

till about tenth or fifteenth generations, and did not increase after that time. When the increase of DDT resistance attained to equilibrium, estimated value of larval mortality in DDT-contained flour was very low below 10 percent. It was considered that the treatment by sublethal dose showed no effect on the development of DDT resistance.

(3) There appeared significant differences in LD-50 and b value between the strains reared for successive generations by common procedures.

These differences reveal those of potential resistance on insecticide resistance.

(4) As this beetles became resistant to DDT, b values decreased in every strains. There was recognized no clear connection between genetic heterogeneity and variation of DDT susceptibility.

(5) Morphological and ecological characters—width of thorax and duration of developmental period—were significantly different among the strains, but these did not depend on DDT resistance.

Stability of Methyl Parathion Dust Formulations and the Effect of Stabilizers on the Insecticidal Activity. Studies on Organophosphorus Insecticides. IV* Seizo MATSUMOTO, Tatsuo OKUBO, and Ichiro HONDA. (Fuji Chemical Industrial Co., Ltd.) Received April 20, 1958. *Botyu-Kagaku*, 23, 74, 1958 (with English résumé, 80)

14. メチルパラチオン粉剤の安定性並びに安定剤の殺虫力に及ぼす影響について 有機燐製剤に関する研究 (第4報*) 松本清蔵, 大久保達雄, 本田一郎 (富士化学工業株式会社) 33. 4. 20 受理

マラソン粉剤安定化の研究において得られた良好なる処方を選択しこれを基礎にしてメチルパラチオン粉剤を調製し各温度に於ける安定性を検討すると共に、その試験結果中より最良の処方を選択しパイロットプラントによる製造試験を実施し更にその製品について安定性を検討したところ、マラソン粉剤の場合と略同じ結果が得られた。即ち表面酸性 $pK_a \geq 3$ の場合分解率は極度に低下する傾向を示した。此の場合も又表面酸性が経時変化防止の指標であり H^+ が分解の支配的因子であることが出来る。著者等が既報に於て推賞した安定剤 polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene dialkyl ether 等は何れも安定効果顕著であるが、此等の安定剤が殺虫力発現に対して如何なる影響を与えるかを二化螟虫の越冬幼虫を用いて室内試験を行い二三の知見を得た。

著者等は既報^{1,2)}において有機燐製剤の安定化について報告した。即ちマラソン、メチルパラチオンにおいてそれらの増量剤の表面酸性を測定し適当なる安定剤を用いて $pK_a \geq 3$ に改良出来る場合には分解防止の目的を達成しうることを述べ、次いでマラソン粉剤の詳細なる安定化実験を行い安定剤を用いて $pK_a \geq 3$ なる場合には殆ど例外なく分解率が少いことを報告した。これら有効成分の分解を考える場合、増量剤の表面酸性が支配的因子であつて H^+ が有効成分に作用して分解を惹起せしめるものと考えることが出来る。メチルパラチオン粉剤についても従来色々な角度から分解防止試験を実施してきたが仲々困難であつた。前報に於て述べた如く粉剤の製剤化においては増量剤の

選択が極めて大切であつて、エチルパラチオン粉剤においては増量剤の厳選によつて分解率を極度に押えることが出来るがメチルパラチオン粉剤は遙かに不安定であり使用上から見ても資源的に見ても大きな問題と云わねばならぬ。安定剤として用いたものは、グルコース、シスチン、レシチン、有機砒素化合物、二塩基性有機酸、脂肪酸、ミルクカゼイン、植物油、機械油、魚油、等数十種に及ぶも実用的価値あるものを発見することが出来なかつた。しかるに表面酸性なる観点から増量剤の pK_a を ≥ 3 に改良しうるものが界面活性剤中にあることを発見し先づマラソン粉剤について詳細なる分解防止試験を行い此の試験結果を基礎にしてメチルパラチオン粉剤の安定化について研究した。

* 本報は昭和33年2月23日九州病害虫研究会において、松本、大久保：有機燐製剤に関する研究 第4報 メチルパラチオンの安定性について、松本、本田：有機燐製剤に関する研究 第5報 メチルパラチオン粉剤における安定剤の殺虫力に及ぼす影響についてという題目で講演発表したものをまとめたものである、本報を以て第4報とす。

即ち安定剤としては、フェノール、アルキルフェノール、アルコール、脂肪酸等の酸化エチレン附加体を用いて分解防止の目的を達することが出来た。しかし乍ら安定剤を添加したために殺虫効力が低下する様なことがあれば真の安定剤としての価値はない訳であつて此の点を十分に検討しなければならない。そこで数種の安定剤につき、メチルパラチオン粉剤の効力発現に対して如何なる影響を与えるか予備的試験として二化螟虫を用いて室内試験を実施して二三の知見を得たので報告する。又メチルパラチオン粉剤分解防止基礎試験結果をもとにしてパイロットプラントによる製品の分解率を試験した結果基礎試験と略同様の所見が得られたので併せ報告する。

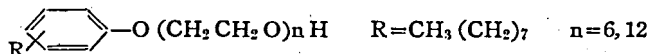
実験材料及び実験方法

- (1) 増量剤：実験に使用した増量剤は第3報²⁾第1表に示せるものと同一である。
(2) 安定剤：次のものを代表的に使用した。

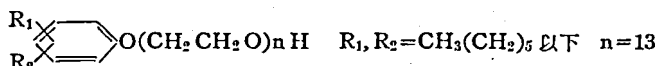
polyoxyethylene alkyl ether (以下 PAE と略称する)



polyoxyethylene alkyl phenyl ether (以下 PAPE と略称する)



polyoxyethylene dialkyl phenyl ether (以下 PDAPE と略称する)



Fatty acid $\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ 以上

- (3) 原体：メチルパラチオンの純度94.8% (亜硝酸ソーダ法)の原体を使用した。
(4) 表面酸性：既報^{1,2)}に示せる方法並びに著者が便宜的に作成した標準比色管列を併用した。
(5) 粉剤の製造方法、貯蔵方法、有効成分分析方法等は既報¹⁾に示せる通りである。パイロットプラントによる製品については混合度、有効成分のバラツキ、繰返し分析精度、等分散の検定等を行つた。
(6) 供試昆虫：野外に集積された稲藁に越冬中の二化螟虫を採集し、採集2日後に供試した。No 1~No 11 区の試験区に供試した二化螟虫は何れも農林 37 号に寄生したものであり、No 12~No 19 の試験区に用いた供試虫は山陰41号に寄生したものである。
(7) 薬剤散布方法並びに調査方法：6寸直径のシャーレを長沢³⁾の薬剤撒粉降下装置の底部に置き、上部から各試料 0.2g 宛を圧力 25 Lbs/in² で撒粉し2分後にシャーレを取り出し供試虫を入れて15分間薬剤に接触せしめて後、汚紙を敷いた3寸シャーレに移して25°の恒温器中に放置した。麻痺状態の調査は歩行困難な状態を以て麻痺とし、死虫数の調査は針で昆虫に触れても何ら反応を示さないものを以て死虫とした。

実験結果及び考察

メチルパラチオン粉剤の安定化について

Table 1 Relation between stability and temperature of methyl parathion dust formulations, prepared by various mineral carriers and stabilizers.

Exp. No	Mineral carriers	Additives (Stabilizers)	pKa	Initial concentration %	30 Days storage					
					Room temp (av. 15°)		30°		40°	
					Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %
1	Clay	none	3.3>(DAB) 1.5<(BAD) 0.7	1.50	1.50	0	1.03	31.3	0.83	44.7
2	Clay+Talc 15%	none	3.3>(DAB) 1.5>(BAD) 0.7	1.50	1.50	0	1.16	22.7	1.05	30.0
3	Clay+Kieselguhr 15%	none	3.3>(DAB) 1.5>(BAD) 0.7	1.50	1.49	2.0	1.09	27.3	0.97	35.3
4	Clay	PAE 0.7%	≥3.0(DAB)	1.50	1.50	0	1.50	0	1.47	2.0
5	Clay+Kieselguhr 15%	PAE 0.7%	≤3.0(DAB)	1.50	1.48	1.3	1.36	9.4	1.31	12.9
6	Clay+Talc 15%	PAE 0.5% Fatty acid 0.5%	~3.0(DAB)	1.50	1.50	0	1.46	2.7	1.38	8.0
7	Clay+Kieselguhr 15%	PAE 0.5% Fatty acid 0.5%	~3.0(DAB)	1.50	1.50	0	1.47	2.0	1.37	8.7

前述した通りマラソン粉剤の場合に良好なる結果を得た配合を基礎として PAE, fatty acid を安定剤として使用し室温放置, 30°, 40° に於ける分解率を測定したがその結果は第1表, 第1図の通りである。

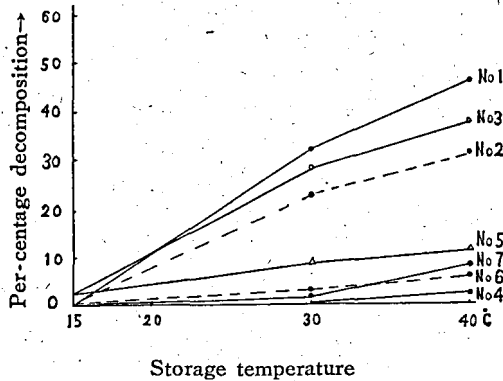


Fig. 1 Stalility of methyl parathion dust formulations with clay, clay plus talc, clay plus kieselguhr and stabilizers, at room temp av. 15°, 30°, 40°. Storage term : 30 days

即ち安定剤を添加せずに, クレー, クレー+珪藻土, クレー+タルクの場合は 30° に於て夫々 31%, 22.7%, 27.3% の分解率を示し 40° に於ては更に上昇線をたどり夏期高温時を経過した場合の分解率高きを予測することが出来る。しかもいづれも $pK_a < 1$ であるに反し安定剤を添加した場合 (4~7) はいづれも $pK_a \geq 3$ であり分解率も少く判然たる結果を示していることが分る。殊に No 4 はクレーに対して PAE 0.7% 添加した場合であつて分解率も極めて低い。一

般に温度の影響は大きくこれは温度と反応速度との関係を示すものであり此の外層間水の離脱, 安定剤により束縛されていた H^+ の作用等が考えられる。次いでメチルパラチオン粉剤を前記実験番号 4 の処方を採用し pilot plant による製造を行い分解防止試験を行った。

第2表より分る通り安定加工をやつた粉剤は 40°, 30日で 0~2% 程度の分解率であり80日, 40° で 5% 以下で極めて良好である。クレー+タルクの場合は同条件で分解率 10% 程度で効果は認められるが前者に比べて劣るのはマラソン粉剤の場合と同じである。此の事実は矢張り表面酸性と関連性があり既報^{1,3} の結果とよく一致する。又 PAE と脂肪酸とを 0.5% 宛併用する場合分解率が低下する傾向が認められる。これは前報にて考察した如く珪酸アルミニウム塩の触媒部分を $(HAlSiO_4)_x$ と考え, タルクを $(H_2MgSiO_4)_x$ と考えた場合後者は dibasic acid であるがアニオンパートを形成するマグネシウムの塩基性のために前者よりも弱い酸であると考えられるし, 事実置換酸度は殆ど認められずマグネシウム其他によるアルカリ性の方が強く表われてアルカリ性に弱い原体を分解せしめるのであらう。従つてタルクを用いた場合 PAE のみでは分解防止効果は充分ではなくタルク表面を中和せしめるため脂肪酸添加の効果が表れるのであらうと考える。実験結果からも分る通り $pK_a < 1$ の場合には分解率は大い。此等の事実からメチルパラチオンの分解は酸触媒による加水分解であらうと考える。而して著者等は大局から見て pK_a 値が分解防止の指標でありマラソンの場合と同様に著者等の実験範囲において大体に一致した結果を得ることが出来た。 H^+ の

Table 2 Decomposition of methyl parathion dust formulations, manufactured by pilot plant.

Mineral carriers	Additives (Stabilizers)	Storage temperature °C	Initial concentration %	30 Days storage		80 Days storage		130 Days storage	
				Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %	Concentration %	Decomposition %
Clay+Talc(25%)	none	room temp*	1.60	1.48	7.5	—	—	—	—
// //	none	40	1.60	1.35	15.6	—	—	—	—
// //	PAE** 0.7%	room temp*	1.60	1.57	1.9	—	—	—	—
// //	PAE** 0.7%	40	1.60	1.45	9.4	—	—	—	—
Clay	none	room temp*	1.57	1.53	2.6	1.51	3.9	1.48	5.8
//	none	40	1.57	0.98	37.3	—	—	—	—
//	PAE** 0.7%	room temp*	1.57	1.57	0	1.56	0	1.57	0
//	PAE** 0.7%	40	1.57	1.54	1.9	1.50	4.5	—	—
Clay+Talc(25%)	PAE** 0.5% +Fatty acid 0.5%	40	1.58	1.46	7.6	—	—	—	—

* room temp. =average temperature of 130 days storage. 15°

** PAE=polyoxyethylene alkyl ether. $CH_3(CH_2)_{10}O(CH_2O)_6H$

Table 3. Surface acidity and decomposition rate of methyl parathion dust formulations, with stabilizers, polyoxyethylene alkyl ether (6 mol, 15mol), polyoxyethylene dialkyl phenyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether (6mol, 12mol), and fatty acid. Storage condition : 40°, one month

Exp. No.	Technical methyl-parathion %	Mineral carriers	Additives (stabilizer)	pKa	Initial concentration %	30 days storage	
						Concentration %	Decomposition %
1	1.7	Clay 98.3%	none	1.5 > (BAD) 3.3 > (DAB)	1.61	1.00	37.0
2	1.7	Clay 97.6%	PAE(6mol) 0.7%	1.5 < (BAD) ~3 (DAB)	1.61	1.56	3.1
3	1.7	Clay 97.6%	PAE(15mol) 0.7%	1.5 < (BAD) ~3 (DBA)	1.61	1.57	2.5
4	1.7	Clay 97.6%	PDAPE(13mol) 0.7%	1.5 < (BAD) 3 < (DAB)	1.61	1.58	1.9
5	1.7	Clay 97.6%	PAPE(6mol) 0.7%	1.5 > (BAD) ~3 (DAB)	1.61	1.53	5.0
6	1.7	Clay 97.6%	PAPE(12mol) 0.7%	1.5 < (BAD) ~3 (DAB)	1.61	1.56	3.1
7	1.7	Clay 97.6%	Fatty acid 0.7%	1.5 > (BAD) 3.3 > (DAB)	1.61	1.15	28.6
8	1.7	Talc 98.3%	none	1.5 > (BAD) 3.3 > (DAB)	1.61	1.36	16.1
9	1.7	Talc 97.6%	PAE(6mol) 0.7%	1.5 > (BAD) 3.3 > (DAB)	1.45	1.17	19.3
10	1.7	Talc 95.7%	Fatty acid 3.0%	1.5 < (BAD) 3.3 > (DAB)	1.62	1.46	9.9
11	1.7	Talc 97.3%	PAE(6mol) 0.5% Fatty acid 0.5%	1.5 < (BAD) 3.3 (DAB)	1.61	1.52	5.6
12	1.7	(Clay+Talc 15%) 97.3%	PAE(6mol) 0.5% Fatty acid 0.5%	1.5 < (BAD) ~3 (DAB)	1.61	1.56	3.1
13	1.7	(Clay+Talc 15%) 97.3%	PAE(15mol) 0.5% Fatty acid 0.5%	1.5 < (BAD) 3 (DAB)	1.61	1.52	5.6
14	1.7	(Clay+Talc 155%) 97.3%	PAPE(6mol) 0.5% Fatty acid 0.5%	1.5 < (BAD) 3 (DAB)	1.60	1.51	5.6
15	1.7	(Clay+Talc 15%) 97.3%	PAPE(12mol) 0.5% Fatty acid 0.5%	1.5 < (BAD) 3 (DAB)	1.62	1.55	4.3
16	1.7	(Clay+Talc 15%) 97.3%	PDAE(13mol) 0.5% Fatty acid 0.5%	1.5 < (BAD) 3 (DAB)	1.60	1.54	3.8
17	1.7	(Clay+Talc 15%) 97.6%	PAE(6mol) 0.7%	1.5 < (BAD) 3 < (DAB)	1.61	1.56	3.1
18	1.7	(Clay+Talc 15%) 07.6%	PDAPE(13mol) 0.7%	1.5 < (BAD) 3 < (DAB)	1.61	1.50	6.8
19	1.7	(Clay+Talc 15%) 98.3%		1.5 > (BAD) 3.3 > (DAB)	1.61	1.16	28.0

外に増量剤の表面構造の複雑性、水分含量の多変性、或は原土を微粉化するために生ずる free-bond の影響及び含有無機金属の触媒作用等が原体の分解に関与していると思われる。安定剤の真の価値は安定効果顕著であると共に殺虫力に悪影響を及してはいけないということであつて此の点について検討しなければならない。

安定剤のメチルパラチオン粉剤の殺虫力に及ぼす影響について。

殺虫力発現に対する安定剤の影響を検討するべく著者等が今迄に行つた安定試験の中から各種安定剤を選択し第三表に示せる如く供試薬剤 No 1~No 19 を調製し二化螟虫幼虫を用いて室内試験を実施した。即ち

越冬幼虫を接触させその後麻痺及び死虫状況を調査した結果は第4表、第5表に示した通りである。此の結果に基いて麻痺率及び死虫率を Bliss⁴⁾ の方法により Probit の値に時間を対数値に変換して時間——致麻痺率回帰直線及び時間——致死率回帰直線を求め、得られた回帰方程式を利用して各供試薬剤についての諸項を求めた結果は第6表、第7表の通りである。

以上の実験結果を検討するに、安定剤を添加した各試料の殺虫効力及麻痺効力は、安定剤無添加のもの (No 1, 8, 19) に比較して増量剤がクレール単用の場合 (No 2~7) は何れも強い殺虫及麻痺効力を示し、タルク単用の場合 (No 8~11) は弱いという結果を示している。殊にタルク単用の場合 No 9 の PAE 6mol 使用区の効力低下が著しく、増量剤の種類によ

Table 4 Relation of cumulative paralysis rate to time in minute in the circumstance of stabilized methyl parathion dust formulations contact of larvae of rice stem borer.

Exp. No.	No. of insects	Time						
		30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	300 min
1	58	0	5.2	25.9	60.3	—	98.3	
2	59	0	20.3	66.1	88.1	—	100.0	
3	60	0	10.0	40.0	76.7	—	100.0	
4	60	0	23.3	75.0	91.7	—	100.0	
5	60	0	11.7	48.3	83.3	—	100.0	
6	60	0	13.3	65.0	86.7	—	100.0	
7	56	0	10.7	53.6	80.4	—	100.0	
8	59	0	28.8	81.4	96.6	100.0	—	—
9	56	0	5.4	28.6	66.1	83.9	—	100.0
10	60	0	18.3	58.3	85.0	96.7	—	100.0
11	60	0	20.0	60.0	90.0	100.0	—	—
12	60	0	5.0	53.3	90.0	—	100.0	
13	57	0	3.5	45.6	82.5	—	100.0	
14	60	0	1.7	35.0	81.7	—	100.0	
15	60	0	10.0	60.0	93.3	—	100.0	
16	60	0	11.7	65.0	95.0	—	100.0	
17	59	0	1.7	50.8	86.5	—	100.0	
18	60	0	13.3	58.3	88.3	—	100.0	
19	60	0	8.3	38.4	76.7	—	100.0	

Table 5. Relation of cumulative lethal rate to time in hour in the circumstance of stabilized methyl parathion dust formulations contact of larvae of rice stem borer.

Exp. No.	No. of insects	Time (h)											
		20	25	32	40	50	63	80	100	126	158	200	251 (h)
1	58	0	1.7	3.4	6.9	13.8	31.0	50.0	77.6	91.4	96.5	100.0	—
2	59	0	1.7	3.4	5.1	6.8	27.1	47.5	79.7	89.8	96.6	100.0	—
3	60	0	0	3.3	8.3	26.7	35.0	56.7	85.0	95.0	98.3	100.0	—
4	60	0	0	1.7	3.3	8.3	20.0	40.0	75.0	90.0	95.0	90.3	100.0
5	60	0	0	5.0	8.3	23.3	36.7	50.0	88.3	100.0	—	—	—
6	60	0	0	0	3.3	10.0	20.0	40.0	75.0	90.0	95.0	98.3	100.0
7	56	0	0	1.8	3.6	14.3	30.3	57.1	83.9	98.2	100.0	—	—
8	70	2.9	7.1	15.7	18.6	37.1	61.4	78.6	95.7	98.6	100.0	—	—
9	65	3.1	6.2	12.3	24.6	40.0	55.4	70.8	86.2	92.3	96.9	98.5	100.0
10	70	2.9	8.6	10.0	18.6	28.6	42.9	65.7	78.6	94.3	98.6	100.0	—
11	70	4.3	8.6	12.9	24.3	40.0	54.3	75.7	91.4	65.7	98.6	100.0	—
12	60	—	—	—	3.3	5.0	16.7	35.0	68.3	86.7	98.3	100.0	—
13	60	—	—	—	3.3	6.7	18.3	35.0	75.0	95.0	100.0	—	—
14	60	—	—	—	3.3	8.3	25.0	46.7	86.7	100.0	—	—	—
15	59	—	—	—	—	3.4	18.3	37.3	76.3	89.8	96.6	100.0	—
16	60	—	—	—	5.0	10.0	26.7	45.0	76.7	95.0	100.0	—	—
17	59	—	—	—	—	1.7	11.7	26.7	61.7	85.0	95.0	98.3	100.0
18	60	—	—	—	5.0	10.0	23.3	43.3	65.0	90.0	98.3	100.0	—
19	60	—	—	—	1.7	5.0	20.0	41.7	71.7	89.8	98.3	100.0	—

Table 6. Characteristics of the regression equation $(T-Y_k)c$ on the results shown in table 4.

Exp. No.	Regression coefficient b	Standard deviation σ	Log median paralyzation time (LC-50)	Log median paralyzation time (LC-95)	Median paralyzation time (min)	Effective paralyzation time (min)	Median equivalent	Effective equivalent
1	7.556	0.1323	2.0292	2.2469	106.9	176.2	—	—
2	7.110	0.1406	1.8987	2.1301	79.2	134.9	1.350	1.306
3	7.363	0.1358	1.9737	2.1971	94.1	157.4	1.136	1.119
4	7.450	0.1342	1.8745	2.0952	74.9	124.6	1.427	1.414
5	7.550	0.1320	1.9490	2.1669	88.9	146.9	1.202	1.199
6	7.661	0.1305	1.9162	2.1309	82.5	135.2	1.296	1.303
7	7.374	0.1356	1.9476	2.1707	88.6	148.1	1.207	1.190
8	8.297	0.1205	1.8473	2.0456	70.4	111.1	—	—
9	6.763	0.1472	2.0263	2.2684	106.3	185.6	0.662	0.615
10	6.759	0.1480	1.9191	2.1624	83.0	145.3	0.848	0.765
11	7.523	0.1329	1.9037	2.1224	78.1	132.5	0.901	0.838
12	9.537	0.1049	1.9469	2.1194	88.5	131.6	1.069	1.186
13	9.132	0.1095	1.9581	2.1383	90.8	137.5	1.042	1.134
14※	10.318	0.0969	1.9902	2.1496	97.8	141.1	0.967	1.106
15	9.084	0.1101	1.9202	2.1013	83.2	126.3	1.137	1.236
16	9.475	0.1055	1.9079	2.0815	80.9	120.6	1.169	1.294
17	10.170	0.0983	1.9657	2.1274	92.4	134.1	1.024	1.164
18	7.885	0.1273	1.9242	2.1386	84.0	136.0	1.126	1.148
19※	7.562	0.1322	1.9759	2.1934	94.6	156.1	—	—

※ The difference between No 14 and No 19 is significant.

Table 7. Characteristics of the regression equation $(T-Y_k)c$ on the results shown in table 5.

Exp. No	Regression coefficient b	Standard deviation σ	Log median lethal time (LC-50)	Log effective lethal time (LC-95)	Median lethal time (h)	Effective lethal time (h)	Median equivalent	Effective equivalent
1	5.584	0.1791	1.9276	2.2222	34.6	166.8	1—	—
2	6.024	0.1660	1.8958	2.1689	78.7	147.5	1.075	1.131
3	5.686	0.1759	1.8400	2.1292	67.1	134.7	1.224	1.238
4	6.229	0.1605	1.9183	2.1236	82.6	132.9	1.024	1.255
5	9.331	0.1579	1.8783	2.1380	75.6	137.4	1.119	1.214
6	6.312	0.1584	1.9183	2.1788	82.8	151.0	1.022	1.105
7	7.111	0.1406	1.8607	2.0919	72.6	123.6	1.165	1.349
8	5.156	0.1939	1.7343	2.0533	54.2	113.1	—	—
9	4.286	0.2333	1.7639	2.1477	58.1	140.5	0.933	0.805
10	4.417	0.2264	1.7014	2.0738	50.3	118.5	1.077	0.954
11	4.572	0.2187	1.7443	2.1041	55.5	127.1	0.976	0.890
12	6.954	0.1438	1.9367	2.1732	86.4	149.0	0.970	0.958
13	7.664	0.1305	1.9167	2.1314	82.5	135.3	1.016	1.055
14	8.298	0.1205	1.8800	2.0782	75.9	119.8	1.104	1.192
15	7.642	0.1309	1.9280	2.1432	84.7	139.1	0.987	1.027
16	6.907	0.1448	1.8917	2.1298	77.9	134.8	1.076	1.059
17	7.437	0.1345	1.9700	2.1911	93.3	155.2	0.898	0.920
18	6.256	0.1598	1.9150	2.1779	82.2	150.6	1.019	0.948
19	7.107	0.1407	1.9233	2.1547	83.8	142.8	—	—

り同一の安定剤でも殺虫力に与える影響の異なることが分る。安定剤として脂肪酸のみを用いた場合を見るにその添加量 3% (No 10) の使用量にも拘らず殺虫力に大きな影響を示さず、クレー、タルク等の増量剤の種別によつても殺虫力に与える影響の程度は比較的少ない結果を示している。増量剤にタルクとクレーを混用した場合 (No 12~18) は麻痺効力に於いて安定剤無添加の薬剤 (No 19) に比較して、クレー単用の場合と同じく効力の強いことを示したが、殺虫効力に於いてはタルクに対して大した影響を受けず、安定剤として脂肪酸と各種の酸化エチレン縮合体を夫々 0.5% 宛混用した場合 (No 12~16) は殺虫効力が強いという結果を示した。尚タルク単用のときに殺虫効力が劣る結果を示した PAE 6mol はクレー、タルク混用の場合と同じく殺虫効力が劣る結果を示したが脂肪酸と混用することにより略安定剤無使用区 (No 19) と同等の殺虫力を期待出来る。

さて以上の生物試験の結果を併せ考えると、安定剤としての具備条件は分解防止効果のみならず殺虫効力に対して阻害作用がないことは勿論のこと寧ろ助長的事であることが望ましいのである。従つて本実験に供した安定剤はタルク単用の場合を除き大体に於て満足すべきものと云うべく殊にクレーとタルク混用の場合はフェノール、アルコールの酸化エチレン縮合体と脂肪酸の併用が安定剤として良好な様に思われる。次に殺虫試験に供した薬剤の 1ヶ月、40° の貯蔵試験による分解率を見るに増量剤がクレー単用の場合は何れの安定剤も良好な成績を示し、クレー+タルク混用の場合は脂肪酸を混用した方が分解率が少いことはマラソン粉剤の場合と同じであつた。これは安定剤としての具備条件を満足するものと云える。又安定剤の添加量であるが、これは経済的見地からも粉剤の吐粉性、飛散性などの点からも 1% 以下が最適使用量ではないかと考える。著者等の実験に於ては 0.7% の使用量において満足すべき結果を得ているのであつて使用量の多少も又安定剤の重要な具備条件と云わねばならぬ。本実験に用いた安定剤即ち、 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 、 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 等に於ける R の種類、酸化エチレンの附加モル数、或は疎水基の種類等の安定効果或は殺虫力に及ぶ影響については更に詳細なる研究を要すべく別の機会に報告する予定である。

要 約

1. 安定剤を添加せず増量剤 (クレー、クレー+タルク、クレー+珪藻土) のみで製剤化した場合 $\text{pKa} < 1$ であつて分解率は極めて大きいが polyoxyethylene alkyl ether 0.7% か fatty acid と夫々 0.5% 宛混用した場合 $\text{pKa} \sim 3$ であつて安定効果顕著である。

2. 安定剤の使用量は 0.7~1.0% で充分である。
3. マラソン粉剤の場合と同様に $\text{pKa} \geq 3$ が安定化の指標であり H^+ が有効成分分解の支配的因子である。
4. 分解機構は未だ分明しないが H^+ による (酸触媒による) 加水分解反応であらうと考える。従て増量剤中の水分も軽視出来ない。又その他の原因についても考察した。
5. 増量剤の種類によつて殺虫効力、麻痺効力に与える影響の程度が異なる。
6. 安定剤の種類、増量剤の種類により殺虫効力阻害程度が異なるので安定剤の選択に當りては此の点注意しなければならない。
7. 増量剤としてクレー単用の場合が殺虫効力阻害作用が最も軽微である。
8. クレー、タルク混用の場合 polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxethylene dialkyl phenyl ether に対して fatty acid を併用することにより安定効果も良好であり、殺虫効力阻害度も少くすることが出来る。
9. 増量剤クレー、安定剤 polyoxyethylene alkyl ether 0.7% にて製剤化したメチルパラチオン粉剤は殺虫効力増加の傾向を示した。
10. 上記結果は生物試験により得られた各種供試薬剤の二化螟虫幼虫に対する麻痺率及死虫率を Bliss の方法により probit の値に、時間を対数に変換して時間—麻痺率回帰直線及時間—致死率回帰直線を求め、得られた回帰方程式を利用して各供試薬剤の殺虫効力を判定し、安定剤の殺虫力に及ぶ影響を考察した。
11. 生物試験に於て、抵抗性の正規分布曲線における標準偏差を各供試薬剤につき検討した結果、時間—麻痺率回帰直線において No 19 と No 14 との間に有意差を認めたがその他はいづれも標準偏差間の差は有意ではなかつた。

文 献

- 1) 松本清蔵、大久保達雄 外：防虫科学 22, 327 (1957)。
- 2) 松本清蔵、上田一誠：防虫科学 23, 39 (1958)。
- 3) 長沢純夫：殺虫剤の生物試験に関する研究 1~116 (1954)。
- 4) Bliss, C. I.: Ann. Appl. Biol. 22, 134 (1935)。

Résumé

The authors have studied on the stability of the active ingredient in methyl parathion dust formul-

ations listed in table 1, 2, 3, and undertaken a manufacturing experiment by pilot plant. Furthermore, the laboratory experiment was made in order to inspect the effect of stabilizers on the insecticidal activity of methyl parathion dust formulations. In the laboratory experiment, larvae of rice stem borer, *Chilo suppressalis* Walker was used as test insect. The paralytation and mortality time of test insects against 0.2g methyl parathion 1.61% dust formulations were observed by Nagasawa's settling spray dust apparatus for each test. The results are as follows:

1. When mineral carriers (clay, clay plus talc 15%, clay plus kieselguhr 15%) were used as diluent without stabilizer, the decomposition rate of active ingredient was very remarkable and $pK_a < 1$, but the decomposition rate was markedly decreased by addition of stabilizer such as polyoxyethylene alkyl ether 0.7%, polyoxyethylene alkyl ethers 0.5% plus fatty acid 0.5%, and $pK_a \geq 3$. Storage condition: 30 days, room temp. av. 15°, 30°, 40°.
2. The optimum quantity of stabilizers is 0.7~1.0%.
3. The decomposition rate decreases, when surface acidity pK_a of diluent is not less than 3. From this result, hydrogen ions H^+ are supposed to be an important factor of the decomposition.
4. Although the decomposition mechanism is not obvious, it seems to be hydrolysis by H^+ (acid catalysis). We considered the other causes of decomposition—moisture, Fe^{+++} , Mg^{++} and impurity etc.
5. The insecticidal and paralytic activity of methyl parathion dust formulations were differently affected by the varieties of mineral carriers.
6. As the insecticidal activity is differently obstructed by the variety of stabilizer and mineral carrier, we should take care of selecting them.
7. When clay only was used as a diluent, the obstruction for the insecticidal activity is negligible.
8. If polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene dialkyl phenyl ether as stabilizers are separately used together with fatty acid in the case of clay plus talc as a diluent, methyl parathion dust formulations are very stable and the obstructions for their insecticidal activities are negligible.
9. When methyl parathion dust formulation was prepared with clay and polyoxyethylene lauryl ether 0.7%, the insecticidal activity was slightly increased.
10. The results of biological assay as above-mentioned, were shown in table 4, 5, 6, 7. We transformed the paralytic and lethal rate into probit and plotted against the time on logarithmic scale by Bliss probit method and judged the effectiveness of test insecticide listed in table 3 from the time-paralytation, time-mortality regression equation obtained.
11. According to the results by the inspection of standard deviation of the resistance to stabilized methyl parathion dust of test insect from the normal distribution curves, the difference between No 19 and No 14 was significant, but the others were not significant.

Acidity of Mineral Carriers and the Effects of Hydrogen Ion on the Decomposition of Organophosphorus Dust Formulations. Studies on Organophosphorus Insecticides. V Seizo MATSUMOTO (Fuji Chemical Industrial Co., Ltd.) Received April 20, 1958. *Botyukagaku*, 23, 81, 1958 (with English résumé, 88)

15. 増量剤の酸性度及び水素イオンの有機燐粉剤の分解に及ぼす影響について 有機燐製剤に関する研究(第5報) 松本清蔵(富士化学工業株式会社) 33. 4. 20 受理

農薬用粉剤製造に使用されている各種の増量剤の表面酸性、トマス酸度、置換酸度を測定検討した。表面酸性と置換酸度との間には特に密接な関係が認められ粉剤の分解率とも関連性を示している。各種濃度の硫酸で処理した酸性白土、クレーについても上記酸性度を測定し、マラソン粉剤を調製し分解率を検討し同時に安定剤の分解防止効果についても研究を進めた。更に 0.1~1.0 N 塩化加