

Résumé

1. Suppression of wheat germination by BHC dust by sand culture was tested, and this effect, especially the development of root, was observed at 100 ppm of BHC dust (γ :0.5%, made of crude BHC) to sand volume.
2. Correlation coefficients between mortality and wheat germination were calculated.
3. These coefficients between mortality and

ratio of total length (bud root) against the control were very significant ($r=0.93\sim 0.99$).

4. Insecticidal activities of BHC dusts were affected not only to the content of γ -isomer in the dust, but to that in the original product, and the dusts made of high γ product is less effective than that made of low γ product at the range of 0.7~1.5% of γ -concentration.

Determination of *p,p'*-DDT in DDT Emulsion (Studies on the Determination of DDT, III). Masayuki HAMADA, Takenosuke TAKANO, Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 28, 1952. *Botyuu-Kagaku* 17, 27, 1952 (With English Résumé 31)

6 DDT 乳剤中の *p,p'*-DDT の定量について (DDT の定量に関する研究 第3報)*

浜田昌之, 高野武之助, 大野 稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 27. 2. 28 受理

DDT 原末及び製剤中の *p,p'*-DDT の定量に関しては既に第1報¹⁾に於て原末, 第2報²⁾に於て液剤(石油剤)について報告したが, 本報に於ては DDT 乳剤中の *p,p'*-DDT の定量法について報告する。さきに佐藤等³⁾は DDT 乳剤中の全 DDT 定量法について報告したが, 全 DDT の定量のみでは不十分で有効成分 *p,p'*-DDT の定量が必要である事は衆知の通りである。我々は DDT 乳剤中の *p,p'*-DDT が以下に示す様な方法で容易に且つ可成り正確に定量出来る事を知つたのでここに報告する。

我々の行つた定量法は第1報の原末の場合に準拠して一定条件で脱塩酸反応を起さしめて, 遊離した Cl イオンを Volhard 法に依つて定量するのであるが, 先づ DDT 乳剤の組成を考へて見ると現在我国で市販され使用されて居るのは殆ど 20% DDT 乳剤でありその他の成分の組成も製造会社に依つて多少の相違は見られるが何れも大同小異である。即ち DDT 20% の外は motor benzene, xylene, solvent naphtha 及び樟腦油等を溶剤として使用し, 更に硫酸化油 20~30% を乳化剤として用いている。之等の物質は DDT 以外は何れもアルカリに依つて Cl イオンを放出しないからこの点からは脱塩酸反応を利用する定量法が可能と考へられる。又乳化剤, 溶剤等の存在が定量を妨害する事も考へられるので, 我々は直接定量法と分離定量法の両法を試みた。即ち直接法とは脱塩酸後, 溶剤, 乳化剤の存在のまま直接 Volhard 法を適用するものであり, 分離法とは脱塩酸後, ether 等の抽出溶剤を加へて溶剤, 乳化剤を抽出分離したのち Volhard

法を適用するものである。

之等の両定量法を *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT 両者の純品混合による 20% DDT 乳剤, 及び数種の原末を用いて調製した 20% DDT 乳剤について検討した所, 何れの場合も可成り満足すべき結果を得た。従つて乳化剤, 溶剤等は直接定量法の際に滴定終点の判定をやゝ困難ならしめる程度で大した妨害はなく, 何れの定量法に依つても定量可能である事が明らかとなつた。又分離定量法の際に用いる抽出溶剤を検討した結果 ether が最も適当で石油ベンゼンにても代用出来る事を知つた。更に乳剤組成の影響についても検討する爲, DDT 乳剤を製造する各社にその組成を問合せた結果を参考として同一原末につき 4 種の組成の異つた 20% DDT 乳剤を調製し, 両定量法を適用した処, この程度の組成の相違は定量に何らの影響も及ぼさない事を知つた。

実 験

1. 実験試料

本実験に使用した試料は次の様なものである。

p,p'-DDT: mp 106.5~107.5° (uncor.)

o,p'-DDT: mp 73~74° (uncor.)

DDT 原末: 原末四種及び米國製品 6 種**

乳化剤 (硫酸化油 2 種), 溶剤 (motor benzene, xylene, solvent naphtha, 樟腦油): 通常 DDT 乳剤製造に用いられる工業製品。**
methanol, ether, 石油ベンゼン; benzene: 試薬一級品を再蒸溜したもの。

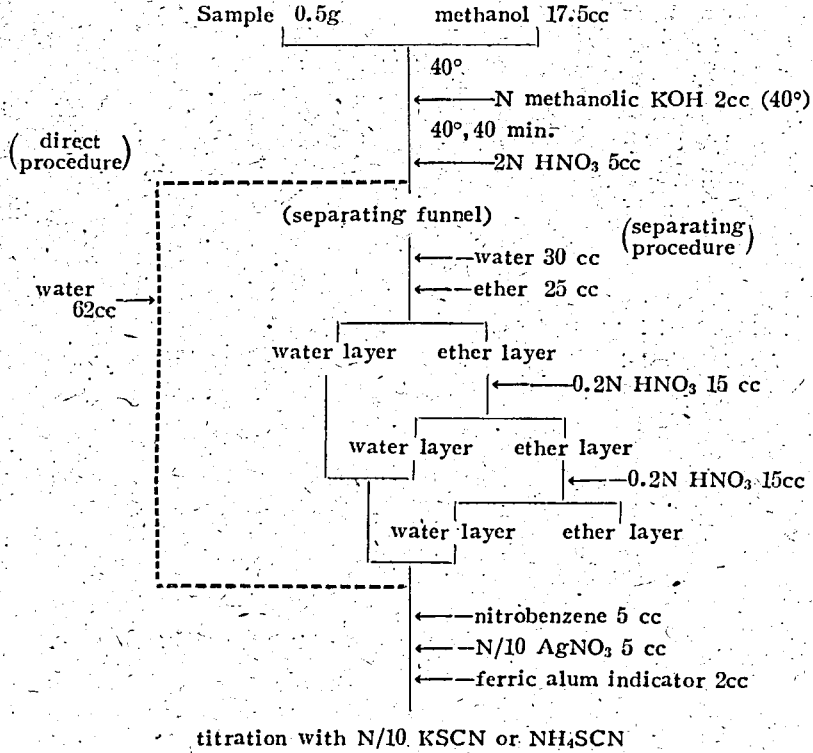
脱塩酸反応用及び Volhard 定量用試薬は第1報に

* 本報文の要旨は 1952 年 2 月 23 日第 88 回 日本農藝化学會關西支部例會に於て発表した。

** 之等を御分譲下さつた各社の御厚意に厚く御禮申上げる。

本研究を行ふに当り終始御懇切な御指導を賜つた武居教授に厚く御禮申上げる。

Chart I. Direct and Separating Procedures



示したものと全く同様である。

2. 定量方法

操作の概要は第1図に示す通りである。即ち20%乳剤の場合は0.5g前後(原末に換算して0.1g前後)を50cc共栓三角フラスコに正確に秤取し、これにmethanol 17.5ccを加えて溶解せしめ栓をして40°定温器中に入れて加温する。30~40分経つて内容が40°になつた頃之も予め40°に加温しておいたN methanolic KOH 2ccをピペットで素早く加へ栓をしてふりまぜたのち元の定温器に入れる。アルカリを加へ終つてから正確に40分経つたのち2N HNO₃ 5ccを加えて反応を中止して室温迄放冷する。

次に直接法の場合は内容液を200cc三角フラスコに移し62ccの蒸溜水で洗滌し洗液をも合する。之にnitrobenzene 5ccを加へN/10 AgNO₃標準液5ccを正確に加へて十分振盪し生成したAgClの沈澱を凝固せしめたのち鉄明礬指示薬2ccを加へてN/10 KSCN又はHN₄SCN標準液にて滴定する。

分離定量法の場合は上述の内容液を100ccの分液漏斗に移し蒸溜水30ccで洗滌し洗液も合し更にether 25ccを加へて振盪後放置すると2層に分離する。水層を200ccの三角フラスコに分取し更に0.2N

HNO₃ 15ccでether層を洗滌する事2回の後洗液も合して直接法の場合と同様にVolhard法で滴定する。

第1報に示した様にDDT原末中のp,p'-DDTの% (x)は次の2式から計算出来る。

$$y = 0.03546 (5-n) \frac{100}{w} \dots \dots \dots (1)$$

$$y = 0.733 x + 26.7 \dots \dots \dots (2)$$

こゝにnは滴定数(cc), wは試料の重量で0.1g前後であり、yは脱塩酸率である。

従つて20% DDT乳剤中のp,p'-DDTの濃度を% (x')とするとこれは次式から求められる。

$$x' = \frac{1}{5} \left\{ \frac{17.73 (5-n')}{0.733w'} - 36.43 \right\} \dots \dots \dots (3)$$

こゝにn'は滴定数(cc)であり、w'は試料重量で0.5g前後である。尚この式に於て{ }内は乳剤に使用したDDT原末中のp,p'-DDTの%である。

3. p,p'-及びo,p'-DDT純品混合乳剤の定量

DDT原末中最も主要な成分はp,p'-DDT及びo,p'-DDTであつてその他の成分は之等に較べて含量が著しく少い。従つてこの両者の純品を一定割合で混合して調製した4種の20%乳剤についてp,p'-DDTを定量する事とした。即ちp,p'-DDTとo,

p'-DDT の割合は 20:0, 18:2, 16:4, 14:6 の4種とし、全 DDT として 20% (以下何れも重量百分率) の外は溶剤として motor benzene 25% 樟腦油30%を用い、乳化剤として硫酸化油25%を用いて20%乳剤を調製した。之等の乳剤について直接、分離両定量法で p, p'-DDT を定量した結果は第1表に示す通りである。

Table 1. Determination of p, p'-DDT in 20% DDT Emulsions consisted of Pure p, p'- and o, p'-DDT

composition of sample %	p, p'-DDT			
	20.0	18.0	16.0	14.0
	0	2.0	4.0	6.0
direct procedure, %	19.87	17.65	15.63	13.57
	19.83	17.52	15.34	13.51
	19.60	17.46	15.63	13.43
	19.50	17.49	15.46	13.49
	19.98	17.72	15.58	13.70
	—	17.59	15.61	13.51
(average value)	19.76	17.57	15.54	13.54
separating procedure, %	19.86	18.12	15.49	13.42
	20.06	17.64	15.69	13.73
	19.92	17.73	15.60	13.71
	19.91	17.96	15.81	13.53
	—	17.66	15.77	13.63
	—	17.81	15.67	13.61
(average value)	19.94	17.82	15.67	13.61

4. 抽出溶剤の影響

分離定量法の際に抽出溶剤の影響を検討する爲に p, p'-DDT 20%乳剤 (p, p'-DDT 20%の外溶剤、

乳化剤は3の実験に用いた組成と同様)について ether, 石油ベンゼン, benzene の3種の抽出溶剤を用いて定量した結果は第2表に示す通りである。

Table 2. Influence of Extracting Solvents. (p, p'-DDT : 20%)

solvent	p, p'-DDT found %	note
petroleum benzene	19.28	separable after a time
	19.98	
	19.59	
	19.81	
	20.29	
ether	19.86	easily separable
	20.06	
	19.92	
	19.91	
benzene	19.68	difficult to separate

この結果から ether が分層状態最もよく定量結果も亦優良である。石油ベンゼンも少時放置すれば分層し結果も亦可成り良好であるが ether の方が一段と良好である。唯 ether は可成り水を溶解するが2回の洗滌で Cl イオンの残溜は殆ど認められない。benzene は分層困難の爲使用しにくい。この結果 ether を使用するのが最もよく石油ベンゼンでも代用しうる事がわかつた。

5. 原末使用乳剤の定量

次に実際に使用される乳剤に本定量法を適用する爲に国産及び米産製 DDT 原末6種について 20% DDT 乳剤を調製し(溶剤、乳化剤の組成は3の場合と同一)、直接、分離両定量法を行つた処第3表の様な結果を得

Table 3. Determination of p, p'-DDT in 20% Technical DDT Emulsions

technical DDT	p, p'-DDT in technical DDT	calculated p, p'-DDT in 20% DDT emulsion %	p, p'-DDT found by direct procedure %	p, p'-DDT found by separating procedure %
A	77.78	15.56	15.51	15.59
	78.00	15.60		15.40
(av.)	77.89	15.58	15.60	15.49
B	87.65	17.53	16.98	17.41
	85.97	17.19		17.19
	86.80	17.36		17.30
(av.)			17.07	
C	71.55	14.31	14.76	14.54
	72.79	14.56		14.45
	72.17	14.43		14.49
(av.)			14.47	
D	83.21	16.64	16.65	16.25
	83.08	16.62		17.01
	83.15	16.63		16.63
(av.)			16.71	
E	72.64	14.53	14.09	14.39
	71.66	14.33		14.25
	72.15	14.43		14.32
(av.)			14.22	
F	73.22	14.65	14.65	14.83
	73.17	14.03		14.62
	73.20	14.63		14.73
(av.)			14.79	

(av.) : average value

た。尙各原末については第1報に示した方法に依つて *p,p'*-DDT の含有量を定量しその結果から20%乳剤とした場合の *p,p'*-DDT の含量を計算値として示した(各試料についての第三行目は平均値を示す)。

6. 乳剤組成の影響

DDT 乳剤の組成が *p,p'*-DDT の定量に及ぼす影響を検討する爲各製造会社に 20% DDT 乳剤の組成を聞合せた結果何れも DDT 原末20%の外溶剤として motor benzene, xylene, solvent naphtha, 樟腦油等を適当な割合で混合使用し、乳化剤としては総て硫酸化油を 20~30% 使用している。之等を参考として同一原末について4種の組成の異つた20% DDT 乳剤を調製し兩定量法で分析した結果は第4表の通りである。之等に用いた原末は第3表のCの原末で原末定量の結果から20% DDT 乳剤中の *p,p'*-DDT の計算値は14.43%のものである。乳化剤としては別々に入手した2種の硫酸化油をとりあげ、I, III 及び II, IV に夫々同一の硫酸化油を使用した。尙組成 I は 3, 4, 5 に於て使用した乳剤と同一組成のものである。

値は理論値、計算値に極めて近似し偏差も亦小さい。依つて短時間に多数定量する場合は前者を採用し、正確な定量を要する場合は後者を選べよと考へる。

3. *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT 純品混合 20% DDT 乳剤の定量に於て *o,p'*-DDT 含有割合の大きくなるに従つて理論値よりの減少率が次第に大になつて居るが、之は本実験のアルカリ分解が総て孵卵器を使用して嚴寒時に行つた爲内外温の差が著しく(30°以上)アルカリ添加時に冷却がはげしくこの爲低温に於て分解速度が甚しく減少する *o,p'*-DDT の含有量の割合が大きくなるに従つて理論値よりの減少率が大きくなつて居るものと考へられる。この爲冬期は実際の値よりもやゝ低い値を得易いと考へられるが之は室温を上升せしめるか又は恒温水槽を使用すれば解決出来ると思ふ。

4. 実験の部5に於て原末中の *p,p'*-DDT の含量より20%乳剤とした場合の *p,p'*-DDT の計算値は、我々の提案した方法以外の方法で定量した値をも考慮すべきであると考へるが、既に第1報に於て再結晶定量法⁵⁾に依る *p,p'*-DDT 定量値と我々の提案した

Table 4. Influence of Composition of 20% DDT Emulsions
(Calculated % of *p,p'*-DDT in these emulsions is 14.43%)

	I	II	III	IV
constituent	D 20	D 20	D 20	D 20
	M 25	X 25	X 20	M 10
	C 30	N 25	N 20	N 35
	R(a) 25	C 10 R(b) 20	C 20 R(a) 20	C 10 R(b) 25
direct procedure	14.76	14.28	14.25	14.36
	14.19	14.15	14.69	14.54
(av.)	14.47	14.22	14.47	14.45
separating procedure	14.54	14.44	14.73	14.41
	14.45	14.47	14.78	14.53
(av.)	14.49	14.45	14.75	14.49

D : DDT ; M : motor benzene ; X : xylene ; C : camphor oil ; N : solvent naphtha ; R (a) and R (b) : sulfonated oil ; av. : average value

考 察

1. 20% DDT 乳剤中の *p,p'*-DDT は以上の様な、兩定量法に依つて可成り正確に定量出来る。他の濃度の場合特に更に濃度の高い場合は乳化剤、溶剤が C1 を遊離せぬ限り適当に操作を變へる事に依つて定量が可能である。

2. 直接、分離兩定量法を比較すると直接法は原末の場合と殆ど同一操作で定量出来る極めて簡單であるが、滴定の終点が判定しにくく、その爲に理論値、計算値よりもやゝ低い値を得やすく、而も偏差がやゝ大きい欠点がある。分離法は直接法に較べるとやゝ操作が複雑であるが滴定に際して終点の判定が容易であり定

方法とはよく一致した値を得て居る事が示されて居り、而も我々の方法に依る原末定量よりの計算値と乳剤の定量値がよく一致している事は第3表の通りであるから本定量法は十分満足すべきものと思ふ。

5. 乳化剤としては現在の処一般に硫酸化油が使用されている。このものは製造の際硫酸ソーダで脱硫酸するのが普通であるが、飽和食塩水を使用する場合もあると云はれるから予め乳剤そのもの又は硫酸化油中の Cl イオンを盲試験する必要があると考へる。

結 論

DDT 乳剤(我々は 20%乳剤のみを取扱つた)中の *p,p'*-DDT の定量法として原末の場合と同様に定

量する直接定量法と、ether (又は石油ベンゼン) に依つて溶剤、乳化剤を抽出分離したのも同様に定量する方法とについて *p, p'*-DDT 及び *o, p'*-DDT 純品混合乳剤、原末使用乳剤について検討した結果両者共満足すべき結果を与へるが特に後者は正確な定量法である事がわかつた。又乳剤組成は我々が調査した範囲内のものでは本定量法に影響を及ぼさない事がわかつた。

これで先に発表した2報と共に DDT 原末並びに DDT 単独使用の一般製剤中の *p, p'*-DDT の定量はすべて可能となつた。即ち DDT 原末は第1報に示した方法で、粉剤、水和剤はソックスレー抽出後又は直接第1報の方法を適用し、液剤は第2報の nitromethane 抽出法に依り、乳剤は本報の定量法で定量出来るわけである。

文 献

- (1) 高野武之助, 浜田昌之: 防虫科学, 14, 26 (1949)
- (2) 浜田昌之, 高野武之助, 大野 稔: 防虫科学, 16, 45 (1951)
- (3) 佐藤六郎, 牟田一郎, 上島俊治: 昭和26年11月4日, 日本農薬化学会臨時大会(福岡)講演
- (4) S. J. Cristol: J. Am. Chem. Soc. 67 1499 (1945)
- (5) S. J. Cristol et al: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 470 (1945)

Résumé

In these days, 20% DDT emulsions are chiefly in general use, in which DDT is emulsified using solvents such as mortar benzene, xylene, solvent naphtha or camphor oil, and emulsifying agent such as sulfonated oil. In

this paper, the method is described for the determination of *p, p'*-DDT in DDT emulsion. The outlines of both direct and separating procedures are shown in Chart 1, and the percentage of *p, p'*-DDT(x) is calculated by the following equation:

$$x = \frac{1}{5} \left\{ \frac{17.73(5-n)}{0.733 w} - 36.43 \right\}$$

where *n* is cc of titration and *w* is the weight of sample (0.5g).

These procedures were examined respectively to the known 20% pure DDT emulsions in which both pure *p, p'*- and *o, p'*-DDT were contained in definite proportions. Next, these were also examined to known 20% DDT emulsions of several technical DDT. These results are shown in Table 1 and 3, respectively. From the results of these experiments, it is found that both direct and separating procedures are satisfactory for the determination of *p, p'*-DDT in DDT emulsion. The direct procedure is more simple than the separating one, but the results of latter are more accurate. In separating procedure, petroleum benzene can be substituted for ether as shown in Table 2. Moreover, these determinations are not affected by the composition of DDT emulsions as shown in Table 4. Above all experiments were performed using 20% DDT emulsions, but in case of other contents of DDT emulsions, these procedures may be applicable with some modification.

Quantitative Analysis of Pyrethrins by the Polarographic Method. Ryoichi YAMADA, Tsutomu SATO and Joichi IWATA. (King Jochugiku Kogyo Co., Ltd.) Received Feb. 20, 1952. *Botyū Kagaku* 17, 31, 1952 (with English résumé 30)

7. ポーログラフ法によるピレトリン類の定量に関する研究* 山田良一, 佐藤 勉
岩田 恕一 (キング除虫菊工業株式会社) 27. 2. 20 受理

1924年 Staudinger 及び Ruzicka 兩氏は除虫菊の有効成分に関する広汎な研究結果を発表し、その有効成分は pyrethrin-I 及び -II の2種であるとし、夫々の化学構造を提案した。しかるに最近に至り、LaForge 氏らは有効成分として上記2化合物以外にさらに cinerin-I 及び -II の2成分が存在するこ

とを明らかにし、これらの構造を夫々 Fig. 1 のように訂正又は提唱した。次で同氏らは⁽¹⁾ cinerin の alcohol component である cinerolone の、又 Crombie 氏らは⁽²⁾ pyrethrin の alcohol component である pyrethrolone の合成に成功し、上の構造の正しいことを裏づけた。これらの基礎研究の進展につれて所謂“合成 pyrethrins”の研究は一段と進み、その一つである allyl homologue (商品名 allethrin)

* 本報文の要旨は、1951年12月8日、第56回日本農薬化学会関西支部例会に於て発表した。