

ISSN 1880-5701

No. 12

October, 1972

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

農薬検査所報告

第 12 号

昭和 47 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
渡 辺 信
渡 辺 孝 弘
松 谷 茂 伸
中 村 広 明
今 村 清 昭

EDITORS

Terumaro SUZUKI	Editor-in-Chief
Shin WATANABE	Chemist
Takahiro WATANABE	Chemist
Shigenobu MATSUTANI	Entomologist
Hiroaki NAKAMURA	Plant Pathologist
Kiyoaki IMAMURA	Entomologist

は し が き

いま「作物残留性」や「土壌残留性」に関する資料の蓄積と審議が慎重且熱心に行なわれている。これは、昨年の農薬取締法改正に伴い、明年1月以降再登録の既登録農薬にも是非必要だからである。

農薬の安全使用指導に関する農林省、厚生省、環境庁のチームワークは当然であり、わが国の農薬界が、いかなる位置付けに定着するかは世界からも注目されているといってもよい。

恒例により所報第12号を発行することになったが、本号から技術連絡および指導の項を起し、関係記事をまとめることとした。また、橋本康元所員が農薬取締法全文を英訳したので、掲載して世に残すこととした。

当所の実情からみて、この程度の資料を年1回発行するには関係者の並々ならぬ努力によるところが大きい。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、以て瞑するであろう。

昭和47年10月

鈴木 照 磨

目 次

昭和46年度における農業検査所の概況	7
Ⅰ 総 務	7
Ⅱ 検査業務	9
Ⅲ 調査・研究活動	11
Ⅳ 技術連絡・指導	12
Ⅴ 各課業務	14
化学課	14
生物課	15
農業残留検査課	16
技術調査室	16
原 著	
渡辺 信・百 弘・柏 司：農業の簡易定量分析への薄層クロマトグラフ-デンシトメーター法の応用	19
川原哲城・壺 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13報 牛乳中のBHC	23
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14報 ねぎの残留分析妨害物質の除去方法	28
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15報 稲茎葉のBHC吸収	31
川原哲城・壺 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16報 BHCの熱変化	35
川原哲城・壺 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17報 米の粉砕と抽出との関係について	38
川原哲城・松井幹夫・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18報 水田土壌中のBHCの実態	42
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19報 BHCの室温における消失	46
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20報 BHCの水中での消失	49
川原哲城・中村多喜子：作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究	
第21報 かぶによる有機塩素剤の吸収	52
渡辺孝弘・中村広明：オキシロポーラログラフイーによる	
数種類のカーバメート系農薬の残留分析法について	57
石井康雄・山下幸夫：カーバメート系殺虫剤の微量分析に関する研究	
第3報 NAC (carbaryl) の残留分析法	63
藤本瑤一・川原哲城・中村広明：有機ひ素紋枯病防除剤の稲体および水田土壌における残留	71

馬場洋子：植物体に残留するストレプトマイシンの定量	
第1報 定量条件の検討	76
馬場洋子：植物体に残留するストレプトマイシンの定量	
第2報 タバコ生葉について	82
西内康浩・吉田孝二：各種農薬の淡水産マキガイ類におよぼす影響	86
岡田利承：ダイズシストセンチュウのふ化におよぼすフラビアン酸の影響	93
島田徳治・板井 寿・吉田孝二：ポリオキシシン耐性ナシ黒斑病菌について	
第1報 ポリオキシシン検定用平板上での生育促進円（仮称）の形成	96
短 報	
川原哲城：飼料中の有機塩素剤	100
川原哲城：土壌および稲わら中の有機塩素剤の残留	101
渡辺孝弘・中村広明：国内産の玄米、白米、稲わらおよび栽培土壌中の鉛について	103
渡辺孝弘・中村広明：温室栽培のなすにおける土壌からの鉛の吸収移行	105
渡辺孝弘・中村広明：市販そ菜・果物中の鉛残留量(4)	107
抄 録	
岡田利承：ダイズシストセンチュウのふ化反応	109
岡田利承：ダイズシストセンチュウ卵の前処理と根浸出液のふ化促進効果の関係	109
西内康浩・吉田孝二：農薬のオタマジャクシに及ぼす影響	110
西内康浩：農薬のアメリカザリガニに対する毒性	110
西内康浩・吉田孝二・橋本 康：各種農薬のドジョウに及ぼす影響(1)	110
西内康浩・渡辺佳一郎・村松高秋：インガニに対する農薬と化学薬品の毒性について	111
資 料	
農薬検査所における廃水調査(1)	112
農業用抗生物質の定量法に関する資料	115
数種水産動物に対する農薬の影響	122
農薬取締法（英訳）	129
新規化合物登録状況（昭和46農薬年度）	143
農薬名対照表	144
メ モ	
力 価	48

**BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS
INSPECTION STATION**

No. 12 (October, 1972)

Activities of the Station in 1971 (April, 1971~March, 1972)	18
Originals :	
WATANABE, S., MOMO, H. and KASHIWA, T. : Application of densitometry to simple determination of pesticides by thin-layer chromatography.	19
KAWAHARA, T., MOKU, M. and NAKAMURA, H. : BHC in the milk.	23
KAWAHARA, T. : Removal of interfering substances in the Welsh onion in determination of heptachlor.	28
KAWAHARA, T. : Absorption of BHC by rice.	31
KAWAHARA, T. and MOKU, M. : Degradation and isomerization of BHC by heating.	35
KAWAHARA, T. and MOKU, M. : Relation between size of grinded rice and extraction efficiency of BHC.	38
KAWAHARA, T., MATSUI, M. and NAKAMURA, H. : BHC in soil of paddy field.	42
KAWAHARA, T. : Disappearance of BHC on Petridish in room.	46
KAWAHARA, T. : Disappearance of BHC isomers in water.	49
KAWAHARA, T. and NAKAMURA, T. : Absorption of chlorinated hydrocarbons by turnip planted in pot, and their translocation in the plant.	52
WATANABE, T. and NAKAMURA, H. : Analytical method of several carbamate pesticide residues by oscillographic polarography.	57
ISHII, Y. and YAMASHITA, Y. : Studies on the residue analysis of carbamate insecticides. Part 3. Gas chromatographic determination of NAC (carbaryl) in tomato, cucumber, lettuce and unpolished rice.	63
FUJIMOTO, Y., KAWAHARA, T. and NAKAMURA, H. : Residues of arsenic in rice grains, rice straws and paddy soils.	71
BABA, H. : The analytical method of residual streptomycin in plant. Part 1. Examination of analytical procedures.	76
BABA, H. : The analytical method of residual streptomycin in plant. Part 2. Residue analysis of streptomycin in tobacco fresh leaves.	82
NISHIGUCHI, Y. and YOSHIDA, K. : Toxicities of pesticides to some fresh water snails.	86
OKADA, T. : Effect of flavianic acid on the hatching rate of free eggs of <i>Heterodera glycines</i> IGHINOHE.	93
SHIMADA, T., SAKURAI, H. and YOSHIDA, K. : Studies on polyoxin-resistance of the strain Y-33 of <i>Alternaria kikuchiana</i> TANAKA. Part 1. Growth promoting phenomenon observed on agar plate polyoxin toxicity test.	96
Short Communications :	
KAWAHARA, T. : Chlorinated hydrocarbon pesticide residues in feed.	100
KAWAHARA, T. : Chlorinated hydrocarbon pesticide residues in the rice straw, paddy soil and Italiangrass soil.	101
WATANABE, T. and NAKAMURA, H. : Lead residues in unpolished rice, polished rice, straw and paddy soil.	103
WATANABE, T. and NAKAMURA, H. : Absorption of lead by eggplant from soil	

and their translocation,	105
WATANABE, T. and NAKAMURA, H. : Lead residues in vegetables and fruits of market origin (4),	107
Abstracts :	
OKADA, T. : The hatching responses of the soybean cyst nematode, <i>Heterodera glycines</i> ICHINOHE (Tylenchida : Heteroderidae),	109
OKADA, T. : The effect of root diffusate and pre-soaking temperature, and pre-soaking periods on the hatching of <i>Heterodera glycines</i> ICHINOHE,	109
NISHIUCHI, Y. and YOSHIDA, K. : Toxicity of agricultural chemicals to tadpoles,	110
NISHIUCHI, Y. : Toxicities of pesticides to crayfish, <i>Procambarus clarkii</i> GIRARD,	110
NISHIUCHI, Y., YOSHIDA, K. and HASHIMOTO, Y. : Toxicity of pesticides to loach, <i>Misgurnus anguillicaudatus</i> (CANTOR) -I,	110
WATANABE, K., MURAMATSU, T. and NISHIUCHI, Y. : Toxicities of pesticides and chemicals to crab, <i>Charybdis japonica</i> (A. MILNE-EDWARDS),	111
Aids for Pesticide Workers :	
Survey of sewerage in Agricultural Chemicals Inspection Station,	112
Information on determination of agricultural antibiotics,	115
Toxicity of pesticides to some water organisms,	122
Agricultural Chemicals Regulation Law,	129
List of newly registered pesticides (October, 1970~September, 1971),	143
Kind, common, trade and chemical names for pesticides appearing in this issue,	144

昭和46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)83-2151~4
83-3398(夜間専用)
2. 機 構 (昭和47年3月31日現在)

		職 員 数		
		行政(-)	行政(=)	計
所	長	1		1
総 務	課	7	1	8
庶 務	係			
会 計	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	10		10
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			
技 術 調 査 室		4		4
登 録 調 査	係			
資 材 調 査	係			
汚 染 調 査	係			
計		48	1	49

技術調査室は総務課調査係を登録調査係として移管、新たに資材、汚染の2調査係を加え昭和46年4月1日に発足した。

3. 定 員 (昭和46年度)

行政職(-) 所 長	1
課・室 長	5
係長 (総務課2 技術調査室1)	3
検 査 員	34
一 般 職 員	5
計	48
行政職(=) 技能職(乙)	1
計	1
合 計	49

4. 職員の異動 (昭和46.4.1~47.3.31)

退 職				
官	氏 名	年月日	所属課	備 考
技	俣野 修身	46.10.1	化学課	(財)残留農薬研究所へ
転 入				
官	氏 名	年月日	旧	新
技	内藤 久	46.4.1	採用	生物課
技	石谷 秋人	"	採用	生物課
技	山下 幸夫	"	採用	農薬残留検査課
技	鈴木 重夫	46.4.16	奈良食糧事務所	技術調査室
技	宮坂 初男	"	神奈川食糧事務所	農薬残留検査課
事	岩本紀代史	46.6.1	門司植物防疫所	総務課
事	堀内 成浩	46.7.20	横浜植物防疫所	総務課
技	志田 直子	47.3.16	採用	化学課
技	岡野 和枝	"	採用	農薬残留検査課
転 出				
官	氏 名	年月日	旧	新
技	橋本 康	46.4.1	農薬残留検査課	農政局植物防疫課
技	下村 博	"	"	"
技	西島 修	"	化学課	東京肥飼料検査所
事	小林 栄作	46.6.1	総務課	普及部生活改善技術研修館
技	杉本 暹	47.7.1	生物課	熱帯農業研究センター沖縄支所
事	周防 一夫	46.7.20	総務課	神戸生糸検査所

所内の異動

官	氏名	年月日	旧	新
技	越中 俊夫	46. 4. 1	化学課検査管理 官	技術調査室長
技	田中 昭吾	"	総務課調査係長	農薬残留検査課 検査管理官兼農 薬残留検査課連 絡調整係長
技	鈴木 啓介	"	化学課第 2 係長	化学課検査管理 官兼化学課第 2 係長
技	川原 哲城	"	農薬残留検査課 残留化学検査第 1 係長	農薬残留検査課 検査管理官兼技 術調査室汚染調 査係長
技	俣野 修身	"	化学課第 1 係長	化学課検査管理 官兼技術調査室 資料調査係長
技	柏 司	"		化学課第 1 係長 兼

技	中村 広明	"		農薬残留検査課 残留化学検査第 1 係長兼
技	桜井 寿	46. 7. 1	生物課病理係長	生物課検査管理 官兼生物課病理 係長
技	馬場 洋子	46. 9. 1	農薬残留検査課	農薬残留検査課 残留生物係長
技	中村 広明	"		農薬残留検査課 残留生物検査係 長免
技	吉田 孝二	46.10. 1		生物課生理係長 兼
技	行本 峰子	"	生物課生理係長	化学課検査管理 官兼生物課

5. 外国出張 (46.4.1~47.3.31)
なし。

6. 研 修 (46.4.1~47.3.31)

官	氏名	所 属	期 間	事 項	場 所
技	内藤 久	生 物 課	46. 4. 2 46. 4. 7	昭和46年度中級初級試験採用者研修	農林省農林研修所 (八王子市)
技	石谷 秋人	生 物 課	"	"	"
技	山下 幸夫	農薬残留検査課	"	"	"
技	遠藤己喜雄	農薬残留検査課	"	"	"
技	越中 俊夫	技 術 調 査 室	46. 4.12 46. 5.20	第 8 回放射性薬剤短期課程研修	放射線医学総合研究所 (千葉市)
技	西内 康浩	農薬残留検査課	47. 1.24 47. 3. 3	第 7 回 R I 生物学基礎医学短期課程 研修	放射線医学総合研究所 (千葉市)
事	白井 健次	総 務 課	46. 5. 6 46. 5.26	昭和46年度初級事務職員研修	農林省農林研修所 (八王子市)
技	小田 雅庸	化 学 課	46. 5.26 46. 5.29	第11回質量分析講習会	大阪府立工業奨励館 (大阪市)
技	遠藤己喜雄	農薬残留検査課	46. 6.23 46. 6.25	昭和46年度新採用職員合同研修	東京都南部労政会館 (品川区)
技	島田 徳治	生 物 課	46. 8. 2 46. 8.31	果樹そ業病害の実際防除技術に関する研修	農林省園芸試験場 (平塚市)
技	行本 峰子	化 学 課	47. 1.20 47. 2. 1	昭和46年度数理統計研修会	農林省農林研修所 (八王子市)

7. 資格取得

氏 名	取得年月日	内 容
川 原 哲 城	39. 7.10	危険物取扱主任者 (甲種全類)
"	41.12.27	第 2 種放射線取扱主任者
鈴 木 啓 介	42.12.16	第 1 種放射線取扱主任者
石 井 康 雄	44.11.17	第 1 種放射線取扱主任者
渡 辺 孝 弘	45.11.16	第 2 種放射線取扱主任者
馬 場 洋 子	45.11.16	第 2 種放射線取扱主任者
藤 本 雄 一	46. 7. 7	危険物取扱主任者 (乙類, 第 4 類)
奎 雅 雄	46. 7. 7	危険物取扱主任者 (乙類, 第 4 類)

8. 表彰

橋本康, 西内康浩: 農林省創立90周年記念式典(46.4.8)

において「農薬の魚毒性の試験法と検査指導基礎の確立」により職員功績者として表彰をうけた。

9. 予算

昭和46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	43	44	45	46
印紙収入	4,997	4,723	4,498	3,321
農薬登録手数料	4,993	4,714	4,495	3,310
農薬依頼検定手数料	4	5	3	11
現金収入	271	391	195	218
版権および特許権など収入	129	197	0	0
その他	142	194	195	218
合 計	5,268	5,114	4,693	3,539

B 年度別歳出予算額 (単位 千円)

区 分	43	44	45	46
人 当 経 費	38,709	43,501	56,872	67,002
運 営 事 務 費	4,165	4,201	6,145	9,127
農薬検査事業費	11,728	15,761	20,916	27,901
小 計	54,602	63,463	83,933	104,030
施設整備費	33,281	26,545	9,445	8,324
合 計	87,883	90,008	93,382	112,354

10. 施設

A 昭和46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
46.11	増	設	建物アルミ温室	90m ²	
46.11	"	"	温室用ボイラー室	9m ²	
	計			99m ²	

B 施設の現状

(1) 土地

区 分	所 在 地	敷地面積
庁舎および圃場敷地	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	16	615m ²	
倉 庫 建	1	17m ²	
宿 舎 建	5	333m ²	
計		2,830m ²	

11. 購入物品 (単位 円)

年月	品 目	摘 要	価 格
46. 7.	ガスクロマトグラフ (一式)	島津GC-5APF E型	1,200,000
46. 7.	ガスクロマトグラフ (一式)	JGC-1100EF型 (日本電子)	990,000
46.10.	蛍光光度検出器	(丸島サイエンス) FPD-1Aフィルタ付	850,000
46.12.	造粒機	不二パウダールニーターKDH-2型	1,940,000
		ベレクターEXK-1型	
		アルメライザーQ-230型	
		ドライヤーHDA-200型	
47. 2.	デジタルインテグレーション	ITG-2A (丸島サイエンス)	750,000
47. 3.	水田防鳥網柵	(小平建設)	560,000
47. 3.	液体シンチレーションカウンタ	(丸島サイエンス) ISOCAP1300	5,550,000
47. 2.	万能投影機	UP-560-3型	995,000

II 検査業務

1. 農薬の登録状況 (143ページ参照)

昭和46農薬年度 (45.10.1~46.9.30) に新たに登録された農薬は697件であり、再登録された農薬は1,139件で、46農薬年度末における有効登録件数は6,185件となり、前年度に比較して195件の減少となっている。

新たに登録された農薬の内訳は、殺虫剤365件 (52.4%) 殺菌剤110件 (15.8%) 殺虫殺菌剤116件 (16.6%) 除草剤49件 (7.0%) 農薬肥料、殺そ剤、植物成長調整剤とその他薬剤を含めて57件 (8.2%) 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4、殺菌剤3、除草剤5、植物成長調整剤2、その他1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55、殺菌剤9、殺虫殺菌剤21、除草剤7、農薬肥料1、殺そ剤1、植物成長調整剤3の合計95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の概況はつぎのとおりである。

〔殺虫剤〕新規化合物製剤としては、稲のニカメイチュウ、ツマグロヨコバイ、ウンカ類を対象とした有機りん系のCVMP剤がCVMP・NAC粉剤（ガードサイド・ナック粉剤）、CVMP・BPMC粉剤（ガードサイド・パッサ粉剤）という混合剤として登録された。

果樹用では、りんごのモモシンクイガ、ハマキムシ類ならびに、なしのシンクイムシ類などを対象とした有機りん系のクロルピリホス水和剤、同乳剤（ダズバン水和剤、同乳剤）が、また、温州みかんのミカンハダニなどを対象に新しいタイプのベンゾメート乳剤（シトラゾン乳剤）とプロクロノール水和剤（キラカール水和剤）が登録された。

新しい製剤形態のうち代表的なものとしては、微量散布用BPMC剤（ハツサL-50）と各種の粉粒剤が登録されたことがあげられる。粉粒剤は水稻のニカメイチュウ、ツマグロヨコバイ、ウンカ類を対象としたものが主体となっている。

〔殺菌剤〕新規化合物製剤としては、りんごの黒星病、うどんこ病、黒点病、ももの灰星病、みかんのそうか病などを対象にチオファネートメチル水和剤（トップジンM水和剤）ならびになしの黒星病、うどんこ病、ももの灰星病、みかんのそうか病などを対象に新しいタイプのベノミル水和剤（ベンレート水和剤）が登録された。

また、きゅうりのべと病、トマトのえき病、かんきつのかいよう病を対象に銅水和剤（コーサイド水和剤）が登録された。

新しい製剤形態のものとしては、ジネブ・ジクロソリン水和剤（スクレックスZ水和剤）、マンネブ・ジクロ

ソリン水和剤（スクレックスM水和剤）およびジクロソリンくん煙剤（スクレックスくん煙錠）が登録された。

〔殺虫殺菌剤〕新しい製剤形態としてMEP・MTMC・有機ひ素粉粒剤（アソツマスマ粉粒剤D）が登録された。

殺虫殺菌剤では前年までに引きつづき稲の主要病害虫の同時防除を目的としたものが多く、その組合せとしては有機りん系薬剤同士、有機りん系殺虫剤と有機塩素系殺菌剤あるいは抗生物質剤、カーバメート系殺虫剤と有機りん系殺菌剤あるいは有機塩素系殺菌剤など種々の組合せのものが登録された。

〔除草剤〕新規化合物製剤としては、水稻用にクロテゾール・MCP除草剤（PHD粒剤）とDNCDE・MCP除草剤（デングラス）がノビエその他の1年生水田雑草およびマツバイを対象に登録された。

また、コウライシバ、ノシバのイネ科1年生雑草を対象にTCTP除草剤（ダクタル水和剤）が登録されたほか、林業用としては林地、開こん地の雑草防除を対象にTCA除草剤（ゲルバー）と、林地、開こん地のクズを対象にビクロラム除草剤（ケイビン）が登録された。

新しい製剤形態のものとしては、DCP除草剤（ダウボン微粒剤）のほか数種の新しい混合剤が登録された。

〔植物成長調整剤〕新規化合物製剤としては、ヒマラヤシダ、イヌツゲ、カイヅカイブキなどの発根促進を目的にホウゲンNVと、花き、樹木、茶などの発根促進と発生根数の増加を目的にオキシベロン粉剤、同液剤が登録された。

〔その他〕忌避剤として鳥類の飛来防止を目的としたパラトリーが登録された。

農 薬 年 度	42	43	44	45	46
新 規 登 録	717	820	1,145	766	697
殺 虫 剤	334(46.6)	307(37.4)	438(38.3)	402(52.5)	365(52.4)
殺 菌 剤	158(22.1)	198(24.2)	214(18.7)	131(17.1)	110(15.8)
殺 虫 殺 菌 剤	145(20.2)	204(24.9)	313(27.3)	120(15.7)	116(16.6)
除 草 剤	54(7.5)	74(9.0)	141(12.3)	70(9.1)	49(7.0)
殺 虫 除 草 剤	0	0	1	0	0
農 薬 肥 料	6	18	15	2	3
殺 そ 剤	3(3.6)	7(4.5)	1(3.4)	9(5.6)	11(8.2)
植 物 成 長 調 整 剤	3	7	4	10	27
そ の 他	14	5	18	22	16
再 登 録	1,267	1,211	1,109	1,329	1,139
計	1,984	2,031	2,254	2,095	1,836

2. 農薬の検査取締状況

46年(1月~12月)における農薬の検査取締は、新しく登録された農薬、経時変化の大きい農薬、前年度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などを対象に集取し、検査を行なった。

集取農薬の総数は1,046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が5件、生物検査の結果、不合格はなかった。このほか物理性(乳化安定性、色調など)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がみられたので、不合格品を含めて、当該製造業者に対して品質の保持などに関し適正な措置をするよう指導した。なお「類白色」という表現が誤って用いられる傾向があるので明るい無彩色に近い色(白っぽい)に対してのみ適用するよう指導した。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。

農薬などの検定依頼を受けたものは18件であり、そのうち官公庁からの依頼は15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、昭和46年度までに農薬公定検査法として設定されたものは111件である。前報以降に公定検査法(案)として農業資材審議会農薬部会(46.12.4)において審議され、承認されたものはつぎの4薬剤である。エチルチオメトン粒剤、I B P乳剤、P H C乳剤および水和剤、プラスチックSを主成分とする製剤。

なお昭和45年末は農薬取締法一部改正のため、農薬部会の審議も法改正中心であったため、検査法の審議は見送られた。

Ⅲ 調査・研究活動

(昭和46年4月1日~昭和47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短報および学会誌などへの寄稿原著で本報告に和英両文で抄録を掲載したものほかにも多く、かつ多方面にわたっているので、活動分野を次のように分類して掲げる。

- (1) 著書
- (2) 研究会などへの寄稿原著
- (3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説および解説
- (4) 学会、研究会における報告・講演

なお、共著者のうち所員外の人(発表当時)には右肩に*印をつけた。

(1) 著書

○鈴木照磨・中村広明・越中俊夫・鈴木啓介・俣野修身・杉本渥・松谷茂伸・桜井寿・岡田利承・橋本康・川原哲城・石井康雄：上遠，山崎，佐藤，飯田編「現代農薬講座」Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ(朝倉書店)

○柏司・吉田孝二：林業薬剤研究会編「林業薬剤使用の手引」(林業薬剤協会)(1972年3月刊)

○中村広明・越中俊夫・田中昭吾：福永一夫編「農薬ハンドブック」(1972年版)(日本植物防疫協会)

(2) 研究会などへの寄稿原著

○西内康浩・橋本康：農薬薬剤の数種の淡水産動物に対する毒性Ⅵ 水産増殖 18:201~207(1971)

○西内康浩：ミジコの薬剤感受性に及ぼす水温の影響Ⅰ 水産増殖 19:1~5(1972)

○西内康浩：ミジコの薬剤感受性に及ぼす水温の影響Ⅱ 水産増殖 19:7~11(1972)

(3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説や解説

○鈴木照磨・川原哲城：農薬安全使用のよりどころ(1) 今月の農薬 15(3):80~83(1971)

○鈴木照磨・川原哲城：農薬安全使用のよりどころ(3) 今月の農薬 15(5):86~88(1971)

○鈴木照磨：あすの新薬がめざすもの一許容量には十分な科学的根拠を— 科学朝日 31(7)39~43(1971)

○吉田孝二：農薬の登録条件 林業と薬剤 No.39:13~14(1972)

○杉本渥・南川仁博*：ムナカタコマユバテの産卵植物防疫 25:371(1971)

○松谷茂伸：柑橘用農薬の最近の開発状況 柑橘経営 5(10):49~53(1971)

○行本峰子・正垣優：作物の薬害とその要因 植物防疫 25:367~370(1971)

○行本峰子：除草剤D C P Aと殺虫剤、殺菌剤との近接散布による稲の薬害 今月の農薬 15(11):61~63(1971)

○行本峰子・後藤真康*・吉田孝二：Studies on phytotoxic components detected in compost prepared from rice straw previously applied with organochlorine fungicide in the field Review of Plant Protection Research Vol. 4:121~122(1971)

○中村広明：農薬の作物に対する残留性 食品衛生研究 21:1237~1249(1971)

○中村広明：農薬安全使用のよりどころ(1) 食品衛生研究 22:285~292(1972)

○川原哲城・中村広明：農薬安全使用のよりどころ(2)

今月の農薬 15(4): 86~89 (1971)

○川原哲城・中村広明: 農薬安全使用のよりどころ(4)

今月の農薬 15(7): 102~105 (1971)

○川原哲城: 有機塩素殺虫剤の土壤残留と作物による吸収 植物防疫 25: 362~366 (1971)

○川原哲城・壺雅雄・中村広明: 農薬安全使用のよりどころ(6) 今月の農薬 15(10): 60~64 (1971)

○西内康浩: 農薬の魚毒性分類表について 植物防疫 25: 279~280 (1971)

○西内康浩: 総点検された農薬の魚毒性 農業富民 43(8): 127~130 (1971)

○西内康浩: 魚介類に対する農薬の毒性分類一覧表 技術と普及 8(12): 64~65 (1971)

○藤本雄一・川原哲城・中村広明: 農薬安全使用のよりどころ(5) 今月の農薬 15(8): 84~86 (1971)

(4) 学会報告

日本応用動物昆虫学会

昭和46年度大会(昭46.4 東京)

○杉本渥: BPMC, MIPC および MPMC のツマグロヨコバイおよびヒメトビウソカに対するガス作用について

○松谷茂伸: 寄主植物の栄養条件がニセナミハダニの薬剤感受性および繁殖におよぼす影響 第1報 窒素

○岡田利承: ダイズシストセンチュウのシスト内ふ化抑制物質

○西内康浩・橋本康・吉田孝二: 農薬の魚毒性に及ぼす水温の影響

日本植物病理学会

夏季関東部会(昭46.7 東京)

○桜井寿・島田徳治: 植物病原菌に対するアクテノマイシンC群抗生物質の抗菌力(予報)

○藤本雄一・川原哲城・中村広明: イネ紋枯病に用いた有機ヒ素剤の残留について

日本植物生理学会

昭和46年度大会(昭46.4 岡山)

○行本峰子・小田雅庸: 稲体での propanil 分解酵素に関する二, 三の知見

日本水産学会

昭和46年度大会(昭46.4 東京)

○渡辺佳一郎*・村松高明*・西内康浩: イシガニに対する農薬原体と各種薬品のTLm値

研究会における講演

○鈴木啓介・永吉秀光・柏司: 農薬の系統的定性・定量分析 第6報 薄層クロマトグラフィーによる農薬の

類別(1) 第14回農薬研究会(昭46.8)

○百弘・渡辺信・柏司: 農薬の簡易迅速分析へのTLC-デンストメータ応用についての知見(1) 反射法 第14回農薬研究会(昭46.8)

○川原哲城・壺雅雄: BHCの熱分解 第14回農薬研究会(昭46.8)

○西内康浩: 各種農薬のオタマジクシに及ぼす影響 第14回農薬研究会(昭46.8)

○吉田孝二: 土壌害虫防除剤—アンケート調査結果から— 土壌害虫の防除に関するシンポジウム(昭46.12)

IV 技術連絡・指導

(1) 資料による連絡・指導

○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(昭和46年9月31日現在)

○新規登録農薬の安全使用基準(昭和46年8月15日現在)

○農薬の魚毒性分類一覧表(昭和47年1月1日現在)

○農薬の毒性および魚毒性一覧表(昭和47年1月1日現在)

○農薬の残留分析技術研修会 テキスト

○農薬残留分析者サーキュラー(随時)

(2) 打合せ会議などによる連絡・指導

主なものを列挙するとつぎの通りである。

○農政局植物防疫課, 厚生省食品化学課, 環境庁土壌農業課担当官とそれぞれ連絡会議(随時)

○昭和46年度植物防疫地区協議会(6地区)

○農薬安全使用指導対策(都道府県担当官対象)協議会

○農業資材審議会農薬部会

○関東東山地区試験研究打合せ会(春季, 秋季)

○農林省試験研究専門別(病害虫)総括検討会議

○林業試験場試験研究設計打合せ会

○日本専売公社たばこ農薬技術懇談会

○農薬工業会技術懇談会

○慢性毒性に関する農薬登録要件の説明会

○農薬名に関する用語委員会(日本応用動物昆虫学会・日本植物防疫協会)

○稲, やさい, りんご, 柑橘, 落葉果樹, 茶, 桑, 林業, たばこ用農薬などの各委託試験成績検討会

○防除基準編成打合せ会議(りんご・柑橘など)

○除草剤・植物成長調整剤 委託試験成績検討会

○農林水産航空用農薬試験成績検討会

○新製剤並びに散布方法の改善に関する試験成績検討会

○作物残留量調査実施要領作成ならびに調査結果審査会

(新規化合物ならびに既登録農薬)

- 土壌残留量調査実施要領作成ならびに調査結果審議会
(新規化合物ならびに既登録農薬)
- 環境庁技術専門委員(鈴木照磨・中村広明・川原哲城・田中昭吾)
- (3) 研修会などにおける講演および講義
- 鈴木照磨: 農薬安全使用対策, 病害虫発生予察員研究会(昭46.10, 11)
- 鈴木照磨・吉田孝二・中村広明: 農薬の安全使用 全国農業共済協会専門防除技術者養成講習会(昭47.1)
- 鈴木照磨: 植物防疫の現状と今後の動向 岩手県植物防疫20周年記念大会(昭47.2)
- 柏司: 農薬の現状と化学 農林省初級職員技術研修会(昭46.9)
- 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科研修講義(昭46.4, 昭46.10)
- 吉田孝二: 農薬の利用 農林省初級職員技術研修会(昭46.11)
- 中村広明: 農薬の残留問題について 農林省初級職員技術研修会(昭46.12)
- 中村広明: りんごの農薬残留問題 全販道東日本地区園芸夏期大学(昭46.7)
- 中村広明: 農薬の作物に対する残留性 厚生省・昭和46年度食品化学特殊技術講習会(昭46.11)
- 中村広明: 農薬残留について 第3回生活を守る全国婦人対話集会 新生活運動協会(昭46.11)
- 中村広明: 農薬残留について 全国病害虫防除所職員協議会(昭46.5)
- 中村広明: 技術的にみたわが国の農業 A P O (Asian Productivity Organization) 農薬シンポジウム(昭46.12)
- 中村広明: 農薬残留について 栃木県生活改良普及員一般研修(昭46.5)
- 中村広明: 農薬残留について 三鷹市生活者セミナー 三鷹市教育委員会(昭46.7)
- 田中昭吾: 農薬残留について 船橋市家庭学級 船橋市中央公民館(昭47.2)
- 川原哲城: 農薬残留について 生活学級 町田市教育委員会(昭46.7)
- (1) 研修生の受入れ
(外国研修生)
なし
(国内研修生)

氏 名	期 間	事 項	依 頼 者	場 所
福井県技師 町村德行	46. 4~ 7	残留農薬分析技術研修	福井県	農薬検査所
宮城県技師 武田良知	46. 5~ 8	"	宮城県	"
千葉県技師 中村多喜子	46. 6~ 9	"	千葉県	"
青森県他19府県担当官23名 (各課業務参照)	46. 7.26~31	昭和46年度第1回農薬の分析技術などに関する研修会(分析技術, 安全使用対策, 関係法規の解説)	農林省農政局	農業技術研究所, 農薬検査所
新潟県技師 小山正一	46. 9~10	農薬残留分析技術研修	新潟県	農薬検査所
高知県技師 奴田原誠克	46. 9~12	"	高知県	"
北海道他26都道府県担当官 27名 (各課業務参照)	46.11.15~20	昭和46年度第2回農薬の分析技術などに関する研修会	農林省農政局	"
東京輸出品検査所 篠照雄 他名 8	46.12. 2~21	昭和46年度初級職員技術研修(農芸化学専攻課程)	農林研修所	"
福岡県技師 左美知子	47. 1.10~4. 9	農薬残留分析技術研修	福岡県	"

(5) 検定用標準物質の領布

このことについては、既に所報第10号 50ページならびに所報第11号 105ページのメモ欄に解説した通りであるが、残留農薬試験用農薬標準品として昭和46年度に新たに、つぎの種類を追加した。

ジメトエート、メチルパラチオン、NAC (carbaryl) P C P、ケルセン、D C P A、ベンゾエピン。

(6) 来訪・見学

当所に来訪される方を大別すると、総務、農薬登録、技術連絡、見学になる。

農薬登録については実務連絡、登録事項の技術連絡のほか、コンサルタント的業務を扱うことが多い。またこれらの処理には電話による場合も少なくない。

技術連絡は農薬登録に関するもののほか、安全使用基準作成、農薬による障害の技術的説明、調査研究打合せなど広範にわたる。

見学者はわが国における農薬取締りの実態、当所の機器、施設の状況、農薬問題に対する関心などを中心にふえている。

つぎに来訪者の一部を掲げる。

○小平市内中学校6校 職員、生徒	42名
○病虫害発生予察員(各府県より)	60名
○東京大学農学生物学科学生	20名
○東京農業大学学生	20名
○A P O農薬シンポジウム(農林水産業生産性向上会議)参加者(東南アジアの国々の人)	7名
○蔡 雲鵬(台湾省政府經濟部商品檢驗局)	
○J. M. FOLZ(フランス政府水質保安担当)	
○R. H. de Vos(オランダ中央食糧研究所)	

V 各課業務

化 学 課

1. 登録農薬の検査方法について

登録見本の検査において既登録農薬と同じ有効成分、剤形であっても、合成の方法や条件によって混在物が異なる。また製剤技術によっては含有されるその他成分に差がある。そのような場合には既登録農薬の検査法を改善している。しかし、これは新規化合物に比べれば一般に容易であった。

新規化合物の場合には見本検査法を検討するにあたり、合成の際の副成分、物理化学的性質についての資料と工業用原体の色、m. p., U V, I R, T L CのRf値、質量分析などの測定結果を併せて検討している。

新剤形の場合は物理性試験を行なっている。粉粒剤については粒度分布を、固着性を目的とする展着剤については、その固着性能を判断する室内試験を技術調査室の協力の下に行なった。

検査の手段としてはG L C法の中、F I D検出器のピーク高さによる測定法の応用が目立って多かった。当面的新規化合物の分析はほとんど機器分析によって可能である。

2. 農薬公定検査法について

農薬公定検査法の次回設定の対象としてダイホルタン水和剤、E S P乳剤、C M P乳剤(一部改正)、B P M C乳剤、カルタップ水溶剤を検討中である。

公定分析法のパターン化、すなわち有機りん剤のT L C-モリブドバナド比色法、カーバメート剤のT L C-比色法(パラニトロベンゼンジアゾウムフルオルボレートによる発色またはU V法)、その他農薬のG L C法などのように同種の方法を適用できる農薬群をまとめて公定検査法を設定する方針で努めている。分析条件の詳細は必ずしも同一ではないが能率のよい分析条件の検討ができる。また新しい分析機器を導入して作業を促進する。公定法の性格上さき新たな機器をただちに採用するわけにはいかないが、たとえばダイホルタン剤のG L C (F I D)による分析法の採用によって、溶媒にとけにくいためG L C (T C D)法に適しなかった農薬の分析が可能となった。

3. 集取農薬の検査について

昭和46年度において、1,046件の化学検査の結果、不合格となったものは5件であった。有効成分が表示値を下廻ったのであるが、これは製造業者が予想したより経時変化が大きかったため、使用したキャリアーの品質管理が足りなかったことがわかった。

各製剤の色、粉剤、粒剤の内容量、乳剤の冷凍試験、乳剤の乳化性と水和剤の水和性、微粒剤の粒度分布などについて検討したが、いずれも正常であった。粒剤の類白色という表示の中には適正でないものもあるので、実体に即した表示をするよう注意を喚起した。その他、表示有効年限末期に有効成分の欠減するおそれがあると判断されたものについても、品質保持について適正な措置をとるよう指導した。

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：原体200種についてU V吸収曲線を測定した。その結果を2~3の農薬に適用し、製剤分析法検索の予備スクリーニングとして有効であった。

② 農薬の系統分析：多数の未知農薬混在物を T L C, カラムクロマトグラフィー, G L C などの手段を組合せて分離同定する方法を確立した。

③ D C P A 除草剤とカーバメート系農薬の近接散布による薬害（生物課と協力）

④ 新剤形（粉粒剤）の物理性の検討，浮遊と粒度分布の関係など

⑤ 農薬製剤中の不純物について

5. 農薬分析法の研修指導

農林研修所の依頼を受けて，農林省主催初級職員技術研修農芸化学コースの研修生 8 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. G C 質量分析装置による見聞

農薬工業用原体約百点について上記分析装置による測定を行ない，基礎資料として類別保管した。原体中の不純物の測定に適することを確かめた。

生 物 課

1. 抗生物質製剤の生物検定法における検定諸条件の検討

抗生物質製剤のうち，ノボピオンを主成分とする製剤およびポリオキシンを主成分とする製剤の寒天平板法における検定条件を検討した。その結果とくにノボピオン製剤については，米國 F. D. A. のノボピオン検定基準および日本抗菌性物質製剤基準に準じた方法で検定した場合，製剤中の有効成分以外の物質の影響は認められないことがわかった。また試料の調整は，最初メタノールに溶解した後，1/15M りん酸緩衝液で希釈すると有効で，希釈液の pH は 6.0～7.0 がよいことが認められ，ほぼ検討を終了した。

2. マツカレハ中腸細胞質型多角体ウイルス製剤の生物検定法について

前年度に引続いて，マツカレハを供試昆虫とした生物検定法の検討を行なったが，供試虫の均一飼育，薬剤の処理方法，調査方法などに今後改良を加えねばならない点が多く，また実験中の環境条件についても，さらに検討を要することが認められた。今後，実験室の汚染を防ぐため，供試昆虫の飼育，とくに処理昆虫の隔離飼育は無菌的に厳重に行なわなければならない。

なお，最近，研究開発の進められている生物農薬，*Bacillus thuringiensis* 製剤の検定方法についても，その検討に着手した。

3. 農薬の適用対象外の作物に対する薬害について

前年に引続いて，供試作物の種類を増加し，従来のカーバメート系殺虫剤の他，いもち病防除薬剤について，そ菜類，果樹類に対する薬害検定試験を実施した。これらの結果は，後刻，取纏めて報告したい。

4. 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の作成について

農薬の適用面を整理し，農薬使用の安全と指導をはかるため，数年来，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て来たが，それらを取纏めて本年度は，10月1日付で標記の一覧表を作成し，資料として配布した。適用面の一覧表としては最初の公の資料であり，各都道府県での防除基準の作成，その他農薬の安全使用面で，参考資料として利用された。

また新規化合物製剤の安全使用基準一覧表を，8月15日付で，農薬残留検査課と共同で作成し，関係機関に配布して安全使用の徹底をはかった。

5. 生物検査のための調査研究について

上記の他，本年度生物課で行なっ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 ニカメイテユウ，ウンカ類，ツマグロヨコバイの大量飼育法の検討

② 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，とくに寄主植物の栄養条件，りん酸の影響

③ 新規農薬成分（ポリナクチン複合体，クロルメタンスルホン酸アミド，0，0-ジメチル-S-イソプロピルチオエチルホスホロジチオエートなど）の殺ダニ効果

④ ダイズシストセンチュウのふ化に関する研究

i) 薬剤試験供試虫（均一な 2 令幼虫）を得るためのふ化処理法，ふ化におよぼす pH の影響

ii) ふ化促進物質および抑制物質について

⑤ 人工降雨装置を用いての農薬の耐雨性検定

⑥ ポリオキシシン耐性ナシ黒斑病菌に関する研究，とくにポリオキシシン検定用寒天平板上での生育促進円（仮称）の形成について（原著報告参照）

⑦ 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

⑧ カーバメート系殺虫剤のイネ苗の生理におよぼす影響，とくに D C P A 分解酵素その他の生理活性および N 代謝におよぼす影響。

⑨ 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製造業者の要請により試験設計や残留分析法に関する助言をおこなうとともに、(社)日本植物防疫協会と(財)日本植物調節剤研究協会が本年度に受託した約240件の残留量調査結果の検討会に参加した。本年度中に安全性の評価を終了し、使用時期および回数などの基準(安全使用基準)を付して登録された新農薬は次の11化合物を有効成分とする製剤である。ベノミル、チオファネートメチル、クロルピリホス、ベンゾメート、CVMP、プロクロノール、モリネート、カルビンホス、イソチオエート、アシュラム、オキサジアゾン。

2. 既登録農薬の残留調査と調査体制の整備

農薬取締法の改正にともなって、既登録農薬の再登録申請に際して提出しなくなればならなくなった残留性に関する試験成績の作りかたについては、前年に引き続き関係方面の協力を得て必要な体制を整備した。すなわち、中立機関としての両協会の受託によって、サンプルの調製は県の試験場などに依頼し、分析はそれぞれの化合物について熟練している製造業者の研究者がおこなえるようにするが、その現場および成績については両協会の「残留量分析(専門)委員会」による審査を受けるものとした。本年度は313件の受託があった。

3. 農薬分析技術研修会

各県の農薬分析機器設置事業は昨年度で完了したが、分析技術研修は継続できるように予算化されたので、本年度ははじめて全都道府県の分析担当者を対象に研修会を実施した。しかし実験をおこなう当所の収容能力の都合や設置年次による県の技術者の習熟度の相違もあったので、7月26日～31日と11月15日～20日の2回にわけて開催した。第1回は44年度設置県の20県を対象に、国の調査事業の実施に必要な技術を中心とした。第2回は45年度設置の26県と沖縄を対象に前回を参考とし、初歩的な技術も加味した内容とした。参加人員は第1回が23名第2回が27名であった。

4. 個人研修の受け入れ

昨年に引き続き、残留分析を必要とする公的機関からの個人研修を受け入れた。本年度中には福井、宮城、千葉、高知、新潟、福岡の各県から依頼のあったそれぞれの県の農業試験場で残留分析を担当している6名に対して、各々3か月間を原則とする個人研修を実施した(総務、国内研修生欄参照)。

5. 環境庁の残留対策調査事業への参加

農薬分析機器設置事業の完了と、厚生省の「食品における農薬残留基準(許容量)設定作業」への対応から、本年度以降各県に設置した分析機器を中心に、農林省の農薬残留対策調査事業が開始された。野菜と果樹を中心とした作物に対するマラソンなどの農薬の残留調査が計画され、サンプリングには全県が参加し、分析は44年度設置の20県のほか、(財)日本分析化学研究所、(財)日本食品分析センターと当所が担当することになった。当所はなつみかん、ぶどう、もも、かぼちゃにおけるPAPならびになつみかん、いちご、ばれいしょ、ねぎにおけるジメトエートの残留分析を引受けた。この事業は昭和46年7月1日に発足した環境庁に移管され、当所の職員4名は同庁の「技術専門委員」に委嘱されて事業の円滑な遂行に一役を買うことになった。

6. 魚毒性に関する調査研究

新規農薬成分および各種製剤のコイに対する毒性の強弱を検定して、従来の分類表に追加改正を行ない、本年度の「魚毒性分類一覧表」を作成した。

魚類の背骨が曲る原因に農薬も取沙汰されるので、コイを用いて実験を行なったところ、有機りん剤、カーバメート剤のうちには半数致死濃度よりやや低濃度で、急性的に背曲りを発症させるものがあり、再現性も高いことが認められた。

農薬の剤型のちがひ、補助剤あるいは分解物の魚毒性についても種々の検討を加えた。これらの結果については、取纏めて後刻報告する予定である。

農薬による環境の汚染防止という観点から各種水産動物への影響を調査しているが、本年度は、アサリ、ドジョウ、オタマジャクシについて実施した。アサリについては静岡県水産試験場浜名湖分場と共同で検討した結果、供試薬剤の大半がコイに比較してかなり高い毒性を示した。

技術調査室

昭和46年4月1日に、登録調査係、汚染調査係、資材調査係の3係が発足した。さらに47年度予算の内示において、障害生物調査係、動物汚染調査係の2係の設置が予定されている。

登録調査係は総務課調査係の事務をそのまま引継いだものである。汚染調査係は農薬の土壌残留性および水質汚濁性についての検査および調査研究を行ない、資材調査係は防虫防菌袋のように農薬を含む農業資材の調査研究および農薬が農業資材(例えば散布機具のビニールバ

イブ)に及ぼす理化学的影響についての調査研究を行なっている。

1. 土壌残留調査の開始

農業取締法の改正によって、登録申請の際に残留性に関する試験成績の添付が義務づけられたが、この試験成績には農作物における残留ばかりでなく、土壌中における残留についての資料も含まれている。しかし、従来土壌残留に関する調査はあまり行なわれていないので、適当な試験法が確立されていないまま、時を過すおそれがある。そこで、試験研究体制など、諸般の事情を考慮し、昭和46年度に暫定的な「農業の土壌残留性調査実施要領」を作った。

この実施要領では、原則として対象を土壌処理用の農

薬と野菜または飼料作物用の農業とし、モデル試験と圃場試験のいずれかによって行なうこととした。この実施要領は土壌専門家などの意見も取入れて、漸次標準的なものにしていきたい。

2. 防虫防菌袋中の農業についての調査

防虫防菌袋中に使用されている農業には種々あるが、まず手始めとしてダイアジノンその他の有機りん化合物および含有が好ましくない成分として水銀についての調査を開始した。

3. 種子消毒用水銀剤の廃液処理法について

種子消毒用水銀剤の廃液処理法の一例として、水銀を活性炭に吸着し、除去する方法を実験室的な規模で検討している。

Activities of the Station in 1971 (April, 1971~March, 1972)

I. Organization, personal affairs and finance.

STAFF	Number of personnel
	1971
Director	1
Section of General Administration	8
Branch of General Affairs	
Branch of Finance and Accounting	
Section of Chemistry	12
1st Laboratory	
2nd Laboratory	
3rd Laboratory	
4th Laboratory	
Section of Biology	10
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	
Section of Technical Research	4
Branch of Registration and Information	
Laboratory of Environmental Pollution	
Surveying	
Laboratory of Agricultural Material	
Surveying	
Total	49

REALESTATE

Land (including field and building)	14,290m ²
Office and Laboratory	2,830m ²

BUDGET

1971	¥112,354,000
------	--------------

II. Registration and inspection of agricultural chemicals.

	Number of chemicals
	Oct. 1970~ Sept. 1971
Total of the newly registered chemicals	697
Insecticide	365
Fungicide	110
Mixture of insecticide and fungicide	116
Herbicide	49
Plant growth regulator and others	57
Samples collected from market	1,046

III. Establishment of "official testing method".

Submitted to the Committee of Agricultural Chemicals on December 4, 1971			
disulfoton	insecticide	Chemical assay	
IBP	fungicide	"	
blasticide S	fungicide	Bioassay	
arprocarb	insecticide	Chemical assay	

IV. Research Activities.

PUBLICATION

Bulletin of the Agricultural Chemicals Inspection Station No. 11 October, 1971

農薬の簡易定量分析への薄層クロマトグラフ -デンシトメーター法の応用

渡辺 信・百 弘・柏 司

薄層クロマトグラフィー (TLC) によって、展開分離した化合物のスポットを、直接デンシトメーターで測定する簡便かつ迅速な方法について、すでに報告した¹⁾。

本報ではさらに詳細な検討を行なう目的で紫外外部吸収、薄層クロマトグラフィー展開条件などについて検討した結果を述べる。

その結果を応用してMPP, PHC, DCPAの簡易製剤分析法を決めた。

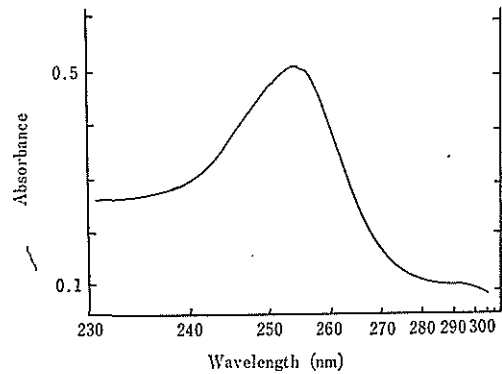
実 験

1. 紫外外部吸収の測定

予め紫外外部吸収についての資料を得るために農薬原体約200種について、紫外外部吸収スペクトルの測定を行なった。その結果は資料として別の機会に示すが、本試験に試料として選んだ8種の農薬に関する結果は第1表の通りである。この結果から紫外線の反射によるデンシトメーター測定に要する試料の適量を求めることができる。

2. 薄層クロマトグラフィー条件

1の結果から得られた試料の必要量を薄層クロマトグラフィーで展開することについては、とくに支障はなか



第1図 MPPの紫外外部吸収スペクトル
Fig. 1. Ultraviolet absorption spectra of MPP

った。TLC添付試料量や展開溶媒の種類についての検討は第1表に示すとりの結果を得た。

その他

i 本法に用いる薄層プレートはとくに厚さを均一にし、表面をなめらかにすることが必要である。

第1表 供試農薬の紫外外部吸収とTLC条件

Table 1. Ultraviolet absorption and the condition for TLC in pesticides used

Pesticide	Ultraviolet absorption		Condition for TLC	
	Absorption maximum (nm)	The concentration of the sample solution ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Optimum amount of spotting (μg)	Developing solvent (V/V)
MPP	254	10	30~40	benzene-acetone (4:1)
PHC	274	50	200~300	hexane-ethylacetate-formic acid (60:40:1)
Chloro-phenamidin	263	5	10~20	methanol-acetone (3:2)
dichlone	284	10	30~40	benzene-hexane (3:1)
トリアジン	240~260	10	30~40	hexane-acetone (7:3)
DCMU	253	5	30~40	benzene-acetone (7:3)
NIP	298	10	30~40	benzene-hexane (7:3)
DCPA	255	5	20~30	benzene-acetone (7:3)

ii 添付はマイクロ注射器を用いて滴下し、スポットの間隔を2cm以上とすること。

iii デンシトメーターにより測定を行なうには、展開した後のスポットが円形になることが望ましい。

3 MPPへの適用

以上の諸条件の検討結果に基づいてMPPを例として簡易分析方法を検討した。

3.1 試薬および装置

有機溶媒：蒸留して用いた。

MPP標準品：原体を使用した（TLC-モリフドバド法で純度を確認した）。

TLC装置：CMP乳剤公定検査法に準じた²⁾。

薄層プレート：蛍光剤入りシリカプレート（Kiescl-gel HF₂₅₄, 20×20cm 厚さ500μm）を110℃で2時間加熱活性化した。

注射器：10μl ミクロ注射器

デンシトメーター：ジョイス社 chromoscan MK II

3.2 分析の操作

標準品100mgを共栓三角フラスコにとり、エタノールを加えて、全量10gとし、精秤して標準溶液とした（この液はMPPとして10μg/mgに相当する）。MPP100mgに相当する乳剤試料にエタノールを加えて全量10gとし、精秤して試料溶液とした。なお粉剤、水和剤などは予め抽出の操作を行なってからエタノールを加えた。

MPPとして30~40μgに相当する量の標準溶液と試料溶液を10μl ミクロ注射器を用いてそれぞれ薄層プレートに添付した。

ベンゼン-アセトン混合液（4:1 v/v）を展開溶媒として12cm展開した。風乾後、紫外線照射器でスポットの位置、形および不純物の状態などを確かめたところ、スポットがほぼ円形になり、結果は良好と認められたのでデンシトメーターで測定した。

得られたデンシトグラムからベースラインを確認してピークを切り取り、その重量を秤って、次式により試料溶液のMPP含有率を計算した。

$$\text{MPP}(\%) = \frac{St}{Sp} \times \frac{Ws}{Wt} \times 100$$

ただし St：標準品の添付重量（μg）

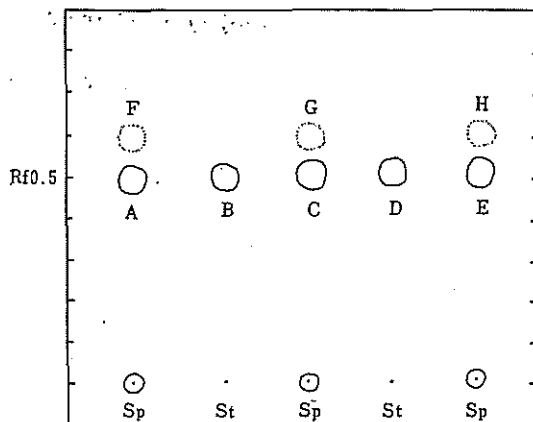
Sp：試料の添付重量（μg）

Ws：試料のデンシトグラム切り取り重量（g）

Wt：標準品のデンシトグラム切り取り重量（g）

4. 製剤分析への適用例

有機りん殺虫剤MPP、カーバメート系殺虫剤PHC、除草剤DCPAの3種類を選んで市販製品の製剤分析へ



第2図 MPPの薄層クロマトグラム

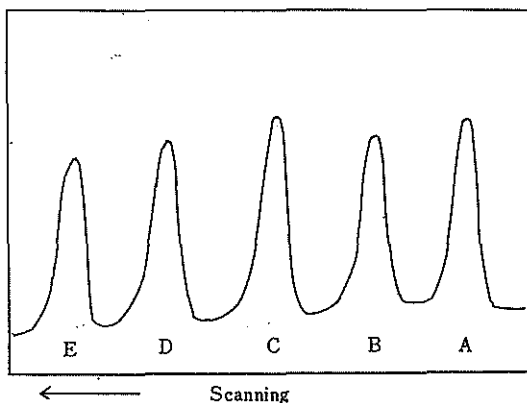
Fig. 2. Thin-layer chromatogram of MPP

Sp: emulsifiable concentrate

St: pure substance

A, B, C, D, E: MPP

F, G, H: unknown



第3図 MPPのデンシトグラム

Fig. 3. Densitogram of MPP

A, B, C, D, E: Peaks produced

by spots A, B, C, D, E in Fig. 2

の適用を調べた。

MPP：50%乳剤と2%粉剤について分析を行なった。第2表、第3表に示すとおり簡易分析としては満足すべき精度と正確度を得た。

PHC：1%粉剤の分析結果を第4表に示す。

DCPA：35%乳剤の分析結果を第5表に示す。

第2表 分析値の比較 (50%乳剤A)

Table 2. Comparison of analytical results of MPP emulsifiable concentrate A(50%) obtained by TLC-densitometry method and TLC-molybdovanadophosphoric acid method

Analytical method	Found (MPP)	Replicate	Range
TLC-densitometry	51.68	5	4.19
TLC-molybdovanadophosphoric acid method	51.73	2	0.53

第3表 MPP市販製剤分析結果

Table 3. Analytical results of commercial MPP formulations (emulsifiable concentrate, dusts) by TLC-densitometry method

Formulation	Found (MPP)	Replicate	Range
Emulsifiable concentrate B (50%)	52.8	2	1.55
Dust A (2%)	2.21	2	0.13
Dust B (2%)	2.09	2	0.08

第4表 PHC市販粉剤分析結果

Table 4. Analytical results of commercial PHC formulation (dusts) by TLC-densitometry method

Formulation	Found (PHC)	Replicate	Range
Dust A (1%)	1.07	3	0.08
Dust B (1%)	1.12	3	0.16
Dust C (1%)	1.07	3	0.07

第5表 DCPA市販乳剤分析結果

Table 5. Analytical results of commercial DCPA formulation (emulsifiable concentrates) by TLC-densitometry method

Formulation	Found (DCPA)	Replicate	Range
Emulsifiable concentrate A (35%)	35.7	2	0.70
" B (35%)	36.8	3	1.82
" C (35%)	36.4	2	0.38
" D (35%)	35.8	4	1.66

考 察

MPP, PHC, DCPAを選んで、デンシトメーターによる簡易製剤分析法の条件について検討した結果、いずれも良好な結果を得た。公定分析法に比べればバラツキがやや大きい、反面、操作に要する時間はおよそ2分の1に短縮される。

デンシトメーターは特殊な装置であり紫外線の反射を利用する点でまだ一般的ではないが、測定を反覆することにより精度を増し、紫外部吸収や薄層クロマトグラフィーの基礎条件を整備することにより混合剤の分離測定などの応用面も多いので、今後さらに調査研究を進めたい。

要 旨

TLC-デンシトメーターを簡易迅速な農薬製剤分析に応用するために、予め必要な供試化合物の紫外部吸収スペクトルの測定と薄層クロマトグラフィー条件を検討した。

MPP, PHC, DCPA製剤について分析を行ない、良好な結果を得た。

公定分析法と比べれば、バラツキがやや大きい、所要時間を2分の1以下にすることができた。

文 献

- 1) 百弘・渡辺信・柏司：農薬生産技術 No. 25 : 35 (1971)
- 2) 鈴木照磨：農薬公定法注解，南江堂，東京：138 (1967)

Summary

Application of Densitometry to Simple Determination of Pesticides by Thin-layer
Chromatography

By Shin WATANABE, Hiroshi MOMO and Tsukasa KASHIWA

Many pesticides were divided into various groups, according to regions of their absorption maximum on ultraviolet spectra and their suitable concentrations for the measurement. Eight of reference pesticides were selected and studied about the conditions necessary for TLC (Table 1).

The procedure of TLC-densitometry was studied by using technical products and emulsifiable concentrates of fenthion.

Authentic compound and sample of fenthion were spotted alternately on the base line of thin-layer plate, developed with benzene-acetone(4:1) and the chromatograms were examined by the densitometry.

Comparison of the proposed method and TLC-

molybdovanadophosphoric acid method was shown in Table 2.

The proposed method which showed 4~5% of variation was not necessarily satisfactory as compared with TLC-molybdovanadophosphoric acid method.

Therefore, the method was improved by modifying the experimental conditions, and applied for the analysis of fenthion, arprocarb and propanil in various formulations (Table 3,4,5).

In conclusion, the proposed method appears to be applicable to the simultaneous determination of various pesticides and the detection of inferior products among a great variety of commercial pesticide formulations.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第13報 牛乳中のBHC

川原 哲城・佐 雅雄・中村 広明

上田¹⁾らは市販牛乳にBHCが混入していることを認めた。BHCが牛乳へ混入した経路が飼料によることは明らかであるが、厚生省は β -BHCの暫定許容基準を0.2ppmと定めている。どの種類の飼料中に、また牛乳生産期間中の、どの時期にBHCの混入があるかについて検討し、2,3の知見を得たので報告する。

試験方法

1. 試料：東京都田無市東京大学農場の40頭の乳牛から採取。

牛乳は2週間ごとに採取し、期間は昭和45年5月～昭和46年5月の1年間。

2. 分析法

牛乳：FDAの方法に準ずる。

飼料：ビートパルプ、亜麻仁油粕、脱脂大豆、ふすま、生米ぬか、とうもろこし粉末、混合飼料、魚粉、もみ付大麦、米ぬかは、試料を正確に計りとり、No. 84の円筒ろ紙に入れ、130mlのアセトンを用いて8時間ソックスレー抽出をおこなう。つぎにアセトンをロータリエバポレータで減圧下40℃以下で濃縮し残渣を30mlのn-ヘキサンを用いて、100mlの分液ロートに移し入れる。さらにn-ヘキサン飽和アセトニトリル 30mlでくり返し3回抽出する。アセトニトリル層を合わせ、1000mlの分液ロートに入れ、2%硫酸ソーダ水溶液 500mlを加えて、n-ヘキサン100mlで2回抽出をおこなう。n-ヘキサン層を合わせて蒸留水 100mlで洗浄し、無水硫酸ソーダを加えて脱水し試験液とする。内径1.7cmのガラスカラムにフロリジル 5g (130℃乾燥) を詰め約1cmの無水硫酸ソーダを上積みして、これに上記試験液を流したのち、6%エーテルを含むn-ヘキサン 100mlで展開する。溶出液をロータリエバポレータにて2mlに濃縮しガスクロマト用注入液とした。

上記以外の試料は正確に一定量計りとり、200ml三角フラスコに入れ、アセトン 100mlを加えて横型振とう機で1時間抽出し、ろ過後アセトンをロータリエバポ

レータで減圧下で濃縮し、1000mlの分液ロートに入れる。これに500mlの硫酸ソーダ水溶液を加え、以下は上記と同じに行なう。

ガスクロマトグラフ条件

機種：YANACOG 800, 島津製5A

カラム充填剤：5%OV-17

カラム担体：60~80メッシュ/クロモソルプW, AW

検出器：ECD

カラム温度：180℃

検出器温度：280℃

注入口温度：250℃

キャリアーガス：窒素、流量60ml/min

結果および考察

1. 飼料の供給

飼料の供給実態は年間で変動する。その一例を第1表に示す。1頭1日当り飼料約63kg、水約50kgを供給するが、牧草が全体の7割を占めている。また1頭1日当りの排泄量の1例を第2表に示す。尿が10kg、糞が25kg、牛乳が15kgで年間変動する。

第1表 1頭1日当りの飼料供給の例
Table 1. An example of feed supply to a cow for a day

Feed	Amounts (kg)
Defatted rice bran	1.54
Rice bran	0.22
Wheat bran	1.80
Defatted soybean	0.26
Defatted linseed	0.26
Mixed feed	0.53
Italian ryegrass	58.54
Calcium carbonate	0.16
Salt	0.12
Water	50.00

第 2 表 1 頭 1 日 当 り の 排 泄 量 の 例

Table 2. An example of amounts of excreta of a cow for a day

	Amounts(kg)
Urine	10.0
Feces	25.0
Milk	15.0

第 3 表 濃 厚 飼 料 中 の BHC の 残 留 量

Table 3. Residue of BHC isomers in concentrates

Feed	BHC (ppm)				Total
	α	β	γ	δ	
Defatted linseed	0.057	0.057	0.024	0.000	0.138
Defatted soybean A	0.049	0.195	0.028	0.000	0.272
Wheat bran	0.099	0.328	0.050	0.000	0.477
Rice bran A	0.020	0.014	0.030	0.056	0.120
Corn meal	0.027	0.019	0.032	0.003	0.081
Mixed feed	0.010	0.042	0.004	0.000	0.056
Fish meal	0.005	0.025	0.007	0.035	0.072
Barley meal	0.108	0.047	0.035	0.008	0.198
Defatted soybean B	0.380	0.175	0.012	0.000	0.567
Rice bran B	0.066	0.100	0.057	0.048	0.271

2. 飼 料 中 の BHC

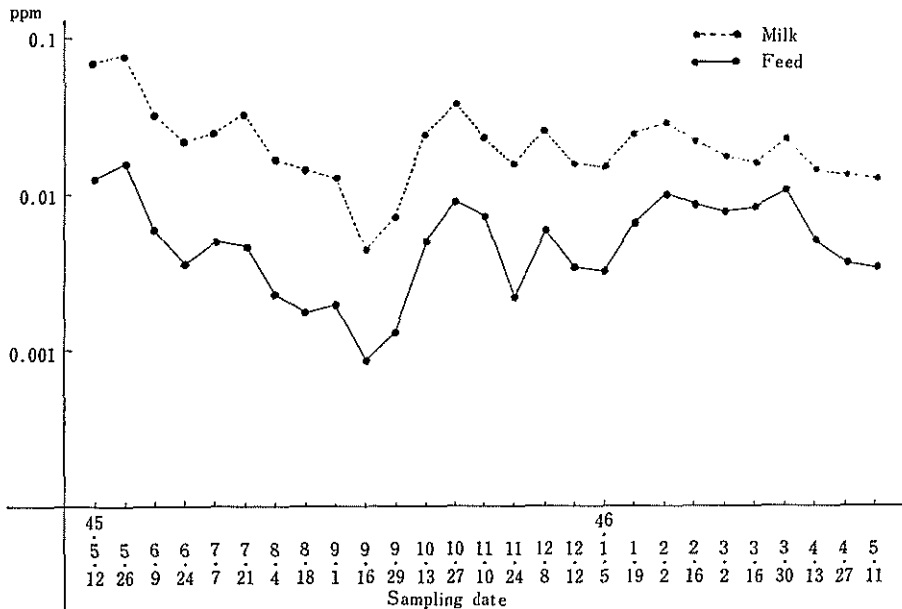
使用した濃厚飼料中のBHCの残留量を第3表に示す。全BHCの濃度は0.056~0.567ppmであり、飼料の種類によって、10倍程度の差がある。BHC各異性体の量も飼料の種類によって異なる。全般に β -BHCの量が多く、 δ -BHCの量が少ない。 α -BHCは脱脂大豆に多く、魚粉に少ない。 β -BHCはふすまに多く、生米ぬか、とうもろこし粉末には少ない。 γ -BHCは米ぬか、ふすまに多く、魚粉には少ない。 δ -BHCは生米ぬかや米ぬかに多い。

粗飼料中のBHC残留量を第4表に示す。全BHCで

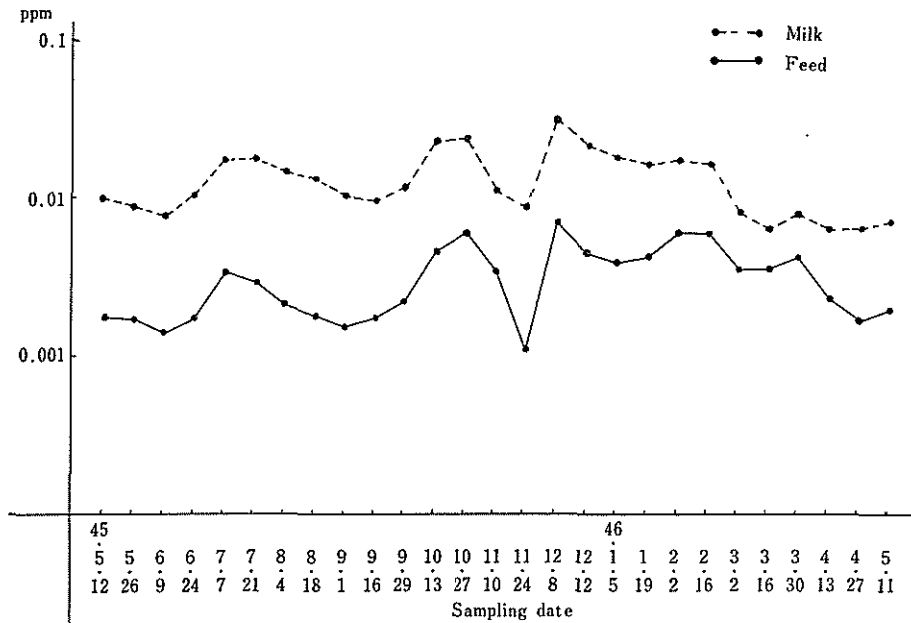
第 4 表 粗 飼 料 中 の BHC の 残 留 量

Table 4. Residue of BHC isomers in roughages

Feed	BHC (ppm)				Total
	α	β	γ	δ	
Beet pulp	0.009	0.000	0.007	0.003	0.019
Turnip root	0.001	0.000	0.001	0.002	0.004
Turnip leaf	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Rice straw	0.014	0.039	0.005	0.008	0.066
Sorgo	0.007	0.000	0.007	0.000	0.014
Silage	0.005	0.005	0.004	0.002	0.016
Malasses	0.037	0.007	0.026	0.007	0.077
Corn silage	0.010	0.000	0.013	0.000	0.023



第 1 図 牛 乳 中 の β -BHC 濃 度
Fig. 1. β -BHC residue in milk



第2図 牛乳中の α -BHC 濃度

Fig. 2. α -BHC residue in milk

0.001~0.077ppm と濃厚飼料よりも少なく、約10分の1程度である。 α -BHC は糖密、稲わらに多く、かぶやサイレージ、ソルゴーに少ない。 β -BHC は稲わらに多いが、その他の飼料にはほとんどなく、 γ -BHC は糖密に多く、かぶに少なくなっている。 δ -BHC も糖密や稲わらに多く、青刈とうもろこしやソルゴーには少ない。

かぶ、稲わら、ソルゴー、サイレージ、青刈とうもろこしの栽培中にBHCを使っていないので、土壤中に残留しているBHCが吸収されたものと思われる。

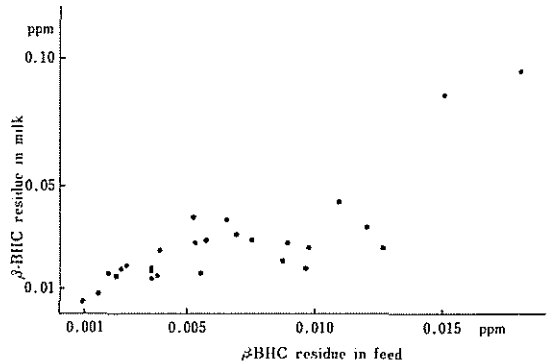
3. 牛乳中のBHC

試験期間中いずれの試料にもBHCが検出された。その濃度は γ -BHC、 δ -BHCは0.002ppm以下であり、期間中の変動は少ない。しかし、 β -BHCの期間中の変動は大きく、第1図に示すように最高は0.09ppm(45.5.26)、最低が0.005ppm(45.9.16)であった。夏期に少ない。

α -BHCの期間中の変動は第2図に示すように、最高が0.036ppm(45.11.10)、最低が0.009ppm(46.3.16)で、 β -BHCよりも変動が少ない。いずれの試料でも β -BHCは暫定許容基準の0.2ppmよりも低い。

4. 牛乳と飼料中のBHC濃度の関係

第3図に β -BHC、第4図に α -BHCの同じ日に測定した牛乳中の濃度と飼料中の濃度との関係を示す。その間には高い相関があり、 α -BHCでは相関係数 $r=$



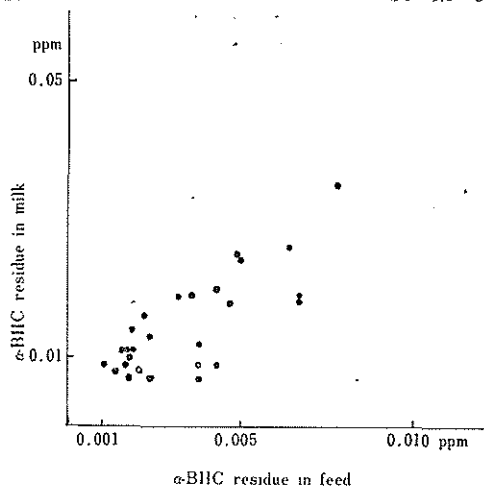
第3図 β -BHCの牛乳と飼料中の濃度関係

Fig. 3. Relation of β -BHC residue in milk and feed

0.7729、牛乳中の濃度 y 、飼料中の濃度 x の関係は $y=0.204x+0.5$ で示される。同様に β -BHCの相関係数は $r=0.7706$ 、 $y=0.1652x-2.0$ で示される。

飼料中のBHCの影響は日を経ってから牛乳中のBHCの量にあらわれると予想したが、意外にも速やかに影響があらわれるものようである。試験に供した乳牛にすでに、 β -BHCが蓄積され、飽和状態になっているために供給されたBHCが直接牛乳中に排泄されるのかもしれない。

5. 給与物と排泄物中のBHC



第 4 図 α -BHC の牛乳と飼料中の濃度関係

Fig. 4. Relation of α -BHC residue in milk and feed

給与物は水と飼料である（空気中の BHC も考えられるが、僅少であり、消化器に直接入るものでもなく、またその量を測定することが困難であるので、この際は省略した）。1 頭 1 日当りの BHC の給与量の 1 例は第 5 表の通りで、飼料が大部分である。排泄物として尿、糞、牛乳が考えられる（汗は測定が困難であるので除く）。尿、糞の BHC 濃度例を第 6 表に示す。糞に多く尿に少

第 5 表 1 頭 1 日当りの BHC の摂取量の例

Table 5. An example of amounts of BHC supply to a cow for a day

	BHC (μ g)				
	α	β	γ	δ	Total
Water	4.25	0.00	13.3	0.00	17.55
Feed	636	1.135	440	215	2426
Total	640	1.135	453	215	2444

第 6 表 水、尿糞中の BHC 濃度例

Table 6. An example of BHC concentrations in water, urine and feces

	BHC (ppb)				
	α	β	γ	δ	Total
Water	0.085	0.000	0.265	0.000	0.350
Urine	0.095	0.200	0.121	0.775	1.191
ces	5.16	6.18	6.45	4.56	22.35

第 7 表 1 頭 1 日当りの BHC 排泄量

Table 7. Amounts of BHC isomers excreted from a cow for a day

	BHC (μ g)				
	α	β	γ	δ	Total
Urine	0.95	2.00	1.21	7.75	11.91
Feces	129	154	161	114	558
Milk	120	210	15.0	15.0	360
Total	250	366	177	137	930

第 8 表 全排泄量と供給量

Table 8. Total amounts of BHC isomers excreta and feed supply

	BHC (μ g)				
	α	β	γ	δ	Total
Total supply (A)	640	1,135	453	215	2,444
Total excretion (B)	250	366	177	137	930
A - B	390	769	276	78	1,514

第 9 表 供給量に対する排泄量の割合

Table 9. Ratio of BHC isomers supplied to those excreted

	BHC (%)				
	α	β	γ	δ	Total
Total excretion	39.04	32.26	39.10	63.60	43.50
Unknown	60.96	67.74	60.90	36.40	56.50

ない。糞では γ -体 $>$ β -体 $>$ α -体 $>$ δ -体、尿では δ -体 $>$ β -体 $>$ γ -体 $>$ α -体の順になり、水溶性が比較的大きい δ -体が尿に多い。

1 頭 1 日当りの BHC 排泄量を第 7 表に示す。糞 $>$ 牛乳 $>$ 尿の順で、 β -BHC の量が多い。

全給与量と全排泄量との差を第 8 表に、百分率を第 9 表に示す。不明の量は β -BHC で 67.74% と多く、 δ -BHC は 36.40% と少なくなっている。この不明の量は体内に蓄積したり、分解したり、少量ではあろうが汗などとともに排泄されると考えられる。

全給与量と排泄量に対する牛乳中の BHC の割合を第 10 表に示す。全給与量に占める牛乳中の BHC の割合は、 α -、 β -BHC が約 19%、次いで δ -BHC が約 7%、 γ -BHC 約 3% と少なく、また全排泄量に対する牛乳の割合は β -BHC が約 57%、 α -BHC が約 48% と多く、 δ -BHC が

第10表 全供給および全排泄物中のBHC量に占める牛乳中のBHC量の割合

Table 10. Percent of BHC in milk in total amounts of supply and excreta

	BHC (%)				
	α	β	γ	δ	Total
Percent of milk in total amounts of supply	18.75	18.50	3.31	6.98	11.89
Percent of milk in total amounts of excreta	48.00	57.38	8.46	10.97	31.20

約11%で、 γ -BHCは8%と少なくなっている。これは1例であるので条件が異なれば異なった結果が得られると思う。

6. 尿、糞中の分解物

栗原²⁾はBHCの代謝物質として、クロルフェノールとクロルベンゼンを想定しているが、この点を確認するために、2,4-, 2,6-ジクロルフェノール、2,4,6-, 2,5,6-トリクロルフェノール、1,2,3-, 1,2,4-トリクロルベンゼン、2,3,4,6-テトラクロルフェノールについて、ガスクロマトグラフィーで検討したが、いずれの化合物も尿や糞中に認めることができなかった。

要 旨

Summary

BHC in the Milk

By Tetuki KAWAHARA, Masao MOKU and Hiroaki NAKAMURA

The study was carried out on determination of residual BHC in feed, milk and excretion of 40 cows from May, 1970 to May, 1971.

BHC was found in all feed samples. Residual level of BHC in the concentrates was ten times higher than that of the roughages.

Residual level of β -BHC was high but δ -BHC was low in the concentrates.

BHC was found in all milk samples, β -BHC was much but γ - and δ -BHC were less than 0.002 ppm. In the summer, much roughages were fed to the cow so that only a little of β -BHC was found

40頭の乳牛を供試し、1年間にわたり給与飼料中のBHCと牛乳その他の排泄物中のBHCの関係を調べた。

(1) 供試飼料にBHCが検出され、飼料中のBHCの残留量は濃厚飼料の方が粗飼料よりも約10倍多かった。

(2) 濃厚飼料中のBHCでは β -BHCが多く、 δ -BHCが少ない。

(3) 供試牛乳中にBHCが検出され、 β -BHCが多く、 γ -BHC、 δ -BHCが少なかった(0.002ppm以下)。

(4) 夏期には粗飼料を多く与えるので牛乳中の β -BHCは少なかった。

(5) 飼料と牛乳中のBHCについて、同じ日に分析した結果、高い相関係数がみられた。このことは飼料中のBHCが速かに牛乳中に排泄されることを予想させる。

(6) 1頭1日当りのBHCの排泄量は930 μ gで、そのうち牛乳に含まれるのは360 μ gである。これは給与量のおよそ40%に当る。 δ -BHCは排泄されやすく、 β -BHCは排泄されにくい。

(7) 尿、糞中にはクロルベンゼン、クロルフェノールなどのBHC分解代謝物を認めなかった。

文 献

- (1) 上田雅彦・田植栄・西本孝男：食品衛生学雑誌 11：256 (1970)
- (2) 栗原紀夫：防虫科学 35：56 (1970)

in the milk.

Resulting the analyses of same day, high correlation was obtained between the BHC in the feed and in the milk. This means that BHC in the feed excretes quickly into the milk.

The total amount of BHC excreted by a cow per a day was 930 μ g (360 μ g in milk) and it was 40% of the total BHC in whole daily feed.

δ -BHC is easily excreted but β -BHC is difficult.

Chlorobenzene and chlorophenol (metabolites of BHC) were not found in the urine and the feces on gas chromatogram.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第14報 ねぎの残留分析妨害物質の除去方法

川原 哲 城

有機塩素剤の作物残留分析はまず溶媒で抽出し、次いでフロリジルクロマトグラフィーでグリーンアップし、最後にECD付ガスクロマトグラフィーで定量する。しかし、ねぎにはこの最後の操作を妨害する物質（有機イオウ化合物と思われる）が含まれ、定量を不能にしている。妨害物質は薄層クロマトグラフィーによっても除去することができない。著者はエタノール性アルカリを用いて、妨害物質を加水分解し、水洗して除く方法を試み良好な結果を得た。この実験はヘプタクロルの残留分析を行なう目的で試みたが、他の有機塩素剤の残留分析にも応用できよう。

装置および試薬

- 1 装置：F & M社製ガスクロマトグラフ⁶³Ni使用、ECD付
- 2 試薬：ヘプタクロルは純品（ガスクロマトグラフィー用和光純薬製）を用いる。

実験結果および考察

1 妨害物質の苛性カリによる分解と除去

エタノール性苛性カリで処理しない場合にはガスクロマトグラムが第1図のようになるが、これでは定量不能である。

エタノール性苛性カリで処理した場合には第2図のガスクロマトグラムが得られた。この場合には十分に定量可能であり、妨害物質を除くことができたと思われる。

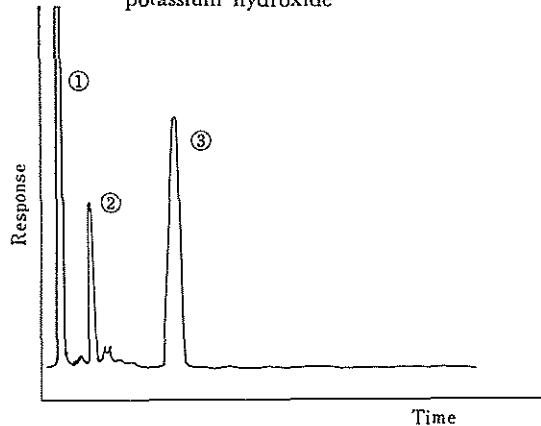
2 ヘプタクロルの苛性カリによる分解

ヘプタクロルの分解をさけるための条件を検討し、第3図に示した。30分加熱(A)では4つのピークが得られ、ヘプタクロルのほかカコルデンが生成しており、不適当であった。15分加熱(B)でも不適当であり、5分加熱(C)が適していた。分解率を算出すると第1表の通りである。分解率は(C)で2.7%であり、(C)を残留分析に応用することとした。



第1図 2%エタノール性苛性カリで処理しない場合のねぎのガスクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatogram of Welsh onion without reaction of 2% ethanolic potassium hydroxide



第2図 2%エタノール性苛性カリで処理した場合のねぎのガスクロマトグラム

Fig. 2. Gas chromatogram of 2% ethanolic potassium hydroxide reaction products of Welsh onion added with heptachlor
①:solvent, ②:unknown, ③:heptachlor

第1表 エタノール性苛性カリ(2%)によるヘブ
タクロルの分解Table 1. Decomposition of heptachlor by etha-
nolic potassium hydroxide

Decomposition time (min)	Decomposition percent of heptachlor
5	2.7
15	21.3
30	46.6

ン層を無水芒硝で脱水後、減圧下で濃縮しガスクロマト
グラフィーで定量する。

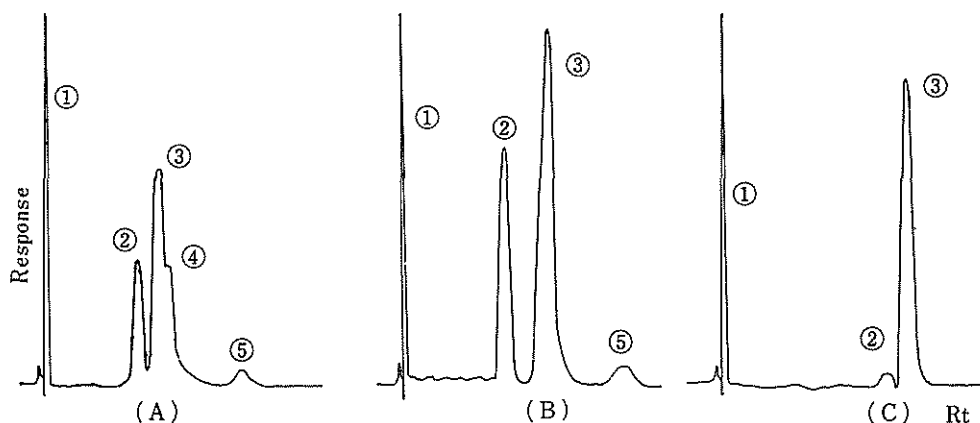
ガスクロマトグラフ条件

5%OV-17/クロモソルブW.AW, シラン処理

カラム: 1.5m, 内径 3mm, カラム温度: 210°C, 注
入口温度: 250°C, 検出器温度: 300°C, キャリヤーガ
ス: 窒素 60ml/min

4 回収率試験

ヘブタクロル 0.04ppm 添加のねぎについて全操作を
行ない、その回収率を第2表に示す。回収率は97.5~110



第3図 プタクロルのアルカリ処理後のガスクロマトグラム

Fig. 3. Gas chromatogram of heptachlor after alkali reaction

Decomposition time A: 30 min, B: 15 min, C: 5 min

①: solvent, ②: chlordane, ③: heptachlor, ④: unknown, ⑤: unknown

2.3 改良分析法

前項の結果をもとに改良した分析法はつぎの通りである。ホモジネートしたねぎ 50g にアセトン 100ml を加え、さらに3分間ホモジネートする。ガラスフィルターG3でろ過する。ロータリエバポレータを用い、湯温40°C減圧下で50mlに濃縮し、500ml分液ロートに移し、2%食塩水 250ml を加え、n-ヘキサン 50ml で2回抽出する。n-ヘキサンを無水芒硝で脱水後さらに10mlに濃縮する。カラムクロマト管にフロリジル5g (130°Cで活性化したもの) を詰め、2gの無水芒硝を上積し、濃縮液を流し込み、n-ヘキサン 50ml で溶出する。溶出液を減圧下でロータリエバポレータで濃縮し、さらに乾固し、2%エタノール性苛性カリ 20ml を加えて、湯温85°Cで5分間還流する。その後、水 30ml を加えて分液ロートに移し、n-ヘキサン 20ml で2回抽出し、水層を捨てる。n-ヘキサン層を5%V/Vエタノール性水溶液で2回、次いで蒸留水 20ml で1回洗浄し、n-ヘキサ

%であり、平均104.5%と良好であった。

この方法は、BHC、アルドリ、ディルドリ、エンドリンなどの有機塩素剤やたまねぎのようなねぎ類似作物にも応用できるものと思われる。

第2表 ねぎ中のヘブタクロルの回収率

Table 2. Recovery of heptachlor in Welsh
onions

Added (ppm)	Found (ppm)	Recovery (%)
2.00	1.95	97.5
2.00	2.10	105.0
2.00	2.21	110.5
2.00	2.10	105.0
		Ave. 104.5

要 旨

(1) ねぎの残留分析を行なう際、有機イオウ化合物が分析を著しく妨害するので、これらの妨害物質をアルカリによる加水分解によって除去する方法を考案した。

(2) 分析試料に2%エタノール性苛性カリを加え、湯温85°C、5分間加温することにより妨害物質を加水分解し、分解物は水洗により除く。

(3) ねぎ中のヘプタクロル残留分析に応用したところ、分析が容易で回収率は104%であった。

Summary

Removal of Interfering Substances in the Welsh Onion in Determination of Heptachlor

By Tetuki KAWAHARA

When residue analysis of heptachlor in the Welsh onion was practiced, organosulfur compounds interfere with analysis, but it is found that these interfering substances can be removed by alkali hydrolysis method.

Interfering substances were washed off by water by adding 2% ethanolic potassium hydroxide to the sample and heated 5 min. at 85°C in the water

bath.

In this reaction, heptachlor was decomposed to a small amount(2.7%) of chlordane, two unknown compounds were expressed on gas chromatogram when reacting time was long. Recovery of heptachlor by this method was good and its average was 104%.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第15報 稲茎葉のBHC吸収

川原 哲城

石井¹⁾らは稲がBHCを吸収することを認めた。また著者²⁾らはBHCを散布した水田の土壌中のBHCと稲わら中のBHCの実態を明らかにした。その際、稲わらのBHC残留量からみて、稲が他の作物より吸収が大きいと思われたので、このことを明らかにするためにポット稲を利用して検討したので報告する。

試験

土壌：日本植物防疫協会研究所ほ場の心土（表層より1m下の土壌）、火山灰土壌

ポット：5万分の1αワグネルポット、土壌量2.5kg
供試作物：稲

供試農薬：BHC(α-, β-, γ-, δ-体)純品をアセトン溶液にして、0.05, 0.1, 0.5, 2ppmになるように土壌に均一に混合した。

栽培：46年9月17日に苗を植えた。長さ10cm, 重さ6g位の苗を3本1組にして、1ポット5組宛植えた。ポットは温室において隔日に給水し、12月23日に収穫した。栽培期間97日である。

分析法

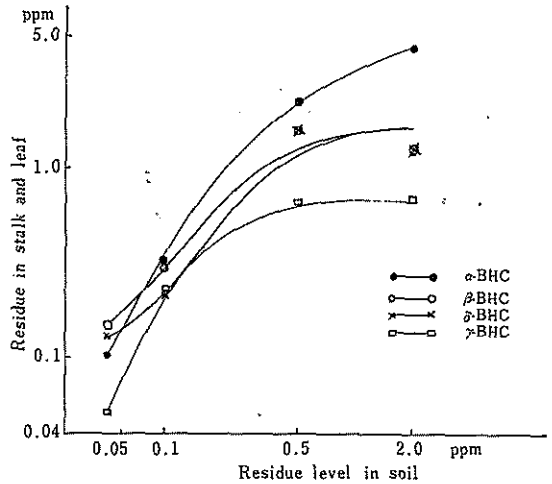
稲の茎葉と土壌の分析法は前報^{2,3)}によった。

結果および考察

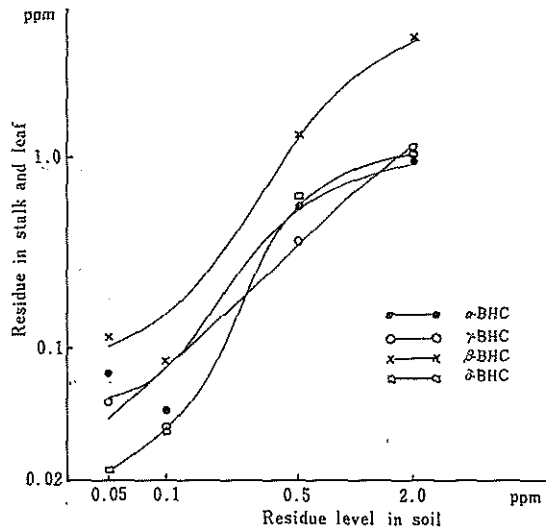
1 BHCの稲の茎葉と根による吸収

第1, 2図に稲の茎葉と根のBHC異性体の吸収量を示す。吸収量は根に多く、稲の茎葉に少ない。根では $\alpha > \beta > \delta > \gamma$ の順であり、 α -BHCが吸収されやすいことを示している。茎葉では $\beta > \alpha = \delta > \gamma$ の順であるが、 β -BHCは蒸散などの損失が少ないため残留量が多いと思われる。 γ -BHCは吸収、移行、残留のいずれかが少ないことになる。

土壌中のBHC添加97日後の残留量を第3図に示す。土壌中のBHC添加量の多い区に稲中のBHC量が多かった。また異性体では $\beta > \delta > \alpha = \gamma$ の順で、土壌中の β -B



第1図 根中のBHCの吸収曲線
Fig. 1. Absorption curve of BHC isomers in the root from soil



第2図 茎葉中のBHCの吸収曲線
Fig. 2. Absorption curve of BHC isomers in the stalk and the leaf from soil

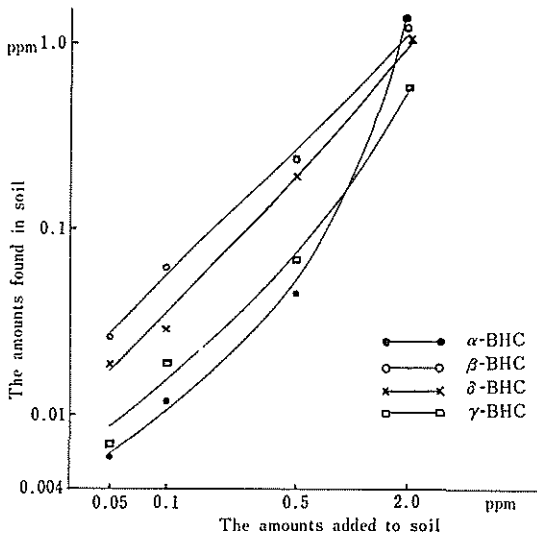
HC の残留性が長いことが明らかである。

2 濃度-吸収曲線

根における濃度と吸収の関係は第1図に示すように、いずれのBHC異性体も0.5ppm以上で吸収曲線が水平に近づく。 α -BHCは吸収されやすいばかりでなく、土壌中の濃度が増すにしたがって増加している。茎葉における濃度と吸収の関係は第2図に示すように、 α 、 δ -BHCでは0.6ppm以上で吸収曲線が水平に近づく。また δ -BHCは0.1ppm以下でも曲線が水平に近づく。このように異性体ごとに稲による吸収の型が異なる。

3. BHCの土壌中の残留

BHC添加97日後の残留量は第3図に示すように、



第3図 土壌中のBHCの残留曲線

Fig. 3. Residue curve of BHC isomers in the soil

α -BHC 以外の異性体はほぼ直線となり、残留量は添加量に比例する。 α -BHCは添加量が多いと消失が遅い。

4. 吸収率

前報¹⁾に従い、吸収率を第1~3表に表わした。いずれも作物の生育期間中に農薬の揮散や分解がおこることが予想される。

一般にA法、B法、C法は、この順に値が低くなるものである。本実験の結果も同様であった。

A法はしばしば用いられる表現であるが、作物の収穫時にはBHCはかなり減っているため高い値がでる。根の α -体0.5ppmでは4494%、茎葉 δ -体0.05ppmでは66%である。C法ではおおむね2%以下であり、根と茎葉はほぼ等しい。吸収率の表わし方としてはC法が望ましいと考える。また前報¹⁾の稲わらの実態調査から吸収率(A法)を算出すると、1000%以上になるが、この値は本報の結果から、妥当であることが推定される。

要 旨

ポット試験によって、稲によるBHC異性体の吸収について検討した。

(1) BHCの吸収量は97日栽培後の稲では茎葉よりも根に多かった(BHC各異性体の濃度として)。また根では α -> β -> δ -> γ -体、茎葉で β -> α -> δ -> γ -体の順であった。

(2) 濃度-吸収曲線を描くと、茎葉における γ 、 β -体のほかは濃度が増すにしたがって水平に近づいた。

(3) 稲収穫時のBHCの土壌中の残留量はBHC添加量に比例したが、 α -BHCのみは添加量が多いと消失が遅かった。

(4) (作物に吸収された全農薬量/土壌に加えた全農

第1表 吸収率(A法)

Table 1. Rate of BHC concentration in root or straw of rice plant at harvest time to BHC concentration in soil at harvest time

Concentration of BHC added to soil (ppm)	Rate of absorption in root of rice (%)				Rate of absorption in straw of rice (%)			
	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
0.05	1712	539	743	661	1057	444	729	65.5
0.10	2781	494	709	776	485	156	165	107
0.50	4494	623	905	825	1372	690	713	363
2.00	799	107	156	117	135	355	221	100

$$\text{Rate of absorption (A method)} = \frac{\text{BHC concentration in root or straw of rice at harvest time}}{\text{BHC concentration in soil at harvest time}} \times 100$$

第2表 吸収率 (B法)

Table 2. Rate of BHC concentration in root or straw of rice plant at harvest time to BHC concentration in soil at transplantation

Concentration of BHC added to soil (ppm)	Rate of absorption in root of rice (%)				Rate of absorption in straw of rice (%)			
	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
0.05	206	285	104	262	145	229	102	25.0
0.10	310	295	130	220	47.0	88.0	28.5	26.5
0.50	434	326	136	352	114	268	128	129
2.00	218	63	216	61	50.0	213	523	54.5

$$\text{Rate of absorption (B method)} = \frac{\text{BHC concentration in root or straw of rice at harvest time}}{\text{BHC concentration in soil at transplantation}} \times 100$$

第3表 吸収率 (C法)

Table 3. Rate of BHC amounts in the root or straw of rice plant at harvest time to BHC amounts added to soil at transplantation

Amount of BHC added to soil (μg)	Rate of absorption in root of rice (%)				Rate of absorption in straw of rice (%)			
	α	β	γ	δ	α	β	γ	δ
50	0.96	1.31	0.48	1.21	1.95	2.16	0.61	0.99
100	1.01	0.94	0.41	0.72	1.22	1.93	0.85	0.21
500	1.43	1.07	0.44	1.13	0.28	0.51	0.17	0.15
2000	0.69	0.24	0.48	0.24	0.42	1.79	0.45	0.46

$$\text{Rate of absorption (C method)} = \frac{\text{Total BHC amounts in root or straw of rice}}{\text{Total BHC amounts added to soil at transplantation}} \times 100$$

薬量) $\times 100$ による吸収率はおおむ 2%以下であり, 根と茎葉はほぼ等量であった。また本試験の結果は実態調査の結果を裏付けた。

文 献

- 1) 石井象二郎・円城寺定男・関口計主: 防虫科学 24: 184 (1959)
- 2) 川原哲城・中村広明: 本誌 No. 11: 73 (1971)
- 3) 川原哲城・李雅雄: 本誌 No. 11: 47 (1971)
- 4) 川原哲城: 本誌 No. 11: 81 (1971)

Summary

Absorption of BHC by Rice

By Tetuki KAWAHARA

The study was carried out on the absorption of BHC isomers by rice planted in the pot.

The amount of BHC was larger in the root than in the leaf after 97 days of cultivation (as concentration of BHC isomers). The amount of BHC isomers in the root decreased in the order of α -, β -, δ - and γ -BHC, and in the leaf, β -, α -, δ - and γ -BHC. Concentration-absorption curve of BHC isomers, except γ - and β -BHC in the leaf, turned horizontal according to BHC concentration increased in the soil.

BHC residue in the soil at the harvest time was in proportion to BHC added to the soil at the beginning of the test. However, α -BHC disappeared faster than the other isomers when its concentration in the soil is high.

The rate of absorption by rice was below 2% and that of the root, leaf and straw was about 1%, respectively.

The result of present experiment supported the data from the field test.

作物および土壤に残留する有機塩素剤に関する研究

第16報 BHCの熱変化

川原 哲城・空 雅雄

著者らは市販たばこ中にBHCを検出した¹⁾。しかしたばこは喫煙するものであり、今回はこの間でのBHCの動向を検討した。その際にBHC異性体が相互に異性化する現象を認めたので、この点についてもあわせて検討した。その結果を報告する。

実験方法

1. 煙の中のBHC

「ハイライト」5gを蒸発皿にとり、上部にロートを逆さに付け、ガラス管でn-ヘキサン250mlの入ったガス吸引管に導き、アスピレーターで減圧にし、蒸発皿を電熱器で加熱する。たばこを灰化後、ガラス吸引管のn-ヘキサンを無水硫酸ソーダで脱水、1mlに濃縮して、フロリジルカラムクロマトグラフィーをおこない、ガスクロマトグラフィーで定量した。

2. 灰中のBHC

1で得られた灰にアセトンを加え、ろ過後、アセトンを留去した後、少量のn-ヘキサンに溶解、フロリジルカラムクロマトグラフィーをおこない、ガスクロマトグラフィーで定量した。

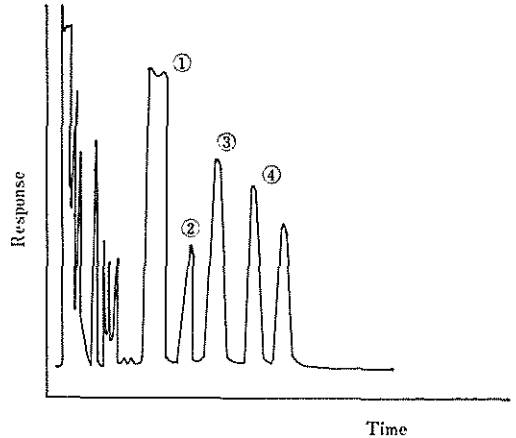
3. ガスクロマトグラフ条件

装置：F&M社製402型ECD付
カラム：ガラス製内径4mm、長さ1m
充てん剤：5%OV-17/クロムソルブG, AW,
DMS処理
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：0.5cm/min,
キャリアーガス：N₂, 60ml/min

結果および考察

1. 煙の中のBHC

実験方法1にしたがって90分加熱、煙をn-ヘキサンに捕集し分析した。そのガスクロマトグラムを第1図に示す。「ハイライト」市販品中に示される各異性体の残留量と異なった組成を示した。β-体が0.340μg、γ-体が



第1図 煙のガスクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatogram of cigarette smoke

①：α-BHC, ②：γ-BHC,
③：β-BHC, ④：δ-BHC

第1表 5gの紙巻たばこその煙、灰中のBHC
Table 1. Amounts of BHC isomers in cigarette,
its smoke and ash (μg)

Sample	Amount of BHC isomers in 5g of cigarette				Total
	α	β	γ	δ	
Cigarette	0.745	1.155	0.865	0.815	3.580
Smoke	0.000	0.340	0.505	0.307	1.151
Ash	0.011	0.038	0.010	0.009	0.068

0.505μg、δ-体が0.307μgで、合計1.15μgであった。

2. 灰の中のBHC

実験方法2にしたがって90分加熱燃焼し、得られた灰分中のBHCの分析をおこなった。α-, β-, γ-, δ-体が少量検出された。

5gのたばこ、その煙、灰中のBHCを第1表に示

第 2 表 BHC の百分率

Table 2. Percent of BHC isomers in cigarette, its smoke and ash

	BHC isomers(%)				
	α	β	γ	δ	Total
Cigarette	21	32	24	23	100
Smoke	0	30	43	27	100
Ash	16	56	15	13	100

第 3 表 BHC の加熱による各異性体の生成量

Table 3. Amounts of BHC isomers obtained by heating each BHC isomer

Isomer heated	Isomer produced (ng)				
	α	β	γ	δ	Total
α -BHC	(158)	159	148	41	506
β -BHC	116	(317)	152	43	628
γ -BHC	148	136	(178)	22	484
δ -BHC	112	113	147	(110)	482
Average	125	136	149	36	446

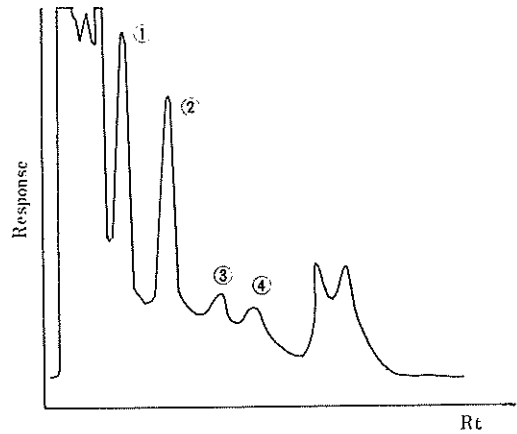
() : This value was amount of undecomposition compound.

す。その百分率を第 2 表に示す。煙では $\gamma > \beta > \delta > \alpha$ 、灰分で $\beta > \alpha \approx \gamma \approx \delta$ 、たばこで $\beta > \gamma \approx \delta \approx \alpha$ の順となっている。たばこの燃焼中に分解し、その組成が変化し、異性体の転化もおこることが予想された。

3. BHC の加熱による他の異性体への転位

たばこの燃焼中に異性体の転化が予想されたので、これを検討した。実験方法 1 にしたがって各 BHC を $1 \mu\text{g}$ 蒸発皿にて加熱した。その結果を第 3 表に示す。それぞれ相互に転位していることを認めた。 α -BHC の実験例のガスクロマトグラムを第 2 図に示す。また分解生成物として、1, 2, 4-および 1, 2, 3-トリクロルベンゼンも認められた。

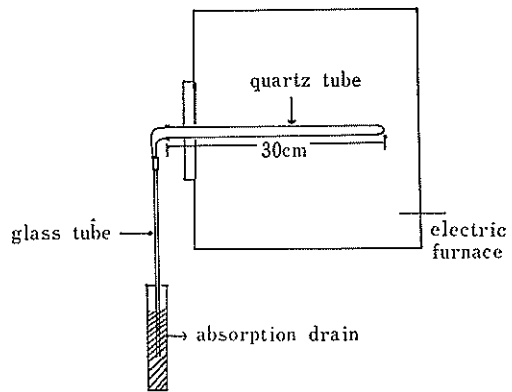
BHC の熱分解と異性化については金属と反応することによるトリクロルベンゼンへの変化、金属アルミニウムとの加熱による異性体間転位が WHETSTONE²⁾ や諏訪内³⁾ らによって報告されている。蒸発皿には金属も含まれていることが予想されるので、さらにこのことを確認するために、石英ガラス中で金属を加えない場合を検討した。第 3 図の装置を用いて各 BHC ($1 \mu\text{g}$) を 550°C で加熱した。その結果各異性体とも分解し、また相互転



第 2 図 α -BHC の蒸発皿上での熱分解生成物のガスクロマトグラム

Fig. 2. Gas chromatogram of heat decomposition products of α -BHC on the evaporating dish

- ① : α -BHC, ② : γ -BHC,
- ③ : β -BHC, ④ : δ -BHC



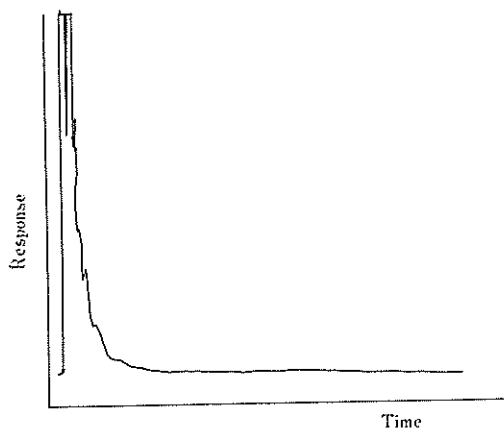
第 3 図 熱分解装置

Fig. 3. Apparatus for heat decomposition

位をおこなうことを認めた。その 1 例として、石英管を用いた空気中のガスクロマトグラムと β -BHC のガスクロマトグラムを第 4, 5 図に示す。

要 旨

- (1) 市販たばこ中の BHC 各異性体が燃焼中に分解し



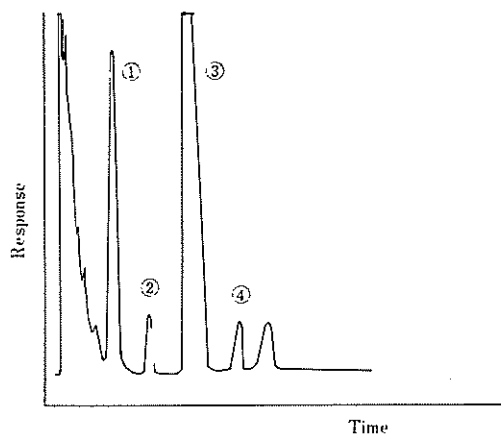
第4図 石英管を用いた空気中のガスクロマトグラム
Fig. 4. Gas chromatogram of blank sample in quartz tube

トリクロロベンゼンになり, また相互転位が起ることを認めた。

(2) 蒸発皿, 石英管中で金属を加えることなく, トリクロロベンゼンに分解し, また他の異性体に相互転位することを見出した。

文 献

1) 川原哲城・柰雅雄・中村広明: 本誌 No. 11: 59



第5図 β -BHC の石英管中の熱分解生成物のガスクロマトグラム

Fig. 5. Gas chromatogram of heat decomposition products of β -BHC in quartz tube

①: α -BHC, ②: γ -BHC,
③: β -BHC, ④: δ -BHC

(1971)

2) WHETSTONE, R. R.: J. Am. Chem. Soc. 75: 1768 (1953)

3) 諏訪内正名・守谷茂雄: 農業生産技術 No. 16: 9 (1967)

Summary

Degradation and Isomerization of BHC by Heating

By Tetuki KAWAHARA and Masao MOKU

The study on interconversion of BHC isomers was carried out using pure BHC isomers by heating.

It was found that α -, β -, γ -, and δ - isomers of BHC were isomerized by heating on the evaporating dish under atmospheric pressure at 260°C.

Under these conditions, α -BHC isomerized to β -, γ - and δ -BHC, and 1,2,4- and 1,2,3-trichlorobenzene.

However it was presumed that the evaporating

dish contained the metallic aluminum and iron and these metals had an effect on the isomerization of BHC, then using the quartz tube, pure α -BHC was isomerized to β -, γ - and δ -BHC under atmospheric pressure at 550°C and other BHC isomers were also isomerized.

This was found in cigarette that was interconverted by heating.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第17報 米の粉碎と抽出との関係について

川原 哲城・空 雅雄

穀類の残留分析をおこなう際は、粉碎の程度によって抽出率が異なる。武田¹⁾によると、玄米を粉碎し、こまかくする程、農薬の抽出率が高い。佐藤²⁾によると、粉碎した玄米からのサンプリングを正確にしなければ、分析値が異なる。また金沢³⁾によると、BHCは、白米よりぬかに集まり、白米に66%、ぬかに34%の分布をしている。著者ら⁴⁾も、玄米にBHCが含まれることを認めしたが、今回は、米の粉碎の程度とBHCの抽出との関係を検討し、2、3の知見を得た。

実 験

1. 粉碎方法

コーヒーマルを用いて、試料の粉碎を繰返し、約80%がそれぞれ、20~40、40~60、60~80、80メッシュ以上になるようにした。それより一定量を計りとり、供試試料とした(80メッシュ以上に粉碎するには、コーヒーマルだけでは困難であったので、乳鉢を使用した)。

2. 抽出方法

ソックスレー抽出：試料を円筒ろ紙にとり、アセトンを用いて8時間連続抽出した。

振とう抽出：厚生省で告示された米の農薬残留試験法に準じ、試料を500mlの分液ロートに入れ、ヘキサンで10分間抽出した。

高周波抽出：小型高周波洗浄器を利用した。アセトンを加えて60分間抽出した。

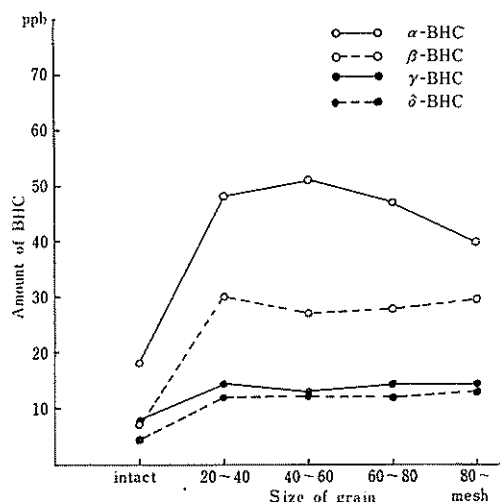
3. 分析法

抽出液を濃縮し、5gのフロリジルを詰めた内径1.5cm、長さ30cmのガラスカラムに濃縮液を通し、6%エチルエーテル含有n-ヘキサン100mlで流出する。流出液を濃縮後、5%OV-17/クロモソルブGを用いた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. 振とう抽出と粉碎粒径

玄米と白米では、異なった傾向が見られた。玄米では



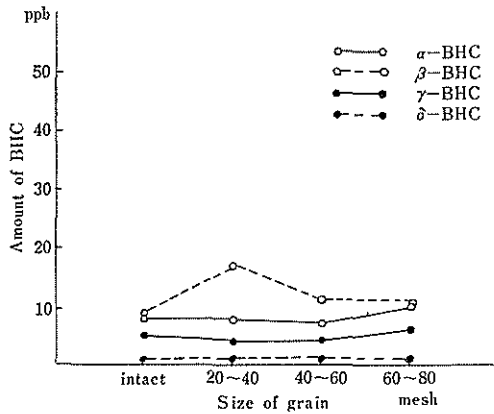
第1図 振とう抽出法による玄米の粉碎粒径別BHC検出量

Fig. 1. The amount of BHC isomers extracted by shaking method from crushed unpolished rice grain of varying size

α -BHCが、40~60メッシュで最高の検出量が得られたほかは、第1図に示すごとく粒径が小さくなるにしたがって検出量は、わずかに多くなる傾向を示した。検出量は、 $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ の順になっている。とくに粉碎しない場合は抽出量が少ない。20~40メッシュ区と80メッシュ以上区との差は小さい。白米では、 β -BHCの20~40メッシュ区で高い検出量が得られたが、その他のBHC異性体は、第2図に示すごとく粒径が小さくなるにしたがって、検出量は多くなる傾向を示している。検出量としては、 $\beta > \alpha > \gamma > \delta$ の順となり、 α 、 β -の検出量の順位が玄米と入れかわっている。また粉碎しない区と粉碎した区との検出量の差は、玄米に比べて小さい。

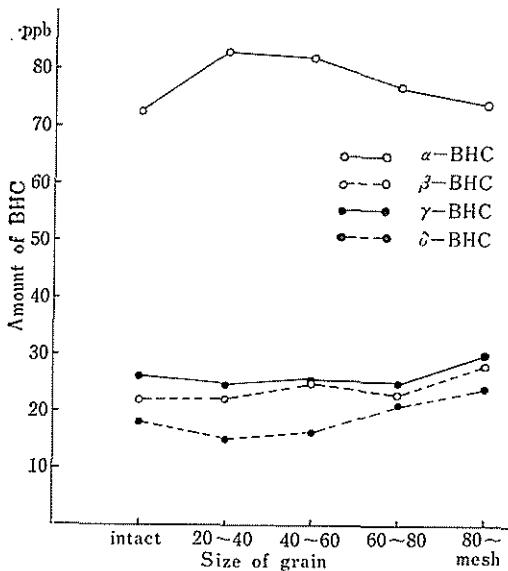
2. ソックスレー抽出と粉碎粒径

ソックスレー抽出でも玄米と白米では異なった傾向が



第2図 振とう抽出法による白米の粉碎粒徑別BHC検出量

Fig. 2. The amount of BHC isomers extracted by shaking method from crushed polished rice grain of varying size

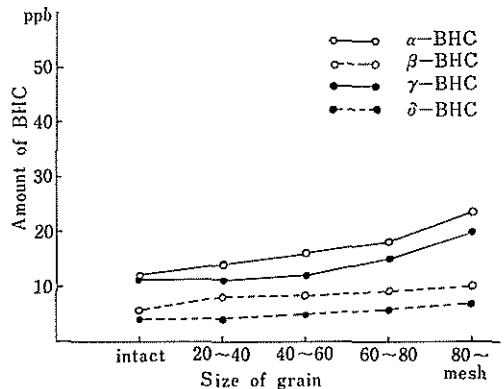


第3図 ソックスレー抽出法による玄米の粉碎粒徑別BHC検出量

Fig. 3. The amount of BHC isomers extracted by soxhlet method from crushed unpolished rice grain of varying size

見られた。玄米では、振とう抽出と同じ傾向を示し、α-BHCが20~40メッシュ区で最高の検出量が得られたほかは、第3図に示すごとく、粒徑が小さくなるにしたがって検出量は多くなる傾向を示している。検出量は、 $\alpha > \gamma > \beta > \delta$ の順で、振とう抽出の場合とは、 γ -と β -の

順位が入れかわっている。これは振とう抽出の溶媒であるn-ヘキサンに、より脂溶性のβ-BHCがとけやすいためと思われる。また粉碎しない区も、粉碎区とあまり差はみられず、β-, γ-, δ-では80メッシュ以上区の抽出がよいようであった。白米では、いずれのBHC異性体も粒徑が小さくなるにしたがって、検出量は増す傾向を示し、α-, γ-では80メッシュ以上区の検出量が多かった(第4図)。検出量は、 $\alpha > \gamma > \beta > \delta$ の順であり、振とう抽出の白米の場合と異なるのは溶媒の差によると思われる。



第4図 ソックスレー抽出法による白米の粉碎粒徑別BHC検出量

Fig. 4. The amount of BHC isomers extracted by soxhlet method from crushed polished rice grain of varying size

3. 抽出法の比較

振とう法にはn-ヘキサンを、ソックスレー法にはアセトンを抽出溶媒として用いた。

玄米の場合、それぞれの区の振とう抽出を1.00としたときのソックスレー抽出による粒徑別の値を第1表に示す。β-BHCの粉碎区を除いたすべての区で、ソックスレー抽出の方が抽出率が高いことがわかった。とくに粉碎しない区では4倍、その他の区では1.7倍で、粒徑が小さくなるにしたがって、抽出率は僅かに増す傾向を示した。

第1表に準じ、白米の場合を第2表に示す。β-BHCを除いたすべてのBHCで、ソックスレー抽出の方が抽出率が高いことがわかった。粉碎しない区は2.1倍、その他の区は2.1~2.8倍で、玄米同様粒徑が小さくなるにしたがって抽出率が増した。また玄米では、α-は2.5倍、γ-は2.1倍、δ-は2.1倍、白米では、α-は1.8倍、γ-は2.6倍、δ-は4.8倍であるが、玄米と白米で傾向を異にして

第1表 ヘキサン-振とう抽出法による値を1としたときのアセトン-ソックスレー抽出法の値(玄米)

Table 1. The ratio of the results obtained by acetone-soxhlet method to those obtained by hexane shaking method. (unpolished rice)

BHC \ mesh	Intact	20~40	40~60	60~80	80~	Average
α -BHC	5.95	1.73	1.61	1.64	1.85	2.56
β -BHC	1.69	0.73	0.93	0.82	0.93	1.02
γ -BHC	3.28	1.79	1.92	1.79	2.14	2.18
δ -BHC	4.50	1.25	1.33	1.75	1.85	2.14
Average	3.86	1.38	1.45	1.38	1.69	1.98

第2表 ヘキサン-振とう抽出法による値を1としたときのアセトン-ソックスレー抽出法の値(白米)

Table 2. The ratio of the results obtained by acetone-soxhlet method to those obtained by hexane shaking method. (polished rice)

BHC \ mesh	Intact	20~40	40~60	60~80	Average
α -BHC	1.50	1.78	2.29	1.80	1.84
β -BHC	0.67	0.47	0.73	0.90	0.69
γ -BHC	2.40	2.75	3.00	2.50	2.66
δ -BHC	4.00	4.00	5.00	6.00	4.75
Average	2.14	2.25	2.76	2.80	2.49

第3表 高周波抽出法によるBHCの抽出

Table 3. The analytical values of BHC isomers obtained by ultrasonic-wave extracting method (ppb)

Sample	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC
Unpolished rice	34 (1.89)	9 (1.46)	14 (1.75)	7 (1.75)
Polished rice	10 (1.25)	4 (0.44)	7 (1.20)	1 (1.00)

Values () are ratio of the results obtained by ultrasonic-wave extracting method to those obtained by shaking method.

いるのは、ぬかに含まれるBHCの残留の影響が大いと思われる。

4. 高周波抽出

操作を簡便にするため、高周波抽出法の可能性を検討し、振とう抽出法と比較した。試料は粉碎をおこなわないものを用いた。その結果を第3表に示す。

玄米の場合、振とう抽出区よりも抽出率が高く、約1.7倍であったが、白米の場合は低く(とくに β -は低い)、1~1.2倍にすぎなかった。

要 旨

玄米、白米中のBHCの残留量について、抽出方法、溶媒の種類、粉碎の程度を変えて、抽出量について検討した。

(1) β -BHCはヘキサン-振とう抽出法が良好であったが、その他は、アセトン-ソックスレー抽出法が良好であった。

(2) 振とう抽出では、玄米の α -区と白米の β -区を除けば、小さく粉碎するほど抽出量は増す傾向を示した。

(3) ソックスレー抽出では, 玄米の α -区を除けば, 小さく粉碎するほど抽出量は増す傾向を示した。

(4) 粉碎を行わず, 試料をそのまま処理する高周波抽出法では, 白米の場合に β -区を除けば, 振とう抽出よりよい結果が得られた。

文 献

- 1) 武田明治: 私信
- 2) 佐藤六郎: 私信
- 3) 金沢 純: 農業技術研究所報告 C No. 25 : 109 (1971)
- 4) 川原哲城・高沼重義・中村広明: 本誌 No. 11 : 136 (1971)

Summary

Relation between Size of Grinded Rice and Extraction Efficiency of BHC

By Tetuki KAWAHARA and Masao MOKU

The study on kind of method and size of grinded rice concerning extraction of BHC in the polished and unpolished rice grain was carried out.

Acetone-soxhlet extracting method was most adaptable to α -, γ - and δ -BHC residue analyses and hexane-shaking extracting method was adaptable to β -BHC.

In acetone-soxhlet extracting method, α -BHC in unpolished rice of 20~40 mesh in size was most extractive but other BHC isomers were extractive

in inverse proportion to the size of rice.

In hexane-shaking extracting method, α -BHC in unpolished rice of 40~60 mesh in size and β -BHC in polished rice of 20~40 mesh in size were most extractive, but other BHC isomers were extractive in inverse proportion to size of rice.

The ultrasonic wave extractor was more extractive than hexane-shaking method for BHC isomers in rice grain except β -BHC in unpolished rice grain.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第18報 水田土壌中のBHCの実態

川原 哲城・松井 幹夫*・中村 広明

BHCは稲の害虫防除に広く使用されてきたが、自然環境の汚染¹⁾や牛乳中への β -BHCの混入のため、水稲に使用しないことになった。しかし土壌中におけるBHCの消失は遅く、EDWARDS²⁾によると、 γ -BHCの消失には3~10年かかるという。したがって土壌に残留するBHCが水稲に吸収され問題になろう。この意味から土壌中のBHCの実態を土壌と土性の両面から調べた。本報は第10報³⁾(稲わら中のBHC)の続報であり、試料採取場所も第10報と同様である。

実験材料および方法

1. 試料

I 県(九州)、II 県(山陽)、III 県(東北)の表層(0~20

cm)、心土(20cm以下)に分け、昭和45年にBHCを散布した区(1, 2区)、44年にBHCを多用し、45年に稲を栽培した区(3, 4区)、同様に少用した区(5, 6区)に分けた。

2. 分析法

土壌中の有機塩素殺虫剤の分析法⁴⁾によった。

結果および考察

1. 土壌残留量の実態

BHCの土壌中の残留量を表層は第1表に、心土は第2表に示す。表層の方が心土より残留量が多い。表層、心土とも β -BHCが多く、次いで α - γ - δ -BHCの順であった。また α -、 δ -BHCはIII 県>II 県>I 県、 β -、 γ -

第1表 水田表層(0~20cm)中のBHC残留量

Table 1. Residues of BHC in surface layer of paddy soil (ppm)

	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	α/γ	β/γ	δ/γ	
Prefecture I	1	0.023	0.036	0.009	0.025	2.56	4.00	2.78
	2	0.097	0.430	0.042	0.006	2.31	10.24	0.14
	3	0.080	0.313	0.023	0.024	3.48	13.61	1.04
	4	0.037	0.188	0.022	0.021	1.68	8.55	0.96
	5	0.008	0.059	0.004	0.002	2.00	14.75	0.50
	6	0.007	0.050	0.006	0.003	1.17	8.33	0.50
Prefecture II	1	0.028	0.133	0.006	0.022	4.67	22.17	3.67
	2	0.148	0.157	0.014	0.017	10.57	11.21	1.21
	3	0.088	0.287	0.038	0.014	2.32	7.42	0.37
	4	0.011	0.048	0.003	0.038	3.67	16.00	12.67
	5	0.009	0.018	0.004	0.001	2.25	4.50	0.10
	6	0.016	0.026	0.005	0.012	3.20	5.20	2.40
Prefecture III	1	1.034	0.720	0.063	0.050	16.41	11.43	0.79
	2	0.214	0.183	0.007	0.027	30.57	26.14	3.86
	3	0.040	0.060	0.040	0.017	1.00	1.50	0.43
	4	0.018	0.050	0.071	0.004	0.25	0.70	0.06
	5	0.126	0.294	0.024	0.036	5.25	12.25	1.50

* 福岡県農業試験場

第2表 水田心土(20cm以下)中のBHC残留量
Table 2. Residues of BHC in subsoil of paddy soil
(ppm)

	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	α/γ	β/γ	δ/γ	
Prefecture I	1	0.002	0.014	0.003	0.001	0.72	4.24	0.40
	2	0.006	0.032	0.007	0.001	0.86	4.82	0.14
	3	0.006	0.051	0.005	0.006	1.32	10.73	1.30
	4	0.010	0.045	0.005	0.014	2.07	9.06	2.81
	5	0.003	0.024	0.004	0.001	0.66	5.64	0.18
	6	0.005	0.014	0.007	0.001	0.66	2.04	0.10
Prefecture II	1	0.006	0.015	0.005	0.001	1.18	3.14	0.29
	2	0.011	0.033	0.006	0.006	1.79	5.54	0.98
	3	0.004	0.003	0.004	0.005	1.06	0.76	1.31
	4	0.002	0.003	0.004	0.005	0.62	0.75	0.11
	5	0.002	0.002	0.003	0.001	0.82	0.73	0.25
	6	0.003	0.078	0.003	0.001	1.02	23.09	0.21
Prefecture III	1	0.009	0.024	0.006	0.005	1.40	3.84	0.77
	2	0.292	0.377	0.027	0.201	10.70	13.80	7.44
	3	0.006	0.003	0.006	0.004	0.97	0.55	0.60
	4	0.004	0.074	0.005	0.009	0.71	14.83	1.79
	5	0.016	0.005	0.009	0.014	1.75	0.54	1.53

BHC はⅢ県>Ⅰ県>Ⅱ県であった。Ⅰ県では表層、心土とも β -> α -> γ -> δ -BHC, Ⅱ県では表層が β -> α -> δ -> γ -BHC, 心土は β -> α -> γ -> δ -BHCの順である。Ⅲ県は表層が α -> β -> γ -> δ -BHC, 心土が β -> α -> δ -> γ -BHCの順であり、いずれも β -BHCの残留量が多く、次いで α -BHCが多い。このことは α -BHCが原体中に β -BHCより多く含まれている点からみて、 α -は β -BHCより消失の早いことを示す。この結果は如地⁵⁾、山地⁶⁾の場合と同じ傾向である。

2. 散布量と土壤残留量の関係

表層のBHC残留量はⅠ県、Ⅱ県とも5、6区が少ない。Ⅲ県では1、2区がとくに多くなっている。心土のBHC残留量はⅠ県は3、4区が多いが、Ⅱ県は1、2区が最も多く、3、4区が次に多く、5、6区が少ないというはっきりした傾向を示した。Ⅲ県では1、2区が多い。

3. γ -BHCと各異性体との割合

γ -BHCを基準にとるとBHC工業原体は β/γ が0.63, α/γ が4.44, δ/γ が0.53で表される。表層はⅠ県で試料間の差が小さく、Ⅱ県ではこれに次ぎ、Ⅲ県では差が大きい、土壤では β/γ が1~26で、 γ -BHCに比べて β -BHCの消失が少なく、残留が多いことがわかる。 α/γ は0.3~31と試料間の差があり、消失の早い地区(Ⅰ県)と遅い地区(Ⅱ県、Ⅲ県)がある。 δ/γ は0.1~13とかなり試料

によって異なる。心土では、表層に比べて、各割合のひらきは少なく、このことは土壤中の残留量が少ないためであろう。 α/γ は各県ともかなりそろっており、0.62~1.78($\neq 1.00$)、 β/γ は0.54~2.3である。 δ/γ は0.10~7.3で表層と同じく、試料による差がかなり大きい。

4. 土性と残留量

以上の結果は土性の異なる試料を総括したものであるが、Ⅰ、Ⅱ県について土性別に検討すると、つぎの通りである。土性は砂壤土、壤土、埴壤土、埴土(土性粘による)の4段階である。第3表に表層、第4表に心土についてまとめた結果を示す。表層の α -、 γ -、 δ -BHCの残留量は埴土>埴壤土>壤土>砂壤土の順であり、 β -BHCは埴壤土>埴土>砂壤土の順で粘土含量の多い土壤に残留量が多い。心土には土性間の差が見られない。埴土で表層より少ないのは表層に吸着され、心土に溶脱しないためであり、砂壤土では心土にも比較的多く含まれるのは表層への吸着が少なく、心土に溶脱する結果であろう。Edwards⁷⁾らはリンデンやアルドリンについて粘土の多い土壤に吸着されやすく、溶脱が少ないと述べているが、その点は一致している。

5. 腐植と残留量

埴壤土について、腐植含量とBHC残留量の関係を検討した。その結果を表層については第5表に、心土につ

第 3 表 BHC 残留量と表層の土性との関係

Table 3. Relation of residues of BHC and type of surface layer (ppm)

	n	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	Total
Sandy loam	1	0.007	0.050	0.006	0.003	0.066
Loam	3	0.022	0.113	0.017	0.016	0.168
Clayey loam	5	0.072	0.248	0.027	0.018	0.365
Clay	3	0.085	0.090	0.029	0.019	0.222

第 4 表 BHC 残留量と心土の土性との関係

Table 4. Relation of residues of BHC and type of subsoil (ppm)

	n	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	Total
Sandy loam	3	0.0055	0.0210	0.0058	0.0021	0.0354
Loam	3	0.0069	0.0290	0.0058	0.0061	0.1021
Clayey loam	4	0.0078	0.0198	0.0061	0.0082	0.0420
Clay	2	0.0029	0.0439	0.0041	0.0051	0.0559

第 5 表 BHC 残留量と表層の腐植との関係

Table 5. Relation of residues of BHC and humus content in surface layer of paddy soil

(ppm)

Humus content (%)	n	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	Total
0	0	—	—	—	—	—
0~2	3	0.065	0.255	0.028	0.019	0.366
2~10	3	0.019	0.080	0.011	0.010	0.120
10~20	4	0.066	0.202	0.023	0.022	0.313

第 6 表 BHC 残留量と心土の腐植との関係

Table 6. Relation of residues of BHC and humus content in subsoil of paddy soil (ppm)

Humus content (%)	n	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	Total
0	5	0.0036	0.0211	0.0033	0.0021	0.0300
0~2	3	0.0032	0.0061	0.0029	0.0013	0.0134
2~10	0	—	—	—	—	—
10~20	4	0.0078	0.0199	0.0061	0.0082	0.0420

いては第6表に示す。表層, 心土ともにBHC残留量は腐植含量の10~20%区>0~2%区>2~10%区の順となった。なお微生物は腐植の多い土壤に多く, MAGRAE⁸⁾らによるとBHCが微生物によって分解されるので, 微生物の作用も働いているかもしれない。

要 旨

(1) I 県(東北), II 県(山陽), III 県(九州)の水田土壤の表層(0~20cm)と心土(20cm以下)についてBHC残留の実態を調べた。

(2) BHCは表層に多く残留し, 心土へは溶脱の少ない農薬である。

(3) 異性体についてみると残留量は表層, 心土とも β -> α -> γ -> δ -BHCの順であった。

(4) 散布量の少ない方が土壤残留が少ないようである。

(5) 土壤に残留する β -と γ -BHCの比(β/γ)はBHC工業原体の比(β/γ)より大きく, β -BHCの残留性が

大きいことを示している。

(6) 粘土含量の多い土壤にBHCの残留量が多い。

(7) 腐植の多い土壤にBHCの残留量が多い。

文 献

- 1) 立川涼・脇本忠明・小川恒彦:食品衛生学雑誌 11:1(1970)
- 2) EDWARDS, C. A.: Residue reviews 13:83(1966)
- 3) 川原哲城・中村広明:本誌 No. 11:73(1971)
- 4) 川原哲城・李雅雄:本誌 No. 11:47(1971)
- 5) 川原哲城:植物防疫 25:362(1971)
- 6) 川原哲城・松浦邦昭・中村広明:本誌 No. 11:76(1971)
- 7) EDWARDS, C. A., BECK, S. D. and LICHTENSTEIN, E. P.: J. Econ. Ent. 50:623(1957)
- 8) MAGRAE, I. C., RAGHU, K. R. and CASTRO, T. F.: J. Agr. Food chem. 15:911(1967)

Summary

BHC in Soil of Paddy Field

By Tetuki KAWAHARA, Mikio MATSUI and Hiroaki NAKAMURA

The survey on the contamination of the surface soil (0~20cm) and the subsoil (below 20cm) by BHC in I prefecture (Kyushu), II prefecture (Sanyo) and III prefecture (Tohoku) was undertaken in 1969.

Residue level of BHC isomers in the surface soil was much higher than that in the subsoil. BHC seems to be the pesticide that very little move into the subsoil.

The content of four isomers of BHC in the soil

decreased in order of β -, α -, γ -, and δ -BHC.

There was no correlation between application and residue level of BHC, but BHC in the soil was less where application dosage of BHC was less in the previous years.

The rate of β -BHC to γ -BHC in the soil was higher than in the technical BHC. Residue level of β -BHC in the soil containing much clay and humus was much higher than in the soil containing less clay and humus.

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第19報 BHCの室温における消失

川原 哲城

農薬の残留分析を行なう場合に、作物の表面と内部にわけて分析することがある。この場合の表面の付着もしくは消失について基礎的な資料を得る目的で、BHCについて、室温における消失を測定した。実用的な資料を得るために供試材料として、各種製剤を試作した。

実験材料および方法

BHC製剤

粉剤：BHCの α -、 β -、 γ -、 δ -各異性体を等量(100mg)ずつ混合し、クレ-10gを混じて、粉碎して α 、 β 、 γ 、 δ -BHC等量混合粉剤を調製した。

乳剤：粉剤同様BHC各異性体を等量(500mg)混合し、アセトン2ml、乳化剤10mlを加えて、溶解せしめ、よくかく拌した。

水和剤：BHC各異性体等量(100mg)を混合しキャリア2gを加えて、乳鉢でよく粉碎した。

試験法

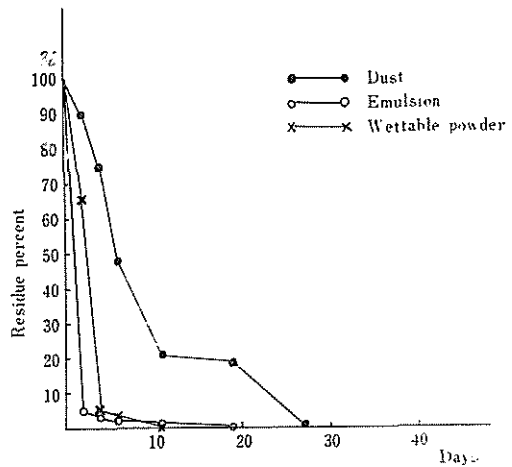
ペトリ皿(直径8.3cm)の面積は約54cm²である。粉剤3kg/10aを田畑の表面に平均に散布すると0.3mg/cm²となるので、これに近い値になるよう試料をペトリ皿に入れる。1枚のペトリ皿に粉剤はそのまま、乳剤、水和剤は水で50倍に希釈して1ml(純品にして1mg)をペトリ皿に均一になるように加える。雨をさけ、日光のさす室内におき一定期間後、試験に供した。

分析法

アセトン5mlで2回ペトリ皿を洗い、分液ロートに移し、次いで水40mlで洗って同様に分液ロートに移す。さらに飽和食塩水10mlを加え、n-ヘキサン20mlで2回抽出し、脱水後ガスクロマトグラフィー(ECD)で分析する。

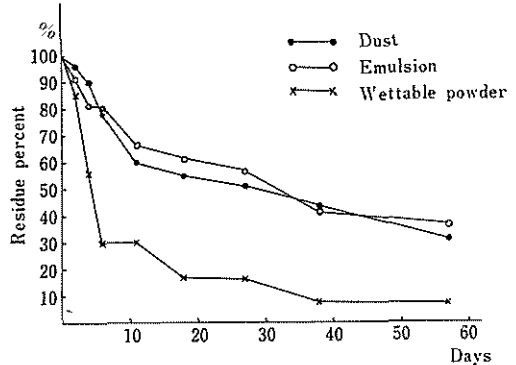
結果および考察

α -BHC： α -BHCの消失曲線を第1図に示す。50%消失に要する日数は、乳剤が1日、水和剤が2.5日、粉剤が5.8日であり、乳剤、水和剤、粉剤の順に遅く、90%



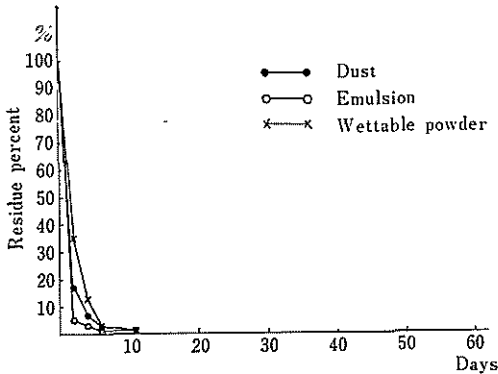
第1図 α -BHCの消失曲線

Fig. 1. Disappearance curves of α -BHC on Petridish



第2図 β -BHCの消失曲線

Fig. 2. Disappearance curves of β -BHC on Petridish

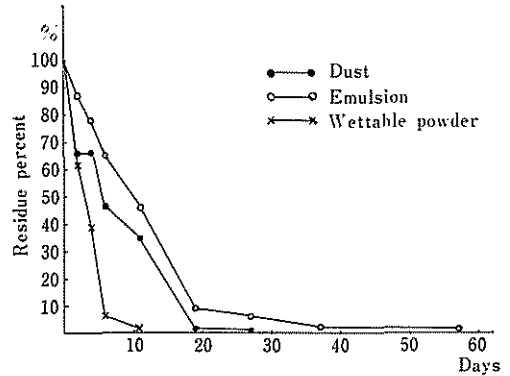
第3図 γ -BHC の消失曲線Fig. 3. Disappearance curves of γ -BHC on Petridish

消失に要する日数は乳剤が2日, 水和剤が4日, 粉剤が約23日であった。乳剤, 水和剤の消失は95%までは直線的であるが, それ以降はゆるやかである。粉剤では80%消失まで急で, それ以降はゆるやかになった。

β -BHC: β -BHCの消失曲線を第2図に示す。50%消失に要する日数は, 水和剤が4.5日, 粉剤が29日, 乳剤が32日で, BHC異性体の中では一番消失が遅いことを示す。水和剤は70%, 粉剤は40%, 乳剤は35%が消失してから, 消失曲線はゆるやかになる。

γ -BHC: 消失曲線を第3図に示す。50%消失に要する日数は, 乳剤が1日, 粉剤が1.2日, 水和剤が1.5日とBHC異性体の中では最も早く, 90%消失に要する日数は, 乳剤が1.8日, 粉剤が3.3日, 水和剤が4.5日で, 乳剤, 粉剤, 水和剤の順に消失は遅い。乳剤は95%, 粉剤, 水和剤は90%消失してからはゆるやかになる。

δ -BHC: 消失曲線を第4図に示す。50%消失に要する日数は水和剤が3日, 粉剤が5.2日, 乳剤が9.8日である。90%消失に要する日数も水和剤5.8日, 粉剤17

第4図 δ -BHC の消失曲線Fig. 4. Disappearance curves of δ -BHC on Petridish

日, 乳剤19日であり, 水和剤の消失が早い。水和剤は95%, 粉剤は98%, 乳剤は90%消失してからはゆるやかになる。

要 旨

(1) ペトリ皿を用いた室内試験により, BHC各異性体の消失について調べた。消失の理由には, 日光(紫外線)による分解とBHC自身の揮散とが考えられる。揮散性の高い α -, γ -, δ -異性体は早く消失し, β -異性体の消失は遅かった。

(2) 製剤について比較すると, α -BHCは乳剤, 水和剤, 粉剤, β -BHCは水和剤, 粉剤, 乳剤, γ -BHCは乳剤, 粉剤, 水和剤, δ -BHCは水和剤, 乳剤, 粉剤の順に消失がおそく, 全般的に粉剤の消失が遅いほかに一定の傾向はみられなかった。

(3) 消失曲線は作物体や水中の農薬残留量の減少と同様, 日数を経るにしたがってゆるやかになった。

Summary

Disappearance of BHC on Petridish in Room

By Tetuki KAWAHARA

The study was carried out on the disappearance of BHC isomers in the formulations on Petridish in the room temperature.

It was presumed that the factors of disappearance of BHC were decomposition by sun light (ultraviolet rays) and evaporation of BHC itself.

α -, γ - and δ -BHC on Petridish disappeared rapidly but β -BHC disappeared slowly.

The disappearance speed of BHC in the formulations was slow in α -BHC in the order of emulsifiable concentrate, wettable powder and dust, in

β -BHC wettable powder, dust and emulsifiable concentrate, in γ -BHC emulsifiable concentrate, dust and wettable powder, and in δ -BHC wettable powder, dust and emulsifiable concentrate.

There was no general tendency among the formulations but disappearance of BHC in the dust formulation was slow in general.

The disappearance curve of BHC was slow with days as same as that of residue in the crop and in water.

メ モ

力価 (Potency)

抗生物質の力価は生物活性の強さをいい、その活性量を原則として重量 (μg , mg , または g) であらわす。しかし、化学的に純品が得られない場合には生物学的単位 (unit) を用いている。したがってカスガマイシン塩酸塩 ($\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) の力価 $860 \mu\text{g}/\text{mg}$ とは、 1 mg 中にカスガマイシンの遊離塩基 ($\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$) としての力価が $860 \mu\text{g}$ 、残りの $140 \mu\text{g}$ は塩酸および結晶水であることをあらわしている。またポリオキシンD 250 Ps 単位/ g とは 1 g 中にイネ紋枯病菌 (*Pellicularia sasakii*) を用いた力価試験でポリオキシンDとしての生物活性量が 250 単位含まれていることをあらわしている。なお医薬関係では重量単位に mcg (microgram, 10^{-6}g) を用いている例も多いが、農薬では μg に統一している。

作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第20報 BHCの水中での消失

川原 哲 城

著者¹⁾はさきに水中の γ -BHCの1週間における消失について報告したが、今回はさらに長期にわたるBHCの消失について検討した。

試 験

1. 水：小平市の水道水。
2. 容器：1000 ml 無色広口ガラスびん（開放したまま使用する）。
3. 供試農薬：BHC（ α , β , γ , δ -異性体）の純品を0.01, 0.1, 1, 5 ppmになるように水道水に溶解した。
4. 試験期間：自然光線を受け、雨水がかからないテラスの下に供試水を保存し、隔日に減少した水を補いながら7日後、15日後、48日後に採水し分析に供した。8月24日に試験を開始し、8月31日、9月7日、10月11日に採水した。

結果および考察

1. α -BHC

消失の傾向を残存率で示したのが第1図である。0.01~5 ppmでは500倍の濃度差があるが、半減期は各濃度とも4~6日であり、濃度に関係しなかった。48日後には残存率は0.3%以下となった。消失は早い方である。

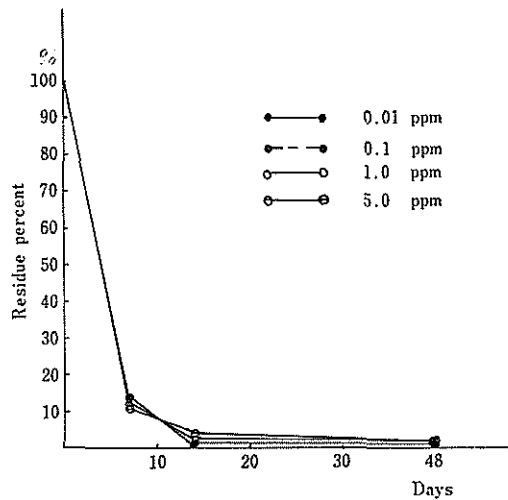
2. β -BHC

残存率を第2図に示すが、 α -BHCの場合と異なる。半減期は0.01ppm区で7.5日、0.1ppm区で9日、1ppm区で5.5日、5 ppm区で4.5日であり、濃度が高い程残存率が低くなっている。48日後の残存率は5 ppm区で16%、その他の区では33~36%で消失は遅い方である。

3. γ -BHC

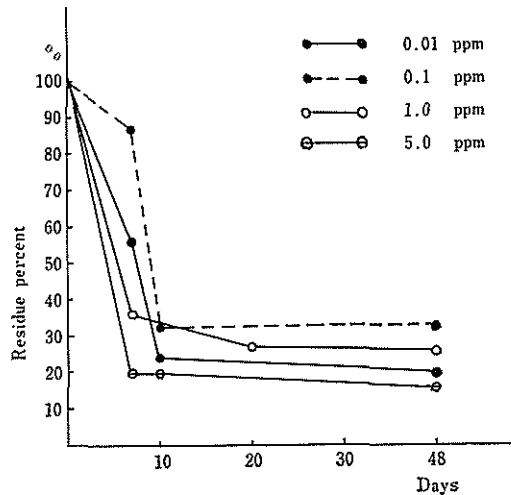
0.01~1ppm区の残存率は α -BHCと同じ傾向を示したが、5 ppm区は異なる傾向を示した(第3図)。

0.01~1ppmの区の半減期は5日であるが、5 ppmでは11日である。48日後の残存率は5%以下で消失は早い方である。



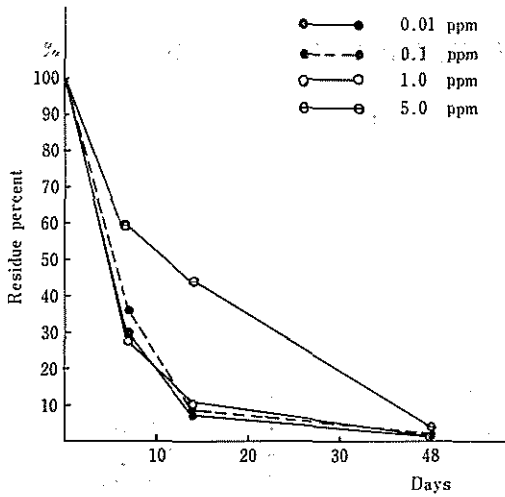
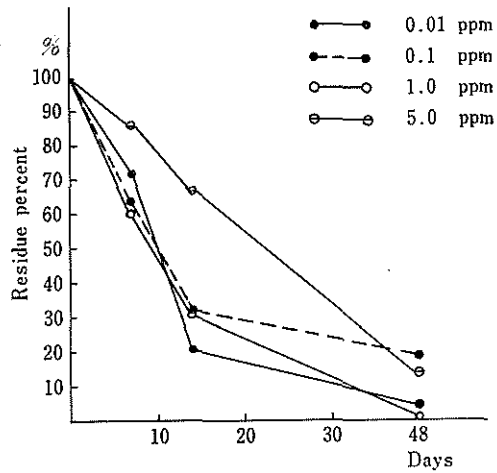
第1図 α -BHCの残存率

Fig. 1. Residue percent of α -BHC in water



第2図 β -BHCの残存率

Fig. 2. Residue percent of β -BHC in water

第3図 γ -BHC の残存率Fig. 3. Residue percent of γ -BHC in water第4図 δ -BHC の残存率Fig. 4. Residue percent of δ -BHC in water4. δ -BHC

δ -BHC は他の異性体と異なり、区により傾向がまちまちである(第4図)。半減期は0.01~1ppm区では約10日であるが、5ppm区では22日になる。また48日後の残存率は0.01ppm区で5.6%, 0.1ppm区で19%, 1ppm区で0.19%, 5ppm区で21%あり、消失は遅い方である。

要 旨

BHC各異性体の純品を濃度別に水に溶かし、1000ml 広口無色ガラスびんに貯へ、日光があたり、雨のかからないテラスの下に放置して、水中における消失を測定した。

(1) 消失は α 、 γ 、 β = δ -BHCの順におそく、48日後に α -BHCはほとんど消失し、 β -BHCは20~40%残存する。

(2) α -BHCは0.01~5ppmで、濃度に関係なく残存率は同じで、7日後に10%である。

(3) β -BHCは濃度が低くなるにしたがって残存率が高く、0.01ppm区は7日後に55%である。

(4) γ -BHCについては5ppm区を除けば、 α -BHCと同じ傾向を示した。

(5) δ -BHCについては残存率と濃度との間には一定の傾向がみられなかった。

(6) 半減期は α -BHCで4~6日、 β -BHCで4.5~9日、 γ -BHCで5~11日、 δ -BHCで10~20日となり、 δ -BHCは遅い。

文 献

- 1) 川原哲城・伊東富士雄：本誌 No. 7: 35 (1967)

Summary

Disappearance of BHC Isomers in Water

By Tetuki KAWAHARA

After pure BHC isomers were dissolved in the water in several concentrations, they were stored in colorless wide-mouthed glass bottles and then kept under the sunlight but not exposed to the rain.

The disappearance of BHC in the solutions was determined. The disappearance of BHC isomers in the water decreased in order of α -, γ -, β - and δ -BHC. α -BHC in the water almost disappeared but about 20~40% of initial concentration of β -BHC was remained after 40 days.

The rate of residue of α -BHC in the concentrations of 0.01~5 ppm in the water was the same regardless of initial concentration of α -BHC in the

test period and it was 10% after 7 days. The rate of β -BHC residue in the water increased in inverse proportion to the initial concentration of β -BHC in the water, and it was 55% in 0.01 ppm plot 7 days after. The rate of γ -BHC residue was the same as α -BHC except in 5 ppm plot, however, the rate of δ -BHC residue in the water showed no correlation to initial concentration in the water.

The half life of concentration was 4~6 days in α -BHC, 4~9 days in β -BHC, 5~11 days in γ -BHC and 10~22 days in δ -BHC, respectively. Disappearance of δ -BHC was slow.

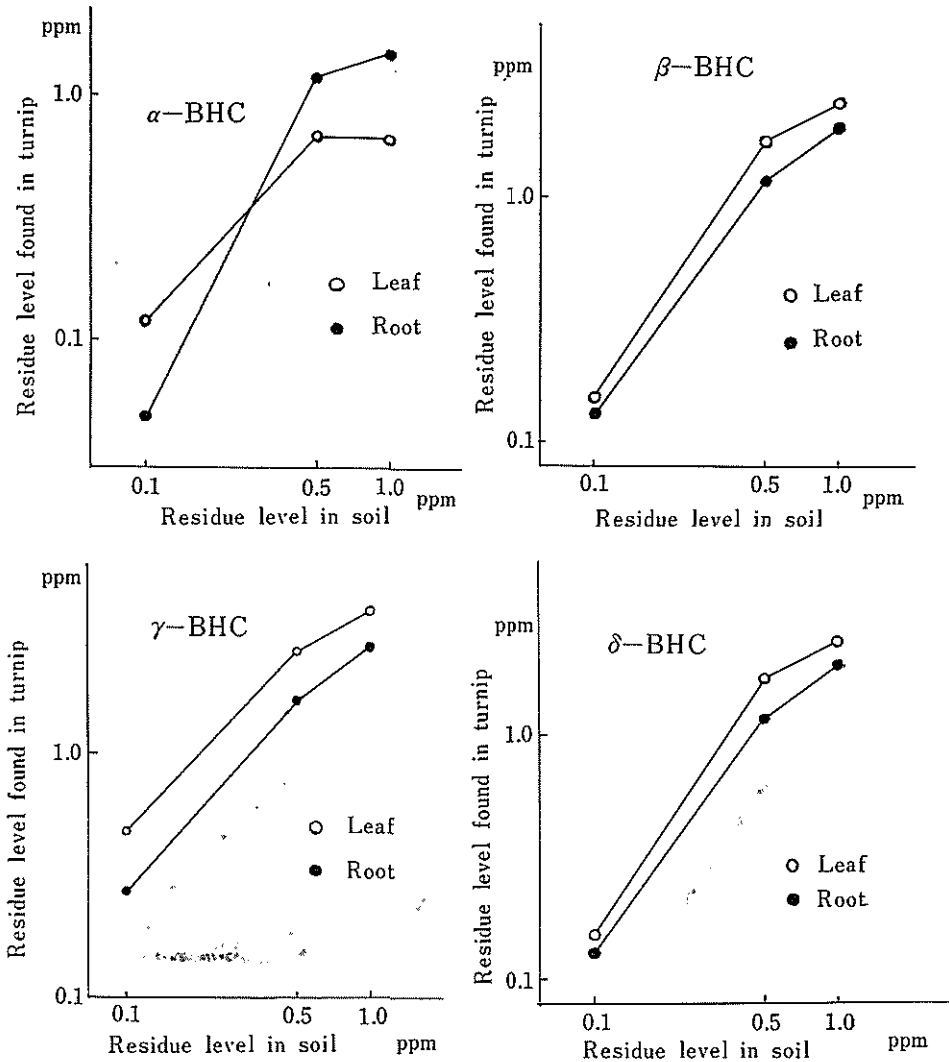
作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究

第21報 かぶによる有機塩素剤の吸収

川原 哲城・中村 多喜子*

すでに前報¹⁾において、かぶによりBHC、エンドリン、ディルドリン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキ

サイドが吸収されることを認めた。今回は土壌中の農薬の量とかぶの吸収量との関係を明らかにするため、モデ



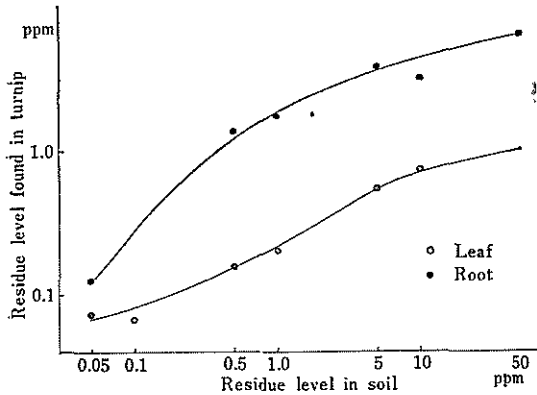
第1図 BHCの吸収曲線
Fig. 1. Absorption curve of BHC

* 千葉県農業試験場

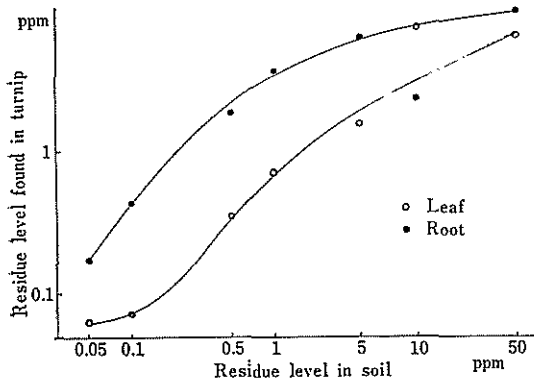
ル試験を行なったので、その結果について報告する。

試験条件

土壌：日本植物防疫協会研究所圃場（東京都小平市）の心土（表層より1m下の土壌），火山灰土壌
 ポット：5万分の1αワグネルポット，土壌量 2.5kg
 供試作物：金町小かぶ
 供試農薬：純品を50, 10, 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05ppm になるように（50, 10ppm 区はそのまま，5 ppm 以下の区はアセトン溶液にして）土壌に均一に混合した。
 栽培：昭和46年5月28日に播種し，7月16日に収穫した。その間温室において隔日に給水した。試験は2連制，個体数は1ポット当り4個である。



第2図 エンドリンの吸収曲線
 Fig. 2. Absorption curve of endrin



第3図 ディルドリンの吸収曲線
 Fig. 3. Absorption curve of dieldrin

結果および考察

収穫日（薬剤施用後49日）のかぶの根部和葉部の吸収量を第1図（BHC），第2図（エンドリン），第3図（ディルドリン），第4図（ヘプタクロル），第5図（ヘプタクロルエポキサイド）に示した。

いずれの薬剤も吸収が認められた。

1 濃度-吸収曲線

1.1 BHC

BHCの結果は第1図の通りである。BHCは土壌中の含量が増すにしたがって吸収量も増す。α-体は0.1 ppm 区では葉部の吸収量が多いが，0.5ppm 以上の区では根部の吸収量が多くなる。しかし，β-, γ-, δ-体ではいずれも葉部の方が根部よりも吸収量が多い。各異性体とも濃度-吸収曲線が0.5ppm をこえるとゆるやかになり，吸収量の増加割合がゆるやかになることを示す。

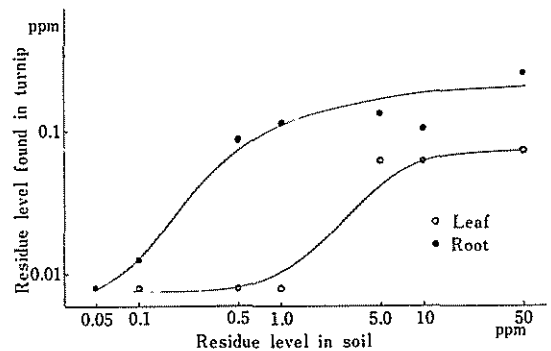
1.2 エンドリン

エンドリンの結果は第2図の通りである。エンドリンの土壌中の濃度が増加するにしたがって，吸収量も増す。根部が葉部より吸収量が多く，根部ではゆるやかな濃度-吸収曲線を示すが，葉部では前報⁷⁾のアルドリン同様，シグモイドの曲線を示し，0.05~0.1ppm 区の吸収量の増加が少なく，一方10ppm をこえると吸収量が増えなくなる。

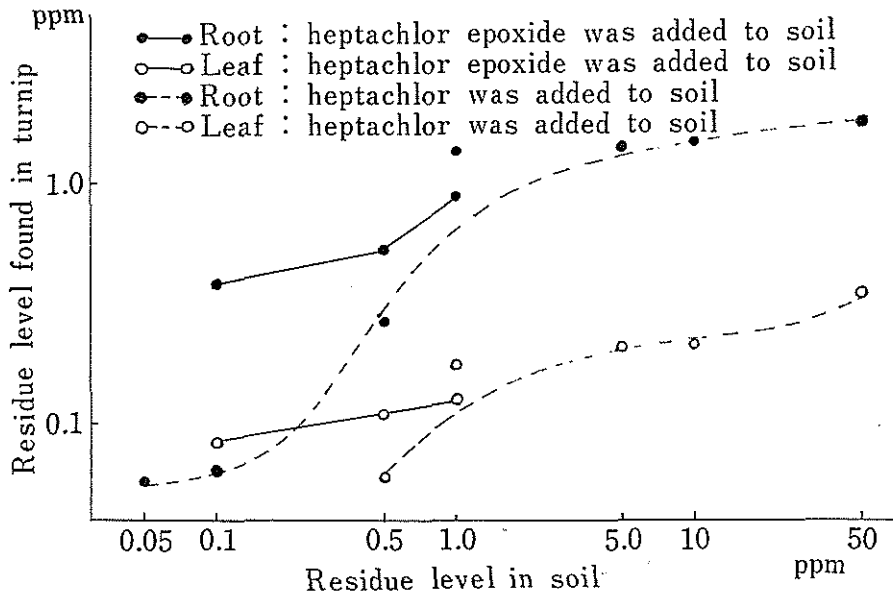
1.3 ディルドリン

ディルドリンの結果は第3図の通りである。土壌中の含量が増すにしたがって，吸収量も増す。根部が葉部より吸収量は大きく，その濃度-吸収曲線はエンドリンと同様の傾向を示した。

なお収穫したかぶにアルドリンを添加して，かぶ中の酵素によるディルドリン化の可能性を調べたが，ディル



第4図 ヘプタクロルの吸収曲線
 Fig. 4. Absorption curve of heptachlor



第 5 図 ヘブタクロルエポキシサイドの吸収曲線

Fig. 5. Absorption curve of heptachlor epoxide

第 1 表 かぶと土壤中の全量より計算した吸収率 (C法)

Table 1. Rate of pesticide amounts in turnip to pesticide amounts added to soil at seeding time (%)

Concentration of pesticide added to soil (ppm)	dieldrin		endrin		heptachlor		heptachlor epoxide		heptachlor plus heptachlor epoxide	
	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root
0.05	7.00	21.0	8.00	146	0.90	0.91	1.26	6.60	2.16	7.51
0.1	4.00	34.0	4.00	—	0.48	1.00	0.67	5.10	1.15	6.10
0.5	4.00	26.0	2.00	18.0	0.09	1.20	0.71	3.70	0.80	4.90
1.0	4.00	25.0	1.00	12.0	0.05	0.74	1.00	9.20	1.05	9.94
5.0	1.00	5.0	1.50	2.70	0.04	0.10	0.11	1.00	0.15	1.10
10.0	4.00	1.0	0.44	1.40	0.04	0.07	0.13	0.94	0.17	1.01
50.0	1.00	14.0	—	0.86	0.01	0.04	0.04	0.25	0.05	0.29

第 2 表 かぶと土壤中の全量より計算した吸収率 (C法)

Table 2. Rate of BHC isomer amounts in turnip to BHC isomer amounts added to soil at seeding time (%)

Concentration of BHC added to soil (ppm)	α		β		γ		δ	
	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root
0.1	3.50	2.00	5.30	6.80	14.0	10.8	4.40	5.2
0.5	7.00	16.10	11.30	11.80	27.2	23.1	17.8	12.5
1.0	3.60	9.30	9.60	9.20	21.1	17.4	13.3	12.4

第3表 播種時の土壌添加量より計算した吸収率 (B法)

Table 3. Rate of pesticide concentrations in turnip to pesticide concentrations added to soil at seeding time (%)

Concentration of pesticide added to soil (ppm)	dieldrin		endrin		heptachlor		heptachlor epoxide		heptachlor plus heptachlor epoxide	
	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root
0.05	128	368	144	256	16.0	16.0	22.4	116.8	38.4	132.8
0.1	72.0	440	68	—	8.0	12.8	11.2	65.6	19.2	78.4
0.5	70.4	388	30.4	272	1.6	17.9	12.0	55.4	13.6	73.3
1.0	70.4	375	20.4	180	0.8	11.2	17.4	139	18.2	150.2
5.0	30.4	135	10.8	76.0	1.34	2.64	4.12	28.4	5.46	31.0
10.0	72.0	23.5	7.2	21.6	0.62	1.04	2.10	14.9	2.72	15.9
50.0	12.9	19.4	—	12.4	0.15	0.54	0.51	3.60	0.66	4.14

第4表 播種時の土壌添加量より計算した吸収率 (B法)

Table 4. Rate of BHC isomer concentrations in turnip to BHC isomer concentrations added to soil at seeding time (%)

Concentration of BHC added to soil (ppm)	α		β		γ		δ	
	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root	Leaf	Root
0.1	120	50.0	180	170	480	270	150	130
0.5	136	209	220	174	532	340	348	232
1.0	67	146	177	143	390	272	247	193

ドリンは検出できなかった。これらの結果から、アルドリンを施用した畑のかぶから検出されるディルドリンは土壌中でアルドリンから変化したディルドリンを吸収したものである。

1.4 ヘプタクロルとそのエポキサイド

ヘプタクロルの結果は第4図の通りである。土壌中の含量が増すにしたがって吸収量も増す。根が葉部よりも吸収量は大きく、その濃度-吸収曲線は根部、葉部ともにシグモイドの曲線を示し、とくに低濃度における葉部でのヘプタクロルの吸収が少い。エポキサイドは土壌中でのヘプタクロルが酸化された化合物であるが、かぶの中にはヘプタクロルの10倍も含まれる。

またヘプタクロルエポキサイドの結果は第5図の通りである。葉部、根部ともエポキサイドをヘプタクロルよりよく吸収し、0.5ppm区では、葉部は0.1ppm、根部は0.5ppmである。

2. 吸収率

収穫期の作物の全吸収量を土壌に添加した全農薬量で除して100倍した値を吸収率 (C法²⁾) とし、第1表、第2表に示す。土壌中の濃度によって吸収率は異なり、一

般に根の吸収率が大きい。また化合物の種類によって吸収率が異なる。吸収率の大きいのはBHCであり、エンドリン、ディルドリンが中位で、ヘプタクロルとそのエポキサイドが少い。

収穫期の作物の濃度を土壌に添加した農薬の濃度で除して100倍した吸収率 (B法²⁾) を第3表、第4表に示す。

要 旨

かぶによる有機塩素剤 (BHC異性体、エンドリン、ディルドリン、ヘプタクロル、そのエポキサイド) の吸収をポット試験により検討した。

- (1) いずれの農薬もかぶにより吸収された。
- (2) 吸収量は土壌中の濃度が高くなるにしたがって多くなった。
- (3) 一般に吸収量は葉部よりも根部に多い。
- (4) 濃度-吸収曲線は化合物の種類により傾向が異なるが、エンドリン、ディルドリン、ヘプタクロルはシグモイドの曲線を示した。
- (5) 吸収率は化合物の種類により、また土壌中の農薬の濃度により異なる。

(6) 吸収率の大きい農薬はBHCで、エンドリン、ディルドリンが中位であり、ヘプタクロルとそのエポキシイドは小さい。

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) 川原哲城：本誌 No. 11:81 (1971)

文 献

Summary

Absorption of Chlorinated Hydrocarbons by Turnip Planted in Pot, and Their Translocation in the Plant.

By Tetuki KAWAHARA and Takiko NAKAMURA

The study was made on absorption of chlorinated hydrocarbons (BHC isomers, endrin, dieldrin, heptachlor and heptachlor epoxide) treated in soil by turnip planted in pot, and their translocation in the plant.

All kinds of tested hydrocarbons were absorbed by and translocated in turnip.

Amount of absorption by turnip increased proportionally with the amount of hydrocarbons in

soil. Residue amount was larger in root than in leaf. Each absorption curve of hydrocarbons differed and that of endrin, dieldrin and heptachlor showed sigmoid.

Rate of absorption by turnip differed by kinds of hydrocarbons and their concentrations in soil. BHC was absorbed the most, endrin and dieldrin the next followed by heptachlor and its epoxide.

オッシロポーラログラフによる数種類の カーバメート系農薬の残留分析法について

渡辺 孝弘・中村 広明

ポーラログラフはオッシロポーラログラフの開発により、分析操作が迅速になり、金属イオン、陰イオン、有機物質の分析対象も広範囲になり、また、感度も向上した。ポーラログラフによる農薬残留分析については我が国ではあまり研究例がないが、外国では多く発表されている。

カーバメート系農薬に関しては、作物中のNACについて GAJAN ら¹⁾が、NAC、ジメチラン、イソランおよびピロランについて EBERLE ら²⁾が、果実および野菜中のNACについて PORTER ら³⁾が発表している。その他に、BRAND ら⁴⁾や HALL ら⁵⁾の報告もある。

本報は PORTER ら³⁾のNACに関する分析法について、さらに実験条件など詳細に検討し、国産の数種カーバメート系農薬にもその適用の可能性を追求し、それをまとめたので報告する。

実験材料と方法

1. 試薬および溶液

アセトニトリル：蒸留する。

塩化メチレン：蒸留する。

氷酢酸（特級）

硫酸ナトリウム（無水）（特級）

フロリジル（100~200メッシュ、specially prepared reagent）

ハイフロスーパーセル（JOHNS-MANVILLE 製）

coagulating solution：塩化アンモニウム10gと85%リン酸 25ml を水で溶かし 1000ml にする。

亜硝酸ナトリウム（特級）：水で 1.0N にする。

水酸化カリウム（特級）：水で50% (w/v) にする。

カーバメート系農薬標準溶液：氷酢酸 1ml 中にカーバメート系農薬 10 μ g を含む溶液を作成する。

2. 装置

ホモジナイザー（500ml）（日本精機製作所製）

ガラスろ過器、桐山ガラスろ過器

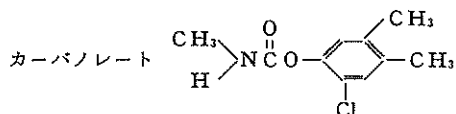
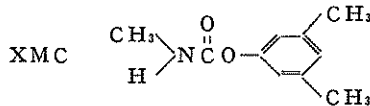
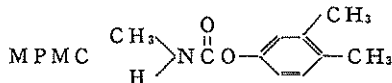
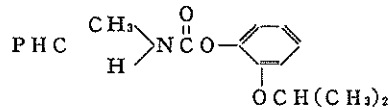
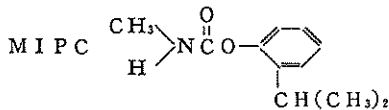
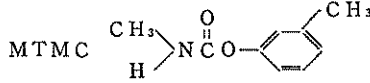
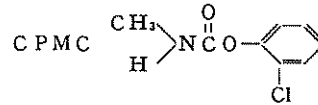
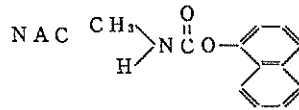
クロマトグラフ用カラム（内径1.3cm、高さ21cm）

ロータリ式エバポレータ

オッシロポーラログラフ（柳本製デジタルポーラログラフPE-21：単掃引微分オッシロポーラログラフ）

3. カーバメート系農薬

供試したカーバメート系農薬は下記のとおりで、すべて純品を使用した。



4. 方法

4.1 検出試験

農薬標準溶液 1.00ml を三角フラスコ（25ml）に入れ、これに氷酢酸 1.00ml、1.0N 亜硝酸ナトリウム溶液 2.00ml をゆるく振り混ぜながら加えて、3分間放置する。この後、50%水酸化カリウム溶液 6.00ml を加えて

混合し、15分間放置して、カーバメートのオキシム基をニトロソ化する。この溶液を電解瓶に移入してポーラログラフにかける。

4.2 回収試験

NAC(1)

ホモジナイズしたりんご100g中にNACの標準溶液2.00ml(NAC 20 μ gに相当する)を添加し、アセトニトリル200mlを加えて、ホモジナイザーで2分間混合する。フィルター・ペーパー付の桐山ガラスろ過器でろ過し、ろ液を500ml三角フラスコに受ける。このアセトニトリル抽出液の容積をメスシリンダーで読んでおく。直ちに、ピペットでアセトニトリル抽出液25mlを300ml三角フラスコにとる。coagulating solution 100mlを加えて、よく混合し、10分間置く(これをcoagulating sampleという)。ガラスろ過器に約2cmの厚さになるように、ハイフロススーパーセルを詰め、coagulating solution 50mlを予め流す。上記のcoagulating sampleを吸引ろ過し、さらに、coagulating solution 20mlを用いて300ml三角フラスコとガラスろ過器を洗浄する。洗浄をもう一度繰り返す、ろ液を300ml分液ロートに集める。

クロマトグラフ用カラムの底にガラスウールを詰め、その上に、無水硫酸ナトリウムを約10cmの高さに入れる。さらに、フロリジルを加熱せずにそのまま加えて、水飽和塩化メチレン約5mlでフロリジル層を湿めらせる。カラムの下には100ml容量のロータリ式エバポレータ用容器を用意する。

分液ロートに集めたるろ液に塩化メチレン(25ml, 15mlおよび5ml)を加えて、15秒間振とうして農薬を抽出する。抽出液はクロマトグラフ用カラムに移す。抽出液がカラム内を通った時、少量の塩化メチレンでカラム壁をすすぎ、さらに水飽和塩化メチレン50mlを流す。全抽出液をロータリ式エバポレータで10mlまで濃縮する。スプレーによる噴出空気は注意して乾燥する。乾燥後、酢酸2.00mlを加えて、残渣をとかし、以下、検出試験の方法に準じてニトロソ化する。この全操作は当日中に行なう。

NAC(2)

操作の前半はNAC(1)に準ずるが、後半の全抽出液を10mlまで濃縮する操作からは水飽和塩化メチレンで10mlに定容する。その中から1.00mlを50mlのロータリ式エバポレータ用容器に入れて、手のひらでゆっくり温めながら溶媒を揮発させる。乾燥後はNAC(1)に準じてニトロソ化を行なう。この全操作は当日中に行なう。

CPMC(1)および(2)

ホモジナイズしたりんご100g中に、CPMC 1mgを含む溶液1.00mlを添加する。以下、NAC(1)に準じて行なうが、アセトニトリル抽出液は50ml区(CPMC(1))と25ml区(CPMC(2))の2点をとった。塩化メチレン抽出の段階で、前者は30ml, 20mlおよび10mlの3回に分け、後者はNAC(1)と同様、25ml, 15mlおよび5mlの3回に分けて抽出する。なお、アセトニトリル抽出液は一夜放置する。

MTMC(1)および(2)

ホモジナイズしたりんご100g中に、MTMC 1mgを含む溶液1.00mlを添加する。以下、NAC(1)に準じて行なう。ただし、濃縮乾燥の段階で、噴出空気を強くかけて短時間で行なう区(MTMC(1))とできるだけ柔かな噴出空気を長時間かけて行なう区(MTMC(2))の2点について行なう。なお、全操作は当日中に行なう。

MIPC(1)および(2), MPMC

MTMCに準じて行なう。ただし、MIPC(1)および(2)は繰返しである。この場合はアセトニトリル抽出液は一夜放置する。

結果と考察

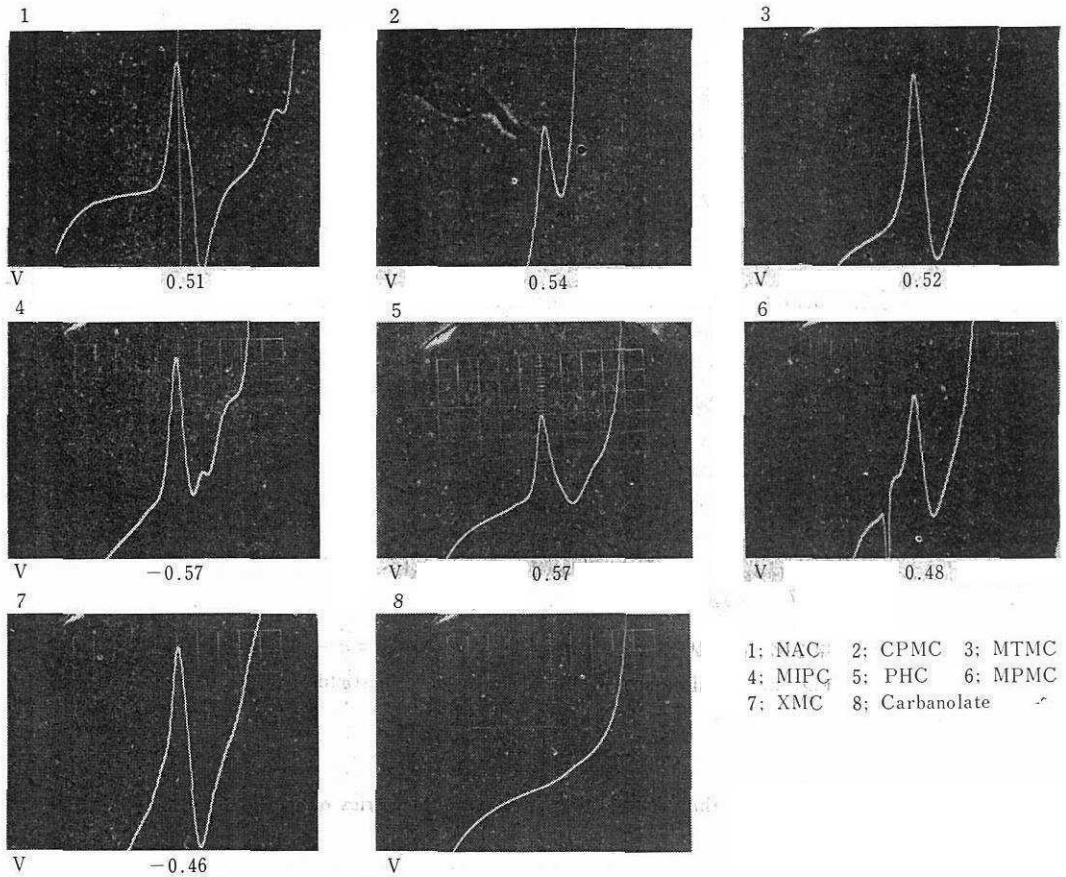
1. 検出試験

検出試験における各試料の検出条件と測定結果は第1表のとおりである。また、これらのオキシロスコープ上のポーラログラムを写真で撮したのが第1図である。

この結果から次のことがわかった。

まず、半波電位については類似の構造式を有する化合物は同一の半波電位を示している。たとえば、MIPCとPHCはいずれも-0.57V対極水銀池(以下、半波電位はすべて対極水銀池で示す)を示すし、MPMC(-0.48V)とXMC(-0.46V)はベンゼン核におけるメチル基の位置が異なっているだけで、ほとんど同じ半波電位を示している。CPMCは-0.54Vであるが、カーボネートはピークが得られない。

次に、検出感度については、実際の測定値は表中のそれぞれの感度(Cell I sens)におけるHeightで示してあるが、これをこのポーラログラフ装置における最高感度の5000に換算した数値がHeight at sens. 5000で示されている。この数値からさらに最小検出量が推定できる。この方法をMTMCについて試みたところあまり差はなかった。感度の点ではNACが最も良好で、次いでPHCがよい。以下、MTMC XMC MIPC MPMCの順に低くなる。しかし、CPMCはよくな



第1図 検出試験におけるカーバメートのオッシロポーログラム
 Fig. 1. Oscillopolarograms of carbamate pesticides (1 ppm, respectively)

第1表 検出試験の測定結果

Table 1. The conditions of the oscillopolarograph and measured results of carbamate pesticides at the given conditions

Items	Kinds								
		NAC	CPMC	MTMC	MIPC	PHC	MPMC	XMC	Carbanolate
Conditions	Delay (sec)	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0
	Sweep (sec)	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0
	Rate (V/sec)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.5
	Deriv. time const.	5	5	5	5	5	5	5	5
	Cell I sens.	200	5000	1000	1000	200	2000	2000	200
	H. sens. (V/F.S.)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Results	Half-wave potential (V)	-0.51	-0.54	-0.52	-0.57	-0.57	-0.48	-0.46	—
	Height	177	78	123	78	73	93	169	—
	Height at sens. 5000	4425	78	615	390	1825	232.5	422.5	—
	Minimum amounts of detection ($\mu\text{g}/5\text{ml}$)	0.01	0.50	0.10	0.15	0.03	0.20	0.10	—

く、カーボノレートに至っては検出されない。CPMCとカーボノレートはいずれもベンゼン核に塩素がついている。したがって、塩素によるポーラログラフの妨害が考えられる。

2. 回収試験

回収試験の結果は第2表のとおりである。また、この試験におけるオッシロスコープ上のポーラログラムを写真で撮したのが第2図である。

NAC(1)

この場合は半波電位が検出試験同様 $-0.51V$ である他に、新たに $-0.70V$ の位置にピークが現われた(第2図(1)) (後述のとおり、NAC(2)では $-0.51V$ のみである)。これは化合物の一部が分解されて、あるいはなんらかの化学的変化を受けて、 $-0.70V$ のところに現われたものと考えられる。NAC(1)とNAC(2)との著しい差は、塩化メチレン抽出液の濃縮乾燥条件にある。(2)の方が温和な条件であるために、変化が起らないのであろう。(1)の条件で検討すると加算が可能であるから、その適用を進める。2つのピークにわかれた場合に、これらの回収率を合わせた数値が100%に近い。ここで、2つのピークが出た場合の回収率の求め方には2とおり考えられるが、それぞれのHeightを合計し、この数値を基にして回収率を求める方法は妥当とは思われないので、それぞれのHeightにおける回収率を求めて、この2つの回収率を合計する方法を採用する。MTMC, MIPCの結果もよく一致した。参考に、第2表にはこの両者の方法による回収率を併記してある。

NAC(2)

この場合は $-0.51V$ のピーク1つだけである(第2図(II))。回収率は良好といえよう(105.0%)。なお、試料のアセトニトリル抽出液を一夜放置してから(分解のおそれがある)、同様の方法で回収率を求めたところ、100.0%であった。最終段階の濃縮・乾燥の際に、できるだけ少量をゆるやかに乾燥させると良好な結果が得られるようである。

CPMC(1)および(2)

この場合は、ピークは検出試験の場合の $-0.54V$ のほか、 $-0.68V$ に現われ、しかも後者が非常に高い。第2図(III)は(2)の場合のポーラログラムである。回収率は(1)より(2)が低い。

MTMC(1)および(2)

NACの場合と同様に、(1)はピークが2つにわかれ、(2)(第2図(IV))は大部分が $-0.51V$ に現われる。

MIPC(1)および(2)

この場合は繰返しによる誤差を求めることになる。たとえば、回収率は77.7%と85.1%とかなり一致する。回収率が100%を下廻るのはアセトニトリル抽出液を一夜放置したためかも知れない。

MPMC

この場合はNAC(1)およびMTMC(1)と同様にピークが2つに分れる。回収率は84.3%でNAC, MTMCに比べて低い。これもMIPCと同様にアセトニトリル抽出液を一夜置いて行なったためと思われる。

以上、各試料の共通した点をまとめて考察すると、次のとおりである。

ピークは検出試験の場合と同一の半波電位のところに現われる。しかし、濃縮・乾燥の操作の条件によっては、もう1つ別のピークが現われる。第二のピークは $-0.65V$ ~ $-0.70V$ に現われ、第一のピークの範囲よりせまい。NAC(2)の方法ではピークは1つしかでない。できればこの方法がよい。さらに、アセトニトリル抽出液を一夜放置して行なった場合は、一様にやや低い回収率になっている。

要 旨

オッシロポーラログラフイーによる農薬残留分析は、検出感度についてはやや不充分であるが、微量分析への適用は可能であり、ポーラログラフにかける測定もかなり迅速化されている。

Porter²⁾はNACに関する分析法を示したが、本報はこの分析法を適用して、数種類のカーバメート系農薬の検出試験と回収試験を行ない、残留分析として適用の可能性を追求した。その分析法はカーバメートのオキシム基をニトロ化することによって、ポーラログラフとして検出可能にしたものである。

実験の結果、次のことがわかった。

塩素を含むCPMC, カーボノレートには不適當であったが、NAC, MTMC, MIPC, PHC, MPMCおよびXMCには適用が可能であった。

また、分析操作中、濃縮・乾燥の操作は慎重を要する。その操作の如何によっては、所定の半波電位のピークの他にもう1つ別の半波電位のピークが得られる。この場合は、それぞれのピークの含有量を合わせても差支えないと思われる。

さらに、抽出液は農薬が時間とともに減少する傾向にあるので、できるだけ速やかに分析に供しなければならぬ。

文 献

- 1) GAJAN, R. J., BENSON, W. R. and FINCOGLIARO, J. M. : J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 48 : 958~962 (1965)
- 2) EBERLE, D. O. and GUNTHER, F. A. : *ibid.* 48 : 927~937 (1965)
- 3) PORTER, M. L., GAJAN, R. J. and BURKE, J. A. : *ibid.* 52 : 177~181 (1969)
- 4) BRAND, M. J. D. and FLEET, B. : Analyst 93 : 498~506 (1968)
- 5) HALLS, D. J., TOWNSHEND, A. and ZEMAN, P. : *ibid.* 93 : 219~223 (1968)

Summary

Analytical Method of Several Carbamate Pesticide Residues by Oscillographic Polarography

By Takahiro WATANABE and Hiroaki NAKAMURA

Analysis of pesticide residues by oscillographic polarography is a little insufficient in sensitivity of detection, but is applicable to detection, identification and determination of pesticide components that are present in less than microgram amounts.

Analytical method of carbaryl residues in fruit and vegetable by oscillographic polarography was reported by PORTER and other.

In this method, nitrosation of oxime group in carbamates was made before applying to the polarography.

The results obtained were as follow.

(1) This method was applicable to the analysis of NAC, MTMC, MIPC, PHC, MPMC, and XMC except CPMC and carbanolate including chlorine.

(2) In this method, the concentration and dryness should be carefully operated. Two peaks were obtained depending on operation technique, but there was no harm in totaling contents of each peak.

(3) As carbamates in solution tend to deteriorate, the analysis should be followed as rapid as possible.

カーバメート系殺虫剤の微量分析に関する研究

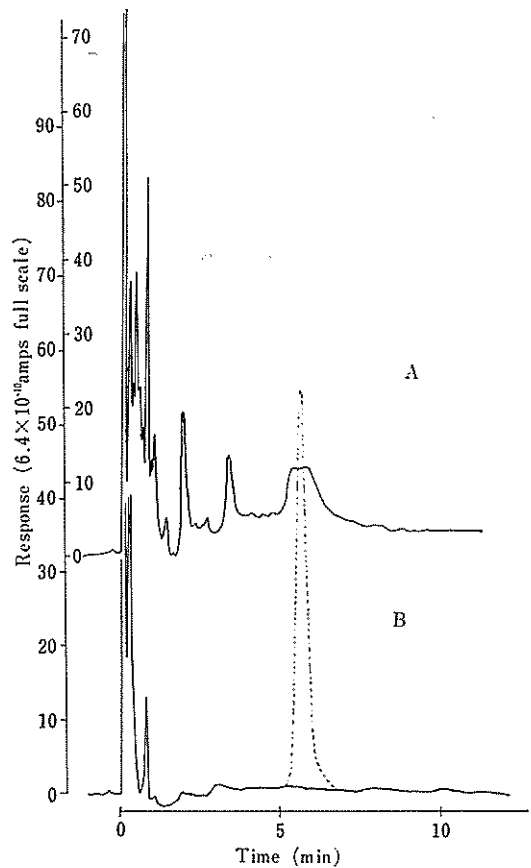
第3報 NAC (carbaryl) の残留分析法

石井 康雄・山下 幸夫

カーバメート系殺虫剤の微量分析法はカーバメートをアルカリで加水分解して生成するフェノール類をジアゾニウム試薬で発色させ、比色定量する方法が一般的である。

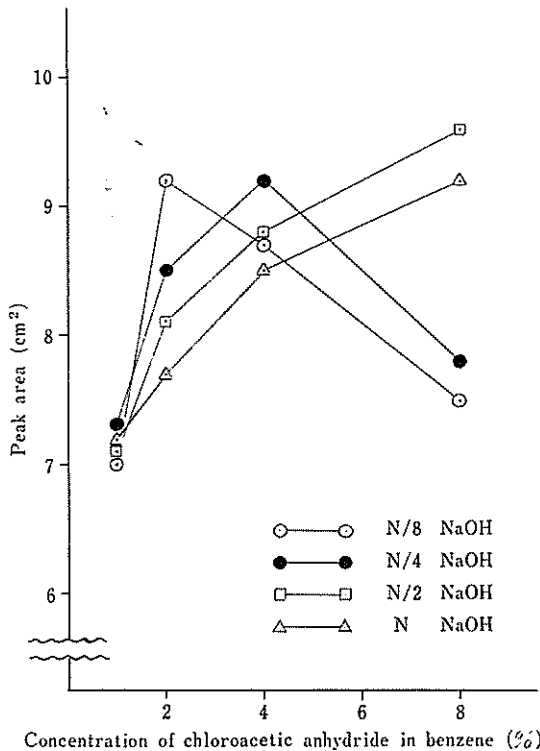
我国で実用化されている、NAC (1-naphthyl *N*-methylcarbamate)¹⁾, MIPC (2-isopropylphenyl *N*-methylcarbamate)²⁾, BPMC (2-*sec*-butylphenyl *N*-methylcarbamate)³⁾, CPMC (2-chlorophenyl *N*-methylcarbamate)⁴⁾, はこの方法で分析できる。しかし、MPMC (3,4-xylyl *N*-methylcarbamate), EPMC (4-ethylthiophenyl *N*-methylcarbamate), APC (4-diallylamino-3,5-xylyl *N*-methylcarbamate) はフェニール核の4位に置換基を有するためにジアゾニウム試薬による発色では十分でない。その上、NAC, MIPC, BPMC, CPMCでさえ、この方法では感度が有機塩素系農薬のガスクロマトグラフ (ECD) による分析法に及ばない。また実用化されているカーバメート系殺虫剤は化学構造が似ているために、混合している場合にはカラムクロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィーでは分離が難しい。

したがって、最近ではカーバメート系殺虫剤の微量分析にガスクロマトグラフィーを導入するようになった。ただ、直接ガスクロマトグラフィーを適用するには、化合物が熱に不安定であり、感度も十分でないため、適当な方法で誘導体に変える必要がある。これには、2,4-dinitroaniline 誘導体法⁵⁾, trifluoroacetate 法^{6,7,8)}, trichloroacetate 法^{9,10,11)}, halomethyl dimethyl silyl 化法¹²⁾, thiophosphoryl 誘導体法¹³⁾, 臭素化法¹⁰⁾, monochloroacetate 法¹⁴⁾ などがある。いずれの方法を用いても比色法に比べれば感度が10倍以上に向上する。この場合に試薬の純度が重要である。筆者らは比較的高純度の試薬が得やすく、操作も容易な monochloroacetate 法をとりあげ実験条件を詳細に検討し、NACの微量定量法を確立することができたので報告する。



第1図 試薬ブランクのガスクロマトグラム
Fig. 1. Chromatograms of reagent blanks
A : Non-purified chloroacetic anhydride
B : Purified chloroacetic anhydride

The peak of the derivative from NAC (broken lines) is superimposed on the chromatogram of the reagent blank.



第2図 クロルアセチル化反応に及ぼす水酸化ナトリウム溶液の規定度と無水モノクロル酢酸ベンゼン溶液の濃度の影響

Fig. 2. Effect of normality of NaOH solution and concentration of monochloroacetic anhydride on the chloroacetylation reaction

実験結果および考察

1 無水モノクロル酢酸の精製

第1図にモノクロルアセチル化の試薬空試験のガスクロマトグラムを示す。試薬にはモノクロルアセチル誘導体の位置に妨害ピークがあるので、必ず精製しなければならない。

無水モノクロル酢酸の精製法を以下に示す。無水モノクロル酢酸100gを50~60°Cに加温しながらベンゼン200mlに溶解し、さらに、n-ヘキサン200~250mlを加え、よく混和し、室温で冷却してから、冷蔵庫に入れて5°Cに保つと、結晶が析出する。結晶はガラスフィルターでろ過、真空デシケーター中で減圧乾燥する。1回の操作で十分であるが、必要に応じて操作を繰返し、ガスクロマトグラム上に妨害ピークが出なくなるまで反覆する。

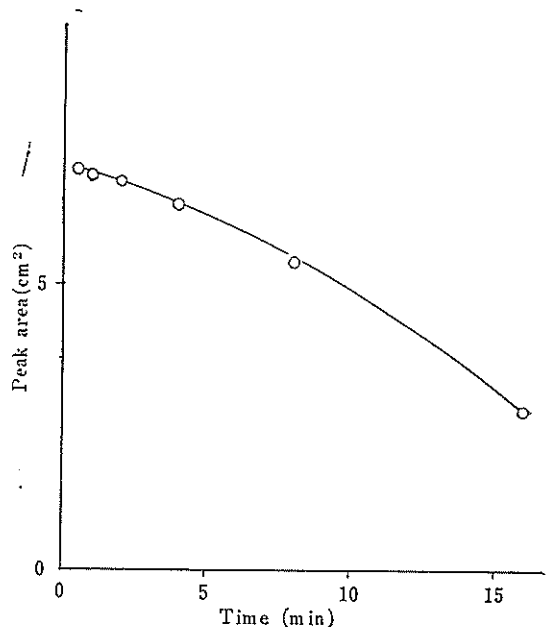
収率は80%であった。

2 モノクロルアセチル化の条件

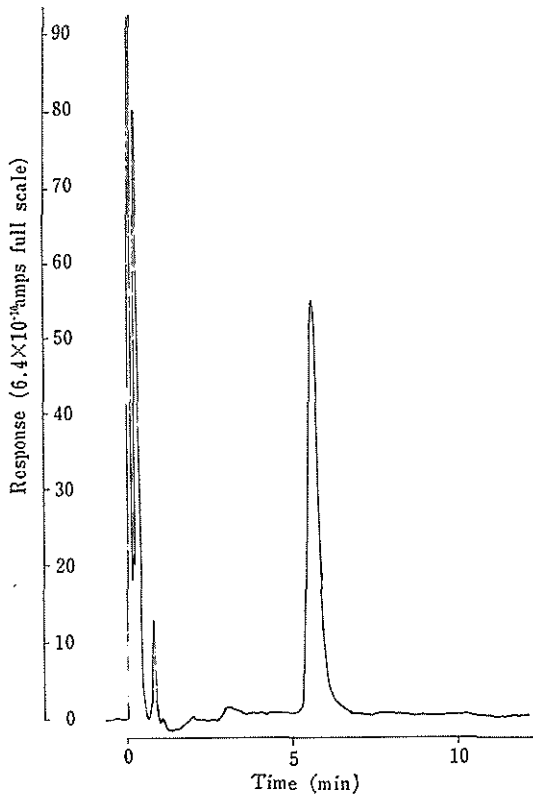
NACの加水分解物である1-ナフトールのモノクロルアセチル化に際し、無水モノクロル酢酸と水酸化ナトリウムの濃度が、誘導体のガスクロマトグラムにおけるピーク面積に及ぼす影響を第2図に示す。無水モノクロル酢酸ベンゼン溶液10ml、水酸化ナトリウム溶液20ml、振とう時間1分間である。

水酸化ナトリウム溶液がN/8, N/4区では無水モノクロル酢酸ベンゼン溶液がそれぞれ2%, 4%の時、すなわち、水酸化ナトリウムと無水モノクロル酢酸の当量比がほぼ1:1の点でピーク面積が最大値をとる。N/2, N区では無水モノクロル酢酸の濃度が増加すると、ピーク面積は増加する。モノクロルアセチル化反応の最適条件が当量比1:1であるとするならば、N/2, N区ではそれぞれ8%および16%の時最大ということになる。

モノクロルアセチル化反応の最適条件がややアルカリ側であることは未反応の無水モノクロル酢酸あるいはモノクロル酢酸がベンゼン溶液に残らないことを示す。したがって、ガスクロマトグラムの妨害ピークがそれだけ少ないことになる。しかし、アルカリが残るため、反応物であるモノクロルテートが加水分解しやすいことが



第3図 振とう時間のピーク面積に及ぼす影響
Fig. 3. Effect of mixing time on formation of chloroacetylation derivative



第4図 NACのクロルアセチル誘導体のガスクロマトグラム (NACとして 2.3 ng に相当する)
Fig. 4. Chromatogram of the chloroacetyl derivative from NAC (2.3 ng)

欠点である。

第3図に振とう時間とピーク面積との関係を示す。振とう時間が長くなるにつれて、ピーク面積は減少する。これは反応生成物が再び分解することを示すと思われる。

3 ガスクロマトグラフの操作条件

Chromosorb W(AW, 60~80mesh)に Silicon OV-1, Silicon OV-17, Silicon OV-210, Silicon XE-60, Silicon SE-30 を各々 5% コーティングし、内径 4 mm, 長さ 2 m のガラスカラムを使用して、反応生成物のガスクロマトグラムをとり、それについて検討した結果、Silicon OV-17 と Silicon OV-210 のカラムが優れていた。Silicon OV-17 と Silicon OV-210 とでは後者の方がピーク形状が良好であった。Silicon OV-210 のカラムを用いて、カラム恒温槽の温度 180°C, キャリヤーガ

第1表 クロルアセチル化反応に及ぼす試料中の妨害物の影響 (キュウリの場合)

Table 1. Effect of impurities in samples on the chloroacetylation reaction (in case of cucumber)

Sample number	Sample weight (g)	NAC added (μg)	NAC found (μg)	Recovery (%)
1*	100	21.0	9.17	43.7
	100	21.0	10.02	47.7
2**	100	21.0	18.18	86.6
	100	21.0	21.45	102.1

* Blank sample

** Treated with 30ml of N/4 NaOH and 20ml of benzene

ス (N_2) 流速 60ml/分で1-ナフチルモノクロルアセテートの保持時間は5.6分であり、最小検出量 0.01ng であった。

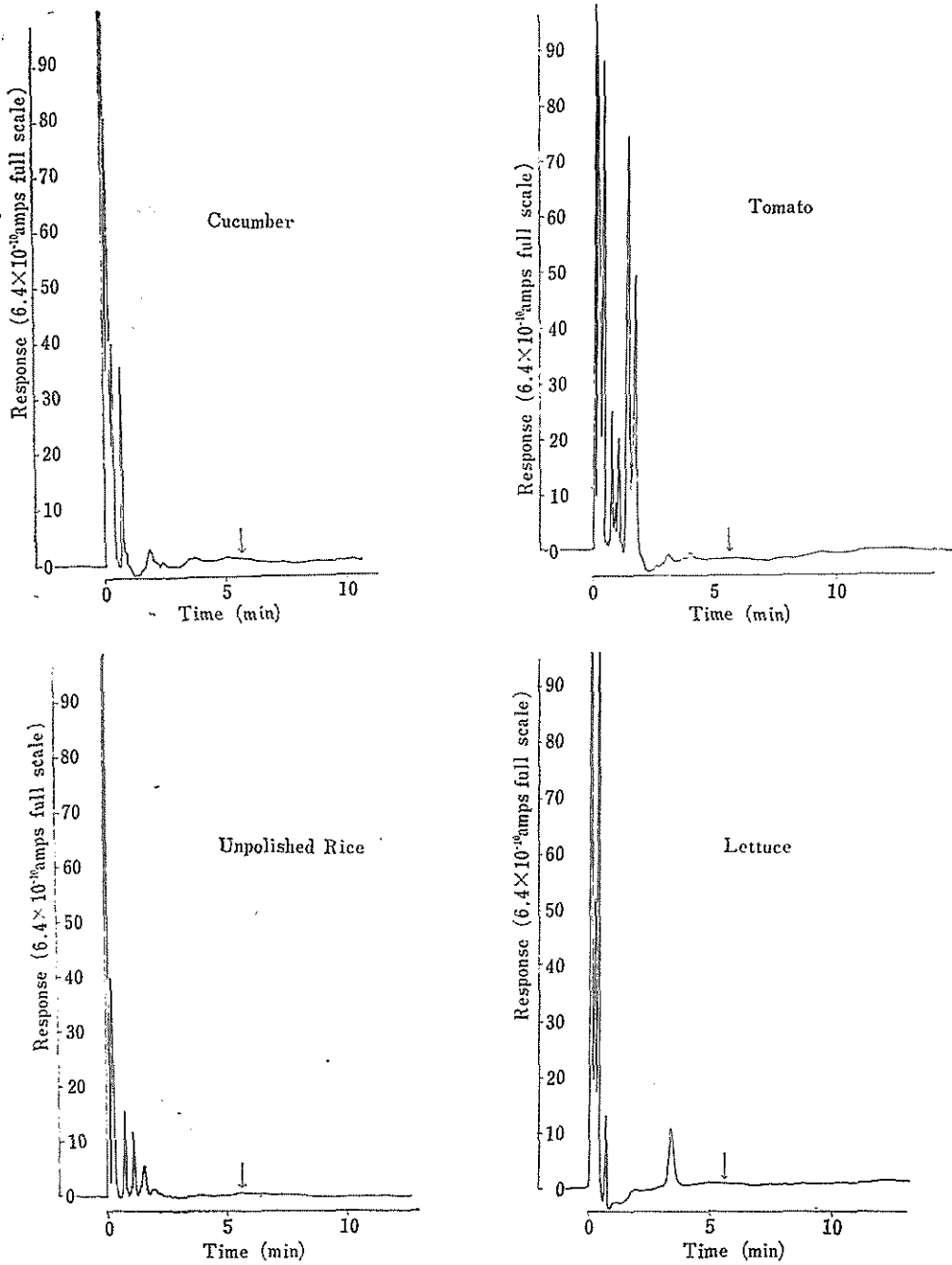
4 製精操作

NACの残留分析のための精製法として、薄層クロマトグラフィーあるいはカラムクロマトグラフィーが採用されている。AOAC¹⁵⁾などでは凝集剤を用いて葉緑素やたん白質などの不純物を除く方法を採用している。前者は精製という点で優れているが、操作の簡便迅速性の点で後者が優れている。

凝集法では作物体中に広く存在するフェノール類、有機酸類、色素類を完全には除くことができない。これらの物質が共存するとモノクロルアセチル化反応が阻害されるようである。また、その上にガスクロマトグラフのカラムを汚染する。

第1表の試料1は凝集法で葉緑素などの不純物を除いた後、直ちにNACを加水分解し、続いてモノクロルアセチル化を行なったものであり、試料2はアルカリおよびベンゼンによる精製を行なったもので、試料1の添加回収率の平均は45.7%、試料2のその平均は94.3%であり、アルカリおよびベンゼンによる試料溶液の洗浄は明らかに有効であった。

第2表に4作物の添加回収試験の結果を示す。この中にはばらつきはかなり大きい場合がある。この理由として、凝集剤により不純物を除くときにNACの一部が凝集物に吸着もしくは抱合され、また、アルカリおよびベンゼンでの洗浄によっても不純物が十分除かれなかったためと思われる。したがって、より良好な結果を得るためには薄層クロマトグラフィーまたはカラムクロマトグ



第 5 図 無処理区の作物のガスクロマトグラム

Fig. 5. Chromatograms obtained from four untreated crops

The arrow shows the point at which the peak of the chloroacetyl derivative from NAC (carbaryl) is to appear (Extract from 53.3 g of crop contained no interfering substances).

第2表 NACの回収率

Table 2. Recoveries of NAC from four crops

Crop	NAC added*(μg)	NAC found (μg)	Recovery (%)	
Tomato	6.00	4.83	80.5	
	6.00	3.80	63.3	
	10.50	10.60	101.0	
	10.50	8.57	81.6	
	12.00	8.55	71.3	
	12.00	9.26	77.2	
Cucumber	10.50	7.20	68.6	
	10.50	7.44	70.9	
	21.00	18.18	86.7	
	21.00	21.45	102.1	
	Lettuce	5.25	3.90	74.3
		5.25	4.99	95.0
10.50		8.91	84.9	
10.50		8.10	77.1	
21.00		20.66	98.4	
21.00		18.00	85.7	
Unpolished rice	10.50	6.82	65.0	
	10.50	9.32	87.8	
	21.00	17.74	84.5	
	21.00	17.16	81.5	

* per 100g crop

ラフィーの採用が望ましい。

5 ポリアミド薄層クロマトグラフによる定性試験¹⁶⁾

試料 100g にNACを0.25, 0.50および1.0ppm になるように添加して, ポリアミド薄層クロマトグラフによる定性分析を試みた。試料溶液を1mlに濃縮し, マイクロシリンジでその10, 20, 40 μl を薄層板に添付し, 展開後, NACの検出を行なった結果, 0.25ppm添加区の10 μl 添付で肉眼でNAC特有の青色を確認できた。第3表に使用した溶媒とその溶媒を使用した時のNACのRf値を示す。この定性試験法の最少検出量は約100ngであった。

実 験

1 実験材料

1.1 試薬

ジクロロメタン: 試薬特級品を蒸留した。

メタノール: 試薬特級品を蒸留した。

アセトン: 試薬特級品を蒸留した。

ベンゼン: 残留農薬分析用溶媒 (和光純薬製)

第3表 NACのRf値

Table 3. Rf values of NAC

Solvent	Ratio	Rf value
n-Hexane	85	0.66
Chloroform	15	
Acetic acid	5	
n-Hexane	90	0.28
Acetic acid	10	
n-Hexane	85	0.33
Ethyl alcohol	7	
Acetic acid	8	
n-Hexane	85	0.33
Ethyl ether	7	
Acetic acid	8	
Carbon tetrachloride	97	0.60
Ethyl alcohol	3	

ジエチレングリコール: 試薬特級

N/10水酸化ナトリウムメタノール溶液

N/2水酸化カリウムメタノール溶液

N/4水酸化ナトリウム溶液

発色試薬: 0.05% *p*-nitrobenzenediazonium fluoroborate メタノール溶液凝集剤: 塩化アンモニウム10gと85%りん酸25gを水に溶かして1*l*とする。

無水モノクロル酢酸: ベンゼン-n-ヘキサン(1:1)混合液から再結晶法で精製する。(イーストマンコダック社製)

NAC標準溶液: 残留農薬試験用標準品(和光純薬製)10ppmジクロロメタン溶液として冷暗所に貯蔵。

薄層クロマトグラフ用ポリアミド: ポリアミドB-10(和光純薬製)

1.2 装置

ミキサー: ナショナルMX-20型

コーヒーミル: Braun社(西ドイツ)製KMMIX型

ホモジナイザー: 日本精機製作所製HD2型

分液ロート振とう機: KM式万能シェーカー(イワキ)

横型振とう機: 木屋製作所製

ロータリエバポレータ: Büch社(スイス)製EL型

ガスクロマトグラフ: 日本電子製JGC-1100

2 定量分析法

2.1 検量線の作成

NAC 1~10 μg 相当量のNACのジクロロメタン溶

液を 100ml のなす型フラスコにとり、溶媒を除去し、N/10 水酸化ナトリウムメタノール溶液 2ml を加え、フラスコ内をよく湿らせ、10分間室温に放置して、加水分解する。メタノールを完全に除き、残留物を N/4 水酸化ナトリウム溶液 25ml を加えて溶かす。この溶液 20ml を 50ml の分液ロートに移し、次に、4%無水モノクロル酢酸ベンゼン溶液を 10ml 加え、1分間振とうして、モノクロルアセチル化させる。反応終了後、ベンゼン層を分液し、水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウム 3g で脱水乾燥する。この液 1~8 μ l をガスクロマトグラフに注入し、ピーク面積を半値幅法で測定し、検量線を作成する。

2.2 ガスクロマトグラフィーの条件

機種：日本電子製 JGC-1100

カラム：5% Silicon OV-210-Chromosorb W (AW) 60~80メッシュ、内径 4mm、長さ 2m のガラスカラム

温度：注入口 230°C、カラム恒温槽 180°C、検出器恒温槽 270°C

キャリアーガス：窒素ガス 流速 60ml/分

検出器：電子捕獲型検出器、⁶³Ni 15mCi、パルス電圧 9V、パルス間隔 40 μ s、パルス幅 1 μ s

アテニューエーター： $\times 10(6.4 \times 10^{-10} A)$ および $\times 5(3.2 \times 10^{-10} A)$

チューブスピード：10mm/分

2.3 分析操作（トマト、キュウリ、レタスの場合）

トマトはへたを、キュウリは花落ちと茎を、レタスは食用に供し得ない葉を除いて試料とする。各 1kg をミキサーで細断磨砕し、その 100g をホモジナイザーにとり、ジクロルメタン 300ml、ハイフロスパーセル 25g、無水硫酸ナトリウム 300g を加え、高速で 2分間攪拌する。

桐山ロート（直径 95mm）を用いてろ過し、そのろ液 200ml を 300ml のなす型フラスコにとり、ジエチレングリコールを 3滴加え、30°C でロータリエバポレータを用いて 5ml に濃縮し、次に、空気流中でジクロルメタンを除き、残留物をアセトン 10ml に溶解、凝集剤 100ml を加え、よく混和して室温に 15分間放置し、東洋ろ紙 No. 5C を用いてろ過する。フラスコ内およびろ紙上の残留物を 50ml の凝集剤で洗浄し、ろ液を合せて、300ml の分液ロートに移し、ジクロルメタン 30ml で 3回抽出する。ジクロルメタン抽出液を合せて 200ml の分液ロートに移し、N/4 水酸化ナトリウム溶液 30ml を加えて、15秒間振とうして、水層を捨てる。ジクロルメタン層を別の 200ml の分液ロートに移してからアルカリによる

洗浄をくり返し、さらに水 30ml で 3回洗浄し、200ml のなす型フラスコに移す。30°C でロータリエバポレータを用いて 5ml まで濃縮し、さらに、空気流中で乾固する。残留物を N/10 水酸化ナトリウムメタノール溶液 2ml に溶解し、室温に 10分間放置して、NAC を加水分解する。メタノールを除き、残留物を N/4 水酸化ナトリウム溶液 25ml に溶解、この液を 50ml の分液ロートに移し、ベンゼン 20ml を加え、1分間振とうする。ベンゼン層を捨て、水層 20ml をホールピペットでとり、50ml の分液ロートに移し、以下 4%無水モノクロル酢酸ベンゼン溶液を加えるところから 2.1 に準じて操作する。

2.4 分析操作—2（玄米の場合）

玄米 1kg をコーヒーミルで粗粉砕し、さらに手動の粉挽機で微粉砕し、60メッシュよりも細かくする。粉砕した玄米 100g を 500ml の共栓付三角フラスコにとり、ジクロルメタン 300ml を加え、1分間振とう抽出してから、ガラスフィルター（25G3）でろ過する。この液 200ml を 300ml のなす型フラスコにとり、30°C でロータリエバポレータで 5ml まで濃縮し、さらに空気流中でジクロルメタンを除く。残留物をアセトニトリル飽和 n-ヘキサン 20ml で 50ml の分液ロートに移す。さらに、アセトニトリル 20ml でフラスコ内を洗い、洗液を分液ロートに加える。1分間振とうし、分液後、アセトニトリル層を 100ml のなす型フラスコにとる。さらに、アセトニトリル 20ml を用いてこの操作を 2回くり返し、アセトニトリル層をフラスコに集める。アセトニトリル抽出液を 35°C でロータリエバポレータで 5ml まで濃縮し、さらに空気流中で乾固させる。残留物をアセトン 10ml に溶解、凝集剤を加えるところから 2.3 に準じて操作する。

3 定性分析法

3.1 薄層クロマトグラフ板の調製

薄層クロマトグラフ用ポリアミド（和光純薬製 B-10）12g を共栓付三角フラスコにとり、水 48ml を加え、よく混和し、アプリケーションでガラス板上に拡げる。風乾後、60°C で 1時間乾燥する。厚さ 0.25mm、大きさ 20cm \times 20cm の薄層板 5枚を調製できる。

3.2 定性試験

ジクロルメタン抽出液を N/4 水酸化ナトリウム溶液で洗浄する段階までは 2.3 または 2.4 に準じて操作する。ついでジクロルメタン抽出液を 30°C でロータリエバポレータにより濃縮し、濃縮液を 10ml の目盛付試験管に移し、空気流中でさらに 1ml まで濃縮する。この液

の一定量 (10~50 μ l) をマイクロシリンジを用いて薄層板に添付し、第3表に示す溶媒で12cm展開する。溶媒を風乾後、*N*/2 水酸化カリウムメタノール溶液を噴霧し、室温に15分間放置してから、0.05% *p*-nitrobenzene-diazonium fluoroborate メタノール溶液を噴霧して発色させ、*R_f* 値とスポットの色調 (青色) からNACの同定を行なう。

要 約

NACの残留分析法として、NACを1-ナフトルモノクロルアセテートとしてガスクロマトグラフ(ECD)で定量する方法を検討した。供試作物はトマト、キュウリ、レタスおよび玄米である。

NACの加水分解物の1-ナフトールのモノクロルアセチル化におよぼす無水モノクロル酢酸の量と水酸化ナトリウム溶液の規定度の影響について検討して、4%無水モノクロル酢酸ベンゼン溶液 10ml と1-ナフトールを含む *N*/4 水酸化ナトリウム溶液 20ml を 50ml の分液ロートに入れ、1分間振とうする方法を採用した。

ガスクロマトグラフのカラム充てん剤として5% Silicon OV-210-Chromosorb W (AW) または5% Silicon OV-17-Chromosorb W (AW) が分離状況が良好であった。

ガスクロマトグラフィーの最小検出量は約10 pgであった。

以下に分析法の概略を述べる。

- (1)ジクロルメタンにより抽出し、濃縮乾固する。
- (2)残留物をアセトンに溶解し、凝集剤を加える。
- (3)凝集物をろ過して除き、再びジクロルメタンにより抽出する。
- (4)抽出液をアルカリ溶液で洗う。
- (5)ジクロルメタンを除き、残留物をメタノール性アルカリで溶かす。
- (6)10分間放置後、メタノールを除き、*N*/4 水酸化ナトリウムを加える。
- (7)アルカリ溶液をベンゼンで洗浄する。
- (8)モノクロルアセチル化を行なう。
- (9)ガスクロマトグラフで分析する。

NACの添加回収試験の結果を示す。トマトでは、0.06, 0.1 および 0.12ppm でそれぞれ 72, 94および74%, キュウリでは0.1および 0.2ppm でそれぞれ70お

び94%、レタスでは0.05, 0.1 および 0.2ppmでそれぞれ 85, 81 および92%、玄米では0.1 および 0.2ppm でそれぞれ 76および 83%であった。

NACの残留分析法のための定性試験法としてポリアミド薄層クロマトグラフィーを用いた。定性試験法の最小検出量は100ngであった。

文 献

- 1) HORWITZ, W. (Ed.): Official methods of analysis of the A. O. A. C., (11th ed.), A. O. A. C., Washington D. C., 493~495 (1970)
- 2) 小川邦彦: 未発表
- 3) 小川邦彦: 未発表
- 4) 石井康雄・川原哲城・後藤真康・柏司: 農業生産技術 No. 20: 19~21 (1969)
- 5) HOLDEN, E. R. JONES, W. M. and BEROZA, M.: J. Agr. Food Chem., 17: 56~59 (1969)
- 6) LAMKIN, W. M. and GLENKE, C. W.: Anal. Chem. 37: 383~389 (1965)
- 7) DOVE, R. A.: Anal. Chem. 39: 1188~1190 (1967)
- 8) LAN, S. C. and MARXILLER, R. L.: J. Agr. Food Chem. 18: 413~415 (1970)
- 9) LANDOWNE, R. A. and LIPSKI, S. n.: Anal. Chem. 35: 532~535 (1963)
- 10) BUTLER, L. I. and McDONOUGH, L. M.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 53: 495~498 (1970)
- 11) BUTLER, L. I. and McDONOUGH, L. M.: J. Agr. Food Chem. 16: 403~407 (1968)
- 12) BACHE, C. A., St. JOHN, J. L. E. and LISK, D. J.: Anal. Chem. 40: 1241~1242 (1968)
- 13) ARGAUER, R. J.: Anal. Chem. 40: 122~124 (1968)
- 14) BOWMAN, M. C. and BEROZA, M.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 50: 926~933 (1967)
- 15) PORTER, M. L., GAJAN, R. J. and BURKE, J. A.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 52: 177~181 (1969)
- 16) 石井康雄・山下幸夫: 農業生産技術 No. 27: 21~24 (1972)

Summary

Studies on the Residue Analysis of Carbamate Insecticides
part 3. Gas Chromatographic Determination of NAC(carbaryl) in Tomato, Cucumber,
Lettuce and Unpolished Rice

By Yasuo ISHII and Yukio YAMASHITA

A gas chromatographic method was described for determining NAC (carbaryl, 1-naphthyl *N*-methylcarbamate) as 1-naphthyl monochloroacetate.

The effects of the amount of monochloroacetic anhydride and the normality of NaOH on the monochloroacetylation of 1-naphthol which was produced on alkaline hydrolysis of NAC were described.

The procedure adopted for preparation of 1-naphthyl monochloroacetate was as follows: 20ml of *N*/₄ NaOH, containing 1-naphthol and 10ml of reagent (4% monochloroacetic anhydride in benzene) were added into a 50ml funnel, and the funnel was shaken for 1 minute on a mechanical shaker.

1-Naphthyl monochloroacetate and impurities could be separated by GLC on a 2 m column of Chromosorb W (AW) coated with either 5% Silicon OV-210 or 5% Silicon OV-17.

Pure standard could be detected at the 10 picograms level.

The analytical procedure was as follows: extraction with dichloromethane, cleanup by the coagulation method, washing of extracts with *N*/₄ NaOH, hydrolysis of NAC to produce 1-naphthol, washing of the hydrolysis solution with benzene, monochloroacetylation and gas chromatography with the electron capture detector.

Recoveries of NAC in tomato at 0.06, 0.1 and 0.12 ppm were 72, 94 and 74%, in cucumber at 0.1 and 0.2ppm, 70 and 94%, in lettuce at 0.05, 0.1 and 0.2ppm, 85, 81 and 92%, in unpolished rice at 0.1 and 0.2ppm, 76 and 83%, respectively.

The poly-amide thin-layer chromatography was used for the qualitative analysis of NAC residue. The limit of detection was approximately 100 ng of NAC.

有機ヒ素紋枯病防除剤の稲体および水田土壌における残留

藤本 雄一・川原 哲城・中村 広明

米に対する農薬の残留基準は昭和45年11月20日の厚生省告示第395号によって、はじめて設定されたが、ヒ素については除外された。野菜および果物の一部に対してはヒ素の残留基準は1.0ppm~3.5ppmに設定された。

ヒ素剤はすべて医薬用外毒物に指定*されていたので、毒物の使用をさける傾向から、有機ヒ素剤は敬遠されざるのみであるが、現在、稲紋枯病防除に有機ヒ素剤は不可欠な農薬であり、散布と残留量の関係を検討する必要がある。

土壌中のヒ素の含有量は意外に高く、農薬以外による汚染も考えられる。

そこで農業試験場および農家に依頼して実際に有機ヒ素剤を散布し、その水田土壌、いなわら、玄米および白米を調製してもらい、その全ヒ素、無機ヒ素および有機ヒ素の分析を行なった。

この試験を実施するに当たり、試験の設計、試料の調製

などに多大の協力をいただいた北海道中央農業試験場稲作部、北陸農業試験場病理第一研究室、神奈川県農業総合研究所公害研究室および九州農業試験場病理第二研究室の方々に御礼申し上げるとともに、分析の技術的協力を得たクミアイ化学工業KK研究所の滝田清、鎌田裕および赤崎克之の諸氏に厚く謝意を表する。

* 昭和47年6月30日付、政令第253号「毒物および劇物指定令の一部を改訂する政令」によりメタンアルソン酸カリウム、メタンアルソン酸鉄および以上を含む製剤を毒物より劇物に変更された。施行日は昭和47年8月1日。

試験設計

1 栽培地区および栽培法

北海道空知郡の果樹地帯の有機ヒ素剤をまったく使用したくない水田、純水田地帯で毎年使用した水田、

第1表 メタンアルソン酸鉄の散布月日と散布量

Table 1. Application date and dosage of iron methanearsonate (MAF)

Sampling site	Block No.	Application	Date of application	Dosage	As used
Hokkaido	A	2	Jul. 22, Aug. 2	×1250 100l/10 a	5.2g/10 a
	B	None	— —	E : 6.5%	
Hokuriku	C	3	Jul. 3, Jul. 24, Aug. 1	×1500	5.63g/10 a
	D	2	— Jul. 24, Aug. 1	130l/10 a	
	E	1	— — Aug. 1		
	F	None	— — —	E : 6.5%	
Kantō	G	2	Aug. 13, Aug. 25	4.5kg/10 a	10g/10 a
	H	1	Aug. 18 —		
	I	1	— Aug. 25		
	J	None	— —	D : 0.4%	
Kyūshū	K	2	Aug. 26, Sept. 16	4kg/10 a	10g/10 a
	L	1	Aug. 26 —		
	M	1	— Sept. 16		
	N	None	— —	D : 0.4%	

E : Emulsion

D : Dust

第 2 表 北海道地区の稲のヒ素残留量

Table 2. Arsenic residue in rice plant of Hokkaido

Sample	Block No.	Application	Total arsenic	Inorganic arsenic	Organic arsenic
Polished rice grains	A	2	0.30	0.125	0.175
	B	None	0.33	0.33	0.00
Unpolished rice grains	A	2	0.35	0.30	0.05
	B	None	0.525	0.175	0.35
Rice straw	A	2	4.00	3.00	1.00
	B	None	4.75	2.40	2.35
Paddy soil	A	2	18.00	15.00	3.00
	B	None	13.50	10.00	3.50

北陸農業試験場水田(上越市), 神奈川県農業総合研究所水田(平塚市)および九州農業試験場水田(筑後市)において各地区慣行の栽培法にしたがい有機ヒ素剤の適期散布区および無散布区の試料を作成した(以下それぞれ北海道地区, 北陸地区, 関東地区および九州地区という。)

2 供試農薬

メタンアルソン酸鉄(ネオアソジン)

6.5%液剤……北海道および関東地区

0.4%粉剤……北陸および九州地区

3 散布量および散布月日

散布量および散布月日を第1表に示す。九州地区および関東地区では穂ばらみ期, 穂ぞろい期の2回散布区, 各1回散布区および無散布区, 北海道地区は穂ばらみ期, 穂ぞろい期の2回散布区および無散布区, 北陸地区では出穂期, 穂ばらみ期, 穂ぞろい期の3回散布区, 穂ばらみ期, 穂ぞろい期の2回散布区, 穂ぞろい期の1回散布区および無散布区をそれぞれ設けた。

4 収 穫

各地区の慣行により収穫し, 直ちに農業検査所に送り冷凍室(-5°C)に貯蔵後, 分析を行なった。

分 析 法

1 全ヒ素用分析試料調製法

白米および玄米はコーヒールで粉碎し, その20gを, いなわらは細かく切ってよく混合し, その5gを, 水田土壌は風乾した後, 乳鉢で粉碎し14meshの篩でふるいにかけて, その5gを, それぞれ300mlのケルダールフラスコに秤り取り, 水20mlおよび硝酸30mlを加えて加熱する。はげしく反応させた後, 冷却し硫酸10mlを加えて再び加熱し, 硫酸分解を行なう。また分解に時

間のかかる時は過塩素酸または硫酸カリウムを少量加える。

分解液に飽和シュウ酸アンモニウム25ml, 水75mlを加え, 加熱し硫酸の白煙が発生してから60分後に冷却して100mlに定容する。

2 無機ヒ素分析用試料調製法

白米および玄米は粉碎し, その10gを300mlの共栓三角フラスコに秤り取り1/10N水酸化ナトリウム80mlを加えて1時間振とう抽出を行ない, 分離をよくするために, 1N硫酸を加えて弱酸性として, ガラス遠沈管に洗い移して15分間, 3000rpmで分離を行なう。上澄液をNo.5Cのろ紙でろ過, 残渣の水洗を2回繰返す。ろ液をなす型フラスコに集め, 消泡剤としてトール油脂脂肪酸を1~2滴加えて濃縮し, 50mlに定容する。

いなわらは細かく切ってその5gをホモジナイザーに秤り取り, 1/10N水酸化ナトリウム100mlを加えてホモジネートし, 1N硫酸を加えて弱酸性にしてガラスフィルター17G3でろ過し, 残渣を2回水洗する。ろ液を集めて濃縮し, 100mlに定容する。

土壌は風乾後, 乳鉢で粉碎し, その5gを三角フラスコにはかり取り6N塩酸30mlを加えて冷却管を三角フラスコに取り付けて6時間90°Cの湯浴で加熱, 抽出を行ない, 17G3ガラスフィルターでろ過し, ろ液を集めて100mlに定容する。

3 定量法

Gutzber 装置^{1,2)}を用いて試料調製液それぞれ5mlを発生びんに移し, メチルオレンジを指示薬として強アンモニアで中和し, 6N塩酸5ml, 1Nヨウ化カリウム5ml, 塩化第1スズ塩酸溶液5ml, トール油脂脂肪酸を1~2滴加えて10分間放置する。そして水を加えて40mlに

第3表 北陸地区の稲のヒ素残留量

Table 3. Arsenic residue in rice plant of Hokuriku

Sample	Block No	Application	Total arsenic	Inorganic arsenic	Organic arsenic
Unpolished rice grains	C	3	1.65	1.03	0.62
	D	2	1.45	0.93	0.52
	E	1	1.18	0.65	0.53
	F	None	0.68	0.33	0.35
Rice straw	C	3	10.80	7.30	3.50
	D	2	7.40	6.80	0.60
	E	1	8.00	6.90	1.10
	F	None	7.50	6.90	0.60
Paddy soil	C	3	57.50	35.00	22.50
	D	2	55.00	34.00	21.00
	E	1	57.50	30.00	27.50
	F	None	55.00	30.00	25.00

第4表 関東地区の稲のヒ素残留量

Table 4. Arsenic residue in rice plant of Kantō

Sample	Block No.	Application	Total arsenic	Inorganic arsenic	Organic arsenic
Polished rice grains	G	2	0.70	0.40	0.30
	H	1	0.375	0.25	0.125
	I	1	0.65	0.375	0.275
	J	None	0.40	0.35	0.05
Unpolished rice grains	G	2	0.80	0.475	0.325
	H	1	0.45	0.25	0.20
	I	1	0.70	0.425	0.275
	J	None	0.45	0.40	0.05
Rice straw	G	2	4.75	2.40	2.35
	H	1	5.25	3.15	2.10
	I	1	4.25	2.00	2.25
	J	None	3.90	1.90	2.00
Paddy soil	G	2	25.00	23.00	2.00
	H	1	20.00	18.00	2.00
	I	1	19.00	17.00	2.00
	J	None	20.00	20.00	0.00

第 5 表 九州地区の稲のヒ素残留量

Table 5. Arsenic residue in rice plant of Kyūshū

Sample	Block No.	Application	Total arsenic	Inorganic arsenic	Organic arsenic
Unpolished rice grains	K	2	0.80	0.625	0.175
	L	1	0.70	0.50	0.20
	M	1	0.75	0.625	0.125
	N	None	0.55	0.55	0.00
Rice straw	K	2	6.75	6.10	0.65
	L	1	5.75	5.05	0.70
	M	1	6.00	5.30	0.70
	N	None	5.10	4.50	0.60
Paddy soil	K	2	65.00	59.00	6.00
	L	1	60.00	54.00	6.00
	M	1	61.50	55.00	6.50
	N	None	57.50	56.00	1.50

定容し、砂状亜鉛（無ヒ素）2gを加え、直ちに呈色紙を取り付けて1時間暗所に放置する。別に同時に作成した標準呈色紙と肉眼で比較し亜ヒ酸量として定量する。

全ヒ素および無機ヒ素の量をもとめ、その差を有機ヒ素の量とする。

分 析 結 果

北海道地区の試料の分析結果を第2表に示す。

白米について全ヒ素と比較すると、過去4年間毎年2回ずつ散布した水田（A区）よりも、まったく使用したことのない果樹地帯の水田（B区）の残留量の方が高いが、有機ヒ素はB区が0に対しA区では0.175ppmの残留が認められた。

有機ヒ素についてみると、白米は玄米に対して1/3程度の残留である。

北陸地区の試料の分析結果を第3表に示す。

土壤中より多量の全ヒ素が検出され、他の地区と比較して有機ヒ素の割合は高く、散布区、無散布区の差も認められない。玄米では散布回数と残留量との関係はかなり明確であるが、無散布区でも有機ヒ素が0.35ppm検出されている。これらは過去に有機ヒ素剤が使用され、土壤中に残留したものと考えられる。

関東地区の試料の分析結果を第4表に示す。

土壌および玄米の全ヒ素について見ると、2回散布区、穂ぞろい期1回散布区、穂ばらみ期1回散布区、無散布区の順に残留量は少なくなり、有機ヒ素についても同様な傾向を示す。

土壌中の全ヒ素の残留量は北陸地区および九州地区と比較して1/3程度であるにもかかわらず、無散布区の白米より有機ヒ素が0.05ppm検出された。

九州地区の試料の分析結果を第5表に示す。

全ヒ素については関東地区と同様な傾向である。いなわらについても同様であるが、有機ヒ素についてはあまりこの傾向が認められない。

土壌中の全ヒ素は高く、北陸地区に匹敵するが、有機ヒ素の割合は低く、無散布区においてはさらに低い。また無散布区の玄米には全ヒ素は0.55ppm検出されたが、有機ヒ素は検出されなかった。

考 察

土壌中の全ヒ素の残留量は意外に多く、当所においてもヒ素剤を使用したことのない土壌からも13ppm検出された。また120ppmも検出された報告³⁾もある。

しかし有機ヒ素は有機ヒ素剤を多量に散布したと思われる地区を除けばかなり少ない。

土壌、いなわらおよび米からは一定の吸収の傾向はもとめられなかったが、玄米における残留量を見ると、土壌中の有機ヒ素が20ppmを越えた水田の玄米では全ヒ素が0.68~1.65ppm、有機ヒ素が0.05~0.62ppm検出され、野菜や果物の一部に決められた残留基準の全ヒ素1.0ppmと比べて注意しなければならない。

その他の地区の分析結果より、土壌中の全ヒ素が60ppm前後でも有機ヒ素は土壌中で約10%、玄米中で約0.5%以下である。この傾向は鎌田⁴⁾の結果と一致する。

このように全ヒ素を定量する方法では、天然の汚染によるヒ素も定量されるので、農薬との区別をする必要がある。また有機ヒ素は土壌中に残留し、収吸、移行すると考えられるが、有機ヒ素剤の散布による米粒中の汚染は土壌中に多量の有機ヒ素が残留（約20ppm）している地区を除けば、わずかな影響を認めたとすぎず、有機ヒ素剤は紋枯病防除にも十分使用できると思われる。

要 旨

北海道、北陸、関東および九州地区において有機ヒ素剤（メタタンアルソン酸鉄）を散布し、その水田土壌、いなわら、玄米および白米の試料を調製し、その全ヒ素および有機ヒ素の残留量を測定した。土壌中の全ヒ素は多いが、米粒中の有機ヒ素は多量に有機ヒ素剤を散布したと考えられる一部地区を除けば少ない。土壌中に全ヒ

素が60ppm検出されても、有機ヒ素の残留量が低い場合には米粒中の全ヒ素は1.0ppm以下であり、有機ヒ素は0.3ppm以下であった。土壌中の有機ヒ素が20ppmを越える場合には米粒中の全ヒ素が1.65ppm、有機ヒ素が0.62ppmに達する例もあるので、野菜などに決められた残留基準1.0ppmに対しても注意する必要がある。

文 献

- 1) 厚生省告示第223号：昭和45年6月26日
- 2) 日本食品衛生協会：食品添加物公定書第2版：448
- 3) MILES, J. R. W.: J. Agr. Food Chem. 16: 620 (1968)
- 4) 鎌田裕：農業通信 No. 78: 25 (1970)

Summary

Residues of Arsenic in Rice Grains, Rice Straws and Paddy Soils

By Yuichi FUJIMOTO, Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA

Rice grains, rice straws and soils were collected from paddy fields applied with organo-arsenic compound (iron methanearsonate) for controlling rice sheath blight and residual amounts of total arsenic and organo-arsenic in those samples were determined. Although the contents of total arsenic in soils were generally high, those of organo-arse-

nic of rice grains were low. When total arsenic in soils was 60ppm, total arsenic of less than 1 ppm and organo-arsenic of less than 0.3ppm were found in rice grains. However, when organo-arsenic in soils was over 20 ppm, total arsenic and organo-arsenic in rice grains increased to 1.65ppm and 0.62ppm, respectively.

植物体に残留するストレプトマイシンの定量

第1報 定量条件の検討

馬場 洋子

農業用抗生物質として最初に実用化されたストレプトマイシン（以下Smと略記する）は現在でもそ菜や果実の細菌病に広く用いられているので、Smの作物体内における残留について検討しておく必要がある。

人体あるいは動物体内のSm残留量分布を調べる場合には採取した血液、尿などの試料を緩衝液で希釈するだけで分析に供する。試料中の夾雑物が妨害する場合にはSmを含まない試料について、Smを添加し検量線を作成し分析におよぼす影響を消去している¹⁾。植物の残留分析法としてのFDA法は試料からSmを水抽出するだけで、そのまま精製せずに分析に供している²⁾。しかし定量の感度を上げるためには試料からSmを抽出精製する必要がある。そこで生産工程で用いられる活性炭法³⁾、イオン交換樹脂法⁴⁾を微量のSmに適用することを試み、その精製行程による夾雑物の定量への影響やSmの損失について検討した。なおAOAC法ではSmの感度は0.06 $\mu\text{g}/\text{ml}$ である⁵⁾。

実験材料と方法

1. 試薬 Sm：常用標準ストレプトマイシン硫酸塩（力価780 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ）。

活性炭：和光クロマトグラフィー用。

アビセル：カラムクロマトグラフィー用 微結晶セルコース。

カルボン酸型陽イオン交換樹脂：Amberlite IRC-50。塩酸と水酸化ナトリウムでコンディショニングし、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水溶液でNa型かNH₄型にする。内径12mmのカラムにつめて用いる。

陰イオン交換樹脂：Dowex-44(OH)またはAmberlite IRA-410(OH)。塩酸と水酸化ナトリウムでコンディショニングし、OH型にする。バッチ法で操作する。

M/15りん酸緩衝液（pH 7.8）。

N 塩酸, 0.3N 塩酸, 0.3N 硫酸, 0.3N 酢酸,

メタノール（特級）。

定量ろ紙（東洋ろ紙No. 5c）, 定性ろ紙（東洋ろ紙No.

2)

2. pHの調整 東洋pH試験紙による。

3. 濃縮 水浴（40~50°C）上でロータリエバポレータにより減圧濃縮し乾固す前でとめる。

4. Smの定量 薄層寒天平板法による。

4.1 抗生物質定量用ペーパーディスク（厚手）（東洋ろ紙）径8mm。

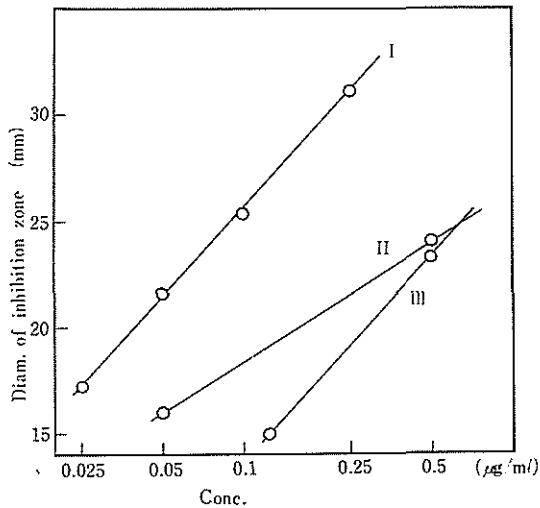
4.2 試験菌は *Bacillus subtilis* ATCC 6633（以下 *B. sub* と略記する）および *Bacillus cereus* IAM1729（以下 *B. cereus* と略記する）を選び各々SmおよびブラストサイジンS（以下 *BcS* と略記する）の公定検査法に従って試験菌浮遊液を調製する⁶⁾。

4.3 平板の調製および試験法は、とくに記すほかはSmの公定検査法⁵⁾に従った。平板は基層を省いて、種層のみの寒天平板を用い、*B. sub* の場合はSm用の、*B. cereus* の場合は *BcS* 用の検定培地を用いた。試料液を寒天平板上におくときカップを用いる代りにペーパーディスクを用いた⁷⁾。ペーパーディスクには試料液とその4倍希釈液を浸すか、あるいはマイクロシリンジで65 μl 滴下し、これを平板上に置く。場合によっては直ちに低温（5 \pm 1°C）に1夜放置後37°Cで5~6時間培養して各阻止円を測定する⁸⁾。

実験結果

1. 定量法 *B. cereus* は低濃度域（0.125 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）で阻止円が不明瞭であり、試料中に夾雑物が混入すると阻止円がふれやすい。*B. sub* を供試菌とした場合は夾雑物による影響が少なく阻止円も明瞭である。*B. sub* を供試菌とし薄層平板を低温に放置して試料液を拡散させると、Smの最小検出濃度は0.025 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で、低温に放置しないで直ちに培養すると最小検出濃度は0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ である（第1図）。

2. Smの抽出精製条件の検討 抽出精製の各操作を検討するため、常用標準Smの水溶液で予備試験を行なった。



第1図 薄層平板によるSm標準曲線

Fig. 1. The standard curves of Sm obtained by disc thin-agar plate method (the average of three experiments)

II, III: incubated without pre-diffusion treatment.
I, II: *B. subtilis* was used as a test organism.
III: *B. cereus* was used as a test organism.

2.1 活性炭からの酸によるSmの溶出 常用標準Sm水溶液 (20~40μg/ml) 10mlを水酸化ナトリウムでpH 7.0~7.8に調整して、活性炭:アビスル (1:1~1:9)のカラム20mlを通してSmを吸着し、蒸留水でカラムを洗浄する。つぎに70~100%の塩酸性メタノール溶液 (pH2.0) 80mlを加えてバッチ法で60°C, 30分攪拌しながら抽出し、吸引ろ過した。2度抽出を行ない、抽出液を合せてpH 6.0に調整した。この液を濃縮乾固し緩衝液 5mlで定容とし、ろ過した後定量した。その結果200μgのSmの回収率はわずかに20%であり、活性炭

を精製に用いるとSmの損失が多いことがわかった (第1表)。

2.2 陽イオン交換樹脂による精製

2.2.1 Smの溶出に用いる酸について

活性炭と異なりカルボン酸型陽イオン交換樹脂 (Amberlite IRC-50) は精製に適しているが、Smを溶出する場合の酸の種類について検討した。その際、酸溶出液を中和して濃縮すると塩が沈澱し、定量を妨害することに注意しておく必要がある。酸溶出液を濃縮したとき酸が酸化して残液が中性に近くなる酸は塩酸である。酢酸は弱い酸であるが、濃縮しても比較的残りやすく、硫酸は酸化しにくいので、中和しないで濃縮するとすれば酢酸と硫酸は適当といえない。

Smの酸溶液中の安定性をみるため、Sm 200μgを0.3N塩酸水溶液および0.3N酢酸水溶液に溶かし、濃縮乾固してから10mlのりん酸緩衝液に溶かし力価を測定したところ、第2表に示すごとくいずれも回収率が低かった。Smは0.03%ホルムアルデヒド中で安定性が増すといわれる⁹⁾ので、上記の塩酸溶液に0.03%ホルムアルデヒドを添加したが、回収率はあまりあがらなかった (第2表)。そこで溶出液は濃縮前に中和しなければならない。

またIRC-50からSmを酸で脱着させる操作に対して、Smの安定性が問題となる。そこで0.3N~1.0N塩酸または緩衝液で0.5~1.0μg/mlにSmを希釈し、5°Cと28°Cに一定時間放置しSmの耐酸性を調べたところ、0.3N以下の塩酸、硫酸中ではSmが0.5ppm以上ならば28°Cに1晩放置しても分解しなかった。酸が1N以上の場合は5°Cに1時間置いただけで分解する。溶出する際は0.3Nの酸溶液に対し安定である (第2表)。

2.2.2 陰イオン交換樹脂のSmに対する影響

酸溶出液から陰イオン交換樹脂によりCl⁻またはSO₄²⁻などの陰イオンを除くことを検討した。Smの1N塩酸

第1表 活性炭による精製条件の比較

Table 1. Comparison of clean-up methods using carbon

Procedures	I	II	III	IV
Sm added (μg)	400	200	200	200
pH of sol. when absorbed on carbon	7.8	7.0	7.0	7.0
Comp. of column (carbon : avicel) ^{a)}	1 : 1	1 : 3	1 : 9	1 : 9
Conc. of CH ₃ OH ^{b)} (%)	100	100	100	70
Recovery (%)	1.1	16	20~5	5

a) microcrystalline cellulose, column chromatography.

b) pH of CH₃OH is adjusted to 2.0.

第 2 表 Sm の酸および加温濃縮による分解

Table 2. Degradation of Sm by addition of acid and evaporation at various temperature

Treatment	No treatment				Evaporation			
Acid	H ₂ SO ₄	HCl		Blank (buffer) (pH7.8)	HCl		0.03% HCHO in HCl	CH ₃ COOH
Conc. of acid solution (N)	0.3	0.3	1.0	M/15	0.3	0.3	0.3	0.3
Temp. (°C)	28 5	28 5	28 5	28 5	40~50	20~30	20~30	40~50
Time	Overnight	Overnight	1 hr	Overnight				
Potency of Sm when treatment	1 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	0.5 ppm	200µg in 20 ml			
Recovery (%)	100 100	100 100	10 40	100 100	16.5	12.5	18	35

Assay solution adjusted to pH 7.8.

第 3 表 陰イオン交換樹脂による Sm 酸性溶液の中和

Table 3. Effect of anion exchange resin on Sm recovery

	Amberlite IRA-410(OH)		Dowex-44 (OH)	
HCl (ml) added to Sm	25	5~4	25	25
Sm (µg)	6.25	40	6.25	6.25
Resin required for neutralization (ml)	27	1.4~2.3	35	18
Volume for assay (ml)	5	10	5	5
Recovery (%)	100	92~98	350	108

第 4 表 塩の添加による力価測定への阻害度とメタノールによる除塩

Table 4. Effect of salts on measurements of potency^{a)}

Added salt		NaCl			NH ₄ Cl			Na ₂ SO ₄			(NH ₄) ₂ SO ₄		
Conc. of Sm (µg/ml)		1	0.25	0.125	2	0.25	0.125	1	0.25	0.125	1	0.25	0.125
Conc. of salts	Sat.	3			30								
	10	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	100	112	—	58	49	—	118	116	—	56	50	—
	0.4	92	104	—	60	72	—	94	120	—	68	77	—
	0.1	78	89	—	70	93	—	96	82	—	100	72	88
	0.01	100	78	88	74	90	—	77	100	—	100	76	100
Noteb)	Solubility in CH ₃ OH (%)	1.39 (19°C)			3.42 (25°C)			Insol.			Insol.		
	Wt. of salts in 5ml CH ₃ OH	0.054 g			0.134 g								
	Conc. of above salts in 20ml	0.27%			0.67%								
	In 80ml	0.07%			0.17%								

a) Disc-thin agar plate method was used.

b) Soluble quantity of salts in 5ml of CH₃OH solution was dissolved into various volume of aqueous solution and concentration of the salts in the aqueous solution was calculated.

第5表 Sm 水溶液による抽出過程の検討

Table 5. Comparison of results obtained by some clean-up procedures using Sm standard solution

Procedures	Eluant		HCl		HCl		H ₂ SO ₄	
	Acid							
	Conc. (N)	1	1	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5
	Volume (ml)	20	90	350	350	200	200~150	50
IRC-50	Ion type	NH ₄ -			Na-		NH ₄ -	
	Volume (ml)	5	15	15	15	15	5	15
	Time after conditioning (month)	0	0	10	0	0	6~7	
Used for neutralization	Desaltation	NaOH	NH ₄ OH	Dowex-44 (OH)	Dowex-44 (OH)	NaOH	Dowex-44 (OH)	
	Volume of final soln. (ml)	No	No	CH ₃ OH	CH ₃ OH	CH ₃ OH	No	
		15	30	50	5	20	5~40	40
Recovery test	Added Sm (μg)	2.5	40	25	5	25	25~40	20
	Recovery (%)	100	30	50	50~90	88	16~25	2.5
Blank test	Potency of final soln., no added (μg)				0	0	2.5~20	0.05
	Correction factor (%)	100	30		100	100	100	15

a) When buffer solution without Sm was treated by above procedures, the effect of the final solution on inhibition zone was measured.

溶液を Dowex-44 (OH) か Amberlite IRA-410 (OH) によりバッチ法で中和しろ過する。3回水洗してろ液を合せ、定容にしてから定量する(第3表)。両樹脂に対する吸着その他による回収率の低下はみられないが、再生した Dowex-44 (OH) を用いると、回収率にふれが見られる。樹脂の性能が低下したためと考える。陰イオン交換樹脂を用いることは適当でない。

2.2.3 塩類による定量妨害

塩類による定量妨害をみるため、Sm の水溶液に塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムを添加し、pH7.8 に調整して、ペーパーディスク法で定量した。0.125 μg/ml の水溶液では塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムを 0.4% 添加しても影響がない。塩化ナトリウムを添加した水溶液を濃縮乾固してから 5 ml のメタノールに懸濁させ、ろ過し、ろ液のメタノールを除いて 5 ml の緩衝液に溶かし、さらに4倍に希釈し定量した。Sm はメタノールに溶けるが、塩化ナトリウムは 5 ml のメタノールには 0.054g しか溶け

ない。この 0.054g の塩化ナトリウムを 20ml の緩衝液にとかすと 0.4% より低い。つまり 0.4% 以下の塩化ナトリウムは定量妨害にならない(第4表)。このようにすれば塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの定量妨害は除きうる。アンモニウム塩は第4表の如く妨害が大きい。定量に対する塩類の妨害をなくす点からは IRC-50 は NH₄ 塩より Na 塩の方がよく、中和に用いる塩基は水酸化ナトリウムの方がよい。塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムでは硫酸ナトリウムの方がメタノールにとけにくいので、硫酸ナトリウムの方が理想的であるが、塩化ナトリウムでもよい。つまり溶出用の酸としては硫酸、塩酸ともに使用できる。

2.2.4 IRC-50 の Na 型と NH₄ 型の比較

Sm 水溶液(pH7.8)を樹脂の両型 15ml のカラムに流して Sm を吸着し、50ml の水で洗い、塩酸または硫酸で溶出する。Sm の分解を極力避けるため、溶出液の受器は氷につける。溶出液は N 水酸化ナトリウムか陰イオン交換樹脂により中和し、濃縮乾固する。これを M/15

りん酸緩衝液 5 ml に溶かし、pH を 7.8 に調整し、定量ろ紙でろ過後、緩衝液で希釈して定量する（第 5 表）。IRC-50 はこの実験によっても Na 型を用いた方が回収率がよかった。IRC-50 (Na-) 15 ml に吸着させ、0.3N 塩酸 200 ml で溶出し、中和してから生じた塩を除いたときの回収率は 88~90% であった。Sm の分解を防ぐため、 $13 \pm 1^\circ\text{C}$ の比較的低い温度で実験を行なったが、回収率は安定しなかった。樹脂をコンディショニングし直したところ、回収率が安定した。

考 察

動物飼料中の Sm の分析法として、Katz¹⁰⁾ は Amberlite IRC-50 (Na-) に抽出液中の Sm を吸着させ、硫酸で溶出し、発色させ、紫外部の吸収で定量しているが、これでは Sm 以外のものも力価として測定するおそれがある。ここでは IRC-50 による精製液を生物検定しようとした。最終的に検定菌株とした *B. subtilis* ATCC 6633 は他の水溶性抗生物質および天然の物質にも感受性がある¹¹⁾。Sm は水稻には散布しないから、水稻以外の植物体中の残留を調べればよい。プラスチック S は水稻のみに使用するので、水稻以外の植物体中には残留していないと考える。カスガマイシンは弱塩基性陽イオン交換樹脂に吸着されないので、Sm の抽出の際に分離できる。検定菌 *B. subtilis* ATCC 6633 株を生育阻止する Sm 以外の物質を分離できるならば、Sm を損失することなく分析することができる。

なお、さらに同定を要するときは、バイオオートグラフィ¹²⁾または Sm 抵抗菌株を併用すればよい。

要 旨

農作物中に残留するストレプトマイシン (Sm) を分析するための条件について検討した。Sm の分析には感度を上げるため、種層 4.5 ml のみを用いる薄層寒天平板法を採用した。ペーパーディスクを置いた平板は $5 \pm 1^\circ\text{C}$ に一定時間置いたあと、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ で培養した。試験菌としては *Bacillus subtilis* ATCC 6633 の方が、*B. cereus* IAM 1729 より感度がよく、低濃度での変動が少ない点で優れていた。最小検出濃度は $0.025 \mu\text{g/ml}$ であった。常用標準水溶液を活性炭に通したところ、Sm の回収率が低く、活性炭を抽出精製に用いることは適当でなかった。カルボン酸型陽イオン交換樹脂 Amberlite IRC-50 (Na-) は飼料中の Sm 分析法に採用されているので、

これを応用する場合の条件を調べた。Sm 水溶液に塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムを 0.4% 添加しても定量妨害がなく、Sm を 0.3N 塩酸で $0.5 \mu\text{g/ml}$ に希釈して、 28°C に 1 夜放置しても安定であったが、1N 塩酸中では低温 (5°C) でも分解し、0.3N 塩酸で Sm を希釈し、 40°C で濃縮乾固した場合にも分解した。酸を陰イオン交換樹脂で中和するのは適当でなかった。そこで Amberlite IRC-50 に吸着した Sm を、0.3N 塩酸で溶出し、溶出液は pH 6.0 に調整してから減圧濃縮し、メタノールに溶かし、塩を除く。さらにりん酸緩衝液 (pH 7.8) で 5 ml とした。必要な場合はろ過してから 20 ml に希釈した。

上記の方法による $15 \mu\text{g}$ 含有標準液の回収率は 88% で、ブランク試験によれば、clean-up 操作中に生ずると考えられる諸物質によっても妨害がなかった。

文 献

- 1) 畦地連見・米沢昭一・中村久・本多ヒロ子・川島利男・二宮幾代治：動物医薬品検査所年報 4：100~105 (1965)
- 2) Pesticide Analytical Manual vol. II : Pesticide Reg. Sec. 120. 245, Streptomycin method A, 1~4, Food and Drug administration in USA (1969)
- 3) 住木諭介：抗生物質(上)、東大出版会、東京(1961)
- 4) HORWITZ, W., Ed. : Official Methods of AOAC, 11th. Ed., secs. 38.164, 38.219~38.222 Assoc. Offic. Agr. Chemists, Washington, D.C. (1970)
- 5) 鈴木照啓：農薬公定検査法注解、南江堂、東京：145~148 (1967)
- 6) 農薬公定検査法(13)：農林省告示第 892 号 昭和 42 年 6 月 16 日
- 7) FURUHASHI, S. and GOTO, N. : J. Antibiot. 3 : 302~306 (1949)
- 8) 宮村定男：J. Antibiot. 3 : 411~416 (1950)
- 9) 市野一磨・室野博：抗生物質ハンドブック、産業図書：115 (1968)
- 10) KATZ, S. E. : J. Agr. Food Chem. 8 : 501~503 (1960)
- 11) 村上一・神崎攻子・藤本千鶴・春田三佐夫：食品衛生学雑誌 12 : 86~94 (1971)
- 12) 中村広明・綾正弘：本誌 No. 5 : 39~42 (1959)

Summary

The Analytical Method of Residual Streptomycin in Plant

Part 1. Examination of Analytical Procedures

By Hiroko BABA

To improve the analytical method of the residual amount of streptomycin (Sm) in plant, clean-up and assay procedures were investigated. An aqueous solution of Sm was applied on the column consisting of Na-form of carboxylic acid type cation-exchange resin. Then the column was washed and eluted with 200ml of 0.3 N HCl. The eluate was adjusted to pH 6.0, evaporated to dryness and dissolved in methanol. The solution was filtered to remove NaCl precipitation because existence at higher level than 0.4% in 1 $\mu\text{g/ml}$ Sm solution interfered the formation of clear inhibition zones. The filtrate was evaporated and dissolved in M/15 phosphate buffer (pH 7.8) and assayed by the paper-disc plate method using *Bacillus subtilis* ATC C 6633 as a test organism. The disc-method is suitable for residue analysis because they require less

test solution than the conventional method of using cups. The discs absorbing the test solution or control solution were placed on the thin-agar plate and allowed to diffuse for 14~16 hours at 5°C before incubation. Then the limit of sensitivity was improved to 0.025 $\mu\text{g/ml}$. *B. subtilis* was better than *B. cereus* IAM 1729 in sensitivity. Besides the Na-form of cation-exchange resin was better than the NH_4 -form. When the resin left long after conditioning was used, recoveries were low. Sm was stable in 0.3 N HCl at 28°C. Clean-up using activated carbon was not effective because of low recovery.

Fifteen μg of Sm in standard solution was recovered at 88% and contaminants produced in the clean-up procedures did not interfere the assay.

植物体に残留するストレプトマイシンの定量

第2報 タバコ生葉について

馬場 洋子

ストレプトマイシン（以下Smと略記する）はタバコの野火病防除にかなり用いられている。そこで前報¹⁾に続いてSm残留分析法を検討するために、タバコ生葉への添加試験を行なった。多川²⁾らによるとタバコ生葉の水による抽出液をそのまま精製せずに定量すると回収率は10%にすぎない。このように植物に含まれる各成分が定量を妨害する。そこで汁液を精製し夾雑物を除いて定量するために、前報¹⁾の結果からカルボン酸型陽イオン交換樹脂 Amberlite IRC-50 を用いる方法を検討した。定量は前報¹⁾の通り、最小検出濃度 $0.025\mu\text{g/ml}$ のペーパーディスクによる薄層平板法を用いた。この際平板を低温（5℃）に1夜放置して薬液を拡散させ感度をあげるようにした。

実験材料と方法

1. 試料 ガラス室で育てた鉢植えのタバコ (*Nicotiana tabacum*) (品種ブライト イエローおよびキサンチ) を用いた。残留試験では鉢をターンテーブルにのせ、約1mの距離からスプレーガンによりSmを噴霧した。タバコ苗3本に対して、Smの希釈液(Sm 125ppm)を300mlずつ噴霧した。苗は噴霧後、収穫までガラス室においた。

2. 噴霧液 ストレプトマイシン塩酸塩5.0%製剤(ヒトマイシン)400倍液(125ppm)。

3. 試薬 常用標準ストレプトマイシン硫酸塩(力価780 $\mu\text{g/mg}$)。

カルボン酸型陽イオン交換樹脂: Amberlite IRC-50 (以下IRC-50と略記する)。前報¹⁾に同じ。

陰イオン交換樹脂: Dowex-44 (OH)とAmberlite IRA-410 (OH)。前報¹⁾に同じ。

M/15りん酸緩衝液(pH 7.8)、0.3N塩酸、1N水酸化ナトリウム、ろ過助剤ハイフロスーパーセル。

4. pHの調整 pH試験紙による。

5. 濃縮 ロータリエバポレータにより減圧濃縮(45℃)。

6. 定量法 薄層寒天平板法。

6.1 抗生物質定量用ペーパーディスク: 径8mm 厚手(東洋ろ紙)。

6.2 試験菌: *Bacillus subtilis* ATCC 6633。

6.3 平板の調製: 前報¹⁾に従う。

7. 抽出精製法 タバコ葉からの抽出は生葉と等量の水を加えて磨砕し、塩酸でpHを2.0にし、ハイフロスーパーセルを加え、吸引ろ過する。残渣について、この操作をくり返し、ろ液を合せ、抽出液とする。水酸化ナトリウムで中和しpH 7.8にし、ろ過する。こうして抽出した液は前報¹⁾に従う。つまりIRC-50カラムにSV(1時間当り樹脂容量に対する流出容量)2の速さで流す。つぎにカラムにうすい酸を通してSmを溶出する。溶出液を受けるビーカーは氷につける。これを水酸化ナトリウムまたは陰イオン交換樹脂でpH 6.0にする。中和液を濃縮乾固し、塩を生じた時は無水メタノールを加えてSmを溶解し、不溶の塩をろ過して分離する。メタノール溶液から減圧のもとにメタノールを除き、5mlのりん酸緩衝液(pH 7.8)に溶かし、これを精製液とする。この液について定量する。

実験結果

1. タバコ生葉への添加試験 供試タバコ生葉にSmを添加し、水を加えて磨砕し、pH2.0で抽出し、以下抽出精製法に従って操作した。なお精製液はpH7.8であるが、pH7.8にすると沈澱がみられるので、ろ過してから定量や希釈を行なう。一方Smを添加しないで、同じ操作を行なう区を設けた。精製液で標準Sm水溶液を約10倍に希釈して、1~0.025 $\mu\text{g/ml}$ の液を調製し、標準液と力価を比較し、これでSmの真の力価に対する再現率をみた(第1表)。IRC-50(NH₄⁻)5mlに吸着させ、N塩酸40mlで溶出し、水酸化ナトリウムで中和し、定量ろ紙で除塩した場合の回収率がよく、力価の再現率がよい。II-b法のIRC-50(NH₄⁻)に吸着させ、塩酸で溶出した液をDowex-44(OH)で中和する方法では、

第1表 タバコ葉でのSm回収率試験とブランク試験の力価への影響

Table 1. Comparison of recoveries of Sm from tobacco and effect of blank extract on the potency in various clean-up procedures

		Exp.		I-a		I-b	I-b'	II-b
Procedures	Absorb.	IRC-50						
		Ion type		Na-		Na-		NH ₄ -
		Volume (ml)		15	15	15	15	15
		After conditioning (month)		13	1	0~2	3~6	3~10
	Velocity (SV)		2	8	2	2	2	
	Eluant	HCl						
		Conc. (N)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		Volume (ml)		350	200	350	350	350
	Velocity (SV)		2	4	2	2	2	
	Substance used for neutralization		NaOH		Dowex-44(OH)		Dowex-44(OH)	
Desaltation		CH ₃ OH		CH ₃ OH		CH ₃ OH		
Final extract (ml)		20	20	20~50	20	5~80		
Sample (g)		25	25	25~50	12.5~25	50		
Recovery test	Added Sm (μg)		25	25	5~50	5~25	25	
	Recovery (%)		10~20	97	77~100	24~40	5	
Blank test	Potency of final extract without Sm (μg)				0	0	0	
	Added Sm to final solution (μg/ml)				0.1		0.25	
	Corrective factor ^{a)} (%)				110		20~100	

a) Recovery of Sm added to final extract from tobacco.

磨砕する前にSmを加えたときの回収率が悪く、Sm製剤をタバコ葉に噴霧した試料の分析値も他に比べて低く、ブランク試験での精製液によるSmの再現率は真の力価より低かったため、本法は不適である。I-b法のIRC-50(Na-)に吸着させ、0.3N塩酸で溶出し、Dowex-44(OH)で中和を行ない、メタノールでSmを塩から分離した場合の回収率は77~100%を示している。I-b法で回収率が低いことがあったのはIRC-50の性能の低下と考えられる。前報¹⁾にみられると同じく、Dowex-44(OH)による中和では力価にかなりふれが見られる。そこで塩基で中和し、メタノールを用いて、Smを塩と分離する操作を加えればよい。

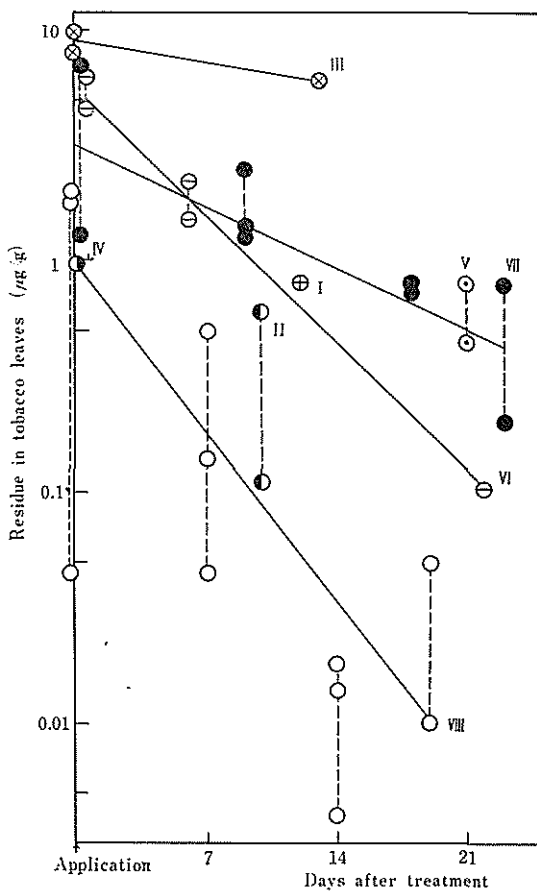
酸性抽出液を有機溶媒(クロロホルムまたはヘキサン)

で洗い、溶媒層を除き、水層について、他と同様に精製したが、精製液の薄い色は除けなかった。標準Sm液の最小検出濃度に近いところでは、阻止円は汁液中の成分により影響を受けやすく、回収率が140~160%とふれやすい。

前報¹⁾と同じく、再生しなおした直後のIRC-50(Na-)を用いて、低温(13°C)で精製し、メタノールでSmを塩から分離し定量したところ、その回収率が10~20%であったのが97%に上昇した。タバコ生葉25gに4μg添加したときの回収率は88%、25μg添加したときの回収率は97%で、これと平行して行なったブランク試験で抽出精製液による阻止円の形成はみられなかった。抽出精製液を20mlに希釈すればSmの力価の再現率もよく、Sm

以外の成分による阻止円の形成もない。吸着速度をSV8にし溶出速度をSV4にしても回収率は落ちなかった。

2. 鉢植えタバコ苗によるSmの残留分析 鉢植えタバコ中の残留を上述の抽出精製法で分析した結果は次のようである(第1図)。散布液の残留量は各散布区ともに、それぞれ対数的に減少している。散布直後に1.0~10ppm, 3週間後に0.1~0.8ppm残留している。このうちI-b'法による分析値が低いのは、I-b'法による回収率が低いのと関連があると考えられるが、散布試料Ⅷも経時的に一定の減少傾向を示している。



第1図 ストレプトマイシン散布後の経時変化
Fig. 1. Streptomycin degradation curves after application

Time of application: I, II; July~Aug.,
III~VII; Oct.~Nov., VIII; Mar.
Method: I~VII; method I-b, VIII; method
I-b'

考 察

MAYERNIK (1969)³⁾ は飼料中のSmを2N塩酸で溶出し *Bacillus subtilis* ATCC 6633 で定量しているが、飼料そのものに添加したのでなく、抽出液に25~40µg添加して、樹脂による精製を行ない、75~100%の回収率を得ている。最小検出濃度が0.06µg/mlで、精製液を50mlとしており、試料25gを供試しているので、検出限界は0.12ppmである。

試料25~50g用いて、pH2.0で磨砕抽出し、pH7.8にし、再生直後のIRC-50にSV8で吸着させ、水洗後0.3N塩酸か硫酸200mlでSV4で溶出する。水酸化ナトリウムでpHを6.0に調整し、濃縮乾固し、メタノール5mlに溶かし、そのろ液を乾固させ、りん酸緩衝液で5ml定容にし、pHを7.8に正確に合せ、生じた沈澱をろ過する。これを4倍、16倍、20倍に希釈した液を *B. subtilis* ATCC 6633により最小検出濃度0.025µg/mlで検出し、回収率をみるのが最適と考える。実際の分析にも本法を適用したい。

タバコに噴霧したSmの消失を見るため、散布時および各収穫時の全植物体重量と残留濃度を測定し、植物体中の残留の絶対量の変化および植物体の生長による濃度の低下を換算し、その他の環境要因やSmの化学的性質などによるSmの消失を推定したい。

要 旨

農作物中のストレプトマイシン(Sm)の残留分析法を検討するために、タバコ苗を試験に供した。苗はガラス室に置いた。葉から水によりpH2.0でSmを抽出した。抽出液の精製と定量の方法は前報¹⁾のとおりである。すなわちAmberlite IRC-50(Na-)は抽出液からSmを吸着し、水洗し、0.3N塩酸でSmを溶出し、その液をpH6.0で減圧濃縮する。ただし、カラム処理の際にカラムへの吸着速度をSV8に、溶出速度をSV4に上げ得ることがわかった。濃縮物をメタノールに溶かし、メタノール不溶の塩を除き、りん酸緩衝液(pH7.8)で5mlにし、このとき生ずる植物由来の沈澱を除き、さらに20mlに希釈して定量用とする。定量は試験菌として *B. subtilis* ATCC 6633を選び、ペーパーディスクを使い、薄層寒天平板法で、さらに平板を1夜冷蔵し、Sm液を拡散させてから培養することにより、定量用の希釈液が少量ですみ、かつ定量の感度が上がるようにした。その結果、無散布のタバコ葉25gからの定量用の抽出液は定量妨害を示さず、タバコ収穫葉25gにSm25µgを

添加すると、回収率は97%であった。タバコ葉 25~50g を最後に 20ml の抽出精製液として定量したときの検出限界は 0.01~0.02ppm であった。

タバコ苗はターンテーブルにのせ 1 m 離れて、Sm 製剤希釈液 (125 ppm) を噴霧しガラス室に置いた。噴霧直後の残留量は 1~10ppm, 3 週間後に 0.1~0.8ppm で対数的に減少した。

なお、葉は収穫後、-20°C に保存して分析に供した。

文 献

- 1) 馬場洋子：本誌 No. 12 : 76~81 (1972)
- 2) 多川閃・都丸敬一：葉たばこ研究 41 : 89~90 (1967)
- 3) MAYERNIK, J. J. and FORI, G. Y. : J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 52 : 679~681 (1969)

Summary

The Analytical Method of Residual Streptomycin in Plant

Part 2. Residue Analysis of Streptomycin in Tobacco Fresh Leaves

By Hiroko BABA

Residue analytical method of streptomycin (Sm) in tobacco plant was researched. The fresh leaves of tobacco seedlings were treated with Sm formulation. The seedlings were kept in a green house. Then the leaves were harvested, macerated and extracted with water at pH 2.0 and cleaned up for analysis as previous report. However, the final solution in buffer (pH 7.8) was again filtered to remove the precipitation of plant origin, so that no

interference from contaminants was recognized in the assay.

When three tobacco plants were sprayed with 300ml of 125 ppm dilution of Sm formulation, the residual level in leaves was 1~10 ppm on the day of application and 0.1~0.8 ppm three weeks after application.

Recovery of Sm in this method was 97% and the detection limit was 0.01~0.02 ppm.

各種農薬の淡水産マキガイ類におよぼす影響

西内 康浩・吉田 孝二

農薬の水産動物におよぼす影響についての報告は多いが、大部分のものはコイ、ヒメダカなど淡水産魚類についてであり、貝類など軟体動物にたいするこの種の実験例²⁾は少ない。休耕田利用の一つとして、最近タニシ養殖が注目されてきている³⁾ おりからも、タニシなど淡水産のマキガイ類にたいする農薬の影響をしらべておくことは、環境保全の面に加えて、農薬の安全使用の面からも必要なことと考えられる。そこで著者らは今回同一条件のもとに4種類の淡水産のマキガイを供試して、108種の農薬にたいする感受性をしらべ、供試マキガイ間の薬剤感受性とその傾向について検討した。

この研究を報告するにあたり、実験材料であるレッドスネル、カワナおよびサカマキガイを分与下さった淡水区水産研究所の杉目宗尚技官（現在同研究所上田支所長）ならびにこれらを同定下さった国立科学博物館の小菅貞男博士の両氏に深く感謝の意を表する。

実験材料および方法

供試動物：供試した淡水産マキガイはレッドスネルの1種 *Indoplanorbis exustus* DESHAYS, カワナ *Semisulcospira libertina* (GOULD), マルタニシ *Cipangopaludina malleata* (REEVE) およびサカマキガイ *Physa acuta* (DRAPARNAUD) である。供試時の平均殻高はそれぞれ 0.72, 2.9, 2.4, 0.91cm, 平均殻径は 1.5, 1.3, .8, 0.53cm, 平均体重は 1.1, 1.6, 3.3, 0.11g である。

第1表 タニシの薬剤感受性におよぼす水温の影響 (48時間, TLM; ppm)

Table 1. Effect of water temperature on the susceptibility of *Cipangopaludina malleata* to some pesticides (48 hours, TLM; ppm)

Pesticide		Temperature (°C)					
		14	18	22	26	30	34
γ-BHC	E. C.	2.5	3.2	8.3	5.8	5.6	1.8
fenitrothion (MEP)	"	20	17	17	7.0	3.8	1.8
carbaryl (NAC)	"	15	16	18	14	7.2	1.8
PCP-sodium	W. S.	1.1	0.75	0.77	0.72	0.35	0.11

った。マルタニシは市販品であるが、他の3種はいづれも淡水区水産研究所からの分与をうけたものである。

供試薬剤：各種農薬の原体あるいは製剤をもちいた。製剤は水で稀釈したが、水に難溶性の原体はアセトンにあらかじめ溶解してから水に稀釈した。

供試水：もちいた水はすべて水道水を活性炭でろ過した脱塩素水である。

実験方法：内径、深さともに9.0cmのガラスポットに供試薬液をそれぞれ200ml入れ、これに供試動物を5匹宛収容し、48時間後の生死を観測し、半数致死濃度 (TLM値) を算出した。実験は各濃度ごとに2区制としたが、必要に応じて数回のくり返し実験を行なった。

実験はすべて水温の調節できるコンクリート製水槽中に供試容器を配して行なった。実験中の温度は後述の実験条件設定の実験結果から22°Cと定め、22°C ± 0.5°Cに保った。生死の判定は触角にガラス棒などでふれたときの反応の有無を基準として判定したが、TPNなどのように肉体部を収縮させる性質の薬剤の場合には、所定処理時間後、水にもどし24時間後の観察で生死を確認した。

実験条件の設定：本実験にさきだち、①実験水温の影響、②稚貝と成体の薬剤感受性の相違、③処理時間についての検討を行なった。

まづ、薬剤感受性におよぼす水温の影響を検討するため、BHC, MEP, NACおよびPCPナトリウム塩の4種の薬剤をもちいて、それぞれ水温を14, 18, 22,

第2表 タニシの稚貝および成体の薬剤感受性の差異 (22°C, 48時間, TLm; ppm)

Table 2. Decrease in susceptibility to some pesticides with growth in pond snail, *Cipangopaludina malleata* (48 hours, TLm; ppm, 22°C)

Pesticide	Young stage ^{a)}	Adult
γ-BHC	1.9	8.3
fenitrothion (MEP)	2.2	17
carbaryl (NAC)	3.5	18
PCP-sodium	0.34	0.77

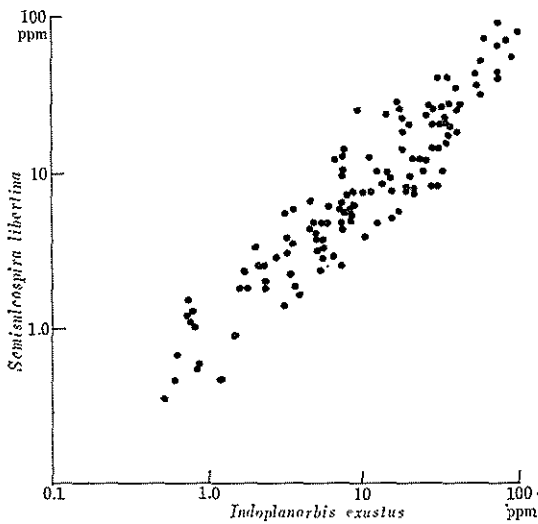
a) in 48 hours after birth

第3表 薬剤処理時間とタニシの死亡率との関係 (22°C, %)

Table 3. The relation between exposure time and mortality of *Cipangopaludina malleata* (22°C, %)

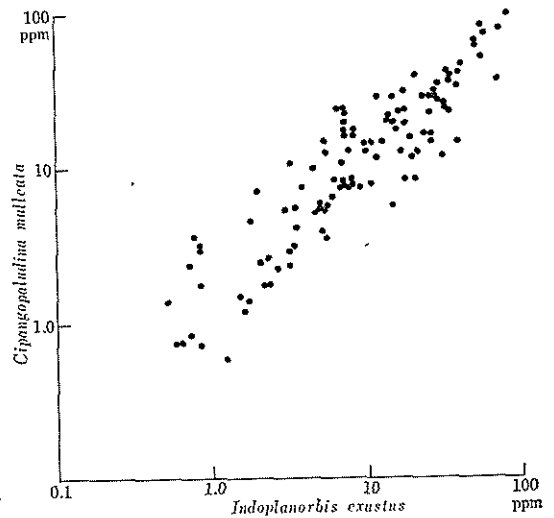
Pesticide	Conc. (ppm)	Time (hour)			
		24	48	72	96
PCP-sodium	1.7	0 ^{a)}	100	100	100
	1.0	0 ^{a)}	100	100	100
	0.56	0	0	0	0
	0.32	0	0	0	0

a) All the test snails showed symptoms.



第1図 レッドスネルとカワニナの薬剤感受性の相関関係

Fig. 1. Correlation of susceptibility to pesticide ingredients between *Indoplanorbis exustus* and *Semisulcospira libertina*.

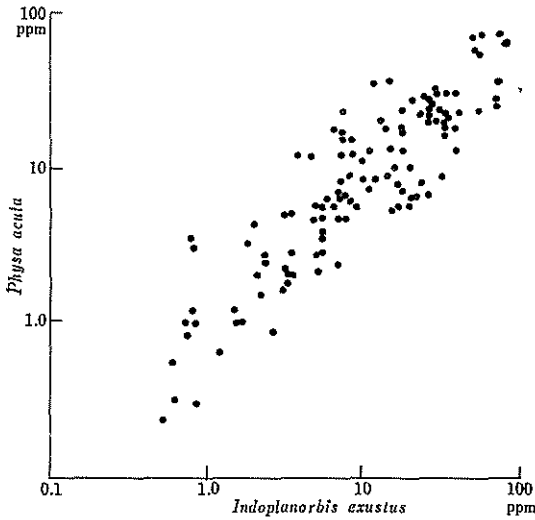


第2図 レッドスネルとマルタニシの薬剤感受性の相関関係

Fig. 2. Correlation of susceptibility to pesticide ingredients between *Indoplanorbis exustus* and *Cipangopaludina malleata*.

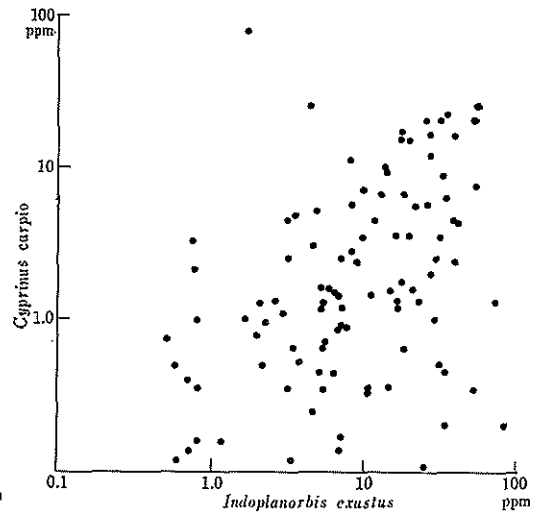
26, 30, 34°C に設定し, タニシを供試して48時間後の TLm 値を求めた結果は第1表のようであるが, 低温区 (14°C) および高温区 (34°C) ではともくり返し実験の

場合の測定値のふれが大きく, もっともふれの少なかった処理区は22°C区であった。タニシの発育適温も約22°C であり²⁾, このことから実験水温を22°Cに設定するこ



第3図 レッドスネルとサカマキガイの薬剤感受性の相関関係

Fig. 3. Correlation of susceptibility to pesticide ingredients between *Indoplanorbis exustus* and *Physa acuta*.



第4図 レッドスネルとコイの薬剤感受性の相関関係

Fig. 4. Correlation of susceptibility to pesticide ingredients between *Indoplanorbis exustus* and *Cyprinus carpio*.

ととした。他の3種のマキガイについてもこれに準じた。

つぎに稚貝と成体との薬剤感受性をしらべるため、同じくタニシにたいして前記の4薬剤を作用させたところ、第2表に示すように、いずれの薬剤についても稚貝（産下後48時間以内のもの）は成体（産卵期に入ったもの。平均殻高2.4cm, 平均殻径1.8cm）にくらべて感受性が高い結果を得た。しかし、稚貝については均一な供試材料が得がたいため、本実験では一時に多量に均一な材料が入手できる成体を、便宜的にもちいることとした。

また、処理時間についてはタニシにたいしてPCPNトリウム塩を作用させた場合、接触後24時間では中毒症状は進行中であり、生死の判定には最低48時間は必要とみられるため、本実験では観察時間をすべて48時間とした（第3表）。

結果および考察

本実験の結果は第4表から第7表に示すとうりである。供試したマキガイ4種相互間の薬剤感受性は第1図から第3図にみられるように、いずれも類似した傾向にあることがわかった。一方、これら淡水産マキガイをコイの感受性と比較してみると、薬剤感受性は概して低く、また、両者の薬剤感受性の間には高い相関性はみら

れない（第4図）。

マキガイにたいする薬剤の作用性の大きいものをあげるとつぎのとおりである。すなわち殺虫剤ではDEP, BAB（第4表）、殺菌剤では硫酸銅、塩基性硫酸銅、DBEDC、水酸化第二銅、PMA, PMF, TPTH, ジメチルアンバム、ジラム、DPC, トリアジン（第5表）、除草剤ではPCPNトリウム塩, NIP, ACN（第6表）などで、殺菌剤の中に作用性のつよいものが多く、重金属を含む薬剤とくに銅剤の作用性が大きい傾向が認められた。

本実験に供したマキガイ類では、いずれも実験中に薬液の影響を受けた貝が肉体部を異常伸出させ、あるいは異常収縮させる症状がみられた。この症状は薬剤の種類によって一定しており、程度の差はあるが症状の再現性はかなり高い。一般に有機りん系およびカーバメート系殺虫剤は異常伸出させる傾向にあり、逆に収縮させる薬剤としてはアリス、カルタップ、TPN、水酸化第二銅などがあげられる（第7表）。

この症状はTLm値よりもかなり低いところで（ $1/10 \sim 1/1,000$ ）もみられるが、供試マキガイの中ではカワニナでもっとも顕著にあらわれた。たとえばDEP（乳剤）のカワニナにたいする48時間後のTLm値は1.8ppmであったが、この症状（伸出）は48時間後には0.030ppm

第4表 各種殺虫剤の淡水産マキガイ類に対する半数致死濃度 (TLm ; ppm, 22°C)

Table 4. Toxicity of insecticides to *Indoplanorbis exustus*, *Semisulcospira libertina*, *Cipangopaludina malleata* and *Physa acuta* expressed as median tolerance limit (TLm) (48 hours, 22°C)

Pesticide		TLm (ppm)			
		<i>Indoplanorbis exustus</i>	<i>Semisulcospira libertina</i>	<i>Cipangopaludina malleata</i>	<i>Physa acuta</i>
DDT	E. C.	5.5	3.8	13	3.5
γ-BHC	"	7.1	6.2	8.3	8.1
aldrin	T. P.	3.4	3.4	3.2	2.0
endrin	"	7.2	9.5	17	12
Telodrin ¹⁾	"	30	40	33	31
Benzoepin	"	21	7.4	8.5	6.4
parathion-methyl	E. C.	10	7.4	13	11
parathion	T. P.	12	10	12	8.4
diazinon	"	20	9.5	16	4.8
dimethoate	"	7.7	5.5	7.8	6.7
CYAP ²⁾	E. C.	74	40	38	25
fenitrothion (MEP)	"	8.5	6.0	17	15
ECP ³⁾	"	5.0	3.1	5.5	2.7
EPN	"	3.2	3.0	2.4	1.8
cidial (PAP)	"	8.5	7.5	18	12
thiometon	"	20	20	12	10
DMTP ⁴⁾	"	7.4	13	20	15
MBCP ⁵⁾	"	58	31	85	54
DMCP ⁶⁾	"	14	10	22	18
demeton-S-methyl	"	35	28	37	30
ESP ⁷⁾	"	28	14	30	26
phosalone	"	9.2	25	7.4	5.6
trichlorfon (DEP)	"	1.8	1.8	4.8	3.2
dichlorvos (DDVP)	"	4.6	6.4	10	12
CV P ⁸⁾	"	11	7.3	8.0	7.2
ethion	"	32	10	12	8.8
mecarbam	"	17	25	23	5.7
Salithion ⁹⁾	"	2.0	3.3	7.2	4.3
carbaryl (NAC)	T. P.	28	25	30	27
BPMC	"	40	18	34	30
MPMC	"	18	18	32	24
CPMC	E. C.	42	26	48	23
MIP C	"	22	7.8	13	6.5
APC	"	2.1	2.5	2.5	2.0
Methomyl	W. P.	6.6	12	25	18
Chlorfenamidine	"	60	72	75	73
PPPS	T. P.	30	14	28	20
phenisobromorate ¹⁰⁾	"	7.0	2.5	11	2.4
rotenone	"	27	8.0	15	6.8
BAB	"	0.73	1.2	0.83	0.81
chlorobenzilate	E. C.	24	12	17	8.0
dicofol (Kelthane)	"	3.0	1.4	5.6	1.6
phenkapton (CMP)	"	34	22	43	20
dioxathion	"	18	8.0	24	13
Benzomate	"	34	15	40	18
pyrethrines	"	2.2	2.5	1.8	1.5
DBCP	"	57	50	53	24
REE	"	40	25	42	38
cartap	W. S.	2.7	2.8	2.3	0.87
MNFA	W. P.	>100	25	28	24

E. C. : emulsifiable concentrate, D : dust, T. P. : technical product, W. P. : wettable powder, W. S. : water soluble chemical, S. L. : spray liquid.

- 1) 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octachloro-1, 3, 3a, 4, 7, 7a-hexahydro-4, 7-methanoisobenzofuran,
- 2) 4-cyanophenyl dimethyl phosphorothionate, 3) diethyl-2, 4-dichlorophenyl phosphorothionate,
- 4) S-(5-methoxy-2-oxo-2, 3-dihydro-1, 3, 4-thiadiazolyl-3-methyl) dimethyl phosphorothiolothionate,
- 5) 0-methyl-0-(4-bromo-2, 5-dichlorophenyl) phenylthiophosphonate, 6) 0, 0-dimethyl-S-p-chlorophenyl phosphorothioate, 7) S-(2-ethylsulfanyl-1-methyl ethyl) dimethyl phosphorothiolate,
- 8) 2-chloro-1-(2, 4-dichlorophenyl) vinyl diethylphosphate,
- 9) 2-methoxy-4H-1, 3, 2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide, 10) isopropyl 4, 4'-dibromobenzilate

第 5 表 各種殺菌剤の淡水産マキガイ類に対する半数致死濃度 (TLm; ppm, 22°C)

Table 5. Toxicity of fungicides to *Indoplanorbis exustus*, *Semisulcospira libertina*, *Cipangopaludina malleata* and *Physa acuta* expressed as median tolerance limit (TLm) (48 hours 22°C)

Pesticide		TLm (ppm)			
		<i>Indoplanorbis exustus</i>	<i>Semisulcospira libertina</i>	<i>Cipangopaludina malleata</i>	<i>Physa acuta</i>
copper sulphate		0.72	1.5	2.3	1.0
DBEDC ¹⁾	S. L.	0.78	1.1	3.6	3.5
cupric hydroxide	W. P.	0.52	0.35	1.4	0.23
oxine-copper	"	15	7.7	20	13
CONQ	"	7.8	7.0	13	4.8
COCNQ	"	5.6	4.8	5.8	3.8
PMA	E. C.	1.5	0.90	1.5	1.2
PMF	S. L.	1.6	1.8	1.2	1.0
TPTH	D.	0.84	0.55	0.72	0.30
DTAS ²⁾	T. P.	27	27	17	20
MAFA	S. L.	>100	76	>100	>100
Dimethyl amobam	"	0.82	1.0	3.2	3.0
zineb	W. P.	>100	>100	>100	>100
amobam	E. C.	24	10	30	22
ziram	W. P.	0.60	0.46	0.75	0.55
ETM ³⁾	"	5.2	2.3	4.0	2.1
TPN ⁴⁾	"	15	9.0	30	37
Phthalide ⁵⁾	"	>100	>100	>100	>100
IBP ⁶⁾	E. C.	13	8.2	15	20
EDDP ⁷⁾	"	5.3	4.8	15	5.5
BEBP	"	11	12	15	13
dinocap (DPC)	"	1.2	0.47	0.60	0.65
Difolatan	W. P.	12	4.7	30	35
dithianon	"	85	70	100	65
Morestan	"	75	90	80	37
binapacryl	"	25	12	30	29
dichlofuanid	"	7.0	4.8	8.2	7.0
DDPP	"	52	42	63	70
Triazine	"	0.85	0.58	1.8	1.0
dodine	"	2.3	2.0	2.7	2.4
blastocidin S	S. L.	3.4	2.2	5.7	5.0
kasugamycin	"	5.0	3.8	5.9	5.6
polyoxin	"	5.4	2.8	5.3	4.8
folpet ⁸⁾	W. P.	35	20	24	21
thiophanate	"	>100	>100	>100	>100

1) copper bis(ethylenediamine) bis(dodecylbenzenesulfonate)

2) poly[methyl-bis(thiocyanato arsine)]

3) ethylene thiuram monosulfide

4) tetrachloroisophthalonitrile

5) 4, 5, 6, 7-tetrachlorophthalide

6) S-benzyl diisopropyl phosphorothiolate

7) O-ethyl diphenyl phosphorodithiolate

8) N-(trichloromethylthio) phthalimide

第6表 各種除草剤の淡水産マキガイ類に対する半数致死濃度 (TLm; ppm, 22°C)

Table 6. Toxicity of herbicides to *Indoplanorbis exustus*, *Semisulcospira libertina*, *Cipangopaludina malleata* and *Physa acuta* expressed as median tolerance limit (TLm) (48 hours, 22°C)

Pesticide		TLm (ppm)			
		<i>Indoplanorbis exustus</i>	<i>Semisulcospira libertina</i>	<i>Cipangopaludina malleata</i>	<i>Physa acuta</i>
nitrophen (NIP)	T. P.	3.2	3.8	3.0	2.2
CNP ¹⁾	"	33	20	35	16
CFNP ²⁾	"	3.9	1.6	7.7	12
DCNP ³⁾	"	6.4	2.9	8.4	5.7
chlorbufam	"	16	28	18	10
trifluralin	"	30	8.0	35	30
ACN	"	3.5	1.8	3.2	2.0
benthiocarb	"	15	5.0	5.8	5.2
DMNP ⁴⁾	"	> 40	18	> 40	22
Fluorodifen ⁵⁾	"	40	34	15	13
phenmedipham ⁶⁾	"	32	26	28	23
DNCDE	"	7.3	14	25	23
TBTC	"	7.0	5.8	7.5	4.8
TOPE	E. C.	17	5.5	13	7.7
propanil	"	14	23	21	8.8
CMP	"	26	23	23	22
ametryne	"	6.0	6.0	6.8	6.2
ioxynil	"	8.4	4.8	8.6	9.0
Arachlor	"	10	3.8	15	8.4
Bethlodine	"	28	20	31	25
pebulate ⁷⁾	"	53	36	66	57
paraquat	S. L.	7.2	10	24	17
PCP-sodium ⁸⁾	W. S.	0.62	0.67	0.77	0.32
acetone		35,000	35,000	48,000	35,000

- 1) *p*-nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether, 2) 2,4-dichloro-6-fluoro-4'-nitro diphenyl ether, 3) chloronitrophen, 4) 3,5-dimethyl-4'-nitro diphenyl ether, 5) 2,4'-dinitro-4-trifluoro methyl diphenyl ether, 6) 3-methoxycarbonylamino-phenyl-*N*-3-methylphenyl carbamate, 7) *S*-propyl *N*-butyl-*N*-ethyl thiocarbamate, 8) sodium salt of pentachlorophenol

第7表 薬剤の影響による貝の肉体部の異常伸出症状と異常収縮症状 (22°C, 48時間, 最低濃度; ppm)

Table 7. Minimum pesticide concentration inducing symptoms in snails (48 hours, ppm, 22°C)

Pesticide	<i>Indoplanorbis exustus</i>	<i>Semisulcospira libertina</i>	kinds of symptoms
cidial (PAP)	5.2	0.35	A
trichlorfon (DEP)	2.5	0.030	"
BPMC	40	0.018	"
Methomyl	1.2	0.60	"
rotenone	10	0.32	B
cartap	0.16	0.16	"
TPN	3.0	1.3	"
cupric hydroxide	0.12	0.062	"

A : loosening of body muscle.

B : contraction of body muscle.

の濃度区にいたるまで観察された。そしてこの症状をおこした個体はさらに長時間(3~4日間)処理しておくと、それらはほとんど致死することがわかった。しかし、この症状は処理後1~3時間経てあらわれはじめ、24~48時間にかけて発現するが、それより時間をのばしても、それ以下の濃度区で発現する個体はみられなかった。

要 旨

農薬の水産動物にたいする毒性研究の一環として淡水産のマキガイ4種、すなわちタニシ、レッドスネル、カワニナおよびサカマキガイをとりあげ、108種類の農薬を作用させ、これら供試動物にたいする毒性ならびにコイ

の薬剤感受性との相違などについて検討を行なった。

マキガイにたいする作用性の大きい薬剤としてはDEP, BAB, 銅剤, 有機水銀剤, PCPナトリウム塩などがあり、供試マキガイ4種の相互間の薬剤感受性については類似した傾向が認められ、一方、コイの感受性との比較検討では一定の傾向はみられなかった。

文 献

- 1) 西内康浩・橋本 康：防虫科学 32：5~11(1967)
- 2) 熊本県水産課・同県水産試験場・同県のり研究所：貝類へい死原因究明に関する調査研究のまとめ(1968)
- 3) 山本 等：タニシ養殖の実際：日本養殖新聞社、東京(1971)

Summary

Toxicities of Pesticides to Some Fresh Water Snails

By Yasuhiro NISHIUCHI and Koji YOSHIDA

Toxicities of 108 kinds of pesticide ingredients to four kinds of fresh water snails were evaluated.

The test organisms are *Indoplanorbis exustus* DESHAYS, *Semisulcospira libertina* (GOULD), *Cipangopaludina malleata* (REEVE) (pond snail) and *Physa acuta* (DRAPARNAUD).

A considerably high correlation was recognized among the susceptibilities of *I. exustus*, *S. libertina*, *C. malleata* and *P. acuta*, while these snails are different from carp, *Cyprinus carpio* LINNÉ (fresh water fish), in susceptibility to pesticides.

Highly toxic pesticides to snails are as follows : trichlorfon(DEF), 3,5-dibromo-4-hydroxy-4'-nitroazobenzene (BAB), copper sulphate, copper bis(ethylenediamine) bis(dodecylbenzenesulfonate)(DB EDC), cupric hydroxide, fentin hydroxide(TPTH), ammonium dimethyldithiocarbamate, ziram, dino-cap (DPC), 2,4-dichloro-6-(*o*-chloroanilino)-1,3,5-triazine (Dyrene), sodium pentachlorophenolate (PCP-sodium), 2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone(ACN).

ダイズシストセンチュウのふ化におよぼすフラビアン酸の影響

岡田利承

シストセンチュウ属 (*Heterodera*) の多くの種類のふ化は、寄主植物の根に含まれている物質によって刺激されることが知られており、防除への応用あるいは生物学的興味から、ふ化刺激物質を純粋に取り出す努力が続けられている。一方これと平行して、既知の合成化合物の中から、ふ化を刺激する物質発見の試みも重ねられ、幾つかの合成ふ化物質が知られるようになった。ダイズシストセンチュウ (*H. glycines* ICHINOHE) については、CLARKE and SHEPHERD^{1,2)} によってフラビアン酸とピクロロン酸が有効であったと報告されているが、同報告には寄主植物の根の活性との比較がなく、化合物の影響を十分に評価しているといえない。著者は数種類のシストセンチュウのふ化に活性があると報告されているフラビアン酸、ピクロロン酸およびピクリン酸について、ダ

イズシストセンチュウのふ化におよぼす影響を、ダイズの根の滲出液の活性と比較し、ふ化刺激作用を認めたフラビアン酸については最適濃度を調査したので報告する。

材料および方法

ダイズシストセンチュウの卵を、25°Cの温度に保った化合物の水溶液中に、3週間漬けた後ふ化率を調査し、寄主植物の根の滲出液あるいは水に漬けた場合のふ化率と比較して、活性を検討した。卵を含むシストは北海道農業試験場畑作部(河西郡芽室町)のダイズ圃場より土壌と共に採集し、5°Cの温度に保存しておいたものを使用した。実験直前に保存土壌から褐色シストを分離して蒸留水中で割り、200メッシュの篩に通してシストの殻

第1表 ダイズシストセンチュウのふ化率におよぼすフラビアン酸、ピクロロン酸およびピクリン酸の影響
Table 1. Effects of three organic acids on the hatching rate of free eggs of *Heterodera glycines* *1

Test solution	Concentration (mM)	Percentage hatching *2	Hatch rating *3
Flavianic acid	2.0	40.3	59
	3.0	32.9	43
	4.8	17.8	11
Picrolonic acid	0.5	3.3	-21
	2.0	3.0	-22
	3.0	0.9	-26
Picric acid	2.0	0.8	-26
	3.0	0.4	-27
	4.8	0.4	-27
Soybean root diffusate		59.2	100
Distilled water		13.0	0

*1 Test eggs were freed from cysts and soaked in test solutions for 3 weeks at 25°C after pre-soaking in water for 4 days at 30°C.

*2 Percentage hatching increased during 3 weeks in test solutions (OKADA)⁴⁾. Test was repeated five times.

*3 Hatching activity was calculated from the formula of CLARKE and SHEPHERD⁵⁾. Substances producing hatch rating of -11 to -100 is inhibitory, -10 to 10 inactive (water=0), 11 to 20 weakly active, 21 to 90 moderately active and >90 very active (root diffusate=100).

を除き、残った卵と幼虫の混合液を30℃の水中で4日間、前処理したのち実験に用いた³⁾。結果は処理期間中に増加したふ化率の5反復平均値⁴⁾と、CLARKE and SHEPHERD²⁾による Hatch rating (根滲出液=100, 水=0) で示した。またふ化率間の比較は、統計的に1%水準の有意差があるかどうかでおこなった。なお実験に使用した化合物は市販の特級(和光純薬工業株式会社)で、ダイズの根の滲出液はあらかじめその液の最適濃度に調整したものを使用した⁴⁾。

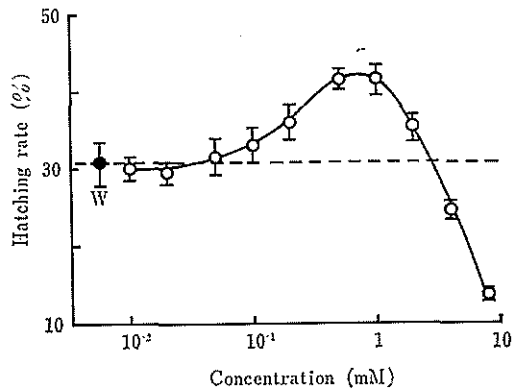
結果および考察

実験1: フラビアン酸、ピクロロン酸およびピクリン酸について、最初 8, 8×10^{-1} , 8×10^{-2} , 8×10^{-3} , 8×10^{-4} mM濃度の水溶液中におけるふ化率を調査した結果、いずれのふ化率も0.0%から2.5%の間で、水中のふ化率0.5%と統計的に有意差はなく(ダイズの根の滲出液中のふ化率は64.1%)、効力は認められなかった。CLARKE and SHEPHERD²⁾は3 mMのフラビアン酸がダイズシストセンチュウのふ化に強い活性を示したとし、3 mMのピクロロン酸は中程度の活性があったと報告していることから、3化合物の3mM附近の濃度について実験を繰返した。その結果、フラビアン酸水溶液中のふ化率は水中よりも統計的に高く(第1表)、Hatch ratingは2と3 mMとで、中程度の活性があることを示した。しかしピクロロン酸とピクリン酸の水溶液中のふ化率は水中よりも低かった。

実験2: ふ化におよぼすフラビアン酸の最適濃度を決定する目的で、 1×10^{-2} ~10 mM間のいろいろの濃度について5回の実験を行なった。そのうちの2回はふ化率がきわめて低く(2 mMの6.4%と1 mMの6.8%が最高)、水中のふ化率(3.9%と2.7%)との間に統計的有意差は認められなかった。他の2回はそれぞれ1濃度で(1 mMの20.4%と0.5 mMの18.6%)、水中(16.6%と15.5%)よりも統計的に高いふ化率を示したが、Hatch ratingはどちらも10以下で活性は認められなかった。

5回のうち残り1回は、0.5と1 mMの濃度の水溶液中のふ化率が水中よりも統計的に高くなった(第1図)。しかし最高のふ化率でも41.7%で、インゲンの根の滲出液中のふ化率83.0%に比べるとはるかに低く、Hatch ratingも0.5と1 mMとで21と、かろうじて中程度の活性を示したにすぎなかった。なお4 mM以上の水溶液中のふ化率は、5回の実験のいずれの場合も水中より低くなった。

以上からフラビアン酸の0.5~2 mM水溶液は、ダイ



第1図 ダイズシストセンチュウのふ化におよぼすフラビアン酸の濃度の影響

Fig. 1. Effect of the concentrations of flavianic acid on the hatching rate of free eggs of *Heterodera glycines*. (Average and standard deviation from five repeats.)

The highest hatch rating is 21 at 0.5 and 1.0 mM concentration (kidney bean root diffusate=100, water=0). W and dotted line shows hatching rate in distilled water.

ズシストセンチュウのふ化を刺激する作用があるが、その効力はダイズの根の滲出液に比べるときわめて弱く、効力が明瞭でない場合もあることから、ふ化刺激物質としての価値はきわめて低いと考えられる。またフラビアン酸と根に含まれている物質の作用機構は、両者の影響力の違いからみて本質的に異なるものとみられる。CLARKE and SHEPHERD²⁾はフラビアン酸がダイズシストセンチュウの多くの卵をふ化させたと報告したが、彼等はダイズシストセンチュウについて寄主植物の根の滲出液の効力を確認しておらず、Hatch ratingを水のふ化の百分率で表現した。従ってこれを、根の活性との比較から算出した本実験の Hatch ratingと直接に比較することはできないが、両者の結果は明らかに異なった。なお本実験では、フラビアン酸の4 mM以上の濃度はふ化を阻害すると思われる、ピクロロン酸とピクリン酸はふ化刺激作用がないか阻害作用があるものと考えられた。

要 旨

数種類のシストセンチュウのふ化に活性があると報告されているフラビアン酸、ピクロロン酸およびピクリン酸について、ダイズシストセンチュウのふ化におよぼす

影響を調査した。その結果、フラビアン酸の0.2~3.0 mM水溶液中に入れたダイズシストセンチュウの卵のふ化率は、水中のふ化率より高くなる場合があり、最適濃度は0.5~2.0 mMと考えられた。しかしその効力はダイズの根の滲出液と比べるときわめて弱く、ふ化刺激物質としての価値は低かった。また4 mM以上の濃度はふ化を阻害した。ピクロロン酸とピクリン酸はふ化刺激作用がないと考えられた。

文 献

- 1) CLARKE, A. J. and SHEPHERD, A. M. : Nature, Lond. 211 : 546 (1966)
- 2) CLARKE, A. J. and SHEPHERD, A. M. : Nature, Lond. 213 : 419~420 (1967)
- 3) 岡田利承 : 日本応用動物昆虫学会誌 15 : 215~221 (1971)
 -) OKADA, T. : Appl. Ent. Zool. 6 : 69~71 (1971)
 - ε) CLARKE, A. J. and SHEPHERD, A. M. : Nematologica 10 : 431~453 (1964)

Summary

Effect of Flavianic Acid on the Hatching Rate of Free Eggs of
Heterodera glycines ICHINOHE

By Toshitsugu OKADA

The effects of flavianic acid, picrolonic acid and picric acid were tested on hatching of the free eggs of *Heterodera glycines* ICHINOHE. Hatching rate of the free eggs was higher in aqueous solution of flavianic acid than in distilled water, and highest in the 0.5~2.0 mM solution (Fig. 1). However, the hatching rate in the aqueous solution of

flavianic acid was extremely lower than in the appropriate root diffusate of kidney bean or soybean. It is concluded that flavianic acid is not an efficient artificial hatching agent for *H. glycines*. Picrolonic acid and picric acid have no stimulating activities at all (Table. 1). The results do not agree with the reports of CLARKE and SHEPHERD^{1,2)}.

ポリオキシシン耐性ナシ黒斑病菌について

第1報 ポリオキシシン検定用平板上での生育促進円(仮称)の形成

島田 徳治・桜井 寿・吉田 孝二

1971年に鳥取県米子市上安曇地区で発生したナシ黒斑病にポリオキシシン剤を散布したにもかかわらず、新葉上の病斑が拡大し罹病果実が早期落下するなど、病勢が著しく進展した圃場があった。これらの圃場で罹病葉から黒斑病菌を分離したところ、ポリオキシシンに対して耐性を示すことが、西村¹⁾らによって報告された。またこの菌株は孢子発芽時に発芽管が球形膨化し、菌糸も球形膨化するなどポリオキシシンの作用特性に対して、薬剤感受性が低下していることも認めている。筆者らは、このポリオキシシン耐性のナシ黒斑病菌(Y-33菌株:鳥取大学農学部菌株保存番号)を用いて、ポリオキシシン検定用培地²⁾の寒天平板上で、ポリオキシシンに対する感受性を検討した。その結果、ポリオキシシン純品に対しては、感受性を示さず、製剤および原体では、むしろ菌の生育を促進すると考えられる生育促進円(仮称)を形成する現象を観察したので報告する。

報告にあたりポリオキシシン耐性ナシ黒斑病菌株を分譲され、有益な助言を賜った鳥取大学農学部西村正暘教授に厚くお礼を申し上げる。

実験材料および方法

1 供試菌株

供試した菌株は次の通りである。

a) ポリオキシシン耐性ナシ黒斑病菌, *Alternaria kikuchiana* Y-33 菌株(以下Y-33 菌株という。鳥取大学農学部植物病理学教室菌株保存番号)

採集地:鳥取県米子市上安曇地区梨園

分離年月:1971年7月,分離者:西村正暘

b) 感受性ナシ黒斑病菌, *Alternaria kikuchiana* A C I 1215 菌株(以下1215 菌株という。当所菌株保存番号)

2 供試薬剤

ポリオキシシンA, B, D, E, F, G, K, LおよびM純品, Lot A L B およびP O B 原体, 市販製剤を供

試した。製剤としてポリオキシシン水和剤(商品名, ポリオキシシンA L水和剤), ポリオキシシン乳剤(ポリオキシシンP S乳剤), ポリオキシシン粉剤(ポリオキシシンP S粉剤およびポリオキシシンZ粉剤)およびポリオキシシン液剤(ピオマイ液剤)を選んだ。

3 試験法

抗生物質の力価検定に用いられる寒天平板法(カップ法)に準じて、薬剤感受性を検討した。

a) 培地

ナシ黒斑病菌の平板培養は杏煎汁培地(乾杏25g煎汁, 寒天末20g, 純水を加えて1l, 滅菌後のpH3.5~5.0), 液体培養の培地は馬鈴薯半合成培地(馬鈴薯300g煎汁, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 2.0g, ペプトン 5.0g, 蔗糖 20.0g, 純水を加えて1l, 滅菌後のpH6.8~7.0), 寒天平板用の培地はポリオキシシン検定用培地(KH_2PO_4 0.5g, L-アスパラギン0.5g, 蔗糖 10.0g, V-8 ジュース 10.0ml, 寒天末 10.0g, 純水を加えて1l, 滅菌後のpH6.0)を用いた。

b) 緩衝液

1/15Mリン酸緩衝液 pH 6.0, 7.0および8.0

1/20Mクエン酸緩衝液 pH 3.0, 4.0および5.0

1/20Mホウ酸緩衝液 pH 8.0および9.0

他に塩酸または水酸化ナトリウムでpHを調整した水, pH 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0および8.0を用いた。

c) 試験菌浮遊液の調整

Y-33菌株と1215菌株を杏培地で平板培養(27~28°C 10日間以上)した後、菌糸をかきとって、あらかじめ準備した馬鈴薯半合成培地50ml中に加え、27~28°Cで48~60時間回転培養とう培養した。さらに培養菌体を16,000~18,000 rpmで2~3分間ホモジナイズして供試菌浮遊液とした。

d) 平板の調製

滅菌したペトリ皿に、ポリオキシシン検定用培地20mlを注ぎ、水平に置いて固化させ、基層とした。ほかに種

第1表 菌株によるポリオキシシン感受性の差異

Table 1. Comparison of polyoxin sensitivity against *Alternaria kikuchina* TANAKA

Test organism	Chemical	Concentration	Diameter of circle of inhibition zone	Diameter of circle of growth promoting zone
Y-33 strain	Polyoxin A・B・G complex*	10u/ml	—mm	—mm
		100	—	—
		1000	—	—
	Polyoxin technical Lot No. ALB**	10	—	23.5
		30	—	36.0
		50	—	42.5
1215 strain	Polyoxin A・B・G complex	10u/ml	25.5mm	—mm
		100	36.0	—
		1000	47.0	—
	Polyoxin technical Lot No. ALB	10	21.0	—
		30	27.5	—
		50	33.5	—

* 3010 Am u/mg as polyoxin B potency

** 595 Am u/mg as polyoxin B potency

層用培地を融解させ、47℃に冷えた時に、上記の試験菌浮遊液を10～15%になるように加え、よく混和し、その5 mlを一様に基層上にひろげ、固化させる。調製した平板は72時間5℃に冷蔵した後、薬剤感受性の試験に供試した。

e) 検定法

i) 薬剤感受性試験

平板上に円筒を立て、その中に1/15Mリン酸緩衝液pH 6.0で希釈した試料液を満らし、31℃で18～20時間培養し、さらに25℃で24時間培養し、形成した阻止円あるいは生育促進円の直径を0.1mmまで正確に測定した。

ii) 緩衝液の薬剤処理効果におよぼす影響

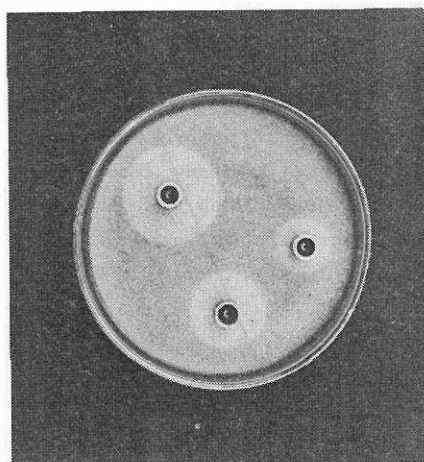
同じ試料を緩衝液で希釈する場合に、pH および種類の異なった緩衝液による影響を比較した。

iii) 病原性試験

当所梨園の20世紀梨の葉を、大型ペトリ皿(直径19cm)に入れ、葉柄を湿った脱脂綿でつつみ、菌浮遊液を接種し、25～27℃で3～4日間培養し、病斑の形成状況を調査した。また、接種葉の病斑から、常法により菌株を再分離して、寒天平板上における薬剤感受性試験を行なった。

試験結果および考察

薬剤感受性試験の結果を第1表に示す。ポリオキシシンA・B・G複合体、Lot ALB 原体は1215菌株に対して、濃度に応じた明瞭な阻止円を形成したが、Y-33菌



第1図 Y-33菌株による生育促進円

Fig. 1. Circle of mycelial growth promoting zone by Y-33 strain

株に対しては阻止円を形成しないばかりでなく、原体は緻密で菌糸のもり上った生育促進円(仮称)を形成した(第1図)。供試各薬剤のポリオキシシンBとして50Am単位の試料液が形成する生育促進円の直径を第2表に示した。原体あるいは製剤では生育促進円の形成を認めるが、ポリオキシシンA・B・G複合体では認められない。ポリオキシシンA, B, D, E, F, G, K, LおよびM純品の1,000μg/ml 試料液では、寒天平板上における阻止円および生育促進円は、いずれも形成されなかった。

第 2 表 Y-33 菌株による生育促進円 (仮称) の直径の薬剤別比較

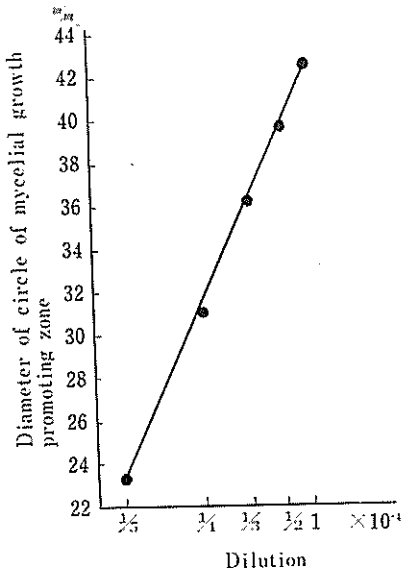
Table 2. Comparison of diameter of circle of mycelial growth promoting zone by polyoxin complex, technical and market product

Test chemical	Concentration as polyoxin B unit	Diameter of circle of growth promoting zone
Polyoxin A·B·C complex	50 u/ml	—mm
Polyoxin wettable powder	50	13.5
Polyoxin emulsifiable concentrate	50	15.0
Polyoxin liquid formulation	50	37.5
Polyoxin technical Lot No. ALB	50	43.0
Polyoxin technical Lot No. POB	50	26.5

第 3 表 生育促進円に対する緩衝液の補助効果

Table 3. Accessory effect of buffer solution on mycelial growth promoting zone

Buffer solution	Accessory effect on growth promoting	
Citrate buffer	pH3.0	+++
	4.0	++~+++
	5.0	+~++
Potassium phosphate buffer	pH6.0	+~++
	7.0	+~++
	8.0	+~++
Boride buffer	pH8.0	+++
	9.0	+++
Distilled water	pH3.0	+
	4.0	+
	5.0	+
	6.0	+
	7.0	+~++
8.0	+~++	



第 2 図 Y-33 菌株によるポリオキシン ALB 原体の生育促進円形成反応曲線

Fig. 2. Standard curve of mycelial growth promoting zone by polyoxin technical Lot No. ALB

なお原体および製剤の試料液が形成する生育促進円は、第 2 図に示したように一定の濃度範囲で、濃度の対数と生育促進円の直径との間に直線関係があることも認めら

れた。

つぎに緩衝液の種類や pH が生育促進円に与える影響を確かめるために試験を行ない、その結果を第 3 表に示した。Y-33 菌株の場合には、1/15M リン酸緩衝液、1/20M ホウ酸緩衝液、1/20M クエン酸緩衝液および pH 調整水のいずれによっても、生育促進円を形成し、本試験の範囲では緩衝液の種類や pH による影響は少なかった。

Y-33 菌株の病原性を確かめるために、室内において 20 世紀梨の生葉に接種したところ、1215 菌株同様病原性があり、その接種病葉から再分離した菌株も Y-33 菌株の母株同様に、純品では寒天平板上において阻止円を形成せず、原体、製剤では生育促進円を形成した。以上の結果から、Y-33 菌株において観察される生育促進円は、この菌株のポリオキシンに対する感受性が著しく低いために、原体あるいは製剤に含まれるポリオキシン各成分はほとんど作用せず、ポリオキシンの副産物や分解物など不純物質が関与しているものと推定される。生育促進円の発現の機構については、今後検討を進めたい。なお Y-33 菌株は分離後 1 年以上経過しても、薬剤感受性、生育促進円の形成および病原性に著しい変化がなかった。

摘 要

ポリオキシン耐性 ナシ黒斑病菌 (*Alternaria kiku-*

chiana TANAKA) の Y-33 菌株の薬剤感受性を寒天平板法で調べた。その結果、ポリオキシン A, B, D, E, F, G, K, L および M の各成分は、いずれも 1,000 μ g/ml の濃度で阻止円の形成を認めず、薬剤感受性が著しく低いことがわかった。ポリオキシンの原体および製剤を用いた試験でも阻止円は形成されず、むしろ円筒周囲の菌糸生育が促進したと考えられる生育促進円が観察された。純品ではこのような現象は全く認められず、原体および製剤に認められること、またその生育促進円の大きさもポリオキシンの力価に関係がないことから、生育促進円の形成は Y-33 菌株がポリオキシンに対して感受

性が低いために、薬剤の影響よりも、原体の中に含まれる不純物の作用によるものと推定される。

なお、この Y-33 菌株は分離後 1 年以上経過しても薬剤感受性、生育促進円の形成の有無および病原性に著しい変化は認められない。

文 献

- 1) 西村正暘・甲元啓介・宇田川英夫：植物防疫，26：157～159，(1972)
- 2) 桜井寿・森田利夫・鈴木洋子・吉田孝二：本誌 No. 9：30～37，(1969)

Summary

Studies on Polyoxin-resistance of the Strain Y-33 of *Alternaria kikuchiana* TANAKA Part 1. Growth promoting phenomenon observed on agar plate polyoxin toxicity test

By Tokuji SHIMADA, Hisashi SAKURAI and Koji YOSHIDA

The stock culture, Y-33 used here was isolated by NISHIMURA et al as a resistant strain of *Alternaria kikuchiana* TANAKA to polyoxin in 1971.

In the investigation of antimicrobial toxicity of polyoxin with cylinder-plate method, Y-33 showed low sensitivity to each fraction of polyoxin A, B, D, E, F, G, K, L and M, since no inhibition zone for each fraction was observed at the unusual high concentration of 1,000 μ g/ml of it.

Instead, the mycelial growth closed to the polyoxin technicals was rather promoted. This phenomenon was noticed when the technicals and products were used, but not the pure chemical, and thus it was considered that this growth promotion was caused by the impurity which was contained in the technicals.

The characterity of Y-33 on polyoxin resistance was stable over a year as well as its pathogenicity.

飼料中の有機塩素剤

川原 哲城

Tetuki KAWAHARA : Chlorinated Hydrocarbon Pesticide Residues in Feed

The survey on the contamination of feed by chlorinated hydrocarbon pesticides was undertaken in 1969. The pattern of contamination varied with localities where feed samples were collected.

Residue level of BHC isomers in concentrates was much higher than that in roughages.

Aldrin, endrin and heptachlor were not detected in all samples tested, while DDT was always detected in all samples. Dieldrin was detected in some of samples though its residue level was extremely low.

牛乳にBHCやドリノ剤が検出され社会問題となった時、その混入の経路が問題になったので、1969年(昭和44年)に牛の飼料中の有機塩素剤を分析した。飼料の種類によって、それぞれに適した分析法を採用した。その

結果を表にまとめた。BHCは濃原飼料に残留が多く、粗飼料に少ない。アルドリノ、エンドリノ、ヘブタクロルは検出されないが、ディルドリノは僅かに、またDDTは全飼料に検出された。

飼料中の有機塩素剤

(ppm)

試料	α -BHC	γ -BHC	β -BHC	δ -BHC	全BHC	<i>p,p'</i> -DDT	dieldrin	heptachlor, aldrin, endrin
ソルゴー	0.036	0.039	0.016	0.014	0.105	0.033	0.001	ND
デントコーン A	0.012	0.016	0.006	0.004	0.038	0.007	0.002	ND
青刈とうもろ こし	0.010	0.013	0.000	0.000	0.023	0.011	0.002	ND
デントコーン B	0.008	0.008	0.003	0.001	0.020	0.010	0.001	AD
配合飼料A	0.053	0.051	0.015	0.017	0.136	0.073	ND	ND
配合飼料B	0.041	0.038	0.013	0.006	0.098	0.082	ND	ND
生米ぬかA	0.116	0.046	0.032	0.023	0.217	Trace	ND	ND
生米ぬかB	0.085	0.180	0.023	0.015	0.303	Trace	ND	ND
脱脂米ぬかA	0.032	0.015	0.049	0.012	0.108	Trace	ND	ND
脱脂米ぬかB	0.076	0.046	0.040	0.031	0.193	Trace	0.006	ND

土壌および稲わら中の有機塩素剤の残留

川原 哲城

Tetuki KAWAHARA : Chlorinated Hydrocarbon Pesticide Residues
in the Rice Straw, Paddy Soil and Italiangrass Soil.

The study was made on the chlorinated hydrocarbon pesticides contamination in the soil and the rice straw in 1970.

The amounts of chlorinated hydrocarbon pesticides in the soil and rice straw varied with sampling place. DDT related compounds were most residual in the soil, also in the rice straw.

Aldrin was absorbed in upper part of straw and remained there but *o, p'*-DDT was remained lower part of rice straw.

広範囲に使用されてきた有機塩素剤のうち、いくつかは農業安全使用の立場から使用しないことになったが、土壌には長く残留している。それが作物に吸収されて、許容基準をこえるおそれもあるので、わが国を3つ（東北、山陽、九州）に分け、土壌と稲わらを採集し、有機塩素剤を分析してみた。採集は昭和45年におこなった。稲わらは上部と下部（2:1）に分けた。分析結果を第1表に示す。

ヘプタクロルエポキシドは1点を除いて検出されず、アルドリンは0~0.05ppm、*p, p'*-DDEは0.004~0.132ppm、*o, p'*-DDTは0~0.464ppm、*p, p'*-DDTは0.016~0.66ppmであった。DDT関連化合物の残留量が、他のものよりも多い。

o, p'-DDTと*p, p'*-DDTは稲わらの下部に、アルドリンは稲わらの上部に残留している。

表層（0~20cm）水田土壌中の分析結果を第2表に示す。ヘプタクロルエポキシドは0~0.003ppm、アルドリンは0~0.070ppm、ディルドリンは0~0.03ppm、エンドリンは0~0.054ppm、*p, p'*-DDEは0~0.030ppm、*p, p'*-DDDは0~0.13ppm、*o, p'*-DDTは0~0.105ppm、*p, p'*-DDTは0~0.40ppmで、稲わら同様DDT関連化合物の残留量が多い。イタリアングラス栽培土壌の残留結果を第3表に示す。アルドリン、ディルドリンは検出されず、DDT関連化合物の残留が多少検出された。以上の結果は昭和45年のものであるので、現在はその残留量は減少しているものと推定される。

第1表 稲わら中の有機塩素剤

(ppm)

稲わら	heptachlor epoxide	aldrin	D D T		
			<i>p, p'</i> -DDE	<i>o, p'</i> -	<i>p, p'</i> -
1	0.000	0.008	0.132	0.464	0.660
2	0.000	0.050	0.018	0.000	0.080
A 県 3	上部	0.000	0.024	0.009	0.066
	下部	0.000	0.010	0.007	0.324
4	0.000	0.024	0.009	0.000	0.112
5	上部	0.000	0.010	0.015	0.120
	下部	0.000	0.007	0.004	0.022
6	0.000	0.008	0.014	0.067	0.128
1	0.004	0.033	0.009	0.064	0.016
2	0.000	0.000	0.004	0.019	0.018

B 県	3	上部	0.000	0.010	0.032	0.057	0.088
		下部	0.000	0.028	0.032	0.044	0.090
	4		0.000	0.000	0.014	0.077	0.128
	5	上部	0.000	0.000	0.021	0.005	0.084
		下部	0.000	0.000	0.032	0.057	0.132
	6		0.000	0.010	0.036	0.044	0.120
C 県	1		0.000	0.049	0.021	0.216	0.274
	2		0.000	0.009	0.011	0.027	0.034
	3	上部	0.000	0.014	0.016	0.022	0.046
		下部	0.000	0.010	0.010	0.030	0.222
	4		0.000	0.000	0.017	0.071	0.124
	5	上部	0.000	0.000	0.012	0.032	0.066
		下部	0.000	0.000	0.018	0.052	0.174

* 1~6は採集地区

第2表 水田土壌中の有機塩素剤

(ppm)

水 田 土 壌	heptachlor epoxide	aldrin	dieldrin	endrin	D D T				
					D D E	D D D	<i>o, p'</i> -	<i>p, p'</i> -	
A 県	1	0.003	0.000	0.000	0.054	0.019	0.113	0.000	0.012
	2	0.002	0.070	0.019	0.020	0.002	0.036	0.000	0.000
	3	0.002	0.006	0.006	0.028	0.030	0.131	0.000	0.287
	4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.026	0.029	0.000	0.056
	5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.005
	6	0.002	0.000	0.001	0.048	0.003	0.015	0.000	0.005
B 県	1	0.002	0.022	0.015	0.000	0.000	0.005	0.000	0.023
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.007	0.010	0.036	0.010	0.000	0.000	0.276
	4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.007	0.008
	5	0.000	0.000	0.000	0.014	0.023	0.019	0.000	0.010
	6	0.000	0.006	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.008
C 県	1	0.010	0.022	0.030	0.024	0.000	0.006	0.105	0.008
	2	0.000	0.020	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	3	0.000	0.013	0.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.199
	4	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012
	5	0.001	0.000	0.000	0.034	0.004	0.031	0.000	0.400

第3表 イタリアングラス栽培土壌中の有機塩素剤

(ppm)

土 壌	heptachlor epoxide	aldrin	dieldrin	endrin	D D T				
					D D E	D D D	<i>o, p'</i> -	<i>p, p'</i> -	
A 県	1	0.001	0.000	0.000	0.000	0.011	0.051	0.000	0.072
	2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.012	0.000	0.000
B 県	1	0.001	0.000	0.000	0.017	0.013	0.000	0.100	0.158
	2	0.001	0.000	0.000	0.040	0.007	0.000	0.130	0.109

国内産の玄米，白米，稲わらおよび栽培土壌中の鉛について

渡辺 孝弘・中村 広明

Takahiro WATANABE and Hiroaki NAKAMURA : Lead Residues in Unpolished Rice, Polished Rice, Straw and Paddy Soil

Lead residues in unpolished rice, polished rice, straw and soil collected from Hokkaidō, Kanagawa, Niigata and Fukuoka prefectures in Japan were determined. Analytical results were as follows.

A part of the unpolished rice from Kanagawa and Fukuoka prefectures were showed comparatively high content of lead, and lead content of the unpolished rice and polished rice from other districts was always low.

Residue level of lead in the straw was comparatively high in a part of samples from Fukuoka prefecture, but negligible in the other samples.

Lead residues in the soil were distinct in the samples from Fukuoka prefecture in comparison with the others.

土壌中の鉛が作物体中に吸収されることは衆知のとおりで、著者らの調査^{1,2,3)}でも明らかにされている。

本報は北海道，神奈川，新潟および福岡の各農試から得られた玄米，白米（新潟，福岡を除く），稲わらおよび栽培土壌中の鉛について分析した結果をまとめたものである。

分析結果は下表のとおりである。分析に供したサンプルはネオアソジン散布試験を行なった際に採取したものである。鉛とは直接関係がないが，参考として，表中にネオアソジンの散布回数と散布時期を併記した。

分析法は本誌第11号101~102頁に記載した方法に準じて行なった。

分析の結果，つぎのことがわかった。

1. 玄米には含まれていないが，白米に含まれていたり，あるいは，白米よりも玄米の方に多く含まれていたり，一定の傾向は見られないが，概して差はないものと思われる。

2. 玄米については神奈川のA，福岡のAでかなり顕著に検出されている。

3. 白米については北海道と神奈川だけについて分析したが，概して差は認められない。

4. わらについては福岡のAおよびDに比較的多く検出され，その他にはほとんど含まれていない。玄米，白米と比べて，低い傾向にある。ただし，分析の場合に，わらの灰化が困難である点を考慮する必要がある。

5. 土壌については，他の地区に比べ福岡の土壌で顕著に検出されている。神奈川のCの土壌中には少ないにもかかわらず，この土壌で栽培した玄米，白米，わら中に鉛が割合高く検出されているのは，栽培から分析までの過程における contamination も考えられる。

なお，吉村大三郎（福岡）および桜井梢（新潟）技師に分析の一部を担当していただいた。ここに深く謝意を表す。

文献

- 1) 渡辺孝弘・後藤真康：本誌 No. 10 : 57~61(1970)
- 2) 渡辺孝弘・藤本雄一・中村広明：本誌 No. 11 : 101~105 (1971)
- 3) 渡辺孝弘・中村広明：本誌 No. 12 : 105~106(1972)

鉛 分 析 結 果

(ppm)

道 県 名	分 類	* 散 布 回 数	散 布 時 期*	玄 米			白 米			わ ら			土 壌		
				1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均
北 海 道	岩見沢	無		0	0	0	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	4.0	4.0	4.0
	北 村	2	穂 孕 期, 穂 揃 期	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.0	0	0.0	3.1	7.5	5.3
	橋 本	(りんご園)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	5.8	2.3	4.1
	石 川	(")		0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	3.7	3.5	3.6
神 奈 川	A	2	穂 孕 期, 穂 揃 期	0.5	0.6	0.6	0.5	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	2.5	2.8	2.7
	B	1	穂 孕 期	0.2	0.1	0.2	0	0.1	0.1	0.1	—	0.1	4.8	5.5	5.2
	C	1	穂 揃 期	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0	0.8	0.4
	D	無		0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	3.0	1.3	2.2
新 潟	A	3	幼穂形成期 穂 孕 期, 穂 揃 期	0	0	0				0.0	0.0	0.0	5.3	3.5	4.4
	B	2	穂 孕 期, 穂 揃 期	—	0	0				0.2	0	0.1	3.2	2.0	2.6
	C	1	穂 揃 期	0	0.1	0.1				0	0	0	6.9	4.6	5.6
	D	無		0	0.1	0.1				0	0	0	4.8	2.2	3.5
福 岡	A	2	穂 孕 期, 穂 揃 期	0.5	0.4	0.5				0.3	0.3	0.3	12.1	18.0	15.1
	B	1	穂 孕 期	0	0.2	0.1				0.0	0.0	0.0	11.6	12.3	12.0
	C	1	穂 揃 期	0	0.2	0.1				0.0	0.0	0.0	13.0	13.0	13.0
	D	無		0	0.0	0.0				0.5	0.3	0.4	13.3	11.6	12.5

* 参考：ネオアゾジン散布

温室栽培のなすにおける土壌からの鉛の吸収移行

渡辺 孝弘・中村 広明

Takahiro WATANABE and Hiroaki NAKAMURA : Absorption of Lead by Eggplant from Soil and Their Translocation

Absorption and translocation of lead in eggplant from soil were investigated. Eggplant seedlings were grown on the soil containing definite quantities of lead in Wagner pot (1/50000 a) under glass-house.

When the fruits matured, the plants were divided into four parts of fruits, leaves, stems and roots for lead analysis by the alternating current polarography. Their soils were also analyzed.

Lead was detected in the order of soils>roots>stems>leaves>fruits.

作物に対する土壌からの鉛の吸収移行については、すでに、温室栽培によるきゅうりの場合¹⁾および露地栽培によるなすの場合²⁾について試験したが、今回は 50000分の1 aポットを用いて、なすを温室栽培したものについて試験を行なった。

当所圃場の近くの地下4~5mの土壌を用いた。

鉢ごとに、予め仕立てたなすの苗を1本ずつ植えて、苗の活着後、一定量のひ酸鉛を水に懸濁させたまま土壌に灌注した。果実が成熟したのち、植物体の果実、葉、茎、根および栽培土壌中の鉛を分析した。

分析法は前回²⁾と同一の方法によった。

分析結果は下表のとおりである。この結果から次のことがわかった。

1. 無添加区に比べて、添加区の鉛の含有量が高い。
2. 果実中の含有量は添加量にかかわらず、ほぼ等量であり、しかも、他の部位に比べればはるかに低い。
3. 葉中の含有量は添加量に比例して増加しているようであるが、増加の勾配は小さい。
4. 茎中の含有量は添加量に比例し、かなり吸収している。
5. 根中の含有量は洗浄の程度によって左右されると

思われるので、参考にとどめる。

6. 土壌中の残存量は添加量に比例して増加している。

7. 含有量は土壌>根>茎>葉>果実の順になっている。

8. 前回²⁾の露地栽培と比べると果実中の絶対量はあまり差がないが、葉と茎の含有量は逆になっている。無添加の土壌で、表土(前報)²⁾と地下(本報)では後者に少ない。

9. きゅうりの場合¹⁾と比べると、果実と茎についてはなすの方が著しく多量に吸収され、とくに果実については前回²⁾の事実を裏付ける結果となった。葉は同程度であった。このことから、作物の種類によって吸収が異なることがわかる。

福岡県の左美知子技師に分析の一部を担当していただいた。ここに深く謝意を表する。

文献

- 1) 渡辺孝弘・後藤真康：本誌 No. 10 : 57~61 (1970)
- 2) 渡辺孝弘・藤本雄一・中村広明：本誌 No. 11 : 101~105 (1971)

なすの部位別の鉛の含有量 (ppm)

添加量 g/pot	果 実 含有量	葉		茎		根		土 壌	
		含有量	平 均	含有量	平 均	含有量	平 均	含有量	平 均
無添加	0.21	0.54	0.54	1.42	1.44	14.5	15.4	9.9	9.9
		0.53		1.45		15.8		7.9 10.0 11.9	
75	0.35	1.27	1.26	4.33	3.37	—	—	21.0	17.3
		1.24		2.40		—		13.5	
75	0.35	1.27	1.25	2.77	2.77	—	—	14.0	14.0
		1.22		— ^{b)}		—		14.0	
375	0.27	1.40	1.34	6.80	6.45	45.0	48.5	99.5	93.0
		1.27		6.10		52.0		86.5	
375	0.52	1.44	1.33	7.25	6.83	16.8	17.0	58.0	53.0
		1.22		6.40		17.2		48.0	
750	0.33	(1.16)	(1.21) ^{a)}	9.30	9.19	40.6	40.0	120.5	108.5
		(1.26)		9.08		39.3		96.5	

a) 三角フラスコに亀裂が入ったため、塩酸処理の際、一部溶出した。

b) 一は未確認のため省略した。

市販そ菜・果物中の鉛残留量 (4)

渡辺 孝弘・中村 広明

Takahiro WATANABE and Hiroaki NAKAMURA: Lead Residues in Vegetables and Fruits of Market Origin (4)

Residues of lead in cucumber, turnip, apple, eggplant, spinach, radish, green pepper and tomato of market origin were determined. The samples were incinerated, treated with HCl, and dissolved in 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 for lead.

農産物中における農薬の残留基準は昭和46年12月20日に、さらに11農作物(柿, みかん, かぶ, かぼちゃ, ごぼう, なす, ピーマン, はくさい, レタス, 大豆, 小豆), 3農薬(マラソン, NAC, ダイアジノン)が加えられ, 計25農作物, 12農薬について設定されている。

当所においても, 市販の農作物について, 鉛の残留量の調査をつづけ, その結果の一部は過去3回にわたって報告^{1,2,3)}してきたが, 引きつづき本報では昭和46年4月より47年3月までの分析結果を報告する。

今回の対象作物はきゅうり, かぶ, りんご, なす, ほうれんそう, 大根, ピーマン, とまとの8作物である。作物は東京都小平市内の青果店から各々1kgを購入した。分析方法⁴⁾は前報と同一の交流ポーラログラフイーによった。分析結果は下表に示すとおりで, これまでと

同様にいずれも基準(りんご, ほうれんそう5.0ppm; きゅうり, とまと1.0ppm)に比べて残留量は少ない。

なお, 本分析については藤田耕朗(埼玉), 武田良和(宮城), 中村多喜子(千葉), 奴田原誠克(高知), 左美知子(福岡)各技師の協力を得た。ここに深く謝意を表する。

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) 渡辺孝弘・中村広明・柏司: 本誌 No. 11: 137~138(1971)
- 4) 衛生化学: 14: 133(1968)

分 析 結 果 表

購 入 年月日	試 料	産 地	鉛 ppm	平 均 ppm	購 入 年月日	試 料	産 地	鉛 ppm	平 均 ppm
46.4.7	きゅうり	埼 玉	0	0	6.21	か ぶ (実)	東 京	0.12	0.16
			0					0.19	
	か ぶ	千 葉	0.05	0.05		か ぶ (葉)	"	0.12	0.12
4.27	りんご (国光)	青 森	0.17	0.17	ほうれんそう	"	0.19	0.20	
			0.16				0.20		
4.27	な す	福 岡	0.08	0.07	りんご (国光)	青 森	0.52	0.49	
			0.06				0.44		
5.31	ほうれんそう	東 京	0.17	0.17	きゅうり	東 京	0.34	0.33	
			0.16				0.32		
5.31	りんご (国光)	青 森	0.35	0.35	な す	埼 玉	0.43	0.44	
			0.34				0.44		

購 入 年 月 日	試 料	産 地	鉛 ppm	平 均 ppm	購 入 年 月 日	試 料	産 地	鉛 ppm	平 均 ppm
9. 7	りんご(国光)	青 森	0.14 0.17	0.16	3. 2	ピーマン	高 知	0.09 0.06	0.08
	りんご (青りんご)	長 野	0.12 0.15			0.14	りんご(国光)	青 森	
	きゅうり	福 島	0 0	0		大 根	神奈川	0.14 0.10	0.12
	大 根	東 京	0.00 0.07	0.04		りんご(国光)	青 森	0.12 0.10	0.11
	” (葉)	”	0.00 0.00	0.00		な す	高 知	0.09 0.09	0.09
10. 7	きゅうり	”	0.09 0.09	0.09	3.23	りんご(国光)	青 森	0.18 0.18	0.18
	な す	埼 玉	0.16 0.08	0.12		とまと	高 知	0.00 0.00	0.00
	りんご(紅玉)	青 森	0.18 0.15	0.17		大 根	東 京	0.00 0.00	0.00
47.1.25	ほうれんそう	群 馬	0.04 0	0.02					

抄 録

岡田利承 **ダイズシストセンチュウのふ化反応** *Appl. Ent. Zool.* 6 : 91~93 (1971)

ダイズシストセンチュウを一時にふ化させ、多数の均一な幼虫を生物検定や接種試験に利用する目的で、ふ化刺激作用を有する寄主植物の根浸出液の利用方法を検討した。根浸出液のふ化におよぼす活性は、採集方法を規定しても一定にできないが、ある条件で採集した根浸出液の最適濃度は、採集年を異にした卵についても最適濃度であったので、根浸出液間の比較をする場合、あるいは標準液として利用する場合には、それぞれの液をあらかじめ最適濃度に調整しておいて用いるのが望ましいと考えられた。卵を根浸出液に入れた場合の累積ふ化率は、他のシストセンチュウについて報告されている場合と同様のS字曲線を示した。

Toshitsugu OKADA **The hatching responses of the soybean cyst nematode, *Heterodera glycines* ICHINOHE (Tylenchida : Heteroderidae).** *Appl. Ent. Zool.* 6: 91~93 (1971)

The experiments were conducted to investigate the effect of the diluted root diffusates of soybean and kidney bean on the hatching of the eggs freed from the cysts of *Heterodera glycines* ICHINOHE. The concentration-response relationship for the root diffusate takes the form of a hump-shaped curve. The highest hatching rate was obtained at the same concentration of diffusate regardless of the year when the eggs had been produced. The hatching curve showed sigmoid form when the cumulative hatching rate was plotted against the number of days.

岡田利承 **ダイズシストセンチュウ卵の前処理と根浸出液のふ化促進効果の関係** *日本応用動物昆虫学会誌* 15 : 215~221 (1971)

ダイズシストセンチュウの卵をインゲンの根浸出液に漬けてふ化を促進させる場合に、5℃の温度に保存しておいた卵をすぐ根浸出液に入れるよりも、初めに25℃か30℃の温水に1~2週間入れておいてから、25℃の根浸出液に移す方がふ化率は高くなった。温水中でのふ化率をできるだけ抑え、根浸出液に卵を移してから短期間にふ化させる目的の場合は、30℃の温水に1週間程度入れてから25℃の根浸出液に移す方が効果的であった。

Toshitugu OKADA **The effect of root diffusate and pre-soaking temperature, and pre-soaking periods on the hatching of *Heterodera glycines* ICHINOHE.** *Jap. J. Appl. Ent. Zool.* 15 : 215~221 (1971)

Five series of experiments were conducted to investigate the effect of combinations of the three factors, namely the temperature of kidney bean root diffusate, temperature of pre-soaking water and pre-soaking period on the hatching of free eggs. The eggs maintained at 5°C were pre-soaked in water at constant temperatures of 10, 15, 20, 25, 30 or 35°C, for various periods up to 100 days, and soaked in the root diffusate at constant temperatures of 20, 25, or 30°C. The hatching rate from the eggs reached the highest when the eggs were pre-soaked in water at 25°C or 30°C for 1 to 4 weeks and soaked in the root diffusate at 25°C. However, the hatching rate in water was considerably high when pre-soaked at 25°C than at 30°C, so that the hatching rate in the diffusate became lower at 25°C than at 30°C. Therefore, it is a suitable method to pre-soak in water at 30°C for obtaining larvae of a relatively uniform stage during a short period in the diffusate at 25°C. One week was found to be enough as pre-soaking period when pre-soaking was conducted at 30°C.

西内康浩・吉田孝二 農薬のオタマジャクシに及ぼす影響 農薬生産技術 No. 26: 29~36 (1971)

農薬の安全使用ならびに環境汚染防止対策の一環として、オタマジャクシに及ぼす影響を取上げ、各種農薬の毒性をしらべた。17.5°Cの水温の下で、殺虫剤65種類、殺菌剤40種類、除草剤など38種類の農薬について実験した結果は、一般にオタマジャクシの薬剤感受性はコイに比較して低いことがわかった。とくにエンドリンなどの有機塩素系殺虫剤に対する感受性は低い。しかし、ドリン剤、ベンゾエピンなどの環状ジエン化合物では TLM 値以下の低濃度で、長時間にわたってオタマジャクシが激しくくねる特異症状を観察した。また、薬剤の使用量と毒性の強さから危険度*を算出したところ、PCPナトリウム剤では危険度Z=55.1と、他の薬剤に比較して非常に高いことが認められた。

*農薬生産技術 No. 19: 24~26 (1968)

Yasuhiro NISHIUCHI and Koji YOSHIDA Toxicity of agricultural chemicals to tadpoles. Pesticide and Technique No. 26: 29~36 (1971)

Toxicities of 143 kinds of agricultural chemicals to two kinds of tadpole were evaluated. The test organisms are *Bufo bufo japonicus* SCHLEIBER and *Rana japonica japonica* GÜNTHER.

In general, tadpoles are of lower susceptibility to insecticides, especially to chlorinated hydrocarbon compounds, than fresh water fish including carp, *Cyprinus carpio* LINNÉ. Endrin, aldrin, dieldrin, Telodrin, heptachlor and endosulfan induced quite distinct behavioural changes including body twisting in solutions of extraordinarily lower concentration than TLM value for a long time (two or three weeks).

西内康浩 農薬のアメリカザリガニに対する毒性 水産増殖 18: 121~132 (1971)

農薬に対する甲殻類の感受性の強弱をしらべる目的で、アメリカザリガニを供し、202種類の農薬原体について毒性実験を行なった。その結果、アメリカザリガニはコイやミジンコ類の薬剤感受性とかなり異なり、薬剤に対する感受性は概して低いことがわかった。ただ、有機りん系殺虫剤の中でCYAP, MPP, MEP, ダイアジノン, EPN, DMTP, DMCPに対しては高い

感受性を示し、処理72時間後の TLM 値はいずれも 0.5 ppm以下であった。なお、PCPナトリウム除草剤に対するアメリカザリガニの感受性は低く、処理72時間後の TLM値は28ppmであった。

Yasuhiro NISHIUCHI Toxicities of pesticides to crayfish *Procambarus clarkii* GIRARD. The aquiculture 18: 121~132 (1971)

Toxicities of 202 kinds of pesticide ingredients to crayfish, *Procambarus clarkii* GIRARD, were evaluated. Crayfish is different from carp or daphnids in susceptibility to pesticides, and crayfish is not so susceptible to the pesticide ingredients. However, it is selectively susceptible to CYAP (4-cyanophenyl dimethyl phosphorothionate), baycid (fenthion), MEP, diazinon, EPN (ethyl *p*-nitrophenyl phenylphosphonothionate), DMTP (*S*-(5-methoxy-2-oxo-2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazolyl-3-methyl) dimethyl phosphorothiolothionate), DMCP (*O,O*-dimethyl-*S*-*p*-chlorophenyl phosphorothioate).

西内康浩・吉田孝二・橋本 康* 各種農薬のドジョウに及ぼす影響—I 水産増殖 18: 227~235 (1971)

農薬の魚毒性について魚の種類間の薬剤感受性の差異を検討する目的の一環としてドジョウを取上げ、コイの薬剤感受性との差異について比較検討した。実験の結果は供試した53種類の農薬原体に対して、コイおよびドジョウは以下に示すような多少の相違は認められたが、概して近似した感受性を示した。すなわち、ドジョウがコイよりも高い感受性を示す薬剤にはアルドリン、テロドリン、ヘプタクロル、ベンゾエピン、ダイアジノン、DEP, PMP, CBA, EDDPなどがあり、ダイアジノンがやや著しい傾向であった。一方、コイがドジョウよりも高い感受性を示す薬剤としては、EPN, TPN, MCPCAなどがある。

*現在環境庁

Yasuhiro NISHIUCHI, Koji YOSHIDA and Yasushi HASHIMOTO Toxicity of pesticides to loach, *Misgurnus anguillicaudatus* (CANTOR)-I. The aquiculture 18: 227~235 (1971)

Toxicities of fifty three kinds of pesticide ingredients to two kinds of fresh water fishes were

evaluated. The test organisms are *Misgurnus anguillicaudatus* (CANTOR) and *Cyprinus carpio* LINNÉ.

A considerably high correlation was recognized between the susceptibility of *M. anguillicaudatus* and *C. carpio*. However, aldrin, diazinon, dipterex were more toxic to *M. anguillicaudatus* than *C. carpio*, while EPN (ethyl *p*-nitrophenyl phenylphosphonothionate), TPN (Daconil), MCPCA ([4-chloro-*o*-tolyl] aceto-*o*-chloranilide) were more toxic to *C. carpio* than *M. anguillicaudatus*.

渡辺佳一郎*・村松高明**・西内康浩
イシガニに対する農薬と化学薬品の毒性
について 水産増殖 18: 211~225(1971)

ミジンコ類とエビ、カニ類に対する農薬の影響を比較検討する目的で、イシガニおよびミジンコを供して毒性実験を行なった。また、イシガニに対しては化学薬品4種類について実験を行なった。一般に有機りん系殺虫剤のミジンコに対する作用性は非常に強いが、イシガニに対するMEP、DEP、EPNなど数種の殺虫剤もやはり高い作用性を示した。また、カーバメート系殺虫剤に対してもイシガニとミジンコの感受性は近似していて、TLm値(48時間)はいづれも0.05ppm前後にあることがわかり、従来ミジンコ類に対する毒性の知見と一致した。ただ、有機塩素系殺虫剤(γ -BHC, DDT, エン

ドリン)に対してはイシガニの感受性が高かった。

* 静岡県富士養鱒場

** 静岡県水産試験場浜名湖分場

Keiichiro WATANABE, Takaaki MURAMATSU and Yasuhiro NISHIUCHI Toxicities of pesticides and chemicals to crab, *Charybdis japonica* (A. MILNE-EDWARDS). The aquiculture 18: 211-225 (1971)

Toxicities of thirty eight kinds of pesticide ingredients to two kinds of crustaceans were evaluated. The test organisms are *Charybdis japonica* (A. MILNE-EDWARDS) and *Daphnia pulex* (DE GEMM).

In general, organophosphorus compounds are remarkably toxic to both organisms, especially MEP, dipterex, EPN (ethyl *p*-nitrophenyl phenylphosphonothionate). Carbamate insecticides also are toxic to both organisms, but not so remarkably as organophosphorus compounds.

A considerably high correlation is recognized between the susceptibility of *Charybdis japonica* and *Daphnia pulex* to pesticides except chlorinated hydrocarbon compounds such as γ BHC, DDT, endrin, while are toxic to the crabs, but not to daphnids.

農薬検査所における廃水調査 (1)

Survey of Sewerage in Agricultural Chemicals Inspection Station

化 学 課

当所では農薬を検査するために、わずかずつではあるが多種類の農薬、溶媒、強酸、強アルカリを使用している。当所は地元の小平市が設定している「私設下水道施設設置」の許可条件を整えており、下水道に対する安全性は配慮されているが、なお安全性を維持確認し、不測の事態をさけるため、当所の廃水を調査することとした。

廃水については、「下水試験方法¹⁾」のような一般的試験法だけでなく農薬の微量分析を併用して調査する計画が進められている。その第一次調査として廃水について、「下水試験方法¹⁾」による検査を実施し、その結果に基づいて、さらに細かい調査を計画したい。廃水の調査項目として、pH、透視度、総酸度、総アルカリ度などがある。当所の廃水について調査をおこなった結果、問題のないことを認めたので、資料として述べておきたい。

実 験

調査は昭和46年1月30日～2月13日と昭和47年4月8日～5月22日まで行なった。

これは、昭和46年の農薬分析が比較的少なく廃水が最も汚染されていないと思われる時期と昭和47年の集取農薬分析の最盛期で汚染が最も多いと思われる時期である。

1. 調査項目および検査方法

(1) 水素イオン濃度 (pH)

ガラス電極 pH 計 (東亜電波 K. K. 製) を使用して測定した。

(2) 総アルカリ度: 総アルカリ度とは廃水中に含まれる重炭酸塩、炭酸塩、または水酸化物などのアルカリ分を、炭酸カルシウム (CaCO₃) として ppm で表わしたものの、1 ppm を 1 度という。

検水 100 ml をホールピペットを用いて磁皿にとり、メチルレッド・ブロムクレゾールグリーン混合指示薬数滴を加える。水相が青色を呈したときは重炭酸塩、炭酸塩、水酸化物などが存在するから、ガラス棒でよくかきまぜ

ながら、N/10 硫酸をビュレットから滴加して水相が帯紫紅色を呈するまで滴定し、これに要した N/10 硫酸の ml 数 (a) を求め、次式によって総アルカリ度を算定した。

$$\text{総アルカリ度} = a \times \frac{1000}{\text{検水 ml}} \times 5$$

(3) 総酸度: 総酸度とは水中に含まれている炭酸、鉱酸、有機酸などの酸分を中和するに要するアルカリ分を、炭酸カルシウム (CaCO₃) として ppm で表わしたものの、1 ppm を 1 度という。

検水 100 ml をなるべく揺動しないように注意して直接試料びんに採取し、フェノールフタレイン指示薬数滴を加えて白紙上に置き、これに N/50 水酸化ナトリウム溶液をビュレットを用いて微紅色が消えずに残るまで滴定し、これを予備試験とする。次に別の比色管に検水 100 ml を採取し、フェノールフタレイン指示薬数滴を加え、これに予備試験で消費した量と同量の N/50 水酸化ナトリウムを一時に加えて密せんし、軽く揺動した後、紅色が消えたならば、さらに予備試験と同様に滴定を行なう。このようにして後の試験において、前後に要した N/50 水酸化ナトリウム溶液の合計 ml 数 (a) を求め、次式によって総酸度を算定した。

$$\text{総酸度} = a F \times \frac{1000}{\text{検水 ml}}$$

F = N/50 水酸化ナトリウム溶液の力価

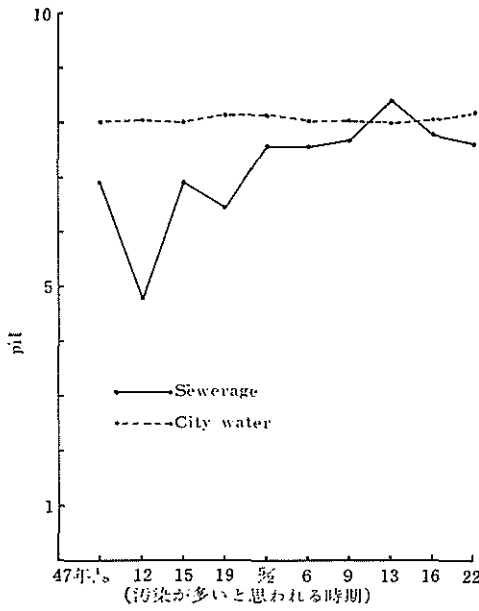
- (4) 透視度: 下水試験法による (視覚による方法)
(5) 臭気: " (嗅覚による方法)

2. 結果および考察

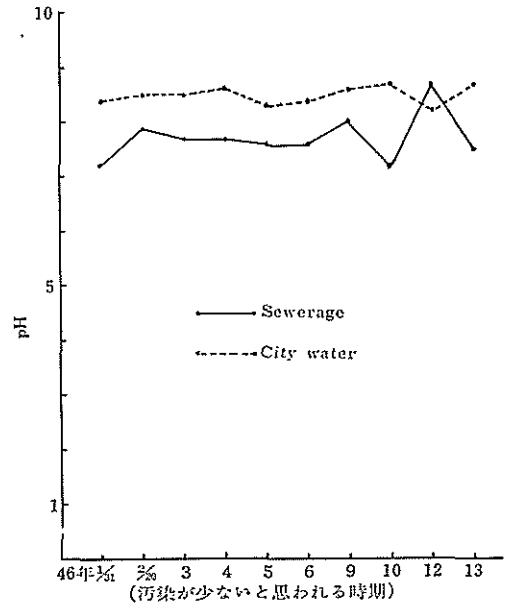
測定結果を第 1-1 ~ 3-2 図に示した。

短い期間における検水結果ではあるが、つぎのことが明らかになった。

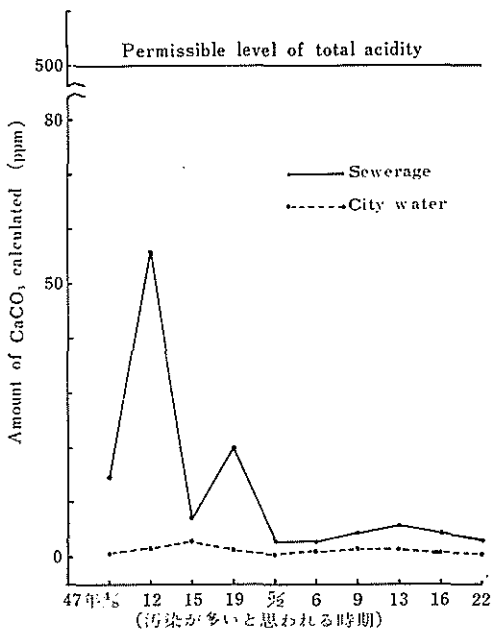
農薬分析最盛期の当所の廃水は、水素イオン濃度 (pH) \bar{x} : 7.34, R: 3.68, 総アルカリ度 \bar{x} : 46.63, R: 24.56, 総酸度 \bar{x} : 12.61, R: 53.84 となっている。また、下水濃度算式¹⁾による「下水濃度」の概算を試み



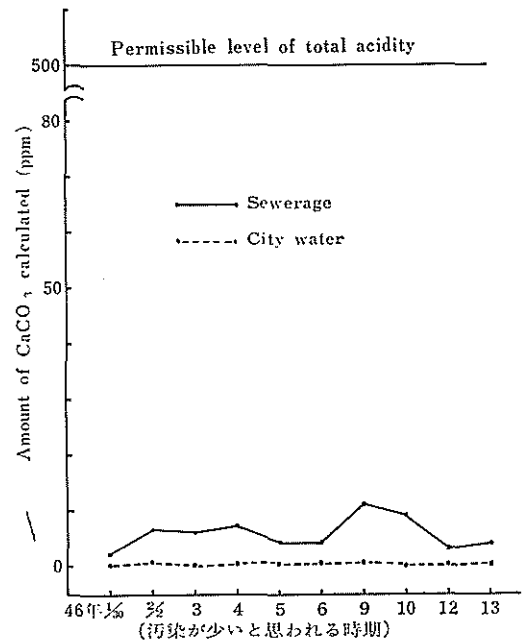
第1-1図 水素イオン濃度
Fig. 1-1. Hydrogen ion concentration



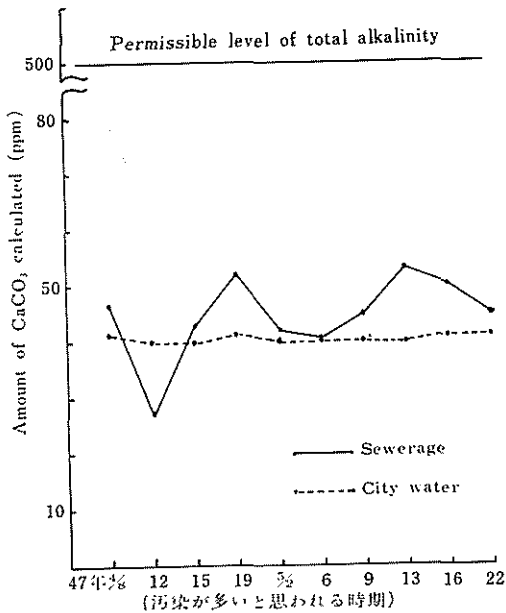
第1-2図 水素イオン濃度
Fig. 1-2. Hydrogen ion concentration



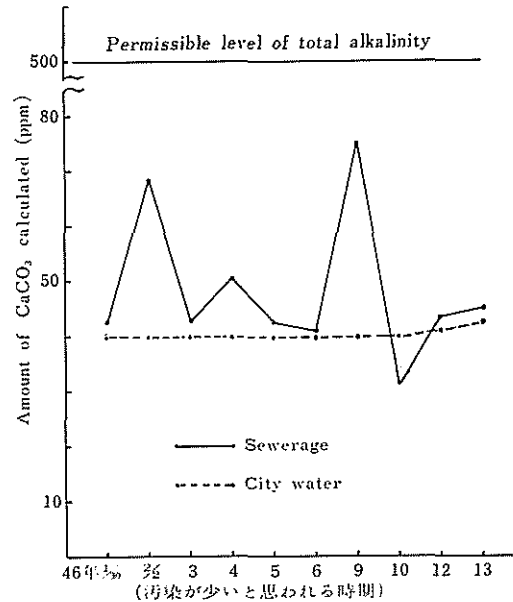
第2-1図 総酸度
Fig. 2-1. Total acidity



第2-2図 総酸度
Fig. 2-2. Total acidity



第 3-1 図 総アルカリ度
Fig. 3-1. Total alkalinity



第 3-2 図 総アルカリ度
Fig. 3-2. Total alkalinity

たところ 600 であった。

農産分析の比較的少ない時期においては、水素イオン濃度(pH) \bar{x} : 7.7, R: 1.5, 総アルカリ度 \bar{x} : 48.2, R: 44.0, 総酸度 \bar{x} : 5.6, R: 9.0である。「下水濃度」は最高値で 450 であった。

農産分析の最盛期と閑散期とは差がなく、汚染も少ない結果であった。一般に総アルカリ度、総酸度は水道水より高く、pHは低かった。

富小平市私設下水道施設設置許可条件には、

- ① 下水濃度算式による「下水濃度」3000以下であること。
- ② 酸度およびアルカリ度 500 以下であること。

が規定されているが、今回の検水結果ではいずれも条件を大きく下まわっている。また透視度においても水道水と比較して変わらず、廃水とは思われないほどであった。臭気も感じなかった。

以上、下水試験法によれば、当所の廃水は汚染が僅少であるという確認ができた。今後は微塵農薬の混入も考え、調査を行なう予定である。

文 献

- 1) 日本下水道協会：下水試験方法 (1967)
- 2) 産業公害防止協会：公害防止の技術と法規 (1972)
(宮下紘一・阪本剛・百弘・柏司)

農業用抗生物質の定量法に関する資料

Information on Determination of Agricultural Antibiotics

抗生物質の定量の特徴として生物活性が重視されることから、その定量法には微生物を用いた生物学的定量法が主体となっている。これは抗生物質の生産が合成でなく微生物の代謝産物であることに大きな原因がある。その活性成分は完全な単一成分だけでなく、化学構造が類似した多くの成分を含むことが多く、化学的定量法では分離定量が困難である場合が多い。

そこで抗生物質のなかで農薬として用いられているものの定性および定量法について、各種の試験法が検討されてきたので、それらの方法と医薬品または動物医薬品で行われている分析法をも比較のために紹介する。なお、残留分析に必要な微量定量法においては、医薬の場合の血中および臓器中の濃度測定のように簡単ではなく、作物や土壌中には定量妨害物が多く存在するために、クリーンアップ (clean up) が大切であることと、他の農薬と異なり、水溶性のものが多いので、抽出・精製に活性炭、イオン交換樹脂、セファデックス、およびセルロースカラムなどが使用される場合が多い。通常抗生物質の定量法には下記の方法が採用されている。

1. 生物学的定量法

寒天平板法：カップ法、ディスク法
比濁法

2. 化学的定量法

比色法（発色または紫外外部の吸光）

蛍光法

ガスクロマトグラフィ（FID）

原子吸光法

表の見方

第1表は生物検定法をまとめたもので、検定培地の組成は第2表に、抽出・精製の溶液および試薬は第3表に示した。第4表に化学的定量法を示し、その抽出溶剤および試薬は第5表に示した。

文献

- 1) 鈴木照磨：農薬公定検査法註解：南江堂 東京 (1967)
- 2) 農林省告示第892号 (1967), 第1287号 (1968)：農薬

公定検査法

- 3) 動物用抗生物質製剤検定基準：農林省畜産局 (1966)
- 4) 日本抗生物質製剤基準：厚生省 (1968)
- 5) WILLIAMS, H. ed. : Official Methods of Analysis 11th Ed., AOAC Washington D. C. (1970)
- 6) 市野一磨・室野博：抗生物質ハンドブック：産業図書, 東京 (1969)
- 7) GROVE, D. C. and RANDALL, W. A. : Antibiotics Monographs (2) Assay Methods of Antibiotics : Medical Encyclopedia Inc., N. Y. (1955)
- 8) 高木幸太郎・小島利治・渋谷国豊・江幡栄一・小泉鶴雄・岸田弘：日本農芸化学会誌 44 : 512~518 (1970)
- 9) 馬場洋子・桜井寿・中村広明：本誌 No. 10 : 79~82 (1970)
- 10) 本橋信夫・中沢泰男・和久敬蔵・石井紀子：衛生化学 10 : 154~156 (1964)
- 11) 桜井寿：未発表 (1967)
- 12) 松岡正幸・石塚薫：私信 (1967)
- 13) 加藤万佐次：私信 (1971)
- 14) 松岡正幸：私信 (1968)
- 15) 馬場洋子：本誌 No. 12 : 82~85 (1972)
- 16) 亀田幸彦・山本弘一：日本植物病理学会報 36 : 356 関西部会要旨 (1968)
- 17) 松岡正幸・服部信之・石山哲爾・浜田雅・沢力・竹内富雄・梅沢浜夫：Jap. J. Antibiotics 21 : 49~54 (1968)
- 18) 桜井寿・鈴木洋子・高岡泰・桑山隆・青木篤：日本植物病理学会報 35 : 138 (大会講演要旨) (1969)
- 19) 農薬検査所：未発表
- 20) The Office of the Federal Register, National Archives and Records Service, General Service Administration : Code of federal regulations, title 21
- 21) 吉本昌弘・原真智子・市川正：農薬生産技術 No. 25 : 24 (1971) (馬場洋子・桜井寿)

第 1 表 生物検定法

Table 1. Microbiological assay methods

抗生物質	種類と 文献 ^{a)} b)	方法と検定菌	増 殖			検 定			感 度 ug/ml分 (検出 限界 ppm)	分 析 試 料	抽出精製法 ^{e)}	
			培地 ^{c)}	温 度 (°C)	時 間 (day)	培地 ^{c, d)}	温 度 (°C)	時 間 (hr)				
プラスチック サイジン S	公 ²⁾	カップ法 <i>Bacillus cereus</i> IAM 1729	B-f	26	7~10	B-a base seed	10 4	35~37	16~18	12.5	農 薬	P B-7で希釈する。 特殊粉剤は P B-f 7で 抽出し、イソアミルアル コールを加え、水層をとり エチルアルコールを加え、 水層をとる。
	一般 ³⁾	カップ法 <i>Cladosporium fulvum</i> ACI 1164	F-b	26	7	F-b base seed	10 4	26	16~18	0.625 (0.03)	農 薬 米	クライスターゼ M-16で 抽出し、Dowex-50WX2 (H)に吸着、M/10 NH ₄ OHで溶離し、PB-6で希 釈する。
デフォルミル アンチマイシン (アンチピク リン誘導 体)	一般 ⁷⁾	カップ法 <i>Torula utilis</i> ACI 2019	B-g	28	20hr	Y-b		30	16~18	1 (0.01)	農 薬 桃 ミカン	アセトン抽出し、クロロ ホルムで分配し、これに N, N' dicyclohexyl car- bodiimide ベンゼン溶液 とき酸を添加し、ベンゼ ン溶液を除去する。メタ ノールpH7.0で希釈する。
シクロヘキシ ミド	公 ²⁾	カップ法 <i>Saccharomyces cerevisiae</i> IAM 4942	Y-c	26~30	2~3	Y-a base seed	15 4	32~34	16	2.5	農 薬	粉剤、油剤はアセトンで 抽出し、PB-6'で希釈す る。
クロラム フェニコ ール	基 ⁴⁾	カップ法 <i>Escherichia coli</i> NIHJ	B-d	32~37	hr 16~24	B-d base seed	20 4	32~37	16~18	25	医 薬	PB-6 で希釈する。
	基 ⁴⁾	標準曲線法 <i>Sarcina lutea</i> ATCC 9341	B-d	26	24hr	B-d base seed	20 4	32~35	16~18	30	医 薬	PB-6 で希釈する。
エゾマイ シン	登 ¹⁶⁾	カップ法 <i>Botrytis cinerea</i> ACI 1166	F-a	24~26	7~14	F-d base seed	20 4	25	25	A : 5 B : 2.5	農 薬	PB-4.5 で希釈する。
グリセオ フルビン	一般 ⁵⁾	カップ法 <i>Microsporium gypseum</i> ATCC 14683										
カスガマ イシン	公 ^{2, 17)}	カップ法 <i>Pseudomonas fluorescens</i> NIHJ B-254	B-k	25~27	7	B-e base seed	20 4	26~28	16	100	農 薬	PB-7 で希釈する。粉剤 は PB-f7 で抽出する。
	一般 ¹²⁾	カップ法 <i>Piricularia oryzae</i> P-2	F-i	27 20	5 5	F-h seed	10	27	48	1.25 (0.1)	農 薬 米	クライスターゼ M-16 で抽出、Dowex-50WX8 (Na)にpH5, SV 3で吸 着させ、N/2 NaOHで溶 離し、活性炭に pH7.8 で吸着させ、n-ブタノ ール過飽和水で溶出する。 CB-5 で希釈する。
ノボビオ シンナト リウム	登 ³⁾ FDA ²⁰⁾	カップ法 <i>Micrococcus pyogenes</i> v. <i>albus</i> PCI 1200	B-d pH7	35~37	hr 16~18	B-d pH 6.5 base seed	10 4	35~37	16~18	2.5	農 薬	メタノールで溶解後PB- 7.8 で希釈する。

抗生物質	種類と文献 ^{a)} b)	方法と検定菌	増殖			検定			感度 μg/ml (検出 限界 ppm)	分析 試料	抽出精製法 ^{e)}	
			培地 ^{c)}	温度 (°C)	時間 (day)	培地 ^{c, d)}	温度 (°C)	時間 (hr)				
塩酸オキ シテトラ サイクリ ン	AOAC ⁵⁾ 基 ⁴⁾	カップ法 <i>S. lutea</i> ATCC 9341	B-i	26~32	48hr	B-h base seed	21 5	32~35	1.9	飼料 添加剤	PB-6 で希釈する。	
	AOAC ⁵⁾ 基 ⁴⁾	カップ法 <i>S. lutea</i> PCI 1001	B-d B-c	32~37	1 w 1夜	B-d base seed	20 4	32~37	5	医薬	アセトンで溶かし, PB-8 で希釈する。	
	AOAC ⁵⁾ 基 ⁴⁾	カップ法 <i>Staphylococcus</i> <i>epidermidis</i> ATCC 12228	B-i	32	26~32 hr	B-h base seed	15 5	32~35	0.15	飼料 添加剤 残留	酢酸エチルで抽出し, PB-8 で希釈後さらに PB-6で希釈する。	
	AOAC ⁵⁾ 基 ⁴⁾	カップ法 <i>Bacillus</i> <i>subtilis</i> PCI 219	B-d	32~37	7	B-b pH6		32~37	10	農薬	アセトンで溶かし, PB-8 で希釈する。	
	AOAC ⁵⁾ 基 ⁴⁾	比濁法 <i>Klebsiella</i> <i>pneumoniae</i> PCI 620	B-c pH7	37	6 hr	B-i		37	3.5	0.8	医薬	0.1N HClに溶かし, 蒸 溜水で希釈する。
	AOAC ⁵⁾ 基 ⁴⁾	カップ法 <i>S. lutea</i> PCI 1001	B-d B-c	26	7 24hr	B-d		32~37	16~18	10	医薬	PB-6 で希釈する。
	AOAC ⁵⁾ 一般 ⁶⁾	カップ法 <i>S. lutea</i> ATCC 9341										
	AOAC ⁵⁾ 基 ⁴⁾	比濁法 <i>S.aph. aureus</i> FDA 289 P	B-d	32~37	16~24 hr	B-c pH7		32~37	3.5	0.06	医薬	PB-4.5で希釈, 580nm で測定する。
	AOAC ⁵⁾ 一般 ⁶⁾	比濁法 <i>Staph. aureus</i> ATCC 6538 P										同上
	AOAC ⁵⁾ AOAC ⁵⁾	カップ法 <i>B.cereus</i> ATCC 11778	B-j	30	7	B-h pH5.6 base seed	6 4	30	0.2	飼料 添加剤	塩酸-メタノール(1-50) で抽出し PB-4.5で希釈 する。	
	AOAC ⁵⁾ ATCC 11778				seed	9	30	0.05	添加剤 残留 飼料	同上		
ポリオキ シン	登 ¹⁹⁾ B	カップ法 <i>Alternaria</i> <i>mali</i> ACI 1157	F-k	27~28	10	F-j base seed	20 4	28~30	20	10	農薬	PB-6 で希釈する。
	一般 ¹²⁾ L	同上								2	農薬	PB-6 で希釈する。
	一般 ¹³⁾ B	同上	F-k			F-g base seed	15 4	31	30	0.25 (0.02)	農薬残 留イ チゴ	水で抽出し, PK-204(日) に吸着させ 2N塩酸で洗 浄し, 0.3N アンモニア で溶離する。Amberlite IRC-50(日)に吸着させる。
	一般 ¹⁴⁾ L	カップ法 <i>Cladosporium</i> <i>fulvum</i> ACI 1179	F-b	26	7	F-j base seed	20 4	27	48 (0.03)	0.15 (0.03)	農薬残 留イ チゴ 農薬残 留ト マト	メタノールで抽出し活性 炭(pH7.8)に吸着, アセ トン(pH2)で抽出する。 Dowex-44 (OH)でpH5 にし, PB-6 で希釈, 水 抽出し, CMセルロース (H)に吸着, M/500HClで 抽出し PB-6で希釈する。

抗生物質	種類と文献 ^{a)}	方法と検定菌	増 殖			検 定			感 度 μg/ml (検出 限界 ppm)	分 析 試 料	抽出精製法 ^{e)}
			培地 ^{c)}	温 度 (°C)	時 間 (day)	培地 ^{c, d)}	温 度 (°C)	時 間 (hr)			
ポリオキシシンD, ポリオキシシンD 亜鉛塩	登 ⁹⁾	カップ法 <i>Pellicularia filamentosa</i> f. <i>sasakii</i> ACI 1134	F-c	27~28	3	F-a base seed	20 5	28.18~20	1	製 剤	PB-6 で希釈する。 亜鉛塩は EDTA を添加する。
ポリオキシシンD 亜鉛塩	一般 ⁹⁾	カップ法 <i>P. filamentosa</i> f. <i>sasakii</i> ACI 1134	F-c	27~28	3	F-g or F-e base seed	20 5	5 1夜 31.16~18	0.125 (0.05)	農薬残 留玄米	α-アミラーゼ (pH4.5, 50°C) で抽出し, EDTA を加え Dowex-50WX2 (H) に吸着させ, 0.3N NaOH で溶離し Amberlite IRC-50(H) に吸着させ, 0.3N NH ₄ OH で溶出する。PB-6 で希釈する。
ストレプトマイシン	公 ²⁾	カップ法 <i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	B-d	37~38	7	B-d base seed	20 4	37 16	2	農 薬	PB-7.8 で希釈する。
	一般 ¹⁵⁾	ディスク法 <i>B. subtilis</i> ATCC 6633	B-d	37~38	7	B-d seed	5	5 1夜 37.8~10	0.05 (0.01)	農薬残 留タバコ葉	Amberlite IRC-50(Na-) に吸着させ 0.3N 塩酸で脱着させ乾固, メタノール溶解物をろ過, PB-7.8 で希釈する。
	AOAC ⁵⁾	カップ法 <i>B. subtilis</i> ATCC 6633	B-j	32~37	7	B-h pH7.8 base seed	12 5	37.16~18	0.64	飼 料 添加剤	10g を 200ml の 0.5N 塩酸で抽出し, pH 8 で希釈する。
	基 ⁴⁾	比濁法 <i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 10031	B-d pH7	37	1夜	B-i		37 3~4	25μg	医 薬	PB-7.8 で希釈する。 530nm で測定する。
	基 ⁴⁾	標準曲線法 <i>Staph. aureus</i> FDA 209 P	B-d	32~37	1w	B-d base seed	20 4	37.16~18	0.6	医 薬	PB-7.8 で希釈する。

a) 公：農薬公定検査法，登：登録農薬の検定法， AOAC：Official method of AOAC

基：抗生物質製剤基準， FDA：FDA 法

b) 文献は肩つき番号で示し，文献番号と対応。

c) 培地の略号は第2表による。

d) 培地の基層と種層の単位は ml で示す。

e) 第5表参照。

第2表 培地組成表

Table 2. Composition of media

培地分類 成分 略号	細菌用											酵母用			糸状菌用										
	B											Y			F										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	a	b	c	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
寒天	12	12	15	15	12	15	15	15	15	15	15	12	15	12	12	10	12	15	15	15	15	17	10	15	
ペプトン	5	5	10	10	5	2	5				5			1			5								
パンクレアチン消化ゼラチン								6	5	6															
パンクレアチン消化カゼイン										4															
肉エキス	3	5	5		2	5	1.5	1.5	1.5					20					2	1					
酵母エキス								3	1.5	3	2	5													
麦芽エキス																									
蔗糖										20			30		20	20	5	20						10	
ブドウ糖				5	2	10		1	1			10	30	30								5			
可溶性澱粉																		10	10	30					
ペクチン																		4							
馬鈴薯煎汁a)															200	300	300	300							
乾杏煎汁a)																								25	
稲わら煎汁a)																						50	50		
V-8ジュースb)																								10	
トマトジュースb)																								200	
NaCl		2.5	2.5			1	5		3.5								5								
KCl																						0.5			
K ₂ HPO ₄									3.68													1		0.5	
KH ₂ PO ₄									1.32		2	1	2.5												
NaNO ₃																						2			
CaCO ₃																							3.5		
MgSO ₄ ·H ₂ O													3									5			
MnSO ₄ ·H ₂ O									0.3																
FeSO ₄										0.1												0.01			
MgCl ₂										1															
グルタミン酸ソーダ										2															
L-アスパラギン																							0.5		
M/20クエン酸緩衝液																						1000	500		
pH	7.0	7.8	6.5	7.0	7.0	7.0	6.5	7.0	6.5	7.0		8.0	6.0		6.3	6.0		5.0					5.6		
												6.4	6.4					5.4						5.0	
																								6.0	

単位は 1l 中の g 数で表わす。

a) 煎汁の量は、馬鈴薯、杏、稲わらの重量 (g) で表わす。

b) ジュースは ml で示す。

第3表 緩衝液一覧表

Table 3. List of buffer solutions

分類	名称	略号
緩衝液 a)	M/15りん酸緩衝液 pH4.5	PB-4.5
b)	M/15 " pH6.0	PB-6
c)	M/15 " pH7.0	PB-7
d)	M/15 " pH7.8	PB-7.8
	pH8.0	PB-8
e)	M/30 " pH6.0	PB-6.0
f)	陽イオン表面活性剤加用 りん酸緩衝液 benzyl tri(dioxyethylene) ammonium chloride 2.5g/l in PB-7	PB-f7
g)	M/15 くえん酸緩衝液 pH5	CB-5

第 4 表 化学的定量法
 Table 4. Chemical determination

抗生物質	種類 ^{a)} と文献 ^{b)}	検出法	前処理と反応検出	Rt または Rf	感 度 (検出 限界)	分 析 試 料	抽出希釈法
プラストサイジン S	一般 ¹⁰⁾	UV 275nm	0.1N HCl 中で測定。	0.75	10 μg/5ml	植 物 (夾雑 物を除 去でき る時)	シリカゲルの TLC でクロロホルム/メタノール/アンモニア (2:1:1) で展開し, UV を照射してかきとる。
セロサイジン	公 ²⁾	UV 296nm	水溶液 5ml に 1.2N アンモニア水を加え還流し, 50ml に fill up し測定する。		20mg	農 薬 製 剤	懸濁水に 1N HCl を加え抽出する。
クロラムフェニコール	登 ²⁾ 籙 ⁶⁾	比色 560nm	エタノール溶液に Zn と 5N HCl を加え加温ろ過する。NaNO ₂ , 2.5% スルファミン酸アンモニウム, HCl および HCl-N(1-ナフテル)エチレンジアミノ試薬で発色させ定量する		5 μg/ml	農 薬 製 剤	エタノール抽出。
	基 ⁴⁾	比色 278nm	$(E_{1\text{cm}}^{1\%}) \times 100/298 = \text{力価}(\%)$		5 μg/ml	医 薬	水溶液中で加熱抽出。
グリセオフルビン	登 ¹³⁾	比色 291nm	無水アルコールで 10ml とする。		2 mg/ml	農 薬 製 剤	Na ₂ SO ₄ を添加し, アセトン中で還流し, シリカゲルの TLC をベンゼン/メタノール (8.5:1.5) で展開し, UV を照射し蛍光部をかきとる。
	基 ⁴⁾	比色 292nm	メタノール中で測定。			医 薬	軟膏はメタノールに溶かし, 第 4 級アンモニウム塩型塩基性陽イオン交換樹脂 (Cl) に吸着させ, これをメタノールで溶離する。
	基 ⁴⁾	比色 295nm	水溶液中で測定。			医 薬	ジメチルホルムアミドを加えて溶かし水溶液とする。
	籙 ⁶⁾	吸収スペクトル	エタノール中 極大 235-237, 290-293, 325-327 極小 225-227, 268-270, 314-316			医 薬	
ノボピオシン ナトリウム	基 ⁴⁾	比色 450nm	蛍光		0.05-0.5 μg/ml	医 薬	
	籙 ⁶⁾	呈色 (赤紫色)	水 2ml を加えニンヒドリン試薬を 1~2 滴加える。		50mg		
オキシテトラサイクリン	公 ¹⁾	比色 353nm	N/100 HCl で溶解しクラークラップス混合緩衝液を加える		30mg	農 薬 製 剤	
	基 ⁴⁾	比色 490nm	N/100 HCl, FeCl ₂ ·6H ₂ O 0.5 mg を添加し発色。			医 薬	
塩酸オキシテトラサイクリン	籙 ⁶⁾	滴定	AgNO ₃ 試薬を滴下する。				
HCl-ストレプトマイシン	一般 ⁶⁾	呈色 (紫)	水溶液 (1→100) 5ml にニンヒドリン試薬 1ml を加え 3 分加熱する。			医薬他	
H ₂ SO ₄ - H ₃ PO ₄ -	一般 ⁶⁾	呈色 (紫)	4 mg に NaNO ₂ (1→200) 2ml 加え水溶液中で加熱したのち dil-HCl (1→100) で中性にし FeCl ₃ (1→100) 2~3 滴加える。				

抗生物質	種類 ^{a)} と文献 ^{b)}	検出法	前処理と反応検出	Rt または Rf	感度 (検出 限界)	分析 試料	抽出希釈法
バリダマイシンA	一般 ¹⁶⁾	ガスクロ F I D	内標準メレチトーズ 0.1ml を添加し BSA 0.1ml と TMCS 0.1ml を添加し 60°C 25分 放置し反応させる。 カラム：3%シリコンOV-17/ クロモソルブW280°C。	10.5 min	0.5 μg/ml (0.05 ppm)	農薬残 留玄米	α-アミラーゼ(pH6)により抽 出しpH8でろ過する。Dowex -50WX2(H)に吸着させ、0.5 Nピリジンで脱着後 Dowex- 1-X2(OH)とDowex-50WX 2(H)をとおし 0.5N NH ₄ OH で溶出する。
ポリナクテン	一般 ²¹⁾	原子吸光法 767nm	ジクロルメタンに溶かし、半 量のピクリン酸カリウムを加 え、ポリナクテンカリウム錯 体として、メチルイソブチル ケトンに溶かして原子吸光法 でポリナクテン複合体を定量 する。		0.05 1.0 μg/ml	農薬 残留	アセトニトリルで抽出し、ジ クロルメタンを加えて濃縮、 n-ヘキサン溶液としてアル ミナカラムに吸着させ、酢酸 エチルで溶離する。

- a) 公：公定検査法 登：登録農薬検定法, AOAC ; Official method of AOAC
基：抗生物質製剤基準(厚生省) 確：確認法
b) 文献は肩つき番号で示し、文献番号と対応。

第5表 試薬一覧表
Table 5. List of reagents

分 類	試 薬 名	略 号
反応試薬	a) ニンヒドリン試薬	
	b) ビストリメチルシリルアセト アミド	B S A
	c) N-トリメチルシリルイミダ ゾール	S I M
	d) トリメチルクロルシラン	T M C S
充てん剤	a) シリカゲル (メルク Kiesel Gnach Stahl) (TLC用)	
	b) 3%シリコンOV-17/ クロモソルブ W(AW-DMCS) (GLC カラム)	

数種水産動物に対する農薬の影響

Toxicity of Pesticides to Some Water Organisms

数種の水産動物に対する農薬の毒性を明らかにするため、ここ数年、コイ、ミジンコ類などを用いて試験を行ってきた。その結果を資料として第1~3表にとりまとめ、参考に供する。

実験はコイなど魚類については農林省通達の「魚類に対する毒性試験法」(昭和40年農政B第2735号)によった。ミジンコ類その他については同法を参考にして、下記の条件で行なった。

実験条件

- (1) 水温：25℃。ただし、オタマジャクシは17.5℃。
- (2) 容器：10 l 容のガラス水槽。ミジンコ類およびオタマジャクシは 500ml 容の腰高シャーレ。
- (3) 供試生物の個体数および実験回数：原則として1区5匹で2区制。数回反復した。
- (4) 供試個体の大きさ：
コイ……約5cm
ワキン……約4cm

- ドジョウ……約10cm
- ヒメダカ……約2.5cm
- オタマジャクシ……ふ化後約1ヶ月のもの
- イシガニ……甲幅約6cm(成体)
- アメリカザリガニ……約11cm(成体)
- ミジンコ類……雌成体
- アサリ……中位の大きさ

(本実験のうち、イシガニおよびアサリは静岡県水産試験場浜名湖分場の協力で実施した。)

(5) 薬液処理時間：

- コイ、ワキン、ヒメダカ、ドジョウ、オタマジャクシ、イシガニ……48時間
- ミジンコ類……3時間
- アメリカザリガニ……72時間
- アサリ……96時間

(吉田孝二・西内康浩)

(農薬名の配列：
日本文字はアイウエオ順
英字はアルファベット順)

第1表 殺虫剤の水産動物に対する半数致死濃度(TLm値：ppm)

農薬名	供試動物									
	コイ	ワキン	ヒメダカ	ドジョウ	オタマジャクシ (ヒキガエル)	アメリカザリガニ	ミジンコ	タマミジンコ	イシガニ	アサリ
処理時間	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	72hr	3hr	3hr	48hr	96hr
アゾキシベンゼン	4.3	5.0	6.8	5.4	10~40	>40	10~40	10~40		
アナバシン	10	10~40	5.8	10~40	>40	>40	>40	>40		
アミドチオエート	1.2	1.4	2.2	1.3	3.4	2.3	0.03	0.007		
アラマイト	2.3	2.0	1.9	10	5.2	30	>40	>40		
アルドリン	0.12	0.10	0.081	0.028	140(乳)	1.3	>40	>40		0.56(乳)
アレスリン	1.5	1.5	1.1	2.4	4.2	>40	>40	>40		
エテオン	1.2	1.1	5.5	0.22(乳)	30(乳)	1.0	0.005	0.008		
エチルチオメトン	8.7	10~40	21	1.6(粒)	28	0.82	0.07	0.32		
エンドリン	0.00084	0.0010	0.0014(乳)	0.0049	12(乳)	0.071	>40	>40	0.20	
カーボノレート	1.7	1.4	0.25	10	14	4.0	0.12	0.15		
カルタップ	0.78	1.1	0.13(溶)	0.11(溶)	5.6(溶)	>40	>40	>40		
キノキサリン系(エラジトン)	8.5	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	>40	>40		
クロルピリホス	0.13	0.20	0.47(乳)	0.13(乳)	34(水)	0.88	0.0050	0.0011		
クロルフェナミジン	10~40	10~40	28(乳)	42(乳)	72(乳)	>40	10~40	10~40		
クロルプロピレート	1.4	2.1	6.2	14(乳)	13(乳)	>40	>40	>40		
クロルベンジレート	1.5	2.2	6.3	18(乳)	3.5	>40	>40	>40		

農薬名	コイ		キン	ヒメダカ	ドジョウ	オタマシ マダコ (ヒキガ エル)	アメリカ ザリガニ	ミジンコ	タマシジ ンコ	イシガニ	アサリ
	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	72hr	3 hr	3 hr	48hr	96hr
珪弗化ナトリウム	>40	>40	70	72	73	>40	>40	>40	>40		
ケルセン	1.3	0.62	0.56	3.2(乳)	2.0(乳)	>40	>40	10~40			
サリチオン	20	10~40	>40	30	7.6(乳)	8.4	0.75	0.50			
酸化第二鉄	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
ジオキサカルブ	>40	10~40	10~40	10~40	10~40	3.4	0.05	0.05			
ジオキササン系有機りん	10~40	10~40	1.4(乳)	0.075(乳)	45(乳)	0.57	0.007	0.006			
ジフェニルスルフィド	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
ジメトエート	>40	>40	>40	58(乳)	120(乳)	28	10~40	10~40		0.90	
石灰窒素	150	>40	>40	>40	230	120	>40	>40			
除虫菊	1.2	1.0	0.046(乳)	0.50(乳)	12(乳)	10~40	8.5	15		0.026	1.2(乳)
ダイアジノン	3.2	5.1	5.3	0.50	14(乳)	0.10	0.08	0.05			
チオメトン	7.5	10~40	10~40	14(乳)	8.8(乳)	0.55	5.5	3.0			
ディルドリン	0.018	0.017	0.035(乳)	0.25(乳)	14(乳)	9.0	>40	>40			1.2(乳)
テトラジホン	10	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	>40	>40			
デリス	0.032	0.033	0.030	0.037	0.33	1.3	0.57	2.0			
テロドリン	0.0088	0.0080	0.029	0.0025	31	0.12	5.7	5.0			
バミドチオン	>40	>40	>40	>40	720(乳)	>40	>40	10~40			
バラチオン	4.5	1.7	2.9	1.4	7.2	0.082	0.0050	0.0010			
ひ酸石灰	>5,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000			
ひ酸鉛	>5,000	>1,000	>1,000	>1,000	24	>1,000	>1,000	>1,000			
フェニプロモレート	1.4	2.0	7.2	2.8	4.2(乳)	>40	40	25		>40	
ブクロノール	0.66	0.70	0.74	3.8(水)	10	5.6	1.8	0.82			
ヘプタクロル	0.30	0.32	0.56	0.10	6.5(乳)	5.8	>40	>40			0.18(乳)
ベンゾエビン	0.0072	0.00010	0.0085	0.0012	9.0(乳)	0.50	3.6	10~40			0.44(乳)
ベンゾメート	0.44	0.58	8.4(乳)	0.88(乳)	2.0(乳)	10~40	5.0	3.2			
ホサロン	1.2	1.2	0.35(乳)	0.21(乳)	4.5(乳)	0.72	0.05	0.02			
ホルモチオン	15	10~40	10~40	120(乳)	44(乳)	28	5.8	7.5			
マシン油	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
マラソン	23	7.8	0.75	14	27(乳)	10~40	0.030	0.15		0.078	6.4(乳)
メカルバム	0.70	0.68	0.35	0.24	18(乳)	6.5	0.03	0.01			
メソミル	2.8	2.7	0.87	1.5	>40	8.7	0.045	0.025			
メタアルデヒド	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
メチルオイゲノール	14	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	>40	>40			
メチルジメトン	10~40	10~40	10~40	7.5(乳)	16(乳)	1.3	10~40	10~40			
メチルバラチオン	7.5	10~40	12	7.8	7.3	0.012	0.00050	0.00050			
メナゾン	>40	>40	>40	110(水)	>40	>40	10~40	10~40			
モノフルオル酢酸アミ ド	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
硫酸ニコチン	10~40	10~40	10~40	6.3(液)	11(液)	>40(液)	>1,000	>1,000			
りん化アルミニウム	10~40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
APC	1.7	1.3(乳)	0.86(乳)	3.0(乳)	1.3(乳)	4.0	>40	>40			1.3(乳)
BAB	0.14	0.11	0.35	0.55	0.16	>40	1.5	3.0			
BCHC	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
BCPE	1.8	1.6	4.3	6.4(水)	3.2(水)	10~40	7.2	5.0			
BDS	>40	>40	>40	>40	>40	>40	10~40	10~40			
BHC	0.31	0.12	0.12	0.15	24(乳)	0.59	10~40	10~40		0.10	0.68(乳)
BPMC	16	10~40	1.7	17	35(乳)	1.6	0.32	0.25			6.6(乳)
BPPS	1.0	1.3	5.8	5.0	3.2	>40	10~40	0.80			
BRP	1.3	1.2	28(乳)	3.1(乳)	8.8(乳)	0.72	0.005	0.006			
CDBE	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40			
CMP	2.0	3.8	3.5	1.5(乳)	28	0.008	0.008	0.006			
CPAS	>40	10~40	13	31	14	10~40	>40	>40		>40	
CPCBS	3.2	1.4	3.4	21(乳)	>40	>40	40	30			

農 薬 名	供試動物 処理時間												
	コ	イ	ワ	キ	ン	ヒメダカ	ドジョウ	オタマシ ヤクシ (ヒキガ エル)	アメリカ ザリガニ	ミジンコ	タマシ ンコ	イシガニ	アサリ
	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	72hr	3 hr	3 hr	48hr	96hr
CPMC	10~40	10~40	5.6(乳)		14	13(乳)		12	0.5~0.1	0.1~0.05		0.078	1.8(乳)
CVMP	4.3	3.9	4.2(水)		2.8(水)	5.7(水)		0.072	0.0035	0.0025			
CVP	0.27	0.34	0.23		0.072(乳)	8.8(乳)		3.2	0.011	0.023			
CYAP	15	10~40	28		26	17(乳)		0.082	0.34	0.070			
CYP	1.2	1.3	6.3		0.71	4.0(乳)		>40	0.0085	0.0050			0.24(乳)
D-D	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	10~40			
DAEP	>40	>40	>40		75(乳)	60(乳)		>40	>40	10~40			
DBCP	24	10~40	28(乳)		18	35(乳)		5.5	10~40	10~40			
DCIP	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	>40			
DCPM	0.72	1.0	>40		10~40	>40		13	>40	>40			
DDDS	>40	10~40	10~40		>40	11		35	>40	>40		>40	
DDT	0.25	0.068	0.012		0.24	31(乳)		0.40	>40	>40		0.24	3.2(乳)
DDVP	>40	10~40	18(乳)		2.2(乳)	76(乳)		0.88	2.8	3.5			
DEP	28	10~40	25		6.7	75(乳)		2.1	0.005	0.002		0.015	0.47(乳)
DMCP	25	10~40	4.3(乳)		7.2(乳)	7.7(乳)		0.30	0.040	0.015			
DMTP	2.5	2.3	0.084(乳)		0.14(乳)	28(乳)		0.078	0.007	0.005			
DN	0.017	0.019	0.022		0.13	0.050		>40	6.4	2.8			
DNB P	0.070	0.065	0.15		0.18	0.55		>40	2.3	3.5			
DSP	5.9	6.1	5.4		4.4	10		20	0.006	0.008			
ECP	5.1	10~40	1.4(乳)		7.8(乳)	20(乳)		0.75	0.005	0.001			
EDB	2.8	>40(油)	>40(油)		160(油)	68(油)		10~40	>40	>40			
EDC	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	>40			
EMPC	10~40	>40	7.2		8.6	>40		12	0.10	0.050			
EPBP	15	10~40	10~40		32(粉)	>40		30	0.0025	0.0015			
EPN	0.20	0.32	0.50		0.71	14(乳)		0.18	0.0017	0.009		0.10	0.62(乳)
ESP	>40	>40	>40		27(乳)	35(乳)		10~40	0.55	0.27			
ETHN	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	>40			
ETHO	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	>40			
FABA	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	>40			
FABB	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	>40			
IPSP	28	10~40	40		0.23(粒)	40		10~40	1.5	0.72			
MBCP	>40	10~40	8.5(乳)		62(乳)	120(乳)		0.77	0.002	0.0008			2.4(乳)
MEP	8.2	3.4	7.0		4.8	9.0(乳)		0.024	0.050	0.050		0.0021	1.3(乳)
MIPC	10~40	10~40	5.9		32(乳)	26(乳)		8.0	0.30	0.07		0.020	
MNFA	10~40	10~40	10~40		34(乳)	43(水)		>40	>40	>40			
MPMC	10~40	10~40	12		27	35(乳)		3.2	0.07	0.01		0.032	1.4(乳)
MPP	3.3	1.9	2.5		2.5	9.4(乳)		0.0065	0.070	0.040		0.010	1.0(乳)
MTMC	10~40	10~40	27		170(粉)	18(乳)		2.0	0.35	0.37		0.056	2.4(乳)
NAC	13	10~40	2.8		13(乳)	7.2(乳)		1.0	0.05	0.05		0.028	0.75(乳)
PAP	2.5	2.4	0.17		1.3(乳)	10(乳)		5.0	0.008	0.007			1.3(乳)
PHC	10~40	10~40	10~40		>40	35(乳)		4.0	0.37	0.07		0.010	3.2(乳)
PMP	5.3	4.7	1.8		0.84	25		0.95	0.025	0.020		0.060	
PPPS	2.5	3.1	2.9		5.9	1.4(乳)		28	>40	>40		>40	
REE	1.3	1.5	2.1		3.6(乳)	7.5(乳)		28	10	15			
TCE	>40	>40	>40		>40	>40		>40	>40	>40			
TEPP	5.6(液)	10~40	4.8(液)		10~40	8.4(液)		>40(液)	10~40	10~40			
XMC	>40	>40	33		>40	>40		2.2	0.055	0.032			

注) 乳: 乳剤, 粒: 粒剤, 溶: 水溶剤, 水: 水和剤, 液: 液剤, 油: 油剤, 粉: 粉剤。その他はすべて原体(第 2, 3表も同じ)。

農薬名	供試動物 処理時間		コ	イ	キン	ヒメダカ	ドジョウ	オタマシ ヤクシ (ヒキガ エル)	アメリカ ザリガニ	ミジンコ	タマミジ ンコ	イシガニ	アサリ
	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	72hr	3hr	3hr	48hr	96hr
NNN	17	10~40	10~40	10~40	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	10~40	10~40		
PCBA	10~40	1.3	2.0	10~40	10~40	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	>40		
PCMN	3.9	3.0	5.1	4.7	10~40	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	10~40		
PCNB	10~40	>40	35	>1,000(粉)	>40	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	5.0		
PCP	0.17(粉)	0.087(粉)	0.19(粉)	0.23(粉)	0.32(粉)	10~40(粉)	7.5(粉)	5.6(粉)					
TPN	0.11	0.17	0.088	0.15	0.16	>40	7.8	10~40					
ZM	7.0	10~40	10~40	140(粉)	32(粉)	10~40	17	18					

第3表 除草剤の水産動物に対する半数致死濃度 (TLm値: ppm)

農薬名	供試動物 処理時間		コ	イ	キン	ヒメダカ	ドジョウ	オタマシ ヤクシ (ヒキガ エル)	アメリカ ザリガニ	ミジンコ	タマミジ ンコ	イシガニ	アサリ
	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	48hr	72hr	3hr	3hr	48hr	96hr
アイオキシニル	0.21	0.19	0.16(乳)	3.5(乳)	0.67(乳)	>40	>40	>40					
アトラジン	10~40	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	>40	>40					
アメトリン	10~40	10~40	5.0	7.2(乳)	7.3(乳)	10~40	>40	>40					
アラクロール	6.5	5.6	1.0(乳)	3.5(乳)	20(乳)	>40	>40	>40					
塩素酸塩	>40	>40	>40	>1,000	>1,000	>40	>40	>40					
キサントゲン酸塩	7.0	10~40	>40	>40	>40	>40	>40	>40				>40	
クレダジン	120	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40		420	450		
クロチゾール	1.8	1~5	10~40	23	20	10~40	3.5	3.0					
クロクスロン	1.7	1.4	3.3	1.7	6.0	>40	>40	>40					
シアン酸塩	130	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40		>1,000	>1,000		
ジクワット	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40		>40	>40		
シデュロン	18	10~40	10~40	10~40	10~40	>40	>40	>40		>40	>40		
ジフェナミド	>40	>40	>40	>40	290(水)	>40	>40	>40		>40	>40		
シメトリン	25	10~40	10~40	28(水)	49(水)	>40	>40	>40		>40	>40		>40
スルファミン酸塩	>40	>40	>40	>1,000	>1,000	>50	>40	>40		>40	>40		
石油	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000		>1,000	>1,000		
ターバシル	96(水)	>40(水)	>40(水)	>40(水)	>40(水)	>40(水)	>40(水)	>40(水)		180(水)	240(水)		
デスメトリン	10~40	10~40	10~40	>40	>40	>40	>40	>40		>40	>40		
テトラピオン	>1,000(液)	>40	>40	280(液)	250(液)	>40	>1,000(液)	>1,000(液)		>1,000(液)	>1,000(液)		
トリエタジン	0.85	1.5	1.0	1.4	5.2	>40	>40	>40		>40	>40	40	
トリフルラリン	1.0	0.85	0.43(乳)	3.5	14(乳)	>40	>40	>40		>40	>40		1.3(乳)
バーナレート	8.4	>40(粒)	>40(粒)	350(粒)	>40(粒)	>40	>40	>40		>40	>40		
バラコート	>40	10~40	7.0(液)	35(液)	14(液)	>40	>40	>40		>40	>40		
ピクロラム	210	>40	160	740	570	>40	710	>1,000					
フェノチオール	2.5	3.5	8.4	3.3	28	35	40	40					
フェンメディファム	3.5	3.5(乳)	3.5(乳)	14	2.8(乳)	>40	10~40	10~40					
弗化アンモニウム	43	>40	>40	>40	>40	>40	170	180					
弗化ナトリウム	450	>40	>40	>40	750	>40	>1,000	>1,000					
プロバジン	>40	10~40	10~40	>1,000(水)	730(水)	>40	>40	>40					
プロマシル	10~40	10~40	10~40	45(水)	230(水)	>40	>40	>40					
プロメトリン	5.2	8.7	4.3	27(粒)	20(粒)	>40	>40	>40					
フロジフェン	2.4	1~5	10~40	15	27	>40	>40	>40					
ベスロジン	2.1	1.5(乳)	5.0(乳)	12(乳)	36(乳)	>40	>40	>40					
ベブレート	8.5	10~40	14(乳)	16(乳)	13(乳)	20	>40	>40					
ベンチオカーブ	1.5	3.6(乳)	4.4	7.2(乳)	3.5	14	0.75	0.50					
リニユロン	7.0	10~40	10~40	10~40	>40	>40	10~40	>40					
レナシル	>40	>40	>40	>40	40	>40	>40	>40				>40	
2,4,5-T	0.87	0.59	1.0	2.0	2.8	2.9	0.73	0.80					
2,4PAアミン塩	>40	>40	>40	240(液)	>1,000(液)	>40	>40	>40					96
ソータ塩	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40					

農薬取締法(英訳)

Agricultural Chemicals Regulation Law

Ministry of Agriculture and Forestry Japanese Government

Principal amended points of Agricultural Chemicals Regulation Law

1. Establishment of a new provision for "purpose"
A new article is given to state the purposes of the Law (see Article 1).
2. Reinforcement of registration inspection
 - (a). In addition to the documents stating effectiveness, phytotoxicity, acute mammalian toxicity and fish toxicity, those stating chronic (sub-acute) mammalian toxicity and residual property of the agricultural chemical must be included in an application for registration (see Paragraph 2 of Article 2).
 - (b). Three cases are added where registration is suspended and quality improvement is instructed (see Items 5, 6 and 7 of Article 3).
3. Nullification of registration
The Minister of Agriculture and Forestry can nullify a registration or make a change registration by his authority when it is absolutely necessary for prevention of unintended damage on crops, men and livestock, and aquatic animals and plants, or contamination of crops, soil and water pertaining to use of agricultural chemical (see Article 6-3).
4. Restriction or prohibition of sale
The Minister of Agriculture and Forestry can restrict or prohibit the sale of agricultural chemical within a necessary limit (see Article 9). Manufacturers, importers or dealers are required to strive to recover the sale-prohibited agricultural chemical from users (see Paragraph 4 of Article 6-3).
5. Use control of agricultural chemical of crop persistence etc.
A new system of use control of "agricultural chemical of crop persistence", "agricultural chemical of soil persistence" and "agricultural chemical of water pollution" is established (see Articles 12-2, 12-3 and 12-4). Such chemicals must be attached with labels stating to that effect and used under the guidance of an expert (see Articles 7 and 12-5). Any user will be punished if he uses such chemicals in violence of directions for use (see Article 18-2).
6. Direction for safe use of agricultural chemical
Direction for safe use pertaining to prevention of crop contamination and prevention of damage on fish are established as standards which are expected to be observed.

Agricultural Chemicals Regulation Law

(Purpose)

Article 1. The purposes of this Law are to conduce to stabilization of agricultural production and protection for health of people and to contribute to environmental conservation of the life of the people, intending for normalization of quality of agricultural chemical and ensurance of their safe and due use by establishing the registration system and exercising the control over sale and use concerning agricultural chemical.

(Definition)

Article 1-2. "Agricultural chemical" as used in this Law shall mean fungicides, insecticides, and other chemicals (including those prescribed by the Cabinet Order among the products using agricultural chemical as raw material or material for said control) used for control of fungi, nematodes, mites, insects, rodents, or other animals and plants or viruses which are injurious to crops (hereinafter referred to as "diseases and insect pests") and growth accelerators and germination depressors and other chemicals used for promotion or depression of physiological functions of the crops (including trees and agricultural and forestry products. Hereinafter referred to as "crops").

2. In the application of this Law, natural enemies used for control as prescribed in the preceding paragraph shall be deemed agricultural chemical.
3. "Enterprise of manufacturer" as used in this Law shall mean an enterprise which manufactures or processes agricultural chemical for sale; "enterprise of importer" as used in this Law shall mean an enterprise which imports agricultural chemical for sale.
4. "Manufacturer" as used in this Law shall mean a person who manages enterprise of manufacturer; "importer" as used in this Law shall mean a person who manages enter-

prise of importer; "dealer" as used in this Law shall mean a person who manages enterprise of selling agricultural chemical and shall not be deemed as manufacturer and importer; "pest control conductor" as used in this Law shall mean a person who manages an enterprise which controls diseases and insect pests, or promotes or depresses the physiological functions of the crops by using agricultural chemical.

5. "Persistence" as used in this Law shall mean the persisting property of a substance which is an ingredient of agricultural chemical (including the substance produced by chemical conversion of the original substance) in crops and soil as a result of the use of agricultural chemical.

(Official Standard)

Article 1-3. The Minister of Agriculture and Forestry may establish standards pertaining to the amount of active ingredient, the maximum allowable amount of harmful ingredient and other necessary items for each kind of agricultural chemical (hereinafter referred to as "official standard").

2. The Minister of Agriculture and Forestry shall make a public notice when he establishes, changes, or abolishes official standard at least thirty days prior to the enforcement thereof.

(Registration by Manufacturer and Importer of Agricultural Chemical)

Article 2. Any manufacturer or importer of agricultural chemical shall not sell the same unless he has the registration granted from the Minister of Agriculture and Forestry of each agricultural chemical which he manufactured, processed, or imported.

2. Application for registration specified in the preceding paragraph shall be made by submitting an application in which the following

items are stated, a document stating the test results concerning effectiveness, phytotoxicity, toxicity and persistence of each agricultural chemical, accompanied by a sample of the agricultural chemical.

1. Name (in case of a legislative person, the title, and the name of its representative. Hereinafter the same shall be referred to.) and address.
 2. Kind name, trade name, and physical and chemical properties of agricultural chemical, and kind and content of each ingredient by each of the active ingredients and other ingredients.
 3. Kind and material of container or packing, and the content.
 4. Spectrum of applicable diseases and insect pests (for the agricultural chemical used for promotion or depression of the physiological functions of crops, spectrum of crops for which the agricultural chemical is to be used and the purposes of the use. Hereinafter the same shall be referred to.).
 5. As to the agricultural chemical poisonous to men and livestock, the statement to that effect and the antidotal method.
 6. As to the agricultural chemical poisonous to aquatic animals and plants, the statement to that effect.
 7. As to the agricultural chemical in danger of being inflammable, explosive, or injurious to skin, etc., the statement to that effect.
 8. Cautions regarding storage or use.
 9. Name and location of the manufacturing plant.
 10. As to the agricultural chemical manufactured, or processed by a manufacturer, the manufacturing method and the name of the person responsible for manufacturing.
3. The Minister of Agriculture and Forestry shall, upon receipt of application mentioned in the preceding paragraph, have the inspecting officials of the Agricultural Chemicals Inspection Station (hereinafter referred to as

"inspecting officials") inspect a sample of agricultural chemical, and he shall register without delay said agricultural chemical and issue a registration card on which the following items are stated, except when he gives instruction in accordance with the provision of Paragraph 1 of the following article.

1. Registration number and registration date.
 2. Term of validity of registration.
 3. Items in Items 2 and 4 of the preceding paragraph to be stated in the application.
 4. As to the agricultural chemical which comes under the agricultural chemical of crop persistence specified in Paragraph 1 of Article 12-2, the agricultural chemical of soil persistence specified in Paragraph 1 of Article 12-3, or the agricultural chemical of water pollution specified in Paragraph 1 of Article 12-4, the letters of "agricultural chemical of crop persistence", "agricultural chemical of soil persistence", or "agricultural chemical of water pollution", respectively.
 5. Name and address of manufacturer or importer.
 6. Name and location of the manufacturing plant.
4. The Minister of Agriculture and Forestry may, in case application for registration is submitted for the agricultural chemical for which registration is already made, omit the inspection specified in the preceding paragraph.
5. Any applicant for registration specified in Paragraph 1 shall pay fee not in excess of thirty thousand yen as prescribed by the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry.
- (Correction of Statement or Instruction for Quality Improvement)**
- Article 3.** The Minister of Agriculture and Forestry may, in case the result of the inspection specified in Paragraph 3 of the preceding article comes under any of the following items, withhold the registration in accordance

with the provision of the same paragraph and may instruct to correct the statement in the application, or to improve the quality of said agricultural chemical.

1. When a false fact is found in the items stated in the application.
2. When crops are damaged in case said agricultural chemical is used according to the statement concerning Item 4, Paragraph 2 of the preceding article.
3. When there is a danger of being harmful to men and livestock pertaining to the use, even in case measures are taken to prevent dangers, when said agricultural chemical is used.
4. When said agricultural chemical, in case it is used according to the statement concerning Item 4, Paragraph 2 of the preceding article in the application, contaminates crops pertaining to use, and is in a danger of causing damage to men and livestock because of the use of the contaminated crops in view of the degree of the crop persistence which said agricultural chemical possesses.
5. When said agricultural chemical, in case it is used according to the statement concerning Item 4, Paragraph 2 of the preceding article in the application, contaminates soil of cultivated land for which the agricultural chemical is to be used and is in a danger of being harmful to men and livestock because of the use of the crops which become contaminated in view of the degree of the soil persistence which said agricultural chemical possesses.
6. When said agricultural chemical, in case it is used widely according to the statement concerning Item 4, Paragraph 2 of the preceding article under the conditions of considerable distribution, causes damage on aquatic animals and plants incidental to the use of the same in many cases and the damage is in a danger of being serious in view of the degree of toxicity and persisting property

of the toxicity for a considerable number of days.

7. When said agricultural chemical, in case it is used widely according to the statement concerning Item 4, Paragraph 2 of the preceding article under the conditions of considerable distribution, pollutes water in the public water area (which shall mean the public water area prescribed in Paragraph 1 of Article 2 of Water Pollution Prevention Law. The same shall be referred to in Paragraph 4 of Article 12.) and is in a danger of being harmful to men and livestock because of the use of the polluted water (including the aquatic animals and plants contaminated by the pollution. The same shall be referred to in Paragraph 4 of Article 12.).
 8. When the name of said agricultural chemical is in a danger of giving misunderstanding regarding the main ingredients or the effectiveness.
 9. When the effectiveness of said agricultural chemical is so inferior that the value of the use is deemed negligible as agricultural chemical.
 10. When, as to the kind of agricultural chemical for which official standard is established, said agricultural chemical does not conform to the official standard and is inferior to those conforming to the official standard with respect to effectiveness.
2. The Director-General of Environment Agency shall establish and proclaim the standards whether or not the agricultural chemical comes under any of Items from 4 to 7 of the preceding paragraph.
 3. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when any applicant who received instruction in accordance with the provision of Paragraph 1 does not correct the statement of the application or improve the quality as notified within one month from the day he received the instruction, turn down the appli-

ation for registration, providing that the case applicant filed a protest in accordance with the provision of Paragraph 1 of the following article shall be excluded.

(Filing of Protest)

Article 4. Any applicant for registration specified in Paragraph 1 of Article 2, who has disagreement with action in accordance with the provision of Paragraph 1 of the preceding article, may file a protest in writing to the Minister of Agriculture and Forestry within two weeks from the day he received the instruction.

2. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he received a protest specified in the preceding paragraph, make his decision within two months from the day he received the protest and when the protest is deemed valid, he shall register said agricultural chemical and issue a registration card to said applicant promptly, and when said protest is not deemed valid, he shall notify said applicant to that effect.
3. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when any applicant who filed a protest does not correct statement in the application or improve the quality according to the instruction in accordance with the provision of Paragraph 1 of the preceding article within one month from the day he received instruction prescribed in the latter part of the preceding paragraph, turn down the application for registration.

(Term of Validity of Registration)

Article 5. Term of validity of registration specified in the provision of Paragraph 1 of Article 2 shall be three years.

(Succession)

Article 5-2. When succession or consolidation is made with regard to a person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2, the successor (when a successor is selected who succeeds the enterprise of manufacturer or the enterprise of importer of the agricul-

tural chemical concerning the registration with concurrence of all the successors in case more than two successors exist, the selected person) or legislative person who continues to exist after consolidation or legislative person who was established as a result of consolidation may succeed the position of the person who received the registration.

2. When the person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 transfers all or a part of the enterprise of manufacturer or the enterprise of importer concerning the registration, the transferee may succeed the position of the person who received the registration.
3. Any person who succeeded the position of the person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 in accordance with the provision of the preceding two paragraphs shall notify the Minister of Agriculture and Forestry to that effect and apply for the renewal issuance of a registration card (in case of a transferee who received all or a part of the enterprise of manufacturer or the enterprise of importer of said agricultural chemical, issuance of a registration card) without delay after the succession in case of succession and within two weeks from the day of consolidation or transference of enterprise.
4. Any person who applies for renewal issuance or issuance of the registration card in accordance with the provision of the preceding paragraph shall pay fee not in excess of two thousand yen as prescribed by the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry.

(Duties of Person Who Received Registration)

Article 6. Any person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 shall, according to the prescription by the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry, keep his registration card in the main manufacturing plant in case of a manufacturer and in the main office in case of an importer and the copies of the same in other manufacturing

plants or offices.

2. Any person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 shall, when any change is made in any item in Items 1, 3 or 5 through 10, Paragraph 2 of the same article, notify the Minister of Agriculture and Forestry to that effect, attaching the reason thereof within two weeks from the day the change is made, and shall apply for renewal issuance of a registration card, in case the changed item comes under the items stated on the registration card.
3. Any person who destroyed or spoiled the registration card shall notify the Minister of Agriculture and Forestry to that effect and apply for reissuance thereof without delay.
4. As to the person who applies for renewal issuance or reissuance of a registration card in accordance with the provisions of the preceding two paragraphs, the provision of Paragraph 4 of the preceding article shall be applied with necessary changes.
5. Any person who received registration specified in Paragraph 2 of Article 2 shall, when he discontinues the enterprise of manufacturer or the enterprise of importer of the agricultural chemical concerning said registration, notify the Minister of Agriculture and Forestry to that effect within two weeks from the day of discontinuance.
6. Any legislative person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 shall, when he was disorganized, notify the Minister of Agriculture and Forestry to that effect within two weeks from the day of liquidation or disorganization except that he is disorganized by consolidation.

(Registration of Change by Application concerning Spectrum of Diseases and Insect Pests to be applied)

Article 6-2. Any person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 may, when there arises a need to change items in Item 4, Paragraph 2 of the same

article concerning the registration, apply for registration of change by submitting to the Minister of Agriculture and Forestry an application stating items prescribed by the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry, the registration card, and a document stating the test results on the effectiveness, phytotoxicity, toxicity and persistence of the agricultural chemical, accompanied by a sample of agricultural chemical.

2. The Minister of Agriculture and Forestry shall, upon receipt an application in accordance with the provision of the preceding paragraph, have the inspection officials inspect a sample of the agricultural chemical and he shall make registration of change and issue the registration card with statement changed without delay, except when he gives instructions prescribed in the following paragraph as a result of the inspection.
3. The Minister of Agriculture and Forestry may, in case the results of inspection specified in the preceding paragraph come under any of Items in Paragraph 1 of Article 3, withhold registration of change prescribed by the preceding paragraph and instruct the applicant to correct the statement in the application.
4. As to the person who applies for registration of change in accordance with the provision of Paragraph 1, the provision of Paragraph 5 of Article 2, and in case the instruction in the provision of the preceding paragraph was made, the provision of Paragraph 3 of Article 3 and Article 4 shall be applied with necessary changes.

(Registration of Change concerning Spectrum of Diseases and Insect Pests to be Applied and Nullification of Registration by Authority)

Article 6-3. The Minister of Agriculture and Forestry may, when it is absolutely necessary for prevention of the states which are prescribed in any of Items from 2 to 7, Paragraph 1 of Article 3 from occurring as a result of use of the agricultural chemical which receives regis-

tration at the present moment in case these state are recognized to occur even in case it is used by observing the items in Item 4, Paragraph 2 of Article 2 concerning the registration, make registration of change concerning the items in Item 4, Paragraph 2 of Article 2 concerning the registration of said agricultural chemical or nullify the registration within a necessary limit.

2. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he made registration of change in accordance with the provision of the preceding paragraph, notify the person who receives registration specified in Paragraph 1 of Article 2 concerning said agricultural chemical to that effect and issue the registration card stating items in Item 4, Paragraph 3 of Article 2 after the change without delay.
3. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he received a protest against the action prescribed by Paragraph 1, make his decision within two months from the day he received the protest.

(Registration of Change Accompanied by Appointment etc. of Agricultural Chemical of Crop Persistence etc.)

Article 6-4. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when an appointment of agricultural chemical of crop persistence, agricultural chemical of soil persistence or agricultural chemical of water pollution was made in accordance with the provisions of Paragraph 1 of Article 12-2, Paragraph 1 of Article 12-3 or Paragraph 1 of Article 12-4, or such an appointment was withdrawn, make registration of change to that effect without delay concerning the agricultural chemical which receives registration at the present moment, and comes under or out of such appointed agricultural chemical as a result of the appointment or the withdrawal from the appointment.

2. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he made registration of change prescribed by the following paragraph, notify

a person who receives the registration of said agricultural chemical specified in Paragraph 1 of Article 2 to that effect and issue a registration card stating the items after change in Item 4, Paragraph 3 of Article 2 without delay.

(Invalidation of Registration)

Article 6-5. Registration specified in Paragraph 1 of Article 2 becomes invalid in case it comes under any of the following items.

1. When any change was made in the items in Item 2, Paragraph 2 of Article 2.
2. When the person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 notified that he discontinued the enterprise of manufacturer or the enterprise of importer of the agricultural chemical concerning the registration.
3. When the liquidation was completed in case the legislative person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 was disorganized.

(Return of Registration Card)

Article 6-6. Any person who received registration specified in Paragraph 1 of Article 2 (in case of Item 3 of the preceding paragraph, a liquidator) shall, in case the registration comes under any of the following items, return the registration card (in case it comes under Item 3, the registration card stating the items in Item 4, Paragraph 2 of Article 2 before change) to the Minister of Agriculture and Forestry without delay.

1. When term of validity of registration specified in Paragraph 1 of Article 2 was expired.
2. When registration became invalid in accordance with the provision of the preceding article.
3. When registration of change was made in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 6-3 or Paragraph 1 of Article 6-4.
4. When registration was nullified in accord-

ance with the provision of Paragraph 1 of Article 6-3 or Paragraph 1 of Article 14.

(Public Notice concerning Registration)

Article 6-7. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he made registration specified in Paragraph 1 of Article 2, or when he made registration of change or nullified registration in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 6-3, or when he made registration of change in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 6-4, or when registration became invalid in accordance with the provision of Article 6-5 or when he nullified registration in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 14, make public notice to that effect and concerning the following items without delay.

1. Registration number.
2. Kind name and trade name of agricultural chemical.
3. Name and address of manufacturer or importer.

(Description of Agricultural Chemical by Manufacturer and Importer)

Article 7. Any manufacturer or importer shall, when he sells the agricultural chemical which he manufactured, processed or imported, describe truthfully the following items on the container (packing, in case it is sold not in container).

1. Registration number.
2. As to the agricultural chemical conforming to the official standard, the letters "official standard".
3. Kind name, trade name and physical and chemical properties of agricultural chemical pertaining to registration, and kind and content of each ingredient by each of the active ingredients and other ingredients.
4. Net content.
5. Spectrum of applicable diseases and insect pests, and use method pertaining to registration.

6. As to the agricultural chemical which comes under agricultural chemical of crop persistence specified in Paragraph 1 of Article 12-2, agricultural chemical of soil persistence specified in Paragraph 1 of Article 12-3 or agricultural chemical of water pollution specified in Paragraph 1 of Article 12-4, the letters "agricultural chemical of crop persistence", "agricultural chemical of soil persistence" or "agricultural chemical of water pollution", respectively.

7. As to the agricultural chemical harmful to men and livestock, statement to that effect, and the antidotal method.

8. As to the agricultural chemical harmful to aquatic animals and plants, statement to that effect.

9. As to the agricultural chemical in danger of being inflammable, explosive, or harmful to skin, statement to that effect.

10. Cautions regarding storage and use.

11. Name and address of manufacturing plant.

12. Date of quality guarantee limit.

(Report by Dealer)

Article 8. Any dealer shall report the following items, by each business office, to the Prefectural Governor under whose jurisdiction said business office exists.

1. Name and address.
2. Said business office.
3. Classification, by wholesaler and retailer.
2. When any change was made in the items of the report specified in the preceding two paragraphs, the dealer shall report as in the same paragraph.
3. Report in accordance with the provision of the preceding two paragraphs shall be made within two weeks from the day of establishment in case another business office was established and within two weeks from the day of change in case any change was made in items in Paragraph 1.

(Restriction or Prohibition of Sale of Agricultural Chemical by Dealer)

Article 9. Any dealer shall not sell any agricultural chemical without description on the container or packing in accordance with the provision of Article 7.

2. The Minister of Agriculture and Forestry may, when there arises a need for prevention of those states as prescribed in any of Items from 2 to 7, Paragraph 1 of Article 3, as a result of use of agricultural chemical in case he made registration of change or nullified registration in accordance with Paragraph 1 of Article 6-3, in case he made registration of change in accordance with Paragraph 1 of Article 6-4, or in other case, place restriction of sale on dealer in such a manner that any dealer shall not sell the agricultural chemical unless he changes the description on container or packing in accordance with the provision of Article 7 or in the other manner, or prohibit the sale within a necessary limit by the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry.

3. When dealer changed said description according to the content of restriction in case the restriction was placed by the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry specified in the preceding paragraph that the agricultural chemical shall not be sold unless description on container or packing in accordance with the provision of Article 7 is changed, the description after the change is regarded as the description on container or packing made by manufacturer or importer in accordance with the provision of the same article.

4. In case any manufacturer or importer was prohibited to sell the agricultural chemical which he manufactured, processed or imported in accordance with the provision of Paragraph 2, any manufacturer, importer or dealer shall strive to withdraw said agricultural chemical from pest control conductor and other user of the agricultural chemical.

(Book)

Article 10. Any manufacturer, importer and dealer shall keep books stating truthfully and

completely, by each kind of agricultural chemical, the amount manufactured, imported or transferred for each transferee as to manufacturer and importer, and the amount obtained by transfer and transferred (as to the agricultural chemical which comes under agricultural chemical of crop persistence specified in Paragraph 1 of Article 12-2, agricultural chemical of soil persistence specified in Paragraph 1 of Article 12-3, or agricultural chemical of water pollution specified in Paragraph 1 of Article 12-4, the amount obtained by transfer and transferred for each transferee) as to dealer, and shall keep the books available at least for three years.

(Prohibition of False Propagandism, etc.)

Article 10-2. Any manufacturer, importer or dealer shall not make false propagandism concerning the amount of active ingredient and effectiveness of the agricultural chemical which he manufactures, processes, imports or sells.

2. Any manufacturer or importer shall not use a name that is in a danger of leading to misunderstanding concerning active ingredient and effectiveness of the agricultural chemical which he manufactures, processes or imports.

(Report by Pest Control Conductor)

Article 11. Any pest control conductor shall notify the Minister of Agriculture and Forestry of the following items.

1. Name and address.
2. Content of business.
3. Business office.

4. Method of control, and kind of agricultural chemical to be used for control.

2. As to the report in accordance with the provision of the preceding paragraph, the provisions of Paragraph 2 and 3 of Article 8 shall be applied necessary changes.

(Supervision over Pest Control Conductor)

Article 12. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when the practice of control or use of the agricultural chemical reported

in accordance with the provision of the preceding article is recognized to be harmful to the crops, men and livestock, or aquatic animals and plants, order pest control conductor to change the control method or prohibit use of said agricultural chemical.

2. In case a protest was filed against the action in accordance with the provision of the preceding paragraph, the provision of Paragraph 3 of Article 6-3 shall be applied with necessary changes.

(Use Control of Agricultural Chemical of Crop Persistence)

Article 12-2. Government shall, by Cabinet Order, appoint as agricultural chemical of crop persistence the kind of agricultural chemical which, in the view of the persistence which said kind of agricultural chemical possesses concerning crops, contaminates crops pertaining to the use, and is in a danger of causing damage to men and livestock as a result of use of crops pertaining to the contamination in case the agricultural chemical which comes under said kind is used without observing the items of Item 5 of the same article pertaining to description on container or packing in accordance with the provision of Article 7.

2. The Prime Minister shall, by the Order from *the Prime Minister's Office without delay, in case* appointment of agricultural chemical of crop persistence was made in accordance with the provision of the preceding paragraph, determine the direction which the user shall observe concerning the spectrum of diseases and insect pests to be applied and the use method in case said agricultural chemical is used by taking into consideration the content of the items in Item 5 of the same article pertaining to the description on container or packing in accordance with the provision of Article 7 concerning the agricultural chemical which comes under said agricultural chemical of crop persistence.

3. The Prime Minister may, in case the need

is recognized, change the direction in the preceding paragraph.

4. The agricultural chemical which comes under agricultural chemical of crop persistence shall not be used in violation of the direction specified in Paragraph 2 (in case said direction was changed in accordance with the provision of the preceding paragraph, the direction after the change) pertaining to said agricultural chemical of crop persistence.

(Use Control of Agricultural Chemical of Soil Persistence)

Article 12-3. Government shall, by Cabinet Order, appoint as agricultural chemical of soil persistence the kind of agricultural chemical which, in the view of the persistence which said kind of agricultural chemical possesses concerning soil, contaminates soil of cultivated land etc. pertaining to the use, and is in a danger of causing damage to men and livestock as a result of use of crops which are contaminated from the contamination, in case the agricultural chemical which comes under said kind is used without observing the items in Item 5 of the same article pertaining to description on container or packing in accordance with the provision of Article 7.

2. As to the use control of the agricultural chemical which comes under said agricultural chemical of soil persistence in case appointment of agricultural chemical of soil persistence was made in accordance with the provision of the preceding paragraph, the provisions of Paragraphs from 2 to 4 of the preceding article shall be applied with necessary changes.

(Use Control of Agricultural Chemical of Water Pollution)

Article 12-4. Government shall, by Cabinet Order, appoint as agricultural chemical of water pollution the kind of agricultural chemical which satisfies all of the following conditions.

1. Said kind of agricultural chemical is used in great quantity in a considerably extensive

area, or there is a certainty in the possibility of reaching such conditions in the near future from the view point of state of distribution of said kind of agricultural chemical.

2. When said kind of agricultural chemical is used in great quantity in a considerably extensive area under certain climatic, geographical and other natural conditions, the damage recognized to be incidental to the use occurs to aquatic animals and plants, and the damage is in a danger of becoming serious; or the pollution recognized to be incidental to the use occurs to water in public water area and there is a danger of causing damage to men and livestock as a result of use of water pertaining to the pollution.
2. As to the agricultural chemical which comes under agricultural chemical of water pollution, Prefectural Governor may, when the damage recognized to be incidental to the use occurs to aquatic animals and plants, and the damage is in a danger of becoming serious in the area, or when the pollution recognized to be incidental to the use occurs to water in public water area, and there is a danger of causing damage to men and livestock in the area by considering the use estimate of said agricultural chemical in the area of said prefecture, natural condition and other conditions in the area, prescribe in accordance with the provision of Cabinet Order, by regulation, in limited area, that the use of said agricultural chemical shall obtain permission of Prefectural Governor in advance (as to the use of said agricultural chemical by national agency, consultation shall be made with Prefectural Governor in advance) within a necessary limit for prevention of occurrence of these states.

(Guidance in the Use of Agricultural Chemical of Crop Persistence etc.)

Article 12-5. Any person who uses agricultural chemical of crop persistence, agricultural

chemical of soil persistence or agricultural chemical of water pollution shall, in his use of them, strive to seek guidance of farm adviser specified in Paragraph 1 of Article 14-2 of The Law for Extension Work, disease and pest insect control agent specified in Paragraph 1 of Article 33 of Plant Quaranteen Law or the person who is appointed by Prefectural Governor to be treated as the corresponding to them.

(Direction for Safe Use of Agricultural Chemical)

Article 12-6. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when a need is recognized to ensure safe and due use of agricultural chemical, establish the direction concerning timing and method of the use and other items which is expected to be observed by any person who uses agricultural chemical, by each agricultural chemical, and publish it.

(Assistance of the Minister of Agriculture and Forestry, and Prefectural Governor)

Article 12-7. The Minister of Agriculture and Forestry, and Prefectural Governor shall, as to agricultural chemical, strive to give advise, guidance and other assistance concerning distribution of necessary information for prevention of damage to men and livestock, crops or aquatic animals and plants, pollution of water or contamination of soil recognized to be incidental to the use, and concerning assurance of safe and due use of agricultural chemical and justification of the quality including offer of information concerning the production, use etc.

(Report and Inspection)

Article 13. The Director-General of Environment Agency or the Minister of Agriculture and Forestry may cause any manufacturer, importer, dealer or other person who uses agricultural chemical including pest control conductor, and Prefectural Governor may cause any dealer or any person who uses agricultural chemical of water pollution, to

submit a report on the business or the use of agricultural chemical, or they may cause inspecting officials or other officials concerned to collect from these persons a necessary amount of agricultural chemical or raw material thereof for inspection, or he may cause inspecting officials and officials concerned to enter the necessary place, and inspect the state of business or books, documents and any other necessary matter. However, in case they cause inspecting officials and other officials concerned to collect agricultural chemical or raw material thereof, payment shall be effected in accordance with the current price.

2. In the case of the preceding paragraph, inspecting officials and other officials concerned shall, when they were required by a person who is written in the same paragraph, show a certificate showing their position.
3. The items belonging to the authority of the Director-General of Environment Agency or the Minister of Agriculture and Forestry in accordance with the provision of Paragraph 1, may be conducted by Prefectural Governor according to the determination of Cabinet Order.

(Supervisional Action)

Article 14. The Minister of Agriculture and Forestry may, when any manufacturer, importer or dealer acts in violation of the provision of this Law, restrict or prohibit sale of agricultural chemical, or nullify the registration in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 2 concerning the manufacturer or importer.

2. The Minister of Agriculture and Forestry may, when it is recognized to be harmful to crops, men and livestock, or aquatic animals and plants because of inferior quality, packing etc. as a result of having inspecting officials inspect agricultural chemical according to the inspection method he determined, restrict or prohibit sale of said agricultural

chemical.

3. In case a protest is filed against the action in accordance with the provisions of the preceding two paragraphs, the provision of Paragraph 3 of Article 6-3 shall be applied with necessary changes.

(Public Notice)

Article 14-2. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he nullifies registration in accordance with the provision of Paragraph 1 of the preceding article, notify a person who receives said registration of date, location and reason having caused nullification in advance and have public notice open to any one and give the chance where the person or his agent may explain his opinion by showing evidence.

(Restriction of Registration)

Article 15. Any person whose registration was nullified in accordance with the provision of Article 14 cannot receive registration concerning said agricultural chemical within a year from the day of nullification.

(Committee of Agricultural Material)

Article 16. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he has an intention of establishing, improving or abolishing Cabinet Order in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 1-2, when he has an intention of establishing, changing or abolishing official standards in accordance with the provision of Article 1-3; when he has an intention of making registration of change or nullifying registration in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 6-3; when he has an intention of establishing, improving or abolishing the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry specified in Paragraph 2 of Article 9 or when he has an intention of determining or changing agricultural chemical inspection method in accordance with the provision of Paragraph 2 of Article 14, hear the opinion of Committee of Agricultural Material.

2. The Director-General of Environment Agency shall, when he has an intention of establishing or changing the standards in accordance with the provision of Paragraph 2 of Article 3, ask the opinion of the Committee of Agricultural Material.
3. The Prime Minister shall, when he has an intention of drafting establishment or change of Ordinances in accordance with the provisions of Paragraph 1 of Article 12-2, Paragraph 1 of Article 12-3, or Paragraph 1 or 2 of Article 12-4, or when he has an intention of establishing or changing the Order from the Prime Minister's Office in accordance with the provision of Paragraph 2 of Article 12-2 (the case is included where the provision is applied with necessary changes in Paragraph 2 of Article 12-3), ask the opinion of the Committee of Agricultural Material.

(Consultation)

Article 16-2. The Minister of Agriculture and Forestry shall, when he has an intention of determining, changing or abolishing the official standards concerning an agricultural chemical of crop persistence, an agricultural chemical of soil persistence or an agricultural chemical of water pollution, or when he has an intention of establishing or changing the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry, consult with the Director-General of Environment Agency.

2. The Prime Minister shall, when he has an intention of establishing or changing the Order from the Prime Minister's Office in accordance with the provision of Paragraph 2 of Article 12-2 (the case is included where the provision is applied with necessary changes in Paragraph 2 of Article 12-3).

(Exemption from Application)

Article 16-3. This Law shall not apply to the case where agricultural chemical is manufactured, processed or sold to export.

(Penal Provisions)

Article 17. Any person who comes under any

of the following items shall be liable to a penal servitude not in excess of one year or a fine not in excess of ¥ 50,000.

1. A person who acted in violation of the provision of Paragraph 1 of Article 2, Article 7, Paragraph 1 of Article 9 or Article 10-2.
2. A person who acted in violation of the restriction or prohibition in accordance with the provision of the Order from the Ministry of Agriculture and Forestry specified in Paragraph 2 of Article 9.
3. A person who acted in violation of the order or prohibition specified in Paragraph 1 of Article 12.
4. A person who acted in violation of the restriction or prohibition in accordance with the provision of Paragraph 1 or 2 of Article 14.

Article 18. Any person who comes under any of the following items shall be liable to a penal servitude not in excess of six months or a fine not in excess of ¥ 30,000.

1. A person who acted in violation of Paragraph 2 of Article 6, Paragraph 1 or 2 of Article 8 (the cases are included where the provision is applied with necessary changes in Paragraph 2 of Article 11), Article 10 or Paragraph 1 of Article 11.
2. A person who neglected a report in accordance with the provision of Paragraph 1 of Article 13 or made a false report, or a person who refused, hindered or avoided collection or inspection in accordance with the provision of the same paragraph.

Article 18-2. Any Person who comes under any of the following items shall be liable to a fine not in excess of ¥ 30,000.

1. A person who acted in violation of provision of Paragraph 4 of Article 12-2 (the case is included where the provision is applied with necessary changes in Paragraph 2 of Article 12-3).
2. A person who used an agricultural chem-

ical which comes under agricultural chemical of water pollution in violation with provision of the regulation determined in accordance with the provision of Paragraph 2 of Article 12-4 without obtaining permission of Prefectural Governor.

Article 18-3. Any person who acted in violation of the provisions of Paragraph 3 of Article 5-2, Paragraph 1, 3, 5 or 6 of Article 6, or Article 6-6, shall be liable to a fine not in excess of ¥ 10,000.

Article 19. When a representative of any legislative person or any workers including agent and employee of the legislative person or any person acted in violation of the provisions of the preceding four articles concerning the business of the legislative person or the person, the monetary penalty specified in this article shall be imposed upon the legislative person or the person, in addition to the penalty imposed upon the offender. However, when a considerable caution and supervision was

proved to have been exercised to said business to prevent said act of violation by the workers including agent and employee of any legislative person or any person, this shall not necessarily apply to the legislative person or the person.

Article 20. Whole or part of the agricultural chemical relating to the crime specified in Article 17, which is owned or possessed by the offender of the crime, may be confiscated. This provision shall also apply to the case where any person other than the offender has acquired the agricultural chemical with the knowledge of the fact after the crime has been committed.

2. In the case of the preceding paragraph, when whole or part of the agricultural chemical cannot be confiscated, money equivalent to the value may additionally be collected.

(Privately translated by Yasushi HASHIMOTO,
but not authorized)

新規化合物登録状況

List of Newly Registered Pesticides
(October, 1970~September, 1971)

技術調査室登録調査係

46農薬年度

	種類名(注1)	代表的名称	新規化合物の化学名	登録年月日	剤型	適用範囲
殺虫	クロルピリホス	ダーズバン	0,0-ジエチル-0-3,5,6-トリクロル-2-ピリジンホスホロチオエート	46. 5. 4	水和乳	りんご, なし樹木
	ベンゾメート	シトラゾン	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	46. 8. 3	乳	温州みかん
	プロクロノール	キラカール	ジ-(パラクロルフエニル)-シクロプロピルメタノール	46. 8. 9	水和	温州みかん
	*CVMP・NAC	ガードサイドナック	2-クロル-1-(2,4,5-トリクロルフエニル)ビニルジメチルホスフェート	46. 8. 9	粉	稲
	*CVMP・BPMC	ガードサイドパッサ	"	"	粉	稲
殺菌	ベノミル	ベンレート	メチル-1-(ブチルカルバモイル)-2-ベンゾイミダゾールカーバメート	46. 4. 21	水和	りんご, なし, もも, みかん, ぶどう, てんさい
	チオファネートメチル	トップジンM	1, 2-ビス-(3-メトキシカルボニル-2-チオウレイド)ベンゼン	46. 5. 1	水和	りんご, なし, もも, みかん, きゅうり, トマト, なす, すいか, てんさい, たばこ, 桑
	銅	コーサイド	水酸化第二銅	46. 9. 29	水和	かんきつ, きゅうり, トマト
除草	*クロチゾール・MCP	PHD	4,5,7-トリクロルベンゾチアゾール 2,1,3	45.10.15	粒	水稻
	*DNCDE・MCP	デングラス	2-ニトロ-4-クロルフエニル-4'-ニトロフェニルエーテル	46. 2. 22	粒	水稻
	TCTP	ダクター	2,3,5,6-テトラクロルフタル酸ジメチル	46. 3. 19	水和	芝
	TCA	ゲルバー	トリクロル酢酸カルシウム	46. 4. 21	粒	林地, 開こん地
	ピクロラム	ケイピン	4-アミノ-3,5,6-トリクロル-2-ピリジンカルボン酸カリウム	46. 6. 6	(注2)	林地, 開こん地(クズ)
植調	植物成長調整剤	ハウゲンNV	塩酸チアミン	46. 2. 22	水和	花木
	"	オキシベロン	インドール酪酸	46. 7. 23	粉液	花木, 花き, 茶, 桑, 杉, ひのき
その他	忌避剤	バラトリ-	ジアリルジスルフィド	45.10.15	液	果樹(カラス, ムクドリ), 稲(スズメ)

注1) 混合剤の種類名の*が新規化合物
2) 長さ約5cmの先端部がとがった木針

農薬名対照表

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

本号に記載のある農薬について、農薬名対照表を掲げる。本号の記載では原則として農薬の種類名を用いているので、一般名、主な商品名、化学名を知りたい場合にはこの表によってご承知願いたい(本誌10, 11号の農薬名対照表に収録したものについては、本号には収録しな

かったので、10, 11号の表をも合せて参照されたい)。

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

種類名 Kind name	一般名 Common name	主な商品名 Trade name	化学名 Chemical name
アイオキシニル アゾキシベンゼン	ioxynil-octanoate	アクチノール アゾマイトおよび ベンツの1成分	4-cyano-2,6-diiodophenyl octanoate azoxybenzene
アナバシン アメトリン	anabasine ametrync	アナバシン ゲザバックス	anabasine 2-methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine
アラクロール		ラッソー	2-chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide
アラマイト		アラマイト	2-(p-tert-butylphenoxy)-1-methylethyl 2-chloroethyl sulfite
アレスリン アンバム	allethrin amobam	アレスリン ダイセンステンレス	allethrin ammonium ethylenebis(dithiocarbamate)
硫黄 エゾマイシン エチオン	sulfur ethion	硫黄 エゾノマイシン エチオンなど	sulfur O,O,O',O'-tetraethyl S,S'-methylene bis(phosphorodithioate)
塩化ニッケル 塩化ベンザルコニウム 塩基性塩化銅		サビセンの1成分 トーシン クブラビットホルテ, ドイツボルドーAなど	nickel chloride alkylbenzyl dimethylammonium chloride dicopper trihydroxide chloride
塩基性硫酸銅 塩素酸塩 オルソフェニルフェノール カーバム 過酸化水素 カルタップ	copper sulphate, basic sodium chlorate 2-phenylphenol metam-ammonium cartap	ヒトボルドウなど デゾレートなど チトシン NCS 農業用過酸化水素 バダン	tetracopper hexahydroxide sulfate sodium chlorate o-phenylphenol ammonium N-methyldithiocarbamate hydrogen peroxide S,S'-[2-(dimethylamino)trimethylene]bis(thiocarbamate)
カルバジン酸系 キサントゲン酸塩 キノキサリン系 グアエジン グリセオフルビン		セルタ デシコーン エラジトン サイブレックス グリセオフルビン	zinc dithiocarbazate sodium ethylxanthogenate quinoxalin-2,3-diyl trithiocarbonate dodecylguanidine acetate

種 類 名 Kind name	一 般 名 Common name	主 な 商 品 名 Trade name	化 学 名 Chemical name
クレダジン	credazin	クサキラー	3-(<i>o</i> -tolylloxy)pyridazine
クロチゾール		PHDの1成分	4,5,7-trichloro-2,1,3-benzothiadiazole
クロロクスロン	chloroxuron	ティーンラン	<i>N</i> -4-(4-chlorophenoxy)phenyl- <i>N'</i> , <i>N'</i> -dimethylurea
珪弗化ナトリウム	sodium fluorosilicate	ナメックの1成分	sodium fluorosilicate
酢酸ニッケル		ラストン	nickel acetate
サリチルアニリド	salicylanilide	バンサン	salicylanilide
酸化第二鉄		稔	iron (III) oxide
シアン酸塩		シアノン, シアンサンなど	sodium cyanate
次亜塩素酸ナトリウム		サニーエクリン	sodium hypochlorite
ジオキサカルブ		エラクロン	2-(1,3-dioxolan-2-yl)phenyl <i>N</i> -methylcarbamate
ジオキササン系有機りん	dioxathion	デルナップ	<i>S</i> , <i>S</i> -1,4-dioxan-2,3-diyl bis(diethyl phosphorothiolothionate)
シクロヘキシミド	cycloheximide	アクチジオン	
ジクワット	diquat-dibromide	レグロックス	6,7-dihydrodipyrido[1,2- <i>a</i> :2',1'- <i>c</i>]pyrazinediium dibromide
シデュロン	siduron	テュバサン	1-(2-methylcyclohexyl)-3-phenylurea
ジネブ	zineb	ダイセン, ダイファー	zinc ethylenebis(dithiocarbamate)
ジフェナミド	diphenamid	ダイミッド	<i>N,N</i> -dimethyl-2,2-diphenylacetamide
ジメチルアンバム		カルバミゾール	ammonium dimethyldithiocarbamate
シメトリン	simetryne	ギーボン	2-methylthio-4,6-bis(ethylamino)- <i>s</i> -triazine
植物成長調整剤 (T B T C)		ラクヨ	tributyl phosphorotrithioate
除虫菊	pyrethrins	除虫菊	pyrethrins
ジラム	ziram	デンクメート	zinc dimethyldithiocarbamate
スルファミン酸塩	ammonium sulfamate	イクリンブレメントの1成分	ammonium sulfamate
水酸化第二銅		コーサイド	copper (II) hydroxide
生石灰		生石灰	calcium oxide
石油(除草剤)		シルバゾール	aromatic hydrocarbons
石灰硫黄合剤		石灰硫黄合剤	calcium polysulfide
石灰窒素		石灰窒素	calcium cyanamide
セロサイジン	cellocidin	セロメート	
ターバシル	terbacil	シンバー	3- <i>tert</i> -butyl-5-chloro-6-methyluracil
炭酸カルシウム		クレフノン	calcium carbonate
チアジアジン	milneb	サニバー	3,3'-ethylenebis(tetrahydro-4,6-dimethyl-2 <i>H</i> -1,3,5-thiadiazine-2-thione)
チウラム	thiram	チウラム	bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide
チオ尿素		チトロール	thiourea
チオファネートメチル	thiophanate-methyl	トップジンM	dimethyl-4,4'- <i>o</i> -phenylene-3,3'-dithiodiallophanate
デスメトリン	desmetryne	セメロン	2-methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino- <i>s</i> -triazine
テトラピオン		フレノックス	sodium 2,2,3,3-tetrafluoropropionate
デリス	rotenone	デリス	rotenone
ニトロステレン		ステロサイド	β -methyl- β -nitro- <i>p</i> -thiocyanatostylene
バミドチオン	vamidothion	キルバル	dimethyl <i>S</i> -[2-(1-methylcarbamoylethylthio)ethyl] phosphorothiolate

種 類 名 Kind name	一 般 名 Common name	主 な 商 品 名 Trade name	化 学 名 Chemical name
バラコート	paraquat-dichloride	グラモキソン	1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinium dichloride
ひ酸石灰	calcium arsenate	ひ酸石灰	calcium arsenate, calcium hydroxide arsenate
ひ酸鉛	lead arsenate	ひ酸鉛	lead hydrogen arsenate
ファーバム	ferbam	ノックメート	ferric dimethyldithiocarbamate
フェナジンオキシ ド		フェナジン	phenazine 5-oxide
フェニソプロモレ ート	phenisobromolate	エイカロール	isopropyl <i>p, p'</i> -dibromobenzilate
フェノチオール	phenothiol	ゼロワン	<i>S</i> -ethyl(2-methyl-4-chlorophenoxy)thioacetate
フェンチアゾン	fentiazon	セルジオン	3-benzylideneamino-4-phenylthiazoline-2-thione
フェンメディファ ム	phenmedipham	ベタナール	3-(methoxycarbonylamino)phenyl <i>N</i> - (3'-methylphenyl) carbamate
弗化アンモニウム		イクリン F の 1 成 分	ammonium fluoride
弗化ナトリウム		クロレート F E の 1 成分	sodium fluoride
プロクロノール		キラカール	bis(<i>p</i> -chlorophenyl)-cyclopropylmethanol
プロビケル		バイケル	nickel <i>N, N'</i> -propylene-bis(dithiocarbamate)
プロビネブ	propineb	アントラコール	polymeric zinc propylenebis(dithiocarbamate)
プロマシル	bromacil	ハイパー X	5-bromo-3- <i>sec</i> -butyl-6-methyluracil
フロロジフェン		プレホラン	2, 4'-dinitro-4-trifluoromethyldiphenyl ether
ベスロジン	benfluralin	バナフィン	<i>N</i> -butyl- <i>N</i> -ethyl- α, α, α -trifluoro-2, 6-dinitro- <i>p</i> - toluidine
ペプレート	pebulate	チラム	<i>S</i> -propyl <i>N</i> -butyl- <i>N</i> -ethyl(thiocarbamate)
ベンゾメート		シトラゾン	ethyl- <i>O</i> -benzoyl-3-chloro-2, 6- dimethoxybenzohydroximate
ベンチオカーブ	benthiocarb	サターン	<i>S</i> -(4-chlorobenzyl) <i>N, N</i> -diethylthiocarbamate
ホサロン	phosalone	ルビトックス	<i>S</i> -[(6-chloro-2-oxo-3-benzoxazoliny]methyl] diethyl phosphorothiolothionate
ポリカーバメート		ビスダイセン	dizinc bis(dimethyldithiocarbamate) ethylenebis(dithiocarbamate)
ホルムアルデヒド	formaldehyde	ホルマリン	formaldehyde
ホルモチオン	formothion	アンチオ	<i>S</i> -(<i>N</i> -formyl- <i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) dimethyl phosphorothiolothionate
マシン油	petroleum oil	機械油, マシンな ど	petroleum oil
マンゼブ	mancozeb	ジマンダイセン	complex salt of manganese and zinc with ethylenebis(dithiocarbamic acid)
マンネブ	maneb	エムダイファー, マンネブダイセン M	manganese ethylenebis(dithiocarbamate)
無機水銀		昇汞	mercuric chloride
メカルバム	mecarbam	ベスタン	<i>S</i> -(<i>N</i> -ethoxycarbonyl- <i>N</i> -methylcarbamoyl- methyl)diethyl phosphorothiolothionate
メタアルデヒド	metaldchycd	ナメトリン, スネ ールなど	tetramer of acetaldehyde
メテルオイゲノー ル		メテルオイゲノー ル	1-allyl-3, 4-dimethoxybenzene
メテルバラチオン	parathion-methyl	メテルバラチオン	dimethyl <i>p</i> -nitrophenyl phosphorothionate
メチラム		ポリラム S	[ethylenebis(thiocarbamoyl)disulfide] [zinc ethylenebis(dithiocarbamate)] copolymer
メナゾン	menazon	サヒゾン	<i>S</i> -[(4, 6-diamino-1, 3, 5-triazine-2-yl) methyl] dimethyl phosphorothiolothionate

種 類 名 Kind name	一 般 名 Common name	主 な 商 品 名 Trade name	化 学 名 Chemical name
モノフルオル酢酸 アミド	fluoroacetamide	フッソール	fluoroacetamide
有機硫黄		モノックス	zinc dimethyldithiocarbamate, <i>S,S'</i> -bis(dimethylthiocarbamoyl)- <i>N,N'</i> -ethylenbis(hydrosulfamine)
有機水銀(PMA)	phenylmercury acetate	セレサン, ルベロンなど	phenylmercury acetate
” (PMC)		リオゲン	phenylmercury chloride
” (PMF)		メル, PMF	phenylmercury dinaphthylmethanedisulfonate
” (PMI)		ファミロンなど	phenylmercury iodide
” (EPEM)		シミルトン	ethyl phenethynyl mercury
” (ソイル)		ソイル	<i>N</i> -chloro- <i>N</i> -ethylmercuri- <i>p</i> -toluenesulfonamide
有機錫(TBTA)		ブチルスズ	tributyltin acetate
” (TBTO)		ティンマルジョン	tributyltin oxide
” (TPTA)	fentin-acetate	スズ	triphenyltin acetate
” (TPTC)	fentin-chloride	チンメート	triphenyltin chloride
” (TPTH)	fentin-hydroxide	スズH, テンハイド	triphenyltin hydroxide
有機銅	oxine-copper	キノンドー, キノリンドーなど	copper 8-quinolinolate
有機ニッケル		サンケル	nickel dimethyldithiocarbamate
有機ひ素 (DTAS)		モンガレ	poly[methyl-bis(thiocyanato)arsinc]
” (MAC)		モンメツ, ひ素など	calcium methanearsonate
” (MAF)		ネオアソジン, モンガレFなど	iron methanearsonate
” (MAFA)		”	ammonium iron methanearsonate
” (MALS)		モン, モンガレンなど	methylarsenic bis(dodecyl sulfide)
” (MAS)		モンキル	methylarsenic sulfide
” (ウルバジット)	urbazid	モンゼットの1成分	methylarsenic dimethyldithiocarbamate
硫酸亜鉛		硫酸亜鉛	zinc sulfate
硫酸オキシキノリン		バルコート, 銀葉	8-hydroxyquinoline sulfate
硫酸銅	copper sulphate	硫酸銅, 丹礬	copper sulphate
硫酸ニコテン		硫酸ニコテン, フラックリーフ	nicotine sulfate
りん化アルミニウム		ホストキシン	aluminium phosphide
レナシル	lenacil	レンザー	3-cyclohexyl-5, 6-trimethylenearcil
BAB		ユリミン	3, 5-dibromo-4-hydroxy-4'-nitroazobenzene
BCHC		マイタックの1成分	2-methyl-bicyclo(2, 2, 1)-heptane-2-carboxylic acid
BDC		バイセツ	bis(cyclohexylamine) zinc bis[ethylene-bis(dithiocarbamate)]
BDS		カヤメートの1成分	benzyl disulfide
BEBP		コーネン	<i>S</i> -benzyl butyl <i>S</i> -ethylphosphorodithiolate
BEDC		カバックSの1成分	<i>S</i> -benzyl diethyldithiocarbamate
BIPC	chlorbufam	アリセップの1成分	1-methyl-2-propynyl <i>m</i> -chlorocarbaniolate

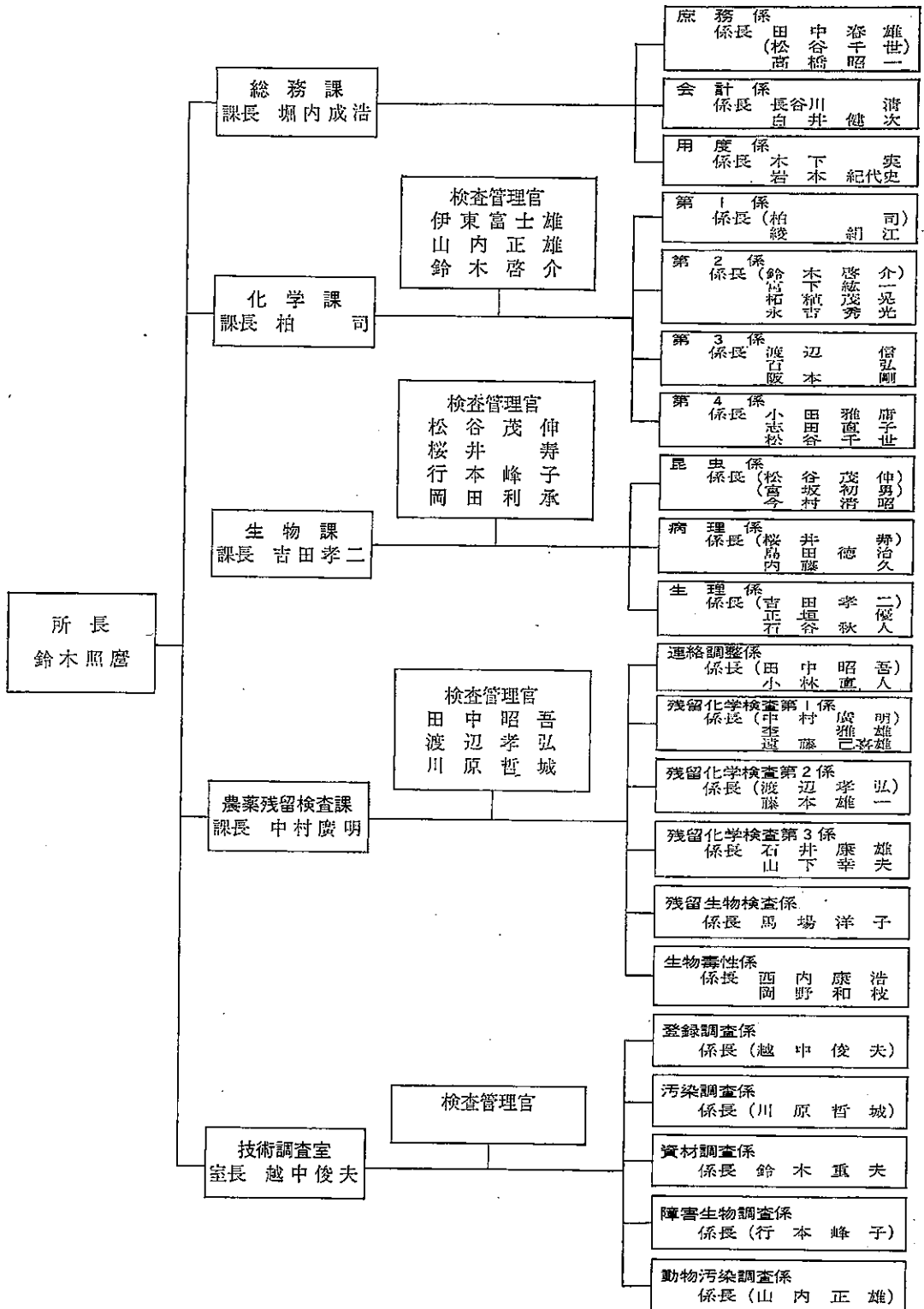
種 類 名 Kind name	一 般 名 Common name	主 な 商 品 名 Trade name	化 学 名 Chemical name
B P P S		オマイト	2-(<i>p</i> - <i>tert</i> -butylphenoxy)cyclohexyl propynyl sulfite
BRP	naled	ジブロム	1, 2-dibromo-2, 2-dichloroethyl dimethyl phosphate
C D A A	allidochlor	マビカ C D の 1 成分	<i>N, N</i> -diallyl-2-chloroacetamide
C D B E		C D B	1, 2-dibromo-1-chloroethane
C D X		カテナックス	cadmium propylxanthate
C E C A		ウドンコール	<i>N</i> -(2-cyanoethyl)chloroacetamide
C F N P		ベルポーの 1 成分	2, 4-dichloro-6-fluorophenyl <i>p</i> -nitrophenyl ether
CHCH		グラサイドの 1 成分	2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone
C M P T		セレクト	5-chloro-4-methyl-2-propionamido-1, 3-thiazole
C O C N Q		ミノルゲン C	copper complex of 2-chloro-3-hydroxy-1, 4-naphthoquinone
C O M U	cycluron	アリプールの 1 成分	3-cyclooctyl-1, 1-dimethylurea
C O N Q		ミノルゲン	copper complex of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone
C V M P		ガードサイド	2-chloro-1-(2, 4, 5-trichlorophenyl) vinyl dimethyl phosphate
C V P	chlorfenvinphos	ビニフェート	2-chloro-1-(2, 4-dichlorophenyl) vinyl diethyl phosphate
C Y A P		サイアノックス	4-cyanophenyl dimethyl phosphorothionate
C Y P		シュアサイド	<i>p</i> -cyanophenyl ethyl phenylphosphonothionate
D A P		クロソイルの 1 成分	2-propenylidene diacetate
D A P A		デクソン	sodium <i>p</i> -dimethylaminobenzenediazosulfonate
D B C P		ネマゴン, ネマナックなど	1, 2-dibromo-3-chloropropane
D B E D C		サンヨール	copper bis(ethylenediamine) bis(dodecylbenzene sulfonate)
D C N P	chloronitrophen	クリノン	sodium 2, 4-dichloro-6-nitrophenolate
D-D		D-D, スミディ	dichloropropene
D D P P		メルクシルアン	2, 6-dichloro-3, 5-dicyano-4-phenylpyridine
D M C P		フジチオン	<i>S</i> - <i>p</i> -chlorophenyl dimethyl phosphorothiolate
D M N P		ファーメード	<i>p</i> -nitrophenyl 3, 5-xylyl ether
D M T P		スプラサイド	<i>S</i> -[(5-methoxy-2-oxo-2, 3-dihydro-1, 3, 4-thiadiazol-3-yl)-methyl] dimethyl phosphorothiolothionate
DN	dinex	DN, ダナテーンなど	2-cyclohexyl-4, 6-dinitrophenol
D N C D E		デングラスの 1 成分	4-chloro-2-nitrophenyl <i>p</i> -nitrophenyl ether
D N O C	DNOC-sodium	DNOCソーダ塩	sodium salt of 4, 6-dinitro- <i>o</i> -cresol
D P C	dinocap	カセラン	2-(1-methylheptyl)-4, 6-dinitrophenyl crotonate
D S M A		グズガラシの 1 成分	disodium methanearsonate
D S P		カヤエース	diethyl <i>p</i> -dimethylsulfamoylphenyl phosphorothionate
E B P		キタジン	<i>S</i> -benzyl diethyl phosphorothiolate
E D B	ethylene dibromide	ネマヒューム, ネマトロン	1, 2-dibromoethane

種類名 Kind name	一般名 Common name	主な商品名 Trade name	化学名 Chemical name
EDC	ethylene dichloride	ネマホルンの1成分	1,2-dichloroethane
EDDP		ヒノザン	ethyl <i>S,S</i> -diphenyl phosphorodithiolate
EPTC		エプタム	<i>S</i> -ethyl dipropylthiocarbamate
ESBP		イネジン	<i>S</i> -benzyl ethyl phenylphosphonothiolate
ESTP		イネジンT	<i>O</i> -ethyl <i>S</i> -benzyl tolylphosphonothiolate
ETHN		シトラジンの1成分	3,5-dichloro-6-methoxy-4'-methyl- <i>N</i> -ethoxydibenzeneamide
ETHO		シトラジンの1成分	2,5-dichloro- α -ethoxyimino-6-methoxybenzyl- <i>p</i> -methylbenzoate
ETM		ベジタ	<i>N,N'</i> -ethylenebis(thiocarbamoyl) sulfide
FABA		ヤノマイト	fluoroaceto- <i>p</i> -bromoanilide
FABB		ヤノエース	<i>N</i> -(<i>p</i> -bromobenzyl) fluoroacetamide
IPSP		PSP204	<i>S</i> -(ethylsulfinylmethyl) diisopropyl phosphorothiolothionate
MBPMC	terbutol	エーザック AZAKの1成分	2,6-di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -tolyl methylcarbamate
MCP-アリル	MCPA-allyl	アリルMCP	allyl [(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] acetate
MCP-エチル	MCPA-ethyl	水中MCP	ethyl [(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] acetate
MCP-ナトリウム	MCPA-sodium	MCPソーダ塩	sodium [(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] acetate
MCP-ヒドラジド		マシバ	[(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] acetohydrazide
MCP-ベンジルトリエタノールアンモニウム		マツバイン	benzyltris(2-hydroxyethyl) ammonium [(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] acetate
MCP-カルシウム		ベアサイド	calcium [(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] acetate
MCPAN		エムフランの1成分	[(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] acetanilide
MCPE		バーロックの1成分	2-[(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)oxy] ethanol
MHCP		セレジン	<i>O</i> -methyl <i>O</i> -cyclohexyl <i>S</i> -(<i>p</i> -chlorophenyl) phosphorothioate
MIPC		ミブシン	<i>o</i> -cumenyl methylcarbamate
NBA		グランド	2,3-dibromopropionitrile, 1,1,1-trichloro-2-nitroethylene
NBT		ニリット	2,4-dinitrophenyl thiocyanate
NNN		コナジン	5-nitro-1-naphthonitrile
PAC	pyrazon	PAC	5-amino-4-chloro-2-phenyl-3(2 <i>H</i>)pyridazinone
PCP-カルシウム	pentachlorophenol-calcium	PCPカルシウム	calcium pentachlorophenolate
PCP-バリウム	pentachlorophenol-barium	ゴビー	barium pentachlorophenolate
PMP		PMP, アッパ	dimethyl <i>S</i> -(phthalimidomethyl) phosphorothiolothionate
REE		サッセン	ethyl thiocyanatoacetate
SAP	bensulide	ロンバー	<i>S</i> -2-(benzenesulfonamido)ethyl diisopropyl phosphorothiolothionate
TCA-カルシウム		ゲルバー	calcium trichloroacetate
TCE		スケルカット	tetrachloroethylene

種 類 名 Kind name	一 般 名 Common name	主 な 商 品 名 Trade name	化 学 名 Chemical name
TCTP	chlorthal-methyl	ダクタル	dimethyl tetrachloroterephthalate
TEPP	TEPP	テップ, ニッカリン	tetraethyl pyrophosphate
TOTP		アタックウィード	<i>p</i> -nitrophenyl <i>m</i> -tolyl ether
ZM		ビオメート	zinc methyldithiocarbamate
2,4,5-T	2,4,5-T-butoxyethyl	ウィードン2,4,5-T, ファイントール	butoxyethyl 2,4,5-trichlorophenoxyacetate
2,4PA-アミン塩	2,4-D-dimethylaminc	2,4-Dアミン塩	dimethylamine 2,4-dichlorophenoxyacetate
2,4PA-ソーダ塩	2,4-D-sodium	2,4-Dソーダ塩	sodium 2,4-dichlorophenoxyacetate
2,4PS	disul-sodium	セス	sodium 2-(2,4-dichlorophenoxy)ethyl sulfate

事務分掌図 (47.10.1現在)

() は事務取扱または併任



転出者 鈴木作次、農林省農政局肥料機械課へ
持田 茂、農林省農政局普及部生活改善課へ

昭和 47 年 10 月 25 日 印刷

昭和 47 年 10 月 31 日 発行

農薬検査所報告 第12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 奥石 博

〒102 東京都千代田区飯田橋2-17-9

電話 216-8501(代)