

品を使つて殺虫試験をやり直したが、この成績についてはほかの無機磷酸塩類微粉に関する結果とともに別報として報告する。

この研究の一部は昭和30年6月5日、日本昆虫学会中国支部第3回例会（於山口大学農学部）において口頭で発表済みである。

摘 要

1. 磷酸第1鉄 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ および藍鉄鉱 vivianite の微粉末を貯殺害虫であるコクヌストモドキ *Tribolium castaneum* (Herbst), コクゾウ *Calandra oryzae* L. の成虫の体表にふりかけて粉体の有する接触の殺虫効果、すなわち所謂 Zacher 効果について実験を行った。

2. 磷酸第1鉄の微粉末のコクヌストモドキにたいする殺虫効果を、Bliss¹⁾ の不完全型時間-殺虫率曲線数値計算法にしたがつて検討した結果、その中央致死時間は実験温度 27.5°, 相対湿度 75% の条件のもとにおいて約 15.81 日となり、その作用はあまり強力であるとはいえない。

3. 磷酸第1鉄を主成分とする藍鉄鉱 vivianite のコクゾウにたいする殺虫効果をみたところ、該微粉の接触日数30日を経るも尚その殺虫率はわずかに43%にすぎなかった。

文 献

- 1) Bliss, C. I. : Ann. Appl. Biol. 24, 815 (1937).
- 2) 藤原彰夫：難溶性磷酸塩の肥料学的研究, 149 (1950).
- 3) 神保小虎：地質学雑誌 23, 275, 329 (1916).
- 4) Ivanova, A. Z. V. : Bull. Plant Protection (U.S.S.R.) 1939 (19), 37(1939); 1940 (5), 62(1940). [Rev. Appl. Entomol. Ser. A, 28, 126 (1940); 30, 334 (1942)].
- 5) Nagaoka, M. : Bull. Coll. Agr. Tokyo Imp.

Univ. 6, 215 (1904).

- 6) 安江安宜：科学 16, 40 (1946).
- 7) —：防虫科学 7・8・9, 45 (1948).
- 8) —：農薬 3 (11), 4 (1949).
- 9) —：科学 20, 87 (1950).
- 10) —：科学 20, 184 (1950).
- 11) —：農学研究 42, 114 (1954).
- 12) —：農学研究 44, 39 (1956).

Résumé

1. The lethal effect of powdered ferrous phosphate $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ to the red rust flour beetle, *Tribolium castaneum* (Herbst), with sprinkling method have been examined. During the test, the temperature and relative humidity of the air was adjusted at 27.5° and 75% respectively. Calculating the results by the probit analysis of the incomplete time-mortality curves the median lethal time of the drug was, then, obtained as 15.8 days. The writer considered that the principal action of ferrous phosphate against the insects had been due to the so-called Zacher effect, but its lethal effect was weaker than another silicate dusts such as silica gel, silicon carbide and diatomaceous earth.

2. The pulverized dust of vivianite $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$, one of the rock phosphates, which had been found in the alluvial plain at Wakayama Prefecture was used for the experiment. The insecticidal action of vivianite dust against the rice weevils, *Calandra oryzae* L., with the same method described in the above test was not effective and the mortality of the weevils treated with the minerals obtained in 30 days was 43 per cent only.

Determination of Methylbromide. Masahide SHIROISHI and Akira HAYAKAWA. (Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry, Tokyo). Received Jan. 12, 1957. *Botyu-Kagaku*, 22, 208~214, 1957, (with English résumé, 214).

36. メチルブロマイドの測定法の検討 白石正英・早川昭（農林省 食糧研究所）32. 1. 12 受理

謹んで春川忠吉博士の古稀を祝賀し奉る。

燻蒸ガス濃度を測定するには種々の方法があるが、化学的方法にしても、物理的方法に於ても操作が煩雑でしかも多くの時間を要するものが多い。実際に燻蒸倉庫ガス濃度を知らない場合には操作が簡便でしかも迅速である事が要求される。そこで Volhard 法, Fajans 法を検討し、さらに物理的測定法のうち干渉計型ガス分析計の使用を検討し、これにより測定時間を1~2分程度とすることを得た。

メチルブロマイドはクロールピクリンと異り金属を

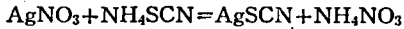
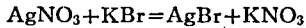
腐蝕せしめることが少く、また常温に於て容易に気化

するので拡散ならびに浸透性がよく、煙蒸後のガスの消散も容易であるなどの利点を有し、穀類などの煙蒸に広く使用されている。

その測定法としては Volhard 法^{2,6,7}, Fajans 法², Kolthoff-Yutzy 法^{5,7,9}, 燃焼-熱伝導度測定法¹⁻⁴, 燃焼-比色法^{3,8} などが挙げられるが、操作が煩雑で長時間を要するものが多い。実際に倉庫内の煙蒸ガス濃度分布を検する場合には操作が簡便迅速であることが望ましい。この観点から Volhard 法及び Fajans 法について若干の検討を加えると共に物理的測定法について実験した。

化学的定量法についての検討

Volhard 法：本法は次の如き反応式に基く方法である。



メチルブロマイドの吸収分解液として 5% メタノール性苛性加里を使用するとき、メタノールの共存の影響、および臭化銀の沈澱の分別除去の必要性の有無について検討するために、該液 40cc を 100cc 容の吸収瓶中に入れて、メチルブロマイドを導入吸収せしめ、室温 (29~30°) に 5 時間放置したのち、水を加えて 100cc とし、これより 10cc 宛分取して測定した。その結果は第 1 表に示した如く何れも定量に支障を来たさなかつた。従つてメタノールの溜去及び臭化銀の分別除却の操作は省略して差支えない。

Volhard 法と Fajans 法の比較：Volhard 法に於け

る鉄明礬指示薬の色は 25° 以上に於て著しく褪色するから、かかる場合には氷水で冷却し乍ら操作する必要がある。また滴定の終末点も余り鋭敏でない。すなわち微黄褐色~赤褐色範囲では N/100 AgNO₃ にて 5~6 滴の差がある。

Fajans 法においては、硝酸銀液の滴下に伴い臭化銀の沈澱が生成すると共に、エオシンの紅色は次第に淡くなり、遂には赤紫色に急変する。その終末点は N/100 AgNO₃ 1 滴にて識別し得る。滴定時の温度は変色に影響を与えない。従つて Volhard 法に較べてかなり簡便であるが、極めて低濃度の場合にはその滴定の終末点は余り明確ではない。

上記の何れの方法によつてもその定量値には大差はなかつた (第 2 表)。

吸収液について

加水分解に要する時間：Volhard 法と同様の方法で、5% メタノール性苛性加里液 40cc 中にメチルブロマイド混合ガス 1L を導入吸収せしめ、5cc 宛分取して室温 (29.5°) に 20~180 分放置して、各時間ごとに Volhard 法により定量した結果、第 1 図に示す如く室温に 2~3 時間放置すれば加水分解はほぼ完了すると判断される。吸収液として ethanalamine-dioxane を使用した場合にはその加水分解は 15 分以内に完了した。

吸収量と温度の関係：吸収時の温度がどの程度吸収量に影響するかを知るために次の如き実験を行った。

使用器具：細口瓶 (23L 容)、ガス吸引のために瓶中の同一箇所 3 本のガラス管を挿入した。吸収瓶 (100cc 容)、市瀬式類似の吸収瓶 3 本のおのおのの前

Table 1. Effect of co-existence of methylalcohol and AgBr on the determination of MeBr by Volhard's method.

	Absence of MeOH and AgBr		Absence of MeOH presence of AgBr		Presence of MeOH and AgBr	
Sample solution used ml	10		10		10	
N/100 AgNO ₃ * added ml	10		10		10	
N/100NH ₄ SCN** titrated ml	3.70	3.70	3.65	3.70	3.65	3.70
N/100 AgNO ₃ consumed ml	6.23	6.23	6.28	6.23	6.28	6.23
Methylbromide mg	5.74	5.74	5.85	5.74	5.85	5.74

* Factor 0.9852, ** Factor 1.0049

Table 2. Comparison of determination values by Fajans' and Volhard's methods.

Method	Fajans' method		Volhard's method	
Sample solution used ml	10		10	
N/100 AgNO ₃ * added ml	10		10	
N/100 NH ₄ SCN** titrated ml	7.30		7.30	7.25
N/100 AgNO ₃ consumed ml	2.62	2.65	2.58	2.60
Methylbromide mg	2.44	2.46	2.40	2.42

* Factor 0.9852, ** Factor 1.0049

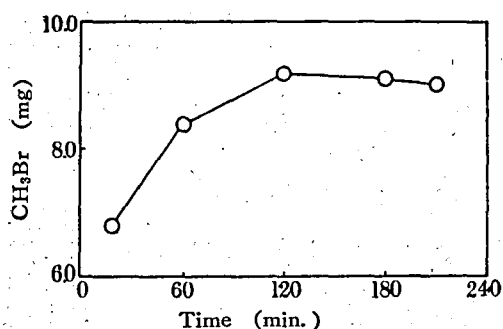


Fig. 1. Time required for hydrolysis.

記の細口瓶中に挿入したガラス管を連結した。吸収液、5% メタノール性苛性加里液 30cc. 実験温度、 -15° (食塩と氷), 0° (氷水), 30° (室温)。ガス吸引速度 1L/16min. (マリヨット瓶にて吸引)。細口瓶を減圧にし、先ずメチルブロマイドの任意量を、次いで空気を瓶中に導入し、瓶内の圧力を大気圧に等しくしてから、予め瓶中に挿入してあるガラス管の各々に吸収瓶を1本宛連結し、上記の温度に夫々冷却又は放置し、同一速度でガスを吸引導入して18時間室温に放置したのち、Fajans 法により測定した。第3表に示した如く吸収液の温度が低いほど吸収量が多い。したがって

Table 3. Relation between temperature and absorption quantity of CH_3Br .

Temperature	-15°C		0°C		30°C	
Sample solution used ml	10		10		10	
N/100 AgNO_3 ml	5.36	5.40	4.78	4.74	4.38	4.38
Methylbromide mg	4.97	5.01	4.44	4.40	4.07	4.07
Total amount absorbed mg	14.91	15.03	13.32	13.20	12.21	12.21
(Absorption solution, 30 ml)						

Table 4. Comparison of the absorption capacity between 5% MeOH-KOH solution and ethanolamine-dioxane solution.

Absorbent	5% MeOH-KOH soln. mg	5% ethanolamine-dioxane soln. mg	60% ethanolamine-dioxane soln. mg
Fajans' method	61.8	87.4	89.0
Volhard's method	61.4	87.0	87.6

Table 5. Relation between the number of absorption tube and absorption quantity of MeBr .

Absorption tube	5% MeOH-KOH soln.		5% ethanolamine-dioxane soln.	
	mg	%	mg	%
1	52.4	76.2	72.6	94.6
2	13.4	19.5	3.3	4.4
3	2.9	4.2	0.8	1.0
Total amount	68.7	100.0	76.7	100.0

* 金属ナトリウムにて1度脱水したのち少量の ethanolamine を加へて再溜した dioxane に窒素気流中で精溜した ethanolamine をとす。

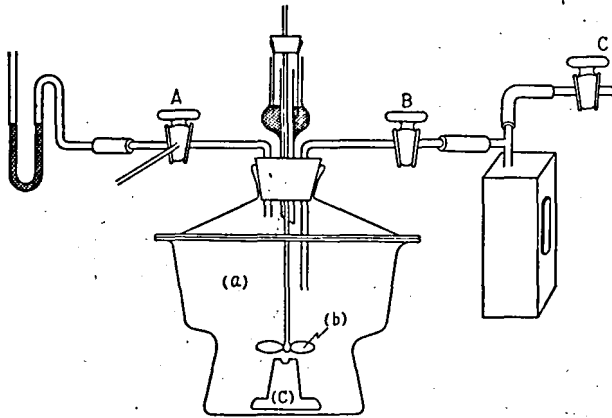


Fig. 2. Apparatus for measurement of methylbromide.

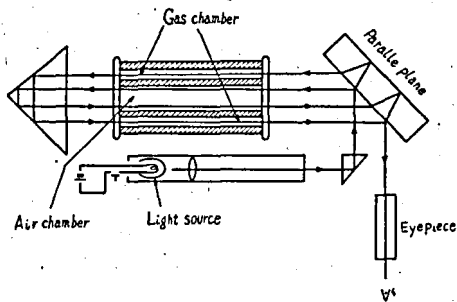


Fig. 3. Optical system of the interferometer type gas analyser.

から適当な方法でその変化を測定することが出来れば濃度が求められる。干渉計型ガス分析計はこの理論を応用し、光の干渉縞の移動(変化)から直にガス濃度が読み取り得るように設計されたもので、メタン、ガソリンガス、ベンゾールガス、アセチレン、プロパン、炭酸ガスなどの測定に使用されている。本器がメチルプロマイドの測定に使用し得るか否かについて試験し、前述の化学的方法による値と比較検討した。

使用器具(第2図参照): 容器(a), 58.5987L容のデシケター。混合用攪拌器(b), 4枚羽根。アンプル圧砕用ガラス台(c)。測定器(d), 理研ガス検定器18型(炭酸ガス用)。その構造の概略は第3図の如

くである。

測定方法: 第2図に示したデシケター(a)内の空気を乾燥空気で置換し、計器による読みが0であることを確認したのち、圧砕用ガラス台(c)上にのせたメチルプロマイド入りのアンプルを攪拌器(b)の先端にて圧砕し、約30分間攪拌器にて器内を十分に混合したのち、コックAを開口して容器内のガスの一部を器外に逸出せしめ、大気圧と平衡に達したことをコックAに接続するマンメーターで確かめ、A及びBのコックを閉じた後、Cコック側を真空ポンプに連結して、B—計器(d)—Cの間を減圧にしたのち、Cを閉じBを開いて容器内のガスを計器内に導入して計器の読みをとる。このときAは乾燥管(塩化カルシウム及び苛性ソーダ)を経て外気に連絡し、計器内に導入された量と等しい乾燥空気が容器内に導入され計器内のガス圧は大気圧と常に等しくなるようにする。再びBを閉じCを開いて計器内を減圧にしたのち、Cを閉じBを開いて計器内にガスを導入する操作を反覆してその度毎に計器の読みをとる。計器内にガスを導入する前には、容器内を十分に攪拌して可及的に均一な状態とする。斯くして計器の読みが一定になったときを以て容器内のガス濃度に対する読み(CO₂%)とする(大体3回の置換操作で一定となる)。

以上の如くにして計器による測定を終了したのち、Bを5% ethanolamine-dioxane 40cc入りの吸収瓶3本に直列に連結し、マリオット瓶を用いて容器内のガス1Lを21分間に吸引導入して一夜室温に放置したのち、Fajans法により夫々の吸収瓶に吸収されたメチルプロマイド量を測定し、吸収瓶3本の総量を以て化学定量値(mg/L)とした。

最後に再び計器にて前記同様にして容器内のガス濃度を測定し、初めの測定値との差から計器の感度を求めた。又計器とコックBとの中間に除湿剤を装置して測定しその影響を検した。

実験結果: メチルプロマイド(a) 3.9052g, (b) 1.0418g, (c) 2.5956g, (d) 0.3981g入りのアンプルを用いて実験した結果は第6表の如くである。

Table 6. Comparison of the values by interferometer type gas analyser and chemical method.

CH ₃ Br g	Temp. °C	Atmos. mm Hg	Overflowed CH ₃ Br mg	Conc. of CH ₃ Br in the vessel		Conc. of CH ₃ Br (Theoretical)		Measurement values by gas analyser		Determination values by chem- ical method		Reading after absorption of 1 liter CO ₂ %
				g	ml	Vol %	mg/L	CO ₂ %	Vol %	mg/L	Vol %	
a 3.9052	29.5	758.0	68.6	3.8366	1006	1.73	65.9	8.73	2.04	72.0	1.89	8.70
b 1.0418	29.0	761.0	4.8	1.0370	206	0.46	17.8	2.40	0.56	18.4	0.48	2.40
c 2.5956	30.0	759.6	30.3	2.5653	672	1.15	44.1	6.00	1.41	47.3	1.25	6.00
d 0.3981	31.0	759.6	0.7	0.3974	104	0.18	6.8	1.00	0.23	7.1	0.18	1.00

理論濃度の算出方法を 3.9052g の場合について例示すると次の如くである。

容器の容積 58.230L (攪拌器, アンプル破砕台の容積を差引いたもの)

測定時の温度と気圧 29.5°, 758mm Hg

3.9052g が気化したときに占める容積

$$\frac{760 \times 22.4(29.5 + 273)}{758 \times 273} \times \frac{3.9052}{94.95} = 1.0235L$$

容器外に逸出せしめた量

$$\frac{1.0235}{58.230 + 1.0235} \times 3.9052 = 0.0686g$$

容器内に残存した量 3.9052 - 0.0686 = 3.8366g

従つて容器内のメチルブロマイドの濃度 (Vol % 及び mg/L) は次の如くである。

$$\frac{760 \times 22.4(29.5 + 273)}{758 \times 273} \times \frac{3.8366}{94.95} \times \frac{1}{58.23}$$

$$\times 100 = 1.73 \text{ Vol } \% \quad \frac{3.8366}{58.23} = 65.9 \text{ mg/L}$$

1L 吸引後の容器内のガス濃度は次の如くである。

$$\frac{760 \times 22.4(29.5 + 273)}{758 \times 273} \times \frac{3.8366 - 0.0659}{94.95}$$

$$\times \frac{1}{58.23} \times 100 = 1.70 \text{ Vol } \%$$

$$\frac{3.8366 - 0.0659}{58.23} = 64.8 \text{ mg/L}$$

化学定量値と理論濃度の比較： 上記の如くにして算出した理論濃度及び化学定量値を図示すると第4図の如くである。化学定量値は常に理論濃度より高い値を示し、その誤差は第7表に示した如く平均 6.08% である。

計器の読みと理論濃度の関係： 計器の読み (CO₂ %) からメチルブロマイドの Vol % を算出するには次の如くにして求めることが出来る。

計器による測定はメチルブロマイド或は炭酸ガスの屈折率と空気の屈折率との差の変化に基くものであるから各々の差の比を求めればよいわけである。標準状

Table 7. Error in chemical method.

Sample	A Found mg/L	B Theoretical mg/L	A-B	Error $\frac{A-B}{B} \times 100$
a	72.0	65.9	6.1	9.26
b	18.4	17.8	0.6	3.37
c	47.3	44.1	3.2	7.26
d	7.1	6.8	0.3	4.45
Mean				6.08

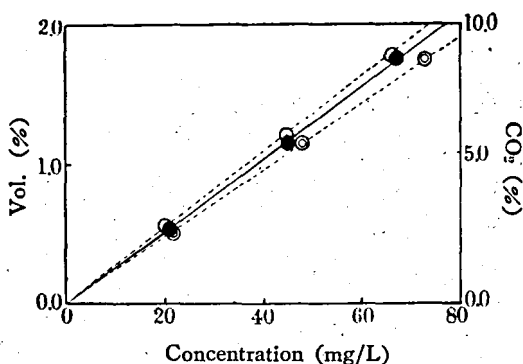


Fig. 4. Relation between theoretical concentration and determination value of methyl bromide. —●— theoretical concentration, ---○--- chemical determination,○.... practical concentration.

態に於ける空気、炭酸ガス及びメチルブロマイドの屈折率* は夫々 292.4, 448.1 及び 964 であるから

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{Br}} - n_{\text{air}}}{n_{\text{CO}_2} - n_{\text{air}}} = 4.31$$

従つて計器の読み (CO₂ %) を 4.31 で除した値はメチルブロマイドの Vol % を示す。そのときの気温及び気圧について補正するには次式を用いばよい。

$$n - 1 = \frac{(n_0 - 1)P}{(1 - \alpha t)P_0}$$

n_0 : 標準状態に於ける屈折率

n : t° , P 気圧に於ける屈折率

α : 膨脹係数

実験時の温度に於ける α の詳細な値が見当らなかつたので正確な補正值を求めることが出来なかつた。このようにして算出したメチルブロマイドの Vol % は第6表に示した如く理論濃度とかなり相違するが、正確な補正を行わなかつたという以外に更に考慮すべき原因があるものと思われる。

実際の使用に役立てるために計器の読みと理論濃度との関係を求めてみると、第8表に示した如く 1CO₂ % はメチルブロマイドの 0.190 Vol % (平均) に相当する。簡単にするために 0.20% として両者の関係を図示すると、第4図のごとく極めて近似し、実用上大きな誤差はなく使用することが出来る。

計器の感度： 化学的測定のために容器内のガス 1L を吸引したが、その前後の計器の読みの差はその 1L 中に含まれたメチルブロマイドの量の変化に基づくものである。第6表の (a) に於てのみ 0.03CO₂ % の

* 計算を簡単にするために $(n-1) \times 10^{-6}$ として表わす。

Table 8. Relation between theoretical concentration and reading of gas analyser.

Sample	Theoretical concentration Vol %	Reading of the apparatus CO ₂ %	CH ₃ Br concentration per one scale of the apparatus	
			Vol %	mg/L
a	1.73	8.73	0.198	7.55
b	0.46	2.40	0.192	7.41
c	1.15	6.00	0.192	7.35
d	0.18	1.00	0.180	6.80
Mean			0.190	7.28

Table 9. Effect of absorbent.

Gas concentration mg/L	Temp. °C	Atmospheric pressure mm Hg	Absorbent	Measurement values by gas analyser CO ₂ %
14.08	21	769.0	None	1.45
〃	〃	〃	Calcium chloride	1.46
〃	〃	〃	Soda-lime	1.00
〃	〃	〃	Sodium hydroxide	1.28
30.71	20	770.5	None	3.50
〃	〃	〃	Calcium chloride	3.50
〃	〃	〃	Soda-lime	2.90
〃	〃	〃	Sodium hydroxide	3.46
54.72	22	763.0	None	5.70
〃	〃	〃	Calcium chloride	5.67
〃	〃	〃	Soda-lime	5.00
〃	〃	〃	Sodium hydroxide	5.70

差が認められた。従つて本計器は CO₂% で 0.03 以下のメチルブロマイドの量の変化は測定出来ない。計器の最小目盛 (副尺) の 1 は 0.02% に相当するからこの目盛の 1~2 は誤差の範囲となる。

除湿剤について：湿度は計器の読みには僅かではあるが影響を与えるので計器中に導入するガス中の水分を除くことが望ましい。このために炭酸ガス測定用にはシリカゲル管が使用されているがメチルブロマイドはシリカゲルにより完全に吸収されて了うので使用することは出来ない。その他の除湿剤として、塩化カルシウム、苛性ソーダ、ソーダライムに就て試験した結果は第9表の通りで、塩化カルシウムの他は若干吸収されるので使用出来ない。

要 約

化学的定量法及び干渉計型ガス分析計によるメチルブロマイドの測定について検討した。

1) Volhard 法に於ては溶液中のメタノールおよび臭化銀の沈澱は定量の妨げにならないから除去する必要はない。吸収液として 5% ethanolamine-dioxane は 5% メタノール性苛性加里よりもすぐれている。メ

チルブロマイドを完全に捕捉するには、前者では吸収瓶 2 本、後者では 3 本以上を必要とする。又加水分解に要する時間は室温に於て前者で 15 分、後者では 2~3 時間である。

2) Fajans 法による測定は Volhard 法に較べてその操作が簡便である。

3) 干渉計型ガス分析計器の読みの 1CO₂% は大略メチルブロマイドの 0.2 Vol% に相当する。その感度は 0.03 CO₂% で化学誤差も化学定量値の誤差より遙かに小さい。

4) シリカゲルは除湿剤として使用出来ないが、塩化カルシウムは大体使用し得ると思われる。

5) 一回の測定に要する時間は精々 1~2 分程度である。

終りに臨み計器の貸与並に実験に種々御教示を賜つた科学研究所辻二郎博士、難波進氏、服部昌男氏に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) Haines, G. S. and F. D. Heindel : U. S. 2, 593, 878, Apr. 22, 1952. (Chem. Abst-

racts 46, 7477 (1952)].

- 2) Lewis, S. E. : J. Soc. Chem. Ind. (London) 64, 57 (1954).
- 3) Lubatti, F. : Nature 155, 109 (1945).
- 4) Phillips, G. L. and J. W. Bulgen : U. S. Dept. Agr., Bur. Entomol. Plant Quarantine ET-851, 8pp (1953). [Chem. Abstracts 47, 2926 (1953)].
- 5) Russell, J. : J. Soc. Chem. Ind. (London) 66, 22 (1947).
- 6) 佐藤六郎・牟田一郎・上島俊治 : 防虫科学 18, 57 (1953).
- 7) Steinger, V. A., S. A. Shrader, and A. W. Beshgetoor. : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 121 (1939).
- 8) Wade, P. : J. Sci. Food Agr. 3, 390 (1952).
- 9) Williams, D. : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 295 (1946).
- 10) Williams, D., G. S. Harnes, and F. D. Heindel : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 289 (1945).

Résumé

Methylbromide has been widely used for the control of pests of stored products because it has a few advantages---it scarcely corrodes metals, and is so easily gasifiable at the room temperature as to be excellent in its diffusion, permeability and dissipation. Many methods for estimation of methylbromide have been reported and they are desirable to be simple for inspecting the distribution of gas in the storehouse. From this point of view we examined the chemical methods (Volhard's and Fajans' methods) and the physical measurement (gas interferometric method). The chemical methods were generally troublesome, time consuming and incomplete in the absorption of gas. On the other hand, the gas interferometric method (interferometer type gas analyser) was far simpler and more accurate than the chemical method. This estimate was slightly affected by the moisture and CO₂ content in atmosphere. But they were able to be eliminated by passing the sample gas through calcium chloride.

On 2, 4, 6-Trichlorophenol in Technical BHC. The Fungicidal Activity of Technical BHC. I. Zenzaburo KUMAZAWA, Atsushi SAKAKIBARA, Minoru NAKAJIMA and Sankichi TAKEI (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University). Received Jan. 24, 1957. *Botyu-Kagaku*, 22, 214-219, 1957 (with English résumé, 218).

37. BHC 原末中の 2, 4, 6-Trichlorophenol について BHC 原末の殺菌性に関する研究 I 熊沢善三郎・榊原篤・中島稔・武居三吉 (京都大学 農薬化学研究室) 32. 1. 24 受理

謹んで春川忠吉博士の古稀をお祝い申上げる。

BHC 原末中の殺菌性成分を生物検定法により検索し、2, 4, 6-trichlorophenol を単離確認した。本物質は BHC 原末の構成成分の中で殺菌力が最も強い。紫外吸収スペクトル法により原末中の本物質の定量が可能であることも知った。

わが国で BHC 粉剤が使用されるようになってから数年の後に BHC 原末にかなりの殺菌性のあることが認められていた。横沢²⁾ は麦立枯病に対して BHC 原末が防除効果を有することを認め、井上³⁾ はイネゴマハガレ病に対して δ -BHC, α -hepta 及び γ -hepta が有効であるが、 α -、 β -、 γ -BHC は無効である事を報告しており、また岡本⁴⁾ も δ -BHC, 殊に不純 δ -BHC が有効であると言っている。

著者らは BHC 原末から lindane 製造の際に、methanol 易溶部として副生するいわゆる δ -fraction (第1図, III) に注目し、イネゴマハガレ病菌を用いてその中の殺菌性成分を検索した。先ず δ -fraction を

酸性部 (II) と中性部 (IV) に分離したところ、酸性部が強い殺菌性を示したので、これを再結したところ mp 65—67° の針状結晶を得、これが合成した 2, 4, 6-trichlorophenol (2, 4, 6-TCP)⁵⁾ と同一物質であることを確認した。本物質は強い刺激性と臭気を有し、又強い殺菌性を有する⁶⁾。BHC 製造用の原料 benzene の alkali 抽出液は、Gibbs の試薬に対し陰性であつて、遊離の phenol は存在しないから、2, 4, 6-TCP の生成経路は、先ず benzene が塩素により酸化されて phenol を生じ、これが塩素置換されて生成すると考えられる。

次に δ -fraction を構成する第1図に示す各化合物