No. 7 March, 1967

BULLETIN

OF THE

AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION

Ministry of Agriculture and Forestry

KODAIRA-SHI, TOKYO, JAPAN

# 農薬検査所報告

第 7 号

昭 和 42 年 3 月

農林省農薬検査所

(東京都小平市)

#### 農林省農薬検査所

所 長 木 15 给 निद 総務課長 ıΉ £ß Ü = 化学課長 伊 顆 富士雄 **孝** 二 生物課長 늄  $\mathbb{H}$ 

# AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION

Ministry of Agriculture and Forestry

Director:

Terumaro Suzuki

Chief of the Section of General

Administration:

Saburo Nakajima

Chief of the Section of

Chemistry:

Fujio Itō

Chief of the Section of

Biology:

Koji Yoshida

# はしがき

農薬検査所は本年を以て20年を迎えた。その間農薬の検査ならびに 研究 業 務を報告する目的で 「農薬検査所報告」を刊行してきたが、このたび第7号を上梓する運びとなった。

当所の業務の特長は、つぎの2点にあると考える。

- 1. 研究開発ならびに実用試験を終った農薬を製造し、販売しようとするときは、農林大臣の登録をうけなければならない。当所は、登録申請をうけ、その内容について検査を行ない、必要に応じ適正な指示をあたえる。登録をうけた市販農業については、定められた検査方法により、抜取検査し、農薬の品質に関して取締りを行なうほか、農薬検定の依頼ならびに農薬一般に関する照会に応じている。
- 2. 当所の業務を、円滑に遂行するためには、関連する調査ならびに研究が必要であり、多くの新農薬の出現に対処しうるよう、検査方法の制定をはじめとする、各種の研究業務の遂行にとくに力をそそぎ、これに必要な設備の充実をはかっている。

農薬は化学、生理学はもちろん、農薬の使用に伴う広範囲の科学に関係し、内外の関心を集めている。これらの業務を通じて、農薬の使用者を保護すると同時に、農薬工業の健全な育成と発展のため、寄与するよう努めている。

これらの業務のうち農業の登録状況については、昭和38年以降、「農薬要覧」(日本植物防疫協会発行)に詳細に掲載されることとなったので、概要を述べるに止め、すでに学、協会誌に発表済の研究業務も抄録を掲載することとした。また、農薬公定検査法の内容は「農薬公定検査法注解」(南江堂)に解説を付して掲載した。その代りに、新たに技術資料を加えたが、その内容は永年、当所で蓄積された、農業の検定に関する事項である。

従来本報告の刊行は不定期であったが、今後、定期的にまとめるようにいたしたい。 おわりに、本報告がいきさかなりとも農薬の関係者に役立つならばまことに幸である。

昭和42年3月

鈴 木 照 麿

# 目 次

農薬核	<b>贪査所の概況</b>
I	総 務 7
1	校查業務
П	調查研究活動······14
原	審
越中	中俊夫: 有機水銀剤中の有機水銀化合物の定量法 第2報 PMC 粉剤中
	の P M C の定量
越中	中俊夫:有機水銀剤中の有機水銀化合物の定量法 第3報 有機水銀乳剤中
	の有機態水銀の定量について21
越中	中俊夫:有機水銀剤中の有機水銀化合物の定量法 第4報 エチル水銀とフ
	ェニル水銀などの分類について25
川原	京哲域・後襲真康・俣野修身・山内正雄:作物体中の農業の残留量 第2報······29
侵毀	野修身・伊東富士雄:ジメトエート粒剤の土壌中での経時変化・・・・・・・・・・・31
川原	原哲級・伊東富士雄:水中の農薬の微量分析 第1報 電子捕獲ガスクロマトグラフィー
	による γ-BHC の定量・・・・・・35
川區	原哲域・伊東富士雄:水中の農薬の微量分析 第2報 NACの比色定量39
松谷	谷茂伸:ニセナミハダニ Tetranychus telarius L. におけるクロロベンジ
	レートおよびフェンカプトンに対する感受性の季節的変動について41
松?	谷茂仲:敦锺設ダニ剤のニセナミハダニ Tetranychus telarius L. 幼・岩
	虫に対する作用について
橋才	本 - 版:ヒメトビウンカの殺虫剤抵抗性検定法の検討
玉才	木佳男:コカクモンハマキの大量累代飼育法における飼育条件の検討
· 行为	本峰子:イネ苗によるジベレリン剤の生物的定量法におよぼす2・3の要因
	についての統計的考察61
桜井	井 - 寿・森田利夫:シクロヘキシミドの力価試験の再検討

# 抄 録

	越中俊夫・佐藤六郎:有機水銀剤中の有機水銀化合物の定量法 第1報 PMA粉剤中のPMAの定量70
	後襲真康・佐藤六郎:DCPA,MCPCA の領量分析法・・・・
	後蘖真康:NIPの微量定量法
	川原哲城・金沢純・伊東富士雄: 殺虫剤 V C-13 のガスクロマトグラフィーによる定量71
	川原哲域・後藤真康・伊東富士雄:DDVPと anthrone の星色反応72
	渡辺 信・後藁真康・伊東富士雄:薄層クロマトグラフィーによるメカルバム剤の分析72
	川原哲城・金沢 純:ガスクロマトグラフィーによるヘプタクロールの定量72
	後蒙真康・伊東富士雄:Pentachloronitrobenzene の衛量比色定量73
	鈴木啓介・後藁真康・伊東富士雄:ガスクロマトグラフィーによる水和剤中の diphenamide の定量73
	鈴木啓介・後藤真康・伊東富士雄:ガスクロマトグラフィーによる乳剤中のCMMPの定量74
	鈴木啓介・後藤真康・伊東富士雄:紫外部吸収法による水和剤中の 2,6 ジクロルチオベンザミドの定量…74
	金沢純・川原哲域:各種農業の電子捕獲ガスクロマトグラフィー
	<b>農菜の残留分析に関する研究(第3報)</b>
	稿本 康・深見順一:コナマダラメイガの薬剤抵抗性について 第1報 メチルパラチオン
	抵抗性の発達・・・・・・
	橋本 康:コナマダラメイガ成虫の殺虫剤感受性76
	玉木佳男:簡易人工飼料によるコカクモンハマキおよびチャハマキの飼育76
	玉木佳男:簡易人工飼料によるコカクモンハマキの大量累代飼育(英文)77
	杉本 湿:米およびわらに含まれた y-BHC の生物的定量······77
	玉木佳男・河合省三:ツノロウムシの虫体被覆物およびその構成成分の季節的変化(英文)78
	玉木佳男:ツノロウムシ (Ceroplastes pseudoceriferus Green) のろう質物
	の化学組成(英文)78
	中村広明: 絶対寄生の研究における組織培養の利用 (英文)79
Ĭ	<b>于</b> 料
	化学课    農業の機器分析法······81
	生物課(昆虫)供試昆虫の飼育法(Ⅰ)
	生物課(病理)保存做生物珠目録97

# BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION

No. 7 (March, 1967)

# CONTENTS

Outlines of the Agricultural Chemicals Inspection Station:	
I. Organization, personal affaires and finance.	7
I. Registration and inspection of agricultural chemicals.	
N. Research activities.	14
Originals:	
Etchu, T.: Determination of organic mercury compounds in fungicide formulates.	
(Part 2) Determination of phenylmercuric chloride in dust,	17
Etchu, T.: Determination of organic mercury compounds in fungicide formulates.	
(Part 3) Determination of organic mercury in organic mercury emulsifiable concentrates	21
Etchu, T.: Determination of organic mercury compounds in fungicide formulates.	
(Part 4) Separation of ethylemercuric compound from phenylmercuric or to lylmercuric	
compounds.	25
Kawahara, T., Gotō, S., Matano, O. and Yamauchi, M.: Pesticide residues on	
food crops. II.	29
Matano, O. and Itō, F.: Decomposition of dimethoate in soil.	34
Kawahara, T. and Itō, F.: Microanalysis of pesticide in waters. Part I	
Determination of $\gamma ext{-BHC}$ in water by electron-capture gas chromatography.	35
Kawahara, T. and Itō, F.: Microanalysis of pesticide in waters. Part II	
Determination of 1-naphthyl methylcarbamate.	39
Matsutani, S.: Seasonal fluctuation of susceptibility to chlorobenzylate and	
phencapton in Tetranychus telarius L	-11
Matsutani, S.: On the action of some acaricides to immature stages of	
Tetranychus telarius L	-16
Hashimoto, Y.: Some trial to have a standard method for evaluating insecticide	
resistance in smaller brown planthopper, Laodelphax striatells FALLEN	53
Tamaki, Y.: Examinations on the several conditions in the mass rearing of the smaller	
tea tortrix on the artificial diet for successive generations.	56
Yukimoto, M.: Statistical consideration for some factors affected the biological	
quantitative assay of gibberellic acid with rice seedlings.	61
Sakurai, H. and Morita, T.: Re-examination for the bioassay of cycloheximide	66
Abstracts	
Etchu, T. and Satō, R.: Determination of organic mercury compounds in fungicide	
formulates. (Part 1) Determination of phenylmercuric acetate in dust.	70
Gotō, S. and Satō, R.: Determination of small amounts of 3, 4-dichloropropionanilide	, 0
and 2-methyl-4-chlorophenoxyaceto-2-chloroanilide.	71
Gotö, S.: Colorimetric determination of small amount of 2, 4-dichlorophenoxy-	, 1
Initrohenzene (NIP)	71

	Kawahara, T. and Kanazawa, J.: Gas chromatography of insecticide VC-13
	(0, 0-diethyl-0-2, 4-dichlorophenyl phosphorothioate)71
į	Kawahara, T., Gotō, S. and Itō, F.: The color reaction of DDVP with anthrone72
	Watanabe, S., Gotō, S. and Itō, F.: The determination of mecarbam (0,0-diethyl
	S-(N-ethoxycarbonyl-N-methyl) carbamoylmethyl phosphorodithioate) in
	formulations by thin-layer chromatography72
	Kawahara, T. and Kanazawa, J.:Gas chromatography of heptachlor72
	Gotō, S. and Itō, F.: Colorimetric determination of small amount of pentachloronitrobenzene73
;	Suzuki, K., Gotő, S. and Itő, F.: Determination of diphenamide in wettable
	powder by gas-liquid chromatography
:	Suzuki, K., Gotō, S. and Itō, F.: Determination of N-(3-chloro-4-methylphenyl)-
	2-methylpentanamide in emulsifiable concentrates by gas-liquid chromatography74
	Suzuki, K., Gotö, S. and Itö, F.: Determination of 2,6-dichlorothiobenzamide in
	wettable powders by ultraviolet spectrophotometric method
	Kanazawa, J. and Kawahara, T.: Electron-capture gas chromatography of various
	pesticides studies on the residue analysis of agricultural chemicals. Part III
	Hashimoto, Y. and Fukami, J.: Resistance to insecticides in almond moth, Ephestia
	cautella WALKER, I. Development of methyl-parathion resistance76
	Hashimoto, Y.: Sensitivity of the almond moth, Cadra (=Ephestia) cautella WALKER,
	to some insecticides
	Tamaki, Y.: Rearing of Adoxophyes orana FISCHER VON RÖSLERSTAMM and Homona
	magnanima DIAKONOFF on simplified artificial food
•	Tamaki, Y.: Mass rearing of the smaller tea tortrix, Adoxophyes orana FISCHER
	VON RÖSLERSTAMM, on a simplified artificial diet for successive generations
	(Lepidoptera: Tortricidae). (in English)77
:	Sugimoto, A.: Bioassay of γ-BHC residues in rice grains and straws77
,	Tamaki, Y. and Kawai, S.: Seasonal changes of the waxy covering and its
	components of a scale insect, Ceroplastes pseudoceriferus GREEN. (in English)78
	Tamaki, Y.: Chemical composition of the wax secreted by a scale insect (Ceroplastes
	pseudoceriferus Green). (in English)
	Nakamura, H.: The use of tissue cultures in the study of obligate parasites. (in English)79
,	Sakurai, H.: Some organic solvents extracting cycloheximide from its formulation for
	bioassay. ·····79
Aic	ls for Pesticide Workers:
	Instrumental methods of pesticide analysis81
	Rearing methods of test insects (1)91
	Conserving cultures of microorganisms97

# 農薬検査所の概況

### Outlines of the Agricultural Chemicals Inspection Station

This station is the only government organization founded in 1947 to inspect agricultural chemicals in accordance with the "Agricultural Chemicals Regulation Law".

Agricultural chemicals mentioned here are: insecticides, fungicides, herbicides, acaricides, nematocides, rodenticides, plant growth regulators and biological insecticides.

This station is consisted of following three sections.

#### Section

Section of General Administration

Branch of General Affairs

Branch of Finance and Accounting

Branch of Registration and Information

Section of Chemistry

1st Laboratory

2nd Laboratory

3rd Laboratory

Formulation and residue analyses by chemical and physical methods

Analytical researches by chromatography, spectrophotometry and polarography

Section of Biology

Phytopathological Laboratory

Entomological Laboratory

Formulation analyses by biological methods

Researches on mass rearing of test insects, fungi, and bacteria

Studies on evaluation of effectiveness, phytotoxicity, and toxicity of agricultural chemicals

Number of Personnel

31

Land (including field and building)

12, 813. 9m<sup>2</sup>

Office and Laboratory

1,653.3m²

#### 「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)81-2151(代)

2. 機 構 (昭和41. 3.31現在)

		職	Ą	数
		行政⊟	行政(=)	計
所長		1		1
総務課長		1		1
	庶 務 係	2	1	3
	会計係	4		4
	調 査 係	1		1

化学課長	1	1
校查管理官	1	1
第 1 係	4	.1
第 2 係	2	2
第 3 係	3	3
生物課長	1	1
校查管理官	1	1
昆虫係	3	3
病 理 係	3	3
		29

3.	定 員		昭37~40年
	行政↔	所 長	1
		課 長	3
		係 長	3
		檢 查 員	18
		一般赖员	5
		तें	30
	行政口	労務職員 (甲)	1
		計	1
	合	<u>3</u> 1-	31

# 4. 事務分担表(昭和41年3月31日現在)

総務課

課長 中島 三郎

	課長 中島 三郎	
係	業 務 内 容	職 員 名
	(1) 所長の官印及び所印を管守する	田中 春雄
庶	(2) 文書の接受,配布,発送及び保存に関すること。	松谷 千世高橋 昭一
Lin	(3) 騒員の服務に関すること。	
	(4) 職員の健康管理に関すること。	
務	(5) 職員の任免,能率,分限及び懲 戒に関すること。	
	(G) 職員の給与に関すること(支給 に関することを除く)。	
係	(7) 職員の公務災害補償、恩給及び 退職手当に関すること。	
	(8) 職員の勤務記録に関すること。	
	(9)前各号に掲げるもののほか他の所 学に隠しない事務に関すること。	
	(1) 才入及び才出の予算及び決算に 関すること。	
	(2) 債権の管理に関すること。	戸田 敏夫
	(3) 才入の徴収に関すること。	小林 栄作 阪本 簸男
	(4) 支出負担行為に関すること。	拟本 视先
会	(5) 支出事務に関するとと。	
24	(6) 前渡資金に関すること。	
	(7) 物品及び役務の調達に関すると	
15.1	(8) 物品の管理に関すること。	
iii.	(9) 国育財産の管理及び処分に関すること:	
	100 建物及び工作物の営繕に関する こと。	
係	(II) 計算証明に関すること。	
• • •	(12) 共済組合,社会保険その他福利 厚生に関すること。	
	(13) 庁中取締に関すること。	
	the comment of the co	

(4) 前各号に掲げるもののほか、会 計経理に関すること。

-	(1) 農薬登録申請書等の受付に関すること。	橋本	康
25	(2) 登録申請農薬及び集取農薬の検 査結果並びに依頼検定結果の処理 に関すること。		
tini	(3) 農薬検査文書の処理に関すること。		
查	(4) 農薬の集取検査計画に関すること。		
係	(5) 図書,文献,資料等の収集及び 分類整理に関すること。		
{ ·	(6) 前各号に掲げるもののほか、農		

# 化学課

課 長 伊東富士雄 検査管理官 越中俊夫

係	N.	į ;	扬	内	容	1	職員	名
	(1) 有機 対 対 対 対 対 る な る こ こ こ こ こ こ に に に に に に に に に に に に に	除草 び弗	創,¬	シン	山割.	有機硫 デリニ 生に関 :	後	真康 清次 修身
第	(2) <u>農</u> 薬 ること		理的智	と状の	<b>贪查</b>	て関す	渡辺	信
1	(3) 水質 につい と。							
	(4) 農薬 研究に				いての	の調査		
係	の応用	研究	に関す	ると	Ł.	分析へ 		
	(6) 前各 学課の 属しな	所掌	事務で	他の	係の原			
第	(1) 有様 別, 節 に関す	剤及	ひ殺で	線虫	剂. 化学的	くん落 内検査	川原 綾	哲域 絹江
2	(2) 公定 调查研					とめの		
係	(3) 分析 (4) ガス 析への	クロ	マトク	プラフ	法の記	<b>造態分</b>		
第	(1) 有機 硫黄剤 の化学	l. =	ゴチン	剤及	び除り	自存的	山内 恩田	正雄
3	(2) 農業 研究に				いての	の調査	鈴木	啓介
係	(3) ポー の応用					分析へ		

	生物課課長	吉田孝	=	<u> </u>	理官	柏	司	
係		跳	游	内	滔	1	辍了	)名
'昆	分· 検3	型点別・ 型点別・ 型法の 型法の 型は別・	菜害, 同查研究	海性等 で関っ	等の生 すると	i物的 と。	杉本松谷玉木	茂伸
虫	物值 (3) 〔	内検査に 共試動物 と関する	と関する 勿,作物	らてと。				
係	(4) 自 物記 図(	前各号に 果の所性 ラない!	と掲げる 営事務で ド務にじ	るものの で他の何 切する	のほか 系の所 こと:	>, 生 i掌に		
病	成分	没菌剤・ け,効け 贪査法の	力,薬型	等,海轮	生等の	生物	中村桜井	寿
理		设菌剂, 勿的倹3				!剤の	行本	H\$E-J-
係		供試菌, 音に関う			<b>坚保有</b>	及び		
5. 退	職員	の異動	(昭和	37. 1. 1	~41.	3. 31)		
年	月日	氏	名	所原		備		考
38,	11.30	嶋田	恂	総務	選		-	
	10.15	高橋は	ナワ子	生物	栗			
40.	4. 1	森	拡之	生物	课			
	5. 16	堀	IE侃	所長				
	6.15	古山	清	生物	課長		_	
転	ス							
年	月日	氏	名	所属	無	傰		考
37.	4. 16	行本	烽子	生物。	课	横浜	言物[方	变所
	10. 1	月沢	徳蔵	総務	课	振興	3)	
38.	5.16	進蘗	朝容	総務	课	門司相	直物防	疫所
39.	3. 1	阪木	範男	総務	课	山梨	界庁	
	5. 1	伊東江	3士维	化学	果良	農政	罰	
	6. 1	玉木	佳男	生物	果	茶業	式赊場	
	8. 1	戸田	娘夫	総務			直物防	
	12. 1	鈴木	啓介	化学		İ		試験坍
40.		佐野				農政		
	5. 1	田中		総務	课		直物防	
		鈴木		所長	ine emb		支術研	
	6. 16	吉田	孝二	生物	課技	東北	大学農	部
_ 転	出_							
年	月日	氏	名	所属	課	備		若
37.	10. 1	小川	博昭	総務	課	振興	司	
38.	5. 1	佐野	共治	総務	踝	1		農政局
39.	5. 1	岩田	俊一	生物	课	農業	支術研	究所

39. 5.	1	佐藤	六郎	化学課長	東京農工大学
5.	1	久保	博司	化学误	東京農工大学
6.	1	進費	朝春	総務課	是政局
12.	1	高木	ijĝ	総務課 総務課	関東農政局
10. 5.	1	月沢	德式	総務課	農政局
7.	1	金沢	粒	化学课	農業技術研究所

#### 6. 外国出張

昭和37年〜昭和41年度における日本政府の命令および 外国政府機関ならびに国際学会の招へいなどによる外国 出張の概況はつぎの通りである。

○中村広明(生物課): アメリカ合衆国 昭38. 5.25~ 6.5 国際植物組織培養会議 経費: ペンシルバニア 州立大学

○鈴木照麝(所長): オランダ国 昭41.3.10~3.22 第3回国際農業航空会議 経費:日本学術会議

#### 7. 研修出張

○川原哲城(化学課) 昭40.11.29~12.25. ラジオア イソトープ基礎課程受講 経費:農薬検査所

#### 8. 予算:

最近4ヶ年における当所の才入額及び才出予算額はつ ぎのとおりである。

#### A 年度別才入額

	/\	昭和37	昭和38	昭和39	昭和40
区	分	年度	年度	年度	年度
印紙収入		千円 2,663	千円 2,142	千円 3, 429	千円 3,161
農業登	禄手数料	2,657	2, 127,	3, 418	3, 151
農薬依	順 定手致料	6	15	11	10
現金収入		3, 433	3, 198	1, 963	1,322
版権及	特許權 等収入	3, 348	3, 122	1, 871	1, 199
そり	の。他	85	76	92	123

#### B 年度別才出予算額

区	分	昭和37 年度	昭和38 年度	昭和39 年度	昭和40 年度
人当	经 費	千円 15,520	千円 17,984	千円 20,513	千円 23,535
運 営	事務 費	1,007	1, 441	1,703	3, 351
農薬検?	在事業費	6, 546	9, 224	7, 651	9, 396
Ī	H-	23, 649	28, 649	29, 867	36, 282
施	改 費	17, 168	6, 534	5, 253	2,771
不励産	購入費	0	0	20, 000	30,000
合	育	40, 241	35, 183	55, 120	69, 053

9. 施設

A 37年度から40年度までの施設増減の主なものはつぎの通りである。

年	月	竹竹	減理	Ħ	区		分	植	類	数	显	備	考
38.	3	新		舜	建		物	生物検査室	<b>**</b>	482 m²	( 146坪)		
39.	3		//		1	11		危険物保管	庫	19#	( 6//)		
39.	3	新		設	雑	工作	物	冷凍室恒温	恒湿室		式	ı	
39.	3	新		築	建		物	所長宿舎		60#	( 18//)	! :	
39.	8	脳		入	±:		地	圃場		2,644#	( 800//)		
39.	12	新		築	建		物	特殊温室		69 //	( 20//)		
10.	3		//		ì	H		堆肥舎及[]	:具合	48//	( 14//)		
40.	3	ĺ	//			11		車庫		19#	( 5//)	} 	
40.	3	新		武人	雑	工作	物	焼却炉		_	基		
40.	Ť	用	途 廃	止	建		物	宿舎(寮)		167#	(50坪)		
40.	8	F/A		入	<u>.</u>		地	面均		3, 305 //	(1,000//)		
41.	2	新		築	建		物	宿舎		145//	( 4411)	(建	势)
41.	3		//		1	11		農薬保管庫		40 //	( 12#)		
41.	3	新		∴n. ñZ	I	作	物	面場給水施	設	<u> </u>	式		

# B 施設の現状

(1) 土 地

FZ	分	所	存	Hb	敷	地	伽書
123	73	וכו	12.	) (E	m²	坪	MIT
庁舎	敷地	小平市	鈴木町	2-772	12, 836. 35	3, 883	
宿舎	败地		11		1, 451. 23	439	
ii d	† 				14, 287. 78	4, 332	•

# (2) 樹木

庁舎敷地内本数 108本

宿舎敷地内本数

47本

# 10. 購入した重要物品

購入年月日	00	名	摘	要	価	格	使用課名
37. 10. 25	高温分溜装置	111111111111111111111111111111111111111			75	0,000	化学課
38. 5. 29	自記分光光度計		日立EPS-2U	J型	2,50	0,000	"
38. 11. 21	ガスクロマトグラ	5フ	島津GC-2B型	뒏	56	0,000	"
39. 3. 17	炎光光度計				24	5,000	"
39. 9. 25	ガスクロマトグラ	ラフ	ウイルキンス社	製	96	9,000	"
39. 11. 24	昆虫飼育装置				21	7,000	生物課
40. 1. 18	高圧減菌器		勝倉Kbe-1型		35	0,000	"
40. 2. 5	照明付ワールブル	<b>グ氏検圧装置</b>			22	0,000	"
40. 7. 19	X線回折装置		理学電機 Geige	rflex D-1型	2,60	0,000	化学課
40. 8. 31	ミニクロポンプ作	連続溶出装置			8	3,000	生物课

# (3) 建 物

区分	块数	延面積	備	考
1 務所建	5	nt 1, 365. 27	内 1 棟用途廃止 含む	
集屋 建	11	314. 32		
3 邱建	1	16, 52		
<b>公務</b> 負宿舎	6	394. 99	戸数11の内 2 戸 予定分含む	用途廃止
āt	23	1, 696. 11		
1				

#### Ⅱ 検査業務

#### 1. 登録状況

とおりである。

(1) 登録件数

登録の詳細は農業要覧(日本植物防疫協会発行)にきれているので重複をさけた。

		31年度	32年度	33年度	34年度	35年度	36年度	37年度	38年度	39年度	40年度
登	登録件数	件 527	件 518	件 420	件 330	件 371	件 -145	(4 <sup>)</sup> 612	(‡ 355	(4 772	件 615
録	再 登 録 件 数 (再登録率)	282 (62, 4%)	432 (68. 5%)	414 (62, 7%)	506 (62, 5%)	671 (70. 5%)	642 (77. 0%)	672 (80. 4%)	364 (82, 9%)	905 (86. 1%)	1,047
状	計	809	950	834	836	1,042	1,087	1,284	1,219	1,677	1,662
況	有効登録件数	2, 100	2, 421	2, 953	2, 620	2, 712	2, 903	3, 413	3, 590	4, 180	4, 558

(2) 37年 (37.1~37.12) の農薬の登録状況はつぎの 通りである。

新たに登録したものは653件,再登録は691件であり、 12月末における有効登録件数は3,340件で,前年同期に 比し455件増加している。

37年に登録された新農薬は18種である。殺虫剤では土 壌害虫を対象としたVC粉剤、殺菌剤では土壌殺菌剤の ソイル乳剤、稲のイモチ病防除に使用するプラストサイ シンSと有機水銀との混合剤など。殺だに剤として、ミ ルベックス水和剤、ミカジン水和剤。除 草剤はATA (アミノトリアゾール)、プリマージなどが登録された。 また、農薬肥料としては、PCPへプタクロル、アルド リンなどの農薬と複合肥料の混合製剤4種が登録された。 (3) 38年(38.1~38.12)の農薬の登録状況はつぎの

新たに登録したものは,431件,再登録811件であり, 12月末における有効登録件数は,3,598 件で前年同期に 比較し 258 件増加している。

38年に登録された新農薬は25種であるが、殺虫剤では、水稲、果樹、そ菜などの広範な害虫を対象とした低毒性有機りん剤としてPAP剤および同傾向のバミドチオン乳剤、また、みかんのカイガラムシ、ハダニ類の防除を目的としたPMP水和剤などがある。殺菌剤では、稲のイモチ病、モンガン病を対象としたPCPバリウム殺菌剤、有機のひ素製剤が主なるものである。除草剤では、水田用除草剤として、MCPCA、DBN、NIPの各種除草剤および畑作用として DNBPA、シクワット、プロメトリン、キサントゲン酸塩除草剤などが登録され、更に38年5月農薬取締法の一部改正に伴なって新たに農薬として定義された植物成長調整剤2種が登録された。

今年の登録農薬の傾向としては稲作病害虫の同時防除 を目的とした各種成分の混合製剤が目立ち、また、ニカ メイチウを対象とした水面施用BHC粒剤が各社から多 数登録された。このほか稲作用を中心とした各種の除草 剤の台頭が著しく、農薬肥料もPCP複合肥料など著し く件数増加が見られた。

(4) 39年 (39.1~39.12) における農薬の登録状況は つぎのとおりである。

39年中に新規に登録された農薬は、742件、再登録は874件、39年12月末における有効登録件数は4,202件に選した。また、この期間に登場した新農薬は、36種類(数虫剤15桶、殺菌剤14種、除草剤6種忌避剤1種)である。近年、国産農薬を始めとする農薬の研究開発は、ますます活発である。当年の登録農薬は、低海性の農薬、とくに土壌施用有機りん殺虫剤、殺虫剤、殺菌剤の粒剤化されたものなどが目新らしい。このほか、同時防除を対象とした殺虫殺菌剤や殺虫除草剤等多数の混合製剤や1~2の低魚毒性除草剤も登録されている。また、林業用の殺菌剤や除草剤の登録も多い。

(5) 40年 (40.1~40.12) における農薬の登録状況は 以下のとおりである。

本年新たに登録された農業は、619 件、再登録のものは、1,008 件で、12月末現在における有効登録件数は、4,485件となり、前年同期(4,202)に比較し、283 件の増加がみられた。

てのうち、新規化合物製剤は、36種類で、殺虫剤8、 殺菌剤12、除草剤14、植物成長調整剤2である。これら の新視製剤および新らしい製剤形態の農薬を中心とした 登録概況は次のとおりである。

設虫剤では、果樹、そ菜害虫を防除対象とした製剤が 主体をなし、稲作害虫を対象としたカーバメート系化合 物と有機塩素系、有機りん系化合物の混合剤などの登録 が目立っている。

殺菌剤では、新規化合物の多くが国内開発により登録 したものであることが注目される。特に稲イモチ病防除 剤として抗性物質、有機塩素系および有機燐系化合物或 は、稲の白葉枯病及びそ菜の各種病害防除に使用するカ ーバメート系化合物など。また、稲の白葉枯病のみを対 **急とした混合製剤もみられる。** 

設血教協剤では、稲作用として病害虫の同時防除用製剤が中心で、有機塩素系、有機りん系、カーバメート系 殺虫剤と有機び素、抗性物質などの殺菌剤との各種混合 剤が昨年に引続き登録された。

除草剤では、畑作用を中心とした新規物質の登録が多

いほか、作用性の異なる化合物による混合製剤化の傾向 もみられる。また、林野関係においても除草剤の開発利 用が活発化していることが登録面からうかがえる。

その他は植物成長調整剤の新規化合物の登録がみられる以外,従来とあまり変った面はみられない。

#### 2. 廖蓼取締状況

	区 分	31年度	32年度	33年度	34年度	35年度	36年度	37年度	38年度	39年度	40年度
檢	登録検査件数	535	528	-138	332 <sup>l</sup>	372	445	612	355	772	615
查	再登録檢查件複	282	432	414	506	671	642	672	364	905	1,047
	投取検査件数	206	134	253	255	144	223	253	300	432	619
状	依頼檢查件数	130	98	9.1	93	87	39	27	42	8	21
況	ā†	1, 153	1, 192	1, 199	1,186	1, 274	1, 349	1, 564	1,061	2, 117	2, 302

(2)	技取檢	٠,
	1 3 3 3 5 5 5 7	1:1

(1) 検査件数

X	分	37年度	38年度	39年度	40年度
不	查 件 数 合格件数 合格 率	253(‡- 73 28. 8%	300(4: 62 20. 6%	432件 34 7.8%	619(‡ 13 2.1%
違反件数	無 登 録 品質不良 表示不正 內容是不正	0(4: 70 3 0	04+ 51 -4 7	0件 18 16 0	0件 13 4 0
処分件数	回収又は 販売禁止 論示又は注 意	0 73	0 62	0	0 13

(3) 37年における農薬の検査取締状況は次の通りである。

集取検査を行なった検査件数253件のうち、不合格のものは73件(29.0%)であり、その大部分は、TUZ粉剤、有機小素粉剤、有機水銀ご素粉剤に含育されるひ素の経時変化により、登録の表示成分と一致しないものである。これについては、分析方法の改良に伴なって生じた問題で、新製剤への転換及び品質安定化について検討がなされている。他は経時変化に起因する製造仕込量の不足によって、成分含有量の欠減を生じたもの及び製造年月の下明確なものである。

なお、集取した農業のうち、246 件について内容量を 検査した結果31件が表示内容量と一致しないものがあっ た。

なお、農薬検査所において農薬の検定依頼を受けたものは、一般から12件、官庁から15件であった。

(4) 38年における農業の検査取締状況は次のとおりで

ある。

集取農業のうち、検査を行なった300件のなかで不合格のものは62件であり、これらは分析方法の改良に伴なうもの及び製造年月表示の不明確なものが多数を占めているが、これについては、分析方法の早急な確立に努めるとともに、品質の管理および安定化について当該農業の製造業者の指導を行なっている。その他登録の表示成分と一致したいものについても、製造時の原料仕込等、その管理技術の検討と指導を実施している。また、集取した農薬のうち、188件の粉剤及び水和剤について内容量を検査した結果7件が表示内容量と一致しないものがあった。

なお、登録の表示以外の成分の混入による意書の発生 および、未登録農業の販売等の3件について取締を実施 し、何れも未使用分については全品を回収させ、これを 確認するとともに厳重に警告を与えた。

なお、農薬検査所において農薬の検定依頼を受けたものは、一般から20件、官庁から18件であった。

(5) 39年における農薬の検査取締状況は次のとおりである。農業の集取検査件数は413件で、このうち、有効成分などについて化学検査を実施した結果、成分量の欠減による不合格件数は18件であった。

生物検査についての結果は不合格のものはなく、製品 ラベルの表示検査については、不適正なため指導を必要 とするものが、16件あった。総体的に検査件数に対する 不合格率は逓減しているが、不合格になったもののなか で、有効成分の欠減した農業は、経時的な品質の変化に 起因するものが多く、これら農薬については、品質の安 定化に関する製剤技術、製造管理並びに分析技術などに ついて当該農薬の製造業者に事情を聴取し、注意すると ともにその指導を実施している。

製品ラベルにつき適正を欠く表示の農業については、 当該業者に対し、適正な表示を励行するよう注意を換起 し、指導を行なった。

なお、農業検査所において、農業の検定依頼を受けた ものは14件であった。

(6) 40年における農薬の検査取締状況は次のとおりで ある。今年における集取検査の対象農薬としては,経時 的な品質変化を起こすおそれのあるもの、大量に製造販 売が行なわれるもの、最近新しく登録された新規化合物 製剤および新剤型の農薬などを主体に集取検査を実施し た。集取検査総件数は、619件で、このうち、有効成分 などについての化学検査の結果は、有効成分の欠減によ る不合格件数は13件であった。その主なる薬は、ジメト エート, EPN, パラチオン, アルドリン, 硫酸ニコチン などの殺虫剤およびアンバム、ジネブ、有機水銀などの 殺菌剤である。セロサイジン, ブラストサイジンなどの 抗生物質剤についての生物検査では不合格のものはなか った。総体的に不合格件数は少なくなっている。不合格 -品の内容は,昨年と同様に経時的な品質の変化に起因す るものが殆んどである。これら当該農薬の製造業者につ いては、製剤技術、製造および品質管理などについて事 情を聴取するとともに、品質安定化に関する技術的検討 を加え、厳重な注意とともに指導を実施している。 製品 のラベルについて不適正な表示を行なっている登閣の製 造業者についても適正な表示を励行するよう注意を換起 し、指導を行なっている。なお、農業検査所において農 薬の検定依頼を受けたものは25件であった。

#### 3. 農薬公定検査法

農業公定検査法は、つぎの通り告示されている。これらの検査法は、農林省農政局植物防疫課、あるいは、農 林省農業検査所において、閲覧に供することになっている。なお、この度、従来制定された、公定検査法に解説をつけ、参考資料を加えてとりまとめた「農業公定検査 法注解」(前江堂)が発行されたので、検査法の詳細は重複をさけた。

告 示 農 林 省 年 月 日 告示番号 10 祓 シクロヘキシミド剤 37. 7.17 879 魚類に対する毒性試 38. 5. 1 農薬生産技術13 化 学 詞 節 1 維單研究 553 験法 NAC剤 38. 9 1259 農薬生産技術 9 PAT剤 農菜生産技術10 11 チウラム水和剤 " PCP剂(改正) 農薬生産技術11 クロルピクリン剤 " 11 農業生産技術13 (改正) アルドリン剤 39, 10, 1109 ジメトエート乳剤 農薬生産技術11 DDVP乳剤 農業生産技術15 クロルベンジレート 11 乳剤(改正) D-D剤(改正) " PCNB剤 農素生産技術13 MEP剤 11 農業生産技術11 MPP剤 40.11. 1171

#### 4. 事業量と定員の推移(指数は昭和24年を100とする)

	農業生	産 額	有効登録件数		農業有効成分類		検 査 (	牛 独	農薬検査所
	金 額	指数	件 数	指数	有効成分数	指数	件数	指数	定 負
31	14, 301	574	2, 100	262	121	367	1, 153	199	29
32	17, 371	696	2, 421	302	131	397	1, 192	206	30
33	18, 148	727	2, 593	323	143	433	1,199	207	30
34	19, 867	795	2, 620	327	154	464	1,186	205	30
35	24, 741	980	2, 712	337	169	512	1,274	220	30
36	30, 153	1190	2,925	369	186	564	1, 349	233	31
37	33, 811	1334	3, 413	425	201	609	1,564	270	31
38	39, 389	1555	3, 590	447	238	271	1,061	183	31
39	47, 452	1873	4, 180	521	294	871	2, 117	365	31
40	50, 229	1982	4,558	527	326	987	2, 302	392	31

CMP剤

# ■ 調査・研究活動

(昭和38年1月1日~昭和41年12月31日)

本期間における所員の調査・研究活動は、本報告に集録した順著のほか、細分して掲げるとつぎの通りである。

細分はつぎのようにおとなった。

- (1) 若書
- (2) 学会誌等への寄稿原著
- (3) 研究会等への寄稿原著
- (4) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説および解説
- (5) その他の刊行物所載の報告・資料
- (6) 学会報告
- (7) 各種研究会・研修会における請演および講義 本報告以外の各種刊行物に発表したもの(細分の(2)~ (5)) は原則として本報告に和英両文で抄録を掲載した
- が、それにもれたもののみをここにあげた。 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

- ○金沢純: 育書性有機化合物試験法 術生試験法注解 (金原出版) 1107p. 319~346 (1965)
- 〇古山清・菅原寛夫\*(編): 農菜の生物検定法(南江堂)304 P. (1965)
- ○古山清: 殺菌剤の生物検定法: 農業の生物検定法(南 江堂) 304 p. 1~44 (1965)
- ○岩田俊一・杉本湿: 設血剤の生物検定法: 農業の生物 検定法(南江堂) 304 p. 85~167 (1965)
- ○橋本康:魚毒検定法:農薬の生物検定法(南江堂) 304p. 235~252 (1965)
- ○橋本康: 菜害検定法 農薬の生物検定法(南江堂) 301p. 253~271 (1965)

#### (2) 学会誌等への寄稿原著

- ○後藤真康:紫外線吸光光度法によるセロサイジンの定量 分析化学15:1344~1350 (1966)
- ○金沢純:ガスクロマトグラフィーによる塩素化フェノール類の分離とペンタクロルフエノールの定量(英文) Agr. Biol, Chem. 27:153~158 (1963)
- ○金沢純:ガスクロマトグラフィーによるくん蒸剤中の クロルピクリンの定量(英文) Agr. Biol. Chem. 27 :159~161 (1963)
- ○金沢純:ガスクロマトグラフィーによる粉剤中のアル ドリンの定量(英文)Agr. Biol. Chem. 27:323~ 325 (1963)

- ○金沢純・佐藤六郎:ガスクロマトグラフィーによる粉 剤中のディルドリンの定量・日本農芸化学会誌 37: 306~308 (1963)
- ○金沢純・佐藤六郎:ガスクロマトグラフィーによる乳剤中のクロルベンジレートの定量 日本農芸化学会誌 37:367~369 (1963)
- ○金沢純・佐藁六郎:ガスクロマトグラフィーによる粉 剤中のペンタクロルニトロベンゼンの定量 分析化学 12:758~760 (1963)
- ○金沢純・恩田恭子・佐藤六郎:ガスクロマトグラフィーによるヘキサクロルシクロヘキサン原体の迅速分析 分析化学 12:761~762 (1963)
- ○金沢純・佐藤六郎: ガスクロマトグラフィーによる硫酸ニコチン中のニコチンの定量 分析 化学 13:356~357 (1964)
- ○金沢純・佐藤六郎: ガスクロマトグラフィーによる殺 線由剤D-D中の 1,2-ジクロルプロパン,シスおよびト ランス1,3-ジクロルプロペンの定量 分析化学 13: 358~359 (1964)
- ○金沢純・川原哲域:ガスクロマトグラフィーによる乳 剤中のDDVPの定量 分析化学 13:1269~1271 (1964)
- ○金沢純・久保博司\*・佐藤六郎\*:有機リン殺虫剤のガ スクロマトグラフィー(英文) Agr. Biol. Chem.29:56~61 (1965)
- ○金沢純:ガスクロマトグラフィーによる水和剤中のダイアジノンの定量 分析化学 14:20 (1965)
- ○金沢純:有機除草剤のガスクロマトグラフィー 分析 化学 14:481~483 (1965)
- ○金沢純:除草剤2,6-ジクロルベンゾニトリルのガスクロマトグラフィーによる定量 分析化学 14:720~723 (1965)
- OSUGIMOTO, A., A. AZIM and N. HATAI:

  Relation between the wetting power and volumeof spray liquids and their effects of killing rice
  stem borer larvae. II. Effects of BHC emulsions.

  農業技術研究所報告 C 18: 205~242 (1965)
- ○杉本湿: BHC乳剤の溶剤のちがいがニカメイチュウ 殺虫効力および残効性に及ぼす影響 農業技術研究所 報告 C 18:243~248 (1965)
- ○杉本湿:鉢試験におけるBHC乳剤のニカメイチュウ 殺虫効果の時間的経過および幼虫の脱出について 農 業技術研究所報告 18:249~255 (1965)

#### (3) 研究会等への寄稿原著

- ○橋本康:作物の繁茂度による薬害の評価 関東東山病 害虫研究会年報 12:112~113 (1965)
- ○桜井野・橋本康・行本峰子:有機水銀剤の菜害に関する考察 第2報 薬害症状について 関東東山病害虫研究会年報 11:57 (1964)
- ○行本峰子・橋本康・桜井等: 有機水銀剤の素害に関する考察 第1報 簡易検定法について 関東東山病客 由研究会年報 11:56 (1964)
- ○行本峰子・橋本庭: 農業に特異的な感受性を持つ植物 の検索 I 葉を用いる方法 関東東山病害虫研究会 年報 13:83 (1966)

#### (4) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説および解説

- ○堀正侃:病害虫防除における土壌施薬の意義 植物防 疫 17:125~126 (1963)
- ()鈴木照磨: 豊素検査取締上の諸問題 植物防疫 20: 499~501 (1966)
- ○鈴木照麿: **農**紫概説 **食品衛生研究** 16:1055~1077
- ○佐藤六郎\*・後葉真康・金沢純: 農業分析 分析化学 13:193 R~202 R (1964)
- C佐藤六郎・橋本康:作物体中の農薬の微量分析 植物 防疫 19:206~210 (1965)
- ○後藤真康:シンポジウム ,農薬と水産業\* 「農薬の化学的酸量定量法」日本水産学会誌 31:701~702 (1965)
- ○後際真康:総説「農薬の機器分析」 分析化学 15: 1394~1405(1966)
- ○橋本康:農菜の楽害 植物防疫 18:319~324(1964)
- ○古山清: 曖地水田用新除草剤について 植物防疫 17:169~172 (1963)
- ○古山常: PCNB剤の適用病害と使用法 植物防疫 18:11~14(1964)
- ○吉田孝二:水銀剤にかわるこれからの農薬使用 農業 技術研究 20:14~17(1966)
- ○吉田孝二: 農業の登録について 林 業と薬 剤(18): 11~13(1966)
- ○吉田孝二: 農業の毒性と安全使用 農業共済の病害虫 防除 (5): 37~56 (1966)
- ○吉田孝二: 農菜の魚に対する毒性 今月の農菜 11(1) :52~55 (1967)
- ○桜井寿:作物の白渋病について 今月の農薬 **9**(3): 49~51 (1965)

#### (5) その他の刊行物所載の報告・資料

○金沢純・佐藤六郎\*: 米粒中の残留水銀の定量 散布

- 水銀剤の作物体における動態と残留(日本植物防疫協会)34P.17~28(1965)
- ○金沢純:果実中の残留水緑量 版布水銀剤の作物体に おける動態と残留(日本植物防疫協会)34 P. 29~34 (1965)
- ○杉本温・橋本康:ウンカ・ヨコバイ類の殺虫剤抵抗性 検定法の検討 殺虫剤抵抗性 害虫に関する試験成績 (日本植物防疫協会) 120 P. 96~110 (1965)
- ○橋本康:コナマダラメイガの有機燐剤抵抗性の発達に 関する実験的研究 (I) 殺虫剤抵抗性害虫に関する 試験成績(日本植物防疫協会) 145 p. 135~145 (1963)
- ○橋本康:ヒメドビウンカの標準試験法について 殺虫 剤抵抗性害虫に関する試験成績(日本植物防疫協会) 115 P. 48~52 (1964)
- ○橋本康:コナマグラメイガの有機資剤抵抗性の発達に 関する実験的研究 (Ⅱ) 殺虫剤抵抗性害虫に関する 試験成績(日本植物防疫協会) 115 p. 113~115 (1964)
- ○橋本康:農業の水棲動物に対する毒性一覧表(1) 農業生産技術 8:59~64(1963)
- ○橋本康:農業の水棲動物に対する毒性一覧表(2) 農薬生産技術 10:49~53 (1964)
- ○中村広明:植物組織培養法の技術的な問題点 植物組 織培養法による分化の研究(文部省総合科学研究班) 38 P. 1~6 (1965)
- ○桜井寿・矢野勇夫\*: 馬錦しょに寄生するアブラムシ に関する調査報告 馬鈴喜原々種農場調査研究報告 (5)28p. (1966)

#### (6)学会報告

#### 日本応用動物昆虫学会

第25回例会(昭38.2)

○杉本湿:土壌および水中に施用した γ-BHC のイネへ の移行とニカメイチュウ殺虫効果

昭和38年度大会(昭38.4)

○杉本湿:土壌および水中に施用した γ-BHC のイネへ の移行量とニカメイチュウ致死率との関係

昭和39年度大会(昭39.4)

- ○杉本湿:米に含まれた γ-BHC の生物的定量
- ○松本茂伸:ニセナミハダニにおける蒸剤感受性の季節 的変動について
- ○橋本康・深見順一\*・宍戸孝\*:コナマグラメイガの茶 剤抵抗性について Ⅱ メチルパラチオン抵抗性の発 違および交配実験

- ○橋本康・深見順一\*・宍戸孝\*・川森郁郎\*: コナマダ ラメイガの崇剤抵抗性について W メチルパラチオ ン抵抗性発達および感受性系統の生理的相違
- 第33回例会(昭40.2)
- ○玉木佳男:ツノロウムシの排泄と虫体被役物について 昭和40年度大会(昭40.3~4)
- ○杉本湿:水田面施用した γ-BHC のイネわらおよび米における残留量
- ○松谷茂伸: 液種没ダニ剤のニセナミハダニ幼虫に対す る作用件
- 昭和41年度大会(昭41.3)
- ○玉木住男:簡易人工飼料によるコカクモンハマキの大 最累代飼育

#### 日本植物病理学会

昭和38年度大会(昭38.3~4)

- ○桜井寿・中村広明:いもち病菌のブラストサイジンS に対する耐性について 第2報 ブラストサイジンS 耐性菌の病原性について
- 昭和39年度大会(昭39.4)
- ○堀正侃:作物病害防除剤の現状と問題点(会長講演)
- ○中村広明:アブラナ科べと病菌の寄生性について
- 昭和39年度秋季関東部会(昭39.11)
- ○森拡之: 没菌剤の病害防除機構に関する研究 1 役 菌剤の植物葉上での変化
- ○桜井寿: テンサイ 褐斑病菌の胞子形成培地について 昭和40年度大会(昭40.4)
- ○行本峰子・森拡之:抗ウイルス性物質の効力判定法の 検討
- ○古山清・森拡之・浅川勝\*・高木幸太郎\*・堀正侃:ブラストサイジンSの定量法 第1報 生物検定法
- ○後藤真康・伊東宮士雄・堀正侃:ブラストサイジンS の定量法 第2報 イオン交換クロマトグラフィーに よるブラストサイジンSの分析
- 昭和40年度秋季関東部会(昭40.11)
- ○接井寿;植物病原菌に対する殺菌剤の胞子形成阻害作用について 第1報 てん菜褐斑病菌に対する胞子形

成阻害について

昭和41年度大会(昭41.4)

- ○行本峰子:虫媒伝染性ウイルスに対する農業の影響 I 供試ウイルスとそのアプラムシ伝報性について
- ○中村広明:いもち病防除薬剤の効力検定法について 日本植物学会

#### ₩00 =1 ± 4 (##90 ±0

第29回大会(昭39.10)

- ○中村広明: Peronospora parasitica (PERS.) FRIES の寄生性とアブラナ科植物の genome について 第30回大会 (昭40.10)
- ○中村広明:培養クラウン・ゴールのアミノ酸について(7)各種研究会・研修会における講演および講義
- ○怕司・鈴木啓介・恩田恭子・伊東富士雄:乾式時間クロマトグラフィーによるエンドリン製剤の定量 第7回農素研究会(昭40.9)
- ○柏司・恩田基子・伊東富士雄:乾式薄配クロマトグラフィーによる植物化学調節剤の分析 植物化学調節研究会(昭41.4)
- ○後藤真康・伊東富士雄: CPCBS・DCPM 剤のガスクロマトグラフィーによる定量 第8回農薬研究会 (昭41.8)
- ○後藤真康: 残留分析における clean up 操作 新農薬 開発セミナー・農薬毒性学コース (昭41.)
- ○俣野修身・伊東富士雄: X線回折によるトリアジン剤 の分析 第8回農業研究会(昭41.8)
- ○吉田孝二:ポリオキシンの分析法の問題点 ポリオキシンに関するシンポジウム(昭41.11)
- ○吉田孝二:稲作用新農業の性質と使用方法 全国農業 共済協会研修会(昭41.5)
- ○中村広明:組織培養と植物病理学 東大教養学部生物 学教室セミナー(昭39.10)
- ○玉木佳男:ツノロウムシの脂質代謝 日本応用動物昆虫学会昆虫生理談話会(昭41.3)
- ○金沢純\*・玉木佳男:ガスクロマトグラフィー 農業 技術研究所クロマトグラフィー研修会(昭41.11, 昭 42.1)

# 有機水銀剤中の有機水銀化合物の定量法

# 第2報 PMC 粉剤中の PMC の定量

# 越中俊夫

前報<sup>1)</sup> において著書らは PMA粉剤中の PMAについて報告したが(薬検第2法と称する), そののち佐藤<sup>2)</sup> らはヨウ化フエニル水銀(PMIと略称)を主成分とする粉剤中の PMIをテトラヒドロフランを用いて 抽出し,以下薬検第1法<sup>2)</sup> と第2法<sup>1)</sup> の特長を併用する方法を発表し、塩化フエニル水銀(PMCと略称)にも応用した。

著者らはPMCを酢酸メタノール混液の代りに酢酸ーテトラヒドロフラン混液により抽出し、クロロホルム層への無機水銀の混入防止に塩化ナトリウムの添加を行なう方法を検討し、満足すべき結果を得たので報告する。

#### 定量方法

#### 1. 試薬

PMC標準溶液: 純PMC 0.1g を 500ml のメスフラスコに正確にはかりとり、テトラヒドロフラン (TF と略称) を加えて溶解させ定容とする。 この溶液 10ml を 200ml のメスフラスコにとり、これに塩化ナトリウム 10g および氷酢酸 10ml を加え、水を加えて定容とする。

塩化ナトリウム含有酢酸一TF混液: TF10ml, 氷 酢酸 10ml および塩化ナトリウム10gを200ml のメスフ ラスコにとり, 水を加えて定谷とする。

#### 2. 検量線の作り方

PMC標準溶液 0,2,4,6,8,10ml をメスピペットを用いて第 1 の分液洞斗(容量 100ml)に別々にとり、塩化ナトリウム含有酢酸一T F湿液を用いて全容を 10ml にする。これにクロロホルム 10ml を正確に加え、以下率検第 2 法に準じて操作する。

#### 3. 分析操作

PMC約 1 mg を含む試料を三角フラスコ (容量 200 ml) に正確にはかりとり、 TF10ml を加えて うるおし、つぎに水酢酸 10ml および水 80ml を加えてよく振

りまぜ、遠流冷却器をつけ煮沸湯浴上で30分間加熱抽出する。これをあらかじめ塩化ナトリウム10gの入っている200mlのメスフラスコに沪遇し、沪紙上の残渣を60~70°Cの温水で十分洗浄し、冷却後水で定容とする。この抽出液10mlを分液漏斗(容量100ml)に取り、クロロホルム 10ml を正確に加え、以下薬検第2法に準じて操作し、PMCの検量線よりPMCの量を求め、試料中のPMCの百分率を算出する。

#### 実験と考察

PMCは水に難溶性であるため、(MILLER®)らによれ ば室温で1mlの溶解度はPMA 4.3mg に対し、PMC は24µg)、 PMAのように 100mg~200mg/l の水溶液 を調製することが困難であり、またメタノール溶液を調 製する場合も完全に溶解するまでに長時間を要した。そ のため薬検第2法におけるPMAの代りにPMCの検量 線を作成することは困難であるが、PMC 0.2~0.6%を 含有する粉剤を製造し、抽出法その他を薬検第2法に準 じて操作し、PMAの検量線よりPMA相当値を求め、 これに係数 0.930 (= PMC の分子量 313.17/PMA の 分子量336,76) を乗じてPMCに換算した場合95%以上 の回収率が得られた。しかしての場合回収率の低いのは 抽出法の不完全のためか、係数に問題があるか判明しな い。一方PMCはTFに良く溶解するので、これは用い てPMCの検量線を作成することが容易であるので、T F使用の場合の定量条件を検討した。

#### 1. TFのジチゾンに対する影響

TFはクロロホルムおよび水の両方に溶解するので、クロロホルム層に混入したTFがジチゾンに及ぼす影響を調べる必要がある。このため、分液隔斗に TF1ml または PMC-T 下溶液 1ml (PMC=60 $\mu$ g) を入れ、TF を 0 $\sim$ 5ml 追加し、これに 9 %塩化ナトリウム含有 3 N塩酸または10%塩化ナトリウム含有10%酢酸を 5  $\sim$ 

10ml 加えて全容約 11ml とした。これにクロロホルム 10ml を加え以下素検第2法に準じて操作を行なったが TFの添加量の増加につれて、ジチゾンおよびフェニル 水銀ジチゾン塩の吸光度が低下した。これにより使用するTFの量は一定量でしかもできるだけ少量の方が望ましい。(第1表)

第1表 ジチゾンに対するTFの影響 Table 1. Effect of tetrahydrofran (TF)

S	ample	Abs	Index	
TF	1ml+A	10ml	0.297	100.0
#	2ml+#	9ml	0. 257	86.5
#	3ml+#	8ml	0.245	82.5
//	4ml+#	7ml	0. 243	81.8
//	5ml+#	6ml	0.242	81.5
#	6ml+#	5mI	0. 230	77.4
TF	1ml+B	10ml	0.310	100.0
//	2ml+#	9mI	0. 296	95.5
//	3ml+//	8ml	0. 277	89.4
//	4ml+#	7ml	0. 263	84.4

A: 3N HCI containing 9% NaCl

B: 10% acetic acid containing 10% NaCl

# 2. TF存在のときのPMCと無機水銀の分離について

TFは塩化第二水銀などの無機水銀を非常によく溶解するので、PMCをクロロホルム間に転落する場合、これらの無機水銀の存在するときは、その一部分がクロロホルム間に混入する。これを防止する目的で、各種の無機水銀のTF溶液 1ml を分液調斗に取り、下記の試塞10ml およびクロロホルム 10ml を加え、

以下築検第2法に準じて操作した。

- A 水
- B 塩化ナトリウム飽和溶液
- C 3N 塩酸
- D 18%塩化ナトリウム含有1.5N塩酸
- E 9%塩化ナトリウム含有3N塩酸
- F 10%塩化ナトリウム含育10%酢酸

この結果いづれの場合もヨウ化第二水銀を除去することができなかったが、C、D、E、Fはその他の無機水銀を分離することができた。(第2表)PMCはヨウ化第二水銀が混在するときは一部分はPMIになる可能性があるので、PMIとヨウ化第二水銀の分離定量のときに検討することとし、以後の実験は無機水銀としては塩化第

第2表 無機水銀のクロロホルム眉への混入と その防止

Table 2. Contamination of several inorganic mercury into CHCl<sub>3</sub> layer and its prevention

Inorg. Hg			Absorb	ance		
added	A	В	С	D	Е	F
HgBr <sub>2</sub> 200 µg (asHg)	0. 530	0	0.003	0.001	0.001	0.001
HgCl <sub>2</sub> 240(#)	0.530	0.001	0	0.001	0.001	0.001
Hgl <sub>2</sub> 192(#)	0.550	0.535	0.164	0.031	0.091	0.575
Hg acetate 208(#)	0.208	0.025	0	0.005	0.001	0.005
HgO 206 (11)	0.002	0.001	0.010	0.001	0	0.003
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 200(#)	0.079	0	0.008	0	0.002	0.001

A: Water

B: satd, NaCl solution

C: 3N HCI

D: 1.5N HCI containing 18% NaCl

E: 3N HCl containing 9% NaCl

F: 10% aceticacid containing 10% NaCl

二水線および酢酸第二水銀を使用した。またフェニ水銀は酢酸酸性の方が安定であるので、無機水銀との分離は Fについて検討した。分液漏斗にPMCおよび無機水銀 の混合TF溶液 1 ml およびF 10ml を加え、クロロホルム 10ml を正確に加え、以下薬検第2法に準じて操作した結果、無機水銀との分離は完全で、PMCの回収率は 100 %前後であった。(第3表)

第3表 PMCと無機水銀の分離について Table 3. Separation of phenylmercuric chloride (PMC) from inorganic mercury

Inorg	. Hg ad	ded	PMC found	Recovery
HgCl <sub>2</sub>	40με	(as Hg)	60.0µg	100
11	80	(")	60.4	100.7
11	160	(#)	59.8	99.7
Hg acet	ate 40	(#)	60.4	100.7
//	80	(#)	60.2	100.3

PMC taken; 60.0µg

またTFおよび酢酸の濃度を前記の半分とし、さらに塩化ナトリウムの添加量を変えて無機水銀との分離を検討するため、200mlのメスフラスコにPMCおよび無機水銀の混合TF溶液 10ml, 水酢酸 10ml, 塩化ナトリウム  $0\sim10$ gをつぎつぎに加え、水で定容にし、これより 10ml を分液調斗に分取し、クロロホルム10ml を加え、以下同様の操作をした。この結果、5%の塩化ナトリウ

ムで完全に無機水銀との分離ができたので、これを製剤 の分析に応用した。(第4表)

# 第4表 塩化ナトリウムの添加量と無機水銀の 分離について

Table 4. Relationship between concentration of NaCl and separation of PMC from inorganic mercury

Inorg.	Hg			PM	C found		
adde	đ	5%	NaC1	2.3	5%NaCl	0%	NaCl
HgCl <sub>2</sub>	50με	(as Hg)	50.0	μg	52. 3μg	79.	7μg
11	25	(")	50.0	}	50.4	60.	2
Hg aceta	ite 50	(")	50. 4	Ļ	50.4	60.	5
//	25	(#)	<b>50.</b> 4		51.5	57.	2

PMC taken; 50,0µg

#### 3. 製剤について

TFを用いて直接PMC粉剤よりPMCを抽出する場合、最終的にPMC一TF溶液 1ml 中にPMC約50 μg の濃度になることが望ましいので、できるだけ少量のTFで大量の試料を抽出する方法を検討したが、残造の洗浄不充分などで回収率が良くなかった。一方予備試験で酢酸メタノール混液で抽出した場合95%以上の回収率で定量できることが判明しているので、メタノールの代りにこれより溶解度の大きいTFを用いて、酢酸一TF混液で抽出する方法を検討した。

まず増量剤の影響を調べるために、増量剤約0.5g を 三角フラスコに取り、PMC-TF溶液 10ml を加え、 氷酢酸10ml および水80ml を加え、以下PMCの定量法 と同様の操作を行なったが、増量剤の影響は見られず、 PMCは100% 前後で回収された。

つぎに撥水剤としてステアリン酸マグネシウムまたは カルシウム1%を添加した場合、およびボルドウ原体の 影響を調達したが、いづれもその影響は認められなかった。

以上の結果,酢酸一丁F混液で抽出する方法でPMC の定量が可能となったので、PMC含有量既知のPMC 粉剤 および領水銀剤を調製し、本法の結度を検討した結果99%以上の回収率が得られた。なお同一試料を酢酸メタノール混液で抽出し、環検第2法に準じて操作し、PMAの検量線を用いてPMA相当値を求め、これに係数0.930を乗じて、PMCに換算して定量した結果、99%前後の回収率が得られた。(第5表)しかし酢酸メタノール混液での抽出はバラツキが大きいが、酢酸一丁F混液での抽出は操作もし易く、バラツキが小さいので、後者の方法が適当であると思う。

(注) PMC単剤の水銀粉剤は市販されていないが、 PMA粉剤 (PMA0.28~0.29%) のPMAをPMCに かえた場合を想定して調製した。

なおPMAもTFに良く溶解するが、PMAの水に対する溶解度、TF存在のときの無機水銀の分離操作などを考慮して、無理に酢酸一TF混液で抽出する必要はなく、蒸換第2法(酢酸メタノール混液抽出)で充分であると思われる。

#### 要 旨

TF (テトラヒドロフラン)のジチゾンに対する影響およびPMCと無機水銀との分離方法について検討した結果、TFをできるだけ少量使用し、塩化ナトリウム含有塩酸または酢酸を用いれば無機水銀の混入を防止できる。

PMC物剤中のPMCの定量を行なう場合、酢酸一T F混液でPMCを抽出し、塩化ナトリウムを添加すれば 99%以上の回収率がえられる。この場合、増量剤、ボル ドウ原体、または撥水剤の影響がうけなかった。

#### 文 献

1) 越中俊夫・佐藤六郎: 農装生産技術 No. 9:27(1963)

第5表 PMC粉剤および鍋水銀剤中のPMCの分析結果

Table 5. Analytical results of PMC in PMC dust and coppermercury fungicide

Sample	E-tweet C DMC		PMO	Recovery			
	Extraction of PMC	n	Ϋ́	R	σ	Ž	R
PMC dust	Acetic acid-TF	6	0. 284%	0.006%	0.002496	99.30%	1. 40%
(PMC: 0.286%)	Acetic acid methanol	6	0.284	0.011	0.0042	99.30	4. 20
Copper-marcury fungi-	Acetic acid-TF	6	0.686	0.014	0.0056	99.0	2.0
cide (PMC 0.693%)	Acetic acid methanol	6	0.684	0.021	0.0077	98.7	3.0

- 2) 佐藍久隆·谷田部浩·福永哲也:同上 No. 10:27 4) (1964)
  - 4) MILLER, V. L., POLLEY, D.: Anal. Chem., 26: 1333 (1954)
- 3) 金沢紬・佐藤六郎:分折化学 8:440 (1959)

#### Summary

Determination of Organic Mercury Compounds in Fungicide Formulates.

(Part 2) Determination of phenylmercuric chloride in dust.

#### By Toshio Етсни

Phenylmercuric chloride (PMC) is extracted from dust formulates by refluxing with aq. acetic acid-tetrahydrofran mixture (each 10%), and the extract is filtered and made up to 200ml aftera dding 10g of NaCl. An aliquot of the filtrate containing about 50µg of PMC is pipetted into a separatory funnel and extracted with 10ml of CHCl<sub>3</sub>.

The CHCl<sub>3</sub> layer is drained off into another separatory funnel containing 5ml of buffer solution (pH 4.5) and 2ml of 0.5% EDTA solution. To

contents of the funnel 3 ml of dithizone-CHCl<sub>3</sub> solution is added and shaken for 1 min. The extinction of phenylmercuri-dithizonate obtained is measured at  $478m\mu$ .

In this method, contamination of inorganic mercury is prevented by acetic acid containing NaCl, as well as by HCl containing NaCl. This method can be applied for determination of PMC in copper-mercury fungicide formulates.

# 有機水銀剤中の有機水銀化合物の定量法

# 第3報 有機水銀乳剤中の有機熊水銀の定量について

# 越中俊夫

有機水銀乳剤は乳化剤のため有機態水銀の定量は困難であった。しかし低濃度に産液し、葉検第2法を応用して乳化剤の影響を受けずに有機態水銀を定量することができたので報告する。この場合メクノールは乳化剤による泡を消失する役割をなし、そのためメスフラスコの標線のメニスカスを容易に判別することができた。また乳化剤、溶剤のため、クロロホルム層に混入のおそれのある無機水銀の影響は、PMCの場合と同様に塩化ナトリウムの添加で防止することができた。

#### 定量方法

#### 1. 試薬

塩化ナトリウム含有酢酸メタノール混液:メタノール10ml, 氷酢酸 10ml, および30%塩化ナトリウム 40ml 溶液を250ml のメスフラスコに入れ,水で定容とする。

#### PMA標準溶液

純PMA約0.20gを正確にはかり, 0.5% 酢酸で1 l のメスフラスコに移し,溶解したのち定容とする。この溶液 25ml を 250ml のメスフラスコにとり,塩化ナトリウム含有酢酸メタノール混液で定容とする。

#### EMP標準溶液

EMP約0,20gを正確にはかり、11のメスフラスコに移し、水に溶解したのち定容とする。この溶液25mlを250mlのメスフラスコにとり、塩化ナトリウム含有酢酸一メタノール混液で定容とする。

#### 2. PMA (またはEMP) の検<sup></sup> 線の作り方

PMA(またはEMP) 標準溶液 0, 1, 2, 3, 4, 5 ml をメスピペットを用いて第1の分液漏斗 (容量 100 ml)に別々にとり、塩化ナトリウム含有酢酸—メタノール混液を加えて全容を10mlにする。 これにクロロホルム 10ml を正確に加え、以下薬検第2法に準じて操作する。

#### 3. 分析操作

PMA乳剤 (PMA 5 %製剤) の場合

試料 1 gを 1 lのメスフラスコに正確にはかりとり、メタノール 20ml および氷酢酸 40ml を加えてよく 混合し、つぎに水約 800ml を加えてふりまぜる。つ ぎに メタノール 20ml 注)を加えて泡を消失させ、振りまぜることなく水を加えて定容とし、再びはげしく 振りま ぜる。この乳涸液 25ml をホールピペットを用いて 250ml のメスフラスコに取り、 メタノール 9 ml 氷酢酸 9 ml および30%塩化ナトリウム溶液 40ml を加え、水で定容にしたのち、はげしく振りまぜる。この溶液 10ml を分液漏斗(容量 100ml)に取り、クロロホルム 10ml を正確に加え、以下紫検節 2 法に準じて操作し、PMAの検量線から PMAの量を求め、試料中のPMAの百分率を算出する。

#### EMP乳剤 (EMP1.7%製剤) の場合

試料1gを250mlのメスフラスコに正確にはかりとり、氷酢酸10ml および水約200ml を加えてよく振りまぜる。つぎにメクノール10ml 注)を加えて泡を消失させ、振りまぜることなく水を加えて定容とし、再びはげしく振りまぜる。この乳濁液25ml をホールピペットを用いて250mlのメスフラスコに取り、以下PMA乳剤に準じて操作し、EMPの検量線からEMPの量を求め、試料中のEMPの百分率を算出する。

注)あとでメタノールを添加するのは酢酸メタノール 混液を粉剤と同じ濃度にすると同時に消泡剤の役割をさ せる。

#### 実験と考察

#### 1. 副材料の影響

市販の乳剤より PMAまたは EMPを除いた乳化剤, 溶剤,色素などの混合物(以下「副材料」と称する)6 種類について定量法におよぼす影響を検討した。

#### 1.1 ジチゾンの吸光度におよぼす影響

副材料1gを1lのメスフラスコに取り、PMA乳剤の分析操作と同様にして試料液を調製する。この試料液

10ml を分液涓斗に取り、 紫検第2法に準じて操作を行ない、 波長 478mμおよび 490mμ におけるクロロホルム 囮またはジチゾンクロロホルム溶液の吸光度を測定したが、 空試験と同一の吸光度を示し、 副材料の影響が認められなかった。

つぎに試料液 10ml 中に副材料および 40.04g, 56.0 µg のPMA(またはEMP)が存在するように試料を調製し, 漿検第2法に準じて操作を行ない、副材料の存在しない試料と比較して,これらの副材料がフエニル水銀(またはエチル水銀)ジチゾン塩の吸光度におよばす影響を調査したが,何等影響が認められなかった。(第1表)

第1表 副材料の有機水銀の定量におよぼす影響 Table 1. Effect of the mixture of solvent, emulsifier, etc.

Mixture of solvent,	PMA (or	r EMP)	Recovery
emulsifier, etc.	added	found	Recovery
A	40.0µg	10.0μg	100 %
"	56.0	56.2	100.4
В	40.0	39.8	99.5
<i>"</i>	56.5	55.8	99.6
С	40.0	40.0	100
//	56.0	56.2	100.4
D	40.0	39.8	99.5
//	56.0	55.8	99.6
E	40.0	40.0	100
//	56.0	56.0	100
F	-10.0a)	40.0	100
//	56.0°)	56.0	100

a):EMP

#### 1.2 無水機銀との分離

無機水銀として塩化第二水銀、酢酸第二水銀および硝酸第二水銀を使用した。副材料Aとこれらの無機水銀を含む試料液を調製し、クロロホルム層への無機水銀の混入の有無を調査した結果、塩化ナトリウムの存在しないときは、副材料の影響で、クロロホルム層へ若干の無機水銀が混入した。しかしテトラヒドロフランの場合と同様に、250ml 中に約12gの塩化ナトリウム(30%塩化ナトリウム溶液 40ml)を添加すれば、その混入が防止された。他の副材料の場合も同様に、塩化ナトリウムの添加で、無機水銀の混入が防止できた。250ml 中に「30%塩化ナトリウム溶液 40ml」の代りに、「30%酢酸ナトリウム溶液 40ml」を添加したときは、副材料B以外は無機水銀の混入が防止できなかった。なお塩化ナトリウム

を添加した場合は、無添加の場合よりクロロホルム層と水層の分離が速やかであった。つぎにPMA(またはEMP)無機水銀および副材料混合の液につき同様の実験を行なったが、有機水銀と無機水銀の分離は完全であった。(第2表,第3表)

第2表 無機水銀との分離(PMA) Table 2. Separation of PMA from inorganic mercury

Mixture of solvent, emulsifier, etc.	Inorg. F	lg	PMA s) found	Recovery
A	Hg acetate20μ	g(as Hg)	56.2µg	100. 4%
11	// 40		56, 2	100.4
11	HgCl <sub>2</sub> 20		56.0	100
//	// 40		59.0	100
11	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 20		56.0	100
11	// 40		56.0	100
В	Hg acetate	20	55.8	99.6
//	11	40	56.0	100
//	HgCl <sub>2</sub>	20	56.2	100.4
//	"	40	55.8	99.6
#	$Hg(NO_3)_2$	20	55, 8	99.6
<i>"</i>	//	40	56.0	100
С	Hg acetate	20	56.2	100.4
11	11	40	56.2	100.7
11	HgCl₂	20	56.4	100
#	11	40	56.0	100
//	$Hg(NO_3)_2$	20	56.4	100.7
"	"	40	56.8	101.4
D	Hg acetate	20	56. 2	100.4
#	H	40	56.2	100.4
11	HgCl <sub>2</sub>	20	55.6	99.3
//	i <i>II</i>	40	56.0	100
"	$Hg(NO_3)_2$	20	56. 2	100.4
//	//	40	56. 4	100.7
E	Hg acetate	20	56.0	100
//	11	40	56.0	100
11	HgCl <sub>2</sub>	20	56.8	99.6
//	11	40	56.0	100
//	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	56.0	100
11	11	40	55, 8	99.6

a): PMA takeni: 56.0µg

第3表 無機水銀との分離 (EMP) Table 3. Separation of EMP from inorganic mercury

Mixture of Solvent, emulsifier, etc.	Inorg, Hg	added	EMP	Recovery
F	Hg acetate	20μg (as Hg)	56.0µg	100 %
11	11	40	56.0	100
"	HgCl <sub>2</sub>	20	55, 8	99.6
"	11	40	55.8	99.6
"	$Hg(NO_3)_2$	20	55. 5	99. 1
11	//	40	55.6	99.3

a): EMP taken: 56.0μg

#### 2. 製剤における本法の精度

副材料4種につきPMA含有量既知のPMA乳剤を、副材料FにつきEMP含有量既知のEMP乳剤をそれぞれ調製し、本法の精度を検討した。その結果、調製および保存中に溶剤の一部が蒸発したと思われるC、Dは若干高い回収率を示したが、いずれも実用上問題はないと思われる。(第4表、第5表)

第4表 PMA乳剤中のPMAの分析結果 Table 4. Analytical results of PMA in PMA emulsifiable concentrate

Sample	-	PMA	I	PMA	four	nd	Recov	very
Sample		calc.	n	X	R	ď	X	R
		96		96	96	96	96	96
Α	,	4.88	6	4.83	0.03	0.012	98.9	0.6
В	1	5. 20	6	5. 29	0.07	0.033	101.8	1.3
С		5.04	6	5. 23	0.09	0.033	103.8	1.8
D	1	4. 98	6	5, 12	0.09	0. 035	103. 4	1.8

第5表 EMP乳剤中のEMPの分析結果
Table 5. Analytical results of EMP in EMP
emulsifiable concentrate

C1-	ЕМР	E	MP f	ound		Reco	very
Sample	calc.	n	X	R	σ	X	R
F F'	1. 78 0. 998	6 5		Į.	96 0. 016 0. 012	1	2.1 3.2

#### 要 旨

PMA乳剤またはEMP乳剤を有効成分の含有量に応じて1,000~250倍に稀釈し、その25mlを250mlのメスフラスコに分取し、塩化ナトリウム含有酢酸ーメタノール混液で定容にしたのち、紫検第2法を準用してPMAまたはEMPを定量することができた。

副材料はジチゾンおよび有機水銀ジチゾン塩の吸光度に影響しなかった。しかし副材料により無機水銀の一部 かクロロホルム層に混入したが、塩化ナトリウムの添加でこれを防止することができた。

副材料を提供された各製造会社に谢意を表する。

#### Summary

Determination of Organic Mercury Compounds in Fungicide Formulates.

(Part 3) Determination of organic mercury in organic mercury emulsifiable concentrates.

#### By Toshio Етсни

One gram of ethylmercuric phosphate (EMP) or phenylmercuric acetate (PMA) emulsifiable con-

centrate is weighed into a 250ml or 1 l volumetric flask according to concentration of organic mercury,

and made to volume with aq. acetic acid-methanol mixture (each 4%). The 25ml of this emulsion is pipetted into a 250ml volumetric flask, and made to volume with the above-mentioned mixture after adding 40ml of 30% NaCl solution. An aliquot of this emulsion is pipetted into a separatory funnel and extracted with 10ml of CHCl<sub>3</sub>.

The CHCl<sub>3</sub> layer is drained off into another separatory funnel containing 5ml of buffer solution

(pH 4.5) and 2 ml of 0.5% EDTA solution. To contents of the funnel 3ml of dithizone-CHCl<sub>3</sub> solution is added and shaken for 1 min. The extinction of organomercuridithizonate is measured at  $478~\text{m}\mu$ .

Emulsifiers, solvents, etc. in the emulsifiable concentrates do not interfered this method and contamination of inorganic mercury into CHCl<sub>3</sub> layer is prevented by addition of NaCl.

# 有機水銀剤中の有機水銀化物合の定量法

# 第4報 エチル水銀とフエニル水銀などの分離について

# 越中俊夫

有機水銀化合物(一般式 RHg R' および RHgX)を分解せずに有機水銀化合物のままに定量する方法は既に数多くの報告があるが、Hg のみを定量し、RHg- の差に無関係のものが多かった。しかし有機水銀化合物の物理化学的性質はR, Xの差により著しく差があり、化合物毎に正確に分離定量することが望まれる。その定性分析法として金沢らはペーパークロマトグラフ法(ロ)ので、適谷らは薄層クロマトグラフ法(3)を報告している。またMiller(4)らはフェニル水銀とエチル水銀の濃塩酸に対する安定性の差を応用して両者の分離定量法を発表した。

著者らは Miller らの方法を応用し、それより境酸の 漠度の低い塩酸 (1+3) 90ml およびメタノール 10ml の浸液で加熱することにより、フエニル水銀、トリル水 銀は完全に分解するが、エチル水銀は分解しないことを 発見した。 その結果を製剤の分析に応用したところ、有機水銀乳 剤の場合は好結果が得られたが、粉剤の場合はよい結果 が得られなかった。その原因も検討し、種々の知見が得 られたので、これらの結果について報告する。

#### 実験と考察

# 1. 塩酸一メタノール混液中における有機水銀化合物 の安定性について

EMC溶液, EMP溶液またはPMA溶液を250mlのメスフラスコにそれぞれ取り、メタノールを全体として10ml になるように加え、塩酸(1+3)の添加量を変えて加え、水で定容にしたのち、10ml を 100ml の分液漏斗に分取し、以下整検第2法に準じてエチル水銀ジチゾン塩またはフエニル水銀ジチゾン塩の吸光度を 測定した。その結果室温においては塩酸の設度による吸光度の

第1表 塩酸の濃度と有機水銀ジチゾン塩の吸光度について

Table 1. Relation between concentration of HCl and absorbance of organomercuri-dithizonate

Samp	la	Temperature			sorbance added into	950ml	
Janip.	ie.	remperature	3 ml.	15 ml	30 ml.	.15 ml.	90 ml.
EMC	40.4 μg	Room Temp.	0.238	0. 240	0. 238	0. 236	0. 238
ЕМР	50. 9	Room Temp.	0.312	0.312	0.312	0.312	0.314
//	•	Reflux	0.315	0.315	0.312	0.313	0.313
PMA	48.0	Room Temp.	, 0.253	0, 251	0.251	_	
РМА	56.0	Room Temp.	0.288	0.287	0.288	0.288	0, 289
//	•	Reflux	0.267	0.174	0.019	0.017	0

第2表 還流時間と有機水銀ジチゾン塩の吸光度について

Table 2. Relation between refluxing time and absorbance of organomercuri-dithizonate

Sample			Re	fluxing time		
Sumpic		0	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.
РМА	48. 0 μg	0.240	0	0	0	
ЕМС	40. 4	0.240	0.241	0.240	0.237	0.248
ЕМР	56.0	0.315	0.314	0.315	0.314	0.315
EMTS	46.1	0, 264		0.264		
EM-sulfate	60.9	0.314		0.332	_	

差が認められず、したがってクロロホルム抽出への影響が見られなかった。一方EMP溶液またはPMA溶液を200mlの三角フラスコに取り、塩酸(1+3)、を前と同様に加え、メタノール10mlおよび水を加えて全容を約100mlにし、60分間沸騰沿浴上に退流煮沸したのち250mlのメスフラスコに沪過し、水で定容にしたのち、前と同様の操作を行ない、室温の場合と比較したが、EMPの場合は殆ど差がなかった。しかし、PMAの場合は塩酸の濃度が大になるにしたがってフエニル水銀ジチゾン塩の吸光度が小さくなり、塩酸(1+3)90ml添加の場合は0となった。(第1表)

つぎにEMC溶液, EMP溶液または PMA溶液を200mlの三角フラスコにそれぞれ取り,メタノールを全体として 10ml になるように加え、塩酸 (1+3) 90ml を加えたのち、加熱時間を変えて湿流流沸し、以下同様の操作を行なった。その結果、PMAは30分間でそのジチゾン塩の吸光度が0となったが、EMCおよびEMPは120分後でもジチゾン塩の吸光度が殆んど変化しなかった。(第2表)またPMAの場合水層の4分の1量につき無機水銀の量を定量したが、PMA相当量の水銀が回収され、PMAは完全に分解したものと推定された。なおPMAは試料 5 mg でも前記条件で完全に分解された。なおPMAは試料 5 mg でも前記条件で完全に分解された。なおPMAは試料 5 mg でも前記条件で完全に分解された。なおPMAは試料 5 mg でも前記条件で完全に分解された。なおPMAは試料 5 mg でも前記条件で完全に分解された。とまたその他のエチル水銀化合物、例えばエチル水銀パラトルエンスルホルアニリド(EMTS)、硫酸エチル水銀も前記の条件で60分加熱しても、そのジチゾン塩の吸光度に変化がなかった。

つぎに酢酸トリル水銀(TMA)溶液を 200ml の三角フラスコに取り、メタノール 10ml を加え、つぎに氷酢酸 10ml+ 水 100ml または酢酸(1+3)90ml を加え、60分還流煮沸し、以下同様の操作を行なったが、酢酸メタノール混液では分解せず、塩酸一メタノール混液では<math>PMAの場合と同様に完全に分解した。

他のフェニル水銀またはトリル水銀化合物は水に難溶性のものが多く、PMAのように水溶液を調製することが困難であるので、タルクで稀釈して約1%の粉剤を作り、これを試料とした。この試料約0.1gを200mlの三角フラスコにはかり取り、TMAの場合と同様に操作し、フェニル水銀化合物はPMAの検量線よりPMA相当値を、トリル水銀化合物はTMAの検量線よりTMA的当量をそれぞれ算出し、各化合物の分子量に応じて係数を乗じてその化合物の実測値とした。その結果、酢酸一メタノール混液ではPMMを除き、他は以上の回収率を示したが、塩酸一メタノール混液では有機態水銀は存在しなかった。(第3表)

第3表 酢酸メタノール混液または塩酸ーメタ ノール混液中の有機水銀の安定性につ いて

Table 3. Stability of several phenylmercuri- or tolylmercuri- compounds in acetic acid-methanol mixture or HCl-methanol mixture

Organic	Recovery						
mercury compounds	Acetic acid-methanol	HC1-methanol					
PMC	96.0 %	0 %					
PMF	97.7	0					
РМІ	92.1	0					
PMM	80.1	0					
PMTS	92.5	0					
TMA	100.1	1.2					
TMC	109.1	0					
TMTS	93.1	0					

これらの実験により、エチル水銀化合物は塩酸一メタノール混液に対して安定であるが、フェニル水銀化合物およびトリル水銀化合物は分解し易く、塩酸(1+3)90 ml およびメタノール 10ml を加えて60分間煮沸すれば完全に分解することを示した。一方酢酸一メタノール混液ではいづれの化合物も安定であった。PMAを塩酸のみで分解する場合は塩酸(1+1)でかなり長時間の加熱を要するがら、塩酸一メタノール混液で短時間に分解するのは、塩酸一メタノール混液ではPMCの溶解皮が塩酸単独よりも高く、そのため分解反応が容易であると推定される。

# 2. フェニル水銀+エチル水銀の混液よりエチル水銀 の分離定量について

前述の結果を応用して(EMC+PMA)混液または(EMP+PMA)混液よりEMCまたはEMPを分離定量することを検討した。すなわちこれらの混液に塩酸(1+3)90ml およびメタノール 10ml を加え,60分間湿流煮沸したのち,薬検第2法に準じて操作し,クロロホルム層の有機水銀化合物をすべてエチル水銀化合物として算出した。この結果これらのエチル水銀はいづれも100%に近い回収率が得られ,分離定量が可能のことを示した。(第4表)

#### 3. 製剤への応用

#### 3.1 粉剤などへの応用

タルク, クレー, 消石灰およびボルドウ原体は塩酸一

第4表 フエニル水銀とエチル水銀の混合物よ りエチル水銀化合物の分離について

Table 4. Separation of ethylmercuric compouric compounds from mixture of phenylmercuri-and ethylmercuri-compounds

PMA added	Ethylmercuric	b	
	taken	found	Recovery
0 μg	EMC 40.0 µg	40. 1 μg	100. 2%
40	"	40.4	101.0
80	//	40.0	100
0	EMP 40.0	39.6	99.0
40	"	39.6	99.0
40	0	0	0

メタノール混液によるフエニル水銀の分解を妨害しなかった。しかし、クレーおよびボルドウ原体はEMPの回収率を非常に低下させた。(第5表)また白土を使用した場合も同様であった。

第5表 増量剤およびポルドウ原体の影響 Table 5. Effect of diluents, carrier and technical basic coppersulfate

Diluents etc.	EM	PMA found	
	found recovery		
Slaked lime	38.9 μg	97. 2%	0 μg
Talc	37.5	93.7	0
Clay	15.1	37.8	0
Tech. basic cop per- sulfate	27.0	67. 5	0

EMP taken:  $40.0 \mu g$  PMA taken:  $48.0 \mu g$ 

これらの結果を追究するため、クレー、白土またはボルドウ原点を塩酸ーメタノールで還流煮沸させ、その戸液にEMPを添加して、室温または加熱時の吸光度を測定した結果、加熱したものは著しく回収率が低下したが、室温でもかなり低下した。この結果、これらの塩酸ーメタノール可溶成分中に妨害物の存在の有無が推定された。塩酸ーメクノール可溶成分のうち、饲および鉄について妨害の有無を調査した結果、塩化鉄によることが判明した。(第6表)

塩化鉄によるEMPの回収率の低下の原因として、その酸化作用が考えられるので、分解防止のため塩酸ヒドロキシルアミンを添加したととろ、回収率は 増加 したが、100% 近くにならなかった。またピロリン酸ナトリ

第6表 塩化第二鉄の影響 Table 6. Effect of ferric chloride

FeCl₃ added	EMP founda)	Recovery		
1.6 µg	9.6 µg	24.0 %		
4.8	12.4	31.1		
8.0	5.0	12.5		
16.0	9.0	22.8		

a):EMP taken: 40.0 μg

ウムの添加により妨害の除去を試みたが失敗した。

また鉄の存在するとき塩酸の濃度を低くする方法も検討したが、この場合は逆にPMAの分解率よりEMPの分解率の方が高いという結果を生じ失敗した。以上により塩酸ーメタノール混液による分離定量は粉剤などは困難であると思われる。なおEMPはPMAと同様酢酸ーメタノール混液の場合は安定で、鉄の影響も受けなかった。

その他EMPとPMAとの分離法として、有機水銀化合物をクロロホルムで抽出し、クロロホルム層を塩酸で振盪する方法および MILLER らの方法を検討したが、失敗した。 MILLER らの方法は鉄の存在する場合はエチル水銀も分解した。

#### 3. 2 乳剤への応用

PMA乳剤 0.5g または EMP乳剤 1.5g を 200ml の メスフラスコにとり,メタノールを加えて定容にする。 これより 10ml を 250ml のメスフラスコに分取し,10ml の酢酸 (および30%塩化ナトリウム溶液) または 90ml の塩酸 (1+3) を加え,直ちに水を加えて 定容 とし,以下浆検第 2 法に準じて PMA または EMP を定量した。一方試料のメタノール溶液 10ml を 200ml の三角フラスコに分取し,塩酸 (1+3) 90ml を加えて60分間 湿流煮沸し,室温に冷却後 <math>250ml のメスフラスコに移し,水で定容としたのち,漿検第 2 法に準じて操作した。

その結果、酢酸ーメクノール混液または塩酸ーメタノール混液(室温)の場合は、PMA、EMPのいずれも100%に近い回収率を示した。しかし塩酸ーメクノール混液で加熱した場合、EMPは100%に近い回収率を示したが、PMAは0であった。無機水銀として塩化第二水銀乳剤を調製し、同一の操作を行なったが、いづれも0であった。これによりPMA乳剤とEMP乳剤の識別が可能であることが決定した。PMT S乳剤もPMA乳剤と同一の結果を示した。(第7表)

# 要 旨

1. PMA, TMAなどのアリル水銀またはEMPなどのアルキル水銀に塩酸(1+3)90ml およびメタノール 10ml を加え、還流煮沸した場合、アリル水銀は分解できるが、アルキル水銀は安定であった。これに集検第2法を応用すれば、アリル水銀よりアルキル水銀を分離定量出来る。

- 2. 前述の結果を有機水銀乳剤の定量に応用した結果、EMP乳剤とPMA乳剤を識別することができた。
- 3. しかし有機水銀粉剤の定量に応用した場合、増量剤中の不純物である鉄のため、アルキル水銀も分解し、分離定量することができなかった。塩化鉄による妨害はヒドロキシルアミンでも完全に防止できず、他の種々の方法も失敗した。

第7表 有機水銀乳剤または無機水銀乳剤の分析結果

Table 7. Analytical results of organic or inorganic mercury emulsifiable concentrates

Contents of org. or inorg.		Acetic acid-	wathons!	HCl (1+3)-methanol					
		Acetic acid-	methanoi [	Room Temp,		Reflux			
rig (care	· / · · · ·	found	recovery	found	recovery	found		recover	у
PMA	-1. 96%	4. 92%	99. 19%	4.91%	98. 99%	0	96	0	96
PMA	5. 14	5.17	100. 59	5.01	97.47	0		0	
PMT S	6. 79	6.84	100.74	6, 75	99.41	0		0	
EMP	1.69	1.69	100	1.69	100	1.69	1	100	
HgCl	1.91	0	0	0	0	0	į	0	
//	1.63	0	0	0	0	0	į	0	

#### 文 献

- 1) 金沢純·古山清·綾正弘·佐蘗六郎, 農化 31:872 (1957)
- 2) 金沢純·佐藤六郎, 分析化学 8:322 (1959)
- 3) 流谷昭司·石倉俊治·長尾善光: 衛生化学 10:151 (1964)
- 4) POLLEY, D., MILLER, V. L.: Anal. Chem., 24:1622 (1952)
- 5) 小竹森正人: 高峰研報 11:222 (1959)

#### Summary

Determination of Organic Mercury Compounds in Fungicide Formulates.

(Part 4) Separation of ethylmercuric compound from phenylmercuric or tolylmercuric compounds.

#### By Toshio Етсни

When 90 ml of HCl (1+3) and 10 ml of methanol are added in phenylmercuric (PM-), tolylmercuric (TM-), or ethylmercuric (EM-) compounds and refluxed for 30~60 min., PM- or TM-compounds are decomposed to inorganic mercury but EM-compound is not decomposed.

We tried to separate EM-compound from PMor TM-compounds in organic fungicide formulates as application of these results, and obtained satisfactory results in emulsifiable concentrates. But in dust formulates etc., we failed to recover EM-compound because of iron-contaminated diluents etc., that is, EM-compound is decomposed by above-mentioned condition in presence of ferric chloride, and not prevented this effect by addition of hydroxylamine or other methods.

# 作物体中の農薬の残留量(第2報)

# 川原哲城 • 後藤真康 • 俁野修身 • 山内正雄

当所では十数年前から作物体中の農薬の残留に注目し、一部の農薬について微量分析法の研究を行ない、また、その結果を応用して若干の作物について残留量の測定を実施した132330。本報では果実に残留するメチルバラチオン・NAC・メチルジメトンの定量を行なった結果について報告する。

#### 1. リンゴのメチルパラチオン残留量

対象作物:祝種リンゴ

ほ場:岩手県園芸試験場盛岡は場

散布薬剤:メチルパラチオンの付着および残留におよばす他薬剤の影響を検討するため、メチルパラチオン乳剤に、第1表にかかげる薬剤を混用散布した。

薬剤散布日:1963年8月1日 試料採取日:散布後1日~16日

第1表 リンゴに散布した薬液 Table 1. Chemicals sprayed on apples

Coding	Chemicals
A	Emulsion of methylparathion, $200 \text{mg/}l$
В	A+2-12 type Bordeaux mixture
С	A+calcium hydroxide, 120g/l
D	A+PMTSa), 39mg/l
Е	$A+TUZ^{b}$ , $320mg/l^{c}$
F	None (control)

a): PMTS; phenylmercuric p-toluenesulfonanilide

b): TUZ; thiram 40%+ziram 20%+Urbazid 20%

·c): as the total ingredients

収穫適期:8月中旬

散布後の気象: 最高気温は 33°C (8月10日),最低気温は 18°C (8月8日)で、1日の平均気温は 22~27°Cであった。

降雨は8月12日に61mm, 13日に28mmあったほかは ほとんどない。

分析日:8月9日~22日

分析法:

採取した試料を数ケずつポリエチレンの袋に入れ、モ

ミガラをつめたリンゴ箱に入れて当所に輸送した。

予備実験の結果、メチルバラチオンは果皮に残留しており、果肉中にはほとんど存在しないことがわかった。そこで各区5ケずつ皮をむき、その皮を三角フラスコに入れ、試料が完全にひたる量の n-へキサンを加えて、ときどきふりまぜながら1皮放置し、 n-ヘキサンを集めて、 AVERELL-NORRIS 法の改良法でメチルバラチオンを定量した。

#### 輸送中の分解の補正:

試料を採取してから分析までに5~8日を経過しているので、その間の分解をしらべて分析値を補正した。すなわち、無散布試料に第1表にかかげた葉液を散布し、液が乾いた直後と、これを試料の輸送の際と同じ包装で、室内に5~8日放置したのちのメチルパラチオンの残留量を測定した。その結果、B区では約50%、B区以外では約25%のメチルパラチオンが分解することがわかったので、分析値をB区は2倍、他は4/3倍して補正した。

#### 分折結果:

分折結果を第2表に示す。散布直後のメチルパラチオン付着量はいずれの区でも0.5ppm以下であり、降雨がなくても散布8日後には残留量は3~光に減少する。は場での減少速度は輸送中の分解速度よりもかなり早く、これは蒸発や日光による分解にもとずくものと思われる。散布16日後には散布区と無散布区の間に差がなくなるが、これには、散布11日、12日後にかなりの降雨があったことの影響を考えなければならない。

また、他の票剤と混用することの影響は、メチルパラ チオンの付着量に関してはほとんどみられない。 B区以 外はメチルパラチオンの減少速度に差はみられないが、 B区すなわち週石灰ボルドー液の混用区ではメチルパラ チオンの分解が速やかで、散布翌日には残留量が暑に減 少している。石灰との混用区では分解は促進されていないから、これは飼イオンの影響によるものと思われる。 したがって過石灰ボルドー液との混用は残留量を減少させるが、効果の点では好ましくなかろう。

第2表 リンゴのメチルパラチオン残留量

Table 2. Residues of methylparathion on and in apples (ppm)

Coding Interval <sup>a</sup> )	A	В	C	D	E	F	Weight of an apple g)
0			0.28 0.37				
1			0.38 0.31				82
2			0, 29 0, 32				91
4			$0.22 \\ 0.16$				93
8			0.07 0.10				96
16			0. 04 0. 04				115

# a):days after spraying

メチルバラチオンの残留許容量は諸外国でもまだ定められていないが、参考のためパラチオンについてみると、アメリカ・カナダ・ニュージーランドでは1ppm、ドイツでは0.75ppmと定められている。これらの値に比べると、本実験における残留量ははるかに低い。

#### 2. ブドウのNAC残留量

対象作物:甲州種ブドウ

ほ場:山梨県農業試験場果樹分場

散布渠剤: NAC水和剤 800 倍液(展着剤を 2ml/10l 添加)

散布日:1963年8月20日

試對採取日:8月20日~9月20日

収穫遊期:9月中旬

散布後の気象:最高気温は35°C(8月1日),最低気温は16°C(9月9日)で,1日の平均気温は24~29°Cであった。

また第3表に示すように、かなりの降雨があった。

分折日: 試料採取の翌日

分析法:

ブドウの男を柄のついたまま細かく切り, 1kg を三 角フラスコに入れ、クロロホルム 1 l を加えて1 夜放置 し、クロロホルムを沪取し無水硫酸ナトリウムで脱水し て試料液とし、比色法およびコリンエステラーゼ阻害法 によってNACを定量した。

比色法: MISKUS 法<sup>3)</sup> によった。試料液 100ml を水 俗上で約 5 ml に鎖縮し,室温で送風してクロロホルム を完全に蒸発させる。残留物をメクノール 5 ml でゆる

第3表 NAC散布後の降雨

Table 3. The climate after spraying of carbaryl

Date	Intervala)	Rainfall (mm)
Aug. 25	5	5.2
28	8	3.7
29	9	29, 5
30	10	3.9
31	11	33, 4
Sept. 10	21	4.0
12	23	1.3
13	24	7.3
16	27	1.3

a): days after spraying

やかにあたためて溶かし、2%塩化アンモニウム溶液5 ml を加え、冷蔵庫中に5分間放置する。 沪紙 で 沪過 し、5 ml のメタノールで2 回沪紙を洗って沪液に合する。0.5 N 水酸化ナトリウム溶液 25ml を加え、3分後19.6%りん酸 10ml を加え、25ml のクロロホルムを加えて1分間ふりまぜる。クロロホルム層を三角フラスコにとり、水浴上で製 ml に設縮し、室温で送風して残りのクロロホルムを蒸発させる。

残留物を  $5 \, \mathrm{ml}$  のメタノールでメスフラスコ  $10 \, \mathrm{ml}$  に 洗い移し、ゆるやかに暖めて溶かす。  $0.5 \, \mathrm{N}$  水酸化ナトリウム溶液  $1 \, \mathrm{ml}$ ,  $0.01 \, \%$  p-nitrobenzenediazonium fluoroborate メタノール溶液  $1 \, \mathrm{ml}$  を加え、メタノールで  $10 \, \mathrm{ml}$  とし、 $30 \, \mathrm{分後}$ に  $590 \, \mathrm{m}$  の吸光度を測定する。(液が濁っている場合は乾いた沪紙で沪過したのち測定する。)NACの純品のメタノール溶液を用いて作成した 検量線によってNACの量を求める。

ジアゾニウム塩を用いる発色反応は、NAC製剤の分析のや水中のNACの分析のに用いられている方法と同じである。MISKUSの方法によればNACとその分解物の和がNACとして算出される。また、この方法によるブドウ中のNACの回収率を添加試験によって測定した結果は70%であったので、分析値に10/7を乗じて補正した。

コリンエステラーゼ阻害法: 試料液 200ml をとり、前項と同じ方法でクロロホルムを蒸発させ、残留物を50%メタノール 100ml にとかし、石油エーテル 50ml で洗う。石油エーテル脳を50%メタノール 50ml で洗う。 50%メクノール層を集め、おのおの 200ml のベンゼンで2回抽出する。ベンゼン層を合し、水浴上で濃縮し、メスフラスコ 50ml に移して定容とする。 この液 5 ml

をメスフラスコ 5ml にとりベンゼンで定答とし、その 5ml をメスフラスコ 50ml にとり、ベンゼンで定容と する。この液 1ml を試験管にとり、送風してベンゼン を蒸発させ、HESTRIN の比色法<sup>8,9</sup>によってコリンエステラーゼ阻害度を測定し、NACの量を求めた。酵素源 は牛の赤血球を使用した。

#### 分折結果:

分析結果を第4表に示す。散布直後の付着量は比色法によれば約1ppmであり、散布後相当の降雨があったにもかかわらず、16日後にもほとんど減少せず、33日後でもなお60%が残留している。NACは残効の長いことが知られているが、残留量の測定によってもそれが裏づけられた。

散布後8日目までの分析値は分析法によって非常に異なり、コリンエステラーゼ法の結果が異常に大きい。この原因は明らかではないが、試料採取前後における他の薬剤の散布歴がわかっていないので、他の有機りん剤などが混在しているためかも知れない。

いずれにしてもNACは作物体上に相当に長く残留する性質のあることが明らかになった。ただ、本実験においては散布薬液に展着剤を添加したが、慣行散布では果実表面のよごれをきらって展着剤は添加しないのが普通である。したがって慣行散布におけるNACの残留量はこの結果より少ないと思われる。

なお、アメリカ・カナダにおけるNACの果実中の残留許容量は 10ppm であるから、実際の残留量はこれに比べればはるかに小さい。

第4表 ブドウのNAC残留量

Table 4. Residues of NAC (carbaryl) on and in grapes (ppni)

<u> </u>			-,,		
Interval <sup>a)</sup>	Colorimetry		ChE inhibition		
0	1.14	1, 17	4.39		
2	1.21	1.14	3.02		
4	0.96	1.14	3. 37		
8	1.14	1.14	2.67		
16	1.09	1.12	1.82		
27	0.70	0.71	1.02		
33	0.57	0.70	1.14		
Control	0.08	0.07	0.34		
			,		

a): days after spraying

3. モモのメチルジメトンの残留量

対象作物:早生白鳳種モモ ほ場:山梨県農業試験特果樹分場 散布菜剤:メチルジメトン乳剤1500倍液

薬剤散布日:1964年6月23日 試料採取日:6月24日~7月21日

収穫適期:7月中旬

散布後の気象:最高気温は34°C (7月18日),最低気温は19°C (7月1日),1日の平均気温は22~27°Cであった。降雨は7月7日に8.5mm,8日に14.6mm,18日に20.0mmあり、5mm以下の降雨が7月4日、9日、11日、14日、20日にみられた。

分析日:採取の翌日

分析法:

果皮と果肉にわけたのち、TIETZらの方法(10)に準じて cleanup し、薄層クロマトグラフィーによってメチルジメトンの代謝物を単幾し、分解して無機りん 酸 として LINDBERG-ERSTER 法(1) で比色定量した。薄層クロマトグラフィーによる予備 実 験 の結果、果実中のメチルジメトンはほとんど全部が代謝物 (sulfoxide と思われる) に変化していることを確認した。

試料は各区200~300gをとり、果皮と果肉にわけ、それぞれ倍量のアセトンを加えホモジナイザーによってマセレートする。25G2のガラス沪過器によって沪過し、沪液を50~60°Сの水浴によってアセトンを留去する。 残液を17G3のガラス沪過器で沪過し、沪液をおのおの50ml のクロロホルムで3回抽出する。クロロホルム層を集め、1~0.5mlに濃縮する。作物体成分が多量に残っている場合には残液を水に県濁させ、クロロホルムを留去したのち再びガラス沪過器で沪過し、沪液をクロロホルムで抽出し、クロロホルム層を濃縮する。

シリカゲルを用いて厚さ 375 μの薄層プレートをつくり、その下端から約2 cmのとてろに両端を約3 cmずつあけて、試料濃縮液 0.1ml (Pとして0.5 μgを含む)を直線状に添付する。 R<sub>I</sub> の確認のため、両端の部分にも1滴ずつ添付する。クロロホルム+メタノール (15:1)を展開溶膜として展開し、展開後プレートを風乾し、両端の部分に塩化パラジウム試薬を噴送する。 R<sub>I</sub> 0.5付近のメチルジメトン代謝物のスポットに相当する中央部分のシリカを三角フラスコに集め、代謝物をメタノールで抽出して分解フラスコに集める。

小量の水と過塩素酸+硫酸(4:1) 混液 0.5ml を加えて加熱分解を行なう。分解後7 Nアンモニャ水 3 ml を加えて中和し、意沸して過剰のアンモニアを除去する。この液を目盛付試験管に水で洗い移して全量を8 ml とする。モリブデン酸試集1 ml, イソブタノールキベンゼン(1:1) 沢液 5 ml を加えて2 分間ふりまぜ

る。イソプタノールキベンゼン層 3 ml を別の試験管に移し、硫酸酸性エタノール液 2 ml, 塩化錫試薬 0.4 ml を加えて発色させ、630mμの吸光度を測定する。りん酸 2 水素カリウムを用いて作製した検量線によってりんの量を求め、メチルジメトンに換算する。

この方法によるメチルジメトンの回収率を測定した結果を第5 表に示す。回収率に幅があるので、分析値の補 正は行なわなかった。

#### 分析結果:

分析結果を第6表に示す。メチルジメトンは浸透性殺虫剤であり、その代謝物は果皮と果肉の両方に含まれ、かなり長く残留することが、分析結果からみて明らかである。とくに果肉中の残留物が散布翌日よりも8日目の方がふえており、メチルジメトンの浸透性があらわれている。

メチルジメトンの許容量はアメリカ等では定められておらず、ドイツでは1ppmとされている。またわが国では昭和36年4月13日の通達(紫発147号)によってメチルジメトンの収獲的使用禁止期間が4週間と定められているが、この通達が放守されれば、本剤の残留量も衛生上問題はないと思われる。

第5表 モモのメチルジメトンの回収率

Table 5. Recoveries of demeton-methyl on and in peaches

2 TO 1 TO 1	n jakon kan kanala	· · · · · · · · · · · · · · · · ·
	A	В
Peel	73~96%	70%
Flesh	68~87%	70~106%
	· ·- · — — — — — — — — — — — — — — — — —	

A: Peaches one month before harvest

B: Peaches at harvest

第6表 モモのメチルジメトン残留量 Table 6. Residues of demeton-methyl on and in peaches (ppm)

Interval <sup>a</sup>	Sami	ple	Control		
Interval-	Peel	Flesh	Peel	Flesh	
1	0,636	0. 197	0.096	0.017	
8	0.210	0.362	0.030	0.112	
14	0,089	0.120	0.045	0.022	
28	0.015	0.048	0.006	0.017	

a): days after spraying

#### 文 献

- 1) 後藤真康·牟田一郎·佐藤六郎, 本志 No. 4:5(1955)
- 2) 後藤真康·牟田一郎·佐藤六郎, 防虫科学 24:30 (1963)
- 3) 柏司·後藤真康·佐藤六郎,本誌No.6:13 (1963)
- 4)後藤真康・佐藤六郎, 化学の領域, 増刊 47:124 (1963)
- MISKUS, R., GORDON, H. T., GEORGE, D. A.:
   J. Agr. Food Chem., 7:613 (1959)
- 6) 農林省農裝換查所:農蒸生產技術 No. 9: 38 (1963)
- 7) 川原哲城·伊東富士雄:本志 No. 6: (1967)
- 8) HESTRIN, S.: J. Biol. Chem., 180: 249 (1949)
- 9) 侯野修身·佐藤六郎, 本誌 No.6:25 (1963)
- 10) TIETZ, H., FREHSE, H.: Höfchen-Briefe 13: 212 (1960)
- 11) 高橋泰常:化学の領域(増刊) No. 34:18 (1958)

#### Summary

Pesticide Residues on Food Crops. II.

by Tetsuki Kawahara, Shinkō Gotō, Osami Matano and Masao Yamauchi

Apple trees were sprayed with emulsions of methylparathion mixed with fungicides showed in table 1 and the amounts of residues of methylparathion were determined by AVERELL-NORRIS method. The results were tabulated in table 2. Residues of methylparpthionon apples collected a few hours after the spraying were below the FDA tolerance.

(lppm). The mixing with Bordeaux mixture accerated the decomposition of methlparathion on apples.

Residues of carbaryl (NAC) in grapes treated with carbaryl wettable powder were determined by the colorimetric method described by MISKUS and by the cholinesterase inhibition analysis based on

Hestrin's method. The results tabulated in table 3 showed that the decrease of carbaryl residues were very slow, but the amounts of the residues were much lower than the FDA tolerance. Though the results of cholinesterase inhibition analysis were much higher than those of the colorimetry, its reason could not be clearified.

The peach trees were treated with the emulsion of demeton-methyl, and the residues were analysed. It was suggested by the thin-layer chromatographic study that the residues of demeton-methyl were rapidly oxidized to its sulfoxide in

peaches and the original compound did not remain. The sulfoxide of demeton-methyl was separated and collected by thin-layer chromatography after the cleanup by the liquid-liquid partitioning, and digested to inorganic phosphoric acid. The later was subjected to the colorimetric measurement based on LINDBERG-ERSTER method. The results of the recovery tests of the whole procedure were tabulated in table 4. The results of the analysis tabulated in table 5 showed that the pesticide penetrated gradually into the flesh from the peel and remained for about 4 weeks,

# ジメトエート粒剤の土壌中での経時変化 保野修身・伊東富士雄

近年土壌殺菌剤や除草剤のほか殺虫剤も土壌施用が広く行なわれるようになったので、農薬の作用機作の解明のために土壌中における農薬の拡散、吸着、あるいは分解などの動態に関する研究が必要である。本報はそのような研究の一環としてジメトエート粒剤の土壌中における分解について調べたものである。

#### 実 騒

#### 実験材料

分析試料の調製:ビーカー 300ml に土壌 100g を採 りジメトエート粒剤2gを混合し室温に放置する。

土壌:小平土壌(関東ローム質土壌)を風乾したもの。 ジメトエート粒剤:市販の5%粒剤

#### 分析方法

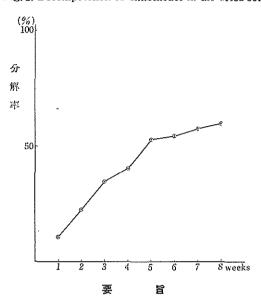
分析法は簡便で精度のよい方法として、薄層クロマトグラフィーによる分離とモリブドバナド法によるリンの 定量を組合わせて用いた。

試料を乳鉢で磨砕してアセトン 100ml に1夜浸漬し たのちクロマト用カラムに流し込みアセトンを流して流 出液が 300ml になるまで、アセトンで抽出する。抽刊 液中のアセトンは水浴上で留去し、残液 をクロロホル ム 10ml で3回抽出する。クロロホルム層を集めて水 浴上で 5 ml になるまで濃縮し、メスフラスコ 10 ml に 移し、クロロホルムで定容とする。この液 0.2ml をシ リカ プレートに 添付し ベンゼンーアセトン (7:3)り で展開する。展開後溶媒が完全になくなるまで風乾し I<sup>2</sup> 蒸気を当てジメトエートの部分にしるしをつける。その 部分のシリカをけずりとって, ガラスフィル ター に集 め、これをメタノール 10ml で分解フラスコに抽出し, 過塩素酸一硝酸で分解したのちモリブドバナド法()でリ ンを定量してジメトエートを求める。上記の方法による 回収率は105%であった。1週目から8週目までの分解 率を第1図に示す。

#### 結果および考察

土壌中における農薬の分解には土壌の性質、水分、土壌中の有機物、微生物などの要因が関与している。本報ではそのような要因をできるだけ省去し、土壌中の粘土鉱物の作用にもとずくと思われる分解を検討するため、風乾土壌を試料とした。風乾土壌中でのジメトエートの分解は5週目まで毎週10%前後で、5週目以後はゆるやかになり、8週後もなお40%が残存した。

第1図 風乾土壌中でのシメトエートの分解 Fig. 1. Decomposition of dimethoate in air dried soil



風乾土壌中のジメトエートを薄層クロマトグラフィーで分離し、モリブドバナド法でリンを定量した結果、回収率は良好で実用上十分であった。土壌中での分解速度は5週目まで毎週10%を示めし、5週目以後はゆるやかになり、8週後も40%の残留値が得られた。

#### 文 献

- 1) 農林省農薬検査所: 農薬生産技術No. 11: 47(1964)
- BOLTZ, D. F.: Colorimetric Determination of Nonmetals, Interscience Publishers. p. 36(1958)

#### Summary

Decomposition of Dimethoate in Soil.

By Osami Matano and Fujio Itō

Determination of dimathoate in air dried soil was studied by molybdovanadophosphoric acid method after the isolation by thin-layer chromatography.

The recovery of added dimethoate by the method was 105%. Ten % degradation of dimathoate in a week continued for 5 weeks, then the rate of decomposition decreesed. Fourty % of added dose was remained in soil after 8 weeks.

# 水中の農薬の微量分析

# 第 1 報 電子捕獲ガスクロマトグラフによる $\gamma$ -BHC の定量

# 川原哲城 • 伊東富士雄

水中の  $\gamma$ -BHC の微量分析法を検討した。BHC (hexachlorocyclohexane) は散布剤・水面施用剤・空中 散布用紫剤の形で多量に使用されている。BHCの微量定量法にはすでに SCHEDHTER-HORNSTEIN の比色法<sup>1)</sup>, 同位元素希积法<sup>2)</sup>, 生物検定法<sup>3)</sup>がある。また金沢は米中の  $\gamma$ -BHC にガスクロマトグラフィーを応用して良好な結果を得ている<sup>4)</sup>。 しかし水中の  $\gamma$ -BHC の微量分析はいまだ検討されていないので著者は 電子 捕 獲ガスクロマトグラフィーによる水中の  $\gamma$ -BHC の定量法を検討した。

#### 定量法

#### 1. 装置

ガスクロマトグラフ 装置 は Wilkens 社製の Aerograph Model 680 (Pestilyzer)を用いた。本装置は電子 捕獲ガスクロマトグラフィー専用である。記録計は島津製のフルスケール 2 mV の電子管式平衡記録計を用いた。

#### 2. ガスクロマトグラフィーの操作条件

分離管売てん剤 2 96ポリエチレングリコールアジペートエステル (PEGA)/クロモソルブW (60~80メッシュ・酸処理品),ガラス分離管外径 ¼インチ,長さ5フィート,分離管温度170°C,キャリャーガス窒素,出口流速26ml/min.セル印加電圧90V,Attenuation32,チャート送り速度1 cm/min.

#### 3. 標品

 $\alpha$ -BHC および  $\gamma$ -BHC はガスクロマトグラフ的に高 純度の標品を用い、n-ヘキサンに溶解して100ppm溶液 を調製し、これを n-ヘキサンで希釈して 1 および 0.1ppm 溶液をつくり標準溶液とした。

# 4. 検量線の作成

上記  $\alpha$ -BHC,  $\gamma$ -BHC の 0.1ppm n- $\alpha$ キサン溶液  $1\sim 10\mu l$  をミクロ注射器にとり 2 に記載した 操作条件 でガスクロマトグラムを記録し、各ピークの高さを測定

して検量線を作成する。

#### 5. 定置操作

試料水  $400\sim500ml$  をおのおの 30ml の $n-\Lambda$ キサンまたはクロロホルムで 3 回抽出し、抽出液を集め無水硫酸ナトリウムをつめたカラム層を通し完全に脱水したのち水浴上で濃縮して供試液とする。ただしクロロホルムで抽出した場合はクロロホルムを留去したのち  $n-\Lambda$ キサンで一定量に希釈する。その  $1\sim5\mu l$  をとりガスクロマトグラフィーにかけ  $\gamma$ -BHC のピークの高さを求め検量線により  $\gamma$ -BHC の含有量を計算する。

#### 結果および岩察

#### 1. 水からの回収率

著者らは前報5)において, α-BHC と γ-BHC が2%P EGAを用いると分離できることを報告した。本報文で は水中の α-BHC と γ-BHC の分析法を検討した。操 作条件は前報を応用し、キャリヤーガスの流速を 26ml/ min と遅くした。この操作条件で得られた α-BHC お よび γ-BHC の 絶対検量線 は α-BHC, γ-BHC のいず れも 0.1~1ng の範囲で、ほば直線関係があり、 両異性体の感度はほぼ等しい。しかしピークの高さは同 じ日のうちでも操作の初めと終りではかなり 異 なるの で, 本突験をおこなう場合, 試料と並行してその つ ど 標準溶液により検量線を作成して試料中のBHCを測定 した。γ-BHC の 0.1, 0.01ppm の水溶液の回収率を第 1表に示す。0.01ppmで抽出溶媒としてクロロホルムと n-ヘキサンを比較した。 クロロホルムでは回収率の平 均は81.8% (n=5),標準用差は9.5%で、n-ヘキサン では回収率の平均は81.7% (n=5), 標準信差は8.1% でクロロホルムと n-ヘキサンの間に差はなかった。し かしクロロホルムに対する電子舗獲検出器の感度が良く 少量をクロマトグラフに注入してもクロ ロ ホ ル ムのピ ークがテー リングして γ-BHC のピークと重なるので クロロホルムを用いる場合は,一度留去してその疾差を

第1表 水中の γ-BHC の回収率 (%)

Table 1. Recovery(%) of  $\gamma$ -BHC from the waters.

	0, 01	0.01ppm				
No.	Extracted by Extracted Chloroform n-hexane		Extracted by n-hexane			
1	96.0	75.0	94, 8			
2	74.0	88.4	101.0			
3	80.2	92.4	88. 5			
4	70.2	82, 7	103.1			
5	89.0	70.0	92.0			
Av.	81.8	81.7	95.9			
Std. dev.	9.5	8.1	5.5			

第2表 水中の a-BHC の回収率 (%)

Table 2. Recovery(%)of  $\alpha$ -BHC from the waters

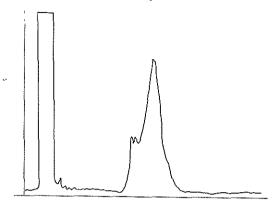
ranie	z. Reco	very(	6)01 a-	יוג טונגן	Olli tire	Water
	. <del></del> .		0. 01ppir			· <u></u>
73. 0,	93. 5,		89. 0, 85.	· · · · ·	76. 5.	
			dev. 8.	•		

n-ヘキサンに溶解して用いると良い。0.1ppmでは n-ヘキサンを用いた回収率の平均は 95.9% (n=5),標準偏差は 5.5%である。また  $\alpha$ -BHC は第 2 表に示すとおり 0.01ppm溶液では回収率の平均は85.9% (n=6)で標準偏差は 8.3%であった。回収率も $81.2\sim95.9\%$ と良好で標準偏差も10%以内であるので微量分析としては充分実用に供せられる。またこの方法で電子捕獲ガスクロマトグラフィーの感度をあげることによって ppb の pb H C の分析も可能と考えられる。

#### 2. 河川水のガスクロマトグラフィー

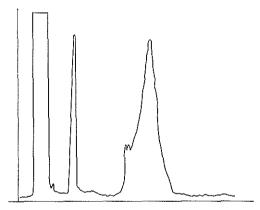
第1図 井戸水のヘキサン抽出物のクロマトグラム

Fig. 1. Gas chromatogram of n-hexane extract from well-water.



第2図 井戸水に γ-BHC を加えた場合のクロマト グラム

Fig. 2. Gas chromatogram of  $\gamma$ -BHC in well-water



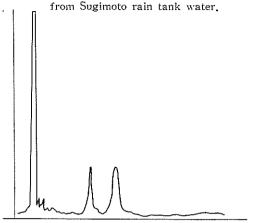
ていないとはいえないので、その他の分析法を併用する ことによって γ-BHC を確める必要がある。

#### 3. γ-BHC の日光による変化

水中での $\gamma$ -BHC の変化を調べるため $\gamma$ -BHC 0.3ppm水溶液をガラス容器  $(25\times19.7\times16cm)$  に入れ、ふたをして当所の空地に 3 月17日より 1 週間放置し一定期間でとに試料を採集して分析をおとなった。その結果を第 6 図に、その期間の天候と 温 度 を 第 3 表に示す。この実験条件では 1 週間を経過した場合でも、その設度変化はほとんどみられず、また第 5 、7 図に示すように最初の試料と 1 週間放置した試料のクロマトグラムにほとんど変化は認められなかった。これらの結果から、この実験

第3図 杉本用水のヘキサン抽出物のガスクロマト グラム

Fig. 3. Gas chromatogram of n-hexane extract



第4図 本谷川のヘキサン抽出物のガスクロマトグ ラム

Fig. 4. Gas chromatogram of n-hexane extract from Riv. Mototanigawa.

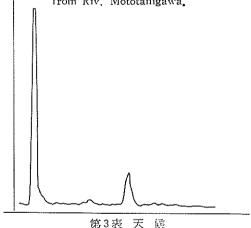


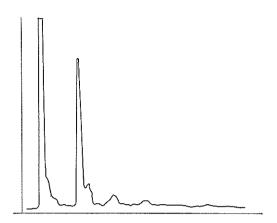
Table 3. The climate

Date		Temp, n) (°C)	Weather
March	17	14	Fine
	18	9	Cloudy
	19	15	"
	20	9	Fine
	21	10	"
	22	8	Cloudy
	23	16	//
	24	12	Fine

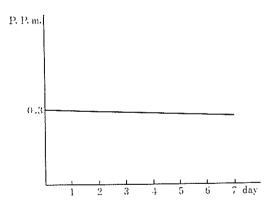
a): Temperature at 10 a.m.

第5図 γ-BHC のガスクロマトグラム Fig. 5. Gas chromatogram of γ-BHC

The initial solution containing 0.3ppm γ-BHC



第6図 水中の γ-BHC の変化 Table 6. The decomposition of γ-BHC in the water.



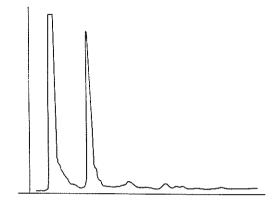
条件で1週間放置しても  $\gamma$ -BHC は変化しないものと考えられる。

#### 要旨

水中のBHCの微量分析法として電子捕獲ガスクロマトグラフ法を検討した。水中よりBHCを $n- \wedge +$  サンまたはクロロホルムで抽出して、溶媒を留去し残差を $n- \wedge +$  サンにとかし、その一定量をガスクロマトグラフに注入した。ガスクロマトグラフィーの条件は2% (W/W) PEGA を長さ5フィートのガラスカラムにつめカラム温度 $170^{\circ}$ C、キャリヤーガスとして窒素を用い、その流速は26ml/minである。 $\gamma-BHC$ 0. $1\sim0.01$  ppm を含む水からの平均回収率は81%で、標準偏差は

第7図 γ-PHC のガスクロマトグラム Fig. 7. Gas chromatogram of γ-BHC

When the solution containing 0.3ppm  $\gamma$ -BHC was stored in a glass box for one week.



 $5.5\sim9.5\%$  である。 0.3ppm の  $\gamma$ -BHC の水溶液を自然の状態で1週間放置したが変化はみられなかった。

#### 文 献

- SCHECHTER, M.S., HORNSTEIN, I.: Anal. Chem., 24:544 (1952)
- 2) CRAIG, J. T., TRYON, P.F., BROWN, W.G.: *ibid.*, **25**:1661 (1958)
- BERGER, R. S., RANDOLPH, N. M.: J. Econ. Entomol., 51:186 (1958)
- 4) 金沢純:分化, 15:928 (1966)
- 5) 金沢純・川原哲域: 農化,40:178 (1966)

#### Summary

#### Microanalysis of Pesticide in Waters

Part I Determination of  $\gamma$ -BHC in waters by electron-capture gas chromatography.

#### By Tetsuki Kawahara and Fujio Itō

An electron-capture gas chromatography has been applied to the determination of hexachlocyclohexane in waters.

A hexane extract from the waters is dehydrated by anhydrous sodium sulfate, the solvent is evaporated and the residue is dissolved in hexane. An aliquot of the hexane solution is injected into a spiral glass column, 5 feet, 1/8 inch(outside diameter), packed with 2% polyethyleneglycol adipate on 60~80 mesh chromosorb. The column is operated

at 170°C with nitrogen gas at a flow rate of 26ml/min.

Mean recovery of this method were  $80\sim95\%$  from waters containing 0.01 to 1ppm of  $\gamma$ -BHC.

The behavior of  $\gamma$ -BHC in water was investigated in natural condition,  $\gamma$ -BHC was little degradated by sunlight (Table 3) when the solution containing 0.3ppm  $\gamma$ -BHC was stored in a glass box for one week.

#### 水中の農薬の微量分析

#### 第 2 報 NACの比色定量

#### 川原哲城 • 伊東富士雄

第一報につづき水中のNACの微量分析法を検討した。NACは殺虫剤として広く使用され、近年は空中散布に利用されている。NACの微量分析法にはα-naphtholを比色する法<sup>1,2)</sup> コリンエステラーゼ阻害による法<sup>3)</sup>、紫外部吸収法<sup>4)</sup>がある。 本報では操作が簡単で妨害物の影響の少ない比色法を用いた。

#### 定 景法

供試水  $400\sim500ml$  当り 30ml のクロロホルム を用いた。振とう抽出を3回くり返し、クロロホルム層を集め無水硫酸ナトリウムをつめたカラムを通して脱水した 役、ナス型フラスコに集め水浴上で濃縮し少量の残液に空気を送って溶媒を除く。残差をメタノールに溶解し、その一定量 (NAC  $5\sim50\mu g$  を含む)を 10ml のメスフラスコにとりメタノールを加えて 5ml とし、まず 1ml の 0.5N NaOH 溶液を、つづいて 1ml の 0.01% p-nitrobenzenediazonium fluoroborate メタノール溶液を加えてよく混ぜ、 $30分間放置したのち標線までメタノールで満して <math>590m\mu$  の吸光度を測定する。あらかじめ標準溶液について測定し作図した検量線によってNA Cの量を求める。

#### 結果および考察

#### 1. 妨害物質の発色

NACの微量分析を検討するにあたり、電子捕獲ガスクロマトグラフィーを用いるためNACのブロム化を試みたが、反応条件が適当でないためか、単一ピークが得られず感度も悪く実用に供しえなかった。そとで植物体中におけるNACの残留分析に用いられている p-nitrobenzenediazonium fluoroborate による比色法を本実験に用いた。この分析法の原理はNACをアルカリで加水分解して、生じた  $\alpha$ -naphthol と p-nitrobenzenediazonium fluoroborate を反応させ生じた背色を比色する。しかしこの試薬は  $\alpha$ -naphthol以外のnaphthol 類

や phenol 類でも発色するので、若干の naphthol 類や phenol 類についてこの方法による発色の色調、最大吸光度を示す波長、および  $590m\mu$  (NAC の特性吸収波長) における吸光度を測定した。その結果を第1表に示す。これらの物質が  $50\mu$ g 存在した場合NACに換算す

# 第1表 各種有機物の p-nitrobenzendiazonium fluoroborate による発色

Table 1. The color reaction of organic compounds with p-nitrobenzenediazonium fluoroborate.

Compounds	Color	Maximum absorbance	Absorbance at 590mμ <sup>a)</sup>
α-naphthol	blue	595 mμ	1.17
β-naphthol	violet	515	0.275
phenol	brown	485	0.027
thymol	violet	542	0, 312
resorcinol	blue	585	0.122
p-cresol	blue	535	0.045
o-nitrophenol	yellow	<del>-</del>	0
<i>p</i> -nitroaniline	yellow		0.016
2, 4-dinitrophenol		<u> </u>	0.016
pyrogallol	dark brown	620	0.175
picric acid	yellow	<u> </u>	0.017
xanthydrol	yellow	_	0.016

#### a):50µgの吸光度を示す

ると β-naphthol で約 12μg, thymol で約 13μg, pyrogallol で約 15μg, resorcinol で約 10μg に相当 する発色を示したので、これらの物質が混在すれば正の 誤差を与えることになる。

#### 2. 水からの回収率

NACの 1, 0.1ppm の蒸留水及び Herbest 人工海水について、回収率を求めた結果を第2 衰に 示す。 1 ppm では 平均回収率は 84.8%、標準偏差は 7.9%。 0.1ppm では蒸留水の平均回収率は96.0%、標準偏差は 4.8%。人工海水では90.8%、標準偏差は2.7%で共存イ

第2表 水中のNACの回収率 Table 2. Recovery of carbaryl from waters.

	1 ppm	0, 1ppm			
No.	Water	Water	Artificial sea Water		
1	77.0	97.7	92.0		
2	96.0	88.5	86.0		
3	75.0	101.0	92.0		
1	90.0	99.0	90.0		
5	86.0	93.4	94.0		
AV.	84.8	96.0	90.8		
Std. dev.	7.9	4.8	2.7		

オンの影響は少ないと考えられる。また 0.1ppm における 国収率は 91.5% (n=4) であるが標準 同差は大きいのでこの 濃度がこの分析の 限界と考えられる。実際にこの分析法を天然水に応用した結果、当所井戸水で 0.007 ppm、海水A (徳島県) 0.015ppm、海水B (東京湾) 0.004ppm であった。これらの試料中には NA C は含まれていないと考えられ、この値は NA C 以外の物質によるものと思われるが、それも分析法の検出限界以下であって実用上はほとんど問題にならないであろう。しかし試料によってはもっと高いブランクを示す場合がないとはいえないので、この際は他の分析法や生物検定法等もあわせて実施して比較検討する必要がある。

#### 要 旨

水中のNACの微量定量のために比色分析法を検討した。水中よりクロロホルムでNACを抽出してから,クロロホルムを留去し残差をメタノールにとかしてその一定量を 10ml メスフラスコに移す。この液にアルカリを加えて加水分解し p-nitrobenzenediazonium fluoroborate を加えて発色させ, $590m\mu$  で吸光度を測定する。しかしこの方法では phenol 類,naphthol 類も発色するので検討したが,多量存在しなければNACの定量を妨害しないことがわかった。また水中からのNACの回収率は濃度が 1 ppm,0.1 ppm のときそれぞれ  $84.8 \sim 96.0\%$ と良好で標準偏差も10%以内であった。この分析法の検出限界は0.01ppmと考えられる。

#### 文 献

- MISKUS, R., GORDON, H. T., GEORGE, D. A.: J. Agr. Food Chem., 7:613 (1959)
- JOHNSON, D. P. J. Assoc. Off. Agric. Chem., 47: 283 (1964)
- ZWEIG, G., ARCKER, T. E.: J. Agr. Food. Chem., 6:910 (1958)
- 4) 岡田清治・野村要・山本茂: 農化 35:739 (1961)

#### Summary

Microanalysis of Pesticide in Waters.

Part II Determination of 1-naphthyl-N-methylcarbamate.

#### By Tetsuki Kawahara and Fujio Itō

A colorimetric method has been applied for the determination of 1-naphthyl-N-methylcarbamate (carbaryl) in waters.

A chloroform extract from the waters is evaporated and the residue is dissolved in methanol. An aliquot of the methanol solution is transfered to

10ml volumetric flask and alcoholic sodium hydroxide and 0.001% p-nitrobenzenediazonium fluoroborate are added and mixed. The resulting blue color is subjected to the colorimetry.

Mean recovery by this method are 84.8~90.8% from waters containing 1 to 0.1ppm of carbaryl.

ニセナミハダニ *Tetranychus telarius* (L.) におけるクロロベンジレートおよびフェンカプトンに対する感受性の季節的変動について

#### 松 谷 茂 伸

ニセナミハグニのように、年間を通じて発生をくり返していると、季節によって、生活環境は当然異なる。また、大量飼育も気像条件の影響をうけやすい温室内で行なわれることが多い。ハグニの生理・生態・発育に環境条件が大きな影響を与えることは、LEES (1953)い。, FOOTT(1963)いなど多くの研究者により明らかにされており、環境条件の変動が、ハグニの実剤に対する感受性に影響を与えることも考えられる。薬剤感受性の変動の実態を明らかにすることは、生物検定法や薬剤抵抗性検定法の基礎として重要であり、その結果は、実際の防除においても考慮する必要があるう。

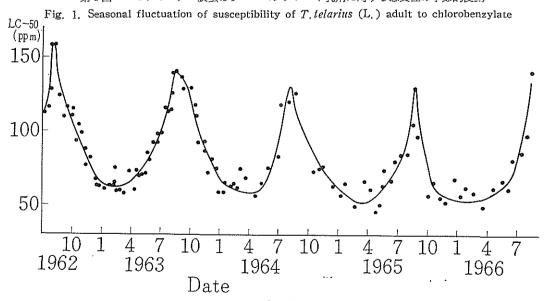
RAINWATER and GRAINES(1951)<sup>5)</sup>, BRAZZEL and HIGHTOWER (1960)<sup>6)</sup> は Boll weevil における, KEER and OLNEY (1959)<sup>7)</sup>は, Potato flea beetle における 薬剤感受性が季節的に変動することを報告している。しかし, ハダニ類においては, このような菜剤感受性の変動についての研究は、断片行に行なわれているにすぎな

い。そこで、著者は周年飼育の容易なニセナミハダニを 選んで、殺ダニ剤に対する感受性の季節的変動につき実 験した。現在までに得られた結果を報告しておきたい。

#### 実験材料と方法

この実験に供試したハダニは、2通りの方法で周年飼育しているニセナミハダニ、 $Tetranychus\ telarius(L.)$ である。第1の飼育方法は、当所の温室において、同じ温室で栽培したインゲンマメ幼植物を寄主植物として、飼育したものである。温室は、冬期(11月上旬~4月上旬)の最低温度が $15\sim17^{\circ}$ C以下にならないように加温し、また、夏期は窓を開放しヨシズをかけて、室温をできるだけ低くした。しかし、温室内の温度は、冬期の夜間温度の他は、外界の影響により大きく変動し、夏期の最高温度は各年とも $35^{\circ}$ Cをこえることも多かった。湿度の調節は、まったく行なわなかった。また、光についても、夏期の直射日光をヨシズでしゃ断した以外は、自然のままとした。寄主植物として供試したインゲ

第1図 ニセナミハダニ成虫のクロロベンジレート乳剤に対する感受性の季節的変動



ンマメ幼植物の成長には、季節により大きな差がみられた。第2の飼育方法では、環境条件の変動を除くために、恒温室内で飼育を行なった。恒温室は、温度28°C、湿度約75% R. H. に調節し、20W蟄光燈3本による24時間照明とした。しかし、寄主植物としてのインゲンマメ幼植物は、前記の温室で栽培しているものを供試した。

以上のような2通りの条件下で周年飼育しているニセナミハダニの難成虫と卵について、原則として、10~15日間隔で薬剤試験を行ない、Probit 法によりLC-50を求め、この値を、その時点における薬剤感受性の平均値とみなして、その変動を調査した。薬剤 試験は、すべて、温度 28°C、湿度約75%R.H.の室内で行なった。成虫の死虫率は24時間後に、未ふ化卵率については5日後に調査した。薬剤試験は、松谷(印刷中)の方法によって行なった。

さらに、感受性の変動と飼育温度の関係を知るために、異なった飼育温度(28°C,18~23°C,7~20°C)で、一世代以上飼育したニセナミハダニについて、薬剤感受性を比較した。温度以外の条件については、測定しなかったので、どの程度の差があるかは不明である。各飼育温度区の間に、栄養的な差が生じないように、同じ環境で栽培し、できるだけ生育状態の揃った寄主植物を供試し、4~5日毎に新しい植物と交換した。薬剤試験の方法は、前記のとおりである。

#### 実 驗 結 果

# (1) クロロベンジレート乳剤に対する感受性の変動 温室で飼育しているニセナミハダニ成虫についての 1962年から66年までの実験結果は、第1図に示すとおりである。各年における年間の薬剤感受性の変動傾向は類以している。すなわち、12月から4月頃までは感受性が高く、LC-50値は50~60ppmで、ほぼ一定している。5月頃から、感受性は低下し始め、8月には感受性が最も低くなる。その時期と、LC-50の最大値は、年によりやや異なっており、それぞれ、8月上旬158ppm8月中~下旬140ppm、8月下旬126ppm、8月下旬129ppm、8月中旬142ppmである。8月下旬からは、感受性が再び上昇してゆき、12月下旬には、前記のレベルにもどる。この間の感受性の変動幅は、年により差があるが、LC-50値で約2.5~3.5倍である。

温室で周年飼育しているニセナミハダニは、夏期には、繁殖がいちじるしく抑制されるとともに、雌成虫の体色は朱赤色を呈するものが非常に多くなり、夏以外の時期には、繁殖が梃して良好で、雌成虫の体色は、暗紅

色を呈するものの割合が非常に多いことが観察された。 そこで、難或虫を暗紅色の個体と朱赤色の個体とに分け て、それぞれの個体群のクロロベンジレート感受性を実 験した。その結果は第1表に示したように、朱赤色の個 第1表 朱赤色個体群と暗紅色個体群のクロロベン

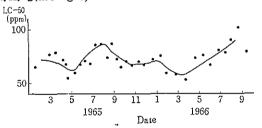
ジレート乳剤に対する感受性

Table 1. Comparative susceptibility of cinnabar and dark red forms of *T. telarius* (L,) to chlorobenzylate

	regression equation	LC-50(ppm)
cinnabar		77. 3(62. 9~83. 5)
dark red	y=5.172+3.861 (x-0.853)	64. 4(50, 8~75, 4)

第2図 恒温室飼育ニセナミハダニ成虫のクロロベンジレート乳剤に対する感受性の季節的変

Fig. 2. Seasonal fluctuation of susceptibility to chlorobenzylate in the adult of T. telarius (L.) rearing under the constant conditions (28°C, 75% R.H. 24hrs-light)



体群の方が、感受性がやや低い傾向がみられた。しかし、暗紅色のものと朱赤色のものの間の感受性には、有意な差は認められなかった。

つぎに、恒温室で周年飼育しているニ セナ ミ ハダニ 雌成虫のクロロベンジレート乳剤に対する感受性変動に ついての実験結果は、第2図に示すとおりである。感受性の変動傾向をみると、温室で飼育した場合と同様に、 夏期には崇剤感受性の低下が認められた。しかし、その変動の幅は、 L C-50 値でみると、極限値でも1965年は 54.0~86.2ppm、66年は 52.5~102ppm であり、温室で 飼育しているものに比べて、かなり小さい。

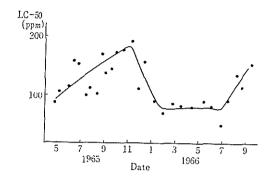
温度条件の異なる場所で、同じ時期に飼育したニセナミハダニの雌成虫と卵について、クロロベンジレート乳剤に対する感受性を比較した結果は、第2表に示した。 との飼育温度の範囲内では、雌成虫の感受性は、高温で 第2表 ニセナミハダニのクロロベンジレート感受性に及ぼす飼育温度の影響

Table 2. Effect of rearing temperature to susceptibility of T. telarius (L.) to chlorabenzylate

	Adul	t	I	Egg
rearing tempera- ture	Slope of the line		Slope of th line	LC-50 (ppm)
28,5°C const.	2. 74 (73. 5	86. 6 ~102. 5)	1.72	$(2.8 \sim 125.2)$
18∼23°C	3.38 (52.0	$\sim \frac{65.1}{78.0}$	1.79 (10	$(2.6 \sim 133.9)$
7~20°C	2. 28	53.1 ~ 64.9)	2.31	82. 4 50. 8~ 93. 4)

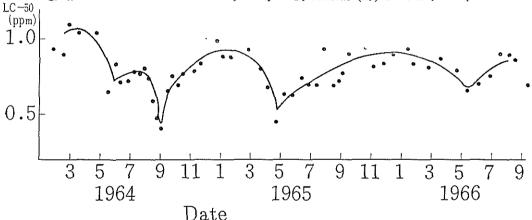
第3図 ニセナミハダニ卵のクロロベンジレート乳 剤に対する感受性の雰節的変動

Fig. 3. Seasonal fluctuation of susceptibility of *T. telarius* (L.) egg to chlorobenzylate



第4図 ニセナミハダニのフェンカプトン乳剤に対する感受性の季節的変動

Fig. 4. Seasonal fluctuation of susceptibility of T. telarius (L.) adult to phencapton



飼育したものは低く,低温で飼育したものは高かった。 卵の場合には,高温区と中温区のものでは感受性に差が なく,低温区のものは感受性が高かった。

一方、温室で周年飼育しているニセナミハダニの卵の クロロベンジレート感受性の季節的変動についての実験 結果は、第3図に示すとおりである。卵における感受性 の変動傾向は、成虫のそれと似ているが、2~3ヶ月お くれて変動するように思われる。しかし、実験期間が短 かいので、変動傾向を充分明らかにするまでにはいたっ ていない。

#### (2) フェンカプトン乳剤に対する感受性の変動

温室で周年飼育しているニセナミハダニの雌成虫について,1964~66年に行なった実験の結果は、第4図に示すとおりである。

年により変動の傾向にかなり差があるが、概して、

12~3 月は感受性が低く、LC-50 値は1 ppm前後であった。一方、4~10月は、冬期に比べて、感受性がやや高くなった。とくに1964年には、8 月下旬から9 月上旬に、また65年には4 月中旬から5 月上旬に、感受性が一時的にいちじるしく上界し、LC-50 値は、両年とも0.4ppm 近くまで低下した。66年にも、5 月中旬に、このような感受性の一時的な上界がみられたが、感受性の上界割合は小さく、LC-50 の最小値は、0.660ppm であった。上記のように、フェンカプトン感受性の変動傾向は、クロロベンジレート感受性のそれとは、むしろ逆であった。

#### 岩 客

外界の気像条件の影響をうけて、温度・湿度・光線などの要因が変動する温室で周年飼育しているニセナミハ

ダニの薬剤感受性は、季節的に変動する。2種類の薬剤 について実験しただけであるから、くわしいことはわか らないが、感受性変動の傾向は、薬剤によって異なるよ うである。すなわち、成虫についてみると、クロロベン ジレート感受性は、夏期は低く、冬期は高い。一方、フ ェンカプトン感受性は、年により変動傾向にやや違いは あるが、前者とは逆に、むしろ冬期に低下する。BRA-ZZEL and HIGHTOWER (1960) も Boll weevil の装剤 感受性の季節的変動の傾向は, 薬剤によって異なること を指摘している。これは、菜剤によって作用経路や作用 点が異なるために,環境諸要因の変動が感受性におよば す影響もちがっているものと考えられる。なお、クロロ ベンジレート感受性が最も低下する時期と、 その時の LC-50 値が年によりやや異なっているが、この時期に おいては、感受性が短期間で大きく変動するので、15日 おき位の実験間隔では、必ずしも、感受性が最も低下す る時点を把握しているとはいい難い。

ててで、薬剤感受性の季節的変動をおてさせる原因について考えると、温度・湿度・光線などの環境要因の変動をあげることができる。また、その影響経路としては、上記語要因が直接ハダニに作用して、ハダニの生理的活性を変化させる場合と、寄主植物に作用して、その栄養的条件を変化させ、間接的にハダニに影響する場合の2通りが考えられる。

ニセナミハダニ成虫のクロロベンジレート感受性の変 動についての実験結果をみると、つぎのような点を指摘 することができる。すなわち、(1)感受性の変動傾向は、 温室内の温度変化の傾向と、かなりよく一致する(温度 についての詳細なデーターはない)。(2)温度、湿度、お よび光線を一定にした恒温室で周年飼育した場合には、 感受性の変動幅が小さくなる(栄養的条件の変動は,温 室で飼育している均合と、ほば同じであると 考えられ る)。(3)飼育試験の結果、飼育温度と薬剤感受性の間に、 負の相関関係が認められるが、この関係は 温室で 周年 飼育した場合の薬剤感受性と温度変化の 関係 と一致す る。これらの点より考えて、菜剤感受性の変動には、温 度・湿度・光線などの環境要因, とくに温度が関係して いるものと考えられる。しかし、一つづつの要因につい て実験していないので、はっぎりした結論を引き出する とはできない。

一方, これらの諸要因の感受性への影響経路については, (1)温室と恒温室で周年飼育を行なった場合, 栄養的条件は同じように変動しているにもかかわらず, 恒温室で飼育しているハダニは, 薬剤感受性の季節的変動の幅

が小さい。(2)栄養的条件は同じであるにもかかわらず。 飼育温度と薬剤感受性との間に、 相関関係がみられる ことより考えて, 環境要因は, ハダニに直接的に影響し て、感受性を変動させてゆくものと考えられる。しか し、栄養的条件以外の環境要因を一定にした恒温室での 飼育の場合にも, ある程度は, 薬剤感受性の季節的変動 がみられること, および寄主植物の栽培条件を同じにし ても、異なった環境に移した後に、どの程度の栄養的な差 を生じるかが不明であるので、栄養的変動を通じての間 接的影響がないとはいいきれない。 DITTRICH (1960)\*) および、前記の BRAZZELL and HIGHTOWER (1960)の は、茶剤感受性の季節的変動は、環境条件の季節的変動に よる寄主植物の栄養的条件の変動が原因であろうと推定 している。また、HENNEBERRY(1964)10) は,ナミハダニ のマラソン感受性が寄生植物の栄養的条件によって変動 することを報告しているが,このことは, 漿剤感受性の季 節的変動におよぼす栄養的条件の重要性を裏づけるもの として注目される。一方, FISHER and HANSELL(1964) 11)は、ナミハダニ成虫を3日間異なった温度で飼育した 後に、ケルセン感受性について実験したが、ほとんど差 がなかったと報告しているので、温度がハダニに直接的 に影響する場合には,発育過程を通じて,生理的に感受 性を変えてゆくものと考えられる。しかし、著者の実験 において, 栄養を含めた環境条件の変動によっておこる ニセナミハダニ雌成虫の体色の変化とクロロベンジレー ト感受性の変動との間には、有意な関係を見出すことは できなかった。

WATSON et al (1963) (1963) (1963) (1964) は、ナミハダニの累代飼育において、飼育温度を生育適温より高くすると、温度が海汰圧として作用して、薬剤感受性を変えてゆくことを報告しているが、周年飼育の場合にも、同様のことがおこる可能性がある。この点を含めて、薬剤感受性の変動の要因および影響の経路については、まだ不明の点が多いので、後日改めて検討したい。

#### 要 旨

ニセナミハダニのクロロベンジレート乳剤およびフェンカプトン乳剤に対する感受性の季節的変動について実験した。その結果はつぎのとおりである。 . .

1) 冬期には加温したが、環境条件が季節的に変動する温室で、周年飼育しているニセナミハダニ成虫のクロロベンジレート乳剤に対する感受性は、毎年同じ傾向で変動した。すなわち、12月から4月までは、感受性が高く、LC-50 値は50~60ppmで、ほぼ一定しているが、

その後感受性は低下してゆき、8月には感受性が最低となる。その時の L C-50 値は、年により異なり、126~158ppm であった。8月下旬以後は、感受性はふたたび上昇してゆき、12月下旬には、前記のレベルにもどって安定する。

- 2) 環境条件を一定にした室内で周年飼育しているニセナミハダニ成虫のクロロベンジレート感受性は、温室で飼育した場合のそれと同じ傾向で変動するが、その変動幅は小さく、LC-50 値は60~80ppmを中心にして変動する。また、温度条件を変えて飼育した場合には、高温では感受性が低く、低温では感受性が高くなった。
- 3) フェンカプトン乳剤に対するニセナミハダニ成虫の感受性の季節的変動は、クロロベンジレート感受性の場合とは逆に、むしろ冬期は感受性が低く、夏期は感受性が高い傾向が認められた。しかし、変動の傾向は、年によりやや異なる。

#### 参照文献

1) LEES, A. D.: Ann. Appl. Biol., 40: 449 (1953)

- 2) ---: ibid., 40: 487 (1953)
- BOUDREAUX, H. B.: J. Insect Physiol., 2:65
  (1958)
- 4) FOOTT, W. H.: Canad. Ent., 95:45 (1963)
- 5) RAINWATER, C. F., GRAINES, J. C.: J. Econ. Entomol., 44:971 (1951)
- 6) Brazzel, J. R., Hightower, B. G.: J. Econ. Entomol., 53:41 (1960)
- KEER, T. W., OLNEY, C. E.: J. Econ. Entomol., 52:519 (1959)
- 8) 松谷茂伸, 本誌 No.7:46~52 (1967)
- DITTRICH, V.: Ent. Exp. et Appl., 6:10 (1963)
- 10) HENNEBERRY, T. J.: J. Econ. Entomol., 57: 674(1964)
- 11) FISHER, R, W., HANSELL, R. I. C., Canad. Ent., 96: 1307 (1964)
- 12) WATSON, D. L., HANSEN, C. O., NAEGELE, J. A.: Adv. in Acarol., 1:248 (1963)

#### Summary

Seasonal Fluctuation of Susceptibility to Chlorobenzylate and Phencapton in *Tetranychus telarius* (L.)

#### By Shigenobu Matsutani

Studies were carried out on seasonal fluctuation of susceptibility of T, telarius (L.) to chlorobenzylate and phencapion. The results are as follows:

- (1) It was observed that the trends of fluctuation of the susceptibility to chlorobenzylate in adult of *T. telarius* (L.) reard in a green house were similar in each year. The susceptibility was high from December to April, showing nearly constant LC-50 value of 50~60 ppm in each year; it then fell gradually into a minimum in August. LC-50 value at the time of minimum susceptibility varied with year ranging from 126 to 158 ppm. The susceptibility gradually rose again from the end of August.
- (2) Seasonal fluctuation of the susceptibility to chlorobenzylate in the adult of T. telarius (L.)
- reared in the laboratory under the conditions of 28°C, 75% R. H. and 24hrs,—light, was smaller than that in the mite reared in a green house, although the susceptibility fell in summer. And the LC-50 values on the mite reared in the laboratory fluctuated mostly in the range from 60 to 80 ppm. It was found from a rearing experiment that the susceptibility of the mite to chlorobenzylate was negatively correlated to the rearing temperature.
- (3) Susceptibity to phecapton in the adult of *T. telarius* (L.) seemed to be lower in winter and the LC-50 values were about 1 ppm in each year. From May to September the susceptibility was rather high. But the trends of seasonal fluctuation varied from year to year.

# 数種殺ダニ剤のニセナミハダニ Tetranychus telarius (L.) 幼・ 若虫に対する作用について

#### 松 谷 茂 伸

現在, 実用に供されている殺ダニ剤の種類は非常に多い。その性質も卵または成虫のどちらか 一方, あるいは, その両方に有効なものなどさまざまであるが, 幼・若虫に対しては, ほとんどの殺ダニ剤が強い致死作用をもっている。

とてろで、卵だけ、あるいは成虫だけに効果を示す殺ダニ剤が、幼・若虫に対して、同じメカニズムで作用するものか否かは、製剤の作用機構の面からはもちろん、ハダニの生理の面からも興味ある問題である。そこで、殺ダニ剤を、卵と成虫に対する作用から、1) 殺卵作用

のみを有するもの, 2) 殺成虫作用のみを有するもの, 3) 殺卵, 殺成虫の両方の作用を有するもの, の3 グループに分け, これと幼・若虫に対する作用との関係について実験した。その結果について報告する。

#### 実験材料と方法

供試ハダニは、当所の  $28^{\circ}$ C 恒温室において、インゲンマメ幼植物を寄主植物として、周年飼育しているニセナミハダニ、  $Tetranychus\ telarius\ (L.)$  である。また、供試薬剤は、グループ 1)に属するものとして、サ

第1表 ニセナミハダニ各 stage に対する殺ダニ剤の効果

Table 1. Comparative effectiveness of acaricides on different stages of Tetranychus telarius (L.)

	LC-50 after 5 days(ppm)	LC-50 afte	LC-50 after 3days (ppm)				
	Egg	Larva	Proto	nymph	Deutonymph	Adult	
	Egg	(active stage)	active stage	resting stage	(active stage)	Aduit	
Tedion	1.99	0.109	0.172	0.0962	0.258	b)	
Ovex	220.	4, 00	7.18	11.7	22.3	—— b)	
Morestan	2.18	4.71	3.83	5. 46	7.34	13.7	
Chlorobenzylate	114.	6.40	6.68	12.7	32.1	43.5	
DNBPa)	89.6	6, 53	7.54	7.91	9.57	11.8	
Phencapton	9.54	0.359	0.546	0.341	0.450	0.754	
Parathion	1260.	10.6	11.1	10.3	24.6	13.0	
Ekatin	b)	3.06	4,95	2.85	3.50	3, 27	
TEPP	υ	31.3	39.7	82.0	37.6	35.4	

a): Triethanol ammonium salt of 2, 4-dinitro-6-(1-methylpropyl) phenol

ッピラン乳剤,テデオン乳剤,グループ2)として,エカチン乳剤,テップ,グループ3)として,モレスタン水和剤,クロロベンジレート乳剤,DNBP剤,フェンカプトン乳剤,パラチオン乳剤(いづれも市販品)を用いた。

薬剤試験用寄主植物としては、6cm ポットに育成したインゲンマメ幼植物の初生葉だけを残し、他の葉を切除したものを用いた。殺虫試験の場合には、上記の植物

を所定濃度の薬液に15秒浸漬し、乾燥させた後、幼虫の active stage, 前若虫の active stage および resting stage, 後若虫の active stage, 成虫に分けて接種した。 ハゲニの逃亡を防ぐために、幼・若虫の場合には葉の上 表面に、直経約  $3 \, \mathrm{cm}$  の円形に、成虫の場合には 葉 柄に、それぞれタングルフットを塗り、その中へハダニを接種するようにした。 ハダニを接種した植物は、  $28^{\circ}\mathrm{C}$  恒温室におき、幼・若虫については1日、2日および 3 日

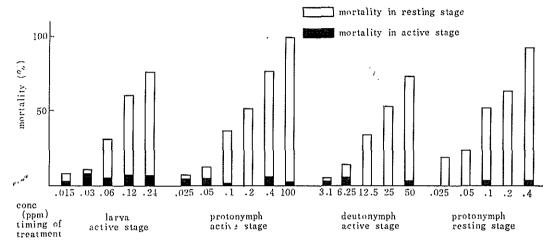
b): non-toxic

後に死虫率と死亡した stage を,成虫については1日 および3日後に死虫率を観察した。一方,殺卵試験は,インゲンマメの初生薬に難成虫を20頭接種し,約24時間

産卵させた後、雌成虫を除去し、卵を葉とともに所定濃度の薬液に15秒浸漬した。 葉が乾燥した後、28°C恒温室におき、無処理区の卵がふ化し終った後(5日後)、未

第1図 テデオン乳剤のニセナミハダニ幼・若虫に対する効果

Fig. 1. Effect of Tedion on larvae and nymphs of T. telarius (L.)



本化卵率を調査した。供試個体数は、殺虫試験の場合は 一区20頭、殺卵試験の場合は一区100~200部であり、それぞれ二区制、二回反覆とした。

#### 実 驗 結 果

供試薬剤のニセナミハダニ各 stage に対するLC-50 は、第1表に示したとおりである。すなわち、モレスタン水和剤では、卵に対する効果が最も強く、エカチン乳剤、パラチオン乳剤およびテップでは、幼・若由と成虫に対する効果は、ほぼ同程度であったが、他の5薬剤では、いずれも幼・若虫に対する効果が最も強かった。しかし、幼・若虫に対する効果は、エカチン乳剤、テップおよびフェンカプトン乳剤をのぞき、幼虫一前若虫一後若虫と、発育の stage がすすむにつれて低下した。ことに前若虫と後若虫の間で、効果の低下が大きいようである。また、前若虫の active stage と resting stage に薬剤を処理した場合、LC-50 値には、それ程大きな差はみられなかった。

つぎに、各薬剤の致死作用が、幼・若虫のどの stage に現われるかについて観察した。処理 3 日後の調査結果 を,第  $1\sim9$  図に示した。以下に,グループ別に,その 結果を述べる。

#### (1) 殺卵作用のみを有する殺ダニ剤

テデオン乳剤についての結果は、第1図に示すとおりである。すなわち、テデオン乳剤を幼・若虫の各active

stage に処理した場合,死亡の大部分は, resting stage まで発育してからおこり、その死亡率は、紫剤濃度の増 加につれて高くなった。薬剤を処理されたactive stage の中に死ぬ個体は、多い場合でも約8%であり、紫剤濃 度との間に全く 関係はみられなかった。 また、 悲剤 濃 度を200ppm まで高めても, active stage における死亡 率は、全く増加しなかった。つぎに、前若虫の resting stage に薬剤を処理した場合には、その resting stage 中に死がおとり、脱皮して、後若虫の active stage に 発育してから死亡するものはほとんど見られなかった。 しかし、後若虫の resting stage まで発育してから 死 ぬものが若干認められた。死は, 薬剤処理時期に関係な く, resting stage の終り頃, すなわち, 脱皮が始まる 頃におこった。サッピラン乳剤についての結果の一部 は、第2図に示したが、テデオン乳剤と全く同じ傾向で あった。

#### (2) 殺成虫作用のみを有する殺ダニ剤

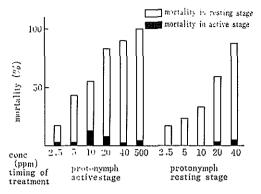
エカチン乳剤についての結果は、第3図に示すように、幼・若虫の各 active stage に処理した場合には、各濃度とも、死は処理された active stage 中におこり、resting stage に発育してから死ぬものは全く認められなかった。一方、resting stage の処理では、LC-50 付近の薬剤濃度においては、脱皮して、つぎの active stage に発育してから死ぬものが多く、その死亡率は、薬剤濃度の増加につれて高くなっていった。res-

ting stage の処理の場合には、処理された resting stage 中に死ぬものが、各護度とも10~15% 認められたが、薬剤の濃度との間には全く関係がみられなかった。しかし、さらに高濃度の薬液で処理した場合には、resting stageのまま死ぬ個体の割合が増加し、200ppmでは、約93%の個体が処理された resting stage 中に死亡した。この場合には、死は resting stage の中~後期におこる。

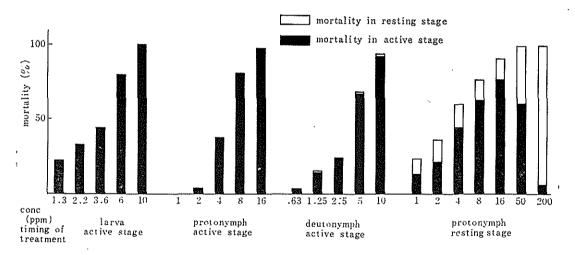
一方,テップについての結果は,第4図に示すとおりである。すなわち,active stageの処理では,エカチン乳剤の場合と,まったく同じ傾向であったが,resting stage の処理の場合には,resting stage 中の死亡率がエカチン乳剤に比較して高く,しかも薬剤濃度との間に正の相関がみられた。しかし,resting stage における死亡率は,つぎの active stage まで発育してから おこ

第2図 サッピラン乳剤のニセナミハダニ幼・若虫 に対する効果

Fig. 2. Effect of Ovex on larvae and nymphs of *T. telarius* (L.)



第3図 エカチン乳剤のニセナミハダニ幼・若虫に対する効果 Fig. 3. Effect of Ekatin on larvae and nymphs of *T. telarius* (L.)



る死亡率に比較すれば低い。薬剤濃度を高めてゆくと、 resting stage のままで死亡するものの割合が非常に多 くなる。

#### (3) 殺卵,殺成虫の両作用を有する殺ダニ剤

クロロベンジレート乳剤についての結果は、第5図に 示すとおりである。すなわち、幼虫と前若虫の active stage の処理では、ほとんどその active stage 中に死 ぬが、後若虫の active stage の処理では、 resting stage に発育してから死ぬものが、全体の5~20%みら れた。一方、resting stage に紫剤を処理すると、resting stage のままで死ぬものが 11~27% 、脱皮して active stage にすすんでから死ぬものが 3~61%認めら れた。とれらの死亡率は、いづれも薬剤濃度の増加につれて、高くなっていった。

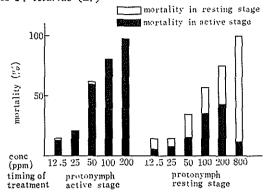
パラチオン乳剤、フェンカプトン乳剤、DNBP剤についての実験結果は、その一部を第6~8図に示した。これらの薬剤を active stage に処理した場合には、ほとんど処理された active stage の中に死亡し、 resting stage にすすんでから死ぬものは、多い場合でも10%をこえず、薬剤濃度との関係も認められなかった。一方、これらの3薬剤を resting stage に処理した場合は、いずれも resting stage 中に死ぬ個体が増加し、その死亡率は、それぞれの薬剤濃度の増加につれて、 $18\sim46\%$ 、 $14\sim76\%$ ,  $8\sim49\%$ と高くなっていった。また、これら

の3薬剤およびクロロベンジレート乳剤による resting stage の致死作用は、エカチン乳剤、テップ剤 と同様に、resting stage の比較的早い時期に現われた。

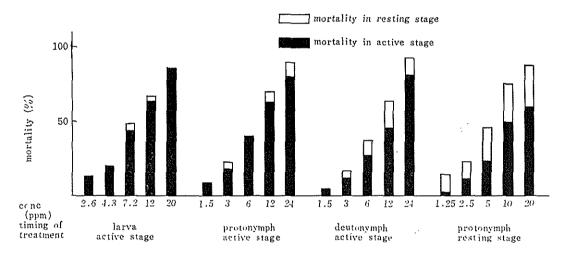
モレスタン水和剤の結果は、第9図に示したが、前記の4薬剤とはかなり異なった傾向を示した。幼虫および前若虫のactive stageに処理した場合には、その active stageの中に死ぬものが相当数あり、その死亡率は4~68%であった。死亡率と薬剤濃度との間には、あきらかに正の相関関係がみられた。しかし、後若虫の active stage に薬剤を処理した場合には、大部分の死亡は resting stage まですすんでからおこり、処理された active stage 中の死亡率は、供試個体の5%以下であった。また、前若虫の resting stage に処理した場合は、resting stageのまま死ぬものが多く、脱皮して、つぎの active stage にするんでから死ぬものは、多い場合でも17%を

第4図 テップのニセナミハダニ幼・若虫に対する 効果

Fig. 4. Effect of TEPP on larvae and nymphs of T. telarius (L.)



第5図 クロロベンシレート乳剤のニセナミハダニ幼・若虫に対する効果 Fig. 5. Effect of Chlorobenzylate on larvae and nymphs of *T. telarius* (L.)



こえなかった。さらに、後若虫の active stage を経過して、後若虫の resting stage にはいってから死丸ものも、僅かではあるが認められた。この薬剤による resting stage の死は、大部分脱皮直前になってからおこる。

テデオン乳剤およびサッピラン乳剤以外の薬剤を処理 した場合には、active stageにおいて、発育遅延をおと す個体がみられたが、これらの個体は、ほとんど摂食せ ず、つぎの resting stage にすすむことなく死亡した。

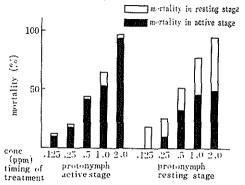
#### 署 察

供試した stage によって、薬剤試験の方法が異なって

いるので、各 stage に対する薬剤の効力が正しく示されているとはいい得ないが、一般的にいつて、各供試薬剤のニセナミハダニ幼・若虫に対する作用は、他の stage に対する作用と同等、またはそれ以上に強い。 EBELING and PENCE (1951) および MAILLOUX and MORRISON (1962) は、それぞれナミハダニ、 Tetranychus urticae (Koch) の卵、幼・若虫期のものおよび成虫に対する殺ダニ剤の効果について報告している。これらの報告と本報では、それぞれ、供試ハダニの種類や実験方法が異なっているので、実験結果も、細部では差異があるが、ほとんどの殺ダニ剤が、幼・若虫に対して強い作用性を示す点では一致している。また、幼・若虫期とい

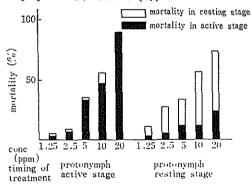
第6図 フェンカプトン乳剤のニセナミハダニ幼・ 若虫に対する果効

Fig. 6. Effect of Phencapton on larvae and nymphs of T. telaruis (L.)



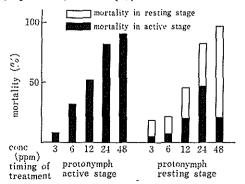
第7図 DNBP剤のニセナミハダニ幼・若虫に対 する効果

Fig. 7. Effect of Triethanol ammonium salt of 2,4-dinitro-6-(1-methylpropyl) phenol on larvae and nymphs of T. telarius (L,)



第8図 パラチオン乳剤のニセナミハダニ幼・若虫 に対する効果

Fig. 8. Effect of Parathion on larvae and nymphs of T. telarius (L.)

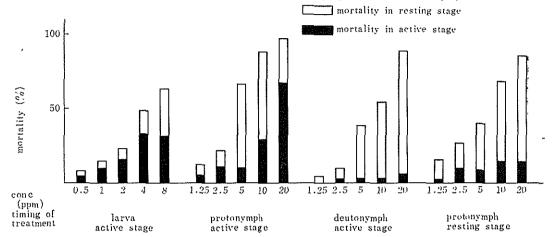


っても幼虫,前若虫,後若虫と発育の stage がすすむにつれて、薬剤の効果が低下してゆくので、どの発育 stage を供試したかによっても、結果が異なってくることはあきらかである。

一方、致死作用の現われ方は、楽剤によって異なって いる。これについては、前項に述べたが、この結果に は、2・3の注意すべき点が含まれている。すなわち、 テデオン乳剤とサッピラン乳剤を active stage に処理 した場合には、 active stage 中に死ぬ個体が、各談度 区とも数%みられるが、これらは薬剤濃度と全く関係が なく、ほぼ一定であること、薬剤濃度をさらに高めて も, active stageにおける死亡率が増加しないこと,無 処理区においても、このような死亡個体が数%は認めら れること,から推定して,active stageにおける死は。 薬剤の致死作用によるものではなく, 自然死または幼・ 若虫を移動させる時の損傷が原因でおこるものと考えら れる。したがって、テデオン乳剤とサッピラン乳剤は、 成虫および幼・若虫の active stage に対しては、全く 致死作用をもたないと考えられる。同様に、エカチン乳 剤を resting stage に処理した場合にみられる resting stage 中の死も、大部分は自然死または損傷による死と 考えられる。しかし、エカチン乳剤の場合には、薬剤濃 度を 50ppm, 200ppm と高めてゆくと, resting stage のままで死ぬものが増加してゆくので、 resting stage のものに対しても、微弱ではあるが致死作用をもってい るものと考えられる。同様に、テップ、フェンカプトン 乳剤,クロロベンジレート乳剤,DNBP剤,パラチオン 乳剤も, resting stage に対する作用性は, active stage に対する作用性よりも弱いと考えられる。 これら の 薬剤の処理の場合にも、 処理 された stage 中 の 死亡率 には、自然死または損傷による死亡が5~10%位含ま れていると考えられるが、resting stage の方が自然死 および損傷による死亡率が高い (resting stage 無処理 区:9~12%, active stage 無処理区:5~6%)ので, resting stage と active stage に対する作用性には、 図に示された以上の差があるものと 考えられる。しか し、 これらの薬剤においては、 L C-50付近の薬剤濃度 で、すでに resting stage に対する作用性が認められる (resting stage の死亡率と薬剤濃度との間に,正の相 関関係がある)ので、 resting stage と active stage とに対する作用性の差は、エカチン乳剤の場合よりも小 さいと推定される。

以上に述べた点を考慮すると、これらの殺ダニ剤のニ セナミハダニ幼・若虫に対する致死作用の現われ方は、 第9図 モレスタン水和剤のニセナミハダニ幼・若虫に対する効果

Fig. 9. Effect of Morestan on larvae and nymphs of T. telarius (L.)



(1)幼・若虫の resting stage だけに致死作用を示す もの、(2)幼・若虫の active stage と resting stageの 両方に致死作用を示すもの、の2つに大別できる。これ を、卵と成虫に対する作用性による区分と対比して考え ると、つぎのようになる。

(1) 殺卵作用のみを有する殺ダニ剤は、幼・若虫の resting stage に対してのみ致死作用を示す。(テデオン 乳剤,サッピラン乳剤) (2) 殺成虫作用のみ,または 殺成虫、殺卵の両作用を有する殺ダニ剤は、幼・若虫の active stage と resting stage の両方に対して, 致死 作用を示す。(エカチン乳剤、テップ、 フェンカプトン 乳剤,クロロベンジレート乳剤,DNBP剤,パラチオ ン乳剤,モレスタン水和剤) (2) に属するものの場合, 殺成虫作用のみを有する薬剤と殺成虫、殺卵の両作用を 有する薬剤との間に,幼・若虫に対する作用性には,明 確な差異はないが、殺成虫作用に比して、殺卵作用の強 い薬剤は、 幼・若虫の resting stage に対する作用性 が強く、殺卵作用の弱い、あるいは殺卵作用をもたない 薬剤は、active stageに対する作用性に比べて、resting stage に対する作用性が弱い傾向がみられる。(2)に属す る薬剤の中、モレスタン水和剤を除いては、active stage に対する致死作用の方が、resting stage に対する致死 作用よりも強い。

以上のように、卵に対する作用性と幼・若虫の resting stage に対する作用性、成虫に対する作用性と幼・若虫の active stage に対する作用性との間には、それぞれ密接な関係があるものと推定される。この原因については、あきらかにすることができなかったが、ハダニ

の active stage (成虫を含む) と inactive stage (卵を含む) における生理的活性の差異が何らかの関係をもっているものと考えられる。

#### 要旨

数種殺ダニ剤のニセナミハダニ幼・若虫に対する作用 について実験した。その結果は、つぎのようである。

(1) 各薬剤のニセナミハダニ幼・若虫に対する致死作用は、1・2の例外を除いては、卵または成虫に対する致死作用と同等か、それよりも強かった。しかし、幼・若虫に対する作用は、発育の stage がすすむにつれて、低下してゆく傾向が認められた。

(2) テデオン乳剤, サッピラン乳剤のように, 殺卵作用 だけを有する殺ダニ剤は, 幼・若虫の resting stageに 対してのみ致死作用を示した。

(3) 殺成虫作用だけ、または殺成虫、殺卵の両作用を有する殺ダニ剤は、幼・若虫の active stage と resting stage の両方に対して、致死作用を示した。しかし、モレスタン水和剤を除いては、resting stage に対する作用性は弱かった。ことに殺卵作用をもたないエカチン乳剤は、resting stage に対する作用性が弱かった。

#### 参照文献

- EBELING, W., PENCE, R. J.: J. Econ. Entomol., 47: 789 (1954)
- 2) MAILLOUX, M., MORRISON, F. O.: J. Econ. Entomol., 55: 479 (1962)

#### Summary

On the Action of Some Acaricides to Immature Stages of

Tetranychus telarius (L.)

By Shigenobu Matsutani

Studies on the larvicidal action of [some acaricides were carried out using *T. telarius* (L.). Nine commercial acaricides, Tedion, Ovex, Morestan, Chlorobenzylate, Triethanol ammonium salt of 2, 4-dinitro-6-(1-methylpropyl) phenol, Phencapton, Parathion, Ekatin and TEPP were tested.

The results are as follows:

1) The comparative effectiveness of acaricides on different stages of *T. telarius* (L.) varied with acaricides, but in general the effectiveness on immature stages were higher than that on eggs or adults. Effectiveness of acaricides on immature stages generally decreased with the development,

while in the cases of Phencapton, TEPP and Ekatin such decrease was not observed.

- Acaricides having only ovicidal action such as Tedion and Ovex killed the mite of immature stages only in resting forms.
- 3) Acaricides that have only adulticidal action or ones that have both adulticidal and ovicidal actions killed the mite of immature stages in both active and resting forms, but the action of these acaricides except with Morestan was stronger on active forms than on resting forms; especially Ekatin having no ovicidal action showed only a weak action to resting forms.

Bull. Agr. Chem. Inspect. Stn. No. 7: 53~55(1967)

#### ヒメトビウンカの殺虫剤抵抗性検定法の検討

#### 本 康

橋

最近数年間、ヒメトビウンカやツマグロョコバイなど の半翅目稲作害虫が、これまで慣的行に散布されてきた BHC剤をはじめ有機りん系やカーバメート系の殺虫剤 の一部のものに, いわゆる抵抗性を発達させたのではな いか、と思われる事例が各地から報告されている。菜剤 抵抗性の問題は害虫防除の実際面からも, 浅剤の作用機 構を調べる学問上からも重要なことであり, いろいろ研 究が進められているが,抵抗性害虫を早期に発見し,ま たその能率的に分布調査を行なう標準検定法に関する業 **捌は、農業害虫については非常に少ない。そとで著者は** ヒメトビウンカについて標準検定法を開発することを試 みたが、この目標に対するひとつの行き方として、いね を用いない方法を作ろうとした。標準検定法は異なった 場所や, 時期においても同一条件で行なわれなければな らないが、いねは大きさや質を常に一定状態に保つこと がむずかしいので、試験の再現性を低下させる一因とな っているからである。実験は現在総統中であるが、本稿 ではこの目的に近づいたいくつかの検定法について述 べ、従来のいねを用いる方法と比較検討してみた。

#### 実 験 方 法

#### 1. 粉末沪紙を用いる方法

粉末炉紙(生化学工業KK製)1gに対し水3mlを加えてかきまぜペースト状にする。処理すべき農薬は、その0.1mlまたは0.2mlが所定薬量となるようにアセトンで希釈し、これを内径1.5cm、長さ10cmの試験管にピペットで滴下した。滴下後、試験管を回転して装液を管壁に付着させ、アセトンが蒸発するのを待って、粉末炉紙ペーストの80~100mgをミクロスパーテルで管の底に入れた。この試験管に羽化後24時間以内のヒメトビウンカ難成虫を10頭放し、綿栓をしてから試験管立てに垂直に立てて27°Cの恒温室に入れ、24時間後の死亡率をみた。

#### 2. ポリウレタン海綿を用いる方法

ポリウレクン海綿(市販品)を  $1.0\times1.0\times0.5$ cm の 直方体に切り、シャーレいっぱいに入れた水に指で押し

ながら浸流し、指を水中で離すてとにより海綿に水を飽和させた。この海綿は沪紙のうえを転がして周囲の水をふいてから、実験方法1と同様に蒸剤処理した試験管に入れた。試験管に供試点を入れたのちの取扱いも実験方法1と同じである。なお、海綿に吸収される水の量は約0.5mlで、24時間後も減少は認められなかった。

#### 3. 湿室を用いる方法

湿室としては直径 9 cm,高さ 9 cm の腰高シャーレおよび長さ 25.5 cm,幅15.5 cm,高さ 3.5 cm の合成樹脂 側の箱を用いた。前者では水を10ml,後者では 30ml 入れて,突験方法 1 と同様に薬剤処理して供試虫を放した試験管を入れて,ふたをして恒温室においた。試験管の中には供試虫のほか何も入れず,管口はガーゼで 覆った。また後者の場合は試験管を箱の中に横に並べることになるので,管内に水が入らないように,管口の部分に他の試験管をおくことによって約10度の傾斜をつけた。

#### 4. いねを用いる方法

実験方法1における粉末沪紙ペーストの代りに、影剤 処理した試験管内に5~7 cm のいね(農林1号、こし ひかり)の幼苗2本を入れた。これに供試虫を放してから、調査までの過程は実験方法1と同じである。

#### 結果と考察

検定法を作るにあたり、まず目的としたことは無処理区における供試虫の死亡率をできるだけ低くすることである。この目的はいね幼苗を用いれば容易に遠せられることであり、すでに尾崎(1963<sup>10</sup>)、木村(1964<sup>20</sup>)などが、いわゆる浸根法という検定方法を確立し、多くの検定実績をもっているが、本実験ではいね幼苗にかわる普遍性のある物質を探そうとした。粉末沪紙やポリウレタン海綿はこれであり、沪紙と水との割合、ポリウレタン海綿はこれであり、沪紙と水との割合、ポリウレタン下さや含水量を上記の如くすることにより、無処理区の死亡率を高い場合でも10%程度にすることができた。しかし、試験管に入れる沪紙ペーストの量や、ポリウレタン海綿の含水量を一定にするのが、やや困難である。そこで、さらにこのような物質も用いない方法を求めたと

Table 1.	The values of LD-50( $\gamma$ ) in some testing method for insecticide resistance in
	smaller brown planthopper, Laodelphax striatella FALLÉN

Testing Material	cellulose	ellulose		amber	rice seedling	
Insecticide	powder	polyurethane	glass dish	small box	Koshihikari	Norin 1
Ethyl parathion		0.0036				0.0034
Methyl parathion	0.003			-	0,03	
Malathion	0.003	0.0025	0.0003	0.019	0.006	0.0036
Carbaryla)(NAC)	0.003	0.01	0.005	0.037	0.02	0.0045
СРМСы		0.031		0.007		0.22
P H Cc)	0.0002	0.007	0.0017	0.012	0.03	0.019
γ−В Н С	0.2	0.006	0.017	i	0.8	0.68

- a): 1-Naphthyl-N-methylcarbamate
- b): 2-Chlorophenyl-N-methylcarbamate
- c): 2-iso Propoxyphenyl-N-methylcarbamate

ころ、ヒメトビウンカは餌や水分をあたえなくとも適当 な湿度条件下では24時間以上生存させうることがわかっ たので、試験管でのものを湿室に入れる方法を 案出し た。湿室の形や大きさはいろいろ工夫した結果、さしあ たり 実験方法で述べた 2 種の容器を用いれば、無処理区 の供試点は95%以上のものが24時間以上生存し、したが って検定も行ないうるととがわかった。しかし、今後と の湿室を改良することにより、一層安定した検定方法が できるものと考えられる。なお、上述の方法で得た当所 飼育のヒメトビウンカの薬剤感受性は第1表のとおりで ある。いねを用いない方法で得た値はいずれもいねを用 いた方法で得たそれよりも一般に小さくなっている。ま た.いねを用いた方法は2年間にわたって品種をかえて 行なったが、検定値は予想外に変動が少なかった。ヒメ トビウンカの感受性の変動も十分あり得ることを考える と、いねを用いる方法も、いねの条件をできるだけ規制 すればやはりすぐれた検定法である、といえる。

なお、無処理区の供試虫の生存率は24時間後になると、いねを用いない方法ではいずれも常に100%を保つことは強かしい。これはいねを用いる方法では48時間後でも100%に近い生存率を示しているのに軟べると問題が残る。一方、禁剤感受性の検定にあたっては、検定値が時間とともに変化するが、もしこの値が短時間で一定になるのならば、検定をする時間も短くてよい。そこで、ポリウレタン海綿を用いる検定方法において、供試素量とヒメトビウンカの死亡率の関係が時間とともにどのように変化してゆくのか誤繁した結果が第2表である。この実験例の範囲では大体8時間で24時間後の値にかなり近くなっている。8時間であればこの方法を含めたいねを

Table 2. Time effect on the relation between dose  $(\gamma)$  and mortality (%) in the testing method using spongy polyurethane

# ting method using spongy poly A. Ethyl parathion

$dose(\gamma)$ $time(hour)$	0.04	0.02	0.01	0.004	0.002	0.001
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0
.1	50	30	10	0	0	0
8	100	100	100	40	0	0
2.1	100	100	100	90	40	0

#### B. 7-BHC

1.0	0.4	0.2	0.1	0.04	0.02	0.01
0	0	0	0	0	0	0
40	40	40	0	0	0	0
90	80	60	40	0	0	0
100	80	60	50	20	0	10
100	80	70	50	50	20	20
	0 40 90 100	0 0 40 40 90 80 100 80	0 0 0 40 40 40 90 80 60 100 80 60	0 0 0 0 40 40 40 0 90 80 60 40 100 80 60 50	0 0 0 0 0 0 40 40 40 0 0 90 80 60 40 0 100 80 60 50 20	0 0 0 0 0 0 0 40 40 40 0 0 0 90 80 60 40 0 0 100 80 60 50 20 0

#### C. CPMC

$dose(\gamma)$ time(hour)	0. 2	0.1	0.04	0.02	0. 01
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
4	60	20	50	0	0
8	80	30	60	30	10
24	80	50	60	40	20

用いない方法で、無処理区の供試虫を容易に 100 %生存 させることができる。したがって今後、供試薬剤をふや し、他のいねを用いない方法についても検定値の時間的 変化を検討し、検定に必要な時間を決定してゆく予定で ある。

#### 摘 要

ヒメトビウンカの薬剤に対する抵抗性を検定する標準 法を作ることを試みた。これまでのいね幼苗を用いる方 法は、その大きさや品質をそろえることがむずかしいの で、いね幼苗を用いない方向で試験をすすめたところ、 いねの代りに粉末沪紙ペーストや水を含んだポリウレタ ン海綿を試験管に入れる場合や、何も入れない試験管を 湿室に保つ場合に、試験管内のヒメトビウンカは24時間 生存し、抵抗性検定を行ないうることがわかった。これ らの方法では繋剤の半数致死量はいねを用いる方法にくらべてかなり小さくなる、また、これらの方法における 素量と死亡率の関係の時間的変化を調べれば、より短い 時間で検定を行ないうる条件を見つけることができると 考え、この点について目下検討中である。

#### 引用文献

- 尾崎幸三郎:殺虫剤抵抗性害虫に関する試験成績 (1963年度・日本植物防疫協会) p. 73~116 (1963)
- 2) 木村 義典:同上(1964年度・日本植物防協会)
   p. 20~47(1964)

#### Summary

Some trial to have a standard method for evaluating insectidide resistance in smaller brown planthopper, *Laodelphax striatellus* Fallén

By Yasushi HASHIMOTO

Experiments were carried out to have a standard method for testing insecticide resistance in smaller brown planthopper, Laodelphax striatellus FALLÉN. The method was expected not to use rice seedlings as experimental material because it is often difficult to keep their uniformity. And it was found that the insect can survive 24 hours when cellulose powder paste or spongy polyurethane saturated with water was put in test tubes instead of the

seedlings, or the test tubes with nothing in them were kept in wet chamber. It means that the insect can be tested for resistance under the conditions. The values of LD-50 are much smaller in these methods than in the method using rice seedlings. Now experiments are on to make the testing time shorter, by observing time effect on the relation between dosage and mortality.

#### コカクモンハマキの大量累代飼育法における飼育条件の検討

#### 玉 木 佳 男

現在わが国で殺虫剤のスクリーニングテストに供試されている食薬性りん翅目昆虫は、ほとんど大部分がその昆虫の寄主植物の生薬によって飼育されたものである。 寄主植物による室内飼育が多大の労力を必要とするにもかかわらず、この方法がもっぱら採用されている理由は、従来の人工飼育法が主としてその昆虫の栄養要求を究明するために考案されたものであり、寄主植物薬を与えた場合にくらべて発育が劣ることが多く、飼育操作がはん機であり、さらに、累代飼育に関した知見がほとんどなく、したがって、人工飼育法により供試昆虫を常時大量に確保しておくことが困難であることによる。

コカクモンハマキ、 Adoxophyes orana FISCHER VON RÖSLERSTAMM, については、これの栄養要求を 究明することを目的とした合成飼料がすでに開発されている1,2,3,4)が、 供試配虫の大量飼育用飼料としては、 それが化学的に純粋な物質から成る、いわゆるchemically defined diet である必要はなく、むしろ、調製が簡単であり 価格が低度であることが望ましい。 その後、キナコ、茶粉末、および乾燥酵母を主体とした簡易人工飼料がコカクモンハマキの発育にすぐれた効果を示すことが判明 し5, この飼料を用いた大量累代飼育法が設定された6。

この報告ではコカクモンハマキの大量累代飼育法のを設定するにあたり、数種の飼育状件を検討した結果について述べ、本法を適用するにさいしての参考に供したい。なおこの実験に使用した茶粉末は全て農林省茶業試験場製の荒茶から調製したものであり、荒茶の入手にあたって、ご便宜をはかられた金子武技官ならびに関係のかたがたに感謝の意を表する。

#### 実験材料と方法

供試昆虫:東京農工大学農学部は特の茶園から採取したコカクモンハマキ第2世代幼虫を 25°C, 16時間照明下で茶生鮮薬またはダイズ生鮮薬を飼料として 飼育 した。

人工飼料:使用した飼料の組成はすでに発表した5.00 ものと全く同じであるが,第1表に示す。飼料成分のうち茶粉末は農林省茶業試験場製の一番茶期荒茶を粉砕 し、1 mmのフルイを通過させたものである。キナコは 東和食品工業製のもの(商品名: 要きなこ)であり,表 示されている成分分析値は次のとおりである。蛋白質, 39.3%, 炭水化物, 25.3%, 租繊維, 5.7%, 租脂肪, 19.8 灰分, 4.3%, 水分, 5.7%。また,プロピオン酸ナトリ ウム, デヒドロ酢酸ナトリウム, および塩酸は飼料の防 腐剤としての意味をもつ。全ての成分はビーカーに秤り とり十分混合してから10分間蒸熱し寒天を溶解させ,再 び混合したのち室温に放置して固化させた。なお,試験 管を用いての異常蛹発現度試験の場合は別に発表した飼 料組成のものりを使用した。これらの飼料は添加された 防腐剤の効果によって,微生物の繁殖が完全におさえら れるため、幼虫の生育期間中その更新をまったく必要と しない。

第1表 人工飼料の組成 Table 1. Composition of artificial diet

Component	Amount(pe	r pot)
Parched soybean powder ("Kinako")	10	g
Tea leaf powder	6	g
Yeast (Ebios®)	2	g
Agar	1.4	g
Na-propionate	0.2	g
Na-dehydroa <b>c</b> etate	0.025	g
Hydrochloric acid (4N)	1.0	ml
Deionized water	47.0	ml

飼育:飼育はすべて25°C,16時間照明下にて行ない,発育状態の指標としては生存率,ふ化率,蛹体重,産卵数,ふ化率などを用いた。ふ化した個体はプラスチック製の産卵箱(3×25×30cm)に入れ,箱の上面に張ったパラフィン紙に産卵させた。

#### 結果と考察

産卵におよぼす日照時間の影響: 直径 9 cm のシャーレに羽化直後の成虫を雌雄1対づつ入れ,成虫の飼料として5%しょ糖溶液を含ませた脱脂綿の小塊を投入し,シャーレ上面の裏側にパラフィン紙を当てたものを数種:

の日照条件下において産下卵塊数を調査した。各処理で とに少なくとも10対の雌雄を供試した。その結果、第2 表に見られるとおり、24時間連続照明下では全く産卵し ないが、8時間および16時間照明、ならびに24時間暗黒 下ではいずれも産下卵が得られ、この昆虫は暗黒状態で 産卵することが明らかとなった。実際の操作条件として は、幼虫期と同様16時間照明を採用することとした。

第2表 日照時間と産卵数

Table 2. Effect of light on oviposition

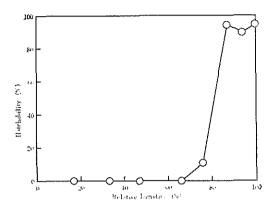
Photoperiod	Number of egg mass laid by one female moth					
i notoperiou	Mean	Range				
8 hours-light	2.1	0 — 4				
16 hours-light	3.0	0 — 4				
24 hours-light	0.0					
24 hours-dark	3.0	0 — 5				

ふ化におよぼす湿度の影響:パラフィン紙に産下され た卵塊の部分を切りとって径 9 cm のシャーレの上面内 側に固定し、底部に各種塩類の飽和溶液を入れ、シャー レの間げきをビニールテープで封じ、25°C の定温下に おいてふ化率を調査した結果は第1図のとおりである。 すなわち関係湿度66%以下ではふ化する個体はまったく 見られず、すべての卵が当初の黄色から褐色に変り死亡 した。76%ではふ化直前のいわゆる黒点期に達した卵は 多かったが,ふ化したものは全体の約10%にすぎなかっ た。87%以上飽和湿度までの条件では、いずれも90%以 上のふ化率が得られた。したがって卵は87%以上の湿度 下におく必要がある。実際の操作上は硝酸カリウム飽和 溶液 (20°C で 94% R Hを示す) を入れたデシケーター 中で卵期間を経過させ、ふ化直前に飼料上に接種する方 法が採用された。なお、塩類溶液中に落下したふ化幼虫 によって起る溶液中での微生物の繁殖をふせぐため、昇 汞または、任意の水銀製剤の適当量をこの塩溶液に加え ておくことが好ましい。

異常蛹の発現:コカクモンハマキを人工飼料によって 集団飼育する場合、もっとも問題となったのは異常輔の 発現であり、この事実は本間8)によって観察された。す なわち,多くの個体で蛹の時期に触角または脚の一部を 欠き,極端な場合は羽化不能となるもの も あ る。ただ し、人工飼料を用いる場合でも個体飼育を行なうと、と の異常蛹はまったく現われない。この事実から本間の は、異常蛹の発現は飼育密度の過大による共食いの結果 であると推論した。しかし、この現象の根本的な原因が 人工飼料の栄養的欠陥であり、その結果共食いを誘起さ

第1図 卵のふ化におよぼす湿度の影響

Fig. 1. Effect of humidity on hatching of egg

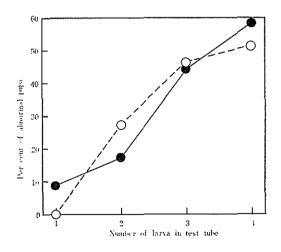


第2図 異常蛹発現と密度との関係

# ●:生鮮茶葉

〇:人工飼料

Fig. 2. Effect of population density on abnormality of pupa. Solid circle shows the case of fresh tea leaf, hollow circle the case of synthetic food.



せ、二次的に異常蛹を発現させていることも考えられる ので、この点の検討を行なうため、試験管(1.5×10cm) に人工飼料または茶生鮮業を入れ、ふ化幼虫の接種頭数 を1頭から4頭まで変えて飼育を行なった。との場合の 人工飼料はすでに発表したもの<sup>7)</sup> であり, その組成は本 間8) が採用したものとほぼ同様である。なお茶生鮮葉区 においては1~2日おきに新鮮なものと交換した。その

結果,第2図のとおり,異常蛹の発現割合は密度ととも に大となり、この傾向は茶生鮮葉の場合も人工飼育の場 合とまったく同様であった。したがって、これら2種の 飼料の間に栄養的差異があるにしても, それは異常頻発 現の原因ではなく、真の原因は過剰飼育密度にもとづく 共食いであると考えられる。室内で寄主植物葉を用い、 一定容器内で集団飼育した場合も、個体数に対して与え る葉の量が少なすぎると異常輔の発現が多くなることが 判明し(玉木,未発表データ),上の考え方が正しいこと を支持している。コカクモンハマキは野外では寄主植物 の葉を巻いた中にせい息しており、したがって各個体が 出合うことはほとんどないが、一定容器内での人工飼育 の場合では, 従来の寒天にもとづいた人工飼料を使用す るかぎり、たとえこれを薄片として用いるとしても幼虫 の利用しうる間げき量は植物葉の場合よりもきわめて少 なく、一頭当りの飼料量を極端に多くしないかどり、各 個体の出合う確率は植物葉の場合よりもはるかに高く、 したがって共食い現象は起き易い。

人工飼料の支持体と正常蛹の収率:個体飼育法を用いればほぼ100%の正常蛹収率を得ることができるが、この方法は操作がはん雑で大量飼育には適用し難い。集団飼育において正常蛹の収率を高めるには飼育容器中の幼虫の密度をできるだけ下げる必要があるが、大量飼育の目的としては、単位空間当りの個体数を大とすることが好ましい。すなわち任意の飼育容器中の空間を十分に利用し、一定量の飼料で多数の個体を、高い正常蛹収率のもとに飼育するには、容器内の飼料周辺の間げき量を増大させることを考えればよく、このためには飼料の支持体となるものを利用することが考えられる。

飼料の支持体としてプラスチック製網, 沪紙, 脱脂綿 およびパラフィン紙の4種を検討した。 容器は深さ 10 cm 径 20cm のガラスポットを用い, 脱脂綿の場合 は これを薄く底に敷きその上に飼料をばらまき, さらに脱

第3克 敬頼の飼料支持体と正常蛹収率 Table 3. Effect of several kinds of barrier on yield of normal pupa

Kind of barrier	Amount of barrier in a pot	% of normal pupa
Plastic screen (4×5cm)	120 sheets	39.5
Filter paper (3×5cm)	180 sheets	43.1
Absorbent cotton	4-5 layers	62.9
Paraffin paper $(3 \times 6cm)$	250 sheets	88. 7

脂綿を敷く。同様の操作で脱脂綿の層を  $4\sim5$  層 作った。その他の支持体はすべて  $3\times6$ cm の角状に切断して飼料を附着させ、その量は第 3 表に示した程度の量を用いた。この量はガラスポット容積の約80%を占める程度である。

その結果は第3妻に示したとおり、バラフィン紙を用いた場合に正常蛹の収率は最高値約89%を示した。この場合、蛹化に近い個体は吐糸してパラフィン紙をつづり、その間げきに入って、他の個体との接触が全くない状態となる。すなわち、検討した支持体のうちでは、パラフィン紙の物理性が、寄主植物質のそれにもっとも近いと考えられた。

飼育密度と発育状態:ガラスポット(10×20cm)当り250 枚のパラフィン紙片(3×6cm)を用い、飼料の量を第1表のとおりとして、接種頭数を変えて飼育した結果は第4表のとおりである。正常蛹の収率は予想どおり接種頭数の増加とともに低下しているが、蛹体重、蛹収率のほか、ふ化20日後の全生存虫数中における蛹の割合、すなわち幼虫の生育速度も、接種頭数の増加とともに悪くなっている。とくにポット当り400頭を越す条件では、この傾向はけん著であった。したがって実用上の見地から、ポットの大きさ、飼料の量およびパラフィン紙片の数が同じ条件下においてはポット当りの接種頭数

第4表 飼育密度と発育状況 Table 4. Effect of population density on growth and development

No. of larva	% of pupa in total survivals		% of normal	Weight of pupa		
inoculated	at 20th day	at 24th day	pupa	Female	Male	
67	100.0 %	100.0 %	94.0 %	35.7 mg	23.8 mg	
100	84.6	82.0	90.2	36.0	24.3	
200	85. 7	75.5	87.3	33.3	21.6	
446	33. 2	39. 2	53.1	21.1	16.7	

を200頭以下におさえることが望ましいと考えられる。

近親交雑と循環交雑:釜野および深谷\*)はニカメイガ Chilo suppressalis WALKER の累代飼育にあたって同 一卵塊から生じた個体間での交雑を行なうと次世代以後 の発育がきわめて悪くなるが4つのグループ間での,い わゆる循環交雑を行なうと次世代以後の発育 も 題 化 せ ず、この方法で人工飼育により無薄条件下に10世代を飼 育することに成功した、コカクモンハマキの場合におい ては、同一卵塊から生じた個体間で交雑を行なわせる と,極端な場合には,その成虫の産下卵がまったくふ化 しないことがある(玉木,未発表デーク)また12個の卵 塊から出発し、以後まったく他との交雑を行なわせずに 累代飼育した場合、第5表に見られるように幼虫生育速 度,蛹化率,蛹体重が世代の経過とともに悪化し,第5 世代以後は飼育を続行することが困難であった。これに 反し、3つのグループ間での、いわゆる循環交難を行な った結果、発育、産卵、ふ化いづれの面でも悪化現象は まったく認められず,いづれの世代においても高収率下

に累代飼育を続行することができた。ここで用いた循環 交差の方法は次のとおりである。

てこで  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  はほ場から採集した幼虫を3つの グループに分け、生鮮葉を与えて飼育して得た戟虫であり、 $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ , はそれぞれ  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  が確下した卵からの戟虫、すなわち第1世代戟虫を示す。

以上に述べた各種飼育条件を考慮して設定した大量累 代飼育法のにより、1965年6月から経続的に累代飼育を 行なって現在第21世代にいたっているが、発育、強卵、 ふ化、いづれの面においても悪化現象は全く認めてない。

第5表 近親交雑による5世代の飼育結果 Table 5. Growth and development until fifth generation in inbreeding test started with twenteen egg masses

Gener-	% of pupa in total survivals	Yield of pupa	% of normal	Weight	Weight of pupa		
ation	at 20th day	at 24th day	pupa	Female M		egg mass	
11	85. 2 %	78.8 %	88. 8 %	33. Img	23.0mg	_	
Ш	73. 2	61.2	93. 2	39.5	25.0	2.7	
IV	60.6	<u>—</u>	80. 9	26.4	19. 3	1.0	
v	16.7	18.8	86. 1	23.6	17.0	2.2	

第6表 循環交雑による5世代の飼育結果

Table 6. Growth and development of the smaller tea tortrix for five generations on the simplified artificial diet in the rotational breeding test

	% of pupa to total	% of			of pupa	No. of egg mass laid		% of
Generation	survivals by			Female	Male	by one fem-		i
		day		(mg)	(mg)			 
I	99.0	88. 9	88.7	34.5	23. 1	2.7	88. 6	68.0
11	93.0	88. 2	84.1	35.5	21.5	1.8	97.0	83.5
III	92.2	86.8	86.6	36.1	24.1	1.2	96, 8	88.1
IV	87.9	82. 5	86.5	33.6	24.4	2.1	101.9	97.1
V	83.9	86. 2	86.0	33. 7	23. 1	3.1	106.4	91.0
Averages	91.3	86. 5	86.4	34.7	23.8	2, 2	98. 1	85. 4

#### 摘 要

人工飼料によるコカクモンハマキの大量累代飼育において重要ないくつかの飼育条件について検討した結果, つぎのごとき結果を得た。

- 1) 成虫の産卵は24時間照明下ではまったく行なわず,暗黒状態が産卵の必須条件である。
- 2) 卵のふ化には87%以上の湿度がなければ なら ない。
- 3) 異常蛹の発現は飼育密度の過大によるものであり、飼料の栄養的欠陥ではないと考えられる。
- 4)集団飼育の場合でも、飼料の支持体としてパラフィン紙片を用いることにより、正常蛹収率を80%以上とすることができた。
- 5) 近親交嫌では次世代以降の個体の生長と発育が著るしく悪化したが、循環交雑を行なうことにより良好に世代を繰り返えすことができた。

#### 文 献

- Tamaki, Y.: Jap. J. Appl. Ent. Zool. 3: 286: (1959)
- Tamaki, Y.: Jap. J. Appl. Ent. Zool. 5: 58-(1961)
- Tamaki, Y.: Jap. J. Appl. Ent. Zool, 5: 203. (1961)
- Tamaki, Y.: Jap. J. Appl. Ent. Zool. 8: 55-(1964)
- 5) 玉木佳男: 応動昆 10:46 (1966)
- 6) Tamaki, Y. : Appl. Ent. Zool. 1:120 (1966)
- 7) 玉木佳男, 応動昆 6,248 (1962)
- 8) 本間健平: 園試報告(盛岡) C 3:35 (1965)

#### Summary

Examinations on Several Conditions in the Mass Rearing of the Smaller

Tea Tortrix on the Artificial Diet for Successive Generations

#### By Yoshio Tamaki

Some important conditions in the artificial rearing of the smaller tea tortrix were examined. Oviposition occurred under the dark conditions; no egg mass could be obtained under the conditions of 21 hrs-light. Moisture is an important factor affecting the hatching of eggs, and more than 87% of relative humidity was necessary for the hatching of eggs. Par cent of abnormal pupae was positively correlated to the population density of the larvae in a rearing container, and could be effectively reduced by using paraffin paper as a barrier of the artificial diet. In the

case of a glass pot of 10cm in height and 20cm in diameter, 250 sheets of paraffin paper with about 70g, of artificial diet were recomended for rearing less than 200 individuals. Inbreeding techniques resulted in poor growth and development of the insect in the succeeding generations. A rotational breeding technique should be adopted for successful rearing of the insect for successive generations. Under the optimum conditions so far examined, the smaller tea tortrix has been successfully reared for 21 generations on the artificial diet.

### イネ苗によるジベレリン剤の生物的定量法におよぼす2・3 の要因についての統計的考察

#### 行 本 峰 子

シベレリンは、従来、イネ苗、わい性トウモロコシ、わい性エンドウなどの伸びを測定する定量法、イネ胚乳における還元糖の増加量から定量する方法など、生物的定量法が数多く報告されているが、これらは植物体中に存在する微量のジベレリンを定量する目的のものが多かった。製剤中のジベレリンの定量に関しては、野尻らりのイネ苗による報告があり、それには標準ジベレリンと未知検体についてそれぞれ3 濃度水準におけるイネの伸びを測定することによる平行線法が適用できると述べてある。著者は、この定量法において、定量検定の精度に影響をおよばすと思われる要因、すなわち、、もみ~の品種、ジベレリン処理時の苗の生育段階、および、培養中の光の有無について、検討を行なったので報告する。

本研究を行なうにあたり、種々有益な助言をいただい た前生物課長古山清氏、および、イネ種子を分譲された 中国農業試験場および農事試験場の方々に、深謝の意を 表する。

#### 実験材料と方法

・もみ\*を種子消毒用有機水銀剤(メトキシエチル塩化水銀4.2%)800倍液で約1時間(室温15~25°C)消毒し、大型シャーレに入れて、もみ\*がかぶるくらいの水を加え、30°Cの定温器中におく。48時間後、芽の長さのそろったものを選んで、腰高シャーレ(内径9cm、高さ9cm)中の0.5%寒天培地に芽を上にして植える。所定日数後、このシャーレの寒天層の上にジベレリンの濃度は0.0625、0.25、1ppmを用い、1枚のシャーレに50mlを加えた。苗はすべて30°C、湿度100%のガラス張り定温器中で培養し、光は特に述べるものの他は、外側から20W螢光灯3本による照射を行なった。品種は金南風(富山県 日方江採種組合産)、利限早生(同上)、農林8号(農事試験場産)、農林29号(同上)、玉錦(同上)および短銀坊生(農薬検査所産)を用いた。イ

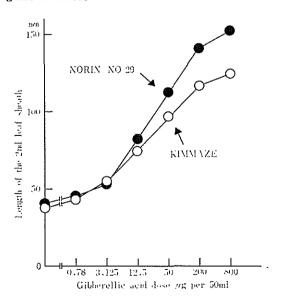
ネ苗の生長量は、第2薬鞘または第3薬鞘の長さを測る ことによって求めたが、この葉位は、不完全薬を第1薬 と数える呼び方に従った。

#### 結 果

1. 薬量とイネの生長量の間の直線性について ジベレリンの設度の対数とイネの生長量の間に、一定の範囲内で直線関係のあることは、すでにわかっているが、実験を進めるにあたって、本実験の方法によりどの範囲内で直線関係が得られるかを確認するため、16ppmから4倍毎の希釈液を作り、1シャーレ当り50mlづつ注加した。結果は第1図の通りで、金南風、農林29号の両品種とも、3.125μg(0.0625ppm)から200μg(4ppm)の範囲内で直線関係のあることがわかった。設度水準とし

#### 第1図 ジベレリンに対するイネの生長量

Fig. 1. Growth response of rice seedling to gibberellin dose



て 3 点をとる場合,イネ苗の扱いやすさおよび高濃度において変動係数が大きくなるという点から,  $3.125\mu g$ ,  $12.5\mu g$  および  $50\mu g$  を用いるのがよいと思われる。

2. 第2葉鞘の伸びと第3葉鞘の伸びの比較 ジベレリン処理に対し、第2葉鞘の伸びと第3葉鞘の伸びの、どちらが感度がよく、分散が小さいかを調べるため、次のような実験を行なった。 ・もみ\* を水に浸した時から ジベレリンを処理するまでの日数は4日から8日までとし、1 濃度水準当り1シャーレに15粒の・もみ\*を植え

たもの3枚を用いた。実験をはじめてから,第2葉輪では約12日後,第3葉輪では約14日後に,長さを測定した。このうち,Fusarium 属菌,細菌などによる汚染のため,シャーレ間の平均値が5%水準で有意差のあるものはデータから除き,また,実験中に枯死した ◆もみ\*は欠測値として,標準偏差の3倍をこえるものは異常値として,それぞれデータから除いた。品種は金南風を用いた。結果は第1表の通りで,勾配(a)は,第3葉輪の方が第2葉輪より大きく,両者とも,処理時期が早いほど大きい傾向が見られる。一方,分散(Variance)は,

第1表一A 第2葉鞘測定による実験例

Table 1-A. Measurement of the length of 2nd leaf sheath

Age of seedling at the time of gibberellin treatment (days)	Replicate	Mean and	Gibberellin dose µg per 50ml			(a)	s b)	s/a
	[	variance	3. 125	12.5	50			.,
	I	Mean Variance	39. 38 8. 268	50. 04 12. 225	58. 71 23. 428	9, 67	3. 826	0.3957
<u>.</u>	II	Mean Variance	38. 64 5. 497	49. 70 10. 355	61, 42 9, 641	11.06	2, 874	0. 2599
	III	Mean Variance	50. 15 14. 802	65. 88 38. 420	83. 13 71. 035	16. 50	6. 453	0. 3911
5	I	Mean Variance	46, 98 15, 365	53. 57 20. 148	59. 49 28. 106	7.04	4, 620	0.6563
. 5	11	Mean Variance	55. 20 12. 855	63. 93 43. 626	70, 37 50, 958	7, 58	5.984	0.7894
6	Ī	Mean Variance	44. 53 10. 974	47. 92 31. 186	51.90 52.231	3.73	5. 576	1. 4949

第1表一B 第3葉鞘測定による実験例

Table 1-B. Measurement of the length of 3rd leaf sheath

1 11010 1	17. 17.000001	Official of the	longin or the road brown			
Age of seedling at the time of gibberellin treatment (days)	Replicate	Mean and	Gibberellin dos: µg per 50ml	a 2)	s b)	s / a
		Variance	3, 125 12, 5 50	1	İ	
4	I	Mean Variance	95. 30 118. 41 150. 29 61. 511 79. 701 242. 540	27. 52	11.627	0. 4225
	I	Mean Variance	72. 77 88. 35 106. 86 39. 397 60. 845 40. 853	16. 99	6.851	0.4032
6	II	Mean Variance	99. 90 128. 62 158. 57 74. 990 278. 526 180. 403	29. 37	13, 829	0. 4709
8	I	Mean Variance	64.36 78.47 89.18 59.903 57.416 48.654	12.41	7.436	0. 5992
	II	Mean Variance	74, 53 89, 20 104, 67 42, 447 69, 407 90, 065	15. 20	8. 405	0. 5530

a) : 
$$a = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) / \sum (x_i - \bar{x})^2$$

b) 
$$: s^2 = \frac{\sum (y_{1l} - \bar{y}_1)^2 + \sum (y_{2l} - \bar{y}_2)^2 + \sum (y_{3l} - \bar{y}_3)^2}{(k_1 - 1) + (k_2 - 1) + (k_3 - 1)}$$

x: Log dose of gibberellin

y: Length of the leaf seath

k: Number of rice seedlings

$$y=a_1x+b_1 \cdots (1)$$
  
$$y=a_2x+b_2 \cdots (2)$$

の関係にある2つの試験結果があったとする。だたし、 $a_1$ ,  $a_2$  は勾配、 $b_1$ ,  $b_2$  はとの直線が y 軸を切る点を示す。計算を簡単にするために、yの標準偏差 (s) は、 $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  のそれぞれの薬量で等しいと仮定し、(1)の場合は  $s_1$ , (2)の場合は  $s_2$  であるとすると,第2 図の円を中心とした。たて線の示す範囲は、 $x\pm3s$ , つまり測定値の正規分布が99.7%含まれることを示す。そして、勾配はたて軸の長さとよこ軸の長さの比であらわされるから、たて終の示す範囲が丁度接する場合は、 $a_1$ =たて軸の長さ  $(3s_1+3s_1)/$ よこ軸の長さ  $(x_2-x_1)=6s_1/(x_3-x_2)$ …… (3)

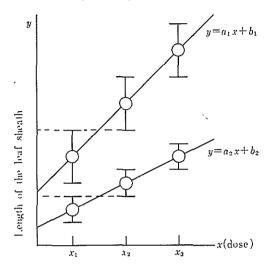
が得られる。同様に  $a_2=6s_2/(x_2-x_1)=6s_2/(x_3-x_2)$  …… (4) これから、 $s_1/a_2=(x_2-x_1)/6$  …… (5)  $s_2/a_2=(x_2-x_1)/6$  …… (6)

上に述べたように、 $x_1$ 、 $x_2$ ,  $x_3$  におけるたて線の範囲が 丁度接する場合にs のa に対する比が等しく、c の時精 度が等しいと考えられる。 e らに、s は小きいほど、a は大きいほど精度が上るので、s/a の値を比較することにより、検定の精度を比較できる。 e のようにして、e e を求めたところ、e 4 日目にジベレリンを処理して第2 葉鞘を測定した場合に最小になることがわかった。第2 葉鞘測定の方が第3 葉鞘測定より約2 日早く結果がわかる、という点をも考え合わせて、前者の方法をとるのがよいと思われる。

3. 光の影響 ジベレリン処理によるイネの伸びに対し、光がどのように影響するかを知るため、登光灯を連続照射した場合と暗黒に保った場合について検討した。結果は第2表の通りで、同じ品種、同じ処理時期において、勾配(a)は光を照射した場合の方が大きく、標準偏差(s)は同程度か、または暗黒の場合に大きい。故に s/a は暗黒条件で大きくなるので、光照射の条件下で定量検定を行なう方が精度がよくなると考えられる。

第2図 勾配と標準偏差の関係を示す模式図

Fig. 2. The effect of relationship of regression coefficient and standard deviation on accuracy For further explanation, see text



4. 品種と処理時期,特に4日以内の場合について 実験2において、第2 葉鞘測定の場合、5 日以降で勾配 が小さくなることがわかったので、さらに早い時期の処 理, すなわち2日目および3日目処理について新たに検 討し, 品種についての検討も合せ行なった。その結果は 第3表の通りで、s/a を比較すると、品種に関して は,金南風,農林8号,短銀,玉錦に比較して,農林29 号, 利根早生の場合にやや大きいことがわかった。処理 時期については、2日から4日までの間にはっきりした 差は見られなかった。勾配は2日目および3日目処理に 比較して、4日目処理の場合に小さく、標準偏差も4日 目処理の場合に小さい傾向が見られた。一方短銀の場合 のみは、2日目処理における s/a が最小になっている が、この品種は非常に生育が早く、3日目以降で勾配が 著しく小さくなるためと思われる。一般的に2日目処理 というのは、芽出し、もみ\*を寒天培地に植えた直後の 処理のため、まだ発展しておらず、ジベレリン液を加え る時に、、もみ、が浮き上がることがあり、技術的に因 難な点を伴なう。そのため、ジベレリン処理時期は、短 銀を除いて3日目または4日目が適当と思われる。

#### 考 察

ジベレリン剤をイネ苗によって定量する方法は、すで に製造工場の製品管理に用いられているが、 、もみ\* の 品種、イネ苗の培養方法などはさまざまである。しか

#### 第2表 光照射と暗黒の場合の勾配と標準偏差の比較

Table 2. Effect of light on the regression coefficient (a) and the standard deviation (s)

Variety Age of seedling at the time of gibberellin treatment (days)		Replicate	Li	ght	Dark		
		Replicate	а	s	а	s	
Tangin	2	II	35. 87 33. 10	6. 747 7. 974	23. 65	10. 475	
Norin No.8	3	II I	33. 60 37. 67	9. 616 11. 221	23. 33	12, 130	
Norin No. 29	3		31. 05 24. 77	12.068 11.716	18. 23	10.002	
Kimmaze	4	II	14. 27 18. 18	3. 941 6. 262	15.30	5. 897	
Tamanishiki	4	1	26. 27	5. 246	21.64	10. 159	

第3表 品種, 処理時期のちがいによる s/a の比較

Table 3. Comparison of s/a value in various varieties and in age of seedling at the time of gibberellin treatment

Age of seedling at the time of gibberellin treatment (days)	2	3	4
Kimmaze	0. 2522 0. 5412	0. 2232	0. 4236 0. 3876 0. 3433 0. 2762
Norin No. 8	_	0. 2519 0. 2979 0. 1912 0. 2862	0. 2262
Norin No. 29	_	0. 4730 0. 3887	0. 3500 0. 4061
Tonewase		0. 3534	0.3836 0.3038
Tangin	0. 1881 0. 2409	0. 2994 0. 2875 0. 3660	0. 2991 0. 3406
Tamanishiki	0. 3051 0. 2502	0. 2467 0. 2376	0. 1991

し、これらを一つ一つ校討すれば、定量法の精度を上げるという点で、統計学的に有意な差のある要因があると 考えられる。

ジベレリンは植物に対して、細胞分裂のさかんな時に 著しい効果を示すことが知られており、イネ苗を用いた 定量法の場合、ジベレリンを処理する時の苗の大きさが 測定結果におよぼす影響は大きいと考えられる。発芽直 後の苗にジベレリンを処理した場合,イネ苗の感度は高くなるが、同時にバラツキも大きくなる。これは、苗が若いほど細胞分裂がさかんで、ジベレリンに対する感度もよく、本来イネ苗にそなわっている誤差の他に、処理時の小さな生育期のずれが、測定時に大きな差となって現われるためと考えられる。生育が進むにつれ、イネ苗の感度は減少し、バラツキも小さくなり、そして、生育

が終る頃にジベレリンを処理した場合、感度はほぼりに等しくなる。イネ苗の生長量は時間に対して1次の関係にはないので、処理時期を適当に選ぶことにより、バラツキが小さく感度が大きくなるような極小値が存在すると考えられる。これは品種によって異なり、生長の早い短銀では、この点が2日目であり、他の品種では3~4日目であることから、イネ苗の一定の生育期にこの極小点が存在すると考えられる。AYTOUNらかは"Precoce Rossi"という品種を用いて、苗の大きさが2~3mmの時、精度が一番よかったことを見い出しているが、本実験で用いた短銀は2日目に、他の品種は3日目に、それぞれ2~3mmであり、結果が一致していることがわかる。

品種によってジベレリンに対する感度およびバラツキが異なることがわかったが、本実験における品種に関する部分は、すべて1965年産の、もみ\*を用いており、品種のこれら特性が、絶対的なものであるのか、または、、もみ\*の収穫年度により、変化するものであるのか結論は出せなかった。これについては今後更に検討して行きたい。

#### 要 旨

腰高シャーレの中の寒天培地に、もみ\*を植え、所定日数後にジベレリン液を注ぎ、イネ苗の伸びを測ることにより定量する方法において、1シャーレ当り溶液50ml中にジベレリン 3.125μgから 200μgの範囲で、ジベレリンの濃度の対数とイネの伸びの間に直線関係のあることがわかった。この濃度範囲において、直線の勾配が大きく、標準隔差が小さくなるような条件を求めたところ、、もみ\*を水浸してから3~4日後にジベレリン溶液を加え、光照射の下で培養し、第2 薬鞘の伸びを測定するのがよいことがわかった。、もみ\*の品種は、用いたものの中では、金南風、農林8号、短景、玉鉛がよく、農林29号、利根早生は劣るようであった。

#### 文 献

- 野尻 務 ほか: 第14回品質管理大会報告討論会 報文集(1964), 133~137(1964)
- AYTOUN, R.S.C., DUNN, A. T. SEILER,
   D.A.L.: Analyst, 84: 216~221 (1959)

#### Summary

Statistical Consideration for Some Factors Affected the Biological Quantitative
Assay of Gibberellic Acid with Rice Seedlings

#### By Mineko Yuкімото

Experiments were carried out to find the suitable conditions and techniques for handling the rice seedlings, and to improve the accuracy of the method.

Rice seeds were sterilized with methoxyethylmercuric chloride (0,005per cent) for one hour and immersed in water for 2 days. Germinating seeds selected for uniformity were then seeded in glass pot (9cm×9cm) containing 50ml of 0.5 per cent agar gel, and illuminated by fluorescent lamp in an incubator kept at 30°C. At the end of designated periods 50ml of gibberellic acid solutions were added to each pot, and the pots were incubated continuously under the same conditions. Then the length of 2nd or 3rd leaf sheath of the seed-lings was measured after 12 or 14 days of the

immersion.

The results are as follows: 1) A linear relationship existed between log dose and response of rice seedling for gibberellic acid concentration ranging from 3. 125µg to 200µg per 50ml. 2) In the light, response of the leaf sheath to gibberellin was larger and the standard deviation was smaller, than in the darkness. 3) Ratio of standard deviation to regression coefficient was minimum when the 2nd leaf sheath was measured in the case that the gibberellin was applied at 3 or 4 days after the immersion. 4) Kimmaze, Norin No. 8, Tangin and Tamanishiki were better varieties than Norin No. 29 and Tonewase for the biological assay of gibberellic acid.

Bull. Agr. Chem. Inspect. Stn., No. 7:66~69(1967)

#### シクロヘキシミドの力価試験の再検討

#### 桜 井 寿・森 田 利 夫

一般に水素イオン設度に敏感な抗生物質は、たんに水 を利用すると微量の酸、またはアルカリの存在で抗菌力 を減退することがある。その影響をさけるために多くの 抗生物質の力価試験では被検液の調製に緩衝液が用いら れている。

農業としてのシクロヘキシミド剤は有効成分量の少ない(0.5%以下)製品が多く、また有機錫、有機水銀およびディルドリンとの混合剤もあるので、製剤の力価試験においてシクロヘキシミド以外の化合物の影響を調べる必要がある。また改良検定培地やを用いることによって、阻止円の周辺が一層鮮明になること、製剤の力価試験において有効成分の抽出溶媒としてアセトンまたはテトラヒドロフランを用いることによって高い回収率が得られることやが明らかになった。

これらの点から公定検査法<sup>6,7)</sup> に採用されている力価 試験について再検討する必要が生じた。

検討の要点は阻止円の周辺を一層鮮明にする条件を探索すること、被検液の pH と酢酸トリフェニル錫(以下 T P T A と略す)が試験菌に及ばす影響を調べる ために、最も実際的な方法として、日常の業務として行なっている窓天平板法によって実験を行ない、若干の知見を得たので量告する。

#### 培地の組成と培養温度

従来の検定培地にりん酸二水素カリウム 1g/l を加えた改良検定培地(ブドウ結10g,酵母エキス未5g,りん酸二水素カリウム 1g,寒天未12g,水を加えて 1l とする。 微菌前の pH 6.0~6.4)を用いた場合に阻止円が一般鮮明になることが指摘され、この培地の適否について追試験を行ない併せて培養温度について検討した。

実験方法ならびに結果 供試売剤は標準シクロヘキシミド 1,000μg (力価)/mg を用い、試験菌は Saccharomyces cerevisiae IAM 4942を用いて公定検査法と改良法を比較した。

改良法が公定検査法と異なる点は, i 検定培地は改良

検定培地を用いる。 ii 標準シクロヘキシミド希稀液の調製は 1/30 Mりん酸緩衝液(pH6.0)を 用いる。 iii 寒天平板の培養温度は予備試験を行なった結果,阻止円の鮮明度は27°C, 33°Cおよび37°Cの3区のなかで33°C区に最も鮮明な阻止円が形成されたので,以下の実験はすべて33°Cとした。

試験法は寒天平板に4箇の円筒を立て,第1,第3の円筒にシクロヘキシミド10μg(力価)/mlおよび第2,第4の円筒に2.5μg(力価)/mlの液をみたし,1日10枚ずつ,5日間,計50枚の平板を使用し,同一人が2回ずつ阻止円を計測した。

この結果第1表に示したように改良法が阻止円も鮮明で、したがって検定精度も高いことが認められた。

#### 被検液の pH による力価算定値の変動

水溶液中のシクロヘキシミドの安定性は、pH によって著るしく異なり、酸性で安定であるが、アルカリ性特に pH 8 以上では効力が著しく減少することが報告1,6,6) されている。公定検査法では標準シクロヘキシミド希釈液の調製ならびに試験品の試料の調製は水を用いているが、そのために被検液の pH は常に一定していない。したがって被検液の pH が試験菌に及ばす影響を調べるために下記の実験を行なった。

実験方法ならびに結果 実験方法は実験1の改良法に

第1表 檢 定 箱 度

Table 1. Comparison of standard deviation in the bioassay of cycloheximide

	10,	ug/ml		2. 5µg/ml			
	Measur- ing	Plate	Cup	Measur- ing	Plate	Сир	
Present method	m m 0. 22	m m 0. 50	m m 0. 35	1	m m 0, 53	m m 0.38	
Proposed method	0.14	0.38	0.29	0.12	0.41	0.31	

準じ、波検液は標準シクロヘキシミド希釈液の調製に水 (pH5.89) を用いたものを標準とし、1/30M りん酸緩 衝液 (pH6.0, 7.0および 8.0) で 調製 したものと比較 した。

この実験結果を第2表に示したように、標準シクロへキシミド 希訳液の調製には1/30 M りん 酸緩衝液 (pH 6.0) と従来の方法による水で希釈調製した場合を 比較すると、両者の間には力価算定値の変動は認められなかった。しかし、同じ1/30 M りん酸緩衝液でも pH の値が高くなるにしたがって力個算定値が小さく現われ、特にアルカリ側で著しく減少する。

#### TPTAが力価試験に及ばす影響

シクロヘキシミドを主成分とする製剤には数種の混合 剤が市販されているが、最も使用量の多いと考えられる TPTA・シクロヘキシミド混合剤について、TPTA がシクロヘキシミドの力価試験に及ぼす影響を調べるた めに下記の試験を行なった。

実験方法ならびに結果 実験方法は実験 1 の改良法に準じ、試料の調製は 標準 シクロヘキシミド  $100\mu g$  (力価)/ml の溶液 10ml 中に T P T A 原末 <math>200mg を加え、十分間振りまぜ定性沪紙で沪過したものを試料原液とした。これを 1/30M 9 人最緩衝液(pH 6.0)で 希釈し、シクロヘキシミド  $10\mu g$  (力価) /ml および  $2.5\mu g$  (力価) ml の試料 液とした。

この実験結果を第3表に示した。

またTPTAがテトラヒドロフランに容易に溶解する ことから、シクロヘキシミド  $10\mu g$  (力価) /ml の溶液 中にテトラヒドロフラン10%, TPTA 1,000ppm, お よびテトラヒドロフラン5%, TPTA 1,000ppmを含 む調製試料液を作り、5分間振りまぜたのち定性評紙で 評過し、シクロヘキシミド  $10\mu g$  (力価) /ml および  $2.5\mu g$  (力価) /ml の試料液とした。

この実験結果を第4表に示した。

TPTAは水に難落性の物質であるが、しかし、極く 領量でも試料液中に溶けたものが力価試験に及ばす影響 を調べたが、第3~4表からTPTAが試料液中に飽和 に近い濃度含まれても力価試験に影響を及ばさず、また テトラヒドロフランを10%含む試料液中のTPTAも力 価試験に影響を及ばさないものと考えられる。

第2表 被検液の pH による力価算定値の変動 Table 2. Comparison of pH of the test solution in the bioassay of cycloheximide

Mean(%)	n	Range(%)
100.33	3	2.20
96, 36	3	3.24
90.17	3	3. 28
	96, 36	100.33 3

第3表 TPTAが力価試験に及ぼす影響 Table 3. Effect of triphenyltin acetate on the bioassay of cycloheximide

	Mean (%)	n	Range(%)
TPTA <sup>a)</sup> saturation in cycloheximide 100µg/ml	100. 4	4	5.0

a): triphenyltin acetate

第4表 TPTAおよびTHFが力価試験に及ぼす影響

Table 4. Effect of triphenyltin acetate and tetrahydrofuran on the bioassay of cycloheximide

	Mean (%)	n	Range(%)
TPTA <sup>a)</sup> saturation THF <sup>b)</sup> 5% in test solution	98. 43	2	0.32
TPTA saturation THF 10% in test solution	98. 96	2	4.03

a): triphenyltin acetate

b): tetrahydrofuran

#### 製品の検定

シクロヘキシミドを主成分とする製剤の市 販製品 には、有効成分のほかに多量のキャリアー、界面活性剤あるいは他の設菌剤や殺虫剤など含む混合剤がある。これらシクロヘキシミド以外の化合物によって試験品の試料液の pH および力価算定値の変動を調べるために下記の実験を行なった。

i 各製品約1gを正確にはかりとり、これを水で溶解、希釈してシクロヘキシミド  $10\mu$ g(力価)/ml(推定値)の試料液を作り、この溶液のpHを測定した結果を第5 支に示した。

この実験結果から 各市販製品 の 試料液の pH が異 なり、水和剤では高い値を示し、TPTA混合水和剤は低

い値いを示す傾向があった。

ii iで実験した製品の中から水和剤およびTPTA 混合水和剤おのおの1点を選び力価試験を行なった。実 験方法は実験1の改良法に準じたが,試料の調製は試験 品の適当量を正確にはかりとり,水または1/30Mりん酸 緩衝液 (pH 6.0) を 用いた場合の力価算定値を比較す ることにした。

この実験結果を第6表に示したように試料の調製に水と1/30Mりん酸緩衝液(pH6.0)を用いた場合に、力価算定値は上記緩衝液を用いることによって、水和剤では高く、TPTA混合水和剤では低い値を示している。これは試料液のpHが上記緩衝液で修正された結果によるものと考えられる。

第5妻 市販製品の試料液の pH Table 5. pH of the test solution of commercial origin

		Wetta	ible pov	vder	TPTA	(a) mix	ture
pН	ľ	A	В	C	D	E	F
		5, 55	7.78	8. 14	5.97	4.82	4.64

#### a): triphenyltin acetate

第6表 抽出液による市販製品の力価算定値の変動 Table 6. Comparison of extraction from formulation in the bioassay of cycloheximide

<del></del>	Water			1/30M Phos buffer (pH	
	Mean (%)	n	Range (%)	Mean n (%)	Range (%)
Wettable powderC	98. 4	3	6.6	105.0 3	5.5
TPTA <sup>a)</sup> mix tureE	106. 1	3	5.5	104.2 3	6.7

a): triphenyltin acetate

#### 考 察

シクロヘキシミドの力価試験において、検定培地は公定検査法で定められている培地に比較し、改良培地を用いることによって一層鮮明な阻止円が形成された。寒天平板の培養温度は公定検査法では27°C~33°Cの広い範囲をとっているが、本実験において27°C、33°Cおよび37°Cを比較すると33°Cに最とも鮮明な阻止円が形成された。したがって検定精度も高かった。

水溶液中のシクロヘキシミドの安定性について FORD 3) らは試験菌 Saccharomyces pastorianus を用いて残

存効力を調べているが、酸性で安定である。しかし、pH 8以上のアルカリ性で効力が急速に減少することを報告している。 本実験においても、 試験菌は異なるが、pH によって力価算定値が変動すること (第2表)、また、製品によって試料液の pH が異なりその影影が力価算定値に及ぶこと (第5~6表)を考えると、緩衝液の使用が必要である。そのためには標準シクロヘキシミド希釈液の調製ならびに試料の調製は 1/30M りん酸緩衝液 (pH 6.0)を用いることによって、 水溶液中のシクロヘキシミドの安定性を保持し、製品検査において pH による力価算定値の変動を除き、より正確な検定値を得ることができるものと考えられる。

なお、本稿を執筆中に、りん酸級衝液と阻止円との関係について調べた結果、りん酸級衝液 (pH 6.0) の濃度を1/20M以下のものを用いると阻止円に影響しないことを山本りも認めていることを知った。本実験の結果と一致しているものと考えられる。

TPTAが試料液中に飽和に近く含まれても、力価試験に影響がないので、TPTA混合剤の力価試験にはTPTAを分離抽出しなくとも製品の検定ができるものと考えられる。

以上のように現行の公定検査法であるシクロヘキシミドの力価試験について、従来の検定培地にりん酸二水素カリウム 1g/l を加え、寒天平板の培養温度は33°C 前後とすること、および標準シクロヘキシミド希釈液ならびに試料液の調製には1/30Mりん酸緩衝液 (pH6.0)を用いること、また、すでに報告したように水では全く抽出が不可能である油剤や回収率の低い粉剤にはアセトンまたはテトラヒドロフランで抽出して試料原液とし、この液を上記緩衝液で希釈して試料液を調型するように改正することによって適切な力価試験が行なわれるものと考えられる。

#### 要 旨

シクロヘキシミドを主成分とする製剤の公定検査法として力価試験が採用されているが、近年油剤、粉剤およびTPTA混合剤が市販されている。このため力価試験についても、おのおの製剤に適した試料の調製方法を検討する必要が生じた。したがって被検液の pH が力価算定値に及ばす影響、検定培地の組成および培養温度について再検討した。

検定培地は従来の培地にりん酸二水素カリウム1g/lを加えた改良培地(麦芽エキス末5g,ブドウ結10g,りん酸二水素カリウム1g,寒天末12g,水を加えて1

1とする。 臧菌前の pH6.0~6.4) を用いる。寒天平板 の培養温度は 33°C とすることによって一層鮮明な阻止 円が形成された。したがって検定精度も高くなった。

・標準シクロヘキシミド希釈液および試料の調製に1/30 Mりん 酸緩衝液 (pH 6.0) を用いることが、 水溶液中のシクロヘキシミドの安定性を保持し、 製品検査においては試料液の pH による力価算定値の変動を除き、より正確な検定値を得ることができた。

また、TPTAが試料液中に飽和に近い状態の濃度に含まれても力価試験に影響を及ばさず、TPTA混合剤はTPTAを分離抽出することなく力価試験ができるものと考えられる。

#### 文 献

- 相磯和嘉・新井正・吉岡英夫・青野公英: J. Antibiotics, Ser. A, 5:166~168, (1952)
- 児玉太満三・蔭沢重彰・西堀篤・松本幸子: J. Antibiotics, Ser. A, 5:504~514, (1952)
- FORD, J. H. KLOMPARENS, W.: Antibio.
   & Chemoth., 10: 682~687, (1950)
- 4) 科研化学(株):私信
- 5) 桜井寿: 農菜生産技術 No. 15: 23~25 (1966)
- 6) 菅原寛夫・古山清編: 農薬の生物検定法(南江堂)23~24(1965)
- 7) 農林省告示 879 号 (昭和37年7月11日付官報)
- 8) 山本質:私信

#### Summary

#### Re-examination for the Bioassay of Cycloheximide

#### By Hisashi Sakurai and Toshio Morita

The present standard method for the quantitative analysis of cycloheximide is not applicable to some new formulations. The growth of test organism (Saccharomyces cerevisiae IAM-4942) is effected by pH of test solution.

The revised points are as follows, i. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> is added to the former medium (glucose 1%, yeast extract 0.5%, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.1%, agar-agar 1.2%). ii. both standard and formulated cycloheximide are

dissolved and diluted with 1/30M phosphate buffer (pH 6.0) instead of water. iii, cup-plate is incubated under 33°C.

The proposed method was applied to the quantitative analysis of standard and formulate of cycloheximide to give satisfactory results.

The growth of test organism was ascertained not to be inhibited by some test solutions of mixture of triphenyltin acetate and cycloheximide.

#### 抄録 Abstracts

越中俊夫・佐藤六郎\* 有機水銀剤中の有機水銀 化合物の定量法 第1報 PMA粉剤中のPMAの 定量 農薬生産技術 No.9:27~30 (1963)

PMAと無機水銀の酢酸メクノール溶液よりPMAをクロロホルムで抽出することにより、それぞれを分離できる。これをPMA紛剤中のPMAの定量に応用した。すなわち、PMA1.2~1.3mgを含む試料を10%酢酸メクノール混液で加熱抽出し、戸液を250mlにしたのち、10mlを分液汚斗に分取する。これにクロロホルム10mlを加えてPMAをクロロホルム層に転溶させ、クロロホルム層を酢酸塩緩衝液(pH4.5)および0.5%EDTA溶液の入っている第二の分液汚斗に移し、ジチゾンクロロホルム溶液を加え、比色定量する。

増量剤,浸水剤などの本法に対する影響は一般に見られなかった。しかし不純物として鉄などの金属を含む増量剤の場合には、酢酸メタノール混液で抽出するときに PMAの一部が分解するため、回収率が低下することがあったが、金属酸化物、金属塩類についてはこの現象は認められなかった

本法をPMA物剤および調水銀水和剤中のPMAの定量に適用した結果、製剤分析として満足な結果が得られた。

すでに金沢らが報告したジチゾン比 色 法 を 薬検第1 法,本法を薬検第2法と称することにした。

緊検第1法と素検第2法の差違:製剤よりPMAを抽出する方法は両法に差がないが、第2法は第1法より試料の採取量を少なくした。有機水銀と無機水銀の分離については、第1法には原理は明示されていないが、3N~3.5Nの塩酸酸性で有機水銀はジチゾンで発色するが、無機水銀はジチゾンと作用しない点を応用している。第2法は両者の分離をクロロホルムと水に対する分配の差を応用して行なっており、この点が両法の著しい差である。第1法の第3の分液湯斗と第2法の第2の分液漏斗は、いずれも比色条件の規制にあり、液量に差があるが本質的な差はない。ジチゾン・クロロホルム溶液の濃度は最終的にほとんど同一である。

両法の特長は第1法は有機水銀と無機水銀の分離は完全であるが、塩酸酸性のため有機水銀ジチゾン塩が不安定である。第2法はこれに反して、有機水銀ジチゾン塩は安定であるが、無機水銀との分離は分配によるため、2液相の液量、酢酸、メタノールの設度などの条件が制限され、水相に他の有機溶剤の存在する場合、分離困難のこともある。

\*東京盘工大学

Toshio Etchu and Rokurō Satō\* Determination of organic mercury compounds in fungicide formulates. (Part 1) Determination of phenylmercuric acetate in dust. Pesticide and Technique No. 9: 27~30(1963)

Phenylmercuric acetate(PMA) is extracted from

dust formulates by refluxing with aq. acetic acidmethanol mixture (each 10%), and the extract is filtered and made up to 250ml. An aliquot of the filtrate containing 40~60µg of PMA is pipetted into a separatory funnel and extracted with 10ml of CH Cl<sub>3</sub>, by which PMA can be extracted but not inorganic mercury salts.

The CHCl<sub>3</sub> layer is drained off into another separatory funnel containing 5ml of buffer solution (pH 4.5) and 2ml of 0.2% EDTA solution. To contents of the funnel 3ml of dithizone-CHCl<sub>3</sub> solution is added and shaken for 1 min. The extinction of phenylmercuri-dithizonate obtained is measured at  $478m\mu$ .

This method can be applied for determination of PMA in copper-mercury fungicide formulates. Neither carriers and diluents nor metal oxides and metal salts in PMA dust interfere the method. In presence of metal powder (e.g. iron or zinc dust), however, recovery of PMA decreases because of decomposition of PMA.

\* Tokyo University of Agriculture and Technology

後藤真康・佐藤六郎\* DCPA・MCPCAの微量 分析法 農薬生産技術 No. 10:16~20 (1964)

IPC, monuron, DCPA, MCPCA など、加水分解によってアニリン誘導体を生ずる化合物は、生成したアニリン誘導体をジアゾ化し、N-(1-naphthyl) ethylene-diamine dihydrochloride (NED) とカップリングさせて発色させることにより容易に比色定量が可能である。PEASE が Monuron を分析した方法に基づき、分析操作を検討してDCPA, MCPCAの分析法を作った。DCPAは酸によって加水分解されて 3,4-dichloroaniline を生じ、MCPCA は酸またはアルカリによって加水分解されて o-chloroaniline を生ずる。クロルアニリンのジアゾ化においては、放置時間と温度が発色に大きく影響する。カップリング試察としてはNERが最も適している。カップリングのとき存在する塩酸と酢酸の量が、発色の速度、是色の安定性と関係する。定量範囲はDCPAは10~120µg、MCPCA は 20~250µg である。

この分析法を製剤,水中,土壌中,空気中のDCPA, MCPCAの定量に応用して満足な結果を得た。製剤の分析においては,共存する遊離アニリン類を分離定量することができる。標準誤差は1.5%程度であり、操作が簡便で試料が少量ですむので,経時変化の研究など,あまり高精度を要さない分析に適している。

水中の DCPA, MCPCA はベンゼンで抽出し、塩酸で洗って遊離アミン類を除いたのちベンゼンを留去して分析する。250ml の試料を用い、0.1ppm の DCPA,

2ppm の MCPCA を回収率95%以上で分析することができた。

土壌中の DCPA、MCPCAも同じ方法で分析できる。 風乾土50g を用い、0.5ppm のDCPA、1ppm の MCP CA を90%以上の回収率で定量することができるが、吸 着力の強い土壌の場合は回収率は低くなる。

\*東京豊工大学

Shinkō Gotō and Rokurō Satō\* **Determination of small amounts of 3**, 4-dichloro-propionanilide and 2-methyl-4-chlorophenoxyaceto-2-chloroanilide. Pesticide and Technique *No.* 10:16~20 (1964)

A colorimetric method for the determination of microgram quantities of monuron reported by PEASE was modified for the determination of 3,4-dichloropropionanilide (DCPA), and 2-methyl-4-chlorophenoxyaceto-2-chloroanilide(MCPCA). This method can be applied to the routine analysis of commercial products and the estimation of DCPA and MCPCA in surface waters, soils and air.

DCPA or MCPCA in water or soil is extracted with benzene, and the extract is washed with acidic water to eliminate interfering free amines, then the solvent is distilled off. DCPA or MCPCA in the residue is hydrolysed to 3,4-dichloroanilne or o-chloroaniline under reflux condition in acidic medium, and the aniline is diazotized with nitrous acid. The corresponding diazonium salt is coupled with N- (1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride after destroying excess nitrous acid with ammonium sulfamate, and resulting magenta color is measured.

Since commercial products contain free anilines as impurities, actual content of DCPA or MCPCA can be expressed as the difference between total and free anilines after and before hydrolysis determined by same procedure.

\* Tokyo University of Agriculture and Technology

後藤真康 NIPの微量定量法 農薬生産技術 No. 10:33~34 (1964)

パラチオンの定量に用いられている AVERELL-NOR-RIS 法を若干改変して NIP (2',4'-dichlorophenoxy-4-nitrobenzene) の領量定量を行なった。すなわち、試料中のNIPをベンゼンで抽出し、ベンゼンを留去したのち亜鉛末と塩酸で還元し、亜硝酸ナトリウムでジアゾ化し、N-(1-naphthyl)ethylenediamine dihydrochlorideとカップリングさせ、生じたジアゾ色素の 575mμ における吸光度を測定して比色定量する。水中の0.1ppm のNIPを回収率80~90%で、風乾土中の1ppmのNIPを回収率70~80%で定量しえた。ただし、製品や天然物中にはNIPと同じ発色をする物質が含まれているので注意を要する。

Shinkō Gotō Colorimetric determination of small amount of 2,4-dichloro-pheoxy-4-nitrobenzene (NIP). Pesticide and Technique *No.* 10:33~34 (1964)

AVERELL-NORRIS method for the determination of parathion was modified and applied for the determination of NIP in soil and surface water, NIP in water or soil was extracted with benzene, and the extract was washed with acidic water to eliminate interfering free amines, then the solvent was distilled off. NIP in the residue was reduced to the corresponding amino compound with zinc and hydrochloric acid, and the amino compound was diazotized with nitrous acid. The diazonium salt was coupled with N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride and the resulting intense magenta color was subjected to the colorimetry. The recoveries of NIP in waters and soils were 70~80% and 80~90%, respectively. Soils and surface waters contained some interfering compounds which afforded essentially the same color by this procedure,

川原哲城・金沢純\*・伊東富士雄 **殺虫剤 VC-13**. のガスクロマトグラフィーによる定量 曼葉生産 技術 *No*. 13:25(1965)

VC-13(0, 0-diethyl -2, 4-dichlorophenyl phosphorothioate) のガスクロマトグラフィーによる定量を検討した。固定相液体にはポリエチレングリコールアジペート (PEGA) (20重量%セライト545) がよかった。カラム温度は200°Cとし,キャリヤーガスはヘリウム・流速60ml で操作し、定量分析はジエチルフクレート (DEP)を用いる内標準法によった。検量線は重量比(VC-13/DEP) 0.4~3.0の間で原点を通る直線が得られた。製剤の分析は VC-13 をヘキサンより抽出し,これを設縮し,これに内標準物質として一定量のDEPを添加しガスクロマトグラフィーをおこなった。本法の前度は標準偏差であらわせば乳剤 (77.5%) で1.3%,工業用原体(89.2%)で1.7%であった。また調製物剤を6回分析した結果,平均回収率は99.53%で標準偏差は1.3%であった。

\* 農林省農業技術研究所

Tetsuki Kawahara and Jun Kanazawa\* Gas chromatography of insecticide VC-13. Pesticide and Technique No. 13: 25(1965)

Gas-liquid chromatographic method was applied for the analysis of VC-13 (0,0-diethyl 0-2,4-di-chlorophenyl phosphorothioate) in technical products, and commercial dusts. The samples containing diethylphthalate(DEP) as the internal standard, were analyzed in a Shimadzu gas chromatograph 2B with thermal conductivity detector using helium as the carrier gas, the flow rate of which was 60ml per

銢

抄

minute.

The column (4mm, 1m) contained 20 weight % polyethylene glycol adipate as a stationary phase on a support of celite 545, and the column temperature was adjusted to 200°C.

A calibration curve in the range 0.4~3.0 weight ratio (VC-13/DEP) was an almost straight line. The standard deviations were 1.3% at the prepared emulsion, 1.7% at the technical products and the mean recovery were 99.53% at prepared dusts.

\*National Institute of Agricultural Sciences

川原哲域・後藤真康・伊東富士雄 **DDVP** と **anthrone** の呈色反応 農薬生産技術 *No.* 13:29 ~30(1965)

アルデヒドの検出に用いられている anthrone 反応を用いて、DDV Pの発色反応を検討した。DDV Pはアルカリで加水分解すると、ジクロルアセトアルデヒドを生じ、濃硫酸中で anthrone と反応して渋緑色に発色する。加水分解を行なわずDDV Pにを直接 anthrone と反応させても発色するが、発色の強さは弱い。発色の強さは加水分解に用いるアルカリの濃度・加水分解時間・anthrone との反応温度・試料溶液と anthrone 溶液の量の比、によって変化する。反 応条 件 を適切に選べば0.1~Img の間で吸光度は LAMBERT-BEER の法則に従がうので、この反応を用いて製品中のDDV Pの比色定量を試みた、しかし、DDV Pの経時変化生成物もDDV Pと同様に発色して測りこまれるので、この方法による分析値はガスクロマトグラフ法の結果よりもかなり高い。

Tetsuki Kawahara Shinkō Gotō and Fujio Itō **The color reaction of DDVP with anthrone**. Pesticide and Techique *No.* 13:29 ~30(1965)

The color reaction of aldehydes with anthrone was applied to the detection and determination of DDVP. After the hydrolysis with alkali, DDVP reacts with anthrone forming dark green color in the presence of sulfuric acid. The intensity of the color was affected by the condition of hydrolysis of DDVP, the temperature and the volume of sulfuric acid. Under the optimum condition the absorbance of the resulting dye at 605m $\mu$  followed LAMBERT-BEER's law. The decomposed products of DDVP contained in formulations afforded essentially the same color by this reaction, so the results of the colorimetric determination of DDVP in emulsion based on this reaction did not agree with the results of the gas chromatographic analysis,

渡辺信・後藤真康・伊東富士雄 **薄層**クロマト グラフィーによるメカルバム **剤の分析** 農薬生産 技術 *No.* 14:34(1966) ジメトエート剤の公定検査法に採用された方法は迅速 簡便で精度がよいので、若干の改変を行なってメカルバ ム (0,0-diethyl S-(N-ethoxycarbonyl-N-methyl) carbamoylmethl phosphorodithioate) の分析への応用 を検討した。すなわち、製剤中のメカルバムを薄層クロ マトグラフィー〔シリカプレート、溶媒ベンゼン+四塩 化炭素+エーテル (8:1:1)〕で単離し、少量のエタノ ールを含む水溶液中で低温で臭素酸化し、過剰の臭素を チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。1分子のメカルバ ムは7分子の臭素を消費する。純度既知の原体を用いて 調製した乳剤を分析した結果は、回収率 100%、標準偏 差1%で、本法は製剤分析法として十分な精度、正確度 をもっている。

Shin Watanabe, Shinkō Gotō and Fuzio Itō The determination of mecarbam (0,0-diethyl S-(N-ethoxycarbonyl-N-methyl) carbamoylmethyl phosphorodithioate) in for mulations by thin-layer chromatography.

Pesticide and Technique No. 14: 34~36(1966)

An accurate and precise method of determination of mecarbam based on the modification of the procedure for the analysis of dimethoate formulations was presented. Mecarbam was isolated by thin-layer chromatography using silica plate and a (8+1+1) mixture of benzene, carbon tetrachloride and ether as the developing solvent and determined volumetrically by bromination. Mecarbam reacts with 7 bromine equivalents. The recovery of mecarbam in emulsion was 100% and the standard deviation through the whole method was 1%.

川原哲城・金沢 純\* ガスクロマトグラフィーによるヘプタクロルの定量 分析化学 No.14: 723~725 (1965)

ヘプタクロル (1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7 a-tetrahydro-4,7-methanoindane) のガスクロマトグラフィーによる定量を検討した。固定相液体はシリコンゴムSE-30 (5重量%・セライト545) がよかった。カラム温度は160°C,ヘリウム流速は 60ml/min で操作し、定量分析はリンデンを用いる内標準法によった。検量線は重量比(ヘプタクロル/リンデン)0.8~4.0の間で原点を通る直線が得られた。製剤の分析はヘプタクロルを n-ヘキサンで抽出しこれを設縮し、これに内標準物質として一定量のリンデンを添加し、ガスクロマトグラフィーをおこなった。本法の精度は標準偏差で表わせば工業用原体 (71.3%)で0.57%であり、粉剤(24.5%)で0.04%%であった。また抽出法媒 n-ヘキサンとベンゼンを検討したが n-ヘキサンが良好であり、また振とう抽出法がソックスレー抽出法より良好であった。

#### \* 農林省農業技術研究所

Tetuki Kawahara Jun Kamazawa\* Gas Chromatograhy of heptachlor. Japan Analyst

## 14:723~725(1965)

Gas liquid chromatographic method was applied for the analysis of haptachlor (1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-heptachloro-3a, 4, 7, 7a, -tetrahydro-4, 7-methanoindane) in technical products and commercial dusts.

The samples containing lindane as the internal standard were analyzed in a Shimazu gas chromatogragh 2B, with thermal conductivity using helium as the carrier gas, the flow rate of which was 60ml per minute. The column (4mm, 1m) contained 5 weight % silicone gum SE-30 as a ststionary phase on a support of celite 545, and the column temperature was adjustured to 160°C. The calibration curve in the range 0.8~4.0 weight ratio (heptachlor/lindane) was an almost straight line. The standard deviations were 0.57% at the technical products. 0.04% at the dusts,

\*National Institute of Agricultural Sciences

後藤真康・伊東富士雄 **Pentachloronitrobenzene** の微量比色定量 分析化学 *No.* 14:921~926 (1965)

微量の殺菌剤 pentachloronitrobenzene (PCNB) を 正確に定量する方法を考察した。PCNBを亜鉛汞と塩酸 で還元するとpentachloroaniline (PCA) になる。 trichloro 以上の高塩素化アニリンは油溶性が大きいので、 酸性50%エクノール溶液から石油エーテルで抽出する と、低塩素化アニリンと分離できる。これを薄層クロマ トグラフィーによってさらに精製する。薄層プレートは 10%の水を含むアルミナを用いて乾式法で作製し、展開 浴煤は n-ヘキサン+酢酸エチル (95:5) を用いた。P CA, のRf は約0.5で、混在する2.3,5,6-tetrachloroaniline や 2,4,5-trichloroaniline とよく分離する。単 確されたPCAを均酸一酢酸混液で抽出し、亜硝酸ナト リウム溶液を加えてジアゾ化し、過剰の亜硝酸イオンは スルファミン酸アンモニウムで消去する。さらにジアゾ ニウム塩をN-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride とカップリングさせ、 生ずるとう 黄色を波長 495mμ で比色定量する。分離操作の間に約50%の PCN BまたはPCAが蒸発などによって失なわれるが、試料 の分析と全く同じ操作によって検量線を作成することに よってこの損失は補正される。土壌中の20~150µg の P CNBをとの方法で定量した結果,回収率は平均96.6%, 誤差パーセントは12%であった。

Shinkō Gorō and Fujio Irō Colorimetric determination of small amount of pentachloronitrobenzene Japan Analyst 14: 921~ 926(1965)

A specific method for the determination of microgram quantities of pentachloronitrobenzene (PCNB)contaminated with the other nitrobenzenes was investigated. The recommended method for

the analysis of soil samples is as follows.

The sample containing 20~150µg of PCNB was extracted with ether by batch procedure. After the evaporation of the ether, the residue was dissolved in acidic ethanol and boiled under refluxing with zinc dust to reduce nitrobenzenes to corresponding anilines. The high chlorinated anilines such as pentachloroapiline, tetrachloroapiline and trichloroaniline was partitioned into low boiling petroleum ether from diluted ethanol solution. The petroleum ether solution was condensed to about 0.5ml on a water bath held at about 50°C and the condensed solution was applied to an thin layer plate with 1mm thickness made of alumina powder containing 10% of water. The plate was developed using a 95+5 mixture of n-hexane and ethyl acetate as a solvent. After drying for 5 minutes the band of pentacholroaniline  $(R_f, 0.5)$  was scraped from the plate and collected into a cetrifuge tube and was mixed with 15ml of a 1+3+4 mixture of hydrochloric acid, acetic acid and water. After the centrifuge, 10ml of the supernatant was pippeted into a test tube. Pentachloaniline in the solution was diazotized by adding sodium nitrite solution and after the removel of excess nitrous ion with ammonium sulfamate, the diazonium compound was coupled with N-(1-naphthyl)ethylenediamine dithydrochloride. The resulting brown color was subjected to the spectrophotometric measurement. The calibration curve had to be prepared by treating standard PCNB dissolved in ether solution in just the same menner as the extract of sample tracted, because about 50% of PCNB and pentachloroaniline was lost as vapor during the evaporation of solvents and the chromatography. The recovery of PCNB in soil were about 97%.

鈴木啓介・後藤真康・伊東富士雄 ガスクロマ トグラフィーによる水和剤 diphenamide 中の定 量 分析化学 15:1271~1273(1966)

除草剤 diphenamide のガスクロマトグラフィーによる分析法を検討した。カラム光でん剤: 20% S E-30+1 %エマルソゲンW S-32・セライト545(1m),カラム温度: 185°C, ヘリウム 50ml/min の条件で良好なクロマトグラムを得た。この条件における diaphenamide の保持時間は10~15. 5分で,内標準物質として用いた安息香酸ベンジルに対する相対保持時間は2.8 であった。検量線は重量比(diphenamide/安息香酸ベンジル) 0.5~2.0の間で直線関係が成立した。市販製品の処方にしたがってdiphenamide水和剤を調製し、本法により6 回は分析した結果、平均回収率は99.5%。標準何差は0.6%であっ

抄

た。本法とIR法による市販水和剤の分析値には差がほとんど認められなかった。

本法は一般に普及されている装置で簡易迅速に定量で き、精度の点でもすぐれているので、原体および水和剤 の品質管理分析法として適当と考えられる。

Keisuke Suzuki Sinkō Goto and Fujio Itō Determination of diphenamide in wettable powder by gas-liquid chromatography Japan analyst 51: 1271~1273(1966)

A method was proposed for the gas-liquid chromatogrephic determination of diphenamide in wettable-powder. Diphenamide was extracted with acetone from the sample and it was analyzed with added benzylbenzoate as an internal standard with a Shimadzu Gas Chromatograph, GC-2B by a thermal conductivity detector, using helium as a carrier gas, maintaining the flow rate to be 50ml par minute.

The column (4mm × 1m, stainless steel) used contains 20 weight per cent Silicone Gum SE-30 and 1 weight per cent Emulsogen WS-32 as a staionary phase on the support of Celite 545 and the column temperature was adjusted at 185°C.

A calibration curve in the  $0.5\sim2.0$  weight ratio (diphenamide/benzylbenzoate) was found to be linear. The analytical results on diphenamide in commercial products by the proposed method were in good agreement with with the results found by the IR method.

鈴木啓介・後藤真康・伊東富士雄 ガスクロマトグラフィーによる乳剤中の CMMP の定量 分析化学 15:1273~1275(1966)

ガスクロマトグラフィーによる 除 草 剤 CMM Pの分析法を検討した。 カラム充てん剤: 20% SE-30+1% エマルソゲンWS-32/セライト545(1m), カラム温度:  $185^{\circ}$ C, ヘリウム流速: 50ml/min の条件で良好なクロマトグラムを得た。 この条件における CMM Pの保持時間は  $8.6\sim13$ 分で,内標準物質として用いた安息香酸ベンジルに対する相対保持時間は 1.8 であった。検量線は重量比(CMM P/安息香酸ベンジル)  $1.0\sim2.5$  の間で直線関係が成立した。市販製品の処方にしたがって CMM P乳剤を調製し、本法により 6 間は分析を行なった結果、平均回収率は99.8%,標準個差は0.3%であった。

本法と従来行なわれている比色法による市販乳剤の分 折値には差がほとんど見られなかった。

本法は簡便迅速であり、精度の点でも比色法にまさっているので、原体、乳剤の品質管理のための分析法として、より適当と考えられる。

Keisuke Suzuki, Shinkō Gotō and Fujio Itō Determination of N-(3-chloro-4-methyl-phenyl)-2-methylpentanamide in emulsi-

fiable concentrates by gas-liquid chromatography. Japan analyst 15:1273~1275 (1966)

A method was proposed for the gas-liquid chromatographic determination of CMMP in emulsifiable concentrates. CMMP was dissolved in acatone and it was analyzed with adding benzylbenzoate as an internal standard with a Shimadzu Gas Chromatograph GC-2B by a thermal conductivity detector, using helium a carrier gas, maintaining the flow rate to be 50ml per minute.

The column (4mm×1m, stainless steel) used contains 20 weight per cent Silicone Gum SE-30 and 1 weight per cent Emulsogen WS-32 as a stationary phase on the support of Celite 545 and the column temperature was adjusted at 185°C. A calibration curve in the 1.0~2.5 weight ratio (CM MP/benzylbenzoate) was found to be liner.

The analytical results on CMMP in commercial products by the proposed method were in good agreement with the results found by the colorimetry.

鈴木啓介・後藤真康・伊東富士雄 柴外部吸収 法による水和剤中の2,6 ジクロルチオベンザミド の定量 分析化学(投稿中)

製剤中の 2,6 ジクロルチオベンザミドを乾式薄面クロマトグラフィーにより分離し、紫外部吸収法を用いて定量した。すなわち、DCBN 30mg を含むアセトン溶液 1ml をアルミナプレートの下端より 1 cm の位置に線状に派付する。添付後、直ちに展開そうの中で、エテルローへキサン混合液 (6+4) を用いて上昇法で10 cm 展開する。アルミナプレートを展開そうから出し、暗所で紫外線ランプ(中心波長、250 mm)で照射し、R / 値約 0.4 の赤紫色を呈する部分に印をつける。アルミナプレートを1 時間風乾したのち、吸入管を用いて印を付けた部分のアルミナを吸いとる。このアルミナからエーテルを用いて DCBNを抽出し、50 ml と定容としたのち、この液をメタノールで50分の1 に希釈し、波長277.5 mm で 測定した。

DCBN水 和剤における 回収率およびσはそれぞれ 99.90% と0.2%であった。

本法と電位差滴定法を比べたところ,本法による分析 値の方がバラツキが少なかった。

Keisuke Suzuki, Shinkō Gorō and Fujio Itō Determination of 2,6-dichlorothiobenzami de in wettable powders by ultraviolet spectrophotometric method. Japan Analyst (in press)

A method was described for the ultraviolet spectrophotometric determination of 2,6-dichlorothiobenzamide(DCBN)in wettable powders and technical products. One milli liter of acetone solution of the sample containing 30mg of DCBN was applied to a thin layer plate of alumina powder with 2mm thickness at a line 4cm from the end. The plate was developed ascendingly with a mixture of ether and n-hexane(6+4), until the solvent front arrived at 10cm line. The value of  $R_f$  for DCBN in this system was about 0.4. The pink-absorbing DCBN fraction of the support was marked under the light of a short-wave UV lamp'250m $\mu$ ), and after air-drying for 1 hour, was scraped from the plate into a glass-filter (3G-4). DCBN was extracted with ether into a 50ml volumetric flask.

After making up to the mark, its 1 ml aliquot was diluted to 50ml with methanol. The reagent blank was prepared on the same amount of the support carried through the whole procedure without the sample solution. The absorbances of the test solution and the regent blank at  $277.5m\mu$  were measured against methanol as the reference.

The amount of DCBN was obtained from the difference referring to a calibration curve.

金沢 純\*・川原哲城 各種農薬の電子捕獲ガス クロマトグラフィー 農薬の残留分析に関する研 究(第3報) 日本農芸化学会誌 40:178~184 (1966)

電子博獲ガスクロマトグラフィーを、農業の模智分析に応用する際の基礎的知見をうるために、5%シリコンDC-11 カラム (170°)、2% PEGA カラム (180°)による2種の操作条件における各種の農業の保持時間、ピーク面積感度、検量線の直線範囲などについて検討した。

- (1) 有機塩素系殺虫剤のカラム充塡剤としては、一般的にはシリコン DC-11 が適しているが、エンドリンについては PEGA の方がよかった。ピーク面積感度はカラム充塡剤により差 異が認められ、シリコン DC-11カラムの方が一般に高かった。検量線の直線範囲は化合物により差があるが、たとえば  $\gamma$ -BHC では  $0.02\sim1$  ng, p,p'-DDT では  $0.5\sim8$ ng の範囲で定量が可能であった。
- (2) 有機リン系 殺 虫 剤 のカラム 充 填 剤 としては PEGA がよく、各殺虫剤について 一様 にほぼ左右対称 のピークをあたえる。ピーク面積感度は有機塩素系殺虫剤の場合と同様に、カラム充填剤により差異が認められ PEGA カラムの方が高かった。ピーク面積感度は、含塩素化合物であるフェンカプトンが最も高く、ついでニトロフェニル基を有するスミチオン、メチルパラチオン、パラチオンが比較的高かった。検量級の直線範囲は、たとえば PEGA カラムにおいて、メチルパラチオン 0.4~20ng、マラソン 2~100ng であった。
- (3) 有機除草剤は、2種のカラム充填剤については 優劣がつけがたく、ピーク面積感度はシリコンDC-11が 高く、相互分維能はPEGAの方が若干よかった。 DBN、 PCPME、PCNB は、有機塩素系殺虫剤とほぼ同様のレ ベル 0.02~1ng で定量が可能であり、アレスリンも比

較的感度が高く, 0.2~10ng の範囲で定量できる。 \* 農林省農業技術研究所

Jun Kanazawa\* and Tetsuki Kawahara Electron-capture gas chromatography of various pesticides studies on the residue analysis of agricultural chemicals(Part III). J. Agr. Chem. Soc. Japan 40:178~184 (1966)

In order to obtain the fundamental information about the application of electron-capture gas chromatography to the pesticide residue analysis, retention times, perk area sensitivities and liner ranges of calibration curves were investigated on the two operating conditions. The employed columns were 5% Dow silicone 11 at 170°C and 2% polyethyleneglycol adipate (PEGA) at 180°C

For the analyses of organo-chlorinated pesticides, Dow silicone 11 is generaelly the satisfactory stationary phase, but, for endrin and BHC, PEGA is the preferred one. The peak area sensitivities on Dow silicone 11 column are generally larger those on PEGA column. The linear ranges of calibration carves are fairly varied, for example, that of  $\gamma$ -BHC is 0.02 to 1 ng and that of p, p'-DDT is 0.5 to 8 ng on Dow silicone 11 column. For analyses of organophosphorus pesticides, PEGA is generally the satisfactory stationary phase. The similar relationship on the difference between the perk area seesitivities by two column packings was also found in the organophosphorus pesticides: the sensitivities on PEGA column are generally larger than those Dow silicone 11 column. Chlorinecontaining compound such as phenkapton has the highest sensitivity for electron-capture detector among the organophosphrus pesticides, successively nitrophenyl compounds such as sumithion, methyl parathion and parathion have comparatively high sensitivity. The linear ranges of calibration curves are fairly varied, for example, that of methyl parathion is 0.4 to 20 ng and that of malation is 2 to 100 ng on PEGA column.

On the separating effciency for organic herbicides, PEGA column is more useful than Dow silicone 11 column, however, on the peak area sensitivities, Dow silicone 11 is generally superior to PEGA column, DBN, PCPME and PCNB can be determined between the range of 0.02 to 1 ng by these column and 0.2 to 10 ng of allethrin can also be determined by PEGA column,

\*National Institute of Agricultural Sciences

杪

橋本 康・深見順一\* コナマダラメイガの薬 剤抵抗性について 第1報:メチルパラチオン抵 抗性の発達 日本応用動物昆虫学会誌 8:62~68 (1964)

コナマダラメイガに対して実験室内で崇剤抵抗性をつ けることを試みた。淘汰売削にはメチルバラチオンを選 び, 淘汰率を80%として, 終令幼虫に 対 し dry film method により淘汰および検定を行なったところ、淘汰 開始後6世代目に標準区と明原に抵抗性の差が認められ る系統が得られ、この系統は16世代目には約7倍の抵抗 性を発達させた。この系統は抵抗性がますにつれ、藻剤 感受性の homogeneity がはじめ低くなり,のち高くな る傾向を示した、淘汰を止めた場合の抵抗性の減少は14 世代目以後はゆるやかになった。抵抗性系統では幼虫の 体色が桃色になり、成虫の体色が白味がかってくるが、 これはいずれも抵抗性とは直接の関係はなかった。この 系統はスミチオン,マラソン,メチルバラオキソンに交 差抵抵性を示したが、エチルパラチオン、EPNには示 さなかった。コリンエステラーゼのメチルバラオキソン に対する感受性、アロマチックエステラーゼ、アリファ チックエステラーゼおよびコリンエステラーゼの活性も 検討したが、これらのものは、アリファチックエステラ ーゼを除いて、直接抵抗性には関係ないと判断された。

Yasushi Наѕнімото and Jun-ichi Fuкамі\* Resistance to Insecticides in almond moth. Ephestia cautella WALKER. I. Development

\*理化学研究所

of methyl-parathion restance, Jap. J. Appl. Ent. Zool. 8:62~68(1964)

An attempt has been made to obtain an insecide resistant strain of the almond moth, Ephestia cautella, under laboratory conditions. The selection pressures on the last instar larvae at an 80% mortality level by contacting on dry residue of methylparathion resulted in apparent development of resistance at the 6th generation. The heterogeneity of the selected strain toward the toxicant became great in the early generations of selection and then small as the resistance developed. Decrease of resistance level by the removal of selection pressure was small after the 14th generation. During the course of selection, the resistant starain showed pinkish body color in larvae and whitish wings in adult. However, those color changes did not correspond directly to resistance, but seemed to be due to genetic make-up by chance. The methyl-prathion resistant strain showed cross resistance only to some of dimethyl-ester type organophosphoric compounds such as sumithion, methylparaoxon and malathion, and not to diethyl-ester type insecticides such as ethyl-parathion and EPN. Finally, the sensitivity of cholinesterase to methylparaoxon and the activities of aromatic esterase,

aliphatic esterase and cholinesterase were compared between the selected and unselected strains.

Cholinesterase and aromatic esterase are not found being responsible for the resistance, but as to aliphatic esterase, no decisive conclusion could be out.

\* Institute of Physical and Chemical Research

コナマダラメイガ成虫の殺虫剤感受 性 日本応用動物昆虫学会誌 8:257~258(1964)

コナマダラメイガは殺虫剤生物検定の材料として広く 用いられている昆虫であるが、従来幼虫のみが供試され ており、成虫を用いた例はない。幼虫は有機りん剤には 感受性が高いが有機塩素剤、カーバメート剤には感受性 が低く、LD-50を求めることができず薬効を比較する ことが不可能である。そこで成虫の各種役虫剤に対する 感受性を dry film 法によって調べたところ, 成虫の感 受性は幼虫よりはるかに高いが両者には明らかな相関関 係があり、幼虫に対する効力水準は成虫のそれにより推 定できること、成虫は殺虫剤の微量定量の供試生物とし て利用できる可能性が高いことが認められた。

Yasushi Hashimoto Sensitivity of the almond moth, Cadra (Ephestia) cautella WA-LKER, to some insecticides, Jap. J. Appl. Ent. Zool. 8:  $257 \sim 258(1964)$ 

Almond moth is a widely used insect as material for bioassay of inseticides. But only the larva has been examined for sensitivity, showing that it is rather, resistant to hydrocarbon and carbamate insecticides though not to organophosphorus ones. Then, experiment were carried out to compare the sensitivity of the adult moth to several kinds of insecticide with that of the insect larva, Results are as follows:

- (1) The sensitivity of the adult moth to the tested insectides is by far higher than that of the insect larva.
- (2) A close correlation was recognized between the sensitivity of the adult moth and the insect
- (3) The adult moth was noticed to be useful as material for microbioassay of insecticides,

玉木佳男 簡易人工飼料によるコカクモンハマ キおよびチャハマキの飼育 日本応用動物昆虫学 会誌 10:46~48(1966)

コカクモンハマキの個体飼育において寄主植物生葉よ りすぐれているとされていると考えられた人工飼料の組 成はつぎのとおりである。

成分	No. 3	No. 4
茶粉末	3.0g	3.0g
キナコ	5.0	5.0
エビオス	1.0	1.0

寒天末	0.6	0.7
プロピオン酸ソーダ	0.2	0.1
デヒドロ酢酸ソーダ		0.0125
4N-塩酸	0.3ml	$0.5\mathrm{m}l$
水	24.0	24.0

これらの飼料は調製や取り扱いの簡易を旨とし、供試 昆虫の大量飼育を目標として考案したものである。なお チャハマキの場合においても No.3 飼料がこの昆虫の寄 主であるカキおよびチャ生薬よりすぐれた結果を与え た。

Yoshio Tamaki Rearing of Adoxophycs orana Fischer von Roslerstamm and Homona magnanima Diakonoff on simplified artificial food, Jap. J. Appl. Ent. Zool. 10: 46~48(1966)

In order to establish an arificial food for mass rearing of the smaller tea tortrix, Adoxophyes orana and that tea tortrix, Homona magnanima, several kinds of agar-based artifical food were examined and compared with the fresh leaves of their host plants using an individual rearing technique. The following artificial food were found to be better than fresh leaves for the growth and development of the Tortricid insects.

Components	No. 3	No. 4
Tea leaf powder	3.0g	3.0g
Parched soybean powd	ler 5.0	5.0
Dried yeast (Ebios)	1.0	1, 0
Agar	0.7	0.7
Na-propionate	0.2	0.1
Na-dehydroacetate	<del></del>	0.0125
4N-hydrochloric acid	0. 3m <i>l</i>	$0.5 \mathrm{m} l$
Water	24.0	21.0

玉木佳男 簡易人口飼料によるコカクモンハマ キの大量累代飼育(英文) Appl. Ent. Zool. 1:120~124 (1966)

人工飼料で集団飼育を行なうと異常蛹を生じ易いので、従来大量飼育が困難であったが、この点を改良するため、人工飼料の支持体としてバラフィン紙片を使用する方法を考察して良い結果を得た。飼料としてはNo. 4 (玉木、応動屋10:46~48 の沙録=前項沙馬)を用い、循環交進法を適用して、12世代以上にわたって累代飼育することに成功した。

なお、飼育条件の詳細について は 原 著 として掲載する。(本限告No. 7:56~60参照)。

Yoshio Tamaki Mass reasing of the smaller tea tortrix, *Adoxophyes orana*Fischer von Roslertstamm, on a simplified artificial diet for successive generations (Lepidoptera: Tortricidae) Appl. Ent. Zool. 1:120~124(19)

66) (in English)

A mass rearing method of the smaller tea trotrix was devised by using paraffin papers as a barrier in a simplified artificial diet (No.4-diet in the abstract of Tamaki, Jap. Jour. Appl. Ent. Zool. 10:46) which is easily prepared with low-cost ingredients. It is not necessary renew the diet during the period of one generation. By applying a rotational breeding technique, the smaller tea tortrix has been successfully reared more than 12 generations by this method in the laboratory.

杉本 渥 米およびわらに含まれた γ-BHC の生物的定量 日本応用動物昆虫学会誌 10:155~161(1966)

ニカメイチュウ防除のためにBHC剤を水田面施用し た場合の、米およびわらにおける y-BHC の残留量をし らべた。すなわち、試料から γ-BHC を n-ヘキサンで 抽出し、抽出液中の γ-BHC を分配クロマトグラフィー によって分析妨害物と分離したのち、アズキゾウムシを 用いて生物的定量した。その結果、白米、糠、玄米、籾 がらおよび、わらからそれぞれ 0.002~0.051, 0.05~ 0.53, 0.013~0.081 および 0.1~1.8ppm の γ-BHC が検出された。米においては、BHC剤をニカメイチュ ウ第1世代に対してだけ施用した場合にもγ-BHC が検 出されたが、第2世代に施用した場合のほうが検出量が 多かった。また第2世代に対する施用時期がイネの収穫 期に近いほど検出量が多く、施用量が多いと検出量が多 くなる傾向もうかがわれた。しかしいずれの場合にも、 白米からの検出量は節記のようにきわめて少なく。この 程度の残留量ならば食品として一応安全であると考えら れた。なお、y-BCH は米純内では薬の部分に蓄積され るが、イキ全体から見れば主として茎葉部に残留し、穏 や米粒内へ膨んに移行するものではないと認められる。

Atsushi Sugimoto Bioassay of γ-BHC residues in rice grains and Straws. Jap. J. Appl. Ent. Zool. 10:155~161(1966)

Residul  $\gamma$ -BHC in rice grains and straws were determined by a bioassay method with the use of Adzuki-Bean weevil, Callosobruchus chinensis L. The samples were taken from some paddy fields where BHC granules and/or fine dusts and been applied in the irrigation water at the rates of 1.2 ~8.7kg in ingredient per ha (1.07~7.7 lbs. per acre) for controlling rice stem borer. The samples were extracted with n-hexane and the separation of the extracts were carried out by column chromatographic procedure. Under this procedure,  $2\mu g$  of  $\gamma$ -BHC culd souccessfully be separated from the extract corresponding to 100g of polished grains and 1.6~1.7 $\mu g$  could be separated from  $2\mu g$  with

抄

the extract corresponding to 10g of the bran. The amounts of  $\gamma$ -BHC detected in the polished grains, brans, unpolished grains, hulls and the straws were 0.002~0.051, 0.05~0.53, 0.013~0.081, 0.01~0.18 and 0.1~1.8ppm respectively. It have been ascertained that the large amount of the residual  $\gamma$ -BHC in the rice plant remains in the straws but a little amount of it translocates into the grains, and that the residue in the grains particularly concentrated in the part of the bran.

玉木佳男・河合省三\* ツノロウムシの虫体被 **覆物およびその構成成分の季節的変化** 防虫科学 31:148~153(1966)

ツノロウムシ、Ceroplates bseupoceriferus GREEN、の発育にともなう虫体被覆物とその構成成分の量的、ならびに質的変化を調べるとともに、虫体被覆物中の水準物質 (interior honeydew) の生物的意義についての知見を得ることを目的として2、3の調査を行なった。

ッノロウムシの真の虫体重は 8 月から12月にかけて、ほぼ直線的に増加するが、虫体被覆物の生成速度は 8 ~ 10月に大,10~12月に小であり、虫体被覆物の生成が生育の初期に活意であることを推定させた。虫体被覆物の全虫体に対する割合は、 9 月に最高値80%を示し、このときの interior honeydew とロウ質物の比率は77対23であったが、 1 月にはこれが64% に 減少し、 interior honeydew とロウ質物の比率は58対42となった。

1~2 令幼虫のロウ質物はその後の時期のロウ質物と 質的に異なるものであることがうかがわれたが、interior honeydew 中のアミノ酸と結類の構成は調査した6ケ月 間でほとんど変らなかった。

被買物中の interior honeydew は肛門から排泄される dropped honeydew とくらべアミノ酸, 額類の構成が非常に異なり, これら2種の物質はたがいに異なった生物的意義を有するものと考えられた。

\* 東京都農業試験場

Yoshio Tamaki and Shozo Kawai\*Seasonal changes of the waxy covering and its components of scale insect, Ceroplastes pseudoceriferus Green. Botyu-Kagaku 13: 148~153 (1966)

The present study was undertaken with a view to elucidate the quantitative and qualitative changes of the waxy covering and its components during the development of *C. pseudoceriferus*, and to get some informations on biological significance of the aqueous substance in the waxy covering.

The amount of the waxy covering and its two main components, waxy substance and interior honeydew, of *C. pseudoceriferus* increases with increase of the weight of real insect body; but the rate of production of the waxy covering is larger in the beginning of the growth period than in

the middle and late adult stages. Per cent of the waxy covering showed a maximum value of 80% of the insect in September and decreased until January giving a value of 64%.

The waxy substances secreted by the insect in July (1st and 2nd instar larvae) seemed to be qualitatively different from these of the other seasons. Little or no difference was found in aminoacid and carbohydrate compostions of the interior honeydew from August to January.

The interior honeydew, a main component of the waxy covering, and the dropped honeydew excreted from the anus were different each other in amino-acid and cabohyrate compositions. Particularly ribitol was unable to detect in the dropped honeydew, while it was detected in the interior honeydew.

\* Tokyo-to Agricultural Experiment Station.

玉木佳男 ツノロウムシ (Ceroplastes pseudo-ceriferferus Green) のろう質物の化学組成 (英文) Lipids 1:297~300(1966)

ツノロウムシの虫体被覆物を構成するロウ質物につき、とくに高級脂肪酸と高級アルコールに関心をもって、赤外線吸収スペクトル法およびガスクロマトグラフ法によって分析した。ロウ質物中のクロロホルム可溶物質(祖ワックス)は、脂肪酸(34.2%)不けん化物(27.1%)および樹脂酸(29.5%)からなる。脂肪酸は  $C_8$ から  $C_{32}$  にいたる15種類の直鎖脂肪 酸の退合物であり、このうち  $C_{28}$ 、 $C_{30}$ 、および  $C_{22}$  酸の3者で粗ワックスの約30%を占めていた。また、 $C_{18}$  の不飽和脂肪酸が比較的多いことは興味深い。不けん化物からは脂肪族アルコールとしては  $C_{26}$  アルコール1種だけを認め(祖ワックスの 2.7%)その他はすべて環状または分枝状の物質であり、少なくとも12~20種の成分からなる。また、樹脂酸は少なくとも13~14の成分からなる混合物であると考えられた。

Yoshio Tamaki Chemical compostion of the wax secreted by a scale insect (Ceroplastes pseudoceriferus Green). Lipids 1:297~300(1966) (in English)

The wax material in the secretion of a scale-insect, Ceroplastes pseudocerifeus GREEN was analyzed chemically with special interest to the-composition of higher fatty acids and higher alcohols. The wax consists of 34.2% fatty acids, 27.1% unsaponifiabls matter and 29.5% resin acids. The fatty acids were found to be a complex mixture of 15 normal acids ranging  $C_8$  to  $C_{32}$ . Of these, octacosanoic, triacontanoic and dotriacontanoic acids comprise over 30% of the-wax. Presence of relatively large amount of unsaturated fatty acids of the  $C_{18}$  series (2.8% of the-wax) is of particular interest.

From the unsaponifiable fraction, only one saturated straight chain alcohol, hexacosanol, was detected (2.7% of the original wax). The other unsaponifiable matter was considered to be cyclic or branched carbon chain, and consisted of at least 12 to 20 compounds. The resin acid fraction was also found to be a complex mixture of at least 13 to 14 components.

中村広明 **絶対寄生の研究における組織培養の**利用(英文) Proceedings of an International Conference on Plant Tissue Culture. Berkeley, 553p. 535~540(1960)

組織培養は第一にどんな人工培地上でも生育しないと いう絶対寄生をする糸状菌や線虫やウィルスを試験管内 で培養するための有用な手段として考えることができ る。糸状菌の均合は1948年にMORELがブドウのべと病菌 をブドウの枝から切り出した組織培養に生育させたこと に始まり、筆者もアブラナ科植物のべと病菌の培養に同 様な方法を用いて成功した(1960)。ヒマワリのうどんと 病菌はヒマワリの培養クラウン・ゴール内で生育し,ま た数種のさび病菌はそれぞれの寄主植物の組織培養内で ある程度発育するという報告がある。寄生性線虫のうち Pratylechus 属や Aphelenchoides 属のいくつかは組 織培養の中で非常によく増殖し、これらの線虫の大量飼 育の材料として組織培養がきわめて有望である。ウィル スについては植物の組織培養法が確立した1943年にはや くも WHITE がタバコモザイクウィルスに感染したトマ トの根が人工培地上で生育することを報告しており、現 在ではタバコの単細胞培養にも接種が 可能になってい る。しかしウィルスはあまりよく増殖しない。逆にウィ ルスに感染しているジャガイモや草花など栄養繁殖によ る作物からウィルスを除くこと (無毒化) には組織培養 法がきわめて有用で、すでに農業上に実用化されている ものもある。

Hiroaki Nakamura The use of tissue cultures in the study of obligate parasites. Proceedings of an International Conference on Plant Tissue Culture. Berkeley 553p. 535~540 (1965) (in English)

Tissue culture seems to be at least a possible means to cultivate *in vitro* the obligate parasites which cannot be grown on any artificial culture medium. For fungal obligate parasites, the first successful work was done by MOREL in 1948. He succeeded in culturing downy mildew of grape on cultured tissue of its host plant. This technique is applied for *in vitro* culture of downy mildew of crucifers by the author (1960).

Powdery mildew of sunflower grew on cultured crown gall tissue of the same plant. There are also some reports of partially successful cultivation oseveral rusts by means of tissue cultures of their hosts.

Some parasitic nematodes belonging *Pratylenchus* or *Aphelenchoides* reproduced well on callus tissue cultures. This suggests the possibility of culturing parasitic nematodes on a mass scale by tissue culture

Early in 1934, WHITE succeeded in culturing excised tomato roots infected with tobacco mosaic virus. Recent work shows that this virus can be grown even in single-cell clone cultures of tobaco tissue. One of the other recognized contributions of plant tissue culture thechnique in virology is obtaining virus-free clones of several kinds of diseased plants such as potato, dahlia, carnation or lily.

桜井 寿 シクロヘキシミド製剤の力価試験の 抽出溶媒について 農薬生産技術 No.15:27~29 (1966)

シクロヘキシミド剤の力価試験法はすでに公定検査法 として規定されているが、この方法は関剤中のシクロヘ キシミドを水で抽出することになっており回収率が低い。そこで力価試験法に適した抽出溶媒を見出す目的で 試験を行ない、つぎのような結果を得た。

- 1. 抽出溶媒としてのアセトンまたはテトラヒドロフランは試験菌 Saccharomyces cerevisiae IAM—4942に対して、被検溶液中の微度20%までは阻止円に影響がない。
- 2. そこで製剤の試料の適当量を正確にはかりとり、シクロヘキシミド 100μg (力価) /ml (推定値) になるようにアセトンまたはテトラヒドロフランを 適 当量 加え、振りまぜながら常温で抽出し試料原液とする。この試料原液をさらに水で正確に希釈してシクロヘキシミド 10μg (力価) /ml (推定値)の試料希釈液をつくる。
- 3. この方法によると、水和剤で98~99%,油剤で92~93%,粉剤で78~80%の回収率を示し、いずれの場合も水のみで抽出したものに比較して高い回収率が得られた。

· Hisashi Sakurai Some organic solvents extracting cycloheximide from its formulation for bioassay Pesticide and Technique No. 15:25~28 (1966)

The present standard method for the quantitative analysis of cycloheximide is not applicable to some new formulations and possible explanation resides in insufficient extracting of the main ingredient by water. Several organic solvents were tested and it was found that acetone and tetrahydrofuran were able to extract of cycloheximide,

Sample solution of cycloheximide containing 100  $\mu g/ml$  is extracting from formulation with these

抄

organic solvelnts, and then, these solution is diluted to  $10\mu g/ml$  and  $2.5\mu g/ml$  of cycloheximide with water. This method were able to extract  $98\sim99\%$  of the main ingredient in wattable powders,  $92\sim93\%$  in oil solution, and  $78\sim80\%$  in dusts respectively. Recovery test was performed using cyclo-

hexide formulations prepared especially for this experiment and the same degree of recoveries was expected as for the samples of commercial origin.

The growth of test organism (Saccharomyces cerevisiae IAM-4942) was not inhibited by 20% solution of these two solvents.

# 農薬の機器分析法

化 学課

# Instrumental methods for pesticide analysis Section of Chemistry

近年分析機器の性能が向上し一般に普及するに伴なって、吸光光度法・クロマトグラフ法・ポーラログラフ法などいわゆる機器分析法が農業の分析にも広くとりいれられるようになった。これらの方法については既に専門的な総説(1~3)や解説書が数多く公喪されているが、本稿では専門外の人々を対象に、機器分析法の原理・特徴・農業への応用などについて解説してみたい。

#### 1. 機器分析法の特徴

農業の定量分析法は「製剤分析法」と「残智分析法」 とに大別される。製剤分析法は農薬の原体や製剤に含まれている有効成分を定量する方法で、原体の合成法・製剤の安定性の改良の研究や、製造時の品質管理・製品の品質保証を行なうために必要である。製剤分析法は高い精度(バラツキが少ないこと)が要求されるが、感度はあまり高くなくてもよい。農業の中には有効成分のほかに、合成時の副生成物・育効成分の分解物あるいは乳化剤・溶剤・無機物のキャリャーなどが混在する。製剤分析法は、これらの混在物の影響を受けずに有効成分を正しく定量しうる方法でなければならない。そのために混在物と有効成分とを分離する操作を組みあわせることが多い(クロマトグラフィーの項参照)。

残留分析法は動植物体中に含まれる独量の農薬を定量する方法で、農薬の作用機作や施用法の研究、農薬による水産動物の被害や食品中の残留農薬など、いわゆる農薬の公害問題の研究や規制のために必要である。残留分析法は数 µg 以下の農薬を定量しうる高い感度が要求される。また、動植物体中の微量の農薬を抽出・濃縮し、定量を妨害する油脂や色素をあらかじめ除去する操作も必要である。

製剤分析法も残留分析法も操作が簡単で1回の分析に 要する時間が短かく費用が安い方法がのぞましい。

農薬の分析法には上記のように種々の要求があるが, これらをすべてみたすことは在来の滴定法や重量法のような単純な化学分析法では不可能である。機器分析法は 化学分析法の不備をおぎない、上記の諸要求をみたすために導入されたのであるが、その結果化学分析の精度・感度・正確さ・能率は飛躍的に向上した。機器分析法のあるものは能率のよい分離手段であり(例、クロマトグラフィー)、あるものは感度の高い定量方法である(例、吸光光度法)。

機器分析法はその原理が戦前から知られていたものが多く、部分的には実用化されていた。しかし今日のように発達し普及したのは戦後のことで、それには電子工学を土台とした分析機器の進歩が大いにあずかっている。分析機器はかなり高価なものが多いが、1つの試料の分析に要する費用はそう高くなく、分析能率を考えれば割高とはいえない。

現在わが国で農業に使用されている化合物の数は二百数十にのばり、年々数十の新しい農業が開発されている。製剤形態も粒剤・油剤・混合剤などその環類がたえず増加している。製剤分析と残留分析では扱う試料が異なり、定量する化合物の量が異なる上に配在する物質の量や質も異なるから同じ種類の農薬でも別個の分析法が必要である。

1つの分析法であらゆる農薬の分析を行なうのは不可能である。機器分析法はそれぞれ異なる物理的・化学的性質を利用して分析を行なうので、機器の種類によって適用しうる試料が異なる。また、精度や感度もちがっているから使用目的もおのずと異なる。つまり、分析機器でとに守備範围が定まっているのである。したがって、試料の種類や分析の目的に応じて、もっとも適した分析法を選びだし使いわけることが大切である。そのためには機器の原理や特徴をじゅうぶんに理解していなければならない。

機器分析法は従来の化学的分析法と無穏のものではない。化学分析の基本的なテクニックや各種の化学反応と組みあわせることによって、応用範囲を一層ひろげ、機能をじゅうぶんに発揮させることができる。

#### 2. 吸光光度法

#### 2.1 吸光光度法の原理

色のついた物質の定量を行なうには、その物質の溶液 の色の濃さを標準と比較すれば大まかな定量を行なうと とができる。物質に色がついているのは、その物質が特 定の波長の光を吸収するからであり、色の濃さは吸収の 強さに比例する。したがって色の濃さ、つまり吸収の強 さを専用の装置を用いて正確に測定すれば正確な定量が できる。 とのように、 試料溶液が特定の波長の光を吸収 する強さを測定して試料の設度をはかる分析法を「吸光 光度法 (spectrophotometry)」という。 溶液が光を吸 収する強さをあらわすのに「吸光度 (absorbance)」ま たは「透過率 (transmittance)」を用いる。溶液の厚き が一定で特定波長の光について測定すれば吸光度と溶液 の濃度の間には比例関係がなりたつ。(これをランバー ト・ベールの法則という。)したがって、あらかじめ設度 既知の溶液(標準溶液)について吸光度を測定し、比例 常数を求めておけば、未知試料溶液の吸光度から濃度を 算出することができる。

化合物が光を吸収する強きは光の 波長 によって異なる。光の波長と吸収の強さの関係をあらわした図を「吸収スペクトル」(吸収曲線)」という(図1・2・3参照)。 吸収スペクトルは化合物の化学構造と密接な関係

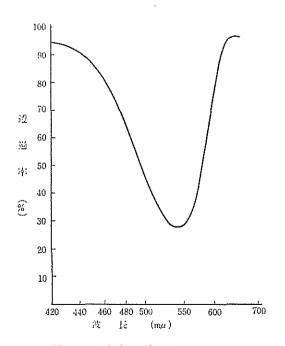


図1 アゾ色素の可視吸収スペクトル

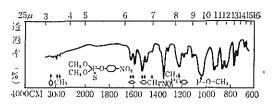


図2 メチルパラチオンの赤外吸収スペクトル

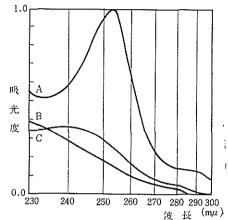


図3 MPP (バイジット) とその酸化物 の紫外吸収スペクトル

A:MPP B・C:酸化物

がある。

光は波長によって「赤外線(熱線, 波長5mm $\sim$ 0.7 $\mu$ )」「(可視光線(0.7 $\mu$  $\sim$ 400m $\mu$ =0.4 $\mu$ )」「紫外線(400m $\mu$  $\sim$ 50m $\mu$ =500A)」にわけられる。したがって吸光光度法も用いる光の種類に応じてそれぞれ赤外(線)吸光光度法(赤外吸収法)、可視(部)吸光光度法(比色法)、紫外(部)吸光光度法にわける。

可視光線を吸収する物質は吸収する光の波長に応じて 色がついている。たとえばパラチオンの分解生成物のp-ニトロフェノールはアルカリ溶液中で波長 400mμ のす みれ色の光を吸収し、黄色の光を透過させるので黄色を 呈する。このような場合は溶液の濃さを、いろいろな濃 度の標準溶液と肉眼で見くらべればある程度の精度で測 定を行なうことができる。(比色法という言葉はここか ら生れた。)しかし、肉眼による比色は精度が悪いので、 今日では機械をつかって吸収の強さを測定する。この装 置が「分光(光電)光度計」である。赤外線や紫外線は眼 に見えないから、機械を使わないと測定できい。

#### 2.2 分光光度計の構造

分光光度計 (spectrophotometer) の構造を模式的にあらわすと図4のようになる。

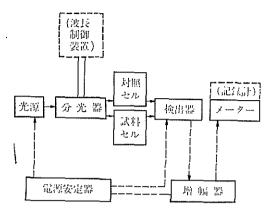


図4 分光光度計の構造,()内は 自記式の場合

紫外分光光度計と可視分光光度計は1つの装置になっていることが多く、一部の部品を交換すれば両方に使用できる。赤外分光光度計は多くの点で異なる部分があるので、別個の装置になっている。

紫外・可視分光光度計:光源には可視の場合はタングステンランプ、紫外部の場合には水素放電管を用いる。光源からでる光はいろいろの波長の光がまじっているので、分光器で一定波長の光(単色光)にわける。分光器には普通石英製のプリズムが用いられる。最近は回折格子(grating)も使われている。試料は石英またはガラス製の容器(cell)に入れる。検出器は光の強さを電流の強さにかえて測定する装置で、光電管または光電子倍増管(photomaltplier tube)が使われる。これによって試料を通る前とあとの光の強さを測定し、吸光度または透過率として読みとる。

分光器のかわりにフィルターを、光電管のかわりに光電池(photocell)を用いた簡単な装置を「(光電)比色計」というが、測定できる波長の範囲がせまく、精度もおとる。

吸収スペクトルを記録するには 波 長 を すてしずつかえ、吸光度を測定する。 これを自動的に行なうのが「自記(recording)分光光 度計」である。 自記分光光度計は連続した吸収スペクトルを測 定 するには便利であるが、特定波長の吸光度を測定して定量を行なうには、自記式でない分光光度計の方が精度が高い。

赤外分光光度計:光源には炭化けい素の摩 (glober) を使う。赤外線はガラスや石英に強く吸収されるので, 分光器のプリズムやレンズ, 試料容器の窓はすべて食塩 の結晶からできている。食塩は湿気にふれると表面がとけてくるので、赤外分光光度計は湿度40%以下の恒温恒湿の部屋に設備する。最近は食塩のかわりに湿気に強い特殊な結晶を用い、恒湿の部屋を必要としない装置もつくられている。

検出器には熱電対を使用する。赤外分光光度計はすべ て自記式である。

現在当所は分光光度計2,自記分光光度計1,赤外分 光光度計1を有する。

#### 2.3 吸光光度法の応用

吸光光度法は歴史の古い機器分析法であり、比色法は 戦前から主に微量分析に使用されてきた。戦後分光光度 計が進歩し普及して、赤外・紫外部の測定が容易になり、測定精度が向上したので製剤分析にも使われるよう になり、応用範囲が拡大した。

吸光光度法で定量を行なうには、まず測定に用いる波 長をきめなければならない。そのためには試料の吸収スペクトルを記録して、定量目的の化合物の吸収がもっと も強く、混在物の影響をうけない波長(特性吸収波長 Amax)をしらべる。

特性吸収波長のない物質は適当な化学反応によって特性吸収のある物質にかえる。たとえばパラチオンを比色法で定量するときは、加水分解によって p-ニトロフェノール (Amax=400mμ) にするか、ジアゾ反応によってアゾ色素 (Amax=555mμ) にして定量する。 このような反応をみつけだし、反応条件を定めるのが吸光光度法の研究の主な仕事である。また、吸収の強さは溶液の組成や pH などの測定条件によって変化するから、測定にもっとも適した条件をえらぶ。このようにして特性吸収波長や反応条件・測定条件を定め、それによって試料の分析を行なう。

吸光光度法は范層クロマトグラフィーなどの分離手段と組合わせることによって応用範囲が広くなった。たとえば、紫外吸光光度法やバナドモリブデン酸法によるりんの比色定量は混在物の影響をうけやすいので、そのままでは農薬の分析に用いることがむずかしいが、薄層クロマトグラフィーによる分離操作とむすびつけて、MPP剤、CMP剤など多くの農薬の分析に用いられるようになった。

吸光光度法が公定検査法にとりいれられたのは昭和32 年制定のDM剤が最初で、現在では、マラソン剤・ME P剤など10種類の検査法に使用されている。

吸光光度法の感度はかなり高く,数 µg の化合物が定量できるので、農薬の残留分析にも適している。パラチ

オン・DDT・BHCをはじめとして、ほとんどすべて の農業が吸光光度法で残留分析できる。

吸収スペクトル, ことに赤外吸収スペクトルは化合物 の化学構造と密接な関係があるので, 吸収スペクトルを 記録することによって, 試料の化学構造を推定すること ができる。抗生物質や農業の代謝物の構造の研究では, かならず吸収スペクトルの記録が行なわれている。

#### 3. ポーラログラフィー

#### 3.1 ポーラログラフィーの原理

機器分析法の名称は……グラフィー (……graphy)という言葉を使うことが多い。graphy には「記録」という意味がある。この語尾をグラフィーとしたときは「方法」をあらわし、グラフ(graph)としたときはその分析法を行なう「装置」をあらわす。また、……グラム (……gram)といえば、その装置が記録した「図形」をさす。したがってポーラログラフィー (polarography)を行なうための装置がポーラログラフ (polarograph)である。

ポーラログラフィーは電気化学反応を利用した分析法 の1種である。

すなわち、試料溶液にひたした2つの電極の間に直流 電圧をかけ、その強さを一定の割合で変化させ、電圧一 電流曲線を記録することによって試料の電解反応を追跡 して定性と定量を行なう方法である。電極の陰極は「滴 下水銀電極」(毛細管の先から水銀の小語が3砂に1滴 位の速さで誇下するようにしたもの)であり、陽極は通 常、試料の容器(電解びん)の底に入れた水銀である。

試料溶液には水または水とまじりやすい有機溶媒を用い、塩化カリウムなどの行野質を加え、多くの場合緩緩

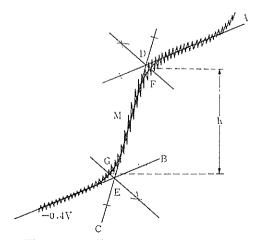


図5 BHC原体のポーラログラム h=波窩

液で pH を調節しておく。

試料溶液中に含まれている物質の種類に応じ、電極間の電位差が一定の値にたっすると電解反応がおこり、電極間の電流は一定の値まで急激に増加する。そのため、電圧一電流曲線(ボーラログラム)は特徴のある図形を呈する(図5参照)。このときの電位差は試料や試料溶液の組成によって定まっている。また、一定の条件のもとでは電流の増加量(拡散電流・波高)と試料の設度は比例する。したがって試料溶液と標準溶液の拡散電流を比較すれば試料の設度を求めることができる。

#### 3.2 ポーラログラフの構造

ポーラログラフは1924年頃から開発された。日本の志方益三博士はその進歩に大きな貢献をなした。その構造は「高下水銀電極」「電解びん」「恒温水博」「ポーラログラフ本体」からなり、本体は電極間の電圧を一定の速さで変化させる装置と、電極間の電流を測定しポーラログラムを記録する装置とでできている。10年程まえまではガルバノメーターと光てとによって写真印画紙上にポーラログラムを記録していたが、現在は「電子管平街記録計」を用いて紙の上にペンで記録するようになったので大変便利になった。

電極間に交流電圧を直流に重ねて負荷し、電極間の電流の交流部分のみをとりだして記録する装置を「交流ポーラログラフ」という。 (これに対し通常のボーラログラフを直流ポーラログラフという) 最近は交・直両用のポーラログラフが多い。

以上は。通常の\*(conventional recording)ホーラログラフである。海下水銀の一語の水銀が成長して酒下するまでの短いい時間に、電極間の電圧を大きく変化させ、オッシロスコープを用いてポーラログラムを記録する装置を「陰極線ボーラログラフ(cathod ray polarograph)」または「オッシログラフボーラログラフ(oscillographic polarograph)」という。波高の測定が容易で感度が高い。

当所は現在, 交直両用ボーラログラフ1台を育する。

#### 3.3 ポーラログラフィーの応用

ある物質がポーラログラフィーによって定量できるかどうかは、化学構造からある程度推定できるが、最終的には実際にポーラログラムを記録して確かめる必要がある。ポーラログラムは試料溶液の組成(溶媒・電解質・緩衝液)や測定条件(温度・水銀の高下速度・記録計の適度)によって変化するから、いろいろな条件で記録を行ない、最適条件を定める。波高の測定はポーラログラム上で作図によって行なうが、作図操作はかなり面倒で

熟練しないと誤差が大きくなりやすい。

ポーラログラフィーは機器分析法の中ではもっとも早く公定検査法に採用された。昭和29年制定のBHC粉削・水和剤の分析法がそれである。そのほか、パラチオン・EPN・DEP・エンドリンなど多くの農業が定量できる。

ポーラログラフィーの欠点は混在物の影響を受けやすいこと、操作がやや繁雑で熟練を要すること、精度がやや低いことである。このような欠点のため、他により適当な分析法のある場合はポーラログラフィーはあまり歓迎されない。

ポーラログラフィーは残留分析にも用いられるが、通常のポーラログラフは感度が足りないので、陰極線ポーラログラフを使用する。

#### 4. クロマトグラフィー

#### 4.1 クロマトグラフィーの原理

クロマトグラフィーは混合物の分離を行なう巧妙なテクニックである。化学分析において、種々の化合物の退合物から、ある特定の化合物だけを定量したい場合が少なくない。たとえばBHC原体は各種の異性体の退合物であるが、殺虫力のもっとも強いのは $\gamma$ -BHCであり、これだけを定量したいことがある。このような場合、 $\gamma$ -BHCだけが反応し、他の物質は反応しない反応があれば、それによって $\gamma$ -BHCを定量することができる。ポーラログラフィーが適用できたのは $\gamma$ -BHCだけが電解反応を行ない、他の異性体は反応しないだけでなく、 $\gamma$ -BHCの定量を妨害しないからである。しかし、このような部合のいい反応をみつけることはなかなか困難である。

そこで、あらかじめ混合物の中から目的とする化合物だけを分離してとりだすか、または妨害物質を分離除去することができれば定量はずっと容易になる。また、混合剤の分析の際には、各有 効 成 分 を分離する必要がある。混合物の分離には蒸留・抽出・沈でん沪過など多くの方法が用いられてきたが、クロマトグラフィーはもっとも能率がよく、分離能力のすぐれた方法である。

クロマトグラフィーの原理は、移動する液体または気体(移動相)と、固定した液体または固体(固体相)との間で物質の吸着、脱着または分配が連続的に行なわれることを利用したものである。

すなわち、試料が気体または液体の移動相におくられ て固定相を通りぬける間に、吸着や分配の作用で試料中 の各成分が分離され、固定相の中のちがった位置に集ま り, さらに固定相の末端から順におしだされてくる。 このように, 各成分の移動状態のちがいを利用して分離を 行なうのがクロマトグラフィーであり, いわば各成分の 障碍物競争のようなものである。

クロマトグラフィーにはいろいろな種類があり、これ を下表に示す。

名弥(グラフィーを略)	移動相	固定相
ペーパークロマト 薄屑クロマト	有機溶媒等	沪紙 シリカ・アルミナ 等の時 <u>周</u>
カラムクロマト (液体クロマト) <sub>(</sub> 吸着クロマト	"	シリカ・アルミナ 等
分配クロマト	"	ニトロメタン等を 含むシリカ
イオン交換クロマト ガスクロマト	水溶液	イオン交換樹脂 有機物を含んだ固 体

固定相が固体で吸着・脱音力を利用する方法を「吸着 クロマトグラフィー (absorption chromatography)」 固定相が液体で分配を主とした方法を「分配クロマトグ ラフィー (partition chromatography)」というが、実 際は両者のいずれであるか区別しにくい場合が多い。

移動相が液体のとき、固定相の材質や形態によって「ペーパークロマトグラフィー(paper partition chromatography, PPC)」、「薄層クロマトグラフィー(Thinlayer chromatography, TLC)、「カラムクロマトグラフィー (column chromatography)」「イオン交換クロマトグラフィー(ion exchange chromatography)」にわけられる。これらのクロマトグラフィーによる分離操作を「展開」(develop)」といい、移動相液体を「展開溶媒」という。

クロマトグラフィーは分離の手段であるから、定量分析に用いるときは適当な定量方法と組合わせる。すなわち,目的とする化合物を単離して重量を秤ったり、吸光光度法や化学分析法によって定量を行なう。

移動相が気体の場合が「ガスクロマトグラフィー」であるが、これについては章を改めて詳説する。

#### 4.2 ペーパークロマトグラフィー

もっとも早くから普及したクロマトグラフィーで、固 定相として沪紙を使用する。一般的な操作法を簡単に記 すと、短冊形または長方形の沪紙の下端から数 cm のと ころに少量の試料溶液を毛細管で添付(spotting)し、 密閉した容器(展開槽)の中で沪紙の下端を展開溶媒に ひたす。溶媒が沪紙にしみ通って上昇するにつれて、試 料中の各成分は沪紙上を移動しながら、沪紙の吸着力や 沪紙に含まれている水と展開落媒との間の分配の作用で 分離され、沪紙上の異なる位置にそれぞれ斑点状に集ま る。展開がおわったら沪紙を風乾し、発色試整を噴霧し たり紫外線を照射して各成分の位置を知る。これを「スポットの検出」という。溶媒がしみ通った距離をl, あ る成分が移動した距離をl'とすると、l'/lを $R_f$ とい う。 $R_f$ は化合物の種類と展開溶媒の種類によって定ま る。したがって未知の物質の $R_f$ を測定し、標準品と比 較すれば、その物質が何であるかを推定できる。

運紙に植物油・パラフィン・シリコン化合物などをしみとませて用いることもある。これを「逆相クロマトグラフィー (reversed phase chromatography)」といい,水に溶けにくい物質の分離に適している。

ペーパークロマトグラフィーは数十 µg 程度の物質しか処理できないので正確な定量分析に用いるには不適当であり、主に物質の定性、確認に使われる。ただ、一定量の標準品と試料をならべて添付して展開し、スポットの大きさや濃さを比較すると大まかな定量を行なうことができる。アメリカではこの方法によって有機塩素剤の残智分析を行なっている。

#### 4.3 カラムクロマトグラフィー

カラムクロマトグラフィー(液体クロマトグラフィーともいう)は歴史的にはペーパークロマトグラフィーよりも古い。固定相の固体を直径 1~2cm,長さ 15~13cm のガラス円筒につめたカラムを使用する。固定相にはアルミナ・シリカゲル・炭酸マグネシウムなどが使われ、有機溶媒で展開する。

カラムクロマトグラフィーは展開に数時間以上を要する欠点があるが、多量の試料を処理できるので定量分析に適している。試料溶液をカラムの上端から加え、展開溶媒を流して展開すると、試料中の収分はカラムの中に層をなして分離される。さらに展開をつづけると各成分がカラムの下端から順に流出するから、目的とする物質の部分をあつめて定量分析に供する。目的とする物質と流出位置の似た色素を試料にまぜ、これを目印にすると便利である。

各成分の流出位置をしらべるときは、流出液を数 ml ずつわけてとり、適当な検出操作によって各成分の位置 を知る。流出液を一定量ずつ分取する自動装置を「フラ クションコレクター(fraction collector)」という。

流出液の紫外部吸収や電気伝導度を測定したり、カラムの下端での吸・脱着にともなう温度変化を測定して成分の検出や定量を行なう装置「自動液」体クロマトグラ

フ」も使われはじめた。この装置の性能が安定化し、普 及されれば、カラムクロマトグラフィーの応用範囲はか なり広がるであろう。

カラムクロマトグラフィーはBHC乳剤(昭和29年制定)・ディルドリン剤・エンドリン剤・CPCBS剤(以上32年制定)の公定検査法に採用されている。

#### 4.4 イオン交換クロマトグラフィー

固定相としてイオン交換樹脂を用いるカラムクロマトグラフィーで、操作法は前項のカラムクロマトグラフィーと同じである。無機イオン・有機酸・フェノール類・アミン類など水に溶けてイオン化する物質を分離する。 展開溶媒は酸・塩基・塩の水溶液を用いる。農薬公定検査法ではDBCP剤・EDB剤(昭和32年制定)の分析において、塩素イオン・臭素イオンを分離するのに用いられている。そのほか、除草剤のトリクロル酢酸・モノクロル酢酸の分析や抗生物質の精 製 にも 使用されている。

イオン交換クロマトグラフィーを自動化した装置に「アミノ酸分析計」がある。これはアミノ酸をイオン交換クロマトグラフィーで分離し、ニンヒドリンと反応させて発色させ、比色定量する装置である。食品分析や生化学の研究に広く用いられているが、最近、本器を農業の分析に応用した例があらわれた。本器の応用は今後の関味ある研究課題である。

#### 4.5 薄層クロマトグラフィー

- 1. 高値な装置を要しない。
- 2. 展開に要する時間は5~40分で、ペーパークロマトグラフィーよりさらに短かい。
  - 3. 分離能がすぐれている。
- 4. ペーパークロマトグラフィーよりも多量の試料が 添付できる(数百 mg が可能)。
  - 5. スポットの検出が容易である。
- 6.分離された成分をプレートから容 易 に 回 収でき こ

などの長所をもっている。ペーパークロマトグラフィ

ーよりも RI の変動が大きいのが欠点であるが、上記の 長所のため、従来ペーパークロマトグラフィーやカラム クロマトグラフィーを用いていた分野が、薄層クロマト グラフィーによっておきかえられるようになった。

プレートの作製法には「乾式」と「湿式」がある。 「乾式 (loose layer)」は100~300メッシュの比較的目 の荒いアルミナを、そのままガラス棒でガラス板上に敷 きつめて用いる。作製が簡単で厚いプレートがつくれ、 湿式よりも多量の試料が添付できるが、プレートの保存 ができず Rt の変動が大きい。

湿式ではアルミナやシリカの微粉末に石こうをまぜ、水でねってペースト状とし、専用の器具(applicator)を用いてガラス板にぬりつけ、乾燥してから用いる。一般に単に薄層クロマトグラフィーといえば「湿式」を指すことが多い。

薄層クロマトグラフィーはペーパークロマトグラフィーと同様に物質の定性・確認に用いられている。また、スポットの大きさや濃さを標準品と比較して大まかな定量を行なうこともでき、残留分析にも用いられる。この目的のため、スポットの大きさや濃さを光電管で測定する「濃度計(densitometer)」もつくられている。

薄層クロマトグラフィーは定量分析の前処理にも広く使われている。たとえば薄層クロマトグラフィーで有効成分を単離したのち、分解して無機り入酸として比色定量する方法が、り入剤の製剤分析や残留分析に広く応用されている。昭和40年制定のCMP剤の公定検査法はこの方法である。また、薄層クロマトグラフィーで分離したのち紫外吸光光度法で定量する方法がMPP剤(39年制定)、テトラジホン剤(42年制定の予定)に、臭素滴定と組合わせた方法がジメトエート剤(39年制定)に採用されている。このような応用は今後さらに行なわれるであろう。

#### 5. ガスクロマトグラフィー

#### 5.1 ガスクロマトグラフィーの特徴

ガスクロマトグラフィー(gas chromatography.GC) は薄層クロマトグラフィーと並んでここ5~6年の間に 著しく発達・普及し・現在もっとも重要視されている方 法である。その特徴はつぎの点である。

- 1. 分離と定量が同時にできる。
- 2. 分離能がすぐれている。
- 3. 多くの農薬に適用できる。
- 4. 多成分の同時定量が可能である。
- 5. 分析に要する時間は1時間以内である。

6. 高感度検出器を用いれば現在の分析法中もっとも 高い感度がえられる。

てのようにすぐれた特徴があり、従来正確な定量が困難だった農薬が、ガスクロマトグラフィーによって定量できるようになった例が少なくない。たとえば D-D 剤は20余種の塩化プロパン・塩化プロペンの混合物であるから、従来の方法でその各成分を分離定量することは事実上不可能であった。それがガスクロマトグラフィーによれば主成分のジクロルプロペンはもち論、その他の成分をも、わずか1時間のうちに分離定量することができる。

#### 5.2 ガスクロマトグラフの構造

ガスクロマトグラフィーは気体を移動相とするクロマトグラフィーである。すなわち、カラムクロマトグラフィーの展開溶媒に相当するものは窒素・水素・ヘリウムなどのガス(キャリヤーガス)であり、試料は加熱されて気化し、キャリヤーガスにはこばれて一定温度の分離管(カラム)を通る間に分離される。ガスクロマトグラフには専用の検出器がついており、分離と同時に定量が行なわれる。ガスクロマトグラフは試料を気化させる装置、分離管を一定温度に保つ装置、検出・記録装置が必要であり、そのためかなり高価になっている。(70万~300万円)。

ガスクロマトグラフの構造を図6に示す。試料は溶液の形で試料導入口から気化室に注入され、100~300°Cに加熱されて気化する。気化した試料はキャリヤーガスにおくられて分離室に入る。

分離管(カラム)は金属またはガラス製の内径3~4 mm, 長さ 1~3m の細い管で、固定相(充てん剤)がつめてある。固定相は 活性 炭・アルミナも用いられるが、耐火れんがや結製けい藻土などの固体(坦体)に揮発

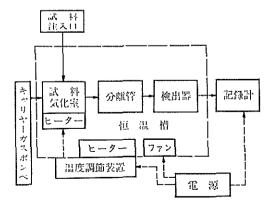


図6 ガスクロマトグラフの構造

しにくい液体(固定相液体)をしみてませたものを使う ことが多い。固定相液体としては界面活性剤・シリコン 化合物・ポリエステルなど非常に多くの種類があり,試 料に応じて適当なものが選ばれる。

気化した試料が分離管を通りぬける間に試料中の成分が分離され、分離管の末端から順に出て、検出器(detector)に入る。気化室・分離管・検出器は電気ヒーターで熱せられ、一定温度に保たれている。

検出器は試料成分の量を測定し、電気信号にかえる装置であり、後述するような種類がある。それぞれ感度や 選択性が異なっており、目的に応じて使いわける。

試料成分が検出器に入るとその量に応じて電気信号が記録計に送られ、記録紙上に三角形に近いピークが画かれる。試料が注入されてからピークの頂点があらわれるまでの時間を「保持時間(retention time Rt)」という。混合物が注入されると、おのおのの保持時間にピークがあらわれて記録される。これがガスクロマトグラムである。(図7参照)。

ピークの面積または高さは成分の量に比例するから、 ピークの面積または高さをガスクロマトグラム上で測定 すれば定量を行なうことができる。定量法には「相対面 積法」「絶対検量線法」「内標準法」などがあるが、農 業の製剤分析でもっとも多く行なわれているのは内標準 法である。

#### 5.3 検出器の種類

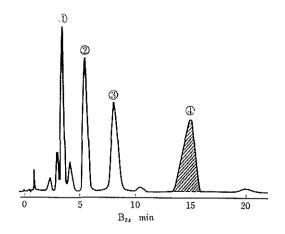


図7 D-D剤のガスクロマトグラム

- ① 1,2-ジクロルプロパン
- ② 1,3-ジクロルプロペン(シス)
- ③ 1.3-ジクロルプロペン(トランス)
- ④ シクロヘキサノン (内標準)

ガスクロマトグラフの検出器は種々の原理のものが研究されているが、現在実用に供されている主なものはつぎの4つである。

(1) 熱伝導度型検出器 (thermal conductivity detector, TCD)

もっとも普及している型であり、試料成分によってキャリヤーガスの熱伝導率が変化することを利用して検出を行なう。構造が簡単で精度がよく、寿命が長い。感度は低い(0.1mg程度)がほとんど大部分の化合物が検出できる。(すなわち、選択性に乏しい、製剤分析に使用される。

(2) 水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector, FID)

試料ガスを水素炎中で燃焼させ、その際生ずるイオンを検出する。感度は数 μg 程度で選択性に乏しい。製剤分析に用いられ、電子捕獲型やミクロクーロメトリック型で検出できない炭化水素系農薬の残留分析にも適している。

最近開発された sodium thermionic detector (STD) は水素炎イオン化型を一部改造したもので、りんに対して特に感度が高いので、今後有機りん剤の残留分析への応用が期待される。

(3) 電子補換型検出器 (electron capture detector, ECD)

放射性同位元素の発する B 線によってキャリヤーガスに熱電子流をおこし、試料成分が熱電子を捕獲するのを利用して検出する。ハロゲン・窒素・いおうを含み電子親和力の強い化合物に対してきわめて感度が高く、1 nonagram(10<sup>-9</sup>g)以下の化合物が定量できる。したがって有機塩素剤の残留分析に適している。寿命が短かく、感度が変化しやすいのが欠点である。

(4) ミクロクーロメトリック検出器 (micro coulo-metric detector, MCD)

試料成分を酸素気流中で燃焼させ、生ずるハロゲンイ オンや亜硫酸イオンをミクロクーロメトリックセルに導 き、電流滴定を行なって検出する。感度は電子捕獲型よ りも数けた劣るがハロゲンやいおうを含む物質だけを選 択的に定量できるから、有機塩素剤の残留分析にはもっ とも適した装置である。

FID, ECD, MCDを高感度検出器といい,これらのついたガスクロマトグラフは農薬の残留分析に必須の機器である。

#### 5.4 特殊なガスクロマトグラフ

通常のガスクロマトグラフでは、1つの試料を分析す

る間は分離管の温度を一定に保っている。しかし保持時間が非常に短かい物質と長い物質を分離する場合には、分離管の温度を次第に高くしながら分離を行なうと展開時間が短かくてすみ、クロマトグラムの形がよくなる。との目的で、あらかじめセットしたプログラムにしたがって分離管温度を上昇させる装置を「昇温ガスクロマトグラフ(programed temperature gas chromatograph)」という。

また、多量の試料を注入し、分離された各成分を回収 することのできる装置を「分取ガスクロマトグラフ」と いい、物質の精製に使用される。

部分品を交換することによって、製剤分析・残留分析・界温・分取の各用途に用いうる装置を「汎用ガスクロマトグラフ」という。いわばレンズ交換カメラに相当する。研究用には適しているが、品質管理など多数の試料を日常分析するには、専用の機器を数台をなえた方が便利であろう。

現在当所にはTCD, FID, ECD付のガスクロマトグラフが各1台ずつあるが、なお不足なので、さらに ふやすことを計画している。

#### 5.5 ガスクロマトグラフィーの応用

ガスクロマトグラフィーによる分析法の研究では、試 料中の成分を完全に分離しうる操作条件、すなわら固定 相液体の種類・分離管温度・キャリヤーガスの流速など を決定し、内標準物質を選定するのが主な仕事で、過去 の経験をもとに trial and error (試行錯誤) をくりか えして分析法を確立しているのが現状である。

非常に気化しにくい物質や熱によって分解しやすい物質はガスクロマトグラフィーに不適当であるが、このような物質でも化学反応によって気化しやすい物質、熱に安定な物質にかえたのちガスクロマトグラフィーで分析することができる。

ガスクロマトグラフは固定相液体の種類や分離管温度をかえることによって、多くの種類の農薬の分析に使用できるが、固定相液体を交換したり分離管を一定温度にまであたためるのに少なくとも半日かかる。したがって1台のガスクロマトグラフは1日にせいぜい数種類の農薬しか分析できない。ただし、同じ種類の試料なら1日に10~20点分析できる。

現在わが国でもっとも普及しているのは熱伝導度型検 出器付の装置であり、製剤分析に活躍している。わが国 でガスクロマトグラフが市販されだしたのは昭和32年頃 であるが、それと前後して農薬分析への応用が研究され た。まず比較的気化しやすい殺線虫剤の分析が試みら れ、前述のように D-D 剤の分析にめざましい成果をあげた。その後、もっと気化しにくい物質の分析にもガスクロマトグラフィーが有効であることが明らかになり、有機臨素剤・有機り入剤・除草剤の分析法が続々開発された。最近は2つ以上の有効成分を含む混合剤が増加しているが、その分析にもガスクロマトグラフィーが適している。現在では新しい農業が開発されると、その分析にはまずガスクロマトグラフィーを試みるのが常識になっている。

公定検査法には昭和37年, D-D 剤の分析法が採用され、以後クロールピクリン(38年制定)、アルドリン・D D V P・クロルベンジレート・ P C N B (以上39年制定)、 D C P A (41年制定)の分析法が採用されている。その数は今後ますます増加するであるう。

最近わが図でも農業の残留問題に関心が集まり、残留分析がさかんになってきた。欧米では十万年以前から残留分析が重要視され、FID・ECD・MCD付の高感度ガスクロマトグラフが必須の機器となっている。ガスクロマトグラフを用いた残留分析の海外論文は枚挙にいとまがない。今後わが国でも残留分析にガスクロマトグラフが広く使用されるようになり、その量要性は一層高まるであろう

#### 6. その他の機器分析

#### 6.1 X線回折·螢光X線

当所は昭和40、41年度にX線回折・螢光X線装置を購入した。X線回折においては、結晶性試料の粉末を平面状に整形し、その面に入射角を少しずつかえながらX線を照射し、結晶面によって回折されたX線の強度を測定してX線回折図を記録する。X線回折図は試料の結晶構造と密接な関係があり、これを解析すると試料の結晶構造を推定したり物質の同定を行なうことができる。

X線回折はこれまで主として粘土鉱物や無機化合物の 研究に使用され、農薬への応用例はあまりなかった。当 所ではつぎのような目的で研究を進めている。

- 1. 粉剤・水和剤のキャリャーの粘土鉱物の構造と有 効成分の吸着や分解との関係。
- 2. 赤外スペクトルや化学的方法では困難な高分子化 合物や錯化合物の同定。

#### 3, 水和剤の簡易分析

原子番号 12(Mg) 以上の元素は X 線を吸収し、その元素に固有の波長の X 線(登光 X 線・特性 X 線)を発する。したがって試料に強力な X 線(1次 X 線)を照射し、発生する登光 X 線の波長を分析すれば試料中に含ま

れる元素の種類がわかり、特性X線の強度を測定すれば 定量ができる。これが螢光X線分析法で、薬害や経時変 化の原因となる元素の探究やひ素・水銀などの残留分析 に使用される。

#### 6.2 螢光・りん光分析

ある種の化合物は紫外線を吸収し、それよりも波長の長い光を発する。紫外線を照射する間だけ発する光が「螢光」であり、紫外線を照射したあとでも発する光が「りん光」である。螢光やりん光を測定して定量を行なうのが「螢光光度法(fluorimetry)」「りん光光度法(phosphorimetry)」である。どちらも分光光度計に似た構造の装置を用いる。螢光光度法はビタミンB<sub>1</sub>の定量に使われている。どちらも農薬分析の応用例はまだ少ないが、感度が高く 1/10~1/1000µg が定量できるので、残留分析への応用が期待される。

#### 6.3 放射化分析,その他

放射化分析 (neutron activation analysis) は 試料 に強力な中性子線を照射して試料中の元素を放射性同位元素とし、その発する γ線を測定して定量を行なう方法である。水銀や臭素の 残留 分析がこの方法で行なわれた。

放射性同位元素の農薬への応用としては、これをトレーサーとして動植物体中の農薬の働きを追跡することや、「同位元素希釈法(isotope dilution method)」による製剤・残留分析が行なわれている。

てれらの方法は当所ではまだ実施していないが、将来 は必要であると思われるので準備をすすめている。

#### 6.4 自動分析装置

試料の採取・試整との混合・滴定・比色など一連の分析操作を自動的に行なう装置が一部の会社や研究所で実用されている。今後、製剤の品質管理や残留分析において、多数の試料を恒常的に分析する必要がますますふえるであろうから、分析の能率向上のために、自動化を大いに研究する必要があろう。

#### 7. む す び

現在農業の分析に使用されているか、あるいは将来使用される可能性のある残留分析法の主なものについて解説した。

ことで機器の耐用年数について一言したい。分析機器 はいずれもデリケートな精密機械であり、保管状況や使 用頻度にもよるが、年月がたつと次第に性能が悪くな る。一部の部品はとくに寿命が短かく、一定年月毎に新 品と交換する必要がある。丁度、自動車のタイヤやテレ ビのブラウン管に寿命があるのと同じである。短かいものでは電子捕獲型 検出器は1年位で交換する必要がある。その他、X線回折装置のX線管・吸光光度計の光源・赤外分光光度計の検出器も寿命が短かい方である。したがって機器を新しく設備するときは、部品の交換や修理のための「維持費」を必らず考慮する必要がある。

また、分析機器はたえず進歩しており、現在最新式の 機器もやがては旧式のものとなってしまう運命にある。 新しい機器は性能が一般的に向上しているだけでなく、 質的にも大きく改良され進歩しており、応用範囲が拡大 されている。したがって分析機器は1度購入すればそれ でじゅうぶんという性質のものではない。保管や取扱い に気をつけるのはもち論、たえず性能の劣化した部品を 交換して性能の維持につとめるとともに、何年かたった ら進んだ性能の機械と買いかえることがのぞましいので ある。

今日では分光光度計・ポーラログラフ・ガスクロマトグラフおよび薄層クロマトグラフィー用器具は農薬の分析を行なう機関ならば、必ず保有する必要のある機器となった。その重要性と普及状態は天秤や pH メーターにまさるとも劣らない。10年前をふりかえると、機器分析法の発達に驚かない人はなかろう。今後どのような新しい原理にもとずく、新しい機器分析法が登場するか予断をゆるさない。

ただ、どんな新しい機器分析法が登場しても、そのために古典的な化学分析法や古い機器分析法が全く無用のものになるとは考えられない。たとえば薄層クロマトグラフィーと組合わせることによって、紫外吸光光度法や古典的化学分析法の選択性が向上し、応用範囲がひろまったように、新しい技術が古い技術に再び生命をあたえることも予想される。われわれはあくまで、現在までの技術の密積を正しくよまえ、その上に立って未来への展望をおこたらないようにしたい。

#### 文 就

- F. A. GANTHER et al, "Instrumentation for the detection and determination of pesticides and their resdues in foods" Residue Reviews, Vol. 5 (1964)
- 2) U. KIIGEMAGI et al, "Symposium on unit process in residue analysis" J. Ass. Off. Agric. Chem., 48:1001~1058 (1965)
- 3)後藤真康 。農薬の機器分析\*分析化学 15: 1394~1405 (1966)

# 供 試 昆 虫 の 飼 育 法 (I)

生物課昆虫係

Rearing Methods of Test Insects (I)

殺虫剤の生物試験を行なう上に、まず供試昆虫の供給 を確保することが重要である。このためには昆虫を自然 環境から得るだけでは十分でなく、人為的に大量飼育す ることが必要である。大量飼育法は発育の揃った供試虫 が計画的に供給でき、しかも飼育昆虫の繁殖能力や殺虫 剤感受性水準が維持できるものでなければならない。

ここには、現在農薬検査所で行なっている大量飼育法 を紹介し、参考に供する。とりあえず昆虫3種とハダニ 1種について述べるが、このほかの種類についても逐次 紹介の予定である。

# 1. アズキゾウムシ Adzuki-bean weevil, Callosobruchus chinensis Linné

この昆虫は定温器や恒温室内で容易に周年飼育できる ものであるが、当所では6年前から、飼育条件に関する いくつかの報告<sup>1,2,3,4)</sup>を参考にして飼育法を定め、累代 飼育を続けている。なお最近、梅谷<sup>5)</sup>が飼育法をくわし く解説している。

温湿度条件 この昆虫は温度 20~35°C下でよく繁殖するが、最適条件は温度 20~25°C、関係湿度60~80%で、特に関係湿度30%以下の乾燥条件は不適当である1,2,3)。したがって表日本では冬季に、飼料や飼育室内の空気があまり乾燥しないように注意する。当所では現在25°Cの恒温室内で飼育している。

飼料と飼育器具 1)飼料:アズキを用いる。虫害を防ぐため大型の下口がんに貯蔵し、びんの下口から取り出して使用している。 2)飼育容器:直径 12cm,深さ3.5cm で,円板状のすり合せ蓋が付いた飼育用シャーレを用いている。蓋は中央に直径 4cm の通気孔があけてあり、孔の上に沪紙をはって使用する(第1図参照)。なお特に大量の飼育を行なうときには同型の、もっと大

きなシャーレを用いる。広口びんやプラスチック容器で も飼育できる。

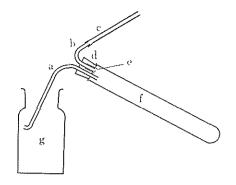
- 3) 成虫採集用の篩・漏斗・広口びん:使用法は後述する。篩は1目4~5 mmで直径15cm ぐらい,漏斗は直径20cm ぐらいのものを用意する。広口びんは,採集した成虫を一時収容するもので,共栓の代りに小型シャーレをのせて蓋とする。
- 4)吸虫管:殖増用や供試用の成虫を所要数だけ採取するために使用する(第2図参照)。

増殖用成虫の採集 1)成虫の産卵期:産卵は羽化後7~9日間行なわれるが,そのうちで羽化の直後から3~4日後までが盛んである<sup>1,5)</sup>。したがって増殖にはなるべく羽化直後の成虫を用いるのがよく,普通,羽化後24時間以内のものが用いられる。

2) 採集方法:前記の器具を用い,次のようにする。



第1図 恒温飼育室におけるアズキゾウムシ (左手前) およびコカクモンハマキの飼育状況



第2図 アズキゾウムシ用吸虫管, a;採虫管,b;吸気管,c軟質ビニール管, d:ゴム栓3号 e;ナイロンゴーズ,f;試 強管,g;広ロびん

すなわち、羽化が起っている飼育容器を手に持って振り、容器内のアズキを動揺させると、はい回っていた成虫が脚を縮めて擬死状態となるから、そこでアズキと成虫を篩にかけ、節目から落ちる成虫を滑斗で受けて広口びんに集める。羽化後24時間以内の成虫を採集するときには、採集日の前日にもこの篩い分け操作を施して、それまでに羽化した成虫を除去しておく。

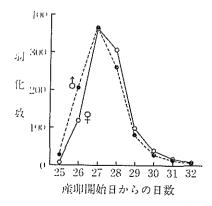
産卵させる条件と操作 1)成虫の採取:増殖用成虫は必ず、活動状態でいるものを吸虫管で採取する。麻酔をかけて扱ったり、およその数を匙ですくい取ったりすることは、漓虫書(例えば寄生ダニ)に侵された虫まで新しい飼育容器に持ちこむおそれがあるので、好ましくない。また採取する成虫は雌雄を区別しなくてもよいが、厳密な飼育の場合には雌雄同数にする。雌雄は肉眼で、触角の形状から容易に判別できる(雌は桿症状、雄は櫛状に見える)。

- 2) 産卵期間・産卵後の成虫除去:普通の飼育法では 増殖用成虫を、飼育容器内に7日間前後放って産卵させ る。この期間が経過すると成虫はすでに大部分が死亡す るから、それを篩い分けて除去する。死虫を除去せずに おくと飼育容器内にかびが発生しやすく、不測の病虫害 発生の原因にもなる。
- 3) 増殖用成虫の数: 飼育密度の大小によって、次世代成虫の体の大きさや殺虫剤感受性がちがってくるので、増殖にあたってアズキの量と、それに対する増殖用成虫の数との割合を一定にすることが必要である。羽化後24時間以内の成虫を用いて、7日間産卵させる場合であれば、アズキ10gに対して雌雄7対から10対の成虫を放つのが適当である50。また当所では、羽化後24時間以

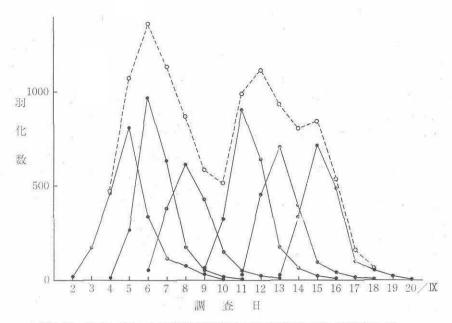
内の成虫の代りに、毎週月、水、金曜日ごとに篩い分けて採集したもの、すなわち羽化後2~3日以内のものを用いており、前記の飼育用シャーレ1個にアズキ50gを入れ、雄雄を区別せずに採取したもの200匹を放って、7日間産卵させている。

#### 次世代成虫の羽化・供試条件・飼育計画

- 1)羽化の時期:上記のような当所の飼育法では第3 図に示すように、次世代成虫の羽化は産卵開始日から25~32日後に起るが、特に26~28日後の3日間に集中しており、なかでも27日後に最も多い。このように、1個の飼育容器における羽化時期の幅は、きわめて狭い。
- 2) 成虫の寿命と供試条件:成虫は実験に供試するとき、飼料を与える必要がない。この条件下で成虫の寿命は10~17日間であるりが、当所で28°Cの恒温室内で供試した場合、自然死亡率は羽化後4日間はほとんど無視できるものであるが、そ以れ後には高くなる。また羽化後の経過日数によって殺虫剤感受性がちがってくるら。このため、羽化後24時間以内のものを供試するのが普通である。
- 3) 飼育計画について:1)に述べたように、1個の 飼育容器における羽化時間の幅が狭いので、ある期間中 毎日ほぼ一定数の供試虫を得たい場合には、増殖を毎日 か、少なくとも1日おきに行なって、いくつもの飼育容 器から羽化が連続的に起るようにする。当所では前にも 述べたように毎週月、水、金曜日に成虫を採集して、増 類を行なうようにしている。このような飼育過程の一部 について、毎日の羽化数を調査した結果を参考までに第 4 図に示す。



第3図 アズキゾウムシの羽化曲線,第4図と 同じ6個の飼育容器についての平均を示 す。(1966年9月)



第4図 アズキゾウムシの連続的飼育における日別羽化虫数 (1966年9月)。 一●一;各飼育容器ごと 一○一;合計,各飼育容器 (6個)は8月 8,10,12, 15,17,19日に産卵開始。

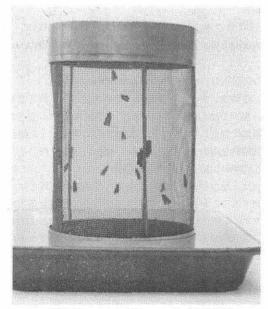
飼育容器の整理 羽化が終った飼育容器,特に、余った成虫やその死体が入っているものを飼育室内に放置しておくと、不測の病虫害発生の原因となるから、これはなるべく早く片付ける。

# 2. コナマダラメイガ Almond moth, Cadra (=Ephestia) cautella WALKER

この昆虫は以前に、その卵でニカメイガ卵寄生蜂を増殖するために、大豆粕を飼料として大量飼育されたことがある。当所では現在、米糠を用いて飼育している。

飼料および飼育器具 1)飼料:市販の米糠を,くん 蒸処理してから使用する。くん蒸は糠 10kg を茶箱に入 れ,その糠の上,中央に二硫化炭素 15~20ml を入れた 小皿を置き,茶箱の蓋を目ばりして約6時間行なう。く ん蒸後,糠を新聞紙上に拡げて半日間 ガス 抜きしてか ら,乾燥した冷暗所に貯蔵して使用する。

- 2) 飼育容器: 直径21cm, 深さ10cmで円板状のすり 合せ蓋が付いたガラス鉢を用いる。蓋は中央に直径8cm の孔があけてあり、ことに沪紙をはり付けて使用する。
- 3)採卵容器;直径10cm, 高さ16cmの金網かごに成 虫を入れ,これを平バット内に置いて,産下された卵を



第5図 コナマダラメイガの採卵状況

バットで受けるようにする(第5図)。

飼育操作 1)採卵;成虫の産卵期は羽化後 $2\sim3$ 日間であるから、飼育容器で羽北が始まってから $1\sim3$ 日

間に成虫を採集する。そのとき、まず飼育容器の蓋の、 孔にはり付けた沪紙の上にエーテルを少量たらして、成 虫を麻酔させてから取り出す。採集した成虫を前記の採 卵容器に収容しておくと、卵は1個ずつばらばらに産下 されて、金網かごの網目からバット内に落下するので、 バットを傾ければ容易に集められる。産卵数は成虫1匹 あたり、平均200個前後である。

2)幼虫の飼育:約3000個の羽(重量65mg)を,前記の飼育容器の底に均一にばらまき,その上に米糠400gをかぶせて入れる。飼育は28°C,関係湿度75%内外,24時間照明の恒温室内で行なっている。卵を入れてから25日内外で幼虫は終令に達し,一部が糠の上に出てはい回るようになり,間もなく蛹化する。28~30日で羽化が始まり,その後5~7日間に当初の卵数の60~70%の数の成虫が得られる。

注意事項 飼育室の湿度が高いと糠にかびが生えたり、コナダニが発生することがある。ダニは二硫化炭素で駆除できるが、糠を捨てるほうがよい。また糠のくん蒸が不完全なときや、飼育容器の蓋がずれたときにノシメコクガ、コクヌストモドキなどが混発することがある。

# 3. コカクモンハマキ Smaller tea tortrix, Adoxophyes orana Fischer von Röslerstamm

この昆虫はハマキガ科(Tortricidae)に属し、リンゴ、柑橘類、チャなど永年性作物の害虫として著名である。当所ではこれを TAMAKI<sup>の</sup> の方法によって室内で 周年累代飼育している。この飼育法の特徴は、1)簡易人工飼料を用いることによって、植物の生葉を用いるよりも飼料の供給と飼育管理を容易にしたこと、2)この昆虫は、幼虫が寄主植物上で分散して生息し、群として飼育することが難かしい種であるが、人工飼料を多数のパラフィン紙片に少量ずつはさんで与えることによって、集団的飼育を可能にしたこと、3)累代飼育にあたって、循環交雑法によって繁殖能力の低下を防いだこと、などである。

飼育容器および飼料 直径20cm、深さ10cm で、円板状のすり合せ蓋が付いたガラス鉢を飼育容器とし、その1個あたり、飼料を次のように準備する。すなわち、キナコ10g、緑茶粉末6g、酵母粉末(エビオス)2g、寒天1.4g、水47ml に、防腐剤としてプロピオン酸ソーダ0.2g、デヒドロ酢酸ソーダ0.025g、4 N塩酸1.0ml



第6図 コカクモンハマキの飼育状況。

上:飼育容器内の蛹化状況,

下:産卵箱(写真の上部に多数の卵塊が見える)。

を加え、よく混合してから10分間、蒸し器に入れて寒天を溶かす。そののち再びよく混合し、室温下で固化させる。一ぽうオートクレーブで殺菌した 3×6cmのパラフィン紙を250枚用意する。そうして各パラフィン紙片を軽く二つ折りにした中に、さきの飼料を少量ずつはさみ、これを飼育容器に入れる。これによって、飼育容器は内容積の約80%が満たされる。

卵塊の接種と幼虫の飼育 ふ化直前(黒点期)にまで発育した卵塊を,直径 5cm の沪紙にのせ,前記のように準備された飼育容器内に置いてふ化させる。このとき飼育容器1個あたりの卵粒数が200個を超えないように

する。ふ化後に卵殻および沪紙を取り去る。こうして、25°C恒温、16 時間照明下で幼虫を飼育する。その間、飼料が乾くと摂食不能になるから、容器は蓋を完全にする(第1図参照)。また飼育室内が過湿であると飼料に微生物が繁殖しやすい。幼虫はふ化後20日でほとんど蛹化する(第6図上)ので、飼料パラフィン紙片をほぐして蛹を取り出す。

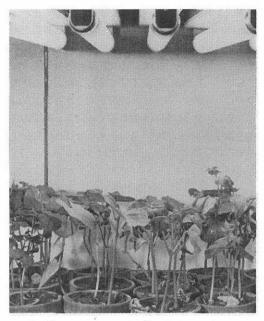
循環交雑および採卵 循環交雑を行なうためには、室 内累代飼育の開始にあたって,野外から得られた1個の 個体群をA, B, Cの3群に区分しておく。交雑は毎世 代, 常に各群の雌に他群の雄を配するようにする。 すな わち, 前記のように飼育容器から取り出した蛹を, 各群 それぞれ雌雄を撰別してから、Aの雌とBの雄、Bの雌 とCの雄、Cの雌とAの雄、を組み合わせ、各組をそれ ぞれ産卵箱に入れ、羽化したのち交配 されるようにす る。蛹の雌雄は、雄のほうが腹節が1節多いから判別で きる。産卵箱は第6図下に示すようにプラスチック容器 (3×25×30cm)を用い、その底に水を含ませた沪紙をし いて蛹を置き、上面に張ったパラフィン紙に 産卵させ る。この産卵は幼虫の飼育と同じ 25°C 恒温, 16時間照 明下で行なわせている。常時照明下では産卵しない。な お上記の産卵箱には雌雄20~30対の成虫を入れるのが適 当で, これより多いと個体相互の妨害のため, 産下され る卵塊が小さくなる。

卵期間の管理 卵塊は1個ずつパラフィン紙の小片に付着させた状態として採取し、ふ化直前まで湿度約94%で保存する。湿度の保持は必要で、80%以下の湿度ではほとんどふ化前に死滅する。卵期間は25°C恒温では5日である。なお湿度保持には硝酸カリウム飽和溶液を用いているが、これは任意の水銀系殺菌剤を加えておけば微生物による汚染が防止され、長期間の使用に耐える。

# 4. ニセナミハダニ Carmine mite, *Tetrany-chus telarius* Linné

果樹,野菜などを害するハダニ類のうちナミハダニ,ニセナミハダニ,ミカンハダニなどは多くの場所で,温室で周年大量飼育されている。しかし温室での飼育法は,夏季には高温のため繁殖が抑制され,時には天敵,特にカブリダニ科の捕食性ダニのために飼育虫が絶滅に近づくこともある。また飼育虫の薬剤感受性が季節によって大いに変動する。

このため当所では現在ニャナミハダニについて,下記 の方法で室内飼育を行なっている。この飼育法によれば



第7図 インゲンマメ幼苗によるニセナミ ハダニの室内飼育の状況

周年ほぼ安定して個体群が維持でき、薬剤試験への供試 虫が随時十分に得られる。

**飼料植物の培養** 飼料植物には、温室内で培養したインゲンマメ(品種はマスターピース)の幼苗を用いる。 その培養方法は次のとおりである。

- 1) 培養土壌: ハダニの薬剤感受性が寄主植物の栄養 条件に左右されることが、ナミハダニについて報告され ている<sup>9)</sup>。 そこでインゲンマメ幼苗の栄養条件をなるべ く一定させるため、その培養土壌には常に、無施肥の荒 木田を用いている。
- 2) 培養方法:温室内でインゲンマメを、上記の土壌をつめた直径9cmの素焼鉢に3粒ずつ播種し、発芽ののち初生葉が展開し、第1本葉が現われ始めるまで培養する。培養にあたっては軟弱に生育させないよう、またアブラムシ類やハダニ類が寄生しないように注意する。温室は冬季、室温を15°C以上に保つ。

飼育 飼育は温度 28°C,関係湿度75%%内外の恒温室内で行なっている。この温湿度条件はニセナミハダニの繁殖に好適である。ここに,前記の方法で培養したインゲンマメの幼苗を運び入れ,15鉢ほどを平バット内に並べる。そうして幼苗の先端から15~20cmの高さに20W螢光灯を5本並べて24時間照明する(第7図参照)。この幼苗の上に,すでにハダニが寄生している植物体の一片

をのせ、1日間放置すると、古い植物庁上のハダニのうち active stage にあるものはほとんど、幼苗の上に移る。幼苗はやがて食害と光量不足のため、3~5日で衰弱するから更新する。ただし 許 敦 の金 部を一度にでなく、毎日3~!当ずつ順次更新する。なお、この飼育条件下ではニセナミハダニの卵期間が約3.5日である。軟弱に生育した幼苗は傷みかたが早く、その上に産まれた卵から幼虫がふ化しないうちに更新しなければならなくなるから、使用することを避けたほうがよい。

#### 引用文献

1) 石倉秀次: 応動11(2): 41~52(1939)

- 2) 石倉秀次: 応動11(6): 218~229(1940)
- 3) 石倉秀次: 応動13(3・4):118~131(1941)
- 4) 石倉秀次・尾崎幸三郎: 防虫科学18·3): 85~99 (1953)
- 5) 梅谷献二:植物防疫シリーズ2<くん蒸効果判定 用昆虫とその飼育法>提林省横浜植物防疫所発行 (1966)
- 6) 後藤昭: 防虫科学 20:126~133 (1955)
- 7) TAMAKI, Y.: Appl. Ent. Zool. 1 (3): 120~ 124 (1966)
- 8) 松谷茂伸: 農業検査所報告 No.7:41~45(1966)
- 9) HENNEBERRY, T. J.: J. Econ. Entomol., 57: 674 (1964)

# 保存微生物株目録

生 物 課 病 理 係

Conserving Cultures of Microorganisms

植物病害防除薬剤の各種効力試験,あるいは抗生物質などの力価検定試験に備えるために,農薬検査所では昭和22年創立以来,職員自身が採集した標本から分離したり,各地の関係機関から分与されたりした微生物を可能な限り培養,保存し続けてきた。

現在約200の菌株が室温または温度5°Cの保存室に継代保存されている。これらの中には今後も農薬の試験研究に便利なものがあると思われるので、植物病原糸状菌132株、酵母18株、細菌15株、合計165株の目録をここに掲載する。

### 凡 例

- 1 **茵株番**号 各菌株には、糸状菌は1000番代、酵母は2000番代、細菌は3000番代の個有の保存番号を付した。これは他の機関の保存番号とは全く関係がない。
  - 2 学名 植物病原菌(糸状菌および細菌)の学名に

ついては日本植物病理学会編・日本有用植物病名目録 I (1960), I, II (1965) 日本植物防疫協会発行・農林病害虫名鑑 (1965) および日本特殊農薬製造株式会社発行・日本有用植物病害虫名彙 (1966) によった。酵母の学名は主として醱酵研究所編・保存微生物株目録 (1962)により, 一部は東京大学応用微生物研究所あるいは醸造試験所の呼称によった。なお醸造酵母の呼称は醗酵研究所の目録 (前掲) の様式にしたがった。抗生物質などの生物検定に用いる細菌の学名は東京大学応用微生物研究所あるいは国立予防衛生研究所の呼称によった。

3 寄主・出所など 植物病原菌(糸状菌および細菌)については可能な限りそれによっておこる病名と寄主名を、分与を受けまたは同定を依頼した株のうちの主なものについてはその機関名(略称)、菌株番号などを付した。機関名の略称、正式名および所在地はつぎの通りである(配列は略称の五十音順)。

### LIST OF CULTURES

— January, 1967 —

#### I. LIST OF PHYTOPATHOGENIC FUNGI

Alternaria bataticola (IKATA) ex YAMAMOTO サツマイモ黒星病 1001

Alternaria kikuchiana TANAKA ナシ黒斑病 1002 國試(興津)

Alternaria kikuchiana TANAKA ナシ黒斑病 1003 鳥取大 0-32

Alternaria kikuchiana TANAK ナシ黒斑病 1004

Alternaria kikuchiana TANAKA ナシ黒斑病 1005 烏取大 0-19

Alternaria longipes (ELLIS et EVERHART) TISDALE et WADKINS タバコ赤星病 1006 宇都宮たばこ試

Alternaria porri (ELLIS) CIFERRI ネギ黒斑病 1007 鳥取大 0-25

Alternaria sp. ハボタン 1008

Alternaria sp. ケイトウ 1009

Alternaria sp. 1010

Aspergillus niger VAN TIEGHEM ブドウ 1011

Aspergillus sp. 1012

Botrytis fabae SARDINA ソラマメ赤色斑点病 1013 英国

Botrytis sp. インゲン 1014

Botrytis sp. ゼラニウム 1015

Botrytis sp. 1016

Botrytis sp. 1017

Botrytis sp. パンジー 1018

Cercospora apii FRESENIUS セリ科植物斑点病 1019

Cercospora beticola SACCARDO サトウダイコン褐斑病 1020

Cercospora belicola SACCARDO サトウダイコン褐斑病 1021 植防研

Cercospora beticola SACCARDO ホウレンソウ褐斑病 1022 農技研 C-58

Cercospora beticola SACCARDO サトウダイコン褐斑病 1023 北陸農試 No. 103

Cercospora beticola SACCARDO サトウダイコン褐斑病 1024 てん菜研 CC-4 Cercospora cruenta]SACCARDO ササゲすす紋病 1025 農技研 C-10

Cercospora kikuchii (MATSUMOTO et TOMOYASU) GARDNER

ダイズ紫斑病 1026 農技研

Cercosporella brassicae (FAUTREY et ROUMEGUÈRE) VON HÖHNEL

コマツナ白斑病

1028

Cladosporium carpophilum Thumen

Prunus 医黑星病 1029 國試 (興津)

Cladosporium colocasiae SAWADA

サトイモ汚斑病 1030 國式 (興津)

Cladosporium colocasiae SAWADA

サトイモ汚斑病

1031

Cladosporium fulvum COOKE

トマト葉かび病 1032 植防研

Cochliobolus miyabeanus (S. ITO et KURIBAYASHI) DRECHSLER

イネごま築枯病

1033 京大 京都-13

Cochliobolus miyabeanus (S. ITO et KURIBAYASHI) DRECHSLER

イネごま葉枯病

1034 京大 京都-58

Colletotrichum lagenarium (PASSERINI) ELLIS et

HALSTED

キュウリ炭ぞ病

1035 特農

Colletotrichum nicotianae AVERNA-SACCÁ

クバコ炭モ病

1036 宇部宮たばて試

Colletotrichum sp.

タバコ

1037 鹿児島農試

Colletotrichum sp.

ジャガイモ

1038 農技研

Corticium rolfsii (SACCARDO) CURZ タバコ白絹病

1039 岡山たばて試

Corticium rolfsii (SACCARDO) CURZI

コンニャク白絹病

1040

Corticium rolfsii (SACCARDO) CURZI

コンニャク白網病

1041

Corticium rolfsii (SACCARDO) CURZI

ユリ白組病

1042

Corticium rolfsii (SACCARDO) CURZI

1043 図試 (興津)

Diaporthe phaseolorum SACCARDO var. sojae

(LEHMAN) WEHMEYER

ダイズ黒点病

1044

Fusarium avenaceum (FRIES) SACCARDO f. favac

(Yu) Үамамото

ソラマメ立枯病

1045 鳥取大 F-61

Fusarium bulbigenum Cooke et Massee var. nelumbicolum NISHIKADO et WATANABE

ハス腐敗病

1046 大原農研

Fusarium moniliforme SHELDON var. majus

WOLLENWEBER et REINKING

サトウキビしょう頭腐敗病

1047 鳥取大 F-8

Fusarium oxysporum SCHLECHTENDAHL f. batatatis

(WOLLENWEBER) SNYDER et HANSEN

サツマイモつる割病

1048 農技研

Fusarium oxysporum SCHLECHTENDAHL

f. cucumerinum OWEN

キュウリつる割病

1049 日農

Fusarium oxysporum SCHLECHTENDAHL

f. lycopersici (SACCARDO) SNYDER et HANSEN

トマト姿ちょう病

1050 兵庫農試

Fusarium oxysporum SCHLECHTENDAHL

f. lycopersici (SACCARDO) SNYDER et HANSEN トマト姿ちょう病 1051

Fusarium oxysporum SCHLECHTENDAHL f. niveum (E.F.SMITH) SNYDER et HANSEN ウリ類つる割病 1052

Fusarium oxysporum SCHLECHTENDAHL f. niveum (E,F,SMITH) SNYDER et HANSEN ウリ類つる割病 1053 鳥取大 F~41

Fusarium oxysporum Schlechtendahl チューリップ 1054 新潟大

Fusarium sp. ダイズ赤かび病 1055 農技研

Fusarium sp. アスパラガス 1056

Fusarium sp. 1057 大日本インキ

Gibberella fujikuroi (SAWADA) WOLLENWEBER イネ馬鹿苗病 1058 農技研

Gibberella fujikuroi (SAWADA) WOLLENWEBER イネ馬鹿苗病 1059 特心

Gibberella zeae (SWEINITZ) PETCH ムギ赤かび葯 1060

Gibberella zeae (SWEINITZ) PETCH ムギ赤かび葯 1061

Gloeosporium lacticolor BERKELEY モモ炭モ病 1062 國試(與津)

Gloeosporium laelicolor BERKELEY モモ炭を病 1063 岡山農試

Glocosporium nelumbii TASSI ハス炭そ病 1064 大原農研

Gloeosporium sp. クンシラン 1065

Glomerella cingulata (Stoneman) Spaulding et Schrenk ナシ炭そ病

1066

Glomerella glycines LEHMAN et WOLF ダイズ炭を病 1067 農技研

Guignardia laricina (SAWADA) YAMAMOTO et K. Ito カラマツ先枯病 1068 日費

Guignardia laricina (SAWADA) YAMAMOTO et K. ITO カラマツ先枯病 1069 林試(北海道)

Helicobasidium mompa Tanaka 1070

Helminthosporium sp. 1071 東北大 K-4

Helminthosporium sp. 1072 東北大 T-34

Helminthosporium sp. 1073

Mycosphaerella melonis (PASSERINI) CHIU et WALKER キュウリつる結病 1074 特農

Mycosphaerella sp. ナンキンマメ 1075

Pellicularia filamentosa (PATOUILLARD) ROGERS サトウダイコン 1076 大内新興 C-7

Pellicularia filamentosa (PATOUILLARD) ROGERS サトウダイコン 1077 大内新興 D-2

Pellicularia filamentosa (PATOUILLARD) ROGERS

1078

Pellicularia sasakii (SHIRAI) S. ITO イネ紋結病 -1079

Pellicularia sasakii (SHIRAI) S. ITO イネ紋性病 1080

Pellicularia sasakii (SHIRAI) S. ITO イネ紋結菌 1081

Penicillium digitatum SACCARDO カンキツ緑かび病 1082 植防研

Penicillium italicum WEHMER カンキッ膏かび病 1083 - 連防研

Penicillium italicum WEHMER カンキツ膏かび病 1084

Pestalotia sp. カキ 1085

Pestalotia sp. 1086

Phomopsis fukushii TANAKA et ENDO ナシ胴钻涛 1087

Phomopsis sp. カンキツ樹脂病 1088

Phomopsis sp. バラ 1089

Phytophthora capsici LEONIAN ピーマン疫病 1090 特段

Phytophthora parasitica DASTUR 1091 静岡農試

Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1092 受技研 6019 Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1093 農技研 長87

Pyricularia oryzae CAŸARA イネいもち病 1094 北陸農試 P-2

Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1095 段工大 No.8

Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1096 東北農試 TH63-326

Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1097 東北農試 TH63-301

Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1098 登技研 5575

Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1099 登技研 5575B

Pyricularia oryzae CAVARA イネいもち病 1100 農技研 5575 B R 4

Pyricularia sp. メヒシバ 1101

Pythium aphanidermatum (EDSON) FITZPATRICK トマト 1102 兵庫農大

Pythium debaryanum HESSE 1103 伊國

Pythium spinosum SAWADA オランダイチゴ 1104 兵庫農大

Pythium sp. キュウリ 1105 特段

Pythium sp. オクラ 1106 特費 Phthium sp

Rhizoctonia sp 1108

Rhizactonia sp. ルーピン 1109

Rhizoctonia sp. トウガラシ 1110

Rhizoctonia sp. ハルタデ 1111

Rhizoctonia sp. サトウダイコン 1112

Rhizoctonia sp.

Rhizoctonia sp. ケイトウ 1114

Rhizoctonia sp. ダイコン 1115

Rhizoctonia sp. カンキツ 1116

Rhizoctonia sp. サトウダイコン 1117 九州[漢武 T-16

Rhizoctonia sp. サトウダイコン 1118 東北段試 D-3

Rhizoctonia sp. サトウダイコン 1119 東北段試 96 Rhizoctonia sp. サトウダイコン 1120

Rhizoctonia sp. 1121

Rhizoctonia sp. 1122

Rhizoctonia sp. 1123

Rhizoctonia sp.

Rhizoctonia sp. 1125

Rhizoctonia sp. 1126

Sclerolinia scleroliorum (LIBERT) DE BARY ダイコン菌核病 1128

Sclerotinia sclerotiorum (LIBERT) DE BARY チューリップ菌核病 1129 横浜値防

Septoria glycines HEMMI ダイズ特紋病 1130

Taphrina deformans (BERKELEY) TULASNE モモ縮算病 1131 東北大 TD-66

Venturia pirina (COOKE) ADERHOLD セイヨウナシ黒星病 1132

#### II. LIST OF YEASTS

Debaryomyccs kloeckeri Guilliermond et Péju 2001 東北大応嶺 1087

Hansenula anomala (HANSEN) H. et P. SYDOW f. japonica 2002 東北大応領 1054

Mycotorula japonica 2003 東北大応微 1084

Rhodotorula awantiaca (SAITO) LODDER 2004 保土谷化学

Saccharomyces cerevisiae HANSEN 2005 保土谷化学

Saccharomyces cerevisiae HANSEN シクロヘキシミドの検定 2006 東大応敬 IAM-4942

Saccharomyces cerevisiae HANSEN var. ellipsoideus (HANSEN) DEKKER 2007 保土谷化学

Saccharomyces sake YABE 2008 保土谷化学

Torulopsis candida (SAITO) LODDER 2009 保土谷化学

Zygosaccharomyces major TAKAHASHI et YUKAWA 2010 保上谷化学

Sake yeasts

Sake yeast 1 2011 新潟大

Sake yeast 2 2012 新潟大

Sake yeast 3 2013 新潟大

Sake yeast 4 2014 新潟醸造試 Kyokai No.7

Sake yeast 5 2015 新潟大 白M-W

Sake yeast 6 2016 新潟大 住-TW

Sake yeast 7 2017 新潟大 白M-PW

Wine yeast

Wine yeast 1 2018 新潟酸造試

#### III, LIST OF BACTERIA

Agrobacterium tumefaciens (E.F.SMITH et TOWNSEND) CONN 根頭がんしゃ病 3001 米国 A6K1

Agrobacterium tumefaciens (E, F, SMITH et TOWNSEND) CONN 根頭がんしゅ病 3002 米国 B6

Agrobacterium tumefaciens (E.F.SMITH et TOWNSEND) CONN 根頭がんしゃ病 3003 応数研 1524

Bacillus circulans JORDAN emend FORD ブラストサイジンSの検定 3004 明真

Bacillus cereus FRANKLAND et FRANKLAND ブラストサイジンS, セロサイジンの検定 3005 IAM-1729

Bacilllus megarium segnis セロサイジン、カスガマイシンの検定 3006

Bacillus subtilis COHN emend PRAZMOWSKI ストレプトマイシンの検定 3007 PC I-219

Pseudomonas fluorescens MIGLA カスガマイシンの検定 3008 復化所 6019 Pseudomonas syringae VAN HALL トロロアオイ細菌性斑点病 3009

Pseudomonas tabaci (WOLF et FOSTER) STEVER'S タバコ野火病 3010

Xanthomonas oryzae (UEDA et ISHIYAMA) DOW ・ N イネ白葉結婚 3011 特農 4-5

Xanthomonas oryzae (UEDA et ISHIYAMA) DOWSON イネ白葉枯病 3012 農技術 5809

Xanthomonas oryzae (UEDA et ISHIYAMA) DOWのN イネ白葉結病 3013 山形役試 6248

Bact. GD ウルバジッドの検定 3014

Bact. H 有機水銀の検定 3015

### 農薬検査所報告編集委員

 鈴
 木
 照
 麼

 山
 內
 正
 雄

 市
 村
 広
 明

#### **EDITORS**

Terumaro Suzuki

Editor-in-Chief

Masao Yamauciii

Chemist

Yasushi Назнімото

Entomologist

Hiroaki Nakamura

Plant Pathologist

昭和42年3月25日 印 刷 昭和42年3月31日 発 行

# 農薬検査所報告 第7号

農 林 省 農 菓 検 査 所 東京都小平市鈴木町 2~772 電話 小金井 0423-81-2151(代)

印刷所 共立印刷株式会社 印刷者 田 辺 俊 雄

東京都杉並区和田1-14-13 電話 381-7246(代)

## 既刊:

農菜検査所報告第1号	68TT	图 35. 3.31
第2号	139 <b>T</b> T	昭 26, 3,31
第3号	110頁	昭 27. 3.31
第4号	54 💢	昭 30,12,25
第5号	68 <b>T</b> T	昭 34. 3.31
第6号	84頁	昭 38. 3.31
特别号	6977	図 39, 10, 31

# Former publications:

Annual Report of the Agricultural Chemical Inspection Station

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

Bulletin of the Agricultural Chemical Inspection Station (changed the name of the magazine from this issue)

No. 5 68p, March 31, 1959 No. 6 84p, March 31, 1963 Special Issue 69p, October 31, 1964