

ISSN 1880-5701

No. 11

October, 1971

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

農薬検査所報告

第 11 号

昭和 46 年 10 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
百			弘
渡	辺	孝	弘
松	谷	茂	伸
橋	本		康
中	村	広	明

EDITORS

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

は し が き

昨年から本年にかけて、世界的な人間尊重の風潮をバックに、農薬使用の規制を軸とする、農薬取締法改正と、付属する政令、省令の公布が行なわれました。この改正で、「作物残留性」、「土壌残留性」、「水質汚濁性」農薬の概念が、法的に確立されましたが、その結果DDT、BHC、ドリン剤などの使用は強く規制され、農薬として過去のものとなりつつあります。かような背景を担って、農薬界は科学技術の一層隆昌に向わなければならない段階にあります。

このような時にあたり、当所の組織規程にも「検査に関する調査研究を行なうこと」の項を加えることになりました。このことは永年の懸案でありましたが、今後の業務推進上益するところが少なくないと考えております。

昨年に引続いて、職員の尽力により、ここに第11号を世に送る運びとなりました。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 46 年 10 月

鈴木 照 磨

目 次

昭和45年度における農薬検査所の概況	7
Ⅰ 総 務	7
Ⅱ 検査業務	10
Ⅲ 調査・研究活動	12
Ⅳ 各課紹介	13
化学課	13
生物課	14
農薬残留検査課	14
原 著	
鈴木啓介・永吉秀光・柏 司：農薬の系統的定性，定量分析 第4報 薄層クロマトグラフィーによる農薬の類別 (1)	17
鈴木啓介・宮下紘一・柏 司：農薬の系統的定性，定量分析 第5報 塩素を含む農薬の呈色反応	25
俣野修身・行本峰子・西島 修・柏 司：テトラジホン剤中に混入した2,4,5-Tの化学的 および生物的定量	32
西島 修・俣野修身・柏 司：ピクロラム除草剤のガスクロマトグラフィーによる分析	37
小田雅朋・行本峰子：稲茎葉中の propanil 分解酵素の部分精製とその酵素の 2, 3 の性質について	41
川原哲城・横田忠夫：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第3報 分析の濃縮操作によるBHC, EPNの損失	45
川原哲城・柰 雅雄：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第4報 土壌中の有機塩素系殺虫剤の分析法	47
川原哲城・中村広明：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第5報 なすによる土壌中の有機塩素剤の吸収移行	51
川原哲城・中村広明：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第6報 茶中のDDTとBHCについて	55
川原哲城・柰 雅雄・中村広明：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第7報 市販紙巻たばこ中の有機塩素剤	59
川原哲城・中村広明：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第8報 有機塩素剤のたばこによる吸収移行について	61
川原哲城・高沼重義・和田健夫・呉羽好三・中村広明：作物および土壌に残留する 有機塩素剤に関する研究 第9報 高冷地野菜地帯での有機塩素系殺虫剤の吸収	67
川原哲城・中村広明：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第10報 稲わら中のBHC	73
川原哲城・松浦邦昭・中村広明：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第11報 山林の土壌および河川中のBHC	76

川原哲城：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第12報 かぶによるアルドリノ、ディルドリンの吸収	81
川原哲城：キャベツにおけるMEP残留量のバラツキ	87
川原哲城・前田博利：メソミルの残留分析	89
川原哲城・石井康雄・渡辺孝弘・藤本雄一・中村広明：作物体中の農薬の残留量 (ヒドロキシイソキサゾール、プラナビン、ベノミル、バーナレート、NH-6967)	95
渡辺孝弘・藤本雄一・中村広明：なすによるひ素および鉛の土壌からの吸収移行について	101
藤本雄一・中村広明：有機ひ素剤を散布したいちごにおけるひ素の残留	106
西内康浩・杉本 溥：アズキノウムシによる土壌施用殺虫剤の簡易スクリーニング法	108
松谷茂伸：寄主植物の栄養条件がニセナミハダニ、 <i>Tetranychus telarius</i> (L.) の発育・繁殖および薬剤感受性におよぼす影響 第1報 ちっ素	112
岡田利承：ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす寄主植物根の渗出液の作用の安定性	118
桜井 寿・島田徳治：植物病原菌に対するアクチノマイシンC群抗生物質の抗菌力について (予報)	122
正垣 優・吉田孝二：農薬の各種作物に対する薬害について I カーバメート系殺虫剤 (その1)	127
短 報	
西島 修・俣野修身・柏 司：抗生物質のガスクロマトグラフィーによる分析	133
川原哲城・高沼重義・中村広明：長野県産米中の有機塩素剤の残留	136
渡辺孝弘・中村広明・柏 司：市販野菜・果物中の鉛残留量(3)	137
藤本雄一・中村広明：市販野菜・果物中のひ素残留量(2)	139
島田徳治・吉田孝二：新有機塩素系いもち病防除薬剤、フサライド剤の二次薬害の検定	141
正垣 優・吉田孝二：DDVP乳剤による八重桜の薬害	143
抄 録	
柏 司・恩田恭子・西島 修・鈴木啓介：薄層クロマトグラフィーを用いた農薬分析法の研究 第1報 乾式薄層クロマトグラフィー条件の検討	145
山内正雄・田中文隆：硝酸ピスマスによるマラソンの吸光光度定量法	145
山内正雄：稲および白菜におけるマラソン残留量の定量	146
山内正雄：野菜、果実類におけるマラソンの残留分析法について	146
鈴木啓介・柏 司：チオシアン酸水銀を用いた吸光光度法による製剤中の N-(トリクロロメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシミドの定量	147
橋本 康・後藤真康：Dry film 法におけるコナマダラメイガ幼虫のメチルパラチオン附着量	147
橋本 康・深見順一：経口的および局所的に処理した農薬のコイに対する毒性	148
桜井 寿・赤柴健夫・鈴木三郎：ポリオキシシンの化学構造と生物活性	148
資 料	
農薬取締法改正の背景とその経緯	151
新規化合物登録状況 (昭和45農薬年度)	173
農薬名対照表、索引	174
メ	40, 44, 50, 54, 105, 150

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION

No. 11 (October, 1971)

CONTENTS

Activities of the Station in 1970 (April, 1970~March, 1971)	16
Originals :	
Suzuki, K., Nagayoshi, H. and Kashiwa, T. : The systematic identification and determination of pesticides. Part 4. Classification of 96 pesticides by thin layer chromatography.	17
Suzuki, K., Miyashita, K. and Kashiwa, T. : The systematic identification and determination of pesticides. Part 5. Color reaction of 30 pesticides containing chlorine with some reagents.	25
Matano, O., Yukimoto, M., Nishijima, O. and Kashiwa, T. : Chemical and biological determination of 2,4,5-T in tetradifon formulations.	32
Nishijima, O., Matano, O. and Kashiwa, T. : Determination of picloram in formulations by gas chromatography as trimethylsilyl ester.	37
Oda, M. and Yukimoto, M. : Partial purification and properties of an propanil hydrolysis enzyme from rice.	41
Kawahara, T. and Yokota, T. : The amount of pesticides lost during evaporation procedure.	45
Kawahara, T. and Moku, M. : Extraction of chlorinated hydrocarbons from soil.	47
Kawahara, T. and Nakamura, H. : Absorption of some chlorinated hydrocarbon insecticides from soils by eggplants.	51
Kawahara, T. and Nakamura, H. : DDT and BHC residues in green tea.	55
Kawahara, T., Moku, M. and Nakamura, H. : Organochlorinated hydrocarbon pesticide residues in marketed cigarettes.	59
Kawahara, T. and Nakamura, H. : Absorption and translocation of chlorinated hydrocarbons in tobacco.	61
Kawahara, T., Konuma, S., Wada, T., Kureha, Y. and Nakamura, H. : Absorption and translocation of chlorinated hydrocarbons into crops in the high-cooling region.	67
Kawahara, T. and Nakamura, H. : BHC residues on and in straw of rice.	73
Kawahara, T., Matsu-ura, K. and Nakamura, H. : BHC in soil and river water in a forest.	76
Kawahara, T. : Absorption and translocation in turnip of aldrin and dieldrin.	81
Kawahara, T. : Variation of MEP residue in and on cabbage.	87
Kawahara, T. and Maeda, H. : Residue analysis of Mesomil in crops.	89
Kawahara, T., Ishii, Y., Watanabe, T., Fujimoto, Y. and Nakamura, H. : Pesticide, fungicide and herbicide residues on and in food crops.	95
Watanabe, T., Fujimoto, Y. and Nakamura, H. : Absorption of arsenic and lead by eggplant from soil and their translocation.	101
Fujimoto, Y. and Nakamura, H. : Arsenic residue in strawberry.	106

Nishiuchi, Y. and Sugimoto, A. : On a simplified testing method for screening soil insecticides by the use of Adzuki-bean weevils,	108
Matsutani, S. : Effects of host plant nutrition on development, reproduction and susceptibility to acaricides of carmine spider mite, <i>Tetranychus telarius</i> (L.). Part I. Nitrogen,	112
Okada, T. : Stability of the effect of root diffusates of host plants on the hatching of <i>Heterodera glycines</i> ICHINOHE,	118
Sakurai, H. and Shimada, T. : Studies on the antimicrobial activities of actinomycin C-group antibiotics against phytopathogenic microorganisms (preliminary report),	122
Shogaki, Y. and Yoshida, K. : Phytotoxicity of crops by agricultural chemicals. Part 1. Carbamate insecticides (1),	127
Short Communications :	
Nishijima, O., Matano, O. and Kashiwa, T. : Esterification of antibiotics with silylation reagents for gas chromatographic determination,	133
Kawahara, T., Konuma, S. and Nakamura, H. : Chlorinated hydrocarbon insecticide residues in rice grain,	136
Watanabe, T., Nakamura, H. and Kashiwa, T. : Lead residues in vegetables and fruits (3),	137
Fujimoto, Y. and Nakamura, H. : Arsenic residues in vegetables and fruits(2),	139
Shimada, T. and Yoshida, K. : Phytotoxicity test of futharide, a newly developed fungicide for rice-blast,	141
Syogaki, Y. and Yoshida, K. : Phytotoxicity of DDVP for Fugenzo, a species of cherries,	143
Abstracts :	
Kashiwa, T., Onda, K. and Suzuki, K. : Study for analysis of pesticide by thin-layer chromatography. (Part 1) Dry thin-layer chromatography of pesticides,	145
Yamauchi, M. and Tanaka, F. : Spectrophotometric determination of malathion with bismuth nitrate,	145
Yamauchi, M. : Determination of malathion residues on and in rice plant and Chinese cabbage,	146
Yamauchi, M. : Determination method of malathion residues on and in vegetables and fruits,	146
Suzuki, K. and Kashiwa, T. : Spectrophotometric determination of <i>N</i> -(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide (captan) in formulations with mercuric thiocyanate,	147
Hashimoto, Y. and Goto, S. : The amount of methyl parathion accepted by larvae of the almond moth, <i>Cadra cautella</i> WALKER, in dry film method,	147
Hashimoto, Y. and Fukami, J. : Toxicity of orally and topically applied pesticide ingredients to carp, <i>Cyprinus carpio</i> LINNE,	148
Sakurai, H., Akashiba, T. and Suzuki, S. : The structure-activity relationship of polyoxins,	148
Aids for Pesticide Workers :	
Background and process of amendment of Agricultural Chemicals Regulation Law,	151
List of newly registered pesticides (October, 1969~September, 1970),	173
Kind, common, trade names and index for pesticides appearing in this issue,	174

昭和45年度における農薬検査所の概況

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

	46. 3. 31 現在職員数		
	行政(一)	行政(二)	計
所 長	1		1
総 務 課	8	1	9
庶 務 係			
会 計 係			
調 査 係			
化 学 課	12		12
検 査 管 理 官			
第 1 係			
第 2 係			
第 3 係			
第 4 係			
生 物 課	11		11
検 査 管 理 官			
昆 虫 係			
病 理 係			
生 理 係			
農薬残留検査課	14		14
検 査 管 理 官			
連 絡 調 整 係			
残留化学検査第1係			
残留化学検査第2係			
残留化学検査第3係			
残留生物検査係			
生 物 毒 性 係			
計	46	1	47

(注) 45. 4. 20農薬残留検査課となる。

3. 定 員

行政(一) 所 長	1
課 長	4
係長(総務課)	3
検 査 員	33

一般職員	5
計	46
行政(二) 技能職員(乙)	1
計	1
合 計	47

4. 職員の異動 (45. 4. 1~46. 3. 31)

退 職 なし

転 入

官 氏 名	発 令 事 項		
	年月日	旧	新
事 持田 茂	45. 4. 1	(新規採用)	総務課
技 永吉 秀光	"	(")	生物課
技 小林 直人	"	植物防疫課	化学課
技 壘 雅雄	"	総理府	農薬残留検査室
技 下村 博	45. 4. 20	函館統計調査事務所	農薬残留検査課
事 白井 健次	45. 7. 1	東京営林局	総務課
技 遠藤巳喜雄	46. 3. 16	(新規採用)	農薬残留検査課

転 出

官 氏 名	発 令 事 項		
	年月日	旧	新
事 阪本 範男	45. 4. 1	総務課	神奈川県労働基準局
技 前田 博利	"	化学課	東京工業大学
事 戸田 敏夫	45. 6. 16	総務課	東京肥飼料検査所

所内の異動

官 氏 名	発 令 事 項		
	年月日	旧	新
技 中村 廣明	45. 4. 20	農薬残留検査室長	農薬残留検査課長
		農薬残留検査室	農薬残留検査課
		生物毒性係長	生物毒性係長
		事務取扱	事務取扱
技 伊東富士雄	"	農薬残留検査室	農薬残留検査課
		検査管理官	検査管理官
技 橋本 康	"	農薬残留検査室	農薬残留検査課
		検査管理官	検査管理官
		農薬残留検査室	農薬残留検査課
		残留生物検査係	残留生物検査係
		長事務取扱	長事務取扱

技	渡辺 孝弘	45. 4. 20	農薬残留検査室 残留化学検査第 2係長	農薬残留検査課 残留化学検査第 2係長	技	橋本 康	45. 5. 1		農薬残留検査課 残留生物検査係 長事務取扱を免 ずる 農薬検査所総務 課の併任を解除 する
技	川原 哲城	"	農薬残留検査室 残留化学検査第 1係長	農薬残留検査課 残留化学検査第 1係長	技	西内 康浩	"	生物課	農薬残留検査課 生物毒性係長
技	岡田 利承	"	農薬残留検査室 残留化学検査第 3係長併任	農薬残留検査課 残留化学検査第 3係長併任	技	石井 康雄	"	化学課	農薬残留検査課 残留化学検査第 3係長
技	岡田 利承	"	農薬残留検査室 連絡調整係長	農薬残留検査課 連絡調整係長	技	岡田 利承	"	農薬残留検査課 連絡調整係長	生物課昆虫係長
技	百 弘	"	農薬残留検査室	農薬残留検査課	技	川原 哲城	"		農薬残留検査課 残留化学検査第 3係長の併任解 除
技	宮下 紘一	"	"	"	技	百 弘	"	農薬残留検査課	化学課
技	西島 修	"	"	"	技	宮下 紘一	"	"	"
技	正垣 優	"	"	"	技	西島 修	"	"	"
技	壺 雅雄	"	"	"	技	永吉 秀光	"	生物課	"
技	柏 司	45. 5. 1		化学課第4係長 事務取扱を免ず る	技	正垣 優	"	農薬残留検査課	生物課
技	吉田 孝二	"		生物課昆虫係長 事務取扱を免ず る	技	馬場 洋子	"	生物課	農薬残留検査課
技	中村 廣明	"		農薬残留検査課 生物毒性係長事 務取扱を免ずる	技	藤本 雄一	"	化学課	"
技	山内 正雄	"		農薬残留検査課 残留生物検査係 長事務取扱	技	小林 直人	"	"	"
技	橋本 康	"		化学課第4係長 事務取扱					植物防疫課併任
				農薬残留検査課 連絡調整係長事 務取扱					

5. 外国出張 (45. 4. 1~46. 3. 31)

化学課長 柏 司：第7回国際植物保護会議に出
席のためフランス国へ (45. 9. 19~45. 9. 27)

6. 研 修 (45. 4. 1~46. 3. 31)

官	氏 名	所 属	期 間	事 項	場 所
技	永吉 秀光	化 学 課	45. 4. 2	昭和45年度中級、初級試験採用者研	農林省農林研修所 (東京都八王子市)
技	壺 雅雄	農薬残留検査課	45. 4. 9	修	
技	渡辺 孝弘	農薬残留検査課	45. 4. 13 45. 5. 20	昭和45年度第7回放射性薬剤短期課 程研修	科学技術庁放射線医学総合研究所 (千葉県千葉市)
技	宮下 紘一	化 学 課	45. 5. 25 46. 3. 20	昭和45年度初級職員技術研修	農林省農林研修所 (東京都八王子市)
技	俣野 修身	化 学 課	45. 7. 30 45. 8. 28	昭和45年度日本原子力研究所ラジオ アイソトープ研修所国家公務員研修 第90回基礎課程	日本原子力研究所ラジオアイソトープ 研修所 (東京都)
技	正垣 優	生 物 課	45. 8. 25 45. 8. 29	雑草防除夏期研究会	栃木県那須町
技	石井 康雄	農薬残留検査課	45. 10. 18 45. 10. 22	公害に関連する残留農薬分析の技術 研修	京都大学農学部農薬研究施設、大阪市 立衛生研究所、国立衛生試験所大阪支 所
技	西内 康浩	"	46. 1. 29 46. 1. 30	化学薬品の毒性問題とその防災、公 害対策に関する研修	工業技術会館 (東京都)
技	桜井 寿	生 物 課	46. 2. 22 46. 3. 7	施設栽培における病害の防除法に関 する研修	高知県農林技術研究所 (高知県伊野町)
技	藤本 雄一	農薬残留検査課	46. 3. 9 46. 3. 17	有機りん剤の残留分析法に関する研 修	東北大学医学部薬学科衛生化学教室 (仙台市星陵町)

(外国研修生)

氏名	期間	事項	依頼者	場所
蔡 恵 行	45. 6. 15 45. 9. 14	北東アジア計画による研修, 農薬行政について	海外技術協力事業団	当 所

(国内研修生)

氏名	期間	事項	依頼者	場所
輸出品検査所分析担当職員	45. 7. 21 45. 7. 24	残留農薬分析研修会	農林省農林經濟局	農薬検査所, 東京輸出品検査所
東京都庁職員, 農業改良普及員, 生活改良普及員, 病害虫防除所職員 32名	45. 10. 30	農薬の残留問題と安全使用に関する研修会	東京都農林部	当 所
26都道府県担当者 (45年度分析機器設置県) 42名	45. 11. 9 45. 11. 21	農薬の分析技術等に関する研修	農林省農政局	"
東京輸出品検査所 武内良雄 他 9名	45. 12. 1 46. 1. 18	昭和45年度初級職員技術研修 (農薬化学専攻課程)	農林研修所	"
静岡県技師 福井 靖之	45. 5~ 7	残留農薬分析技術研修	静岡県	当 所
神奈川県技師 浅見 宏	45. 6~ 8	"	神奈川県	"
東京都技師 金丸日又男	45. 6~ 8	"	東京都	"
長野県技師 高沼 重義	45. 6~ 9	"	長野県	"
岐阜県技術吏員 横田 忠夫	45. 9~11	"	岐阜県	"
新潟県技師 小山 正一	45. 9~10	"	新潟県	"
長野県技師 和田 健夫	45. 11~ 46. 1	"	長野県	"
福岡県専門研究員 金房 和己	45. 12~ 46. 1	"	福岡県	"
福岡県技師 庄籠 徹也	45. 12~ 46. 1	"	"	"
農林省静岡輸出品検査所技官 山根 知之	46. 1	"	静岡輸出品検査所	"
新潟県技師 桜井 精	46. 2~ 3	"	新潟県	"
埼玉県技師 藤田 耕朗	46. 2~ 3	"	埼玉県	"
福岡県専門研究員 松井 幹夫	46. 2~ 3	"	福岡県	"
福岡県技師 吉村大三郎	46. 2~ 3	"	"	"

個人研修について——残留農薬の分析はガスクロマトグラフィーをはじめとする最新の機器によることが多く、また食品や土壌等からの分離、抽出、精製、濃縮等の技術も多岐にわたるので、一般の化学分析に素養のある者でも、その修得には数十日の実地訓練を必要とする。

しかし、この種の専門家は非常に少なく、とくに昭和44年度から始まった都道府県における残留農薬の分析機

器設置事業の進展ともなうて、分析担当者の養成が焦眉の問題となってきた。そこで、45年4月に「個人研修生の受入」について、1人原則として3カ月間の基本研修課程を設けて、各方面の要望に応えることとした。

上の表の14氏は、それぞれ所属機関の要望事項になつて来所したが、研修後期にはその目的をはほぼ達成されたばかりでなく、当所職員との共同による調査、研究の実をあげた例もある。

7. 予 算

昭和45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	42	43	44	45
印紙収入	3,322	4,997	4,722	4,498
農薬登録手数料	3,290	4,993	4,713	4,495
農薬依頼検定手数料	32	4	9	3
現金収入	423	271	391	195
版権及び特許権等収入	286	129	197	0
その他	137	142	194	195
合 計	3,745	5,268	5,113	4,693

B 年度別歳出予算額 (単位千円)

区 分	42	43	44	45
人 当 経 費	33,446	38,709	43,501	56,872
運 営 事 務 費	3,154	4,165	4,201	6,145
農薬検査事業費	12,064	11,728	15,761	20,916
小 計	48,664	54,602	63,463	83,933
施 設 整 備 費	6,684	33,281	26,545	9,449
合 計	55,348	87,883	90,008	93,382

8. 施 設

A 昭和45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
45.12.	増 設	建物	農薬保管庫	72m ²	
45.12.	"	"	人工降雨装置付農薬散布室	44m ²	

B 施設の現状

(1) 土 地

区 分	所 在 地	敷地面積
庁舎及び圃場敷地	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	14	516m ²	
倉 庫 建	1	17m ²	
宿 舎	5	333m ²	
計		2,731m ²	

9. 購入物品

年月	品 目	摘 要	価 格
45. 8.	二光路分光光度計		776,000
45. 8.	ガスクロマトグラフ	JGC-1100 日本電子	1,150,000
45.10.	デンシトメーター	ジョイス社製	2,487,000
46. 1.	放射能測定装置	日本無線医理工学	1,365,000
46. 2.	ガスクロマトグラフ	柳本製	700,000
46. 3.	真空凍結乾燥機	西独ライポルト社製	1,641,395
46. 3.	デジタルポーラログラフ	柳本PE-21	1,223,000
46. 3.	不純物分離精製装置	コンテス社	300,000

II 検 査 業 務

1. 農薬の登録状況 (173 ページ参照)

昭和45農薬年度(44.10~45.9)に新たに登録された農薬は766件であり、再登録された農薬は1,329件で、45農薬年度末における有効登録件数は6,380件となり、前年度に比較して111件の増加となっている。

新たに登録された農薬の内訳は、殺虫剤402件(52.5%) 殺菌剤131件(17.1%) 殺虫殺菌剤120件(15.7%) 除草剤70件(9.1%) 農薬肥料、殺そ剤、植物成長調整剤とその他薬剤を含めて43件(5.6%)となっている。

このうち、新規化合物製剤として登録されたものは、殺虫剤2、殺菌剤2、除草剤9、植物成長調整剤2の合計15種類であり、新しい製剤形態のものとしては、殺虫剤22、殺菌剤11、殺虫殺菌剤17、除草剤15、植物成長調整剤1の合計66種類となっている。

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、キャベツのアブラムシ類、アオムシなどを対象にメソミル剤(ランネート水和剤)と、りんご、なしのクワコナカイガラムシを対象に寄生蜂剤(クワコナコバチ)が登録された。

新しい製剤形態のものとしては、稲作害虫を対象と1-

た有機りん剤とカーバメート剤の混合剤が主体を占めたほか、散布の際のドリフト防止を目的としたMEP・NAC粉粒剤(スミナック粉粒剤D)、ダイアジノン粉粒剤(ダイアジノン微粒剤5)、BPMC粉粒剤(バッサ微粒剤T)などの粉粒剤3種が登録された。

〔殺菌剤〕新規化合物製剤としては、稲のいもち病を対象にフサライド剤(ラブサイド粉剤、同水和剤)と、豆類のきんかく病を対象にエソマイシン剤(エソノマイシン)が登録された。

新しい製剤形態ではポリオキシソキサゾール粉剤(タチガレン粉剤)、TPN粉剤、同くん煙剤(ダコニール粉剤、同くん煙剤)が登録された。

〔殺虫殺菌剤〕新しい製剤形態のものは前年度に比べて半減しているが、稲の主要害虫といもち病の同時防除を目的とした製剤が主体を占めている。組合わせに用いられているのは、殺虫剤では、EPN、MPP、MEP、CYP、NAC、MPMC、MTMC等、殺菌剤ではカスガマイシン、EDDP、IBP等となっている。なお粉粒剤としてMEP・NAC・有機ひ素粉粒剤(アソスミナック粉粒剤D)が登録された。

〔除草剤〕新規化合物製剤としては、稲用としてフロロジフェン除草剤(プレホラン粒剤)、フェノチオール除草剤(水中ゼロワソ)、CDAA・MCPCA除草剤(マビカCD粒剤)、トリフルラリン・MCPAN除草剤(エムフラン粒剤)、CFNP・CNP・MCP除草剤(ベルポー粒剤)が登録された。果樹用としてはターバシル除草剤(シンパー)がみかん畑の1年生雑草を対象に、畑作用としてDMNP除草剤(ファーメイド乳剤)(麦畑)、アラクロール除草剤(ラッソー乳剤)(そ菜畑)が登録された。また、MBPMC・MCP除草剤(AZAK)が芝

の除草剤として登録された。

新しい製剤形態の製剤では、2,4 PA・ATA除草剤(カリアートル微粒剤)が登録されている。

〔植物成長調整剤〕新規化合物製剤としてりんごのさび果防止を目的としたサビノックとニカソールがある。

2. 農薬の検査取締状況

45年(45.1~12)における農薬の検査取締は、最近登録された農薬、経時変化の大きい農薬、前年度の検査で有効成分の含有量が欠減していた農薬および最近公定検査法が設定された農薬等を対象に集取りし、検査をした。

集取検査の総数は1,064件で、このうち化学検査の結果、有効成分含有量の欠減により不合格となったものは9件、生物検査の結果不合格となったものは1件であった。このほか、物理性(乳化安定性、色調等)の面で通常の製品より劣るもの、有効年月内に有効成分含有量が表示値を割るおそれのあるものもみられたので、不合格品を含めて当該製造業者に対して品質の保持等に関し適正な措置をするよう指導をしている。また、農薬のラベル表示に適正を欠くもの、内容量不足などもみられた。

なお、農薬等の検定依頼を受けたものは17件であり、そのうち官公庁からの依頼は12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(46.9)までに農薬公定検査法として設定されたものは106件である。前報(検査所報告10号)以降に公定検査法が設定されたものはつぎの5薬剤である。すなわち、昭和45年9月7日にPAP乳剤、CPMC粉剤、NIP除草剤(乳剤)、CNP除草剤(粒剤)、ストレプトマイシンを主成分とする製剤(液剤、水和剤、粉剤)について検査法が設定された。

農 薬 年 度	41	42	43	44	45
新 規 登 録	591	717	820	1,145	766
殺 虫 剤	258(43.7)	334(46.6)	307(37.4)	438(38.3)	402(52.5)
殺 菌 剤	126(21.3)	158(22.1)	198(24.2)	214(18.7)	131(17.1)
殺 虫 殺 菌 剤	66(11.2)	145(20.2)	204(24.9)	313(27.3)	120(15.7)
除 草 剤	109(18.4)	54(7.5)	74(9.0)	141(12.3)	70(9.1)
殺 虫 除 草 剤	1	0	0	1	0
農 薬 肥 料	4	6	18	15	2
殺 そ 剤	3(5.4)	3(3.6)	7(4.5)	1(3.4)	9(5.6)
植 物 成 長 調 整 剤	5	3	7	4	10
そ の 他	18	14	5	18	22
再 登 録	975	1,267	1,211	1,109	1,329
計	1,566	1,984	2,031	2,254	2,095

Ⅲ 調査・研究活動

(昭和45年1月1日～46年3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のほかにも多く、かつ多方面にわたっているため、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

○西沢吉彦*・鈴木幸男*その他柏司:「最新農薬概論」(広川書店)(1970年4月刊)

(2) 研究会等への寄稿原著

- 小田雅庸・鈴木啓介・柏司:ダイホルタンの分析法 農薬生産技術 No. 22: 53~54 (1970)
- 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 V 水産増殖 17 (5/6): 241~246 (1970)

(3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説や解説

- 田中昭吾:農薬が農家の手に入るまで 山梨の園芸 18 (4): 23~31 (1970)
- 柏司・川原哲城・鈴木啓介・俣野修身:農薬分析 分析化学 19 (13)(進歩総説): 119R~128R (1970)
- 俣野修身:種類名「粉粒剤について」 植物防疫 24: 347~349 (1970)
- 岡田利承: BHC 代替農薬の特性と適用害虫 森林防疫 20 (1): 6~11 (1971)
- 西内康浩:低毒性農薬の紹介とその正しい使い方 農業富民 42 (4): 45~49 (1970)
- 橋本康:農薬の魚類に及ぼす影響 今月の農薬 14 (12): 28~30 (1970)
- 橋本康: Evaluation of fish-toxicity of agricultural chemicals Japan Pesticide Information No. 3: 15~18 (1970)
- 橋本康:リンゴの成長調整剤の利用 果実日本 25 (5): 16 (1970)
- 橋本康:残留の少ない土壌殺虫剤 今月の農薬 15

(1): 58~60 (1971)

- 中村広明:農薬公害のとらえかたと対処の方法 農薬の改良 18 (3): 60~65 (1971)
- 川原哲城・柏司:農薬の残留分析 分析化学 20: 367~376 (1971)
- 渡辺孝弘・後藤真康・柏司:交流ポラログラフイーによる玄米中の亜鉛の定量 農薬生産技術 No. 21: 30 (1970)
- 葭原敏夫*・気賀沢和男*・岡田利承:十勝地方における火山灰土壌と線虫の分布 北農 37 (7): 29~35 (1970)

(4) その他の刊行物所載の報告・資料

- 中村広明:フランス国立農学研究所 農薬 18 (1): 32~33 (1971)
- 吉田孝二・西内康浩・橋本康:水田に使用される農薬「混合製剤」の魚類に対する毒性の評価について 農薬生産技術 No. 21: 61~66 (1970)

(5) 学会報告

- 日本応用動物昆虫学会
昭和45年度大会(昭45.4 岡山)
- 岡田利承:ダイズシストセンチュウのふ化条件の季節的な差 第54回例会(昭45.10 東京)
- 杉本溥:ツマグロヨコバイの大量飼育法 日本植物病理学会
昭和45年度大会(昭45.4 東京)
- 桜井寿・赤柴健夫*・鈴木三郎*:ポリオキシソンの抗菌力について(第3報)化学構造と生物活性

(6) 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 関東東山病害虫研究会(昭45.2)
- 鈴木照磨:最近における農薬の諸問題 京都府植物防疫職員研修会(昭45.3)
- 鈴木照磨:最近における農薬の諸問題 農林水産航空協会研修会(昭45.5)
- 鈴木照磨:最近における農薬の諸問題 島根県植物防疫20周年記念大会(昭45.7)
- 鈴木照磨:最近における農薬の諸問題 天竜峡夏期大学(昭45.8)
- 鈴木照磨:最近における農薬の諸問題 石川県果樹研究会(昭45.11)
- 鈴木照磨:農薬取締法改正後の農薬事情 NHK(昭45.12)
- 柏司:農薬の安全使用について 第2回生活を守る全

国婦人対話集会(昭45.11)

○柏司：農薬の現状と化学 農林省初級職員技術研修会(昭45.9)

○鈴木啓介・宮下紘一・永吉秀光：農薬の系統的定性・定量分析(第3報)塩素を含む20種類の農薬の系統分析 第13回農薬研究会(昭45.8)

○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45.5, 昭45.10)

○吉田孝二：農薬の安全使用 山形県農薬安全使用講習会(昭45.9)

○吉田孝二：農薬の利用 農林省初級職員技術研修会(昭45.11)

○吉田孝二：農薬の安全使用 全国共済協会講習会(昭46.1)

○岡田利承：ダイズシストセンチュウのふ化条件 線虫研究会(昭45.9)

○藤本雄一・渡辺孝弘・川原哲城：ほ場における農薬の残留量のバラツキ 第13回農薬研究会(昭45.8)

IV 各課紹介

化 学 課

1. 登録農薬の検査方法について

登録見本の検査のうち、新規化合物では化合物の物理化学的性質に関する資料、合成による副生成物の資料などの調査ならびに工業用原体の検査を併せ行なっている。

また新剤型のものについては、物理性試験を併せ行なっている。有効成分の検査方法は相変わらず、GLC、TLCなどの機器分析が多い。

45年度はエチルチオメトン粒剤、IBP乳剤、PHC乳剤および水和剤の公定検査法を農業資材審議会農薬部会に諮問するため、関係各界と作業を進めてきたが、農薬取締法改正の都合で、次年度に延期された。

2. 集取農薬の検査について

昭和45年度における集取農薬の化学検査、物理検査の結果、不合格となったものは7社10件で、MEP剤をはじめ有機りん化合物に不合格品が多かった。しかし、表示値をわずかに下廻る程度であった。また物理性の不良品、たとえば分解生成物が揮化昌出してあたかもカビが生えたかのごとき外観を呈するもの、塊状になったものなどが認められた。その原因について、関係製造業者の技術者より事情聴取した結果、(1)品質管理の運営において不備があったもの、(2)包装が不完全であったもの、(3)

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などがあげられた。そこで、これらの対策として製造業者に対し、(1)品質管理担当者に対する指導監督の徹底、(2)包装材料の改良、(3)経時変化の大きいと思われる農薬に対しては、有効成分のほかに増量剤などの検査を十分行なうことなどを指導した。

3. 依頼検定について

(1) 福島県警よりの鑑定依頼

福島県内の某刑事事件に関連して、故意に投入されたと思われる風呂水中の農薬らしき沈でんを鑑定することを依頼された。福島県警での予備試験では、いおうを含む化合物であることが確かめられており、ジチアノン、キノキサリン系殺菌剤(モレスタン)ではないか検討してほしいとのことであった。当所において、検討中であった「農薬の系統分析法」を応用し、TLC、GLC、呈色反応などの諸データを総合し、このものはジクロンおよびファーバム混合物であることを確認した。

(2) その他

輸出証明のために植物成長調整剤OEDグリーン。また効果の劣ったものとしてジベレリン。

ダイアジノン油剤(0.5%)。これは米軍払下げ品が沖繩において火災により焼失し、保険と関連してその品質が問題となり、International Inspection and Testing Corporationを通じ、公的検査機関として当所に分析が依頼されたものである。その他莖効や葉害と関連して、IBP粒剤、BHC・NAC粉剤など。(検査の結果、いずれも有効成分量は表示値以上であり、他の市販品と比較して異常は認められなかった)

4. 調査研究

① デンシトメーターによる農薬の簡易迅速分析法

45年度に購入したデンシトメーターを用いて、TLCで分離した農薬成分の迅速定量法に関する基礎研究を行った。

② 農薬の系統的分析

③ 農薬(除草剤)のX線による分析

④ シリル化による農薬のFID-GLC分析

⑤ DCPA除草剤とカーバメート系農薬の近接散布による葉害(生物課と協力)

⑥ 水中の2,4,5-Tの微量分析

5. 農薬分析法の研修指導

農林研修所の依頼により、昭和45年12月より昭和46年にかけて、初級職員技術研修のうちの農芸化学コースの研修生10名に対し、有機化学、農薬化学の講義のほか、農薬分析法(一般化学分析および機器分析を含む)の実

習を指導した。

6. GC質量分析装置に関する調査

植物防疫課より昭和46年度予算要求に出されているGC質量分析装置について、各メーカーより資料を取りよせ、各機種のパフォーマンスの長所、短所を検討するとともに、共通試料を配布して、実地に性能を比較調査した。

生 物 課

1. プラストサイジンSを主成分とする製剤の検定法について

プラストサイジンSを主成分とする製剤（粉剤、水和剤、乳剤）の有効成分検定法は昭和42年、公定検査法として設定されているが、その後、乳化液を被覆した粉剤が開発され多く使用されるに至ったので、その製剤の検定法を、当所を中心とした関係機関の連絡試験を行なって検討した。その結果、イソアミルアルコールおよびエチルエーテルで試料液を洗うことによって、従来の粉剤と同様に検定できることが判った。公定検査法の試料の調製の項を一部改正することによって、この乳化液を被覆した粉剤の検定法を公定検査法として追加設定したい考えである。

2. 農薬の対象作物以外の作物に対する薬害について
前年に引続き本年度はさらに供試薬剤、供試作物の種類を増加し、主としてカーバメート系殺虫剤、いもち病防除剤のそ葉類、果樹類に対する薬害試験を実施した。

3. マツカレハ中腸多核体ウイルス製剤の品質管理について

マツカレハの防除対策として、天敵ウイルスであるマツカレハ中腸多核体ウイルスの利用が研究され、防除剤としてのその製剤の登録申請を受けた。このため、製剤の品質保証および品質管理について、マツカレハを検定材料とする検定法の検討に着手した。供試虫の飼育、標準物質の規格、検定操作法など問題点が多い。

4. 農薬製剤の適用病害虫の整理について

前年に引続いて農薬の適用面を整理し、農薬使用の安全と指導運用を円滑化するため、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、整理案を作成して関係各方面の意見を聴取した。農薬取締法の改正による農薬の安全使用の趣旨に沿って、昭和47年度には、各病害虫防除の適用農薬の体制が整えられるように準備が行なわれた。

5. 登録申請に要する生物試験成績について

登録申請時に要求する薬効、薬害、毒性（人畜、魚介類、蚕、天敵、野生鳥獣に対する毒性）などの生物試験

成績は、どの程度のものがよいか、その基準および登録申請書の記載要領を文書として明確にし、新農薬の開発試験の設計その他の参考に供した。

6. 生物検定法に関する調査研究について

以上の他、本年度生物課で行なわれた検査のための調査研究の項目を挙げると次のようである。

① ニカメイチュウ、ウンカ類、ツマグロヨコバイの大量飼育法の検討。

② カーバメート系殺虫剤のガス作用。

③ 室内試験法による殺虫剤（とくに土壌殺虫剤および食害性害虫防除剤）の作用特性の検定。

④ 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（一部原著報告）

⑤ 数種の新規農薬成分（トリシクロヘキシルチンハイドロキサイド、エチル-0-ベンゾイル-3-クロル-2,6-ジメトキシベンゾヒドロキシメート、ジ-(パラクロルフェニル)-シクロプロピルメタノール, 0, 0-ジエチル-S-(2-クロル-1-フタルイミドエチル)ホスホロジチオエート、マクロテトラライド系抗生物質など）の殺ダニ効果。

⑥ DDVP剤の八重桜に対する薬害（短報報告）

⑦ ダイズシストセンチュウの薬剤試験供試虫の条件

⑧ ダイズシストセンチュウのふ化促進物質および抑制物質（一部原著報告）

⑨ ポリオキシン製剤の成分検定法および微量検定法における検定条件の検討。

⑩ ポリオキシン各成分による抗菌スペクトラムの差異。

⑪ アクチノマイシンC群に属する新分離抗生物質の抗菌力（一部原著報告）

⑫ フサライド剤その他の二次薬害検定（短報報告）

⑬ カスガマイシン耐性菌の病原性

⑭ イネ苗の生理におよぼすカーバメート系殺虫剤とDCPA除草剤との近接散布の影響（一部原著報告）

⑮ ジベレリン製剤の成分検定法における検定条件の検討。

農薬残留検査課

1. 新農薬の残留調査と安全使用基準

新農薬の残留量調査については昨年に引き続き、試験設計や残留分析法に関する助言を必要に応じておこなうとともに（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」として両協会が本年度に受託した約150件の成績の検討に参加した。

本年度は適用拡大を含めて28件の新農薬の登録申請を受け付けたが、厚生省における安全性の評価を終了し、安全使用基準（使用上の注意事項として）を付して本年度中に登録された農薬はフサライド、MBCP（適用拡大）およびチオファネート（適用拡大）である。

2. 既登録農薬の残留調査

農薬取締法の改正、施行にともなって、昭和48年1月14日以降は既登録農薬の再登録申請に際しても残留性に関する試験成績の提出が義務づけられたため、大部分の農薬はあと2シーズンの間にこれらの試験をしなければならないことになった。突然のことで困惑する業界を指導し、また予定の変更で迷惑をかける各県を説得して、サンプルの調製は上記両協会を通じて県の試験場でおこない、分析は業者自身が実施すべく、その体制を整備した。

3. 残留実態の解析的研究

① 同一は場における残留量のバラツキに関しては、昨年に続いて本年はきゅべつにおけるMEPを対象に研究した。

② 有機塩素剤、ひ素および鉛の土壌からの吸収、移行についてはなす畑で調査をおこなった。同じなす科の植物であるたばこあるいは高冷地野菜における有機塩素系殺虫剤の土壌からの吸収移行については日本専売公社秦野たばこ試験場や当該県農業試験場の協力を得て研究した。

③ 紋枯病防除のために散布した有機ひ素剤は米粒中に残留するひ素にどのような関係をもつかを検討するために、北海道、北陸、関東および九州の試験場あるいは農家の協力によって薬剤施用区または無施用区の水田土壌、稲わら、玄米、白米などの送付を受け、これら試料中の全ひ素ならびに有機態ひ素の定量をおこなっている。

④ 牛乳中の有機塩素系農薬の残留量の消長を追求するために、牧場と協同で昭和45年5月から1年間にわたり給飼実態、2週間毎の採乳および飼料中の農薬の分析を実施している。

4. 農薬分析技術研修会

昨年に引き続き、農林省の補助によって昭和45年度に農薬分析機器を設置する26都道府県の残留分析担当者を対象に、昭和45年11月9日から21日までの2週間にわたって当所を中心に研修会を開いた。研修日程と項目は昨年（本誌No.10:92参照）とはほぼ同様であるが、最後の2日間は昨年度設置県の分析担当者も合流して、総合討論会をおこない、全国から72名が参加した。

5. 個別研修の受入れ

農薬の残留分析が今直ちにできる技術者の数はきわめて少ないのが現状で、前項のような画一的な研修会に2週間程度参加しただけでは初心者が技術を習得したことにはならない。そこで、期間を原則として3ヶ月として受入れ体制を急いで整備し、昭和45年6月から、要望のあった公的機関からの個別研修を引き受けることとした。当年度中には農林省静岡輸出品検査所および東京都、神奈川県、埼玉県、静岡県、新潟県、岐阜県、福岡県からの14名に対して個別研修を終わった。

6. 依頼分析

昭和45年度は農薬の残留問題がますます重大化してきたので、各方面からの要望にこたえるため、当課としては依頼分析に多大の努力を払わなければならなかった。

その主な内容はまっ茶中の有機塩素系殺虫剤、牧草地土壌、水田土壌、稲わら、林地土壌および河川水中のBHC各異性体、貯木場水域における木材防腐剤などの残留分析である。

7. 農薬残留分析法の研究

ガスクロマトグラフィーによる残留分析の場合の各種の濃縮法の比較および土壌試料からの抽出法の検討をおこなった。その他モノフルオール酢酸ナトリウムの微量分析法、アルカリ分解による無機ひ素の分離定量法の確立および各種抗生物質の残留分析法を研究した。

8. 魚毒性の調査研究

静岡県水産試験場浜名湖分場との協同で、インガニに対する各種農薬の毒性を検討し、ミジンコに対する従来の成績に加えて甲殻類に対する毒性評価に資した。農薬の環境汚染防止の基礎資料としてアメリカザリガニとドジョウに対する毒性を調査した。その他供試水温の魚毒性試験に及ぼす影響を検討した。

Activities of the Station in 1970 (April, 1970~March, 1971).

I. Organization, personal affairs and finance.

STAFF	Number of personnel 1970
Director	1
Section of General Administration	9
<i>Branch of General Affairs</i>	
Branch of Finance and Accounting	
Branch of Registration and Information	
Section of Chemistry	12
1st Laboratory	
2nd Laboratory	
3rd Laboratory	
4th Laboratory	
Section of Biology	11
Phytopathological Laboratory	
Entomological Laboratory	
Plant Physiological Laboratory	
Section of Pesticide Residue	14
Liaison Branch	
1st Laboratory of Chemical Detection	
2nd Laboratory of Chemical Detection	
3rd Laboratory of Chemical Detection	
Laboratory of Biological Detection	
Toxicological Laboratory	
Total	47
REAL ESTATE	
Land (including field and building)	14,290m ²
Office and Laboratory	2,398m ²
BUDGET	
1970	¥93,382,000

II. Registration and inspection of agricultural chemicals.

	Number of chemical Oct. 1969- Sept. 1970
Total of the newly registered chemical.	766
Insecticide	402
Fungicide	131
Mixture of insecticide and fungicide	120
Herbicide	70
Plant growth regulator and others	43
Samples collected from market	1,064

III. Establishment of "official testing method".

Authorized by the Minister of Agriculture and Forestry (Notification No. 1340 of the Ministry of Agriculture and Forestry on September 7, 1970.)

	insecticide	herbicide	Chemical assay
cidial	"	"	"
CPMC	insecticide	"	"
nitrophen	herbicide	"	"
CNP	herbicide	"	"
streptomycin	bactericide	"	Bioassay

IV. Research Activities.

PUBLICATION

Bulletin of the Agricultural Chemicals Inspection Station No. 10 May, 1970.

農薬の系統的定性, 定量分析

第4報 薄層クロマトグラフィーによる農薬の類別⁴⁾ (1)

鈴木 啓介・永吉 秀光・柏 司

引きつづき農薬の系統的定性, 定量に関する研究を行なった。試料中に1 μ g以上の農薬が多種混在する場合における農薬の同定法を確立するため, まず96種の農薬を薄層クロマトグラフィーによって6属に類別し, これらの属をさらに数グループに分け, 同時に各農薬の α -トリジンによる呈色, Rf値測定, 相互分離などを試みた。

なお, 本法は農薬の同定のほか, 定量分析の前操作としての clean up ならびにカラムクロマトグラフィー用展開溶媒の選択と溶出の確認などにも応用することができる。

1. 実験材料と方法

農薬および試料溶液: 第1表に掲げた農薬の純品を用いた。一部, 純品の入手できないものは工業用原体を試した。試料溶液はこれら農薬100mgを10mlのアセトンに溶解したものであるが, 溶解性の低い農薬はアセトンの量を数倍量加えてとかし試料溶液とした。

ヘキサン, ベンゼン, アセトンなど: 前報¹⁾に準ずる。

シリカプレート : 同上

紫外線照射器 : 同上

紫外線灯 : 同上

検出方法: 前報¹⁾のUV法および α -トリジン-UV法で検出する。この方法で検出困難な農薬には, I₂-UV法を用いた。

2. 結果および考察

2.1 農薬の類別

供試農薬を属別に分類するため, 数種の展開溶媒を用いて, 段階展開薄層クロマトグラフィーを行ない, Rfの

比較的接近しているものを1つの属に定めた。すなわち, ヘキサン-ベンゼン混合液(7:3)で展開し, Rfが α -BHC(またはDCPM)より高い農薬を第1属(1D), この溶媒で2回展開し, Rfがジクロロンより高く, α -BHC(またはDCPM)までのものを第2属(2D), さらにアセトン-ベンゼン混合液(1:39)で展開し, Rfがダイホルタンより高く, ジクロロンまでのものを第3属(3D), さらにヘキサン-ジオキサン混合液(3:1)で2回展開し, リニロンより高くトリエタジンまでのものを第4属(4D), Rfがテオフィネートより高くリニロンまでのものを第5属(5D), テオフィネート以下のものを第6属(6D)とした。これら段階展開のうち, 最後から2回の展開時におけるRfを第1表に掲げる。

このように各属は, これら6種の農薬(指標農薬)によって区分されるため, 薄層クロマトグラフィー操作上のわずかな差異によるRfの変動があっても, 供試農薬がどの属であるか容易に判別できる。ただ, この場合にテトラジホン, MCPB, CBA, PCP-OHの例にみられるように2つの属にまたがる農薬があるので注意しなければならない。

第1表中, 3DのIIとIIIにおけるRfの大きさの順位はほぼ等しいが, 4Dおよび5DにおけるIIIとIVのRfの順位は等しくない。3DのIIとIII, 4Dおよび5DのIIIのRfはそれぞれベンゼンに影響され, 4D, 5DのIVのRfはジオキサンによって強く影響されると考えられる。その結果, 4DのIVではIIIに比べてトリアジン系農薬のRfがかなり高くなり, また, カーバメート系農薬間のRfの幅が広がった。

このように展開溶媒によるRfの著しい変化は同定時の重要な指標となろう。

第 1 表 薄層クロマトグラフィーによる96農薬の類別

Table 1. The division of 96 pesticides by thin layer chromatography.

Division	No.	Pesticide	Condition	Rf values				Solubilities ^{b)} in water (ppm)	Colors ^{d)}	
				I ^{a)}	II	III	IV		Before	After
1 D	1	diphenyl sulfide		0.83				Negligible		P. Y. G <i>e)</i>
	2	aldrin		0.83						P. Y. G
	3	CPAS		0.82					Y	
	4	1, 1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethylene	M ^{b)}	0.82 0.02						P. Y. G
	5	DDDS	M	0.82 0.02						P. R
	6	heptachlor		0.82					Insoluble	P. Y. G
	7	PCNB		0.89					Insoluble	Y
	8	Telodrin		0.76						P. Y. G
	9	<i>o</i> , <i>p'</i> -DDT		0.76						P. Y. G
	10	<i>p</i> , <i>p'</i> -DDT		0.76					Insoluble	P. Y. G
2 D	1	α -BHC		0.61	0.84			10		P. Y. G
	2	DCPM		0.61	0.84			Practically insoluble		
	3	trifluralin		0.55	0.79			24	Y	Y
	4	CPA		0.54	0.77					Y. G
	5	MBCP		0.52	0.77					
	6	β -BHC		0.51	0.77			5		P. Y. G
	7	γ -BHC		0.44	0.69			10		P. Y. G
	8	ECP		0.44	0.69					
	9	Benzoepin		0.42	0.66			Practically insoluble		Y. G
	10	CNP		0.38	0.62					
	11	クロルピリホス		0.38	0.62					
	12	CMP		0.32	0.46			Negligible		
	13	δ -BHC		0.29	0.46			10		Y. G
	14	NIP		0.26	0.39					
	15	endrin		0.23	0.36			0.23		Y. G
	16	DBN		0.22	0.35			7.7		
	17	CPCBS		0.22	0.32			Negligible		P. Y. G
	18	dieldrin		0.21	0.32			0.25		Y. G
	19	Kelthane		0.20	M 0.30 0.26			Negligible		Y. G
	20	TPN		0.16	0.25					O. Y
2, 3 D	21	tetradifon		0.14	0.22			Insoluble 200 (50°C)		
3 D	1	dichlone			0.20	0.82		1	Y	Y. G
	2	EPN			0.20	0.82				
	3	Amidothioate			0.10	0.88 M 0.73 0.62				
	4	MCPB-ethyl			0.12	0.69				
	5	トリアジン			0.10	0.62		Insoluble		P. Y. G

Division	No.	Pesticide	Condition	Rf values				Solubilities ²⁾ in water (ppm)	Colors ^{d)}		
				I ^{a)}	II	III	IV		Before	After	
3 D	6	PPPS			M0.09 0.03	M0.60 0.38					
	7	CNA			0.19	0.59		Y	Y		
	8	スルフェン酸系剤			0.08	0.59			Y.G		
	9	chloropropylate			0.09	0.59			P.Y.G		
	10	dichlozoline			0.09	0.59					
	11	folpet			0.07	0.58		Negligible		P.O	
	12	MCPCA			0.06	0.56					
	13	IPC			0.10	0.53					
	14	chlorobenzilate			0.08	0.51				P.Y.G	
	15	dithianon			0.08	0.50			B	D.G	
	16	CBN			0.06	0.50		15		P.R	
	17	CNPSE			0.03	0.48				P.Y	
	3, 4 D	18	CBA			0.05	M0.46 0.31				P.Y.G
	4 D	1	trietazine				0.28	0.93	20		
		2	CMMP				0.35	0.87			
		3	PCBA				0.36	0.86			
		4	prometryne				0.17	0.86	48		
5		propazine				0.13	0.84	8.6		P.Y	
6		atrazine				0.10	0.84	70		P.Y	
7		APC				0.22	0.84				
8		Chlorophenamidine				0.17	0.82			P.B	
9		BPMC				0.25	0.81				
10		ターバム				0.22	0.81				
11		MCC				0.38	0.79				
12		carbanolate				0.25	0.76				
13		captan				0.40	0.76	Negligible		Y.B	
14		MIPC				0.21	0.75				
15		Difolatan				0.44	0.74			P.Y.G	
16		XMC				0.20	0.72				
17		TCI-65				0.23	0.72				
5 D	1	linuron				0.32	0.50	75		P.Y.G	
	2	MPMC				0.26	0.47				
	3	CPMC				0.31	0.47				
	4	MTMC				0.26	0.46				
	5	ACN				0.33	0.43		O.Y	B	
	6	CAT				0.26	0.42	5			
	7	PHC				0.18	0.41				
	8	diphenamid				0.14	0.41	260			
	9	NAC				0.24	0.38	40			
	10	ジメタクロン				0.26	0.38				
	11	DCBN				0	0.36			P.W	
	12	DCPA				0.16	0.36	225		P.Y.W	

Division	No.	Pesticide	Condition	Rf values				Solubilities ²⁾ in water (ppm)	Colors ²⁾	
				I ^{a)}	II	III	IV		Before	After
6 D	1	PCP-OH					T ^{c)} 0.25	20—25		
5, 6 D	2	MCPB					T 0.25	44—48		
	3	Thiophanate					0.25			
	4	DCMU					0.23	40		
	5	1-naphthalen acetic acid					M 0.20 0			
	6	CMU					0.13	230		
	7	MCPB					T 0.09	895		
	8	2,4 PA acid					T 0.09	725		
	9	MCP (acid)					T 0.09	1600		
	10	MDBA					T 0.07	Very slightly soluble		
	11	sodium <i>p</i> -chlorophenoxy acetate					T 0.07	381		
	12	2,4,5-T					0	280		
	13	2,4,5-TP					0	150		
	14	chloramphenicol					0			
	15	ATA					0	5.4 × 10 ⁵ 12.0 × 10 ⁵		
	16	NPA					0	200		
	17	TCBA					0	7700		
	18	4-chloro-2-(hydroxy methyl) phenoxy acetic acid					0			

a) Development condition :

I. developed with hexane-benzene (7 : 3), once.

II. developed with hexane-benzene (7 : 3), twice.

III. developed with hexane-benzene (7 : 3), twice and acetone-benzene (1 : 39), once.

IV. developed with hexane-benzene (7 : 3), twice, acetone-benzene (1 : 39), once and hexane-dioxane (3 : 1), twice.

b) M : A main spot

c) T : Tailing

d) Colors are observed before and after *o*-tolidine reagent treatment followed by ultraviolet exposure.

e) B : Brown, G : Green, O : Orange, R : Red, W : White, Y : Yellow.

f) Adjective words are shown as follows : Dark=D, Light=L, Pale=P.

2.2 各属の特色

各属の中のおもな農薬を見ると、1 Dはアルドリン、テロドリル、*o*, *p'*-DDTおよび*p*, *p'*-DDTなどの有機塩素剤のみであり、2 Dはエンドリン、フィロドリル、 α -, β -, γ - および δ -BHC などのほか、一部有機りん剤が含まれる。3 Dは EPN, トリアジン, クロルベンジレートなどであり、属としての特色がつかみにくい。4 Dはトリアジン系除草剤, カーバメート系殺虫剤, 5 Dはカーバメート系殺虫剤, 6 Dはフェノキシ系除草剤などが含まれている。各属の特色として第1表に水に対する溶解度²⁾を掲げた。展開溶媒の極性を高めながら段

階展開をしているので、あとの属になるにしたがって農薬の極性はより高くなり、それらの水に対する溶解性が高まることが予想される。第1表を見るとかなりの例外はあるが、この傾向が認められる。

このように属によって水に対する溶解性が異なっているので、試料から農薬を抽出する際には、この点を十分考慮する必要が生じよう。

2.3 各属相互の分離

2.1で類別された6つの属をさらに細かく分けた。

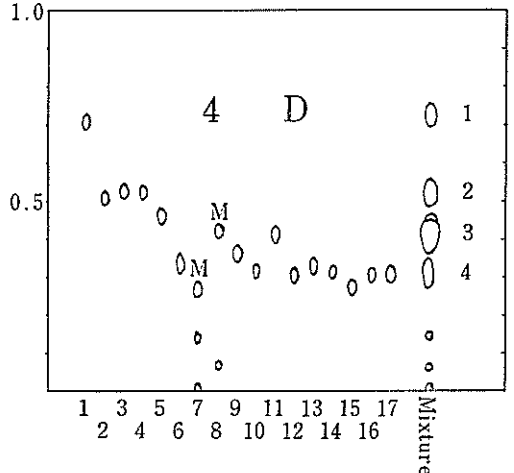
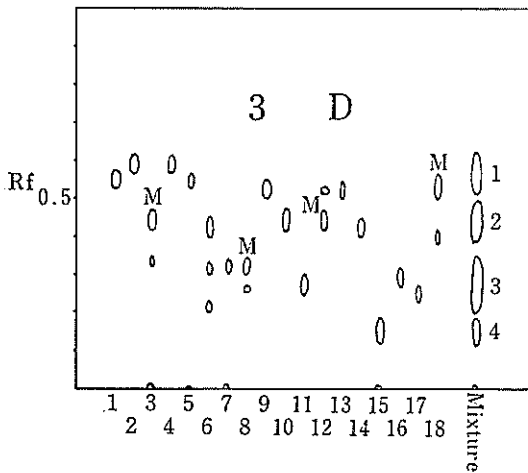
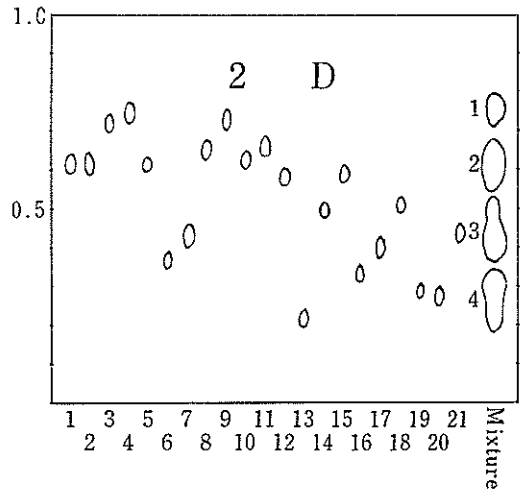
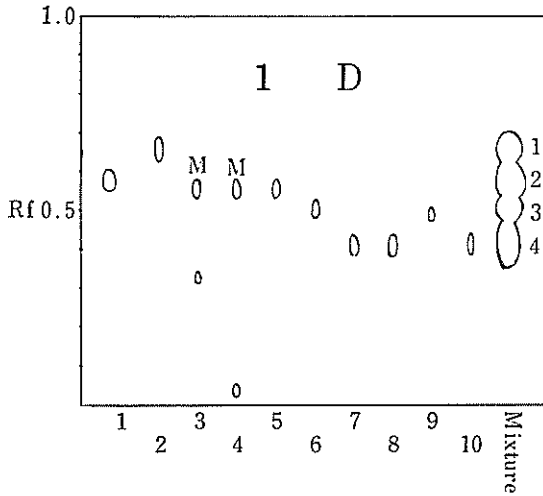
2.3.1 第1属相互の分離

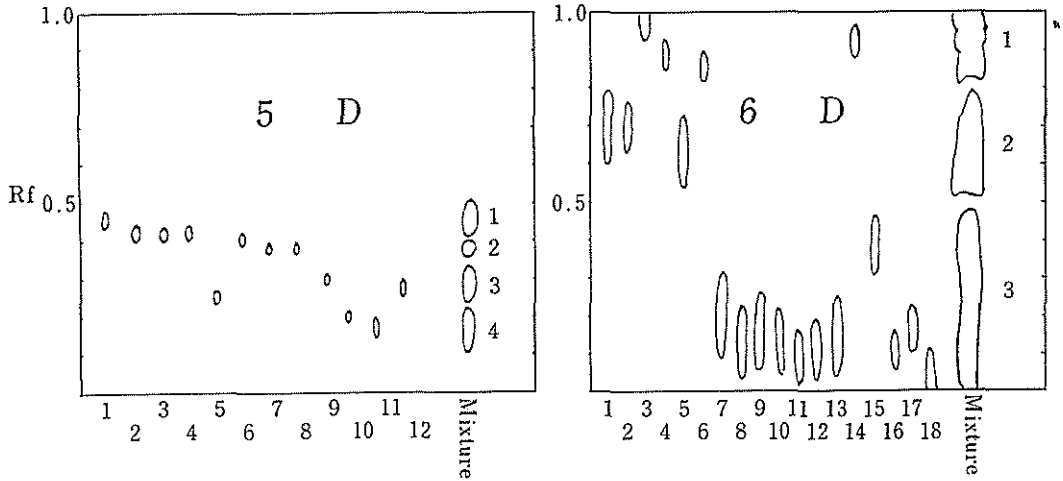
1 Dの農薬の混合物をヘキサン, アセトン, ジオキサ

ン, 酢酸エチル, シクロヘキサンをいろいろと組み合わせて展開したが, 各農薬の Rf は互に接近して分離がむずかしかった。最も分離状況がよかった第1図(1D)の場合, ①にはアルドリン, ②にはジフェニルスルフィド, 1,1-bis(*p*-chlorophenyl) ethylene, DDDS, CPASがあり, このうち, 1,1-bis(*p*-chlorophenyl) ethylene, DDDS, CPAS は Rf が接近しているが, これらはスポットの色調(第1表)がやや異なっている。③はヘプタクロルと α , p' -DDT であり, ヘプタクロルは②と完全には分離していない。④には PCNB, テロドリン, *o*, p' -DDT および CPASの分解物と思われるものが存在し, これらのうち PCNB はスポットの色調で区別される。テロドリン, *o*, p' -DDT は薄層クロマトグラフィによる分離がむずかしい。

2.3.2 第2属相互の分離

2Dには21種の農薬がある。これらの混合物をシクロヘキサン, ヘキサン-ジオキサン混合液(95:5), ヘキサン-ベンゼン混合液(95:5), ヘキサン-アセトン混合液(95:5)で15cm展開すると9~10のスポットに分離するので, 薄層プレート上で農薬を同定するにはこれらの溶媒で二次展開を行なえばよいが, スポットをかき取ったのち, GLCによって同定および定量を行なうにはあまり細かく分けない方がよい。第1図(2D)は4つのグループに分けることができた。①にはCPA, ベンゾエピン, トリフルラリン, ②にはクロロピリホス, ECP, MBCP, CNP, α -BHC, DCPM, エンドリン, CMP, ③にはディルドリン, NIP, テトラジホン, CP, CBS, γ - および β -BHC, ④には DBN, ケルセン, T





第 1 図 薄層クロマトグラフィーによる各属相互の分離

Fig. 1. The grouping of pesticides in each division by thin layer chromatography.

Development condition :

- 1 D. developed with cyclohexane, once.
 - 2 D. developed with hexane-acetone (95 : 5), twice.
 - 3 D. developed with hexane-ethylacetate (9 : 1), three times.
 - 4 D. developed with hexane-dioxane (9 : 1), three times.
 - 5 D. developed with hexane-dioxane (9 : 1), seven times.
 - 6 D. developed with ethylacetate-methanol (9 : 1), three times.
- a) Numerals given in the Fig. 1 mean pesticides of the same numerals in Table 1.
b) M : A main spot.

PN, δ -BHC が存在する。

2.3.3 第 3 属相互の分離

3 Dには18種の農薬がある。これらの混合物をヘキサン-酢酸エチル混合液 (9 : 1) で15cm, 3回展開した結果, 4つのグループに分けることができた。第1図 (3 D) の①にはジクロン, EPN, MCPB-エチル, トリアジン, CBA, IPC, クロルプロピレートが存在し, このうち後者の3農薬は①と②の中間までティーリングしている。②にはアミドチオエート, MCPCA, ジクロソリン, クロルベンジレートおよびCBAの分解物と思われるものがある。③にはスルフェン酸系剤, CNA, CBN, CNPSE およびフォルベットがあり, このうちフォルベットはややティーリングしている。④はジチアノンのスポットである。PPPSは工業用原体を用いたので3つのスポットが生じ, これらは②と③に含れる。

2.3.4 第 4 属相互の分離

4 Dには18種の農薬があり, このうち約半数はカーバメート系殺虫剤で, それらの Rf が接近しているため,

グルーピングはかなり困難であった。展開剤としてヘキサン, 酢酸エチル, ベンゼン, アセトン, ジオキサンなどを組み合わせて薄層クロマトグラフィーを行ない第1図 (4 D) の条件を設定した。図中①はトリエタジンのみ, ②は CMMP, PCBA, プロメトリン, ③はクロルフェナミジン, MCC, BPMC, プロバジン系剤, ④はキャプタン, ダイホルタン, APC, TCI-65, XMC, MIPC, ターバム, カーバノレートであり, ③と④の中間にアトラジンが存在している。

2.3.5 第 5 属相互の分離

5 Dには12種の農薬があり第1図 (5 D) のうち①にはリネuron, MPMC, CPMC, MTMC, ②には PHC, ジフェナミド, ③にはDCPA, NAC, ACN, ④にはジメタクロン, DCBNがあり, ①と②の中間にCATが存在している。

2.3.6 第 6 属相互の分離

6 Dには18種の農薬があり, これらの中に遊離酸やそれらの無機塩が存在するため, 通常の展開溶媒ではティ

ーリングが著しい。第1図(6D)の①にはチオファネート, DCMU, クロラムフェニコール, CMU, ②にはPCP-OH, MCPB, 1-ナフタリン酢酸, ③にはATA, MCPP, 2,4PA 酸, MCPA, MDBA, パラクロルフェノキシ酢酸ソーダ, 2,4,5-T, 2,4,5-TP, NPA, TCB A, 4-chloro-2-(hydroxymethyl)phenoxy acetic acid が存在する。

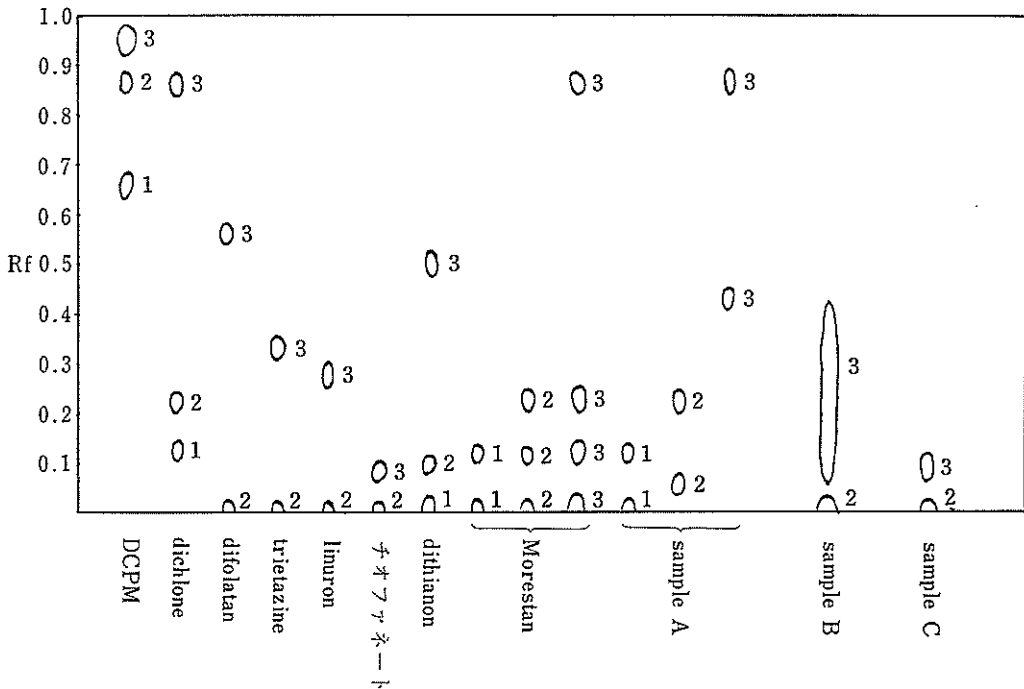
以上のように各属をさらに数グループに類別することを試みたが, 各グループ間の分離はかならずしも十分でなかった。今後, 薄層クロマトグラフィーの条件を再検討して, この点を改善したい。

2.4 系統的定性分析への応用

昭和45年度の依頼試料を用い, 本報を系統的定性分析に応用した。すなわち, 試料Aと, これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理し, 生じた紫色の粉末Bと, 有機溶媒を用いて再結し生じた黄色結晶Cである。BはN陰性で, Sが陽性, CはN, Sとも陽性であることがわかっていて。当初, 試料の外観, N, Sの存在か

ら試料中にジチアノンまたはキノキサリン系剤(モレスタン)が混在すると予想されていた。著者らは2.1にしたがって試料A, B, C, ジチアノンおよびキノキサリン系剤(モレスタン)のほか6種の指標農薬を薄層プレートに添付し段階展開を行なった(第2図)。その結果, 試料Aには2つのスポットが認められ, B, Cにはいずれの展開でも1つのスポットしか認められない。また, クロマトグラムからAにはジチアノンは認められない。AのスポットのうちRfが大きい方は, いずれの展開でもキノキサリン系剤(モレスタン)のスポットのうちRfの一番大きいものと, またジクロンのスポットと一致した。これら試料をGLC法³⁾にかけたところ, Aには一つのピークが得られ, そのRtはジクロンのものと一致した。キノキサリン系剤(モレスタン)からも一つのピークが得られたが, そのRtはジクロンのものよりかなり遅れていた。B, Cおよびジチアノンにはピークは認められなかった。

さらに呈色反応を検討した。ジクロンをアセトンに溶



第2図 未知試料の薄層クロマトグラフィー

Fig. 2. Thin layer chromatograms of unknown samples.

- Solvent system
1. Hexane-benzene (7 : 3), once
 2. Hexane-benzene (7 : 3), twice
 3. Hexane-benzene (7 : 3), twice and acetone-benzene (1 : 39), once

解し、水酸化ナトリウムを加え加温すると直ちに赤かっ色、これに水を添加すると青色となり、数分後には黒かっ色に変化する。Aはこの反応を行なうが、キノキサリン系剤（モレスタン）は行なわない。このようにして試料中にジクロロンが存在していることが確かめられた。なお、クロマトグラム中AのスポットのうちRfが低い方はファーバムの工業用原体中のスポットと一致していることが認められ、さらに2,3の試験の結果、この試料はジクロロン・ファーバム水和剤であると推察された。試料BおよびCは製剤時の副成分やジクロロン、ファーバムの変化物と考えられる。

このように、まず、農薬を大別して未知農薬がどの属であるか定め、必要によっては2,3による相互分離、二次展開を行なったのち、Rfの大きさ、他農薬のRfとの関連、スポットの色調などから未知農薬を推定し、GLC法、呈色反応によって再確認し、同定する。あるいは薄層クロマトグラフィーにかけて農薬を単離できるときには直接IRにかけて同定することができる。

3. 要 旨

- 1) 96種の農薬を6つの属に大別し、同一属内ではRfの大きさにしたがって配列した(第1表)。
- 2) 各属に含まれる農薬およびそれらの溶解性について触れた。第1属はアルドリン、テロドリン、*o*, *p*'および

p, *p*'-DDTなどの有機塩素剤のみ、第2属はエンドリン、ディルドリン、 α -、 β -、 γ -および δ -BHCなどのほか、一部、有機りん剤が含まれる。第3属はEPN、トリアジン、クロルベンジレートなどであり、第4属はトリアジン系除草剤、カーバメート系殺虫剤、第5属はカーバメート系殺虫剤、第6属はフェノキシ系除草剤などが含まれている。

各属の水に対する溶解性はかなりのバラツキがあるが、第1属から第6属になるにしたがって溶解性が増大する傾向にあった。

3) 各属をさらに3~4グループに分けた(第1図1~6D)。

4) 本報をGLC法、呈色反応と組み合わせて系統的定性分析に応用した。

文 献

- 1) 鈴木啓介, 宮下紘一, 柏 司: 本誌 No. 10: 24~31 (1970)
- 2) GUNTHER, F. A.: Residue Reviews 20: 1~148 (1968)
- 3) 渡辺信, 鈴木啓介, 柏 司: 本誌 No. 10: 35~37 (1970)
- 4) 鈴木啓介, 宮下紘一, 永吉秀光, 柏 司: 農薬生産技術 No. 22(補): 8~10 (1970)

Summary

The Systematic Identification and Determination of Pesticides. Part 4. Classification of 96 Pesticides by Thin Layer Chromatography.

By Keisuke SUZUKI, Hidemitsu NAGAYOSHI and Tsukasa KASHIWA

1) Ninety-six pesticides were classified into six divisions, in which they were arranged in order of Rf value (Table 1).

2) The characteristics of pesticides in each division and their solubility in water was discussed. Division I contains only organochloric pesticides including aldrin, Telodrin, *o*, *p*'-DDT and *p*, *p*'-DDT. Division II contains organophosphoric pesticides in addition to endrin, dieldrin, α -、 β -、 γ - and δ -BHC. Division III contains various kinds of pesticides including dichlone, EPN, Dyrene, dithianon, chloropropylate, chlorpropham and

barban. Division IV contains some part of carbamate insecticides besides triazine herbicides.

Other carbamate insecticides are in Division V and phenoxy herbicides in Division VI. Solubility in water shows a tendency to increase from Division I to Division VI, though with large fluctuation.

3) Each division was further separated into three to four groups (Fig. 1, 1-6D).

4) This method was found applicable to the systematic identification when combined with gas chromatography and other color reaction methods.

農薬の系統的定性, 定量分析

第5報 塩素を含む農薬の呈色反応

鈴木 啓介・宮下 紘一・柏 司

微量農薬の系統的な同定には、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーなどが用いられる¹⁾が、これらの方法はかならずしも十分な同定法とは言えず、適切な呈色反応がある場合にはこれを組み合わせて確認することが望ましい。農薬のほぼ半数は塩素を含んでいるため、まず塩素を含む農薬を対象として呈色反応を検討した。

塩素を含む農薬全般に関係する α -トリジンによる反応^{2,3)}、硝酸銀、ホルムアルデヒドを用いる反応⁴⁾のほか、トリアジンやDDVPなどの分析に適用されるピリジン、アルカリによる反応⁵⁾、アルドリン、エンドリン、ディルドリンなどの分析に用いられる反応⁶⁾など多数の呈色反応があるが、発色操作の難易、選択性、感度などの点から、呈色反応によって多くの農薬を同定、確認するにはこれらの反応のみでは十分でない。

本報では塩素化合物と反応しやすいと考えられる試薬を用いて、できるだけ簡単な操作で生ずる呈色反応を見出すことを試み、さらにこれら反応による農薬の同定および検出感度について検討した。その結果を報告する。

1. 実験材料と方法

農薬および試料溶液：第1表に掲げた農薬の純品を供試した。一部、純品の入手できないものは工業用原体を用いた。試料溶液は前報⁷⁾に準ずる。

発色試薬および試薬溶液：発色試薬は1級品を用いた。試料溶液を調製するためメタノールを用い溶解性を考慮してチオ尿素は飽和溶液(室温)、レゾルシンは5%溶液、キノリン、イミダゾールおよび β -ナフトールは10%溶液、ピリジンは70%溶液を使用した。

発色方法

方法I：試験管(内径1.4cm, 長さ17cm)に試料溶液を農薬が5mgとなるように加え、アセトンで全量が1ml

となるようにする。これに試薬溶液1mlを添加。

方法II：Iの溶液を、ピリジン、キノリンおよびイミダゾールの場合は煮沸、他は50°Cでそれぞれ15分間加温。

方法III：IIの溶液に飽和水酸化ナトリウム-メタノール溶液1mlを添加。

方法IV：試料溶液に試薬溶液1ml, 水酸化ナトリウム溶液1mlを同時に添加。

方法V：IVについてIIと同様に15分間加温。

以上の方法I~Vの呈色を観察した。

検出感度の測定法：別々の試験管に農薬が5, 10, 30および50 μ gとなるように試料溶液をマイクロシリンジでとり、それぞれの試験管の壁につける。次いで試薬溶液を注射針で数滴滴下し、試験管の壁の試料を洗いおとす(発色方法I)、上記IIに準じて加温(同II)、さらに水酸化ナトリウム溶液を数滴滴下(同III)。同様にして発色方法のIV, Vについても微量化した。呈色の観察はすべて「から試験」と比較しながら行なった。

2. 結果および考察

2.1 農薬の呈色反応

各発色試薬による農薬の呈色は第1表に掲げたが、特徴あるものについて考察する。

2.1.1 ピリジン, キノリンおよびイミダゾールによる呈色

ピリジン、キノリンなどはハロゲン化合物と反応して第四級塩を生成し⁸⁾、アルカリ性で環構造が開裂し、いろいろな呈色反応を行なう⁹⁾。これら3つの試薬の場合、加熱温度が高かったため発色方法Vではすべての農薬が淡黄色(P. Y)、かっ色(Br)、黄色(Y)などに呈色し、農薬の呈色反応による識別が困難であった。したがってこのようなことのないようにするため2.1.2, 2.1.3では加熱温度を50°Cにした。ピリジンでは発色方法

第 1 表 塩素を含む農薬と数種の化合物との呈色

Table 1. Color reaction of 30 pesticides containing chlorine with some reagents

pesticide	Color ^{a) b)}												
	pyridine					quinoline					imidazole		
	I ^{c)}	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III
<i>p, p'</i> -DDT					Br. Y					P. Y			
γ -BHC					Y					P. Y			
endrin					Y					P. Y			
aldrin					Y					P. Y			
heptachlor			P. Y		B					B			
Benzoepin			Y	Y	Br. R					Br			
ECP					Br					P. Y			
DEP			Pk→ R	Pk	Br		Y	R	P. Pk	Br. R			P. Pk →Pk
DDVP			Pk→ R	Pk	Br		O	R	P. Pk	Br. R		P. Y	P. Pk →R
CPCBS			P. Y		Br. R					P. Y			
CPAS	P. Y	P. Y	P. Y	P. Y	Br	P. Y	P. Y	P. Y	P. Y	Br	P. Y	P. Y	P. Y
chlorobenzilate					Y					P. Y			
dichlone	Y	Br. B	D. Gn	Br. B	Br. B	Y	Br	Br. B	D. Br	Br. B	Y	O	R
captan			O	O	Br. B			Y	P. Y	Br		P. Y	Y
PCBA					Br					P. Y			
CPA					Y					P. Y			
TPN	P. Y	D. R. V	D. R. D	O	R		P. Y	Y→O		P. Y		Y	Gn. Y
スルフェン酸系剤			P. Br		P. Br				P. Y	P. Y		P. Br	P. Br
トリアジン	Y	Br. R	O→R	R	Br. R		P. Y	P. Y		P. Y			

β-naphthol							resorcin					thiourea				
IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
	P. Y	P. Br	P. Br		P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br		P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Br	P. Br	P. Br		P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Br	P. Br	P. Br		P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	Br. B	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	Pk	Y. O			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	Br	P. Br	P. Br	P. Pk	Pk	Br. R			Br. B	Br. B	Br. B			none →O	P. Y	Br. R
	Br	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Br. R			Br. B	Br. B	Br. B			none →Y	P. Y	Br. R
	P. Y	P. Br	P. Br		P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
P. Y	Y	Y	Y	P. Pk	P. Pk	Y. G	Y	Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y	P. Y	P. Y	Y	Y	P. Y
	P. Y	P. Br	P. Br		P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
D. Br	D. Br	O	O	Br. B	Br. B	Br. B	Y	Y	D. Gn. Y	Br. B	Br. B	Y	Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn
P. Y	Br. R	P. Br	P. Br	O	P. Pk	Y. O			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y	Y		Y	Y	P. Y
	P. Br	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Br	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Br	Y	Y	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y	Y	O	Y	Y	Y
P. Y	P. Y	P. Br	Y	O	Y	Y. O			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y	Y	P. Y	Y	Y	Y
	P. Br	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					

Pesticide	Color ^{a) b)}												
	pyridine					quinoline					imidazole		
	I ^{c)}	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III
MCPA					Y					P. Y			
NIP					Br					Br			
TCA					Br. R					P. Y			
TCBA					P. Y					P. Y			
DCPA					P. Y					P. Y			
linuron					P. Y					P. Y			
IPC					P. Y					P. Y			
trictazine		P. Y	Y→O		^P Br. R					P. Y			
DBN					P. Y					P. Y			
4-chloro-2-(hydroxy-methyl) phenoxy acetic acid					P. Y					P. Y			
2, 4, 5-TP					P. Y					P. Y			

a) B=Black, Br=Brown, G=Gray, Gn=Green, O=Orange, Pk=Pink, R=Red, V=Violet, W=White, Y=Yellow.

b) Adjective words are shown as follows : Dark=D, Light=L, Pale=P

c) Condition I : Reagent was added to pesticide.

II : Reagent was added to pesticide and boiled for 15 min.

Ⅲのヘブタクロール〔以下、ヘブタクロール(Ⅲ)と略す〕、ベンゾエピン(Ⅲ-Ⅳ)、DEP(Ⅲ-Ⅳ)、DDVP(Ⅲ-Ⅳ)、CPCBS(Ⅲ)、CPAS(Ⅰ-Ⅳ)、ジクロン(Ⅰ-Ⅳ)、キャプタン(Ⅲ-Ⅳ)、TPN(Ⅰ-Ⅳ)、スルフェン酸系剤(Ⅲ)、トリアジン(Ⅰ-Ⅳ)、トリエタジン(Ⅱ-Ⅲ)に特徴のある呈色が認められた。これらのうちPCBA(Ⅲ)、CPA(Ⅱ)、NIP(Ⅲ)、TCA(Ⅲ)は観察時には無色であったが、約1時間経過するとP. Yとなり、DEP(Ⅲ)、DDVP(Ⅲ)、トリアジン(Ⅲ)はそれぞれ赤色(R)、トリエタジン(Ⅲ)は橙色(O)と変色した。また、TCA(V)は加温時間が短い(約5分)ときはYで、15分後は赤かっ色(Br. R)となるが、添加試薬にメタノールを用いないように、ピリジン-アセトン溶液、水酸

化ナトリウム水溶液を用いると、TCA(V)は二層となり、上層がRとなる。他の供試農薬はこの反応を行わない。

キノリン、イミダゾールはピリジンに比べ全般的に呈色の程度が弱くベンゾエピン(Ⅲ-Ⅳ)、トリエタジン(Ⅱ-Ⅲ)の呈色が認められなかったが、ピリジンとはほぼ類似の呈色が観察された。

2.1.2 β-ナフトールおよびレゾルシンによる呈色

β-ナフトールやレゾルシンのようなフェノール類はハロゲン化アルキルとそれぞれエーテルを生成し、これらエーテルは良結晶であるためフェノールの確認に用いられる⁹⁾。

これらを塩素を含んだ農薬に作用させて呈色を観察し

		β -naphthol					resorcin					thiourea				
IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
	P. Br	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Br	Y	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G		P. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br		P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Br	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					
	P. Y	P. Br	P. Br	P. Pk	P. Pk	Y. G			D. Gn. Y	D. Gn. Y	D. Gn. Y					

III : Reagent was added to pesticide and boiled for 15 min, then sodium hydroxide was added.

IV : Reagent and sodium hydroxide were added to pesticide.

V : Reagent and sodium hydroxide were added to pesticide and boiled for 15 min.

た。

β -ナフトールは試薬溶液が淡かっ色 (P. Br) のため、レゾルシンはアルカリ性で暗黄緑色 (D. Gn. Y) になるため、それぞれ農薬との呈色が明確でなかった。特徴ある呈色として β -ナフトールではベンゾエピン (IV), DEP (IV) の桃色 (Pk), CPAS (I-II), TPN (I-II) TCA (I) の Y, ジクロン (I-II), キャブタン (III) の O, スルフェン酸系剤 (I-III) の Y, O であり、レゾルシンでは CPAS (I-II), ジクロン (I-II) の Y, TCA (II) の P. Y であった。また、 β -ナフトールの発色方法 III ではほとんどの農薬が淡桃色 (P. Pk) に呈色したが、*p,p'*-DDT, γ -BHC, エンドリン, アルドリン, CPCBS, クロルベンジレート溶液は呈色せず、ほぼ

透明であったことは注目に値する。

2.1.3 チオ尿素による呈色

チオ尿素はハロゲン化アルキルと反応して S-エーテルを生成する¹⁰⁾。供試農薬にはハロゲン化アルキルはないが、環を構成しない末端の炭素にハロゲンのついている農薬は *p,p'*-DDT, DEP, ジクロン, キャブタン, スルフェン酸系剤, TCA であり、これらのうち *p,p'*-DDT, TCA 以外はそれぞれ呈色している。このほか、CPAS (I-V), ジクロン (I-V), TPN (I-V) などが呈色している。

以上の発色試薬のほか塩素化合物と反応しやすいと考えられるルチジン, モルホリン, ヒドロキシルアミン, *p*-ヒドロキシジフェニルアミン, フタルイミド, サッカ-

リン, *p*-クロルアエリン, ヒドロキノンなどとの呈色についても検討したが, いずれも上記の発色試薬と類似の呈色をするか, ほとんど呈色が認められなかった。

2.2 呈色反応の同定法への応用

同定法に適用できる呈色反応は本試験では供試農薬の約半数であった。まず, ビリジン (I-II) で呈色したものは CPAS の P, Y, ジクロンは I で Y, II で黒かっ色 (Br, B)……以下, ジクロン (Y-Br, B)……TPN [P, Y-暗紫赤色 (D, R, V)], トリアジン (Y-Br, R), トリエタジン (none-P, Y) である。このうち CPAS, ジクロンはこれら自体が黄色であるが, レゾルシン (I-II) でもそれぞれ Y で, その他の農薬は呈色しない。さらにイミダゾール (I-III) で CPAS (P, Y-P, Y-P, Y), ジクロン (Y-O-R) であった。ジクロンは次の呈色も行なう。すなわち, ジクロンのアセトン溶液に水酸化ナトリウムを加え, 加温すると赤かっ色 (Br, R) となる。これに水を添加すると青色となり, 数分後に Br, B と変化する。この反応は前報⁷⁾で用いられた。

ビリジン (I-II) で呈色しレゾルシン (I-II) で呈色しない TPN, トリアジンおよびトリエタジンのうち, チオ尿素 (I-IV) によって TPN は Y-O-Y-Y となり, トリアジンとトリエタジンは呈色しない。つぎに, ビリジン (III) によってトリアジン (O-R), トリエタジン (Y-O) と区別される。

ビリジン (I-II) で呈色せず, ビリジン (III-IV) で呈色するものとしてヘプタクロル (P, Y-none), ベンゾエピン (Y-Y), CPCBS (P, Y-none), DEP (Pk-Pk), DDVP (Pk-Pk), キャプタン (O-O), スルフェン酸系剤 (P, Br-none) がある。ヘプタクロル, ベンゾエピン, CPCBS はキノリン (V) によってそれぞれ黒 (B), Br, P, Y となる。DEP, DDVP はキノリン (II) によって, Y, O と区別される。スルフェン酸系剤はチオ尿素 (I-IV) によって Y-P, Y-Y-Y となり確認できる。

ビリジン (I-IV) で呈色しない農薬のうち, TCA は 2.1.1 に示した通り, ビリジン (V) で Y-Br, R, メタノールを用いない試薬溶液によって R となる。また, *p, p'*-DDT, γ -BHC, エンドリン, クロルベンジレートは β -ナフトール (III) で透明, このうち *p, p'*-DDT, γ -BHC はビリジン (III) で白色乳状を呈しているのて区別される。

以上記した農薬のほかは供試試薬と反応性が乏しく, 呈色における明確な特徴を見出すことが困難であった。なお, 呈色反応を同定法に用いる場合には反応条件の設定の仕方および分解物, 不純物の混在によって呈色に変化が認められることがあるので注意する。

2.3 呈色反応の検出感度

同一農薬でも発色試薬, 発色方法によっていろいろな

第2表 農薬の 確認 限界

Table 2. Lower limits of identification (μ g)

Pesticide	Condition				pyridine	quino- line	imidazole			resorcin		thiourea				
	I a)	II	III	IV			III	I	II	III	I	III	I	II	III	IV
heptachlor			<10													
Benzoepin			<10													
DEP			<30		>50		>50	>50							>50	<30
DDVP			<30		>50		>50	>50							>50	<30
CPCBS			>50													
CPAS									>50	<30	>10	>10				
dichlone		< 5	< 5			< 5	< 5	< 5	< 5		< 5	< 5	< 5			
captan			< 5		>50		>50	>50			>10	>10	<10	< 5	>10	
TPN					< 5		>50	>50			< 5	< 5				
スルフェン酸系剤			<50								>50	>50	<30	< 5	>10	
トリアジン	<10	< 5	< 5													
NIP																
TCA				≥ 30												
triazine		<30	<10													

a) : These Roman letters are the same as table 1.

呈色が認められたが, これらのうち若干検出の感度が低下しても同定の際に用いられるような特徴ある呈色について検出感度を検討した(第2表)。第2表から検出の感度はかならずしも良好ではなかったが, 実用上使用できる呈色反応も多い。

なお, ビリジンでヘブタクロール(Ⅲ), チオ尿素で DEP (V) の呈色が第1表ではそれぞれ P. Y, Br. R であるが, 検出感度測定時には Br. Y, Y となる。このように感度測定法, 発色方法によって反応液の色調が若干異なることがある。

3. 要 旨

塩素を含む30種類の農薬を, 塩素化合物と反応しやすいと考えられる試薬ビリジン, キノリン, イミダゾール, β -ナフトール, レゾルシン, チオ尿素などと簡単な化学操作のもとで反応させ呈色を観察した。その結果, ヘブタクロール, ベンゾエピン, DEP, DDVP, CPCBS, CPAS, ジクロロン, キャプタン, TPN, スルフェン酸系剤, トリアジン, TCA, トリエタジンなどに特徴ある呈色が認められた(第1表)。また, 30種類の農薬を呈色反応に陽性, 陰性なものに分別し, 陽性なものについては各農薬を同定する方法を検討した。さらに呈色の検出感度を調べたところ, かならずしも感度は良好でないが, 実用上使用できる呈色反応も多かった(第2表)。

以上の発色試薬のほか, ルチジン, モルホリン, ヒド

ロキシルアミン, *p*-ヒドロキシジフェニルアミン, フタルイミド, サッカリン, *p*-クロルアニリン, ヒドロキノンなどを発色試薬として検討したが, いずれもビリジン, キノリン, イミダゾール, β -ナフトール, レゾルシン, チオ尿素と類似の呈色をしたり, ほとんど呈色が認められなかった。

文 献

- 1) 鈴木啓介, 宮下紘一, 永吉秀光, 柏司: 農薬生産技術 No. 22(補): 8 (1970)
- 2) Boltz, D. F.: Colorimetric determination of nonmetals (Interscience Publishers, Inc., New York): 162 (1958)
- 3) 農薬生産技術 No. 20: 48 (1969)
- 4) 千葉幹雄: 科学と捜査 9: 254 (1956)
- 5) Burchfield, H. P. and Schuldt, P. H.: J. Agr. Food Chem., 6: 106 (1958)
- 6) O' Donnell, A. E., Neal, M. M., Weiss, F. T., Bann, T. M., DeCine, T. J. and Lau, S. C.: *ibid*, 2: 573 (1954)
- 7) 鈴木啓介, 永吉秀光, 柏司: 本誌 No. 11: 17 (1971)
- 8) 船久保英一: 有機化合物確認法 下巻 (養賢堂): 619 (1954)
- 9) 船久保英一: 同上: 598 (1954)
- 10) 船久保英一: 同上: 600 (1954)

Summary

The Systematic Identification and Determination of Pesticides.

Part 5. Color Reaction of 30 Pesticides Containing Chlorine with Some Reagents.

By Keisuke Suzuki, Koichi Miyashita and Tsukasa Kashiwa.

Thirty kinds of chlorine-containing pesticides were allowed to react with the reagents including pyridine, quinoline, imidazole, β -naphthol, resorcin and thiourea, which had been speculated to be highly reactive to them by simpler operation.

Heptachlor, endosulfan, trichlorfon, dichlorvos, chlorfenson, CPAS, dieldrin, captan, TPN, dichlofluamid, Dyrene, TCA and trietazine enhanced specific colors with the reagents. Thirty pesticides were divided into two groups, one positive in color formation and another negative one.

The pesticides of the positive group were further tested for identification method and detection limit. Consequently, many color reaction were found to be useful for practical identification, though not so specific and sensitive. However, lutidine, morpholine, hydroxylamine, *p*-hydroxydiphenylamine, phthalimide, saccharin, *p*-chloroaniline and hydroquinone gave rise to practically no specific color or only enhanced such color as were not discriminated from the color enhanced by pyridine etc.

テトラジホン剤中に混入した 2,4,5-T の 化学的および生物的定量

俣野 修身*・行本 峰子・西島 修**・柏 司

テトラジホン (2,4,5,4'-tetrachlorodiphenyl sulfone) は殺だに剤として果樹などに用いられている。昭和44年に本剤 (水和剤, 乳剤) をミカン, 温室ブドウ (マスカット), ホップに散布したところ, 葉害を生じたという報告があった。症状からみてホルモン様物質の混入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, 結晶として葉害物質を取り出した。IR, UV 吸収と融点から 2,4,5-T (2,4,5-trichlorophenoxyacetate) に一致することがわかった。その際著者らは本剤に混入した 2,4,5-T の化学的および生物的定量を検討したので報告する。

1. 化学定量 (シリルエステル化による FID-GC 法)

2,4,5-T の定量法として GC 法が広く用いられている。GC 法ではジアゾメタンなどによるメチルエステル化, 3-フッ化ホウ素-ブタノールによるブチルエステル化, シリル化試薬を用いたシリルエステル化の何れかの処理のち GC で測定する方法^{1,2)} がある。著者らは N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミドとトリメチルクロロシランを用いてトリメチルシリルエステルにしたのち FID-GC で定量する方法を採用し, シリル化の方法, ガスクロマトグラフ条件およびテトラジホン剤中から微量の 2,4,5-T を分離する方法を検討した。

1. 試薬および装置

ジメチルホルムアミド (DMF) : 試薬特級品をモレキュラシープ 4 A-30, 1/16 (西尾工業製) で乾燥。

2,4,5-T 標準液 : 2,4,5-T 標準品 60 mg をアセトンにとかし 100 ml とする。

内標準液 : 安息香酸ベンジル 100 mg を DMF にとか

し 100 ml とする。

シリル化試薬 : N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド (BSA) およびトリメチルクロロシラン (TMC S) を使用 (東京化成製)。

ガスクロマトグラフ : 水素炎イオン化検出器 (FID) つき, 島津製 GC-3AF 型。

2. 検量線の作成

2,4,5-T 標準液 1, 2, 3, 4 ml を別々の 10 ml 共栓試験管にとり, コータリエバポレータでアセトンを留去する。内標準液 1 ml を加えよくふりませ, この液 200 μ l をマイクロシリンジで別々の 10 ml 共栓試験管に移し, BSA 100 μ l, TMCS 15 μ l をマイクロシリンジですばやく加え, 密栓してよくふりませ, 60°C の油浴中で 10 分間加温し, シリル化反応をおこなう。放冷後, 反応液 3 μ l をマイクロシリンジで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。2,4,5-T と安息香酸ベンジルのピーク面積を半値幅法で測定し, 重量比を縦軸に, ピーク面積比を横軸にとり検量線を作成する。

操作条件

分離管充填剤 : 10% シリコンゴム SE-52 / ガスクロム Q (HMDS 処理) 60~80 メッシュ

分離管 : ステンレス製, 内径 3 mm, 長さ 1 m スパイラル型

分離管温度 : 190°C

試料気化室温度 : 220°C

キャリアーガス : N₂ 0.6 kg/cm², Air 0.8 kg/cm²,
H₂ 0.65 kg/cm²

チャート送り速度 : 1 cm/分

3. 試料の定量

試料 1~5 g をエタノール-水 (9:1) 50 ml で抽出後, 吸引ろ過し, ろ液を減圧濃縮する。残渣に水 50 ml を加え, 吸引ろ過し, ろ液を 200 ml 分液ロートに移し濃塩酸 3 ml を加えてよくふりませ, 塩化メチレン 30 ml で 4

* 現在(勸)残留農薬研究所

** 現在東京肥飼料検査所

回抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、減圧濃縮する。残渣をアセトニトリル 30ml で分液ロートに移し、石油エーテルで4回洗う。アセトニトリル層をなす型フラスコに移し、減圧でアセトニトリルを留去する。残渣をデシケーターで一晩乾燥したのち、内標準液 1ml を加える。以下、検量線と同様に操作し、検量線より 2,4,5-T の量を求める。

4. 分析法の検討

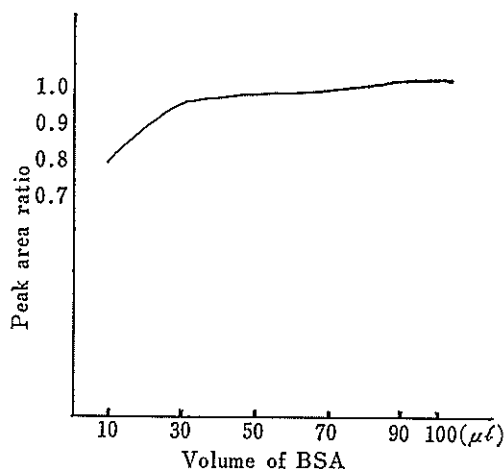
4.1 シリル化の条件

シリル化剤として市販されている試薬(第1表)を用いて、2,4,5-Tのシリル化を検討した。2,4,5-T 6mg を DMF 1ml にとかし、この液 200 μ l にシリル化試薬 100 μ l を加え60°Cで15分間反応させ、ガスクロマトグラ

第1表 シリル化試薬

Table 1. Trimethylsilylating reagents

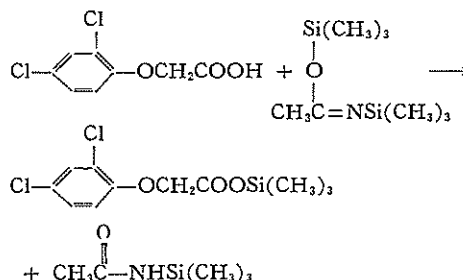
BSA	<i>N,O</i> -bis(trimethylsilyl) acetamide
TMCS	trimethylchlorosilane
BSTFA	<i>N,O</i> -bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide
HMDS	hexamethyldisilazane
TMSDEA	<i>N</i> -trimethylsilyldiethylamine
TMSDMA	<i>N</i> -trimethylsilyldimethylamine
SIM	<i>N</i> -trimethylsilylimidazole
TMS-HT	HMDS+TMCS



第1図 トリメチルシリルエステルにおよぼす BSA の量の影響 (TMCS 15 μ l における)

Fig. 1. Effect of BSA on trimethylsilyl esterification in the presence of TMCS (15 μ l)

フでピークの生成を調べた結果、BSA, BSTFA, TMS-BA, BSA+TMCS でピークの生成がみられた。この中で BSA+TMCS によってシリル化した場合がもっとも感度が良好であった。次にシリル化に要する BSA の量は TMCS 15 μ l に対し、第1図に示すように BSA 100 μ l で十分であるので、BSA 100 μ l, TMCS 15 μ l を用いてシリル化を行った。トリメチルシリルエステルの安定性は器具および DMF の乾燥が完全であれば12時間保存できる。2,4,5-T のシリル化反応を第2図に示す。



第2図 2,4,5-Tのトリメチルシリルエステル化反応

Fig. 2. Reaction of 2,4,5-T with *N,O*-bis(trimethylsilyl) acetamide

4.2 ガスクロマトグラフィーの条件

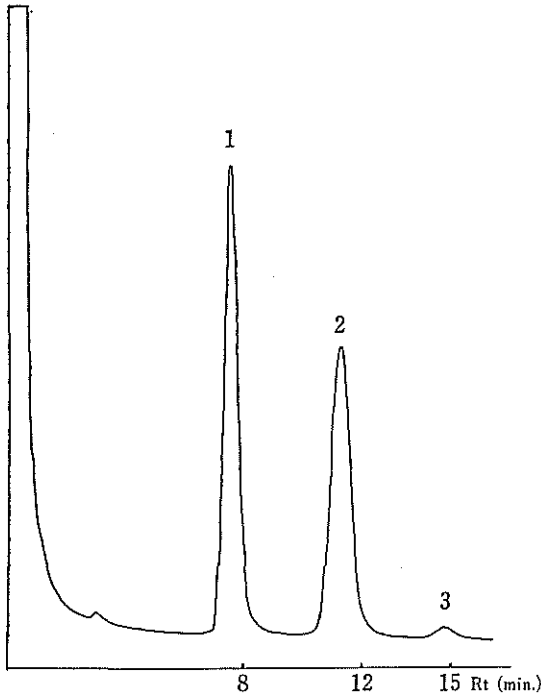
トリメチルシリルエステルの分析に用いる固定相液体は無極性または微極性のものでなければ、カラム内でエステルが分解する。シリコンゴム SE-30, シリコンゴム SE-52, シリコン XE-60を用いて、固定相担体、濃度、温度、キャリアーガス流速などについて検討した結果、本法の条件のとき最も良好なピークが得られた。第3図にクロマトグラムを示す。

4.3 内標準物質の検討

内標準物質としてシリル化剤に安定なジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソプロピルフタレート、安息香酸ベンジルについて検討した結果、安息香酸ベンジルが保持時間 (Rt) は約7分で分離も良好であった。安息香酸ベンジルを内標準物質として検量線を作成した結果を第4図に示す。

4.4 試料から 2,4,5-T の抽出

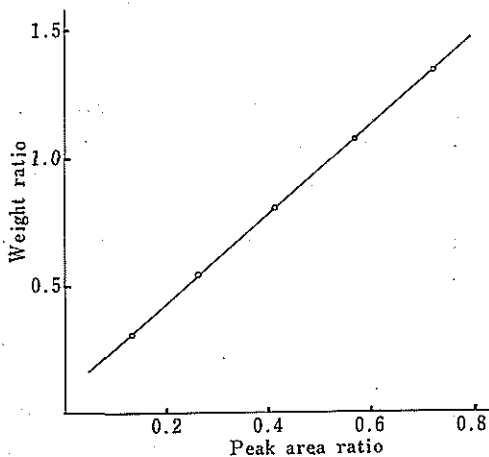
テトラジホン水和剤または乳剤中の微量の2,4,5-Tを分離定量するにはテトラジホンおよび界面活性剤の影響を除かねばならない。試料中のテトラジホンと分離するため、2,4,5-T塩とテトラジホンの水に対する溶解性の差を利用し、水和剤からの分離が容易なエタノール-水 (9:1) で抽出したのち、エタノールを留去し、沈澱し



第3図 テトラジホン剤中の2,4,5-Tのトリメチルシリルエステル的气相色谱グラム

Fig. 3. Gas chromatogram of trimethylsilyl ester of 2,4,5-T in tetradifon formulation

1. benzyl benzoate
2. trimethylsilyl ester of 2,4,5-T
3. tetradifon



第4図 2,4,5-Tの検量線

Fig. 4. Calibration curve of 2,4,5-T

たテトラジホンをろ別除去した。さらにろ液を酸性にして塩化メチレンで2,4,5-T酸を分離した。

5. 化学定量の結果および考察

昭和44年に製造、市販されたテトラジホン剤の中で水和剤15点、乳剤13点について2,4,5-Tの混入の有無および混入量を調べた結果、水和剤7点、乳剤7点に2,4,5-Tが混入していた。分析値を第2表に示す。

本法の分析感度は試料中2,4,5-T 0.01%以上、分析値の標準偏差(%)は2.0、回収率は100.9%であった。製剤中に混入した2,4,5-Tの量は0.00~2.05%、また原体の中には4.0%の2,4,5-Tを含むロットがあった。

本法は水に不溶な有効成分を含む製剤中に混入したフ

第2表 テトラジホン剤中の2,4,5-Tの分析結果

Table 2. Results of quantitative analysis of 2,4,5-T in tetradifon formulations

Sample	Chemical assay	Bioassay	
Wettable powder	1	1.43%	— %
	2	None	—
	3	None	—
	4	1.10	—
	5	2.05	3.5-1.8
	6	None	—
	7	None	—
	8	None	—
	9	None	—
	10	None	—
	11	0.32	0.8-0.4
	12	None	—
	13	0.29	0.35-0.18
	14	0.35	0.12-0.06
	15	0.36	0.35-0.18
Emulsifiable concentrate	1	0.08	0.17-0.09
	2	0.08	0.25-0.13
	3	0.04	0.04-0.02
	4	None	None
	5	None	None
	6	0.04	0.04-0.02
	7	None	None
	8	None	None
	9	None	None
	10	0.03	0.08-0.04
	11	0.03	0.04-0.02
	12	None	None
13	0.04	0.06-0.03	

— : Analysis was not made.

フェノキシ酢酸や有機酸などの水に可溶性塩を分離する方法として、また、シリルエステル化によるGCが簡便かつ迅速で、再現性も良好であるのでGC法として広く応用できる。

2. 生物定量

製剤から2,4,5-Tを抽出分離する必要がなく、簡便な方法として生物試験を検討し、化学定量と比較した。

1. 生物試験法

試料の水和剤または乳剤を脱イオン水で希釈して試験液とする。所定の濃度の試験液を直径9cmのシャーレに10mlずつ入れ、この中にちょうど入る位の大きさの四角に切った脱脂綿(約0.2g)をおき、発芽床とする。この上に、コカブを均一に播種し、25°Cの暗所に4日間おき、生育状態を観察する。試料は2倍系列の希釈液を5~7点つくり、各々の濃度の場合について標準2,4,5-T液のコカブの生育状態と比較して定量をおこなう。

2. 生物定量の結果および考察

2,4,5-Tの濃度と発芽したコカブの反応との関係は第3表の通りで、25ppmから0.78ppmの2,4,5-Tを定量することが可能であった。濃度が1段階(2倍または $\frac{1}{2}$)異なる時、コカブの生育状態は明らかに区別することができるので、濃度 x の時の定量値は $x/\sqrt{2} \sim \sqrt{2}x$ の間にあると考えられる。検定におよぼすテトラジホンの影響を調べたところ、水和剤の場合は1% (製剤として)以下に希釈すれば影響はないが、乳剤の場合、1%液でコカブの生育阻害がみられ、0.5%以下では影響なく定量可能であった。以上の結果、検定液として1ppm以上の濃度で定量できるので、テトラジホン剤中の2,4,5-Tが水和剤で0.01%以上、乳剤では0.02%以上含まれ

ていれば生物的に定量できると考えられる。製剤数点についての分析値を第2表に示す。分析結果は化学分析値とはほぼ一致した。

本法は複雑な分離操作を必要とせず、テトラジホン剤中の2,4,5-Tの簡便な定量法として用いることができるが、他のフェノキシ系化合物にも同様に反応すると考えられるので、化学分析と併用する必要がある。

要 旨

テトラジホン剤を散布したミカン、マスカット、ホップにホルモン様の葉害が生じたことから異物の検索をおこなったところ、2,4,5-Tが混入していることが判った。テトラジホン剤中の2,4,5-Tの化学的および生物的定量法を検討した。

1. 製剤からエタノール-水(9:1)で抽出し、エタノールを留去し、沈澱したテトラジホンを除いた。水溶液を酸性にし、塩化メチレンで抽出後、塩化メチレンを留去、アセトニトリルに溶かし、石油エーテルで洗ったのち、アセトニトリルを留去、残渣に内標準物質として安息香酸ベンジルを含むDMF液を加える。この液にN,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミドとトリメチルクロロシランを加え60°C、15分間加熱してトリメチルシリルエステルにしたのちFID-GC(充てん剤:10%シリコンゴムSE-52/ガスクロムQ, HMDS 60~80メッシュ、分離管温度:190°C)で定量した。テトラジホン水和剤中には0.00~2.05%、乳剤には0.00~0.08%の2,4,5-Tが含まれていた。また原体から4.0%検出された。回収率は100.9%、分析値の標準偏差値(%)は2.0であった。

2. clean upを必要としない簡便な方法として、コカブの種子を用いた生物検定を行ったところ、テトラジホン製剤中の2,4,5-Tを定量することができた。化学分析とはほぼ一致する結果が得られた。

文 献

- 1) 中尾正三, 茂呂光男, 富沢絹子: 農薬生産技術 No. 20(補): 2 (1969)
- 2) GARBRECH, Sr. T. P.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 53: 70 (1970)

第3表 コカブの発芽に対する2,4,5-Tの影響
Table 3. Response of germinating *Brassica rapa* L. seeds to 2,4,5-T

2,4,5-T concentration (ppm)	Response of <i>Brassica rapa</i> L.
25	extremely low germinations
12.5	low germinations
6.25	swollen roots, bent seedlings
3.12	swollen roots, some seedlings were bent
1.56	some roots were swollen, dwarfed
0.78	some roots were dwarfed

Summary

Chemical and Biological Determination of 2,4,5-T in Tetradifon Formulations.

By Osami MATANO, Mineko YUKIMOTO, Osamu NISHIJIMA and Tsukasa KASHIWA

A phytotoxic syndrome suspected to have been induced by some plant hormonal substance was observed in Satsuma orange, grapevine (Muscat of Alexandria) and hop plants sprayed by tetradifon in Japan, 1969. So the tetradifon was suspected to have been contaminated with some other substance, probably 2,4,5-T. Then chemical and biological determinations of 2,4,5-T in the tetradifon formulations were carried out.

Chemical method is described in which the 2,4,5-T is separated from the formulations by extraction and analyzed by FID-GC as trimethylsilyl ester. 2,4,5-T is extracted from formulation, dried, and then esterified with *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide and trimethylchlorosilane. Esterification was quantitative within 15 min. The ester was chromatographed on 1 m stainless column of 10% Silicone Gum SE-52 on 60-80 mesh Gas-chrom Q

(HMDS) at 190°C. Recoveries were 100.9% from wettable powder and emulsifiable concentrate.

2,4,5-T detected in formulations were 0.00-2.05% from wettable powders and 0.00-0.08% from emulsifiable concentrates.

Biological assay for 2,4,5-T in the formulations was carried out with *Brassica rapa*. The desired concentrations of tetradifon solutions were prepared by adding 0.0156-1 g of the sample to 100 ml of distilled water. Petri dishes containing 10 ml of sample solution and cotton pad on which *B. rapa* seeds were placed, were kept at 25°C in the dark. After 4 days, germination was compared with those of controls supplied with authentic 2,4,5-T solutions of concentrations ranging from 25 µg/ml to 0.781 µg/ml, and determined the content of 2,4,5-T in the formulations. The result of bioassay agreed quite well with chemical assay.

ピクロラム除草剤のガスクロマトグラフィーによる分析

西島 修*・俣野 修身**・柏 司

ピクロラム除草剤(4-アミノ-3,5,6-トリクロルピリジンカルボン酸)は殺草作用の強い化合物であり、米国では Tordon, わが国ではケイビンという商品名で使用されている。とくに後者では、木針に一定量を浸みこませた特異な剤形でクズの枯殺に用いられる。

このものは分子中にカルボキシル基とアミノ基を含むので、そのままではガスクロマトグラフにより分析することはできない。したがって誘導体にする必要がある。カルボキシル基のエステル化¹⁾、アミノ基のアセチル化、トリフルオロアセチル化²⁾などにより各種誘導体にする方法がある。しかし、これらの方法はそれぞれカルボキシル基、アミノ基を単独に誘導体にする方法である。著者らはアミノ基、カルボキシル基を同時に誘導体にする方法として、トリメチルシリルエステル化を試み、検討したのでその結果を報告する。

試薬および装置

1 試薬および試料

ジメチルホルムアミド (DMF): 試薬特級品を活性化したモレキュラーシーブ 4 A-30・ $\frac{1}{16}$ で脱水乾燥する。

N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (BSA): 東京化成製, バイエル瓶入り。

ピクロラム標準品: 保土ケ谷化学製。

内標準液: ジブチルフタレート 1.5g を DMF に溶かし 50 ml とする。

ケイビン: 保土ケ谷化学製。

2 装置

ガスクロマトグラフ: 水素炎イオン化検出器 (FID) 付島津製, GC-3 AF 型。

分離管: 内径 3 mm, 長さ 1 m, ステンレス製スパイラルカラム。

充てん剤: 10%シリコンゴム SE-52/ガスクロムQ(HMDS) 60~80メッシュ。

1.3 測定条件

分離管温度: 192°C

試料気化室温度: 220°C

キャリアーガス: N₂ 0.6 kg/cm², H₂ 0.65 kg/cm², Air 0.8 kg/cm²

記録紙送り速度: 10mm/分

分析法

1 検量線の作成

ピクロラムの標準品約 20 mg, 40 mg, 60 mg をそれぞれ正確に秤り取り, これに内標準物質として, ジブチルフタレートの 3%DMF 溶液 1 ml をホールピペットで加え, 溶解して均一な溶液とする。これより 50 μ l のマイクロシリンジでそれぞれ 100 μ l を取り, 10 ml 共栓付き試験管に移す。この溶液に BSA 150 μ l を加え, ただちに密栓して十分振とうしたのち, 80°C の油浴で 30分間加熱する。30分後試験管を油浴から取り出し放冷したのち, 10 μ l マイクロシリンジで約 1.5 μ l を取り, ガスクロマトグラフに注入し, 得られたガスクロマトグラムから半値幅法によりピーク面積を測定して, 面積比を求め, 重量比に対する検量線を作成する。

2 製剤の分析

ケイビン (10本) から薬液の吸着している部分を切り取り, 100ml ビーカーに入れ蒸留水 20 ml を加え, 50°C の水浴で 5分間ふりまぜながら加熱する。この操作を 8回くりかえし, 4-アミノ-3,5,6-トリクロルピリジンカルボン酸カリウム塩を抽出する。抽出液を合わせて 6 N塩酸 1 ml を加え, かきまぜてしばらく放置する。次

* 現在東京肥飼料検査所

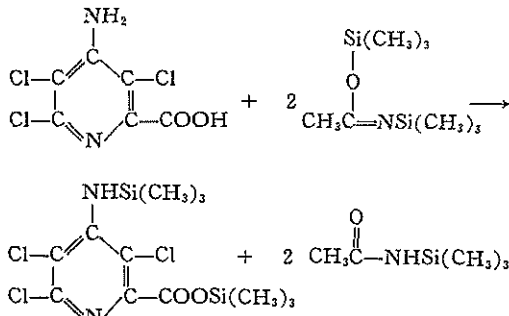
** 現在(財)残留農業研究所

にこの抽出液を 300ml 分液ロートに移し、酢酸エチル 30 ml で 5 回抽出する。酢酸エチル層を集めて 300ml 分液ロートに移し、蒸留水 30 ml で 4 回洗浄する。酢酸エチルを無水硫酸マグネシウムを用いて脱水し、ナス型フラスコに移して、ロータリエバポレータにより酢酸エチルを留去する。ナス型フラスコ中の残渣に 3% ジブチルフタレートの DMF 溶液 2 ml をホールピペットで加えて溶かす。これより 100 μ l をマイクロシリンジで取り、共栓付き 10 ml 試験管に移し、BSA 150 μ l を加え、密栓してはげしく振った後 80°C の油浴で 30 分間加熱する。放冷した後、10 μ l マイクロシリンジで約 1.5 μ l を取り、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し、ピーク面積比を求め検量線よりピクロラムの量を求める。

結果および考察

1 シリル化の条件

シリル化の方法として、1) シリル化試薬の種類、2) シリル化試薬の量、3) シリル化反応の条件 (加熱温度、加熱時間) について検討した。その結果、シリル化試薬としては BSA が最も良好であった。また一般にシリル化を円滑にするために添加するトリメチルクロルシラン (TMCS) は本条件で BSA に加えると TMCS の量にかかわらず得られたガスクロマトグラムのピークは 2 本になる。したがって、TMCS は添加しないことにした。シリル化試薬の量については 150 μ l と 200 μ l を検討した。BSA は 150 μ l で十分であることがわかった。シリル化反応における加熱の温度と時間の関係を検討した結果、80°C で 30 分間反応させた場合、完全にトリメチルシ



第 1 図 ピクロラムのトリメチルシリルエステル化反応

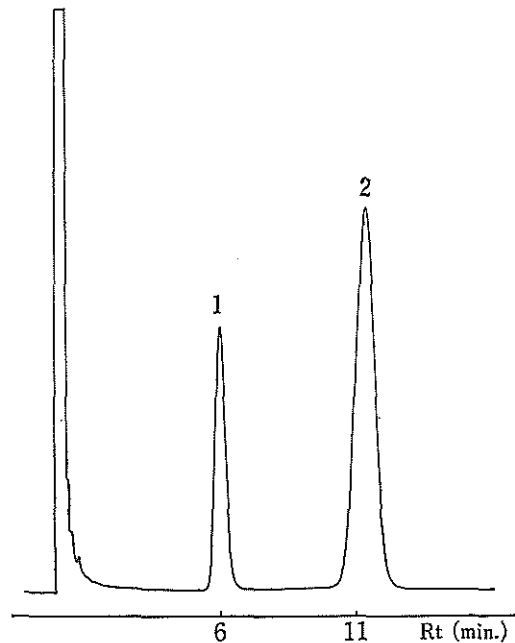
Fig. 1. Trimethylsilyl-esterification of picloram.

リルエステル化 (TMS化) されることがわかった。一般にトリメチルシリルエステル化合物は水分によって直ちにもの化合物に分解されるので、水分を除いた状態で操作することが重要である。そのため、実験に用いる器具、試薬類はすべて十分乾燥したものを使用しなければならない。ピクロラムと BSA の反応を第 1 図に示す。

2 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 DC-11, シリコン SE-52, シリコン DC QF-1, シリコン XE-60, シリコン OV-17 について検討した。その結果、シリコン SE-52 がピークの形状も良好で保持時間も適当であった。

内標準物質としてジブチルフタレート, ジエチルフタレート, ジイソプロピルフタレートなどを検討した。ジブチルフタレートの保持時間は 6 分であり、有効成分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。本法のガスクロマトグラムを第 2 図に示す。以上の条件で検量線を作成したところ第 3 図に示すような良好な直線が得られた。

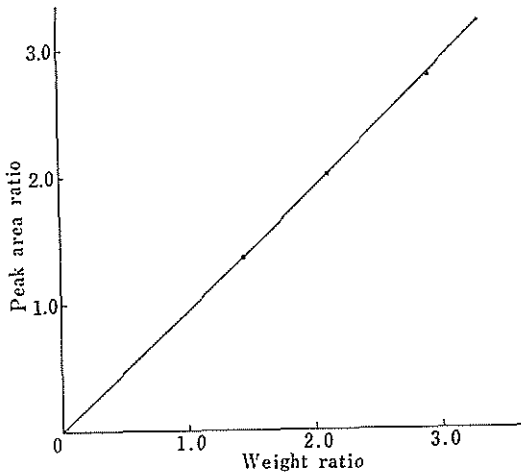


第 2 図 ピクロラムのトリメチルシリルエステルのガスクロマトグラム

Fig. 2. Gas chromatogram of trimethylsilyl-ester of picloram.

1 : Dibutyl phthalate

2 : Trimethylsilylester



第3図 検量線

Fig. 3. Calibration curve of picloram.

3 製剤からの抽出

DMF はピクロラムをよく溶かすが、水から抽出する場合には使用できない。水と混和しないものの中で酢酸エチルは最も溶解度が高いので抽出溶媒として用いた。なお酢酸エチルを用いて抽出する場合、水層と分離しにくいことがあるが、その際、飽和食塩水 20~30 ml を加えると分離がよくなる。脱水剤としては無水硫酸マグネシウムの方が無水硫酸ナトリウムより脱水能力が高いのでこれを用いることにした。

以上の方法で製剤を定量した結果を第1表に示す。製剤の形態が今までみられなかった特殊なものであり、正確に一定量の農薬を添加することが困難なので、回収率を求めることはできなかった。

以上の結果から本法は製剤分析法として十分応用でき

第1表 製剤の分析

Table 1. Results from repetitive analysis of a formulated product

Sample	Found (mg)
1	13.83
2	14.05
3	13.64
4	14.41
5	14.28
	Av. 14.05
	Std. dev. 0.33

ると考えられる。シリルエステル化反応では化合物中に反応基が2個以上ある場合、反応条件およびガスクロマトグラフィーの条件を十分考慮する必要がある。カラムの劣化などによりエステルの分解や吸着が起こることもあるので注意を要する。

要 旨

水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフを用い、トリメチルシリルエステル化したピクロラムの分析法を検討した。

製剤中の4-アミノ-3,5,6-トリクロルピリジンカルボン酸カリウム塩を水で抽出し、塩酸で酸性にしたのち、酢酸エチルで抽出する。抽出液を水で洗浄したのち脱水乾燥し、酢酸エチルをロータリエボレータで留去し、残渣にジブチルフタレート（内標準物質）の3%ジメチルホルムアミド溶液を加えて溶解する。これにN,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド 150 μ l を加え、80°Cの油浴で30分間加熱し、トリメチルシリルエステル化する。このものを水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフで定量分析した。

製剤が特殊な形態のものであり、抽出に時間を要するが、トリメチルシリルエステル化の操作は簡便であり、農薬の分析にも広く応用できる。

文 献

- 1) BJERKE, E. L., KUTSCHINSKI, A. H. and RAMSEY, J. C. : J. Agr. Food Chem., 15 : 469 (1967)
- 2) YOUNGS, C. G. : Anal. Chem., 31 : 1019 (1959)

Summary

Determination of Picloram in Formulations by Gas
Chromatography as Trimethylsilyl Ester

by Osamu NISHIJIMA, Osami MATANO and Tsukasa KASHIWA

A gas chromatographic method for determination of picloram in formulations was described. Picloram treated on toothpick-like wood stick was extracted with warm water, acidified with HCl and extracted with ethyl acetate. The extract was washed with water and evaporated to dryness. There was then added dimethylformamide solution containing dibutyl phthalate as an internal standard followed by esterification with *N,O*-bis(trimethyl-

silyl) acetamide at 80°C. Esterification was complete within 30 min. The ester was chromatographed with FID-GC using a 3 mm×1 m stainless column with 10% Silicone SE-52 on 60-80 mesh Gas Chrom Q (HMDS) at 192°C. The results suggested that the proposed method can give precision comparable to the present gas chromatographic methods of analysis.

メモ

農薬登録の手数料

23年7月には「省令で定めるところにより、申請者から手数料を徴収することができる」という法の条項を受けて、農薬登録の手数料は1品目1,000円とされた。26年の法の改正によって、この条項は「3,000円をこえない範囲内において、省令で定める額の手数料を納付しなければならない」と改められ、省令で1品目3,000円とする、但し再登録の申請をするときは1品目1,000円とすることになった。

その後、法の改正に伴い検査内容も著しく増加し、わが国の経済も大きく成長したが、手数料の改訂は法の改正を要するばかりでなく、公共料金であること、肥料等他の資材との均衡を要することなどの理由で容易ではなく、僅かに41年に依頼検定手数料を30%あげたに止まっていた。今回の法改正では、これらの事情を勘案した結果、一挙に10倍とすることになったので、昭和46年1月14日以降の申請分から、新規登録、再登録それぞれ30,000円、10,000円の手数料を納めることになった。

因に人事院勧告による公務員ベースの変遷はつぎの通りである。

23年1月	2,500円
25年12月	6,307円
40年	37,417円
45年	62,852円

稲茎葉中の propanil 分解酵素の部分精製とその 酵素の 2, 3 の性質について

小田 雅庸・行本 峰子

Propanil は稲, ヒエ間の選択性除草剤として知られており, また propanil とカーバメート系または有機りん系殺虫剤の近接散布によって, 稲も被害を生ずることが知られている。足立¹⁾ら, Still²⁾らが稲体中に propanil を分解する酵素が存在することを指摘してから, この酵素が選択性の主因であると考えられており, これら殺虫剤による propanil の選択性の消失が, この酵素との関連で考えられている。本研究は, propanil の分解機構を明らかにし, さらに, 殺虫剤による propanil の選択性の消失が酵素の阻害と直接関係づけられるかどうかを検討するために, その酵素を精製する目的でなされた。

この酵素の精製は FREAR³⁾らによって試みられたが満足な結果は得られなかった。しかし, その後赤塚⁴⁾らは超音波処理によって可溶化し, 電気泳動的に単一な標品を得た。今回, 我々は Triton X-100 を用いて可溶化し, 部分精製を試みた。さらに, その酵素に対するカーバメート系殺虫剤の阻害を検討した。

材料と方法

酵素の部分精製 稲茎葉(金南風, 6~7葉期)を2~5mmに切り, 0.2% Triton X-100, 0.05Mりん酸緩衝液 pH7.5 を3~4倍量加え, Waring blender で総計7分間磨砕する。ガーゼでろ過した後, ろ液を10,000×g で10分間遠心分離し沈澱物を除き, 上澄液をマグネットスターラー上で1時間かきまぜて, 同量の0.05Mりん酸緩衝液 pH7.5 を加える。これを crude とする。この溶液を冷凍庫(-20℃)中に二昼夜放置する。融解(水温で)後, 変性した蛋白質その他を10,000×g で10分間遠心分離して除き, 得た上澄液を crude 10 G sup. とした。この上澄液に固体硫酸を加え22~33%の間で分画を行って, 22~33%間の沈澱物を10,000×g で10分間遠心分離して集める。集めた沈澱物を少量の0.05

Mりん酸緩衝液に溶かし, 同じ緩衝液で一夜透析する。この溶液を a. s. f. I とする。透析後再び21~33%間で硫酸分画を行い, 集めた沈澱物を0.005Mりん酸緩衝液 pH7.5 にとかし, 同じ緩衝液で一夜透析する。透析中に生じた沈澱物を, 50,000×g で1時間遠心分離して除く。得た上澄液を a. s. f. II 50 sup. とする。この溶液を-20℃で保存する。なお, 全操作を0~5℃の低温室内で行なう。

酵素活性の測定 反応液の組成は次の通りである。すなわち, 酵素液, 1μMシステイン, 基質として4.57μM propanil (1%エタノール溶液として0.1ml 添加する)を含み, 0.05Mりん酸緩衝液 pH7.5 で全量を6mlにする。反応は基質を加えてから, 35℃で2時間行なう。control は基質添加前に反応液を沸とう水に10分間浸した後, 室温に冷却して用いる。反応は1MのTCAを1ml加えて停止する。TCA 添加によって生じた沈澱物を5,000×g で5分間遠心分離して除き, 上澄液の5mlを取って生成した3,4-dichloroaniline を, 後藤⁵⁾らのジアゾ-カップリング法によって定量する。蛋白質の定量はFolin法による。

薬品 Propanil : 工業原体(保土ケ谷化学株式会社製)をベンゼンで3回再結する。mp. 91.8~92.5℃。カーバメート系殺虫剤: 各メーカーの純品を使用。

結果と考察

可溶化 可溶化の困難な酵素であったので, 可溶化の条件を種々検討した。すなわち, 50,000×g で1時間遠心分離し, その上澄液に存在する酵素活性を指標として緩衝液の種類, 濃度, pHの変化, 水抽出, 凍結融解処理, 有機溶媒処理(アセトンパウダー, ブタノールアセトンパウダー法), EDTA 処理, 金属処理, 基質添加処理を試みた。その結果, 0.5Mりん酸緩衝液 pH7.5 で処

第1表 稻茎葉中の propanil 分解酵素の可溶化に対する detergent の効果

Table 1. Effect of detergent on solubilization of propanil hydrolysis enzyme in rice leaf

Detergent	Concentration (0.05 M pkb pH 7.5 solu.)	Treatment hrs.	Activity ratio in 50,000×g sup.	Inhibition
Colic acid	0.1%	2 hr	30%	—
Tween-20	0.1	2	45	—
	0.2	2	56	20%
Triton X-100	0.1	1	67	0
		24	70	—
		48	80	15
	0.2	1	85	J
		48	95	37

第2表 稻茎葉中の propanil 分解酵素の精製

Table 2. Purification of propanil hydrolysis enzyme in rice leaf

Fraction	Volume (ml)	Protein (mg/ml)	Units ^{a)} /ml	Total units	Specific activity (units/mg protein)	Recovery (%)	Purification (fold)
Crude	1,640	4.6	127.9	209,756	27.8	—	1.00
Crude 10 G sup. ^{b)}	1,500	4.4	135.1	202,650	30.6	96.6	1.10
a. s. f. I ^{c)}	100	12.0	1,156.1	115,610	96.5	57.1	3.47
a. s. f. II 50 sup. ^{d)}	18	34.6	4,402.0	79,236	126.9	37.8	4.57

a) One unit=1 m μ mol 3,4-dichloroaniline/hr.

b) Centrifuged supernatant of crude at 10,000 G for 10 min.

c) Ammonium sulfate fraction of crude 10 G sup.

d) Centrifuged supernatant of ammonium sulfate fraction of a. s. f. I at 50,000×g for 1 hr.

理した場合の上澄液に活性の75%が存在していたのが最高で、いずれもよい結果は得られなかった。次に detergent である colic acid, Tween-20, Triton X-100 について検討した。その結果、第1表に示すように colic acid, Tween-20 はいずれも効果はなかった。Triton X-100 は長時間処理では失活してよい結果は得られなかったが、0.2%で1時間処理の場合、可溶化は完全ではなかったが、ほとんど失活せずよい結果を得た。さらに、失活させることなく可溶化の効果を高めるため、凍結、融解を試みたところ、所定の目的を達した。また、二昼夜保存の間に、濃緑色粘着物質が変性沈澱し、これらを遠心分離して除くことによって、以後の操作が行ないやすくなると共に、わずかながら比活性が上昇した。この操作で得た crude, a. s. f. I, a. s. f. II を 280,000×g で1時間(0~5°C)遠心分離したところ、crude で活性の81%が、a. s. f. II では94%以上のそれが上澄

液に存在した。このことから可溶化は一応できたものと推測した。一方、a. s. f. I は上澄液に活性の67%が存在したにすぎず、この酵素は結合しやすい性質の蛋白質であるのかも知れない。

部分精製 前記の操作で行った部分精製の比活性および純化の程度の一例を第2表に示す。純化の程度は、37.8%の回収率で4.57倍であり満足すべき結果は得られなかった。

安定性 a. s. f. II 50 sup. は-20°Cで保存した場合、6カ月間活性の低下はなかった。熱に対しては60°Cで5分間処理した場合、その活性の60%を失った。また、80°C5分間ではほぼ完全に失活した。

最適 pH pH 6.0~8.5の間で調べたところ、7.5附近にあり、FREAR らが示したものとほぼ一致している。

Michaelis 定数と阻害物質量定数 a. s. f. II 50 sup. の propanil に対する K_m は 1.43×10^{-3} M であった。

第3表 カーバメート系殺虫剤による propanil 分解酵素の阻害
Table 3. Inhibition of propanil hydrolysis enzyme by carbamate insecticide

Insecticide	Concentration (μM)	Inhibition (%)
XMC (3,5-xylyl methylcarbamate)	2.00	94.3
MTMC (<i>m</i> -tolyl methylcarbamate)	2.00	94.6
NAC (1-naphthyl methylcarbamate)	2.00	91.9
	0.17	82.9
MPMC (3,4-xylyl methylcarbamate)	2.00	95.1
	0.17	89.8
CPMC (<i>o</i> -chlorophenyl methylcarbamate)	2.00	90.9
BPMC (<i>o</i> - <i>tert</i> -butylphenyl methylcarbamate)	2.00	85.5
EMPC (<i>p</i> -ethylthiophenyl methylcarbamate)	2.00	95.3
MIPC (<i>o</i> -cumenyl methylcarbamate)	2.00	89.4
carbanolate (6-chloro-3,4-xylyl methylcarbamate)	2.00	90.7
PHC (2-isopropoxyphenyl methylcarbamate)	8.30	70.9
	2.00	45.0
APC (4-diallylamino-3,5-xylyl methylcarbamate)	2.00	63.5

これは FEAR らの示したものの約 $1/2$ である。MPMC, NAC, PHC の K_i はそれぞれ, $1.00 \times 10^{-8} \text{M}$, $3.60 \times 10^{-8} \text{M}$, $2.15 \times 10^{-8} \text{M}$ であり, MPMC, NAC は強い拮抗阻害剤であることが, また, PHC はこれらに比べ弱いことが示された。

カーバメート系殺虫剤の阻害 我が国で市販されているカーバメート系殺虫剤11種の阻害を調べた。第3表から明らかなように, この実験で用いたカーバメート剤はいずれもこの酵素の強い阻害剤であったが, 阻害の強さは一様ではなく, PHC, APC は比較的弱く, BPMP はその中間の強さであった。本酵素に対する阻害の強さの程度が, 殺虫剤と propanil の近接散布によって生じる稲の葉害の強さと関係があるのかも知れない。

Detergent の提供を受け, その上適切な助言を与えられた千葉大学園芸学部の中川弘毅氏に謝意を表す。

要 旨

稲茎葉中の propanil を加水分解する酵素の可溶化を

種々検討し, Triton X-100 で良好な結果を得た。さらに, 部分精製を試み, 4.57倍の精製度の標品を得た。この酵素の propanil に対する K_m は $1.43 \times 10^{-3} \text{M}$ であった。MPMC, NAC, PHC の K_i はそれぞれ $1.00 \times 10^{-8} \text{M}$, $3.60 \times 10^{-8} \text{M}$, $2.15 \times 10^{-8} \text{M}$ であり, MPMC, NAC は強い拮抗阻害剤であった。その他, カーバメート系殺虫剤11種の阻害を検討した。

文 献

- 1) 足立明郎, 利根川和江, 上島俊治: 農薬生産技術 No. 14: 19~22 (1966)
- 2) STILL, G. G. and KUZHRAN, O.: Nature, 216: 799~800 (1967)
- 3) FEAR, D. S. and STILL, G. G.: Phytochemistry, 7: 913~920 (1967)
- 4) 赤塚尹巳, 深沢幸義: 日本農芸化学大会講演集: 397 (1971)
- 5) 後藤貞康, 佐藤六郎: 農薬生産技術 No. 10: 16~21 (1964)

Summary

Partial Purification and Properties of an Propanil Hydrolysis Enzyme from Rice

By Masatsune ODA and Mineko YUKIMOTO

Conditions for extraction of a propanil hydrolyzing enzyme from rice leaves (Kimmaze, 6-7 leaf stage) were investigated to find 0.2% Triton X-100 in 0.05 M phosphate buffer (pH 7.5) suitable. Purification of 4.75 fold was obtained with 37.8 per cent recovery by freezing, thawing and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fractionation. After centrifugation of the purified fraction at $280,000 \times g$ for 1 hour, more than 94 per cent of activity remained in the supernatant. The enzyme assay was based on the rate of 3,4-dichloroaniline formation from propanil

followed by diazo-coupling color-metry. The purified fraction could be stored for six months at -20°C without any detectable changes of activity. The optimum pH for propanil hydrolysis was about 7.5. The apparent Michaelis constant for propanil was 1.43×10^{-3} M and apparent inhibitor constants for MPMC, NAC and PHC were 1.00×10^{-8} M, 3.60×10^{-8} M and 2.15×10^{-6} M, respectively. Eleven carbamate insecticides were proved to be strong inhibitors for this enzyme.

メモ

農薬の名前

厚生省の資料にカルバリル (carbaryl) という農薬がある。これはNACのことである。農林省が法に基づいて登録の際定める農薬の種類は「BHC粉剤」の如く運用してきたので、「BHC」の部分がわが国の農薬の一般名のように流布されている。しかしNACは国産名であって、国際的には適用しないばかりでなく、カルバリルという国際的な一般名称を持っているのである。

carbaryl の carb はカーバメート系農薬であることを示し, aldi-carb, amino-carb, arpro-carb, methio-carb のような名の農薬もできている。

DDT, BHCのような呼び方は戦後流行し、比較的気軽につくることができる利点もあったが、類似の農薬も増し、今や手詰りになった。命名法について具体案を検討し、過去の名称にも再考慮を加える必要を認め、作業が進んでいる。それにしてもわが国の消費者にも覚えやすく、国際的にも通用する名前というのもむずかしいことである。またどんな名案でも類似化合物がひしめいたら手詰りになってしまうであろう。カルバリルとNACという一般名がありながら、さらにセビンとデナボンという商標名が、それぞれの国で周知されているところに名前の重みを軽視できないものがある。

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究*

第3報 分析の濃縮操作によるBHC, EPNの損失について

川原 哲城・横田 忠夫**

残留農薬分析には濃縮という操作がある。この操作には各種の装置を用いるが、さしあたりロータリエボレータ、クデルナダニッシュ濃縮器と通常の濃縮器について、操作中の農薬 (BHC, EPN) の損失、操作に要する時間を比較検討し残留分析の精度の向上に努めた。

1. BHC

BHCの α -体、 β -体、 γ -体、 δ -体の標準品 2 μ g をn-ヘキサン 200ml (0.01ppm) に加え、よく混合し、これをそれぞれの濃縮器に入れ、温湯で、減圧のもとで、1 ml になるまでの時間を求め、残液の定量をガスクロマトグラフ法で行った。

1.1 濃縮器

1.1.1 ロータリエボレータ

石井商店製 KM-1 型を採用し、300 ml なす型フラスコの場合について減圧下で濃縮した。

1.1.2 クデルナダニッシュ型濃縮器(以下 K-D 濃縮器と称す)

前田製作所製減圧型を採用した。

1.1.3 減圧濃縮器

ガラスすり合せのなす型フラスコ (300 ml) に枝つきすり合せ連結管をつけ、すり合せの球入り冷却管 (長さ 30cm) に連結する。冷却管にはすり合せろ過びんをとりつけ、水流ポンプにつなぎ減圧にする。

1.1.4 常圧濃縮器

1.1.3 の装置を常圧で操作した。

1.2 結果

試験の結果を第1表に示す。 α -体はロータリエボレータ、K-D 濃縮器、減圧濃縮器、常圧濃縮器の順に、 β -体は減圧濃縮器、K-D 濃縮器、ロータリエボレータ、常圧濃縮器の順に損失は多い。 γ -体、 δ -体および全 BHC については K-D 濃縮器、ロータリエボレータ、減圧濃縮器、常圧濃縮器の順に、BHC 異性体相互については β -体、 δ -体、 γ -体、 α -体の順に損失が多く、融点の低いほど損失が多いことを示している。K-D 濃縮器、ロータリエボレータ、減圧濃縮器の比較ではそれほど差があるとはいえないが、常圧濃縮器は他の3者に比べ能率が劣る。操作時間はロータリエボレータがはやく、減圧濃縮器、K-D 濃縮器の順に長く、ロータリエボレータは、使用法が簡便であるといえよう。

第1表 BHC の各種濃縮法による回収

Table 1. Recovery of BHC by various concentration methods

Concentration method	Recovery (%)					Water temperature in water bath (°C)	Concentration period (min.)
	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	Total BHC		
Rotary evaporator	94.0	96.5	96.5	103.0	97.5	40	17
K-D condenser	90.0	110.0	99.0	106.5	98.6	40	45
Evaporation at reduced pressure	79.5	111.5	84.5	102.5	94.5	40	28
Evaporation at usual pressure	62.0	96.0	76.5	92.0	81.7	70	64
Average	81.6	103.5	89.1	101.0	93.1		

* 緑茶中の DDT の分析を第1報 [本誌 No. 10:41(1970)], 加工食品中の BHC の残留を第2報[本誌 No. 10:83 (1970)] とする。

** 岐阜県農業試験場

第 2 表 EPN の各種濃縮法による回収
Table 2. Recovery of EPN by various concentration methods

Concentration method	Recovery (%) EPN	Water temperature in water bath (°C)	Concentration period (min.)
Rotary evaporator	81.3	40	15
K-D condenser	84.0	40	20
Evaporation at reduced pressure	75.3	40	30
Average	80.2		

2. EPN

EPN の標準品 1.5 μg をアセトン 100ml に溶解し、(0.015ppm)、その溶液をそれぞれの濃縮器に入れ、濃縮をおこなった。残液の定量はガスクロマトグラフ法 (FTD) でおこなった。

2.1 濃縮器および操作

2.1.1 ロータリエバポレータ

石井商店 KM-1 型を採用し、200ml なす型フラスコの場合について、減圧下で一方では 1ml に濃縮し、空気の流れて乾固し、5ml のアセトンを加えて、よくへきを洗い、他方では 3ml まで濃縮し、目盛付試験管 (10ml) に入れ、よくへきを洗って、洗液を加えて再濃縮し 5ml にし試料を調整した。(その結果は差がなかったので前者の結果のみ示した)

2.1.2 クデルナダニッシュ型濃縮器

前田製作所製減圧型を採用した。

2.1.3 減圧濃縮器

2.1.3 と同じ装置を用い、減圧下で 3ml まで濃縮し、2ml のアセトンで洗い 5ml とする。

2.2 結果

試験の結果は第 2 表に示す通りである。概して回収率が悪い。供試濃度が低いためであろう。損失は K-D 濃縮器、ロータリアバポレータ、通常の減圧濃縮器の順に多い。

この場合もロータリアバポレータを使うことが簡便であると思われる。

要 旨

農薬残留分析の濃縮操作に使用されているロータリアバポレータ、クデルナダニッシュ型、ガラス製減圧濃縮器を、BHC 各異性体と EPN の場合について、比較検討した。

BHC 各異性体では β -体、 δ -体、 γ -体、 α -体の順に損失が多い。濃縮器では、クデルナダニッシュ型とロータリアバポレータは良好であり、通常のガラス製減圧濃縮器がこれに次ぎ、常圧濃縮では実用にならない。

EPN の実験では供試濃度が低かったが、その損失はクデルナダニッシュ型、ロータリアバポレータ、ガラス製減圧濃縮器の順に大きく、EPN を含む少量の溶液を室温で空気の流れて乾固しても損失のないことがわかった。

Summary

The Amount of Pesticides Lost during Evaporation Procedure

By Tetuki KAWAHARA and Tadao YOKOTA

Loss of four isomers of BHC and EPN was determined, when they were evaporated by the rotary evaporator method, the kuderna-danish method and the vacuum evaporation method which is used most frequently.

Loss of four isomers of BHC was in the order of α -BHC > γ -BHC > δ -BHC > β -BHC.

Loss of four isomers of BHC was same by kuderna-danish method and rotary evaporator method,

followed by evaporation method.

Loss of EPN was in the order of vacuum evaporation method > rotary evaporator method > kuderna-danish method. The recovery was low (80.2%), because the crytical concentration of EPN was extremely low level (0.015 ppm.).

However, loss of EPN was negligible, when evaporation of a small amount of solvent containing EPN was carried out by blowing air current.

作物および土壤に残留する有機塩素剤に関する研究

第4報 土壤中の有機塩素系殺虫剤の分析法

川原 哲城・李 雅雄

有機塩素系殺虫剤の土壤中の分析法に関する Chiba¹⁾の総説によると、抽出の大きな要素として抽出溶媒の選択と土壤水分量の影響をあげている。従来、抽出の方法には、振とう、ソックスレー、ブレンドによる3つがある。また、溶媒としては極性の高いメタノール、アセトン、アセトニトリルと極性の低いヘキサンが用いられているが、ヘキサン-アセトン、ベンゼン-メタノールの混合溶媒もよい結果を示している。また土壤の水分含量の影響は、土壤型によっても異なる。砂質土壤ではある程度の水分がある方が、粘土質土壤や muck soil では風乾した方がよい結果が得られている。

土壤中に残留し作物に吸収される有機塩素剤の実態を調べる必要が生じたが、微量分析をおこなう場合に分析方法が異なるため分析値が一致しない結果になることをさけるよう方法の統一をはかることになった。著者らは現在、農林省の機関で用いられている抽出方法、すなわち、振とう、ソックスレー、ブレンドの3つについて、ならびに抽出溶媒としてのアセトンの使用条件について検討した。

なお、土壤は当所圃場の火山灰土壤を用いた。

分析法

1. 振とう抽出法 (A法とする)

風乾土試料 30g を、アセトン 150 ml を加え、横型振とう器で1時間振とうし、ろ紙 No. 5C でろ過する。残渣をアセトン 20ml で2回洗い、洗液とろ液を合せ、全量を 150ml にする。25ml をホールピペットでとり、1l の分液ロートに入れ、2% 硫酸ナトリウム溶液 500ml、n-ヘキサン 75ml を加えて振り、分液した後、ふたたび n-ヘキサン 75ml を加えて振り、n-ヘキサンを合わせる。n-ヘキサンに無水硫酸ナトリウムを加えて脱水する。n-ヘキサンを減圧下で約 10ml に濃縮する。ついで

ガラスカラムにフロリジル 5g をつめ、その上に無水硫酸ナトリウム 2g を上積し、濃縮液を流し、さらに6% エーテル含有 n-ヘキサン 200ml (v/v) で展開し、溶出液を減圧下で 5ml にする。この液から数 μ l をとり、ガスクロマトグラフに注入する。

2. 水添加ブレンド法 (B法とする)

風乾土試料 10g に 3ml の蒸留水 (試料に対して30% 水分) とアセトン 50ml を加えて、高速ミキサーで3分間抽出し、ろ紙 No. 5C でろ過する。さらに 50ml のアセトン抽出を2度くり返しろ過する。ろ液を集めて 150ml にし、以下は、A法と同様に操作する。

3. ソックスレー抽出法 (C法とする)

風乾土試料 20g を円筒ろ紙にとり、130ml のアセトンで12時間ソックスレー抽出をおこない、抽出液を濃縮して 50ml にする。500ml の分液ロートに 2% 硫酸ナトリウム水溶液 30ml を入れ、これにアセトン溶液 10ml を加えて振り、さらに n-ヘキサン 50ml を加えて振り分液する。ふたたび n-ヘキサン 50ml で抽出し、n-ヘキサン溶液を集め、無水硫酸ナトリウムで脱水し、muchar-attaclay 0.2g を加え、1分間はげしく振り、ろ過し、n-ヘキサンで洗浄し、ろ液を 5ml に濃縮し、以下、A法と同様に操作する。

4. ガスクロマトグラフ条件

ガスクロマトグラフ装置：日本電子製 JGC-1100 型 (電子捕獲型検出器付)、固定相：5% OV-17、担体：クロモソルブW、酸洗い、シラン処理、60~80メッシュ、ガラスカラム：長さ 1m、内径 4mm、カラム温度：172°C 注入口温度：250°C、検出器温度：242°C、キャリアーガス：窒素 60ml/min。

5. 定 量

1.4 の条件でピーク面積またはピークの高さを測定し、標準品によって画いた検量線より測定した。

第 1 表 各種抽出法による分析値

Table 1. Comparison of results obtained by three extraction procedure

(ppm)

	BHC				<i>o, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -DDT	aldrin	dieldrin	endrin
	α	β	γ	δ					
Shaking (A)	10.25	0.96	0.53	0.93	2.56	11.50	0.82	0.10	0.80
Blend (B)	8.60	0.81	0.51	0.81	2.35	10.11	0.79	0.09	0.91
Soxhlet (C)	9.88	0.98	0.44	0.84	2.41	11.68	0.89	0.10	0.93

結果および考察

1. 試料の調製

土壌の水分含量は風土気候によって左右される。また、土壌中の夾雑物によっても変わる。したがって均一な試料を調整する必要がある。土壌を風乾ならびに保存する場合に農薬の揮散が問題になるが、水分が多い方が揮散しやすいという報告もある。著者らはこれらの点も考慮して土壌を冷暗所にて紙上にひろげて風乾し、20メッシュ篩で篩別しあわせて水分量を測定して広口びんに保存することとした。

2. 抽出法の比較

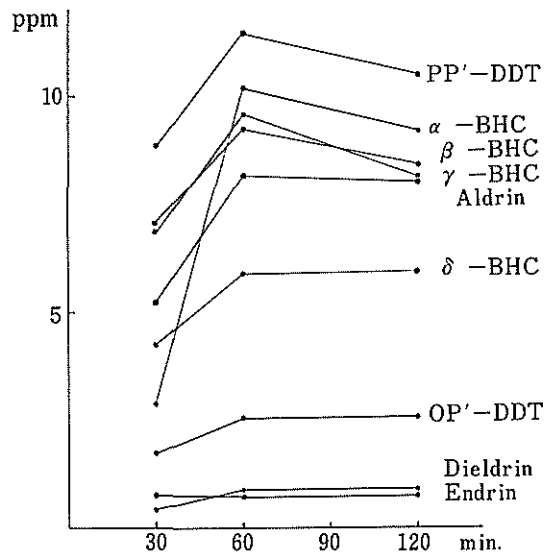
供試火山灰土壌に有機塩素剤を設計量加え、そのまま自然状態で69日放置した土壌を分析の対象とした。その結果を第1表に示す。BHC 各異性体では、A法がよく、ついでC法、B法の順であった。DDT では、A法とC法がほとんど同じであった。アルドリンではC法がよく、ついでA法、B法の順であった。ディルドリンでは、C法、A法がほぼ同じでありB法は劣った。エンドリンでは、C法、B法が同じであった。結局これらの有機塩素剤では、A法とC法は同じ程度の抽出率を示しており、B法は水分が30%含まれているため、KOBLOTSKY²⁾らの見解と同様の結果になったものと思われる。

3. A法の抽出時間

抽出に要する時間はA法では10分から4時間、C法では4~20時間、B法では2~15分と言われている。この点をA法について検討した。その結果を第1図に示す。概して60分の抽出時間で充分であり、30分では不充分である。しかし、エンドリンでは、30分でも60分でも変わらない。

4. ガスクロマトグラフ条件

この機会に有機塩素剤分析のガスクロマトグラフ条件

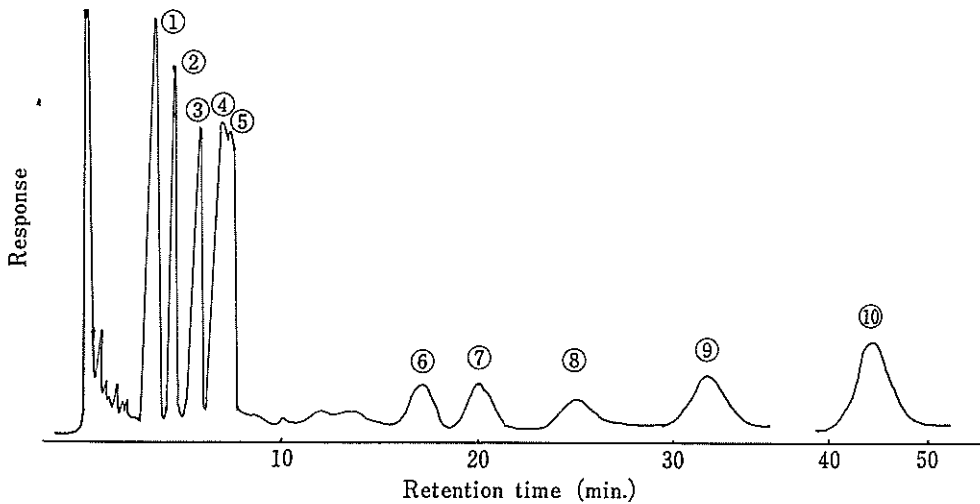


第 1 図 振とう時間と抽出量 (A法)

Fig. 1. Relation of extracted amount and shaking time

Values of β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, aldrin and dieldrin were ten times of original values

を改めて検討した。すべての有機塩素剤を同時に分離定量できる固定相はないが、OV-17 が比較的よい。そして DC-200 と QF-1 混合固定相を併用することによって補完できる。ガスクロマトグラフの機種に相違も認められるので、この点は裏付けのデータをそれぞれ求めることが必要になろう。著者らは OV-17, DC-200 と QF-1 の混合および PEGA の保持時間について検討したので第 2 表に示す。また OV-17 によるガスクロマト



第2図 土中の有機塩素剤のガスクロマトグラム

Fig. 2. Gas chromatogram of chlorinated hydrocarbons in soil (OV-17)

① : α -BHC, ② : γ -BHC, ③ : β -BHC, ④ : δ -BHC, ⑤ : aldrin, ⑥ : unidentified
 ⑦ : dieldrin, ⑧ : endrin, ⑨ : *o, p'*-DDT, ⑩ : *p, p'*-DDT

第2表 有機塩素系殺虫剤の保持時間

Table 2. Retention time of chlorinated hydrocarbons.

	5% OV-17 / 10% DC-200 / 15% QF-1 } 1:1			2% PEGA	
	a)	b)	c)	d)	e)
α -BHC	4.10	3.02	1.61	3.18	1.7
γ -BHC	5.70	3.71	2.03	6.30	2.7
heptachlor	5.75	5.20	2.84	3.36	1.4
β -BHC	7.63	3.92	2.10	17.3	—
δ -BHC	9.00	4.40	2.38	—	—
aldrin	9.50	7.05	3.50	2.54	1.5
dieldrin	25.4	13.5	7.78	13.2	6.5
<i>p, p'</i> -DDE	26.2	11.6	6.58	9.48	—
endrin	31.5	25.0	8.93	—	7.3
<i>o, p'</i> -DDT	32.5	15.4	8.69	15.6	8.4
	38.5				
<i>p, p'</i> -DDT	44.5	20.1	11.5	26.3	16.3
	53.8				
heptachlor epoxide	—	9.76	5.16	9.21	—

a) column: 1 m N₂: 60ml/min, I. T.: 257°C, C. T.: 172°C, D. T.: 242°C, JGC-1100.

b) column: 1.8m. N₂: 60ml/min, C. T.: 185°C, D. T.: 240°C, MT-220

c) BURKE, J.A. and HOLSWADE, W.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 49: 374 (1966)

d) column: 1.8m, N₂: 79ml/min, C. T.: 190°C, I. T.: 255°C, MT-220

e) KANAZAWA, J. and KAWAHARA, T.: J. Agr. Chem. Soc. Japan, 40: 178 (1966)

グラムを第2図に示す。

ガスクロマトグラフ上での熱変化は、*p, p'*-DDT, *o, p'*-DDT, エンドリンに見られる。この熱変化は原因がはっきりしないが、エンドリンでは少量の時は変化がおこらず、量が多くなるとおこるらしい。DDTの熱変化物質はDDEのようであるが、担体にりん酸を加えたり、シラン処理をしない方がよいようである。

要 旨

土壌中の有機塩素剤 (BHC 各異性体, *p, p'*-DDT, *o, p'*-DDT, アルドリン, ディルドリン, エンドリン) の分析における抽出法を検討した。抽出方法として、振とう抽出(A法), ブレンド法(B法), ソックスレー抽出(C法)を、抽出溶媒として、アセトンと30%の水を添加した場合について検討した。抽出の効率を、概してA法, C法が良好であった。BHCに関しては、A法, B法がよい。

なおA法における抽出時間は、60分で充分である。ガスクロマトグラフ条件についてもあわせて記述した。

文 献

2) KOBLITSKY, L. and CHISHOLM, R. D. : J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 32 : 781 (1949)

1) CHIBA, M. : Residue Reviews, 30 : 63 (1969)

Summary

Extraction of Chlorinated Hydrocarbons from Soil

By Tetuki KAWAHARA and Masao MOKU

Three methods for extracting chlorinated hydrocarbons (four isomers of BHC, *p, p'*-DDT, *o, p'*-DDT, aldrin, dieldrin, endrin) from the soil were compared.

They were the shaking (method A), the blending (method B) and the soxhlet extraction (method C) methods.

The solvents used in the test were acetone and a

mixture of acetone and water (7 : 3).

Good extraction was obtained by the methods A and B, but not by the method C.

However, so far as four isomers of BHC, the methods A and C were superior to the method B.

The method A was concluded the best one, because it takes only 1 hour for enough digestion and was obtained good extraction in all test pesticides.

メ モ

既登録農薬に関する毒性および残留性の試験成績の整備について

今回の法改正では42年から進められてきた農薬の安全使用対策を明文化し、一層推進することになった。

今までに、厚生省は食品衛生法に基づき食品等に、こえて含有してはならない農薬量の規格基準（一般に残留許容量とか残留基準量といわれている）を定め、農林省はこれに対応する安全使用基準を定める作業を進めてきた。また一方では新規化合物の農薬登録申請にあたり、毒性および残留量の試験成績の添付を義務づけてきた。

このことは主要な既登録農薬は国が処理すること、新規化合物は申請者が処理することを建前としているからであるが、これらのコースには法改正による直接の影響はない。問題は未だ国が処理していない既登録農薬の扱いである。そしてその数が甚だ多いのである。

改正法は農薬の申請にあたり、毒性および残留性の試験成績を添付しなければならないことをきめている。それでは3年に一度更新する再登録の申請にも適用され、法の施行とともに実施することになってしまう。如何に緊急を要するとは言え、及ばず影響は極めて大きい。そこで経過措置として、再登録の場合には2年間は猶予できることになった。

そのために目下関係者を総動員して当該試験成績の整備が行なわれているのである。

水の流れに身を挺しつつ抗を打ち、土手を築き、ダムを完成してゆく作業を思い浮べて頂いたらよいのではなからうか。

作物および土壤に残留する有機塩素剤に関する研究

第5報 なすによる土壤中の有機塩素剤の吸収移行

川原 哲城・中村 広明

農薬は作物に散布する場合が主であるが、土壤に落下する量も多く、また、アルドリンやヘプタクロルなどは直接土壤に施用している。有機塩素剤は土壤中で長期間残留することが知られているが、土壤の特性や農薬の性質などによって程度を異にし、さらにアルドリンはディルドリンに、ヘプタクロルはエポキサイドに変化して残留する。これらのことから、有機塩素剤を実際に施用しなくても、作物には土壤中の残留農薬が吸収されて、許容量以上になることがあり、社会の問題となる。著者らはBHC各異性体、アルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、DDT関連化合物を計画的に土壤に施用して、なすによる吸収試験を行なったので報告する。

土壤処理の方法と試料の採取

農薬検査所の圃場(火山灰土壤)を用いた。土壤の採取は、薬剤の処理前に層別(0~5、5~10、10~20、20~30cm)に採取し、薬剤処理後69日に上層20cmを採取した。

薬剤は10アール当り1,800本のなすに恒行使用量の処理を行なうこととし、なす1本につきヘプタクロル2.5%粉剤、DDT5%粉剤、BHC3%粉剤、アルドリン4%粉剤、エンドリン19.5%乳剤10倍液をそれぞれ3gあるいは3ml、表層5cmに施用した。10本を1区とし、昭和45年6月2日に定植、花が咲き始めた7月24日に薬剤処理を行った。

なすの採取は薬剤処理の8、21、39、55、69日後に行ない、2週間に1度の割合で収穫したことになる。69日後の最終収穫日には、なすの莢、茎、根についても採集した。

分 析 法

1 土壤の分析

前報¹⁾にしたがって分析した。

2 なすの分析

試料の各部位を小さく切り、ミキサーでホモジネートした。ホモジネート50gにアセトン150mlを正確に加えて、横型振とう器で1時間振とうする。振とう後No.5Cのろ紙でろ過し、ろ液の一定量を取り、分液ロートに移し、2%硫酸ナトリウム水溶液500ml、n-ヘキサン100mlを加えて、よく振とうする。n-ヘキサン溶液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、減圧下でロータリエボレータで濃縮する。フロリジル5gに無水硫酸ナトリウム2gを上層したガラスカラムに濃縮液を通し、6%エーテルを含むn-ヘキサン200mlで溶出し、溶出液を減圧下でロータリエボレータで一定量に濃縮する。このものをガスクロマトグラフ法で定量した。

2.3 ガスクロマトグラフ条件

前報¹⁾にしたがって設定した。

結果および考察

1. 土壤中の有機塩素剤

定植する前の土壤中の垂直分布を第1表に示す。BHC異性体とDDT関連化合物が検出されたが、ドリソ剤は検出されなかった。BHC各異性体とDDT関連化合物とは下層にゆくにしたがって残留量は低下していた。

層別で見ると20cm以下では残留量が著しく減少しているのは、耕耘による土壤かくはんが及ばないことを示しているようである。

DDT関連化合物では、*p,p'*-DDTの含量が多く、ついで*p,p'*-DDEで、*o,p'*-DDTは少ない。とくに*p,p'*-DDEの含量が多い。これは土壤中で、*p,p'*-DDTが変化したものと思われる。土壤中の垂直分布では、*p,p'*-DDEは20cm以下で急激に減少し、*p,p'*-DDTは下層にゆくにしたがって、徐々に減少している。*o,p'*-DDTの層別の減少は段階的であった。

2. 最終収穫日における土壤中の残留農薬

第 1 表 土壌中の農薬の垂直分布

Table 1. Vertical distribution of pesticides in the soil

(ppm)

Soil layer	BHC					DDT			
	α	β	γ	δ	Total	p, p' -DDE	o, p' -DDT	p, p' -DDT	Total
0~5cm	0.004	0.006	0.002	0.001	0.013	0.005	0.005	0.017	0.027
5~10	0.003	0.004	0.002	0.001	0.010	0.005	0.001	0.011	0.017
10~20	0.003	0.003	0.002	0.002	0.010	0.005	0.001	0.008	0.014
20~30	0.002	0.002	0.001	0.001	0.006	0.001	0.000	0.003	0.004

試験期間中の土壌採取は技術的に困難であったので、最終収穫日(施用後69日)について、上層の土壌中の残留農薬量を測定した(第2表)。BHCでは α -体が、DDT関連化合物では p, p' -DDTが多く、アルドリ施用区にディルドリンが検出され、土壌中で変化がおこっていることがわかる。その割合は12%程度で少ない方である。ヘプタクロル区にもヘプタクロルエポキシサイドが検出されたが、その場合は変化が約70%と急速であった。

3 なすの残留農薬量

なす中の残留農薬量は薬剤処理後の経過によってあまり変らない、そこで代表例として、55日、69日後の値を第3表に示す。69日後の値を第2表の値で除して100分率で表わし、吸収率と呼ぶと、第4表の通りである。

3.1 BHC 各異性体の吸収

BHC各異性体がなすのすべての部位で認められるが、これは設計の趣旨からみて、いずれも吸収されたとみるべきであろう。69日後の測定によれば、残留量は根にもっとも多く、葉、茎、果実の順に少なく、とくに果実における残留量が少ないことが注目される。吸収率は果実では γ -体、 δ -体が多く、 α -体、 β -体が低い。葉では γ -体、 β -体が高く、 α -体、 δ -体が低い。茎では γ -体、 δ -体が高く、 β -体、 α -体が低い。根では、 γ -体、 δ -体が高く、 α -体、 β -体が低い。これはBHC各異性体の吸収の違いとなすの部位によって移行、蓄積が異なることを示し、とくに γ -体の吸収が大きいことが明らかとなった。しかし、全般として言えば、吸収率は2%以下であり、なすによる吸収は少なく、果菜類を代表するトマトの許容量を越すことはない。

3.2 アルドリ、ディルドリンの吸収

アルドリ、ディルドリンの吸収がなすのすべての部位で認められ、残留量は他の有機塩素剤より大きく、とくにディルドリンが顕著であった。アルドリは根、葉、茎、果実の順に残留量が少ない。ディルドリンは、ア

ルドリンと同じ傾向であるが、アルドリよりも約10倍高く、とくに葉の部位に多く検出された。これは葉においてアルドリからディルドリンへの酸化がおこなわれたためと思われる。

3.3 エンドリンの吸収

なす中のすべての部位にエンドリンの吸収が認められたが、全般に残留量は低く、茎に多いが目立った。

3.4 ヘプタクロルとそのエポキシサイドの吸収

なす中のすべての部位でヘプタクロルとそのエポキシサイドが認められた。残留量は少ないが、いずれの部位でもヘプタクロルの方がエポキシサイドより多い。エポキシサイドは葉よりも茎に多い。これはヘプタクロルの酸化の程度が軽微のためと思われる。

3.5 DDT 関連化合物の吸収

なすのすべての部位に p, p' -DDE、 o, p' -DDT、 p, p' -DDTの吸収が認められたが、その残留量は供試薬剤中最も少ない。残留量は p, p' -DDEが多く、吸収や作物体内における変化が推定される。果実で55日後の値が69日後の値より少なく、DDTの吸収、移行は遅い傾向が指摘される。DDTでは、葉に残留することが多く、葉に蓄積していることが推定される。

要 旨

BHC各異性体、アルドリ、ディルドリン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシサイド、エンドリン、DDT関連化合物のなすへの吸収について検討した。その結果、いずれの化合物もなすに吸収され移行することが明らかとなった。そのうちで、ディルドリン、アルドリ、ヘプタクロルとそのエポキシサイドの吸収が大きく、BHC各異性体、DDT関連化合物では小さかった。アルドリ(とくに葉で)、ヘプタクロル(とくに茎で)は作

第2表 農薬施用後69日の土壤中の残留量
Table 2. Amounts of residue of pesticides in the soil^{a)} at 69 days after treatment

Pesticide	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	aldrin	dieldrin	endrin	<i>p, p'</i> -DDE	<i>o, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -DDT	heptachlor	heptachlor epoxide
Amount	64.24	5.813	5.953	3.109	2.869	0.345	2.799	0.205	14.92	40.18	3.360	2.300

a) soil layer : 0~20cm

第3表 なす中の各種有機塩素系殺虫剤の量
Table 3. Amounts of absorption of chlorinated hydrocarbons by eggplant

	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	aldrin	dieldrin	endrin	<i>p, p'</i> -DDE	<i>o, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -DDT	heptachlor	heptachlor epoxide
Fruit A ^{a)}	0.0033	0.0001	0.0024	0.0001	0.0179	0.0152	0.0050	0.0016	0.0011	0.0001	0.0240	0.0030
Fruit B ^{b)}	0.0014	0.0005	0.0009	0.0011	0.0208	0.0238	0.0039	0.0074	0.0210	0.0197	0.0077	0.0022
Leaf	0.0907	0.0272	0.0363	0.0048	0.0480	0.1260	0.0284	0.0531	0.0556	0.0810	0.0180	0.0060
Stalk	0.0746	0.0080	0.0627	0.0235	0.0288	0.0056	0.0778	0.0232	0.0010	0.0042	0.0772	0.0446
Root	0.1248	0.0278	0.1137	0.0552	0.0888	0.1616	0.0496	0.0010	0.0026	0.0592	0.3456	0.0656

a) Fruit A : harvested at 55 days after treatment.

b) Fruit B : harvested at 69 days after treatment.

第4表 吸収率 $\left(\frac{\text{作物中の残留量}}{\text{土壤中の残留量}} \times 100 \right)$

Table 4. Rate of absorption $\left(\frac{\text{amounts of residue in crop}}{\text{amounts of residue in soil}} \times 100 \right)$

	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	aldrin	dieldrin	endrin	<i>p, p'</i> -DDE	<i>o, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -DDT	heptachlor	heptachlor epoxide
Fruit A	0.005	0.002	0.040	0.032	0.625	4.41	0.178	0.781	0.008	0.000	0.715	0.131
Fruit B	0.002	0.009	0.015	0.035	0.726	6.90	0.139	3.61	0.141	0.049	0.230	0.096
Leaf	0.142	0.468	0.610	0.155	1.68	36.5	1.01	25.9	0.373	0.202	0.536	0.261
Stalk	0.116	0.138	1.05	0.757	1.01	1.62	2.78	11.3	0.007	0.011	2.30	1.94
Root	0.195	0.478	1.91	1.78	3.10	46.9	1.77	0.49	0.017	0.147	10.3	2.85

物体内で酸化されることが推定された。しかし可食部の果実の吸収量は低い。アルドリン、ディルドリンについては果菜類を代表するトマトの残留量と同程度とみなされるので、土壌に高濃度のこれら化合物が残留しているときには吸収、移行し、許容量を超える場合を考慮して

おくことが必要である。

文 献

1)川原哲城, 奎雅雄:本誌 No. 11:47(1971)

Summary

Absorption of Some Chlorinated Hydrocarbon Insecticides from Soil by Eggplants

By Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA

A study was made on absorption and translocation of chlorinated hydrocarbon insecticides from soil into the fruit, leaf, root and stalk of eggplant.

All of the test chlorinated hydrocarbons (four isomers of BHC, aldrin, dieldrin, endrin, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, heptachlor and heptachlor epoxide.) were detected in eggplant, the amount varying with insecticide and part of eggplant.

Aldrin and heptachlor were absorbed more than any of isomers of BHC and DDT-related compounds.

The residue amounts of chlorinated hydrocarbons were highest in root and lowest in fruit.

The fruit harvested from the aldrin treated soil contained the residue almost same to the tolerance established for tomato (0.02 ppm.).

メモ

主要病害虫(除草剤は主要作物)に適用のある登録農薬一覧表について

当所では、46年9月30日現在の掲記一覧表を編集した。タイプオフセット印刷100ページ余の表である。農薬の表示制度のもとでは、農薬銘柄に表示された事項が使用者が熟知すればよいというのが建前であるが、「農薬の適用の範囲」が重視されるようになったばかりでなく、最近の農薬事情から、適用の消去、変更、追加が相次いで行なわれているため、農薬の生産、流通、技術指導の面で誤解や混乱の生ずることが案ぜられるので、防除暦(あるいは基準)編成期を前に、とくに編集をいそいだものである。

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第6報 茶中のDDTとBHCについて

川原 哲城・中村 広明

前報¹⁾で、茶中にDDTが残留していることが明らかになったので、有機塩素剤の混入経路を明らかにする目的で、今回は散布歴の明らかな茶およびその茶園の土壌と玉露園におけるおおい用稲わらに含まれるかもしれぬ有機塩素剤の影響について試験を行なった。

試料

過去に主としてDDTを散布したことのある茶園とDDTを使用しなかった茶園につき、それぞれI県とII県で試料を採集した。また玉露園またはおおい下園（DDTを使用していない）において、資材として用いる稲わら、こもに含まれる農薬の影響をみるため、あわせて試料を採集した。試料は新葉、古葉に分けて採り、付近の土壌も採集した。

分析法

前報¹⁾で述べたように、抽出溶媒として、アセトンが最適であったので、茶葉と稲わら、こもについてはアセトンでソックスレー抽出器を用いて、8時間抽出した。土壌は風乾し、その50gにアセトン150mlを加え、横型振とう器で1時間、振とう抽出した。その他の操作およびガスクロマトグラフ条件は前報¹⁾にしたがった。

分析結果および考察

1 土壌中のBHC

BHCは本来茶の害虫の防除には使用しない。したがって土壌中の残留量は僅かである（第1表）。全BHCは

第1表 茶園土壌中のBHC残留量
Table 1. Residue amounts of BHC in soil of tea gardens

		BHC					
		α	β	γ	δ	Total	
Prefecture I	A	0.0164	0.0146	0.0038	0.0000	0.0348	
	B	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000	0.0016	
	C	0.0016	0.0000	0.0001	0.0000	0.0017	
	D	0.0002	0.0000	0.0005	0.0000	0.0007	
Prefecture II	A	Upper layer	0.0032	0.0008	0.0011	0.0002	0.0053
		Under layer	0.0018	0.0005	0.0009	0.0000	0.0032
	B	Upper layer	0.0046	0.0029	0.0019	0.0000	0.0094
		Under layer	0.0036	0.0003	0.0013	0.0000	0.0052
	C	0.0087	0.0017	0.0062	0.0001	0.0167	
	D	0.0109	0.0065	0.0085	0.0002	0.0261	

- A: DDT was used many times during the previous years.
 B: DDT was not used during the past years.
 C: Sampling was made immediately before settling of cover straw.
 D: Sampling was made immediately after removal of cover straw.

0.0007~0.035ppm であり採取地による変動が大きい。I 県では DDT を使わない B, C, D 区は全 BHC も少ない。概して、他の結果と同じように、 α -体の残留量が多く、 β -体と γ -体がこれに次ぎ、 δ -体は少ない。土壤一般にみられるように β -体の γ -体に対する比率が高く、 β -体の残留性が長いことが茶園土壤においても認められた。II 県においては土壤の上層 (0~20cm) に多く、下層 (20~30cm) に少ない。また おおい下園のおおい前 (C 区)、おおい後 (D 区) の土壤では、D 区に多く検出され、おおい下園にて使用する資材よりの溶出を示唆している。

2 土壤中の DDT

DDT を害虫防除に使った地区 (A 区) と使わない地

区 (B 区) がある。それぞれの地区を選んで土壤の分析を行なった結果を第 2 表に示す。B 区では全 DDT は 0.049ppm であり、A 区では 0.675~1.468ppm であった。上層は下層の 2~5 倍量の残留がある。おおい下園では C 区より D 区の土壤に僅かに多く残留していた。全 DDT 中 p, p' -DDE が多いのが特徴であり、土壤中における p, p' -DDT の p, p' -DDE への変化が認められる。

なおドリソ剤は認められなかった。

3 茶中の BHC

BHC は茶中にも検出された。その残留量は全 BHC で 0.056~0.697ppm であり、新葉よりも古葉に比較的多い (第 3 表)。異性体の中では α -体の残留量が多く、

第 2 表 茶園土壤中の DDT 残留量
Table 2. Residue amounts of DDT in soil of tea gardens

		DDT			
		p, p' -DDT	o, p' -DDT	p, p' -DDE	Total
Prefecture I	A	0.981	0.279	0.112	1.372
	B	0.022	0.004	0.023	0.049
	C	0.003	0.000	0.003	0.005
	D	0.000	0.000	0.001	0.001
Prefecture II	A { Upper layer	0.961	0.188	0.319	1.468
	{ Under layer	0.440	0.057	0.178	0.675
	C	0.494	0.112	0.043	0.649
	D	0.566	0.115	0.075	0.756

第 3 表 茶葉中の BHC 残留量
Table 3. Residue amounts of BHC on and in green tea

		BHC				
		α	β	γ	δ	Total
Prefecture I	A { New leaf	0.110	0.020	0.033	0.001	0.164
	{ Old leaf	0.376	0.297	0.014	0.010	0.697
	B { New leaf	0.229	0.103	0.116	0.003	0.451
	{ Old leaf	0.052	0.033	0.003	0.001	0.089
Prefecture II	A { New leaf	0.054	0.008	0.018	0.000	0.080
	{ Old leaf	0.051	0.004	0.011	0.001	0.067
	B { New leaf	0.063	0.005	0.026	0.000	0.094
	{ Old leaf	0.078	0.031	0.003	0.001	0.113

A : DDT was used many times during the previous years.

B : DDT was not used during the previous years.

第4表 茶葉中のDDT残留量

Table 4. Residue amounts of DDT on and in green tea

(ppm)

		DDT				
		<i>p, p'</i> -DDE	<i>o, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -DDT	Total	
Prefecture I	A {	New leaf	0.145	0.315	3.766	4.226
		Old leaf	0.624	1.416	14.83	16.87
	B {	New leaf	0.092	0.000	0.000	0.092
		Old leaf	0.050	0.000	0.516	0.566
Prefecture II	A {	New leaf	0.822	1.656	0.800	3.278
		Old leaf	0.604	0.937	4.075	5.616

第5表 被覆わらのBHC残留量への影響

Table 5. Effect of cover straw on BHC residues of green tea

(ppm)

		BHC					
		α	β	γ	δ	Total	
Prefecture I	C {	New leaf	0.079	0.017	0.024	0.002	0.122
		Old leaf	0.049	0.028	0.021	0.025	0.123
	D {	New leaf	0.035	0.004	0.013	0.004	0.056
		Old leaf	0.087	0.033	0.062	0.040	0.222
	Cover straw		1.686	4.522	0.502	1.210	7.920
Prefecture II	C	Old leaf	0.162	0.013	0.002	0.002	0.179
	D {	Old leaf	0.102	0.006	0.012	0.001	0.121
		New leaf	0.064	0.015	0.003	0.001	0.083
	Cover straw		0.285	0.523	0.024	0.000	0.832

C : Sampling was made immediately before settling of cover straw

D : Sampling was made immediately after removal of cover straw

第6表 被覆わらのDDT残留量への影響

Table 6. Effect of cover straw on DDT residues of green tea

(ppm)

		DDT				
		<i>p, p'</i> -DDE	<i>o, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -DDT	Total	
Prefecture I	C {	New leaf	0.032	0.000	0.003	0.035
		Old leaf	0.333	0.336	0.260	0.929
	D {	New leaf	0.226	0.452	1.096	1.774
		Old leaf	0.239	0.200	0.470	0.909
	Cover straw		0.000	0.000	0.000	0.000
Prefecture II	C	Old leaf	1.651	1.640	12.40	15.69
	D {	Old leaf	1.377	0.343	10.55	12.27
		New leaf	0.517	1.318	4.19	6.03
	Cover straw		1.646	4.057	19.93	25.63

γ -体、 β -体、 δ -体の順に少ない。 β -体が古葉に多いのは β -体の残留性が長く、茶が常緑樹である点にも注目しておきたい。BHCが土壌から吸収されたとして、吸収率を概算すると、全BHCは5~300となり、一般の野菜よりかなり多いことになる。またこの値の異性体間での比較では $\delta > \beta = \gamma > \alpha$ の傾向にある。土壌中の含量と茶葉中の含量とが必ずしも平行しない点については単に吸収とばかりはいえないようである(Ⅱ県の場合)。なお、新葉にBHCが検出されたことは、BHCが茶樹内を移行することを示している。

4 茶中のDDT

茶中のDDTはA区よりもB区の方が少ない(第4表)。DDTは明らかに新葉より古葉に多量に検出された。その割合は1.5~6倍で、試験区により差がある。 p, p' -DDTの残留量が多く、 o, p' -DDT、 p, p' -DDEの順に少なくなっているが、DDTを使用していないⅠ県のB区には p, p' -DDT、 o, p' -DDTが検出されない。これは p, p' -DDEが検出されているところからみて、 p, p' -DDTから p, p' -DDEへと変化したのではないかと考えられる。新葉と古葉の比較をすると、全DDTおよび p, p' -DDTは新葉より古葉に多く、移行性が小さいようである。

なお、茶中にはドリン剤は検出されなかった。

5 玉露茶

玉露茶園は茶の生育の過程で稲わらやこもで、茶樹の上方におおいをかける。おおいにBHC、DDTが含まれていると雨などで溶出することが考えられる。また一面日光をさえぎり風通しを不良にするなど環境条件も変化する。これらの影響を調べるため、被覆わらと、被覆する前の茶葉(C区)、被覆をはずした後の茶葉(D区)とについて(また同時にその土壌も)分析した。その結果を第5表に示す。Ⅰ県もⅡ県も被覆わらにBHCが残

留し、とくに β -体の残留量が多かった。新葉では被覆後、BHCは減っており、古葉では一貫性がなく、この影響は明らかでなかった。DDTの場合を第6表に示す。Ⅰ県の場合は被覆わらにDDTが残留していないが、新葉の場合D区の方がC区より多く残留していた。Ⅱ県の場合は被覆わらにDDTが残留するが、古葉で減少し、新葉で増加している点から、移行によるものと考えられる。要するに、これらの結果は被覆わらの溶出は影響がないと考えられる。

6 湯への溶出

前報¹⁾で茶葉から60℃の湯への p, p' -DDTの溶出率を求め、約2%であることがわかった。今回は100℃の湯への溶出について検討した。 p, p' -DDTは3%、 p, p' -DDEは4%、 o, p' -DDTは5.6%であり、湯温が高くなると、溶出率も高くなることがわかる。BHC異性体中、 α -体が3.8%、 β -体が2.5%、 γ -体が3.0%である。 δ -体は予想に反し検出できなかった。

要 旨

茶園における土壌と茶葉中のDDT、BHCなどの残留について検討した。その結果、新葉へと移行することを認めた。しかし土壌からの吸収や古葉から新葉への移行などの点は明らかではない。新葉への移行の量は化合物の種類によって異なる。一般に古葉の残留量が新葉のそれより多い。

被覆わらの影響は認められなかった。

p, p' -DDTの湯への溶出率は湯温が高くなるほど高く、100℃で3%であった。

文 献

- 1) 川原哲城、藤本雄一：本誌 No. 10: 41 (1970)

Summary

DDT and BHC Residues in Green Tea

By Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA

Absorption and translocation of four isomers of BHC and DDT by tea leaves were studied.

All the test compounds in the soil and old leaves were recognized to be absorbed or translocated to new leaves.

The elution of DDT from green tea to boiling

water was averaged 3% and that of four isomers of BHC decreased in the order of α -BHC, γ -BHC, β -BHC and δ -BHC.

Effect of straw covering on residues of test compounds in and on green tea was negligible.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第7報 市販紙巻たばこ中の有機塩素剤

川原 哲城・佐 雅雄・中村 広明

有機塩素剤は、たばこの害虫防除のために、多く使用されてきた。市販たばこ中の有機塩素剤の測定は、U. S. A.^{1,2)} にその例を見ることができるが、我が国では、まだ報告されていない。外国における農薬の使用状況は、我が国と異なる点が多いので、この点も含め、例示として著者らは、国産の「しんせい」、「セブンスター」、「ハイライト」と西独産の「H. B.」U. S. A. 産の「Winston」について、分析をおこなったので報告する。

分析 法

紙巻たばこ7gに100mlの蒸留水を加えて、5分間放置後、200mlのアセトニトリルを加え5分間ミキサーでブレンドする。ガラスフィルターG3を用いて吸引ろ過し、ろ液に100mlのn-ヘキサンを加え振とうし、これに蒸留水500mlと飽和食塩水40mlを加えてゆるく振る。ヘキサン層を蒸留水100mlで2回ゆるく洗い、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥する。このヘキサンを減圧下で10mlにロータリエバポレータを用いて濃縮する。この濃縮液をガラスカラムに3gのフロリジルと、その上に1gの無水硫酸ナトリウムを詰めたカラムに流し、ついで200mlの6%エーテル含有ヘキサンで溶出させる。溶出液を減圧下でロータリエバポレータで1mlに濃縮し、設定したガスクロマトグラフにこの溶液1~10 μ lを注入する。

1. ガスクロマトグラフ条件

5%OV-17/クロモソルブW、酸洗、ガラスカラム2m、内径4mm、カラム温度：175°C、注入口温度：220°C、検出器温度：240°C、チャート速度：0.5mm/分、ガスクロマトグラフ：F&M社製402型、電子捕獲型検出器、流速：窒素60ml/分、エレクトロメーター：1 \times 64。

分析 結果

分析結果を、第1表、第2表に示す。

第1表 市販紙巻たばこのBHC
Table 1. BHC residues in marketed cigarettes (ppm)

	BHC				
	α	β	γ	δ	Total
Shinsei 1	0.139	0.214	0.058	0.088	0.499
2	0.135	0.222	0.045	0.149	0.551
Seven star 1	0.176	0.195	0.086	0.042	0.499
2	0.153	0.195	0.066	0.045	0.459
Hilite 1	0.149	0.231	0.173	0.163	0.716
2	0.062	0.039	0.065	0.043	0.209
H. B.	0.037	0.000	0.173	0.000	0.173
Winston	0.011	0.000	0.095	0.000	0.106

第2表 市販紙巻たばこの有機塩素系殺虫剤
Table 2. Residues of chlorinated hydrocarbons in marketed cigarettes. (ppm)

	<i>p,p'</i> -DDT	aldrin	dieldrin	endrin
Shinsei	2.820	0.094	0.227	0.353
Seven star	4.401	0.000	0.236	0.721
Hilite	4.303	0.078	0.209	0.850
H. B.	5.339	0.000	0.417	1.487
Winston	4.598	0.060	0.113	1.643

考 察

国産紙巻たばこに、 α -、 β -、 γ -、 δ -BHC、*p,p'*-

DDT, アルドリン, ディルドリン, エンドリンが検出され, 外国製紙巻たばこでは, α -体, γ -体, p, p' -DDT, ディルドリン, エンドリンが検出された。外国たばこについて, p, p' -DDT, ディルドリン, エンドリンを検出した報告はあるが, BHC の残留の報告は今回が初めてである。また, エンドリンの量は発表された報告の場合より多く, p, p' -DDT は少なかった。国産たばこでは, p, p' -DDT の量は 2~5 ppm と多く, 次いでエンドリン 0.3~0.9 ppm, 全BHC 0.2~0.8 ppm, ディルドリン 0.2~0.24 ppm, アルドリン 0~0.1 ppm とたばこの栽培地によってひらきがでてくる。BHC では, β -体の残留が多い。 α -, γ -体の含量が比較的少ないが, これはたばこ葉の保存や紙巻たばこ製造上の特徴からくともいえる。

アルドリンは, 「しんせい」と「ハイライト」に見出されたが含量は少ない。これも, 製造工程中に, ディルドリンに変化するのであろう。

エンドリンの量が多いのも特徴である。 p, p' -DDT

は有機塩素剤中で最高に検出され, 外国製品の含量も同程度であった。

要 旨

国産たばこ中に BHC 各異性体, p, p' -DDT, アルドリン, ディルドリン, エンドリンが検出された。たばこの銘柄間で残留量は異なり, 全BHC の量は, 0.2~0.8 ppmで, 外国産のものより多い。ディルドリン, p, p' -DDT は, 外国産のものと同等量が検出された。エンドリンは外国産のものより低く, アルドリンは高かった。

文 献

- 1) BOWERY, T. G. and GUTHRIE, F. E. : J. Agr. Food Chem., 9 : 193 (1961)
- 2) LAWSON, F. R., CORLEY, C. and SEHECHTER, M. S. : Tobacco Sci., 8 : 110 (1964)

Summary

Organochlorinated Hydrocarbon Pesticide Residues in Marketed Cigarettes.

By Tetuki KAWAHARA, Masao MOKU and Hiroaki NAKAMURA

Cigarettes of market source were analyzed for p, p' -DDT, aldrin, dieldrin, endrin and four isomers of BHC in 1970.

Total BHC ranged from 0.2 to 0.8 ppm and was contained in greater amounts in foreign products.

Dieldrin and p, p' -DDT were detected in domes-

tic products in almost same amount as that of foreign ones. However, endrin level was lower and aldrin level was higher in domestic products.

A wide variation was recognized even among the domestic brands.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第8報 有機塩素剤のたばこによる吸収移行について

川原 哲城・中村 広明

著者らは市販の紙巻たばこ中に各種有機塩素剤が含まれていることを明らか¹⁾にした。また、1971年から日本専売公社は残留性の長いこの種の有機塩素剤をやめて有機りん剤やカーバメート剤に切替えた。しかし、これらの有機塩素剤の残留期間は、土壌中で3~10年と言われている²⁾ので、今後も土壌中に残留していると考えられる。また、土壌に残留するこれらの農薬がたばこに吸収されることも予想されるので、その動態を明らかにしておく必要を認め、日本専売公社の協力によって、これら有機塩素剤のたばこによる吸収移行につき試験を行った。

分析法

1 土壌の分析

前報³⁾通りにおこなった。

2 作物体の分析

前報³⁾通りにおこなった。ただし、葉部は水分が少ないため、そのままではミキサーでホモジネートすることがむづかしいので、葉 300 g に 100 g の割合で水を加えホモジネートした。

有機塩素剤の施用と供試試料

日本専売公社秦野たばこ試験場内の5年間有機塩素剤を使用していない圃場に、アルドリリン(4%粉剤)施用区、DDT(5%粉剤)施用区、BHC(5%粉剤)施用区と無施用区を設けた。施用した薬量はいずれも、1本当たり4.5gとした。施用は1970年6月18日に行なったが、たばこの成育は幹長50~120cm、幹の太さ1.5~2.0cm、葉の長さ45~57cm、葉の幅18~28cmであった。各区とも施用後、7日、18日、40日にたばこを引抜き、上、中、下の各茎部、上位、下位の各葉、根部と6つの試料区を設け測定をおこなった。同時に畑の土壌も採集した。

結果および考察

1 土壌中の有機塩素剤

5年間使用していない圃場であるにもかかわらず、アルドリリン0.02ppm、ディルドリン0.08ppm、*o,p'*-DDT 0.2ppm、*p,p'*-DDT 0.25ppmが検出された(第II表)。BHCの残留量は少なく、各異性体の残留量は α - γ - β - δ -の順に少なかった。またドリリン剤やDDTは長期間残留するようである。

2 BHCの吸収移行

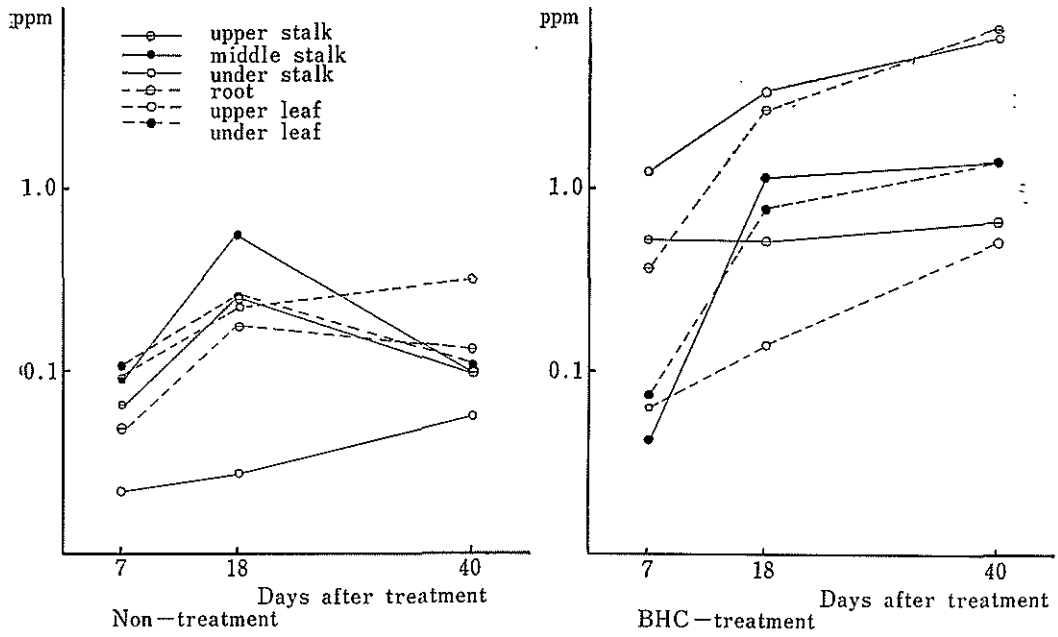
2.1 α -BHC

α -体の吸収の傾向を第1図に示す。無施用区でも、行していることが明らかであり、その傾向は18日後をピークとして、40日後では低下する。しかし、施用区では

第1表 土壌中の有機塩素系殺虫剤の残留量

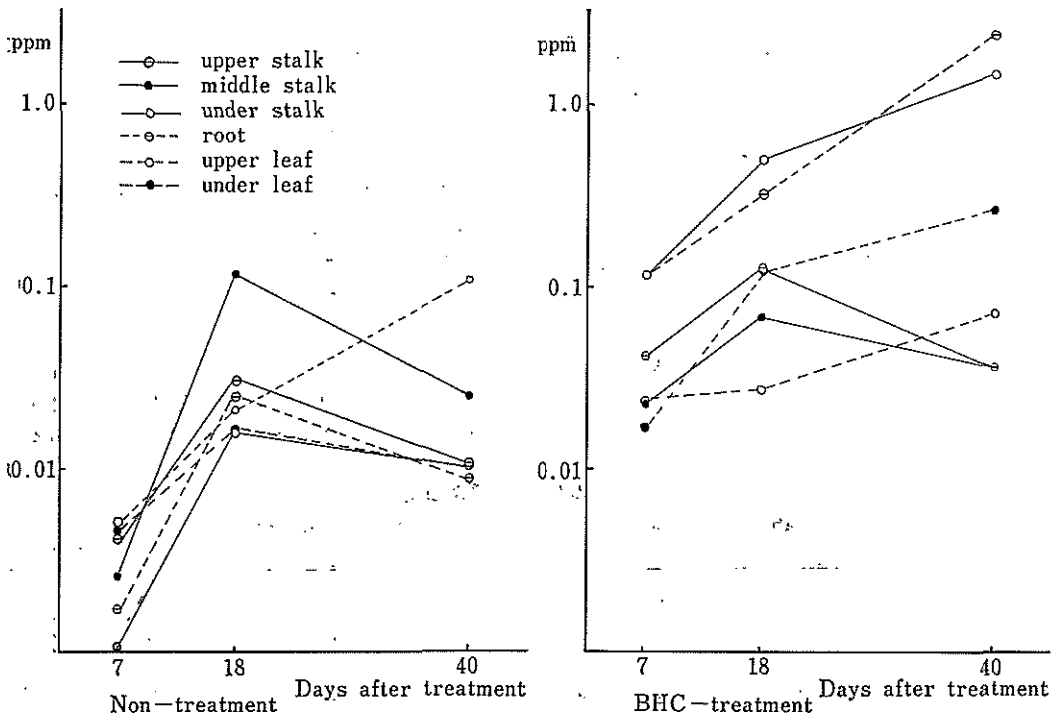
Table 1. Chlorinated hydrocarbon residues in the soil

Pesticide	BHC								(ppm)
	α	β	γ	δ	Total	aldrin	dieldrin	Total	<i>p,p'</i> -DDT
Concentration	0.0139	0.0008	0.0048	0.0007	0.0202	0.0156	0.0842	0.0998	0.2512



第 1 図 BHC 土壤処理区と無処理区のたばこの α -BHC 量

Fig. 1. α -BHC residues in tobacco grown in BHC-treated soil and non-treated soil.



第 2 図 BHC 土壤処理区と無処理区のたばこの β -BHC 量

Fig. 2. β -BHC residues in tobacco grown in BHC-treated soil and non-treated soil.

40日後も増加している。このことから、 α -体の吸収は一旦著しく低下するが、たばこの成長に伴ない、 α -体の量がうすめられるという推定ができる。しかし、施用区で明らかなように新たに α -体を補給すると吸収が続けられるものようである。このようにみると、土壤中の α -体と吸収される α -体とは何らかの相関があろう。

α -体の残留量は根、下茎、中茎、下葉、上茎、上葉の順に少なく、下部ほど多い。この傾向は施用区においても同じである。

2.2 β -BHC

β -体の吸収の傾向を第2図に示す。 α -体と類似の傾向であり、無施用区でも微量の β -体を吸収している。しかし、 α -体や γ -体に比べて低く、10分の1以下である。無施用区での吸収の傾向は上葉を除けば18日後がピークである。施用区では40日後で上茎と中茎のみが低下する。根、下茎、下葉の吸収量は上茎、中茎、上葉より多く、10倍以上である。

2.3 γ -BHC

γ -体の吸収の傾向を第3図に示す。無施用区では α -体、 β -体の場合とは異なり吸収は増大して、たばこの部位間の差は小さい。施用区では α -体、 β -体の場合と同様に、たばこの下部の方が上方より吸収量が多い。

2.4 δ -BHC

δ -体の吸収の傾向を第4図に示す。無施用区、施用区とも α -体、 β -体と同じ傾向を示し、上部より下部の方に残留量が多い。無施用区では β -体同様、吸収量は少ない。

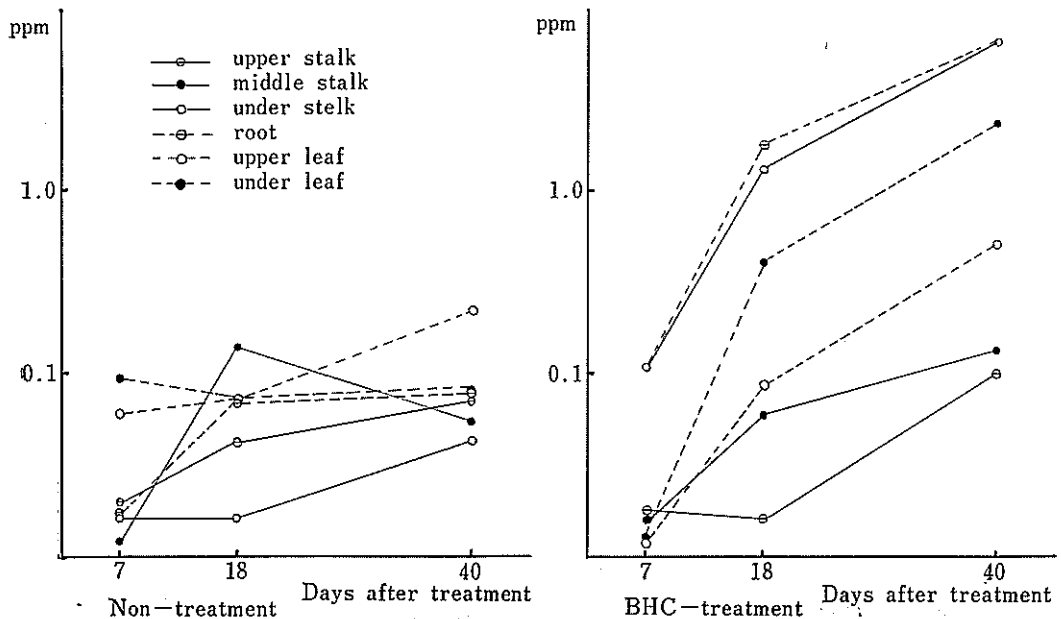
3 アルドリン・ディルドリンの吸収

3.1 アルドリン

アルドリンの吸収の傾向を第5図に示す。無施用区でも吸収量は増加している。上茎のほかは40日後に0.02 ppm 前後にまとまった。施用区の場合も根を除いては18日後に0.07 ppm 前後にまとまっている。アルドリンは速やかに移行するらしく、作物中の飽和点に達し、その後は、肥大成育のため濃度が低下するものと考えられる。

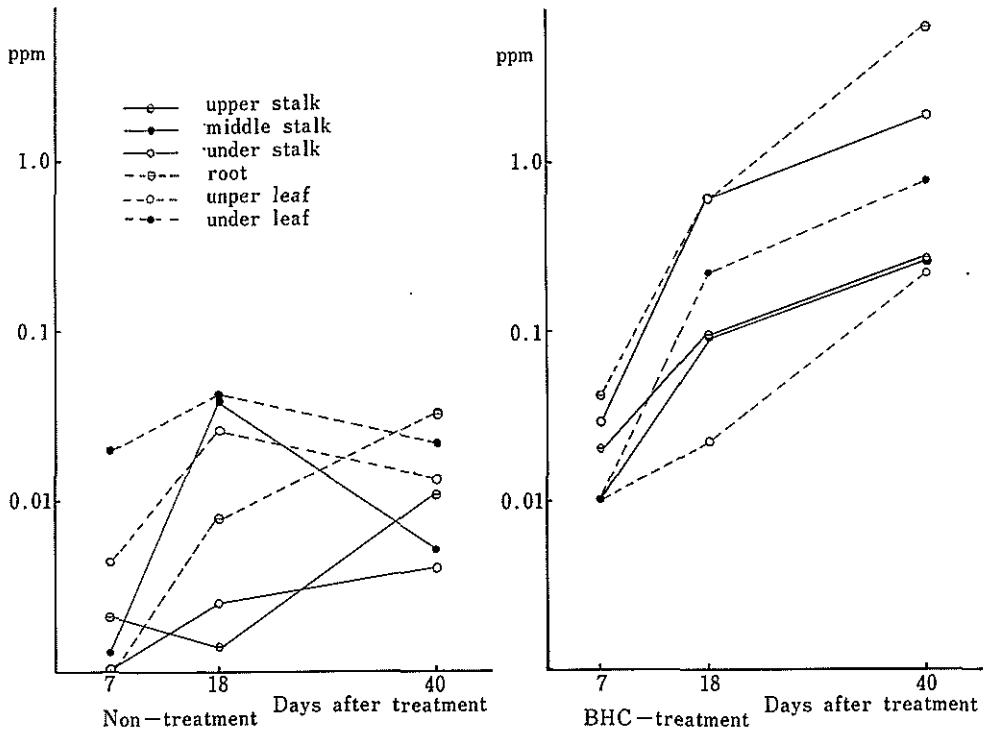
3.2 ディルドリン

アルドリン施用区と無施用区のディルドリンの吸収傾向を第6図に示す。無施用区も施用区も上葉、下葉、根に多く検出された。とくに葉部についてはディルドリンの移行が良好であると同時に、アルドリンのディルドリン化（アルドリン施用区の上葉での40日後の著しい低下（第5図）から酸化反応によるディルドリン化を推定する）と作物の肥大生長を考慮して理解することができる。



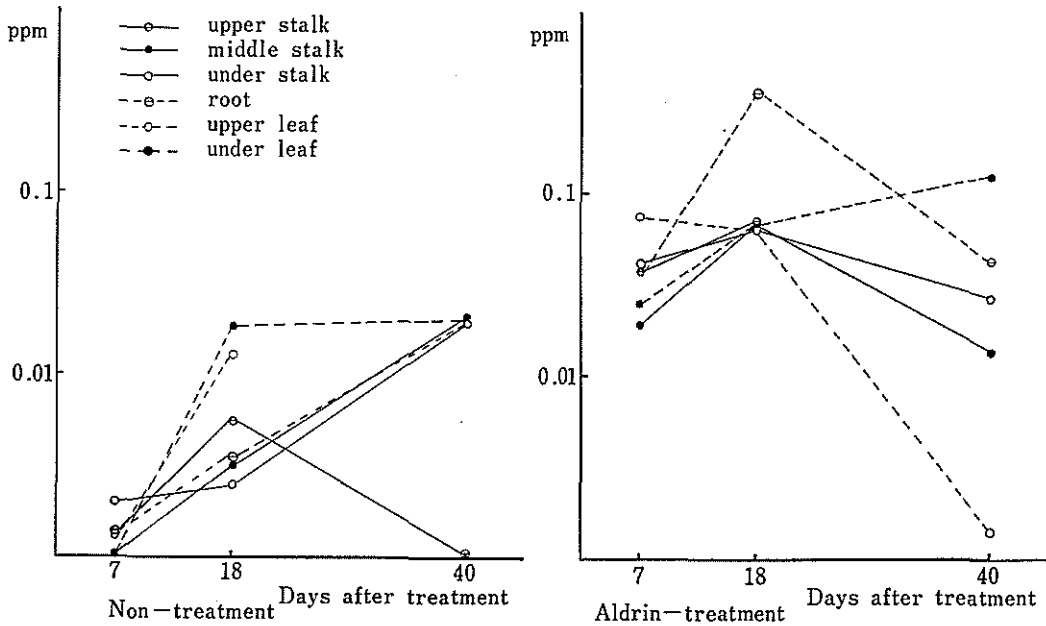
第3図 BHC 土壤処理区と無処理区のたばこの γ -BHC 量

Fig. 3. γ -BHC residues in tobacco grown in BHC-treated soil and non-treated soil.



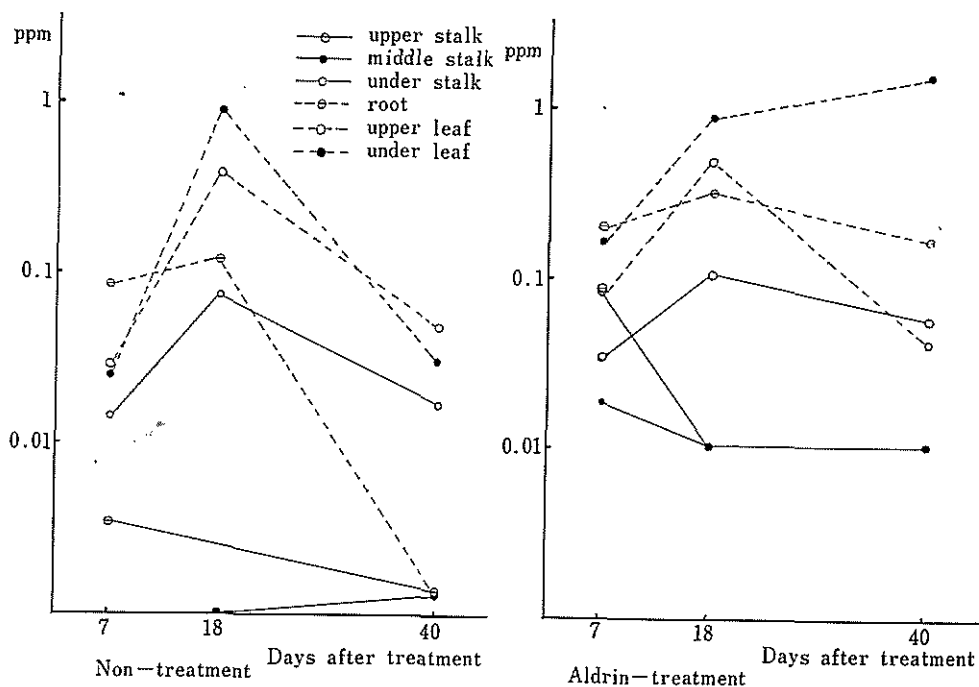
第 4 図 BHC 土壌処理区と無処理区のたばこの δ -BHC 量

Fig. 4. δ -BHC residues in tobacco grown in BHC-treated soil and non-treated soil.



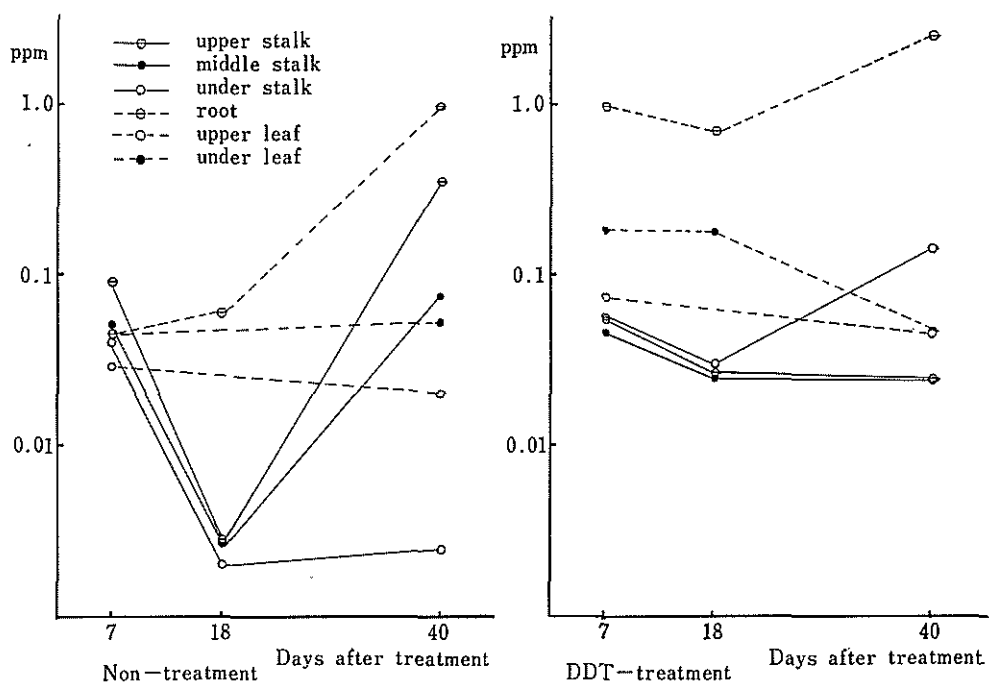
第 5 図 アルドリン土壌処理区と無処理区のたばこのアルドリン量

Fig. 5. Aldrin residues in tobacco grown in aldrin-treated soil and non-treated soil.



第6図 アルドリン土壌処理区と無処理区のたばこのディルドリン量

Fig. 6. Dieldrin residues in tobacco grown in aldrin-treated soil and non-treated soil.



第7図 DDT 土壌処理区と無処理区のたばこの p, p' -DDT 量

Fig. 7. p, p' -DDT residues in tobacco grown in DDT-treated soil and non-treated soil.

4 DDT

p, p'-DDT 吸収の傾向を第7図に示す。施用区、無施用区とも葉部の量は多く、各部位とも18日後に減少しているのが特徴である。これはDDTの移行が遅いためと思われる。莖部は、*p, p'*-DDTの通路にすぎないようにみえる。

要 旨

たばこ畑におけるBHC、アルドリン、DDTの施用区、無施用区について、生育中のたばこの残留農薬を分析したところ、いずれも微量の農薬を検出した。BHC、アルドリンの酸化物であるディルドリン、DDTは多く検出され、アルドリンは少なかった。経時的にみると、BHCの α -体、 β -体、 δ -体では無施用区の場合、一旦吸収が飽和し、施用すると吸収は改めて増加するが、 γ -体では無施用区でも吸収が飽和に達しない。吸収量

は α -体、 γ -体が多く、 β -体、 δ -体は少ない。

アルドリンの吸収移行は早く、処理後18日に各部位ともほとんど同じ濃度(0.07 ppm)になり、その後はたばこの肥大成長によって濃度は減ずる。ディルドリンは葉部に蓄積することが多いようである。

p, p'-DDTは吸収が遅く、莖部の吸収量は少ない。一般にこれらの有機塩素剤はたばこの下葉、下莖、根に残留することが多く、したがってたばこの葉は位置によって、有機塩素剤の残留量が異なる。

文 献

- 1) 川原哲城, 柰雅雄, 中村広明: 本誌 No. 11: 59 (1971)
- 2) EDWARDS, C. A.: Residue Reviews 13: 83(1966)
- 3) 川原哲城, 柰雅雄: 本誌 No. 11: 47(1971)

Summary

Absorption and Translocation of Chlorinated Hydrocarbons in Tobacco

By Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA

The study was made on absorption and translocation from the treated soil into leaf, root and stalk of tobacco plant.

All of the test chlorinated hydrocarbons (four isomers of BHC, aldrin, dieldrin, *o, p'*-DDT, *p, p'*-DDT) were absorbed into tobacco plant, varying with changing insecticide and part of

tobacco.

BHC and DDT were absorbed in greater amounts than aldrin and dieldrin. The amounts of chlorinated hydrocarbons were highest in root and lowest in the leaf.

The phenomena of saturated absorption of pesticide was recognized in tobacco plant.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第9報 高冷地野菜地帯での有機塩素系殺虫剤の吸収

川原 哲城・高沼 重義*・和田 健夫*・呉羽 好三*・中村 広明

作物による有機塩素剤の吸収は自然環境、土壌の特性、土壌中の残留量などによって異なるが、土壌中の残留量も自然環境や土壌の特性によって左右されている。これらの要因の中、比較的温度の低い高冷地における影響について報告がないので、高冷地野菜地帯における有機塩素系殺虫剤の作物への吸収について測定を行なうと同時に、計画にしたがい新たに有機塩素剤を施用して作物への吸収について、検討を行なったので報告する。

とくにアルドリン、ディルドリン、DDT関連化合物では10~20cm層と20~30cm層について差がほとんど認められないが、これは耕耘などの作業により土壌をかくはんしたためと推定される。 β -体の含量が少ないのはBHCを散布してからの期間が短いので変化が進んでいないためと思われる。またアルドリンからディルドリンへの酸化も少なく、下層ほど少ない。しかし p, p' -DDTから p, p' -DDEへの変化は下層へゆくにしたがって進んでいる。表層10cmについてみれば、アルドリン0.4ppm、ディルドリン0.09ppm、エンドリン0.9ppmであり、エンドリンの残留量がとくに多いことが注目される。

1. 実態調査

試験地：長野県高冷地野菜地帯(木曾郡木祖村小木曾)

火山灰土壌、約10年間ドリノ剤を使用した畑

作物：ごぼう、はくさい

分析法：アセトン抽出、ガスクロマトグラフィー (E C D)

結果および考察

1 土壌の残留

第1表に土壌におけるBHC各異性体、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、DDT関連化合物の垂直分布を示す。いずれの農薬も上層に多く30cm以下の層には少

2 作物の残留

第2表にはくさい、ごぼう中の有機塩素系殺虫剤の残留量を示す。ごぼうははくさいより残留量が多く、根菜類の吸収が大きいであろうことを示している。しかしごぼうでもDDT関連化合物は p, p' -DDEが検出された外、 o, p' -DDT、 p, p' -DDTは検出されなかった。ドリノ剤ははくさいには認められないが、ごぼうには多量に検出された。BHCは両作物ともに検出され、容易に作物に吸収されるようである。

第1表 土壌中の有機塩素系殺虫剤の垂直分布

Table 1. Vertical distribution of chlorinated hydrocarbons in soil.

(ppm)

Pesticide Depth (cm)	BHC				aldrin	dieldrin	endrin	DDT		
	α	β	γ	δ				p, p' -	o, p' -	p, p' -DDE
0~10	0.310	0.055	0.880	1.160	0.400	0.086	0.875	2.120	0.960	0.230
10~20	0.750	0.062	2.600	3.100	0.320	0.012	0.195	0.390	0.250	0.180
20~30	0.115	0.023	1.300	1.600	0.360	0.006	0.188	0.350	0.370	0.280
30~	0.026	0.013	0.240	0.320	0.080	0.002	0.000	0.000	0.000	0.030

*長野県農業試験場

第 2 表 はくさい、ごぼう中の有機塩素系殺虫剤の残留量

Table 2. Residues of chlorinated hydrocarbons in Chinese cabbage and burdock.

(ppm)

	BHC				aldrin	dieldrin	endrin	DDT		
	α	β	γ	δ				p, p'	o, p'	p, p' -DDE
Chinese cabbage	0.007	0.002	0.030	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Burdock	0.900	0.525	1.750	0.250	0.125	0.035	0.080	0.000	0.000	0.108

第 3 表 はくさい、ごぼうの吸収率

Table 3. The rate of absorption^{a)} by Chinese cabbage and burdock.

(%)

	BHC				aldrin	dieldrin	endrin	DDT		
	α	β	γ	δ				p, p'	o, p'	p, p' -DDE
Chinese cabbage	1.79	0.42	1.88	0.26	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Burdock	230	112	110	12.8	34.7	100	19.1	0.000	0.000	47.0

a) The rate of absorption = $\frac{\text{amounts of residue in the crop}}{\text{amounts of residue in the soil}} \times 100$

3 吸収率

作物の試料採取日における土壤残留量で作物残留量を除して 100 倍した値を吸収率とする(第 3 表)。この表現にはいろいろの問題はあるが、有機塩素剤のように長期にわたって残留する場合にはその傾向を示す実的な表示法と考える。

この方法によれば、はくさいは BHC 以外は 0 であり、BHC では α -体、 γ -体が約 2% であるのに β -体が 0.4% と低い。

ごぼうでは p, p' -DDE が 47% と多い。これは p, p' -DDT が吸収されてから植物体内で変化したとも考えられる。ドリノ剤ではディルドリンが 100% と多いが、これも植物体内で変化した結果と推定される。アルドリンは 34.7%、エンドリンは 19.1% と吸収が大きい。また BHC は他の有機塩素剤より大きく α -体で 230%、 β -体、 γ -体は約 110% で生物濃縮の傾向が認められている。

2. 土壤に有機塩素系殺虫剤を施用した試験

試験地：長野県高冷地野菜地帯（下高井郡山の内町土橋）火山灰土壤

前作：昭和 45 年 6 月まで牧草地。

昭和 45 年 9 月までトウモロコシを栽培

供試薬剤施用量：アルドリン 4% 粉剤 6kg/10a, BHC

C 3% 粉剤 6kg/10a, DDT 10% 粉剤 3kg/10a, ヘブタクロル 2.5% 粉剤 4kg/10a, エンドリン 1.5% 粉剤 3kg/10a

試験区：1 区 20m² (5×4m)

施用法：所定量を地表全面に散布し浅く表土に混和した。

施用日：昭和 45 年 9 月 12 日

播種日：昭和 45 年 9 月 12 日

収穫日：昭和 45 年 11 月 13 日

土壤採集：試験区内 2ヶ所、20cm の深さから採集混合した。

分析法：アセトン抽出、ガスクロマトグラフィー (ECD)

結果および考察

1 供試土壤中の残留

試験をおこなう土壤の有機塩素剤の残留実態を調べた(第 4 表)。BHC 各異性体、アルドリン、エンドリン、DDT 関連化合物が検出され、とくに DDT 関連化合物の残留量が多い。垂直分布では DDT 関連化合物は表層 10cm までにとどまり、アルドリン、エンドリンも同様の傾向がみられ、BHC 異性体では下層への移行が大きい。また β -体の量が多く、BHC が以前に散布されていることを示している。所定量を散布して、45 年 11 月 13 日に試料を採集したときの土壤中の各種有機塩素系殺虫剤の残留量を第 5 表に示す。

第4表 土壌中の有機塩素系殺虫剤の垂直分布

Table 4. Vertical distribution of chlorinated hydrocarbons in soil.

(ppm)

Depth (cm)	pesticide	BHC				aldrin	dieldrin	endrin	DDT		
		α	β	γ	δ				<i>p, p'</i> -	<i>o, p'</i> -	<i>p, p'</i> -DDE
0~10		0.016	0.005	0.032	0.037	0.012	—	0.015	0.83	0.84	0.40
10~20		0.013	0.003	0.031	0.016	0.002	—	0.00	0.14	0.07	0.05
20~30		0.010	0.003	0.022	0.003	0.001	—	0.00	0.00	0.03	0.03
30~		0.009	0.001	0.009	0.001	0.001	—	0.00	0.00	0.03	0.05

第5表 土壌中の有機塩素系殺虫剤の量

Table 5. Amounts of chlorinated hydrocarbons in the treated soil.

(ppm)

BHC				endrin	aldrin	dieldrin	DDT			heptachlor epoxide	
α	β	γ	δ				<i>p, p'</i> -	<i>o, p'</i> -	<i>p, p'</i> -DDE		
26.30	8.10	2.18	2.54	8.44	6.35	0.98	19.60	0.141	0.065	4.008	0.057

第6表 各作物によるBHCの吸収量と吸収率

Table 6. Amounts and rates of absorption of BHC by crops.

Sample		BHC					
		α	β	γ	δ	Total	
Radish	Root	Residue (ppm)	0.305	0.020	0.033	0.011	0.369
		Rate of absorption (%)	1.16	0.25	1.51	0.43	0.94
	Leaf	Residue (ppm)	0.150	0.016	0.012	0.005	0.183
		Rate of absorption (%)	0.57	0.20	0.55	0.20	0.47
Turnip	Root	Residue (ppm)	0.126	0.002	0.009	0.004	0.141
		Rate of absorption (%)	0.48	0.03	0.41	0.16	0.36
	Leaf	Residue (ppm)	0.142	0.014	0.010	0.004	0.170
		Rate of absorption (%)	0.54	0.17	0.46	0.16	0.44
Chinese cabbage (Kintokikona)	Residue (ppm)	0.167	0.011	0.013	0.006	0.197	
	Rate of absorption (%)	0.64	0.14	0.60	0.24	0.50	
Spinach	Residue (ppm)	0.158	0.020	0.012	0.005	0.195	
	Rate of absorption (%)	0.60	0.25	0.55	0.20	0.50	
Turnip (Nozawana)	Residue (ppm)	0.148	0.018	0.012	0.005	0.183	
	Rate of absorption (%)	0.56	0.22	0.55	0.20	0.74	

第 7 表 各作物によるドリソ剤の吸収量と吸収率

Table 7. Amounts and rates of absorption of endrin, aldrin and dieldrin by crops.

Sample		endrin	aldrin	dieldrin	Total of aldrin and dieldrin	
Radish	Root	Residue (ppm)	0.067	0.020	0.028	0.048
		Rate of absorption (%)	0.79	0.35	2.86	0.66
	Leaf	Residue (ppm)	0.106	0.008	0.005	0.013
		Rate of absorption (%)	1.26	0.13	0.51	1.78
Turnip	Root	Residue (ppm)	0.243	0.008	0.017	0.025
		Rate of absorption (%)	2.77	0.13	1.74	0.34
	Leaf	Residue (ppm)	0.242	0.005	0.010	0.015
		Rate of absorption (%)	2.87	0.08	1.02	0.21
Chinese cabbage (Kintokikona)	Residue (ppm)	0.173	0.012	0.009	0.021	
	Rate of absorption (%)	0.25	0.19	0.92	0.29	
Spinach	Residue (ppm)	0.217	0.018	0.026	0.044	
	Rate of absorption (%)	2.57	0.28	2.65	0.60	
Turnip (Nozawana)	Residue (ppm)	0.133	0.008	0.007	0.015	
	Rate of absorption (%)	1.58	0.13	0.71	0.21	

2 作物での吸収量

2.1 BHC

結果を第 6 表に示す。いずれの野菜でも吸収が認められるが、その量は少なく吸収率にして 1% 以下であった。この吸収率は前記の実態調査のはくさいと比較的一致し、作物の吸収率はこれぐらいであるらしい。大根では根部の方が葉部よりも吸収は大きく約 2 倍の値を示している。

全 BHC では各作物の吸収率は同じで、大根の根部が約 2 倍ほど多くなっていた。BHC 異性体では α -体、 γ -体の吸収量が β -体、 δ -体より多く約 2 倍の量が吸収され、 β -体、 δ -体の吸収量は少ない。

2.2 ドリソ剤

結果を第 7 表に示す。いずれの作物によっても吸収が認められた。とくにエンドリンの吸収率は約 2% で BHC よりも多いことが明らかである。

エンドリンはかぶの葉部と根部で同じ程度の量が吸収され、大根では葉部の残留量が大きく、作物ではかぶ、ほうれん草の吸収が多く、大根の吸収量が少なかった。

アルドリンの吸収率はエンドリンより低く、0.4% 以下であり、大根、かぶでは根部の吸収量が大きくなっていて、これはエンドリンと逆の傾向を示した。大根を除いては大体同じ吸収量が認められる。ディルドリンは作

物体内でのアルドリンからの酸化も考えられるので、土壤中の残留量を基にした吸収量では表わし難いが、一般にアルドリンより多くのものが吸収されている。ほうれん草に多く残留することが認められた。

2.3 DDT 関連化合物

結果を第 8 表に示す。いずれの作物でも吸収が認められたが、他の有機塩素剤に比較してその量は少なく、DDT の吸収が少ないことを示している。いずれの作物も DDT 合計では 0.2% と吸収率は同じで、作物による差は認められないが、 o, p' -DDT の吸収が大きい。また、かぶ、大根では根部の方が葉部よりも吸収量が多い。

2.4 ヘブタクロル、ヘブタクロルエポキシサイド

結果を第 9 表に示す。いずれの作物でも吸収が認められた。他の有機塩素系殺虫剤よりも吸収が大きく、とくにヘブタクロルエポキシサイドの量が多い。作物ではほうれん草やかぶに多く、かぶでは根部の方が葉部よりもヘブタクロル、ヘブタクロルエポキシサイドの量は多く、大根ではヘブタクロルエポキシサイドの量はほぼ同じで、ヘブタクロルは葉部に多い。ほうれん草ではヘブタクロルの吸収も大きく、またヘブタクロルエポキシサイドへの酸化も大きい。

終わりに小林和男、水谷薫氏に試料の採集に御協力いただいたことを感謝する。

第8表 各作物による DDT の吸収量と吸収率

Table 8. Amounts and rates of absorption of DDT by crops.

Sample		D D T				
		<i>p, p'</i> -	<i>o, p'</i> -	<i>p, p'</i> -DDE	Total	
Radish	Root	Residue (ppm)	0.029	0.006	0.001	0.036
		Rate of absorption (%)	0.15	4.26	1.54	0.18
	Leaf	Residue (ppm)	0.017	0.002	0.0004	0.019
		Rate of absorption (%)	0.09	4.26	0.62	0.10
Turnip	Root	Residue (ppm)	0.031	0.008	—	0.039
		Rate of absorption (%)	0.16	5.67	—	0.20
	Leaf	Residue (ppm)	0.024	0.004	0.0004	0.028
		Rate of absorption (%)	0.12	2.84	0.62	0.14
Chinese cabbage (Kintokikona)	Residue (ppm)	0.033	0.006	0.0004	0.039	
	Rate of absorption (%)	0.17	4.26	0.62	0.20	
Spinach	Residue (ppm)	0.040	0.007	0.0005	0.048	
	Rate of absorption (%)	0.20	5.00	0.77	0.24	
Turnip (Nozawana)	Residue (ppm)	0.021	0.003	0.0002	0.024	
	Rate of absorption (%)	0.11	2.13	0.31	0.12	

第9表 各作物によるヘプタクロルの吸収量と吸収率

Table 9. Amounts and rates of absorption of heptachlor and its epoxide by crops.

Sample		heptachlor	heptachlor epoxide	Total	
Radish	Root	Residue (ppm)	0.009	0.021	0.03
		Rate of absorption (%)	0.23	36.84	0.74
	Leaf	Residue (ppm)	0.017	0.021	0.038
		Rate of absorption (%)	0.42	36.84	0.94
Turnip	Root	Residue (ppm)	0.120	0.158	0.278
		Rate of absorption (%)	3.00	277	6.84
	Leaf	Residue (ppm)	0.113	0.027	0.140
		Rate of absorption (%)	2.82	47.4	3.44
Chinese cabbage (Kintokikona)	Residue (ppm)	0.022	0.015	0.037	
	Rate of absorption (%)	0.55	26.3	0.91	
Spinach	Residue (ppm)	0.135	0.114	0.249	
	Rate of absorption (%)	3.37	200	6.13	
Turnip (Nozawana)	Residue (ppm)	0.031	0.021	0.052	
	Rate of absorption (%)	0.77	36.8	1.28	

要 旨

高冷地野菜地帯における有機塩素系殺虫剤の土壤残留と作物への吸収を検討した。とくにごぼうでは土壤中の濃度より多く含まれていることがわかった。

この地帯での常用散布量を土壤の表面に混合し、各作物を栽培し吸収量を測定した。

農薬間で吸収量は異なり、ヘプタクロル、エンドリン、アルドリン、BHC、DDTの順に吸収量は少なくなり、とくにヘプタクロルの吸収が多く、DDTの吸収

が少ない。作物間でBHCはほとんど同じ吸収量を示し、DDTも同様の傾向を示したが、エンドリン、アルドリン、ヘプタクロルでは作物間にひらきがあり、かぶ、大根、ほうれん草の吸収量が多く、金時小菜、野沢菜の吸収量は少なかった。

作物全体として吸収率は全BHCで0.36~0.94%、エンドリンは0.75~2.87%、アルドリン（ディルドリンとの合量）は0.21~1.78%、全DDTは0.10~0.24%、ヘプタクロル（エポキシドとの合量）は0.74~6.84%であった。

Summary

Absorption and Translocation of Chlorinated Hydrocarbons into Crops in the High-Cooling Region

By Tetuki KAWAHARA, Shigeyoshi KONUMA, Takeo WADA, Yoshimi KUREHA and Hiroaki NAKAMURA

The study was made on terminal residue in vegetables and absorption and translocation from the pesticides treated soil into various crops in the high-cooling region.

A comparatively large amounts of chlorinated hydrocarbons was detected in burdock.

The concentration of BHC and dieldrin in the burdock was higher than in the soil.

In the same time, the absorption and translocation of four isomers of BHC, endrin, aldrin dieldrin, heptachlor, heptachlor epoxide, *p, p'*-D

DT, *o, p'*-DDT and *p, p'*-DDE into various vegetables (radish, turnip, Chinese cabbage and spinach) were examined, to find they vary with kind of pesticides and the vegetables.

The degree of absorption increased in the order of heptachlor, endrin, aldrin, BHC and DDT.

BHC and DDT were detected in almost same amounts in all vegetables tested, but other pesticides were changed with species. Amount of absorption by turnip, radish and spinach was larger than Chinese cabbage.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第10報 稲わら中のBHC

川原 哲城・中村 広明

BHCは稲の害虫防除に広く使用されてきた。BHCの付着した稲わらを、乳牛の飼料として用いることにより、牛乳にBHCが混入することが問題となっている。BHCの使用の実態と、稲わらに残留するBHCとの関係について調査がないので、45年にBHCを散布した稲と、44年にBHCを使用した田に45年に生育した稲について、稲わらの中のBHC各異性体の残留量を測定し、知見を得たので報告する。

試料

I 県, II 県, III 県の45年にBHCを散布した稲の区(1, 2区), 44年にBHCを多用した田に45年に生育した稲の区(3, 4区), 同様に少用した区(5, 6区)に分けた。

44年にBHC使用の稲わら(3, 5区)については、上部3分の2と、下部3分の1に分けて試料とした。

分析法

稲わらを細切し、アセトン抽出溶媒として、8時間ソックスレー抽出し、フロリジルカラムクロマトグラフでクリンアップ後、ガスクロマトグラフィー(ECD)で定量した。

結果および考察

1 全般について

稲わら中のBHCの定量結果を第1表に示す。いずれの試料にもBHCの残留を認めた。最高値は、 α -体で4.3ppm、 β -体で7.4ppm、 γ -体で1.4ppm、 δ -体で3.2ppmであった。最低値は、 α -体で0.082ppm、 β -体で0.036ppm、 γ -体で0.036ppm、 δ -体で0.010ppmであ

第1表 稲わら中のBHC残留量

Table 1. Residue amounts of BHC in straw of rice (ppm)

Sample	BHC residue					
	α	β	γ	δ	Total	
Prefecture I	1	4.200	7.400	1.440	3.200	16.240
	2	4.320	7.280	0.200	1.320	13.120
	3	0.352	0.376	0.099	0.187	1.098
	4	0.375	0.492	0.270	0.160	1.297
	5	0.217	0.180	0.176	0.079	0.652
	6	0.304	0.228	0.192	0.110	1.583
Prefecture II	1	0.122	0.192	0.124	0.038	0.476
	2	0.300	0.138	0.120	0.010	0.568
	3	0.326	0.219	0.165	0.199	0.908
	4	0.330	0.400	0.068	0.162	0.960
	5	0.117	0.036	0.067	0.014	0.233
	6	0.299	0.066	0.155	0.104	0.624
Prefecture III	1	0.510	0.306	0.036	0.150	1.002
	2	0.170	0.118	0.044	0.042	0.374
	3	0.139	0.109	0.049	0.028	0.325
	4	0.082	0.096	0.036	0.014	0.228
	5	0.211	0.123	0.045	0.026	0.405

1, 2: BHC was treated in 1970

3, 4: Greater amounts of BHC was treated in 1969

5, 6: Smaller amounts of BHC was treated in 1969

り、その幅は、 α -体で約50倍、 β -体で約20倍、 γ -体で約40倍、 δ -体では約320倍のひらきがあり、試験区間でのはらつきの大きいのが目立った。

BHC各異性体の残留量は、 α -体、 β -体が多く、 γ -体、 δ -体は少ない。

第 2 表 稲わら中の γ -BHC と各異性体の割合
Table 2. Ratio of three BHC isomers to γ -BHC in straw of rice

Sample	α/γ	β/γ	δ/γ	
Prefecture I	1	2.92	5.14	2.22
	2	21.60	36.40	6.60
	3	3.89	4.11	2.13
	4	1.39	1.82	0.59
	5	0.65	1.39	1.03
	6	1.81	1.19	0.57
Prefecture II	1	0.98	1.55	0.31
	2	2.50	1.15	0.08
	3	1.98	1.36	1.21
	4	4.85	5.88	2.38
	5	1.76	0.54	0.20
	6	1.93	0.43	0.67
Prefecture III	1	14.17	8.50	4.17
	2	3.86	2.68	0.96
	3	2.98	2.45	0.62
	4	2.28	2.67	0.39
	5	5.19	2.69	0.52

- 1, 2: BHC was treated in 1970
3, 4: Greater amounts of BHC was treated in 1969
5, 6: Smaller amounts of BHC was treated in 1969

2 γ -BHC と各異性体との割合

BHC 原体に含まれる各異性体間の割合は, β/γ が 0.63, α/γ が 4.4, δ/γ が 0.53 である。各試験区でのこの割合を第 2 表に示す。 β/γ は, I 県の稲わらでは 1~36 とひらきが大きく, ついで II 県は, 0.4~6, III 県では 2~8 で差が小さい。原体中の割合が 0.63 であることから稲わらには, β 体の残留が大きいことがわかる。 α/γ では, I 県の稲わらでは 1~22, II 県は 1~5, III 県は 2~14 であり, 原体中の α -体含量より少なくなり, 残留が少ないことがわかる。 δ/γ では, I 県の稲わらで 0.6~7, II 県は 0.1~3, III 県は 0.4~4 とその差が大きく, また, 県別によるひらきの差はなく, 他の要因による変動が大きい化合物であるが, 残留性は, γ -体に似ている。

3 BHC 散布量と稲わら残留量との関係

この関係が明らかなのは, I 県の稲わらであり, BHC 散布量については開きとり調査であるが, 各異性体とも 1, 2 区が多く, ついで 3, 4 区, 5, 6 区となっている。III 県では, 1, 2 区が多く, 3, 4 区が少なくなっている。

4 稲わら残留量の地域性

全体の BHC の平均では, I 県が 4.4ppm と多く, ついで II 県が 0.6ppm, III 県が 0.3ppm と少なく, 過去に BHC を多量に使用した地域での BHC の残留量が多いことを示している。

第 3 表 稲わらの上部と下部での BHC 残留量の比較

Table 3. Comparison of amounts of residue of BHC in upper and lower parts of straw of rice. (ppm)

Sample	BHC residue						
	α	β	γ	δ	Total		
Prefecture I	3	Upper	0.412	0.412	0.076	0.240	1.130
		Lower	0.302	0.340	0.122	0.134	0.898
	5	Upper	0.230	0.242	0.239	0.090	0.801
		Lower	0.204	0.118	0.113	0.068	0.503
Prefecture II	3	Upper	0.358	0.206	0.184	0.218	0.966
		Lower	0.294	0.232	0.146	0.180	0.852
	5	Upper	0.124	0.040	0.073	0.020	0.257
		Lower	0.109	0.031	0.060	0.008	0.208
Prefecture III	3	Upper	0.142	0.086	0.060	0.024	0.312
		Lower	0.136	0.132	0.038	0.032	0.338
	5	Upper	0.222	0.082	0.032	0.010	0.346
		Lower	0.200	0.104	0.058	0.042	0.464

- 3: Greater amounts of BHC was treated in 1969
5: Smaller amounts of BHC was treated in 1969

第4表 稲わらの上部と下部での γ -BHC と各異性体との割合の比較

Table 4. Comparison of ratio of three BHC isomers to γ -BHC in upper and lower parts of straw of rice.

Sample		α/γ	β/γ	δ/γ	
Prefecture I	3	Upper	5.25	5.42	3.16
		Lower	2.48	2.79	1.10
	5	Upper	0.80	0.96	1.01
		Lower	0.50	1.81	1.04
Prefecture II	3	Upper	1.95	1.12	1.19
		Lower	2.01	1.59	1.23
	5	Upper	1.70	0.55	0.27
		Lower	1.82	0.52	0.13
Prefecture III	3	Upper	2.37	1.43	0.40
		Lower	3.58	3.47	0.80
	5	Upper	6.94	2.56	0.31
		Lower	3.45	2.83	0.72

3: Greater amounts of BHC was treated in 1969

5: Smaller amounts of BHC was treated in 1969

5 稲わらの各部位での残留量

稲わらを上部3分の2と、下部3分の1に分けて分析し、各部位の残留量を求めた。その結果を第3表に示す。いずれも44年にBHCを散布した区であるので、BHCの吸収量の相違が示されている。 α -体は、いずれの地域でも上部に多く、ついで、 γ -体はいくぶん上部に多いが、 β -、 δ -体は同じで差がない。また γ -体に対する各異性体の割合を第4表に示す。 γ -体に対して、 α -体は、上部に吸収され残留しやすく、 β -体は下部に残留し、 δ -体はその中間の性質を有すると思われる。

要 旨

稲わらのBHCの残留量を分析し、定量した。

BHCの残留量は試験区での差が大きく、320倍にも達した。

BHC異性体では、 α -BHC、 β -BHCの残留量が大きく、 γ -BHC、 δ -BHCの残留量は少ない。

BHCを散布した時期から、試料収獲までの期間が短い方が、残留量が多い。

BHCを多く使用している地域で残留量が多い。

α -BHCは稲わらの上部に吸収され易く、残留量も多

Summary

BHC Residues on and in Straw of Rice

By Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA

The amounts of four isomers of BHC in and on straw of rice were determined by gas chromatography.

The result varied with sampling place and application rate of BHC. Residues on and in straw of rice were much in α -BHC and β -BHC than

γ -BHC and δ -BHC. The residue level was higher when BHC was applied with near the harvest time. All the isomers of BHC were found in straw of rice and comparatively persistent.

α -BHC was absorbed by upper part of straw and remained there.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第11報 山林の土壌および河川中のBHC

川原 哲城・松浦 邦昭*・中村 広明

山林のスギハムシ、スギタマバエ、マツバノタマバエの防除にBHCが使用されてきたが、BHCによる自然環境汚染が問題になっている。山林の土壌や河川水中のBHCの実態は明らかでないので、著者らは鹿児島、福岡、広島、大分、長野の山林の峰、中腹、沢の土壌と、その河川の上流、中流、下流の水につきBHCの残留量の実態を調査した。その際2、3の知見を得たのでここに報告する。

1. 試料採集場所

鹿児島、福岡、広島、大分、長野の5県6地点の山林の土壌を峰と中腹と沢の3区に分けて採集した。河川水は同地点の河川を上流、中流、下流に分けて採集した。これらの試料は1970年4月から7月にかけてBHCを散布した場所と無散布の場所とを含み、また散布の方法としては、地上散布と航空散布とに分けてある。なお試料を採集した時点は1971年2月で、BHCを散布してから7~10カ月を経過している。

2. 分析法

水中のBHCの分析法は前報¹⁾によった。また土壌中のBHC分析は、土壌をそのままの状態の前報²⁾の方法によった。

3. 分析結果および考察

3.1 山林土壌中のBHC

山林土壌中のBHC各異性体の分析結果を第1表に示す。いずれの試料にもBHCが検出された。全試料中で最高値は α -体1.16ppm、 β -体0.675ppm、 γ -体0.54ppm

δ -体0.24ppmである。最低値は α -体0.4ppb、 β -体0.33ppb、 γ -体0.11ppb、 δ -体0.00ppbで最高値と最低値の比は1,000にもなり、残留量の幅が大きい。

3.1.1 散布方法と残留量

採集地点を無散布区、地上散布区、航空散布区に分けて、それぞれの平均値を第2表に示す。無散布区の土壌中のBHCの量は少なく、また地上散布区が航空散布区より2倍ほど残留しているようである。

3.1.2 山地の各部位での残留量

BHC各異性体とも、無散布区では峰の方が沢より多く残留し、航空散布区では、各部位であまり差は認められないが、 α -体は中腹が沢、峰より多く残留し、 β -体、 δ -体は峰が中腹や沢より多い。しかし γ -体は沢の方が多い。地上散布区では、全BHCでは沢、中腹、峰の順に多く、無散布区、航空散布区の傾向と異なっている。BHC各異性体別では、 α -体、 γ -体とも、沢、中腹、峰の順に多く、 β -体は沢、中腹が峰より多い。

3.1.3 BHC残留量の地域性

BHC残留量は採集地点による差が地域性より大きいことは福岡県の甘木と黒木における航空散布区の例でみられるが、地域性もある程度みられる。全般的にみると、福岡が多く、広島がこれに続き、大分、長野、鹿児島はあまり差が認められなかった。無散布地区では福岡が多く、大分、広島が続き、長野、鹿児島は少ない。航空散布区では福岡が多く、長野、広島、大分の順である。

3.1.4 BHC残留量と土壌特性との関係

アルドリンは粘土含量、腐植量が多い土壌で残留量が多いとの報告があり、BHCも水分が多い土壌で分解が早いとの報告があるので、山林土壌について、これらの関係を検討した。第3表に砂壤土、壤土、植壤土におけるBHC残留量を示す。このデータは上限、下限のものを除いた平均を示すものである。壤土にBHC各異性体か

* 農林省林業試験場

第1表 山林土壤中のBHC残留量
Table 1. BHC Residues in soil of forest

(ppb)

Sample		BHC residue				Total	
		α	β	γ	δ		
Kagoshima	Control	1	3.08	2.40	1.20	0.50	7.18
		3	0.92	0.72	0.26	0.34	2.24
	A	1	0.86	1.16	0.70	0.26	2.98
		2	1.09	1.16	3.78	—	6.03
		3	0.40	0.33	0.11	0.36	1.20
	Fukuoka (Amaki)	Control	1	1.34	9.00	12.0	—
3			7.55	6.60	4.16	1.40	19.71
B		1	3.88	12.1	12.9	2.10	30.98
		2	4.12	5.12	21.6	2.04	32.88
		3	3.28	4.80	20.8	1.08	29.96
Fukuoka (Kuroki)		A	1	2.40	9.00	33.9	4.40
	2		6.52	21.9	26.7	0.58	55.70
	3		1,163	69.9	536	242	2,010.9
	B	1	90.3	336	92.7	21.7	238.3
		2	45.8	543	75.0	24.0	687.8
		3	93.2	124	165	19.2	401.4
Ōita	Control	2	0.93	4.18	0.60	0.64	6.35
		3	0.40	2.08	0.56	0.40	3.44
	A	1	2.13	11.0	0.84	1.16	15.13
		2	21.2	40.9	16.0	8.08	86.18
		3	58.6	117	100	111	386.6
	B	1	2.28	6.16	2.20	1.48	12.12
		2	5.72	4.08	0.96	0.72	11.48
		3	5.56	44.6	32.6	26.6	109.36
	Hiroshima	Control	1	1.10	2.56	1.48	0.42
2			1.56	1.84	2.24	0.00	5.64
A		1	2.04	15.5	2.16	1.24	20.94
		2	10.1	27.8	7.44	4.16	49.50
		3	472	675	82.0	50.6	1,279.6
B		1	4.28	10.6	2.56	1.26	18.70
		2	36.0	59.0	23.0	24.2	142.2
		3	6.52	11.9	3.20	2.24	23.86
Nagano		Control	3	0.96	1.07	0.26	0.22
	3		0.70	1.25	0.62	0.00	2.57
	A	4	4.50	14.4	1.35	1.50	21.75
		4	9.06	7.65	2.20	1.13	20.04
	B	1	312	342	76.0	53.0	783.0
		2	2.06	5.06	1.06	0.40	8.58
		3	6.58	15.9	2.39	0.28	24.87

A : BHC applied by ground duster. B : BHC applied by helicopter.
1 : top 2 : halfway 3 : swamp 4 : flatness

多量に残留し、植壌土がこれに続き、砂壤土は少ない。

腐植含量とBHC残留量の関係を第4表に示す。腐植含量が20%以上の土壤にBHCの残留量が多く、腐植含量が多くなるにしたがってBHCの残留量が多い傾向である。

水分含量とBHC残留量の関係を第5表に示す。水分含量とBHC残留量に一定の傾向はないが、各異性体間では、 α -体、 β -体では水分の少ない方が残留量が多く、 γ -体は水分の多い方が残留量が多く、 δ -体は一定の傾向がない。この水分含量は試料採集時点のものであり、

第2表 試験区の平均BHC残留量

Table 2. Average amounts of residues of BHC in the test plots

(ppb)

Plot	BHC residue				
	α	β	γ	δ	Total
Control	1.86	3.19	2.34	0.39	7.78
Plot sprayed by ground duster	116	80.9	54.2	28.4	279.5
Plot sprayed by helicopter	41.8	46.7	25.7	17.7	131.9

第3表 BHC残留量と土性との関係

Table 3. Relation of residue amounts of BHC and soil type

(ppb)

Soil type	n	BHC residue				
		α	β	γ	δ	Total
Sandy loam	6	5.28	13.09	2.86	1.62	22.85
Loam	6	36.54	97.71	43.60	27.97	214.6
Clay loam	8	3.85	20.36	10.11	1.91	36.23

第4表 BHC残留量と腐植との関係

Table 4. Relation of residue amounts of BHC and humus content in soil

(ppb)

Humus content (%)	n	BHC residue				
		α	β	γ	δ	Total
0	5	4.65	6.32	3.06	1.14	15.17
0 ~ 2	4	12.71	13.60	3.73	1.97	32.01
2 ~ 5	6	2.93	10.15	12.15	0.90	26.13
5 ~ 10	5	6.82	20.19	14.73	2.98	44.72
10 ~ 20	3	61.97	156.3	97.20	8.43	323.9

第5表 BHC残留量と土壤の水分含量との関係

Table 5. Relation of residue amounts of BHC and moisture content in soil

(ppb)

Moisture content (%)	n	BHC residue				
		α	β	γ	δ	Total
1 ~ 10	2	4.32	10.48	1.73	0.34	15.87
10 ~ 20	5	5.28	13.99	2.29	1.47	23.03
20 ~ 30	9	3.46	10.71	6.48	1.06	21.71
30 ~ 40	5	1.71	4.06	11.96	1.27	19.00

第6表 河川水中のBHC残留量
Table 6. BHC residues in river water.

(ppb)

Sample		BHC Residue					
		α	β	γ	δ	Total	
Kagoshima	Control	1	0.018	0.017	0.020	0.017	0.062
		3	0.004	0.051	0.229	0.055	0.339
	A	1	0.202	0.003	0.027	0.016	0.248
		2	0.019	0.000	0.021	0.003	0.043
		3	0.022	0.016	0.017	0.002	0.057
	Fukuoka (Amaki)	Control	1	0.026	0.031	0.002	0.014
3			0.016	0.034	0.004	0.012	0.066
B		1	0.009	0.034	0.011	0.013	0.067
		2	0.007	0.033	0.008	0.010	0.058
		3	0.014	0.075	0.003	0.014	0.106
Fukuoka (Kuroki)		A	1	0.031	0.030	0.011	0.016
	2		0.074	0.000	0.060	0.000	0.134
	3		0.123	0.042	0.102	0.000	0.267
	B	1	0.017	0.053	0.102	0.012	0.361
		2	0.004	0.271	0.009	0.012	0.296
		3	0.015	0.041	0.024	0.016	0.096
Iita	Control	1	0.064	0.057	0.021	0.130	0.272
		3	0.056	0.023	0.034	0.100	0.213
	A	1	0.086	0.084	0.023	0.125	0.318
		2	0.036	0.063	0.015	0.090	0.204
		3	0.058	0.068	0.034	0.150	0.310
	B	1	0.060	0.025	0.026	0.068	0.179
2		0.068	0.081	0.017	0.108	0.274	
3		0.061	0.063	0.023	0.125	0.272	
Hiroshima	Control	2	0.002	0.002	0.002	0.004	0.010
		3	0.004	0.000	0.005	0.002	0.011
	A	1	0.022	0.088	0.012	0.015	0.137
		2	0.025	0.021	0.011	0.021	0.078
		3	0.005	0.024	0.012	0.005	0.046
	B	1	0.007	0.003	0.002	0.000	0.012
2		0.006	0.006	0.003	0.008	0.023	
3		0.005	0.002	0.002	0.003	0.012	
Nagano	Control	2	0.075	0.139	0.166	0.145	0.525
		3	0.050	0.126	0.044	0.105	0.325
	B	1	0.049	0.175	0.015	0.111	0.350
		2	0.038	0.037	0.023	0.121	0.219
		3	0.075	0.031	0.005	0.132	0.243

A : BHC applied by ground duster

B : BHC applied by helicopter

1 : the upper stream of a river

2 : the middle of a river

3 : the lower stream of a river

BHC 散布後試料採集時点までの間では水分含量の変化は大きいので、この結果が得られたと思う。

3.2 河川水中の BHC

河川水中の BHC 各異性体の分析結果を第 6 表に示す。いずれの試料にも ppt(1 兆分の 1)の単位で BHC 各異性体が検出された。試料中の BHC 各異性体の最高値は α -体は 0.202ppb, β -体は 0.271ppb, γ -体は 0.229ppb, δ -体は 0.150ppb であり、最低値は α -体は 0.002ppb, β -体は 0.000ppb, γ -体は 0.002ppb, δ -体は 0.000ppb で最高値と最低値の比は約 300 であり、採集場所によって差が大きいことを示している。この河川水中の BHC 混入には BHC 散布後、これが土壤に残留し、これが雨水や地下水に溶解し、河川に流れ込む場合と、雨水に BHC が含まれていることがあげられる。立川ら²⁾によると、雨水中の γ -体は 11 月で 0.1ppb 検出されており、また四国の河川水中で 2 月に 0.3ppb が検出されたことを報告している。実態調査でも、 γ -体が平均で 0.4ppb であることは、この報告とほぼ一致している。山地土壤と河川水中の BHC の検出量には相関はみられず、山地土壤に残留する BHC が河川水中に溶出する経路は単純ではないようである。採集した場所の関係は無散布区では上流が多く、下流が少ない。これは土壤に残留する BHC が峰に多く沢に少ないことと一致している。航空散布区では、下流、中流、上流となり、地上散布区では上流、下流、中流で、この傾向は土壤に残留する BHC の傾向と異なっている。地域性でも、無散布区では長野>大分>鹿児島>福岡>広島で、地上散布区では大分>福

岡>鹿児島>広島の順で、航空散布区では大分>長野>福岡>広島の順になって、土壤に残留する BHC の地域性と異なっている。

試料の採集は鹿児島、福岡、広島、大分、長野県庁の協力を賜ったことに感謝する。

要 旨

山林の土壤と河川水の中の BHC 各異性体の残留量の実態を調査した。土壤中の BHC の残留量は採集場所による差が大きく 1,000 倍にも達した。山地の各部位では無散布区では峰が沢より多く、航空散布区では各部位で差がなく、地上散布区では沢、中腹、峰の順に多く残留している。地域性は少なく、同じ県内でも採集地点による残留量の差は大きい。粘土の含量との関係は壤土での残留量が大きく、砂壤土では少ない。腐植の含量は腐植が多くなれば BHC 残留量も多くなる傾向がある。水分含量との間にはあまり傾向がない。河川水中の BHC は採集地点での比が約 300 あった。地域性よりも採集地点の差が大きい。

文 献

- 1) 川原哲城, 伊東富士雄: 本誌 No. 7: 35 (1967)
- 2) 川原哲城, 李雅雄: 本誌 No. 11: 47 (1971)
- 3) 立川涼, 脇本忠明, 小川恒彦: 食品衛生学雑誌 11: 1 (1970)

Summary

BHC in Soil and River Water in a Forest

By Tetuki KAWAHARA, Kuniaki MATSU-URA and Hiroaki NAKAMURA

The study was made the BHC contamination of the soil and river water in a forest.

The amounts of BHC in the soil varied with the sampling place and treatment of pesticides. BHC was detected in any of the soil samples. The highest levels were 1.16 ppm in α -BHC, 0.675ppm in β -BHC, 0.54 ppm in γ -BHC and 0.24 ppm in δ -BHC.

The residue amounts of BHC were lowest in the soil with no history of BHC treatment, and highest

in the surface layer of the soil sprayed with BHC before the sampling time.

The BHC residue was larger in loam than in sandy loam in general. It was also larger in the soil of high humus content, but there was no relationship between the residue amount and moisture content in the soil.

The amounts of BHC in all samples collected in the part of forest were large varying with sampling place.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第12報 かぶによるアルドリン、ディルドリンの吸収

川原 哲城

かぶによるアルドリン、ディルドリンの吸収については前報¹⁾でこれらの農薬が吸収されることを認めた。

LICHTENSTEIN²⁾らもこのことを認めている。しかし吸収量に関するモデル試験の報告はない。土壌中に残留するアルドリンの濃度と作物に吸収される量との関係、アルドリンとディルドリンのかぶの残留量の関係などについて、モデル試験をおこない知見を得たので報告する。

試 験

- 1 土壌：日本植物防疫協会圃場の心土（表層より1m下の土壌）、火山灰土壌
- 2 ポット：5万分の1aワグネルポット 土壌量2.5kg
- 3 供試作物：金町小かぶ
- 4 供試農薬：アルドリン純品を50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05ppmになるように、50, 10ppmはそのまま、5ppm以下はアセトン溶液にして土壌に均一に混合した。
- 5 栽培：昭和46年1月12日に播種した。同年3月16日に収穫した。その間温室（15~25°C）におき隔日に給水した。個体数は各4個である。

結果および考察

薬剤施用後63日（収穫日）の土壌中のアルドリン、ディルドリンの残留量およびかぶの根部と葉部の吸収量を第1表に示す。63日後では土壌のアルドリンがディルドリンに酸化しており、また作物体中にもディルドリンが存在することが確かめられた。かぶの根の方が葉よりもアルドリン、ディルドリン共に高濃度であった。

1 各濃度によるディルドリンの形成

ディルドリンの形成の濃度による変化を示したのが第1図であり、その量をアルドリンとディルドリンの合計量で除して百分率で表わしたのが第2表である。

ディルドリンの形成は土壌中では添加量が多くなるにしたがって少なくなり、0.1ppm添加の場合72%であったのが、50ppm添加の場合は4.7%となり、土壌中のアルドリンのディルドリン化が濃度によって異っている。この酸化は微生物によるのが大きく、また土壌中の微生物数は限られていると思われるので、ディルドリン化が高濃度では低いのであろう。

かぶの根での吸収量に占めるディルドリンの率は土壌ほど差がなく、66%から95%であり、葉ではその差はさ

第1表 土壌とかぶ中のアルドリン、ディルドリンの残留

Table 1. Residues of aldrin and dieldrin in and on turnip and in soil.

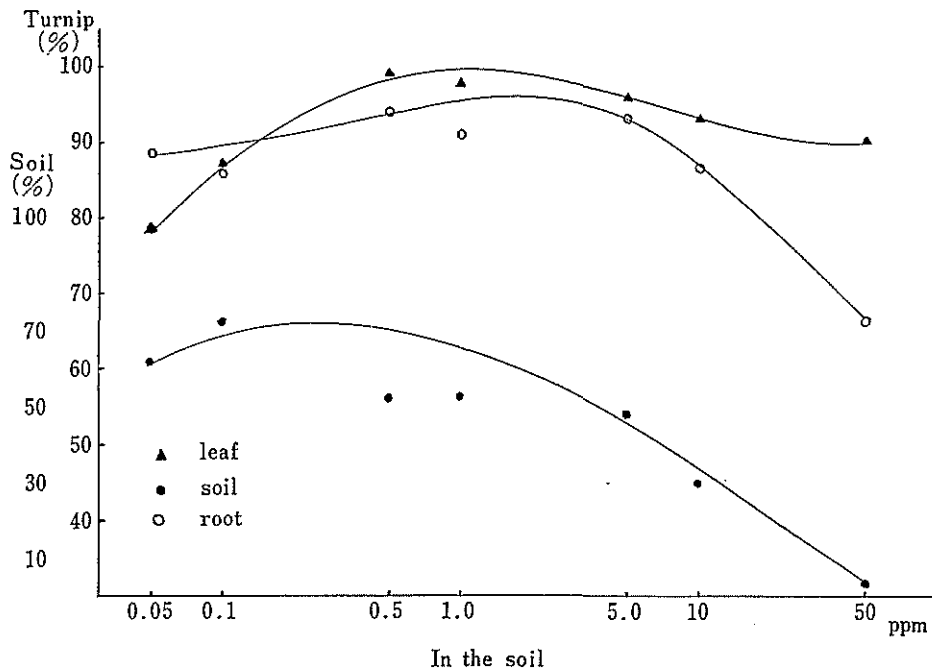
(ppm)

Concentration of aldrin added to soil (ppm)	Soil		Root of turnip		Leaf of turnip	
	aldrin	dieldrin	aldrin	dieldrin	aldrin	dieldrin
0.05	0.026	0.046	0.0042	0.0333	0.0047	0.0172
0.10	0.021	0.052	0.0079	0.0557	0.0027	0.0207
0.50	0.115	0.127	0.0196	0.3370	0.0024	0.0352
1.00	0.143	0.164	0.1016	1.032	0.0048	0.1947
5.00	0.808	0.760	0.1344	1.864	0.0147	0.3523
10.0	2.168	0.968	0.5085	3.345	0.0274	0.3848
50.0	18.62	0.916	2.097	4.058	0.0512	0.4712

らに少なく、79%から99%であった。ディルドリン化の傾向は第1図に示すように土壌では1 ppm、かぶの根では5 ppmから急激に下って同じ傾向を示しているが、葉では、低下はゆるやかである。ディルドリンとアルドリンの比を図に表わすと第2図であり、土壌では各濃度段階によって直線を示すが、かぶの根では1 ppm、葉では2 ppmの濃度で最高である。

かぶ中でのディルドリンの存在は土壌中のディルドリ

ンの吸収と植物体内での酸化が考えられる。アルドリンとディルドリンの割合を示す第2図によると、かぶでディルドリンとアルドリンが同率で吸収されるならば土壌と同じ割合の傾向にならなければならないが、実際はそうではない。ディルドリンが選択的に吸収されるならばディルドリンとアルドリンの比が一定を示さなくてはならないが低濃度と高濃度ではそうでなく、かぶ中におけるディルドリン化が主要因であれば、低濃度でのディル



第1図 作物と土壌中の各濃度でのディルドリンの割合

Fig. 1. Dieldrin in percent of total residue recovered at various concentration in soil and turnip.

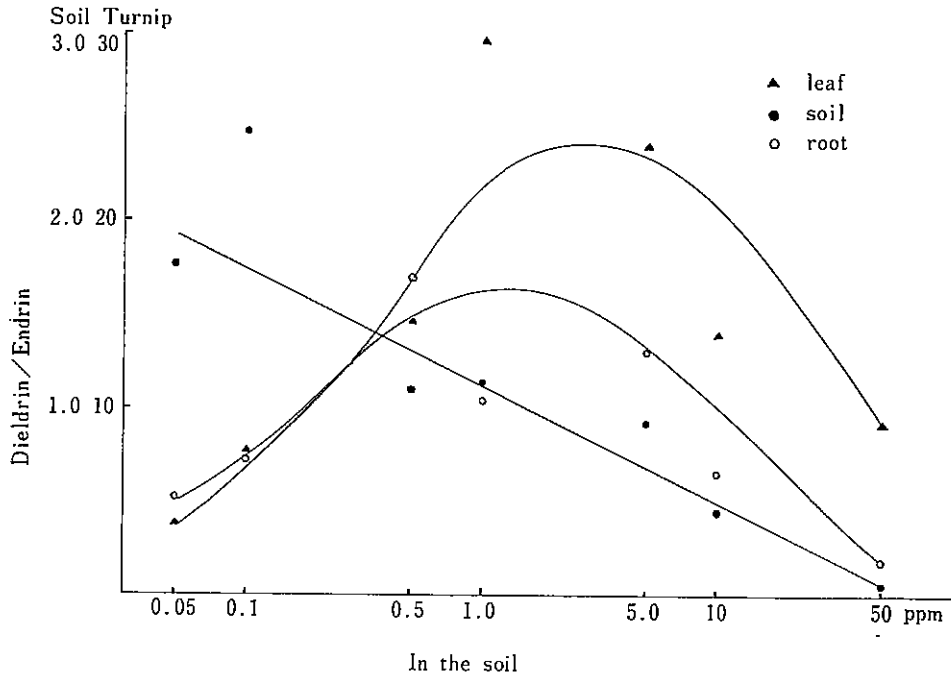
第2表 土壌とかぶ中のディルドリンの割合

Table 2. Dieldrin in percent of total residue recovered in soil and turnip.

Concentration of aldrin added to soil (ppm)	Soil		Root of turnip		Leaf of turnip	
	A (ppm)	B (%)	A (ppm)	B (%)	A (ppm)	B (%)
0.05	0.072	63.7	0.0375	88.8	0.0172	78.5
0.10	0.073	72.0	0.0557	87.6	0.0207	88.5
0.50	0.242	52.6	0.3566	94.5	0.0352	98.6
1.00	0.307	53.4	1.134	91.0	0.1947	97.6
5.00	1.568	48.5	1.998	93.3	0.3523	96.0
10.0	3.136	30.9	3.856	86.8	0.3848	93.4
50.0	19.53	4.7	6.155	65.9	0.4712	90.2

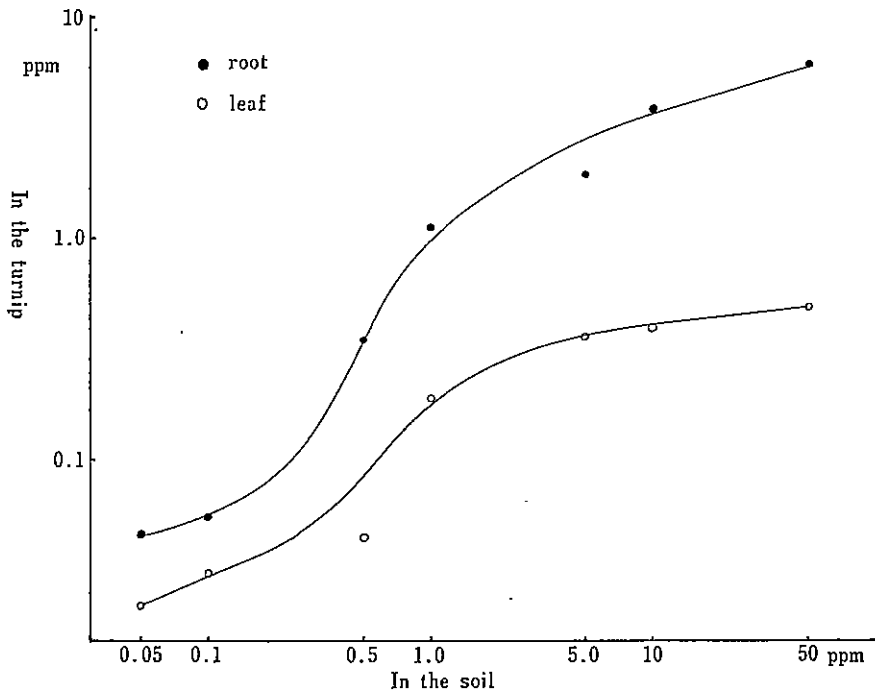
A : Total residue of aldrin and dieldrin.

B : dieldrin residue in percent of total residue.



第2図 ディルドリンとアルドリンの比

Fig. 2. Rate of dieldrin and aldrin in the soil and turnip.



第3図 吸収曲線

Fig. 3. Absorption curve

ドリ化が大きくなってはならないがそうではないことから、かぶ中でのディルドリン化とディルドリンの選択的吸収が関連しっていると推定される。

2 吸収率

アルドリンとディルドリンの吸収量と土壌中の濃度の

関係を示すのが第3図である。低濃度での吸収量はゆるやかであり、0.2から1 ppmで急激であり、その後ゆるやかになり吸収の飽和状態がみられる。また根による吸収は多く、吸収の飽和状態もゆるやかであるが、葉による吸収の飽和状態は早く、吸収は少ない。このことは根に

第3表 かぶの収穫時の土壌残留量より計算した吸収率 (A法)

Table 3. Rate of aldrin concentration added to soil at harvest time to aldrin and dieldrin concentration in turnip. (%)

Concentration of aldrin added to soil (ppm)	Root of turnip			Leaf of turnip		
	aldrin	dieldrin	Total	aldrin	dieldrin	Total
0.05	16.15	72.39	52.08	18.08	66.15	23.89
0.10	37.62	107.1	76.30	12.86	98.57	28.36
0.50	17.04	265.4	147.4	2.09	27.72	14.55
1.00	71.05	629.3	369.4	3.36	118.7	63.42
5.00	16.63	245.3	127.4	1.82	46.36	22.47
10.0	23.45	345.8	123.0	1.26	39.75	12.27
50.0	11.26	445.9	31.52	0.27	51.78	2.41

第4表 播種時の土壌添加量より計算した吸収量 (B法)

Table 4. Rate of aldrin concentration added to the soil at seeding time to aldrin and dieldrin concentration in turnip. (%)

Concentration of aldrin added to soil (ppm)	Root of turnip			Leaf of turnip		
	aldrin	dieldrin	Total	aldrin	dieldrin	Total
0.05	8.40	66.0	75.0	9.4	34.4	43.8
0.10	7.90	55.7	63.0	2.7	20.7	23.4
0.50	3.92	67.4	71.1	0.48	7.04	7.52
1.00	10.16	103.2	113.0	0.48	19.47	20.0
5.00	2.69	37.3	40.0	0.29	7.05	7.03
10.0	5.09	33.5	38.6	0.27	3.85	4.12
50.0	4.19	8.12	12.3	0.102	0.94	1.04

第5表 かぶと土壌中の全量より計算した吸収率 (C法)

Table 5. Rate of aldrin amount added to the soil at seeding time to aldrin plus dieldrin amounts in turnip. (%)

Total aldrin added in soil at seeding time (μg)	Root of turnip			Leaf of turnip		
	Total weight (g)	Total residue (μg)	Rate of absorption	Total weight (g)	Total residue (μg)	Rate of absorption
125	134	5.025	4.02	73	1.599	1.28
250	200	12.72	5.09	132	3.088	1.24
1250	185	65.97	5.28	113	4.277	0.35
2500	56	63.48	2.54	29	5.785	0.23
12500	199	397.7	3.18	71	26.06	0.21
25000	165	636.2	2.55	117	48.23	0.19
125000	162	997.1	0.80	98	51.20	0.04

吸収されたものが比較的早く葉に移行するが、蓄積量は根が大きいと思われる。

アルドリン、ディルドリンが残留する圃場に作物を栽培する際に、どれくらいの残留量であれば吸収された量が許容量を越えないかすむかの基準を知ることは重要なことである。吸収量は作物の種類や土壌の特性、生育環境によっても異なる。しかし、目安となるものとして作物の収穫時の土壌濃度で作物濃度を除して100倍した数値を吸収率として示す方法（A法）と、作物の播種および定植時の土壌濃度で収穫時の作物の濃度を除して100

倍した数値を吸収率として示す方法（B法）と普通に用いられているポット試験をおこない土壌に加えた全農薬量で作物に吸収された全農薬量を除して100倍した数値を吸収率とする方法（C法）が考えられる。いずれの方法も農薬そのものが生育期間中に揮散や分解することから正確な値は出せない。

A法、B法、C法による吸収率を第3～5表に示す。A法>B法>C法の順に吸収率は高くなる。またA法とB、C法の関係を第6表に示す。A法とC法の比は1.0 ppmを除いてかぶの根では6～25であり、葉では9～49

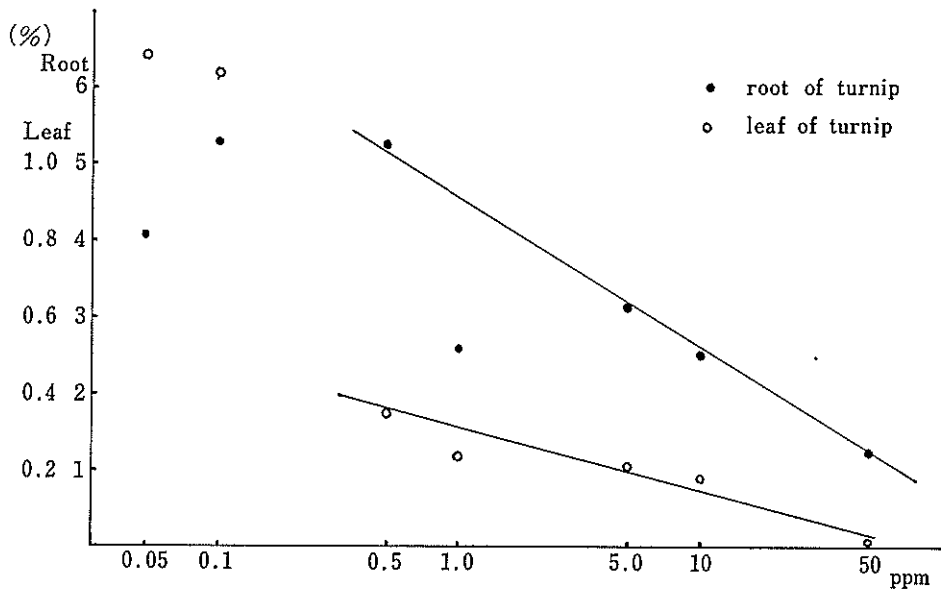
第6表 各種吸収率の比較

Table 6. Comparison of rate of absorption obtained by A, B and C method.

Concentration of aldrin added to soil (ppm)	Root of turnip			Leaf of turnip		
	A	B	C	A	B	C
0.05	9.33	6.47	0.69	17.1	9.34	0.54
0.15	6.19	7.50	1.21	9.44	11.45	1.21
0.50	6.98	14.0	2.07	10.7	20.86	1.94
1.00	22.24	72.0	3.26	43.5	137.8	3.17
5.00	6.28	20.0	3.19	16.7	48.9	3.20
10.0	7.56	25.1	3.32	10.8	32.4	2.99
50.0	7.68	19.7	2.56	13.0	30.1	2.31

A : The ratio of B and C method.
C : The ratio of A and B method.

B : The ratio of A and C method.



第4図 C法の吸収率と土壌濃度の関係

Fig. 4. Relation of rate of absorption by C method and Concentration in soil.

である。B法とC法の比は1.0 ppmを除いてはかぶの根では6~9、葉では9~17である。また、B法とA法の比はかぶの根では0.7~3.3、葉では0.6~3.2である。アルドリンやディルドリンのような土壌残留性が大きく、消失の少ない化合物ではB法とA法の比は幅がせまく、A法の2~3倍がB法の値である。A法/B法、B法/C法はかぶの根のB法/C法を除いては、値のひらきが大きい。しかし、かぶの根では6~9で値のひらきは小さい。このようにA法、B法での吸収率（これらはみせかけの吸収率）はC法での吸収率（正の吸収率）より大きい。吸収率と濃度の関係はB法のかぶ根と葉とA法の葉では土壌中の農薬の施用量が多くなるにしたがって直線的に減少するがA法のかぶ根ではまちまちである。C法による関係を第4図に示す。かぶ根、葉とも土壌中の農薬の施用量が0.5 ppmから50 ppmまでは吸収率は直線関係を示すが、0.5 ppm以下ではまちまちであった。

要 旨

ポット試験によるアルドリンのかぶによる吸収を検討した。薬剤施用後63日で、土壌中、かぶの根と葉にアル

ドリンとディルドリンの存在を認めた。土壌中のディルドリンとアルドリンの比は直線関係を示すが、根では、1 ppm、葉では2 ppmが最高であった。かぶによる吸収量と土壌中の施用量はシグモイド曲線を示し、吸収量の飽和状態を示した。かぶの吸収率はA法、B法、C法の順に高く、直線的な関係は得られないが傾向は認められた。

かぶ中での吸収したアルドリンとディルドリンの合計量にしろめるディルドリンの量は大きく、かぶの根では66~95%、葉では根より多く79~99%であるが、土壌では5~72%と少ない。C法によるかぶ葉の吸収率は0.04~1.28%、根では0.8~5.28%と根が10倍以上多かった。ディルドリンの吸収量のしろめる割合が大きいのはかぶによるディルドリンの選択的吸収と植物体でのディルドリン化の相互関連によるものと推定された。

文 献

- 1) 川原哲城, 高沼重義, 和田健夫, 呉羽好三, 中村広明: 本誌 No. 11: 67 (1971)
- 2) LIGHTENSTEIN, E. P. and SCHUIZ, K. R.: J. Agr. Food Chem., 13: 57 (1965)

Summary

Absorption and Translocation in Turnip of Aldrin and Dieldrin

By Tetuki KAWAHARA

Absorption and translocation in potted turnip of aldrin and dieldrin were examined.

Both of aldrin and dieldrin were detected in root and leaf of turnip 63 days after aldrin treatment in the soil. Since epoxydation of aldrin in the soil was almost constant regardless of the added amount of aldrin in the soil, the ratio of aldrin to dieldrin in the soil proportionally increased with the amount in the soil. However, the ratio in root and leaf of turnip changed in mountainous curve as was seen in Fig. 2. The maximum concentration of curve was 1 ppm in the root and 2 ppm in the leaf. The relation between amount of absorption by turnip and added aldrin to soil was given by sigmoid curve.

The saturation of absorption was recognized.

Rate of absorption by turnip increased in the

order of A method (rate of pesticide concentration in the soil and in turnip at harvest time), B method (rate of pesticide concentration in the soil at seeding time and in turnip at harvest time) and C method (rate of pesticide amount added to the soil and in turnip at harvest time), but not proportionally.

Dieldrin among the total residue recovered was 66-95% in root, 79-99% in leaf and 5-72% in soil, respectively.

Rate of absorption of C method was 0.04-1.28% in leaf and 0.8-5.28% in root. Residue amount in root was ten times as large as in leaf. It was concluded that a higher rate of dieldrin to aldrin in turnip was the result of selective absorption of dieldrin as well as epoxydation of aldrin in the plant.

キャベツにおけるMEP残留量のバラツキ

川原 哲城

農薬の残留分析をおこなう際に、その分析値を支配する条件として薬剤の付着量、消失の程度、分析部位などがある。著者ら¹⁾はりんご、ぶどうについて、ひ素、鉛、MEPの残留量のバラツキについて報告した。今回は作物中でもバラツキが大きいと推定されるキャベツについて、MEP残留量のバラツキを検討したので報告する。

実験材料と方法

1 試験区

植物防疫協会研究所圃場（東京都小平市）に栽培した結球期のキャベツに1970年6月24日、MEP 50%乳剤を1000倍液に希釈して散布した。その1 μ には0.2mlの割合で展着剤（ダイソ）を加えた。散布量は10a当り100 μ とし、自動加圧式散布器を用いた。

2 採集

散布後、5日、10日、19日にキャベツの外側の葉と内側の球とに分けて採集した。

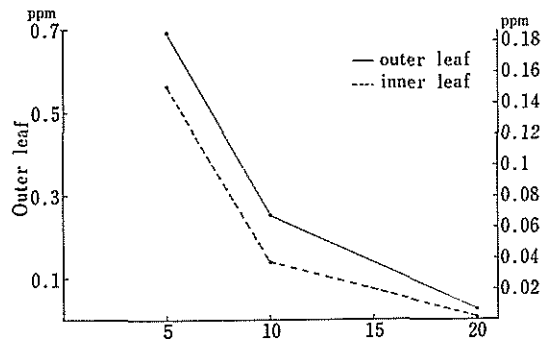
3 分析

前報¹⁾のぶどうにおけるMEPの分析法と同じである。

結果および考察

実験の結果を第1表に示す。キャベツの外側の葉は内

側の球より残留量が多く、経過日数5日後で44倍、10日後で67倍、19日後では316倍であり、日数が経過するにしたがってその差は大きくなった。同一区におけるバラツキは内側の球より外側の葉の方が大きく、内側の球では7.6~24倍、外側の葉では32~184倍であった。これは変動係数によって示される。経過日数とバラツキの関係は外側の葉ではあまり変動はないが、内側の球では日数が経つと変動は大きくなる。MEPの消失は第1図に示すように内側の球と外側の葉と同じ傾向を示した。19日後には内側の球では消失し、外側の葉では4.6%に減少した。消失は早い方であろう。



第1図 MEPの消失曲線

Fig. 1. Disappearance curve of MEP

第1表 MEPのキャベツ中の残留量

Table 1. Residue amounts of MEP in and on cabbage.

Part of cabbage	Days after treatment	n	Maximum residue (ppm)	Minimum residue (ppm)	Range	Average (ppm)	Standard deviation	Alteration coefficient
Inner leaf	5	5	0.0320	0.0010	0.0310	0.0157	0.0138	87.90
Outer leaf	5	5	1.7930	0.0760	1.7170	0.6978	0.5914	85.14
Inner leaf	10	5	0.0184	0.0000	0.0184	0.0038	0.0072	189.5
Outer leaf	10	5	0.5120	0.0672	0.4448	0.2545	0.1964	77.17

要 旨

キャベツに残留するMEPのバラツキを検討した。このバラツキはぶどうの場合よりも大きく、外側の葉でのバラツキは32~184倍であり、内側の球では7.6~24倍であった。このように個体間の残留量の差が大きいため、

残留分析試料を多めに採取し混合し、均一化して供試する必要がある。MEPは19日後に消失した。

文 献

- 1) 藤本雄一, 渡辺孝弘, 川原哲城, 前田博利, 後藤真康: 農業生産技術 No. 22(補): 24 (1970)

Summary

Variation of MEP Residue in and on Cabbage

By Tetuki KAWAHARA

Variation of MEP residue in cabbage was wider than in grape, and it is more remarkable in the outer leaves than in the inner leaves.

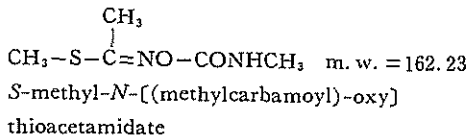
The variation with individual sample was so

widely that many samples must be taken to be mixed sufficiently for accurate evaluation of the residue level. Disappearance of MEP in and on cabbage was found comparatively fast.

メソミルの残留分析

川原 哲城・前田 博利*

メソミルはデュボン社で開発された殺虫剤でりん超目幼虫、アブラムシなどの防除に利用されはじめた。デュボン社ほか¹⁾ではマイクロローメトリーガスクロマトグラフィーで残留分析をおこなっているが、検出感度のより高い、操作のより楽な方法を見出すために、著者らは蛍光光度型ガスクロマトグラフィーを用いて分析する方法を試みた。その結果この方法を応用して、緑茶、温州みかん、はくさい、りんご、水稻中のメソミルの残留量を求めることができたので報告する。



1 分析方法

1.1 試薬

酢酸エチル、クロロホルム、n-ヘキサンはいずれもガラス製蒸留器を用いて蒸留した。硫酸、トリエチルアミン、水酸化ナトリウムは試薬特級を用いた。

1.2 装置および操作条件

ガスクロマトグラフ装置：マイクロテック社MT-220型、検出器：蛍光光度型（硫黄検出用 395m μ フィルター使用）、カラム：長さ2m、内径 $\frac{1}{8}$ インチ、ガラスカラムU字型、充てん剤：10%FFAPをクロモソルブG（80~100メッシュ、酸洗い、DMCS処理）にコーティング

ガスクロマトグラフ条件：カラム温度190 $^{\circ}$ C、注入口温度220 $^{\circ}$ C、検出器温度160 $^{\circ}$ C、キャリアーガス窒素60ml/min、水素50ml/min、酸素10ml/min、空気50ml/min、記録紙速度10mm/min、エレクトロメーター 32×10^3

1.3 分析操作

メソミルをアルカリで分解したメチル-N-ヒドロロ

キシチオアセトイミダイトを酢酸エチルにとかし、その10ppm液、1, 2, 3, 4, 5 μ lを、所定の条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを記録する。そのピークの高さと面積を測定し両対数グラフ用紙にプロットして検量線を作成し係数1.542を乗じて、メソミルの量とする。

定置操作

ミキサーで粉碎し均一化した試料20gを共栓三角フラスコにとり酢酸エチル100mlを加えて横型式振とう機で1時間振とう抽出する。酢酸エチルは傾斜して残渣と分け、さらに酢酸エチル100mlを加えて上記方法で2回抽出する。

酢酸エチルを集めてこれに水50mlを加え30 $^{\circ}$ Cの水浴を用い減圧下にロータリエバポレータで酢酸エチルを留去する。水層にさらに水を加え100mlとしてから、1N硫酸5mlを加えて酸性とし、50mlのn-ヘキサンで3回振とう後、n-ヘキサン層を捨てる。ついで水層にクロロホルム50mlを加えて3回抽出する。

クロロホルム層を集めて、30 $^{\circ}$ C水浴を用い、減圧下にロータリエバポレータで20mlになるまで濃縮する。濃縮液に0.1N水酸化ナトリウム水溶液50mlを加えて、30 $^{\circ}$ Cの水浴を用いて、減圧下ロータリエバポレータでクロロホルムを留去する。残液は100 $^{\circ}$ C水浴中で15分間加熱し、冷却後1N硫酸5mlを加えて酸性とし、おのおの30mlの酢酸エチルで3回抽出する。酢酸エチルを集め0.2mlのトリエチルアミンを加え、30 $^{\circ}$ Cの水浴でロータリエバポレータを用いて減圧下で1mlに濃縮する。設定したガスクロマトグラフ条件のもとで、この液より数 μ lをとって注入し、ガスクロマトグラフを得る。ピーク高とピーク面積を測定し検量線より量を求める。

1.4 結果

1.4.1 ガスクロマトグラフィー

ECD（電子捕獲型）、MCD（微量電量測定型）検出器による検出も可能ではあるが、不純物としてのメソ

* 現在東京工業大学資源化学研究所

第1表 メソミルの各種作物での回収率試験
Table 1. Recovery of Mesomil from various crops

	Added(ppm)	Found(ppm)	Recovery (%)	Average
Orange	0.50	0.447	89.4	76.0
		0.432	86.4	
		0.321	65.1	
		0.316	63.1	
Apple	0.50	0.309	61.7	54.6
		0.278	55.5	
		0.266	53.2	
		0.239	47.8	
Chinese cabbage	0.50	0.502	100.3	94.2
		0.515	102.9	
		0.480	96.0	
		0.388	77.6	
Unpolished rice	0.50	0.375	74.9	65.9
		0.339	67.8	
		0.292	58.3	
		0.313	62.5	
Green tea	0.50	0.424	84.8	83.7
		0.413	82.5	
		0.427	85.4	
		0.410	82.0	

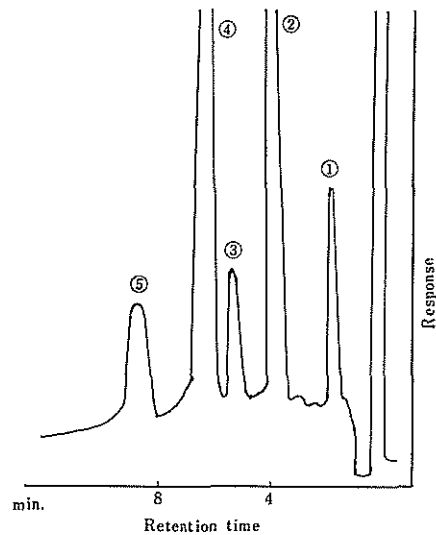
ミルオキシムを分離することがむづかしいばかりでなく、キャベツ、はくさいの分析では試料に含まれている成分と同じ保持時間を示すピークが重なって、ECDによると無散布区ですら0.56ppmのような値を示す。薄層クロマトグラフィーによるクリンアップをおこなっても、なお0.12ppmを示す。ECDを用いた昇温クロマトグラフィーによれば、これらの不純物を分離することはできるけれども、別のピークが混同しやすくなり、またクロマトグラフィーの条件を厳密にする必要があるなど、熟練を要する。MCDは普遍性がないばかりでなく、ECDの昇温クロマトグラフィーと同じ理由で取扱いが難しい。われわれはFPDを用いることによって、これらの問題を解決することができた。

1.4.2 検出限界

MCDでは0.02ppm、ECDでは0.1ppm、ECD昇温クロマトグラフィーでは0.05ppmであるが、FPDでは0.001ppmとすることができた。

1.4.3 回収率

供試作物に0.5ppm添加した場合の回収率を第1表に。

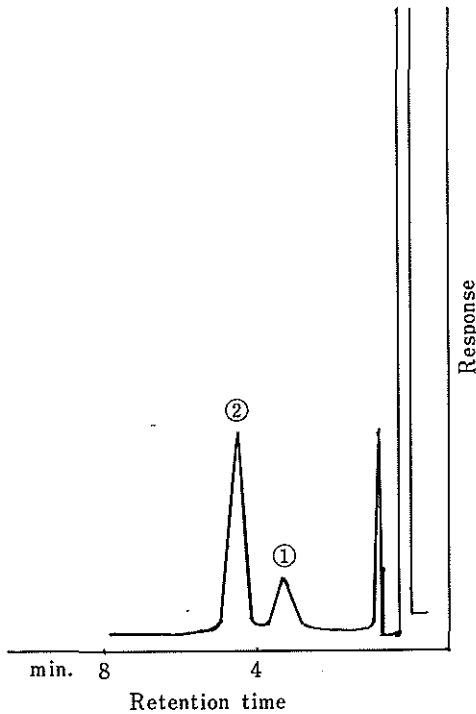


第1図 はくさいのガス chromatogram
Fig. 1. Gas chromatogram of Chinese cabbage
①, ②, ④, ⑤: unidentified peaks
③: Mesomil

第2表 玄米中のメソミルの残留量

Table 2. Residue amounts of Mesomil on and in unpolished rice grains

Sample	Application date (1969)	Application	Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue (ppm)	
					Found	Average
Shiga	Control	0	9.29		<0.001	<0.001
	8.12	1	"	67	<0.001	"
	8.12, 8.19	2	"	60	<0.001	"
Miyagi	Control	0	10.6		<0.001	<0.001
	8.9	1	"	83	<0.001	"
	8.1, 8.9	2	"	83	<0.001	"
	8.1, 8.9, 8.16	3	"	76	<0.001	"



第2図 玄米のガスクロマトグラム

Fig. 2. Gas chromatogram of unpolished rice grains

①: unidentified peaks ②: Mesomil

示す。はくさいの回収率は高く、りんご、玄米は低く、みかん、緑茶では良好であった。作物により回収率が異なるのは、作物により吸着の程度が異なるほか、エマルジョン形成の状況の差によって分離が不十分な場合ができるためと思われる。

1.4.4 ガスクロマトグラム

第1図にはくさいの場合、第2図に玄米の場合のガスクロマトグラムを示す。FPD検出器はイオウ化合物を選択的に検出するから、はくさいなどには多種のイオウ化合物の成分が含まれていることがわかる。なお、イオウ化合物は米やりんごには少ない。

2 残留量分析結果

2.1 玄米

ほ場：宮城農試，滋賀農試

薬剤散布量：45%水和剤1000倍液を10a当り150 l

残留分析の結果を第2表に示す。いずれの試料も検出限界以下であり、通常の散布使用では残留しない。

2.2 温州みかん

ほ場：神奈川園試根府川分場，大分津久見柑橘試

薬剤散布量：45%水和剤1000倍を10a当り500 l

みかんは皮をむき、果肉の部位を分析した。果皮に付着した量は測定していない。散布日より試料採取まで40日以上経ている。残留分析の結果を第3表に示す。いずれの試料も0.001ppm以下の残留量である。

2.3 緑茶

ほ場：三重農試茶業分場，静岡茶試

薬剤散布量：45%水和剤1000倍を10a当り180 l

残留分析の結果を第4表に示す。いずれの試料も21日

第 3 表 温州みかん中のメソミルの残留量

Table 3. Residue amounts of Mesomil on and in orange

Sample	Application date (1969)	Application	Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue (ppm)	
					Found	Average
Ōita	Control	0	11.20		<0.001	<0.001
	7.26, 8.18, 9.10, 9.30	4	11.10	41	<0.001	<0.001
	7.26, 8.18, 9.10, 9.30	4	11.20	51	<0.001	<0.001
	7.26, 8.18, 8.30, 9.10, 9.20, 9.30	6	11.10	41	<0.001	<0.001
	7.26, 8.18, 8.30, 9.10, 9.20, 9.30	6	11.20	51	0.001, 0.001	0.001
Kanagawa	Control	0	12.12		<0.001	<0.001
	7.1, 7.17, 8.27, 9.25	4	11.21	57	<0.001	<0.001
	7.1, 7.17, 8.27, 9.25	4	12.12	78	<0.001	<0.001
	7.1, 7.17, 8.5, 8.27, 9.10, 9.30	6	11.21	57	0.001, <0.001	0.001
	7.1, 7.17, 8.5, 8.27, 9.10, 9.30	6	12.12	78	0.001, 0.003	0.002

第 4 表 緑茶中のメソミルの残留量

Table 4. Residue amounts of Mesomil on and in green tea

Sample	Application date (1969)	Application	Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue (ppm)	
					Found	Average
Mie	Control	0	5.21		<0.001	<0.001
	4.30	1	"	21	0.001, 0.001	0.001
	5.7	1	"	14	0.064, 0.031	0.048
	5.14	1	"	7	0.105, 0.061	0.083
	5.14, 5.7	2	"	7	0.200, 0.208	0.204
	5.7, 4.30	2	"	14	0.168, 0.166	0.170
Shizuoka	Control	0	7.4		<0.001	<0.001
	6.13	1	"	21	<0.001	<0.001
	6.20	1	"	14	0.027, 0.045	0.036
	6.27	1	"	7	0.315, 0.487	0.401
	Control	0	8.15		<0.001	<0.001
	7.18	1	"	27	<0.001	<0.001
	7.25	1	"	21	0.001, 0.001	0.001
	8.1	1	"	14	0.080, 0.040	0.060
	8.8	1	"	7	0.160, 0.100	0.130
7.25, 8.1	2	"	14	0.280, 0.150	0.220	
8.1, 8.8	2	"	7	0.330, 0.330	0.330	

経過すると残留量が 0.001ppm 以下になる。散布回数が多くなると残留量も多く、消失の期間も長くなる。散布時期の差は 1 番茶 (5.21 採集)、2 番茶 (7.4 採集)、3 番茶 (8.15 採集) の例でわかるが、14 日経過すれば 1 回

散布区では 0.036ppm~0.060ppm になる。しかし、2 番茶で 7 日後に 0.401ppm であったが、14 日後には 0.036ppm に減少した。雨などの気象の影響によるものであろう。1 番茶、3 番茶では 14 日後では 7 日後の残留量の

第5表 りんご中のメソミルの残留量

Table 5. Residue amounts of Mesomil on and in apple

Sample	Application date (1969)	Application	Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue (ppm)	
					Found	Average
Nagano	Control	0	10.2		<0.001	<0.001
	7.20, 8.22	2	9.19	28	0.046, 0.046	0.046
	7.20, 8.22	2	10.6	45	0.023, 0.022	0.023
	7.4, 8.7, 9.5	3	10.6	31	0.077, 0.046	0.062
	7.4, 8.7, 9.5	3	10.20	45	0.046, 0.046	0.046
Aomori	Control	0	8.11		<0.001	<0.001
	7.3, 8.4	2	8.11	7	0.080, 0.080	0.085
	7.3, 8.4	2	8.18	14	0.070, 0.070	0.070
	7.3, 8.4, 9.4	3	10.4	30	0.143, 0.185	0.164
	7.3, 8.4, 9.4	3	10.18	45	0.058, 0.038	0.048

第6表 はくさい中のメソミルの残留量

Table 6. Residue amounts of Mesomil on and in Chinese cabbage

Sample	Application date (1969)	Applicatim	Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue (ppm)	
					Found	Average
Tokyo	Control	0	11.25		<0.001	<0.001
	11.9, 11.17	2	11.25	7	0.802	0.802
	11.9, 11.17	2	12.3	14	0.353, 0.299	0.326
	10.24, 11.1, 11.9, 11.17	4	11.25	7	0.486, 0.425	0.456
	10.24, 11.1, 11.9, 11.17	4	12.3	14	0.248, 0.274	0.261
Saitama	Control	0	11.19		<0.001	<0.001
	10.18, 11.12	2	11.19	7	0.196, 0.222	0.209
	10.18, 11.12	2	11.26	14	0.221, 0.199	0.210
	10.11, 10.18, 11.5, 11.12	4	11.19	7	0.419, 0.466	0.443
	10.11, 10.18, 11.5, 11.12	4	11.26	14	0.338, 0.327	0.330

50%になり、さらに1週間経つと検出限界に近く、消失が早い方である。このことはこの農薬の特徴であろう。

2.4 りんご

ほ場：青森りんご試南部支場（品種：祝）、長野 園試（品種：紅玉）

薬剤散布量：45%水和剤1000倍を1樹に30 l

残留分析の結果を第5表に示す。散布回数が多くなると残留量も増加する。45日後でも検出され、農薬の消失が遅い。緑茶の場合と異なり樹の葉によって日光、雨な

どの影響が少なく、長く残留する。また品種の相異により残留量が異なるようである。これはりんごの表面の凹凸により付着量が異なり、付着量が少なくなると消失が遅いようである。

2.5 はくさい

ほ場：埼玉園試、日本植物防疫協会圃場（東京都小平市）

薬剤散布量：45%水和剤1000倍を10 a 当り100~150 l 残留分析の結果を第6表に示す。埼玉県の場合は散布

回数が多くなると残留量も多くなるが、東京都の場合は逆の結果が得られた。この結果は薬剤の散布量と、付着むらが原因であろう。東京都の方が消失が早く、埼玉県で遅い結果が得られた。この試験では2週間後でもかなりの残留量が認められた。

要 旨

メソミルのはくさい、りんご、玄米、緑茶、温州みかんの残留分析をおこなった。ガスクロマトグラフ検出器として、炎光光度型が検出感度がよく、選択性が優れ、マイクロメトリック検出器で検出できない微量を検

出できた。作物によって残留の傾向が異なり、緑茶では消失は早いが、りんごでは遅く、玄米、温州みかんの果肉では収穫時に検出されなかった。分析法の回収率はみかん、はくさい、緑茶で良好であった。

文 献

- 1) PEASE, H. L. and KIRKLAND, J. J. : J. Agr. Food Chem., 16 : 554 (1968)
- 2) Du Pont : Tentative method of analysis for "Lannate insecticide"

Summary

Residue Analysis of Mesomil in Crops

By Tetuki KAWAHARA and Hirotoishi MAEDA

Residue analysis of Mesomil was carried out in and on orange, apple, Chinese cabbage, unpolished rice grain and green tea by flame photometric detector gas chromatography.

The flame photometric detector was superior in sensitivity and selectivity to microcoulometric detector or electron capture detector in analysis of Mesomil.

Residues of Mesomil on and in the crops were

decreased in different ways. Disappearance of Mesomil in and on cabbage and green tea was fast and that of apple was moderate.

Amounts of Mesomil in and on unpolished rice grains and orange were below 0.001 ppm at the harvest time.

The recovery of Mesomil was good in orange, Chinese cabbage and green tea.

作物体中の農薬の残留量 (ヒドロキシイソキサゾール, プラナビン, ペノミル, バーナレート, NH-6967)

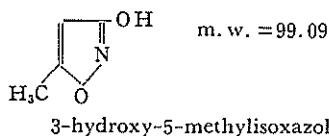
川原 哲城・石井 康雄・渡辺 孝弘・藤本 雄一・中村 広明

個々の作物について、それぞれの農薬の残留量を調査しておくことは、毒性的見地からADIを定め、同時に残留許容量を設定し、これにともない適正な使用基準をつくるのに重要なことである。

当所では新規化合物の農薬について、微量分析法の研究をおこない、その結果を応用して若干の作物について、残留量の測定を実施している。本報では、ヒドロキシイソキサゾール、プラナビン、ペノミル、バーナレート、NH-6967の作物残留量の定量を行なった結果について報告する。

1 玄米のヒドロキシイソキサゾールの残留量

ヒドロキシイソキサゾール



対象作物：水稻

ほ場：秋田農試、宮城農試

薬剤散布量：30%乳剤の500倍液を1m²当り3l散布

分析法

中村¹⁾らの方法に準じ、玄米をコーヒーミルで粉碎し、50メッシュぐらいにし、アセトン抽出溶媒として、ソックスレー抽出する。溶媒を留去したのち、ヘキサン-アセトニトリル分配をおこない、脂肪を除き、ついで Sephadex LH-20を用いてカラムクロマトでクリンアップし、りん酸エステルに誘導したのち、塩化メチレンで抽出し、蛍光光度型検出器付ガスクロマトグラフィーで定量した。

分析結果

ヒドロキシイソキサゾールはそのままではガスクロマトグラフィーで検出感度が低いので、りん酸エステル化して定量をおこなう。この際、技術的に問題になるのは反応時間と放置であり、これを分析法記載通り行なわないとよい結果が得られない。

分析結果を第1表に示す。

ヒドロキシイソキサゾールは土壌殺菌剤であり、散布は収穫日より150日以前であるので玄米中では検出限界以下となり、無散布区と同様検出限界以下であった。

検出限界は0.05ppmで、0.406ppmの回収率は、56.19%、59.39%、76.15%、83.06% (平均68.19%)と変動が大きいことがわかった。

第1表 ヒドロキシイソキサゾールの玄米中の残留量
Table 1. Residue amounts of Hydroxyisoxazol in and on unpolished rice grains

Sample	Application		Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue(ppm)	
	date (1969)	Application			Found	Average
Akita	Control	0	9.26		<0.05	<0.05
	4.10	1	"	169	"	"
	4.10, 4.19	2	"	160	"	"
Miyagi	Control	0	10.4		<0.05	<0.05
	4.21	1	"	166	"	"
	4.21, 5.6	2	"	151	"	"

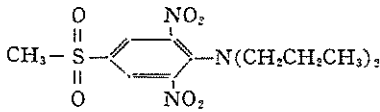
第 2 表 プラナビンの玄米とかんしょ中の残留量

Table 2. Residue amounts of Planavin in and on unpolished rice grains and sweet potato

Sample	Application date (1969)	Application	Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue(ppm)	
					Found	Average
Unpolished rice grains	Nagano	Control	0	10.16	<0.06	<0.06
		5.10	1	10.16	159	"
	Tochigi	Control	0	10.10	<0.06	<0.06
		5.16	1	10.10	148	"
Sweet potato	Chiba	Control	0	10.2	<0.06	<0.06
		6.23	1	"	101	"
	Nagasaki	6.23	1	"	101	"
		Control	0	11.7	<0.06	<0.06
6.20	1	"	140	"		

2 玄米, かんしょ中のプラナビンの残留量

プラナビン



m. w. = 345.15

4-(methylsulfonyl)-2,6-dinitro-*N,N*-dipropylaniline

○対象作物：水稻

ほ場：長野農試, 栃木農試

処理量：50%水和剤, 10a 当り 200g を土壤に処理する。

○対象作物：かんしょ

ほ場：千葉暖地園試, 長崎農業センター

処理量：50%水和剤, 10a 当り 200g を土壤に処理する。

分析法

シエル化学の方法²⁾に準じ, 玄米とかんしょの水洗いしたものを粉碎またはホモジネートしたものにヘキサン, イソプロパノール混合液(4:1)を加えて抽出し, 抽出液を水洗する。ヘキサン抽出液を濃縮して, 活性炭を加えて振とうし, ろ紙でろ過し, ろ液を濃縮する。これをガスクロマトグラフィー(ECD)で定量した。

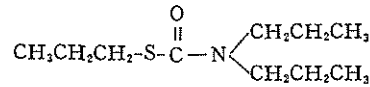
分析結果

分析結果を第 2 表に示す。プラナビンは土壤施用除草剤であり, 収穫までの期間が長いので, 作物中には検出されなかった。

検出限界は 0.06ppm で, 玄米における回収率は 0.5 ppm 添加で 92.6%, 106.6% (平均 99.6%) と良好であったが, かんしょでは 0.5ppm 添加で 67.3%, 0.8ppm 添加で 49.0% と悪い。これはでん粉による吸着によるものらしい。

3 とまと, いちごのバーナレートの残留量

バーナレート



m. w. = 203.36

S-propyl dipropylthiocarbamate

○対象作物：とまと

ほ場：埼玉園試, 岐阜農試

薬剤施用量：5%粒剤, 10a 当り 4kg

○対象作物：いちご

ほ場：埼玉園試, 栃木農試

薬剤施用量：5%粒剤, 10a 当り 4kg

分析法

とまとのホモジネートを水で抽出し水蒸気蒸留をおこない, 留出部を塩酸で酸性にしてイソオクタンで抽出し脱水後, ガスクロマトグラフィー(蛍光光度型検出器)で定量した。

分析結果

MCD 検出器³⁾では感度が低く, FID⁴⁾では他物質

第3表 パーナレートのとまといちご中の残留量

Table 3. Residue amounts of Vanalate on and in tomato and strawberry

Sample	Application date (1969, 1970)	Application	Sampling date (1970)	Interval between application and sampling (days)	Residue(ppm)		
					Found	Average	
Tomato	Control	0	5.25		<0.01	<0.01	
	Saitama	1	5.25	69	"	"	
		1	6.15	90	"	"	
	Gifu	Control	0	5.30		<0.01	<0.01
		1	5.30	55		"	"
		1	6.15	71		"	"
Strawberry	Control	0	4.4		<0.01	<0.01	
	Saitama	2	4.4	77	"	"	
		2	4.17	90	"	"	
	Tochigi	Control	0	4.14		<0.01	<0.01
		2	4.14	64		"	"
		2	5.7	78		"	"

第4表 NH-6967 の玄米中の残留量

Table 4. Residue amounts of NH-6967 in and on unpolished rice grains

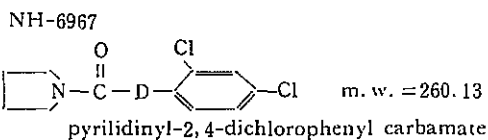
Sample	Application date (1969)	Application	Sampling date (1969)	Interval between application and sampling (days)	Residue(ppm)	
					Found	Average
Tokyo	Control	0	10.22		<0.02	<0.02
	6.25	1	"	119	"	"
Hiroshima	Control	0	10.20		<0.02	<0.02
	7.3	1	"	109	"	"

による妨害があるのでクリンアップの操作を加える必要があり煩雑である。そこでFPDを用いた。その結果は、感度もよく、操作も簡単である。

分析結果を第3表に示す。パーナレートは土壌処理の除草剤であり、土壌処理後、作物の収穫までに55日以上を経ているので、作物に検出されなかった。

FPDを用いたガスクロマトグラフィーによる検出限界は0.01ppmであった。回収率はいずれも、0.15ppm添加で、とまとで88.0%、96.0% (平均92.0%)、いちごで99.0%、93.0% (平均96.0%) と良好であった。

4 玄米のNH-6967の残留量



対象作物：水稲

ほ場：植調研（埼玉県羽栗市），広島農試，

薬剤施用量：5%粒剤，10a 当り4kg

分析法

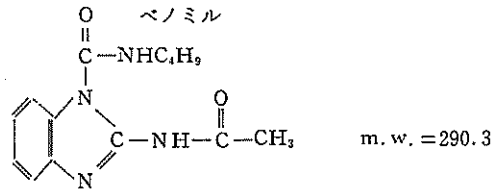
山根⁹⁾らの方法に準じ、玄米を粉砕し、ベンゼンで抽出してから、ベンゼン抽出液を濃縮する。フロリジルでクリンアップしたのち、溶出液を濃縮して、ガスクロマ

トグラフイー (ECD) で定量した。

分析結果

分析結果を第 4 表に示す。NH-6967 はカーバメート系除草剤であり、土壌処理後、収穫までの期間が長い場合、玄米中には検出できなかった。検出限界は 0.02ppm で、0.08ppm 添加の回収率は 94.7%、95.5% (平均 95.1%) と良好であり、バラツキも少ない。

5 温州みかん, 和なし, ぶどう, 玄米のベノミルの残留量



1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazole carbamic acid, methyl ester

第 5 表 ベノミルの温州みかん, 和なし, ぶどう, 玄米中の残留量

Table 5. Residue amounts of Benomyl in and on orange, japanese pear, grape and unpolished rice grains.

Sample	Application date (1968)	Application	Sampling date (1968)	Interval between application and sampling (days)	Residue(ppm)	
					Found	Average
Orange	Control	0	9.9		0.31, 0.46	0.39
	Miyazaki 7.15, 7.29	2	"	42	0.23, 0.25	0.24
	7.15, 7.29, 8.9	3	"	31	0.21, 0.44	0.32
Hiroshima	Control	0	11.13		0.21, 0.19	0.20
	7.12, 8.1	2	"	104	0.11, 0.16	0.13
	7.12, 8.1, 9.2	3	"	72	0.12, 0.25	0.19
Japanese pear	Control	0	8.29		0.074, 0.063	0.069
	7.3, 7.15, 7.24	3	"	36	0.222, 0.230	0.226
	7.3, 7.15, 7.24	3	9.13	51	0.196, 0.133	0.165
	7.3, 7.8, 7.15, 7.19, 7.24, 7.29	6	8.29	31	0.218, 0.238	0.228
	7.3, 7.8, 7.15, 7.19, 7.24, 7.29	6	9.13	46	0.202, 0.222	0.212
Ibaragi	Control	0	9.3		0.065, 0.069	0.067
	6.10, 6.20, 6.30	3	"	65	0.103, 0.072	0.088
	6.5, 6.10, 6.15, 6.20, 6.25, 6.30	6	"	65	0.130, 0.158	0.144
Okayama	Control	0	8.14		0.086, 0.090	0.088
	7.3, 7.17, 7.24	3	"	21	1.14, 1.13	1.14
	7.3, 7.17, 7.24, 7.31, 8.7	5	"	7	2.07, 2.22	2.15
Yamanashi	Control	0	8.17		0.064, 0.112	0.088
	7.7, 7.17, 7.28	3	"	20	2.19, 2.66	2.43
	6.27, 7.7, 7.17, 7.28, 8.3, 8.10	6	"	7	4.02, 4.35	4.19
Aichi	Control	0	10.22		0.025, 0.025	0.025
	8.28, 9.4	2	"	48	0.025, 0.026	0.026
	8.28, 9.4, 9.9	3	"	43	0.061, 0.066	0.063
Hokkaido	Control	0	10.3		0.020, 0.019	0.020
	7.26, 8.10	2	"	54	0.082, 0.078	0.080
	7.12, 7.26, 8.10, 8.25	4	"	39	0.130, 0.128	0.129
	6.25, 7.12, 7.26, 8.10, 8.25, 9.10	6	"	23	0.116, 0.139	0.128

○対象作物：温州みかん

ほ場：宮崎総合農試，広島農試
薬剤散布量：50%水和剤，1500倍

○対象作物：和なし

ほ場：富山農試，茨城農試

○対象作物：ぶどう

ほ場：岡山農試，山梨農試

○対象作物：水稻

ほ場：愛知農試，北海道農試

分析法

PEASE⁶⁾らの方法に準じておこなった。

粉碎またはホモジネートした試料を酢酸エステルで抽出し，n-ヘキサン-水で分配して，アルカリ加水分解する。生成した2-アミノベンズイミダゾールを酢酸エチルで抽出，濃縮して，励起波長283m μ ，測定波長318m μ でけい光分析する。みかんの場合には quenting 100%のため，けい光分析では測定できない。この場合は臭素反応させて比色法で測定した。

分析結果

温州みかん：比色分析をおこなった。この方法は感度が悪く，無処理区でも，0.2~0.4ppmの値を示した。散布区と無処理区では差は認められず残留は認められない。

検出限界は，0.5ppmで，0.5ppm添加の回収率は平均60%であった。

和なし：けい光分析をおこなった。散布回数が多いほど残留量は多く，日が経つにつれ，残留量は減少するが，65日後でも0.144ppmが認められた。

検出限界は0.05ppmで，0.3ppm添加の回収率は93%であった。

ぶどう：けい光分析をおこなった。散布回数が多いほど残留量も多く，また経過日数が長くなれば残留量は減

少した。残留量の減少は比較的ゆるやかであった。

検出限界は0.05ppmで，0.25ppm添加の回収率は平均92.0%であった。

玄米：けい光分析をおこなった。散布回数が多いほど，経過日数は短いほど残留量が多く，北海道の方が愛知より残留量が多かった。

検出限界は0.05ppmで，0.5ppm添加の回収率は平均101%であった。

要 旨

ヒドロキシイソキサゾール，プラナビン，バーナレート，ベノミル，NH-6967の作物残留を検討した。

ヒドロキシイソキサゾール（玄米），プラナビン（玄米，甘しょ），バーナレート（とまと，いちご），NH-6967（玄米），ベノミル（温州みかん）では検出限界以下で無処理区と変わらず，残留は認められなかった。

ベノミルのぶどう，和なし，玄米の残留量は散布回数が多く，経過日数が短いほど残留量が多い。ベノミルの消失は比較的ゆるやかであった。

文 献

- 1) 中村利家，上村昭二，岩崎志津子，西川実：農薬生産技術 No.22（補）：19（1970）
- 2) シェル化学KK：私信
- 3) ADELSON, B. J. and PATCHETT, G. G.：私信（1964）
- 4) 市川正：私信（1970）
- 5) 山根藤寿，鈴木敏雄，谷口幸男：私信（1969）
- 6) PEASE, H. L. and GARDINER, J. A.：Du Pont confidential

Summary

Pesticide, Fungicide and Herbicide Residues on and in Food Crops.

By Tetuki KAWAHARA, Yashuo ISHII, Takahiro WATANABE, Yūichi FUJIMOTO
and Hiroaki NAKAMURA

The residue levels of Hydroxyisoxazol in unpolished rice grains immediately after harvest are shown in Table 1. No sample contained higher level than 0.05 ppm.

The residue levels of Planavin herbicide in unpolished rice grains and sweet potato in the harvest time are shown in Table 2. The Planavin used by soil treatment are below 0.06 ppm in any sample.

The residue levels of Vernam herbicide on and in tomato and strawberry are shown in Table 3. The Vernam was used by soil treatment. In the harvest time, all sample contained below 0.01ppm.

Recovery was 92.0% at 0.15ppm level in tomato

and was 96.0% at 0.15ppm in strawberry.

The residue levels of NH-6967 herbicide in unpolished rice grains are shown in Table 4. It is a carbamate type herbicide and used by soil treatment. All the samples contained below 0.02 ppm. Recovery was 95.1% at 0.08ppm level in unpolished rice grains.

The residue levels of Benomyl on and in orange, Japanese pear, grape and unpolished rice grains are shown in Table 5.

Orange was analyzed by colorimetric method and the other crops were by fluorometric method. Disappearance of Benomyl was moderate.

なすによるひ素および鉛の土壌からの吸収移行について

渡辺 孝弘・藤本 雄一・中村 広明

土壌に含まれる農薬がその土壌で栽培された作物体に吸収される場合があることは既に認められていることであるが、作物の種類によって、また農薬の種類によって吸収形態が異なることが予想される。著者らはひ素および鉛の作物体による吸収・移行に関する研究を続けている。前報¹⁾は温室栽培のきゅうりについての調査であるが、今回は露地栽培のなすについて報告する。なお、当所のほ場の土壌はかなりのひ素および鉛を含有しているので、位置によるバラツキも大きいと思われる。また、大量のひ素および鉛の施用による土壌汚染をさけるため、ひ素および鉛の施用量を極度に大きくすることをひかえた。したがって、葉量と吸収との関係は別途に鉢試験で追求することとし、本報では土壌に施用したひ素および鉛のなすの体内への吸収・移行の消長を主な調査対象とした。

実験材料と方法

栽培法：なすの栽培は農業検査所内のほ場において、予め仕立てたなすの苗を1本ずつ植えて露地栽培をした。開花期に一定量のひ素および鉛の溶液を土壌中に灌注した。なお、アブラムシ予防のため、MEP乳剤50%の1,000倍希釈液を150 l /10aの割合で1回散布した。

試験区：試験区は無処理区と処理区に大別し、各区は畦長10m、畦幅90cm、株間45cmになす20本を植え付けた。処理区はさらに2つに分け、第1の区には1個体当りひ素10mgに相当する亜ヒ酸溶液10 ml 、1個体当り鉛3mgに相当する硝酸鉛溶液30 ml 施用し、第2の区には亜ヒ酸溶液20 ml （ひ素1個体当り20mg相当）および硝酸鉛溶液20 ml （鉛1個体当り2mg相当）を施用した。

分析部位：ひ素および鉛の灌注後、8日目、21日目、39日目、55日目および69日目の各区の果実を採取し、それぞれ、ひ素および鉛の分析に供した。また、69日目には各区の植物体を果実、葉、茎（鉛の場合は上部と下部に分ける）および根に分けて分析に供し、また各区の土壌（ひ素の場合は上層と下層に分ける）についても分析

を行なった。

定 量 法

ひ素の定量法²⁾：果実、葉、茎はミキサーにかけて粉碎し、根は風乾させて、土壌をよく落とし（水洗はしない）、ミキサーで粉碎する。粉碎した果実、葉、茎は20g、根は5gを500 ml 分解びんにとり、硫酸で分解する。ただし、葉、茎、根には過塩素酸(70%)10 ml を加えて分解する。その後、水を加えて100 ml に定容して試験溶液とする。また、土壌は風乾して14メッシュのふるいでふるいとり、その5gを500 ml の分解びんにとり、硫酸および過塩素酸(70%)で分解した後、硫酸で煮沸した17G3のガラスフィルターでろ過し、ろ液に水を加えて100 ml に定容して、これを試験溶液とする。以下GUTZEIT法によりひ素を定量する。すなわち、GUTZEIT装置を用いて試験溶液（果実、葉、茎は5 ml 、根は2 ml ）にメチルオレンジ試液を指示薬として、アンモニア水で中和して、塩酸(1:1)5 ml 、1Nヨウ化カリウム5 ml および $1/10$ N塩化第一スズ・塩酸溶液5 ml を加える。10分間放置した後、水を加えて40 ml とし、砂状亜鉛（無ひ素）2gを加え、呈色試験紙をつけて、直ちに装置をセットする。1時間放置した後、別に同時に作成した亜ヒ酸の標準呈色試験紙と肉眼比色して、亜ヒ酸(As₂O₃)の含量を求める。

鉛の定量法³⁾：果実、葉はミキサーで粉碎し、茎、根（水洗して、風乾する）は細かく切断して供試した。果実40g、葉20g、茎20g、根5gをそれぞれバイレックス製三角フラスコにとり、赤外線ランプとホット・プレートで充分に乾燥する。次に、これらを電気炉に入れ、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、灰分を水で潤おし、塩酸2~4 ml 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おし、蒸発乾固して塩酸を除く。乾固物を0.1N過塩素酸溶液10 ml で溶出し、にごりのある場合はろ過して、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(-0.47V, 対極水銀池)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。

土壤中の鉛の定量法³⁾: 乾燥した土壌 2g をバイレックス製三角フラスコにとり、電気炉で 400~500°C で 4 時間加熱する。冷後、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してろ過する。3 回にわけて、熱水でフラスコ内を洗滌してろ過し、全ろ液が 100~150ml になるようにする。このろ液が酸性になるまで濃塩酸を注意して加える。液体を蒸発させたのち、110~120°C にて 1.5 時間乾燥させ、粉碎する。濃塩酸 5ml, 水 5ml 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) を用いてろ過し、残渣を洗滌してろ液を 100~120ml にする。このろ液に 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。沈澱物を SO_4^{--} の反応がなくなるまで水洗したのち、一定量の濃塩酸で溶解し、0.02M 塩化第二鉄 3~4 滴と水 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 10ml に定容して試験溶液を作成し、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, 対極水銀池)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、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

ひ素および鉛を土壌処理したなすの各部位ならびに栽培土壌の分析結果は第 1 表 (ひ素) および第 2 表 (鉛)

第 1 表 なすの部位別のひ素の含有量

Table 1. Arsenic content in fruit, leaf, stem and root of eggplant, and soil

(ppm)

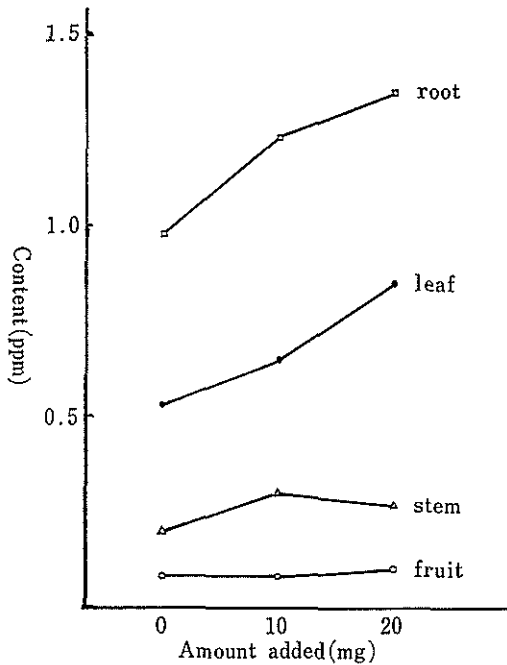
Amount added (mg/plant)	Fruit		Leaf		Stem		Root		Soil			
	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Upper layer		Lower layer	
									Found	Mean	Found	Mean
None	0.08 0.08	0.08	0.50 0.55	0.53	0.20 0.20	0.20	1.00 0.95	0.98	11.5 12.5	12.0	13.0 13.0	13.0
10	0.07 0.09	0.08	0.67 0.63	0.65	0.30 0.30	0.30	1.20 1.25	1.23	12.0 12.5	12.3	14.3 14.5	14.4
20	0.10 0.10	0.10	0.85 0.85	0.85	0.25 0.28	0.27	1.30 1.40	1.35	12.0 12.0	12.0	15.0 15.8	15.4

第 2 表 なすの部位別の鉛の含有量

Table 2. Lead content in fruit, leaf, stem and root of eggplant, and soil

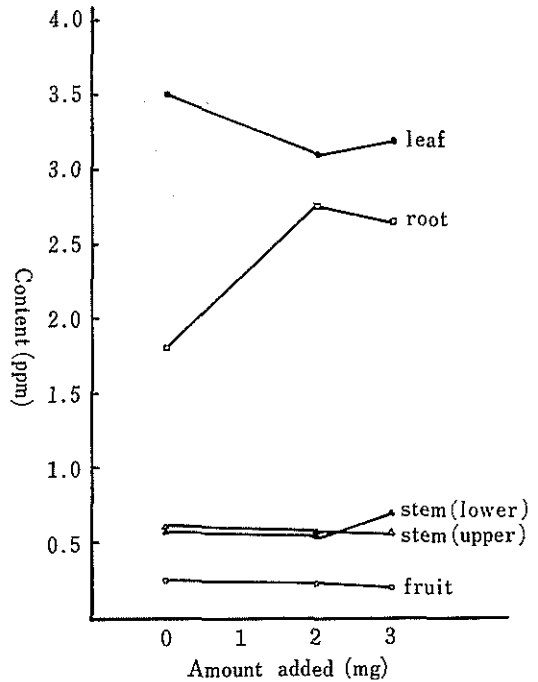
(ppm)

Amount added (mg/plant)	Fruit	Leaf		Stem		Root		Soil	
		Found	Mean	Upper part	Lower part	Found	Mean	Found	Mean
	Found			Found					
None	0.24	3.50	3.50	0.61	0.57	1.80 1.80	1.80	38.6 33.9	36.3
2	0.23	3.20 3.00	3.10	0.57	0.56	3.00 2.52	2.76	37.4 38.6	38.0
3	0.20	3.20 3.20	3.20	0.57	0.57	2.52 2.76	2.64	40.1 43.0	41.6



第1図 亜ヒ酸の添加量と部位別のひ素の含有量

Fig. 1. Relationship between amount added of arsenious acid in soil and arsenic content in fruit, leaf, stem and root of eggplant.



第2図 鉛の添加量と部位別の鉛の含有量

Fig. 2. Relationship between amount added of lead in soil and lead content in fruit, leaf, stem and root of eggplant.

のとおりである。分析値は試料1g中に含まれるひ素(亜ヒ酸として示す)および鉛の μg をppmとして表示してある。また、添加量と部位別の含有量の関係を第1図(ひ素)および第2図(鉛)で示した。

ひ素の部位別分布はその含有量が根(無処理区0.98ppm, 処理区1.20~1.40ppm), 葉(無処理区0.53ppm, 処理区0.63~0.85ppm), 茎(無処理区0.20ppm, 処理区0.25~0.30ppm), 果実(無処理区0.08ppm, 処理区0.07~0.10ppm)の順に低くなり, 処理区では添加量が多い程, 含有量も多い傾向がみられるが, 最も低い果実での含有量は処理区と無処理区との間に差が認められなかった。

鉛の場合は葉(無処理区3.50ppm, 処理区3.00~3.20ppm), 根(無処理区1.80ppm, 処理区2.52~3.00ppm), 茎(無処理区: 上部0.61ppm・下部0.57ppm, 処理区: 上部0.57ppm・下部0.56~0.57ppm), 果実(無処理区0.24ppm, 処理区0.20~0.23ppm)の順に含有量が低くなっているが, 処理の影響が認められたのは根だけであった。

また、土壌については、ひ素は上層の土壌では無処理区が12.0ppm, 処理区が12.0~12.3ppmとほとんど変わらず, 下層の土壌では無処理区が13.0ppm, 処理区が14.0~15.4ppmと処理区が高くなっている。鉛は無処理区が36.3ppm, 処理区が38.0~41.6ppmと処理区が高く, しかも, いずれもかなり多く検出された。

上記の結果から, 共通して判断されるのは, ひ素および鉛のいずれも果実には他の部位に比べて含量が少ないことである。また, 葉にもかなり蓄積する傾向があることは前報¹⁾のきゅうりと同様であった。しかし, きゅうりと若干異なった点も認められた。

それは, ひ素の場合はきゅうりでは茎にあまり残留することなく, 果実とほぼ同じ含有量であったのに対し, なすでは茎にも若干残留していて果実より多く検出された。このことは, なすの茎がきゅうりの茎とは構造的に異なるためかとも思われる。また, 部位別にみて, きゅうりよりもなすの方が相対的に含有量が少ない。

鉛の場合は, きゅうりよりもなすの方が相対的に含有量が高く検出され, ひ素の場合とは逆である。しかし,

第 3 表 なす (果実) の採取日数別のひ素の含有量

Table 3. Arsenic content of eggplant fruit harvested at different days

(ppm)

Amount added (mg/plant)	8 days		21 days		39 days		55 days		69 days	
	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean
None	0.10 0.15	0.13	0.10 0.13	0.12	0.10 0.09	0.10	0.18 0.15	0.17	0.08 0.08	0.08
10	0.20 0.25	0.23	0.18 0.22	0.20	0.17 0.15	0.16	0.20 0.20	0.20	0.07 0.09	0.08
20	0.23 0.28	0.25	0.25 0.30	0.28	0.25 0.25	0.25	0.21 0.18	0.20	0.10 0.10	0.10

第 4 表 なす (果実) の採取日数別の鉛の含有量

Table 4. Lead content of eggplant fruit harvested at different days

(ppm)

Amount added (mg/plant)	8 days		21 days		39 days		55 days		69 days	
	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean
None	0.30 0.29	0.30	0 0	0	0.05 0.03	0.04	0.02 0.04	0.03	0.24	0.24
2	0.29 —	0.29	0.02 0.02	0.02	0.03 0.07	0.05	0.06 0.06	0.06	0.23	0.24
3	0.41 0.47	0.44	0.03 0.05	0.04	0.04 0.05	0.05	0.08 0.07	0.08	0.20	0.20

土壌中の鉛含有量が、きゅうりの場合よりかなり高いことから勘案して、なすの方がきゅうりより鉛を吸収蓄積し易いとは断定し難く、さらに検討を要する。

なお、市販品の鉛の分析結果では、きゅうりが平均 0.09ppm (11点)、なすが平均 0.16ppm (3点) であって、なすの方がやや多く含有する傾向がある。土壌の上層と下層におけるひ素の含有量については上層より下層の方がやや多く検出された。また、茎の上部と下部における鉛の含有量については、ほとんど変わらず、明確な傾向は認められなかった。

果実の採取日数別のひ素および鉛の含有量の分析結果は第 3 表 (ひ素) および第 4 表 (鉛) のとおりである。この結果から、ひ素および鉛はいずれも経時的に明確な傾向は認められず、ただ、8 日目にくらべ 69 日目で僅かに減少している。なお、鉛の場合は 8 日目と 69 日目は採取後直ちに分析に供したのに対し、21 日目、39 日目、55 日目は約 2 ヶ月冷凍保存後分析したので、そのまま分析値を比較するには問題が残る。出来るだけ採取後直ちに分析に供すべきであろう。

要 旨

土壌中のひ素および鉛がなすの作物体中にどのように浸透移行するか調査した。

試験法としては、一定量のひ素および鉛を含む溶液を添加した土壌で露地栽培し、成熟した果実を日数を変えて採取して分析に供し、また、最終日には植物体を果実、葉、茎および根にわけ、併せて栽培土壌についても、それぞれ、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、ひ素はほとんど浸透移行せず、鉛は若干含有されているのに対し、葉には比較的多く浸透移行して蓄積する傾向を示した。茎にはひ素と鉛いずれも或る程度残留すると判断される。採取日数別の果実中のひ素および鉛については、経時的に明確な傾向は認められず、ただ、当初と最終の間には減少した結果になった。

文 献

- 1) 渡辺孝弘, 後藤真康: 本誌 No. 10: 57~61 (1970)

- 2) 農業生産技術 No. 20 : 43~44 (1969) 4) 衛生化学 14(3) : 133 (1968)
- 3) MILES, J. R. W. : J. Agr. Food Chem., 16 : 620~622 (1968) 5) САКХАРОВ, А. А. : Anal. Abst. 15(6) : 3648 (1968)

Summary

Absorption of Arsenic and Lead by Eggplant from Soil and Their Translocation

By Takahiro WATANABE, Yūichi FUJIMOTO, and Hiroaki NAKAMURA

Distribution of arsenic and lead in the eggplant which had been grown on the soil containing definite quantities of arsenic and lead (20~30mg/plant and 2~3mg/plant, respectively) was investigated.

When the fruits matured, the plants were divided into four parts of fruit, leaf, stem and root to be analyzed quantitatively for arsenic and lead by the GUTZET method and alternating current polaro-

graphy, respectively. The soil was also analyzed.

Arsenic and lead were hardly detected in fruit (0.08~0.10ppm and 0.20~0.24ppm, respectively), whereas detected in considerable amounts in the leaf (0.53~0.85 ppm and 3.10~3.50 ppm, respectively), in the stem (0.20~0.30 ppm and 0.56~0.70ppm, respectively), in the root (0.98~1.35ppm and 1.80~2.76 ppm, respectively) and in the soil (12.0~15.4ppm and 36.3~41.6ppm, respectively).

メモ

検定用標準物質

前号 (No.10 : 50, メモ欄) で紹介した「検定用標準物質」は、その後関係各位のご尽力によって、つぎの通り追加されている。

- 残留農薬試験用農薬標準品 (何れも容量200mg)
 - α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p, p' -DDT, o, p' -DDT, p, p' -DDE, p, p' -DDD, アルドリ
ン, ディルドリン, エンドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, EPN, MEP, マラソン,
ダイアジノン, ダイホルタン
 - 残留農薬試験用農薬標準液 (何れも10 μ g/mlトルエン溶液, 容量5ml)
 - α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p, p' -DDT, o, p' -DDT, アルドリ
ン, ディルドリン, エ
ンドリン, EPN
- なお, ケルセン, NAC (カルバリル), EDDP, PCP などが予定されている。

有機ひ素剤を散布したいちごにおけるひ素の残留

藤本 雄一・中村 広明

いちごに対する農薬残留許容量は、昭和44年12月26日付け、厚生省告示第410号で定められ、ひ素は As_2O_3 として1.0ppmとなった。同日付けで農林省が通達した農薬残留に関する安全使用基準によれば、有機ひ素を含有する製剤をいちごに使用する場合には、収穫前使用禁止期間は14日、使用回数は5回以内、使用間隔は7日以上とされている。

有機ひ素剤のうち、トリ-(ジメチルジチオカルバモイル)-アルシン(以下TTCAと略称)を有効成分とする商品名アソメートがいちごのうどんこ病防除に登録されているが、この安全使用基準をもとに散布計画を立ていちごにおける残留量の消長を調査したので報告する。

試験設計、薬剤散布指導、試料採取法などに多大のご援助をいただいた栃木県農業試験場病理昆虫部の高橋三郎部長はじめ同部の各位に厚く御礼申し上げます。

実験材料および分析法

1. 試料の栽培条件

- 1) 試験地：栃木県芳賀郡二宮町大字物井
- 2) 供試品種：ダナー
- 3) 耕種概要：トンネル栽培とし10月10日に定植、肥料は基肥としていちご専用有機質化成(10-12-10)を10a当り23kg施用、トンネル被覆は1月1日に開始し、開花は1月20日から始まった。

有機ひ素剤の散布に先だって、灰色かび病、うどんこ病、イチゴハナゾウムシの防除のために、トリアジンくん煙剤、ポリオキシンおよびDDVPくん煙剤を施用した。

2. 試験設計

1区10m²の1連制で3区、計30m²を用いた。薬剤散布と収穫の計画は第1表に示す通りである。供試薬剤としてTTCA 40%含有の有機ひ素水和剤を用い、肩掛噴霧器で10a当り150lの割合で散布した。収穫量は各処理区、各収穫期に1kg宛とし、無散布区は1回1kg収穫した。収穫物は直ちに農薬検査所へ運んで分析に供するまで-4℃の冷蔵庫へ保存した。

3. 試料の調製

いちごのへたを取り除き、ミキサーでホモジネートし、その20gを500mlケルダールフラスコに取り、熱硫酸分解した後、水を加えて100mlとする。これを試料調製液とする。

4. ひ素の定量法

Gutzert 装置¹⁾を使用して、試料調製液5mlを取り、メチルオレンジを指示薬として強アンモニア水で中和し、塩酸(1+1)5ml、1Nヨウ化カリウム溶液5ml、1.6%塩化第1スズ塩酸溶液5mlを加えて10分間放置した後、水を加えて40mlに定容して砂状亜鉛(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ヒ酸の標準呈色

第1表 TTCA剤散布および収穫計画
Table 1. Spray schedule of TTCA and harvest time in strawberry. (1970)

Block No.	TTCA used	Concentration	Application	Date of spray				Date of harvest			
				Mer. 9	Mer. 16	Mer. 23	Mer. 30	Apr. 6	Apr. 13	Apr. 20	Apr. 27
1	40%w.p.	×1000	5	do	do	do	do	do	do	do	do
2	40%w.p.	×1000	3	—	—	do	do	do	do	do	do
3	40%w.p.	×1000	1	—	—	—	—	do	do	do	do
4	Control	—	None	—	—	—	—	—	—	do	—

w. p. : Wettable powder

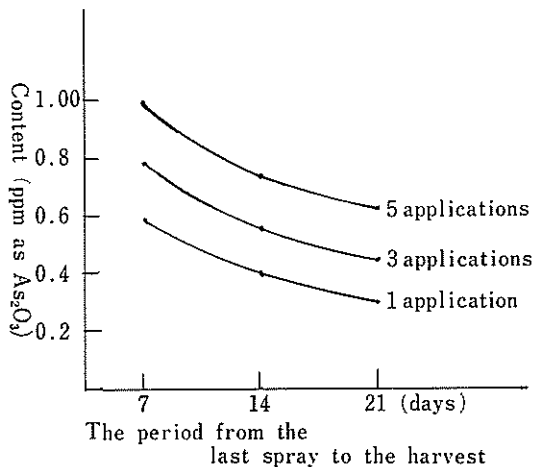
第2表 T T C A 剤散布によるひ素の残留量
Table 2. Arsenic residue in strawberry sprayed with TTCA (in ppm as As_2O_3).

Times of spray	Days from last spray to harvest	7		14		21	
		Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean
None				0.10			
				0.10	0.10		
1		0.55		0.35		0.30	
		0.60	0.58	0.40	0.38	0.28	0.29
3		0.75		0.52		0.40	
		0.80	0.78	0.55	0.54	0.45	0.43
5		1.00		0.70		0.62	
		0.98	0.99	0.75	0.73	0.60	0.61

試験紙を肉眼で比色して亜ヒ酸の含量として定量する。

結果および考察

分析結果を第2表に示す。散布後7日では許容量を越



第1図 ひ素残留量の消失

Fig. 1 Decline of arsenic residues

える危険性もあるが、安全使用基準では散布から収穫まで14日間は使用を禁止されており、散布後14日では最大散布回数5回でも許容量(1.0 ppm)を越えることはなかった。残留量の消失も21日後までは第1図に示すように直線的に消失している。したがって安全使用基準に従って使用すれば許容量を越えることはなく、安全使用基準は妥当である。

しかし、ひ素は自然界に多量に含まれているため、無散布区でも全ひ素が0.1 ppm 検出された。今後全ひ素だけでなく有機態ひ素の残留量も検討する必要がある。

要 旨

安全使用基準に従ってTTCAを散布したいちごの残留量をGUTZERT法で分析した結果、すべて許容量以下であった。したがって農薬残留に関する安全使用基準にもとづいて有機ひ素剤を使用すれば安全である。

文 献

- 1) 日本食品衛生協会：食品添加物の公定書第2版

Summary

Arsenic Residue in Strawberry.

By Yūichi FUJIMOTO and Hiroaki NAKAMURA

Arsenic residue in strawberry sprayed with Tri-(dimethyldithiocarbamoyl) arsin was determined by GUTZERT method. Analytical results demonstrated the residue level in the strawberry was lower than the established tolerance (1.0 ppm).

Therefore the organic arsenic fungicide was confirmed to be safe for strawberry if it is sprayed according to directions of safe use of agricultural chemical.

(5 applications, and waiting period of 14 days.)

アズキノウムシによる土壤施用殺虫剤の簡易スクリーニング法

西内 康浩・杉本 渥*

多くの殺虫剤の中で土壤害虫に有効なことが確認されているものは比較的少ない。

土壤害虫に対する殺虫剤の効果は、まず、対象害虫に対する殺虫力の大小によって決まることはいうまでもないが、同時にその殺虫剤の土壤吸着および土壤中での分解が関係するであろう。土壤中における殺虫剤の残留、消失については化学的定量法による実験が多く行なわれている。しかし、上述のように土壤吸着が殺虫効果に関係しているとすれば、土壤中に残留する殺虫剤を完全に抽出した場合の定量値と、殺虫力との間には必ずしも平行関係を見出せないであろう。

EDWARDS¹⁾らは風乾土壤にショウジョウバエを接触させることによって土壤中のアルドリンを生物的に定量した。諏訪内²⁾は貯蔵害虫に対する γ -BHCのガス作用に関して、殺粒による γ -BHCの吸着量をアズキノウムシを用いる生物的定量法によって測定した。杉本³⁾は殺虫剤のアズキノウムシ致死薬量が、ろ紙法ではドライフィルム法に比べて大きくなることもあり、その割合が殺虫剤の種類によって異なるとことを認めた。三坂⁴⁾は殺虫剤の単用液および他剤との混合液にコクソウを浸漬し、殺虫効果を比較試験することによって、混用による殺虫効果の消失を検討した。

著者らはアズキノウムシを殺虫剤処理土壤に接触させた場合の殺虫効果を、ドライフィルム法と比較して試験

することによって、種々の殺虫剤の土壤処理効果の検討を試みた。

材料および方法

アズキノウムシは農薬検査所の恒温飼育室(28°C)で一定の飼育法⁵⁾によって累代飼育中のものを用い、実験には羽化後24時間以内の成虫を供試した。

供試した殺虫剤は第2表に示した有機塩素系8、有機りん系17、カーバメート系8、計33種類でいずれも原体をアセトンに溶解して用いた。殺虫剤の処理方法はつぎのとおりである。

1) ドライフィルム法: 直径9cmのシャーレの底面に殺虫剤の溶液を1ml注ぎ、溶媒を揮発させて殺虫剤の薄い膜を形成させた。

2) 土壤処理: 供試した土壤は農薬検査所の圃場の表土(火山灰土)で、風乾後、約1mm目のふるいを通したものをを用いた。処理方法は乾土処理と湿土処理の2種類に分けた。すなわち、乾土処理は直径9cmのシャーレの底面に供試土壤1gを薄く広げて入れ、これに殺虫剤溶液を1ml注いで浸みこませ、溶媒を揮発させた。また湿土処理は乾土処理した土壤に水を1mlずつ加えた。

殺虫剤を処理したシャーレを恒温室(28°C、関係湿度70%内外)内に置きこれに供試虫をシャーレあたり25匹

第1表 供試土壤の処理後日数と水分含量との関係(%)
Table 1. Water content of the soil under dry and wet conditions.

Condition	Days after treatment					
	0	2	4	6	8	10
Dry	14	—	—	—	—	11
Wet	56	51	46	34	25	19

* 現在熱帯農業研究センター

第2表 供試殺虫剤のアズキノウムシ致死薬量とその処理間比

Table 2. Residual contact toxicity of the insecticides to the adults of Adzuki-bean weevil by the dry film method and the soil treatments.

Insecticide	LD ₅₀ to 25 insects per dish (28°C, 72 hrs.)					Ratios of LD ₅₀			
	Immediately after treatment			7 days after treatment		Soil/dry film		7 days/0 day in soil treatment	
	Dry film	Soil		Soil		Dry	Wet	Dry	Wet
		Dry	Wet	Dry	Wet				
○DDT	6.5	15	18	25	25	2.3	2.8	1.7	1.4
○heptachlor	1.0	1.5	0.85	1.5	3.0	1.5	0.9	1.0	3.5
○aldrin	0.8	1.0	0.8	1.0	1.0	1.3	1.0	1.0	1.3
○Telodrin	0.3	0.35	0.14	0.4	0.25	1.2	0.5	1.1	1.8
○γ-BHC	0.3	0.5	0.45	0.5	0.8	1.7	1.5	1.0	1.8
dieldrin	0.22	2.0	1.0	2.5	1.0	9.1	4.5	1.3	1.0
Benzoepin(endosulfan)	0.09	0.35	0.35	0.5	1.0	3.9	3.9	1.4	2.9
endrin	0.05	1.1	0.5	1.2	1.5	22	10	1.1	3.0
○IPSP	60	75	150	100	500	1.3	2.5	1.3	3.3
○EPBP	35	30	50	50	300	0.9	1.4	1.7	6.0
○ECP	21	90	25	90	300	4.3	1.2	1.0	12
DAEP	20	21	35	40	250	1.1	1.8	1.9	7.1
ESP	7.7	50	40	80	400	6.5	5.2	1.6	10
○ethyl thiometon (disulfoton)	4.0	22	10	30	100	5.5	2.5	1.4	10
malathion	3.8	50	40	200	400	13	11	4.0	10
demeton-S-methyl	2.8	7.5	15	10	150	2.7	5.4	1.3	10
○EPN	2.5	20	35	40	70	8.0	14	2.0	2.0
○dimethoate	2.0	13	10	30	200	6.5	5.0	2.3	20
○diazinon	1.9	20	7.0	50	20	10.5	3.7	2.5	2.9
PMP	1.4	7.0	25	20	200	5.0	18	2.9	8.0
PAP (cidial)	1.2	30	12	100	100	25	10	3.3	8.3
MEP (fenitrothion)	0.8	15	5.0	40	200	19	6.3	2.7	40
MPP (fenthion)	0.7	13	7.0	20	50	19	10	1.5	7.1
Salithion	0.5	6.0	3.5	6.5	15	12	7.0	1.1	4.3
parathion	0.4	8.5	5.0	8.6	10	21	12.5	1.0	2.0
NAC (carbaryl)	33	130	90	200	500	3.0	5.5	1.7	1.5
MTMC	30	40	100	100	500	1.3	3.3	2.5	5.0
CPMC	20	25	200	150	400	1.3	1.0	6.0	2.0
PHC (arprocarb)	12	15	50	30	300	1.3	4.2	2.0	6.0
MPMC	10	30	55	50	80	3.0	5.5	1.7	1.5
MIPC	9.0	50	40	100	640	5.5	4.4	2	16
APC	5.0	6.5	25	15	300	1.3	5	2.3	12
EMPC	1.0	12	25	25	100	12	25	2.1	4.0

○ : insecticide used by soil application as contact and/or systemic insecticide in Japan.

ずつ入れ72時間後の死亡率を観測した。土壌処理については処理薬剤の残効を検討するため、シャーレを同室内に7日間放置してから供試虫を入れた場合についても同様に試験した。この間、いずれの処理方法においても殺虫剤を処理しない対照区を設けたが、72時間以内に死虫が現われることはなかった。なお、土壌処理における処理後日数の経過による土壌水分含有量の変化は第1表のとおりであった。

実 験 結 果

アズキノウムシ死亡率の観測結果から供試殺虫剤の各処理方法における LD_{50} を算出した。また、これにもとづいて各殺虫剤についてドライフィルム法と土壌処理法との間、および土壌処理法における処理直後試験と処理7日後試験の間の LD_{50} の比を求めた。その結果は第2表に示すとおりである。

第2表について、まずドライフィルム法と土壌処理法との間の LD_{50} 比を見ると、殺虫剤の種類によって著しい相違が認められた。すなわち、この比が乾土処理、湿土処理を通じて小さいものは有機塩素系の中によく、また、有機りん系殺虫剤の中にも IPSP, EPBP などが認められた。カーバメート系殺虫剤ではこの比が乾土処理では小さいが、湿土処理の場合にやや大きいものが多かった。反面、有機塩素系ではエンドリン、有機りん系ではマラソン、サリチオン、MPP パラチオンなど、カーバメート系では EMPC など、この比がきわめて大きい殺虫剤も認められた。

つぎに土壌処理法における処理直後と7日後との間の LD_{50} 比を見ると、有機塩素系殺虫剤は概してこの比が乾土処理、湿土処理を通じて小さかった。しかし、有機りん系殺虫剤17種類のうち IPSP, EPN, ダイアジノン、サリチオンおよびパラチオンを除いた12種類ではいずれも、とくに湿土処理において比が大ききな値を示した。

カーバメート系殺虫剤では MIPC と APC の湿土処理の場合を除けば概して小さな値を示した。

考 察

第2表に示したように LD_{50} の土壌処理／ドライフィルムの比、および土壌処理における7日後／直後の比は、殺虫剤の種類によって著しく異なった。第2表の供試殺虫剤名に付けた○印は、その殺虫剤がわが国で土壌害虫防除剤または土壌施用される浸透性殺虫剤として適

用されていることを示すが、これらの殺虫剤では上記2つの LD_{50} 比の双方、または一方が小さな値を示している。これに対してエンドリン、マラソン、PAP, ME P, MPP, サリチオンおよびパラチオンなど、おもに作物地上部の害虫に対する散布剤として使用されている殺虫剤は、 LD_{50} 比の双方または一方がきわめて大きな値を示している。このことから、殺虫剤の土壌施用剤としての適否には、土壌に混入された場合に殺虫力が減少する割合と、土壌中における殺虫力の持続性の大小が大いに関係していると考えられる。

本報の実験は予備的なものであり、またアズキノウムシを供試虫とする限り、実際の土壌害虫に対する殺虫力を検定することはできない。しかし、この方法は種々の殺虫剤について土壌施用剤としての適否を検討し、また土壌の性質や水分含量のちがいが殺虫力の発揮に及ぼす影響を検討する場合の、第1段階の簡易な試験法として利用できる可能性があると考ええる。

要 旨

種々の殺虫剤のアズキノウムシに対する殺虫力を、ドライフィルム法および土壌処理法によって試験し、各殺虫剤について土壌処理法／ドライフィルム法の LD_{50} 比および土壌処理における7日後／処理直後の LD_{50} 比を求めた。その結果供試殺虫剤の中で、土壌施用剤として用いられているものはいずれも、上記2つの LD_{50} 比の双方または一方が小さな値を示した。これに対して散布剤として用いられているものでは、 LD_{50} の比の双方または一方がきわめて大きな値を示した。この結果から、殺虫剤の土壌施用剤としての適否には、土壌に混入された場合に殺虫力が減少する度合、および土壌中における殺虫力持続性の大小が関係していると考えた。

文 献

- 1) EDWARDS, C. A., BECK, S. D. and LIGHTENSTEIN, E. P. : J. Econ. Entomol., 50 : 622~626 (1957)
- 2) 諏訪内正名 : 農業技術研究所報告 C 9 : 1~32 (1957)
- 3) 杉本 溥 : 応動昆 7 : 20~25 (1963)
- 4) 三坂和英 : 東京教育大学農学部紀要 No. 12 : 65~134 (1966)
- 5) 供試昆虫の飼育法 (I) : 本誌 No. 7 : 91~96 (1967)

Summary

On a Simplified Testing Method for Screening Soil Insecticides
by the Use of Adzuki-bean Weevils

By Yasuhiro NISHIUCHI and Atsushi SUGIMOTO

A various kind of insecticides were tested for their residual contact toxicity to the adults of Adzuki-bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L., under the simulated condition of soil treatment and by a dry film method. Soil treatment was performed by putting 1 g of dry soil in a petri dish, 9 cm in diameter, adding 1 ml of acetone solution of insecticide to the soil, and evaporating off acetone. To see the difference between dry and wet conditions, 1 ml of water was added to the treated soil to make the wet condition.

In Table 2 are given LD_{50} of each treatment and the ratios of a treatment to another. The ratios of LD_{50} by soil treatment to dry film method were remarkably large in several insecticides including

endrin, malathion, cidal, fenthion and parathion, but rather small in some other insecticides including heptachlor, aldrin, γ -BHC and some of organic phosphates and carbamates. The latter group of insecticides seem to be more active than the former by soil application. The ratios of LD_{50} of the test 7 days after treatment to the test immediately after the treatment were large in many of organic phosphates and carbamates, especially under the wet condition, but were small in several organic chlorinated hydrocarbons, IPSP, EPN, diazinon, parathion and carbaryl. The latter group of insecticides seem to be more persistent in the soil than the former.

寄主植物の栄養条件がニセナミハダニ,
Tetranychus telarius(L.)の発育・繁殖
および薬剤感受性におよぼす影響

第1報 ちっ素

松谷 茂伸

ニセナミハダニの薬剤感受性が季節的に、あるいは寄主植物の種類によって変化することについては、すでに報告¹⁾した。その際、薬剤感受性を変化させる要因の一つとして、寄主植物の栄養について指摘した。したがって、ハダニ類の大量飼育や薬剤試験を行なうにあたって、寄主植物の栄養がハダニ類の繁殖や薬剤感受性に、どのような影響をおよぼすかを明らかにしておくことが必要である。しかし、これらの関係、とくに薬剤感受性との関係については十分明らかにされていない。

本報では、培養液の成分量を変えて、寄主植物の栄養的な差が、ハダニの発育・繁殖および薬剤感受性におよぼす影響を、まずちっ素について実験したので、その結果を報告する。

実験材料と方法

供試ハダニは、従来の報告同様、農薬検査所の恒温室において、インゲンマメ幼植物を用いて累代飼育している薬剤感受性系統のニセナミハダニ、*Tetranychus telarius*(L.)である。本実験には、以下に述べる方法により飼育して供した。

寄主植物として、インゲンマメ(品種:マスターピース)の幼植物を用いた。インゲンマメに根瘤菌がつくのを防ぐために、実験材料をあらかじめホルマリン50倍液で殺菌した。インゲンマメは9cmの植木鉢に砂耕し、鉢をホーローバットに並べ、発芽までは水を与え、発芽後は培養液を与えた。培養液は TOTTINGHAM'S solution を改良して、第1表に示すような組成とし、ちっ素濃度は、10、50および250ppmの3通りとした。ちっ素濃度50ppmの液を基準として、10ppm液は、Ca(NO₃)₂の代

第1表 培養液の組成

Table 1. Composition of nutrient solutions

Nutrient element	Level of nitrogen		
	Low	Intermediate	High
N	10 ppm	50 ppm	250 ppm
P ₂ O ₅	90	90	90
K ₂ O	84	84	84
CaO	80	80	80
MgO	58	58	58
Fe (as Fe-citrate)	6	6	6

わりに CaCl₂ を用いて、ちっ素を減量し、250ppm液は NaNO₃ を加えることにより、ちっ素を増量した。

植物によって、培養液中の成分が選択的に吸収されるのをさけるために、バット中の培養液がほぼなくなってから、新しい液を追加した。いずれの区も、培養液で14日以上培養して、本葉が2~3枚程度の植物を、ハダニの飼育に供した。ハダニの飼育に供する時点の植物の生育状況を観察すると、10ppm区では葉は黄色が強くなり、硬い感じで、生育はおとり、ちっ素不足が認められた。250ppm区では葉が濃緑色で生育は盛んであるが、やや軟弱であった。50ppm区では両者の中間で、ほぼ標準的な生育を示していた。

これらの植物に接種して一代以上飼育したニセナミハダニを、以後の飼育および薬剤試験に供した。なお植物の培養とハダニの飼育は、最低温度18℃の温室で行なった。

飼育試験は温度 28±1℃、湿度 75%R.H.、蛍光灯による24時間照明の恒温室で行なった。各区のインゲン

マメの第一本葉の中央の小葉に、タンブルフットで直径約2cmのかこいをつくり、その中に前記の方法により、それぞれ対応する区の植物上で飼育したニセナミハダニの雌成虫を10頭ずつ接種し、24時間産卵させた。産卵後、雌成虫は除き、産まれた卵のふ化率を調査した。またふ化した幼虫については、幼・若虫期の死亡率、ふ化から羽化までの期間を、そして発育した雌成虫の体長、体色、生存日数、および産卵数を調査した。飼育試験中も寄主植物にはそれぞれの培養液を与えた。実験は4回反復して行ない、結果は平均値で示した。

薬剤試験も飼育試験と同じ恒温室で行なった。薬剤試験に用いた植物の栽培は、薬剤の付着状態などのちがいによるフレの疑いをさけるため、すべて無肥料の荒木田土を用いて、均一に行なった。薬剤試験は卵と雌成虫について行なったが、その方法は前報(1969)²⁾に述べたとおりである。得られた結果からプロビット法により LC_{50} 値を算出し、薬剤感受性を比較した。なお供試薬剤はクロルベンジレート乳剤、CMP乳剤、チオメトン乳剤、クロルフェナミジン乳剤、MNFA乳剤、BINAPACRL水和剤の6種類である。

実験結果

I 飼育試験

結果は第2表に示すとおりである。まず卵のふ化率はちっ素の濃度に関係なく、約98%で、差は認められなかった。幼・若虫期の死亡率は10ppm区で約8.5%と、他の区より約1%高いが、5%水準で有意差は認められなかった。またふ化から羽化までの日数は4.7~4.9日であり、10ppm区がやや長い、有意差は認められなかった。

一方各ちっ素濃度区の植物上で発育した雌成虫については、種々の差が認められた。すなわち体色はちっ素の

濃度が増すと、暗色が強くなった。体長(便宜上、口吻の先端部より測定した)もちっ素濃度の増加とともに大きくなり、区間には1%水準で有意差がみられた。とくに50ppm区と250ppm区の間には大きな差が認められた。雌成虫の生存日数は10ppm区は他の区より、2~2.5日短かく、一雌成虫当りの産卵数も、他の区の約半数であった。しかし50ppm区と250ppm区の間には、有意差は認められなかった。

II 薬剤試験

ニセナミハダニの薬剤感受性におよぼすちっ素の影響を明らかにするために、化学構造または作用機作の異なる6種類の薬剤を選び実験を行なった。雌成虫についての結果を第3表に、卵についての結果を第4表に示した。

雌成虫の薬剤感受性におよぼすちっ素の影響は、薬剤の種類によって異なるが、BINAPACRYLを除いて、薬剤感受性は有意に変化した。すなわち、クロルベンジレート、チオメトン、CMP およびクロルフェナミジンの場合は、10、50、250ppm区の順に感受性が高くなった。これらの薬剤に対する感受性の変化の割合は、 LC_{50} 値で2~3倍であるが、いずれの場合も10ppm区と50ppm区の間の変化が大であった。逆にMNFAに対する感受性は、250ppm区は、10、50ppm区より有意に低く、その比は約 $1/2$ であった。回帰直線の勾配にも差が認められる場合があるが、一定の傾向は認められなかった。なお第3表に示したように、24時間後と72時間後の調査の結果、薬剤感受性の変化の傾向はほぼ同じである。

卵の薬剤感受性は、いずれの薬剤の場合も各区間に有意差がなく、ほぼ一定していた。回帰直線の勾配も50ppm区のクロルベンジレートの場合を除き、ほぼ一定であった。またふ化した幼虫に対する100%致死最低濃度も、各ちっ素濃度区間に大きな差はみられなかった。

第2表 ちっ素濃度の異なる培養液で培養した植物上におけるニセナミハダニの発育および繁殖

Table 2. Growth, development and reproduction of carmine spider mite on plants supplied with nutrient solutions of various nitrogen levels.

Nitrogen level	Total number of eggs laid by one female	Hatchability of eggs (%)	Mortality in immature stages (%)	Days from hatching to emergence	Body length of adult female(mm)	Body color of adult female	Longevity of adult female (days)
Low	34.3	98.38	8.49	4.9	0.422	cinnabar	8.79
Intermediate	64.4	97.53	7.19	4.7	0.437	cinnabar~dark red	11.33
High	63.2	98.33	7.62	4.7	0.499	dark red	11.00

第3表 ニセナミハダニ雌成虫の薬剤感受性におよぼす培養液のちっ素濃度の影響
 Table 3. Effect of various nitrogen concentrations in plant nutrient solution on susceptibility of adult females of carmine spider mite to acaricides

Chemical	Nitro- gen level	24 hrs. after treatment				72 hrs. after treatment			
		LC ₅₀ (ppm)	Confidence limits (95%)	Slope	Ratio of LC ₅₀	LC ₅₀ (ppm)	Confidence limits(95%)	Slope	Ratio of LC ₅₀
chlorobenzilate	Low	55.1	51.7~58.5	2.96	1.00	31.0	26.7~36.0	4.09	1.00
	Inter- mediate	30.1	25.2~35.9	2.83	0.55	22.5	19.5~26.3	3.58	0.73
	High	27.9	24.4~31.8	3.96	0.51	20.6	18.1~23.4	3.60	0.66
thiometon	Low	8.51	6.93~10.5	2.59	1.00	5.40	4.42~6.59	2.52	1.00
	Inter- mediate	5.18	4.15~6.46	2.29	0.61	3.57	2.81~4.52	2.06	0.66
	High	4.48	3.47~5.79	1.77 ※	0.53	3.46	2.72~4.42	1.98	0.64
CMP (Phenkapton)	Low	2.19	1.79~2.69	3.38	1.00	1.73	1.66~1.80	2.90	1.00
	Inter- mediate	1.39	1.14~1.70	3.68	0.63	1.15	0.93~1.41	3.41	0.66
	High	0.981	0.87~1.11	5.58 ※	0.45	0.770	0.643~0.922	4.32 ※	0.45
Chlorophen- amidine ^{a)}	Low	/ ^{b)}	/	/	/	121.	80.3~183.	1.21	1.00
	Inter- mediate	/	/	/	/	61.8	38.1~100.	0.945	0.51
	High	/	/	/	/	40.3	25.7~63.3	1.05	0.33
MNFA ^{a)} (Nissol)	Low	323.	250.~418.	1.97	1.00	244.	194.~307.	2.06	1.00
	Inter- mediate	284.	223.~360.	2.01	0.88	235.	184.~300.	1.83	0.96
	High	639.	525.~778.	2.32	1.98	571.	475.~685.	2.58	2.34
binapacyl	Low	14.1	11.4~17.6	3.47	1.00	8.57	7.16~10.3	2.44	1.00
	Inter- mediate	15.0	12.8~17.5	2.70	1.06	6.97	5.72~8.50	1.96	0.81
	High	18.8	15.9~22.4	2.73	1.33	10.0	8.08~12.4	1.75	1.17

a) Tests were carried out using leaf disc method. b) LC₅₀ values were above 5,000 ppm.

※ significant difference at 5% probability level

考 察

ハダニの繁殖におよぼす寄主植物の栄養条件の影響、とくにちっ素の影響については、すでに HENNEBERRY⁴⁾, RODRIGUEZ⁵⁾, HENNEBERRY and SHRIVER⁶⁾ などの報告があり、ちっ素の増加につれてハダニの繁殖率が高くなるのが認められている。これらの報告では、progeny の数を調査したにすぎないが、本実験で、その影響をさらに詳しく調査した結果、ちっ素の量はハダニの産卵数に大きく影響し、それが従来報告にみられるような progeny の数にあらわれると考えられる。

このような産卵数のちがいは、主として各区のハダニの産卵能力のちがいに由来するものと考えられるが、lima

bean では培養液のちっ素量を変えると、葉の組織に差を生じるという報告⁶⁾もあるので、前報²⁾にも述べたように、葉の物理的または化学的組成の差が、産卵数にある程度影響していることも考えられる。一方、卵のふ化率、薬剤感受性には差が認められず、寄主植物の栄養的な影響は産卵数のちがいでとどまり、卵の生理活性には影響しないと考えられる。寄主植物の栄養条件の影響をうけていないと考えられるふ化直後の幼虫の各薬剤に対する感受性が、培養液のちっ素量に関係なくほぼ一定であることも、上の推定と矛盾しない。ふ化後の発育についてみると、幼・若虫期の死亡率には有意な差が認められないが、各区の産卵数が異なっているため、幼虫密度に差を生じ、50 ppm と 250 ppm 区の植物では摂食によ

第4表 ニセナミハダニ卵の薬剤感受性におよぼす培養液のちっ素濃度の影響

Table 4. Effect of various nitrogen concentrations in plant nutrient solution on susceptibility of eggs of cramine spider mite to acaricides

Chemical	Nitrogen level	LC ₅₀ (ppm)	Confidence limits(95%)	Slope	Ratio of LC ₅₀	Minimum LC ₁₀₀ to hatched larvae (ppm)
chlorobenzilate	Low	62.5	55.9~70.0	3.36	1.00	120.~200.
	Intermediate	49.2	38.4~63.0	2.70 ※	0.79	≒200.
	High	55.4	47.7~64.4	3.24	0.89	≒200.
thiometon	Low	/ ^{a)}	/	/	/	≒200.
	Intermediate	/	/	/	/	100.~200.
	High	/	/	/	/	100.~200.
CMP (Phenkapton)	Low	4.72	3.77~5.90	3.07	1.00	8.~16.
	Intermediate	4.55	3.64~5.68	3.06	0.96	8.~16.
	High	4.66	3.98~5.46	2.88	0.99	8.~16.
Chlorophenamidine	Low	29.7	15.7~56.4	0.991	1.00	600.~1,000.
	Intermediate	32.1	20.3~50.8	1.02	1.08	600.~1,000.
	High	37.8	28.6~50.0	1.09	1.27	600.~1,000.
MNFA (Nissol)	Low	65.7	59.8~72.2	2.77	1.00	>320.
	Intermediate	62.5	59.5~65.6	2.79	0.95	≒320.
	High	68.5	60.3~77.8	2.84	1.04	>320.
binapacryl	Low	5.40	4.35~6.84	1.66	1.00	>12.
	Intermediate	5.83	5.01~6.79	1.98	1.08	>12.
	High	4.33	3.19~5.88	1.82	0.80	>12.

a) LC₅₀ values were above 5,000 ppm. ※ significant difference at 5% probability level

る植物の被害が急速にすすむことが観察された。したがって、これらの区では10 ppm区よりも植物の栄養条件の低下が大きいと考えられる。50 ppmと250 ppmの各4回のくり返し実験中、それぞれ1回ずつ10%以上の死亡率がみられた。その原因は明らかではないが、生息密度の影響も考えられ、同じ生息密度の場合は各区間の幼・若虫期の死亡率には第2表に示す以上の差があるのではないかと推定される。またふ化から羽化までに要する日数は、28℃という比較的高温条件で実験を行なったので、約5日と短かく、24時間毎の調査では有意な差が認められなかったが、50 ppmと250 ppm区では10 ppm区に先行して羽化率が高まるので、幼・若虫期はやや短かいのではないと思われる。これらの点については、さらに検討する必要がある。

各区の植物上で発育した雌成虫は、体長、体色、生存

日数、産卵数および薬剤感受性が異なり、その生理活性にも差があると推定される。

昆虫の薬剤感受性と栄養との関係については、現在までに、いくつかの報告がある。すなわち、飼料中の脂肪含量が高いと体脂肪含量も高くなり、有機塩素系殺虫剤に対する感受性が低下することが多くの昆虫において認められている⁷⁾。また飼料中のたん白質が増加すると、殺虫剤感受性は高まる場合が多い。たとえば、コカクモンハマキのNAC感受性⁸⁾、ニカメイチュウのエチルパラチオン感受性⁹⁾、ショウジョウバエやゴキブリのDDT感受性^{10,11)}は、飼料中のたん白質またはアミノ酸の含量の増加にともなって高まる。さらにゴキブリとニカメイチュウの場合は飼料中のたん白質含量の増加は、同時に体脂肪の含量を低下させることも知られている。しかしコカクモハマキのメチルパラチオン感受性のように、飼

料中のたん白質含量を変えても、変化しない例⁹⁾もある。ハダニについては、HENNEBERRY¹²⁾がナミハダニを用い、RACCAH and TAHORI¹³⁾がニセナミハダニを用い、マラソン感受性におよぼす培養液中のちっ素およびりん酸の量の影響を調べた。供試した species が異なるためか、両者の結果は必ずしも一致してはいないが、ちっ素およびりん酸量の増加はマラソン感受性を高める傾向にあると言えよう。本実験においても、ちっ素量の増加につれて薬剤感受性が高まる場合が多く、前記の報告とほぼ一致した。

薬剤感受性の変動の幅は、本実験の範囲内では2~3倍で、寄主植物の種類がちがいによるそれとは同程度であるが、クロルベンジレートまたはCMP感受性の季節的変動の幅よりやや小さい。このちがいが有意なものであるか否かは比較し難いが、薬剤感受性の季節的変動には、さらに他の要因が関与している可能性があることを示すものとして注目される。飼料のちがいによる薬剤感受性の変化は、ニカメイチュウのように10倍以上を示す特殊な例⁹⁾もあるが、一般にはGORDON¹⁴⁾が指摘するように、2~3倍以内にとどまるようである。

なお、本実験ではインゲンマメの葉のちっ素含量を測定していないので、培養液のちっ素含量と葉のちっ素含量との関係は明らかでないが、HENNEBERRY¹¹⁾、HENNEBERRY and SHRIVER⁶⁾はlima beanで、RACCAH and TAHORI¹³⁾は*Phaseolus vulgaris*, var. 'BRITTLE WAX'で培養液と葉中のちっ素含量が比例することを報告している。

要 旨

寄主植物に与える培養液のちっ素量がニセナミハダニの繁殖・発育および薬剤感受性におよぼす影響について、10、50および250 ppmのちっ素濃度の培養液で培養したインゲンマメ幼植物を用いて調査した。その結果はつぎのようであった。

1) 一雌成虫当りの総産卵数は、10 ppm 区のインゲンマメ幼植物で飼育した場合には、50 および 250 ppm 区の場合の約1/2に低下した。50 ppm区と250 ppm区の間には、総産卵数に差は認められなかった。また雌成虫の体長、体色、生存日数にもちっ素濃度により差が認められた。しかし卵のふ化率、幼・若虫期における死亡率、

ふ化から羽化までの期間には、差は認められなかった。

2) ちっ素濃度の変化がニセナミハダニ雌成虫の薬剤感受性におよぼす影響は、薬剤の種類によって異なった。CMP、チオメトン、クロルベンジレートおよびクロルフェナミジンに対する感受性はちっ素濃度が高くなるにつれて高くなった。反対にMNFAに対する感受性はちっ素濃度が高い場合に低下した。これらの薬剤の場合、ちっ素濃度の変化による感受性の変化の割合は、LC₅₀値で比較すると、それぞれ2~3倍であった。一方BINA-PACRYLに対する感受性には、各処理区間に有意な差が認められなかった。

3) 各処理区のニセナミハダニ卵の各種薬剤に対する感受性はほぼ一定で、ちっ素濃度の影響は認められなかった。

文 献

- 1) 松谷茂伸：本誌 No. 7: 41 (1967)
- 2) " : " No. 8: 11 (1968)
- 3) " : " No. 9: 14 (1969)
- 4) HENNEBERRY, T. J. : J. Econ. Ent., 55: 134 (1962)
- 5) RODRIGUEZ, J. G. : J. Econ. Ent., 51: 369 (1958)
- 6) HENNEBERRY, T. J. and SHRIVER, D. : J. Econ. Ent., 57: 377 (1964)
- 7) FAST, P. G. : Memoirs of the Ent. Soc. Canada, No. 37 (1964)
- 8) 玉木佳男：本誌 No. 8: 16 (1968)
- 9) 平野千里・石井象二郎：植物防疫15: 203 (1961)
- 10) RIVERA, C. T. and STEINHAUER, A. L. : J. Econ. Ent., 55: 674 (1962)
- 11) LOFGREN, C. S. and CUTKOMP, L. K. : J. Econ. Ent., 49: 167 (1956)
- 12) HENNEBERRY, T. J. : J. Econ. Ent., 57: 674 (1964)
- 13) RACCAH, B. and TAHORI, A. S. : J. Econ. Ent., 63: 567 (1970)
- 14) GORDON, H. T. : Annu. Rev. Ent., 6: 29 (1961)

Summary

Effects of Host Plant Nutrition on Development, Reproduction and Susceptibility to Acaricides of Carmine Spider Mite, *Tetranychus telarius* (L.)

Part 1. Nitrogen

By Shigenobu MATSUTANI

To investigate the effects of nitrogen level in nutrient solutions on development, reproduction and susceptibility to acaricides of carmine spider mite, *Tetranychus telarius* (L.), experiments were carried out using the mites reared on kidney bean seedlings which were grown on the 3 different nutrient solutions containing 10, 50 and 250 ppm nitrogen. The results were as follows.

1) In the rearing experiments, the total number of eggs laid by one female of 10 ppm plot was about one-half when compared with those of 50 and 250 ppm plots. However no significant difference was found between 50 and 250 ppm plots. Longevity, body length and body color of adult females varied with nitrogen level of nutrient solutions. But no significant differences in hatchability of eggs, mortality in immature stages and period from hatching to emergence were found among the 3 treatments.

2) The effect of change of nitrogen level on susceptibility to acaricides of adult females of carmine spider mite varied with the kind of acaricide. The susceptibility to CMP, thiometon, chlorobenzilate and chlorophenamide became higher significantly with increase in nitrogen level of nutrient solution. On the contrary, the susceptibility to MNFA was lower in the mites from the beans supplied high nitrogen level than the mites from the beans supplied lower nitrogen levels. In these cases, the change of susceptibility caused by change of nitrogen level remained within about 2~3 times when compared by LC_{50} values.

No effect of nitrogen was found on susceptibility to binapacryl of adult females.

3) Nitrogen did not exert a significant influence on susceptibility of eggs of carmine spider mite to acaricides, showing relatively constant LC_{50} values.

ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす寄主植物根の 滲出液の作用の安定性

岡田 利承

梶, 桜井¹⁾はダイズシストセンチュウ *Heterodera glycines* ICHINOHE のシストを, インゲン, ダイズおよびアズキを栽培した土壌の滲出液に漬けると, 幼虫の遊出率と卵からのふ化率が高まることを明らかにし, 根の浸漬液および磨砕汁液にも同様の作用があることを確かめた。また寄主作物栽培土壌の滲出液のふ化におよぼす作用は, 高圧蒸気処理 (0.7kg/cm², 20min, 108°C) しても低下しなかったと報告した。岡田²⁾はダイズシストセンチュウの卵を10°Cから35°Cまで5°C間隔の温度の水に漬けた場合, ふ化のための最適温度は25°Cであったと報告した。また, 卵を寄主植物の根の滲出液に漬けた場合にも, ふ化の最適温度は25°Cであった(未発表)。本実験はダイズおよびインゲンの根の滲出液を5°Cの温度に長期間保存した場合, およびこの液の温度を25°Cにしてダイズシストセンチュウの卵を入れ, 3週間のふ化実験に使用した場合に, 液の作用が何らかの変化をおこすかどうか, 言いかえれば上記の保存条件, 実験条件において液の作用が安定であるかどうかを知るために行なった。

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, 収穫後のダイズ残株を含む根圏土壌を採集し, そのままビニールの袋に入れて密封し約5°Cの温度に保存した。この土壌からダイズシストセンチュウのシストを実験直前に分離し, 蒸留水で十分に洗ったのち圧して割り, 100, 200, 270および325メッシュの篩に蒸留水を用いて順番に通した。この操作によってシストの殻, 個々に分離しにくい卵塊および幼虫の一部が除かれた。篩を通った卵と幼虫を含むけんだく液は空気を吹込まれ, 25°Cの温度に2週間おかれたのち, 根の滲出液の作用の検定に使用された。

実験に使用した根の滲出液の作成方法は, ダイズ「北

見白」とインゲン「大正金時」を温室内のポットに栽培し, 着莢期に根を集めて25°C以上の水に1週間以上漬けたのち根を捨て, 残液を透明になるまで滲過してから加熱して蒸発濃縮し, さらに繰返し滲過して行なった。この濃縮した原液を各種の濃度に蒸留水で希釈して薄め, 空気を吹込んで用いた。

処理は, あらかじめ25°Cの温度に2週間おいた検定用の卵と幼虫を含むけんだく液を, 試験管に1mlずつ5反覆とり, これに各種希釈濃度の根の滲出液を4mlずつ加え, 25°Cの温度において行なった。調査は, 1週間ごとに試験管内の液を十分に攪拌し, 1mlずつとってその中に含まれている卵と幼虫を全部数えて行なった。なお結果に示したふ化率は次の式のPの平均値である。

$$P = [(P_0 - C_0) / (100 - C_0)] \times 100$$

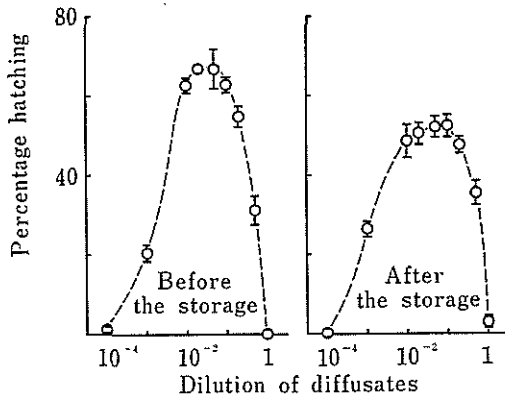
P₀は調査液中のふ化率で, C₀は処理開始時にすでにふ化していた幼虫の割合を示す。

結 果

1. 保存中における根滲出液の作用の変化

実験1: あらかじめダイズの根の滲出液を濃縮して約5°Cの温度に保存しておいた原液から, 1969年11月に各種濃度の希釈液を作成し, 1969年に採集した線虫を用いて, 液の濃度とふ化率の関係を調査した。各種希釈液の一部は密封して約5°Cの温度に保存しておき, 6カ月後の1970年5月に, 前調査と同時に採集した土壌から集めた線虫を用いて, 保存した液の濃度とふ化率の関係を調査した。なお調査時における試験管中の線虫(卵と幼虫の合計)密度は保存前の実験の場合1ml中に平均255, 保存後の実験の場合平均217であった。

第1図は各濃度の希釈液に卵を漬けてから3週間目までに増加した累積ふ化率の5反覆平均値と標準偏差の範囲を示す。ふ化率が最も高くなった濃度は, 保存前が20分の1の希釈濃度で, 保存後が10分の1の希釈濃度であ



第1図 ダイズの根の滲出液を6カ月間5°Cの温度に保存した前と後の、ダイズシストセンチュウの濃度ふ化反応曲線の比較

Fig. 1. Comparison of the hatching responses of *Heterodera glycines* in diluted root diffusates of soybean before and after storage for 6 months at 5°C. (The average of five repeats and standard deviation.)

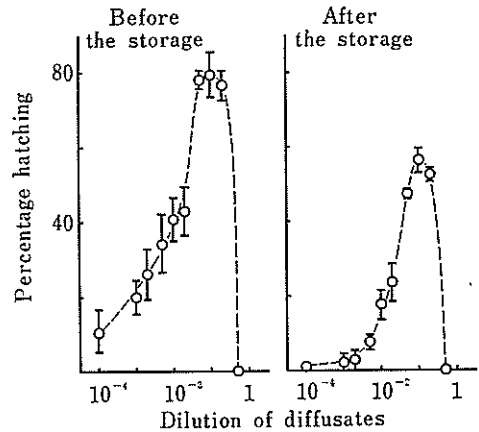
ったが、5分の1から100分の1の濃度のふ化率を統計的に比較すると、最高ふ化率に対して保存前では10分の1から50分の1の濃度のふ化率の間に、保存後では全部のふ化率の間に5%水準の有意差が認められなかった。

実験2：インゲンの根の滲出液を濃縮して約5°Cの温度に保存しておいた原液から、1969年2月に各種濃度の希釈液を作成し、1968年に採集した線虫を用いて液の濃度と、ふ化率の関係を調査した。各希釈液の一部は密封して約5°Cの温度に保存しておき、1年3カ月後の1970年5月に、1969年に採集した線虫を用いて同じ調査を繰返した。調査時における試験管中の線虫密度は保存前の実験の場合1ml中に平均61、保存後の実験の場合平均152であった。

第2図は各濃度の希釈液に卵を漬けてから3週間目までに増加した累積ふ化率の5反復平均値と標準偏差の範囲を示す。ふ化率が最も高くなった濃度は保存前後とも10分の1の希釈濃度であり、5分の1から20分の1の濃度のふ化率を統計的に比較すると、保存前では全部のふ化率の間で、保存後では5分の1と10分の1の濃度のふ化率の間で5%水準の有意差が認められなかった。

2. 実験中における根滲出液の作用の変化

実験1：1969年3月に、インゲンの根の滲出液を濃縮



第2図 インゲンの根の滲出液を1年3カ月間5°Cの温度に保存した前と後の、ダイズシストセンチュウの濃度ふ化反応曲線の比較

Fig. 2. Comparison of the hatching responses of *Heterodera glycines* in diluted root diffusates of kidney bean before and after storage for 15 months at 5°C. (The average of five repeats and standard deviation.)

し、濃度ふ化反応曲線を求めてふ化に関する最適濃度の液を作成した。この液を25°Cの温度にし、卵を漬けてふ化実験を行なったのち、線虫を除いて液だけを回収した。この際の浸漬期間は1、2および3週間とし、これにふ化実験の操作を行なってすぐに回収した浸漬期間がほとんど0のものに加えた。回収した液は、1968年に採集した線虫を用いて25°Cのふ化実験に再び使用し、ふ化におよぼす液の作用が最初のふ化実験の浸漬期間の長さによって異なるかどうかを比較した。なお調査液1ml中の線虫数は最初の実験が平均148、2回目の実験が平均182であった。

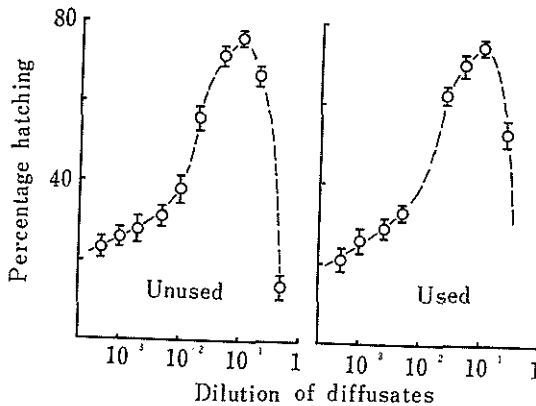
第1表は処理後2週間目までに増加した累積ふ化率の10反復平均値と標準偏差の値で、各処理のふ化率の間に5%水準で統計的有意差は認められなかった。なお、本実験では2週間目以後、ふ化率はほとんど増加しなかった。

実験2：前年のうちにインゲンの根の滲出液を濃縮して約5°Cの温度に保存しておいた原液から、1969年2月に各種濃度の希釈液を作成し、1部はただちに密封して約5°Cの温度に保存しておいた。残りは1968年に採集した線虫を用いて3週間のふ化実験に用い、調査後にこの使用済の希釈液から線虫を除いて約5°Cの温度に保存し

第 1 表 インゲンの根の滲出液を、一度ダイズシストセンチュウのふ化実験に使用した長さが、二度目のふ化実験に与える影響

Table 1. Percentage hatching of *Heterodera glycines* in the root diffusates of kidney bean which were once used in the hatching experiment at 25°C (The average of ten repeats and standard deviation.)

Incubation periods in the first experiment (week)	Average (%)	Standard deviation (%)
0	61.1	±4.5
1	56.5	±5.8
2	60.0	±4.8
3	58.1	±7.2



第 3 図 インゲンの根の滲出液を、一度濃度ふ化反応実験に使用した液と未使用液についての、ダイズシストセンチュウの濃度ふ化反応曲線の比較

Fig. 3. Comparison of the hatching responses of *Heterodera glycines* in diluted root diffusates of kidney bean with that of diffusates used in the experiment for 3 weeks at 25°C. (The average of five repeats and standard deviation.)

た。最初の実験を行なってから5週間後に、作成後ただちに保存した希釈液と一度使用した希釈液とを用い、1968年に採集した線虫で同時にふ化実験を行なった。なお一度使用してから回収した液は濃度が作成時よりも薄められていたため、二度目の実験の前に液の濃度が作成時の2分の1となるように調整して用いた。調査液1

ml中の線虫数は最初の実験が平均149で、2回目の実験が平均135であった。

第3図は処理後3週間目までに増加した累積ふ化率の5反復平均値と標準偏差の範囲を示す。未使用液、使用済液ともふ化液が最も高くなった濃度は10分の1の希釈濃度で、両者の濃度ふ化反応曲線の形はよく似ていた。また同一濃度で比較した場合、両液のふ化率の間には5%水準の統計的有意差が認められなかった。なお希釈液作成直後に行なった最初の実験における濃度ふ化反応曲線の形も、第3図に示した2曲線ときわめてよく似ていた。

考 察

OKADA³⁾ はダイズおよびインゲンの根の滲出液を濃縮して、これを蒸留水でいろいろの濃度に希釈し、この中にダイズシストセンチュウの卵を漬けてふ化をさせると液の濃度とふ化率の関係を示す曲線が、他のシストセンチュウで知られているような凸型になることを報告した。このことから、寄主植物の根の滲出液を利用してダイズシストセンチュウのふ化実験を行なう場合には、ふ化にとって最適となる液の濃度をあらかじめ決定しておくことが必要であると考えられる。しかし、もし、液の作用が不安定で変化しやすいのであれば、最適濃度はふ化実験に使用するたびに繰返し検討しなければならないし、実験中に変化するようであれば、実験方法の再検討が必要である。根の滲出液のふ化におよぼす作用の安定性を検定するためには、ふ化促進効果を有する安定な既知の物質と比較することが望ましいが、保存前後の液の濃度ふ化反応曲線を比較することによっても目的が達せられるものと考えられる。

ふ化におよぼす根の滲出液の作用が保存によって落ちる場合には、その原因を単純にふ化促進物質の減少によると仮定すると、保存後の濃度ふ化反応曲線は保存前の曲線を希釈液の高濃度の方向へ移動した型になると考えられる。保存前後の曲線のふ化率に、全体的な高低の差があっても、これは液の質的な変化によるものではなく、検定に使用した線虫のふ化能力の違いによるものと考えらるべきであろう。OKADA³⁾ は線虫を採集した年が別であるためにダイズシストセンチュウのふ化率が異なる場合でも、同じ根の滲出液を使用した場合には、最適濃度が同一の希釈濃度の液に現われることを報告している。

本実験では6カ月間5°Cに保存したダイズ液、1年3

カ月間5℃に保存したインゲン液とも、保存前後の濃度ふ化反応曲線の型がよく似ており、液の作用の変化は明らかでなかった。また最適濃度付近では濃度の違いによるふ化率にあまり差がなかったため、統計的にも液の作用が低下したかどうか判定できなかった。このことは、この液が実際は変化していたとしても、ふ化率に実用上の影響を与えない程度のものであったと考えられる。FENWICK⁴⁾ はジャガイモの根の液を35°F (1.7°C)で保存しておく、ジャガイモシストセンチュウ *H. rostochiensis* のふ化に対して、2年間活性を保つとしており、ダイズシストセンチュウに対するダイズおよびインゲンの根の滲出液の場合にも、同程度の安定性が期待できるかも知れない。

根の滲出液を5℃の温度で長期間保存することは可能であっても、もし25℃のふ化実験中に作用が減少するようであれば、実験途中で使用中の液を、新しい液と何度か交換しなければならぬ。しかし、本実験では、ふ化実験に3週間使用した液の作用が、それよりも短期間使用した液と比べて、その後のふ化作用に低下が認められず、また3週間ふ化実験に使用してから回収した液と未使用液の濃度ふ化反応曲線の間にも差がみられなかった。本実験のようにダイズシストセンチュウの卵を根の滲出液に漬ける前に、25℃の水に2週間漬けておくと、根の滲出液に移してから約2週間のうちにふ化率はほとんど限界まで増加し、それ以後の増加は非常に少ない。したがってほとんどの実験では、卵を根の滲出液に漬けて

から3週間目までに増加した累積ふ化率を、最終の累積ふ化率と考えてよい。本実験で3週間のふ化実験期間中に液の作用が変わらなかったことは、25℃の温度で少なくとも一回のふ化実験期間中に、液の作用が実用的に変化することはないと考えてよいであろう。

要 旨

- 1) ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす寄主植物の根の滲出液の作用が、低温に保存している間および実験に使用している間に変化するかどうかを検討した。
- 2) 加熱して蒸発濃縮した根の滲出液は、希釈後密封して5℃の温度に半年あるいは1年3カ月間保存しておいても、その前後の作用に差が認められなかった。
- 3) 根の滲出液の温度を25℃にし、その中に卵を3週間漬けて、ふ化を促進させる実験を行っても、この期間中に液の作用は変化しなかった。

文 献

- 1) 堤正明・桜井清：応動昆10：129～137 (1966)
- 2) 岡田利承：本誌 No. 10：73～75 (1970)
- 3) OKADA, T. : Appl. Ent. Zool. 6：91～93 (1971)
- 4) FENWICK, D. W. : Ann. appl. Biol. 39：457～467 (1952)

Summary

Stability of the Effect of Root Diffusates of Host Plants on the Hatching of *Heterodera glycines* ICHINOHE

By Toshitsugu OKADA

Root diffusates of soybean and kidney bean were tested for the stability of their effects on hatching of the eggs freed from cysts of *Heterodera glycines* ICHINOHE, before and after they were stored or used in experiments.

After the diffusates were diluted with distilled water to various concentrations, sterilized and sealed up in flasks, they were kept at 5°C during 6 and 15 months. Then the diffusates were sufficiently admitted to air and used in hatching experi-

ments for 3 weeks at 25°C. The form of the concentration-response curves of the diffusates after the storage was found to be similar to that of the diffusates before storage.

The diffusates used once in hatching experiments were collected and used again. No remarkable change had been recognized in the effect of the diffusates during the period of the hatching experiments for 3 weeks at 25°C.

植物病原菌に対するアクチノマイシンC群 抗生物質の抗菌力について(予報)

桜井 寿・島田 徳治

1940年に WAKSMAN¹⁾らによって *Streptomyces anti-biotics* の培養液からアクチノマイシンAおよびBが発見されて以来多くのアクチノマイシン同族体が単離されている。なかでもアクチノマイシンC²⁾群は抗痲性抗生物質としてウィルムス腫瘍、絨毛性腫瘍など悪性腫瘍にすぐれている。その抗菌作用は静菌的であるが、抗菌スペクトルは非常に広く、特にグラム陽性菌の生育を低濃度で阻止し、また抗かび作用³⁾もあることが知られている。しかしアクチノマイシンC群抗生物質を農業に利用する試みとして、植物病原菌に対する抗菌力を調べた報告はない。

当所で1969年に土壌より分離した放線菌 L-83 菌株の培養液中にインゲン綿腐病菌 *Pythium aphanidermatum* の生育を抑制する成分があることを認め、この成分を抽出・精製しアクチノマイシンC群に属する抗生物質が2成分あることを確かめた。そこで、この2種類の抗生物質の植物病原菌に対する抗菌力を調べた結果、2成分ともに前記のインゲン綿腐病菌に活性をもち、また抗細菌作用としてグラム陰性菌であるカンキツかいよう病菌 *Xanthomonas citri* を低濃度で生育阻止し、*in vivo* でも葉片法でこれら両菌株に対し発病阻止効果があることを認めたので、ここに実験結果の一部を報告する。

実験材料および方法

1. 供試薬剤

アクチノマイシンC群抗生物質：紫外部吸収は 241, 425 および 444 m μ (エタノール中) の3ヶ所にピークをもち、橙赤色ないし赤色の結晶性粉末で、AとB成分(アクチノマイシンD類似物質)の異なる点は次のとおりである。

A成分 m. p. 256~258°C, Rf*0.8, 力価**1,500 μ g/mg.

B成分 m. p. 252~254°C, Rf 0.5,
力価 1,000 μ g/mg.

* Rf: 薄層クロマトグラフィーは吸着剤にシリカゲル(ワコーゲル, B10), 展開溶媒に酢酸エチルを用いた。この条件のアクチノマイシンDのRfとB成分のRfとは完全に一致した。

** 力価: 試験菌 *Bacillus subtilis* を用いた力価試験でB成分の力価を標準として示した。

ストレプトマイシン 20%水和剤(市販品)

キャプタン 50%水和剤(市販品)

2. 供試菌株

供試菌株は、当農薬検査所で保存しているものを用いた。その種類は第1表に示したように糸状菌31株、酵母1株および細菌13株で、通常抗生物質の検定菌として用いている菌株も加えた。糸状菌はバレイシヨ煎汁寒天培地(バレイシヨ 200g 煎汁, ぶどう糖 20g, 寒天末12g, 純水加えて 1 l, pH 6.4~6.6)に 25~27°C で 7~10日間ベトリ皿に平面培養し、酵母および細菌はブイヨン寒天培地(肉エキス 10g, ペプトン 10g, NaCl 5g, 寒天末 12g, 純水加えて 1 l, pH 6.8~7.0)またはバレイシヨ半合成培地(バレイシヨ 300g 煎汁, Ca(NO₃)₂·4H₂O 0.5g, Na₂HPO₄·12H₂O 2g, ペプトン 5g, しょ糖 20g, 純水加えて 1 l, pH 6.8~7.0)に 27~29°C で 2~3日間それぞれ試験管斜面に培養したのを用いた。

3. 実験方法

a 寒天希釈法

アクチノマイシンC群に属する抗生物質AおよびB成分の適当量を正確にはかりとり、少量のアセトンを加えて溶かしたのち、無菌水で所定濃度の希釈系列を作り、この希釈液を 1 ml ずつ滅菌したベトリ皿に分注し、あらかじめ溶解した前記寒天培地 9 ml を加えてよく混和したのち固化させて平板を作成する。菌株の接種は糸状菌の場合は直径 5 mm のコルクボーラで菌そうを打ち抜いたものを用いた。酵母および細菌は福水⁴⁾らの方法に準じ前培養した試験管斜面から 1 白金耳とり、これをそれぞれ 3 ml の無菌水に加えてよく振り混ぜた菌浮遊液

を1白金耳平板に塗抹する。接種したのち糸状菌は25~26°Cで48時間培養したのち菌糸の生育を肉眼で観察し、生育の全く認められない濃度を生育阻止最小濃度とした。なお生育のおそいカンキツそうか病菌 *Elsinoe fawcetti* は7日後に測定した。酵母および細菌は27~28°Cで培養し、以下糸状菌と同様に48時間後に観察した。実験結果の測定値は少なくとも1濃度2枚の平板を用い、2回以上の繰返しを行なって得られた値を決定値とした。

b 葉片法

(1) インゲン綿腐病

ベトリ皿に平面培養したインゲン綿腐病菌を直径5mmのコルクボーラで打ち抜いた寒天ディスクを、あらかじめ所定濃度の薬液に dipping したインゲン(品種江戸川つるなし)の初生葉の上に1葉当り3個、等間隔にのせて接種し、これを大型ベトリ皿(直径20cm)の中に入れて湿室として30°Cで24時間保持したのち罹病程度を5段階にわけて調査し、次の式から防除価を求めた。

$$\text{防除価} = \frac{\text{無処理区1葉当り罹病指数} - \text{処理区1葉当り罹病指数}}{\text{無処理区1葉当り罹病指数}} \times 100$$

(2) カンキツかいよう病

カンキツかいよう病菌を液体振とう培養(200回転/分, 27°C, 15~18時間)し、その菌浮遊液を約10⁶個/mlに希釈して接種源とした。接種は多針付傷法を用いた。1葉当り100個の割合で多針付傷したのち、供試薬液を脱脂綿にふくませて塗布し、処理葉を約1時間風乾したのち、前記の菌浮遊液を脱脂綿にふくませて葉面に塗布して接種する。接種したのち葉柄の切り口を水を含んだ脱脂綿で乾燥を防ぐためにはさみ湿室に入れ、25~26°Cで7~10日間放置したのちに発病数を調査して、次の式から防除価を求めた。

$$\text{防除価} = \frac{\text{無処理区発病率} - \text{処理区発病率}}{\text{無処理区発病率}} \times 100$$

実験結果

1. 寒天希釈法

寒天希釈法における最低生育阻止濃度(MIC)は第1表に示したようにAおよびB成分とも糸状菌に対してはキュウリ炭そ病菌 *Colletotrichum lagenarium*, イネいもち病菌 *Pyricularia oryzae* およびインゲン綿腐病菌 *Pythium aphanidermatum* の各菌株に活性を示し、細菌ではカンキツかいよう病菌 *Xanthomonas citri* およ

第1表 アクチノマイシンC群抗生物質の植物病原菌に対する抗菌スペクトル

Table 1. Anti-phytopathogenic microorganisms spectrum of actinomycin C-group antibiotics (Minimum inhibitory concentration)

Test microorganisms	actinomycin C-group antibiotics	
	Fraction A μg/ml	Fraction B μg/ml
<i>Alternaria kikuchiana</i>	> 100	> 100
<i>Alternaria mali</i>	100	100
<i>Aspergillus niger</i>	> 100	> 100
<i>Botrytis cinerea</i>	100	100
<i>Cercospora beticola</i>	100	100
<i>Cladosporium fulvum</i>	100	100
<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	100	50
<i>Colletotrichum lagenarium</i>	25	25
<i>Colletotrichum limdemuthianum</i>	100	> 100
<i>Corticium rolfsii</i>	> 100	> 100
<i>Diaporthe phaseolorum</i>	100	100
<i>Elsinoe fawcetti</i>	50	50
<i>Fusarium oxysporum</i>	100	100
<i>Gibberella zeae</i>	50	50
<i>Gloeosporium nelumbii</i>	50	50
<i>Glomerella cingulata</i>	50	100
<i>Guignardia loricata</i>	100	100
<i>Helicobasidium monpa</i>	50	50
<i>Helminthosporium sigmoideum</i>	100	> 100
<i>Monilinia fracticola</i>	50	50
<i>Pellicularia filamentosa</i>	> 100	> 100
<i>Pellicularia sasakii</i>	> 100	> 100
<i>Penicillium chrysogenum</i>	> 100	> 100
<i>Penicillium digitatum</i>	25	50
<i>Penicillium italicum</i>	> 100	> 100
<i>Phytophthora capsici</i>	> 100	> 100
<i>Phytophthora melonis</i>	100	100
<i>Phytophthora parasitica</i>	> 100	> 100
<i>Pythium aphanidermatum</i>	25	25
<i>Pyricularia oryzae</i>	25	25
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	50	50
<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	25	50
<i>Corynebacterium michigaense</i>	50	100
<i>Erwinia aroidea</i>	> 100	> 100
<i>Pseudomonas syringae</i>	100	100
<i>Pseudomonas tabaci</i>	> 100	> 100
<i>Xanthomonas citri</i>	3.125	6.25
<i>Xanthomonas oryzae</i>	0.78	0.78

Test microorganisms	actinomycin C-group antibiotics	
	Fraction A μg/ml	Fraction B μg/ml
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	> 100	> 100
<i>Bacillus cereus</i>	0.0625	0.0625
<i>Bacillus megatherium</i>	0.0625	0.0625
<i>Bacillus subtilis</i>	0.0625	0.125
<i>Micrococcus flavus</i>	0.0625	0.0625
<i>Sarcina lutea</i>	0.0625	0.125
<i>Staphylococcus aureus</i>	0.0625	0.0625

びイネ白葉枯病菌 *X. oryzae* に抗菌力をもつことが認められた。また植物病原菌以外の菌株では *Bacillus cereus*, *B. subtilis*, *Sarcina lutea* および *Staphylococcus aureus* に対し PUGH⁵⁾らの報告にみられるアクチノマイシンCおよびDと近似の値を示し、*Aspergillus niger* および *Saccharomyces cerevisiae* に 100 μg/ml でも阻止しないことも一致した。A成分とB成分の抗菌力を比較した場合、A成分が糸状菌および細菌に対して若干強い抗菌力をもつことが観察された。

2. 葉片法

インゲン綿腐病に対する効果は、第2表に示したように 20 ppm の低濃度でキャプタン 1,000ppm と同等か優る効果が認められ、とくにA成分がB成分より発病防止効果が高い。葉害は2成分ともに葉片全体に薄黒い小さな葉斑が観察された。

カンキツかいよう病に対する効果は第3表に示したようにAおよびB成分ともに 20 ppm の濃度でストレプトマイシン 200 ppm と同等の効果をもつことが認めら

第2表 アクチノマイシンC群抗生物質の
インゲン綿腐病防除効果

Table 2. Effect of actinomycin C-group antibiotics on cottony leak of kidney bean (detached leaf method)

Fungicide	Concentration (ppm)	Protective effect
actinomycin C-group Fraction A	20	100
	40	100
	80	100
Fraction B	20	72
	40	82
	80	100
Captan	1,000	20

第3表 アクチノマイシンC群抗生物質の
カンキツかいよう病防除効果

Table 3. Effect of actinomycin C-group antibiotics on citrus canker (detached leaf method)

Antibiotic	Concentration (ppm)	Protective effect	
		Grape fruit	Summer orange
actinomycin C-group			
Fraction A	20	80	93
Fraction B	20	97	98
streptomycin	200	68	80

れ、とくにB成分の効果が高く、インゲン綿腐病に対する効果とは全く逆の現象が観察された。葉片に対する葉害症状は両成分とも認められなかった。

なお、アクチノマイシンC群抗生物質の1成分であるアクチノマイシンD (アクチノマイシンC₁と同一物質) についてインゲン綿腐病およびカンキツかいよう病に対する効果を葉片法で調べた結果、本実験に用いたB成分と同じような効果が認められた。また試験菌 *Bacillus subtilis* を用いた力価試験ではアクチノマイシンDとB成分は全く同一の阻止円を形成することが観察された。

以上の実験結果から植物病原菌に対するアクチノマイシンC群に属する抗生物質が 20 ppm の低濃度で抗かび作用として藻菌類のインゲン綿腐病菌に、抗細菌作用としてグラム陰性菌のカンキツかいよう病菌に活性をもち、成分別の選択性として本実験に用いたA成分はインゲン綿腐病菌に、B成分はカンキツかいよう病菌に強い抗菌力をもつという興味ある現象が認められた。

考 察

含ラクトンペプチド抗生物質アクチノマイシンC同族体は広い抗菌スペクトルをもつ赤色ないしは橙赤色の抗生物質で、動物腫瘍に対する抑制効果が認められてから注目されるようになった。しかし植物病原菌に対する抗菌力および農薬への応用について試みられることなく現在に至った。当農薬検査所で分離した放線菌 L-83 菌株の培養液中に *Pythium* 菌株を抑制する成分を認め抽出・精製した結果、アクチノマイシンC群に属する成分であり、この成分はさらにAおよびBの2成分に単離された。2成分ともにインゲン綿腐病菌およびカンキツかいよう病菌に活性をもち、*in vitro* ではA成分がB成分に

比較して抗かび作用および抗細菌作用が強く、*in vivo*の葉片法による発病防止効果はインゲン綿腐病にはA成分の効果が高く、カンキツかきょう病にはB成分の効果が高いという選択性が認められた。

またアクチノマイシンC群に属するアクチノマイシンDを用いた実験で、インゲン綿腐病およびカンキツかきょう病に対して発病防止効果が認められた。このことからアクチノマイシンC群抗生物質の多くはインゲン綿腐病菌およびカンキツかきょう病菌に対して活性があるものと推察される。葉害はインゲン初生葉に軽い葉斑が認められたが、カンキツの葉には認められなかった。

今後両病害の温室および圃場における効果を調べるとともに、アクチノマイシンDの作用が細菌および哺乳動物細胞のRNA合成を選択的に阻害し^{6,7,8)}、また植物病原菌に対して胞子発芽阻害作用^{9,10,11)}やウイルスの増殖を阻害することが報告されているので、RNA合成阻害剤としてアクチノマイシンC群に属するこれらの抗生物質が *Pythium* spp. および *Xanthomonas* spp. に対してどのような作用をもつか検討する必要があるものと考えられる。

最後に本実験を行なうにあたって日本植物防疫協会研究所吾妻均氏をはじめ多数の方々には有意義なご助言をいただいたことに厚くお礼申し上げます。

摘 要

当所の土壌より分離した放線菌 L-83 菌株からアクチノマイシンC群抗生物質に属する2成分を単離した。これら2成分の紫外部吸収は241, 425および444 m μ の3ヶ所にピークをもち、A成分は m. p. 256~258 $^{\circ}$ C、薄層クロマトグラフィー(展開溶媒酢酸エチル)の Rf は約 0.8、B成分(アクチノマイシンD類似物質)は m. p. 252~254 $^{\circ}$ C、Rf は約 0.5 を示す橙赤色ないしは赤色の結晶性粉末である。AおよびB成分の植物病原菌に対する抗菌力を寒天希釈法で調べた結果、その抗菌スペクトルは2成分とも抗かび作用としてキュウリ炭そ病菌 *Colletotrichum lagenarium*、イネいもち病菌 *Pyricularia*

oryzae、インゲン綿腐病菌 *Pythium aphanidermatum*、抗細菌作用としてカンキツかきょう病菌 *Xanthomonas citri* およびイネ白葉枯病菌 *X. oryzae* に活性をもつことが認められた。*in vivo*の活性を確かめるためにインゲン綿腐病およびカンキツかきょう病について葉片法で調べた結果、両病害について2成分とも20 ppmで発病防止効果を認め、なかでもA成分はインゲン綿腐病に効果が高く、B成分はカンキツかきょう病に効果が高いという選択性があった。葉害はインゲンの初生葉に観察されたが、カンキツの葉には認められなかった。

また、アクチノマイシンD(アクチノマイシンC₁)と同一物質)も葉片法でインゲン綿腐病およびカンキツかきょう病に発病防止効果のあることが認められた。

文 献

- 1) WAKSMAN, S. A. and WOODRUFF, H. B. : *Prcc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 45 : 605 (1940)
- 2) BROKMAN, H. and GRUBHOFFER, H. : *Naturwiss.*, 36 : 376 (1949)
- 3) REISS, F. and SZILAGYI, G. : *Arch. Derm.*, 95 : 124 (1967)
- 4) 笹永一夫・見里朝正・石井至・浅川勝・片桐政与 : 農業技術研究所報告C 22 : 1~93 (1968)
- 5) PUGH, H. L., KATZ, E. and WAKSMAN, S. A. : *J. Bacteriol.* 72 : 660 (1956)
- 6) REICH, E., FRANKLIN, R. M., SHATKIN, A. J. and TATUM, E. L. : *Science*, 134 : 556 (1961)
- 7) KIRK, J. : *Biochem. Biophys. Acta.*, 42 : 167 (1960)
- 8) HARBERS, E. and MULLER, W. : *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 7 : 107 (1962)
- 9) HEITFCUSS, R. : *Ann. Rev. Phytopathol.*, 4 : 221 (1966)
- 10) SHAW, M. : *Can. J. Bot.*, 45 : 1, 205 (1967)
- 11) DUNKLE, L. D., MAHESHWARI, R. and ALLEN, P. J. : *Science*, 163 : 481 (1969)

Summary

Studies on the Antimicrobial Activities of Actinomycin C-group
Antibiotics against Phytopathogenic Microorganisms (preliminary report)

By Hisashi SAKURAI and Tokuji SHIMADA

A freshly isolated soil *Streptomyces* was found to produce two fractions of actinomycin C-group antibiotics. The ultraviolet absorption spectrum of these fractions exhibit three peaks at 241, 425 and 444 $m\mu$ in ethyl alcohol. Fraction A and B (actinomycin D-like antibiotic) were red crystalline powder with melting points of 256-258°C and 252-254°C, respectively.

Fraction A and B were tested for their effects against 38 phytopathogenic microorganisms by usual agar dilution streak method. Among these phytopathogenic microorganisms, *Colletotrichum lagenarium*, *Pyricularia oryzae*, *Pythium aphanidermatum*, *Xanthomonas citri* and *X. oryzae* were sensitive to both fraction A and B.

In order to evaluate their activity as agricultural

fungicides, the effectiveness of these fractions was tested for control of cottony leak of kidney bean and citrus canker by the detached leaf method.

Fraction A and B were effective at twenty ppm against both diseases. Among them fraction A was remarkably effective against cottony leak of kidney bean at low concentration. On the other hand, fraction B was particularly effective against citrus canker. Phytotoxicity of both fractions was observed on primary leaf of kidney bean, but not the citrus leaf.

Furthermore, actinomycin D (identical with actinomycin C₁) was found to be effective for control of cottony leak of kidney bean and citrus canker by the detached leaf method.

農薬の各種作物に対する薬害について

I カーバメート系殺虫剤 (その1)

正垣 優・吉田 孝二

農薬散布、とくに空中散布の際、ドリフトした農薬によって周辺作物に薬害を生ずる事故が近年しばしばみられている。またドリフト農薬による環境汚染、人畜、野生鳥獣、魚貝類に対する危被害、養蚕、養蜂に及ぼす影響などは、農薬の安全使用上、極めて重要であり十分検討しなければならない課題である。

著者らはそれらの一環として、まず周辺作物に及ぼす影響をとり挙げ、従来行なわれている使用対象作物に対する薬害試験とは別に、周辺をも含んだ広範囲の散布地域内に植栽されていると考えられる多くの作物に対する農薬の薬害試験を設計した。ここでは、近年イネのツマグロヨコバイ、ウンカ類の防除薬剤として多数開発され、使用量も急激に増加しているカーバメート系殺虫剤を選び、その中の6種類の薬剤(XMC, CPMC, APC, NAC, BPMP, MPMC)について、数種の作物に対する薬害試験を行なったので、その結果を第1報として報告する。

実験材料および方法

1) 供試植物

供試植物は、イネ科、ウリ科、マメ科、ナス科、アブラナ科作物の代表として、イネ(品種、金南風)、トウモロコシ(品種、ゴールドクロスバンタム)、キュウリ(品種、四葉)、インゲンマメ(品種、江戸川つるなし)、トマト(品種、ボンテローザ)、廿日大根(品種、赤丸廿日大根)を選び、それぞれ次の生育ステージの苗を用いた。イネ、本葉4~5葉、トウモロコシ、本葉2~3葉、キュウリ、本葉2~3葉、インゲンマメ、本葉1~2葉、トマト、本葉2~3葉、廿日大根、本葉2~3葉。

イネ、トウモロコシおよび廿日大根は径9cmの茶焼鉢に直接播種し、キュウリ、インゲンマメおよびトマトは播種箱(木製で30×20×8cm)に播種し、双葉展開後、本葉1葉期に移植した。土壌は農薬検査所圃場の関東ロ

ーム土壌に荒木田土壌を1:1の割合で混ぜたものを用い、また薬剤散布後の灌水は植物体に水がかからぬよう根元に行なった。

2) 供試薬剤および処理方法

供試薬剤は、XMC, CPMC, APC, NAC, BPMP および MPMC で、BPMP, CPMCは乳剤、その他は水和剤を使用した。各薬剤ともそれぞれ200ppm, 1,000ppm, 5,000ppmの濃度になるように稀釈調整し、小型噴霧器(2ℓ容)で葉面が充分ぬれる程度に散布した。これらのカーバメート系殺虫剤の実際の圃場での常用濃度は薬剤により異なるが、おおむね500ppm程度である。

3) 調査方法

調査は薬剤処理後1日、2日、3日、4日、5日および10日に経時的に行ない、異常症状を詳細に観察して記載し、さらに症状の激しさに応じて、(+), (++) , (+++), の段階に分けて行なった。供試個体数は、1薬剤1濃度に対して、それぞれ3個体であり、実験は3回づつ反復して行なった。

- 薬害を認めないもの
- + 葉に褐色斑点などの症状が認められるが、一部であるため、試供苗の生育への影響はないと思われるもの
- ++ 葉に褐変部がかなり認められ、供試苗の生育にも若干影響のあるもの
- +++ 葉や新芽の褐変~枯損のため、供試苗は枯死するか、著しく生育を阻害されるもの

結果および考察

繰返し実験中、症状の最も著しかった例について各作物の調査結果を表示すると第1表~第6表のようである。常用濃度の10倍にあたる5,000ppm散布区についてみると、イネではXMC, CPMC, BPMP, MPMC区で葉先および葉辺に褐変がみられたが軽微であった。

第 1 表 イネに対する各薬剤の薬害程度

Table 1. Degree of phytotoxicity with carbamate insecticides to rice plant.

Insecticide	Concentration (ppm)	Days after spraying				Symptom
		1	3	5	10	
XMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
CPMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
APC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
NAC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
BPMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	+	+	+	
MPMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
Check	-	-	-	-	-	

第 2 表 トウモロコシに対する各薬剤の薬害程度

Table 2. Degree of phytotoxicity with carbamate insecticides to corn plant.

Insecticide	Concentration (ppm)	Days after spraying				Symptom
		1	3	5	10	
XMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	+	+	+	
CPMC	200	-	-	-	-	breaking down of joint of leaf
	1000	-	-	-	-	
	5000	+	卍	卍	卍	
APC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
NAC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
BPMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves breaking down of joint of leaf
	1000	-	-	+	+	
	5000	+	卍	卍	卍	
MPMC	200	-	-	-	-	browning spot on leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
Check	-	-	-	-	-	

第3表 キュウリに対する各薬剤の薬害程度

Table 3. Degree of phytotoxicity with carbamate insecticides to cucumber.

Insecticide	Concentration (ppm)	Days after spraying				Symptom
		1	3	5	10	
XMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	+	≡	≡	≡	
CPMC	200	-	-	-	-	wilting of new leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	+	++	≡	
APC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
NAC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
BPMC	200	-	-	-	-	wilting
	1000	-	-	-	-	
	5000	≡	≡	≡	≡	
MPMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	≡	≡	≡	≡	
Check	-	-	-	-	-	

第4表 インゲンマメに対する各薬剤の薬害程度

Table 4. Degree of phytotoxicity with carbamate insecticides to kidney bean.

Insecticide	Concentration (ppm)	Days after spraying				Symptom
		1	3	5	10	
XMC	200	-	-	-	-	browning spot on leaves wilting of new leaves
	1000	-	-	+	+	
	5000	+	++	≡	≡	
CPMC	200	-	-	-	-	browning spot on leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	+	+	+	
APC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
NAC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
BPMC	200	-	-	-	-	wilting of new leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	≡	≡	≡	
MPMC	200	-	-	-	-	browning spot on leaves wilting of new leaves
	1000	-	+	+	+	
	5000	-	≡	≡	≡	
Check	-	-	-	-	-	

第 5 表 トマトに対する各薬剤の薬害程度

Table 5. Degree of phytotoxicity with carbamate insecticides to tomato plant.

Insecticide	Concentration (ppm)	Days after spraying				Symptom
		1	3	5	10	
XMC	200	-	-	-	-	browning spot on leaves wilting
	1000	-	+	+	+	
	5000	-	++	##	##	
CPMC	200	-	-	-	-	browning spot on leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
APC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
NAC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	+	
BPMC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
MPMC	200	-	-	-	-	brownig spot on leaves browning in leaves
	1000	-	+	+	+	
	5000	-	++	++	++	
Check	-	-	-	-	-	

第 6 表 廿日大根に対する各薬剤の薬害程度

Table 6. Degree of phytotoxicity with carbamate insecticides to radish.

Insecticide	Concentration (ppm)	Days after spraying				Symptom
		1	3	5	10	
XMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves wilting
	1000	-	+	+	+	
	5000	+	++	##	##	
CPMC	200	-	-	-	-	browning spot on leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	++	++	++	
APC	200	-	-	-	-	
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	-	-	
NAC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves
	1000	-	-	-	-	
	5000	-	-	+	+	
BPMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves browning spot on leaves
	1000	-	+	+	+	
	5000	-	++	++	++	
MPMC	200	-	-	-	-	edge browning in leaves wilting
	1000	-	++	++	++	
	5000	+	##	##	##	
Check	-	-	-	-	-	

APC, NAC では異常は認められない。

トウモロコシの場合, CPMC, BPMCでは若い葉の基部に黄白色~褐色の葉斑を生じ, 後にその部分は折れ曲り枯死に至った。XMC では葉の周辺部および先端部に灰褐色の葉斑を生じ, MPMC でも葉に褐色の葉斑を生じた。NAC, APC では異常は認められなかった。

キュウリの場合, BPMC は葉肉部に多数の褐色の葉斑を生じ, のち供試苗は枯死した。XMC, MPMC では葉縁から褐変枯損し, のち葉の生長に伴ってちぢれを生じた。APC でも軽微ではあるが同様の症状を認めた。CPMCでは展開葉の周辺部および新芽に褐変を生じ, 新芽は枯死した。NAC では異常は認められなかった。

インゲンマメでは, XMC, BPMC, MPMCで強く影響が現われ, 新葉は褐変枯死し, 展開葉も褐色の葉斑を生じ, 葉の巻きあがるものもあった。CPMCでは, 症状は軽く, NAC では散布後数日してから葉縁部が軽く褐変した。APC では異常を認めなかった。

トマトでは, XMC, MPMC で展開葉はすべて複葉の先端から急激に褐変枯損し著しい症状が認められ,

XMC では供試苗は後に枯死した。CPMCでは軽い褐色葉斑がみられた。BPMC, APC では異常は認められなかった。

廿日大根では, XMC, CPMC, BPMC, MPMCで, 葉は褐色の葉斑によって急激に葉辺の大部分は枯損し, XMC, MPMC の供試苗は枯死した。NAC では散布後数日してから軽く葉縁が褐変した。

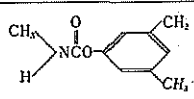
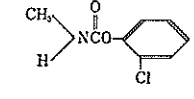
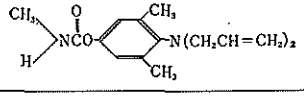
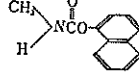
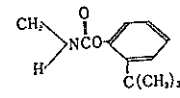
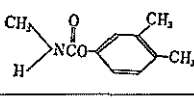
次に常用濃度の約2倍に当る1,000 ppm濃度散布区についてみると, イネ, キュウリではいずれの薬剤も全く異常を認めなかったが, トウモロコシでは BPMC で葉辺に褐色の葉斑を生じ, またインゲンマメ, トマトでは, XMC, MPMC で新葉に褐色の葉斑がみられた。廿日大根は供試植物中最も感受性が強く, XMC, BPMC, MPMC で葉先が褐変し, 生育が一時停滞する程度の薬害を生じ, とくにMPMC でその程度は大であった。

200ppm 濃度散布区では, いずれの薬剤もすべての供試植物に異常を認めなかった。

以上の結果を第7表にまとめた。NACとAPCでは比較的薬害は少なく, 構造のよく似ているMPMCとXMC

第7表 供試各薬剤, 植物の組合せと薬害

Table 7. Degree of phytotoxicity with carbamate insecticides to six tested plants.

Insecticide	Plant							Chemical Structure
	Concentration (ppm)	Rice	Corn	Cucumber	Kidney bean	Tomato	Radish	
XMC	1,000	-	-	-	+	+	+	
	5,000	+	+	##	##	##	##	
CPMC	1,000	-	-	-	-	-	-	
	5,000	+	##	##	+	+	++	
APC	1,000	-	-	-	-	-	-	
	5,000	-	-	+	-	-	-	
NAC	1,000	-	-	-	-	-	-	
	5,000	-	-	-	+	+	+	
BPMC	1,000	-	+	-	-	-	+	
	5,000	+	##	##	##	-	++	
MPMC	1,000	-	-	-	+	+	++	
	5,000	+	+	##	##	++	##	

では広葉植物に対し薬害作用が強く現われることがわかる。他の薬剤では BPMC がトウモロコシ、甘日大根に対し、作用が強いように思われる。これらの組合せは常用の2倍濃度で軽微ではあるが葉に褐色斑点を生じており、使用条件によっては、実際圃場での薬害のおそれも考えられ、注意を要するものと考えられる。

要 旨

農薬のドリフト（漂流）による対象外作物への薬害検定の観点から、第1段階としてカーバメート系殺虫剤6種をとりあげ、6種の作物に対する薬害試験を行なった。

結果は次のようで、MPMC、XMCとインゲンマメ、トマト、甘日大根、BPMC とトウモロコシ、甘日大根の組合せでは、実際使用場面でも注意を要するものと考えられる。

1) 各薬剤の5,000ppm濃度（常用濃度の約10倍）で薬害症状を認めた組合せ

XMC	}	イネ、イウモロコシ、キュウリ、インゲンマメ、トマト、甘日大根
CPMC		
MPMC		
BPMC	イネ、トウモロコシ、キュウリ、インゲンマメ、甘日大根	

APC……キュウリ

NAC……インゲンマメ、トマト、甘日大根

2) 1,000ppm濃度（常用濃度の約2倍）で薬害症状を認めた組合せ

XMC	}	インゲンマメ、トマト、甘日大根
MPMC		

BPMC……トウモロコシ、甘日大根

3) 200ppm濃度散布では各薬剤とも薬害は認められなかった。

Summary

Phytotoxicity of Crops by Agricultural Chemicals.

I Carbamate Insecticides (1)

By Yasashi SYOGAKI and Koji YOSHIDA

Six kinds of carbamate insecticides, XMC, CPMC, APC, NAC, BPMC and MPMC were tested for phytotoxicity to six crops, rice, corn, cucumber, kidney bean, tomato and radish. Any combination of the insecticides and crops produced no phytotoxicity at recommended rates. However, some combination produced phytotoxicity at higher rates.

1) Combinations producing phytotoxicity at 5,000 ppm.

XMC	}	rice, corn, cucumber, kidney bean, tomato, radish
CPMC		
MPMC		

BPMC……rice, corn, cucumber, kidney bean, radish

APC……cucumber

NAC……kidney bean, tomato, radish

2) Combinations producing phytotoxicity at 1,000ppm.

XMC	}	kidney bean, tomato, radish
MPMC		

BPMC……corn, radish

3) Combinations producing phytotoxicity at 200ppm.

None.

抗生物質のガスクロマトグラフィーによる分析

西島 修*・俣野 修身**・柏 司

Osamu NISHIJIMA, Osami MATANO and Tsukasa KASHIWA: Esterification of Antibiotics with Silylation Reagents for Gas Chromatographic Determination.

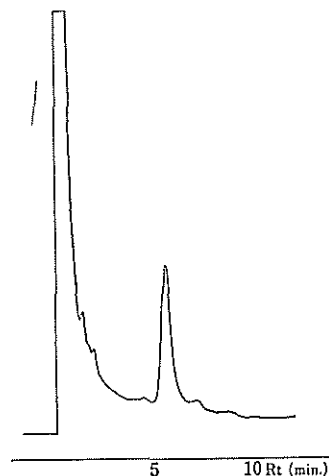
Esterification of antibiotics (streptomycin, novobiocin, kasugamycin, blasticidin S, chloramphenicol) as trimethylsilyl ester followed by gas chromatographic determination was investigated. Antibiotics were dissolved in dimethylformamide to be esterified at 80°C with *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide and *N*-trimethyl silyl imidazol.

Esterification was complete and quantitative within 45 min. These esters were chromatographed with FID on 3 mm × 2 m borosilicate glass columns of 0.75% Silicone OV-1 on 60-80 mesh Gas Chrom Q (HMDS) and 0.5% Silicone OV-17 on 60-80 mesh Chromosorb W (AW-HMDS) at 192°C-220°C. Every antibiotics gave a single, sharp, symmetrical peak.

現在、抗生物質の分析は主として生物検定法によっている。しかし、やや分析に時間がかかることと精度の点で問題があり、それを補う意味でこれらの化学分析法を確立することが望ましい。

そこで著者らはその基礎的な知見を得るため、生化学の分野で糖¹⁾ やステロイド²⁾ のガスクロマトグラフィーの前処理に应用されているシリル化試薬を用いて、数種の抗生物質をトリメチルシリルエステル化し、ガスクロマトグラフィーによる分析を試みた。ガスクロマトグラフィーとしては水素炎イオン化検出器付のものを用い、シリル化試薬としてはビストリメチルシリルアセトアミド、トリメチルシリルジエチルアミンおよびトリメチルシリルイミダゾールを用い、各抗生物質の 1mg/ml シメチルホルムアミド溶液 100 μ l を 10ml 共栓付試験管に入れ、シリル化試薬を 100~200 μ l 加え、80°C の油浴で 45 分間加熱してトリメチルシリルエステル化した。分離管は 0.75% シリコン OV-1/ガスクローム Q (HMDS) (60~80メッシュ) および 0.5% シリコン OV-17/クロモソルブ W (AW-HMDS) (60~80メッシュ) を用いた。

その結果第 1 図から第 5 図に示したクロマトグラムが得られた。したがって本法を応用すればストレプトマイ

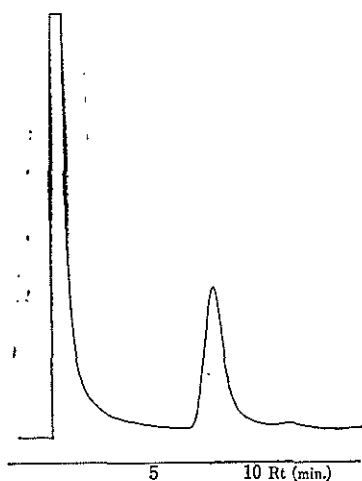


第 1 図 ストレプトマイシンのトリメチルシリルエステルのガスクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatogram of trimethylsilyl ester of streptomycin

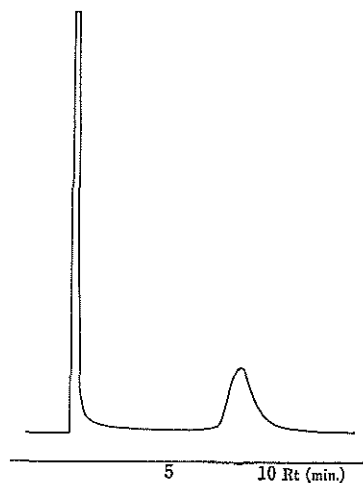
* 現在東京肥飼料検査所

** 現在(財)残留農薬研究所



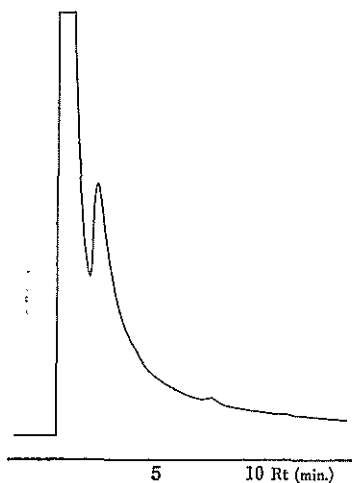
第2図 ノボビオシンのトリメチルシリルエステルのガス chromatogram

Fig. 2. Gas chromatogram of trimethylsilyl ester of novobiocin



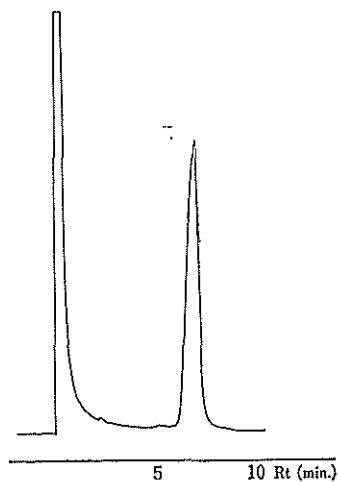
第4図 プラストサイジンSのトリメチルシリルエステルのガス chromatogram

Fig. 4. Gas chromatogram of trimethylsilyl ester of blasticidin S.



第3図 カスガマイシンのトリメチルシリルエステルのガス chromatogram

Fig. 3. Gas chromatogram of trimethylsilyl ester of kasugamycin



第5図 クロラムフェニコールのトリメチルシリルエステルのガス chromatogram

Fig. 5. Gas chromatogram of trimethylsilyl ester of chloramphenicol

第1表 エステル化およびガスクロマトグラフィーの条件
Table 1. Conditions of esterification and gas chromatography

Antibiotics	Silylation reagents	Column	Column temp. (°C)
streptomycin	SIM ^{a)}	0.75% OV-1 ^{c)}	215
novobiocin	SIM	0.75% OV-1	220
kasugamycin	BSA ^{b)}	0.5% OV-17 ^{d)}	202
blasticidin S	BSA	0.75% OV-1	192
chloramphenicol	SIM	0.75% OV-1	220

a) *N*-trimethylsilylimidazol

b) *N*, *O*-bis (trimethylsilyl) acetamide

c) 0.75% Silicone OV-1/Gas Chrom Q (HMDS) 60-80 mesh

d) 0.5% Silicone OV-17/Chromosorb W (AW-HMDS) 60-80 mesh

シン, ノボビオシン, カスガマイシン, クロラムフェニ
コールのガスクロマトグラフ法による分析が可能と思わ
れた。

なお, 第1表に示したシリル化試薬の他にも良好な結
果が得られるものに次のものがあった。すなわち, スト
レプトマイシンについてはビストリメチルシリルアセト
アミド, カスガマイシンについてはトリメチルシリルイ
ミダゾール, クロラムフェニコールについてはトリメチ
ルシリルジエチルアミン, ビストリメチルシリルアセト
アミドなど。

なお本法を残留分析に応用する場合には, 電子親和性
の強い試薬, すなわちブロムメチルジメチルクロルシラ
ン, クロルメチルジメチルクロルシランなどによってシ

リルエステル化することを検討しなければならないであ
ろう。

トリメチルシリルエステル化の操作は簡便であるの
で, あまり化学分析が適用されていなかった抗生物質の
分野でも広く応用される可能性がある。

文 献

- 1) SWEELEY, C. C., BENTLEY, R., MAKITA, M. and WELLS, W. W. : J. Am. Chem. Soc., 85 : 2497(1963)
- 2) CHAMBAZ, E. M. and HORNING, E. C. : Anal. Biochem., 30 : 7(1969)

長野県産米中の有機塩素剤の残留

川原 哲城・高沼 重義*・中村 広明

Tetuki KAWAHARA, Shigeyoshi KONUMA and Hiroaki NAKAMURA :
Chlorinated Hydrocarbon Pesticide Residues in Rice Grain.

Four isomers of BHC, aldrin, *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT residues in the rice grain harvested were determined by electron-capture gas chromatography. Analytical results demonstrated that the no sample contained greater amounts of residue than the established tolerances.

BHCやDDTはニカメイチュウ、ヨコバイ類の防除剤として広く使用されてきた。また最近の報道によれば長野県産米にアルドリンが0.017ppm含まれているという。そこで著者らは44年産長野県産米（裏作にそ菜を栽培している地方より）について、BHC、DDT、アルドリンの分析をおこなってみたので、その結果を報告する。試料をアセトンでソックスレー抽出し、ろ過してから、アセトンを除き、つぎにn-ヘキサンを加えて残渣を溶解する。アセトニトリルを加えて分配し、アセトニトリル層に2%食塩水とn-ヘキサンを加え、分液ロートで振とうし、n-ヘキサン層を減圧濃縮して、フロリジルカラ

ムクロマトグラフでクリンアップをおこなう。そしてガスクロマトグラフィー(ECD)で定量した。ガスクロマトグラフの条件は固定相5%OV-17、カラム温度192°Cである。この方法によるアルドリンの回収率は76.8%であった。分析結果を第1表に示す。アルドリンは0.0001~0.0072ppm検出されたが、検出限界は、一般に0.005ppmであるので、試料中にはほとんど含まれていないと見てよい。*p,p'*-DDTは0.085ppmが最高であり、 γ -BHCも0.049ppmで、いずれも許容量以下であった。 β -HC異性体の検出量は α -, γ -, β -, δ -体の順であり、検出量は少なく、BHC原体の組成よりも β -, δ -体の検出量が多い。このことは土壌中に残留し蓄積する β -体の量が多く、これが吸収されたものと推定される。

* 長野県農業試験場

第1表 分析結果

試料	BHC					DDT			アルドリン
	α	β	γ	δ	合計	<i>o,p'</i> -	<i>p,p'</i> -	合計	
白米 1	0.0152	0.0047	0.0136	0.0065	0.0400	0.0084	0.0290	0.0374	0.0001
" 2	0.0588	0.0324	0.0384	0.0343	0.1639	0.0151	0.0408	0.0559	0.0014
玄米 1	0.0331	0.0156	0.0276	0.0211	0.0974	0.0062	0.0250	0.0312	0.0001
" 2	0.0324	0.0082	0.0226	0.0182	0.0814	0.000	0.0602	0.0602	0.0009
" 3	0.0204	0.0005	0.0186	0.0002	0.0377	0.0293	0.0132	0.0425	0.0001
" 4	0.0271	0.0163	0.0221	0.0250	0.0905	0.000	0.0854	0.0854	0.0006
" 5	0.0319	0.0185	0.0242	0.0288	0.1034	0.0105	0.0384	0.0489	0.0001
" 6	0.0571	0.0240	0.0413	0.0264	0.1488	0.0360	0.2016	0.2376	0.0072
" 7	0.0619	0.0360	0.0492	0.0382	0.1853	0.0269	0.0240	0.0509	0.0028
" 8	0.0143	0.0264	0.0305	0.0170	0.1432	0.0161	0.0180	0.0341	0.0026
" 9	0.1368	0.0660	0.0480	0.0288	0.2796	0.0163	0.000	0.0163	0.0030

市販そ菜・果物中の鉛残留量(3)

渡辺 孝弘・中村 広明・柏 司

Takahiro WATANABE, Hiroaki NAKAMURA and Tsukasa KASHIWA: Lead Residues in Vegetables and Fruits (3)

Lead residues in/on tomato, strawberry, cucumber, spinach, turnip, Chinese cabbage, summer orange, potato, onion, lettuce, peach, apple, Japanese pear, Japanese persimmon, burdock, eggplant and cabbage of 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、厚生省は過去2回にわたって告示したが、今回さらに、2作物(玄米、大根)・1農薬(EPN)を追加し、計14作物・9農薬の残留許容量が昭和45年11月20日より施行されることになった。

当所においても、残留許容量決定の作物だけでなく、広範囲の作物について鉛の残留量を調査しており、その結果の一部は前々報¹⁾および前報²⁾で報告してきたが、引き続き本報では昭和45年4月より46年3月までの分析結果を報告する。

今回の対象作物は、とまと、いちご、きゅうり、ほうれんそう、かぶ、白菜、なつみかん、ばれいしょ、たまねぎ、レタス、もも、りんご、和なし、かき、ごぼう、なす、きゃべつの17作物である。作物は都下の青果店から各々1kgを購入した。

分析方法³⁾は前報と同一の交流ポーログラフイーによった。

分析結果は下表に示すとおり、これまでと同様いずれも許容量(りんご、なし、なつみかん(皮)、ほうれんそう5.0ppm; もも、なつみかん(実)、きゅうり、とまと、ばれいしょ、いちご1.0ppm)に比べて残留量は少ない。

文 献

1) 渡辺孝弘・後藤真康・柏司:本誌 No.9:41(1969)

2) 渡辺孝弘・柏司・後藤真康:本誌 No.10:85~86(1970)

3) 衛生化学:14(3):133(1968)

分析結果表

購年 月日	試料	産地	鉛 ppm	平均 ppm
1970. 4.20	とまと	静岡	0.03	} 0.04
	いちご	埼玉	0.04	
5.27	きゅうり	高知	0.05	} 0.05
	ほうれんそう	東京	0.05	
	きゅうり	埼玉	0.15	
	かぶ	千葉	0.15	
6.1	きゅうり	埼玉	0.13	} 0.13
	かぶ	千葉	0.12	
	白菜	千葉	0.95	} 0.74
	なつみかん(皮)	愛媛	0.53	
	なつみかん(果実)	"	0.29	} 0.45
	なつみかん(果実)	"	0.60	
6.1	きゅうり	埼玉	0.81	} 0.68
	きゅうり	埼玉	0.54	
	なつみかん(果実)	"	0.09	
	なつみかん(果実)	"	0.06	
6.1	きゅうり	埼玉	0.16	} 0.17
	きゅうり	埼玉	0.17	
	とまと	茨城	0.27	
	とまと	茨城	0.20	} 0.24

購年 月日	入試 料	産地	鉛 ppm	平均 ppm
1970. 6. 1	きゃべつ	東京	0.25	0.36
			0.46	
	ばれいしょ	千葉	0.35	0.27
			0.19	
	たまねぎ	香川	0.03	0.02
			0.00	
7.20	レタス	長野	0.24	0.23
			0.21	
	きゅうり	東京	0.21	0.21
			0.21	
	もも	山梨	0.32	0.39
			0.46	
	とまと	東京	0.15	0.16
			0.16	
7.22	きゃべつ	—	0	0
			0	
	きゅうり	—	0.46	0.46
			—	
9. 1	りんご(国光)	青森	0.10	0.11
			0.11	
	なし	埼玉	0.08	0.06
			0.03	
	きゅうり	"	0.05	0.05
			0.05	
	ほうれんそう	千葉	0.06	0.08
			0.09	

1970. 11.27	かき	和歌山	0.11	0.10
			0.09	
	りんご(国光)	青森	0.59	0.45
			0.30	
	ほうれんそう	東京	0.28	0.48
			0.68	
	ごぼう	"	0.22	0.20
			0.18	
12. 8	かき	和歌山	0.39	0.32
			0.25	
	りんご(紅玉)	長野	0.07	0.07
			0.07	
	ごぼう	東京	0	0
			0	
1971. 2.16	ほうれんそう	東京	0	0
			0	
	きゅうり	高知	0.04	0.04
			0.03	
	りんご(国光)	青森	0.11	0.12
			0.13	
3.16	りんご(国光)	青森	0.08	0.10
			0.11	
	ほうれんそう	東京	0.15	0.15
			0.14	
	なす	高知	0.08	0.08
			0.08	

市販野菜・果物中のひ素残留量(2)

藤本 雄一・中村 広明

Yūichi FUJIMOTO and Hiroaki NAKAMURA : Arsenic Residues in Vegetables and Fruits (2)

Arsenic residues in summer orange, peach, apple, Japanese pear, Japanese persimmon, mandarin orange, strawberry, tomato, burdock, cucumber, lettuce, cabbage, Chinese cabbage, spinach, turnip, potato, onion and tea of market origin were determined by GUTZERT method. Analytical results demonstrated the residue levels in these vegetables and fruits 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45年11月20日に3回目の告示をした。これにより食品衛生法による規制の対象は昭和43年3月30日の第1回告示および昭和44年12月26日の第2回告示の12作物8農薬から14作物9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おり、昭和44年5月から昭和45年3月までに、りんごなど8作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45年4月から昭和45年12月までの分析結果を報告する。

今回の対象作物は、なつみかん、りんご、もも、日本なし、柿、みかん、いちご、とまと、きゅうり、レタスキャベツ、白菜、ほうれんそう、かぶ、ばれいしょ、ごぼう、玉ねぎおよび茶の17作物である。試料の作物は東京都北多摩郡村山町および東京都小平市花小金井南町の青果店から各作物1kgを購入して分析をおこなった。

分析法は厚生省設定の食品添加物の公定法²⁾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(なつみかんの皮、日本なし、りんごは3.5ppm、なつみかんの実、ぶどう、もも、いちご、きゅうり、とまと、ほうれんそう、ばれいしょは1.0ppm)に比べて、残留量は少なかった。

ただしなつみかん(ひ酸鉛による減酸味処理済み)の場合、ひ素は種子に蓄積されているので、厚生省設定の試験法³⁾による試料調製法にしたがって外皮だけを除

き、種子を含めてホモジネートする方法では許容量を越えるものもあった。しかし種子も取り除くと残留量は許容量を越えるものはなかった。

文 献

- 1) 藤本雄一・渡辺孝弘・柏司：本誌No. 10 : 84(1970)
- 2) 日本食品衛生協会：食品添加物の公定書 第2版：448
- 3) 厚生省告示第223号：官報 1970. 6. 26, 13055号

分析結果表

購年 月日	試料	産地	ひ素 (ppm)	平均 (ppm)
1970. 4. 20	い ち ご	埼玉	0.10	0.09
			0.08	
	と ま と	静岡	0.40	0.35
			0.30	
5. 27	き ゅ う り	高知	0.35	0.33
			0.30	
	ほうれんそう	東京	0.35	0.35
			0.35	
なつみかん (皮)	愛媛	0.13	0.12	
	"	0.10		
	"	0.12		
(種子を含む 実)	"	0.13	0.13	
	"	0.13		
	"	0.13		
(種子を除いた 実)	"	0.40	0.40	
	"	0.40		

購年 月日	試料	産地	ひ素 (ppm)	平均 (ppm)
1970. 5.27	かぶ	千葉	0.09	0.09
			0.09	
	きゅうり	埼玉	0.45	0.48
			0.50	
	白菜	千葉	0.05	0.05
			0.05	
6.1	きゅうり	埼玉	0.20	0.20
			0.20	
	とまと	茨城	0.70	0.72
			0.73	
	きゃべつ	東京	0.05	0.06
			0.07	
	ばれいしょ	千葉	0.65	0.68
			0.70	
	玉ねぎ	香川	0.08	0.08
			0.08	
6.25	茶	静岡	0.40	0.40
			0.40	
	なつみかん (皮)	静岡	0.90	0.90
			0.90	
	(種子を含む 実)	"	1.30	1.30
			1.30	
	(種子を除いた 実)	"	0.35	0.33
			0.30	
7.20	とまと	東京	0.10	0.10
			0.10	
	きゅうり	東京	0.30	0.28
			0.25	
	レタス	長野	0.30	0.33
			0.35	

7.22	きゃべつ	—	0.25	0.25
			0.25	
	きゅうり	—	0.20	0.23
			0.25	
	桃	山梨	0.20	0.25
			0.30	
9.1	ほうれんそう	千葉	0.27	0.29
			0.30	
	きゅうり	埼玉	0.15	0.18
			0.20	
	りんご	青森	0.25	0.25
			0.25	
	日本なし	埼玉	0.30	0.30
			0.30	
11.27	りんご	青森	0.55	0.53
			0.50	
	柿	和歌山	0.25	0.28
			0.30	
	ごぼう	東京	0.70	0.70
			0.70	
	ほうれんそう	東京	0.30	0.33
			0.35	
12.8	温州みかん	佐賀	0.15	0.18
			0.20	
	柿	和歌山	0.60	0.55
			0.50	
	りんご	長野	0.65	0.65
			0.65	
	ごぼう	東京	0.50	0.50
			0.50	

新有機塩素系いもち病防除薬剤, フサライド剤の 二次薬害の検定

島田 徳治 ・ 吉田 孝二

Tokuji SHIMADA and Koji YOSHIDA : Phytotoxicity Test of Futharide,
a Newly Developed Fungicide for Rice-blast.

Phytotoxicity of decomposition products from futharide, a new organochlorine fungicide, was tested using the seedlings of cucumber and kidney bean.

Symptoms were observed only in kidney bean seedlings when futharide was worked into soil, sand or compost in considerably great amounts (100 ppm). The veins became remarkably whitish and sometimes leaves were curled.

However, no symptoms were produced in the plants treated with ethyl phenyl 2,4,5-trichlorophenyl phosphate (kasumiron : an antiblast fungicide) and 3-allyloxy-1,2-benzisothiazol-1, dioxide (Oryzemat : an antiblast fungicide).

P C B A 剤などの有機塩素系いもち病防除薬剤の二次薬害の例にかんがみ, 新たに開発された新有機塩素系のいもち病防除薬剤フサライド剤が, 野菜類などに二次的な薬害を生ずるかどうかを検定するために, 鉢試験によるモデル試験を行なった。なお, 同時に現在いもち病防除薬剤として開発試験中の 2 種の薬剤も供試した。

1. 土壌への直接混入試験

(1) 実験材料および方法

製剤化されたフサライド水和剤^{注1)}(有効成分 50%) を, 有効成分量が供試土壌に対して, 5, 20, 100ppm になるように混合して 12cm 紫絨鉢に詰め, 検定植物を播種(インゲン)または移植(キュウリ)し, 以後 10 日間隔で薬害の発生状況を調査した。さらに 30 日後の第 3 回調査後に検定植物を抜きとり, その鉢に再び検定植物を播種, または移植し, 同様に 10 日間隔で薬害の発生状況を調査した。同じ操作を繰り返して第 3 作目までの調査を行なった。供試土壌としては, 農薬検査所圃場土壌(壤土)および川砂を, 検定植物としてはキュウリ(加賀青長節成)およびインゲン(江戸川つるなし)を用いた。処理は 1 区に 3 鉢を用い, 対照薬剤として P C B A 水和剤を, 参考として現在開発試験中のカスミロン水和剤^{注2)}, オリゼメート水和剤^{注3)}の 2 薬剤も同時に供試した。

注1). 4,5,6,7-テトラクロロフタリド, 50%

注2). エチルフェニル-2,4,5-トリクロロフェニル

ホスフェート, 20%

注3). 3-アリルオキシ-1,2-ベンゾイソチアゾール-1,
1-ジオキシド, 42.9%

(2) 試験結果

第 1 表に代表例として第 2 作目の試験結果を示したが, 農薬検査所土壌 100ppm 混入区および川砂 20ppm 混入区でインゲンに対して, 複葉の葉脈が褪色して浮き出して見えるような症状を認め, 新葉は彎曲状に奇形を呈するなどの異常を生じた。対照の P C B A 剤では, 各濃度区とも顕著な萎縮症状を呈した。なお同時観察のカスミロン区, オリゼメート区では異常を認めなかった。第 1 作目, 第 3 作目についてもほぼ同様な結果が得られた。

2. 完熟堆肥への混入試験

(1) 材料および方法

試験 1 と同じ薬剤を用い, 有効成分量が 500ppm の濃度になるように完熟堆肥に混合し, 1 カ月間そのまま保存した後, 供試土壌とそれぞれ, 5, 50, 100ppm になるように混合し, 試験 1 と同じ方法で試験を行なった。

(2) 試験結果

インゲンに対する第 1 作目の結果を代表例として第 2 表に示したが, 農薬検査所土壌 100ppm 混入区の第 2 回調査時に複葉の葉脈が褪色して浮き出す様な軽い症状を認めた。しかし対照区の P C B A 区を除いて, その他の混合区では全く異常を認めなかった。また第 2 作目でも

第1表 土壌への直接混入試験結果(第2作目)

項目 薬剂	供試濃度 (ppm)	個体数	当 所 土 壌						川 砂						
			キュウリ			インゲン			キュウリ			インゲン			
			第1回	第2回	第3回	第1回	第2回	第3回	第1回	第2回	第3回	第1回	第2回	第3回	
フサライド剤	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	20	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
	100	3	0	0	0	0	2	3	0	0	0	1	3	3	
P C B A 剤	5	3	0	0	1	1	1	2	2	3	3	1	3	3	
	20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	100	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
無 処 理	—	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
カスミロン剤	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	20	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	100	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
オリゼメート剤	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	20	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	100	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

注1). 表中の数字は、生育異常を認めた個体数を表わす。

注2). 調査時における検定植物の生育期は次のとおりである。

第1回調査時、インゲン第0.5複葉期 キュウリ本葉1葉期

第2回調査時 インゲン第1~1.5複葉期 キュウリ本葉2.5~3.5葉期

第3回調査時 インゲン第3.5~4複葉期 キュウリ本葉6葉期

第2表 完熟堆肥への混入試験結果(インゲン第1作目)

薬 剂	供試濃度	個 体 数	第1回調査	第2回調査	第3回調査
フサライド剤	5 ppm	3	0	0	0
	50	3	0	0	0
	100	3	0	0(2)	0(2)
P C B A 剤	5	3	0	3	3
	50	3	0(1)	3	3
	100	3	0(3)	3	3
無 処 理	—	3	0	0	0
カスミロン剤	5	3	0	0	0
	50	3	0	0	0
	100	3	0	0	0
オリゼメート剤	5	3	0	0	0
	50	3	0	0	0
	100	3	0	0	0

注1). 表中の数字は生育異常、()内は疑似的に生育異常を認めた個体数を表わす。

注2). 調査時における検定植物の生育期は次のとおりである。

第1回調査時 子葉展開期

第2回調査時 第1.5複葉期

第3回調査時 第2.5~3複葉期

ほぼ同じ結果を認めた
が、第3作目の調査時に
至っては1作目、2作目
に観察したような症状は
P C B A区を除いて全く
認められなかった。

考察および結論

前記1, 2の試験結果か
ら、カスミロン、オリゼ
メート区ではキュウリ、
インゲンに全く生育異常
が認められなかった。フ
サライド剤ではキュウリ
には全く生育異常を認め
なかったが、インゲンに
は試験1で葉脈の褪色、
うき上り症状および葉の
わん曲などの生育異常が
観察され、試験2におい
ても僅かに生育異常症状
が観察された。

DDVP乳剤による八重桜の薬害

正垣 優・吉田 孝二

Yasashi SYOGAKI and Koji YOSHIDA : Phytotoxicity
of DDVP for Fugenzo, a Species of Cherries.

It was reported in June, 1969, that DDVP emulsifiable concentrate used for control of fall webworm, *Hyphantria cunea* DUBRY, produced phytotoxicity in Fugenzo, *Prunus donarium* STEB. form Fugenzo MAKINO, a kind of cherries, in Hyogo Pref.

When the DDVP from Hyogo Pref. was further tested for phytotoxicity with a reference DDVP emulsifiable concentrate in Agricultural Chemicals Inspection Station, both samples at dilution of 1 : 4000 were recognized to produce phytotoxicity in Fugenzo. The symptom included occurrence of bluish brown spots in leaves, followed by defoliation. However, no phytotoxicity was produced in Somei-yoshino, *Prunus yedoensis* MATSUM., another kind of cherries, by the test DDVP solutions at dilution of 1 : 700. However, Fugenzo was not recognized to produce phytotoxicity by DEP emulsifiable concentrate at dilution of 1 : 1000. It was concluded that DDVP emulsifiable concentrate is specifically phytotoxic to Fugenzo.

1969年6月、アメリカシロヒトリの防除のために散布したDDVP乳剤による八重桜(品種、フゲンソウ)の薬害(葉の黒褐変ないし落葉)が、兵庫県下で発生した旨の連絡を受けた。DDVP剤による桜への薬害の報告はないので、その原因を検討するために以下の試験を行なった。

1. 試験方法

(1) 室内試験

10~15年生の八重桜(品種、フゲンソウ)の当年生枝を10~25cmの長さに切り取り、下位葉を取り除き、完全展開葉3~4枚を残して三角コルベンにさして供試した。

所定濃度の薬液を、小型噴霧器を用いて、供試枝の葉が充分ぬれる程度に散布し、散布後ガラス室内(気温20~35℃)に放置して、薬害の発生状況を調査した。1処理区それぞれ3本宛の枝を使用し、調査は散布後3日間継続して行なった。

供試薬剤は、兵庫県下で障害を生じたDDVP乳剤(DDVP50%乳剤、以下DDVP(S)とする)、ならびに当検査所43年度集取農薬中のDDVP乳剤(DDV

P50%乳剤、以下DDVP(C)とする)の2種で、散布濃度はそれぞれ300倍、700倍、1000倍、2000倍稀釈である。また対照としてDEP乳剤(DEP50%乳剤)1000倍稀釈液散布区を設けた。なお散布液には所定量の展着剤を添加した。

(2) 屋外試験

室内試験に供試した八重桜のほかに10~12年生の桜(品種、ソメイヨシノ)を用いた。それぞれ各処理区3本宛の枝を選び所定濃度の薬液を小型噴霧器で葉が充分ぬれる程度に散布し、散布後2日目、5日目に薬害の発生を調査した。

供試薬液は室内試験に供したDDVP乳剤2薬剤で、それぞれ700倍、1000倍、2000倍、4000倍に稀釈し、所定量の展着剤を添加した。

薬害の症状は次の+、++、+++の3段階に分けて1薬ごとに調査し、1枝の中で最も症状の著しい葉の段階をもってその枝の薬害程度を示した。

一……肉眼観察による異常を認めないもの

十……葉肉部に褐変を生ずるが、その程度のきわめて軽いもの

第1表 試験期間中の気象

	6月26日	27	28※	29	30	7月1	2	3
最高温度	27.5℃	28.0	29.0	27.0	26.5	28.0	26.5	27.5
最低温度	21.5℃	20.5	17.0	19.0	21.5	18.5	22.0	19.0
天 候	くもり	くもり	はれのちくもり	くもり	くもり	くもり	くもり	くもり
雨 量	0mm	0	0	3.7	0.7	0.3	0.4	0

※印は薬剤処理日を示す。

第2表 室内試験

薬 剤 名	稀釈倍数	薬 害 程 度		
		散布後 1日	" 2日	" 3日
DDVP(S)	300倍	++	+++	+++
"	700	++	+++	+++
"	1000	++	+++	+++
"	2000	++	+++	+++
DDVP(C)	300	++	+++	+++
"	700	++	+++	+++
"	1000	++	+++	+++
DEP	1000	-	-	-
Check	-	-	-	-

第3表 屋外試験

薬 剤 名	稀釈 倍数	薬 害 程 度			
		フゲンソウ		ソメイヨシノ	
		散布 2日後	" 5日後	散布 2日後	" 5日後
DDVP(S)	700倍	++	+++	-	-
"	1000	+++	+++	-	-
"	2000	++	+++	-	-
"	4000	+	++	-	-
DDVP(C)	700	+++	+++	-	-
"	1000	+++	+++	-	-
"	2000	++	+++	-	-
"	4000	+	++	-	-
Check	-	-	-	-	-

++……葉肉部が褐変を呈するもので、褐変部の面積が葉面積の半分以下のもの

+++……葉面積の半分以上が黒褐変を呈するもの、および落葉したもの

なお試験期間中の気温および天候は第1表に示すようである。

2. 結果および考察

室内試験の結果を第2表に示す。供試薬剤はいずれも300倍、700倍、1000倍稀釈区で黒褐変落葉がみられた。症状はまず葉肉部に黒褐色の斑点を生じ、しだいに広がって、葉全体が異臭を放つようになり症状が進めば落葉する。散布後3日目にはすでに落葉するものもみられた。さらにDDVP(S)2000倍の低濃度区でも黒褐変を生じ、とくに若い葉で著しかった。これに対して類似の化学構造をもつにもかかわらず、対照のDEP乳剤では1000倍稀釈区でも全く異常は認められなかった。

屋外試験の結果は第3表に示すようである。八重桜(品種、フゲンソウ)の場合は、散布後2日で高濃度区(700倍、1000倍稀釈)ではすでに黒変落葉し、低濃度区(2000倍、4000倍稀釈)でも黄~黒変した。5日目の調査では、2日目調査時の黒変部位は枯損して穴があいていた、比較対照の桜(品種、ソメイヨシノ)では、異常症状は全く認めなかった。

以上の結果から、八重桜(品種、フゲンソウ)のDDVP乳剤散布後の葉の黒褐変落葉症状は、兵庫県下で使用されたDDVP乳剤に限らず、一般にDDVP乳剤と八重桜(品種、フゲンソウ)との組合せで生ずる薬害と考えられる。比較対照の桜(品種、ソメイヨシノ)には異状を生じないことから、この薬害の発現は桜の種類と薬剤との組合せによる特異的な現象と考えられる。

本試験では桜のうちソメイヨシノ桜と八重桜のフゲンソウについてのみ検討を行なったが、Prunus属の他の種類についても今後薬害発生の有無を確かめておく必要がある。また薬害発生の機作解明については興味ある問題であるが、今後の調査研究に待ちたい。

抄 録

柏 司・恩田恭子・西島 修*・鈴木啓介 薄層クロマトグラフィーを用いた農薬分析法の研究(第1報)乾式薄層クロマトグラフィー条件の検討 農薬生産技術 No. 23 : 15~24(1971)

農薬を分析する目的で乾式薄層クロマトグラフィーの条件を検討し、つぎの諸条件を決めた。すなわち、吸着剤の alumina の活性: Brockmann 活性度 I (130°C, 4時間加熱活性化し、密栓ガラス瓶中に貯え、1週間以内に使用)、alumina 層の厚さ: 1 mm、展開槽: 平皿展開槽(キャビネ版写真像用バット)、溶媒蒸気による飽和時間: 10分間、展開時の温度: 室温、検出法: 紫外線照射(中心波長 250 μ)、その他、このように設定した諸条件の下で、農薬 200 種類について展開溶媒 24 種類による乾式薄層クロマトグラフィーを行ない、それぞれの Rf 値および Rs 値を測定した。

* 現在東京肥飼料検査所

Tsukasa KASHIWA, Kyoko ONDA, Osamu NISHIJIMA and Keisuke SUZUKI Study for analysis of pesticide by thin-layer chromatography. (Part 1) Dry thin-layer chromatography of pesticides. Pesticide and Technique No. 23 : 15~24 (1971)

The TLC conditions have been studied by SPAHL, E. in detail, and generally accepted as a standard method. In this study, dry TLC conditions were designed for a standard method of dry TLC.

Under such standardized conditions, the authors measured Rf and Rs values of 200 pesticides by using 24 developing solvent systems.

These data may be used in many ways, e.g., for isolation of an active ingredient from other components of pesticide preparations, for ingredients in mixed preparations, and for characterization of unknown pesticides.

山内正雄・田中文隆* 硝酸ビスマスによるマラソンの吸光光度定量法 防虫科学 30 : 18~24 (1965)

マラソンの銅塩比色法と同様な操作で、硫酸銅の代りに硝酸ビスマスを用い、操作簡易な近紫外吸光光度定量法について検討した。マラソンを水酸化カリウムで分解して生じた K-0, 0-dimethyl dithiophosphate を、硝酸々性にして硝酸ビスマスと反応させると、327.5 $m\mu$ に最大吸収を有する有機溶媒に可溶な Bi-0, 0-dimethyl dithiophosphate を生ずる。これを四塩化炭素で抽出し吸光度を測定する。ビスマス塩は銅塩に比べて安定なため、吸光度の経時変化が少なく、分析操作が容易である。この方法によるマラソン含有量既知の試料からの回収率は、100.0%、変動係数は1.07%であった。

* 全購連農業技術センター

Masao YAMAUCHI and Fumitaka TANAKA Spectrophotometric determination of malathion with bismuth nitrate. Botyu-Kagaku 30 : 18~24 (1965)

The spectrophotometric determination of malathion with bismuth nitrate has been investigated and compared with the official method (by copper sulfate). The analytical procedures are almost as same as those of the official one. Methyl alcohol is also applicable as a solvent, by following the same procedures as in the case of ethyl alcohol after the decomposition of malathion by N/2 methanolic potassium hydroxide at 45°C for 7 minutes.

There was no significant differences on the recovery and precision between both methods.

Furthermore, the procedures of this proposed method are easy to carry out, because Bi-0, 0-dimethyl dithiophosphate is more stable than copper complex. Therefore, this method is recommended

for the analysis of formulated malathion products.

山内正雄 稲および白菜におけるマラソン残留量の定量 防虫科学 31:67~77 (1966)

Norris, M. V. らの植物体におけるマラソン残留量の定量法に、アルカリ分解試薬として、前報に用いた水酸化カリウムエタノール溶液を適用し、抽出溶媒にはメタノールを用い、定量妨害物質は塩酸処理アルミナによるクロマトグラフィーにより除き、操作簡易な定量法に改良し、稲および白菜におけるマラソンの残留量を定量した。稲については50%マラソン乳剤の2,000倍液を散布し、表面および全残留量を定量した。附着量は約20~25 ppmで、秋における全残留量の半減期は約1日で、4~6日後には約1 ppmとなり90%以上が消失した。表面残留量は、夏では1日で90%以上消失したが、秋には4~6日後に90%以上の消失がみられた。白菜については、冬季、圃場の白菜に50%マラソン乳剤の1,000倍液および2,000倍液を散布し、2,000倍液を散布したものは30°Cに保温し、全残留量を定量した。附着量はそれぞれ32.5 ppm, 11.4 ppmであった。30°Cにおける半減期は約1日で、2日後には0.5 ppmとなり90%以上が消失した。冬季圃場における半減期は約2日で、6日後には7.4 ppmとなり約80%が消失した。以上の結果を Gunther-Blinn の解析法および Gunther-Blinn の解析折線を指数曲線のごとくみなし、残留量($\times 10$)の対数の対数と経過日数より回帰方程式を求め、消失機構の解析に適用した。Gunther-Blinn の解析折線より、散布されたマラソンは散布初期に気温に比例してすみやかに吸収浸透し(吸収相)、以下分解相、安定相(抵抗相)の順に小なる消失勾配によりゆるやかに消失することがわかった。また回帰方程式より全体としての消失速度を式の勾配より比較することができ、温度により促進されることがわかった。また回帰方程式より任意の残留量に至る日数を算出することができ、実測値とほぼ一致した結果が得られた。

Masao YAMAUCHI Determination of malathion residues on and in rice plant and Chinese cabbage. *Botyu-Kagaku* 31:67~77 (1966)

In order to simplify the analysis of malathion, ethanolic potassium hydroxide solution was adopted for hydrolysis of malathion in carbon tetrachloride

solution. This improved method was applied in determining malathion residues in the rice plant and the Chinese cabbage.

For the extraction of the residues, methanol was used as a solvent. In the residue determination of the Chinese cabbage extracts, clean-up by chromatography on acid-washed alumina was efficient to isolate malathion. The proposed analytical method is able to determine as small as about 0.25 ppm of malathion residues in plant materials.

Some field tests were undertaken to determine malathion residues sprayed on rice plants and Chinese cabbages. When 0.025% malathion emulsion was applied to rice plants in autumn, 25.3 ppm was deposited, and 1.4 ppm of malathion was remained in the rice plants after 6 days. It shows that more than 90% of malathion deposited was disappeared within 6 days. When 0.05% malathion was applied to Chinese cabbages in winter, 32.5 ppm was deposited, and 7.4 ppm was remained after 6 days. More than 75% was disappeared.

To estimate half-life value and effective period to insects, regression equations were calculated by $\log \log (\text{ppm} \times 10)$ malathion residues and days elapsed after applications. The half-life values calculated were smaller than those by Gunter-blinn's method. The disappearance velocity of malathion residues is expressed by the slope of a equation, which was larger in surface residues than total ones and in proportion to temperature too.

山内正雄 野菜、果実類におけるマラソンの残留分析法について 防虫科学 31:113~120 (1966)

稲および白菜におけるマラソンの残留分析法を一般野菜、果実類に適用するため、分析条件、クリーンアップ法、メタノールによる残留マラソンの抽出能力などについて検討し、操作簡易な残留分析法を得た。おもな改良点は、(1)塩酸処理アルミナ、ハイフロスーパーセル混合物によるクロマトグラフィーをメタノールおよび四塩化炭素抽出液に適用し、妨害物質をほぼ完全に除いた。(2)マラソン四塩化炭素抽出液を50~350 mlまで濃縮せずに N/2 水酸化カリウムエタノール溶液 5 ml のみを用いて

アルカリ分解し、定量し得るようにした。以上の方法による代表的な野菜、果実類よりの回収率は77~99%であった。

Masao YAMAUCHI **Determination method of malathion residues on and in vegetables and fruits.** Botyu-Kagaku 31: 113~120 (1966)

Some modifications were made in order to simplify the analytical method for malathion residues described in the previous paper.

The alkaline hydrolysis of malathion was improved so that malathion in carbontetrachloride extract from 50 to 350ml could be hydrolyzed without concentration of the extract. The chromatography on acid washed alumina was subjected to methanol and carbontetrachloride extracts to remove almostly interfering materials for analysis. This improved method is able to determine about 0.25 ppm of malathion residues on and in vegetables and fruits, and the recovery amounts to 77 to 99%

鈴木啓介・柏 司 **チオシアン酸水銀を用いた吸光光度法による製剤中のN-(トリクロルメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシミドの定量分析** 化学 19: 231~235(1970)

製剤中の有効成分 N-(トリクロルメチルチオ)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシミド(以下、キャプタンと略記)を薄層クロマトグラフィーを用いて単離した後、アルカリ分解し生ずる塩素をチオシアン酸水銀法で定量し、有効成分量を算出した。すなわち、キャプタン約10mgを含むクロホルム溶液1mlをシリカプレートに添加し、クロホルムで展開する。吸着帯から溶出し、得られたキャプタンの結晶にアセトン5ml、メタノール5ml、0.3N水酸化ナトリウム溶液5mlを加え15分間水浴上で還流する。溶媒をじゅうぶん留去した後、この溶液中の塩素をチオシアン酸水銀を用いて定量する。その結果、水和剤、粉剤における回収率および標準偏差パーセントはそれぞれ100.21%, 100.01%と0.4%, 0.5%であった。

Keisuke SUZUKI and Tsukasa KASHIWA **Spectrophotometric determination of N-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1, 2-**

dicarboximide (captan) in formulations with mercuric thiocyanate. Japan Analyst 19: 231~235 (1970)

A method was described for the spectrophotometric determination of captan in wettable powder and dusts. One milliliter of chloroform solution of the sample containing about 10 mg of captan was applied to a thin layer plate of silica gel with 0.5 mm thickness at a line 4 cm from the bottom. The plate was developed ascendingly with chloroform until the solvent front arrived at 10 cm line. The adsorbing band of captan was detected under the light of a short-wave UV lamp (250m μ). The value of Rf for captan in this solvent was about 0.6. After air-drying for 30 minutes, the adsorbent of the marked spot was scraped from the plate into a glass-filter and captan was eluted with acetone. After the removal of the solvent by evaporation, the residue was dissolved in 10 ml of a mixture of acetone-methanol (1:1) and decomposed by sodium-alcohol reduction. The liberated inorganic chloride was determined by mercuric thiocyanate method. The recovery tests gave reasonable results.

橋本 康*・後藤真康** **Dry film 法におけるコナマダラメイガ幼虫のメチルパラチオン附着量** 防虫科学 34: 1~3 (1969)

殺虫試験を Dry film 法で行なった場合、供試昆虫はシャーレに処理された農薬をどの程度虫体に附着させるのか検討した。シャーレにメチルパラチオンの Dry film を作り、これにコナマダラメイガ幼虫を接触させたところ、24時間後にはシャーレ中のメチルパラチオンは処理量の約50%になり、約50%が虫体に附着したと推定された。また同時に topical application を行なった。その結果、1個体あたりの処理薬量が同じであれば、いずれの方法でも大体同じ致死効果の得られることが認められた。

* 現在環境庁

** 現在農林省農政局植物防疫課

Yasushi HASHIMOTO and Shinko GOTO **The amount of methyl parathion accepted by larvae of the almond moth *Cadra cau-***

tella WAKER, in dry film method. *Botyu-Kagaku* 34 : 1~3 (1969)

Experiments were undertaken in order to find out the amount of pesticide accepted by test insects by dry film method. Dry film of methyl parathion was formed in a petri-dish, to which larvae of the almond moth were exposed. After 24 hour exposure the larvae were removed and methyl parathion remained in the dish was chemically analyzed. The amount of methyl parathion in the dish was found to be about 50% to the initial dose, and remaining 50% was considered to be accepted by insects.

When methyl parathion was applied to the insects either the dry film method or the topical method, almost same mortality was obtained if the initial dose per insect was same.

橋本 康*・深見順一** 経口のおよび局所的に処理した農薬のコイに対する毒性 防虫科学 34 : 63~66 (1969)

農薬を餌に混入してコイに経口的に摂取させたとき、および、農薬を麻酔したコイのえらにマイクロシリンジで局所処理したときの毒性を調べた。この結果を従来の接触法による標準試験法の結果と比較すると、一部の農薬は処理方法により効果が著しく異なることが認められ、農薬の魚に対する毒作用を解明する上での一つの示唆を得ることができた。

* 現在環境庁

** 理化学研究所

Yasushi HASHIMOTO and Jun-ichi FUKAMI Toxicity of orally and topically applied pesticide ingredients to carp, *Cyprinus carpio* LINNÉ. *Botyu-Kagaku* 34 : 63~66 (1969)

Oral and topical applications of pesticides to carp were made by newly devised techniques. When the experimental results were compared with those of the contact method, the effect of pesticides on carp was found to differ with the application methods. This evidence suggests further studies to

elucidate the mode of action of pesticides on fish..

桜井 寿・赤柴健夫*・鈴木三郎** ポリオキシンの化学構造と生物活性 農薬生産技術 No. 21 : 13~22 (1970)

Streptomyces cacaoi var. *asoensis* が生産する抗かび性抗生物質ポリオキシン A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L および M の 13 成分について、その化学構造と生物活性について検討した。

(1) ポリオキシン B および L は低濃度で *Alternaria* 病およびうどんこ病に対して強い活性をもち、防除効果も最も高かった。また、他の成分についても効果に差はみられるが、供試した成分すべてに防除効果のあることが認められた。(2) ポリオキシン D はイネ紋枯病に対して *in vitro* で強い活性を示し、低濃度で高い防除効果をもつが、他の成分は低濃度の散布ではほとんど防除効果は認められず、対象病害によって各成分の防除効果が非常に選択的であることが認められた。(3) ポリオキシンはウラシルと糖からなる 5-アミノウロン酸を共通の母核として、さらにポリオキサミン酸またはデオキシンポリオキサミン酸およびポリオキシミン酸を部分構成成分としているが、ポリオキシン A, F, H, K に含まれているポリオキシミン酸は生物活性に影響することは少なく、むしろ活性を低下させているように考えられる。(4) ポリオキサミン酸は生物活性を左右する大切な官能基で、これを欠くポリオキシン C, I は全く活性を示さず、また、B, D, L のこの酸の 3 の位置がデオキシン化された G, E, M にみられるように *in vivo* の活性が低下する。(5) ポリオキシン各成分の母核を形成している 5-アミノウロン酸の 5 位の置換基はポリオキシンの生物活性の選択性を決定する重要な官能基である。したがってこの位置に置換するものによって対象とする植物病害防除薬剤としての役割が異なっている。

* 昭和電工(株)中央研究所

** 理化学研究所

Hisashi SAKURAI, Takeo AKASHIBA and Saburo SUZUKI The structure-activity relationship of polyoxins. Pesticide and Technique No. 21 : 13-22(1970)

Polyoxins, antifungal antibiotics mixtures produced by *Streptomyces cacaoi* var. *asoensis*, are composed of thirteen components, polyoxin A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L and M. The struc-

ture-activity relationship of these components has been investigated. The *in vitro* and *in vivo* activities of these active components against *Alternaria* disease, powdery mildew and sheath blight of rice plant were investigated. Against *Alternaria* disease and powdery mildew, these components were all effective even though the grades were differed to some extents. Among them polyoxin B and L were remarkably effective at low concentration. On the other hand, polyoxin D was particularly effective against sheath blight of rice plant at low concentration and the other were not. Thus, activity of each component of polyoxins was found to be extremely selective, and the structure-activity relationship of polyoxins was summarized as follows :

The first, since eleven components of polyoxins except polyoxin C and I which lack polyoxamic acid showed activity, polyoxamic acid which con-

stitutes a moiety common to each active component is indispensable on biological activities. The second, the structural modification of polyoxamic acid as seen at deoxypolyoxamic acid gives variations against biological activities. That is illustrated in the experimental result that polyoxin E, G and M having deoxypolyoxamic acid instead of polyoxamic acid showed low activity. The third, polyoximic acid existing in polyoxin A, F, H and K respectively fails to take part in biological activities and rather seems to lower their activities. The fourth, since polyoxin B and D were demonstrated extremely differed in their biological activities against *Alternaria* disease, powdery mildew or sheath blight of rice plant, it is obvious that a substituent at 5 position of uracil is an important functional group deciding the selectivity of biological activities.

メ モ

農薬の残留分析技術研修会

44年度から始まった「農薬の分析技術等に関する研修会」は、45年度も引続き当年度分析機器設置予定の26都道府県を対象に11月9日～21日にわたり当所を中心に実施された。研修日程および項目はほぼ前年と変りないが、講義よりも実習の期間をかなり多くした点異なる。最大の特徴は最終の2日間に前年度機器設置県からの参加も求めて、本土復帰準備中の沖縄を含め、全国47都道府県から残留分析担当者（一部の県からは行政部局の人も交えて）がはじめて一堂に会し、お互に当面する問題についての報告と総合討論をおこなったことである。

会場の東京都小金井市にある「浴恩館」には泊りがけで深更におよぶまで話し合った人も多く、2日にわたる活発な論議の結果、アルドリンやディルドリンの土壌汚染の調査に当っては統一した分析法の設定が必要であることと、全国の残留分析担当者の連絡網を作る必要性が確認され、直ちに実行に移すこととなった。

研修日程および項目

実施年月	9.30～10.30	10.30～11.30	11.30～12.30	13.30～14.30	14.30～15.30	15.30～16.30
11月9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
10日(火)	比色法による残留分析(実習)			ガスクロマトグラフィー、カラムのつめ方、その他(実習)		
11日(水)	薄層クロマトグラフの分析技術(実習)			分析機器展見学		
12日(木) 13日(金)	ひ素・鉛の分析法(グットツァイト法・ポーログラフ法)(実習)					
14日(土)	国立衛生試験所 見学					
16日(月) 17日(火)	有機りん剤の分析法(ガスクロマトグラフ法)(実習)					
18日(水) 19日(木)	有機塩素剤の分析法(ガスクロマトグラフ法)(実習)					
20日(金)	残留分析法の諸問題			総合討議・分析事業実施について		
21日(土)	総合討議・分析事業実施について		閉講式			

講師は農林省、厚生省、大学の担当者と当所職員。

農薬取締法改正の背景とその経緯

Background and Process of Amendment of Agricultural Chemicals Regulation Law

さきに、農薬検査所報告第8号（昭和43年）に農薬取締法の歴史的経過について特集した。その後、昭和45年に再び農薬取締法の一部改正が企てられたが、その背景にはかってない農業に対するきびしい批判があった。

このたび所報告第11号を編集するにあたって、法改正の経過を記録に止め広く周知をはかるとともに歴史の一コマとして後生に伝えることが望ましいと考え、その記述を植物防疫課の大塚清次取締係長に委嘱し本稿を得た。改正内容は大幅であり関連の政省令や通達も多く煩瑣の感を免れないが、よく整理されていると思う。

なお改正法は一部を除いて昭和46年4月1日より実施されたが、同年7月1日に新たに環境庁が発足したので、内閣総理大臣あるいは環境庁長官が所掌する事務について、再び改正が行なわれた。このような過程で4月1日に植物防疫課に新設されたばかりの農薬安全指導班は、7月1日に環境庁水質保全局土壌農薬課へ移管された。

（鈴木照啓）

目 次

I はじめに	152
II 農薬取締法の制定と改正経過	152
III 農薬の使用に伴う諸問題と講ぜられた措置	152
IV 農薬取締制度のあり方に関する懇談会における農薬取締行政等についての審議	155
V 農薬取締法の改正と関係各省および農林省関係部局との検討協議	156
VI 農薬取締法改正案提出経過	157
VII 農薬取締法改正に関する国会審議経過	157
VIII 農薬取締法の改正大要	159
K 農業資材審議会農薬部会における農薬取締法の改正に伴う関係政省令等の審議経過	161
X 改正農薬取締法と環境庁設置法との関係	165
XI 農薬取締法改正および関係政省令の制定に伴う行政措置	166
XII おわりに	167
付表 I	167
付表 II	169

I はじめに

近年、産業の高度成長、都市化の急速な進展等に伴って化学工場等からの廃棄物による大気汚染、水質汚濁、土壌汚染など各種の公害が重要かつ緊急な問題としてとりあげられ、各種の対策が講ぜられるようになった。これらの公害とともに農業の使用に附随する人畜等への影響、自然環境の変化等も公害の一つとして社会問題化するようになった。

わが国の農業は、各種の農作物を集約的に栽培しており、しかも気象条件等も極めて変化に富んでいることなどから病害虫や雑草の種類が極めて多く、発生程度も激しい。このため農業を用い、病害虫等を的確に防除しなければ安定的な農業生産を確保し難い。また、最近における農村の労働事情等から栽培の省力化は、大きな問題であり、農業の使用は、労働時間の短縮等にもつながり、農業経営に大きく貢献している。

しかしながら、このような効果の反面、農薬の種類や使用量の飛躍的な増加に伴い、農薬散布による中毒事故、散布農薬の飛散または流出が関与すると思われる水産動植物の被害、とくに最近では、農作物に残留する農薬が国民の保健衛生上に与える影響、あるいは残留農薬による土壌の汚染等の問題が発生し、これらに対する安全対策を早急に確立することが要望されるに至った。

これらの諸問題については、昭和38年に農薬取締法の一部を改正し、水産動植物の被害防止を目的とする規定を新設し、また、農薬危害防止運動の実施、低毒性農薬の普及推進、農薬残留に関する安全使用基準の設定と指導ならびに食品衛生法、毒物及び劇物取締法等関連法規の適正な運用など各種の行政措置により安全対策を講じてきたが、とくに残留農薬問題の重要性にかんがみ、登録農薬の安全性を確認するため登録制度の強化、農薬の使用に伴う危被害の未然防止を図るため、使用規制の制度等を拡充することを目的として、第64回臨時国会において農薬取締法の改正が行なわれたものである。

II 農薬取締法の制定と改正経過

(本誌第8号参照)

1 法の制定 農薬取締法は、昭和23年第24国会に提出され、同年7月1日法律第82号をもって公布、同年8月1日より施行された。本法は、不良農薬の回り防止と品質の保持向上を図り、農産物の病害虫防除の効果

をあげ、もって農業生産の安定と向上に寄与することを目的として制定されたものである。以来同法は、市販農薬についての登録制度および表示制度を中心に運用され今日に至っているが、この間本法に対しては3回の改正が行なわれた。

2 昭和26年の改正 昭和26年4月20日法律第151号として本法の一部改正が行なわれた。すなわち、低品位農薬の廻り防止と農薬規格の乱出を防止するための「公定規格」の制度を設けたほか、虚偽宣伝等の禁止規定、農業資材審議会が従来「議決機関」であったのを「諮問機関」に改め、さらに取締りの適正と徹底を図るため登録票の備えつけ、聴聞制度、行政処分により登録を取り消された者の登録の制限規定を設けた。

3 昭和37年の改正 昭和37年に行政不服審査法が制定されたことに伴い、同年9月15日法律第161号をもって本法においても異議申立ての規定が整備された。

4 昭和38年の改正 昭和38年4月11日法律第87号をもって、かなり大幅な改正が行なわれた。主な改正点は、農作物等の生理機能の増進または抑制に用いられる植物成長調整剤および農薬を原料または材料として使用する防除資材で政令で指定するもの(防虫防菌袋等)を本法の適用対象としたこと、および適用病害虫および使用方法については、登録票の記載事項とし、これを変更する場合には従来の登録事項の変更届出制から登録票の書替交付申請の手続きをすることとなった。また、水産動植物の被害を未然に防止するため魚毒性の高い農薬については、登録申請を却下できることとしたほか、容器包装に魚毒性に関する表示をすることとした。さらに一定の自然的条件のもとで広範囲にわたる水田でまともに使用される場合に水産動植物に著しい被害を与えるおそれのある農薬を指定農薬として指定(PCP除草剤)し、その使用については都道府県知事が地域と期間を限って使用を許可制とすることができる規定が設けられた。

III 農薬の使用に伴う諸問題と講ぜられた措置

1 バラチオン剤、TEPP剤等による急性毒性問題 バラチオン剤、TEPP剤は、わが国における最初の有機りん系殺虫剤として昭和27年頃から実用化され、その強力な殺虫効果は農作物の害虫防除に画期的な進歩をもたらした。とくにバラチオン剤は、稲のニカメイチュウの防除に卓効を示し、その防除体系を確立し、農業生産

の向上、安定化に多大の貢献をなしてきた。しかし、これら農薬は、人畜に対する毒性が強く散布中の中毒事故や自他殺等による事故が後を絶たない状況にあった。このような危害を防止するため毒物及び劇物取締法によるパラチオン剤などの特定毒物の使用規制を行なうとともに危害防止運動などにより農薬の安全かつ適正な使用の確保を図ってきたが、42年に「パラチオン剤およびTEPP剤の生産について」を通達（42農政B第1,468号、昭和42年6月28日）し、その結果、段階的に生産が縮小され44年末には全面的に生産が中止されるとともに登録の廃棄が行なわれた。これら各種の措置により使用農薬の低毒性化が急速に進展し、散布中の中毒事故はかなり減少している。なお、パラチオン剤、メチルパラチオン剤およびTEPP剤については、昭和46年4月1日政令第30号をもって毒物及び劇物取締法施行令（昭和30年政令第261号）の一部改正が行なわれ、6月1日から全面的に使用が禁止された。

2 P C P 除草剤による水産動植物に対する被害問題

P C P 除草剤は、昭和34年頃から水田雑草の防除に使用されてきたが、農村の労働事情を反映してその使用は急速に増大した。ところが36年頃から有明海および琵琶湖等を中心としてP C P 除草剤の使用に関連するとみられた魚貝類の苦しい被害が発生するところとなった。農林省においては、本剤の安全使用を図るため、魚毒性の高いことおよびその使用量の増大等から、当初通達等による指導をもってP C P 除草剤の使用の規制措置を講じてきたが、これらの情勢にかんがみ、38年農薬取締法の一部を改正しP C P 除草剤を指定農薬として政令で指定し、都道府県知事が本剤の使用規制をすることが規定された。これらの措置に伴い都道府県は条令（熊本県）やこれに準ずる指導措置を講ずるとともに、魚毒性の低い新しい除草剤への転換を奨励し、魚貝類に対する被害防止に努めた。このため最近では大規模な被害は殆んどみられていない。

また、法改正により水産動植物に対して魚毒性の強い農薬についての登録要件の整備が行なわれたほか、一般の農薬についても、その毒性の強弱に応じて各農薬に適正な表示をすることが義務づけられたことに伴い、農薬検査所を中心に関係者の衆知を集めて魚毒性の評価に関する標準試験法の検討が行なわれた。その結果、コイを用いた魚類に対する毒性試験法が設定され、これに基づき各農薬成分の魚毒試験が行なわれ、その強弱に応じてA類、B類およびC類に分類し、それぞれ該当する区分に従い各製品に水産動植物に対する被害防止についての

表示がなされた。このように法律の規定に基づく措置とともに、関係者の努力によりこれら対策の徹底が図られ、最近では大規模な被害は殆んどみられていない。

3 有機水銀農薬の米穀への残留問題

有機水銀剤は、水稻のいもち病および果樹、野菜等の殺菌剤として広範囲に使用され農業生産に大きく貢献してきた。ところが散布された有機水銀農薬中の水銀が玄米に微量ではあるが残留する事実が判明する一方、熊本県水俣湾の沿岸漁民の間に発生した水俣病に類似した病状の患者が39年から40年にかけて新潟県阿賀野川下流域に発生したことにより、農薬の有機水銀にも疑惑の目が向けられたことなどから、これが国民の保健衛生上の見地から問題とされた。農林省はこれらの情勢を考慮し、また一方、有機水銀剤に代る非水銀系いもち病防除剤が実用化されつつあったことなどもあわせ、41年以降二度にわたり「非水銀系農薬の使用促進について」通達（41農政B第802号、昭和41年5月6日、42農政B第1,072号、昭和42年5月23日）し、43年を目途に稲のいもち病防除用水銀剤を非水銀剤に切替えることとし、強力な指導推進を図った。その結果、41年には30～40%、42年には60～70%の非水銀化がみられ、43年には全面的に非水銀化が実施された。また、果樹、野菜の病害防除に使用されている有機水銀製剤についても44年末をもって生産を中止し、45年3月に登録の廃棄が行なわれた。これらの措置により今後は種子消毒用の有機水銀剤がわずかに使用されるのみとなった。

4 農産物中における残留農薬問題

農薬の使用により農産物に残留した農薬を食品とともに長期間摂取した場合、人の保健衛生に害を与えることが懸念され、近年国際的にも大きな問題として提起されている。このような危険を防止するため欧米各国やわが国では食品中の農薬残留許容量を設定し、この許容量を越えることのないよう農薬の安全な使用基準を作成し指導を実施している。わが国においては、食品衛生法第7条に基づく食品規格として食品中の農薬残留許容量が設定告示され、既に現在まで3回（43.3.30、44.12.26および45.11.20）にわたり14作物（米、なつみかん、日本なし、ぶどう、もも、りんご、いちご、キャベツ、きゅうり、だいこん、トマト、ほうれんそう、ばれいしょおよび茶）を対象とした9農薬（DDT、BHC、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、パラチオン、ひ素、鉛およびEPN）について定められている。農林省は、農林水産技術会議事務局を中心とした農薬残留の緊急対策に関する調査研究の結果をもとに農薬残留に関する安全使用基準を設定

して指導の徹底を図っている。

さらに都道府県段階における農薬残留対策を科学的に十分な資料に基づき推進するため、44～45年の2カ年計画で農薬残留分析等を行なう機器の設置事業に対し助成をした。なお、前述の農薬残留に関する調査研究が45年度をもって一応終了したため、46年度からは、農薬残留対策調査事業（環境庁に移管された）を新たに発足させ、今後における農薬残留に関する安全使用基準を作成するため継続事業として実施することとしている。

5 BHC等による牛乳汚染問題 BHC、DDT等の有機塩素系殺虫剤は、昭和23年頃から新農薬として登場して以来、稲、果樹、そ業の殺虫剤として広範囲に使用されてきたが、近年有機塩素系殺虫剤による環境汚染が問題化し、アメリカ、カナダ、スウェーデン、デンマーク、ノルウェーなどの諸外国はその使用を厳しく規制する措置をとった。わが国においても環境汚染を防止する見地から農業業界では農林省と協議し44年12月をもってDDTおよびBHCの国内向原体の製造を中止した。このような情勢のなかで、厚生省は従来の農産物に加えて畜産物の残留調査を緊急に実施し、その結果一部地域の牛乳がBHCにより汚染されている事実が判明した。この原因について農林省が調査した結果では、牛乳汚染の経路は、稲に散布したBHCが稲わらに残留し、これを乳牛の飼料として給飼したことによることが判明した。とくに秋ウヰカなどの防除のため稲作後期にBHCを使用した場合に稲わらにおける残留量が多いことが判明した。このため農林省では稲わらを家畜の飼料として給飼する場合、稲も含め飼料作物にはBHCを一切使用せず、その他の稲でも45年度は穂ばらみ期以降はBHCを使用しないこととし、また、44年度産の汚染稲わらの給飼を中止し、清浄な飼料の確保を図るなどの汚染軽減対策を強力に実施した。

なお、稲に対するBHC、DDTの使用については、前述の事情を考慮し、45年11月20日に定められた農薬残留許容量の設定に伴う安全使用基準により、全面的に使用しないこととなった。

6 アルドリン等によるきゅうりの汚染問題 有機塩素系の土壌殺虫剤であるアルドリン、ディルドリンについては、食品衛生法により現在14作物に対して残留許容量が定められ、また、この許容量を越えない安全使用基準が設定され指導が行なわれてきた。しかし45年8月頃に一部の県から出荷されたきゅうりに許容量を越えるアルドリン、ディルドリンが含まれていることが発見さ

れた。この原因は、一部農家の不注意な使用による場合もあったが、前年に使用したものが土壌中に残留し、これがきゅうりに吸収されたためと判断せざるをえない事例もみられた。また、アルドリン、ディルドリンは土壌中に3年位は残留するとの調査もあり、これがきゅうりに吸収される疑いが強くなった。そこで農林省としては、これ以上汚染が拡大することを防止するため、うり類、いも類、根菜類、飼料作物等を栽培するおそれのある圃場では、これら農薬を使用せず、また、過去の使用実態などから汚染されている農地には、汚染されやすい農作物は栽培せず、花卉等非食用作物を栽培するよう厳しい使用規制措置を講じて、汚染防止の徹底を図ってきた。

7 農薬の登録検査における残留毒性問題 市販農薬の農産物中における残留許容量および安全使用基準の設定などの残留対策とともに新しい有効成分を含む農薬の登録に際しては、その使用に伴う安全性を確保する見地から43年に新農薬の登録申請にあたっては、残留試験成績ならびに慢性毒性試験成績の提出を求め、農業検査所における検査のほか厚生省とも連絡協議し、安全性を確認したうえで登録することとした（43農政B第984号、昭和43年5月25日、新農薬の残留に関する登録上の取扱いについて農薬製造業者宛）。これにより毒性の高い農薬は、登録の保留、使用規制の措置がとられることになり、必要に応じて収穫前使用禁止期間などの安全な使用方法について表示することとした。これらの措置を円滑に実施するため、農業検査所の残留検査体制の整備が行なわれるとともに、残留および慢性毒性などの試験を実施する機関が極めて少ない実状を改善する対策として、農林省は財団法人残留農薬研究所が設置する慢性毒性試験施設について助成を行ない、農薬残留に関する安全対策を強力に推進することとしている。

8 農薬の安全使用に関する末端組織の整備問題 農薬の使用に伴い発生した諸問題とその対策については前述のとおりであるが、農薬の安全使用の徹底を図るためには、実際に農薬を使用する段階における指導体制、防除実施体制などの整備強化を図らなければならない。しかし最近の農業をめぐる諸情勢の変化に伴い農薬の安全使用を推進するための防除の体制は必ずしも十分ではない。このような現状から安全対策の推進に不可欠な共同防除組織を育成強化するため、43年から3カ年計画で「農薬安全対策事業」を実施し、末端防除組織における指導体制の強化および農薬の安全使用による防除を、よ

り組織的に実施するため高性能防除機を中心としたモデル防除組合を全国に330地区設置し、さらに46年度からは「農薬安全管理対策事業」により集中管理防除組合を中核とした農薬の安全かつ適正な使用による病虫害防除、農薬使用後の空瓶等の安全処理、共同作業等に伴う散布者の健康管理および安全使用に関する広報活動等を組織的に実施するための予算措置を講じ、農業事情および社会情勢に対応した安全対策を積極的に実施している。

Ⅳ 農薬取締制度のあり方に関する懇談会における農薬取締行政等についての審議

食品中の農薬残留問題は、国民の健康保全に与える影響や農薬による危被害、環境汚染などが社会問題化している事態に対処し、安全な農薬の開発、および農薬使用に伴う安全性の一層の確保が強く要望されていることから、農林省はかねてから農薬取締法の改正について検討を進めてきたが、改正の内容については、前記のとおり国民の保健衛生あるいは生活環境の保護等に直結した問題であり、医学、水産、農業関係者のみでなく世論を代表する言論界等の学識経験者をも含めて、法改正問題を始めとする農薬取締制度のあり方に関し意見を聞くこととし、「農薬取締制度のあり方に関する懇談会」が発足し、座長に東京教育大学講師の尾上哲之助氏が選出された。本懇談会は、45年10月22日、10月29日および11月11日の3回にわたって開催され、次のような検討結果の報告がなされた。この報告は、農林省から農薬使用の現状と問題点を中心に「農薬取締制度のあり方」その他農薬行政上の諸問題等に関する資料提出と説明が行なわれ、これに基づき懇談会委員より提起された意見をつぎのように集約した。

1 農薬取締制度のあり方に関する懇談会の検討結果の報告について

(1) 農薬取締法改正関係

① 基本的な考え方について 食品中の残留農薬対策や農薬による土壌、水等環境の汚染防止を図り農薬およびその使用について、より一層の安全を確保する観点から、農薬の登録制度ならびに使用の規制および指導について強化する方針は妥当である。その他法改正にあたっては、現在までに起った農薬に関する問題について技術的検討を十分に行なうとともに、末端における農薬の使用実態等を考慮して経過措置等の実行可能な線で配慮

されたい旨の意見が多かった。

(2) 法の目的を明確化するための措置 農薬取締法の改正にあたり、現状における農薬をめぐる諸情勢、とくに環境保全の観点から法の目的条項を新設し、改正の目的を明らかにすべきであるとの意見が多かった。

(3) 登録の取消制度

① 登録の取消しに際し公平な判断を下すべき機構の検討 登録の取消制度の設定については異論はなかったが、当該措置に関し公平な判断をする機関が必要であり、その機関の構成および運営については、あらかじめ関係方面の意見が十分反映できるよう配慮すべきであるとの意見が多かった。また、取消しがなされた後に提訴する行政委員会的な機関が必要であるとの意見もあった。なお、正式の登録取消しを行なう前に販売の一時停止等を行ない、実態の解明をまって販売停止の解除や登録の取消し等の措置を行なうことを考えたかどうかとの意見があった。

② 登録の取消しに伴う補償の要否 補償の要否については、農薬取締法の登録制度では、その性格上補償の必要性はないとの意見がある一方、取消しに伴う経済的負担がすべて製造業者等に帰せられることとか、登録の取消しの猶予期間を設定すること等について配慮すべきであるという意見もあった。

③ 回収および廃棄の方法 回収を講ずる場合は、その後の処理を事前に考慮しておくことが必要であり、使用禁止などの措置に伴い回収した農薬の廃棄方法について、国は十分に指導措置を講ずべきであるとの意見が多かった。また、登録取消しに伴う販売禁止および回収等については、画一的なものではなく、その事情により緩急があつてしかるべきであるとの意見があった。

(4) 仮登録制採用の適否 本制度については、現状における試験機関の実態等から安全性の評価等を暫定的に行なった後、一応仮登録し、所定の期間内に検討を加えてから本登録に移したらどうかとの意見に対し、不完全な資料で登録した農薬が問題を生じた場合には、補償問題のほか、種々困難な問題の発生が予想されるので、登録の時点において十分整備された資料で検査を実施すべきで、仮登録制は採用すべきではないとの意見があった。

(5) 農薬の安全使用関係

① 農薬残留許容量の取扱い 農薬残留許容量について、一般的に正しい認識が欠除している傾向があり、最近発生している問題についても誤解を生じている面があるとの意見が述べられたほか、製造または輸入が中止

された農業については、今後汚染が増加する可能性がないので、許容量について配慮が必要ではないか、また、さらにそのような農業については、許容量を設定する必要はないのではないかとの意見もあった。

② 防除の指導および実施体制の整備強化 農業の安全かつ適正な使用および使用の規制などについては、末端の使用段階における体制が問題であり、とくに今後の農業事情の変化に対応して、防除組織等の育成整備を図ることにより、安全な使用の確保に努めるべきであるとの意見であった。なお、実施体制を強化する手段として、農業のうち必要なものについては、取扱い資格者の限定とその有資格者の養成を実施すべきであるとの意見があった。

③ 適量使用の確保 現状では農業は必要以上に使用されているほか、消費者の購買感覚の観点からの要請等により、過剰な農業使用が行なわれている面がある。したがって、適期における最小限の有効な使用量による防除の指導の徹底を図るとともに、他方流通業者や消費者等需要者についても農産物等の外見のみに重点を置かない等十分な理解が必要であるとの意見があった。

(6) 調査研究関係

① 農業の残留問題等に関する調査研究の強化 農業に関する調査研究体制の整備が非常におくれており、現状において発生している諸問題においても常に立遅れているので、調査研究の整備強化を早急を図るとともに、とくに関係機関の連絡調整を強化すべきであるとの意見が強かった。また、調査研究の強化のためには、これに関する予算措置とともに、研究者の確保と養成について、国として十分に配慮すべきであるとの意見が多かった。なお、研究機関と検査機関を一本化した機関の設置を検討することおよび民間研究機関の活用促進を図ること等について意見があった。

② 農業の危険性を科学的に評価する機関の必要性 農業の危険性について新しい知見が出された場合、それに関する具体的かつ正確な状況調査が実施され難い現状にあるので、これらに関し科学的に調査し、公平中立に判断する審議機関が必要であるとの意見があった。

③ 低毒性農業の新規開発の促進措置 農業をめぐる情勢の変化に伴い、低毒性農業の開発が急務であるので、国として積極的な生産行政の促進を図り、新農業の開発費の援助などの対策を講ぜられたいとの意見があった。

以上のような農業取締制度、その他の農業行政上の諸問題について、広範な検討結果の報告がなされたが、本

報告の提出にあたり、尾上座長から「この報告書の内容を慎重に検討され、これら意見が今後の農業取締制度の運営に十分反映されるようお願いする」旨の要望がなされた。

2 農業取締制度のあり方に関する懇談会

出席者（敬称略）

池田 良雄	厚生省衛生試験所毒性部長
岩村精一洋	読売新聞論説委員
上田 喜一	東京歯科大学教授
大政 正隆	林業薬剤協会会長
大森 主	全国農業商業協同組合連合会会長
尾上哲之助*	東京教育大学講師
河田 覚	日本植物調節剤研究協会会長
木村 重雄	全国購買農業協同組合連合会資材部長
篠山 豊	朝日新聞論説委員
志村 富寿	毎日新聞論説委員
寺山 義雄	共同通信論説委員
長岡 昌	日本放送協会解説委員
中世 信治	日産化学工業株式会社専務取締役
西 圭一	農薬工業会会長
堀 正侃	日本植物防疫協会理事長
水野 肇	医事評論家
森沢 基吉	大日本水産会専務理事
湯浅 利光	植物防疫全国協議会会長

(注) *印 懇談会座長

V 農業取締法の改正と関係各省および農林省関係部局との検討協議

農業取締法の改正案に関しては、農林省農政局において検討され、同省大臣官房文書課の審議を経て内閣法制局において最終審査が行なわれ、第64臨時国会に提出された。これらの検討過程において今回の改正案の内容が、農業の使用に伴う農作物等への残留、土壌の汚染または水質の汚濁等による人畜、水産動植物等への被害を未然に防止するための安全対策、を制度的に整備することをねらいとしたものであり、これらの法的措置に関しては、技術的および行政的に多くの省庁および省内部局に関連している。このため改正法の適正な運用が図られるよう法務省、大蔵省、厚生省、通商産業省、運輸省、労働省、自治省、経済企画庁および科学技術庁等の関係各省庁へ改正案の趣旨説明と協議が行なわれた。また、農林省内においても関係部局内において慎重な検討が行なわれた。さらに、改正法が公布されたのち、農業取締法施

行令に規定した作物残留性農薬、土壌残留性農薬または水質汚濁性農薬の指定と水質汚濁性農薬の使用規制措置、農林省令で規定した作物残留性農薬等の使用の基準とこれら農薬の販売の禁止と制限ならびに農林省告示として定めた農薬の登録保留の基準の設定等については、農薬の流通および使用段階における具体的な指導と直結する問題であるため、関係省庁および省内部局と十分な意見調整が図られた。農林省内関係部局は次のとおりである。

大臣官房	技術審議官室、総務課、文書課、地方課
畜産局	畜政課、畜産経営課、牛乳乳製品課
蚕糸園芸局	総務課、蚕業課、野菜花き課、果樹課、畑作振興課
農林水産技術会議事務局	総務課、連絡調整課、研究管理官室
林野庁	林政部林政課、指導部造林保護課、同研究普及課、業務部業務課
水産庁	官房総務課、漁政部漁業調整課、同漁業振興課
農政局	農政課、農産課、肥料機埤課、普及部普及教育課、植物防疫課、農薬検査所

Ⅵ 農薬取締法改正案の提出経過

農薬取締法の制定趣旨と改正経過ならびに農薬の使用に伴い発生した諸問題とその対策については前述のとおりであるが、今回の改正の背景は、近年の急速な産業の発展、都市化の進展等に伴う大気、水、土壌の汚染等が直接、間接に国民の健康を害し、その生活環境を悪化させている現状にかんがみ、昭和42年公害対策基本法が制定されたのを始め、44年公害に係る健康被害の救済に関する特別措置法、45年公害紛争処理法が相次いで制定され公害問題の処理にあたってきたが、これら従来の個別的事後対策から第64国会に提出された一連の法案制定によって規制措置の強化等の予防的総合対策へと整備を行なおうとしたものである。このような情勢から農薬についても、その使用に伴う人畜等への悪影響や自然環境への影響が公害の一種としてとりあげられ、その防止のための適切な措置を早急に講ずるよう要請された。

そこで、農薬使用に伴う諸問題が発生したときは、その都度行政措置を中心とした対策がとられてきたが、これらの措置内容は、その多くが法的裏付けが十分でない行政指導にゆだねられていたことから、必ずしも十分な実施効果が期待できない面があった。このため今回の法

改正は、農薬に係る諸問題、とくに食品中の残留農薬対策および土壌汚染または水質汚濁等の対策について、厳格な法律上の規制を加えることができるよう制度的に整備して、農薬およびその使用についての一層の安全を確保することを目的として提出されたものである。

なお、今回の法改正にあたっては農林省は前記の農薬取締制度のあり方に関する懇談会に意見を求める等慎重な審議を行なうとともに、法制局の段階では他の公害関係法案との調整をとるなどして12月1日閣議決定し、12月3日国会に提出された。

Ⅶ 農薬取締法改正に関する国会審議経過

農薬取締法の一部を改正する法律案は、第64回臨時国会(会期45年11月24日から12月18日)において、昭和45年12月2日衆参両院に提出され、それぞれの連合審査会(※1)において他の公害関係法案(※2)とともに審議されたのち、両院の農林水産委員会に付託され審議が行なわれた。

(注)

※1 連合審査会

産業公害対策特別委員会、地方行政委員会、法務委員会、社会労働委員会、農林水産委員会、商工委員会、運輸委員会、建設委員会連合審査会

※2 第64回臨時国会に提出された公害関係法案

公害対策基本法の一部を改正する法律案(閣法第12号)

公害防止事業費事業者負担法案(閣法第17号)

騒音規制法の一部を改正する法律案(閣法第14号)

大気汚染防止法の一部を改正する法律案(閣法第23号)

道路交通法の一部を改正する法律案(閣法第13号)

人の健康に係る公害犯罪の処罰に関する法律案(閣法第19号)

廃棄物処法案(閣法第15号)

自然公園法の一部を改正する法律案(閣法第24号)

毒物及び劇物取締法の一部を改正する法律案(閣法第20号)

農薬取締法の一部を改正する法律案(閣法第20号)

農用地の土壌の汚染防止等に関する法律案(閣法第21号)

水質汚濁防止法案(閣法第22号)

海洋汚染防止法案(閣法第18号)

下水道法の一部を改正する法律案（閣法第16号）

1 衆議院および参議院における審議経過

(1) 衆議院における審議日程

- 12. 2 国会提出，委員会付託
- 12. 3 提案理由説明
- 12. 4～5 連合審査会（公害関係法案）
- 12. 7～8 農林水産委員会審査
- 12. 9 農林水産委員会議決（附帯決議，修正）
- 12.10 衆議院本会議修正議決

(2) 参議院における審議日程

- 12. 2 国会提出
- 12. 4 委員会付託（予備審査）
- 12.10 委員会付託，提案理由説明
- 12.11～12 連合審査（公害関係法案）
- 12.15～17 農林水産委員会審査
- 12.18 農林水産委員会可決（附帯決議）
参議院本会議可決

(3) 両院における審議の内容

農薬取締法の一部を改正する法律案の審議については1の日程により行なわれたが、両院の農林水産委員会における審議の内容を中心にその質疑の概要（質疑項目）を述べると次のとおりである。

① 法改正に伴う基本的問題

農林行政上における農薬の位置づけ、農業生産の安定と農薬使用、農薬使用と自然環境の保護、農業生産の安定よりも人間の生命尊重、法の目的に農業生産が重視されている意味、農薬公害の責任と行政指導、農薬取締法の改正およびこれに伴う規制措置とその実効性、公害行政を一本化した特別の行政機構の必要性。

② 農薬の登録検査

職権による変更の登録および登録の取消し、登録の保留要件についての基準の具体的な内容、慢性毒性の試験期間、試験動物、再登録の2カ年の経過措置と法の目的との関連、農林、厚生両省の慢性毒性の検査体制、市販農薬の表示と内容の規制ならびに掌握の実態、登録申請に対する却下事例、農薬の混合剤等の相乗毒性の検討、農薬検査に大動物を用いることの必要性。

③ 農薬の検査体制

農薬検査所の検査能力および機能充実のための予算措置等検査体制の整備。

④ 農薬の試験研究体制

農薬公害関係の研究機関の問題、残留毒性等に関する試験機関の現状、低毒性農薬の開発状況と指導対策、天敵利用、不妊化などに関する開発状況と国の対策、農薬

の委託試験機関の体制とその運用、残留農薬研究所の公正中立な運営と設立に関連する寄付の負担区分、都道府県における残留農薬分析の体制整備、県試験場の専門職員の人件、試験研究機関の体制整備。

⑤ 残留農薬対策

安全使用基準と残留許容量の設定方法と今後の計画、作物残留性農薬、土壌残留性農薬および水質汚濁性農薬に指定する農薬およびその指導体制、牛乳、母乳についての残留農薬の許容基準と汚染防止対策、肉類などの安全許容基準設定の時期、安全使用基準の遵守と許容量を超えた場合の国の責任、今後における農薬残留調査計画等。

⑥ 農薬の販売、使用の禁止および回収措置等

登録の取消し、変更の登録等による農薬の回収措置とこれらの措置に伴う製造業者、販売業者および農業者等への実害補償、登録の取消しと異議の申立およびその審議機関、使用禁止等の農薬で農家保有のもの、措置、登録を取消された農薬の輸出問題、使用禁止農薬の回収措置、BHCの在庫量と処分方法など。

⑦ 末端防除組織

都道府県における末端防除組織の整備強化の必要性（指導者養成および整備、予算措置、今後の具体的な対策）末端における防除組織および指導体制の現状。

⑧ 安全対策関係

農薬中の毒物および劇物と毒物及び劇物取締法との関係、2,4,5-T等除草剤の森林における空中散布の禁止、農薬の航空防除と安全性、空中散布による防除と被害発生に伴う補償、農薬による漁業被害の実情、BHC、DDT、パラチオンに代る稲作農薬、農業資材審議会の構成とその構成範囲の拡大の必要性、日本における農薬の使用量と各国との比較、食品衛生調査会残留農薬特別部会の委員構成と農業団体代表委員の必要性、一般家庭で使用している防虫剤の措置

2 衆議院における一部修正

改正法第9条の「販売業者についての農薬の販売の制限又は禁止等」に関する改正部分中、第4項として次のような規定が加えられた。

「製造業者又は輸入業者が製造し若しくは加工し、又は輸入した農薬について第2項の規定によりその販売が禁止された場合には、製造業者若しくは輸入業者又は販売業者は、当該農薬を防除業者その他の農薬使用者から回収するように努めるものとする。

また、農薬の使用規制に関する規定のうち、法第12条の2、第12条の3または第12条の4によりそれぞれ作物

残留性農薬、土壌残留性農薬または水質汚濁性農薬に指定された農薬の安全使用の徹底を図るため、法第12条の5として、次のような規定が加えられた。

（作物残留性農薬等の使用の指導）

「作物残留性農薬、土壌残留性農薬又は水質汚濁性農薬を使用する者は、その使用にあたっては、農業改良助長法（昭和23年法律第165号）第14条の2第1項に規定する改良普及局若しくは植物防疫法（昭和25年法律第151号）第33条第1項に規定する病害虫防除員又はこれらに準ずるものとして都道府県知事が指定する者[※]の指導を受けるように努めるものとする。

（注）※森林害虫防除員、林業改良指導員、農業団体の防除指導員その他その学識経験に照らして病害虫防除員等に準ずると認められる者。

3 衆議院における附帯決議

政府は、本法改正の目的が人の健康を害する農薬公害の防止策を講じて、農業生産の安定と国民の健康の保護および生活環境の保全に資するためのものであることにかんがみ、これが運用にあたっては、次の諸事項の実現に努め、農業者の生産意欲の高揚に留意すべきである。

(1) 低毒性農薬について、その開発および実用化促進のため必要な措置を講ずること。

(2) 農薬に関する試験研究および検査体制の整備充実に努めるとともに、残留農薬研究所に対しては、国の試験研究検査機関との連絡を密にし、所要の助成措置を講ずること。

(3) 共同防除の推進、指導の強化その他防除体制の整備確立を図るとともに、農薬使用者の健康及び安全確保のため特段の指導を行なうこと。

(4) 農作物についての農薬残留許容量の設定と安全使用基準の策定を早急にとりすすめるとともに、残留許容量をこえる農作物が出荷されることのないよう万全の指導を図ること。

(5) 販売禁止等を受ける以前の農薬の使用により汚染された農作物が廃棄され、農業経営に相当な打撃を与えることとなるときは、経営安定のため必要な措置を講ずること。

(6) 森林に対する薬剤の散布については、とくに環境汚染等副次的悪影響の防止に留意すること。

4 参議院における附帯決議

農薬の使用に伴う残留毒性等の問題の発生に対処し、農薬の品質の適正化と安全使用の徹底に努め、国民の健康の保護、環境汚染の防止等を強力に進めるため、政府は、本法の施行にあたり、左記事項を十分に検討し、そ

の達成を図るべきである。

(1) 低毒性農薬、生物的防除剤等の開発、実用化を促進するとともに、作物残留性農薬等の指定にあたっては、農薬の危害防止を徹底するため、適切なかぎりその指定範囲を拡大するよう配慮すること。

(2) 農薬の登録検査の強化等に対応し、検査体制の充実を図り、検査の実効を確保し、さらに公的試験研究機関、残留農薬研究所等の整備を期するため、予算措置等をとくに配慮すること。

(3) 農薬残留許容量と安全使用基準については、科学的な調査に基づき、厳正な基準の設定を早急にとりすすめ、農薬の安全使用と指導に努めるとともに、かつまた残留性農薬の検出等の監視体制を一段と強化し、消費者および農業者の不安を除くよう努力すること。

(4) 既登録農薬の残留性の検証を早急に進め、市販農薬の安全性を確保するとともに、汚染農作物の廃棄等による農業経営への影響に対しては、農家の経済と経済安定のため必要な措置を講ずること。

(5) 農薬の適正な使用を図るため、病害虫防除所、病害虫防除員等の充実、共同防除の推進、予算の確保等により防除体制の整備に努め、あわせて農薬使用者の被害が防止されるよう指導すること。

(6) 森林に対する薬剤散布については環境汚染、その他の副次的危害を防止するよう考慮すること。とくに2,4,5-Tなどフェノキシ系除草剤の使用は、その催奇性の毒性に着目し、慎重かつ早急に調査検討を行ない、使用中止または使用制限等の所要の措置を講ずること。

(7) 母乳汚染問題の現状にかんがみ、BHC、DDT等については、早急に調査し、その汚染源を断つため、すみやかに全面的な使用中止等、所要の措置を講ずること。

(8) 販売禁止された農薬については、製造業者等の回収措置が実効を期されるよう、法の適用、指導の強化を図ること。

VIII 農薬取締法の改正大要

農薬取締法（昭和23年法律第82号）は、昭和46年1月14日に公布された農薬取締法の一部を改正する法律（昭和46年法律第1号）によって改正され、一部の改正規定を除き、同年4月1日から施行されたが、その改正の概要は次のとおりである。

1 目的規定の新設

改正前の農薬取締法は、農薬の品質の保全に関する取

締規定を主要な内容として、農薬についての登録、表示、検査取締等の制度について規定するとともに、農薬の使用に伴う人畜に対する危害、水産動植物の被害の防止等の観点から適用されてきたが、今回の改正により農薬の登録制度の強化、販売および使用の規制等を行なうことにより、農薬の品質の適正化とその安全かつ適正な使用の確保を図り、もって農業生産の安定と国民の健康の保護に資するとともに、国民の生活環境の保全に寄与することを目的とする旨を規定した。

2 登録に係る検査の強化

(1) 登録申請に際して提出すべき書類に薬効および薬害に関するものに加えて、新たに毒性（急性、慢性、魚毒性）および残留性（農作物、土壌等）に関する試験成績を記載した書類を加えることとした。

(2) 登録を保留して品質改良等の指示をすることができる場合として、次の場合が加えられた。

① 当該農薬が申請書に記載された適用病害虫の範囲および使用方法に従って使用された場合に、その農作物等についての残留性の程度からみて、その使用に係る農作物等の汚染が生じ、その農作物等の利用が原因となって、人畜に被害を生ずるおそれがあるとき。

② 当該農薬が申請書に記載された適用病害虫の範囲および使用方法に従って使用された場合に、その土壌についての残留性の程度からみて、その使用に係る農地等の土壌の汚染が生じ、その汚染により汚染される農作物等の利用が原因となって、人畜に被害を生ずるおそれがあるとき。

③ 当該種類の農薬が、相当の普及状態のもとに申請書に記載された適用病害虫の範囲および使用方法に従って一般的に使用された場合に、その使用に伴い公共水域の水質の汚濁が生じ、その汚濁に係る水の利用が原因となって、人畜に被害を生ずるおそれがあるとき。

3 職権による適用病害虫の範囲等の変更の登録および登録の取消し

農林大臣は、すでに登録を受けている農薬が、その登録に係る適用病害虫の範囲および使用方法に従って使用されるとした場合においても、なおその使用に伴い登録を保留すべき場合（法第3条第10項第2号から第7号）に該当する事態が生ずると認められるに至ったときは、必要の範囲内において、当該農薬の適用病害虫の範囲および使用方法を変更する登録をし、またはその登録を取り消すことができることとなった。

4 販売業者についての農薬の販売の制限または禁止

農林大臣は、前記3の処分を行なった場合、その他の場

合において人畜に対する被害等の発生を防止する必要があるとき（法第3条第1項第2号から第7号の各号の1に該当する事態が生ずると認められるに至ったとき）は、その必要の範囲内において、農林省令をもって販売業者に農薬の容器または包装の表示を変更しなければ、その販売をしてはならないことその他の販売の制限をし、または販売を禁止することができることとなった。

5 農薬の使用規制の強化

(1) 作物残留性農薬および土壌残留性農薬の使用の規制

当該種類の農薬が容器または包装に表示された登録に係る適用病害虫の範囲および使用方法を遵守しないで使用された場合には、農作物等または土壌に汚染を生じ、かつ、その汚染に係る農作物等または土壌の汚染により汚染される農作物等の利用が原因となって人畜に被害を生ずるおそれのある種類の農薬については、作物残留性農薬または土壌残留性農薬として政令で指定し、これらの農薬は農林大臣が農林省令をもって定める使用の基準に違反して使用してはならないこととなった。

(2) 水質汚濁性農薬の使用規制

当該種類の農薬が相当広範な地域においてまとまって使用されたときには、一定の気象条件、地理的条件その他の自然的条件のもとでは、その使用に伴うと認められる水産動植物の著しい被害が発生するおそれがあるか、または水の利用が原因となって人畜に被害を生ずるおそれがあるかのいずれかである種類の農薬を水質汚濁性農薬として政令で指定し、これらの農薬については、都道府県知事が、その区域内における当該水質汚濁性農薬の使用の見込み、自然的条件等を勘案して、政令で定めるところにより被害の発生を防止するために必要な範囲内で規制をもって、地域を限定してその使用を許可制とすることができることとなった。

6 農薬安全使用基準の設定

従来、厚生省が食品衛生法に基づく残留許容量の設定に対応し、農薬残留に関する安全使用基準を適達しその指導の徹底を図ってきたが、改正法では、さらに農薬の安全かつ適正な使用を確保するため、必要に応じその散布中の中毒事故の防止に関する事項、農薬の残留防止に関する事項、水産動植物の被害防止に関する事項等の安全使用基準を作成し、それを公表することとなった。

7 販売農薬および農薬使用者に対する検査等

農林大臣は、防除業者その他の農薬使用者に対し、都道府県知事は、農薬の販売業者または水質汚濁性農薬の使用者に対し、その業務または農薬の使用に関し報告を

求め、または関係職員に立ち入り検査等をさせることができるようになった。また、農薬取締法施行令第5条により農林大臣が有する防除業者その他の農薬使用者に対し報告を命じたまたは検査を行なう権限は、都道府県知事に委任された。

8 その他

上記のほか、農薬取締りの円滑な実施を図るため、登録を受けた者の地位の承継、登録の失効、登録票の返納、登録に関する公告、農業資材審議会への諮問事項の拡大等の規定の整備、その他所要の改正が行なわれた。

(参考)改正農薬取締法の施行にあたっての農林大臣談話(昭和46年4月1日)

「本日、改正農薬取締法が施行され、これと同時に有機塩素系殺虫剤等を作物残留性農薬等に指定する政令およびその使用に関する基準を定める省令が制定された。これによって、牛乳、野菜等の汚染が問題となったBHC、DDT、ドリン剤については、DDTは全面的に使用を禁止、BHCは、代替農薬の関係から酪農地帯、湖沼、河川等の汚染とは関係のない林地に限り厳しい規制のもとに暫定的に使用を認めるほかは全面的にその使用を禁止することとし、ドリン剤は、林業種苗等ごく一部についてのみ使用を認めることとした。このような措置により牛乳、野菜等の有機塩素系殺虫剤による汚染はいちだんと減少することとなり、国民の保健衛生の確保の面で十分な成果を期待することができると考える。

私としては、改正農薬取締法を厳正に運用するとともに、安全な農薬の開発のための調査研究の推進、防除体制の整備等を図り、農薬による被害の防止に万全を期する所存である。関係者におかれては、改正農薬取締法の意図するところを理解され、その周知徹底と円滑な実施にご協力をお願いする次第である。」

IX 農業資材審議会農薬部会における農薬取締法の改正に伴う関係政省令等の審議経過

改正農薬取締法の施行に伴い、その円滑な運用を図るため、同法公布(昭和46年1月14日)後、農業資材審議会農薬部会が1月30日、3月12日、3月18日および4月12日の4回にわたり開催され、農林大臣から次のような諸事項を諮問し、審議が行なわれた。

(ウ) 農薬取締法第3条第2項に規定する基準の制定および廃止

(イ) 作物残留性農薬、土壌残留性農薬および水質汚濁

性農薬の指定

(ウ) 作物残留性農薬および土壌残留性農薬を使用する場合に使用者が遵守すべき使用基準

(ウ) 作物残留性農薬等に関する適用病害虫の範囲等の変更の登録

(ウ) 都道府県知事が水質汚濁性農薬の使用につき規制する際の勘案事項

(ウ) 販売業者に対し有機塩素系農薬の販売の禁止または制限

また、これら事項の審議に先立ち、農業資材審議会議事細則の一部改正および同審議会農薬部会委員の改選と新たに専門委員が加えられた。

1 農業資材審議会議事細則の一部改正

農薬取締法の改正に伴い、農業資材審議会令(昭和25年政令第175号)第8条の規定に基づき、昭和46年1月29日付け46資審第4号をもって農業資材審議会議事細則の一部が改正され、農業資材審議会(農薬部会関係)における農薬取締法関係の審議事項は次のように拡大された。

(1) 防除用薬剤を原料又は材料として使用した防除用資材を農薬として指定する政令に関する件(法第1条の2第1項)

(2) 農薬の公定規格に関する件(法第1条の3)

(3) 農作物等の汚染を生じ、その汚染に係る農作物等の利用が原因となって人畜に被害を生ずるおそれのある農薬、農地等の土壌の汚染を生じ、かつ、その汚染により汚染される農作物等の利用が原因となって人畜に被害を生ずるおそれのある農薬、水産動植物に被害を与えるおそれのある農薬又は公共用水域の水質の汚濁を生じ、かつ、その汚濁に係る水の利用が原因となって人畜に被害を生ずるおそれのある農薬の登録基準に関する件(法第3条第2項)

(4) 現に登録をうけている農薬についての変更の登録又は登録の取消しに関する件(法第6条の3)

(5) 農薬の販売の制限又は禁止に関する農林省令に関する件(法第9条第2項)

(6) 作物残留性農薬(法第12条の2第1項)、土壌残留性農薬(法第12条の3第1項)又は水質汚濁性農薬(法第12条の4第1項)を指定する政令に関する件

(7) 作物残留性農薬又は土壌残留性農薬の使用基準に関する農林省令に関する件(法第12条の2第2項、第12条の3第2項で準用する場合を含む。)

(8) 水質汚濁性農薬の使用規制に係る政令に関する件(法第12条の4第2項)

(9) 農薬の検査方法に関する件(法第14条第2項)

(注) 旧法における審議事項は、(1), (2), (9)である。

2 農業資材審議会農業部会委員の構成

農業取締法の改正に伴い、前記1のとおり農業資材審議会農業部会の審議事項が著しく拡大されたことおよびその内容の重要性から、今後における農業の取締制度の円滑な運用を図るため、医学、食品衛生、環境保護、畜産関係等の学識経験者の新たな参加および諮問事項に関して専門的な立場からの意見を求めて公正な判断を期するため、専門委員の増員が図られた。本部会関係委員は次のとおりである。(昭和46年5月1日現在、敬称略)

尾上哲之助	東京教育大学講師(部会長)
秋浜 浩三	日本特産物種苗協会理事長
飯島 鼎	植物防疫全国協議会参与
池田 良雄	国立衛生試験所毒性部長
上田 善一	東京歯科大学教授
大政 正隆	林業薬剤協会会長
大森 主	全国農薬商業協同組合連合会会長
越智 勇一	麻布獣医学大学学長
河田 莞	日本植物調節剤研究協会会長
河村貞之助	千葉大学名誉教授
木村 重雄	全国購買農業協同組合連合会資材部長
熊野 義夫	日本農薬株式会社相談役
佐藤 六郎	東京農工大学教授
田村 三郎	東京大学教授
中島 稔	京都大学教授
長沢 正雄	クマイ化学工業株式会社常務取締役
西 圭一	農薬工業会会長
堀 正侃	日本植物防疫協会理事長
藤岡小太郎	癌研究会癌研究所主任研究員
相馬 正三*	住友化学工業株式会社取締役
田中 福寿*	武田薬品工業株式会社取締役
田辺 弘也*	国立衛生試験所食品部長
新田 忠雄*	農林省東海区水産研究所水質部長
福永 一夫*	農林省農業技術研究所農薬科長
森沢 基吉*	大日本水産会専務理事
米村 寿夫*	農林省家畜衛生試験場研究第四部長

(注) *印 専門委員

3 農業取締法第3条第2項に規定する基準の制定および廃止について

農薬の登録申請があった場合は、登録申請書、農薬の薬効、薬害、毒性(急性、慢性、魚毒性)および残留性に関する試験成績を記載した書類ならびに農薬の見本について審査を行ない、その結果、法第3条第1項各号に規定する場合に該当すると認められるときは登録を保留

し、申請書の記載事項の訂正または農薬の品質の改良を指示することが定められている。これら登録の保留要件のうち、改正法により残留農薬等に基づく人畜の被害を防止する観点から規定された法第3条第2項第4号から第7号までの各号に該当するかどうかの基準は農林大臣が定めて告示することとなっているが、この基準の設定にあたっては事前に農業資材審議会の意見を聞くこととされており、このため前記保留要件についての基準内容について昭和46年1月21日付け46農政第260号をもって同会に諮問し審議が行なわれ、同年2月1日付け46資審第6号をもって「法第3条第2項に規定する規準の制定および廃止について」は適当である旨の答申があり、当該基準は同年3月2日付け農林省告示第346号をもって告示された。

なお、登録が保留され、品質の改良等が指示される場合として新たに規定された事項およびこれらに該当するかどうかの基準の内容は次のとおりである。

(1) 法第3条第1項第4号、第5号および第7号に規定する登録保留要件の内容

① 適用病害虫の範囲および使用方法についての申請書の記載に従い、当該農薬を使用した場合に、その農作物等についての残留性の程度からみて、その使用に係る農作物等の汚染が生じ、かつ、汚染された農作物等の利用が原因となって、人畜に被害を生ずるおそれがあるとき。

② ①と同様に当該農薬を使用した場合に、その土壌についての残留性の程度からみて、その使用に係る農地等の土壌の汚染が生じ、かつ、その汚染により汚染された作物の利用が原因となって、人畜に被害を生ずるおそれがあるとき。

③ 当該種類の農薬が、相当の普及状態のもとに適用病害虫の範囲および使用方法についての申請書の記載に従い、一般的に使用されたとした場合に、多くの場合、その使用に伴うと認められる公共用水域(水質汚濁防止法(昭和45年法律第138号)第2条第1項に規定する公共用水域をいう。)の水質の汚濁が生じ、かつ、その汚濁した水またはその汚濁によって汚染される水産動植物の利用が原因となって、人畜に被害を生ずるおそれがあるとき。

(2) 法第3条第1項第4号、第5号および第7号に該当するかどうかの基準の内容

① (1)の①については、適用病害虫の範囲および使用方法についての申請書の記載に従い、当該農薬を使用した場合に、その使用に係る農作物等の汚染が生じ、その

汚染された農作物等またはその加工品の飲食品が、食糧衛生法（昭和22年法律第233号）第7条第1項の規定に基づく規格（この規格が定められていない場合には、農薬の残留性、毒性に基づく試験成績に基づき、農林大臣が定める基準。②においても同じ。）に適合しないものとなること、または当該申請に係る農薬の成分である物質が家畜の体内に蓄積される性質を有し、かつ、適用病害虫の範囲および使用方法についての申請書の記載に従い、家畜の用に供される農作物等を対象として当該農薬を使用した場合に、その使用に係る家畜の飼料の用に供される農作物等に残留することとなること（その残留量が微量であること等により有害でないと思われる場合を除く。）である。

② (1)の②については、当該農薬の成分である物質が土壤中において2分の1に減少する期間が1年以上で、適用病害虫の範囲および使用方法についての申請書の記載に従い使用した場合に、その使用に係る農地において栽培される農作物が汚染されるもの（その汚染の程度が微弱であること等の理由により有害でないと思われるものを除く。）であること、その成分である物質が土壤中において2分の1に減少する期間が1年未満である農薬であって、適用病害虫の範囲および使用方法についての申請書の記載に従い使用した場合に、その使用後1年以内に栽培される農作物の汚染が生じ、その汚染した作物もしくはその加工品の飲食品が規格に適合しないものとなるものであること、または家畜の体内に蓄積される性質を有し、その使用後1年以内に栽培される家畜の飼料の用に供される農作物に残留することとなるもの（その残留量が微量であること等の理由により有害でないと思われるものを除く。）であることである。

③ (1)の③については、適用病害虫の範囲および使用方法についての申請書の記載に従い、水田において当該農薬を使用した場合に、水田中の当該農薬の成分である物質の濃度が公害対策基本法（昭和42年法律第132号）第9条の規定により定められた水質汚濁に係る基準（人の健康を保護するうえで維持されることが望ましい基準として定められたもの。）において定められた当該成分の基準値の10倍をこえ、かつ、その状態が7日以上継続することとなることである。

4 農薬取締法の施行に関する事項について

改正農薬取締法の施行にあたり、農薬の使用に伴う農作物等や土壌の汚染または水質の汚濁等に関する安全対策を積極的に推進するため、これら事態の発生をおそれのある農薬の使用規制について具体的な法的措置を講

ずることとし、昭和46年3月11日付け46農政第1,134号をもって次のような事項について諮問し、同年3月12日および3月18日の両回にわたり農業資材審議会農薬部会において審議された。

(1) 諮問事項の概要

① 作物残留性農薬、土壌残留性農薬および水質汚濁性農薬の指定

② 作物残留性農薬又は土壌残留性農薬に該当する農薬を使用する場合における適用病害虫の範囲及びその使用方法に関し、その使用者が遵守すべき基準

③ 作物残留性農薬等に該当するものについて、第6条の3第1項の規定により、その登録に係る適用病害虫の範囲および使用方法を②の基準に則して変更の登録を行なうこと。

④ 法第12条の4第2項の規定により、都道府県知事が水質汚濁性農薬の使用につき、規制をすることができる地域（使用規制の措置を講ずる場合における勘案事項）

(2) 諮問事項に関する答申

(1)の諮問事項については、昭和46年3月18日46資審第12号をもって次のような答申が行なわれた。

(答申)

昭和46年3月11日付け46農政第1,134号をもって諮問のあった件については、その内容はおおむね妥当と認められるが、改正農薬取締法の施行にあたっては、特に下記の点に留意されたい。

① BHC、DDT等有機塩素系殺虫剤については、牛乳、母乳および環境等の汚染の点で問題があり、すでに製造も中止されているので有効な代替農薬のある分野においては使用しないこととするともに、有効な代替農薬のない分野においては代替農薬の実用化を促進し、できるだけすみやかに使用を中止すること。

② 水質汚濁性農薬については、今回指定された農薬は水産動植物の直接的な被害を防止する観点から指定されたものであり、水質を長期にわたって汚染するおそれが少ないものについては、この点の周知徹底に努めること。

③ 作物残留性農薬等に指定された農薬についての使用基準やその他の農薬についての安全使用基準については、その趣旨の周知徹底に努め、いたづらに不安を与えないよう農薬の安全かつ適正な使用の確保を図ること。

④ 今後、農薬の毒性、残留性に関する調査研究を強力に推進し、人畜、水産動植物等に被害を与えるおそれが科学的に明らかになった農薬については、すみやかに

適切な措置をとるとともに、既に作物残留性等に指定された農薬であっても、品質や使用方法の改良等その後の調査研究により安全性が十分明らかになった場合は、指定の解除、使用方法の変更等必要な措置を検討すること。

⑤ 使用の規制等により販売、使用が不可能になった農薬の安全な処分について、国は技術的指導等の援助に努めるとともに、これらの措置により関係者が蒙る影響については、国において十分配慮すること。

(3) 諮問事項に関する政省令の制定等

① 作物残留性農薬、土壌残留性農薬および水質汚濁性農薬の指定、ならびに水質汚濁性農薬の使用の規制をすることができる地域等に関する事項については、昭和46年3月30日付け政令第56号により制定された農業取締法施行令でそれぞれ規定され、同年4月1日施行された。

② 作物残留性農薬等の使用に関する基準については、昭和46年4月1日付け農林省令第24号をもって定められ、同年5月1日施行された。

③ 作物残留性農薬等に該当するものについての職権による適用病害虫の範囲等の変更の登録については、昭和46年4月16日付け農林省告示第849号によって行なわれた。

また、作物残留性農薬等の指定に伴う変更の登録については、昭和46年5月1日付け農林省告示第850号によって行なわれた。

(4) 作物残留性農薬等に指定された農薬とその使用基準等

① 作物残留性農薬 γ -BHC (ただし、 γ -BHC と DDCP, EDB, テレピン油またはナフタリンとの混合剤は除く。)、ひ酸鉛、エンドリンを有効成分とする殺虫剤

② 土壌残留性農薬 ディルドリン、アルドリンを有効成分とする殺虫剤

③ 水質汚濁性農薬 PCP (PCP, PCPナトリウム塩およびPCPカルシウム塩) 除草剤ならびにテロドリ、エンドリン、ベンゾエピン、ロテノンを有効成分とする殺虫剤

④ 作物残留性農薬および土壌残留性農薬の使用に関する基準の概要

(ウ) γ -BHCの使用の基準は、樹木(果樹を除く。)についての散布もしくは塗布、くん煙または土壌混和の方法による松くい虫類、タマバエ類その他の昆虫の防除とすること。

(イ) ひ酸鉛の使用基準は、250倍以上に稀釈したものをかんきつ、なつみかん等の果樹またはかぼちゃ、

きゅうり等の野菜等に使用して行なうハマキムシ類、コガネムシ類その他の昆虫の防除とすること、収穫前一定の時期から収穫終了までの間は使用を禁止すること等とすること。

(ウ) エンドリンの使用の基準は、結果する樹令に達していないかんきつ類の果樹についての散布または塗布の方法によるエカキムシ類その他の昆虫の防除とすること。

(ア) ディルドリンの使用の基準は、伐採または倒伏した樹木および根株についての散布または塗布の方法による松くい虫その他の昆虫の防除とすること。

(オ) アルドリンの使用の基準は、土壌混和の方法によるサビヒョウタンソウムシその他の樹木(果樹を除く)の苗木を害する昆虫の防除とすること。

(注) 詳細については、改正農業取締法および関係政省令等を参照されたい。

5 有機塩素系農薬の販売の禁止及び制限について

作物残留性農薬又は土壌残留性農薬に該当する農薬を使用する場合における適用病害虫の範囲および使用方法に関し、その使用者が遵守すべき基準を定める省令の制定に関連して、さらにこれら対策の徹底を図るため、農業取締法第9条第2項の規定に基づき、販売業者に対して有機塩素系農薬の販売の禁止および制限を定めることについて、昭和46年4月8日付け資審第14号をもって諮問され、同年4月12日農業資材審議会農薬部会が開催され、次の事項が審議された。

(1) 諮問事項の概要

農業取締法第2条第2項の規定に基づき、販売業者に対し次の命令を行なうこと。

① DDT剤について、その残留性の程度がBHC剤以上であることにかんがみその販売を禁止すること。

② BHC剤、エンドリン剤、ディルドリン剤およびアルドリン剤であって、その容器または包装にその適用病害虫の範囲および使用方法として、前述の使用基準を定める省令に規定する使用基準に適合するものの表示がないものについて、その販売を禁止するとともに、この使用基準に適合する適用病害虫の範囲等とあわせて適合しない適用病害虫の範囲等が表示されているものについては、当該適合しない表示に係る部分をまっ消ししなければ、これを販売してはならない旨販売の制限をすること。

③ 農業取締法施行令により作物残留性農薬、土壌残留性農薬および水質汚濁性農薬に該当する農薬であって、その容器または包装にそれぞれ「作物残留性農薬」、

「土壌残留性農薬」または「水質汚濁性農薬」という文字が表示されていないものについては、これらの文字を表示しなければ販売してはならない旨販売を制限すること。

(2) 諮問事項に関する答申

①の諮問事項については、昭和46年4月14日付け46資審第16号をもって、「その内容はおおむね妥当と認められるが、その円滑な実施につき十分配慮すること。」の答申が行なわれた。

(3) 諮問事項に関する省令の制定

有機塩素系農薬の販売の禁止及び制限を定める省令については、昭和46年4月17日付け農林省令第26号をもって定められ、同年5月1日から施行された。

なお、前記の諮問事項③の作物残留性農薬等に該当する農薬の流通段階にあるものに関する「作物残留性農薬」等という文字を表示しなければ販売できない旨の規定については、流通製品の表示が、諮問事項②により販売の制限および使用の規制が十分に行なわれる見込みがあること、および安全な使用が確保されることに必要な表示が従来からなされていること等から省令からは除外された。

X 改正農業取締法と環境庁設置法との関係

1 環境庁の発足

環境庁設置法は昭和46年5月31日付け法律第88号をもって公布され、7月1日から施行された。これにより環境庁は総理府の外局として公害の防止、自然環境の保護および整備その他環境の保全を図り、国民の健康で文化的な生活の確保に寄与するため、環境の保全に関する行政を総合的に推進することをその主たる業務として発足した。この結果、公害行政の一元化が実現し環境の保全についての基本的な政策を企画立案し、その推進を図るとともに、関係行政機関の環境の保全に関する事務の総合調整が行なわれる。また、公害防止ならびに自然環境の保護および整備に関する予算方針の調整あるいはこれらの試験研究委託費の配分計画等に関する事務が行なわれる。

公害行政の一元化は、欧米諸国においても共通した動きであり、スウェーデンが1967年に環境保護庁を設置したのにつづいて、1970年にはイギリスが環境省を、また、アメリカも環境保護庁を設置した。さらに1971年にはフランスも環境省を発足させた。これらの組織、規模、権

限などは、各国の公害や環境の保全についての考え方、経済発展の段階などが異なるのでまちまちであるが、たゞて割行政の弊害をなくし、より組織的な推進を図ろうとするねらいでは一致している。

2 環境庁の所掌事務および権限

環境庁設置法（昭和46年法律第88号）第4条により同庁の所掌事務と権限の行使の範囲が定められ、農業取締法関係では同条第22号により次のように規定されている。すなわち、「農業取締法による作物残留性農薬、土壌残留性農薬及び水質汚濁性農薬の使用の規制並びに農薬の登録保留の基準の設定に関する事務を処理すること。」

したがって、農業取締法は、環境庁設置法の附則第13条により次のように改正され、上記規定の適切な運営が図られることとなった。

3 環境庁設置法の制定に伴う農業取締法の改正内容

環境庁設置法の第13条により改正された内容は次のとおりである。

（農業取締法の一部改正）

第13条、農業取締法の一部を次のように改正する。

第3条第2項中「農林大臣」を「環境庁長官」に改める。

第12条の2第2項中「農林大臣」を「内閣総理大臣」に、「農林省令」を「総理府令」に改め、同条第3項中「農林大臣」を「内閣総理大臣」に改める。

第13条第1項及び第3項中「農林大臣」を「環境庁長官又は農林大臣」に改める。

第16条中「第12条の2第1項、第12条の3第1項若しくは第12条の4第1項若しくは第2項」、「第3条第2項の基準を定め、若しくは変更しようとするとき」及び「若しくは第12条の2第2項（第12条の3第2項において準用する場合を含む。）」を削り、同条に次の2項を加える。

2 環境庁長官は、第3条第2項の基準を定め、又は変更しようとするときは、農業資材審議会の意見を聞かなければならない。

3 内閣総理大臣は、第12条の2第1項、第12条の3第1項若しくは第12条の4第1項若しくは第2項の政令の制定若しくは改廃の立案をしようとするとき、又は第12条の2第2項（第12条の3第2項において準用する場合を含む。）の総理府令を制定し、若しくは改廃しようとするときは、農業資材審議会の意見を聞かなければならない。

第16条の2を第16条の3とし、第16条の次に、次の

1条を加える。

(協議)

第16条の2 農林大臣は、作物残留性農薬、土壌残留性農薬又は水質汚濁性農薬について公定規格を設定し、変更し、若しくは廃止しようとするとき、又は第9条第2項の農林省令を制定し、若しくは改廃しようとするときは、環境庁長官に協議しなければならない。

2 内閣総理大臣は、第12条の2第2項(第12条の3第2項において準用する場合を含む。)の総理府令を制定し、又は改廃しようとするときは、農林大臣に協議しなければならない。

これら農薬取締法関係の事務処理は、同庁水質保全局土壌農薬課の所管事務として行なわれる。

Ⅺ 農薬取締法改正および関係政省令の制定に伴う行政措置

農薬取締法の施行に伴い、関係政省令の制定などが行なわれたが、さらにこれらの適正な運用が図られるよう、その具体的な指導について次のような行政措置がとられた。

1 農薬取締法の一部改正に伴う施行通達

改正後の農薬取締法の運用および関係者(農薬使用者を含む。)に対し指導の周知徹底を図るため、本改正の趣旨および内容について通達された。(昭和46年4月17日付け46農政第1889号「農薬取締法の一部改正について」農林事務次官依命通達、昭和46年4月17日付け46農政第2056号「有機塩素系農薬の販売の禁止及び制限を定める省令について」農林事務次官依命通達)

2 登録農薬の変更の登録および登録の失効

(1) 法第12条の2(第12条の3第2項において準用する場合を含む。)の規定により作物残留性農薬および土壌残留性農薬に指定された農薬の使用の基準が定められたため、これら農薬について法第6条の3第1項の規定により、その適用病害虫の範囲および使用方法を使用基準(農林省令第24号)にあわせて変更する登録をした。(昭和46年4月16日付け農林省告示第849号)

(2) 法第12条の2第1項、第12条の3第1項および第12条の4第1項の規定に基づき、作物残留性農薬等に指定された農薬について法第6条の4の規定によりそれぞれ作物残留性農薬、土壌残留性農薬および水質汚濁性農薬に指定された旨変更の登録をした。(昭和46年5月1日付け農林省告示第850号)

(3) 前記(1)の職権による適用病害虫の範囲等の変更の

登録および(2)の作物残留性農薬の指定等に伴う変更の登録の措置等に伴い、販売および使用が不可能となった農薬の登録業者がその農薬の製造業を廃止した旨の届出に基づき登録の失効に関し告示した。(昭和46年5月1日付け農林省告示第851号)

3 不要農薬の安全処理

農薬取締法および関係政省令等の制定などにより有機塩素系殺虫剤(BHC、DDT、アルドリノ、ディルドリン、エンドリン)で使用規制が強化され、使用できなくなった農薬の安全な処分について通達し、埋没場所の選定、処分の方法および処分実施についての指導等につき、その周知徹底を図るため、昭和46年2月27日付け46農政第934号「有機塩素系殺虫剤の使用および使用不能農薬の処分について」(農政局長、畜産局長、蚕糸園芸局長、林野庁長官連名通達)の通達に引続き、関係機関に指示した。(昭和46年4月17日付け46農政第2055号「有機塩素系殺虫剤等の処分について」農政局長通達)

4 農薬安全使用基準の制定

(1) 農薬残留による被害の防止に関する基準

農薬取締法第12条の6の規定に基づき、残留農薬による被害防止の観点から、その使用の時期および方法その他の事項について、農薬を使用する者が遵守することが望ましい基準が定められ、その公表が行なわれた。この基準の対象となった農薬は、ひ酸石灰、E P N、有機ヒ素およびDDTであるが、このうちDDTはすべての農作物等に使用しないこととされた。

残留農薬対策については、食品衛生法による農薬残留許容量の設定に対応して、農薬残留に関する安全使用基準を定め、その指導を図ってきたが、農薬取締法の改正に伴い、同法の規定に基づき、農林大臣が農薬安全使用基準を定めて公表し、安全使用の一層の徹底を期することとしたものである。したがって、今後は、食品衛生法に基づく残留許容量の設定に対応する農薬の安全な使用基準は、「作物残留性農薬又は土壌残留性農薬に該当する農薬を使用する場合における適用病害虫の範囲及びその使用方法に関し、その使用者が遵守すべき基準を定める省令」(農林省令第24号)によって定められた使用の基準および「農薬安全使用基準」(法第12条の6：農薬残留による被害の防止に関する基準)となり、これらの基準にしたがって、農薬の安全かつ適正な使用の徹底を図ることとなった。この基準が設定されたことによって昭和45年11月20日までに設定された14作物に対する9農薬の農薬残留に関する安全使用基準は廃止された。

(2) 水産動物の被害の防止に関する基準

農薬の使用に伴う水産動物の被害防止については、従来から農薬の容器または包装に水産動物に対する毒性の強さに関する事項を表示するなど被害の防止に努めてきたが、さらに安全性の確保を図るため、著しく魚毒性の強い農薬について(1)と同様の趣旨に基づく水産動物の被害防止に関する基準が定められた。この基準の対象となった農薬を使用する場所および方法等に関しては、次のような基準を守ることとされている。

① 散布された薬剤が河川、湖沼、海域および養殖池に飛散または流入するおそれのある場所では使用せず、これらの場所以外の場所で使用する場合には、一時に広範囲に使用しないこと。

② 散布に使用した器具および容器を洗浄した水ならびに使用残りの薬液は河川、湖沼、海域等に流さず、土中に埋没する等の方法で処理すること。

以上の安全使用基準は、46農政第2200号をもって昭和46年5月1日に農林大臣から公表されるとともに5月7日に農林事務次官から関係機関に通達された。

XII おわりに

以上、農薬取締法の改正の背景とその経緯ならびに農薬取締制度および改正法等についての検討経過を述べたが、今回の改正は、農薬の使用に伴う農作物等もしくは土壌の汚染または水質の汚濁等の問題について、その安全性を確保するための対策を制度的に整備したものである。これら残留対策を中心とした重要な問題について万全を期していくためには、農薬の登録検査の充実および使用規制等の安全対策に関する法の厳正な運用を図るとともに農薬残留等に関する調査研究、低毒性農薬の開発、

実用化の促進あるいは天敵利用等の総合防除技術の研究を強力に推進する必要がある。とくに、農薬の登録検査における残留毒性問題については、農薬の使用に伴う安全性を十分に確保するため検査制度の強化が図られ、今後、新たに登録申請する農薬（再登録を含む。）のすべてについて毒性および残留性の試験成績書を提出することになった。（既に登録されている農薬について、改正法公布の日（46.1.14）から2年を経過する日（48.1.13）までの間にされる再登録の申請は、その農薬の毒性および残留性に関する資料の提出を省略できる。）これらの法的措置に伴い今後は農薬の残留毒性に関する検査体制を充実し、登録農薬の安全性を十分に確認していかなければならない。

一方、農薬の安全かつ適正な使用を実施し、安全な農産物の生産確保がなされるよう末端における病害虫等の防除指導体制および防除組織の整備拡充に関する具体的な施策を積極的に実施するとともに、農薬の効果や経済性のみを重視して安全対策を軽視するのは論外であるが、いたづらにその危険性のみを過大視するのも誤りである。農薬に関する適正な理解がなされるようその正しい知識の啓蒙に努めるとともに、科学的な資料に基づく安全対策を着実に実施する必要がある。

これら諸施策の積極的な実施とその対策を通して末端の農家まで安全使用の認識が十分に周知徹底されることが農業生産の安定につながるものであり、国民の健康の保護と住みよい生活環境の保全に寄与することとなる。

したがって、法改正の趣旨が十分に達成されるよう今後より一層関係者間の連繫を密にして、農薬に対する正しい理解と安全な農薬による適正な使用の確保を図り、被害の防止に万全を期していかなければならない。

付表 I 改正農薬取締法および関係政省令の制定経緯等

年 月 日	法 令 お よ び 通 達 等
45. 10. 22	農薬取締制度のあり方に関する懇談会開催（第1回） （第2回10.29 第3回11.11）
45. 11. 20	農薬取締制度のあり方に関する懇談会検討結果について（新聞発表）
24	第64回臨時国会開催（会期11.24～12.18）
30	農薬取締法の一部を改正する法律案、次官会議
45. 12. 1	農薬取締法の一部を改正する法律案、閣議
2	農薬安全使用指導対策協議会開催（都道府県、地方農政局）
”	〔農薬取締法の一部を改正する法律案（内閣提出第20号）国会審議関係〕国会提出（両院）、委員会付託（衆議院）

年 月 日	法 令 お よ び 通 達 等
3	提案理由説明（衆議院）
4	委員会付託（予備審査，参議院）
4～5	適合審査（公害関係法案）
7～8	農林水産委員会審査
9	農林水産委員会議決（附帯決議，修正）
10	衆議院本会議修正議決
"	委員会付託，提案理由説明（参議院）
11～12	適合審査（公害関係法案）
45. 12. 15～17	農林水産委員会審査
18	農林水産委員会可決（附帯決議）参議院，本会議可決
46. 1. 14	農薬取締法の一部を改正する法律の公布（同日施行—法律第1号） 第2条登録申請，第3条品質改良の指示，第6号の2申請による適用病害虫の範囲等の変更の登録
28	農業資材審議会議事細則の一部改正（46資審第4号）
29	改正農薬取締法説明会開催（農薬製造業者，関係団体）
30	農業資材審議会農薬部会開催（登録申請農薬に関する登録保留案件について諮問）
46. 2. 9～25	改正農薬取締法説明会開催 （2月9日北陸，2月10日東北・北海道，2月16日中国・四国，2月19日関東，2月24日九州，2月25日東海・近畿）
46. 3. 12	農業資材審議会農薬部会開催（作物残留性農薬等の指定およびこれら農薬の使用基準等について諮問）（第1回3月12日，第2回3月18日）
30	農薬取締法施行令の全部を改正する政令公布（政令第56号） （昭和46年4月1日施行。ただし，第1条作物残留性農薬の指定，第2条土壌残留性農薬の指定，第3条水質汚濁性農薬の指定に関する規定は，5月1日から施行）
"	農薬取締法施行規則の一部を改正する省令公布（4月1日施行）（農林省令第15号）
46. 4. 1	改正農薬取締法施行（農薬取締法の一部を改正する法律の施行期日を定める政令（昭和46年政令第55号）作物残留性農薬又は土壌残留性農薬に該当する農薬を使用する場合における適用病害虫の範囲およびその使用方法に関し，その使用者が遵守すべき基準を定める省令公布（5月1日施行）（農林省令第24号）
12	農業資材審議会農薬部会開催（有機塩素系農薬の販売の制限又は禁止について諮問）
14	改正農薬取締法の施行に関する説明会開催（都道府県，地方農政局）
16	職権による適用病害虫の範囲および使用方法についての変更の登録（農林省告示第849号）
17	有機塩素系農薬の販売禁止及び制限を定める省令公布（5月1日施行）※（農林省令第26号）
"	農薬取締法の一部改正について※（46農政第1889号農林事務次官）都道府県知事，地方農政局長
"	有機塩素系農薬の販売の禁止及び制限を定める省令の制定について（46農政第2056号農林事務次官）都道府県知事，地方農政局長
"	有機塩素系農薬の販売の禁止及び制限を定める省令について（46農政第2075号農政局長）農薬製造業者，関係団体
24	農薬取締法の一部改正について※（46農政第2136号農政局長）農薬製造業者，関係団体
46. 5. 1	作物残留性農薬等に該当する旨の変更の登録（農林省告示第850号）
"	農薬の製造業の廃止に伴う登録の失効（農林省告示第851号）
"	農薬安全使用基準の制定（公表）（46農政第2200号）
31	環境庁設置法公布（7月1日施行）（法律第88号）
7. 1	農薬取締職員の証票の様式を定める命令の公布（公布の日から施行）（総理府・農林省令第2号）
"	農薬取締法施行規制の一部を改正する省令の公布（公布の日から施行）（農林省令第55号）

（注）※農薬指標1971.8 第10号掲載（農林省植物防疫課編集）

付表Ⅱ 農薬安全使用対策関係法令および通達等

1. 農薬安全使用対策関係一般

年月日	文書番号	法令および通達等	通達者名等	通達先名	備考
40.11.25	40農政B第2735号	魚類に対する毒性試験法について	農政局長	都道府県水産試験場長, 農業試験場長, 水産研究所長, 農薬製造業者等	㊦
41.5.6	41農政B第802号	非水銀農薬の使用促進について①	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	㊦, ㊧1966.4~5 第1号
42.5.23	42農政B第1072号	"②	"	"	㊦, ㊧1967.9 第3号
6.28	42農政B第1468号	パラチオン剤およびTEPP剤の生産について	農政局長	北海道知事 地方農政局長 農薬製造業者等	"
43.8.5	43農政B第1549号	農薬安全対策事業実施要領の制定について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	㊦抜萃
44.7.28	44農政第3640号	農薬分析機器設置事業実施要領の制定について	"	"	㊦, ㊧1969.10. 第7号
28		有機塩素系殺虫剤の使用および取扱い上の注意事項の周知徹底について	厚生省薬務局 製薬課長	都道府県, 政令 市主管部局長	㊦, ㊧1970.3. 第9号
9.1	44蚕園第2756号	茶の着色等について	農政局長 蚕糸園芸局長	都道府県知事 地方農政局長	"
45.4.23	厚生省発薬第87号 45農政第2060号	農薬危害防止運動の実施について	厚生事務次官 農林事務次官	都道府県知事 指定都市市長	㊦, ㊧1970.8. 第9号
28	45蚕園第1360号	茶に対する農薬の適正使用について	農政局長 蚕糸園芸局長	北海道知事 地方農政局長	"
45.5.1	45林野造第421号	森林病虫害防除事業の農薬空中散布における危被害防止等について	林野庁長官	都道府県知事	㊦, ㊧1970.8 第9号
6.9	45—74	政府指定倉庫における防殺虫剤γ-BHCの取扱いについて	食糧庁業務部長	食糧事務所長	"
26	45農政第2887号	病虫害総合防除対策事業実施要領の制定について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	"
27	45食糧業第1223号 (買入)	住宅等の密集地に隣接する倉庫におけるくん蒸の実施について	食糧庁長官	食糧事務所長	"
46.1.18	行管甲第6号	農薬による危害防止に関する行政監察結果に基づく勧告(行政管理庁)	行政管理庁長官	農林大臣	"
3.7	薬事第43号	毒物劇物販売業者に対する指導取締について	厚生省薬務局薬 事課長	都道府県衛生 主管部(局)長	㊦1971.7第10号
5	薬事第44号	農薬中毒事故調査について	厚生省薬務局薬 事課長	都道府県衛生主 管部(局)長	"
4.1	政令第30号	毒物及び劇物取締法施行令の一部を改正する政令の制定	"	"	"
"	46林野造第295号	森林病虫害等防除における有機塩素系殺虫剤の使用について	林野庁長官	都道府県知事	"

年月日	文 書 番 号	法 令 お よ び 通 達 等	通 達 者 名 等	通 達 先 名	備 考
4. 1	46農政第1689号	農薬の空中散布における有機塩素系殺虫剤の使用について	農 政 局 長	北海道知事 地方農政局長	㊦1971.7第10号
6	46林野造第303号	2, 4, 5-T除草剤の使用について	林 野 庁 長 官	営 林 局 長	"
"	46農政第1773号	"	農 政 局 長	地方農政局長	"
"	46林野造第303号	"	農 政 局 長 農 政 局 長	都道府県知事	"
"	46農政第177号	"	林 野 庁 長 官		
8	薬事第143号	特実毒物である有機りん製剤農薬の処理について	厚生省薬務局薬 事課長	都道府県衛生主 管部(局)長	"
46. 4. 16	46総第53号	1月18日付け行政管理庁の勧告に対し回答			
5. 1	46農政第2200号	農薬の安全使用基準について	農 林 大 臣	公 表	"
"	46農政第2200号	農薬の安全使用基準の制定(農薬残留による被害の防止に関する基準, 水産動植物の被害防止に関する基準)について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	"
"	46-42	有機塩素系殺虫剤の代替農薬について	農政局植物防疫 課長, 蚕糸園芸 局蚕業課長, 果 樹課長, 野菜花 卉課長, 畑作振 興課長	地方農政局構造 改善部長	"
8	46農政第2273号	農薬の安全使用基準の制定(農薬残留による被害の防止に関する基準, 水産動植物の被害防止に関する基準)について	農 政 局 長	農薬製造業者	"
25	厚生省発薬第104号	農薬危害防止運動の実施について	厚生事務次官	都道府県知事	"
"	46農政第2359号	"	農林事務次官	地方農政局長	"
"	政令第31号	毒物及び劇物取締法指定令の一部を改正する政令			
31	薬発第489号	有機塩素系殺虫剤の取扱いについて	厚生省薬務局長	都道府県知事	"
6. 7	46農政第2430号	農薬安全管理対策事業実施要領の制定について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	"
43. 3. 30	43農政 B 第549号	農薬残留に関する安全使用基準について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	㊦, ㊧1968.6第5号
5. 25	43農政 B 第984号	新農薬の残留に関する登録上の取扱いについて	農 政 局 長	農薬製造業者等	" , "
11. 11	環食化第8049号	新農薬の登録に関する取扱いについての覚書	厚生省環境衛生 局長		㊦, ㊧1969.3第6号
"	43農政 B 第2132号		農林省農政局長		
44. 12. 26	43農政 B 第2433号	農薬残留に関する安全使用基準について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	㊦, ㊧1970.3第8号
45. 1. 14	環食化第1号	食品添加物等の規格基準の一部改正について(44.12.26厚生省告示第410号「農薬残留許容量」の運用)	厚生省環境衛生 局長	都道府県知事, 指定都市市長	" , "

2. 農薬残留対策関係（農作物等）

年月日	文書番号	法令および通達等	通達者名等	通達先名	備考
45. 2. 23	45蚕園第576号	有毒農薬により汚染された種ばれいしょの販売について	蚕糸園芸局長	北海道知事 地方農政局長	㊟, ㊟1970.3第3号
"	環食化第12号	酢酸フェニル水銀等有機水銀剤を使用したじゃがいもの取締りについて	厚生省環境衛生局長	都道府県, 指定都市衛生部(局)長	" , "
7. 6	環食化第47号	食品添加物等の規格基準の一部改正について(食品中の残留農薬試験法, 厚生省告示第223号)	厚生省環境衛生局長	都道府県知事 指定都市市長	㊟, ㊟1970.8第9号
21	環食化第53号	きゅうりの残留農薬について	厚生省環境衛生局食品化学課長	都道府県, 指定都市衛生主管部(局)長	" , "
9. 5	45農政第4875号	アルドリン, ディルドリンおよびエンドリンの安全使用について	農政局長 蚕糸園芸局長	都道府県知事 地方農政局長	㊟
10. 1	環食化第79号	ばれいしょの残留農薬について	厚生省環境衛生局食品化学課長	都道府県, 政令市衛生主管部(局)長	㊟1971.7第10号
17		農薬残留に関する安全使用基準検討会(農林省関係部局)			
19		"(北海道, 地方農政局)			
20		"(関係団体)			
"		食品衛生調査会農薬残留許容量の設定について答申(新聞発表)	食品衛生調査会会長		
"	45農政第570号	農薬残留に関する安全使用基準の設定について(新聞発表)	農政局長		
11. 9 ~20		農薬の分析技術等に関する研修会開催(開催場所農薬検査所等)			
20	厚生省告示第395号	食品添加物等規格基準の一部改正(農薬残留許容量の設定)について告示	厚生大臣		㊟1971.7第10号
"	45農政第6302号	農薬残留に関する安全使用基準について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	
12. 24	45農政第6809号	農薬残留に関する安全使用基準設定に伴う対象農薬の登録上における取扱について	農政局長	農薬製造業者	"
46. 2. 27	46農政第934号	有機塩素系殺虫剤の使用および使用不能農薬の処分について	農政局長, 畜産局長, 蚕糸園芸局長 林野庁長官	北海道知事 地方農政局長 農薬製造業者等	"
4. 17	46農政第2055号	有機塩素系殺虫剤の処分について	農政局長	北海道知事 地方農政局長	"
5. 1	厚生省告示第134号	食品添加物の規格基準の一部改正について	厚生大臣		"
7	46農政第2200号	農薬安全使用基準の制定について	農林事務次官	北海道知事 地方農政局長	"
8	46農政第2273号	"	農政局長	農薬製造業者 関係団体	"
24	環食化第230号	食品添加物の規格基準の一部改正について(施行通達)	厚生省環境衛生局長	都道府県知事, 政令市市長	"

3. 農薬残留対策関係(牛乳中の残留農薬)

年月日	文書番号	法令および通達等	通達者名等	通達先名	備考
44.12.26	44畜A第6452号	牛乳の農薬残留問題について	畜産局長	都道府県知事	㊦, ㊧1970.3第8号
45.1.28	45農政第446号	有機塩素系殺虫剤の使用について(1)	農政局長	北海道知事 地方農政局長	㊦, ㊧1970.8第9号
"	45畜A第305号	牛乳の農薬残留問題について	畜産局長	都道府県知事 地方農政局長	㊦, ㊧1970.3第8号
30	薬製第101号	有機塩素系殺虫剤の取扱いについて	厚生省薬務局 製薬課長	都道府県衛生主管部(局)長	㊦1970.3第8号
3.19	45畜A第1234号	「家畜伝染病予防法第60条第6号の農林大臣の指定する薬品について」の一部改正について	農林事務次官	都道府県知事 地方農政局長	㊦, ㊧1970.8第9号
"	45畜A第877号	牧野等における家畜外部寄生虫駆除対策について	畜産局長	都道府県知事	㊦, ㊧1970.3第8号
"	45-30	牧野等における家畜外部寄生虫駆除薬剤の使用について	畜産局衛生課長	"	㊦, ㊧1970.8第9号
4.1	45林野造第293号	森林病害虫等防除事業における有機塩素系殺虫剤の使用について	林野庁長官	"	", "
22	45畜A第2204号	牛乳の農薬残留問題について	畜産局長	"	㊦, ㊧1970.8第9号
27	環乳第28号	牛乳中の農薬残留について	厚生省環境衛生局長	都道府県知事 指定都市市長	", "
6.2	45農政第2881号	有機塩素系殺虫剤の使用について(2)	農政局長	北海道知事 地方農政局長	", "
"	45農政第2882号	有機塩素系殺虫剤の取扱いについて	"	農薬製造業者	", "
9	環乳第43号	有機塩素系殺虫剤の使用について	厚生省環境衛生局 乳肉衛生課長	都道府県, 指定都市衛生部(局)長	", "
8.15	45農政第4448号	BHC等による牛乳汚染防止対策の強化について	農政局長 畜産局長	都道府県知事 地方農政局長	
46.3.4	環乳第24号	牛乳中の農薬残留の減少対策の強化について	厚生省環境衛生局長	都道府県知事 指定都市市長	㊦1971.7第10号
6.4		牛乳の有機塩素系農薬残留について(新聞発表)	厚生省環境衛生局		㊦, ㊧1971.7第10号

(注) ㊦ 農薬関係通達集1970.10 } 農林省植物防疫課編集
 ㊧ 農薬指標

新規化合物登録状況

List of Newly Registered Pesticides
(October, 1969~September, 1970)

総務課調査係

45農業年度

種 類 名	代表的名称	新規化合物の化学名	登 録 日 年 月 日	剤 型	適 用 範 囲
殺虫 寄生蜂剤	クワコナコバチ	クワコナカイガラヤドリバチ	45. 3. 7		りんご. なし
メソミル	ランネート	S-メチル-N-[(メチルカルバモイル)オキシ]チオアセトイミデート	45. 4. 20	水和	キャベツ (稲, 茶)
殺菌 エゾマイシン	エゾノマイシン	エゾノマイシン複合体	45. 2. 13	水和	豆類
フサライド	ラブサイド	4,5,6,7-テトラクロロフタリド	45. 8. 20	水和	稲
除草 *MBPMC・MCP	エーザック AZAK	4-メチル-2,6-ジターシャリブチルフェニル-N-メチルカーバメート	44. 11. 20	水和	粉 稲 芝
フロロジフェン	プレホラン	2,4-ジニトロ-4-トリフルオルメチルジフェニルエーテル	45. 2. 23	粒	水稲
トリフルラリン・ *MCPAN	エムフラン	2-メチル-4-クロロフェノキシアセトアニリド	45. 2. 23	粒	水稲
ターバシル	シンパー	3-ターシャリブチル-5-クロロ-6-メチルウラシル	45. 2. 23	水	みかん
フェノチオール	ゼロワン	2-メチル-4-クロロフェノキシチオ酢酸S-エチルエステル	45. 2. 23	粒	水稲
アラクロール	ラッソー	2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(メトキシメチル)アセトアニリド	45. 3. 7	乳	だいこん, キャベツ, はくさい, ほうれんそう
DMNP	ファーメイド	3,5-ジメチル-4'-ニトロジフェニルエーテル	45. 4. 20	乳	麦類
*CFNP・CNP・MCP	ベルポー	2,4-ジクロロ-6-フルオルフェニル-4'-ニトロフェニルエーテル	45. 5. 29	粒	水稲
*CDAА・MCPCA	マビカCD	2-クロロ-N,N-ジアリルアセトアミド	45. 7. 31	粒	水稲
植調 植物成長調整剤	サビノック	ポリブデン	45. 2. 13	液	りんご
"	ニカゾール	酢酸ビニル-フマル酸ジオクチル共重合体	45. 4. 20	液	りんご

注 1. 混合剤の種類名の*が新規化合物
2. 適用範囲の()は追加登録

資 料

Aids for Pesticide Workers

農 薬 名 対 照 表, 索 引

Kind, Common, Trade, Chemical Names and Index 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と索引を掲げる。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	索 引 Index
(アクチノマイシンC)	actinomycin C			122
アトラジン	atrazine	ゲザプリム	2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine	17
アミドチオエート		マイトメート	2-chloro-4-methylthiophenyl methyl N-ethylphosphoroamidodithionate	17
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	17, 25, 47, 51, 59, 67, 108, 136
エチルチオメトン	disulfoton	ダイシストン, エカチンTD	diethyl S-(2-ethylthioethyl)phosphorothiolothionate	108
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	17, 25, 47, 59, 67, 108
カーボノレート	carbanolate	カソライト	6-chloro-3,4-xylyl methylcarbamate	17, 41,
カスガマイシン (カスミロン)	kasugamycin	カスミン (カスミロン)	ethyl phenyl 2,4,5-trichlorophenyl phosphate	133 17
キノキサリン系	chinomethionate	モレスタン	S, S'-6-methylquinoxaline-2,3-diyl dithiocarbonate	17
キャプタン	captan	オーソサイド, キャプタン	N-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide	17, 25
クロラムフェニコール	chloramphenicol	シラハゲンC		17, 133
クロルピリホス		ダーズバン	diethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate	17
クロルプロピレート	chloropropylate	クロルマイト	isopropyl p, p'-dichlorobenzilate	17
クロルフェナミジン		ガルエクロン, スパノン	N'-(2-methyl-4-chlorophenyl)-N,N-dimethylformamidine	17, 112
クロルベンジレート	chlorobenzilate	アカール	ethyl p, p'-dichlorobenzilate	17, 25, 112
ケルセン	dicofol	ケルセン	2,2,2-trichloro-1,1-bis(p-chlorophenyl)-ethanol	17
サリチオン		サリチオン	2-methoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide	108
ジクロゾリン		スクレグス	3-(3,5-dichlorophenyl)-5,5-dimethyl-oxazolidine-dione-2,4	17
ジクロン	dichlone	ジクロン, マルキノ	2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone	17, 25

種類名 Kind Name	一般名 Common name	主な商品名 Trade name	化学名 Chemical name	索引 Index
ジチアノン	dithianon	デラン, メルクデ ラン	2, 3-dicyano-1, 4-dithiaanthraquinone	17
ジフェナミド (ジメタクロン)	diphenamid (dimethachlone)	ダイミッド (オーリック)	<i>N, N</i> -dimethyl-2, 2-diphenylacetamide	17
ジメトエート	dimethoate	ジメトエート	<i>N</i> -(3, 5-dichlorophenyl)succinimide	17
ジフェニルスル フィド (植物成長調整 剤)	tetrasul	アニマート V101	dimethyl <i>S</i> -(<i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) phosphrothiolothionate	108
(")			2, 4, 5, 4'-tetrachlorodiphenyl sulfide	17
"	fenoprop	2, 4, 5-TP	1-naphthaleneacetic acid	17
(")			1, 1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethylene	17
"			tris(hydroxyethyl)amine 2, 4, 5- trichlorophenoxypropionate	17
(")			4-chloro-2-(hydroxymethyl)phenoxy- acetic acid	17, 25
"		トマトトーン	sodium <i>p</i> -chlorophenoxyacetate	17
ストレプトマイ シン	streptomycin	ヒトマイシン, アグリマイシン		133
スルフェン酸系 (ターバム)		ユーバレン (ノックバール)	<i>N</i> -(dichlorofluoromethylthio)- <i>N</i> - (dimethylsulfamoyl)aniline	17, 25
ダイアジノン	diazinon	ダイアジノン	3- <i>tert</i> -butylphenyl-methylcarbamate	17
ダイホルタン		ダイホルタン	diethyl 2-isopropyl-4-methyl-6- pyrimidinyl phosphorothionate	108
チオファネート		トップジン	<i>N</i> -(1, 1, 2, 2-tetrachloroethylthio)-4- cyclohexene-1, 2-dicarboximide	17
チオメトン	thiometon	エカテン	1, 2-bis(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)- benzene	17
ディルドリン	dieldrin	ディルドリン	<i>S</i> -(2-ethylthioethyl) dimethyl phosphorothiolothionate	114
テトラジホン	tetradifon	テデオ	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, - 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro- <i>endo</i> -1, 4- <i>exo</i> -5, 8-dimethanonaphthalene	17, 47, 59, 61, 67, 81, 108
テロドリン	isobenzan	テロドリン	2, 4, 5, 4'-tetrachlorodiphenyl sulfone	17, 32
トリアジン	anilazine	トリアジン	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 8-octachloro-1, 3, 3a, 4, 7, 7a- hexahydro-4, 7-methanoisobenzofuran	17, 108
トリエタジン	trietazine	ゲザフロック	2, 4-dichloro-6-(<i>o</i> -chloroanilino)-1, 3, 5- triazine	17, 25, 106
トリフルラリン	trifluralin	トレファノサイド	2-chloro-4-diethylamino-6-ethylamino- 1, 3, 5-triazine	17, 25
ノボビオシン	nobobiocin	ノボビオシン	α, α, α -trifluoro-2, 6-dinitro- <i>N, N</i> - dipropyl- <i>p</i> -toluidine	17
バーナレート		バーナム	<i>S</i> -propyl dipropylthiocarbamate	133
パラチオン	parathion	ホリドールエチル	diethyl <i>p</i> -nitrophenyl phosphorothionate	95
ピクロラム	picloram	ケイピン	potassium 4-amino-3, 5, 6-trichloro-2- pyridinecarboxylate	108
ヒドロキシイソ キサゾール		タチガレン	3-hydroxy-5-methylisoxazol	37
フォルベット	folpet	フォルベット	<i>N</i> -trichloromethylthiophthalimide	95
ブラストサイジ ン S	blasticidin S	ブラエス		17
フサライド (ブラナビン)		ラブサイド (ブラナビン)	4, 5, 6, 7-tetrachlorophthalide	133
			4-(methylsulfonyl)-2, 6-dinitro- <i>N, N</i> - dipropylaniline	141
				95

種 類 名 Kind Name	一 般 名 Common name	主 な 商 品 名 Trade name	化 学 名 Chemical name	索 引 Index
プロバジン系 (プロベナゾール)	propazine	ゲザミル (オリゼメート)	2-chloro-4, 6-bis (isopropylamino)-1, 3, 5-triazine	17
プロメトリン	prometryne	ゲザガード	3-allyloxy-1, 2-benzisothiazol-1, 1-dioxide	141
ベノミル		ベンレート	2, 4-bis (isopropylamino)-6-methylthio-1, 3, 5-triazine	17
ヘプタクロル	heptachlor	ヘプタ	methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate	95
ベンゾエピン	endosulfan	マリックス, チオダン	1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-heptachloro-3a, 4, 7, 7a-tetrahydro-4, 7-methanoindene	17, 25, 47, 51, 108
ポリオキシシン	polyoxin	ポリオキシシン	6, 7, 8, 9, 10, 10-hexachloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahydro-6, 9-methano-2, 4, 3-benzodioxathiepin 3-oxide	17, 25, 108
マラソン	malathion	マラソン		106
メソミル		ランネート	S-[1, 2-di(ethoxycarbonyl)ethyl] dimethyl phosphorothiolothionate	108
メチルジメトン	demeton-S-methyl	メタシストックス	S-methyl-N-[(methylcarbamonyl)oxy] thioacetamidate	89
有機ヒ素 (TTCA)		アソメート	S-(2-ethylthioethyl) dimethyl phosphorothiolate	108
リニユロン	linuron	アフアロン	arsenic dimethyldithiocarbamate	106
ACN		モゲトン	3-(3, 4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea	17, 25
APC		ハイドロール	2-amino-3-chloro-1, 4-naphthoquinone	17
ATA	amitorole	ATA (ウィダソール)	4-diallylamino-3, 5-dimethylphenyl N-methylcarbamate	17, 41, 108, 127
BHC	BHC	BHC	3-amino-1, 2, 4-triazole	17
BINA-PACRYL	binapacryl	アグリシッド	mixed isomers of 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane	17, 25, 45, 47, 51, 55, 59, 61, 67, 73, 76, 108, 136
BPMC		バッサ, オスカ	2-sec-butyl-4, 6-dinitrophenyl 3-methylcrotonate	112
CAT	simazine	シマジン	2-sec-butylphenyl N-methylcarbamate	17, 41, 127
CBA		ミノコール	2-chloro-4, 6-bis(ethylamino)-1, 3, 5-triazine	17
CBN	barban	カルバイン	pentachlorobenzaldoxime	17
CMMP	solan	ダクロン	4-chloro-2-butynyl m-chlorocabanilate	17
CMP	phenkapton	フェンカプトン	3'-chloro-2-methyl-p-valcrotoiluidide	17
CMU	monuron	CMU	S-(2, 5-dichlorophenylthiomethyl) diethyl phosphorothiolothionate	17, 112
CNA		レジサン	3-(p-chlorophenyl)-1, 1-dimethylurea	17
CNP		MO	2, 6-dichloro-4-nitroaniline	17
CNPSE		タノーネ	p-nitrophenyl 2, 4, 6-trichlorophenyl ether	17
CPA		ラブコン	1-chloro-2-(p-nitrophenylsulfonyl) ethylene	17, 25
CPAS		ミカジン, ミルベックスの一成分	pentachlorophenyl acetate	
CPCBS	chlorfenson	サッピーラン	p-chlorophenyl 2, 4, 5-trichlorophenylazo sulfide	17, 25
CPMC		ホップサイド	p-chlorophenyl p-chlorobenzenesulfonate	17, 25
DAEP		アミホス	o-chlorophenyl N-methylcarbamate	17, 41, 108, 127
			S-(2-acetylaminoethyl) dimethyl phosphorothiolothionate	17

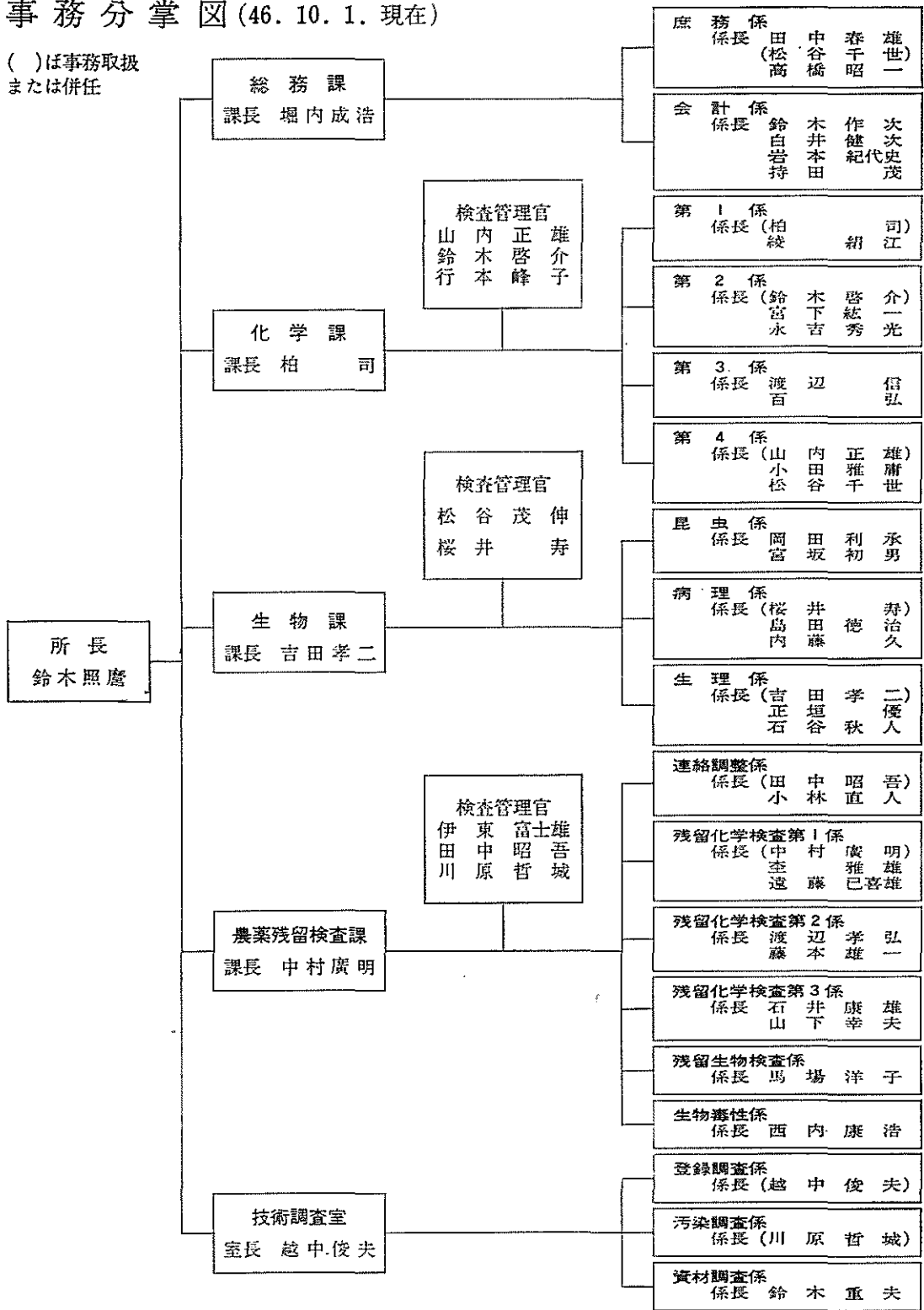
種類名 Kind Name	一般名 Common name	主な商品名 Trade name	化学名 Chemical name	索引 Index
DBN	dichlobenil	カソロン	2, 6-dichlorobenzonitrile	17, 25
DCBN	chlorthiamid	プレフィックス	2, 6-dichlorothiobenzamide	17
DCMU	diuron	カーメックス	3-(3, 4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea	17
DCPA	propanil	スタム, DCPA	3', 4'-dichloropropionanilide	17, 25, 41
(DCPM)		ネオサッピランの 一成分	bis(<i>p</i> -chlorophenoxy) methane	17
DDDS		ベントツの一成分	bis(<i>p</i> -chlorophenyl) disulfide	17
(DDE)			1, 1-dichloro-2, 2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethane	47, 51, 55, 67
DDT	DDT	DDT	1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl) ethane	17, 47, 51, 59, 61, 67, 108, 136
DDVP	dichlorvos	DDVP	2, 2-dichlorovinyl dimethyl phosphate	25, 106, 143
DEP	trichlorfon	ディプレノクス	dimethyl 2, 2, 2-trichloro-1- hydroxyethylphosphonate	25, 143
ECP		VC	diethyl 2, 4-dichlorophenyl phosphorothionate	17, 25, 108
EMPC		トキサメート	4-ethylthiophenyl <i>N</i> -methylcarbamate	41, 108
EPBP		エスセブン	2, 4-dichlorophenyl ethyl phenylphosphonothionate	108
EPN		EPN	ethyl <i>p</i> -nitrophenyl phenyl- phosphonothionate	17, 25, 108
ESP		エストノクス	<i>S</i> -(2-ethylsulfinyl-1-methylethyl) dimethyl phosphorothiolate	108
IPC	chlorpropham	クロロIPC	isopropyl <i>m</i> -chlorocarbanilate	17, 25
IPSP		PSP 204	<i>S</i> -(ethylsulfinylmethyl) diisopropyl phosphorothiolothionate	108
MBCP		ホスバル	methyl(4-bromo-2, 5-dichlorophenyl) phenylphosphonothionate	17
MCC	swcp	スエップ	methyl 3, 4-dichlorocarbanilate	17
MCP	MCPA	MCP	ethyl [(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy]acetate	17, 25
MCPB	MCPB-ethyl	水中MCPB	ethyl 4-[(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy]butylate	17
MCPB	MCPB-sodium	トロボトノクス	sodium 4-[(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy]- butylate	17
MCPCA		マビカ	[(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy]aceto- <i>o</i> - chloranilide	17
MCPP	mccoprop	MCPP	potassium 2-[(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy]- propionate	17
MDBA	dicamba	バンベル-D	dimethylamine 3, 6-dichloro- <i>o</i> -anisate	17
MEP	fenitrothion	スミチオン	dimethyl 3-methyl-4-nitrophenyl phosphorothionate	87, 101, 108
MIPC		ミブシン, MIPC	2-isopropylphenyl <i>N</i> -methylcarbamate	17, 41, 108
MNFA		ニソール	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(1-naphthyl)fluoroacet- amide	112
MPMC		メオバル	3, 4-xylyl <i>N</i> -methylcarbamate	17, 41, 108, 127
MPP	fenthion	バイジット	dimethyl 3-methyl-4-methylthiophenyl phosphorothionate	108
MTMC		ツマサイド	<i>m</i> -tolyl <i>N</i> -methylcarbamate	17, 41, 108
NAC	carbaryl	デナボン	1-naphthyl <i>N</i> -methylcarbamate	17, 41, 108, 127
(NH-6967)			pyridinyl 2, 4-dichlorophenyl carbamate	95
NIP	nitrophen	ニップ	2, 4-dichlorophenyl <i>p</i> -nitrophenyl ether	17, 25
NPA	naptalam	アラナップ	sodium <i>N</i> -1-naphthylphthalamate	17
2, 4PA	2, 4-D	水中2, 4-D	2, 4-dichlorophenoxyacetic acid	17

種類名 Kind Name	一般名 Common name	主な商品名 Trade name	化学名 Chemical name	索引 Index
2, 4, 5-T	2, 4, 5-T	ウィードン2, 4, 5-T	butoxyethyl 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetate	17, 25, 32
P A P	cidial	エルサン, ハブチオン	S-[α -(ethoxycarbonyl)benzyl] dimethyl phosphorothiolothionate	108
P C B A		プラスチン	pentachlorobenzyl alcohol	17, 25, 141
P C N B	quintozene	ヘンタゲン, コプトール	pentachloronitrobenzene	17
P C P		ウッドゾールA	pentachlorophenol	17
PHC	arpro>arb	サンサイド	2-isopropoxyphenyl N-methylcarbamate	17, 41, 108
PMP		アノバ, PMP	dimethyl S-(phthalimidomethyl) phosphorothiolothionate	108
P P P S		スマイト	2-[2-(<i>p-tert</i> -butylphenoxy)-1-methylethoxy]-1-methylethyl 2-chloroethyl sulfite	17
T C A	TCA-sodium	ウエルゼン, T C A	sodium trichloroacetate	25
T C B A	2, 3, 6-T B A	トリバック	sodium 2, 3, 6-trichlorobenzoate	17, 25
(T C I -65)				2-chloro- <i>m</i> -tolyl N-methylcarbamate
T P N		ダコニール	tetrachloroisophthalonitrile	17, 25
X M C		コスパン, カーバロン	3, 5-xylol N-methylcarbamate	17, 41, 127

- 注1. 種類名に () をつけたものは現在未登録
 2. 索引の数字はその農薬が扱われている報文の最初の頁を示す。

事務分掌図 (46. 10. 1. 現在)

() ば事務取扱
または併任



転出者 橋本 康、下村 博、環境庁へ
 戸田敏夫、西島 修、東京肥飼料検査所へ
 小林栄作、農林省農政局普及部へ
 杉本 渥、熱帯農業研究センターへ
 周防一夫、神戸生糸検査所へ
 俣野修身、財団法人残留農薬研究所へ

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
第10号	100頁	昭 45. 5. 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
No. 10	100p.	May 31, 1970

昭和 46 年 10 月 25 日 印刷

昭和 46 年 10 月 31 日 発行

農薬検査所報告 第 11 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)

農薬検査所報告第11号 正誤表

訂正箇所	誤	正
44頁 左上から7行目	(NH ₄)SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄
47頁 右上から19行目	<u>m</u> uchar~	<u>N</u> uchar~
61頁 右上から14,15行目 右上から20行目	α- <u>'</u> γ-, β-δ-,	α- ₂ γ-, β- ₂ δ-,
	行している	<u>移</u> 行している
63頁 第3図	<u>st</u> elk	<u>st</u> alk
75頁 要旨	残留量も多	残留量も <u>多い。</u>
75頁 英文タイトル	(不鮮明)	Summary
	(不鮮明)	and in Straw of Rice
78頁 第4表タイトル	conte <u>o</u> nt	content
83頁 第2図	<u>E</u> ndrin	<u>A</u> ldrin
84頁 第4表タイトル	吸収 <u>量</u>	吸収 <u>率</u>
93頁 第6表	Applicat <u>i</u> m	Applicat <u>io</u> n
125頁 文献4)	片桐 政 <u>与</u>	片桐 政 <u>子</u>
127頁 左下から2行目	双葉展開後 <u>,</u>	双葉展開後 <u>～</u>
178頁 一般名	arpro <u>></u> arb	arpro <u>c</u> arb