (DAB)	1.69	1.44	14.8
78	Clay+Sp. kieselguhr 15%	none	4.5	1.1 (BAD)	1.66	1.20	27.7
79	// +Sp. kieselguhr 10%	none	4.4	1.1 (BAD)	1.68	1.27	24.4
80	// +Sp. kieselguhr 5%	none	4.3	1.0 (BAD)	1.70	1.35	20.6
81	Clay+Sp. kieselguhr 15%	PAE 0.7%	4.4	>3.3 (DAB)	1.65	1.64	0
82	// +Sp. kieselguhr 10%	PAE 0.7%	4.1	>3.3 (DAB)	1.60	1.57	1.9
83	// +Sp. kieselguhr 5%	PAE 0.7%	4.0	>3.3 (DAB)	1.67	1.65	1.2
84	Clay+Sp. kieselguhr 15%	Fatty acid 0.7%	4.0	1.3 (BAD)	1.62	1.56	3.7
85	// +Sp. kieselguhr 10%	Fatty acid 0.7%	3.8	1.3 (BAD)	1.62	1.54	5.0
86	// +Sp. kieselguhr 5%	Fatty acid 0.7%	3.6	1.2 (BAD)	1.65	1.52	7.9
87	Clay+Sp. kieselguhr 15%	PAE 0.5% + Fatty acid 0.5%	4.0	3.3 (DAB)	1.64	1.61	1.8
88	// +Sp. kieselguhr 10%	//	3.9	3.3 (DAB)	1.66	1.61	3.0
89	// +Sp. kieselguhr 5%	//	3.7	3.2 (DAB)	1.68	1.60	4.8

酸性, $pK_a > 3.0$ の場合には分解率が低いことを示しているのである。即ち前報に示した一連の界面活性剤を用いて pK_a の値を >3.0 に改良出来るクレーの場合のみならずクレー+タルク, クレー+珪藻土等の場合にも $pK_a > 3.0$ であれば分解防止の目的を達成し得るのであり而して P. A. E. のみでは効果少きもこれと共に適当なる脂肪酸 (C_{11} ~) を併用することにより効果を表すことが実験的に分つた訳である。尚第一表~第六表迄のマラソンの分析値は二回分の平均値を以て示した。

考 察

此の機会に有機燐製剤経時変化防止につき概括的考察をしておきたいと思う。茲数年来農薬の殺虫成分は殆ど有機燐化合物が利用されている。更に今後数多の有機化合物が登場すると思うがその諸性質は仲々複

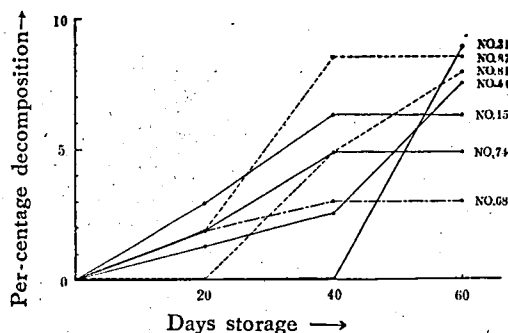
雑であろうと考える。現在広く使用されているメチルパラチオン、マラソン等の有機燐化合物は既述の如く製剤化した場合に不安定でその分解防止は大きな問題である。乳剤の場合は別の機会にゆづるとして粉剤化した場合の安定化について種々研究を進めてきた結果第二報に於て報告した如く非イオン界面活性剤の中に分解防止について効果あるものがあることを発見し、それ等はクレーに対してのみ有効でタルク、珪藻土に対しては効果少く酸性白土に対しては殆ど効果がない。然るに脂肪酸を併用した場合酸性白土以外に対しては効果あることが分り更にクレー+タルク、クレー+珪藻土の場合にも P. A. E. 0.5%+脂肪酸 0.5% の添加により分解防止効果があることは本報実験に於て確認したところである。而も何れの場合も pK_a 値と平行関係にあり pK_a が ≥ 3 であつて少くともこれが必要条件であるということが出来ると思われる。著者等は農薬用

Table 6 Stability of malathion formulations with various mineral carriers at 40°

Exp No.	Initial concentration %	20 days storage		40 days storage		60~65 days storage		pKa
		Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %	
8	1.62	1.04	35.8	0.93	42.6			0.8~9
9	1.67	1.27	23.9	1.16	30.5			3.0
12	1.66	1.17	29.5	1.16	30.1			2.8
15	1.75	1.70	2.9	1.64	6.3	1.64	6.3	3.2
16	1.66	1.47	11.4	1.42	14.5			3.0
19	1.58	1.49	5.7	1.45	8.2	1.30	17.8	>3.3
22	1.66	1.33	19.9	0.95	42.8			1.2
23	1.71	1.25	26.9	1.21	29.2			3.0
26	1.70	1.53	10.0	1.51	11.1	1.32	22.4	2.6
31	1.69	1.69	0	1.69	0	1.55	8.9	>3.3
35	1.65	0.82	50.3	0.77	53.3			1.5
38	1.63	1.52	4.4	1.40	11.4	1.29	20.9	2.9
41	1.61	1.39	13.7	1.28	20.5			1.5
44	1.60	1.58	1.3	1.56	2.5	1.48	7.5	3.1~3.3
47	1.66	1.08	34.9	0.87	47.6			0.1
61	1.73	1.21	30.1	0.96	44.5			0.1
63	1.71	0.74	56.7	0.66	61.4			0.1~0.3
65	1.67	1.29	23.7	1.04	35.4			0.9
68	1.67	1.64	1.8	1.62	3.0	1.63	3.0	3.1
71	1.65	1.39	15.8	1.33	19.4			1.3
74	1.63	1.60	1.8	1.55	4.9	1.56	4.9	3.2
78	1.66	1.20	27.7	1.08	34.9			1.1
81	1.65	1.64	0	1.57	4.9	1.52	7.9	>3.3
84	1.62	1.56	3.7	1.41	13.0	0.99	38.9	1.3
87	1.64	1.61	1.8	1.50	8.5	1.50	8.5	3.2

増量剤を固体酸と考えた。固体酸とは陽子を提供するか又は電子対を受取る固体であるということが出来る。此の固体表面の酸性度を比較する方法として Hammett & Deyrup⁴⁾ の H_0 函数を比較するにあり中性塩基 (DAB) (BAD) を用いプロトンを与える力を定性的に観察した値が pKa であつて此の pKa 値が ≥ 3 の場合に分解防止効果を認め得るということは増量剤の表面がそれだけ酸性度が弱くなるということの意味しているのであつて H^+ がマラソンの分解に大きな役割をしているということが推定出来るのである。しからばクレー等に対して P. A. E を添加した場合 $pKa < 1.5$ (BAD), $pKa - M 0.7$ のクレーの pKa が何故 ≥ 3 に改良出来るのであろうか。その機構については考究中であり改めて報告するに要するに前述した如く粘土鉱物である増量剤の性質を充分検討する必要があると考える。又一方酸性白土に対してどうして分解防止効果がないのであろうか。本来の考え方からすればクレーより酸性白土の方がマラソン

の増量剤として適當ではないかと考えていた位である。しかしこれはクレーなどに比べて層状構造の結合がゆるくそのために生ずる諸性質や水分含量が大きく層間水等により表面が強く Brönsted 酸の性質を帯び、保有される H^+ が多いためではないかと考える。クレー、酸性白土、タルク等はモンモリロナイト族の鉱物であり葉蠟石、滑石等を基本構造としたピロフィライト誘導体 (ハイデライト系列及モンモリロナイト系列) 及タルク誘導体又はそれらの不規則な混合物の様なものであろう。クレーはその基本式は $[Al_2][Si_4]O_{10}[OH]_2$ でありハイデライト系列のものが主体であるとすると $[Al_2][Al_{1/3}Si_{11/3}]O_{10}[OH]_2 \cdot X_{1/3}$ であつて X はアルカリ又はアルカリ土金属である。酸性白土はモンモリロナイト系列でパイロフィライトのシブサイト層の Al^{3+} が一部 Mg^{2+} で置換され $[Al_{5/3}Mg_{1/3}][Si_4]O_{10}[OH]_2 \cdot X_{1/3}$ となり両者共に正電荷の不足を来して固体酸を生ずるのである。Thomas⁵⁾ によればアルミニウム原子附近に出来る負



- No 15 Clay+PAE 0.7%
 No 31 Clay+talc 15%+PAE 0.5%+fatty acid 0.5%
 No 44 Clay+kieselguhr 15%+PAE 0.5%+fatty acid 0.5%
 No 68 Clay+quartz-sand 15%+PAE 0.7%
 No 74 Clay+quartz-sand 15%+PAE 0.5%+fatty acid 0.5%
 No 81 Clay+special-kieselguhr 15%+PAE 0.7%
 No 87 Clay+special-kieselguhr 15%+PAE 0.5%+fatty acid 0.5%
 PAE=polyoxyethylene alkyl ether
 fatty acid= $\#0$ fatty acid and C_{11} ~

Fig. 3 Stability of malathion dust formulations with clay-talc, clay-kieselguhr, and stabilizers at 40°.

電荷により此の部分に外部から来た H^+ が保持されることになると述べて居り、此の H^+ がマラソンやメチルパラチオンの分解促進の役割をなすのではないかと考えるのである。此の様なものは前述の通り一種の Brönsted 酸でありその様な役割をなすものは $Si-O-Al$ の結合に基因すると云える。さうであるならば SiO_2/Al_2O_3 のモル比なども分解防止の要因と考えられるのではなかろうか。例えば珪砂の場合経時変化が少く $pKa \geq 3$ であり上記モル比は非常に大きな数字であるに比しクレー、酸性白土は 6~7 であるなども何かの関連性がある様に思われる。タルクはタルクの誘導体でありサポナイトを主体にした様なものであろう。滑石の基本形は $[Mg_3](Si_4)O_{10}(OH)_2$ であり $[Mg_3](Al_{1/3}Si_{11/3})O_{10}(OH)_2 \cdot X_{1/2}$ を主体とした不規則なものと云える。 $Si-O-Mg$ の結合に於て O は valence unit の半分だけで不満足であり此の様な O が四つあり結局満足さるべき negative valence が 2 つあることになる。従て H^+ を二つ保有すると考えることが出来るのである。然るにタルクの場合クレーなどより pKa 値が大きいのはアニオンパートであるマグネシウムの影響や鉄及ナトリウム等との置換が進んでいるためであらう。

上述の如く増量剤に対して固体酸性度の由来につき模型的考察をしたが実際に於ては Si^{4+} の Al^{3+} によ

る置換、 Al^{3+} の Mg^{2+} (又は Fe^{2+}) による置換、 Mg^{2+} の Fe^{2+} による置換、 Al^{3+} の Fe^{2+} による置換等が色々な程度に入交つて行われジブサイト層への附加の程度も連続的に行われるものであろう。一口にタルク、クレーと云つてもその産地により同一のもの、似た様なものを入手することは仲々六ヶしく此の点が農薬用増量剤選択に複雑性を倍加するのである。

上記の外、粘土鉱物を 300 mesh 以上に微粉化しているため構造が壊れて free-bond の露出点もあろうしこれなど分解反応に関係があるかも知れない。それで粉剤化の基礎研究として pKa の測定以外に置換酸性、トマス酸性等も測定考察し表面構造更に吸着能も研究し有効成分分解率との関係を追求すれば更に有力なる安定剤の発見或は安定化法の把握が期待出来るのではないかと考えている次第である。

要 約

著者等は前報に引き続き各種増量剤及安定剤を使用してマラソン粉剤を調製し貯蔵試験を行い有効成分の分解率を分析検討しマラソン粉剤の安定化について詳細なる研究を行い次の如き結果を得た。

(1) 増量剤としてクレーのみを用いた場合予期していた通り P.A.E 0.7%, P.A.E 0.5%+fatty acid 0.5% を安定剤として添加した場合分解防止効果が大い。又増量剤としてクレー+タルク15%, クレー+珪砂15%, クレー+珪藻土15%, クレー+特殊珪藻土15%, を用いた場合 P.A.E 0.5%+fatty acid 0.5% を安定剤として添加した場合に分解防止効果が顕著である。

(2) 増量剤及マラソン粉剤につき表面酸性 (pKa) を測定し $pKa \geq 3$ の場合何れも分解率が少い。即ち $pKa \geq 3$ は分解防止の必要条件といふことが出来る。而して此の事から増量剤表面の H^+ がマラソンの分解に大きな関連性を有するものと推定した。

(3) 酸性白土に対しては何れの安定剤も効果が殆どない。従てマラソン粉剤の製造に於ては酸性白土の使用は避けるべきである。

(4) 安定剤を使用しない場合の分解率は次の順位で少くなる。即ち珪藻土>酸性白土>クレー>タルク、安定剤として P.A.E を 0.7% 使用した場合次の傾向を示す。即ち酸性白土>珪藻土>タルク>クレー。

(5) 酸性白土、珪藻土は水分の含有量大く、有効成分分解に対して関連性があるものと考えらる。

(6) マラソンの分解防止について概括的考察を行い、 pKa 値測定の外に置換酸性、トマス酸性検討の必要を論じ更に表面構造、吸着性を検討すべきであると考えらる。

(7) pH と分解防止との関係は不規則である。

(8) 増量剤としてクレータルク (25%) を用い安定剤を使用せず室温貯蔵試験を15ヶ月間実施した場合 1.5% 粉剤で約 12~14% の分解率を示した。

本実験を実施するに当り始終熱心に分析に協力頂いた弊社技術部浅田嬢に感謝する。

文 献

- 1) L. R. Moretti, *Agr. Chemicals*, 4 (3), 24 (1949).
- 2) J. F. Yost, I. B. Frederik and V. Migrdichian, *Agr. Chemicals* 10 (9), 43 (1955).
- 3) 松本外, *防虫科学* 22, 327 (1957)
- 4) Hammett and Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2721 (1932).
- 5) Thomas, *Ind. Eng. Chem.* 41, 2564 (1949).

Résumé

We have made an investigation about the stabilization and the rate of decomposition of malathion dust formulations in storage days, prepared with various mineral carriers and stabilizers. The results are as follows:

- (1) When clay alone was used as the diluent, the degradation of the active ingredient was remarkably reduced by addition of polyoxyethylene alkyl ether 0.7% or polyoxyethylene alkyl ether 0.5% plus fatty acid 0.5%. When clay 85% plus talc 15%, clay 85% plus silica sand 15%, clay 85% plus kieselguhr 15%, clay 85% plus special kieselguhr 15% were used as diluents, the degradation decreased markedly by addition of polyoxyethylene alkyl ether 0.5% plus fatty acid 0.5% as stabilizers.
- (2) We measured surface acidities (pKa) of

mineral carriers and malathion dust formulations. In the case of $pK_a \geq 3$, the rate of degradation was very slow. The value of $pK_a \geq 3$ is a necessary condition for stabilizing malathion dust formulations. From this result, hydrogen ions (H^+) on the surface of diluents are supposed to have large effect upon the degradation.

(3) None of stabilizers used were effective when acid clay was a diluent. Therefore, acid clay should not be used for malathion dust formulation.

(4) The rate of degradation varied with the sort of carriers. Without stabilizer in the next decreasing order: kieselguhr > acid clay > clay > talc; with polyoxyethylene alkyl ether 0.7% as stabilizer: acid clay > kieselguhr > talc > clay.

(5) In the case of acid clay and kieselguhr, the moisture in them is believed to have some effects on the degradation rate.

(6) As explained, the value of pK_a is very important for the stability of malathion dust formulations. Substitution acidity and Thomas acidity must be simultaneously inspected. Furthermore, the effects of surface structure of diluents and their adsorption abilities must be also studied.

(7) Correlation of pH of mineral carriers to the stability of malathion in dust formations was irregular.

(8) In the case of malathion dust formulation (cont. 1.5%), prepared with clay 75% plus talc 25% and no additives, 12~14% of original malathion was decomposed in the storage for 15 months at room temperature (max temp 33.5°C, min temp 1°C, av. temp 20°C).

Nervous Activity as a Factor of Development of Dieldrin Symptoms in the Cockroach.
Studies on the Mechanism of Action of Insecticides. XVI. Teruo YAMASAKI and Toshio NARAHASHI (Laboratory of Applied Entomology, Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Tokyo, Japan). Received Jan. 31, 1958. *Botyu-Kagaku* 23, 47, 1958.

9. ゴキブリのデールドリン中毒症状と神経機能 殺虫剤の作用機構に関する研究 第16報
山崎輝男・檜橋敏夫 (東京大学 農学部 害虫学研究室) 33. 1. 31 受理

デールドリンの作用機構究明の第一段階として、それが神経系にどのように働いて中毒症状を起させるかを調べた。その結果神経系に対する作用は DDT とは質的に著しく異なり、むしろ BHC に共通したところがあるが作用力はより緩慢であることが明らかとなった。

It is the first step of research for clarifying the mode of action of any insecticide to observe

the symptoms of poisoning of the insecticide and to analyze the mechanism of development of the