

ISSN 1880-5701

No. 15

October, 1975

BULLETIN
OF THE
AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION
Ministry of Agriculture and Forestry
KODAIRA-SHI, TOKYO, JAPAN

農薬検査所報告

第 15 号

昭和 50 年 10 月

農林省農薬検査所

(東京都小平市)

農業検査所報告編集委員

福	田	秀	夫
渡	辺		信
渡	辺	孝	弘
阪	本		剛
綾		絹	江
西	島		修
藤	本	雄	一
中	村	廣	明
今	村	清	昭

EDITORS

Hideo FUKUDA	Editor-in-Chief
Shin WATANABE	Chemist
Takahiro WATANABE	Chemist
Tsuyoshi SAKAMOTO	Chemist
Kinue AYA	Chemist
Osamu NISHIJIMA	Chemist
Yuichi FUJIMOTO	Chemist
Hiroaki NAKAMURA	Plant Pathologist
Kiyoaki IMAMURA	Entomologist

は し が き

農村の変貌，農産物需給構造の変化，経済の国際化など農業をめぐる諸情勢の急激な変化の中で，農薬の利用に期待されている場面も多いようです。新しい考え方の農薬や新しい施用方法などの開発研究も盛なようです。

一方，国民の健康の保持，生活環境の保全などに万全を期しながら農業生産の安定をはかるために，新しい考え方に立って制度の改正や体制の整備などが進められてきました。さらに，日本農薬学会設立の準備もいよいよ整ったようです。

このような背景のもとで，農薬検査所に対する各方面からの要請も多岐にわたり，科学技術の進歩とともに農薬の検査も年々歳々複雑となり高度化しています。また，当然のことながら国際的な要請も多くなってきました。

昭和49年度の概況，調査研究の成績，資料など当所の業務内容の一端を掲載して所報第15号を発行することになりました。

一層のご理解とご指導をいただければ幸いです。

昭和50年10月

農薬検査所長

福 田 秀 夫

目 次

昭和49年度における農薬検査所の概況

I	総務	7
II	検査業務	9
III	調査・研究活動	11
IV	技術連絡・指導	12
V	各課業務	13
	化学課	13
	生物課	14
	農薬残留検査課	15
	技術調査室	16
VI	各委員会業務	16
	農薬情報処理近代化委員会	16
	ラジオアイソトープ委員会	17

原 著

目崎岳郎・柘植茂見・鈴木啓介・柏 司	CVMPのガスクロマトグラフィーによる分析	19
永吉秀光・鈴木啓介・柏 司	農薬の系統的定性定量分析 第9報 薄層クロマトグラフィーによる農薬の類別(2)	22
阪本剛・柏 司	エチレンビスジチオカーバメート系化合物中のETUの測定	31
柘植茂見・風野光・鈴木啓介・柏 司・富沢長次郎	植物成長調整剤 α -ナフタリン酢酸のモデルエコシステムによる生物濃縮	36
五十嵐美千代・川原哲城・中村広明	土壌中におけるカーバメート系殺虫剤の分解 第1報 BPMCの分解と土壌との相関性	41
五十嵐美千代・川原哲城・中村広明	土壌中におけるカーバメート系殺虫剤の分解 第2報 ベンゼン誘導体の置換基の相違と分解との関係	48
渡辺孝弘・西島修・中村広明	作物中の金属の残留分析 第2報 マンネブ散布によるトマトのマンガン残留	53
渡辺孝弘・中村広明	作物中の金属の残留分析 第3報 市販そ菜・果物中の鉛の残留	59
藤本雄一・五十嵐美千代・中村広明	施設栽培メロンにおける散布・くん煙・蒸散によるTPNの残留	70
山下幸夫・西島修・川原哲城・中村広明	いちごにおける農薬の残留 第2報 露地栽培におけるキノキサリン系の残留	74
馬場洋子・桜井寿・高岡泰・桑山隆・青木篤	エゾマイシンの <i>Botrytis Cinerea</i> および <i>Sclerotinia Cinerea</i> による生物学的定量法	77
桜井寿・内藤久・吉田孝二	カスガマイシン耐性イネいもち病菌の抗かび性抗生物質に対する交差耐性について	82
石谷秋人・行本峰子・吉田孝二	農薬の各種作物に対する薬害について II 有機リン系殺虫剤	92
西内康浩・正垣優・吉田孝二	農薬のホテイアオイに及ぼす影響	98

抄 録

行本峰子・小田雅庸	イネ種子のPropanil分解酵素活性	102
行本峰子・小田雅庸	除草剤Propanilとカーバメート系殺虫剤の近接散布によるイネの薬害について	102
片岡孝義・正垣優	数種除草剤の移植前処理における作用性	103
片岡孝義・正垣優	水稲湛水直播栽培におけるモリネートのノビエ防除効果と薬害	104

資 料

粉粒剤の安息角	105
製剤分析における Radioisotope の応用：TLC 操作にともなう NAC の Loss	112
農薬による薬害事例（昭和 42～49 年）	114
各種抗生物質の植物病源 <u>Pseudomonas</u> 属菌株に対する最少生育阻止濃度（MIC）	120
農薬検査所における気温と降雨量	123
新規化合物登録状況	125

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS
INSPECTION STATION
NO.15 (October, 1975)

CONTENTS

Activities of the station in 1974(April,1974 ~March,1975)	18
Originals:	
MESAKI, T., TSUGE, S., SUZUKI, K. and KASHIWA, T. :	
Gas-liquid chromatographic determination of 2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl) vinyl dimethyl phosphate trans compound(tetrachlorvinphos)	19
NAGAYOSHI, H., SUZUKI, K. and KASHIWA, T. :	
The systematic identification and determination of pesticides-Part 10. Classification of 89 pesticides and related compounds by thin layer chromatography	22
SAKAMOTO, T. and KASHIWA, T. : Analysis of ethylenethiourea (ETU) in ethylenebisdithiocarbamate formulations and technical products	31
TSUGE, S., KAZANO, H., SUZUKI, K., KASHIWA, T. and TOMIZAWA, C. :	
Ecological magnification of α -naphthaleneacetic acid (NAA) in a model ecosystem	36
IGARASHI, M., KAWAHARA, T. and NAKAMURA, H. :	
Degradation of carbamate insecticides in soil Part 1. The effect of soil properties on the degradation of BPMC(o-sec-butylphenyl N-methylcarbamate)	41
IGARASHI, M., KAWAHARA, T. and NAKAMURA, H. :	
Degradation of carbamate insecticides in soil. Part 2. Degradation rates of carbamate insecticides with different substituted groups on benzene ring	48
WATANABE, T., NISHIJIMA, O. and NAKAMURA, H. :	
Residue analysis of metals in crops. Part 2. Manganese residue in tomato by mancozeb application	53
WATANABE, T. and NAKAMURA, H. :	
Residue analysis of metals in crops. Part 3. Lead residues in vegetables and fruits of market Origin	59
FUJIMOTO, Y., IGARASHI, M. and NAKAMURA, H. :	
Residue of chlorothalonil (TNP) on melons grown in greenhouse with spraying, smoking and steam fog fumigation	70
YAMASHITA, Y., NISHIJIMA, O., KAWAHARA, T. and NAKAMURA, H. :	
Pesticide residues in strawberries. Part 2. Residues of quinomethionate in strawberries of outdoor culture	74
BABA, H., SAKURAI, H., TAKAOKA, Y., KUWAYAMA, T. and AOKI, A. :	
Quantitative analysis of ezomycin with bioassay	77
SAKURAI, H., NAITO, H. and YOSHIDA, K. :	
Studies on cross resistance to antifungal antibiotics in kasugamycin-resistant strains of <i>Pyricularia oryzae</i>	88
ISHITANI, A., YUKIMOTO, M. and YOSHIDA, K. :	
Phytotoxicities of agricultural chemicals to crops. II. Organophosphorus insecticides	92
NISHIUCHI, Y., SHOGAKI, Y. and YOSHIDA, K. :	
Control effect of herbicides of water hyacinth	98

Abstracts :

YUKIMOTO, M. and ODA, M. : Phytotoxicity on rice plant of herbicide propanil in combination with carbamate insecticides	102
YUKIMOTO, M. and ODA, M. : Activity of propanil-hydrolyzing enzyme in the rice seeds	102
KATAOKA, T. and SHOGAKI, Y. : Effect of molinate on barnyard grass and rice plant in water-seeded rice culture	103
KATAOKA, T. and SHOGAKI, Y. : Effects of several herbicides in pre-planting treatment on mechanical transplanting culture of rice	104
Aids for Pesticide Workers :	
Angle of repose of dust-granule formulation	105
Studies of loss of carbaryl during TLC	112
Examples of phytotoxicity by agricultural chemicals	114
Susceptibility of antibiotics to strains of Pseudomonas spp. of phytopathogen ..	120
Report of temperature and precipitation at agricultural chemicals inspection station	123
List of newly registered pesticides (October, 1973~September, 1974).....	125

昭和49年度における農薬検査所の概況

I 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)83-2151~4

84-8322(総務課直通)
84-8323(登録係直通)
83-3398(夜間専用)

2. 機構(昭和49年度)

所	職 員 数		
	行政(一)	行政(二)	計
総務課長	1		1
課長補佐	7	1	8
庶務係			
人事係			
会計係			
化学検査管理	11		11
第1係			
第2係			
第3係			
第4係			
生物検査管理	12		12
昆虫生理			
生物農薬			
農薬残留検査	14		14
検査管理			
連絡調整			
残留化学検査第1係			
残留化学検査第2係			
残留化学検査第3係			
残留生物検査			
生物毒性			
技術調査室	8		8
検査管理			
登録調査			
汚染調査			
資材調査			
障害生物調査			
動物汚染調査			
原体副成分調査			
補助成分調査			
計	53	1	54

3. 定員(昭和49年度)

行政職(一)	所長	1
	課長	5
	課長補佐	1
	係長	3
	検査員	39
	一般職員	4
	計	53
行政職(二)	技能職(乙)	1
合計		54

4. 職員の異動(昭和49.4.1~50.3.31)

退職 なし

転入

官	氏名	年月日	旧	新
技	永江啓一	49.4.1	採用	生物課
技	小林直人	49.4.30	植物防疫課併任	植物防疫課の併任解除
事	小町和男	49.9.16	農蚕園芸局総務課	総務課用度係長
技	金子圭一	50.3.1	東京工業大学	化学課

転出

官	氏名	年月日	旧	新
技	百 弘	49.6.1	化学課	植物防疫課
技	官坂初男	49.7.16	生物課	植物防疫課
事	白井健次	49.9.16	総務課	農業者大学校

所内の異動

官 氏 名	年月日	旧	新
技 越 中 俊 夫	49. 4. 16	技術調査室長	技術調査室原体制成分調査係長事務取扱
技 官 下 越 一	49. 4. 16	化学課	技術調査室補助成分調査係長
事 木 下 実	49. 9. 16	総務課用度係長	総務課人事係長
技 鈴 木 照 磨	50. 2. 28		農薬残留検査課長中村広明海外出張中同課長事務取扱命

官 氏 名	年月日	旧	新
技 鈴 木 照 磨	50. 3. 11		農薬残留検査課長中村広明海外出張中同課長事務取扱免

5. 外国出張

農薬残留検査課長中村広明 F A O / W H O 合同食品規格計画第 8 回残留農薬規格部会出席のため、オランダ国ハーグ市へ(50. 2. 28 ~ 50. 3. 11)

6. 研 修 (49. 4. 1 ~ 50. 3. 1)

官 氏 名	所 属	期 間	事 項	場 所
技 目 崎 岳 郎	技術調査室	49. 4. 2 ~ 49. 4. 8	昭和 49 年度中級・初級試験採用者研修	農林研修所(八王子市)
技 拓 植 茂 晃	化学課	49. 6. 3 ~ 49. 7. 4	ラジオイントロブ取扱研修	農業技術研究所(北区西ヶ原)
技 五十嵐 美千代	農薬残留検査課	49. 8. 25 ~ 49. 8. 28	液体クロマトグラフ研究会第五回研修会	関西セミナーハウス(京都市)
技 西 島 修	同上	49. 8. 26 ~ 49. 10. 11	第 30 回放射線防護課程研修	放射線医学総合研究所(千葉市)
技 今 村 清 昭	生物課	49. 10. 15 ~ 49. 10. 18	第 28 回コンピューター入門	産業能率短期大学(世田谷区)
技 鈴 木 重 夫	技術調査室	49. 11. 18 ~ 49. 11. 22	昭和 49 年度システム分析研修会	南青山会館(港区)
技 今 村 清 昭	生物課	49. 11. 18 ~ 49. 11. 22	第 19 回システム設計基礎コース研修	産業能率短期大学(世田谷区)
技 鈴 木 重 夫	技術調査室	49. 11. 25 ~ 49. 11. 29	昭和 49 年度情報システム研修会	電々公社展示室(千代田区霞ヶ関ビル)
技 越 中 俊 夫	技術調査室	49. 11. 25 ~ 49. 12. 6	情報処理部門管理者のためのマネジメントコース研修	(財)情報処理センター(東京都港区)
技 志 田 直 子	化学課	50. 2. 12 ~ 50. 2. 21	昭和 49 年度土壌汚染防止研修	環境庁公害研修所(埼玉県所沢市)
事 田 中 春 雄	総務課	50. 3. 11 ~ 50. 3. 14	昭和 49 年度地域管理事務担当者研修	農林研修所(八王子市)
技 遠 藤 巳 喜 雄	農薬残留検査課	49. 5. 20 ~ 49. 8. 1 49. 8. 12 ~ 49. 12. 21 50. 1. 10 ~ 50. 3. 15	昭和 49 年度初級職員技術研修	農林研修所(八王子市)
技 目 崎 岳 郎	技術調査室	50. 3. 10 ~ 50. 3. 15	無公害農薬としての植物成分に関する研修	九州大学農学部(福岡市)
技 鈴 木 和 枝	農薬残留検査課	49. 10. 14 ~ 50. 3. 20	システム、エンジニア、コース研修	(財)情報処理研修センター(東京都港区)
技 永 江 啓 一	生物課	50. 3. 24 ~ 50. 3. 27	供試昆虫の飼育施設並びに飼育方法研修	京都大学農学部(京都市)

7. 資格取得(49.4.1~50.3.31)

氏名	取得年月日	資格
柏 司	49.8.7	甲種危険物取扱主任者 免状S49-377
目崎 岳郎	49.8.7	甲種危険物取扱主任者 免状S49-336

8. 表彰

(農林省職員永年勤続表彰)

勤続20年 農林技官 関口 義 兼

9. 予算

昭和49年度における歳入額および歳出予算額は、過去3年間と比較してみると、次のとおりである。

A. 年度別歳入額(単位 千円)

区分	46	47※	48	49
印紙収入	3,321	16,085	22,377	17,062
農薬登録手数料	3,310	16,084	22,377	17,060
農薬依頼検定手数料	11	1	0	2
現金収入	218	229	276	273
著作権および特許権等収入	0	0	0	0
その他(宿舍貸付料、返納金不用品売払代)	218	229	276	273
合 計	3,539	16,314	22,653	17,335

※ 昭和46年法律改正の際、登録手数料は10倍に引上げられた。

11. 購入物品(単位 円)

液体クロマトグラフ	49. 8	6,100,000	日電パリアン Model 8520
自動分析装置(ガスクロマトグラフ)	49. 9	3,830,000	島津GC-6A
分離用超遠心機	49. 9	7,003,660	東芝ベックマンL5-65
分光光度計	49. 9	1,830,000	島津UV-210
ガスクロマトグラフ	49. 9	1,737,000	日本電子JBC1100
農薬検索システム資料	50. 3	6,657,000	磁気テープ外
くん蒸試験箱	50. 3	895,000	三光化学

II 検査業務

1. 農薬の登録状況

昭和49農薬年度(48.10.1~49.9.30)における農薬の登録概要は次のとおりである。

B. 年度別歳出予算額(単位 千円)

区分	46	47	48	49
人当経費	67,002	80,435	90,553	124,086
運営事務費	9,127	11,035	9,909	9,294
農薬検査事業費	27,901	33,456	51,982	59,939
小 計	104,030	124,926	152,444	193,319
施設整備費	8,324	0	82,222	28,346
小 計	8,324	0	82,222	28,346
合 計	112,354	124,926	234,666	221,665

10. 施設

A 昭和49年度における施設増減は特になかった。

B 施設の現状

(1) 土地

区分	所在地	敷地面積
庁舎および圃場敷地	小平市鈴木町2-772	12,839m ²
宿舍敷地	〃	1,451m ²
計		14,290m ²

(2) 樹木

庁舎敷地内	98本
宿舍敷地内	47本
計	145本

(3) 建物

区分	棟数	延面積	備考
事務所建	5	2,611m ²	
雑屋建	16	615m ²	
倉庫建	1	17m ²	
宿舍建	5	333m ²	
計		3,576m ²	

本年度、登録された農薬は1281件で、このうち新規登録件数124件、再登録件数1157件である。

本年度末日現在(昭和49年9月末日)における有効登録件数は、4633件となり前年同期の有効登録件数、5188件に対して、555件の減である。ことに、本年度

の新規登録件数が、124件と前年の584件に比較して大幅な減少を示した。また、本年は昭和46年度に登録された農薬(1836件)の再登録年度であったが、再登録件数は1157件と大きく減少した。

これら、新規登録、再登録件数の減少については有効登

録件数の減少は、申請総件数の減少とともに法律改正に伴う登録条件に基因すると推定される。このことは農薬の安全性の評価基準が厳重になったことを反映しているといえる。

本年度新たに登録された農薬の内訳は別表に示したと

別表

農 薬 年 度	45	46	47	48	49
新 規 登 録	766	697	446	584	124
殺 虫 剤	402(52.5)	365(52.4)	224(50.2)	335(57.4)	48(38.7)
殺 菌 剤	131(17.1)	110(15.8)	71(15.9)	103(17.6)	30(24.2)
殺 虫 殺 菌 剤	120(15.7)	116(16.6)	103(23.1)	53(9.1)	10(8.1)
除 草 剤	70(9.1)	49(7.0)	30(6.7)	63(10.8)	20(16.1)
殺 虫 除 草 剤	0	0	0	1	0
農 薬 肥 料	2	3	0	0	1
殺 そ 剤	9(5.6)	11(8.2)	2(4.1)	10(5.1)	6(13.0)
植 物 成 長 調 整 剤	10	27	7	7	4
そ の 他	22	16	9	12	5
再 登 録	1,329	1,139	1,169	1,153	1,157
計	2,095	1,836	1,615	1,737	1,281

(注) ()内の数字は新規登録に対する比率(%)

ありである。すなわち、殺虫剤48件(38.7%)、殺菌剤30件(24.2%)、殺虫殺菌剤10件(8.1%)、除草剤20件(16.1%)および、その他16件(13.0%)である。これらのうち、新規化合物として登録された農薬は9種類(殺虫剤3、殺菌剤2、除草剤1、殺そ剤1、および植物成長調整剤2)である。

新規化合物の登録内容は概略次のとおりである。

「殺虫剤」

アセフェート水和剤、粒剤(オルトラン水和剤(50.0%)、粒剤(5.0%))：作物浸透性の強い有機りん系殺虫剤である。水和剤はキャベツ、はくさい、だいこんのヨトウムシ(1000~1500倍液)、アオムシ、コナガ、アブラムシ類(1000~2000倍液)を対象とし、キャベツは収穫7日前まで3回以内。はくさい、だいこんは収穫14日前まで3回以内。ばれいしょのテントウムシダマシ幼虫(1000倍液)、ジャガイモガ、アブラムシ類(1000~1500倍液)を対象に収穫7日前まで5回以内。みかんのコカクモンハマキ、ヤノネカイガラムシ第1世代、ツノロウムシ、ルビロウムシ(1000倍液)、アブラムシ類(1000~1500倍液)を対象に収穫30日前まで3日以内。てんさいのヨトウムシ、アカザモグリハナバエ(1000倍液)を対象に収穫45日前まで3回以内。その他、ばら、きくのアブラムシ類(1000~1500倍液)を対象として、散布する。

粒剤はキャベツのアオムシ、コナガ、ヨトウムシ、アブラムシ類を対象に定植時および収穫21日前までの生育期に3~6Kg/10a(1~2g/1株)植穴処理と生育期の葉面散布とする。総使用回数は3回以内。なすのアブラムシ類を対象に定植時に3~6Kg/10a植穴処理とする。総使用回数は1回以内。ばら、きくのアブラムシ類には1~2g/株を株元処理とする。

メチルイソキサチオン乳剤(ダイメックス乳剤(50.0%))：有機りん系の殺虫剤で先に登録されたイソキサチオンの誘導体で作用も類似している。稲のニカメイチュウ(1000~1500倍液)を対象に収穫30日前まで、2回以内の散布で使用する。

DVC水和剤(マツケミン水和剤)：マツカレハ細胞質多角体病ウイルス(DVC)を0.0028%(10,000DVC単位/g)を含有する製剤で、微生物殺虫剤としては我が国最初のものである。松のマツカレハ幼虫を対象に200倍液を20ℓ/10a散布する。本剤は遅効性であり、害虫の密度を低下させることを主体とする。

「殺菌剤」

イソプロチオラン粉剤、乳剤、粒剤(フジワン粉剤(2.5%)、乳剤(40.0%)、粒剤(12.0%))：ジチオラン環を有する殺菌剤である。稲のいもち病を対象に粉剤は3~4Kg/10a、乳剤は1000倍液を収穫45日前まで3回以内の散布とする。粒剤は3~4Kg/10a

を葉いもち病に対しては初発7～10日前、穂いもち病に対しては出穂10～30日前、3回以内の散布とする。

プロベナゾール粒剤(オリゼメート粒剤(8.0%)

:複素環ジオキソドを骨格とする殺菌剤である。稲のいもち病を対象に3～5Kg/10aを葉いもち病には初発7～10日前、穂いもち病には出穂20～30日前に2回以内の散布とする。

「除草剤」

フェノピレート・シメトリン除草剤(ロロップS粒剤(5.0%, 1.5%)):複素環カルボン酸系とシメトリンを混合した除草剤である。ノビエその他水田一年生雑草およびマツパイを対象に普通移植水稲では田植後7～12日(北海道を除く全地域の普通期栽培地帯)または、田植後15～25日(東北、北陸地域の普通期栽培地帯)。稚苗移植水稲では田植後20～25日(関東、東山以北の普通期栽培地帯)までに湛水散布とする。使用回数は1回以内とする

「植物成長調整剤」

ブルー(25.0%), てっぼうゆりの摘蕾を使用目的とし、出蕾3日前から蕾長1cm以内の時期に100倍液を1株当たり20cc局部(茎頂)散布する。

シノノックス(75%), りんご(ゴールドデリシヤス)のさび果防止を使用目的とし、30倍液を500～600ℓ/10a, 落花直後に1回, その後10日間隔で1～2回, 果実を中心に散布する。

「殺そ剤」

カヤネックス(2.0%), ビスチオセミ殺そ剤で、田畑山林、穀物倉庫の野そを対象に、200～300g/10aをそ穴投入、ベイトボックス配置、または点状配置する。

2. 農薬の検査取締状況

49年1月～12月における集取農薬の総数は634件である。集取対象農薬としては、新剤型の農薬、広く普及されている農薬、最近登録された新規化合物、前年度の検査で有効成分が欠減していた農薬、経時的に変化しやすい農薬、最近公定検査法が設定された農薬、および資材不足その他により問題を生じやすいと判断された農薬などを重点的に集取した。

このうち、有効成分の欠減により不合格となったものは2件であり、化学検査によるもの1件と生物検定によるもの1件であった。いずれも嚴重な注意とともに農薬の製造および品質管理等について技術指導を行った。

このほか、製剤の乳化安定性、粒度分布等の物理性の面において通常の製品より劣るもの、集取検査の時点では不合格ではないが、最終有効年月以前に有効成分表示量を割るおそれのある農薬、登録見本品との比較において、有効成分以外の成分(その他成分)に差が認められ

た農薬などについては、当該農薬製造業者に対し、品質の保持等について適正な措置をとるよう指導した。

農薬のラベル表示等に適正を欠くもの、および内容量が表示量を下廻るものなどについては、嚴重な注意とともに指導を実施した。

農薬の検定依頼をうけたものは15件であった。(いずれも官公庁の依頼による)。

Ⅲ 調査・研究活動

(昭和49年4月1日～昭和50年3月31日)

本期間における所員の調査・研究活動は、本報告に集録した原著や短報および学会誌などへの寄稿原著で本報告に和英両文で抄録を掲載したもののほかにも多く、かつ多方面にわたっているので、活動分野を次のように分類して掲げる

- (1) 著書
- (2) 研究会等への寄稿原著
- (3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説や解説
- (4) その他の刊行物所載の報告・資料
- (5) 学会における報告・講演
- (6) 研究会における講演

なお、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) 著者

○畑井直樹*ら・桜井寿「農薬用語辞典」(日本植物防疫協会)(1974年8月刊)

(2) 研究会等への寄稿原著

○片岡孝義*・正垣優:水稲湛水直播栽培におけるモリネットのノビエ防除効果と薬害 雑草研究 19:64～68(1975)

○片岡孝義*・正垣優:殺菌雑草剤の水稲稚苗移植栽培の移植前処理における作用性 雑草研究 19:69～72(1975)

○行本峰子・小田雅庸:イネ種子のPropanil分解酵素活性 農業科学 2(3)117～120(1974)

○西内康浩:農薬製剤の数種淡水産動物に対する毒性 XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI, 水産増殖 21:8～13, 92～96, 123～126, 127～130, 131～133, 22:13～15, 16～18, 61～65, 69～71(1973)

○西内康浩:農薬製剤のアシナガスジエビに対する毒性 水産増殖 21:97～99(1973)

○西内康浩:魚類の稚体数 水産増殖 22:19(1974)

(3) 学会誌その他の雑誌へ寄稿した総説や解説

○桜井寿:ハウスでの農薬使用上の注意 今月の農薬

18 : (12) 12 ~ 15 (1974)

- 西内康浩：農薬の魚毒性とその評価について 今月の農薬 18 (10) 84 ~ 87 (1974)
- 西内康浩：Testing Methods for the Toxicity of Agricultural Chemicals to Aquatic Organisms, Japan Pesticide Information, NO. 19 : 15 ~ 19 (1974)
- (4) その他刊行物所載の報告・資料
- 中村広明：ミカン用農薬の残留と安全な使用方法 柑橘 26 (7) 48 ~ 51 (1974)
- (5) 学会における報告・講演

日本農芸化学会

昭和49年度大会 (昭和49. 4 東京)

- 拓植茂見・富沢長次郎：Chlorothalonil (TPN) の光分解について

日本植物病理学会

昭和49年度大会 (昭和49. 4 東京)

- 山下幸夫・西島修・川原哲城・中村広明：いちごにおける殺菌剤の残留

日本応用動物昆虫学会

昭和49年度大会 (昭和49. 8 札幌)

- 岡田利承：ダイズシストセンチュウの卵内ふ化刺激因子の作用

(6) 研究会における講演

- 桜井寿：薬剤耐性菌の検定法 ナシ黒斑病菌 薬剤耐性菌対策研究会シンポジウム (昭和49. 8 東京)
- 行本峰子・石谷秋人・吉田孝二：MBCP剤によるハクサイ幼苗の薬害症状 第17回農薬研究会 (昭和49. 8 東京)
- 片岡孝義*・正垣優：水稻湛水直播栽培におけるモリネットの適用性 日本雑草防除研究会第13回講演会 (昭和49. 4 東京)

IV 技術連絡・指導

(1) 資料による連絡・指導

- 新規登録農薬の安全使用基準 (昭和49年8月15日現在)
- 昭和48年度主要病害虫 (除草剤は主要作物) に適用のある登録農薬一覧表 (昭和49年9月30日現在)
- 農薬の魚毒性分類一覧表 (昭和50年1月1日現在)
- 農薬の毒性および魚毒性一覧表 (昭和50年1月1日現在)
- 水稻種子消毒についての技術連絡 (昭和50年3月8日)
- 農薬の残留分析技術研修会 テキスト (昭和49年6月)
- 農薬残留分析者サーキュラー 13号 (49年4月23日)

(2) 打合せ会議などによる連絡・指導

主なものを列挙するとつぎの通りである。

- 農蚕園芸局植物防疫課, 厚生省食品化学課, 環境庁土壤農薬課担当官と連絡会議 (随時)
- 茶園・桑園関係除草剤生育調節剤試験成績検討会 (植物調節剤研究協会)
- 茶試験研究打合せ会議 (病虫害部会) (国立茶試)
- 農林水産航空事業合理化検討会 (農蚕園芸局)
- 昭和49年度植物防疫地区協議会 (地方農政局 6地区)
- 水稻, 畑作, 芝生関係, 除草剤生育調節剤試験成績検討会
- そ菜花き関係除草剤生育調節剤試験成績検討会
- 農林省試験研究専門別総括検討会議 (病虫害部門) (農業技術研究所)
- 農林水産航空事業新分野開発試験成績検討会 (農林水産航空協会)
- 関東々山地域試験研究打合せ会議 (病虫害部会) (農試環境部)
- 品質管理研究会 (全農肥料農薬部)
- 林業用虫害病害防除薬剤, 除草剤試験成績発表会 (林業薬剤協会)
- 抗性物質および農薬の家畜および畜産物に対する影響研究に関する推進会議 (農林水産技術会議事務局)
- 農薬残留量分析委員会
- 農薬安全対策委員会 土壌残留専門委員会 (植物調節剤研究協会)
- B T 剤 (*Bacillus thuringiensis*) 研究会
- 農薬残留対策調査技術委員会 (環境庁)
- 農薬残留対策調査事業試験成績検討会 (環境庁)
- タバコ用農薬に関する打合せ会 (日本専売公社)
- 技術委員会
同技術懇談会・農薬研究会 (農薬工業会)
- 野菜病害虫, 防除現地検討会 (日本植物防疫協会)
- みかん病害虫, 落葉果樹病害虫, りんご病害虫防除歴編成連絡会議 (農蚕園芸局)
- 農薬散布法に関する試験成績検討会 (日本植物防疫協会)
- 地方農政局植物防疫係長会議 (農蚕園芸局)
- 野菜病害虫防除研究会 (日本植物防疫協会)
- 殺虫剤抵抗性研究会 (家の光)
- 薬剤耐性菌対策研究会 (農業技術研究所)
- 非水銀系種子消毒剤検索委託事業対策委員会 (日本植物防疫協会)
- 防除機に関する受託研究報告会 (機械化研究所)
- キュウリ斑点細菌病防除対策打合せ会議 (日本植物防疫協会)

- 農薬の安全性に関するシンポジウム(学会会議)
 - (3) 研修会などにおける講演および講義
- 吉田孝二：農薬の安全使用について 富山県農薬危害防止運動中央講習会(昭49.6)
- 吉田孝二：農薬の安全使用 植物防疫研修会(昭49.10)(昭50.1)
- 吉田孝二：農薬の安全使用 農林省初級職員技術研修会(昭49.11)
- 柏 司：農薬の化学分析 農林省初級職員技術研修会(昭49.11)
- (4) 研修生の受入れ
 - 中村広明：農薬の登録と安全使用基準について 高知農薬安全使用に関する研修会(昭49.11)
 - 石井康雄：高速液体クロマトグラフィーによる農薬残留分析について 近畿農薬残留分析技術検討会(昭49.4)
 - 宮下統一：農薬のガスクロマトグラフィーによる分析 農林省初級職員技術研修会(昭50.3)

氏名	期間	事項	依頼者	場所
林業専門技術員(森林保護) 50名	49.6.13	農薬使用の知識	林野庁長官	農薬検査所
都道府県残留農薬技術担当者 47名	49.6.3 ~ 6.8	農薬残留分析・調査等に必要分析技術 農薬残留分析に関する知識の習得	農林省 農蚕園芸局長	農林研修所(財)残留農薬研究所 農薬検査所
全農農業技術センター 柴田吉有	49.10.14 ~ 11.30	農薬残留分析技術の習得	全農農業技術センター	農薬検査所 農薬残留検査課
八洲化学工業 守田満明 ほか20名	49.10.29	農薬の登録及び品質管理状況	八洲化学工業社長	農薬検査所
横浜植物防疫所 相馬幸博 ほか6名	50.2.6 ~ 2.7	昭和49年度初級職員技術研修(農芸化学専攻課程)農薬化学実験指導	農林省 農林研修所長	農薬検査所
専門防除技術者養成講習会受講生	50.3.6	農薬検査をめぐる諸問題について	全国農業共済協会	農薬検査所

(5) 検定用標準物質の頒布

このことについては、しばしば解説をくり返し、前号では、13ページに掲載している。その後、昭和49年度に、新たにつぎの農薬(ならびにその誘導体)を、残留農薬用標準品に加えた、合計67品目である。

- DCIP マンゼブ MCG MIPC
- オキシエチレン高級脂肪族アルコール
- PHC トリフルラリン

(6) 来訪・見学

当所に来訪される方を大別すると総務、農薬登録、技術連絡、視察、見学になろう。

農薬登録については実務連絡、登録事項の技術連絡のほかコンサルト的の用務を扱うことが多い。またこれらの処理には電話による場合も少ない。

技術連絡は農薬登録に関するもののほか、調査研究打合せなど広範にわたる。

視察・見学者はわが国における農薬の現状から相変らず多い。官庁、学校、府県、会社、協会関係者を中心とし海外からの来訪もある。

V 各課の業務

化学課

1. 登録農薬および集取農薬の検査方法について

本誌第14号13頁に記載したガスクロマトグラフ法(GLC法)および薄層クロマトグラフ法(TLC法)の分離条件の単純化を引きつづいて検討している。

2. 農薬公定検査法について

農薬公定検査法として設定されたものは10件である。その中、スルフェン酸系水和剤、TPN水和剤、クロロフェナミジン乳剤、クロロフェナミジン・MIPC粒剤中のクロロフェナミジン、トリフルラリン除草剤(乳剤)、CVMP粉剤の6農薬は、いずれも水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフを用いる方法である。スルフェン酸系およびTPNは同一カラムを用いる方法であり、乳剤および混合剤中のクロロフェナミジン測定にはピーク高法を採用した。混合剤中では塩酸塩となっているので遊離塩基に変えて抽出する必要があり、溶媒の選択に工夫を要した。

XMO粉剤およびPHO粉剤は、いずれもカーバメート剤であり、TLO法で単離したのち比色定量するものである。XMOは従来のパターン（パラニトロベンゼンジアゾニウムフルオロボレートを用いる発色）では、から試験の値が大きく、しかも経時的に濃くなるという欠点があるので、紫外線吸収法に切替えた。PHO粉剤は既に設定されている乳剤および水和剤の公定検査法と同じ手段を用いた。

粉粒剤の粒径および安息角については、物理性検定法として、かねてから検討してきた方法であり、技術研修を行い、関係業者22社と協力して定めた。

3. 集取農薬の検査について

昭和49年度において、634件の化学検査の結果、不合格となったものは1件であったが、有効成分以外の成分についてTLOによるパターン分析法を用いて検討したところ、17件の農薬（市販品）中に、登録見本品とは違った成分を発見した。これら異成分の定性、有害性、除去対策などについて製造業者と協議し、技術的な指導を行った。このことは、農薬製品の安全性を確保するため、迅速に製品中の異成分を見出す法（パターン分析法）を開発したので、実地に応用したものである。

したがって、検出した異成分は何か、有害な物質であるのか、どうしたら混入しないようにできるのか等については未検討などところも多い。なお製造業者とともに検討した結果、異成分混入の原因として①いわゆる「石油ショック」の影響で、合成原料（メタジクロルベンゼン）が不足し、1工程前の原料から合成を始めたため、新原料に由来する不純分であることが判った。②製剤の補助成分（乳化剤、キャリアーなど）のメーカーが変わったとき、③製品保管中の経時変化生成物が多くなり、2次、3次変化生成物を生じたとき、④製造の途中で汚染したとき、その他推定される原因は多いが、今後の検討によって明らかにしたい。

4. 調査研究

①製品検査のシステム化：前年に引きつづき調査中。GLO条件を単純化し、同一のGLO条件で多種類の農薬を連続的に分析できるようにすることを目標として、カラム充填剤や適応農薬の種類を検討している。

②農薬成分のTLOによる検査：前年に引きつづき調査中。技術調査室と協力して、乳化剤のように極性が大きく、前号（本誌第14号14頁）の段階展開条件では展開不十分なグループについて更に検討を進めている。農薬のパターン分析は農薬製品の安全性についての品質管理用検査法として役立つことが判ったので、更に微量分析の分野で応用できるよう検討中である。

③デンストメーターを用いる農薬の分析：前年に引き

つづき検討中。

④農薬の系統分析：前年に引きつづいて、作物、土壌、水、飼料などにおける農薬の複合残留を検討中。

⑤物理性の検討：フォームスプレイ（泡散布）の起泡剤と少量散布などの消泡剤とを拮抗するものとしてとらえ、規格化のための物理性（起泡能力と消泡能力）を測定する方法を検討中。

⑥農薬の混在物の調査：前年に引きつづいて、ジエオカーバメート剤その他の農薬原体および製剤についてETUの有無、変化などをTLO、GLO、液体クロマトグラフィーなどを用いて検討。（農薬残留検査課と協力）

⑦DOPA除草剤とカーバメート系農薬の近接散布による被害：前年に引きつづき調査中（生物課と協力）

⑧農薬の熱分解：前年に引きつづいて検討中。

5. 農薬分析法の研修指導

農林研修所の依頼を受けて、農林省主催初級職員技術研修コースの研修生8名に対し、農薬化学の講義のほか、農薬分析法（一般化学分析および機器分析を含む）の実習を指導した。

生物課

1. 抗生物質製剤の生物検定法における検定諸条件の検討

①ポリオキシン製剤：製剤に含まれるB及びD成分以外のポリオキシン各成分が、B及びDの力価検定に及ぼす影響についての調査に着手した。製剤中でこれらの各成分の含量比は製剤の力価及び効果と関連して、品質管理上重要である。また常用標準ポリオキシンDの力価の確認を行なった。

②ジベレリン製剤：検定稲品種として「矮稲0」を用いた場合の検定条件の検討を前年に引続いて行なうとともに、「矮稲0」の種籾の保存条件を検討した。

2. 生物農薬製剤の生物検定法について

①マツカレハ細胞質多角体病ウイルス製剤：前年作成したマツカレハを供試昆虫とする生物検定法によって、本年度の製剤の検定を行ない、引続いて検定の精度を高めるための検定条件の検討を行なった。

② *Bacillus thuringiensis* 製剤：カイコを供試昆虫とした生物検定法によって、各社のBT剤の製品を検定した。しかし各製品はそれぞれ菌株の系統が異なり、製剤化の方法もまちまちであるので、同一標準物質との比較によって活性を検定することは困難なことがわかった。従って、各製品毎に自己標準製剤をふくこととし、それら標準製剤の力価を標準化し、検定を実施している。

3. 適用対象外の作物に対する薬害試験について

前年に引続いて21種類の有機りん系殺虫剤及び11種類の殺菌剤について、11作物（そ菜類、豆類、とうもろ

こし、たばこ)に対する薬害検定試験を行ない、異常を生じた225組合せについて症状を観察した。そのうち、6作物に対する有機りん系殺虫剤9薬剤の19組合せ及び8作物に対する殺菌剤4薬剤の15組合せについては、実用濃度でも薬害の可能性あることを認めた。これらの結果は空中散布農薬のドリフトによる薬害を防止するための資料として参考としている。

4. 薬剤耐性菌に関する調査研究について

前年に引続いて本年度は、圃場より分離したカスガイシン耐性菌4菌株について、菌糸の伸長、孢子発芽及び接種試験での防除価を指標として、ブラストサイジンS及びポリオキシンDに対する感受性を調査したところ、前年同様これら3種の農薬用抗生物質間に交差耐性があることが認められた。しかしポリオキシン耐性ナン黒斑病菌3菌株について、ブラストサイジンS、ストレプトマイシンに対する感受性を調査した結果では、交差耐性は認められなかった。

ナン黒斑病菌各菌株の薬剤耐性の程度と病原性の強弱の間には一定の関係は認められず、また孢子を形成しなかった耐性菌を継代培養した結果、孢子を形成するようになった菌株は、薬剤感受性も高くなる傾向が認められた。なお、接種試験による防除価と各菌株の薬剤感受性の順序は一致した。

また、耐性菌の検定方法を確立するための予備実験として、16種類、85菌株の *Pseudomonas* 属菌に対する7種類の抗生物質の最小生育阻止濃度(MIC)を測定した。結果は本誌資料に掲載したので参照されたい。更に分離又は蒐集したナン黒斑病菌283菌株について、ポリオキシンBに対する耐性の程度を測定し、その分布を調査した。

5. 生物的検査のための調査研究について

上記の他、本年度生物課で行なった検査のための調査研究の項目を挙げると次のようである。

- ① ツマグラヨコバイ、ウンカ類の大量飼育法の検討。
- ② ニセナミハダニの薬剤感受性に及ぼす環境条件の影響。
- ③ ダイズシストセンチュウのふ化に関する研究。ふ化刺激因子の化学的性質について。
- ④ 除草剤の特性試験方法の検討。
- ⑤ 有機りん系殺虫剤の薬害発生機構。MBOP剤のはくさいの生理に及ぼす影響。
- ⑥ 人工降雨装置を用いての農薬の耐雨性検定。
- ⑦ 稲種子の propanil 分解酵素活性について。
- ⑧ 稲のN代謝に及ぼす農薬の影響。
- ⑨ 薬害発生事例調査。

6. 登録農薬の適用に関する資料の作成について

農薬使用の安全と指導をはかるため、前年に引続いて主要病害虫(除草剤は主要作物)に適用のある登録農薬一覧表を9月30日現在で作成し、資料として配布した。昨年度の一覧表に1年間の新規登録農薬及び適用が拡大された農薬を加え、また、安全使用基準の設定及び再登録時の毒性審査から使用できなくなった農薬を削除したものである。また、8月15日現在で、新農薬の適用一覧表を作成し、関係機関に配布した。これらの資料は、各都道府県での防除基準の作成、その他農薬の安全使用面において、参考資料として利用された。

農薬残留検査課

1. 農薬の安全性評価と残留性の検討

再登録申請農薬の安全性評価については昨年に引続き環境庁、厚生省との共同作業で約40種の農薬を審査した。これらの農薬はその結果と残留性に関する資料から、使用時期、使用回数等の制限等を経て再登録する作業を進めた。又、登録申請中の新規化合物製剤では、今年度内に安全性の評価を受けて登録されたものは次の9化合物を有効成分とする製剤である。プロベナゾール、インプロチオラン、メチルイソキサチオン、ダイムロン、コロホネート、クロルビリホスメチル、ベノキサゾール、シブロジン、シブロミッド。なお、FAO/WHO食品規格委員会の第8回残留農薬規格部会が昭和50年3月にオランダで開催されたが、ここで検討された約70農薬の延900に及ぶ農畜産物に対する国際残留基準案の討議に参加した。

2. 残留実態の解析的研究

① 昨年に引続き、施設栽培作物における残留実態の解析を進めた。施設栽培では散布のほか、くん煙や蒸散などの処理方法があるが、これらと残留との関係については従来あまり知見がないので、それを解明するために東京都と奈良県の協力を得てトマトとメロンにおける、TPNの残留を調査した。

② 市販の野菜中に含まれる鉛の量については昭和43年以来継続調査しているが、これらの結果をとりまとめ考察した。

3. 農薬残留分析法の研究

① 高速液体クロマトグラフによる残留農薬の分析法については昨年に引続き、カーバメート系殺虫剤への応用を試みた。

② バイオオートグラフィーによりベンズイミダゾール系殺虫剤とその変化生成物の確認法を考察した。ベノミル、テオフィアネートメチル及びそれらの変化物といわれるメチルベンズイミダゾールカーバメート、2-アミノベンズイミダゾールの各々を薄層クロマトグラフィーで展開し、*Penicillium janthinellum* の阻止帯で分

離確認することができた。

4. 農薬分析技術研修会

農蚕園芸局主催の県農薬分析担当者に対する技術研修会は農林研修所において昭和49年6月3日から8日にわたって開催された。本回からは各県1名の制度を変更して、複数の参加を認めた以外は例年と同じ形式で、実験の指導は当課が中心となり、その日は農薬検査所に通勤させた。化学工業会社の大規模な研究所の見学などもとり入れ、多彩であったが、受講者の層は益々広がる傾向にあるので、今後の運営には一層の工夫が必要となる。

5. 個人研修の受入れ

公的機関からの希望に応じて、数年来続けている、残留分析技術の個人研修の受け入れは、本年度においては全国農業協同組合連合会技術センターの職員1名について実施した。

6. 農薬残留安全確認調査事業及び農薬残留分析技術対策事業

昨年度から始まった農薬残留安全確認調査事業では特に「特殊調査」を実施している各県からの分析法等技術的な問題提起に対処して来た。又49年度から開始された農薬残留分析技術対策事業については各県で導入を希望する機器やその操作法等の照会が多く、これらの事業には当課としては全面的に技術的な協力をした。

7. 環境庁の残留対策事業への参加

環境庁は農薬残留対策調査事業として49年度は前年度と同じく14農薬に係る延52作物、152組合せについて実施したが、当課は例年の通り必要に応じて担当各県並びに担当団体の分析のチェックをおこなった。

8. 魚毒性に関する調査研究

前年に引続いて、新規農薬成分及びそれらの製剤のCOIに対する毒性を検定して、従来の分類表を追加改訂し本年度の「魚毒性分類一覧表」を作成した。

また、51種類の農薬について、背曲り症状発現に及ぼす影響をヒメダカを供試して調査したところ、有機りん系殺虫剤、カーバメート系殺虫剤など21種類の薬剤で発症が認められた。しかし、これらは概してTL_m値よりやや低い濃度、大部分は1/10の濃度範囲までに生じ、それ以下では発症の頻度は極めて少なかった。また発症は48時間以内におこり、それ以後の症状発現は認められなかった。農薬による背曲り症状の発現は薬剤処理による急性的な現象と考えるのが妥当と思われる。次に、ダイアジノン、PAP、BPMOの3薬剤を用いてヒメダカの発眼卵の時期に処理したが、ふ化した魚に変形例は認められなかった。なお、これらの実験の一部は、環境庁からの委託により、水産動物関係の農薬登録

保留基準設定調査として行なったものである。

技術調査室

49年4月に、原体副成分調査係、補助成分調査係の2係が新設され、これまでの5係のあわせて7係となった。前者は農薬原体中の副成分の有害性について、後者は農薬製剤中の補助成分(例えば有機溶剤、界面活性剤)の有害性についての調査研究および検査を行なう。

1. 土壌残留調査について

48年度と同じ体制で行なった。

又、前年度に引続き、モデル試験と圃場試験との関連性、土壌における農薬の分解に対する温度の影響、土壌中の農薬の代謝について調査研究を行なった。その外、カーバメート系殺虫剤について、農薬の有効成分の置換基の差と分解との関係についての調査研究を行なった。

2. 水中の農薬に関する調査研究

昨年に引続いて、水中の農薬の分析法、分解および運命の解明について調査研究を行なった。

3. 防虫防菌袋中の農薬についての調査

前年度に引続き、未知成分の系統的検出法を応用して防虫防菌袋中の農薬の分析を行なった。また、防虫防菌袋中の農薬が果実に移行するかどうかについて予備試験を行なった。

その外、防虫防菌袋の主要製造業者に対する実態調査を行なった。

4. その他成分に関する調査研究

農薬原体中の副成分、農薬製剤中の補助成分のように有効成分以外の農薬成分に対する検査方法の調査研究を化学課と共同で行なった。

VI 各委員会業務

農薬情報処理近代化委員会

1. 農薬情報検索システムの開発について

49年度よりこのシステムの開発を実施することになり、今年度はまずマスターファイル1の作成およびこのファイルを使用した情報検索プログラムの開発を行なった。日立HITAC8400を使用して実際に検索を行ない、成功裡に完了した。(本誌14号106頁参照)。50年度はマスターファイル2の作成およびその情報検索プログラムの開発を行なう予定である。

2. 研修について

今年度は情報処理技術をさらに向上させるため、財団法人情報処理研修センターのシステムエンジニアコース(6ヶ月)に1名、マネジメントコースに1名参加した。

その他、産業能率短期大学の入門コースおよびシステム設計(基礎)コースに1名参加し、電子計算機の知識を有する職員は、質、量ともに拡大した。

3. 農薬登録申請書等のマイクロ化について

昨年に引き続き、農薬登録申請書のマイクロ化を行ない、今年度は約6万8千コマ(フィルム36本分、登録申請書2255件)を撮影した。これで昨年と合せて、フィルム101本分、登録申請書8916件のマイクロ化を完了したことになる。

ラジオアイソトープ委員会

前年度に引き続き、 ^{14}C ラベルしたTPN(ダコニール・chlorothalonil)を合成し、光分解、土壌分解、植物体への吸収移行、およびモデルエコシステム

について検討した。また環ラベルのNAC(carbaryl)を合成し、製剤分析に応用した。今後は、(1)モデルエコシステムによる農薬の生物濃縮。(2)残留分析へのRIの応用。(3)防虫防菌袋より果実への農薬移行。(4)HCB(六塩化ベンゼン)の土壌残留などについて調査を進めていく予定である。

なお今年度は放射線医学総合研究所の防護課程の研修に1名参加した。また3月には、科学技術庁係官の立入り検査を受けた。

Activities of the Station in 1974 (April, 1974 ~ March, 1975)

I. Organization, personal affairs and finance

STAFF	Number of personnel	REAL ESTATE
Director	1	Land (including field and building) 14,290m ²
Section of General Administration	8	Office and Laboratory 2,830m ²
Branch of General Affairs		RUDGET
Branch of Personnel management		1974 221,665,000
Branch of Finance and Accounting		II. Registration and inspection of agricultural chemicals
Branch of Facilities		Number of chemicals
Section of Chemistry	11	Total of newly registered chemicals (Oct, 1973 ~ Sept, 1974) 124
1st Laboratory		Insecticide 48
2nd Laboratory		Fungicide 30
3rd Laboratory		Mixture of insecticide and fungicide 10
4th Laboratory		Herbicide 20
Section of Biology	12	Plant growth regulator and others 16
Phytopathological Laboratory		Samples collected from market (Jan, ~ Dec, 1974) 589
Entomological Laboratory		III. Establishment of official testing method
Plant Physiological Laboratory		Submitted to the Committee of Agricultural Chemicals on Mar, 1975
Biological Pesticide Laboratory		dichlofluanid fungicide Chemical assay
Section of Pesticide Residue	14	chlorothalonil fungicide Chemical assay
Liaison Branch		propoxur insecticide Chemical assay
1st Laboratory of Chemical Detection		XMC (macbal) insecticide Chemical assay
2nd Laboratory of Chemical Detection		chlorophenamide insecticide Chemical assay
3rd Laboratory of Chemical Detection		chlorophenamide (combined with MIPO) insecticide Chemical assay
Laboratory of Biological Detection		tetrachlorvinphos insecticide Chemical assay
Toxicological Laboratory		trifluralin herbicide Chemical assay
Section of Technical Research	8	particle size distribution of micro granule formulation (particle size 44 μ ~ 210 μ) Physical assay
Branch of Registration and Information		repose angle of Funyu micro granule formulation Physical assay
Laboratory of Environmental Pollution Survey		IV. Research Activities
Laboratory of Agricultural Material Survey		PUBLICATION
Laboratory of Phytotoxicity		Bulletin of the Agricultural Chemicals Inspection Station NO.14 October, 1974.
Laboratory of Livestock and Poultry Pollution Survey		
Laboratory of Technical Byproduct Survey		
Laboratory of Auxiliary Substance Survey		
Total	54	

CVMPのガスクロマトグラフィーによる分析

目崎 岳郎*・柘植 茂晃・鈴木 啓介・柏 司

CVMP 粉剤〔2-クロロ-1(2, 4, 5-トリクロフェニル)ビニルジメチルホスフェート・トランス異性体〕は、水稲用の低毒性殺虫剤として、ニカメイチュウの防除に用いられている。

登録見本検査法では、有効成分を薄層クロマトグラフィーで単離したのち、過塩素酸・硝酸で分解し、リンモリブドバナド法で測定しているが実験操作が煩雑である。

そこで著者らは、簡便迅速なガスクロマトグラフィーによる定量法について検討した。

試薬および装置

CVMP 純品：原体 10 g にメタノール 10ml を加え、70 °C で溶解後活性炭少量を加えて熱時濾過し、徐々に室温とし、生成した結晶をアセトンで 2 回再結晶する。
(m. p. 97 ~ 98 °C)

CVMP 標準溶液：CVMP 純品 625mg を 25ml のメスフラスコに正確に量りとり、アセトンで定容とする。

内標準溶液：1,4-ジアセトキシ-2-メチルナフタレン (DAMN) (試薬特級・m. p. 112 ~ 113 °C) 2g を 100ml メスフラスコに量りとり、アセトンで定容とする。

装置：水素炎イオン化検出器 (FID) つきガスクロマトグラフ・島津 GC-6A 型

デジタルインテグレーター・島津 ITG-2A 型
分離管：内径 3mm, 長さ 1m, ホウケイ酸ガラス製
充てん剤：SP 2401 - 3% / ガスクロム Q (80 ~ 100 メッシュ)

分 析 法

1. 検量線の作成

CVMP 標準液 1, 2, 3, 4, 5ml をそれぞれ容量 50ml の共せん三角フラスコに正確にとり、内標準溶液 5ml を正確に加え、アセトンで全量を約 20ml とする。よく振り混ぜたのち、その 4 μ l をマイクロ注射器でとり、ガスクロ

マトグラムを記録する。CVMP および DAMN のピーク面積をデジタルインテグレーターより求めてピーク面積比を算出し、CVMP の検量線を作成する。

ガスクロマトグラフ操作条件

分離管温度	: 180 °C
試料気化室温度	: 220 °C
キャリアーガス圧力	: 窒素 0.6kg / cm ²
水素ガス圧力	: 1.0kg / cm ²
空気圧力	: 0.5kg / cm ²
感度	: 10M Ω 0.04 V

2. 粉剤の分析

CVMP 約 90mg を含む試料を、容量 50ml の共せん三角フラスコに正確に秤りとり、内標準溶液 5ml を正確に加え、アセトンで全量を約 30ml とし、20 分間激しく振りまぜる。これをガラス濾過器 (G4) で濾過し、残留物をアセトン 5ml で数回くり返して洗い、濾液と洗液を合わせ、50 °C 以下で減圧濃縮し、液量を約 20ml としこれを試料溶液とする。以下、検量線の作成の場合と同様ピーク面積比を求め、試料中の CVMP 量を検量線より求め、試料秤量値で除して百分率を算出する。

結果および考察

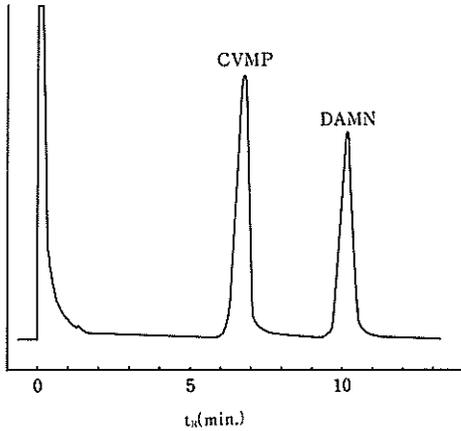
1. 充てん剤の検討

OV-17 / クロモソルブ G (AW-DMCS), SP 2401 / ガスクロム Q で検討した結果 SP 2401 / ガスクロム Q の分離状況が良好であった。

2. 内標準物質の検討

ジフェニルフタレート (DPP), ジアセトキシメチルナフタレン (DAMN), ジブチルフタレート (DBP) などについて検討した。CVMP の保持時間 7.1 分の場合、DPP は 25 分、DAMN は 10.8 分、DBP は 3.8 分であった。DPP は保持時間が長すぎ、DBP は製剤中の不純物による影響を受けるので、内標準物質として DAMN を用いた。第一図にガスクロマトグラムを示した。

* 現群馬県公害研究所



第一図 CVMP 粉剤のガスクロマトグラム

Fig 1 Gas chromatogram of CVMP in a dust.

3. 粉剤からの回収率

仕込値 1.68 % の調製粉剤を用いて 5 回分析した結果、回収率は 99.9 %、分析精度は標準偏差 (6) で 0.015 であった。

4. 分析法の比較

同一試料を本法と登録見本検査法 (TLC - リンモリブドバド法) で分析した (第 1 表)。

第 1 表 本法と登録見本検査法との比較

Table 1. Analytical results (% found) of CVMP in a dust by proposed and Molybdovanadophosphoric acid methods.

No.	The proposed method	Molybdovanado- phosphoric acid method
1	1.75	1.69
2	1.77	1.72
3	1.74	1.73
4	1.78	1.69
5	1.76	1.72
Av.	1.76	1.71
Std dev.	0.013	0.019

以上、本法によると簡便迅速に定量でき、分析精度も良いので、製剤の品質管理分析として適切と考えられる。

要 旨

CVMP 粉剤中の CVMP を、FID ガスクロマトグラ

フィーで定量した。充てん剤に SP2401 - 3 % / ガスクロム Q を、内標準物質に DAMN を用いた。調製粉剤の回収率は 99.9 %、市販粉剤による本法の分析精度は、標準偏差 0.013 であった。

Summary

Gas-liquid Chromatographic Determination of 2-Chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl) vinyl dimethyl phosphate trans compound (tetrachlorvinphos)

by Takao MESAOKI, Shigeaki TSUGE, Keisuke SUZUKI and Tsukasa KASHIWA

A simple and rapid gas-liquid chromatographic method was proposed for the quantitative determination of (tetrachlorvinphos) in dust.

The sample was extracted with acetone solution containing 1,4-diacetoxy-2-methylnaphthalene as an internal standard and was injected into a gas chromatograph

equipped with a hydrogen flame ionization detector and a SP-2401/Gas-chrom Q column.

The recovery of CVMP in a laboratory-prepared sample was 99.9% and the standard deviation through the whole method was 0.013.

This method was adopted as an official testing method of Japan.

農薬の系統的定性定量分析

第9報 薄層クロマトグラフィーによる農薬の類別

永吉秀光・鈴木啓介・柏 司

前報¹⁾で試料中に1 mg以上の農薬が多種混在する場合における農薬の同定法を確立するため、96種の農薬を混合し、これを薄層クロマトグラフィーによって6つの属に類別し、これらの農薬をさらに数グループに分け、オートリジンによる呈色、Rf値測定、相互分離などを試みたが、今回新たな89種の農薬および農薬類縁化合物を追加した。

実験材料と方法

農薬、農薬類縁化合物および試料溶液：第1表に掲げた農薬および農薬類縁化合物（以下、農薬と略称する）の純品を用いた。純品の入手できないものは工業用原体を用いた。試料溶液はこれらの農薬50 mgを5 mLのアセトンに溶解したものであるが、溶解性の低い農薬についてはアセトンの量を数倍量加えて、また一部ベンゼン、メタノールおよび水と加して試料溶液とした。

ジオキサソ：試薬I級品を蒸留して用いた。

ヘキサソ・ベンゼン・アセトンなど：前報¹⁾に準ずる。

シリカプレート：同上

紫外線照射器：同上

紫外線灯：同上

検出方法：前報のUV法、オートリジン-UV法および

塩化パラジウム法で検出する。

連続流出TLC法：前報²⁾に準ずる。

結果および考察

1. 農薬の類別

供試農薬を前報と同様に6つの属に分けた。すなわち、展開溶媒としてヘキサソ-ベンゼン混合液（7：3）、アセトン-ベンゼン混合液（1：39）およびヘキサソ-ジオキサソ混合液（3：1）の3種類を用いて段階展開薄層クロマトグラフィーをおこなった。また、DCPM、ジクロソ、ダイホルタン、トリエタジン、リニユロン、チオファネートの6種を指標農薬として供試農薬群を6つの属に区分した（第1表）。

段階展開のうち最後から2回の展開時におけるRf値を示した。2', 5'-ジクロロプロピオンアニリド、DMTPおよび3, 4-ジクロロアニリンなど13種の農薬は2つの属にまたがった。また、前報において4 DのIVではIIIに比べてトリアジン系農薬のRf値が高くなり、カーバメート系農薬間のRf値の幅が広がっていたが、今回はこれらの農薬の点数が少ないのでこの傾向は明らかでなかった。

第1表 薄層クロマトグラフィーによる89種の農薬および農薬類縁化合物の類別

Table 1. The division of 89 pesticides and related compounds by thin layer chromatography.

Division & Marker	No.	Pesticide & Related compound	Condition				Colors ^{d)}		
			I a)	II	III	IV	before	after	
Marker	1	D C P M	0.51	0.74	0.78	0.70			
	2	dichlone							0.27
	3	captafol							0.49
	4	trietazine							0.35
	5	linuron							0.60
	6	thiophanate							0.26
2 D	1	benfluralin	0.48	0.72			Y	Ye)	
	2	E P B P	M ^{b)} 0.42 0.06	0.66					

Division & Marker	No	Pesticide & Related compound	Condition	Rf values				Colors ^{d)}		
				I a)	II	III	IV	before	after	
2 D	3	p-nitro chlorobenzene		0.42	0.66				W	
	4	echlomezol		0.37	0.59				G	
	5	2,3,4,6-tetrachloro-4'-nitrodiphenyl ether		0.37	0.58					
	6	azoxybenzene		0.33	0.53				P ^{f)} Y	
	7	T O P E		0.30	0.49				W	
	8	2,4-dichloro-2'-nitrodiphenyl ether		0.29	0.49					
	9	2,4,6-trichloro-2'-nitrodiphenyl ether		0.28	0.47					
	10	thioquinox		0.25	0.42			Y	Y	
	11	disulfoton		0.20	0.34					
	12	chlorthalmethyl		0.19	0.32					
	3 D	1	ethion			0.26	0.83			W
		2	binapacryl			0.24	0.81		Y	Y
3		fenthion			M 0.27	M 0.81				
					0.15	0.21				
4		chinomethionate			M 0.27	M 0.80		Y	Y	
					0.02	0.64				
5		6-cyclohexyl-2,4-dinitro phenolacetate			0.20	0.79		Y	Y	
6		salithion			0.25	0.78				
7		M C P A-ethyl			0.27	0.77			B-R	
8		D N C D E			0.20	0.76				
9		chlomethoxnyl			0.16	0.76				
10		fentirothion			0.20	0.75				
11		D D P P			0.13	0.74				
12		4,4'-dinitro diphenyl ether			0.12	0.74				
13		oxadiazon			0.11	0.73				
14		N N N			0.12	0.73				
15		cidial			0.12	0.73			P-B	
16		C Y P			0.11	0.72				
17		fthalide			0.13	0.70				
18		dialifor			0.03	0.68				
19		vernolate			0.19	0.68				
20		nitrostyrene			M 0.10	M 0.67				
					0	0.57				
21		proclonol			0.16	0.65				
22		phenisobromolate			0.12	0.65				
23		benthiocarb			0.35	0.79				
					0.70					
				M 0.10	M 0.62					
24	phosalone			0.05	0.62					
25	pebulate			0.12	0.62					
26	C Y A P			0.13						
				M 0.08	0.61					

Division & Marker	No.	Pesticide & Related compound	Condition	Rf values				Colors ^{d)}	
				I ^{a)}	II	III	IV	before	after
3D,4D	27	2',5'-dichloropropionanilide			0.11	0.52			P.R
3D,4D	28	D M T P (methidathion)			0.04	0.52			W
3D,4D	29	3,4-dichloroaniline			0.16	0.51		P.B	P.Y.B
4 D	1	diazinon				0.43	0.90		
3D,4D	2	3(2,3-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea				0.49	0.87		
	3	alachlor				0.37	0.82		B
	4	me carbam				0.46	0.81		L.B
	5	malathion				0.45	0.80		D.G
	6	<u>o</u> -sec-butyl phenyl N-methyl-N-methylaminocarbonyl carbamate				0.34	0.80		
	7	propyzamide				0.44	0.77		W
	8	ametryne				0.54	0.84		
4D,5D	9	E D D P (edifenphos)				M0.19	M0.66		P.B
4D,5D	10	P M P				0.27	0.64		W
4D,5D	11	propaphos				0.43	0.63		W
4D,5D	12	chlorfenvinphos				0.20	0.63		P.O
4D,5D	13	phenazineoxide				0.19	0.63		B
						0.21	0.63	Y	Y
5 D	1	cyprazine				0.14	0.60		
4D,5D	2	C V M P (tetrachlorvinphos)				0.23	0.59		
4D,5D	3	3(2,3-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea				0.54	0.83		
	4	D S P				M0.20	M0.59		
	5	I B P				0.38	0.59		P.BI
	6	sime tryne				0.14	0.58		P.B
	7	3(4-chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea				0.16	0.58		P.B.Y
	8	nitralin				0.31	0.57	P.R	B
	9	M C P E				0.39	0.55	Y	Y
	10	cypromid				0.22	0.53		P.R
	11	D M C P				0.24	0.48		W
						0.53	0.90		
	12	terbacil				M0.17	M0.47		P.B.Y
	13	credazin				0.10	0.42		
	14	dimuron				0.14	0.42		
	15	bromacil				0.14	0.40		
	16	3-sec-butyl-5-chloro-6-methyluracil				0.15	0.38		
						0.07	0.32		
5D,6D	17	phenmedipham				0.12	0.30		
6 D	1	thiochlor-methyl				0.07	0.26		P.B
5D,6D	2	bis-(3,4-dichlorophenyl)urea				T ^c 0.11	0.25		

Division & Marker	No	Pesticide & Related compound	Condition	Rf values				Colors ^{d)}	
				I ^{a)}	II	III	IV	before	after
6 D	3	hydroxyisoxazole				0.04	0.25		P.G.Y
	4	N-(3,4-dichlorophenyl)N,N-dimethylurea				0.04	0.22		P.R
	5	4-methylsulfonyl-2,6-dinitroaniline				0.13	0.22	Y	Y
	6	3-sec-butyl-6-methyluracil				0	0.21		W
	7	bentazon					0.58		
						T 0.11	MT 0.19		P.G.Y
	8	chloroxuron							
						0.17			
						M 0.03	0.19		P.B
	9	oxycarboxin				0.05	0.16		W
	10	dimethoate				0.02	0.14		
	11	methomyl				0.04	0.13		W
	12	D A E P				0.01	0.10		
	13	griseofulvin				0.01	0.09		P.G.Y
	14	E T U				0	0.04		P.B
	15	menazon				0	0.03		B
	16	alkylbenzyl dimethylammonium chloride				0	0		B.Y
	17	polyoxin				0	0		
18	blastocidin S				0	0			

a) Development condition :

I. developed with hexane-benzene(7:3), once.

II. developed with hexane-benzene(7:3), twice.

III. developed with hexane-benzene(7:3), twice and acetone-benzene(1:39), once.

IV. developed with hexane-benzene(7:3), twice, acetone-benzene(1:39) once and hexane-dioxane(3:1), twice.

b) M: A main spot

c) T: Tailing

d) Colors are observed before and after o-tolidine reagent treatment followed by ultraviolet exposure.

e) B: Brown, Bl: Blue, G: Green, O: Orange, R: Red, W: White,

Y: Yellow.

f) Adjective words are shown as follows : D=Dark, L=Light, P=Pale.

2. 各属の特色

前報と比較すると次のようになる。

1属(以下, 1Dと略称する)には農薬は含まれなかった。

2Dには12種類の農薬があり, TCTP, 2, 3, 4, 6-テトラクロロ-4'-ニトロジフェニルエーテル, 2,

4, 6-トリクロロ-2'-ニトロジフェニルエーテルなどのように多くの塩素を含むものやジフェニルエーテル系が多い。有機リン剤は2種類しか認められなかった。

3Dには29種類の農薬があり, 有機リン剤は10種類で各属のうちで最も多い。ジフェニルエーテル系は3種類で, これは2D, 3D以外の属には認められなかつ

た。塩素を多く含むフサライドも入っている。4 Dには13種類の農薬があり、このうち有機リン剤が7種類、尿素系除草剤、トリアジン系除草剤がそれぞれ1種類ずつ含まれている。また、4 Dと5 Dは所属する農薬の性質が比較的類似しているためか、両属にまたがるものが5種類もあった。

5 Dには17種類の農薬があり、有機リン剤は4種類、ウラシル系、トリアジン系および尿素系の除草剤がそれぞれ3、2および2種類含まれている。また、カーバメート系農薬も1種類認められた。6 Dには18種類の農薬があり、今回はフェノキシ系除草剤がないため特色が明確でないが、有機リン剤は3種類、尿素系除草剤は4種類、ウラシル系除草剤は1種類含まれている。また、オキシカルボキシン、グリセオフルピン、塩化ベンザルコニウム、ポリオキシシンおよびプラストサイジンSのような複雑な化学構造のものが含まれている。

属と化学構造の関係を前報も含めて検討すると、有機塩素剤は1-2 Dにあり、フサライドのみが3 Dに入っている。ジフェニルエーテル系除草剤は2-3 D、カーバメートおよびトリアジン系農薬は4-5 D、尿素系除草剤は5-6 Dで、4 Dにも1種類認められている。抗生物質など複雑なものは6 Dに属する。また、今回はじめて扱ったウラシル系除草剤は5-6 Dに属した。前報

と大きく異なつたのは有機リン剤で、今回の試料では3-4 Dに集中したが、1 D以外の各属にも入っていた。有機リン剤の場合には、エステル部分の構造が複雑・多様であることに原因すると考えられる。また、このことは殺虫剤、殺菌剤、除草剤など幅広い利用面のあることと関係しよう。

上述のように属と、それに属する農薬の化学構造の間には有機リン剤を除けば密接な関係が認められた。

化学構造から化学的事実を予測する方法として有機概念図がある³⁾⁻⁵⁾。これは、有機化合物の性状は共有結合の集積に基く炭化水素の「有機性」と置換基に存在する静電性の影響「無機性」との2因子によって成立するものと理解したうえで仮説であるが、この概念を用いて属と化学構造の関係を検討した。前報の1-6 Dの一部の農薬について有機性(A)、無機性(B)を算出し、その比(A/B)を求めたところ、1 Dは5.9-3.5; 2 Dは3.8-1.9; 3 Dは2.1-1.2; 4 Dは1.6-0.9; 5 Dは1.4-0.9; 6 Dは1.3-0.7となり、1 Dから2 D、3 DとなるにしたがってA/Bの値は小さくなり無機性が増大した。次に有機リン剤にこの概念を適用した(第2表)。ただしP=O型の有機リン剤は算出できなかったので省略した。

第2表 有機リン剤の有機性・無機性

Table 2. Organic and inorganic properties of organophosphorus pesticides.

Division	%	Pesticide	Organic property (A)	Inorganic property (B)	A/B
2 D	2*	E P B P	390	170	2.30
		disulfon	310	160	1.94
3 D	1	ethion	400	280	1.43
	3	fenthion	310	175	1.77
	6	salithion	230	165	1.39
	10	fenitrothion	320	225	1.42
	15	cidial	340	215	1.58
	16	C Y P	390	220	1.77
	18	dialifor	420	375	1.12
	26	C Y A P	270	225	1.20
	28	D M T P	270	375	0.72
4 D	1	diazinon	300	290	1.11
	4	mecarbam	310	335	0.93

Division	属	Pesticide	Organic property (A)	Inorganic property (B)	A/B
4 D	5	malathion	300	260	1.15
	10	P M P	350	365	0.96
5 D	4	D S P	350	335	1.05
6 D	9	dimethoate	210	275	0.76
	11	D A E P	230	275	0.84
	14	menazon	230	440	0.52

* : Numerals mean pesticides of the same numerals in Table 1.

第2表からも属が2D, 3D, 4Dと大きくなるにしたがって無機性が増大していくことがわかる。すなわち、有機リン剤が2Dから6Dまで所属しているのは多様な化学構造を有しているためと考えられるが、このことは有機リン剤の「有機性」「無機性」からも理解される。また、3Dに例外的に有機塩素系のフサライドがあるが、このA/B値を算出すると2.1となり、この値は3Dに相当するもので、アルドリン4.0, DDT5.9より明らかに小さい値となっている。

このように各属は、ほぼ化学構造の差異によって類別されている。

3. 各属相互の分離

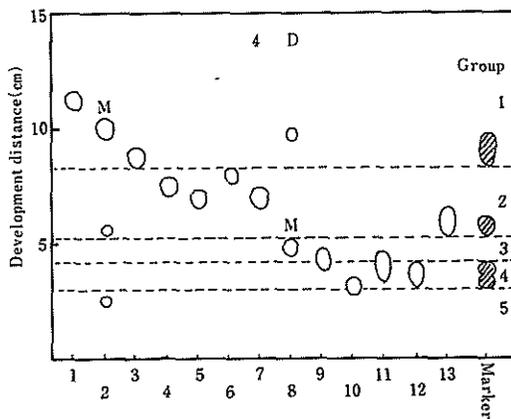
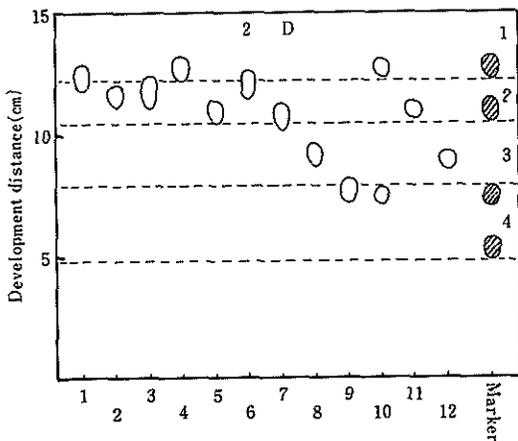
1. で類別された5つの属を前報¹⁾の条件で更に細かく分けた。

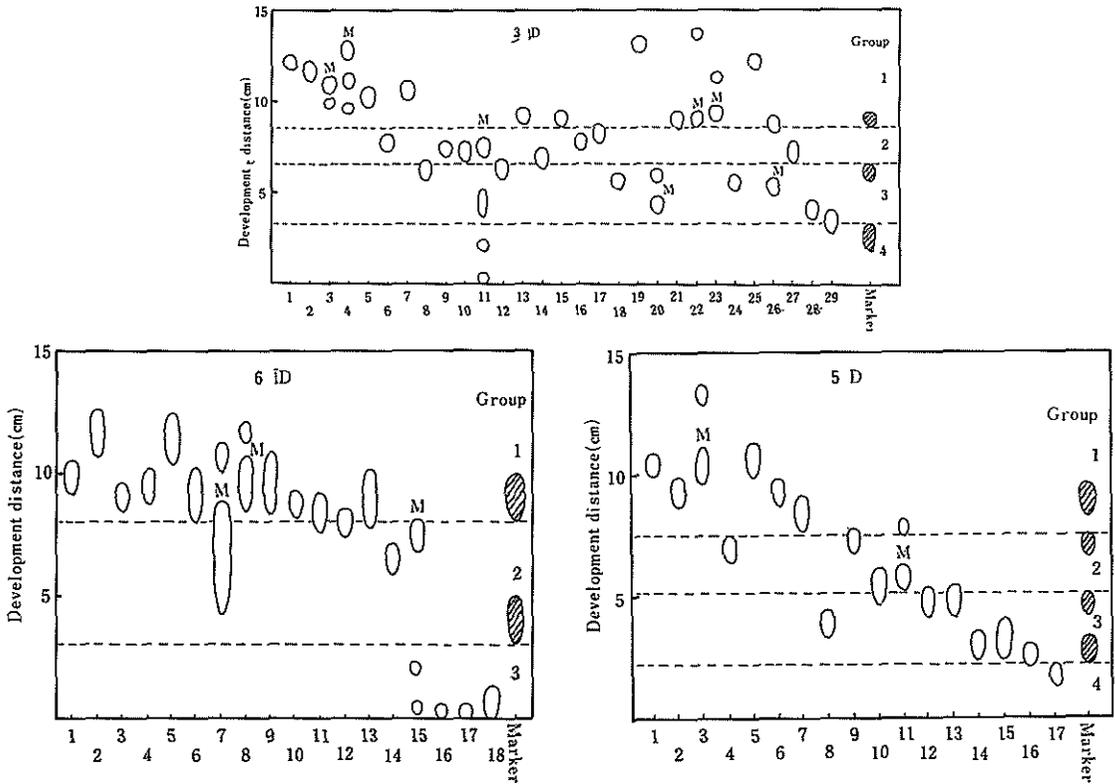
3.1 2Dに属する農薬相互の分離

指標農薬としてトリフルラリン, CMP, DBN およ

び δ -BHC を用いて4グループに類別した(第1図-2D)。

1グループにはベスロジン, エクロメゾールおよびチオキノックスがあり、このうちベスロジンの一部は2グループに入る。2グループにはEPBP, p-ニトロクロロベンゼン, 2, 3, 4, 6-テトラクロロ-4'-ニトロジフェニル エーテル, アゾキシベンゼン, TOPE およびエチルチオメトンがあり、このうちp-ニトロクロロベンゼン, アゾキシベンゼンの一部は1グループに、TOPEの一部は3グループに入る。3グループには2,4-ジクロロ-2'-ニトロジフェニル エーテルおよびTCTPがある。4グループには2, 4, 6-トリクロロ-2'-ニトロジフェニル エーテルおよびチオキノックスの分解物と思われるスポットが入るが、前者の一部は3グループにも入る。





第 1 図 薄層クロマトグラフィによる 2-6 属相互の分離

Fig. 1. The grouping of pesticides and related compounds in 2-6 divisions by thin layer chromatography.

Development condition :

- 2 D. developed with hexane-acetone (95:5), twice.
- 3 D. developed with hexane-ethylacetate (9:1), three times.
- 4 D. developed with hexane-dioxane (9:1), three times.
- 5 D. developed by the continuous flow development method²⁾ with hexane-dioxane (9:1) for about three hours.
- 6 D. developed with ethylacetate-methanol (9:1), one.

Markers :

- 2 D. trifluralin, C M P, D B N and δ -B H C.
- 3 D. chloropropylate, dicloran and dithianon.
- 4 D. trietazine, propazine, M I P C and captafol.
- 5 D. linuron, diphenamide, A C N and D C B N.
- 6 D. C M U and N A A.

- a) Dotted lines show the site of each group.
- b) Numerals given in the fig. 1 mean pesticides and related compounds of the same Numerals in Table 1.
- c) M : A main spot.

3.2 3Dに属する農薬相互の分離

指標農薬としてクロロプロピレート, CNAおよびジチアノンを用いて, 4グループに類別した(第1図-3D)。1グループにはエチオン, ビナバクリル, MPP, キノメチオネート, 6-シクロヘキシル-2,4-ジニトロフェノール酢酸, MCPエチルエステル, オキサジアゾン, PAP, パーナレート, プロクロノール, フェニソプロモレート, ベンチオカーブおよびベブレートの13種が存在する。このうちMPP, キノメチオネート, フェニソプロモレートおよびベンチオカーブの分解物と思われるスポットも1グループに含まれる。またCYAPの分解物と思われるスポットが1グループと2グループの境に存在した。2グループにはサリチオン, クロメトキシニル, MEP, DDP, NNN, CYP, フサライドおよび2',5'-ジクロロプロピオンアニリドがあり, このうちNNNの一部は3グループに入る。3グループにはDNCDE, 4,4'-ジニトロジフェニルエーテル, ジアリール, ニトロステレン, ホサロン, CYAP, DMTPおよび3,4-ジクロロアニリンが存在する。このうちDNCDE, 4,4'-ジニトロジフェニルエーテルの一部は2グループ, また, 3,4-ジクロロアニリンの一部は4グループに入る。ニトロステレンおよびDDPPの分解物と思われるスポットは3グループに認められた。4グループはDDPPの分解物と思われる3つのスポットのうちの2つが入っていた。

本実験では, 多くの農薬が3Dに所属し, しかもその大部分は1~3グループに集中した。したがって, これらのグループ中の農薬には相互に分離できないものも多かった。

3.3 4Dに属する農薬相互の分離

指標農薬としてトリエタジン, プロバジン, MIPCおよびダイホルタンを用いた(第1図-4D)。1グループにはダイアジン, 3-(2,3-ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチル尿素, アラクロールがあり, アメトリンの分解物と思われるスポットが認められた。後者は3-(2,3-ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチル尿素とTLCプレート上で同位置に存在するが, オートリジン試薬を噴霧すると(以下, 噴霧後と略称する)淡かっ色を呈する。2グループにはメカルバム, マラソン, o-sec-ブチルフェニル-N-メチル-N-メチルアミノカルボニルカーバメート, プロピザミドおよびフェナジンオキシドが存在する。表に示されるようにこれらの大部分は噴霧後それぞれ独自の発色をする。3グループにはアメトリンおよびEDDPがあり, EDDPの一部は4グループに入る。プロバホスは3,4グループの境に位置している。4グループに

はPMPとCVPがあり, PMPの一部は5グループに入る。4グループの農薬は噴霧後それぞれ独自の発色をする。

3.4 5Dに属する農薬相互の分離

指標農薬としてリニユロン, ジフェナミド, ACNおよびDCBNを用い, 連続流出薄層クロマトグラフィー²⁾によりヘキサノ-ジオキサン混合液(9:1)で約3時間半展開した(第1図-5D)。1グループにはシプラジン, CVM, 3-(2,3-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素, IBP, シメトリンおよび3-(4-クロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチル尿素的の6種類がある。このほか, DMCPと3-(2,3-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素的の分解物と思われるスポットも含まれる。2グループにはDSP, MCP, シプロミッドおよびDMCPがあるが, MCPの一部は1グループ, シプロミッドの一部は3グループに入る。また, DMCP以外は噴霧後それぞれ独自の発色をする。3グループにはニトラリン, ターバシル, クレダジン, ダイムロン, プロマシルおよび3-sec-ブチル-5-クロロ-6-メチルウラシルがある。このうちターバシルとクレダジンの一部は2グループにも入る。4グループにはフェンメディファムが存在する。

3.5 6Dに属する農薬相互の分離

指標農薬としてCMUとNAAを用いた(第1図-6D)。1グループにはフルオチウロン, bis-(3,4-ジクロロフェニル)尿素, ヒドロキシインキサゾール, N-(3,4-ジクロロフェニル)-N'-N'-ジメチル尿素, 4-メチルスルホニル-2,6-ジニトロアニリン, 3-sec-ブチル-6-メチルウラシル, クロロクソロン, オキシカルボキシ, ジメトエート, メソミルおよびグリセオフルビンの11種がある。メソミルの一部は2グループにも入る。DAEPは1,2グループの境に位置している。ペンタゾンの分解物と思われるスポットは1グループに含まれる。2グループにはペンタゾン, ETUおよびメナゾンがあり, ペンタゾンとメナゾンの一部は1グループに入る。ペンタゾンは多少テーリングしている。3グループには塩化ベンザルコニウム, ポリオキシおよびブラストサイジンSがあり, その他, メナゾンの分解物と思われる2つのスポットが認められた。

以上, 前報の条件に準じて各属相互の分離を試みた。6Dのように1つのグループに農薬が集まる例もあったが, 大体において相互の分離は良好であった。

要 旨

1) 89種の農薬および農薬類縁化合物を6つの属に大別し, 同一属内では展開距離の順にしたがって配列し

た。

2) 各属とそこに所属する農薬および農薬類縁化合物の化学構造との関係を検討した結果、有機塩素剤は1-2属、ジフェニルエーテル系除草剤は2-3属、カーバメート剤、トリアジン系除草剤は4-5属、尿素系除草剤は主に5-6属で、4属にも1化合物が認められた。グリセオフルビン、塩化ベンザルコニウム、ウラシル系除草剤および抗生物質など複雑な化学構造のものは6属に所属した。

今回の試験では26種の有機リン剤を取扱ったが、その大部分は3-4属に類別された。しかし、1属を除く各属にもいくつか認められた。このことは有機リン剤のエステル部分の構造が複雑・多様であることに原因すると考えられたので、各有機リン剤について有機概念図による「有機性」、「無機性」を算出したところ、5属、6属に所属するものは無機性が増大して

いることがわかった。また、各属に所属する農薬の一部にこの考えを適用した結果、1属から6属になるにしたがって無機性が増大していた。

3) 各属をさらに3-4グループに分けた。

文 献

- 1) 鈴木啓介, 永吉秀光, 柏 司: 本誌 11: 17~24 (1971)
- 2) K. SUZUKI, H. NAGAYOSHI and T. KASHIWA: Agr. Biol. Chem, 37, 2181~2184, (1973)
- 3) 藤田穆: 化学の領域: 11, 719~725, (1957)
- 4) 鈴木照磨: 農薬製剤学, 南江堂, 東京: 100, 1965
- 5) 奥村重雄: 実験有機化学 I, 共立全書, 東京: 36, (1953)

Summary

The Systematic Identification and Determination of Pesticides. Part 10. Classification of 89 Pesticides and Related Compounds by Thin Layer Chromatography.

By Hidemitsu NAGAYOSHI, Keisuke SUZUKI and Tsukasa KASHIWA

- 1) 89 pesticides and related compounds were classified into six divisions, in which they were arranged in order of development distance.
- 2) The authors discussed the relationship between the chemical structure of pesticides and related compounds, and the divisions which they belonged to. The organochlorine pesticides were in divisions I-II; diphenyl ether herbicides in divisions II-III; carbamate and triazine herbicides in divisions IV-V; the most of urea herbicides in divisions V-VI; pesticides having complicated chemical structures such as griseofulvin, alkylbenzyl dimethylammonium chloride, uracil herbicides and antibiotics in division VI. Most of organophosphorus pesticides were in divisions III-IV, but some of them in each division except for division I.
- 3) Each division was further separated into three to four groups.

エチレンビスジチオカーバメート系化合物中のETU の測定

阪本 剛・柏 司

ETU (ethylenethiourea, 2-imidazolidinethione)は、エチレンビスジチオカーバメート系化合物の分解物として知られていたが¹⁾、近年発癌性等、動物に対する障害のおそれがあるとされている化合物である^{2),3)}。

エチレンビスジチオカーバメートからETUへの分解は、温度および湿度等の影響で比較的容易に起るもので⁴⁾、製剤の貯蔵期間中にも徐々に生成していると考えられる。

今回著者らは、数種のエチレンビスジチオカーバメート系の農薬製剤および工業原体についてETUの薄層クロマトグラフィー(TLC)、ガスクロマトグラフィー(GC)による分析法を検討した。

薄層クロマトグラフィーによる ETUの分離

酢酸エチル：ベンゼン，5：1(V/V)を展開溶媒としてジネブ、マンネブ、マンゼブ、アンバムの製剤、メチラム、ポリカーバメートの原体中のETUについてTLC分離を試みた結果ジネブ、マンネブ、メチラム、ポリカーバメートではETUを検出し、マンゼブではUV照射法では検出せず発色法で検出した。アンバムはこの展開溶媒では分離ができず、ジエチルアミンを加えた展開溶媒によって分離が可能となった。

1. 試料の作成

有効成分1gを含むように原体または製剤を秤り取り、メタノールまたはジエチルアミン：エタノール，2：8(V/V)10mlを加え振盪した後放置し、その上澄液5 μ lをTLCプレートにスポット状に添付する。

2. 薄層クロマトグラフィー展開条件

プレート ガラス板 20×20(cm)
吸着剤 シリカゲル
 HF₂₅₄(メルク製)

展開溶媒 1. 酢酸エチル：ベンゼン，
 5：1(V/V)
 2. 酢酸エチル：アセトン
 :ジエチルアミン，10:1:1
 (V/V/V)

検出法 1. 発色法
 5%フェリシアン化カリウ
 ム溶液

1%塩化第二鉄溶液
(使用時に等量ずつ混合し
噴霧する。)

2. 紫外線照射法

中心波長 254 nm

3. 結果および考察

図1は、ジネブ、マンネブ、マンゼブ、アンバムの製剤メチラム、ポリカーバメート原体、ETU標準品を展開溶媒1で展開したもので、アンバムではRf値約0.5にまでおよぶ原点からのリーディングがあり、Rf値0.25のETUにかさなる為、ETUの存否が確認できない。

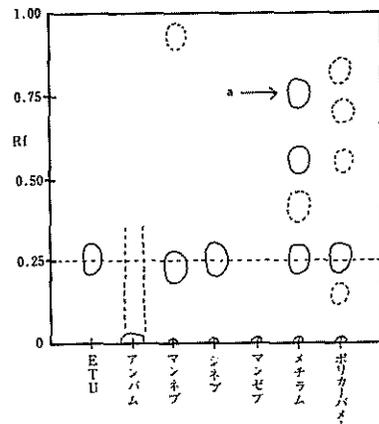


図1. 溶媒1により展開した薄層クロマトグラム

Fig. 1
Thin layer chromatogram developed by
solvent 1

アンバムの原点からのリーディングは、アンバムがTLCプレート上で著しく不安定な為起ると思われる、そこで、アンバムにZn²⁺またはMn²⁺等の金属イオンを加えてアンバム分子中のNH₄をこれらの金属イオンで置換する方法と、展開溶媒中にジエチルアミンを加えてアンバム分子中のNH₄を固定し安定化をはかる方法を検討したところ、どちらの方法も原点からのリーディング

をおさえるのに有効な事がわかった。

さらにアンバム製剤について、(1)メタノールで希釈し TLCプレートに添付後、展開溶媒 2 で展開する、(2)ジエチルアミン：メタノール、2：8 (V/V) で希釈し TLCプレートに添付後、展開溶媒 2 で展開する、(3)メタノールで希釈した後 Mn^{2+} 溶液を沈殿が出なくなるまで加え、その上澄液を TLCプレートに添付後、展開溶媒 1 で展開する、の三者で添付後風乾してただちに展開した場合と、風乾後さらに 30~40 分放置して展開した場合の E T U を G C により測定した所、(1)と(3)の条件で添付後放置した場合では E T U の量が増加している事が認められた。

従ってアンバム製剤中の E T U を TLC により分離するには、ジエチルアミン：メタノール、2：8 (V/V) で希釈し、展開溶媒 2 で展開する方法を用いた。

図 2 は、アンバム製剤と E T U 標準品を展開溶媒 2 で展開したもので、この条件での E T U の R f 値は 0.3 である。

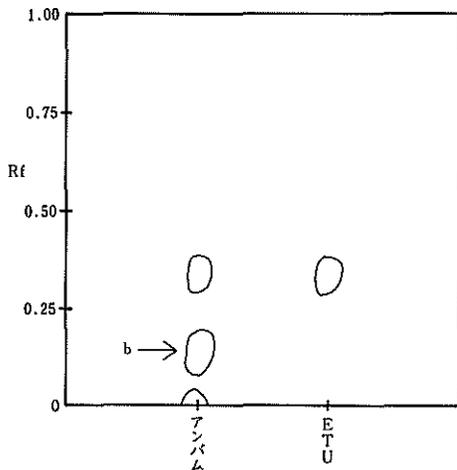


図 2. 溶媒 2 により展開したアンバムの薄層クロマトグラム

Fig. 2

Thin layer chromatogram of Amobam developed by Solvent 2

なお、展開溶媒 2 による分離で、Rf 0.13 のスポットを示す化合物 (図 2-b) がチオウレアである事を G C, M S により確認した。

E T U の TLC プレート上での検出には、5%フェリシアン化カリウム溶液と 1%塩化第二鉄溶液を混合し噴霧する発色法と中心波長 254 nm の UV ランプで照射し

検出する方法を比較検討した。

発色法による E T U の検出限界は $0.3 \mu\text{g}/\text{スポット}$ 、UV 法による E T U の検出限界は $1 \mu\text{g}/\text{スポット}$ で検出限界に関しては発色法の方がすぐれていた。

合成後 1~6 年の製剤および原体を試験した結果アンバム製剤 (有効成分 5.0%) 6 点、ジネブ製剤 (有効成分 7.8%) 2 点、マンネブ製剤 (有効成分 7.5%) 2 点、メチラム原体、ポリカーバメート原体各 1 点の全点で UV 法により E T U を検出した (有効成分に対して E T U が 0.2% 以上)。

マンネブ製剤 (有効成分 7.5%) 2 点は UV 法で検出限界以下、発色法で検出した (有効成分に対して E T U が 0.2% 以下 0.07% 以上)。

ガスクロマトグラフィーによる E T U の測定

G C による E T U の測定法には、メタノール抽出した E T U を直接測定する方法 (T C D による検出)⁵⁾ と化学的処理を行い E T U の誘導体として測定する方法 (E C D による検出)^{6), 7)} が報告されている。

前者は一般に感度が悪く、後者は前処理が煩雑な事から、今回著者らは F I D (水素炎イオン化検出器) により検出する直接法を検討した。

1. 試料の作成

原体または製剤を約 1 g 秤り取り、約 30 ml のメタノールで抽出ろ過する。

ローリーエバポレーターで 10 ml 以下に濃縮した後、メタノールで全容が 10 ml となるよう希釈する。

メチラムは、抽出液の 1 ml を TLC 分離し E T U 部分をかき取りメタノールで抽出し、濃縮、希釈をして全容を 1 ml とする。

アンバムは、ジエチルアミン：メタノール、2：8 (V/V) で希釈し、以下メチラムと同様に処理する。

測定の結果、検量線の範囲を出るようであれば、試料の量を増減して検量線の範囲になるように調節する。

2. 検量線の作成

E T U (試薬特級) 100 mg を 100 ml のメタノールに溶解する。

上記溶液を 1, 3, 5, 7, 9 ml 取り、メタノールでそれぞれ全容を 10 ml とする。

その溶液の 4 μl をマイクロシリンジで取り G C に注入しクロマトグラムを得る。

注入した E T U の濃度に対するピークの高さの検量線を作る。

3. ガスクロマトグラフィー操作条件

充てん剤 TENAX-GC 80~100メッシュ
 (2,6-ジフェニル-P-フェニルオ
 キサイド系多孔質ポリマービーズ)
 分離管 ガラス製 内径3mm長さ300mm
 分離管温度 235°C
 試料気化室温度 250°C
 キャリヤーガス N₂ 0.9 kg/cm²

4. 結果および考察

エチレンビスジチオカーバメート系化合物は熱分解してETUとなる可能性がある為、⁴⁾, ⁸⁾原体または製剤中にメタノール可溶性のエチレンビスジチオカーバメートが存在すると、直接分析の場合GC試料気化室中でETUとなり測り込んでしまうおそれがある。

そこでジネブ、マンネブ、マンゼブ製剤とメチラム、ポリカーバメート原体の各メタノール抽出液とアンバム製剤のジエチルアミン:メタノール、2:8(V/V)による希釈液をTLC分離し、ETU部分と他の部分に分け、GCによる測定を行なった所メチラム原体とアンバム製剤が直接分析では過剰の測り込みがある事が認められた。

TLC分離前後の比較から、直接分析による過剰の測り込みはアンバムで数百%にも達し、メチラムでは約20%であった。

第1表 市販製剤および工業原体中のETUの含有量

Table 1 ETU content of commercial formulation and technical product

No.	Type of pesticide	% ETU	Age(year)
1	amobam (50%)	3.3	6
2	amobam (50%)	5.9	6
3	amobam (50%)	5.0	4
4	amobam (50%)	4.7	4
5	amobam (50%)	3.9	4
6	amobam (50%)	2.6	3
7	zineb (78%)	0.53	3
8	zineb (78%)	0.81	4
9	zineb (78%)	0.51	3
10	maneb (75%)	0.70	1
11	maneb (75%)	0.17	1
12	maneb (75%)	0.26	1
13	mancozeb(75%)	0.20	3
14	mancozeb(75%)	0.14	2
15	methylam	11.2	unidentified
16	polycarbamate	2.0	unidentified

アンバムについては、アンバム自身がメタノール可溶性である事からアンバムが分解してETUとなっていると考えられる。

メチラムについては、ETU以外の各スポットを分離抽出して検討した結果Rf値0.75のスポット(図1-a)物質が分解してETUとなる事が認められた。

なお、メチラム中の副成分およびアンバムに由来するETUと同じ保持時間のGCピークはGC-MSによりETUである事を確認した。

さらに、TLCで分離したETUのスポット部分中にGCによる直接分析を妨害する物質が存在しない事を確認する為に、TLCで分離したアンバム、ジネブのETUをUV検出器付高速液体クロマトグラフィー(充てん剤:パーマフェイズETH粒径40μ, 分離管:ステンレス製、内径3mm、長さ1m、流出溶媒:n-ヘキサン90%, iso-プロパノール10%(V/V)、溶媒流出速度:0.9mℓ/分、溶媒圧力:30kg/cm²、検出器:UV吸光度計、中心波長245nm)により測定し、GCによる測定結果と比較したところ両方の測定値は一致した。

なお、高速液体クロマトグラフィーによる分析は現段階では長期に使用した場合の再現性等に問題点がありなお検討を要するが、検出感度ではGCによる直接分析法にまさっていたので今後検討を進める。

GCによる測定結果は表1に示したが、表中アンバム、メチラムはTLC分離した後の値で、TLC分離後の回収率は86%~94%、また当方法でのETUの検出限界は0.2μg(4μℓ 注入で50PPm)である。

要 旨

エチレンビスジチオカーバメート系化合物中に分解物として存在するETUのTLC, GCによる分析法を検討した。

1. 薄層クロマトグラフィーによる分離

メタノール抽出した試料をシリカゲルTLCプレートに添付し、酢酸エチル:ベンゼン、5:1(V/V)を展開溶媒として展開する。

アンバムについては、分解防止の為にジエチルアミン:メタノール、2:8(V/V)で希釈した後TLCプレートに添付し、酢酸エチル:アセトン:ジエチルアミン、10:1:1(V/V/V)を展開溶媒として展開する。

検出限界はフェリシアン化カリウム、塩化第二鉄を使用した発色法で0.3μg/スポット、UV照射法で1μg/スポット。

アンバム、ジネブ、マンネブの製剤、メチラム、ポリ

カーバメートの原体で0.2%以上のETUを、マンゼブで0.2%以下0.07%以上のETUを検出した。

2. ガスクロマトグラフィーによる測定

メタノール抽出した試料を、充てん剤としてTENAX-GC(2,6-ジフェニル-P-フェニレンオキサイド系多孔質ポリマービーズを使用したFID(水素炎イオン化検出器)付きガスクロマトグラフィーで測定する。

メチラム原体中に試料気化室中で分解してETUとなる化合物が含まれている事、アンバム製剤ではアンバム自身が試料気化室中で分解してETUを生成する可能性がある事から、これらの原体及び製剤についてはTLCによる分離を行ってからETUを測定しなければならない。

検出限界は0.2 μ g(4 μ l注入で50PPm)である。

アンバム製剤6点で2.6~5.9%,ジネブ製剤3点で0.51~0.81%,マンゼブ製剤3点で0.17~0.70%,マンゼブ製剤2点で0.14~0.20%,ポリカーバメート,メチラム原体でそれぞれ2.0, 11.2%のETUを検出した。

REFERENCES

- (1) Ludwig, R. A., Thorn, G. D., Miller, D. M., Can. J. Bot., 32, 48 (1954)
- (2) Innes, J. R. M., Ulland, B. M., Valerio, M. G., Petrucelli, L., Fishbein, L., Hart, E. R., Pallotta, A. J., Bater, R. R., Falk, H. L., Gart, J. J., Klein, M., Mitchel, I., Peters, J., J. Nat. Cancer Inst., 42, 1101 (1969)
- (3) Graham, S. L., Hansen, W. H., Davis, K. J., Perry, C. H., J. Agr. Food Chem., 21, 324 (1973)
- (4) Bontoyan, W. R., Looker, J. B., J. Agr. Food Chem., 21, 338 (1973)
- (5) Bontoyan, W. R., Looker, J. B., Kaiser, T. E., Giang, P., Olive, B. M., JAOAC, 55, 923 (1972)
- (6) Newsome, W. H., J. Agr. Food Chem., 20, 967 (1972)
- (7) Onley, J. H., Yip, G., JAOAC, 54, 165 (1971)
- (8) Newsome, W. H., Laver, G. W., Bull. Environ. Contami. Toxicol., 10, 151 (1973)

SUMMARY

Analysis of ethylenethiourea (ETU) in ethylenebisdithiocabamate formulations by Tsuyoshi SAKAMOTO and Tsukasa - KASHIWA

ETU in ethylenebisdithiocabamate was analyzed by thin-layer and gas chromatography (TLC and GC).

TLC analytical method

The methanol extracts of samples except amobam were spotted on TLC plates, followed by the development with ethylacetate-benzene (5:1).

Amobam was diluted with diethylamine-methanol (2:8) spotted on TLC plates, and developed with ethylacetate-acetone-diethylamine (10:1:1).

The lower limit of detection was less than 0.3 μ g/spot by a color-producing reagent a mixture of potassium ferricyanide and ferric chloride, but less than 1 μ g/spot by the UV method.

Amobam, zineb and maneb formulations, methylam and polycarbamate technical products contained more than 0.2% of ETU, but the amount of ETU in mancozeb formulations varied from 0.2 to 0.07%.

GC analytical method

The methanol extracts of samples except amobam and methylam were injected into the GC equipped with flame ionization detector (FID) and 2,6-diphenyl-p-phenylenoxid polymer as the packing column. Amobam and methylam were cleaned-up by TLC before GC analysis because they contain the substances which thermally degradating to ETU in GC sample inlet port. The lower limit of detection was less than 0.2 μ g.

ETU was found 2.6 to 5.9% in six amobam,
0.51 to 0.81% in three zineb, 0.17 to
0.71% in three maneb, 0.14 to 0.20% in

two mancozeb formulations ; 2.0% in
polycarbamate, 11.2% in methylam technical
product respectively.

植物成長調整剤 α -ナフタリン酢酸のモデルエコシステムによる生物濃縮

柘植茂晃・風野 光*・鈴木啓介・柏 司・富沢長次郎*

1962年に Rachel Carson 著の "Silent Spring" が出版され、農薬による環境汚染や生物濃縮の危険性について、世界中の人々に大きな反響を与えたが、我が国でも新聞雑誌などで、農薬を初めとして、PCBや重金属、食品添加物、フタル酸エステルなどの複合汚染に、その関心は近年ますます高まっている。

一方、1971年に Metcalf¹⁾により、食物連鎖を通じての農薬による生物濃縮の可能性を実験室的に調べる方法としてモデルエコシステムが考案され、注目を集めた。著者らは、農薬再点検の一環として、この装置を用いて植物成長調整剤の一つである α -ナフタリン酢酸(NAA)の生物濃縮の有無を調べた。

実験材料と方法

1. 標識化合物

カルボキシル-¹⁴C-ラベルNAAは日本アイソトープ協会より購入した。

2. モデルエコシステム

タテ30cm, ヨコ60cm, 高さ35cmの水槽に石英砂15kgで陸系を作り、植物の生育に必要な各種イオンを含む水(第1表)12ℓと少量の溜池の水を入れ水系とした。

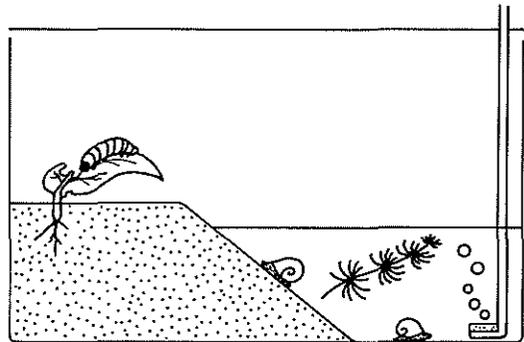
実験開始1日前に、水系にマツモ(*Ceratophyllum demersum* L.)と淡水産巻貝(*Indoplanorbis exustus* Deshays)を入れ、陸系にサツマイモ成葉5枚を植えた。水槽上部をガラスでおおい、水系はポンプで通気を行なった。

第1表 水系の水の組成

Table 1. Standard reference water (Freeman²⁾)

MgSO ₄	36.4 ppm	K ₂ HPO ₄	0.78 ppm
K ₂ SO ₄	0.135	CaCO ₃	57.5
CaCl ₂	14.0	NaSiO ₃	23.6
NaHCO ₃	25.0	FeCl ₃	0.81
NH ₄ NO ₃	3.0		
		pH	7.9

実験開始日に、5mgの標識化合物をセロソルブに溶かしてミクロンリングでサツマイモの葉に付け、風乾後ハスモンヨトウ幼虫(*Spodoptera litura* Fabricius 体重100mg前後)6頭を放って葉を摂食させた。第1図に実験開始日の模式図を示した。



第1図 モデルエコシステムの模式図(実験開始日)
Fig. 1 Schematic drawing of model ecosystem

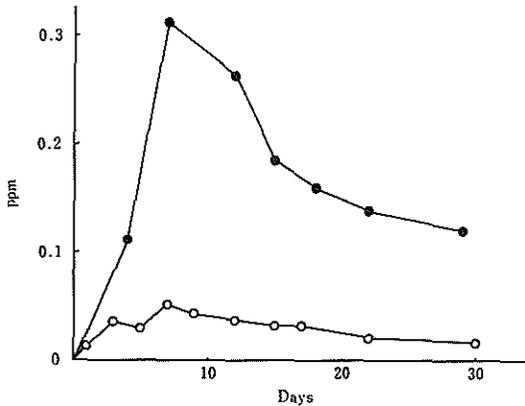
実験開始後10日目に、陸系にイネ(金南風種)のタネを播き、26日目にボウフラ(*Culex pipiens pallens* Coquillett)とミジンコ(*Daphnia pulex*)を、30日目に淡水魚(*Labistes reticulatus* Peters 体重200mg前後)3匹を水系に放ち、33日目に実験を終了し供試生物を捕集した。

実験期間中、水系の水の放射能の変動を経時的にサンプリングして調べた。なお水槽は室内に設置し、室温を25°Cに保った。照明はフタより20~30cm離して100W電球1基、20W白色蛍光灯2基、15Wプラントルクス1基(イネ発芽後1基増加)で行なった。

3. 分析方法

放射能の測定は液体シンチレーションカウンター(LSC, Nuclear Chicago社製 Iso cap 300型)に

*農林省農業技術研究所農薬科



第2図 水系の水の放射能の推移
Fig. 2 Radioactivity in tank water from model ecosystem containing organisms and carboxyl- ^{14}C -labeled NAA.

よった。

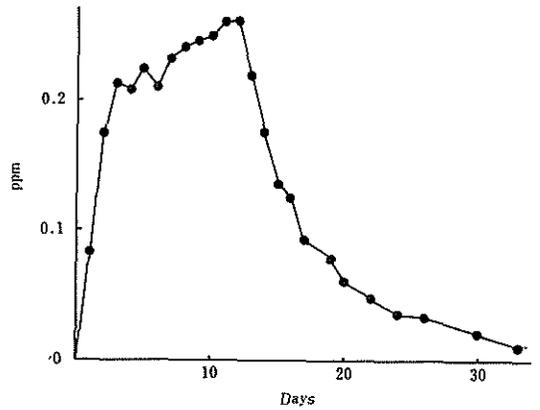
捕集した供試生物は、水洗のちペーパータオルで表面に付着している水を除去し、新鮮重をmg単位で測定した。これを乳鉢中で1mN-NaOHと少量の石英砂を加え磨砕抽出したのち遠沈し、上澄を分離した。抽出残渣は、さらに1mN-NaOHを加えて磨砕、抽出、および遠沈を繰返し、上澄を合わせて抽出液とした。抽出残渣の放射能は風乾後重量を測定し、オートオキシゲイザー(日本無線医理学研究所製ASC111型)で燃焼させLSCで測定した。抽出液は0.1N-HClを加えてpHを4以下とし、これにエーテルを加えて振とうしてエーテル層と水層に分配し、各層の容量を測定した。さらにそれぞれの0.5mlを採取し放射能測定に供した。

一方、33日目の水系の水100mlを採取し、0.1N-HClを10mlとエーテル100mlを加えて振とうし、エーテル層と水層おのの1mlをLSCに供した。

供試生物および水系の水のエーテル層は、薄層クロマトグラフィーに供するために、無水芒硝を加えたのちエバポレートした。

4. 薄層クロマトグラフィー(TLC)

担体としてシリカゲルG(Kieselgel Merck社製)を0.5mmの厚さに展着したものをを用いた。展開溶媒として、酢酸エチル:インプロパノール:25%アンモニア水(9:7:4)を用いた。 ^{14}C -NAAでco-chromatographyを行なった(Rf値0.53)。



第3図 Carbofuranのモデルエコシステムにおける水系の水の推移

Fig. 3 Radioactivity in tank water from model ecosystem containing organisms and ring- ^{14}C - or carbonyl- ^{14}C -labeled carbofuran: (●-●) ring- ^{14}C , (○-○) carbonyl- ^{14}C . (C. - C. Yu et al. J. Agr. Food Chem. 22. 431)

5. NAAの定量法

予め ^{14}C -NAA 1 μg 当りの放射能(a dpm)を測定した。次にエーテル層中の全放射能(b dpm)を算出した。さらにラジオオートグラフィーでNAAのスポット(c dpm)と、その他のスポットの合計(d dpm)を放射能測定し、NAAのスポットの放射能をスポットの総放射能(c+d)で除した値にbを乗じaで除して試料中のNAA含有量を求め、さらに試料の新鮮重(wg)で除して、試料中に含まれるNAAの濃度(x ppm)を算出した。

$$x = \frac{b c}{(c+d) a w}$$

6. 生物濃縮度(EM)

EM(Ecological magnification)はMetcalfら³⁾の方法に従い、供試生物中のNAAの濃度を水系の水のNAA濃度で除して算出した。

第2表 試液中のNAAとその代謝物の濃度

Table 2. Concentration of NAA and its metabolites in solvent extract and in residue fraction from water and organisms.

Water and organisms	NAA (ppm)	EM ^a	Solvent extract ^b (equivalent ppm)	Residue fraction (equivalent ppm)
Water	0.00065	—	0.0056	—
Snail	0.11	169	4.63	5.21
Fish	0.32	457	3.47	1.56
Hornwort	0.35	538	3.10	21.70
Rice	0.17	262	2.35	4.09

a) EM indicates ecological magnification

b) Total radioactivity of ethereal and aqueous layers.

7. 放射能測定用カクテル

水層の放射能測定にはPPO 3.5 g, POPOP 0.15 g およびナフタリン 4.5 g をジオキサンに溶かして1,000 ml に定容したものをを用いた。エーテル層の放射能測定にはPPO 2.5 g, POPOP 0.15 g をトルエンに溶かして1,000 ml に定容としたものをを用いた。

結果と考察

1. 水系での分解性

実験開始日から終了日までの水系の水の放射能の推移を第2図に示した。実験開始後数日の放射能の急激な増加は、標識化合物の付着した葉を摂食した虫の糞から放射能が水系へ移行したことによると考えられる。続いて虫体の腐敗に伴い徐々に放射能が放出されてくるが、一方で水系の供試生物や微生物によって分解反応が進むので、もし易分解性の化合物であるならば、やがて炭酸ガスにまで分解されて系外に排出され、水系の放射能は減少することが想像される。C-C. Yuらのcarbofuran⁴⁾やBux⁵⁾、風野ら⁶⁾のXMC、富沢ら⁷⁾の α , β , γ -BHCのモデルエコシステムの実験結果によれば、易分解性化合物では水系の水の放射能に明らかに減少傾向がみられるのに対し、難分解性化合物では減少がみられなかった。

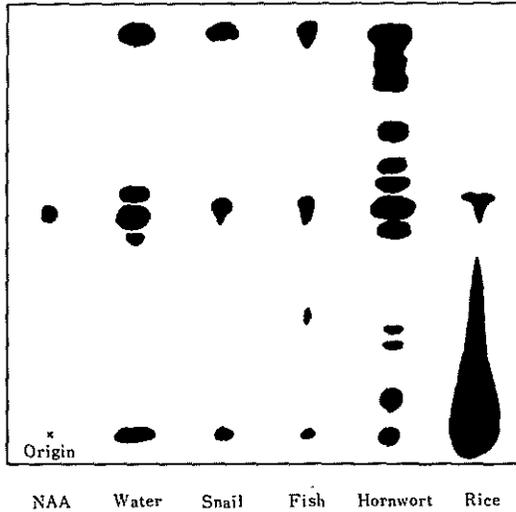
標識化合物の標識位置の違いによる放射能の増減も、carbofuranの例(第3図)にみられるように相当な差異を示すが、少なくとも水系の水の放射能に減少傾向があれば易分解性化合物であろうと思われる。NAAでは開始後13日目よりかなりの減少傾向が認められ、33日目には開始時の投与量の1.33%に迄減少していた。従って、NAAはモデルエコシステムの実験では分解されやすい農薬であると判断された。

2. EM

それぞれの試料中に含まれるNAAと代謝物の濃度、およびEMを第2表に示した。

水系の供試生物のEMは比較的大きく、ことにマツモでは水中濃度の538倍に達していた。また抽出残渣の放射能も多いが、これは¹⁴C-NAAが代謝されて植物体組織に取り込まれるばかりでなく、分解して発生した¹⁴CO₂を炭酸同化作用を通じて取り込んでいる可能性も考えられた。

第4図に示すラジオオートグラフィーでは、マツモは他の試料と比較して¹⁴C代謝物が多く、炭酸同化の結果合成された物質も含まれていると推定された。陸系のイネにもある程度の濃縮が認められたが、マツモ程ではなかった。また魚のEMは457で、水系での棲息期間の長い貝よりも数倍高かった。他の供試生物と異なり、抽出液の方が抽出残渣よりも放射能が多い結果が得られた。



第4図 水系の水と供試生物のエーテル抽出液のTLC
Fig.4 Distribution of radioactive spots on thin-layer chromatograms from water and organisms.

3. 他の農薬との比較

既報告のモデルエコシステムより求めたEMを第3表に示した。同一の実験ではなく種も異なるので単純に比較はできないが、NAAがDDTやドリソ剤と比べて生物濃縮性がかなり低いことは推定された。

第3表 生物濃縮度
Table 3. EM

Pesticides	Fish	Snail	
Aldrin	3140	44600	} Metcalf (1973)
Dieldrin	2700	61657	
Endrin	1335	49218	
Mirex	219	1165	
Lindane	560	456	
HCB	287	1247	
DDT	84545	34545	
Carbofuran	0	0	Yu (1974)
XMC	1039	169	Kazano (1975)

謝 辞

本研究をおこなうにあたり、種々のご助力をいただいた当所職員であった目崎岳郎氏(現在群馬県公害研究センター)に謝意を表します。

要 旨

^{14}C COOH 標識NAAのモデルエコシステムについてMetcalfらの方法に従って実験を行なった。水系での放射能の減少はかなり早く、易分解性農薬と推定された。生物濃縮度(EM)は魚で492、貝で162と算定された。

文 献

- 1) METCALF, R. L., G. K. SANGHA and I. P. KAPOOR: Environ. Sci. Tech. 5, 709-713 (1971)
- 2) FREEMAN, L., : Sewage Ind. Wastes 25, 845, 1331 (1953)
- 3) METCALF, R. L., I. P. KAPOOR, P.-Y. LU, C. K. SCHUTH and P. SHERMAN: Environ. Health Perspectives 4, 35-44 (1973)
- 4) Yu, C.-C., G. M. BOOTH, D. J. HANSEN and J. R. LARSEN: J. Agr. Food Chem. 22, 431-434 (1974)
- 5) Yu, C.-C., G. M. BOOTH, D. J. HANSEN and J. R. LARSEN: Environ. Entomol. 3, 975-979 (1974)
- 6) KAZANO, H., M. ASAKAWA and C. TOMIZAWA: Appl. Ent. Zool. 10, 108-115 (1975)
- 7) 富沢長次郎・風野 光: 日本農芸化学会報告 1975年7月23日

Summary

Ecological Magnification of α -Naphthaleneacetic acid (NAA) in a Model Ecosystem

By Shigeaki TSUGE, Hikaru KAZANO, Keisuke SUZUKI,
Tsukasa KASHIWA and Chojiro TOMIZAWA

Carboxyl- ^{14}C -labeled NAA was studied for 33 days in a model ecosystem devised by Robert L. Metcalf and his associates.

The components were sweet potato leaves (*Ipomoea edulis*), tobacco cutworm larvae (*Spodoptera litura* Fabricius), rice (*Oryza sativa* L. var. Kimmaze), hornwort (*Ceratophyllum demersum* L.), red snail (*Indoplanorbis*

exustus Deshays), mosquito larvae (*Culex pipiens pallens* Coquillett), water flea (*Daphnia pulex*), and guppy (*Labistes reticulatus* Peters). NAA was rapidly degraded in water. After 33 days, organisms contained considerable NAA, and ecological magnification (EM) in fish and snail were 492 and 169, respectively.

土壌中におけるカーバメート系殺虫剤の分解

第1報 BPMC(o-sec-butylphenyl methylcarbamate) の分解と土壌との相関性

五十嵐美千代・川原哲城・中村広明

現在わが国で使用されている殺虫剤のうち、カーバメート系殺虫剤の生産高は、1973年で全殺虫剤の約14%を占めている。カーバメート系殺虫剤の生産割合はリン剤に次いで多く、おもに稲の害虫であるツマグロヨコバイやウンカ類の防除に広く使用され水田での利用度が高い。なかでもBPMCの年間原体生産量は、1973年に866tで首位を占めている。

土壌中におけるBPMCについてはいくつか研究例^{1), 2), 3)}がある。また最近までに、それぞれ異なるモデル試験による、土壌中におけるBPMCの分解に関する数件の行政報告があった。その報告によると、BPMCの単純半減期が約10日の実験例があり、また60日ないし100日以上におよぶものもあった。その半減期の差がなにに原因するのかを調べる目的で本実験を行なった。

それぞれ性質の異なる4種類の土壌を用い、BPMCの分解と土壌の理化学的性質との相関関係を求め、さらに2つの分析法について比較検討を行なった。それらの結果からいくつかの知見を得たので報告する。

試薬、装置および試料

1. 試薬および装置

エタノール、メタノール、n-ヘキサン、アセトン、ジクロルメタン、エチルエーテル：試薬特級品をガラス

製蒸留装置で蒸留。

ベンゼン：残留農薬分析用溶媒（和光純薬製）

無水モノクロル酢酸：残留農薬分析用試薬（和光純薬製）

シリカプレート：MERCK社製Kieselgel HF₂₅₄ 40gに水1.00mℓを加え混和したあとアブリケーターを用いてガラス板上に0.5mmの厚さに広げる。自然乾燥したのち130°Cで3時間加熱乾燥し活性化する。

BPMC：ガスクロマトグラフ純品

MIPC(o-cumenyl methylcarbamate)：工業用原体をn-ヘキサンで再結晶した。

2-sec-butylphenol：ガスクロマトグラフ純品
クロマトグラフ用ガラスカラム：内径10mm,長さ300mm

ガスクロマトグラフ：島津製4BM；ECD検出器付
(⁶³Ni, 10mCi)

分離管：内径3mm,長さ2mガラスカラム

カラムクロマトグラフィー用充てん剤：FLORIDIN
社製フロリジルPR(60~100メッシュ)

ガスクロマトグラフィー充てん剤：2.5% Silicon
OV-225・2.5% Silicon SP-2401/
Gas Chrom Q(80~100メッシュ)

2. 土 壌

安城土壌（愛知県農業総合試験場安城圃場），水田土壌，土性：砂質埴壤土

長野土壌（長野県農業試験場），水田土壌，土性：埴壤土

栃木土壌（栃木県宇都宮市），水田土壌，土性：シルト質埴土

上記3種類の性質の異なる土壌を水田作土層から冬期採集した。さらにBPMCの分解に対する土壌微生物の影響を知るため、前者との比較土壌として有機物をほとんど含まない未農耕地、愛知県名古屋市名古屋大学構内の土壌から採集した黄褐色森林土、BC層土壌（以上東山土壌と記す）を加えた。それら土壌の理化学的性質を第1表に示す。

実験方法

1. 土壌の前処理およびBPMCの添加

第1表に示した各土壌を2mmのふるいでふるったあと、微生物活性を維持するために気密状態で約4°C(±1°C)の冷蔵中に保存したものを供試土壌とした。

各供試土壌50gを100mℓ三角フラスコ中に入れる。畑地条件処理として、最大容水量52%~60%相当する各供試土壌をそのまま水を加えずに畑地状態として用いた。湛水条件処理として、三角フラスコ中に各供試土壌の最大容水量250%に相当する水を加えた。三角フラスコ中の土壌を畑地および湛水状態にしたのち、アルミ箔でふたをし、25°C(±1°C)で2週間保温静置させた。

2週間保温静置後、各三角フラスコ中にBPMCのエタノール溶液（分析A法による添加処理）およびアセトン

第1表 土壌の理化学的性質
Table 1. Properties of soil used¹⁾

Source	Clay Mineral	Texture	Clay Content %	pH (H ₂ O)	Total -C %	C.E.C. me/100g	Free iron %	Available phosphorus mg %	Phosphate absorption Coefficient P ₂ O ₅ mg
Tochigi, paddy	Allophane	SiC	5.4 ²⁾	5.18	7.87	40.5	1.96	17.4	1620
Nagano, paddy	Montmorillonite	CL	20.5	4.60	1.81	21.3	1.18	13.2	560
Anjo, paddy	Kaolin	SCL	23.1	5.83	1.93	13.6	1.25	10.3	504
Higashiyama (B-C)	Kaolin	CL	19.1	4.58	0.04	5.0	1.02	5.8	96

1) Analytical methods used were described in the previous report.¹⁾ Values are shown on oven-dry soil basis.

2) Dispersion by supersonification (pH4.0). The values are not correct because of the difficulty of dispersion.

溶液 (分析B法による添加処理) 160 μg/0.5ml を添加した (土壌に対して 3.2ppm)。

薬剤を添加したのち、土壌を振とうしアルミ箔でふたをする。ふたたび、0日 (薬剤添加後30分放置)、5日、10日、20日、30日および50日間 25°C で保温静置させ、所定の期間のちBPMCを定量した。

なお、保温静置中、あらかじめ土壌を含む三角フラスコの重量を測定し、蒸散した水分に相当する水を1週間に1度加え、所定の水分量を保持した。

2. 検量線の作成

A法: BPMCおよびMIPC 1.0 μg/mlメタノール溶液を調製する。BPMC調製液の0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0および15.0mlをナス型フラスコに採り、メタノールを留去する。さらに内部標準物質MIPC調製液を5.0mlおよび0.1N水酸化ナトリウム・メタノール溶液1mlを加え15分振とうする。そのうちメタノールを留去し、残留物に0.25N水酸化ナトリウム水溶液25.0mlおよびn-ヘキサン20mlを加え1分間振り混ぜ静置する。水酸化ナトリウム溶液層を15.0mlナス型フラスコに採り、1%無水モノクロル酢酸・ベンゼン溶液10.0mlを加えて1分間振り混ぜ静置する。そのベンゼン層を脱水し5 μlをガスクロマトグラフに注入する。得られたピークから半値幅法により面積を測定し、内部標準法により検量線を作成する。

B法: 2-sec-butylphenol 1.0 μg/mlベンゼン溶液を調製する。その調製液0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0および5.0mlをナス型フラスコに採り、ベンゼンを加え

て全量を5.0mlとする。さらに1%無水モノクロル酢酸・ベンゼン溶液5.0mlおよび0.25N水酸化ナトリウム水溶液25mlを加え1分間振り混ぜ静置する。そのベンゼン層を脱水し、5 μlをガスクロマトグラフに注入する。得られたピークから半値幅法により面積を測定し、2-sec-butylphenolに1.38の係数を乗じBPMCに換算して検量線を作成する。

3. ガスクロマトグラフ条件

機種: 島津製4BM; ECD検出器 (⁶³Ni, 10mc) 充てん剤: 2.5% Silicon OV-225-2.5%

Silicon SP-2401/Gas Chrom Q (80~100メッシュ)

温度: 試料注入口; 250°C, 検出器; 250°C, 分離管; 130°C

キャリアーガス: N₂ 60ml/分

4. 分析法

A法: BPMCを含む土壌50gを (畑地状態の土壌には水50mlを加える) 300ml共栓三角フラスコ中に移し、エタノール200mlを加える。30分間縦型振とう機 (400回/分) で振とう抽出後、ガラス濾過器 (25G4) で減圧濾過を行ない残留物をエタノールで洗浄する。濾液および洗液を合わせ、38°C以下で約150mlまで減圧濃縮したのちエタノールで200mlに定容する。その10.0mlないし20.0mlを採り濃縮乾固したのち、残留物をジクロルメタン5mlで溶解する。

湿式法により活性化フロリシル4gをカラムクロマト

管に充てんしたのち、ジクロロメタン 溶解液を添加し水飽和ジクロロメタン 100mℓ で溶出する。分液ロートにジクロロメタン溶出液を移し、0.25 N水酸化ナトリウム水溶液 25mℓ を加え15分振とう後分液する。さらにジクロロメタン層を水 20mℓ で1分間振とう洗浄し、分液したのちジクロロメタンを留去する。残留物に内部標準物質 MIPC 1.0 μg/mℓ メタノール溶液を 5.0mℓ および 0.1N水酸化ナトリウム・メタノール溶液 1mℓ を加え15分間振とうする。以下、検量線作成と同様な操作を行なう。

B法：BPMCを含む土壌 50g を（畑地状態土壌の場合には水を 50mℓ 加える）300mℓ 共栓三角フラスコ中に移し、さらにセライト 545 20g およびアセトン 100mℓ を加え15分間縦型振とう機で振とう抽出する。抽出液をガラス濾過器を用いて減圧濾過する。残留物をさらにアセトン 30mℓ およびジクロロメタン 50mℓ を加えてふたたび15分間振とう抽出を行ない減圧濾過する。濾液を合わせ1ℓ 分液ロート中に移し、塩化ナトリウム 10g および水 600mℓ を加えて1分振とう後分液する。水層にはあらたにジクロロメタン 30mℓ を加えて再抽出し分液する。ジクロロメ

タン層を合わせ、無水硫酸ナトリウム 15g を用いて脱水し、濾過したのち減圧 38°C 以下でジクロロメタンを留去する。残留物をアセトン 2mℓ に溶解し、その 100 μℓ ないし 500 μℓ をシリカプレートに添付する。同時にシリカプレートの両端に BPMC アセトン標準液を添付し、アセトン-ベンゼン (1:14) で展開したあと紫外線照射により BPMC の位置 (Rf 値 0.45) を確認する。確認した位置のシリカゲルを帯状にかきとり、アセトン 10mℓ で3回抽出する。アセトン抽出液を留去したのち、0.1 N水酸化ナトリウム・メタノール溶液 10mℓ を加え、還流冷却装置を用いた湯浴上で30分間加水分解する。加水分解後、分液ロートに溶液を移し、水 40mℓ および 1N 硫酸 2mℓ を加えて酸性にする。エチルエーテル 20mℓ を加えて2回抽出したのち、エチルエーテル層を合わせ水 20mℓ で洗浄する。30°C でエチルエーテルを減圧留去したのち、残留物をベンゼン 5.0mℓ に溶解する。以下、B法による検量線作成と同様な操作を行なう。

分析A法およびB法によるBPMCの土壌添加回収率試験の結果を第2表に示す。

第2表 BPMCの回収率
Table 2. Recoveries of BPMC from soil

Soil	Recovery ¹⁾ %			
	Method A ²⁾		Method B ³⁾	
	Flooded	Upland	Flooded	Upland
Tochigi	85.1	86.9	81.1	84.8
Nagano	86.9	87.3	83.1	84.9
Anjo	88.9	89.4	85.4	86.3
Higashiyama	91.2	91.3	86.1	88.5

1) Added amount : 50 μg in 50g soil

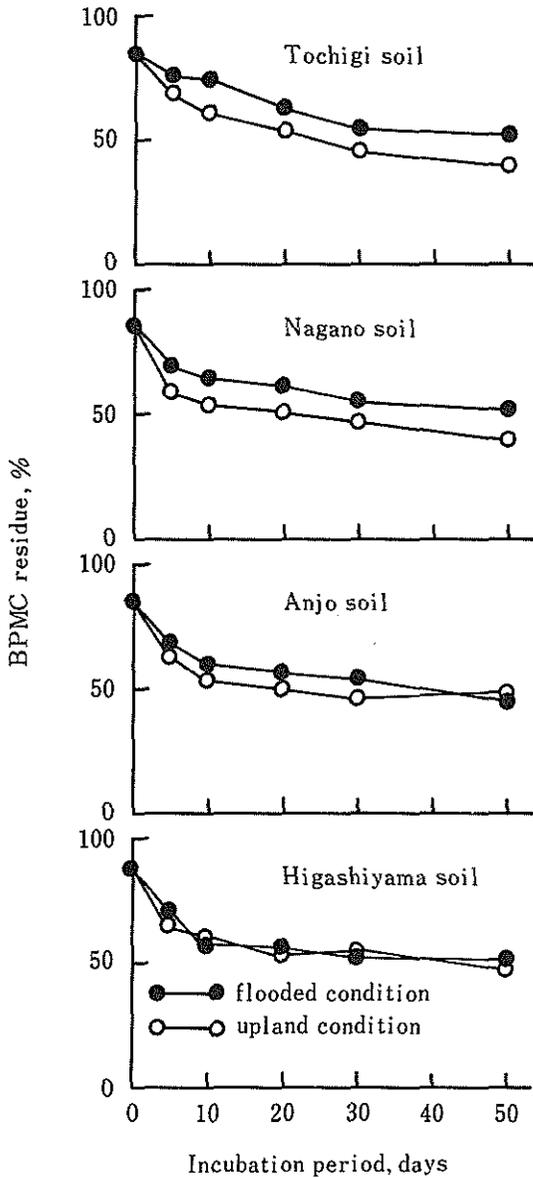
2) pre-treatment method with ethanol extraction and column chromatography clean-up

3) pre-treatment method with acetone extraction and thin layer chromatography clean-up

結果および考察

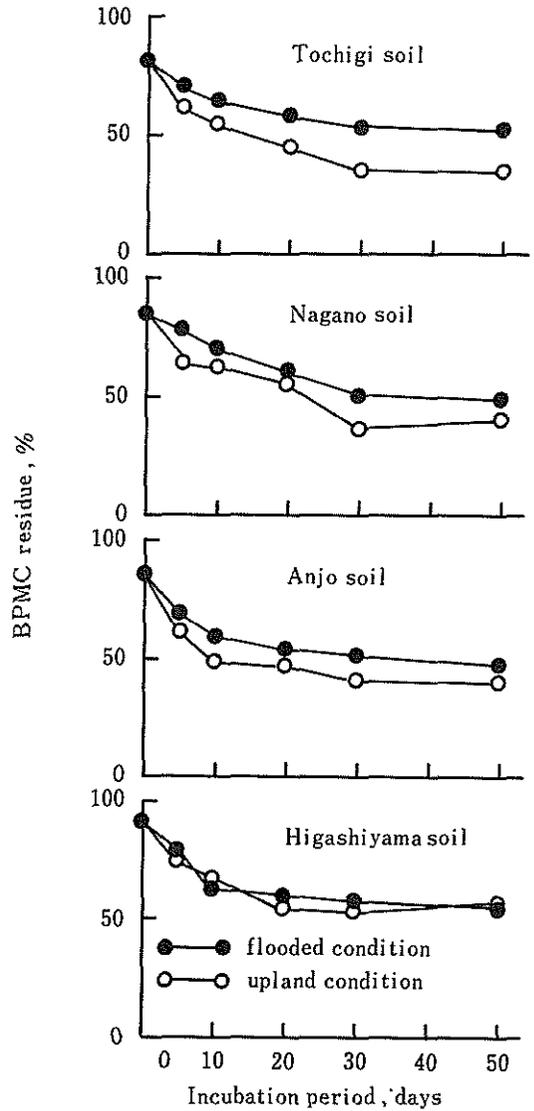
1. BPMCの分解

畑地および湛水状態におけるBPMCの分解を第1図および第2図に示した。



第1図 土壌中におけるBPMCの分解
Fig.1. Degradation of BPMC by the

analysis of method A in various soil under flooded and upland conditions



第2図 土壌中におけるBPMCの分解
Fig.2. Degradation of BPMC by the analysis of method B in various soil under flooded and upland conditions

土壤中でのBPMCの半減期は、畑地状態で20日から30日、湛水状態で40日から60日であった。4種類の土壌とも湛水状態よりも畑地状態でわずかにBPMCの分解が速かった。

多くの農薬は湛水土壤中で速く分解するが^{4,5)}、畑地状態で分解の速い薬剤はカーバメート系除草剤の一部にもみられる⁶⁾。

加水分解は湛水土壤中でより速く起るものと予想されるのに反して、BPMCの分解が畑地土壌中でも速いという理由のひとつにエステラーゼ活性が考えられる。カルバミン酸エステルは強力なコリンエステラーゼ阻害剤として作用しその研究報告も多い^{7,8)}。かびや細菌にもエステラーゼ活性があり、湛水土壤中では、細菌は多いがかびの存在は著しく減少する⁹⁾。一方、畑地土壌中ではかびも細菌も多数存在しているという理由が考えられる。しかし、そうした点が考えられるにもかかわらず、細菌の存在がわずかであると推定される有機物をほとんど含まない東山土壌でも、有機物を多く含んでいる栃木土壌に比較して、BPMCの分解に大きな差が認めら

れなかった。従って、土壤中におけるBPMCの分解が、微生物的あるいは化学的に分解するのかわかるためにはさらに補足実験を行なう必要があろう。

2. 分析A法およびB法による半減期の比較

薬剤の半減期即ち定量値が、確立された分析法によって変ることも考慮されるので、両者の分析法について検討を加えてみた。

A法およびB法による分析結果を、第1図および第2図に示した。各供試土壌に対する温度条件、水分条件および薬剤添加濃度等をすべて同一条件に設定した。

B法は操作方法をさらに簡便化することが可能であるが、両者の分析法による結果には、各土壌とも著しい差が認められなかった。回収率とてらし合わせ、両者の分析法による差は、実験過程の操作方法による誤差の範囲内にとどめて差し支えないものと思われる。

モデル試験による土壌中での薬剤の半減期は、土壌の重量、水分条件、温度条件、薬剤の添加濃度、さらに土壌の種類などの条件を変えても変化する。たとえば、土壌50gおよび10gに対して、30°Cで薬剤を10

第3表 BPMCの分解と土壌との相関性

Table 3. Correlation coefficients between degradation rate of BPMC and properties of soils¹⁾

Incubation period (days)	Flooded conditions				Upland conditions			
	5	10	20	30	5	10	20	30
Soil property								
Total carbon content	0.527	0.027	0.379	0.024	0.188	0.188	0.258	※※※ 0.965
Clay content ²⁾	0.247	0.092	0.020	0.377	※ 0.673	0.397	0.358	0.089
C.E.C.	※ 0.758	※※※ 0.973	0.567	0.005	0.036	0.061	0.138	※※ 0.845
Available phosphorus content	※※※ 0.914	※※※ 0.991	0.517	0.083	0.009	0.003	0.027	※ 0.752
Free iron content	0.490	※※ 0.929	0.334	0.049	0.241	0.225	0.243	※※※ 0.970
pH (H ₂ O)	0.168	0.441	0.026	0.013	0.056	0.315	0.001	0.636
Phosphatic absorptivity	0.621	※※※ 0.978	0.417	0.505	0.509	0.134	0.205	※※※ 0.949

1) ※※※, ※※, ※, indicate significant levels of 0.1%, 1% and 5% respectively .

2) Data on Tochigi soil under flooded and upland conditions were not included.

ppm添加し分解させた場合、土壌50gで半減期は速くなる。¹⁰⁾ また土壌50gに薬剤を10ppm, 100ppm, 500ppm添加し、30°Cで分解させた場合には、半減期が10ppmで5日、100ppmで18日~20日、500ppmで80日以上におよんでいる。¹⁰⁾ さらに、土壌50g中に薬剤を100ppm添加し、温度を5°C, 10°C, 30°Cで比較した場合には、半減期は5°Cで160日以上、10°Cで80日以上、30°Cで18日~20日であった。¹⁰⁾ たとえ同一土壌を用いたモデル試験でも、条件を一つ変えただけで、半減期は勿論、その分解代謝物の生成量比や生成経路まで変化する。¹⁰⁾ 実際の圃場では多くの要因が加減され、散布された薬剤の半減期の変化はさらに著しいものと思われる。求められた薬剤の半減期は、あくまでも一つの判断基準としてとどめられるべきものであろう。

なお本実験操作中、BPMCはエタノール溶媒中で安定であるが、アセトン溶媒中で不安定であることを認めた。BPMC 500ppmアセトン溶液が、冷蔵庫保存で約50日後に34%の分解が認められた。低濃度ではさらに速く分解するものと推定される。こうした薬剤例は他にも多くみられるが、分析操作中試料を保存する場合、溶媒による分解損失量が決して無視出来ないという一例であろう。

3. BPMCの分解と土壌との相関性

土壌中におけるBPMCの分解と、各土壌の理化学的性質との相関関係を第3表に示した。

全炭素、粘土含量、CEC、有効態リン、遊離鉄、土壌pHおよびリン酸吸収係数との相関性はほとんど認められなかった。

謝 辞

本実験にあたり、土壌を提供していただいた名古屋大学農学部土壌学研究室の方々に篤くお礼を申し上げます。

要 旨

性質の異なる4種類の土壌を用いてBPMCの分解を調べた。BPMCは、湛水状態よりも畑地状態で分解が

速く、半減期は畑地状態で20日から30日、湛水状態で40日から60日であった。

分析A法(エタノール抽出後カラムクロマトグラフィーにより精製)およびB法(アセトン抽出後薄層クロマトグラフィーにより精製)によるBPMCの経時変化を比較した結果、両者の分析法による分解量に大きな差は認められなかった。

土壌中におけるBPMCの分解と、土壌の理化学的性質との相関関係を調べた。その結果、全炭素、粘土含量、CEC、有効態リン、遊離鉄、pHおよびリン酸吸収係数との相関性は認められなかった。

文 献

- 1) 村野敦：分析化学20：561~565 (1971)
- 2) 高瀬巖・大須賀重喜：農業生産技術30：22~27 (1973)
- 3) 岩田俊一・浜弘司：防虫科学36：174~179 (1971)
- 4) 鎌塚昭三：植物防疫27：13~19 (1973)
- 5) 鎌塚昭三：植物の化学調節18：72~83 (1973)
- 6) 鎌塚昭三・早川茂：日本土壌肥科学会講演要旨17：23 (1971)
- 7) GYSIN, H.: New Group of Insecticidal Substances, 3rd Intern. Congress of Phytopharmacy, Paris, September: 412~425 (1952)
- 8) METCALF, R.L.: J. Econ. Entomol. :41: 875~882 (1963)
- 9) 石沢修一・豊田広三：農技研報告14：203~284 (1964)
- 10) 五十嵐美千代・鎌塚昭三：投稿中
- 11) 鎌塚昭三・五十嵐美千代：土肥誌45：321~326 (1974)

Summary

Degradation of Carbamate Insecticides in Soil

Part 1. The Effect of Soil Properties on the Degradation of
BPMC (o-sec-butyl N-methylcarbamate).

By Michiyo IGARASHI, Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA.

The degradation of BPMC in 4 different soils was studied both under upland and flooded conditions.

Efficacy of two pre-treatment methods, one with ethanol extraction and column chromatography clean-up (method A), and another with acetone extraction and thin layer chromatography clean-up (method B), were compared by a gas chromatography.

The results are as follows.

Practically no difference was recognized between the two methods.

The degradation of BPMC in soils was found more rapid under upland conditions than flooded conditions that is, the half-lives ranged from 20 to 30 days under conditions and from 40 to 50 days under flooded conditions.

The clay mineral composition, texture, clay content, soil pH, amount of total carbon, C.E.C., free iron content, available phosphorus content and phosphatic absorptivity had almost no effect on the degradation rate of BPMC.

土壤中におけるカーバメート系殺虫剤の分解

第2報 ベンゼン誘導体の置換基の相違と分解との関係

五十嵐美千代・川原哲城・中村広明

カルバミン酸エステル系殺虫剤の化学構造と生理活性度との関係、コリンエステラーゼ阻害度および殺虫作用におよぼす影響等については、すでに多くの研究がある^{1, 2, 3, 4)}。しかし、土壤中における分解と化学構造との関係はあまり調べられていない。

筆者らは、第1報で、土壤中におけるカーバメート系殺虫剤、BPMCの分解と土壤の理化学的性質との相関性について調べた。さらに、第2報では、phenyl-N-methylcarbamateのphenyl基にalkyl基およびalkoxy基を置換基として持ついくつかの薬剤を選び、それら薬剤のphenyl置換基の変化と、土壤中における分解との関係を調べいくつかの知見を得たのでここに報告する。

試薬・装置および試料

1. 試薬および装置

アセトン、エタノール、ジクロロメタン、メタノール
：試薬特級品をガラス製装置で蒸留。

0.03% p-nitrobenzenediazonium fluoroborate
・メタノール溶液：使用のたびに調製する。

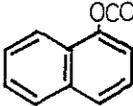
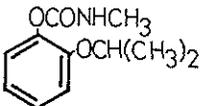
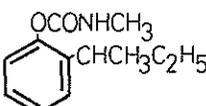
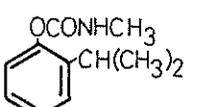
活性フロリジル：FLORIDIN社製フロリジルPR
(60~100メッシュ)

クロマトグラフ用ガラスカラム：内径10mm, 長さ
300mm

NAC, PHC, BPMC, MIPC, MTMC, XMC：工業用
原体をアセトンまたはn-ヘキサンで再結晶した。それら
薬剤の性質を第1表に示す。

第1表 カーバメート系殺虫剤の性質

Table 1. Properties of carbamate insecticides

Carbamate Insecticides	Chemical name	Structural formula	M.P.(°C)
NAC	1-naphthyl N-methylcarbamate		142
PHC	o-isopropoxyphenyl N-methylcarbamate		91-92
BPMC	o-sec-butylphenyl N-methylcarbamate		32
MIPC	o-cumenyl N-methylcarbamate		96-97

MTMC	m-tolyl N-methylcarbamate	<chem>CN(C)C(=O)c1ccc(C)cc1</chem>	76-77
XMC	3,5-xyllyl N-methylcarbamate	<chem>CN(C)C(=O)c1cc(C)cc(C)c1</chem>	99-100.5

分光光度計：UV-200 型島津ダブルビーム分光光度計

2. 供試土壌

第1報と同様、安城水田作土層土壌（愛知県農業総合試験場安城圃場）を粉碎し2mmのふるいを通したものを供試土壌とした。土壌の理化学的性質は以下の通りである。

粘土鉱物：カオリナイト，土性：砂質壤土，粘土：23.1%，pH(H₂O)：5.8，全炭素：1.9%，CEC：13.6 me/100g，遊離鉄：1.25%，有効態リン：10.3mg%。

実験方法

1. 供試土壌の前処理および各薬剤の添加

供試土壌50gを100ml三角フラスコ中に入れ，最大容水量の250%に相当する水を加え湛水状態とした。さらに，三角フラスコをアルミ箔でふたをし，25℃（±1℃）で2週間保温静置させた。

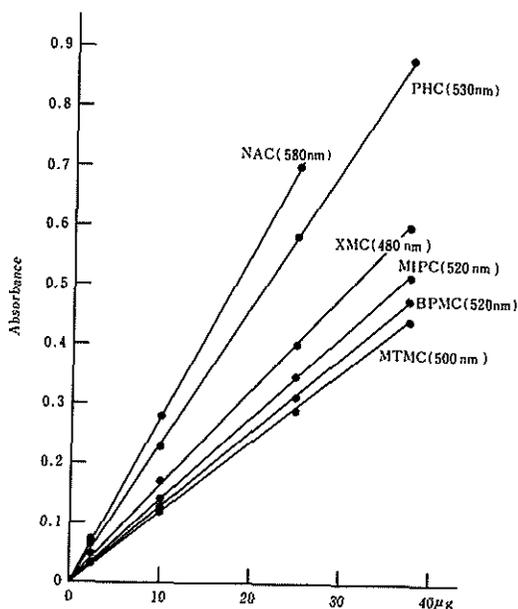
2週間後，NAC，PHC，BPMC，MIPC，MTMC，XMCの500ppmエタノール溶液1.0mlをそれぞれ三角フラスコ中の土壌に添加（土壌に対して10ppm）し，振とう攪拌した。

なお，保温静置中，あらかじめ土壌を含む三角フラスコの重量を測定し，蒸散した水分に相当する水を1週間に1度加え所定の水分量を保持した。

2. 検量線の作成

上記各カーバメート系殺虫剤の2.5ppmエタノール溶液を調製する。それら調製液の0，1.0，4.0，10.0，15.0mlを採り38℃以下でエタノールを減圧留去する。エタノール留去後，メタノール5mlおよび0.2N水酸化ナトリウム・メタノール溶液1mlを加え15分間振とうする。さらに0.03% p-nitrobenzenediazonium fluoroborate・メタノール溶液1mlを加え40分間室温中に放置後全量を10mlとする。メタノールを対照として，NAC：580nm PHC：530nm，BPMC：

520nm，MIPC：520nm，MTMC：500nm，XMC：480nmで吸光度を測定する。上法による各薬剤の検量線を第1図に示す。



第1図 カーバメート系殺虫剤の検量線
Fig.1. Standard curve of carbamate insecticides

3. 各カーバメート系殺虫剤の分析法

分析法は，農薬公定検査法⁵⁾，JOHNSON⁶⁾ およ

びISHIKAWAら⁷⁾の方法を検討し応用した。

各薬剤を含む土壌50gを300ml共栓三角フラスコ中に採り、アセトン100mlを加え30分間縦型振とう器(400回/分)で振とう抽出する。25G4のガラス濾過器を用いて減圧濾過後、残渣をさらにアセトン100mlを加えて10分間振とう抽出を行なう。濾過後濾液を合わせ、38°C以下でアセトン臭がなくなるまで減圧濃縮し、エタノールを用いて50mlに定容する。その5.0mlをナス型フラスコに採り濃縮したのち、残留物を5mlのジクロルメタンに溶解する。活性フロリジル5gを湿式充てんしたのち、ジクロルメタン溶解液を添加し、水飽和ジクロルメタン150mlで溶出する。ジク

ロルメタン溶出液に0.1N水酸化ナトリウム水溶液50mlを加え5分間振とうし分液する。分液したジクロルメタン層を20mlの水で水洗後、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し留去する。残留物にメタノール5mlおよび0.2N水酸化ナトリウム・メタノール溶液を1ml加え15分間振とうする。さらに0.03% p-nitrobenzenediazonium fluoroborate・メタノール溶液を1ml加え発色させたのち、40分間室温中に放置し全量を10mlとする。メタノールを対照として各薬剤の吸光度を測定する。

土壌中に添加した各カーバメート系殺虫剤の回収率を第2表に示す。

第2表 カーバメート系殺虫剤の回収率

Table 2. Recoveries of carbamate insecticides from soil under flooded condition

Kinds	Added μg ¹⁾	Found μg	Recovery %
NAC	50.0	46.39	92.7
	5.0	4.36	87.2
PHC	50.0	42.04	84.0
	5.0	4.12	82.4
BPMC	50.0	43.80	87.6
	5.0	4.29	85.8
MIPC	50.0	41.96	83.9
	5.0	4.10	82.0
MTMC	50.0	45.12	90.2
	5.0	4.31	86.2
XMC	50.0	45.08	90.1
	5.0	4.29	85.8

1) per 50 g Soil

4. カーバメート系殺虫剤の加水分解

各カーバメート系殺虫剤の25ppmエタノール溶液を調製する。その1.0mlを50mlナス型フラスコに採り、エタノールを減圧留去する。エタノール留去後、メタノールを5ml加える。0.2N水酸化ナトリウム・メタノール溶液を1ml加え、直ちに、あらかじめ37.0°Cに設定した恒温水槽中に入れ、10分間加水分解させる。同時に0.03% p-nitrobenzenediazonium fluoroborate・メタノール溶液を1ml加え、10分経過後冷水中に入れ、10mlに定容し直ちに所定の波長で吸光度を測定する。求めた測定値から検量線により加水分解

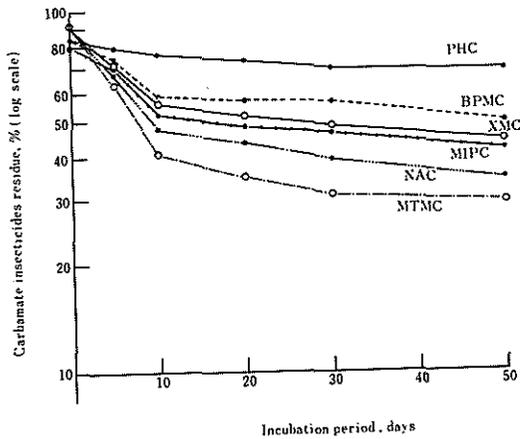
量を求める。

結果および考察

土壌中における各カーバメート系殺虫剤の経時変化を第2図に示す。

6種類の薬剤中、MTMCの分解が最も速く、PHCの分解が最も遅かった。しかし、各薬剤とも同じような傾向で減少した。各薬剤は、添加後30分で10~18%の吸着(あるいは分解)がみられ、10日までは直線的に分解が進み、10日以後の分解はきわめて緩慢となった。

各薬剤添加直後の10~18%の減少は、水に薬剤を添



第2図 土壤中におけるカーバメート系殺虫剤の分解
Fig. 2. Degradation of carbamate insecticides in soil under flooded condition

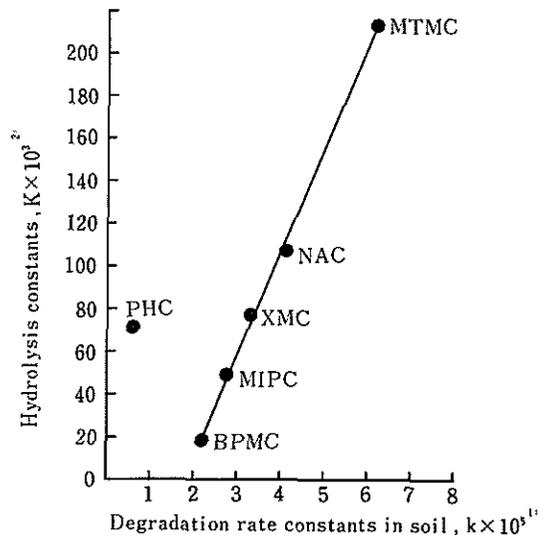
加し、30分放置したあとの回収率が100.0~100.3%であり、土壌抽出液に薬剤を添加し30分放置した場合、回収率が97.8~98.9%であることから、土壌吸着によるものと推定される。さらに薬剤添加後、10日までの分解のメカニズムと、10日以後の分解のメカニズムの異なることが推定される。10日までの分解は、土壌中に添加された薬剤の吸着されない部分が、微生物により急速に分解されていくものと思われる。また、10日以後、薬剤の分解が緩慢になるのは、土壌に吸着された薬剤が微生物によって分解されにくい状態となり、薬剤の分解が促進されないためと考えられる。

土壌中に添加された多くの薬剤は、分解が低濃度まで進んだのち緩慢になるのに反して、高濃度で分解が緩慢となる現象は、他のN-methylcarbamateにもみられることから、これは、N-methylcarbamateの特有の現象と思われる。

各薬剤の分解は、MTMCおよびPHCを除きそれぞれ大きな差が認められなかったが、MTMC>NAC>XMC>MIPC>BPMC>PHCの順で分解がみられた。

一般にベンゼン誘導体の置換基のHammett定数が大きくなるほど、カーバメートの加水分解速度は大きくなることが知られている⁷⁾。土壌中において、3,5-(CH₃)₂よりもm-CH₃で分解が速く、o-iso-C₃H₇O、

o-sec-C₄H₉ および o-iso-C₃H₇ を比較した場合、o-iso-C₃H₇>o-sec-C₄H₉>o-iso-C₃H₇Oの順で分解が進み、オルト位の置換基にも妥当性が認められた。phenyl N-methylcarbamateのphenyl置換基の変化による加水分解定数は、m-CH₃が3.01×10²、o-iso-C₃H₇が54.5、o-sec-C₄H₉が28⁷⁾であるが、土壌中における分解もm-CH₃>o-iso-C₃H₇>o-sec-C₄H₉となり同じ傾向を示した。



第3図 カーバメート系殺虫剤の加水分解定数と土壌中における分解速度定数との関係
Fig.3. The relation between the degradation rate constant in the soil for the first 10 days and the hydrolysis constants of carbamate insecticides

$$1) k = \frac{2.303}{t} \log \frac{c_0}{c}$$

$$2) K = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C}$$

c, C: concentration in time t
c₀, C₀: original concentration of carbamate insecticide

第3図で、各カーバメート系殺虫剤のアルカリ溶液中

における加水分解定数と、土壌中における薬剤の分解速度定数との関係を求めたところ、10日目までの分解で明らかに相関性が認められた。アルカリ溶液中における化学的な加水分解と、土壌中における分解とが相関性を持つことから、少なくとも、安城水田土壌中では、薬剤添加後10日目までは化学的に分解が進むものと推定される。しかし、土壌中における各カーバメート系殺虫剤の分解が、化学的な分解によるのか、あるいは微生物的な分解によるのかを解明するためには、さらにいくつかの実験を補う必要があろう。

要 旨

土壌中におけるカーバメート系殺虫剤、NAC, PHC, BPMC, MIPC, MTMC, XMCの分解を調べた。カーバメート系殺虫剤の分解の速度は、MTMC>NAC>XMC>MIPC>BPMC>PHCの順であった。ベンゼン誘導体の置換基の種類別で表わすと、 $m\text{-CH}_3 > \text{benzo} > 3,5\text{-(CH}_3)_2 > o\text{-iso-C}_3\text{H}_7 > o\text{-sec-C}_4\text{H}_9 > o\text{-iso-C}_3\text{H}_7\text{O}$ の順となり、Hammett定数と関係があった。土壌中におけるカーバメート系殺虫剤の分解速度定数は、

薬剤添加後10日間で、アルカリ溶液中の加水分解定数と直線関係があった。

文 献

- 1) STEDMAN, E. : Biochem.J.:20:719~734 (1926)
- 2) AESCHLIMAN, J. and STEMPLE, A. : Jubilee vol. Emil Bae 11, 306~316 (1946)
- 3) HAWORTH, R., LAMBERTON, A. and WOODCOCK, D. : J. Chem. Soc.:176~182 (1947)
- 4) STEVENS, J. and BEUTEL, R. : J. Am. Chem. Soc.:63:308~311 (1941)
- 5) 鈴木照磨監修：農薬公定検査法註解，南江堂，東京：101~104 (1967)
- 6) JOHNSON, D.P. and CRITCHFIELD, F. E. : Agr. Food Chem.:11:77~80 (1963)
- 7) ISHIKAWA, K. and ISHII, Y. Agr. Biol. Chem.:34:1014~1019 (1970)
- 8) KOLBENZEN, M.J. et al. : Agr. Food Chem.:2:864~870 (1954)

summary

Degradation of Carbamate Insecticides in Soil

Part 2. Degradation Rates of Carbamate Insecticides with Different Substituted Groups on Benzen Ring.

By Michiyo IGARASHI, Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA.

The degradation of carbamate insecticides, $-C_4H_9 > PHC (o\text{-iso-C}_3H_7O)$; showing a NAC (carbaryl), BPMC, PHC (arprocarb), MIPC, positive relation with Hammet Constant. MTMC and XMC, in soil under flooded condition were studied.

Degradation rate increased in the order: MTMC ($m\text{-CH}_3$) > NAC (benzo) > XMC (3, 5- $(CH_3)_2$) > MIPC ($o\text{-iso-C}_3H_7$) > BPMC ($o\text{-sec}$

The degradation constant in the soil for the first 10 days was found to have highly positive correlation with hydrolysis constant in alkaline aqueous solution.

作物中の金属の残留分析

第2報 マンネブ散布によるトマトのマンガンの残留

渡辺孝弘・西島 修・中村広明

マンネブは、果樹、野菜、花類などの殺菌剤として、広範囲に使用されている。

マンネブは直接測定することが困難なために、本剤の残留分析法としては、他のジチオカーバメート殺菌剤と同様に、二硫化炭素に分解して比色定量する方法が普通である。しかし、二硫化炭素の比色法による残留量では、他のジチオカーバメート殺菌剤などから由来したものと区別ができないので、マンネブの残留量を調べるためには、別にマンガンの残留量を測定しなければならない。

栃木県農業試験場で調製した分析試料(マンネブを散布したトマト)について、著者らはその中に含まれるマンガンを、原子吸光法(湿式分解法と乾式分解法)とポーラログラフィーによって測定し、マンガン残留量の消長を調査するとともに、これらの分析方法を比較検討したので、ここに報告する。

なお、本調査は環境庁が実施した昭和48年度農薬残留対策調査事業の一部である。

発表について御承諾をいただいた環境庁並びに関係各位に心から謝意を表する。

実験材料と方法

1. 試薬および溶液

硝酸

過塩素酸

アンモニア水

王水

1N塩酸溶液

30%クエン酸アンモニウム溶液(予めpH11に調整し、ジチゾン溶液を加えて振とうし、金属を除いておく)

0.1%チモールブルー溶液

0.1%ジチゾン・クロロホルム溶液(ジチゾンは精製する。クロロホルムは特級品を再蒸留する。)

混酸液(硝酸:過塩素酸:硫酸=10:4:1)

支持電解液(0.4Mトリエタノールアミン, 1.0M水酸化カリ)

マンガン標準液

試薬はすべて特級品を使用した。

2. 装置

原子吸光分光光度計(日立 303形)

矩形波ポーラログラフ(柳本 P8-SW)

オッシュロポーラログラフ(柳本 デジタルポーラログラフ PE-21:単掃引矩形波オッシュロポーラログラフ)

マッフル炉(木屋製作所)

低温灰化装置(ヤマト PR506)

分液ロート振とう機(イワキ製作所)

ホットプレート(木屋製作所)

赤外線ランプ

3. 方法

3.1 試料作成設計

試料作成機関:栃木県農業試験場

作物:トマト

品種:東光K号

栽培法:促成栽培(ガラス室)

試験区:無散布区, 1回散布区, 3回散布区, 10回散布区. 各試験区それぞれ, 散布1日後, 3日後, 7日後, 14日後収穫。

試験農薬:マンネブ水和剤75%を400倍に希釈し, 10a当り100ℓの割合で肩掛式噴霧器を用いて散布。展着剤は使用しない。

3.2 分析法

3.2.1 原子吸光法

3.2.1.1 湿式分解法

ホモジナイズした試料30gを300ml容トルビーカーに入れ, 硝酸40mlを加え, 褐色の煙が出なくなるまで加熱分解する。放冷後, 過塩素酸10mlを加え, 液が無色透明になるか, または濃い白煙を生ずるまで加熱沸とうさせる。分解終了後放冷し, 王水2mlを加えて溶解したのち, 純水少量を加えて加熱溶解する。放冷後, メスフラスコに移し, 定容して, これを供試液とする。

3.2.1.2 乾式分解法

ホモジナイズした試料20~25gをバイレックス製300ml容ビーカーに入れ, ホットプレート上で徐々に加熱, 炭化させたのち, 550°Cに温度調整したマッフル炉に入れ, 白色になるまで灰化する。灰化後放冷し, 灰分に王水2mlを加え, 溶解したのち, 純水少量を加えて加熱溶解する。放冷後メスフラスコに移し, 定容してこれを供試液とする。

3.2.1.3 原子吸光光度計測定条件

ホローカソードランプ (Mn) 2735nm
 アセチレン 1ℓ/min
 空気 10ℓ/min
 スリット 4

ランプ電流 15mA

3. 2. 1. 4 栃木県農業試験場が行なった方法

ホモジナイズした試料 25g をバイレックス製ビーカーに秤取りし、110℃ の定温乾燥器中で乾燥したのち、マッフル炉に入れ、500℃ 以下で灰化する。冷却後、1N塩酸を加え、温浴上で5分間加熱溶解し、1N塩酸で洗いながら50ml 定容とする。少量を濾過し、原子吸光光度計で測定し、マンガン標準液による検量線より試料中のマンガン含量を求める。

3. 2. 2 ポーラログラフィー

3. 2. 2. 1 矩形波ポーラログラフィー

ホモジナイズした試料 20g を低温灰化用試料皿にとり、濃硝酸 2ml を加えて、赤外線ランプの下で予備乾燥する。乾燥後、低温灰化装置に入れ、2～3 昼夜灰化する。

完全灰化した試料に 1N塩酸 5ml を加えて溶解する。溶液を分液ロートに移し、さらに蒸留水で試料皿を数回洗浄して、洗浄液も全部分液ロートに移す。

30%クエン酸アンモニウム溶液を 10ml 加え、PH 指示薬としてチモールブルー溶液を数滴添加し、アンモニア水で PH 11 に調整する。

0.1%ジチゾン・クロロホルム溶液を 10ml 加え、振とう機で5分間振とうする。分液ロート中の下層のクロロホルム相を 100ml 容ビーカーに移す。同じ抽出操作を3回繰り返す。さらに、クロロホルムのみ 10ml を加えて軽くふり、水相中に溶解するジチゾンをクロロホルムで抽出する。

ビーカーに集められたジチゾン・クロロホルム液は弱く加熱してクロロホルムを蒸発させる。ビーカーに混酸液 2～3ml を加えて時計皿で蓋をし、ホットプレート上で無色になるまで加熱する。分解後、時計皿をとり去り、過剰の酸の発煙が出なくなるまで加熱する。冷却後、蒸留水によってビーカーの内部を洗い落とし、付着した酸をビーカーの底部に集め、再び加熱蒸発乾固させる。

放冷後、電解液を正確に 10ml 加えて溶解し、電解びんに移してポーラログラフで測定する。

測定条件：加電圧掃引速度 10 min
 矩形波電圧 20 または 15 V
 感度 50 または 20
 矩形波時定数 50 - 5

3. 2. 2. 2 オッシロポーラログラフィー

上記、矩形波ポーラログラフィーで使用した電解液をそのままオッシロポーラログラフにかける。

測定条件：掃引遅延時間 2.0 sec
 掃引時間 3.0 sec
 掃引速度 0.2 V/sec
 矩形波電圧 10 V
 電流感度 500 または 100
 水平感度 2.0 V/sec
 時定数 7 - 1

結果と考察

分析結果は第 1 表のとおりである。

散布回数が多いほどマンガン残留量も多くなるが、1 回および 3 回散布区においては経過日数による消失傾向は見られない。また、10 回散布区においては経過日数 7 日までは顕著な消失傾向を示し、以後は消失傾向がなくなる。このことは果実内では或る量までのマンガンは蓄積するが、それ以上のマンガンは蓄積しない。いわゆる飽和値のあることが予想される。しかし、このことについては更に試験を重ね検討を要する。前述の 10 回散布の 7 日目までのマンガンの消失は表面に付着したマンガンの流失または蒸散によるものが多いと思われる。なお、無散布区においても 0.3～0.7ppm 程度のマンガンが含まれている。

散布回数、経過日数別、分析方法別の含有量を図示したのが第 1 図であり、散布回数、経過日数別に測定値の平均値、標準偏差および変動係数を示したのが第 2 表である。これらから、低濃度のマンガンにおいてはいずれの方法でも大体一致しているが、含有量の多いほど分析方法による測定値のバラツキが大きくなることがわかる。また、当所における原子吸光法で湿式法と乾式法の分解条件の違いによる差はほとんどみられない。なお、この場合のポーラログラフィーによる測定値は回収率による補正值であり、実際の回収率は大変低いので、ポーラログラフィーについても高濃度における分析方法間の大きなバラツキ方とともに更に検討を要する。

本試験の試料の作成については栃木県農業試験場の方々に御協力を戴いた。末尾ながらここに厚く御礼を申し上げる。

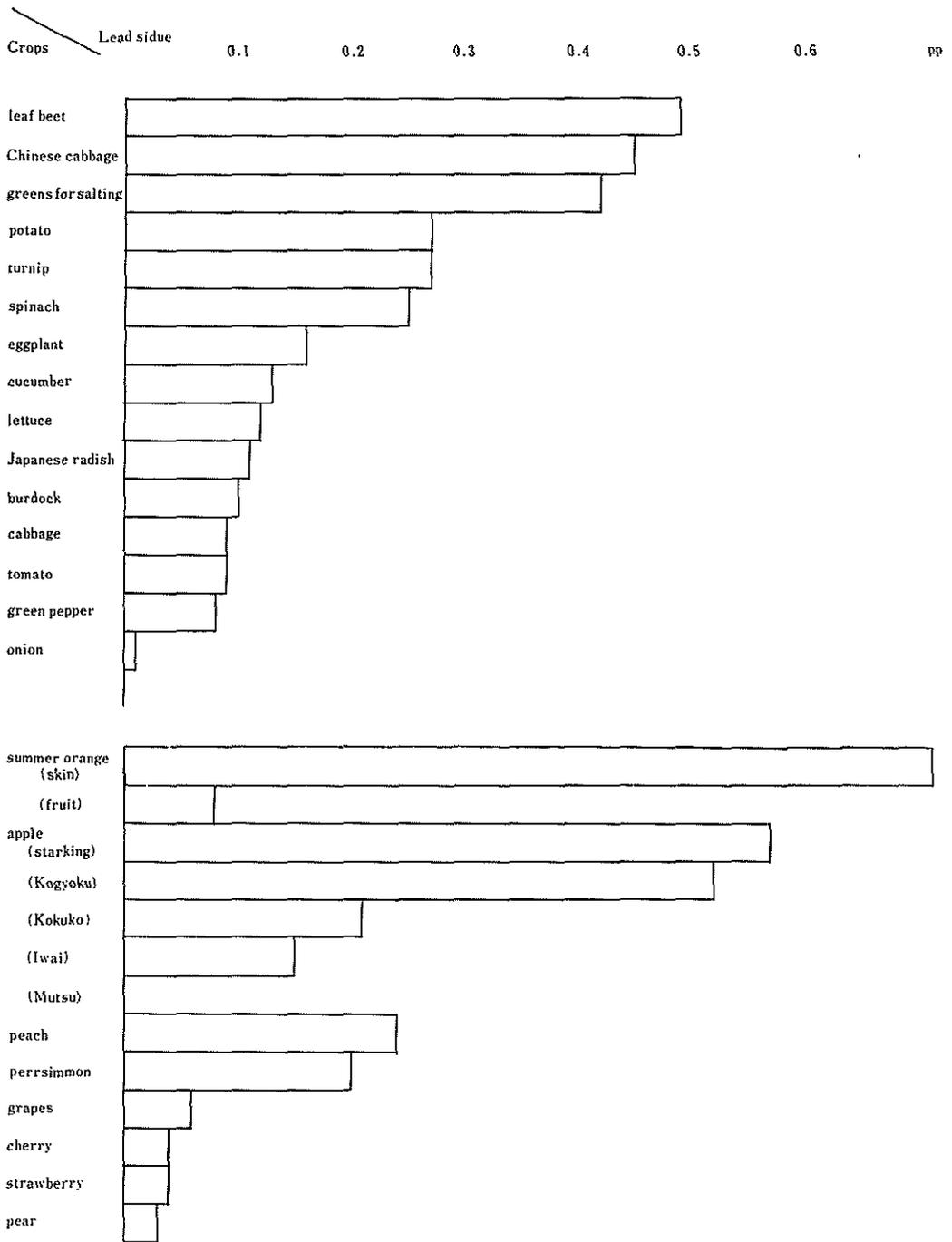
第1表 分析結果表

Table 1. Manganese residues in tomato by mancozeb application

Date of application	Days after the last application	Application	Atomic absorption spectrophotometry				Square wave polarography		Oscillographic polarography		
			Wet-ashing method		Dry ashing method		Found	Mean	Found	Mean	
			Found	Mean	Found	Mean					
49.				(0.56)	0.587			0.44		0.69	
4.10		0	0.591	0.591	0.595	0.591	0.38	0.42	0.69	0.69	
				(0.54)	0.542			0.44		0.69	
4.12		0	0.563	0.563	0.546	0.544	0.38	0.42	0.63	0.66	
				(0.62)	0.684			0.32		0.50	
4.16		0	0.647	0.647	0.660	0.672	0.23	0.29	0.43	0.46	
				(0.56)	0.590			0.32		0.59	
4.23		0	0.570	0.570	0.564	0.577	0.32	0.32	0.56	0.58	
				(0.80)	0.906			0.95		1.58	
4.10	1	1	0.933	0.937	0.876	0.891	0.91	0.93	1.45	1.52	
				(0.70)	0.804			0.61		0.92	
4.12	3	1	0.808	0.839	0.777	0.791	0.55	0.59	0.86	0.89	
				(0.73)	0.828			0.61		0.89	
4.16	7	1	0.856	0.813	0.835	0.832	0.68	0.65	1.25	1.09	
				(0.49)	0.916			0.80		1.32	
4.23	14	1	0.893	0.889	0.909	0.913	0.87	0.84	1.42	1.39	
				(1.26)	1.720			0.84		1.52	
4.10	1	3	1.606	1.600	1.775	1.748	0.76	0.80	1.39	1.45	
				(1.25)	1.521			0.80		1.52	
4.12	3	3	1.409	1.317	1.482	1.502	0.55	0.68	0.96	1.25	
				(1.35)	1.633			1.08		2.15	
4.16	7	3	1.624	1.624	1.601	1.617	1.08	1.08	2.38	2.28	
				(1.20)	1.517			0.89		1.72	
4.23	14	3	1.628	1.505	1.558	1.538	0.95	0.93	1.72	1.72	
				(2.83)	5.133			3.38		5.94	
4.10	1	10	4.789	4.911	5.072	5.103	3.04	3.21	5.61	5.78	
				(2.56)	3.889			2.43		4.19	
4.12	3	10	4.193	3.729	3.842	3.866	2.00	2.22	3.33	3.76	
				(2.15)	3.117			1.14		1.78	
4.16	7	10	2.799	2.741	3.163	3.140	1.10	1.12	1.78	1.78	
				(1.80)	3.119			1.20		2.01	
4.23	14	10	3.007	2.804	3.080	3.100	1.14	1.17	1.98	2.00	

Note: 1. Values in () give analytical value by the agricultural experiment of Tochigi prefecture.

2. Values got by polarography are given by correction of recoveries.



第 1 図 散布回数, 経過日数及び分析方法によるマンガン量

Fig 1 Manga nese residues in tomato by analytical methods

第2表 散布回数・経過日数別のマンガン含有量平均値、標準偏差および変動係数

Table 2. Mean of manganese residue, standard deviation and coefficient of variation by distinction of application and days after the last application.

Appli- cation	Days after the last application	Amounts (Mean) ppm	Standard deviation	Coefficient of variation
0	1	0.57	0.0872	0.1530
0	3	0.54	0.0762	0.1411
0	7	0.54	0.2256	0.4178
0	14	0.52	0.1010	0.1942
1	1	1.02	0.2567	0.2517
1	3	0.76	0.0860	0.1132
1	7	0.83	0.1483	0.1787
1	14	0.90	0.2871	0.3190
3	1	1.37	0.3288	0.2400
3	3	1.21	0.2795	0.2310
3	7	1.59	0.3988	0.2508
3	14	1.39	0.2869	0.2064
10	1	4.37	1.145	0.2620
10	3	3.27	0.7325	0.2240
10	7	2.19	0.7146	0.3263
10	14	2.20	0.7176	0.3262

要 旨

トマトにマンネブ水和剤75%の400倍液を10a当り100ℓの割合で散布し、その散布回数(無散布, 1回, 3回, 10回)と経過日数(1日, 3日, 7日, 14日)によるマンガンの残留量の消長を調査した。また、この際に用いた分析法は原子吸光法(湿式分解法, 乾式分解法, 栃木農試で用いた方法)およびポーログラフィー(矩形波ポーログラフィー, オッシロポーログラフィー)である。

残留量の消長については散布回数が多いほど残留量も多く、経過日数による消失傾向は10回散布の7日まで

の経過のみに見られ、その他はその傾向が見られない。

分析法については分析法相互間の測定値のバラツキの程度が標準偏差では散布回数の多いほど(マンガン量が多いほど)大きくなるが、変動係数はほとんど変わらない。

文 献

- 1) 須藤恵美子・広川吉之助: 分析化学 8: 138~141 (1959)
- 2) 才野恒弘・小林 純: 農学研究 49: 189~216 (1963)
- 3) 古橋詩子他: 衛生化学 12: 238~239 (1966)

Summary

Residue Analysis of Metals in Crops

Part 2. Manganese Residue in Tomato by Mancozeb Application

By Takahiro WATANABE, Osamu NISHIJIMA and

Hiroaki NAKAMURA

Manganese residue in the tomato applied with mancozeb was analyzed by atomic absorption spectrophotometry(wet ashing method,dry ashing method and method developed by the Tochigi Prefectural Experiment Station),square wave polarography and oscillographic polarography.

The amount of manganese residue increased with application frequency(no application: 0.29-0.65 ppm(mean 0.54 ppm),one application:0.55-1.39 ppm(mean 0.88 ppm), three applications:0.55-2.38 ppm(mean 1.39

ppm)and ten applications:1.10-5.94 ppm (mean 3.01 ppm)),but the decrease with time after the last application in the case of ten applications was observed only for the first seven days(first day: 4.37 ppm,third day:3.27 ppm,seventh day: 2.19 ppm and tenth day:2.20 ppm).

Fluctuation of determinations made by the five analytical methods showed that the standard deviation become larger with application frequency,but coefficient of variation did not change.

作物中の金属の残留分析

第3報 市販そ菜・果物中の鉛残留量

渡辺孝弘・中村広明

残留農薬の人体に及ぼす影響についてはもうかなり以前から関心を抱いていることであるが、これによる被害を受けたことはほとんどない。しかしながら、農薬を使用する限り、農作物に限らずこれらに関連している食品の農薬の残留量に注意を払う必要がある。

昭和43年3月30日、厚生省では食品衛生法に基づいて、4作物5農薬についての残留基準を告示したのを皮切りに、現在では43食品を対象として22農薬について告示されている(昭和49年1月21日告示)。これと併行して、農林省ではこれらの基準にもとづいて、それぞれの農薬について安全使用基準を作成している。これに伴って、厚生省では昭和43年10月から市販食品の検査を実施しているが、当所でも、市場に出廻っているそ菜・果物の鉛残留量について、昭和43年9月から昭和48年11月まで実態調査を行ってきたのでここに報告する。

実験材料と方法

1. 試薬および溶液

アンモニア水

濃硝酸

濃塩酸

クロロホルム：約5%容量の硫酸を加えてふりませ、硫酸層が無色になるまで同じ操作を繰り返す。つぎに約20%容量の10%水酸化ナトリウム溶液で2回洗い、さらに水で洗ったのち、酸化カルシウム少量を加えて蒸留する。これに約20%容量の0.5%塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加えてふりませ、クロロホルム層を分けとり、ろ紙でろ過し、1%容量の精製エタノールを加え、かっ色びんに入れ、冷暗所に保存する。

灰化補助液(飽和硝酸マグネシウム溶液)

クエン酸アンモニウム溶液：クエン酸アンモニウム45gに水100mlを加えて溶かし、フェノールレッド試液2~3滴を加え、液が赤色を呈するまで強アンモニア水を滴加する。鉛を除くために、この液を抽出用ジチゾン・クロロホルム溶液20mlずつでジチゾン溶液が固有の緑色を呈するまで抽出する。さらに、クロロホルムで溶液中に残存するジチゾン抽出する。

シアン化カリウム：シアン化カリウム50gに水を加え

て溶かして100mlとする。この溶液を抽出用ジチゾン・クロロホルム溶液で前記クエン酸アンモニウム溶液と同様に処理し、この水溶液に水を加えて5倍容量とする。

チモールブルー試液：チモールブルー0.1gをエタノール100mlに溶かし、必要あればろ過する。

4%ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液

1%硫酸銅溶液

10%塩酸

1%硝酸

塩酸ヒドロキシルアミン溶液：塩酸ヒドロキシルアミン20gに水を加えて溶かして65mlとし、分液漏斗に入れ、チモールブルー試液2~3滴を加え、液が黄色を呈するまで強アンモニア水を加える。更に、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液10mlを加えてよくふりませ、5分間放置する。この溶液を毎回クロロホルム10~15mlで抽出する。抽出の終点は抽出液5mlに硫酸銅溶液5滴を加えてふりませるとき、液が黄色を呈しなくなった点とする。この水溶液に10%塩酸を液が赤色になるまで加え、さらに水を加えて100mlとする。

フェノールレッド試液：フェノールレッド0.1gをエタノール100mlに溶かし、必要あればろ過する。

抽出用ジチゾンクロロホルム溶液：精製ジチゾン30mgにクロロホルム1,000mlを加えて溶かし、この液は冷所に保存する。用時、この液の必要量をとり、その1/2容量の1%硝酸を加えてふりませたのち、水層を除いて用いる。

クエン酸カリウム溶液：クエン酸525gに水350mlを加え、かきませながら加温し、その大部分を溶解させる。流水で冷却しながら、水酸化カリウム420gを除々に加え、pHを5.5~5.8に調節し、水を加えて1ℓとする。

0.1N過塩素酸溶液

試薬はすべて特級を使用した。

2. 装置

交流ポーログラフ(柳本製 PA 101)

マッフル炉(木屋製)

ホットプレート(木屋製)

赤外線ランプ(375W)

3. 方法

3.1 試料収集法

試料は昭和 44 年 3 月までは東京都北多摩郡清瀬町（現清瀬市）、それ以降は北多摩郡村山町（現武蔵村山市）および小平市花小金井南町所在の青果店から各作物につき約 1 kg を購入したのが大部分であり、ごく一部は横浜市内および群馬県内から購入した。

対象作物はそ菜がかぶ（4 点）、キャベツ（10 点）、きゅうり（19 点）、ごぼう（2 点）、大根（5 点）、玉ねぎ（2 点）、つげな（2 点）、トマト（8 点）、なす（11 点）、白菜（1 点）、ばれいしょ（2 点）、ピーマン（1 点）、ふだんそう（2 点）、ほうれんそう（18 点）、みつば（1 点）およびレタス（2 点）の 16 種類であり、果物がいちご（2 点）、かき（4 点）、おうとう（1 点）、なし（2 点）、なつみかん（1 点）、ぶどう（3 点）、もも（2 点）およびりんご（37 点）の 8 種類である。

産地は関東を中心に、北は青森から南は福岡に及んでいる。

3. 2 試料の前処理

ばれいしょを除いて、原則として水洗せず（市販品の状態とし）、食用可能部分のみを分析に供した。ただし、果物ではなつみかんを除いて、皮も含めて分析に供した。

3. 3 分析法

3. 3. 1 第 1 法^{1), 2)}

ホモジナイズした試料 50～150g をバイレックス製三角フラスコにとり、ホットプレート上に置き、赤外線ランプの下で十分に乾燥する。これをマッフル炉に入れ、徐々に温度を上げ、約 500～550°C で灰化する。灰化が充分でないときは、冷後、灰化補助液 1～2 ml を加えて、乾燥後、再び 500～550°C で灰化する。さらに、冷後、少量の水で潤し、ついで塩酸 2ml を注意して加え、水溶上で加温して溶かす。不溶物が残っているときは、一旦加熱して乾固したのち、再び塩酸 2ml を加えて温めて溶かし、これを試験溶液とする。

試験溶液を分液漏斗にとり、クエン酸アンモニウム溶液 10ml、シアン化カリウム溶液 2ml、塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2ml およびフェノールレッド試液 2 滴を加え、液が赤色を呈するまでアンモニア水を加える。ただし、この液に抽出用ジチゾン・クロロホルム溶液 5ml を加え、15 秒間ふりませ、クロロホルム層を別の分液漏斗に分けとる。この抽出操作を加えたジチゾン溶液が

緑色になるまで行なう。

全クロロホルム抽出液を合せ、1%硝酸 25ml を加えて、30 秒間ふりませ、クロロホルム層を除く。水溶液の表面に浮くクロロホルムの小滴はクロロホルム少量を加えて軽く振る。必要があれば、この操作を繰返して酸液からジチゾンを完全に除き、この硝酸抽出液を加温して、含まれているクロロホルムを蒸発させたのち、25 ml のメスフラスコに移して定容とする。

これより 10ml を 50ml メスフラスコにとり、クエン酸カリウム溶液 20ml を加えて定容とする。この液の一部を用いて常法により交流ポーラログラフィーを行ない、鉛の半波電位に相当する波高を測定する。この鉛の波高から検量線にもとづいて試験溶液中の鉛の含量を算出し、試料中の鉛の含量を求める。

3. 3. 2 第 2 法

ホモジナイズした試料 20～50g をバイレックス製三角フラスコにとり、赤外線ランプで十分に乾燥する。つぎにこれをマッフル炉に入れ、550°C 以下で灰化させる（灰化不十分の場合は硝酸 5ml を加えて乾燥後、更に灰化する）。灰化終了後、灰分を水で潤し、塩酸 1～2ml を加え、低温で加熱して乾固させる。乾固物を再び水で潤し、蒸発乾固させて塩酸を除く。乾固物を 0.1N 過塩素酸溶液 10ml で溶出し、この液の一部を用いて常法により、交流ポーラログラフィーを行ない、鉛の半波電位に相当する波高を測定する。この鉛の波高から検量線にもとづいて試験溶液中の鉛の含量を算出し、試料中の鉛の含量を求める。

結果と考察

1969 年 3 月までは第 1 法によって、同年 4 月以降は第 2 法によって分析した。両法による測定値の差はあまり認められない。方法としては後者の方がはるかに簡便である。なお、原則として各作物 1 点につきバラ試験を行った。

分析結果の大部分は既報^{1), 2), 3)}の通りであるが、本報では未発表の分析結果も加えて、種類、産地別、購入年月日別にまとめてみたのが第 1 表である。なお表のうち、作物はアルファベット順に、産地は北から南の順に、購入年月日は産地別の年次順に配列した。

第1表 市販野菜・果物中の鉛残留量分析結果表

Table 1. Analytical results of Lead residues
in crops of market origin

Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)		Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)			
			Found	Mean				Found	Mean		
burdock	Tokyo	1970	0.22	0.20	cucumber	Saitama	1970	0.05	0.05		
		11.27	0.18	9.1			0.05				
		12.8	0	0			0				
cabbage	Saitama	1969	0.76	0.79			Tokyo	Tokyo	1970	0.21	0.21
		11.19	0.81	0.05					0.05		
		12.9	0.00	0.03					7.20	0.21	
		1970	0	0					1971	0.34	0.33
	Tokyo	1969	0.02	0.03				6.21	0.32	0.09	0.09
		10.6	0.04	0.36				10.7	0.09	0.11	0.11
	Nagano	1968	0	0				Nagano	1969	0.11	0.11
		12.11	0	0					8.5	0.11	0
	Aichi	1969	0	0				Kochi	1969	0	0
			1.29	0	2.13	0					
	Kochi	1970	0	0	1970	0.05				0.05	
			2.8	0	4.20	0.05				0.04	0.04
uncertain	1970	0	0	uncertain	1969	0.07	0.08				
		7.22	0			6.18	0.08				
		1972	0.18			0.16	7.22	—	0.46	0.46	
Chinese cabbage	Chiba	1970	0.29	0.45	1970	0.46	0.46				
		5.27	0.60	—	—	—	—				
cucumber	Iwate	1969	0	0	eggplant	Saitama	1969	0.23	0.24		
		9.18	0	5.27			0.24				
	Miyagi	1968	0.24	0.24			6.18	0.18	0.15		
			10.14	0.24			1971	0.43	0.44		
	Fukushima	1971	0	0			6.21	0.44	0.12		
			9.7	0			10.7	0.08	0.12		
	Saitama	1969	0.03	0.04			1972	0.05	0.12		
5.27			0.04	6.6	0.18	0.28					
1970			0.13	0.13	1972	0.35	0.20				
5.27	0.12	0.17	8.17	0.20	—	—					
6.1	0.16	0.17	—	—	—	—					

Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)		Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)			
			Found	Mean				Found	Mean		
eggplant	Yamanashi	1972	0.14	0.11	potato (washing)	uncertain	1972	0.07	0.06		
			7.20					0.07		5.24	0.05
	Kochi	1971	0.08	0.08	spinach	Gumma	1972	0.04	0.02		
			3.16					0.08		1.25	0.00
			1972					0.09		0.09	Saitama
	3.2	0.09	0.18			12.9	0.10	0.29			
	4.11	0.18	0.18			1970	0.16	0.42			
						2.8	0.42	0.79			
	Fukuoka	1971	0.08	0.07			1973	1.15	0.23		
			0.06				4.13	0.42	0.20		
greens for salting	Chiba	1972	0.62	0.66			10.24	0.30	0.20		
			7.20	0.69				0.20	0.20		
	Tokyo		0.22	0.17				0.20	0.10		
			8.17	0.11				0.08	0.10		
							11.14	0.12	0.08		
green pepper	Kochi	1972	0.09	0.08		Chiba	1970	0.06	0.08		
			1.25	0.06			9.1	0.09			
Japanese radish (fruit)	Tokyo	1971	0.00	0.04	Tokyo	1968	0	0			
			9.7				0.07		11.12	0	
			"				0.00		0.00	0	
	(fruit)		1972	0.00	0.00		1970	0.15	0.15		
				3.23	0.00		4.20	0.15	0.48		
(fruit)	Kanagawa	1972	0.14	0.12		11.27	0.68				
			3.2	0.10		1971	0	0			
(leaf)	uncertain	1973	0.20	0.19		2.16	0	0.15			
			11.14	0.17		3.16	0.14	0.17			
leaf beet (leaf)	Ibaragi	1972	0.26	0.34			0.15	0.15			
			6.6	0.41			0.17	0.17			
(root)			"	0.53			0.16	0.20			
				0.72			4.27	0.20			
Lettuce	Saitama	1968	0	0			0.19	0.20			
			11.27		0	5.31	0.20				
	Nagano	1970	0.24	0.23		1972	0.17	0.19			
			7.20	0.21		4.11	0.21				
onion	Chiba	1969	0	0	uncertain	1972	0.66	0.54			
			3.18				0		5.24	0.36	
	Kagawa	1970	0.03	0.02			0.59				
			6.1	0.00			0.54				
potato (no washing)	Chiba		0.35	0.27	tomato	Ibaragi	1970	0.27	0.24		
			"				0.19	6.1	0.20		
	uncertain	1972	0.53	0.52		Tochigi	1969	0			
			5.24	0.50			5.14	0			

Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)		Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)	
			Found	Mean				Found	Mean
tomato	Saitama or Kanagawa	1969 6.18	0.04	0.05	trefoil	Tokyo	1969 4.21	0	0
			0.06						
	Tokyo	1970 7.20	0.15	0.16	turnip (fruit)	Chiba	1970 5.27	0.95	0.74
			0.16						
	Yamanashi	1968 11.12	0	0			Tokyo	1971 4.7	0.05
0.03									
Shizuoka	1970 4.20	0.03	0.04	(fruit)	Tokyo	1971 5.31	0.12	0.16	
		0.04							
Kochi	1970 3.11	0.15	0.21	(leaf)	Tokyo	1971 5.31	0.12	0.12	
		0.27							
		0.00							
		1972 3.23	0.00	0.00					

Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)		Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)	
			Found	Mean				Found	Mean
apple (Kogyoku)	Aomori	1969 7.1	0.67	0.68	apple (Kokuko)	Aomori	1969 9.1	0.10	0.11
			0.68						
		1971 10.7	0.18	0.17			1971 11.27	0.59	0.45
	0.15								
	Yamanashi	1968 9.25	0.62	0.62			1971 2.16	0.11	0.12
			0.62						
	Nagano	1968 10.14	1.02	0.91			3.16	0.08	0.10
			0.80						
		10.29	1.05	1.12			4.7	0.17	0.17
			1.19						
1969 1.29		0.16	0.20	5.31	0.35	0.35			
		0.24							
1970 12.8		0.07	0.07	6.21	0.52	0.49			
	0.07								
1973 9.25	0.40	0.37	9.7	0.14	0.16				
	0.33								
(Kokuko)	Aomori	1969 2.13	0.26	0.26	1972 1.25	0.08	0.09		
			0.25						
		5.14	0.33	0.34	3.2	0.12	0.11		
			0.34						
		1970 2.8	0.67	0.66	3.23	0.18	0.18		
0.64									
3.11	0.22	0.29	6.6	0.23	0.22				
0.37									

Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)		Crop	Producing district	Date of purchasing	Lead residue (ppm)	
			Found	Mean				Found	Mean
apple (Kokuko)	Aomori	1972	0.16	0.13	grapes	Yamanashi	1969	0.22	0.17
		7.20	0.09				8.5	0.11	
	Yamagata	1969	0.14	0.08			10.6	0.01	
		12.9	0.02				0.00	0.01	
Nagano	1969	0.19	0.17	peach	Yamanashi	1969	0.10	0.09	
		3.18				0.15	7.1		0.08
	1972	0.12	0.16			1970	0.32		0.39
4.11	0.20	7.20	0.46						
uncertain		0.25	0.33	pear (Chojuro)	Saitama	1970	0.08	0.06	
5.24	0.41	9.1	0.03						
(Mutsu)	Nagano	1968	0	0	Chiba	1969	0	0	
		12.11	0	0		9.18	0		
(Iwai)	Nagano	1971	0.12	0.14	persimmon	Fukushima	1973	0.12	0.17
		9.7	0.15				11.14	0.21	
(starking)	Aomori	1972	0.16	0.16		Gifu	1968	0.15	0.23
		8.17	0.16					10.29	
(uncertain)	Aomori	1969	0.31	0.16	Wakayama	1970	0.11	0.10	
		11.19	0.00				11.27		0.09
		1973	0.92				1.13		12.8
	4.13	1.33							
	Nagano	1968	1.02	0.92	strawberry	Saitama	1969	0.03	0.04
11.27	0.81	4.21	0.04						
(uncertain)	Fukushima	1972	0.17	0.13	Ehime	1970	0.81	0.68	
		10.6	0.08				5.27		0.54
		10.24	0.17				0.09		0.08
cherry	Yamagata or Yamanashi	1969	0.02	0.04	(fruit)	"	0.06	0.08	
6.18	0.06								
grapes	Yamagata	1973	0.00	0.02					
		9.25	0.04						

この表から、購入時期による傾向は認めがたい。なお、ふだんそうについて葉が0.34ppm に対して、根が0.63ppm とその倍近く検出され、ばれいしょについては米水洗いものが0.52ppm 検出されたのに、水洗したものについては0.06ppm と少なくなった。さらに、かぶでは東京産で葉と根が殆ど同程度(0.12~0.19ppm)に検出されている。なつみかんは皮に多く(0.68ppm)、実に少ない(0.08ppm)。また、測定値はすべて残留基準値以下であった。

次に、種類、産地別に平均値を求め、まとめてみたの

が第2表である。この表によるとキャベツでは埼玉、東京が同程度の0.2ppm台に検出されているのに、関東以南の長野、愛知、高知では検出されていない。しかし、前者の購入時期別にみるとその差が極端に大きく、例えば埼玉では1969年11月の0.79ppmに対し、1970年3月では0ppmとなっている。きゅうりは宮城、東京が0.2ppm台で多く、次いで埼玉、長野が0.1ppm台でつづき、岩手、福島、高知が殆ど検出されていない。なすは埼玉、東京、山梨、高知といずれもよく検出されており、前2者が0.2ppm台、後2者が0.1ppm台である。な

第2表 産地別市販野菜・果物中の鉛残留量

Table 2. Lead residues in vegetables and fruits
of market origin
(classification by producing district)
1968.9 ~ 1973.11

Crop	Producing district	residue (ppm)	Crop	Producing district	residue (ppm)	
burdock	Tokyo	0.10	tomato	Shizuoka	0.04	
cabbage	Saitama	0.27		Kochi	0.11	
	Tokyo	0.20	trefoil	Tokyo	0	
	Nagano	0	turnip	Chiba	0.40	
	Aichi	0		Tokyo	0.14	
	Kochi	0				
Chinese cabbage	Chiba	0.45	apple (Kogyoku)	Aomori	0.42	
cucumber	Iwate	0		Yamanashi	0.62	
	Miyagi	0.24		Nagano	0.53	
	Fukushima	0		(Kokuko)	Aomori	0.25
	Saitama	0.13			Yamagata	0.08
	Tokyo	0.21			Nagano	0.17
	Nagano	0.11		(Mutsu)	Nagano	0
Kochi	0.03	(Iwai)		Nagano	0.15	
eggplant	Saitama	0.21		(starking)	Aomori	0.65
	Tokyo	0.28		Nagano	0.92	
	Yamanashi	0.11	cherry	Yamagata	0.04	
	Kochi	0.12		or Yamanashi		
	Fukuoka	0.07	grapes	Yamagata	0.02	
greens for salting	Chiba	0.66	Yamanashi	0.09		
	Tokyo	0.17	peach	Yamanashi	0.24	
green pepper	Kochi	0.08	pear	Saitama	0.06	
Japanese radish	Tokyo	0.02	Chiba	0		
	Kanagawa	0.12	persimmon	Fukushima	0.17	
leaf beet	Ibaragi	0.49		Gifu	0.23	
	lettuce	Saitama		0	Wakayama	0.21
Nagano		0.23		strawberry	Saitama	0.04
Onion	Chiba	0	summer orange (skin)	Ehime	0.68	
	Kagawa	0.02				(fruit)
Potato	Chiba	0.27				
spinach	Gunma	0.02				
	Saitama	0.29				
	Chiba	0.08				
	Tokyo	0.16				
tomato	Ibaragi	0.24				
	Tochigi	0				
	Tokyo	0.16				
	Yamanashi	0				

お、この場合の最高値は埼玉の 0.44ppm である。レタスは埼玉では検出されなかったが、長野は 0.23ppm であった。ほうれんそうは埼玉、東京が比較的多く検出されており、特に埼玉では最高 1.15ppm が検出され、また、購入時期によっても平均してよく検出されている。これに対し、群馬、千葉は少ない。トマトは茨城、東京次いで高知が検出され、栃木、山梨、静岡は分析点数が少ないこともあるが殆ど検出されない。りんごは紅玉が青森、山梨、長野のいずれもかなり検出されている（平均 0.42ppm（青森）～0.62ppm（山梨））。最高値は長野の 1.19ppm である。国光では青森が最も多く（0.25ppm）、次いで長野（0.17ppm）で山形が最も少ない。また、スターキングでは青森（0.65ppm）、長野（0.92ppm）がいずれも高い。ぶどうは山形（0.02ppm）、山梨（0.09ppm）のいずれも低い。かきは福島（0.17ppm）、岐阜（0.23ppm）、和歌山（0.21ppm）といずれも同程度に検出された。この場合の最高値は和歌山の 0.39ppm である。

試料は大部分東京の青果店で購入されたもので、産地が関東周辺に多いのは止むを得ないし、データとしても不十分であるが、作物の種類によって産地間にかなり含有量が異なる性が認められるようである。例えば、埼玉のキャベツ（0.27ppm）、なす（0.21ppm）、ほうれんそう（0.29ppm）などは他の産地に比べて特異的に高く、千葉の白菜（0.45ppm）、つけな（0.66ppm）、かぶ（0.40ppm）も高い。このように、鉛の場合はりんごのようにひ酸鉛を使用した場合は例外として、むしろ、土壌から吸収され蓄積したものが多く、従って、その地域の気象や土壌などの環境条件により、また土壌中の鉛の含有量により、さらに作物の品種による吸収力や代謝のメカニズムによって含有量が左右されるものと考えられ、これが地域性に左右される一因ともなると思

する。

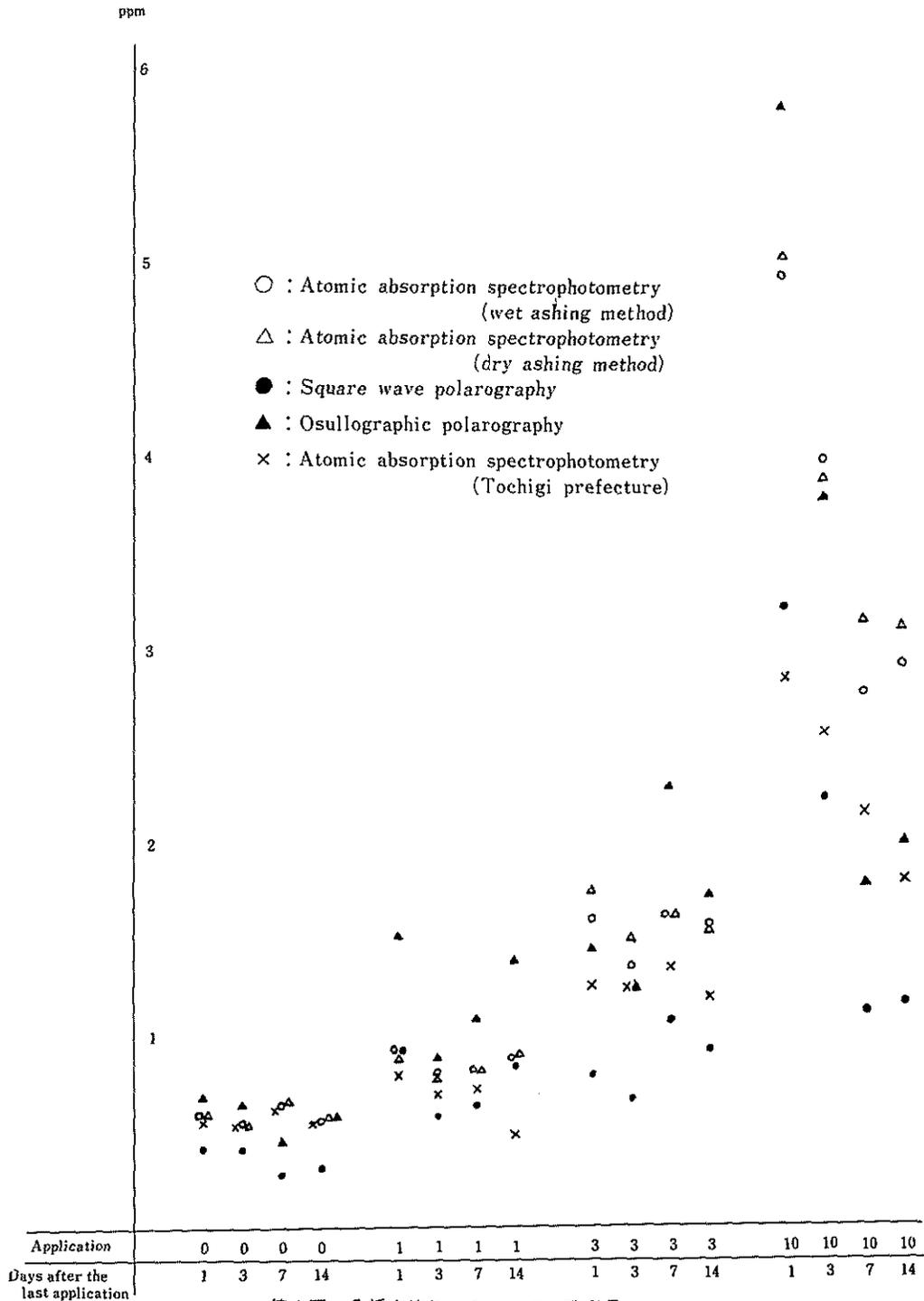
次に、地域性を無視して、種類別に総平均値を求め、これを柱状グラフで示したのが第 1 図である。これからわかるように、そ菜ではふだんそうの 0.49ppm が最も高く、次いで白菜の 0.45ppm、つけなの 0.42ppm がつづく。しかし、分析点数を考慮に入れても、ほうれんそうが 0.25ppm と高いのは注目に値する。一方、キャベツ、ピーマン、玉ねぎ、トマトなどは 0.09～0.01ppm で低い。きゅうり、なす、大根、レタスが 0.11～0.16ppm でその中間にある。また果物ではひ酸鉛の使用によるものと思われるがりんごが高く、特にスターキングの 0.57ppm、紅玉の 0.52ppm がずば抜けて高い。次いで国光（0.21ppm）、祝（0.15ppm）とつづく。その他、もも（0.24ppm）、かき（0.20ppm）も注目すべきであろう。おうとう、ぶどう、なし、いちごなどは殆んど同程度で極めて低い（0.03～0.06ppm）。

このように、そ菜にしても、果物にしても前記のように地域差もさることながら、作物の種類によっても明確な差が現われている。このことは、鉛に限らず、他の金属についても考えられるのではなからうか。今後は他の金属についても調査を進めていきたい。

要 旨

昭和 43 年 9 月～昭和 48 年 11 月まで購入したそ菜および果物の市販品について鉛の残留量を調査した。

対象作物としてはそ菜がかぶ、キャベツ、きゅうり、ごぼう、大根、玉ねぎ、つけな、トマト、なす、白菜、ばれいしょ、ピーマン、ふだんそう、ほうれんそう、みつばおよびレタスの 16 種類、果物ではいちご、かき、おうとう、なし、なつみかん、ぶどう、ももおよびりんごの 8 種類である。



第1図 分析方法によるマンガン残留量

Fig1 Manganese residue by analytical method

産地は東京所在の青果店で購入した関係上、埼玉、東京を中心に関東周辺のものが多く、北は青森から南は福岡に及んでいる。りんごは青森、長野産のものが多かった。

分析法は試料を灰化などの処理後、交流ポーラログラフィーで行なった。

分析の結果、鉛の含有量は作物の種類や産地によって特異性のあることが示された。

キャベツは東京、長野、愛知、高知の中では埼玉産(0.27ppm)、きゅうりは岩手、福島、埼玉、東京、長野、高知の中では宮城産(0.24ppm)、ほうれんそうは群馬、千葉、東京の中では埼玉産(0.29ppm)、なすは埼玉、山梨、高知、福岡の中では東京産(0.28ppm)、トマトは栃木、東京、山梨、静岡、高知の中では茨城産(0.24ppm)、また、かぶは東京よりも千葉産(0.40ppm)がそれぞれ高かった。

作物としては、そ菜ではふだんそう(0.49ppm)、白菜(0.45ppm)、つげな(0.42ppm)、ほうれんそう(0.25ppm)などが高く、キャベツ、ピーマン、玉ねぎ、トマトなどが低く(0.09~0.01ppm)。きゅうり、なす、大根、レタスなどは0.16~0.11ppmでその中間にある。果物ではりんごのスターキングが青森、長野産のいずれも高く平均0.57ppm、紅玉も青森、山

梨、長野産のいずれも高く平均0.52ppmであった。次いで国光が0.21ppm、祝が0.15ppmで前2者より一段と低くなる。ももは0.24ppm、かきは0.20ppmで比較的高く、ぶどう、なし、いちごなどは低い(0.06~0.03ppm)。

なお、いずれの作物も残留基準値以下であった。

文 献

- 1) 農薬残留分析専門委員会：農薬生産技術 No. 20: 44~46 (1969)
- 2) 品川睦明：ポーラログラフ分析法(改訂版)、共立出版、東京：(1965)
- 3) 衛生化学：14(3)：133 (1968)
- 4) 渡辺孝弘・後藤真康・柏 司：本誌 No. 9：41 (1969)
- 5) 渡辺孝弘・柏 司・後藤真康：本誌 No. 10：85~86 (1970)
- 6) 渡辺孝弘・中村広明・柏 司：本誌 No. 11:137~138 (1971)
- 7) 渡辺孝弘・中村広明：本誌 No. 12：107~108 (1972)
- 8) 渡辺孝弘・小林直人・芳賀順子：本誌 No. 14:31~37 (1974)

Summary

Residue Analysis of Metals in Crops

Part 3. Lead Residues in Vegetables and Fruits of Market Origin

By Takahiro WATANABE and Hiroaki NAKAMURA

Lead residues in vegetables and fruits purchased from market between September, 1968 and November, 1973 were determined by alternating polarography.

The results showed that lead residues varies with kinds of crops and produced places.

Cabbages produced in Saitama Prefecture (0.27ppm) had greater residues than in Tokyo, Nagano, Aichi and Kochi Prefectures. Cucumbers produced in Miyagi Prefecture (0.24ppm) had greater residues than those in Iwate, Fukushima, Saitama, Nagano, Kochi Prefectures and Tokyo Metropolis. Spinachs produced in Saitama Prefecture (0.29ppm) had greater residues

than those in Gunma, Chiba Prefectures and Tokyo Metropolis. Eggplants produced in Tokyo Metropolis (0.28ppm) had greater residues than those in Saitama, Yamanashi, Kochi and Fukuoka Prefectures. Tomatos produced in Ibaragi Prefecture (0.24ppm) had greater residues than those in Tochigi, Yamanashi, Shizuoka, Kochi Prefectures and Tokyo Metropolis. Moreover, turnips produced in Chiba Prefecture had greater residues than those in Tokyo Metropolis.

As for vegetables, the residues were high in leaf beet (0.49ppm), Chinese cabbage (0.45ppm), greens for salting (0.42ppm) and spinach (0.25ppm), but low in cabbage,

green pepper, onion and tomato (0.09-0.01 ppm). Moreover, the residues in cucumber, eggplant, Japanese radish and lettuce ranged from 0.11 to 0.16 ppm.

As for fruits, the starting apples produced in both Aomori and Nagano Prefectures, and Kogyoku apples produced in Aomori, Yamanashi and Nagano Prefectures had greatest residues (0.57 and 0.52 ppm, respectively). Residues in Kokuko apples

and Iwai apples were 0.21 and 0.15 ppm, respectively. Comparatively high residues were found in peach (0.24 ppm) and persimmon (0.20 ppm), but least residues in cherry, grapes, pear and strawberry (0.06-0.03 ppm).

Furthermore, analytical results demonstrated the residue levels in these fruits and vegetables were lower than the established tolerance.

施設栽培メロンにおける散布・くん煙・蒸散による TPNの残留

藤本雄一・五十嵐美千代・中村広明

近年、施設園芸の発展はめざましく、施設の大型化と共に施設栽培の大幅な普及に伴って、病害虫防除の省力化が進められているが、くん煙、蒸散および散布による残留およびその消長についての試験報告はあまりみられない。

そこで著者らは施設野菜のうどんこ病やべと病の防除剤として重要な TPN (2, 4, 5, 6, tetrachloroisophthalonitrile) についてメロン栽培ハウスを使用し散布、くん煙および蒸散という3種の処理による果皮および果肉における残留量消長の比較試験を行ったので報告する。

試料の調製に当って特別の協力を賜った奈良県農業試験場の芳岡昭夫課長はじめ技術課の方々に深謝の意を表す。

実験材料および方法

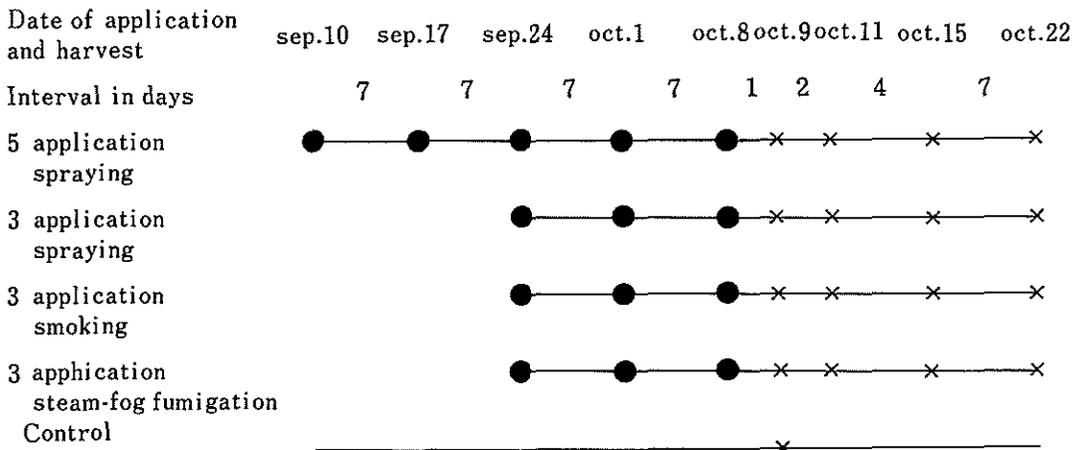
1. 試料および設計

試料としては奈良県橿原市の農家のハウスにおいて栽培されたメロンを用い第1図に示す設計に基づき TPN を散布、くん煙および蒸散処理した。収穫後、当所に運んで速やかに磨砕した後分析するまでの間は-20℃で保存した。

2. 供試農薬および施用薬量

散布区: TPN 水和剤(ダコニール) 75% 500倍 150ℓ/10a

くん煙区: TPN くん煙剤(ダコニールくん煙剤) 50% 16.3g/81.5m²



● Date of application

× Date of harvest

第1図 設計の概要

Table 1 Schedule of Chlorothalonil Application and Harvest for Melons grown in Greenhouse

蒸散区：TPNくん煙剤(ダコグレン) 28%
32.6g / 81.5m²

4.9m巾×9.25m長さ×1.8m高さ→81.5m²

施用方法

散布区：肩掛噴霧器により散布する。

くん煙区：小皿に薬剤をのせ点火する。

蒸散区：三光化学FS-3A型小型蒸散器を用い温度260-300℃で蒸散する。

分 析 法

1. 試薬および装置

TPN標準品：和光純薬製

アセトン、ベンゼン、n-ヘキサン：試薬特級を全ガラス製の蒸留器で蒸留したものを使用。

塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム、磷酸：試薬特級を使用。

シリカゲル：Kieselgel 60, 0.063-0.2mm (メルク) 130℃12時間加熱活性化後デシケーター中に保存。15gを湿式法により添加。

クロマトグラフィー用ガラスカラム：内径15mm, 長さ30cm

振とう機：RN式万能シェーカー(イワキ)

ミキサー：ナショナルMX-20型

桐山ロート：桐山SU-95, 6GF-2×95mm
ガラス繊維濾紙を使用。

ロータリーエバポレーター：東京理化N-1型,

2. ガスクロマトグラフィーの条件

ガスクロマトグラフ：日本電子, JGC-1100

検出器：ECD (⁶³Ni 15mCi)

温度条件：分離管180℃, 注入口250℃, 検出器250℃

キャリアガス：N₂, 60ml/min

分離管：5% Silicone, Gum AN600/Gas Chrom Q (60-80mesh) 内径3mm, 長さ2000mm
ガラスカラム

記録紙送り速度：10mm/min

3. 検量線の作成

TPN標準品をアセトンに溶かして0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06ppm溶液を作り, その2μlをマイクロシリンジにとり前記条件でクロマトグラフを得る。ピーク高を縦軸に薬量を横軸にとり検量線を作成する。

検量線はその都度補正をする。

4. 分析操作

メロンの果皮および果肉それぞれ約1kgをミキサー

で細断磨砕しその10gを三角フラスコにとりアセトン：ベンゼン(1:1)100ml, 50%リン酸2mlを加えて30分間振とう抽出を行い, 抽出液を桐山ロートを用いて濾過し, 残さをアセトン：ベンゼン(1:1)100mlおよび50mlを加えて振とう抽出を繰返す。抽出液を分液ロートに集め移して5%塩化ナトリウム溶液50mlを加えて約5分間振とうして分液する。水層にアセトン：ベンゼン(1:1)100mlを加えて振とう, 分液してアセトン：ベンゼン層を集めて脱水, 濃縮, 乾固する。

n-ヘキサン約5mlでフラスコ内を洗いシリカゲルカラムに移す。n-ヘキサン：ベンゼン(1:1)を用いて展開し, はじめ流出した120mlをすて, 続く120-300mlをナス型フラスコにとり, これを濃縮乾固させn-ヘキサンで前記ガスクロマトグラフィー条件に適用する濃度に希釈定容して, この2μlをマイクロシリンジにとりガスクロマトグラフに注入シクロマトグラムを得る。

ピーク高法により試料中のTPNの濃度を求め作物中の残留量を算出する。

結果および考察

メロンの果皮および果肉の分析結果を第1表, 第2図および第3図に示す。

可食部(果肉)におけるTPNの残留はいずれも登録保留基準の1ppm以下であった。すなわち散布では3回区で0.040~0.055ppm, 5回区で0.060~0.075ppm, 蒸散3回区では0.006~0.015ppm, くん煙3回区では0.004~0.006ppmで, その中では明らかに散布の方が蒸散やくん煙よりも残留量が多く, 又蒸散とくん煙では蒸散の方がやや残留量が多かった。散布回数が多い方が幾分残留が多かった。日数の経過による残留の減少はあまりみられなかった。

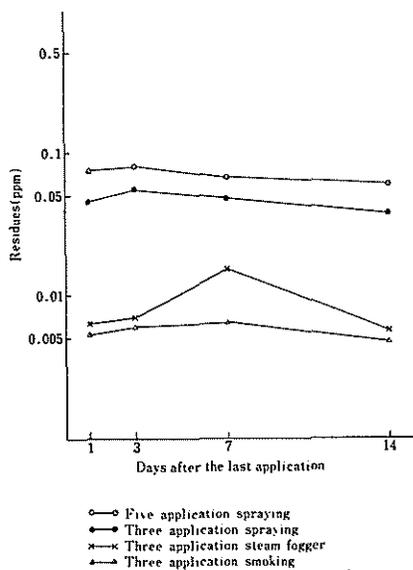
果皮における残留は3回散布区では3.5~13.5ppm, 5回散布区で4.60~17.2ppm, 3回蒸散区で0.35~1.09ppm, 3回くん煙区で0.07~1.0ppmで各区共, 果肉における残留量よりもかなり高く特に散布区で高い値を示した。また果皮の残留においても日数の経過による残留の減少はあまり顕著ではなく3日目の残留はくん煙を除き最高値を示した。この原因は明らかでないが蒸散処理したピーマンにおけるキノメチオネートの残留が3日後よりも9日後に多くなった例が報告されている¹⁾ので, この問題は今後の検討を要する。

以上から施設栽培においてはくん煙や蒸散は散布に比べて作業労力の節約ばかりでなく, 作物における残留も少ないことが明らかとなった。

第1表 メロンにおける T P N の 残 留 量

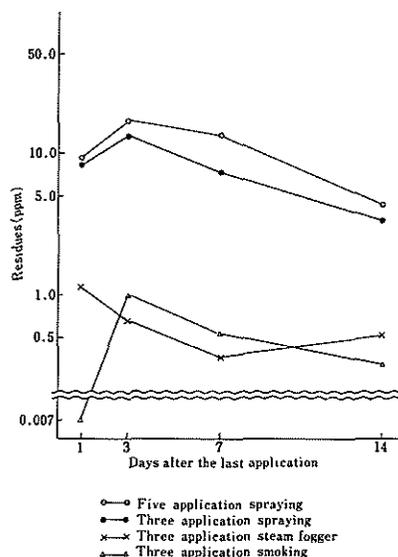
Table 1 Chlorothalonil residues in melon

Samples	Appli cation	Days after the last application	(ppm)	
			Peel of melon	Pulp of melon
Spraying	5	1	9.45	0.0734
		3	17.23	0.0747
		7	13.12	0.0670
		14	4.60	0.0600
Spraying	3	1	8.11	0.0447
		3	13.46	0.0548
		7	7.35	0.0494
		14	3.45	0.0396
Smoking	3	1	0.07	0.0051
		3	1.00	0.0054
		7	0.54	0.0064
		14	0.35	0.0044
Steam fogger	3	1	1.09	0.0062
		3	0.68	0.0067
		7	0.35	0.0147
		14	0.55	0.0055
Control	—	—	<0.01	<0.0005



第2図 メロン果内の T P N 残留量

Table 2 TPN Residues in the Pulp of Melon



第3図 メロン果皮の T P N 残留量

Table 3 TPN Residues in the Peel of Melon

要 旨

施設栽培に普及している、くん煙および蒸散と通常使われている散布とは作物における残留がどのようになるか比べるために温室メロンにTPNを処理し1, 3, 7, 14日後に採取してその果肉と果皮における残留量を分析した。

可食部である果肉における最高の残留値は散布0.075 ppm, 蒸散では0.015 ppm, くん煙では0.006 ppm と

いずれも登録保留基準1 ppmより少なかった。

果皮での最高残留値は散布で17.2 ppm, 蒸散で1.09 ppm, くん煙で1.0 ppmで果肉に比べて非常に多い。

日数の経過による残留の減少はあまりみられず果皮から果肉に滲透移行する傾向も考えられる。

文 献

- 1) 高瀬巖・寺田治子・藤本裕子：農薬研究：21(2) 67～72(1974)

Summary

Residue of Chlorothalonil (TPN) on Melons grown in Greenhouse with Spraying, Smoking and Steam Fog Fumigation

by Yuichi FUJIMOTO, Michiyo IGARASHI and Hiroaki NAKAMURA

Chlorothalonil was treated and analyzed on melons grown in greenhouse, to compare the residue fate of smoking and steam fog fumigation which are developed recently in the greenhouse practice with spraying (ordinary practice).

Maximum residue amounts of chlorothalonil in melon pulp (edible part) with spraying, steam fog fumigation and smoking were

0.075 ppm, 0.015 ppm, 0.006 ppm respectively, while that melon peel (inedible part) were 17.2 ppm, 1.09 ppm, 1.0 ppm respectively.

Slight decrease after slight increase of chlorothalonil residue in melon peel in course of days after last application indicates the possibility of permeation of the fungicide from pulp into peel.

いちごにおける農薬の残留

第2報 露地栽培におけるキノキサリン系の残留

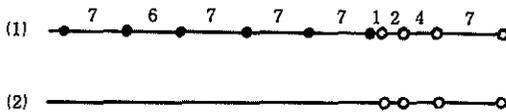
山下幸夫・西島修・川原哲城・中村広明

第1報では、ハウス栽培における農薬（キノキサリン、キャプタン）をとりあげたが、今回は露地栽培におけるキノキサリン系水和剤（以下キノメチオネートと略す）の残留消長を検討したので報告する。

実験材料及び方法

1. 設計及び試料

試験は埼玉県久喜市の農家において露地栽培されたいちご（品種・ダナー）を用い、第1図に示す設計に基づ



第1図 設計の概要

Fig.1. Schedule of Quinomethionate Application and Harvest

- (1) Quinomethionate 25% Wettable powder
- (2) Control
- : Date of application
- : Date of harvest
- number : Interval in days

き、10アール当り150ℓの割合でキノメチオネートを散布した。収穫後、速やかに当所に運び磨砕し、分析するまでの間-20°Cで保存した。

2. 分析法

2.1 試薬及び装置

ベンゼン；残留農薬試験用（和光純薬製）
ジエチルエーテル；試薬特級を全ガラス製蒸留器で蒸

留した。（和光純薬製）

クロマトグラフィー用シリカゲル；キーゼルゲル60（Merck社製）

ガスクロマトグラフ装置；日本電子JGC-20K（炎光度型検出器付）

その他、ガスクロマトグラフ装置を除き、第1報¹⁾と同様である。

2.2 ガスクロマトグラフ装置の操作条件

分離管；内径2mm，長さ2m，ガラス製

カラム充填剤；3%シリコンGE-XE60 (W/W) / ガスクローム Q (80~100メッシュ)

温度；分離管200°C，試料気化室240°C，検出器250°C

検出器のフィルター；イオン干渉フィルター（波長394nm）

ガス流量；窒素1.2kg/cm²，水素0.9kg/cm²，空気0.95kg/cm²

記録紙送り速度；10mm/分

2.3 検量線の作成

0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ppmに調製したキノメチオネートのアセトン溶液3μℓをガスクロマトグラフ装置に注入した。その他は前報に準ずる。

2.4 分析操作

試料からアセトンを用いてキノメチオネートを抽出し、n-ヘキサンに転溶させるまでは第1報の方法に準ずる。次に、脱水したn-ヘキサン層をロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮し、ゆるやかな空気の流れの中で残った溶媒を留去し、乾固させる。

クロマトグラフ管（内径15mm，長さ30cm）に最初、無水硫酸ナトリウムの約3gをベンゼンを用いて充填し、次に1夜135°Cで活性化したシリカゲルをデシケーター中で室温まで冷却した後、10gをベンゼンを用いて湿式法で充填する。その上に再び約3gの無水硫酸ナトリウムを積層する。次に、先の試料をベンゼン約5mlで溶解して、クロマトグラフ管に注入する。さらにベンゼンの少量でナス型フラスコの内壁を洗い、クロマトグラフ管に移す。最初ベンゼン50mlを流し、次にベンゼンとジエチルエーテルの7:3混液60mlでキノメチオネートを溶出させる。溶出液を減圧濃縮し、約1mlとした

後、ゆるやかに空気を送り乾固させ、一定量のアセトンに溶解する。このアセトン溶液を、2・2の条件に設定したガスクロマトグラフ装置に注入し、測定する。

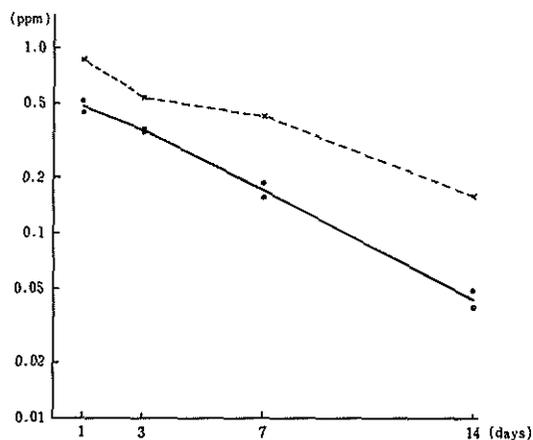
結果及び考察

キノメチオネートの残留量を第1表および第2図に示

第1表 いちごにおけるキノキサリン系水和剤の残留

Table 1. Quinomethionate residues in Strawberries

Dosage	Date of application	Number of application	Days after the last application	Residue of Quinomethionate in ppm	
25%WP ×2500 1:50ℓ/10a	April	10	6	1	0.46 0.53
					23
		30	6	7	
	May	7	6	14	0.04 0.05
		14			



第2図 いちごにおけるキノキサリン系水和剤の残留消長

Fig. 2. Quinomethionate residues in Strawberries

す。最終散布後1日で0.5ppm, 3日で0.35ppm, 7日で0.2ppm, 14日で0.05ppmと順次減少している。これは前報におけるハウス栽培の場合(第2図点線)とよく似た消失傾向を示している。露地栽培の場合は、ハウス栽培に比べて残留量はかなり少なくなっている。なお、この分析法での検出限界は0.01ppm(最少検出量

0.5ng, 試料採取量100g, 最終濃縮液量5mℓ, 注入量3μℓとして0.008ppm≒0.01ppm), 回収率は0.1ppm添加で88.4%であった。

露地栽培のいちごでは、最終散布後、1日目で0.5ppmであるほかは、すべて0.5ppm未満となっており、3日目以降は環境庁告示の0.5ppmの値をすべて下まわった。このことから、本剤の安全な使用法として、露地栽培では、収穫3日前までは散布が可能であることが確かめられた。

要 約

露地栽培のいちごにキノメチオネートを6回散布し、その残留量を蛍光光度型検出器付ガスクロマトグラフ装置で分析した。その結果、残留量は、最終散布後1日で0.5ppm, それ以降はすべて0.5ppm未満であった。また、露地栽培のものは、ハウス栽培のものより残留量が少なかった。

試料調製に協力を賜った埼玉県園芸試験場の吉野正義部長はじめ病虫部の方々に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山下・西島・川原・中村: 本誌 14: 38~41 (1974)

Summary

Pesticide Residues in Strawberries
Part 2. Residues of Quinomethionate in
Strawberries of Outdoor Culture.

By Yukio YAMASHITA, Osamu NISIJIMA,
Tetuki KAWAHARA and Hiroaki NAKAMURA

Quinomethionate residues in strawberries cultured in field were determined by flame photometric gas chromatography. The strawberries received 6 sprays with 7 day intervals. In general, the residual amounts in samples collected in field were smaller than those from green house. The highest residue 0.5ppm was found in the sample collected one day after the last spray.

エゾマイシンの *Botrytis cinerea* および *Sclerotinia cinerea* による生物学的定量法

馬場洋子・桜井寿・高岡泰*・桑山隆*・青木篤*

エゾマイシンは北海道における菜豆栽培の主要病害の一つである菌核病に対する防除薬剤のスクリーニングの過程で発見された抗生物質である。本物質は *Streptomyces Kitazawaensis* の培養液から活性炭または強塩基性イオン交換樹脂に吸着され、含水アセトンまたは希塩酸で溶出される弱酸性物質で現在までに活性成分としては A および B の 2 成分が単離されている。その物理・化学的性質や生物活性については既に高岡ら^{1,2)}によって発表されている。著者³⁾らはこのエゾマイシン複合体の生物学的定量法を確立する諸条件を検討したのでここに報告する。

実験材料と方法

1. 供試菌株

当所保存の細菌、酵母、糸状菌 150 株を用いた。

2. 供試培地

第 1 表の通りである。培地材料としては以下の通りである。大豆粉（豊年製油“ソイプロ”）寒天末（ミクニ化学製）小麦胚芽（日新化学製）ペクチン RS（協和有機製）。

3. 供試薬剤

エゾマイシン純品 A および B, 原体 Lot EZ-11Z, および Lot EZ-13Z（粗粉末）、製剤 Lot Nol, Lot No 2

4. 実験方法

カップ検定法による力価試験法を行った。即ち、細菌はブイヨン培地（第 1 表 6）酵母、糸状菌はジャガイモ煎汁寒天培地（第 1 表 2）で継代増殖したものをを用いた。ただし *Botrytis* 属は Hopkins 培地（第 1 表 4）で胞子を形成させ、*Sclerotinia* および *Pellicularia* 属は振とう培養し、ホモジナイザーで磨砕した菌浮遊液を用いた。

検定培地として細菌と酵母は見里培地（第 1 表 5）とジャガイモ煎汁寒天培地（第 1 表 3）、糸状菌はジャガイモ煎汁寒天培地（第 1 表 3）と Hopkins 培地

（第 1 表 4）のそれぞれ 2 種類を用いた。ベトリ皿内に基層として 20ml の寒天培地を注入して固化し、予め溶した種層培地を 46℃ に放冷し（*Bacillus* の場合は 60℃）上記菌浮遊液の所定量（1~10%）を混和し、基層上に 5ml を一様に広げて寒天平板を調製した。エゾマイシン検液は 500 μg/ml を用いた。細菌は 30℃ で糸状菌と酵母は 26℃ で培養した。

実験結果

1. 検定菌の探索

供試した細菌と酵母はエゾマイシンに全く感受性を示さなかった。糸状菌のうち *Sclerotinia sclerotiorum* ACI 1169, *Gloeosporium nelumbii* ACI 1064, *Alternaria mali* ACI 1157 がかなり鮮明な阻止円を、*Sclerotinia cinerea* と *Botrytis cinerea* が最も鮮明な阻止円を形成した。

2. 増殖培地の検討

Sclerotinia cinerea は Richard 培地（第 1 表 6）では全く生育せず、Czapek 培地（第 1 表 7）ではわずかにしか生育しないことから、培地の組成と検定菌の生育について検討した結果、第 1 表に示すように小麦胚芽より大豆粉を用いた放線菌用改良培地（第 1 表 8）で最も好適に生育した。*Botrytis cinerea* は Hopkins 培地あるいはジャガイモ煎汁寒天培地（第 1 表 2）で胞子形成は良好であった。

3. 検定培地と検定諸条件の検討

Sclerotinia cinerea の検定培地として V-8 ジュース培地（第 1 表 9）、シクロヘキシミド検定培地（第 1 表 10）、Hopkins 培地、見里培地等は適当でなく、ペクチン加用ジャガイモ煎汁、コムギ胚芽（第 1 表 11）または麦芽エキス（第 1 表 12）等を基本とする培地がよかつた。中でも第 2 表に示した如くペクチン加用ジャガイモ煎汁寒天培地が最適であつた。

*北海三共（株）

第1表 供試培地一覽

Table 1. Composition of Media

No.	Medium name	Material (g/L)
1	Bouillon	pepton 10g, beef extract 10g, NaCl 5g, agar 12g pH 6.5
2	PSA for propagation	potato broth 200g, sucrose 20g, agar 15g
3	PSA for test	potato broth 300g, sucrose 20g, agar 12g
4	Hopkins	KNO ₃ 2g, MgSO ₄ ·7H ₂ O 0.5g, KH ₂ PO ₄ 0.1g, glucose 10g, agar 15g
5	Misato s	yeast extract 2g, sol. starch 10g, agar 15g, pH 6.0
6	Richard	KNO ₃ 10g, KH ₂ PO ₄ 5g, MgSO ₄ ·7H ₂ O 2.5g, Sucrose 50g agar 12g
7	Czapek	sucrose 30g, MgSO ₄ ·7H ₂ O 0.5g NaNO ₃ 2g, FeSO ₄ 0.01g K ₂ HPO ₄ 1g, KCl 0.5g, agar 12g
8	Modified medium for Streptomyces	glycerin 10g, glucose 10g, sol. starch 5g, soybean 5g, beer yeast 5g, NaCl 5g, MgSO ₄ ·7H ₂ O 0.5g, K ₂ HPO ₄ 1g, (NH ₄) ₂ SO ₄ 5g
9	V-8 juice agar	V-8 juice 10ml, sucrose 10g, L-asparagine 0.5g KH ₂ PO ₄ 0.5g, agar 10g, pH 5.6~6.0
10	Test medium for cycloheximide	yeast extract 5g, KH ₂ PO ₄ 0.1g, glucose 10g, agar 12g pH 6.0~6.4
11	Wheat embryo glucose medium	wheat embryo 25g, glucose 10g, agar 10g, pH 5.5
12	Malt extract glucose medium	malt extract 100g, glucose 10g, agar 10g, pH 5.5

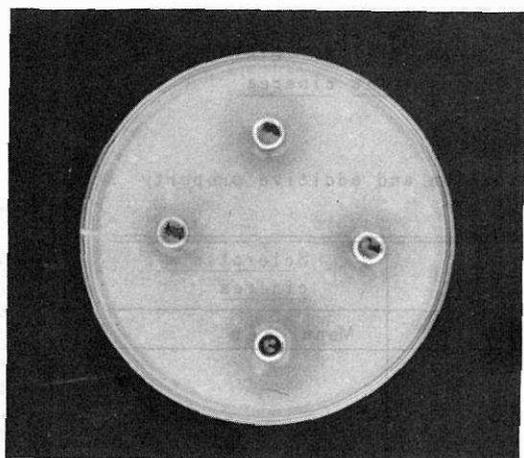
第2表 試験菌と培地の組成

Table 2. The test organisms and compositions of media

Test organism	Propagation		Test	
	medium	method	medium	method
<u>Botrytis cinerea</u>	Potato broth 200g/L	for 7~14 days on slant medium 24~26 °C	Potato broth 300g/L	for one day, 24~26 °C
	Sucrose 20g		Sucrose 20g	
	Agar 12g		Pectin 4g	
			Agar 12~15 g	
	water 1000ml		Water 1000 ml	
	pH 6.0~6.4		pH 5.0~5.4	

Test organism	Propagation		Test	
	medium	method	medium	method
<i>Sclerotinia cinerea</i>	Glucose	10g	Potato broth	300g/L
	Dry yeast	5g	Glucose	5g
	Soy bean	5g	Pectin	4g
	Sol. starch	5g	Agar	12~15g
	Glycerin	10g		
	K ₂ HPO ₄	1g		
	NaCl	10g		
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5g	for 2~3 days, on a rotary shaker at 180rpm 27~28°C	Water	1000ml
Water	1000ml		pH 5.2~5.7	for one day, 27~28°C

エゾマイシン希釈液の pH は 6.0 より 5.5 の方が鮮明な阻止円が得られた。(第1図)

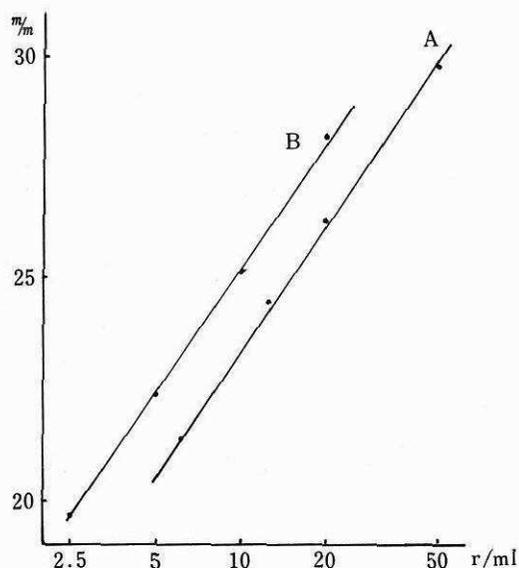


第1図 *B. cinerea* による阻止円
Fig 1. Inhibition zone with *Botrytis cinerea*
conc. of ezomycin: 3.1, 6.2, 12.5, 25 u/ml

4. *Botrytis cinerea* と *Sclerotinia cinerea* による検定精度と加成性

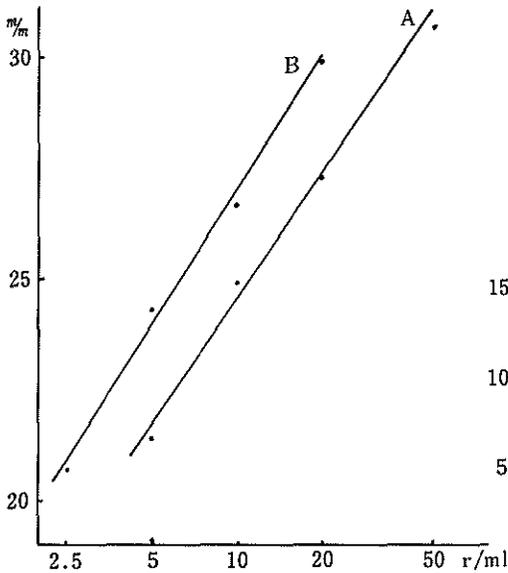
阻止円の測定は通常カップを除去した後何等の処理もせずに測定するが、試験菌 *Botrytis cinerea* を用いた場合には軽く水洗することによって、阻止円が鮮明に

なることから水洗後の測定値を用いた。検定標準曲線は第2図、第3図に示した。平板上におけるエゾマイシン A と B の抗菌力を比較すると *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia cinerea* とともに両成分の標準曲線は平行し(第2図、第3図)、エゾマイシンの純品、原体、製剤についてエゾマイシン A と B の等力価の溶液を等量



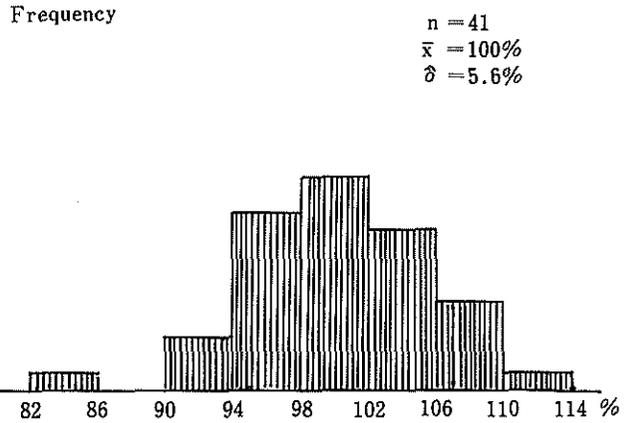
第2図 *Botrytis cinerea* による Ezomycin A と B の標準曲線

Fig 2 Standard curves of Ezomycin A and B established with *Botrytis cinerea*



第 3 図 *Sclerotinia cinerea* による Ezomycin A, B の標準曲線
 Fig 3 Standard curves of Ezomycin A and B established with *Sclerotinia cinerea*

混合した溶液について力価試験を行った結果、両成分間に相乗作用も拮抗作用もなく、加成性が成立した。両試験菌による検定精度を比較すると、*Botrytis cinerea* の方が、検定精度が高く、*Botrytis cinerea* による度数分布は第 4 図に示したように正規分布することが認められた。



第 4 図 *Botrytis cinerea* による力価測定値の度数分布
 Fig 4 Histogram of estimated values in the cylinder plate method with *Botrytis cinerea*

第 3 表 エゾマイシンの力価試験の検定精度と加成性

Table 3 Comparison of standard deviation and additive property in bioassay of Ezomycin

	Test material	<i>Botrytis cinerea</i>		<i>Sclerotinia cinerea</i>		
		Mean	n	Mean	n	
Estimated value	Technicals	u/mg		%		
	Lot EZ-11z	602	7	444		
	Lot EZ-13z	580	7	573		
	Formulation					
	Lot No. 1	218	6	524		
	Lot No. 2	257	7	325		
	Ezomycin B (pure)	1645	8	633	1450	10 150
Additive property	A + B/2 (pure)	100.4	6	100	90.9	3 18.7

考 察

本実験の結果から、エゾマイシンAおよびBは細菌および酵母には生物活性を示さないと考えられ、これらの生物学的定量法の検定菌としては *Sclerotinia cinerea* と *Botrytis cinerea* が好適であった。エゾマイシン製剤はAおよびBの2成分を含む複合体であり、その成分の割合が一定でないので両成分を複合体として生物学的に定量するためには、両者の間に拮抗的あるいは相乗的な生物活性がないことが必要である。*Botrytis cinerea* を用いた阻止円法はこの条件を満たすものと考えられる。

摘 要

抗生物質エゾマイシンA、B両成分のカップ法による生物学的定量法を検討した。検定菌の探索を行った結果、

細菌と酵母は感受性を示さず、糸状菌のうち *Botrytis* 属、*Sclerotinia* 属の感受性が高かった。*Botrytis cinerea* ACI 1166 はジャガイモ煎汁寒天培地で胞子を形成させ、ペクチン加用ジャガイモ煎汁寒天培地で検定すると検定精度 6.33% の正規分布を示し、エゾマイシンA 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ で鮮明な阻止円を示した。*Sclerotinia cinerea* は増殖培地に放線菌用改良培地を用いて液体振とう培養し、菌体を細断した後、ペクチン・グルコース加用ジャガイモ煎汁寒天培地 (pH 5.5) で検定することによって、検定精度 15% で 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ まで定量が可能であった。AおよびBの標準曲線は両菌株ともに平行で、AおよびBは100.4%の加成性を示し、*Botrytis cinerea* を用いてA成分を標準にB成分の力価を算定すると1645 単位 / mg の力価を示すことが認められた。

Summary

Quantitative Analysis of Ezomycin with Bioassay

By Hiroko BABA, Hisashi SAKURAI, Yasushi TAKAOKA, Takashi KUWAYAMA and Atsushi AOKI

One hundred fifty kinds of phytopathogenic organisms were screened for test organisms of Ezomycins A and B with bioassay. While bacteria and yeasts were not sensitive to Ezomycins, *Botrytis cinerea* and *Sclerotinia cinerea* were found to be excellent organisms on the media of potato sucrose agar containing pectin, and potato glucose agar containing pectin respectively.

Sclerotinia cinerea was cultured on a rotary shaker in the media consisting of glycerin, soybean, beer yeast and etc. (see table 2). Ezomycins A and B produced two parallel standard curves when they were estimated with B on both fungi. No interaction was found between the two fractions but clear additive property was recognized.

カスガマイシン耐性イネいもち病菌の抗かび性抗生物質に対する交差耐性について

桜井 寿・内藤 久・吉田孝二

薬剤耐性イネいもち病菌が交差耐性を示す現象について、中村ら¹⁾は馴致培養したプラストサイジンS耐性菌が酢酸フェニール水銀5ppm含有培地で生育すること。また上杉ら^{2,3)}はホスホロチオール酸エステル殺菌剤の耐性菌にホスホロアミド酸エステル殺菌剤は有効であるが、前者の感性菌には効果のない負相関交差耐性の現象を報告している。これらの現象は実験室内耐性菌の実験結果であるが、筆者らは、1972年、山形県庄内地区の発病イネから分離したカスガマイシン耐性いもち病菌⁴⁾について、カスガマイシン(以下KsM)、プラストサイジンS(以下BcS)及びポリオキシシンD(以下PoD)に対する*in vitro*の薬剤感受性試験及び*in vivo*の鉢試験を行ない、供試4菌株とも供試3抗生物質に交差耐性を示すことを認めたので、ここにその結果を報告する。

実験材料及び実験方法

1. 実験材料

(1) 供試薬剤：カスガマイシン塩酸塩(861 µg/mg)、プラストサイジンS塩酸塩(930 µg/mg)及びポリオキシシンD(833u/mg)以上常用標準物質。対照剤として、EDDP乳剤(O-エチル-S、S-ジフェニルジチオホスフェート30%)、IBP乳剤(O、O-ジイソプロピル-S-ベンジルチオホスフェート48%)及び展着剤(ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル40%)の市販製剤を用いた。

(2) 供試菌株：感性菌としてはP-2及び北373菌株(農業技術研究所保存菌株)を用い、耐性菌は1972年山形県庄内地区の発病イネから分離した菌株で、71-3は山形県農業試験場分離菌株、47-Y-3、47-Y-15及び47-Y-35は北興化学(株)開発研究所分離菌株である。その他はすべて当所保存菌株を用いた。

(3) 検定培地：イネ生葉100g/1ℓ煎汁、ショ糖10g、寒天末30gに水を加えて1ℓの溶液を調製し、これに1/15Mマックルペイン緩衝液(pH4.2)を等量混合し、滅菌後のpHを5.0とした培地を用いた。

(4) 供試イネ苗：温室で9cmの菜焼鉢に育苗した4葉期の幼苗(品種朝日)を1鉢10本植とし、1区3鉢の割合で供試した。

(5) 孢子浮遊液の調整：供試菌株をオートミル寒天培地(オートミル50g、ショ糖20g、寒天末20gに水を加えて1ℓ、pH無調整)に27°C、10日間培養したのち、菌叢表面の気中菌糸を毛筆で水洗しながら除去し、蛍光灯(20W)照射下で2日間培養し、形成した胞子をブドウ糖0.2%、展着剤20ppmを含む溶液に浮遊させたものを用いた。

2. 実験方法

(1) 菌糸生育阻害試験：菌糸の生育阻害は平板希釈法で判定した。すなわち、滅菌したペトリ皿に所定濃度の薬剤希釈液2mℓを入れたのち、あらかじめ溶解したイネ生葉煎汁寒天培地を18mℓ加え、希釈液と寒天をよく混和して平板を調製した。供試菌株の接種は28°C5日間上記検定培地に平板培養した菌叢周辺の菌糸を、直径5mmのコルクボーラで寒天ディスクを打ち抜き、菌叢面を下にして、薬剤含有平板に接種した。28°C、48時間培養したのち、最小生育阻止濃度(Minimum Inhibitory Concentration 以下MIC)を判定し、5日及び7日後に菌叢の直径を測定し、その直径から接種時の寒天ディスクの直径を差し引いた数値を測定値とし、次の式から菌叢生育阻害率(%)を求めた。

$$\text{菌叢生育阻害率} = \left(1 - \frac{\text{処理区の菌叢測定値}}{\text{無処理区の菌叢測定値}} \right) \times 100$$

(2) 孢子発芽阻害試験：孢子濃度が顕微鏡1視野(100倍)当り30~40個に調製した浮遊液に所定濃度の薬剤散希釈液を加えたのち、スライドガラス上に一定量を滴下し、27°C、19時間温室に保ち、胞子の発芽状態を調査した。調査方法は全調査胞子数に対する発芽胞子数から発芽阻害率を求めた。胞子発芽管の伸長程度は次の5段階に分けて調査した。一；全く伸長しないもの。上；30µm以下のもの。+；31~60µmのもの。廿；61~90µmのもの。卅；91µm以上のもの。BcSの場合には孢子発芽阻害のED₅₀及びED₉₀を求めた。

(3) 鉢試験：接種する孢子浮遊液は顕微鏡1視野(150倍)当り15~20個の孢子濃度に調整した。予防効果は供試イネ幼苗に所定濃度の薬剤希釈液を散布

したのち、24時間後に孢子浮遊液を噴霧接種した。25~26°Cの温室に20時間、さらに温室内で5日間培養した。治療効果はイネ幼苗に孢子浮遊液を噴霧接種し、25~26°Cの温室に20時間保ち、予防効果と同様の薬剤希釈液を散布したのち、温室内に5日間培養した。病斑の調査は第4葉の病斑を拡大性病斑、褐点型病斑に分けて調査し、防除効果は拡大性病斑のみを対象として、次の式から求めた。

$$\text{防除効果} = \left(1 - \frac{\text{処理区拡大性病斑数}}{\text{無処理区拡大性病斑数}} \right) \times 100$$

実験結果

(1) 菌糸生育阻害：平板希釈法で菌糸生育阻害(MIC)を調べた結果は第1表に示したように、3抗生物質に対する感

第1表 カスガマイシン耐性いもち病菌に対する抗かび性抗生物質の感受性
Table 1. Antifungal activity of blasticidin S, kasugamycin and polyoxin D to Kasugamycin-resistant strains of *Pyricularia oryzae* (MIC ppm)

Strains	Antibiotics		
	Blasticidin S	Kasugamycin	Polyoxin D
71-3 (R)	25	>200	50
47-Y-3 (R)	>100	200	50
47-Y-15 (R)	12.5	200	25
47-Y-35 (R)	12.5	100	25
P-2 (S)	<0.19	0.78	0.39
HoKu373 (S)	<0.19	0.78	1.56

(R) ; Resistant
(S) ; Sensitive

第2表 ブラストサイジンSに対するカスガマイシン高耐性菌のMIC

Table 2. Susceptibility of blasticidin S to highly kasugamycin-resistant strains of *Pyricularia oryzae*

No. of strains	M I C (ppm)				Total
	25	50	100	>100	
	6	4	28	38	76
∅	(7.9)	(5.3)	(36.8)	(50)	(100)

性菌(P-2菌株)の感受性値は、従来の報告^{5,6,7,8)}と同一かまたは近似した数値を示した。KsM耐性菌は供

試 3 抗性物質に対して感受性は低く、交差耐性を有し、また菌株によって薬剤耐性の程度が異なることも認められた。

上記 KsM 耐性菌 4 株の他に、当所保存菌株で、KsM に対する MIC が 200 ppm 以上の KsM 高度耐性菌 76 株について、BcS 及び PoD に対する感受性を調べた結果、BcS に対する MIC は第 2 表に示したように 25 ~

>100 ppm の耐性を示し、また PoD に対する感受性も全菌株の MIC が $125 \mu/m\ell$ 以上であったことから、KsM 耐性菌は BcS 及び PoD に交差耐性を有するものと考えられる。

菌株によって、MIC では正確な薬剤感受性を比較できないこともあるので、菌叢生育阻止効果を調べた結果を第 3 表に示した。耐性菌株間の菌叢生育阻害を比較す

第 3 表 カスガマイシン耐性のもち病菌に対するブラストサイジン S 及びポリオキシン D の菌叢生育阻害

Table 3. Effect of kasugamycin, blastcidin S and polyoxin D on mycelial growth of kasugamycin-resistant strains of *P.oryzae* in agar medium.

Strains	Antibiotics		Inhibition of mycelial growth	
			After inoculated 5 days	7 days
			%	%
71-3 (R)	Kasugamycin	1000 ^{ppm}	60.5	55.9
		500	45.4	41.9
		250	26.9	26.2
		125	16.1	15.2
	Blasticidin S	200	86.5	79.5
		100	75.7	68.1
		50	62.5	54.0
		25	46.1	41.4
	Polyoxin D	100	93.3	81.1
		50	92.8	78.2
		25	68.2	54.7
		12.5	32.0	31.4
47-Y-3 (R)	Kasugamycin	1000	78.2	69.9
		500	51.0	44.2
		250	30.0	25.1
		125	9.9	9.1
	Blasticidin S	200	85.6	76.8
		100	74.1	64.6
		50	63.0	54.5
		25	48.6	40.4
	Polyoxin D	100	82.9	70.0
		50	73.0	66.2
		25	69.8	57.3
		12.5	61.6	54.5

前よりの続き
(continue)

	Antibiotics	ppm	Inhibition of mycelial growth	
			After inoculated 5 days	7 days
			%	%
47-Y-15 (R)	Kasugamycin	1000	63.7	59.8
		500	45.8	42.2
		250	26.5	26.5
		125	14.7	11.4
	Blasticidin S	200	85.0	77.4
		100	71.2	63.5
		50	56.5	52.6
		25	46.7	42.6
	Polyoxin D	100	93.4	82.7
		50	84.8	68.7
		25	75.2	63.7
		12.5	29.8	28.1
47-Y-35 (R)	Kasugamycin	1000	89.0	83.2
		500	87.4	79.4
		250	78.5	69.8
		125	60.1	53.7
	Blasticidin S	200	100	98.9
		100	100	95.8
		50	97.5	88.4
		25	89.3	77.9
	Polyoxin D	100	100	90.2
		50	94.4	74.5
		25	89.1	73.7
		12.5	72.6	60.0
P-2 (S)	Kasugamycin	50	100	100
		25	100	100
		12.5	98.5	97.9
		6.25	96.6	89.3
	Blasticidin S	2.5	100	100
		1.25	100	100
		0.625	100	100
		0.313	100	95.1
	Polyoxin D	10	100	100
		5	85.5	75.1
		2.5	64.4	55.4
		1.25	47.3	42.6

ると、培養日数によって若干異なるが、KsM及びBcSに対する感受性は71-3、47-Y-3及び47-Y-15の3菌株と47-Y-35菌株の間に明瞭な差が認められた。しかしPoDに対する各耐性菌株間の感受性の差は比較的少なかった。

(2) 孢子発芽阻害: KsM耐性菌が菌糸生育阻害において、BcS及びPoDに交差耐性を示すことから、KsM、BcS、EDDP及びIBPの孢子発芽に及ぼす影響を調べた。その結果、KsMに対しては全菌株に発

第4表 カスガマイシン耐性いもち病菌に対するブラストサイジンS、IBP及びEDDPの孢子発芽阻害

Table 4. Inhibitory effect of blasticidin S, IBP and EDDP on spore germination of kasugamycin-resistant strains of *P.oryzae*.

Strains	Fungicides	Concentrations	Spore germination				Rate of germ tube elongation	Effective dose of BcS	
			Total	Germinated spore	% of spore germination	% of inhibition of spore germination		ED 50	ED 90
71-3 (R)	BcS	10	457	93	20.3	79.3	+	ppm	ppm
	"	1	528	464	87.8	10.3	+~+++		
	"	0.1	352	334	94.9	3.3	+++~++++		
	IBP	50	370	5	1.4	98.6	⊥		
	EDDP	50	345	15	4.3	95.6	⊥		
	Untreated		433	424	97.9	0	+~+++		
47-Y-15 (R)	BcS	10	445	27	6.1	93.8	+	1.7	c.a. 10
	"	1	432	282	65.3	34.1	+~+++		
	"	0.1	437	429	98.2	0.9	+~+++		
	IBP	50	417	0	0	100	-		
	EDDP	50	410	1	0.2	100	⊥		
	Untreated		424	420	99.1	0	++		
47-Y-3 (R)	BcS	10	423	15	3.5	99.6		1.1	c.a. 10
	"	1	584	361	61.8	36.5	+~+++		
	"	0.1	464	439	95.4	1.4	+~+++		
	IBP	50	404	3	0.7	99.9	⊥		
	EDDP	50	388	5	1.3	99.9	⊥		
	Untreated		409	396	96.8	0	+++~++++		
47-Y-35 (R)	BcS	10	386	8	2.1	97.8	⊥~+	0.8~1.1	c.a. 10
	"	1	468	179	38.2	59.7	+		
	"	0.1	406	381	93.8	1.1	+++		
	IBP	50	391	9	2.3	97.6			
	EDDP	50	391	15	3.8	96.0			
	Untreated		404	383	94.8	0	+++~++++		
P-2 (S)	BcS	10	376	1	0.3	100	-	0.2	c.a. 1
	"	1	479	46	9.6	90.0	⊥~++		
	"	0.1	439	280	63.8	33.7	+++		
	IBP	50	404	0	0	100	-		
	EDDP	50	417	1	0.2	100	⊥		
	Untreated		446	429	96.2	0	+++~++++		

IBP ; O,O-Diisopropyl-S-benzyl phosphorotiolate
EDDP ; O-Ethyl-S, S-diphenyl dithiophosphate
BcS ; Blasticidin S

Determined of 19 hours of incubation at 27°C.

Rate of germ tube elongation was classified in to the following five grades in accordance with length of germ tube elongation.

Length of germ tube elongation:

- ; Absolutely no tube elongation.
- ⊥ ; Below 30 μm.
- + ; From 31 to 60 μm.
- ≡ ; From 61 to 90 μm
- ≡≡ ; Over 91 μm.

芽阻害はみられなかったが、第4表に示したように、BcSの孢子発芽阻害は71-3<47-Y-3<47-Y-15<47-Y-35<P-2菌株の順序で、耐性菌のなかでは47-Y-35菌株の薬剤感受性が最も高い。感性菌と耐性菌のED値について比較すると、

$$\text{その Resistant Ratio} = \frac{\text{耐性菌のED値}}{\text{感性菌のED値}}$$

はED₅₀で約4~20, ED₉₀で約10であることが認められる。有機リン殺菌剤EDDP及びIBPに対する各菌株の感受性は高く、交差耐性は示さず、上杉らの実験室内KsM耐性菌がEDDP及びIBPと交差耐性を示さない報告と一致している。

(3) 鉢試験: 予防効果は第5表, 治療効果は第6表に示した。発病程度は多発生から激発状態であった。

第5表 カスガマイシン耐性いもち病菌に対する予防効果

Table 5. Infectivity of kasugamycin-resistant strains of *P. oryzae* to rice plant and preventive effect of kasugamycin, blasticidin S and IBP to the resistant strains.

Strains	Fungicides	Concentrations	Number of spots per leaf*			% of inhibition of progressing spot
			Total	Progressing spot	Brown spot	
71-3 (R)	KsM	20 ppm	36.8	18.8	18.0	2.6 %
	BcS	10	13.6	9.6	4.0	50.3
	"	20	2.3	1.4	0.9	92.7
	IBP	480	0.1	0	0.1	100
	Untreated		37.6	19.3	18.3	
47-Y-3 (R)	KsM	20	32.8	14.4	18.4	26.2
	BcS	10	6.1	5.1	1.0	73.8
	"	20	0.7	0.4	0.3	97.9
	IBP	480	0.5	0.1	0.4	99.5
	Untreated		36.3	19.5	16.8	
47-Y-15 (R)	KsM	20	19.2	14.3	4.9	7.1
	BcS	10	10.9	8.3	2.6	46.1
	"	20	1.9	1.6	0.3	89.6
	IBP	480	0.8	0.7	0.1	95.5
	Untreated		20.5	15.4	5.1	

Strains	Fungicides	Concentrations	Number of spots per leaf*			% of inhibition of progressing spot
			Total	Progressing spot	Brown spot	
		ppm				%
47-Y-35 (R)	KsM	20	12.5	6.1	6.4	36.5
	BcS	10	2.0	1.2	0.8	87.5
	"	20	0.4	0.2	0.2	97.9
	IBP	480	0.7	0.1	0.6	99.0
	Untreated		21.3	9.6	11.7	
P - 2 (S)	KsM	20	0.2	0	0.2	100
	BcS	10	0.8	0.1	0.7	98.1
	"	20	0	0	0	100
	IBP	480	2.1	0.5	1.6	90.7
	Untreated		18.9	5.4	13.5	

IBP ; O, O-Diisopropyl-S-benzyl phosphorothiolate

KsM ; Kasugamycin

BcS ; Blasticidin S

Fungicides solutions were sprayed 1 day before inoculation. Five days after the inoculation, the number of spots were counted.

The variety of plant called Asahi was used.

* ; 4th leaf

(R) ; Resistant

(S) ; Sensitive

第 6 表 カスガマイシン耐性いもち病菌に対する治療効果

Table 6. Infectivity of kasugamycin-resistant strains of *P.oryzae* to rice plant and curative effect of kasugamycin, blasticidin S, polyoxin D and IBP to the resistant strains.

Strains	Fungicides	Concentrations	Number of spots per leaf*			% of inhibition of progressing spot
			Total	Progressing spot	Brown spot	
		ppm				%
71-3 (R)	KsM	20	46.0	38.9	7.1	13.4
	BcS	10	48.1	44.4	3.7	0.2
	"	20	34.2	30.1	4.1	33.0
	PoD	40	46.0	30.3	15.7	32.5
	IBP	480	40.3	10.2	30.1	77.3
	Untreated		60.8	44.9	15.9	

Strains	Fungicides	Concentrations	Number of spots per leaf *			% of inhibition of progressing spot
			Total	Progressing spot	Brown spot	
		ppm				
47-Y-3 (R)	KsM	20	35.9	23.1	12.8	0
	BcS	10	25.5	15.2	10.3	27.6
	"	20	12.3	6.4	5.9	69.5
	PoD	40	18.8	9.3	9.5	55.7
	IBP	480	17.6	4.9	12.7	76.7
	Untreated			28.2	21.0	7.1
47-Y-15 (R)	KsM	20	44.8	36.4	8.4	8.5
	BcS	10	49.6	40.1	9.5	0
	"	20	39.3	31.4	7.9	2.1
	PoD	40	42.1	26.0	16.1	34.7
	IBP	480	28.3	9.8	18.5	75.4
	Untreated			59.6	39.8	19.8
47-Y-35 (R)	KsM	20	46.1	23.8	22.3	47.8
	BcS	10	40.8	26.9	13.9	41.0
	"	20	20.3	9.7	13.4	78.7
	PoD	40	48.0	12.4	33.0	72.8
	IBP	480	39.5	13.0	28.4	71.5
	Untreated			56.9	45.6	19.8
P-2 (S)	KsM	20	13.8	0.2	13.6	99.0
	BcS	10	14.1	0.2	13.9	99.0
	"	20	3.5	0.1	3.4	99.5
	PoD	40	19.5	0.2	19.3	99.0
	IBP	480	15.2	3.5	11.7	83.8
	Untreated			38.0	20.4	17.6

IBP ; Ditto

KsM ; Ditto

BcS ; Ditto

PoD ; Polyoxin D

Fungicides solutions were sprayed 1 day after inoculation. Five days after the inoculation, the number of spots were counted.

The variety of rice plant called Asahi was used.

* ; 4th leaf

(R) ; Ditto

(S) ; Ditto

KsM耐性菌に対するKsMの予防及び治療効果は劣り、予防効果は71-3<47-Y-15<47-Y-3<47-Y-35<P-2の順序で、*in vitro*の薬剤感受性とほぼ一致し、耐性菌のなかでは47-Y-35菌株に対する防除効果が高く、この菌株は中等度耐性菌と考えられる。

BcSのKsM耐性菌に対する防除効果はKsMと同様に、感性菌に比較して薬効は低く、特に予防効果よりも治療効果の低下が著しく、不完全な交差耐性を示すことが認められた。PoDはイネ紋枯病防除薬剤であるが、KsM耐性菌に対して、治療効果において交差耐性を示すことが認められた。全供試菌株に対するIBPの防除効果は高く、この結果も上杉らの報告と一致している。

考 察

ほ場の発病イネから分離したKsM耐性のもち病菌について、KsM、BcS及びPoDに交差耐性を示すことが、*in vitro*菌糸及び孢子に対する薬剤感受性試験、及び*in vivo*の鉢試験の結果から認められた。特にKsM耐性菌に対するBcSの防除効果において、予防効果よりも治療効果が著しく低下する、やゝ不完全な交差耐性が認められた。このような現象は従来の感性菌を用いた試験において認めることのできなかつたことで、KsM耐性菌に対するBcSが、あらかじめイネ体組織に浸透移行している場合の作用と、直接菌体内に浸透移行した場合の作用が異なるのではないかと推定される。PoDもKsM耐性菌に治療効果において交差耐性を示すことが認められた。

供試3抗生物質及びIBPの生化学的作用機構として、KsMはタン白合成系におけるアミノアシルsRNAとリボソームとの結合を阻害し、BcSはタン白合成系におけるアミノ酸のリボソームの転移、配列、縮合の阻害、PoDは細胞壁合成系におけるUDP-N-アセチルグルコサミンと拮抗し、IBPは細胞壁合成系において、UDP-N-アセチルグルコサミンからホスホリビッド中間体ができる過程を阻害すると考えられている。したがって、供試薬剤の作用機構の差異から、KsM耐性菌がBcS及びPoDに交差耐性を示す生化学的作用機構は説明できないように考えられる。

黄ら⁹⁾は実験室内プラストサイジンS耐性のもち病菌の耐性機構は無細胞系で、C¹⁴-アミノ酸のリボソームへの取り込みがBcSによって阻害されることから、その耐性機構は薬剤の細胞壁透過能の低下によるものと推定している。またポリオキシン耐性ナシ黒斑病菌¹⁰⁾はBcS及びストレプトマイシンに交差耐性を示さないが、その耐性機構について、堀ら¹¹⁾は細胞壁透過能

の低下によるものと推定している。また供試3抗生物質が水溶性で、酸性側で安定であるが、IBPは脂溶性の薬剤であることを考慮すると、KsM耐性のもち病菌の交差耐性を示す生化学的作用の一因として、細胞壁透過能の低下について検討する必要もあると考えられる。

摘 要

1. カスガマイシン耐性イネのもち病菌は平板希釈法による菌糸生育阻害試験で、プラストサイジンS及びポリオキシンDに交差耐性を示すことが認められた。
2. カスガマイシン耐性イネのもち病菌の孢子はプラストサイジンSに対して耐性を示すが、IBP及びEDDPに対して感受性が高いことが認められた。
3. 鉢試験において、カスガマイシン耐性イネのもち病菌はプラストサイジンS及びポリオキシンDに交差耐性を示した。特にプラストサイジンSのカスガマイシン耐性イネのもち病菌に対する防除効果で、予防効果よりも治療効果が著しく低い、不完全な交差耐性が認められた。

文 献

- 1) 中村広明, 桜井寿: 本誌No. 8: 21~25 (1968)
- 2) 上杉康彦, 片桐政子: 日植病報 40: 252~260 (1974)
- 3) UESUGI, Y. & KATAGIRI, M.: Agr. Biol. Chem.: 38: 907~912
- 4) 三浦春夫, 伊藤弘: 日植病報 40: 220 (1974)
- 5) 松岡正幸, 服部信之, 石山哲爾, 浜田雅, 沢力, 竹内富雄, 梅沢浜夫: J. Antibiotics, Ser. B: 21: 49~50 (1968)
- 6) OHMORI, K.: J. Antibiotics, Ser. A, 20: 109~114 (1967)
- 7) 見里朝正: 農薬生産技術: 30: 1~14 (1973)
- 8) 佐々木茂樹, 太田農夫也, 江口潤, 古川靖, 赤柴健夫, 土山哲夫, 鈴木三郎: 日植病報: 34: 272~279 (1968)
- 9) HUANG, K. T., MISATO, T. and ASUYAMA H.: J. Antibiotics, Ser. A, 17: 71~74 (1964)
- 10) 桜井寿, 島田徳治: 本誌 No. 14: 54~65 (1974)
- 11) HORI, M., EGUCHI, J., KAKIKI, K and MISATO T.: J. Antibiotics, Ser. A, 27: 260~266 (1974)

Summary

Studies on Cross Resistance to Antifungal Antibiotics in Kasugamycin-resistant Strains of Pyricularia oryzae Cavara.

By Hisashi SAKURAI, Hisashi NAITO and Koji YOSHIDA

Antifungal antibiotics resistance of 4 strains of rice blast fungus, Pyricularia oryzae, were investigated. These strains were isolated in 1972 from rice plant at two laboratories.

Relation between the resistance patterns to three antifungal antibiotics (kasugamycin, blasticidin S and polyoxin D) and to others was investigated. It was found that mycelium of kasugamycin-resistant strains of P.oryzae were revealed to have cross resistance to blasticidin S and polyoxin D by the agar dilution method, and 76 stock cultures of highly kasugamycin-resistant strains of P.oryzae at our laboratory showed all in all cross resistance to blasticidin S (over 25 ppm)

and polyoxin D (over 12.5 ppm). Spores of kasugamycin-resistant strains of P.oryzae were found to have cross resistance to blasticidin S, but to be sensitive to IBP (O,O-Diisopropyl-S-benzyl phosphorothiolate) and EDDP (O-Ethyl-S,S-diphenyl dithiophosphate) by the spore germination test.

In the pot test, kasugamycin-resistant strains of P.oryzae showed cross resistance to blasticidin S and polyoxin D. It should be noted that susceptibility of blasticidin S to kasugamycin-resistant strains of P.oryzae were remarkably tolerate on the curative effect than on the preventive effect.

農薬の各種作物に対する薬害について

II 有機リン系殺虫剤

石谷秋人・行本峰子・吉田孝二

空中散布の際の散布対象外作物への薬剤のドリフトや更には、そ菜園芸地帯のように狭い面積に多くの作物が混在して作付されている所では、隣接する作物へのドリフトが問題となっている。そこで著者らは、従来行なわれている薬害とは別に広範囲の散布地域内に植栽されている各種作物に対する薬害の有無を知るため、作物の幼苗を用いて影響を調査している¹⁾がそのうち、有機りん系殺虫剤21種類について10種の作物に対する薬害実験の結果をとりまとめたのでここに報告する。

実験材料および実験方法

1) 供試作物

供試作物は、イネ科、マメ科、ナス科、ウリ科、アブラナ科及びアカザ科作物の代表として、トウモロコシ (*Zea mays* L. ゴールデンクロスバンタム)、ダイズ (*Glycine max* Merrill 早生白鳥枝豆)、インゲン (*Phaseolus vulgaris* L. 江戸川つるなし)、エンドウ (*Pisum sativum* L. きぬざや30日)、トマト (*Lycopersicon esculentum* Miller ボンテローザ)、キュウリ (*Cucumis sativus* L. 四葉)、メロン (*Cucumis melo* L. 三笠)、ダイコン (*Raphanus sativus* L. 赤丸廿日大根)、ハクサイ (*Brassica pekinensis* Ruprecht 改良千才)ホウレンソウ (*Spinacia oleracea* L. はやて)の10

第1表 有機りん系殺虫剤の化学名

Table I. Names of organophosphorus insecticides

C Y A P	P-cyanophenyl dimethyl phosphorothionate, 50%
M E P	dimethyl-4-nitro-m-tolyl phosphorothionate, 50%
M P P	dimethyl-4-methylthio-m-tolyl phosphorothionate, 50%
diazinon	diethyl-2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl phosphorothionate, 40%
M B C P	4-bromo-2,5-dichlorophenyl methyl phenylphosphonothionate, 3.4%
E P N	ethyl-p-nitrophenyl phenylphosphonothionate, 4.5%
C Y P	p-cyanophenyl ethyl phenylphosphonothionate, 2.5%
malathion	S-(1,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl) dimethyl phosphorothiolothionate, 5.0%
P A P	S-(α -(ethoxycarbonyl)benzyl) dimethyl phosphorothiolothionate, 5.0%
dimethoate	dimethyl S-methylcarbamoylmethyl phosphorothionate, 4.3%
D A E P	S-2-acetamidoethyl dimethyl phosphorothiolothionate, 4.0%
thiometon	S-(2-ethylthioethyl)dimethyl phosphorothiolothionate, 2.5%
D M T P	5-methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazoliny-1-(3)-methyl dimethyl phosphorothiolothionate, 4.0%
phosalone	S-[(6-chloro-2-oxo-3-benzoxazoliny) methyl] diethyl phosphorothiolothionate, 3.5%
dialifor	S-(2-chloro-1-phthalimidoethyl)diethyl phosphorothiolothionate, 4.0%
E S P	S-2-ethylsulfinyl-1-methyl dimethyl phosphorothiolate, 4.5%
vamidothion	dimethyl S-2-(1-methylcarbamylethylthio)ethyl phosphorothiolate, 4.0%
D E P	dimethyl-2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate, 5.0%
D D V P	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate, 5.0%
salithion	2-methoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin 2-sulfide, 2.5%
C V P	2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethylphosphate, 2.4%

作物を用いた。径9cmの素焼鉢に畑土7に腐葉土3を混ぜあわせた土壌をつめては種し、発芽後1鉢あたりキュウリは1本、トウモロコシ、ダイズ、インゲン、エンドウ、メロンおよびトマトは2本づつとし、温室内で常法によって育てた。処理は各作物とも本葉2~3枚の時期に施した。

2) 供試薬剤および処理方法

供試薬剤としては、第1表に示すように市販の主な有機リン系殺虫剤21種類を選びそれぞれ乳剤形態のものを使用した。供試薬剤濃度は有効成分が200, 1000, および5000ppmになるように水で希釈調整した。ターテーブルに供試作物を12~15鉢(4~5作物)置きアトマイザーに100mℓの散布液を入れ、葉面が充分ぬれる程度に散布した。散布後は作物体に水がかからぬよう株元にかん水した。供試個体数は1薬剤1濃度に対して、それぞれ3鉢づつで、実験は3回反復して行なった。

3) 調査方法

調査は薬剤処理後1日, 2日, 3日, 4日, 5日および10日に行ない、薬害症状の激しさに応じて、一, 十, 廿, 卅の4段階に評価した。

- 一、薬害を認めないもの。
- 十、葉に褐色斑点などの症状が認められるが一部であるため供試苗の生育への影響はないと思われるもの。
- 廿、葉に褐変部がかなり認められ、供試苗の生育にも若干影響のあるもの。
- 卅、葉や新葉の褐変~枯損のため、供試苗は、枯死するか著しく生育に影響のあるもの。

結果および考察

有機リン系殺虫剤の10作物に対する薬害の程度は、反復実験のうち最も評価の激しかったものについてとりまとめたと、第2表に示す通りであった。また症状は次のようであった。

CYAP: ダイズは5000, 1000, 200ppmで、エンドウ、ハクサイは5000, 1000ppmでハウレンソウ、インゲン、ダイコンは5000ppmで葉緑褐変。トマト、キュウリ、メロンは5000ppmで新葉褐変。トウモロコシは5000ppmで葉緑が褐変し葉先が枯死。

MEP: トウモロコシ、ダイズ、ダイコン、ハウレンソウは5000, 1000ppmで、インゲン、エンドウ、トマトは5000ppmで褐色斑点。キュウリ、メロンは5000ppmで心葉枯死。ハクサイは5000ppmで葉全面に大きな褐色斑点が現われのち枯死。1000, 200ppmでは褐色斑点。

MPP: ダイズ、エンドウ、ハクサイは5000, 1000, 200ppmで、トマト、ハウレンソウは5000, 1000ppmで褐色斑点。ダイコンは5000ppmで褐色斑点、1000, 200ppmでは葉緑褐変。キュウリは5000ppmで葉緑褐変。メロンは5000ppmで心葉と葉柄が褐変。インゲンは5000ppmで褐色斑点、心葉が枯死。トウモロコシは、5000ppmで褐色斑点、茎折れ。

ダイアジノン: ダイズ、エンドウ、ハクサイは5000, 1000ppmで、インゲン、トマト、ダイコン、ハウレンソウは5000ppmで褐色斑点。キュウリ、メロンは5000ppmで新葉褐変。トウモロコシは5000ppmで茎が褐変し折れ、1000ppmでは葉先に灰白色の斑点。

MBCP: キュウリ、メロンは5000ppmで心葉枯死。エンドウは5000ppmで新葉が萎縮。ダイズは5000ppmで葉緑が褐変。ハクサイは5000, 1000, 200ppmで奇形葉、捲葉。

EPN: ダイズは5000, 1000ppmで、インゲン、ハクサイは5000ppmで褐色斑点。エンドウ、キュウリ、ダイコン、ハウレンソウは5000ppmで葉緑褐変。メロンは5000ppmで葉緑と葉柄が褐変、薬剤散布2週間後に出てきた新葉にホルモン症状、1000ppmでは葉緑褐変。トウモロコシは5000ppmで茎葉が途中からくびれて折れ倒伏。

CYP: トマトは5000, 1000ppmで、トウモロコシ、ダイコンは5000ppmで褐色斑点。インゲンは5000ppmで新葉の緑が濃くなる。ダイズは5000, 1000ppmで新葉の緑がうすくなる。メロンは5000ppmで新葉褐変。キュウリは5000ppmで葉緑褐変。ハクサイは5000ppmで捲葉。

マラソン: ダイズは5000, 1000ppmで、エンドウ、ハウレンソウは5000ppmで褐色斑点。トマト、キュウリ、メロン、ダイコン、ハクサイは5000ppmで葉緑褐変。トウモロコシは5000, 1000ppmとも茎葉に褐色斑点。

PAP: ダイズは5000, 1000ppmで、インゲンは5000ppmで褐色斑点。エンドウ、ハクサイは5000, 1000ppmで新葉が萎縮。キュウリは5000ppmで葉緑が褐変。メロンは5000ppmで心葉、葉柄が褐変。トウモロコシは5000, トマトは5000ppmで葉先が枯死。

ジメトエート: ハクサイは5000, 1000, 200ppmで、インゲン、エンドウ、キュウリ、メロン、ダイコンは5000, 1000ppmで、トウモロコシは5000ppmで葉緑褐変。ダイズは5000, 1000, 200ppmで、トマトは5000, 1000ppmで褐色斑点。ハウレンソウは5000ppmで葉先が褐変、1000ppmでは褐色斑点。

DAEP: ダイコン、ハクサイは5000, 1000,

200ppmで、インゲン、エンドウ、トマト、キュウリは5000、1000ppmで、トウモロコシは5000ppmで葉縁褐変。ダイズは5000、1000、200ppmで、ホウレンソウは5000、1000ppmで褐色斑点。メロンは5000、1000ppmで心葉と葉柄に褐変。

チオメトン：インゲン、エンドウは5000、1000ppmで、葉縁褐変。ダイズ、トマト、ホウレンソウは

5000、1000ppmでキュウリ、ダイコン、ハクサイは5000ppmで褐色斑点。メロンは5000ppmで心葉が褐変。トウモロコシは5000ppmでMPPと同じ症状となり1000ppmでは褐色斑点。

DMTP：ダイズは5000、1000、200ppmで、トウモロコシ、トマトは5000、1000ppmで褐色斑点。インゲン、エンドウ、ダイコン、ハクサイは5000、

第 2 表 有機りん系殺虫剤の各作物に対する薬害程度

Table 2. Degree of phytotoxicity of organophosphorus insecticides to test plants

Plants	Maize	Soy bean	Bean	Pea	Tomato	Cucumber	Melon	Radish	Chinese cabbage	Spinach
	1 2 3 [※]	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3
Insecticides										
CYAP	- - +	+ + 卅	- - +	- + +	- - +	- - +	- - +	- - +	- + 卅	- - +
MEP	- + +	- + +	- - 卅	- - +	- - +	- - +	- - +	- + 卅	+ + 卅	- + 卅
MPP	- - 卅	+ + +	- - +	+ + +	- + +	- - +	- - +	+ + 卅	+ + 卅	- + +
diazinon	- + 卅	- + +	- - +	- + +	- - +	- - +	- - +	- - +	- + +	- - +
MBCP	- - 卅	- - +	- - -	- - +	- - -	- - +	- - +	- - 卅	+ + +	- - -
EPN	- - +	- + +	- - +	- - +	- - -	- - +	- + +	- - +	- - +	- - +
CYP	- - +	- + +	- - +	- - -	- + +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - -
malathion	- + +	- + +	- - -	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +
PAP	- - +	- + +	- - +	- + +	- - +	- - +	- - +	- - -	- + +	- - -
dimethoate	- - +	+ + 卅	- + +	- + +	- + +	- + +	- + +	- + +	+ + 卅	- + +
DAEP	- - +	+ + 卅	- + +	- + 卅	- + +	- + +	- + 卅	+ + +	+ + 卅	- + +
thiometon	- + 卅	- + +	- + +	- + +	- + +	- - +	- - +	- - +	- - +	- + +
DMTP	- + +	+ + 卅	- + +	- + 卅	- + 卅	- - +	- - 卅	- + 卅	- + 卅	- - +
phosalone	- + +	- + +	- + +	- + +	- - -	- + +	- + +	+ + +	+ + +	- + +
dialifor	- - +	- - +	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - +	- - +	- - -
ESP	- - +	- + +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- + +	- - +
vamidothion	- - +	- + +	- + +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +
DEP	- - +	- + +	- - -	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +
DDVP	- - +	- + +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- - +	- + +	- - +
salithion	- + 卅	- + 卅	- - +	- + +	- - +	+ + +	- - +	+ + 卅	- + 卅	- - +
CVP	- + 卅	- + +	- + +	- + 卅	- - +	+ + 卅	- + 卅	- + 卅	+ + 卅	- + +

※

1. 200ppm 2. 1000ppm 3. 5000ppm

1000ppmで、キュウリ、ハウレンソウは5000ppmで葉緑褐変。メロンは5000ppmで心葉枯死。

ホサロン：ダイコン、ハクサイは5000, 1000, 200ppmで、エンドウ、インゲン、ハウレンソウは5000, 1000ppmで葉のクロロシス。トウモロコシは5000, 1000ppmで褐色斑点。キュウリ、メロンは5000, 1000ppmで心葉枯死とクロロシス。

ジアリホール：トウモロコシ、ダイコン、ハクサイは5000ppmで褐色斑点。ダイズは5000ppmで葉にうすい緑の斑点。

ESP：ハクサイは5000, 1000ppmで、インゲン、エンドウ、ダイコンは5000ppmで葉緑褐変。ダイズは5000, 1000ppmで、トマト、ハウレンソウは5000ppmで褐色斑点。キュウリ、メロンは5000ppmで葉緑が褐変し葉先が枯死。トウモロコシは5000ppmで葉先が枯死。

バミドチオン：インゲンは5000, 1000ppmで、ハクサイ、エンドウ、キュウリ、ダイコン、ハウレンソウは5000ppmで葉緑褐変。ダイズは5000, 1000ppmで、メロンは5000ppmで褐色斑点。トウモロコシ、トマトは5000ppmで葉先の褐変。

DEP：ダイズは5000, 1000ppmで、エンドウ、ハウレンソウは5000ppmで褐色斑点。トウモロコシ、トマト、キュウリ、ダイコン、ハクサイは5000ppmで葉緑褐変。メロンは5000ppmで心葉が褐変。

DDVP：ダイズ、ハクサイは5000, 1000ppmでインゲン、エンドウ、トマト、キュウリ、ダイコンは5000ppmで褐色斑点。ハウレンソウは5000ppmで葉先が褐変。メロンは5000ppmで新葉が褐変。トウモロコシは5000ppmで心葉付近に褐色斑点。

サリチオン：ダイコンは5000, 1000, 200ppmでダイズは5000, 1000ppmで、インゲン、トマト、ハウレンソウは5000ppmで褐色斑点。キュウリは5000ppmで心葉が枯死、1000, 200ppmでは褐色斑点。トウモロコシは5000ppmで茎がくびれ枯死、1000ppmでは褐色斑点。エンドウ、ハクサイは5000, 1000ppmで葉緑褐変。メロンは5000ppmで葉緑、葉柄が褐変。

CVP：トウモロコシは5000ppmで枯死、1000ppmで褐色斑点。キュウリは5000ppmで枯死、1000, 200ppmで葉緑褐変。メロンは5000ppmで枯死、1000ppmで心葉と葉緑が褐変。ダイコンは5000ppmで枯死し、1000ppmで葉緑褐変。ハクサイは5000ppmで枯死し、1000, 200ppmで褐色斑点。ダイズ、エンドウ、インゲン、ハウレンソウは5000, 1000ppmで褐色斑点。トマトは5000ppm

で葉緑褐変。

以上の結果供試作物に対して比較的薬害の出にくい薬剤はMBCP, EPN, CYP, マラソン, ジアリホール, DEP, 出やすい薬剤はジメトエート, DAEP, サリチオン, MPP, CVPであった。一方、供試した有機リン系殺虫剤に対して薬害の出やすい作物はハクサイ, ダイズ, ダイコン, 出にくい作物はトマト, ハウレンソウ, インゲンであった。

供試薬剤の作物に対する特異性の有無については、供試作物全体に比較的同程度に薬害症状の出る場合とそうでない場合があり、後者の場合特異的に薬害の出やすかった例はCYP-ダイズ, MEP-アブラナ科, MBCP-ハクサイ, ホサロン-アブラナ科であり、薬害の出にくかった例はMPP-ウリ科, EPN-トマト, ハウレンソウ, チオメトン-ウリ科, アブラナ科, ホサロン-トマトであった。

薬害の発現と濃度の関係についてはCVP, ジメトエート, DMTPなどは、5000ppmの高濃度では枯死に近い強い薬害症状を生じた一方、200ppmの低濃度では、殆んど薬害症状が見られないというように濃度による薬害の程度の差が大きかったが、MBCP-ハクサイ, MPP-ダイズ, エンドウ, サリチオン-キュウリ, ホサロン-ダイコン, ハクサイ, DAEP-ダイコンの場合は200ppmの低濃度でも症状を生じたにもかかわらず5000ppmでもそれほど激しい症状とはならなかった。

化学構造式から供試有機リン系殺虫剤を分類すると第3表のように分けられる。しかし、この分類による薬剤グループについて薬害症状を比較検討したところ、薬剤の構造と薬害発生との間に特定の関係は認められなかった。

各薬剤の使用濃度と比較したところDAEP-ダイズ, ダイコン, ハクサイ, サリチオン-キュウリ, ダイコン, MBCP-ハクサイ, CVP-キュウリ, ハクサイの組合せの場合は実際圃場でも薬害の可能性が考えられる。しかし本実験は、温室内で育てた幼苗による結果であり、実際圃場とは全く異なる条件なので、さらに気象条件, 土壌条件, 作物の栽培条件, 生育ステージ, 品種など薬害発生に関係する諸条件について、今後十分検討する必要があると考えられる。

第 3 表 有機りん系殺虫剤の化学構造による分類

Table 3. Grouping of organophosphorus insecticides by chemical structure

	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S-} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ thiolothiono type	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O-} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ thiono type	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S-} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ thiol type	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O-} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ phosphate type	
R: CH ₃ O- R': CH ₃ O-	malathion P A P dimethoate D A E P thiometon D M T P	M E P M P P C Y A P salithion	E S P vamidothion	D D V P	D E P
R: C ₂ H ₅ O- R': C ₂ H ₅ O-	phosalone dialifor	diazinon		C V P	
R: CH ₃ O-, C ₂ H ₅ O- R': 		M B C P E P N C Y P			

要 旨

農薬のドリフトによる対象外作物への薬害検定の観点から有機りん系殺虫剤 21 種類をとりあげ、10 作物に対する薬害実験を行なった。

薬害症状としては葉に褐色斑点を生ずるか葉縁が褐変する症状が多かった。ハクサイは M B C P で奇形葉、捲葉が認められ、メロンでは E P N で薬剤散布後に出て来た新葉にホルモン症状が現われた。ホサロンはトウモロコン以外の作物に葉のタロロシス症状を現わした。

薬害の強弱、症状、発症する作物の種類などと薬剤の化学構造との間には、特定の関係は認められなかった。

文 献

- 1) 正垣優・吉田孝二：本誌 No 11, 127~132(1971)

Summary

Phytotoxicities of Agricultural Chemicals to Crops
II. Organophosphorus InsecticidesBy Akito ISHITANI, Mineko YUKIMOTO and Koji YOSHIDA

Phytotoxicity of twenty-one organophosphorus insecticides was examined by using ten kinds of crop seedlings.

1. Most of the chemicals produced necrotic spots or marginal necrosis in leaves. Chinese cabbage showed leaf malformation and leaf curl when 200 to 5,000 ppm of MBCP (4-bromo-2,5-dichlorophenyl methyl phenylphosphonothionate) was applied. Melon showed such symptom as produced by some hormonal substance when 5,000 ppm of EPN (ethyl p-nitrophenyl phenylphosphonothionate) was applied. All the test plants, except maize, showed chlorosis with the application of phosalone.

2. Heavy injury to the plants was found with application of dimethoate, DAEP (S-2-acetamidoethyl dimethyl phosphorothiolothionate), salithion, fenthion and chlorfenvinphos. Degree of phytotoxicity of MBCP, EPN, malathion, dialifor, CYP (p-cyanophenyl ethyl phenylphosphonothionate) and trichlorfon was

slight.

3. Chinese cabbage, soybean and radish were easy to show the injuries with application of organophosphorus insecticides, but tomato, spinach and bean were tolerant to the phytotoxicity of organophosphorus insecticides.

4. A high concentration (5,000 ppm) of chlorfenvinphos, dimethoate and DMTP caused severe injury to the test plants (test plants were almost dead), but a low concentration (200 ppm) showed no effect. However, MBCP (to chinese cabbage), phosalone (to radish and chinese cabbage), fenthion (to soybean and pea) and salithion (to cucumber) showed similar degree of phytotoxicity at the high and the low concentrations.

5. There was no particular relationships between phytotoxicity and chemical structures of the twenty-one organophosphorus insecticides.

農薬のホテイアオイに及ぼす影響

西内康浩・正垣 優・吉田孝二

ここ数年来九州や四国、中国地方において一部の水域ではあるがホテイアオイ *Eichhornia crassipes* Solms の異常繁茂が見られるようになり水面管理上種々の障害がひき起こされている。ホテイアオイは南米原産といわれ、日本では夏秋期の繁殖が盛んで、殊に富栄養化された用排水路、湖沼等にあつてはおう盛な繁殖を示し、地域的にはこれの防除を考えなければならぬ状況に至っている。^(1~4)

著者らは今回ホテイアオイの繁殖防止を目的として各種の除草剤を用いた試験を行なったのでその結果をここに報告し、大方の参考に供したい。

実験材料および実験方法

ホテイアオイ：本実験には当所構内の養魚池に繁殖させたものを随時供した。

供試薬剤：本実験に用いた薬剤は73種類で、主として除草剤である。MCPAN, MCPA, MCPPE, DCBN, NPA, ビクロラム, スルファミン酸アンモニウム及びジクロンは原体を用いたが、その他は全て製剤を用いた。製剤の希釈には水(供試水)を用い、水に難溶性の原体はアセトン(1級)で各々1.0%溶液となるように溶解し、これを原液として希釈した。なお、製剤のうち粒剤等本来水に希釈して使用しないものも便宜上全て水に懸濁させて供した。

供試水：水道水を活性炭で処理した脱塩素水を用いた。

実験方法：茎葉散布の場合は水を入れた金魚鉢(直径23cm、高さ12cm)にホテイアオイを浮かせ、温室内(22~28°C)に置き、所定濃度に調整した薬液を小型のガラス製アトマイザーによって茎葉の表裏に十分かかるよう噴霧した。希釈薬液の影響試験の場合は水温を25°Cに調節した室内循環式水槽中に各種薬剤の希釈液10ℓを入れたガラス水槽(直径28cm、高さ29cm)を配して実験区を設定し、温度調整後ホテイアオイを浮か

せ実験を開始した。

処理濃度は茎葉散布実験の場合は1,000, 100, 10, 1 ppm, 葉液処理実験の場合は100, 10, 1 ppmとし、各実験区とも1区1株、1濃度2区制とした。

調査方法：調査は処理7日後のホテイアオイの異常症状を観察し、症状の激しさに応じて下記の0~5の6段階に分けて調査した。

調査記号：0—茎葉に異常を全く認めないもの。

- 1—褐色斑点が1葉当り1~3個認められるもの。
- 2—褐色斑点が1葉当り4個以上認められるが、供試株の生育には影響が認められないもの。
- 3—葉に大きな褐変が現われ、供試株の生育にも影響が認められるもの。
- 4—褐変部が広がり茎葉の枯損が著るしいもの。
- 5—供試株が枯死したもの。

実験結果および考察

ホテイアオイに対する本実験の結果は別表に示す通りである。まず茎葉散布実験の場合は2,4-PAアミン塩、ジクワット及びバラコート各1,000 ppm区で、供試ホテイアオイの枯死(調査記号：5)が見られた。ジクワット及びバラコートは100 ppm区でもホテイアオイが完全に枯死し、更に10 ppm区でも生育に影響が認められた(調査記号：3)。PCPナトリウム塩やリニロン、塩素酸塩では1,000 ppm区で生育抑制が認められた(調査記号：3, 4)が、2,4-PSやPCPカルシウム塩、アイオキシニル、ジフェナミド、NPA、ペブレート、モリネート、クレダジン、ヘキシルチオカルバム、ビクロラム、石灰窒素等の薬剤では全く異常が認められず、1,000 ppm区でも無処理区と変らなかつた。

第1表 ホテイアオイに対する各種農薬の影響(25℃;7日)

Table 1. Effect of pesticides to water hyacinth
(7 days after treatment; 25℃)

Herbicide		foliar application (ppm)				submerged application (ppm)		
		10 ³	10 ²	10 ¹	10 ⁰	10 ²	10 ¹	10 ⁰
phenothiol	G	—	0	0	0	—	3	0
2,4-D-ethyl	"	—	1	0	0	—	4	1
2,4-D-dimethylamine	SL	5	3	0	0	5	1	0
disul-sodium	WP	0	0	0	0	4	3	0
MCPA-hydrazide	"	2	1	0	0	5	2	0
MCPA-allyl	G	—	0	0	0	5	3	1
MCPA-benzyltriethyl	SL	2	1	0	0	1	0	0
ammonium MCPB-sodium	"	1	0	0	0	4	2	0
MCPAN	TP	—	0	0	0	1	0	0
MCPA	"	—	0	0	0	1	0	0
MCPE	"	—	0	0	0	5	4	0
chlomethoxynil	G	2	1	0	0	1	0	0
CNP	"	2	1	0	0	0	0	0
TOPE	"	—	0	0	0	—	0	0
"	EC	1	0	0	0	1	0	0
DMNP	"	1	0	0	0	0	0	0
nitrophen	"	2	1	0	0	0	0	0
pentachlorophenol- sodium	WS	4	2	0	0	5	3	1
pentachlorophenol- calcium	G	0	0	0	0	2	0	0
DNOC-sodium	WP	2	0	0	0	5	3	0
ioxynil-octanoate	EC	0	0	0	0	5	0	0
tetrapion	SL	1	0	0	0	0	0	0
chlorthal-methyl	WP	0	0	0	0	0	0	0
dichlobenil	G	—	0	0	0	—	0	0
TCA-sodium	"	0	0	0	0	0	0	0
TCA-calcium	"	0	0	0	0	0	0	0
chlortiamid	TP	—	0	0	0	2	1	0
diphenamid	WP	0	0	0	0	1	0	0
propanil	EC	1	0	0	0	4	2	0
pentanochlor	"	0	0	0	0	0	0	0
alachlor	"	1	0	0	0	3	1	0
naptalam-sodium	TP	0	0	0	0	4	1	0
linuron	WP	3	1	0	0	0	0	0
diuron	"	2	1	0	0	3	1	0
NOREA	"	2	1	0	0	2	1	0
vernolate	G	—	0	0	0	—	0	0
phenmedipham	EC	1	0	0	0	5	1	0
pebulate	"	0	0	0	0	1	0	0

Herbicide		foliar application (ppm)				submerged application (ppm)		
		10 ³	10 ²	10 ¹	10 ⁰	10 ²	10 ¹	10 ⁰
benthiocarb	EC	1	0	0	0	0	0	0
molinat	"	1	0	0	0	4	0	0
"	G	0	0	0	0	4	1	0
EPTC	"	—	0	0	0	—	0	0
"	EC	1	0	0	0	0	0	0
chlorpropham	"	1	0	0	0	5	1	0
swep	WP	2	0	0	0	2	0	0
ametryne	EC	1	0	0	0	0	0	0
prometryne	G	—	1	0	0	—	3	0
simetryne	"	2	1	0	0	5	1	0
"	WP	2	1	0	0	3	1	0
propazine	"	0	0	0	0	0	0	0
simazine	"	1	0	0	0	1	0	0
lenacil	"	1	0	0	0	0	0	0
propyzamide	"	0	0	0	0	0	0	0
nitraline	"	1	0	0	0	0	0	0
bromacil	"	2	2	1	0	3	2	1
credazin	"	0	0	0	0	2	1	0
oxadiazon	EC	2	1	0	0	—	0	0
hexylthiocarbam	"	0	0	0	0	3	1	0
trifluralin	"	0	0	0	0	0	0	0
"	G	—	0	0	0	—	1	0
benfluralin	"	—	0	0	0	—	0	0
butachlor	"	0	0	0	0	0	0	0
diQuat-dibromide	SL	5	5	3	2	5	5	4
paraQuat-dichloride	"	5	5	3	2	5	5	4
asulam	"	0	0	0	0	0	0	0
picloram	TP	0	0	0	0	3	0	0
amitrole	WP	0	0	0	0	0	0	0
pyrazon	"	1	0	0	0	3	1	0
ACN	G	—	1	0	0	—	4	2
bensulide	EC	1	0	0	0	0	0	0
sodium chlorate	WS	3	2	0	0	0	0	0
ammonium sulfamate	TP	1	0	0	0	1	0	0
dichlone	"	—	0	0	0	4	3	1
nitro lime		0	0	0	0	2	1	0
copper sulphate		1	0	0	0	1	0	0
fenoprop-butyl	SL	—	0	0	0	—	0	0
tributyl phospho- rotphthioate	EC	0	0	0	0	0	0	0

次に、薬液処理実験区では2, 4-PAアミン塩, MCPヒドラジド, MCPアリルエステル, MCPPE, PCPナトリウム塩, DNOC, アイオキシニル, フェンメディファム, IPC, シメトリン, ジクワット及びバラコート各100ppm区で供試ホテイアオイは枯死した。ジクワット及びバラコートは10ppm区でも完全に枯死し, 1ppm区においても生育抑制が認められ(調査記号:4), またフェノチオール, 2, 4-PAエチルエステル, 2, 4-PS, プロメトリン, ACN及びジクロンは10ppmで生育抑制が認められた(調査記号:3, 4)。しかし, CNPやDMNP, NIP, テトラピオン, リニューロン, ベンチオカーブ, EPTC, アメトリン, レナシル, ニトラリン, SAP, 塩素酸塩等は100ppm区でも異常は認められなかった。

また, TCTP, TCA(ナトリウム塩, カルシウム塩)CMMP, プロバジン, プロビザミド, トリフルラリン, プタクロール, アシュラム, ATA及びTBTPは両実験区を通じて全く異常が認められなかった。

以上の結果, 低濃度でホテイアオイに影響を及ぼす薬剤としてはジクワット及びバラコートが挙げられる。これらの二薬剤の魚毒性をコイ *Cyprinus carpio* Linne を用いて実験した結果は, 製剤実験からの成分換算で48

時間後のTL_m(半数致死濃度)値がジクワットで230ppm, バラコートで6.6ppmとなる結果を得た。従ってホテイアオイの繁殖防止薬剤としてジクワット及びバラコートの実用性が期待される。

なお, 本実験からは薬剤の化学構造とホテイアオイに対する作用性との間には直接的な関連は認められなかった。

要 旨

ホテイアオイに及ぼす農薬(主として除草剤)の影響を73種類の薬剤を用いて調査した。その結果, 特にジクワット及びバラコートが繁殖防止に強く作用し, 茎葉散布の場合は100ppm, 薬液処理の場合は10ppmで完全に供試ホテイアオイを枯死させ, 何れの処理でも1ppmで影響を及ぼすことが認められた。

文 献

- 1) 富久保男・中島 進 日本雑草防除研究会第13回講演会講演要旨, 42(1974)。
- 2) 野田健児 雑草防除技術・研究の外国事情(1970)。
- 3) 石倉秀次 植調 2(6), 4~9(1969)。
- 4) 富久保男 雑草研究 19, 41~45(1975)。

summary

Control effect of herbicides to water hyacinth.

By Yasuhiro NISHIUCHI, Yasashi SHOGAKI, Koji YOSHIDA

Effects of 73 kinds of herbicides on water hyacinth, *Eichhornia crassipes* Solms were evaluated. Experimental results are summarized as follows:

- 1) Effective: diquat-dibromide, paraquat-dichloride.
- 2) Moderately: ethyl 2,4-dichlorophenoxyacetate, dimethylamine 2,4-dichlorophenoxyacetate, MCPA-hydrazide, MCPA-allyl, MCPE: 2-[(4-chloro-2-methylphenoxy)ethanol], pentachlorophenol-sodium ioxynil, phenmedipham, chlorpropham, simetryne, ACN: 2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone, DNOC-sodium.

noxyacetate, dimethylamine 2,4-dichlorophenoxyacetate, MCPA-hydrazide, MCPA-allyl, MCPE: 2-[(4-chloro-2-methylphenoxy)ethanol], pentachlorophenol-sodium ioxynil, phenmedipham, chlorpropham, simetryne, ACN: 2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone, DNOC-sodium.

- 3) Ineffective: TCTP: dimethyl tetrachloroterephthalate, TCA-sodium, TCA-calcium, solan, propazine, propyzamide: 3,5-dichloro-N-(1,1-dimethyl-2-propynyl)benzamide, trifluralin, asulam, amitrole, butachlor: 2-chloro-0-2',6'-diethyl-N-(butoxyethyl)acetanilide, tributyl phosphorotrithioate.

行本峰子・小田雅庸 イネ種子の propanil 分解酵素活性 農薬科学 2:117~120 (1974)

イネ種子中に、茎葉と同様、除草剤 propanil を分解する酵素活性が存在し、種子全体に亘って活性が検出されたが、特に胚、ヌカの部分に多かった。品種間差が見られ、活性の最も高いホウヨクは最低のホウネンワセの約 2 倍の活性があった。propanil に感受性のイネの種子は、茎葉と同様、活性は微量検出されたのみであった。品種、金南風を用いて、種子の propanil 分解酵素活性と、茎葉中の酵素と比較検討した。反応の最適温度、最適 pH、みかけの km は、それぞれ両者で多少異なった値が得られた。カーバメート系殺虫剤による阻害の程度は、APC を除き両者でほぼ平行関係が見られた。基質特異性に関しては、2,3-及び 2,4-ジクロル体が分解されやすかったこと、メチル置換体は分解されにくかったこと、酸部は酢酸よりプロピオン酸のほうが分解されやすかった点で、両者は一致した。また、両者とも、2,5-dichloroacetanilide に対する特異性は低かった。以上の点から種子中の酵素は、茎葉に存在する "particle bound の aryl acylamidase I" と類似していると考えられる。

Mineko YUKIMOTO and Masatsune ODA
Activity of propanil-hydrolyzing enzyme in the rice seeds. Journal of Pesticide Science Vol. 2:117-120 (1974)

Properties of propanil-hydrolyzing enzyme in the rice seeds were compared to that in the rice leaves. Optimum temperature, optimum pH, and Km values of the enzymatic reaction by crude preparations of the enzymes from the seeds and leaves were slightly different each other. Inhibition spectrum of the enzyme by various carbamate insecticides was same between the two preparations, except by APC. Substrate specificities of the two preparations were examined by various compounds related to propanil, and similar patterns of the specificity were noticed on enzymes in the two preparations as follows:

2,3-and 2,4-dichloro derivatives of propanil were easily hydrolyzed and methyl derivatives of acet- and propion-anilides were hardly hydrolyzed. propionanilides were much more susceptible than acetanilides to the enzymes. Furthermore, low specificity on 2,5-dichloroacetanilide was noticed on the two enzyme preparations. These results apparently suggest that the propanil-hydrolyzing enzyme in the rice seeds is identical to "the particle bound aryl acylamidase I" in the rice leaves.

行本峰子・小田雅庸
除草剤 propanil とカーバメート系殺虫剤の
近接散布によるイネの薬害について 雑草研究
No 16:28 ~ 32 (1973)

カーバメート系殺虫剤と除草剤 propanil (3',4'-dichloropropionanilide, DCPA) との近接散布によってイネに薬害が生ずるが、その原因と考えられるもののうち、イネ茎葉でのカーバメートの残留量と、カーバメートの propanil 分解酵素活性の阻害について検討した。薬害の比較的高い MTMC, NAC. 薬害の軽い PHC の残留量の経時変化を調べたところ、MTMC, PHC は散布直後に全残留量、内部残留量ともに最高になり、1 日後から減少しはじめ、5~8 日後に検出限界以下に減少した。一方、NAC は、1 日後に内部残留量が最大になり 20 日後においても約 0.5 ppm が検出された。カーバメート系殺虫剤の propanil 分解酵素阻害度は、近接散布による薬害の程度とほぼ平行関係が見られたが、BP MC は酵素阻害の強さに比べ薬害は軽かった。NAC を散布したイネの茎葉での酵素活性は、無処理のイネの磨砕液に残留量相当の NAC を添加した理論値に比べ、散布後 5 日まではほぼ一致したが、8~11 日頃より阻害度が理論値より小さくなり、阻害の回復が見られた。

Mineko YUKIMOTO and Masatsune ODA
Phytotoxicity on Rice Plant of Herbicide
Propanil in Combination with Carbamate
Insecticides. Weed Research (Journal of
the Weed Society of Japan) No. 16:28-32
(1973)

Rice plant shows leaf burn when propanil is applied after carbamate insecticides. The phytotoxicity can be explained by an inhibitory action of the carbamate insecticides residue on propanil hydrolyzing enzymes. Total and internal residues of carbamate insecticides in rice plants were extracted with methylene chloride, cleaned up through Florisil columns, and analyzed with a colourimetry method. The internal residual amount of MTMC and PHC were greatest immediately after the spray, decreased in a day, and not detected after 5 to 8 days, while that of carbaryl was greatest in the next day of the spray to decrease to 0.5 ppm after 20 days. Inhibitory activity of various carbamate insecticides on propanil hydrolyzing enzymes *in vitro* was positively correlated to the herbicidal activity of propanil when propanil was applied to the rice plant in combination with each carbamate, except BPMC which caused slight leaf burn despite of relatively strong inhibitory activity to the enzyme. During 5 days after the spray, activity of the propanil hydrolyzing enzymes in the rice plant sprayed with carbaryl (*in vivo*) was in accord with the activity in the enzyme preparations from non-sprayed samples treated *in vitro* with carbaryl of corresponding residual amounts. However, the sprayed samples showed a higher activity than the non-sprayed sample after 8 days of the spray.

片岡孝義・正垣 優 水稻湛水直播栽培におけるモリネートのノビエ防除効果と葉害
雑草研究 No.19:64~68 (1975)

水稻湛水直播栽培の播種前後の処理におけるモリネートの適用性を検討した結果、次のことがわかった。

- 1) 水稻に対する葉害は、播種前 20~40 g/a 処理では少なかったが、出芽期の処理で幾分みられた。
- 2) タイヌビエに対する除草効果は、タイヌビエの出芽期の処理で大きく、1葉期の処理がこれに次ぎ、代播前後の処理では劣った。
- 3) 効果は、漏水条件で不安定であり、植壤土では砂壤土より小さかった。

葉害と除草効果の両面からみて、水稻の播種前でノビエの出芽期に当る時期のモリネートの 20 g/a 前後の処理は適用度が大きいと思われる。

*農林省農事試験場

Takayoshi KATAOKA and Yasashi SHOGAKI
Effect of Molinate on Barnyardgrass and Rice plant in Water-seeded Rice Culture
Weed Research No.19:64~68 (1975)

Post-emergence application of Molinate at the rate of 40g/a caused slight damage to rice seedlings under water-submerged condition in direct-sowing cultivation but pre-emergence application showed no effect. The effect of Molinate on barnyardgrass (*Echinochloa Crus-galli* p. Beauv. var. *oryzicola* Ohwi) was greater at the emerging and one-leaf stage than before emerging, especially great at the emerging stage. The weeding effect of Molinate was unstable under the percolating condition, and lower in the clay loam than in the sandy loam.

From these results, Molinate is considered to be very useful for control of barnyardgrass in water-seeded rice at the dose of about 20g/a at the emergig stage of the weed before seeding of rice.

片岡 孝義*・正垣 優 数種除草剤の移植
前処理における作用性, 雑草研究 No19:69
~ 72 (1975)

5種の除草剤(ブタクロール, オキサジアゾン, フル
オチウロン, NTN-72, フルオチウロンとNTN-
72の混合剤)を供試して, 水稻稚苗移植栽培の移植前
処理における作用性を検討した。

- 1) ブタクロールは浅植えの場合や漏水の大きい水田で
薬害が発生しやすいこと,
- 2) オキサジアゾンは植代前処理では薬害は軽いが植代
後~移植直前の処理では薬害が強くなること。
- 3) フルオチウロン, NTN-72およびこの両者の混
合剤は対象薬剤のベンチオカーブと同様な効果を示し,
薬害も生じないことを認めた。

*農林省農事試験場

Takayoshi KATAOKA and Yasashi SHOGAKI
Effect of Several Herbicides in
pre-planting Treatment on Mechanical
Transplanting Culture of Rice. Weed
Reserch No.19:69 ~ 72 (1975)

This investigation was carried out to
find the effects of five kinds of herbi-
cides(butachlor, oxadiazon, fluoathiuron, NTN-
72 and mixture of fluoathiuron and NTN-72)
on rice plant in mechanical transplanting
culture. The herbicides were applied at
the time of just before and just after
the final paddling and at just before the
transplanting of rice plant. The results
are summarized as follows:

- 1) Butachrole caused damage to rice plant
under sharrow planting and severe
percolating condition respectively.
- 2) Oxadiazon caused severe damage to rice
plant when it was applied at just after
the final paddling and just before the
transplanting, but when applied at just
before the final paddling it's damage
did slight.
- 3) Fluoathiuron, NTN-72 and mixture of
fluoathiuron and NTN-72 were safe and
available as well as bentiocarb (used
as standard herbicide).

粉粒剤の安息角

Angle of Repose of Dust-Granule Formulation

化学課

今後の病虫害防除は、効果や省力性、経済性についての配慮ばかりでなく、それ以上に安全性について十分考慮したものでなければならない。

最近の十年間、農薬製剤の安全性について最も研究開発が進められてきたのは、粉剤代替剤や粉剤改良剤についてであった。

粉剤散布は、戦後はじめて水稻の病虫害防除技術として取り入れられたが、その効果、省力性、経済性の面で極めて優れていたことから我が国に定着し、発展し続けて、昭和44年のピーク時には約40万tの粉剤が生産されるまでに至った。

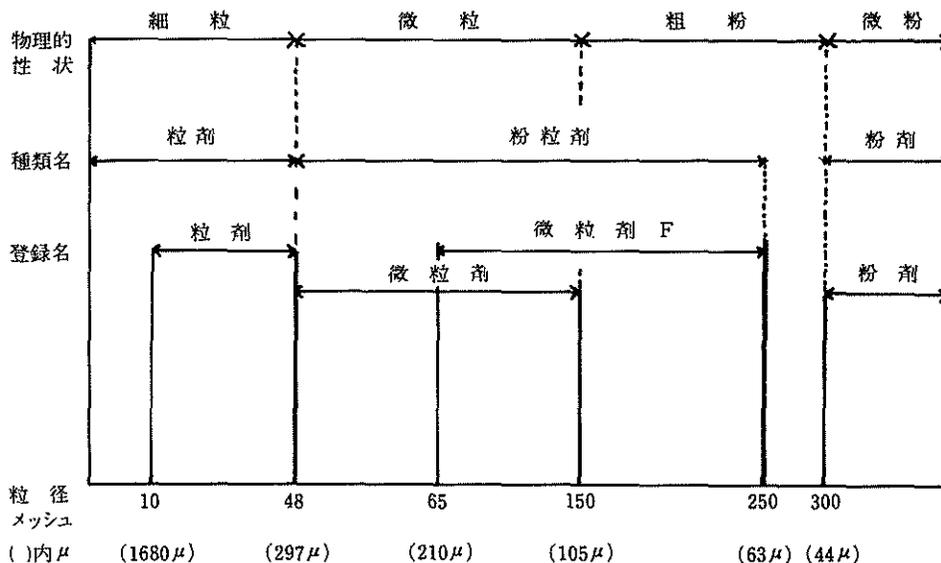
しかし、使用量が增大するにつれ、その欠点も目立ち、標流飛散（ドリフト）による環境汚染にまつわる種々の問題が発生するようになり、安全性の面からその散布技術が再検討を迫られるようになってきた。

特に問題視されたのは、一度に広い面積を、空から白煙もろもろと散布する空中散布であり、次いで都市周辺や養蚕地帯、漁業地帯における粉剤散布であった。

粉剤散布の簡便さや省力的な面を生かしながら安全性の高い製剤を目指して各種の試験研究が行われてきたが、その成果として昭和46年に微粒剤、微粒剤の改良剤として昭和48年に微粒剤F等の一連の粉粒剤が実用化された。粉粒剤とは第1図に示すように粒径 $297\mu\sim 63\mu$ （48メッシュ \sim 250メッシュ）の粒度範囲を有する製剤であり、①標流飛散による環境汚染が少なく散布者に対する安全性が高いこと。②散布が容易で散布能率がよいこと。③水稻の主要病虫害に適用可能であること。④価格が安いこと。⑤全国的に多量の生産が可能であること等の要求性能を有する剤型である。

粉粒剤は、第1図に示すように既存の粒剤（10メッシュ \sim 48メッシュ）と粉剤（ <300 メッシュ）の中間の粒径を持つ剤型であり、前記の性能を有効に発揮させるには、製剤の物性が特に重要な因子となる。

粉粒剤の種々の物性の測定法の中で実際的に最も意味あるものと目される手段は、標流飛散の原因となる粒度の測定と安息角の測定である。



第1図 農薬固体製剤の粒径別分類

粉粒剤の安息角

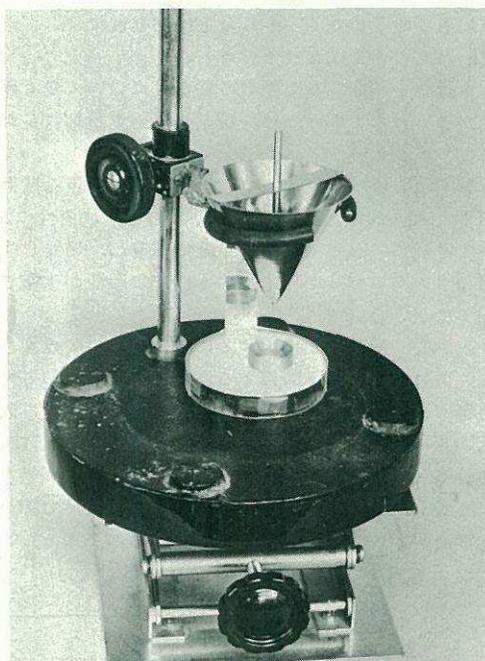
安息角とは粉体の物性（滑りやすさ）を知るための有効な手段である。粉粒体をロートやオリフィスなどから水平面上に連続的に供給して円錐状に堆積させ、その円錐の母線と底面とがなす角を安息角とよぶ、別名、息角、休息角、休止角とも呼ばれている。安息角は、粉体表面における摩擦をあらわし、測定方法を一定にすれば再現性のある結果が得られる。

安息角を測定することの意味は、粉粒剤の流動性、分

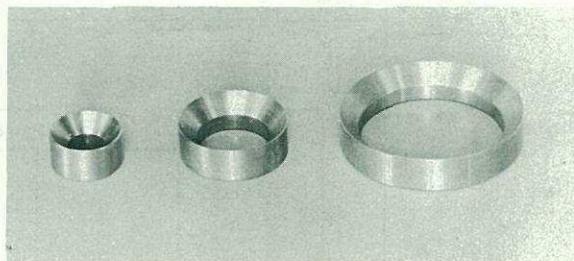
散性、表面摩擦を知り、粉粒剤の実際散布時における、吐粉性、分散性を予想し、ぼた落ち現象、散布むら、散粉機からの吐き出しにくさを未然に防ぐための警告として利用しさらに、粉粒剤の貯蔵中の固化、輸送中の有効成分の剝離、貯蔵中の有効成分の表面へのにじみ出しなど、粉粒剤の物性が次第に劣化してゆく過程を知るためにも有効な手段である。



ステンレス製ロート



測定装置



測定リング

- 左：粉剤測定用リング ϕ 20 mm 切り込み 45°
- 右：粉粒剤測定用リング ϕ 30 mm 切り込み 45°
- 右：粒剤測定用リング ϕ 50 mm 切り込み 45°

第2図 測定装置および測定リング・ロート

測定法

安息角の測定に関して従来から種々の方法が行なわれている。測定法を大別するとZenzらの説くように、排出角(draind angle of repose)と注入角(poured angle of repose)があり、さらに容器に入れて傾斜させる方法もある。排出角による測定法は、容器底部のオリフィスまたはスリットから粉粒体を排出させて残留した粉粒体層の斜面の角度を測るものであり、注入角は、円錐状堆積層を形成させて底円の直径と高さから安息角を算出する方法である。また、傾斜法は粉粒体を筒状容器に入れ、容器ごと徐々に傾けて行き、粉粒体層の表面が滑り始めたときの傾斜を測定する方法であり一般的な方法とはいえず測定値のバラツキも大きい。

対象が農薬製剤であり、粒径範囲が普通粉体とくらべて大きい粉粒剤(粒径範囲 $63\mu\sim 297\mu$)であることを考えて最も再現性のある、簡便な方法として注入角(poured angle of repose)法を検討した。

特定のアートを通して直径30mmの試料堆積用リング

(測定リング)に試料を堆積させ、安息角(θ)を測定する方法が再現性もあり、粉粒剤の安息角測定に最も適した方法であると思われた。

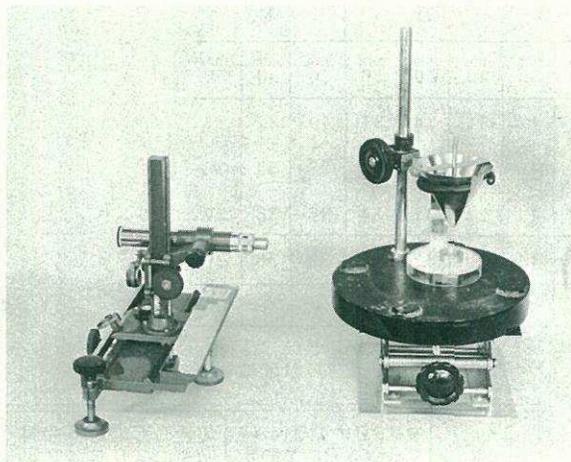
したがって農薬公定検査法、物理性測定の1項目として粉粒剤の安息角測定に用いることを検討し、満足すべき結果が得られたので以下述べることにする。

農薬公定検査法 粉粒剤の安息角測定法

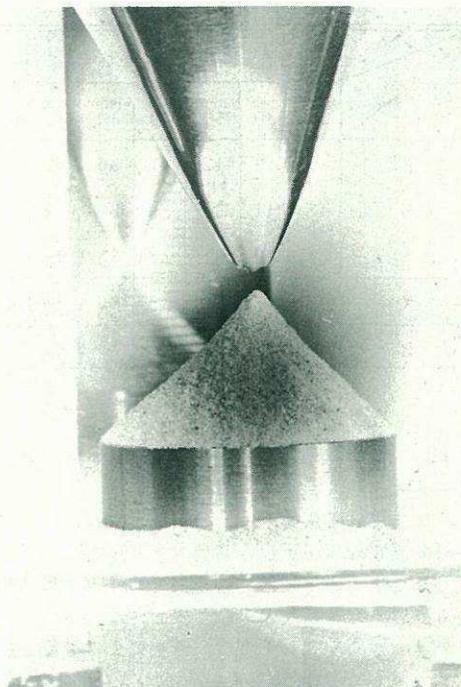
試料15gを測定装置(第2図)のアートにとり、アート落出口から堆積の頂点までの距離を5mm以内に保ちながら測定リングの中心点に向けて試料を静かに落下させ堆積させる。

最高に達したときの堆積の高さを測定し、次式により $\tan \theta$ を求め安息角(θ)を算出する。

$$\tan \theta = \frac{\text{堆積の高さ (mm)}}{\text{測定リング半径 (30mm/2)}}$$



カセットメータと測定装置



測定リング上に試料を堆積させた状態

第3図 測高手段と試料の堆積状態

安息角の値に影響すると思われる因子、および安息角というものを究明するため種々の事項を検討した。

1) 測定リングの大きさ

測定方法が同一でも安息角の値は他の因子によって影響をうける。その中でも寸法の影響が最も顕著であると考えられる。また、粉粒剤(粒径 $297\mu\sim 63\mu$)の安息角測定における測定リングの大きさはどの程度が適しているかを併せ、検討した。測定リングの直径が20mm、

30mm、50mmの三種類を使用し、安息角測定値のバラツキを検討した。また、測定者間のバラツキの検討も同時に行なった。第1表に示すように測定値のバラツキは直径20mmの測定リングを使用する場合一番大きく、直径30mmの測定リングを使用するのがバラツキは小さい。

また、測定者間の安息角のバラツキも第2表に示すように直径20mmの測定リングを用いる場合は大きく不安定であった。直径30mm、50mmの測定リングを用いた場合、測定者間のバラツキは小さくほとんど変らなかった。

第1表 測定リングの直径と堆積の高さ

直径測定回数	20mm	30mm	50mm
1	8.35 ^{mm}	13.19 ^{mm}	21.21 ^{mm}
2	9.14	12.51	21.85
3	8.14	12.41	21.81
4	7.38	13.12	21.07
5	9.00	12.75	22.00
	42.01	63.98	107.94
\bar{X}	8.42 (41°34)	12.80 (40°30)	21.58 (40°48)
σ	0.54	0.33	0.39

第2表 測定リングの直径と測定者間の安息角のバラツキ

(単位 度)

サンプル 測定者	A			B			C			D			E		
	mm 20	mm 30	mm 50	mm 20	mm 30	mm 50	mm 20	mm 30	mm 50	mm 20	mm 30	mm 50	mm 20	mm 30	mm 50
a	43	43	42	37	36	37	47	46	42	31	34	31	40	37	39
b	45	41	39	39	37	39	50	44	45	34	30	33	38	34	33
c	41	40	41	36	35	38	41	44	44	23	31	34	36	36	37
\bar{X}	43	41	41	36	36	38	46	45	44	29	32	33	38	36	36
R	4	3	3	3	2	2	9	2	3	11	4	3	4	3	6

第3表 安息角の温度による影響

したがって、粉粒剤の安息角測定には、直径30mmの測定リングを用いることとした。

2) 温度による影響

安息角測定対象が新しい剤型であり、また、製造方法も新しいこともあって測定時の温度によっては、農薬有効成分、バインダーなどが粒子表面へにじみ出したり、物性の劣化が心配されたので、温度による影響を検討した。供試試料(MEP 3%微粒剤Fおよび農薬キャリアーのゼオライト)各100gを室温5°Cおよび32°Cに設定した恒温室に48時間放置し、各々の室温にて安息角を測定した。第3表に示すように、32°Cおよび5°Cで測定した結果、測定値の差はそれぞれ誤差範囲であった。

サンプル	室温5°Cにて試料48時間放置 5°Cにて測定			室温32°Cにて48時間放置 32°Cにて測定		
	n	\bar{X}	σ	n	\bar{X}	σ
F	8	48°26'	27'	8	48°30'	40'
G	8	38°18'	40'	8	38°44'	2'

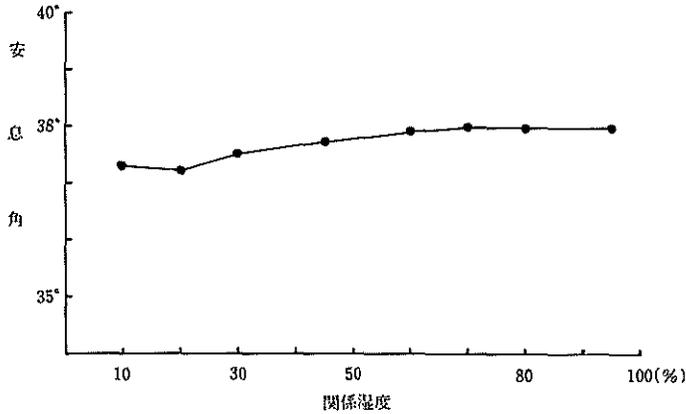
注：サンプル F……MEP 3%微粒剤F

“ G……農薬キャリアーゼオライト

3) 湿度による影響

安息角測定時に試料が大気湿度により湿った場合を想定し、それが測定値に影響するかどうかについて検討した。ガラス製デシケーター(容量5ℓ)に最も吸湿性のあると思われる粒径 $63\mu\sim 297\mu$ のベントナイト各々50gを入れ、デシケーター内の関係湿度を各々98%、94%、

85%、50%、30%、20%に設定し、1週間放置して安息角を測定した。測定結果は第4図に示すようにほとんど同一であり、本実験条件では、湿度では影響されなかった。したがって通常の大気湿度内では影響は受けない。

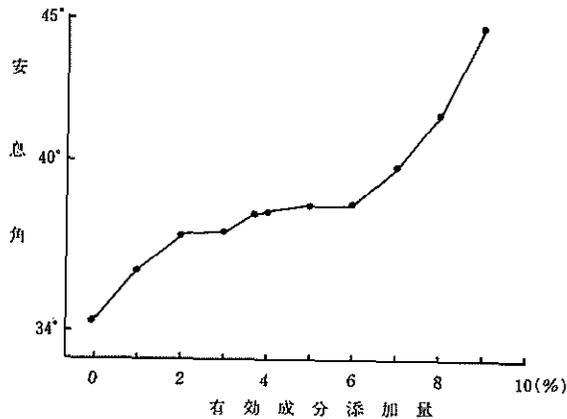


第4図 安息角の湿度による影響
(供試試料 ベントナイト 粒径 $63\mu\sim 297\mu$)

4) 有効成分量との関係

あらかじめ微粒剤Fの粒径($63\mu\sim 210\mu$)に篩別した農薬キャリアー(ゼオライト)にキシレンに溶したMEP原体を微粒剤F中の成分量が各々1.2.3.4.5.6.7.8.9.10%になるよう添加し、吸着させる。40°Cにて12時間乾燥し各々の安息角を測定した。第5図に示

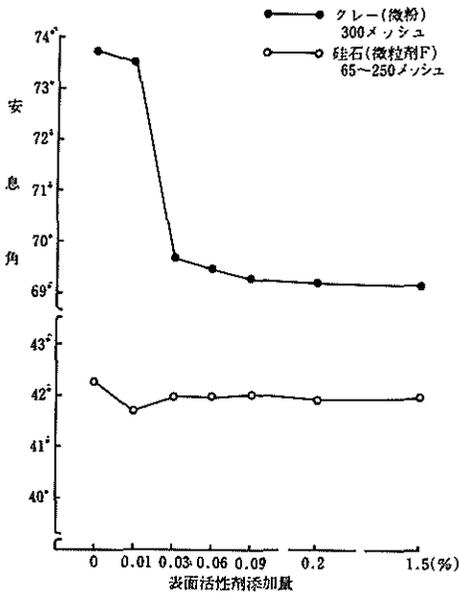
すように有効成分量が6%以上になると安息角が加えた成分量に比例して大きくなり、ロートからの試料の排出が難しくなり9%以上になるとケーキングを起し、安息角の測定が不可能となった。これは、供試キャリアーの吸油能に関係すると思われるが、あまり高濃度の製剤は、粉粒剤には不適當である。



第5図 安息角と有効成分量
供試キャリアー…ゼオライト粒径 $63\mu\sim 210\mu$
添加有効成分…MEP
有機溶媒…キシレン

5) 表面活性剤との関係

表面活性剤Isopropyl acid phosphate (PAP)は粉体に吸着し、その表面を平滑にし流動性をよくする作用があるので、多数の既存粉剤に流動性改良剤として用いられている。このようなPAPを微粒剤Fのように大きな粒子に添加すると安息角にどのように影響するか検討した。供試対象として、クレー（粒径44 μ 以下）と珪石（粒径63~210 μ ）を使用し、PAPをエチルエーテルに溶



第6図 表面活性剤添加と安息角

添加表面活性剤: Isopropyl acid phosphate (PAP) 有機溶媒: エチルエーテル

6) 共通試料の測定

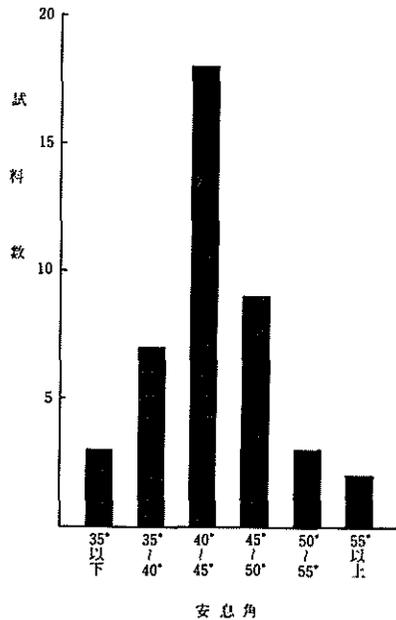
製造方法の異なる粉粒剤（微粒剤F）を供試試料として、安息角の測定をおこない、測定値のバラツキを検討した。供試試料として、湿式造粒法で製造した、①MEP微粒剤F。破碎-有効成分コーティング法で製造した、②MPP・EDDP微粒剤F。同じく、③ダイアジノン微粒剤F。破碎-有効成分吸着法で製造した、④BPMC微粒剤Fの4種類である。

また、測定者も2人と多数が測定を行なった。第4表に示すように4種類の安息角測定値は、n=22の場合 σ 、0.65、0.67、0.90、0.76でありほぼ満足出来る結果を得た。

なお、参考のため、微粒剤Fの市販品および登録見本品42点の安息角測定結果を第7図に示した。

解し、各々0.01、0.03、0.06、0.09、0.2、1.5%になるよう添加し安息角を測定した。

第6図に示すようにPAPを0.03%以上添加すると粒径44 μ 以下の細い粒子のクレーでは、安息角が添加量に比例して小さくなる傾向を示したが、粒径の大きな珪石（粒径62~210 μ ）では、大きな低下は認められず、本実験での最大添加量1.5%の場合でも、それほど大きな低下は認められなかった。



第7図 微粒剤F（市販品、登録見本品42点）の安息角ヒストグラム

第4表 共通試料の測定

試料	n	堆積の高さ \bar{X} (mm)	安息角	σ
※1) A	22	13.11	41°07'	0.65
※2) B	22	12.70	40°14'	0.67
※3) C	22	14.28	43°34'	0.90
※4) D	22	10.87	35°55'	0.76

- ※1)A: MPP粉粒剤 (微粒剤F): 湿式造粒法
- 2)B: MPP・EDDP粉粒剤 (微粒剤F): 破碎-コーティング
- 3)C: ダイアジノン粉粒剤 (微粒剤F): 破碎-コーティング
- 4)D: BPMC粉粒剤 (微粒剤F): 破碎-吸着

安息角 35°以下の製剤3点, 35°~40°の7点, 40°~45°の製剤18点, 45°~50°の9点, 50°~55°の製剤3点, 55°以上2点の結果を得ている。

以上のような検討を行なったが, さらに貯蔵中の安息角の経時変化, 散布状態, 散布トラブルと安息角の関係

などを今後解明したい。

本法は粉粒剤の安息角を測定する方法として精度, 再現性共に満足出来たので, 昭和50年7月25日付農林省告示第750号をもって公定検査法として設定されたものである。

参 考 文 献

- 1) Zenz, F.A. and D.F. Othmer: Fluidization and Fluid-particle Systems 85~88 (Reinhold pub. Corp. N.Y. 1960)
- 2) 鈴木照磨: 農薬製剤学 P. 95~96 (1964)
- 3) 上島俊治: 農薬科学 2(4) 151~164 (1975)
- 4) 井伊谷鋼: 粉体工学ハンドブック 84~89(1969) (宮下紘一 柏 司)

製剤分析における Radio isotope の応用

TLC操作にともなう NAC の Loss

Studies of Loss of Carbaryl during TLC (R I 委員会)

紫外剤入りのシリカゲルを用いて農薬の TLC をおこなう場合、展開、風乾ののち紫外線を照射すると、一度 TLC で精製した農薬でも、原点は吸収 band が認められることはよく知られた現象で、一般に原点吸着と称されているが、この吸着量を算定することは、ふつうの分析方法では困難である。そこで R I で標識した農薬を用いて原点吸着を検討した。

使用した標識農薬は ring labeled carbaryl (NAC) で、1-naphthol-1-¹⁴C より W. J. Skrabala の方法によって合成した。Plate は Kieselgel HF 254 を 0.5mm の厚さに塗布し 110°C で活性化した。展開溶媒としてエーテル-n-ヘキサン (3:1) を用いた (Rf 値 0.55)。

Hot の NAC 1mg を正確に含む アセトン溶液 1ml に、cold の NAC を加えて NAC として 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 mg とし、これを plate に 15cm 幅に spot する。展開、風乾ののち原点のシリカゲルを削りとり radioactivity を測定する。結果を第 1 表に示す。

第 1 表 原点吸着による loss

Plate に spot した NAC 量 (mg)	原点に吸着した NAC 相当量 (μg)	原点吸着率 (%)
1	0.65	0.07
3	2.19	0.07
5	2.15	0.04
7	2.66	0.04
10	4.10	0.04
15	6.15	0.04
20	7.00	0.04

NAC の TLC での原点吸着は 0.04~0.07 % で、loss としては比較的小さな値であった。しかし、この loss は spot 量が多くなってもあまり減少しなかつた。

続いて展開後の NAC の band (Rf 0.55) からの溶出試験をおこなった。用いた溶媒は、メタノール、アセトン、クロロホルム、エーテルで、NAC に対する溶解度を第 2 表に示した。方法は、hot の NAC 1mg を正確

に含むアセトン溶液 1ml を plate に spot し、展開、風乾ののち NAC の band を削りとり、20 ml の溶媒に懸濁させ、よく攪拌させたのち、濾紙 (N. R. K. No. 707) を敷いた桐山ロートに入れて吸引濾過した。残渣はさらに同じ溶媒 10 ml で 3 回洗ったのち、濾紙上のシリカゲルを風乾し、2 種類の方法でシリカゲルの radioactivity を測定した。A 法として、粉末を radioactivity 測定用 vial に入れジオキサンカクテルを加えて懸濁させたのち、液体シンチレーションカウンターで測定した。この方法は原点吸着と同じ測定方法である。カクテルの組成や測定機種については、本誌の 頁を参照されたい。B 法として、シリカゲルを濾紙とともにオキシダイザーで燃焼し、発生する ¹⁴C O₂ をエタノールアミンに吸収させトルエンカクテルをベースとして、液体シンチレーションカウンターで測定した。結果を第 3 表に示す。

第 2 表 NAC の溶媒に対する溶解度
(carbaryl g/solvent 100ml) 25°C

Water	< 0.1	(40 ppm) ²⁾
Petroleum ether	0.1	
Ethyl ether	2.0	
Benzene	2.3	
Methanol	7.1	
Acetonitrile	10	
Dioxane	17	
Chloroform	> 20	
Acetone	> 20	

第 3 表 溶出における loss

溶出溶媒の種類	loss 率 (NAC 換算%)	
	A 法	B 法
Methanol	0.10	0.08
Acetone	0.13	0.14
Chloroform	0.21	0.16
Ethyl ether	0.23	0.18

用いた4種類の溶媒は、溶解度のみを考慮すれば、1 mgのNACをシリカゲルから溶出させるには十分と考えられるが、シリカゲルへの吸着がある場合、完全な溶出は困難である。結果はメタノールで溶出効率ももっとも高く、最初のspot量を100%としたとき、lossは0.1%前後であった。ついでアセトンが0.13~0.14のlossを生じ、クロロホルムとエーテルはNACに対する溶解度が10倍以違うにもかかわらず、ともに0.2%前後であった。これらの結果から、シリカゲルからのNACの溶出効率は、ある一定以上の溶解度があれば、溶媒の親水性に大きく左右されるが溶解度には無関係となると推察される。つまり、TLC操作中、とくに展開後の風乾中に、シリカゲルが空気中の水分を吸着する結果、疎水性溶媒ではシリカゲル粒子中の水分子に妨害されて、N

ACの溶出効率が低下すると考えられる。とくに夏期は湿度が高いうえ、風乾時に展開溶媒のplateからの気化によってplateが冷却され、より吸湿性に富むので、この影響はますます強くなる。

以上、NACのTLC操作にともなうlossについて述べたが、他の農薬についても似たような傾向があると考え、参考資料として示した。なお、radioautographyの結果では、plateの原点とNACのband以外には、radioactivityは無く、TLCにおけるlossでは、原点吸着と溶出時のlossを配慮すればよいと思われる。とくに溶出時のlossは原点吸着のそれと比較して数値が大きいため、シリカゲルからの農薬を溶出させる場合には、溶出溶媒を十分に検討する必要がある。

(拓 植・西 村・目 崎)

-
- 1) J. G. Krishna, H. W. Drough and J. E. Casida J. Agr. Food Chem. 10 462-466 (1962)
 - 2) W. A. L. David et al. J. Econ. Entomol. 53 1021-1025 (1960)

農薬による薬害事例(昭和42~49年)

Examples of Phytotoxicity by Agricultural Chemicals

生物課生理係・技術調査室障害生物調査係

昭和20年代から30年代にかけて、有機合成農薬が
つきつきに開発され、多方面にわたってすぐれた効果を
示した反面、農薬残留毒性、環境汚染などの問題提起が
なされた。昭和40年代は、これら農薬のマイナスの面に
きびしく目を向けさせられた10年間といえる。その中
で、農薬の作物に与えるマイナスの影響、すなわち、薬
害の面でも、利用場面の拡大、広域散布などに伴って、
いくつかの新しい事例が見られた。

農薬が実用化されたのち、広範囲にわたって使用され
た場合に被害を生ずる例はかなり見られる。中にはそれ
によって、登録が失効したり、或いは、適用範囲が変更
されたものもある。気象条件、作物の品種、使用時期な
どの薬害が出やすい条件が重なった場合の薬害発生は、
限られた試験条件から検討される実用化登録の段階では
分からないことが多い。更に、薬害の中で多く見られる
のは、除草剤のように植物を枯らす目的で作られた物質
が、製造過程で他の農薬に混入した場合、或いは隣接し
た畑にドリフトした薬剤が、散布対象外の作物にかかっ
て被害を生じた場合のように、本来の適用である農薬一
作物の組み合わせでない場合である。

42年以前の事例についてはすでに報告したので、今
回は引き続きそれ以後の事例につき、主として各県から
の報告に基づいてとりまとめた。このうち、イネに対す
るBHC殺虫剤や有機ひ素殺菌剤のように、かなり通常
的に薬害症状が発現する例は除外した。なお、ドリフト
又は多量散布(ボタ落ち)による薬害例を、末尾に表示
した。これらの例は、散布技術上の問題であるが、薬害
の出やすい農薬と作物の組み合わせということで、参考
になることもあると思い付け加えた。

*) 行本峰子 植物の化学調節 3:45~48
(1968)

殺虫剤

MPP粒剤〔dimethyl 4-methylthio-m-tolyl
phosphorothionate〕

トウモロコシ(スイートコーン)。宮崎県。46年。

ダイメイチュウの防除に、従来用いられていたNAC
粒剤に替えトップドレッシング処理したところ、心枯れ等の薬害

が生じた。被害面積、約58.3ha。(植物防疫九州地区協議会資料)

ダイアジノン袋〔diethyl 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl phosphorothionate〕
ナツ(20世紀)。兵庫県。44年。

5月下旬にダイアジノン袋を用いて袋かけを行なった
ところ、直径2cm位の黒斑が果実に発生した。
472,000袋(3ha分)について被害が生じた。(兵庫県農蚕園芸課)

マラソンULV〔S-(1,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl)dimethyl phosphorothiolothionate〕
レンコン。新潟県。48年。

散布時に一過性の徴徴候が葉に出たが、その後回復し
た。しかし、レンコンの肥大が著しく阻害された。(新潟
県病害虫防除所)

49年、新潟県農試により、potで確認試験を行なったところ、カス
ラソンULV、スミチオンULVの散布により同様の症状が再現された。

ホルモチオン乳剤〔S-(N-formyl-N-methylcarbamoylmethyl)dimethyl phosphorothiolothionate〕

温州ミカン等。和歌山、愛媛、宮崎県。44年。

7月中旬、ヤノネカイガラムシ防除のため使用したと
ころ、散布2~3日後に2年生葉の落葉が起こり、著し
い園では20~30%に及び、概して5~6%の急性落葉
が認められた。その後引き続き、果実および1年生葉
に黄褐色の葉斑が発生した。特に、ハッサク、ネーブル
等においてこれが著しく、着果数の80~100%に及ぶ園
もあった。和歌山県では粉河町を中心に約136ha散布
したうち、5%以上の落葉面積は131ha、果実の薬害発
生面積131ha(うち劇甚なもの42.5ha)であった(8月14日現在)

当所において、有効成分等の分析を行なったところ、
製剤に異常は認められなかった。

IPSP粒剤〔S-(ethylsulfinylmethyl)diisopropyl phosphorothiolothionate〕

ジャガイモ。北海道、長野県。42年。

ウィルス病類似の症状が発生、のち回復した。(北

海道農産園芸課)

調査の結果、I P S P 粒剤製造段階において、その直前に製造した除草剤の T C B A 粒剤が、補正用の増量剤と間違っ使用され、4ロットにまたがり混入していたことが判った。混入率は2~20 ppm であった。

DDVP 乳剤〔2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate〕

八重桜(フゲンゾウ)。兵庫県。44年。

西宮市内の樹木に発生しているアメリカシロヒトリを防除するため、700倍液を6月13日と16日の2回散布したところ、八重桜10本の葉が全て黒化した。散布後1日目から黒化が始まり、2日目には葉全体が黒化した。同時に周囲に芳香がただよい始めた。薬害が生じたのは8年生のフゲンゾウのみで、ソメイヨシノや山桜には被害は見られなかった。(兵庫県農産園芸課)

当所において再現試験を行なったところ、DDVP 乳剤の6月末散布により八重桜(フゲンゾウ)に同様の薬害症状が認められた。

*) 正垣 優・吉田孝二 本誌No.11:143~144 (1971)

サリチオン乳剤、水和剤〔2-methoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin 2-sulfide〕

ナシ(20世紀、長十郎)。福島、鳥取、奈良、愛知、長野、石川県。44年。

5月中旬に単用又はモノックス、ポリオキシン等との混用散布をしたところ、約2日後に、早い所では数時間後に薬害症状が見られた。果実には呼吸孔(果点)があり、普通は目立たないが、散布した薬剤が果実の下部にたまり、そこにある果点が黒変し、この黒点がつながっているのが特徴である。袋かけ完了後の散布は問題なかった。

気象条件:福島では4月末から5月14日頃まで平均気温が5°C位高めであった。それ以前が低温だったため、開花は1週間おくれ、その後の高温のため幼果の肥大は2~3日すすんでいた。雨がその間殆んどなく(水分欠乏)、果実は軟弱肥大であった。愛知では、散布当日が30°C以上の高温であり、そのための障害ではないかと推測された。

再現試験:タミアイ化学、住友化学、三笠化学、全購連の各農場、函試平塚、埼玉園試等で散布試験を行なったところ、タミアイ化学、埼玉園試では薬害症状は現われなかったが、住友、三笠農場では同様の症状が再現された。品種は、20世紀、長十郎などを用いたが、薬害の出たところでは全品種出た。剤型は乳剤、水和剤、経時

変化させたもの、純品、昨年度の製品にかかわらず、薬害を生じた。水和剤は乳剤より害が少ないようであった。他剤との混用では、バミドチオンとの混用が害がはげしかった。場所による差を検討したところ、粘土質の土壌で出にくく、砂質土、水はけのよい所が出やすかった。すなわち、水分欠乏が幼果の生理に影響し、薬剤感受性となったのかも知れない。散布時期は、6月までの散布は危険を伴ない、7月以降は安全であった。

CPCBS 乳剤〔p-chlorophenyl p-chlorobenzenesulfonate〕

ミカン。宮崎県。47年。

CPCBS 乳剤を、低温時に貯蔵しておく、有効成分が析出して沈殿する。5月、これをとくさずにそのまま散布したところ、葉に軽い薬斑様症状を生じた。生育に影響する程ではなかった。約2haに発生。(植物防疫九州地区協議会資料)

テトラジホン乳剤、水和剤〔p-chlorophenyl 2,4,5-trichlorophenyl sulfone〕

ミカン。静岡県。44年。

6月初旬に散布したところ、新葉がロール状になり、萎凋、黄変、落葉が見られた。アブラムシ類による被害のような萎縮症状もあり、甚しいものでは果実の黄変、落果が見られた。10.5ha(8月15日現在)。

ブドウ(マスカット・温室)。岡山県。同上。

6月10日頃散布、下旬から薬害症状が出た。果実の肥大が停止し、果梗が肥大、縦に亀裂を生じ、枯れ上がって行く。新葉から症状が現われ、葉脈に沿ってクロソンスとなり、脱色する。枝の節が折れやすくなり、次第に元の方も枯れて来る。又、枝の節位に気根を生ずるものもある。5,500坪(8月15日現在)

ホップ。山形、長野、岩手県。同上。

7月上中旬以降に散布したものについて、ロール葉、毛花の枯死、毬花の異常肥大(数倍にも及ぶ)、毬花の一部褐変枯死などの症状が見られた。被害面積は、山形県、260.1ha、長野、岩手合せて約14ha(8月15日現在)。

原因:問題となった薬剤のみ、ミカン、リンゴ苗木を用いた試験で薬害症状が再現されたことから、不純物の混入が推定された。更に、症状から見てホルモン様物質の混入であろうと考えられ、調査の結果、2,4,5-Tが検出された。この物質は、オランダのフィリップスデュファール社からの輸入原体に混入していたことが判った。ロット毎の2,4,5-T混入量を、化学分析(UV法)及び生物検定により調べた結果、0.1~2.05%の混入が

認められた。

*) 俣野修身・行本峰子・西島 修・柏 司
本誌 No.11: 32~36 (1971)

PPPS乳剤〔2-(2-(p-tert-butylphenoxy)-1-methylethoxy)-1-methylethyl 2-chloroethyl sulfite〕

リンゴ。長野県。49年。

5月下旬の散布により、葉緑の褐変、葉やけが見られ落葉した。6月上旬より生理落果が見られた。品種は、ゴールドデン、むつ、世界一、背り2号であった。被害面積359a。(植物防疫関東東山地区協議会資料)

クロルフェナミジン〔N-(4-chloro-o-tolyl)-N,N-dimethylformamidin〕

キタ：長野県。48年。

7月中旬、8月上旬に散布したところ、葉脈が黒褐色に変色、品質が低下した。被害面積、3a。(植物防疫関東東山地区協議会資料)

キタの品種によっては薬害が生ずることが知られており、そのためと思われる。

BHC・DDVP・クロルベンジレートくん煙剤
イチゴ(ダナー・ハウス)。静岡県。44年。

くん煙後10日位で症状が認められた。すなわち、果実は肥大せず、果梗は伸びが悪くわん曲する。種子も少なく奇形果が多くなる。葉柄はわん曲、葉の色は濃くなり幾分硬化する。開花期以後にくん煙したところが被害が大きかった。冬季高温のために生育が進み、くん煙時に既に開花期になってしまった。被害面積は50ha。(静岡県農試)

DDVP・クロルベンジレートくん煙剤

イチゴ(ハウス)。宮崎県。47年。

9月にジベレリン処理したイチゴに、12月、ダニ類アブラムシ類防除のためくん煙したところ、葉、果実、果ガクに薬斑を生じた。約1aに被害。(植物防疫九州地区協議会資料)

殺菌剤

銅水剤(コサイド)〔copper hydroxide〕

温州ミカン。佐賀、長崎県。47年。

3月末~4月上旬に散布したところ、10~14日後に葉身が黄化し落葉した。葉柄を樹上に残し、葉身のみ落ちるいわゆる異常落葉の様相を示した。同一園でも樹によって落葉程度が異なり、枝単位に見ても一様ではなかつた。

例年寒害を受けやすい地帯、前年度結果過多樹、前年秋の乾燥害や寒風害を受けたとみなされる所、微量元素欠乏症状発現樹、枝幹に異常が見られる等一般に樹勢が低下していると見られる樹が甚しかった。成木より若木に多く、又、早生系統のものに落葉が多かった。佐賀県の場合、ミカンの栽培面積は14,463haあり、コサイド散布は4,177ha、このうち3,048haに落葉を認められた。一方ボルドー散布区3,977haのうち602haに、無散布区の320haにも落葉が認められた。コサイドによる落葉の程度が30%以上だった園は46.7ha、21~30%:146.2ha、11~20%:537.5ha、1~10%:2317.5haであった。平年では4月中に8%内外落葉するので、10%までの落葉は影響ないと考えられる。従来カイヨウ病にはボルドー液が用いられていたが、新葉や幼果に薬害が見られ、これにかわるものとして、本剤が47年使用から防除暦に取り入れられた。

原因：4月上旬の異常低温。4月1半旬は平年より3°C低く、4月3半旬は2.7°C低かった。散布された銅は葉の気孔から吸収されるが、気孔には吸収を調節する機能があると見なされている。寒害によってこの調節機能が阻害されたのではないかと考えられる。1~2月は暖冬であり、このため春先の低温に対応する機能が低下していたと考えられる。又、年間に落ちる葉の数はほぼ一定で、普通1~4月に落ちる葉の割合は、全落葉を100とした場合、37%程度であるのに、この年は12%と極めて少なく、早晩落ちるべき葉が樹上に残っていたともいえる。コサイドによりこの落葉が助長されたのではないかと(佐賀県農産課、長崎県農産課)

マンネブ水剤(Mダイファー)〔manganese ethylenebis(dithiocarbamate)〕

ブドウ(巨峰)。長野県。46年。

6~9時頃の散布の薬液が乾きにくい時のものに、薬害が発生。果実の下面の薬液がたまった部分が褐変し、甚しい時は後に亀裂凹が生じた。(長野県園芸試験場)

PCBA剤〔pentachlorobenzylalcohol〕

トマト、ナス、ピーマン、タバコ、キュウリ、スイカ、メロン、カボチャ、豆類、ジャガイモ、サツマイモ、カンピョウ、ホーレンソウ、水稻(苗)、キク等。新潟、静岡、愛知、岡山、鳥取、広島、熊本ほかほぼ全国的。43年。

症状：萎縮、モザイク葉、捲葉、奇型、果実の肥大不良、生育遅延等。2,4-Dのようなホルモン剤による障害、又はウイルス病によるものと類似した症状。

原因：原因究明に関しては種々の報告がある^{*}ので詳細

はさけるが、多くの調査研究の結果、稲イモチ病防除に用いられたPCBA剤がいなわらに残り、しきわら又は堆肥として用いられた場合、土壌中の微生物の影響で、pentachlorobenzoic acid、さらに脱Clされた2,3,5,6-tetrachlorobenzoic acidとなり、根から吸収されて各種野菜類に障害をひき起こしたと推定された。従来は、二次薬害という新語を生じた。

*) 新潟県園芸試験場特別報告第1号: 1~77 (1969)

岡山県立農業試験場研究年報、昭和43年度: 32~39 (1969)

益田忠雄・木下恵介、岡山大学農学部学術報告、No.34: 39~45 (1969)

橋本康・行本峰子、植物防疫 23: 32~33 (1969)

行本峰子・後藤真康・吉田孝二、本誌No 10: 62~66 (1970)

キヤブタン水和剤〔N-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboximide〕

モモ。山梨県。49年。

7~8月の散布で、除袋直後の果実に、褐変、えそ、裂果の薬害症状が発生した。品種は早生、中生種で、被害面積は38ha。(植物防疫関東東山地区協議会資料)

グアニジン水和剤〔N-dodecylguanidine〕

リンゴ。岩手、秋田、青森県。44年。

8月中旬以降の散布でボルドー液散布後の園で、薬害発生の例が散見された。散布後2~3日目に葉縁褐変(銅による薬斑と思われる)、9日後に旧葉が落葉した。新葉は薬害なし、新葉はグアニジン散布前にボルドー液など他剤が附着しなかったと考えられる。品種については、ゴールデンデリシャス、紅玉、次いで国光に障害が多い傾向が見られた。

プラスチックS・ETM粉剤〔プラスチックS・ethylenebis(thiocarbamoyl)sulfide〕

イネ。和歌山県。43年。

葉イモチ病防除のため約800haに散布したうち、350haに薬害症状が現われた。散布2日後から葉に黄白色不整形の丸型斑又はだ円形の斑を生じ、後褐変した。栄養生長期では全葉に、生殖生長期では下葉に多く発生した。(植物防疫東近地区協議会資料)

PCNB粉剤〔pentachloronitrobenzene〕

ビート。北海道。43年。

網走郡小清水町を中心に、4月ビートの育苗床土に使用したが、従来5%粉剤を使用していたため、20%粉剤を5%と間違えて使用、従って4倍量の薬量が入ったことになり、薬害が生じた。発芽は正常であったが、5月に入ってから症状が明らかになり、移植時には黄変枯死した。被害は300ha分であった。(北海道農産園芸課)

殺虫・殺菌剤及び近接散布

MPP・EDDP乳剤、MPP・PHC・EDDP乳剤

〔MPP・ethyl S,S-diphenyl phosphorodithio-
late〕

アスター。千葉県(5a)。48年。群馬県(3千本)。49年。

2例とも、水田への散布薬液のドリフトにより薬害が生じた。前者では葉に黄白色の斑点、後者では葉が茶褐色に変色する薬害が生じた。(植物防疫関東東山地区協議会資料)

微量散布用MEP・カスガマイシン〔dimethyl 4-nitro-m-tolyl phosphorothionate・カスガマイシン〕

杉苗。秋田県。47、48年。

水田へのヘリ散によるドリフトで薬害発生。葉に脱色症状が現われ、散布後2~3カ月で生長点が停止。1年経過後、生長点がこぶ状になり、そこから側枝の異常発生が見られた。被害を受けたのは2~3年生苗。(植物防疫東北地区協議会資料)

他に、カスガマイシン剤により20~30年生の杉が枯死したという例(石川県)もあった。林試での試験で、水耕液にカスガマイシンを添加したところ、杉苗の根の生育が止り、生育抑制~変色したという報告がある。

CVP+DCPA〔2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate+3,4-dichloropropionanilide〕

陸稲。宮崎県。46年、47年。

畑苗代。富山県。46年。

ネアブラムシ、ケラ等土壌害虫防除のため、播種時にCVP剤を施用したあと、2週間~40日後になって除草のためDCPA剤を散布したところ、枯死欠株を生じた。CVPのかわりにEPBP剤を使って同様の薬害が出た例(石川県)もある。(植物防疫九州地区協議会資料、富山県農産普及課)

有機リン剤とDCPA剤の近接散布により、イネに薬害が生ずることはすでに知られており、前後10日の散

布は葉害のおそれがあるのでさけられていたが、有機リン剤を土壤処理した場合は、莖葉散布の場合より長く影響が残るといわれており、CVPは特に長く残るのかも知れない。

除 草 剤

プロメトリン〔2,4-bis(isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine〕

イネ。滋賀，三重，愛知県。42年。

苗が枯死。本剤は本来処理後何日間か湛水しておかなければならないが、この年は異常乾燥のため、水田の水が不足したための葉害と考えられる。

ベンチオカーブ・シメトリン〔S-p-chlorobenzyl N,N-die thyl thiocarbamate·2,4-bis(ethylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine〕

イネ。福岡，大分をはじめ大阪以西の西日本各地。46年。

田植後の初期除草のため6月下旬～7月上旬に処理したところ、莖葉の変色、枯死、生育抑制による生育のおくれが見られた。害徴は殆んどシメトリンに基づくものと思われ、水につかっている葉や下葉の線状クロロシス又は先端～展開部からの退色黄化、白灰色化、枯死、甚しい時は株枯れも見られた。新根の発生が少なかった。処理後3～5日位から発生し、2週間後位から回復に向かい、分けつ不足の形で推移した。7月15日現在、被害面積は約7000ha。(植物防疫東近，中四国，九州各地区協議会資料)

原因：梅雨あけが例年になく早く(福岡で7月5日)，その後異常高温(福岡では処理期の最高気温31～35.7°C)であった。苗の徒長軟弱気味の場合、砂壤土地帯、海岸沿い(昼夜の温度差が小さい)、稚苗移植の水田に発生が多かったことから、いくつかの確認試験^{*)}が行なわれた。その結果、シメトリンのイネに対する反応は高温で大きく、この温度による変動は、土壤の粘土含量と関係があり、粘土含量が少ない土壤ほど高温による葉害が激しかった。日照不足により苗が軟弱となった場合にシメトリンによる影響が大きく、その他、水管理、散布むら等にも原因があると考えられる。

*) 武谷正明・大隈光善・千蔵昭二・田中昇一，福岡農試研究報告 No.10：34～38(1972)

荒川一光・野田健児，雑草研究 No.15：48～55(1973)

トリフルラリン粒剤〔 α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine〕

カボチャ(半促成)。宮崎県。47年。

1月に、定植直後の圃場に2～3kg/10a施用したところ、20日後位から葉が萎凋症状を生じ、漸次葉及び果実に奇型を生じ、3月まで影響した。以降回復。被害面積約2ha(植物防疫九州地区協議会資料)

本剤はカボチャには適用はなく、スイカでは実用化されているが、スイカの場合、定植前に処理することになっており、定植後の処理のため葉害が生じたと思われる。

ベスロジン乳剤〔N-butyl-N-ethyl- α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidine〕

タバコ。和歌山，兵庫，鳥取，島根，岡山，広島，香川，愛媛，高知，福岡県。44年。

植え付け1週間前に処理したところ、重症のものは、生育停止、芯止り、側芽発生、軽いものでは、生育の一時抑制、生育遅延、下葉10～15枚目の奇型等の葉害症状が発現した。発生面積は227.6987ha、うち重症のものは22.6599haであった。

再現試験：有効成分、その他乳剤に含まれる6種の副成分のうち、ラノリンペースト塗布法により、タバコに異状症状を起こしやすいのは有効成分そのものであった。ベスロジンを、水耕液、土壌中へ添加し、根から吸収させたところ、生育抑制、先端葉の小型化が見られたが、ウイルス様症状は現われなかった。従って、葉から吸収されたための葉害と推定される。1,200ppmを含有する土壌を葉にすりこんだところ、葉害発現、120ppmの場合は異常なかった。土壌ペースト塗布試験において、処理葉は先端に近いほど、表より裏の方が、ベスロジンを吸収しやすく、ペーストの水分含量によっても吸収量が異なることが判り、このことから1,200ppmより低濃度でも葉害の可能性はあると推定される。(シオノギ製薬K.K.植物薬品部報告)

SAP・プロメトリン乳剤〔S-2-(benzenesulfonylamido)ethyl diisopropyl phosphorothiolothionate・プロメトリン〕

タバコ。岡山県。44年。

3月中旬に葉剤処理し、すぐにマルチを行なった。1週間～10日後に苗を植え付けたところ、1週間後に下葉の葉脈透過が見られ、一部枯死したものもあった。生育遅延も見られた。200haに使われたうち、約15haに被害が出た。

プロマシル水和剤〔5-bromo-3-sec-butyl-6-methyluracil〕

イネ。長崎県。44年。

佐世保市内の0.9 haの水田に被害が起きたが、米軍基地内で除草のため使用した本剤が地下水に混入し、湧水して水田に流入したと考えられる。長崎農林センターにおいて再現試験を行なったところ、被害の出た現地土壌に正常苗を植えた場合、及び対照土壌に米軍提示のプ

ロマンスを処理した場合、ともに同様の薬害症状が発現した。この他、46年、香川県(香川県農業改良課)、49年佐賀県(植物防疫九州地区協議会資料)でいずれも外部からの流入又は飛散による薬害が報告されている。

ドリフト又は多量散布(ボタ落ち)による薬害の例

農薬名	作物	症状	県名	年月	原因
MPP粉剤	イネ } ナシ }	薬斑発生	茨城	48. 6.	多量落下
MEP粉剤	タバコ		茨城	47. 6.	区域外散布
BPMC粉	タバコ	変色	茨城	47. 7.	ドリフト
クロル ピクリン	エンドウ ハクサイ ダイコン }	葉が枯死	鹿児島 長野	47. 49. 10.	ドリフト ドリフト
EDDP (ULV)	イネ		三重	44.	多量散布
ブラエス乳	モモ } 桑 }	葉に褐点落葉、果 実(モモ)にも斑点	長野	49. 8.	ドリフト
MCPP MCPP・DSMA	ブドウ } ナシ }	新梢果実に奇型	宮崎	49. 4.	ドリフト
DCMU・DBN ・DPA	いぐさ	先端枯死奇型	福岡	47. 5.	ドリフト
バラコート	イネ " " キュウリ	変色枯死 " 出穂不能 葉枯死	佐賀 " 長野 "	47. 49. 48. 8. 48.	ドリフト " " "
塩素酸塩	イネ } タバコ } 豆 }	薬斑	宮崎 北海道	47. 5. 43. 春	ドリフト 前年秋処理の薬剤が 低温のため未分解
MH-30	イネ	枯死	兵庫	46. 7.	ドリフト

各種抗生物質の植物病原Pseudomonas属菌株に対する 最少生育阻止濃度(MIC)

Susceptibility of Antibiotics to strains of
Pseudomonas spp. of Phytopathogen.

生物課病理係

近年、殺菌剤を使用する上で薬剤耐性菌の出現が大きな問題となってきた。そのため、病原菌の1菌株が薬剤耐性であるか、感性であるかを定める一般的な試験方法や判定基準を確立する必要に迫られている現状である。ここに、平板希釈法によって得られたPseudomonas属菌株に対する数種抗生物質の最少生育阻止濃度(Minimum Inhibitory Concentration, 以下MIC)を、今後の耐性菌検定の参考資料として表示した。

なお、供試菌株は農林省農業技術研究所病理昆虫部病理科、同蚕糸試験場病理昆虫部桑病研究室、専売公社中央研究所第1研究室及び同盛岡たばこ試験場病害研究室から分譲されたもので、菌株番号は各機関の保存菌株番号を用いた。ここに深甚な感謝の意を表する。

MICの測定方法

1) 供試菌株：斜面培養した菌株から1白金耳の菌苔をとり、変法キング液体培地(ペプトン20g, グリセリ

ン15g, MgSO₄·7H₂O 3g, K₂HPO₄ 2g, 蒸留水を加えて1ℓ, 滅菌後のpH 7.0)で1晩(28°C, 16時間)培養したものを用いる。

2) 薬剤希釈液：薬剤を0.1mgまで正確に秤りとり、無菌水で溶解し、8,000ppmから391または1,95ppmの濃度まで2倍希釈系列の希釈液を調製する。

3) 検定平板：薬剤希釈液2mlとあらかじめ60°Cに冷却した変法キング寒天培地(上記変法キング液体培地に寒天末10gを加える)18mlをベトリ皿内で混和し、固化したもので、寒天平板中の薬剤濃度は800, 400, 200, 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.12, 1.56, 0.78, 0.39, 0.19 ppmとする。

4) 接種法：上記前培養した菌株の菌液を1白金耳とり、検定平板に画線塗まつする。

5) 観察と判定：28°C, 24時間培養したのち、生育を認めない最小濃度の値をもってMICとする。

(内藤 久, 桜井 寿, 吉田孝二)

表-1 Pseudomonas mori に対する数種抗生物質の最少生育阻止濃度 (μg/ml)

菌株	Stm	Di Stm	Ksm	Bes	Otc	Pc	Nm
S6801	0.78	<0.39-0.39	12.5	12.5	0.78	50.0	0.78
S6802	0.78	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S6803	<0.39-0.39	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S6804	0.78	<0.39-0.39	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S6806	>100.0	100.0	12.5	12.5	3.125	12.5	0.78
S6807	0.78	<0.39-0.39	12.5	12.5	1.56	50.0	<0.39-0.39
S6808	0.78	<0.39-0.39	12.5	12.5	1.56	50.0	<0.39-0.39
S6809	0.78	0.78	12.5	25.0	1.56	50.0	0.78
S6810	1.56	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S7017-3	100.0	100.0	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S7107-1	100.0	100.0	12.5	12.5	1.56	50.0	1.56
S7107-3	0.78	0.78	12.5	25.0	3.125	50.0	0.78
S7133-2	100.0	100.0	12.5	6.25	1.56	50.0	0.78
S7230-2	1.56	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78

各種抗生物質の植物病原Pseudomonas属菌株に対する
最少生育阻止濃度(MIC)

S7230-3	6.25	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S7242-3	0.78	0.78	12.5	12.5	0.78	50.0	0.78
S7342-4	1.56	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S7342-5	0.78	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
S7342-6	0.78	<0.39-0.39	12.5	12.5	0.78	50.0	0.78
S7342-7	0.78	<0.39-0.39	12.5	12.5	0.78	25.0	0.78
S7344-1	1.56	0.78	12.5	25.0	1.56	50.0	0.78
S7344-2	0.78	<0.39-0.39	12.5	12.5	0.78	50.0	0.78
S7344-3	1.56	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	1.56
S7414-1	1.56	0.78	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
P1-11-1	0.78	1.56	12.5	12.5	1.56	50.0	1.56
P1-11-2	1.56	0.78	25.0	12.5	1.56	50.0	1.56

注1) 表中の薬剤の略号はそれぞれ次のものを示す。なお表-2についても同様である。

Stm : Streptomycin BcS : Blastocidin S
 Di Stm : Dihydro Streptomycin Otc : Oxy tetracycline
 Ksm : Kasugamycin Pc : Peniciline
 Nm : Neomycin

表-2 Pseudomonas tabaci に対する数種抗生物質の最少生育阻止濃度 (μg/ml)

菌株	Stm	Distm	Ksm	BcS	Otc	Pc	Nm
6602	1.56	0.78	12.5	25.0	0.78	50.0	3.125
6602-R	>100.0	>100.0	12.5	25.0	<0.39-0.39	6.25	3.125
6606	1.56	3.125	12.5	25.0	1.56	50.0	3.125
6816	1.56	0.78	12.5	25.0	<0.39-0.39	50.0	1.56
6820	1.56	1.56	25.0	25.0	1.56	50.0	1.56
6828	1.56	1.56	12.5	25.0	1.56	50.0	1.56
7246	1.56	3.125	12.5	25.0	3.125	50.0	1.56
7246-R	>100.0	>100.0	25.0	50.0	1.56	50.0	1.56
P1-21-1	0.78	0.78	12.5	25.0	<0.39-0.39	12.5	1.56
P1-21-3	1.56	1.56	12.5	25.0	1.56	50.0	1.56
NO-105	0.78	1.56	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
PT-1	0.78	0.78	12.5	25.0	3.125	50.0	0.78
PT-2	>100.0	>100.0	6.25	12.5	1.56	25.0	0.78
PT-3	>100.0	>100.0	12.5	12.5	1.56	50.0	0.78
PT-4	>100.0	>100.0	12.5	12.5	1.56	50.0	1.56
PT-5	>100.0	>100.0	12.5	25.0	1.56	50.0	1.56
PT-6	0.78	0.78	12.5	25.0	0.78	50.0	0.78
PT-7	0.78	0.78	12.5	25.0	1.56	50.0	0.78
PT-8	>100.0	>100.0	12.5	25.0	1.56	50.0	1.56
PT-9	0.78	0.78	12.5	25.0	0.78	50.0	1.56

表-3 Streptomycinの *Pseudomonas*-sp.に対する最小生育阻止濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Strain	Stm	Strain	Stm
<u>P. aptata</u> P1-3-1	0.39	<u>P. lachrymans</u>	
P1-3-3	0.78	P1-9-1	1.56
P1-3-6	0.78	P1-9-2	1.56
P1-3-7	0.39	P1-9-3	12.5
P1-3-8	0.78	<u>P. marginata</u>	
P1-3-9	0.39	P1-10-1	12.5
<u>P. caryophylli</u>		<u>P. ovalis</u> P1-12-1	12.5
P1-4-1	0.78	<u>P. phaseolicola</u>	
P1-4-2	0.78	P1-14-1	0.78
<u>P. coronafaciens</u>		<u>P. schuykilliensis</u>	
P1-5-1	0.39	P1-16-1	12.5
P1-5-3	0.78	<u>P. setariae</u> P1-17-1	12.5
<u>P. coronafaciens</u>		P1-17-2	6.25
var. <u>atropurpurea</u>		P1-17-3	12.5
P1-6-1	0.39	P1-17-4	6.25
P1-6-2	0.39	P1-17-5	12.5
P1-6-3	0.78	P1-17-6	12.5
P1-6-4	12.5	P1-17-7	12.5
P1-6-5	3.125	P1-17-9	12.5
<u>P. eriobotryae</u>		<u>P. solanacearum</u>	
P1-7-1	0.39	P1-18-1	3.125
P1-7-2	1.56	P1-18-2	6.25
<u>P. fluorescens</u>		P1-18-3	3.125
P1-8-1	12.5	P1-18-4	1.56
		<u>P. striafaciens</u>	
		var. <u>Jrponica</u>	
		P1-20-2	12.5

農薬検査所における気温と降雨量

Report of Temperature and Precipitation at Agricultural Chemicals Inspection Station

生 物 課

1969~1974年まで6年間の当所における気温と降水量を下記によって観測し、その結果をとりまとめたのでここに報告する。

観測地点

当所構内圃場中の分割圃場(1a)の1枚を芝生とし、その中央に置いた百葉箱(高さ1.2m)の中で気温を、百葉箱から3m離れた地点に雨量計を設置して降水量を観測した。

観測地点から最も近い建物(高さ4.5m)は北西方向20mに在り建物等による直接の影響はないものと思われる。

観測方法

1) 気 温 ※

「10時の気温」は自記温度計(バイメタル、G型、7日用、検定済)により午前10時の気温を測定した。

最高気温は、最高最低温度計(水銀)を用い、最低気温は棒状最低温度計(水銀、検定済)を用いて測定した。

2) 降 水 量

降水量は銅製雨量計(検定済)を用いて毎日午前10時に測定した。

※ 10時の気温、午前10時が最も平均気温に近い気温を示す時間なので、平均気温の近似値として10時の気温を用いた。10時の平均気温とは10時の月間平均気温を示す。

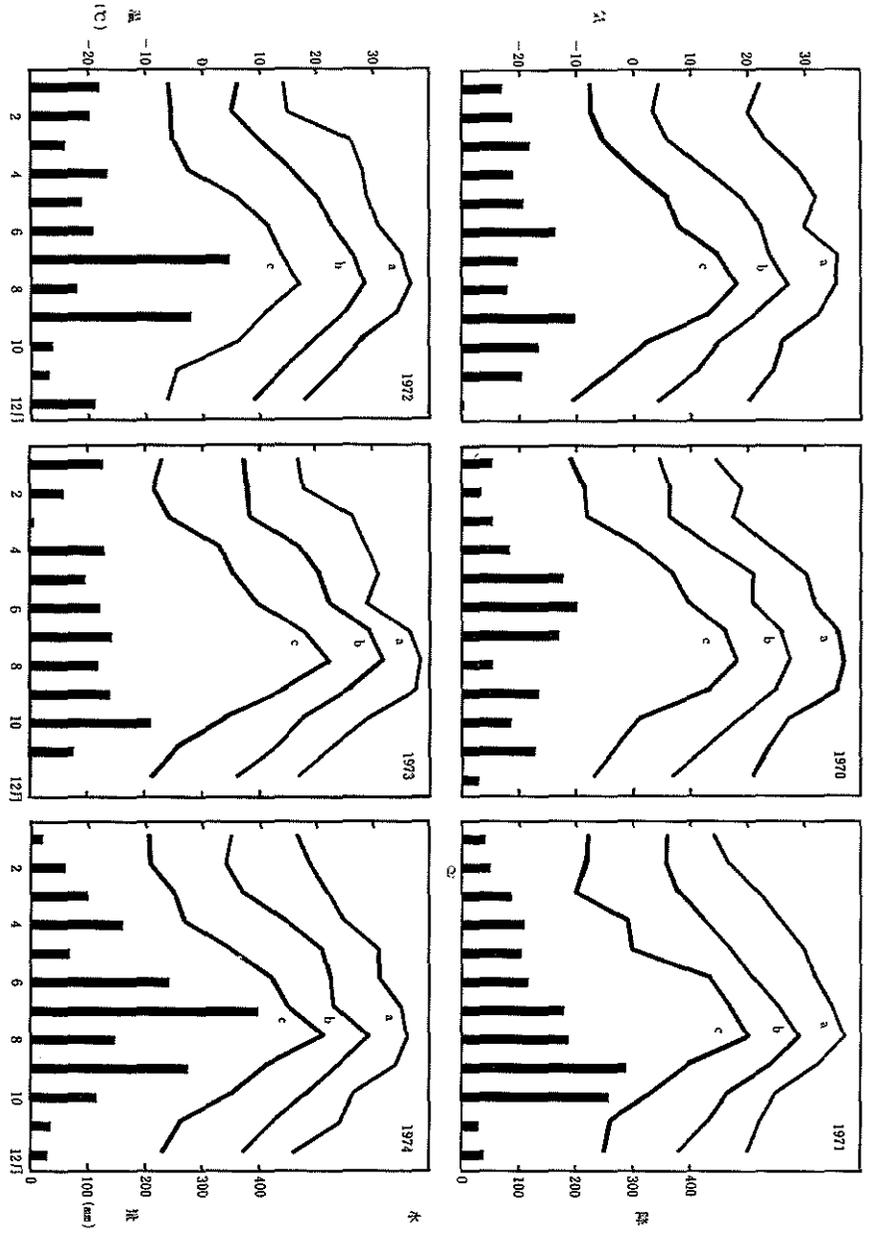
観測結果

10時の平均気温及び月間降水量は第1表に示すとおりで、第1図のA~Fはこれを年毎にまとめたものである。降水量は棒グラフで表わした。最高気温及び最低気温は月間の最高及び最低気温である。

(島田 徳治)

第1表 1969~1974年における気温と降水量

年 月	降 水 量 (mm)						10時の平均気温 (°C)					
	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1969	1970	1971	1972	1973	1974
1	73.9	56.3	42.5	120.1	127.1	21.9	4.5	4.3	5.8	5.9	7.2	5.0
2	90.6	34.7	49.4	105.9	57.8	63.3	3.7	6.4	5.9	5.1	7.7	4.2
3	121.7	54.6	88.5	34.6	8.9	100.0	6.3	6.3	8.2	10.0	8.7	7.0
4	81.4	83.7	108.8	134.7	131.7	161.5	13.1	13.7	12.7	15.7	17.0	4.9
5	109.0	175.8	104.8	91.9	95.9	66.5	19.7	20.9	17.2	20.4	20.3	1.1
6	165.9	208.2	117.7	108.9	122.0	241.3	22.4	21.0	21.2	23.1	22.3	2.4
7	99.9	170.4	179.5	348.4	142.4	395.1	24.2	26.0	25.7	26.6	29.3	23.3
8	81.4	54.3	185.8	79.6	117.0	148.4	27.1	27.4	29.2	28.4	31.9	29.2
9	198.0	136.9	288.6	279.7	138.3	235.4	21.5	24.8	23.7	25.0	25.9	24.0
10	133.8	89.5	259.5	38.4	212.5	112.6	15.1	18.3	16.6	19.7	17.6	18.3
11	103.5	130.7	28.2	31.4	77.4	34.7	10.8	13.2	13.2	14.0	13.1	12.2
12	1.6	30.3	41.0	110.9	0	31.4	4.7	6.9	8.1	8.9	6.0	7.2
合計平均	1260.7	1228.2	1515.5	1483.8	1231.0	1652.1	14.5	15.8	15.5	16.8	17.2	15.7



第 1 図 気温と降水量

a. 最高気温 b. 10 時の平均気温 c. 最低気温

新規化合物登録状況

List of newly registered pesticide
(October 1973~september 1974)

技術調査室登録調査係

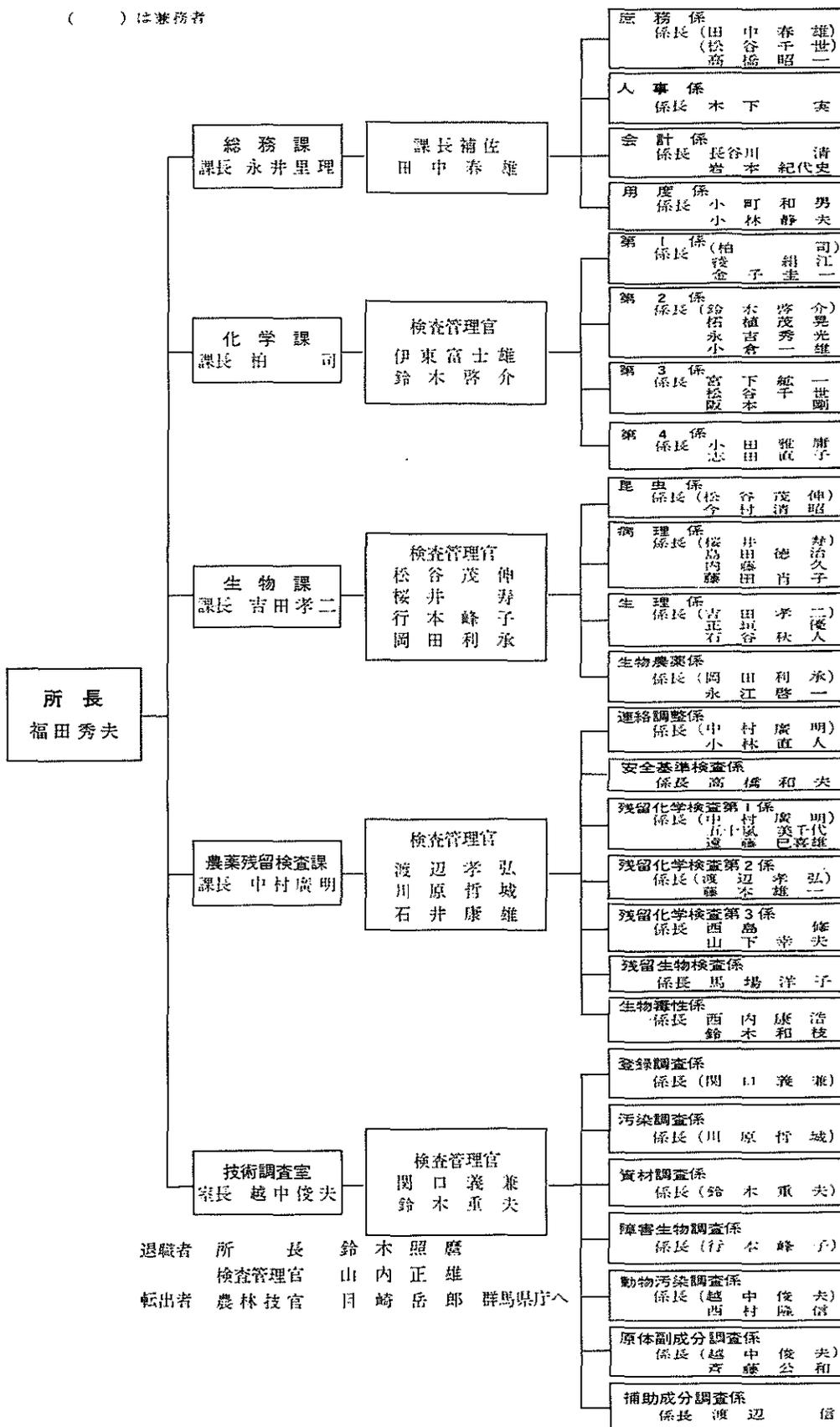
49 農薬年度

区 別	種類名(注)	代表的名称	新規化合物の化学名	登録年月日	剤 型	適用 範囲
殺虫剤	アセフェート	オルトラン	o,s-ジメチル-アセチルホスホロ アミドチオエート	48. 10. 30	水 和 (50.0%)	キャベツ・はくさい だいこん・ばれいしょ みかん・てんさい ばら・きく
					粒 (5.0%)	キャベツ・なす ばら・さく
	メチルイソキサチオン	ダイメックス	o,o-ジメチル-o-(5-フェニル-3- イソキサゾリル)ホスホロチオエート	49. 8. 29	乳 (50.0%)	稲
	DCV	マツケミン	マツカレハ細胞質多角体病ウイルス (DCV)	49. 4. 27	水 和 (0.0028% 1000DCV単位/g)	松
殺菌剤	イソプロチオラン	フジワン	ジイソプロピル-1,3-ジチオラン -2-イリデン-マロネート	49. 7. 17	粉 (2.5%)	稲
					乳 (40.0%)	"
					粒 (12.0%)	"
	プロベナゾール	オリゼメート	3-アリルオキシ-1,2-ベンゾインチ アゾール 1,1-ジオキシド	49. 4. 27	粒 (8.0%)	稲
除草剤	* フェノビレート シメトリン	* ロップS	1-ピロリジンカルボン酸 2,4- ジクロルフェニル	49. 2. 18	粒 (5.0%)	水 稲
殺そ剤	* ビスチオセミ	* カヤネックス	メチレンビス(1-チオセミカルバジド)	49. 8. 29	塊 粒 (0.3%)	野 菜
その他	植物成長調整剤	ブルー	ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウ ム塩	49. 2. 18	乳 (25.0%)	てっぼうゆり
		"	シオノックス	二酸化ケイ素	49. 3. 9	水 和 (75.0%)

注) 混合剤の種類名のうち*印が新規化合物

事務分掌図 (50.10.1現在)

() は兼務者



退職者 所長 鈴木照鷹
 検査管理官 山内正雄
 転出者 農林技官 目崎岳郎 群馬県庁へ

昭和 50 年 10 月 25 日 印刷

昭和 50 年 10 月 31 日 発行

農業検査所報告 第15号

農 林 省 農 業 検 査 所

〒187 東京都小平市鈴木町2-772

電話 小金井 0423-83-2151(代)

印刷所 統計印刷工業株式会社

印刷者 興 石 博

〒102 東京都千代田区飯田橋2-17-9

電話 261-8501 (代)