

Series 1, 72 (1950).

- 13) L. R. Jones: Anal. Chem. **24**, 569-71 (1952).  
 14) W. R. Erwin: J. Agr. Food Chem. **3**, 676 (1955).  
 15) C. W. Wilson et al.: Anal. Chem. **23**, 1487 (1951).

### Résumé

1. The amounts of parathion residue in rice grains were determined by an improved Averell-Norris method. The recovery of the method was 100% and the precision was 4%. The

minimum limit of detection was 0.04 p. p. m. for 100 g of sample.

2. Sixteen samples on which parathion had been sprayed or dusted at various time and intervals and three untreated samples were analysed. In all samples, parathion was not detected.

3. The rate of decomposition of parathion in rice bran and rice oil was studied. 20-30% of parathion in bran and oil was decomposed in 1-2 weeks, but 70% or more of parathion remained after 10 weeks storage at 30°C and 40°C.

**Microdetection of Parathion in Plant or Food Materials.** Chemical Studies on Organophosphorous Insecticides. II. Sinko Goto, Itiro Mura, Rokuro Sato, (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodaira-mati, Tokyo.) Received Jan. 27, 1959. *Botyu-Kagaku* **24**, 34, 1959 (with English résumé, 35).

### 7. Parathion の簡易微量検出法 有機燐殺虫剤の化学的研究 (第2報) 後藤真康・牟田一郎・佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 1. 27 受理

作物や食物中に含まれる微量の parathion をペーパークロマトグラフで半定量的に検出する方法を考察した。本分析法の原理は parathion を加水分解し、生ずる *p*-nitrophenol を油脂などより分離してペーパークロマトグラフにより検出確認するものである。

作物・食品・河海水等の中の微量の parathion を定量する事は農薬の使用法、生理作用の研究のためにも、又、公衆衛生上からも必要であり、既に数種の分析法が発表されている。

Averell-Norris 法<sup>1)</sup> は最も簡便で精度も高いが、多くの芳香族 nitro, amino 化合物が parathion と同様の発色反応を示し、これらの物質は天然物中に広く分布している。

Buckley<sup>2)</sup> は parathion を分解して生ずる *p*-nitrophenol を比色し、Biggs<sup>3)</sup> は parathion の紫外外部吸収により定量している。しかし、これらの方法も parathion と同様の反応を示す物質が試料中に存在する事が多いので、parathion を含まない事が明かな試料について blank を測定するか、数種の分析法や生物検定を並用して結果を補正しなければならない。クロマトグラフ等により parathion を単離する方法も研究されているが、煩雑であり、又、油脂等の多い試料では実施が困難な場合がある。赤外線吸収法<sup>4)</sup> は特殊な設備と多量の試料を要する。

われわれはなるべく特殊な試薬や器具を用いずに、0.1 p. p. m. 程度の parathion を半定量的に検出確認する事を目的とし、下記のような分析法を考察し、満足すべき結果をえたので報告する。

### 実 験

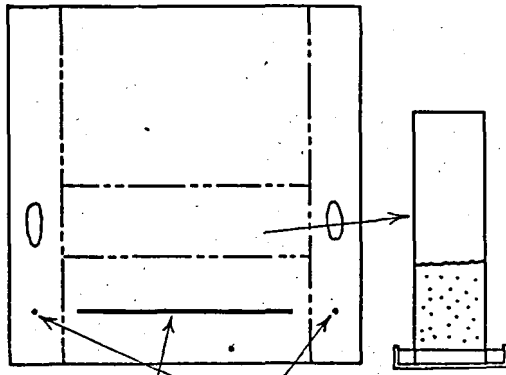
本分析法の原理は、parathion を加水分解し、生ずる *p*-nitrophenol を油脂等より分離し、ペーパークロマトグラフにより検出確認するものである。

クロマトグラフ供試液の調製： 試料を *n*-hexane で抽出し、抽出液中の *p*-nitrophenol 及び極性色素の一部を除くため、60% ethanol 性 1/100 N NaOH 液で数回洗う。60% ethanol を用いば油脂の多い試料でも分離は良好であるが、もし乳化して分液が困難な時は飽和食塩水若干を加えて乳化を破壊する。抽出液 200 cc を NaOH 液 25 cc で 3 回洗えば、100 r の *p*-nitrophenol が存在しても完全に除かれ、parathion の損失はない。洗液は合し、*n*-hexane 50 cc で洗い、*n*-hexane 回は抽出液と合する。湯浴上で溶媒を留去し、溶媒がほとんどなくなった時 2N KOH 液 10 cc, paraffin 1 g を加え溶媒を完全に留去する。残液に ethanol 10 cc を加え、還流冷却器をつけて 30 分間煮沸し、parathion を加水分解する。その間に 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 cc を冷却器の先端より滴加して色素を破壊する。分解終了後濃塩酸 1 cc, 水 10 cc を加え放

昭和33年3月、日本農芸化学会関東支部会にて講演。

冷する。油脂、油溶性色素及び脂肪酸の大部分は paraffin と共に固化するから、これを沔過して除く。少量の水で沔紙をよく洗い、沔液に合する。沔液中の *p*-nitrophenol を ether 30cc で2回抽出する。ether を留去し、残留物に 0.1~0.5g の無水硫酸ソーダを加えてよくまぜ、各々 2cc の ether で5回洗い、洗液を小試験管中に集める。Ether を室温で蒸発せしめ、残留物を acetone 0.5cc にとかし、これをクロマトグラフ供試液とする。

ペーパークロマトグラフ：*p*-Nitrophenol 類のペーパークロマトグラフとしては、Lederer<sup>5)</sup>、Evans<sup>6)</sup>等の方法があるが、検討の結果、本分析には不適當であった。Metcalf<sup>7)</sup>の逆相クロマトグラフは分離は良好であるが夾雑物により Rf が著しく変化する。そこで次のような方法を用いてよい結果をえた。



0.25cc of test solution 10  $\mu$  of PNP + test solution  
Fig. 1. Paper chromatography of *p*-nitrophenol.

東洋沔紙 No. 51 の 20cm $\times$ 20cm を用い、第1図のように、その下端より約3cm 上、両端より約3cm を除いた中央部に、供試液 0.25cc をマイクロピペット又はマイクロシリンジを用いて直線状に附着させる。両端に純 *p*-nitrophenol 5~10 $\gamma$  及び供試液1滴をつける。*n*-Hexane 40, ethanol 10, 水1 の混液の上層を展開溶媒とし、密栓した容器中で展開を行う。10~20分で完了するから、沔紙を風乾し、その両端を各々 3cm の幅で切りとり、5% KOH ethanol 溶液を噴霧する。*p*-Nitrophenol は黄色のスポットとして現れるからその Rf を測定する。のこった沔紙の中央部分の、*p*-nitrophenol の Rf に相当する部分を幅 4cm に切りとり、その1端を ether 中につける。ether の先端が沔紙の中央部まで昇ったら、さかきにして他端を ether につける。再び ether が中央部迄昇った時とりだして風乾する。5% KOH ethanol 溶液を噴霧して風乾し、更に 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1, ethanol 3

の混液を噴霧して風乾する。最初の試料中に parathion が 10 $\gamma$  以上存在すれば、沔紙の中央に *p*-nitrophenol の鮮かな黄色の線が認められる。Parathion 10~100 $\gamma$  を含む標準溶液を試料抽出液と同様に処理したもの、又は相当量の *p*-nitrophenol の acetone 溶液を同様の方法でクロマトグラフを行ったものと発色の程度を比較すれば半定量が可能である。

*p*-nitrophenol 類似化合物の本法による Rf は次の通りである。

Rf : *p*-nitrophenol 0.3, *p*-nitroaniline 0.1,  
dinitrocresol 0.8, *o*-nitrophenol 1.0,  
2,4-dinitro-6-cyclohexylphenol 1.0

但し展開溶媒の組成が変化しやすいので、この値は若干変動が大きい。

食品に対する応用：アズキ、玄米、ホーレン草、緑茶各 100g 及びリンゴ、ミカン 100g からその皮をとり *n*-hexane で抽出し、抽出液に parathion 0.1, 0.5, 1.0p.p.m. 相当量を添加し、本法により検出を行った。その結果は緑茶以外の試料ではいずれも添加量に相当する parathion が検出された。又無添加の試料では blank は認められなかった。従ってこれらの試料に対しては本法は十分に適當しう。しかし緑茶の場合には色素が非常に多いため適用が困難であった。しかし適當な方法で抽出液を脱色すれば適用しうであらう。

## 文 献

- 1) Averell P. R., Norris M. V.: anal. Chem. **20**, 753 (1948).
- 2) Beckley R.: Analyst. **79**, 285 (1954).
- 3) Biggs A. I.: Analyst **80**, 579 (1955).
- 4) Sumiki U. et al.: Bull. Agr. Chem. Soc. **21**, 329 (1957).
- 5) Lederer M.: Australian J. Sci. **11**, 208 (1949).
- 6) Evans R. A.: Nature **164**, 674 (1949).
- 7) Metcalf R. L.: Science **117**, 527 (1953).

## Résumé

1. A method of detection of small amounts of parathion in plant or food materials by paperchromatography was studied.

2. Parathion was extracted with *n*-hexane. *p*-nitrophenol and plant pigments in the extract were washed off with 1/100 N KOH ethanol (60%) solution. After the solvent was evaporated,

plant pigments in the residue were oxidized with  $H_2O_2$  and parathion was hydrolysed to *p*-nitrophenol. Oily substaces were removed with paraffin by filtration. *p*-Nitrophenol was extracted with ether and identified by paper chromatography. The upper layer of the mix-

ture of 40 parts of *n*-hexane, 10 parts of ethanol and 1 part of water was used as a mobile solvent. The  $R_f$  value of *p*-nitrophenol was about 0.3.

3. More than 0.1p.p.m. of parathion in rice, orange, red beans and spinach were detected by this method.

**Determination of *O,O*-Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate by Labile Chlorine Method.** Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. III. Rokuro SATO and Toshiharu UEFJIMA (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry) Received Jan. 27. 1959. *Botyu-Kagaku*, 24., 36, 1959 (with English résumé, 39).

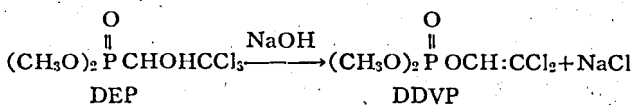
8. 脱塩酸法による *O,O*-Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate の定量について 有機燐殺虫剤の化学的研究(第3報) 佐藤六郎・上島俊治(農林省農薬検査所) 34. 1. 27 受理

*O,O*-Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate (DEP) の新しい定量法として、弱アルカリによる脱塩酸法について検討を行った結果、原末、水和剤、乳剤について約 ±1% の精度で DEP の含有量を測定できた。又他の有機塩素系殺虫剤を DEP にまぜた場合の DEP 定量値への影響を5種の殺虫剤について検討を行ったが、 $\alpha$ -BHC がその添加量の約 9% を DEP として検出されただけで、他は殆んど問題とならなかった。 $\alpha$ -BHC でも少量の添加では殆んど影響がない。又 DEP から1分子の塩酸のとれた *O,O*-dimethyl 2,2-dichlorovinylphosphate (DDVP) がこの方法で殆んど影響しないので、製品の貯蔵中の変化等を調べることも可能である。

DEP は商品名 Dipterex で知られている殺虫剤で、乳剤、水和剤の型態で市販され、低毒性の二化メチルエチル防除薬剤として最近注目されている。

DEP の定量方法としてすでに Giang 等<sup>1)</sup>、河村等<sup>2)</sup>、小池<sup>3)</sup> はポーラログラフ法を發表している。又微量定量法としては Giang 等<sup>4)</sup> の比色定量法がある。製品分析法としてこれらの方法を採用する場合、ポーラログラフ法は DEP の原末、水和剤は定量することができるが乳剤は定量することができず、又一般の有機塩素剤共通の全塩素定量法では他の塩素剤および DEP の分解物 (DDVP) と分離定量できない欠点がある。

著者等は DEP とその1分子の塩酸のとれた DDVP のアルカリに対する反応速度の差を利用して、DEP を定量する方法を検討し、原末、水和剤乳剤を簡単にしかも充分の精度で定量することができたので報告する。



DEP 脱塩酸定量法

1) 試薬

0.1N 水酸化ナトリウム溶液 50% メタノールで調製し、factor を 1.0 とする。

メタノール 化学用メタノールを蒸留する。

フェノールフタレン指示薬

(1+3) 硝酸

0.1N 硝酸銀溶液

0.1N チオシアン酸アンモニウム溶液

10% 硫酸第二鉄アンモニウム溶液

2) 器具

恒温水槽 30±0.5°

3) 実施方法

DEP として 0.3~0.4g を 200cc 共栓三角フラスコに正確にはかりとり、メタノール 40cc、フェノールフタレン指示薬 3 滴を加えて完全にとかし、三角フラスコを 30±0.5° の恒温水槽に入れ、10 分間静置して内容液を 30° とする。次に 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を 1cc 加え、ときどきふりまぜながら 2 分間静置し、赤色が消えたならば更に 1cc 加えて 2 分間静置する。アルカリ液を添加したあと 2 分間静置しても赤色が消えなくなるまで反覆する。内容液が明瞭な赤色となったならば (1+3) 硝酸 5cc を加えて反応を止め、恒温水槽よりとりだし、0.1N 硝酸銀溶液を正確に 20cc 加え、更にニトロベンゼン約 5cc および硫酸第二鉄アンモニウム溶液約 3cc を加え、充分ふりまぜてから 0.1N チオシアン酸アンモニウム溶液で逆滴定し、溶液が淡褐色を呈したときを終点とし、これに