

ISSN 1880-5701

No. 14

October, 1974

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

農薬検査所報告

第 14 号

昭和 49 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	麿
渡	辺		信
渡	辺	孝	弘
阪	本		剛
西	島		修
藤	本	雄	一
中	村	広	明
今	村	清	昭

EDITORS

Terumaro SUZUKI	Editor-in-Chief
Shin WATANABE	Chemist
Takahiro WATANABE	Chemist
Tsuyoshi SAKAMOTO	Chemist
Osamu NISHIZIMA	Chemist
Yuichi FUJIMOTO	Chemist
Hiroaki NAKAMURA	Plant Pathologist
Kiyooki IMAMURA	Entomologist

は し が き

この1年間の 象徴的な出来事は 石油危機によって代表される 狂乱物価であった。お蔭で第2共同検査実験室の建設は 1年延び 本誌の印刷にも 困難が増している。

相次ぐ化学工場の事故と 原油の不足とは 化学品原料の供給不足を招き 農薬の生産と供給にも 著しく 危惧を与えた。幸にさしたる支障もなく 農薬使用の季節を終え 当所としても安堵しているが 農薬関係者は 厳しい教訓と 深い示唆を体験する結果になった。

石油の問題は 世界人口の3%に足りない日本が 世界の石油貿易量の 2割とか 3割とかを独占できる時代は過ぎた と論評され エネルギー政策の転換や 産業構造の変革が主張されている。

このような時に恒例により 所報第14号を世に送ることとなった。

情報交換の場として いさゝかなりとも お役に立てば幸である。

昭和49年10月

鈴 木 照 麿

目 次

昭和48年度における農薬検査所の概況

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	13
化学課	13
生物課	15
農薬残留検査課	16
技術調査室	16
VI 各委員会業務	17
農薬情報処理近代化委員会	17
ラジオイントロブ委員会	17

原 著

柘植茂晃・榑沢忠夫・鈴木啓介・柏 司：スルフェン酸系水和剤（ジクロフルアニド、ユーバレン）のガスクロマトグラフィーによる分析	19
鈴木重夫・関口義兼・鈴木啓介・越中俊夫・柏 司：防虫防菌袋中の農薬の分析法	21
石井康雄・柘植真菜子・中村広明：カーバメート系殺虫剤の微量分析に関する研究	25
第4報 野菜におけるNAC（carbaryl）	
渡辺孝弘・小林直人・芳賀順子：作物中の金属の残留分析	31
第1報 鉛及び銅の機器分析法比較試験	
山下幸夫・西島修・川原哲城・中村広明：いちごにおける農薬の残留	38
第1報 キャプタン及びキノキサリン	
馬場洋子：植物中に残留するストレプトマイシンの定量	42
第3報 食用作物について	
石谷秋人・行本峰子・吉田孝二：矮稻Cを用いたジベレリン製剤の生物検定について	46
行本峰子・小田雅庸：イネカルスにおけるpropanil分解酵素について	49
桜井寿・島田徳治・吉田孝二：ポリオキシシン耐性ナシ黒斑病について	54
第3報 培地上の性質と病原性	
西内康浩・吉田孝二：農薬のオタマジャクシに及ぼす影響について（第3報）	66
西内康浩：農薬のアオウキクサに対する防除効果	69

短 報

桜井寿・島田徳治・吉田孝二：硫酸アンモニウムがポリオキシシンの力価試験に及ぼす影響	73
---	----

抄 録

鈴木啓介・宮下紘一・永吉秀光・柏 司：農薬の系統的定性・定量分析に関する研究（第3報）	77
鈴木啓介・永吉秀光・柏 司：農薬の系統的定性・定量分析に関する研究（第6報）	78
鈴木啓介・永吉秀光・柏 司：農薬の系統的定性・定量分析に関する研究（第7報）	79
岡田利承：ヘテロデラ属線虫のシスト内から得られるふ化刺激物質の他種線虫への影響	80

資 料

農薬の化学名と一般名の命名基準について	81
農薬のマスマスペクトル	90
マッカレハ細胞質多角体ウィルスを主成分とする製剤（水和剤）の検定法	97
昭和48年度における農薬販売店及び農薬製造工場調査のとりまとめ	103

農薬情報検索システムについて.....	106
再登録について.....	112
新規化合物登録状況.....	113

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS
INSPECTION STATION

No. 14 (October, 1974)

CONTENTS

Activities of the Station in 1973 (April, 1973-March, 1974)

Originals:

TSUGE, S., HANZAWA, T., SUZUKI, K. and KASHIWA, T. : Gas-liquid chromatographic determination of dichlofluanid fungicide (Euparen) in wettable powders	19
SUZUKI, S., SEKIGUCHI, Y., SUZUKI, K., ETCHU, T. and KASHIWA, T. : The determination of pesticides in safety bags	21
ISHII, Y., TSUGE, M. and NAKAMURA, H. : Studies on the residue analysis of carbamate insecticide. Part 4. NAC on and in tomato, cucumber and lettuce	25
WATANABE, T., KOBAYASHI, N. and HAGA, Z. : Residue analysis of metals in crops. Part 1. Comparative test by instrumental methods of lead and copper residues in Crops	31
YAMASHITA, Y., NISHIZIMA, O., KAWAHARA, T. and NAKAMURA, H. : Pesticide residues in strawberries. Part 1. Quinomethionate and captan	38
BABA, H. : The analytical method of residual streptomycin in plant. Part 3. Residue analysis of streptomycin in food crops	42
ISHITANI, A., YUKIMOTO, M. and YOSHIDA, K. : Bioassay of gibberellin by leaf sheath elongation of "Watto-C" dwarf of oryza sativa	46
YUKIMOTO, M. and ODA, M. : The activity of propanil-hydrolyzing enzyme in the callus induced from rice embryo	49
SAKURAI, H. and SHIMADA, T. : Studies on polyoxine-resistant strain of <u>Alternaria</u> <u>Kikuchiana</u> Tanaka. Part 3. Characters on media and pathogenicity	54
NISHIUCHI, Y. and YOSHIDA, K. : Toxicity of new agricultural chemicals to tadpoles. Part 3.	66
NISHIUCHI, Y. : Control effect of pesticide to duckweed	69
Short Communications :	
SAKURAI, H., SHIMADA, T. and YOSHIDA, K. : The effect of ammonium sulfate on cylinder-plate assay method of polyoxin	73
Abstracts :	
SUZUKI, K., MIYASHITA, K., NAGAYOSHI, H. and KASHIWA, T. : Separation and identification of 20 pesticides in their mixture	77
SUZUKI, K., NAGAYOSHI, H. and KASHIWA, T. : Systematic separation and identification of 13 carbamate pesticides in their mixture	78
SUZUKI, K., NAGAYOSHI, H. and KASHIWA, T. Systematic separation and identification of pesticides in the first division	79
OKADA, T. : Effects of hatching stimulants obtained from cyst contents of heterodera species (Tylenchida : Heteroderidae) on the hatching of other species	80
Aids for Pesticide Workers :	
Principle for the selection of chemical names and common names for agricultural chemicals	81

Mass spectrum of pesticides	90
Biological analysis of a insecticide wich has <u>Dendrolimus Spectabilis</u>	
Cytoplasmic Polyhedrosis Virus for its active ingredient	97
Data retrieval System of agricultural chemicals	103
Inspection report of delers and manufactures in 1973	106
Present situation of pesticide re-registration based on the amended	
"Agricultural chemicals regulation law"	112
List of newly registered pesticides (October, 1972 ~ September, 1973)	113

昭和48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48年度)

			職 員 数		
			行政(一)	行政(二)	計
所	長	1		1	
総	課	7		7	
務	佐		1	1	
課	係			8	
長	係				
補	係				
庶	係				
人	係				
会	係				
用	係				
化	係	12		12	
学	係				
管	係				
理	係				
第	係				
第	係				
第	係				
第	係				
生	係		11	11	
物	係				
管	係				
理	係				
昆	係				
虫	係				
理	係				
生	係				
物	係				
農	係				
薬	係				
残	係	14		14	
留	係				
管	係				
理	係				
連	係				
絡	係				
調	係				
査	係				
第	係				
1	係				
第	係				
2	係				
第	係				
3	係				
残	係				
留	係				
生	係				
物	係				
技	係	6		6	
術	係				
調	係				
査	係				
室	係				
管	係				
理	係				
登	係				
録	係				
調	係				
査	係				
汚	係				
染	係				
調	係				
査	係				
資	係				
材	係				
調	係				
査	係				
際	係				
害	係				
生	係				
物	係				
調	係				
査	係				
動	係				
物	係				
汚	係				
染	係				
調	係				
査	係				
計	係	51	1	52	

3. 定 員 (昭和48年度)

行政職(一)	所 長	1
	課・室長	5
	課長補佐	1
	係 長	3
	検 査 員	37
	一 般 職 員	4
	計	51
行政職(二)	技能職(乙)	1
合 計		52

4. 職員の異動(昭和48.4.1~49.3.31)

官	氏 名	年 月 日	所 属 課	備 考
事	池 羽 三 枝	19 2 1	総 務 課	全国農村青少年 教育振興会へ

転 入

官	氏 名	年 月 日	旧	新
技	西 島 修	18 5 1	東京肥料検査所	農薬残留検査課
事	池 羽 三 枝	48 5 11	横浜生糸検査所 会計課長	総務課長
技	関 口 義 兼	48 6 16	中国農業試験場	農薬残留検査課 検査管理官
技	五十嵐英千代	18 10 16	名古屋大学農学部	農薬残留検査課
事	永 井 里 理	49 2 1	加齢植物防疫事務所 庶務課長	総務課長
技	目 崎 由 郎	19 3 25	転 用	技術調査室

転 出

官	氏 名	年 月 日	旧	新
技	至 雅 雄	18 4 16	農薬残留検査課	四境庁 水質管理課
事	堀 内 成 浩	18 5 11	総務課長	神戸植物防疫所 庶務課長
技	田 中 昭 吾	18 10 16	農薬残留検査課 検査管理官	東北農政局福島 統計情報事務所 業務部地区統計 調整官

所内の異動

官	氏名	年月日	旧	新
事	田中春雄	48.4.1		総務課庶務係長事務取扱
事	堀内成浩	48.4.16~ 48.5.10		総務課人事係長事務取扱
技	岡田利承	48.4.16		生物課生物農薬係長事務取扱
事	池羽三枝	48.5.11~ 49.1.31		総務課人事係長事務取扱

官	氏名	年月日	旧	新
技	鈴木重夫	48.7.1		技術調査室資材調査係長事務取扱
技	関口義兼	48.10.20	農薬残留検査課検査管理官	技術調査室検査管理官
事	永井里理	49.2.1		総務課人事係長事務取扱

5. 外国出張(48.4.1~49.3.31)
なし

6. 研修(48.4.1~49.3.31)

官	氏名	所 属	期 間	事 項	場 所
技	正垣 優	生物課	48.6.1~ 48.7.31	除草剤の作用特性試験の方法	農事試験場(埼玉県鴻巣市)
事	岩本紀代史	総務課	48.6.4~ 48.6.23	昭和48年度初級事務職員研修	農林研修所(八王子市)
技	阪本 剛	化学課	48.10.29~ 48.12.14	第29回放射線防護短期課程研修	放射線医学総合研究所(千葉市)
事	岩本紀代史	総務課	49.1.17~ 49.2.14	昭和48年度会計事務職員契約管理研修	大蔵省会計事務職員研修所(新宿区)
技	鈴木重夫	技術調査室	49.1.20~ 49.1.21	システム設計基礎コース	産業能率短期大学(世田谷区)
技	正垣 優	生物課			
技	越関中口俊義	技術調査室	49.1.22~ 49.1.25	コンピューター入門コース	産業能率短期大学(世田谷区)
技	関鈴木重夫	"			
事	白井健次	総務課			
技	越関中口俊義	技術調査室	49.1.28~ 49.2.1	システム設計基礎コース	産業能率短期大学(世田谷区)
技	関中口俊義	"			
事	白井健次	総務課			
技	正垣 優	生物課			
技	鈴木重夫	農薬残留検査課			

7. 資格取得(48.4.1~49.3.31)

なし

8. 表彰

(農林省職員永年勤続表彰)

勤続40年 農林事務官 田中 春雄
 " 20年 農林技官 中村 廣明
 " 20年 農林技官 鈴木 重夫

9. 予算

昭和48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	45	46	47※	48
印紙収入	4,498	3,321	16,085	22,377
農薬登録手数料	4,495	3,310	16,084	22,377
農薬依頼検定手数料	3	11	1	0
現金収入	195	218	229	276
版權および特許権等収入	0	0	0	0
その他(宿舍貸付料 不用物品売払代)	195	218	229	276
合 計	4,693	3,539	16,314	22,653

※昭和46年法律改正の際、登録手数料は10倍に引上げられた。

B. 年度別歳出予算額(単位 千円)

区 分	45	46	47	48
人 当 経 費	56,872	67,002	80,435	90,553
運 営 事 務 費	6,145	9,127	11,035	9,909
農 薬 検 査 事 業 費	20,916	27,901	33,456	51,982
小 計	83,933	104,030	124,926	152,444
施 設 整 備 費	9,449	8,324	0	82,222
小 計	9,449	8,324	0	82,222
合 計	93,382	112,354	124,926	234,666

(2) 樹 木

庁舎敷地内	98本
宿舍敷地内	47本
計	145本

(3) 建 物

区 分	棟 数	延 面 積	備 考
事 務 所 建	4	1,865 m^2	
雑 屋 建	16	615 m^2	
倉 庫 建	1	17 m^2	
宿 舎 建	5	333 m^2	
計		2,830 m^2	

10. 施 設

A 昭和47年度における施設増減は特になかった。

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	12,839 m^2
宿 舎 敷 地	"	1,451 m^2
計		14,290 m^2

11. 購入物品(単位 円)

年 月	品 目	摘 要	価 格
18. 7	矩形波ポーログラフユニット	柳本PE-21-SWP	552,000
8	マイクロカメラ	富士D5N	1,881,000
8	UVモニター	東洋科学UV-540M	638,000
9	無菌実験台	日立CCV-810	535,000
12	リーダープリンター	リコーミニコピーQ4B	921,340
19. 1	二波長自記分光光度計	日立356	4,950,000
2	ガスクロマトグラフ	日本電子JGC-20KFPD	1,494,000
2	自動試料燃焼装置	アロカASC-111R	2,550,000
3	ガス多口減圧装置	三 栄	898,200
3	ガスクロマトグラフ	島津GC-4BMIF	3,200,000
3	液体クロマトグラフ	島津デューボン830	3,498,000

II 検 査 業 務

1. 農薬の登録状況

昭和48農薬年度(47.10.1~48.9.30)における農薬の登録既数は次のとおりである。

本年度登録された農薬は新規登録581件、再登録1153件、合計1737件である。

本年度末における有効登録農薬の件数は5188件(沖縄登録分を含む)で前年同期に比較して592件の減である。

本年度は昭和45農薬年度に登録された2095件(新規・再登録合計)の再登録年度に当たるが、そのうち942件が再登録されなかった。

この減少の主たる原因は前年同様に法律改正に伴う登録条件が厳しくなったことに基因すると考えられる。

本年度新たに登録された農薬の内訳は別表のとおりである。殺虫剤335件(57.4%)、殺菌剤103件(17.6%)、殺虫殺菌剤53件(9.1%)、除草剤63件(10.8%)、その他30件(5.1%)である。これらのうち新規化合物として登録されたものは殺虫剤3、殺菌剤5、除草剤5、

別表

農薬年度	14	15	16	17	18
新規登録	1,145	766	697	446	584
殺虫剤	138(38.3)	402(52.5)	365(52.4)	224(50.2)	335(57.4)
殺菌剤	214(18.7)	131(17.1)	110(15.8)	71(15.9)	103(17.6)
殺菌剤	313(27.3)	120(15.7)	116(16.6)	103(23.1)	53(9.1)
除草剤	111(12.3)	70(9.1)	49(7.0)	30(6.7)	63(10.8)
殺虫除草剤	1	0	0	0	1
農薬肥料	15	2	3	0	0
殺そ剤	1(3.4)	9(5.6)	11(8.2)	2(4.1)	10(5.1)
植物成長調整剤	4	10	27	7	7
その他	18	22	16	9	12
再登録	1,109	1,329	1,139	1,169	1,153
計	2,254	2,095	1,836	1,615	1,737

(注) ()内の数字は新規登録に対する比率(%)

殺そ剤1, その他(忌避剤)1の15種類である。

新規化合物の登録概要は次のとおりである。

「殺虫剤」

ピリダフェンチオン粉剤(オフナノク粉剤):有機りん系殺虫剤, 稲のニカメイチュウを対象, 3~4kg/10a, 普通栽培は収穫10日前まで2回以内, 早期栽培は収穫30日前まで4回以内の使用とする。

プロメカルブ水和剤(カーバマルト水和剤):カーバメート系殺虫剤, 接触効果を主体とし摂取, 吸入効果も有す。りんごのキンモンホソガ(1000倍液)・クワコナカイガラムシ, なしのクワコナカイガラムシ, かきのフジコナカイガラムシ・オオワタカイガラムシ(1000~1500倍液)を対象とする。いずれの作物も収穫30日前3回以内の散布とする。

ポリナクチン複合体・CPCBS乳剤(マイトサイロンC乳剤):streptomyces aureus 属の菌株により生産される抗生物質とCPCBSの混合剤である。カーネーション, 菊のハダニ類を対象に1000倍液を散布する。魚毒性はCランクである。

「殺菌剤」

カルベンダゾール水和剤(サンメート水和剤):ペノミル類似化合物の殺菌剤である。りんごの黒星病に2000~3000倍液, 腐らん病に1500~2000倍液を収穫14日前まで10回以内, いんげんまめの菌核病に500~1000倍液で収穫14日前まで5回以内の散布とする。

エクロメゾール粉剤(パンソイル粉剤):複素環系の土壌殺菌剤である。こんにゃくの根腐病を対象に10~20kg/10aを播付前および培土時に土壌混和する。使用回数は2回以内とする。

オキシカルボキシ水和剤(ブラントバノクス水和剤50):浸透性を有する殺菌剤である。きくの白さび病

を対象に5000倍液で散布する。被害を生じやすい薬剤であるので品種の感受性, 使用方法に注意する必要がある。

ノニルフェノールスルホン酸銅乳剤(ヨネボン):有機銅殺菌剤である。ばらのうどんこ病を対象に500倍液を散布する。

木酢液(松良木酢液):木酢を有効成分とする殺菌剤で, 松, 杉, 桧の苗立がれ病を対象に2.5倍液を1㎡当り5~8ℓ散布する。

「除草剤」

ブタクロール除草剤(マーシュノト粒剤5):アセトアニリド系の非ホルモン型除草剤である。移植水稲(成苗)を対象にノビエ等水田一年生雑草およびマツバイ, ホタルイ, ミズガヤツリに有効である。田植後1~10日後3~4kg/10aを湛水散布する。

クロメキシニル除草剤(エノクスゴーニ粒剤):ジフェニルエーテル系の非ホルモン型水田用除草剤である。水稲を対象に, ノビエその他一年生雑草およびマツバイに有効である。移植前3~8日後 普通移植で3~4kg/10a 無苗移植で3kg/10a 湛水散布する。

ニトラリン除草剤(プラナビアン水和剤):トリフルラリン類似の非ホルモン型の除草剤である。かんしゅうには播種直後(雑草発生前)キャベツには定植直後(雑草発生前)を対象に畑作一年生雑草に有効である。200~300g/10aを水100ℓに稀釈して散布する。

プロピザミド除草剤(カーブ水和剤):酸アミド系の非ホルモン型除草剤である。コウライ芝, ヒメコウライ芝を対象に畑作一年生雑草に有効である。雑草発生前400~600g/10aを200~300ℓに稀釈散布する。

ヘキシルチオカルバム除草剤(ローニート乳剤):チオカーバメート系の除草剤である。てんさいを対象に畑

作一年生雑草に有効である。播種前に550~700ccを水50~70ℓに希釈して散布する。

「殺そ剤」

クロロファンソン殺そ剤(ネズコ液剤・粒剤)：抗血液凝固作用を示す新殺そ剤である。農耕地、草地、林地の野そを対象に液剤は20~30cc/10aを餌材料に混合する。粒剤は250~500g/10aをそ穴に投入する。劇物のため取扱いには注意する。

「その他」

忌避剤(ヤガミンP)：ぶどう、なし、もも、かんきつを対象にカラス、ムクドリ、吸取性夜蛾の忌避効果を狙ったもので原液100cc位を入れた容器を10~15か所/10a果樹の枝に吊り下げ配置する。

以上15種類が新規化合物として登録されたものである。新製剤としては108種類が新規に登録されたがその内訳は殺虫剤40、殺菌剤25、殺虫殺菌剤27、除草剤12、その他4種類である。

2. 農薬の検査取締状況

48年1月~12月における集取農薬の総数は、795件である。集取農薬は最近登録された新規農薬、前年度の検査で有効成分が欠減していた農薬、経時変化の大きい農薬、最近公定検査法が設定された農薬、広く普及されている農薬及び石灰硫黄合剤などの無機農薬である。

このうち化学検査の結果、有効成分の欠減により不合格となったものは4件であり、嚴重な注意を行うとともに農薬の製造及び品質管理等に関し技術指導を実施した。生物検査の結果不合格となったものは認められなかった。

なお、製剤の原料(工業用原料など)についても検討したが、異常は認められなかった。

このほか、製剤の乳化安定性、粒度分布等の物理性の面において通常の製品より劣るもの、集取検査の時点では不合格ではないが、最終有効年月以前に表示成分量を割るおそれのある農薬もみられたので、当該農薬の製造業者に対し、品質の保持等に関し、適正な措置をとるよう指導した。

また、農薬のラベル表示等に適正を欠くもの及び農薬以外の生産資材で農薬と誤解されやすい表示で販売されていたもの及び内容量が表示値以下のものなどがあり、これらについても嚴重な注意と指導を実施した。

なお、農薬検査所において、48年4月~49年3月の間に農薬の依頼検定を行なったものは11件(いずれも官公庁の依頼による。)であった。その中に不合格品が見られたが、これに対しては抜取検査と同様の処置と指導を行なった。

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48

年度までに農薬公定検査法として設定されたものは120件である。前報以降に公定検査法として農薬資材審議会農薬部会において審議され、昭和19年9月20日付農林省告示第883号をもって設定されたものは、つぎの7薬剤である。

E D D P乳剤, M T M C乳剤, D E P剤(粉剤の追加), P M P水和剤, キャプタン水和剤, フォルベント水和剤, ベンチオカーブ除草剤(乳剤)。

Ⅲ 調査・研究活動

(昭和48年4月1日~昭和19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や解説
- (4) その他の刊行物所載の報告・資料
- (5) 学会、研究会における報告・講演
- (6) 研究会における講演

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

○平野四蔵*他・鈴木塔介「応用比色分析I」213~215(共立出版)(1973年12月刊)

(2) 研究会などへの寄稿原著

○西内康浩：農薬製剤の放種淡水産動物に対する毒性 XII, XIII, XIV, XV, XVI, 水産増殖 19:225~231, 233~240, 20:59~67, 69~77, 137~142(1972)

○長谷川仁*・村松高明*・鈴木克宏*・渡辺佳一郎*・西内康浩：各種農薬のアサリにおよぼす影響について 水産増殖 20:143~146(1972)

○行本降子・小田雅晴：除草剤 propanil とカーバメート系殺虫剤の近接散布によるイネの薬害について 雑草研究 16:28~32(1973年)

(3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説や解説

○西内康浩：農薬の魚毒性とその評価について 今月の農薬 17(4):78~80, (5)72~74, (6)76~79, (7)79~81(1973)

○西内康浩：農薬の魚毒性について 技術と普及 10(7):82~86, (9):84~86, (10)84~86(1973)

○西内康浩：農薬の魚毒性の分類の表示とその基準 農耕と園芸 28(4):256~257(1973)

- 西内康浩：淡水産マキガイ類とその薬剤感受性 農薬通信 88：1～4（1973）
- 中村広明：農薬の作物残留と使用基準 植物防疫 27 10：397～401（1973）
- 川原哲城：有機塩素系殺虫剤の土壌における残留と消長 植物防疫 27 10 402～406（1973）
- 川原哲城：有機塩素系殺虫剤の残効と環境内の循環遺伝 10～17（1973）
- 田中昭吾：新たに追加された農薬の安全使用規制 家の光 5 184～185（1973）
- (4) その他の刊行物所載の報告・資料なし
- (5) 学会報告
- 日本植物病理学会
秋期関東部会（昭48.11 東京）
- 桜井 寿・島田徳治・吉田孝二：ポリオキシン耐性ナン黒斑病について（第3報）培地の性質の差異
日本植物生理学会
1973年度大会（昭48.4 東京）
- 行本峰子・石谷秋人・小田雅庸：イネにおけるアラントインについて1. 生育条件とアラントイン
日本土壌肥料学会
昭和48年度大会（昭48.10 仙台）
- 五十嵐美千代・嶽塚昭三*：土壌中におけるPCPメチルエーテルの分解
- (6) 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9報（第3属の相互分離） 第16回農薬研究会（昭48.8 東京）
- 岡田利承：ダイシストセンチウの孵化機構について 第45回昆虫生理談話会（昭48.6 東京）
- #### IV 技術連絡・指導
- (1) 資料による連絡・指導
- 新規登録農薬の安全使用基準（昭和48年8月15日現在）
- 昭和48年度主要病害虫（除草剤は主要作物）に適用のある登録農薬一覧表（昭和48年9月30日現在）
- 農薬の魚毒性分類一覧表（昭和49年1月1日現在）
- 農薬の毒性および魚毒性一覧表（昭和49年1月1日現在）
- 農薬の残留分析技術研修会 テキスト（昭和48年6月）
- 農薬残留分析者サーキュラー 10号（48年4月23日）
11号（48年8月13日）
12号（48年12月12日）
- (2) 打合せ会議などによる連絡・指導
主なものを挙るとつぎの通りである。
- 農蚕園芸局植物防疫課，厚生省食品化学課，環境庁土壌農薬課担当官と連絡会議（随時）
- 茶園・桑園関係除草剤生育調節剤試験成績検討会（植物調節剤研究協会）
- 茶試験研究打合せ会議（病虫害部会）（国立茶試）
- 農林水産航空事業合理化検討会（農蚕園芸局）
- 昭和48年度植物防疫地区協議会（地方農政局 6地区）
- 水稻，畑作，芝生関係，除草剤生育調節剤試験成績検討会
- そま花き関係除草剤生育調節剤試験成績検討会
- 農林省試験研究専門別総括検討会議（病虫害部門）（農業技術研究所）
- 農林水産航空事業新分野開発試験成績検討会（農林水産航空協会）
- 関東々山地域試験研究打合せ会議（病虫害部会）（農試環境部）
- 品質管理研究会（全農肥料農薬部）
- 林業用虫害病害防除薬剤，除草剤試験成績発表会（林業薬剤協会）
- 抗生物質および農薬の家畜および畜産物に対する影響研究に関する推進会議（農林水産技術会議事務局）
- 農薬残留量分析委員会
- 農薬安全対策委員会土壌残留専門委員会（植物調節剤研究協会）
- B T剤（*Bacillus thuringiensis*）研究会
- 農薬残留対策調査技術委員会（環境庁）
- 農薬残留対策調査事業試験成績検討会（環境庁）
- タバコ用農薬に関する打合せ会（日本専売公社）
- 技術委員会
同技術懇談会・農薬研究会（農薬工業会）
- 野菜病害虫，イネ樹枯れ現地検討会（日本植物防疫協会）
- みかん病害虫，落葉果樹病害虫，りんご病害虫防除格編成連絡会議（農蚕園芸局）
- 農薬散布法に関する試験成績検討会（日本植物防疫協会）
- 地方農政局植物防疫係長会議（農蚕園芸局）
- (3) 研修会などにおける講演および講義
- 鈴木照磨：農薬の安全使用 農林水産航空事業研修会（昭48.10）
- 鈴木照磨：農薬をめぐる諸問題 茨城県谷田部町空中散布協議会（昭48.10）
- 柏 司：農薬の現状と化学 農林省初級職員技術研修会（昭48.11）
- 吉田孝二：農薬の安全使用 農林省初級職員技術研修

- 会(昭48.11)
- 吉田孝二：最近の農薬の問題点について 日本専売公社技能向上訓練病害虫科研修(昭48.4.11)
 - 中村広明：農薬の残留毒性と危害防止について 愛媛県農薬危害防止研究集会(昭48.7)
 - 中村広明：農薬安全使用基準設定の使命と今後の病害虫防除のあり方 高知県きれいな野菜づくり農家大会(昭48.7)
 - 中村広明：農薬残留と安全使用上の問題点 全農昭和(4) 研修生の受入れ
- 48年度県連技術者(農薬)会議(昭48.12)
- 越中俊夫：農薬の基礎知識 林業改良指導員特技研修会(昭48.7)
 - 田中昭吾：都市近郊における農薬安全使用問題について 大阪府都市近郊における農薬安全使用問題総合研究会(昭48.9)
 - 鈴木啓介：農薬の登録と安全使用 長野県病害虫防除員特別研修会(昭49.2)

氏名	期間	事項	依頼者	場所
日本曹達 吉田功徳 ほか15名	48.5.30	農薬登録・検査状況	農薬原体 連絡協議会	農薬検査所
都道府県残留農薬分析技術 担当者 50名	48.6.10 ~6.16	農薬残留分析・調査等に必要 な分析技術 農薬残留分析に関連する知識の 習得	農林省 農蚕園芸局長	農林研修所 (財)残留農薬研究所 農薬検査所
福岡農試病害虫部 芳賀順子	48.9.25 ~12.24	農薬残留分析技術の習得	福岡県	農薬検査所 農薬残留検査課
都道府県発生子察職員 60名	48.10.24	農薬登録・検査状況	農林省 農蚕園芸局長	農薬検査所
神戸農林規格検査所 竹内光雄 ほか5名	49.2.1 ~2.14	昭和48年度 初級職員技術研 修(農芸化学専攻課程)農薬化 学の講義及び実験指導	農林省 農林研修所長	農薬検査所
東京都病害虫防除員 23名	49.2.5	農薬一般情勢	東京都経済局 農林緑政部	農薬検査所
農業共済組合連合会職員 30名	49.2.28	第4回農林省委託 東内防除技 術者養成講習会(農薬検査をと りまく諸問題)	全国農業共済協会	農薬検査所

(5) 検定用標準物質の頒布

このことについては、しばしば解説をくり返し、前号では、11ページに掲載している。その後、昭和48年度に、新たにつぎの農薬(ならびにその誘導体)を、残留農薬用標準品に加えた、合計53品目である。

キノキサリン系(キノメチオネート)

CYAP CYP CNA

MPP-スルホキソン PAP MPP-スルホン

サリチオン トリアジン PMP

α-CVP β-CVP

(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、視察・見学にらるう。

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ト的の用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、調査研究打合せなど広範にわたる。

視察・見学者はわが国における農薬の現状から相変らず多い。官庁、学校、府県、会社、協会関係者を中心とし海外からの来訪もある。

V 各課業務

化学課

1. 登録農薬および集取農薬の検査方法について

近年、登録見本検定法、集取農薬や分析依頼農薬の検査法、公定検査法にカスクロマトグラフ(GLC)や薄層クロマトグラフ(TLC)を用いることが多くなった。この場合に、化合物の分離条件が不統一で複雑になり、いささか煩瑣になったので、その単純化に努めている。

2. 農薬公定検査法について

農薬公定検定法として7農薬(11頁参照)が設定さ

れた。その中、キャブタン水和剤、フォルベント水和剤、ベンチオカーブ除草剤（乳剤）は、いずれも水素炎検出器付きガスクロマトグラフ（GLC-FID）を用いる方法であり、前2者は同一カラムを用いる方法である。ベンチオカーブの方法は初めてピーク高法を公定検査法に採用したものである。ピーク高法は半値巾法に比べて簡便迅速な良い測定方法であるが、すべての農薬に適用できるとはかぎらない。EDDP乳剤とMTMC乳剤はTLC法で単離したのち、比色法で定量するものである。EDDPのTLC単離-硫硝酸分解-モリブドバナド発色のパターンは、従来GLC法では分析しにくい有機りん剤に適用してきたものである。MTMCのTLC単離-アルカリ分解-パラニトロベンゼンジアゾニウムフルオルボレート発色のパターンはカーバメート系殺虫剤に適用してきたものである。PMP水和剤の比色分析法は、マラソン粉剤の公定検査法と類似したものである。DEP剤（粉剤）は公定検査法の設定されている乳剤、水和剤、水溶剤に追加されたものである。

3. 調査研究

①製品検査のシステム化：登録見本，集取農薬，分析依頼農薬など製品検査を能率よく行いたいので，分析方法に応じて農薬を体系的に分類整理することを検討している。

手始めとして，GLCで検査できる農薬をリストアップし，つぎにGLC操作条件を単純化することを検討している。これは将来，自動分析システムの導入，コンピューターシステムの導入を含みとしての調査である。

②農薬成分のTLCによる検査：農薬製品について④「農薬の系統分析」で開発されたTLC段階展開を適用すると，4回の展開に応じて，製品中の各成分が極性の小さい化合物から大きいものの順に分離されてくる。したがって，各展開ごとの薄層クロマトグラムを記録し保存しておけば，製品ロット，銘柄によって成分の一部に差があればTLC上のスポットの違いとして認識される。このことによって，製剤処方の変更，異物の混入，経時変化の大小などを判断する目安となる。

さらに，③「デンスitomーターを用いる農薬の分析」をこれに応用することによって定性分析から定量分析へと進みうる見込みである。

なお，このような考え方の検査を「農薬のパターン分析」と呼びたい。この発想は④「農薬の系統分析」から導かれたものである。

③デンスitomーターを用いる農薬の分析：前年に引きつづいて，適用する化合物の範囲を拡大すること，分析精度を上げるための条件の検討，分解率の分解生成物との関係などを調査続行している。

④農薬の系統分析：前年に引きつづいて，第4回の系統分析を検討している。さらに，対象農薬を100種類増やして同様の検討を行っている。この方法は，農薬の品質管理において有効成分だけでなく，農薬の安全性と関連の深い「その他成分」の管理に役立つ。たとえば，異物の混入，分解生成物の検討，農薬のパターン分析，作物，土壌，水などにおける農薬の複合残留の検討，その他応用の可能性が大きい。

⑤新剤形（粉粒剤）の物理性の検討：安息角の測定は昨年引きつづき検討した。

粉粒剤の粒度測定法を検討中。造粒方式の異なる各種粉粒剤を試料とし，ふるい分け方式ごとに条件を変え，測定結果が一致する条件を求めた。造粒方式としては混合-造粒，破砕-コーティング，造粒-コーティング：ふるい分け方式としては，手ふるいと機械ふるい（ロータノブ式，揺動式，電波式）を用いた。

⑥当所の排水について：物理的・化学的調査に加えて，生物的調査を行った。5倍にうすめた排水中で金魚を飼い，観察をつづけているが，数カ月の飼育では対照区の間金魚との間に差は認められなかった。なお，この調査に使用した排水は，各実験室の排水の最終溜めますから自動採水器により毎分1mlの割合で約2週間を要して採取したものである。

⑦農薬と火災について：前年に引きつづき調査中。消防関係からの情報入手，製造業者から原体の熱分解についての知見入手，原体の熱変化について，一定条件下の生成物の検討などを行っているが，分解物だけでなく化合物（重合物？）も得られている。

⑧農薬中の混在物の調査：前年に引きつづき，オルト位に塩素を有するフェノール化合物についてパラダイオキシンの有無を検討している。前年は2，4，5-T，2，4-PA，PCPのようにパラダイオキシンとは極性の異なる原体について行ったが，今年度はNIP，CNPのごとく溶解性，極性その他類似の化学的性質をもち，従来分離定量することが困難であった農薬について検討した。

ジチオカーバメート剤の原体および製剤についてETU（エチレンチオ尿素）の有無を調査している。方法としては，まずTLCを用いて一次スクリーニングを続行中であるが，疑いものについてはGLC法で確認定量する予定。（農薬残留検査課と協力）

⑨DCPA除草剤とカーバメート系農薬の近接散布による薬害：前年に引きつづき調査，とくに土壌中の変化（生物課と協力）。

5. 農薬分析法の研修指導

農林研修所の依頼を受けて，農林省主催初級職職員技

術研修コースの研修生8名に対し、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。

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

①ポリオキシン製剤：前年に引続いてポリオキシン原体中に含まれる副産物のうち、含量の多い硫酸アンモニウムがポリオキシン製剤の力価検定に及ぼす影響を調査した。ポリオキシンB及びDの力価検定には1000ppm、ポリオキシンLの力価検定には100ppm含まれても影響は認められず、また寒天培地中に100ppm添加しても検定菌の孢子発芽への影響はみられなかった。製剤の力価検定で混入する量は通常10ppm以下であり、原体副産物の硫酸アンモニウムによる力価検定への影響は認められないことを確認し、この件の検討を終了した。

②ジベレリン製剤：ジベレリン製剤の生物検定に供試する稲苗の品種は、従来「金南風」を使用していたが、検定精度を高めるため、ジベレリンA₁に対して感度のよい「矮稲C」について検討を行った。その結果、試料液のpH、緩衝液の濃度などの検定条件の影響は、ほとんど金南風の場合と同様で、検定値の安定性も劣らず、検定植物として適していることがわかった。（頁参照）

2. 生物農薬製剤の生物検定法について

①マツカレハ細胞質多角体病ウィルス製剤：前年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い、検定諸条件の検討を一応終了して成案を得た。（頁参照）この方法によって登録申請製剤の審査が行われ、登録された。害虫防除の微生物農薬の嚆矢である。しかしこの検定法の精度はまだ低く、今後改良していかねばならない。

②*Bacillus thuringiensis* 製剤：人工飼育のカイコを供試する力価検定法について検定条件の検討を行った。特に製剤については力価が低くあらわれ、また各社の製品によって菌株の系統が異なり、製剤化の方法もまちまちであるので、同一の検定方法で検定できるかどうか、更に細部にわたって検討が必要である。

3. 適用対象外の作物に対する薬害試験について

21種類の有機りん系殺虫剤及び18種類の殺菌剤について、前年に引続いてそ菜類、豆類に対する薬害検定試験を実施した。有機りん系殺虫剤のうち7種類の農薬と4作物につき13の組合せて薬害症状を認めた。また殺菌剤については4種類の農薬でそ菜類に薬害症状を認める場合があった。これらの結果は更に検討して報告する予定であるが、空中散布農薬の登録検査のための資料と

して参考にしている。

4. 薬剤耐性菌に関する調査研究について

抗生物質製剤に対する耐性菌の問題については、実験室内での研究結果から、十分検討しておかねばならない課題として、利用開発の当初から取上げ、調査研究してきたところであるが、最近、実際圃場においても、2～3の殺菌剤に対して耐性菌の出現が認められ、実用上の問題としても注目されるようになった。

本年度はカスガマイシン耐性イネいもち病菌について、他の抗生物質プラストサイジンS、ポリオキシンDに対する感受性を菌糸の伸長を指標として調査した。結果は3薬剤間に交叉耐性があることが認められた。またポリオキシン耐性ナン黒斑病菌について、その培地上の性質、病原性を調査した。耐性菌でも菌株によってそれぞれ性質が異なり、同一菌株でも継代培養の条件を異にすると培地上の性質が異なってくる結果を得た。薬剤耐性の高低と病原性の強弱との間には相関は認められなかった。

5. 生物的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ツマグロヨコバイ、ウンカ類の大量飼育法の検討。
- ②ニセナミハダニの薬剤感受性に及ぼす環境条件の影響。特に寄主植物の栄養条件の影響。
- ③ダイズシストセンチュウのふ化に関する研究。
 - i) 均一な薬剤試験供試虫（2令幼虫）を得るためのふ化処理法。
 - ii) 卵内活性物質及び線虫のふ化生理について。
- ④人工降雨装置を用いての農薬の耐雨性検定。
- ⑤カーバメート系殺虫剤のイネ苗の生理に及ぼす影響。特にDOPA分解酵素に及ぼす影響。
- ⑥イネのN代謝に及ぼす農薬の影響。

6. 登録農薬の適用に関する資料の作成について

農薬使用の安全と指導をはかるため、前年に引続いて主要病害虫（除草剤は主要作物）に適用のある登録農薬一覧表を9月30日現在で作成し、資料として配布した。内容としては、昨年度の一覧表に1年間の新規登録農薬及び適用が拡大された農薬を加え、安全使用基準設定及び再登録時の毒性審査から使用できなくなった農薬を削除し、更に沖縄復帰に伴って登録された農薬の適用を整理してパイナップル、さとうきびの病害虫の適用表を作成し、追加したものである。また、8月15日現在で、新規化合物製剤の適用一覧表を作成し、関係機関に配布した。

これらの資料は、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において、参考資料として利用された。

農薬残留検査課

1. 農薬の安全性評価と残留性の検討結果の周知

昭和46年1月14日に改正施行された「農薬取締法」に対応して、ここ数年来種々の施策が講じられてきたが、今年度はその総仕上げの時期であった。(詳しくは頁参照) 新農薬の登録申請は勿論、昭和48年1月14日以降は再登録申請についても必要な資料の提出を求めて安全性評価を受けた上で、残留性の検討をおこない、使用時期や使用回数等の制限等を付すことになったが、既に広く使われている農薬の使用条件の変更をより早く使用者に伝達する方法が必要になってきた。農林省が今年から編集することになった「登録農薬適正使用総覧」に正確な原稿を提供すると共に、同内容の情報は各作物毎の防除暦編成連絡会議の資料として配布したり、随時追補資料を県担当課に送付するなどの方策をとった。なお今年度内に安全性の評価を受けて再登録された農薬数は53、新しい農薬は9化合物が登録された。

2. 残留基準と安全使用基準の設定

昭和48年12月21日厚生省告示第332号及び第333号によって、新しくキャブタン、ジメトエート、DDVP、PAPの4農薬とこまつな、しゅんぎく、すいか、まくわり、ねぎ、たまねぎ、にんじん、おうとう、はなやさい、バセリ、アスパラガス、セルリー、メロン、西洋なしの14作物が加わって22農薬43作物に残留基準が設定された。農林省は49年1月21日付で、これら残留基準の設定された農薬が基準値を越えて残留する作物を生産することのないように「農薬残留に関する安全使用基準」を定めて公表した。これらの基準設定までの資料の整備から省内外の関係機関との協議に当課も参画した。

3. 残留実態の解析的研究

①本年度からは施設栽培作物の残留実態に重点をおいて、その解析的研究を進めることとし従来の知見に加えて、いちごにおける殺菌剤(キノキサリン系水和剤、キャブタン水和剤など)の場合を検討した。

②水稻に散布したNACの玄米及びむらにおける残留の消長を調査した。

4. 農薬残留分析法の研究

①液体クロマトグラフィーによる農薬の残留分析法を開発する手はじめとして、カーバメート系殺虫剤について検討した。ガスクロマトグラフィーの困難な農薬や代謝物について検討をはじめた。

②金属の分析におけるオキシロポーログラフィー、交流ポーログラフィー及び原子吸光度法の比較研究を実施し、それぞれの機器の特性を検討した。

③抗生物質の残留分析に必要な生物検定法の諸条件を

検討した。

5. 農薬分析技術研修会

農蚕園芸局主催の県農薬分析担当者に対する技術研修会は昨年に引き続き、農林研修所に48都道府県の代表1名ずつが全員宿泊して昭和48年6月11日から16日にわたって実施された。形式は昨年と同様で、実験には当所に通勤することとし、農薬工場の見学もあって独特な研修となったが、受講者層が広がってきたので、今後はその対応策が必要となる。

6. 個人研修の受け入れ

残留分析技術の習得を希望する公的機関からの個人研修の受け入れは、本年度中には福岡県及び(社)日本穀物検定協会の職員1名ずつに対して実施した。

7. 農薬残留安全確認調査事業

農林省では48年度から新しく本事業を開始したが、これは残留基準の設定された農薬が基準値を越えて残留する作物が出荷されることのないように県がモニタリングをするための「追跡調査」と、県の特産物に対する残留農薬を測定するための「特殊調査」とが含まれる。特に後者については技術的にも新しい問題に対処しなければならぬので当課としてはこの事業のために全面的な技術協力をする事になった。

8. 環境庁の残留対策事業への参加

環境庁は農薬残留対策事業として本年度は14農薬22作物152組合せについて実施したが、当課は昨年同様必要に応じて担当各県或は担当団体の分析のチェックを行うこととなった。

技術調査室

1. 土壌残留調査について

47年度と同じ体制で行った。

試験方法については、47年度において問題となったならしの方法を明確に記載し、誤りのないように訂正したほか特に変更はなかった。

土壌残留調査の体制が整備されるとともに、モデル試験と圃場試験の関連性、土壌中の農薬の代謝について調査研究を開始した。

2. 水中の農薬に関する調査研究

水中の農薬の分析法、分解および運命の解明についても調査研究を開始した。TPN、 α -ナフタリン酢酸について検討を行っている。

3. 防虫防菌袋中の農薬についての調査

前年に引きつづき、防虫防菌袋中の農薬に対してガスクロマトグラフ法、薄層クロマトグラフ法、原子吸光度法などを応用して、未知成分の系統的検出法を検討した。その結果、市販の防虫防菌袋より、MEP、TPN、銅などが検出された。(頁参照)。

VI 各委員会業務

農薬情報処理近代化委員会

1. 研修について

昨年は産業能率短大の入門コースに2名参加したが、今年度は同短大の入門コースに4名、システム設計(基礎)コースに6名参加し、これにより電子計算機の知識を有する職員が次第に増加した。49年度はシステムエンジニアコース、マネジメントコースの研修を計画している。

2. 農薬登録申請書等のマイクロ化について

農薬検査所においては農薬取締法施行以来の農薬登録及び関係資料が保管されているが、その資料の増加に伴って保管場所の余裕が次第になくなった。しかも今後予想される登録関係資料の増加を予測して、資料をマイクロフィルムに撮影して、保管し、必要に応じて拡大または複写により利用することになった。今年度はこの予算が認められ、マイクロ化を実施した。すなわち、カメラとして富士写真フィルム(株)のミニコビーD5Nを購入し、16mmのロールフィルムで約15万コマ(フィルム74本分、登録申請書6,661件)の撮影を完了した。撮影したフィルムはマスターフィルムとして厳重に保管し、その写しのフィルムを作成してこれを1件ごとにジャケ

ットホルダーに入れ、フィニッシュスタイルとし、リーダープリンターQ4B(富士写真フィルム製)を用いて拡大、複写することとした。この事業は49年度以降も続行する。

3. 農薬情報検索システムの開発について

このシステムは49年度より実施することになり、今年度はその実施計画の立案、準備を行なった。これについてはページを参照されたい。

ラジオアイソトープ委員会

従来の基礎的な研修、設備、備品の整備を行うとともに今年度は実験を進めた。

火災、浸水等の災害に備えるため、核燃料物質等の貯蔵取扱届(都条例第59条施行規則第9号による)を北多摩中央消防署に提出した。放医研の防護課程に1名が研修に行ったほか、RIを使用したTPN(chlorothalonil, ダコニール)の光分解実験習得のため農技研で1名が研修を受けた。液体シンチレーションカウンターのサンプル調整用として、自動試料燃焼装置を購入したほか、実験の進行に伴いガラス器具、試薬、試料等の購入整備をした。

^{14}C ラベルのNAC(Carbaryl)を用いて製剤分析、残留分析の分析条件の妥当性を検討確認中である。

Actiuitils ob Stotien in 1973(Ahyil. 1973~Maych 1974)

I Organization, personal affairs and finance.

STAFF	Number of Personnel
	1973
Director	1
Section of General Administration	8
Branch of General Affairs	
Branch of Personnel management	
Branch of Finance and Accounting	
Branch of Facilities	
Section of Chemistry	12
1st Laboratory	
2nd Laboratory	
3rd Laboratory	
4th Laboratory	
Section of Biology	11
Phytopathological Laboratory	
Entomological Laboratory	
Plant Physiological Laboratory	
Biological Pesticide 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	6
Branch of Registration and Information	
Laboratory of Enviromental Pollution Surveying	
Laboratory of Agricultural Material Surveying	
Laboratory of Phytotoxicity	
Laboratory of Livestock and Poultry Pollution Surveying	
Total	52

REAL ESTATE

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

BUDGET

1973	¥ 234,666,000
------	---------------

II . Registration and inspection of agricultural chemicals

	Number of chemicals
Total of the newly registered chemicals	
(Oct, 1972~Sept, 1973)	584
Insecticide	335
Fungicide	103
Mixture of insecticide and fungicide	53
Herbicide	63
Plant growth regulator and others	30
Samples collected from market	
(Jan,~Dec, 1973)	795

III . Establishment of official testing method.

Submitted to the Committee of Agricultural Chemicals on Mar, 1973		
EDDP	fungicide	Chemical assay
Captafol	fungicide	Chemical assay
Folpet	fungicide	Chemical assay
MTMC	insecticide	Chemical assay
Trichlorfon	insecticide	Chemical assay
PMP	insecticide	Chemical assay
Benthiocarb	herbicide	Chemical assay

IV . Research Activities.

PUBLICATION

Bulletin of the Agricultural Chemicals Inspection Station No.13	October, 1973.
---	----------------

スルフェン酸系水和剤(ジクロフルアニド, ユーパレン) のガスクロマトグラフィーによる分析

柘植 茂晃・榛沢 忠夫*・鈴木 啓介・柏 司

スルフェン酸系水和剤 (N' -ジクロルフルオルメチルチオ- N , N -ジメチル- N' -フェニルスルファミド) は、園芸用殺菌剤として広範に用いられている。

登録見本検査法では、有効成分をナトリウムメチラートで分解し、遊離した塩素イオンをフォルハルト法で測定しているが、実験操作が煩雑な上、不純物中の塩素を測り込む恐れがあった。

そこで著者らは、簡便迅速なガスクロマトグラフィーによる定量分析について検討した。

試薬および装置

ジクロフルアニド標準品：アセトンを用いて再結晶した。(m.p. 112°C)

内標準物質： β -ナフテルフェニルケトン。(β-NPK) 試薬特級。

内標準溶液： β -NPK 1000 mgを、100 mlのメスフラスコに正確に秤りとり、アセトンで定容とした。

ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器(FID)つきガスクロマトグラフ。島津GC-6A型。

自動試料導入装置：島津AOC-6型。

デジタルインテグレータ：島津ITG-2A型。

分離管：内径3 mm, 長さ1 m, ポロシリケートガラスカラム。

充てん剤：シリコンSP2401-3%/ガスクロムQ(80~100メッシュ)

分 析 法

1. 検量線の作成

ジクロフルアニド標準品を、30~150mgの範囲で5点それぞれ容量2.5 mlの共せん三角フラスコに正確に秤りとり、これらに内標準溶液5 mlを正確に加え、さらにアセトンで全量を約1.5 mlに調節し、よく振り混ぜたのち、

その2 μ lをガスクロマトグラフィーに供した。ジクロフルアニドおよび β -NPKのピーク面積をデジタルインテグレータより求めてピーク面積比を算出し、ジクロフルアニドに対する検量線を作成した。

ガスクロマトグラフ操作条件。

分離管温度	: 190°C
試料気化室温度	: 220°C
キャリアーガス圧力	: 窒素0.6 kg/cm ²
水素ガス圧力	: 1.0 kg/cm ²
空気圧力	: 0.5 kg/cm ²
感 度	: 10 M Ω , 0.08 V

2. 水和剤の分析

ジクロフルアニド約80 mgを含む試料を、容量2.5 mlの共せん三角フラスコに正確に秤りとり、内標準溶液5 mlを正確に加え、さらにアセトンで全量を約1.5 mlに調節し、よく振り混ぜたのち放置し、上澄液2 μ lをガスクロマトグラフィーに供した。以下、検量線の作成の場合と同様ピーク面積比を求め、試料中のジクロフルアニド量を検量線より求め、試料秤量値で除して百分率を算出した。

結果および考察

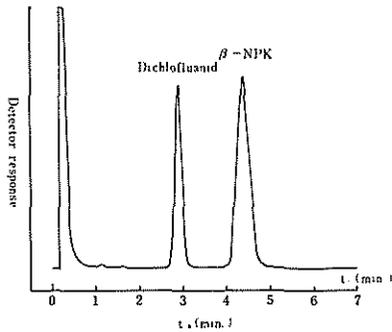
1. 充てん剤の検討

シリコンSE52/クロモソルブQ(AW-DMCS), シリコンDC-QF1・シリコンOV17/クロモソルブW(AW), シリコンSP2401/ガスクロムQで検討した結果、シリコンSP2401/ガスクロムQが、もっとも良好であった。

2. 内標準物質の検討

内標準物質として、 β -NPK, ジブチルフタレート(DBP), ジシクロヘキシルフタレート(DCHP)などについて検討した。ジクロフルアニドの保持時間2.9分の場合、 β -NPKは4.4分, DBPは2.1分, DCHPは10.8分であった。DBPは製剤中の不純物によるピークと重なり, DCHPは保持時間が長過ぎたので、 β -N

* 日本特殊農薬製造株式会社 農薬研究所



第1図 シクロフルアニド水和剤のガスクロマトグラム
Fig. 1. GLC pattern of dichlofluanid in a wettable powder

PKを用いた。第1図にガスクロマトグラムを示した。

3. 水和剤からの回収率

純度92.6%の原体を用い、水和剤の一処方例に従って調製した試料を用いて回収率を求めた結果、99.6%であった。

4. 分析法の比較

同一水和剤を本法と登録見本検査法(フォルハルト法)で分析した。結果を第1表に示した。

以上、本法は簡便迅速に定量でき精度も良いので、製剤の品質管理分析として適切と考えられる。

第1表 本法と登録見本検査法との比較
Table 1. Analytical results (% found) of dichlofluanid in a wettable powder by the proposed and Volhard's methods

Detn.	The proposed method	Volhard's method
1	50.2	51.7
2	50.9	51.3
3	50.0	51.7
4	50.3	51.7
5	50.4	51.3
Av.	50.4	51.5
Std dev.	0.34	0.23

要 旨

スルフェン酸系水和剤中のシクロフルアニドを、自動試料導入装置付FIDガスクロマトグラフィーで定量した。充てん剤にシリコンSP2401-3%/ガスクロムQを、内標準物質に β -NPKを用いた。調製水和剤の回収率は99.6%、市販水和剤による本法の分析精度は、標準偏差0.34であった。

Summary

Gas-Liquid Chromatographic Determination of Dichlofluanid Fungicide (Euparen) in Wettable Powders

By Shigeaki Tsuge, Tadao Hanzawa, Keisuke SUZUKI and Tsukasa KASHIWA

A simple and rapid gas-liquid chromatographic method was proposed for the quantitative determination of dichlofluanid in wettable powders.

The sample was extracted with acetone solution containing β -naphthylphenylketone as an internal standard and was injected into a gas chromatograph equipped with a hydrogen flame ionization

detector (FID) and a SP-2401/Gas-chromQ column.

The recovery of dichlofluanid in a laboratory-prepared sample was 99.6% and the standard deviation through the whole method was 0.34%.

This method is adopted as official testing methods of Japan.

防虫防菌袋中の農薬の分析法

鈴木重夫・関口義兼・鈴木啓介・越中俊夫・柏 司

果樹とくに、りんご、なしなどの栽培における病害虫の防除法のなかで、いわゆる「袋がけ」の防除法は近年省力化が急速に進むなかでも、なお有力な方法の一つとされている。そして、さらに「袋がけ」の効果を増すために農薬を塗布した袋が防虫防菌袋として果樹栽培地帯で広く使用されている。

この防虫防菌袋は現状では農薬取締法の対象外である。しかし農薬を原料とした防除資材として使用されるので、その製造および使用実態とともに使用農薬の種類および量を十分把握する必要がある。

防虫防菌袋中の農薬の分析法は現在まで報告されていない。そこで著者らは農薬の系統分析法¹⁾を応用して防虫防菌袋中の農薬を分離定量することを試み、一応の成果が得られたので報告する。

実験材料と装置

防虫防菌袋：実験に供した防虫防菌袋は、青森県りんご試験場から6種類、長野県庁から2種類、兵庫県庁から3種類それぞれ送付を受けたもの、および小平市の農家から提供された1種類の合計12種類である。

ヘキサン、ベンゼン、アセトンなど：一級品を蒸留。

シリカプレート：メルク社製Kieselgel HF 254 40μに水100 mlを加えたものをガラス板上に0.5 mmの厚さに広げる。自然乾燥したのち110℃で2時間加熱。

発色液Ⅰ：エタノールに水酸化カリウムを飽和した溶液。

発色液Ⅱ：0.5% P-ニトロベンゼンジアゾニウム・フルオロボレート-アセトン溶液（使用のつど調製する。）

紫外線照射器：中心波長254 nmのもの

ガスクロマトグラフ：ECD付日本電子製、GC-1100型。

原子吸光度計：日立製303形。

結果と考察

1 TLC-GC法

1.1 操作法

防虫防菌袋を1cm角の小片に切り、よく混ぜその3gを300 ml 共せん三角フラスコに入れアセトン-ヘキサン

(1:1)混合液100 mlを加えたのち、よく振とうし一夜放置する。抽出液を傾斜によって別の200 ml三角フラスコに移し、残渣はアセトン-ヘキサン50 mlで洗浄しその洗液を最初の抽出液に加える。抽出液を40℃以下の水浴上でロータリエバポレーターを用い50 mlに濃縮したのち-5℃で1時間冷し、沈でんしたパラフィンなどを濾紙(Na 2)を用いて濾過する。濾液はさらに20 mlに濃縮したのち-5℃で冷し沈でんしたパラフィンなどを濾過する。この操作をくり返してパラフィンなどを除去し、抽出液を約1 mlに濃縮し試料溶液とする。

ついでシリカプレートの両端に指標農薬¹⁾としてDCPM、ジクロロンおよびトリエタジンと、試料溶液の数滴を別々に添加し、シリカプレートの中央部に残りの試料溶液全量を帯状に添加する。シリカプレートを風乾したのち、ヘキサン-ベンゼン(7:3)で2回、アセトン-ベンゼン(1:39)で1回展開する。展開は段階展開法で15 cm行なり。展開後プレートを紫外線照射器で照射し、DCPMのスポットより上部(第一層)、DCPMとジクロロンとの間の部分(第二層)、ジクロロンとトリエタジンの間の部分(第三層)、トリエタジンより下部(第四、五、六層)のシリカを別々にかきとりアセトンで溶出する。全量をそれぞれ50 mlとし、GC用の試料溶液とする。別にシリカプレートの端に添付した試料溶液のクロマトグラムに発色液Ⅰをスプレーし数分後、発色液Ⅱをスプレーする。(トリエタジンより下部に赤色ないし橙色が認められたときはカーバメート剤が存在する。)

上記のGC用の試料溶液を数倍に希釈して、第二図に記したガスクロマトグラフ条件のもとでガスクロマトグラフに注入する。記録されたピークの保持時間を文献値^{2,3)}および第1表に示された値と比較して試料溶液中の農薬を同定する。またピークの高さを、同定された農薬の既知濃度の溶液を用いて得られたピークの高さと比較して、農薬量を求め、防虫防菌袋中の農薬量を算出する。防虫防菌袋中にカーバメート剤の存在が認められたときは、TFA処理⁴⁾を行なったのち、上記と同様にガスクロマトグラフに注入し農薬を同定し、農薬量を求める。

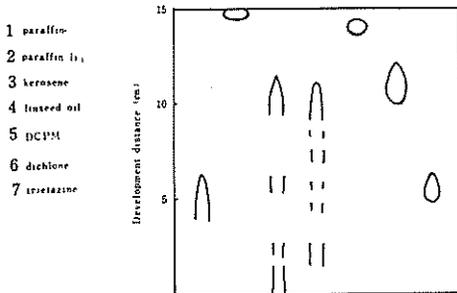
1.2 防虫防菌袋からの農薬の抽出

防虫防菌袋にはパラフィンなどを処理したものが大部分を占めており、その量は紙重量に対して10~30%となっている。分析操作を妨害するパラフィンなどを

きるだけ抽出せずに農薬を抽出する目的で抽出溶媒としてエタノールを用いたが、満足した結果が得られなかった。そこで防虫防菌袋から農薬を十分抽出したのち、1.3の方法によってパラフィンなどを除去することとし、アセトン-ヘキサン(1:1)混合液を抽出溶媒とした。

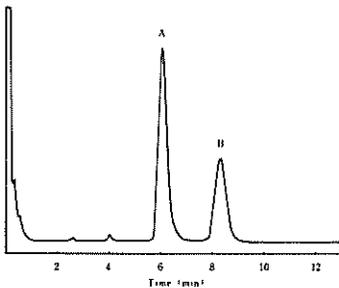
1.3 抽出液からパラフィンなどの除去

1, 2によって抽出された溶液の中には、パラフィンなどが多量に混在し、抽出溶媒を濃縮してシリカプレートに添付する際、パラフィンなどが固化して添付することができない。防虫防菌袋中に混在すると思われるパラフィン、乾性油などを分離し除去する目的で薄層クロマトグラフィーを試みたが第1図に示すように、テイリ



第1図 パラフィン類、乾性油の薄層クロマトグラフィー
Fig. 1. Thin-layer chromatograms of paraffins and oils

Condition: developed twice with hexane-benzene(7:3) and once with acetone-benzene(1:39)
DCPM, dichlone and trietazine: markers



第2図 小平市農家から提供された防虫防菌袋中の農薬のガスクロマトグラム

Fig. 2. Chromatogram of pesticides in a paper bag from a farmer in Kodaira city.
GC: A Japan Electric CO., 1100 instrument equipped with an electron capture detector (63Ni Source) was used with 1.5m X 3mm i.d. glass columns packed with 2% Silicone OV-17 on 60-80 mesh Chromosorb G (AW-DMCS). Nitrogen flow rate was adjusted so as to make the retention time of aldrin 6 min. The column was held at 200°C, with the injection and detector heater at 250°C
A: TPN B: fenitrothion

ングが著しく、満足な結果が得られなかった。

そこでパラフィンなどを分離するため、本法では冷凍分離法⁵⁾を用いた。1.1の方法にしたがって得られた代表的なクロマトグラムを第2図に示す。

1.4 各種農薬の分割

防虫防菌袋中に「どのような農薬が、どの程度混入されているか」という実態を明らかにするために、著者らは系統分析法^{1, 2, 3, 4)}を適用した。すなわちこの方法によって有機塩素剤は第一、二属、有機りん剤はおもに第二、三属、captan, captafol およびカーバメートは第四属以下というように農薬を分割することができ防虫防菌袋中の未知な農薬を同定しやすくなる。有機りん剤のなかには属がきめられていないものが多いので¹⁾、これらの属およびガスクロマトグラフィーにおける保持時間を測定した結果を第1表に掲げる。

第1表 有機りん剤の属、およびガスクロマトグラフィーにおける保持時間

Table 1. The Division and Retention Time of Organophosphorus Pesticides

No	Pesticides	Division ¹⁾	t _R (min) ^{a)}
1	fenitrothion	3	8.6
2	cidial	3	14.0
3	CYP	3	1.4
4	malathion	3	8.8
5	diazinon	3	3.5

a) Conditions were the same as in Fig. 2.

1.5 回収率

本法は多量のパラフィンなど除去のため冷凍分離法を数回くり返すので、試料中の農薬の大きな損失が考えられる。パラフィン処理をした無農薬袋に fenitrothion, TPN をそれぞれ 50 ppm, 25 ppm 添加して、1.1の方法にしたがって回収率を測定した。回収率は fenitrothion, 86%; TPN, 81%であった。

2 原子吸光度法

2.1 操作法

防虫防菌袋1枚を、たてに四折りとシガラス棒の先端に付けたニクロム線で巻き、袋の下端に点火する。燃焼後静かに灰(黒色)をルツボに落とし、ニクロム線に付着している灰を羽根を用いてルツボへ掃き込む。電気炉(500°C)に約2時間加熱し白色となるまで灰化をつづける。放冷後1N-塩酸溶液2.5mlを加えてかきまぜる。濾紙(Na 2)で濾過し最初の濾液約5mlは捨て濾液約20mlを共せん三角フラスコにとり試料溶液とする。

原子吸光度計で別に調製した銅標準溶液とともに、原子吸光度測定⁶⁾を行ない、それぞれ吸光度を求め作成した検量線から銅濃度を求める。

3 応用例

3.1 防虫防菌袋中の農薬

本法を防虫防菌袋の分析に応用した結果、青森県りんご試験場から入手した試料のうち、3種は fenitrothion のみ、1種が fenitrothion と銅、残りの1種は銅のみを検出した。長野県庁からの試料は fenitrothion と銅が検出され、銅が防虫防菌袋1枚あたり7.4mg混入されていた。兵庫県庁からの3種は、昭和46年法律改正以前の古い試料のため、いずれも DDT が検出されその量は1枚あたり5mgであった。また、小平市の農家から提供された1種類の試料には fenitrothion と TPN が検出され、1枚あたりそれぞれ4mg、5mgが混入していることが明らかになった。

3.2 「袋がけ」による防虫防菌袋中の農薬の消失

3.1で使用した小平市の農家の試料と同じもので、なしの被袋栽培に使用したものが得られたので、被袋栽培による防虫防菌袋中の農薬の消失を調べた。その結果、fenitrothion、TPNとも約50%が消失することが明らかとなった。このうち大部分は分解消失したものと考へられるが、かなりの量が、なしに移行したと推察される。

以上のように、防虫防菌袋中の農薬の分析法に系統分析法を適用し、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーでは分析が困難な金属を含む農薬については、原子吸光度法を用いた。ここでは原子吸光度法で銅のみを対象としたが、このように2つの方法を併用することによって防虫防菌袋中のほとんどの農薬は同定、定量することができる。

今後は本法を用いて、市販の防虫防菌袋の実態調査をするとともに、被袋栽培中の農薬がどの程度果実に移行するかについても試験を行なっていきたい。

要 旨

- 1) 防虫防菌袋中の農薬を、TLC-GC法で系統的に分離、定量する方法を検討した。すなわち、有機塩素剤、有機りん剤、カーバメート剤をTLCで大別したのち、GCで同定、定量した。
- 2) 分析操作を妨害する防虫防菌袋中のパラフィンなどを除去するために冷凍分離法を採用し良好な結果が得られた。
- 3) 防虫防菌袋中の銅剤の定量に原子吸光度法を検討した。
- 4) 上記TLC-GC法、原子吸光度法を市販の防虫防菌袋中の農薬の分析に応用した。

文 献

- 1) 鈴木啓介・永吉秀光・柏 司：本誌 11：17~24, 1971
- 2) K. Suzuki, H. Nagayoshi, T. Kashiwa: Agr. Biol. Chem., 38(2), 279~285, 1974
- 3) K. Suzuki, H. Nagayoshi, T. Kashiwa: Agr. Biol. Chem., 38(8), 1433~1442, 1974
- 4) K. Suzuki, H. Nagayoshi, T. Kashiwa: Agr. Biol. Chem., 37(9), 2181~2184, 1973
- 5) M. J. DeFaubert Maunder, H. Egan, E. W. Godly, E. W. Hammond, J. Roburn, J. Thomson: Analyst, 89, 168, 1964
- 6) 日本分析化学協会：公害分析指針 7, P. 51~67, 1972年, (共立出版)

Summary

Determination of Pesticides in Pesticide
Impregnated Paper Bagsby SHIGEO SUZUKI, YOSHIKANE SEKIGUSHI, KEISUKE
SUZUKI, TOSHIO ETCHU and TSUKASA KASHIWA,

- 1) The systematic separation and determination of pesticides in Pesticide impregnated paper bags, which were made of paper impregnated with some kinds of pesticides for wrapping fruits on trees, were conducted. The pesticides were divided into 4 groups by thin-layer chromatography. Organochlorine pesticides were in the first and second groups, organophosphorus pesticides in the second and third groups, captafol, captan and carbamates in the fourth group. Individual pesticide in each group was identified by gas chromatography.
- 2) A low temperature cleanup procedure was developed to separate pesticides from paraffins and oils impregnated in the bags.
- 3) A method for atomic-absorption spectrophotometry of copper fungicides in a bag was proposed.
- 4) All the proposed analytical methods were applied to identification and determination of pesticide in marketed bags.

カーバメート系殺虫剤の微量分析に関する研究

第4報 野菜中のNAC(Corbaryl, 1-naphthyl N-methyl carbamate)

石井 康雄・柘植真菜子・中村 広明

カーバメート系殺虫剤のガスクロマトグラフィーによる残留分析法にはいくつかの実施例がある。高瀬ら¹⁾は玄米中のPHC(o-isopropoxyphenyl N-methyl carbamate)の残留分析に2,4-ジニトロフルオロベンゼンを用いる方法を応用し、また金沢ら²⁾は無水トリフルオロ酢酸を用いる方法で玄米中のMTMC(m-tolyl N-methyl carbamate)の残留分析を行なっている。筆者らは、前報³⁾において、無水モノクロル酢酸によるNACの残留分析法を報告した。前報では主としてモノクロルアセチル化反応の条件について検討したが、ガスクロマトグラフィーの条件や精製操作になお改良の余地があったのでこれらの点に改良を加えると共に圃場においてNAC製剤を散布した試料について分析方法を検討して作物中に残留するNACの実態についていくつかの知見を得たので報告する。

実 験

1. 実験材料

1.1 試 薬

ジクロルメタン, n-ヘキサン, メタノール: 試薬特級品を全ガラス製の蒸留器で蒸留した。(和光純薬, 国産化学製)

アセトン, ベンゼン: 残留農薬分析用溶媒(和光純薬, 関東化学製)

凝集剤: 塩化アンモニウム10gと85%りん酸25gとを水に溶かして1ℓとした。

酸化剤: 硫酸セリウム(Ce(SO₄)₂)20mgを4N硫酸20mlに溶かす。使用のつど新しく調製する。

無水モノクロル酢酸: 残留農薬分析用試薬(和光純薬製)

カラムクロマトグラフィー充填剤: フロリジルPR 10g(Florida社製, 米国)60~100メッシュ

カラムクロマトグラフィー溶媒: n-ヘキサンとジクロルメタンとの等容量混合溶媒

中性洗剤: スーパーティール(シェル化学製)

NAC純品: NAC工業用原体をアセトンに溶かし、少量の活性炭で脱色後、アセトンから再結晶

を繰返して精製した。m. p. 112°C

1.2 器具および装置

クロマトグラフィー用ガラスカラム: 内径15mm, 長さ300mm, コノク付

桐山ロート: 桐山SU-95, No. GF2×95mm ガラス繊維製濾紙を使用

ミキサー: ナショナルMX-20型

ホモジナイザー: ポリロン超高速ホモジナイザー(Kinematica社製, スイス)

分液ロート振とう機: KM式万能シェーカー(イワキ)

ロータリーエバポレーター: Büch E L型(Büch社, スイス)

ガスクロマトグラフ: 日本電子JGC-1100型, EOD(⁶³Ni, 15mCi)

2. 分析操作

2.1.1 検量線の作成

NACの1ppmメタノール溶液を調製し、その1, 2, 3, 4mlを100ml容のナス型フラスコに採り、各々にN/10水酸化ナトリウムメタノール溶液2mlを加え、よく混和して室温で10分間放置する。次にロータリーエバポレーターでメタノールを留去し、フラスコ内の残留物をN/4水酸化ナトリウム溶液15mlを加えて溶解させ、その10mlを50mlの分液ロートにとる。さらに、2%無水モノクロル酢酸ベンゼン溶液10mlを加え正確に1分間振とうする。分液後ベンゼン層を水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、標準溶液とする。この液を1~5μlガスクロマトグラフに注入して得られたピークを半値幅法で面積を測定し、検量線を作成する。

2.1.2 ガスクロマトグラフの条件

機 種: 日本電子JGC-1100

分離管: 3% Silicon OV-225/Gas Chrom Q(80~100メッシュ)内径3mm, 長さ2m
ガラスカラム

温 度: 試料注入口; 240°C, 分離管; 185°C,
検出器; 275°C

キャリアーガス: N₂ 60ml/分

記録紙送り速度: 10mm/分

検出器: ECD(⁶³Ni, 15mCi)

2.2.1 分析操作(きゅうり, トマト, レタスの場合)

試料の可食部約1kgをミキサーで細断磨砕し, その50gを500mlのトルビーカーにとり, メタノール200mlを加え, ホモジナイザーで5分間高速で攪拌抽出する。抽出液を桐山ロートを用いてろ過し, 炉紙上の残留物を集め, もとのビーカーにもどし, メタノール200mlを加えて, 上記の操作を繰返す。炉紙上の残留物を少量のメタノールで洗浄し, 炉液と洗液を合せ, 40℃以下で約50mlまで減圧で濃縮する。予め, 10%塩化アンモニウム溶液100mlの入っている300mlの分液ロートに, 濃縮液を移し, フラスコ内を100mlの水と少量のメタノールで洗い, さらに50mlのジクロロメタンで洗浄し, 洗液を上記の分液ロートに移し, 3分間振とうする。ジクロロメタン層を200mlのナス型フラスコに移し, さらに2回50mlずつのジクロロメタンで抽出し, 抽出液を合せ40℃以下で濃縮乾固する。

フラスコ内の残留物を10~20mlのアセトンに溶解させ, さらに, 凝集剤100mlを加え, よく混和し, 室温で30分間放置する。300mlの三角フラスコへ炉過(東洋炉紙No.5C), フラスコ内および炉紙上の残留物を少量の10%アセトン水溶液で洗い, 炉液と洗液を合せ, さらに, 酸化剤20mlを加えよく混和し, 室温で15分間放置後, 東洋炉紙No.5Cで300mlの分液ロートへろ過する。フラスコ内およびろ紙上の残留物を少量の10%アセトン水溶液で洗浄し, 炉液と洗液を合せ, これにジクロロメタン50mlを加えて3分間振とう抽出する。さらに2回上記の抽出操作を繰返し, ジクロロメタン層

を合せ, 無水硫酸ナトリウムで脱水し, ジクロロメタン溶液を40℃以下で濃縮乾固する。フラスコ内の残留物を少量のクロマトグラフィー用溶媒に溶かし, カラムクロマトグラフィーを行う。

80~200mlの溶出区分を採取して, 蒸発乾固させ, 残留物を5mlのメタノールに溶かし, N/10水酸化ナトリウム・メタノール溶液2mlを加え, 室温で10分間放置する。以下検量線作成時と同様の操作を行なう。

2.2.2 洗浄水の分析

約1kgの試料を約2ℓの中性洗剤の1000倍稀釈溶液中に約10分間浸漬してから, 手で軽く試料の表面をこすり, 流水中で洗剤を洗い流す。洗浄した試料は2.2.1に従って分析する。洗浄水を全て集め, 塩化アンモニウムを洗浄水の5%相当量と8.5%りん酸5mlを加えて, 500mlずつのジクロロメタンで3回抽出し, ジクロロメタン層を集め, 40℃以下で濃縮乾固し, 残留物を少量のクロマトグラフィー用溶媒に溶かし, 以下2.2.1の操作に準じて分析する。

結果および考察

1. 抽出溶媒の検討

NACの製剤を散布した試料を用いて抽出溶媒の検討を行なった。その結果を第1表に示す。抽出溶媒として, メタノール, ジクロロメタン, アセトン, アセトニトリルについて検討した。抽出効率にはメタノールが良好であったが抽出溶媒間に大差はなかった。ただし, 水分の多い試料ではジクロロメタンのような水と混和しない溶媒

第1表 抽出溶媒の検討

Table 1 Comparison of analytical results in different extraction solvents (ppm)

Crop	Solvent		Methanol		Acetone		Aceto-nitrile		Dichloro-methane	
Lettuce	21.0	20.9	22.5	22.7	21.1	21.0	22.3	24.3		
	20.7		22.9		21.0		26.4			
Cucumber	0.092	0.088	0.077	0.076	0.071	0.071	0.082	0.077		
	0.084		0.074		0.072		0.072			
	0.680	0.663	0.644	0.624	0.513	0.576	0.634	0.602		
	0.645		0.604		0.638		0.570			
Tomato	0.440	0.471	0.290	0.303	0.400	0.413	0.296	0.314		
	0.502		0.316		0.426		0.332			

よりもメタノールのような水と混和しやすい溶媒の方が分析操作が容易であった。

2. 精製操作および回収率

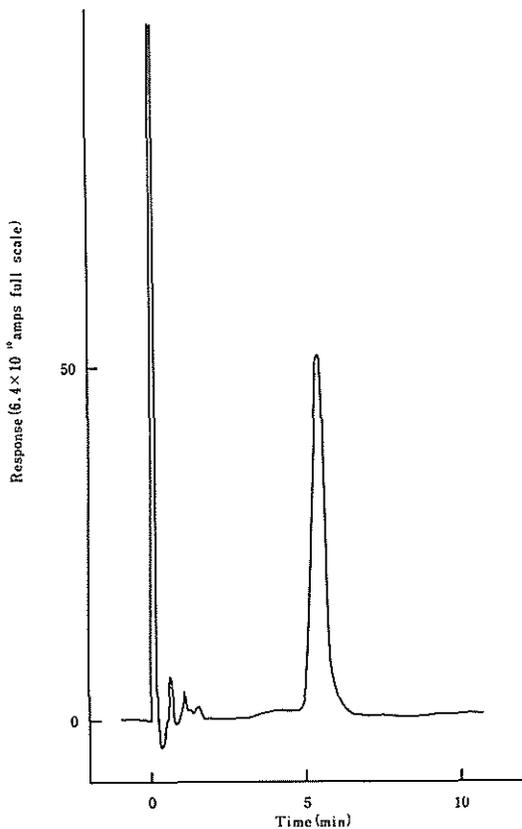
農薬の残留分析では, 精製法としてフロリジル, シリカゲル, アルミナ, 活性炭などの吸着クロマトグラフィーが広く用いられている。NACについてはそれらの方

法のほかに, A.O.A.C.法にもみられるように, 塩化アンモニウムとりん酸の稀薄溶液による凝集法⁴⁾があるが, それぞれ単独では精製が不十分である。例えば, フロリジルカラムクロマトグラフィーの場合, NACの溶出する条件で葉緑素を完全に取り除くことができたが, 黄色の色素類の一部などは取り除くことができなかった。

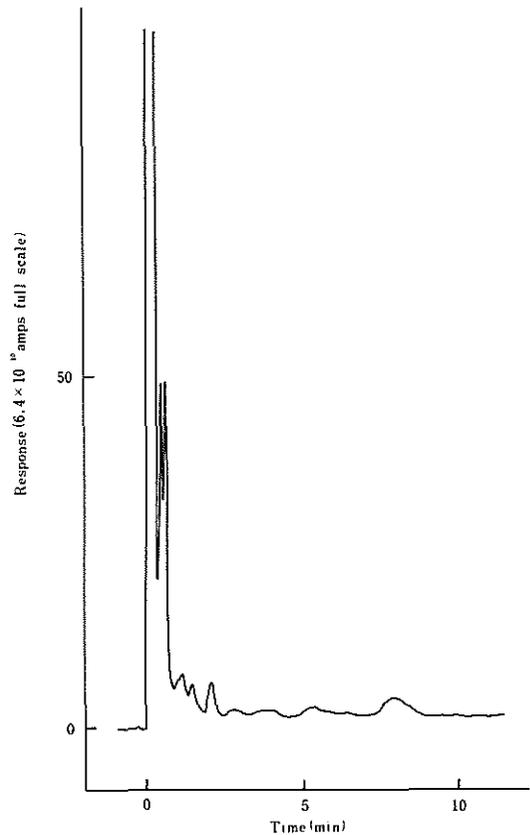
第2表 回収率試験
Table 2 Recovery tests of NAC

Crops	Sample weight(g)	NAC(μ g)		Recovery (%)
		Added	Found	
Lettuce	100	10	7.30 7.90	73.0 79.0
	100	20	17.5 17.9	87.5 89.5
Cucumber	100	10	8.90 8.00	89.0 80.0
Tomato	50	3	2.51 2.57	83.7 85.7
	50	5	4.07 4.30	81.4 86.0
Rinsing	800	50	44.7 46.4	89.4 92.8

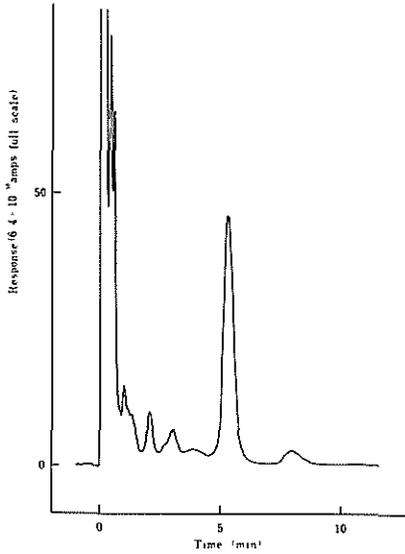
凝集法では色素類の除去は優れていたが、アルカリ性水溶液に可溶の成分の除去が不十分であった。これらの成分は稀アルカリによる洗浄でも完全には除去できず、多量に存在する場合にはモノクロルアセチル化反応を妨害した。したがって著者らは二種類の精製法を組み合わせることによって精製の向上を図り、フロリジルカラムクロマトグラフィーと凝集法を採用した。しかし、試料中にNACの分解物である1-ナフトールが存在すると、上記の精製法では1-ナフトールを除去できないので、分析値に正の誤差を与えることになる。1-ナフトールとNACを分離する手段として、シリカゲルの吸着クロマトグラフィーがあるが、硫酸セリウムによる酸化法⁵⁾が簡便であり、共存する1-ナフトールを、共存するNACに影響を与えることなく、1/1000以下に減少させることができたので、酸化法を採用した。



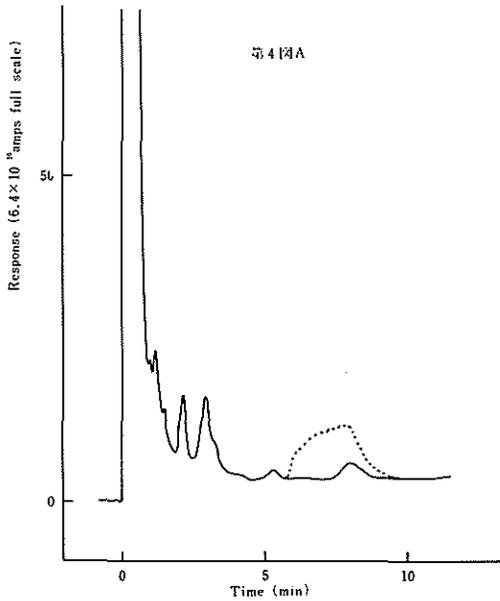
第1図 モノクロルアセチル誘導体のガスクロマトグラム
Fig.1 Gas chromatogram of monochloroacetyl derivative from NAC (0.7 ng)



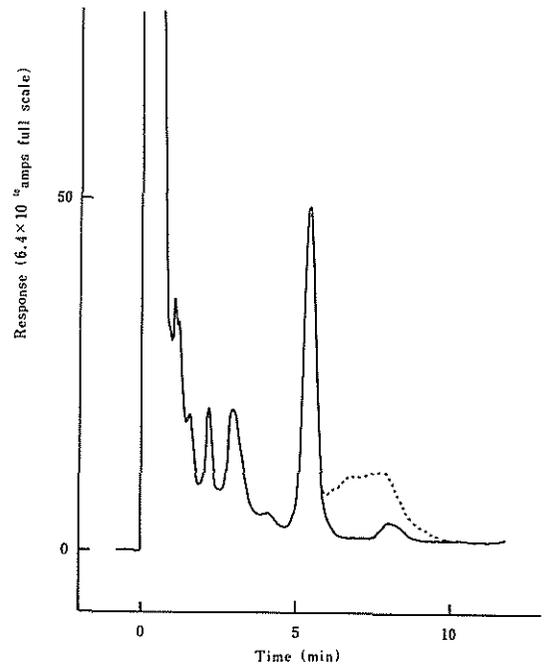
第2図 無処理区のきゅうりのガスクロマトグラム
Fig.2 Gas chromatogram obtained from unfortified cucumber



第3図 無処理区のきゅうりにNAC $5\mu\text{g}$ (0.1 ppm) を抽出前に添加した場合のガスクロマトグラム
 Fig. 3 Gas chromatogram obtained when $5\mu\text{g}$ of NAC (0.1 ppm) were added to cucumber (prior to extraction)



第4図 無処理区のきゅうりに1-naphthol $500\mu\text{g}$ (10 ppm)を抽出前に添加した場合のガスクロマトグラム
 Fig. 4 Gas chromatogram obtained when $500\mu\text{g}$ of 1-naphthol (10 ppm) were added to cucumber (prior to extraction)



第5図 無処理区のきゅうりにNAC $5\mu\text{g}$ (0.1 ppm) と1-naphthol $500\mu\text{g}$ (10 ppm)とを添加した場合のガスクロマトグラム
 Fig. 5 Gas chromatogram obtained when $5\mu\text{g}$ of NAC (0.1 ppm) and $500\mu\text{g}$ of 1-naphthol (10 ppm) were added to cucumber (prior to extraction)

Interfering peaks (broken lines) are given by the oxidized products from 1-naphthol with ceric sulfate. They disappeared after filtration of the oxidized products.

3. 洗浄によるNACの除去効果

中性洗剤で洗浄した試料と洗浄水の分析結果を第3表に示す。洗浄によるNACの除去効果はトマトがきゅうりよりも高かった。これは作物の表皮の性質および形態の違いによるものと思われる。また、きゅうりの1回散

布、3日後の除去率が、40%と他に比べて特に高いのは枯れて試料に付着していた花の一部が洗浄水中に入ったため、枯花に付着していたNACが洗浄水中に多量に混入したためと思われる。

第3表 洗浄試験

Table 3 Removal of NAC from contaminated crops by washing with neutral detergent

Crops	Applica-tion	Days after the last applica-tion	Sample for washing		NAC (μg)			Removal of NAC (%) $\frac{(B)}{(A)+(B)} \times 100$
			Sample weight (g)	The number of samples	Found in sample after washing (A)	Found in washing water (B)	(A) + (B)	
Cucumber	1	1	960	8	2630	705	3335	21.1
		3	980	9	457	305	762	40.0
		7	930	7	54	8.6	62.6	13.7
	3	1	1260	12	3503	652	4155	15.7
		3	1060	10	1166	111	1277	8.7
		7	1010	7	114	13.1	127.1	10.3
Tomato	1	1	1760	7	459	738	1197	61.6
		5	1929	7	328	707	1035	68.3
	3	1	1720	7	812	1381	2193	63.0
		5	1830	6	292	1095	1387	78.9

4. ガスクロマトグラフィーと比色法の比較

第4表にガスクロマトグラフィーと比色法とによる分析値の比較を示す。全く同一の精製法を行い、最終のメ

第4表 ガスクロマトグラフィーと比色法との比較

Table 4 Comparison of analytical results of NAC residues obtained by gas chromatography and colorimetry

Crop	Gas chromatography	Colorimetry
Lettuce	21.0 20.9 ppm 20.7	23.8 23.3 ppm 22.8

タノール溶液を分割し両方の分析に供した。前者は上記の方法で行い、後者はp-ニトロベンゼンジアゾニウムフルオロボレートによってアルカリ溶液中で発色させ、波長580nmで比色定量を行った。

概してガスクロマトグラフィーよりも比色法の方が約10%程度高い値を示した。上記の精製法では、ガスクロマトグラフでは分離可能で、ジアゾカップリング試薬に対し陽性を示す物質(例えばフェノール類)の除去が完全ではなかったために比色法の値がガスクロマトグラフィーの値よりも高くなったものと思われる。

謝 辞

この実験を始めるにあたって、各試料を調製していただいた、東京都南多摩農業改良普及所、神奈川県農業総合研究所、長野県農業試験場の方々には篤くお礼申し上げます。

要 旨

NACの残留分析法について、NAC製剤を散布した試料(きゅうり、トマト、レタス)を用いて抽出溶媒の検討するとともに、精製操作およびガスクロマトグラフィーによる定量法の検討を行った。

抽出溶媒として、メタノールが最も抽出効率が優れていた。

精製操作は凝集法、酸化法およびフロリジルカラムクロマトグラフィーの三段階の操作を併用した。

ガスクロマトグラフのカラム充てん剤は3% Silicon OV-225がピークの形状がもっともよかった。

添加回収率試験の結果、きゅうりでは0.1ppmで84.5%、トマトでは0.06および0.1ppmでそれぞれ84.7、84.0%、レタスでは0.1および0.2ppmでそれぞれ76.0、88.5%であった。

中性洗剤による洗浄効果はトマトで60~80%, きゅうりで10~20%であった。

比色法とガスクロマトグラフィーによる分析値を比較した結果, 比色法がガスクロマトグラフィーよりも約10%高い値を示した。

文 献

- 1) 高瀬歳・大須賀重喜: 農薬生産技術 版 30:22~26 (1973)
- 2) 上路雅子・金沢純: 分析化学 22:16~20 (1973)
- 3) 石井康雄・山下幸夫: 本紙 版 12:63~70 (1972)
- 4) PORTER, M. L., GAJAN, R. J., BURKE, J. A.: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists :52:177-181 (1969)
- 5) COHEN, I. C., NORCUP, J., RUZICKA, J. H. A., WHEALS, B. B.: J. Chromato.; 49:215-221 (1970)

Summary

Studies on the Residue Analysis of Carbamate Insecticides
Part 4. NAC on and in Tomato, Cucumber and Lettuce
By Yasuo ISHII, Manako Tuge and Hiroaki NAKAMURA

A gas chromatographic method for the analysis of residues of NAC (carbaryl, 1-naphthyl N-methylcarbamate) as 1-naphthyl monochloroacetate and its application to the determination of NAC in fortified samples (tomato, cucumber and lettuce) were described.

Extraction was best done with methanol, and cleanup was well achieved by a process, including coagulation, oxidation of naphthols by ceric sulphate and chromatography with Florisil.

A good shape of peak was obtained when 3% Silicon OV-225 on Gas Chrom Q (80-100 mesh)

was employed for GLC liquid phase.

The recoveries of NAC in cucumber at 0.1 ppm, in tomato at 0.06 and 0.1 ppm, and in lettuce at 0.1 and 0.2 ppm were 84.5, 84.7 and 84.0, and 76.0 and 84.5 respectively.

Sixty to eighty per cent of NAC on tomato and 10 to 20% of NAC on cucumber were removed by washing with neutral detergent.

Analytical values are always about 10% higher with colorimetric method than present gas chromatographic method.

作物中の金属の残留分析

第1報 鉛および銅の機器分析法比較試験

渡辺 孝弘・小林 直人・芳賀 順子*

金属を含む農薬としてはジチオカーバメートやひ酸鉛などがある。しかし、この種の農薬を使用しなくても、土壌中に天然状態の金属が含まれているので、これが作物中に吸収されて蓄積する。1).2).3) 筆者らは農薬に関連のある金属について、市販品の作物やジチオカーバメートなどの金属を含む農薬を散布した場合の作物中の残留分析を行っている。

これら金属の分析法としては、原子吸光法、ポーラログラフィーや比色法などがあるが、本報は作物中の鉛および銅について、原子吸光分光光度計、交流ポーラログラフおよびオンシロポーラログラフを用いた場合の比較試験を行い、その結果の一部をまとめたものである。

実験材料と方法

1. 試薬および溶液

濃塩酸（特級）

濃硝酸（特級）

0.1 N塩酸溶液

0.1 N過塩素酸溶液

鉛標準溶液：水1 ml中に鉛10 μgを含む溶液を作成する。

銅標準溶液：水1 ml中に銅10 μgを含む溶液を作成する。

2. 装置

原子吸光分光光度計（日立製 303形）

交流ポーラログラフ（柳本製 PA101）

オン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：単掃引微分オンシロポーラログラフおよび単掃引く形波オンシロポーラログラフ）

低温灰化装置（ヤマト製 PR506）

ホットプレート（木屋製）

赤外線ランプ 375 W

3. 方法

3.1 回収試験

ホモジナイズしたきゅうり20 gを低温灰化用試料皿に入れ、20 μg、60 μg および100 μgに相当する鉛および銅を含むそれぞれの溶液を添加する。赤外線ランプで乾燥後、低温灰化装置に入れ、完全灰化する。すべ

て、バラ試験を行なった。

以下、金属によって次の処理法にしたがった。

3.1.1 鉛

灰化後、水で湿めらせてから、濃塩酸2 mlを加えて溶解し、ホットプレート上にて低温で乾燥させる。乾燥後、少量の水を加えて再び乾燥させ、過剰の塩素を蒸発させる。これに定容の支持電解液を加え溶解して、ろ過し、ろ液を電解びんにとってポーラログラフにかける（ポーラログラフにかける場合、最初にオンシロポーラログラフ（単掃引く形波）にかけたのち、その同一試験液を交流ポーラログラフにかける。以下同様とする。）。この場合の支持電解液としては0.1 N塩酸溶液および0.1 N過塩素酸溶液のそれぞれを用いた。

ポーラログラフィーによる測定後、同一試験液をそのまま原子吸光法の測定に供した。

3.1.2 銅

灰化後、鉛の場合と同様に、濃塩酸処理してから支持電解液で溶解した場合と濃塩酸による処理をしないで、灰分をそのまま支持電解液で溶解した場合の両方を試験した。支持電解液は鉛と同じである。

なお、この場合のオンシロポーラログラフは単掃引微分を使用した。

3.2 市販品の残留分析試験

青果店より購入した作物1 kgをホモジナイズして、その20 gを低温灰化用試料皿に入れ、回収試験と同様に灰化する。ただし、灰化前に濃硝酸5 mlを添加した場合もある。灰化後、回収試験の3.1.1鉛の場合と同様に処理して、ポーラログラフにかける。この場合のオンシロポーラログラフは単掃引く形波を用いた。

ポーラログラフィーによる測定後、試験液をそのまま原子吸光法の測定に供した。

なお、支持電解液としては0.1 N塩酸溶液または0.1 N過塩素酸溶液を用いた。

結果と考察

同一試験液をオンシロポーラログラフ、交流ポーラログラフ、原子吸光分光光度計の順に供したので、測定値にはサンプリングによる誤差や灰化の程度、電解液によ

* 福岡県農業試験場

る溶解度など操作上のプロセスにおける誤差が含まれず、三分析機器の性能によって左右されるものと単純に考え、てよいであろう。ただし、この場合、分析機器に対する操作技術上の問題は考慮しなければならないと思われる。

1. 回収試験

1.1 鉛

分析結果は第1表のとおりである(いずれも無添加作物分析値を引いた値)。

第1表 鉛の残留分析法比較試験(回収率)

Table 1 Recoveries of lead residues by three analytical methods

Crop : Cucumber

Sample size : 20g

method Added amount (μg)	A		B		C		Supporting electrolyte
	Recov. (%)	Mean (%)	Recov. (%)	Mean (%)	Recov. (%)	Mean (%)	
20	142.5	136.0	110.0	110.0	70.0	67.5	0.1N HCl
	129.5		110.0		65.0		
60	105.0	108.4	103.0	106.5	68.3	66.7	"
	111.7		110.0		65.0		
100	102.5	106.8	104.0	103.0	84.0	84.0	"
	111.0		102.0		83.0		
20	105.7	101.6	70.0	75.0	45.0	47.5	0.1N HClO ₄
	97.5		80.0		50.0		
60	97.5	94.2	100.0	98.4	78.3	76.7	"
	90.8		96.7		75.0		
100	93.5	96.5	98.0	99.0	80.0	81.5	"
	99.5		100.0		83.0		

A : Atomic absorption spectrophotometry

B : Alternating current polarography

C : Oscillographic polarography

Note : HCl treatment after sample ashing

三分析法を比較してみても、オッシロポーログラフイーがかなり低い。また、添加量の少ない場合(この実験では20μg 添加)は回収率にバラツキの多い不安定性がある。そこで、20μg 添加を除いて、60μg および100μg 添加の場合の三分析法間の分散分析を求めると第2表(0.1N塩酸溶液の場合)および第3表(0.1N過塩素酸溶液の場合)のとおりである。これによれば、三分析法間に1%危険率で有意差が認められ、添加量間、交互作用には有意差が認められなかった。また、方法間における母平均の95%信頼度の信頼区間の中は0.1N塩酸溶液の場合には±4.6%、0.1N過塩素酸溶液の場合には±3.9%である。これらをもとにして、三分析法による回収率の傾向を図に示したのが第1図(0.1N塩酸溶液の場合)および第2図(0.1N過塩素酸溶液の場合)である。この実験の範囲では100μg 添加で0.1N過塩素酸溶液を用いた交流ポーログラフイーの場合が理想的な回収率(100%)に近く、最も適当であり、この条

第2表 分散分析表(支持電解液0.1N塩酸の場合の鉛)

Table 2 The analysis table of variance (lead in 0.1N HCl as supporting electrolyte)

Factor	S.S.	D.F.	M.S.	F ₀	F(0.01)
A	2622	2	1311	87.4*	10.9
B	48	1	48	3.2	13.7
A×B	256	2	128	8.5	10.9
E	88	6	15		

A : among methods

B : between added amounts

E : error

第3表 分散分析表(支持電解液0.1N過塩素酸の場合の鉛)

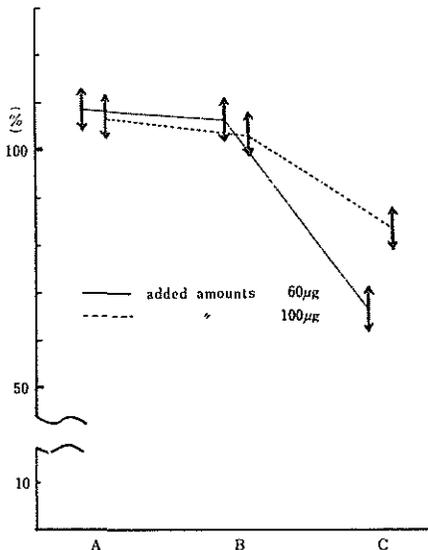
Table 3 The analysis table of variance (lead in 0.1N HClO₄ as supporting electrolyte)

Factor	S.S.	D.F.	M.S.	F ₀	F(0.01)
A	906	2	453	45.3*	10.9
B	21	1	21	2.1	13.7
A×B	11	2	6	0.6	10.9
E	58	6	10		

件における母平均の95%信頼度の信頼区間は次のようになる。

$$99.0 \pm 3.9\% = 95.1 \sim 102.9\%$$

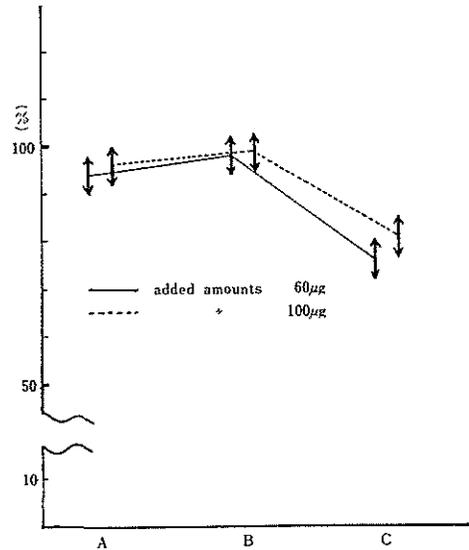
全般的にみて、0.1N塩酸溶液の場合は交流ポーラログラフィーが、0.1N過塩素酸溶液の場合は原子吸光法が添加量の如何を問わず比較的安定な回収率が得られた。また、添加量の濃度が高いほど良好な結果が得られた。



第1図 分析方法・添加量別の回収率(0.1N塩酸中の鉛)

Fig 1 Recovery of distinction among three methods and between added amounts (lead in 0.1N HCl)

A : atomic absorption spectrophotometry
 B : alternating current polarography
 C : oscillographic polarography



第2図 分析方法・添加量別の回収率(0.1N過塩素酸中の鉛)

Fig 2 Recovery of distinction among three methods and between added amounts (lead in 0.1N HClO₄)

A : atomic absorption spectrophotometry
 B : alternating current polarography
 C : oscillographic polarography

1.2 銅

分析結果は第4表のとおりである(いずれも無添加作物分析値を引いた値)。

灰分の濃塩酸による処理の有無については、支持電解液が0.1N塩酸溶液の場合はそのいずれでも回収率に大きな差は認められない。しかし、0.1N過塩素酸溶液の場合は塩酸で処理しないとポーログラムの波形に乱れを生じ、測定が不可能である。また、交流ポーラログラフィーのように測定し得ても測定値が極めて不安定である。ただし、原子吸光法はその影響を受けない。したがって、銅の場合は支持電解液として0.1N塩酸溶液が適当と思われた。

添加量の濃度差については鉛の場合と同様、低濃度については三分析法間にバラッキの大きい結果が得られた。この場合も、20µg添加の場合を除いて60µgおよび100µg添加の場合の三分析法間の分散分析を求めると第5表のとおりである。これによれば、1%危険率に

第4表 銅の残留分析法比較試験(回収率)

Table 4 Recoveries of copper residues by three analytical methods

Crop: Cucumber

Sample size: 20g

Added amount (μg)	Recovery (%)			Supporting electrolyte	HCl treated after sample ashing
	A	B	C		
20	135	70	90	0.1N HCl	not done
	145	85	100	"	done
60	120	115	115	"	not done
	118	110	118	"	done
100	105	109	104	"	not done
	103	112	96	"	done
20	120	0	-	0.1N HClO ₄	not done
	120	80	117	"	done
60	110	143	-	"	not done
	113	116	82	"	done
100	100	137	-	"	not done
	100	90	71	"	done

A: Atomic absorption spectrophotometry

B: Alternating current polarography

C: Oscillographic polarography

第5表 分散分析表(支持電解液0.1N塩酸の場合の銅)

Table 5 The analysis table of variance

(copper in 0.1N HCl as supporting electrolyte)

Factor	S.S.	D.F.	M.S.	F ₀	F(0.01)
A	4	2	2	0.2	10.9
B	374	1	374	41.5*	13.7
A×B	152	2	76	8.4	10.9
E	57	6	9		

おいて、添加量の濃度差による有意差が認められたが、分析法間および交互作用では有意差が認められなかった。鉛の場合と同様、添加量の多いほど良好な結果が得られた。いずれにしても、銅の場合は比較的高濃度であれば、三分析法のいずれを用いてもよいといえるが、全般的にみて、0.1N塩酸溶液の場合には、オシロポーラグラフフィーが、0.1N過塩素酸溶液の場合には、原子吸光法が最適と思われる。

2. 市販品の残留分析試験

分析結果は第6表のとおりである。三分析法の分析結果の比較を図示したものが第3図である。図では、同一産地、同一作物のものは平均値をとってある。

第6表 鉛・銅の残留分析法比較試験(市販品)

Table 6 Lead and copper residues in crops of market origin by three analytical methods

Date of purchasing	Crop	Producing district	Sample size (g)	Lead residue (ppm)						Copper residue (ppm)						Note
				A		B		C		A		B		C		
				Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	Found	Mean	
1973 1.13	spinach	Saitama	24.5	1.50	}1.00	1.15	}0.79	1.14	}0.87	0.57	}0.54	0.35	}0.31	0.22	}0.17	0.1N HClO ₄ (supporting electrolyte)
	"	"	25.3	0.50		0.42		0.59		0.51		0.26		0.12		
	cucumber	"	20.0	0.30	}0.30	0	}0	0	}0	0.47	}0.55	0.33	}0.39	0.15	}0.15	
	"	"	20.1	0.30		0		0		0.62		0.44		0.15		
	apple	Aomori	20.5	1.10	}1.40	0.92	}1.13	1.04	}1.15	0.92	}0.93	0.77	}0.79	0.76	}0.77	
"	"	20.0	1.70	1.33		1.25		0.93		0.81		0.78				
9.25	grapes	Yamagata	20	n.d.	}n.d.	0.00	}0.02	n.d.	}n.d.	8.05	}8.53	11.50	}11.65	2.95	}3.13	"
	"	"	20	n.d.		0.04		n.d.		9.00		11.80		3.30		
	apple	Nagano	20	0.20	}0.20	0.40	}0.37	-	}	1.88	}1.81	2.40	}2.45	2.80	}2.85	
"	"	20	0.20	0.33		-		1.73		2.50		2.90				
10.21	"	Fukushima	10	-	}	0.60	}0.39	-	}	3.80	}4.80	5.65	}5.83	5.00	}5.37	0.1N HClO ₄ (supporting electrolyte)
	"	"	15	-		0.17		-		5.80		6.00		5.73		
	cucumber	Saitama	10	-	}	0.95	}0.50	-	}	1.30	}1.58	0.20	}0.47	1.75	}1.91	
	"	"	15	-		0.10		-		1.85		0.73		2.07		
	spinach	"	10	-	}	0.15	}0.23	-	}	2.10	}2.25	1.30	}1.15	3.40	}3.07	
	"	"	15	-		0.30		-		2.40		1.00		2.73		
	apple	Fukushima	10	-	}	-	}	-	}	4.70	}4.35	4.20	}4.34	-	}	
	"	"	15	-		-		-		4.00		4.47		-		
	cucumber	Saitama	15	-	}	-	}	0.20	}	0.80	}0.84	0.47	}0.57	-	}	
	"	"	15	-		-		-		0.87		0.67		-		
spinach	"	10	-	}	0.20	}0.20	0.65	}0.48	1.20	}1.30	-	}	-	}		
"	"	10	-		0.20		0.30		1.40		-		-			
11.14	Japanese radish (fruit)	-	15	-	}	-	}	-	}	1.16	}1.20	1.16	}1.15	-	}	0.1N HClO ₄ (supporting electrolyte)
	"	-	15	-		-		-		1.21		1.13		-		
	" (leaf)	-	15	-	}	0.20	}0.19	-	}	0.57	}0.55	0.45	}0.44	-	}	
	"	-	15	-		0.17		-		0.52		0.43		-		
	spinach	Saitama	15	-	}	0.08	}0.10	-	}	0.47	}0.53	0.55	}0.44	-	}	
	"	"	15	-		0.12		-		0.59		0.33		-		
	persimmon	Fukushima	15	-	}	0.12	}0.17	-	}	0.12	}0.12	0.15	}0.15	-	}	
	"	"	15	-		0.21		-		0.12		0.15		-		
	Japanese radish (fruit)	-	15	0.30	}0.34	-	}	-	}	1.27	}1.29	1.17	}1.52	2.61	}2.29	
	"	-	15	0.38		-		-		1.30		1.56		1.97		
" (leaf)	-	15	0.57	}0.57	-	}	-	}	0.73	}0.75	0.90	}0.98	1.27	}0.95		
"	-	15	0.57		-		-		0.77		1.05		0.63			
spinach	Saitama	15	0.77	}0.69	-	}	-	}	1.13	}1.13	0.90	}0.98	1.17	}1.08		
"	"	15	0.62		-		-		1.13		1.06		0.99			
persimmon	Fukushima	15	0.23	}0.22	-	}	-	}	0.23	}0.22	0.15	}0.12	-	}		
"	"	15	0.20		-		-		0.20		0.08		-			

- ; no accurate measurement was made.

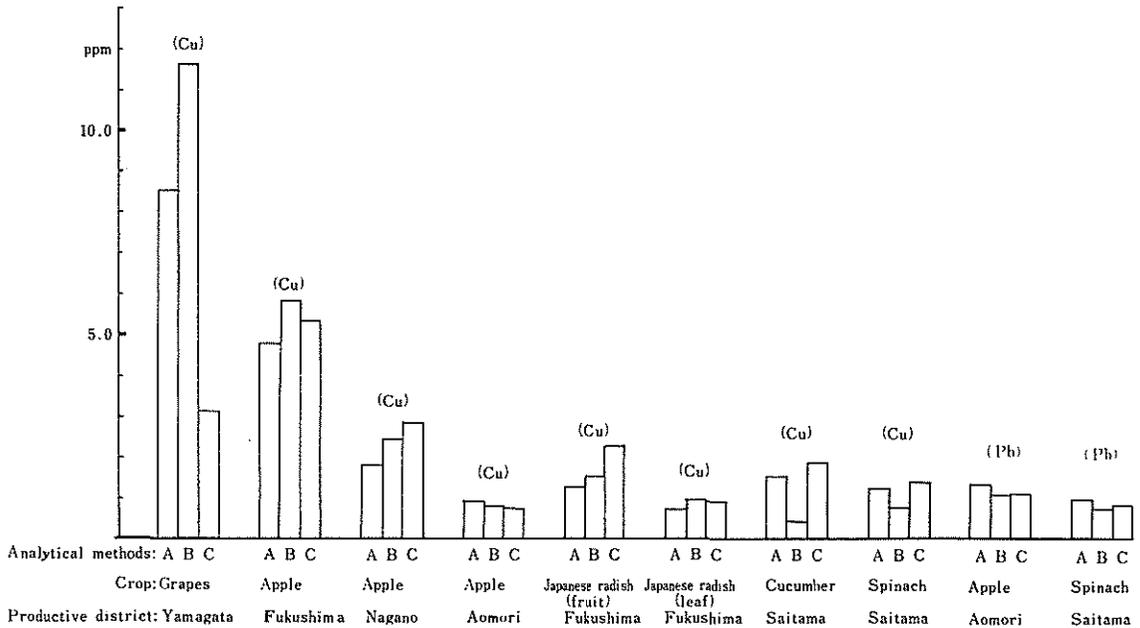
* ; 5 ml of conc. HNO₃ was added in sample.

blank; no measurement

A ; atomic absorption spectrophotometry

B ; alternating current polarography

C ; oscillographic polarography



第3図 作物別・分析方法別による銅および鉛の残留量

Fig 3 Lead and copper residues in several crops among three analytical methods

A : atomic absorption spectrophotometry
 B : alternating current polarography
 C : oscillographic polarography

2.1 鉛

比較的含有量の高いもの、例えば、48年4月13日購入のほうれんそうおよびりんごについては三分析法とも良好な結果が得られているが、その他の低含有量のものについては、ポーラログラフィー特にオッシュロポーラログラフィーが鉛の分析には不適当と思われる。このことは回収試験においてもうらづけられている。なお、この場合、原子吸光法のデータが少ないので、さらにデータの集積が必要である。

2.2 銅

鉛に比べて、三分析法ともよく検出されているが、なお、三者間にはものによって分析値に相当の開きがある。とくに、ポーラログラフィーでは時に、極端に低い結果が出ることもある。例えば、48年9月25日購入のぶどうにおけるオッシュロポーラログラフィー、10月24日購入のきゅうりにおける交流ポーラログラフィー

の場合がそれである。このことは電解液中の濃度の不均一によることも考えられる。ことに、電解反応は滴下水銀(滴)の周辺のみで行われるので、その影響は大きい。

原子吸光法が概して安定した結果が得られるようであるが、いずれが真の値に近いかは回収試験の結果から見ても不明であり、さらにデータの積み重ねが必要である。

なお、第6表中、9月25日購入のぶどうやりんごに見られるように、サンプルに濃硝酸5mlを加えて灰化した場合とそうでない場合と比べると、ほとんど差がないが、銅については若干前者が高値となる傾向にある。このことは硝酸中の金属の含有による影響と思われる。

また、同表中、10月24日および11月14日購入の作物について、支持電解液が0.1N過塩素酸の場合に、0.1N塩酸の場合よりもやや高値になる傾向がみられるが、回収試験の結果とは必ずしも一致していない。このことから、添加した銅と元来作物中に含有している銅の

結合状態の相違から検出の様相が異ってくることも考えられる。

要 旨

作物中の鉛および銅の残留量を原子吸光分光光度計、交流ポーラログラフおよびオシロポーラログラフの三種類の分析機器を用いて測定し、この三法における比較試験を行った。実験は濃度別（鉛、銅それぞれ20 μg, 60 μgおよび100 μg）の添加量による回収試験と青果店より購入した作物の残留分析を試みた。

回収試験の結果、支持電解液として0.1 N塩酸溶液を用いた場合の交流ポーラログラフでは鉛が、同様の場合のオシロポーラログラフでは銅が、また、0.1 N過塩素酸溶液を用いた場合の原子吸光法では鉛および

銅のいずれも比較的良好な結果を示した。

市販品の分析結果は鉛については、高濃度の場合に、三分析法とも良好な結果を得ているが、低濃度のものは原子吸光法が比較的安定した値を得ている。銅については、いずれの機器でもよく検出はされているが、三分析法間の分析値にかなりの差が見られるので、鉛と同様に、さらにデータの積み重ねが必要である。

文 献

- 1) 渡辺孝弘・後藤真康：本誌 10：57~61 (1970)
- 2) 渡辺孝弘・藤本雄一・中村広明：本誌 11：101~105 (1971)
- 3) 渡辺孝弘・中村広明：本誌 12：105~106 (1972)

Summary

Residue Analysis of Metals in Crops

Part I Comparative Test by Instrumental Methods of Lead and Copper Residues in Crops

By Takahiro WATANABE, Naoto KOBAYASHI and Junko HAGA

Metal residues in crops can be measured by atomic absorption spectrophotometry, polarography and spectrophotometry.

This paper compared analytical methods using atomic absorption spectrophotometry, alternating current polarography and oscillographic polarography of lead and copper residues in several crops.

Recoveries of copper or lead in crop samples added with known amounts (20, 60 and 100 μg) were very good when lead was analyzed by alternating current polarography and copper by oscillographic polarography, using 0.1N HCl as supporting elec-

trolyte, and comparatively good when lead and copper were analyzed by atomic absorption spectrophotometry using 0.1N HClO₄ as supporting electrolyte.

Residue analysis for lead in crops of market origin were well performed by any of three methods when the levels were high (over 0.8 ppm) and by atomic absorption spectrophotometry when the level were lower. On the other hand, considerably low levels of copper were determined by the three methods, although there are sometimes considerable differences in analytical values among three methods.

いちごにおける農薬の残留

第1報 キノサリン及びキャプタン

山下幸夫・西島 修・川原哲城・中村広明

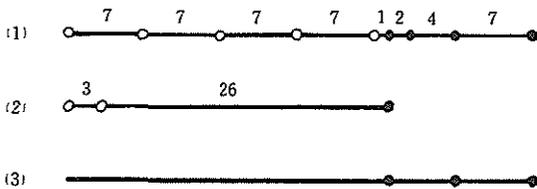
いちごはハウスなど施設での栽培が多く、収穫間ぎわまで農薬の散布が必要であり、しかも生食するので、残留農薬で最も注意を要する作物の一つである。特に収穫期に発生する灰色かび病やうどんこ病の防除に使われる殺菌剤が問題視される。昭和48年1月からは農薬取締法の改正に伴って、従来使われていた農薬の再登録に当っても安全性の評価がなされ、残留する農薬によって国民の健康や環境の保全に悪影響のないような使用方法を確立することが義務づけられるようになった。しかし、今までのところ、いちごにおける農薬の残留については農林水産技術会議の調査報告に散見する以外、あまり発表されていない。そこで著者らはキノキサリン系水和剤及びキャプタン水和剤を選んで、それらのいちごにおける残留消長の検討を行ったのでここに報告する。

試料の調製に当って特別の協力を賜った埼玉果園芸試験場の吉野正義部長はじめ病虫部の方々に深謝の意を表す。

実験材料及び方法

1. 設計及び試料

試験は埼玉崇久喜市の農家のハウスにおいていちご(品種、ダナー)を用い、第1図に示す設計に基づき、10a当り200ℓの割合で各薬剤を散布した。収穫日当所に運んで速やかに磨砕した後、 -20°C で分析するまでの間保存した。



第1図 設計の概要

Fig. 1. Schedule of Fungicide Application and Harvest

(1) Quinomethionate 25% Wettable powder

(2) Captan 80% Wettable powder

(3) Control

○: Date of application

●: Date of harvest

number: Interval in days

なお、キノキサリン系水和剤(商品名、モレスタン)の有効成分名6-メチルキノキサリン-2, 3-ジチオカーボネートであるが、以下これを「キノメチオネート」と略称する。

2. 分析法

2.1 キノメチオネート

2.1.1 試薬及び装置

アセトン、n-ヘキサン、試薬特級を全ガラス製蒸留器で蒸留した。(和光純薬製)

無水硫酸ナトリウム: 試薬特級(和光純薬製)

塩化ナトリウム: 試薬特級(関東化学製)

セライト: (Johns-Manville製)

汚紙: 東洋汚紙, No. 5C

キノメチオネート標準品: 融点 172°C でガスクロマトグラフ的に純品。

ミキサー: ナショナルMX-20型(松下電器製)

ホモジナイザー: ポリロンPT 20 (Kinematica社製, スイス)

ロータリーエバポレーター: N-1型(東京理化工機製)

ガスクロマトグラフ装置: 島津GC-5A(炎光光度型検出器付)

2.1.2 ガスクロマトグラフ装置の操作条件

分離管: 内径3mm, 長さ1m, ガラス製

充填剤及び担体: 15% QF-1 + 10% DC-200 (1:1 W/W) / クロモソルブW(AW) (60~80メッシュ)

温度: 分離管; 220°C , 試料気化室; 240°C , 検出器 250°C

検出器のフィルター: イオウ用干渉フィルター(波長: 394nm)

ガス流量: 窒素; $115\text{ml}/\text{分}$, 水素; $30\text{ml}/\text{分}$, 空気; $27.5\text{ml}/\text{分}$

記録紙送り速度: $10\text{mm}/\text{分}$

2.1.3 検量線の作成

キノメチオネートの標準品をアセトンに溶かし、2ppmの溶液とする。この溶液1, 2, 3, 4, $5\mu\text{l}$ をそれぞれマイクロシリンジでとり、2.1.2の条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、ピーク面積を測定してその平方根を求め、縦軸にピーク面積の平方根、横軸にキノメ

チオネートの重量をとって検量線を作成する。

2.1.4 分析操作

ヘタを除去した試料1kgをミキサーで細切磨砕する。そのうちの100gをとり、アセトン200mlを加えてホモジナイザーにより磨砕抽出する。セライトを1cmの厚さに敷いた桐山ロートでこの磨砕液を減圧ろ過する。ろ紙上の残渣を少量のアセトンで洗って、ろ液を合わせる。ろ液を1ℓナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下でアセトンを減圧留去する。水層を1ℓの分液漏斗に移し、飽和塩化ナトリウム溶液500mlを加え、n-ヘキサン各々100mlを用いて3回振とう抽出する。n-ヘキサン層を合せ、無水硫酸ナトリウム約10gを加えて脱水し、ろ過する。n-ヘキサンをロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で減圧濃縮し、n-ヘキサンを用いて一定量とする。2.1.2のガスクロマトグラフ操作条件でピーク面積を測定する。2.1.3の検量線により重量を求め、試料中のキノメチオネートの濃度を計算により求める。

2.2 キャプタン

2.2.1 試薬及び装置

石油エーテル、アセトニトリル、アセトン：残留農薬試験用（和光純薬製）

塩化メチレン：試薬特級を全ガラス製蒸留器で蒸留した。（和光純薬製）

塩化ナトリウム：試薬特級（関東化学製）

無水硫酸ナトリウム：（和光純薬製）

フロリジル：60~100メッシュ 130℃で活性化したもの。

セライト：（Johns-Manville製）

ホモジナイザー：ポリロンPT20（Kinematica社製、スイス）

ロータリーエバポレーター：N-1型（東京理化学器械製）

ガスクロマトグラフ装置：柳本G800（電子捕獲型検出器付）

キャプタン標準品：融点172℃でガスクロマトグラフ的に純品。

2.2.2 ガスクロマトグラフ装置の操作条件

分離管：内径3mm、長さ2m、ガラス製（スパイラル型）

充填剤及び担体：5%QF-1/ガスクロムQ（80~100メッシュ）

温度：分離管；214℃、試料気化室；308℃、検出器；214℃

ガス流量：窒素；35ml/分

記録紙送り速度：10mm/分

2.2.3 検量線の作成

キャプタンの標準品をアセトンに溶かし、0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ppmの各溶液をつくる。この溶液の1μℓを2.2.2の操作条件に設定したガスクロマトグラフ装置に注入し、ピーク面積を半値巾法で測定する。縦軸にピーク面積、横軸にキャプタンの重量をとって検量線を作成する。

2.2.4 分析操作

ヘタを除去した試料1kgをミキサーで細切磨砕する。そのうちの100gをとり、アセトニトリル200mlを加えてホモジナイザーで磨砕抽出する。セライトを1cmの厚さに敷いた桐山ロートでこの磨砕液を減圧ろ過する。ろ紙上の残渣をアセトニトリル100mlで洗浄し、洗液とろ液を合わせる。ろ液を1ℓナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下でアセトニトリルを減圧留去する。水層を1ℓの分液漏斗に移し、飽和塩化ナトリウム溶液5mlと蒸留水500mlを加え、石油エーテル各々100mlで3回抽出を行なう。石油エーテル層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で約30mlまで減圧濃縮する。これを125mlの分液漏斗に移し、石油エーテル飽和アセトニトリル各々30mlで3回振とうし、下層を分取し、合わせて200mlのナス型フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で減圧濃縮して1~2mlとする。空気のゆるやかな流れの中で溶媒を除去する。

内径2cm、長さ30cmのガスクロマトグラフ管に130℃で活性化したフロリジル20gを湿式法でつめ、石油エーテル-塩化メチレン混液（80：20）5mlで上記の残渣を溶解し、ガスクロマトグラフ管に流し込む。更に上記混液で3回ナス型フラスコの内壁を洗い、ガスクロマトグラフ管に流し込む。この混液180mlを3ml/分の流速で流し、溶出液を捨てる。次に石油エーテル、塩化メチレン、アセトニトリルの混液（48.5：50：1.5）200mlを3ml/分で流し、キャプタンを溶出させる。溶出液を300mlのナス型フラスコにとり、ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で約1mlまで減圧濃縮し、空気のゆるやかな流れで溶媒を除去する。残渣を一定量のアセトンに溶かす。この溶液を2.2.2の操作条件に設定したガスクロマトグラフ装置に注入し、ピーク面積を測定して2.2.3の検量線により重量を求め、試料中のキャプタンの濃度を計算により求める。

結果及び考察

1. キノメチオネート

いちごにおけるキノメチオネートの残留消長は第1表

及び第2図に示す。7日間隔で5回散布し、1日後では0.9ppm、3日後で0.5ppm、7日後で0.4ppm、14日後で0.2ppmとゆるやかに減少していく傾向が見られる。なお、この分析法での検出限界は0.008ppm（最

小検出量0.6ng、試料採取量100g、最終濃縮液量5ml、注入量4μl）、0.1ppm添加での平均回収率は100%であった。

環境庁告示第46号（昭和48年7月24日）による

第1表 いちごにおけるキノキサリン系水和剤の残留

Table 1. Quinomethionate residues in Strawberries

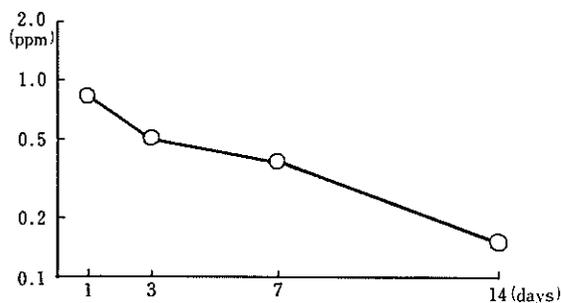
Dosage	Date of application	Number of application	Days after the last application	Residue of quinomethionate in ppm
25% WP ×3000 200 l/10 a	March 30	5	1	0.87
	April 6			
	13	5	3	0.54
	20			
	27	5	7	0.43
		5	14	0.16

第2表 いちごにおけるキャプタン水和剤の残留

Table 2. Captan residues in Strawberries

Dosage	Date of application	Number of application	Days after the last application	Residue of captan in ppm
8.0% WP ×200 200 l/10 a	March 30	1	29	1.48
	March 30, April 2	2	26	2.44

と、いちごにおけるキノメチオネートの登録保留基準は0.5ppmとなっているので、この結果からは散布3日後以降が基準値を越えないようになる。従って、今後散布



第2図 いちごにおけるキノキサリン系水和剤の残留消長
Fig.2. Quinomethionate residues in Strawberries

の諸条件と残留量との関係を更に検討することによって、本剤の安全な使用法を確立し得るものと思われる。

2. キャプタン

いちごにおけるキャプタンの残留は第2表に示すように、収穫29日前に1回散布した場合は1.5ppm、更に3日後（収穫26日前）にもう1回散布した場合は2.4ppmであった。この分析法での検出限界は0.01ppm（最小検出量0.2ng、試料採取量100g、最終濃縮液量5ml、注入量1μl）0.1ppm添加での平均回収率は116.3%であった。

農林水産技術会議の調査によると、いちごにおけるキャプタンの残留はかなり多く、5日間隔で3回散布した場合、10日後で施設では14.2ppm、露地では3.5ppmであった。いちごに対する登録保留基準はまだ設定されていないが、他の果実や野菜では5ppmとなっているので、従来のように収穫期近くまで使用を続けることは安全性の面から無理ではないかと考えられた。そこで今回は開花期に作物が薬害を起さない程度に高濃度の薬液を集中的に散布した場合、収穫物中の残留量はどの位なるかを検討した。

Summary

Pesticide Residues in Strawberries

Part. 1. Quinomethionate and Captan

By Yukio YAMASHITA, Osamu NISHIJIMA,
Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA

Quinomethionate residues in strawberries were determined by gaschromatography with flame photometric detector, after 5 sprays with 7 day intervals. The residual amount of quinomethionate in strawberries on the third day from the last spray was smaller than 0.5ppm (Standard for Withdrawal of Registration).

Captan in strawberries was analysed by

gaschromatography with electoron capture detector after 1 or 2 sprays at higher rate (about 3 times higher than recommended rate) in the flowering stage to avoid the excessive residues at the harvest. About 2ppm of captan was detected, which is lower than 5ppm (Standard for several fruits, standard for strawberries is not yet established).

植物体に残留するストレプトマイシンの定量

第3報 食用作物について

馬場 洋子

前報¹⁾までに一般的な植物での残留分析の予備的なこと
とがらについて述べたが、ここでは、食用作物中のスト
レプトマイシン(以下Smと略記する)の残留分析を行
ったのでこれについて報告する。モモ、ミカン果肉は、
タバコ生葉におけると同様の方法で分析できたが、ミカ
ン果皮、コンニャク根茎等はそのままでは磨砕抽出不可
能なため、その点について検討した。また、ミカン果皮、
コンニャク根茎、トマトは、タバコの分析法では定量で
きなかったため、これらの点についても改良した。なお
2-3の検出方法についての検討 イオン交換樹脂の操
作上の問題等についても検討したので報告する。

実験材料と方法

1. 試料

トマト：市販品、鹿島産、露地もの
モモ：品種大久保(山梨県産)、缶桃(宮城県産)
温州ミカン：市販品
コンニャク根茎：品種在来2年生(群馬県農試)
キャベツ：品種夏の寿

2. 試薬

常用標準ストレプトマイシン硫酸塩(力価780 $\mu\text{g}/\text{mg}$)、
三共ヒトマイシン液剤(50,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)、新グラミン(三共)

セファデックスG-25 medium sv10で水洗して用
いる。(svは1時間当り樹脂容量に対する流出溶量。)

強力スクラージェ(三共)、メイセラージェP(明治製菓)、
コクラーゼ(三共)

スルファジメトキシシン(三共) Lot BC-12, 99%、
スルファダイアジン(SIGMA chemical comp.),
Tween-80

その他は前報に同じ¹⁾

3. pHの調整

pH試験紙(東洋製作所)による。

4. 定量法

前報に従い¹⁾ *Bacillus subtilis* ATCC6633(以下
ATCC6633と略記する。)を供試菌とするペーバーデ
ィスク薄層寒天平板法による。

5. 抽出精製法

特に記すほかは前報に従う。¹⁾

実験結果

1. 生物検定法の検討

Bacillus natto Sawamura IFO 3010(都立衛
生試験所より分譲)を供試菌として検定したが、ディ
スク法においてATCC 6633は0.31ppmで2.03mm、
*B. natto*は15.3mm、カンプ法でATCC 6633が23.3
mm、*B. natto*は20.0mmと感度が落ちた。また、検定培
地に Tween 80 を1%添加してATCC 6633 を供試
菌として検定したが、0.05ppmで阻止円が14.1mmであり、
感度はよくならなかった。またAOAC法²⁾にならって
感受性培地を用いてみた。AOAC法ではスルファダイ
アジンを用いているが、スルファジメトキシシンについ
ても試みた。100mlの通常の検定培地に0.04, 0.4, 1.4, 2.0
mlの1%スルファダイアジン(またはスルファジメトキ
シン)の0.5N水酸化ナトリウム溶液を加え検定した。
0.4~2.0 mlのスルファダイアジン(またはスルファジメ
トキシシン)添加で菌が全く生育せず、0.04 mlの1%ス
ルファジメトキシシン添加で1夜平板を冷凍拡散すると0.01
ppmで10.5mmの阻止円ができるが、菌がまばらにしか
生育できず、使用に適さなかった。

2. 樹脂からのSmの溶出について

IRC 50からSmを溶出したあと濃縮すると大量の
塩が生じ、定量妨害となるため、揮発性の酸を使用して
みた。0.3Nギ酸を0.3Nアンモニア2.5mlで中和し濃
縮乾固すると沈澱しなかった。また、0.3Nギ酸5.0ml
で0.02ppmのSm溶液を調製し、濃縮後5mlと2.0mlに
希釈して検定したところほぼ100%であった。IRC-50
(Na型)1.5mlからの0.3Nギ酸200mlで溶出したと
ころ、溶出可能となった。100 μg のSmを50mlに溶か
しIRC-50(NH₄型)にとかし、sv8, sv4でSm
溶液を吸着させたところ通過液にSmは検出されなかつ
た。0.3Nギ酸を用い、sv2で97.5%溶出したところ、
6.4ml溶出した時に、溶出液のpHが2.0となったが、
ここでは65%のSmが回収、163mlで97%回収、200
mlで97.5%回収された。以上から、上記の実験ではIRC
-50(Na型)と塩酸を用いたが今後IRC-50のNH₄
型を利用し、0.3Nギ酸で溶出する方法も、実際の作物
で再検討されてよいと考える。

3. モモの残留分析

モモ果実は皮をむいたものを使用した。無散布のモモ100gを用いて、IRC-50カラムにかけ、メチルアルコールで除塩し、さらにセファデックスG-25のカラムにかけたものを用いて生物検定した。セファデックスG-25を通す前のものと通したあとの液を各々5mlに濃縮しろ過したものを2倍または8倍に希釈した液でSm 0 ppm, 0.3125 ppm, 1.25 ppmの希釈液を調製し、生物検定すると、いずれにおいても定量障害がなかった。以上からセファデックス処理の必要がないことが判明した。無散布のモモ100gに1.25 μg 0.125 ppm, 50gに10 μg 0.2 ppm添加した場合、回収率は72%と78%であった。最小検出濃度が0.025 μg/mlであるから、試料100gを最後に20 mlの抽出精製液として定量したときの検出限界は0.005 ppmである。

4. コンニャク根茎

コンニャクに水を加え、磨砕すると糊状になり抽出できない。これは、コンニャクにグルコマンナン³⁾が含まれているためと考え、マンナーゼをさがしたが、入手困難であった。マンナーゼを多少含むと考えられているものにHelix Pomatia Juice(アドバンス化成)とメイラーゼ、コクラーゼがあった。このうち入手容易なメイラーゼ、コクラーゼを用いて液化を試みた。コンニャクに当量の水を加え磨砕しpH 4.5とし45°Cにおいたところ、2%添加すると1時間で、20%添加すると30分で液化できた。IRC-50カラムを通しメタノールで除塩するという常法で抽出精製し、最終液を20 mlにして生物検定した。Smやコンニャクを加えずコクラーゼ0.16gの水溶液を上記の方法で精製した際、抽出液は11mmの阻止円を形成した。また8gのコンニャクに0.16gと1.6gのコクラーゼを添加した区で各々、14.1mm, 24.6mmの阻止円を形成した。これら3つの抽出液にSmを0.3 ppmになるよう希釈したのでは200%, 166%, 174%の力価を示し、コンニャクとコクラーゼそれぞれの抗菌性物質が除かれていないことが分った。最終液を80 mlに希釈したのでは0.3 ppm, 1.25 ppmの液を調製した場合は、回収率がほぼ100%であった。ただし抽出最終液そのものでは11~18mmの阻止円が形成された。以上からIRC-50カラムのみの精製によってはコンニャクとコクラーゼ中の各々の抗菌性物質が除きえていない。そこで明治製菓検定部門のグループのタマネギの精製⁴⁾にならってセファデックスG-25, 10mlのカラムにかけ緩衝液30 mlで溶出後濃縮し5 mlにし、東洋紙No. 5Cでろ過し、メタノールで塩を分けた。セファデックス処理した最終液は4倍に希釈すると阻止円は形成されなかった。この最終抽出液を希釈して5 ml, 20 ml, 80 ml

にした場合、5 ml液では阻止円が小さくなりメタノールで塩をろ別しなければならなかったが、20 ml, 80 ml液では阻止円に影響をおよぼさなかった。コンニャク125g, メイラーゼP0.25gを使った場合もコンニャク100gにメイラーゼP10gを使った場合も同様であった。コンニャク100g, メイラーゼP5g, Sm25 μg 添加しIRC-50とセファデックスG-25にて精製し、メタノールで塩を除いたものは回収率が84%であった。コンニャク100gにSm125 μg添加した際の回収率が76%と80%であった。生物検定の定量限界が0.025 μg/mlなので試料100g使用し最終検定液が20 mlであるため検出限界は0.005 ppmである。

5. ミカン果皮の残留

熟した温州ミカン果皮はホモジナイザーにかけるとゲル化し、ろ液を取ることが不可能であった。pHを酸性にし水を多く加えれば多少ろ過できるがIRC-50にかけるとpHを7.8にすると再びゲル化する。温州ミカン果皮は雑柑等によりペクチンと糖の含量が多いためゲル化しやすい。これはペクチナーゼで分解できる筈であると考えペクチナーゼの製品を探した。ペクチナーゼを多く含む強力スクラーゼを見つけ、ミカン果皮の磨砕物にこれを1~2%加え、pH3.5にし、40°Cに置いたところ1~2時間で液化しろ過可能であった。Sm100 μgを100 mlまたは10 mlのりん酸緩衝液(pH7.8)に溶かしスクラーゼ1gを添加しpH3.5にN塩酸で調整後40°Cで2時間加温し水酸化ナトリウムでpH7.8に再調整して定量した。スクラーゼを加えないと回収率が98%, スクラーゼ10 mg/ml, 2.5 mg/ml添加区では回収率が各々38%, 76%で加温放置しなくてもスクラーゼ2.5 mg/ml添加すると回収率が72~74%であった。これは、スクラーゼにより分解されるというより、定量妨害を受けるためでありスクラーゼを除去すればよいと思われた。みかん果皮50gをスクラーゼで処理後IRC-50カラムを通し、セファデックスカラムを通したところ、最終液を20 ml, 80 mlいずれにしても阻止円なく、この液でSmを0.3125 ppmに希釈したところ86%, 104%の力価がえられた。以上のように精製すればよい。試料50g, Sm12.5 μg添加して定量した場合の回収率が76%, 最終液量を20 mlとすれば検出限界が0.01 ppmである。

6. トマトの残留分析

トマトではトマチン等の抗菌性物質が含まれると共に、菌の生育促進物質も含まれることが知られている。無散布、無添加のトマト100gを用いてIRC-50とメタノールの常法で抽出精製した抽出液でSmを希釈したところ、阻止円が小さくなった。0.4 ppm添加の円が16mm

で0.4 ppm標準Sm液19mmに対してはるかに小さかった。さらにセファデックスG-25で処理したところ0.625ppmで標準に対し97%の力価を示した。このようにセファデックス処理すれば生物検定の妨害物質の除去が完全となる。この方法で100gのトマトを用いて25μg添加したところ、85%の回収率が得られた。検出限界は0.01ppmである。

なおイオン交換樹脂法に併用して、イオン交換セルロースによる方法を検討してみた。弱酸性陽イオン交換セルロース(Serva社製)40mlをN/500塩酸で1夜膨潤させ0.5N塩酸400mlと0.5N水酸化ナトリウム400ml、0.5N塩酸400mlを流し、H型にしたあと内径15mmのカラムに詰めて使用した。0.1N塩酸および0.1N酢酸/0.1N酢酸ナトリウム、0.2N酢酸ナトリウム、0.5N食塩水で溶出したがトマト成分とSmは分離できなかった。

ちなみにセファデックスカラムによるSm回収率試験の結果を述べると次のようである。セファデックスG-25を内径10mmと125mmのカラムに詰めた。セファデックスは10ml使用し、Sm100μgを10mlの水に溶かし、sv.2で流しあと、りん酸緩衝液pH7.8を流し10mlずつ分取した。10mm径のカラムでは分画1と2に88~97%回収され、12.5mm径のカラムでは分画1~3で58%しか回収されてない。

7. キャベツの残留分析

キャベツにはSmがかなり使用されるのではないかの考えから、予備的に検討した結果を報告する。キャベツ50gに等量のりん酸緩衝液(pH7.8)を加え、抽出を2回くり返し、さらにエーテルでふり、エーテル層をすてることによって夾雑物を除き水層を回収した。さらにりん酸緩衝液で1倍に希釈し妨害を除いた。この方法では10μg/gの添加率で15%の回収率が得られた。この検出限界は0.2ppmである。この方法はあくまでも不完全であるが、キャベツにSm液剤を100ppmに希釈し、展着剤を0.1ml/gの割合で加え散布し分析したところ散布7~8日後に0.25ppm残っていた。以上からSm残留の傾向が推定できる。

摘 要

すでにタバコ生葉によるモデル実験について報告した¹⁾が、食用作物中のSmの残留分析法を検討した。モモ果実、ミカン果肉、ハクサイは、既述のタバコ生葉の残留分析法に従い、IRC-50カラムとメタノールによる抽出精製が可能であった。一方ミカン果皮、コンニャク根茎は磨砕するとゲル化しる液をとることが不可能なため、液化酵素ベクターゼ、マンナーゼを含むと考えられて

いる酵素製剤スクラーゼとメイセラゼ、コクラゼを見つけた。これらをミカン果皮とコンニャク各々に1~2%と5%添加しpH3.7とpH4.0で磨砕し、10℃に30分から1時間で液化しる液をとることが可能となった。これらのろ液およびトマト果実は上記の精製法では不完全なため、タマネギ中のSmの分析法⁴⁾に従い、上記の方法で精製したものをセファデックスG-25、10mlのカラムにかけ30mlのりん酸緩衝液(pH7.8)で溶出したところ、この方法が応用できた。上記のpHおよび温度下でスクラーゼ、メイセラゼ(コクラゼ)はSmを分解しないことが分った。キャベツにりん酸緩衝液を加え、磨砕抽出し、エーテルで夾雑物を除去しようとしたが、妨害物によりSm力価がマスクされるか、Smがlossするかで、回収率は45%にしかならず実用的でなかった。この方法によってもSmの100ppm液剤散布一週間後にSmが検出されることが知られた。桃、ミカン果皮、コンニャク根茎、トマト50~100gに10~20μgのSmを添加したところ、回収率は各々72%、76%、78%、85%で検出限界は0.005ppm、0.01ppm、0.005ppm、0.01ppmキャベツ50gに10μg添加し、回収率45%、検出限界は0.2ppmであった。

生物検定法についても検討を試みた。供試菌として *Bacillus natto* を用いてみたが改良できず、感受性培地の方法つまり検定培地にTween-80、スルファダイアジンを加える方法²⁾を追試したが、阻止円は大きくなるが、不鮮明になるなど実用的と考えられなかった。またスルファダイアジンの代りにスルファジメトキシンを入れてみたが結果は同じであった。なおトマトのClean-upにイオン交換セルロースを用いることを検討中であるが、クロマトの最適条件が得られていない。

またIRC-50のNH₄型にSmを吸着させ、0.3Nギ酸200mlで溶出する方法は、純品については有効であったが、作物には未だ応用していない。

考 察

FDAのPome fruit⁵⁾での残留分析法は検出限界が0.25ppmで一般の残留分析法に比べ、感度が悪い。前報の方法が実際の作物にも適用されること、また適用できないものもセファデックスを併用すれば殆どの作物に適用できる。ベクターゼ、マンナン等を含み磨砕物がゲル化しやすいものは対応する酵素を使用すれば抽出可能となると考えられる。さらに高い回収率と検出限界を得るため、イオン交換セルロースの使用を検討したい。検出方法としての *B. subtilis* ATCC6333による薄層寒天平板法は菌の状態を良くもっていけばTween-80やス

ルファダイアジン等を検定培地に加える必要はないと考
える。今後、とりあえず述べた方法で各種作物の残留分
析を行っていきたい。また、葉菜類については、かなり
残留が考えられる。

引用文献

- 1) 馬場洋子：本誌 46 12 : 82~85(1972)
- 2) MAYERNIK, J.J. and FIORI, G.Y. :
J. Ass. Offic. Anal. Chem. 53 : 54~59
(1969)
- 3) 岩田久敬：食品化学，各論，朝倉書店（東京）
1969, 161~162
- 4) 明治製菓(株)薬品開発研究所検定部門・私信
- 5) Pesticide Analytical manual Vol.11 :
Pesticide Reg. Sec. 120, 245, Streptomycin
method A, 1~4, Food and Drug
administration in USA(1969)

Summary

The Analytical Method of Residual Streptomycin in Plant
Part 3. Residue Analysis of Streptomycin in Food Crops
By Hiroko BABA

Analytical method of residual streptomycin(Sm)
in food crops was researched. Peach fruit, flesh
of mandarin, and Chinese cabbage could be cleaned
up with the column of IRC-50 and methanol
according to the analytical method of fresh leaves
of tobacco in the previous paper. On the other
hand, macerated peel of mandarin and rhizome of
Konjak were gelatinous and difficult to filter
and extract.

However, when they were added with commercial en-
zymes, Sclase containing pectinase and Meicelase
or kokulase containing mannase, in 1~2% or 5%
and pH 3.7 or pH 4.0 respectively, they were
liquefied in 30 minutes to one hour to be filtered.
Sm was found to be decomposed by these enzymes
in the test condition. These filtrates and tomato
fruit could be just cleaned up employing the
clean-up method of Sm in onion, in addition to
the method of Sm in tobacco. In this method
after treated with the column of IRC-50 and
removed methanol insoluble substance, the filtra-

te were applied on the column of sephadex G-25
and eluted with 30 ml of phosphate buffer(pH 7.8).
When 10-20 μ g of Sm to 50-100g of peach, peel
of mandarin, rhizome of Konjak, and tomato, recov-
eries were 72%, 76%, 78%, and detection limits
were 0.005-0.01 ppm. Cabbage was macerated and
extracted in phosphate buffer and additionally
extracted was tried to remove interference
substance using ether. But the recovery of Sm in
this method, Sm was detected in cabbage which had
received an application of 100ppm dilution of Sm
formulation before a week. Bio-assay method was
also researched. Bacillus natto as a test organism
was not so suitable as B. subtilis ATCC 6633.
Sensitized assay in which sulfadiazine was added
to medium of plates was not practicable. Neither
sulfadimethoxine nor Tween-80 was a good
sensitizer.
Use of ion-exchange cellulose in clean-up proce-
dure of tomato is under investigation.

矮稲Cを用いたジベレリン製剤の生物検定について

石谷秋人・行本峰子・吉田孝二

現在ジベレリン製剤の検定は、イネ苗を用いた生物検定法で行なわれ、イネの品種は一般に金南風が用いられているが、ジベレリンに対する感度の点では矮稲種、特に矮稲Cが高いと言われている。¹⁾ また行本はジベレリン製剤によりそれぞれ検定液のpHが異なるため、検定に緩衝液を用いる必要があると報告²⁾しているが、緩衝液のイネに対する影響が品種によって異なるかどうかかわかっていない。そこで検定精度を上げるため矮稲Cが検定植物として供試できるかどうか検討するため、緩衝液の影響について試験を行なったので報告する。

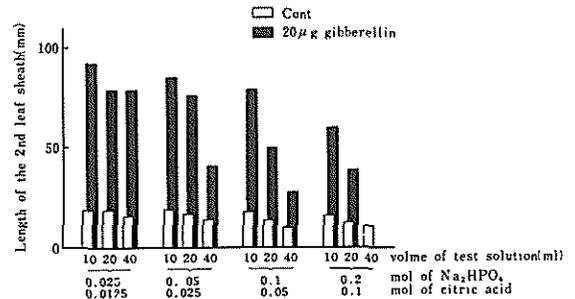
実験材料および実験方法

ジベレリンは、GA₃を用い実験方法は前報²⁾に準じて行なった。すなわち緩衝液は、McIlvaine氏のりん酸クエン酸緩衝液を選び、りん酸2ナトリウム0.2M液およびクエン酸0.1M液よりそれぞれ2倍希釈液の系列を作り、両者を混合することによって各濃度段階の緩衝液を調整した。品種は、金南風および矮稲Cを用い、モミを水浸してから2日目芽のそろったものを選び寒天培地に播種(1シャーレあたり15粒)した。その翌日ジベレリン溶液を(特に述べるもの他)2.0ml加え、さらに1週間30℃蛍光灯照明16hr/day下で培養後、第2葉鞘の長さを測定した。なお用いたガラス器具、緩衝液は使用前に加熱殺菌を行なった。

実験結果

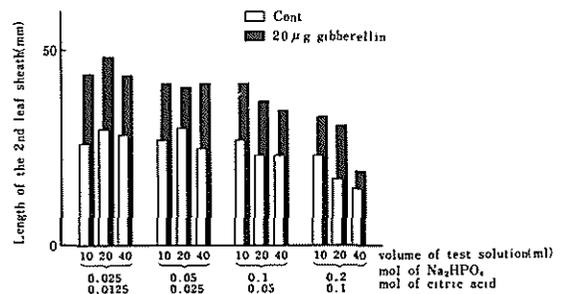
1. ジベレリン処理苗の伸長におよぼす緩衝液の濃度および液量の影響

×1(Na₂HPO₄ 0.2M, クエン酸 0.1M)から×8(Na₂HPO₄ 0.025M, クエン酸 0.0125M)の濃度段階の緩衝液(pH4)を用いて、ジベレリン試料液をつくり、イネ苗の伸長を測定した。GA₃濃度は、1シャーレあたり、試料液1.0ml添加区では2μg/ml, 2.0ml添加区で1μg/ml, 4.0ml添加区で0.5μg/mlとし、1シャーレ当りの添加GA₃量を一定(20μg)とした。矮稲Cおよび金南風を供試した場合の結果をそれぞれ第1図、第2図に示した。矮稲Cの場合は、金南風に比べていずれの処理区でもジベレリンによる第2葉鞘長の伸長率は高かった。しかし、緩衝液による伸長阻害の影響については、濃度の高い×1区の場合および×2区の液量の多い場合に両品種とも伸長阻害が認められ、×4区20



第1図 ジベレリンの感度におよぼす緩衝液の濃度と液量の影響(矮稲C)

Fig.1. Effect of concentration and volume of buffer solution containing 20μg of gibberellin on leaf sheath elongation of "Waito-C"



第2図 ジベレリンの感度におよぼす緩衝液の濃度と液量の影響(金南風)

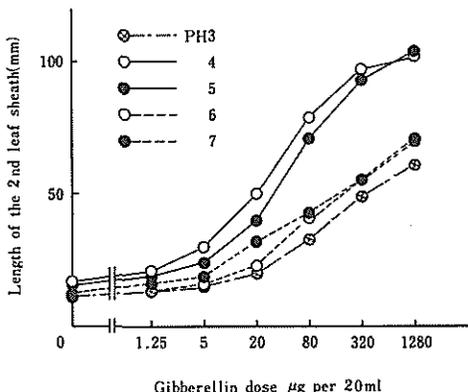
Fig.2. Effect of concentration and volume of buffer solution containing 20μg of gibberellin on leaf sheath elongation of "Kimmaze"

ml添加以下の濃度および液量区では、認められなかった。金南風、矮稲Cの品種間には、はっきりした差異はないようである。

2. ジベレリン処理苗の伸長におよぼすpHの影響

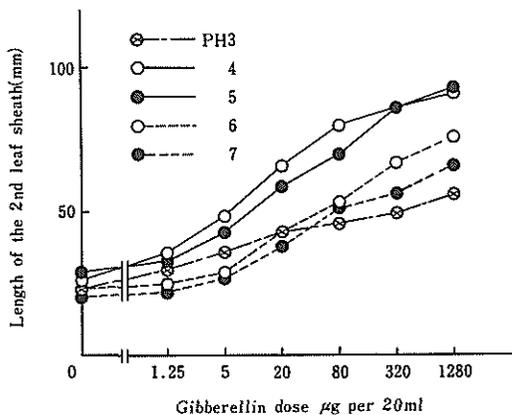
0.04MのNa₂HPO₄溶液と0.02Mクエン酸溶液を用いてpH3.0~7.0の緩衝液を調整した後、それぞれにGA₃

を加えて1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度の溶液とし、1シャーレ当たりその20mlを添加処理して各pH条件下での第2葉鞘長を測定した。矮稲Cおよび金南風を供試した場合の結果は、第3図および第4図に示すとおりである。矮稲Cはジベ



第3図 ジベレリンの感度におよぼすpHの影響(矮稲C)

Fig. 3. Effect of pH on the response of the leaf sheath of "Waito-C" to gibberellin



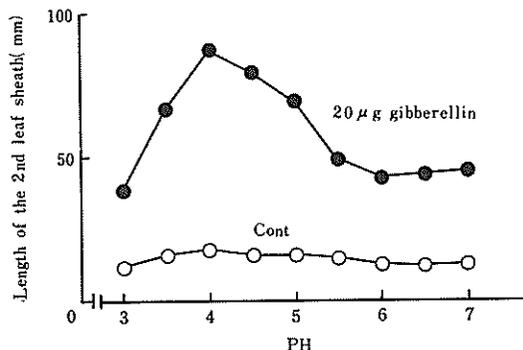
第4図 ジベレリンの感度におよぼすpHの影響(金南風)

Fig. 4. Effect of pH on the response of the leaf sheath of "Kimmaze" to gibberellin

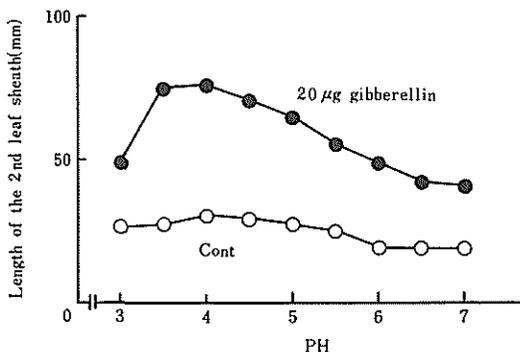
レリン処理区および無処理区ともpH4.0で第2葉鞘長が最大となった。金南風の場合は、無処理区ではpH4.0~4.5, 処理区ではpH3.5~4.0の時葉鞘長が最大となりジベレリンに対する感度が最大となるpH値は矮稲Cの場合より多少酸性側に片寄っていると思われる。

3. pHをかえた場合の薬量感応曲線

上述の緩衝液を用い、異なったpH条件下でのジベレリンの薬量とイネ苗の伸長との関係調べた。矮稲Cおよび金南風の場合の結果は、第5図、第6図に示すとおり



第5図 種々のpHにおける薬量感応曲線(矮稲C)
Fig. 5. Dose-response curves at various pH values ("Waito-C")



第6図 種々のpHにおける薬量感応曲線(金南風)
Fig. 6. Dose-response curves at various pH value ("Kimmaze")

第6図 種々のpHにおける薬量感応曲線(金南風)
Fig. 6. Dose-response curves at various pH values ("Kimmaze")

りである。これらの結果は、前報の短銀坊主を用いた場合での結果ともほとんど一致し、品種間の差異はないようである。いずれのpHの場合もシグモイド曲線となり、第2葉鞘長はある薬量以上ではほぼ平衡に達するが、平衡に達した時の伸長量は、pH4.0および5.0が最も大きく、また曲線の勾配も急である。pH4.0および5.0の場合曲線の勾配の急な薬量範囲については、両品種とも5 μg ~80 $\mu\text{g}/20\text{ml}$ であったが、pH4.0では幾分低薬量にpH5.0では幾分高薬量に寄った方が勾配が急になる結果が得られたが、この点についても両品種は同様な傾向を示した。

考 察

ジベレリン製剤の生物検定において、使用する緩衝液の濃度が高い場合、供試イネ苗の伸長を阻害することは、前報²⁾で報告した。本実験では、GA₃に感度の高いイネ品種矮稲Cとすでに検定植物として使用されている金南風について緩衝液の影響を検討したところ、濃度の高い場合には阻害作用が現われるが、前報の農林8号と同様に、0.04MのNa₂HPO₄溶液と0.02Mのクエン酸溶液の濃度による緩衝液の1シャーレ当り20ml添加では影響は認められなかった。この緩衝液濃度はジベレリン製剤の試料液作成に当って、ほぼ完全に緩衝作用を示す²⁾ので、この濃度の緩衝液使用での検定条件では、緩衝液による阻害の影響は、両品種とも受けず、矮稲Cを検定植物として使用できることがわかる。最適pHについては、前報²⁾で報告した短銀坊主と同様、矮稲Cおよび金南風ともpH4.0が最も優れ、さらに葉量感応曲線も3品種ともほぼ同様な結果が得られた。現在ジベレリンはA₁からA₃まで知られており、それぞれイネ苗に対する作用も異なっている。村上¹⁾は、数種のイネ品種を用いて、それぞれのジベレリンに対する感度を調べ、矮性品種の短銀坊主は、比較的どのジベレリンにも感度が良いが、矮稲Cは、A₃に特異的に感度が良いと報告している。製剤は、醱酵法で製造されているためA₃以外のジベレリン

が含まれていることが多いが、現在の生物検定方法は、A₃を標準として検定しているのでこの点からはA₃に特異的に感度の高い矮稲Cを検定植物として用いることは、検定精度をあげるうえからも適当なことと考えられる。なお本実験に供試した矮稲Cの種子は、協和醱酵株式会社より分譲を受けた。ここに深謝の意を表する。

要 旨

現在ジベレリン製剤の生物検定には金南風が用いられているが、矮性イネ特に矮稲Cが感度が高いことがわかり、矮稲Cについて、McIlvaine氏のりん酸クエン酸緩衝液を用いて、検定におよぼす緩衝液の影響を検討した。イネ苗を阻害しない緩衝液の濃度と検定液量、およびジベレリンに対する感度が最大となるpH値は、金南風とほぼ同様の結果が得られた。すなわち、矮稲Cの場合、緩衝液の濃度はりん酸2ナトリウム0.04Mおよびクエン酸0.02M、検定液の液量はシャーレ当り20ml、pHは4.0の条件が検定に適していると思われる。

文 献

- 1) 村上 浩：植物学雑誌，81，33～43（1968）
- 2) 行本峰子：本誌 9，37～40（1969）

Summary

Bioassay of Gibberellin by Leaf Sheath Elongation of "Waito-C" Dwarf of *Oryza sativa*

By Akito ISHITANI, Mineko YUKIMOTO and Koji YOSHIDA

At present bioassay of formulated gibberellin is carried out using rice seedling of "Kimmaze". However, "Waito-C", a dwarf variety of rice, was found highly sensitive to gibberellic acid recently. Then a comparison of the effect of buffer solutions of phosphate-citrate which was used test solutions, on the both varieties was conducted. Elongation of rice seedling was retarded as the buffer concentration became higher

or volume increased. Consequently, practically no difference was recognized between both varieties in optimum pH value and the limit of the concentration and volume of the buffer uninhibited elongation of rice seedling. The assay of gibberellin with "Waito-C" could be best carried out using 20ml of buffer solution at pH 4.0 prepared from 0.04M of Na₂HPO₄ and 0.02M of citric acid.

イネカルスにおける propanil 分解酵素について

行本 峰子・小田 雅庸

イネに除草剤 propanil (3',4'-dichloropropionanilide, DCPA) を分解する酵素系があることは知られているが、この酵素が、イネの発芽種子から誘導したカルス中に高濃度に生産されることがわかった。カルスはイネ茎葉に比較して培養条件を規制しやすいので、本酵素の役割、in vivo での酵素の動向等の検討のためにカルスを用いることは有用であると思われる。イネ茎葉中には propanil を基質とする酵素が少なくとも2つある¹⁾と報告されており、種子に存在する酵素は、茎葉中にある "aryl acylamidase I" と同じであると推定²⁾されている。カルスに生産される酵素がこれらと同じかどうかを検討するため、著者らはカルスの酵素を茎葉および種子の酵素と比較検討した。さらに、培地成分および環境条件がカルスでの酵素の生産にどのような影響をおよぼすかについて検討したので報告する。

実験材料と方法

イネの種子は金南風を用い、もみがらを取り除いたあと、アンチホルミン(6倍希釈液)に30分浸漬して消毒後、2ppmの2,4-D、0.5%のイースト抽出物を含む

第1表 カルス、茎葉および種子の酵素の性質

Table 1. Properties of the crude enzyme prepared from rice callus, leaves and seeds

	Callus	Leaves	Seeds
Km	$0.57 \times 10^{-3} M$	$2.08 \times 10^{-3} M$	$0.64 \times 10^{-3} M$
Optimum temperature	44.5°C	47.5°C	42.0°C
Optimum pH	7.3	7.6 (supernatant) 7.3 (pellet)	7.25

最適温度については、カルスの酵素は種子と茎葉の間か多少種子に近い値が得られた。最適 pH については、カルスは種子と同様、茎葉の沈殿区分とほぼ一致した値が得られた。カーバメート系殺虫剤による阻害の程度は、第2表に示す通りで、カルスの場合が、3者の中で最も大きく、阻害度は茎葉の場合とほぼ平行した結果が得られた。種子の場合にも、APCを除いて、カルスおよび茎葉と同様な平行関係が得られたが、APCによる阻害

Murashige-Skoog の固型培地に置床し発芽させる。1カ月後、胚の近辺に形成されたカルスを同一培地に継代培養し、実験に供した。培養温度は $25 \pm 2^\circ C$ 、照明は1日16時間蛍光灯照射を行なった。植え継ぎは30~60日毎に行なった。移植後、カルスの fresh weight は2週目から増加しはじめたが、酵素活性の増加は3~5週目から見られ、約13週目まで活性は持続した。本実験では移植後22~68日目のカルスを用いた。

propanil は工業原体をベンゼンで3回再結したものをを用いた。その他の基質として用いたアニリドは、それぞれ該当するアニリン部と酸とから合成した²⁾ものを用いた。カーバメート系殺虫剤は農薬純品を用いた。活性の測定は、カルスをリン酸緩衝液にて磨砕したあとガーゼで濾した汁液を粗酵素液とし、前報²⁾³⁾と同様の方法で行なった。

結 果

1. 茎葉および種子の酵素活性との比較

カルス、茎葉および種子の酵素液について、みかけの Km、最適温度、最適 pH は、第1表にある通りで、Km、

は種子の場合特に弱かった点が異なっていた。次に、propanil 類似化合物を基質とするかどうかを比較したところ、第3表の通りで、3者とも、アニリン部の置換体の場合、dichloro 体では2,3-置換体、monochloro 体では2-CPA (2-chloropropionanilide) に対して活性が高く、酸部は、プロピオン酸>酢酸>酪酸の順に活性が高かった。また、カルスは種子と同様、茎葉に比較して3,5-置換体に対する活性が高かった。

第2表 カーバメート系殺虫剤による阻害の程度

Table 2. Inhibition of propanil-hydrolyzing enzyme by carbamate insecticides

Carbamate insecticides ^{a)}	Callus	Leaves	Seeds
MTMC(<u>m</u> -tolyl methylcarbamate)	93.4 %	91.3 %	92.7 %
NAC(1-naphthyl methylcarbamate)	92.7	88.8	91.7
MPMC(3,4-xylyl methylcarbamate)	90.5	86.0	87.8
Carbanilate(6-chloro-3,4-xylyl methylcarbamate)	87.0	79.8	84.6
CPMC(<u>o</u> -chlorophenyl methylcarbamate)	85.5	77.6	84.6
EMPC(<u>p</u> -ethylthiophenyl methylcarbamate)	82.5	75.3	82.5
MIPC(<u>o</u> -cumenyl methylcarbamate)	83.4	74.5	80.7
BPMC(<u>o</u> -sec-butylphenyl methylcarbamate)	71.3	58.7	68.3
APC(4-diallylamino-3,5-xylyl methylcarbamate)	35.2	21.7	9.3
PHC(<u>o</u> -isopropoxyphenyl methylcarbamate)	14.6	8.7	15.4

a) Final concentration of insecticides : $3.3 \times 10^{-7}M$

第3表 カルス、莖葉および種子の酵素の基質特異性

Table 3. Substrate specificities of enzyme prepared from rice callus, leaves and seeds

Substrate ^{a)}	Callus	Leaves	Seeds
2,3-DCPA(dichloropropionanilide)	1.92 ^{b)}	2.93	1.63
2,4-DCPA(")	1.40	2.05	1.27
2,5-DCPA(")	1.07	1.26	0.90
3,1-DCPA(")	1.00	1.00	1.00
3,5-DCPA(")	1.18	0.96	1.09
2-CPA(monochloropropionanilide)	1.99	2.50	1.39
3-CPA(")	1.45	1.78	1.31
4-CPA(")	0.61	0.73	0.72
2-methyl-3-CPA(")	0.57	0.70	0.61
2-methyl-4-CPA(")	0.52	0.55	0.66
PA(propionanilide)	1.07	1.52	1.01
2,3-DCAA(dichloroacetanilide)	1.31	2.10	1.16
2,4-DCAA(")	0.82	0.90	0.86
3,1-DCAA(")	0.56	0.59	0.63
3,5-DCAA(")	0.47	0.44	0.60
2,5-DCAA(")	0.26	0.28	0.27
4-CAA(monochloroacetanilide)	0.29	0.30	0.35
2-methyl-3-CAA(")	0.38	0.47	0.41
3,4-DLA(dichlorolactonanilide)	0.20	0.06	0.19
3,4-DCBA(dichlorobutylanilide)	0.05	0.01	0.05

a) Final concentration of substrate : $1 \times 10^{-4}M$

b) Index of 1.00 is given for 3,4-DCPA

2. 培養条件と酵素活性

培地の窒素源である NH_4^+ , NO_3^- をアラントインまたは尿素におきかえた場合のカルスの生長と酵素活性は、第4表に示す通りであった。イースト抽出物無添加の時は、いずれもカルスの生育が悪く、酵素活性も低かった。無機窒素のかわりにアラントインを用いると、イースト抽出物の有無にかかわらず活性が増大する傾向が見られた。尿素を用いた場合、イースト抽出物無添加の時は生育が抑えられ、イースト抽出物添加の時は活性が減少し

た。

培養中に蛍光灯照射(16hr/日)した場合と暗黒中で培養した場合とを比較したところ、第5表に示すように、カルスの fresh weight は暗黒中で培養した時に増加したが、酵素活性は、両者に有意な差は認められなかった。

基質である propanil を 10^{-4} M 含む培地で8週間カルスを培養した場合の結果は、第6表に示す通りで、対照区に比較して、fresh weight には差は見られなかったが酵素活性は増加することがわかった。

第4表 酵素活性におよぼすアラントインおよび尿素の影響

Table 4. Effect of allantoin or urea used for nitrogen source on enzyme activity

Medium	yeast extract	Fresh weight(g/tube)	Activity(DCA $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$)
Standard	+	0.51	4.74
Allantoin	+	0.75	4.86
Urea	+	0.42	2.97
Standard	-	0.49	2.14
Allantoin	-	0.47	3.12
Urea	-	0.18	2.39

第5表 酵素活性におよぼす培養中の光の影響

Table 5. Effect of light on enzyme activity during culturing callus

Days of culture	Treatment	Light		Dark	
		Fresh wt. (g/tube)	Activity (DCA $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$)	Fresh wt. (g/tube)	Activity (DCA $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$)
22		0.41	4.89	0.11	1.10
35		0.57	5.96	0.65	6.04
50		0.66	8.10	0.78	6.24
68		0.82	8.45	0.98	7.27

第6表 培地中の propanil の酵素活性におよぼす影響

Table 6. Effect of propanil in the culture medium on enzyme activity

Addition	Fresh weight(mg/tube)	Activity(DCA $\mu\text{mol/g}\cdot\text{hr}$)
None	977.2 \pm 93.6	1.13 \pm 1.72
10^{-4} M propanil	957.5 \pm 74.1	7.38 \pm 2.11 ^{a)}

a) Significant at the 5% level of probability

考 察

発芽種子から誘導したカルス中に, propanil を分解する酵素活性が生産されることがわかり, これについて, イネの茎葉および種子の酵素と比較した。いずれの試料も磨砕しただけの粗酵素液を用いたため, 細胞成分等が酵素活性に影響したことも考えられるが, カルスの酵素は茎葉と種子の間か種子に近い性質を有し, 最適 pH, 基質特異性, カーバメート系殺虫剤による阻害の程度等一致点が多いことから, カルスの酵素は, 種子と同様茎葉に存在する "aryl acylamidase I" と同じものではないかと考えられる。

本酵素が, カルスの培養条件によってどのように変動するかを調べ, 酵素の生産に適した条件について考察すると次のようになる。培地の窒素源として無機窒素のかわりにアラントインを用いた場合, カルスの生育抑制も見られず, イースト抽出物を欠いた培地では無機窒素に比較して活性が高まることがわかった。イースト抽出物には種々のビタミン, 生長物質等が含まれており, それらの割合はロットによって異なっているため, 培地成分と酵素活性の関係を厳密に調べる場合, このような材料を用いることは好ましくない。従って, 培地成分としてすべて既知の物質を使う必要のある時は, アラントインを用いることは酵素の生産に適していると考えられる。培養中の光については, 暗黒中で培養すると, カルスの水分含量が高くなるような感じで, そのため光照射の場合よりも fresh weight が増加すると思われるが, 全活性 (fresh weight × 活性) には差がなかったことから, 酵素活性の生産には光は影響しないと考えられる。基質である propanil を培地に添加した場合, カルスの fresh weight には影響することなく酵素活性の上昇が見られたことから, 活性を高めるためには, 基質含有培地を用いる方がよいと考えられる。

以上酵素活性を高めるためにどのような培養条件がよいか二三検討したのであるが, propanil を培地に添加した場合を除いて, 活性の顕著な増加は見られなかった。逆に, カルスの生育が抑制されずに酵素活性のみ低下するような条件を見出すこともできなかった。propanil 含有培地, あるいはアラントインを窒素源として用いた場合, カルスに生産された酵素が, 標準培地の場合と同じ性質を有するかどうか, また, 長期間これらの培地で継代培養を行なった場合どうなるかについては, 今後さらに検討しなければならない。

カルスの誘導並びに培養方法については, 当所農薬残留検査課長中村広明技官に御指導をいただいた。ここに附記して深謝する。

要 旨

イネの発芽種子から誘導したカルス (胚起源カルス) に propanil (3', 4'-dichloropropionanilide, DCPA) を分解する酵素が認められたので, これについてイネの茎葉および種子の酵素と比較検討した。カルスに生産される酵素は, 茎葉と種子の間か種子に近い性質を有し, 最適 pH, カーバメート系殺虫剤による阻害度, 基質特異性などの結果から, 茎葉にある "aryl acylamidase I" と同じものと考えられる。

カルスの培養条件のうち, 光は酵素活性の増減に影響なく, 窒素源としてアラントインを用いた場合は活性が増加する傾向が見られた。培地中に propanil を添加することによって活性の増加が見られた。

文 献

- 1) 赤塚尹巳: 農薬科学 1: 55~64 (1973)
- 2) 行本峰子・小田雅庸: (投稿中)
- 3) 小田雅庸・行本峰子: 本誌 11: 41~44 (1971)

Summary

The Activity of Propanil-Hydrolyzing Enzyme in the Callus Induced from Rice Embryo

By Mineko YUKIMOTO and Masatsune ODA

A propanil hydrolyzing enzyme was proved to be produced in the callus induced from rice embryo, and compared with enzymes prepared from rice leaves or seeds.

Homogenates of samples with phosphate buffer were incubated with a substrate, propanil; and 3,4-dichloroanilin, a reaction product, was analyzed.

The properties of the enzyme in callus were similar to that in the seeds. The

enzyme was considered to be the "aryl acylamidase I" found in the rice leaves and seeds, because their optimum pH, degree of inhibition with carbamate insecticides, and substrate specificities were found to be same each other.

The enzyme activity in the callus was found to increase, when allantoin was used as a nitrogen source in the medium, or propanil was added to the medium.

ポリオキシシン耐性ナシ黒斑病について

第3報 培地上の性質と病原性

桜井 寿・島田 徳治

前報^{1),2)}でポリオキシシン剤を散布したにもかかわらず、防除効果の低い圃場から分離したポリオキシシン耐性ナシ黒斑病菌 Y-33 菌株と感菌 1215 菌株について、ポリオキシシンに対する感受性を比較した。Y-33 菌株は寒天平板法でポリオキシシン A, B, D, E, F, G, J, K, L, 及び M の各成分に交差耐性を有し、いずれの成分に対しても阻止円を形成しない。また孢子発芽試験においても感菌 1215 菌株との間には 10 倍以上の薬剤感受性の差が認められたことを報告した。しかしながらポリオキシシン耐性ナシ黒斑病菌が分離菌株によって薬剤耐性の程度に差があったり、培地上の性質が継代培養中に変化することから、当所で保存している菌株の外、他機関から分譲を受けた菌株を供試して、培地上の性質、薬剤感受性の程度、薬剤間の交差耐性の有無、病原性の強弱などを比較検討したのでここに報告する。

実験材料及び実験方法

1. 実験材料

a), 供試菌株: ポリオキシシン耐性及び感受性ナシ黒斑病菌 *Alternaria kikuchiana* の供試菌株については第 1 表及び第 5 表に示した。

b), 供試薬剤: ポリオキシシン B 純末 (1,350 AmBu/mg), ポリオキシシン原体 (Lot, ALB 595 AmBu/mg), ポリオキシシン水和剤, ストレプトマイシン硫酸塩純末 (786 μg/mg), ジヒドロストレプトマイシン硫酸塩純末 (774 μg/mg), ジヒドロデオキシストレプトマイシン硫酸塩純末 (990 μg/mg), 常用標準プラストサイジン S 塩酸塩 (930 μg/mg)。

c), 供試培地: ナシ黒斑病菌の保存及び孢子形成用培地には杏培地 (乾杏 25.0g/ℓ 煎汁, 寒天末 20.0g, 水を加えて 1ℓ, 滅菌後の pH4.5~5.0), 平板希釈法にはポリオキシシン B 検定用培地³⁾ (L-アスパラギン 0.5g, KH₂PO₄ 0.5g, 蔗糖 10.0g, V-8 ジュース 1.0ml, 寒天末 10.0g, 水を加えて 1ℓ, 滅菌後の pH6.0) を用いた。液体培養の前培養にはバレイショ半合成培地 (バレイショ 300g/ℓ 煎汁, Ca(NO₃)₂·4H₂O 0.5g, Na₂HPO₄·12H₂O 2.0g, ペプトン 5.0g, 蔗糖 20.0g, 水を加えて 1ℓ, 滅菌後の pH6.8~7.0), 試験用液体培地にはツアベック培地 (蔗糖 3.0g, MgSO₄·7H₂O 0.5g, NaNO₃ 2.0g, K₂HPO₄ 1.0g,

KCl 0.5g, FeSO₄ 0.01g, 水を加えて 1ℓ, pH は無調整) を用いた。

d), 試験菌の調製

i). 平板培養菌糸: ポリオキシシン B 検定用寒天平板に 26°C, 5~7 日間培養した菌叢の周辺部に近い部分から約 3×3mm に白金耳で切りとった寒天ディスクを接種源とした。

ii). 孢子浮遊液の調製: 供試菌株を杏培地に 27~28°C, 14~20 日間培養した後、適量の滅菌水を加え、毛筆で菌叢を軽くなくて孢子を滅菌水に浮遊させた。この孢子浮遊液を滅菌水で十分洗浄した後、再び所定量の滅菌水に浮遊させ孢子浮遊液とした。

iii). 菌糸浮遊液の調製: 供試菌株をあらかじめ準備した 500ml 容フラスコ内のバレイショ半合成培地 50ml 中に加え、27~28°C, 65 時間回転振とう培養 (180 rpm) し、その培養菌体を 16,000~18,000 rpm で 2~3 分間ホモジナイズした後、再び所定量の滅菌水に浮遊させ菌糸浮遊液とした。

2. 培地上の性質の試験法

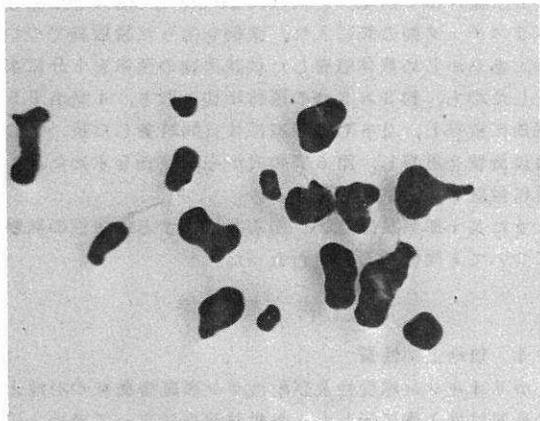
a). 平板希釈法: 所定濃度の薬液 1ml を滅菌ペトリ皿に注入した後、あらかじめ溶かしたポリオキシシン B 検定用寒天 9ml を混入し、よくかきませ固化した寒天平板に、約 3×3mm に切りとった供試菌株の寒天ディスクを菌叢面を下にして植え、26°C の定温で培養して発育状態を観察した。培養 48 時間後には最低菌糸伸長阻止濃度 (Minimum Inhibitory Concentration 以下 MIC と略す)、培養 96 時間後には最大生育許容濃度 (Maximum Allowable Concentration 以下 MAC と略す) 及び 50% 有効濃度 (50 Percent Effective Concentration 以下 EC₅₀ と略す) の値を求めた。

b). 液体希釈法: 滅菌したツアベック培地 100ml を 500ml 容フラスコに入れ、あらかじめバレイショ半合成培地で培養した菌体を 16,000~18,000 rpm で 2~3 分間ホモジナイズした菌糸浮遊液を 2~3% 加えた後、所定濃度のポリオキシシン B の薬液をミリポアフィルターを用いて無菌的に加え、26~27°C で 65 時間回転振とう (180 rpm) 培養した。培養した菌体と培養液を分けた後、菌体を 80~100°C の熱風で乾燥して、乾燥菌体重を測定した。

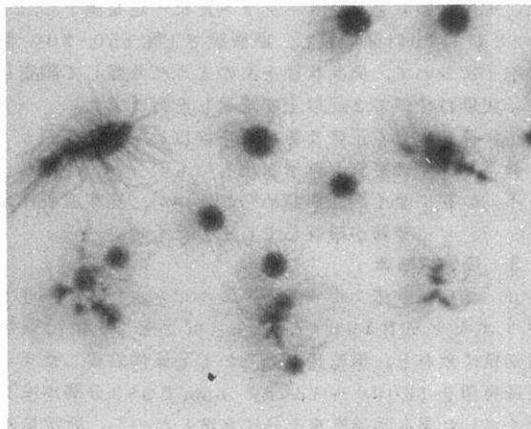
c). 孢子発芽試験法: 孢子発芽試験はすべてスライド

育量は異なるが、ポリオキシンB検定用寒天培地においては、供試耐性菌株は感性菌株に比較して菌糸の伸長は良好な傾向を示し、菌体内色素の産生が少なく、淡色を示すことが多い。また菌叢はセクターを生ずることも少

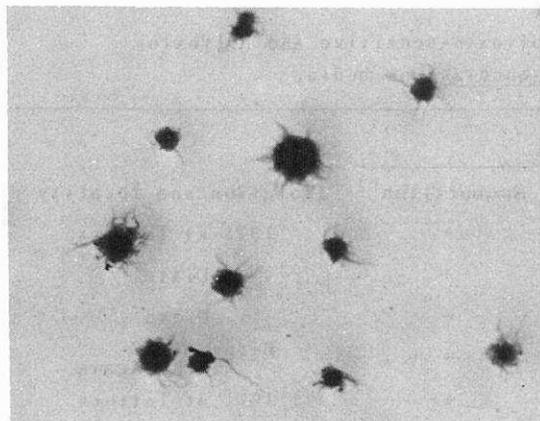
ない。乾杏寒天培地における孢子形成については耐性菌株は感性菌より悪く、西村ら⁴⁾の報告と同じ結果が得られた。液体培地における性質として、感性菌の菌株は菌糸が黒く着色する場合が多く、第1図に示したように、



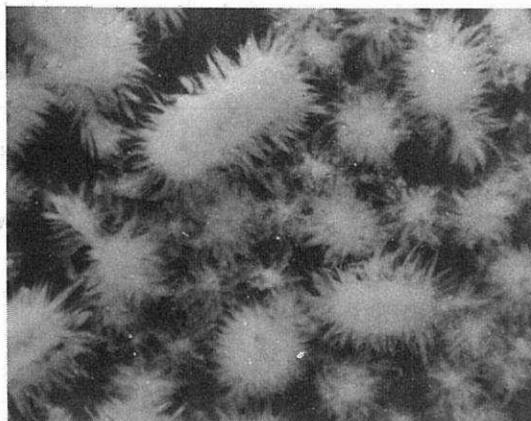
1215 strain(S)



N-Ka strain(R)



K-22 strain(S)



Y-33 strain(R)

第1図 ポリオキシン耐性ナン黒斑病菌株の液体培養菌糸

Table 1 Mycelium of polyoxin-sensitive and polyoxin-resistant strains of *Alternaria kikuchiana* of one hundred ml of the Czapek solution in a 500 ml flask were cultivated for 65 hours on a rotary shaker operated at 180 rpm., 27°C

S: Sensitive

R: Resistant

ポリオキシン高度感性菌 1215 菌株の場合は菌体がペレット状になり、ペレットから数本の菌糸が鞭毛状に伸びることが多い。時には菌体内色素の産生がなく、白色のペレット状になることもある。感性菌 K-22 菌株及び

1003 菌株は常に菌糸は黒く着色し、菌糸の1本1本が他の菌糸とからみあって糸状または毛糸状になることが多い。耐性菌 N-Ka 菌株及び T-33 菌株の場合は菌糸は薄茶色に着色し、菌糸の先端はからみあうこともなく、綿

ガラス法で行なった。すなわち、供試薬剤を1/15 M リン酸緩衝液 pH6.0 に溶解し、孢子浮遊液を加えて、最終濃度がそれぞれポリオキシン B として 1, 5, 10, 50 及び 100 AmBu/ml になるように調製し試験液とした。その試験液をスライドグラス上に一定量滴下し、27~28°C で 20 時間培養し、顕微鏡で 1 区 150~200 個の孢子について、発芽状態を次のように分類して調査した。実験はすべて 2 回以上の繰返しを行なった。

正常発芽：全く正常な発芽管を伸ばしているもの

異常発芽：発芽管が球形膨化したもの

不発芽：全く発芽が認められないか、発芽直後に発芽管が破裂してしまったもの

3. 接種試験法

a). 切枝試験法：市販のポリオキシン水和剤の薬液（ポリオキシン B 100 AmBu/ml）を 20 世紀梨新梢切枝に散布し、風乾後、あらかじめ液体培養したナン黒斑病菌を 16,000~18,000 rpm で 2~3 分間ホモジナイズした菌糸浮遊液を十分に水洗したのち、所定量の無菌水を加えた菌糸浮遊液を噴霧接種した。接種した枝

は 26°C の湿室で 4 日間保持したのち、1 短果枝の上位第 3 展開葉までの 1 区 60 枚を罹病指数 0（無病斑）から 5（全葉罹病）に分けて調査し、第 5 表の式から防除効果を求めた。

b). 葉片法：前報²⁾と同様に 20 世紀梨の若葉を採集し、プラスチック製の箱に入れ、葉柄を湿った脱脂綿でつつみ、あらかじめ液体培養した供試菌株の菌糸を十分に水洗したのち、約 3×3 mm の菌体に切り取り、1 葉当り 5 個所に接種し、26°C の湿室に 4 日間培養した後、その病斑面積を計算し、第 6 表の式から防除価を求めた。1 区に供試した葉は 5 枚である。

また長十郎梨及びびりゴの若葉に対する病原性の試験についても同様な方法で行なった。

実験結果

1. 培地上の性質

ポリオキシン感受性及び耐性ナン黒斑病菌株の培地上の性質は第 1 表に示した。各供試菌株によって培地上における菌糸伸長量、孢子形成量及び液体培地における生

第 1 表 ポリオキシン耐性ナン黒斑病菌株の培地上の性質

Table 1 Characters of mycelial growth of polyoxin-sensitive and polyoxin-resistant strains of *Alternaria kikuchiana* on media.

Strain	Mycelial growth			Isolation and locality
	Agar medium ^{a)}	Liquid medium ^{b)}	Sporulation ^{c)}	
Y-33 (R) ^{d)}	50 mm	16.0 mg/ml	+	1971 at Tottori
Y-46 (R)	44	14.8	+	Ditto
N-Ka (R)	41	10.5	+	Ditto
M-R (m-R)	39	12.2	+	Before 1972 at Kanagawa
K-22 (S)	41	11.3	++	1971 at Tottori
1003 (S)	42	12.2	++	Before 1966 at Tottori
1215 (S)	38	12.3	+++	Before 1970 at Tokyo

a) Polyoxin B potency test agar, 96 hours of incubation at 26°C. Numerals refer to the diameter of colonies.

b) One hundred ml of Czapeck solution in a 500 ml flask were cultivated for 65 hours on a rotary shaker operated 180 rpm. Numerals refer to the mycelial growth was expressed as mycelium dry weight per ml solution.

c) Dry apricot decoction agar, 5~7 days of incubation at 26°C.

d) R ; resistant

m-R ; acquired resistant

S ; sensitive

毛状を呈し、菌体生育量は比較的少ない。高度耐性菌 Y-33 菌株の菌糸の先端は他の菌糸とからみ合うことがなく、羽毛状または綿毛状を呈する。このように感性菌と耐性菌の液体培養による菌体の形態について別に培養条件を変えた試験も行なったが、耐性菌の菌体がベント状になることは認められなかった。実験室内耐性菌 M-R 菌株⁵⁾は感性菌と同じくベント状の生育状態が認められ、圃場分離耐性菌株と異なることが観察された。ポリオキシン感受性に従って菌体の生育状態が異なると同時に、菌体と培養液の分離を行なう場合、ポリオキシン耐性度の高い菌株ほど培養液中に粘質物を多く含むこ

とが認められ、菌体と培養液との分離が困難なことが多い。菌株の分泌する粘質物とポリオキシン耐性の間に何らかの関係があるのではないかと考えられる。

II. 薬剤感受性試験

i) ポリオキシン B の菌糸伸長阻害

薬剤感受性の比較試験には平板希釈法がすぐれている。ポリオキシン B を含む所定濃度の寒天平板に供試菌株の寒天ディスクを菌叢面を下にして接種し、26°C の定温で、48 時間培養した後、菌糸伸長の有無を調査して MIC を求めた。第 2 表に示したように感性菌 1215 菌株は 25 AmBu/ml、K-22 菌株は 50 AmBu/ml、耐性

第 2 表 ポリオキシン耐性ナン黒斑病菌株に対するポリオキシン B、ブラストサイジン S 及びストレプトマイシンの感受性の比較

Table 2 Comparison of inhibitory activity for polyoxin-resistant strains of *A. kikuchiana* on polyoxin B, blasticidin S and streptomycin containing medium.

Strain		Y 33(R)	N-Ka(R)	M-R(m-R)	K-22(S)	1215(S)
		AmBu/ml	AmBu/ml	AmBu/ml	AmBu/ml	AmBu/ml
Polyoxin B	MIC ^{a)} (48 hr)	>200	>200	>200	50	25
	EC ₅₀ (96 hr)	>200	>200	>200	56.1	38.8
	MAC (96 hr)	50	6.25	200	< 6.25	< 1.56
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blasticidin	MIC (48 hr)	6.25	6.25	25	12.5	12.5
Blasticidin S	MAC (96 hr)	0.31	0.31	1.25	0.31	0.31
Streptomycin	EC ₅₀ (96 hr)	135	< 50	200	118.5	507

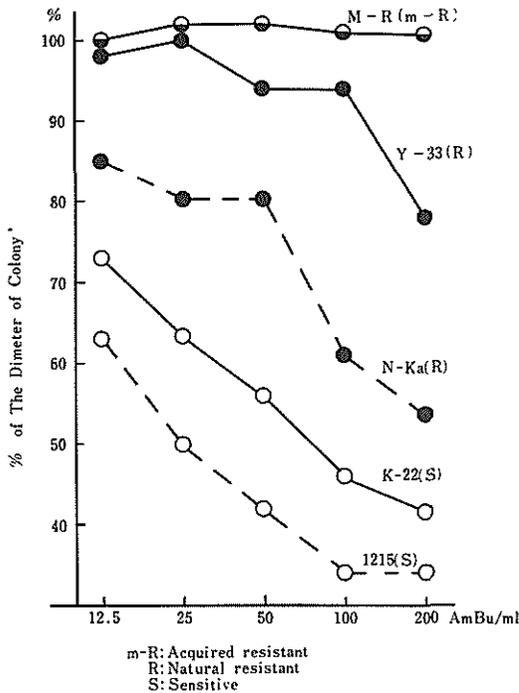
a) MIC ; Minimum inhibitory concentration. Determined after 48 hours of mycelium inoculation.

EC 50 ; 50 per cent effective concentration. Determined after 96 hours of mycelium inoculation.

MAC ; Maximum allowable concentration. Determined after 96 hours of mycelium inoculation.

菌はいずれも 200 AmBu/ml 以上であった。また 96 時間培養した後は菌叢の直径及び生育状態を観察して、MAC と EC₅₀ を求めたところ、MAC の値は 1215 菌株は < 1.56 AmBu/ml、K-22 菌株は 6.25 AmBu/ml、耐性菌 N-Ka 菌株は 6.25 AmBu/ml、Y-33 菌株は 50 AmBu/ml、実験室内耐性菌 M-R 菌株は 200 AmBu/ml であった。EC₅₀ はプロビット法によって求めた数値で 1215 菌株は 38.8 AmBu/ml、K-22 菌株は 56.1 AmBu/ml、N-Ka 菌株 Y-33 菌株及び M-R 菌株はそれぞれ 200 AmBu/ml 以上であった。これらの結果から、圃場分離耐性菌には薬剤耐性の程度として、高度耐

性菌と中等度耐性菌が存在し、西村らの報告^{6,7)}と一致し、また感性菌においても薬剤感受性の異なる菌株が存在することが認められた。実験室内耐性菌 M-R 菌株は寒天培地上でポリオキシンを馴致することによって得られた獲得耐性菌で、耐性を獲得してから 2 年間ポリオキシンを含まない培地で継代培養しているにも拘らず、最も高い耐性を保持していることが認められた。96 時間培養した後のポリオキシン B の薬量反応曲線は第 2 図に示したように、実験室内耐性菌 M-R 菌株のみ 200 AmBu/ml の濃度まで生育に影響を及ぼさないが、他の供試菌株はいずれも程度の差はあるが、菌糸伸長阻害を受けて



第2図 ポリオキシン耐性ナシ黒斑病菌株に対するポリオキシンBの菌糸伸長阻害

Fig.2 Mycelial growth inhibition of the polyoxin-resistant and polyoxin-sensitive strains of *Alternaria kikuchiana* as related to polyoxin B concentration on agar medium

第3表 液体培養におけるポリオキシン耐性ナシ黒斑病菌株に対するポリオキシンBの生育阻害

Table 3 Comparison of inhibitory activity for polyoxin-sensitive and polyoxin-resistant strains of *A. kikuchiana* in polyoxin B containing Czapek solution.

Strain	Treated ^{a, b)}	Untreated ^{b)}	Inhibitory assessment ^{d)}
	^{c)} mg/ml	^{c)} mg/ml	
Y-33 (R)	6.9	16.0	57.0
N-ka (R)	4.0	10.5	62.0
K-22 (S)	1.9	11.3	83.2
1215 (S)	2.0	12.3	83.8

a) The solution contains 100 unit of polyoxin B per ml after inoculation.

b) One hundred ml of the solution in a 500 ml flask were cultivated for 65 hours on a rotary shaker operated at 180 rpm., 27°C.

c) Mycelial growth was expressed as mycelium dry weight per ml solution.

d) Inhibitory assessment = $\left(\frac{\text{Untreated} - \text{Treated}}{\text{Untreated}} \times 100 \right)$

いる。またポリオキシン剤が圃場で散布される以前に分離されたと推定される1003菌株はポリオキシンB 100及び200 AmBu/mlの濃度における菌糸伸長がそれぞれ73.5%及び70.6%という耐性を示したものと、1972年に鳥取県下で科研化学協研究部と鳥取県果樹試験場で分離されたY-105菌株⁸⁾は分離当初ポリオキシンB 100 AmBu/mlの濃度において菌糸伸長抑制は全く認められず、胞子発芽試験においてこの濃度で正常発芽率84.1%の高い耐性を認めていた。しかしながら1974年春における試験結果はポリオキシンB 100及び200 AmBu/mlの濃度で菌糸伸長は56.2%及び53.1%に抑制され、ポリオキシン耐性の程度が殆んど消失した菌株も認められた。

なおMACの値を求める場合には菌株によっては菌叢の直径だけは無添加区と同じであっても、菌糸の生育密度が非常に薄い場合もあるので、このことを考慮して測定値を決定した。

ii) ポリオキシンBの菌体生育阻害

第3表及び第4表に示したように、液体培地におけるポリオキシンBの生育阻害の程度は平板希釈法の場合と同様に1215菌株>K-22菌株>N-Ka菌株>Y-33菌株の順序であった。ポリオキシンB純品の方が原体よりも菌体生育阻害効果が高いことは、ポリオキシン原体中に含まれている硫酸アミノモウム、各種アミノ酸及び未知成分のなかに、ポリオキシンの拮抗物質⁹⁾として作用しているものと推定される。かような現象は前報²⁾における胞子発芽試験においても認められた。

第4表 液体培養におけるポリオキシン耐性ナン黒斑病菌株に対するポリオキシン原体の生育阻害

Table 4 Comparison of inhibitory activity for polyoxin-sensitive and polyoxin-resistant strains of *A. kikuchiana* in polyoxin technical containing Czapek solution.

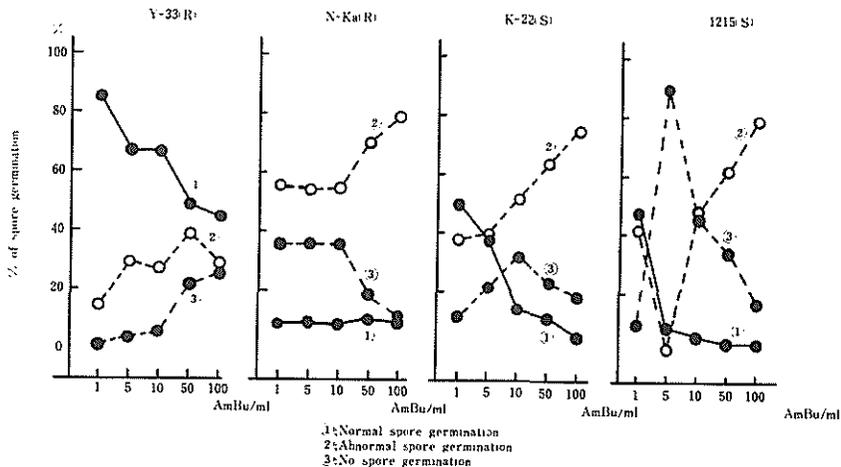
Strain	Treated ^{a), b)}	Untreated ^{b)}	Inhibitory assessment ^{d)}
	mg/ml ^{c)}	mg/ml ^{c)}	
Y-33 (R)	18.35	21.0	12.7
Y-46 (R)	10.95	11.6	5.7
1215 (S)	4.45	14.4	69.1

a), b), c), d) Same as table 3

iii) ポリオキシンBの胞子発芽阻害

ポリオキシンが胞子発芽に及ぼす影響として、胞子発芽阻止と胞子発芽管の球形膨化を生ずる異常発芽⁹⁾の二つの現象がみられる。なかでも低濃度のポリオキシンで起る胞子の異常発芽現象はポリオキシンの作用特性を示すことから、発芽試験の結果は第3図に示したように、

各供試菌株とも正常発芽, 異常発芽, 不発芽に分けて調査した。供試菌株間の胞子発芽における感受性の順序は平板希釈法における菌糸伸長阻害と同様に、1215菌株 > K-22菌株 > N-Ka菌株 > Y-33菌株であった。胞子発芽において薬剤処理効果の影響の強い場合には不発芽, 弱い場合は異常発芽現象が起るものと考えられる。



第3図 ポリオキシン耐性ナン黒斑病菌株に対するポリオキシンBの胞子発芽に及ぼす影響

Fig. 3 Comparison of effect on spore germination of the polyoxin-resistant and polyoxin-sensitive strains of *A. kikuchiana* as related to polyoxin B concentration.

異常発芽について、江口ら¹⁰⁾は発芽管の先端が球形膨化したままの状態では生育が完全に停止している胞子は寄主に侵入する能力がないものが多いこと。大沼ら¹¹⁾はリンゴ斑点落葉病菌 (*Alternaria mali*) の胞子発芽試験においてポリオキシンによって発芽管が一旦球形膨化した部分から、さらに正常な発芽管を伸ばしている胞子を寄主に感染力があるものと推定し、前者の異常発芽と区別している。この実験においても同様なことが観察され、感性菌と耐性菌の胞子の異常発芽現象の内容を比較すると、感性菌の異常発芽胞子の多くは寄主に感染性を失なっていると考えられるものが多く、耐性菌の異常発芽胞子はポリオキシンによって発芽が若干阻害されるが、寄主に感染力をもつと考えられるものが多く観察された。したがって、第3図におけるK-22菌株とN-Ka菌株を比較した場合には、薬剤感受性は全体的にN-Ka菌株の方が高いように感じられるが、実際にはこの菌株はポリオキシンの影響は受け易いが、K-22菌株よりは感染力を失なう程の影響が少ないと推定される胞子が多く観察された。

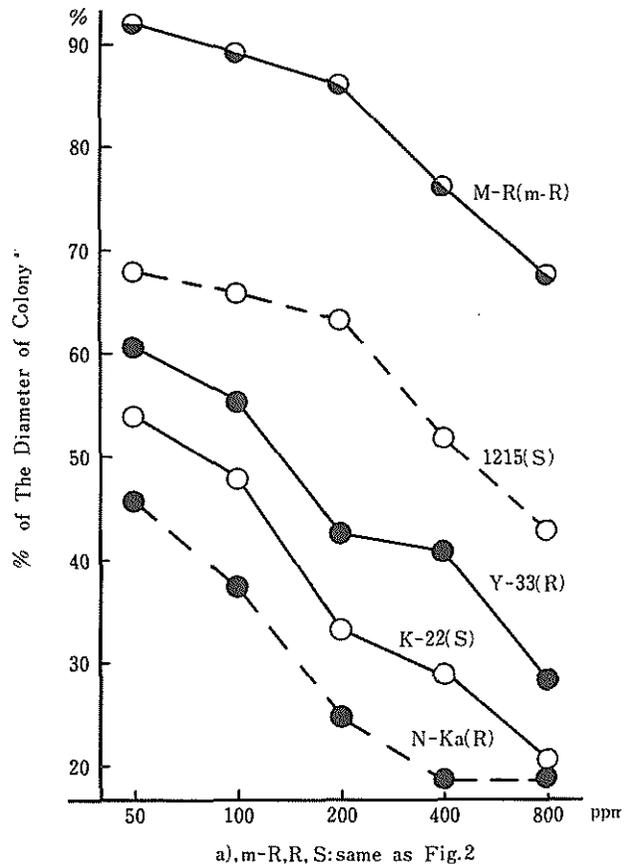
IV) プラストサイジンSの菌糸伸長阻害

第2表に示したようにプラストサイジンSのMICは1215菌株及びK-22菌株は $125\mu\text{g}/\text{ml}$ 、N-Ka菌株及びY-33菌株は $6.25\mu\text{g}/\text{ml}$ 、M-R菌株は $25\mu\text{g}/\text{ml}$ である。96時間培養した後のMACは1215菌株、K-22菌株、N-Kaの菌株及びY-33菌株では $0.31\mu\text{g}/\text{ml}$ であったが、M-R菌株は $1.25\mu\text{g}/\text{ml}$ でプラストサイジンSにもっとも感受性が低い。供試菌株の範囲内ではポリオキシンBとプラストサイジンSの間に交差耐性は認められなかった。

V) ストレプトマイシンの菌糸伸長阻害

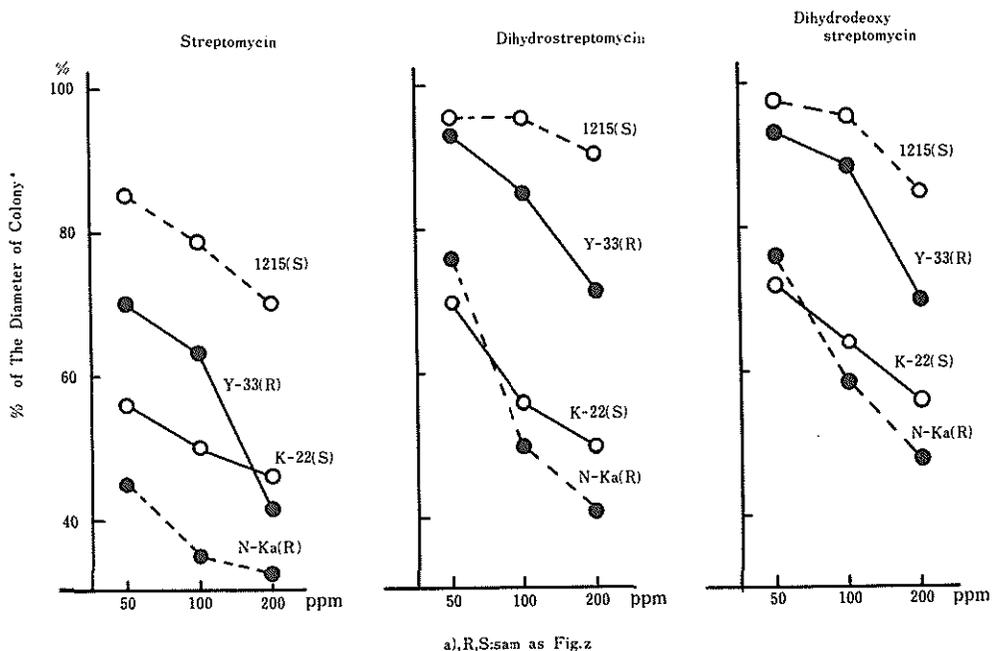
第2表に示したように96時間培養した後のストレプトマイシンの菌糸伸長阻害を、プロビット法によって求めたEG₅₀は1215菌株 $507\mu\text{g}/\text{ml}$ 、K-22菌株 $118.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 、N-Ka菌株 $<50\mu\text{g}/\text{ml}$ 、Y-33菌株 $135\mu\text{g}/\text{ml}$ 及びM-R菌株は $200\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。薬量反応曲線は第4図に示した。またストレプトマイシン、ジヒドロストレプトマイシン及びジヒドロデオキシストレプトマイシンの3種の薬量反応曲線は第5図に示したように、いずれの菌株に対してもストレプトマイシン>ジヒドロストレプトマイシン>ジヒドロデオキシストレプトマイ

シンの順に抗かび性抗菌力が高いことが認められた。供試菌株の範囲内ではポリオキシンB、プラストサイジンS及び3種類のストレプトマイシンの間に交差耐性は認められない。以上の実験結果から実験室内耐性菌M-R菌株はこれら3種類の抗生物質に対して感受性が低く、圃場分離耐性菌とは薬剤感受性の面からも、かなり異なる性質をもっているように考えられる。



第4図 ポリオキシン耐性ナシ黒斑病菌株に対するストレプトマイシンの菌糸伸長阻害

Fig. 4 Mycelial growth inhibition of the polyoxin-resistant and polyoxin-sensitive strains of *A. kikuchiana* as related to streptomycin concentration on agar medium.



第5図 ポリオキシン耐性ナン黒斑病菌株に対するストレプトマイシン、ジヒドロストレプトマイシン及びジヒドロデオキシストレプトマイシンの菌糸伸長阻害
 Fig.5 Mycelial growth inhibition of the polyoxin-resistant and polyoxin-sensitive strains of *A. kikuchiana* as related to streptomycin, dihydrostreptomycin and dihydrodeoxystreptomycin concentration on agar medium.

III 接種試験

i) 切枝試験

二十世紀梨の新梢の切枝を用いた接種試験の結果を第

5表に示した。この結果から病原性の最も強いものはN-Ka 菌株で、次いでY-33 菌株、M-R 菌株、Y-105 菌株であった。Y-105 菌株の来歴は前述したように当

第5表 ポリオキシン耐性及び耐性消失ナン黒斑病菌株の防除効果

Table 5 Development and dissipation resistance to polyoxin in *A. kikuchiana*, disease assessment after four days, using a scale from 0 (no lesion) to 5 (covered with lesion)

Strain	Sprayed ^{a)}	Untreated	Protective value ^{b, c)}
Y-33 (R)	3.6	4.5	21.1
N-Ka (R)	3.2	4.7	31.6
M-R (M-R)	3.3	3.4	2.8
Y-105 ^{d)} (S)	1.0	3.2	68.2

a) Polyoxin B (as polyoxin B potency 100 μ /ml) solution was sprayed 60 young leaves of current shoot of Nijisseki pear two hours before inoculation.

b) Protective value = $(\frac{\text{Untreated} - \text{Sprayed}}{\text{Untreated}} \times 100)$

c) Determined of four days of *A. kikuchiana* inoculation at 26 °C.

d) Isolation in 1972 at Tottori and dissipation resistance to polyoxin in 1974.

所では1973年12月までポリオキシン耐性を保持していた。しかし1974年1月に液体培養の菌糸の形態から、感性菌に類似していることが観察されたので、寒天平板希釈法で確かめた結果、完全に薬剤耐性が消失していたので感性菌として試験に用いた。

薬剤散布処理区の結果から実験室内耐性菌M-R菌株に対してポリオキシンの防除効果は殆んどなく、耐性菌Y-33菌株、N-Ka菌株に対しても劣った。感性菌にもどったY-105菌株では防除効果は高かった。なお繰返

し実験においても第5表と同様な結果を得ており、これらの結果は平板希釈法における菌糸伸長阻害効果の順序と一致した。

ii) 接種菌糸に対するポリオキシンBの接種前浸漬処理試験

接種菌糸をポリオキシンB(100 Ambu/ml)の薬液に浸漬処理し、その浸漬処理時間と寄主に対する感染及び病斑面積の進展状態との関係を第6表に示した。感性菌は勿論、耐性菌も接種前のポリオキシンBの浸漬処

第6表 ポリオキシン耐性ナン黒斑病菌株の接種菌糸に対するポリオキシンBの接種前浸漬処理効果

Table 6 Inhibitory development of lesion for mycelial inoculum of polyoxin-resistant strains of *A. kikuchiana* dipped in polyoxin B (100 Ambu/ml) solution before inoculation

Dipped time	Y-33		M-R		Y-105	
	Lesion Inoculated ^{a)}	Total lesion area ^{b)}	Lesion Inoculated ^{a)}	Total lesion area ^{b)}	Lesion Inoculated ^{a)}	Total lesion area ^{b)}
0	25/25	8,580 ^{mm²}	25/25	6,699 ^{mm²}	25/25	5,095 ^{mm²}
10 min.	25/25	1,369	25/25	2,795	1/25	7
18 hr	25/25	1,228	23/25	1,079	0/25	0

a) Each figure use five detached leaves of Nijisseiki pear.

One detached leaf were inoculate five mycelial inoculum.

b) Determined of four days of *A. kikuchiana* incubation at 26°C.

理によって影響を受ける。処理時間が長くなると病斑進展が阻害され、この現象は剛場分離耐性菌Y-33菌株及び実験室内耐性菌M-R菌株とも、接種菌糸が接種前の浸漬処理効果の影響を受けて寄主に感染するが、病斑面積拡大の進展が強く阻害されることが認められた。なお繰返し実験においても浸漬処理時間が長くなる程病斑進展が抑えられることを確かめている。これらの結果と第2, 3表及び第5表の接種試験の結果から耐性菌に対してポリオキシンBの薬量を増加することによって *in vitro* では生育が、*in vivo* では病斑面積進展が阻害されると考えられる。

iii) 病原性

供試したポリオキシン耐性菌株はすべて二十世紀梨の若葉、果実に病原性を有し、なかでもY-33菌株は長十郎梨及びリンゴ(品種:紅玉, インド)の若葉に菌糸を接種した結果、病原性を示すことが認められた。しかし同一のY-33菌株が継代培養と保存条件が異なることによって、ポリオキシン耐性は保持しているが、病原性を失なった例も観察された。

考 察

ナン黒斑病菌 *Alternaria kikuchiana* のポリオキシンB検定用培地上の性質は菌株によって異なるが、菌糸伸長、胞子形成、菌体内色素の産生及び液体培養の菌糸の形態を比較すると、耐性菌株は感性菌株より、菌糸の伸長が良好であるが、菌体内色素の産生が少ない。液体培養では菌体が感性菌株のようにペレット状にならないことが認められた。ただし実験室内耐性菌については、供試菌株はM-R菌株のみであるが、その培地上の性質は感性菌に近かった。薬剤感受性試験の結果、供試各菌株のポリオキシン感受性は平板希釈法による菌糸伸長阻害、液体希釈法による菌体生育阻害、胞子発芽阻害とも同じような傾向を示す結果が得られ、さらに *in vivo* の接種試験による結果も、供試菌株間の薬剤感受性の傾向ともよく一致していると考えられる。菌株によって薬剤耐性の程度が異なることは、医薬における薬剤耐性腸内細菌¹²⁾をはじめとし、植物病原細菌においてはストレプトマイシンに対する軟腐病菌¹³⁾ *Erwinia aroidea*,

E. carotovora, イネ白葉枯病菌¹⁴⁾*Xanthomonas oryzae*, タバコ野火病菌¹⁵⁾*Pseudomonas tabaci*, 桑縮葉細菌病菌¹⁶⁾*P. mori*, 糸状菌ではベノミルに対するテンサイ褐斑病菌¹⁷⁾*Cercospora beticola*及びカスガマイシン及びブラストサイジンSに対するイネいもち病菌¹⁸⁾*Pyricularia oryzae* にも認められている。西村らも報告しているように、ポリオキシンに対するナン黒斑病菌の耐性の程度には高度耐性菌と中等度耐性菌が存在し、また感性菌のなかにも高度感性菌が存在することも認められた。供試菌株の範囲内では薬剤耐性と病原性の強弱との間に相関はなく、中等度耐性菌N-Ka菌株の病原性が最も強く、また薬剤耐性を消失しても、病原性を保持しているY-105菌株の例も観察された。また田部井ら¹³⁾もストレプトマイシンに対する植物病原細菌の耐性と病原性について同様な結果を認めている。

他の薬剤との交差耐性について検討した結果、実験室内耐性菌M-R菌株がポリオキシンB、ブラストサイジンSに対して比較的低い感受性を示したが、この程度では交差耐性は認められず、またストレプトマイシンとも交差耐性は認められなかった。3種類のストレプトマイシンが供試4菌株に対して同じような薬量反応曲線を示し、抗かび性抗菌力はストレプトマイシン>ジヒドロストレプトマイシン>ジヒドロデオキシストレプトマイシンの順に強かった。この結果は3種類のストレプトマイシンの腸内細菌に対する抗菌力¹⁹⁾と同様にストレプトマイシンの化学構造と抗かび性抗菌力との間に何らかの相関があるものと考えられる。

培地上の性質が感性菌に類似している実験室内耐性菌M-R菌株がポリオキシンB及びブラストサイジンSに対して薬剤感受性が低く、ストレプトマイシンに対しても耐性菌株中では最も感受性が低いことは、実験室内薬剤耐性イネいもち病菌と同様に、圃場分離耐性菌とはその性質が異なる。

また別に実験を行なっている薬剤耐性イネいもち病菌²⁰⁾の場合、耐性菌が *in vitro* でブラストサイジンSとカスガマイシン及びポリオキシンDに交差耐性を示し、*in vivo* の試験においてもブラストサイジンSとカスガマイシンの交差耐性が成立すると考えられる例¹⁸⁾も認められていることから、薬剤耐性糸状菌においては菌種と薬剤の組合せによって薬剤耐性機構が異なるものと考えられる。

次に病原性とポリオキシン耐性との関係については、第5表の結果からも、薬剤耐性と病原性との間に相関々係はないものと思われ、Y-105菌株のように薬剤耐性のみ消失して病原性を有するもの、あるいは保存条件の

異により薬剤耐性は保持しているが、病原性を失なったY-33菌株²¹⁾が観察されていることから立証されるものと考えられる。

耐性の獲得、消失については圃場分離耐性菌と実験室内耐性菌ではその性質が異なる場合が多い。^{22,23)}1003菌株のようにポリオキシン剤が散布される前に分離されたと考えられる菌株が平板希釈法ではポリオキシンに耐性を保持しているが、病原性を失なっている例、あるいはM-R菌株が培地上でポリオキシン耐性を獲得したのち、薬剤の混入しない培地に継代培養され2年間を経過して、なお薬剤耐性を保持していることは江口ら²¹⁾のリンゴ斑点落葉病菌 *Alternaria mali* の実験室内耐性菌が薬剤の混入しない培地に3回継代培養されることによって、薬剤耐性が消失することと異なる。ポリオキシンの獲得耐性が菌種の違いによって異なるのではなく、著者らの1972年からの報告と^{2,21)} *Alternaria* 属の菌株の性質^{25,26)}が非常に変異性に富んでいることから、菌株間によっても獲得耐性の保持または消失が異なるものと考えられる。圃場分離耐性菌Y-105菌株が薬剤耐性のみを消失したことは、ポリオキシン耐性の遺伝が遺伝子だけによるものでなく、薬剤耐性腸内細菌にみられるR因子²⁷⁾のような細胞質遺伝による可能性もあるのかもしれない。

第2～3図、第2～4表及び第6表から耐性菌も高濃度のポリオキシン処理によって影響をうけることが認められ、前報¹⁾で耐性菌Y-33菌株及びY-46菌株の菌糸を用いた阻止円法では、ポリオキシン各成分とも1,000ppmの濃度で阻止円を形成しないが、平板希釈法、孢子発芽及び接種の各試験法では、それぞれポリオキシンB 100AmBu/mlの濃度で供試菌株間における薬剤感受性の差を認めることができた。*in vitro* の薬剤感受性の順序は孢子発芽試験>液体希釈法>平板希釈法>阻止円法であったが、阻止円法は耐性菌だけでなくK-22菌株のような感性菌も正常な阻止円を形成しない例²⁸⁾もあるので、この実験の範囲内ではポリオキシン耐性菌の検定法としては不適當と考えられる。なお今後も *in vivo* と相関の高い耐性菌検定法を検討する必要がある。

最後にY-33菌株は20世紀梨の他に長十郎梨の幼葉、リンゴ(品種、紅玉、インド)の若葉に対しても、接種試験で病原性を示したことは、関口ら^{29,30)}によってリンゴ斑点落葉病菌が二十世紀梨に病原性を示すことが報告されていることから考え合せて、これら病原菌の寄生性について病原菌の変異の面から再検討の必要性を考えさせられる。

摘 要

1. ポリオキシン感受性及び耐性ナン黒斑病菌株の培地上の性質を比較した結果、明確な差はないが、供試菌株の範囲内において耐性菌は菌糸伸長が良く、菌体内色素の産生が少なく、淡色で、孢子形成の悪い菌株が多い。また液体培養した場合に感性菌株の菌体はベレット状になるものが多いが、耐性菌株はならない。

2. 供試菌株の示すポリオキシン感受性の程度は菌糸伸長阻害、菌体生育阻害、孢子発芽阻害とも同じような傾向がみられ、防除効果試験による菌株間の薬剤感受性の順序とよく一致した。

3. ポリオキシン耐性菌はプラストサイジンS及びストレプトマイシンに交差耐性を示さなかった。

4. 薬剤耐性と病原性との間に相関はなく、継代保存中に病原性は有するが、薬剤耐性を消失した菌株、また薬剤耐性を保持して病原性を失なった菌株も認められた。

5. 実験室内耐性菌M-R菌株は培地上の性質は感性菌に類似し、ポリオキシンB、プラストサイジンS及びストレプトマイシンの3種類の抗生物質に対して圃場分離耐性菌より低い感受性を示した。

6. 耐性菌は高濃度のポリオキシンBによって生育が阻害され、また接種菌糸をポリオキシンBの薬液に接種前浸漬処理によって、寄主に感染するが病斑の拡大進展が阻害された。

7. 耐性菌Y-33菌株は二十世紀梨、長十郎梨及びリンゴ(品種 紅玉, インド)の若葉に対して接種した場合病原性を示した。

文 献

- 1) 島田徳治, 桜井寿, 吉田孝二: 本誌 12:96~99 (1972)
- 2) 島田徳治, 桜井寿, 吉田孝二: 本誌 13:37~42 (1973)
- 3) 桜井寿, 森田利夫, 鈴木洋子, 吉田孝二: 本誌 9:30~37(1969)
- 4) 西村正賜, 甲元啓介, 宇田川英夫: 植物防疫: vol. 26:157~159(1972)
- 5) 我孫子和雄, 高梨和雄: 日植病報: vol. 39, 173~174(1973)
- 6) 西村正賜: 今月の農薬: vol. 16, 55~58 (1972)
- 7) 西村正賜: 果実日本: vol. 28, 42~44 (1973)
- 8) 江口 潤: 私信
- 9) Mitani.Mitsuaki & Yukio Inoue :J. Antib. : vol.21:492~496 (1968)
- 10) 江口潤・佐々木茂樹・太田豊夫也・赤柴健夫・土山哲夫・鈴木三郎: 日植病報: vol.34, 280~288 (1968)
- 11) 大沼幸男・真田輝夫: 北日本病害虫研究会報: vol. 24:70~77 (1973)
- 12) 三橋進編: 薬剤と耐性菌(南江堂): 33~83 (1970)
- 13) 田部井英夫・向秀夫: 日植病報: vol.20, 42 (1955)
- 14) 勝本哲・向秀夫: 日植病報: vol.28, 153~158 (1963)
- 15) 前田進・山口洋一: 桑野たばこ試験場報告: 70, 91~98 (1971)
- 16) 高橋幸吉: 蚕糸科学と技術: vol.13, 40~43 (1974)
- 17) Georgopoulos, S. G & C. Doxas: Plant Disease Reporter: vol. 57, 321~324 (1973)
- 18) 桜井寿・佐藤克己・山村宏志: 未発表
- 19) 住木諭介: 抗生物質;(東大出版会): 上巻: 317~321 (1961)
- 20) 内藤久・桜井寿・吉田孝二: 病害虫関係専門別誌 括検討会議資料(農業技術研究所編): 302 (1974)
- 21) 桜井寿・島田徳治・吉田孝二: 同誌: 303 (1974)
- 22) Ohmori Kaoru: J. Antib.: vol. 20, 109~114 (1967)
- 23) 上杉康彦: 生物と化学: vol.12, 186~188 (1974)
- 24) 江口潤・最上松信・奥田四朗: 日植病報講演要旨予稿集: D12 (1974)
- 25) Tanaka Shoichi: Memoirs of the College of Agriculture Kyoto Imperial University: 28 (1973)
- 26) 西村正賜・甲元啓介・宇田川英夫: 日植病報: vol.39, 168 (1973)
- 27) Mitsuhashi, Susumu: Japan. J. Microbiol. vol.11, 46~68:(1967)
- 28) 桜井寿: 未発表
- 29) 関口昭良・上野民夫・西村正 : 日植病報: vol. 29, 175 (1973)
- 30) 関口昭良・上野民夫・深海浩・林善晴・中島忠一・西村正賜: 日植病報: vol.40, 149 (1974)

Summary

Studies on Polyoxin-resistant strains of Alternaria kikuchiana Tanaka

Part 3 Characters on Media and Pathogenicity

By Hisashi SAKURAI and Tokuji SHIMADA

1. The currently natural polyoxin-resistant strains of Alternaria kikuchiana, which were developed under natural conditions, are rather pale in color of colonies, poorer spore formation and better is mycelial growth on agar medium than polyoxin-sensitive strains, although the differences in mycelial growth and spore formation are not clear.

2. Inhibitory activity of polyoxin B against the mycelial growth, spore germination and control on polyoxin-resistant and polyoxin-sensitive strains of A. kikuchiana was compared. The inhibitory activity of polyoxin B varied with various strains of A. kikuchiana and there is difference among the strains.

3. The polyoxin-resistant strains of A. kikuchiana did not show cross-resistance to polyoxin B, streptomycin and blasticidin S.

4. A mycelial inoculum of polyoxin-resistant strains of A. kikuchiana dipped in polyoxin B (100 μ /ml) solution before inoculation could produce infection in leaves of

Nijjiseki of Japanese pear. However, when the mycelial inoculum was dipped for a long time in polyoxin B solution before inoculation, development of lesion area on leaves of Nijjiseki of Japanese pear was remarkably inhibited.

5. No correlation was recognized between polyoxin resistance and pathogenicity but some polyoxin-resistant strains of A. kikuchiana lost polyoxin-resistance or pathogenicity in the stock and the subculture.

6. Comparison was made between the natural polyoxin-resistant and acquired polyoxin-resistant strains of A. kikuchiana. The latter had similar to characters of polyoxin-sensitive strains on media, showing lower sensitivity to polyoxin B, streptomycin and blasticidin S than the former.

7. The polyoxin-resistant Y-33 strain of A. kikuchiana showed pathogenicity for young leaves of Chojuronashi of Japanese pear and apple.

農薬のオタマジャクシに及ぼす影響(第3報)

西内康浩・吉田孝二

農薬の環境汚染防止対策の一環として著者らはオタマジャクシにおよぼす農薬の影響を取り上げ、既登録農薬の大部分についてその毒性を明らかにしてきた¹⁾²⁾。今回著者らは昭和48農薬年度以降登録になった30種類の新農薬についてヒキガエル *Bufo japonicus* Schlegelのオタマジャクシにたいする毒性試験を行ったのでその結果を報告する。

材料および方法

供した薬剤は殺虫剤13, 殺菌剤7, 除草剤11(PPCナトリウム塩を含む), 合計31種類の薬剤の原体(PPCナトリウム塩は水溶剤)である。これらの薬剤は原則としてアセトンに溶かしたが, カルベンダゾールはジメチルスルホキシドに, バリダマイシンおよびPPCナトリウム塩は純水(イオン交換樹脂で処理した水)に溶かし, これを原液として供試水(水道水を活性炭で処理した水)で希釈し所定濃度の薬液を調製した。オタマジャクシは当所構内のコンクリート水槽で飼育した, ふ化後25~35日(昭和49年4月17日~4月27日)を経た平均全長2.9cm, 平均体重0.34gの個体を供試した。

試験は室内の循環水槽の水温を25°Cに調節し, その水槽中に各薬剤の希釈液200mlを入れた膳高シャール(直径, 高さともに9cm)を配して試験区をつくり, 温度調整後オタマジャクシを放した。試験は1濃度2区制とし, 1区の個体数は5尾宛とした。処理24, 48, 72および96時間後に調査し, 半数致死濃度(TLM)値を算出した。

結果および考察

試験の結果は第1表に見るとおりで, 48時間後のTLM値0.1ppmを毒性の強い基準と考えると, 水酸化トリクロヘキシルスズおよびポリナクテン複合体の毒性はこれより強く現われた。そこでこの2薬剤につき土壌

を添加(荒木田粘土50g/200ml)した場合の毒性の減少程度を調べた(第2表)。その結果, 水酸化トリクロヘキシルスズは土壌添加処理の影響は少なかったがポリナクテン複合体では土壌添加処理した試験区での毒性が著しく低下(1/267)した。これはポリナクテン複合体の土壌吸着性が高いためと考えられる。なお, 処理7日(20~25°C, 温室内に放置)後では両薬剤とも毒性は減少した。

カルビンホス, アセフェート, クロルメタンスルホン酸アミド, バリダマイシン, アシュラム, プロピザミド, クロメトキシニル, ニトラリンおよびMCPカリウム塩では毒性は弱く, 処理96時間後のTLM値はいずれも40ppm以上であった。

また, 本試験で得た結果とコイ *Cyprinus carpio* に対する毒性とをTLM値(48hr)で比較してみるとオタマジャクシのTLM値がコイのTLM値よりも高い薬剤としてターバム, プロメカルブおよびクロメトキシニル, 低い薬剤として水酸化トリクロヘキシルスズおよびチアベンダゾールの例外もあったが, しかし本試験に供した薬剤では概してオタマジャクシおよびコイのTLM値は近似した結果を得た。

要 旨

新農薬30種類についてヒキガエルのオタマジャクシにたいする毒性試験を行った。オタマジャクシにたいする毒性の強い薬剤としては水酸化トリクロヘキシルスズおよびポリナクテン複合体であり, また, 本試験で得た結果とコイの薬剤感受性は2, 3の例外を除いては概して両者の示す感受性は近似していた。

文 献

- 1) 西内康浩・吉田孝二: 農薬生産技術 26: 29~36 (1971)
- 2) —————: ————— 20: 23~28(1972)

第1表 各種農薬に対するヒキガエルのオタマジャクンの感受性(25°C; TLM; ppm)
 Table 1. Toxicity of pesticides to tadpoles, *Bufo bufo japonicus*,
 expressed as median tolerance limit(TLM; ppm; 25°C)

Pesticide			TLM (ppm)			
			24 hr	48 hr	72 hr	96 hr
Insecticides	isoxathion 1)	T.P.	12	5.3	5.1	5.1
	isothioate 2)	"	7.3	7.3	7.3	7.3
	calvinphos 3)	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	dialiohol 4)	"	1.2	1.0	0.73	0.73
	propaphos 5)	"	14	14	14	14
	pyridaphenthion 6)	"	10	7.5	7.3	7.3
	acephate 7)	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	terbam 8)	"	28	28	22	22
	promecarb 9)	"	28	28	28	28
	chloromethane sulfonamide	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	tricyclohexyllin hydroxide	"	0.085	0.075	0.070	0.070
	polynactin	"	0.029	0.018	0.018	0.018
	turpentine oil	"	5.0	5.0	5.0	5.0
Fungicides	thiabendazole	"	15	7.3	7.3	7.3
	echlomezol 10)	"	12	12	12	12
	oxicarboxin 11)	"	> 40	15	7.6	3.8
	carbendazol 12)	"	> 40	> 40	3.5	3.5
	copper 2-hydroxy-5-nonyl benzenesulfonate	"	3.5	3.5	3.5	3.5
	validamycin	"	> 1,000	> 1,000	> 1,000	> 1,000
	pentachlorophenol-copper	"	0.35	0.35	0.35	0.35
Herbicides	asulam	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	molinate	"	34	34	34	34
	oxadiazon 13)	"	2.8	2.5	1.3	1.3
	propyzamide 14)	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	chlomethoxynil 15)	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	nitralin 16)	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	butachlor 17)	"	1.8	1.8	1.8	1.8
	phenopylate 18)	"	14	14	14	14
	MCPA-potassium	"	> 40	> 40	> 40	> 40
	MCPA-butyl	"	16	16	16	16
	pentachlorophenol-sodium	W.S.	0.35	0.35	0.32	0.32

1) diethyl 5-phenyl-1-3-isoxazolyl phosphorothionate.

2) S-2-isopropylthio ethyl O,O-dimethyl phosphorodithioate.

3) molecular complex between 1 mole of calcium O-methyl O-(dichlorovinyl) phosphate and 2 moles of DDVP.

4) O,O-diethyl S-(2-chloro-1-phthalimidoethyl)phosphorodithioate.

5) 4-methyl-thiophenyl dipropylphosphate.

6) diethyl(3-oxo-2-phenyl-2H-pyridazine-6-yl)phosphorothionate.

7) O,S-dimethyl-N-acetyl phosphoroamidodithioate.

- 8) 3-tert-butylphenyl N-methylcarbamate.
- 9) 3-methyl-5-isopropylphenyl N-methylcarbamate.
- 10) 5-ethoxy-3-trichloromethyl-1,2,4-thiadiazole
- 11) 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide-4,4-dioxide.
- 12) 2-(methoxycarbonylamino)benzimidazole.
- 13) 5-t-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-one.
- 14) 3,5-dichloro-N-(1,1-dimethyl-2-propynyl)benzamide.
- 15) 2,4-dichlorophenyl-3-methoxy-4-nitrophenyl ether.
- 16) 4-(methylsulfonyl)-2,6-dinitro-N,N-dipropylaniline.
- 17) 2-chloro-O-2',6'-diethyl-N-(butoxymethyl)acetanilide.
- 18) 2,4-dichlorophenyl pyrrolidine carboxylate.

T.P. : technical product. W.S. : water soluble chemical.

第2表 オタマジャクシに対する薬剤の土壌添加処理による影響 (25°C; 48 hr; TLm; ppm)
 Table 2. Effect of soil treatment of pesticides to tadpoles, Bufo
bufo japonicus, expressed as median tolerance limit (TLm; ppm; 48 hours; 25 °C)

Pesticide		Immediately after treatment		7 days after treatment	
		Soil ¹⁾	Contrast ²⁾	Soil	Contrast
tricyclohexyltin hydroxide	T.P.	0.13	0.075	2.4	0.18
polynactin		1.8	0.018	14	0.052
pentachlorophenol-sodium	W.S.	0.35	0.35	7.2	1.0

1) *Arakida*clay 50 g/200 ml,

2) Non clay treatment.

Summary

Toxicity of new agricultural chemicals to tadpoles.

Yasuhiro NISHIUCHI and Koji YOSHIDA :

Toxicities of thirty kinds of agricultural chemicals to tadpoles were evaluated. The test organism is Bufo bufo japonicus Schlegel.

1. Concerning tricyclohexyltin hydroxide and polynactin complex are remarkably toxic to tadpoles.

(TLm value : 48hours; < 0.1ppm)

2. Non toxic pesticides to tadpoles are as follows(TLm value : 48hours;> 40ppm) : complex compound of calcium 2,2-dichlorovinyl methyl phosphate and 2,2-dichlorovinyl dimethylphosphate,

chloromethanesulfonamide, sodium N-methoxycarbonyl sulfonylamide, 3,5-dichloro-N-(1,1-dimethyl-2-propynyl) benzamide, 2,4-dichlorophenyl-3'-methoxy-4'-nitrophenylether, 4-(methylsulfonyl) 2,6-dinitro-N,N-dipropylaniline, MCPA-potassium, validamycin, 3-tert-butylphenyl-N-methylcarbamate, 3-methyl-5-isopropylphenyl-methylcarbamate, 2-(4-thiazolyl) benzoimidazole, Acephate(O,S-dimethyl-N-acetyl phosphoramidothioate.

農薬のアオウキクサに対する防除効果

西 内 康 浩

養魚池などに増殖する水生雑草の防除を目的として各種の農薬による殺草試験を行った。今回はアオウキクサ *Lemna paucicostata* Hegelm を対象とし、主として除草剤を用いて行った試験結果を報告する。

材料および方法

アオウキクサは当所構内の養魚池に自然増殖したものを随時供試した。薬剤は除草剤 7 種類、その他の薬剤 5 種類、合計 12 種類を用いた。薬剤の原液作成には全て純水（イオン交換樹脂により処理した水）を、薬液の所定処理濃度への希釈には供試水（水道水を活性炭でろ過した水）を用いた。

試験は室内の循環式水槽の水温を 25℃ に調節し、その水槽中に各種薬剤の希釈液 400 ml を入れた腰高シャーレ（直径、高さとも 9 cm）を配し試験区を設定し、温度調整後アオウキクサを入れた。試験は 1 濃度 2 区制、1 区 10 個体宛とし、処理 7 日後におけるアオウキクサの異常症状を観察した。

結果および考察

- 試験の結果は第 1 表に見るとおりである。すなわち、
1. アオウキクサにたいする作用性の高い薬剤：POC ナトリウム塩、パラコート、ACN（いずれも 1 ppm で効果が認められた）。
 2. アオウキクサにたいする作用性の比較的高い薬剤：DCPA、アラクロール、MCC、フェンメディファム、プロメトリン、TBTP（ラクヨ）、硫酸銅、ジクロン（いずれも 3 ppm で効果が認められた）。
 3. アオウキクサにたいする効果の殆んどない薬剤：2、

4PS、TCA ナトリウム塩、バーナレート、ATA、石油、アシュラム、塩素酸塩、スルファミン酸アンモニウム。

また、試験の結果アオウキクサにたいして効果の認められた薬剤の魚毒性は概して高く、とくに著しい作用性を示した ACN ではコイ *Cyprinus carpio* にたいする 48 時間後の TLM 値が 0.32 ppm であって養魚池での使用は無理があると考えられる。この点パラコートおよびプロメトリンについては魚毒性も比較的低い（コイにたいする 48 時間後の TLM 値はいずれも 10 ppm 以上）ことから防除効果が期待できるかも知れない。

なお、本試験からは薬剤の化学構造式とアオウキクサにたいする作用性との間には直接的な関連性は認められなかった。アオウキクサと他の藻類との薬剤感受性の差異などについては更に今後検討の予定である。

要 旨

アオウキクサを対象に主として除草剤による殺草試験を行った。アオウキクサにたいする作用性の高い薬剤としては POC ナトリウム塩、パラコート、ACN などがあるが、養魚池に増殖するアオウキクサの防除の観点からはパラコートおよびプロメトリンにおいて防除効果が期待できるかも知れない。

文 献

- 1) 植木邦和・松中昭一：雑草防除大要（東京），106(1972)
- 2) 萩本 宏：日本雑草防除研究会第 13 回講演会講演要旨 136(1974)

第 1 表 アオウキクサに対する各種農薬の影響（25℃；7 日後）

Table 1. Effect of pesticides to duckweeds (7 days after treatment; 25 °C)

Pesticide		Concentration (ppm)										
		1,000	300	100	30	10	3	1	0.3	0.1	0.03	0.01
2,4-D-ethyl	G.	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
2,4-D-dimethylamine	S.L.	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-D-sodium.amitrole	M.G.	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
disul-sodium	W.P.	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MCPA-allyl	G.	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-
MCPA-hydrazide	W.P.	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-

Pesticide		Concentration (ppm)											
		1,000	300	100	30	10	3	1	0.3	0.1	0.03	0.01	
MCPA-benzyltriethyl ammonium	S.L.	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MCPAN ¹⁾ ·trifluralin	G.	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
phenothiol	"	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-
nitrophen	"	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
"	E.C.	+	+	+	+	+	±	±	±	-	-	-	-
GNP ²⁾	G.	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
"	E.C.	+	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-
GNP·MCPA	G.	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPE ³⁾	E.C.	+	+	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-
"	G.	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-
DMNP ⁴⁾	E.C.	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-
pentachlorophenol-sodium	W.S.	+	+	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-
pentachlorophenol-sodium·diuron	G.	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
pentachlorophenol-calcium	"	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
DNOG-sodium	W.P.	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
tetrapion ⁵⁾	S.L.	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
chlorthal-methyl	W.P.	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sodium ethylxanthogenate	T.P.	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
dichlobenil	G.	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-
ioxynil-octanoate	E.C.	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-
TGA-sodium	G.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
propanil	E.C.	+	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-
pentanochlor	"	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-
alachlor ⁶⁾	"	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
diphenamid	W.P.	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
naptalam-sodium	S.L.	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
diuron	W.P.	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-
linuron	"	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
swep	"	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
swep·MCPA-ethyl	G.	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
chlorpropham	E.C.	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
chlorbufam-pyrazon	W.P.	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-
phenmedipham	E.C.	+	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-
EPTC ⁷⁾	"	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
vernolate	G.	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ocbulate	E.C.	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
benthiocarb	"	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-
benthiocarb·GNP	G.	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
benthiocarb·simetryne	"	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
molinate	"	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
molinate·simetryne	"	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
simazine	W.P.	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
propazine	"	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-

Pesticide		Concentration (ppm)										
		1,000	300	100	30	10	3	1	0.3	0.1	0.03	0.01
simetryne	G.	+	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-
"	W.P.	+	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-
simetryne-MCPB-ethyl	G.	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-
ametryne	E.C.	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
prometryne	G.	+	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-
trifluralin	E.C.	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
benfluralin	"	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
"	G.	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-
amitrole	W.P.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
bromacil	"	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-
credazin	"	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
diquat-dibromide	S.L.	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-	-
paraquat-dichloride ACN 8)	"	+	+	+	+	+	+	+	+	±	-	-
"	G.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	±	-
bensulide	E.C.	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
pyrazon	W.P.	+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
petroleum 9)	O.S.	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
oxadiazon	E.C.	+	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-
"	D.	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-
"	G.	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-
asulam	S.L.	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
picloram	T.P.	+	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sodium chlorate	W.P.	±	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ammonium sulfamate	T.P.	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TBTP 10)	E.C.	+	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-
OED 11)	"	+	+	±	±	-	-	-	-	-	-	-
copper sulphate		+	+	+	+	+	+	±	±	-	-	-
nitro lime		+	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
dichlone	T.P.	+	+	+	+	+	+	±	-	-	-	-

M.G.:micro granule. G.:granule. W.P.:wetable powder. E.C.:emulsifiable concentrate. S.L.:spray liquid. O.S.:oil solution.
D.:dust. T.P.:technical product. W.S.:water soluble chemical.

- 1) ((4-chloro-*o*-tolyl)oxy)acetanilide.
- 2) *p*-nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether.
- 3) *p*-nitrophenyl *m*-tolyl ether.
- 4) *p*-nitrophenyl 3,5-xyllyl ether.
- 5) sodium 2,2,3,3-tetrafluoropropionate.
- 6) 2-chloro-2',6'-diethyl-*N*-(methoxymethyl)acetanilide.
- 7) *S*-ethyl dipropylthiocarbamate.
- 8) 2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone.
- 9) aromatic-hydrocarbons.
- 10) tributyl phosphorotrithioate.
- 11) oxietylene dococyl ether.

([+] … withered. [±] … half-withered. [-] … no change.)

Summary

Control effect of pesticide to duckweed.

Yasuhiro NISHIUCHI:

Effect of 78 kinds of pesticides to duckweeds, Lemna paucicostata Hegelm were evaluated. Experimental result are summarized as follows:

1) Effective pesticides for duckweed (10ppm); pentachlorophenol-sodium, paraquat-dichloride, ACN: 2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone.

2) Moderately effective pesticides for duckweed (3.0ppm); propanil, Alachlor: 2-chloro-2',6'

diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide, swep, phenmedipham, prometryne, TBTP: tributyl phosphorotrithioate, copper sulphate, dichlone.

3) Ineffective pesticides for duckweed (> 100ppm): disul-sodium, TCA-sodium, S-propyl dipropylthiocarbamate, amitrole, aromatic hydrocarbons, Asulam: sodium-N'-methoxycarbonyl sulfanilamide, sodium chlorate, ammonium sulfamate.

硫酸アンモニウムがポリオキシシン力価試験に及ぼす影響

桜井 寿・島田徳治・吉田孝二

前報でポリオキシシン B, D 及び L の定量法として、試験菌 *Alternaria mali* 及び *Pellicularia sasakii* を用いた力価試験法が適当であり、この試験法が製剤の力価検定及び残留分析法に採用されていることを報告^{1), 2)}した。農薬は農業資材としての経済性から、医薬品のような精製された原料でなく、かなり副成分を含む原体が使用されており、なかでも農薬用抗生物質製剤はその典型的な例である。ポリオキシシン原体中に含まれる副成分としては硫酸アンモニウム、各種アミノ酸及び未知物質が存在している。これら副成分の力価試験に及ぼす影響を検討するために、原体中に最も多く含まれている硫酸アンモニウムの影響を調べたので報告する。

実験材料及び実験方法

1. 供試薬剤：常用標準ポリオキシシン B 3,010 u/mg, 常用標準ポリオキシシン D 833 u/mg, 常用標準ポリオキシシン L 780 u/mg, 硫酸アンモニウム試薬 1 級

2. 力価試験：ポリオキシシン B 及び L の力価試験は *Alternaria mali* を試験菌とした寒天平板法、ポリオキシシン D の力価試験は *Pellicularia sasakii* を試験菌とした寒天平板法で行なった。試験液の調製は常用標準ポリオキシシン B 及び D をそれぞれ 150 AmBu/ml および 150 PsDu/ml になるように調製し、所定濃度になるように硫酸アンモニウムを添加した 1/15 M リン酸緩衝液 (pH 6.0) で 10 倍に希釈した。各試験区とも平板 5 枚を供試し、阻止円の直径を 0.1 mm まで正確に測定した。硫酸アンモニウムの影響を調べるために、各平板内の標準液の阻止円の直径に対する硫酸アンモニウム添加区の阻止円の直径の測定値の差のバラツキの範囲 (R) から誤差を推定して、各硫酸アンモニウム添加区の阻止円の直径の有意性を検定した。

またポリオキシシン L の力価試験に準じた試験を行ない、試験液中に硫酸アンモニウムが 10, 20, 40, 60, 80 及び 100 ppm になるように加えて、みかけの力価測定値を求めた。

3. ポリオキシシンの *Alternaria mali* の胞子発芽阻止に及ぼす硫酸アンモニウムの影響：ポリオキシシン B 力価試験用寒天培地に、*A. mali* の所定濃度の胞子浮遊液を 5% 加えて接種したのち、ポリオキシシン B 0.125~2 AmBu/ml, 硫酸アンモニウム 0.1~100 µg/ml になるよ

うに添加し、試験管に 10 ml づつ分注し斜面とし、31°C で 1~4 日間培養して、菌の生育状態を肉眼及び光学顕微鏡 (150 倍) で観察した。

実験結果と考察

ポリオキシシン B 及び D の力価試験法において、試験液中の硫酸アンモニウム各濃度区の阻止円直径の測定結果を第 1 表に示した。被検液中に硫酸アンモニウムが 1,000 µg/ml 含まれてもその影響は認められない。またポリオキシシン L の力価試験で、硫酸アンモニウム添加による影響を調べた結果を第 2 表に示したが、この表からも力価試験において、硫酸アンモニウムの影響は認められなかった。次に寒天培地中の試験菌 *A. mali* の胞子発芽が、ポリオキシシンと硫酸アンモニウムによって、どのような影響を受けるかを調べた結果を第 3 表に示した。ポリオキシシン B 及び硫酸アンモニウム無添加を対照として、他の組合せの場合の胞子発芽状態を比較した結果次のことが観察された。

1. ポリオキシシン B 無添加区では硫酸アンモニウム 100 µg/ml 添加区のみ菌叢の緑色色素の発現が遅延することが認められた。

2. ポリオキシシン B 添加区では胞子発芽及び菌糸生育の遅れが 0.125 AmBu/ml で認められ、1.0 AmBu/ml 以上の添加区では 3 日後においても肉眼的には菌の生育は認められなかった。

3. 光学顕微鏡 (150 倍) による観察ではポリオキシシン添加区の胞子発芽管は球形膨化した異常発芽現象を示し、この現象はポリオキシシン B の濃度が高くなるにしたがって出現率が高くなった。

4. 硫酸アンモニウム添加による影響は認められなかった。

以上の実験結果から、ポリオキシシン力価試験において、試験液中の硫酸アンモニウムは 100 µg/ml の濃度でも阻止円に影響を及ぼさないと考えられ、またイネ紋枯病防除に使用するポリオキシシン D, E, F 複合体の原体中における硫酸アンモニウムの含量は通常約 1 µg/PsDu 及び果樹、野菜病害防除に用いるポリオキシシン A, B, 複合体, L, M 複合体の原体中における硫酸アンモニウムの含量は約 0.05 µg/AmBu, 0.05 µg/AmLu であり、それぞれの原体中の硫酸アンモニウム含量のバラツ

キは小さい。したがってポリオキシンの力価試験において、試験液中の硫酸アンモニウム濃度の最高は、ポリオキシンDの場合 $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ であるので、通常のポリオキシン力価試験では硫酸アンモニウムの影響はないものと考えられる。

最後に本実験を行うにあたり、材料その他ご便宜をいただいた科研化学㈱ 加藤万佐次、北興化学㈱ 松岡正幸の諸氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 桜井寿, 森田利夫, 鈴木洋子, 吉田孝二: 本誌, 9:30~36(1969)
- 2) 桜井寿, 島田徳治, 馬場洋子: 本誌, 10:76~78(1970)
- 3) 江口潤, 佐々木茂樹, 太田農夫也, 赤柴健夫, 土山哲夫, 鈴木三郎: 日植病報, 34:280~288(1968)

第1表 硫酸アンモニウムが阻止円の直径に及ぼす影響

Table 1. Effect of ammonium sulfate on the diameter of zone of inhibition as abscissa

Ammonium sulfate ppm	Diameter of zone of inhibition by polyoxin B				Diameter of zone of inhibition by polyoxin D			
	I mm	II mm	Mean mm	Range mm	I mm	II mm	Mean mm	Range mm
0	25.50	25.62	25.56	--	27.38	27.68	27.53	-
1	25.44	25.82	25.63	1.4	27.42	27.66	27.51	0.8
2	25.60	25.52	25.56	1.1	27.44	27.75	27.60	1.4
4	25.71	25.60	25.66	1.7	27.53	27.58	27.56	1.1
8	25.70	25.55	25.63	1.6	27.40	27.62	27.51	1.5
10	25.50	25.62	25.56	1.1	27.30	27.80	27.55	0.9
100	25.44	25.76	25.60	1.2	27.25	27.58	27.42	0.7
1000	25.54	25.85	25.70	1.2	27.42	27.55	27.49	1.4
10000	25.54	25.75	25.65	1.4	27.42	27.72	27.57	1.2
Average R/d 2	25.55	25.67	25.61	1.35 0.439	27.39	27.66	27.53	1.12 0.364

Significant difference from controls

0.05 \geq 0.314

0.01 \geq 0.446

Significant difference from controls

0.05 \geq 0.262

0.01 \geq 0.365

第2表 硫酸アンモニウムがポリオキシンLの力価試験に及ぼす影響

Table 2. Effect of ammonium sulfate on the potency test of polyoxin L

Ammonium sulfate ppm	Estimated value		
	I %	II %	Mean %
0	99.7	101.1	100.4
10	100.9	99.5	100.2
20	102.6	100.2	101.4
40	97.3	100.6	98.95
60	100.2	99.5	99.85
80	99.7	100.7	100.2
100	99.0	100.1	99.55

第3表 硫酸アンモニウムが *Alternaria mali* の生育と胞子発芽に及ぼす影響
 Table 3. Effect of ammonium sulfate and polyoxin B on the spore germination and mycelial growth of *Alternaria mali*

Ammonium sulfate ppm		0		0.1		1.0		10		100	
		※ M.g	※※ A.g								
Polyoxin B 0	Day										
	u/ml										
	1	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
	2	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-
0.125	1	±	+	±	+	±	+	±	+	±	+
	2	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+
	3	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+
	4	+++	+	+++	+	+++	+	+++	+	+++	+
0.25	1	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
	2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	3	++	+	++	+	++	+	++	+	++	+
	4	+++	+	+++	+	+++	+	+++	+	+++	+
0.5	1	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++
	2	-	++	-	++	-	++	-	++	-	++
	3	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
	4	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
1.0	1	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++
	2	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++
	3	±	+++	±	+++	±	+++	±	+++	±	+++
	4	±	+++	±	+++	±	+++	±	+++	±	+++
2.0	1	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++
	2	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++
	3	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++
	4	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++	-	+++

※ M.g; Mycelial growth by gross observation
 ※※ A.g; Abnormal spore germination by microscopic examination

Summary

The Effect of Ammonium sulfate on Cylinder-plate Assay Method of Polyoxins
By Hisashi SAKURAI, Tokuji SHIMADA and Koji YOSHIDA

Formulation and residue analysis of Polyoxins are then determined by a microbiological method, viz. The cylinder-plate assay method using Alternaria mali and Pellicularia sasakii as test organism. Since technical products of polyoxin A, B, G, complex and polyoxin D, E, F, complex contain 0.05 μ g/AmB unit and 1 μ g/PsD unit of ammonium sulfate, respectively. The effect of ammonium sulfate in test

solution on the diameter of zone of inhibition as abscissa by cylinder-plate assay method was investigated.

However, no significant effects was recognized by 1 to 100 μ g/ml ammonium sulfate in test solutions.

In addition, inhibitory activity of polyoxin B for spore germination of A. mali in agar medium was not influenced by 100 μ g/ml of ammonium sulfate.

農薬の系統的定性・定量分析に関する研究 (第3報)

Agr. Biol. Chem. 37:1959~1962(1973)

鈴木啓介・宮下絃一・永吉秀光・柏 司

多種類の農薬が混在する試料から、それらの成分を系統的に定性、定量する方法を確立するため、まず、化学構造上代表的な20種類の農薬混合物をカラムクロマトグラフィーによって5属に分割し、各属の農薬をTLCおよびGLCによって同定した。これらの農薬の半定量を行なったところ、大部分はほぼ100%回収できた。農

薬によっては隣接する2つの属に認められるものがあったが、この場合でもいずれか一方の属に65%以上回収できた。

ジクロンは例外で、30%しか回収できなかった。これは分析操作中クロルプロファムと反応して異種の物質が生成したためと考えられる。

Separation and identification of 20 pesticides in their mixture

Agr. Biol. Chem. 37: 1959~1962(1973)

Keisuke SUZUKI, Koichi MIYASHITA, Hidemitsu NAGAYOSHI and
Tsukasa KASHIWA

Twenty pesticides having remarkable characteristics in the chemical structure were separated into five divisions by column chromatography. Furthermore, these pesticides in each division were developed by two-dimensional thin-layer chromatography, and identified by the UV method, the o-tolidine-UV method, the method of Cocha et al., and the pyridine-alkaline method. Moreover, most of pesticides were determined by gas chromatography. Some pesticides were detected in two adjacent divisions, respectively, but they were

recovered in one division more than 65%. Dichlone was detected in both Division III and Division IV, but the recovery was not more than 30%. This low recovery of dichlone can be explained from the formation of another compound with chlorpropham during the process of determination. As chloramphenicol could not be chromatographed directly, it was silylated and injected into a gas chromatograph. In this manner, all of 20 pesticides were identified and determined.

農薬の系統的定性・定量分析 (第6報)

Agr. Biol. Chem. 37:2181~2184(1973)

鈴木啓介・永吉秀光・柏 司

多種類の農薬が混在する試料から、それらの成分を系統的に定性・定量する方法を確立するため、まず、化学的性状、物理的性状の類似している13種のカーバメート系殺虫剤の混合物を、TLCによって4グループに分割した。それぞれのグループの農薬を、トリフルオロ誘導体にしたのち、PEGA, OV-17を用いたECD

つきガスクロマトグラフで相互分離し、同定することができた。これら農薬の半定量を行なったところ、大部分はほぼ100%回収できた。APCはTLCプレート上で、一部、分解するため20%しか回収できなかった。さらにAPCの分解物についてIR, MSで検討し、2, 3の知見が得られた。

Systematic separation and identification of 13 carbamate pesticides in their mixture

Agr. Biol. Chem. 37:2181~2184(1973)

Keisuke SUZUKI, Hidemitsu NAGAYOSHI and Tsukasa KASHIWA

Authors tried to separate 13 carbamate pesticides in their mixture by thin-layer and gas chromatography. A mixture of 13 carbamate pesticides was applied to a thin-layer plate which had been dipped into acetic acid-methanol(3:17) and dried under a jet of warm air. ACN was also applied to the plate as a marker, and the plate was then developed by the continuous flow development method with hexane-dioxane(9:1) at 40°C under the circulation of air in a chromatoven until the yellow spot of ACN had reached 4.0 cm from the origin. Bands on

the chromatogram were divided into 4 groups. The bands of these groups on the plate were scraped to be eluted with acetone, followed by injection into a gas chromatograph after the treatment with trifluoroacetic anhydride. From the results of these experiments, 13 carbamate pesticides were separated from each other. The recoveries of these pesticides except for APC were about 100%. The recovery of APC was about 20%, undoubtedly due to its decomposition on a thin-layer plate.

農薬の系統的定性・定量分析に関する研究 (第7報)

Agr. Biol. Chem. 38 : 279 ~ 285 (1974)

鈴木啓介・永吉秀光・柏 司

著者らは多数の農薬をTLCで6つの属に類別してきたところであるが、今回はこれらのうち、第一属の農薬をカラムクロマトグラフィーによって第二属の農薬と分離した。さらに、第一属の農薬をTLCによって3グループに類別し、これらのグループを無処理のまま、ある

いは、アルカリ処理、過マンガン酸カリ-硫酸処理したのち、GLCを用いて相互分離し、回収率を検討した。回収率は0.5~200 μ gレベルで70%以上であった。CPASは分析操作中、DDDS、テトラスルなどに分解することがGC-MSで推察された。

Systematic separation and identification of pesticides
in the first division

Agr. Biol. Chem. 38 : 279 ~ 285 (1974)

Keisuke Suzuki, Hidemitsu NAGAYOSHI and Tsukasa Kashiwa

Pesticides in the first division, e.g., aldrin, DMC ethylene, CPAS, DDDS, o,p'-DDT, p,p'-DDT, heptachlor, quintozone, Telodrin and tetrasul, were separated from pesticides in the second division, e.g., α -BHC, β -BHC, γ -BHC, trifluralin, CPA, CNP, nitrofen, endrin, dieldrin, dicofol, etc. by column chromatography. Further-more, pesticides in the first division were separated from each other and determined approximately by thin-layer

and gas chromatography. The recoveries of these pesticides were about 100% except aldrin and CPAS. The recoveries of aldrin and CPAS were about 70%, due to decomposition during the procedures, or adsorption on the adsorbent during the column chromatography. It was presumed from GC-MS data that CPAS was decomposed to DDDS, tetrasul and other compounds during the procedures

ヘテロデラ属線虫のシスト内から得られるふ化刺激物質の他種線虫への影響

Appl. Ent. Zool. 9:49~51(1974)

岡 田 利 承

ダイズシストセンチュウ、ジャガイモシストセンチュウ及びイネシストセンチュウのシスト内容物中に、それぞれふ化刺激物質の存在が確かめられた。これらの刺激物質は、同じ種類のふ化だけでなく、他の種類のふ化も

刺激した。これに比べてインゲン、ジャガイモ及びイネの根浸出液は、それぞれの植物に寄生する線虫のふ化だけを刺激した。以上から、シスト内容物中の刺激物質と寄主植物中の刺激物質は、同じ物質でないと考えられた。

Effects of hatching stimulants obtained from cyst contents of Heterodera species (Tylenchida : Heteroderidae) on the hatching of other species.

Appl. Ent. Zool. 9:49-51(1974)

Toshitsugu Okada

The existence of hatching stimulants was confirmed in the cyst contents of Heterodera glycines, H. rostochiensis and H. oryzae, which are parasitic on kidney bean, potato and rice. Each stimulant in the cyst contents of the three species had the effect on all the test species.

However, the stimulants in the root diffusates of host plants showed their effects only on their parasite species. Then, the hatching stimulants contained in the cyst contents and the host plants are supposed not identical.

農薬の化学名と一般名の命名基準について

Principles for the selection of chemical names and common names for agricultural chemicals

鈴木 照 磨

かねがね標記のことについて、検討が続けられてきたが、その経過、その内容、その処置について、ここに記載して基準の作成に協力された各位に感謝するとともに、記録に残し、普及に努めることとした。

なお、この内容は、農薬登録の段階で、すでに実施に移している。

1. 基準づくりの背景

化合物命名法というのは、化学物質の名付け方のルールのことであって、国際機関が中心になって検討を進めており、改正を重ねているものである。このルールに従って農薬もその化学名を定めることが望ましい。物質の化学構造が複雑になるに従って、ルールも複雑になるので、その場合は化学名も1つとは限らない。現在農薬の化学名には混乱もあるので、命名法に準拠して、農林省、厚生省、環境庁における公的な扱いを統一し、学術上も海外との交流を円滑にする必要が、認められる。

化学名は精確な名称ではあるが、一般に長ったらしく、日常の経済活動には不便なものである。そこで日頃会話の中で用い得る、いわばニックネームが必要になる。一方農薬の登録では製剤ごとに種類名を定めることが法律に決められている。この場合にも是非ニックネームがほしい。こうして一般名 (common name) の必要が生ずる。

農薬の一般名として、DDT, BHC, D-Dのようなアルファベットを羅列した名が賞用されてきた。このようなことは社会一般にもありPTA, NHK, GNP, WHOなどのように今日も盛に使われている。農林省も長所を認め種類名の命名に採用してきた。しかし長い間に不便も出てきた。農薬には同系統の類似化合物が多いので似た名称がふえ次第に混乱を招くようになった。他面海外ではこの方式をすでに採用しなくなっている。そこで国際動向に準じた一般名をつけ、併せて農薬の生産者、消費者、研究者の便をはかる必要が認められた。

化学名と一般名のほかに商品名がある。商品名は企業が自己の商品を守るために命名するもので、商標を登録すれば、国から保護を受けることになっている。したがって一般名を命名する場合には登録商標名をさけて命名することも配慮しなければならない。

化学名にも、一般名にも共通の問題は英語名 (あるいは英語的な名称) を日本語名 (あるいは日本語的な名称) に仮訳 (または音訳) するわが国独特の作業があることである。このことが名称の問題を一層複雑にし、混乱し易くしている。

仮訳 (または音訳) しないうまま記載すればこの問題は解消する、という議論もあるが、公文書の記載についても、わが国の消費者に対するサービスにしてもむづかしい現状にある (わが国には化学がドイツから導入されたので、ドイツ語に慣れた名称もある。一方戦後は米語があり、またローマ字風の音訳がある。例えば benzene のことをドイツ語では Benzol ベンゾールといい英語ではベンゼンと発声する。現在の日本語としてはベンゼンがある)。一方音訳という言葉が、英語をカナ書きに改める場合として長く用いられてきたが、実際は日本語としてのカナ書きの約束事、必ずしも発音通りではないので誤解を防ぐために最近日本化学会ではこれを改めて「字訳」という言葉を採用している。本文も、その意味でこの語を採用する。なお字訳のほかは、日本語に訳すいわゆる仮訳がある。

言葉は生きものである。過去との結びつきもあるし、急に変えてもうまくいかない。農薬には農薬としての実用性もある。いたずらな混乱をさけながら社会の進歩に寄与するものであってほしい。

2. 検討の経過

以上の背景のもとに、昭和42年6月23日当所長名で、日本植物防疫協会用語委員会に対し検討してもらいよう要請した。この委員会は専門家を集めて検討を進め、中間検討については、農薬製造会社の技術陣にも連絡し意見を聴した。さらに日本薬学会、日本分析化学会、日本化学会、日本農芸化学会、特許庁などの専門家にも照会するなどの手続きをふんだ上で、昭和46年9月27日回答があった。^{*} その際つぎの通りの要望が添付されたのである。

1) 農薬の一般名命名基準および化学名命名基準は、今後登録申請される農薬の種類名および化学名を決定する際に、採用されたい。なお既登録農薬についても、できるかぎりこの基準に基づき、再検討されたい。

2) 命名基準の運用にあたっては、命名を審議する組織を考慮されたい。

3) 農薬の国際性を考え、国際標準化機構 (ISO)** の専門委員会に参加するよう善処されたい。

この要望のうち 2) は運用によっているが 3) は未だ実現していない。しかし結構な趣旨であるから、実現に努めたい。

以上の趣旨を確認するために、回答の内容にその後の事情の変化があればそれを加えて、ここに記録することとしたのである。

なお、この基準の内容は、趣旨において変わりはないが、順序や表現を変えたところがある。(記述の順序を化学名、一般名の順とした)すべてのルールがそであるように、これは原則であって、例外があることはいうまでもない。

農林省農薬検査所

1. 化学名命名基準

○ 英語名の命名は IUPAC (国際純正および応用化学連合 International Union of Pure and Applied Chemistry) の制定した規則を基準とする。

○ IUPAC の制定した規則に触れていない細かい点については CA (国際的な化学抄録雑誌 Chemical Abstracts) の定めた方式による。

○ 日本語名は文部省学術用語集による。

○ 文部省学術用語集に記載されていない化合物については英語名を学術用語集に準じてほん訳または字訳する。

2. 一般名命名基準

○ この基準は、有効成分である化学物質に一般名を命名するとき、適用する。

○ 化学物質の純品に対し命名する。ただし物質の化学構造が明確でないとき、純品の分離がむづかしいとき、すでに国際的に認められている一般名があるときは、その限りでない。

○ 化学名が短く、明瞭であるときは、文部省学術用語集に準じ命名する。

○ 塩、エステルの場合には、活性部分の名称に残基を組合せて命名する。

○ 化学名が長いときは、化学名からとったシラブルを組合せて命名する。

○ 語音、綴字とも簡潔、明瞭でしかも医薬品や食品、肥料等の名称と紛らわしくないようにする。

- * その内容は農薬の命名法についての提案：植物防疫 25 (2) 35 1971 に掲載されている通りである。
- ** 農薬の一般名専門委員会 (ISO/TC 81) を設け 1955 から 1969 までに 250 以上の一般名を推せんし普及している。

○ 頭文字のら列や、数字と頭文字の組合せはやめる。

○ 登録商標名に抵触してはならない。

○ 国際的に認められている名称、発見者、開発者が提案した名称などは優先する。

3. 字訳規準について

化学名および一般名は、字訳するにあたり、この規準による。この規準は日本化学会の化合物命名小委員会が定め公表しており、今回の回答にはその骨子が掲載されている。しかし例外も多く、かなり複雑なものであるから、少し長くなるが、日本化学会の定めを 7. に抄録する。

4. 化学名、一般名命名基準 参考資料

○ IUPAC 命名基準

山崎一雄訳著 無機化学命名法 (南江堂)

平山健三、平山和雄訳著 有機化学命名法 (南江堂) (1972)

○ CA 命名方式

米国化学会の委員会報告 Chem-Eng. News 40 4515 (1952), CA 56 IN 1962

○ 文部省学術用語集 化学編の改訂版 (1974)

○ 化合物命名法 日本化学会化合物命名小委員会編 (1973)

(日本語による化学命名法のルール作りにも、長い歴史がある。従来昭和 30 年発行の学術用語集 (化学編) が一つのよりどころになっていたが、不備の点が多いので、日本化学会は、昭和 42 年に委員会を設けて、検討を始めた。結局昭和 49 年に本案に採用しようとする化合物命名法が確認され、同時に学術用語集も改められた。)

○ 農薬の ISO-name について 農薬生産技術 No 18, 27 (1968)

5. 農薬の化学名の命名例

例 1. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

英語名 (1) 1,2-dibromoethane

(2) ethylene dibromide

日本語名 (1) 1,2-ジブロモエタン

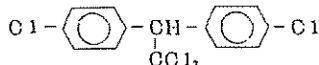
(2) 臭化エチレン

英語名は IUPAC 1965 年規則では (1), (2) とともに、CA では (1) を採用している。日本語名は学術用語集の例によれば (1), (2) とともに採用されている。また、日本語名 (2)

は二臭化エチレンでもよいが、学術用語集では「二」がなくともわかる場合はこれを省いている。

英語名を和訳する場合、chloro—, bromo—などはクロロ○○○, ブロモ○○○などとなり、chloride, — bromideなどは塩化○○○, 臭化○○○などとなる。

例2.

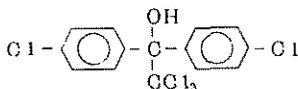


英 名 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane

日本語名 1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン

IUPAC 規則により、芳香環2個が1個の炭素鎖に結合している炭化水素は非環状化合物誘導体として命名するから、ベンゼンやトルエン誘導体とせず、エタン誘導体とする。また、鎖の番号および置換基の並列はCAではアルファベットの順が採用されているので chloro- が chlorophenyl- に優先する。同時に chloro- のつく炭素の番号は1となり、chlorophenyl- のつく炭素の番号は2となる。

例3.



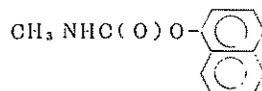
英語名 2,2,2-trichloro-1,1-bis(p-chlorophenyl) ethanol

日本語名 2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(p-クロロフェニル)エタノール

接尾語であらわすことのできる特性原子団が入っている場合はこれを語尾としてあらわす。この場合エタノール誘導体となるので鎖式部の炭素の番号はOH-が結合したほうが1となり、例2と逆になる。なお、接尾語であらわせる原子団を2種以上含むときは、次の順で上位のほうを接尾語で示し、他は接頭語であらわす。

onium化合物, 酸, 塩, エステル, 酸ハロゲン化合物, アミド, ニトリル, アルデヒド, ケトン, アルコール, フェノール, チオール, アミン, イミン

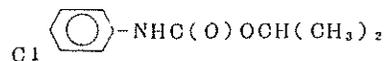
例4.



英語名 1-naphthyl methylcarbamate

日本語名 メチルカルバミン酸1-ナフチル

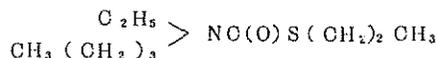
例5.



英語名 isopropyl m-chlorocarbanilate

日本語名 m-クロロカルバミン酸イソプロピル

例6.



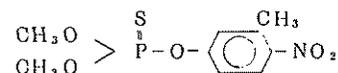
英語名 S-propyl N-butyl-N-ethyl-
(thiocarbamate)

日本語名 N-ブチル-N-エチル(チオカルバミン酸)
S-プロピル

例4. の場合はメチル基の置換位置はN-と示さなくともわかるが、例6. の場合はN-を抜くとブチル基がカルバミン酸に結合するかエチル基に結合するか不明となりやすいのでN-を加える。また、()は(エチルチオ)カルバミン酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{N}<$)のように解釈されることをさけて加えたものである。

なお、butyl-とethyl-の優先順位はCAの方式に従いアルファベット順とした。

例7.



英語名 (1) O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothionate

(2) O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate

(3) dimethyl 4-nitro-m-tolyl phosphorothionate

日本語名 (1) ホスホロチオン酸O,O-ジメチルO-4-ニトロ-m-トリル

(2) ホスホロチオ酸O,O-ジメチルO-4-ニトロ-m-トリル

(2') チオリン酸O,O-ジメチルO-4-ニトロ-m-トリル

(3) ホスホロチオン酸(ジメチル)(4-ニトロ-m-トリル)

有機りん化合物の命名については、IUPACでは詳細な規定がないので、全面的にCAの方式によって命名する。

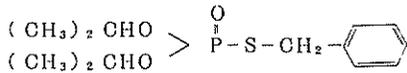
チオノ型であることを示せば、(3)のように置換位置O-を示す必要はなく、置換位置O-を示せば、(2)のようにチオノ型であることを示す必要はないといえるので、(2)や(3)の命名でもよい。

日本語名では文字間をあける規則や習慣がなく、日本語名(3)では誤解を招きやすいので、()を使って混乱をさけるとよい。

英語名(2)を和訳するとき、日本語名(2)とするか、(2')

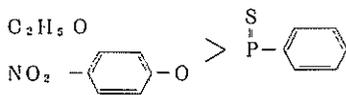
とするかについての規則はない。ただし、より複雑な誘導体では字訳方式〔日本語名(2)の方式〕をとったほうが命名が容易である。

例 8.



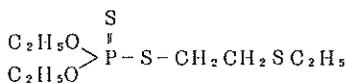
- 英語名 (1) S-benzyl O, O-diisopropyl phosphorothiolate
 (2) S-benzyl O, O-diisopropyl phosphorothioate
 (3) S-benzyl diisopropyl phosphorothiolate
- 日本語名 (1) ホスホロチオール酸 S-ベンジル O, O-ジイソプロピル
 (2) ホスホロチオ酸 S-ベンジル O, O-ジイソプロピル
 (2') チオリン酸 S-ベンジル O, O-ジイソプロピル
 (3) ホスホロチオール酸 (S-ベンジル) (ジイソプロピル)

例 9.



- 英語名 (1) O-ethyl O-p-nitrophenyl phenylphosphonothionate
 (2) O-ethyl O-p-nitrophenyl phenylphosphonothioate
 (3) ethyl p-nitrophenyl phenylphosphonothionate
- 日本語名 (1) フェニルホスホノチオン酸 O-エチル O-p-ニトロフェニル
 (2) フェニルホスホノチオ酸 O-エチル O-p-ニトロフェニル
 (3) フェニルホスホノチオン酸 (エチル) (p-ニトロフェニル)

例 10.

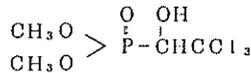


- 英語名 (1) O,O-diethyl S-(ethylthioethyl) phosphorothiolothionate
 (2) O,O-diethyl S-(2-ethylthioethyl) phosphorodithioate
 (3) diethyl S-(2-ethylthioethyl)

phosphorothiolothionate

- 日本語名 (1) ホスホロチオールチオン酸 O, O-ジエチル S-(2-エチルチオエチル)
 (2) ホスホロジチオ酸 O, O-ジエチル S-(2-エチルチオエチル)
 (2') ジチオリン酸 O, O-ジエチル S-(2-エチルチオエチル)
 (3) ホスホロチオールチオン酸ジエチル S-(2-エチルチオエチル)

例 11.

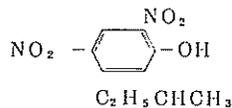


- 英語名 dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate
 日本語名 2,2,2-トリクロル-1-オキシエチルホスホン酸ジメチル

現行学術用語集では OH-基を接頭語としてあらわすには、オキシ○○○となる。これはかつてのドイツ語名 oxy- から由来したものであるが、現在ではドイツ語名も英語名と同様、hydroxy- となっている。したがってオキシ○○○はヒドロキシ○○○と改訂されることになろう。したがって本化合物の日本語名は次のようになる。

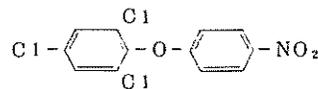
2,2,2-トリクロル-1-ヒドロキシエチルホスホン酸ジメチル

例 12.



- 英語名 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol
 日本語名 2-sec-ブチル-4,6-ジニトロフェノール
 sec- 基の頭文字は b であり (s ではない。sec- が斜字体であることに注意。なお、isopropyl の場合は iso が立体で書かれ、頭文字は i となる)、nitro 基の頭文字 n に先行する。

例 13.



- 英語名 p-nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether
 日本語名 (p-ニトロフェニル) (2,4,6-トリクロルフェニル) エーテル
 日本語名では文字間をあける規則がないので () をつ

けて混乱をさけるとよい。sulfide などにおいても同様である。

なお、trichlorophenyl (頭文字 t) と nitrophenyl (頭文字 n) の優先順位は後者が優先するが、dichlorophenyl (頭文字 d) と nitrophenyl では前者が優先する。

注 カルバミン酸などの日本語名について

NH₂COOH に対して現行学術用語集ではカルバミン酸と命名されているが、日本化学会で採用している「有

機化学命名法」(漆原著, 南江堂発行, IUPAC規則の訳著)によるとカルバミド酸である。同様に

NHCOOHは英語名 carbanilic acid を現行学術用語集の方式に従って字訳するとカルバニル酸となるが、日本化学会で採用している上記有機化学命名法によるとカルバニリド酸である。

これら 2 方式の日本語名はいずれ統一されるであろう。

6. 元素, 官能基, 化学構造などをあらわすシラブルの例

種類	シラブル	例	種類	シラブル	例	
フッ素	flu	flumeturon, dichlofluanmid	メチル基	me	mevinphos, promecarb	
	flur	trifluralin		met	metam-sodium, fluometuron	
	fluor	fluorbenside		meth	methoxychlor, methometon	
塩素	co	dicofol, mecoprop	エチル基	et	trietazin	
	chl	dichlone		eth	ethoxyquin	
	clo	niclosamide		eti	etinofen	
	chlo	dichlobenil	プロピル基	pro	prometryne, chlorpropham	
	chlor	chlorpropham, heptachlor		prop	propazine, mecoprop	
	chloro	chloroxuron		(ip)	ipazine (イソプロピルのとき)	
臭素	brom	metobromuron	ブチル基	bu	chlorbufam	
	bromo	bromophos		but	butacard, buturon	
ヨウ素	io	ioxynil	(seb)	dinoseb(sec-ブチルのとき)		
	窒素	az	menazon	(terb)	dinoterb(tert-ブチルのとき)	
		azo	azothoate	ビニル基	vin	mevinphos, chlorfenvinphos
		in	trifluralin, glyodin		アリル基	all
ine	crimidine, dodine	フェニル基 およびベンゼン	ph	propham		
ヒ素	ars			f	chlorbufam, dicofol	
	stn	fentin	fe	fentitrothion		
酸素	o	metobromuron, fenoprop	phen	phenkapton, nitrophen		
	ox	difenoxuron	fen	fenuron, fenthion		
	oxy	methoxychlor, ethoxyquin	ben	benquinox, benazolin		
	oxi		zene	tecnazene, quintozene		
	イオウ	sul	sultropen, disul	ナフチル基	nap	naptalam
sulf		sulfallate	naph			
thio		thiometon, methiocarb	ベンジル基	ben	chlorbenside	
thia		dithianon		ニトロ基	no	dinoprop, etinofen
capt		captan	ni		niclosamide	
kapt		phenkapton	nitro	nitrophen, fenitrothion		
(fon)		tetradifon(スルホンのとき)	アミノ基	am	chloramben	
(son)		fenson(スルホネートのとき)		ami	amitrole	
(side)		chlorbenside(スルフィドのとき)		amin		
				amino	aminocarb	

アンモニア	am		ニステル一	ate	chlorobenzilate, pebulate
および第1	amo	amobam	般	on	dinobuton, phosphamidon
級アンモニ	nium		リン酸エス	phos	mevinphos, phosphamidon
ウム	qua	diquat, paraquat	テル		
シアンおよ	cyan	cyanthoate	ホスホン酸	fon	trichlorfon
びニトリル	cyano		エステル		
	nil	bromoxynil, dichlobenil	チオおよび	thion	fenthion, malathion
アミド	amid	diphenamid	ジチオリン	thoate	dimethoate, cyanthoate
	amide	niclosamide	酸エステル	phos	bromophos, phosalone
アニリド	anid	dichlofluanid	(チオ)カル	am	proham, metam-sodium
不飽和炭化	en	chlorbicyclen	バミン酸	carb	promecarb, carbaryl
水素	ene		エステル		
アルデヒド	ald		尿 素	uron	cycluron, diuron
ケトンおよ	on		ウラシル	acil	lenacil, bromacil
びキノン	one	dichlone, chlordecone	アニリン	alin	trifluralin, dipropalin
	non	dithianon	キノリン	quin	ethoxyquin
アルコール	ol	dicofol	トリアジン	azin	azinphos-ethyl
フェノール	fen	etinofen		azine	simezine
酢 酸	ac	chlorfenac		ton	prometon
プロピオン酸	pon	chloropon		tryne	simeetryne
安息香酸	ba	dicamba			
		chloramben			

注 シラブルを組み合わせる場合に、同じ文字、または母音が連続するときはその一つを省くことが多い。

[例] di-chlo-ben-nil → dichlobenil, chlor-thio-amid → chlorthiamid

また、子音がつづいて発音しにくい場合には母音の一つ加えることもある。

[例] but-carb → butacarb, di-sulf-ton → disulfoton

7. 字訳規準(抄)

1) 原 語

この基準は、日本語に字訳するときの基準である。かな文字に字訳する化合物名等(以下化合物名等という)は、原則として、英語を原語とするが、従来の慣習で、英語以外の外国語を原語として字訳された化合物名が、日本語として定着していると認められるものは、そのまま使う。

2) 字訳すべき文字

記号、翻訳すべき部分、語尾のeを除き、原語のすべてのアルファベット文字を字訳する。前記のeが複合名の中間にあるときも同様に扱う。原語の記号はすべてそのまま使う。

例: 2,4-dinitroaniline 2,4-ジニトロアニリン
 β -styrenesulfonic acid β -スチレンスルホン酸
 2,4-di-O-acetyl-D-glucose
 2,4-ジ-O-アセチル-D-グルコース

3) つなぎ符号

化合物名が原語で2語以上にわたり、つづけて字訳すると難解となり、あるいは他の化合物と混同するような場合には、原語の語間に相当する部分につなぎ符号=を入れる。

例: diphenylmethyl malonate

ジフェニルメチル=マロナート

diphenyl methylmalonate

ジフェニル=メチルマロナート

2-ethylhexyl propyl ketone

2-エチルヘキシル=プロピル=ケトン

つなぎ符号がなくてもまきらかしくない場合には、つなぎ符号を入れなくてもよい。

例: ethyl alcohol エチルアルコール

diethyl ether ジエチルエーテル

ethyl methyl ketone エチルメチルケトン

4) 子音字と母音字

子音字とは英語字母のうち a, e, i, o, u を除いた 21 字母とする。

母音字とは a, e, i, o, u, y (直後に母音に来ないとき, または母音に来るが y が音節末尾のとき) の 6 字母とする。

注: methyl, cyano などの y は母音字。yohimbine

などの y は子音字。

ch, ff, gh, ll, pf, ph, qu, rh, rr, rrh, sc, sh, th は子音字 1 個と同様に扱う。

5) 原語と字訳語の間の文字対応

(a) 子音字 1 個とそれにつづく母音字 1 個は組み合わせて表の字訳規準表 A 欄により字訳する。

表 化合物名の字訳規準表

(子音字)	字					訳		備考
	A. 子音字とそれに続く母音字との組合					B. 子音字		
	(母音字)					同次に子音字とがき	他次まのにたの子音字とがき	
	a	i, y	u	e	o			
b	ア	イ	ウ	エ	オ	促	ブ	子音字と組合せられてない母音字
c	バ	ビ	ブ	ベ	ボ	促	ク*	* ch = k ; ch, k, qu の前の c は促音 ; sc は別項
d	カ	シ	ク	セ	コ	促	ド	
f	ダ	ジ	ズ	デ	ド	*	フ	* ff = f ; pf = p
g	ファ	フィ	フ	フェ	ホ	促	グ	gh = g
h	ガ	ギ	グ	ゲ	ゴ	—	長	sh, th は別項 ; ch = k ; gh = g ; ph = f ; rh, rrh = r
j	ハ	ヒ	フ	ヘ	ホ	—	ジュ	
k	ジャ	ジ	ジュ	ジェ	ジョ	—	ク	
l	カ	キ	ク	ケ	コ	促	ル	* ll = l
m	ラ	リ	ル	レ	ロ	*	ム*	* b, f, p, pf, ph の前の m はン
n	マ	ミ	ム	メ	モ	ン	ン	
p	ナ	ニ	ヌ	ネ	ノ	ン	ン	
qu	バ	ビ	ブ	ベ	ボ	促	プ*	* pf = p, ph = f
r	クア	キ	—	クエ	クオ	—	—	
sc	ラ	リ	ル	レ	ロ	*	ル*	* rr, rh, rrh = r
sh	サ	シ	ス	セ	ソ	促	ス*	* sc, sh は別項
t	スカ	シ	スク	セ	スコ	—	スク	
th	シャ	シ	ジュ	シェ	ショ	—	ジュ	
v	タ	チ	ツ	テ	ト	促	ト*	* th は別項
w	タ	チ	ツ	テ	ト	—	ト	
x	バ	ビ	ブ	ベ	ボ	—	ブ	
y	ワ	ウィ	ウ	ウェ	ウォ	—	ウ	
z	キサ	キシ	キス	キセ	キノ	—	キス	
	ヤ	イ	ユ	イエ	ヨ	—	*	* この場合は母音字
	ザ	ジ	ズ	ゼ	ゾ	促	ズ	

注: 「促」は促音化(例: saccharin サッカリン), 「長」は長音化(例: prehnitene プレーニテン)

(b) 母音字を伴わない子音字は字訳規準表B欄により字訳する。

(c) 直前が子音字でない母音字はローマ字綴りと同じに字訳する。

例: auxin アウキシン eicosane エイコサン
 ionone イオノサン guanidine グアニジン
 thirane チイラン linalool リナロオール

(d) 元素名 iodine に関連のある io は「ヨー」と字訳する(上記c項の例外)。

例: iodobenzene ヨードベンゼン iodide ヨーイド*
 *「ヨウ化」または「ヨウ化物」とほん訳する場合もある。

(e) 母音字 y は i と同様、æ またはそれに代る ae は e と同様、œ またはそれに代る oe は e と同様、ou は u と同様、eu は oi と同様に字訳する(上記c項の例外)

例: caesium (英)=caesium (IUPAC名, 英)
 =cesium(米) センウム
 oestrone (英)=oestrone (英)=estrone (米)
 エストロン

coumarin クマリン leucine ロイシン

(f) 下記の語尾は上記 a~c 項の例外とし、下に示すように字訳する。

al (ア)ール ase (ア)ーゼ ate (ア)ート
 ol (オ)ール ole (オ)ール oll (オ)ール
 ose (オ)ース ot (オ)ート it (イ)ット
 ite (イ)ット yt (イ)ット

上記の(ア)は字訳規準表A欄のA列の文字であることを表わし、原語の語尾直前の文字によりどの行のかなになるかきまる。(イ)、(オ)についても同様である。これらの接尾語は直前の子音字と組合せて字訳することになる。

例: hexanal ヘキサナル amyase アミラーゼ
 acetate アセタート* anisole アニソール
 glucose グルコース nitrite ニトリット*
 *「酢酸——」または「酢酸塩」、「亜硝酸塩」などとほん訳する場合もある。

6) 基本名

基本名とは、IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, Section C に規定された principal chain または parent に該当する名称で、その字訳は5)による。

例: hexane ヘキサン fluorene フルオレン
 thiophene チオフェン
 phenothiazine フェノチアジン

7) 複合名

基本名に、基本名語幹(例: acet, benz, succin, phthal), 官能種類名(例: aldehyde, amine, nitrile,

chloride, hydroximic acid), 官能種類名語幹(例: hydroxim), 接頭語(例: di, cyclo, chloro), 接尾語(例: ene, ol, yl, oyl)などが組み合わせられて複合名を作る。

(a) 複合名は語構成要素ごと(5)によって字訳する。

例: methylantracene メチルアントラセン(メチラントラセンとしない)

benzaldehyde ベンズアルデヒド(ベンザルデヒドとしない)

benzylamine ベンジルアミン(ベンジラミンとしない)

pyridinamine ピリジンアミン(ピリジナミンとしない)

acetamide アセトアミド(アセタミドとしない)

(b) 語構成要素二つ以上が短縮融合してできた語の融合箇所の子音字-母音字は組み合わせて(a)にしたがって字訳する。

例: hydro-oxy → hydroxy ヒドロキソ

methyl-oxy → methoxy メトキソ

meso-oxalyl → mesoxalyl メソキサリン

oxal-amoyl → oxamoyl オキサモイル

sulfur-amoyl → sulfamoyl スルファモイル

methyl-acrylic → methacrylic acid メタクリル酸

chloro-anil → chloranil クロラニル

ただし、語尾 e が脱落して他の要素と結合するのは短縮融合ではない。

例: hexane-amide → hexanamide ヘキサナムイド

また、語幹と官能種類名との結合は、短縮融合ではない。

例: benzamide ベンズアミド

succinimide スクシンイミド

acetamidine アセトアミジン

(c) 異性、異量などを表わす iso, para などの接頭語が母音で始まる基本名(または他の構成要素)につくとき、接頭語末尾の a または o が脱落することがある。これらはいずれも脱落前の形にして字訳する。

例: iso-oxazole → isoxazole イソオキサゾール

para-aldehyde → paraldehyde パラアルデヒド

proto-actinium → protactinium プロトアクチニウム

有機化合物の置換命名法で、tetra, hexa などの数を表わす接頭語が、特性基を表わす接尾語あるいは接頭語の前につくときも、同様に字訳する。

例: tetra-ol → tetrol テトラオール

hexa-one → hexone ヘキサオン

(d) 母音字で始まる接尾語とその前の子音字は組み合わせて5)(a)にしたがって字訳する。該当する接尾語には -ene, -yne, -ol, -olate, -al, -one, -ate, -oate, -yl, -ylene, -ylidene, -ylidyne, -olide, -ide, -ine, -ium, -onium などがある。

例: ethanol エタノール hexenone ヘキセノン
butenyl ブテニル anilinium アニリニウム
aldehyde, amine, imine, amide などの官能種類名は、上記(a)項にしたがって字訳する。

例: cinnamaldehyde シンナムアルデヒド(シンナムアルデヒドとしない)
ethylamine エチルアミン(エチラミンとしない)

(e) euphony o (英語の場合、発音しやすいように、語構成要素末尾につけ加えられるo)とその前の子音字は組み合わせて5)(a)にしたがって字訳する。基名などの末尾のoもこれに該当する。

例: butyrolactone ブチロラクトン
propionitrile プロピオニトリル

8) 字訳規準表の適用範囲と例外

字訳規準表を適用してアルファベット文字をかな文字に字訳するのは、学術用語として使われる化合物名に限定し、元素名を字訳する場合にも準用する。化学工業製品や医薬品などの商品名、あるいは飲物名、酵素名などには、本稿の字訳規準表に準拠しない慣用名が普及しているものも多数あるが、これらの慣用名まで規準表にもとづいて直ちに改変しようというのではない。

例: acetate アセテート(工業製品として)
indanthrene dye インダンスレン染料
Neutral Red ニュートラルレッド
aureomycin オーレオマイシン
lysozyme リゾチーム

また、物質名以外の一般化学用語にも、この字訳基準表はそのままでは適用できない。

例: monomer モノマー polymer ポリマー
wax ワックス emulsion エマルジョン

学術用語としての化合物名であっても、字訳規準表の例外となる字訳名が定着しているものは、例外として認めなければならない。

例: alcohol アルコール(規準表によればアルコール)

ether エーテル(規準表によればエテル)
succin- スクシン(規準表によればスッシン)

また、異なる原語を規準表によって字訳すると同じ日本語名になってしまうような場合には、特殊の例外規定が必要となる。つぎに示す典型的な例については、下に記す便法を講ずることが、文部省学術用語集にも記載されている。

例: allyl アリル silicon シリコン(ケイ素)
aryl アリール silicone シリコーン
benzine ベンジン
benzine ベンザイン

農薬のマスペクトル

Mass Spectrum of Pesticides (化学課)

農薬の質量分析は、少量の試料で多大な知見が得られることから、近年、農薬残留、その代謝物の同定をはじめ多方面に利用されている。

一方、それと平行してスペクトルのデータも相当に蓄積され、フラグメンテーションの解析がなされて来た。¹⁾~12)

さらに、質量分析に於けるフラグメンテーションと光分解¹³⁾及び熱分解¹⁴⁾との類似性を指摘する向もあって、今後ますます広範に利用されるものと思われる。

当所でもこの状況に対応するためマスペクトルを測定し、データの蓄積を行って来た。今までに、まだ100点しか測定していないが、主な農薬はほとんど含まれていると思われるので、一応の分類と検討をこの時点で行った。

測定は、純品または原体(原体はTLCを行い、かき取ったシリカと共に挿入)を直接試料導入法で、イオン化は電子衝撃方式で行った。なおイオン化電圧は75eV、温度は化合物がイオン源内で気化する温度で行った。また、質量分析機は日本電子製、JMS-01SG-2型を用いた。

マスペクトルのデータを表に記載した。相対強度は、物差しによって計測したため正確さに欠けると思われたが、一応()内に表わした。Cl及びBrの同位元素によるフラグメントは、最少の質量数のみを記して他は省き、Clはその数をBrは数とその数の右上に^o印をつけて可能なかぎり()内に記載したがパターン上または解析に於て判別出来なかったものは記載しなかった。また、ピークが多く重なり合って判別しにくいベンゾエピンは全質量数を記した。なお、相対強度が10%以下のものは、親イオン及び重要なピークと思われるもの以外省略した。

ベンゾエピンは α 型、 β 型共測定したが、基準ピークが同じであることを含めほぼ同じフラグメントが得られたので、 α 型のみ記載した。但し、相対強度はフラグメントによって多少の異なりが認められた。

フラグメンテーションに関し有機りん剤はCaranaugh,¹⁾ Damico etc²⁾, Jörg etc³⁾の解析をはじめ carbamate^{4), 5), 6),}, urea^{6),}, thiocarbamate⁶⁾ diphenyl methane 系塩素剤^{3), 7),} hexachloro tetrahydro methanobenzene を含む一連の塩素剤^{4), 8), 9)}

phenoxyacetic acid^{3),} s-triazine^{3), 10),} uracil^{11),} chlorinated aromatic fungicide¹²⁾等今までに解析がなされているが今回の試験でも、ほぼ同一のパターンが得られ大きな違いは認められなかった。

一方、今回の試験で以下のいくつかの知見も得られた。即ち、①アルドリン、ヘプタクロル等と同じく hexachloro tetrahydro methanobenzene を含む α -及び β -ベンゾエピンは、上記化合物と同じ位置での Diels-Alder の逆反応、即ち開裂によるフラグメントも認められたが、基準ピーク w/e 195 (Cl を 3 個含む) に至り、さらに開裂していく過程が最も強いフラグメンテーションであることが認められたこと。②NIP等の diphenyl ether 系の化合物は、単純開裂と共に、親イオンまたは (M-NO₂)イオンが環状構造を取って、脱COしていく過程も推定されたこと。③三つのフェニル基ともう一つの基を持つ TPTH 等の有機錫化合物は、フェニル以外の基によりフラグメンテーションが影響され、その基の電子吸引性とフラグメンテーションとの関係が推定されたこと。④キャプタン等の phthalimide 系で cyclic hydrocarbon の不飽和度がフラグメントの強さに影響を与えていたこと等である。

しかし、今回の試験では、低分解能でしかも一定の条件でしか測定していないこと、当所にこの分野での専門家がいないこと等あって、解析を完全に行うことは出来なかった。さらに検討しなければならない点であるが、併せて識者の御意見と御指導を、お願い出来れば幸いである。

なお、今後、農薬主成分、さらにその他成分のデータを積上げて行く予定である。

文 献

- 1) Cavanaugh L.A. ; Mass Spectrom. of Pesticide Research Bull 3 (1), 1, (1963)
- 2) J.N. Damico ; J. of A.O.A.C. 49, 1027 (1966)
- 3) J. Jorg, R. Houriet and G. Spitteller ; Monatsh. Chem. 97, 1064 (1966)
- 4) J. Damico, R.P. Barron and J.A. Sphon ; J. Mass Spectrom. and Ion Physics 2, 161, (1969)

- 5) J.N. Damico and W.R. Benson ; J. of A.O.A.C. **48**, 344, (1965)
- 6) W.R. Benson and J.N. Damico ; J. of A.O.A.C. **51**, 347, (1968)
- 7) J.A. Sphon and J.A. Damico ; Org. Mass Spectrom. **3**, 51, (1970)
- 8) R.O. Mumma and T.R. Kantoner ; J. of Economic Entomology **59** (2), 491, (1966)
- 9) J.N. Damico, R.P. Barron and J.M. Ruth ; Org. Mass Spectrom. **1**, 331, (1968)
- 10) J.A. Ross and B.G. Tweedy ; Org. Mass Spectrom. **3**, 219, (1970)
- 11) R.W. Reiser ; Org. Mass Spectrom. **2**, 476, (1969)
- 12) O. Hutzinger, W.D. Jamieson and S. Safe ; J. of A.O.A.C. **51**, 178, (1971)
- 13) N.J. Turro, D.C. Neckers, P.A. Leermaker, D. Selder and P.D' Angelo ; J. Am. Chem. **87**, 4097, (1965)
- 14) F.W. McLafferty ; Mass Spectrom. of Org. Ions, Academic Press, Newyork and London p312, (1963)

fragment ionの相対強度

農薬名	Mass No. m/e (相対強度) (O ₂ 及びBrの数)						
マラソン	330*(6) 125(88)	285(13) 99(18)	256(9) 93(77)	223(9) 79(17)	173(100) 58(19)	158(43) 45(9)	127(92) 43(55)
D M T P	302*(72) 79(19)	157(12) 75(19)	145(91) 58(44)	125(82) 47(27)	117(9)	93(83)	85(100)
P A P	320*(43) 135(21) 79(25)	275(18) 125(55) 77(18)	274(100) 121(64) 58(17)	247(18) 118(13) 43(42)	246(35) 107(38)	163(22) 93(85)	157(21) 91(41)
エチオン	384*(10) 101(39)	321(80) 97(100)	199(13) 93(41)	186(17) 65(60)	153(64) 45(29)	125(52) 29(69)	121(60)
ジメトエート	229*(25) 87(76)	119(7) 79(73)	157(19) 76(58)	143(21) 73(17)	125(100) 72(17)	104(39) 63(99)	93(72) 58(76)
P M P	317*(16) 77(5)	160(100) 56(5)	133(6)	125(3)	104(6)	93(8)	79(5)
ダイアジノン	304*(100) 153(27) 66(19)	276(23) 152(75) 43(16)	260(15) 137(50)	248(25) 125(14)	227(24) 97(21)	199(36) 93(31)	179(98) 84(13)
D S P	354(5) 153(5) 77(14)	353*(10) 125(27) 65(21)	246(100) 121(13) 57(21)	223(13) 109(31)	218(23) 108(14)	175(13) 97(44)	157(10) 93(20)
E C P	314*(6)(2) 125(18)	279(100)(1) 119(16)(2)	251(49) 109(30)	223(74)(1) 97(71)	162(17)(2) 65(21)	161() (2) 57(21)	133(14)(2)
M E P	277*(23) 77(22)	260(18) 63(31)	152(4) 51(34)	125(100) 47(30)	109(71)	93(34)	79(46)
E P N	323*(46) 109(10)	262(35) 77(23)	185(79) 63(17)	169(69)	157(100)	141(34)	110(15)

C	Y	P	303*(67) 119(11)	223(22) 111(11)	205(13) 109(11)	185(75) 77(11)	175(13) 63(16)	169(43) 57(27)	157(100)	
B	E	B	P	504*(47)	248(11)	127(14)	126(16)	123(37)	91(100)	57(12)
バミドテオン				287*(2) 107(11) 60(27)	169(14) 87(25) 50(38)	167(13) 82(74)	146(100) 81(31)	141(14) 80(77)	119(12) 79(28)	109(12) 64(34)
D	M	C	P	252*(66)(1)	144(2)(1)	143(13)(1)	125(20)	109(100)	108(19)	79(14)
I	B	P		288*(22) 43(22)	246(11)	204(63)	203(28)	123(15)	122(10)	91(100)
イネジン	T			306*(65) 92(18)	184(54) 91(100)	181(16) 79(16)	156(48) 65(18)	155(37) 45(11)	124(11)	123(13)
E	D	D	P	311(16) 77(10)	310*(90) 66(20)	218(16) 65(13)	201(41)	173(90)	110(74)	109(100)
B	R	P		378*(0)(2.2°)	298(15)(2.1°)	189(9)(?)	175(9)(1)	145(49)(?)	109(100)	79(19)
C	V	P		358*(4)(3) 145((27)(2)	322(53)(2) 109(26)	276(10)(2) 84(24)	267(45)(2) 75(19)	204(15)(3) 74(21)	193(13)(3) 58(22)	173(100)(2) 43(51)
M	T	M	C	165*(12) 58(3)	109(9)	108(100)	107(30)	91(5)	79(7)	77(8)
M	P	M	C	179*(11) 77(10)	123(9) 58(3)	122(100)	121(19)	107(40)	91(6)	79(3)
M	I	P	C	193*(9) 58(5)	137(7)	136(61)	122(11)	121(100)	91(13)	77(11)
C	P	M	C	185*(3)(1) 58(14)	128(100)(1)	99(11)(1)	92(18)	73(11)	61(17)	63(11)
カーボノレート				213*(3)(1) 58(20)	156(100)(1) 51(17)	141(21)(1) 39(15)	121(60)	91(24)	77(20)	65(22)
P	H	C		209*(3) 43(13)	152(14) 41(10)	111(7)	110(100)	109(9)	81(17)	58(14)
N	A	C		202(2) 58(6)	201*(9)	145(12)	144(100)	116(25)	115(48)	63(8)
E	P	M	C	211*(19) 45(24)	154(100)	139(17)	126(20)	125(19)	97(13)	58(20)
A	P	C		274*(78) 160(95) 103(10) 39(56)	217(83) 149(50) 91(44)	216(25) 148(80) 79(23)	190(50) 134(30) 77(54)	176(80) 122(42) 65(22)	175(20) 107(11) 58(57)	161(42) 106(12) 41(100)

B P M C	207*(5) 91(12)	151(7) 77(11)	150(40) 58(7)	122(11)	121(100)	107(10)	103(10)
タ - バ ム	207*(8) 95(14) 41(36)	151(8) 91(25) 39(11)	150(43) 77(18)	136(11) 65(14)	135(100) 58(16)	107(29) 57(16)	105(11) 43(11)
M C C	219*(100)(2) 133(15)(2)	205(6)(2) 125(14)(1)	187(34)(2) 124(11)(1)	174(39)(2) 59(39)	161(6)(2)	160(6)(2)	159(34)(2)
G B N	257*(31)(2) 104(49)(1)	222(100)(1) 99(22)(1)	153(30)(1) 87(78)(1)	143(36) 52(33)	127(26)(1) 51(88)	126(24)(1)	111(12)(1)
I P C	213*(32)(1) 91(34) 41(90)	171(30)(1) 90(35) 39(74)	154(31)(1) 75(15)	153(30)(1) 65(20)	126(41)(1) 64(35)	111(8)(1) 63(73)	99(73)(1) 43(100)
G M M P	239*(5)(1) 77(81)	141(51)(1) 71(67)	140(35)(1) 43(100)	113(13)(1) 41(89)	104(29)	89(16)(1)	78(25)
M C P C A	309*(59)(2) 127(41)(1) 63(14)	274(9)(1) 126(13)(1) 51(14)	169(25)(1) 99(19)(1)	155(40)(1) 91(10)	141(20)(1) 90(11)	140(100)(1) 89(17)	134(30) 77(33)
D C P A	217*(18)(2) 125(35)(1) 29(60)	187(3)(2) 99(20)(1)	161(100)(2) 73(29)	160(0)(2) 63(41)	145(6)(2) 62(41)	133(59)(2) 61(29)	126(37)(1) 57(36)
C E C A	146*(2)(1) 30(75)	111(31)	106(29)	97(100)	77(15)(1)	54(43)	49(24)(1)
F A B B	245*(71)(1°) 91(10) 75(16)	184(13)(1°) 90(55) 74(11)	182(10)(1°) 89(50) 63(20)	169(80)(1°) 79(16) 61(24)	166(91) 78(13) 51(22)	107(38) 77(35) 50(22)	106(100) 76(20)
バーナレート	203*(35) 86(84)	174(10) 43(95)	161(6)	160(4)	146(25)	129(8)	128(100)
ベンチオカーブ	257*(39)(1)	125(28)(1)	101(7)	100(100)	72(37)		
T M T M	208*(21)	121(4)	120(3)	88(100)	77(5)	73(12)	44(11)
T M T D	240*(19) 44(18)	121(17)	120(19)	88(100)	77(10)	76(10)	73(12)
ジ ラ ム	304*(33) 44(17)	216(7)	184(13)	121(9)	120(20)	88(100)	73(13)
リニューロン	248*(44)(2) 60(13)	188(6)(2) 46(46)	187(16)(2)	159(23)(2)	133(13)(2)	124(14)(1)	61(100)
クロロクシロン	290*(28)(1) 72(100)	246(2)(1) 45(15)	245(14)(1) 44(20)	112(22)(1)	92(11)	75(21)	73(20)

D C M U	232*(80){2} 45 (10)	188(2){2} 44(33)	187(12){2}	133(7){2}	124(10){1}	73(50)	72(100)
ダイムロン	268*(10)	119(19)	107(100)	106(19)	91(20)	77(11)	41(11)
P,P-D D T	352*(5){5} 99 (23){1}	317(4){4} 88(22)	235(100){2} 75(31)	200(9){1}	199(12){1}	165(35)	123(9){1}
ケルセン	368*(1){5}	252(16){2}	251(100){2}	140(8){1}	139(90){1}	111(40){1}	75(21)
B C P E	266*(24){2}	251(100){2}	155(20){1}	139(89){1}	111(33){1}	75(19)	
D C P M	268*(29){2}	141(100){1}	111(43){1}	99(8){1}	75(18)		
クロルベンジレート	324*(0){2} 50 (41)	251(5){2}	139(35){1}	112(27){1}	111(100){1}	75(83)	74(40)
ヘプタクロル	370*(5){7} 135 (17){2}	335(8){6} 100(100){1}	270(27){6} 65(42)	235(14){5}	230(10){3}	194(10){2}	160(10){1}
アルドリン	362*(2){6} 141 (30){3}	291(13){4} 92(90)	261(80){5} 91(100)	256(22){3} 66(100)	225(42){5} 65(90)	191(62){3}	186(30){1}
テロドリン	408*(3){8} 227 (8){4}	373(10){7} 204(20){3}	309(28){6} 165(9){3}	273(10){5} 103(100){1}	270(8){6} 75(75)	261(10){5}	235(24){5}
α- ベンゾエビン (β ")	410(6)	408(12)	406(14)	404*(8)	343(10)	341(30)	339(45)
	337(29)	325(12)	323(18)	321(11)	311(7)	309(19)	307(30)
	305(18)	297(14)	295(20)	293(15)	281(11)	279(31)	277(42)
	476(10)	275(26)	274(23)	273(9)	272(29)	271(23)	270(16)
	269(42)	267(55)	265(48)	263(39)	261(23)	261(23)	245(17)
	244(18)	243(40)	242(30)	241(49)	240(21)	239(35)	237(52)
	235(34)	233(13)	231(29)	230(14)	229(35)	228(12)	227(21)
	215(9)	211(9)	209(29)	208(16)	207(48)	206(33)	205(33)
	204(30)	199(30)	198(10)	197(95)	196(15)	195(100)	194(11)
	193(33)	191(15)	172(31)	171(14)	170(48)	169(11)	167(10)
	165(7)	162(22)	161(25)	160(33)	159(35)	157(11)	145(9)
	143(15)	141(13)	137(11)	136(9)	135(10)	133(11)	121(20)
	120(18)	119(15)	117(14)	109(16)	108(12)	107(17)	104(10)
	103(30)	102(31)	99(13)	98(7)	97(13)	96(9)	96(9)
91(10)	89(32)	86(10)	85(20)	84(12)	83(14)	79(9)	
78(23)	77(12)	75(35)	74(13)	73(16)	69(38)		
M C P E	186*(37){1} 57 (11)	142(100){1} 51(17)	125(10){1} 45(43)	107(56)	89(17)	77(28)	63(10)
D C N P A	265*(0){2}	207(100){2}	162(9){2}	133(2){2}	132(11){2}	97(29){1}	62(10)
M C P B A	228*(8){1} 77 (71)	142(100){1} 63(16)	125(10){1} 51(37)	89(20) 45(35)	87(39) 43(35)	79(11) 41(45)	78(18)
M C P A	200*(100){1} 113 (9){1}	166(59) 107(67)	155(27){1} 91(53)	142(30){1} 77(48)	141(91){11} 65(12)	125(29){1} 63(12)	121(31) 51(16)

2,4,5 - T	254*(2){3} 97(51){1}	179(15){3} 84(45){1}	167(21){3} 74(46)	144(11){2} 68(48)	143(14){2} 61(50)	109(22){1} 45(100)	108(14){1}
2,4 - P A	220*(65){2} 75(11)	175(30){2} 63(14)	162(100){2}	161(33){2}	145(17){2}	133(20){2}	109(15){1}
G A T	201*(82){1} 123(11) 44(100)	186(50){1} 104(10)	173(36){1} 96(27)	158(24){1} 85.5(16){1}	145(11){1} 71(25)	138(17) 68(36)	132(9){1} 55(19)
プロバジン	229*(35){1} 110(10) 83(20) 41(99)	214(85){1} 105(20){1} 69(99)	187(28){1} 104(50){1} 68(99)	172(100){1} 99.5(16){1} 62(44){1}	152(12) 94(54) 58(99)	145(10){1} 93(41){1} 43(68)	111(10){1} 87(15) 42(99)
プロマシル	260*(10){1°} 120(10){1°}	231(13){1°} 70(16)	205(100){1°} 57(12)	204(13){1°} 55(13)	188(13){1°} 42(29)	162(13){1°} 41(20)	161(12){1°}
レナシル	234*(5)	154(10)	153(100)	110(7)	109(6)		
A T A	84*(100)	57(33)	43(38)				
C M P T	204*(15){1}	118(50){1}	117(100){1}	56(30)			
P C B A	278*(4){5} 107(50){1}	243(15){4} 95(30){1}	212(13){4} 83(31){1}	177(19){3} 74(29)	142(100){2} 73(30)	130(12){2} 72(27)	118(44){2} 71(40){1}
C P A	306*(2){5} 95(75){1}	263(10){5} 71(44){1}	235(26){5} 60(85)	165(59){3} 43(100)	141(21){3}	130(70){2}	118(17){2}
C B A	291*(5){5} 106(56){2}	212(10){4} 95(45){2}	177(12){3} 71(62){1}	165(13){3} 60(30){1}	142(39){3} 47(100)	130(20){2} 44(49)	118(28){2}
P C N B	293*(100){5} 165(14){3}	263(35){5} 142(79){2}	247(79){5} 130(11){2}	235(68){5} 118(27){2}	228(15){4} 107(46){1}	212(71){4} 71(22)	177(43){3}
T P N	264*(100){4}	229(12){3}	194(10){2}	168(9){2}	133(9){1}	124(11)	109(15){1}
P C M N	303*(2){5} 118(33){2}	275(15){5} 108(47){1}	247(13){5} 107(87){1}	212(24){4} 95(30){1}	177(26){3} 84(18){1}	142(100){2} 71(33)	130(11){2}
P C P	264*(100){5} 95(12){1}	228(10){4}	200(14){4}	165(29){3}	141(40){3}	130(12){2}	100/2e(14){5}
D C B N	205*(74){2} 41(69)	189(20){2}	170(100){1}	119(27)	105(20)	74(40)	57(82)
D B N	171*(100){2}	136(32){1}	100(29)	99(10)	75(16)	74(11)	
B H C	288*(9){6}	252(19){5}	217(64){4}	216(12){4}	181(100){3}	146(20){2}	144(57){1}
N I P	283*(100){2} 133(15){2}	253(33){2} 109(14){1}	209(12){2} 76(21)	202(56){1} 75(21)	183(9){2} 74(21)	162(21){1} 63(26)	139(37) 50(26)

C N P	317*(100){3} 196(9){2} 57(36)	287(27){3} 173(22){1} 50(26)	271(3){3} 150(20) 41(25)	243(6){3} 76(42)	236(38){2} 74(40)	217(5){3} 64(20)	205(20){2} 63(20)
T P T H	364*(0)	347(100)	270(60)	193(70)	116(77)	78(33)	77(23)
チンメート (有機錫)	382*(2) 116(14)	347(10) 78(39)	305(14) 77(44)	270(8)	193(12)	154(100)	151(14)
T P T	427*(0) 77(12)	347(100)	270(65)	193(56)	154(10)	116(27)	78(15)
T P T A	406*(25) 133(8)	347(11) 116(14)	329(100) 78(19)	270(5) 77(31)	193(22)	175(22)	154(10)
キャブタン	299*(8){3} 79(100)	264(15){2} 78(19)	263(12){2} 77(22)	182(6)	117(21){3}	107(20)	80(24)
ダイホルタン	347*(7){4} 78(16)	311(6){3} 77(21)	183(17)	182(9)	107(12)	80(33)	79(100)
フォルベット	293*(26){3} 117(52){3}	268(68){2} 104(100)	232(10){2} 76(94)	178(17) 58(24)	150(27) 50(46)	132(16)	130(16)
アニメート	322*(29){4} 109(28){1}	252(100){2} 108(80)	217(2){1} 99(22){3}	182(12) 75(78)	176(43){2} 74(71)	141(32){1} 50(61)	111(23){1}
テトラジホン	354*(10){4} 131(14){1} 84(24){1}	227(16){3} 112(9){1} 76(23)	179(32){3} 111(100){1} 75(83)	175(65){1} 109(83){1} 74(83)	159(37){1} 108(36){1} 73(29)	144(27){2} 99(21){1} 51(23)	143(57){2} 85(18){1} 50(39)
グアニジン	287*(0) 60(10)	128(12) 59(21)	114(15) 55(10)	100(22) 43(100)	86(23) 41(71)	73(34) 30(72)	72(33)
N N N	198*(7) 113(16) 51(38)	170(10) 99(31) 39(21)	168(18) 86(27) 38(24)	154(15) 75(59) 30(100)	152(52) 74(62)	140(85) 63(41)	125(28) 62(41)
フェナジン オキシド	196*(14) 75(63)	140(9) 74(56)	129(15) 63(63)	102(26) 50(100)	90(19) 39(62)	88(42)	76(62)
オキサジアゾン	344*(52){2} 121(38) 43(50)	302(92){2} 119(29) 41(84)	258(76){2} 112(21)	203(10){2} 110(24)	202(15){2} 105(10)	175(100){2} 91(15)	141(16) 57(84)
トリフルラリン	335*(4) 160(16) 57(19)	306(32) 159(16) 43(100)	264(22) 153(15) 41(99)	248(9) 145(34)	198(9) 105(26)	187(10) 75(21)	172(15) 69(17)
バラコート	256*(0){2} 116(10) 63(37)	186(12) 103(20) 52(25)	171(12) 102(19) 51(100)	156(29) 101(24) 50(93)	155(19) 76(39)	129(17) 75(46)	128(17) 74(37)

注 * : 親イオン
 ○ : Br の数
 △ : $m/2e$

マツカレハ細胞質多角体病ウイルスを主成分とする 製剤(水和剤)の検定法

Biological analysis of a insecticide which has Dendrolimus spectabilis
cytoplasmic polyhedrosis virus for its active ingredient

生 物 課

(検 定 法)

I DCVの定義及び解説

I-1 DCV

DCVすなわち「マツカレハ細胞質多角体病ウイルス」とは、マツカレハ幼虫の中腸円筒形細胞質内で増殖し、RNAを含む球形粒状ウイルスをいう。

I-2 標準DCV

標準DCVとは、常用標準DCVの力価を定めるため農林省農薬検査所によって指定されたDCV粒子である。

I-3 DCVの力価

DCVの力価は「単位」で示し、1DCV単位とは標準DCVの 10^3 個($0.14\mu\text{g}$)が試験昆虫のマツカレハ6令幼虫に対して示す力価をいう。

I-4 常用標準DCV

常用標準DCVとは、DCV製剤の力価を定めるための標準として、農林省農薬検査所によって指定されたDCV多角体であり、その規格は次の通りである。

I-4-1 常用標準DCVの本質及び純度：常用標準DCVはDCVの多角体である。DCVの多角体は1個に約 10^3 個のDCV粒子を含み多角体に含まれるDCV粒子の総重量は多角体の重量の約半分である。したがって常用標準DCV多角体の 10^3 個($0.28\mu\text{g}$)は約1DCV単位の力価を示す。その純度は次のとおりである。

1) 力価は3300DCV単位/μg以上である。2) I-4-2の条件下に2年間保存した場合、このアンプル内の常用標準DCVの力価は900DCV単位以上である。

I-4-2 保存：常用標準DCV $280\mu\text{g}$ を $1/15\text{M}$ 磷酸緩衝液(pH7.0)中に懸濁し総容量 1ml とし、これを 3ml 用のアンプルに封入して $0\sim 5^\circ\text{C}$ の冷蔵所に保存する。

II DCVの力価検定法

II-1 常用標準DCV希釈液の調整

常用標準DCVの約1,000DCV単位を含むアンプルを約 25°C の間接光条件下で攪拌し沈殿しているDCV多角体を懸濁した後とりだし滅菌蒸留水でアンプル内を4回以上洗浄する。洗浄した洗液と滅菌蒸留水を加えて約100倍に希釈して激しく振りまぜ正確に10DCV単位

/mlの希釈液を作る。更にこの液の一部を滅菌蒸留水で10倍に希釈して1DCV単位/mlの希釈液を作る。以上の希釈調整液は温度 10°C で12時間の使用に耐え得る。

II-2 試料の調整

DCVとして1,000DCV単位/g(推定値)を含む試料(水和剤)を正確に1g秤量し滅菌蒸留水を加えて1,000倍とし激しく振りまぜて1DCV単位/ml(推定値)の試料調整液を作る。

II-3 供試虫の調整

検定供試虫は、次項IIIに定めた方法で人工飼育したマツカレハ(Dendrolimus spectabilis BUTTLER)6令幼虫を用いる。なお供試虫は検定開始時において6令脱皮後2日以内の健全な幼虫でなければならない。

II-4 検定期間の飼育容器

透明なプラスチック製カップ(直径100mm以上、深さ60mm以上、蓋付き)を予め滅菌蒸留水で洗浄し乾燥して用いる。

II-5 接種用飼料の調整

アカマツ一年枝葉を用いる。(但し8月までの新梢葉は用いないこと。)マツ葉は一枚6葉、葉長80mm以下に切揃え滅菌蒸留水で洗浄したのち水をきってソルビン酸0.1%溶液に漬け、水滴を風乾する。

II-6 試験法

常用標準のDCV2濃度、10DCV単位/ml、1DCV単位/mlと試料調整液の1濃度、1DCV単位/ml(推定値)及び無処理滅菌水の4区とし1区60頭を供試する。供試虫は1頭ごとに飼育容器に納め、接種後個体飼育して検定する。接種用飼料は1頭当り一枚とする。各濃度希釈液を十分攪拌しながら接種マツ葉を浸漬し、直ちに取り出して葉端の茶滴を自然落下させた後パラフィン紙上で風乾する。その後無作為に一枚づつ供試虫を納めた容器中に入れ $25\pm 1^\circ\text{C}$ 、18時間照射の恒温室内に保ち、48時間摂食させる。接種用飼料を完全に食下した供試虫は、同一条件下に於て直ちに新たなソルビン酸処理殺菌マツ葉を与え摂食状況を観察しながら1~3日に一度の割合で飼料を更新しつつ12日間飼育を続

け(供試虫の調整で規定した飼育法)その間の生死及び病徴を観察する。接種13日目に全生存供試虫を解剖し、中腸部の病徴から感染の有無を判定する(第1図)。肉眼判定の困難な個体については、中腸前部と後部の細胞をとりだし600倍で検鏡して容易に多角体が認められたものを感染虫として取扱う。接種後6日目までに死亡又は営繕した個体は供試虫から除外し、7日目以後に死亡した個体はその都度解剖し感染の有無を判定する。また7日目以後に営繕した個体は営繕2日以内(前蛹段階)に解剖して感染の有無を判定する。感染率は接種用飼料を48時間以内に摂食しなかった個体及び接種後6日以前に死亡あるいは営繕した個体をそれぞれ除いた最終供試虫について各区ごとで算出する。

II-7 試験の成立条件

試験終了時における無処理区の死亡率が10%以上又は処理区のいずれかの区が20%以上(但し死亡の主因がDCV感染による個体は除く)の場合は試験を繰り返す。接種液の力価(P)と感染率(I)との間には $I = a \log P + b$ (a, bは定数)の関係式が成立するから常用標準DCVについての関係式($I_s = a' \log P_s + b'$)を求めてこの勾配a'と標準DCVの関係式の勾配a(28.0)との比 $R(a'/a)$ を算出し、 R が $0.5 < R < 1.5$ の範囲外の場合は試験を繰り返す。また得られた常用標準DCVの感染率が標準の感染率と比較して2濃度(10DCV単位/ml, 1DCV単位/ml)とも±40%の範囲内であることを確認し、範囲外の場合は試験を繰り返す。

II-8 力価計算

標準DCVの力価(P)と感染率(I)の間にはII-7の関係式が成り立つ。この式に平行でかつ常用標準DCVの1DCV単位/mlの濃度における感染率(b')を満足する直線式を求める。求めた式に試料調整液の感染率(Iu)を代入して試料調整液の力価(Pu)を求める。試料の力価は $P_u \times 10^3$ DCV単位/gである。

III 供試虫の飼育法

III-1 卵塊の採集

交尾1週間後に得られた卵塊中から有精卵塊を選び、2,000ppmのノニオン系界面活性剤を加えた2%ホルマリン液(15~25°C)に5分間浸漬して殺菌した後同温度の蒸留水で洗浄し、水滴を風乾してから直径90mmのペトリ皿に200~400個の卵を入れ26±1°C, 関係湿度70%前後の条件下におく。

III-2 孵化幼虫の飼育

産卵7~10日後に孵化した幼虫を予め滅菌蒸留水で洗浄乾燥したプラスチック製カップ(以下カップという)内にペトリ皿ごとに入れその上に、蒸留水で洗浄後水を切

ってソルビン酸0.1%溶液に漬け風乾したマツの一年生小枝(但し8月までの新梢葉は用いないこと)を入れ、小穴を多数あけた蓋をしたのち26±1°C, 関係湿度70%前後, 18時間照暗条件下で2令になるまで飼育する。この期間は通常4~6日である。

III-3 2令幼虫の飼育

2令となった幼虫はカップ内のマツ枝ごと250mm×300mm×300mm以上のガラス又はプラスチック製ポット内に移す。予めポット内には、水洗しソルビン酸0.1%溶液に漬けて風乾したマツ枝を水挿しして入れておく。飼育密度, その他の飼育条件は孵化幼虫と同一である。2令期間は4~7日である。

III-4 3令から7令

飼育条件は2令と同一である。マツ葉は2~3日毎に交換する。操作上の注意として幼虫体に傷をつけないように配慮し脱皮中は無論のことなるべく枝毎移動する。飼育密度は250mm×300mm×300mmのポットの場合4令で100頭/ポット, 5令で70頭/ポット, 6令, 7令は50頭/ポットを標準とする。飼育期間中に死亡した虫体は直ちに除去し, 他の虫体に接触させないようにする。除去に用いたピンセット等の器具も直ちに滅菌する。

III-5 蛹の飼育

蛹を作ってから3日後に切解して蛹を取り出し, 温度25±1°C, 関係湿度80%に保ち羽化させる。蛹期間は10~20日である。但し15°Cに保つと3~4日遅れるので羽化期を調整することができる。

III-6 羽化成虫の交尾

同じ日に羽化したマツカレハ成虫を雄2:雌1, 又は雄1:雌1の割合で縦150mm, 横220mm, 高さ330mmのハترون紙袋内にマツの小枝と共に入れ26±1°C恒温室内暗所におく。なお雌雄共に翅が十分に伸展し体型の整った個体を用いる。

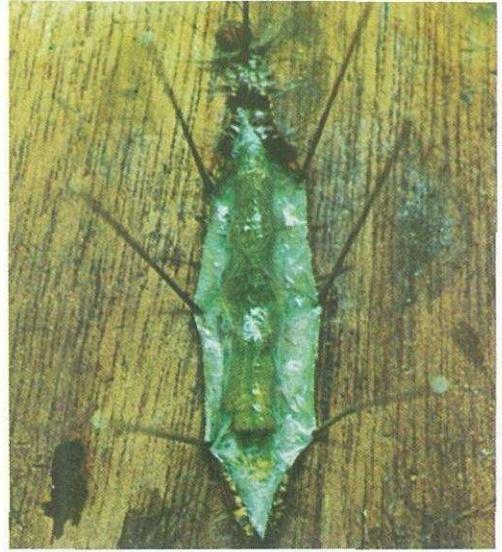
注1 上記の操作を行なう飼育室は他の病原菌の混入を防ぐように注意する。また器具及び室内は総て2%ホルマリン液で予め消毒して使用する。

注2 5令以後の幼虫及び蛹には, 毒毛がありこれに触れると皮膚炎を起すことがあるので諸操作を行なう場合ゴム手袋を着用すること。

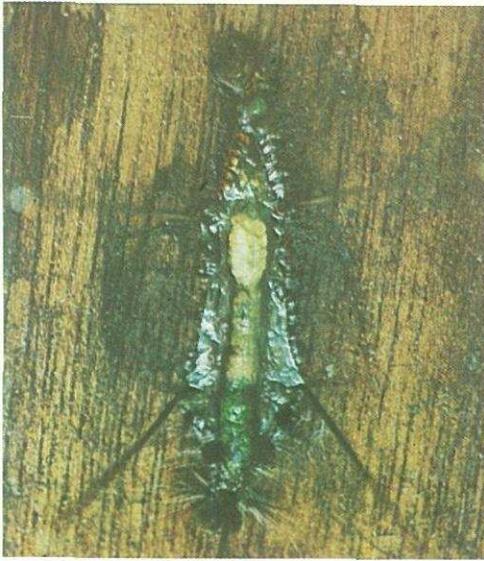
以上の検定法は, 登録申請にあたって会社が提出した検定法を当所で検討修正し, 登録にあたって見本検査検定法としたものである。第1図に示した病徴図は, その検定法に添附されたものであり, 内容を理解する上で適切であるので登載した。



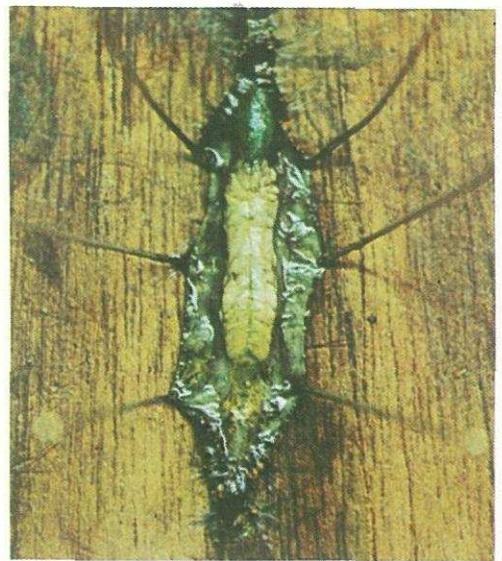
a. 健全



b. 感染初期



c. 同中期



d. 同後期

第1図 マツカレハ細胞質多角体病ウイルスに感染した
マツカレハ6令幼虫中腸部の病徴(田中原図)

〔解説〕

害虫防除における微生物農薬第1号として、マツカレハ細胞質多角体病ウイルス(*Dendrolimus spectabilis* cytoplasmic polyhedrosis, 略してDCVという)を主成分とするウイルス製剤が、昭和49年4月に農林省に登録された。林業試験場で研究され、中外製薬とクミアイ化学工業で開発されたもので、商品名をマツケミンという。マツケミンは水和剤として販売され、その1g中に活性を有するDCV多角体を 10^8 個(1,000 DCV単位)以上含んでいる。マツカレハの幼虫防除には水和剤1kgを200ℓの水に懸濁させ、1haの面積の松林に散布する。なおマツカレハの幼虫は、ツガカレハの幼虫と共に一般にマツケミンと呼ばれ、松類の葉を食害する我が国の重要な森林害虫である。

製剤の分析法は、DCVを摂食させたマツカレハ幼虫のうち何割に病徴が現われるかによって、摂食させたDCVの「力価」を測定する方法を採用している。すなわちDCVの一定量を付着させた松葉を60頭の6令幼虫に摂食させ、その幼虫の感染率(中腸に現われる病徴又は中腸組織内におけるDCV増殖の有無によって算出する)が、一定の範囲では、摂食させたDCVの濃度(DCV多角体数)の対数と比例することを定量に用いたものである。

このDCV力価検定法の最大の難点は、DCVの摂食濃度の変化に比べて、感染率の変化が小さいことである。幼虫の中腸組織に侵入したDCVが、12日間かかって増殖をしたあとに感染の有無を判定するため、摂食時のDCVの濃度の影響が少なくなるのは当然と言えよう。

次に供試虫の不揃いの問題がある。マツカレハの幼虫は野生昆虫であるために、人間の取扱いに敏感である。また同一日に孵化した幼虫を飼育しても成長に大きな差が生じ、飼育密度が高い場合その差は極端に広がる。その上検定には6令幼虫を用いるため、十分に揃った供試虫を得るために大量の幼虫を長期間飼育しなければならない。多くの労力を必要とする。さらにDCVの接種操作、12日間にかぶ検定期間の個体飼育、感染判定の操作に多くの労力を必要とし、これが供試虫数を多くするための制約となり、供試虫の不揃いから、検定の精度を低くする結果となっている。中外製薬では野外から採集したマツカレハの卵塊をもとに約3年間、20世代(昭和49年4月現在)室内飼育を重ねた結果、比較的成長が揃い、人間の取扱いにもやや順化した幼虫を得るようになっていたが、長期間の室内継代飼育をしたものは一世代の期間が短くなる傾向があり、特に6令幼虫期間の短縮は検定上好ましくない結果となっている。幼虫のウイルス感染率についても、室内継代飼育によって変わらないかど

うか、将来の課題として注意しなければならない。

以上の外にも、マツカレハ幼虫の感染率を利用する分析方法には問題が多いが、多くの点で改良を重ね、さらに検定法に幾つかの制限条件を加えることによって、DCV製剤の分析法は必要条件を満たすものにまとめられた。本分析法はまだ改良の余地を十分残しているが、今後における微生物農薬の開発に1つの指標を示したという意味で重要である。

以下実験操作の上で注意すべきことを記す。()内の記号は〔検定法〕の中の関連部分の記号である。なお、供試虫の飼育方法に関しては、別に解説する予定である。

(Ⅱ-1, 2) 常用標準及び試料の調整液は調整した当日に使用し、翌日以後は使用しない。

(Ⅱ-3) 試験に使用する幼虫群が5令末期に達したら、1日1回以上調査して、5令幼虫の中から6令になった幼虫を選別し、別の飼育容器に入れておく。ただし脱皮直後のものは取扱いに十分注意する必要がある。1日1回の選別の場合、試験日とその前日に選別した6令幼虫の中から供試虫を選ぶことができるが、できるだけ脱皮後の経過時間が短く、同一条件の幼虫であることが望ましい。しかし条件が同じであっても幼虫の大きさは非常に不均一であるから、できるだけ多くの中から比較的体が大きく、形の揃ったものを選ぶ必要がある。

(Ⅱ-4) カップ内の通気を良くし、高湿度状態になるのを防ぐため、蓋及び周囲に多数の穴をあけておく。また蓋ははずしやすくするために周囲に切れ目を入れておくことよい。

(Ⅱ-5) 接種用松葉はあらかじめ6葉(12本)の葉が束になるように小枝に切り分けてから、摂食可能な葉の長さが80mmとなるように切り揃える。松葉の太さを揃えるためアカマツの一年枝葉を用いるが、8月までの新梢葉は幼虫が摂食をきらうので使用できない。したがってこの期間に限り二年枝葉を用いる。接種用松葉以外はアカマツに限る必要はない。

(Ⅱ-6) 供試虫は1頭ずつカップに入れ、ランダムに処理区に分ける。傷のある幼虫、吐液した幼虫はもちろんのこと、カップ内ですぐ脱糞しない幼虫、体長が短縮した感じで動かない幼虫は供試虫として好ましくない。

(Ⅱ-6) 供試虫のほとんどは1日以内に接種用松葉を食下するが、食べ残した場合は48時間までそのままにする。食べ終わった幼虫には、48時間以内であっても、カップ内の糞や食べ残しを捨ててから新鮮な松葉を与える。48時間たっても、松葉のごく短い切れ端しか、葉針の基の部分のごく僅か食べ残す場合があるが、食べ残しの全量が松葉1本の約4分の1以下と判断され

る場合は、全部食べたものとみなす。

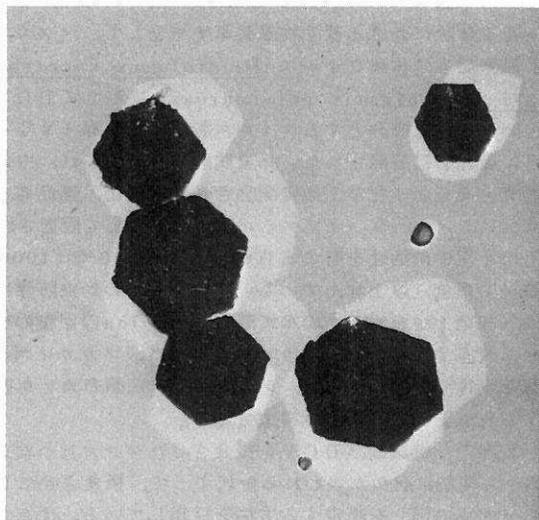
(Ⅱ-6) 糞や食べ残しを捨てて、松葉を与える間隔は、カップの大きさや、試験後の時期によって異なるが、幼虫の食べる量を常に観察しながら、できるだけ回数を多くする方がよい。最も食欲の旺盛な時期には、少なくとも1日に1回新しい松葉を与えるようにする。

(Ⅱ-6) 幼虫の異常、死亡、菅菌については1日1回以上調査し、6日目までに死亡又は菅菌した個体は供試虫から除く。7日目以後13日目までに死亡又は菅菌した個体は、できるだけ早く感染の有無を調査する。菅菌後2日以内ならば、菌の中は前蛹であるので、中腸の調査を幼虫に準じて行なうことができる。

(Ⅱ-6) 感染の調査は、まずコルク板上に置いた幼虫の頭部と尾端部に虫ピンを刺し、虫体をやや引き伸ばすようにして虫ピンをコルク板に止める。生きている幼虫の場合、2本の虫ピンを同時に刺し、すばやくコルク板に固定する。次に鉋で背部の皮膚を縦に切り、皮膚を左右に広げて虫ピンで止めると、中腸部が露出する。健全な幼虫の中腸組織は弾力があつて薄く、ほぼ透明で中腸内の松葉のために緑色に見えるが、DCVが組織内で増殖した場合は、肥厚して乳白色から乳黄色に変わる。DCVに感染していると思われる場合よりも、疑わしい場合とか健全と思われる場合の方が、検鏡による確認を必要とすることが多い。

(Ⅱ-6) 検鏡する場合、中腸組織をピンセットでつまんで取り、スライドガラスの上に軽くすりつぶすようにつけてから、水を1滴加え、カバーガラスをかけて検鏡する。中腸の組織はDCVの増殖が進むと破壊し、多角体が中を満たしている。

(Ⅱ-6) 600倍顕微鏡下の多角体は六角形(第2図)、まれには4角形に見え、大きなものは立体形であることがわかる。やや小さい多角体の場合は検査液体のゆるい流れの中で移動する際にスムーズに動かず、転が



第2図 マツカレハ細胞質多角体病ウイルスの多角体、7,500倍、JEM-100-B電子顕微鏡使用(岡田, 田中原図)

るように動くことから他の物体と区別できる。さらに小さい場合は、顕微鏡の微調整を上下した場合の光の変化から他の物体と区別しなければならず、かなりの熟練を必要とする。

(Ⅱ-6) 中腸の病徴による判定及び顕微鏡による多角体の検出は、あらかじめある程度の練習を積んで、適正な判断ができるようにしておく必要がある。

(岡田利承・松谷茂伸・今村清昭・吉田孝二・田中伸彦*)

* 中外製薬株式会社総合研究所

昭和48年度における農薬販売店および農薬製造工場 調査の取りまとめ

Inspection Report of Dealers and Manufacturers in 1973

技術調査室

48年度において、35製造業者の36工場、16府県の87ヶ所の販売店について調査を行ない、その報告を取りまとめた。

1. 農薬販売店に対する調査

1.1 各県における農薬事情

各県における販売業者などに対する取締り体制は次第に整備されてきた。そしてすでに立入検査なども行われている。各県の農薬取締職員は、県庁農林部の職員のほか、病害虫防除所職員、農業改良普及員などが任命されているが、県によってはその分担として、県庁職員は卸売業者に対する立入り検査を、他の取締職員は二次店以下の小売店、農協などの立入り検査を行なっている。販売業者の届出も所轄の病害虫防除所または農林事務所を經由して知事宛に提出させている県が多い。また県衛生部などとの密接な連絡をもって取締り指導を行なっている県が多い。

昭和47年6月26日法律第103号で毒物及び劇物取締法が改正され、引火性、発火性又は爆発性のある毒物又は劇物で政令で定めるものの取締りが強化されたが、これに該当する塩素酸塩除草剤に対して警察の取締りが厳しくなっている。

作物に対する薬害は現在のところ特に重大な問題は生じていない模様である。しかし、最近芝用除草剤の使用が増大し、周辺作物に被害を与えた例がある。また農地の宅地化が進行するにつれて、モノフルオール酢酸塩殺そ剤が飼犬に対して問題となった例がある。

1.2 販売業者について

48年度は販売業者の帳簿検査をきびしく行った。帳簿の記載状況はかなり改善されてきたが、不良販売業者もあり、これに対しては記載様式を提示し、相互の十分な理解のもとに解決をはかっている。帳簿の記載と在庫数量のチェックも行ったが、ほとんど一致していた。倉庫における保管状況の不良のものも若干あったが、それぞれ口頭で指導した。

販売店におけるチラシなどの内容に、誇大広告の疑い

のあるものもあったが、検討の上不適正のものは訂正するよう当該製造業者に指導した。

1.3 農薬取締りに対する要望など

各県の農薬取締りに対する要望などを取りまとめるとつぎの通りである。

- (1) 専任の農薬取締職員の設置
- (2) 取締法違反に対する行政処置、告発などの基準の設定
- (3) 農薬取締法のほか、毒物及び劇物取締法、食品衛生法など関係法規の具体的な分かりやすい解説
- (4) 販売業者に対する農林部内と他機関の取締りの分担の明示

これに対して、関係各機関と協議の上、実施可能なものから実施して要望に答えたい。

2. 農薬製造業者に対する調査

昭和48年度の調査は、化学工場の連続事故と輸入原油の供給不如意による未曾有の資材不足を背景に、一般製造工場のほか原体製造輸入品小分け、製剤専門、特殊品などの製造工場について実施した。そのために調査は製造、検査および品質管理に関する事項のほか、原体などについても実施し、併せて公害対策、資材の需給状況も調査した。

2.1 工場の概況、製造の実態などについて

第1表に示す通りである。

工場の全生産に対する農薬原体生産の比率は数工場を除いて低く、10%以下の工場もあった。(なお、農薬の製造を中止していた工場が2工場あった。)

製剤の製造設備は粉剤、乳剤各1系列の工場が多い。粒剤の製造設備は数工場、微粒剤の製造設備は1工場あった。これらの中には受託工場もあるが、粒剤、微粒剤の製造は専門工場化の傾向にある。

公害に対する対策は原体工場において積極的に行われている。なお小規模の製剤工場においては、粉じんに対する集じん装置を備えている程度であった。

第1表 工場の概況、品質管理および検査状況

工場名	生産品目		人員	原体製造設備	製剤製造設備					社内規格		検査人員	検査設備	検査状況		管理図の有無	備考
	農薬	その他			粉剤	水和剤	乳剤	粒剤	その他	原料	製品			原料	製品		
1	原体	-	C	○						-	-	-		-	○	×	
2	原体(50)	化, 染	E	○						-	-	-		-	○	×	
3	原体(2)	化, 染	E	○						○	○	4	G, S, R, A	○	○	×	*
4	原体(50)	高(50)	D	○						×	○	1		-	○	×	*
5	原体(5)	化(95)	C	○						-	○	3	G	○	○	×	*
6	原体	-	B	○						-	○	5	G	-	○	×	*
7	除草剤	化(93-94)	E	○	1			1	1	○	○	11	(課)	○	○	○	
8	除草剤	化	E	○						-	○	1		-	○	○	
9	除草剤	化, 金	D	○						-	○	1		-	○	○	
10	一般農薬	-	D	-	5	3	3			○	○	11		○	○	○	
11	一般農薬	-	A	-		1	1			○	○	1		○	○	○	
12	一般農薬	-	D	-	3		2			-	○	15	G, S	-	○	○	
13	一般農薬	高(10)	A	-	1					○	○	3		○	○	○	
14	一般農薬	防(90)	D	-	1	1	1			○	○	5	G, S, P, R	○	○	○	
15	一般農薬	化(88)	C	-	1	1	1			○	○	5	G, S, R	○	○	○	
16	一般農薬	-	B	-	1	2	1		2	○	○	4	G, S, P	-	○	○	
17	一般農薬	-	B	-	1			1		○	○	4	G, S, P	○	○	○	
18	一般農薬	-	B	-	2	1				×	○	-	G, S	×	○	×	
19	乳剤	-	A	-			1			○	○	1		×	○	×	
20	一般農薬	-	B	-	1		1			-	-	3	G, S, P	○	○	×	
21	一般農薬	防(50)	C	-	3		1			-	-	-		○	○	×	
22	除草剤	不明	C	-	1	1		1		○	○	9	G, S	○	○	○	
23	殺菌剤	防(8) 鉍(90)	B	-	1					○	○	1	G, S	-	○	×	*
24	一般農薬	肥	C	○					1	×	○	2		×	○	×	
25	乳剤	化(10) 高(80)	C	-		1				×	○	2	G	×	×	×	
26	くん煙剤	医(65)	C	-				2		-	-	5	G, S	-	○	-	
27	石灰窒素	化, 肥	E	○						×	○	-		-	○	×	
28	除草剤	鉍	E	○						-	○	-	特殊検査設備	-	○	×	*
29	植調等	医	E	○						-	-	35		-	-	-	
30	殺そ剤	医(70) 防(20)	C	-					2	-	-	5	G, S, R	○	○	-	
31	展着剤	化(30)	A	-						×	×	1		×	×	×	
32	(小分)	-	A	-						×	×	×		×	×	×	
33	農薬肥料	化, 肥	-	-						-	-	-		-	-	-	
34	農薬一般	医, 化	E	-						-	-	-		-	-	-	
35	なし	化(90) 防(10)	B	-						-	-	-		-	-	-	製造中止
36	なし	防	B	-						-	-	-		-	-	-	製造中止

(説明)

1) 生産品目

化：化学薬品，染：染料，高：高分子化合物，医：医薬，動：動物糞，防：防疫用薬剤，肥：肥料，鉍：鉍山物（石油を含む），金：金属，-：ほとんど農薬のみ生産，（ ）内は比率

2) 人員 工場全従業員数をあらわす。

A：20人以下，B：21～50人，C：51～100人，D：101～300人，E：300人以上

3) 検査設備

A：原子吸光光度計，G：ガスクロマトグラフ，P：ポーラログラフ，R：赤外分光光度計，S：分光光度計

4) 社内規格，管理図，検査状況

○：有または実施，×：無または実施せず，-：不明

5) 原体製造設備

○：有，-：無

備考 *：管理図なしでも検査結果が管理されているもの

2.2 検査および品質管理状況について

原体製造工場の品質管理状況は概ね良好であった。農薬の合成はバッチシステム（仕込み、合成、製品の過程が完了するまで次の仕込みを行わない製造法。）が多く、長期連続生産は行われていないため、品質管理図法による品質管理はあまり行われていなかった。

塩素酸ナトリウム製造のA工場の品質管理図はLCL（下限値）は9.8%以下であったが、この場合、9.8%製剤では表示値以下になるおそれがある。これは塩素酸ナトリウム原体は一般化学薬品としても多量に使用されており、一般化学薬品の表示値（中心値）と農薬の表示値（有効成分については最低保証値）との解釈の違いによる結果と思われる。

×-管理図のみでR-管理図を省略していた工場があった。これはRの変動が経験的にみて問題がないと見ているように思われるが、当所としてはR-管理図の復活を指導してゆきたい。

品質管理図が良好と思われない工場が2例あった。B工場の製剤中に管理限界をはずれたものがあった。これは試運転時の不安定な状態と思われるが、その後の品質管理状況を追跡調査し、管理限界をはずれないように指導した。C工場の製剤中のT.M.T.Dの品質管理図は良好といえ難いが、これについては製造の不備か分析法の性格によるものかを調査して指導をした。

受託製造工場の中で、農薬製造を開始してから日が浅いためか、品質管理の面で若干不備の工場が2例あったが、いずれも委託者による研修などで改善されつつある。

今後のこれらの工場の品質管理技術の向上を見守りたい。

D工場は品質管理が不十分であった。この工場は設備、人員は一応整っているが、農薬以外の部門の比重が大きく、そちらに利用されている。今後、農薬についても品質管理を十分行なうよう指導した。E工場も品質管理不良であった。この工場については、設備、人員の充実をはかると共に、今後その実施状況について監視、指導する必要がある。

2.3 内容量検査結果について

今回工場で行った内容量検査結果では、第2表の通り不合格は見られなかった。

第2表 内容量検査結果

工場名	農薬名	表示	目標	検査結果		
				平均値	合格数	不合格数
1	フサライド粉剤	3 kg	3004 g	3004 g	10 袋	0 袋
2	ダイアジノン粒剤	3	3008	3010	10	0
3	クロルピリホス水和剤	500 g	503	506	10	0
	カスガマイシン粉剤	3 kg	3002	3020	10	0
4	カスガマイシン・フサライド粉剤	3	3002	3026	10	0
	石灰窒素	20 kg	20180	20088	10	0
5	塩素酸塩除草剤	1 kg	1020	1012	10	0
6	ダイアジノン粒剤	3 kg	3010	3017	10	0
7	クロルフェナミジン・MIPC粒剤	3	3005	3009	10	0
8	MEP粉剤	3 kg	3015	3024	10	0
9	メカルバム粉剤	3	3015	3022	10	0
10	塩素酸塩除草剤	1	1027	1022	10	0
11	塩素酸塩除草剤	1	1005	1006	10	0
12	CNP除草剤	3	3045	3055	10	0
13	CVP粉剤	3	3060	3031	10	0
14	マンネブ水和剤	225 g	226.5	227.1	10	0
15	ジメトエート粒剤	3 kg	3048	3011	8	0
16	ジチアノン水和剤	500 g	515	510	10	0

2.4 最近の資材需給状況と農薬生産について

昨年末の石油不足による影響は、ほとんど見られなかった。今回の調査では、有機りん化合物の不足が1件とマシン油乳剤の原料油の値上りが報告されただけであった。

2.5 農薬取締法違反事項について

某工場において、農薬以外の使用目的製品に農薬とまぎらわしい表示があり、事情聴取の上ラベルの訂正等の処置を講じた。

農薬情報検索システムについて

Data Retrieval System of Agricultural Chemicals

農薬情報処理近代化委員会

農薬に関する情報処理を近代化し、電子計算機を利用して農薬の登録検査、取締りなどに必要な情報を正確かつ迅速に提供するため、農薬検査所においては昭和47年度より農薬情報検索システム開発の調査研究を行なっているが、この業務の概要とこれまでの経過を解説する。

1. 昭和47年度に作成した全体計画調査報告の概要
農薬に関する情報には、学術雑誌その他の文献によるもの、農薬製造業者及び販売業者を通じた生産・流通に関するものなど種々あるが、農薬検査所においては農薬登録に関する情報（以下登録農薬情報とする。）がある。そこで当所では情報処理近代化の手始めとして登録農薬情報の情報検索システム開発を取り上げた。これについては47年度に全体計画についての調査費が認められたので、日本通信協力協の協力を得て調査を行なった。その報告の概要はつぎの通りである。

(1) 農薬登録申請書に記載されている各項目の情報としての特性、量などを電子計算機利用の立場から検討した。技術的および経済的に見て、マスターファイル¹⁾に入れ、検索可能と考えられる項目について入出力の形態を指定し（第1表参照）検索システムの基本設計案を作成した。

7つの検索例はつぎの通りである。

- ㊦ 登録番号を入力して、農薬の全内容を出力させる。
- ㊧ 商品名を入力して、登録番号を出力させる。
- ㊨ 薬品種類名を入力して、病名害虫名、雑草名を出力させる。
- ㊩ 病名害虫名を入力して、薬品種類名を出力させる。
- ㊪ 薬品種類名を入力して、毒性の種類、魚毒性の分類を出力させる。
- ㊫ 薬品種類名を入力して、商品名を出力させる。
- ㊬ 新規登録事項の追加および変更のプログラム。

(2) 当所の実状から判断してこのシステムを完成するにはつぎの3段階を経過した方がよい。

第1段階（予備設計）：ごく小規模のプログラム²⁾による情報検索を行ない、電子計算機によるシステム設計

の概念を把握する。

第1表 ファイルに入れるべきデータの種別および件数（その1）

項目名	数量 (最大)	コード の桁数	記載文 の長さ (最大)	階層性 ¹⁾ の必要	入出力 形態
登録番号		5			数字
登録年月日		6			数字
薬品種類名 ²⁾	500		50	○	カナ ³⁾
商品名	30,000		40		カナ
有効成分名	500	3			カナ
その含有量			100		数字
作物名	1,000	3	15		カナ
作物分類項目 ⁴⁾		2	15		カナ
病名 ⁵⁾	1,000	3	30	○	カナ
雑草名	500	4	15	○	カナ
毒性の種類	100	2			コード
指定農薬の表示		2			コード
魚毒性の分類		2			コード
剤型名		2			コード
使用法		2			コード
会社名	500	3			カナ

備考：

- 1) 階層性：イネウンカ類とさらに細分類したセジロウンカ、トビイロウンカの適用があるとき情報の項目を階層性ありという。
- 2) 薬品種類名：農薬の種類名より剤型名を除いたもの
- 3) カナはすべて英字を含む。
- 4) 作物分類項目：果樹、野菜のようなグループ名
- 5) 害虫名も病名に準じて処理する。

第2段階（システム設計）：検索例を中心のシステム設計を行なう。

第3段階：端末機を設置し、これに必要なプログラムを作成し、システム設計を完了する。

- 1) 記録またはデータの集合をファイルという。そして電子計算機のデータ処理の経過で中心になるファイルをマスターファイルという。
- 2) 電子計算機に行なわせる処理の手順。すなわち仕事の処理を電子計算機の実行しうる一連の命令にしたものをプログラムという。

(3) 電子計算機を単独で設置する場合と他の電子計算機を借用する場合との経費、維持費を比較検討した。その結果農林本省設置の機器と連繫することが適当であると認められた。

(4) 当所職員の研修計画および電子計算機の利用の拡大が望まれている。

2. 農業情報検索システム実施計画の立案

2.1 全体計画調査報告の検討

1に述べた調査の結果は48年3月に提出され同時に、第1段階は完了した。(農薬検査所報告第13号参照) 第2段階の作業は第1段階の結果を待って進めることとしたため予算編成上、1年おくれて49年度より実施することになり、48年度は準備を行なった。

本委員会では、マスターファイルに入れる項目については、第1表に記載の項目のほか、安全使用基準、使用上の注意事項を追加し、使用方法は詳細に記憶させた方が良くと判断した。使用上の注意事項は、文例をできるだけ類型化し、これをコード化して入力し、出力はカナで行なうことが技術的に可能であると思われた。

また、予算の範囲内でできるだけ有効な検索ができるよう検討した。しかしながら、つぎの問題点が提起されたので、その解決を試みた。(第2表参照)。

第2表 ファイルに入れるべきデータの種類および件数(その2)

項目名	数量 (最大)	コード の桁数	記載文 の長さ (最大)	階層性 の必要	入出力 形態
登録番号		5	5	○	数字
登録年月日		6			数字
薬品種類名	500		50		カナ
剤型名		2			コード
商品名	30,000		40		カナ
会社名	500	3			カナ
有効成分名	500	3			カナ
含有量			100		数字
その他成分名	500	3			カナ
含有量			100		数字
急性毒性の分類		2			コード
魚毒性の分類		2		コード	
指定農薬の表示		2		コード	
作物分類項目		2	15	○	カナ
作物名	1,000	3	15		カナ
病名	1,000	3	30	○	カナ
有害生 害虫名	1,000	3	30	○	カナ
物名 雑草名	500	4	15	○	カナ
有害動物名等	100	2	15	○	カナ

安全使用基準	使用回数		2	20	○	数字
	使用可能期間		3			
	その他		2			
使用方法	使用量(希釈倍数)		4	30	○	数字
	使用法		2			
	使用時期		2			
	施用区域		2			
	その他		2			
使用上の注意事項	薬害の注意		2	100	○	カナ
	混用の可否		2			
	他生物への注意		2			
	中毒防止の注意		2			
	その他の注意		2			

2.2 登録農薬情報処理における問題点

農薬の登録件数は現在14000件で設計では20000件を想定すればよい。この件数は電算機処理からみれば多すぎることはない。しかし、中に含まれる情報を調べて見ると、つぎのような問題点がある。

(1) 農薬製剤の銘柄には単剤のほか混合剤が含まれる。混合剤の情報を検索する場合には、混合剤自身の情報のほか、構成する各成分の情報を検索することが必要である。たとえば、M E P 剤の安全使用基準を設定する場合にはM E P 単剤に適用のある作物のほか、M E P を含む混合剤に適用のある作物についても検索しなければならぬ。従ってM E P については混合剤と同様に単剤も検索できるように薬品種類名のコード設計とプログラム作成が必要になる。

(2) 農薬製剤の作物名、作物分類項目、病名、害虫名、使用方法などをデータシートに記載する場合には、第1表の例示ではBに示すような順に記載しなければならない。そしてこの順に記憶される。農薬製剤の適用欄は、10種以上の作物、20種以上の病害虫に適用がある場合があるかと思えば、1作物1病害虫の場合もある。従ってマスターファイルの設計および出力帳票の設計にあたって、非常に多くの無駄な桁数を準備しなければならないことになる。また同種の薬品種類名は、製造業者(つまり登録1件)ごとに、作物名、病名、害虫名、使用方法などは同じ情報を繰り返す。それをすべて1つのマスターファイルに記憶させると長くなり不経済になる。

第3表 農薬登録適用のモデルとデータシートへの記載順

A 適用モデル			
作物名	害虫名	希釈倍数	使用法
A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
	B ₂	C ₁	
	B ₃	C ₂	
A ₂	B ₄	C ₁	D ₁
	B ₅	C ₂	
A ₃	B ₆	C ₃	D ₂

B 記載順

(A₁ (B₁ C₁ D₁)) (B₂ C₁ D₁) (B₃ C₂ D₁) A₂
 (B₄ C₁ D₁) (B₅ C₂ D₁) A₃ (B₆ C₃ D₂))

2.3 マスターファイルの分割

1つのマスターファイルに記憶させることは技術的にも経費的にも問題があることがわかったので、2つのマスターファイルに分割することによって解決をはかることとした。

登録農薬情報は、商品に関する情報と使用に関する情報に分けられる。前者には、登録番号、商品名、製造業者名などがあり、後者には、作物名、有害生物名(病名、害虫名、雑草名など)使用方法などがある。とくに後者の情報は、共通の情報が多い。たとえば、MEP粉剤2%に関する情報は商品名と関係なくMEP粉剤2%の情報が求められる。

そこで登録農薬情報のうち登録番号順に、商品に関する情報を記憶させたマスターファイルを1とし、製剤ごとに作物名、病名、害虫名などを記憶させたマスターファイルを2とした。(以下それぞれM1、M2と略称する)(第3表参照)。

こうすれば1つのファイル内で処理できる項目についてはそれぞれ検索を行ない双方に関係する項目の処理に当っては、連繫のプログラムを作成して検索を行う。

3. システム設計の実施

49年度はまずM1およびこれを使用した情報検索プログラムの作成を行ない、50年度はM2およびこれを使用した情報検索プログラムを作成すると同時にM1との連繫も可能とする。

なお、第3表に記載した項目中の「その他成分」に関する情報は、現在行なっている調査研究および検査の結果を整理した上で実施したい。

3.1 M1のデータ処理について

登録農薬情報のマスターファイルを作成するには、原

第4表 登録農薬情報の分割案

項目	ファイル	
	M ₁	M ₂
登録番号	○	
登録年月日	○	
薬品種類名	○	○
剤型名	○	○
商品名	○	
会社名	○	
有効成分名・含有量	○	
その他成分名・含有量	○	
急性毒性の分類	○	○
魚毒性の分類	○	○
指定農薬の表示	○	○
作物分類項目および作物名		○
有害生物名		○
安全使用基準		○
使用方法		○
使用上の注意事項		○

M1: マスターファイル1

M2: マスターファイル2

原の整理、コード設計、データシートの作成、パンチカードの作成、パンチカードより磁気テープ、磁気ディスクなどに媒体変換の順に実施しなければならない。M1のデータ処理はつきのように行なった。

原票の整理: 原票として申請書中の関係事項を転記したホールソードカードを使用した。(このホールソードカードは永年当所で作成と保存し利用してきたものである。)

使用にあたり改めて転記ミスのないようにチェックした。

データシートの作成: 剤型名、会社名、有効成分名、毒性、指定農薬表示はコードで、薬品種類名、商品名、魚毒性の分類はカナおよび英字で処理することとした。

登録番号および登録年月日は数字で構成されているので、そのままコードに使用できる。その結果1件当たり3枚のマスターファイル作成用パンチカードを使用する結果になった。このほかに、有効成分コードと有効成分名を対比したファイルおよび薬品種類名と登録番号または会社名と登録番号とのインデックスファイルの作成用データシートを作成した。

21										61		80	
登録番号	再登録表示	登録年月日	会社コード	急性毒性	魚毒性	指定農薬表示	予備	商品名 最大40バイト 左づめ				剤型コード	薬品種類混合数
5	1	6	4	1	1	1	1	40				2	1

21				41				61				80			
薬品種類名1 最大20バイト 左づめ				同 2				同 3				同 4			
20				20				20				20			

21														80	
同 5		有効成分コード	有効成分の含有量%	同 2	%	同 3	%	同 4	%	同 5	%	予備			
20		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	10			

第1図 マスター1 データカード(3枚1組)
(カードの下の数字は桁数を示す。)

マスターファイル作成用パンチカード：データシートよりパンチカードの作成は通信協力協が実施する。

3.2 コード設計について

M1作成用のコードは本委員会でのつぎのように設計した。

会社名コード：47年度の試行調査において、会社名（登録を受けた者の名称で、法人ばかりでなく個人名も含む）は登録農薬の件数、農薬の生産の規模などから、3種類（0000~0200, 0201~0399, 0400）に分類し、小規模の会社は0400：「その他」として一括した。今後は0400に該当する会社をさらに0401~0600, 0601~の2種類に分類し、石灰業者など鉱石関係は0601~、他は0401~0600とし、五十音順にコードを付した。48年度以後に新に農薬製造業をはじめた会社についても、コードを付した。また、会社名は10字以内のカナ文字で出力できるよう設計した。

有効成分名コード：5桁の数字からなり、薬品種類名コードを基礎とした。（薬品種類名は農薬の種類から剤型名を除いたもので、たとえば、MEP、有機ひ素などである。またMAF、MAC、MAFAなどをあわせて「有機ひ素」としている点で一般名とは若干異なる）。薬品種類名コードは48年1月に設定され、4桁の数字

第5表 会社名コード表(抄)

会社名	会社名コード	出力の状態
石原産業	0001	イシハラサンギ ヨウ
九州三共	0002	キュウサン
クミアイ化学工業	0003	クミアイ
呉羽化学工業	0004	クレハ
(中略)	-----	-----
石黒製薬所	0201	イング ロ
石原製薬	0202	イシハラセイヤク
井筒屋化学産業	0203	イズ ツヤ
(中略)	-----	-----
旭化学工業	0401	アサヒカガ ク
厚木製薬	0402	アツギ セイヤク
日本アノブジョン	0403	アツブ ジ ヨン
(中略)	-----	-----
青倉石灰工業	0601	アオクラセンカイ
足立石灰工業	0602	アダ チセンカイ
井上石灰工業(青森)	0603	イノウエアオモリ
井上石灰工業(高知)	0604	イノウエコウチ
井上満吉	0605	イノウエマンキチ
(後略)	-----	-----

からなる。すなわち、全体を殺虫剤(0000~0999)、殺菌剤(1000~1999)、除草剤(2000~2999)、「その他」に分類し、「その他」をさらに殺そ剤(3000~3099)、植物成長調整剤(3100~3199)、「どこにも属しないもの」(3300~)に細分類し、それぞれのグループごとに五十音・ABC順にコードを付した。混合剤は単剤のコード番号を組合せた。

有効成分名コードはこれらのコードに対して、薬品種類名と有効成分名が1対1の対応のあるものは薬品種類名コードの下に0を付した。又、有機ひ素などのように、薬品種類名に対して、有効成分名が2種以上あるものは、最後の桁の数字を0, 1, 2と順次付した。又有効成分名が67字以内のカナ、英字などで出力できるよう設計した。

第6表 薬品種類名および有効成分名(抄)

薬品種類名	薬品種類名コード	有効成分名コード	有効成分名 (出力の状態)
アゾキシベンゼン	0000	00000	アゾ キシベ ンゼ ン
アナバシン	0001	00010	3-(2-ビベリジル)-ビリジルサルフェート
アミドチオン	0002	00020	0-(2-クロル-4-メチルチオフェニル) 0-メチル N-エチルホスホロアミド チオエート
(中略)	-----	-----	-----
MEP	0108	01080	0, 0-ジメチル 0-(3-メチル-4-ニトロフェニル) チオホスフェート
MIPC	0109	01090	2-イソプロピルフェニル N-メチルカーバメート
(中略)	-----	-----	-----
アンバム	1000	10000	エチレンビス(ジチオカルバミンサン)アンモニウム
硫黄	1001	10010	イオウ
(中略)	-----	-----	-----
有機ひ素	1056	10560	メタンアルソンサンテツ
		10561	メタンアルソンサンカルシウム1スィカブツ
		10562	メタンアルソンサンテツアンモニウム
		10563	メチルアルシンスルフィド
(中略)	-----	-----	-----
硫酸亜鉛	1057	10570	リノウサンアエン7スィエン
(中略)	-----	(中略)	(中略)
アイオキシニル	2000	20000	オクタサン4-シアノ-2, 6-ジヨードフェニル
アシュラム	2001	20010	N'-メトキシカルボニルスルファニルアミド ナトリウム
アトラジン	2002	20020	2-クロル-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-1, 3, 5-トリアジン
(中略)	-----	-----	-----
塩素酸塩	2005	20050	エンソサンナトリウム
		20051	エンソサンカルシウム
オキサジアゾン	2006	20060	5-ターシャリーブチル-3-(2, 4-ジクロル-5-イソプロピルキソフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリン-2-オン
(中略)	-----	-----	-----
アンツウ	3000	30000	1-ナフチルチオニョウソ
黄りん	3001	30010	オウリン
クマリン系	3002	30020	3-(アルファアセトニルベンジル)-4-ヒドロキシクマリン
		30021	3-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフチル)-4-ヒドロキシクマリン
(中略)	-----	-----	-----
アトニック(注)	3100	31000	オルソ-ニトロフェノールナトリウム
		31001	2, 4-ジニトロフェノールナトリウム
(中略)	-----	(中略)	(中略)
MH-30	3106	31060	マレインサンヒド ラジド ジエタノールアミン
(中略)	-----	-----	-----
カゼイン石灰	3300	33000	カゼイン
(後略)	-----	-----	-----

備考 植物成長調整剤の薬品種類名は代表的な商品名をかりて使用

その他のコード：剤型名は2桁の、急性急性などは1桁の数字であらわした。

3.3 プログラム作成

M1に関するプログラムは日本通信協力㈱に委嘱し、作成中である。このプログラムはHITACアセンブラを使用する。検索には検索のキイコード、出力の様式の指示などを記録した検索カードを使用する。登録年月日、会社名、薬品種類名、薬品種類名+剤型名などをキイコードとして、M1中の情報を随意に検索できるよう計画している。有効成分名などはカナ、英字で出力される。

3.4 M2に関する構想

M2に記憶される項目は第3表の通りであるが、予算の許す範囲で実施される。作物名、病名、害虫名などをキイコードとし、薬剤の種類別に作物名、有害生物名、使用方法などの情報を出力し、逆に有害生物名(病名害虫名など)毎に、薬品種類名、方法などの情報を出力させたい。

4. 今後の電子計算機の利用拡大について

今後、登録農薬情報の検索システムが完了したのちに、登録農薬情報以外の農薬情報の検索システムの開発も行ないたい。そのほか、科学技術計算に利用して農薬の検査および調査研究業務の能率化を、事務計算に利用して一般事務の能率化を期したい。

将来各都道府県に電子計算機使用が一般化した際には、これらの農薬情報検索を提供し、一般に広く利用されることを望む。

また、電子計算機に出力された情報の詳細、あるいは電子計算機に入出力されない情報は、登録番号をキイとしてマイクロフィルムの活用で解決をはかりたい。

今村清昭，越中俊夫，川原哲城*，木下 実
鈴木和枝，鈴木作次*，鈴木重夫，正垣 優*
関口義兼，田中昭吾*，長谷川清，宮坂初男*
* 前委員

バイト：8ビットからなるビット群のこと。バイトを情報処理の単位としている電子計算機をバイト・マシンという。この場合、文字は1バイトで1字を表現し、数字は1バイトで2字表現できるようになっている。

ビット：Binary Digtつまり二進法の1桁の意味、電子計算機で情報を表現する場合の最少の単位。

再登録について

Present Situation of Pesticide Re-registration based on the Amended "Agricultural Chemicals Regulation Law"

農薬残留検査課

昭和46年1月14日に新しい農薬取締法が施行された当時、銘柄数で約6000、有効成分の数で約400の農薬が登録されていたが、2年後（2年間は猶予）からはこれら既登録の農薬でも個々の銘柄のもつ登録（有効期間は3年である）の更新（これを再登録という）の際に慢性毒性（差当りは亜急性毒性でもよい）や残留性に関する試験成績資料を提出しなければならないことが明らかとなり、農薬メーカーは経済的にも時間的にも深刻な状況に追込まれた。一方政府機関も新しい事態に対応するためには符てない困難な問題をかかえ込むことになった。再登録の申請は農薬取締法施行規則（第1条の2）によって有効期間の満了する日の2箇月前までにすることになっているので、メーカーはこの期限ぎりぎりに申請する場合が多く、受付けた農林省はわずか2箇月の間に提出された資料から、その農薬の安全性を評価して再登録の可否を決定し、可とするものは遅滞なく再登録しなければならない。しかも、ここでいう安全性とは人の健康に関することなので厚生省にその判断を仰がねばならず、それによって登録を保留するかどうかの基準（登録保留基準）を作るのは環境庁の仕事となったので、結局これら3省庁をぐるぐる廻る作業を2箇月で終らせることが必須となった。

安全性の評価を必要とする再登録の申請は予想通り期限ぎりぎりの昭和47年11月から始まった。申請書類は農薬検査所で受付けた後農林省（農畜園芸局植物防疫課）から環境庁（水質保全局土壌農薬課）を経て厚生省（環境衛生局食品化学課）に回付される。同省では「残留農薬安全性評価委員会作業部会」で申請農薬の毒性について最初の審査を行い、食品衛生法に則って同省の示した「評価の基準」に合致した資料のある農薬については本委員会に送って第2次審査を行った上環境庁に通報する。

環境庁では厚生省の通報を基にして、これらの農薬の登録保留基準の案を作って農業資材審議会（会長は農林

大臣）に諮問し、その答申をまっけて官報に告示することになっている。厚生省の作業部会で「評価の基準」を満足していない、例えば亜急性毒性試験の成績のみの農薬については最初の審査の後資料を環境庁に戻し、同庁は「登録保留基準設定技術委員会」で第2次審査を実施する。このような農薬については次の再登録までの3年間に実施すべき試験項目を付記して農業資材審議会に報告し、その内容は農林省を経て申請者に伝達される。

農林省はこれらの作業経過を考慮して、評価された安全性に相応な使用方法を再検討した上、必要な場合は従来の使用方法に修正（使用時期や使用方法の制限など）を加えて再登録の手続を済ませる。

次はこのようにして再登録の時点で変更された農薬の使用方法をなるべく早く使用者に伝えることが問題である。法律上の手続は再登録の内容を申請者に伝えればそれで終りであり、メーカーはそれに従って自己の販売する農薬の容器に正確な表示をすればよい。しかし、これでは或る日突然購入した農薬の表示を見て使用法が変ってしまったことを知る農家に混乱を惹起しかねない。そこで農林省は昭和48年度に新しい予算を組んで、再登録農薬の正しい使用方法を速やかに各県に伝達するための「登録農薬適正使用総覧」を発行することとした。（これは日本植物防疫協会でも頒布している）第1年目の昭和48年には有効成分で約100種類に及ぶ農薬の安全性が再登録申請に際して評価された。その結果、或る農薬は再登録を断念せざるを得なくなったり、非常に厳しい使用制限を受けたりした。農家にとってはいちいち農薬の容器の表示をみて、使用時期や使用回数の制限を気にしながら農薬を使うのはわずらわしい限りであろう。しかし健康や環境にも気を配って両刃の剣である農薬を使いこなすためにはやはり必要な努力だといわねばなるまい。法律を改正して、短期間に安全性の総点検をしなければならなかった理由もここにある。

新規化合物登録状況

List of Newly Register Pesticides (October,
1972~September, 1973)

48 農薬年度

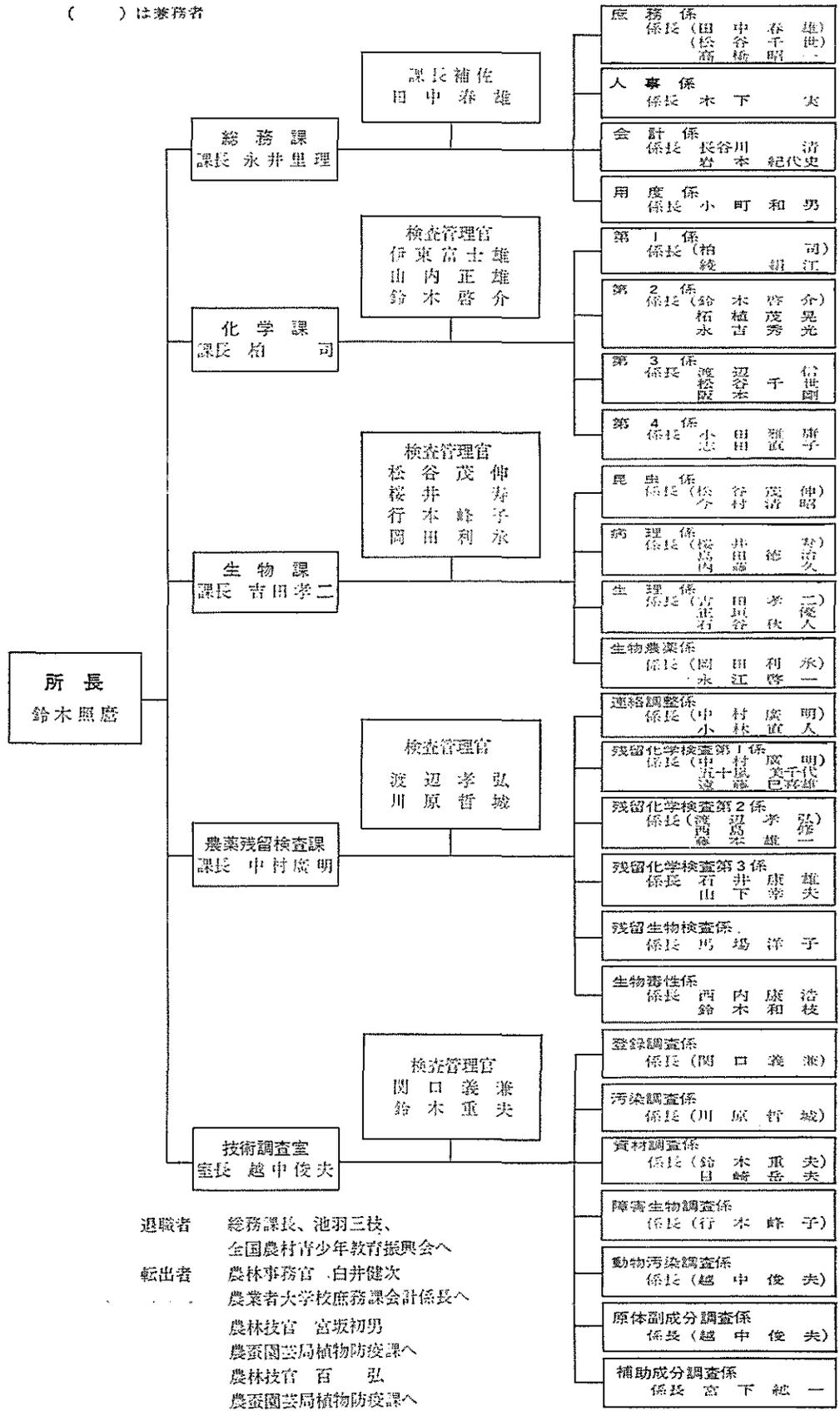
技術調査室登録調査係

区別	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
殺虫剤	ビリダフェンチオン	オフナック	0, 0-ジエチル-0-(3-オキソ-2-フェニル-2H-ピリダジン-6-イル)ホスホロチオエート	48. 1.31	粉 (2.0%)	稲
	プロメカルブ	カーバマルト	3-メチル-5-インプロピルフェニル-N-メチルカーバメイト	48. 9.28	水和 (80.0%)	りんご, なし, かき
	* ポリナクテン複合体 GBCBS	マイトサイジン	ポリナクテン複合体(テトラナクテンとして)	47.10. 5	乳 (16.0%)	カーネーション, 菊
殺菌剤	カルベンダゾール	サンメート	2-(メトキシカルボニルアミノ)-ベンゾイミダゾール	48. 5.25	水和 (50.0%)	りんご, いんげん
	エクロメゾール	バンソイル	5-エトキシ-3-トリクロルメチル-1, 2, 4-チアジアゾール	48. 5.15	粉 (4.0%)	こんにゃく
	オキシカルボキシ	プラントバックス	5, 6-ジヒドロ-2-メチル-1, 4-オキサチン-3-カルボキシアニリド-4, 4-ジオキソド	48. 5.25	水和 (50.0%)	菊
除草剤	ノニルフェノール スルホン酸銅	ヨネボン	ノニルフェノールスルホン酸銅	48. 3.31	液 (30.0%)	ばら
	木酢	松根木酢	蟻酸・酢酸・プロピオ酸・プロピオンアルデヒド・3-メチル-2-ブタノン・フェノール	48. 2.28	液 (2.8%)	まつ, すぎ, ひのき
	ブタクロール	マーシュット	2-クロル-2', -6'-ジエチル-N-(ブトキシメチル)アセトアニリド	48. 5.15	粒 (5.0%)	水稻
殺そ剤	クロメトキシニル	エックスゴーニ	2, 4-ジクロルフェニル-3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル	48. 4.20	粒 (7.0%)	水稻
	ニトラリン	プラナビアン	4-(メチルスルフォニル)-2, 6-ジニトロ-N, N-ジプロピルアニリン	48. 5.15	水和 (50.0%)	かんしょ, キャベツ
	プロミザド	カーブ	3, 5-ジクロル-N-(1,1-ジメチル-2-プロピニル)ベンズアミド	48. 2.28	水和 (50.0%)	芝(コウライシバ・ヒメコウライシバ)
その他	ヘキシルチオカルバム	ローニート	S-エチル-N-エチル-N-シクロヘキシルチオカーバメート	48. 2.28	乳 (73.0%)	てんさい
	クロロファンノン	ネズコ	2-[パラクロルフェニル]-フェニルアセチル]-1, 3-インダンジオン	48. 3.31 48. 9.28	液 (0.30%) 粒 (0.025%)	野そ
	忌避剤	ヤガミンD	テトラヒドロチオフェン	48. 3.31	液 (1.0%)	カラス, ムクドリ 吸取性夜蛾

注 1) 混合剤の種類名の*が新規化合物

事務分掌図 (49.10.1現在)

() は兼務者



退職者 総務課長、池羽三枝、
 全国農村青少年教育振興会へ
 転出者 農林事務官、白井健次
 農業者大学校庶務課会計係長へ
 農林技官、宮坂初男
 農蚕園芸局植物防疫課へ
 農林技官、百弘
 農蚕園芸局植物防疫課へ

昭和 49 年 10 月 25 日 印刷

昭和 49 年 10 月 31 日 発行

農薬検査所報告 第14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 261-8501 (代)

農薬検査所報告第14号 正誤表

訂 正 個 所	誤	正
目次 23 行目	<u>キャプタン及びキノキサリン</u>	<u>キノキサリン及びキャプタン</u>
24 行目	植物 <u>中</u> に残留	植物 <u>体</u> に残留
28 行目	黒斑病について	黒斑病 <u>菌</u> について
28 行目	吉田孝二	「吉田孝二」を削除
30 行目	<u>影響</u> について	影響
42 行目	多核体ウイルス	多核体病ウイルス
英文目次 上から 12 行目	NISHZIMA	NISH <u>I</u> ZIMA
上から 17 行目	oryza sativa	<u>Oryza sativa</u>
上から 31 行目	K <u>A</u> CHIWA	K <u>A</u> SHIWA
下から 5 行目	Data retrieval System of agricultural chemicals	Inspection report of delers and manufactures in 1973
下から 4 行目	Inspection report of delers and manufactures in 1973	Data retrieval System of agricultural chemicals
15 頁 左 上から 23 行目	頁	<u>46</u> 頁
上から 28 行目	頁	<u>97</u> 頁
16 頁 左 上から 5 行目	頁	<u>112</u> 頁
16 頁 右 下から 1 行目	頁	<u>21</u> 頁
17 頁 右 上から 8 行目	頁	<u>116</u> 頁
18 頁 タイトル	<u>Actiuitils ob Stotien in 1973 (Ahyil, 1973~Maych 1974)</u>	<u>Activities of the Station in 1973 (April, 1973~March 1974)</u>
20 頁 英文氏名	Shigeaki <u>Tsuge</u> , Tadao <u>Hanzawa</u>	Shigeaki <u>TSUGE</u> , Tadao <u>HANZAWA</u>
24 頁 英文氏名	SEKIG <u>U</u> SHI	SEKIG <u>U</u> CHI
25 頁 タイトル	Co <u>r</u> baryl	Ca <u>r</u> baryl
30 頁 英文氏名	Manako <u>Tuge</u>	Shigeaki <u>TSUGE</u>
31 頁 タイトル	機器合析法	機器 <u>分</u> 析法