OHWI, *Digitaria adscendens* HENR., カヤツリグサ科: *Cyperus microiria* STEUD., アカザ科: *Chenopodium ficifolium* SMITH, スベリヒユ科: *Portulaca oleracea* L., アブラナ科: *Rorippa atrovirens* OHWI et HARA, キク科: *Galinsoga ciliata* BLAKE.

2. 試験方法—(1) 土壌処理活性 (Pre-emergent Herbicidal Activity): 供試サンプルを acetone に溶解し、1000 mg/l の供試液とし、ポリスチロール製カップ (上径 9 cm, 下径 7 cm) の底部にろ紙 (東洋ろ紙 No. 2, 7 cm) を 1 枚敷き、供試液をカップ当り 1 ml (1 mg/カップ) ろ紙上に均一に滴下、acetone を揮散させた後種子 20 粒を播種し、種子がかくれる程度に沖積土壌で覆い、覆土後水 5 ml を加えその後土壌が畑水分状態を保つ程度に補水しつつ、蛍光灯照明付の 25° 恒温室内において 15—20 日間観察した。

(2) 茎葉処理活性 (Post-emergent Herbicidal Activity): 直径 15 cm の植木鉢に沖積土壌をつめ、供試植物の種子を 10 粒ずつ播種し 2 週間後各供試植物の本葉第 1 葉が展開したとき供試化合物 500 mg を乳鉢にてよく磨碎し、乳化剤 (トキシマル 500) を 5 滴、水 50 ml を加えて 1% 水懸濁液の散布液を調製し、小型スプレーにより植物全体が充分ぬれるように散布し、温室内で 10—15 日間観察した。

謝辞 本研究に当り、元素分析を担当した名城大学分析センターの諸氏ならびに除草剤試験を依頼した日産化学生物化学研究所の諸氏に謝意を表します。

〔薬学雑誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
94 (10) 1334—1337 (1974)

UDC 547.584.08 : 547.863.1.08 : 543.544

炎光光度検出器付ガスクロマトグラフによる農薬の分析研究 (第 4 報¹⁾)

キャプタン、ダイホルタン、モレスタンの残留分析法

慶田雅洋, 山路 昭, 金田吉男

国立衛生試験所 大阪支所²⁾

Analytical Studies on Pesticides by Gas Chromatograph with Flame Photometric Detector. IV.¹⁾ Analytical Method of Captan, Difolatan, and Morestan Residues

MASAHIRO IWAIDA, AKIRA YAMAJI and YOSHIO KANEDA

National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch²⁾

(Received March 12, 1974)

An analytical method for residual quantity of Captan, Difolatan, and Morestan was investigated by a gas chromatograph with a flame photometric detector. Good separation of these and organophosphorus pesticides was obtained by 5% DC-200 column. Further, the relative response ratios to Parathion ($R_p/\sqrt{R_s}$) were measured and found useful for identification of these agricultural pesticides. Residues of these pesticides were extracted with benzene, the extract was concentrated, cleaned up by Florisil column chromatography, and analyzed by S mode of flame photometric detector. The recoveries of the pesticides from fortified vegetables and fruits were from 81% to 115%.

著者らは炎光光度検出器 (FPD) をもちいるガスクロマトグラフィー (GC) による農薬の分析法を検討し,³⁾ 前報¹⁾ ではイオウ化合物の共存下における有機リン農薬の定量法を報告した。

キャプタン、ダイホルタンおよびモレスタン (別名: キノキサリン) は近年、殺菌用農薬として広く利用されており、すでに一部の作物について使用基準も定められて⁴⁾ 残留量の簡便なスクリーニング法が必要であると考

1) 第 3 報: 慶田雅洋, 金田吉男, 山路 昭, 薬誌, 94, 1178 (1974).

2) Location: No. 6, Hoenzaka-cho, Higashi-ku, Osaka.

3) 金田吉男, 中村恵三, 中原 裕, 慶田雅洋, 衛生化学, 19, 319 (1973).

4) 環境庁告示第 46 号, 昭和 48 年 7 月.

えられる。しかし食品中のそれらの系統的残留分析法はいまだ確立されていない。Fig. 1 の化学構造に示されるように、キャプタン、ダイホルタンは塩素系農薬であり、他の有機塩素系農薬と同様に、電子捕獲型検出器 (ECD) 付 GC をもちいる分析法が報告されている。⁵⁾ またキャプタン、ダイホルタン、モレスタンは 1—2 個のイオウ原子を有しているので、FPD 付 GC の適用が考えられるが、その報告はみられない。

本報では、有機塩素農薬との分離の必要がない点より、これら農薬の残留分析法を FPD 付 GC で検討した。

まずキャプタン、ダイホルタンおよびモレスタンと他の有機塩素農薬との分離を QF-1 または DEGS カラムを装着した ECD 付 GC をもちいて検討したところ、キャプタン、モレスタンがそれぞれ *p,p'*-dichlorodiphenyltrichloroethane および *p,p'*-dichlorodiphenyldichloroethylene と分離できず、定量は困難であった。つぎに、有機リン農薬との分離を目的として FPD 付 GC を検討したところ、Table I に示したように、5% DC-200 カラムで良好な結果を得た。

さらに農薬の同定を目的として、すでに Bowman ら⁶⁾ によって報告されている response ratio ($R_p/\sqrt{R_s}$) を求めて Table I に示した。この値は分子中のリン、イオウの原子数と対応関係を示すが、FPD の操作条件によってかなり変動する。⁷⁾ そこで著者らは各農薬の response ratio を Parathion に対する相対値 (relative response ratio) として示した。このパラメータをもちいると、操作条件の異なる response ratio を相互に比較することが可能になる。なお、本実験にもちいた FPD は P, S 両 mode の同時検出 (dual detection) であるため、操作条件の変動による誤差はないとみなせる。

分子中のイオウならびにリン含量の異なる 9 種の有機リン農薬の relative response ratio は、Table I に示し

Fig. 1. Captan, Difolatan and Morestan

TABLE I. Retention Time and Relative Response Ratio of Organophosphorus Insecticides, Captan, Morestan and Difolatan

Insecticides	Phosphorus Sulfur (atom/molecule)		Retention time (min)	Relative response ratio ^{a)}
Parathion	1	1	5.45	1.00
Diazinon	1	1	3.20	0.98
Ronnel	1	1	4.62	1.34
Sumithion	1	1	4.67	1.21
Methyl Parathion	1	1	5.20	0.98
Malathion	1	2	5.36	0.22
Fenthion	1	2	5.24	0.62
Ethion	2	4	10.35	0.22
Phorate	1	3	2.33	0.15
Captan	0	1	5.99	0.00
Morestan	0	2	6.62	0.04
Difolatan	0	1	11.45	0.00

conditions: GC; 5% DC-200 column (3 mm × 1.5 m), column temp. 180—220° (programed at 4°/min), injected amounts; 20 ng except for Difolatan (60 ng)

a) Response ratio was measured by $R_p/\sqrt{R_s}$ (R_p : peak height response of phosphorus channel, R_s : peak height response of sulfur channel).

The values show relative value to Parathion.

5) I.H. Pomerantz, L.J. Miller, G. Kava, *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **53**, 154 (1970); I.H. Pomerantz, R. Ross, *ibid.*, **51**, 1058 (1968); G.H. Tjan, Th. Konter, *ibid.*, **54**, 1122 (1971).

6) M.C. Bowman, M. Beroza, *Anal. Chem.*, **40**, 1448 (1968).

7) T. Sugiyama, Y. Suzuki, T. Takeuchi, *J. Chromatog.*, **77**, 309 (1973).

たように、0.15—1.34 の値をとり、リン原子に比してイオウ原子を多く含むものほど response ratio の低い傾向が認められた。

一方、リン原子を含有しないキャプタン、ダイホルタン、モレスタンの relative response ratio は、イオウ信号の洩れ⁶⁾に由来すると考えられるきわめて低い値 (0.00—0.04) を与えた。

前述したように、本報で目的とする農薬と有機リン農薬とは比較的良好な分離を示し、さらに relative response ratio を求めることにより、同定はより容易になった。したがって、キャプタン、ダイホルタンおよびモレスタンと有機リン農薬の同時定量も可能であると考えられるので、食品中のそれら農薬の残留分析法を検討した。

クリンアップの不要なリンゴを試料として数種の抽出溶媒を比較検討したところ、ベンゼン (96—102%)、*n*-ヘキサン (95—117%) の場合に良好な添加回収率を与えたが、前者は有機リン農薬の抽出にも適しているの⁷⁾、以後の実験ではベンゼン抽出法をもちいた。

FPD 付 GC を使用する場合、クリンアップ操作を省略できる場合が多いが、抽出液を直接 GC に注入するとカラムが汚染されたり、食品中のある成分が分離定量を妨害することが考えられる。⁸⁾

そこで著者らは簡便なカラムクロマトグラフィーによるクリンアップ法を検討した。フロリジル、シリカゲル (溶出溶媒：*n*-ヘキサンまたは 8% 酢酸エチル含有ベンゼン)、活性炭 (アセトン) の各カラムからのキャプタン、ダイホルタン、モレスタンの溶出率を求めた結果、3 g のフロリジルを充填し、30% エチルエーテル含有 *n*-ヘキサンの溶出させた場合、98—104% と最も良好であった。またこの方法では有機リン農薬の溶出も良好である。¹⁾ 活性炭カラムにはモレスタンが吸着されて溶出しなかった。

なおキャプタン、ダイホルタン、モレスタンの濃度の対数値をピーク高さの対数値に対してプロットしたところ、直線がえられたので、これを検量線とした。

ひきつづき、食品中のこれら農薬の残留分析への適用を検討する目的で、9 種の野菜、果実に対象とする農薬 3 種を添加し、ベンゼン抽出、フロリジルクリンアップしたのち、FPD-GC をもちいて回収実験をおこなった。その結果を Table II に示す。トマトに添加したキャプタンの回収率はかなり低かったが、その他の食品では 81—115% と良好であった。トマトの場合、クリンアップをおこなわず、ベンゼン抽出液を直接 GC に注入したところ 92—103% と良好な値を与えた。

TABLE II. Recoveries of Captan, Morestan and Difolatan from Vegetables and Fruits

	Recovery of (%)		
	Captan	Morestan	Difolatan
Orange	98	107	102
Pumpkin	100	107	106
Cucumber	105	98	89
Strawberry	108	86	81
Grape	84	93	103
Pear	99	89	88
Egg apple	86	88	97
Pimento	115	91	98
Tomato	19	82	81
Tomato ^{a)}	98	103	92

a) Benzene extract without clean-up was measured. Added amounts to 150 g of homogenized sample: Captan 200 μ g, Morestan 50 μ g, Difolatan 400 μ g

以上の結果より、本法が野菜、果実中のキャプタン、ダイホルタンおよびモレスタンの迅速、簡便な残留分析法として実用性が高いものと考えられる。

実 験 の 部

試薬 フロリジル (片山化学, 60—80 メッシュ) は 120° で 12 時間活性化した。キャプタン、ダイホルタン、モレスタンは西尾工業製分析用標品をもちいた。有機リン農薬は Polyscience 社製分析用標準液をもちいた。

GC 装置：柳本製 Yanaco G-80 (dual FPD). カラム：直径 3 mm, 長さ 1.5 m のガラス管, 5% DC-200/Chromosorb W (60—80). 操作条件：カラム温度 180—220° (4°/min で昇温), 注入部温度 230°, キャリヤガス N₂ 60 ml/min, 水素流量 25 ml/min, 空気流量 30 ml/min, 光電子増倍管電圧 800 V.

添加回収実験 細切均一化した野菜, 果実 150 g にキャプタン (200 µg), ダイホルタン (400 µg), モレスタン (50 µg) の酢酸エチル溶液 5 ml を添加し, ベンゼン 500 ml で抽出後, ベンゼン層の 200 ml をクデルナー, ダニッシュ濃縮器で 5 ml に濃縮した. その全量を 3 g のフロリジルカラムに負荷し, 30% エチルエーテル含有 *n*-ヘキサン 200 ml で溶出し, 溶出液を 5 ml に濃縮後, その 2 µl を GC に注入した.

薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
94 (10) 1337—1343 (1974)

UDC 581.192 : 581.4

ケイヒ類生薬に関する研究 (第 2 報¹⁾) シンガポール市場のケイヒ その 1

吉田集而, 新田あや, 木島正夫
京都大学薬学部²⁾

Studies on Commercial Cinnamon Barks. II.¹⁾ Cinnamon Barks in Singapore Market. (1)

SHUJI YOSHIDA, AYA NITTA and MASAO KONOSHIMA
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received April 11, 1974)

Indonesian cinnamon barks collected at Singapore market was examined. They have very similar inner structure and were identified with the so-called Tjibodas type, of *Cinnamomum burmanni* BLUME. The fact that the Padang type of the same species was not found among them supports the result of Yoshida's field information that most of cinnamon barks (*Cassia vera*) produced in the western part of Sumatra are exported to U.S.A. directly and not to the Singapore market.

ケイヒはすでに古代エジプト (BC 15) において, 粉末, 香油, 香膏などの形で殺菌防腐剤として, また祭儀用の化粧料, 薫香料に用いられていた.³⁾

ギリシャ・ローマ時代になると, Dioscorides の DeMateria Medica にみられるように, 利尿, 鎮静, 鎮咳などさまざまな用途で用いられるようになった.⁴⁾ しかし量的にはこれら薬用としてよりもむしろ香辛料として用いられる方が多かったであろう.

インドにおいてもケイヒは古くから使用されていたようで, Caraka Samhita, Susruta Samhita に Tvak あるいは Guda-Tvak, Coca (チョーチャー), などの名ですでにみられ, Vata および Pitta の不調を治す薬とされている.⁵⁾ 一般にアーユルヴェーダではケイヒは消化不良, 膨満, 下痢, 嘔吐などに用いられている. なお種子は子供の赤痢や咳に, また蕾は下痢, 赤痢, 咳に用いられている.⁶⁾ また今日ではインド各地において Cinnamo-

1) 第 1 報: 吉田集而, 東南アジア研究, 12, 「印刷中」.

2) Location: Shimoadachi-cho, Yoshida Sakyo-ku, Kyoto.

3) 山田憲太郎, “東西香薬史,” 福村書店, 東京, 1956, pp. 174—192.

4) R.T. Gunther (ed.), “The Greek Herbal of Dioscorides,” Oxford University Press, London, 1934, pp. 13—15.

5) 大地原誠玄(訳), “スシュルタ本集,” アユルヴェーダ研究会, 大阪, 1971.

6) K. N. N. S. Gupta, “The Ayurvedic System of Medicine,” Vol. 3, Upendra Nath Mukerjee, Calcutta, 1926, pp. 157—158, 837.