

ISSN 1880-5701

No. 10
May, 1970

BULLETIN
OF THE
AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION
Ministry of Agriculture and Forestry
KODAIRA-SHI, TOKYO, JAPAN

農 薬 検 査 所 報 告

第 10 号

昭 和 45 年 5 月

農 林 省 農 薬 検 査 所

(東 京 都 小 平 市)

農業検査所報告編集委員

鈴木 照 磨
山内 正 雄
渡辺 孝 弘
松谷 茂 伸
橋本 康
中村 広 明

EDITORS

Terumaro SUZUKI	Editor-in-Chief
Masao YAMAUCHI	Chemist
Takahiro WATANABE	Chemist
Shigenobu MATSUTANI	Entomologist
Yasushi HASHIMOTO	Entomologist
Hiroaki NAKAMURA	Plant Pathologist

は し が き

当所は“事務分掌”にしたがって、農薬に関する検査業務と公定検査法の設定ならびに改善の業務を行っていますが、これらの業務を一層円滑且適正に行なうためにはつぎのような事項について調査研究を実施する必要が認められます。

1. ますます増大する検査業務を能率的に処理するための事項
2. 日進月歩の農薬の進歩に応ずるための事項
3. 予測がむづかしく新しく提起された事項
4. 農薬の安全使用を推進するための事項
5. その他未解決の事項

これを具体的に述べますと

- 1) 農薬の技術的管理
 - a) 検定用標準農薬の設定
 - b) 農薬の名称管理
 - c) 農薬企業における品質管理
- 2) 農薬製剤の分析検定法の改良
- 3) 農薬残留分析法
- 4) 農薬の混用の適否
- 5) 農薬による菜害
- 6) 供試生物の飼育・培養
- 7) 農薬の効力と効力の変動
- 8) 農薬の水産動植物など有用生物に与える害
- 9) 農薬残留量調査
- 10) 農薬問題における化学的診断のための系統的分離同定法

のようになります。

農薬検査所報告には、このような点についての職員の活動と記録が述べられているわけです。

ここに第10号を世に送りますが、本報告がいささかなりとも農薬の関係者に役立つならばまことに幸であります。

昭和 45 年 5 月

鈴木 照 磨

目 次

昭和43, 44年度における農業検査所の概況	7
I 総 務	7
II 検査業務	10
III 調査・研究活動	13
IV 各課(室)紹介	15
化学課	15
生物課	16
農薬残留検査室	17
原 著	
鈴木啓介・宮下紘一・柏 司：農薬の系統的定性、定量分析 第1報 農薬のアルミ ナを用いたカラムクロマトグラフィー	19
鈴木啓介・宮下紘一・柏 司：農薬の系統的定性定量分析 第2報 薄層プレート上 における農薬の検出限界	24
宮下紘一・鈴木啓介・柏 司：I B P乳剤の薄層クロマトグラフ法の改良	32
渡辺 信・鈴木啓介・柏 司：キャプタン製剤のガスクロマトグラフィー	35
川原哲城・前田博利・柏 司：空中微量散布における薬剤の落下およびドリフトに ついて	38
川原哲城・藤本雄一：緑茶中のDDTの分析	41
川原哲城：電子捕獲型ガスクロマトグラフィーによるMPMCの定量	45
石井康雄・橋本 康：経口的に処理したNACのコイ体内における分解	48
石井康雄：蛍光光度法によるNACの微量分析法	51
川原哲城・石井康雄・柏 司：鳥中のMPPの同定および定量	53
渡辺孝弘・後藤真康：きゅうりに対するひ素および鉛の浸透試験	57
行本峰子・後藤真康・吉田孝二：塩素系殺菌剤散布稲わらを用いた堆肥の薬害成分に ついて	62
松谷茂伸：数種殺だに剤のニセナミハダニ, <i>Tetranychus telarius</i> (L.) 雌成虫に対 する接触毒性および経口毒性について	67
岡田利承：ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす温度の影響	73
桜井 寿・島田徳治・馬場洋子：ポリオキシンの生物学的定量法について(補遺)	76
馬場洋子・桜井 寿・中村広明：玄米中に残留するポリオキシシンD亜鉛塩の生物検定に よる定量	79

短 報

川原哲城・渡辺浩幸・中村広明：加工食品中のBHCの残留	83
藤本雄一・渡辺孝弘・柏 司：市販野菜・果物中のひ素残留量	84
渡辺孝弘・柏 司・後藤真康：市販野菜・果物中の鉛残留量(2)	85
島田徳治・吉田孝二：有機塩素系いもち病防除薬剤の二次被害	87

抄 録

川原哲城・後藤真康・柏 司：有機りん農薬の熱イオン型ガスクロマトグラフィー	89
川原哲城・後藤真康・柏 司：殺だに剤の電子捕獲ガスクロマトグラフィー	89
鈴木啓介・柏 司・恩田恭子：薄層クロマトグラフィーおよび全塩素法によるエンドリン乳剤中のエンドリンの定量	90
桜井 寿・森田利夫：農業用抗生物質の力価試験における力価測定値の変動(第1報) 寒天平板法において試料液注入時の影響	90
岡田利承：ダイズ加害におけるダイズシストセンチュウと根粒菌の関係	91

資 料

化学課・総務課調査係：農業用生石灰の実態調査結果について	93
総務課調査係：新規化合物登録状況(昭和42~44農業年度)	97
農薬名対照表	101

メ モ

共同検査実験室	14
収集農薬の検査	40
検定用標準物質	50
食品中の残留農薬試験法	56
薬害の事例	75
研修の受入れ	92

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION

No. 10 (May, 1970)

CONTENTS

Activities of the Station in 1968~1969 (April, 1968~March, 1970) :

I. Organization, personal affairs and finance.	18
II. Registration and inspection of agricultural chemicals.	18
III. Establishment of "official testing method".	18
IV. Research activities.	18

Originals :

Suzuki, K., Miyashita, K. and Kashiwa, T. : The systematic identification and determination of pesticides. Part 1. The chromatography of pesticides on alumina column.	19
Suzuki, K., Miyashita, K. and Kashiwa, T. : The systematic identification and determination of pesticides. Part 2. Lower limits detection of pesticides on thin layer plates.	24
Miyashita, K., Suzuki, K. and Kashiwa, T. : Determination of S-benzyl diisopropyl phosphorothiolate (IBP) in emulsifiable concentrate by colorimetry after separation by thin layer chromatography.	32
Watanabe, S., Suzuki, K. and Kashiwa, T. : Determination of N-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide (captan) in formulations by gas-liquid chromatography.	35
Kawahara, T., Maeda, H. and Kashiwa, T. : Distribution and drift of fenitrothion resulted from ultra-low-volume application by helicopter.	38
Kawahara, T. and Fujimoto, Y. : An investigation on the analytical method of DDT residue in green tea.	41
Kawahara, T. : Determination of 3,4-dimethylphenyl-N-methylcarbamate (MPMC) by electron capture gas-liquid chromatography.	45
Ishii, Y. and Hashimoto, Y. : Metabolic fate of carbaryl (1-naphthyl-N-methylcarbamate) orally administered to carp, <i>Cyprinus carpio</i> L.	48
Ishii, Y. : Determination of carbaryl (1-naphthyl N-methylcarbamate) in fish tissues by spectrophotofluorescence.	51
Kawahara, T., Ishii, Y. and Kashiwa, T. : Identification and determination of fenthion (MPP) in birds.	53
Watanabe, T. and Gotō, S. : Absorption and translocation of arsenic and lead in soil by cucumber.	57
Yukimoto, M., Gotō, S. and Yoshida, K. : Studies on phytotoxic components detected in the compost prepared from rice straw with a past history of applications of an organochlorine fungicide.	62
Matsutani, S. : On the contact and stomach toxicities of several pesticides to adult females of <i>Tetranychus telarius</i> (L.).	67

Okada, T. : Effect of constant temperature on <i>in vitro</i> hatching of <i>Heterodera glycines</i> .	73
Sakurai, H., Shimada, T. and Baba, H. S. : Quantitative analyses of polyoxines with bioassay (Supplement report).	76
Baba, H. S., Sakurai, H. and Nakamura, H. : Biological analysis of the polyoxine-D zinc salt residue in rice grain.	79

Short Communications :

Kawahara, T., Watanabe, H. and Nakamura, H. : Residue of BHC in canned baby food.	83
Fujimoto, Y., Watanabe, T. and Kashiwa, T. : Arsenic residues in vegetables and fruits.	84
Watanabe T., Kashiwa, T. and Gotō, S. : Lead residues in vegetables and fruits (2).	85
Shimada, T. and Yoshida, K. : Phytotoxicity of the rice straw previously treated with some organochlorine fungicides.	87

Abstracts :

Kawahara, T., Gotō, S. and Kashiwa, T. : Thermionic gas liquid chromatography of organophosphorus pesticides.	89
Kawahara, T., Gotō, S. and Kashiwa, T. : Electron capture gas liquid chromatography of acaricides.	89
Suzuki, K., Kashiwa, T. and Onda, K. : Thin-layer chromatographic determination of endrin in emulsifiable concentrate.	90
Sakurai, H. and Morita, T. : Fluctuation of estimated value in the assay of antibiotics for agricultural use. (Part 1) Influence of time interval between applications of standard and test solutions on inhibition zone.	90
Okada, T. : The relationship of interaction between <i>Heterodera glycines</i> ICHINOHE and <i>Rhizobium japonicum</i> to the growth of soybeans.	91

Aids for Pesticide Workers :

Actual circumstances of quicklime production for fungicide use.	93
List of newly registered pesticides between 1967 and 1969.	97
Kind, common, trade and chemical names for pesticides appearing in this issue	101

昭和43, 44年度における農薬検査所の概要

検査第1係, 残留化学検査第2係を設置(残留化学検査係を分ける) 44.4.1 生物課に生理係設置(毒性係廃止), 農薬残留検査室に残留化学検査第3係, 生物毒性係設置

I 総 務

1. 所在地 東京都小平市鈴木町2丁目772番地
電話小金井(0423)83-2151(代)

2. 機 構

	44.3.31現在			45.3.31現在		
	職員数			職員数		
	行政(-)	行政(=)	計	行政(-)	行政(=)	計
所長	1		1	1		1
総務課	8	1	9	8	1	9
庶務係						
会計係						
調査係						
化学課	12		12	12		12
検査管理官						
第1係						
第2係						
第3係						
第4係						
生物課	9		9	9		9
検査管理官						
昆虫係						
病理係						
(44年度廃止)(毒性係)						
(44年度設置)生理係						
農薬残留検査室	8		8	11		11
検査管理官						
(43年度設置)連絡調整係						
残留化学検査第1係						
(43年度)残留化学検査第2係						
(44年度)残留化学検査第3係						
残留生物検査係						
(44年度設置)生物毒性係						
計	38	1	39	41	1	42

3. 定 員

	(昭和43年度)	(昭和44年度)
行政(-) 所 長	1	1
課 室 長	4	4
係長(総務課)	3	3
検 査 員	25	28
一般職員	5	5
計	38	41
行政(=) 労務職員(甲)	1	—
技能職員(乙)	—	1
計	1	1
合 計	39	42

4. 職員の異動(43.4.1~45.3.31)

退 職 なし

転 入

官 氏 名	発 令 事 項		
	年月日	旧	新
技 小田 雅庸	43.4.1	(新規採用)	化学課
" 島田 徳治	"	(")	生物課
" 前田 博利	"	(")	化学課
" 藤本 雄一	"	(")	"
" 西島 修	43.9.16	富山食糧事務所	農薬残留検査室
事 鈴木 作次	44.4.1	農政局農政課	総務課会計係長
技 宮下 紘一	"	静岡統計調査事務所	農薬残留検査室
" 正垣 優	44.4.16	神戸植物防疫所	"
" 百 弘	44.5.16	岩手統計調査事務所	"
" 渡辺 信	44.6.1	農政局植物防疫課	化学課
事 周防 一夫	44.7.16	横浜生糸検査所総務部	総務課長

(注) 43.11.1 農薬残留検査室に連絡調整係, 残留化学

転 出

官 氏 名	発 令 事 項		
	年月日	旧	新
事 久保田和子	43. 6. 1	農薬残留検査室	農政局農政課
事 佐野 輝男	44. 4. 1	総務課会計係長	農政局農政課管理係長
技 後藤 真康	44. 6. 1	農薬残留検査室長	農政局植物防疫課課長補佐
技 小林 直人	"	化学課	農政局植物防疫課
事 中尾 皖英	44. 7. 16	総務課長	蚕糸園芸局総務課課長補佐

所内の異動

官 氏 名	発 令 事 項		
	年月日	旧	新
技 田中 昭吾	43. 11. 1	農薬残留検査室	総務課調査係長
" 渡辺 孝弘	"	化学課	農薬残留検査室残留化学検査第2係長
" 岡田 利承	"	生物課	農薬残留検査室連絡調整係長
事 中尾 皖英	"	"	総務課調査係長事務取扱を免ずる
技 杉本 滙	"	化学課検査管理官	生物課検査管理官
" 川原 哲城	"	農薬残留検査室残留化学検査係長	農薬残留検査室残留化学検査第1係長

" 山内 正雄	44. 1. 1	化学課第3係長	化学課検査管理官
技 柏 司	44. 1. 1	"	化学課第係長事務取扱を命ずる
" 伊東富士雄	"	生物課検査管理官	農薬残留検査室検査管理官
" 後藤 真康	"	"	農薬残留検査室残留化学検査第3係長事務取扱同室生物毒性係長事務取扱
" 行本 峰子	"	生物課毒性係長	生物課生理係長
" 鈴木 照磨	44. 6. 1	"	農薬残留検査室長事務取扱
" 橋本 康	"	"	農薬残留検査室生物毒性係長併任
" 川原 哲城	"	"	農薬残留検査室残留化学検査第3係長併任
" 柏 司	44. 7. 1	化学課第3係長事務取扱を免ずる	"
" 渡辺 信	"	化学課	化学課第3係長
" 鈴木 照磨	44. 8. 1	農薬残留検査室長事務取扱を免ずる	"
技 中村 広明	44. 8. 1	生物課検査管理官	農薬残留検査室長
" 吉田 孝二	44. 10. 1	"	生物課昆虫係長事務取扱
" 松谷 茂伸	"	生物課昆虫係長	生物課検査管理官

5. 外国出張 (43. 4. 1~45. 3. 31) 出張者なし

6. 研 修 (43. 4. 1~45. 3. 31)

官 氏 名	所 属	期 間	事 項	場 所
技 小田 雅庸	化学課	43. 4. 1 43. 5. 31	昭和43年度上級職試験合格採用者研修	農林研修所 (東京都八王子市) 内原研修室他
" 前田 博利	化学課	43. 4. 22	昭和43年度新規採用職員 (中級, 初級) 研修	農林研修所 (東京都八王子市)
" 藤本 雄一	化学課	43. 4. 26		
" 島田 徳治	生物課	43. 4. 26		
" 石井 康雄	化学課	43. 8. 26 43. 10. 21	農薬残留分析のための材料調整法の検討	園芸試験場, 同興津支場, 静岡県柑橘試験場, 静岡県農業試験場
" 鈴木 洋子	生物課	43. 9. 9 43. 10. 8	第75回 R I 基礎課程研修 (科学技術庁主催)	日本原子力研究所 (東京都文京区)
事 中尾 皖英	総務課	43. 9. 30 43. 10. 5	昭和43年度管理事務担当監督者研修	農林研修所 (東京都八王子市)
技 西内 康浩	生物課	44. 2. 20 44. 3. 31	農薬の鼠に対する毒性検定方法の習得のため	財団法人日本環境衛生センター (神奈川県川崎市)
" 正垣 優	農薬残留検査室	44. 4. 21 44. 4. 25	昭和44年度新規採用職員 (中級, 初級) 研修	農林研修所 (東京都八王子市)
事 阪本 範男	総務課	44. 9. 11 44. 12. 11	第55回大蔵省会計事務職員研修	大蔵省会計事務職員研修所 (東京都新宿区)
技 橋本 康	農薬残留検査室	44. 9. 30	第4回国際農村医学会議における農薬残留に関する研修 (日本農村医学会主催)	長野県佐久郡白田町佐久総合病院
" 石井 康雄	化学課	44. 10. 3	"	"

事	周防 一夫	総務課	44.12.8 44.12.13	昭和44年度管理事務担当監督者研修(農林大臣官房秘書課長主催)	農林研修所(東京都八王子市)
技	岡田 利承	農薬残留検査室	45.1.19 45.2.27	第5回R I生物学基礎医学短期課程研修(科学技術庁主催)	科学技術庁放射線医学総合研究所(千葉県千葉市)
"	松谷 茂伸	生物課		第9回ドキュメンテーション講習会出席(文部省主催)	東京大学医科学研究所(東京都港区)
"	田中 昭吾	総務課	45.2.23		
"	渡辺 孝弘	農薬残留検査室	45.2.26		
"	橋本 康	農薬残留検査室	45.3.2 45.3.31	農薬の魚類にたいする検定法の確立と低毒性農薬開発の基礎知見を得るため。	理化学研究所(埼玉県大和町)
"	松谷 茂伸	生物課	45.3.2 45.3.14	ハダニ類の農薬にたいする抵抗性の現状とその対策について	園芸試験場久留米支場, 佐賀県果樹試験場, 長崎県総合農林センター果樹部, 愛媛県果樹試験場
"	西島 修	化学課	45.3.11 45.3.18	農薬の分析のためX線写真撮影と解析に関する技術の修得のため	理学電機(株)揮島工場(東京都立川市)

(外国研修生)

	氏名	期間	事項	依頼者	場所
中華民國	頼 徳 忠	44.5.15 44.11.14	北東アジア計画による研修, 農薬の品質管理, 検査	海外技術協力事業団	当 所

(国内研修生)

	20府県担当者(44年度分析機器設置県)26名	44.10.20 44.11.1	農薬の分析技術等に関する研修	農政局	当 所
--	-------------------------	---------------------	----------------	-----	-----

7. 共同検査実験室の落成

昭和43, 44年度予算で建築中の共同検査実験室(第9号のはしがき欄に紹介した)が昭和44年9月竣工し, 総務課および農薬残留検査室が移転した。

面積 818m² (鉄筋コンクリート造り2階建)

8. 予 算

昭和43, 44年度における歳入額および歳出予算額は, 過去3年間と比較してみると次のとおりである。

A 年度別歳入額(単位 千円)

区 分	40	41	42	43	44
印紙収入	3,161	3,669	3,322	4,997	4,722
農薬登録手数料	3,151	3,631	3,290	4,993	4,713
農薬依頼検定手数料	10	38	32	4	9
現金収入	1,322	1,008	423	271	391
版権及特許等収入	1,199	857	286	129	197
その他	132	151	137	142	194
合 計	4,483	4,677	3,745	5,268	5,113

B 年度別歳出予算額(単位 千円)

区 分	40	41	42	43	44
人当経費	23,535	27,610	33,446	38,709	43,501
運営事務費	3,351	2,739	3,154	4,165	4,201
農薬検査事業費	9,396	12,092	12,064	11,728	15,761

小 計	36,282	42,441	48,664	54,602	63,463
施設整備費	2,771	5,553	6,684	33,281	26,545
不動産購入費	30,000	0	0	0	0
合 計	69,053	47,994	55,348	87,883	90,008

9. 施 設

A 昭和43, 44年度における施設増減の主なものは, 次のとおりである。

年月	増減理由	区分	種 類	数量	備考
44.8.	増 設	建物	共同実験室	818m ²	総務課農薬残留検査室
"	"	"	変電室, ボイラー室	60m ²	
43.10.	取こわし	"	変電室	17m ²	室
"	"	"	旧事務室	132m ²	

B 施設の現状

(1) 土 地

区 分	所 在 地	敷地面積
庁舎敷地	小平市鈴木町2-772	12,839m ²
宿舎敷地	"	1,451m ²
計		14,290m ²

(2) 樹 木

庁舎敷地内	98本
宿舎敷地内	47本

計 145本

(3) 建 物

区 分	棟数	延面積	備 考
事務所建	4	1,865m ²	
雑屋建	12	400m ²	
倉庫建	1	17m ²	
宿舎	5	333m ²	
計		2,615m ²	

10. 購入物品

年月	品 目	摘 要	価 格	備考
43.10.	ディープフリーザー	RCAフル ルプール	175,000	
43.11.	サーベイメーター		135,000	
43.12.	遠心機		123,000	
44.1.	光走査粒度分布測定 装置		582,000	
1.	分光光度計		572,000	
2.	ガスクロマトグラフ	F&M	3,170,000	
2.	顕微鏡閃光装置	ツアイス	139,260	
3.	“ 写真装置		118,500	
6.	ガスクロマトグラフ	MT220	4,196,000	
45.3.	“	水素炎	745,000	
3.	ポーログラフ装置		1,000,000	
3.	ミクロマニプレータ ー		299,000	
3.	陽光定温器		275,000	
3.	水分測定器		150,000	

II 検 査 業 務

1. 農薬の登録状況 (97~100ページ参照)

(1) 昭和43農業年度 (42.10~43.9)

この年度に新たに登録された農薬は820件であり、再登録された農薬は1,211件である。新たに登録された農薬の内訳は、殺虫剤307件 (37.4%) 殺菌剤198件 (24.2%) 殺虫殺菌剤204件 (24.9%) 除草剤74件 (9.0%) 農薬肥料、植物成長調整剤、殺そ剤とその他を含めて37件 (4.5%) となっている。

このうち、新規化合物製剤としては22種類で、殺虫剤6、殺菌剤5、殺虫殺菌剤1、除草剤7、植物成長調整剤3であり、新しい製剤形態のものとしては156種類で、殺虫剤29、殺菌剤37、殺虫殺菌剤72、除草剤16、植物成長調整剤とその他各1となっている。

新規化合物製剤および新しい製剤形態のもの概況はつぎのとおりである。

〔殺虫剤〕 新規化合物製剤としては、稲のツマグロヨコバイ、ウンカ類を対象としたXMC剤およびPBMC剤などのカーバメート系が国産され、前年に引続きこの種殺虫剤の開発実用化が活発である。果樹、そ菜関係ではETHO・ETHN剤が殺だに剤としてかんきつのミカンハダニを対象に、また、サリチオン剤およびDMTP剤が広範囲な果樹、そ菜害虫を対象に登録された。その他貯穀害虫の防除を目的とした酸化プロピレンくん蒸剤がある。

新しい製剤形態のものでは、前年と同様稲作害虫を対象とした混合剤が多く、その種類は有機塩素系とカーバメート系(MPMC, MTMC)有機りん系とカーバメート系の混合剤が主体をなしている。

総体的には、稲作害虫防除を中心とした既存成分による製剤が多く登録され、果樹、そ菜関係の製剤の登録は少なかった。

〔殺菌剤〕 果樹、そ菜関係の新しい殺菌剤として登録されたものに、ぶどう、かんきつなどの病害を対象としたDDPP剤がある。本剤は原体が輸入され、国内で製剤化されている。国内で開発された製剤ではうり類のうどんこ病を対象としたNNN剤、トマトのかいよう病を対象とした抗生物質のノボビオシン剤、いちごのうどんこ病を対象とした塩化ベンザルコニウム剤がある。

新しい製剤形態のものとしては、稲のいもち病防除を中心とした混合製剤が殆んどを占めている。とくに目立つのは、新しいもち剤を2種混合した製剤が多数登録され

たことで、作用性の異った化合物の特長を生かした製剤として防除の適期幅の拡大、防除効果の増大、経済性等を目的としたものである。

【殺虫殺菌剤】今年度は稲のいもち病を防除する散布用農薬が新しいいもち剤に切替えられたことから、これら農薬を中心に稲の主要病害虫の同時防除を目的とした各種の混合製剤が登録された。この傾向は、前年度と同様であるが、新しい製剤として登録されたものは72種類にのぼり、稲作用殺虫殺菌剤の急速な転換整備が行なわれた。総体的には著しい件数増がみられると同時に、前述したように新しいいもち剤の2種混合を中心とした製剤の登録が目目された。

【除草剤】稲作用除草剤として、MCP(ヒドラジド)剤および既存のPCPに混合剤として組合せたMCPE剤があり、いずれも水田初期雑草の防除に使用する。また、ACN剤がれんこんのウキクサ類の防除を対象に登録された。畑作用除草剤としては、てんさい畑の雑草防除にカーバメート系のEPTC剤また、たばこ畑の除草剤として尿素系のシデュロン剤が登録された。前者は原体輸入、後者は製品輸入がされている。林業関係では杉、檜などの下刈用除草剤として2,4,5-Tスルファミン酸塩剤が登録された。

除草剤の登録件数は前年度より著しく減少しており、既存製剤の適用範囲拡大などを目的とした使用条件の整備が行なわれている。

【植物成長調整剤】本剤の登録にあたっては、その作用性から農作物に対する薬効、薬害などについて、とくに慎重な検査を行なうとともに、関係機関とも十分協議のうえ処理しているが、今年度は、りんご(国光)の葉つき補助剤として摘葉剤が2種類登録され、また、パイナップルおよび観賞用アナナスの開花促進を薬効とした生育促進剤1種が登録された。

(2) 昭和44農薬年度(43.10~44.9)

この年度に新たに登録された農薬は1,145件であり、再登録された農薬は1,109件である。新たに登録された農薬の内訳は、殺虫剤438件(38.3%)殺菌剤214件(18.7%)殺虫殺菌剤313件(27.3%)除草剤141件(12.3%)殺虫除草剤、農薬肥料、植物成長調整剤、殺そ剤とその他を含めて39件(3.4%)となっている。

このうち、新規化合物製剤としては32種類で、殺虫剤5、殺菌剤13、除草剤10、植物成長調整剤1、その他3であり、新しい製剤形態のものとしては101種類で、殺虫剤32、殺菌剤10、殺虫殺菌剤43、除草剤14、その他2となっている。

新規化合物製剤および新しい製剤形態のもの概況はつぎのとおりである。

【殺虫剤】新規化合物製剤としては、稲のいもち病、ツマグロヨコバイ、ウンカ類を対象とした有機りん系のDMCP剤およびツマグロヨコバイ、ウンカ類を対象としたカーバメート系のジオキサカルブ剤が登録された。

果樹、そ菜関係では、殺ダニ剤としてフェニソプロレート剤およびクロルプロピレート・BDS剤がりんごみかんなどのハダニ類を対象に、また、有機りん系のMBCP剤がてんさいの害虫を対象に登録された。

新しい製造形態のものでは、稲作害虫を対象とした微量散布用のMEP剤、MPP剤およびMIPC剤が登録されたほかは、前年度と同様に稲作害虫を対象とした混合剤が多く、果樹、そ菜関係は比較的少なかった。

【殺菌剤】稲のいもち病防除を対象に有機りん系のESTP剤、BEBP剤および稲のしらはがれ病を対象に有機ニッケル系のプロピケル剤が登録された。

果樹用としては、有機銅系のCOCNQ剤、CONQ剤および次亜塩素酸ナトリウム剤がかんきつのかいよう病を対象に登録された。また、そ菜用ではジグロソリン剤がいんげんまめのきんかく病、有機銅系のDBEDC剤がきゅうりのべと病、きゅうり・いちごのうどんこ病、有機硫黄系のプロピネブ剤がトマトのはかび病・はてん病・きゅうりのべと病・たんそ病・たまねぎの灰色かび病など、ジチオカーバメート系のZM剤がてんさいの苗たちがれ病・だいこんのいおう病・きゅうり・すいかのつるわれ病など、チオファネート剤がてんさいのかっぱん病、キャプタン剤に類似した化学構造をもつフォルベット剤がばれいしょのえき病きゅうりのべと病など、ヒドロキシイソキサゾール剤がてんさいのたちがれ病を対象にそれぞれ登録され、そ菜病害を対象とする殺菌剤の台頭が著しい。これらの多くは国内開発によるものである。

新しい製造形態のものとしては、稲のいもち病防除を中心とした混合製剤が多く登録されたほか、稲のいもち病防除を対象に微量散布用のEDDP剤、カスガマイシン剤が登録された。

【殺虫殺菌剤】前年度に引続き主要病害虫の同時防除を目的に新しいいもち病防除剤を中心に、BHC・EPN・PAP・MEP・NAC・MPMC・MTMCなど各種の殺虫剤との混合剤がそのほとんどを占めている。この傾向は、殺虫剤あるいは殺菌剤の開発と相まってますますその組合せは複雑、多岐になるものと思われる。

農 薬 年 度	41	42	43	44
新 規 登 録	591	717	820	1,145
殺 虫 剤	258(43.7)	334(46.6)	307(37.4)	438(38.3)
殺 菌 剤	126(21.3)	158(22.1)	198(24.2)	214(18.7)
殺 虫 殺 菌 剤	66(11.2)	145(20.2)	204(24.9)	313(27.3)
除 草 剤	109(18.4)	54(7.5)	74(9.0)	141(12.3)
殺 虫 除 草 剤	1)	0)	0)	1)
農 業 肥 料	4	6	18	15
殺 そ 剤	3(5.4)	3(3.6)	7(4.5)	1(3.4)
植物成長調整剤	5	3	7	4
そ の 他	18)	14)	5)	18)
再 登 録	975	1,267	1,211	1,109
計	1,566	1,984	2,031	2,254

〔除草剤〕 稲作用除草剤としてフェニルエーテル系の TOPE 剤、カーバメート系とトリアジン系の混合除草剤として BEDC・シメトリン剤およびベンチオカーブ・シメトリン剤が登録された。

畑作用除草剤としては、トリアジン系のシメトリン剤（ねぎ）、ベスロジン剤（レタス）、クレダジン剤（トマト）、バーナレート剤（らっかせい）、ペプレート剤（トマト）およびフェンメディファム剤（てんさい）が登録され、そ菜畑の除草剤の登録が顕著である。

林業関係では、有機弗素系のテトラビオン剤が林地開こん地・下刈地のススキを対象に登録された。

今年度の除草剤の登録件数は前年度までに比較して著しく増加しているのが特徴的である。

〔その他〕 新規化合物製剤として、植物成長調整剤ではももの摘果剤としてピーチンが登録されたほか、ミカンコミバエの誘引剤としてメチルオイゲノール剤、また、りんごの有機硫黄水和剤による果実の表皮障害の防止を目的として薬液に混合する炭酸カルシウム剤および雀害防止の鳥類忌避剤などが登録された。

2. 農薬の検査取締状況

43, 44の2か年（歴年）における農薬の検査取締は、最近登録された各種の新規製剤、新規成分を主剤とする混合製剤、経時変化を起すおそれのある製剤および前年有効成分欠減により不合格となった製剤等を対象に集取り、検査を実施した。

集取検査の総件数は、43年1,055件、44年949件で、このうち化学検査の結果、有効成分の欠減による不合格は43年25件、44年13件であり、生物検査の結果の不合格は43年1件、44年1件である。このほかにラベル表示に適正を欠くものなどがあったが、不合格品を含めて当該製造業者に対して厳重に注意を喚起するとともに、製造お

よび品質管理等に関して指導をしている。また、集取検査の時点では不合格ではないが、有効年月内に有効成分量が表示値を割るおそれのある農薬もみられたので、当該製造業者に対しては品質保持などに関し、適切な措置をとるよう指導を行なっている。

なお、農薬集取検査の時点で無登録農薬として販売されているものが43年に1件、44年に17件あり、参考品として集取り、当該製造業者には登録手つづきをするようにそれぞれ指導を行なっている。

農薬等の検定依頼を受けたのは、43年が34件（うち官庁依頼30件）44年が61件（うち官庁依頼44件）であった。

3. 農薬公定検査法の設定状況

農薬取締法第14条第2項の規定に基づき、今年度（45.3.）までに農薬公定検査法として設定されたものは101件である。前報（検査所報告9号）以降に公定検査法が設定されたものはつぎの10農薬である。すなわち、昭和43年8月20日に EPN 剤（乳剤、粉剤及び水和剤）、EPN・DDT（剤乳剤及び粉剤）中の DDT、DDT・マラソン剤（乳剤及び粉剤）中の DDT、2,4PA ナトリウム水化物及びジメチルアミン除草剤、MCP ナトリウム除草剤およびカスガマイシンを主成分とする製剤について検査法が設定された。さらに、昭和44年5月20日に 2,4PA エチル除草剤、MCP エチル除草剤、エンドリン剤（乳剤）および MPMC 剤（粉剤）について検査法が設定された。

また、昭和45年度中につきの4農薬について検査法を設定すべく準備している。すなわち、エチルオメトン剤（粒剤）、PHC 剤（乳剤及び水和剤）、IBP 剤（乳剤）およびプラストサイジンSを主成分とする製剤（粉剤）である。

Ⅲ 調査・研究活動

(昭和44年1月1日～12月31日)

本期間における所員の調査・研究活動は、本報告に集録した原著や学会誌等への寄稿原著で本報告に和英両文で抄録を掲載したものほかにも多く、かつ多方面にわたっているので、活動分野を次のように分類して掲げる。

(1) 著 書

(2) 研究会等への寄稿原著

(3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説および解説

(4) その他の刊行物所載の報告・資料

(5) 学会報告(講演)

(6) 各種研究会・研修会における講演および講義

共著者のうち所員外の人(発表当時)には右肩に*印をつけた。

(1) 著 書

○鈴木照磨：作物保護(高校農業科用教科書)分担(農漁山村文化協会)

○福永一夫* その他橋本康・中村広明：「農薬ハンドブック」(日本植物防疫協会)(1969年11月刊)

(2) 研究会等への寄稿原著

○鈴木照磨：農薬安全使用対策について 日本農業技術懇談会年報(昭和43年版)P.64～82

○西内康浩・橋本康：農薬製剤の数種淡水産動物に対する毒性Ⅲ 水産増殖16(5)：239～245(1969)

○橋本康・後藤真康：The amount of methyl parathion accepted by larvae of the almond moth in dry film method. 防虫科学 34(1)：1～3(1969)

○橋本康・深見順一*：Toxicity of orally and topically applied pesticide ingredient to carp 防虫科学 34(2)：63～66(1969)

(3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説や解説

○鈴木照磨：都道府県における農薬分析機器の設置 今月の農薬 13(6)：7(1969)

○鈴木照磨：農薬の有効期限の表示の意義 今月の農薬 13(10)：61～63(1969)

○鈴木照磨：農薬の安全使用に関する随想 今月の農薬 13(12)：12～14(1969)

○鈴木啓介：GLCによる除草剤の定量分析法 分析機器 7：152～157(1969)

○吉田孝二：新農薬利用の最近の動向 農業及園芸 44(2)：313～317(1969)

○松谷茂伸：ハダニ類の殺ダニ剤に対する感受性の季節

的变化 今月の農薬 13(4)：54～56(1969)

○深見順一*・橋本康：魚類に対する農薬の毒性 農薬 16(3)：17～21(1969)

○橋本康・行本峰子：植物防疫基礎講座・薬害の検定法 植物防疫 23(10)：442～444(1969)

○橋本康：農薬の毒性評価について 林業と薬剤(30)：11～13(1969)

○橋本康：Fish-toxicity problems of pesticides in Japan the present situation and the policies of the ministry of Agriculture and Forestry PANS 15(3)：325～329

○藤本雄一・柏司：林業用塩素酸塩除草剤の簡易検出法 農薬生産技術 20：34

○藤本雄一・柏司：林業用の塩素酸塩除草剤の簡易検出法とその応用 林業と薬剤 (28)：18～19(1969)

(4) 学会報告

日本植物学会

第34回大会(昭44.9 東京)

○中村広明：アブラナ科植物のカルスとその培養条件について

日本応用動物昆虫学会

昭和44年度大会(昭44.4 名古屋)

○杉本渥：生育度の異なるイネ苗によって飼育したツマグロヨコバイのマラソン感受性

○橋本康・深見順一*：経口的および局所的に処理した農薬の魚類に対する毒性

○深見順一*・橋本康・矢戸孝* 福永一夫*：魚類におけるロテノンおよびダイアジノンの代謝—とくに酸化酵素系による解毒

日本植物病理学会

昭和44年度大会(昭44.3 東京)

○鈴木洋子・桜井寿：エゾマイシンの生物学的定量法について

日本植物生理学会

昭和44年度大会(昭44.4 金沢)

○中村広明：アブラナ科植物の組織培養

日本農芸化学会

昭和44年度大会(昭44.11 東京)

○深見順一*・橋本康・矢戸孝*・福永一夫*：魚における農薬の選択毒性 ロテノンおよびダイアジノンの代謝

(5) 各種研究会・研修会における講演および講義

○鈴木照磨：最近における農薬の諸問題(昭44.3 宮崎県)

- 鈴木照磨：農薬の残留と安全使用について（昭44.12 栃木県）
- 俣野修身・西島修・柏司：除草剤のX線回析 第12回農薬研究会（昭44.8）
- 渡辺信・鈴木啓介・柏司：N-（トリクロルメチルチオ）-4-シクロヘキセン-1, 2ジカルボキシマイド製剤のガスクロマトグラフィー 第12回農薬研究会（昭44.8）
- 吉田孝二：新しい殺菌剤、殺虫剤について 東京都農薬の安全使用に関する講習会（昭44.1）
- 吉田孝二：最近の農薬の問題点について 日本専売公社技術向上訓練病害虫科研修講義（昭44.6, 昭44.9）
- 柏司：農薬の現状と化学 農林省初級職員技術研修講義（昭44.7, 昭44.8）
- 吉田孝二：農薬の利用 農林省初級職員技術研修講義（昭44.7, 昭44.8）
- 杉本温：農薬の安全適正使用法について（農薬残留問題を中心として）静岡県中部地区植物防疫協会研修会（昭44.8）
- 桜井寿：ポリオキシンLおよびMの抗菌力について 第12回農薬研究会（昭44.8）
- 川原哲城・後藤真康・柏司：殺ダニ剤の電子捕獲ガスクロマトグラフィー 第12回農薬研究会（昭44.8）

メモ

共同検査実験室

共同検査実験室は44年秋に落成したがその設計は緻密といってよいであろう。機能を重んじた設計を尊重して頂けたことはありがたかったと思う。反面限られた予算の中にあれこれつめ込んで遊びがないとも言えよう。府県に立派な施設が完成している今日、若い職員には当然のこととうつつであろう。

ところどころのような諸先輩や内外の声がある。心にとどめてゆきたい。「農薬の使用者に信用ある農薬を開発し、生産すること、一般国民に信頼されるような、農薬の使い方をすすめることが重要」「建物の中身をよくするよう考えたい」「本来の仕事である農薬検査のほか、農薬全般の指導および発達に、果す役割は非常に大きい」「理化学研究所（農薬部門）と共に、手をたずさえ、将来の進歩発達のために、一層仲良く進めてほしい」「農業研究部門と相たずさえ、農薬の安全使用、それによる農民の生産の向上、国民保健衛生の確保のため、協力してほしい」「本格的な農薬というものが出てくるであろう、人類にサイエンスが、本当に役立つ時がいよいよ来るであろう、という意味で、期待したい」「米も非常に出来るようになって結構、人間の方が大事ということで実験室が出来た」「実際に防除活動に当たっている者にとって、農薬が安全に心配なく指導出来る日が、一日も早く来ることを願う」「立派なものが出来たので、中身もそれ相応に立派にしてもらいたい」「22年たってようやく建物が完成したようなわけ、昔の人は非常に苦労したものである」

IV 各課(室)紹介

化学課

1. 登録農薬の検査方法について

近年は機器分析によることが多くなった。43~44年に設定された公定検査法は、9件中7件が機器分析による方法であった。登録見本の検査のうち新規化合物では化合物の特性、物理化学的性質などの資料と工業用原体により、円滑に検査を行っている。

2. 集取農薬の検査について

昭和44年における検査ではMEP剤に不合格品が多かったが、表示値をわずかに下廻る程度である。その原因として①増量剤が不適當であったため経時変化が予想より大であったもの、②仕込値が低かったもの、③分析用標準品の純度が低いものなどであり、これの対策としては製造業者に対し、①原料受入れの検査を厳重に②仕込値の再検討、③分析用標準品の製造・純度保証に関する体系の整備などを指導した。

3. 依頼農薬の検査について

(1) プロマシル除草剤(ハイパーX)

昭和44年5~6月佐世保市郊外の米軍キャンプで溝内に除草剤をまいたところ、数日たって周囲の水田でイネ苗が枯れた。ベトナムでの枯葉作戦が話題になっていた時でもあり、「枯葉剤をまいたのでは？」言われた。市の依頼により、枯れた苗と水と土泥とを分析し、ハイパーXが残留することを確めた。その後、このデーターをもとにして市と米軍とが話し合いを行ない解決した。

(2) テトラジホン剤(テデオ)

昭和44年5~6月本剤を散布することによって、静岡県みかんの葉や枝(ねじれ)に、岡山県では温室ブドウのマスカットの枝(ひび割れや気根)や実に、山形県ではホップの花(肥大伸長)に奇形を生じた。症状からみて植物ホルモンであろうとの示唆が与えられたので、溶媒による抽出と分別、TLCによる単離などを試み結晶として薬害物質を取り出した。IR, UV, m. p.などを調べ、既登録農薬2, 4, 5-Tに一致することを確めた。汚染経路について調査した結果、輸入原体の一部が汚染されていたことがわかり、製造業者が出荷前に生物テスト(生物課業務4項を参照)を行うよう指導された。(75ページ参照)

(3) 43~44年に依頼により検査したもの

幾つかの例をあげる。輸送中死んだ豚の内臓に残留するアルドリン量(検査結果、検出せず)。リンゴに薬害

を起したDDVP乳剤(薬害成分検出せず)。国道側溝の悪臭のする汚水(農薬:MPP・パラチオン・EDDPを検出せず)。薬害を起した2, 4 PA剤(有効成分量、物理性状など異常なし)。ブドウ黒とう病に効果の劣ったポリカーバメート水和剤(有効成分は表示値以上あり)。MH-30, クロルピクリン, ひ酸鉛, BHC粉剤3, IBP剤など効果の劣ったもの(いずれも有効成分量は表示値以上)。

(4) 公定検査法の設定

昭和43年の化学検査法は5件、44年は4件である。検査法の変更に伴い有効成分量の表示値を変えることもあるが、実質的には従来の製品と全く変りはない。例えば43年の設定に伴いMCPナトリウムの表示値が22.2%から19.5%と変った。

(5) 調査研究

- ①有機塩素系農薬の系統的分析
- ②KF32のワラ堆肥中の残留
- ③EPNの水中での消失
- ④農業用資材(ビニールパイプ)におよぼす農薬散布液の影響
- ⑤DCPA除草剤とカーバメート系農薬の近接散布による薬害(生物課と協力)
- ⑥農薬(除草剤)のX線による分析
- ⑦TLCを用いた一次スクリーニングによる検査の能率化。

(6) 種類名「粉粒剤」について

固体(粉・粒)の形で散布する製剤であって、従来の粉剤と粒剤に該当しない剤形のものすべて粉粒剤という種類に概括することとした。したがって粉粒剤という種類名の中には①粉剤よりあらく粒剤より細い粒度のもの②相互に混合した形のものが含まれる。「今月の農薬」14巻8月号および「植物防疫」24巻8月号参照。

(7) IBP粒剤の市販予定品の調査

昭和44年度効果試験用サンプルの効果に疑問をいだくむきもあったので、念のため市販予定の製品について有効成分量その他成分水中溶出速度など効果に影響があると考えられることをX線回折, GCなどを用いて検討し、登録見本と同等であることを確かめた。

(8) ケルセン剤中のDDT

ケルセンの合成原料にDDTが用いられ、これが夾雑物として多量に存在し、散布することによって茶にDDTが多く残留するのでないかという懸念があったのでDDT原体および製剤を分析した結果、*o, p'*-DDTは存在しないことが判った。

(9) 残留農薬分析用基準農薬の頒布について

かねて要望の声が高かった基準農薬の頒布について実現の運びとなった(50ページ参照)

生物課

1. ストレプトマイシンを主成分とする製剤の検定法について

ストレプトマイシン製剤の検定法は、すでに昭和34年に公定検査法として設定されているが、その後、粉剤形態の製剤が登録されたので、公定検査法の「試料の調整」の項に粉剤の記載を追加するため、当所を中心に関係機関と共通の試験品について連絡試験を行ない、検定精度を検討した。

結果は下表の通りで、粉剤の検定法についても公定検査法として十分な精度があることがわかった。(粉剤の検定法を追加した公定検査法は近く告示される予定である。)

剤型	試験回数	試験場所数	平均値	期待値	回収率	変動係数
水和剤	32	4	19.64%	20.1%	97.7%	1.84%
粉剤	32	3	0.966	1.02	94.7	2.77
原体Ⅰ	32	4	523μg/mg			1.47%
原体Ⅱ	36	4	554			1.47

2. 寄生蜂剤の品質管理の調査について

寄生蜂剤クワコナコバチの登録申請を受け、その品質管理に関する検討を行った。その結果、(1)製品の輸送方法によって品質が著しく影響される。特に包装の不完全による衝撃、輸送中の気温などの影響が大きい。(2)休眠処理したかたちで輸送し、現地で休眠打破して使用する方法は、現状では羽化が不安定であり、更に研究を要する。などの諸事項を明らかにすることが出来た。

3. 農薬の魚類に対する毒性分類について

新規農薬成分、製剤、および各種混合剤の魚毒性の強弱を検定し、分類を行なった。(所報9号参照)

4. テトラジホン製剤による薬害事故の調査について

テトラジホン製剤によって、みかん、ぶどう、ホップに著しい薬害を生じたが、(昭和44年5~6月)この原因解明の一環として、あぶらな科そ菜種子を用いた簡易な室内発芽試験法による薬害検定を行なった。結果は薬害症状発現の感度も高く、化学分析の結果と照合させることが出来た。(化学課の項参照)

5. 農薬の対象作物以外の作物に対する薬害について

空中散布の普及その他によって、最近ではその農薬の対象作物以外の作物に薬剤のドリフト(漂流)による薬

害を生ずる事例が多くなっている。この点を検討するため、第1段階として最近多数開発され、急激に使用量の増加をみているカーバメート系殺虫剤を選び、各種作物に対する薬害の有無の検討を行なった。稲、とうもろこし、きゅうり、いんげんまめ、トマト、だいこんと次の薬剤:NAC, MPMC, CPMC, BPMP, XMC, APCの組合せでは、1,000ppm濃度液散布の場合、BPMP-とうもろこし、だいこん、MPMC, XMC-いんげんまめ、トマト、だいこんの組合せで薬害症状が認められた。常用濃度では薬害は認められなかったが試験条件を調節してさらに繰返し実験を行なうと同時に、供試作物数、薬剤数を増加して現在実験実施中である。

6. 農薬製剤の適用病害虫の整理について

農薬残留許容量設定、あるいは安全使用基準の作成に当たって、各農薬がどの範囲の農作物、病害虫に適用されているかを農薬と作物の組合せで確実に把握する必要がある。また薬害の面(作物、品種などによって特異的に発生する例が多い)、災害の補償の面などから、農薬の登録が果樹、そ菜、一般畑作物などと大きなグループで適用されているものは、適用作物名、適用病害虫名をはっきりさせないと、指導普及上、不便な点が多くなった。

一方、新しく発生する病害虫の防除や、新技術の導入には幅のある運用が望まれ、また全作物の全病害虫についてすべて適用を定めることは實際上困難である。このため、この際、従来の農薬を含めてすべての農薬の適用面を整理し、運用を円滑化する考えから、主要農作物、主要病害虫についての各製剤の適用を検討し、整理案の作成を行なっている。

7. 生物検定法に関する調査研究について

この年度に行なわれた生物検定法に関する調査研究の項目を挙げると次のようである。(前項までに挙げた項目は除く)

- (1) ツマグロヨコバイの大量飼育法
- (2) 室内試験法による殺虫剤の作用特性の検定
- (3) ニセナミハダニの薬剤感受性におよぼす環境条件の影響
- (4) ダイズシストセンチュウの薬剤試験供試虫の条件
- (5) ポリオキシン製剤の検定法
- (6) カスガマイシン耐性菌の病原性
- (7) 白菜黒斑病菌を供試した殺菌剤効力試験法
- (8) いもち病防除薬剤効力試験法
- (9) ジベレリン製剤の検定における pH の影響
- (10) 有機塩素系いもち病防除薬剤による二次薬害

- (四) イネ苗の生育におよぼす DCPA 剤と有機りん剤、カーバメート系薬剤との交互作用

農薬残留検査室

1. 農薬残留調査の計画と指導

昭和42年以来、新農薬の登録申請に当ってはその残留量に関する試験成績と亜急性毒性に関する資料の添付が義務づけられている。これは当室が同年から新設された主要な理由の一つであって、申請者が試料調製のための場散布試験設計や分析方法の具体的問題に対する助言をはじめ、これらの要望を受託する(社)日本植物防疫協会と(財)日本植物調節剤研究協会の「農薬残留量分析専門委員会」の委員として成績の検討に参加し、また提出された申請書類の審査をおこなっている。昭和44年度における両協会の受託は100件を超え、ジクロロリン(スクレックス)、チオファネート(トップジン)、BPMC(パッサ)、メソミル(ランネット)などもこの中で検討された。

2. 安全使用基準の作成

新農薬の登録申請書類は農林省を経て厚生省に回付され、亜急性毒性の試験成績から当該農薬の毒物学的安全性についての評価を受ける。そこで示された暫定許容量に基づいて、これを超えないような使用方法を、さきに提出された残留量調査の試験結果から作成する作業である。昭和44年度までにここまで進んだ農薬はジクロロリン、チオファネートおよびメソミルである。

3. 農薬残留分析法の研究

残留量調査の技術的基礎は農作物中に含まれている微量な農薬の定量分析法である。この分野には日進月歩のガスクロマトグラフィーをはじめポーラログラフィーや分光分析などの機器分析のほか、このような方法の不適当な抗生物質などに対する生物検定法がある。農薬は多様かつ複雑な化合物が多いので、その微量分析に当っては作物成分や他の物質による妨害、分離の困難、機器感度の不足など実に問題が多く、当室で最も力点を置いている課題はこの分析法の研究である。ガスクロマトグラフィーでは硫黄化合物の分析に好適な炎光光度検出器によるメソミルなどの分析法、蛍光光度法によるNACなどの分析法、プラスチックSやポリオキシンの生物検定による微量定量法、モノフルオール酢酸ソーダの分析法の検討などがなされた。

4. 農薬残留量の解析的研究

農薬の残留量調査の目的は作物に処理された農薬がどの部分にどの程度作物に摂取され、時日の経過にともな

ってどのように消失されるかを知ることである。それによって一般に減衰曲線といわれる図表をプロットしておくことが、安全使用基準の作成上にも、実際の農作物をチェックする上にも必要である。しかし農薬や作物の種類、散布の方法、時期の相違などによってその様相はそれぞれ異なるので、個々についての解析的研究が望まれる。昭和44年度はりんご園におけるひ酸鉛とぶどう園におけるMEPの残留量のバラツキについての調査ならびに鉢植えきゅうりによるひ素と鉛の土壌からの吸収移行について重点的に研究した。

5. 依頼分析

農薬の残留問題は一般の公害に対する関心の高揚と共に社会問題となることが多く、緊急を要する分析依頼が各方面から突然寄せられるが、前掲のような日常業務の遂行にもまだ人員や諸施設の整備が終っていないため、なかなかすべての要望には応えられないのが実状である。それでも例えば昭和44年度に依頼を受けたものの中には緑茶中の DDT, BHC, エチルチオメトンなどの分析、ジャガイモ中の DDT の分析、DDT 処理袋をかけたなしの中の DDT の分析、ぶどうの根、枝中のひ素、鉛の分析、乳牛の飼料中の有機塩素殺虫剤の分析などがあり、これらの作業には相当な労力と時間を割いてきた。

6. 県の農薬残留対策への指導と協力

農林省は昭和44年と45年の2年にわたり、全国の各都道府県に対して農薬残留分析に必要な機器の設置事業を企画し、昭和44年度は20府県に対する予算を獲得して、その費用の1/3を補助した上、分析技術の習得に協力することになった。特に後者については当室が具体的な実施の責任を負うことになり、別掲(92ページ参照)のように昭和44年10月に2週間にわたる研修会を開催した。その他、事業に必要な物品の選択や経費の見積など各県からの種々の質問に答えてきた。

7. 新庁舎への移転

昭和43年度の着工で昭和44年8月に当室を含む共同検査実験室が落成したので、既設の建物に分散していた人員や設備がようやく一堂に会し、以来名実ともに独立した機能を発揮できるようになった(124ページ参照)。前項の研修会もこの移転のあと、時宜を得ておこなわれた。

8. 魚毒性の調査

昭和44年度から官制上当室に移管された毒性関係の業務は生物課の業務の3項に記載の内容を引継ぎ、新規登録農薬の原体、製剤および混合剤についてコイおよびミの部分にどの程度作物に摂取され、時日の経過にともな

Activities of the Station in 1968~1969 (April, 1968~March, 1970).

I. Organization, personal affairs and finance.

STAFF	Number of personnel	
	1968	1969
Director	1	1
Section of General Administration	9	9
Branch of General Affairs		
Branch of Finance and Accounting		
Branch of Registration and Information		
Section of Chemistry	12	12
1st Laboratory		
2nd Laboratory		
3rd Laboratory		
4th Laboratory		
Section of Biology	9	9
Phytopathological Laboratory		
Entomological Laboratory		
Plant Physiology Laboratory		
Section of Pesticide Residue	8	11
Liaison Branch		
1st Laboratory of Chemical Detection		
2nd Laboratory of Chemical Detection		
3rd Laboratory of Chemical Detection		
Laboratory of Biological Detection		
Toxicological Laboratory		
Total	39	42
REAL ESTATE		
Land (including field and building)	14,290m ²	
Office and Laboratory	2,282m ²	
BUDGET		
1968	¥87,883,000	
1969	¥90,008,000	

II. Registration and inspection of agricultural chemicals.

	Number of chemical	
	Oct.1967- Sept,1968	Oct.1968- Sept,1969
Total of the newly registered chemical.	820	1,145
Insecticide	307	438
Fungicide	198	214
Mixture of insecticide and fungicide	204	313
Herbicide	74	141
Plant growth regulator and others	37	39
Samples collected from market	1,055	945

III. Establishment of "official testing method".

1). Notification No.1287 of the Ministry of Agriculture and Forestry on August 20, 1968.

EPN	Chemical assay
DDT in EPN · DDT mixture	"
DDT in DDT · malathion mixture	"
2,4-D-sodium monohydrate and	"
2,4-D-dimethylamine	"
MCP-sodium	"
Kasugamycin	Bioassay

2). Notification No. 682 of the Ministry of Agriculture and Forestry on May 20, 1969.

2,4-D-ethyl	Chemical assay
MCP-ethyl	"
Endrin	"
MPMC	"

IV. Research Activities.

PUBLICATION

Bulletin of the Agricultural Chemicals Inspection Station No. 9 March, 1969.

農薬の系統的定性, 定量分析

第1報 農薬のアルミナを用いたカラムクロマトグラフィー

鈴木 啓介・宮下 紘一・柏 司

多くの農薬を系統的に定性, 定量することは裁判化学はもちろん農薬の残留成分の処理や, 農薬が薬害の原因となる場合の薬害物質の検索などにきわめて有用なことと考えられる。農薬の分析方法は数多くあるが, その大部分は単一の農薬を対象としており, 多くの農薬が混在する際に, まずいくつかのグループに系統的に分離したのち個々の農薬を定性, 定量する方法はほとんどなく, 最近ようやく二, 三の報告が行なわれたに過ぎない¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。本報は多くの農薬の混合物を系統的に分離し, 定性し, 定量する方法を確立するための予備試験として行ったものでアルミナを用いたカラムクロマトグラフィーにおける操作条件, 問題点などにつき検討を行なうこととした。その結果, 二, 三の知見が得られたので報告する。

1. 実験材料と方法

ヘキサン, クロロホルム, ベンゼンなどの有機溶媒 : 一級品を蒸留

アルミナ : 和光純薬製活性アルミナ(300メッシュ)を

2.1.1で用いる場合のほかは130°C, 3時間加熱。

アルミナプレート : 上記アルミナをガラス板にのせ, 両端にゴム管をはめたガラス棒で均一に押しひろげ, 1mmのアルミナ層をつくる。

シリカプレート : メルク社製 Kieselgel H F₂₅₄ 4

第1表 使用農薬

Table 1. Common, names of pesticides mentioned in this report.

No.	Pesticides	No.	Pesticides
1	<i>p, p'</i> -DDT	14	dichlone
2	chlorobenzilate	15	PCBA
3	tetradifon	16	captan
4	endrin	17	トリアジン
5	E C P	18	DCBN
6	CPCBS	19	NIP
7	CMMP	20	C N P
8	CPMC	21	DCPA
9	D E P	22	I P C
10	T P N	23	M C C
11	PCNB	24	DCMU
12	C P A	25	propazine
13	chloramphenicol	26	linuron

第2表 カラムクロマトグラフィーにおける展開溶媒系

Table 2. Stepwise solvent systems in the column chromatography.

A system		B system		C system		D system		E system	
Solvent ^{a)}	volume (ml)	Solvent	volume (ml)	Solvent	volume (ml)	Solvent	volume (ml)	Solvent	volume (ml)
H	25	H	50	H	50	H	50	H	50
H-Be (9 : 1)	50	H-Ac (9 : 1)	50	H-Et (9 : 1)	50	H-Be (7 : 3)	75	H-Be (9 : 1)	75
H-Be (7 : 3)	50	H-Ac (7 : 3)	50	H-Et (7 : 3)	50	H-Ac (9 : 1)	75	H-Ac (9 : 1)	75
H-Be (1 : 1)	50	H-Ac (1 : 1)	25	H-Et (1 : 1)	50	Ac	50	Ac	50
Ac	50	Ac	50	Ac	25				

a) : Show solvent as follows : H : Hexane, Be : Benzene, Et : Ether, Ac : Acetone

gに水 100ml を加えすみやかにかきまぜ、アプリケーションを用いてガラス板上に0.6mmの厚さに広げる。自然乾燥したのち、130°Cで3時間加熱。

農薬および試料溶液：第1表に掲げた農薬の純品ないしそれに近いものを用い、2.1では *p, p'*-DDT, CPCBS, CMMP, DCMU propazine, PCBA のそれぞれ約500mg を100ml のアセトンに溶解し、2.3では20種類の農薬（第1表中 CPMC, DEP, PCBA, captan, トリアジン linuron を除いたもの）のそれぞれ約50mg を200ml のアセトンに溶解した混合溶液を用いた。このほかの試料溶液はアセトン1ml あたり農薬約5mg を溶解した。

展開液媒：2.1.1はヘキサン-クロロホルム(1:1)を用い、2.2ではDEPの1次展開のみ2.1.1と同一溶媒で展開し、そのほかは、1, 2次展開ともにヘキサン-クロロホルム(4:1)を用いた。2.3のカラムクロマトグラフィーにおける展開溶媒は第2表に示すようにA溶媒系はヘキサン、ヘキサン-ベンゼン(9:1)、ヘキサン-ベンゼン(7:3)、ヘキサン-ベンゼン(1:1)、アセトンの順で展開する。

カラムクロマトグラフィー：上記アルミナに水分含量2% (w/w) になるように水を加え十分混合する。このアルミナ35gを、あらかじめヘキサンを入れたクロマト円筒（直径1.5cm, 長さ20cm）に充てんし、クロマト円筒を軽くたたきながらアルミナ層を20cmの高さにする。

少量のヘキサンでカラム円筒の内壁を洗浄し、アルミナ層に接するまでヘキサンを滴下させたのち、試料溶液2mlを加える。滴下速度を1分間、約1mlに調節し、第2表の溶媒で展開する。溶出液は5ml づつ集め水浴上で溶媒を留去する。

検出方法：薄層クロマトグラフィーの場合には中心波長254m μ のUVランプならびヨウ素蒸気にさらして検出する。2.3では溶出した結晶の量を肉眼によって目測した。

2. 結果および考察

2.1 アルミナによる農薬の分離

アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーはしばしば再現性が低下する。これは操作上の問題ばかりでなく、アルミナの活性度が変化しやすいことに原因することが大きい。適切な分離能、再現性を見出すために、まず操作が簡便、迅速である薄層クロマトグラフィーにつき検討を行った。また、アルミナによる農薬の吸着、

第3表 活性温度および活性時間の影響
Table 3. Effect of activation temperatures and times on alumina

Conditions		Rf Values ^{a)}			
Temperatures (°C)	Times (hr.)				
Stand for 10 days at the room temperature		0	0.45	0.62	0.92
100	1	0	0.22	0.62	0.80
		0	0.21	0.59	0.84
100	5	0	0.19	0.64	0.90
		0	0.23	0.60	0.90
130	3	0	0.18	0.56	0.84
		0	0.18	0.56	0.86
130	5	0	0.22	0.56	0.92
		0	0.19	0.54	0.92

a) : Sample solutions : Contain six pesticides, *p, p'*-DDT, CPCBS, CMMP, DCMU, propazine, PCBA

Solvent system : Hexane-Chloroform(1:1)

分解についても検討した。

2.1.1 アルミナの加熱温度と時間の影響

100°C, 130°Cで活性化したアルミナを用いて、1にしたがって作成したアルミナプレートに試料溶液数滴を添付し展開した。第3表に示すように添付した農薬をすべて分離することはできず、クロマトグラムには2~4スポットが認められた。また、アルミナの活性条件として100°Cで1時間加熱と、より活性化した場合とのクロマトグラムはほぼ同様であり、これらの条件で活性化したアルミナの分離能には大きな差異がないと考えられた。

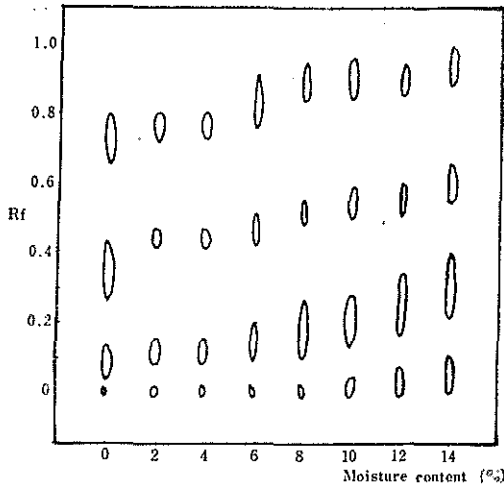
2.1.2 アルミナに添加する水分量の影響

0~14% (w/w) となるように水を添加したアルミナを用いて、1にしたがってプレートを作成し、試料溶液を数滴添付しヘキサン-クロロホルム(4:1)で15cm展開した。第1図に示すように水分2~4% (w/w) 含量で、スポットは最も「まとまり」がよく、Rf値に対する水分含量の影響が最も少なかった。また、展開剤としてヘキサン-酢酸エチル(4:1)、ヘキサン-ベンゼン(4:1)を用いた場合にも同様な結果が得られた。

Brockmannの活性度⁹⁾との関係を調べたところ、水分含量1%, 5%ではそれぞれ、II, IIIとなり、水分含量2, 3, 4%ではIIとIIIの間となった。

2.2 アルミナによる農薬の分解・吸着

農薬をアルミナカラムで分離、溶出するとき、アルミナによって農薬が分解されたり、強く吸着されると回収率が低下するので、これらの点について検討を行なっ



第1図 Rf 値に及ぼすアルミナ中の水分の影響
Fig. 1. Thin layer chromatograms on an alumina plate.

The effect of the moisture content in alumina on Rf values of pesticides.

Solvent system,

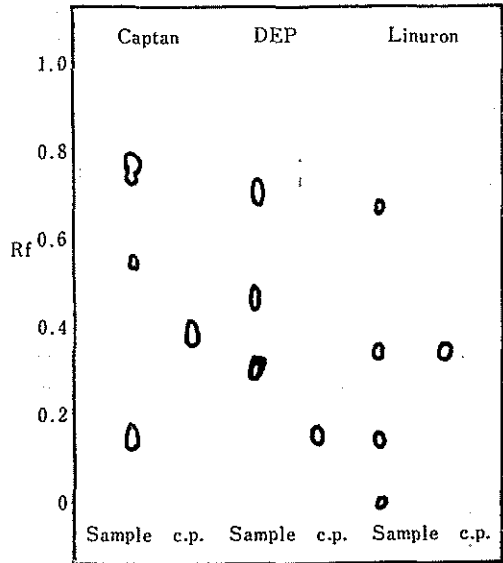
hexane-chloroform (4 : 1).

Sample solutions are the same as Table 3.

た。農薬として比較的分解, 吸着しやすいと思われる linuron, DEP, captan, トリアジンを用い, 薄層クロマトグラフィーの二次展開を行ないクロマトグラムを観察した。

その結果, これらの農薬はいずれも一部原点から移動せずアルミナに強く吸着していた。また DEP, captan, linuron については分解も認められた。カラムクロマトグラフィーによって分解の状況をさらに確かめた。すなわち, 試料溶液 2 ml を D 溶媒系で展開し, 溶出液の薄層クロマトグラフィーを行ない, それぞれの標品と比較した。

第2図で示すように DEP, captan はほとんど分解し, linuron は一部分が分解する。アルミナによる農薬の分解防止を captan を用いて検討した。すなわち, 分解の原因と考えられるアルミナの表面酸性を Walling 試薬を用いて調べたところ, パラジメチルアミノアゾベンゼンを赤変せず $PK_a > 3.29$ となり, 表面酸性にもとづく分解は少ないと考えられた⁹⁾。またアルミナはフェノールフタレインを赤変するので, 各種濃度の塩酸, 硫酸を, 金属による分解を考慮してキレート試薬 EDTA をそれぞれ添加したアルミナに captan のアセトン溶液を滴下し, 一夜放置後, アルミナからのアセトン抽出液に



第2図 captan, DEP, linuron およびこれらの分解物の薄層クロマトグラム

Fig. 2. Thin layer chromatograms on Kieselgel HF₂₅₄ plate of captan, DEP, linuron and their degradation products caused on alumina.

Solvent system,

captan and linuron : chloroform,

DEP : hexane-acetone (7 : 3).

ついて, シリカプレートによる薄層クロマトグラフィーを行なった。

その結果アルミナをいずれの方法で処理しても, captan の分解は防止できなかった。

2.3 展開溶媒の選択

多くの農薬を分離するのに最も適した展開溶媒を見出すため, 簡便に操作できる薄層クロマトグラフィーによって予備試験を行なったところ, 供試農薬における Rf 値の変化の大きさ, スポットの「まとまり」のよさを考慮して, ヘキサンにベンゼン, クロロホルム, エーテル, アセトン, 酢酸エチルなどを混合した溶媒が適切と考えた。このうち酢酸エチルはアセトンを用いた場合と類似の結果が得られ, クロロホルムは比較的分解しやすいので, 酢酸エチルとクロロホルムを除いた溶媒を第2表のように混合し, 展開溶媒として1に準じてカラムクロマトグラフィを行なった(第4表)。その結果, A, B, C 溶媒系の場合にはティリングが著しかった。D, E 溶媒系を用いると分離がすぐれ展開溶媒として適切と考え

第 4 表 20種類 の 農 薬 の カ ラ ム ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー
Table 4. The column chromatograms of the mixture solutions of 20 pesticides with stepwise solvent systems.

Test tube numbers	Solvent system a)				
	A	B	C	D	E
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	++ ^{b)}	++	++	++	++
6	+++	++	++	+++	+++
7	+++	++	+++	++	++
8	++	+++	++	++	+
9	++	++	++	+	+
10	+	+	+	+	+
11	+	+	+	-	-
12	+	+	+	-	-
13	+	-	+	++	-
14	+	-	+	++	++
15	+	-	+	++	++
16	+	-	++	-	++
17	+	+	++	-	+
18	+	+++	++	-	-
19	++	++	+	-	-
20	++	+++	-	-	-
21	+++	++	-	+	-
22	+++	+	+	++	-
23	++	+	+	++	-
24	++	+	-	+	-
25	+	++	++	+	-
26	+	+++	++	-	-
27	+	+++	-	-	-
28	+	++	-	-	-
29	+	++	-	-	+
30	-	+	++	-	+
31	-	+	++	++	+
32	+	+	++	++	+
33	++	+	+	+++	+++
34	+	+	+	++	+++
35	-	-	+	++	+++
36	-	++	+	++	++
37	+	+	-	+	+
38	++	+	++	-	-
39	-	+	+	-	-
40	++	+	+	-	-
41	+++	++	+++	+++	-

42	++	++	++	++	++
43	++	++	++	++	+++
44	+	++	+	++	++
45	+	-	+	+	+
46	-		-	+	+
47				+	+
48				+	+
49				-	-
50				-	-

a) : Listed in table 2

b) : Show the amount of pesticides eluted from the alumina column.

+++ : very much, ++ : much, ++ : a little,

+ : very little, - : none.

られた。これらの展開溶媒によって20種類の農薬を4～5グループに分別することができた。

おわりに、DDVP, DEP, linuron, captan, CP MC, chlorobenzilate のそれぞれのアセトン溶液をシリカに滴下し、一夜放置後、その溶液について薄層クロマトグラフィーを行なったところ、1つのスポットしか見られず、これら農薬はシリカによって分解されにくいことが認められ、当初の計画では多数の農薬をグループ分けするのにアルミナとシリカの吸着の性質が異なることを利用して、カラムクロマトグラフィーにアルミナ、薄層クロマトグラフィーにシリカを考えたがアルミナを用いると農薬の分解、吸着が起り、しかもこれを防止することは困難であった。今後の研究ではすべてシリカを用いることにし、アルミナによる農薬のクロマトグラフィーは参考にとどめることにする。

3. 要 旨

アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーを行なうための基本的問題、アルミナの活性度、水分含量と Rf 値の再現性、アルミナによる農薬の分解および吸着などについて検討した。また、カラムクロマトグラフィーにおける展開溶媒についても検討したところ、次のことが明らかとなった。

- 1) 100℃で1時間加熱したアルミナと、130℃で5時間加熱したアルミナとの分離能には大きな差は見られなかった。
- 2) 薄層クロマトグラフィーを行なう場合、2～4%含水アルミナを用いるとスポットの「まとまり」が最もよく、Rf 値に対する水分含量の影響も少なかった。

この活性度は BROOKMANN 法でⅡとⅢの間であった。

- 3) linuron, DEP, captan, トリアジン はアルミナに強く吸着し, 薄層クロマトグラフィーを行なっても一部が原点に残った。また DEP, captan, linuron については分解することが認められた。その際 captan を例として分解防止を試みた。すなわちアルミナの表面酸性を変えたり, アルミナに鉱酸やキレート試薬を添加してみたが分解を防ぐことはできなかった。吸着剤にシリカを用いた場合には, 上記3農薬のほか DDVP, CPMC, chlorobenzilate についても分解は認められなかった。
- 4) 展開溶媒としてヘキサン, ヘキサン-ベンゼン(7:2), ヘキサン-アセトン(9:1), アセトン溶媒系とヘキサン, ヘキサン-ベンゼン(9:1), ヘキサン-アセトン(9:1), アセトン溶媒系を用い, 3)までの結果を参照し20種類の農薬をカラムクロマトグラフィーに

よって, 段階展開した。その結果これらの農薬を溶媒の極性にしたがって4~5グループに分離することができた。

文 献

- 1) 土井彬堂: 日法医誌 21: 595 (1967)
- 2) 神田瑞穂, 高浜桂一, 椿正毅, 吉崎久幸, 渡辺干之, 清藤孝司: 日法医誌 22: 229 (1968)
- 3) SWAN, W.W.: Agr. Food Chem., 15: 193 (1967)
- 4) VOBL, U.M.: C. A. 68: 103908 (1968)
- 5) 佐竹一夫: クロマトグラフィー p. 36 (1955) (共立出版)
- 6) 松本清蔵, 大久保達雄, 上田一誠, 鳥飼嘉雄: 防虫科学 22: 327 (1957)

Summary

The Systematic Identification and Determination of Pesticides. Part 1. The Chromatography of Pesticides on Alumina Column.

By Keisuke SUZUKI, Koichi MIYASHITA and Tsukasa KASHIWA.

Experimental conditions of the column chromatography using alumina are studied in order to divide 20 pesticides into a few groups.

The results are summarized as follows:

- 1) No significant differences were found in the separation of pesticides when alumina was activated for varying times at 100°C or 130°C.
- 2) When the chromatography was carried out using alumina containing 2-4 percent of water, spots occupied the smallest area and the effect of moisture on R_f values of pesticides were found slightest.
- 3) Linuron, trichlorfon, captan and dyrene were adsorbed on alumina so strongly that a small part of the individual pesticides were always found

remaining at their origins on the plates.

Some degree of decomposition occurred in trichlorfon, captan and linuron. A few trials were made for preventing captan from decomposition by changing the surface acidity of alumina or adding mineral acids and a chelate reagent to alumina, only to find they were fruitless.

- 4) Column chromatography was carried out using two step-wise solvent systems to separate pesticides. The most suitable systems were hexane, hexane-benzene (7:3), hexane-acetone (9:1), acetone, and hexane, hexane-benzene(9:1), hexane-acetone (9:1), acetone, with which it became possible to divide pesticides into 4-5 groups.

農薬の系統的定性、定量分析

第2報 薄層プレート上における農薬の検出限界

鈴木 啓介・宮下 紘一・柏 司

農薬の系統的定性、定量に関する研究として今回は角度を変え微量農薬の検出限界を求めることとした。薄層プレート上で農薬を検出し、半定量する場合に検出限界の基礎データが予め求められていることが望ましい。今までに農薬の検出限界を求めた例は多数報告されているが^{1,2,3,4,5}、必ずしも組織的に行なわれていないので、筆者らはまず塩素を含んだ農薬のうち入手した80種の農薬について、紫外線照射法、ヨウ素蒸気による法、0-トリジン溶液を噴霧する法によって農薬の検出限界を求めた*。また、紫外線照射法による検出限界について化学構造ならびに紫外外部吸収スペクトルとの関係について考察を行なった結果、二、三の興味ある知見を得た。

1. 実験材料と方法

ヘキサン、メタノール、アセトンなど：前報⁶に準ずる。

シリカプレート（以下、プレート）：同上

農薬および試料溶液：第1表に掲げた農薬の純品ないしそれに近いものを用い、一部工業用原体を供試した。試料溶液はこれら農薬の70mg, 17.5mg, 3.5mg, 0.7mgをそれぞれ10mlのアセトンに溶解したものであるが、溶解性の低いものはアセトンの量を数倍量加えてとかし、試料溶液とした。

紫外線照射器：中心波長 254m μ のもの

紫外線灯：15ワットの殺菌灯

分光光度計：日立分光光度計（EPU-2型）

検出方法：上記プレートに注射針を用いて試料溶液を数滴滴下し、半径約5mmのスポットを作る。スポット内の農薬の量が100 μ g, 50 μ g, 25 μ g, 10 μ g, 3 μ g, 1 μ gとなるように添付したのち、一夜放置してアセトンを蒸発させる。このようなプレートを3枚用意し、その1枚はヨウ素蒸気の中に数分間入れ検出する。2枚目のプレ

ートには0.5% 0-トリジン・エタノール溶液を噴霧し、紫外線灯の下20cmのもとに約15分放置し検出する。

これらの検出後、それぞれのプレートのスポットを紫外線照射器を用いて再度検出する。以上の結果のうち最も検出限界の低い値をそれぞれ I₂-UV法、0-トリジン-UV法の検出限界とした。3枚目のプレートは前処理を行わず直接、紫外線照射器を用いて、スポットを検出した（UV法）。

紫外外部吸収スペクトル面積の算出方法：日立製記録紙（EPS-022）に吸収スペクトルを記録し、これを電子リコピーで写し、波長 230~270m μ 間、240~260m μ 間を切りとり、重量を測定する。別に一定面積の切り取り重量から面積に換算する係数を求めておき、この係数を乗じて各波長間のスペクトルの面積を算出する。また、測定液の濃度は農薬によって大きく異なるため、測定液中1mlの農薬量が1 μ gとなるように補正する。こうして算出された値を紫外外部吸収スペクトル面積（以下、吸収スペクトル面積）とした。

2. 結果および考察

2.1 各種の方法による検出限界および化学構造との関係

第1表に示すようにUV法と0-トリジン-UV法の検出の感度はすぐれていた。I₂-UV法がUV法、0-トリジン-UV法に比べてすぐれた検出感度を示した農薬は DCBN, ECP, EPBP, DCIP であり、それぞれの検出限界は 3 μ g, 1 μ g, 1 μ g, 50 μ g であった。検出感度のよいUV法、0-トリジン-UV法のうち、後者は紫外線で農薬を分解し生ずる塩素を0-トリジンで呈色することを利用しており、前者は大部分の農薬が波長 254m μ 附近の紫外線を吸収する性質を利用している。UV法による検出限界と化学構造の関係を示したものが第2表である。検出限界が1~3 μ gのものは DCPA, IPC などのように構造中にアエリンの骨格を有する化合物、tetradifon, NIP, CPAS のように2個のベンゼン核からなり、その

* 紙面の関係上、これらの検出限界のうち、おもな農薬（47種）の値のみをここに掲げることにした。

第1表 農薬の検出限界
Table 1. Lower limits of detection in micro-grams.

Pesticides	UV	Iodine	0-	Note
		Vapor →UV	Tolidine →UV	
aldrin	25	25	10	Insecticide
BCPE	10	10	1	"
chlorobenzilate	5	5	1	"
chloropropylate	5	3	1	"
CPAS	1	1	3	"
CPCBS	3	5	3	"
DDDS	1	1	1	"
<i>p, p'</i> -DDT	5	3	3	"
DDVP	-	-	25	"
DEP	-	-	5	"
dieldrin	25	50	10	"
endosulfan	50	100	10	"
endrin	25	50	10	"
heptachlor	50	50	10	"
テロドリン	50	50	10	"
tetradifon	1	1	1	"
tetrasul	1	3	3	"
captan	5	3	5	Fungicide
CNA	3	3	3	"
folpet	3	1	10	"
Difolatan	3	3	5	"
トリアジン	1	3	3	"
atrazine	1	3	3	Herbicide
CAT	1	1	3	"
CBN	3	3	3	"
CMMP	1	1	1	"
CMU	1	1	1	"
CNP	3	5	5	"
4-CPA	5	25	3	"
DCMU	1	1	1	"
DCPA	1	1	1	"
DPA	100	100	100	"
IPC	3	3	3	"
linuron	1	1	1	"
MCC	1	1	1	"
MCPA	5	10	3	"
MCPB ethyl	10	25	5	"
MCPCA	1	3	1	"
MCPP	10	3	3	"
NIP	1	1	3	"
2,4PA acid	10	25	5	"
propazine	1	3	3	"

sodium 4-chloro-2-(hydroxymethyl) phenoxy-acetate	5	5	1	Herbicide
2,4,5-T acid	5	10	3	"
TCA	50	50	-	"
2,4,5-TP acid	10	10	1	"
trietazine	1	3	3	"

核の間が N, O, S で成立つ化合物, trietazine のようなトリアジン系化合物がある。captan, Difolatan のように6員環と縮合したジカルボキシインドは検出限界が3~5μg であり, *p, p'*-DDT, chlorobenzilate のように2個のベンゼン核からなり, その核の間が炭素原子で成立っている化合物, 2,4PA, 2,4,5T のようなフェノキシ酢酸系化合物の検出限界は5~10μg であった。endrin, heptachlor, DEP, TCA のような化合物の検出感度は低かった。このようにUV法はDCPA, tetradifon, trietazine などのような化合物の検出にはすぐれているが, 検出限界5~10μg 以上のものに対しては0-トリジン-UV法がすぐれていた。

2.2 UV法による検出限界と紫外外部吸収スペクトル

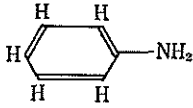
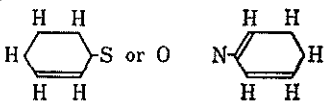
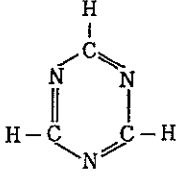
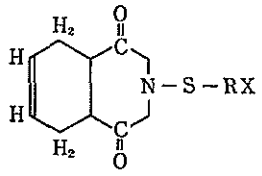
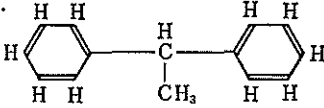
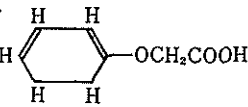
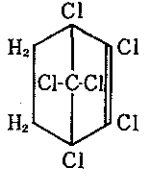
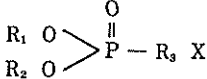
UV法による検出限界と紫外外部吸収スペクトルの関係を更に検討した。検出限界に直接関係するのは波長254mμ 附近の紫外線の吸収量と考えられるので, 吸光度の積分値を求めるため1の吸収スペクトル面積を算出した。検出限界10μg 以下の農薬のうち無作意に10種類を選んで波長230~270mμ 間, 240~260mμ 間の吸収スペクトル面積と検出限界の関係を第1図に示した。波長254mμ 附近の比較的狭い波長領域(波長240~260mμ 間)の吸収スペクトル面積は検出限界と非常によく関係づけられる。

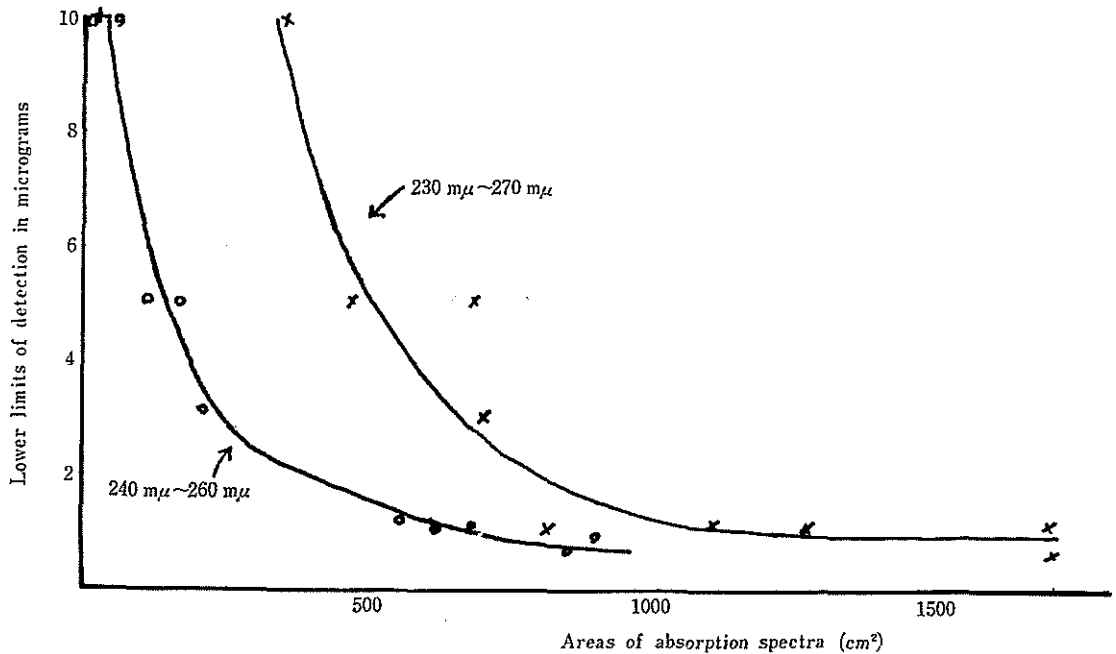
紫外線照射器の性能にもよるが本試験条件のもとでは広範囲な波長領域(波長230~270mμ 間)の吸収スペクトル面積も検出限界との相関が認められた。以上のことからUV法による検出限界を考えるには波長230~270mμ 間の紫外外部吸収を考慮しなければならないことがわかる。

第2図は検出の感度大, 中, 小のうち代表的な農薬の紫外外部吸収スペクトルである。検出限界に直接関係する吸収帯は何かを知ることも意味があると考えられるので, これらの紫外外部吸収スペクトルについて若干の考察を行なった。DCPAのおもな吸収は254mμ 附近の強い吸収, 289mμ と298mμ 附近の弱い吸収である。254mμ 附近の吸収は測定溶媒をヘキサンからメタノールに極性を増加させると波長は赤色移動する(溶媒効果)。

第 2 表 UV法による検出限界と化学構造との関係

Table 2. The relation between lower limits of detection with UV lamp and the chemical structures of pesticides.

Lower limits of detection in microgram	The common skeleton of chemical structures.	Pesticides.
1 ~ 3	<p>A. </p> <p>B. </p> <p>C. </p>	<p>DCPA, MCPCA CMMP, IPC CBN, MCC linuron, CMU DCMU, CNA</p> <p>tetradifon, CPCBS tetrasul, DDDS NIP, CNP, CPAS</p> <p>trietazine, CAT atrazine, propazine triazine</p>
3 ~ 5		<p>captan, folpet Difolatan</p>
5 ~ 10	<p>A. </p> <p>B. </p>	<p><i>p, p'</i>-DDT, chlorobenzilate BCPE, chloropropylate</p> <p>2,4PA, 2, 4, 5-T MCP, MCPP, MCPB-ethyl 4-CPA, 2, 4, 5-TP sodium 4-chloro-2-hydroxymethyl phenoxyacetate</p>
25 ~ 50		<p>endrin, aldrin dieldrin, telodorin heptachlor endosulfan</p>
50 ~ 100	<p>RX COOH</p>	<p>TCA, DPA</p>
> 100		<p>DEP, DDVP</p>



第1図 UV照射器による検出限界と吸収スペクトル面積*

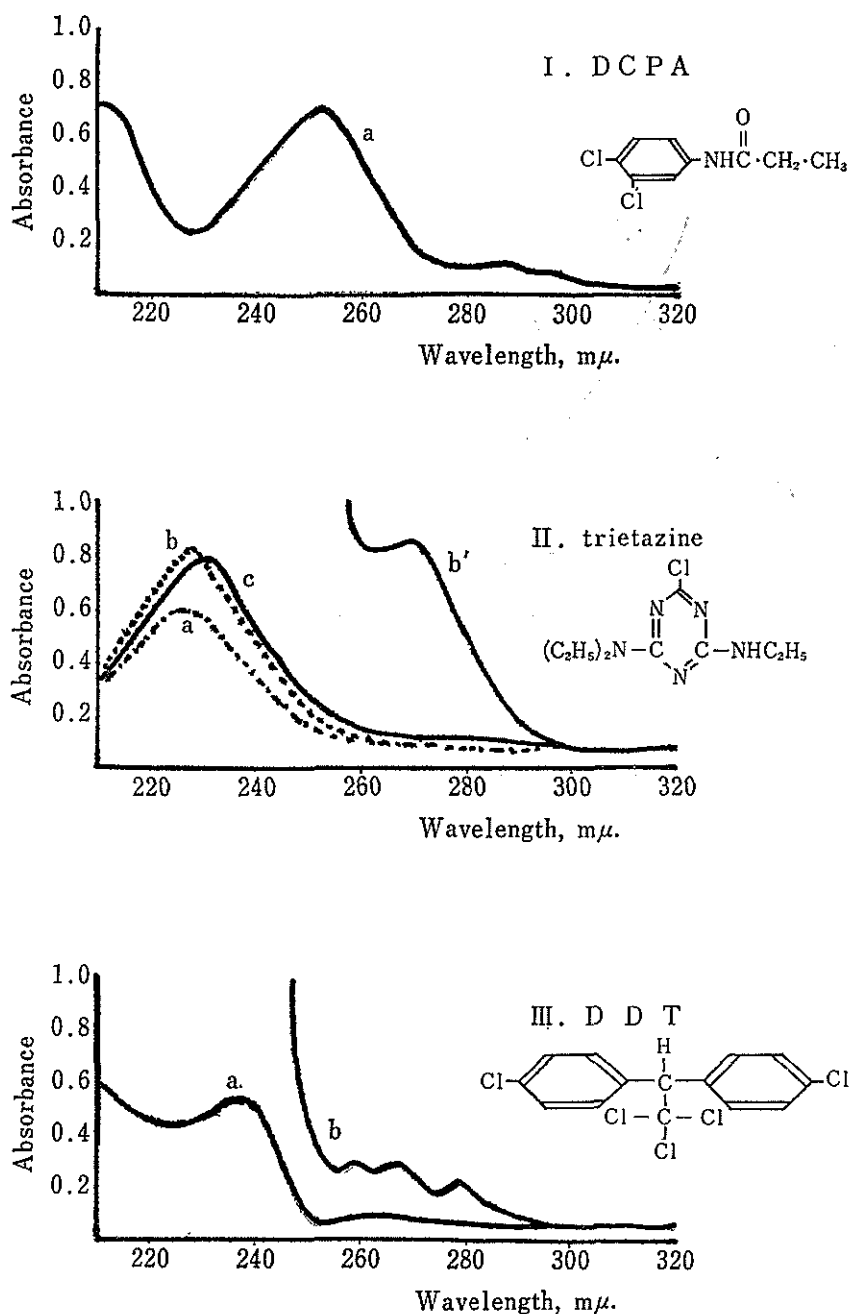
Fig. 1. The relation between lower limits of detection with UV lamp and the areas of absorption spectra.*

* The area of the absorption spectrum recorded in a chart is corrected to make the concentration of the measured solution one mg per ml.

分子吸光係数は約26,000である。一方、弱い吸収帯は溶媒効果がなく、 ϵ は約3,000であった。カルボニル基の $n \rightarrow \pi^*$ 吸収は $280\text{m}\mu$ 附近にあるが⁷⁾、 ϵ は通常100より小さい。以上の考察から第2図のDCPAの吸収スペクトルはベンゼン核に由来すると考えられ、 $254\text{m}\mu$ の吸収はK吸収帯⁸⁾、二つの弱い吸収はベンゼノイド吸収帯(B吸収帯)⁹⁾と推察できる。検出限界 $1 \sim 3\mu\text{g}$ のうちAグループに属する農薬はDCPAと同様な吸収スペクトルを有し、これらの検出感度がすぐれているのはK吸収帯によると考えられる。trietazineはメタノール溶液で $228\text{m}\mu$ に強い吸収があり、 $269\text{m}\mu$ に弱い吸収がある。前者は溶媒効果があり、ヘキサソ、100%エタノール、10%エタノールの順に波長は $225\text{m}\mu$ 、 $228\text{m}\mu$ 、 $230\text{m}\mu$ と赤色移動し、 ϵ は約27,000である。 $269\text{m}\mu$ の吸収帯は溶媒効果がなく、 ϵ は約9,000である。溶媒効果の関係から $228\text{m}\mu$ の吸収がK吸収帯、 $269\text{m}\mu$ がB吸収帯のように見えるが、trietazineはベンゼン核を有していないため、スペクトルの特性をベンゼンおよびその含窒素化合物などと比較してみる。

ベンゼンのB吸収帯は約 $260\text{m}\mu$ にあり、 $\log \epsilon$ は約2.4、ベンゼン核に窒素1原子入ったピリジンのB吸収帯は約 $257\text{m}\mu$ で $\log \epsilon$ は約3.4、窒素2原子入った1,3ジiazinであるピリミジンのB吸収帯は約 $240\text{m}\mu$ で $\log \epsilon$ は約3.5で、R吸収帯は約 $270\text{m}\mu$ で $\log \epsilon$ は約2.4である⁹⁾。このようにベンゼン核に入る窒素原子の数が多くなるとB吸収帯は青色移動の傾向にあり、B吸収帯の微細構造は存在するが、きわめて少なくなる。 $\log \epsilon$ はかなり増大している。また、ジiazinになると強度が増大した $n \rightarrow \pi^*$ 遷移によるR吸収帯が非常に顕著になってくる⁹⁾。ベンゼン核のB吸収帯はほとんど溶媒効果はないがピリジンは溶媒をヘキサソからクロロホルムにすると波長が $3\text{m}\mu$ シフトしてくる⁹⁾。このようにベンゼン核に窒素原子が入るとB吸収帯の強度、位置が変化するのには窒素原子の孤立電子対による水素結合によるとされている⁹⁾。

これら含窒素化合物の比較の結果、trietazineの $228\text{m}\mu$ の吸収はB吸収帯で、 $269\text{m}\mu$ の吸収はR吸収帯と推察できる。第2表のトリアジン系農薬の紫外外部吸収ス



第2図 紫外部吸収スペクトル

Conditions : I. 5.8 $\mu\text{g/ml}$ in methanolII. a. 4 $\mu\text{g/ml}$ in hexaneb. 5 $\mu\text{g/ml}$ in ethanolb'. 50 $\mu\text{g/ml}$ in ethanolc. 5 $\mu\text{g/ml}$ in 10% ethanol solutionIII. a. 10 $\mu\text{g/ml}$ in methanolb. 100 $\mu\text{g/ml}$ in methanol

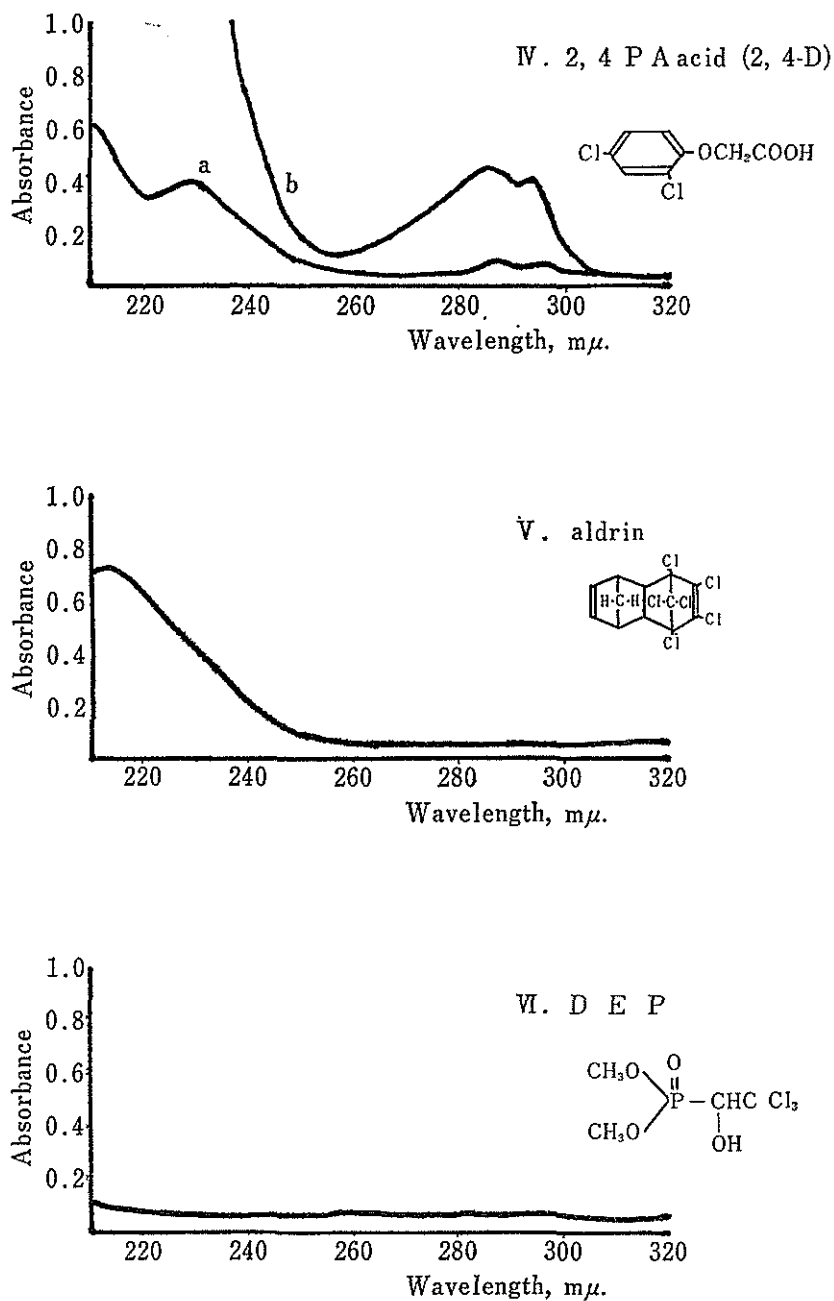


Fig. 2 The typical ultraviolet absorption spectra of pesticides.

IV. a. 10 $\mu\text{g/ml}$ in methanol

b. 50 $\mu\text{g/ml}$ in methanol

V. 50 $\mu\text{g/ml}$ in methanol

VI. 100 μl in methanol

ベクトルは trietazine とほぼ同様であり、これらの検出感度が高いのは吸収強度の増大したB吸収帯に原因すると考えられる。

第2図中 *p, p'*-DDT の吸収は $238\text{m}\mu$ (ϵ 約20,000) と、 ϵ が約1,000の弱い吸収が $261\text{m}\mu$, $268\text{m}\mu$, $278\text{m}\mu$ にある。2, 4PA 酸は ϵ が約8,300の $230\text{m}\mu$ の吸収と ϵ が約1,900の吸収が $285\text{m}\mu$, $293\text{m}\mu$ にある。*p, p'*-DDT, 2, 4PA とともに DCPA と同じ理由から吸収の強い方がK吸収帯で、弱い2~3のスペクトルがB吸収帯と考えられる。2, 4PA のK吸収帯が DCPA に比べて吸収が弱いのはアニンよりフェノール、メトキシベンゼンのK吸収帯の吸収が弱いと同じ原因によると考えられる¹⁰⁾。第2表の検出限界 $5\sim 10\mu\text{g}$ のA, Bグループともに *p, p'*-DDT, 2, 4PA 酸とほぼ同様な吸収スペクトルが得られており、これらのグループのUV法による検出限界を左右するのはK吸収帯によると考えられる。

これらのグループの検出限界が $1\sim 3\mu\text{g}$ にならないのは *p, p'*-DDT などでは DCPA に比べて ϵ が若干低いことのほか、分子量が DCPA より1.6倍も大きいので、1分子あたりの紫外線の吸収量は大きくても、一定質量あたりの吸収量はかなり少なくなる。2, 4PA 酸などでは分子量は DCPA と同程度であり、 ϵ の差が検出限界に直接影響している。第2図中 aldrin, DEP は $230\sim 270\text{m}\mu$ の波長領域で特性吸収は見られず、第2表のこれらグループも同様なスペクトルを示し、その結果、検出限界が高くなったものと考えられる。

要 旨

塩素を含む農薬について検出限界を求めた。その結果は次の通りである。

1) UV法, 0-トリジン-UV法ともに検出感度はすぐれており実用上十分であった。UV法による検出限界を第1, $1\sim 3\mu\text{g}$; 第2, $3\sim 5\mu\text{g}$; 第3, $5\sim 10\mu\text{g}$; 第4, $>25\mu\text{g}$ の各グループに分けてみると第1グループには DCPA, IPC, tetradifon, NIP, CPAS, trietazine など化学構造中にアニリンの骨格を有する化合物、2個のベンゼン核の間が N, O, S で成立っている化合物、トリアジン系化合物が属していた。第2グループは captan, folpet, Difolatan であり、第3グループは *p, p'*-DDT, 2, 4PA など2個のベンゼン核の間を炭素原子が結ぶ化合物、フェノキシ酢酸系化合物が含まれる。endrin, heptachlor, DEP などは第4グループに属した。第3, 4グループの農薬はUV法よりも0-ト

リジン-UV法を用いる方が検出感度がすぐれていた。2) I_2 -UV法がUV法, 0-トリジン-UV法に比べてすぐれた検出感度を示した農薬は DCBN, ECP, EPBP, DCIP のみであった。

UV法による検出限界とUVスペクトルの関係について考察した結果、次のような知見が得られた。

3) 検出限界は広い波長領域 ($230\sim 270\text{m}\mu$) における紫外線の吸収量に由来し、この領域の紫外線の吸収量が大きいほど検出感度がすぐれ、第4グループの農薬はこの領域に特性吸収が見られなかった。

4) 実験の範囲において第1, 3グループに属する DCPA, *p, p'*-DDT, 2, 4PA などの検出限界は共にベンゼン核のK吸収帯に由来し、このうち *p, p'*-DDT, 2, 4PA などの検出限界が DCPA より高いのは、前者は分子吸光係数 ϵ が DCPA よりやや小さいうへ、分子量が大きいため一定質量あたりの紫外線の吸収量が少なく、後者は ϵ 自体が小さいことが原因であると思われる。第1グループのトリアジン系ではB吸収帯が検出限界に大きく作用しており、この吸収帯の強度が増大されているためUV法による検出の感度がすぐれているなどの諸点が推察された。

文 献

- 1) GUNTER ZWIG "Analytical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Food Additives," 1:241 (1963) Academic Press in London.
- 2) WATT, R. R.: Residue Reviews, 18:105 (1967) Springer-Verlag in New York.
- 3) WALKER, K. C and BEROZA, M.: J. Assoc. Official Agr. Chemists, 46:250 (1963)
- 4) BALLSCHMITER, K. H. & TOLG, G.: Analyst Abstr. 14:2295 (1967)
- 5) VOBL, U. M.: C. A., 68:103908 (1968)
- 6) 鈴木 啓介, 宮下 紘一, 柏 司: 本誌 No.10:21~25(1970)
- 7) GILLAM, A. E. and STERN, E. S. "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, p.54 (1957) Edward Arnold LTD in London.
- 8) GILLAM A. E. and STERN, E. S.: *Ibid*, p.133
- 9) SILVERSTEIN, R. M. & BASSLER, G. C. "Spectrometric Identification of Organic Com-

pounds" (1967) John Wiley & Sons, 1 nc., in New York.

荒木峻, 益子洋一郎訳 "有機化合物のスペクトルによる同定法" p.172 (1969) (東京化学同人)

10) Rao, C. N. R. "Ultraviolet and Visible

Spectroscopy" (1961) Butterworth & Co. Ltd. in London.

中川正澄訳 "紫外, 可視スペクトル" p.55 (1963) (東京化学同人)

Summary

The systematic identification and determination of pesticides.
Part 2. Lower limits detection of pesticides on thin layer plates.

By Keisuke SUZUKI, Koichi MIYASHITA and Tsukasa KASHIWA.

The detection limits were determined for 80 pesticides containing chlorine with TLC method, by detecting the spots under an ultraviolet lamp before and after treatment with iodine vapor, and 0-tolidine reagents. The relation between the chemical structure, ultraviolet absorption, and detection limit was also discussed.

The results are as follows :

1) The UV method and 0-tolidine-UV method were excellent in detectability.

2) Pesticides were classified into three groups according to detection limit with the UV method. The first group with the limit between 1-3 μg , includes DCPA and IPC which contain an aniline skeleton, CPAS, NIP and tetradifon which have

N, O and S atoms between their two benzene nuclei, and trietazine which is a triazine. The second with the limit between 5-10 μg includes the compounds which have the carbon atom between two benzene nuclei such as *p, p'*-DDT and phenoxy acetic compounds such as 2, 4 PA. The third with the limit of larger than 25 μg includes aldrin and DEP which have no characteristic absorption spectrum in the 230-270 $m\mu$ region.

3) The detection limits of DCPA, *p, p'*-DDT, 2, 4PA etc. which belong to the first or the second group, were found to be greatly influenced by the K band of benzene nucleus, while those of triazines by the B band.

IBP乳剤の薄層クロマトグラフ法の改良

宮下 紘一・鈴木 啓介・柏 司

S-benzyl diisopropyl phosphorothiolate (IBP)はいもち病の防除に用いられる有機リン系殺菌剤である。

現行の製剤分析法は乳剤中の有効成分を薄層クロマトグラフィーで単離し、分解剤として過塩素酸および硝酸を用い分解したのち生ずるリンをバナドモリブデン酸法で比色定量している。

この場合、内容物を濃縮しすぎたり、強熱しすぎると爆発の危険を伴うので十分注意が必要である。

著者らは分析操作をより安全にする目的で、分解剤を改め硫酸および硝酸を使用する方法を検討しよい結果を得た。

また薄層クロマトグラフィーの展開条件、吸着剤からの有効成分の溶出、発色条件などについても再検討を行ない、二、三の改良点を見出すことができたので報告する

分析法

1. 試薬および装置

メタノール、ヘキサンなどの有機溶媒試薬一級品を蒸留。

硫酸および硝酸試薬一級品。

バナデート試薬：メタバナジンをアンモニウム（特級）

1.25 g を200ml の沸とう水に溶かし放冷後、水で500ml とする。

モリブデート試薬

リン標準液

薄層クロマトグラフィー展開そう

紫外線照射器

吸入管

CMP乳剤の公定検査法に準ずる。

IBP工業用原体：クミアイ化学工業株式会社製。

薄層クロマトグラフィープレート：メルク社製シリカゲルHF₂₅₄を20×20cmのガラス板に600μの厚さに塗布し室温に30分間放置後、120℃、2時間活性化する。

2. 検量線の作成

リン標準液 1, 2, 3, 4, 5 ml を別々の50ml メスフラスコにとり、50%硫酸2 ml を加えよく振り混ぜ、水を加えて内容を約30ml としバナデート試薬5 ml、モリブデート試薬5 ml を順次振り混ぜながら加え水で定容とする。室温に15分間放置したのち波長420mμにお

ける吸光度を水を対照として測定する。水5 ml を同様に処理してから試験値を測定し、各測定値よりから試験値を減じ検量線を作成する。

3. 分析操作

IBP約500mgを含む試料を容量25mlのメスフラスコに正確にはかりとり、メタノールで溶解し定容とする。この液1 ml をホールピペットを用いてシリカプレートの下端から2.5cmの位置に両端2.5cmずつ残して点線状に添付する。ヘキサン-酢酸エチル-アセトン混液(7:3:1)を展開溶媒として上昇法で展開を行なう。

プレートを風乾後、紫外線を照射し暗紫色を呈する部分(Rf約0.5)に印をつける。その部分のシリカをマイクロスポイトでかきおこし吸入管に吸いとる。メタノールでしめした脱脂綿でマイクロスポイトおよびシリカを吸いとったあとのガラス面をふきその脱脂面を吸入管に入れる。メタノール約8 ml を吸入管に加え、よくかき混ぜ圧力をかけIBPを溶出させ容量50mlのメスフラスコに受ける。この操作を5回くりかえし、メタノールを加えて定容とする。この液10mlを分解フラスコにとりガラス球(直径2~3mm)を2個入れ50%硫酸2 ml を加え、白煙が生じるまで電熱上で静かに加熱したのち放冷する。硝酸5 ml を加えて静かに加熱し、かっ色煙のつきに多量の白煙が生ずる。この白煙がほとんど出なくなるまで強熱する。

放冷後、水5 ml を少しずつ加え2分間煮沸し放冷する。これを容量50mlのメスフラスコに水を用いて完全に洗いこんで約30mlとし、バナデート試薬5ml、モリブデート試薬5 ml を順次振り混ぜながら加え水で定容とし室温に15分間放置する。波長420mμにおける吸光度を水を対照として測定し、から試験値を減じ検量線によってリン含量(P mg)を求め次式によってIBPの百分率を算出する。

$$IBP(\%) = \frac{P \times 9.309}{\text{試料}(\text{mg}) \times \frac{1}{25} \times \frac{1}{5}} \times 100$$

結果および考察

1. 薄層クロマトグラフィー

1.1. 展開条件

現行の製剤分析法では展開剤として、ヘキサン-アセトン混合液(3:1)が用いられているが、吸着帯の幅が広がるのでシリカを多量にかきとる必要がある。

著者らは展開剤としてヘキサン、アセトン、ベンゼン、メタノール、酢酸エチルなどの種々な組合せについて検討し、分離状況、風乾しやすさなどを考えてヘキサン-酢酸エチル-アセトン混合液(7:3:1)を用いることにした。

1.2. 展開中の安定性

薄層クロマトグラフィーによる展開中のIBPの安定性を知るため本法の条件で市販乳剤を2次展開した。(第1図)。その結果IBPは展開操作中安定であることがわかった。

1.3. シリカからIBPの溶出

シリカからIBPをメタノールで溶出するときの溶出回数について検討した。すなわち本法に準じて工業用原体の薄層クロマトグラフィーを行なったのち、吸着帯のシリカをメタノール8mlを用いて4, 5, 6回溶出したところ、純度はそれぞれ85.04%, 86.08%, 85.79%となった。したがって5回溶出すればIBPはほとんど溶出されると考えられる。

2. 発色条件

2.1. 硫酸濃度の影響

50%硫酸0.5~3.0を別々の容量50mlのメスフラスコにとり、リン標準液3mlを加えよく振り混ぜ、水を加えて内容量を約30mlとし、以下検量線の作成に準じて吸光度を測定した(第1表)。

第1表から50%硫酸の量が1.5~2.5mlの範囲では吸光度の変化は僅少であった。

2.2. 呈色の安定性

発色試薬を添加後10分から60分までの吸光度はほぼ同一であった。

第1表 硫酸濃度の影響

Table 1. Effects of the concentrations of sulfuric acid on the absorbance.

50% of sulfuric acid (ml)	Absorbance	
	I (P: 0.3mg)	II (P: 0 mg)
0.5	0.505	0.195
1.0	0.351	0.045
1.5	0.350	0.025
2.0	0.350	0.025
2.5	0.350	0.025
3.0	0.335	0.027

3. 定量結果

3.1. 調製乳剤からの回収率

市販製品の一処方例にしたがってIBP乳剤を調製し本法により定量した結果を第2表に示す。5回の平均回収率は98.70%, σ は0.81であった。(第2表)

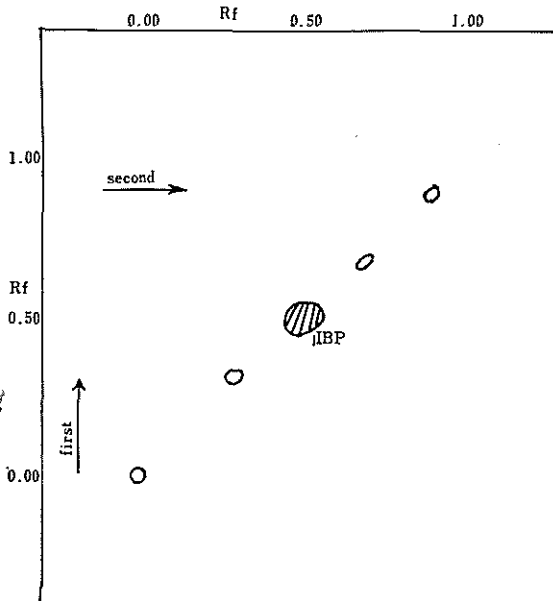
第2表 本法の精度および正確度

Table 2. Accuracy and precision of the proposed method for the determination of IBP

No.	Taken (mg)	Found (mg)	Recovery(%)
1	4.015	3.984	99.22
2	4.163	4.068	97.72
3	4.389	4.297	97.91
4	3.930	3.904	99.35
5	3.964	3.937	99.31
A. V.			98.70
Std. dev.			0.81

3.2. 過塩素酸・硝酸分解法(現行法)との比較

本法を過塩素酸・硝酸分解法と比較した(第3表)。その結果、分析値にほとんど差がないことが認められた。



第1図 IBP市販乳剤の二次展開薄層クロマトグラム
Fig. 1. Two-dimensional chromatogram of IBP in an emulsifiable concentrate.

第 3 表 現行法との比較
Table 3. Analytical results of IBP in emulsifiable concentrates by the proposed and present methods. (IBP%)

No.	The proposed method	The present method
1	52.16	52.01
2	53.53	52.89
3	49.78	49.47
4	48.45	49.40
5	52.89	53.53

以上のように本法は現行の製剤分析法と比べて、分析精度、正確度はほとんど変わらないが、分析時間が短縮される、また分析操作がより安全であるため品質管理分析法として適するものと考えられる。

文 献

- 1) 鈴木照啓監修：農業公定検査法注解 p.138 (1969)

Summary

Determination of S-Benzyl diisopropyl phosphorothiolate (IBP) in Emulsifiable Concentrates by Colorimetry after the Separation by Thinlayer Chromatography.

By Koichi MIYASHITA, Keisuke SUZUKI and Tsukasa KASHIWA

One milliliter of methanol solution containing 20 mg of IBP was applied to a thin layer plate of silica with 0.5mm thickness, at a line of 2.5cm from the end.

The plate was developed ascendingly with a mixture of hexane, ethyl acetate and acetone(7 : 3 : 1) until the solvent front arrived at 12cm line.

The adsorbing band of IBP was detected under the light of a short wave UV lamp(254m μ).

Rf value of IBP on this system was about 0.5.

After air drying for 30 minutes, the adsorbent

with marked spot was scraped from the plate into a glass-filter(3G-4).

IBP was eluted with methanol. The elute was evaporated and decomposed to inorganic phosphoric acid with nitric acid and 50% sulfuric acid.

The decomposed solution was converted to molybdovanadophosphoric acid and was determined colorimetrically at 420m μ .

Reasonable results were obtained with recovery-tests.

キャプタン製剤のガスクロマトグラフィー

渡辺 信・鈴木 啓介・柏 司

製剤中のキャプタン〔N-(トリクロルメチルチオ) 4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシイミド〕の定量法として、ベンゼンで抽出しアルカリ分解したのち生ずる塩素を定量する方法¹⁾、薄層クロマトグラフィーによって成分を単離したのち定量する方法²⁾、ベンゼン抽出しレゾルシンと反応させて波長 425m μ における吸光度を測定する方法³⁾、ピリジンと水酸化ナトリウムで発色させて定量する方法⁴⁾ などがある。

これらのうち塩素を定量する方法は有効成分以外の塩素によるプラスの誤差を生ずる。

薄層クロマトグラフ法は操作が煩雑である。

レゾルシン法は精度が高いが油浴中でベンゼン溶液を加熱するため、かなりの危険をとまなう。ピリジンをを用いる方法は呈色の安定性が欠けている。

キャプタンは有機溶媒に対する溶解度が低いため、製剤分析に通常用いられている熱伝導度型検出器(TCD)によるガスクロマトグラフを用いて定量することが困難であるが、著者らはキャプタンの溶解度の大きいクロロホルムを用い、試料溶液を調製し、ガスクロマトグラフの感度をできるだけ上げることによってTCDによるガスクロマトグラフィーによってキャプタン製剤の品質管理分析法を検討し、良好な結果を得た。

1 試薬および装置

キャプタン純品：クロロホルムを用いて数回再結晶したもの、m. p. 178°C

内標準物質：ジイソブチルフタレート (DIBP) 2 g を精密にはかりとり、クロロホルムにとかして 100ml とする。

分離管充てん剤：シリコン HV グリース 15%/クロモソルブ W, AW (60~80メッシュ)

ガスクロマトグラフ：島津製 GC-2B 型

検出器：熱伝導度型

分離管：ステンレス製、内径 4 mm、長さ 1 m スパイラル型

2 分析法

2.1 検量線の作成

キャプタン純品を 50~100mg の範囲で数点 25ml の共せん三角フラスコに精密にはかりとり、これに内標準溶液 5ml を加えてよく混合し、キャプタン/DIBP の重量比が 0.5~2.5 になるよう数種の混合物をつくる。

その 15 μ l をマイクロ注射器でとり、下記操作条件のガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。

キャプタンと DIBP のピーク面積を半値巾法によって測定し、重量比を横軸に、ピーク面積比を縦軸にとり、検量線を作成する。

操作条件

分離管温度：210°C

試料気化室温度：約 230°C

キャリアーガスおよび流速：ヘリウム 60ml/分

検出器フィラメント電流：200mA

検出器感度：4 mV

チャート送り速度：1 cm/分

2.2 工業用原体の分析

キャプタン約 150mg を含む試料を 25ml の共せん三角フラスコに精密にはかりとり、以下検量線作成のときと同様に操作し、次式により試料中のキャプタンの重量百分率を算出する。

$$\text{キャプタン}(\%) = \frac{A}{A_s} \times \frac{W_s}{W_g} \times F \times 100$$

A. A_s はキャプタンと DIBP のピーク面積

W_s , W_g は DIBP とキャプタンのひょう量値

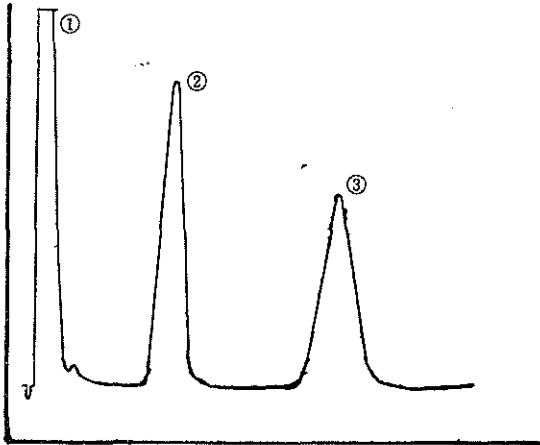
F はキャプタンの DIBP に対するピーク面積比から重量比に換算する係数

2.3 水和剤の分析

キャプタン約 150mg を含む試料を 100ml 共せん三角フラスコに精密にはかりとり、クロロホルム 50ml を加えて 1 夜放置し、ガラス濾過器 (3G3) で濾過する。

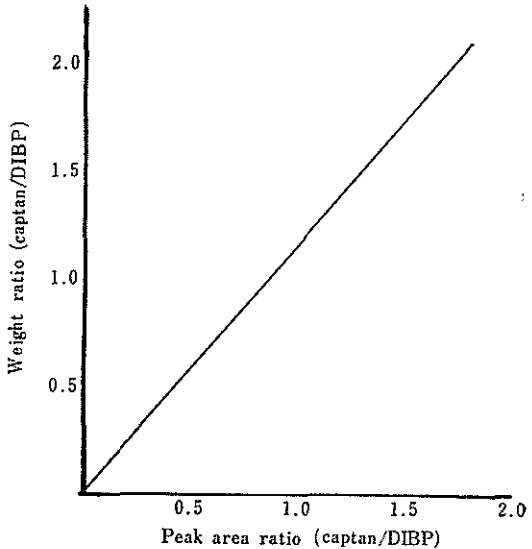
残渣をクロロホルムで洗浄したのち、洗液を合する。

クロロホルムを 40~50°C でわずかに残るまで減圧留去し、内標準溶液 5ml を加えてよくふりまぜて溶かし、



第 1 図 キャプタン水和剤のクロマトグラム

Fig. 1. Chromatogram of captan in a wettable powder.
① solvent ② DIBP ③ captan



第 2 図 キャプタンの検量線

Fig. 2. Calibration curve of captan.

試料溶液とする。

以下検量線と同様に操作し、2. 2 の工業用原体の分析法に準じて試料中のキャプタンの重量百分率を算出する。

3 分析法の検討

3.1 ガスクロマトグラフィーの条件

固定相液体として、シリコンHVグリース、シリコンDC550を用いて、それぞれ、濃度、分離管の長さ、温度、キャリアーガス流速等をいろいろ変化させてキャプタンのクロマトグラムを記録した結果、本法の条件のとき最も良好なピークが得られた。

第 1 図にキャプタン水和剤のクロマトグラム掲げる

3.2 内標準物質の検討

内標準物質として、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジイソブチルフタレート(DIBP)などを検討した。

DBP, DEP は保持時間が短いため、これらと溶剤のピークが重なる。DOPは20分経過してもピークは記録されなかった。DIBPの保持時間は約3分であり、キャプタンおよび混在物のピークと重ならないので内標準物質として適切であった。

DIBPを内標準物質として2. 1に準じて検量線を作成した結果、第 2 図に掲げる原点を通る直線が得られた。

3.3 キャプタン水和剤から有効成分の抽出

キャプタンは有機溶媒にとけにくく、ガスクロマトグ

ラフィーに使用される一般的な溶媒、アセトン、トルエン、ベンゼン、メタノール等には溶けにくい。クロロホルムには1ml当り100mgまで溶解する。

50%調製水和剤300mgを100ml共せん三角フラスコに精密にはかりとり、クロロホルム50mlを加えて1時間振とう抽出したのちキャプタンの定量を行ったが回収率は85%しかなかった。しかし1夜放置し、2.3に準じて定量を行ったところ3.4の回収率をしめた。

またクロロホルムを留去するとき、40~50°Cで減圧のもとで留去を行ない、クロロホルムを完全に留去せずわずかに残るようにした方が回収率は向上する。以上の結果、クロロホルムを加えて1夜放置したのち、40~50°Cでクロロホルムがわずかに残るまで減圧留去を行う方法を採用した。

3.4 精度と正確度

本法により原体を定量した結果を第 1 表に示す

第 1 表 工業用原体の分析値および精度
Table 1. Precision of the proposed method for technical products (captan %)

No.					
1	2	3	4	5	6
90.2	90.6	91.1	90.4	91.8	90.9
A. V. 90.9					
St. dev. (%)0.6					

第2表 調製水和剤の分析結果

Table 2. Accuracy and precision of the proposed method for captan in wettable powder

No.	Taken (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
1	362.3	361.6	99.8
2	362.3	362.7	100.1
3	383.8	380.3	99.1
4	333.3	329.6	98.9
5	383.8	378.8	98.7
6	333.3	333.6	100.1
		A. V.	99.4
		St. dev. (%)	0.6

分析精度として標準偏差(%)は0.6であった。

市販水和剤の処方に従ってキャプタン水和剤を調製し、本法により定量した結果は第2表に示すように平均回収率は99.4%、分析精度として標準偏差(%)は0.6であった。

以上本法は簡便迅速に定量ができ、正確度、精度ともすぐれているので、原体および水和剤の品質管理分析として適切と考えられる。

4 要 旨

製剤中のキャプタンを熱伝導度型、検出器付きガスクロマトグラフを用いて定量した。

充てん剤、シリコンHVグリース15%/クロモソルブW, AW(60~80メッシュ)、分離管温度210°C、分離管長さ1m、キャリアーガス(ヘリウム)流速60ml/分でDIBPを内標準物質とし、本法を用いることによって、原体、水和剤のキャプタンを迅速、正確に定量することができた。

調製水和剤について分析し、本法の精度ならびに正確度を検討したところ、回収率99.4%分析値の標準偏差(%)は0.6であった。

文 献

- 1) G. ZWIG: "Analytical Methods for pesticides, Plant Growth Regulators and Food additives", Vol III 2(1964) Academic Press, New York (1964)
- 2) 鈴木啓介・柏司: 分析化学 2: 231(1970)
- 3) KITTLESON, A. R.: Anal. Chem., 24: 1173(1952)
- 4) BURCHFIELD, H. P. SCHECHTMAN, J.: Contrib. Boyce Thompson Inst., 19: 411(1958)

Summary

Determination of N-(Trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide (Captan) in Formulations by Gas-liquid Chromatography.

By Shin WATANABE, Keisuke SUZUKI and Tsukasa KASHIWA.

A method was proposed for the gas-liquid chromatographic determination of captan in technical products and wettable powders. Captan was dissolved in chloroform, and was determined, with DIBP as an internal standard, by a Shimadzu Gas Chromatograph GC-2B equipped with a thermal conductivity detector, using helium as a carrier gas and maintaining its flow rate at 60ml per min.

The column (4mm×1m, stainless steel) contained 15% HVSG as a stationary phase on chromosorb W (AW) and its temperature was adjusted to 210°C.

A calibration curve ranging from 0.5 to 2.5 weight ratio (captan/DIBP) was almost linear.

The results of analyses of technical products and formulations were tabulated in Tables I and II.

空中微量散布における薬剤の落下及びドリフトについて

川原 哲城・前田 博利*・柏 司

最近、農業用航空機による農薬散布は広い面積に及んでいる。これにより農作業の省力化と同時防除に大いに貢献している。しかし一方では散布した農薬のドリフト（散布した所より外にはこぼれた農薬の部分）によって人や家畜、野生生物、隣接した作物特に桑や茶園に害を与え問題となる。W. E. YATES¹⁾らはドリフトの特性につき理論的説明をおこなっている。ドリフトの原因は天候特に空気の流れが大きく影響する。その他散布液の粒子の大きさ、散布量、散布液の形態、農薬の種類と散布地の地形により異ってくる。又空中微量散布（ULV）ではそのドリフトは乳剤より大きい例もあり重要であるので愛知県でニカメイチュウ第一世代防除のため、スミチオンを微量空中散布した際の散布区の薬剤の落下量とドリフトを調べたので報告する。

1 試験条件

試験実施場所 愛知県安城市東尾
" 時期 昭和44年7月31日 8時18分から8時24分
供試薬剤 微量散布用MEP (65%)
散布方法 ヘリコプター（微量散布装置付）散布液量 52.6ml/10a, 飛行時間6分
散布時の天候 曇, 湿度 87% 風速 0.5m/sec, 風向 東北東
測定点 散布区内2カ所および散布区より風下に6カ所

2 測定場所

第1図の通りの地点即ち散布区内にNo. 1, No. 2を, 風下に0mにNo. 3, 5mにNo. 4, 10mにNo. 5, 25mにNo. 6, 50mにNo. 7, 100m No. 8の地点にNo. 5~No. 8まではバット (16.2×19.7cm) を2ヶ, No. 1~No. 4までは1ヶ置き, 薬剤散布後回収した。

3 分析方法

バットに落下した薬剤をメタノールで洗いとり, MEPをガスクロマトグラフィー（炎光光度型検出器付）で総体積置換法により定量した。

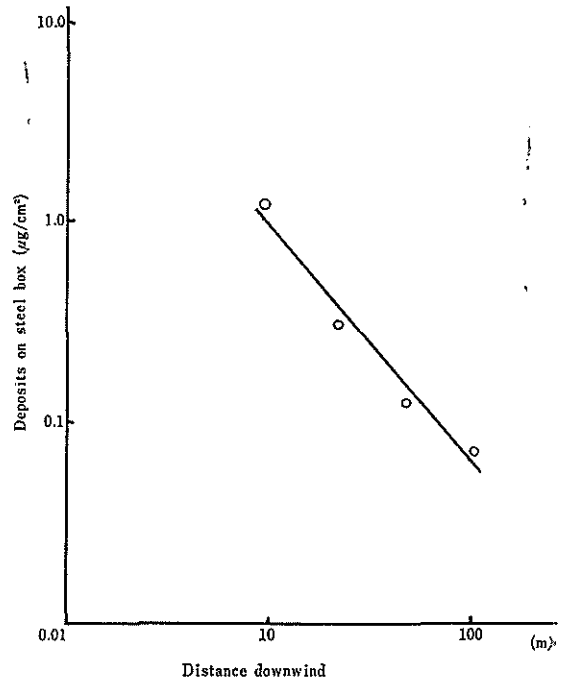
ガスクロマトグラフィーの分析条件

装置はマイクロテック社製220型, 検出器は炎光光度型（りん用526mμフィルター使用）,

カラムはガラスカラムに2% QF-1（クロモソルブG, AW, DMCS処理, 60~80メッシュ）を詰めた長さ1.8mを用いた。カラム温度は190°C, キャリヤーガスは窒素 65ml/min, 水素 50ml/min, 酸素 5ml/min, 空気は45ml/min, エレクトロメーター 64~128×10³

4 測定結果

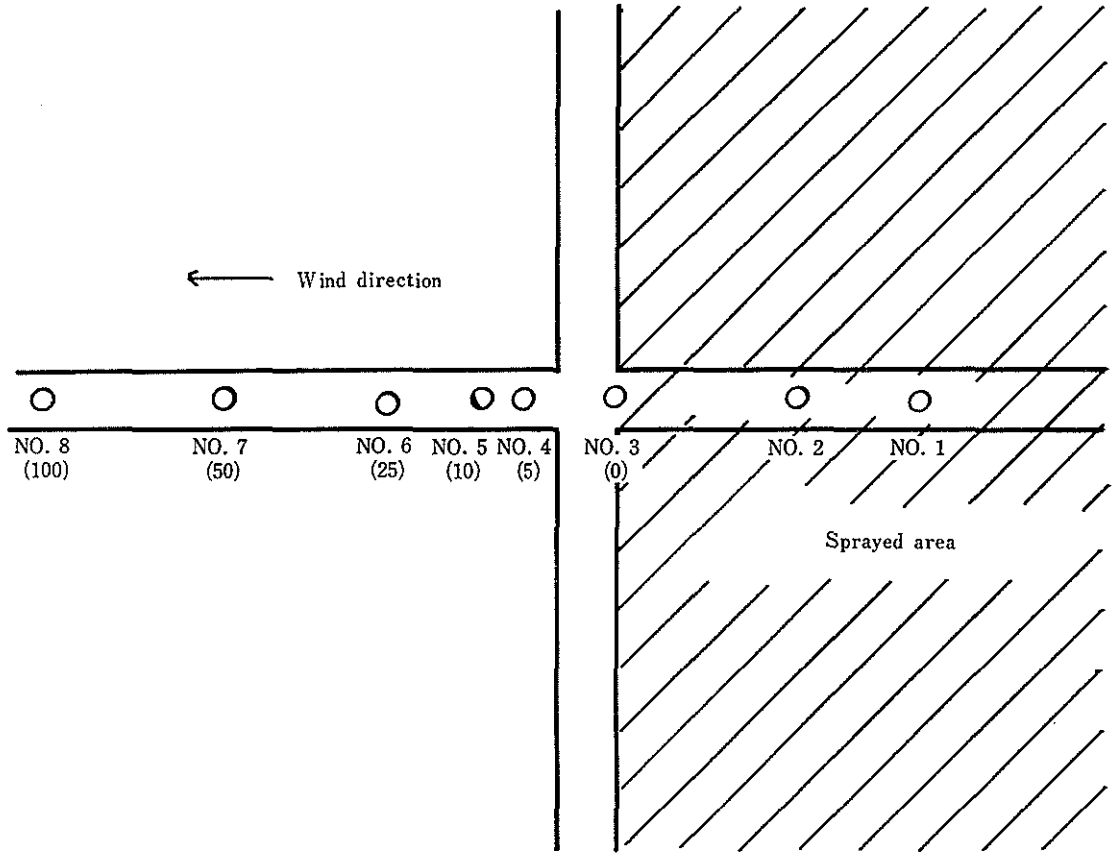
第1表, 第2図の通り



第2図 風下の距離とドリフト量の関係

Fig. 2. Relation of drift deposits and distance downwind in ULV application.

* 東京工業大学資源化学研究所



第1図 試験地の地図

Fig. 1. Map of field test area.

The figures in parenthesis mean distances in meter from the sprayed area.

第1表 分析結果
Table 1. Result of analysis

Sample	Amount of falling $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Amount of falling $\text{g}/10\text{a}$	Amount of falling liquid $\text{ml}/10\text{a}$
No.1	0.717	7.17	11.03
No.2	2.978	29.78	45.80
No.3(0 m)	0.584	5.84	8.98
No.4(5 m)	0.558	5.58	8.58
No.5(10m)	0.104	11.04	16.98
No.6(25m)	0.774	7.74	11.90
No.7(50m)	0.404	4.04	6.21
No.8(100m)	0.092	0.92	1.41

a) : It was converted that spray solution contained 65% fenitrothion and specific gravity was 1.0.

5 まとめ

- (1) 微量空中散布で村井ら²⁾ はイネにおける落下量を測定し同一散布区中でも測定点間の差が5倍に達していることを報告している。著者らの場合もその差は4倍であった。
- (2) 散布区より10~100m 風下でのドリフト量は距離との関係が両対数で直線関係が得られた。(第2図)
- (3) 散布区外100m風下地点でもMEP (0.092 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) が検出された。
- (4) 風速が0.5m/secであるにもかかわらずドリフトしていることが確認された。空中微量散布をおこなう場合注意すべきである。

おわりに本試験は微量散布薬剤の蚕に対する残留毒性
検定試験に際しておこなったものであり、農林水産航空
協会、愛知県庁、愛知県農業試験場の協力を賜わったこ
とに感謝する。

文 献

- 1) YATES, W. E. and AKERSON, N. B. :
Report of the Third International Agricultural
Aviation Congress 129~142 (1966)
- 2) 村井敏信・田中俊彦 農業生産技術 20:30~31(1969)

Summary

Distribution and Drift of Fenitrothion Resulted from

Ultra-Low-Volume Application by Helicopter

By Tetuki KAWAHARA, Hirotoshi MAEDA and Tsukasa KASHIWA

Distribution in the desired area and the drift
onto adjacent area were examined when ultra-low-
volume application of fenitrothion was employed in
paddy field. The distribution was found not uni-
form, some point received about 4 times as large
amount of deposits as other point. The amount of

drift was $0.092\mu\text{g}/\text{m}^2$ at a point about 100m down-
wind from the flight path and was greater at a point
25m from the path than the average deposit in the
desired area. Drift from aerielly applied sprays
was found very great.

メ モ

収集農薬の検査

農業検査所報告では、収集農薬の検査結果や農薬の登録事項は、極めて簡潔に書かれていて注がれたエネルギーに
比べれば、まことにわずかなスペースしかさかされていない。

農薬は1~2月(生産期)と6~7月(流通期)にわけて採取・収集することが慣行にっている。当所における諸
般の事情を考慮し、農薬使用実態からの公平を期して収集計画をたて、最近では全国から年に1,000点程度の市販品
を収集している。全商品からみれば、微々たるものであるが、品質管理の現状、問題点の所在、統計的配慮などを総
合して合理的管理を行う。検査は化学的検査、生物的検査、物理的検査、包装あるいは表示検査など各項に分かれる
が、実情に応じ実施される。

農薬生産量の増加に伴ない、当然検査量もふえているが、さらに能率的検査法の採用、検査結果の効率的処理など
について検討を進めている。

緑茶中のDDTの分析

川原 哲城・藤本 雄一

緑茶は米國に輸出されている農産物のひとつである。米國を初め各國でDDTの毒性が問題になり、我が國の緑茶もDDTの含有量が多い為輸出できない事例が起った。著者らはそれに伴って、茶中のDDT量の実態調査をおこない、DDTが多量に含まれている茶のあることを確認した。しかし湯中に溶出する量は約2%であることも明らかとなり、これにより厚生省は告示第223号(45年6月)で分析試料として、湯中のDDTを測定することになった。その際、著者らは分析法の比較、抽出溶媒とその方法の比較、飲食する湯中へのDDTの溶出及び主産地の緑茶中のDDTの実態について、検討したので報告する。

1 分 析 法

最も一般に用いられている、アセトン抽出後Nucher-Attaclay クリンアップ法(A)とアセトニトリル抽出後フロリジルクリンアップ法(B)を比較した。

A法：アセトン抽出-Nucher-Attaclay クリンアップ法¹⁾ 試料20gを秤量し、粉碎して共栓三角フラスコに入れ、アセトン100mlを加えて、1日間放置し、N0.2 濾紙でろ過し、ろ液20ml(試料4gr相当)を計りとり、2%硫酸ナトリウム水溶液85mlおよびn-ヘキサン10mlを200ml分液ロートに入れ、1分間振りまぜ抽出する。分液後ヘキサン層を50ml三角フラスコにとり、無水硫酸ナトリウム1g、Nucher-Attaclay 0.5gを加えて、よく振りまぜ約1分間放置する。これをN0.5Cのろ紙でろ過し、ろ液の一定量をマイクロ注射器でガスクロマト装置に注入し、ガスクロマトグラフを記録し、検量線より*o,p'*-DDTの含有率を測定した。

ガスクロマトグラフ条件

固定相 2% QF-1/クロモソルブG (A. W. 60~80メッシュ)

ガラス分離管 外径1/8インチ、長さ5フィート、スパイラル

分離管温度 170°C、キャリアーガス窒素50ml/min、Attenuation 8、チャート速度1cm/min

ガスクロマトグラフ装置 Wilkens Aerograph Model 680.

B法：アセトニトリル抽出-フロリジルクリンアップ法

試料10g(S)をミキサーに入れ蒸留水80mlを加えて5分間浸し、200mlアセトニトリルを加えて、高速で2分間ブレンドする。17G3ガラスフィルターを用い吸引しながらろ過し、ろ液の容量を計る(F)。ろ液を1分液ロートに入れ100mlの石油エーテル(R)を入れて1~2分間振盪する。これに100mlの塩化ナトリウム飽和水溶液と600mlの蒸留水を加えてゆるやかに振とうし、分液し、石油エーテル層を100mlの蒸留水で2回洗う。石油エーテル層の量を計る(P)。これに無水硫酸ソーダ15gを加えて脱水する。この液を直径16mmのガラスカラムに10cmのフロリジル(120°Cに加熱したもの)、その上に1.5cmの無水硫酸ソーダをつめ100mlの石油エーテルで洗ったものの中に入れる。液の速さは5ml/minの割合である。後の20ml石油エーテル(6%v/vエーテルを含む)で試料びんを洗いこれをカラムに入れ、流出させる。溶出液を集めロータリーエバポレーターで減圧下で濃縮して、その一定量をマイクロ注射器でガスクロマト装置に注入し、ガスクロマトグラムを記録し、ピークの面積を計り、検量線より*o,p'*-DDTの量を求めた。その際次式で試料量を補正した。

$$\text{補正した試料量} = S \cdot \frac{F}{T} \cdot \frac{P}{R}$$

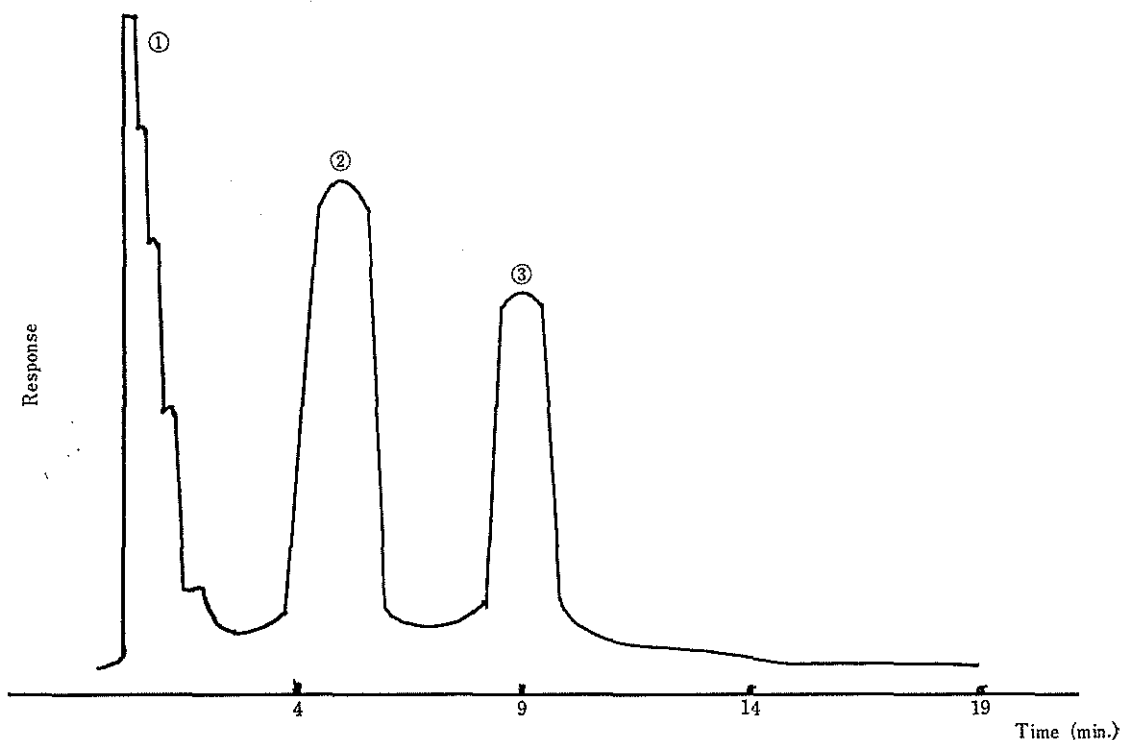
但しTは蒸留水80mlとアセトニトリル200mlの合計量
ガスクロマトグラフ条件

固定相 2% SE-30/クロモソルブG (A. W. 60~80メッシュ)、カラム温度、注入口温度、検出器温度200°C、ガラスカラム、内径3mm、長さ4フィート、U字管、Range 10、Attenuation 8、チャート速度0.25インチ、ガスクロマト装置 F&M社402型

2 結 果

2.1 A法とB法の比較

同一試料につき、A法とB法を各々3回分析した、その結果はA法で32.0、30.0、33.7ppm、平均31.9ppm、R=1.7であり、B法では29.3、32.4、23.3ppmで平均28.6ppm、R=9.1でありA法とB法の差は3.3ppmであった。バラツキもA法が少なかった。又ガスクロマトグラムでの分離ではB法が良くDDTに含まれるその他



第1図 A法のガスクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatogram by method A.

① solvent ② unknown ③ *p,p'*-DDT

の成分 *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT, も良好に分離できたが, A法では充分でなかった。(第1図, 第2図)この相違はガスクロマト装置の相違によるもので特にガラスカラムの長さ, 大きさ, 形状等によるものと推定される。

2.2・抽出溶媒及び方法の検討

同一試料につき, 抽出条件として浸漬(24時間), ソックスレー抽出(8時間)に分け, 抽出溶媒としてヘキサン, ベンゼン, アセトンとヘキサン1:1の混合液を用いた。その他の操作はA法によった。その結果を第1表に示す。ソックスレー抽出法がいずれの溶媒でも浸漬抽出より良い結果を得た。浸漬抽出溶媒は極性が小さくなるに従って抽出は悪くなった。アセトン単独とアセトンヘキサン混合液が一番抽出が良く大体同じ結果を示した。

2.3 温水中へのDDTの溶出試験

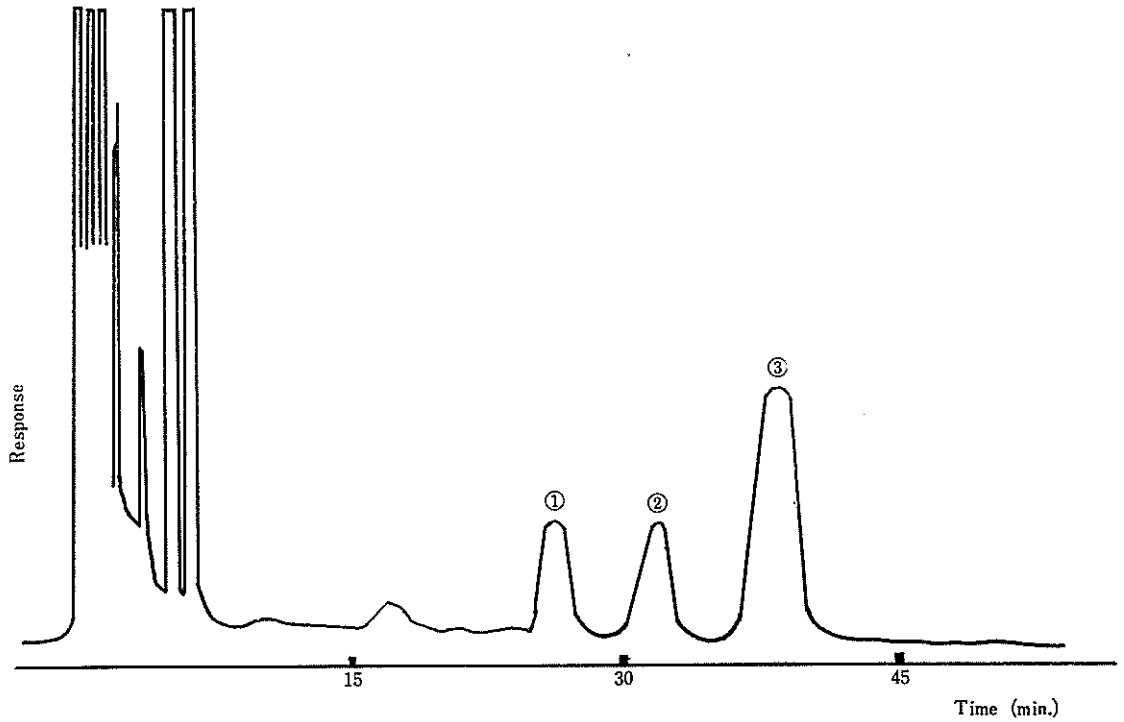
茶の感応試験で最適とされている条件, 即ち7gの茶に60°Cの温水110mlを加えて, 3分間放置する。ろ過後

第1表 抽出の比較

Table 1. Comparison of extraction.

Method	Solvent	<i>p,p'</i> -DDT ppm	Extracting percentage
Immersion	acetone	5.55	100
	benzene	4.67	84
	<i>n</i> -hexane	4.35	78
	mixture of hexane and acetone	5.85	105
Soxhlet extraction	acetone	7.30	132
	<i>n</i> -hexane	5.13	92
	mixture of hexane and acetone	6.53	118

a) : Rate of acetone immersion is 100



第2図 B法のガスクロマトグラム

Fig. 2. Gas chromatogram by method B.

① DDE ② *o,p'*-DDT ③ *p,p'*-DDT

第2表 市販緑茶の *p,p'*-DDT

Table 2. Data of *p,p'*-DDT in commercial green tea.

No.	Production place	Sampling place	<i>p,p'</i> -DDT ppm
1	A ^{a)}	Shizuoka	0.85
2	"	"	1.75
3	"	"	0.20
4	"	"	0.50
5	"	"	4.39
6	"	"	3.88
7	"	Hawaii	0.35
8	"	"	0.91
9	"	"	2.00
10	"	"	1.66

11	A	Hawaii	14.73
12	"	"	27.87
13	"	Shizuoka	1.05
14	"	"	0.80
15	B	Kanagawa	2.22
16	"	"	1.72
17	C	Kyoto	1.63
18	"	Hawaii	0.18
19	"	"	0.33
20	D	Kagoshima	2.90
21	"	"	0.10
22	E	Tokyo	0.25
23	"	"	0.54

a) : A, B, C, D and E were Shizuoka, Kanagawa, Kyoto and Kagoshima Prefecture and Formosa.

100mlの石油エーテルで2回抽出し、このものを無水硫酸ソーダで脱水し、その後の分析法はB法により定量した。結果は3.08ppm DDT含有緑茶の場合、温水に溶出したのは0.08, 0.013ppmで溶出率は2.6, 2.0%で平均2.3%と少く、実際に我々が飲むDDTの量は少いものと推定された。

2.4 実態調査

緑茶の主産地である静岡・京都・鹿児島と神奈川と日本に輸入している台湾産のものについて、又一部は日本より輸出した茶でハワイで売られている、1968, 1969年産の緑茶について、分析をおこなった。その結果を第2表に示す。最高は46.5ppmも含まれていた。一般に静岡産にDDTの含有量は多く、京都産には少ない、又台湾産にも微量のものが検出された。

要 旨

茶中のDDTの分析法の比較をし、抽出法、抽出溶媒の検討、温水中への溶出、産地の明らかな茶についてのDDTの含有の実態を調査した。抽出率の高いのはソックスレー抽出で、抽出溶媒はアセトン、アセトンとヘキサン混合液が良かった。ガスクロマトグラフ条件で分離

のよいのはB法であった。A法の分析操作では或る試料では葉緑素が完全にとれず、溶媒を濃縮することが困難なので低濃度のDDT含有のものを測定するには不適當であるが、操作時間は短かく、簡単であるので便利である。B法は低濃度のDDTを測定できるが、操作に時間がかかる欠点を有する。又温水への溶出率は2%ぐらいであり非常に少い。茶中のDDTの含有量の実態調査では明らかに散布したものと推定される高濃度のDDTを検出した。しかし、1969年12月26日に厚生省は茶のDDTの許容量を0.5ppmと定め、農林省は同日安全使用基準を定め茶にはは使用しないことと定めたので今後は茶でのDDTは少くなるものと思う。

文 献

- 1) GOODWIN, E. S. GOULDEN, R. and REYNOLDS, J. G. : Analyst 86:697(1961)
- 2) 金沢純 : 分析化学 15:934(1966)
- 3) MILL, P. A. ONLEY, J. H. and REYNOLDS, J. G. : J. Assoc. Off. Agr. Chem., 46:186(1963)
- 4) BEBUZZI, P. F. KAMPS, L. MILLS C. I and BURKE, J. A. : J. Assoc. Off. Agr. Chem., 50:623(1967)

Summary

An Investigation on the Analytical Method of DDT Residue in Green Tea.

By Tetuki KAWAHARA and Yuichi FUJIMOTO.

A comparison was made of the two analytical method (A method: acetone extraction and Nucher-Attaclay cleanup, B method: acetone extraction and Florisil cleanup) of DDT in green tea, efficacies of extraction methods and solvents, elution of DDT to hot water, and the actual state of DDT residue in green tea of known origin were examined.

The samples were better extracted by using a Soxhlet extractor than by sole immersion in solvent. Efficient extraction was made with acetone and a

mixture of acetone and n-hexane (1: v/v). The B method was better in separation and detectability but more time-consuming than the A method. Chlorophyll could not be removed completely and enough condensation could not be accomplished in the A method. Elution of DDT from tea leaf to hot water at 60°C averaged 2%. It shows that DDT intake of man from green tea is negligible. However, some products contained high contents of pp'-DDT, which must have been applied with the intention.

電子捕獲型ガスクロマトグラフィーによるMPMCの定量

川原 哲城

MPMC (3,4 dimethylphenyl-N-methylcarbamate) はウンカヨコバイの殺虫剤として広く利用されている。このものの分析法として、製剤では薄層クロマトで分離し、紫外吸光度を測定する方法があるが、これを微量分析に応用できない。R. J. ARGAUER¹⁾ はフェノールを無水クロル酢酸と作用させ、クロル酢酸化したが、このものは電子捕獲型ガスクロマトグラフィーに感度が高い、著者はMPMCを加水分解して、キシレノールとし、これをクロル酢酸化し分析する方法を検討したので報告する。

1. 分 析 法

1.1 装置及び操作条件

ガスクロマトグラフ装置 Wilkens 社製の Aerograph Model 680 を用いた。操作条件は10%シリコン DC-200/クロモソルP G (60~80メッシュ、ジメチルジクロロシラン処理)、ガラス分離管、外径1/8インチ、長さ5フィート、カラム温度 160°C、キャリアーガス窒素 31ml/min、セル印加電圧90V、Attenuation 8、チャート送り速度 1cm/min。

1.2 標品および試薬

3,4-キシレノール、2,4-ジクロルフェノールはガスクロマトグラフ的に高純度のものを溶媒にとかして 100 ppm 溶液をつくり試料溶液とした。ベンゼン、アセトン、ジクロロメタン、エーテルは全ガラス製装置で蒸留して用いた。硫酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムは試薬一級を、無水クロル酢酸は K & K Laboratories 製を用いた。

1.3 検量線

3,5-キシレノール、5, 10, 20, 30, 40, 50 γ を含むベンゼン溶液を分液ロートに入れ、これに2,4-ジクロルフェノール20 γ (内標準物質)を加え、重量比0.25~2.5になるようにして、全体を 5ml にする、これに0.25N 水酸化ナトリウム水溶液 15ml、無水酢酸溶液 5ml を加え振とう器で2分間振とうし、ベンゼン層より 10 μ l を

1.1 の条件でガスクロマトグラフィーをおこなう。このクロマトグラムよりピーク面積を測定し、3,4-キシレノールと2,4-ジクロルフェノールの面積比と重量比より検量線を書く。

1.4 定量操作

MPMC を含む塩化メチレン 10ml に 1N 水酸化カリウムメタノール液 10ml を加えて還流冷却器を付け、湯浴上で45分間加水分解する。この溶液をロータリーエバポレーターで減圧下で濃縮する。これを 1N 硫酸水溶液で酸性とし、20ml の水を加えて、減圧下で蒸留する。留分を 0.1N 水酸化カリウム 20ml に捕集する。留分に2,4-ジクロルフェノールを重量比が1になるように加える。このものを 1N 硫酸水溶液で酸性にして、20ml エーテルで3回抽出し、エーテル部分を合せ、10ml の蒸留水で2回洗う。エーテルをロータリーエバポレーターを用いて、減圧下で留出させる。残差をベンゼン 5ml に溶解し、以下は 1.3 検量線の項と同様に処理して、3,4-キシレノールと2,4-ジクロルフェノールのピーク面積比を求め、検量線により MPMC の含有量を計算によって求める。

2. 結果および考察

2.1 加水分解条件

還流下で MPMC を3,4-キシレノールに加水分解する時間と分解率を検討した。その結果は15分で 28.61%、45分で100.6%、60分で102.6%であり、45分で充分であった。

2.2 留分を受ける、0.1N水酸化カリウム水溶液の量
水蒸気蒸留をおこなう際の留出液を受ける、0.1N 水酸化カリウム水溶液の量を検討した。0.1N 水酸化カリウム水溶液の量 5ml で 84.4%、10ml で 95.8%、20ml で 102.8%であり、20ml が適当であった。

2.3 クロル酢酸化反応

反応条件で3,4-キシレノールの溶媒とし、ベンゼンに溶解反応させた方が0.25N水酸化ナトリウム溶液に溶解

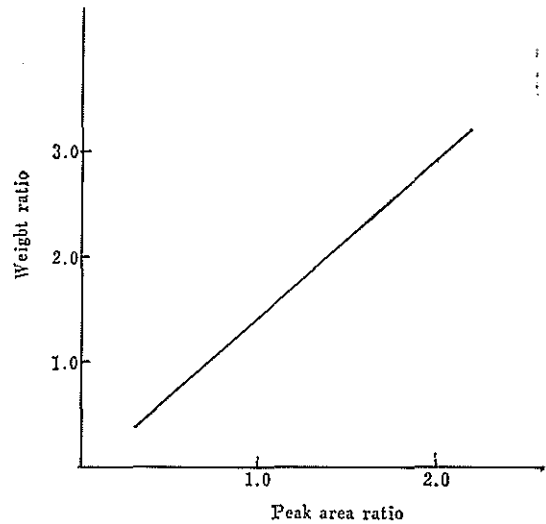
反応させた場合より良く、約2倍の差を示した。又反応溶液として、水や稀アルカリ(0.025%炭酸ソーダ)では反応はしない。0.25N水酸化ナトリウム溶液とベンゼンの反応する際の液量の割合は2:1, 1:1で反応に変化はなかった。

2.4 3,4-ジメチルフェノールクロル酢酸の経時変化

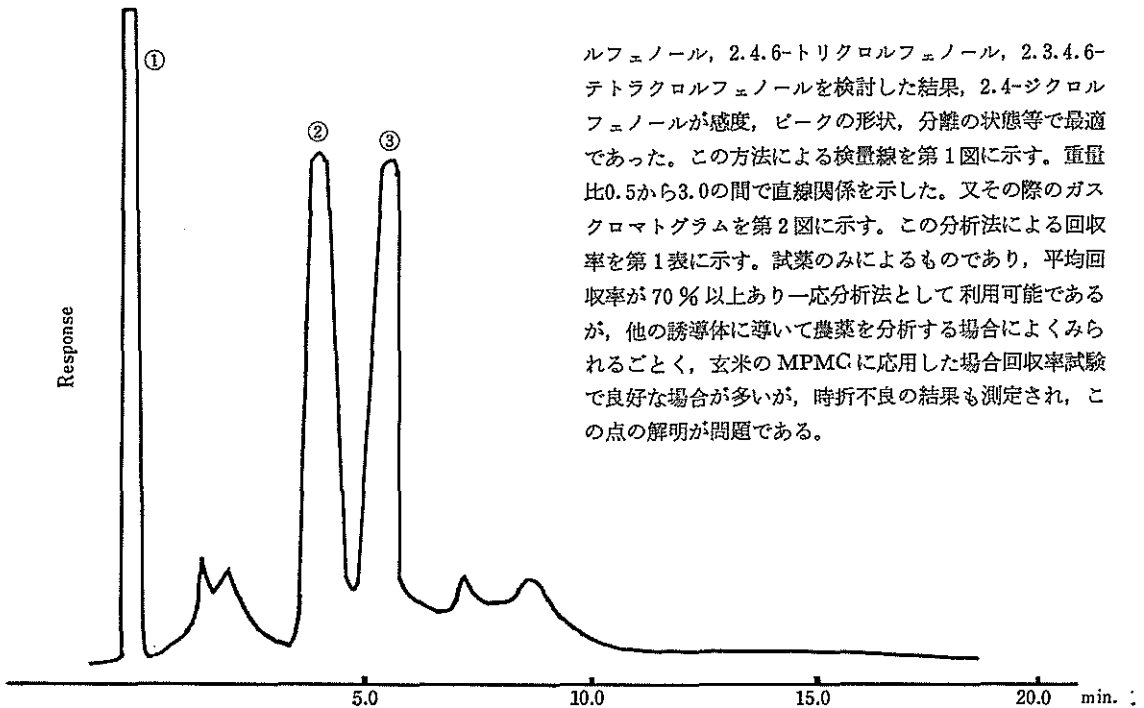
反応直後5.62の値が18.3時間後5.42, 24時間後4.62, 44時間後3.76と経時変化し、時間がたつに従って低くなったが、18時間までは大体安定であった。

2.5 ガスクロマトグラフ条件

固定相液体として、2%PEGA, 2%QF-1 はいずれも感度が悪く、分離も悪い。10%SE-35, 10% DC-200は感度も良く、分離も良いが、内標準物質の2,4-ジクロルフェノールとの分離は10% DC-200が最も良かった。カラム温度は170, 180℃では分離が悪く、160℃で最適であった。内標準物質として、メタクレゾール, オルトクレゾール, 3,5-キシレノール, ナフトール, 2,4-ジクロ



第2図 検量線
Fig. 2. Standard curve.



第1図 3,4-キシレノールのクロルアセチル化したもののガスクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatogram of 3,4-xyleneol chloroacetate.

① benzene. ② 3,4-xyleneol. ③ 2,4-dichlorophenol.

ルフェノール, 2,4,6-トリクロルフェノール, 2,3,4,6-テトラクロルフェノールを検討した結果, 2,4-ジクロルフェノールが感度, ピークの形状, 分離の状態等で最適であった。この方法による検量線を第1図に示す。重量比0.5から3.0の間で直線関係を示した。又その際のガスクロマトグラムを第2図に示す。この分析法による回収率を第1表に示す。試薬のみによるものであり, 平均回収率が70%以上あり一応分析法として利用可能であるが, 他の誘導体において農業を分析する場合によくみられるごとく, 玄米のMPMCに応用した場合回収率試験で良好な場合が多いが, 時折不良の結果も測定され, この点の解明が問題である。

第1表 回収試験
Table 1. Recovery test.

Sample No.	Add (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
1-1	0.05	0.0348	69.60
1-2	0.05	0.0372	74.40
1-3	0.05	0.0412	82.40
1-4	0.05	0.0396	79.20
2-1	0.10	0.0676	67.60
2-2	0.10	0.0828	82.80
2-3	0.10	0.1080	108.00
2-4	0.10	0.0832	83.20

析法を検討した。MPMCをアルカリで加水分解し、得られた3,4-キシレノールを水蒸気蒸留してクリンアップし、留出液よりエーテルで抽出し、エーテルをロータリーエバポレーターで留去し、20 μ gの2,4-ジクロルフェノール(内標準物質)を含むベンゼン溶液を加えて溶解し、これに15mlの0.25N水酸化ナトリウムを加え、更に5mlのクロル酢酸液を加えて、2分間振とうし、クロル酢酸化し、3,4-キシレノールのクロル酢酸化したものを電子捕獲型ガスクロマトグラフで定量分析した。試薬のみによる回収率は良好であったが、これを玄米に適用した場合に時に不良の結果が得られることがあり、この点の解明が問題である。

要 旨

電子捕獲ガスクロマトグラフィーを用いて、3,4-ジメチルフェニール N-メチルカーバメート (MPMC) の分

文 献

- 1) ARGAUER, R. J. Anal. Chem., 40:122 (1968)

Summary

Determination of 3,4-Dimethylphenyl N-methylcarbamate (MPMC) by Electron Capture Gas-Liquid Chromatography.

By Tetuki KAWAHARA

MPMC is dissolved in 10ml of methylene chloride to be hydrolyzed by 0.1N NaOH-CH₃OH solution. The resulting solution is condensed under reduced pressure, acidified with 1N sulfuric acid and distilled under reduced pressure after 20ml of water is added. The distillate is collected in 20ml of 0.1N KOH and there is then added the same weight of 2,4-dichlorophenol (as internal substance).

The solution is acidified with 1N sulfuric acid and extracted three times with 20ml of ether. The ether extracts are combined, washed twice with 10

ml distilled water and evaporated under reduced pressure. The residue is dissolved in 5ml of benzene, 15ml of 0.25N NaOH solution and 5ml of chloroacetic anhydride solution in this order. The solution was shaken for 2 minutes, and analyzed for 3,4-xyleneol chloroacetate by electron capture gas chromatography.

However, this method was applicable to reagent and some modification must be made of cleanup procedure to determine MPMC in rice.

経口的に処理した NAC のコイ体内における分解

石井 康雄・橋本 康

NAC(1-naphthyl N-methyl carbamate) は最近広く使用されるようになった各種カーバメート系殺虫剤のなかで最も古くから使用されており、その作用機構についてもすでに多くの研究が行なわれている。一方、カーバメート系殺虫剤は一般に魚類に対する毒性が弱いことが知られているが¹⁾、その原因についてはほとんど考察されていない。

そこで著者らはコイ稚魚にNACを経口投与し、その体内での動向を調べてみた。

実験材料および方法

試料調製：平均全長6cm、平均体重9gのコイ稚魚を5尾ずつ、120lの水の入ったコンクリート水槽に放ち、48時間以上絶食状態におく。NACの純品のそれぞれ50mgおよび250mgを粉末化した固型飼料と混ぜて1gとし、水0.6mlを加えて糊状にしてから固めて pellet にする。試料は2反覆とする。pellet を水槽に落とすと、コイは大体15分以内に食べてしまう。摂食したコイは2lの水の入った金魚鉢に移し、3時間後と24時間後にそれぞれ解剖して、脳、エラ、肝すい臓、消化器および筋肉

などに分け、-5℃に保存した。なお、各臓器の重量は5尾あたりそれぞれ0.3、0.8、0.2、2.5、41gである。

分析方法：試料をホモジナイザーに入れ、塩化メチレン50mlを加え、高速で攪拌し、NACおよび1-naphtholを抽出する。この操作を3回繰返し、抽出液を合せ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧で約5mlまで濃縮して、フロリジルカラム(内径17mm、フロリジル60-100メッシュ10g使用)を通す。溶出は水飽和塩化メチレン200mlで行う。溶出した塩化メチレン溶液を減圧で濃縮し、定容とする。その一定量を2つの10mlの目盛付共栓試験管にとり、ジエチレングリコール1滴を加えて、減圧で塩化メチレンを留去する。一方の試験管には1/2規定水酸化カリウム・メタノール溶液1mlを加えて10分間室温で放置した後、氷酢酸8.5mlおよび0.05%p-nitrobenzene diazonium fluoroborateメタノール溶液0.5mlを順次加え、10分間室温で放置した後、波長478mμで比色し、検量線から全ナフトール量を算出する。

もう一方の試験管には、氷酢酸8.5ml、1/2規定水酸化カリウム・メタノール溶液1ml、0.05%p-nitrobenzene diazonium fluoroborateメタノール溶液0.5mlを順次加えてよく振りまぜ、室温で10分間放置してから波長

478mμで比色し、遊離のナフトール量を算出する。

全ナフトールから遊離ナフトールを差引いた値をNACに換算し、NACの量とした。

水中のNACおよび1-naphtholの定量は水200mlを塩酸性としてエーテル20mlずつ3回抽出後無水硫酸ナトリウムで脱水し、ジエチレングリコール1滴を加えてからエーテルを留去し、以下各臓器の場合と同様にして分析した。

第1表 稚ゴイの臓器および水中のNAC(carbaryl)と1-naphtholの量

Sample	Dosage (mg/5 fishes)	After 3 hrs.		After 24 hrs.	
		1-naphthol (ppm)	carbaryl (ppm)	1-naphthol (ppm)	carbaryl (ppm)
Brain	50	0	0	0	0
	250	0	0	0	0
Gill	50	0	0	0	0
	250	0	0	0	0
Liver and pancreas	50	0	0	0	0
	250	0	0	0	0
Digestive organ	50	0	1,063	0	52.5
	250	0	5,679	0	277
Muscle and others	50	0.82	5.1	0	0
	250	0.24	2.4	0	0
Environ- mental Water	50	0	0	0	0
	250	0	0.06	0	0.07

結果および考察

結果を第1表に示す。

カーバメート系殺虫剤の研究は多くの人々によって行なわれており、実験動物も人、ラット、ニワトリ、サル、ヒツジ、モルモット、ハエなど多くの種類にわたっている^{2,3,4,5,6,7}。

ニワトリの場合⁴ NAC-C¹⁴ 投与6時間後にはC¹⁴の75~85%が尿とともに排泄されており、乳牛の場合⁵では最初の24時間に投与したC¹⁴の95%以上が排泄されていることが認められている。この傾向は本実験においても認められ、NAC投与3時間後の消化器中に50mg投与区で1,063ppm、250mg投与区で5,679ppmであったNACの量が24時間後にはそれぞれ52.5、277ppmにさがっている。

動物によるNACの代謝過程はhydrolysisよりhydroxylationが主経路であるといわれており、その反応もかなり速いようである^{2,3,4,5,6,7}。

NAC投与の動物の尿中にhydroxylationされたもののglucuronideの形のもが見出されており、NACの

$$\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}-\text{C}$$
の構造は保たれている^{2,3,4}。また、ヒツジは他の多くの動物とはやや異った傾向を示し、尿中にNAC-4-sulfateまたは1-naphthyl glucuronide、1-naphthyl sulfateが見出されている²。

NACを投与した動物の尿中から見出された化合物はp-nitrobenzene diazonium fluoroborateで呈色しないものが多いという点も著者らの実験の結果と一致し、また水中のNACおよび1-naphthalは極めて少なかった。

乳牛にNAC-C¹⁴を投与した実験⁵でも肝、腎、血液、筋肉等の組織へのC¹⁴の取込みは少ないが、本実験においても肝、エラ、脳、筋肉等の組織からはNACあるいは

は1-naphtholを検出できなかった。

第1表のその他の部分で50mg投与3時間後の区が250mg投与区より高い値を示している理由はわからない。

詳細に検討するためには放射性同位元素で標識したNACを用いるのが適当であろう。

要約

コイ稚魚にNACを投与して3時間後と24時間後のコイ体内および水中のNACおよび1-naphtholの動向について検討した。

乳牛、ラット等の種々の動物でみられるようにコイにおいてもNACの代謝は急速に進行した。消化器中のNACの残存量は投与24時間後は投与3時間後の1/20に減少し、いずれの区でも1-naphtholを検出できなかった。また、コイ体内へ取込まれたNACはかなり多量であるにもかかわらず投与後24時間以内に死亡例をみなかったことは興味がある。

引用文献

- 1) 橋本 康：防虫科学，34：63（1969）
- 2) KNAAK, K.B., TALLANT, Marilyn J., BARTLEY, W.J., and SULLIVAN, L.J.: J. Agr. Food Chem., 13: 537 (1965)
- 3) KNAAK, J.B., TALLANT, N.J., KOZBELT, S. J., and SULLIVAN, L.J.: *ibid*, 16: 465 (1968)
- 4) PAULSON, G.D., ZAYLSKIE, R.G., ZEHRE, M. V., PORTNOY, C.E. and FEIL, V.J.: *ibid*, 18: 111 (1970)
- 5) DOROUGH, H.W.: *ibid*, 15: 261 (1967)
- 6) JUHR, Ronald J.: *ibid*, 17: 113 (1969)
- 7) LEELING, Norman C. and CASIDA, John E.: *ibid*, 14: 281 (1966)

Summary

Metabolic Fate of Carbaryl (1-Naphthyl N-Methyl Carbamate)
Orally Administered to Carp, *Ciprinus carpio* L.

By Yasuo ISHII and Yasushi HASHIMOTO

Carbaryl was orally administered to carp to see its metabolic fate in carp body. The carp were dissected into brain, gill, liver, digesting organs, and other tissues including muscle and bone 3 and 24 hours after the administration. Carbaryl and 1-naphthol were colorimetrically measured after extraction with methylene chloride. The results showed carbaryl was metabolized rapidly in carp

as well as in cow, rat and other kinds of animals. The amounts of carbaryl in digestive organs after 24 hours were about $\frac{1}{20}$ of those after 3 hours. Practically, no carbaryl was detected in other organs, tissues and environmental water. No 1-naphthol was detected in fish body and water. All the carp survived the exposure time though oral doses are extremely great (50mg or 250mg/5 carps).

メ モ

検 定 用 標 準 物 質

検定法の中には、結果が相対値で得られるものがある。その場合に標準物質を用意しておくことと絶対値が求められる。

抗生物質の生物的検定法では常用標準品を調達して当所で保管しており、普及会で頒布しているが、需要はごく限られているので、頒布に伴う手数はさほどかからない。ジベレリンの場合も同様である。

残留農薬の検出定量が盛になると、ガスクロマトグラフ法に用いる標準物質が必要になる。この方は農薬の種類も多く、需要も農林、厚生関係、地方公共団体、大学、業界などに及ぶので、和光純薬より市販するよう企画し、要望に応ずることとなった。BHC、DDTの順に商品化される。標準物質には共通試料的性格もあって、データの信頼性も増すことになるが、設定には相当神経を使っており、設定の経過の中で技術的にも新たに解明される事項があるものと思われる。

螢光光度法によるNACの微量分析法

石井 康雄

近年 農業の環境汚染が大きな問題となっている。水田用殺虫剤としてカーバメート系農薬が広く使用されているので、その環境汚染について検討する必要がある。

一方カーバメート系殺虫剤の微量定量法として、アルカリ加水分解により生じるフェノール類 diazonium を塩とカップリングさせて比色する方法が一般的であるが、筆者はより感度の高い TLC-螢光光度法の検討を行ってよい結果を得た。

本報では実験の都合上、コイ稚魚のホモジネートに NAC を添加した試料について TLC-螢光光度法を適用し、分析を試みたので、その結果を報告する。

実験方法

材料

NAC 純品 : NAC 工業用原体をアセトンから再結晶させた m. p. 139~140°C のもの

薄層板 : シリカゲル・メルク HF₂₅₄, 20cm×20cm, 厚さ 0.5mm

螢光光度計 : 203型日立分光螢光光度計 (中圧水銀灯)

実験操作

コイ稚魚のホモジネート 10g (約 2尾) に NAC 10 μ g を添加し、ついで、塩化メチレン 50ml と少量の汚紙を加え、ホモジナイザーで 1 分間高速に回転して抽出する。

塩化メチレン層を汚紙 (東洋汚紙 No. 2) する。この操作をさらに 2 回繰返す。

抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、40°C で減圧で濃縮乾固する。残渣を n-ヘキサン 10ml に溶かして、分液ロートに移し、その分液ロートにアセトニトリル 10ml を加え、振とう抽出する。この操作をさらに 2 回繰返し、アセトニトリル層を合せて、40°C で減圧で約 2ml まで濃縮する。

濃縮液を薄層板に線状に添付し、n-ヘキサン-酢酸エチル (3 : 2) で 12cm 展開する。NAC の位置 (Rf=0.4) の検出は波長 254m μ の紫外線で行い、メタノールで抽出し、20ml に定容とする。

その 4ml づつを 2 本の試験管にとり、一方はメタノール 1ml を (A)、他方には NAC メタノール溶液 (1 μ g/

ml) 1ml を (B) に加え、十分攪拌後、励起波長 265m μ 、螢光波長 333m μ で、メタノールを対照とし、NAC 1 μ g/ml メタノール溶液を螢光強度 100 として、各々の試料の螢光強度を測定し、次式により試料中の NAC の量を算出する。

$$\text{NAC (ppm)} = \frac{5(A)}{((B)-(A)) \cdot W}$$

(A) : 測定試料 A の螢光強度

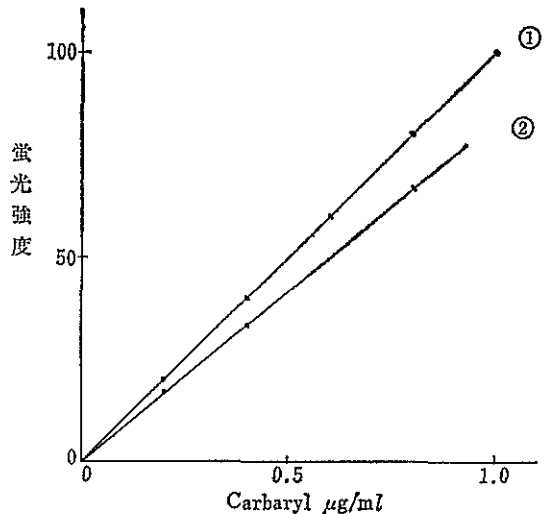
(B) : 測定試料 B の螢光強度

W : 採取した試料重量 (g)

結果および考察

第 1 図に標準検量線と消光係数補正検量線を示す。標準検量線は NAC 0~1 μ g/ml の範囲で直線性が得られた。

消光係数補正検量線とは NAC 無添加の試料 10g を用い、上記実験操作を行って得た測定試料に NAC を濃度



第 1 図 NAC の検量線

Fig. 1. Calibration curve of carbaryl.

励起波長 265m μ

螢光波長 333m μ

① 標準検量線

② 消光係数補正検量線

が0.2, 0.4, 0.8 $\mu\text{g/ml}$ になるように添加し, メタノールを対照に, NAC 1 $\mu\text{g/ml}$ メタノール溶液を蛍光強度100として, それぞれの試料の蛍光強度を測定してその値をグラフ上にプロットしたものである。消光係数は80.3%であった。無添加試料の蛍光度は13~15/10gで1ppmの添加で96.8%の回収率を得た。

なお, NAC をアルカリで加水分解して生じる naphtholate を励起波長 313 $\text{m}\mu$, 蛍光波長 347 $\text{m}\mu$ で測定を試みたが, よい結果を得られなかった。naphthol はメタノール中で NAC や naphtholate の約 8 倍の感度を得られた。

筆者らの使用した光源が中圧水銀灯で, その発する光

は線スペクトルであるため, 光源をキセノンランプとして最適波長をさらに検討する必要がある。

要 約

NAC の微量定量法として, TLC-蛍光光度法について検討して, 十分有用であることがわかった。回収率は1ppm 添加で96.8%, 消光係数は80.3%であった。測定波長は, 励起波長 265 $\text{m}\mu$, 蛍光波長333 $\text{m}\mu$ であった。

引 用 文 献

- 1) MACDOUGALL, D. : Residue Reviews, 1 : 1(1962)
- 2) BOWMAN, M. C. & BEROZA, M. : *ibid.* 17 : 23 (1967)

Summary

Determination of Carbaryl (1-Naphthyl N-Methyl Carbamate) in Fish Tissues by Spectrophotofluorescence

By Yasuo ISHII

A spectrophotofluorescent method is described for determining carbaryl in fish tissues. Carbaryl in samples was extracted with methylene chloride and evaporated to dryness. The residues was taken up in 20ml of n-hexane and transferred to separatory funnels and extracted three times with 10ml portions of acetonitrile. The extracts were combined in a 100ml flask and concentrated to approximately 2ml. The concentrate was spotted on a thin layer plate

(20cm \times 20cm, 0.5mm thick) prepared with silica-gel (Merk HF₂₅₄) and developed using n-hexane-ethyl acetate (3 : 2 v/v) as a solvent. The isolated carbaryl was extracted from silica-gel with methanol and the fluorescence was determined. The maximum fluorescent wave length were found at 265 $\text{m}\mu$ and 333 $\text{m}\mu$ respectively. The quenching factor was found 80.3%. Recoveries averaged 96.8 % at 1ppm.

鳥中のMPPの同定及び定量

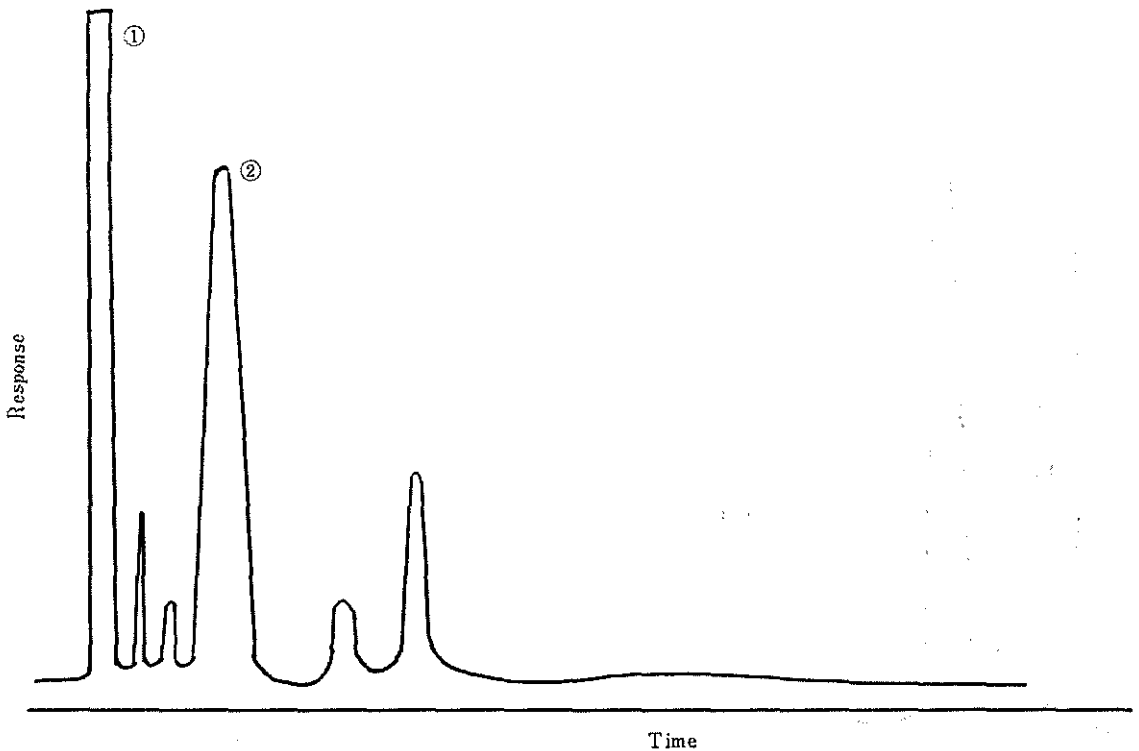
川原 哲城・石井 康雄・柏 司

近年、農薬による環境汚染が問題になり、特にBHCによる汚染は広範囲であり、雨水から牛乳等の乳製品にも含まれている^{1,2)}。しかし鳥類への農薬残留の報告例は少ない。水田の畦畔等にふらふらして飛ぶことのできない鳥がパイジットの航空微量散布をおこなった場所に認められた。著者らはその原因を究明するために、鳥中の農薬検出同定と定量を試みた。その結果、薄層クロマトグラフィー、赤外線吸収スペクトル、紫外線吸収スペクトル、ガスクロマトグラフィー法により、農薬は

MPPであり、その量が50ppm程検出されたのでこのものによる中毒であることが明らかとなった。その際の同定および分析法について報告する。

1 分析材料

群馬県千代田村(44年7月11日に微量散布用MPP剤を10a当り80ml散布した散布地)で捕獲したスズメ1羽、ヒバリ3羽、種類不明の鳥4羽の合計8羽で、これを内臓とその他の部位に分けた。内臓の合計の重さ67g、



第1図 鳥の内臓部のガスクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatogram of the viscera of bird.

① solvent. ② fenthion.

その他の部位の合計の重さ 252 g であった。

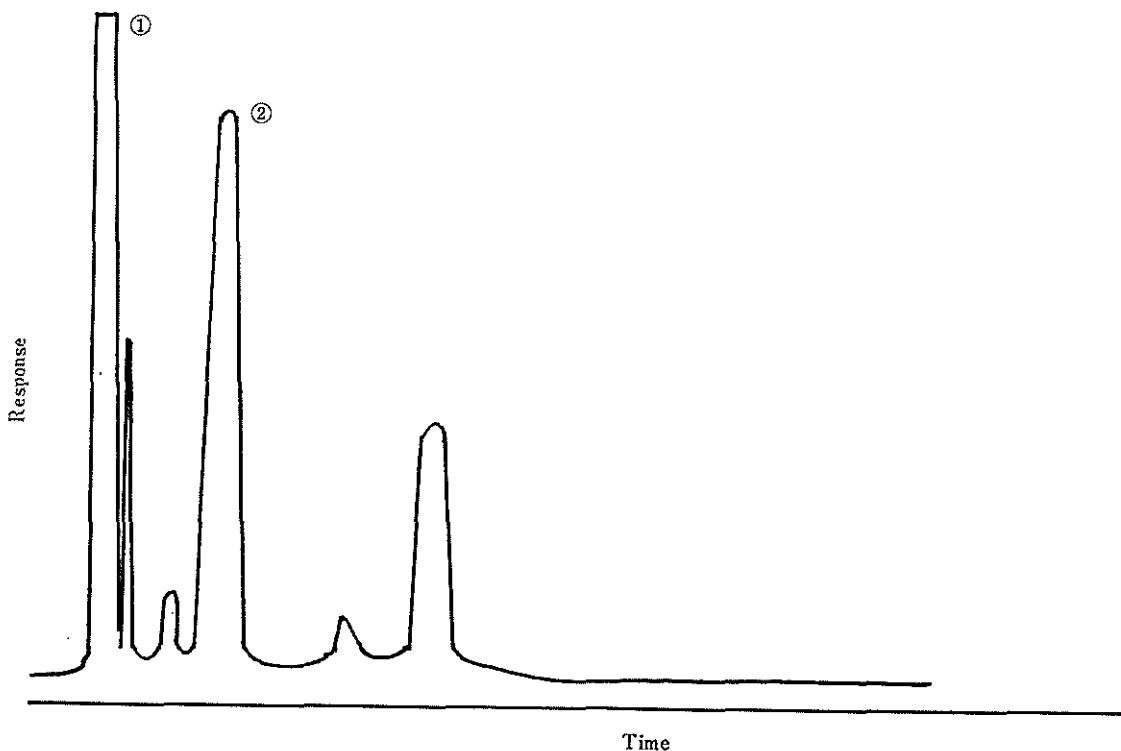
2 分析法

内臓およびその他の部位を細切して、内臓にはアセトン 200ml を、その他の部位にはアセトン 690ml を加えて、48時間浸漬して抽出する。これをろ過し、ろ液を温浴45°Cで減圧下でロータリエボレーターで濃縮する。濃縮液に 50ml 塩化メチレン、250ml 蒸留水、100 ml の塩化ナトリウム飽和水を加えて、1 l 分液漏斗で振とうする。この操作を 2 回おこなう。塩化メチレン層に無水硫酸ソーダを 20gr 加えて脱水する。No. 5 C の沓紙で沓過し、沓液を減圧下でロータリエボレーターで濃縮する。残差を n-ヘキサン 10ml に溶解し、n-ヘキサン飽和アセトニトリルを加えて振とうし、次いで分液後 5ml アセトニトリルを加えて振とうし、アセトニトリル層を集める。これを温浴30°Cで濃縮し、少量の n-ヘ

キサンを加える。この溶液をカラムクロマトの操作に移す。内径 1.7cm 長さ 12.5cm のガラスカラムにクロマト用アルミナに水を含ませたものを詰め、前記の n-ヘキサン液を加えて流し、次いで n-ヘキサン：エーテル (8 : 2 v/v) 混合液 50ml で展開する(溶出液I)、その後 n-ヘキサン：エーテル (1 : 1) 200ml で展開し溶出させる。(溶出液II)

3 ガスクロマトグラフィー

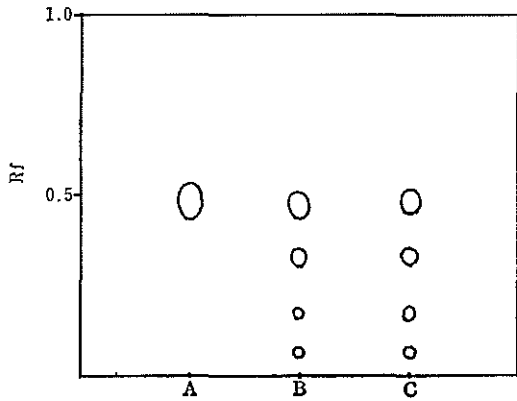
ガスクロマトグラフ装置：マイクロテック社製 MT-220型、検出器、炎光度型(りん用 590m μ フィルター使用)。カラム温度 190°C、注入口温度 225°C、検出器温度 165°C、キャリアーガス窒素 69ml/min、酸素 0.3ml/min、水素 60ml/min、空気 47ml/min、カラム固定相：2% QF-1/クロモソルブ G. AW. DMCS 処理、60~80メッシュのガスクロマト条件下で溶出液 I を注入した。そのガ



第 2 図 鳥のその他の部位のガスクロマトグラム

Fig. 2. Gas chromatogram of other parts of bird.

① solvent. ② fenthion.

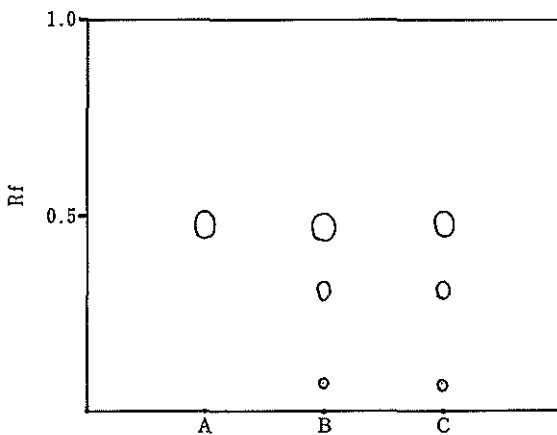


第3図 内臓及びその他の部位の薄層クロマトグラム
Fig. 3. Thin-layer chromatogram of viscera and other parts.
A: fenthion. B: viscera. C: other part.
Irradiation: ultraviolet ray.

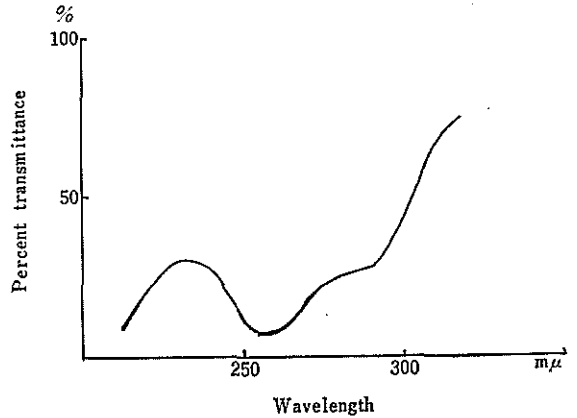
スクロマトグラムを内臓とその他の部位について、第1図、第2図に示す。5つのピークが得られ、それぞれの保持時間は0.5, 1.5, 3.2, 4.6分でMPPのピークの保持時間は3.2分であった。また原体についても同一のボタンを示し、内臓とその他の部位にMPPが含まれていることが確認された。

4 薄層クロマトグラフィー

固定相: シリカゲルGF₂₅₄ (メルク社製) 厚さ0.5mm, 110°C 3時間活性化したもの。



第4図 内臓及びその他の部位の薄層クロマトグラム
Fig. 4. Thin-layer chromatogram of viscera and other parts.
A: fenthion. B: viscera. C: other part.
Spray: PbCl₂



第5図 紫外線吸収曲線
Fig. 5. Ultraviolet absorption spectrum.

移動相: n-ヘキサン: アセトン (4:1)
薄層板20cm×20cm, 検出は紫外線と塩化パラジウム。上記条件で薄層クロマトグラフィーをおこなった。紫外線照射では内臓とその他の部位に4つのスポットを得た。(第3図) また塩化パラジウム噴霧では、内臓とその他の部位に3つのスポットを得た(第4図) いずれの方法でもバイジットを検出した。

5 紫外線吸収スペクトル

活性アルミナを用いて、厚さ2mmの層の乾式薄層クロマトを作り、下端より2cmの所に試料を添ふし、アセトン:ヘキサン(1:4v/v)で展開する。そのMPPにあたる部分をかきとり、3G4ガラスフィルターに入れ、ヘキサン、メタノール混合液で溶出せしめ、ろ液を減圧下でロータリーエバポレーターで濃縮し、赤外線吸収法はKBr錠剤にして測定し、紫外線吸収法はメタノール溶液として測定した。(第5図) いずれの場合でも、MPP標準品とパターンは一致した。

6 定量

ガスクロマトグラフ法によった。内臓には43.05ppm, その他の部位には57.65ppmが検出され、計算によれば全体で54.59ppmとなる。

7 考察

ガスクロマトグラフ法, 薄層クロマトグラフ法, 赤外吸部収法, 紫外部収法のいずれの方法でも鳥の内臓およびその他の部位にバイジットを検出し同定した。ガスクロマトグラフ法での定量値は内臓で43.05, その他の部位で57.65ppmと大体同じような含有量であり, これは鳥が水田の水や農薬の附着した昆虫を食たばかりでなく, 農薬を散布した場所に飛んでいって外部に附着したものがかなりあることを示している。またMPPの酸化体である sulfoxid や sulfon 体はあまり検出されなかった。このことは内臓中でのMPPの酸化はそれほ

ど急速ではないらしい。また検出されたMPPの54.59ppmはマウスによるLD50が88.1mg/kgであることからして致死量に近いものであることが推定される。

文 献

- 1) 立川涼・脇本忠明・小川恒彦: 食品衛生学雑誌11: 1 (1970)
- 2) 西本孝男・上田雅彦・田植栄: 食品衛生学雑誌10 (5): 第18回食品衛生学会学術講演会講演要旨 P.16 (1969)

Summary

Identification and Determination of Fenthion (MPP) in birds.

By Tetuki KAWAHARA, Yasuo ISHII and Tsukasa KASHIWA.

Analyses of fenthion in the birds that were found dead after ULV spraying were made by gas chromatography, thin layer chromatography, IR spectrum and UV spectrum. The viscera and the other organs contained about 40 and 50ppm of fenthion respectively.

Judging from the LD (88.1mg/kg) in mouse, it was concluded that the bird had been killed by fenthion taken from the contaminated water, insects and atmosphere. The sulfoxide and sulfone of were detected, in very small amounts.

メ モ

食品中の残留農薬試験法

昭和44年12月26日厚生省告示第410号をもって、りんご、ぶどう、きゅうり、トマト、キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、いちご、もも、なつみかん、日本なしおよび茶(発酵茶を除く)に対する γ -BHC, *p, p'*-DDT, パラチオン, ひ素, 鉛, アルドリン, ディルドリンおよびエンドリンに対する残留許容量が設定されたが、これに伴うこれら食品中の残留農薬の試験法がこのたび改めて告示された(昭和45年6月26日厚生省告示等223号)。

さきに、昭和43年3月30日に4作物5農薬についてわが国ではじめて農薬の残留許容量が設定された場合にはその試験法として昭和43年4月19日付け環食化第8013号厚生省環境衛生局長通知「食品、添加物等の規格基準の一部改正について」を発し、その内容は農薬工業会発行の「農薬生産技術」No.20:43~48に掲載されたので周知のほうであるが、これは今回の告示によって廃止された。しかし4作物5農薬の試験法は変わっていないので引き続き利用できる。

この新しい試験法はいずれ各種の印刷物となって配布の便がはかられるほうであるが、さしあたり必要なほうは官報第13055号(昭和45年6月20日発行)の9~10頁または各都道府県知事と各政令市市長宛に厚生省環境衛生局長が発した「食品、添加物等の規格基準の一部改正について」(施行通知)(環食化第47号昭和45年7月6日)を御覧いただきたい。

きゅうりに対するひ素および鉛の浸透試験

渡辺 孝弘・後藤 真康*

近年、農薬の残留問題は農産物はいうまでもなく、畜産物や水産物にまで波及してきた。

散布された農薬でも土壤中に蓄積される可能性が考えられるが、土壤中に含まれている農薬が栽培作物体中にどのように浸透移行し、どの部分に多く集積するかを追求するのは興味あるテーマの一つと思われる。

筆者らはきゅうりに対する土壤中のひ素および鉛の浸透移行について調査し、このほどその結果を一応まとめたので報告する。

なお、文献を貸して戴いた東京農工大学教授黒部隆博士に、また、本試験のきゅうりの栽培について御協力を得た当所の島田徳治技官および藤本雄一技官に厚く謝意を表す。

実験材料と方法

栽培法：きゅうりの栽培は5000分の1aポットを用いた鉢試験によった。この鉢に高圧滅菌した農薬検査所内の畑土壌(pH 5.4)を入れ、鉢ごとに予め仕立てたきゅうり(品種：加賀青長節成)の苗を1本ずつ植えて温室内で栽培した。苗の活着後、一定量のひ酸鉛または亜ひ酸を水に懸濁させたまま土壌に灌注した。栽培期間中、ハダニ、べと病およびうどんこ病が予想されたので、それぞれの防除にESP、マンゼブおよびDCPを散布した。

試験区：試験区はひ酸鉛区、亜ひ酸区および無処理区とし、ひ酸鉛としては市販農薬(全ひ素として32%含有)を、亜ひ酸としては特級試薬を使用した。ひ酸鉛区と亜ひ酸区はさらに As_2O_3 として1鉢当たり2.5mg、25mgおよび125mg施用の3群に分け、各群3鉢ずつ、また無処理区は4鉢をあてた。

分析部位：果実が成熟したとき、各区の植物体を果実、葉、莖および根にわけて分析に供した。ひ酸鉛区の9個体と無処理区の2個体の果実部分はひ素と鉛を、他の部分は鉛のみを、また、亜ひ酸区の個体と無処理区の残りの2個体の部分はひ素のみを定量した。

定 量 法

試料の調整：果実はミキサーにかけて粉碎する。根は水洗する(ただし、ひ酸鉛区および無処理区の鉛定量の分の根は土壌だけを落とし、水洗はしなかった)。その他の葉および莖はそのまま供試する。

ひ素の定量法¹⁾：GUTZEIT法による。すなわち、果実20g、葉10g、莖20g、根0.2~3.5gをそれぞれ分解ビンにとり、硫酸で分解した後、水を加えて100mlに定容して試験溶液とする。GUTZEIT装置を使用して、試験溶液5mlを取り、メチルオレンジ試液を指示薬として強アンモニア試液で中和し、塩酸(1:1)5ml、ヨウ化カリウム試液5mlおよび塩化第一スズ試液5mlを加えて、10分間放置した後、水を加えて40mlとし、砂状亜鉛(無ひ素)2gを加えて、直ちに呈色試験紙をとりつける。1時間放置後、別に同時に作成した亜ひ酸の標準呈色試験紙と肉眼比色して、亜ひ酸(As_2O_3)の含量を求める。

鉛の定量法²⁾：果実20g、葉10g、莖20g、根0.5~1.0gをそれぞれバイレックス製三角フラスコにとり、赤外線ランプとhot plateで充分乾燥する。次に、これを電気炉に入れ、550℃以下で灰化させる(灰化不十分の場合は硝酸を少量加えて灰化する)。完全灰化後、灰分を水で潤らし、塩酸2~4mlを加え、低温で加熱して乾固させる。乾固物をふたたび水で潤らし、蒸発乾固して塩酸を除く。乾固物を0.1N過塩素酸溶液10mlで溶出し、にごりのある場合は沓過して、これを試験溶液とする。この溶液の一部を交流ポーログラフにかける。これによって得られたポーログラムから、鉛の半波電位(-0.47V、対水銀プール)に相当する波高を測定し、別に求めた鉛標準電解液による検量線にもとづいて試験溶液中の鉛の含量を求める。

土壌中の鉛の定量法³⁾：乾燥した土壌2gをバイレックス製三角フラスコに入れ、電気炉にて400~500℃で4時間加熱する。冷却後、無水炭酸ナトリウム8gを入れて混合する。これに熱水を加えてよく混合する。この液が酸性になるまで濃塩酸を注意して加える(液量が約20mlになるようにする)。液体を蒸発させたのち、110~120℃にて1.5時間乾燥させ、粉碎する。濃塩酸5ml、水5ml

* 農林省農政局植物防疫課

を加え、注意してほとんど乾物になるまで蒸発させる。熱塩酸(1:200)を用いて濾過し、残渣物を洗滌して濾液を100~120mlにする。この濾液に5%硫酸アンモニウム 10ml, 5%塩化ストロンチウム 10mlを加え、沈澱を認めたならば、その沈澱物を硫酸(1:100)で2回、水で2回ずつ洗滌する。洗滌後、飽和炭酸ナトリウム 25mlを加え、10~15分加熱した後、遠心分離する。水で沈澱物を洗滌したのち、一定量の濃塩酸で溶解し、0.02M塩化第二鉄3~4滴を加え、25ml中にアスコルビン酸1.25gと酢酸ナトリウム(三水化物)12.5gを含む新鮮な溶液で、総量が2~5mlになるように試験溶液を作成し、これを交流ポーラログラフにかける。これによって得られたポーラログラムから、鉛の半波電位(-0.5V, 対水銀プール)に相当する波高を測定し、別に求めた鉛標準電解液による検量線にもとづいて

試験溶液中の鉛の含量を求める。

なお、当所で使用したポーラログラフは柳本製PA101型である。

結果と考察

添加量別、植物体部位別の分析結果は第1表(ひ素)および第2表(鉛)のとおりである。分析値は試料1g中に含まれるひ素(亜ひ酸として示す)および鉛の μg をppmとして表わしてある。また、添加量と部位別の含有量の関係を第1図(ひ素)、第2図(鉛)で示した。

ひ素は処理区の果実および茎においては無処理区と同程度の0.2~0.3ppmであったが、葉には1.2~4.0ppm以上と顕著に検出された。鉛は葉に比較的多く含まれ0.3~3.2ppm(平均1.1ppm)で、茎には0.4~0.5ppmが検出されたが、果実中の含量は最も少なく、0.01~

第1表 ひ素(無処理ならびに亜ひ酸区およびひ酸鉛区の一部)
Table 1. Arsenic (Blank, A. A. and a part of L. A.)

Sect.	Amount added (as As_2O_3) (mg)	Fruit		Leaf		Stem		Root		
		Content d) (ppm)	Mean	Content (ppm)	Mean	Content (ppm)	Mean	Content (ppm)	Mean	
Blank ^{a)}	none	0.3 0.1	0.2	0.6 0.4	0.5	0.3 0.1	0.2	2 4	3	
A. A. ^{b)}	2.5	0.2 0.2 0.2	0.2	1.6 1.6 >4.0	>2.4	0.2 0.2 0.3	0.2	14 9 20	14	
		0.2 0.2 0		1.2 2.0 1.6		0.2 0.2 0.2		16 20 10		
		0.2 0.3 0.2		0.2		>4.0 2.4 —e)		>3.2		0.3 0.3 0.4
Blank	none	0.2 0.2	0.2							
L. A. ^{c)}	2.5	0.2 0.2 0.2	0.2							
		0.3 0.1 0.2		0.2						
		0.2 0.3 0.2								

- a) Blankblank section
 b) A. A.arsenious acid section
 c) L. A.lead arsenate section
 d) Contentindicated as As_2O_3
 e)impossible measurement

第2表 鉛(無処理区およびひ酸鉛区)
 Table 2. Lead (Blank and L. A.)

Sect	Amount added (mg)	Fruit		Leaf		Stem		Root	
		Content a) (ppm)	Mean	Content (ppm)	Mean	Content (ppm)	Mean	Content a) (ppm)	Mean
Blank	none	0.01 0.01	0.01	— 0.54	0.54	0.14 0.20	0.17	18 —	18
L. A.	7.5	0.01	0.01	0.50	0.39	0.10	0.37	20	20
		0.00		—		0.74		14	
		0.03		0.28		0.28		26	
	75	0.01	0.03	1.83	1.28	0.59	0.53	23	27
		0.05		0.40		0.33		31	
		0.02		1.62		0.67		—	
375	0.01	0.01	3.16	1.50	0.21	0.40	70	53	
	0.01		0.52		0.13		37		
	0.01		0.82		0.85		—		

a) : content.....indicated as Pb

 第3表 諸外国における土壌中のひ素および鉛の含有量
 Table 3. Arsenic and lead content in soils of different countries (ppm)

Country	Arsenic			Lead		
	Location	Min. ~Max.	Mean	Location	Min. ~Max.	Mean
U. S. A.	South Dakota (1935)	5.0~16.0	13.0	Oregon (1937)	7.6~16.8	12.3
	" (1940)	8.6~17.0	10.4	— (1945)	3~19.8	13.5
England				Arizona and Idaho (1951)	10~60	25
				Berkshire (1950)	9~20	14 ^(sol, HAC)
				" (1950)	60~150	90(total)
France	— (1936)	2~5	—	Paris (1933)	—	230
Russia	along 40th meridian(1948)	1.2~9.6	3.8	along 40th meridian(1945)	2.5~43	14
				various parts (1945)	0.3~9.0	4.2

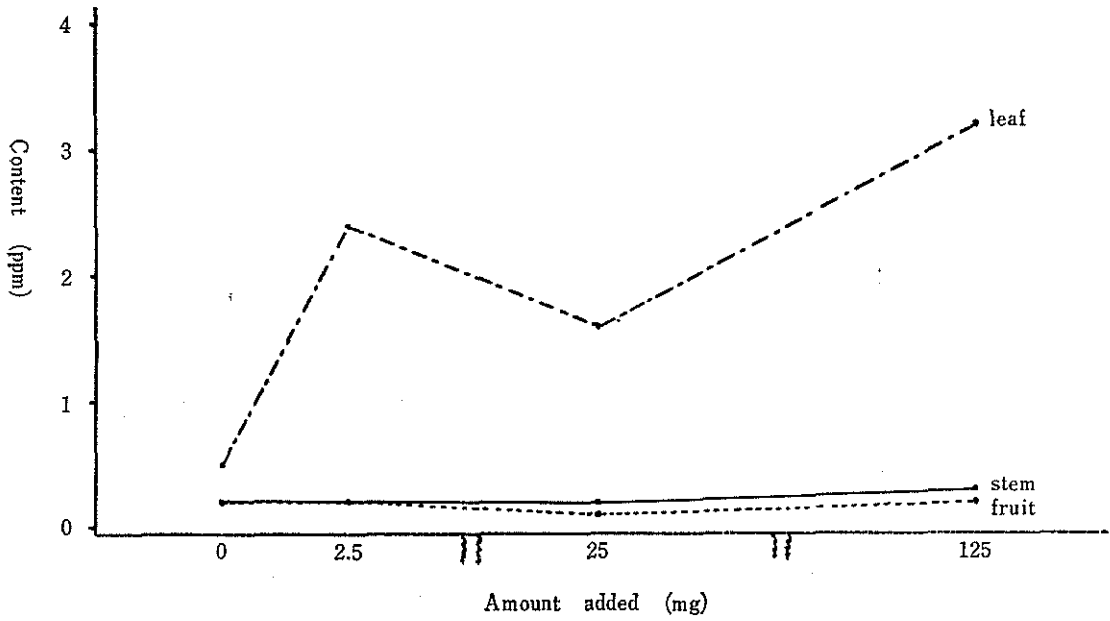
0.05ppmであった。根からはひ素も鉛も多量に検出された(ひ素14~32ppm, 鉛20~53ppm)。

なお、当所におけるほ場の土壌中の鉛の含有量は約13.9ppmが検出された。また、ひ素については当所の藤本技官の分析によれば約12.5ppmが検出された。諸外国における土壌中のひ素および鉛の含有量は文献⁶⁾からその一部を抜粋すれば第3表のとおりである。GREAVES⁶⁾(1913)は virgin soil 中にひ素が4ppm含まれていたと報告している。

上記の結果から、土壌中のひ素と鉛はきゅうりの根か

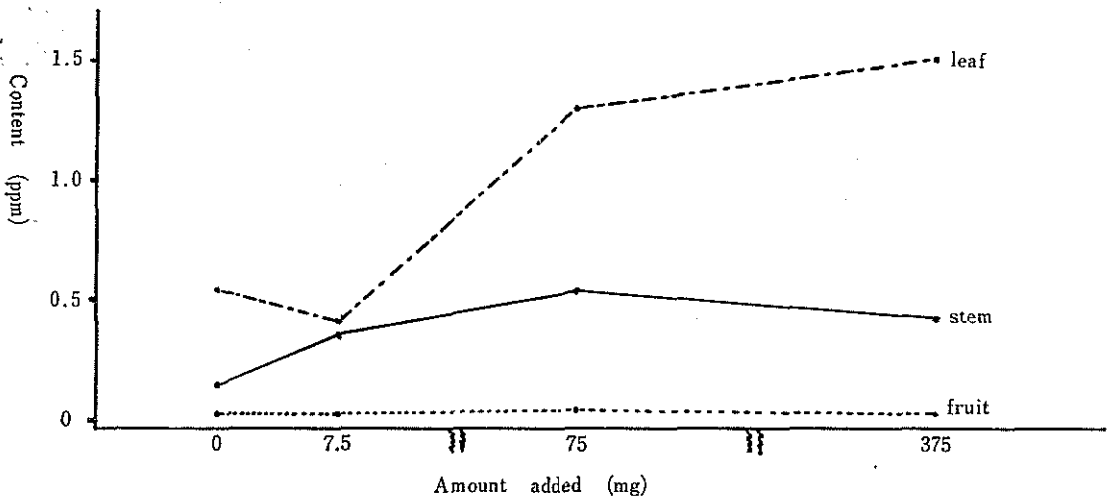
ら吸収されて、茎を通して葉に移行し、ここで蓄積する傾向があると考えられる。鉛は茎にも幾分残るようである。一方、ひ素も鉛も果実には無処理と同程度の微量しか検出されなかったことから、果実における残留量の懸念は少ないものと思われる。しかし、果実の場合は茎、葉あるいは根に比べて水分がいちじるしく多いので、同じ重量の残留物の濃度はそれだけ低くなることを考慮する必要がある。

また、土壌に処理したひ素あるいは鉛の量と植物体内から検出された量との間には明確な相関関係は認められ



第1図 亜ひ酸の添加量と部位別のひ素の含有量

Fig. 1. Relation between amount added of arsenious acid and arsenic content in fruit, leaf and stem.



第2図 ひ酸鉛の添加量と部位別の鉛の含有量

Fig. 2. Relation between amount added of lead arsenate and lead content in fruit, leaf and stem.

ず、特に鉛の葉および茎における分析値の変動が大きかった。これは植物自体の吸収力、土壤中におけるひ素および鉛の分布状態の相違、あるいは分析の誤差などの要因によって左右されるものと思われるので、これらの関係についてさらに検討する必要がある。

要 旨

土壤中のひ素および鉛が植物体中に浸透移行するかどうかを調査した。

試験法としては5000分の1αポットを用い、ひ酸鉛および亜ひ酸を一定量添加した土壌できゅうりを栽培し、果実が成熟したとき、植物体を果実、葉、茎および根にわけ、おのおのひ素および鉛を定量した。

その結果、果実には他の部位に比べて極めて少なく、ほとんど浸透移行しないのに対して、葉には比較的多く浸透移行して蓄積する傾向を示した。茎にはひ素は容易に通過するが、鉛は或る程度吸着すると判断される。

土壌中に処理したひ素および鉛の量と植物体中の検出量との相関は明らかでない。

また、無添加の土壌中には、ひ素および鉛のいずれもかなりの量が検出された。

文 献

- 1) 農業生産技術 No. 20 : 43~44 (1969)
- 2) 衛生化学 14(3) : 133 (1968)
- 3) SAKHAROV, A. A. : Anal. Abst. 15(6) : 3648 (1968)
- 4) SWAINE D. J. : The Trace-Element Content of Soils(1955)
- 5) VINOGRADOV, A. P. : The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Element in Soils (1959)
- 6) GUNTHER, F. A. : Residue Reviews 19 : 34 (1967)

Summary

Absorption and Translocation of Arsenic and Lead in Soil by Cucumber

By Takahiro WATANABE and Shinkō GOTŌ

Absorption and translocation of arsenic and lead in cucumber from soil were investigated.

Cucumber seedlings were grown on the autoclaved soil containing definite quantities of lead arsenate or arsenous acid in Wagner pots.

When the fruits matured, the plants were divided into four parts of fruits, leaf, stem and root to be analyzed quantitatively for arsenic and lead by the GUTZBERG method and alternating current polarography, respectively.

Arsenic and lead were hardly detected in the fruit (0.2 and 0.02ppm respectively) whereas both detected in considerable amounts in the root and the leaf. Lead was detected also in the stem through in minor amounts.

These results suggest that arsenic was absorbed through the stem by root to be accumulated in the leaf.

No definite correlation was recognized between the residue amounts of arsenic and lead in the soil.

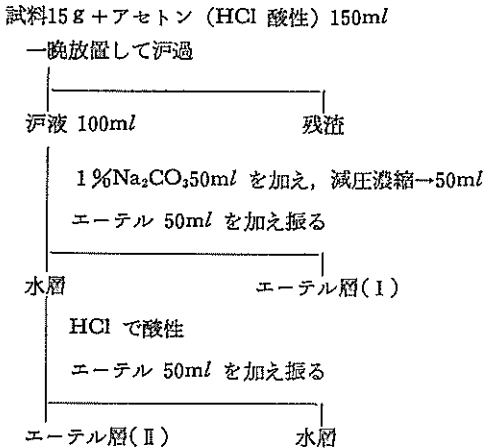
塩素系殺菌剤散布稲わらを用いた 堆肥の薬害成分について

行本 峰子・後藤 真康*・吉田 孝二

いもち病防除のため有機塩素系殺菌剤を散布した稲わらから作られた堆肥を、そさい加に用いたところ、広くホルモン様の症状が発生し、堆肥中に薬害成分が含まれていることがわかった¹⁾。そこで、この薬害成分の同定を行ない、さらに薬害成分の一つである pentachlorobenzoic acid (PCBacid) の薬害症状の発現におよぼす土性の影響について二三の実験を行なったので報告する。なお、土壌の腐植含量および塩基置換容量測定に関しては、当所、鈴木啓介技官の有益な助言をいただいた。あつくお礼を申し上げる。

材料および方法

供試した堆肥および床土は、新潟県、岡山県から送付されたもので、薬害成分の抽出は、次のように行なった。



エーテル層 (II) を濃縮後、ジアソメタンによりメチル化し、n-ヘキサンに溶かしてガスクロマトグラフィーの試料とした。

ガスクロマトグラフィーの条件

分離管：ガラス製、U字型、内径3mm、長さ4feet

充てん物：10%SE-30, chromosorb W, A. W. 60~80

*農林省農政局植物防疫課

メッシュ

カラム温度：170°C

キャリアーガス：N₂, 40ml/min.

検出器：電子捕獲型

内標準：アルドリン

土壌は、農薬検査所圃場畑土、調整土壌 (ポット栽培用の有機質に富んだ土壌)、市販の荒木田、砂、鹿沼土、パーミキュライトを用いた。土壌の腐植含量はチューリン法による。塩基置換容量および置換性 Ca および Mg 量は、土壌10~30g を直径19mmのカラムに約6cmの高さになるように充てんし SCHOLLENBERGER の酢酸アンモニア法によって測定した。PCBacid 吸着量に関しては、土壌10gに脱イオン水20ml (パーミキュライトの場合は30ml) を加え、所定量のPCBacid を添加して、時々振とうしながら一晩おき(25°C)、遠心分離して一定量の上澄液から PCBacid を抽出し、ガスクロマトグラフィーによって定量した。最大容水量は、土壌10gに20mlの水を加え、遠心分離後上澄液をすて、重量を計ることによって計算した。

薬害の検定は、キュウリ (品種四葉) を用いた。土壌は、特に述べるものを除いて、調整土壌を用い、あらかじめ湿らせた土壌にエーテル層 (II) または薬害成分を含む水溶液を添加してよく混合し、9cm紫焼鉢に入れ、キュウリを播種、温室内で育て、発芽後約1ヵ月間症状を観察した。

結果および考察

1. PCBacid これまでの知見²⁾から、薬害物質は塩素を含む有機酸であることが推測されたので、岡山、新潟両県産の堆肥または床土から抽出された薬害成分を含む分画をガスクロマトグラフィーにかけたところ、第1表に示すように、アルドリンに対する比保持時間0.65の物質が共通に見い出され、PCBacid と一致することがわかった。さらに極性の異なる2%PEGA/chromosorb G. AW. DMCS を固定相としたガスクロマトグラフィーにおいても、この物質の保持時間は PCB acid と一致

第1表 堆肥中に含まれる酸成分の比保持時間
Table 1. Relative retention times of acidic components in composts.

Samples	Relative retention time of main peaks against aldrin
A Tokotsuchi ^{a)} , Niigata	0.31 0.38 0.65
B " "	0.31 0.38 0.65
C Compost, Niigata	0.31 0.38 0.65
D Tokotsuchi, Okayama	0.38 0.65
E " "	0.31 0.38 0.65
F Control compost	0.38
Authentic Aldrin (Internal standard)	1.00
PCB acid	0.65
PCP	0.37
2,3,6-TBA	0.18
2,3,4,5-TCB acid	0.43

a) Specially prepared in seeding bed

第2表 試料 C 中の PCBacid の量と薬害
Table 2. Degree of phytotoxicity and PCBacid content of sample C.

Rate of dilution with control compost	PCBacid content ^{a)} (ppm)	Degree of phytotoxicity on cucumber
1/1	6.35	+++ ^{c)}
1/2	3.44	++
1/4	1.71	+
1/8	— ^{b)}	+
1/16	0.33	±
1/32	—	—
1/64	—	—
1/128	—	—

a) Recovery of PCBacid, 70.7%

b) No analysis

c) +++ : leaf narrowing
++ : leaf deformation
+ : abnormal leaf vein
± : leaf curl
— : no response

することが確められた。

次に, PCBacid が薬害の原因であるかどうかを確めるため, 試料Cを調整土壌でうすめ, それぞれの場合のキュウリに対する薬害と, PCBacid を同じ調整土壌に添加した場合のキュウリに対する薬害とを比較した。その結果は, 第2表, 第3表に示す通り, 回収率を考慮に入れても, PCB acid の添加量に比較して, 試料Cの薬

第3表 PCBacid の添加量と薬害
Table 3. Degree of phytotoxicity with added PCBacid.

Added (ppm)	Degree of phytotoxicity on cucumber
40	++
20	++
10	+
5	+
2.5	±
1.25	—

第4表 2,3,5,6-TCBacid の添加量と薬害
Table 4 Degree of phytotoxicity with added 2,3,5,6-TCBacid.

Added (ppm)	Degree of phytotoxicity on cucumber
10	dead
5	+++
2.5	+++
1.25	++
0.625	+
0.3125	±
0.15642	—

害が強く, PCBacid のみが薬害の原因とは考えられない。

2. 2,3,5,6-tetrachlorobenzoic acid (2,3,5,6-TCBacid) 第1表に示した試料 A-E のピークのうち, 対照堆肥にも見い出された比保持時間0.38のものを除くと, 0.31のピークがDを除く試料から検出されている。これについて, 1. と同様の方法で検索を行なったところ, 2,3,5,6-TCBacid であることがわかった。同様にして, キュウリに対する薬害を調べたところ, 第4表の通りであった。症状は PCBacid に類似するが, 薬量と薬害の関係は PCBacid より強く, 約10倍の強さであった。試料Cの 2,3,5,6-TCBacid の含有量は2.49 ppm であった。第2表および第4表の結果から, 試料Cの薬害の強さは, ほぼ 2,3,5,6-TCBacid の場合と一致することがわかった。本試験に用いた堆肥または床土の薬害成分は, PCBacid および 2,3,5,6-TCBacid の2種であると考えられる。

3. 植物体への移行 PCBacid または, PCBacid および 2,3,5,6-TCBacid を含む土壌を用いてキュウリを育て, 45日後に地上部の PCBacid および 2,3,5,6-TCBacid を分析した。i) 乾土当り10ppmの PCB acid を含む土壌でキュウリを育てた場合, キュウリの

第 5 表 土壌の種類と PCBacid のキュウリに対する薬害
Table 5. Effect of soil on phytotoxicity of PCBacid.

PCBacid content per pot (略)		2-1.5	1-0.75	0.5-0.375	0.25-0.1875
Dry weight of soils per pot(g)	Soils				
Field soil	130	2.7 ^{a)}	2.0	2.0	0.7
Compost	120	2.0	1.0	0.7	0.3
Arakida	160	3.7	2.7	2.5	1.5
Sand	250	3.0	2.0	1.0	0
Kanuma-tsuchi	70	3.0	2.3	1.7	1.5
Vermiculite	35	2.7	2.0	2.0	1.7

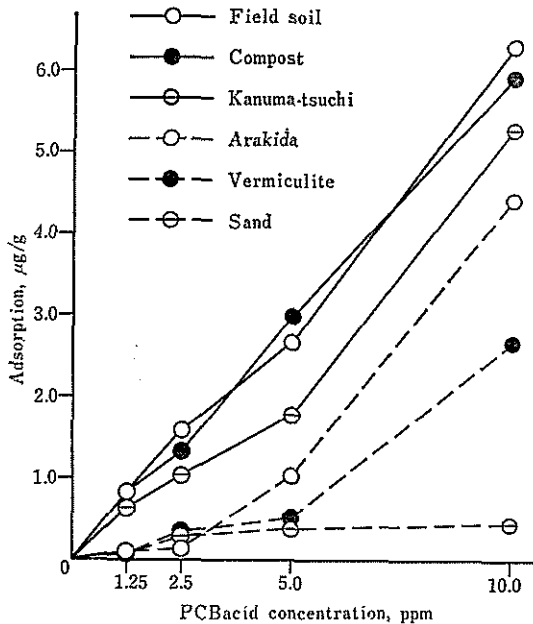
- a) 0 : no response
1 : leaf curl
2 : abnormal leaf vein
3 : leaf deformation
4 : leaf narrowing

茎葉32.8g中 PCBacid 43.0 μ g (1.3ppm), 土壌中には45日後 4.2ppm の PCBacid が検出された。2,3,5,6-TCBacid は検出されなかった。ii) PCBacid および 2,3,5,6-TCBacid を含む試料 C を用いてキュウリ

を育てた場合, キュウリの茎葉中に PCBacid および 2,3,5,6-TCBacid の両方が検出された。i) ii)の結果から, 両成分とも容易に地上部に移行するが, キュウリ体内で, PCBacid が 2,3,5,6-TCBacid に変化することはないと考えられる。

第 1 図 PCBacid の等温吸着曲線

Fig. 1. Isothermal equilibrium adsorption of PCBacid.



4. 薬害症状の発現におよぼす土性の影響 PCBacid のキュウリに対する薬害の強さは, 第 5 表に示す通り, 土壌の種類によって差が見られ, その強さは, 荒木田 > 鹿沼土 \geq パーミキュライト > 砂 \geq 畑土 > 調整土壌であった。この差は, 土壌による薬害成分の吸着の大きさによるものと考えられるが, 等温吸着曲線は第 1 図に示す通りで, 薬害の程度と吸着量とは必ずしも一致しない。畑土と調整土壌は吸着量はほぼ同じであるが, 薬害は畑土の方が強かった。砂は PCBacid を殆んど吸着しないが, 薬害は比較的軽かった。薬害の程度を規定するのは, 土壌による吸着と, さらに別の要因があると思われる。土壌の吸着量は, 第 6 表に示すように, 塩基置換容量が大きいほど大きく, また腐植含量が多いほど大きい傾向が見られる。PCBacid と類似の物質である PCP (pentachlorophenol) の場合, 吸着量は塩基置換容量と相関があり, 酸性領域で PCP アニオンは中性分子となり粘土表面に吸着されるのではないかと⁵⁾, といわれているので, PCBacid も同じような行動をとるものと考えられる。腐植については, 除草剤の土壌による吸着が一般に腐植含量と高い相関関係にある^{6,7,8)}といわれているが, CAT, CIPC のようなイオンに解離しない物質と PCBacid が同じように吸着されるかどうかは不明である。吸着以外の薬害発現の要因として, 土壌中の水分量が考

第6表 各土壌の吸着に関する特性
Table 6. Soil properties

Soils	Cation exchange capacity m. c./100g	Exchangeable cation mg/100g	Fumus content g/100g	Max. waterholding capacity g/100g
Field soil	31.66	228.78	7.11	71.3
Compost	31.31	526.85	8.79	73.7
Arakida	16.49	299.14	0.79	45.0
Sand	3.53	59.83	trace	27.3
Kanuma-tsuchi	18.09	88.86	"	103.3
Vermiculite	11.58	97.90	"	173.8

えられる。土壌粒子に固く結合して植物の根に利用されない水（吸湿水）と、土壌中の間げきに保持され植物の根に利用される水（最大容水量-吸湿水）の割合は、畑土と調整土壌では、畑土の方が植物に利用される水の量が多かった。PCBacid は、平衡状態において、両方の水相に等しく分配されると考えられるので、植物の根に利用される水の割合が多いほど、PCBacid の吸収量が多くなり、薬害が大になると考えられる。砂の場合は、植物の根に利用される水の割合が最大で、薬害も最大と推測されるが、ポット試験の水管理であったため、外部に PCBacid が排出され、薬害が軽かったと考えられる。次にパーミキュライトを用いて土壌粒子の大きさと薬害の関係を探ったところ、16~35、9~14、5~9メッシュの3段階の試験では、5~9メッシュの粗粒子の場合が一番薬害が強く、16~30メッシュの細粒子の場合薬害は最小であった。これは、パーミキュライトの大きな粒子は、内側に水とともに PCBacid を保持して徐々に植物の根に供給されつづけるのに対し、細かい粒子の場合は吸着されたもの以外は砂の場合と同様に外部に排出されやすいのではないかと考えられる。以上のように、土壌の種類によって薬害の程度に差が見られるのは、PCBacid の土壌そのものによる吸着のちがひ、水分保持力、土壌構造などのちがひにより薬害成分が植物根に利用される状態にあるかどうかの差によるものと考えられる。

要 旨

1. 新潟および岡山県産の、塩素系殺菌剤散布稲わらから作られた堆肥または床土中に、キュウリに薬害を生ずる物質として、PCBacid が検出された。

2. PCBacid の標準品を健全な堆肥に添加して、キュウリの薬害の程度を試料の場合と比較したところ、標準品添加区よりも試料区の方が薬害が強く、一部の堆肥、床土中に、2,3,5,6-TCBacid が検出された。2,3,5,6-TCBacid は、PCBacid の薬害症状と類似しているが、強さは約10倍であった。

3. PCBacid, 2,3,5,6-TCBacid とともに、キュウリの莖葉中に容易に移行するが、キュウリの体内で PCBacid が 2,3,5,6-TCBacid に変化することはなかった。

4. PCBacid の薬害は、土壌の種類によって差が見られ、荒木田>鹿沼土≥パーミキュライト>砂≥畑土>調整土壌であった。薬害の強さは、PCBacid の土壌による吸着と、その他の土壌の性質から薬害成分が植物の根に利用される状態にあるかどうかの差によるものと考えられる。

文 献

- 1) 新潟県園芸試験場：新潟県園芸試験場特別報告第1号：1~77 (1969)
- 2) 岡山県立農業試験場：岡山県立農業試験場研究年報昭和43年度：32~39 (1969)
- 3) 能勢和夫・鈴木隆之・福永一夫：日本土壤肥料学雑誌34：367~370 (1963)
- 4) 角田博：日本土壤肥料学雑誌 36：187~190 (1965)
- 5) 能勢和夫・鈴木隆之・福永一夫：日本土壤肥料学雑誌34：291~295 (1963)
- 6) DAY, B. E. JORDAN, L. S. and JOLLIFFE, V. A. : Weed Science 16 : 209—213 (1968)
- 7) HARRIS, C. I. and SHEETS, T. I. : Weeds 13 : 215 ~219 (1965)
- 8) ROBERTS, H. A. and WILSON, B. J. : Weed Research 5 : 348~350 (1965)

Summary

Studies on Phytotoxic Components Detected in the Compost

Prepared from Rice Straw with a Past History of

Applications of an Organochlorine Fungicide

By Mineko YUKIMOTO, Shinkō GOTŌ and Koji YOSHIDA

A few years ago, a phytotoxic syndrome suspected to have been induced by some plant hormonal substance was observed in a variety of vegetable plants grown in the soil with the compost prepared from rice straw.

Acidic substances in the test soil and compost were extracted with an acidic acetone and transferred to ether. Identification of the phytotoxic substance was made by gaschromatographic method after methylation. Consequently, it was found that compost and soil with hormonal action contained pentachlorobenzoic acid (PCB acid) and 2,3,5,6-tetrachlorobenzoic acid (2,3,5,6-TCB acid). The authentic substances of both PCB acid and 2,3,5,6

-TCB acid were confirmed to cause the same symptoms as observed on cucumber in the pot with the test soil and compost. 2,3,5,6-TCB acid was about 10 times as toxic as PCB acid.

Both of them were observed to translocate readily in cucumber plants, but formation of the latter from the former was not recognized.

Degree of phytotoxicity of PCB acid on cucumber plant was dependent on soil type and reduced in the order. Arakida, Kanuma-tsuchi, vermiculite, sand, field soil and compost. No relationship was recognized between the humus content or water holding capacity of soil and the degree of phytotoxicity.

殺種殺だに剤のニセナミハダニ, *Tetranychus telarius* (L.) 雌成虫に対する接触毒性および経口毒性について

松谷 茂伸

殺虫剤の毒性を、虫体への侵入経路から分けると、皮膚を通して侵入する接触毒性（あるいは経皮毒性）と消化器系を通して侵入する経口毒性とに大別することができる。そしてこの二つの毒性を別々に測定することは殺虫剤の特性を理解し、殺虫剤の合理的な検定法や使用方法を確立する上に重要である。一般の殺虫剤の場合には、局所施用法やドライフィルム法のように接触毒性を主体とした検定法とサンドウィッチ法など経口毒性を主体とした検定法とがあり、必要に応じて使い分けられている。

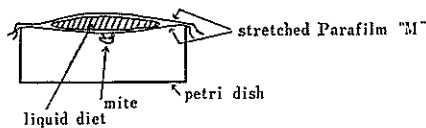
ところで殺だに剤の場合には寄主植物だけ、またはハダニと寄主植物の両方を薬剤で処理して検定する方法が効果試験に用いられているが、この方法では薬剤の作用が接触毒性によるものか経口毒性によるものかは明確でない。この点を明らかにするため著者は新しい薬剤試験法を考案し、ニセナミハダニ雌成虫に対する殺だに剤の接触毒性と経口毒性の特性を知ることができた。なお薬剤試験に必要なハダニ成虫の飼育には Parafilm "M"® を用いたアブラムシの飼育法¹⁾を改良して用いた。以下にその結果を報告する。

実験材料と方法

供試ハダニ：農業検査所の28℃恒温室において累代飼育しているニセナミハダニ, *Tetranychus telarius* (L.) の雌成虫を供試した。このハダニはすでに報告した²⁾ように、ほとんどすべての薬剤に対して感受性の系統である。

第1図 ニセナミハダニ雌成虫の飼育ケージ

Fig. 1. The rearing cage of adult females of *T. telarius* (L.)



飼育ケージ：飼育ケージは内径6 cmのシャーレと2枚の人工薄膜よりなっており、基本的には MITTLER and DADD (1963)¹⁾がアブラムシの飼育に用いたケージと同じである（第1図）。すなわちシャーレの開口部に2枚の人工薄膜をはり、2枚の膜の間に液状の飼料を入れた。このケージの中で飼育されるハダニは内側の膜を通して飼料液を吸収することができる。実験に供試した膜は Parafilm "M"® (American Can Co. 製) でゴムとワックスを均一にまぜ合せたものである。この小片を直角の2方向に手で十分に引きのばして使用した。ひきのばし方が適切であれば、膜の厚さは10~20 μ となり、長期間破損することなく、また水も通さない。

操作は1枚の膜を一部にすき間を残してシャーレにはり、小筆ですき間を通してシャーレ中にハダニを入れる（1シャーレ当り20頭）。入れ終わったら膜を完全にシャーレ上にはりつけ、膜上に液状飼料を0.5~0.6ml ビベットで滴下し、膜上に飼料液がほぼ全面にうすくひろがるように、もう1枚の膜をはる。2枚の膜はシャーレのふちの部分で密着し、飼料液は2枚の膜の間に完全に封入される。

飼育：飼料として5~20%の蔗糖液を用い、ケージを28℃恒温室においてハダニを飼育し、飼料の吸収とハダニの生存率を観察した。

薬剤処理：接触毒性試験においては、一部にすき間を残して Parafilm "M"®を1枚シャーレにはり、すき間からシャーレ内に処理すべき薬剤をアセトンで所定濃度に稀釈して1シャーレ当り0.35ml（この液量は飼育ケージの内表面と同一面積のインゲンマメの初生葉を稀釈薬液に没漬した場合に葉面に付着する液量とほぼ同量である）滴下した。一たん膜をシャーレに完全にはりなおし、すばやくシャーレを回転させ、滴下した薬液が飼育ケージの内表面全体に付着するようにした。その後膜の一部をはがして、アセトンを完全に蒸発させ、その開口部から供試虫を入れ膜を完全にはりつけた。膜上に飼料

液をおき、2枚目の膜をはる操作は前記のとおりである。

一方経口毒性試験においては、所定濃度の薬剤を含んだ飼料液を二枚の膜の間に封入してハダニに与えた。

これらの試験では、飼育ケージが密閉状態にあり、ガス化した薬剤による影響が考えられるので、ガス効果についても検討する必要を生じた。このためシャーレの中央部にタングルフットで直径約1cmの円形のかこいをつくり、その中に薬剤を処理して直接薬剤とハダニが接触しないようにした試験区を設けた。タングルフットのかこいの中には所定濃度の薬剤のアセトン溶液を0.35ml滴下し、アセトンが完全に蒸発した後、かこいの外側の部分にハダニを入れた。

各々の方法で薬剤を処理した飼育ケージは28℃恒温室におき、24時間後と72時間後にハダニの死虫率を調査した。この結果からプロビット法により LC_{50} 値(または1シャーレ当りの LD_{50} 値)を計算した。各薬剤は5濃度段階で、それぞれ2シャーレ(1シャーレ当り雌成虫20頭を供試)ずつを供試し、原則として2回のくり返し実験を行なった。

供試薬剤はチオメトン、メチルジメトン、MNFA、DNBP、クロルベンジレート、CMP、ケルセン、EPNおよびキノキサリン系剤(モレスタン)の9種類で、飼料液中で均一分散させておくために、いずれの薬剤も乳剤形態(キノキサリン系剤のみは水和剤形態)として用いた。

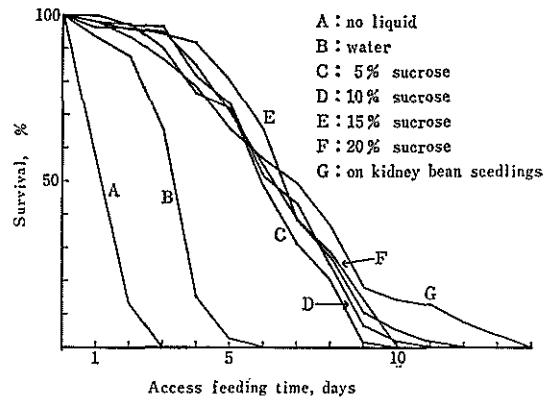
実験結果と考察

I 飼育試験

薬剤試験の期間中、ニセナミハダニの雌成虫をできるだけ正常な状態で飼育するために必要な若干の飼育条件の検討を行なった。まず液状飼料として、水および5~20%の蔗糖液を用いて、飼料の吸収およびハダニの生存率を調査した。

飼料の吸収を観察するために、あらかじめ色素(マラカイトグリーンまたはコットンブルー)を用いて着色した飼料液をハダニに与え、その後のハダニの消化管の着色程度と体内水分のアンバランスによりおこる体表面の変化を実体顕微鏡により観察した。その結果、雌成虫はもちろんふ化直後の幼虫もこの膜を通して飼料液を吸収できることが確認されたが、水のみの場合にはハダニの消化管の着色程度がやややすく、2日目頃から体内水分の不足によると思われる体表面にしわを生ずる個体が多く出現し、水のみの場合には蔗糖液の場合よりも吸収量が

第2図 各種飼料液で飼育した場合のニセナミハダニ雌成虫の生存率
Fig. 2. Survival percentage of adult females of *T. telarius* (L.) rearing on various diets.



少ないものと推定された。蔗糖液の場合にも3~4日目頃から体表面にしわを生ずる個体が若干観察され、飼料液を吸収する能力がだんだん低下してくるものと考えられる。

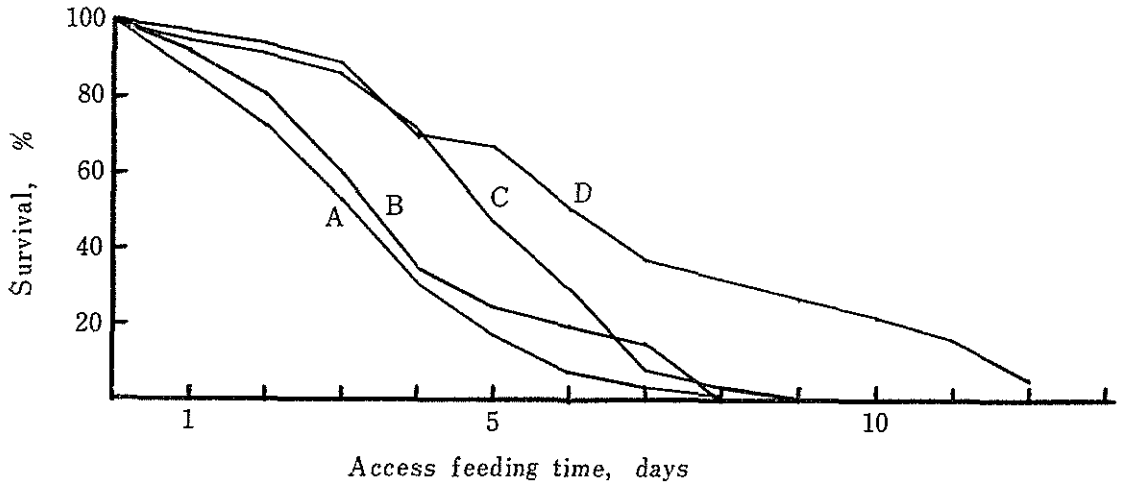
つぎにこれらの飼料液を用いた場合のハダニの生存率を調査した。その結果は第2図に示すように、10~20%蔗糖液を用いた場合に生存率が高く、約1週間後までの生存率はインゲンマメ幼苗で飼育した場合の生存率とほぼ同じであった。以上の結果は MITTLER and DADD (1963)¹⁾がモモアカアブラムシで行なった試験結果とほぼ一致した。

飼料液量の影響についても調査したが、1シャーレ当り0.4~0.8mlの範囲ではハダニの生存率に対する影響は認められなかった。

飼料膜面を上にして飼育ケージをおいた場合と下にしておいた場合とで、ハダニの生存率を調査した結果は第3図に示すごとく、飼料膜面を上にした場合に生存率が明らかに高かった。これはニセナミハダニが葉の下表面に多く生息して加害する習性と関係があるものと思われる。

以上の試験結果より、飼料液として10~20%蔗糖液を用いて、膜面が上になるように飼育ケージをおけば、ほぼ正常な状態で薬剤試験を行なうことが可能であると考えられた。そこで以後の薬剤試験では飼料液として15%蔗糖液を用い、飼料液量は操作しやすい0.5~0.6ml(1シャーレ当り)とし、膜面を上にして飼育ケージをおくことにした。なお内側の膜に細かいしわができるようにシャーレにはりつけた場合に、ハダニは膜面によく定着することが認められたが、いつも同じようなしわの状態

第3図 飼料液の位置がニセナミハダニ雌成虫の生存率におよぼす影響

Fig. 3. Effect of position of sachets containing diet on survival percentage of adult females of *T. telarius* (L.)

A : 5% sucrose }
 B : 15% sucrose } under side
 C : 5% sucrose }
 D : 15% sucrose } upper side

をつくることは困難であるので、とくに考慮しなかった。

II 薬剤試験

Iの試験において検討された方法をもとに薬剤試験を行なった。

供試薬剤は乳剤形態のものを使用したので、薬剤試験に先立ち補助剤（乳化剤+溶剤）のハダニに対する影響をしらべた。その結果、接触毒性試験の方法においては、1シャーレ当り17.5μg処理してもハダニの生存率に対する影響は認められなかった。一方経口毒性試験の方法によりハダニに与えた場合は、飼料液中の補助剤の濃度が200ppm以下では外観的には影響が認められなかったが、1,000ppmでは飼料液の吸収がやや阻害された。さらに5,000ppmでは飼料液の吸収がいちじるしく阻害され、3日後のハダニの生存率は50~60%に低下した。したがって経口毒性試験においては、補助剤の濃度に十分注意する必要がある。

9種の殺だに剤を供試して、ニセナミハダニ雌成虫に

対する接触毒性、経口毒性およびガス効果の試験を行ない、 LC_{50} 値を計算した。結果は第1表に示すとおりである。すなわち各殺だに剤の接触毒性 LC_{50} 値は24時間後では0.260~92.1ppm（1シャーレ当り0.091~32.2μg）、72時間後では0.0985~30.0ppm（同0.0345~10.5μg）の範囲にあり、殺だに剤の種類により測定値にはいちじるしい差が認められた。しかしケルセン、クロルベンジレートのような接触性の殺だに剤とチオメトン、メチルジメトンのような浸透性の殺だに剤との間にとくに一定の傾向は認められなかった。一方経口毒性試験における LC_{50} 値は24時間後では1.33~1,210ppm、72時間後では0.742~141ppmの範囲にあり、全体的にみると、浸透性を有する殺だに剤では LC_{50} 値が低く、接触性の殺だに剤では LC_{50} 値が高い傾向がみられた。しかし経口毒性 LC_{50} 値を評価する場合には補助剤の影響を考慮する必要がある。すなわちケルセンでは LC_{50} 値が非常に高く、高濃度の試験区における飼料液中の補助剤の濃度は1,000ppm以上となり、補助剤の影響をうけてい

第1表 各種殺だに剤のハダニ雌成虫に対する接触毒性と経口毒性

Table 1. Contact and stomach toxicities of several pesticides to adult females of *T. telarius* (L.)

	Contact toxicity				Stomach toxicity				Vapor action	
	24 hours		72 hours		24 hours		72 hours		24 hours	
	LC ₅₀ (ppm)	Slope	LC ₅₀ (ppm)	Slope	LC ₅₀ (ppm)	Slope	LC ₅₀ (ppm)	Slope	LC ₅₀ (ppm)	Slope
thiometon	1.27	2.15	0.484	2.29	1.33	2.58	0.742	2.71	67.8	1.81
demeton-S-methyl	1.79	1.45	0.578	1.75	3.41	1.89	1.83	1.68	43.8	2.10
MNFA(Nissol)	2.88	1.77	1.14	1.57	152.	2.60	37.7	2.79	—	—
DNBP(dinoseb)	0.926	2.56	0.653	2.41	26.1	3.24	7.19	2.34	60.1	1.97
chlorobenzylate	92.1	2.06	30.0	2.11	288.	1.46	89.1	1.40	—	—
phenkapton(CMP)	0.260	2.10	0.0985	2.20	242.	2.85	43.0	3.06	—	—
Kelthane	12.7	2.45	4.53	1.99	1210.	1.13	141.	1.97	—	—
EPN	42.6	1.72	7.93	1.86	202.	2.29	43.7	3.51	—	—
Morestan	19.5	0.70	1.39	0.87	16.5	1.22	6.77	1.56	—	—

るものと考えられる。しかし試験した濃度範囲では回帰直線はほぼ直線となり、補助剤の存在によりハダニの体内への殺だに剤の摂取が抑制され、死亡率が低くなるのか、補助剤自体の毒性あるいは忌避作用により飼料液の吸収が阻害されるために死亡率が高くなるのかについては明確にすることはできなかった。同様にクロルベンジレート、CMP、MNFA、EPNの場合にも高濃度区では飼料液中の補助剤の濃度が500~1,000ppmとなり、いくらかは補助剤の影響をうけているものと考えられる。したがってこれらの殺だに剤の経口毒性については formulation を変えるなど、さらに検討する必要があるが、補助剤の影響がほとんどないと考えられる低濃度区での死亡率から推定して、結果に大きな誤りがあるとは考えられない。

また、このような実験方法により各薬剤の接触毒性と経口毒性を正確に分離して測定できるかどうかについても若干の疑問がある。すなわち、1) 接触毒性試験の場合、ハダニが飼料液を吸収する時に薬剤が経口的にハダニの体内に摂取されないか、2) 経口毒性試験の場合、ハダニの吸収痕から薬剤が滲出して接触的に作用しないか、3) 胃膜を通しての殺だに剤の移動の有無とその影響、という点である。しかし供試した殺だに剤の半数以上においては、両試験の LC₅₀ 値に大きな差がみられるので、両試験における殺だに剤の主要な作用経路がちがっているものと推定され、上記のような影響は大きくないと考えられる。なお接触毒性試験の方法で殺だに剤を処理したケージを28℃恒温室におき、膜を通して殺だに剤が混入したと思われる飼料液をハダニに与える方法により膜を通しての殺だに剤の移動を検定した結果、DN

BP とチオメトンでは1シャーレ当たり約100μg、メチルジメトンでは35μg以上を処理した場合に、移動したと思われる薬剤により死亡するハダニがみられたが、いずれの殺だに剤も接触毒性または経口毒性試験に用いる濃度では、このような影響は認められなかった。

また、この試験のように密閉条件下の試験では、第1表に示すように、メチルジメトン、チオメトンおよびDNBPにおいてガス効果が認められたが、その LC₅₀ 値は接触毒性または経口毒性 LC₅₀ 値よりも大きく、これらの殺だに剤の接触毒性または経口毒性 LC₅₀ 値に大きな影響をおよぼすとは考えられない。

以上のように、今後検討すべきいくつかの問題を残してはいるが、本実験の結果は各殺だに剤の接触毒性と経口毒性について、ほぼ正確な傾向を示しているものと考えられる。しかし接触毒性と経口毒性とは試験方法が異なるので、ハダニの体内にとりこまれる薬量も当然異なるものと考えられ、本試験で得られた LC₅₀ 値から、ただちに各殺だに剤の接触毒性と経口毒性の絶対的な強さを比較することは困難である。ここでは植物上における殺だに剤に作用に占める両毒性の相対的役割について若干の考察をこころみた。接触毒性試験における飼育ケージの内表面の単位面積当たりの薬量は、leaf dipping method における葉面への薬液の付着量とほぼ同じ量になるようにした。したがって葉表面に付着した殺だに剤の大部分が葉表面にそのまま残留するものと仮定すれば、接触毒性試験で得られた回帰直線から実用濃度における殺虫率を計算することができ、実際場面における接触毒性的な効力を推定できると考えられる。計算の結果は、接触毒性の比較的低いクロルベンジレート、EPN、キノキサリ

ン系剤でも、24時間後の殺虫率は75~90%、72時間後では95~100%となる。チオメトン、メチルジメトン、MNFAは浸透性が強く葉表面に残留する量は少ないが実用濃度は接触毒性 LC_{50} 値に比べ非常に高く、接触毒性的にも十分作用し得ると考えられる。このようにいずれの殺だに剤も実用濃度でハダニに対して接触毒性的作用は強いものと考えられる。一方経口毒性については、葉面に付着した殺だに剤が全量植物葉中に浸透し、葉中に均一に分布したと仮定すると、実用濃度においては葉中の有効成分濃度は80~150ppm程度となり、MNFA、クロルベンジレート、ケルセン、CMPでは経口毒性による殺虫率は24時間後では50%以下、72時間後でも50~90%と考えられる。しかもこれらの殺だに剤では、MNFAをのぞき植物葉中へ浸透する薬量は多くなく、葉中の有効成分濃度は上記の推定よりはるかに低いと考えられるので、実際場面において強い経口毒性をしめすとは考え難い。メチルジメトンとチオメトンは経口毒性 LC_{50} 値が低く、植物体中への浸透量も多いので、実際場面における殺だに作用に経口毒性がかなり関与していることも考えられる。DNBPとキノキサリン系剤は、中間的な LC_{50} 値を示した。

また、本試験で得られた LC_{50} 値と、同じ温度条件下で leaf dipping method により得られた LC_{50} 値²⁾とを比較すると、第4図のようになる。両試験の LC_{50} 値は必ずしも一致した値とはならないが、これは植物の存在が各殺だに剤のハダニ体内への侵入経路に種々の影響を与えるためと考えられ、今後検討する必要がある。しかしこのような比較においても、前記の推定とはほぼ一致した結論が得られる。すなわち、クロルベンジレート、ケル

セン、CMP、EPNのような接触性の殺だに剤では経口毒性 LC_{50} 値が leaf dipping method による LC_{50} 値よりも非常に高く、これらの殺だに剤が植物上でハダニに経口毒性的に作用しているとは考えられない。DNBP、MNFA、メチルジメトンおよびキノキサリン系剤の場合には、経口毒性 LC_{50} 値と leaf dipping method による LC_{50} 値は近似の値を示すが、これらの殺だに剤の場合も前記の方法で葉中の有効成分濃度を推定すると、最も高い場合でも経口毒性 LC_{50} 値以下となり、植物上における経口毒性的作用は強くないと考えられる。これに対し接触毒性 LC_{50} 値は leaf dipping method による LC_{50} 値より低く、植物上でハダニに対し接触毒性的に強く作用し得るものと推定される。ただメチルジメトンの場合には各試験の LC_{50} 値が接近しており、植物体中への浸透量も多いので、経口毒性的な作用を無視することはできない。チオメトンの場合は接触毒性、経口毒性のいずれでも作用し得ることを示す LC_{50} 値が得られた。

以上のように、いくつかの仮定の上になつて、実際場面における接触、経口両毒性の役割について考えると、接触性の殺だに剤では接触毒性的な作用が強いが、浸透性の殺だに剤では接触毒性、経口毒性の両方が作用し得るものと考えられる。今後、植物葉上に残留する薬量と植物葉中に浸透する薬量を測定することにより、明確な結論が得られるであろう。

要 旨

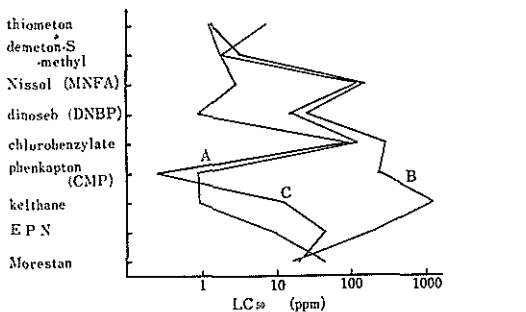
うすくひきのばした人工膜 (Parafilm "M"®) を通してニセナミハダニ雌成虫に液状の飼料を与えて飼育し、薬剤試験を行なう方法を考案した。飼育試験の結果、飼料液として10~20%蔗糖液を1シャーレ当たり0.5~0.6ml 与えることによって、植物上で飼育した場合とほぼ同等の生存率が得られた。

飼育ケージの内表面に殺だに剤のドライフィルムをつくる方法(接触毒性)と飼料液として殺だに剤を含んだ蔗糖液をハダニに与える方法(経口毒性)により、9種の殺だに剤のニセナミハダニ雌成虫に対する毒性をそれぞれ測定した。

接触毒性 LC_{50} 値は24時間後では0.260~92.1ppm、72時間後では0.0985~30.0ppmであり、 LC_{50} 値の比較では、いわゆる接触性の殺だに剤と浸透性の殺だに剤との間に特定の傾向は認められなかった。一方経口毒性 LC_{50} 値は24時間後と72時間後でそれぞれ1.33~1,210ppm、0.742~141ppmであり、 LC_{50} 値は接触性殺だに

第4図 各種殺だに剤のニセナミハダニ雌成虫に対する接触毒性、経口毒性および leaf dipping method による LC_{50} 値の比較(24時間)

Fig. 4. Comparison of LC_{50} of several pesticides to adult females of *T. telarius* (L.) by three methods: contact poisoning, stomach poisoning and leaf dipping method (24 hours).



A : contact toxicity B : stomach toxicity C : leaf dipping method

剤で高く、浸透性殺だに剤で低い傾向がみられた。

得られた値から植物上における殺だに作用は、クロルベンジレート、ケルセン、CMPなどのような接触性の殺だに剤では、主として接触毒性によるものであり、メチルジメトン、チオメトンのような浸透性の殺だに剤で

は接触、経口の両毒性によるものと推定される。

文 献

- 1) MITTLER, T. E. and DADD, R. H. : J. Ins. Physiol., 9 : 623~645 (1963)
- 2) 松谷茂伸 : 本誌 No. 9 : 14~18 (1969)

Summary

On the Contact and Stomach Toxicities of Several Pesticides to Adult Females of *Tetranychus telarius* (L.).

By Shigenobu MATSUTANI

A method was examined for rearing adult females of *Tetranychus telarius* (L.) on liquid diet through the artificial membrane of stretched Parafilm "M".[®] Consequently, 10~20% aqueous solutions of sucrose, especially the 15% solution, were found to give almost as high survival percentage as kidney bean seedlings.

Applying this rearing method, tests were made to determine the contact and stomach toxicities of 9 pesticides to adult females of *T. telarius* (L.). In the contact toxicity tests, replicated groups of 20 adult females of the spider mite were confined in the rearing cages with dry film of pesticides on their inner surfaces, and in the stomach toxicity tests, they were confined in the cages with sachets of artificial membranes enclosing 15% sucrose solution containing various concentrations of pesticides. In both tests, the cages were kept at a constant temperature of 28°C and the spider mites were examined

for mortality at 24 and 72 hours after treatment.

The results were following: The LC_{50} values of pesticides to the spider mites in contact toxicity tests were within the ranges of 0.260~92.1 ppm after 24 hours, and 0.0985~30.0 ppm after 72 hours. No particular difference was observed between contact and systemic pesticides. The LC_{50} values in stomach toxicity tests were within the range of 1.33~1,210 ppm and 0.742~141 ppm after 24 and 72 hours, respectively. In general the systemic pesticides were more toxic than contact ones in this method.

The results suggest that the adulticidal effect of contact pesticides such as chlorobenzylate, kelthane, phenkapton and EPN on field populations of the spider mite is produced mainly by the contact toxicity, while that of systemic pesticides such as thiometon and demeton-S-methyl is by both contact and stomach toxicities.

ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす温度の影響

岡田 利承

ダイズシストセンチュウ *Heterodera glycines* IOHINOHE の幼虫が、シストから遊出する条件を研究した。SLACK & HAMBLEN¹⁾²⁾ は、16°C~36°Cの間で遊出が行なわれ、24°Cの場合に最も多くなったと報告した。しかし、シスト内の卵のうちの何パーセントが遊出したのかは明らかにしていない。堤・桜井³⁾ はダイズシストセンチュウのシストを25°Cのインゲン、ダイズおよびアズキの根の滲出液に漬けることによって、幼虫の遊出率が高まることを報告し、同時に比較に用いた蒸留水中での遊出率がきわめて低いことを認めた。

本報告は秋にシストを含む土壌を採集し、これを約5°Cの低温に保存しておいてから、数ヶ月後にシストを分離して割り、卵を取り出して各種段階の温度条件下におき、その後のふ化率を調査した結果である。

なお本試験を行なうにあたり、供試線虫の採集を心良くお引受け下さった農林省北海道農業試験場畑虫害研究室長気賀沢和男技官に厚くお礼申し上げる。

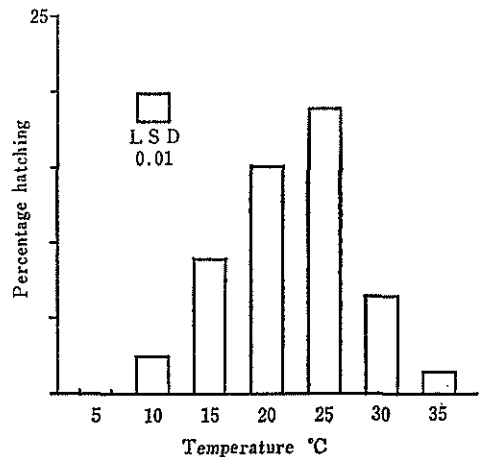
実験材料と方法

農林省北海道農業試験場畑作部(河西郡芽室町)のダイズ栽培圃場から、収穫後のダイズ株を周辺土壌と共に採取し、湿ったままビニールの袋に入れて約5°Cの低温に保存した。本試験は1969年10月採集の線虫を約5ヶ月間保存した後の1970年3月と、1968年10月採集の線虫を約8ヶ月間保存した後の1969年6月の2回行なったもので、それぞれの土壌からシストをフエンヴィック法で分離し、35メッシュの篩で1,000個ずつ集めて供試した。シストは十分に蒸留水で洗ったのち、割って卵と幼虫の混合を取り出し、これを100, 200, 270および325メッシュの篩に順に通してシストの殻、個々に分離しにくい卵塊および幼虫の一部を取り除いた。この操作によって卵と幼虫の混合液中の幼虫の割合は減少した。次に卵と幼虫を、空気を十分に吹込んだ蒸留水中にけんだくさせ、その10mlずつを試験管にとって所定の温度においた。処理温度は3月調査の場合、5°Cから35°Cまで5°C間隔で7段階とし、6月調査の場合には上記から10°Cを除いた6段階として、いずれも5反復行なった。

調査は処理後数日おきに、卵と幼虫の含まれている蒸留水を十分に攪拌してから1mlずつとって、液中の卵と幼虫の全数を数えた。試験開始時における蒸留水中の幼虫率は3月調査で1.2%、6月調査で7.0%であったが、この時の幼虫率を0%とみなして以後のふ化率を換算した。

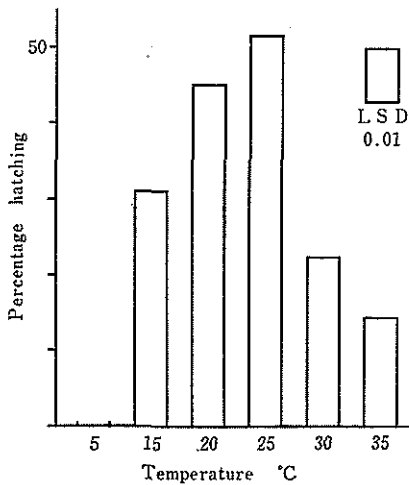
結果および考察

1969年に採集した線虫を1970年3月~4月に処理した場合のふ化率は25°Cが最も高く、次いで20°C、15°C、30°Cの順で、10°Cと35°Cのふ化率は低かった。温度処理後のふ化率の増加経過は、最初の15日間くらいが比較的速かで、30日を過ぎると各温度ともほとんど増加しなかった。最終調査を行なった40日目の累積ふ化率の5反復平均値を第1図に示した。ふ化率がまったく増加しなかった5°Cに比べると、10°C~30°Cのふ化率は1%水準で有意に増加しており、35°Cの場合も5%水準で有意に増加



第1図 ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす温度の影響
1970年3月~4月の調査

Fig. 1 Effect of constant temperature on the hatching of *Heterodera glycines*. Eggs were incubated from March to April, 1970.



第2図 ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす温度の影響
1969年6月～7月の調査

Fig. 2 Effect of constant temperature on the hatching of *Heterodera glycines*. Eggs were incubated from June to July, 1969.

していることが確かめられた。

1968年に採集した線虫を1969年の6月～7月に処理した場合のふ化率は、処理後4～6日の増加が最も多く、その後も20日目の調査まで増加を続けたが、以後はほとんど増加しなかった。また高温で処理した場合ほどふ化率が速かに高くなって、早く増加が止る傾向がみられた。最終調査を行なった30日目の累積ふ化率を第2図に示した。増加のみられなかった5°Cに比べ、15°C～35°Cのいずれのふ化率も1%水準で有意な増加が認められた。また最適温度は25°Cであったが20°Cとの間には有意な差は認められなかった。

本試験の2回の結果とも25°Cで処理した時のふ化率が最も高く、10°Cおよび35°Cでも僅かながら増加が認められたことは、SLACK & HAMBLER^{1,2)}の報告とはほぼ一致している。このことはシストから幼虫が遊出するための最適温度と、卵からふ化するための最適温度がほとんど一致している結果と考えられる。しかし、SLACKらの調査では20°Cよりも28°Cあるいは32°Cの遊出数の方が多かったのに比べ、本試験では30°Cよりも20°Cあるいは15°Cのふ化率の方が高くなっており、ふ化適温が低い温度の側にある傾向がみられる。

本試験の結果から、5°Cに保存されたダイズシストセ

ンチュウの卵が加温されることによってふ化することは明らかであるが、ふ化率は2回の調査で非常に異なった。SLACK & HAMBLER¹⁾は最適温度であった24°Cで50シストから平均1,143の遊出幼虫を得たとしており、この試験に用いられたシスト内の卵数は不明であるが、仮に1シスト当たり200～300の卵および幼虫が含まれていたとすると、全卵・幼虫の中から遊出した幼虫の割合は11.43%～7.76%と計算される。また、堤・桜井³⁾はシストを25°Cの蒸留水に4週間漬けたのち、遊出した幼虫数とシスト内の卵・幼虫数を調べて、ふ化率は20.2%であったとしている。これらの結果は本試験の3月～4月の調査に近い値いであって、6月～7月調査の結果はこれらに比べると明らかに高いふ化率である。

この原因として、シスト群の違い、保存期間の違いおよび処理時期の違いの3つが考えられるが、本試験の結果だけから結論づけることはできない。2回の調査の結果が異なった原因についての究明は、ダイズシストセンチュウのふ化要因を解明していく上で重要な問題点であると考えられる。

要 旨

ダイズシストセンチュウを含む湿った土壌を約5°Cの低温に保存しておき、その後シストを分離して卵を集め、空気を吹込んだ5°C～35°Cの温度の蒸留水中に入れて、ふ化率におよぼす温度の影響を調査した。

ダイズシストセンチュウの卵のふ化率は25°Cの温度で処理した場合に最も高く、次いで20°Cであった。10°Cおよび35°Cのふ化率は低かったが、まったくふ化の増加がみられなかった5°Cに比べると、いずれの温度でも統計的に有意な増加が認められた。

1969年10月に採集して1970年3月～4月に行なった処理では、ふ化率の最高は25°Cの場合の18.9%であったのに比べ、1968年10月に採集して1969年6月～7月に処理した場合には、25°Cのふ化率が51.8%に達した。この原因の究明は今後の研究に待たねばならない。

文 献

- 1) SLACK, A. D. & HAMBLER, M. L. : *Phytopath.*, 49 : 319～320 (1959)
- 2) SLACK, A. D. and HAMBLER, M. L. : *Phytopath.*, 51 : 350～354 (1961)
- 3) 堤 正明・桜井 清 : 応動昆 10 : 129～137 (1966)

Summary

Effect of Constant Temperature on *in vitro* Hatching of *Heterodera glycines*

By Toshitsugu OKADA

The moist soil containing the new-generation cysts of *Heterodera glycines* ICHINOHE was taken from field in the autumns of 1967 and 1968, and kept at about 5°C. Just before the experiment, one thousand cysts were collected from the soil and crushed by pressing softly. The resultant free eggs suspension was sieved through 100, 200, 270 and 325 mesh screens. The eggs were incubated in distilled water in glass tubes at intervals of 5°C from 5°C to 35°C. The incubation was repeated five times. The distilled water was sufficiently admitted to air. The experiments were conducted in two different seas-

ons, using cysts of different origins.

The optimum temperature for hatching of *H. glycines* was 25°C, followed by 20°C. Hatching of the eggs incubated from 10°C to 35°C increased significantly as compared with that at 5°C. When soil samples were taken in October, 1969 and test was carried out from March to April, 1970 (Fig. 1), 18.9 percent were hatched from eggs after 40 days incubation at 25°C. However, when the sample was taken in October, 1968 and eggs were incubated from June to July 1969 at 25°C for 30 days (Fig. 2), hatching showed the higher percentage of 51.8.

メモ

薬害の事例

44年6月下旬にはライン川で、大量の魚が弊死するという事件が報ぜられた。その原因はベンゾエピンであるといわれ、被害は下流の圏にも及んだ。

丁度その頃、わが国では、テトラジホン製剤のあるロットの製品が、薬害をおこした。当所に持ち込まれたサンプルや、標本を調べているうちに、予期しない除草剤が混入していることがわかった。この除草剤は基礎データに照らして 2,4,5-T であることがわかったため、薬害問題としては珍らしく、きわめて明確に解決することができた。事前に検査にひっかからなかったことは遺憾であるが、化合物によっては、主剤と同時に検出されないものである。

高価な作物に薬害を与えたために、わが国の農業に与えた被害も小さくなかったが、外国の原体メーカーは損害保険によって補償を支払った。薬害のことを考えて、わが国で損害保険に加入するとしたら、保険料は如何程になるだろうか。

ポリオキシン*の生物学的定量法について (補遺)

桜井 寿・島田 徳治・馬場 洋子**

前報でポリオキシンの生物学的定量法の基礎試験としてポリオキシンA, B, D, E, FおよびGの6成分の抗菌力を寒天平板法で比較した。その結果, 供試した植物病原菌株の種類によってポリオキシン各成分の抗菌力は異なるが, 阻止円の直径とポリオキシン各成分の濃度の対数とが示す検定標準曲線はいずれの試験菌を用いた場合にもほぼ平行した関係にあり, これら6成分の間には加成性も成立するのでポリオキシン複合体の力価試験が可能であることを述べた。

その後ポリオキシンLおよびMが単離され, L成分はB成分と同様にリング斑点落葉病やうどんこ病に対して高い防除効果をもち²⁾, また, ポリオキシン各成分の化学変換としてD成分からL成分に簡単に変換されることが報告された³⁾。M成分はL成分と化学構造は類似し, 分離することが難しい。今回LおよびM成分の抗菌力に

第1表 試験菌と検定培地の組成

Table 2. The test organisms and compositions of media

Test organism	Test media	
<i>Pellicularia sasakii</i>	Potato broth	300 g
	Sucrose	20 g
	Agar	10 g
	Water	100ml
	pH	6.2—6.4
<i>Alternari mali</i>	Sucrose	10 g
	L-Asparagine	0.5 g
	KH ₂ PO ₄	0.5 g
	V-8 juice	10ml
	Agar	10 g
<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	Water	1000ml
	pH	5.5—6.0
	Yeast extract	2 g
	Soluble starch	10 g
	Agar	10 g
	Water	1000ml
	pH	6.4

ついて寒天平板法で調べ, 生物学的定量法について検討した。その結果, 抗菌力は選択的であるが, 他の成分と同様に検定標準曲線は平行した関係にあり, 他の成分との間に加成性も成立することが認められた。また, 玄米中のポリオキシンDの微量定量法についても若干の検討を行ない良好な結果を得たので, あわせてここに報告する。

実験材料および方法

前報と全く同じ実験材料と方法によった。主として用いた試験菌とその検定培地の組成を第1表に示した。

1. 実験結果と考察

1. ポリオキシンLおよびMの抗菌力

リング斑点落葉病菌 *Alternaria mali* イネこま葉枯病菌 *Cochliobolus miyabeanus* およびイネ紋枯病菌 *Pellicularia sasakii* を試験菌とした寒天平板法でLおよびM成分の抗菌力を調べ, ポリオキシンBの力価を標準として表示したものが第2表である。この表からLおよびM成分はリング斑点落葉病菌に対して強い抗菌力をもつが, イネ紋枯病菌に対する抗菌力は弱いことが認められた。

リング斑点落葉病菌およびイネ紋枯病菌を試験菌とした場合のポリオキシンLの検定標準曲線を第1図に示し

第2表 ポリオキシンLおよびMの抗菌力

Table 2 Effects of polyoxins L and M on phytopathogenic fungi in the cup-plate method

	Estimated value		
	<i>Pellicularia sasakii</i>	<i>Alternaria mali</i>	<i>Cochliobolus miyabeanus</i>
B	1,000 ^{a)}	1,000 ^{a)}	1,000 ^{a)}
L	200	5,100	2,600
M	720	4,000	770

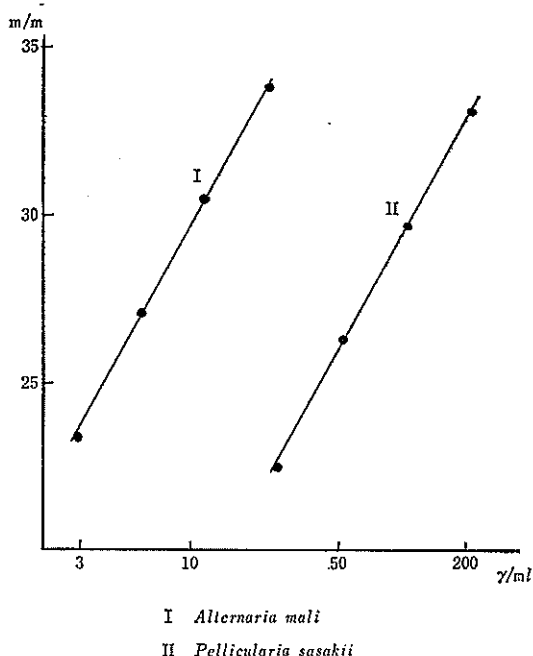
a) : Estimated values was calculated as polyoxin B potency

* 前報では Polyoxin と書いたが, 投稿規定によってポリオキシンとする。

** 旧姓 鈴木

第1図 ポリオキシンLの検定標準曲線

Fig. 1. Standard curves of polyoxin L in the cup-plate method.



た。阻止円の鮮明度はイネ紋枯病菌を用いた場合にはLおよびM成分ともに他の成分との間に差を認めなかったが、リンゴ斑点落葉病菌を用いた場合は、その抗菌力がA, BおよびGの各成分よりも強いにもかかわらず鮮明度は劣り、抗菌力の弱いD成分の阻止円と類似したやや不鮮明な阻止円を形成した。しかし、平板の培養時間を24時間としたのち、低温(5°C)で16~20時間放置することによって鮮明度が良くなる現象が認められた。

2. ポリオキシンLおよびMと他の成分との加齢性

ポリオキシンLの *in vivo* の抗菌力がポリオキシンBに類似し、*Alternaria* 病菌による病害や各種のうどんこ病に対して高い防除効果をもつことから、試験菌としてリンゴ斑点落葉病菌を用いた寒天平板法によってLおよびM成分と他の成分との間に加齢性が成立するか否かを検討した。各成分ともに同一力価の液を等量宛混合し、ポリオキシンBの力価を標準として各混合液の力価を測定し、その期待値に対する測定値を百分率で表わした。結果は第3表に示したようにポリオキシンLおよびMと他の成分との間には加齢性が成立し、阻止円の鮮明度は各成分の混合比に比例することが認められた。

第3表 ポリオキシンA, B, G, LおよびMの加齢性
Table 3 The additive property of polyoxins A, B, G, L and M in the cup-plate method

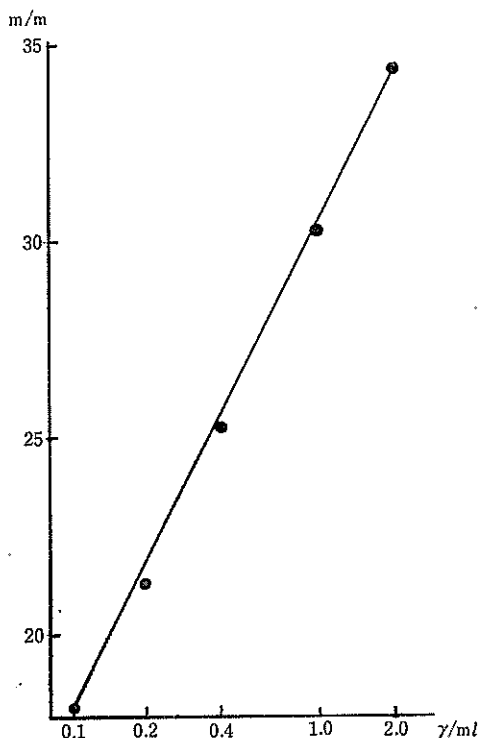
Fraction	Estimated Mean%	value n	R %
B L	101.4	4	5.8
B M	98.9	4	6.7
B L M	99.9	2	0.9
A B G L M	99.7	2	4.5

3. ポリオキシンDの微量定量法

ポリオキシンDの定量法としては前報に述べた方法、すなわち試験菌にイネ紋枯病菌、検定培地にはバレイシヨ煎汁寒天培地を用いた寒天平板法を採用しているが、阻止円の鮮明度と感度の点からは酵母エキス可溶性澱粉培地(酵母エキス5g, 可溶性澱粉20g, KH_2PO_4 0.5g, 寒天10g, 水を加えて1l, pH5.5~6.0)を用いることによってポリオキシンDの検出限界濃度は0.25

第2図 ポリオキシンDの検定標準曲線

Fig. 2. Standard curves of polyoxin D established with *Pellicularia sasakii* in the cup-plate method.



PsD 単位*/ml になった。しかし、その後、微量定量法について検討を加えた結果、検定培地にリンゴ斑点落葉病菌用検定培地を用いると、さらに感度が高くなるのが観察されたので、その検出限界濃度と寒天平板の種層に接種する菌量について実験を行なった。

結果は第 2 図に示したように 0.1~2.0 PsD 単位/m_l の濃度範囲において検定標準曲線は直線性を示すことが認められた。また、通常ポリオキシシン D の力価試験において、あらかじめ調整した菌浮遊液を種層の約 10% を混入している。この接種菌量を通常の場合の 1/2, 1/5 および 1/10 に残量した場合は阻止円は小さくなり、感度は悪くなった。このことは細菌や酵母を試験菌とした力価試験とは全く異なる現象である。接種する菌浮遊液が孢子でなく菌糸を細分したものをを用いる特殊な試験法のためと考えられるが、今後検討する余地があるものと考えられる。

この実験結果から上述のリンゴ斑点落葉病菌用検定培地をポリオキシシン D の微量定量法に採用するならば検出限界濃度はポリオキシシン D として 0.1 PsD 単位/ml ま

で定量が可能と考えられる。

摘 要

1. ポリオキシシン L および M は他の成分と同様に選択的な抗菌力をもつが、検定標準曲線は平行した関係にあり、他の成分との間に加成性が成立することから、ポリオキシシン複合体としての力価試験が可能と考えられる。

2. ポリオキシシン D の微量定量法として試験菌にイネ紋枯病菌、検定培地にリンゴ斑点落葉病菌用培地を用いた場合にはポリオキシシン D として 0.1 単位/ml まで検定できることが可能である。

文 献

- 1) 桜井寿・森田利夫・鈴木洋子・吉田孝二：本誌 No. 9：30~36 (1969)
- 2) 桜井寿・赤柴健夫・鈴木三郎：農業生産技術 No. 21：33~42 (1970)
- 3) ISONO, K. & SUZUKI, S. : Tetrahedron letters No. 6 : 424~428 (1970)

Summary

Quantitative Analyses of Polyoxins with Bioassay (Supplement Report)

By Hisashi SAKURAI, Tokuji SHIMADA and Hiroko S. BABA

Many kinds of phytopathogenic fungi were screened for test organisms of polyoxins L and M, and *Alternaria mali* was recognized as an excellent one which form clear cut zones for both polyoxins L and M. Three u/ml of polyoxin L could be detected by the cup-plate method using *A. mali*. The absence of interaction, that is, consistence of the additive property, was recognized among each

fraction of polyoxin.

Furthermore, the test medium in this method (sucrose 1%, L-asparagine 0.05%, KH₂PO₄ 0.05%, V-8 juice 1% and agar 1%. pH 5.5-6.0) was found to be applied for bioassay of polyoxin D using *Pellicularia sasakii*, improving the detection limit up to 0.1 u/ml.

* PsD 単位はポリオキシシンの *Pellicularia sasakii* を用いた力価試験で標準ポリオキシシン D 1μg (重量) が示す単位を表わしている。

玄米中に残留するポリオキシソニ亜鉛塩の生物検定による定量

馬場 洋子・桜井 寿・中村 広明

ポリオキシソニ複合体中でイネ紋枯病菌に活性の高いD分画の単離法が開発され、イネの紋枯病防除薬剤としてポリオキシソニ亜鉛塩が新しく登場したので、この製剤を散布したイネの玄米中での残留量を定量する必要が生じた。この種の抗生物質は製剤中の定量にさえ機器分析が適用できないので、残留分析についても生物検定に頼らざるを得ない。元来変動の多い生物検定において所期の回収率と検出限界を満足する方法を確立するのは容易ではないが、高木ら¹⁾はこれらに代る方法を考案した。著者らはその方法を追試し、いくつかの検討を加えてみたのでここに報告する。本実験をはじめのにあたり、種々の援助を与えられた科研化学株式会社の高木幸太郎氏をはじめ同研究室の諸氏にあつくお礼を申し上げる。

材料と方法

試料

玄米は新潟県農業試験場と愛媛県農業試験場で昭和43年および昭和44年に調製されたもので、品種は前者は

「越みのり」、後者は「日本晴」である。供試薬剤はポリオキシソニ亜鉛塩0.044%または0.06%を含む粉剤で10a当り3~4kgを1~3回散布した(第1表)。

抽出法(第1図)

300メッシュを通過する粉碎した玄米100gを採取し、これに蒸留水300mlを加え、50%の硫酸でpH4.5に調整する。 α -アマラーゼ(Kleicistase M-16)1gとEDTA0.5gを加え、50°Cで1時間かきませ抽出の後吸引濾過する。残さには蒸留水300mlを加え、pH4.5にしてから50°Cで1時間かきませ抽出の後濾過する。濾液を合わせてpHを2.0に調整し、さらに濾過して沈殿を除く。

精製法(第1図)

Dowex 50WX2(H)型30mlをつめたカラムにこの抽出液を吸着させた後、90mlの蒸留水で洗い、0.3Nの水酸化ナトリウム270ml、ついで蒸留水120mlで溶出させながら、その液をAmberlite IRC 50H型30mlのカラムに送って通過させる。0.3Nアンモニア水でpH6.0に調整し、50°Cで乾固寸前まで減圧濃縮し、 $1/15$ Mりん

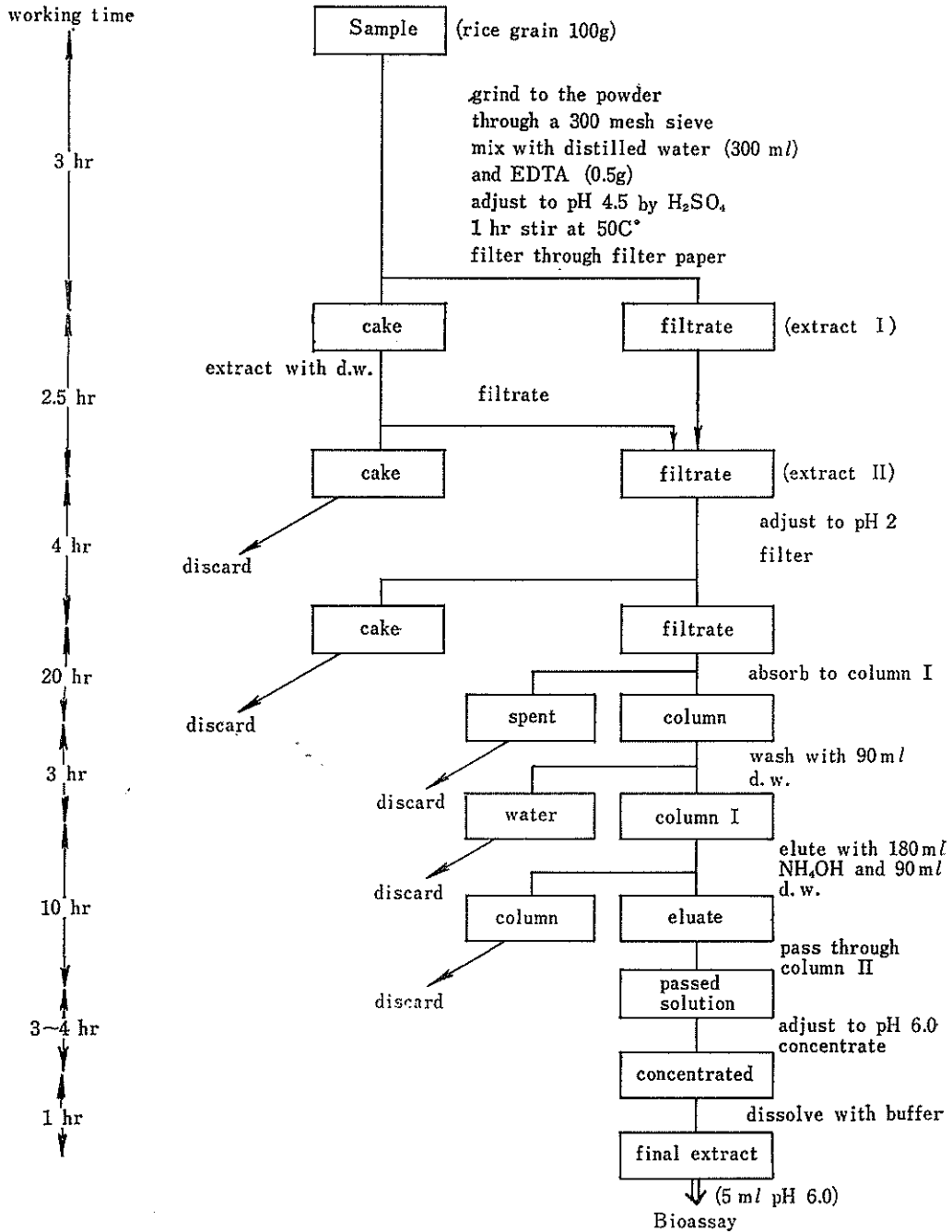
第1表 分析試料の来歴明細

Table 1. History of samples.

Variety	Polyoxin D content in formulation	Quality of application	Date of application	Days from application to harvest
Koshiminori	0.044%	3 kg/10 a	Control	
			July 26 (1968)	61 days
Nihon-bare	0.044	3	Control	
			Aug. 16 (1968)	56
Koshiminori	0.06	4	Control	
			July 15 (1969)	72
			July 15, Aug. 6	50
Nihon-bare	0.06	4	Control	
			Aug. 7 (1969)	7
			Aug. 7, 20	1
			Aug. 7, 20, 27	17

第1図 玄米中のポリオキシシンDの抽出精製法

Fig. 1. Extraction and clean-up procedures of polyoxin D in rice.



第2表 供試培地の処方

Table 2. Composition of media.

- "Medium I": potato broth; 300 g, sucrose; 20 g, agar 10 g, water; 1,000 ml, pH; 6.0.
- "Medium II": beef extract; 5 g, pepton; 5 g, sucrose; 30g, NaCl 5g, water; 1,000ml, PH; 6.0.
- "Medium III": V-8 juice; 10ml, L-asparagine; 0.5 g, K_2HPO_4 ; 0.5 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 0.5g, agar; 10g, water; 1,000 ml, pH; 6.0.
- "Medium IV": yeast extract(Difco); 5 g, soluble starch; 20 g, agar; 10 g, water; 1,000ml, pH; 6.0.

酸緩衝液 (pH 6.0) で 5 ml 定容とする。

生物検定法

(1) 円筒

ストレプトマイシンの力価試験に使用するものと同じである。

(2) 試験菌液の調製

Pellicularia sasakii ACI-1134 を継代用 (I号) 培地 (第2表) の試験管斜面で 27~28°C 10日間以上培養した後、菌系をかきとり増殖用 (II号) 培地 (第2表) 80ml に加え、27~28°C で3日間回転培養とう培養をおこなう。培養菌体を 16,000~18,000rpm で90秒間ホモジナイザーにかけ、細分する。

(3) 平板の調製

滅菌したペトリ皿に検定用 (III号) 培地 (第2表) 20 ml を注いで水平におき、固化させる。検定用培地を融解させ、硫酸ストレプトマイシン 25µg/ml を加えて 47°C に冷却し、菌液を 5~7% の濃度になるように加えてよく混和する。その 5 ml を基層平板上に一様にひろげて固化させる。4個の円筒を種層上半径約 2.5cm の円周上に約90°Cの間隔で置く。

(4) 試験法

各平板の第1, 第2の円筒には常用標準ポリオキシンDの 2 ppm (= 2 PsD 単位/ml) と 0.5ppm の希釈液をみたし、残りの2個の円筒には2段階の濃度の試料液をそれぞれみす。31°C で16~18時間培養する。

(5) 力価の計算

ストレプトマイシンの力価試験における計算法と同じである。

第3表 培地の検定能力の比較

Table 3. Comparison between determined accuracy on various test media.

Test medium	Detection limit(ppm)		Recovery (%)	
	in standard solution	in rice grain	at 1 ppm added	at 5 ppm added
I	1.000	0.40	—	60
IV	0.500	0.20	—	60
III	0.125	0.05	77	68~86

結 果

試料を3号培地で検定した場合のポリオキシンDの検出限界は0.5ppm程度で、ポリオキシンD純品の検出限界²⁾ 0.1ppmから期待された0.005ppmには到底おおよばず、しかもふれが大きかった。その原因として、抽出精製の過程での消失と、試料中に含まれる成分による妨害が考えられたので、前者については無散布玄米へ標準液を添加の後抽出精製し、また後者については無散布無添加玄米の抽出精製液に標準液を添加して生物検定をおこない、それらの回収率をみた。

その結果、妨害物質の影響が大きいことが明らかになったので、これを除くため、抽出液をりん酸緩衝液でさらに8~16倍に希釈して添加試験をおこなったところ、検出感度はさらに低下したが、円筒に試験液を注入してから平板を1夜5°Cに置いた後31°Cで培養すれば、この低下はほとんど防ぐことができた。

そこでいままでの試験法に試験液の8倍希釈と5°C冷蔵を加え、3種の培地について検出限界と回収率を検討した結果は第3表の通りで、結局3号培地が最適であった。すなわち、これらの検討によって1ppm添加による回収率は77%に、検出限界は0.1ppmにまで改良された。

本法による供試玄米中のポリオキシンDの残留量はいずれも検出限界0.1ppm以下であった。

考 察

ポリオキシンの生物学的定量法については根井ら²⁾が検討しているが、特にポリオキシンDについては *Pellicularia sasakii* ACI 1134 を試験菌とした場合の検出限界は0.1~0.125ppmであることがこの実験の目標となった。本報における改良法では回収率は1ppm添加で77%、5ppm添加で68~86%となり、玄米100gから

の抽出精製液 5 ml をさらに 8 倍に希釈したので検出限界は次式により 0.1 ppm 以下となった。

$$\frac{0.125(\text{ppm}) \times 5(\text{ml}) \times 8(\text{倍})}{100(\text{g}) \times 0.68} < 0.1(\text{ppm})$$

生物検定法では一応この程度で止むを得ないかも知れないが、さらに精製法の改良、培地組成の検討、試験菌の選択などによって定量限界を下げ、測定値の変動を少なくする努力が必要と考える。

要 旨

玄米中に残留するポリオキシン D をイネ紋枯病菌 *Pellicularia sasakii* ACI 1134 を試験菌とするカップ法で定量した。用いた培地の組成は V-8 ジュース 10 ml, L-アスパラギン 0.5 g, リン酸水素二カリウム 0.5 g, しよ糖 10 g, 水 1 l で、pH は最終的に 6.0 に調整した。

試料は新潟県農業試験場および愛媛県農業試験場においてポリオキシン D 亜鉛塩の粉剤を適期に 1 乃至 3 回散布し、慣行収穫期に収穫された玄米である。

試料は粉碎し、EDTA と α -アミラーゼを加えて温水

で抽出した。抽出物は Dowex 50W X-2 (H) と Amberlite IRC-50(H) のカラムを通して精製し、溶出物を減圧濃縮したのちりん酸緩衝液で 5 ml 定容とした。

この液中に含まれている植物成分による妨害を除くためにりん酸緩衝液でさらに 8 倍に希釈したのち生物検定にかけた。

ポリオキシン D の定量には「力価」を用いて表現した。

無処理玄米への 1 ppm 添加による回収率は 77%, 5 ppm 添加で 68~86%, 検出限界は 0.1 ppm にまで改良された。10 の試料の分析結果はいずれも検出限界の 0.1 ppm 以下であった。

文 献

- 1) 高木幸太郎・小島利治・渋谷国豊・江橋栄一・小泉鶴雄・岸田弘：農化 44 : 512~518 (1970)
- 2) 桜井寿・森田利夫・鈴木洋子・吉田孝二：本誌 No. 9 30~36 (1969)
- 3) 桜井寿・島田徳治・馬場洋子：本誌 No. 10 76~78 (1970)

Summary

Biological Analysis of the Polyoxin D Zinc Salt Residues in Rice Grain

By Hiroko S. BABA, Hisashi SAKURAI and Hiroaki NAKAMURA

Polyoxin D residue in rice grain was determined by cup-plate method, using *Pellicularia sasakii* ACI 1134 as a test organism. The medium was composed of V-8 juice; 10ml, L-asparagine; 0.5g, K_2HPO_4 ; 0.5g, sucrose; 10g, and water; 1,000ml. The final pH was adjusted to 6.0.

The samples were prepared by Niigata and Ehime Prefectural Agricultural Experiment Stations from the rice which had been applied with the dust formulation of polyoxin D zinc salt 1 to 3 times.

They were ground to the powder, to which EDTA and α -amylase were added. Extraction was conducted with water and the extract was cleaned up on the columns with Dowex 50W X-2 (H) and Amberlite IRC-50 (H). The eluate was first concentrated

and made up to a volume of 5 ml with phosphate buffer.

Test liquid for biological analysis was prepared by 8 time dilution with the phosphate buffer to avoid the interference from the plant materials.

Then, it was found the eluate should be made up to 40 ml at the first concentration.

Polyoxin D in test liquid was allowed to diffuse for 24 hours at 5°C before incubation.

The average recovery was 77% when polyoxin D was added to the untreated rice grain at the level of 1 ppm (=1 PsD unit/g.).

The detection limit was 0.1 ppm in rice. The residues of the 10 samples tested were all below 0.1 ppm.

加工食品中のBHCの残留

川原 哲城・渡辺 浩幸*・中村 広明

Tetuki KAWAHARA, Hiroyuki WATANABE, and Hiroaki NAKAMURA.: Residue of BHC in canned baby food was determined.

Test samples are tomato, peach, apple, carrot, mixture of beef and vegetable and mixture of liver and vegetable. n-Hexane extraction and florisil clean up were carried out. Residual pesticides were quantitatively determined by electron capture gas chromatography. Four isomers of BHC were detected in all samples, but the total amount were very small.

BHCの農産物の残留許容量は設定されているが、加工した食品中の残留については、いまだ発表されたものがない。著者らは缶詰ベビーフードについて、その中のBHC量を分析した。試料はうらごしトマト、うらごしにんじん、うらごしもも、うらごしりんご、牛肉野菜、レバー野菜である。トマト、にんじん、もも、りんごの分析は農業残留試験法の操作のうち、抽出溶媒のベンゼンをn-ヘキサンに代えて実施した。牛肉野菜とレバー野菜の分析は、n-ヘキサンの抽出し、遠心分離したのち、濃縮して、n-ヘキサンとアセトニトリルで液-液分配をおこない、再び食塩水とn-ヘキサンをういて振とうし、分液して、n-ヘキサンを脱水し、濃縮して、フロリジルカラムでクリアップをおこなったあとで、ガスクロマトグラフ法で定量した。測定結果を第1表に示す。いずれの試料でもその含有量はppbの単位であり、最高はももで10ppbであった。またBHC各異性体の含有量は試料によりまちまちであった。しかし、これらのベビーフード中に残留するBHCは非常に微量であるし、乳児に少量与えるので、乳児への影響は心配な

いものと推定される。レバー野菜ではβ体とδ体が他の不明の物と重なり、定量することが不可能であったが、このことは今後クリアップ法について検討する必要がある。

第1表 分析結果 ppb (part per billion)

試料名	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	δ-BHC	計
りんご1	0.4	0.1	3.5	0.2	4.2
2	0.4	0.1	3.6	0.2	4.3
もも1	4.2	0.9	4.2	1.0	10.3
2	4.2	0.9	4.0	0.8	9.9
にんじん1	1.7	3.4	1.5	0.2	6.8
2	1.4	3.1	1.4	0.2	6.1
とまと1	0.3	1.2	3.9	0.2	5.6
2	0.3	1.1	3.4	0.1	4.9
牛肉野菜1	0.8	0.3	0.8	0.1	2.0
1	0.7	0.3	0.7	0.1	1.8
レバー野菜1	0.6	—	8.0	—	1.4a)
2	0.6	—	0.7	—	1.4

a) : α-BHC と γ-BHC の含量の合計である。

* キューピー株式会社

市販野菜果物中のひ素残留量

藤本 雄一・渡辺 孝弘・柏 司

Yūichi FUJIMOTO, Takahiro WATANABE and Tsukasa KASHIWA. : Arsenic Residues in Vegetables and Fruits.

Arsenic residues in cabbage, spinach, tomato, cucumber eggplant, peach, apple and cherry from market origin were determined by Gutzeit method. Analytical results demonstrated the residue levels in these vegetables and fruits were lower than the established tolerances.

農産物における農薬の残留許容量について厚生省は昭和44年12月26日に2回目の告示を出した。これによると食品衛生法による規制の対象は前回の4作物5農薬から12作物8農薬に拡大された。

当所においても市販の野菜果物中のひ素残留量を調査しているが昭和45年3月までの分析結果を報告する。

今回の対象作物は、きゃべつ、ほうれんそう、とまと、きゅうり、なす、もも、りんごおよびさくらんぼの8作物である。試料作物は北多摩郡清瀬町、村山町、小平市花小金井南町、横浜市内および群馬県内の青果店から各作物について約1kgを購入して分析をおこなった。

分析法は厚生省設定の残留分析法¹⁾に準じて行なった。

分析結果は下表に示すとおり、いずれも許容量、りんご3.5ppm、もも1.0ppm、とまと1.0ppm、きゅうり1.0ppm、ほうれんそう1.0ppmに比べて低かった。

1) 日本食品衛生協会：食品添加物公定書第2版

分析結果表

購年月日	試料	産地	ひ素 ppm	平均 ppm
1969. 5.14	とまと	日光	0.06	0.06
			0.06	
5.27	りんご	青森	0.25	0.27
			0.29	
6.18	なす	埼玉	0.06	0.06
			0.06	
	きゅうり	埼玉	0.03	0.04
			0.05	
	さくらんぼ	山形, 山梨	0.02	0.04
			0.05	

6.18	とまと	神奈川, 埼玉	0.05	0.05
			0.05	
	きゅうり	埼玉, 茨城	0.03	0.03
			0.03	
	なす	埼玉, 茨城	0.04	0.04
			0.04	
7.1	もも	山梨	0.15	0.15
			0.15	
	りんご	青森	0.40	0.42
			0.44	
11.9	りんご	青森	0.03	0.04
			0.04	
	きゃべつ	埼玉	0.08	0.09
			0.10	
12.9	きゃべつ	埼玉	0.10	0.10
			0.10	
	りんご	山形	0.05	0.05
			0.05	
	ほうれんそう	埼玉	0.28	0.29
			0.30	
1970. 2.8	りんご	青森	0.10	0.10
			0.10	
	きゃべつ	高知	0.04	0.04
			0.04	
	ほうれんそう	埼玉	0.10	0.13
			0.15	
3.11	りんご	青森	0.05	0.05
			0.05	
	きゃべつ	埼玉	0.05	0.05
			0.05	
	トマト	高知	0.15	0.15
			0.15	

市販そ菜・果物中の鉛残留量 (2)

渡辺 孝弘・柏 司 後藤 真康*

Takahiro WATANABE, Tsukasa KASHIWA and Shinkō Gotō : Lead Residues in Vegetables and Fruits(2).

Lead residues in/on strawberry, Japanese hone wort, apple, tomato, cucumber, eggplant, cherry, peach, grape, Japanese pear, cabbage and spinach from market origin were determined. The samples were incinerated, treated with HCl, and dissolved in 0.1 N HClO₄ solution. Then lead in the solution was quantitatively analyzed with the alternating current polarograph. Analytical results demonstrated that the residue levels in these fruits and vegetables were lower than the established tolerances.

農産物中における農薬の残留許容量について厚生省は昭和44年12月26日に2回目の告示を出した。これによって、食品衛生法による規制の対象は前回の4作物・5農薬から12作物・8農薬に拡大された。

当所においても、激年来、市販のそ菜や果物中の鉛残留量を調査しているが、昭和43年9月から44年3月までりんごなど8産物について分析した結果を前報¹⁾で報告したが、引き続き本報で昭和44年4月4日より45年3月までの分析結果を報告する。

今回の対象作物はりんご、ぶどう、きゅうり、とまと、きゃべつ、ほうれんそう、いちご、もも、日本なし、みつば、なす、さくらんぼの12産物である。試料は東京都北多摩郡清瀬町ならびに村山町、小平市花小金井南町、横浜市内および群馬県内の青果店から各作物につき約1kgを購入した。したがって、前回に比べて範囲が広がっている。産地は関東近辺が多い。

厚生省設定の残留分析法²⁾は比色法で行なっているが、本法³⁾は前報と若干異なり、試料を灰化した後、少量の塩酸で溶解、蒸発、乾固したものを0.1N 過塩素酸溶液で溶かし、この溶液中の鉛を交流ポーラログラフイ-によって定量した。

分析結果は下表に示すとおり、前回と同様、いずれも許容量(りんご、ほうれんそう、日本なし5.0ppm;ぶどう、きゅうり、とまと、いちご、もも1.0ppm)に比べてはるかに残留量は少ない。

1) 渡辺孝弘・後藤真康・柏 司:本誌 No. 9: 41 (1969)

2) 農産生産技術: No. 20: 44~46 (1969)

3) 衛生化学: 14 (3): 133 (1968)

分析結果表

購年	入日	試料	産地	鉛 ppm	平均 ppm
1969.	4.21	いちご	埼玉	0.03	0.04
				0.04	
		みつば	東久留米	0	0
				0	
	5.14	りんご (国光)	青森	0.33	0.34
				0.34	
		とまと	日光	0	0
				0	
	5.27	きゅうり	埼玉	0.03	0.04
				0.04	
		なす	"	0.23	0.24
				0.24	
	6.18	きゅうり	茨城, 埼玉, 群馬	0.07	0.08
				0.08	
		さくらんぼ	山形, 山梨	0.02	0.04
				0.06	
		なす	埼玉, 茨城	0.11	0.15
				0.18	
		とまと	神奈川, 埼玉	0.04	0.05
				0.06	
	7.1	りんご (紅玉)	青森	0.67	0.68
				0.68	
		もも	山梨	0.10	0.09
				0.08	
	8.5	きゅうり	信州	0.11	0.11
				0.11	

* 農林省農政局植物防疫課

有機塩素系いもち病防除薬剤の二次薬害

島田 徳治・吉田 孝二

Tokuji SHIMADA and Koji YOSHIDA : Phytotoxicity of The Rice Straw Previously Treated with Some Organochlorine Fungicides :

Four kinds of organochlorine fungicides, PCBA, PCMN, CBA and CPA, were tested for specific phytotoxicity which is produced by the compost prepared from the rice straw treated with them. Phytotoxicity were induced by PCBA, PCMN and CBA, but not by CPA.

The symptoms involve leaf curling and growth stunting which are often caused by plant growth regulators.

昭和43年、新潟県、岡山県をはじめ、各地でメロン、キュウリなどの、そ菜類に萎縮症状の薬害を発生し、その原因として、PCBA剤散布稲わらから作成した堆肥施用があげられた¹⁾²⁾。当所もこのため、PCBA剤を含めて同様に使用される有機塩素系いもち病防除薬剤の二次薬害発生の有無を確認する必要があるためCPA剤(ラブコン)、CBA剤(ミノコール)、PCMN剤(オリゾン)、PCBA剤(プラステン)の4薬剤について、薬害試験を行なったので報告する。

1. 薬剤散布わらと、散布土壌の調整

5,000分の1αのワグネルポットに、2本植えとして栽培した水稻(品種トネワセ)に、PCBA水和剤、PCMN水和剤、CBA水和剤、CPA水和剤の500ppm液を、小型加圧噴霧器を用いて、1ポット150ml宛、穂ばらみ期から傾穂期に、10日間隔で3回散布して供試稲わらを作成し、その処理稲を刈取った後の土を散布土壌として供試した。試験区は、各薬剤について6ポットを用い、使用土壌は、荒木田土と腐植土を9:1の割合に混合したものである。その他の栽培管理は、慣行に従った。

2. 薬剤散布後地の二次薬害

前項において作成した薬剤散布土壌を用いて、後作物への影響を調査した。

試験材料と方法

ポット内の稲の刈株を取り除き、細かく砕いた散布土壌に、温室内でキュウリ(品種、加賀青長節成)と、トマト(品種、ハツ房蕃茄)を移植して、以後10日間隔で

調査を行ない、薬害症状の発現を観察した。

試験結果

トマトについての調査結果は、第1表に示した(キュウリについても、ほぼ同様な結果を得たのでここでは省略する)とおりであり、PCBA剤、PCMN剤の二薬剤区では、移植後10日の第1回調査で既に異常(捲葉)を認め、第5回調査では、PCBA剤、PCMN剤、CBA剤の3薬剤区のほぼ供試全個体に、薬害症状が現われた。しかし、CPA剤区では全く異常を認めなかった。

3. 薬剤散布稲わらの細断、混入による二次薬害

1項において作成した薬剤散布わらを土壌に混入し、薬害症状の発生を調査した。

試験材料と方法

乾燥した薬剤散布稲わらを、1~2cmの長さに切断し、高圧殺菌(120°C, 60分)した畑土500gに180gの割合で混合して、素焼鉢(径12cm)につめ、キュウリ

第2表 薬剤散布稲わらの細断混入による二次薬害の結果(キュウリ)

	供試個体数	第1回調査	第2回調査
PCBA剤区	6	1	6
PCMN剤区	6	6	6
CBA剤区	6	1	1
CPA剤区	6	0	0
対照区	6	0	0

注：表中の数字は薬害症状の認められた個体数を表わす。

第 1 表 薬剤散布後地の二次薬害の結果 (トマト)

	供試個体数	第 1 回調査	第 2 回調査	第 3 回調査	第 4 回調査	第 5 回調査
P C B A 剤区	7	2 (2)	3 (2)	3 (2)	3 (2)	6 (1)
P C M N 剤区	7	3 (4)	6 (1)	7	7	7
C B A 剤区	6	0	0	0 (4)	0 (6)	4 (2)
C P A 剤区	7	0	0	0	0	0
対 照 区	6	0	0	0	0	0

- 注1. 表中の数字は薬害症状の認められた個体数を表わす。
2. 括弧内の数字は生育異常の認められた個体数を表わす。

第 3 表 薬剤散布稲わらからの促成堆肥による二次薬害結果 (第 2 作目, インゲン)

処理区	供試個体数	1 : 4 混 合 区			1 : 1 混 合 区		
		第 1 回調査 (本葉 1.5 葉期)	第 2 回調査 (本葉 2.5~ 3.5 葉期)	第 3 回調査 (本葉 7~ 8 葉期)	第 1 回調査 (本葉 1.5~ 葉期)	第 2 回調査 (本葉 2.5~ 3.5 葉期)	第 3 回調査 (本葉 7~ 8 葉期)
P C B A 剤区	3	3	3	3	2	3	3
P C M N 剤区	3	1	3	3	1	3	3
C B A 剤区	3	1	2	3	1	2	3
C P A 剤区	3	0	0	0	0	0	0
対 照 区	3	0	0	0	0	0	0

注: 表中の数字は薬害症状の認められた個体数を表わす。

(品種, 加賀青長節成) を移植して, 以後10日間隔で薬害症状を調査した。供試個体数は, 各処理区とも6鉢, 6個体である。

試験結果

結果は第2表に示したとおりであり, P C B A 剤, P C M N 剤, C B A 剤の3薬剤区では, 2項と同様の萎縮症状の薬害を発生したが, C P A 剤区では認められなかった。

4. 薬剤散布稲わらからの促成堆肥による二次薬害

1項において作成した薬剤散布稲わらを, 促成堆肥にして利用した場合の薬害発生状況を調査した。

試験材料と方法

乾燥した薬剤散布稲わらを, 約5cmの長さに切断して, 5,000分1αのワグネルポットにつめ, 常法に準じた方法で70日間, 温室内において促成堆肥を作成し, 試験に供した。

供試堆肥と畑土を重量比で, 1 : 1 と 1 : 4 の割合で混合して素焼鉢 (径12cm) につめ, キュウリ (品種, 加賀青長節成, 第1作目) とインゲン (品種, 江戸川, 第2作目) を移植 (播種) して, 以後10日間隔で, 薬害発現の有無を調査した。第3回の調査後に供試植物を抜きとり, 同じポットに新たに供試植物 (インゲン) を播種して第2作目とし, 同様に10日間隔で調査した。

供試個体数は, 各処理区とも1区3個体とした。

試験結果

P C B A 剤, P C M N 剤, C B A 剤の3薬剤区では, 1 : 1, 1 : 4 の混合区とも, 第1作目の後半から萎縮症状を認め, 第2作目では, 第1回調査から薬害症状を認めた。第2作目 (インゲン) の薬害発生結果を示すと第3表のとおりである。しかしC P A 剤区では, 本試験の全期間を通じて, 薬害症状を認めなかった。

考察と結論

以上3つの試験結果は, P C B A 剤, P C M N 剤, およびC B A 剤の処理区で, 供試検定植物に萎縮症状の薬害を生じ, これらの3薬剤については, 二次薬害の発生が考えられる。一方C P A 剤については, 3試験とも薬害症状を全く認めず, 新潟県園芸試験場¹⁾, その他での試験成績と一致していることから, 二次薬害のおそれはないものと思われる。

- 1) 片岡寛, 他10名。1968年新潟県に発生した, そそい類への生育障害に関する研究。新潟県園芸試験場特別報告, 第1号, 77 (1969)
- 2) 岡山県立農業試験場。野菜類などの萎縮症状 (仮称) に関する調査試験。昭和43年度岡山県立農業試験場研究年報, 32~40 (1969)

抄 録

川原哲城・後藤真康*・柏 司 有機リン
農薬の熱イオン型ガスクロマトグラフィ
ー 分析化学 18:698~703(1969)

市販されている有機リン農薬43種について熱イオン型ガスクロマトグラフ装置を用いて3種のカラム充てん剤2% PEGA, 10% DC-200, 2% QF-1におけるピーク面積, 保持時間を測定した。ピーク面積感度は固定相によってまちまちであり, 一般にDC-200, PEGAがQF-1よりも感度がよかった。保持時間は phosphate が短く, phosphonate が長いが, phosphorothioate, phosphorodithioate では一定の傾向はなかった。キャリアーガスとして窒素よりヘリウムを用いたほうが検出感度がよかった。金属塩融着剤として塩化カリウムを用いた場合, 感度は最高であった。2種の操作条件で40種の有機リン農薬を相互に分離できた。昇温ガスクロマトグラフを用いることによりさらに分離能は増大した。感度, ピークの形状からみてそれぞれの化合物に適する条件を定めた。

* 農林省農政局植物防疫課

Tetuki KAWAHARA, Shinkō Gotō and Tsukasa KASHIWA Thermionic gas liquid chromatography of organophosphorus pesticides. Japan Analyst (Bunseki Kagaku) 18: 698~703 (1969)

In order to obtain the fundamental information on the application of thermionic gas chromatography to the pesticide containing phosphorus, retention time and peak area sensitivity were compared on the three operating conditions. Retention times of phosphates were short and those of phosphonates were long, but those of phosphorothioates and phosphorodithioates did not show characteristic tendency. Helium was superior to nitrogen as carrier gas, and potassium chloride gave higher sensitivity than sodium sulfate and cupric nitrate as electrode.

By the combination of three operating conditions, 40 organophosphorus insecticides could be mutually separated. With temperature programming, it was possible to analyze compounds with widely different

volatility in a single run. Peak shapes by three operations were compared, and the optimum operating condition was selected for each compound.

川原哲城・後藤真康*・柏 司 殺ダニ
剤の電子捕獲ガスクロマトグラフィ
ー 分析化学 18:1344~1347(1969)

市販の殺ダニ剤24種について, 電子捕獲ガスクロマトグラフ装置を用いて4種のカラム充てん剤, 2% PEGA, 5% DC-11, 2% QF-1, 10% SE-30 におけるピーク面積, 保持時間を測定した。ピーク面積感度は固定相によりまちまちであるが, 一般にSE-30, DC-11, PEGA, QF-1の順に高かった。感度の高い化合物はキノキサリン系と有機塩素系のイオウ原子を含む化合物であり, 低いのは有機塩素系のイオウ原子を含まない化合物であった。保持時間はCPAS, アゾキシベンゼン, FABBは短く, テトラジオン, プロモプロピレートは長かった。4種の操作条件を用いて20種の殺ダニ剤の相互分離ができた。ケルセンなどでは0.5~40 nanogramの範囲で濃度とピーク面積との間に直線関係が成立し, 定量が可能である。

Tetuki KAWAHARA, Shinkō Gotō and Tsukasa KASHIWA Electron capture gas liquid chromatography of acaricides. Japan Analyst (Bunseki Kagaku) 18: 1344~1347(1969)

In order to obtain fundamental information on the application of electron capture gas chromatography to the acaricides, retention time and peak area sensitivities were investigated on the four operating conditions containing 2% PEGA, 5% DC-11, 2% QF-1 and 10% SE-30.

Retention time of CPAS, azoxybenzene and FABB were short, and those of tetradifon and bromopropylate were long. Peak area sensitivities of quinoxaline derivatives and organic chlorine compounds involving sulfur were higher than those of organic chlorine compounds without sulfur.

By the combination of four operating conditions, mixtures of 20 acaricides could be mutually separated, the linear ranges of calibration curves of

Kelthane, for example, were 0.5~40 ng.

鈴木啓介・柏 司・恩田恭子 薄層クロマトグラフィーおよび全塩素法によるエンドリン乳剤中のエンドリンの定量 農薬生産技術 No.20:15~18 (1969)

エンドリン乳剤中のエンドリン (1) 2, 3, 4, 10, 10-ヘキサクロル-6, 7-エポキシ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4エンド, エンド5, 8-ジメタノナフタレン) を乾式薄層クロマトグラフィーによって単離し, 全塩素法によって定量し, 全塩素法以外の重量法およびポーラログラフ法と比較検討した。本法は, 従来の農薬公定検査法と比較し, 分析の簡便さおよび精度においてすぐれていることがわかった。すなわち, エンドリン約3mgを含有するアセトン溶液を, アルミナによる乾式薄層プレートに添付する。n-ヘキサノール(9:1)を用いて展開したのち, 紫外線ランプ(中心波長250m μ)を用いてエンドリン部分を検出する。この部分のアルミナを吸入管に吸い取り, エーテルを加えてエンドリンを溶離させる。エーテルを留出させたのち, 全塩素法でエンドリンを定量する。

Keisuke SUZUKI, Tsukasa KASHIWA and Kyōko ONDA Thin-layer chromatographic determination of endrin in emulsifiable concentrate. Pesticide and Technique No. 20:15~18 (1969)

One milliliter of acetone solution containing 30 mg of endrin was applied to a loose-layer plate of alumina with 1 mm thickness, at a line of 4 cm from the end. The plate was developed ascendingly with a mixture of n-hexane and ether (9:1) until the solvent front arrived at 10 cm line. The adsorbing band of endrin was detected under the light of a short wave UV lamp (250m μ). Rf value of endrin on this system was about 0.5. After air drying for 30 minutes, The adsorbent with marked spot was scraped from the plate into a glass-filter (3G-4).

Endrin was eluted with ether into a 300ml glass-stoppered Erlenmeyer flask. After the removal of the solvent by evaporation, the residue was dissolved in 30 ml of isopropyl alcohol, and decomposed by sodium-alcohol reduction. The liberated

inorganic chloride was determined by Volhard titration. Reasonable results were obtained with recovery tests.

桜井 寿・森田利夫* 農業用抗生物質の力価試験における力価測定値の変動(第1報) 寒天平板法において試料液注入時の影響 農薬生産技術 No. 19:18~20(1968)

農業用抗生物質プラストサイジンS, カスガマイシンおよびシクロヘキシミドの定量法として寒天平板法による力価試験が行なわれている。これらの試験において試料液を円筒に注入したのち平板を室温に放置すると, これら抗生物質はただちに寒天内に浸透し始めるが, 試験菌は一応静止状態に保たれるので阻止円の形成に影響することが大きい。したがって標準側と被検側との間で試料液の注入時間のズレが長くなると力価測定値に誤差を生じてくるので, 同一の試料液を標準側の円筒に注入したのち, 被検側の円筒に試料液の注入を1分以内, 5分10分, 30分および60分後にそれぞれ行なった。標準側の円筒と被検側の円筒に試料液の注入を1分以内に行なった場合と比較して, 供試3薬剤ともに5分, 10分, 30分および60分後に注入したものはそれぞれ約5%, 7%, 10%および30%程度見かけ上の力価が減少した測定値が得られたので, 抗生物質の力価試験を行なう場合にはこの種の操作に十分な注意を配る必要がある。

* 農林省農政局植物防疫課

Hisashi SAKURAI, Toshio MORITA*. Fluctuation of estimated value in the assay of antibiotics for agricultural use (Part 1) Influence of time interval between applications of standard test solutions on inhibition zone. Pesticide and Technique No. 19:18~20 (1968)

The present standard method for quantitative analysis of blasticidin S, kasugamycin, and cycloheximide is performed by the bioassay. It was used that *Bacillus cereus*, *Pseudomonas fluorescens*, and *Saccharomyces cerevisiae* are test organisms for blasticidin S, kasugamycin, and cycloheximide, respectively. In this method, both standard and test solutions must be applied into the cups on a plate within a minute to get satisfactory results. Experiments in this paper showed that the esti-

mated values decreased approximately 5, 7, 10 and 30 % when the solutions were dropped into the cups the cups 5, 10, 30 and 60 minutes, respectively after the standard solution.

* Section of Plant Protection, Bureau of Agricultural Administration, Ministry of Agriculture and Forestry

岡田利承 ダイズ加害におけるダイズシストセンチュウと根粒菌の関係 応動昆 13 : 167~173 (1969)

ダイズをパーライトと砂の混合土壌に無窒素で栽培し、ダイズシストセンチュウの2令幼虫とダイズコンリニウキンを単独あるいは、両者の接種日をいろいろに組合せて接種した。接種日はダイズの播種日と播種後2週間目および4週間目の3回とした。

線虫の寄生は根粒菌の接種によってほとんど影響を受けなかったが、線虫が高密度に寄生したダイズ株では、根粒の着生が線虫無接種株に比べて遅れ、着生根粒の総体積は小さかった。特に根粒菌と同時に線虫を接種した場合に影響が大きくなった。根粒の着生の遅れは、線虫が寄生してから一時的にダイズの根が根粒菌の投入によって都合の悪い条件になるためと考えられる。

ダイズの生育は線虫の寄生よりも根粒の着生によって大きき影響を受け、根粒の着生が早いほど地上部の全窒素量は早くから増加し、ダイズの生育は良くなって線虫の被害も軽くなった。線虫が高密度に寄生したために根粒の着生が遅れたダイズ株では、地上部の重量に対する全窒素含有率が低下して葉が黄色くなり、生育も遅れた。線虫の寄生による直接的なダイズの被害は、根の褐変や根系の縮小など地下部にみられたが、本試験の場合ダイズの生育におよぼした線虫の被害は、主として根粒菌の効果をその発現初期に抑制したことにあると考えられる。

Toshitsugu OKADA The relationship of interaction between *Heteodera glycines* ICHINOHE and *Rhizobium japonicum* of the growth of soybeans. Jap. J. appl. Ent. Zool. 13 : 167~173 (1969)

Soil (perlite and sand) in pots having soybean plants was inoculated, with soybean cyst nematodes or leguminous bacteria either at the sowing time or four weeks after sowing, or with both of nematodes and bacteria at the time of different combinations. The plants were grown with a deficiency of nitrogen.

Heavy infection of nematodes with inoculation of bacteria, particularly a simultaneous infection of nematodes and bacteria, caused a decrease and delay in nodule formation on roots. It is considered that nematodes have produced unfavorable conditions in roots for bacterial infection or resultant nodule formation.

Discoloration of plant leaves appeared to be related closer to the bacterial nodule formation than to nematode infection. The best growth of plant as well as the slightest damage from nematodes occurred when inoculation of bacteria was made at the sowing time comparing with the later inoculations. As the time of bacterial inoculation was delayed, the damage from nematodes tended to become severer. The damage of soybean plant is caused, in a larger part, by the decrease in the nodule formation which is also caused by the nematodes, rather than by the direct injury of nematodes to roots.

メ モ

研 修 の 受 入 れ

最近技術革新の影響もあって研修ばかりである。当所の職員も研修に出ることがあり、研修を受け入れることがある。国内研修生欄にあるように、44年10月下旬には残留農薬のための農薬分析技術研修を実施した。希望者を含め、40名に近い出席者の受入れには当所の実態からみて、不慣れと、不足づくめであった。これは44年度より始まった府県に分析機器を設置する事業に協力するものである。出席者には化学系の人と生物系の人があり、前半講義、後半実習の日程を組んでみたが、実習に期待が大きかった。しかしこの研修が一種の行政研修である点に鑑み、これとは別にご本人に適した個人研修によって技術の腕を磨いていただいている。

研修日程および項目

時間 日	9.30～10.30	10.30～10.30	11.30～12.30	13.30～14.30	14.30～15.30	15.30～16.30
10月20日 (月)	開 講 式	農薬残留許容量についての諸問題	厚生省における農薬残留分析の実情	農薬残留と安全使用基準	農薬残留に関する試験研究の問題点	放射線障害防止法関係法規の解説
21日(火)	農薬検査の現状	農薬取締関係法規解説	農薬残留分析法	ガスクロマトグラフィー、カラムのつめ方、その他(実習)		
22日(水)	農 薬 総 論	農薬の分析法について	農薬による菜害と魚毒性	分析機器展見学		
23日(木)	農薬残留検査業務の実態	国際農村医学会に出席して	試料の調製、クリンアップ(実習)			
24日(金)	薄層クロマトグラフの分析技術(実習)			質 疑 応 答		
25日(土)	国立衛生試験所 見学					
27日(月)	ひ素分析法(Gutzeit法) (実習)					
28日(火)	鉛分析法(比色法) (実習)					
29日(水)	鉛分析法(ポーログラフ法) (実習)					
30日(木)	パラチオン分析法(ガスクロマトグラフ法) (実習)					
31日(金)	有機塩素分析法(ガスクロマトグラフ法) (実習)					
11月1日 (土)	質 疑 応 答	閉 講 式				

講師は農林省、厚生省、大学の担当者と当所職員。

農薬用生石灰の実態調査結果について

Actual Circumstances of Quicklime Production for Fungicide Use

化学課・総務課調査係

農薬用生石灰はかつてはボルドウ液の原料として広く使用されていたが、戦後、優秀な有機殺菌剤がつつぎと開発されたので、その需要は減少し、その重要性が低くなった。またその製造場は人里をはなれた山の中に多いため、今まであまりその実態が調査されなかった。最近農薬取締法上問題になる事例もあったので、当所において主な石灰業者の工場調査を行ない、その結果を整理したので報告する。

1. 調査対象

調査した石灰業者は第1表の通りで（昭和42年3月～45年3月 27社）、調査時の登録状況は第2表の通りである。（42銘柄）調査した地区はわが国の石灰の主要生産地帯である。

第1表 調査対象

調査年月	調査地区	製造業者名	登録生石灰
42年3月	滋賀県	醒井工業	粉末
43年3月	高知県	入交産業	塊状, 粉末
"	" 稲生地区	井上石灰工業	塊状, 粉末
"	" "	土佐石灰	塊状, 粉末
"	" "	田中石灰工業	塊状, 粉末
"	" "	井上満吉	塊状, 粉末
"	" "	横田石灰	塊状, 粉末
"	" "	川崎産業	塊状, 粉末
"	" "	高知石灰	塊状, 粉末
43年7月	岐阜県赤坂地区	河合石灰工業	塊状, 粉末
"	"	日比野工業	塊状, 粉末
"	"	河合外吉商店	塊状, 粉末
"	"	上田石灰製造	塊状
"	"	近藤石灰工業	塊状
"	"	古田石灰工業所	塊状
44年3月	東京都	奥多摩化工	粉末
45年2月	埼玉県秩父地区	三峰石灰工業	塊状, 粉末
"	"	秩父石灰工業	塊状
45年3月	栃木県葛生地区	田源石灰工業	塊状, 粉末
"	"	駒形石灰工業	塊状

45年3月	栃木県葛生地区	清水石灰工業	塊状
"	"	涌井石灰工業	塊状, 粉末
"	"	村樫石灰工業	塊状
"	"	岡田石灰工業	塊状
"	"	田政工業	塊状, 粉末
"	"	横倉石灰工業	塊状, 粉末
"	"	吉沢石灰工業	*

* 現在農薬用生石灰の登録廃棄

第2表 農薬登録状況一覧

登録番号	農 業 名	製造業者名
7786	醒印ボルドウ液用粉末生石灰	醒井工業
950	ㄨボルドー液用生石灰	入交産業
7477	ㄨボルドー液用粉末生石灰	"
1750	卍印ボルドー液用生石灰	井上石灰工業
5287	卍印ボルドー液用粉末生石灰	"
7477	ボルドール印農薬用（ボルドー液用）生石灰	土佐石灰
7233	アトミロン印農薬用（ボルドー液用）粉末生石灰	"
1057	田中ボルドー液用生石灰	田中石灰工業
5289	罎印ボルドー液用粉末生石灰	"
3837	匱印ボルドー液用生石灰	井上満吉
5683	匱印ボルドー液用粉末生石灰	"
5659	冏印ボルドー液用生石灰	横田石灰
5343	冏印ボルドー液用粉末生石灰	"
3838	分印ボルドー液用生石灰	川崎産業
6748	分印ボルドー液用粉末生石灰	"
4587	冏印ボルドー液用生石灰	高知石灰
7472	冏印ボルドー液用粉末生石灰	"
4355	㊦マルカ印農薬用生石灰	河合石灰工業
5658	㊦印ボルドー液用粉末生石灰	"
4585	合印農薬用生石灰	日比野工業
5678	合印ボルドー液用粉末生石灰	"
5660	㊦印ボルドー液用生石灰	河合外吉商店
5435	匱印ボルドー液用粉末生石灰	"
1591	タイヤ印ボルドー液用生石灰	上田石灰製造

3971	㊤印農薬用生石灰	近藤石灰工業
4327	古田農薬用生石灰	古田石灰工業所
8748	㊤印ポルドー液用粉末生石灰	奥多摩化工
3272	三峰印ポルドー液用生石灰	三峰石灰工業
5285	三峰印ポルドー液用粉末生石灰	"
1728	武甲印ポルドー液用生石灰	秩父石灰工業
1053	合印ポルドー液用生石灰	田源石灰工業
5313	合印ポルドー液用粉末生石灰	"
1476	愈印ポルドー液用生石灰	駒形石灰工業
4902	山石印ポルドー液用生石灰	清水石灰工業
6154	㊤印ポルドー液用生石灰	涌井石灰工業
6153	㊤印ポルドー液用粉末生石灰	"
997	㊤精製生石灰	村樫石灰工業
1254	加印ポルドー液用生石灰	岡田石灰工業
1243	マルタ印ポルドー液用生石灰	田政工業
5770	マルタ印ポルドー液用粉末生石灰	"
1064	星印ポルドウ液用生石灰	横倉石灰工業
5315	星印ポルドウ液用粉末生石灰	"

第3表 製造設備

製造業者名	焼 成 炉	備 考
A	コークス焼成 4基	
B	コークス焼成 3 t 炉 3基	
C	" " 5基	
D	" " 5基	
E	" " 5基	
F	" " 5基	
G	" " 2基	
H	" " 8基	
I	重油焼成 150 t 炉 2基 コークス焼成 80 t 炉 8基 コークス焼成 20 t 炉 45基	塩焼
J	コークス焼成 6~7 t 炉 6基	塩焼
K	コークス焼成 18基	日産 250 t
L	150 t 炉 1基 コークス焼成 30 t 炉 9基 コークス焼成 20 t 炉 10基	
M	コークス焼成 6基	稼働 4 基
N	コークス焼成 9基	日産 120 t
O	重油焼成 150 t/日 2基 コークス焼成 150 t/日 1基 コークス焼成 100 t/日 2基	
P	コークス焼成 30 t 炉 6基	日産 120 t
Q	" 10 t 炉 4基	日産 40 t
R	" 7 t 炉 4基	日産 28 t
S	" 10 t 炉 4基	(他にドロマイト) 用 3 基
T	" 15 t 炉 5基	(他にドロマイト) 用 重油焼成 3 基
U	" 20 t 炉 3基	稼働 2 基
V	コークス焼成 15 t 炉 3基 コークス焼成 12 t 炉 3基	工業用 塩焼
W	コークス焼成 9基 (内訳: 5 t 仕込 2 基, 4.5 t 仕込 3 基, 5.5 t, 仕込 3 基)	稼働 8 基
X	重油焼成 3基 { ウェストホーレン型 1基 メルツ型 2基 コークス焼成 7基	100 t 150 t 日産 60 t
Y	コークス焼成*	

* 調査時以後重油焼成導入の由

2. 生産および製造設備

調査した業者の生産規模は大小さまざまである。年間約60万トンを生産し従業員300人以上の大企業もあれば、従業員20人未満、生産量400トン程度の小企業もあるが、大部分は生産量1万トン~3万トン、従業員50人前後の規模である。農業用生石灰は石灰の全生産量にくらべて極めて少なく(1業者当りの農業用生石灰の生産量は、企業の大小に関係なく、約300トン~1,000トン程度である。しかし極少数の業者は農業用生石灰を専用に生産し、5,000トン以上生産する例もある。)、しかも年々減少の方向にある。石灰の大部分は鉄鋼用であり、その他建築用、工業用に消費されている。肥料用もあまり多くない。岐阜県産は鉄鋼用が主体で、栃木県産は建築用に重用されている。このように鉱工業の主要原料ではあるが、価格が安いので、最近のように労賃が高くなると生産の合理化を必要としている。最近の建築ブームにおいて、新建材の使用、川砂利の代りに砕石の利用は、合理化を助けている。

大業者は重油焼成技術を導入して大型化を行なっているが、小規模生産者は導入できず、両者の格差は開く一方である。(第3表)しかも重油焼成法の生石灰は、コークス焼成法にくらべ完全に焼成できず、塩焼法* もで

* コークス焼成のとき、原石に対して 0.15~0.5% の食塩を加えて焼成する方法で、でき上がりが白く、その上粒子の細かい石灰乳が得られる利点がある。

きなないので農業用に不向きである。したがって農業用生石灰は従来通りの小規模、非能率の方法で生産されている。農業用生石灰は従業員50人未満、焼成炉も10トン以下

第4表 生石灰の規格

用途	規 格	
農薬用	塊状	CaO 95.0%, 強熱減量 3%, 水簸残(300メッシュ) 2%
	粉末	CaO 95.0%, 強熱減量 3%, 粉末度60メッシュ以上, 水簸残 (300メッシュ) 2%
工業用 (J I S E 9001)	特号	CaO 93.0% 以上, 不純分 3.2% 以下, CO ₂ 2.0% 以下
	1号	CaO 90.0% 以上 — —
	2号	CaO 80.0% 以下 — —
試験用 (J I S K 8410)	特級	CaO 98% (強熱後), その他省略
	1級	CaO 95% (") " "
	2級	CaO 90% (") " "
肥料用		アルカリ分80%以上, 特に苦土を保證するものは 拘溶性苦土 7.0%以上

第5表 技取検査の実施状況

製造業者名	実施の有無	検査人員	検査室の有無	検査項目
A	×	ナシ	○	ナシ
B	○	—	○	CaO, 塩酸不溶分, CO ₂ , 強熱減量
C	○	4	○	CaO, MgO, SiO ₂ , R ₂ O ₃ , 強熱減量, 粉末度
D	○	—	○	CaO, MgO, R ₂ O ₃ , 塩酸不溶分, CO ₂ , 強熱減量, 粉末度
E	○	}	共同検査室	CaO その他, 粉末度
F	○			
G	○			
H	○			
I	○	3	○	CaO, MgO, SiO ₂ , R ₂ O ₃ , P, 強熱減量 (農薬用は粉末度)
J	○	2	○	
K	○	2	○	
L	○	2	○	
M	○	1	○	
N	○	1	○	
O	○	5	○	
P	○	2	改築中	CaO, MgO, R ₂ O ₃ , 強熱減量
Q	○	2	○	CaO, MgO, R ₂ O ₃ , 強熱減量
R	○	1	○	CaO, MgO, R ₂ O ₃ , 強熱減量
S	○	2	○	CaO
T	○	5	○	CaO
U	○	3	○	(工)CaO, MgO, R ₂ O ₃ , P (他)CaO, MgO, 強熱減量

V	○	—	○	CaO, MgO, SiO ₂ , R ₂ O ₃ , 強熱減量
W	○	1	改築中	CaO, MgO
X	○	4	○	鉄鋼用生石灰の各成分
Y	○	—	○	CaO, MgO, SiO ₂ , R ₂ O ₃ , 強熱減量, 粉末度
Z	○	—	○	CaO, MgO, CO ₂ , 強熱減量, 粉末度
A'	○	3	○	

備考：実施の有無…○：実施，×：実施せず
 検査人員および検査項目…—：未調査
 検査室の有無…○：有

で生産されているのは以上の理由による。

3. 品質管理

農薬用生石灰の規格**は他に比して、純度の高い良質のものを要求している。(第4表)しかし、生産量が少ないので、特に農薬用を専用に生産している業者を除いて、他の用途(工業用、鉄鋼用など)の生石灰のうち、純度の高いものを農薬用として出荷しているのが実情である。

公に規格が設定されている関係で、特に社内規格を設定している例はない。また検査結果を統計処理して管理図を作成することも殆ど行なわれていない。しかし調査した業者はいつでも工場に指定されている関係から、検査設備を一応有している。

生石灰の品質管理としては、原石の分析、製品の選別、製品の分析などが挙げられる。原石の分析は岐阜県で行われているほかあまり行われていない。製品の肉眼的選別は比較的簡単な作業であるので、農薬用によく実施されており、不純物の多いと思われるものはあらかじめ取除かれている。

製品の検査は、CaOのほか、MgO, SiO₂, Pなど他の用途の生石灰の検査と同じ項目があげられている。またとくに農薬用として、水簸試験残(300メッシュ通過98%以上)、粉末度(粉末生石灰のみ、60メッシュ通過100%)のような物理性試験の項目があげられていることもある。しかし一般には栃木県のように、CaO, MgO, 強熱減量などの検査はよく行われているが、物理性試験はあまり行なわれていない。

検査結果は比較的よく整理されている例もあるが、あまり整理されていないものもある。ただ農薬用と他の用途との差別は明らかになっている。

** 従来慣行的に実施されてきたもの。農薬取締法による公定規格ではない

4. 表示について

調査の結果、下記の点に取締法上問題があった。これらは各地に共通して見られる事例であるため、石灰協会を通じて全国的に指導是正している。

- (1) 「公定規格」の字句を使用しない
- (2) 商品名の不適當：登録票に記載以外の名称の使用または優良、極上、特選などの字句を使用しない
- (3) 有効成分名および含有量の表示の誤：現在「酸化カルシウム95.0%」と統一されているが、つぎのような例があった。これらは過去において登録票に使用されたもので、未修正のためであろう。
 - (a) 酸化カルシウム及び水酸化カルシウム 95.0%以上
 - (b) 酸化石灰及び水酸化石灰 95.0%以上
 - (c) 酸化石灰 95.0%以上

(4) 最終有効年月の記載がない。(製造年月の表示は変更された。)

(5) 農薬用と工業用の併記は困る。

(6) 粉末生石灰の袋に適用病虫害及び使用方法などの記載のないものもある。

(7) 生石灰は第3類の危険物に指定されているので、第7条第8号の「引火し、爆発し、又は皮膚を害する等の危険のある農薬についてはその旨」の表示は今まで何も記載してなかったがつぎのように記載した方がよいと思われる。

「水分を吸収・崩壊の際発熱する。」

なお、「生石灰および石灰乳に直接ふれると皮膚を害する。」旨もあわせて記載した方がよい。

(越中俊夫・橋本康)

新規化合物登録状況

List of Newly Registered Pesticides between 1967 and 1969

総務課調査係

本誌第8号(94~95ページ)に新農薬出現の年次の経過をまとめたが、それ以降の分として42~44農薬年度に新規化合物として登録された農薬について、利用者の便を考慮して次のような一覧表を製作した。この表は次号以下にも連載する予定である。

42農薬年度

	種類名	代表的名称	新規化合物の化学名	登年 月日	録日 剤型	適用範囲
殺虫	E D B, *E D C	ネマホルン	1, 2-ジクロロエタン	41. 12. 27	油	てんさい, なす, にんじん, きゅうり, ほうれんそう, こんにゃく, かんしょ, きく(あずき, レタス)
	M I P C	ミブシン	2-イソプロピルフェニル-N-メチルカーバメート	41. 12. 27 41. 12. 27 42. 4. 25	乳 粉 粒	稲 稲 稲
	クロルフェナミジン	ガルエクロン プレチレン	N'-(2-メチル-4, クロルフェニル)- N, N-ジメチルホルムアミジン	41. 12. 27	乳	りんご, かんきつ, なし(いちご)
				43. 6. 25 43. 8. 13	水溶 水和	りんご, みかん(なし) りんご, みかん, なし
	M P M C	メオパール	3, 4-キシリル-N-メチルカーバメート	42. 1. 30 42. 1. 30 43. 7. 17	水和 粉 乳	稲(茶) 稲 稲
	T C E	スケルカット	テトクロロエチレン	42. 3. 7	エア ソル	りんご, なし(庭木)
	C V P	ビニフエート	2-クロル-1-(2, 4-ジクロルフェニル)ビニルジエチルホスフエート	42. 4. 25	粉	だいこん, いんげんまめ, ねぎ, たまねぎ(茶, きゃべつ, かんしょ, 陸稲)
				42. 6. 1	乳	稲, きゃべつ, かんきつ, 茶(ばれいしょ, だいこん, なす, みかん, なし, ねぎ, えんどう, たばこ)
	M T M C	ツマサイド	メタトリル-N-メチルカーバメート	42. 4. 25 43. 8. 13 44. 9. 25	粉 水和 乳	稲 水稻 稲
	B P P S	オマイト	2-(P-ターシャリブチルフェノキシ)シクロヘキシルプロピルスルフィド	42. 5. 18 42. 5. 18	乳 水和	りんご, みかん(茶) りんご, みかん
	カルタップ	パダン	1, 3-ビス(カルバモイルチオ)-2-(N, N-ジメチルアミノ)プロパン塩酸塩	42. 5. 18	水溶	稲, かんきつ, はくさい, きゃべつ(かき, 茶, あずき, りんご)
				42. 5. 18	粉	稲(みかん)
ジメトエート, *B C H C	マイタック	2-メチル-ピシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン-2-カルボン酸	42. 8. 28	乳	みかん, だいこん, なす, きゅうり(かんきつ)	
F A B B	ヤノエース	モノフルオール酢酸パラブロムベンジルアミド	42. 9. 20	水和	りんご, みかん	
殺菌	PCNB, *DAP	クロロソイル	3, 3-ジアセトオキシプロベン	41. 10. 25	乳	そ菜(きゅうり, なす等) てんさい
	P C M N	オリゾン	ペンタクロルマンデルニトリル	41. 10. 25	*粉	水稻
	M H C P	セレジン	0-メチル-0-シクロヘキシル-S-(P-クロルフェニル)チオホスフエート	41. 10. 25 41. 10. 31	水和 *粉	稲 稲

	種類名	代表的名称	新規化合物の化学名	登録年月日	剤型	適用範囲	
殺菌	EDDP	ヒノザン	0-エチル-S, S-ジフェニルジチオホスフェート	42. 2. 4 42. 2. 4	粉乳	稲	
	ESBP	イネジン	0-エチル-S-ベンジルフェニルホスホノチオレート	42. 2. 10 42. 2. 10	粉乳	稲	
	*DAD, ファーバム, 硫黄	ミックサン	1, 4-ジアセトキシ-2, 3-ジクロルナフタリン	42. 3. 7	水和	りんご	
	IBP	クタジンP	0, 0-ジイソプロピル-S-ベンジルチオホスフェート	42. 3. 7 42. 3. 7	粉乳	稲	
	フェンチアゾン	セルジオン	3-ベンジリデンアミノ-4-フェニルチアゾリン-2-チオン	42. 3. 27	水和	稲 (もも)	
	BDC	バイセット	ジメチルビス[(モノシクロヘキシルアミノ) エチレンビスジチオカーバメート]	42. 3. 10	水和	きゅうり, とまと, ばれいしょ, 花き (はくさい, きゃべつ, ぶどう, すいか)	
	ポリオキシシン	ポリオキシシン	ポリオキシシンB	42. 4. 25 42. 4. 25 42. 4. 25	水和 乳 粉	りんご, なし 稲 稲	
	CECA	ウドンコール	N-(β-シアノエチル) モノクロルアセトアミド	42. 6. 12	水和	うり類, いちご (ピーマン)	
	除草	クロロクシロン	ティーノラン	N-4-(4-クロルフェノキシ) フェニル-N', N'-ジメチル尿素	42. 2. 10	水和	いちご, チューリップ
		DCNP	クリノン	2, 4-ジクロル-6-ニトロフェノールナトリウム-水化物	42. 3. 7	水溶	麦類, 亜麻, 牧草混播を含む (いんげんまめ, あずき)
*PAC, BIPC		アリセップ	1-フェニル-4-アミノ-5-クロルピリダゾーン-6	42. 3. 10	水和	たまねぎ (らっきょう, チューリップ)	
アイオキシニル		アクチノール	3,5-ジヨード-4-オクタノイルオキシベンゾニトリル	42. 3. 10	乳	麦類 (移植水稻)	
PCP, *MCP		ペアサイド	2-メチル-4-クロルフェノキシ酢酸カルシウム	42. 4. 20	粒	移植水稻	
NIP, *MCP		ニップQ	2-メチル-4-クロルフェノキシ酢酸ベンジルトリエタノールアンモニウム	42. 6. 12	粒	水稻	
塩素酸塩 *弗化ナトリウム		クロレートFE	弗化アンモニウム	42. 8. 7	粒	造林開墾予定地 (地ごしらえ, 下刈)	
トリフルラン, *MCPFA		フッソラン	2-メチル-4-クロルフェノキシアセト-3-トリフルオロメチルアニライド	42. 9. 20	粒	移植水稻	

43農薬年度

殺虫	サリチオン	サリチオン	2-メトキシ-4H-1,3, 2-ベンゾジオキサホスホリン-2-スルフィド	42. 11. 14 43. 11. 1	乳 水和	りんご, なし, ぶどう, もも, きゃべつ, だいこん, くわ (かき, 茶) りんご
	DMTP	スプラサイド	0, 0-ジメチル-S-[5-メトキシ-1, 3, 4-チアジアゾル-2(3H)-オニル(3)-メチル]ジチオホスフェート	42. 11. 14	乳	りんご, みかん, 十字花科野菜
	酸化プロピレン	ポニカー20	酸化プロピレン	42. 21. 22	くん蒸	貯穀倉庫
	ETHO, ETHN	シトラジン	エチル-0-トルオイル-3,6-ジクロル-2-メトキシベンゾヒドロキシメートエチル-N-トルオイル-3,6-ジクロル-2-メトキシベンゾヒドロキシメート	43. 5. 10	乳	かんきつ
	BPMC	バッサ	2-セコンダリー-ブチルフェニル-N-メチルカーバメート	43. 9. 12 43. 9. 12	粉乳	稲
	XMC	マクパールコスバン	3, 5-キシリル-N-メチルカーバメート	43. 9. 12	粉	稲

	種類名	代表的名称	新規化合物の化学名	登年	録日	剤型	適用範囲
殺菌	NNN	コナジン	5-ニトロナフト=トリル-1	43.	5. 1	水和	メロン, きゅうり
	ノボピオシン	ノボピオシン	ノボピオシンナトリウム	43.	5. 1	水溶	とまと
	塩化ベンザルコニウム	トーシン	塩化アルキルベンジルジメチルアンモニウム	43.	5. 1	乳	いちご
	CBA	ミノコール	ベンタクロルベンツアルドキシム	43.	5.10	水和	稲
	DDPP	メルグシルア	2, 6-ジクロル-3, 5-ジシアノ-4-フェニルピリジン	43.	7.25	水和	ぶどう, かんきつ
殺虫殺菌	*フタルスリン, DDT	ワイバーダスト	フタルスリン	43.	7.25	粉	ばら, きく
	ジクロン, チウラム, 硫黄						
除草	PCP, *MCPE	パーロック	2-メチル-4-クロルフェノキシエタノール	43.	5. 1	粒	水稻
	MCP	マシバ	2-メチル-4-クロルフェノキシ酢酸ヒドラジド	43.	5.10	水和	水稻
	EPTC	エプタム	エチル-N, N'-ジノルマルプロピルチオカーバメート	43.	5.10	乳	てんさい
	2, 4, 5-T, *スルファミン酸硫酸アンモニウム複塩	ブラシュバン	スルファミン酸 硫酸アンモニウム複塩	43.	6.25	粉	林地
	ACN	モゲトン	2-アミノ-1, 3-クロル-1, 4-ナフトキノ	43.	6.25	粒	れんこん (水稻)
	シデュロン	デュバサン	1-(2-メチルシクロヘキシル)-3-フェニル尿素	43.	7.25	水和	たばこ (芝)
	植調	植物成長調整剤	ホバイン	N-(β-ヒドロキシエチル) ヒトラジン N, N'-ビス-(β-ヒドロキシエチル) ヒトラジン	43.	2.19	液
	"	ラクヨ	トリプチルトリチオホスフェート	43.	7.25	液	りんご
	"	ジョンカラー	2, 3, 5-トリヨード安息香酸ナトリウム	43.	9.21	水和	りんご

44農業年度

殺虫	DMCP	フジチオン	0, 0-ジメチル-S-バラクロルフェニルホスホロチオエート	43.11. 1	粉	稲 (茶)	
				43.11. 1	乳	稲	
	MBCP	ホスベル	0-メチル-0-(4-プロム-2, 5-ジクロルフェニル)フェニルホスホノチオエート	43.11. 1	乳	てんさい, (稲)	
	フェニソプロモレート	エイカロール	4, 4'-ジプロムベンジル酸イソプロピル	43.11. 1	乳	りんご, みかん, なし	
	クロルプロピレート, *BDS	カヤメート	ベンジルジスルフィド	43.11. 1	乳	りんご, みかん	
	ジオキサカルブ	エラクロン	2-(1, 3-ジオキソラン-2-イル)-フェニル-N-メチルカーバメート	44.	9.25	水和	稲
殺菌	ESTP	イネジンT	0-エチル S-ベンジルトリルホスホノチオレート	43.11. 1	粉	稲	
	BEBP	コーネン	0-ブチル-S-エチル-S-ベンジルホスホロジチオレート	43.11. 1	乳	稲	
				44.	3.12	粉	稲
	ジクロソリン	スクレックス	3-(3, 5-ジクロルフェニル)-5, 5-ジメチルオキサゾリジン-ジオン-2, 4	43.11.15	水和	いんげんまめ, (もも)	
	DBEDC	サンヨール	ドデシルベンゼンスルホン酸 ビスエチレンジアミン銅錯塩 (II)	44.	2.17	乳	きゅうり, いちご
	プロビケル	バイケル	N, N'-プロピレン-1, 2-ビスジチオカルバミン酸ニッケル	44.	3.12	水和	稲
	プロビネブ	アントラコール	プロピレンビスジチオカルバミン酸亜鉛	44.	3.12	水和	とまと, きゅうり, たまねぎ, ばれいしょ, すいか, みかん

農薬名対照表

Kind, Common, Trade and Chemical Names for Pesticides Appearing in this Issue.

ここに本号に記載のある農薬を中心に農薬名対照表を掲げる。本号の記載では原則として農薬の種類名を用いているので一般名、主な商品名、化学名を知りたい場合にはこの表によってご承知願いたい。

なお、農薬には種類名、一般名、商品名、化学名などがありそれぞれ重要な意義をもっているが、命名原則については現在成案が得られつつあり、本表の化学名はその成案に従って表現されている。

種類名 Kind Name	一般名 Common name	主な商品名 Trade name	化学名 Chemical name
アトラジン	atrazine	ゲザプリム	2-chloro-4,6-bis(isopropylamino)-1,3,5-triazine
アルドリン	aldrin	アルドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene
エンドリン	endrin	エンドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo-1,4-endo-5,8-dimethanonaphthalene
キノキサリン系		モレスタン	S,S-6-methylquinoxaline-2,3-diyl dithiocarbonate
キャプタン	captan	オーソサイド	N-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarb-oximide
クロラムフェニコール	chloramphenicol	シラハゲンC	
クロルプロピレート	chloropropylate	クロルマイト	isopropyl <i>p,p'</i> -dichlorobenzilate
クロルベンジルレート	chlorobenzilate	アカール	ethyl <i>p,p'</i> -dichlorobenzilate
ケルセン		ケルセン	2,2,2-trichloro-1,1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethanol
ジクロン	dichlone	マルキノ	2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone
ジフェニルスルフィド	tetrasul	アニマート	2,4,5,4'-tetrachlorodiphenyl sulfide
ダイホルタン		ダイホルタン	N-(1,1,2,2-tetrachloroethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide
チオメトン	thiometon	エカチン	S-(2-ethylthioethyl) dimethyl phosphorothiothio-nate
ディルドリン	dieldrin	ディルドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene
テトラジホン	tetradifon	テデオ	2,4,5,4'-tetrachlorodiphenyl sulfone
テロドリン		テロドリン	1,3,4,5,6,7,8,8-octachloro-1,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoisobenzofuran
トリアジン		トリアジン	2,4-dichloro-6-(0-chloroanilino)-1,3,5-triazine
トリエタジン	trietazine	ゲザフロック	2-chloro-4-diethylamino-6-ethylamino-1,3,5-triazine
フォルベット	folpet	フォルベット	N-trichloromethylthio-phthalimide
プロバジン	propazine	ゲザミル	2-chloro-4,6-bis(isopropylamino)-1,3,5-triazine
ヘプタクロル	heptachlor	ヘプタ	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene
ベンゾエビン	endosulfan	マリックス	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3-oxide
ポリオキシリン		ポリオキシリン	
メチルジメトン	demeton-S-methyl	メタシストックス	S-(2-ethylthioethyl) dimethyl phosphorothionate
リニロン	linuron	アフロン	3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
BCEP			1,1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethanol
BHC	BHC	BHC	mixed isomers of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
CAT	simazine	シマジン	2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazine
CBA		ミノール	pentachloro benzaldoxime
CBN	barban	カルバイン	4-chloro-2-butynyl <i>m</i> -chlorocarbanilate
CMMP		ダクロン	3-chloro-2-methyl- <i>p</i> -valerotoluidide
CMP	phenkapton	フェンカプトン	S-(2,5-dichlorophenyl thiomethyl) diethyl phosphorothiothionate
CNA		レジサン	2,6-dichloro-4-nitroaniline
CNP		MO	<i>p</i> -nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether
CPA		ラブコン	pentachlorophenyl acetate
CPAS			<i>p</i> -chlorophenyl 2,4,5-trichlorophenylazo sulfide
CPCBS	chlorphenson	サピラン	<i>p</i> -chlorophenyl <i>p</i> -chlorobenzenesulfonate
CPMC		ホップサイド	<i>o</i> -chlorophenyl methylcarbamate
DCBN		ブレフィックス	2,6-dichloro thiobenzamide
DCIP		ネマモール	2-chloro-1-methylethyl ether
DCMU	diuron	カーメックス	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
D CPA	propanil	スタム	3,4-dichloropropionanilide
DDDS			bis(<i>p</i> -chlorophenyl) disulfide
<i>p,p'</i> -DDT		DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethane
DDVP	dichlorvos	DDVP	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate
DEP	trichlorfon	ディプレックス	dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phospho-nate
DNBP		ドルマント	2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol
DPA		ダウボン	sodium 2,2-dichloropropionate
ECP		VC	diethyl 2,4-dichlorophenyl phosphorothionate
EPN		EPN	ethyl <i>p</i> -nitrophenyl phenyl phosphonothionate
EPBP		エスセブン	2,4-dichlorophenyl ethyl phenylphosphonothionate
	fenoprop		2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid
IBP		キタジンP	S-benzyl diisopropyl phosphorothiolate
IPC	chlorpropham	クロロIPC	isopropyl <i>m</i> -chlorocarbanilate
MCC		スエップ	methyl 3,4-dichlorocarbanilate
	MCPA		[(4-chloro-0-tolyl)oxy] acetic acid
	MCPB		[(4-chloro-0-tolyl)oxy] butyric acid
MCPCA		マビカ	[(4-chloro-0-tolyl)oxy] aceto-0-chloronilide
MCPP		MCP P	potassium 2-[(4-chloro-0-tolyl)oxy]propionate
MEP	fenitrothion	スミチオン	dimethyl 3-methyl-4-nitrophenyl phosphorothio-nate
MNFA		ニツソール	N-methyl-N-(1-naphthyl) fluoroacetamide
	monuron		N'-(4-chlorophenyl)NN-dimethylurea
MPMC		メオパール	3,4-xylyl methylcarbamate
MPP	fenthion	バイジット	dimethyl 3-methyl-4-methylthiophenyl phosphoro-thionate
NAC	carbaryl	デナボン	1-naphthyl N-methylcarbamate
NIP	nitrophen	ニップ	2,4-dichlorophenyl <i>p</i> -nitrophenyl ether
2,4PA		2,4-D	ethyl 2,4-dichlorophenoxyacetate

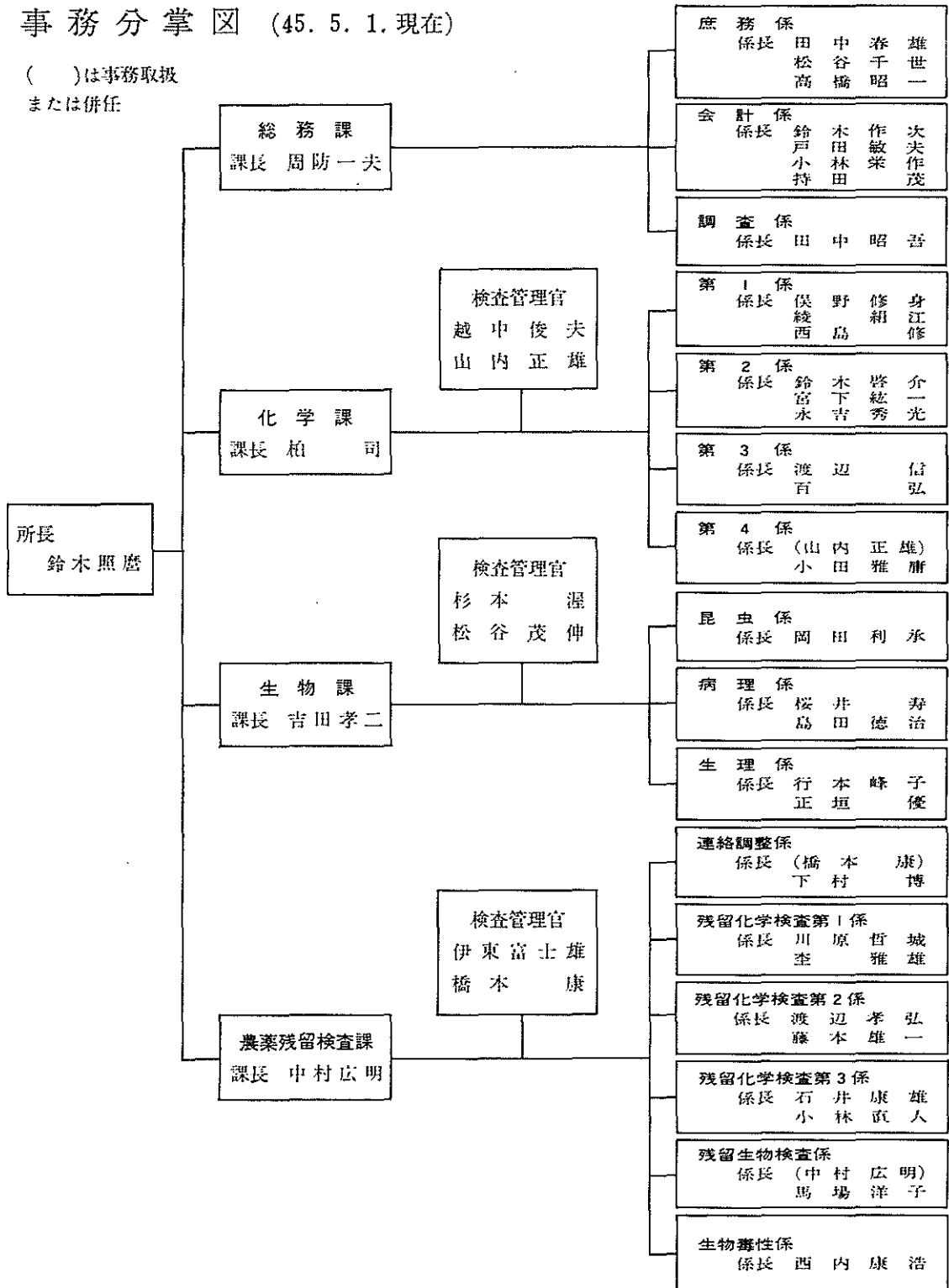
ここに本号に記載のある農薬を中心に農薬名対照表を掲げる。本号の記載では原則として農薬の種類名を用いているので一般名、主な商品名、化学名を知りたい場合にはこの表によってご承知願いたい。

なお、農薬には種類名、一般名、商品名、化学名などがありそれぞれ重要な意義をもっているが、命名原則については現在成案が得られつつあり、本表の化学名はその成案に従って表現されている。

種類名 Kind Name	一般名 Common name	主な商品名 Trade name	化学名 Chemical name
アトラジン	atrazinc	ゲザプリム	2--chloro-4,6-bis(isopropylamino)-1,3,5-triazine
アルドリン	aldrin	アルドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene
エンドリン	endrin	エンドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo-1,4-endo-5,8-dimethanonaphthalene
キノキサリン系		モレスタン	S,S-6-methylquinoxaline-2,3-diyl dithiocarbonate
キャプタン	captan	オーソサイド	N-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarb-oximide
クロラムフェニコール	chloramphenicol	シラハゲンC	
クロルプロピレート	chloropropylate	クロルマイト	isopropyl <i>p,p'</i> -dichlorobenzilate
クロルベンジルレート	chlorobenzilate	アカール	ethyl <i>p,p'</i> -dichlorobenzilate
ケルセン		ケルセン	2,2,2-trichloro-1,1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethanol
ジクロン	dichlone	マルキノ	2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone
ジフェニルスルフィド	tetrasul	アニマート	2,4,5,4'-tetrachlorodiphenyl sulfide
ダイホルタン		ダイホルタン	N-(1,1,2,2-tetrachloroethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide
チオメトン	thiometon	エカテン	S-(2-ethylthioethyl) dimethyl phosphorothiothionate
ディルドリン	dieldrin	ディルドリン	1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo-1,4-exo-5,8-dimethanonaphthalene
テトラジフォン	tetradifon	テデオ	2,4,5,4'-tetrachlorodiphenyl sulfone
テロドリン		テロドリン	1,3,4,5,6,7,8,8-octachloro-1,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methanoisobenzofuran
トリアジン		トリアジン	2,4-dichloro-6-(0-chloroanilino)-1,3,5-triazine
トリエタジン	trietazine	ゲザフロック	2-chloro-4-diethylamino-6-ethylamino-1,3,5-triazine
フォルベット	folpet	フォルベット	N-trichloromethylthio-phthalimide
プロバジン	propazine	ゲサミル	2-chloro-4,6-bis(isopropylamino)-1,3,5-triazine
ヘプタクロル	heptachlor	ヘプタ	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene
ベンゾエピン	endosulfan	マリックス	6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3-oxide
ポリオキシ		ポリオキシ	
メチルジメトン	demeton-S-methyl	メタシストック	S-(2-ethylthioethyl) dimethyl phosphorothionate
リニロン	linuron	アフロン	3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
BCPE			1,1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethanol
BHC	BHC	BHC	mixed isomers of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane
CAT	simazine	シマジン	2-chloro-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazine
CBA		ミノコール	pentachloro benzaldoxime
CBN	barban	カルバイン	4-chloro-2-butynyl <i>m</i> -chlorocarbanilate
CMMP		ダクロン	3-chloro-2-methyl- <i>p</i> -valerotoluidide
CMP	phenkapton	フェンカプトン	S-(2,5-dichlorophenyl thiomethyl) diethyl phosphorothiothionate
CNA		レジサン	2,6-dichloro-4-nitroaniline
CNP		MO	<i>p</i> -nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether
CPA		ラブコン	pentachlorophenyl acetate
CPAS			<i>p</i> -chlorophenyl 2,4,5-trichlorophenylazo sulfide
CPCBS	chlorphenson	ザビラン	<i>p</i> -chlorophenyl <i>p</i> -chlorobenzenesulfonate
CPMC		ホップサイド	<i>o</i> -chlorophenyl methylcarbamate
DCBN		ブレフィックス	2,6-dichloro thiobenzamide
DCIP		ネマモール	2-chloro-1-methylethyl ether
DCMU	diuron	カーメックス	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
D CPA	propanil	スタム	3,4-dichloropropionanilide
DDDS			bis(<i>p</i> -chlorophenyl) disulfide
<i>p,p'</i> -DDT		DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethane
DDVP	dichlorvos	DDVP	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate
DEP	trichlorfon	ディブテックス	dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate
DNB P		ドルマント	2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol
DPA		ダウボン	sodium 2,2-dichloropropionate
ECP		VC	diethyl 2,4-dichlorophenyl phosphorothionate
EPN		EPN	ethyl <i>p</i> -nitrophenyl phenyl phosphonothionate
EPBP		エッセブン	2,4-dichlorophenyl ethyl phenylphosphonothionate
IBP	fenoprop	キタジンP	2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid
IPC	chlorpropham	クロロIPC	S-benzyl diisopropyl phosphorothiolate
MCC		スエップ	isopropyl <i>m</i> -chlorocarbanilate
MCPA	MCPA		methyl 3,4-dichlorocarbanilate
MCPB	MCPB		[(4-chloro-0-tolyl)oxy] acetic acid
MCPCA		マビカ	[(4-chloro-0-tolyl)oxy] aceto-0-chloronilide
MCP P		MCP P	potassium 2-[(4-chloro-0-tolyl)oxy]propionate
MEP	fenitrothion	スミテオン	dimethyl 3-methyl-4-nitrophenyl phosphorothionate
MNFA	monuron	ニツソール	N-methyl-N-(1-naphthyl) fluoroacetamide
MPMC		メオパール	N'-(4-chlorophenyl)NN-dimethylurea
MPP	fenthion	バイジット	3,4-xylyl methylcarbamate
NAC	carbaryl	テナボン	dimethyl 3-methyl-4-methylthiophenyl phosphorothionate
NIP	nitrophen	ニップ	1-naphthyl N-methylcarbamate
2,4PA		2,4-D	2,4-dichlorophenyl <i>p</i> -nitrophenyl ether
PCBA		プラスチック	ethyl 2,4-dichlorophenoxyacetate
PCMN		オリゾン	pentachlorobenzyl alcohol
PCNB		ペンタゲン	pentachloromandelonitrile
PCP		クロン	pentachloronitrobenzene
2,4,5-T		ウィードン	sodium pentachlorophenoxide
TCA		ウェルゼン	butoxyethyl 2,4,5-trichlorophenoxyacetate
TPN		ダコニール	sodium trichloroacetate
			tetrachloro isophthalonitrile

事務分掌図 (45. 5. 1. 現在)

()は事務取扱
または併任



農薬検査所報告：既刊

第1号	68頁	昭 25. 3. 31
第2号	139頁	昭 26. 3. 31
第3号	110頁	昭 27. 3. 31
第4号	54頁	昭 30.12.25
第5号	68頁	昭 34. 3. 31
第6号	84頁	昭 38. 3. 31
特別号	69頁	昭 39.10.31
第7号	104頁	昭 42. 3. 31
第8号	141頁	昭 43. 3. 31 (創立20周年記念号)
第9号	48頁	昭 44. 3. 31

Back numbers :

Annual Report of the Agricultural Chemical Inspection Station

No. 1	68p.	March 31, 1950
No. 2	139p.	March 31, 1951
No. 3	110p.	March 31, 1952
No. 4	54p.	December 25, 1955

Bulletin of the Agricultural Chemicals Inspection Station

(the renewed name of "Annual Report of the Agricultural Chemical Inspection Station")

No. 5	68p.	March 31, 1959
No. 6	84p.	March 31, 1963
Special Issue	69p.	October 31, 1964
No. 7	104p.	March 31, 1967
No. 8	141p.	March 31, 1968

(Jubilee issue in commemoration of the 20th anniversary of the station)

No. 9	48p.	March 31, 1969
-------	------	----------------

昭和 45 年 5 月 25 日 印刷
昭和 45 年 5 月 31 日 発行

農薬検査所報告 第10号

農 林 省 農 薬 検 査 所
〒187 東京都小平市鈴木町 2-772
電話 小金井 0423-83-2151(代)

印刷所 統計印刷工業株式会社
印刷者 興 石 博
〒102 東京都千代田区飯田橋2-17-9
電話 261-8501(代)