

水稻에 處理된 有機水銀劑의 殘留性에 關한 研究

第 1 報 浸漬用有機水銀劑로 處理된 水稻種子中의
水銀殘留量에 關하여

李 東 碩

農村振興廳 植物環境研究所

(1967 年 2 月 10 日 受理)

Studies on the Organo-mercury Residues in Rice Grain

I. Mercury residues in rice seeds treated with organo-mercury fungicide

Dong Suk Lee

Institute of Plant Environment Office of Rural Development

Summary

1) For the micro-analysis of mercury in plant materials, the method of Furutani was shown to be the simplest and most efficient way and the recovery of the assay was about 98%.

2) When the rice grain was soaked in 1/1000 diluted solution of organo-mercury fungicide for 8 hours at the end of March, the amounts of mercury residues in the brown rice and unhulled rice were 8.8 to 9.5 $\mu\text{g/g}$ seeds and 10.1 to 10.7 $\mu\text{g/g}$ seeds, respectively.

3) By washing the treated rice seeds with running water for three days, the residual mercury concentration was reduced to 1/4 to 1/5; thus the mercury residues were 1.86 to 1.92 $\mu\text{g/g}$ for brown rice and 1.96 to 2.93 $\mu\text{g/g}$ for unhulled rice.

4) The residual mercury was present more in the unhulled rice than in the brown rice, either before or after washing of the treated seeds.

5) Among the different rice varieties, no difference was observed in mercury residues by seed treatment and washing.

緒 論

近來 農業分野에 있어서 耕地面積의 擴大세로운

品種의 育成 其他 生產力向上을 爲한 高度化된 營農技術의 投入은 어느 意味에서 病害蟲 發生의 激化複雜化等을 招來하여 이들의 防除劑인 農藥의 使用量을 驚異的으로 增大시키려고 하고 있다.

그리고 이 農藥은 原則的으로 對象生物에 對해서는 毒性이 強하고 人畜에 對해서는 無毒해야 할 것이나 實際에 있어서 大部分이 毒物 또는 劇物의 取扱法에 依해 指定된 有害한 物質인 것이다.

그리하여 農作物의 病害蟲防除를 爲해 處理된 藥劑와 收穫物의 消費에 이르기까지 얼마나 殘留되게 되면 保健衛生上 有害하나하는 問題는 極히 重要한 問題가 아닐 수 없으며 일즉이 1938年 美國에서는 Federal Food, Drug and Cosmetic Act section 406⁽¹⁾에 이 農藥의 殘留法에 關한 事項을 法規로서 最初로 規定하였고 이어서 1954年에는 Miller Amendment⁽²⁾의 殘留毒法의 法律案이 Public Law 518로서 通過되며 이에 依해 이제 까지의 Federal Food, Drug and Cosmetic Act가 改正되어 作物別, 農藥別의 殘留許容量(tolerance)을 規定하게 되었다. 이와 거이 째를 같이 하여 西歐諸國, 캐나다, 日本, 濟洲等에서도 食品中の 農藥의 殘留許容量界限를 法으로 定하고 이를 殘留毒性에 關한 研究가 盛行되고 있다.

또한 FAO에서는 各國이 獨自의 으로 農產物에 對한 農藥의 殘留許容量을 定하게 되면 農產物의 貿易이 阻害 當하게 될것이 憂慮되고 또한 農產物의 消費者를 農藥殘留의 危險에서 保護하기 爲하여

1959 年⁽³⁾에 開催된 FAO 의 農藥專門家會議, 1961 年에 開催된 FAO 와 WHO 의 合同委員會에서 이에對한 對策이 論議되게 되었으며 이 會議에서는 主로

- (1) 殘留基準設定에 있어서 公衆衛生機關外에 農藥 農作物 및 家畜保護의 關係者도 參加한다.
- (2) 農藥의 正确使用法
- (3) 食品中의 殘留成分에 關한 研究의 強化.
- (4) WHO 와의 協力下에 殘留와 消費者の 危害防止 를 為한 tolerance 的 決定方式의 設定等에 關해서 論議 되었다.

이어서 1963 年 10 月 FAO 와 WHO 의 合同會議에서는 食品中에 있어서 農藥殘留毒性의 評價에 關하여 討議되었으며 1963 年 12 月 作業部會議에서는 農藥의 殘留에 關한 研究를 推進하기 为한 研究者의 養成, 殘留物의 性質 및 毒性에 關한 研究의 推進 및 資料의 收集, 農藥의 代謝 生理 生化學的研究의 強化等에 研究의 緊要性이 確立되었다.

이와같이 FAO, WHO 를 비롯한 國際機關 其他 先進各國에서 農藥의 種類 및 消費量의 增大에 따라

殘留法에 關한 研究가 活潑하게 進行되고 있는 現實 이며 主要農藥에 對한 摄取許容量(Acceptable daily intake for man) 또는 tolerance 를 獨自의으로 定하여 農產物의 消費者를 農藥殘留에서 保護하는데 大은 힘을 기우고 있다.

한편 우리나라에서는 아직까지 農藥의 殘留問題에 關한 研究가 없을뿐만 아니라 食品中の 農藥殘留許容量限界도 法으로 定하여져 있지않고 다만 一部의 有毒性 農藥에 對하여 農藥管理法⁽⁴⁾에 依하여 그 使用의 制限과 使用者들의 格別한 注意등으로 急性毒性으로 因한 人畜의 被害를 避하고 있는 實情에 있다.

우리나라에서 現在 가장 消費量이 大은 農藥은 有機水銀劑로서 農林部에 登錄되어 있는 有機水銀剤의 種類만 하더라도 10 餘種이 나되어 极히 一部分의 果樹用, 牡丹, 種子消毒用으로 消費되는 外에 大部分이 水稻病害防除用으로 消費되고 있으며 해를 거듭할수록 이의 消費量은 急激히 增大되고 있다⁽⁵⁾.

表 1. 有機水銀剤의 年度別 生產實績

Table. 1. Organio-Mercury Fungicide Production by year.

藥劑別 Formulation 水銀含量 Mercury Content	浸漬用 有機水銀剤 Soaking	撒粉用 有機水銀剤 Dusting	塗沫用 有機水銀剤 Coating	撒布用 有機水銀乳剤 Spraying	EMP 乳剤 EMP Emulsion	PTA-B 및 피타멜 乳剤 PTA-B and Pytamel Emulsion
	1.1%	0.22%	0.15%	3.3%	1.25%	7.4%
年度別 Year	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)
1959	57,821	873,652	—	—	—	—
1960	37,308	312,844	—	—	—	—
1961	40,439	1,254,453	—	—	—	—
1962	38,608	3,889,117	—	3,800	—	—
1963	59,808	13,643,120	—	116,214	—	—
1964	289,047	19,310,209	8,700	304,595	27,690	—
1965	51,689	6,810,716	15,912	44,549	36,992	27,765

上記表에서 보는바와같이 莫大 한量의 水銀剤가 우리가 主食으로하는 水稻栽培에 消費되고 있다. 그리고 또한 水稻에 處理된 藥劑의 一部가 白米中에 殘留된다고 假定된다면 每日 摄取되는 水銀이 體內에 蓄積되어 어느限度量에 達하게 되면 國民保健衛生上豫期치 못할 事態를 이르길 可能성이 클 것은 두 말할나이도 없을 것이다.

特히 日本에서는 1959 年 日本 水灣附近의 魚民들이 水銀을 取扱하는 工場廢水로 汚染된 河川 및 바다에서의 魚介類를 먹고 水銀中毒症인 Minamata Disease⁽⁶⁾를 이르켜 大은 損傷者를 出す 이의 解

決을 為하여 政府에서는 水銀問題對策委員會를 構成하고 現今까지 組織的으로 廣範圍하게 水銀中毒에 關한 研究를 實施하고 있으며 이 研究의 一環으로 農作物의 水銀殘留問題까지 다루어 大은 報告⁽⁷⁾가 나와있고 또한 水稻病害에 對한 非水銀의 殺菌剤를 開拓하여 從來의 有機水銀剤에 一部分이 대置되고 있는 實情에 있다.一般的으로 農藥의 殘留는 藥劑의 種類, 製劑의 形態, 處理時期 및 回數, 水稻品種, 使用에서 收穫까지의 期間, 環境條件(日光, 温度, 濕度, 風雨等)에 因한 分解 또는 流失)等에 따라 크게 關係됨으로 우리나라에서 主로 使用

되고 있는 有機水銀(phenyl mercuric acetate. PMA)劑에 對해서 水稻의 品種, 製劑의 種類, 處理回數 및 時期, 殘留된 水銀의 家兔의 主要臟器에 미치는 影響等에 關하여 試驗하여 다음과 같은 結果를 얻었기에 報告하고자 하는 바이다.

材料 및 實驗方法

水銀化合物(有機水銀劑, 銅水銀劑, 升汞劑)는 毒物에 屬하여 있으므로 水銀劑로 處理된 農產物은 食用이나 動物의 飼料로 使用하는 것은 法으로 定하여 있다.

우리 나라에서 오래전부터 널리 普及되고 있는 水稻種子의 消毒法은 主로 浸漬用有機水銀剤를 가지고 行하여지고 있는데 우리나라의 主要 장려品種인 八達, 農林6號 및 新豐에 對하여 우리나라 公定規格의 浸漬用有機水銀剤로 所定의 方法에 따라 處理하였을 때 이들이 玄米中에 殘留된 水銀의 殘留量을 알아보기 為하여 다음의 試驗을 하였다. 또한 植物中에 微量으로 含有된 有機水銀化合物의 分析은 試料의 分解法 抽出溶媒의 種類等 여러 가지 條件에 따라 크게 左右됨으로 本試驗遂行에 있어서 가장 適合한 方法을 究明하기 為하여 여러 가지 分析法을 比較檢討하였다.

1. 材料處理方法

水稻品種: 八達, 農林6號, 新豐

表 2. 供試藥劑의 理化學的性狀:

Table 2. Physical and Chemical Properties of Tested Formulation

成分含量 Content 藥劑名 Formulation	Hg.	PMA	粉末度 mesh	溶解性 Solvability
浸漬用 有機水銀剤 Organic-Mercury Fungicide for Seed Soaking	(%) 1.06	(%) 1.64	120목이상	良好 Good

處理:

i) 浸種 3日後에 浸漬用有機水銀剤 1,000倍液에 서 8時間處理 3回 물로 水洗한 것.

ii) 浸種 3日後에 浸漬用有機水銀剤 1,000倍液에 서 8時間處理하여 흐르는 물에서 3日間 水洗한 것

위와같이 處理된 試料를 각각 乾燥하여 試驗用 玄米機로 玄米로 만들고 각각 30 mech로 粉碎하여 分析에 供試하였다.

2. 植物體中의 殘留水銀 分析法

가) 試藥 및 器械

Dithizone chloroform 溶液: dithizone 12 mg 을 chloroform 1l에 溶解한다.

Dithizone-四鹽化炭素溶液: dithizone 6 mg 을 四鹽化炭素 1l에 溶解한다.

緩衝液: 第二磷酸소오다 150 g 와 無水 炭酸加里 38 g 을 물 1l에 溶解한다.

Hydroxyl amine 溶液: 鹽酸 hydroxyl amine 50 g 을 물 100 ml에 溶解한다.

沃化加里溶液: 沃化加里 10 g 을 물 100 ml에 溶解한다.

混酸: 濃硫酸과 濃硝酸을 1:1의 容量比로 混合한다.

過當 강酸加里: mortor 로서 微粉化시켜 使用한다.

물: 再蒸溜한 蒸溜水로서 比傳導度 5×10^{-6} Ohm 인 脫 Ion 水를 使用한다.

水銀標準液: 升汞 1,354 g 을 0.25 N 硫酸에 溶解시키고 1l로 하면 이溶液 1ml은 水銀 1mg 을 含有하고 있으므로 使用時에는 10 ml을 取하여 1l에 稀釋하여 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ solution으로 만들어서 使用한다.

以上所要되는 모든試藥은 特級(日本和光製) 및 E. merck 製品을 使用하였다.

Spectrophotometer: Beckman model DU.

나) 試料의 消化分解

玄米 10 g 을 300~400 ml tall beaker에 正確히 秤量하고 寒劑(冰, 食鹽)中에서 混酸 30 ml를 徐徐히 加하면서 硝子棒으로攪拌한다. 이때 液溫이 10° C以上이 넘지 않도록 하였으며 發泡가 끝난 것을 確認後 寒劑로 부터 밖으로 낸다.

그리고 Beaker를 다시 寒劑中에 넣고 粉末過當 강酸加里가 殘留할 때는 室温 或은 30~40°C의 Water bath에 잠시 넣어서 完全히 溶解시킨다.

溶解가 完全히 끝나면 다시 繼續하여 0.1 g 씩 加한다. 過當 강酸加里를 한 번에 많이 넣거나攪拌이 不充分하면 發熱 發泡하게 되고 水銀의 損失을 가져오게 될 우려가 있으므로 한 번에 多量의 過當 강酸加里를 加하거나攪拌을 不充分히 하는 일이 없도록 한다.

이렇게 하여 過當 강酸加里 10~15 g를 加하게 되면 發泡도 끝이고 溶液은 二酸化망강 黑褐色을 呈하게 된다. 이것을 1~2時間 室温에 放置하여 脱色하지 않는 것을 確認하고 물 約 50 ml로 beaker 器壁을 씻어내린다. 그리고 또 이를 water bath 上에서 50° C로 60分以上 維持하였을 때 二酸化망강의 黑褐色

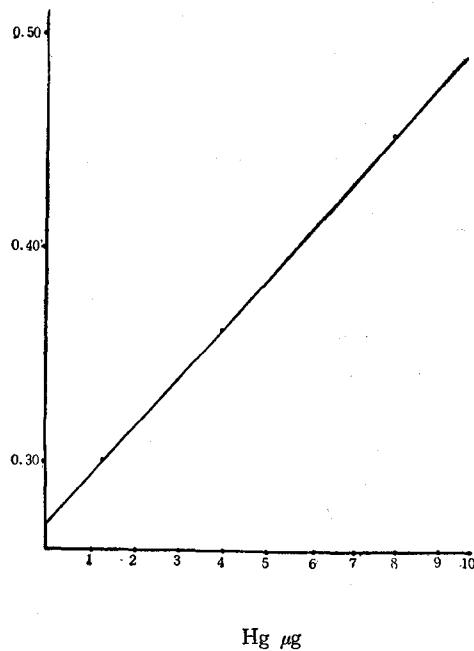


그림 1. 水銀検量線(490 m μ)

Fig 1. Mercury Calibration Curve

(黑色沈澱)이 消失하지 않을때까지 다시 過當간酸加里를 加한다.

이렇게 하여 물으로 풀 50 ml 를 더追加하여 100° C에서 5~10分間維持하여 黑色沈澱이 消失하지 않는 것을 確認한後에 消化를 마친다. 그리고 放置後 물을 加하여 液量을 約 300 ml로하고 hydroxyl amine溶液을 滴下하여 過剩의 二酸化당간을 分解시킨 다음 定量用 濾紙(東洋濾紙 No 5 A)로서 濾過하여 試料用 溶液으로하였다. 試料用 溶液은 無色

或은 微黃色 透明한 液이다.

다) 檢量線의 製作

200 ml 容 分液漏斗에 0.1 N 硫酸 25 ml 와 水銀標準液($\mu\text{g}/\text{ml}$)을 각각 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ml 씩 取하고 緩衝液 3 ml 內外를 加하여 pH 4.5로 한後 dithizone-四鹽化炭素溶液 5 ml 를 加하여 60秒間振盪시킨다. 靜置後 下層의 四鹽化炭素-ditizone 0.5 ~1 ml程度를 取り後에 spectrophotometer에 依하여 試料를 10 mm. 石英 cell로서 波長 490 m μ 의 吸光度를 求하고 檢量線을 製作한다.

實驗結果 및 考察

1. 植物體中의 水銀分析法에 關하여

水銀回收率調查

食品中의 水銀의 微量定量法으로서는 AOAC^(10,11)法을 비롯하여 Barrett⁽⁸⁾ Laug⁽⁹⁾ Dusanka⁽¹²⁾ Ollelinstrom⁽¹³⁾ 等의 여러가지 方法들이 發表되었다.

그러나 이들은 有機物의 消化 或은 分解時 水銀의 損失을 防止하기 為하여 邊流冷却器를 써서 7~12時間이나 加熱分解시켜야하는 不便과 複雜性을 지니고 있으며 多數試料의 同時分解가 不可能한 缺點等이 있고 V.L.Miller⁽¹⁴⁾等과같이 有機物을 分解하지 않고 有機溶媒를 써서 抽出하거나 硫酸과 硝酸을 混合한 것으로 有機物을 分解할때 金屬세린을 觸媒로 쓰는 方法^(15,16,17)等도 發表되어 있다.

이들은 각各 長短點이 있어 그대로 利用하기 어려운點等이 있어 筆者は 植物體中에 含有된 水銀의 微量分析에 適當한 여러가지 分析法을 찾기 為해서 上記方法外에 濱口^(18,19) 奥井⁽²⁰⁾ 및 古谷^(21,22)等이 發表한 여러가지 分析法을 檢討 보색한 結果 其中

表 3 水銀回収率
Table 3. Mercury Recovery

試料與量 Sample and Quantity	水銀添加量 Mercury Added	水銀検出量 Mercury Extracted	回収率 Recovery	備考 Remarks
可溶性澱粉 10 g Soluble Starch	5 μg	5.40 μg	108.0%	※古谷實驗結果와比較한 數字임. Figures compared to the result of Furutani's
"	"	5.15 "	103.0 "	
"	"	4.90 "	98.0 "	
"	"	4.90 "	98.0 "	
平均 Average	5 μg	5.09 "	101.8 "	96%
可溶性澱粉 10 g Soluble Starch	10 μg	9.9 μg	99.0%	
"	"	9.8 "	98.0 "	
"	"	9.9 "	99.0 "	
"	"	9.75 "	97.5 "	
平均 Average	10 μg	9.84 "	98.4 "	

Table 4. 水稻種子中에 미친 희생적 영향
浸漬用有機水銀剤로 처리한 水稻種子中의 水銀殘留量

古谷法은 從來의 여러가지 分析法中 가장 問題가 되었다고 생각되는 有機物分解操作에 있어서 低温分解를 시켜서 滿足할만한 成績을 얻었다는 報告가 있기에 이를 利用하여 食品中에 含有된 微量水銀을 分析하기 為하여 E. merck 製 可溶性濁粉 10 g에다 5 μg 및 10 μg 의 水銀을 加하여 前記方法에 依하여 消化分解시키고 여기서 얻은 試料溶液을 가지고 古谷法을 改良시켜 pH 4.5에서 水銀錯鹽體量 形成하여 定量하였던바 다음과같은 結果를 얻었다.

即 表3에서 보는 바와같이 5 μg 의 水銀量에 있어서는 101.8%의 回收率을 보이고 있으며 10 μg 에서는 98.4%의 回收率을 나타내고 있다. 그러므로 同操作에 依한 分析法은 植物體中에 含有된 水銀殘留量 分析에 適用하여도 좋은 分析法이므로 同分析法은 他 analysis法에 比하여 時間이 많이 걸리는 것이 短點이라 하겠으나 比較的 簡單한 硝子器具만으로서 한가지 번에 여의點을 操作할 수 있는 長點이 있어 便利한 方法이라 하겠다.

2. 浸漬用水銀劑處理에 依한 水稻種子中의 水銀殘留量에 對하여

上記 植物體中의 水銀微量分析法에 따라 우리나라 公定規格의 浸漬用 有機水銀劑로 所定方法에 依하여 處理된 水稻種子에 殘留된 水銀量을 分析試驗한 結果 表4과 같은 實驗結果를 얻었다.

以上 實驗結果에 依하면 水稻種子消毒 適期(3月下旬)에 浸漬用 有機水銀劑 1,000 倍液에서 8 時間 處理하여 3日間 流水에서 水洗한 것도 八達 農林6號 및 新豐共히 玄米에서 水銀이 檢出되었다.

一般的으로 種子消毒을 하여 3回 水洗한 것을 分析한 結果에 依하면 各品種間精粗는 殘留水銀含量이 10 $\mu\text{g}/\text{gr}$ 程度로서 差異가 別로 없으며 玄米에 있어서는 精粗에 比하여 若干 낮은 9 $\mu\text{g}/\text{gr}$ 内外로서 農林6號가 가장 含量이 높고 다음이 八達 新豐의 順이었으나 品種間에는 거이 差異가 없었다.

이와 반면 慣行法에 依하여 種子消毒을 하고 水洗方法을 달리 하여 流水에서 3日間 水洗한 것은 精粗玄米를 막론하고 各品種共히 殘留水銀含量이 많이 줄어들고 있다.

即 新豐에 있어서는 慣行水洗에서 精粗의 水銀含量이 10.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이었으나 3日間 流水에서 水洗한 것은 2.03 $\mu\text{g}/\text{g}$ 로서 約1/5로 줄어들고 玄米에서는 8.8 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이든 것이 1.92 $\mu\text{g}/\text{g}$ 로서 約1/4로 줄어들어 精粗에 比하여 水洗로 因한 減少率이 낮았다.

農林6號에 있어서는 精粗에 있어서는 10.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이든 것이 1.96 $\mu\text{g}/\text{g}$, 玄米는 9.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이든 것이 1.86

$\mu\text{g}/\text{g}$ 로서 각各 水洗로 因하여 約 1/5로 줄어들고 있으며

八達에 있어서도 精粗가 10.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이든 것이 1.96 $\mu\text{g}/\text{g}$ 玄米는 9.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 이든 것이 1.86 $\mu\text{g}/\text{g}$ 로 約 1/5로 줄어들어 農林6號와 거이 같은 傾向을 나타내고 있다.

이와같은 事實을 미루어볼때 浸漬用 有機水銀劑로 慣行法에 依하여 種子消毒을 한 水稻種子는 金屬水銀量이 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以上으로서 그대로 食用 및 飼料로 利用한다는 것은 極히 危險한 일로서 不可能하며 流水에서 3日間 洗滌한 것은 約 1/5로 水銀殘留量이 줄어드는 것을 보아 오래동안 水洗를 하면 家畜의 飼料로서 少量식 給與하여도 無妨하게 될 可能性은 있으리라보나 種子消毒하여 3日間 流水에서 洗滌된 것이 日本의 水銀問題對策委員會에서 發表한⁽⁷⁾ 有機水銀粉劑를 年 2回 撒布한 玄米中の 平均含量 0.2 ppm에 比하면 約 10倍가 되는 含量임으로 食用으로는 不可能하리라본다. 더욱이 1959年 日本에서 發生한 Minamata disease를 보면 그原因为 水俣灣附近에 있는 水銀을 取扱하는 工場廢水가 海水에 流入되어 바다에서 서식하는 魚類에는 23.3 ppm의 水銀이 含有되고 있을뿐만 아니라 이터한 魚類를 많이 잡아먹는 附近魚民들이 그 中毒症을 많이 이르기고 中毒者들의 毛髮에서는 100~200 ppm以上의 水銀이 檢出되고 死亡率이 36%나 된다고 하니 소홀히 取扱할 수 없는 問題로 보겠으며 비록 低率의 水銀이 含有된 飼料일지라도 長期間 給與하게 되면 家畜에 뿐만아니라 사람에게까지 그 影響이 미치지 안을 수 없으니 더욱 細心한 研究가 切實히 要求되며 筆者は 이를계기로하여 水稻作이 主作物로 되어있는 우리나라에서의 農作物中의 水銀殘留量을 究明하기 為하여 本畠에 있어서의 有機水銀劑의 製劑別, 撒布時期, 回數等 諸般問題에 따른 水銀殘留量을 究明하고자 하며 有機水銀劑(phenyl mercuric acetate)가 動物의 生育에 미치는 影響等을 계속 研究하고자 한다.

摘要

1. 植物體中의 水銀微量分析法으로서는 古谷⁽²¹⁾法이 가장 簡便하고 能率의이었으며 水銀回收率은 98% 内外였다.

2. 水稻種子消毒 適期인 3月下旬에 浸漬用 有機水銀劑 1000 倍液에서 8時間 浸漬한 玄米에서는 8.8 $\mu\text{g}/\text{g}$ ~9.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 의 水銀이 殘留하고 있으며 精粗에 있어서는 10.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ ~10.7 $\mu\text{g}/\text{g}$ 의 水銀이 殘留하고

있다.

3. 種子消毒한 水稻種子를 3 日間 流水에서 洗滌하면 水銀殘留量이 約1/4~1/5로 減少하여 玄米에서는 $1.86\mu\text{g}/\text{g} \sim 1.92\mu\text{g}/\text{g}$ 精粗에서는 $1.96\mu\text{g}/\text{g} \sim 2.03\mu\text{g}/\text{g}$ 이된다.

4. 種子消毒한 水稻種子 및 水洗한것 共に 玄米보단 精粗에 더 많은 水銀이 殘留하고 있다.

5. 水稻品種間에는 種子消毒 및 水洗에 따라 殘留水銀의 含量差異는 거이 없었다.

參 考 文 獻

- (1) Advances in Pest Control Research I, 356 (1957)
- (2) U.S.D.A; Year Book Insects 302 (1952)
- (3) 石倉秀次; 農藥生產技術 11, 3 (1964)
- (4) 農藥検査報告 農林部 農事院 農業試驗場 第1號(1960)
- (5) 農林部 農林統計年報 (1959~1965)
- (6) 德臣晴比古, 他; 熊本醫學會誌, 34 (補3), 490 (1960)
- (7) 荒木隆男, 豊田榮, 水澤芳名, 鈴木直治; 散布水銀剤の作物體における 動態と殘留, 日本植物防疫協會 (1965)
- (8) Barrett, R.; Analyst, 81, 104. (1967)
- (9) Laug, E.P. and Nelron, K.W.; J. Ass, Offic. Agri. Chem., 25, 399, (1942)
- (10) A.O.A.C methods 438 (1955).
- (11) Official Methods of Analysis of AOAC 327 (1960).
- (12) Dusanka Pavlovic. Smiljko; Asperger-Anal Chem 31, 939 (1959)
- (13) Olle Lindstrom Anal Chem 31, 461 (1959)
- (14) V.L. Miller Donna illis, Elizabeth Csonka Anal Chem 30, (1958)
- (15) F. Kunze J. Assoc. Offic; Agr. Chem. 31, 439, (1938).
- (16) D.C. Abbott & E.I. Johnson Analyst 82. 206, (1957).
- (17) 金澤純, 佐藤六郎; 散布水銀剤の作物體における 動態と殘留 29, 日本植物防疫協會 (1965).
- (18) 濱口博, 黒田六郎 細原匣; 日本化學誌 82. 3, 347, (1961).
- (19) 分析化學 12, 1035. (1960).
- (20) 奥井誠一 分析化學 2. 111. (1958).
- (21) 古谷貞治,九州大學農學部學藝誌 21, 4. (1965).
- (22) 古谷貞治. 茂島豊, " "