

Effect of Mineral Carriers on Deactivation of Organophosphorus Dust Formulation.
Studies on Organophosphorus Insecticides. II. Seizō MATSUMOTO, Tatsuo ŌKUNO, Issei UYEDA and Yosio TORIKAI. (Fuji Chemical Industrial Co., LTD.) Received Aug. 6, 1957.
Botyu-Kagaku 22, 327, 1957 (with English résumé, 332)

56. 有機燐粉剤の経時変化防止に就いて 有機燐製剤に関する研究 (第二報)* 松本清蔵・大久保達雄・上田一誠・鳥飼嘉雄 (富士化学工業株式会社) 32. 8. 6. 受理

農業用有機燐製剤特に methylparathion 及び malathion を粉剤に製剤化した場合、その殺虫成分が分解し含量の低減を来す。粉剤に使用する増量剤の表面酸性が殺虫成分の分解に關係を有し、増量剤の表面酸性を改良することによつて殺虫成分の分解を防止し得ることを知つた。此等粉剤の分解防止安定剤としては非イオン界面活性剤特に polyoxyethylene-alkylether, polyoxyethylene-alkylphenylether 及び polyoxyethylene-fatty acid ester 等が優れている。

有機燐製剤は二化メイ虫に対する特効的殺虫力によりその人畜に対する猛毒にも拘らず広く使用され普及している。有機燐製剤の温血動物に対する毒性はともかくとして、同剤の一つの欠点は粉剤に製剤化した場合貯藏中に有効成分が経時的変化して、その含量が低減することである。特に methylparathion 及び malathion に於て大きく、製造業者にとつても又使用者にとつても大きな損失と云わねばならない。著者等は先に methylparathion 乳剤の経時変化と殺虫力に就いて報告したが同時に有機燐粉剤の経時変化防止についても数年来研究を試みて来た。未だその分解機構は明でないが少なくとも貯藏中に於て温度の影響、増量剤の水分、pH、増量剤中の無機金属の接觸による触媒的作用、酸アルカリ等がその経時変化に於ける夫々一つの要因をなすと考えることが出来る。しかも parathion に於ては ethylparathion よりも methylparathion の方が速く、製剤形態では粉剤>水和剤>乳剤の順で不安定化するようである。増量剤としてはクレー、タルク、酸性白土、珪藻土等が用いられるがその経時変化については明白なる判定を下し得ず又当初は之等増量剤の pH 等に注意が払れたものの色々の試験した結果はまちまちで必ずしも分解防止の要点ではなく、pH との關係は全く複雑である。一般にタルクの方が pH が高いのにクレーに比較して分解程度の少ない場合が多い。次に考えらることは第三物質を安定剤として極めて少量添加することである。分解防止に役立つと思われる数十種の物質を選択しその効果を調べた結果は千差万別で決定的法則を見出すことは出来ないが可成の分解防止効果を現す化合物を発見することが出来たのである。それと同時に粉剤の製剤化の場合その成分として大部分を占める増量剤の選択が大切

であつて結局どの様な性状の増量剤がよいか、それと経時変化防止との關係をしらべてその指標を見出すことが大切である。農業用増量剤に対しては普通仮比重、pH、粒度、吐粉性、水分等を選択条件にしているが、これ等の性状のみにては前述せる如くその有効成分経時変化防止に対して明確なる指針を得ることが出来ないのでは有機燐剤用増量剤の選択については触媒化学で云う所謂表面酸性^{1,2)}の考え方を導入した。即ちその分解を抑えるために第三物質を添加し、分解速度、温度及増量剤の表面酸性の間の關聯性を研究し、二三の知見を得たので報告する。尚最近 Marshall³⁾等は heptachlor 粉剤について研究を行い diethylene glycol が安定剤として優秀であることを報告している。

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、attaclay の物理的・化学的性質** は第一表の如くであり、その他珪藻土、ベントナイト、珪砂、粘土、白土は第三表の通りである。
- (2) 原体: methylparathion の純度 97.3% (亜硝酸ソーダ法) malathion の純度 94.7% (アルコール塩化第二鉄法) の原体を使用した。
- (3) 着色剤: 農業薬剤は一般に毒物標示のため着色剤を使用している。本実験に於ては methylparathion 粉剤の製剤化に當つて着色剤としてベンガラ 0.5% を用いた。
- (4) Walling 試薬: p-dimethylamino-azobenzene (D. A. B) 鹿印特級 (市販品) を使用し、benzene-azodiphenylamine (B. A. D.) は著者等が aniline の diazonium 塩と diphenylamine より合成した。^{1,4)}

** クレー、タルクの化学分析は広島県立呉工業試験場に依頼分析した結果であり attaclay の結果は Mineral & Chemicals Corporation of America の分析結果である。

* 第一報: 九州病害虫研究会に発表活字印刷中である。

Table 1. Physical and chemical properties of mineral carriers

Mineral carrier Physical & chemical property	Talc(A)	Clay(A)	Attaclay
Moisture (%)	0.19	0.53	0.20
pH	9.6	4.0	7.0~8.0
Particle size (300mesh up)	99.9	99.8	84.0
SiO ₂ (%)	52.16	75.86	67.0
Al ₂ O ₃ (%)	4.77	18.28	12.5
MgO (%)	27.76	0.05	11.0
Fe ₂ O ₃ (%)	5.73	0.78	4.0
CaO (%)	3.50	0.05	2.5
K ₂ O (%)	0.14	0.97	}3.0
Na ₂ O (%)	0.36	0.43	

(5) 粉剤製造方法: methyparathionの場合は原体に少量のエーテルを加え結晶を溶解して増量剤に添加し充分混合の上ハンマーミルで粉碎後更に混合を行つた。又安定剤の添加試験を行う場合は原体に添加し、それを増量剤に添加した。Malathionの場合は原体のまま増量剤に添加し以下 methylparathionの場合と同様に処理した。

(6) 貯蔵方法: 調製した各粉剤をビニール曳きクラフト二重袋に入れ密封し、更にビニール袋に入れ各温度に於て恒温器中に保存した。

(7) 有効成分分析: methylparathionの分析は農林省公定法(亜硝酸ソーダ滴定法)に依り、malathionの分析はアルコール塩化第二鉄法⁵⁾に依り分析した。

(8) 表面酸性(pKa)の測定: 小試験管に Walling 試薬(0.1mg/ml isooctane 溶液)を2ml 入れ各種増

量剤を0.2g 混和し、発色する色を観察して pKa を測定した。

実験結果及び考察

増量剤の表面酸性と殺虫成分の安定性

農薬用増量剤として用いられるクレー、珪藻土、ベントナイト等は表面酸性を有する固体酸と見做すことが出来る。表面酸性に就いては小林⁶⁾、Hammet 及び Deyrup⁷⁾、Walling 氏⁸⁾等が詳しい発表をしているが要するに固体表面の酸性度が中性塩基をその結合酸にかえる表面の能力である。それ故に固体表面の酸性度はその上に吸着した適当な指示薬の色を観察することにより定性的に測定出来る。著者等は Walling 氏の方法を採用し塩基性色素溶液を用いて pKa を測定し表面酸性を定性的に調べた。即ち指示薬の色が変ればその指示薬の pKa より低い表面酸性を示していること

Table 2. Stability of methylparathion and malathion formulations with mineral carriers.

	Mineral carrier	pKa	Storage temperature °C	Initial concentration, %	30days' storage		60 days' storage	
					Concentration, %	Decomposition, %	Concentration, %	Decomposition, %
Methylparathion formulations.	Clay(A)	<1	31	1.60	1.28	20	1.09	32
	Bentonite	<3	31	1.60	1.44	10	1.31	18
	Kieselgur (A)	<1	31	1.57	1.35	14	1.04	34
	Talc(A)	~3	31	1.61	1.48	8	1.38	14
	Silica	>3	31	1.59	1.49	6	1.46	8
Malathion formulations.	Clay(A)	<1	31	1.86	1.45	22	1.23	34
	Talc(A)	~3	31	1.87	1.65	12	1.57	16
	Kieselgur (A)	<1	31	1.87	1.46	22	1.20	36
	Silica	>3	31	1.86	1.77	5	1.71	8
	Attaclay	<1	40	1.80	0	100	—	—

Table 3. Relationship of surface acidity to stability of phosphorus-dust formulations

Mineral carrier	Surface acidity pKa	pH	Moisture %	Formulation stability	Mineral carrier	Surface acidity pKa	pH	Moisture (%)	Formulation stability
Japanese pharmacopoeia talc	1	8.6	—	Poor	Clay(E)	<1	5.5	0.88	Poor
Manchu talc	1	8.7	0.09	Poor	Clay(F)	<1	5.7	0.88	Poor
Korea talc	1	8.6	—	Poor	Kieselgur(A)	<1	5.0	2.45	Poor
Talc (A)	~3	9.6	0.19	Good	Bentonite	~3	9.4	7.38	Good
Talc (B)	>3	8.2	0.17	Good	Silica(C)	<3	6.5	0.05	Good
Japanese pharmacopoeia clay	1	3.3	—	Poor	Silica(A)	<3	7.9	0.02	Good
Clay (B)	<1	9.0	0.71	Poor	Silica(B)	>3	7.0	0.02	Good
Clay (C)	<1	5.8	0.69	Poor	Attaclay	<1	7.5	0.20	Poor
Clay (A)	<1	4.0	0.24	Poor					
Clay (D)	<1	4.6	0.53	Poor					

になる。Walling 指示薬 D. A. B. が黄より赤に変化する時は $pK_a=3.29$ であり B. A. D. が黄より 重に 変化すると $pK_a=1.52$ である。

各種増量剤の表面酸性を Walling 氏の方法で測定した結果は第二表及び第三表に示した。増量剤の種類と殺虫成分の経時変化の関係をまとめると第二表通りである。同表から明かなことは、殺虫成分の経時変化の大きいものはいずれも pK_a が <1 であり、変化の少ないものは pK_a が ≥ 3 であることである。クレー(A)及び珪藻土(A)は pK_a が <1 であり経時変化が大きい。一方珪砂(A)及びタルク(A)は pK_a が ≥ 3 であり分解率が少ない。又タルク珪藻土も産地により有

効成分の分解する程度に差を生じ、若しく有効成分の分解をするものもあるが、一般的に農薬用に使用する国産の珪藻土、クレー、カオリン、ベントナイト等は pK_a の値が殆んど1以下であり、タルクは pK_a の値が3前後を示し、これ等増量剤を配合混合した粉剤は殆んど pK_a の値が1以下若しくは3以下であつて何れも殺虫成分の経時変化が大きいのである。即ち表面酸性の観点からすれば現在の農薬用増量剤を methylparathion, malathion 等に用いるときは或る程度の経時変化を避けることは出来ないということが出来る。

増量剤の表面酸性 pK_a を測定することによつて其の増量剤を用いて製剤化した場合の殺虫成分の安定

Table 4. Deactivator additives of clay (A)

Additive	Additive, %	pKa	Additive	Additive, %	pKa
None		<1	P. P. P. E. (E. O.; 12mol)	0.5	1
# O. Fatty acid	1.0	<1	Antalox A 400	0.5	~1
# O. Fatty acid	1.0	<1	Sorpol 200	0.5	<1
P. A. E. (E. O.; 3.1 mol)	0.5	~3	Sulfosuccinic acid dialkylester	0.5	<1
P. A. E. (E. O.; 7.1 mol)	0.1	<1	Sesame oil	2.0	~1
P. A. E. (E. O.; 7.1 mol)	0.3	~1	Squid oil	2.0	~3
P. A. E. (E. O.; 7.1 mol)	0.5	~3	Diethylene glycol	0.5	<1
P. A. E. (E. O.; 7.1 mol)	0.7	3	Diethylene glycol	1.0	~1
P. A. E. (E. O.; 15.1 mol)	0.5	~3	P. F. A. E. (M. W.; 200)	0.5	~3
P. A. E. (E. O.; 30.1 mol)	0.3	~1	P. F. A. E. (M. W.; 300)	0.5	~3
P. A. P. E. (E. O.; 30.1 mol)	0.5	~3	P. F. A. E. (M. W.; 400)	0.5	~3
P. A. P. E. (I) (E. O.; 10 mol)	0.5	~3	P. P. E. (E. O.; 15)	0.5	~3
P. A. P. E. (II) (E. O.; 10 mol)	0.5	~3	Alkyl-naphthalene sulfonic acid ester	0.5	<1
P. A. P. E. (III) (E. O.; 10 mol)	0.5	~3			

P. A. E.; polyoxyethylene-alkylether
P. A. P. E.; polyoxyethylene-alkylphenylether
P. F. A. E.; polyoxyethylene-fatty acid ester

P. P. E.; polyoxyethylene-phenylether
P. P. P. E.; polyoxyethylene-polypheylether
E. O.; ethylene oxied

性が予想出来る。即ち有機燐粉剤に使用する増量剤の良否を表面酸性によつて、その製剤化前に選別することが可能である。著者等は有機燐製剤特に経時変化の大きい methylparathion, malathion 粉剤の増量剤選択の指標として、その表面酸性の測定を提唱するものである。

第3表から明らかなように pKa は carrier の pH と等しくもないし又比例的でもなく全く無関係である。現在 carrier の pH は増量剤の一の条件になっているが、この pH は果して何かもう少し追求してみる必要があると思う。尚増量剤の水分は或る程度有機燐剤の殺虫成分の経時変化に関係があるが定量的に相関関係を求めることは困難である。唯 malathion に於て若干水分の影響を強く受けるようである。何れにしても増量剤中の水分は少ない方がよいようであり、水分の少ない増量剤は製剤原料として市販に求めることが出来る。

添加物質の効果

著者等は表面酸性 pKa の高い carrier が殺虫有効成分の分解率の少い実験的事実から、増量剤の pKa を第三物質添加によつてその値を3以上に変えることを考案した。クレールAを用いこれに各添加物の一定量をベンゾールに溶解したものを添加後充分乳鉢で混じた後、ベンゾールを蒸発揮散せしめ Walling 氏の方法によつて表面酸性を測定した結果は第四表の通りである。

第4表より一群の非イオン界面活性剤特に polyoxyethylene-alkylether 型, polyoxyethylene-alkylphenylether 型, polyoxyethylene-fatty acid ester 型, polyoxyethylene-phenylether 型等が 0.5% の添加量によつて pKa の値を3前後にすることが分つた。したがつて之等の非イオン界面活性剤は有機燐粉剤経時変化防止の安定剤としての効果が期待出来る。そこで適当な添加物質を選択し methylparathion 粉剤及び malathion 粉剤について安定剤としての効果を調べた結果は第一図及び第二図の通りである。Methylparathion 粉剤の場合は中間バルクに安定剤を加えて効果を調べた。Methylparathion 原体 1.95%, 添加物質 0.5~2.0%, ベニガラ 0.5%, タルク(A) 48%, クレー(A) 残量の処方であり、貯蔵温度 40° である。Malathion 粉剤の場合は malathion 原体に添加物質を加え充分混和した後、硅藻土(A), 硅砂(A), クレー(A)等の増量剤に添加して 19% の中間バルクを造り更にクレー(A)を加えて粉碎混和を繰返し最終処方として上記硅藻土 3.18%, 硅砂 3.18%, 添加物質(オリーブ油, ゴマ油は夫々 1%, polyoxyethylene-alkylether 型界面活性剤 0.5%, 残量クレー(A)とし 31° の恒温器中に貯蔵し一定日時経過後有効成分を定量した。

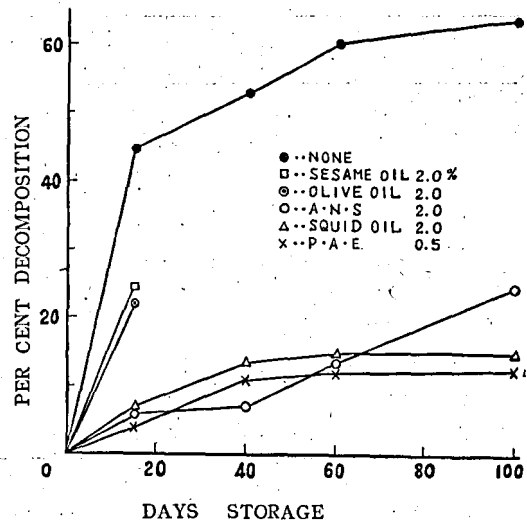


Fig. 1. Stability of 1.5% methylparathion dust formulations with various additives at 40°C

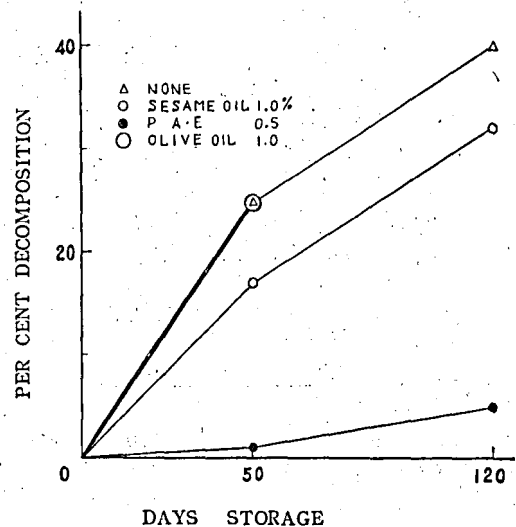


Fig. 2. Stability of 1.5% malathion dust formulations with various additives at 30°C

即ち安定剤として試験した添加物質の中で, polyoxyethylene-alkylether 型の界面活性剤が最も良い結果を示した。前述した通り増量剤の表面酸性を測定し、これによつて pKa の値を ≥ 3 に改良出来る界面活性剤が予測した如く大体に於て安定剤としての役目を果たし得ることを認めた。

界面活性剤 polyoxyethylene-alkylether 型(以下 P. A. E. と略す)の安定剤として効果を再確認すると同時に添加濃度の検討をし、更に第四表に於て安定剤として効果のあることが予想された polyoxyethylene-

Table 5. Stability of methylparathion formulations with clay (A) deactivated with non-ionic surface active agents at 40°C.

Additive	Additive, %	Initial concentration, %	30 days' storage.	
			Concentration, %	Decomposition, %
None	0	1.51	0.96	35.4
P. A. E.*	0.1	1.52	1.14	23.7
//	0.3	1.51	1.40	7.3
//	0.5	1.52	1.49	2.0
//	0.7	1.52	1.52	0
P. A. P. E. (I)*	0.5	1.52	1.43	7.2
P. A. P. E. (II)	0.5	1.52	1.47	3.3
P. A. P. E. (III)	0.5	1.52	1.49	2.0

* P. A. E.; polyoxyethylene-alkylether.

* P. A. P. E.; polyoxyethylene-alkylphenylether.

Table 6. Stability of malathion formulations with clay (A) deactivated with non-ionic surface active agents at 40°C

Additive	Additive, %	Initial concentration, %	30 days' storage	
			Concentration, %	Decomposition, %
None	0	1.70	0.41	76.2
P. A. E.	0.3	1.70	1.03	39.4
//	0.5	1.70	1.50	11.8
//	0.7	1.70	1.68	1.2
P. A. P. E. (I)	0.5	1.70	1.68	1.2
P. A. P. E. (II)	0.5	1.70	1.70	0
P. A. P. E. (III)	0.5	1.70	1.69	1.1

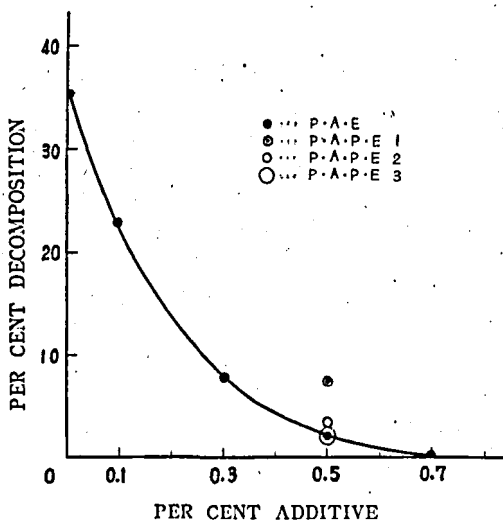


Fig. 3. Stability of 1.5% methylparathion formulations with clay A deactivated with P. A. E., P. A. P. E. (I), P. A. P. E. (II) and P. A. P. E. (III) at 40°C

alkylphenylether 型の三種について経時変化防止効果の実験をした結果は第五表、第3図及び第六表に示した。増量剤として経時変化の大きいクレー(A)を選んだ。即ちmethylparathion 粉剤に於いては polyoxyethylene-alkylether 型の表面活性剤の添加濃度に比例して殺虫成分の分解率を減少せしめ、0.7%添加(40°, 30日)で殆んど分解防止の目的を達することが出来る。又 polyoxyethylene-alkylphenylether 型に於いても同様経時変化防止安定剤として効果のあることが証明出来た。第四表に示した polyoxyethylene-phenylether型, polyoxyethylene-fatty acid ester.型も第五、第六表の実験から同様に安定剤としての効果が期待出来る。増量剤の表面酸性を測定しこれによつて pKa の値を ≥ 3 に改良出来ることを指標とすれば更に安価にして添加量の少なくすむものを発見する可能性がある訳である。勿論上記界面活性剤でも原価計算をする と経済的であり実用価値は高いと思う。安定剤を添加して製剤化した粉剤の附着性、吐粉性、飛散性及び殺虫効果については項を改めて報告する予定である。

要 約

著者らは農薬用有機磷製剤、殊にメチルパラチオン、馬拉ソンを粉剤化した場合に、その殺虫有効成分が分解し含量の低減を来たすので、その安定化について研究し次の結果を得た。

1. 増量剤（クレー、タルク、珪藻土等）の表面酸性を定性的に調べ pKa の値を ≥ 3 に改良出来る様な化合物を検索すれば更に優秀なる安定剤を発見出来る可能性があることが分つた。
2. 一群の非イオン界面活性剤が優秀なる効果を現わすことを認めた。
3. 増量剤の選択にあたり pKa の定性試験を行うことを提案する。
4. pKa と pH とは無関係である。
5. 安定剤と原体は充分良く混和するので benzene のような溶媒を用いて容易に製剤化することが出来、安定剤としての効果を充分にかめることが出来る。

文 献

- 1) Walling, Cheres : J. Am. Chem. Soc. 72, 1164-68 (1950).
- 2) Hammett & Deyrup : J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932).
- 3) Marshall A. Malina: Agr. & Food Chem. 4, 1038-1042 (1956).
- 4) 小田良平：実験化学講座, 20, 347 (1956).
- 5) A. C. C. : Malathion manual for manufacturers, January (1955).
- 6) 小林久平：石油及其工業, 下巻, 508 (1928), 新光社, 最新化学工業大系, 7, 483 (1933).

Résumé

Some phosphorus organic insecticides such as methylparathion and malathion show marked decomposition on certain of commercial mineral

carrier used in the preparation of dusts formulation. The extent and rate of decomposition, which are functions of the catalytic activity of the mineral carrier, can be controlled by chemical treatment of the carrier. Relationships between rate of degradation and organic phosphorus concentration, and surface acidity of mineral carriers used were studied.

1. The surface acidity of the various mineral carriers were correlated with the stability of organic phosphorus insecticides when formulated with these minerals. (Table 2) It is apparent that the carriers which exhibit high surface acidities ($pK_a < 3$) cannot be used in the preparation of stable formulations without proper deactivation.
2. Non-ionic surface active agents such as polyoxyethylenealkylether type, polyoxyethylene alkyl-phenyl-ether type, polyoxyethylene-fatty acid ester type and polyoxyethylene-phenylether type when used in the formulations, were effective in stabilizing the organic phosphorus insecticides. As increasing percentages of deactivators are used, the surface acidity decreases. (Table 4)
3. We recommend to measure the surface acidity of mineral carriers used in the preparation of dust formulations.
4. The pK_a is not equal nor proportional to the pH of an aqueous slurry of the carrier. (Table 3)
5. Organic phosphorus insecticides and non-ionic surface active agents, which are immiscible, can be simultaneously impregnated into the carrier from one tank by mixing with a cosolvent such as benzene.