

Determination of Effective Component Contained in Acresol of BHC Smoke Fumigant.
Yukiya TOBE (Sanko Chem. Co.). Received May 15, 1957. *Botyu-Kagaku* 22, 293, 1957
(with English résumé, 295).

50. BHC くん煙中の有効成分定量法について 戸部敬哉 (三光化学工業株式会社) 32. 5. 15
受理

BHC くん煙剤の煙の中にある BHC の量を定量する方法を提案した。くん煙剤の煙はポンプで濾布と濾煙紙へ導くと、完全に濾すことが出来る。煙の全量を有機溶剤で回収し BHC を抽出する。1N メタノール性 KOH で煙中の BHC を定量的に分解して得られる 3 分子の KCl を Volhard 法で定量して BHC の量を求め、更に熱分解率を計算した。BHC と trichlorobenzene との二成分系における BHC はこの方法によって定量しても差しつかえなく、又 BHC くん煙剤の煙の中にある BHC の定量値から計算された熱分解率は、熱分解によって生成した無機の Cl を定量して計算される熱分解率と定量誤差の範囲内で一致した。

I. は じ め に

くん煙筒とは農薬を燃焼剤と共に筒につめたもので、その点火部に点火すれば、農薬は煙の状態で噴出する。この煙は屋内では万遍なく行き亘つて殺虫効果を示し、又林野では風の方向を利用して煙で森林を覆い、殺虫の目的を達する。これ等くん煙剤は農薬の新しい使い方として注目され、業界でもこれが普及に努力が重ねられている。

しかし、このくん煙剤の発展に伴つて激増する製品の規格について何等顧みられないことは甚だ遺憾であり、特に火工品としてみた場合の危険性と有効成分の熱分解等については今後徹底的な検討が必要である。本報告はくん煙剤の正しい発展を期するため、BHC くん煙剤の煙の中にある有効成分を定量する方法を提案したものである。これは BHC くん煙剤の熱分解の測定法ともなるから、各種くん煙剤の分解率を比較することも可能である。

II. 実験材料及び方法

(1) 煙の捕集法と抽出法

第1図のような装置を組立て、ポンプで1分間に14~26lの割合で通気させる。くん煙筒の点火部に導火線で点火すると筒の内容物は直ちに煙となつて噴出し、ブリキ管⑥及びガラス管④⑤を通つて濾布(ネル)に至る。尚これを通過する微量の煙は濾布の内部に挿入されたガラス管の先端に濾煙紙(厚さ1mm)⑧をかぶせておけば完全に捕集出来る。煙が⑥④⑤の管及び濾布に附着してしまうのをまつて(20分間)通気を止め、装置を分解する。ガラス及びブリキ管に附着した煙はアセトンで回収し、又濾布及び濾煙紙についた煙はソックスレーでアセトン抽出を行う。但しこの時煙がアルカリ性であるときは予め HNO_3 で酸性

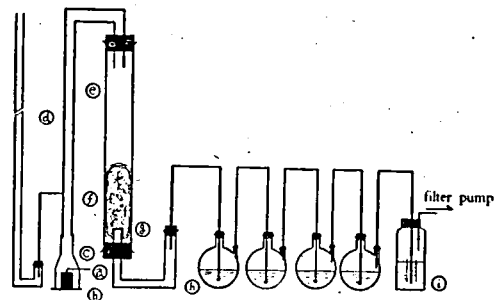


Fig. 1. The apparatus designed to accumulate aerosol of smoke fumigant

- a. huse
- b. smoke fumigant
- c. steel tube
- d. glass tube (28m/m)
- e. glass tube (50m/m)
- f. filter cloth contains glass-wool
- g. smoke filtering paper
- h. 2% NaOH soln. 250cc.
- i. conc. H_2SO_4

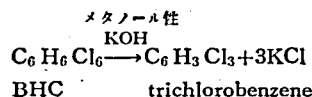
にしておく。

両者を一緒にして最後にエーテルで抽出し、エーテルを蒸発後、残渣をメタノールで 250cc~500cc のメスフラスコに洗い込む。

(2) 定 量 法

BHC はアルコール性アルカリで容易に脱塩酸されることが利用する。

250cc~500cc のメスフラスコからピペットで 5cc ~10cc を採取し、200cc 三角フラスコの中に入れる。メタノール性 1N-KOH 30cc を加えて還流冷却管を附し、2~2.5 時間湯煎上で加熱する。



終了後冷却し、これに水を加え、フェノールフタレインを指示薬として 6N HNO₃ で酸性とし、Volhard 法で Cl を定量する (A+B)。

更に同じ試料から 5cc~10cc を採取し、そのまゝ HNO₃ 酸性の下で Volhard 法によつて煙の中に含まれる無機の Cl を求める (B)。この差 (A) はメタノール性 KOH で分解した Cl のモル数であるから、有効成分及び熱分解率は次のようにして求められる。

$$A+B = \left(\frac{N}{10} \text{AgNO}_3 - \frac{N}{10} \text{NH}_4 \text{CNS} \right) \text{cc} \\ \times \frac{0.1}{1000} \times \frac{(\text{メスフラスコ}) \text{cc}}{(\text{ビベット}) \text{cc}}$$

$$B = \left(\frac{N}{10} \text{AgNO}_3 - \frac{N}{10} \text{NH}_4 \text{CNS} \right) \text{cc} \\ \times \frac{0.1}{1000} \times \frac{(\text{メスフラスコ}) \text{cc}}{(\text{ビベット}) \text{cc}}$$

$$\text{BHCg} = \frac{A \times 290.85}{3}$$

$$(\text{熱分解率}) = 1 - \frac{\text{BHCg}}{(\text{充填 BHC}) \text{g}}$$

但し、煙の中に BHC 以外のものでメタノール性 KOH で分解される有機ハロゲン化合物が存在するときは、この量を別の方法で定量して、差し引いておかなければならない。

(Volhard 法)²⁾ サンプルを HNO₃ 酸性とし、鉄明ばん指示薬二三滴を加え、 $\frac{N}{10}$ AgNO₃ 一定量をビュレットから滴下する。 $\frac{N}{10}$ NH₄ CNS で逆滴定し、溶液が赤色を呈する点を終点とする。

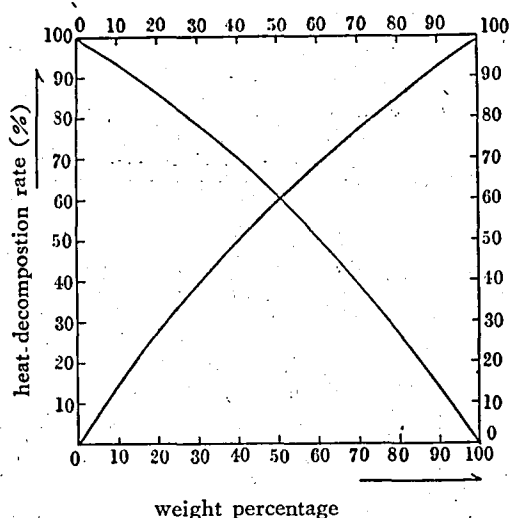


Fig. 2 The relationship between weight percentage of two components system of BHC-trichlorobenzene and the heat decomposition rate

III. 実験結果

BHC とその熱分解生成物であると予想される trichlorobenzene との重量比と熱分解率の関係は計算によつて第2図のようになる。

第2図から各分解率に対応するリンデンと trichlorobenzene の重量比を求め、その全量が 0.09~0.22g になるように調製して、これを 200cc 三角フラスコの中に入れ、上記の定量法でリンデンを定量した。この値から BHC trichlorobenzene の重量比を求め、第2図の計算表から逆に分解率を求めると第1表に示される様な結果が得られる。

Table 1 Determination of BHC in the two components system of BHC-trichlorobenzene

Runs	Sample				Determination				
	Heat decompn. rate (%)	Wt. percentage		Total wt.	Pipette Mess flask	$\frac{N}{10}$ AgNO ₃ (F=1.0172)	$\frac{N}{10}$ NH ₄ CNS (F=1.0508)	BHC wt. (%)	Heat decompn. rate calcd. (%)
		Lindane	trichlorobenzene						
1	0	100.0	0	0.2010	100/250	20	11.1	105.0	0
2	23.2	83.7	16.3	0.2023	—	20	3.2	81.6	26.5
3	24.5	82.9	17.1	0.0949	—	30	21.4	81.8	25.5
4	32.0	77.0	23.0	0.1745	100/250	15	9.4	74.5	35.4
5	46.7	63.9	36.1	0.2135	〃	20	14.2	61.1	49.8
6	66.2	45.0	55.0	0.2004	—	20	11.1	42.1	67.9
7	70.0	39.9	60.1	0.2221	100/250	20	15.9	39.1	69.8
8	80.3	27.7	72.3	0.2021	〃	10.5	7.95	28.0	80.5
9	92.2	11.3	88.7	0.1922	〃	10	9.0	9.1	94.2
10	100.0	0	100.0	0.2087	〃	5	4.9	0	100.0

Table 2 Determination of BHC in aerosol of BHC smoke fumigants

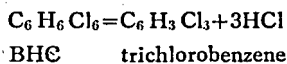
Runs.	Smoke fumigants			Detn. of BHC			Detn. of inorg. Cl				Accuracy (A)–(B) (%)
	Net Wt.	Lindane (%)	Component for making smoke (%)	BHC ($\times 10^{-3}$ M)	BHC (%)	Heat decompn. rate(%) (A)	Cl' in gas ($\times 10^{-3}$ M)	Cl' in aerosol ($\times 10^{-3}$ M)	Cl' in residue ($\times 10^{-3}$ M)	Heat decompn. rate(%) (B)	
	g										
1	30	50	50	27.36	53.0	47.0	1.04	13.91	55.1	45.1	1.9
2	30	50	50	28.95	56.0	44.0	2.55	15.30	52.0	45.2	–1.2
3	30	50	50	27.33	52.9	47.1	2.08	12.34	53.5	43.8	3.3
4	30	50	50	27.53	53.2	46.8	3.02	21.60	52.0	49.4	–2.6
5	30	50	50	27.19	52.6	47.3	1.86	19.18	48.2	44.8	2.5
6	30	50	50	29.07	56.3	43.7	31.87	39.62	1.5	47.2	–3.5
7	30	50	50	30.84	59.8	40.2	33.15	31.28	2.8	43.4	–3.2

秤量値から計算された熱分解率 (x) と定量値から計算された熱分解率 (y) との関係プロットすると、略 45° の傾斜をもつ、原点を通る回帰直線が得られる。この回帰係数を検定すると³⁾ $H_0: a=1$ には $t=0.112$ また $H: b=0$ には $t=0.38$ が得られ、共に $t_{0.05}=2.306$ より少となり、従つて $y=x$ 即ち秤量値から計算された熱分解率と定量値から計算された熱分解率の間には、傾きも偏りもないことが判つた。

又、monochlorobenzene, dichlorobenzene 及び trichlorobenzene はメタノール性 KOH では脱クロールされなかつたが、イソプロパノールと金属ナトリウムで分解すると⁴⁾ trichlorobenzene は全 Cl の 77%, BHC は 94% 夫々脱クロールされた。

次に、くん煙筒の煙について BHC を定量した。用いたくん煙筒は リンデン 15g・燃焼剤 15g の成分で、定量法の正確度は、別に BHC の熱分解によつて生じた無機の Cl を定量して、これから計算された分解率との一致度で check した。その結果は第 2 表に示される通りである。

熱分解によつて生成する無機 Cl は 2% NaOH 溶液に吸収された Cl、煙の中で BHC と共存する Cl 及び燃焼残渣に含まれる Cl を夫々 Volhard 法で定量することによつて求められ、この合計値から、BHC の熱分解が次の反応式で示されるものと仮定して分解率を求めた。



この分解率を BHC の定量値から計算された分解率に対応させると、定量誤差の範囲内でよく一致していることがわかる。

又、BHC はいづれの場合にも燃焼残渣の中には残っていない。

IV. 要 約

(1) くん煙剤の煙は一分間に 14~26l の流通速度で、濾布及び濾煙紙を用いて濾せば、完全に捕集される。

(2) BHC 回収用の溶剤にはアセトンを用いた。

(3) 煙の中の BHC 定量法は 1N メタノール性 KOH で分解して生ずる KCl を Volhard 法で定量する方法で、これから求められる熱分解率と真値の間には傾きも偏りもない。従つて、この方法は熱分解率測定法として採用してもよいことがわかつた。

(4) 煙の中の BHC を定量して求められる熱分解率と、熱分解によつて生ずる無機の Cl から求められる分解率とは定量誤差の範囲内によく一致している。

(5) 以上の事から、上記の方法によつて BHC くん煙剤の煙の中に含まれる有効成分の量を知ることが可能である。

V. 引 用 文 献

- 1) 太田暢人編：合成殺虫・殺菌・除草剤（技報堂）43 (1952)
- 2) 大森康光編：分析化学（産業図書）246 (1947)
- 3) 水野 滋：化学の領域，増刊 (10) 41 (1954)
- 4) R. R. Umhoeffer: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 383 (1943)

Résumé

This report proposes a method to determine the quantity of BHC contained in the aerosol of BHC smoke fumigant. The aerosol of BHC smoke fumigant was accumulated when lead to a filter cloth and a smoke filtering paper by pump (see Fig. 1). The quantity of aerosol attached to the interior parts of the apparatus was extracted

by organic solvent. A certain quantity of the extract was decomposed quantitatively by 1N-methanolic KOH, and the amount of KCl was determined by Volhard method. Thus, the portion of BHC not decomposed was determined and from these data the heat decomposition rate calculated.

Determination of BHC existing in the two

components system of BHC-trichlorobenzene can be also accomplished by this method. The heat decomposition rate calculated from the quantity of BHC contained in the aerosol of BHC smoke fumigant agreed within a experimental error with the one calculated through quantitative determination of inorganic chlorine generated by the heat decomposition.

Increase in the Negative After-potential of Insect Nerve by DDT. Studies on the Mechanism of Action of Insecticides. XIII. Teruo YAMASAKI and Toshio NARAHASHI* (Laboratory of Applied Entomology, Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Tokyo). Received May 30, 1957. *Botyu-Kagaku*, 22, 296, 1957.

51. DDT による昆虫神経陰性後電位の増大 殺虫剤の作用機構に関する研究 第13報 山崎輝男・橋橋敏夫** (東京大学農学部害虫学研究室) 32. 5. 30 受理

DDT の作用機構を究明するためには、その作用点である神経の DDT による機能変化を種々の観点から詳細に調べることが、当面する重要な課題である。DDT が昆虫神経の陰性後電位を増大、延長させることは、筆者らの初期の研究において明らかにされているが、今回はこの点につきさらに詳細な実験を行った。陰性後電位は DDT 中毒の潜伏期より痙攣期に至るまでの中毒初期において著しく増大、延長し、また低温において症状を呈している虫を高温に移して回復させたものでも、増大した陰性後電位は変化しなかった。このような後電位の変化とともに、神経の回復過程も DDT によって影響され、著しい過常期を示すようになった。以上の実験結果を既存のデータと照らし合わせて考察した。

A hypothesis concerning the mode of toxic action of DDT upon insect nerve was proposed in our previous paper³². The resting potentials of insect nerves under the influence of DDT were compared with those of the nerves treated with nitrogen, metabolic inhibitors, and potassium ions. It was suggested that DDT has no effect on the "resting metabolism" of nerve but affects the ionic permeability either by a disturbance of the "active metabolism" of the nerve or by a direct physico-chemical action on the nerve membrane. In order to demonstrate this hypothesis, it is necessary to perform a more detailed analysis of the changes in nerve function caused by DDT. In one of our early studies in which the effects of insecticides on the spontaneous activity of the central nerve cord were examined, it was found that DDT markedly augmented and prolonged the negative after-potential. Evidence was presented indicating that the after-potentials are closely

related to the excitability. The positive after-potential is related to the depression of excitability and the negative after-potential to augmentation, the after-potentials are much more sensitive to changes in environmental factors than the spike-potentials, and they may actually be some manifestations of the recovery process. Taking such views into account it is also necessary to perform more detailed analyses of the DDT induced negative after-potential in order to understand the ionic or metabolic events occurring in a nervous system under the influence of DDT. This paper will present some important data concerning the mode of action of DDT upon nerve.

Materials and Methods

Insects: Both adults and large nymphs of the American cockroach, *Periplaneta americana* L., reared in the laboratory, were used throughout the experiments. Since no differences concerning the effect of DDT on the action potential were found between adults and large nymphs, the results

* Former name, Toshio ISHII

** 旧姓, 石井