ISSN 1880 - 5701

農 藥 檢 査 所 報 告

(昭和26年度)

第 三 號

ANNUAL REPORT
OF
THE AGRICULTURAL CHEMICAL INSPECTION STATION
IN 1951

No. 3

農 林 省 農 藥 檢 査 所

AGRICULTURAL CHEMICAL INSPECTION STATION,
MINISTRY OF AGRICURE AND FORESTRY

目　　次

農薬検査の概況…… 1

鉄を含有する銅剤の定量について……11

イオン交換樹脂によるTEPPの分析法……16

DDT 乳剤中の有効成分の定量について……21

臭化メチルの定量法について……30

稲胡麻葉枯病菌分生胞子に対する有機殺菌剤の毒力比較……36

稲胡麻葉枯病菌の葡萄糖消費量に及ぼす 2-3 殺菌剤の影響について……40

稲種子に依る 2, 4-Dの簡易検知法……47

スライド試験と接種試験との関係について……52

培養状態を異にした胞子の薬剤に対する抵抗性について……56

On the influence of copper Sulphate upon the respiration of several pathogenicfungi……65

新殺虫剤の薬害に関する研究（一）……70

新殺虫剤の薬害に関する研究（二）……73

高等動物に及ぼす新農薬の影響(一)（DDT. BHC のマウスに及ぼす影響）……76

高等動物に及ぼす新農薬の影響(二)（有機燐剤の高等動物に対する毒性）……84

薬害の化学機構（一）……92

薬害の化学機構（二）……95

DDT の協力剤としての B-methyl-anthroc none 及び chinone 誘導体を主とした 11 化合物の DDT 協力作用の有無について……99

昆虫表皮の BHC に対する通過性(一)…… 101

滲透殺虫剤に就いて(二)（Pestox. Systox について）…… 106

農薬検査の概況

(Inspection of the agricultural chemicals)

1 業務状況

1. 登録申請農薬の検査

本年度における登録申請件数は272件あつたが，その内検査を行つたものは251件であり，合格したものは213件（85%）不合格は38件（15%）であつた。薬剤別検査状況は次の通りである。

新登録農薬　　昭和26年度

銅剤（7）			燐剤	39	
銅製剤	1		アルカリ剤（5）		
銅粉剤	1		粉末ソーダ合剤	1	
硫酸銅	5		粉末松脂合剤	2	
銅砒素剤	1		液体松脂合剤	2	
水銀剤	3		機械油乳剤（17）		
銅水銀剤	1		機械油乳剤60	7	
硫黄剤（11）			機械油乳剤80	9	
石灰硫黄合剤	11		其の他	1	
石灰	4		うんか駆除油剤	4	
ニコチン剤（33）			燻蒸剤（3）		
粉煙草	25		臭化メチル	2	
硫酸ニコチン40	8		二硫化炭素	1	
デリス剤（14）			袋用防除剤	1	
デリス粉4	1		殺鼠剤	12	
デリス粉3	1		塩素酸ナトリウム	1	
デリス乳剤	4		チユラム	1	
其の他デリス	8		松喰虫駆除剤	1	
BHC剤（40）			果実防腐剤	1	
BHC粉剤0.5	2		展着剤（13）		
BHC粉剤1	2		石鹸	4	
BHC粉剤1.5	2		カゼイン石灰	2	
BHC粉剤3	17		油脂系展着剤	6	
BHC水和剤	3		其の他展着剤	1	
BHC乳剤	2		硫酸亜鉛	4	
其の他BHC	12		天敵	1	
DDT剤（9）			計	226	
DDT乳剤5	2				
DDT粉剤10	2				
DDT乳剤	4				
其の他	1				

申請農薬検定件数

(The registerirg agriculturral chemicals)

薬剤名	合格件数		不合格件数		合計		総計
	化学検定	生物検定	化学検定	生物検定	化学検定	生物検定	
銅製剤	0	0	0	0	0	0	0
銅粉剤	1	1	0	0	1	1	2
硫酸銅	7	0	0	0	7	0	7
銅砒素剤	0	0	0	0	0	0	0
水銀剤	3	2	2	0	5	2	7
銅水銀剤	2	1	0	0	2	1	3
石灰硫黄合剤	14	0	0	0	14	0	14
石灰剤	4	0	12	0	16	0	16
ZINEB剤	0	1	0	0	0	1	1
粉草	25	0	13	0	38	0	38
硫酸ニコチン40	7	0	1	0	8	0	8
デリス粉剤	1	1	0	0	1	1	2
デリス乳剤	0	4	0	0	0	4	4
その他デリス剤	4	1	0	0	4	1	5
除虫菊粉剤	0	1	0	0	0	1	1
除虫菊乳剤	1	0	0	0	1	0	1
BHC粉剤0.5	3	0	1	0	4	0	4
BHC粉剤1	4	0	2	0	6	0	6
BHC粉剤1.5	3	0	0	0	3	0	3
BHC粉剤3	14	2	0	0	14	2	16
BHC水和剤	1	0	2	0	3	0	3
BHC乳剤	0	4	0	1	0	5	5
その他BHC剤	9	1	0	0	9	1	10
DDT粉剤5	1	0	0	0	1	0	1
DDT粉剤10	1	0	0	0	1	0	1
DDT乳剤	4	0	0	0	4	0	4
その他DDT剤	1	0	0	0	1	0	1
パラチオン	0	2	0	0	0	2	2
EPN	0	1	0	0	0	1	1

薬剤名	合格件数		不合格件数		合計		総計
	化学検定	生物検定	化学検定	生物検定	化学検定	生物検定	
TEPP	16	1	0	0	16	1	17
粉末ソーダ合剤	0	0	0	0	0	0	0
液体ソーダ合剤	0	0	0	0	0	0	0
粉末松脂合剤	1	0	0	0	1	0	1
液体松脂合剤	3	0	1	0	4	0	4
固型松脂合剤	0	0	1	0	1	0	1
機械油乳剤60	12	0	2	0	14	0	14
機械油乳剤80	7	0	0	0	7	0	7
その他鉱油剤	0	0	0	0	0	0	0
DN剤	0	1	0	0	0	1	1
うんか駆除油剤	3	2	0	0	3	2	5
青酸	2	0	0	0	2	0	2
臭化メチル	1	0	0	0	1	0	1
二硫化炭素	0	1	0	0	0	1	1
袋用防除剤	1	0	0	0	1	0	1
殺鼠剤	7	2	0	0	7	2	9
塩素酸ナトリウム	1	1	0	0	1	1	2
チユラム剤	0	1	0	0	0	1	1
松喰虫駆除剤	0	0	0	0	0	0	0
硼酸剤	0	1	0	0	0	1	1
果実防腐剤	0	1	0	0	0	1	1
石鹸	3	0	0	0	3	0	3
カゼイン石灰	2	0	0	0	2	0	2
油脂系展着剤	2	0	0	0	2	0	2
その他展着剤	6	0	0	0	6	0	6
硫酸亜鉛	3	0	0	0	3	0	3
天敵	0	0	0	0	0	0	0
計	180	33	37	1	217	34	251

2 市販品の検査

農薬として登録されたものについては，常時製造場，販売店からの抜取り検査を行い，農薬の品質保持につとめなければならないが，当所定員の関係上登録品全般について行うことは不可能なので重点的に抜取検査を行つている。本年度の抜取検査状況は次の通りである。

農薬名	抜取件数	合格件数	不合格件数
銅製剤	3	3	—
銅粉剤	7	7	—
石灰硫黄合剤	34	34	—
砒酸鉛	4	3	1
砒酸石灰粉剤	3	2	1
BHC粉剤 0.5	8	7	1
〃 1	28	23	5
〃 1.5	1	1	—
〃 3	6	3	3
BHC水和剤	3	3	—
BHC乳剤	9	8	1
DDT粉剤	2	1	1
DDT水和剤	6	5	1
DDT乳剤	5	5	—
DDT除虫菊剤	1	1	—
機械油乳剤 80	11	11	—
〃 60	12	12	—
TEPP	2	2	—
除草剤	16	16	—
展着剤	1	1	—
燻蒸剤	1	1	—
合計	163	149	14
百分率(%)	100	91.4	8.6

3 依 頼 検 定

農薬の成分，効力等の検定依頼は年々増加している。本年も相当数の依頼があつたが処理できないので事情止むを得ぬもののみ検定した。

検 定 依 頼 状 況

薬剤名	一般よりの依頼	農林省，県等よりの依頼	合計	備考
銅剤	1	11	12	
水銀剤	0	6	6	
硫黄剤	1	1	2	
砒素剤	3	0	3	
除虫菊剤	0	2	2	
ニコチン剤	5	1	6	
デリス剤	1	0	1	
BHC剤	43	31	74	
DDT剤	2	21	23	
燻蒸剤	0	3	3	
除草剤	2	7	9	
鉱油剤	2	0	2	
燐剤	1	0	1	
その他	1	0	1	
計	62	83	145	

4. 農薬に関する照会件教（昭和26年度）

登録申請手続について……16件
その他提出書類の手続について……10件
農薬の成分・効力・毒性等について……8件
新農薬について……25件
一般農薬について……2件
農薬製造会社について……3件
農薬に関する資料について……3件
その他……3件

計 70件

(2) 農薬検査の機構

定員 30名

総務課	庶務係	人事，文書，一般庶務
	会計係	経理，給与，物品
	調査係	登録事務，取締及び調査
化学課	第一係	水銀剤・銅剤・燐剤等の化学的物理的検査
	第二係	BHC・ニコチン等の化学的物理的検査
	第三係	硫黄剤・24—D等の化学的物理的検査
生物課	昆虫係	殺虫剤の効力検査及薬害検定
	病理係	殺菌剤の効力検査及薬害検定

(3) 予　算

昭和26年度の当所の予算は次の通りである。

農薬検査所	8,094,000円
俸給手当等	3,645,700
旅費	712,200
物品費	3,215,300
役務費等	520,800

(4) 検査方法

農薬の検査方法は先般農林省告示第15号 (24,1.27) で砒酸鉛等を設定したが，その後研究の結果，次のものが追加設定せられた。

1. 塩素酸ナトリウム $NaClO_3$

試　薬

硫酸第一鉄溶液……硫酸第一鉄5gを水90ccに溶解し硫酸を加えて100ccにする。

硫酸マンガン溶液……硫酸マンガン7g 硫酸 (1+5) 75cc 燐酸14ccを水に加えて100ccにする。

定量法

試料0.5gを250ccのメスフラスコに溶解する。その25ccを250ccの三角フラスコにとり，硫酸第一鉄溶液25ccを加え，ブンゼン弁を装着し，炭酸ガスを約5分間通じて後，10分間煮沸する。ブンゼン弁を閉じ，冷却し，弁を洗滌しながら取外し，硫酸マンガン溶液10ccを加え，0.1N過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。

別に盲検を行い消費された0.1N過マンガン酸カリウムのcc数に係数0.01774を乗じて塩素酸ナトリウムとし，その百分率を算出する。

2. 炭酸バリウム $BaCO_3$

試料 0.4 g をビーカーに取り塩酸 (1+4) 30 cc を加えて溶解する。これを殆んど沸騰する迄加熱し，10% 硫酸を加えて硫酸バリウムを完全に沈澱させ，更に湯煎上で 5～6 時間加熱し，冷却後沈澱を濾過し，充分に洗滌する。沈澱を乾燥後，注意して灼熱し，恒量にする。残滓の重量に 0.8454 を乗じて炭酸バリウムとし，その百分率を算出する。

3. 亜 酸 化 銅 Cu_2O

試　　薬

硫酸第二鉄溶液……硫酸第二鉄 50g 及び硫酸 200 g を水に溶解して 1 l にする。

定　量　法

亜酸化銅 Cu_2O として約 100 mg を含有する試料を三角フラスコに取り，硫酸第二鉄溶液 50 cc 及び水 30 cc を加えて溶解し，0.1N 過マンガン酸カリウム溶液で滴定し，消費 cc 数に 0.007157 を乗じて亜酸化銅とし，その百分率を算出する。

4. シアン化ナトリウム NaCN

試料約 5 g を速かに秤量瓶に秤取し，約 200 cc の水を入れた 500 cc のメスフラスコに洗い入れ，少量の炭酸鉛を加え，水で標線迄稀釈し，充分混合して後乾燥濾紙で濾過する。次にこの液 50 cc をビーカーにとり水 200 cc，水酸化ナトリウム溶液 (100 g/l) 5 cc 及びヨウ化カリウムの結晶を少量加え，0.1N $AgNO_3$ で滴定し微乳白色を呈するに至つて終点とする。

0.1N $AgNO_3$ の所要 cc 数に 0.00901 を乗じてシアン化ナトリウムとし，その百分率を算出する。

5. モノフルオール酢酸ナトリウム $CH_2FCOONa$

モノフルオール酢酸ナトリウムとして約 0.5 g を含む試料を磁製皿に秤取し，消石灰約 5 g 蒸溜水 100 cc を加えて直火で約 2 時間煮沸し，無水状態に至らしめる。得たる粉末は三口フラスコに移入し濃硫酸 5 cc と無水珪酸 1 g を加えて煮沸し約 140°C に保つ。次で三口フラスコの一方の口より約 1 時間水蒸気を吹込み，溜出液を 300 c フラスコに受け約 200 cc に至らしめる。これに 0.1% Alizarinrot 指示薬 5 滴を加え，重曹水 (4 g/20 cc) で中和し $\frac{N}{10}$ 硝酸トリウム ($Th(NO_3)_4\ 4H_2O$ 12.004 g/) 溶液で滴定し紅色を呈するところを終点とする。所要 cc 数を滴定補正図により補正し，係数 0.010 を乗じてモノフルオール酢酸ナトリウムとし，その百分率を算出する。

備考　$\frac{N}{10}$ 硝酸トリウム溶液わ純 NaF を用いて力価を定める。

なお純 NaF を用いて $\frac{N}{100}$ 溶液を作り，これより 1cc. 5cc. 10cc. 15cc を取り濃硫酸 5 cc. 無水珪酸 1g を加えて煮沸蒸溜し，上記と同じ方法により滴定し $\frac{N}{10}$ 硝酸トリウム溶液の実際の滴

定数と理論数との差異をグラフにして滴定補正図を作製する。

7. T E P P $(C_2H_5O)_4P_2O_3$

試料 3～5cc を滴下秤量瓶に移して秤量する。容量100ccの分液ロートA,Bを準備し，分液ロートAに 9% NaCl 20cc を入れ恒温水槽中にて 30°C とする。その中に試料2.0～2.5gを入れ直ちに振盪して均一に混合し試料注加直後より正確に5分間30°C の水浴中に放置する。その間に再び滴下秤量瓶を秤り分液ロートに入つた試料の重量を求める。

5分間放置後分液ロートAの溶液にベンゾール 20cc を加え 30秒間激しく振盪し，二層分離後，下層を分液ロートBに移す。分液ロートA中のベンゾール層を 9% NaCl 5cc で10秒間振盪洗滌し水溶液層を分液ロートBに移す。分液ロートB中の合併した水溶液層をベンゾール 10cc で 10秒間振盪抽出し，下層の水溶液層を捨てる。分液ロートB中のベンゾールを 9% NaCl 5ccで10秒間振盪洗滌して，水溶液層を捨てる。分液ロートB中のベンゾール層を分液ロートAに移す。分液ロートA中の合併したベンゾール層を氷冷蒸溜水20cc で10秒間振盪洗滌する。分液後水溶液層を300cc三角フラスコに移し，ブロームチモールブルー指示薬 5～10 滴を加え，0.1N NaOH で直ちに迅速に中和する（最初の明確な青色を以て終点とする）。

分液ロートA中のベンゾール層を前記3角フラスコ中の中和された水洗液中に入れる。分液ロートBの内壁をベンゾール5ccで洗い，更にこのベンゾールを用いて分液ロートAの内壁を洗つて前記三角フラスコ中に入れる。この三角フラスコ中に 0.5N NaOH を予測されるTEPPの約2倍当量（TEPP 1g 毎に 0.5N NaOH 25cc）を加え二層が充分均一に混合する様に激しく1時間攪拌或わ振盪する。1時間後混合液を強く旋回しながら 0.5N HCl を明確な黄色になる迄過剰に加え 0.5N NaOH で逆滴定する。

計　算

TEPPわ分析中に 2.2% 失われる（抽出されないで残るもの 0.9% 抽出前5分間に加水分解されて失われるもの 1.3%）この 2.2% の減量は下記の計算によつて補正する。

$$\frac{0.5\,\mathrm{N\ NaOH}\ \text{の正味 cc 数}\times 7.258}{\text{試料重量}\times 0.978}=\%\mathrm{TEPP}$$

7. 臭化メチル CH_3Br

1. 単一製品の場合

小硝子球に試料 0.5g をとりその先端を封じて内容物を精秤する。これを 1N methanolic NaOH 50cc を容れた 200cc 容の肉厚巻ロナス型フラスコに入れゴム栓を施して針金でガスのもれない様にしばる。

試料ガラス球を食塩及び氷の寒剤中で約15分間冷却した後，フラスコを烈しく振盪してガ

ラス球を破砕し，50～60°C で1時間反応を行わせる。冷却後フラスコの内容物を 250cc メスフラスコで定容としこれより 50cc をとり HNO_3(1+3)で弱酸性にし稍過剰の $\frac{N}{10}$ Ag NO_3 を加え鉄明礬指示薬 3cc ニトロベンゼン 5cc を加え $\frac{N}{10}$ NH_4SCN で滴定する。別に盲検を行い消費された $AgNO_3$ のcc数に 0.009495 を乗じて methy. bromide とし，その百分率を算出する。

$$\frac{N}{10}\ Ag\ NO_3\ 1cc = 0.009495gCH_3Br$$

2. クロールピクリンの混入せる場合

1) と同様の方法にて methyl bromide を分解せしめ，次に過酸化ナトリウム 1g を蒸溜水 50cc に溶解したものを加え，湯煎上で1時間還流後湯煎上で m・hanol を除去し水を加えて 250cc としこれより 50cc をとり Volhard 法にて消費された $AgNO_3$ の cc 数を求め別に検液 25cc をとり 2N・HCl で弱酸性にし5％次亜塩素酸ナトリウム 20cc を加え更に 2NHCl 10cc を加えた後，過剰の HCl を炭酸カルシウムで中和し更に液が白濁する迄炭酸カルシウムを加え弱い火で 30 分間煮沸する。次に注意して 10cc の 20％蟻酸ナトリウム液を徐々に加えて過剰の次亜塩素酸ナトリウムを除き更に 10 分間煮沸し，次いで水で冷却し2N HCl を加えて炭酸カルシウムを中和後，更に 2N HCl 10cc を加え酸性にし，K I2g 及び 10％モリブデン酸アムモン液数滴を加える。遊離した沃度は 0.2N チオ硫酸ソーダ溶液で滴定し別に盲検を行い消費された 0.2N チオ硫酸ナトリウム cc 数に 0.003166 を乗じてメチルブロマイドとしその百分率を算出する。

$$0.2N\ Na_2S_2O_3\ 1cc = 0.003166g\ CH_3Br$$

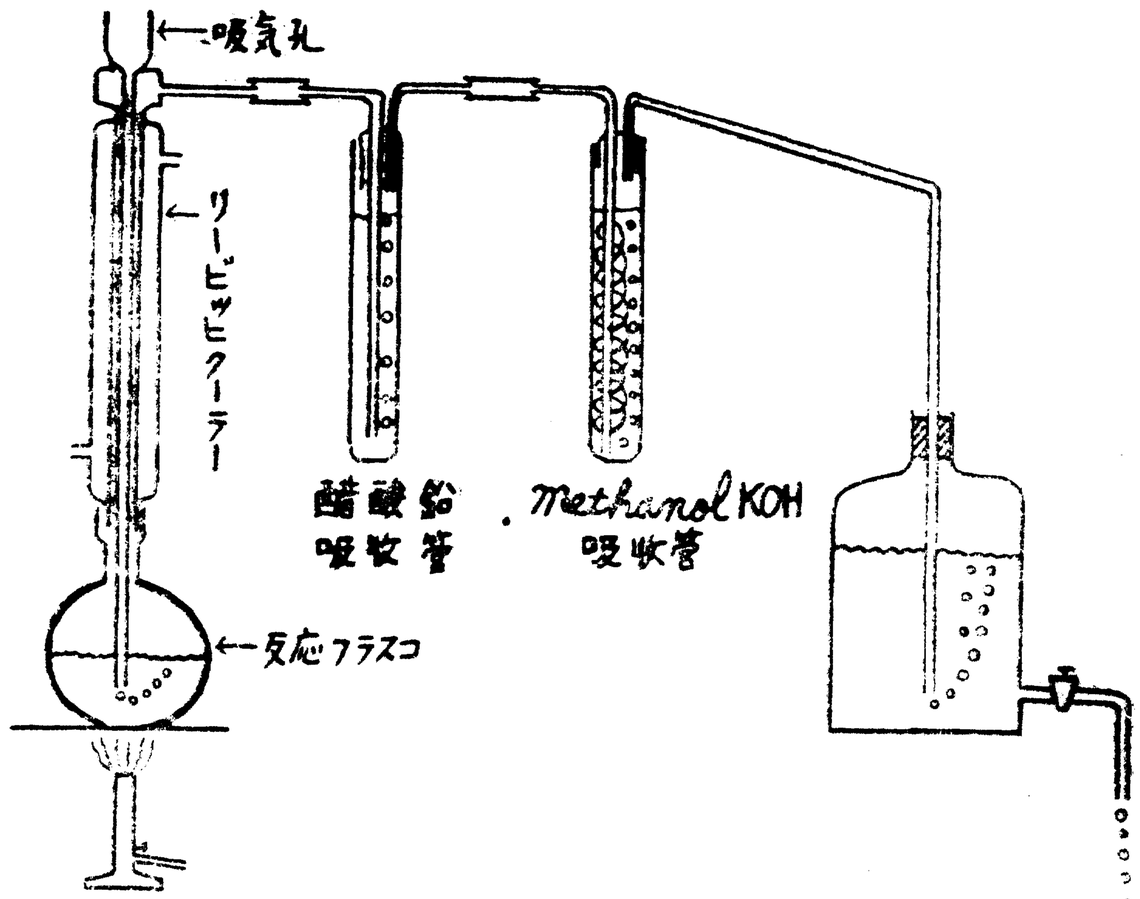
クロールピクリン

(消費 $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$ − FoundCH_3B ÷0.009495) ×0.003546×1.5463＝クニールピクリンg

8. ヂチオカーバメイト剤

Dithiocarbamate 剤分析法

(装　置)



定　量　法

試料 0.5g を反応フラスコに秤取し，図の第一の吸収管に 10% 酢酸鉛 50cc 第二の吸収管に 2N methanolic KOH 25～50cc を入れ図の様に連結する。次に 1 分間 150～200cc の割合で吸引を行い，熱 1.1 N H_2SO 50cc を吸気孔より徐々に注入し，静かに 60 分間煮沸し，反応を完全に行う。反応終了後，第二の吸収管の内容物を水 75～100cc で 500cc三角フラスコ中に洗い入れる。これにフエノールフタレン 2～3 滴を加え 30% 酢酸溶液で中和した後 0.1N 沃度溶液を滴加し黄色の消失がゆるやになつた時水 250cc 及び澱粉指示薬 5cc を加え再び沃度溶液を滴加し，淡青色の最初の発見点を終点とする。

別に盲検を行い，消費され沃度溶液の cc 数より Dithiocarmate を求めその百分率を算出する。

$$\% \text{ Dithiocarbamate} = \frac{\text{消費 } I_2 \text{ 溶液 cc} \times 0.1 \times (\text{Dithiocarbamate の瓦当量})}{\text{試料重量} \times 10}$$

9. 亜　砒　酸 As_2O_3　砒酸鉛に準ずる。

10. 亜砒酸石灰 $Ca_3(AsO_3)_2$　砒酸鉛に準ずる。

11. 硫黄粉剤　S　水和硫黄剤に準ずる。

鉄を含有する銅劑の定量について

Iodometric Determinatan of Copper Fungicides iu Prerence of Iron

(Rokuro Sa o andl Toshio Etchu)

佐藤　六郎・越中　俊夫

ヨード滴定による銅定量法は操作の簡易と結果の精度が高いために，ヨウ化カリウムの高価にも拘らず広く一般に行われ農薬の銅剤の定量にも採用されているが，現行公定法には，銅剤中に混在する鉄の影響の除去については充分な措置が講ぜられていない。銅剤に混在する鉄は一部は主剤の不純物として，大部分は増量剤に由来するものであるが，此の不純物としての鉄が，ヨウ化カリウムと反応する際に，銅イオンとヨウ化カリウムとの反応の結果生じたCuIを触媒として次の反応を促進させ，遊離[1]したヨウ素が正の誤差の原因となる。

$$2Fe^{+++}+2I' \rightleftarrows 2Fe^{++}+I_2$$

定量の際，此の鉄イオンを含む銅塩溶液にアンモニア水を添加した時は，$Fe(OH)_3$ が沈澱して，鉄イオンの大部分が反応系から除外される。これを濾過する場合，吸着による銅の損失を除くため沈澱を塩酸で溶解し，アンモニア水による再沈澱の反復によつて銅イオンを脱着する必要がある。

$Fe(OH)_3$ の共存下に常法によつて定量すればその一部が溶解してチオ硫酸ナトリウムを消費する。

共存する鉄イオンの影響を除去するため，Wark[2] は試料液に燐酸ナトリウムを添加して鉄を酢酸不溶性の燐酸塩として除外し，Frazer[3] は弗化ナトリウムを添加して Fe を FeF_6''' として除外している。我々は農薬銅製剤についてこれ等の方法の適用を検討したので報告する。

實　　驗

(A) 硫酸銅について

硫酸銅溶液に鉄アラム溶液を加え，常法により 0.1N チオ硫酸ナトリウム液溶で滴定し，Cu として算出した。

第1表の通り鉄アラム溶液の添加量に比例してチオ硫酸ナトリウムの消費量は増加する。

第 1 表

鉄アラム (Fe mg)	C mg	指数
0	93.73	100.0
0.67	94.64	101.0
1.33	94.98	101.3
3.34	97.32	103.8
6.67	101.29	108.1
10.01	105.07	112.1
13.35	108.93	116.2

次に氷酢酸を加えた後更に 4%弗化ナトリウム溶液又は燐酸ナトリウム溶液を加え滴定を行つた。

第 2 表

NaF 添加量cc			A (Fe 7.10mg 添加)		B (Fe 14.20 mg 添加)	
	Cu mg	指数	Cu mg	指数	Cu mg	指数
0	95.20	100.0	103.02	128.2	111.39	117.0
1	95.24	100.0				
5	95.24	100.0	95.20	100.0		
10	95.20	100.0	95.12	99.9	96.17	101.0
20	95.18	100.0	95.27	100.1	95.20	100.0
25			95.18	100.0	95.20	100.0
35					95.14	99.9

(Na_2HPO_4) 添加量 cc			A (Fe 7.10mg 添加)		B (Fe 14.20 mg 添加)	
	Cu mg	指数	Cu mg	指数	Cu m	指数
0	93.41	100.0	101.29	108.4	109.40	117.1
1	93.50	100.1	94.11	100.8		
2	93.32	99.9	93.41	100.0	93.73	100.3
5	93.41	100.0	93.41	100.0	93.41	100.0
10	93.28	99.9	93.34	99.9	93.41	100.0
20					93.18	99.8

以上によりAに対しては 4%弗化ナトリウム溶液 5～25cc 又は燐酸ナトリウム溶液 2～5cc, Bに対しては 4%弗化ナトリウム溶液 20～35cc 又は燐酸ナトリウム溶液 5～10cc の添加が適量である。Fe の存在しない場合は 4%弗化ナトリウム溶液の添加量は20ccでも定量値に影響を与えないが，燐酸ナトリウム溶液は 10cc 加えると定量値が稍低くなる。一投に燐酸ナトリウム溶液は大過剰加えると Cu の値が低くなる傾向にあるが，これはヨードの

遊離が非常におくれるためと思われる。

次に加熱操作による Fe の影響の有無を見るために氷酢酸添加後，約2分間煮沸し滴定した。その結果，鉄アラム溶液の添加量の増大につれて煮沸の際黄褐色の沈澱を生じ，滴定の終点を不明瞭にした。且つ第1表に比して Cu の増加指数は少い。（第3表）

第 3 表

鉄アラム添加量 (Feмg)	常温		加熱	
	Cu mg	指数	Cu mg	指数
0	95.01	100.0	95.05	100.0
0.58	95.72	100.3	95.78	100.8
1.16	96.61	101.6	96.23	101.3
2.91	98.37	103.5	95.91	101.0
5.82	101.97	107.3	96.64	101.7
11.64	108.99	114.7	98.90	104.1

これに対して氷酢酸添加後約2分間煮沸し，4% 弗化ナトリウム溶液又は燐酸ナトリウム溶液を加えて Fe の抑制効果を見ると，後者は黄色沈澱による終点の不明瞭を防止する能力に乏しいが，前者は Fe の影響を明瞭且つ完全に除去し得た。（第4表）

第 4 表

鉄アラム添加量 (Fe mg)	無添加		NaF 溶液添加			Na_2HPO_4 溶液添加		
	Cu mg	指数	添加量	Cu mg	指数	添加量	Cu mg	指数
0	94.54	100.0	8	94.52	100.0	1	94.37	99.8
0.58	95.52	101.1	15	94.50	100.0	2	94.44	99.9
2.91	96.23	101.8	15	94.44	99.9	5	94.44	99.9
5.82	97.00	102.6	20	94.44	99.9	10	94.67	100.1
11.64	98.57	104.3	25	94.52	100.0	15	終点不明瞭	終点不明瞭

以上の実験により硫酸銅の定量の場合，氷酢酸添加後，4% 弗化ナトリウム溶液を用い，鉄の脱色又は沈澱の消失に必要な量よりも更に 10～15cc 過剰に加えれば混在する鉄の影響を除去し得る。

（B） 以上の結果に基いて，塩基性塩化銅を主薬とする銅製剤について銅の定量を行つた。

塩基性塩化銅の塩酸溶液に鉄アラム及びアンモニア水を少過剰加え煮沸して過剰のアンモニアを駆出し，氷酢酸を加えて約2分間煮沸冷却後滴定を行つた。

塩基性塩化銅の場合に於ても4%弗化ナトリウム溶液はF・の影響の除去に効果が認められ

る。

第 5 表

鉄アラム (Fe mg)	無添加		NaF 溶液添加		
	Cu mg	指数	添加量cc	Cu mg	指数
0	78.09	100.0	15	78.05	100.0
0.60	78.61	100.7	20	78.11	100.0
1.21	78.52	100.6	20	78.08	100.0
3.01	79.51	101.8	25	78.14	100.1
6.04	78.67	102.0	30	78.08	100.0
12.08	79.34	101.6	30	77.99	99.9

増量剤として用いられる無機珪酸塩類，タルク，ベントナイト，酸性白土，硅藻土，クレーに塩酸（1+4）を加えて濾過すると，濾液中に Fe が検出されるので銅の定量操作に於けるF。の溶出による滴定値えの影響をしらべるためチオ硫酸ナトリウムの消費量を Cu に換出して算出した。

即ち塩酸（1+4）をもつて常温及び加熱（10分間）の抽出を行い，夫々について前同様滴定を行つた結果，チオ硫酸ナトリウムを消費し，これが銅製剤の正の誤差を招くことになる。此の場合 4%弗化ナトリウム溶液を用いればこの誤差を除去し得る。（第6表）

第 6 表

増量剤の種類	抽出法		NaF溶液添加
	常温	加熱	
タルク	0.09%	0.11%	0
ベンナイト	0.12	0.25	0
酸性白土	0.15	0.59	0
硅藻土	0.07	0.60	0
クレー	0.09	0.11	0

塩基性塩化銅（Cu%=52.15%）及び増量剤を混合して銅粉剤をつくり，これについて常法と弗化ナトリウム添加法を比較すると後者は完全に Fe の影響を除去し得ることを示した。（第7表）

第 7 表

増量剤	Cu %(現行法)	Cu %(改良法)	Cu %(理論値)
ベントナイト	7.82	7.62	7.63
クレー＋硅藻土 (65：25)	6.45	6.25	6.24

市販の撒粉ボルドウ及びこれに鉄アラムを混合したものについて，常法と改良法を比較して次の結果を得た。（第8表）

第 8 表

	撒粉ボルドウ	撒粉ボルドウ＋鉄アラム
Cu% （現行法）	6.22%	6.47%
〃 （改良法）	6.06	6.08

要　　約

1. 鉄イオンの妨害除去については，弗化ナトリウムの添加は第二燐酸ナトリウムに比べて効果的であり，特に鉄の黄色沈澱を無色に溶解して，滴定終点を明瞭ならしめる点，及び過剰に添加しても分析値に影響を与えない利点がある。
2. 銅剤分析の際に，主剤或は無機珪酸塩類に含まれる鉄は塩酸によつて溶出せられ，常法によれば銅の分析値に正の誤差を与えるが，4% 弗化ナトリウム溶液を用い，鉄の脱色或は沈澱の消失に必要な量よりも更に 10～15cc 過剰に加えれば鉄の影響が除去せられ，銅の分析値は正確になる。

参　考　文　献

(1) 石橋　雅義：　基礎容量分析法　504

(2) I.W. Wark：　J.Chem. Soc., 121 (1922)　358—363

(3) A.Frazer：　J.Soc. Chem. Ind., 34 (1915)　462—464

Summary

(1) For prevenitng the effect of ferric ion, the addition of NaF solution is more useful than disodium phosphat solution, because NaF dissoives colourlessly the yellow-brownish precipitate of iron, which distuabs the end-point, and excess of N F has no e fect on the accuracy of the assay.

(2) In th iodometric determination of copper of copper fungicides, ferric salt contained as impurity and dissolved HCI causes the positive error.

But if 4% NaF solution is poured in till the red colour or precipitate of iron has disappeared and then 10 or 15c. c. of the above solution is added, it can prevent completly the effect of ferric salt. Applying the above method to copper fungicides containing iron impurity, we obtained the good results.

イオン交換樹脂によるTEPPの分析法

Chemical Estimation of TEPP by Ion exchange resin

By R. Sato and M. Yamauchi

佐藤　六郎・山内　正雄

Ethylphosphate ester 混合物中の TEPP の定量は，高級 polyphosphate, TEPP 及び triethylphosphate の加水分解速度が相異する性質を利用して行われる。即ち HETP その他の高級 polyphosphate を完全に加水分解し，しかも TEPP の加水分解を最小にとどめるような条件で加水分解を行つてこれを除去し，次に TEPP を加水分解して生ずる diethylorthophosphoric acid を滴定する方法であつて，既に Hall-Jacobson,[1] Dvornikoff-Morill, Wreath-Zickefoose[3] 等によつて発表されている。

我国では HETP その他の高級エステルを食塩水で選択的に加水分解した後，benzene 抽出液中の TEPP を加水分解して滴定する Dvornikoff-Morill 法を採用実施している。この方法によれば benzene の精製が繁雑でしかも精製不充分の時は分析結果に影響を及ぼすことがあり，また加水分解に長時間を要する等工場分析には望ましくない点がある。

A. R. Wreath 氏による陰イオン交換樹脂を用いる分析法はこの欠点を補い操作が簡単で，試薬の影響少く，且つ精度も充分高いので，この方法を紹介し，併せて，二三検討した結果を報告する。

分　析　法

A 試　薬

(1) 25% acetone 水溶液　(2) 0.1 N NaOH　(3) 0.1N HCl　(4) 3% NaOH

(5) 0.1% methylred　(6) Amberlite IR-4B

B 樹脂円筒の作り方及び準備

30 メッシュ以下の Amberlite IR-4B 30g を水にて浸潤せしめ，底にグラスウールを詰めた 100cc ビュレットの中に注入する。次に 3% NaOH 150cc を1分間5cc の流速で樹脂円筒を通し，蒸溜水で phenolphthalein が無色になる迄1分間 15cc の流速で洗滌する。次に蒸溜水は 25% acetone 水溶液で置換される。円筒に溶液を通す際は液の上面を樹脂層より約 2.5cc に保つ。試料溶液を通した後は逆洗滌を行い，樹脂の密着を防ぐようにする。7～8 回使用し，交換能力の無くなつたものは上記の操作を繰返して樹脂を再生する。

C 操　作

約 125cc 容の分液漏斗中に 25% acatone 溶液 50cc を入れ，25°±2°C の恒温水槽中に保つ。次に試料 2.0～2.5g (50%以上の場合は 1.0g) を滴下秤量瓶に秤取し，分液漏斗中に滴下攪拌して 15 分間放置する。その間に再び滴下秤量瓶を秤り，漏斗内に入つた試料の重量を求める。15分間放置後，分液漏斗中の溶液を 1 分間 25cc の流速で樹脂円筒中を通す，引続き 25% acetone 溶液 50cc 宛で 3回洗滌し，全流出液を メスフラスコ に受け，蒸溜水で 250cc に充たす。これより 100cc を 250cc 三角フラスコに分取し，0.1 NNaOH 50cc を加え，充分攪拌して室温にて30分間放置する。これを 0.1N HCl にて methylred を指示薬として (出来ればガラス電極を用いて PH=6.0 にて) 逆滴定し，次式によりTEPP の百分率を算出する

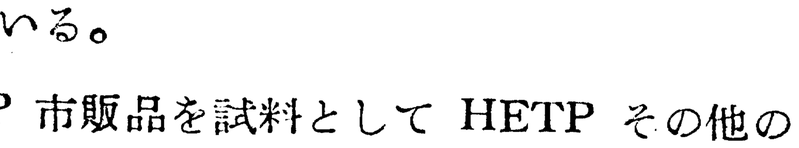
$$\text{TEPP\%} = \frac{(0.1\text{N NaOH の正味 cc 数}) \times 0.0145 \times 2.5 \times 100}{(\text{試料の重量g})}$$

$$\text{或いは} \frac{(0.1\text{N NaOH の正味 cc 数}) \times 3.67}{(\text{試料の重量g})}$$

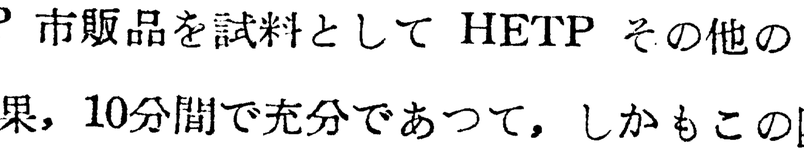
実験及び考察

1. HETP 及びその他の ethylpolyphosphate の加水分解について，

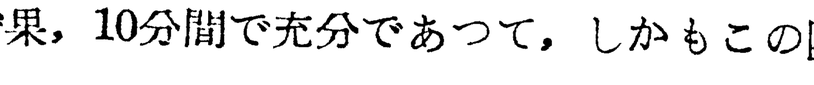
この方法は 25% acetone 溶液に於て HETP 及びその他の ethylpolyphosphate を加水分解し，生じた酸性燐酸エステルを Amberlite IR-4B に吸着し，TEPP を過剰のアルカリで加水分解して diethylorthophosphate となし，逆滴定するものである。



$$(C_2H_5)_4P_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\ (C_2H_5)_2HPO_4$$



$$2\ (C_2H_5)_2HPO_4 + 2NaOH \rightarrow 2Na(C_2H_5)_2PO_4 + H_2O$$



$$(C_2H_5)_4P_2O_7 \rightleftharpoons 2NaOH$$

この際 HETP 及びその他の ethylpolyphosphate を完全に加水分解し，これを除去しなければならないと同時に，TEPP の損失を出来るだけ少くすることが必要である。A. R. Wreath 氏は acetone 濃度と HETP 及び TEPP の加水分解との関係を調べ，25% が適当であると報告している。

我々は国産 TEPP 市販品を試料として HETP その他の polyphosphate の加水分解所要時間を検討した結果，10分間で充分であつて，しかもこの際時間を延長しても分解の進行は緩慢であり，TEPP の損失は極めて僅かであつた。(第1表)

第1表　HETP 及び polyphosphate の加水分解

試料 / 時間	A		B	
	Dvornikoff法 (9%Nacl 溶液)	Wreath 法 (25% acetoue)	D. 法 (9% Nacl)	W. 法 (25% acetone)
5分	0.40 cc	0.35 cc	2.84 cc	2.57 cc
10	0.41	0.37	2.92	2.77
15	0.41	0.38	2.92	2.82
20	0.41	0.38	3.00	2.82
25		0.38	3.08	2.82

表中の数字は試料 1.0g の中和に要した 0.5N NaoH cc の数を表す。

2.　TEPP-fraction の加水分解について

（a）　acetone 及び alkali の濃度

Amberlite 円筒を通過した溶液を水で 250cc に稀釈し，次に alkali で加水分解を行う場合（acetone 濃度 13%）には TEPP の加水分解は 30分間で完全に行われ，24時間放置しても alkali 消費量に変化が認められない。

しかし流出液を水で稀釈する操作を省略して加水分解を行う場合（acetone 濃度 16%）には反応が緩徐になり，30分間では完全には行われない。これは acetone の濃度が高くなるに従つて加水分解が抑制されるためである。

またアルカリの濃度を高くすると，アルカリ消費量が増加する傾向が見られる。これは TEPP 以外の triethylorthophosphate 等の加水分解が行われるためと思われる。(第2表)

（b）　加水分解温度

0°, 25°, 40°C に放置して加水分解の程度を測定したところ，第2表（ii）に見る如く，20分以後は差がない。従つてこの加水分解操作条件はこの範囲に於て充分の余裕あるものと思われる。

第2表　TEPP の加水分解

（i）　acetone 及び alkali の濃度による影響　(18°C)

acetone	時間 / alkali	5 分	15 分	30 分	1 時間	3 時間	24 時間
13 %	0.033N	26.74cc	28.55cc	28.91cc	28.91cc	28.91cc	28.91cc
	0.066N	28.35	28.79	28.79	28.79	28.79	28.79
16 %	0.033N	24.54	26.65	27.53	27.71	——	28.07
	0.066N	28.31	28.31	28.31	28.31	——	29.24

（ii） 温度による影響

温度(C) ＼ 時間	5 分	10 分	15 分	20 分	30 分	1 時間	3 時間
0°	22.26cc	25.30cc	26.89cc	28.91cc	28.91cc	28.91cc	28.91cc
25°	28.91	28.91	28.91	28.91	28.91	28.91	28.91
40°	28.91	23.91	28.91	28.91	28.91	28.91	28.91

表中の数字は試料 1.0g 当りに消費された 0.1N NaOH の cc 数

3. イオン交換能力について

加水分解によつて生じた酸性エステルは Amberlite IR-4B によつて吸着される。加水分解液を流速毎分 25cc で Amberlite 30g（約60cc）中を通過させる時は，7回位迄は交換能力を示し，正確な分析値を得るが，それ以上になると酸を漏出して，分析値が大となる。この際樹脂の実用交換能力を測定した結果約 1.32meq/cc であつた。再生の際には，アルカリが樹脂中に残存していると初回の分析値が低くなるから使用前に充分洗滌する必要がある。（第4表）

Wreath 氏は HETP の加水分解時及び樹脂円筒通過の両操作に於ける TEPP の損失は 1.6% で常に一定であるとして，補正値 1.016 を報告している。しかし，再生回数の進んだ樹脂は粒子の損耗を来し，また細粒となるため，分子吸着を起すものらしく，低い分析値を与える傾向がある。（第3表）

故に樹脂円筒通過の際の TEPP の損失を常に一定に保つことは出来ないので，損耗細碎された粒子は常に更新し，補正値の適用範囲内に保つ必要があると思われるが，この点についてはなお検討中である。

第3表　再生処理回数によるイオン交換能力の変化

試料 ＼ 回数	0 ～ 2	7 ～ 9	差
A	TEPP 38.9%	38.2%	0.7%
B	39.6	37.7	1.9
C	39.8	39.1	0.7

4. 市販 TEPP 製品の分析結果について

Wreath 法によつて市販品を分析した結果，約±0.3% の精度をもつており，Dvornikoff 法とよく一致している。（第4表）

第4表　市販品の分析結果

試料	A	B	C
第 1 回	35.94%	40.01%	38.75%
2	36.59	41.40	39.57
3	36.47	41.21	39.65
4	36.79	41.38	39.57
5	36.51	41.51	39.64
6	36.81	41.54	39.70
7	36.81	41.39	39.59
8	37.14	41.82	39.88
9	38.50	42.84	40.15
第2～7回の平均	36.67	41.41	39.62
平均偏差	±0.12	±0.08	±0.05
精度	±0.33	±0.20	±0.13
Dvornikoff法	36.79	41.31	38.61

要　　約

Amberlite IR-4B による Wreath 法は氷及び攪拌振盪装置を必要とせず，他方法に比較して操作が簡便，迅速で，しかも精度が高いので，TEPP の工場分析に適するものと思われる。

文　　献

(1) S. A. Hall, M. Jacobson : Agr. Chem , 3. 30 (1948)
(2) M. N. Dvornikoff, L. M. Morill : Anal. Chem., 20. 935 (1948)
(3) A. R. Wreath, E. T. Zickefoose : Anal. Chem., 7. 803 (1948)

Summary

Wreath's method by Amberlite IR-4B seems to be recommendable for the commercial analysis of TEPP, because this method is easy and precise comparing with others

DDT乳剤中の有効成分の定量に就いて

Determination of total DDT and p, p'-DDT
in the agricultural DDT emulsifier

佐藤　六郎・牟田　一郎・上島　俊治

全 DDT 及びp, p'-DDT に関する定量法は種々な方法が多数発表されているが，これ等は DDT 原末又は噴霧残渣に関するものが多い。DDT 製品に就いては，脱塩酸反応を利用して，全 DDT 又は p. p'-DDT を定量する方法を先に La Clair,[1] 浜田[2] 等[3]が発表している。我々も亦脱塩酸反応の条件を変えて定量を試みたのでその結果に就いて報告する。

実　　験

試　料

p, p'-DDT　mp. 108.5°C

o, p -DDT　mp. 73.5°C

樟脳油，ロート油及び DDT 原末は農薬会社で現在使用しているものを用いた。

試　薬

0.5N　methanolic NaOH

HNO_3　1：3

ニトロベンゼン

0.1N　$AgNO_3$

0.1N　NH_4SCN

10%　鉄明礬指示薬

A）全 DDT の定量に就いて

（1）定　量　方　法

DDT 乳剤 5g を 300cc 三角フラスコに秤取し，0.5N methanolic NaOH 30cc を加え湯煎上で 15分間還流させる。次に 1：3 HNO_3 10cc 水20cc を加え反応を中止させる。

室温に冷却後，0.1N $AgNO_3$ 30cc 及びニトロベンゼン 5cc を加えて，充分振盪し生成した AgCl の沈澱を凝固させ，そのまま 10% 鉄明礬指示薬 3cc を加え 0.1N NH_4SCN で逆滴定する。

別に盲検を行い，消費された $AgNO_3$ の量より Cl の量を求めこれを 10倍して DDT 量とし，その百分率を求める。

（2） 脱塩酸の時間的変化

p, p′-DDT. o. p′-DDT 及び DDT 原末 1g をとりこれに乳剤 A 4g を加え，溶解せしめて 20% 乳剤をつくり，前述の定量方法に依つて煮沸時間のみを変えて脱塩酸の時間的変化を測定した。（第1表）

第1表 脱塩酸の時間的変化

試料＼時間	5 分	10 分	15 分	20 分	30 分	60 分
p, p′- DDT	99.2%	99.1	99.2	99.2	99.3	99.5
o, p′- DDT	85.2	95.1	98.2	98.7	—	—
原 末 A	95.8	98.9	100.8	101.1	102.0	102.8
〃 B	97.1	99.5	100.8	100.9	101.6	102.5
〃 C	94.9	98.3	99.5	100.8	101.7	102.7

DDT は 15～20 分間で殆んど分解されるので 15 分を煮沸時間として選んだ。

（3） 乳剤の脱塩酸作用に及ぼす影響

アルカリに依る脱塩酸反応の際に石油がその作用を妨害すると云われている[4]。樟脳油，ロート油，ベンゾール等を使用する我国の DDT 乳剤は本定量法の場合妨害を与えると思われるのでその脱塩酸作用に及ぼす影響に就いて調べた。即ち DDT 1g をとりこの中に種々の量の乳剤Aを添加し，前述の定量方法に依り DDT を定量し脱塩酸率を求めた。（第2表）

第2表 乳剤の脱塩酸作用に及ぼす影響

試料＼乳剤	0 g	2 g	4	6 g	8 g	10 g
p, p′- DDT	100.2%	99.8	99.2	98.2	98.0	—
o, p′- DDT	104.9	98.9	98.2	97.5	—	—
原 末 A	103.2	100.8	100.8	99.0	97.6	95.1
〃 B	105.0	101.0	100.8	100.9	99.7	98.1
〃 C	103.1	100.8	99.5	99.3	96.6	95.8

乳剤の量を増すに従い脱塩酸率は低下するものである。しかしながら 2～6g の範囲では殆んど影響を及ぼさない。実際に 20%DDT 乳剤を定量する場合，その中に含まれる乳剤の量は 4g 内外であるから何等影響なく適用出来ると思われる。

（4） DDT 量と脱塩酸率の変化

一定のアルカリ濃度で煮沸法に依り脱塩酸させる場合，DDT 量の多少に依りその脱塩酸率は変わるものである。

DDT 量を 0.5g から 1.5g まで種々変えてとりこれに乳剤A 4g を加えて，前述の定量法に依りその脱塩酸率を求めた。（第3表）

第3表　DDT 量とその脱塩酸率の変化

試料 ＼ DDT量	0.5 g	0.8 g	1.0 g	1.2 g	1.5 g
p, p′- DDT	99.6%	99.3	99.2	98.7	—
o, p′- DDT	98.5	98.3	98.2	97.7	—
原　末　A	100.9	100.8	100.8	100.1	99.8
〃　B	101.1	100.6	100.8	100.5	100.3
〃　C	99.8	99.7	99.5	99.4	99.1

DDT 量 0.5～1.2g では殆んど脱塩酸率には変化はない。

（5）　脱塩酸作用に及ぼす乳剤の組成の影響

(2)(3)(4)の実験で我々は本定量法により DDT 乳剤中の全 DDT 量を定量出来ることを知つた。しかしながら市販 DDT 乳剤はその組成が一様ではないので，樟脳油，ベンゾール，ロート油を原料として，その割合を変えた乳剤をつくり，その組成の影響を調べた。即ち DDT 1g をとりこれに乳剤 ABCD を夫々 4g 加えて 20% 乳剤となし，前述の定量方法に依り DDT を測定し脱塩酸率を求めた。（第 4，5 表）

第4表　乳　剤　の　組　成

乳剤 ＼ 組成	樟　脳　油	ロ　ー　ト　油	ベ　ム　ゾ　ー　ル
A	30 %	30	20
B	35	30	15
C	50	30	0
D	0	30	50

第5表　乳剤の組成の影響

試料 ＼ 乳剤	A	B	C	D
p, p′- DDT	99.2 %	98.6	98.4	98.6
o, p′- DDT	98.2	98.4	98.2	97.3
原　末　B	100.8	100.3	100.4	100.8
〃　C	99.5	100.6	100.4	100.1

樟脳油，ロート油，ベンゾールを用いた乳剤はその割合如何に依らず殆んど同様に脱塩酸されるものである。

現在使用されている DDT 乳剤は樟脳油，ロート油，ベンゾール等を使用するものが殆んど大部分を占めその割合は大体ロート油，25%～30% 樟脳油，ベンゾール等 55%～50% である。これ等の原料を使用する DDT 乳剤に就いては本定量法に依り全 DDT を定量出来ると思われる。

（6） 各社製造原末使用の 20% DDT 乳剤の定量

日本及びアメリカ製の DDT 原末及び DDT 廃油を用いて 20% DDT 乳剤を作り，前述の定量方法に依り全 DDT を測定した。

DDT 乳剤の組成は

DDT 20%，樟脳油 30%，ロート油 30%，ベンゾール 20% で，

その結果は第6表に示す通りである。

第6表　各社原末使用の 20% DDT 乳剤の定量

使用原末		実験値	脱塩酸率
DDT原末	A	20.23 %	101.2 %
	B	20.17	100.9
	C	19.97	99.9
	D	19.90	99.5
	E	20.05	100.3
	F	20.04	100.2
	G	19.83	99.2
廃油	a	19.81	99.1
	b	20.39	102.0
	c	21.14	105.7

DDT 原末を用いた DDT 乳剤の場合は計算値とよく一致し，DDT 乳剤中の全 DDT 定量法として実用出来るのであるが，DDT 廃油を用いた場合は不純物の影響を受けて高い値を与えるので不適当である。

（B） p, p′-DDT の定量に就いて

DDT の強大な殺虫放果は p, p′-DDT の殺虫力に依るのであるが，元来 DDT はその製造条件に依り p, p′-DDT の含有量が異なり，o, p′-DDT その他の副生物を含有している。従つて殺虫効果も異なり全 DDT の定量のみでは不充分であり p, ′p-DDT の定量が必要となつてくる。

試料試薬　全 DDT の場合に準ずる。

（1） 定 量 方 法

全 DDT 0.5g に相当する試料を 300cc フラスコに秤取し，これに 60cc の methanol を加えて5分間還流させた後，栓をして定温水浴器中に入れ，内容液を 40°（±0.5°c）に加温して置く。次に 40°C に温めた 0.5N methanolic NaOH 15cc を加えて良く振り混ぜ，40°C で 50分間反応させた後，（この間約5分毎にフラスコを振盪させる）HNO_3（1：3）5cc を加えて反応を止め室温に冷却する。これに 0.1N $AgNO_3$ 15cc ニトロベンゼン 5cc

を加えて充分に振盪し，生成した AgCl の沈澱を凝固させてそのまま 10% 鉄明礬指示薬 3cc を加え 0.1N NH_4SCN で逆滴定する。別に盲検を行つて消費された $AgNO_3$ の cc 数より p,p'-DDT 含有量（%）を求める。

$$y=\frac{3.546\times n}{全DDT(g)}$$

$$y=0.734x+25.0$$

$$x=\frac{全DDT(g)x}{試料重量(w)}$$

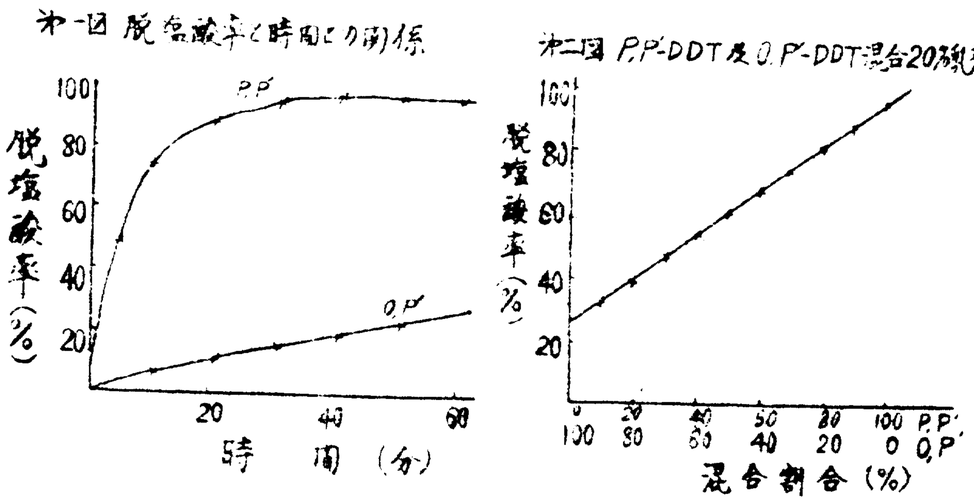
y：脱塩酸率

g：試料乳剤中の全 DDT の g 数

x：全 DDT 中の p.p'-DDT%

x：試料中の p.p'-DDT%

n：消費された $AgNO_3$ の cc 数



従つて DDT 乳剤中の p.p'-DDT% は次の式より計算出来る。

$$x=\frac{3.546n-25\times g.}{0.734w.}$$

（2） 脱塩酸率と分解時間との間係

p.p'-DDT o,p'-DDT を夫々 0.5g 宛とり，これに乳剤 2g（ロート油 30，樟脳油 35，ベンゾール 15 の割合）を加え溶解させて 20% 乳剤とし，前述の定量法に依り反応時間のみを変え脱塩酸率と時間との関係を求めた。（第1図）

p,p'-DDT は 50 分で 98.7% 分解しているのに対し，o,p'-DDT は 25.0% しか分解せず両者の脱塩酸の速度に大なる差があるので我々は p,p'-DDT の定量に 50 分を反応時間として選んだ。

（3） p,p'-DDT と o,p'-DDT の混合割合と脱塩酸率との関係

DDT 原末は p,p -DDT の他に種々の不純物を含有しているが，その主体は o.p'-DDT であり，その他は量的に少いものである。[5]

それ故 p,p'-DDT o,p -DDT の混合物につき混合割合と脱塩酸率との関係を調べた。即ち p,p'-DDT o,p'-DDT を総量 0.5g になるように種々の割合にとつて混合し，前述の乳剤 2g を加えて 20% 乳剤としこの混合物の脱塩酸率を測定した。（第2図）

この実測値をもとにして最小自乗法に依り各混合割合に於ける理論脱塩酸率を求めると

$$y=0.734x+25.0$$

となり，この式で現わされる直線は第2図の実線である。これより混合割合と脱塩酸率は比例的関係にあり脱塩酸率より p,p'-DDT% を求めることが出来る。

（4） 乳剤の脱塩酸作用に及ぼす影響

p, p′-DDT の定量の際に乳剤が脱塩酸作用を妨害すると思われるので，DDT 0.5g をとりこれに種々の量の乳剤を加え前返の定量法に依り脱塩酸率を求め，これより p, p′-DDT の%を計算してその影響を調べた。（第7表）

第7表 乳剤の脱塩酸作用に及ぼす影響

試料＼乳剤	0 g	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g
p. p′-DDT	100.1%	100.1	100.0	99.2	98.3	96.1
原末 A	80.7	80.1	78.3	78.1	77.2	75.2
〃 B	89.5	89.2	89.4	89.2	89.2	88.1
〃 C	77.0	76.3	74.5	74.3	71.9	70.7

乳剤の量を増すに従い脱塩酸率は低下するものであるが，1～3g の範囲では大なる影響を及ぼすことはない。実際に 20% DDT 乳剤中に含まれる乳剤の量は 2g 内外であるから殆んど影響なく適用出来る。

（5） 乳剤の組成の影響

(2)(3)(4)の実験に依り DDT 乳剤中の p, p′-DDT を定量出来ることを知つたが，市販 DDT乳剤はその組成が一様ではないので，第4表の如く組成を変えた乳剤を作りその影響を調べた。即ち DDT 0.5g をとりこれに乳剤 ABCD を夫々 2g 加えて 20% 乳剤とし前述の定量法に依り脱塩酸率を測定し，p, p′-DDT% を求めた。（第8表）

第8表 乳剤の組成の影響

試料＼乳剤	A	B	C	D
P, P′-DDT	99.7%	100.0	99.8	99.4
原末 B	90.1	89.4	89.8	89.1
〃 C	75.6	74.5	77.0	75.6

乳剤の割合如何によらず原末 C の場合を除いて殆んど同様に脱塩酸される。現在市販の DDT 乳剤 20 の大部分はロート油，樟脳油，ベンゾール等を乳剤の原料として用いている。これ等の乳剤については本定量法に依りその p, p′-DDT を測定し得るのである。

（6） 各社原末使用 20% DDT 乳剤中の p, p′-DDT の定量

更に実際の乳剤について試験するため，予めクリストルの再結晶法[6]で p, p′-DDT の含有量を測定した DDT 原末を用いて，20% DDT 乳剤を調製し，これの p, p′-DDT 含有量を前述の定量法を用いて定量した。（第9表）

組成 DDT 原末 20，樟脳油 35，ロート油 30，ベンゾール 15

第9表　各社原末使用 DDT 20% 乳剤中の p. p'-DDT の定量

試料		原末中の p. p'-DDT(%)	計算値(%)	実験値(%)	計算値に対する割合
DDT原末	A	79.0	15.80	15.67	99.2
	B	92.0	18.40	17.88	97.2
	C	74.0	14.60	14.70	100.7
	D	79.7	15.94	15.95	100.1
	E	91.1	18.22	17.94	98.5
	F	95.2	19.04	18.74	98.4
	G	93.9	18.78	18.43	98.1
廃油	a	45.7	9.14	10.21	111.7
	b	40.0	8.00	10.31	128.9
	c	38.6	7.72	10.97	142.1

本表第二列はクリストル法に依り測定した各原末中の p, p'-DDT% であり，第三列は夫々原末を用いて 20% 乳剤を作つた時第二列の p, p'-DDT% から計算して得られた DDT 乳剤中の p. p'-DDT の理論上の含有量である。第四列は本定量法に依り得られた p. p'-DDT の含有量である。

本定量法に依つた実験値はクリストル法で測定した原末中の p, p'-DDT% から計算した理論値と可成り一致した値を得られ，p. p'-DDT の定量に実用出来るのであるが，廃油を用いた乳剤では高い値を示すので不適当である。

(7) 市販 DDT 乳剤中の有効成分の定量

前述の定量方法により DDT 乳剤中の有効成分を定量し得ることを知つたので昭和27年製造の市販品につき分析を行つたがその結果は次の通りである。

試料	全DDT%	p, p'-DDT%
A	20.31	17.8
B	19.92	16.2
C	20.72	17.3
D	20.48	16.9
E	19.75	15.0
F	20.79	17.0
G	21.40	18.0
H	20.61	16.8
I	20.28	17.8
J	19.65	15.9

K	19.57	16.4
L	21.92	16.4
M	19.76	16.3

要　約

脱塩酸反応を利用して 20% DDT 乳剤中の全 DDT 及び p,'p'-DDT を定量する方法を検討し，0.5N methanolic NaOH で 15 分間煮沸せしめる反応条件を見出し，乳剤中の全 DDT を定量することが出来た。

乳剤中の純粋な p, p'-DDT 及び o, p'-DDT の 0.1N methanolic NaOH に依る 40°C に於ての脱塩酸反応速度を測定し，この反応速度の差を利用して両者の混合物から p, p'-DDT を定量する方法を検討し，40°C に 50分間反応させる条件を見出し，この方法により p, p'-DDT, o, p'-DDT の混合物に就いて混合割合と脱塩酸率を調べた。この結果混合割合と脱塩酸率は比例的関係をなすので，脱塩酸率より p, p'-DDT の濃度を求め得ることを知つた。

これ等の方法を各社製造原末による DDT 20% 乳剤に適用して良好な結果を得た。又市販品に就いて分析を行いその有効成分の含有量を求めた。

以上はロート油，樟脳油，ベンゾールを組成とする乳剤に就いて検討したのであるが，市販乳剤中にはこれ以外の乳化剤溶剤を原料とするものもあるので更に検討を加える必要がある。又市販乳剤中にはアルカリ分解した際に滴定を妨害する色を呈するものがあるのでこれ等に就いても検討中である。

本実験に当り種々の原料及び試料を提供して戴いた各製造会社に深甚なる謝意を表するものである。

文　　献

1. La Clair, J. B.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 763, (1946).
2. 浜田昌之，高野武之助，大野稔： 防虫科学 16, 45, (1951).
3. 〃 ： 12, 17, 27, (1952).
4. Flech, E. F.: J. Am. Chem. Soc. 66, 2095, (1944).
5. H. L. Haller et. al.: J. Am. Chem. Soc. 67, 1591, (1945).
6. S. J. Cristol: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 470, (1945).

Summary

We studied on the determination of total DDT and p, p'-DDT in the DDT emulsion of agricultural use by the dehydrochlorination. From these results, total DDT and

p, p′-DDT in DDT emulsion can be determined by the following procedure.

Total DDT.

Sample of 5 g. (equivalent to 1 g. DDT) is taken into 250 cc. Erlenmeyer flask and refluxed with 30 ml. of 0.5 N methanolic NaOH for 15 minutes. After cooling, the solution is acidified with nitric acid, (1 to 3), 30ml. of 0.1 N silver nitrate, 3ml. of ferricalum solution, and 5 ml. of nitrobenzene are added and the flask is shaken to coagulate the silver chloride. The excess of 0.1 N silver nitrate is titrated with 0.1 N ammonium thiocyanate.

$$\frac{\text{ml. of } 0.1\text{N } AgNO_3 \times 3.546}{\text{Sample weight}} = \text{Total DDT } \%$$

p, p′-DDT.

Sample of 2.5 g. (equivalent to 0.5 g. total DDT) is taken into 250 cc. Erlenmeyer flask and refluxed for 5 minutes with methanol 60 cc. The solution is cooled and maintained at 40°±0.5°C, in a thermostatically controled bath, 15 ml. of 0.5 N methanolic NaOH, also maintained at 40°±0.5°C, is added and the centents are mixed by rotating. The flask is rotated about every 5 minutes. After 50 minutes the reaction is stopped by the addition of 5 ml. of nitric acid, (1 to 3). The flask is removed from the bath and cooled. 15 ml. of 0.1 N silver nitrate, 3 ml. of ferric alum solution and 5 ml. of nitrobenzene are added and the flask is shaken to coagulate the silver chloride The excess of 0.1 N silver nitrate is titrated with 0.1 N ammonium thiocyanate.

The percentage of p, p′-DDT (X) in DDT emulsion is calculated by the following equation:

$$X = \frac{3.546n - 25.0 \times g}{0.734w}$$

Where n is ml. of 0.1 N silver nitrate and g is grams of total DDT in sample and w is the weight of sample.

臭化メチルの定量法に就いて

Determination of methylbromide

By R. Sato, I. muta and T. ueshima

佐藤　六郎・牟田　一部・上島　俊治

methye bromide の分析法に就いては，従来 Busby, Drake (1) ; Strenger, Shrader, Beshgetoor (2) ; chisholm, Robliteky (3) ; Lewis (4) ; Gunther (5) 等に依り多数発表されているが，これ等は殆んど空気中の methylbromide の定量に関するものが多く，これは製品の分析には適用し難いと思われる。

我々は methyl bromide をアルカリに依り分解して Br イオンを遊離せしめ，これを滴定して算出する方法に就いて実験を試みた。

なお，最近警戒剤としてクロールピクリンを混入したものも市販せられるに至つたので，これ等の分離定量に就いても併せて実験を試みたので，その結果に就いて簡単に報告する。

(A) methyl bromide 単一の場合の定量法に就いて

試　料　沸点 4～5°C の精製 methyl bromide を用いた。

定　量　法　後述の如く試料を methanolio NaOH 液で分解（反応温度 55°±2°C 反応時間 60分）後，遊離する Br イオンを Volhard 法で定量し，これより methyl bromide を算出する。

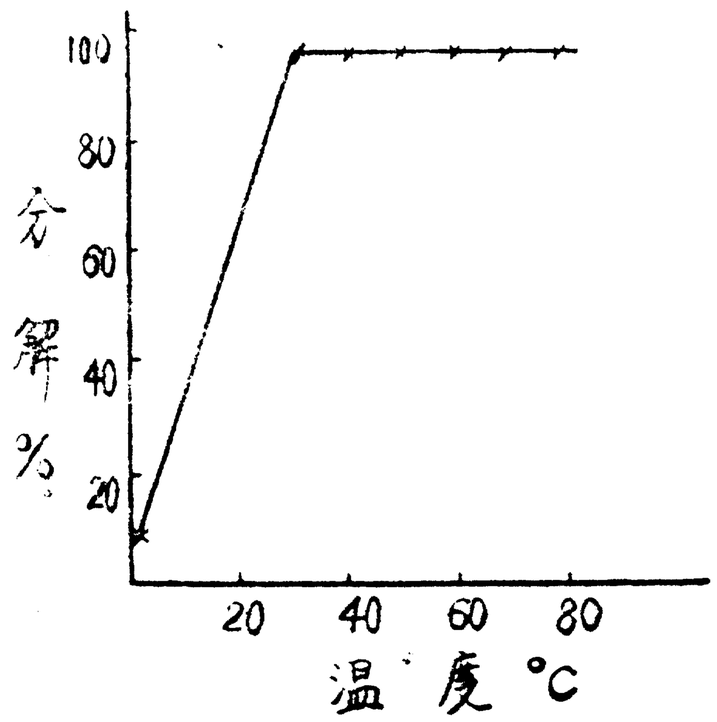
(1) アルカリ分解に及ぼす温度の影響

後述の定量方法により分解温度のみを変えてその影響に就いて実験した結果は第1表及び第1図に示す如く 50°C 以上では殆んど変化はなく 50°C で1時間反応させることにより methyl bromide は殆んど分解されるものである。

第1表

分解温度 (±1° C)	分解 (
2	11.1
30	97.0
40	97.3
50	98.5
60	98.4
70	98.5
80	98.4

第1図 アルカリ分解に及ぼす温度の影響



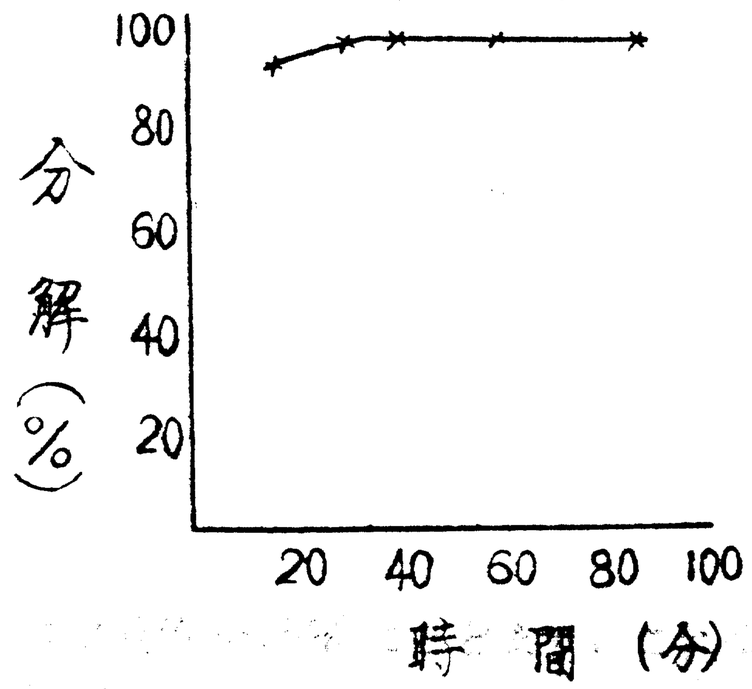
(2) アルカリ分解の時間的変化

試料約 0.5g を正確にとり(1)と同様の方法により反応温度 50°C で反応時間のみを変えて実験した結果は第2表及び第2図に示す如く，40分以後は殆んど変化なく，反応時間は60分が適当と思われる。

第2表

反応時間（分）	分解（%）
15	92.2
30	97.9
40	98.5
60	98.4
90	98 5

第二図 アルカリ分解の時間的変化



（3） 硝子球破砕時の反応液温の影響

(1)(2)の実験により反応温度 50°C 反応時間 60 分 methyl bromide がガス状となつてフラスコ内の空 めと思われる。

フラスコ内の試料ガラス球を予め食塩及び氷の寒剤中にて約 15 分間充分に冷却した後破砕し前述の方法により定量を行つた。

その結果は第3表に示す如く破砕前に充分冷却することにより殆んど完全に定量出来る。

第3表

試料 CH_3Br g	実験値 g	%
0.3389	0.3378	99.7
0.4162	0.4137	99.4
0.4248	0.4253	100.1
0.4396	0.4362	99.2
0.4654	0.4635	99.5
0.4990	0.4967	99.5
0.5296	0.5304	100.2
0.6311	0.6256	99.1
0.7169	0.7138	99.6
	平均	99.6

(1)(2)(3)の実験により我々は methyl bromide 単一製品の分析法として次の定量法を適用し得ることを知つた。

定量法（A） 小硝子球に試料約 0.5g をとりその先端を封じて内容物を精秤する。これを 1N

methanolic NaOH 50cc を容れた 200cc 容の肉厚巻ロナス型フラスコ内に入れゴム栓を施して針金でガスのもれないようにしばる。これを寒剤(食塩と氷)で充分冷却後，烈しく振盪してガラス球を破砕し 50°～60° で 1時間反応させ，冷却後，フラスコの内容物を 250cc メスフラスコにて定容となし，その 50cc をとり HNO_3 (1+3) で弱酸性とし，稍々過剰の $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$，鉄明礬指示薬 3cc，ニトロベンゾール 5cc を加え，良く振盪後 $\frac{N}{10}$ NH_4SCN で滴定する。別に盲検を行い，消費された $AgNO_3$ の cc 数より methyl bromide の量を算出する。

(B) methyl bromide に少量のクロールピクリンを混入した場合の定量法に就いて。

methyl bromide 中にクロールピクリンが混入している場合には前述の方法で定量すればクロールピクリンもアルカリに依つて分解するので，これに依つて生じた Cl イオンが妨害を与えるものである。この影響を除去するため Helmut Doering[6] 法に依つて実験を試みた。

Helmut Doering 法

前述の方法により試料を分解後，methanol を完全に溜去する。冷却後，残渣を水にて溶解し，250cc メスフラスコにて定容とする。これより 25cc をとり塩酸で弱酸性とし 5% 次亜塩素酸ソーダ 20cc を加え，更に HCl 10cc を加えた後過剰の HCl を粉末炭酸カルシウムで中和し，更に液が白濁する迄加える。弱い火で 30分間煮弗し，次に 20% 蟻酸ソーダ 10cc を徐々に加えて，過剰の次亜塩素酸ソーダを除き，更に 10分間煮沸し，しかる後室温に冷却する。2N HCl を加えて炭酸カルシウムを中和し，更に 10cc を加えて酸性とし，KI 2g 及び 10% モリブデン酸アンモン数滴を加え，遊離したヨウ素を 0.2N $Na_2S_2O_3$ で澱粉指示薬を用いて滴定する。別に盲検を行い，0.2N $Na_2S_2O_3$ の消費量より methyl bromide の量を算出する。

$$0.2N\ Na_2S_2O_3\ 1cc = 0.003166g\ CH_3Br$$

(1) Volhard 法との比較

Helmut, Doering 等の実験は海水中の Br の微量定量について行つたものであり，これが本試料の如く Br が多量の場合にも適用しうるか否かを確かめるため Volhard 法と比較検討したところ同一の結果を得た。(第4表)

従つて Cl の存在する場合でも methyl bromide の定量にこの方法が適用出来る。

第4表

試料 (g)	Vclhard 法		Doering 法	
	CH_3Br(g)	実験値(%)	CH_3Br(g)	実験値(%)
0.4248	0 4253	100.1	0 4224	99.4
0.4396	0.4362	99.2	0.4370	99 4
0.4990	0 4967	99.5	0.4936	98 9
0.5296	0.5304	100.2	0.5258	99.3
0.6311	0.6256	99.1	0.6275	99.4
0.7169	0 7138	99.6	0 7160	99.9
0 7246	0.7226	99 7	0.7225	99.7
		平均 99.6		平均 99.4

（2） クロールピクリンの及ぼす影響

試料 0.5g に純度 97.9% のクロールピクリンを加え前述の方法に依り methyl bromide を定量しクロールピクリンの影響を調べた結果は第5表の通りである。

第5表

試料 組成			実験値			
CH_3Br(g)	クロールピクリン%		CH_3Br(g)	%	クロールピクリン(g)	%
0.5289	0.0184	3.4	0.5255	99.4	0.0148	80.4
0.5145	0.0210	3.9	0.5114	99.4	0.0186	88.6
0.5032	0.0317	5.9	0.4989	99.2	0.0208	65.6
0.5209	0.0487	8.6	0.5180	99.4	0.0304	62.4
0.6341	0.0700	9.9	0.6274	98.9	0.0584	83.4
0.5359	0.0789	12.8	0 5327	99.4	0.0661	83.8

クロールピクリンの混入は methyl bromide の定量には始んど影響を及ぼさない。〔消費 $AgNO_3$(cc)-(CH_3Br（実験値 g）÷0.009495)〕×0.003546×1.5463＝クロールピクリン量g によつて計算する時はクロールピクリンの定量値は理論値の 62～88% となるのでこの方法ではクロールピをクリン定量することは出来ない。

（3） Methylbromide 及びクロールピクリンの分離定量に就いて。

次の方法により分離定量を試みた。

即ち methyl bromide とクロールピクリンを夫々硝子球にとり，こもを分解フラスコに入れ，前述の方法により methyl bomide を分解し，これを冷却後 2% 過酸化ソーダ溶液 50cc を加え湯煎上にて1時間還流する。

methanol を完全に溜去し，250cc フラスコで定容とし，これより 50cc をとり Volhard 法で滴定する。又一方 25cc をとり前記 Doering 法により mehyl bromide を算出し，前記

計算式でクロールピクリンの量を算出する。

第6表

試料組成			実験値			
methyl bromide g	クロールピクリン g	クロールピクリン %	methy bromide g	methy bromide %	クロールピクリン g	クロールピクリン %
0.5940	0.0553	8.5	0.5896	99.8	0.0507	91.7
0.4403	0.0423	8.8	0.4364	99.1	0.0392	92.7
0.5976	0.0605	9.2	0.5965	99 8	0.0580	95.9
0.4510	0.0530	10.5	0.4473	99.2	0.0495	93.4
0.3697	0 0459	11.0	0.3695	100.0	0.0482	105.0
0.4305	0.0664	13.4	0.4292	99.7	0.0625	94.1
0.3685	0.0569	13.4	0.3657	99.2	0.0583	102.5
0.3561	0.0984	21.7	0.3541	99.4	0.0953	96.9
0.4087	0.1415	25.7	0.4054	99.2	0.1378	97.4

第6表に示す如く mthyl bromide とクロールピクリンの混合物の場合，クロールピクリン含量 8～25% の範囲では methyl bromide は平均 99.4% の精度で，定量出来るのであるが，クロールピクリンは max. 105% min 91.7% 平均 96.6% にとどまる。

(1)(2)(3)の実験により我々は methyl bromide，とクロールピクリン の混合剤の分析法として次の定量法を提案するものである。

定 量 法

前記(A)の方法に依り methyl bromide を分解し，これに 2% 過酸化ソーダ溶液 50cc を加え，湯煎上で1時間還流する。次に湯煎上で methanol を完全に溜去し，冷却後残渣を水にて溶解し，250cc メスフラスコにて定容にする。

これより 25cc を 200cc 三角フラスコにとり，2N HCl で弱酸性とし 5% 次亜塩素酸ソーダ 20cc 及び 2N HCl 10cc を加えた後，過剰の HCl を粉末炭酸カルシウムで中和し，更に液が白濁する迄加えて弱火で 30 分間煮沸する。次に注意して 20% 蟻酸ソーダ 10cc を徐々に加えて過剰の次亜塩素酸ソーダを除き，更に 10 分間煮沸した後，冷却する。2N HCl を加えて過剰の炭酸カルシウムを中和後，更に 2N HCl 10cc を加えて酸性とし，KI 2g 及び 10% モリブデン酸アンモン数滴を加え，遊離するヨウ素を 0.2N $Na_2S_2O_3$ で澱粉指示薬を用いて滴定する。別に盲検を行い 0.2N $Na_2S_2O_3$ の消費量より methyl bromide の量を算出する。

$$0.2N\ Na_2S_2O_3\ 1cc = 0.003166g\ CH_3Br$$

又一方 50cc をとり HNO_3(1+3)で酸性とし，稍々過剰の $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$ を加え，更に鉄明礬指示薬 3cc ニトロベンゾール 5cc を加えて良く振盪後 $\frac{N}{10}$ NH_4SCNで滴定する。別に

盲検を行い $AgNO_3$ の消費量より次式を用いてクロールピクリンの量を算出する。

$$\left[\frac{N}{10}AgNO_3-(CH_3Br(g)\div 0.009495)\right]\times 0.003546\times 1.5463=\text{クロールピクリン}(g)$$

$AgNO_3$：試料の分解により生じた Br イオン及び Cl イオンと結合する $\frac{N}{10}AgNO_3$ の cc 数

CH_3Br：実験により求められた試料中の CH_3Br の g数

要　約

1. methyl brormide は methanolic NaOH と反応して遊離する Br イオンを測定することにより 99.6% の精度で定量し得た。
2. methyl bromide の分解によつて生ずる Br イオンを定量する際 Volhard 法と Helmut Doering 法とは両者殆んど同一の結果を得た。
3. クロールピクリンを混入した場合は上記の分解条件に更に Na_2O_2 を用いてこれを分解し，Volhard 法と Helmut Doering 法により全遊離ハロゲンイオンと Br イオンを測定してこれより methyl bromide 及びクロールピクリンを算出することが出来た。この方法によればクロールピクリン含有量 25%以下の範囲では定量精度は methyl bromide 99.4. クロールピクリン 96.6% であつ た。

参 考 文 献

(1) Busby & Drake; Ind, Eng. chem. anal. ed. 10 390 (1938)

(2) Strenger; 〃 11 121 (1939)

(3) Chisholm; 〃 16 538 (1944)

(4) Lewis; J. soc. chem. Ind 64 57 (1945)

(5) Gunther; anal. chem. 21 1289 (1949)

(6) Doering; Z. anal. chem. 108, 255 (1937)

Summary

1. We determined methyl bromide with accuracy of 99.6%, estimating free Br ion produced by reaction of methyl bromide and methanolic NaOH.
2. We obtained the same results both by Volhard's and Helmut Doering's method, in determination of free Br ion produced from methyl bromide.
3. In case of containing chloropicrin the sample should at first be decomposed with above procedure and then with sodium peroxide. After determination of total free hologen by Volhard's method and then Br ion only by Helmut Doering's method, the percentages of methyl bromide and chloropicrin can be calculated.

In the mixture of methyl bromide and chloropicrin we determined methyl bromide and chloropicrin with accuracy of 99.4% and 95.0% respectively.

稻胡麻葉枯病菌分生胞子に対する有機殺菌剤の毒力比較

飯田格・古山清・綾正弘

Comparative toxiciy of organic fungicides to the conidia of *Ophiobolus Miyabeanus* Ito et Kurib.

By Wataru Iida, Kiyoshi Koyama and Masahiro Aya

緒　　言

従来から病害の薬剤防除には銅，水銀剤等の金属化合物が主に使用されていたが，これらは薬害の点で種々問題があり，それらにくらべて有機殺菌剤は比較的安全である。米国では金属化合物から漸次有機化合物へと置換えられつつあるようである。我が国でも試験中のものから既に実用に供されている薬剤もある。

筆者等は有機殺菌剤の生物検定の観点から先づ稻胡麻葉枯病菌分生胞子に対する毒力の比較を行つたのでここに報告する。

実験材料並びに方法

実験に供した薬剤は Spergon (Tetrachloro-para-benzoquinone, 有効成分 48% United states Rubber Company 製), Phyyon (2-3-dichloro-1, 4-naphtoquinone. 有効成分 97% ditto) Zerlate (Zinc-dimethyldithiocarbamate. 有効成分 76%, Du Pont de Nemours Company 製) Fermate (Ferric dimethyl dithiocarbamate, ditto) Dithane (Zinc ethylen bisdithiocarbamate, 有効成分 65% Rhon & Hass Company 製) で何れも水和剤である。

上記薬剤を何れも蒸溜水で各濃度の懸濁液を調製して，沈澱塔を使用してスライド硝子に噴霧した。薬液噴霧後，湿室法によつて分生胞子発芽試験を行つた。供試菌は稻胡麻葉枯病菌（京都13第菌）を Richards 氏寒天培養基で 10～12日間，28°C において培養したものを用いた。発芽管が胞子の最大短径の $^1/_2$ 以上の場合を発芽と見做した。

実験結果並びに考察

各薬剤の濃度に対する発芽抑制率は第1表に示す。表における薬量をその対数に変換したものを x ($\log_{10}$ (Dose$\times 10^3$) 但し Phygon は $\log_{10}$ (Dose$\times 10^4$) 発芽抑制率を Probit に変換したものを Y，として薬量死亡率曲線(1)の計算をおこなつた。

表 1.　稲胡葉枯病菌の分生胞子に対する毒力比較

Comparative toxicity to the conidia of Ophtobolus Miyabeanus ito et Kuribayashi

殺菌剤 Fungicide	薬剤の使用濃度及び発芽抑制率 Dose(%) and its Per cent inhibition of germination					
	0.015	0.020	0.025	0.03	0.039	0.050
Spergon	19.2	26.7	30.0	37.1	47.4	66.6
Zerlate	47.0	56.7	59.2	63.2	70.5	81.0
Fermate	52.5	63.0	65.6	69.7	76.4	80.9
Dithane	34.8	47.2	50.9	65.8	73.1	83.7
	Dos (%) and its per cent inhibit on of germination					
	0.001.	0.002	0.0025	0.0031	0.0039	0.0050
Phygon	16.0	35.2	46.7	57.4	79.6	84.5

表 2.　表1の資料の投薬量一反応曲線

Dosage-responoe relationship for data in Tablle 1.

殺菌剤名 Fungicide	Equation	D.F.	χ^2app.	b〔Fid.limit (P-0.05)〕	logLD50〔Fid. limit (P-0.05)〕
Spergon	Y=3.5879+0.2382x	4	9.213	0.238 0.039	5.922±0.371
Phygon	Y=3.3154+0.3952x*	4	7.419	0.395±0.043	4.263±0.289
Zerlate	Y=4.6541+0.1529x	4	8.719	0.153 0.042	2.226±0.960
Fermate	Y=4.8094+0.1494x	4	1.091	01.49±0.044	1.265±0.933
Dithanee	Y=4.0713+0.2631x	4	1.989	0.263±0.041	3.590±0.271

x* is $\log_{10}$ (Dose$\times_{10^4}$),　x is $\log_{10}$ (Dose$\times_{10^3}$),　Y is mortarity in probit.

x^2 検定の結果は，各回帰線とも適合している。さきに Dimond 等(2)は Tetramethyl-disulfide の薬量死亡率曲線が複合反応曲線 (Compound response Curve) になることを報じ，Horsfall (3) はそれを毒物学的に説明している。即ち高濃度では分子の型により，低濃度では2種のイオン (2種の Dithiocarbamate) の作用によるのであろうと云つている。筆者等の実験では同じ Dithiocarbamate 系に属する化合物 (フアーメート，ザーレート) でもかかる複合反応曲線を示さなかつた。McCallan (5) は発芽抑制率を Probit にとり，薬量の対数にプロットしたとき，その反応曲線が上下で折れるのと，中央で折れる型があつて，それらの型は主に薬剤によるが，病原菌の種類でも起ることがあると述べている。

(3) と筆者等との実験では供試菌，濃度範囲などが異るので複合反応曲線を示さなかったのではないかと考えられる。

次ぎに薬剤間の毒性の差異を分析した。

表 3. 表2の x^2 分析 Analysis of x for data of Table 2.

殺菌剤名 Fungicide	Parallelisum of regression		Residual heterogenity		Total	
	D.F.	S.S.	D.F.	S.S.	D.F.	S.S.
Splrgon.Phygon.Zerlate. Fermate.Dithane	4	83.180	20	28.341	24	111.521
Dithane.Splrgon.Phygon	2	31.010	12	18.531	14	49.541
Splrgon.Phygon	1	27.668	8	16.542	9	44.210
Dithne.Spergon	1	1.501	8	11.112	9	12.613
Zerlate.Fermate	1	0.014	8	9.810	9	9.824

表から認められる如く，Fermate-Zerlate-Dithane-Spergon は回帰の平行性が認められなかつた。いいかえると，稻胡麻葉枯病菌分生胞子には同じように作用することが示された。Phygon-Spergon の比較は有意であつた。Fermate と Zerlate とは化学構造が非常に似ているから，その作用も同じようであると考えられる。Spergon と Dithane は化学構造が異るにも拘わらず，同じように作用すること，Phygon と Spergon は化学構造が似ているにも拘わらず，作用が異なつていた。

次ぎに薬剤間の毒力を logLD50 で見ると，Phygon Fermate, Zerlate, Dithane, Spergon の順であつた。さきに栗林，市川(4)は多くの病害に対する有機殺菌剤の効果について詳細な試験をされ，その結果 Dithane は概して多くの病害に Phyyon よりすぐれた効果を示したこと，稻胡麻葉枯病に対しては銅剤と同程度の効果を示したことを報告している。筆者の稻胡麻葉枯病菌分胞子を対象にしたスライド試験では Dithane は供試した薬剤中でその毒力は弱い方であつて，栗林等(4)の圃場試験の結果とは異つている。Dithane が室内では殺菌力が小さいにも拘わらず，圃場において効果を示すこと，Phygon が室内で強い殺菌力を示すにも拘わらず，圃場における効果と，室内における毒力とは必ずしも平行しないことをこれらの事実は示しいてるのかもしれない。特に撒布予防剤としては，毒力のみでなく固着性，撒布後の寄主作物上における変化，すなわち残効の問題が重要であることを物語るものである。今後薬剤と気象状態，寄主作物との関係について究明することが，病原菌に対する作用と同様残された問題である。

摘　　要

1. 稻胡麻葉枯病菌分生胞子に対する有機殺菌剤の毒力をスライド試験によつて検討した。

2. 稻胡麻葉枯病菌分生胞子に対して Zerlate-Fermate ならびに Dithane-Spergon は同じような作用を示し，Spergon-Phygon は異つた作用を示した。

3. logLD50 は次の順であつた。Phygon>Fermate>Zerlate>Dithane>Spergon。

文　　獻

1. Bliss, C. I. : Ann. App. Biol. *22, 134-167 (1940)* 2. Dimond, A. E., J. G. Horsfall, J. W. Heuberger and E. M. Stoddard : Cornell Agr. Exp. Statt. Bull. 451, 635-665 (1941) 3. Horsfall, J.G. : Fungicide and their action, Chronica Botanica Company, waltham, Mess., U.S.A.N. Y. (1945) : 4. 栗林数衛，市川久雄，宮川幸重，寺沢租：長野農試報告，昭和26年 (1951) 5. McCallan, S. E. A., R. I. Wellman and F. Wilcoxon : Contr. Boyce Thompson Inst. 12, 49-77 (1941) 6. Wilcoxon, F.and S. E. A. McCallan : Contr. Boyce Thompson Inst. 10, 329-338 (1939)

Summary

1. We made a slide germination test to compare of the toxicity of Zerlate, Fermate, Phygon, Spergon and Dithane in water suspension to conidia of *Ophiobolus Miyabeanus* Ito et kuribayashi.

2. The parallelism of regressione line indicates similarity in the mode of action to the conidia. The parallelism of regression line was shown Zerlate-Fermate, Dithane-spergon, and it was not shown Phgon-Spergon.

3. Fungistatic action at log LD50 of fungicides used to the conidia of Ophiobolus Miyabeanus is as follows: Phygon>Fermate>Zerlate>Dithane>Spergon.

稻胡麻葉枯病菌の葡萄糖消費量に及ぼす 2—3 殺菌剤の影響について

飯田格・古山清・綾正弘

On the influence of fungicides upon the consumption of glucose by Ophiobolus Miyabeanus Ito et Kuribayashi

By Wataru Iida, Kiyoshi Koyama and Masashiro Aya

緒　　言

通常殺菌剤の生物検定には胞子発芽試験が多く行われているが，これは定性的反応（all or none response）であつて胞子発芽の判定に曖昧さがともなうのでこのような欠点を補うために定量的反応（Graded response）のひとつとして，葡萄糖の消費量，ならびに菌糸の発育重量による検定が出来るか否かを試みた。

実験材料並びに方法

Spergon, Zerlate, Fermate, Dithane は $\log\sqrt{2}$ (Dose$\times 10^3$), Phygon, 昇汞，硫酸銅は $\log\sqrt{2}$ (Dose$\times 10^4$) がそれぞれ 1, 2, 3, 4, の濃度になるように，培養液殺菌冷却後，病原菌接種の際に加えた。病原菌は稻胡麻葉枯病菌（京都13号菌）を使用した。葡萄糖は Richards 氏培養液 1l に 10g 加えた。病原菌接種後 28°C で 12 日間培養し，濾液についてベルトランド氏法で分析し，葡萄糖の消費量を求めた。発育した菌糸は常法によつて乾燥秤量した。

実験結果並びに考察

実験結果は第1表，第2表に示す。

表 1 稻胡麻葉枯病菌の菌糸の生長に及ぼす殺菌剤の効果. Effect of fungicides on the growth of mycelium of Ophiobolus Miyaeanus.

Fungicide	Replication	log. dose			
		1	2	3	4
Phygon	1	85.0	72.0	17.0	7.2
	2	69.2	71.5	24.0	4.0
	3	60.0	70.0	30.0	2.5
	4	96.0	70.0	24.0	4.5

Fermate	1	160.0	167.0	25.0	15.0
	2	140.0	175.0	25.0	20.0
	3	165.0	132.0	32.0	20.0
	4	165.0	170.0	25.0	10.5
Copper sulfate*	1	200.0	145.5	140.0	90.0
	2	200.5	150.0	135.5	70.0
	3	190.5	186.4	180.0	80.8
	4	195.0	145.0	140.0	100.0
Spergon	1	222.0	160.0	90.0	40.0
	2	200.0	162.0	85.0	45.0
	3	220.0	145.0	90.0	50.0
	4	200.0	150.0	90.0	40.0
Mercuric Chloride*	1	222.0	160.0	90.0	40.0
	2	200.0	162.0	85.0	45.0
	3	220.0	145.0	90.0	50.0
	4	200.0	150.0	90.0	40.0
Zerlate	1	220.0	203.0	180.4	140.0
	2	215.0	205.5	190.0	185.2
	3	200.0	204.0	195.0	130.0
	4	225.0	205.0	200.0	146.5
Dithane	1	170.0	170.0	140.0	100.0
	2	142.0	150.0	150.0	185.0
	3	160.0	170.0	170.0	135.0
	4	160.0	180.0	171.0	150.0

表中の数字は菌糸の乾燥重 (mg), *印を附した殺菌剤の対数薬量は $\log\sqrt{2}$ (薬量×10^4) でありその他の殺菌剤は $\log\sqrt{2}$ (薬量×10) である。 Figures in table in dry wt. (mg). mycelog Dose (%) of asterisked fungicides are $\log\sqrt{2}$ (Dose×10^4) and other fungicides are lium, $\log\sqrt{2}$ (Dose×10^3)

表 2. 稻胡麻葉枯病菌の葡萄糖の消費に及ぼす殺菌剤の効果

Effect of fuegicides on the consumption of glucose of Ophibolus Miyabeanus.

Fungicide	Replication	Log. dose			
		1	2	3	4
Phygon*	1	23.3	18.5	6.9	2.4
	2	26.2	21.5	12.4	2.4
	3	15.3	16.9	16.0	11.0
	4	14.7	21.5	12.2	3.3
Fermate	1	77.3	66.5	22.5	13.3
	2	80.2	65.3	24.7	20.0
	3	78.0	68.0	20.0	12.2
	4	74.9	68.6	28.0	16.7
Copper Sulfate*	1	74.4	57.6	51.7	1.7
	2	74.4	59.8	60.0	3.0
	3	75.5	64.5	54.4	7.5
	4	77.8	63.3	52.8	1.0

Spergon	1	79.4	75.5	47.5	33.6
	2	77.6	58.3	51.5	28.2
	3	77.2	66.7	51.7	34.2
	4	71.7	57.2	48.0	28.0
Mercuric * Chloride	1	56.1	46.6	27.0	1.3
	2	47.5	46.0	25.0	9.5
	3	44.6	49.5	26.9	7.7
	4	45.8	48.5	20.4	2.2
Zerlate	1	74.8	60.0	33.0	12.5
	2	76.3	72.2	23.2	20.0
	3	81.3	65.0	30.0	15.8
	4	78.0	69.8	27.5	20.0
Dithane	1	84.7	77.5	65.7	27.5
	2	76.8	76.8	68.8	34.5
	3	76.0	69.0	58.0	52.0
	4	76.0	70.3	52.0	29.5

Figures in table is residual glucose in filterated (10c c).

第1表，第2表の結果について，各薬剤毎に曲線の当てはめを行つた。その結果を第3表第4表に示す。

表 3.　表1の資料に曲線をあてはめる分析

Analysis for fitting curves to the data of Table 1

Fungicide used	Fitted Eq.	$Y=1502440-121x^{*}+56.325x^{*2}-8.750x^{*3}$		
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
Copper sulfate	Cl.	9968.11	1	
	Cq.	1383.84	1	
	Cc.	551.26	1	
	Concentration	11903.21	3	
	Reprication	36.14	3	12.05
	Error	68.11	9	7.57
	Total	12007.46	15	
	Fitted E.q.	$Y=7.159+128.674x-67.650x^{2}+9.020x^{3}$		
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
Fermate	Cl.	4978.59	1	
	Cq.	585.90	1	
	Cc.	585.90	1	
	Concentration	10233.26	3	
	Reprication	33.39	3	11.13
	Error	171.82	9	19.09
	Total	10438.47	15	

Dithane	Fitted Eq.	$Y=67.290+17.070x-6.570x^2$		
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	4978.59	1	
	Cq.	690.38	1	
	Cc.	27.26	1	
	Concentration	5696.23	3	
	Reprication	139.65	3	45.55
	Error	158.01	9	17.56
	Total	5990.89	15	
Spergon	Fitted Eq.	$Y=92.845+14.900x$		
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	4669.57	1	
	Cq.	353.44	1	
	c.	126.51	1	
	Concentration	5146.52	3	
	Reprication	29.76	3	9.92
	Error	137.06	6	15.23
	Total	5316.34	15	
Mercuric chloride	Fitted Eq.	$Y=29.780-5.000x$ *		
	Nature of variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	500.90	1	
	Cq.	33.93	1	
	Cc.	16.47	1	
	Concentration	550.00	3	
	Reprication	16.63	3	5.54
	Error	137.69	9	20.85
	Total	755.22	15	
Zerlate	Fitted Eq.	$Y=18.297+169.768x-86.550x^2+11.540x^3$		
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	10534.05	1	
	Cq.	3.24	1	
	Cc.	959.12	1	
	Concentration	11496.41	3	
	Reprication	24.08	3	8.03
	Error	71.39	9	7.99
	Total	11582.38	15	

	Fitted Eq.	$Y=92.840-14.900x^*$		
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
Phygon	Cl.	4437.22	1	
	Cq.	35.40	1	
	Cc.	0.09	1	
	Concentration	4472.71	3	
	Reprication	169.21	3	56.40
	Error	152.44	9	16.94
	Total	4794.36	15	

Yは表1から推定した菌糸の乾燥量であり，x* は * 印を附した殺菌剤の対数薬量(Y s the dry weight of mecelium estmated from Table 1, x* 's the log dose of ahter sxed fungicide.)

表 4. 表2の資料は曲線をあてはめる分析

Analysis for fitting curves tothe data of Table 2.

	Fitted Eq.	$Y=397.317-304.651x^*+122.190x^{*2}-16.296x^{*3}$		
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
Copper Sulfate	Cl.	21222.61	1	
	Cq.	0.56	1	
	Cc.	1911.01	1	
	Concentration	23134.19	3	
	Reprication	196.69	3	62.23
	Error	1271.56	6	141.28
	Total	24008.44	15	
	Fitted Eq.	$Y=231.190+675.90x-328.440x^2+43.792x^3$		
	Nature of Vaarition	S. S.	D. F.	M. S.
Fermate	Cl.	61438.69	1	
	Cq.	232.56	1	
	Cc.	13807.51	1	
	Concentration	75478.69	3	
	Reprication	48.69	3	16.23
	Error	1579.56	9	175.51
	Total	16047.07	15	

Dithane	Fitted Eb. $Y=95.062+1644.688x+857.813x+114.357x^3$			
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	14084.72	1	
	Cq.	156.67	1	
	Cc.	941.87	1	
	Concentration	15183.31	3	
	Reprication	143.75	3	
	Lrror	715.99	9	4.85
	Total	16047.07	15	795.54
Spergon	Fitted Eq. $Y=170.00-7.45x$			
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	1095.20	1	
	Cq.	156.67	1	
	Cc.	941.87	1	
	Concentration	15183.31	3	
	Reprication	143.75	3	
	Error	715.99	9	4.85
	Total	160.47.07	15	795.54
Mercuric Chloride	Fitted Eq. $Y=355.863-56.750x$ *			
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	64014.61	1	
	Cq.	126.56	1	
	Cc.	177.01	1	
	Concentration	64318.24	3	
	Reprication	150.69	3	50.23
	Error	576.51	9	64.08
	Total	65045.44	15	
Zerlate	Fitted Eq. $Y=315.189-130.938x+47.816x^2-63.75x^3$			
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
	Cl.	11980.51	1	
	Cq.	1827.56	1	
	Cc.	292.61	1	
	Concentration	14100.68	3	
	Reprication	294.69	3	98.23
	Error	214.56	9	23.84
	Total	14609.94	15	

	Fitted Eq. Y=148.181−11.525x*			
	Nature of Variation	S. S.	D. F.	M. S.
Phygon	Cl.	2656.51	1	
	Cq.	248.07	1	
	Cc.	94.61	1	
	Concentration	2999.19	3	
	Reprication	1279.19	3	16.23
	Error	1794.56	9	175.51
	Total	6070.94	15	

Yは表2から推定した濾液中の残存葡萄糖の量（Y is the amount of residual glucose in filterated estimated from Table 2.）

Fermate, Zerlate は葡萄糖消費量，菌糸発育量ともに薬量の減少にともなつて，曲線的な増大し，Phygon, Spergon は直線的な増大を示した。前2者は同じヂチオカーバメート系であ量り，後2者はキノン系であり，系統の類似する薬剤はその作用型もまた，同様な傾向をもつことが観察された。Dithane も曲線的傾向を示し，葡萄糖の消費量と菌糸発育量では異る傾向を示した。両者の現象が平行的でない点については今後更に研究の余地がある。又同じ金属塩であつても，硫酸銅は両者とも曲線的であるし，昇汞は直線的であつた。

葡萄糖の消費量，菌糸発育量ともに対数薬量に対して直線的な増大を示した Spergon, Phygon, 昇汞は毒力の比較が容易であるが，他の場合には反応曲線自体にも工夫をこらさねばならないであろう。

菌の代謝物質によつて，糖分の定量が影響される懸念はなかつたが，更に精度を高めるためには，糖分の利用過程に及ぼす影響についての究明，中間体についての研究も必要であろうが，ここでは唯消費された糖分のみを観察し，それを生物検定の一助に応用しようと試みたのである。

摘　　要

本実験は稻胡麻葉枯病菌の葡萄糖消費量並びに菌糸発育量を以て殺菌剤の生物検定の一助になり得るかを試験した。使用薬剤は Spergon, Fermate, Zerlate, Dithane 硫酸銅，昇汞であつて，それらの投薬量反応曲線は次のような型に類別することができた。

（a） 葡萄糖消費量，菌糸発育量ともに直線的なもの……Phygon, Spergon, 昇汞

（b） 葡萄糖消費量，菌糸発育量ともに曲線的なもの……Fermate, Zerlate, 硫酸銅

（c） 葡萄消費量，菌糸発育量，ともに曲線的であるが傾向を異にするもの……Dithane

このことから上記測度を用いても（a）の型に属する殺菌剤の効力の比較は可能であるが（b）（c）の型を示す殺菌剤はさらに検討しなければならないことが解つた。

稻種子に依る 2,4–D の簡易検知法

古山 清・飯田 格・綾 正弘

On the simple method to find out existense of small 2,4-D.

K. Koyama, W. Iida, M. Aya

I 緒 言

2,4-D が水田除草剤として本邦に導入されるや，その卓越した効力に依つて，逐年その使用水田面積は増大し，更に畑地，桑園，果樹園の除草にも取り入れられ，或いは本来の植物ホルモンとしての利用も企てられる等，目覚しい普及振りを示し，今後も益々本剤の使用は多くなるものと思われる。しかし極めて微量でも植物生理に大きな影響を与える 2,4-D は，その使用増加に伴つて生起する事故も又多くなることは予想に難く無い。導入以来発生した事故の中には，病虫害防除用の噴霧機や桶等を，2,4-D 撒布或いは調製に用い，爾後の洗滌が不十分のまま薬剤撒布や灌水に用いて，感受性作物に薬害を惹起したと言うことも各地に在つたようで，筆者等も同様な事実を経験して居る。そのため一時，所謂兼用噴霧機の洗滌法が論議され，各所で洗滌法の試験が実施された。その結果現在では，ソーダ塩使用の場合の洗滌法は大体結論が出たようである。しかし洗滌後，果して，2,4-D が作物に害を及ぼさない迄に除去されたか否かを調べるのは，結局，感受性植物に最後の濯ぎ水を撒布して，害徴の現われるか否かを検するのが一番確実であり，指導も又その線で行われている。筆者等も撒布器具の洗滌試験を実施し，水田畑地に使用する濃度の 2,4-D を撒布した器具は，ソーダ塩，アミン塩の場合は，清水で 2-3 回，水をかえて少しく丁寧に濯げば，実用的には殆んど支障がないと言う結果を得ている。その洗滌試験に伴い，大根，白菜，トマトの実生苗に各種の濃度の 2,4-D 液を撒布して，それ等の反応を検したが，一見して認められる異常の発現は，10万倍程度の稀薄液になると，明瞭に出る場合と，出ない場合があり，実用上いささか疑懼を感じた。このため 2,4-D 使用者にとつて更に簡便で，少くとも，100 万倍以上の濃度の 2,4-D の存在を認め得る検知法を案出する必要を感じた。もつとも従来より優れた植物ホルモンの定量法が数多くあるが，必ずしも噴霧機洗滌試験などには実用的でないと思われるので，筆者等は一般に植物ホルモンが，禾穀類種子の発芽に際し，或濃度範囲では，葉鞘，中莖の伸長を促進し，或いは発根を抑制する事実を利用して，実用的な 2,4-D 検知法を案出するため，種々の禾穀類種子に就いて予備試験を行つたが，特に稻種子に依り，利用可能と思われる成績を得たので，その一部を概略記述し参考に供する次第である。

Ⅱ 稲種子発芽に及ぼす 2,4- D の影響

実験方法並に結果

南方いね(南方系陸稲)を比重選し(1.15)ウスプルン 1000 倍液に時 6 時間浸漬したものを乾燥して，塩化石灰デシケーター中に貯蔵し，試験実施に当り，蒸溜水に浸漬し 2 昼夜 28°C～30°C に保ち僅かに芽を切つた種子のなるべく均一なものを選んで，各種の濃度に調製した 2,4-D 酸液(国産ソーダ塩，酸当量 82.3%) を 10 cc 宛注入した 3 寸シヤーレーに，20～25 粒宛投じて 24°C の定温器中(暗黒)に 3～4 昼夜保ち発芽の状況を検した。結果は第 1～3 表の通りである。

第 1 表 (26°C～28°C)

濃度	芽長	中茎長	根長	濃度	芽長	中茎長	根長
100 倍	— 糎	— 糎	— 糎	5 万倍	1.98 糎	0.33 糎	— 糎
500 〃	1.01	0.2)	—	10 〃	1.84	0.44	—
1000 〃	1.62	0.25	—	50 〃	2.02	0.56	—
5000 〃	1.77	0.30	—	100 〃	2.14	0.52	—
1 万 〃	1.99	0.34	—	標準	1.69	0.20	4.70

第 2 表 (26°C～28°C)

濃度	芽長	草丈	根長	濃度	芽長	草丈	根長
100 万倍	1.81 準	1.86 糎	— 糎	2000万倍	1.50 糎	1.71 糎	1.63糎
200 〃	1.69	1.96	0.31	4000 〃	1.60	2.11	2.72
400 〃	1.66	1.68	0.44	6000 〃	1.62	1.75	2.81
600 〃	1.68	1.66	0.74	8000	1.51	2.21	3.61
800 〃	1.63	1.85	0.88	1 億倍	1.55	2.04	4.21
1000 〃	1.83	2.05	1.22	標準	1.65	2.01	4.85

但し，芽長＝中茎＋鞘葉　根長＝主根長　草丈＝中茎＋初生葉

第 3 表 (24°C～27°C)

濃度	根長	濃度	根長
100 万倍	0.22 糎	3200 万倍	4.04
200 〃	0.36	6400 〃	4.95
400 〃	0.71	12800 〃	6.43
800 〃	1.22	25600 〃	6.82
1600 〃	3.77	標準	7.18

備考
第1表及び第2表の 2,4-D 液は蒸溜水にて，第3表の 2,4-D 液は井水にて調製した。

以上の試験により，

(1) 100 倍液中では幼芽幼根の伸長は全く認められない。

(2) 幼芽(鞘葉)の伸長は 200 倍で僅かに認められ，爾後濃度の低くなるにつれて，伸長度は

異常に大となり，10万倍—100万倍で最高に達し，更に稀薄濃度になると漸次減少し，無処理と大差がなくなる。

（3） 中莖の伸長は 400 倍附近で明瞭となり，10 万倍—100 万倍で最高に達し，漸次減少し1000万倍附近で無処理と大差がなくなる。

（4） 根の伸長は100万倍附近で僅かに認められ，濃度の低くなるにつれて無処理区に接近するが，1 億倍附近迄は抑制されるようである。

（5） 初生葉は 100 万倍附近で鞘葉より抽出するようになり，1000 万倍附近で無処理と大差がなくなる。

（6） 別に農林1号を供試して行つた実験及び本実験の範囲内では，2, 4-D に依る一次根系の発根数の増加は認められなかつた。

等の事実が観察された。なお，別に略々同様な方法を以て，100 万倍液中で日本稻（水稻粳11種，水稻糯5種，陸稻粳5種，陸稻糯1種）外国稻（水稻10種，陸稻1種）33 種の発芽試験を行つたが殆んど発根は認められなかつた。又陸稻は水稻より 2,4-D に対する感受性が大きいようで，特に中莖の伸長度は水稻より大で，中山氏がヘテロオウキシンを用いて試みたと同様の結果を得た。以上の事実を応用し，撒布器，調製容器の最後の濯ぎ水を用いて，稻籾の発芽試験を行えば比較的簡単に，2,4-D の存否を相当度の微量まで検知出来るものと思われる。

Ⅲ 稻種子試験法実用化の試験

一般農家で，2,4-D の存否を，稻籾の発芽試験に依り知ろうとする場合を考慮して，2,4-D を水田に使用する時期，即ち7月上旬より8月中旬にかけて実際に即した実験を試みた。

実験方法並に結果

農林1号，愛知旭の種子を2日間井水に浸し芽出しを行い，小皿，西洋皿等の浅い皿に置き，酸量で，1000万倍，2500万倍，5000万倍の濃度に調製した 2,4-D ソーダ塩溶液(井水使用)を，籾が漸く沒する程度に注ぎ，室内散光中（20°C～32°C）に 3 昼夜放置した後，主根の長さを計測して比較した。結果は第4表に示してあるが，5000万倍の濃度に於いても根の伸長は，計測す

第4表

農林1号

濃　度	根　長
1000 万倍	0.54 糎
2500 〃	1.76
5000 〃	3.04
井　水	4.62

愛知旭

濃　度	根　長
1000万倍	0.94
2500 〃	1.87
5000 〃	2.73
井　水	4.38

る迄も無く，明瞭に抑制されるのを認めた。

なお以上の試験は総べて，ソーダ塩を使用して行つたが，別にアミン塩，及びエステル形態の2,4-D, 2,4,5-T 剤（ソーダ塩，エステル）或いは 2,4-D と 2,4,5-T との混合剤に就き以の試験を行つたが，製品の 100 万 ～1000 万倍の濃度範囲では極めて明瞭に発根及び根の伸長が抑制される事実を認めた。

又，発芽試験に用いる容器の面積に対する供試籾数は，大体 2—3 平方糎に対し 1 箇を出ない割合が良く，容器を置く所はなるべく暗所を選び，液の蒸発を防ぐようにすることが肝要である。

Ⅳ 結　　言

以上の各試験に依り観察された事実より，2,4～D 使用時期に，一般使用者が撒布器具中の2,4-D が，作物に害を起こさないまでに除去されたか何うかを知ろうとする場合には，予め稲籾（なるべく無病のものか或いは消毒したもの）を 2～3 昼夜浸漬し，芽を切らせたものを，二分して浅い容器に置き，一方には撒布器具の最後の濯ぎ水を，一方には普通の水を籾が漸く沒する程度に注ぎ，なるべく暗所に保ち，2～3 昼夜の後に幼根の伸長度を比較すれば，相当微量の2,4-D の存在を認知出来，不測の事故を回避出来るものと思われる。

本実験に使用した稲種子は，関東東山農試香山技官，農技研病理昆虫部，渡辺技官の御好意に依り分与を受け，種々の薬剤は，2,4-D 普及会，石原産業株式会社，三共株式会社，長岡駆虫剤製造株式会社，日産化学工業株式会社より提供を受けたもので，ここに記して厚く感謝の意を表する次第である。

引用主要文献

住木諭介　植物ホルモン

小清水卓二　植物生長ホルモン

中山　包　最近の稲研究概観

渡辺正一　トマトに於ける 2,4-D 撒布とヴアイラス類似病徴　農学 3 巻の 2 号　1949

林，小川　ε-アミノカプロン酸に関する二，三の実験　農園 25 巻の 3 号　1950

小野，林　種子の発芽に及ぼす 2,4-D の影響　〃　〃　8 号　1950

川田，鎌田　植物に対する合成生長物質の所謂毒性に就て（謄写印刷）　1949

農林省改良普及部　2,4-D 使用上の諸問題　（　〃　）　1951

2,4-D 普及会　2,4-D 専用撒布器研究会資料第二部　1951

Summary

2, 4-D acid is so injurious to the rice seedling, that even in the concentration of 0.02 p.m. the growth of rice seedlings is injured.

Thus, from the above mentioned facts, the existence of 2, 4-D is found by the rice-seed germination test of using final water for rinsing 2, 4-D sprayer.

スライド試験と接種試験との関係について

飯田　格・古山　清・綾正　弘

On the relation between the spore germination test on the slide and the inoculation test.

By Wataru Iida, Kiyoshi Koyama and Masahiro Aya

緒　　言

撒布予防剤の効力検定には，従来からしばしばスライド硝子上における胞子発芽試験が行われているが，スライド試験では圃場における効力を推定するのに幾多の困難がある。しかしながら厳密な圃場試験には長時日と多大の労力を要し，更に効力に影響を与える多くの因子が含まれているなどの欠点がある。それに比し，スライド試験は短期間に反復実験ができ，影響する因子を或程度限定することが出来るから，これら両者間の関係を見出すことが出来ればこの試験方法でも或程度具体的な効力の推定が可能となるであろう。しかしながらこれら両者を結びつけるには，先づ寄主作物との関係を見出すことが必要である。

寄主作物を使用したこの撒布予防剤の検定に関しては Wellman & MacCallan (9), Horsfall (1), 西門 (3-8), 鑄方 (2) 等の研究がある。Wellman & MacCallan (9) はトマト輪紋病，斑葉病，疫病を対象として，トマト幼苗を用い，多くの化合物について，発病率とスライド上の胞子発芽率との関係を見ている。Horsfall (1) は亜酸化銅による *Macrosporium Saricineforme* 苗に対する室内試験と *Alternana Solani* 菌に対する圃場試験との関係を薬量—反応曲線の傾斜から検討し，室内試験の方が圃場試験よりも急であると述べている。西門 (3—8) は稲熱病は供試稲苗の栽培条件が薬剤の有効度に関係するが，稲胡麻葉枯病ではこの影響がないと述べており，鑄方 (2) は甘藷苗を使用し甘藷黒星病を対象に撒布予防剤の検定を行い，予防価を以て比較することを提唱している。

稲胡麻葉枯病苗は室内試験には比較的広く採用されているので筆者等は，稲胡麻葉枯病を対象としてスライド試験と接種試験との関係をみようと試みた。実験は予備的であつて，不備の点が多いが，参考までに報告する次第である。

実験材料並びに方法

実験に供した病原菌は稲胡麻葉枯病菌（京都 13 号菌）で，薬剤は塩基性炭酸銅を使用した。病原菌は 28°C±2°C で 10 日間，ホプキンス氏寒天培養基で培養し，常法によつて分生胞子懸濁

液を調製した。薬剤は金属銅として 0.015% から 0.09% まで，0.015% 間隔に調製し，予め1/5万反のワグネルポットに精密栽培して置いた各生育期の水稲(農林一号)に，廻転テーブルでエヤコンプレッサーを使用して撒布した。1 ポット当り薬量は出穂期に 60 cc，分蘖期に 50 cc，幼苗期（本葉 5～6 枚）には 20 cc とした。その際供試稲は出来るだけ，葉数，草丈を揃えるように注意した。薬液撒布後はガラス室に放置し，3 日後上記分生胞子懸濁液を噴霧接種し，7 日目に発病調査を行つた。発病調査に際しては，各ポットとから 10 稈を任意に切取り，1 稈につき上部から3葉を選んで，その1葉毎に病斑の大小を分けずに数え，葉長1米当りの病斑数を算出し，無撒布に対する発病程度を百分率をもつて表わし防除率として効力の判定とした。スライド試験は寄主作物に薬液を撒布する際にポット中に立てて，同時に薬液を撒布し，ポット同様にガラス室に置き，接種試験に使用した分生胞子懸濁液を点滴し，常法により発芽試験を行い，発芽抑制率を求め毒力の判定とした。

実験結果並びに考察

葉序と薬効との関係

各薬量に対する防除率は第1表に示す。

表 1.　葉序と防除率との関係

Table I. Relation between the disease control and the leaf arrangement.

Stage of growth	Leaf arrangement	Copper concentration (%) and its per cent disease control					
		0.015	0.030	0.045	0.060	0.075	0.090
Seedling	Top leaf	25.5	39.8	57.2	70.0	73.2	75.5
	Second leaf	22.6	38.8	60.2	71.0	74.2	78.3
	Third leaf	23.1	38.1	57.0	68.0	73.1	70.0
Vegetative growth	Top leaf	19.6	25.5	44.2	55.2	65.0	68.4
	Second leaf	12.5	30.2	44.5	57.4	64.0	71.0
	Third leaf	147.	37.5	47.5	60.0	66.0	63.1
Heading	Top leaf	30.4	33.9	52.7	54.4	60.7	63.1
	Second leaf	54.4	67.8	69.0	66.2	70.2	74.2
	Third leaf	42.7	63.2	65.3	68.1	70.0	71.0

葉序による効力の差は出穂期において大きく現われ，分蘖期には少く，幼苗期には各葉とも同程度であつた。出穂期には第1葉(止葉)において効力少く，第2葉では大で，第3葉は中位であつた。分蘖期においては第3葉で稍々効果大で，1～2 葉は略々同程度であつた。西門 (7) は薬剤を撒布した場合，稻胡麻葉枯病は第3葉より第4葉において薬効力大であると述べている。

筆者等の結果では，出穂期における薬効は西門（7）の結果と同じような傾向が見られたが，幼苗期，分蘖期は西門(7)の結果と異つている。薬剤を撒布した場合の発病状態はすでに西門(7)が指摘したように，葉の老幼，葉の着生角度と薬剤の附着量との関係，罹病の難易と薬剤の効果との関係などの問題があるから一様な結果が得られないものと思われる。無撒布の場合に比し一層複雑である。

生育期と薬効との関係

各葉を生育期別に加え比較して見た。

表 2.　防除率と生育期胞子発芽試験の関係

Table 2. Relation between the disease control and the stage of growth, spore germination test.

Stage of growth	Copper concentration (%) its per cent disease control, per cent inhibition of spore germination on slide					
	0.015	0.030	0.045	0.060	0.075	0.090
Seedling	23.1	38.1	57.0	68.0	73.1	78.1
Vegetative growth	15.1	34.4	45.2	57.8	65.0	69.8
Heading	37.0	52.9	62.0	63.9	66.9	69.3
Spore germination	13.0	35.0	51.0	65.2	75.5	86.1

その結果は，出穂期，次いで幼苗期，分蘖期の順に発病が多くなる傾向があつた。さきに西門(7) は稻胡麻葉枯病を対象に行つた結果，成葉でも苗でも効力は殆んど平行していると述べているが，筆者等の結果は氏の結果と稍々異つている。これは葉の老幼による薬剤の附着程度の差によるか，あるいは罹病程度の差によるのか，今後研究しなければならない点であると思う。

薬量の増加にともなう，効力の増大について見ると，出穂期には急激に増大しないが，幼苗期，分蘖期においては急激に増大した。一方スライド試験における毒力は急激に増大し，寄主作物の何れの場合よりも，その増しかたは大であつた。この点は Horsfall (1) の圃場試験と室内試験との関係と同じような傾向である。幼苗期，分蘖期における効力と，スライド上の効力とは比較的近い傾向を示した。Wellman & Mac Callan(9) は銅剤は防除率と発芽抑制率間に対応があると報じているが，筆者等の結果も Wellman & MacCallan (9) の結果と似た傾向がある。

以上の結果はガラス室内において，雨露に曝らさない場合のものであつて，ただ塩基性炭酸銅を使用し，病害も稻胡麻葉枯病のみを対象としての接種試験であるから，これをもつて圃場における効果を類推することは困難であるが，寄主作物そのものと，塩基性炭酸銅との関係の一部は明かになつた。すなわち，薬剤撒布後3～4日位までは分蘖期，幼苗期における効力と，スライド試験は相当近い傾向を示すようである。今後は更に多くの病害，薬剤について寄主作物との関係

を見るとともに，環境要素との関係までたかめて行きたいと考えている。

摘　　要

1. 殺菌剤の効果検定のための圃場試験と室内試験との関係を究明する一段階として，稻胡麻葉枯病を対象に水稻を使用し，塩基性炭酸銅のスライドグラス上の分生胞子発芽試験と，接種試験との効力の比較を行つた。

2. 葉序による効力の差は出穂期に大きく，次いで分蘖期，幼苗期の順であつた。出穂期は第一葉において効力少く，2-3 葉が大であつた。分蘖期は第 3 葉稍々大で，1-2 葉は同程度であつた。

3. 生育時期による効力の差は出穂期，幼苗期，分蘖期の順であつた。

4. スライド試験における効力と，分蘖期，幼苗期の接種試験の効力とは近い傾向を示した。

文　　献

1. Horsfall, G. J.: Fungicide and their action, Chronica Botanica, N. Y. (1945). 2. 鑄方末彦：農学，I, 47～51 (1947) 3. 西門義一，中山隆夫，宮脇雪夫：農学，1, 39-43 (1947) 4. 西門義一，中山隆夫，大島俊市： 農学研究，37, 137-140, (1947) 5, —, —, —,：農学研究，38, 30～34, (1948) 6, —, 日浦運治：農学研究，38, 51～56 (1949) 7, —, —：農学研究，38, 92-98 (1949) 8, Wellman R. H. and S.E.A. MacCallan: Contr. Boyce Thompson Inst. 13, 143 - 169 (1943).

Summary

1. Studies were made to find out the relationship between the labolatory slide germination test and the inoculation test of Helminthosporium leaf spot of the rice plant for basic copper carbonate.

2. The efficiency of the testing fungicide caused by the leaf arrangement of rice plant was shown at the stage of heading, and was not shown at the seedling. In the stage of heading, the efficiency of testing fungicide was most effective on the top leaves, less effective on the second and third leaves.

3. The efficiency of testing fungicide was most effective at the stage of heading, less effective of the stage of vegetative growth and seedling.

4. There was close relationship between the disease control at the stage of vegitative growth, seedling of rice plant and the inhibiting of spore germination on the slide.

培養狀態を異にした胞子の藥劑に對する抵抗性について

飯田 格・綾 正弘

On the resistance of spores formed under different conditions to the fungicide

By Wataru Iida and Masahiro Aya

緒　　言

殺菌剤の室内における生物検定のひとつに胞子発芽試験が行われているが，胞子の形成状態によつて，藥剤に対する抵抗性が異るから，この点を研究することは生物検定を実施する上に重要なのである。

さきに胞子の生理状態と藥剤との関係については宮原 (4), MacCallan (3), Horsfall, Heuberger, Sharrelle and Hamilton (2) 等の行つた研究がある。宮原 (4) は稻胡麻葉枯病菌分生胞子の硫酸銅に対する抵抗性は，胞子の熟度の進むに従つて減退するが，2 ヶ月位迄は変化がないと云い， Horsfall 派 (2) は *Macrosporium sarcinaeforme* 菌分生胞子の亜酸化銅に対する抵抗性は熟度の進むに従つて減退すると述べ，McCallan (3) は同一菌分生胞子の粉末ボルドウに対する抵抗性は同様に熟度の進むに従つて減退することを述べている。

筆者等も 2-3 培養狀態を異にして形成させた胞子の藥剤に対する抵抗性について実験を行つた。

實驗材料及び方法

実験に供した胞子は稻胡麻葉枯病菌（京都 13 号菌）の分生胞子で，藥剤は実験室用標準ボルドウ (1) を使用した。最初の実験では培養継続の病原菌と寄主植物に再種接した病原菌との藥剤に対する抵抗性の差異をひとつの課題としておこなつた。病原菌を 1949 年 9 月 26 日に水稻苗に接種し，再分離したものと，培養を継続していたものとを用い，2% 蔗糖加用馬鈴薯煎汁寒天培養基で，初め 25°C で 5 日間培養した後， 25°C, 30°C, にそれぞれ移し，植付の日から 10 日，15 日，20 日間培養した。常法によつて分生胞子懸濁液を調製した。第 2 実験では再分離した菌を用い，2%蔗糖加用稻藁煎汁寒天培養基，2%蔗糖加用馬鈴薯煎汁寒天培養基，馬鈴薯煎汁寒天培養基，0.5 % 硫酸アンモニア＋2%蔗糖加用馬鈴薯煎汁寒天培養基の 4 種類の培養基を用い，25°C と 30°C において 15 日間培養したものから分生胞子懸濁液を調製した。いづれの場合にも金属銅として 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.08% の藥液を調製し，沈澱塔を使用してスライド硝子上に撒布し，28°C で 3 時間乾燥した後に胞子懸濁液を点滴し，湿室とした直径 15 cm のペトリ皿に入れ，28°C で 20 時間放置後胞子発芽を調査，発芽抑制率を求めた。

実験結果並びに考察

培養温度，培養日数，銅濃度，接種源の差異と発芽抑制率との関係を示すと1表の如くである。

表 I. 異る状態下に形成させた分生胞子の発芽抑制率(Percent inhibition of germination of conidia which were formed under different conditions.)

Incubation Period in days	Inoculum	Cultural temperature	Replication	Copper concentration (%) and its per cent inhibition of germination			
				0.01	0.02	0.04	0.08
10	A	25°C	1	42.0	41.5	64.8	97.5
			2	35.2	37.5	56.4	98.5
			3	43.3	43.3	45.4	95.0
			4	45.0	55.5	70.2	96.0
		30°C	1	27.8	40.7	68.5	92.7
			2	27.2	30.8	66.6	97.8
			3	36.5	54.6	97.7	99.5
			4	32.5	50.7	58.9	94.5
		35°C	1	29.8	51.5	74.0	97.7
			2	30.7	48.5	84.0	97.0
			3	35.4	53.4	66.4	93.2
			4	27.5	35.2	80.0	98.0
	B	25°C	1	33.9	42.5	64.9	95.0
			2	44.9	43.7	58.2	98.0
			3	35.3	50.2	75.8	97.5
			4	35.0	37.5	58.0	97.5
		30°C	1	27.1	46.6	46.6	93.3
			2	31.5	41.7	41.7	94.1
			3	39.5	54.6	54.6	89.2
			4	32.4	32.0	32.0	95.0
		35°C	1	28.4	46.7	59.0	97.0
			2	30.5	50.3	83.0	95.7
			3	37.7	49.1	70.0	95.2
			4	28.5	37.0	78.5	98.2
20	A	25°C	1	20.6	30.0	62.5	95.5
			2	25.7	32.5	57.3	90.5
			3	21.6	28.5	68.0	95.2
			4	16.0	35.1	70.0	93.0
		30°C	1	27.1	46.6	51.1	93.3
			2	22.7	53.2	55.5	90.0
			3	17.5	29.5	62.0	93.5
			4	35.0	60.0	72.0	95.0
		35°C	1	28.4	46.7	59.0	97.7
			2	32.5	50.0	60.0	95.5
			3	29.0	49.5	62.0	96.0
			4	27.5	42.3	58.0	97.2

	B	25°C	1	24.4	40.1	63.7	95.0
			2	20.5	30.2	62.5	97.0
			3	20.0	28.5	57.0	90.0
			4	17.3	30.0	72.5	93.0
		30°C	1	20.6	25.8	53.7	95.5
			2	27.5	53.2	55.5	90.0
			3	17.8	26.5	62.0	93.4
			4	37.1	72.0	80.0	95.0
		35°C	1	20.7	30.0	55.8	96.1
			2	20.9	30.8	57.7	97.2
			3	27.3	45.0	59.0	96.0
			4	16.0	32.0	67.2	93.0
	A	25°C	1	26.0	58.9	63.0	97.0
			2	37.0	47.2	60.0	90.2
			3	42.6	62.7	70.5	99.0
			4	42.5	65.7	65.0	95.5
		30°C	1	15.6	22.0	54.1	89.2
			2	20.5	35.5	67.2	90.0
			3	12.3	20.0	51.5	72.0
			4	16.4	18.5	52.8	92.2
		35°C	1	45.0	85.6	97.0	99.0
			2	35.0	95.0	98.2	100.0
			3	55.5	80.4	95.0	100.0
			4	40.2	80.0	97.5	98.0
	B	25°C	1	36.1	55.3	66.4	92.6
			2	37.0	54.5	67.5	90.0
			3	26.0	50.2	61.7	91.7
			4	41.2	70.0	75.0	97.7
		30°C	1	15.3	21.2	54.6	92.1
			2	21.5	28.4	65.0	90.2
			3	17.5	20.8	47.2	89.7
			4	15.8	19.0	46.0	97.5
		35°C	1	42.0	88.0	79.6	100.0
			2	37.2	90.0	98.7	100.0
			3	60.0	79.4	98.5	99.0
			4	30.0	93.5	99.0	98.0

Aは馬鈴薯煎汁寒天培養基に数年培養した接種原であり，BはAの胞子を稲に接種して得た病斑から分離した接種原である。

(A is inoculum cul ured or many years on potato decotion agar, B is inoculum isolated from leison which was inōculated to rice plant with the sposes of A)

濃度の対数をX表し（$X=\log^{10}$（濃度$\times 10^3$），発芽抑制率，Pを$\theta=\mathrm{Sin}^{-1}\sqrt{P}$に変換して，分析を行つた結果を2表に示す（$P=\frac{k}{N}\cdots N$ は略々同数であつた）。

表 1 の資料の分散分析 Analysis of variance of data in Table 1.

表 2.

Source of variation		Sum of Squares	D.F.	Mean Square
Day		2,446.1	2	
linear	Dl.	765.5	1	
quadratic	Dq.	1,680.6	1	
Temperature		4,108.4	2	
linear	Tl.	1,597.4	1	
quadratic	Tq.	2,511.0	1	
Concentration		78,606.0	3	
linear	Xl.	76,182.3	1	
quadratic	Xq.	2,321.6	1	
Cubic	Xc	102.1	1	
Inoculum		38.3	1	
Day × Temperature		6,341.4	4	
Day K Concentration		705,0	4	
Dl.	Xl.	0.0	1	
Dl.	Xq.	431.7	1	
Dl.	Xc	12.6	1	
Dq.	Xl.	109.9	1	
Dq.	Xq	134.7	1	
Dq.	Xc.	16.1	1	
Temperature × Concentration		923.6	6	
Tl.	Xl.	73.1	1	
Tl.	Xq.	605.6	1	
Tl.	Xc.	1.6	1	
Tq.	Xl.	22.0	1	
Tq.	Xq.	98.6	1	
Tq.	Xc.	22.7	1	
Day × Inoculum		4.6	2	2.3
Temperature × Inoculum		3.3	2	2.3
Concentration × Inoculum		22.4	3	6.8
Error		2,227.5	28	79.6
Replication		69.4	3	23.1
Residual error for replication		4,757.5	225	21.1
Total		100,066.5	287	

培養日数，培養温度の2次的効果の有意であることは培養日数，培養温度の増大に従つて，抵抗性が増大しないことを示すものである。すなわち培養 10 日より培養 15 日では抵抗性は増大するが，20 日では減少している。また培養温度 25°Cよりも 30°C では幾分抵抗性が増大するが，35°C ではかえつて減少する。

濃度の平方和の大部分が X_1（濃度の直線的効果）に含まれることと X に対する θ の平均値をプロットしてわかるように X の増大に対する θ の増大は直線によつてほぼ近似され得ることが示された。

X の直線的効果と培養日数の直線的効果は影響し合わないが，X の2次的効果は培養日数，培養温度の2次的効果とも交互作用をもつている。培養日数と培養温度との間には予期されたように強い交互作用のあることが示された。

さきに MacCallan(3) は粉末ボルドウに対する。*Macrosporium Sarcinaeforme* 菌の分生胞子の抵抗性は胞子の熟度の進むに従つて減ずると云い，Horsfall(2) は亜酸化銅に対する同一菌の分生胞子は同様熟度の進むに従つて減ずると云い，宮原(4) は筆者等と同一菌を使用した研究で硫酸銅に対する抵抗性は2ケ月位までは余り減じないと報告している。しかし筆者等の実験では，35°C で培養した胞子は，20 日目において抵抗性が減少し MacCallan (3)，Horsfall (2) の結果と同様な傾向を示した。ただし 30°C で培養した胞子は，20日になつても，抵抗性が殆んど減じなかつた。さらに胞子の薬剤に対する抵抗性は，培養日数或は温度単独によるよりも寧ろ両者の交互作用によつて影響されることが認められた。本実験のひとつの主目的であつた培養継続と再分離との差異は認められなかつた。

以上のことから生物検定の目的で稲胡麻葉枯病菌分生胞子を使用して発芽試験を行う場合には培養温度，培養日数に注意しなければならないのであつて，30°C で 10～12 日以内の胞子を使用するのが適当であろう。

培養基，培養温度，銅濃度と胞子発芽率との関係を示すと3表の如くである。ただし前の結果より再分離した病原菌を使用した。

表 3. 異る状態下に形成させた分生胞子の発芽抑制率 Percent inhibition of germination of conidia which were formed under different conditions.

Medium	Cultural temperature	Replication	Copper concentration(%) and its per cent inhibition of germination			
			0.01	0.02	0.04	0.08
2 per cent sucrose potato decotion agar	25°C	1	25.6	25.0	37.0	76.6
		2	40.9	42.9	65.9	97.0
		3	21.2	32.3	45.1	92.7
	30°C	1	14.2	30.4	36.1	89.1
		2	16.5	37.5	41.9	40.4
		3	30.0	43.4	54.0	68.4
none sucrose potato dicoction agar	25°C	1	10.0	23.1	32.6	45.4
		2	14.2	24.1	33.9	35.9
		3	12.2	13.2	26.6	26.6
	30°C	1	10.0	17.1	26.4	48.9
		2	3.7	7.0	17.4	40.2
		3	13.6	20.3	22.0	27.0
2 per cent sucrose rice straw decotion agar	25°C	1	16.5	31.4	37.1	84.0
		2	26.3	20.0	34.0	85.1
		3	16.5	29.6	45.0	64.0
	30°C	1	16.3	21.4	37.1	84.0
		2	14.4	22.0	35.0	85.6
		3	15.7	29.6	39.8	75.0
Potato dicoction 0.5 per cent $(NH_4)_2SO_4$ 2 per cent sucrose agar	25°C	1	12.8	24.0	44.4	88.4
		2	17.5	22.4	40.2	70.5
		3	18.0	25.8	46.2	89.5
	30°C	1	10.0	28.2	45.2	89.6
		2	12.2	21.6	49.3	86.0
		3	20.3	32.7	51.3	90.0

3表をさきと同様にして分析を行つた結果を4表に示す。

表 4. 表3の資料の分散分析 Analysis of variance of data in Table 3.

Source of variation		Sum of Squares	D.F.	Mean Square
Temperature		90.09	1	
Concentration		15,866.36	3	5,288.79
linear	Xl.	14,751.91	1	
quadratic	Xq.	1,033.59	1	
cubic	Xc.	80,86	1	

Medium	3,413.78	3	1,137.93
I	3,233.78	1	
II	15.34	1	
III	165,02	1	
Replication	56.23	2	28.12
Concentration × Temperature	47.30	3	15.77
Concentration × Medium	1,652.58	9	183.62
Medium × Temperature	185.17	3	61.73
Medium × Temperature X Concentration	304.27	9	33.81
Error	1,891.44	62	30.51
Total	23,508.24	75	

培養基の欄の比較Iは，馬鈴薯煎汁寒天培養基に蔗糖を加えた場合と加えない場合の比較，比較IIは蔗糖，稻藁を加えた場合と硫酸アンモニアを加えた場合の比較，比較IIIは蔗糖を加えた場合と稻藁を加えた場合とのの比較である。

(n the Column of medium, I indicates comparision of medium "none-sucrose" with medicum "sncrose, rice straw, ammonium sulfate." II indicates comparision of medium "am onium sulfate" with medium "sucrose, rice straw." III indisates comparision of medium "suc ose" with medium "rice straw.")

この場合いも温度による抵抗性の差異は認められなかつた。また濃度の対数，X の増大による θ の増大は略々直線的と云える。このことは濃度の平方和の大部分が X_1 に含まれることと X に対して θ の平均値を図示することよつてわかる。

培養基に蔗糖を加えるか否かの比較 1,「none sucrose : (sucrose, straw. ammonium sulfate) は有意である。すなわち蔗糖を加えない場合の胞子は銅に対する抵抗性が大となる。培養基に蔗糖を加えない場合の胞子はその形が不整形であることが観察されたが，おそらく生理状態にも影響をもつものと推測され，その結果抵抗性も相当変動するのではないかと考えられる。培養基に硫酸アンモニアを加えた場合と，蔗糖並びに稻藁煎汁を加えた場合の比較 II「ammonium sulfate : (sucrose, straw)」は有意でないが，蔗糖加用と稻藁煎汁加用と比較 III「(Sucrose : straw)」有意である。即ち稻藁煎汁の加用は影響をもつことがわかつた。

培養基に蔗糖を加えない場合，稻藁煎汁を加えた場合は，ともに胞子の薬剤に対する抵抗性が増大することは生物検定にあたつて注意しなければならない点である。

摘　　要

1. 本実験は異る培養状態で形成させた稻胡麻葉枯病菌分生胞子（京都 13 号菌）の標準ボルドウに対する抵抗性をスライド試験法によつて検討した。

2. 培養温度，培養日数は曲線的効果を示した。すなわち培養温度 30°C では 35°C 及び 25°C におけるよりも抵抗性が大であつた。培養日数 15 日では 10 日，20 日より抵抗性が大であつる。

3. 濃度の対数に対する発芽抑制率の逆正弦変換値 θ の増大は直線によつて近似される。又 X に対する θ の増大は，培養日数，培養温度によつて影響される。培養日数と培養温度とは強い交互作用が認められる。

4. 継続培養と再分離培養との間に抵抗性の差異が認められない。

5. 培養基に蔗糖を加えないこと，及び稻藁煎汁を加えることによつて抵抗性は増大する。

文　　献

1. American Phytopath. Soc. Comm. The slide-germination method of evaluating protectant fungicides: Phytopath. 33, 627-632, (1943)

2. Horsfall, J. G., Heuberger, E. G. Sharrele, and J. M. Hamilton: Phytopath. 30, 845-563 (1940)

3. McCallan, S. E. A.: Mem. Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. 128, 8-24 (1943)

4. 宮原，泰幸，滿鉄中央試驗所彙報。2，3，(1943)

Summary

1. Studies were made to find out the resistance of spores of Ophiobolus Miyabeanus which were formed at the different conditions to the labolatory standard Bordeaux mixture, using the slide moist chamber technique.

2. In order to statistical analysis Dose and inhibition percentage, P were transformed to log dose and $\theta = \sin^{-1}\sqrt{P}$

3. The quadratic components of the incubation period and cultural temperature to the resistance were significant. The spores of 15days old culture were more resistant than the spores of 20 and 10 days old culture, and the spores which were formed at 30°C were more resistant than those formed at 25°C and 35°C.

4. θ is increased linearlly to copper concentration in logarithm and it was affected

by cultural temperature and inculation period. Striking interaction between the incubation period and cultural temperature was shown.

5. There was not shown any difference in the resistance between the two inoculum, one is cultured for many years potato decoction agar, other is isolated from lesion which was inoculated to rice plant with spores of the former.

6. The resistance of the spores was increased by not adding of sucrose, and it was increased by addition of rice straw decoetion.

On the influence of copper sulphate upon the respiration of several pathogenic fungi

By Wataru Iida, Kiyoshi Koyama and Masahiro Aya.

Introduction

Respiration is one of the important physiological function of the fungi and the physiological conditions of the fungi may be observed in the respiratory behavior. There are aerobic respiration and anaerobic respiration, the former needs in the air, the later does not, and it is generally called fermentation. In these experiments we deal only with the aerobic respiration. Marsh (2) published on the action of salts of antibiotics to copper, which was observed by the respiratory rate. Recently Sisler and Cox (6) reported that the already established aerobic respiration of *Fusarium* was influenced by 10^{-4} to 10^{-5} M tertramethyldisulphide but the anaerobic respiration was not affected.

The authours (3) reported the affect of copper sulphate on the rispiration of spores of *Alternaria Kikuchiana* Tanaka. The result was that the aerobic respiration of the spores were inhibited by 10^{-2} M coper sulphate, while it was accelerated by 10^{-3} and 10^{-4} M.

The present experiments were attempted to adapt the respiration of spores for the bioasay of the fungicides, to find out the influence of copper sulphate upon the respiration of spores, and the relation between respiration and resistance to copper sulphate.

The authors wish here to express their sincere gratitude to Dr. A. Kamito, director of the Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculter and Forestory, for his advice, and also to Dr. A. Watanabe professor of Biology, Seijo University, for his valuable suggestions.

Materials and Methods

Three experiments were made on the respiration of the spores: on the influence of temperature, spore age, and copper sulphate on the respiration of spores. The spores for these experiments were obtained, by scratching the spores with a glass bar which had rubber tube at the top, after adding a little water to petri-dish culture.

The spores were filtered through the stirilized several layers of cotton cloth to remove hypha fragments, and were washed by the successive centrifugation. The spores were adjusted to 1 cc approximately and then was diluted with Richard's solution to 10 cc. The spore suspension was incubated, to accelerate the activity of spores, for 3 hours at 28°C, 1 cc of the suspension used in the experiments. In the experiments. In the experiments of the influence of temperature on the respiration of spores, the spores from 10 to 12 days old culture of *Ophiobolus Miyabeanus* Ito et Kurib. (St. Kyoto 13) were used. Temperature was adapted from 5°C to 35°C at 5°C intervals. In the experiment of spore age, *Sclerotinia Arachidis* Hanzawa and *Ophiobolus Miyabeanus* Ito et Kurib. were used. The incubation periods in days were regarded as the spore ages. In the experiment on the influence of copper sulphate, *Macrosporium Bataticola* Ikata, *Ophiobolus Miyabeanus* Ito et Kurib., *Sclerotinia Arachidis* Hanzawa and *Colletotrichum Higginscanum* Sacc. were used. The spore of all species were obtained from 10 days old culture, and three concentration of copper sulphate, 2×10^{-3}, 2×10^{-4}, 2×10^{-5} M were used. The respiration of all species were measured by using Warburg respiration manometer in these experiments. The respiratory rate was observed at 5 minutes intervals, at 30°C except the experiment on influence of temperature. The measurment of respiration of the spores were carried out with the amounts of oxygen absorption.

Results

Influence of temperature on the oxygen absorption of spores.

Table 1. Influence of temperature on the oxygen absorption of spores.

	Temperature	QO_2	Q_{10}
	5°C	0.62	5—15°C……2.9
Ophiobolus	10°C	1.32	10—20°C……2.25
Miyabeanus	15°C	1.85	15—25°C……2.10
	20°C	2.93	20—30°C……1.87
	25°C	3.70	25—25°C……1.14
	30°C	4.80	
	35°C	3.75	

The results of the experimeuts are shown in Table 1. As shown in Table 1 the

oxygen absorption was increased in proportion to the increasing of temperature within the range from 5°C to 39°C, but the absorption at 35°C was decreased rather than at 30°C. Q_{10} was high valne within the from 5°C to 15°C, but above 20°C de reased in proportion to incre asing of the temperature.

Influence of spore age on the oxygen absorption.

Table 2. Influence of spore age on the oxygen absorption.

	Spore age	QO_2		Spore age	QO_2
Sclerotinia Mrachidis	5	3.22	*Ophicbolus Mirabeanás*	5	4.10
	10	3.20		10	4 20
	15	3.01		15	4.05
	20	2.65		20	3.82
	25	2.72		25	3.45
	30	2.02		30	2.37

The results of the experiments are shown in Table 2. The oxygen absorption caused by the spore are was similar during 15 days old culture in the experiments. After 20 days old culture it was decreased. When two s ecies were compared, *Ophiobolus Miyabeanus* was more vigorous than *Sclerotinia Arachidis*.

Influence of copper sulphate on the oxygen absorption of several pathogenic fungi.

Table 3. Influence of copper sulphate on the oxygen absorption of spores.

	Concentration of copper sulphate	QO_2		Concentration of copper sulphate	QO_2
Macosporium Bataticola	check	3.55	*Colletotrichum Higginscanum*	check	3.72
	2×10^{-3}M	1.53		2×10^{-3}M	1.72
	2×10^{-4}M	2.06		2×10^{-4}M	2.07
	2×10^{-5}M	2.59		2×10^{-5}M	3.20
	check	3.47		check	3.57
Oph cbolus Miyabeanus	2×10^{-3}M	1.34	*Sclerotinia Arachidis*	2×10^{-3}M	1.59
	2×10^{-4}M	2.82		2×10^{-4}M	2.37
	2×10^{-5}M	2.82		2×10^{-5}M	3.91

The results of the experiments are shown in Table 3. The oxygen absorption of all species examined were inhibited by 2×10^{-5} M and 2×10^{-4}M copper sulphate and it also was inhibited by 2×10^{-5}M except *Sclerotinia Arachidis*, which showed a tendercy to accelerate somewhat compared with check by the 2×10^{-5}M. There was

shown the stricking inhibi ion in 2×10^{-3} M and 2×10^{-4} M. *Macrosporium Batat cola* and *Ophiobolus Miyabeanus* were affected markedly, *Colletotrichum Higginscanum* was less affected than the previous two species *Sclerotinia Arachidis* was affected least of the previous three species In the higher concentration such as 2×10^{-3} M, it showed no marked difference among the species but in the lower concentration s ch as 2×10^{-5} M it showed marked difference among the species.

Discussion

The oxygen absorption of the spores of *Ophiobolus Miybaeanus* was increased in proportion to temperature within the range from 5°C to 30°C and it were decreased at 35°C than at 30°C. This phenomena showed a tendency such as the relationship between mycelial growth and temprature: relationship between spore germination and temperature Sakamura (5) reported that the oxygen absorption of *Aspergillus niger* increase with the increasing of temperature, Q_{10} is applicable within from 5°C to 35°C, and Q_{10} value is small in the caces of higher temperature. In this point, our results coincided with Sakamura's result. It is suggested that the suitable meaurmaent of oxygen absorption of spores must be carry out in the optimum temperature for mycerial growth and spore germination.

Influence of spore age: The oxygen absorption of spores is vigorus within the range from 5 to 10 days old culture. After 20 days the absorption is decreased in proportio to older culture days. Tori's (7) reported that the absorption of *Aspergillus Cryzae* is vigoro s at young cult re. Sakamura (5) also pointed out the oxygen absorption of fungi are vigorus before sporulation and after spore formation is decreased rapidly. O r results for the spore of *O. Miyabeanus* and *S. Arachidis* also coincided with Teri's (7) an Sakamura's (5), Akai (1) reported that the mycerial growth of *O. Miyabeanus* is most vigorus at 10 ays culture and it is decreased by the autholysis after 15 days old culture. Jugding from the fact, the decreasing of the oxygen absorption caused by the spore age may be depend in a part on the such as autolysis.

Influence of copper sulphate on the oxygen absorption of several pathogenic fungi: In all experiment, the oxygen absorption of several spores were inhibited by 2×10^{-3} M copper sulphate, however in the low concentration such as 2×10^{-5} M, that of *S. Arachidis* was increased somewhat. The species which showe a tendency of suceptibe

to copper sulphate in the mycerial growth and spore germination test, also were inhibited most in the oxygen absorption. It was sugested that the inhibition of activity of spore by copper sulphate is caused by inhibiting in respiration primarily. Sisler and Cox (6) reported that aerobic respiration are affected by 10^{-4} to 10^{-5} tetramethyldisulphide.

Summary

1. Studies have been made on the influence of temperature, spore age, copper sulphate on the respiration of spores. In this experiments the measurment of respiration of the spores was carried out with the amounts of the oxygen absorption.

2. Oxygen absorpation of the *Ophiybolus Miyabeanus* was most vigorous at 30°C, at 35°C it was decreased than at 30°C, and within the range from 5°C to 30°C it was increased in proportion to temperature.

3. Oxygen absorption of spores both it *Sclerotinia Arachidis* and *Ophiobolus Miyabeanus* were vigorous at yung spores.

4. The high concentrations of copper sulphate act to inhibit on oxygen abserption of *Ophiobolus Miyabeanus*, *Sclerotinia Arachidis*, *Marcosporium Bataticola* and *Colletotricaum Higginscanum*: in the low concentrations such as 2×10^{-5} M, *S. Arachidis* accelerated somewhat oxygen absorption. It as shown that the resistant species to copper sulphate are less affected and the susceptible species much affected.

Reference

(1) Akai, S.: Forschungen auf dem Gebiet der Planzenkrankheiten, Heft, 2, 257-278 (1933) (in Japanese). (2) Marsh, P. B.: Phsto ath., 35, 54-66 (1945). (3) Iida, W., Koyama, K., and Aya, M.: Ja anese Jour. of Plant protection, 17, 74-76 (1950) (in Japanese). (4) _____, _____, _____,: Ann. Report of the Agr. Chem. Inspec. Stat., 2, 101-110 (1950) (in Japanese). (5) Sakamura, T.: Plant Physiology, Sokabo, Tokyo, (1943) (in Japanese). (6) Sisler, H. D. and C. E. Cox: Phyto ath., 41, 32, (1951) (abstr.). (7) Teri. T.: Zyozogakuzashi, 18, 288-306 (1940).

新殺虫剤の薬害に関する研究

Studies on the Phytotoxicities of New Insecticides

四異性体の薬害について（第1報）*

Phytotoxicities of Four BHC Isomer(No 1)

By Takaji Yamamoto

生物課　山　本　隆　司

従来 BHC の薬害の原因は製造工程中の未反応物質である高塩素化合物に依る薬害であろうと唯漠然と云われて来たがこそに関する文献もなかつたので 1949 より BHC の薬害に就いて実験をし 1950 に一応報告した。

四異性体の薬害

小麦，白菜の発芽試験

d を除き Slade (1945) の方法で原末より分離し融点を測定して使用した。初め乳剤に依つたが *α* と *β* は溶解度小なるため粉剤として発芽試験を行つた。即ち，乾燥土壌 30 瓦と 0.5g の 5％3％1％の粉剤を混入し 20°C の定温器で実施した。

α 白菜には薬害を認めなかつたが，小麦には軽度の薬害を認めた。

β 全く薬害を認めない。

γ 白菜の幼根の発育は全く阻止され，小麦は章魚の脚の如く太く短く萎縮し，幼芽も太く短くなつた。

d 生育遅延は白菜に著しく小麦の幼根は *γ* と同様であるが幼芽の生長は *γ* より幾分良く，，のような異異根を認めない。

次に *α* (7%，6%，5%) と *γ* 1% (原末の粗成) の Synergism は認められないが，*γ* 1% と *d* (0.5，0.3，0.1%) では明かな Synergism が認められた。

馬鈴薯の発芽試験

ハリガネ虫防除に BHC を使用するとき発芽の遅延することは屢々云われているが，これは四異性体のいずれに依つて惹起されるかを知るため各異性体を土壌の重量に対し 0.08%，0.05%，0.02%の濃度にして発芽試験をしたが *γ* と *d* は発芽しなかつた。

瓜類の薬害

ウリバへの幼虫防除に使用するとき株元への灌注に依り屢々薬害を起すことは報じられているが，馬鈴薯の場合と同一濃度の土壌に本葉 3～4 枚の瓜を移植し，その根や莖の状態を観察したところ，その結果 *γ* と *d* は腐蝕し，枯死した。

---

* 1950 応用昆虫学会に発表した

甘藷の苗の発根試験

前と同一濃度の土壌中に苗を挿し発根状態を検したが，やはり γ と d は発根せず茎部の腐蝕を起した。又甘藷の発芽も同様 γ と d は発芽しない。

四異性体の土壌中に於ける持続性

土壌中にどの位の期間持続性があるかを知るために感受性の強い小麦に依る発芽試験をした。

a.　灌水の場合

ワグネルポットに土壌重量の 0.005% の濃度の α, β, γ, d を以て 6月より 9月迄4ケ月間水丈を1寸位とし温室内に置き発芽試験をしたところ薬害の出た γ と d 区薬害が消えた。

b.　ポットの場合

土壌重量に対し 0.08%，0.05%，0.02% の BHC 各異性体を混入温室内に温度を与え 4−6ケ月間保存し，発芽試験を実施したが4ケ月目には温室内の夏季の高温に依るものか幾分の軽減程度であつたが，6ケ月目には相発薬害が減少した。

BHC の薬害の機構に就いて。

今述べたように γ と d が薬害の原因となる事が判明したが，又このものが殺虫作用の主要な成分であるところより動物，植物共通に作用する生体内の主要な要素を侵す為ではないかと考えた。依つて有機塩素化合物の毒作用機転についての平田博士の SH 反応学説を思い有機塩素化合物である BHC に就き Cysteine を以て BHC の γ 体に依る害が阻止されるかどうか土壌混入及び種子の前，後処理をやつて見たが，再賦活は出来なかつた。しかし最近（1952）になり BHC の殺虫機構に SH 基の阻害が云われ出した事は興味がある。これに就いては 1950 シラガタラウ（栗けむし）を使用して Cysteine 等の SH 基を有する薬剤を注射して後 BHC を注射して見たが，致死時間を延長さすことは出来なかつた事より若し反応を示しても非可逆反応であろうと考察する。

Inositol の実施

1945 Slade 氏の仮説に依る Inositol 学説につき追試の意味で土壌混入又は発芽の前後処理に Inositol 溶液を以て実施したが BHC の薬害を軽減さすことは出来なかつた，昆虫に於ても否定的の如く（Inositol は植物にも必要物質であるが）これを置換すると云ふ Slade 氏の説は，植物でも否定的ではなかろうかと考える。

要　　約

1949 年 BHC の4異性体の薬害を発芽試験に依つた結果 γ, d が主因であつた，又 γ と d との間に Synergism が認められた土壌混入の場合，灌水のときは4ケ月，混入のままのときは6ケ月で薬害は明かな減少を見た。薬害の機構について，slade (1945) の inositol 説に依り

inositol を施用したが，又 SH 反応を考えて Cysteine の施用及び前後処致をしたが，共に negative. であつた。

Summary

I. Phytotatoxicities Of Four BHC Isomers (No. 1)

The Phytotoxicities of four BHC isomers were examined through germination test in 1949, and the result was summarized in the following:

1. γ and d isomers of B.H.C. took main parts in the phytotoxicity.
2. A synergism was seen between γ and d isomers.
3. In case of mixing the chemicals in the soil the phytotoxicity decreased evidently after six but after four months in the watering soil.
4. For inquiring into the mechanism of the phytotoxicity;—Inoitol was administered on the basis of the Inositol Theory which was made public by Slade in 1945, and, on the other hand, in view of sulphydryl reaction, cysteine was administered before and after event, but in these two cases the results both showed negative.

新殺虫劑の藥害に関する研究

Studies on the Phytotoxicities of New Insecticides

BHC の藥害について（第2報）

The Phytoxicity of BHC (No. 2)

By Takaji Yamamoto

生物課 山本隆司

第一報に於いて藥害が γ ばかりでなく d 等に依り惹起され又 γ と d との協力作用のあることを指摘した。依つて藥害の軽減を計る意味より Lindene の如き高 γ の BHC を使用することは必要であろうと述べたが第2報として 1950 に実施した結果を述べる。

（1）BHC Hepta 化合物の藥害

BHC の Hepta 化合物につき純 γ と藥害の程度を比較した。白菜を供試作物とし，乾燥土壌30瓦に粉剤を5％各 0.5g 0.25g 0.1g 混入，室温に6日間置き α-Hepta γ-Hepta d-Hepta と純 γ の根部と莖部の阻害を調査した。

5％粉剤（乾燥土壌30瓦）		α-Hepta	γ-Hepta	d-Hepta	純γ-BHC
0.1瓦	莖	3.62cm	2.90cm	3.20cm	1.39cm
混入	根	2.75	1.44	0.6	0.56
0.25瓦	莖	2.55	1.51	1.65	1.45
混入	根	2.55	0.58	0.63	0.45
0.5瓦	莖	2.65	1.09	1.10	1.32
混入	根	2.83	0.49	0.56	0.55
対照	莖	3.80			
	根	3.85	(10株平均)		

純 γ に比べて同一濃度の比較では高濃度にては同程度の阻害を γ-Hepta d-Hepta に見たが低濃度では γ の方がずつと強力であり -Hepta は根部阻害が顕著で α Hepta には藥害は非常に軽微であつた。しかし実際には原末中にしめる量的関係が問題となることは勿論である。

（2）原末の γ 含有量の差に依る藥害の程度

原末（通常13%）より精製をして γ 26%，γ 41%，γ 86%，γ 100%としたものを各5％粉剤として乾燥土壌 30g に対し 0.5g，0.25g，0.1g を混入し白菜で発芽試験をし播種3日後に生成調査をした。

原末のγ含有量 5%粉剤（乾燥土壌30g）		γ 13%	γ 26%	γ 41%	γ 86%	γ 100%
0.1g混入区	莖	0.38cm	0.54cm	0.41cm	0.94cm	1.27cm
	根	0.24	0.32	0.29	0.65	0.77
0.25g混入区	莖	0.37	0.28	0.37	0.94	1.14
	根	0.25	0.25	0.26	0.54	0.53
0.5g混入区	莖	0.37	0.31	0.41	1.08	1.14
	根	0.18	0.21	0.28	0.57	0.57
対照区	莖	1.99				
	根	1.96	(10株平均)			

表に示した如く原末の精製度 86% γ より顕著に薬害の減少を示した。即ち 41% γ の場合 γ 分離の折に *d* その他，油状性物質が多く混入するため，この程度の精製では不充分である事を示しており，現在 BHC 乳剤の市販品が 40% γ 前後の品を多く使用している事を併せ考えると，製造技術の向上による高 γ の乳剤が要望される。この事実は次の実験により明かである。

（3）γ 100% 及び γ 41% 原末で作つた 10% γ 乳剤の薬害比較，

41% γ 原末及び純 γ で10%乳剤を作り，最も BHC に薬害の現われ易い西瓜を使用 0.05 % γ 溶液を以て圃場試験を実施したが，純 γ で作つた乳剤には全く薬害が現われず，41% γ で作つた乳剤には葉面の黄変を顕著に示した。すなわち Lindane 等の高 γ 体の乳剤は西瓜の如き植物にも薬害を現わさない。しかし生理的な影響に依る減収は考えられる。

（4）馬鈴薯に於ける BHC の刺戟作用

γ 0.05%になるように混じた土壌で薯の半面を覆い，他の半面は混入しない土壌で覆い発芽発根の試験をした。γ 混入土壌の芽は球状に萎縮したが混入されない芽根は正常で，混入土壌の根は遮断され，根も土壌の区分通り二分された。薯の切断した半面に γ 土壌を接触させても何らの影響を受けず，切面よりの浸透は考えられず，単なる刺戟作用と思われる。*d* 区も同様であつた。β 区は全くその作用がないが何故に β-BHC には，その作用が無いのか。生体機構は全く複雑である。

要　　約

1950 年に，BHC-Hepta 化合物の薬害について白菜を以て発芽試験の結果，BHC-γ に比べて低濃度では，γ,-*d*-Hepta は，阻害が少かつた。又薬害が γ 以外の異性体等で惹起されるから高 γ BHC のは薬害軽減になる。即ち 40% γ の原末迄は薬害が甚しかつたが，80%以上の高 γ では薬害は，明らかに軽減された。同様な意味で 100% γ で作つた乳剤には，西瓜の薬害も現われなかつたことは，出来るだけ高 γ で乳剤を作るべきことを示している。

Summary

Phytotoxicity of BHC (No. 2)

The phytotoxicities B. C-hepta compounds were examined through germination test of Brassica pekinesis Rupr in 1950, and the result was summarized as follows:

1. In low concentration, γ-or *d*-B. C-hepta compound had less phytotoxicity than γ-B C isomer.

2. The crude powders containing γ-BHC below 40% had remarkable phytotoxicity but the crude powders which had γ-B C above 80% showed the considerable moderation of the phytotoxicity. Furthermore, the emulsion of 100% γ-BHC did not give any visible harm to Cucurbita citrullus L. and, under these experiments, we can say that the phytotoxicity of BHC is not caused from the γ isomer and that the emulsion of BHC should be made as high as possible in γ concentration.

高等動物に及ぼす新農薬の影響 (第一報)*

Toxic Action of New Insecticides on Mammals (No 1)

DDT. BHC のマウスに及ぼす影響

Toxic action of DDT, BHC on maus.

By Takaji Yamamoto

生物課　山本隆司

作物や家畜の害虫駆除のため DDT が盛に使用されているが，この場合飼料を通じ或は体表より DDT が乳牛の体内に入り乳の中に出て来ることがある。これらの牛乳中 DDT のを定量した文献は多い。米国においては 7ppm 以上は飲用を禁じられている。このような牛乳が連続的に人畜に飲用されたときの累積的影響に就いての報告がない，DDT. BHC の高等動物に及ぼす影響につき実験したので報告する。

致　死　量（経口）

DDTpp′ 150mg BHCγ 100mg（1瓩当り）及び Mariate (Methoxychlor) は 250mg でも無毒だつた Marlate は人畜に害が少く，米国で家畜用に盛に使用されている。経口的に一定量づつ連続投与の場合，やはり，BHC の方が DDT より毒性が強い。

致　死　量（経口）

1瓩当り

	DDTpp′	BHCγ	Marlate
250mg	A 死 B 死 C 死	A 死 B 死 C 死	A 生 B 生 C 生
200mg	A 死 B 死 C 死	A 死 B 死 C 死	A 生 B 生 C 生
150mg	A 死 B 死 C 死	A 死 B 死 C 死	A 生 B 生 C 生
100mg	A 生 B 生 C 生	A 死 B 死 C 死	A 生 B 生 C 生
50mg	A 生 B 生 C 生	A 生 B 生 C 生	A 生 B 生 C 生

経　口　（一定量連続投与）

BHC(γ)　1瓩当り

	1 回	2 回	3 回	4 回	5 回	6 回
100mg	1 健全 2 健全 3 健全	死 死 死				
50mg	1 健全 2 健全 3 健全	死 死 生	生	生	死	
25mg	1 健全 2 健全 3 健全	〃 〃 〃	〃 〃 〃	〃 〃 〃	〃 〃 〃	健全 健全 健全

DDT(pp′)

	1 回	2 回	3 回	4 回	5 回	6 回
100mg	1 健全 2 健全 3 健全	〃 〃 〃	死 ケイレン ケイレン	ケイレン ケイレン	死 死	
50mg	1 健全 2 健全 3 健全	〃 〃 〃	ケイレン 健全 〃	死 健全 〃	健全 〃	健全 〃
25mg	1 健全 2 健全 3 健全	〃 〃 〃	〃 〃 〃	〃 〃 〃	〃 〃 〃	〃 〃 〃

* 1951. 日本昆虫学会に発表した

しかし DDT pp′ と BHC γ で連続飼育すると毒性は逆に DDT の方が BHC より強力である。体内で DDT の方が安定である為と思う。

高濃度の DDT, BHC の連続投与（30日間投与）

DDT pp		致死迄ノ日数	投与量
1000 ppm	10頭	3週間 4頭 40% 4週間 6頭 60%	725g
800 ppm	5頭	3週間 4頭 80% 4週間 1頭 20%	280瓦

BHC γ	頭数	致死迄ノ日数	投与量
1000ppm	10頭	健全	800瓦
800ppm	5頭	健全	400瓦

高濃度の DDT, BHC の連続投与（70 日間の投与）

DDT pp		致死迄ノ日数	投与量
500 ppm	5頭	7週間 2頭 40% 8週間 1〃 20%	500瓦
	5頭	8週間 2頭 40% 9週間 1〃 20%	500瓦
300 ppm	5頭	7週間 1頭 20%	650瓦
	5頭	5週間 健全 0%	650瓦

BHC γ	頭数	致死迄ノ日数	投与量
500ppm	5頭	健全	700瓦
	5〃	健全	700瓦
300ppm	5頭	健全	650瓦
	5〃	健全	650瓦

中毒発現より死期までの症状

投与後数時間して痙攣を起し，痙攣は数分づつ時間の経過と共に間隙を縮め流涎し，狂燥状態となり，四肢，尾は緊張し，側位となり痙攣状態となり死亡する。DDT の場合は，BHC に比べて DDT の場合，中毒発現に時間を要し，漸次震顫著しく，ものに動じ易く，不安状態となり，跳び上り，四肢は痲痺に陥り，側位に転れ，運動は出来ず，呼吸痲痺により死亡する。

微量の DDT, BHC が仔マウスに対する生育の影響

次に DDT, BHC が仔の生育にどのような影響を与えるを知る為に生後 25 日前後のマウスに 5 日毎に 30 日間体重を秤量したが表の如く影響は認められなかつた。

DDT (pp′) BHC (γ) の仔マウスの生育に及ぼす影響（其の一）

BHC γ		実施時	5 日	10日	15日	20日	25日	30日	30日間ノ体重増加量
10ppm	I	24瓦	35	37	44	46	47	50	26瓦
	II	50.5	27	28.5	34.5	37	40	45	24.5
30ppm	I	23	29	34	39	42	47	49	26
	II	23.5	27.5	35	42	46	47.5	50	26.5
50ppm	I	23	28.5	34.5	39.5	41.5	43	47.5	24.5
	II	22	31	34	37.5	41.5	44	48	26

100ppm	I	21.5	29	33.5	37	42	44	47	25.5
	II	24,5	31	34	38	43	46	50	25.5
DDTpp'		実施時	5 日後	10日〃	25日〃	20日〃	25日〃	30日間ノ体重増加量	
10ppm	I	24瓦	34	36	41.5	44	46	49	25瓦
	II	23	30.5	35	40	42	43	45	22
30ppm	I	23,5	33	34.5	40	41.5	43	45	24
	II	21	26.5	30	36	39	41.5	45.5	24.5
50ppm	I	23.5	32	35.5	41	43	44	47.5	24.5
	II	22.5	31	33	38	40.5	42.5	46	24.5
100ppm	I	24	32.5	35.5	42	45.5	47	50	26
	II	25	33	36.5	42	45	46.5	51	26
対　照	I	23	30	34	39	42	44	46	23瓦
	II	24	30.5	32.5	38.5	43	46	49	25

1区3頭2区制生後 25 日前後のもの

DDT(pp')BHC(γ) 仔マウスの生育に及ぼす影響（其の二）

BHCγ		実施時	体重増加量ノ測定						30日間ノ体重増加量
			5日後ノ体重	10日〃	15日〃	20日〃	25日〃	30日〃	
10ppm	I	23瓦	31	35	38.5	40	47	48	25瓦
	II	21	29	36	39	40	45	47	26
30ppm	I	22.5	30.5	35.5	40	41	47	48	25.5
	II	24	31	37	39	43	46	48	24
50ppm	I	24	31.5	36	37	41	45	47	23
	II	23.5	31	36	37	43	48	49	24.5
100ppm	I	28	30	36	39	41	48,5	49	26
	II	20	28	34	39.5	42	47	49	28

DD'Tpp		実施時	体重増加量ノ測定						30日間ノノ体重増加量
			5日後ノ体重	10日	15日	20日	25日	30日	
10ppm	I	23.5瓦	30	36	38	41	44	47	23.5瓦
	II	23	32.5	35.5	41	45	48.5	49	25.5
30ppm	I	21	30.5	36	38	42	47	48	27
	II	23	29	36	40.5	41	46	48	25

50ppm	I	24	31	36	38	43	48	50	26
	II	24	31.5	38.5	40.5	42	47	49	23
100ppm	I	24.5	31.5	39.5	41	43	46	48	23.5
	II	25	32	38	40	43.5	47.5	49	23
対　照	I	24.5瓦	30	36	38	40	45	47.5	23
	II	23	30	35	36.5	39.5	45.5	48	25(1区3頭)

高濃度の DDT(pp′)BHC(γ) が仔マウスの生育に及ぼす影響（其の三）

BHCγ		実施時	体重増加量ノ測定						30日間の体重増加量
			5日	10日	15日	20日	25日	30日	
200ppm	I	28瓦	36.5	39.5	44	45	47	49	21
	II								
	III	27	35	39	40	43	44	47	20
DDT pp′									
200ppm	I	26	32	37	38	40	45	48	22
	II	28	34	39	41	43	44	47	19
	III	26	32	36	38	41	46	49	23
対　照	I	24.5	30	33	35	37	40	47	22,5
	II	24	30.5	36.5	38	40	42.5	45	21
	III	22.5	29	35	37	37.5	41	44	21.5(1区3頭)

この程度の濃度では何らの影響も与えるものでない。従つて乳中の DDT, (0.5－3ppm) は害がないと考える。

親マウスへの投与が仔の生育に及ぼす影響

出産と同時に DDT, BHC 混入の飼（引麦）を与え 10日，15日，20日 迄仔の体重を測定大体仔を選り5匹にして実施した。20日位より仔マウスは飼を喰べるようになるので20日で調査は止めた，表の如くマウスの乳中に DDT BHC が出ても影響は，この程度では殆んど無いと考えられる。

親鼠（マウス）ヘノ投与ガ仔ノ生育ニ及ボス影響（其ノ一）

BHC γ	区制	10日後ノ体重	15日後〃	20日後〃	20日間ノ増加量（一頭平均）	親マウス投与
10ppm	I	12瓦 (3)	15.5 (3)	16.5 (3)	5.5瓦	140瓦
	II	16 (5)	22 (5)	19 (4)	4.7	158
	II	16.5 (5)	21 (5)	23 (5)	4.6	140

30ppm	I	11.2 (4)	14 (4)	18 (4)	4.5	153
	II	18.5 (5)	21.5 (5)	24.9 (5)	4.9	200
	III	14.5 (5)	18 (5)	23 (5)	4.6	151
50ppm	I	13.5 (4)	16.5 (4)	22.5 (4)	5.6	180
	II	20 (5)	24.5 (5)	26.5 (5)	5.3	160
	III	14 (5)	17 (4)	18.6 (4)	4.6	183
100ppm	I	17.5 (5)	20.5 (5)	22 (5)	4.4	171
	II	18 (5)	19.5 (5)	23 (5)	4.6	173
	III	17.5 (5)	20.6 (5)	26 (5)	5.2	165

DDTpp′	区制	10日後ノ	15日後ノ体重	20日後の体重	20日後ノ増加量	親マウス投与量
10ppm	I	18 (5)	21 (5)	23.5 (5)	4.7	134瓦
	II	19 (5)	21 (5)	25 (5)	5	150
	III	18.5 (5)	20.5 (5)	22 (5)	4.4	160
30ppm	I	16.5 (5)	19.5 (5)	22 (5)	4.4	158
	II	17.5 (5)	21 (5)	25 (5)	5	160
	III	17 (5)	20.5 (5)	25 (5)	5	180
50ppm	I	12 (4)	16 (4)	20 (5)	5	145
	II	17 (5)	21 (5)	24 (5)	4.8	170
	III	15.5 (5)	20.5 (5)	24.5 (5)	4.9	165
100ppm	I	13.5 (4)	16.5 (4)	20 (4)	5	135
	II	15 (5)	22.5 (5)	24 (5)	4.8	142
	III	18.5 (5)	23 (5)	25 (5)	5	155
対　照	I	18.5 (5)	20 (5)	25.5 (5)	5.1	155
	II	16 (5)	18 (5)	24 (5)	4.8	160
	III	17 (5)	19.5 (5)	26 (5)	5.2	150

（　）仔ノ数

親鼠（マウス）ヘノ投与ガ仔ノ生育ニ及ボス影響（其ノ二）

BHCγ	区制	体重増加ノ測定 10日後	15日後	20日後	20日間ノ増加量（1頭平均）	投与量
200ppm	I	17 (5)	21.5 (5)	24 (5)	4.8	150瓦
	II	17 (5)	21 (5)	25.5 (5)	5.1	145
	III	17 (5)	20 (5)	19.5 (4)	4.9	148

300ppm	I	16 (5)	17.5 (4)	20.5 (4)	5.1	145
	II	16.5 (5)	21.5 (5)	25 (5)	5	150
	III	16 (5)	22 (5)	24 (5)	4.8	155

DDTpp′		体重増加量測定 10日後	15日後	20日後	20日間の増加量（1頭平均）	投与量
200ppm	I	17.5 (5)	20 (5)	23.5 (5)	4.7	143
	II	17.5 (5)	20.5 (5)	23 (5)	4.6	165
	III	18 (5)	16 (4)	20.5 (4)	5.1	150
300ppm	I	15 (4)	17.5 (5)	21 (4)	5.2	148
	II	19 (5)	21.5 (5)	26 (5)	5.3	150
	III	18 (5)	17.6 (4)	20 (4)	[illegible]	160

（　）は出産した仔ノ数を示す

慢性中毒実験

生後 25 日より DDTpp′, BHC γ 50, 100, 200 ppm を引麦に混入飼料で 210－180 日迄飼育した。その間 180 日 (200ppm) 220日 (50, 100ppm) (引き続いて 270 日迄の飼育区もある)に出産仔マウスの影響を見たが影響なく成鼠にも異常が観察されなかった。所が 50, 100ppm 区 (240－270 日迄) 200ppm 区 (210～240 日迄) に於いて DDT 区に中毒死が多く現われて来た。この事実は DDT が分解せずに体内に蓄積された害作用の発現と見られる。

慢性中毒其ノ一

BHC γ	区 1区3頭	制	頭数	投与日数	投与量	出産時ノ投与日数	仔ノ体重増加ノ測定 10日後	15日	20日	20日間ノ体重増加量
50ppm	2	区	6 頭	210日	3.1kg	180日	20.5(5)瓦	21瓦(5)瓦	25.5(5)	5.1瓦
	2	区	6 頭	210日	3kg	185日	19 (5)	22 (5)	25 (5)	5
						210日	21 (5)	23 (5)	27 (5)	5.2
100ppm	2	区	6 頭	210日	3kg	185日	20 (5)	23 (5)	26.5(5)	5.3
	2	区	6 頭	210日	3kg	190日	19 (5)	20.5(5)	25 (5)	5
						一日	—	—	—	
200ppm	3	区	9 頭	180日	3.5kg	180日	12.5(3)	14.5(3)	15 (3)	5
						182日	20 (5)	22 (5)	25.5(5)	5.1
						175日	15.2(4)	17 (4)	20 (4)	5

DDTpp′	区 1区3頭	制	頭数	投与日数	投与量	出産時ノ投与日数	10日後	15日	20日	20日間ノ体重増加量
50ppm	2	区	6 頭	210日	3.2kg	180日	13 (3)	13.5(3)	15.6(5)	5.2
	2	区	6 頭	210日	3.1kg	190日	18.5(5)	23 (5)	26 (5)	5.6
						200日	18 (5)	21 (5)	22.5(5)	4.5

100ppm	2 区	6 頭	210日	3.2kg	180日	18.1	(5)	22	(5)	25	(5)	5
	2 区	6 頭	210日	3.1kg	100日	19	(5)	23	(5)	27	(5)	5.4
					195日	12	(3)	15	(3)	16	(3)	5.3
200ppm	3 区	9 頭	180日	3.4kg	180日	12	(3)	13.5	(3)	16	(3)	5.3
					175日	18	(5)	24	(5)	26	(5)	5.2
					170日	13	(4)	17	(4)	20	(4)	5

210～180 間飼育の結果外観上，異常がなかつた。

慢性中毒実験　其ノ二

投与日数	BHC γ	頭　数	240～270日間(50, 100ppm) 210～240日間(　200ppm) 死ンダ数	
			生	死
270 日	50ppm	4	3	1
	100ppm	4	4	0
240 日	200ppm	4	4	0
投与日数	DDTpp′	頭　数	生	死
270 日	50ppm	4	0	4
	100ppm	4	2	2
240 日	200ppm	4	1	3

DDT, BHC に依る肝臓障害

肝臓は解毒器官であるから毒物による肝臓障害は一般現象であるが，表の如く連続投与して解剖したところ DDT, BHC 共に肝臓の肥大及び灰褐色に変色して 500ppm 以上は「ヱソ」を起していた。肝臓に対する害も DDT の方が強力であつた。即ち，肥大も，概して著しい。(致死量においては BHC の方が毒性が強い) これらは，体内の分解が BHC の方が容易である性質に依り蓄積の少いことを物語るものと考える。肝臓障害には「メチオニン」の飲用が効果があろう。

DDT, BHC に依る肝臓障害

投与日数	BHC γ	頭数	肝臓，体重 100 瓦当り	投与日数	DDTpp′	頭数	肝臓，体重 100 瓦当り
210日	50ppm	5 頭	4瓦	210日	50ppm	6 頭	4.5瓦
	100ppm	4 頭	4.2		100ppm	6 頭	4.8
180日	200ppm	4 頭	4.4	180日	200ppm	4 頭	5.1
70日	300ppm	9 頭	6	70日	300ppm	8 頭	6.3
50日	500ppm	5 頭	5.6*ヱソ	50日	500ppm	4 頭	6*ヱソ
15—70日	800ppm	4 頭	7.8*ヱソ	15—17日	800ppm	4 頭	6.5*ヱソ
20—30日	1000ppm	5 頭	8*ヱソ	20—30日	1000ppm	7 頭	7.9*ヱソ
対　照		6 頭	4.1				

要　　約

1950～1951 年に亘つて，実施した実験によると DDT と BHC では毒力は BHC の方が強いが長期間（240 日）飼育の結果は DDT の方が強力であつた。DDT を飼牛に撒布又は飼料に混入したとき文献に依ると，牛乳中に 2—3ppm 出現するが，これ等の量は DDT, BHC の親への投与が仔の生育，仔マウスの生育に及ぼす影響についての長期飼育実験の結果殆んど問題にならないと思われる。又高濃度の DDT, BHC の摂食は，肝臓の肥大が激しい。

Summary

The Effect Of DDT & BHC Against Mouse

The effect of DDT and BHC against mouse was observed during 1950 to 1951.

1. At the birst stage, the toxicity of B C was above DDT, but after 240 days breeding the toxicity of BHC was, to the contrary, below DDT.
2. Previously it had been reported that the food which contams sprayed DDT had caused an appearance of DDT in the milk at the cow by 2～3 pp.m. Our experiment clarified that such slight volume of DDT in milk was far from any slight check to the growth of the young of the cow, and, adding that, this was the case of the longterm breeded young of the mouse, too.
3. The mice which had taken the diet of BHC or DDT of high concentration were suffered from remarkable hypertrophy of levers.

高等動物に及ぼす新農薬の影響（第二報）

Toxic action of New Insecticides in Mammalia (No 2)*

有機燐剤の高等動物に對する毒性（其ノ一）

Effects of Organic phosphates against the Mammalia (1)

By Takaji Yamamoto

生物課　山本隆司

戦後新農薬が続々と登場したが最近に至り，従来防除の困難な害虫に対し Folidol(E 605)（バイエル製品）が効くことが判明してから急速に有機燐剤の重要性が叫ばれて来た。しかし高等動物に対する毒性は極めて強く，その滲透性も又強烈である。これらの薬剤の使用に際し皮膚滲透に対する人体の露出個所の処置と吸入される薬量が問題となる。

（1） マウスに対する致死量（1瓩当り）

	Folidol 乳剤	Thiophos 乳剤	TEPP	TEPP 加水分解物 (Diethyl orthophosphatic acid)
皮下注射	7—10mg	7mg	0.5mg	500mg 無毒
径　口	15mg	10mg	3mg	200mg 無毒
皮膚塗付	50mg	15mg	10mg	

両者を比較すると TEPP の毒力は極めて強力であるが，しかし，これは急速に加水分解されて

$$(C_2H_5)_4P_2O_7 \xrightarrow[\text{加水分解}]{H_2O} (C_2H_5)_2HPO_4 \text{ (Diethyl orthophosphatic acid)}$$

殺虫力が失われると共に動物にも無毒となる。米国の中毒例を見ても比較的中毒の少いことはこの事情をよく現わしていると思う。

中毒発現より死期迄の症状

TEPP 静止し呼吸促迫し始め四肢や体の筋は緊張状態を呈しつつ痙攣を起し尾はピンと，はり数秒にして横転し呼吸麻痺で死亡する。皮下注射後，2時間以内に中毒発現を見ても軽症の場合は流涎するだけで致死に致らないことは興味深い事実である。

Folidol 中毒の症状はに類するが，中毒を惹起する迄数十分数時間を要し，その内副交感神経毒の症状を顕著に現わし流涎する。又瞳孔は開き後閉じ涙を出し下痢症状を現わし，後死亡する。

皮膚に外傷（傷とは皮膚を長さ 1mm 程度傷の深さは，血がにじむ程度の微かな傷口である）を与えた場合に皮膚塗付をすると，TEPP の場合を例にすれば表の如く 5mg，1瓩当り）が，致死量となり無傷の場合の倍だけ滲透性が増加することになる。実際の取扱いにあたり，傷のある場合は特に注意すべきであろう。従つて致死時間もずつと速かになつた。

---

* 1952. 日本応用昆虫学会に発表した

外傷が及ボス致死量ト致死時間ノ関係（皮膚塗付）

（TEPP 1瓩当リノ塗付量 mg）（5頭平均）

傷アル場合				無傷ノ場合			
塗付量	致死時間	塗付量	致死時間	添付量	致死時間	添付量	致死時間
200mg	5 分	25mg	15 分	200mg	8 分	25mg	32 分
150mg	7 分	15mg	11 分	150mg	11 分	25mg	32 分
100mg	6 分	10mg	11 分	100mg	18 分	10mg	生
50mg	5 分	5mg	82 分	50mg	42 分	5mg	生
35mg	5 分	1mg	生	35mg	34 分	1mg	生

又 Thiophos と Foldol 剤は同じ成分であるがバイエルの特許である特殊乳化剤（Folidol Emulsifier 8139. Aromatic polyglycol ether）を供用している（恐らく lipoid 可溶性の抑制）為に皮膚滲透性を弱めている。これ等の乳剤の性質は界面活性剤に於ける非イオン活性剤の親水性が非常に強く親油基を完全に水層に引き入れる。即ち油水界面に於ける疏油基の大なる働きを為すことが皮膚の lipoid への滲透を弱める原因であろうと考える。

（2） 動物に攝食されたときの影響を見たるめに表の如き濃度を飼料に混入 15 日間成熟マウスを飼育したが 150ppm 迄は異常なかった。これ以上では 5—10 日間で全部死んだが，これは忌避作用に依るらしく攝食量は極めて少かった。

Folidol 乳剤及び Pestox 3 を飼料に混入して 15 日間連続投与の影響（各区5頭）

	Folidol 乳剤	攝食量	Pestox 3	攝食量
630ppm	5—7日 全 死	31 瓦	7日全死	35 瓦
400ppm	6—10日 全 死	58 瓦	11—12日全死	78 瓦
260ppm	動作敏捷ヲ欠ク	160 瓦	8—12日全死	72 瓦
130ppm	異 常 ナ シ	170 瓦	異 常 ナ シ	130 瓦
65ppm	異 常 ナ シ	170 瓦	異 常 ナ シ	125 瓦

（3） 吸入された場合の影響は実際撒粉に際し必要なのでコルクの穴にマウスの鼻を出させチューブに入れ綿栓をして，マウスを抑え小型噴霧塔に入れ 30, 60, 90 分と Folidol 1.5% 及び Thiophos 1.5%, 5%, 10% 粉剤を連続撒粉したが Thiophos 5% 以上のものが致死させることを認めた。

粉剤吸入の影響

Folidol 粉剤	体重	撒布時間	撒粉量	頭数	結果
1.5% 粉剤	20瓦	30分	0.2 瓦	5 頭	死セズ
	18瓦	60分	0.35瓦	5 〃	死セズ
	18瓦	90分	0.5 瓦	5 〃	死セズ

Thiophos	1.5%粉剤	18瓦	30分	0.9 瓦	5	死	セ	ズ
		16瓦	60分	2 瓦	5	死	セ	ズ
		17瓦	90分	2.3 瓦	5	死	セ	ズ
Thiodhos	5%粉〃	16瓦	30分	1.1 瓦	5	1	頭	死
		17瓦	60分	1.7 瓦	5	3	頭	死
Thiophos	10%粉〃	16瓦	30分	1 瓦	5	全		死
		17瓦	60分	1.5 瓦	5	全		死
EPN-300	1.5%粉〃	15瓦	30分	1.2 瓦	5	死	セ	ズ
		15瓦	60分	1.9 瓦	5	死	セ	ズ
EPN-300	5%粉〃	15瓦	30分	1.5 瓦	5	1	頭	死
	10%粉〃	15瓦	60分	1.7 瓦	5	1	頭	死

（3）連続して操作をした時，体入への蓄積が考えられるので TEPP 0.1, 0.2mg Folidol 2,3mg を2回皮下注射し 10 日後に致死量以下（TEPP 0.3mg E605,5mg）を皮下注射したが TEPP は異常なくFolidol は 80% 死んだ。この事実は TEPP が体内で加水分解され害作用少く，分解され難い Folidol は影響を与える為と思われる。

体 内 蓄 積 実 験

	皮下注射量1瓩当り及回数 1 回	2回(4日オキ)	頭 数	3回目皮下注射量 (10日間後)	結 果	
TEPP	0.1mg	0.1mg	3 頭	0.3mg	生	
	0.1mg	0.1mg	4	0.3mg	生	
	0.2mg	0.2mg	5	0.3mg	生	
	0.2mg	0.2mg	4	0.3mg	生	
Folidol 乳剤	2mg	2mg	4 頭	5mg	0 生	2 死
	2mg	2mg	3	5mg	1 生	2 死
	3mg	3mg	3	5mg	0 生	3 死
	3mg	3mg	5	5mg	2 生	3 死

（致死量 TEPP 0.5mg，ホリドール乳剤 7mg）

（4） 次にマウスの仔の生育にどんな影響を与えるか。生後 25 日前後の仔マウスに 10, 30, 50, 100ppm（150ppm 以上は5日以内で全死んだことは忌避作用に依ると考える）を飼料に混入5日ごとに 25 日間体重を測定したが無処理区と比較して体重の変化も少く影響も認められなかった。

（5） 慢性中毒実験，10, 30, 50, 100ppm の飼料で 150 日間飼育したが害作用も現われず出産をし，又その仔も，無事生育を続けた，この濃度の連続投与は影響を与えるものではない。

慢性中毒実験

濃度	頭数	飼育日数	観察	濃度	頭数	飼育日数	観察
10ppm	15	150 日	異常ナシ	50ppm	15	150 日	異異ナシ
30ppm	15	150 日	〃	100ppm	15	150 日	〃

仔マウスノ生育ニ及ボス影響（生後 25 日前後ノモノヲ供試）

1 回

Folidol 乳剤	頭数	実施時体重	5日後	10日後	15日後	20日後	25日後	実施 5—25 日迄リ頭当体重増加量
10ppm	5	43瓦	52	64.5	70	76	81	5.8瓦
30ppm	5	43	48	60.5	68.5	73.5	75	5.6
50ppm	5	44	52	61	69	72	75	5
100ppm	5	44	37（一頭死）	43.5	52	59	59	5.1
対照	5	42	49	60.2	67	76	82	7

2 回

Folidol 乳剤	頭数	実施時体重	5日後	10日後	15日後	20日後	25日後	25日間ノ体重増加量（1頭当リ）
30ppm	4	42瓦	47	48	40	42(3)	44(3)	3.7瓦
50ppm	4	43	44	51	54.5	58.5	59.5	4.4
100ppm	4	42	40	45.5	49	53.5	55	3.7
対照	4	42	47	53	55	58	59.5	4.1

3 回

Folidol 乳剤	頭数	実施時体重	5日後	10日後	15日後	30日後	25日後	25日間ノ体重増加量（1頭当リ）
10ppm	3	28瓦	31	33.5	37	39.5	42	4.7瓦
	3	28	31	33	37	39.2	41.7	4.2
30ppm	3	28	31	32.5	36	37	39	3.7
	3	28	30.5	32.5	34	34	37	3
50ppm	3	27.5	30.5	31	34	38	40.5	4.3
	3	28	31.7	33.5	38	38.5	40	4
100ppm	3	30	33	34	38	40	42	4
	3	28.5	30.5	33	36	38	41.1	4.2
対照	3	32	35	37.5	43	44	46	4.7

ホリドール粉剤の皮膚滲透を見るため家兎の腹部に直接又は，大豆油塗付後，そこに 1，2，3 g 塗付 10，12 時間後石鹸水で洗滌したが異常なかつた。一般に粉剤の滲透性は少いようである。

皮 膚 滲 透 実 験

家兎体重	Folidol 粉剤塗付量	塗付面積(腹)	塗付時間	結　　果
1.12kg	1 瓦	5×10cm	10 時 間	異 常 ナ シ
1.24kg	2 瓦	5×10cm	10 時 間	異 常 ナ シ
1.2 kg	3 瓦	5×10cm	10 時 間	呼吸困難トナルモ回復
1.3 kg	1 瓦	5×10cm	12 時 間	異 常 ナ シ
1.2 kg	2 瓦	5×10cm	12 時 間	異 常 ナ シ
1.25kg	3 瓦	5×10cm	12 時 間	異 常 ナ シ

（7） 圃場の大根に Folidol 粉剤 1.5% 反当 1.5, 3, 5kg 撒粉（撒粉5日目のものを投与）及び 1.5% 反当 10kg, 乳剤 1000倍液, Thiophos（水和 25%）1000 倍液撒布1日 50 匁づつ家兎に6日間投与したが異常は認められなかつた。

家兎に対する摂食試験（圃場）ニ於ケル大根

1. 撒粉5日目ノモノノミヲ6日間連続1日 50 匁ヅツ投与
（反当 1.5, 3. 5kg Folidol 粉剤 1.5%）3頭
2. 撒粉1日後ヨリ6日間連続1日 50 匁ヅツ投与（反当 10 kg Folidol 1.5%）3頭
3. 撒布1日後ヨリ6日間連続1日 50 匁ヅツ投与（Folidol 乳剤 1000 倍液）3頭
4. 撒布1日後ヨリ6日間連続1日 50 匁ヅツ投与（Thiophos（25% 水和）1000 倍液）3頭
5. 撒粉1日後ヨリ6日間連続1日 50 匁ヅツ投与（Thiophos 1.5% 反当 5kg）3頭
6. Pestox 3 Systox
1尺菊鉢ノ大根ニ Pestox 3 Systox 各 0.2, 0.1g ヲ水 250cc ニ溶解灌注シ灌注5日目ヨリ1日 100 瓦ヅツ6日間連続投与（6頭）

結果――(1―6) 家兎ニ異常ヲ認メズ

（8） 次にマウスに Folidol 乳剤 1000 倍液を 10 分撒布したところ3時間以内に死に又 15 分間撒布では撒布中に死んだ。

Folidol 乳剤撒布 1000 倍液

撒布時間	頭 数	附 着 量	致 死 時 間
10 分	5	8瓦(cc)	3時間以内全死
15 分	5	15分間撒布中全死	
10分(対照)水撒布		8瓦(cc)	異 常 ナ シ

しかしこれらの結果よりその毒性を論ずることは危険である。有機燐剤の作用は副交感神経毒で迷走神経物質であるアセチルコリンとこれを加水分解する酵素であるコリンエステラーゼとは拮抗的な平衡関係にあるが，これらの有機燐剤は，コリンエステラーゼの強力なる阻害である。

TEPP 50% コリンエスラーゼ阻害 10^{-10} Mol. Thiophos 10^{-6} Mol と云われる。為にアセチルコリンのこれらに拮抗するものに Atropine があり又，フイソオステグミン（エゼリン）も治療効果があると云われる。実際 TEPP の毒性は，エゼリンで効果があつたが，Atropine には生死を左右する程強力な効果は見られなかつた。軽微の場合は効果があり現在のところ特効薬とされている。米国では常に Atropine 錠剤 20 錠の「携帯」を推めている。

TEPP ノ解毒実験

1. エゼリンの場合 Eserin 0.04mg/kg（各区6頭）

TEPP 皮下注射致死量 0.5mg/kg	TEPP エゼリン同時皮下注射	エゼリン注射 30 分後 TEPP 注射
1mg 5—7 分死	苦悶後回復	50% 回復
0.7mg 10—20 分死	同　　上	100% 回復

2. アトロピンの場合（各区6頭）

TEPP 1mg 0.7mg/kg

アトロピン 2.5mg 5mg 10mg/kg　同時皮下注射及ビアトロピン 30 分後 TEPP ヲ注射効果ナシ

Folidol 乳剤ノ解毒実験

Folidol 乳剤

1. エゼリンノ場合

セゼリン 0.04, 0.06, 0,08mg/kg　同時及ビエゼリン1時間後

Folidol 7, 10mg/kg　　Folidol 注射効果ナシ

2. アトロピン 2.5, 5, 7.5mg/kg　同時及ビアトロピン1時間後

Folidol 7, 10mg/kg　　Folidol 注射効果シ

TEPP の解毒が Eserine に依り出来たが，元来コリンエステラーゼ（CHE）阻害剤である Eserine は少量では CHE の増強的（Potentiation），多量に供用すれば抑制的（Depression）の二様に働くことが知られている。最近に至り Eserine が増強的に作用する位置に対して TEPP と競合することが認められ，アセチルコリン系の一ケ所以上にも働くことがわかつた。(Kirschner, L. B. &, Stone, W. E., J. Gen. Physiol. 34, 821, 1951) 以上の事実を以て TEPP は少量投与の Eserine によつて解毒されると考える。なお TEPP は Anti-cholienestrase 作用のみで証明出来ず酵素代謝の阻害を Gerard(1949) に依り指摘された。

又コリンエステラーゼの阻害は逆に，アセチルコリンの増強をともなうからアセチルコリンの注射に依り TEPP Thiopoos の作用が強まるのではないかと考え実施したが，毒性は増大されなかつた。

TEPP Folidol 毒力増強ノ実験

TEPP ノ場合（各区5頭）

アロチルコリン 2.5, 5, 10mg/kg

TEPP 0.3mg/kg(0.5mg 致死量)　同時皮下注射増強サレズ全区，生

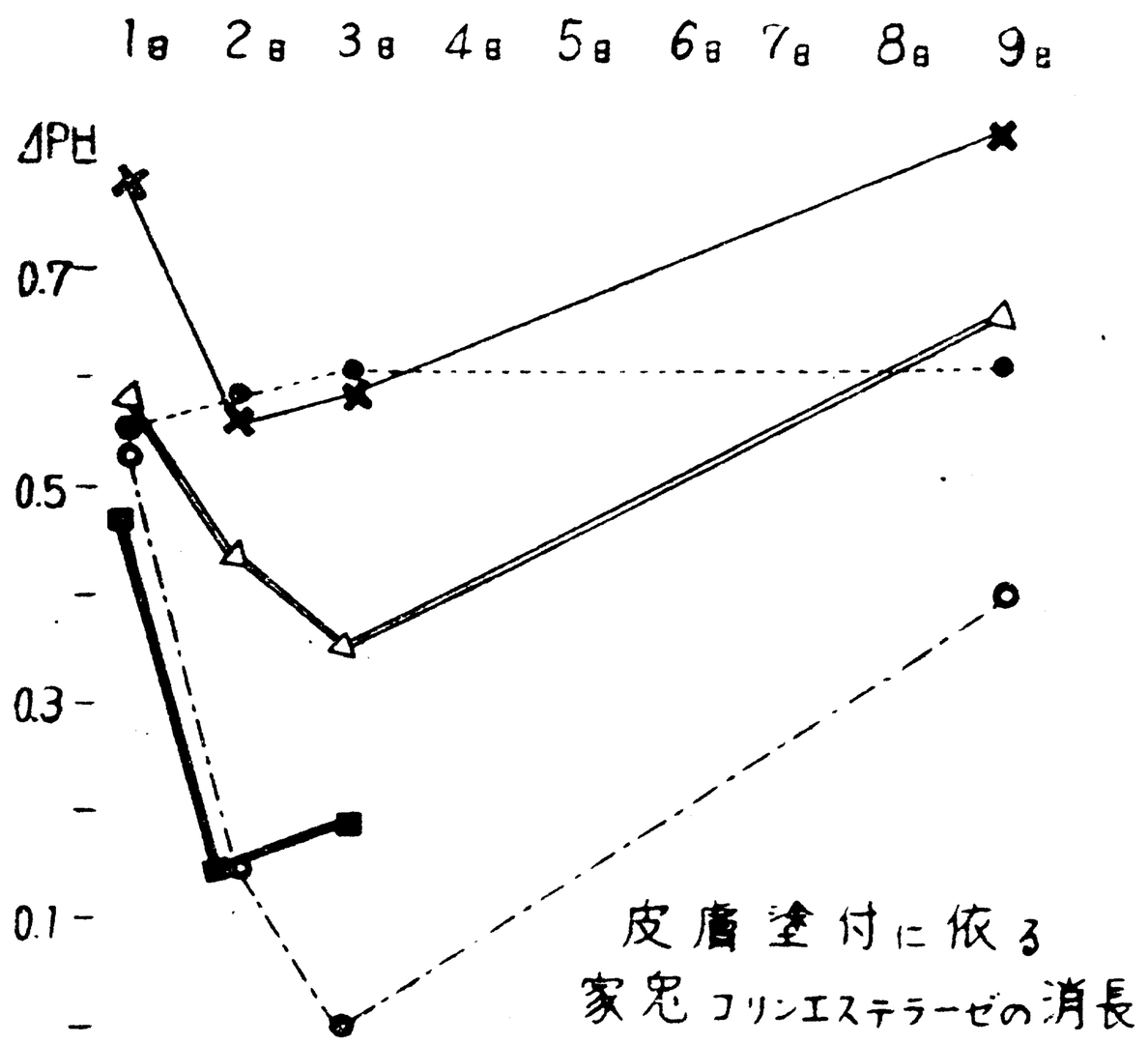
Folidol ノ場合（各区5頭）

アセチルコリン 2.5, 5, 10mg/kg

Folidol 5mg/kg（致死量 10mg）

Thiophos TEPP の人体に及ぼす症状は悪心嘔吐，発汗，唾液流出，縮瞳，呼吸困難等副交感神経毒の症状であると云われる。中毒症状の出た場合，アトロピンの大量注射を実施し酸素吸入を行う等である。共同研究の中第二報として国立相模原病院，菊野正隆博士，現，北大内藤厳博士に依るコリンエステラーゼの測定及び組織標本，赤血球抵抗等を 1952 年応用昆虫学会に発表したのでその中二，三の事柄の要約を述べると，表の如くである。TEPP. Folidol 共に9日後には，コリンエステラーゼは回復していることは，この種の薬剤の回復の比較的速いことを物語つている。

猶家兎組織標本において脳の阻害を認めたことは，重要なる意義を有する。元来 Thiophos TEPP 等は lipoid に可溶であるが神経脳には lipoid が多いため細胞の変質を多く与えるものと考える。



組織標本

	Tepp	Folidol
肺	+	±
心臓	−	−
胃	−	−
小腸	+	−
肝臓	++	+
膵臓		−
脾臓	+	−
腎臓	−	−
副腎	±	+
睾丸	−	
前立腺	+	+
皮膚	+	+
骨筋	−	−
泌尿器	−	±

要　　旨

最近出現した燐剤の毒性が問題となつて来たのでこれに関する実験を 1951 年に実施した結果 TEPP の毒力は強烈であるが加水分解すれば無毒となる。Thiophos と Folidol では Folidol は皮膚滲透が inhibite されている。これ等の乳化剤としては Triton, Tween 系のものを供用することが必要である。

長期飼育，仔の生育に及ぼす影響を見ると 100ppm 迄は何ら摂食試験に毒性を示さない。共同研究に於ける菊野博士等に依ると，コリンエステラーゼの阻害は9日で大体回復した。このことはこの種の薬剤の性質が悪性でないことを示し又，組織標本に依る脳の阻害を見たことは，注目しなければならない解毒に TEPP が Eserine で出来たことは Eserine がコリンエステラーゼ阻害剤であるにも拘わらず Eserine の少量は，コリンエステラーゼに増強的に働くと云う最近の Kirschner & Stone(1951) の報告と併せて，示唆に豈んでいる。猶コリンエステラーゼ測定の詳細は次報に述べる。

Summary

Toxic action of New Insecticides on Mammals No 2

Effects Of Organic Phosphates against The mammalia

In 1951, we carried out an experiment about the effects of the organic phosphates, which had been newly closed-up, against mammals.

The toxicity of Tepp was hard but was lost completely by hydrolysis. The integument penetration of Folidol was inhibited. As the emulsibier of Folidol, Triton or Tween derivatives should be used. The dosis, under 100 ppm., of the chemical in the diet did not affect the growth of the young during long-term breeding.

According to, Dr. Kikuno et. al., our co-worker, the fact that the rabbitts' cholinesterase destructed by the chemical was recovered only after nine days, shows this chemical being not so much malignant, but, on the other hand the fact that the brain tissue preparation was showing some toxical changes, is worthy of notice.

The toxicity of Tepp was lost by Eserine administration. This result is very much interesting if compared wish the report by Kirschner and Stone published in 1951 saying that though the Eserine is the cholinesterase inhibitor, the small quantity of it does, on the contrary, accelerate the action of chlolinesterase.

薬害の化学機構（第一報）

Chemical mechanism of Phytotoxicity (No. 1)*

銅,水銀剤の薬害の化学機構

Chemical Mechanism of Cupric and Mercuric preparations

By Takij Yamamato

生物課　山本隆司

薬害の化学機構に関する論文は未だに無く，唯，現象を述べたに過ぎない，今回酵素化学的に薬害を実施したので要旨を述べる。生体内に於ける比較的重要な酵素に SH 基を有するものが多いこれ等は Cu Hg との反応力は極めて大である。例えば SH 系酵素として最も典型的なコハク酸脱水素酵素の反応力は

鼠心臓 Ex のコハク酸脱水素酵素ニ及ボス影響

阻害剤	$HgCl^2$	$CuSO_4$
濃度	5×10^{-4}	5×10^{-4}
脱色時間延長率（メチレン青）	>5,000	>5,000
Cysteine, 濃度	3×10^{-3}M	$3\times10^{-}$M
Cysteine, 再賦活率	93%	100%
脱色時間実測値	>100′→15′/2 0″	>100′→1′30″/2 0″

又，SH 基を持つた化合物例えば Cysteine, $SH\cdot CH\cdot_2CH\cdot NH_2\cdot COOH\cdot Na_2S_2O_3(HO_3S-SH)$ は Cu•Hg と反応する。

$$CuSO_4+2\,RSH \rightleftarrows Cu(SR)_2+2\,H_2SO_4$$

$$CuSO_4+2\,NaO_3S\text{-}S\cdot Na \rightleftarrows Cu(S\text{-}SO_3Na)_2+2\,Na_2SO_4$$

$$HgCl_2+2\,RSH \rightleftarrows Hg(SR)_2+2\,HCl$$

$$HgCl_2+2\,NaO_3SS\cdot Na \rightleftarrows Hg(S\text{-}So_3Na)_2+2\,NaCl$$

これ等の反応は Marcaptid を形成し $\overset{\cdot\cdot}{Hg}$ $\overset{\cdot\cdot}{Cu}$ の反応は可逆反応である。今，種子に Cu Hg が侵入して薬害を惹起するとして種子に含有されている SH 系酵素との結合を軽減するために一定時間 Cysteine $Na_2S_2O_3$ に浸漬した後発芽試験をすれば侵入した Cysteine $Na_2S_2O_3$ と Cu Hg が反応して薬害を防ぐことが出来る。例えばハダカムギの場合 $CuSO_4$ の 0.8, 1.0, 1·5% 液に 5 時間，ウスプルン 200 倍液に 4 時間，$HgCl_2$ 1000 溶液に 30 分 60 分浸漬後 Cysteine $Na_2S_2O_3$ 各 0.5, 1.0% 液に 24 時は浸漬して発芽試験をした結果対照区は発芽発根に顕著な薬害を生じたが処理区は全く薬害を認めなかつた。稲の場合も同様であつた。又糸状菌に於ても下

* 1951. 日本応用昆虫学会に発表した

表の如く同様な事実を証明出来る。

糸状菌	薬剤濃度	浸漬時間	Cysteine $Na_2S_2O_3$ 0.5%液 浸漬時間	発芽率 処理区	発芽率 対照区（無処理）
大麦斑葉病	$HgCl_2$ $CuSO_4$ 0.1, 0.2%	30分	24時間	100%	0%
稻馬鹿苗病	$HgCl_2$ 0.1%	1, 2, 3時間	24時間	100%	15%
白絹病菌，菌核	$HgCl_2$ 0.1%	1, 2, 3時間	24時間	100%	0%
麦赤カビ	$HgCl_2$ $CuSO_4$ 0.1, 0.2%	1, 2時間	24時間	50—60%	0%

ゴマハガレ病菌，ボルドー液（$CuSO_4$ 0.02%）中に胞子を8時間処理すれば発芽率 3.7% これに対し 24 時間後 Cystein, $Na_2S_2O_3$ 0.5% を滴下すれば，発芽率は 95%，92% となる。$CuSO_4$ の作用は殺菌でなく抑制であると云われる。ボルード液（$CuSO_4$ 0.02%）4時間処理後 Cysteine $Na_2S_2O_3$ の 0.5% を滴下の場合各 98，96% に対し対照区は 0% でこれを水洗すれば 73.5% を示した。これは $CuSO_4 + 2\,RSH \rightleftharpoons Cu(RS)_2 + H_2SO_4$ 即ち Cu の可逆性反応を示す実証となり，原因を除去すれば元に戻ることを意味する。又生体中に於ける SH 系酵素と反応するための殺菌機構とすれば Cysteine に依る再賦活現象より見ることが出来る。梨黒斑病菌はゴマハガレ病菌より $CuSO_4$ に対する抵抗性は大であるが $CuSO_4$ に強い抵抗性を有する菌は Cysteine により再賦活されることも大である。

	梨黒斑病菌胞子	ゴマハカレ病菌胞子
$CuSO_4$ 0.1%	35%	10%
24時間接触後 Cystein 0.1% 滴下	100%	38%
$CuSO_4$ 0.05%	80%	65%
24時間接触後 Cysteine 0.1% 滴下	92%	71%

Rosenthal (1930) は動物組織において又 Fildes (1940) は細菌においてこの事実を証明している。高等植物及び糸状菌においても総べて生物の共通現象において生命現象は維持されていることを示す。かかる事実は代謝拮抗物質（Metabolite antagonists）の概念に外ならない。

要　　旨

$\ddot{Cu}$ $\ddot{Hg}$ は -SH 系酵素と反応する。依つて Cysteine 等の SH 化合物を以て再賦活出来る。これは Metabolite Antagoniste の概念である。即ち Cu Hg は Mercaptid を形成するがこれは Reversible の反応である Cu の反応機構を Reversible 反応で究明出来る。例えばボルドーの殺菌機構を SH 反応としてアルカリ性においてよく反応を示すことより解決出来る同様な現象より薬害の機構を解明出来る。

Summary

Chemical Mechanism of Phytotoxicity

(Chemical Mechanism Of Cupric and Mercuric Preparations)

The Cupric and Mercuric ions attack on the point of sulphydryl enzymes, for which reason sulphydryl compounds such as cysteine must give rise to the reactivation of the enzyme system suffered from the phytotoxicity of cupric and mercuric preparations, from the metabolite antagonist point of vie v. That means, cupric and mercuric ions, with sulphydryl radical, form mercaptide reversiblly, and the fungicides mechanism of cupric preparations can be explained from this reversible reaction. For instance, the fact that Bordeaux Mixture is much reactive in alkali condition is well explained from the fungicides mechanism of sulphydryl reaction. And, further, the phytotoxicity mechanism is presumed to be the same mechanism as the fungicides mechanism above mentioned.

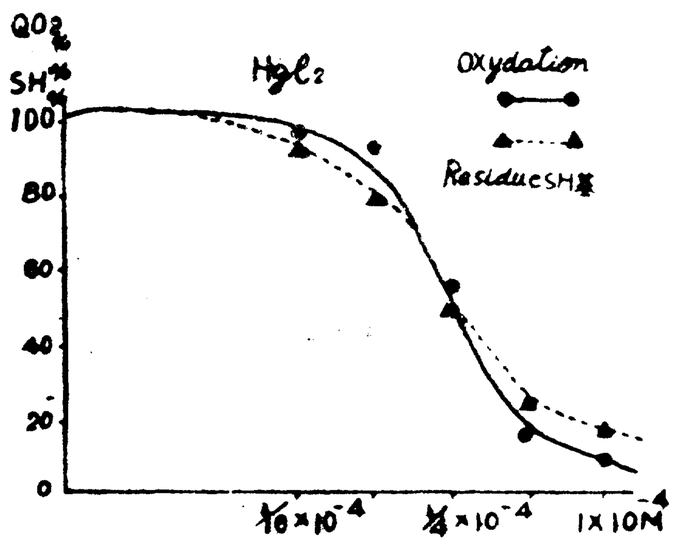
薬害の化学機構（第二報）

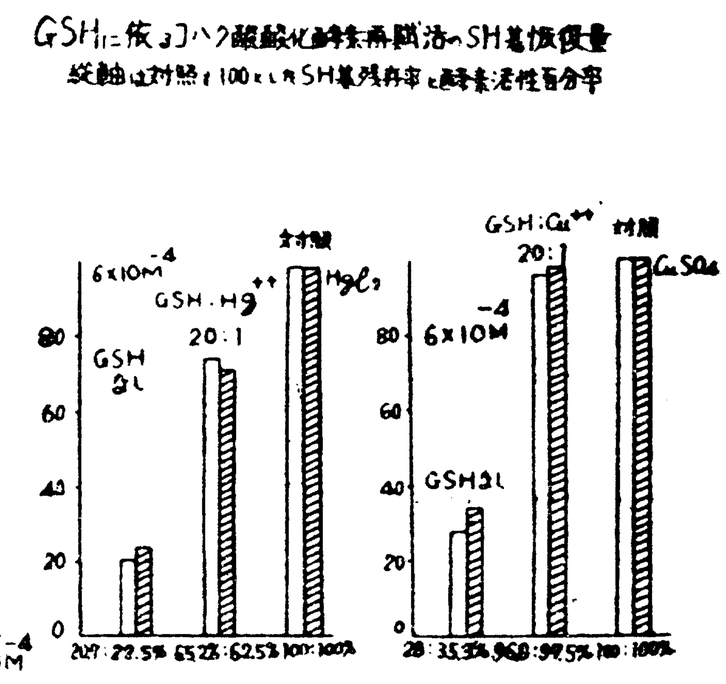
Chemical Mechanism of Phytotoxicity (No. 2)*

By Takaji Yamamoto

生物課　山本隆司

本研究は国立公衆衛生院生化学部長，平出順吉郎博士（現新潟医大生化学教授）と林哲生医学士との共同研究に依つた。第一報において SH 基 Hg Cu との結合性より薬害殺菌の機構を論じたが重金属の酸素阻害作用の機構は恐らく蛋白部分の SH- 基と結合する為と推定される。しかし Carboxy 基 Amino 基との結合の可能性に依り上説に疑義をいだく者もある。この直接の証明には酵素の基を測定し酵素活性度との平行性を追求した。即ち，吾々は新陳代謝に重要な役割をするミトコンドリヤを鼠の肝臓より単離し，金重属その他の琥珀酸脱水素酵素阻害と SH-基減少との間の平行性を検しミトコンドリヤの SH- 基定量は Ferricyanide 法及び Amperometry に依つたが測定原理の異る両法でよく一致した値を得て測定値の信頼度を高めた。実験結果は $HgCl_2$ $CuSO_4$ を用いて両者の間にほぼ完全なる平行を証明し得た。又 chlorpicrin でも同様の結果を示した。それ故これ等の酵素阻害は SH- 基との結合に依ることは確実と思われる。更に GSH に依る再賦活の場合の SH- 基の回復を追求した。$HgCl_2$ $CuSO_4$ の場合 20:1—10:1 の GSH に依り酵素活性がかなりの再賦活を受けると同時にミトコンドリヤの SH 基も等しい割合に再現されることを見た。chloropicrin も同様であつた点より酸化剤として作用すると推定される。以上は同じミトコンドリヤに含有される α-Ketoglutor 酸酸化酵素に就いても同様に確められたことに依り，供用した酵素標本が複雑な系であるにも拘らず重金属に依る -SH 基が一様に塞がれる為，各酵素活性度と SH- 基の減少とがよく一致したものと考えられる。





* 1952. 日本植物病理学会に発表した

次に胞子は日数の経過と共にその発芽力は低下するがこの胞子発芽機構を【$2\,RSH \rightleftarrows RS{\cdot}SR + H_2$ に於ける胞子の時間的経過の為の酸化現象（RS•SR 型への移行）と考える（例えば高等植物の種子も酸素の流通の良好なもの程発芽期間の短い事実がある）依つて還元剤を与えると再賦活され発芽力は顕著に上昇する。即ち $RS{\cdot}SR \xrightarrow{+H_2} 2\,RSH$，還元剤として $FeSO_4$，$Na_2S_2O_3$，Cysteine Na_2SO_3 は 0.005～0.001% Glucose, Ascorbin, Citric Acid（還元性を有する）は 0.01～0.005% の範囲において明らかな発芽率の上昇を示した。逆に酸化剤例えば $KMnO_4$，H_2O_2，$K_3Fe(CN)_6$, 2-6 dichlorophenolindophenol, $KClO_3$ KCr_2O_7, においては，発芽率の低下を示した。$2\,RSH \xrightarrow{-H_2} R{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}R$ 即ち胞子中で SH- 基を有する酵素において S-S 型になると不活性化され（胞子の日数経過に依る自然酸化） H- 型で活性化されると考える。要するに $2\,RSH \rightleftarrows RS{\cdot}SR + H_2$ の関係に依ると考察される。

ゴマハガレ病菌の発芽率，胞子数（5区）500 粒

還元剤	$FeSO_4$	$FeSO_4$	$Na_2S_2O_3$	$Na_2S_2O_3$	Cysteine
0.01 %	7%	20%	15%	50%	8%
0.005%	6%	12%	23%	95%	20%
0.001%	20%	82%	16%	70%	13%
対　照	10%	40%	10%	40%	10%
Cysteine	Na_2SO_3	Glucose	Ascorbin	Ascorbin	Citric acid
50%	20%	47%	35%	66%	43%
65%	18%	35%	23%	67%	44%
33%	43%	30%	13%	51%	42%
40%	32%	27%	20%	42%	30%

（供試した胞子は培養後 4～5 ケ月経過したものである。Citric acid は還元性を有す）

ゴマハガレ病菌の発芽率，調査胞子数（5区）500 粒

酸化剤	$KMnO_4$	$KMnO_4$	H_2O_2	H_2O_2	$K_3Fe(CN)_6$	$K_3Fe(CN)_6$	2.6-Dichlorophenol -indaphenol	natrium
0.01 %	15%	17%	13%	65.2%	20%	18%	10%	65%
0.005%	25%	17%	0%	71%	22%	34%	11%	62%
0.001%	25%	15%	24%	83%	25%	35%	16%	57%
対　照	34%	32%	23%	90%	33%	76%	23%	90%

McCallan (1939) は $CuSO_4$ の阻害が 0.1% Orange juice で解けると述べ又 Milleri(1950) は orange juice 中の拘橼酸に依ると述べているしかしこれは Ascorbin に依り解毒される。この原因は Red 及び Oxy Ascorbin の平衡に於ける GSH の阻害が Ascorbin の補給に依り

解けることよりも Ascorbin の還元力に依る Cü→Cu の為と考える。須田氏（1951）が二価鉄酵素に於ける Ascorbin の生理的還元剤を強調していることは興味がある。

撒粉ボルドー

撒粉 24 時間後 Ascorbin 滴下（ゴマハガレ胞子）

		発芽率
Ascorbin	0.05%	53.5%
Ascorbin	0.03%	36.5%
ボルド	（対照）	0%
ボルド水滴加用		0%
無処理		84%

$CuSO_4$ 0.1% 溶液撒布後 24 時経過 Ascorbin 及び Citric Acid 滴下（ゴマハガレ胞子）

		発芽率
Ascorbin	0.05 %	84%
〃	0.025%	80%
Citric Acid	0.05 %	81%
〃	0.025%	74%
$CuSO_4$ 0.1%	（対照）	5%
無処理		95%

なお，胞子の発芽力は orange juice を供用すると良効となるので既に実際に使用されている現状であるがこれは Citric acid（弱い還元性を有す）及び Ascorbin 等の還元性物質の存在する為であることは前述の還元剤に依る胞子の発芽力の上昇する事実が証明している。

（註） 銅水録砒素剤等の重金属塩類の SH 系酵素阻害の生化学研究を薬害殺菌殺虫剤に関連を求めて実施しているので後日改めて詳細の発表をする予定なので要旨にとどめた。

要約

鼠の肝臓のミトコンドリヤとコハク酸脱水素酸素について Cu^{++} Hg^{++} と反応して，ミトコンドリヤ中の SH の量は定量的に減少し GSH を与えることにより又，回復されたことは第一報の結果を実証した訳である。 次に $2RSH \rightleftarrows R{\cdot}S{\cdot}S{\cdot}R + H_2$ の関係において胞子発芽機構を述べた。胞子の発芽力は期日の経過と共に失われることは，酸化せられて RS•SR 型に移行するからである。依つて還元剤で RSH 型になるので還元剤を与えると胞子の発芽力は顕著な上昇を示した。又同じく還元剤である Ascorbin を以て $CuSO_4$ の解毒を見たことは Orange juice に依る解毒が Citric acid のみでないことを明らかにした。

Summary

Chemical mechanism of Phytotoxicity (No 2)

The amount of sulphydryl radicals of succinic dehydrogenase in the mitcondrias of the lever of rat was examined.

Sulphydryl radicals of mitcondria quantitatively decrease under the reaction with cupric or merauric ions, and recover under the administration of G-SH. These observations support our previous report in connection with the chemical mechanism of the phytotoxicity of cupric and mercuric preparations.

Spore germinating mechanism is explanatable from the next reversible reaction:

$2RSH \rightleftarrows RSSR + H_2$

That means, the gradual decline of germinating power observed as time passes is thought to be caused from this oxidation reaction. For this support of theory, we carried out an experiment and observed the germinating power which declines by the action of oxidizing agents and remarkablly recovers by reducing agents.

The phytotoxicity of cupricsulphate was lost by ascorbin, an reducing agent, indicating that the counteraction of orange juice against phytotoxicity is not only origined from citric acid.

DDT の協力剤としての B-methyl-anhrachinone 及びchinone 誘導体を主とした 11 化合物の DDT 協力作用の有無就いにて

Studies on the Synergitic Reaction of β-methyl-anthrachinone and other 11 chinone Derivatives with DDT

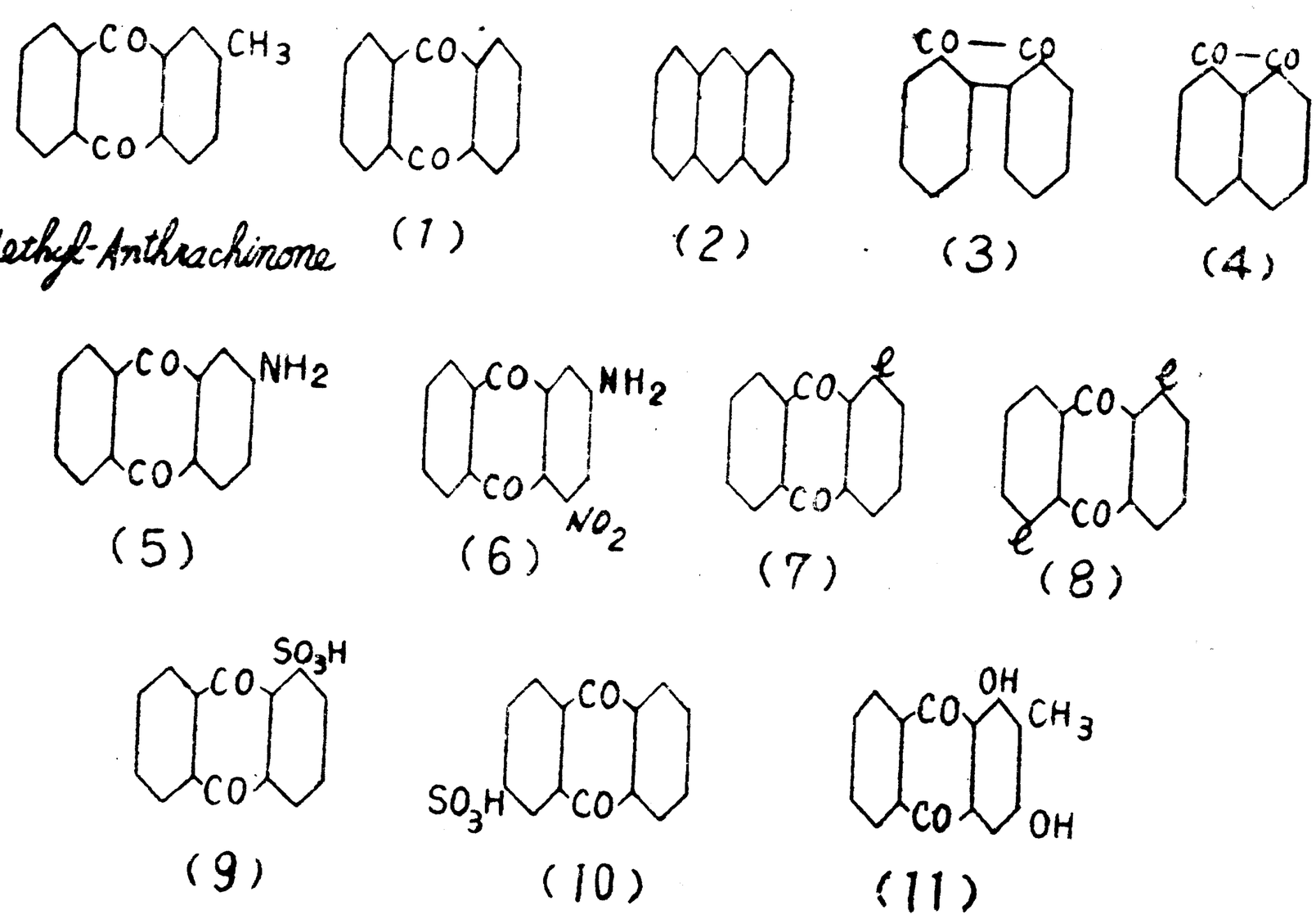
By Takaji Yamamoto

生物課　山本隆司

Piperonyl Butoxide とピレトリンの協力作用の事実は既に実用化されている。このようにして他の殺虫剤にも協力剤があれば甚だ有益である。Nature, 164 (4182) - 1095 のRanganthan, S.K., T. Hashi, N.L, Sitaraman (1949) に依れば DDT の協力剤として β-Methyl Anthrachinone が報告されている。即ち DDT で処理したガラス板をチーク材で作つた箱に貯蔵して置くと殺虫力が保持される所からチーク材の成分たる β-Methyl-Anthrachinone と DDT の組合せに依りその協力作用を蚊の成虫で実施し有効なることを認めている。依つて本文記載の β-Methyl-Anthrachinone 及び Chinone 誘導体を主とした 11 化合物 (Anthrachinone (1) Anthracen (2) Phenantrenchinone (3) Acenaphthenchinone (4) β-AminoAnthrachinone (5) 1-Amino 4-Nitro Anthrachinone (6) α-chloro anthrachinone (7) 1.5-dichlor anthrachinone (8) α-Sulfonsaure anthrachinone (9) β-Anthrachinone-Sulfonsaure(10), 及びカラダイオウ (Rheum undulasum L) より 10% アルカリで抽出，酸でおとして析出させた 2.4-oxy-Methyl Anthrachinone (11) に就き DDT 3%粉剤と上記の化合物を 0.5, 1, 3, 5, 10% の割合に加えた粉剤に就きニセ大根アブラムシを使用して 1950 年に DDT との協力作用の有無を検したが β-methy-Anthrachinone 及び 11 化合物にも全く協力作用を認める事が出来なかつた。これ等の化合物は Solvent に対する溶解度小なるため乳剤にする事が出来なかつたので粉剤として使用した。なお，粉剤を作るには Coatingの方法に依つたが協力作用が無かつたので否定の事実を報告する。又上記の chinone 類のみを対照として使用したが，これ等も全く殺虫力は無かつた。

● 対照
✕ TEPP 3mg/kg
△ TEPP 5mg/kg
■ Folidol 15mg/kg
○ Folidol 25mg/kg

（菊野正隆博士．内藤博士）



要　　旨

1950 年に実施した β-methyl-anthrachinone は DDT に対し協力作用を有すると Hashi & Sitaramen (1949) は報告したが chinone 誘導体 11 種及び本文の主題たる α-methyl-anthrachinone について DDT との協力作用を検したところ全く効果がなかつたので否定の事実を述べた。

Summary

Studies on The Synergitic Reaction of B-methyl-anthraquinone and other 11 ouinone derivatives with D.D.T.

In 1949, Hashi and Sitaramen reported the excistence of asynergism between DDT and *B*-methyl-anthraquinone. We, in 1950, examined this synergism and could not find it at all.

Other 11 derivatives of quinones were also examined and the synergism was not found.

昆虫表皮に關する研究

Studies on the Insect integument

昆虫表皮の BHC に対する通過性（第一報）*

The penetration of γ BHC to insect integument

By Takaji Yamamoto

生物課　山本隆司

殺虫剤に依り昆虫が死ぬためには撒布された薬剤が虫体内に侵入しなければならない。そこで薬剤の表皮通過性が重要な因子となる。

第1法　カブトムシ幼虫の胸部を切断して内容物を除去し表た皮を用いこの中にチューブの底を抜いたものを挿入し 6cc の水を入れ 10 頭のアカイエカの幼虫を放ち肛門を挾み BHC の液剤中に入れ一定時間後のボウフラの生死を調査して薬剤の表皮に対する通過性を験した。

第2法　チューブにカブトムシの幼虫の表皮を貼りパラフインで固着させ中に 10 頭のアカイエカの一種の幼虫を入れ表皮の外部に薬剤を接触させ一定時間，毎に，水面浮遊の幼虫を調査したこれには共に蚊の幼虫が BHC に対する感受性の強いことを利用し，薬剤の表皮に対する通過性を験するようにした。

1.　乳剤，水和剤，油溶の表皮通過

共に 0.1, 0.05% γ BHC の液剤及び大豆油に γ を溶かした（アセトンに溶し油に混入）ものを以て第1法に依り実施した。

薬剤ノ種類	濃　度	3時間後ノ死虫率	薬剤ノ種類	濃　度	3時間後ノ死虫率
乳　剤	0.1 %	100%	油　溶	0.1 %	30%
	0.05%	100%		0.05%	40%
水和剤	0.1 %	30%	対　照		0%
	0.05%	45%			

表の如く乳剤が一番よく表皮を通過したが油溶は通過し難つた。

2.　温度差に依る表皮通過

30° 15° 5°C の温度に2時間第1法で置き（0.1, 0.05% 乳剤，水和剤）その水について幼虫の生死を調査したが乳剤水和剤共に高温度の場合良く効くことは，高温が表皮の wax lipoid の分子活動を盛んにし，分子間の間隙を急増して，水分子の通過を容易にさせると云ふ Müller (1932) の説と一致する。

---

* 1951. 日本応用昆虫学会に発表した

30°C ノ場合（3時間後ノ死虫率）

0.05 %	乳　剤	83 %
0.1 %	水和剤	81 %

15°C ノ場合

0.05 %	乳　剤	70 %
0.1 %	水和剤	20 %

5°C ノ場合（3時間後ノ死虫率）

0.05 %	乳　剤	32 %
0.1 %	水和剤	22 %

（5区平均）

3. 濃度の差に依る表皮通過

溶剤乳化剤を同一にして 0.1, 0.2, 0.3% と γ を増加したとき第2法で実施したが γ が多くなるに従つて効果も顕著になつた。

	A	B	C
γ BHC	0.1%	0.2%	0.3%
ベンゾール	0.3%	0.3%	0.3%
樟脳油	0.2%	0.2%	0.2%
ロート油	0.3%	0.3%	0.3%
チクロヘキサノール	0.1%	0.1%	0.1%
水	99. %	98.9%	98.8%

水面浮游率（%）（5区平均）

濃度	2時間	2時間30分	3時間	3時間30分
A	38%	33%	24%	14%
B	30%	25%	20%	10%
C	15%	10%	5%	0%

4. 粉剤の表皮通過

γ 1, 3, 5% 粉剤を第2法（粉剤の上にチューブに，はつた表皮を置く）で実施したが，乳剤より時間は，かかるが，やはり効果を現わすことは表皮にγ体が侵入することを意味する。

	6時間後	8時間後	0時間後
5% γ 粉剤	20%	0%	0%
3% γ 粉剤	30%	5%	0%
1% γ 粉剤	60%	25%	5%

水面浮游率（五区平均）

5. 同一個体の腹，背部の表皮通過個

1個のカブトムシ幼虫の背部腹部の表皮を採り第2法で実施 0.2 0.3% 乳剤，原末 11%

に於て，明らかに腹部の方の通過がよかつた。これは腹部の表皮は薄い為で鱗翅目の幼虫の場合「ホフク」した方が効果のある場合と一致する。

水 面 浮 游 虫

		供試虫	3時間	3.30時間
0.2% γ 乳剤	腹	10	2	1
	背	10	5	4
	腹	10	2	0
	背	10	4	3

		供試虫	3時間	3.30時間
0.3% γ 乳剤		10	2	0
		10	5	3
		10	1	0
		10	4	2

			供試虫	5時間後
原末粉剤	γ=10%	腹	10	0
		背	10	3
		腹	10	0
		背	10	5
		腹	10	0
		背	10	3

6. 通過に及ぼす表皮の Lipoid 脂肪の影響

表皮を Aceton (Lipoid 不溶脂肪可溶) Ether (Lipoid 脂肪可溶) に3日浸漬後第2法で実施したところ Ether 処理区の方が通過し良いことによつて Lipoid が通過性の重要なる因子となると思われる。

水面浮遊率 (五区平均)

	1 時 間	1時間20分	1時間40分	2 時 間
Acetone 処理 (Lipoid 不溶)	93%	63%	37%	20%
Ether 処理 (Lipoid 可溶)	93%	23%	7%	0%
対 照 無 処 理	97%	70%	43%	40%

7. 表皮の通過性より見たクロカメムシ，ヒメコガネの薬剤への抵抗性

黒カメムシ，ヒメコガネの腹部の内容物を除去し，0.5% 乳剤及び原末の一定量を置き，腹部を水面と接触させて腹部の上部に融したパラフインを塗りボウフラの死に方を見たところ，抵抗性のある黒カメの場合ヒメコガネよりボウフラの死に方がずつと悪いことは表皮の通過性も薬剤の抵抗性を論ずる場合重要なる因子となると思われる。

	黒カメムシ	姫コガネムシ
BHC γ 体	38%	92%

6時間接触後其ノ水ニツキ15時間ノ死虫率

	黒カメムシ	姫コガネムシ
0.5% γ 乳剤	38 %	84%

接触4時間ノ死虫率

(10 区 平 均)

8. 表皮に乳剤の安定度が及ぼす影響

乳化剤 Triton-100 (Aryl-polyethylalchol) を 1, 5, 23% と増加して行くに従つて表皮の通過性は悪くなつた。即ち乳化剤の少い不安定な乳剤の方が効果があることは，溶剤に溶けている γ粒子を覆つている乳化剤の量の少い方が速に粒子を破壊できる為と考える。

水面浮遊率（5区平均）

種　類	3 時 間 後	3時間30分後	4 時 間 後
No. I	30%	13%	0%
No. II	37%	17%	10%
No. III	53%	33%	21%

No. I*	BHC	16.8%	No. II	BHC	16.2%	No. III	BHC	13.1%
	Xylol	82.2%		xylol	79%		xylol	63.5%
	Triton	1%		Triton	4.8%		Triton	23.1%

* は農技研農薬科鈴木技官より戴き実験した。

9. 趣年蛹化前の幼虫

蛹化直前の表皮の脂肪少く粗雑な感のする表皮は冬期に比べ通過時間が速となつた。この表皮をクロロフオルム処理及び紙ヤスリで表皮の Wax を除き，アンモニヤ性硝酸銀で紫褐色を呈する（フエノール層露出）これ等を第2法で実施した結果

	20分後浮游率	30 分 後	40 分 後
無　処　理	52%	37%	22%
クロロフオルム処理	20%	17%	7%
Wax 除　去	21%	16%	5%

（蛹化前ノモノニツキ実施）

Wax を除去すれば透水性を増加さすことは Hurst (1941) Beament (1945) の云つたように薬剤の通過が良くなる事を意味する。

10. 表皮の粗脂肪含有量（表皮を採取数ケ月保存たしものを供試した）

乾燥表皮の重量

カブトムシ幼虫	125 瓦	粗脂肪	1.3 瓦
		リポイト	0.2 瓦
姫コガネムシ	65 瓦	粗脂肪	1.53 瓦
		リポイド	0.12 瓦

（粗脂肪とはエテール可溶性物質を云い，リポイドとはエテール可溶性物質でアセトン析出物質を云ふ）

なお第2報として有機燐殺虫剤の表皮通過後通過量の決定を実施した次回年報に報告

(1952 昆虫学会発表) する。

摘　　要

昆虫表皮と殺虫剤の関係を考察することは必要である。BHC のガブトムシ幼虫の表皮通過を，ボウフラの浮遊率より検した結果，乳剤は通過よく温度は，高い方が良好で γ 含有も高い方がよく，粉剤でも通過し，又一個の幼虫でも腹部の方が背部より通過がよい。表皮の lipoid を除くことにより，通過はよく，又 Wax を除くと，通過がよくなつた。

乳剤の性質として，より少い乳剤（不安定な乳剤）は通過のよいことを示した。1950 年に実施した。

Summary

Studies on the Insect integument

The penetration of r BHC Insect Integument (No1)

Wecan know the chemical's rate of penetration throngh the integument of the larva of Xylotrupas dichotomus L., from the floating rate of the larva of Culex, sp. This Was experimented about BHC in 1950. In consequence :

1. Emulsion had much ability of penetration compared with that of powders.
2. Higher temperature was better bhr penetration.
3. Higher γ concentratino was better bor penetration.
4. BHC lnas much peeetrative at the abdomen than at the dosal of larva.
5. The rate of penetration wae imoroved by getting off the lipoid or the wax.
6. Unstable emulsions, whicl have considerable less ability of emulsibizer, showed good penetration rate.

滲透殺虫剤に就いて 第二報)

Studies On Systemu Insecticides (II)

Pestox III, Systox につつて

on the pestox III, Systox

By Takaji Yamamoto

生物課　山本隆司

滲透殺虫剤セレン酸ソーダ及び滲透剤としてのモノフロール醋酸ソーダにつき第一報として検査所報告（第二号, 1950）に記したが続いて Pestox III と Systox に就き 1951 に実施したので報告する。

（1） 温室内のカネション（赤ダニ）

ワグネルポツトに植えた，カネション

		寄生虫数						
Systox	実施時赤ダニ数	6日後	10日後	15日後	20日後	30日後	40日後	50日後
0.5 g	199	0	0	0	0	0	0	0
0.4 g	148	0	0	0	0	0	0	0
0.3 g	145	0	0	0	0	0	0	0
0.2 g	114	0	0	0	0	0	0	0
0.1 g	181	2	0	0	0	0	0	0
0.05g	130	0	0	0	0	0	2	10
0.01g	243	20	3	0	0	4	13	30
Pestox III		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
0.2 g	169	8	3	2	0	0	0	0
0.15g	155	11	10	5	0	0	0	3
0.1 g	167	12	11	18	18	21	45	40
0.05g	80	17	10	12	12	18	30	28
0.01g	129	35	26	25	17	52	48	42
対照	147	150	165	203	125	115	91	58

Pestox III ヲ Systox ノ 500 cc 水ニ溶解サセテ灌注シタ

（2） 大根葉ヲ花瓶ニ挿シタトキ（ニセダイコンアブラ）

		3時間後ノ落下虫(%)	6時間後ノ落下虫(%)			3時間後ノ落下虫(%)	6時間後ノ落下虫(%)
0.2 %	Systox	27%	93%	0.05%	Systox	6%	69%
	Pestox	5%	53%		Pestox	0%	40%
0.1 %	Systox	20%	65%	0.025%	Systox	0%	50%
	Pestox	4%	48%		Pestox	0%	24%

(5区平均)

(3) 大根葉ノ表面塗付ガ裏面ノ蚜虫ニ及ボス影響(ニセダイコンアブラ)

		4時間後ノ落下虫(%)	6時間後ノ落下虫(%)			3時間後ノ落下虫(%)	6時間後ノ落下虫(%)
0.2 %	Systox	53%	83%	0.05%	Systox	15%	46%
	Pestox	7%	21%		Pestox	5%	9%
0.1 %	Systox	40%	74%	0.025%	Systox	3%	28%
	Pestox	7%	21%		Pestox	0%	13%

(5区平均)

(4) 撒布したときの効果，菊の上半分及び下半分に撒布し，撒布せぬ下半分，上半分のキクノ蚜虫の調査，草丈2尺のワグネルポツトの菊でワグネルポツトの土は乾燥状態で実施した。

A. 草丈下半分ニ撒布(上半分ノ葉莖ニ寄生虫数ヲ調査)

		実施時ノ蚜虫数	24時間後落下死虫数	2日後	3日後	4日後	5日後	6日後
0.1 %	Pestox	170	効果ナシ	〃	〃	〃	〃	効果ナシ
	Systox	145	100%					100%
0.05 %	Pestox	140	効果ナシ	〃	〃	〃	〃	効果ナシ
	Systox	155	68%	70%	80%	〃	〃	80%
0.025%	Pestox	140	効果ナシ	〃	〃	〃	〃	効果ナシ
	Systox	90	34%	66%	〃	〃	〃	66%

B. 草丈上半分ニ撒布(下半分ニ寄生虫数ヲ調査)

0.1 %	Pestox	70	効果ナシ	〃	〃	〃	〃	効果ナシ
	Systox	110	100%	〃	〃	〃	〃	100%
0.05 %	Pestox	180	効果ナシ	〃	〃	〃	〃	効果ナシ
	Systox	200	90%	〃	100%	〃	〃	100%
0.025%	Pesto	80	効果ナシ	〃	〃	〃	〃	効果ナシ
	Systox	160	50%	63%	〃	〃	〃	63%

C. 灌注(×500cc トシテ)

0.2 g	Pestox	310	17%	—	100%	〃	〃	100%
	Systox	200	94%	100%	〃	〃	〃	100%
0.1 g	Pestox	100	31%	〃	100%	〃	〃	100%
	Systox	190	85%	100%	〃	〃	〃	100%
0.05g	Pestox	300	効果ナシ	〃	〃	〃	〃	効果ナシ(?)
	Systox	250	84%	100%	〃	〃	〃	100%

Systox を菊の草丈の下半分に撒布して上半分に寄生している蚜虫が落下致死するのは当然であるが上半分撒布して下半分の蚜虫が落下致死する現象は甚だ興味がある。

蒸散作用等植物生理上，特異である。要は滲透力の強大を示していることであろう。

（5） 一枚の葉の上方及び下方に塗付した場合

一枚の大根葉の項端の部分と葉柄近くの部分を残し中間は葉脈を残し切り捨てたニセ大根蚜虫，供試 Systox 原液

	落下死虫数		
	2時間後	4時間後	6時間後
項端ニ原液塗付（葉柄近クニ寄生蚜虫調査）	12%	25%	56%
葉柄近クノ部＝ 1 cm^2 原液塗付（項端ニ寄生蚜虫調査）	23%	61%	97%

（6区平均）

（6） 菊の枝を花瓶に挿した場合（菊のアブラムシ）

		2時間後の落下虫数	4時間後の落下虫数	6時間後の落下虫数
Systox	0.2 %	30%	89%	67%
	0.1 %	22%	92%	97%
	0.05 %	18%	91%	97%
	0.025%	25%	71%	79%
Pestox III	0.2 %	22%	77%	94%
	0.1 %	1%	45%	81%
	0.05 %	0%	17%	89%
	0.025%	0%	12%	92%

（5区平均）

（7） 葉の大小が及ぼす影響（菊のアブラムシ）

（0.1 % Systox 溶液に枝を挿す）

	2時間後の落下虫(%)	4時間後の落下虫(%)
菊ノ大葉ノツイタ枝	31%	89%
中葉ノツイタ枝	37%	87%
菊ノ枝ノミ	3%	64%

（5区平均）

（8） 莖の長短が及ぼす影響（菊のアブラムシ）（0.2% Systox 溶液に莖を挿す）

莖ノ長サ	上端の葉ノ数	2時間後ノ落下虫(%)	4時間後の落下虫(%)	6時間後の落下虫(%)
90cm	5	0%	0%	40%

60cm	5	0%	20%	81%
40cm	5	2%	63%	93%
15cm	5	24%	75%	98%

上端ノ葉ニ寄生シテイル虫数（5区平均）ヲ調査シタ

（9） 菊の一葉を浸漬させた場合（菊のアブラムシ）

薬液に 4—5 枚の葉を残し他は除き枝を横にしてその一葉を浸漬する。

A. 樹勢盛ンナトキ（10 月 15 日実施）

		2時間後の落下虫(%)	4時間後の落下虫(%)	6時間後の落下虫(%)
0.2%	Pestox	1%	29%	87%
	Systox	14%	52%	100%
0.1%	Pestox	0%	20%	92%
	Systox	20%	71%	98%

B. 樹勢衰弱（11 月 22 日実施）

0.2%	Pestox	0%	7%	10%
	Systox	4%	21%	30%
0.1%	Pestox	0%	6%	12%
	Systox	0%	10%	47%

(10) 菊の枝のみを花瓶に挿した場合（菊のアブラムシ）（葉を全部切り捨てた）

A. 樹勢盛んなとき（10 月 15 日実施）

		2時間後ノ落下虫(%)	4時間後の落下虫(%)	6間時後の落下虫(%)
0.2%	Pestox	0%	15%	79%
	Systex	18%	62%	99%
0.1%	Pestox	0%	10%	68%
	Systox	10%	46%	84%

B. 樹勢衰弱（11 月 22 日実施）

0.2%	Pestox	0%	7%	21%
	Systox	0%	9%	59%
0.1%	Pestox	0%	10%	23%
	S stox	0%	8%	32%

（5区平均）

以上の結果は Pestox 66%，Systox 50% 含有されているが，実験は総べて 100% 含有と見做して実施した。

上述の実験成績の如く Systox は顕著な効果を示した。又九州農業試験場の末永一技官は，ウンカに効果のある事を報じている。なお，目下滲透殺菌剤（Systemic Fungicides）として 2:4:6-Trichlorophenox acetic acid, 2:3:4:5:6-pentachloropheno ox acetic acid 及び 2:3:4:5:6-pentachloropheno oxyisobutyric acid の合成に着手している。このような滲透剤の出

現は将来の農薬の位置を換えるであろう。

要　　旨

1951 年に実施した。灌注，撒布の場合も Pestox III より Systox は効果があつた。Systox の草丈の上半分に撒布しても下半分の寄生虫を致死出来た。

莖の長い枝は短い枝より薬剤の上昇が遅れるため効果が遅れた。大きい葉の枝と小さい葉の枝では葉散関係より大葉の方が有利であるが葉面積の大きい為め，薬液の濃度が或る限界になる迄，時間を要するから，両者共に殺虫力は同じ結果を示した。又樹勢の衰弱している場合葉液の吸収が遅れる為，致死迄に時間を要した以上は菊に就いて蚜虫ダニに依り実施した。

Summary

Studies On Systemic Insecticides (No. 2)

〔Pestox 3 And Systox〕

The ability of Pestox 3 and systox as insecticides was examined against aphids and mites on the plant of Chrysanthemum.

1. The experiment of pouring the insecticides in soil or spaying showed the systox more powerful than pestox3.
2. In an experiment, systox was sprayed only above half part of the plant, but the effectiveness of it appeared also at the under-half part of the plant, killing the aphids attacking on the plant.
3. At the long branches, the effect appeared later than the short branches, which may be explained fro the time neededform the arrival o: the chemical.
4. Both at the branches having large leaves and the branches having s mall leaves, the effect appeared at the same rate. This may be explained; From the transpiration point of view, the former must be more effective than the latter but, on the contrary, from the concentration point of view, the latter is more than the former.
5. At the declined plants, the absorbing power must be weak and, for that reason, really the effect of Systox appeared later compared with other healthy plants.

結　　び

以上の実験は 1949～1951 年迄の調査研究の要旨であるが限られた紙面の都合上概要にしたので後日の機会に詳細に報告の予定である。

誤　表

頁	行	誤	正
目次	(99頁)	B-methyl-anthoc none	B-methyl-anhrachinone
1	表左最下段	其の他	其の他 DDT
1	表右上 9	其の他	其の他機械油乳剤
7	下 6	12.004gl	12.004 g_1
9	上 15	K 12g	KI 2g
12	上 2	C mg	Cu mg
13	下 1	F の	Fe の
17	上 8	PH	pH
〃	上 10	×0.0145×2.5×100	×0.0145×1.016×2.5×100
25	上 6	x=	X=
〃	上 10	x：試料中の	X：試料中の……
〃	上 13	x=	X=
34	第6表3	99.8	99.3
35	最下	95.0%	96.6%
36	上 16	phyyon	phygon
37	上 2	Ophtobolus	Ophyobolus
38	表 3	Splrgon,	Spergon
〃	〃	Dithne	Dithane
〃	下 14	作用すること	作用し.
40	上 13, 上14		
41	脚註上1, 2, 3, 4	log√2 (　　)	log√2 (　　)
〃	〃 2		
〃	〃 2	log√2 (菌量×10)	log√2 (菌量×10^3)
〃	〃 4	myce-	mycelium
44	上 10　　11	lium	削除
〃	上 11	s	is
〃	〃	mecelium	mycelium
52	下 11	ahter sxed	asterisxed
58	下 3	苗	菌
〃	下 2	sposes	spores
59	上 16	X=log10(濃度×10^3)	X=$\log_{10}$(濃度×10^3)
60	下 4	Day KConcentreion	Day×Concentration
62	上 9	日数	日数
		Medium Temperature×X Concentration	Medium × Temperature × Concentration
〃	下 12	いも	にも
67	表 2	Mrac idis	Arachidis
〃	〃	Mirabeana's	Miyabeanas
〃	上 15	are	削除
〃	表 3	10 10⁴ ,10	10^{-3}. 10^{-4}. 10^{-5}.
68	上 15	meaurmaent	measurement
〃	下 12	Tori s	Teri's
69	〃 6	phstoath	Phytopath
〃	〃 5	Ja anese	削除
〃	〃 3	S okabo	Syokabo
71	上 12	相発	相当
73	下 6	-Hepta	γ-Hepta
75	上 3, 5, 6, 8	B C	BHC
80	上 10	10日後ノ	10日後ノ体重
83	上 10	biγst	first
〃	下 7	Contams	Contains
88	上 12	(圃場)ニ於ケル大根	(圃場ニ於ケル大根)
90	表	100頁ノ表ノ一部	90頁ノ表ニ入レル
92	上 11	3×10⁻ M	3×10^{-3}M
95	上 5	酸素	酵素
〃	表	Hgl_2	$Hgcl_2$
97	下 10	水録	水銀
100	下 10	α-methylanthrachinone	β-methylanthrachinone
〃	下 6	Ouinone	quinoue
〃	下 5	excistence	existence
102	下 7	0時間後	10時間後
104	下 1	表皮通過後通過量	表皮通過及通過量
105	下 6	bhr	for
〃	下 5	bor	for
〃	下 4	Peeetrative	Penetrative
〃	下 2	Whicl	which
106	上 1	Systemu	Systemic

農藥檢査所報告 (昭和26年度)

昭和26年3月31日発行

発行者　農林省農藥檢査所

編集者　竹内輝久

発行所　農林省農藥檢査所
東京都北区西ヶ原町

印刷所　株式会社 文京社
東京都文京区大門町22