

量する直接定量法と、ether（又は石油ペンデン）に依つて溶剤、乳化剤を抽出分離したのと同様に定量する方法とについて、*p, p'*-DDT 及び *o, p'*-DDT 純品混合乳剤、原末使用乳剤について検討した結果両者共満足すべき結果を与へるが特に後者は正確な定量法である事がわかつた。又乳剤組成は我々が調査した範囲内のものでは本定量法に影響を及ぼさない事がわかつた。

これで先に発表した2報と共に DDT 原末並びに DDT 単独使用の一般製剤中の *p, p'*-DDT の定量はすべて可能となつた。即ち DDT 原末は第1報に示した方法で、粉剤、水和剤はソックスレー抽出後又は直接第1報の方法を適用し、液剤は第2報の nitromethane 抽出法に依り、乳剤は本報の定量法で定量出来るわけである。

文 献

- (1) 高野武之助、浜田昌之：防虫科学，14，26 (1949)
- (2) 浜田昌之、高野武之助、大野 稔：防虫科学，16，45 (1951)
- (3) 佐藤六郎、牟田一郎、上島俊治：昭和26年11月4日、日本農薬学会臨時大会（福岡）講演
- (4) S. J. Cristol：J. Am. Chem. Soc. 67 1499 (1945)
- (5) S. J. Cristol et al：Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 470 (1945)

Résumé

In these days, 20% DDT emulsions are chiefly in general use, in which DDT is emulsified using solvents such as mortar benzene, xylene, solvent naphtha or camphor oil, and emulsifying agent such as sulfonated oil. In

this paper, the method is described for the determination of *p, p'*-DDT in DDT emulsion. The outlines of both direct and separating procedures are shown in Chart 1, and the percentage of *p, p'*-DDT(x) is calculated by the following equation:

$$x = \frac{1}{5} \left\{ \frac{17.73(5-n)}{0.733 w} - 36.43 \right\}$$

where *n* is cc of titration and *w* is the weight of sample (0.5g).

These procedures were examined respectively to the known 20% pure DDT emulsions in which both pure *p, p'*- and *o, p'*-DDT were contained in definite proportions. Next, these were also examined to known 20% DDT emulsions of several technical DDT. These results are shown in Table 1 and 3, respectively. From the results of these experiments, it is found that both direct and separating procedures are satisfactory for the determination of *p, p'*-DDT in DDT emulsion. The direct procedure is more simple than the separating one, but the results of latter are more accurate. In separating procedure, petroleum benzene can be substituted for ether as shown in Table 2. Moreover, these determinations are not affected by the composition of DDT emulsions as shown in Table 4. Above all experiments were performed using 20% DDT emulsions, but in case of other contents of DDT emulsions, these procedures may be applicable with some modification.

Quantitative Analysis of Pyrethrins by the Polarographic Method. Ryoichi YAMADA, Tsutomu SATO and Joichi IWATA. (King Jochugiku Kogyo Co., Ltd.) Received Feb. 20, 1952. *Botyū Kagaku* 17, 31, 1952 (with English résumé 30)

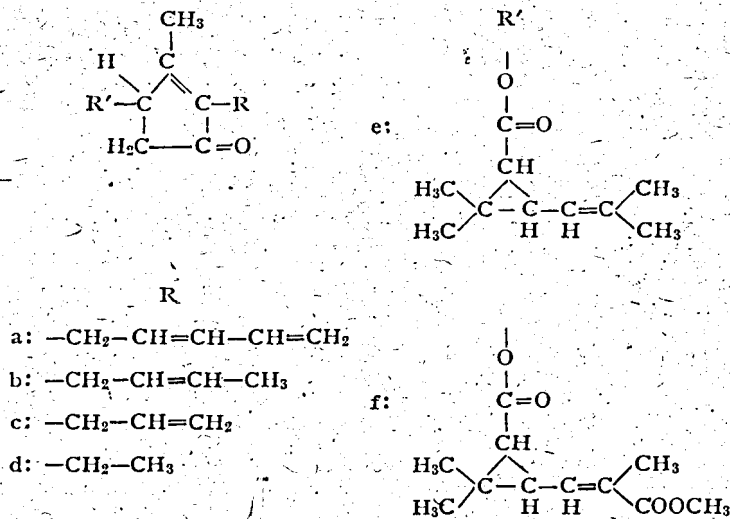
7. ポーログラフ法によるピレトリン類の定量に関する研究* 山田良一、佐藤 勉 岩田恕一（キング除虫菊工業株式会社）27. 2. 29 受理

1924年 Staudinger 及び Ruzicka 兩氏は除虫菊の有効成分に関する広汎な研究結果を発表し、その有効成分は pyrethrin-I 及び -II の2種であるとし、夫々の化学構造を提案した。しかるに最近に至り、LaForge 氏らのは有効成分として上記2化合物以外にさらに cinerin-I 及び -II の2成分が存在するこ

とを明らかにし、これらの構造を夫々 Fig. 1 のように訂正又は提唱した。次で同氏らは⁽¹⁾ cinerin の alcohol component である cinerolone の、又 Crombie 氏らは⁽²⁾ pyrethrin の alcohol component である pyrethrolone の合成に成功し、上の構造の正しいことを裏づけた。これらの基礎研究の進展につれて所謂“合成 pyrethrins”の研究は一段と進み、その一つである allyl homologue (商品名 allethrin)

* 本報文の要旨は、1951年12月8日、第56回日本農薬学会関西支部例会に於て発表した。

Fig. 1: Chemical structure of pyrethrins



	R	R'
Pyrethrin-I	a	e
Pyrethrin-II	a	f
Cinerin-I	b	e
Cinerin-II	b	f
Allyl homologue	c	e
Ethyl homologue	d	e

の合成は現在工業化されつつある。

これらの有効成分の定量法については、生物学的方法もあるが、化学的、物理学的方法として次の如きものが提案されている。すなわち pyrethrins の鹼化によつて得られる菊酸類を分離滴定する容量分析法(酸法)⁽⁶⁾、pyrethrins に塩酸 semicarbazide を加えて semicarbazone とし、その中の窒素を Kjeldahl 法で定量する semicarbazone 法⁽⁶⁾、及びアルカリ銅塩に対する pyrethrins と glucose の還元力との相関々係より Folin 氏比色法を利用する比色法⁽⁷⁾等である。さらに最近には pyrethrins と hydroxylamine との反応物が ferric chloride と coloured complex を作ることからその吸収を spectrophotometer で測定する法⁽⁸⁾、又紫外線吸収の極大を spectrophotometer で測定する方法⁽⁹⁾も提案されている。現在わが国ではこれらの中、主として容量法⁽⁶⁾が行われているが操作がやや複雑であり、又尚検討を

要する点も多い。著者らは今回立場をかえて polarograph 法によつて定量の迅速、簡易化を計ろうと意図した。

一般に有機化合物の分子中に carbonyl 基又は二重結合等の原子団を有する化合物には、水銀滴下電極で還元されるものが多い。Fig.1 より明らかな如く、pyrethrins もこれらの官能基或は原子団をもち、又環構造は特異な形であるから、水銀滴下電極で還元される可能性が大であると考えられた。そこで allyl homologue 等の polarogram を撮つたところ、水銀滴下電極で簡単に還元されることを知つた。次でこれらの知見をもとにして除虫菊粉末中の pyrethrins の polarograph 的定量について実験した。これらの結果を茲に報告し、先輩諸氏の御批判を仰ぐ次第である。

実験

1. 供試料*

a. dl-cis-trans-chrysanthemum monocarboxylate of dl-2-allyl-3-methyl-4-hydroxy-2-cyclopenten-1-one (allyl-homologue)

b. dl-cis-trans-chrysanthemum monocarboxylate of dl-2-ethyl-3-methyl-4-hydroxy-2-cyclopenten-1-one (ethyl homologue)

c. dl-2-allyl-3-methyl-4-hydroxy-2-cyclopenten-1-one (alcohol component of allyl homologue), bp 100~103°/0.15mm, $n_D^{25}=1.5141$

d. dl-2-ethyl-3-methyl-4-hydroxy-2-cyclopenten-1-one (alcohol component of ethyl homologue), bp 132~135°/1.3mm, $n_D^{25}=1.5032$

e. dl-cis-trans-chrysanthemum monocarboxylic acid, bp 143°/12 mm

f. nat.d-trans-chrysanthemum monocarboxylic acid, bp 127~130°/8 mm

g. nat.d-trans-chrysanthemum dicarboxylic acid, mp 64°

* 供試料中合成試料(a~e)は京都大学化学研究所式居研究室、及び日新化学工業株式会社大阪製造所より頂いた。茲に深謝の意を表する。

a. 及び b. は溶媒中で合成第一系酸 (c) 塩化物と alcohol component を縮合させ、5% HCl, 重曹水、及び水で洗滌後真空中で溶媒を除去した。蒸溜は行っていない。

2. 電解液の調整

- 溶媒。酒精を用い、電解液中の濃度を 50% とした。
- 電解質。M/5 Tetramethyl ammonium bromide 溶液を用い、電解液 10 cc 中に 1.0 cc を含む。特に電解質を加えず、次の緩衝液のみでも還元波は得られるが、加えた方が波型が明瞭となるので、本実験ではすべて添加した。
- 緩衝液。Ester である pyrethrins はアルカリ溶液では加水分解をうけて構造に変化を来すことが考えられるので次に示すような酸性及び中性域のものを、電解液 10 cc 中に 4.0 cc 含むようにした。

Constitution of buffer solution		pH
Clerk, Lubs	HCl-KCl	1.0
Sørensen	HCl-Na-citrate	2.4
"	"	3.0
"	"	3.6
"	"	4.5
Koltoff	KH ₂ PO ₄ -Borax	7.0

3. Allyl homologue の polarogram

A. 酸性域及び中性における allyl homologue の polarogram: 前記の種々な緩衝液を用い、水素ガスで酸素を除いた後、25° 緩衝液添加 30 分後に撮った polarogram は Fig. 2 に示す通りである。

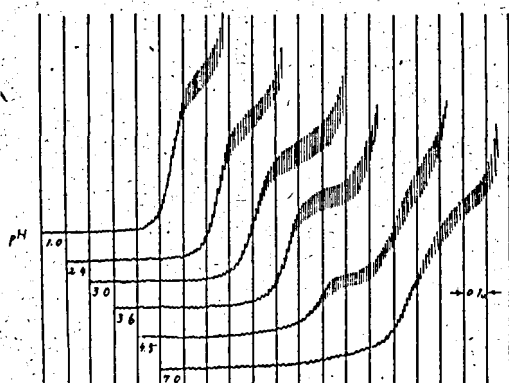


Fig. 2. Polarograms of allyl homologue by various buffer solution. (from -0.5v.)

すなわち、pH 1.0* から 3.0 までは1段の還元波、pH 4.5 では2段波、さらに pH 7.0 では再び

1 段波となり、還元電位は順次、負に移行する。又 pH の増大とともに第1の還元波は次第に低くなる。次で pH 3.0 及び 4.5 の場合について、緩衝液の添加から polarogram を撮るまでの時間の長短による還元波型の変化をしらべたところ、25° で、3 及び 5 時間後でも、波型、波高共に何らの変化もみられなかった。このことからここに示した1段、又は2段波は、何れも allyl homologue 自身に基くものであつて、その分解生成物などに起因するものとは考えられない。pH 3.0 における半波電位は約 -1.25v. ** である。

B. 濃度と波高との関係: 供試品を一応純品と仮定し、pH 3.0 における濃度と波高との関係を検した結果は Table I. 及び Fig. 3 に示す通りである。これ

Table I. Relation between wave heights and concentrations of allyl homologue.

Electlyte solution: C₂H₅OH 4.0cc + M/5(CH₃)₄NBr 1.0cc + pH 3.0 Buffer solution 4.0cc
1 mm wave height: 2.86×10^{-8} Amp.
m : 0.881 mg/sec.
t : 4.33 sec./drop
 $m^{2/3} t^{1/6}$: 1.173
Temperature : 25°C

Concentration x 10 ⁻³ M	Wave height.	
	Found	Calculated
4.66	8.82	8.92
3.50	6.63	6.73
2.80	5.72	5.40
2.33	4.75	4.51
2.33	4.39	4.51
1.63	3.14	3.19
0.93	1.74	1.87

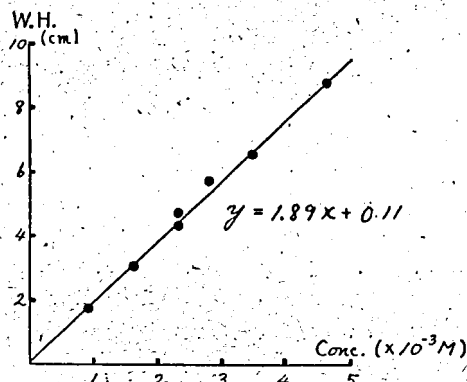


Fig. 3. Relation between wave heights and concentrations of allyl homologue.

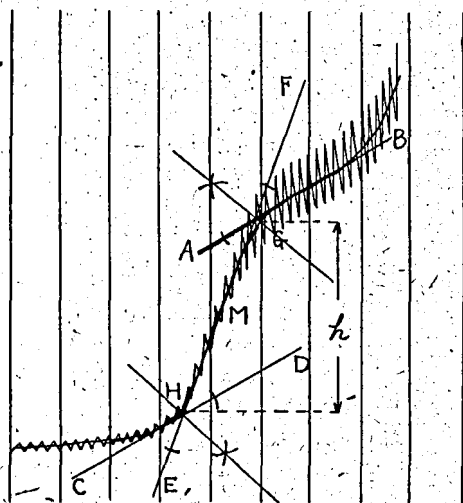
*本報文中の pH の値は加えた緩衝液の値であり、電解液中での値ではない。

**本報文中の半波電位はすべて N-甘汞電極に対する値である。

より明らかな如く、この関係は近似的に原点を通る直線と見做し得るから、逆に波高から電解液中の allyl homologue の濃度が求められる筈である。なおこの程度の濃度では極大抑制剤を加えずとも極大現象はみられなかつた。したがって本実験ではすべて加えていない。

この場合の波高の測定は次のようにした。先ず polarogram の振幅の midpoint を結んだ曲線をつくる。この曲線の拡散電流の切線 (AB) に平行に下部の曲線に切線 (CD) を引き、これら2直線が標準電解還元圧 (M) の切線 (EF) となす交角の二等分線と曲線との交点 (G, H) の垂直距離 (h) を波高とした。

Fig. 4. Measuring method of wave height (h),



4. Pyrethrins の関連化合物の polarogram

Pyrethrins, 関連化合物として前記供試料及び除虫菊乾花粉末の石油エーテル抽出物を pH 3.0 で撮った polarogram は Fig. 5 に示すようである。

すなわち、菊酸類は何れも還元波を示さず、alcohol component は比較的高電位で還元波を示す。しかるに ester になると比較的低い potential で明瞭な還元波を示し、しかもそれらの還元電位は殆んど同じである。

allyl homologue の場合の如く、Ethyl homologue 及び天然 pyrethrins について、pH の影響、及び pH 3.0 及び 4.5 の場合の緩衝液添加より polarogram を撮るまでの時間の長短による波型、波高の変化を検したところ、allyl homologue の場合の結果と全く同様であつた。又 pH 3.0 における半波電位は何れも同じく約 -1.25v. であつた。

さてこれら ester の alcohol component の側鎖が飽和されている (ethyl homologue), 又不飽和

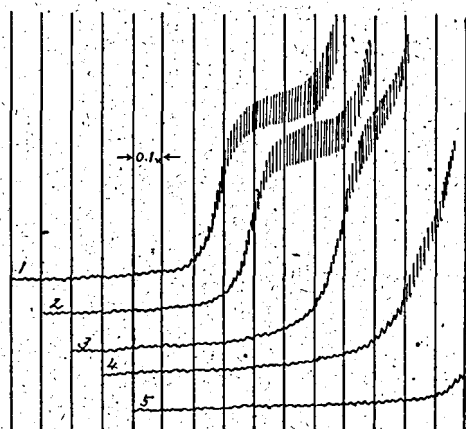


Fig. 5. Polarograms of compounds related with pyrethrins (from -0.5v.)

1. Ethyl homologue.
2. Petroleum ether extract of pyrethrum powder.
3. Alcohol component of allyl homologue.
4. Alcohol component of ethyl homologue.
5. Synthetic mono-, natural mono- and dicarboxylic acid.

の場合も (allyl homologue 及び天然 pyrethrins) 何れも同様な polarogram を与えることを考えあわせると、ここに得られた polarogram は側鎖の二重結合によるものではなく、ester 結合又は五員環中の二重結合及び ketone 基に起因すると考えるのが妥当であろう。

次に ethyl homologue を純品と仮定し、pH 3.0 における濃度と波高との関係を検した結果は Table 2, Fig. 6 に示す通りである。この場合もやはり近似的

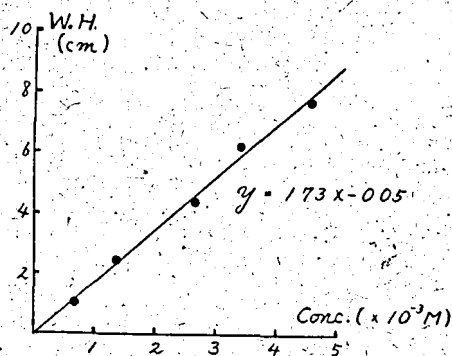


Fig. 6. Relation between wave heights and concentrations of ethyl homologue.

Table 2. Relation between wave heights and concentrations of ethyl-homologue.

Concentration $\times 10^{-3}M$	Wave height	
	Found	Calculated
4.54	7.65	7.81
3.40	6.24	5.83
2.67	4.34	4.57
1.36	2.43	2.31
0.68	1.04	1.13

に原点を通る直線となり、したがって逆に波高から濃度が求められる。

5. 除虫菊粉末中の pyrethrins の定量、及び酸法との比較

現在、天然 pyrethrins より各々の純品を得ることは殆んど不可能で、著者らもその濃度と波高との関係を検していないが、前記の結果より推して、その濃度と波高はやはり比例すると考え、polarograph 法による波高と、酸法による pyrethrins の値との関係について検討した。

A. Polarograph 法による定量法：除虫菊を種々な溶剤で抽出するとその抽出量を異にし、かつ以後の操作が同一であっても異なつた pyrethrins の値を示すことは知られている⁽¹¹⁾。著者らも petroleum ether 及び ether を用い、Soxhlet 抽出器で抽出したもの、及び若園氏⁽¹²⁾の方法に従い、benzene を用い、放置抽出したものについて、定性的に各々の polarogram を検したところ、Fig. 7 のようになり、ether 抽出物中に多量の被還元性物質を含み、petroleum ether、及び benzene 抽出物ではそれらが少いことを知った。又 benzene の場合、試料中の pyrethrins 濃度が低いと、その飽和電流が明瞭でないことが多いので本実験では petroleum ether を用いることにした。

試料粉末 5.0 g を沸点 50° 以下の petroleum ether を用い、Soxhlet 抽出器にて 8 時間抽出し、

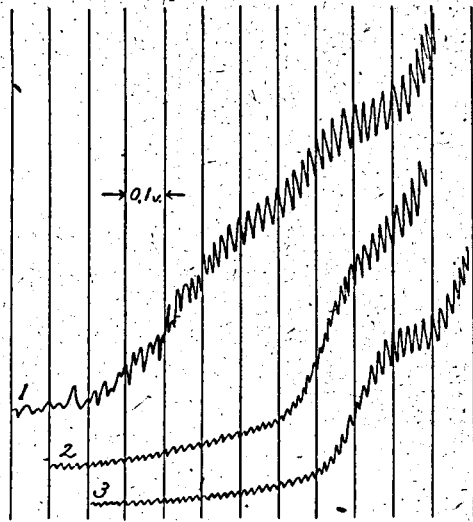


Fig. 7. Polarograms of pyrethrum powder extracted with ether, petroleum ether and benzene (from -0.5v.)

1. Ether
2. Benzene
3. Petroleum ether

抽出液を 50cc メスフラスコに移して同一溶媒で刻線まで満す（抽出液が 50 cc 以上の時は低温で濃縮してからメスフラスコに移す）。これより 5.0 cc を共栓三角フラスコにとり、70° 以下の湯浴上で溶媒を完全に除去し、直ちに精製 ethanol 5.0 cc を加え、少し加温し乍ら振盪し、可溶物を充分溶解せしめる。これに電解質溶液 1.0cc, pH3.0 の緩衝液 4.0cc を加え、乾燥濾紙にて濾過、濾液に水素ガスを通じ、酸素を除いて、25° で polarogram を撮る。

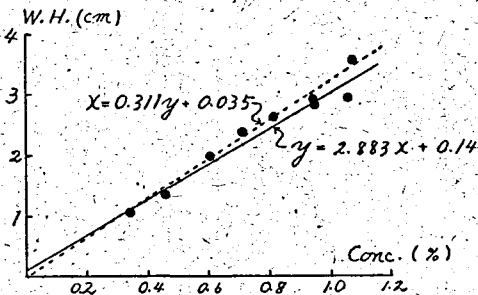
結果は Table 3 第3列に示す通りである。

B. 酸法による分析：試料粉末 10.0 g を沸点 50° 以下の petroleum ether を用い、Soxhlet 抽出器

Table 3. Correlation between wave heights and concentrations of pyrethrum powder by polarographic and Seil methods.

No.	Seil method	Wave height	Conc. calc. by		Difference	
			Eq. 1	Eq. 2	Eq. 1	Eq. 2
	%	cm	%	%	%	%
1	1.072	3.55	1.182	1.139	+ .110	+ .067
2	0.815	2.64	0.866	0.856	+ .051	+ .041
3	0.711	2.38	0.776	0.776	+ .065	+ .065
4	0.607	1.97	0.637	0.650	+ .030	+ .043
5	0.343	1.03	0.307	0.355	- .036	+ .012
6	0.942	2.91	0.960	0.940	+ .018	- .002
7	0.944	2.57	0.842	0.834	- .102	- .110
8	1.064	2.93	0.967	0.946	- .094	- .118
9	0.461	1.36	0.442	0.458	- .019	- .003

Fig. 8. Correlation between wave heights and concentrations of pyrethrum powder by polarographic and Seil methods.



にて抽出し、以後容量法⁽¹⁰⁾に従つて分析した。

結果は Table 3 第2列に示す如くである。酸法による値を横軸(X)に、波高を縦軸(Y)にとつて図示したのが Fig. 8 である。

Fig. 8 より明らかな如く、完全には一直線上に乗らないが、両者の間にはかなりの相関関係が認められる。その相関係数 γ は 0.962 である。

尙参考までに、異なる4種の分析法で得た結果と容量法で得たそれとの間の相関係数を求めてみると Table 4 のようになる。

Table 4. Correlation coefficients between Seil and other methods.

Method	No. of sample	Coefficient
Gnadinger, Corl	8	0.98
Wilcoxon	8	0.98
Tattersfield	9	0.99
Ripert	9	0.802

The analytical data are obtained from C. B. Gnadinger: "Pyrethrum Flower" Supplement, 1945

次で、X の Y に対する、及び Y の X に対する回帰直線を求めると次のようである。

$$y = 2.883x + 0.143 \dots \dots \dots (1)$$

$$x = 0.311y + 0.035 \dots \dots \dots (2)$$

両式の右辺の第2項は何れも0に近く、殆んど原点を通る直線と見做しうる。依つて、両式を用い波高から pyrethrins の濃度を求めると Table 3 の第4及び5列のようになり、酸法との差異は第6及び7列に示すようになり、その差は僅少である。

要するに現在、合成、天然何れの pyrethrins にも絶対的な純品がないので厳密な意味の基準曲線は得られない。従つて除虫菊中の眞の pyrethrins の値は求められないが、polarograph 法による波高はよく酸法の値と比例するから、酸法の値を基準として相対

的に定量し得ると思われる。

要 約

1. Ethyl alcohol, M/5 tetramethyl ammonium bromide 及び種々の緩衝液を用いて pyrethrins 並びにその関連化合物の polarogram を検討した。
 2. 酸性域で、allyl 及び ethyl homologues 及び天然 pyrethrins (petroleum ether 抽出物) は同様な polarogram を与え、pH 3.0 における半波電位は何れも約 $-1.25v$. (N-甘汞電極) である。
 3. 2 と同じ条件で、第1及び第2菊酸は還元されない。又 alcohol component の還元電位は ester より高電位となる。
 4. pH 3.0 で allyl 及び ethyl homologues の濃度と波高との関係は殆んど原点を通る直線で表わされる。
 5. 除虫菊粉末の petroleum ether 抽出物について、polarograph 法による波高と、容量法(酸法)による値を比較し、相関係数 0.962 なる関係を得た。
- 終りに当り、終始御指導を頂いた京都大学武居先生、検討して頂いた大岩俊彦君、並びに実験に協力せられた当社研究室の各位に深甚なる感謝の意を表する。

文 献

1. Staudinger, Ruzicka: *Helv.* **7**, 212 (1942)
2. LaForge, Barthel: *J. Org. Chem.* **10**, 114 (1945)
3. LaForge, et. al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3165 (1949)
4. Crombie, et. al.: *Science Progress* **155**, 449 (1951)
5. Staudinger, Harder: *Ann. Acad. Sci. Fenn. A29* (18), 1 (1929)
6. Staudinger, Harder: *ibid.*
7. Gnadinger, Corl: *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 3054 (1929)
8. Hestrin: *J. Biol. Chem.* **180**, 249 (1949)
9. Gillam: *J. Soc. Chem. Ind.* **63**, 23 (1944)
10. 武居, 若園: *農化*, **16**, 399 (1940)
11. Cersdorff, Davidson: *Ind. Eng. Chem.* **21**, 1251 (1929)
12. 若園, 平岡, 武居: *農化*, **18**, 786 (1942)

Résumé

1. Polarograms of pyrethrins and some their related compounds were studied at the constitution of ethyl alcohol, M/5 tetramethyl ammonium bromide and various buffer solutions.

2. Allyl and ethyl homologues and natural pyrethrins (petroleum ether extract) showed similar polarograms by various buffer solutions of acid medium.
3. Half wave potentials of above compounds are about -1.25v. (N-calomel electrode), respectively, by pH 3.0 buffer solution.
4. Alone the alcohol and acid components are not reducible or reduced at higher potential.
5. Relations between the concentrations and wave heights of allyl and ethyl homologues at pH 3.0 buffer solution are showed as straight lines almost through the original point.
6. The correlation coefficient between wave heights by polarographic method and concentrations obtained Sell method of pyrethrum powders is 0.962. Consequently the content of pyrethrins in pyrethrum powder will be able to determine by polarographic method rapidly.

Studies on Synergist for Insecticides VI. On the Synergistic Action of Egonol with Pyrethrins in the Mosquitocide Incense. Hiromichi MATSUNARA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 29, 1952. *Botyu-Kagaku* 17, 37, 1952. (with English résumé, 40)

8. 農薬の共力剤に関する研究(第6報)蚊取線香に於けるピレトリンに対するエゴノールの共力効果に就て 松原弘道(京都大学化学研究所武居研究室) 27, 2, 29 受理

蚊取線香は除虫菊の使用法として東洋独特のものであり、又其の適用に於て特異の燃焼反応を伴ふものであるから、線香に於ける共力剤の作用は甚だ興味ある問題である。

著者は pyrethrins 及び egonol を塗附した蚊取線香並びに除虫菊粉、除虫菊抽出粕及び egonol concentrate を原料として練込んだ線香を調製し、イエバエを用ひて其の燃煙の落下仰屈効果を試験し、egonol が pyrethrins に対し共力効果を示すのを観察したので此処に報告する。

尚蚊取線香燃煙中の有効主成分は少量揮散した pyrethrins である事は先に若岡、平岡、武居¹⁾及び長瀬、大平²⁾によつて証明せられた処であるが、著者は pyrethrins 及び egonol 混用線香の燃煙中に微量の egonol を検出し、両者が燃煙中で共力作用を齎すものである事も証明する事が出来た。

実 験

I. 實驗材料

(1) 塗附線香

(a) 供試薬剤 除虫菊エキスは市販のものを使用した。其の pyrethrins 含量を A.O.A.C. 第7版(1950)水銀還元法によつて定量した結果は pyrethrin I 6.56%, pyrethrin II 5.22%, total pyrethrins 11.78%であつた。egonol はエゴ油不燐化物から分離精製したもので、mp 117.0~118.0°である。

(b) 素地線香 先に長沢、勝田、岡本、大野³⁾が pyrethrins 及び allethrin 塗附線香の研究に於て使用したものと同一のもので、木粉33%, たぶ粉35%

水分12%の組成を有し、一巻の重量は約 26.0 g, 燃焼時間は6時間40分のものである。

(c) 塗附液及び塗附線香の組成 除虫菊エキス及び egonol の一定量をアセトンに溶解し、第1表の如き組成の塗附液を調製した。アセトンは揮発し易く塗附用溶媒としては余り適当でないが、egonol の溶媒としてはアセトン以外に適當の溶媒が無いので止むを得ず使用した。此の塗附液に素地を一巻宛約1秒間水平に浸漬してとり上げ至温で乾燥した。塗附線香に吸収された各成分は第1表に示す通りである。此の pyrethrins の分析は総て住田史朗氏により水銀還元法によつて行はれたものであり、egonol は比色法に依つた。

上表に於て各線香間の塗附液中の有効成分の比と塗附線香に於けるそれとが平行関係にないのは、塗附用濃厚原液を順次稀釈して用ひたから、アセトンが溶液中蒸発し塗附液が濃厚となつた事に原因するものと思はれる。

(2) 練込線香

(a) 供試薬剤 除虫菊粉は大日本除虫菊株式会社製のもので pyrethrins 含量は 0.80%であり、除虫菊抽出粕は pyrethrins 含量 0.07%である。たぶ粉は市販のものを用ひた。egonol concentrate は著者が岐阜県産エゴ油をメタノール抽出により濃縮したもので、egonol 含量は10.56%のものである。

(b) 練込線香の原料混合量及び其の組成 練込線香の製法は第2表の如き割合で原料である除虫菊粉、除虫菊抽出粕及びたぶ粉を乳鉢中でよく混合し、次に