

ISSN 1880-5701

No. 16
December, 1976

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

農薬検査所報告

第 16 号

昭和 51 年 12 月

農 林 省 農 薬 検 査 所

(東 京 都 小 平 市)

本報告の内容について

農薬検査所は農林省の検査機関として農薬の検査並びに検査に関する調査研究を行う全国で唯一の機関である。近年、農薬をめぐる社会情勢、国民意識の変化もあり、農薬登録に際しての検査内容は、極めて複雑高度なものとなってきた。また登録されている農薬の品質等の検査についても社会的要請が強くなっている。これらの検査に関連して検査方法等の調査研究も一層重要な課題として取組まなければならなくなってきた。さらに農薬の環境等に対する影響や、その適正な使用方法の設定並びに指導等、極めて多岐に亘る問題について、国内の行政機関、試験研究機関、団体等はもとより諸外国、国際機関からも資料の要求、会議への出席要請等が年々増加してきている。当所はそれらの要請のすべてに対応する余裕はないが、検査業務との関連において可能な範囲で対応する努力をしている。これら当所の活動の成果を整理し、関係者の参考に供するとともに農薬のあゆみの一駒として記録しておく必要があると考える。

従来、農薬検査所報告は、調査研究報告としての原著の掲載にかなりの重点が置かれてきたが、日本農薬学会が設立され原著発表の機会が増えたこともあり、今後の本報告のあり方について検討している。多くの試験研究機関において業務年報と研究報告とをそれぞれ別に発行しているように、調査研究の成果としての原著等は別に発行することも検討中であるが、第16号では検査業務の報告に重点を移した編集をし、内容の配列等も若干整理した。そのため、本号の発行が遅れたことをお詫びすると共に一層のご指導、ご鞭撻をお願いする。

昭和 51 年 12 月

農薬検査所長

福 田 秀 夫

目 次

昭和50年度における農薬検査所の業務概要

I 業務の背景	1
1. 概況	1
2. 法令等の施行	1
3. 農薬の企業関係	3
II 検査業務	4
1. 登録検査	4
2. 集取検査	8
3. 依頼検査	11
III 調査研究の概要	13
1. 化学課	13
2. 生物課	13
3. 農薬残留検査課	14
4. 技術調査室	15
5. 成果の発表及び弘報	16
IV 技術連絡・指導	17
1. 資料配布	17
2. 打合せ会議などによる連絡・指導	17
3. 研修会などにおける講義又は講演	18
4. 研修生の受入れ	19
5. 来訪・見学	19
V 機構・定員・予算等	20
1. 機構・定員	20
2. 職員の移動及び研修等	20
3. 予算・施設等	22
原 著	
正垣 優・吉田孝二：農薬の各種作物に対する薬害について	25
石井康雄・馬場洋子・中村広明：ベンズイミダゾール殺菌剤の代謝分解物の高速液体クロマトグラフィー及びバイオオートグラフィーによる確認	30
藤本雄一・中村広明：露地栽培及び施設栽培トマトにおける散布，くん煙，蒸散によるTPNの残留の比較検討	39
西村隆信・柘植茂晃・川原哲城・鈴木重夫：防虫防菌袋における農薬の消失及び果実への移行モデル実験	45
柘植茂晃・風野 光・西村隆信・富沢長次郎：Carbarylのモデルエコシステムにおける挙動	50
短 報	
斎藤公和・柘植茂晃・渡辺 信・目崎岳郎：農薬中の不純物HCBの定量	58
小田雅庸・柏 司：直接ガスクロマトグラフ法によるN-メチルカーバメート系殺虫剤の定量について	60
資 料	
数種水棲動物に対する農薬の影響	65

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS

INSPECTION STATION

No. 16 (December, 1976)

CONTENTS

Outline of Main Activities of the Station in 1976 (April, 1975~March, 1976)	1
Originals :	
SHOGAKI, Y. and YOSHIDA, K. : Phytotoxicity of agricultural chemicals to crops, III Fungicides.....	25
ISHII, Y., BABA, H. and NAKAMURA, H. : Detection of metabolites or degradation products of benzimidazole fungicides by high speed liquid chromatography and bioautography	30
FUJIMOTO, Y. and NAKAMURA, H. : Comparative study of fate of residues of chlorothalonil in tomatoes grown in field or greenhouse with spraying, smoking or steam fog fumigation	39
NISHIMURA, T., TSUGE, S., KAWAHARA, T. and SUZUKI, S. : Disappearances of diazinon and chlorothalonil in pesticide impregnated paper bags and application of ¹⁴ C-lindane impregnated paper bag to a Japanese pear.....	45
TSUGE, S., KAZANO, H., NISHIMURA, T. and TOMIZAWA, C. : Fate of carbaryl in a model ecosystem.....	50
Short Communications :	
SAITO, K., TSUGE, S., WATANABE, S. and MEZAKI, T. : Determination of technical impurity HCB in agricultural chemicals.....	58
ODA, M., SHIDA, N. and KASHIWA, T. : Direct gas chromatographic determination of carbamates	60
Aides for Pesticide Workers :	
Toxicity of pesticides to some aquatic animals.....	65

昭和50年度における農薬検査所の業務概要

Ⅰ 業務の背景

1. 概況

昭和48年から49年にかけての石油危機による経済混乱の時期を経て、昭和50年は一応ショックの沈静化した年といえるが、その影響は強く残り、経済界はそれまでの高度成長に代って、低成長、高物価の不況の時代を迎えた。数次にわたる不況対策がとられたが、4月には失業者数100万人を突破し、企業の倒産件数も戦後最悪の数字が示された。なお、8月には六価クロム禍、11月には塩ビモノマー禍が取り上げられ、11～12月にかけては大規模なスト権ストが決行された。また51年2月にはロッキード疑獄が明るみに出された。一方、米価をはじめ公共料金の値上げ幅も大きく、一般物価の上昇も上昇率の鈍化はあってもそのまま継続の状態である。

このような社会情勢を反映して、48年度まで長い間上昇率が横ばいしないしは微増に止っていた農薬の価格は、石油化学製品等の農薬原材料が大幅に上昇したこともあって、49年度は対前年上昇率22.1%、50年度は17.1%の値上げが実施され、51年度も4.5%の値上げが決められている。本年度の農薬の需給関係は、前年の逼迫基調から緩和基調に転じ、特に後半には、逼迫心理から実需を越えて大量に確保された手持ち農薬のダブつきから需要が激減したこともあって、生産過剰傾向で推移した。このため、供給面では、カメムシ防除剤、土壌病害虫防除剤及び前年度異常発生下で不足気味であったいもち病防除剤が多少活況を呈した程度で、全般的には生産流通は停滞した。農薬の安全対策としては、48年1月から再登録時に既登録農薬についても、農林省、環境庁、厚生省その他関係機関の有機的連繫によって、全て毒性及び残留性に関する検査を行ってきた。51年1月でその検査も一巡し、安全性に関する登録保留のための基準とそれに伴う安全な使用方法が定められ、安全性が確認された上で全農薬の再登録が行われた。しかし、今後にも必要に応じて更に十分な毒性資料に基づいた詳細な検査が実施されることになっている。

また50年11月7日には食品衛生法に基づき、食品の規格基準として新たに9食品、2農薬を加えた52食品、24

農薬の組合せについて農薬の残留基準が告示され、農林省はそれに対応した農薬安全使用基準を定めて適正な使用の推進を図ることとなった。

農薬残留対策事業としては、従来実施している農薬残留安全追跡調査事業、農薬残留特殊調査事業及び農薬分析担当者の分析研修会のほか、本年度から農薬の土壌残留の実態を追跡調査するための農薬土壌残留調査事業が新たに実施された。農薬の危被害防止対策としては、昭和28年より毎年、農林省、厚生省及び都道府県の協力で農薬危害防止運動が行なわれている。また指導取締りの面からは、50年度より農薬指導取締対策事業が実施され、販売業者及び防除業者を対象とした研修会等によって、農薬に対する正しい認識の涵養が図られた。なお、前年（49年）起った一連の過激派グループの爆破事件の爆発物の原料として注目された塩素酸塩除草剤の販売取扱の取締りが、警察関係の協力もあって本年度は徹底して行なわれた。

本年の病害虫の発生は全般的に平穏な年であったといえるが、ただカメムシ類による果実の変形果、早期落果などの被害が各果樹について全国的に多発生し注目された。前年多発生したカメムシ類による斑点米の被害は、防除の徹底により本年は少発生に止まった。また野菜類の土壌病害虫の発生が産地の固定化に伴い増加した。新害虫として49年11月に広島県で発生が認められたオンシツコナジラミが、本年の調査で全国的にかなり広汎に分布していることがわかった。また近年著しく増加したりんごの腐らん病防除対策が問題として取上げられ、検討された。

なお、従来、農薬関係者は農芸化学会、分析学会、植物病理学会、応用動物昆虫学会、雑草学会など多方面にわたって活動しているが、総合的な活動の場としての農薬学会の設立を切望する気運が盛上がり、50年10月、日本農薬学会が正式に発足するに至った。

2. 法令等の施行

昭和50年度における検査業務に関係のあった法令等の施行は次のとおりであった。

- (1) 省令及び告示
 - 1) 農薬取締法関係

年月日	事 項	備 考
50. 5. 10	農薬取締法第 3 条第 2 項の規定により定められた同条第 1 項第 4 号から第 7 号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件第 1 号イの環境庁長官の定める基準を定める件の一部改正	環境庁告示第 28 号
50. 8. 4	"	環境庁告示第 47 号
51. 3. 4	"	環境庁告示第 6 号

2) 食品衛生法関係

50.11. 7	食品の規格基準の一部改正	厚生省告示第 309 号
----------	--------------	--------------

3) 毒物及び劇物取締法関係

50.12.19	毒物及び劇物取締法施行規則の一部改正	厚生省令第 46 号
----------	--------------------	------------

(2) 通 達

1) 農薬取締法関係

年月日	あ て 先	件 名	備 考
50. 5. 6	北海道知事 地方農政局長 沖縄総合事務局長	農薬危害防止運動の実施について(厚生、農林事務次官)	厚生省第 113 号 50農蚕第2267号
50. 5. 26	都道府県知事	塩素酸塩除草剤に関する指導取締りについて(1)(農蚕園芸局長)	50農蚕第3093号
50. 8. 16	北海道知事 地方農政局長 沖縄総合事務局長	農薬安全対策事業実施要領の制定について(農林事務次官)	50農蚕第4581号
50. 8. 16	同 上	" 運用について(農蚕園芸局長)	50農蚕第4852号
50. 9. 3	農薬関係団体	塩素酸塩除草剤に関する指導取締りについて(2)(農蚕園芸局長)	50農蚕第5435号
50.11. 7	都道府県知事 地方農政局長 沖縄総合事務局長	農薬安全使用基準の一部改正について(農林事務次官)	50農蚕第6885号

2) 農薬の生産流通関係

年月日	あ て 先	件 名	備 考
50. 9. 16	都道府県知事 地方農政局長 沖縄総合事務局長	農薬用基礎資材価格調査の実施について(農蚕園芸局長)	50農蚕第4262号
50.12.25	都道府県知事 地方農政局長 農薬工業会長 全国農業協同組合連合会長、全国農薬商業協同組合連合会長、全国農薬協同組合長	昭和51農薬年度の農薬価格決定に伴う流通秩序の維持について	50農蚕第8266号

3. 農業の企業関係

年月日	事 項
50. 8. 11	昭和ローディアがロース・ブーラン（仏）から除草剤ロンスターの製造技術を導入することについて認可。
50. 8. 13	ロース・ブーラン（仏）と昭和電工との各50%出資の昭和ローディア設立認可。
50. 8. 20	イーライ、リリー（米）100% 資本の日本の日本法人リリー設立認可。
50. 10. 8	日本法人ローム・アンド・ハース・ジャパン設立認可。
50. 10. 22	鹿島工業（米ストファー70%、東洋曹達30%）の農薬製造業務について認可。
50. 10. 27	ダウ、ケミカル日本（株）の農薬製造業務について認可。
50. 11. 5	塩野義製薬がシェーリング（西独）からデイトラベック及びカーバマルトの製造技術等を導入することについて認可。

II 検査業務

1. 登録検査

1) 農薬登録の概要

昭和50農薬年度（昭和49年10月1日～50年9月30日）における農薬の登録概要は次のとおりである。

本農薬年度に登録された農薬は1249件で、このうち新規登録された農薬は144件、再登録された農薬は1105件である。さらに、現に登録を受けている農薬についての事項変更登録（適用拡大等）は110件である。

新規登録された農薬の内訳は殺虫剤53件(36.8%)、殺

菌剤30件(20.8%)、殺虫殺菌剤12件(8.3%)、除草剤45件(31.3%)及びその他の農薬4件(2.8%)であった。また、新規化合物としては12種類（殺虫剤4、殺菌剤2、除草剤6）が登録された。また、現に登録を受けている農薬の有効成分で既登録と異なる剤型の農薬（新剤型剤）として17種類、新混合剤としての農薬22種類及び既登録の種類名に包含されるが有効成分量が異なる農薬（新製剤）1種類が登録された。

登録事項変更登録された農薬は殺虫剤24種類、殺菌剤9種類、除草剤7種類、植物成長調整剤2種類及びその他3種類であった。

第1表 新規登録農薬の内訳

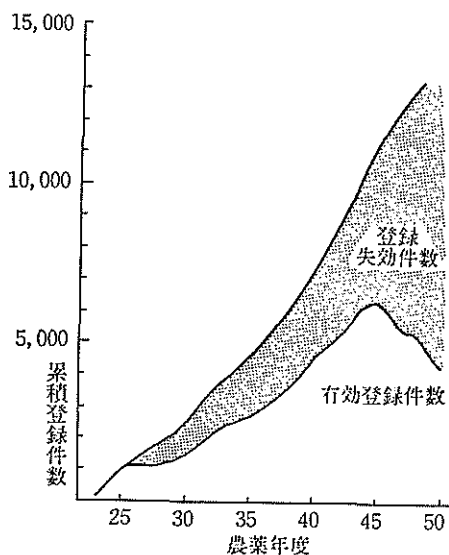
区 別	殺 虫 剤	殺 菌 剤	殺 虫 ・ 菌 剤	除 草 剤	植 調 剤	殺 そ 剤	そ の 他	計
単 剤	40	21	-	28	0	0	2	91
2 種 混 合	13	9	8	14	0	0	2	46
3 種 混 合	0	0	4	3	0	0	0	7
計	53	30	12	45	0	0	4	144
新 規 化 合 物	4	2	0	6	0	0	0	12
新 剤 型	10	4	0	3	0	0	0	17
新 混 合 剤	3	2	9	8	0	0	0	22
新 製 剤	0	1	0	0	0	0	0	1

第2表 年度別登録件数

農 薬 年 度	4 6	4 7	4 8	4 9	5 0
新 規 登 録	697	446	584	124	144
殺 虫 剤	365 (52.4)	224 (50.2)	335 (57.4)	48 (38.7)	53 (36.8)
殺 菌 剤	110 (15.8)	71 (15.9)	103 (17.6)	30 (24.2)	30 (20.8)
殺 虫 殺 菌 剤	116 (16.6)	103 (23.1)	53 (9.1)	10 (8.1)	12 (8.3)
除 草 剤	49 (7.0)	30 (6.7)	63 (10.8)	20 (16.1)	45 (31.3)
殺 虫 除 草 剤	0	0	1	0	0
農 薬 肥 料	3	0	0	1	0
殺 そ 剤	11 (8.2)	2 (4.1)	10 (5.1)	6 (13.0)	0 (2.8)
植 物 成 長 調 整 剤	27	7	7	4	0
そ の 他	16	9	12	5	4
再 登 録	1,139	1,169	1,153	1,157	1,105
計	1,836	1,615	1,737	1,281	1,249
変 更 登 録	459	318	331	4,267 274	110

昭和50年9月末日現在 有効登録件数：4,256件

注) 48,49,50農薬年度の3か年合計の登録件数と異なるのは3か年の有効期限までに製造廃止された農薬があることによる。



第1図 登録件数の推移

第1図 登録件数の推移

本農業年度は昭和47農業年度に登録された農薬1737件(新規, 再登録合計件数)の再登録年度であったが, 再登録件数は1105件と大きく減少した。これは, 48, 49年度と同様に, 昭和46年の法律改正に伴い登録条件が厳しくなったことに起因している。

本農業年度末日現在(昭和50年9月30日)における有効登録件数は4256件となり, 前年同期の4633件に対して377件の減となった。この原因は再登録件数の減少が大きく影響したものといえる。

本農業年度における新規登録農薬の内訳及び年度別の登録件数に第1第2表のとおりである。また, 登録件数の推移は第1図のとおりである。

2) 新規化合物の登録

本農業年度に登録された12種類の新規化合物の種類名, 有効成分の化学名等は第3表のとおりである。

なおこれらの新規化合物を有効成分として登録された農薬の適用の範囲及び使用方法の概要は次のとおりである。

「殺虫剤」

アミトラス乳剤(ダニカット乳剤20)

クロルフェナミジンの周辺化合物探索中に発見された殺ダニ剤である。

みかんのミカンハダニ・サビダニ(1,000~1,500倍

液), りんごのリンゴハダニ, なしのハダニ類(ナミハダニを除く)(800~1,000倍液)を対象とする。いずれの作物に対しても, 収穫14日前まで, 2回以内の散布とする。

クロルピリホスメチル粉剤, 乳剤, 粉粒剤, 粒剤(ダウレルダン粉剤2, 同乳剤25, 同微粒剤F, 同粒剤5)ピリジン環を有する殺虫剤である。

粉剤, 粉粒剤及び粒剤は水稻のニカメイチュウ(3~4kg/10a)を対象とする。乳剤は水稻のニカメイチュウ(1,000倍液)のほかキャベツ, はくさい, だいごんのコナガ・アオムシ・アブラムシ類(1,000~1,500倍液), ハスモンヨトウ・ヨトウムシ(1,000倍液)を対象とする。水稻に対しては収穫60日前まで, 4回以内の散布または湛水散布(粒剤), キャベツは収穫7日前まで, 4回以内, はくさい, だいごんは収穫30日前まで, 2回以内の散布とする。

コロホネート粉粒剤, 粒剤(リンエース微粒剤F, 同粒剤5)

ビタミンB₁の骨格であるチアゾール環を有する有機リン系殺虫剤である。

水稻のニカメイチュウ(3~4kg/10a)を対象とし, 粉粒剤は収穫30日前まで, 3回以内の散布, 粒剤は収穫60日前まで, 3回以内の湛水散布とする。

プロチオホス粉剤, 乳剤(トクチオン粉剤, 同乳剤)有機りん系の殺虫剤である。

粉剤はキャベツのコナガ・アオムシ・アブラムシ類・ウワバ類(3~6kg/10a)を対象とし, 乳剤はキャベツ(適用害虫は粉剤に同じ, 1,000倍液), みかんのコカクモンハマキ・フジコナカイガラムシ(1,000倍液)を対象とする。キャベツに対しては収穫21日前まで, 3回以内, みかんに対しては収穫45日前まで, 2回以内の散布とする。

「殺菌剤」

シベンダゾール水和剤(ホルサイジン水和剤)

ベンゾイミダゾール環を有するカーバメート系殺菌剤である。

稲の馬鹿苗病を対象に種子粉衣(0.5~1.0%/乾燥親電, 湿粉衣)または種子浸漬(1,000倍液), りんご・なしのうどんこ病, 黒点病(2,000倍液), かんきつのそうか病(2,000倍液)を対象とする。稲に対しては播種前の1回, りんご・なしは収穫30日前まで, 6回以内, かんきつは収穫30日前まで, 1回の散布とする。

ジメチリモール液剤(ミルカーブ液剤)

第 3 表 50 農薬年度に登録された新規化合物

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	アミトラズ	ダニカット	3-メチル-1,5-ビス (2,4-キシリル)-1,3,5-トリアザペンタ-1,4-ジエン	50. 5. 7	乳 (20.0%)	みかん・りんご・なし
	クロルピリホス スメチル	ダウレルダン	0,0-ジメチル-0-3,5,6-トリクロル-2-ピリジルホスホロチオエート	49.10.17	粉 (2.0%)	水稻
	コロホネート	リンエース	S-(5-クロル-2,4-チアゾリル)メチルジメチルホスホロチオロチオネート	49.10.17	乳 (25.0%)	水稻・キャベツ・はくさい・だいこん
					粉粒 (3.0%)	水稻
					粒 (5.0%)	水稻
					粉粒 (3.0%)	水稻
粒 (5%)	水稻					
プロチオホス	トクチオン	0-2,4-ジクロロフェニル 0-エチル S-プロピル ホスホロジチオエート	50. 9.20	粉 (2.0%)	キャベツ	
殺菌剤	シベンダゾール	ホルサイジン	メチルニ1-(W-シアノベンチルカルバモイル)-2-ベンゾイミダゾールカーバメート	50. 9.20	水和 (45.0%)	稲・りんご・なし・かんきつ
	ジメチリモー ル	ミルカーブ	5-ブチル-2-ジメチルアミノ-6-メチルピリミジン-4-オール	50. 9.20	液 (12.5%)	メロン・きゅうり (施設)
除草剤	オルソベンカーブ	ランレイ	S-(2-クロルベンジル) N,N-ジエチルチオカーバメート	50. 5. 7	乳 (50.0%)	芝
	ダイムロン	ショウロン	1-(α,α -ジメチルベンジル)-3-(パラトリル) 尿素	49.10.17	粒 (7.0%)	水稻 (普通・稚苗)
	シブラジン	アウトホックス	2-クロル-4-シクロプロピルアミノ-6-イソプロピルアミノ-S-トリアジン	49.10.17	フロアブル (12.8%)	とうもろこし
	シプロミッド	クロツパー	N-(3,4-ジクロロフェニル) シクロプロパンカルボキサミド	49.10.17	乳 (20.0%)	かんつき・麦
	ベノキサゾール* シメトリ ン	ウイセツト	2-(2-クロルベンジルチオ)-5-プロピル-1,3,4-オキサジアゾール	49.10.17	粒 (5.0%)	水稻 (普通・稚苗)
	ベントゾン	バサグラン	3-イソプロピル-2,1,3-ベンゾチアジアジノン-(4)-2,2-ジオキソド	50. 4.25	水和 (50.0%)	水稻 (普通・乾直)
					粒 (10.0%)	水稻 (普通)

注) * 印は混合剤のうち新規化合物として登録されたものを示す。

作物の根から吸収移行しうどんこ病菌菌糸の伸長を阻害する浸透性殺菌剤である。

うどんこ病を対象とし、メロン (施設) に対しては、200倍液 (80cc/株) を定植後1~2週の間、きゅうり (施設) に対しては100倍液 (40~80cc/株) を定植後1~3

週の間株元土壌面に灌注する。使用回数は1回とする。きゅうり (露地) に対しては収穫前日まで、3回以内の散布 (2,000~3,000倍液) とする。

「除草剤」

オルソベンカーブ除草剤 (ランレイ乳剤)

ベンチオカーブ類似のカーバメート系上層処理除草剤である。

芝(高麗芝、野芝)のメヒシバ・スズメノテッポウ・スズメノカタビラ等一年生雑草(1,200~1,500cc/散布液量, 300ℓ/10a)を対象として雑草発生前に全面散布(土壌処理)する。

ダイムロン除草剤(シヨウロン粒剤)

尿素系の土壌処理除草剤である。

ホタルイ・マツバイを対象とし、水稻(普通、稚苗移植栽培)の田植後3~7日(ホタルイの発生前~1葉期・マツバイの発生前~発生始期)に3~4kg/10aを湛水散布(土壌処理)する。適用地帯は寒地及び寒冷地(東北・北陸以北)である。使用回数は1回とする。

シブラジン除草剤(アウトホックスフロアブル)

トリアジン系の除草剤である。

畑作一年生雑草を対象に北海道ではとうもろこしの播種前に10a当り650~1000ccを散布(土壌処理)後土壌混和、播種直前に650~1000ccを散布(土壌処理)、または4~5葉期に散布(茎葉)処理する。本州、四国(南四国の暖地を除く)では播種直後に650~800ccを散布(土壌処理)する。いずれも10a当り散布液量100ℓとし使用回数は1回とする。

シブロミッド除草剤(クロッパー乳剤)

カルバミド骨格を有する除草剤である。

かんぎつのメヒシバを主体とする一年生下草雑草(2000cc/散布液量200~300ℓ/10a)を対象に梅雨あけの夏草生育期または収穫60日前まで、1回散布とする。水田裏作麦(排水良好な不整地帯)のスズメノテッポウを主体とする一年生雑草(1000~1500cc/散布液量100ℓ/10a)を対象に稲刈り後から作畦播種前までの1回散布とする。

ベノキサゾール・シメトリン除草剤(ウイセットS粒剤)

オキサジアゾール環を有する非ホルモン型のベノキサゾールとシメトリンを混合した除草剤である。

ノビエ等の水田一年生雑草及びマツバイを対象に普通移植水稻では田植後7~12日(北海道を除く全域の普通期及び早期栽培地帯)、稚苗移植水稻では田植後8~12日(寒冷地では15日、関東・東海以北)に湛水散布(3~4kg/10a, 茎葉兼土壌処理)する。使用回数は1回とする。

ベンタゾン除草剤(バサグラン水和剤・同粒剤)

ベンゾチアジアジン環を有する除草剤である。

水和剤は普通移植水稻のミズガヤツリ・ホタルイ・ウリ

カワ(800~1200g/散布液量70~100ℓ/10a)を対象に雑草の発生盛期~発生揃期に散布(茎葉兼土壌処理)する。乾田直播水稻のミズガヤツリ(600~1200g/散布液量70~100ℓ/10a)を対象に入水後に散布(茎葉処理)する。

粒剤は普通移植水稻全域の普通期栽培地帯の水田一年生広葉雑草・ミズガヤツリ・ホタルイ・ウリカワ・ヘラオモダカを対象に雑草の発生盛期~発生揃期または関東東山早期栽培地帯のミズガヤツリ・ウリカワを対象に雑草の発生揃期に4~6kg/10aを浅く湛水して散布(茎葉兼土壌処理)する。使用回数は1回である。

3) 登録事項変更の登録検査

本農業年度に登録事項変更登録により適用病害中の範囲または使用方法の追加、あるいはそれらの変更された農業の種類を列記すると次のとおりである。

「殺虫剤」

アセフェート粒剤, カルタップ水溶剤, 同粒剤, クロルピリホスメチル乳剤, ジメトエート乳剤, 除虫菊乳剤, 水酸化トリヘキシルスズ水和剤, ダイアジノン粒剤(3%), ベンゾメート乳剤, メカルバム乳剤, メカルバム・DEP粉剤, CVP粉剤, 同乳剤, CVMP粉剤, CVMP・BPMC粉剤, CVMP・NAC乳剤, CVM P・BPMC・NAC粉剤, DDVP乳剤(75%), MEP粉剤(2%), 微量散布用MEP剤, MEP・EDB油剤, NAC粉剤(2%), PAP粉剤, 微量散布量PAP剤,

「殺菌剤」

キャプタン水和剤, チウラム・チオファネートメチル水和剤, チウラム・ベノミル水和剤, チオファネートメチル水和剤, 銅水和剤(塩基性塩化銅, 水酸化第二銅), バリダイマイシン粉剤, 同液剤, ベノミル水和剤, ポリオキシシン乳剤, ホルムアルデヒド剤

「除草剤」

アラクロール除草剤(乳剤), オキサジアゾン除草剤(乳剤・粒剤2), ジフェナミド除草剤(乳剤), トリフルラリン除草剤(粒剤30), パーナレート除草剤(粒剤5)ピクロラム除草剤

「植物成長調整剤」

ジベレリン(粉末, 液剤)

「その他」

シリロシド殺そ剤, りん化亜鉛殺そ剤
炭酸カルシウム

2. 集取検査

昭和50年度（1月1日～12月31日）は第1表に示す45製造業者、55工場と第2表の15府県、62販売業者について立入検査を行い、分析検査試料として製造業者から134点、販売業者から379点、合計513点の農薬を集取した。内訳は殺虫剤212点、殺菌剤172点、除草剤85点、殺虫殺菌剤・植物成長調整剤・その他44点である。

第1表 製造業者と工場別集取農薬数

都道府県名	製造業者名	工場名	集取農薬数(点)
北海道	北海三共	札幌工場	0
"	北興化学工業	北海道工場	0
"	北海道森林防疫協会	札幌工場	0
"	余市町農業協同組合	同組合工場	0
青森県	河合農薬	弘前工場	1
"	五月女清	弘前工場	1
"	クミアイ化学工業	藤崎工場	7
福島県	日本化学工業	三春工場	0
"	日東粉化工業	福島工場	0
"	呉羽化学工業	錦工場	0
茨城県	八洲化学工業	関東工場	4
"	三笠産業	関東工場	3
"	大阪エアノール工業	東京工場	0
"	国峯礦化工業	太田第一工場	2
栃木県	寿化成	岡本工場	0
埼玉県	富士グリーン	深谷工場	0
"	サンケイ化学	深谷工場	5
"	小池化学	吹上工場	0
"	日本農薬	東京工場	8
千葉県	イカリ薬品	本社工場	0
"	市川合成化学	本社工場	0
東京都	日本化薬	王子製薬工場	5
"	日本特殊農薬製造	八王子工場	5
"	日本薬品化学	本社工場	1
神奈川県	寿化成	茅ヶ崎工場	3
"	五月女清	相模原工場	1
長野県	八洲化学工業	長野工場	7
"	海野製薬	本社工場	1
静岡県	クミアイ化学工業	清水工場	3
"	トモノ農薬	島田工場	3
新潟県	日本曹達	二本木工場	2
"	信越化学工業	直江津工場	2
愛知県	中部製薬	本社工場	1
滋賀県	三共	野洲川工場	2
"	醒井工業	本社工場	0

都道府県名	製造業者名	工場名	集取農薬数(点)
兵庫県	大阪曹達	尼崎工場	2
"	クミアイ化学工業	竜野工場	2
"	丸尾カルシウム	明石工場	0
大阪府	山本農薬	府中工場	12
和歌山県	花王アトラス	和歌山工場	0
"	キング化学	和歌山工場	3
"	キング化学	小豆島工場	0
岡山県	北興化学工業	岡山工場	7
"	白石カルシウム	岡山工場	0
山口県	柳井化学工業	柳井工場	0
"	東洋曹達工業	南陽工場	0
"	武田薬品工業	光工場	2
福岡県	中外製薬	九州工場	4
"	日本農薬	佐賀工場	10
"	三笠化学工業	甘木工場	9
熊本県	井筒屋化学産業	熊本工場	4
"	クミアイ化学工業	熊本工場	4
"	九州三共	熊本工場	4
鹿児島県	サンケイ化学	鹿児島工場	4
"	大洋製薬	川上工場	0
22都道府県	45製造業者	55工場	134点

第2表 府県別検査店数及び集取農薬数

府県名	検査店数	集取農薬数(点)
宮城県	2	17
福島県	2	9
群馬県	5	20
千葉県	7	31
新潟県	5	32
愛知県	2	16
三重県	3	20
大阪府	5	34
兵庫県	5	18
山口県	4	30
香川県	3	19
愛媛県	5	37
福岡県	5	33
熊本県	4	29
鹿児島県	5	34
15府県	62販売業者	379点

集取に当っては、新剤型の農薬、広く普及している農薬、最近登録された新属化合物の農薬、前年度の検査で有効成分量に不足値のみられた農薬（又は前年度の検査で問題のあった農薬）、経時的に変化しやすい農薬、最近法的に検査法が設定された農薬などに重点をおいた。

(1) 製造業者に対する立入検査結果

1) 検査概要

昭和50年度（主に1月～3月）に立入検査を実施した製造工場は一般製剤工場のほか原体製造工場、輸入品小分製造工場などである。各工場からの集取農薬数は第1表に示した。

検査は工場の製造設備の状況、原体及び製品の品質管理の状況、公害対策・環境汚染対策の実態を調査すると同時に資材の需給状況などもあわせて聴取した。

2) 品質管理について

検査実施の大部分の工場では製品検査は確実であり、また、原料の品質管理についても工場独自の受入規格を定めて検査が行なわれていた。製品については、有効成分の経時変化、製造時の混合ムラなどを検査して仕込量、製剤処方、有効成分の上下限を決め、これに製品の物理化学的特性、検査方法などを考慮して、薬局方やJIS規格に準じた社内規格がつくられているのが通例であった。しかし、一部の小規模の工場（五月女清弘前工場・相模原工場など）では依然として成文化した社内規格もなく、検査設備もまったく備えていないので、依頼検査などの方法により、製品の品質管理をするよう指導した。

検査設備としてはガスクロマトグラフ、原子吸光度計、分光光度計、赤外分光光度計などが一般に使われており、有効成分量の分析のほか、比重、pH、粒度、製剤の色調など物理性の検査項目を設けている。

3) 公害対策・環境汚染対策について

大部分の工場がなんらかの対策を講じている。主に進められている排気・排水・脱臭の対策としては、粉塵に対する集塵装置（活性炭）、排水処理の活性汚泥法が中心である。ほとんどの工場が検査をした後、排水している。脱臭設備はまだ十分整備されているとはいえないが、各工場ともその対策に苦慮し、大手工場では徐々にではあるが整備されつつある。

4) 内容量検査について

目量検査の結果、寿化成株式会社岡本工場のエックスゴー＝粒剤3kg 1点とトモノ農薬株式会社島田工場の有機銅・キャプタン水和剤500g 2点に内容量不足を認め

た。これらの工場については、今後入目を上げるよう注意を与えた。

5) 委託・受託製造について

本年度検査を行なった工場のうち10工場が2社ないし3社の受託製造をしていた。受託加工品目は粒剤・粉粒剤製造に多いが、粉剤、乳剤の受託加工もある。依頼を受けた工場では製品の分析のほか内容量の検査などを重点に行なっているが、依頼メーカー側の検査は行なわれていないようである。今後の調査が更に必要と思われる。

6) 検査結果の概要と指導取締

品質管理が不十分と思われる工場は、概して生産が小規模で、原料・製品についての社内規格が設けられていない。検査設備は不十分で、原料・工程・製品・計量のどの段階においても品質検査が行なわれていなかった。専門の農薬製造工場や大手の化学工場などは生産量・製品の種類も多く、それだけに品質管理も厳重に行なわれなければならないのは当然であるが、生産規模が小さく検査設備も不十分な小規模な工場においても、製品の分析検査を依頼するなどして必要な品質管理は怠ってはならない。

農薬を取りまく社会情勢と企業のはたすべき社会的責任の重大さにかんがみて、本年度の立入検査で明らかになった問題点については改善を強く指示するとともに、農薬の品質の適正化を図るため品質管理面での技術指導を今後も続ける必要がある。

(2) 販売業者に対する立入検査結果

1) 検査概要

昭和50年度（主に6月～10月）に立入検査を実施した販売業者は62店で、府県別検査店数及び集取農薬数は第2表のとおりである。

販売業者においては農薬の取引先、取扱高、農薬以外の取扱ひ品目、毒物劇物を取扱っている場合は毒物劇物取扱責任者の有無などを聴取し、帳簿の記載状況及び保存状況、農薬の保管管理及び販売状況等について検査を行ない、同時に農薬を集取した。

都道府県における販売業者に対する取締体制は、昭和46年の農薬取締法の改正によって都道府県に一部取締権限が委譲されて以来、かなり整備されてきた。しかし、全国の販売業者の数は多く、反して各都道府県の取締職員は専任職員ではないため、多忙を極め、数の上でも十分とはいえない。このような事情から、近年スーパーマーケットや百貨店などにおいて無届けで家庭園芸用の農

薬を販売するなどの実態が次第に明らかになってきた。本年度の検査においても府県の担当者から、この実態が指摘された。話合いの中で、無届け販売業者が少なくない実情がうかがえた。

最近の社会情勢を反映して、引火性、発火性又は爆発性のある毒物又は劇物で政令で定められたものの取締りが強化されたが、これに該当する塩素酸塩除草剤は概して販売店における保管管理も行き届いており、警察・消防署の検査取締りが定期的に行なわれて、譲渡書の記載も良好であった。

近年、ゴルフ場などで使用が多くなっている芝専用除草剤及び殺菌剤の販売が各府県の専門園芸店や専門業者などで見られた。特にゴルフ場の多い県では専門業者が国内で販売されていない輸入品を直接使用して防除を依頼したりしている実態があった。この種の薬剤は農薬取締法の規制を受けないため、その指導取締りに苦慮している。この種の薬剤の使用に対する指導取締りにについては再検討する必要がある。

2) 各都道府県における取締状況

各府県における販売業者などに対する取締体制は次第に整備されてきているものの、立入検査は専任の取締職員がいないことや兼任職員の多忙などが原因して、全県下を網羅しているとはいえないのが実情のようである。各県の農業取締職員は県庁農林部の職員のほか病害虫防除所職員、農業改良普及員などが任命されている。立入検査にあたっては、毒物及び劇物取締法による毒物劇物等の指導取締との関係から、衛生部と連携をとって実施しているところが多いが、今後も更に一層の密接な連携が望まれる。

各県の指導取締はそれぞれ県の実情に即した方法で実施されているが、共通して「取締指導書」などの記録票に指摘事項や改善要求事項など必要事項を記入して販売業者に渡し、指導取締の実を上げると同時に、所轄の販売業者の実態の把握に努めている。

指定農薬は防除基準などから削除され、使用しないように指導しているところが多いようである。

3) 検査結果の概要と指導取締

農業協同組合は販売規模も大きく、農薬取扱責任者等の専門家をおいており、コンピューターによる管理を行なっているが、売価管理のみで数量管理の不十分なところもあり、本所や配送センターとオンラインを完成させ、受払い簿などは置いていないところもあった。これらについては農薬取締法第10条に係る帳簿の必要性及び毒物

及び劇物の譲渡先名と押印の必要性などとの関連から問題があり、更に適正な管理を検討する必要がある。一方、販売規模の大きな販売商社では在庫管理、帳簿など完備され取扱い状況は良好であった。しかし、販売規模の小さな小売商の一部には管理状態の著しく不備なところがあり、未だに取締法の説明が必要なところもあった。

農薬の保管状況については大部分は良好であったが、一部に施錠の有無、食料品その他の飼料との分離、飛散流出等の防止措置などの点で不良の販売店もあり、これらに対しては口頭で注意し、その後の指導を当該県に依頼した。

(3) 集取農薬の検査結果

本年度における集取農薬 513 点について、製剤の有効成分の化学分析並びに生物検定法による検査を行なったほか、物理的・化学的性状及び農薬取締法第7条に係る表示事項（特に製剤の色の表示）の検査を行なった。

検査の結果、検査総点数 513 点のうち有効成分含有量が表示値以下の分析値を示したもの 3 点（殺菌剤 3 点・第3表）。

粒剤の粉化、水和剤における有効成分の晶出、乳剤における結晶析出等の物理的・化学的性状に問題のあったもの 3 点（粒剤 1 点、水和剤 1 点、乳剤 1 点・第4表）。

表示事項のうち最終有効年月の記載されていなかったもの 4 点（殺虫剤 2 点、殺菌剤 2 点・第5表）を認めた。

品質に疑問のあった農薬並びに表示不備のこれら農薬については、当該製造業者に対して検査結果を通知し、農業検査所において事情聴取を行ない、適切な措置を講じるよう技術的な面から指導をするとともに、農蚕園芸局長に報告した。

第3表 有効成分が表示値以下であった農薬

登録番号	農薬名	製造業者名	最終有効年月 ロット番号	表示値	分析値	検査方法	集取場所
11573	トップジンM水和剤	日本曹達株式会社	52-10 NDL-203	70.0%	69.6%	化学分析	福岡県内
7040	ダコニール	クミアイ化学工業株式会社	53-10 清水A5×73	75.0%	74.5%	化学分析	群馬県内
11297	ドーマイシン水和剤	サンケイ化学株式会社	51-10 00401TR	有機銅40% ストレプトマイシン 5.0%	ストレプトマイシン 5.0%未満	生物検定	鹿児島県内

第4表 物理的・化学的性状に問題のあった農薬

登録番号	農薬名	製造業者名	最終有効年月 ロット番号	問題点	集取場所
7906	ダイソレートS粒剤	大阪曹達株式会社	53-10 740 225	粒剤の粉化	同社尼崎工場
7318	アクリシッド水和剤	九州三共株式会社	52-10 熊本 5001	水和剤の有効成分品出	同社熊本工場
6989	バプテオン乳剤	中外製薬株式会社	50-10 CA 1513	乳剤の結晶析出	福岡県

第5表 最終有効年月の記載されていなかった農薬

登録番号	農薬名	製造業者名	最終有効年月 ロット番号	備考
11909	ダイアジノン微粒剤3	井筒屋化学産業株式会社	—	49.11.13廃止
12568	ダイアジノン粉剤2	井筒屋化学産業株式会社	—	
9625	サンヨール	米沢化学工業株式会社	—	
8098	ブラエス粉剤	日本農薬株式会社	1G269	

3. 依頼検査

昭和50年4月1日から51年3月31日までの農薬依頼検査は、3官公署と3団体から12農薬について依頼があった。これらの農薬の有効成分分析は化学分析法によるもの13点、生物検定法によるもの3点の計16点である。

検査の結果は別表に示したように、有効成分が表示値以下を示したものは1農薬（1成分）であった。その他の11農薬はすべて表示値以上の分析値を示した。

農薬分析依頼の理由またはその経過は、それぞれの依頼者によって異なったが、大別すると(1)対象病害虫に対する効力低下から有効成分量についての疑問、(2)対象作物に対して薬害が発生したことによる農薬成分についての疑問等が主なものであった。また、警視庁より農薬取締法違反の疑いがある薬剤の鑑定囑託という特殊な依頼検査もみられた。

農薬の依頼検査結果

種 類 名	依頼理由	検 査 成 分	分析値 (%)	(表示値) (%)	検査方法
ダイアジノン・NAC粉剤	薬効不足	{ダイアジノン NAC	1.01 1.79	(1.0) (1.5)	化学分析
" "	"	{ダイアジノン NAC	1.05 1.78	(1.0) (1.5)	"
CVP粉剤	"	CVP	1.56	(1.5)	"
チウラム水和剤	薬害発生	チウラム	15.41	(14.0)	"
"	"	"	15.44	(")	"
"	"	"	7.42	(")	"
チオファネートメチル水和剤	薬効不足	チオファネート メチル	70.6	(70.0)	"
"	"	"	71.6	(")	"
"	"	"	70.6	(")	"
植物成長調整剤	"	ジベレリン	>3.1	(3.1)	生物検定
鑑定囑託薬剤	農薬取締法違反	{キャプタン カスガマイシンま たはその類似物質	4.77 0.58	(-) (-)	化学分析 生物検定
"	"	{キャプタン カスガマイシンま たはその類似物質	4.82 0.48	(-) (-)	化学分析 生物検定

Ⅲ 調査研究の概要

1. 化学課

(1) 農薬取締法による検査方法としての分析法の検討
対象となったものは、MIPC粒剤、フェニソプロモレート乳剤、シメトリン除草剤(粒剤)、ジフェナミド除草剤(水和剤)、TCTP除草剤(水和剤)の5農薬である。

これを分析手段から分けると、MIPC粒剤のTLC法1件と残り4件はすべてGLC法である。

MIPC粒剤の検査方法は、試料からMIPCをアセトンで抽出し、TLC法を用いて単離し、アルカリで分解し、生ずる遊離フェノールにパラニトロベンゼンジアゾニウムフルオロボレートと反応させ、吸光光度法(波長520nm)を用いて測色する方法である。これはカーバメート剤に対して同様な手法で定量してきたものであるが、アルカリ分解と発色のための条件の調和が難しく、アルカリ濃度と反応時間の設定に最も苦心したものである。

フェニソプロモレート乳剤、ジフェナミド除草剤(水和剤)、TCTP除草剤(水和剤)の3件については検査方法はほとんど同一である。すなわち、試料からアセトンで有効成分を抽出または溶解し、GLC-FIDを用いて定量する。これは製品検査のシステム化(後述)の一環として、同一のGLC条件で多種類の農薬を連続的に分析しようとする試みである。

シメトリン除草剤(粒剤)の検査方法は、試料からシメトリンをエチルエーテルで抽出し、GLC-TCDを用いて定量する方法である。これは初め前3件と同一条件で分析しようとしたが、抽出の難しさその他の障害が判ったので、この方法に切替えたものである。

なお、これらの検査方法はいわゆる公定検査法として農業資材審議会農薬部会において審議される予定である。

(2) 製品検査のシステム化

前年にひきつづき調査中。多種類の農薬を連続的に同一のGLC条件で分析できるようにすることを目標としている。本年の成果として、“直接ガスクロマトグラフ法によるN-メチルカーバメート系殺虫剤の定量について”(本誌資料参照)があり、なお検討を続行中。

(3) デンシトメーターを用いる農薬の分析法

前年にひきつづき検討し、デンシトメーターとして二波長分光光度計を用いることにより検出感度と測定値の安定性を向上させた。チオファネート剤およびメソミル剤の定量に応用し、満足すべき成果が得られたので、集

取農薬の一次スクリーニング法としての適用を試み、検査の効率化の一手段として有望なことが判った。なお前記2農薬以外に対象農薬の種類を増やし、さらに精度、正確度を高めるため検討を続行している。

(4) 農薬の系統分析

製剤分析についてこの方法を確立したが、さらにこれを残留分析など微量分析に応用することを試みた。前年にひきつづき、農薬の複合残留分析を作物、土壌、水、飼料について適用可能かどうか検討した。製剤分析法としては、対象農薬の数および濃度水準の拡大を検討した。

(5) 物理性の検討

新しい剤型や製剤を対象として、施用上重視される物理性とその検定方法、ならびに経時的な物理性の変化などを検討した。たとえば、微粒剤Fの安息角と吸油能、塵待試験における安息角の増大など。

(6) その他

上記以外に、昨年から引きつづいて検討中のものおよび今年から検討を始めたものをつぎにあげる。

- ① アニリン構造を有する農薬のキャリアー(土壌を含む)中における変化。
- ② 農薬検査方法の開発：新しい器機分析法(高速液体クロマトグラフ法)の導入。
- ③ 農薬成分のTLCによる検査法。
- ④ 農薬の熱による変化。
- ⑤ 液剤少量散布(LV)やULV散布において、自動車の塗装を犯すおそれがあるので、モデルプレートを用いて検討中。

2. 生物課

(1) ポリオキシン製剤の生物検定法の検討

昨年に引き続き、製剤中に含まれるポリオキシンB及びD以外の成分が、ポリオキシンB及びDの力価検定に及ぼす影響について検討した。

その結果、紋枯病菌(*Rhizoctonia solani*)を供試したポリオキシンDの力価検定においては、D以外の成分の影響は小さく、それらが通常製剤中に含まれる量では力価検定への影響は認められないことを確認して、ポリオキシンDの生物検定法の検討は一応終了した。一方ポリオキシンBの力価検定においては、製剤中に含まれるB以外の成分も検定供試菌のリンゴ斑点落葉病菌(*Alternaria mali*)に活性を示し、検定結果に影響を及ぼすと共に、各種病害に対して防除効果を有するので、検定供試菌に対する活性と防除効果の関係を中心に生物検定

法を検討中である。

(2) 生物農薬製剤の生物検定法の検討

① マツカレハ細胞質多角体病ウィルス製剤：現在採用している力価検定法は“精度が低い”“労力がかかりすぎる”などの欠点があるので、検定法を改良するために、マツカレハ若令幼虫の死亡率による検定（現在の方法はマツカレハ6令幼虫のウィルス感染率による）の方法と、人工飼料の利用について検討を行っている。

② *Bacillus thuringiensis* 製剤：前年に引き続き、蚕を用いた力価検定法を検討した。その結果、*Bacillus thuringiensis* の生芽胞を含まない製剤については、精製した *Bacillus thuringiensis* の産生結晶毒素を常用標準として用い、蚕の成長阻害率（体重による）を指標とすることにより、検定が可能なが認められ、検定諸条件について成案を得た。

一方生芽胞を含む製剤については、メーカーにより異なる系統の菌株が用いられているので、製剤毎に標準製剤を設定し、蚕の死亡率による力価検定法を検討した結果、検定は可能であると考えられた。しかし一部の製剤では検定値が不安定で、検定実施機間で差がみられたので、引き続き検定に影響を及ぼす要因について検討を行っている。

また本年度は菌の系統の識別について、九州大学で研修を受け、血清学的方法による検討を開始した。

(3) 適用対象外作物に対する薬害の検討

昨年に引き続き、20種類の殺菌剤について、10作物（そ菜類、豆類、とうもろこし、たばこ）に対する薬害検定を実施し、異常を認めた12薬剤54組合せについて症状を観察した。そのうち5薬剤17組合せについては、実用濃度でも薬害を生ずる可能性のあることを認めた（25頁参照）。さらに本年度は殺菌剤に剤及び前回検定できなかった有機りん系殺虫剤についても試験を実施している。

(4) 有機りん系殺虫剤の薬害発生機構に関する調査研究

本年度は主として薬害症状の出易い MBCP 乳剤—はくさいの組合せにより、薬剤処理による薬害症状の肉眼的観察と植物体中の全窒素、アミノ態窒素、水溶性蛋白、クロロフィル及び核酸の含量、光合成量及び各種酵素活性の変化を測定した。その結果、MBCP の処理によりアミノ態窒素含量及び上位葉での全窒素含量の増加傾向が、また酵素活性については、パーオキシダーゼ活性の増加とエステラーゼ活性の阻害が認められた。他の調査項目では明瞭な変化は認められなかった。今後薬害症状との関係を明らかにし、定量的な薬害検定法として

の可能性を検討する予定である。

(5) 薬剤耐性菌に関する調査研究

本年度は薬剤耐性菌の検定法を確立するために数種植物病原菌の菌株の示す薬剤感受性値（寒天平板希釈法による最小生育阻止濃度—MIC）の頻度分布及び植物体上における防除効果を調査した。

その結果、植物病原菌の示す薬剤感受性値の頻度分布から、野菜の軟腐病菌 (*Erwinia carotovora*)、キュウリ斑点細菌病菌 (*Pseudomonas lacrymans*) ではストレプトマイシンに、リンゴ斑点落葉病菌 (*Alternaria mali*)、ナシ黒斑病菌 (*Alternaria kikuchiana*) ではポリオキシシン B に、イネいもち病菌 (*Pyricularia oryzae*) ではカスガマイシンとプラストサイジン S に、灰色かび病菌 (*Botrytis sp.*) ではベンズイミダゾール系殺菌剤と TPN に対して感受性の低い菌株群が存在することが認められた。さらに *in vitro* の薬剤感受性値と植物体上における防除効果の関係を野菜の軟腐病菌—ストレプトマイシン、ナシ黒斑病菌—ポリオキシシン B、イネいもち病菌—カスガマイシン、プラストサイジン S 及び灰色かび病菌—ベンズイミダゾール系殺菌剤の組合せで調査した結果、両者の間に相関関係が認められた。このことから *in vitro* で MIC 値を測定することによって、能率的に薬剤耐性菌を推定することは可能であると考えられた。

(6) その他

上記以外に、現在検討に着手しているが、結果のまとまっていない項目及び派生的な問題として検討した項目をあげると次のようである。

- ① ツマグロヨコバイ、ウンカ類の飼育法と薬剤感受性の検討。
- 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
 - i) ふ化抑制物質の生物学的定量法。
 - ii) 合成ふ化促進物質と植物根の水浸出液の混合の影響。
 - iii) ふ化及び幼虫の活動に及ぼす空気の影響。
- ④ 除草剤の特性試験法の検討
- ⑤ 人工降雨装置による農薬の耐雨性の検定
- ⑥ うり科作物に対する EPN の薬害の観察
- ⑦ 薬害発生事例の調査

3. 農薬残留検査課

(1) 農薬の安全性評価と残留性の検討

前年に引き続き、登録及び再登録申請農薬の安全性評価

については環境庁、厚生省との共同で審査が進められたが、この部門を強化するために本年度から当課に「安全基準検査係」が新設された。遺伝的安全性に関する資料の検討を開始すると共に、安全性の評価を受けた農薬の残留性等に基づく使用時期、使用回数等の制限等を一覧表にとりまとめる作業を進めた。

(2) 残留実態の解析的研究

① 施設栽培作物における残留実態の解析：前年に引続き、施設栽培のいちご、きゅうりにおけるDDVP、トマトにおけるTPNの残留実態を埼玉県と奈良県の協力を得て調査した。DDVPは従来残留の少ない農薬と考えられていたが、施設における散布では本調査からも必ずしも早く消失しないことが判明した。また、TPNについては施設栽培トマトにおいて散布、くん煙、蒸散等での残留の比較検討を行った（本号39頁参照）。

② ぶどう（巨峰）におけるジチオカーバメートの残留：近年栽培の増加しているぶどうの一品種巨峰については重要病害であるべと病の防除にマンゼブ等のジチオカーバメート殺菌剤が必須とされているが、本剤の残留分析法にも問題があってその実態が明らかでないため、長野県の協力を得て現地の散布歴の確実な資料につき、金属部分及び有機部分の分析を実施した。

③ 野菜における残留実態の解析：各種残留実態調査から指摘のあった野菜における農薬残留の消長を検討するためにきゅうりにおけるダイアジノン、こまつなにおけるキャブタン、だいこんにおけるエチルチオメトンの分析を実施し、試料の調製から分析値の計算に至るまでの問題点を検討した。

(3) 農薬残留分析法の研究

① フレームレス原子吸光法：茶における水酸化トリシクロヘキシルスズの残留分析に当って、従来のポーラログラフ法、比色法或は原子吸光法ではいずれも満足できなかった試験が、種々検討の結果アトマイザーとしてタンクステンを使用したフレームレス原子吸光法を応用すれば著しく改良されることが判明した。また、無機スズについてもAPDC-MIBK抽出法によって定量が可能となった。更に、分解産物については薄層クロマトグラフィーで分離定量可能なことが確められた。そこで実際の試料中の親化合物、分解産物及び全スズの分析法を検討した。

② 高速液体クロマトグラフィー：前年までのカーバメート系殺虫剤に代り、ベンズイミダゾール系殺菌剤とその代謝・分解産物の残留分析への応用研究を開始し

た。チオファネートメチルとその2種の分解物並びにペノミルの分解物でもあるメチルベンズイミダゾールカーバメート及び2-アミノベンズイミダゾールの分離条件を検討した（本号30頁参照）。

③ 蛍光薄層アキシメトリー：被検物質自体に蛍光スペクトルを有することから、蛍光薄層アキシメトリーを応用してベンズイミダゾール系殺菌剤の新しい機器分析法の開発研究を始めた。

④ バイオオートグラフィー：前年に引続き、比較的設備の要らないバイオオートグラフィーによるベンズイミダゾール系殺菌剤とそれらの代謝、分解物の分離、確認法を検討した。これらの物質は薄層クロマトグラフィーで展開し、生物活性のある物質については*Penicillium janthinellum*の阻止帯によるバイオオートグラムでの確認が可能であった。市販きゅうりを用いての添加試験においても同様な結果が得られたので、今後実験の試料中の残留について応用する。（本号30頁参照）

(4) 魚毒性に関する調査研究

前年に引続き、新規農薬成分及びそれらの製剤のCOI、ミジンコ類に対する毒性を検定して、従来の分類表に追加、改訂し、本年度の「魚毒性分類一覧表」を作成した。

また、近年農薬の空中散布の普及に伴ない、内湾性の干潟に生棲する貝類の農薬による汚染が話題となっているので、特にその中からアサリを選び、農薬の貝類に対する毒性試験法を設定するための試験条件を検討した。その結果、20℃に調節した農薬混入人工海水（変形ヘルブスト氏液）2ℓ中に殻長約3cmのアサリ5個体宛を収容し96時間後のTLM値を算出する方法を得た。

なお、この実験の一部は環境庁からの依頼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。

4. 技術調査室

(1) 土壌残留に関する調査研究

エチレンビスジチオカーバメート剤中の不純物であるエチレンチオ尿素（ETU）の土壌中の消長について調査研究を行ない、分解消失が非常に早いことを確認した。又分解物中にそのスルホン誘導体が検出された。

その他、土壌残留試験法の基礎的な調査研究として、有機塩素化合物を使用して、土壌の種類あるいは土壌温度の差による分解の相違を調査した。

(2) 防虫防菌袋中の農薬に関する調査研究

50年度はなしを対象作物として、被袋栽培時における

袋中の農薬の消長と、袋より果実への農薬の移行の有無について調査研究を行なった。

袋中の農薬の消長に関する調査研究は、鳥取県果樹試験場、長野県農業試験場下伊那分場および小平市内の栽培農家の協力の下に実施した。前年度の調査の結果なし用の防虫防菌袋には、主として MEP, ダイアジノン, TPN が使用されていることが明らかになったので、これらの農薬について分析をした。分析は、従前のパラフィンの除去方法を改良し、液液分配-GLC法により行なった。これと同時に、果実中の農薬の残留分析も予備的調査として行なった。

又、袋より果実への農薬の移行に関する調査研究は、モデル試験として、 ^{14}C -BHC を塗布した袋を使用して行なった。その結果、果実への移行が見られた。

(3) 農薬の動物汚染に関する調査研究

農薬の動物に対する蓄積性を把握する一手段として、モデルエコシステムによる検討をおこなった。また閉鎖系の装置を考案し、 ^{14}C -DDT, ^{14}C -NAC, ^{14}C -XMC について調査を実施した。その結果、農薬の生物分解性を ^{14}C の水溶性への変換および、 $^{14}\text{CO}_2$ の発生として捕らえた。今後は水棲動物に対する農薬の蓄積について調査を進めていく予定である。

(4) 原体副成分および補助成分に関する調査研究

(1) パターン分析法の改良

パターン分析法は農薬製剤の全体像を把握するには有力な方法であるが、技術的にさらに改良を必要とするのでその調査研究を開始した。

すなわち有効成分、原体副成分、補助成分などの中、紫外部吸収の少ないもの、TLCの原点に止まるもの TLCの板上で分解するものなどについては現行法では無理があるので検出方法、展開方法などの改良の検討を始めた。

(2) 農薬製剤中の界面活性剤の分析法

界面活性剤は、乳剤、水和剤に広く使用され、一部の粉剤、粒剤などにも使用され、農薬補助成分の中重要な役割を占めるのでその分析法の調査研究を開始した。

(3) 有害成分に関する調査研究

TCTP 剤、PCNB 剤中に原体副成分として HCB が検出されるものがあった。これらについては今後実態調査を行った上、さらに土壌残留性、生物濃縮性などについても調査研究を行う予定である。

又、原体副成分中の未知物質の単離法と構造決定 (NMRなどを使用) の調査研究を開始した。

5. 成果の発表及び弘報

(昭和50年4月1日—昭和51年3月31日)

本期間における所員の調査・研究活動は原著や短報あるいは資料として本報告に集録したほか、学会、研究会等への寄稿又は講演についても、活動分野ごとに次のように分類して掲載した。1)学会誌・研究会誌等に寄稿した原著 2)学会誌・研究会誌・業界誌等に寄稿した総説又は解説、3)その他の報告、資料等、4)学会等における講演・報告。

なお、其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) 学会誌等に寄稿した原著

○鈴木啓介・永吉秀光・柏 司：農薬の系統的分析に関する研究(第8報), Agr. Biol. Chem. 38: 1433~1442 (1974)

○目崎岳郎・鈴木啓介・柏 司：農薬製剤の新しい品質管理法—薄層クロマトグラフィーによるパターン分析, 農薬科学, 3: 31~35 (1975)

○小田雅庸・行本峰子：土壌中の propanil の代謝, 1, propanil 添加土壌における DCAA の生成について, 雑草研究 20: 12~17 (1975)

○栢植茂晃・目崎岳郎・鈴木啓介・柏 司：ジクロルアミドの熱安定性, 農薬科学, 3: 27 (1975)

2) 学会誌, 研究会誌, 業界誌等に寄稿した総説又は解説

○福田秀夫：農薬の正しい認識と安全性, 今月の農薬創刊20周年記念臨時増刊号, 124~129 (1975)

○柏 司：クリーンアナリスの見地から分析法を洗う(農薬担当), ふんせき 7: 456~457 (1975)

○桜井 寿：薬剤耐性菌の検定法(総説), 植物防疫29: 206~212 (1975)

○岡田利承：シストセンチュウの孵化刺激物質, 日本線虫研究会誌 5: 1~9 (1975)

○岡田利承・高杉光雄：線虫の孵化促進及び抑制物質, 植物防疫 30: 1~5 (1976)

○中村広明：都道府県における農薬分析技術者のあゆみ 日本農薬学会誌 1: 65~69 (1976)

○中村広明：今も昔も農薬の必要性は変わらない, ケミカル農薬 17: 14~16 (1976)

○石井康雄：応用高速液体クロマトグラフィー 農薬分析への応用(波多野博行*編), 化学の領域 増刊号109, (1976)

3) その他の報告, 資料等

- 岡田利承：線虫防除剤一覧表，日本線虫研究会誌，5：56～59（1975）
- 岡田利承：植物の病虫害に関与する活性物質，線虫に関する物質，生物活性物質の現状と展望，151～158（1976）
- 4) 学会等における講演・報告
日本農業学会
昭和50年度大会（昭和51，3 東京）
- 行本峰子・石谷秋人：MBCP 散布ハクサイにおけるパーオキシダーゼの変動
- 石井康雄：高速液体クロマトグラフィーによるテオフィアネートメテルとその代謝分解物の分離
- 西島 修・中村広明：フレイムレス原子吸光法によるスズの微量定量
- 川原哲城・五十嵐美千代：Etu 土壤中での消失について
日本農芸化学会
昭和50年度大会（昭和50，7 札幌）
- 石井康雄：農業およびその関連化合物の分析への高速液体クロマトグラフィーの応用
- 石井康雄・河野真菜子：カーバメート系殺虫剤の微量分析に関する研究 第5報
- 柘植茂晃・風野 光*・富沢長次郎*：カルバリルとナフタリン酢酸のモデルエコシステムにける挙動
日本植物病理学会
昭和50年度大会（昭和50，4 福岡）
- 桜井 寿・内藤 久・吉田孝二：抗かび性抗生物質に対するカサガマイシン耐性イネいもち病の交差耐性について
- 柘植茂晃・風野 光*・富沢長次郎*：クロロサニールの環境における消長
秋季関東部会（昭和50，12 東京）
- 蓮田勝美*・伊予部都志子*・三橋 進*・桜井 寿：植物病原 Pseudomonas 菌株の薬剤耐性
- 桜井 寿・内藤 久・藤田肖子：抗生物質に対する植物病原菌の感受性の頻度分布
日本応用動物昆虫学会
昭和50年度大会（昭和50，4 東京）
- 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化学的性質
研究会など、
- 松谷茂伸：殺ダニ剤の室内試験と圃場の効果。ハダニ談話会（応動昆，50，4）
- 内藤 久：植物病原細菌の感染性分布。薬剤耐性菌に

関するシンポジウム（日植防，50，11）

- 石井康雄：農業およびその関連化合物の分析への高速液体クロマトグラフィーの応用。液体クロマトグラフ研究会（50，8）

IV 技術連絡・指導

1. 資料配布

下記の資料を取扱めて関係機関に配布し，農業の安全使用の指導をはかった。

- 新農業の適用一覧表（昭和43年以降登録の新規化合物製剤）（昭和50年8月15日現在）
- 昭和50年度主要病虫害（除草剤は主要作物）に適用のある登録農業一覧表（昭和50年9月30日現在）
- 農業の魚毒性分類一覧表（昭和51年1月15日現在）
- 農業の毒性および魚毒性一覧表（昭和51年1月15日現在）
- 農業分析技術研修会テキスト（昭和50年6月）
- 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ようである。
- 農蚕園芸局植物防疫課，厚生省環境衛生局食品化学課，環境庁水質保全局土壌農業課担当官との連絡会議（随時）
- 昭和50年度植物防疫地区協議会（北海道・東北，北陸，関東東山，東海近畿，中国四国，九州の6地区）（地方農政局）
- 農業安全使用対策協議会（農蚕園芸局）
- 農業試験研究打合せ会議（農業技術研究所）
- 関東東山東海地域試験研究打合せ会議（病虫害部門）（春季，秋季）（農事試験場環境部）
- 近畿中国地域試験研究打合せ会議（病虫害部門）（中国農業試験場環境部）
- 落葉果樹に関する試験研究打合せ会議（病虫害部門）（果樹試験場）
- 茶試験研究打合せ会議（病虫害部門）（茶業試験場）
- 病虫害防除層編成連絡会議（りんご，落葉果樹，みかん）（農蚕園芸局）
- 病虫害発生予察職員研修会（農蚕園芸局）
- 淡水地域環境保全研究部会（農林水産技術会議）
- 水産環境保全研究会現地検討会（農林水産技術会議）
- 農業残留安全確認調査事業中央検討会（農蚕園芸局）
- 農業残留分析技術対策事業中央検討会（ " ）
- 昭和49年度農業残留対策調査事業成績検討会（環境庁水質保全局）

- 昭和51年度農薬残留対策調査事業試験設計検討会（環境庁水質保全局）
 - 農薬登録保留基準設定技術委員会（環境庁水質保全局）
 - 農薬登録保留基準設定調査委員会（環境庁水質保全局）
 - 農薬残留対策調査現地指導（北海道，青森，長野，京都・兵庫，宮崎）
 - 残留農薬安全性評価委員会作業部会（厚生省環境衛生局）
 - 農薬安全対策委員会農薬残留分析専門委員会（植物防疫協会，植物調節剤研究協会）
 - 農薬安全対策委員会土壌残留専門委員会（植物防疫協会，植物調節剤研究協会）
 - 農薬連絡試験成績検討会（稲，野菜，かんきつ，りんご，落葉果樹，茶，桑）（植物防疫協会）
 - オンシツコナジラミ対策打合せ会議（農蚕園芸局）
 - オンシツコナジラミ防除剤委託打合せ会議（植物防疫協会）
 - オンシツコナジラミ防除剤成績検討会（植物防疫協会）
 - アミノ酸農薬特別研究成績検討会（植物防疫協会）
 - 浸透抗菌剤特別研究成績検討会（植物防疫協会）
 - キュウリ斑点細菌病試験成績検討会（植物防疫協会）
 - NNK-200（フジワン）特別連絡試験成績検討会（植物防疫協会）
 - フロダストに関する試験成績検討会（植物防疫協会）
 - 農薬散布法に関する試験成績検討会（植物防疫協会）
 - B T剤試験成績検討会（植物防疫協会）
 - 殺虫剤抵抗性対策研究打合せ会議（植物防疫協会）
 - 少量散布現地検討会（植物防疫協会）
 - 抗植物ウイルス剤現地研究会（植物防疫協会）
 - 薬剤耐性菌に関するシンポジウム（植物防疫協会）
 - 野菜害虫防除に関するシンポジウム（植物防疫協会）
 - 非水銀系種子消毒剤検索委託事業対策委員会（植物防疫協会）
 - 昆虫病理談話会（蚕糸学会）
 - 農業科学シンポジウム（農芸化学会，植物病理学会，応用動物昆虫学会他）
 - 雑草防除技術者懇談会（同会）
 - 除草剤，生育調節剤試験成績検討会（水稲，加作，春夏作野菜花き，秋冬作野菜花き，冬作物，常緑果樹，りんご，落葉果樹，桑，茶，春夏作芝生，秋冬作芝生，牧草・草地，林業用）（植物調節剤研究協会）
 - 第一次適用性試験中央検討会（植物調節剤研究協会）
 - 除草剤節減技術検索事業試験検討会（植物調節剤研究協会）
 - パイプダスター利用除草剤散布試験成績検討会（植物調節剤研究協会）
 - 林業薬剤調査委員会（林業薬剤協会）
 - 林業薬剤現地検討会（ “ ” ）
 - たばこ農薬試験成績検討会（葉たばこ技術開発協会）
 - 農業工業会技術懇談会（農業工業会）
 - 農林水産航空事業全国実施協議会（農蚕園芸局）
 - 農林水産航空事業委託試験成績中間検討会（農林水産航空協会）
 - 農林水産航空事業合理化検討会（農林水産航空協会）
 - 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）
 - 農林水産航空事業成績検討会（農林水産航空協会）
 - 農林省試験研究専門別総括検討会議（病害虫部門）（農業技術研究所）
 - フォームスプレー研究会（全農）
 - 防除機に関する受託研究報告会（機械化研究所）
- なお，これらの他，農業資材審議会農薬部会及びその小委員会並びに厚生省残留農薬安全性評価委員会また関係各学会に出席している。
3. 研修会などにおける講義又は講演
- 福田秀夫：農薬行政の現状と今後の方向。九州病害虫防除推進協議会5周年記念講演会（昭50,7）
 - 福田秀夫：農薬の実態。発生子察職員中央研修会（昭50,11）
 - 福田秀夫：農薬取締法と農薬安全使用について。名古屋植物防疫所職員技術研修会（昭51,3）
 - 福田秀夫：農薬をめぐる諸問題について。佐賀県病害虫防除に関する研修講演会。（昭51,2）
 - 吉田孝二：農薬の安全使用。植物防疫研修会（昭50,9）（昭51,1）
 - 吉田孝二：農薬の魚毒性について。淡水地域環境保全研究部会（昭50,7）
 - 吉田孝二：マツクイムシの防除薬剤について。林業航空技術研修会（昭50,4）
 - 関口義兼：農薬の登録について。植物防疫所中級研修。（昭50,12）
 - 関口義兼：農薬の登録について。雑草防除技術者懇談

- 会 (昭50,5)
- 柏司, 宮下紘一: 農薬の化学分析 (講義と実習指導)
農林省初級職員技術研修 (昭51,1)
- 中村広明: 農薬の安全使用。発生予察職員中央研修会
(昭50,11)
- 石井康雄: 農薬残留分析上の問題点。東北地区農薬残

留分析者検討会 (昭50,6)

4. 研修生の受入れ

昭和50年4月1日一昭和51年3月31日までの期間に受け入れた研修は主として農薬の残留分析技術 (特に作物残留性) の習得である。受け入れた研修生は次表のとおりである。

氏名	期間	事項	依頼者	場所
東京肥飼料検査所 富岡昇	50. 5. 19~6. 7	農薬残留分析技術の習得	東京肥飼料検査所長	農薬検査所 農薬残留検査課
都道府県残留農薬技術 担当者 48名	50. 6. 9~6. 14	農薬残留分析・調査等に必要の分析技術 農薬残留分析に関する知識の習得	農蚕園芸局長	農林研修所 農薬検査所
農林省初級職員技術研 修生 3名	51. 2. 19	昭和50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	農林研修所長	農薬検査所

5. 来訪・見学

当所に来訪される目的を大別すると総務、農薬登録、技術連絡、視察及び見学である。

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用途を取扱うことが多い。またこれらの処理には電話による場合も少なくない。

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及んでいる。視察、見学者はわが国における農薬の現状から、官庁、学校、府県、協会、会社関係者を中心とし海外からの来訪者もある。昭和50年4月1日から昭和51年3月31日までの来訪者 (依頼文書によるもの) 来訪目的は次のとおりである。

来訪者	年月日	来訪目的	依頼者
保谷市農薬委員会委員 5名	50. 6. 10	農薬検査見学	保谷市農薬委員会
東京大学農学部農業生物学科学生、教官 1名 学生 13名	50. 6. 13	施設及び業務内容見学	東京大学農学部農業生物学科主任
中国環境調査団 7名 同行者 1名	"	農薬の検査業務等についての視察	農蚕園芸局長
韓国国立農薬資材検査所研究官	50. 7. 17~18	施設の見学及び業務内容研修	農薬輸出振興会
サンボウロ大学農学部昆虫学教室教授 Dr. NAKANO 同行者 1名	50. 7. 23	農薬の研究施設の見学	クミアイ化学工業株式会社
植物防疫研修会研修生 50名	50. 9. 9	施設の見学及び業務内容研修	日本植物防疫協会
稲病虫害防除研修, 東南アジア研修生 9名 同行者 1名	50. 10. 21	施設の見学及び研修	国際協力事業団
ASPAC 食糧肥料技術セミナー研修生 18名 同行者 1名	50. 10. 24	"	"
鳥取県果樹技術講習生 13名	50. 10. 29	施設の見学業務内容研修	鳥取県果樹技術講習所長
発生予察職員中央研修会研修生 60名	50. 11. 19	"	農蚕園芸局長
植物防疫研修会研修生 54名	51. 1. 23	"	日本植物防疫協会

V 機構・定員・予算等

1. 機構・定員

(1) 機構（昭和51.3.31現在）

職名	現在員数		
	行政(一)	行政(二)	計
所長	1		1
総務課長補佐	8	1	9
庶務係			
人会計係			
化学検査管理官	12		12
第1係			
第2係			
第3係			
第4係			
生物検査管理官	12		12
昆虫害理係			
生理係			
生物農薬係			
農薬残留検査管理官	13		13
検査管理係			
連絡調整係			
安全基準調査係			

職名	現在員数		
	行政(一)	行政(二)	計
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			
残留生物検査係			
生物毒性係			
技術調査室	6		6
検査管理官			
登録調査係			
汚染調査係			
資材調査係			
障害生物調査係			
動物汚染調査係			
原体副成分調査係			
補助成分調査係			
合計	52	1	53

(2) 定員（昭和50年度）

行政職(一) 所長	1
課・室長	5
課長補佐	1
係長	3
検査員	40
一般職員	3
計	53
行政職(二) 技能職(乙)	1
合計	54

2. 職員の異動及び研修等

(1) 職員の異動（昭和50.4.1~51.3.31）

1) 退職

官職	氏名	年月日	所属課	備考
技	鈴木照磨	50.7.10	所長	日本植物調節研究協会技術顧問へ群馬県へ
技	目崎岳郎	50.7.15	化学課	
技	山内正雄	50.7.31	化学課	
技	五十嵐美千代	50.12.16	農薬残留検査課	

2) 転入

官職	氏名	年月日	旧	新
技	小倉一雄	50.4.1		化学課（採用）
技	藤公和子	"		"（"）
技	藤田（旧姓菊池）	"		生物課（"）

技	西村隆信	50.4.1		技術調査室(採用)
技	福田秀夫	50.7.10	農蚕園芸局植物防疫課長	所長
事	小林静夫	50.8.16		総務課(採用)
技	高橋和夫	50.10.1	横浜植物防疫所	農業残留検査課 安全基準検査係長
技	森雅雄	51.1.16	環境	農業残留検査課

3) 転出

官職	氏名	年月日	旧	新
技	遠藤巴喜雄	51.1.16	農業残留検査課	環境 庁

4) 併任

官職	氏名	年月日	本 務	併 任
技	島田徳治	50.10.1	生 物 課	農蚕園芸局植物防疫課

5) 所内の異動

官職	氏名	年月日	旧	新
技	石井康雄	50.5.1	農業残留検査課 残留化学検査第3係長	農業残留検査課 検査管理官
技	西島修	"	農業残留検査課	農業残留検査課 残留化学検査第3係長
技	宮下紘一	50.10.1	技術調査室 補助成分調査係長	化学課第3係長
技	波辺信	"	化学課第3係長	技術調査室 補助成分調査係長
技	斎藤公和	"	化 学 課	技術調査室

(2) 研修(昭和50.4.1~51.3.31)

官職	氏名	所 属	期 間	事 項	場 所
技	小倉一雄	化学課	50.4.2~	昭和50年度中級・初級試験採用者研修	農林研修所(八王子市)
技	斎藤公和	化学課	50.4.5		
技	金子圭一	化学課			
技	藤田肖子 (旧姓菊池)	生物課			
技	西村隆信	技術調査室			
技	内藤久	生物課	50.7.21~ 50.8.30	病原細菌の培養, 同定方法並びに薬剤防除の基礎試験に関する研修	東京農業大学植物病理学研究室(東京都世田谷区)
技	小林直人	農業残留検査課	50.9.2~ 50.9.11	昭和50年度土壌汚染防止研修	公害研修所(埼玉県所沢市)
技	西島修	農業残留検査課	50.9.3~ 50.9.6	第6回液体クロマトグラフ研修	日本クリスチャンアカデミー・関西セミナーハウス(京都市)

事	小町和男	総務課	50.9.9～ 50.9.27	人事院第2回関東地区係長研修	人事院関東事務局（東京都千代田区）
事	長谷川 清	総務課	50.10.6～ 50.10.17	農薬登録電算機導入研修	産業能率短大（東京都世田谷区）
技 技	藤本雄一 山下幸夫	農薬残留 検査課	50.10.16～ 50.10.17	果実品質管理現地研修	長野県園芸試験場（長野県諏訪市）
事	木下 実	総務課	50.10.15～ 50.10.18	健康管理担当者及び安全管理担当者研修	人事院関東事務局（東京都千代田区）
事 技 技	長谷川 清 宮下 結一 西島 修	総務課 化学課 農薬残留 検査課	50.12.7～ 50.12.10	公害防止対策研修	愛知県農業総合試験場環境保全部（愛知県愛知郡）
事	田中 春雄	総務課	50.12.10～ 50.12.12	服務制度、職員団体制度研修	人事院関東事務局（東京都千代田区）
技	永江 啓一	生物課	51.1.23～ 51.2.10	Bt 菌系統の血清学的同定法研修	九州大学（福岡市）
技 技	高橋和夫 小倉一雄	農薬残留 検査課	51.2.3～ 51.2.20	農薬登録電算機導入研修	産業能率短大（東京都世田谷区）
技 技	阪本 剛 斎藤 公和	化学課 "	51.2.15～ 51.2.22	NMR 基礎技術研修	京都大学（京都市）
技	鈴木 重夫	技術調査室	51.2.16～ 51.2.27	情報管理マネジメント研修	情報処理研修センター（東京都港区）
技	鈴木 和枝	農薬残留 検査課	51.2.16～ 51.2.18 51.2.24～ 51.2.26	農薬登録電算機導入研修	日立製作所コンピューター事業部（東京都千代田区）
技	石谷 秋人	生物課	51.3.15～ 51.3.20	農薬散布後の作物の光合成研修	農事試験場（鴻巣市）
事	田中 春雄	総務課	51.3.25～ 51.3.26	防災管理者講習	東京消防学校（東京都新宿区）

(3) 資格取得

西内康浩 東京都1級公害防止管理者

(4) 表彰

渡辺 信 農林省職員永年勤続表彰（20年）

3. 予算・施設等

(1) 予算

昭和50年度における歳入額及び歳出予算額は、過去3年間と比較すると、次のとおりである。

1) 年度別歳入額（単位：千円）

区 分	47	48	49	50
印紙収入	16,085	22,377	17,062	30,303
農 業 登 録 手 放 料	16,084	22,377	17,060	30,293
農 業 依 頼 検 定 手 数 料	1	0	2	10
現金収入				
宿舎貸付料、返納金及び不用物 品売払代	229	276	273	371
計	16,314	22,653	17,335	30,674

2) 年度別歳出予算額 (単位:千円)

区 分	47	48	49	50
人 当 経 費	80,435	90,553	124,086	146,108
運 営 事 務 費	11,035	9,909	9,294	11,766
農 業 検 査 事 業 費	33,456	51,982	59,939	82,445
小 計	124,926	152,444	193,319	240,319
施 設 整 備 費	0	82,222	28,346	30,482
小 計	0	82,222	28,346	30,482
合 計	124,926	234,666	221,665	270,801

(2) 施 設

1) 昭和50年度における施設増の主なものは、次のとおりである。

年 月 日	増加理由	区 分	種 類	数 量	備 考
50. 4. 30	新 築	建 物	昆 虫 飼 育 室	86m ²	
51. 3. 29	"	"	ポ ン プ 室	31	

2) 施設の現状

① 土 地

区 分	所 在 地	敷 地 面 積
庁 舎 及 び ほ 場 敷 地	小平市鈴木町2-772	12,839m ²
宿 舎 敷 地	"	1,451
計		14,290

② 樹 木

庁舎敷地内	98本
宿舎敷地内	47本
計	145本

③ 建 物

区 分	棟 数	延 面 積	備 考
事 務 所 建	6	2,697m ²	
雑 屋 建	21	659	
倉 庫 建	1	17	
住 宅 建	5	327	
計	33	3,700	

(3) 購入物品（価格50万円以上）

品 目	年 月	金 額	備 考
核磁気共鳴測定装置	50. 7	15,300,000円	日本電子JNM-PS-100
オートスプレッター	"	550,000	カマツ製
ボイック積分球式濁度計	"	625,000	日本精密光学SEP-PT301型
ガスクロマトグラフ	50.10	2,650,000	島津GC-6A
高圧滅菌器	"	1,396,000	平山Md-4型
恒温恒湿装置	50.11	3,500,000	柳本YGC-35H型
遠心分離機	50.12	1,120,000	サクマ50B-CFS-3
分光蛍光度計	51. 2	5,400,000	日立MPF-4型

農薬の各種作物に対する薬害について

Ⅲ 殺菌剤

正 垣 優・吉 田 孝 二

前報¹⁾で、カーバメート系殺虫剤および有機りん系殺虫剤の各種作物に対する薬害試験の結果を報告したが、今回は、前回と同様に薬剤のドリフトによる隣接作物への薬害調査の目的から、いもち病防除薬剤以外の殺菌剤20種類を用いて、10種類の作物に対する薬害試験を実施したのでその結果を報告する。

実験材料及び方法

1. 供試作物

供試作物は、前報で用いたイネ科、マメ科、ナス科、ウリ科、アブラナ科およびアカザ科の代表的な作物9種と

ナス科のタバコを加えた第1表に示す10作物を用いた。径9cmの素焼鉢に、トマトは双葉展開後、タバコは本葉2~3葉期に移植し、その他の作物は直接播種してガラス室内で育てた。1鉢当りの個体数はトウモロコシ、ダイズおよびインゲンマメは2本、エンドウ、トマトでは3本、キュウリ、タバコは1本、ハクサイ、ダイコン、ホウレンソウは5本とした。

薬剤処理は、トウモロコシ、ダイズ、インゲンマメ、エンドウ、ハクサイ、キュウリ、ダイコン、トマトでは本葉2~3葉期に、タバコでは4~5葉期に行った。

第1表 供 試 作 物 名
Table 1. Names of test plants

corn	<i>Zea mays</i> L.	ゴールドエンクロスバンタム
soy bean	<i>Glycine max</i> Merrill	早生白鳥枝豆
kidney bean	<i>Phaseolus Vulgaris</i> L.	江戸川つるなし
pea	<i>Pisum sativum</i> L.	きぬぎや30日
tomato	<i>Lycopersicon esculentum</i> Miller	ボンテローザ
tobacco	<i>Nicotiana tabacum</i> L.	ブライトエロー
cucumber	<i>Cucumis sativus</i> L.	四葉
chinese cabbage	<i>Brassica pekinensis</i> Ruprecht	改良千歳
radish	<i>Raphanus sativus</i> L.	赤丸二十日大根
spinach	<i>Spinacia oleracea</i> L.	はやて

2. 供試薬剤および処理方法

供試薬剤は、第2表に示す市販の殺菌剤20種類を使用した、これらのうち有機ホウ酸液剤を除き他の薬剤はすべて水和剤を用いた。供試濃度は有効成分がそれぞれ200, 1000, 5000ppmになるように水で稀釈調整した(混合剤である有機硫黄剤については両成分を加えた濃度が所定濃度になるように調整した)。処理方法は、ガラス製アトマイザーを用いて葉面に十分ぬれる程度に散布した。散布後は作物体に水がかからないように株元に灌水した。供試個体数は1薬剤1濃度に対してそれぞれ3鉢であり、実験は3回反復して行った。

3. 調査方法

前報²⁾と同様な方法で調査を行った。すなわち薬剤処

理後1日、2日、3日、4日、5日および10日に経時的に行ない、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、供試植物に褐色斑点などの薬害症状が認められるが一部であるため生育への影響はないと思われるもの。

廿、供試植物に薬害が認められ、生育にも影響があるもの。

卅、供試植物に薬害が認められ、枯死するものおよび著るしく生育に影響のあるもの。

第2表 供 試 薬 剤 名

Table 2. Names of test fungicides

oxine-copper	copper-8-quinolinolate	40%
MAS	methylarsenic sulfide	6.5%
sulfer	sulfer	75%
lime sulfur	calcium polysulfide	27.5%
zineb	zinc ethylenebisdithiocarbamate	72%
maneb	manganese ethylenebisdithiocarbamate	75%
mancozeb	complex of zinc and maneb containing 20% manganese and 2.5% zinc	75%
ziram	zinc dimethyldithiocarbamate	20%
Monox®	{zinc dimethyldithiocarbamate 50% bis (dimethyldithiocarbamoil) ethylenediamine 30%}	
milneb	3,3'-ethylenebis (tetrahydro-4,6-dimethyl- 2H-1,3,5-thiadiazine-2-thione)	70%
chlorothalonil (TPN)	tetrachloroisophthalonitrile	75%
captafol	N-(1,1,2,2-tetrachloroethylthio)-4-cyclohexene- 1,2-dicarboximide	80%
captan	N-trichloromethylthio-4-cyclohexene-1,2- dicarboximide	80%
dichlofuanid	N-(dichlorofluoromethylthio)-N',N'-dimethyl- N-phenylsulfamide	80%
dinocap (DPC)	an isomeric reaction mixture of 2,6-dinitro- 4-octylphenyl crotonate(dinocap-4) and 2,4- dinitro-6-octyl phenyl crotonate(dinocap-6)	19.5%
Udonkor® (CECA)	N-(2-cyanoethyl) chloroacetamide	30%
chinomethionat	S,S-6-methylquinoxaline-2,3-diyl dithiocarbonate	25%
anilazine	2,4-dichloro-6-(o-chloroanilino)-1,3,5-triazine	50%
benomyl	methyl-1-(buthylcarbamoil)-2-benzimidazole carbamate	50%
thiophanate- methyl	dimethyl-4,4'-o-phenylenebis (3-thioallophanate)	70%

結果および考察

反復実験のうち薬害症状の最も激しかった例についての調査結果を第3表に示した。

有機銅剤、ジネブ剤、マンネブ剤、マンゼブ剤、ジラム剤、有機硫黄剤、TPN 剤およびチオファネートメチル剤では供試したすべての作物に薬害はみられなかった。

次に薬害が認められた組合せについて、その症状を記すと以下のようなものである。

有機ひ素剤 5000ppm

ダイズ：葉先が褐変

インゲンマメ：葉に褐色の斑点

トマト：展開葉に黄色の小斑点

ハクサイ：展開葉が黄変

有機ひ素剤 1000ppm

ダイズ：葉に褐色の斑点

インゲンマメ：葉に褐色の斑点

水和硫黄剤 5000ppm

インゲンマメ：展開葉に黒褐色の斑点

石灰硫黄合剤 5000ppm

ダイズ：葉先褐変、やや生育抑制

トマト：新葉に萎縮症状

キュウリ：展開葉に褐色の斑点

チアシアジン剤 5000ppm

ダイズ：葉に褐色の斑点

ダイホルタン剤、5000ppm

ダイズ：草丈が抑制され、葉も小形化

タバコ：展開葉に褐色の斑点

キャプタン剤、5000ppm

第3表 殺菌剤の各種作物に対する薬害

Table 3. Degree of phytotoxicity of fungicides to test plants

fungicides(**)	plants																	
	corn			soy bean		kidney bean		pea	tomato	tobacco	cucum-ber	chinese cabbage	radish	spin-ach				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
oxine-copper	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
MAS (30~60)	---	---	---	++	++	++	---	---	+	---	---	---	±	---	---	---	---	---
sulfur (1000~2500)	---	---	---	---	---	±	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
lime sulfur (1000~2000)	---	---	---	++	++	---	---	---	++	±	++	---	---	+	---	---	---	---
zineb (500~1800)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
maneb (1000~2000)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
mancozeb (1000~2000)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
ziram (500~1000)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Monox® (1000~2000)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
milneb (700~1800)	---	---	---	+	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
T P N (1000~1500)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
captafol (400~1600)	---	---	---	---	±	---	---	---	---	±	---	---	---	---	---	---	---	---
captan (700~2000)	---	---	---	---	±	+	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
dichlofluanid (600~1200)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	±	---	+	---	+	---	+	---	+
D P C (100~250)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C E C A (200~300)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
chinomethionat (60~250)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
anilazine (600~1200)	---	---	---	---	---	---	---	---	+	---	---	---	±	---	---	---	---	---
benomyl (150~2000)	---	---	---	+	---	---	---	---	---	---	---	---	±	+	---	---	---	---
thiophnate-methyl (200~700)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

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

** application concentration in the field (ppm)

ダイズ：葉先褐変
 インゲンマメ：葉に黒褐色の斑点
 スルフエン酸系剤, 5000ppm
 ハクサイ：葉辺が褐変
 ダイコン：葉辺の葉液のたまった部分が褐変
 タバコ：葉に褐色斑点
 ホウレンソウ：葉辺に白色斑
 D P C 剤, 5000ppm
 トウモロコシ：枯死
 ダイズ：枯死
 インゲンマメ：枯死
 エンドウ：枯死
 トマト：枯死
 タバコ：枯死
 キュウリ：枯死

ハクサイ：枯死
 ダイコン：枯死
 ホウレンソウ：展開葉枯死, 新葉萎縮し奇形
 D P C 剤 1000ppm
 トウモロコシ：葉が褪色
 ダイズ：葉に赤褐色の斑点, 葉脈褐変, 葉の表面萎縮
 インゲンマメ：新葉の葉脈褐変, 展開後奇形
 エンドウ：葉に水浸状の葉斑
 トマト：葉が褐変し生育抑制
 タバコ：葉に褐色の小斑点, 萎縮葉
 キュウリ：葉が萎縮し生育抑制
 ダイコン：葉に褐色葉斑発生, 萎縮
 D P C 剤 200ppm
 エンドウ：葉にわずかに葉斑
 トマト：葉に褐色の斑点

C E C A 剤 5000ppm

トマト：枯死
 ハクサイ：枯死
 ダイコン：枯死
 トウモロコシ：葉辺褐変
 ダイズ：葉に脱水状の灰白色斑発生，枯死株あり
 インゲンマメ：葉に脱水状の葉斑発生，生育抑制
 エンドウ：葉に脱水状の葉斑発生，生育抑制
 タバコ：展開葉枯死，新葉が後に伸長
 キュウリ：葉辺褐変，生長点枯死
 ホウレンソウ：葉先が褐変，新葉は展開せず

CECA 剤 1000ppm

ダイズ：葉辺に灰白～黒褐色の葉斑発生
 インゲンマメ： “
 エンドウ： “
 トマト： “
 タバコ： “
 キュウリ： “
 ハクサイ： “
 ダイコン “
 ホウレンソウ： “

CECA 剤 200ppm

ダイズ：葉辺褐変
 キュウリ：葉辺褐変
 ハクサイ： “
 ダイコン： “
 タバコ：葉に褐色斑点

キノキサリン系剤 5000ppm

トウモロコシ：葉に褪色斑
 ダイズ：展開葉に茶褐色～褐色斑点
 インゲンマメ：葉脈，葉柄が褐変
 エンドウ：展開葉褐変
 トマト：葉が黒褐色に変色
 タバコ：葉が茶褐色に変色
 キュウリ：奇形葉発生
 ハクサイ：葉に白色斑発生，葉脈が褪色
 ダイコン：白色斑点，症状の激しいものは葉が黒褐色に変色
 ホウレンソウ：葉に白色斑発生

キノキサリン系剤 1000ppm

ダイズ：葉脈が茶褐色に変色，葉に葉斑
 インゲン：葉脈が褐色に変色
 トマト：展開葉が黄変

タバコ：葉に茶褐色斑点
 キュウリ：新葉に奇形
 ハクサイ：葉に白色斑点
 ダイコン：葉に白色斑点
 ホウレンソウ： “

キノキサリン系剤 200ppm

インゲン：葉脈が褐色に変色
 タバコ：葉に茶褐色の斑点
 ハクサイ：葉に水浸状斑点
 ダイコン：葉に白色斑点
 ホウレンソウ： “

トリアジン剤 5000ppm

トマト：葉に褐色の斑点
 ハクサイ：葉に白色の斑点
 ベノミル剤 5000ppm
 ダイズ：初生葉に褐色斑点
 ハクサイ：葉に軽い奇形
 ダイコン：葉に軽い奇形
 ベノミル剤 1000ppm
 ハクサイ：葉に軽い奇形

以上の結果DPC剤，CECA剤，キノキサリン系剤は高濃度散布の場合にはすべての供試作物に葉害症状がみられ，供試薬剤中では特に葉害を生じやすい薬剤であった。各供試薬剤の実用濃度は第3表に示すようであり，試験濃度と比較すると，石灰硫黄合剤－ダイズ，トマト，キュウリ。DPC剤－ダイズ，エンドウ，トマト。CECA剤－ダイズ，タバコ，キュウリ，ハクサイ，ダイコン。キノキサリン系剤－インゲンマメ，タバコ，ハクサイ，ダイコン，ホウレンソウ。ベノミル剤－ハクサイは葉害を生じ易い組合せと考える。しかし岩崎³⁾らの報告によればマンゼブ剤－ホウレンソウ。トリアジン剤－ホウレンソウ，トマト。キャブタン剤－ホウレンソウ，トマト。ダイホルタン剤－トマト，キュウリ。TPN剤－ホウレンソウの組合せで葉害を認めており，本試験と異った結果となっている。

本試験はガラス室内で育てた幼苗に対するものであり，岩崎らの実際圃場での試験とは試験条件で異なる点が多い。

気象条件，土壌条件，作物の栽培条件，生育ステージ，品種などによって葉害の発生やその症状は異なる⁴⁾のでこれらの条件と葉害との関係について，さらに今後，検討する必要がある。

要 旨

農薬のドリフトによる、散布対象外作物に対する薬害の観点から、殺菌剤20種をとりあげ10作物に対する薬害試験を行なった。

DPC剤, C E C A剤, キノキサリン系剤は高濃度散布の場合(5000ppm), すべての供試作物に薬害症状が認められた, 有機銅剤, ジネブ剤, マンネブ剤, マンゼブ剤, シラム剤, 有機硫黄剤, TPN剤, チオファネートメチル剤では供試作物にすべての濃度で薬害を生じなかった。また, 石灰硫黄合剤—ダイズ, トマト, キュウリ。DPC剤—ダイズ, エンドウ, トマト。C E C A剤—ダイズ, タバコ, キュウリ, ハクサイ, ダイコン。キノキ

サリン系剤—インゲンマメ, タバコ, ハクサイ, ダイコン, ホウレンソウの組合せでは, 実際の使用濃度でも薬害を生ずるおそれがあるので使用にあたっては注意を要するものと考えられる。

文 献

- 1) 正垣 優・吉田孝二: 本誌No. 11:127~132 (1971)
- 2) 石谷秋人・行本峰子・吉田孝二: 本誌 No. 15:92~97 (1975)
- 3) 岩崎悦雄・大島義人: 関東東山病害虫研究会年報 No. 14:48 (1967)
- 4) 平根誠一: 農業および園芸vol. 51:17~22 (1976)

Summary

Phytotoxicity of Agricultural Chemicals to Crops

III Fungicides

By Yasashi SHOGAKI and Koji YOSHIDA

Twenty kinds of fungicides (oxine-copper, MAS, sulfur, lime-sulfur, zineb, maneb, mancozeb, ziram, Monox®, milneb, chlorothalonil, captafol, captan, dichlofluonid, anilazine, Udonkor®, chinomethionat, dodine, benomyl, thiophanate-methyl) were tasted for phytotoxicity to ten crops, i. e., corn, soy bean, kidney bean, pea, tomato, tobacco, cucumber, chinese cabbage, radish and spinach.

Some combinations of the fungicides and

crops produced phytotoxicity.

Especially, combinations of phytotoxicity at application rate in the field are as follows.

Lime sulfur.....soy bean, tomato, cucumber.

Dinocap....., soy bean, pea, tomato.

Udonkor®.....soy bean, tobacco, cucumber, chinese cabbage, radish.

Chinomethionat.....kidney bean, tobacco, chinese cabbage, radish, spinach.

ベンズイミダゾール殺菌剤の代謝，分解物の高速液体クロマトグラフィー及びバイオオートグラフィーによる確認

石井康雄・馬場洋子・中村広明

ベノミル [1-(ブチルカルバモイル)-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル] 及びチオファネートメチル [4,4'-o-フェニレンビス (3-チオアロファン酸) ジメチル] は近年野菜や果樹等の病害防除に世界各国で使用されている浸透性殺菌剤である。

これらの薬剤は散布後植物体上又は体内で代謝，分解を受け，それにより生成した化合物が殺菌作用機構に参与しているといわれており，したがって，残留性や毒性の面からもそれらの代謝，分解物に注目する必要がある。現行のベノミル及びチオファネートメチルの残留分析法は主要代謝物である MBC (2-ベンズイミダゾールカルバミド酸メチル) あるいは，MBC の加水分解物である 2AB (2-アミノベンズイミダゾール) をそれぞれ紫外線吸光度法¹⁾²⁾，けい光光度法で測定するか，又は高速液体クロマトグラフィー³⁾⁴⁾やTLC—デンシトメトリ⁵⁾⁶⁾を応用する方法あるいはTLC—生物検定法⁷⁾が報告されている。

散布されたベノミルやチオファネートメチルは太陽光による光化学反応，植物による代謝，土壤中での物理化学的，微生物的作用により分解され種々の化合物が生成する⁸⁾⁹⁾。しかし，現行の残留分析法ではMBCと2AB以外の代謝，分解物が考慮されていない。

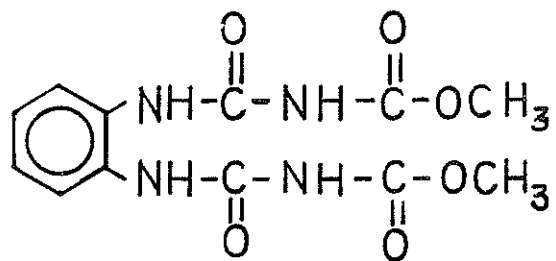
著者らはベノミルとチオファネートメチルの代謝，分解物をいくつか想定し，それらについて，高速液体クロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィーによって，分離し，更に，バイオオートグラフィーによってそれらの化合物の生物活性の有無について検討した。

本報では代表的な実例をいくつか述べて，高速液体クロマトグラフィーにおいてはその操作方法を検討し，またバイオオートグラフィーにおいては特別な分析機器の備わない生物学的研究室でも殺菌剤の代謝，分解物を調査し得る可能性を示したい。

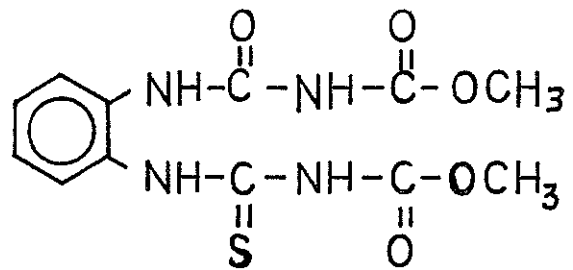
実験材料及び方法

1. 試薬及び材料

標準化合物：チオファネートメチル，DX-105 (第1図)，FH-432 (第1図) 及びMBC は日本曹達株式会社より提供された。ベノミル及び2ABはデュボン社より提供された。ベンズイミダゾールおよびo-フェニレンジアミンは東京化成株式会社より購入した。標準化合物はいずれも液体クロマトグラフィー的に純品であった。



FH-432



DX-105

第1図 化合物の構造

Fig 1. Structures of Compounds

高速液体クロマトグラフィー用溶媒：*n*-ヘキサン，ジクロロメタン，イソプロピルアルコール，エチルアルコールはクロマトグラフィー用溶媒（和光純薬）を用いた。

薄層クロマトグラフィー用溶媒：*n*-ヘキサン及び酢酸エチルは特級試薬を用いた。

薄層クロマトグラフィー用吸着剤：メルク社製シリカゲルG又はGF₂₅₄（20cm×20cm，厚さ0.30mm）及びTLCアルミニウムロールシリカゲルF₂₅₄（厚さ0.20mm）

供試菌：*Penicillium janthinellum*（日本専売公社中央研究所より分譲）

培地：HOMANS FUCHS の培地¹⁰⁾（A液：7g KH₂PO₄，3g Na₂HPO₄・2H₂O，4g KNO₃，1g MgSO₄・7H₂O，1g NaCl を水に溶かして1ℓとする。B液：30%しょ糖溶液，使用時にA液60mlとB液10mlを混合）

TLC用検出試薬：ニンヒドリン（ニンヒドリン0.2gを10%酢酸5ml及び*n*-ブタノール95mlの混液に溶かす）よう素およびBALINOVAの試薬¹¹⁾

2. 高速液体クロマトグラフィー

装置：バリアン8500型及び島津デュボン830型を用い検出器として，それぞれバリアン・テクニトロン635分光光度計（フローセルの光路長10mm，容量8μℓ）および波長固定紫外線検出器（波長254nm，光路長10mm，容量10μℓ）を用いた。

分離カラムの調製：パーマフェーズETH（デュボン社）；内径2.2mm長さ50cmのステンレススチール製カラムに振とう法により充てんし，それを2本直列に連結した。

リクロゾルブNH₂（メルク社）；内径2mm，長さ50cmのステンレススチール製カラムに，充てん剤をグリセリン-メタノール（35+65，V/V）中に懸濁させ液を水を用いて，300kg/cm²の圧力で充てんし，次にイソプロピルアルコールで水分を除いた後移動相溶媒を流して洗浄した。

移動相溶媒：パーマフェーズETHの場合は*n*-ヘキサン-イソプロピルアルコール（第3,4図）を用い，リクロゾルブNH₂の場合は*n*-ヘキサン-ジクロロメタン-エチルアルコール（第5,6図）を用いた。

分離条件の検討：各化合物をクロロホルム-エチルアルコール（9+1，V/V）又はアセトンに溶かし300~500ppmの溶液を調製し，その1~5μℓをマイクロシリンジで注入し，クロマトグラムを得た。検出器の感度は0.08~0.64AUFsの範囲を用いた。

3. 薄層クロマトグラフィー及びバイオオートグラフィー

薄層板に供試化合物の溶液20μℓを添付した後，*n*-ヘキサン-酢酸エチル（1+1，V/V）で2重展開し，以下の操作を行った。

物理化学的検出法：波長254nmのUVランプによる方法，よう素蒸気による発色法，ニンヒドリン試薬を噴霧する方法，及びBALINOVAの方法によって発色させ検出した。

バイオオートグラフィー：メルク社製シリカゲルG又はGF₂₅₄の場合はHOMANS-FUCHSの培地に試験菌*Penicillium janthinellum*の胞子を浮遊させて薄層板に噴霧した後湿室に入れ，25℃で2日間培養し，生じた阻止帯を測定した。メルク社製アルミロールシリカゲルF₂₅₄（厚さ0.20mm）を用いた場合は薄層を展開後縦横に各々10~20等分して24.5×32cmのいわし屋製バイオオートグラフィー用枠に流し込んだ試験菌胞子を含む寒天平板上にシリカゲル層を下にして張りつけ，一昼夜培養した。なおこの場合の平板は寒天150mlを流し固めた上に胞子を含むベクテン4%を含んだバレイショしょ糖培地100mlを重ねたものである。

結果及び考察

1. 高速液体クロマトグラフィー

上記の標準化合物の内ベノミルは分析操作中に容易にMBCに変わるため分離条件の検討から除外し，0-フェレンジアミンは溶液中で不安定であったので一部のカラムでのみ検討した。

第2図の紫外線吸収スペクトルから明らかなように，これらの化合物を感度よく検出するには検出波長は200~220nmが望ましいが，この波長領域では移動相に制限があるために，各化合物の吸光強度と移動相の紫外線吸収特性の両者から検出器（バリアンテクニトロン635）の波長を244nmとした。

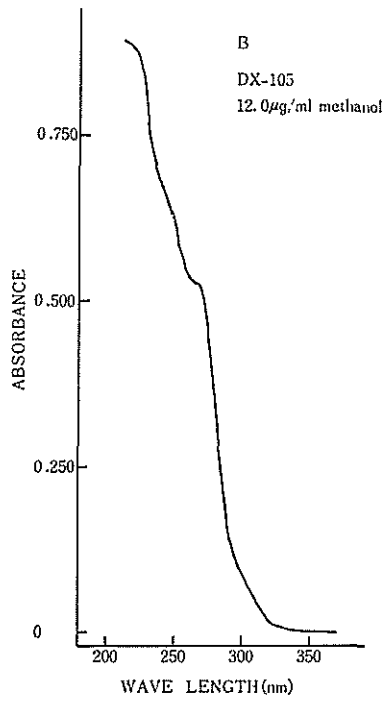
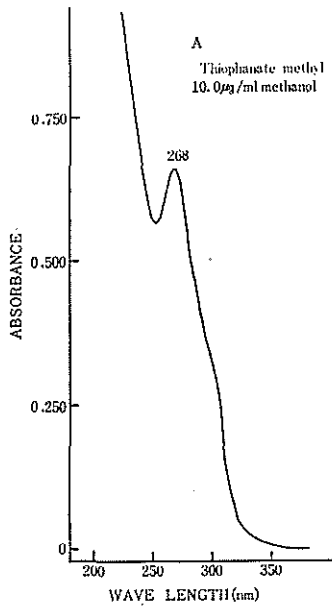
第3図に移動相の組成が一定の場合の例を示す。この場合，最初に流出するMBCの k' と最後のチオファネートメチルの k' はそれぞれ0.3及び25で，大きな差がある。

ただし， k' は保持能といい，KIRKLANDら¹²⁾¹³⁾によれば次式で与えられる。

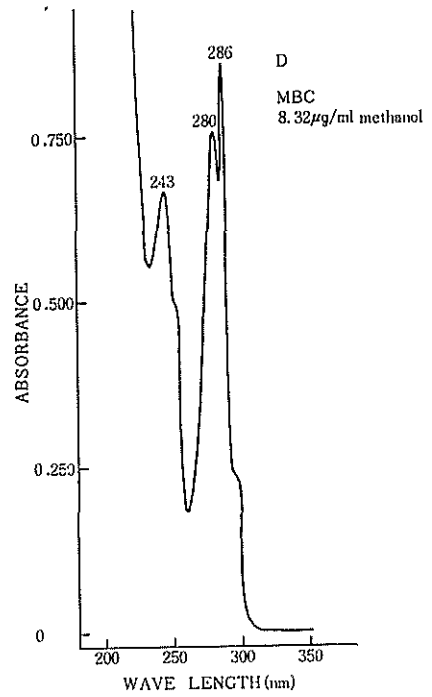
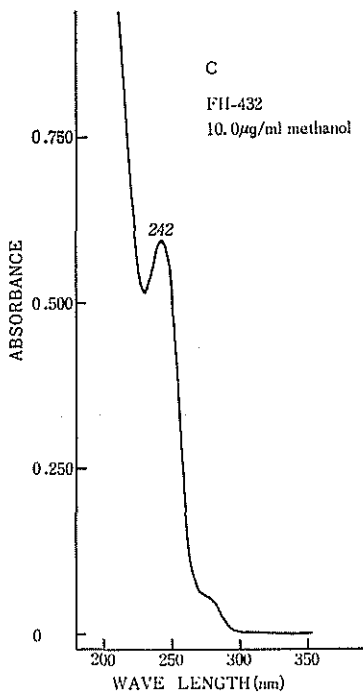
$$k' = (t_R - t_0) / t_0$$

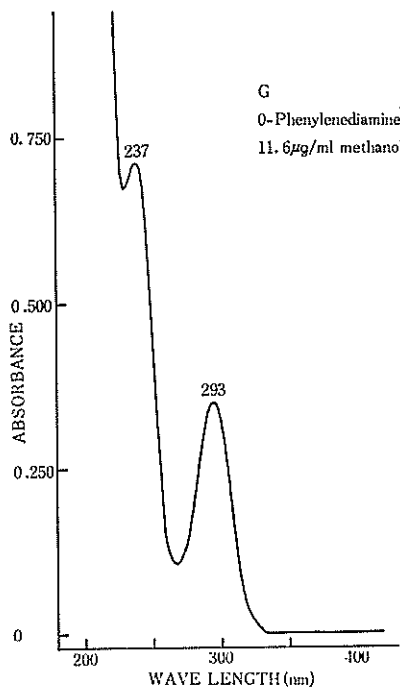
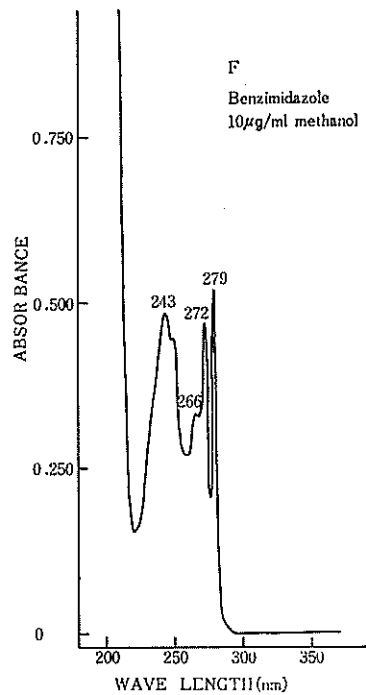
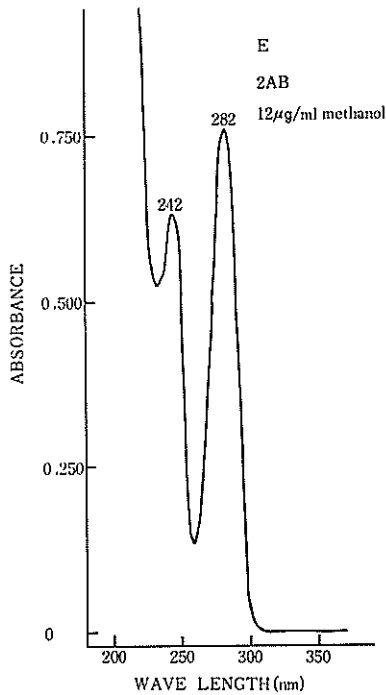
ここで t_R ， t_0 はそれぞれ目的物質の保持時間及び全く保持されない物質が流出する時間を指す。

高速液体クロマトグラフィーの分離の状況を考える



第2図 チオファネートメチルとその関連化合物の紫外吸収スペクトル
Fig. 2 UV spectra of thiophanate methyl (TM), DX-105, FI-432, MBC, 2AB, benzimidazole (BI) and *o*-phenylene diamine (*o*-PD)





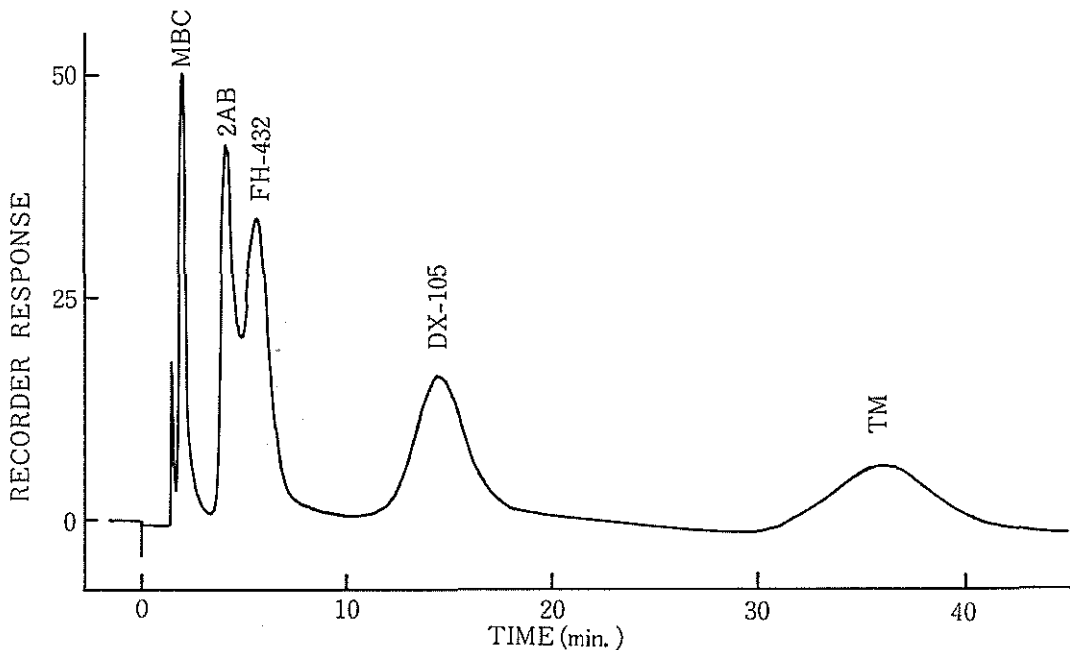
時, k' の外に分離能(R_s), 分析時間(t)をも検討しなければならぬ。これら3因子は相互に拮抗する要素を持っている。これら3因子を含む理論式を次に示す。

$$R_s = \frac{1}{4}(\alpha - 1) \sqrt{\frac{tu}{H} \frac{k'^2}{(1+k')^3}}$$

ただし, $\alpha = k_2/k_1$, t は分析時間, u は移動相の流速, H は理論段の高さを表わす。

この式から, k' は概して2~5の範囲がよく, 実用的には $1 \leq k' \leq 10$ であればよい⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

第3図のように k' 値に大きな相違のある混合試料を能率よく分離する手段としてグラジエント法がある。第4, 第5図に例を示す。 k' の小さい物質は k' を大きく, k' の大きな物質は k' をより小さくし, ピークが鋭くなった。ペノミルとチオファネートメチルの残留分析法では主としてMBCに注目し, これ以外の代謝, 分解物についてほとんど記載がなく, それらについては今後の研究課題であり, 高速液体クロマトグラフィーは有効な分析手段である。一方, 現行のチオファネートメチルの残留分析法ではチオファネートメチルとMBCを液々分配



第3図 チオファネートメチルとその関連化合物のクロマトグラム
 Fig. 3 Chromatogram of thiophanate methyl and the related compounds

Sample size : MBC 0.5 μ g, 2AB 2 μ g, FH432 1 μ g, DX-105 1 μ g
 TM 2 μ g

Column : 2.2mm I. D. \times 1m packed with Permaphase ETH
 Mobile phase : n-hexane-*iso*-propyl alcohol (9+1), isocratic
 Temperature : ambient
 Column pressure : 50kg/cm²
 Detector sensitivity : 0.08AUF/S
 Instrument : Dupont LC 830

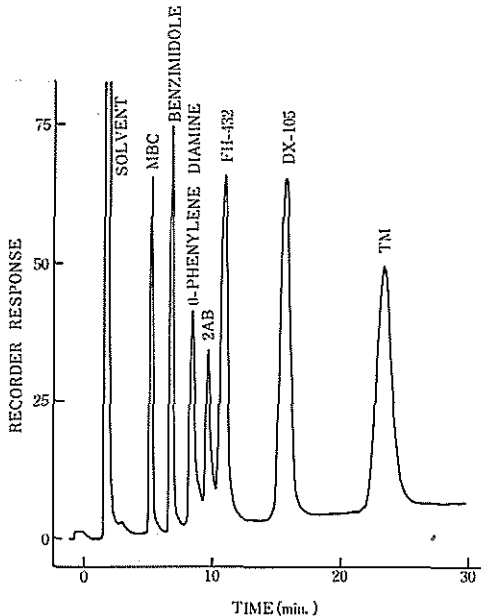
により分離し、MBC はそのまま、チオファネートメチルはMBCに変えた後、吸光光度法で定量している。

筆者らは高速液体クロマトグラフィーによりこれらの同時定量のための条件を検討したが、その結果の1例を第6図に示す。これは標準溶液を用いて得た例であって、実用化のためには精製方法の検討が必要であり、一つの可能性を示した。

2. バイオオートグラフィー

典型的なバイオオートグラムを第7図に示す。ここに見られるように試験菌に対して生育阻止作用のある物質は結果として阻止帯を生ずるのでその *Rf* 値により存在が確認できる。また展開後試験菌噴霧前の薄層板に紫外

線を照射しあるいは発色試薬を噴霧することにより、阻止帯を生じない物質を物理的・化学的に検出することも可能である(第8図参照)。この方法によりペノミルは2次元展開すると約30分という短かい展開時間中にもMBCに一部分解することが判明した。さらにFH-432そのものは活性を示さないこと、これがMBCに分解して活性を示すことが判明した。寒天平板上に張りつける方式のバイオオートグラフィーを行うことにより近接したスポットの判定とおよその定量が可能となった。またこのバイオオートグラフィーにより各化合物の供試菌に対する生育阻止作用発現の様式が多少とも類推できると思われる。



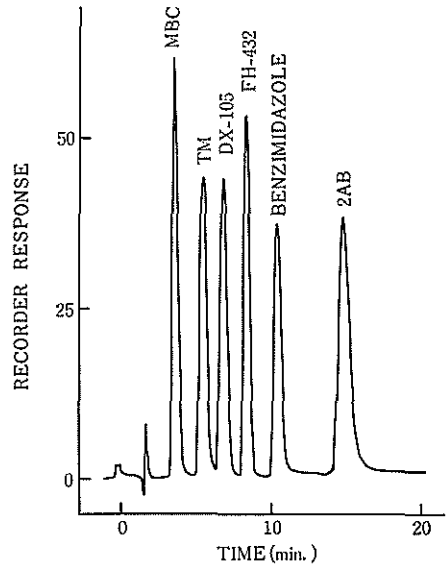
第4図 チオファネートメチルとその関連化合物のクロマトグラム
Fig. 4 Chromatogram of thiophanate methyl and the related compounds

Sample size : MBC 1.35 μ g, BI 1.55 μ g, O-PD 3.35 μ g, 2AB 2.50 μ g, FH-432 2.45 μ g, DX-105 2.85 μ g, TM 2.70 μ g
Column : 2.2mmID \times 1m packed with Permaphase ETH
Mobile phase : linear gradient from 1% *iso*-propylalcohol-99% *n*-hexane to 60% *iso*-propyl alcohol-40% *n*-hexane at 2%/min
Temperature : ambient
Column pressure : 40kg/cm²
Detector sensitivity : 0.32AUFS
Instrument : Dupont LC 830

この実験で高速液体クロマトグラフィーによって、試料中に10 μ gのオーダーの被検物質が含まれていればその分離定量が可能であり、またバイオオートグラフィーを併用すれば、それらが試験菌の生育阻止作用を有するものである限りかなり高感度で検出できることが明らかとなった。これによって若干のクリンアップの条件を検討すれば、チオファネートメチル或はベノミルを散布した作物中での代謝、分解の調査には好適な方法が確立されるであろう。特に代表的な生成物であるMBCの経時的な消長については目下検討中である。

要 旨

近年広く使われているベンズイミダゾール殺菌剤のうち、特にチオファネートメチルとベノミルについて、その代謝、分解物を、高速液体クロマトグラフィーとバイオオートグラフィーによって確認する方法を研究した。



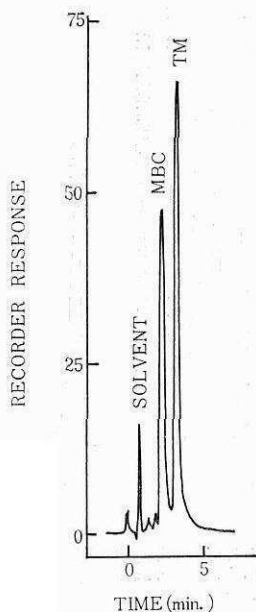
第5図 チオファネートメチルとその関連化合物のクロマトグラム
Fig. 5 Chromatogram of thiophanate methyl and the related compounds

Sample size : MBC 1.70 μ g, TM 2.20 μ g, DX-105 2.50 μ g, FH-432 2.10 μ g, BI 2.20 μ g, 2AB 3.10 μ g
Column : 2mmID \times 50cm packed with Lihrosorb-NH₂ (10 μ m)
Mobile phase : A *n*-hexane-dichloromethane (80+20) B, dichloromethane-ethylalcohol (50+50), linear gradient from 5%B to 100%B at 5%B/min
Flow rate : 60ml/hr
Temperature : ambient
Detector sensitivity : 0.5AUFS
Instrument : Varian LC 8500

バリアン8500型及び島津デュポン 830型高速液体クロマトグラフにより分離カラム、移動相溶媒の種類等を検討した結果、チオファネートメチル、MBC、DX-105、FH-432、2AB、ベンズイミダゾール及び*o*-フェニレンジアミンは0.5~2.0 μ gの範囲で検出可能であった。

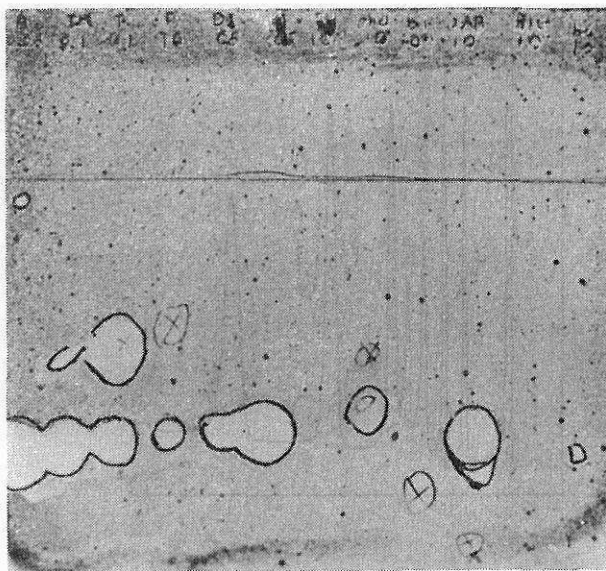
更に移動相溶媒を一定にして混合物の分離を試み、グラジエント法によって能率よく分離定量ができることを確認した。

一方、シリカゲル薄層に0.02~10 μ gを添付して酢酸エチル、*n*-ヘキサン(1:1)で展開後、*Penicillium janthinellum*の胞子を混入した液体培地を噴霧して培養し、生じた阻止帯を測定するバイオオートグラフィーでは6種の物質が検出され、チオファネートメチル及びベノミルからは明らかにMBCに相当する物質が認められた。



第6図 チオファネートメチルとMBCのクロマトグラム
Fig. 6 Chromatogram of thiophanate methyl and MBC

Sample size : MBC 0.72 μ g, TM1.68 μ g
Column : MicroPak-NH₂ (10 μ m), 2mmID \times 25cm
Mobile phase : A n-hexane-dichloromethane (80+20) B
dichloromethane-ethyl alcohol(50+50), 5%B isocratic
Flow rate : 60ml/hr
Temperature : ambient
Detector sensitivity : 0.5AUFs
Instrument : Varian LC 8500

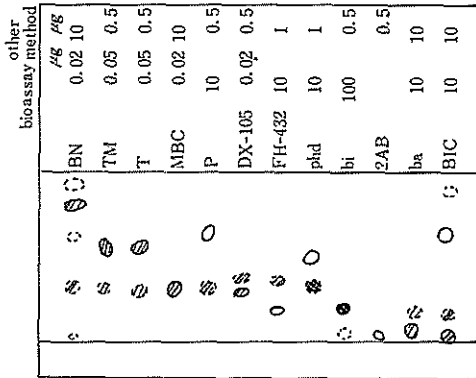


第7図 ベンズイミダゾール系化合物のバイオオートグラフィー
Fig. 7 Bioautography of benzimidazole compounds and their degradation products.

B : benomyl, TM : thiophanate methyl, T : thiophanate,
P : photodegradation product, DX-105, MBC, FH-432,
phd : phenylene diamine, benzimidazole, 2AB, butyl
isocyanate and butylamine from left hand

引用文献

- 1) 小野成男, 長谷川治郎, 柳瀬利一郎, 杉岡克己, 遠山典宏 : 分析科学, 74:750(1975)
- 2) WHITE, E.R. and KILGORE, W. W. : J. Agr. Food Chem., 20:1230(1972)
- 3) KIRKLAND, J. J., HOLT, R.F. and PEARSE, H. : *ibid.*, 21:368(1973)
- 4) KIRKLAND, J. J. *ibid.*, 21:171 (1971)
- 5) MACNEIL, J. D. and HIKICHI, M. : J. Chromatogr., 101:33(1974)
- 6) SHERMA, J. : *ibid.*, 104:476(1975)
- 7) BAKER, P. B. and HOODLESS, R. A. : *ibid.*, 87:585(1973)



第8図 ベンズイミダゾール化合物の薄層クロマトグラフィー
Fig. 8 Thin Layer chromatogram of benzimidazole compounds and their metabolites

Spotting quantities are different between bioassay and other assay methods. TLC is Silica gel GF₂₅₄ and is run twice with ethyl acetate / hexane(1+1)

Circles written in full line and in dotted line represent parent compounds and other compounds respectively.

///inhibition zone, xxx inhibition zone after exposure to I₂,

○ other assays as follows;

a) Ninhydrin reaction

b) UV₂₅₄ spots

c) exposure to I₂ vapour

d) following exposure to Cl₂ vapour spraying with mixture of 1% KI, 3% sol. starch and ethanol (1+1+0.4)

p: photo decomposition products from TM, phd: phenylene diamine, bi: benzimidazole, ba: butylamine, BIC: butylisocyanate

8) VONK, J. W. and SJPSTEIJN, A.K.: Pest. Sci., 2:160(1971)
9) FLEBKER, J. R., LACY H. M., SCHULTZ, I. R. and HOUKON, E.C.: J. Agr. Food Chem., 22:592(1974)
10) HOMANS, A.L. and FUCHS, A.: J. Chromatogr., 51:327~329(1970)
11) BALINOVA, A: *ibid.*, 111:197(1975)
12) SNYDER, L. R. and KIRKLAND, J. J.: "Introduction to Modern Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York (1974)
13) KIRKLAND, J.J., Ed.: "Modern Practice of Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, New York (1971)

Summary

Detection of Metabolites or Degradation Products of Benzimidazole Fungicides By High Speed Liquid Chromatography and Bioautography By Yasuo ISHII, Hiroko BABA and Hiroaki NAKAMURA

Benomyl and thiophanate methyl are systemic fungicides and their use has been widespread. In this study the development of high speed liquid chromatographic and bioautographic methods for the analysis of these fungicides and their metabolic and degradation products was reported.

These compounds were separated on the column of Permaphase ETH and LiChrosorb NH₂ with gradient elution. The mobile phase compositions were as follows: Permaphase ETH; solvent A: *n*-hexane, solvent B: isopropylalcohol; 1%B to 60%B at 2%B/min, LiChrosorb NH₂; solvent A: *n*-hexane-dichloromethane (80+20), solvent B: dichloromethane-ethanol (50+50); 5%B to 100%B at 5%B/min. The liquid chromatographic method

has the lower detection limits of 10~50 ng of the compounds.

TLC was carried out on silicagel GF₂₅₄ plates. 0.02~10μg of the compounds were spotted with microsyringe in all experiments. Chromatograms were developed in ethyl acetate-*n*-hexane (1+1) and then dried in a stream of cool air until all visible traces of solvent were removed. The developed plates were sprayed with the spore suspension of *Penicillium janthinellum* in the liquid medium and incubated in a humid atmosphere at 25°C for 2 days. Zones of incubation of growth indicate the positions of the fungitoxic substances. The identity of any compound is obtained by comparing the R_f values of the inhibition zones or

UV spots of the unknown substances with those of the standard compounds such as benomyl, thiophanate, thiophanate-methyl, methyl carbamate, DX-105, FH-432, 2-amino-benzimidazole and *o*-phenylene diamine. benzimidazole-

露地栽培及び施設栽培トマトにおける散布、くん煙、 蒸散による TPN の残留の比較検討

藤本 雄一・中村 広明

施設園芸の発展と共に施設の大型化や作業の省力化が進められている中で、病害虫防除の方法も従来の散布法からくん煙法、蒸散法へと比較的作業に手間のかからない方法へ移行する気運がある。

そこで著者らは前報¹⁾のメロンに続き、露地及び施設で栽培したトマトについて、疫病、葉かび病、輪紋病などの防除剤として重要な TPN (2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitril=chlorothalonil) を散布、くん煙又は蒸散した場合の残留量の消長を比較検討したので報告する。

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及び東京都南多摩農業改良普及所の安藤延夫技師に深謝の意を表する。

設計及び試料

試料は奈良県橿原市及び東京都立川市の農家のハウス並びに東京都八王子市の農家の露地において栽培されたトマトに第1図及び第2図に示すような所定の設計に基づいて薬剤を処理し、収穫した。処理の種類、供試薬剤及び施用薬量は次の通りとした。散布：ダコニール(TPN75%水和剤) 500倍液を10a当り110~180ℓ施用、くん煙：ダコニールくん煙剤(TPN28%くん煙剤)を100m³当り 40g 施用、蒸散：ダコグレン(TPN28%くん煙剤)を100m³当り20g施用。

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-20℃で保存した。

分析法

1. 試薬及び装置

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、リン酸：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を湿式法によりガラスカラムに充填。

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, ガラス繊維濾紙 No. GF-2×95mmを使用。

ロータリーエバポレーター：東京理化器機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)

カラム：5%Silicone, Gum AN600/Gas Chrom Q (60~80mesh) 内径3mm、長さ2m, ガラスカラム

温度条件：分離管 180℃

注入口 250℃

検出器 250℃

キャリアーガス：N₂ 60ml/min

記録紙送り速度：10mm/min

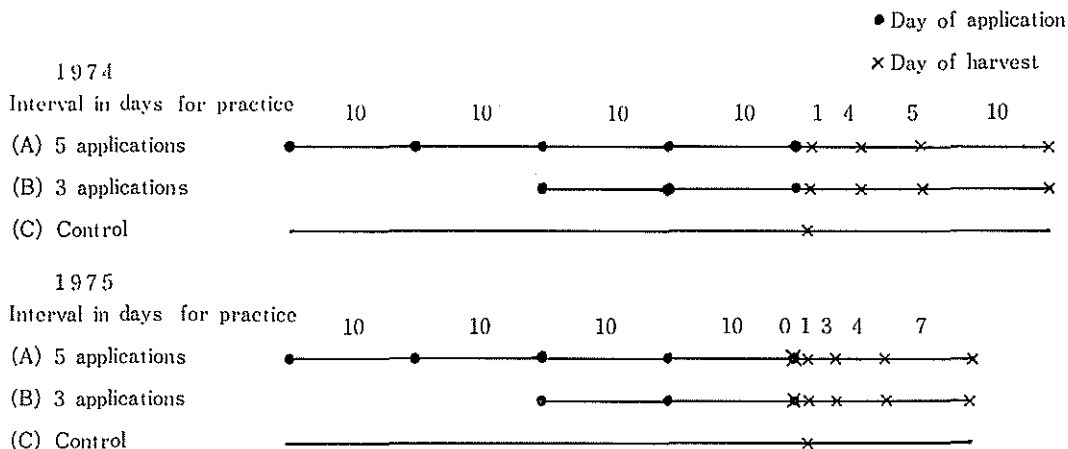
3. 検量線の作成

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ガスクロマトグラフィーの条件でクロマトグラムを得て検量線を作成する。

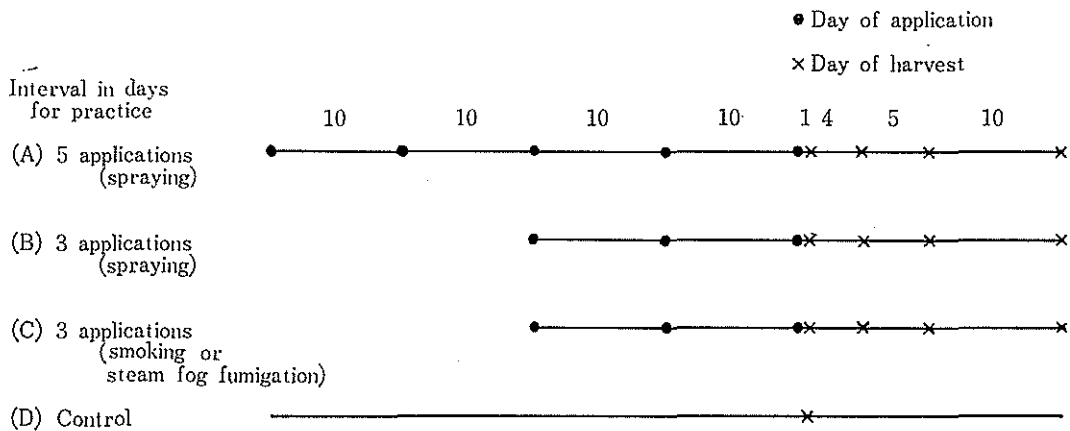
4. 分析操作

トマトのへたを除き1kgをミキサーでホモジナイズしその10gを三角フラスコに秤取りアセトン、ベンゼン(1+1, V/V) 100ml, 50%リン酸2mlを加えて30分間振とう抽出を行ない、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, V/V) 100ml及び50mlを加えて振とう抽出を2回繰返す。

抽出液を分液ロートに移し集め5%塩化ナトリウム溶液50mlを加えて5分間振とうして分液する。さらに水層にアセトン、ベンゼン(1+1, V/V) 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



第1図 露地栽培トマトのTPN残留消長試験の設計
Fig.1 Schedule of chlorothalonil application and harvest for tomatoes grown in fields



第2図 施設栽培トマトのTPN処理方法比較試験の設計
Fig 2 Schedule of chlorothalonil application and harvest for tomatoes grown in green houses

第1表 露地栽培のトマトに散布した場合の TPN の残留量

Table 1. Chlorothalonil residues in tomatoes grown in field with spraying

Treatment	Application frequency	1974		1975	
		Days after the last application	Residue in ppm	Days after the last application	Residue in ppm
Spraying	5			0	1.18
		1	0.440	1	0.732
		5	0.602	3	0.432
		10	0.270	7	0.324
		20	0.044	14	0.145
Spraying	3			0	0.747
		1	0.278	1	0.515
		5	0.084	3	0.266
		10	0.009	7	0.214
		20	<0.005	10	0.192
Control	0	—	<0.005	—	<0.005

第2表 施設栽培のトマトに散布、くん煙又は蒸散した場合の TPN の残留

Table 2. Chlorothalonil residues in tomatoes grown in green houses with spraying smoking or steam fog fumigation.

Treatment	Application frequency	Days after the last application	Tokyo	Nara
			Residue in ppm	Residue in ppm
Spraying	5	1	2.070	2.91
		5	2.550	4.24
		10	0.253	6.15
		20	0.046	4.28
Spraying	3	1	1.930	2.53
		5	1.010	3.19
		10	0.171	3.45
		20	0.005	1.84
Smoking	3	1	0.802	—
		5	0.250	—
		10	0.006	—
		20	<0.005	—
Steam fog fumigation	3	1	—	0.147
		5	—	0.052
		10	—	<0.005
		20	—	<0.005
Control	0	—	<0.005	<0.005

縮，送風乾固する。

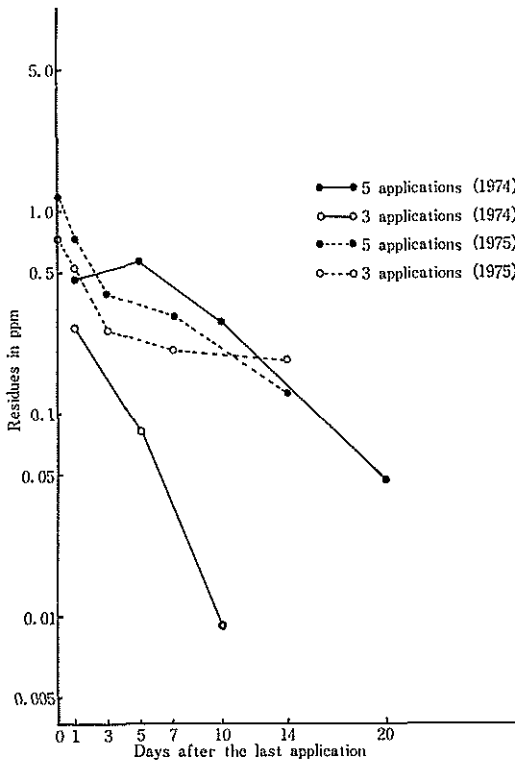
n-ヘキサン5mlでフラスコ内を洗いシリカゲルカラムに移す。*n*-ヘキサン：ベンゼン(1:1)を用いて展開し，はじめに流出した120mlを捨て，続く120～300mlをナス型フラスコにとり，これを濃縮，送風乾固させ*n*-ヘキサンで定容とする。この2 μ lをマイクロシリンジに取り前記ガスクロマトグラフィー条件によりクロマトグラフを得る。

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。

結果及び考察

露地栽培トマトに TPN を散布した場合の残留消長は第1表と第3図に示す。

試験は2か年にわたり同じ農家の圃場で行なった。結果を総合して見ると74年と75年の試験では収穫間隔が異なり，74年度の試験期間中は降雨が多かったことなどか



第3図 トマトにおけるTPN散布による残留
Fig. 3 Chlorothalonil residues in tomatoes grown in field with spraying.

ら直接比較するには無理があるが，残留量に大きな相違は認められなかった。また，5回散布直後に1ppmを越える場合もあったが1日後にはかなり減少して1ppmを下まわり，以後漸減する傾向を示している。TPNの野菜に対する登録保留基準は1ppmと定められているが現在登録されている使用時期は収穫14日前まで2回以内であるので残留上は心配はない。

一方，施設栽培トマトにおける残留(第2表と第4図参照)は散布の場合かなり多く，5回散布区では1日後でも2ppm以上を示した。日数の経過によって一時増加し20日後でもあまり減少しない例もあり，3回散布区でも残留量はやや少ないが，同様な傾向であった。この傾向は前報¹⁾のメロンや農薬残留対策調査²⁾の施設栽培における TPN 散布試験にも報告されている。原因は不明であるが，TPN は化学的にはかなり安定であることと水にもわずかに溶けることから吸収，移行して果実に集まることも推定される。

それ故，施設栽培においては散布の場合の残留を考慮して，登録保留基準を越えないように散布以外の適当な使用方法の探究が必要である。

そこで施設栽培における散布，くん煙及び蒸散の場合の残留消長を比較すると，処理1日後から20日後の残留は3回くん煙区では0.82～<0.005ppm，3回蒸散区では0.147～<0.005ppmでいずれも3回散布区の2例1.93～0.005ppm，2.53～1.84ppmよりもかなり低い。実施場所或は時期が異なるので直接の比較はできないが，前報のメロンの場合も散布に比べてくん煙と蒸散の残留はかなり低かった。

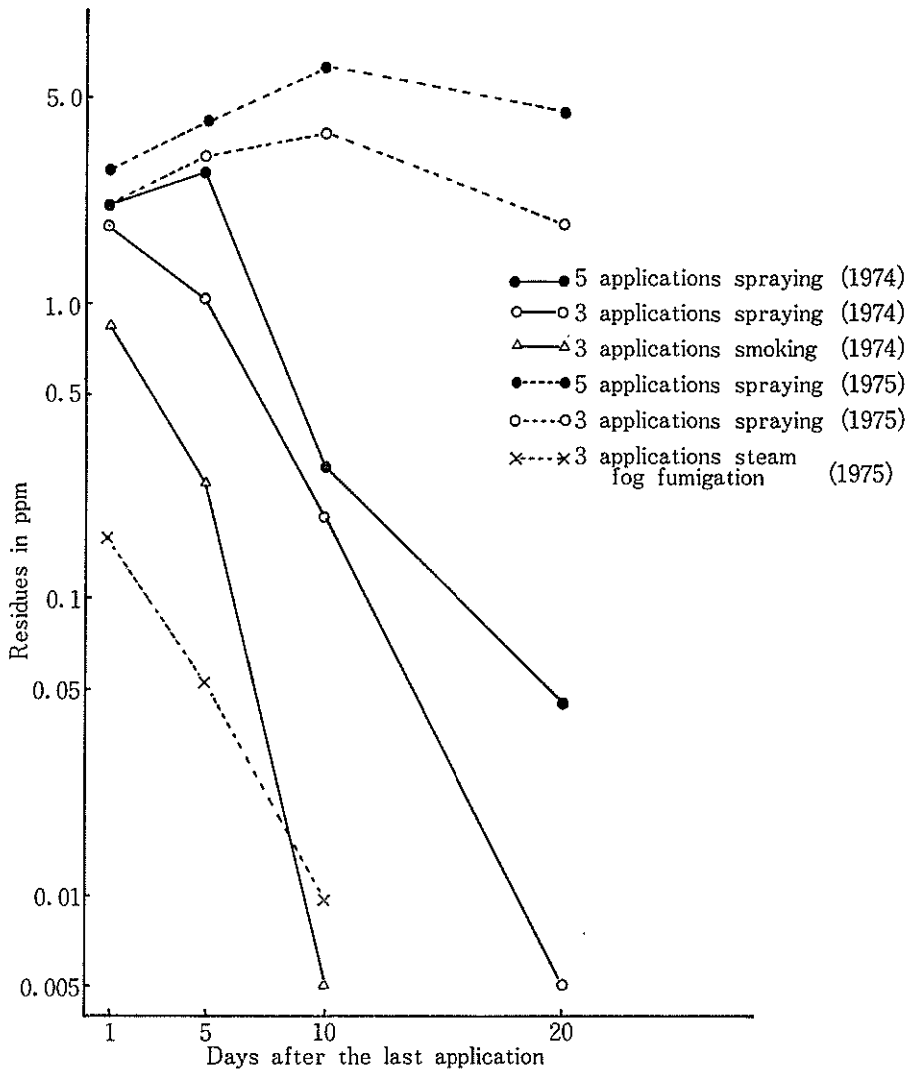
以上の結果は施設栽培においてくん煙或は蒸散は散布よりも作業労力が節約できるばかりでなく，有効な施用量において作物における残留量を減少させるので，残留対策の一助にもなり得ることを示している。

要 旨

野菜に広く使われている殺菌剤 TPN の露地栽培と施設栽培の散布における残留の比較及び施設栽培ではくん煙，蒸散と通常使われている散布における残留の比較を行なった。

露地栽培のトマトに TPN を5回散布した場合の直後の残留量は1.18ppmであるが，1日後には0.73ppmとなり登録保留基準の1ppmより少なかった。

施設栽培のトマトにおける最高の残留量は散布で6.15ppmであり5～20日を経過しても1ppmを越えていた。



第4図 トマトにおけるTPNくん煙蒸散による残留
 Fig. 4 Chlorothalonil residues in tomatoes grown in greenhouses with spraying, smoking or steam fog fumigation

日数の経過による残留消長は特徴的で、散布3~10日後に最高値を示し、あまり減少はみられなかった。

一方、くん煙、蒸散の最高残留量は0.802ppm, 0.147 ppm (それぞれ3回処理1日後)で散布よりはるかに少なくいずれも基準値を下まわっていた。

文献

- 1) 藤本雄一, 五十嵐美千代, 中村広明: 本誌 No.15 : 70~73 (1975)
- 2) 環境庁水質保全局土壌農薬課: 昭和48年度農薬残留対策調査事業成績報告書 (1973)

Summary

Comparative Study of Fate of Residues of Chlorothalonil in Tomatoes grown in Field or Greenhouse with Spraying, Smoking or Steam Fog Fumigation.

By Yuichi FUJIMOTO and Hiroaki NAKAMURA

Chlorothalonil was treated and analyzed in tomato grown in field or greenhouse, to compare the fate of residues of the two cultural conditions.

Maximum residue amount of chlorothalonil in tomato grown in field with spraying was 1.18 ppm while that grown in greenhouse was 6.15 ppm.

In the greenhouse condition, further comparison

of the fate of residue was made between smoking, steam fog fumigation and ordinary spraying.

Maximum residue amounts of chlorothalonil in tomato with smoking and steam fog fumigation were 0.802ppm, 0.147ppm respectively, indicating to reduce the fungicidal residues in tomato grown in greenhouses.

防虫防菌袋における農薬の消失および果実への 移行モデル実験

西村隆信・柘植茂晃・川原哲城・鈴木重夫

1950年頃から果樹の「袋がけ」に用いる袋に対し、防虫力や防菌力をもたせるため、さまざまな農薬が加えられてきている¹⁾。

防虫防菌袋は、果樹とくにりんご、なし、ももなどの栽培において、病虫害防除の有効な資材として全国的に普及している。一時期、葉害などの問題を生じたこともあって、農業取締法の適用の対象とする法改正がおこなわれたが、現在のところ、政令の指定は受けておらず、従って農業取締法の対象外となっている。

袋に関するこれまでの研究課題としては、袋構造、処理農薬、葉効・葉害の問題および果樹の品質に及ぼす影響などに重点がおかれてきた²⁾。

一般に袋中の農薬残存性が高ければ、防虫防菌効果の持続性も高まると考えられるが、収穫直前まで相当量の農薬が袋中に残存しているのは、果実中の農薬残留量が問題となる。また、「袋がけ」後速やかに消失してしまうのでは、その効果が疑わしくなってくる。よって、袋および被袋果実を含めた調査、検討をすることは、効果や安全性を探るため重要なことと考えられる。

そこで、第1段階として、袋中の農薬の経時的消失傾向を把握するため、なしに被袋して若干の実験をおこなった。

なお、方法について、著者らは先に袋中の農薬の分離・定量を報告したが³⁾、冷凍分離法ではパラフィンなどの除去が不十分なため、袋中の農薬が微量となるに従い、ガスクロマトグラフィーによる定量に困難を生じてきた。そこで、今回は液液分配により定量法の改良を試みた。また、第2段階として被袋した果実中への農薬の移行についても今後の重要な課題であるため、その予備実験として、¹⁴C-リンデンで処理した袋を被袋したなしについてモデル実験をおこなった。

実験材料および方法

1. 防虫防菌袋の内容容および実験設計

供試した袋は次のとおりである。

防虫防菌袋Aタイプ（以下Aと略す）

：鳥取県果実農業協同組合連合会製造の市販品
防虫防菌袋Bタイプ（以下Bと略す）

：小林製袋産業株式会社製造の市販品

なお、これらの袋は二重袋で、Aは内袋、Bは外袋に殺虫剤としてダイアジノン (diethyl-2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl phosphorothionate)、殺菌剤としてTPN (tetrachloroisophthalonitrile) を含むパラフィン紙を使用している。

試験地は、Aについては小平（東京都小平市の農圃）と鳥取（鳥取県果樹試験場）で、Bについては長野（長野県農業試験場下伊那分場）でおこない、いずれも和なしに被袋された。

袋の採取は、被袋後 15, 30, 50, 80, 100 日目におこなった。鳥取、長野の袋は郵送によって調達した。小平は7月21日に被袋し、果実成熟のため50日目で打ち切った。鳥取は6月3日に被袋したものを50, 80, 100日目の試料とし、7月3日に被袋したものを15, 30日目の試料とした。長野はすべて7月10日に被袋したものを試料とした。

2. 防虫防菌袋の分析操作

パラフィンなどの除去のために、以下の操作をおこなった。

袋を秤量ののち1cm角に細切りにしてよく混ぜ、その2gをとり、浸漬液（アセトン-n-ヘキサン、1:1）50mlを加えて一夜浸漬したのち振とうした。これを吸引濾過し、濾紙上の残渣に同量の浸漬液を加えて洗い、洗液を合わせてその溶媒を除去した。これにn-ヘキサン50mlとアセトニトリル50mlを加えて約10分間振とうののち、アセトニトリル層を分離した。n-ヘキサン層は再びアセトニトリルを加えて振とうし、アセトニトリル層を分離して上記のそれに合わせた。さらに、アセトニトリル層に混入したパラフィンなどを除くため、このアセトニトリル溶液にn-ヘキサン50mlを加えて振とうし、アセトニトリル層を分離した。これを溶媒がほとんどなくなるまで濃縮し、アセトンを加えて5mlに定容して試料溶液とした。その4μlをマイクロシリレンジにとり、前

報²⁾と同じガスクロマトグラフ操作条件によりクロマトグラムを記録した。定量はダイアジノン、TPN の標準溶液 (0.01~0.2% 溶液) とピーク高を比較して算出した。

なお、A の TPN の分析でガスクロマトグラム上の妨害ピークが認められた場合、薄層クロマトグラフィー (TLC) により妨害物質の除去をはかった。

まずダイアジノンの定量のち試料溶液を濃縮し、シリカゲル HF₂₅₄ (Merck 社製) を厚さ0.5mmに展着したプレートに付け、TPN 純品を指標農薬として、ベンゼン-アセトン (39:1) で展開し、TPNのスポットをかきとってアセトンで溶出した。この溶出液を濃縮し、ガスクロマトグラフィーに供した。

上記の方法による袋中からのダイアジノン、TPN の回収率は、それぞれAにおいて91.05%、80.13%、Bにおいて93.42%、93.71%であった。

3. ¹⁴C-リンデンによるモデル実験

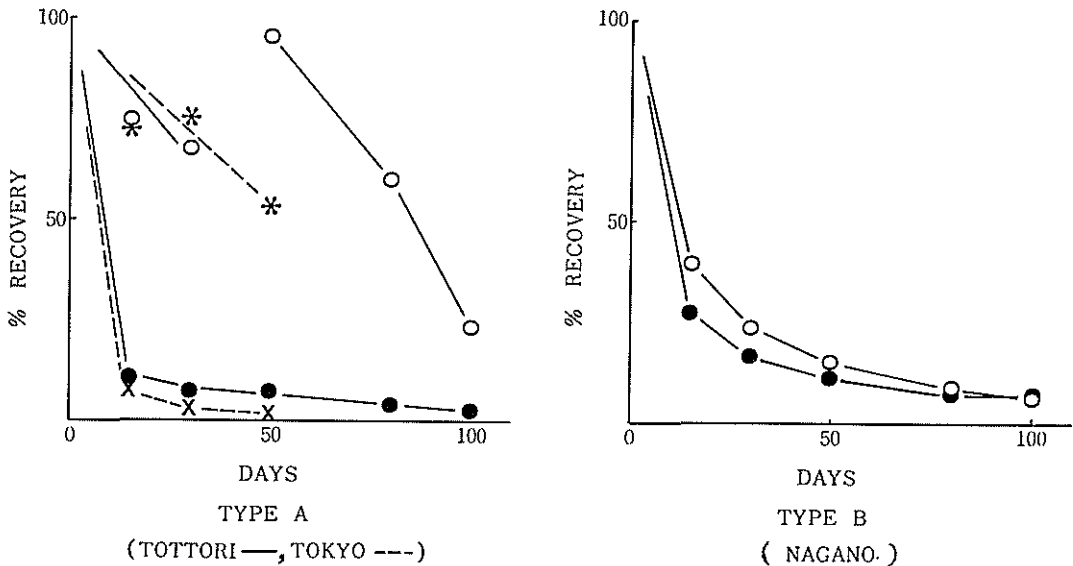
¹⁴C-標識リンデン (100 μ Ci/mmol) は、日本アイソトープ協会より購入した。これを TLC で精製のち1%ベンゼン溶液をつくった。この1mlを注射器を用いて二

重袋の外袋の内側に乾かしつつ付けた。袋の構造は外袋がパラフィンを浸透塗布した薄模造紙、内袋が特殊ロール紙のものを用いた。この処理した袋をビニールハウス内の鉢植のナシ果実 (品種; 長十郎) に被袋した。被袋後1カ月目と2カ月目にそれぞれ採取し、実験に供するまで冷凍保存した。

袋は2.と同様に扱い、浸漬溶液の容量を測定のち、0.5mlを液体シンチレーションカウンター (Nuclear Chicago 社製 Iso cap 300型) で放射能を測定した。さらに、TLC-オートラジオグラフィーをおこなうためその一部を厚さ0.5mmのシリカゲルG (Merck社製) に付け、n-ヘキサナーベンゼン (1:1) で展開し、風乾のちノンスクリーン用X線フィルム (富士写真フィルム社製) をのせ、1カ月後放射能活性のあるスポットをかきとり、液体シンチレーションカウンターで放射能を測定した。

また、供試果実は、被袋後1カ月目のものは果実全体を、2カ月目のものは果皮および果肉に分けて、以下の操作でそれぞれ分析をおこなった。

20%含水アセトニトリルを加えて磨砕抽出したのち、



第1図 防虫防菌袋中の農薬の経時的消失

Fig. 1 Disappearances of pesticides in pesticide impregnated paper bags with time.

(O, *: chlorothalonil, ●, X: diazinon)

遠沈して上清液を分離した。遠沈残渣はさらに20%含水アセトニトリルを加えて磨砕抽出および遠沈を繰り返し、上清液を合わせて抽出溶液とした。

残渣は風乾のちオートオキシダイザー（Aloka製ASC 111型）で燃焼し、発生した $^{14}\text{CO}_2$ を捕獲して液体シンチレーションカウンターで放射能を測定し、これを不溶性分画とした。

抽出溶液はクロロホルムを加えて振とうしたのち、下層（クロロホルム可溶性分画）と上層（水溶性分画）に分離させ、それぞれの容量を測定後0.5mlずつ採取して液体シンチレーションカウンターで放射能を測定した。クロロホルム可溶性分画は無水芒硝を加えて脱水後濃縮し、以下、袋の場合と同様にTLC-オートラジオグラフィをおこなった。

結果

1. 防虫防菌袋

被袋前の防虫防菌袋に含まれるダイアジノン、TPNの量は、1袋あたりAで9.9mg、2.7mg、Bで9.1mg、1.6mgであった。これらを100%として、第1図に農薬が経時的に減少していく状態を示した。

その結果、農薬を含むパラフィン紙が内袋に使用されているか（A）、あるいは外袋に使用されているか（B）によって、農薬の消失状態が明らかに異なっていた。ダイアジノンでは、AはBと比較してはなはだ消失速度が早かったが、逆にTPNではAはBよりも緩やかであった。またAではこの2種類の農薬の消失状態が極端に異なるのに比べ、Bでは消失傾向がかなり似通っていた。なお、Aについて小平と鳥取での地域、時期、天候の違いによる差異は、ほとんど認められなかった。

また、第1図でAの鳥取のTPNが不連続になったのは、被袋時期（6月3日と7月3日）が異なることが原因と思われる。

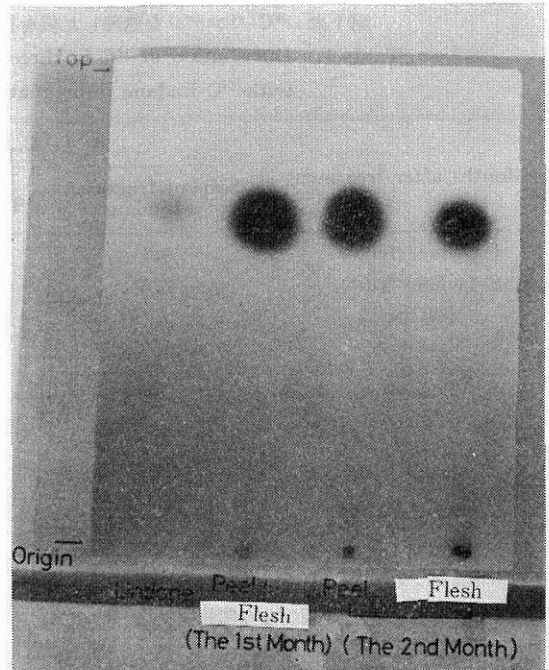
2. ^{14}C -リンデンによるモデル実験

^{14}C -リンデンを処理した袋中の農薬残存率は、1カ月目で12.9%、2カ月目で9.0%であった。

被袋果実のクロロホルム可溶性分画におけるTLC-オートラジオグラムを、第2図に示した。

放射能活性のあるスポットの放射能を測定した結果、1、2カ月の果実ともにクロロホルム可溶性分画の98%以上がリンデンであった。

同袋を被袋したナシ果実の1、2カ月目の各分画における放射能測定結果を、第1表に示した。



第2図 ^{14}C -リンデンを処理した袋を被袋したナシのクロロホルム可溶性分画におけるTLC-オートラジオグラム

Fig. 2 TLC-autoradiogram of chloroform-soluble fractions from pears treated with paper bags impregnated ^{14}C -lindane.

リンデンおよびその代謝物の合計量（total ^{14}C ）は、1カ月目で0.85mg、2カ月目で1.13mgと被袋期間につれてやや増加した。

また、2カ月目の果皮と果肉を比較すると、濃度的には果皮が非常に高かったが、total ^{14}C としては果肉中にもかなり存在していた。しかし、果皮は ^{14}C の大部分が ^{14}C -リンデンであったのに対し、果肉ではリンデンが代謝された結果、水溶性分画の ^{14}C が他の分画と比べてもっとも多かった。

考察

本実験の結果、農薬を含んだパラフィン紙を二重袋の内袋とするか外袋とするかによって、同じ農薬で消失速度が大きく変わったり、あるいは異なる農薬でも消失速度が類似したりすることが明らかになった。

消失の主な原因は、内袋の場合、果実との接触によって、外袋の場合には、風雨や日光などの外気条件が考え

第1表 ^{14}C -リンデンを処理した袋を被袋したナシの各分画における分析結果
 Table 1. Distribution of ^{14}C in three fractions from Japanese pears treated with ^{14}C -lindane impregnated paper bags.

Months after treatment	^{14}C , equivalent ppm			Total ^{14}C , equivalent mg
	Solvent fraction* (\approx Lindane)	Aqueous fraction	Residue fraction	
1 (whole fruit)	20.1	3.1	15.4	0.85
2 (whole fruit)	6.6	1.9	1.2	1.13
(on peel)	54.5	2.7	5.5	0.69
(in flesh)	1.6	1.8	0.8	0.44

* It indicated organic solvent layer after mixing chloroform with the extract from pears by 80% aqueous acetonitrile.

られる。加えて、パラフィンの農薬に与える安定性および農薬固有の蒸気圧などの因子が、複雑に関連し合っていると推察されるが、本実験からは確かでなかった。

^{14}C -リンデンのモデル実験では、放射性同位元素を用いた実験のため、市販の袋のように農薬を均一にパラフィン中に分散させることは困難で、パラフィン紙上に塗布するにとどまった。このため果実と農薬との接触が増大したこと、またビニールハウス内で栽培したために高温下でのリンデンのガス化による果実への吸収、および降雨による流失のないこと、さらに収穫日数の短いことなどが原因となって、高い測定値を生んだと考えられる。しかしながら、この結果は袋に処理される農薬によっては、果実中の農薬残留について問題が生じる可能性のあることを十分に示唆した。今後、実際に使用されている防虫防菌袋を被袋した場合に、どの程度果実に農薬が残留するのか検討を進めていくことが重要であると考えられる。

謝 辞

本実験をおこなうにあたり、前所長鈴木照磨博士、鳥取県果樹試験場の宇田川英夫氏、長野県農業試験場下伊那分場の今村昭二氏、小林製袋産業の知久武彦氏、小平市穂積園の穂積倉藏氏に御指導御協力をいただきました。篤く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 宮下忠博：鳥根県農事試験場研究報告 7. 87~106 (1966)
- 2) 知久武彦・今村昭二・小林二郎：長野県農業試験場研究集報 4. 105~121 (1961)
- 3) 鈴木重夫・関口義兼・鈴木啓介・越中俊夫・柏司：本誌 14. 21~24 (1974)

Summary

Disappearances of Diazinon and Chlorothalonil in Pesticide Impregnated Paper Bags and Application of ^{14}C -Lindane Impregnated Paper Bag to a Japanese pear

By Takanobu NISHIMURA, Shigeaki TSUGE,
Tetuki KAWAHARA, Shigeo SUZUKI

The disappearances of diazinon and chlorothalonil in pesticide impregnated double paper bags, in which Japanese pears wrapped, were investigated with time. Two kinds of paper bags were used in this study, that was, one was impregnated with pesticides to the inside bag (type A) and the other was performed with them to the outside bag (type B).

In case of A type, diazinon was rapidly disappeared but chlorothalonil was considerably stable.

Whereas, in case of B type, both of them were slowly decreased.

^{14}C -lindane impregnated paper bag was applied to pears, and concentrations of lindane and its metabolites in the fruit were studied.

The residue of ^{14}C -lindane was more than 50 ppm on peels of the fruit months after treatment. In flesh, however, radioactivity of aqueous fraction was higher than others.

Carbaryl のモデルエコシステムにおける挙動

柘植 茂晃・風野 光*・西村 隆信・富沢長次郎*

戦後の農業の発達は、農作物の安定供給に大きく貢献してきたが、一方において、一部の有機塩素系農薬の大量使用が、環境汚染の原因の一つとなった。DDT やドリノ系殺虫剤はその代表的なもので、汚染対象は、土壌・作物への残留、川や湖への水質汚濁、ヒト・家畜・野鳥・魚への蓄積など¹⁾ 広範囲にわたり、地域的にも地球上に広く分散して大問題となっている。これらの農薬は、化学的・生物的に安定であるばかりでなく脂溶性に富んでいるため、日々の摂取量が例え僅かであっても、長期的には食物連鎖の終点であるヒトに蓄積濃縮され、健康上何らかの影響を与えるのではないかと懸念されている。また、土壌残留性についても、施用後15年を経て、なおかなりの残留が認められる²⁾ という結果から、汚染が認められてからでは自然の復元力をもってしても容易に元に戻せない場合のあることを我々は学んできている。

それ故、現在製造され利用されている種々の物質が、環境に対して悪い影響を与えていないかどうかを再点検するとともに、新しく開発された物質についても、そのような立場から利用に先立って調査することは当然必要であろう。

こうした見地にたつて、METCALF 氏³⁾ は環境の実験室内への持ち込みを企図し、農薬の生物分解性と生物濃縮を探る手段としてモデルエコシステムを考案した。広大な環境を僅か 0.1m³ に満たない空間に正確に再現させることは、事実上不可能でありあくまでモデルではあるが、このモデルエコシステムにより、我々は物質の環境に与える影響についての貴重な情報と暗示を得ることができる。

その後、方法にさまざまな工夫が重ねられ、物質の水系での消長を経時的に調べて水質汚濁性検討の手段としたり⁴⁾⁵⁾⁶⁾、あるいは湖沼をモデル化したような水系モデルエコシステム⁷⁾⁸⁾⁹⁾を考案するなど発展してきた。対象も農薬だけでなく、PCB¹⁰⁾ や *p,p'*-dioxin⁸⁾、フタル酸エステル¹¹⁾ などにも応用されている。

著者らは、前報¹²⁾ で植物成長調整剤 α -ナフトリン酢酸 (NAA) のモデルエコシステムにおける挙動について報

告したが、本報ではカーバメート系殺虫剤 carbaryl (NAC) について、とくに食物連鎖の出発点である昆虫での代謝と水系での分解に関して、脂溶性から水溶性への変化を中心に検討をおこなった。

実験材料と方法

1. 標識化合物

Naphthyl-1-¹⁴C carbaryl (1.5mc/mmole) は、1-naphthol-1-¹⁴C (Amersham 社) より SKRABA 氏¹³⁾ の方法によって合成した。carbonyl-¹⁴C carbaryl (5.7mc/mmole) は、Amersham 社より購入した。

2. ハスモンヨトウ幼虫における代謝

1mg の naphthyl-1-¹⁴C carbaryl をエチルセロソルブに溶かし、マイクロシリンジを用いてサツマイモ成葉1枚に均一に付け、風乾ののち腰高シャーレ (直径9cm、高さ6cm) に入れた。凋萎防止のため葉柄を湿った綿塊で包んだ。これを5令のハスモンヨトウ幼虫2頭に摂食させ、1日後、幼虫・糞および食べ残した葉を取り出しそれぞれに66.7%アセトニトリル水溶液を加え、磨砕・抽出したのち遠沈し上清を分離した。遠沈残渣はさらに66.7%アセトニトリル水溶液を加えて磨砕・抽出および遠沈を繰り返し、上清を合わせて抽出液とした。残渣は風乾ののち自動試料燃焼装置で燃焼し発生した¹⁴CO₂を捕獲して、液体シンチレーションカウンターで放射能測定し、不溶性分画とした。抽出液は分液漏斗に移し、クロロホルムを加えて激しく振とうし下層 (クロロホルム可溶性分画) と上層 (水溶性分画) に分離し、それぞれの容量を測定ののち 0.5ml づつ採取し、液体シンチレーションカウンターで放射能測定した。クロロホルム可溶性分画は、無水芒硝を加えて脱水したのち濃縮し、薄層クロマトグラフィー (TLC) に供した。糞の水溶性分画については、濃縮ののちゲル濾過 (Sephadex G-25, 1.5×70cm カラム, 10mM 磷酸緩衝液 pH 6.5)、マーカーのシアノコバラミン (VB₁₂ m.w. 1355.4) の後に溶出してくる低分子の放射能活性分画を捕集した。これを

* 農林省農業技術研究所農薬科

凍結乾燥し、その一部を磷酸緩衝液 (0.2M, pH 5.7) に溶かし、加水分解酵素を 37°C で 4 時間作用させた。反応を停止させるため 10% トリクロロ酢酸を加え、遠沈ののち上清にベンゼンを加えて振とうし、ベンゼン層と水層の放射能を測定した。酵素を添加しない旨検についても同様の操作をおこなった。酵素標品は β -グルコシダーゼ (EC. 3.2.1.21 アーモンドから精製 Boehringer 社) および β -グルクロニダーゼ (EC. 3.2.1.31 牛肝臓から精製 東京化成) を使用した。

3. モデルエコシステム

基本的な実験方法は、METCALF ら³⁾の方法に従った。

ガラス水槽 (縦50cm, 横60cm, 高さ35cm) の一方に石英砂15kgで築山を作って陸系とし、他方に水12ℓを入れて水系とした。陸系の上部をテラス状に平坦に固め、水面との距離を2~3cmに保ち、サツマイモ成葉5枚を植えた。水系の水は FREEMAN¹⁴⁾ の "standard reference water" で、植物の生育に必要な各種イオンを含んでおり、これに少量の飼育水槽の水、マツモおよび淡水産巻貝 (red snail) 10頭 (直径1cm程度) を入れ、ポンプで通気をおこなった。水槽の上部の大部分をガラス板でおおい、水分の蒸発を防いだ。

実験開始日に、carbonyl-¹⁴C carbaryl 5mg (1ha 当り 1kg 散布に相当) をエチルセロソルブに溶かしてマイクロシリンジでサツマイモの葉に付け、風乾ののちハスモンヨトウ幼虫5頭を放って葉を摂食させた。1日後3頭

が死んだので、3頭を追加した。

実験開始後10日目に、テラスにイネ5粒とハツカダイコン5粒を播き、26日目にオウフラとミジンコをそれぞれ200~300頭づつ水系に、そして30日目に淡水魚3尾 (グッピー、1尾200~300mg) を水系に放った。第1図に実験開始後30日目のモデルエコシステムを模式的に表わした。

実験開始後33日目に、水系の水100ml, イネ・ハツカダイコン・マツモ・貝および魚を捕集した。第2図に供試生物の学名およびモデルエコシステム中での棲息期間をまとめて示した。

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、ハツカダイコンの発芽後1基増加) でおこなった。

捕集した供試生物は、水洗ののちペーパータオルで表面に付着している水を除去し、新鮮重を測定した。以下2の幼虫、藻および葉と同様の処理をおこない、供試生物それぞれについて、クロロホルム可溶性分画・水溶性分画・不溶性分画に分離し、放射能測定に供した。さらにクロロホルム可溶性分画は濃縮し、TLCをおこなった。

33日目の水系の水 100ml については、分液漏斗中でクロロホルム 100ml と振とうして、クロロホルム可溶性分画と水溶性分画に分離し放射能を測定するとともに、クロロホルム可溶性分画を濃縮し TLC に供した。

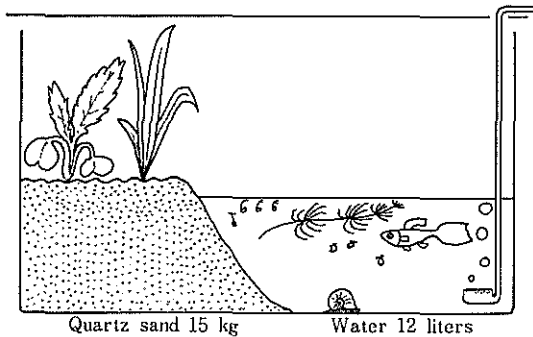
4. TLC-オートラジオグラフィー

プレートは厚さ 0.5mm のシリカゲルG (Merck社製) を用いた。マーカーに naphthyl-1-¹⁴C carbaryl および 1-naphthol-1-¹⁴C を用いて、エチルエーテル-n-ヘキサン (4:1) で展開し、風乾ののちノンスクリーン用X線フィルム (富士写真フィルム社) をのせ、3ヶ月後、放射能活性のあるスポットを削り取り、液体シンチレーションカウンターで放射能を測定した。

結果と考察

1. ハスモンヨトウ幼虫における代謝

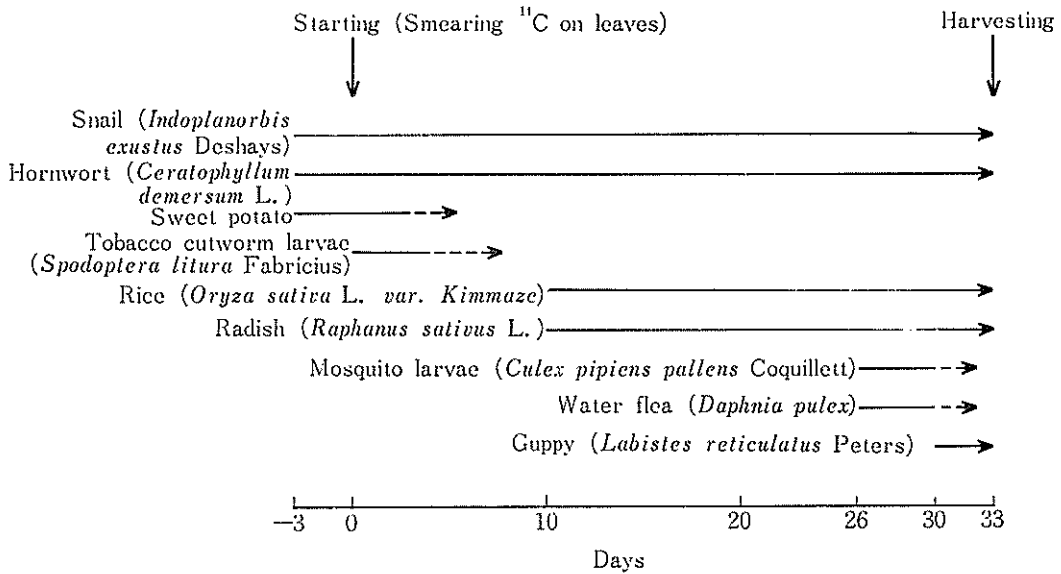
従来のモデルエコシステム^{3),4),5),6)}では、33日目の供試生物の ¹⁴C 分布のみを論じているが、実験当初での食物連鎖の第一段階である昆虫の ¹⁴C 分布も、環境中での農薬の運命に重要な因子となると考えられる。そこで ¹⁴C



Quartz sand 15 kg Water 12 liters
Glass tank (30×35×60cm)

第1図 モデルエコシステムの模式図
(実験開始後30日目)

Fig. 1 Schematic drawing of model ecosystem
(The 30th day from the start of the experiment)



第 2 図 供試生物の学名と棲息期間

Fig. 2 Scientific names and living terms of organisms in a model ecosystem.

第 1 表 幼虫・糞・葉のクロロホルム可溶性分画・水溶性分画・不溶性分画の ^{14}C 分布Table 1. Per cent distribution of metabolites in solvent extract and in residue fraction for ring- ^{14}C -labeled carbaryl.

	Per cent of radioactivity		
	Solvent extract		Residue fraction
	CHCl_3	H_2O	
Larvae	72.2	15.2	12.6
Excreta	33.2	55.7	11.1
Sweet potato leaves	87.0	4.4	8.6

carbaryl の付着したサツマイモ葉をハスモンヨトウ幼虫に摂食させ、1日後、幼虫・糞、および食べ残した葉について、クロロホルム可溶性分画・水溶性分画・不溶性分画の ^{14}C 分布を調べた。なお、葉は約 80% が消費され、幼虫に殺虫剤による病徴は認められなかった。

結果を第 1 表に示した。

幼虫での ^{14}C 分布は 3/4 がクロロホルム可溶性分画に存在していたが、糞では水溶性分画に過半数の ^{14}C が認め

られ、ANDREWS ら¹⁵⁾がワタノハナゾウムシとオオタバコガを供試して得た結果と類似していた。

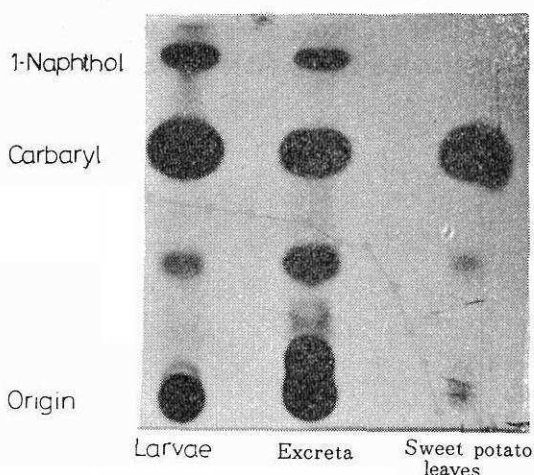
クロロホルム可溶性分画の TLC-オートラジオグラフィーの結果、幼虫ではクロロホルム可溶性分画の殆んどが carbaryl として残っていたが、糞では ^{14}C の 1/2 が TLC 原点に存在し極性物質への変化を暗示した。

第2表 幼虫・糞・葉のクロロホルム可溶性分画の TLC による ^{14}C 分布

Table 2. Per cent distribution of radioactive metabolites in chloroform extract after tlc analyses

Rf values	0.97	0.90 (1-naphthol)	0.66 (carbaryl)	0.35	0.21	0.07	0
Larvae	0.5	4.8	86.6	1.3	0.4	1.1	6.3
Excreta	0.3	2.8	29.2	6.3	1.5	7.6	52.2
Sweet potato leaves	0	0	99.6	0.2	0	0	0.2

ethyl ether-n-hexane (4:1)



第3図 幼虫・糞・葉のクロロホルム可溶性分画の TLC-オートラジオグラム

Fig. 3 Tlc-autoradiogram of radioactive metabolites in chloroform extract.

1-naphthol の生成は幼虫・糞ともに僅かで、ZAYED ら¹⁰⁾がハスモンヨトウの解毒機構の研究で得た結果と一致した。幼虫および糞に含まれている ^{14}C の総量に対する carbaryl の割合を第1表と第2表より算出すると、幼虫で62.5%、糞で9.5%となり、carbaryl は虫体を通じた段階で1/10に減少することが示された。葉については水溶性分画と不溶性分画に幾分 ^{14}C 分布があるが、糞や分泌物の付着による量り込みも考えられ、実際には葉表面または葉内部において、carbaryl は大きな変化を受けなかったと考えられる。

KUHR¹⁷⁾は、一般に昆虫におけるカーバメート系殺虫剤の代謝経路は主として水酸化であり、水酸化物は迅速に抱合され、大部分は β -グルコシドを形成すると述べているが、ハスモンヨトウでの酵素的考察はおこなわれていないので、糞の水溶性分画を対象として配糖体の有無を調べた。なお ZAYED ら¹⁰⁾は抱合体についての検討をおこなっていない。

まずゲル濾過で夾雑した酵素などの高分子分画を除いたのち、加水分解酵素を作用させ、反応液をベンゼンと振ってベンゼン層への ^{14}C の転溶の割合を調べた。(第3表)

その結果、水溶性の ^{14}C 抱合体が β -グルコシダーゼによって加水分解を受け、carbaryl の代謝物に由来する ^{14}C の60% がベンゼン可溶性となった。また β -グルクロニダーゼによっても1/4程度の ^{14}C のベンゼン層への移行が認められ、 β -グルクロニドの形成が推定された。carbaryl の昆虫における代謝で、スルファターゼやホスファターゼによって加水分解を受ける抱合体の存在は報告されているが、 β -グルクロニダーゼによる加水分解の報告は知られていない。なお、このベンゼン可溶性の ^{14}C 代謝物の同定はおこなっていないが、carbaryl の水酸化物と推定される。また、糞の水溶性 ^{14}C の約90%は配糖体として存在していることが明らかになった。

2. 水系における分解

実験期間を通しての水系における ^{14}C の変動を第4図に示した。実験開始後5日目に、 ^{14}C はピークに達し、0.063ppmとなった。投与された ^{14}C carbaryl (5mg) が水100%系に移行した場合の濃度は0.42ppmとなるので、 ^{14}C として投与量の15%が水系に含まれていることになる。6日目以降は陸系からの流入より水系での分解の方が早いため、水系の ^{14}C は急速に減少していった。 β -BHC¹⁸⁾ や DDT¹⁹⁾ のように、水に対する溶解性がきわめて乏しく非常に残留性の高い農薬は、第5図のよ

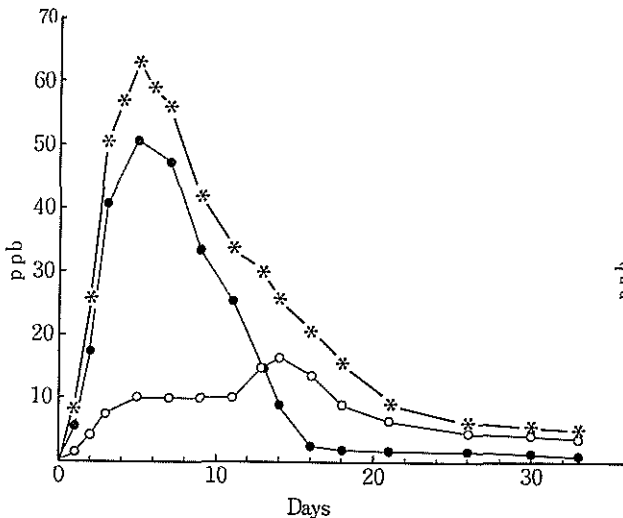
第3表 糞の水溶性分画を酵素で作用させた後のベンゼンへの¹⁴Cの転溶の比率
Table 3. Radioactivity distribution of water soluble fraction from excreta after enzyme reaction.

	Benzene layer (%)	Aqueous layer (%)
Control	4.3	95.7
β -Glucosidase	63.8	36.2
β -Glucuronidase	28.3	71.7

うに低濃度でプラトーになり殆んど減少しない。従って carbaryl は β -BHC と比較すれば、水系で非常に分解しやすい農薬と思われる。

しかしながら¹⁴C濃度による追跡では、標識位置の違いにより、同一農薬でも¹⁴Cの動きは大幅に異なることがある。例えば Y_Uら¹⁹⁾が ring-¹⁴C carbofuran と

carbonyl-¹⁴C carbofuran で同様の実験をおこなったところ、水系の¹⁴C濃度は ring-¹⁴Cの方が carbonyl-¹⁴Cより10倍以上高かった。このことは、carbamoyl基は容易に分解され¹⁴CO₂となって系外に排泄されるが、ring部分はかなり安定で水系に長く残ることを意味している。

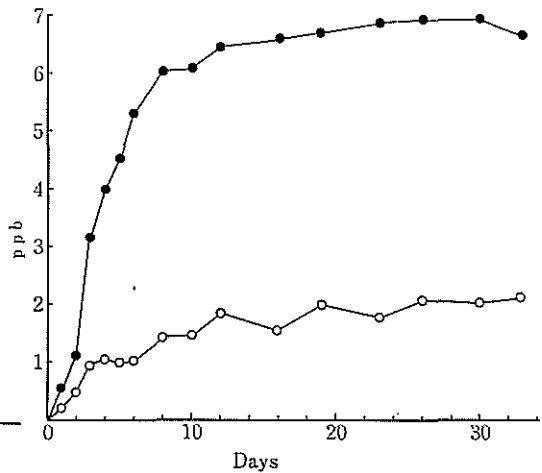


第4図 ¹⁴C-carbarylのモデルエコシステムにおける水系の水の¹⁴Cの変動

Fig. 4 Radioactivity in tank water from model ecosystem of carbonyl-¹⁴C-labeled carbaryl.

— ¹⁴C in tank water, ●—● chloroform soluble ¹⁴C, ○—○ water-soluble ¹⁴C

標識位置の違いに拘らず、農薬の水系における分解の難易度を判断する方法として、Tomizawaら¹⁸⁾²⁰⁾は脂溶性から水溶性への変化を指標としている。この方法を carbaryl に応用し、水系の水にクロロホルムを加えて振とうしたのち¹⁴Cの分配を調べたところ、第4図のように、初めはクロロホルム可溶性¹⁴Cの方が水溶性¹⁴Cよ



第5図 ¹⁴C- β -BHCのモデルエコシステムにおける水系の水の¹⁴Cの変動

Fig. 5 Radioactivity in tank water from model ecosystem of ring-¹⁴C-labeled β -BHC.

(●—●; toluenesoluble ¹⁴C, ○—○; water-soluble ¹⁴C) Tomizawa et al. Presented at the Annual Meeting of Jap. Soc. Agr. Biol. Chem, Sapporo, Japan

り多いが、13日目以降この関係は逆転し、水系で水溶性物質への変化が進んでいることを示した。

3. 生物濃縮

実験開始後33日目に、水系の水 100ml と供試生物を捕集し、それぞれをクロロホルム可溶性分画・水溶性分画・不溶性分画に分離し、¹⁴Cの分布を調べた。(第4表)

第4表 水系の水と供試生物の CHCl_3 可溶性分画・水溶性分画・不溶性分画における ^{14}C 濃度
 Table 4. Concentration of carbaryl and its metabolites in solvent extracts and in residue fractions from water and organisms.

Water and organisms	Concentration* (equivalent ppm)				$\frac{B+C}{A+B+C}$ (%)
	CHCl_3 soluble fraction (A)	water-soluble fraction (B)	Residue fraction (C)	Total ^{14}C (A+B+C)	
Water	0.0005	0.0043		0.0048	89.58
Snail	0.07	0.24	2.57	2.88	97.57
Guppy	0.09	0.34	1.79	2.22	95.95
Hornwort	0.18	1.45	5.68	7.31	97.54
Rice	3.86	2.09	2.28	8.23	53.10
Radish	0.63	1.19	1.00	2.82	77.66

*Concentration is shown on the basis of fresh weight.

第5表 水系の水と供試生物のクロロホルム可溶性分画の TLC による ^{14}C 分布
 Table 5. Per cent distribution of carbaryl and its metabolites in chloroform extract from water and organisms after tlc analyses.

Rf value	0.97	0.81	0.75	0.66 (carbaryl)	0.5~0	0
Water				91.9		8.1
Snail				10.3	51.3 (tailing)	38.7
Guppy	43.8			6.6		49.6
Hornwort		6.5	5.4	9.4	37.7 (tailing)	41.0
Rice		1.0		95.0	00.5	3.5
Radish		3.0		83.6		13.4

ethyl ether-*n*-hexane (4:1)

クロロホルム可溶性分画は、さらに TLC-オートラジオグラフィーに供した。(第5表)

第4表と第5表から33日目の水の ^{14}C carbaryl の濃度を算出すると 0.00046ppm で、実験開始時の投与量の 0.1% に過ぎなかった。水系の生物に含まれる放射能は不溶性分画>水溶性分画>クロロホルム可溶性分画の順で、かつ不溶性分画と水溶性分画とで生物に含まれる放射能の90%を占め、生物体での代謝の進展を暗示した。陸系のイネとハツカダイコンには多量の ^{14}C carbaryl が含まれていた。とくにイネでは ^{14}C 全体の 45% が ^{14}C carbaryl に相当するものであった。これはテラスに残存している ^{14}C carbaryl を吸収したために、このような結果になったものと考えられる。

METGALF ら²¹⁾の方法に従い、魚と貝の中に含まれる ^{14}C carbaryl の濃度(ppm)を、水系の水のそれ(ppm)で除して、生物濃縮係数(EM)を算出すると、魚で13

貝で16という、有機塩素系殺虫剤と比べて非常に小さい値が得られた。

第6表に、METGALF らのモデルエコシステム、およびそれに類似した方法で得られた EM を参考として示した。有機塩素系殺虫剤は一般に EM が大で $10^3 \sim 10^5$ となる。一方カーバメート系殺虫剤の EM は $0 \sim 10^2$ でかなり低い。本実験で carbaryl の EM は 0 ではなかったが、同一の供試生物でおこなわれた KAZANO ら⁶⁾の XMC での EM と比べても、かなり低い値である。

以上をまとめると、carbaryl の水棲動物への蓄積性はかなり低く、また水系で水溶性物質に変化しやすいことから、長期的には環境に与える影響の少ない農薬であることが推定された。

第6表 農業と工業化成品のEM

Table 6. EM for agricultural and industrial chemicals in fish and snail.

Chemicals	Fish	Snail	References
Aldrin	3,140	44,600	21
Dieldrin	2,700	61,657	21
Endrin	1,335	49,218	21
Mirex	219	1,165	21
Lindane	560	456	21
DDT	84,545	34,545	21
Heptachlor	3,823	37,153	22
Chlordene	1,122	53,038	22
Carbofuran	0	0	4
XMC	169	1,039	6
Carbaryl	13	16	
Terbam	0	3	18
BPMC	0	0	18
MIPC	376	30	18
Parathion	335	0	23
Alachlor	0	0	24
Propachlor	0	0	24
NAA	492	162	12
PCB, penta-	12,152	59,630	10
DOP	9,400	13,600	11

引用文献

- 1) EDWARDS, C.A. Environmental Pollution by Pesticides *Plenum Press* (1973)
- 2) LICHTENSTEIN, E.P., Fuhremann, T.W. and Schulz, K.R. *J. Agr. Food Chem.* 19, 718. (1971)
- 3) METCALF, R.L., SANGHA, G.K. and KAPOOR, I.P. *Environ. Sci. Technol.* 5, 709. (1971)
- 4) YU, C.C., BOOTH, G.M., HANSEN, D.J. and LARSEN, J.R. *J. Agr. Food Chem.* 22, 431. (1974)
- 5) YU, C.C., BOOTH, G.M., HANSEN, D.J. and LARSEN, J.R. *Environ. Entomol.* 3, 975. (1974)
- 6) KAZANO, H., ASAKAWA, M. and TOMIZAWA, C. *Appl. Ent. Zool.* 10, 108. (1975)
- 7) SCHUTH, C.K., ISENSEE, A. R., WOOLSON, E.A. and KEARNEY, P.C. *J. Agr. Food Chem.* 22, 999. (1974)
- 8) ISENSEE, A.R. and JONES, G.E. *Environ. Sci. Technol.* 9, 668. (1975)
- 9) KANAZAWA, J., ISENSEE, A.R. and KEARNEY, P.C. *J. Agr. Food Chem.* 23, 760. (1975)
- 10) METCALF, R.L., SANBORN, J.R., LU, P.Y. and NYE, D. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 3, 151. (1975)
- 11) SANBORN, J.R., METCALF, R.L., YU, C.C. and Lu, P.Y. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 3, 244. (1975)
- 12) 柘植茂晃・風野 光・鈴木啓介・柏 司・富沢長次郎：農薬検査所報告 15, 36 (1975)
- 13) SKRABA, W.J. and YOUNG, F.G. *J. Agr. Food Chem.* 7, 612. (1959)
- 14) FREEMAN, L. *Sewage Ind. Wastes* 25, 845. (1953)
- 15) ANDRAWES, N.R. and DOROUGH, H.W. *J. Econ Entomol.* 60, 453. (1967)

- 16) ZAYED, S.M.A.D., HASSAN, A. and HUSSEIN, T.M. *Biochem. Pharmacol.* 15, 2057. (1966)
- 17) KUHR, R.J. *J. Agr. Food Chem.* 18, 1023. (1970)
- 18) 富沢長次郎・風野 光：日本農芸化学会報告 1975年7月23日
- 19) TSUGE, S., KAZANO, H. and TOMIZAWA, C. *J. Pestic. Sci.* 1, 307 (1976)
- 20) TOMIZAWA, C. and KAZANO, H. *Rev. Plant Protec. Res.* 8, 41. (1975)
- 21) METCALF, R. L., KAPOOR, I. P., LU, P. Y., SCHUTH, C.K. and SHERMAN, P. *Environ. Health Persp.* 4, 35. (1973)
- 22) LU, P. Y., METCALF, R. L., HIRWE, A.S. and WILLIAMS, J.W. *J. Agr. Food Chem.* 23, 967. (1975)
- 23) YU, C.C. and SANBORN, J.R. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 15, 543. (1975)
- 24) YU, C.C., BOOTH, G.M., HANSEN, D.I. and LARSEN, J.R. *J. Agr. Food Chem.* 23, 877. (1975)

Summary

Fate of Carbaryl in a Model Ecosystem

By Shigeaki TSUGE, Hikaru KAZANO, Takanobu NISHIMURA
and Chojiro TOMIZAWA

The fate of ^{14}C -carbaryl (1-naphthyl N-methyl carbamate) was investigated in a model ecosystem similar to that devised by R. L. METCALF and co-workers.

Carbaryl was appreciably degraded by tobacco cutworm larvae (*Spodoptera litura* Fabricius) which were the first step of food chains. Half of radioactivities in the excreta were the water-soluble conjugates consisting of β -glucoside and β -glucuronide.

Radioactivity in tank water reached a peak on the fifth day following commencement of the experiment, and then rapidly decreased.

The ecological magnification (EM) ratios of carbaryl for guppy (*Labistes reticulatus* Peters) and red snail (*Indoplanorbis exustus* Deshays) were 13 and 16, respectively, on the 33rd day, and were extremely small compared with those of organochlorine insecticides such as DDT, aldrin, etc.

農薬中の不純物 HCB の定量

斉藤公和・柘植茂晃・渡辺 信・目崎岳郎*

Kimikazu SAITO, Shigeaki TSUGE, Shin WATANABE and Takao MESAKI :
Determination of Technical Impurity HCB in Agricultural Chemicals

The hexachlorobenzene (HCB) contamination of some organochlorine agricultural chemicals formulations products which were submitted in case of application for registration or collected from manufacturers, dealers or users, was analyzed by gas chromatography (GLC) and thin layer chromatography (TLC).

The sample was dissolved in chloroform, and was determined, with di-n-butyl sebacate as an internal standard, by Shimadzu GC-6A (FID). GLC condition was as follows : 3mm×1.5m borosilicate glass column packed with Chromosorb W-AW (60-80 mesh), liquid phase 5% DEGS+1% H₃PO₄, oven temperature 180°C. For reconfirmation, TLC analysis was carried out with hexane-benzene (7 : 3).

An analysis of the dimethyl 2,3,5,6-tetrachloroterephthalate formulation submitted in 1975 showed 0.1% HCB, but a sample collected in 1976 contained 9.1% HCB. HCB detected in 20% quitozene formulations were from 0.1% to 0.3%.

ヘキサクロロベンゼン (HCB) は、工業的にポリ塩化ビニルの可塑剤として使用され、また有機合成の中間体として化学工業の重要な位置を占めている¹⁾。この物質は土壌中の残留が長く²⁾、人畜の脂肪組織への蓄積性が高いので³⁾、環境を汚染する恐れのある物質として世界的に問題になっている。

最近、アメリカでジエチル-2,3,5,6-テトラクロロテレフタレート (TCTP) を散布した作業者の血液中にかなりの HCB が検出されたという報告があったが⁴⁾、これは TCTP の不純物に由来するものと考えられる。

TCTP 剤はアメリカよりの輸入農薬であり、又塩化ベンゼン系の他の農薬についても HCB が不純物として混在する可能性があるので、その実態を調査する必要がある。そこで、著者らは、農薬原体および農薬製剤中の HCB を定量し、その実態を調査したので、その結果を報告する。

実験材料

この調査は、農薬原体として TCTP および PCNB を、製剤として TCTP 水和剤、PCNB 剤 (粉剤、水和剤)、PCP 剤 (粒剤、水溶性)、フラサイド剤 (微粒剤 F、水和剤-ソルも含む)、TPN 水和剤、テトラジホン水和

剤、PCP・MCP 粒剤について行った。又、2,4PA・2,4,5T 除草剤は現在登録されていないが、登録見本があったので、参考のため調査した。

分析法

方法はガスクロマトグラフィーのほか、TLC-パターン分析法で行った。

1. ガスクロマトグラフィーによる簡易定量

試薬および装置

HCB 標準溶液 : 残留農薬試験用 HCB (和光純薬) 100mg を 100ml メスフラスコに正確に量りとり、クロロホルムで定容とする。

内標準溶液 : セバシン酸ジ-n-ブチル (DBS) (試薬特級) 2g を 100ml メスフラスコに正確に量りとり、クロロホルムで定容とする。

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

分離管 : 内径 3mm, 長さ 1.5m, ホウケイ酸ガラス製
充てん剤 : DEGS (5%) - H₃PO₄ (1%) / クロモソルブ

* 群馬県公害研究センター

W-AW (60~80メッシュ)

恒温槽温度: 180°C

検量線の作成

HCB 標準溶液1, 3, 5, 7, 10ml をそれぞれ容量25mlの共せん三角フラスコに正確にとり、内標準溶液1mlを正確に加え、クロロホルムで全量を約 11ml とした。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、ガスクロマトグラフィーに供した。定量はピーク高でおこなった。

製剤および工業原体の分析

有効成分約 100mg を含む試料を、容量 25ml の共せん三角フラスコに正確に量りとり、内標準溶液 1ml とクロ

第 1 表 農薬中の HCB

農 薬 名	集取 年度	GLC TLC (HCB%)
TCTP原体	1976 (登録見本)	0 -
TCTP75%水和剤	1969 (登録見本)	8.2 ++
TCTP75%水和剤	1975 (登録見本)	0.1 -
TCTP75%水和剤	1976 (集取農薬)	9.1 ++
PCNB原体	1975 (登録見本)A社	0.9 +
PCNB原体	1975 (登録見本)B社	0.7 +
PCNB原体	1975 (登録見本)C社	0.8 +
PCNB原体	1975 (登録見本)D社	1.1 +
PCNB 5%粉剤	1969 (登録見本)	0.1 +
PCNB 5%粉剤	1976 (再登録見本)	trace -
PCNB 20%粉剤	1974 (登録見本)	0.3 +
PCNB 20%粉剤	1975 (集取農薬)	0.1 +
PCNB 20%粉剤	1976 (再登録見本)B社	0.2 +
PCNB 20%粉剤	1976 (再登録見本)F社	0.1 +
PCNB 75%水和剤	1976 (再登録見本)	1.0 +
PCP 90%水溶剤	1974 (集取農薬)G社	0 -
PCP 90%水溶剤	1974 (集取農薬)H社	0 -
PCP 90%水溶剤	1976 (再登録見本)I社	0 -
PCP 90%水溶剤	1976 (再登録見本)J社	0 -
PCP 25%粒剤	1975 (集取農薬)	trace -
PCP・MCP粒剤	1974 (集取農薬)	0 -
フサライド50%水和剤	1973 (登録見本)	0 -
フサライド50%水和剤	1973 (集取農薬)	0 -
フサライドソル剤	1972 (登録見本)	0 -
フサライド微粒剤F	1972 (登録見本)	0 -
TPN75%水和剤	1974 (集取農薬)	0 -
TPN75%水和剤	1975 (集取農薬)K社	0 -
TPN75%水和剤	1975 (集取農薬)L社	0 -
2,4PA・2,4,5T乳剤	1969 (登録見本)	trace -
テトラジホン水和剤	1976 (再登録見本)	0 -

ロホルム 10ml を加え、10分間激しく振り混ぜたのちろ過し、ろ液を試料溶液とした。以下検量線の作成の場合と同様に操作した。

2. TLC パターン分析による確認

目崎ら⁵⁾の方法に従った。HCB の Rf値はn-ヘキサン-ベンゼン (7:3) のとき0.79であった。

結果および考察

分析結果は表に示すようにTCTP水和剤、PCNB原体およびPCNB製剤よりHCBが検出されたが、PCP剤、フサライド剤、TPN剤、テトラジホン剤、PCP・MCP剤、2,4PA・2,4,5T剤からは検出されなかった。又、TCTP原体は精製されたものであるためHCBは検出されなかった。TCTP水和剤は精製不十分の原体を使用したためにHCBが検出されたものと推定される。従って、TCTP原体及びその製剤の品質管理を厳重にすることにより、TCTP製剤中のHCB含有量の低減は可能であると考えられる。

PCNB原体中のHCBは0.7~1.1%であるが、外国で公表されている⁶⁾PCNB原体中のHCBの含有量1.5%に比較して少ないが、原体の品質管理状況、精製方法などを調査の上、より少なくすることが可能かどうか検討中である。

農薬原体および製剤中のHCBの分析法について、GLC法とTLC法の間には相関性があると思われるので、先づTLC法によりHCBの含有を定性的に検出後、GLC法で定量した方が能率的であると思われる。なお、農薬原体および製剤中に許容さるべきHCBの量については、土壌中のHCBの作物への吸収性および生物濃縮性などについて種々の調査研究を必要とするので、目下これらの点について調査中である。

文 献

- 1) HOWARD, L.C. : *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* : 14 : 274 (1975)
- 2) BROK, J. and HANSEN, K. E. : *Pestic. Sci.* : 5 : 41-48 (1974)
- 3) *Joint FAO · WHO Meeting* : 17-19 (1974)
- 4) *Arch. Environ. Health* : 29 : 192-194 (1974)
- 5) 目崎岳郎・鈴木啓介・柏司 : *農薬科学* 3 : 31-35 (1975)
- 6) *Joint FAO · WHO Meeting* : 199-209 (1969)

直接ガスクロマトグラフ法によるN-メチル カーバメート系殺虫剤の定量について

小田 雅庸・志田 直子・柏 司

Masatsune ODA, Naoko SHIDA and Tsukasa KASHIWA: Direct Gas Chromatographic Determination of Carbamates

A study of the direct gas chromatographic determination of pesticidal carbamates has been carried out. The results suggested that 8 compounds (Tumacide, Isoprocarb, Arprocarb, Hopcide, Macbal, Bassa, Meobal, Terbam) could be determined by same gas chromatographic conditions used Sillion DC-200 (on Gas Chrom Q) and there was good effect on deviation when formic acid added into the sample solution containing carbamates.

It will be able to simultaneous determination of 4 carbamates.

Although it may happen to decompose a little of certain carbamates we believe that it is a proper method for conventional and industrial analysis.

カーバメート系殺虫剤は稲のウンカ、ヨコバイ類防除の代表的な農薬として用いられており、近年その使用量も多く、かつ、他薬剤との混合剤およびカーバメートどうしの混合剤として市販されている。

従来、カーバメート系殺虫剤の定量は比色法がとられ現在検討中のものも含め8種類の薬剤の農薬取締法により定められた検査法として、この方法が用いられている。また、混合剤等の農薬登録時の見本の検査をする場合にもほとんどが比色法によっている。農薬取締法に定められた方法は、不純物または他薬剤を、薄層クロマトグラフ法で分離し、ジアゾカツプリング法又はUV法で定量を行う。この比色法は現在の技術水準のなかでは安定した方法であるが、操作が煩雑で、しかも条件の設定がきびしく、かなりの熟練を必要とし、かつ分析に長時間を要する欠点があり簡便な分析が必要とされている。

その簡便な分析法の一つとしてガスクロマトグラフ法(GC法)が考えられるが、N-メチルカーバメートは一般に熱に不安定で、直接GC法では難しいとされ¹⁾、カーバメート、またはカーバメートの加水分解物であるフェノールのシリル化²⁾³⁾、アセチル化⁴⁾⁵⁾等の処理を行い、これらの誘導体としGCが行なわれて来た。しか

し、RIVA等⁶⁾は低濃度の無極性液相(シリコンSE-30、アビーソングリースL)を用い、150~170°Cの温度条件で、NACの直接GC法が可能であることを示した。さらに、LEWIS等⁷⁾は同じようにSE-30を用いてNACの分析が出来ることを示している。また野見山等¹⁰⁾はDEGS、QF-1を用いて、低温(135~140°C)で6種類のカーバメートの定性と定量が製剤レベルで可能であることを報告しており、直接GC法がN-メチルカーバメート系殺虫剤の一つの分析法として確立されつつある。

また、最近、BPMCとエルサン(ジメチルジチオホスホリルフェニル酢酸エチル)混合剤の見本検査法としてはじめて直接GC法が用いられている。また、公開はされていないが、各メーカーとも、工場での品質管理分析法として、GC法を採用していると思われる。

これらの状況に対応するため、当所としても直接GC法について検討しておく必要があると思われたので、9種類のN-メチルカーバメート剤を用い、製剤レベルでの直接GC法の可能性と、カーバメート剤の同時分析がどの程度可能であるか、及び比色法との比較を検討した。

装置、試薬および方法

第1表 使用した化合物と保持時間

化 合 物	保持時間(分) a)
1) MTMC (メタトリル-N-メチルカーバメート)	2.68
2) MIPC (2-イソプロピルフェニル-N-メチルカーバメート)	3.83
3) PHC (2-イソプロポキシフェニル-N-メチルカーバメート)	5.25
4) CPMC (2-クロロフェニル-N-メチルカーバメート)	3.12
5) XMC (3,5-キシリル-N-メチルカーバメート)	4.20
6) BPMP (2-セコンダリーブチル-N-メチルカーバメート)	5.30
7) MPMC (3,4-キシリル-N-メチルカーバメート)	4.95
8) ターバム (3-タシャリブチルフェニル-N-メチルカーバメート)	6.60
9) NAC (1-ナフチル-N-メチルカーバメート)	9.52

a) GC条件: 10%シリコン DC-200/ガスクロム Q 60~80メッシュ
 3mm×1mガラス製カラム, カラム温度150°C, 注入口温度160°C
 N₂流圧 0.8kg/cm²

装置: 水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (FID)を用い, 注入は自動注入装置で行った。カラムはガラス製, 内径3mm長さ1.0~1.5mを用いた。

カーバメート系殺虫剤: 第1表のものを用いた。いずれも各農薬メーカー提供のもので, TLC 的純品であることを確かめた。

充てん剤: 液体, 担体とも市販品を購入し, 所定の方法によりコーティングした。

定量のための方法: 1) MTMC 150mg 2) MIPC 200mg 3) PHC 250mg 4) CPMC 180mg 5) XMC 200mg 6) BPMP 250mg 7) MPMC 230mg 8) ターバム 250mgを正確に秤り, 1)~3), 4)~6), 7)~8)を1組として合せ 25ml のメスフラスコに入れアセトンで定容とし標準溶液とする。標準溶液 1, 2, 3, 4, 5ml を 25ml の共せん付三角フラスコに正確に入れ, 内標準溶液 (フェナントレン 900mg をアセトン 50ml に溶かした溶液) 2ml 及び, ギ酸 2滴 (0.05~0.07ml) を加え, アセトンで全容を7mlとする。この液を自動注入装置のサンプリングビンに入れ, 下記の操作条件でGCを行い, インテグレーターで測定し検量線を作成する。

カラム充てん剤: 10%シリコン DC-200/ガスクロム Q, 60~80メッシュ

カラム: 3mm×1mガラス製

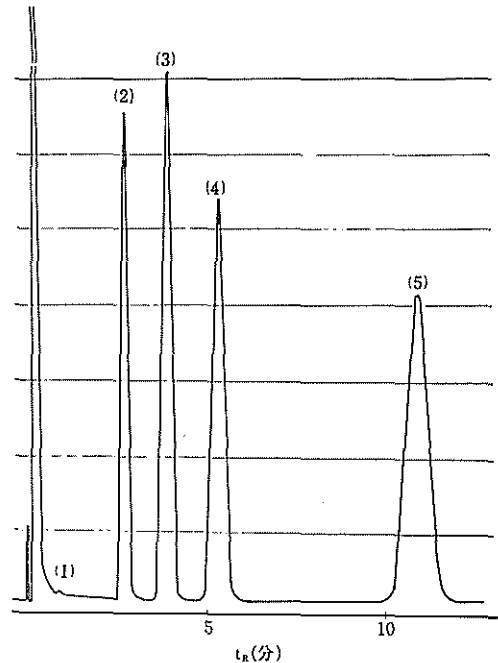
カラム温度: 150°C

注入口温度: 160°C

キャリアーガス圧: 0.8kg/cm²

水素圧: 1.0kg/cm²

空気圧: 1.0kg/cm²



第1図 ガスクロマトグラム

(1) 0-プロポキシフェノール (PHC分解物)
 (2) MTMC (3) MIPC (4) PHC
 (5) トリフェニルメタン (内標準物質)

第2表 カーバメート分解に対するギ酸の効果

化合物	ギ酸無添加フェノールの量 a)	ギ酸添加フェノールの量 a)
MTMC	0 %	0 %
MIPC	0	0
PHC	0.5~0.9	0.2~0.3
CPMC	0	0
XMC	0 ~0.3	0 ~0.1
BPMC	0.01>	0.005>
MPMC	0 ~0.4	0 ~0.4
ターバム	0.4~0.7	0.2~0.6

a) GCパターン上 (インテグレーター) のカーバメートに対するフェノールの面積比の百分率

第3表 検量線とその標準誤差

化合物	ギ酸添加有無 a)	検量線 b)	Sc c)	t分布 (±) d)
MTMC	無有	$y = 1.797x - 0.0046$ $y = 1.721x + 0.0065$	0.0062 0.0037	0.0531 0.0280
MIPC	無有	$y = 1.568x - 0.0018$ $y = 1.553x + 0.0009$	0.0155 0.0037	0.0810 0.0187
PHC	無有	$y = 2.074x - 0.0081$ $y = 1.932x - 0.0025$	0.0166 0.0020	0.0872 0.0100
CPMC	無有	$y = 2.520x - 0.0139$ $y = 2.386x + 0.0036$	0.0047 0.0031	0.0597 0.0371
XMC	無有	$y = 1.693x + 0.0060$ $y = 1.686x + 0.0041$	0.0072 0.0049	0.0316 0.0216
BPMC	無有	$y = 1.536x - 0.0031$ $y = 1.527x - 0.0002$	0.0057 0.0028	0.0318 0.0153
MPMC	無有	$y = 1.687x + 0.0085$ $y = 1.669x - 0.0201$	0.0065 0.0046	0.0285 0.0201
ターバム	無有	$y = 1.568x + 0.0031$ $y = 1.576x - 0.0234$	0.0069 0.0097	0.0260 0.0369

a) ギ酸の添加量, 約1%

b) 最小2乗法によって計算した

c) 標準誤差

d) スチューデントの t 分布 $n = 5$ の時の95%信頼区間

検出器感度: $10^2 M\Omega$, 0.64V

市販農薬または登録見本品を前記の組合せに従って, 100ml の共せん付三角フラスコに取り, アセトン 20ml を加え, 30分間水平振とう機で振とうした後, ガラス濾過器 (3G4) で濾過し, 濾液を 100ml の共せん付梨型

フラスコに受ける。残留物をアセトン約 10ml で洗浄する。この操作を 3 回くり返す。濾液と洗液を合しアセトンを留去した後, 内標準溶液 2ml 及びギ酸 2 滴を加え, アセトンで全容を約 7ml とする。以下検量線作成と同様に操作する。

GC条件の検討

シリコンDC-200, HVグリース, シリコンUCW-98, シリコンSE-52, FFAP, PEGS, PEG20M+ H_3PO_4 をガスクロムQまたはクロモソルブW AW (DMCS) にコーティングした充てん剤について, カラム温度 130~200°C 間で検討したところ, フェノールへの分解, ピークの形状, 分解の少い温度での適度の保持時間等から, 10% シリコンDC-200/ガスクロムQを用いた前記のGC条件が最適であった。

温度とカーバメートの分解の関係は, 10%シリコンDC-200を用いた場合, 温度が低い程分解は少いと思われるが, カラム温度 155°C 以下, 注入口温度 170°C 以下ではほとんど差は認められなかった。特に, MTMC はカラム温度 170°C 付近まで, フェノールのピークは認められなかった。

しかし, NAC は前記のどの充てん剤でも分解が激しく定量は不能であった。さらに 1.5% シリコンSE-30を用いて検討したがよい結果は得られなかった。

カーバメートの分解について

今回検討した充てん剤のなかで最も良いと思われた 10%シリコンDC-200/ガスクロムQを用い, 注入口及びカラム温度 150°C 以下でGCを行っても, アセトン溶液の場合, MTMC, MIPC, CPMC を除いて, 他のカーバメートはいずれもフェノールのピークがわずかに認められた。そこでさらに, トルエン, クロロホルムについても検討を行ったが, 大きな違いは認められなかった。ただクロロホルムは経時変化の激しい場合もあった。これら以外の溶媒については今回詳しく検討を行なわなかった。

今回使用したカーバメートはいずれも TLC 的純品で GC 的純品である保証はなく, GC パターン上のフェノールが GC 操作中の分解によるものかどうか不明であるが, 分解によるものと仮定し, 分解を抑制する試みとして, ギ酸添加の効果について検討した。その結果第2表に示した様に, PHCではかなりの分解抑制効果, ターバム, XMCでもわずかにその効果が認められた。しかし, ギ酸を添加しても, フェノールのピークは無添加の場合より小さいが存在していた。また, ギ酸の添加量を1~5

%間を変えてみたが、効果に差は認められなかった。

ギ酸が経時変化を抑制するのか、GC 中でのカーバメートの分解を抑制するのかを調べるため、フェノールの量の多い PHC について、ギ酸添加、無添加の場合の経時変化を自動注入装置にサンプルを装荷したまま 0~24 時間の間で行ったところ、ギ酸無添加の場合 0.61% から 0.91% にフェノールの量が増加したが、ギ酸を添加すると 0.22~0.25% とほとんど変化しなかった。また、PHC をアルカリで加水分解して得たフェノールを用いて、フェノールに対するギ酸の影響を調べたが、影響は認められなかった。なお、フェノールの量は GC 上 (インテグレーター) カーバメートに対する面積比で表わした。

定量性について

定量のための方法で述べたように、保持時間からみて分離可能と思われる 1)~3), 4)~6), 7)~8) を組にして検量線の検討を行った。併せてギ酸の効果について検討した。GC パターンの一例を第 1 図に示し、各々の化合物の保持時間を第 1 表に示した。

その結果、第 3 表に示したようにギ酸を添加した場合どの化合物も直線性があり、バラツキも少く良い結果が得られた。一方、ギ酸無添加の場合でも、MPMC, BPMC, ターバム, XMC は十分に定量性が認められたが PHC, MTMC, CPMC は検量線の勾配がギ酸添加の場合より急で、しかもバラツキも大きく、また、MIPC はバラツキが大きいため、いずれも定量性に問題があると思われた。

なお、PHC はギ酸無添加の場合、ギ酸添加の場合よりフェノールのピークが大きくなったが、MTMC, CPMC は、ギ酸添加の有無にかかわらずフェノールのピークは認められなかった。また、CPMC はギ酸を添加するとピークの対称性が良くなった。

第 4 表 比色法と GC 法の比較

化合物	比 色 法		G C 法	
	分析値 (平均) a)	σ	分析値 (平均) a)	σ
MTMC	2.14%	0.015	2.23%	0.031
MIPC	3.17	0.019	3.20	0.029
PHC	1.16	0.010	1.14	0.011
XMC	2.19	0.029	2.14	0.016
BPMC	2.33	0.026	2.25	0.014
MPMC	2.14	0.015	2.10	0.029

a) n=5

製剤の分析 (農薬取締法で定める方法との比較)

一部の市販農薬及び登録見本品を本法、及び農薬取締法で定める検査法 (比色法) で分析し比較検討を行った。なお、NAC は GC 中の分解が激しく定量性が無いと思われたので対象から除外した。

その結果、第 4 表に示したように、BPMC, MTMC は多少の不一致が見られたが、他のカーバメートはほぼ同じような結果が得られた。また、分析値のバラツキについては、比色法の方が全般的に少ないが、大きな違いはなく、むしろ GC 法としてはこの程度で十分と思われる。

まとめ

今回の実験は、前処理を伴わずに N-メチルカーバメート系殺虫剤を、そのまま直接 GC 法で分析し、しかも数種のカーバメートの混合物を同時に定量すること、及び比色法との比較を試みた。

その結果、供試した 9 種類の N-メチルカーバメートのうち NAC を除く 8 種類が、充てん剤として 10%-シリコン DC-200/ガスクロム Q を用いた前記の方法によって定量出来ることが確かめられた。また、同時分析については、カーバメート剤を適当に組合せることによって、最大 4 種類まで定量可能であった。したがって、現在市販されているカーバメートどうしの混合剤のうちいくつかは、この方法により同時分析出来ると思われる。カーバメートと他薬剤との混合剤については、前記の BPMC, エルサン混合剤の他、今回クロロフェナミジンとの混合剤について検討を行ったが、カーバメートの分離定量 (カーバメートのみ) は可能であった。他薬剤との混合剤については今後拡大されることが見込まれる。

本条件下で NAC は GC 中での分解が激しく定量出来なかった。また、GC 中での分解によって生じる α -ナフトール ($R_t=2.11$ 分) のテーリングが激しく、これが他のカーバメートの分析を妨害するため、NAC を含むカーバメートのどうしの混合剤の分離定量は難しいと思われる。

直接 GC 法と比色法との比較については、直接 GC 法は、今回の実験で、ギ酸を添加することによって、分析値のバラツキをある程度改善出来たが、比色法に比べ、安定性の点で多少劣ると思われる。即ち、ギ酸を添加しても、PHC, ターバム, XMC 等わずかではあるが、フェノールのピークが認められ (今回の実験では定量に影響を与えなかった。) わずかな条件の変化で定量性をそこなうことも考えられ、問題を残している。このカーバメ

ートの分解は、N-メチルカーバメートの直接GC法のもつ本質的な事柄かも知れないが、より高い純度のカーバメートを用いて、カーバメートの分解についてさらに検討を加える必要があると思われる。さらに、併せてCollaborativeな実験を行なって安定性に関する知見を積む必要があると思われる。

したがって、直接GC法は、現時点では、一つの簡便法と考えるのが妥当と思われる。

最後に、NACのGC法について知見をお持ちの方の御教唆、御指導が願えれば幸いである。

文 献

- 1) ZIELINSKI, W.L. JR. and FISHBEN, L. : J. Gas Chromatog. 3 : 142 (1965)
- 2) FISHBEN, L. and ZIELINSKI, W.L. JR. : Chromatog. 20 : 9 (1965)
- 3) NERY, R. : Analyst 94 : 130 (1969)
- 4) EPSTEIN, A. J., GASKILL, D. R. and LUCCHESI C.A. : Anal. Chem. 39 (7) : 721 (1967)
- 5) KHALIFA, S. and MUMMA, R.O. : J. Agr. Food Chem. 20 (3) : 632 (1972)
- 6) BUTLER, L. and Mc DONOUGH, L.M. : J. Agr. Food Chem. 16 (3) : 403 (1968)
- 7) ARGAUER, R.J. : J. Agr. Food Chem. 17 (4) : 888 (1969)
- 8) RIVA, M. and CARISANO, A. : J. Chromatog. 42 : 464 (1969)
- 9) LEWIS, D.L. and PARIS, D.F. : J. Agr. Food Chem. 22 (1) : 148 (1974)
- 10) 野見山達夫, 池田輝和 : 農薬化学 2 (2) : 70 (1974)

数種水棲動物に対する農薬の影響

Toxicity of Pesticides to Some Aquatic Animals

本誌No. 12 (1972) に引き続き数種の水棲動物に対する農薬の毒性を調査したので、その結果を資料として第1~第4表にとりまとめ参考に供する。

実験はコイなど魚類については農林省通達になる「魚類に対する毒性試験法」(昭和40年農政B第2735号)によった。ミジンコ類その他については同法を参考にして下記の条件下で行なった。

実験条件

- (1) 水温：25℃。ただし、オタマジャクシは17.5℃。
- (2) 容器：10ℓ容のガラス水槽。ただし、ミジンコ類は500ml容の腰高シャーレ。
- (3) 供試生物の個体数および実験回数：原則として1区5匹(ミジンコ類は25匹)で2区制。数回反復し

た。

(4) 供試個体の大きさ：

- コイ……………約5cm
- ヒメダカ……………約2.5cm
- ドジョウ……………約10cm
- ミジンコ類……………雌成体。
- マキガイ類……………成体。
- オタマジャクシ……………ふ化後約1ヶ月のもの。

(5) 薬液接触時間：

- コイ、ヒメダカ、ドジョウ、マキガイ類、オタマジャクシ……………48時間。
- ミジンコ類……………3時間。

(吉田孝二・西内康浩)

第 1 表 殺虫剤の水棲動物に対する半数致死濃度 (TLm値: ppm)

農 薬 名	供試動物									
	コ イ	ヒメダカ	ドジョウ	ミジンコ	セ ミジンコ	ジ ミジンコ	タ マ	レ ッド スネル	マ ル タニシ	オ タマ シ ヤクシ (ヒキガ エル)
処 理 時 間	48hr	48hr	48hr	3 hr	3 hr	3 hr	48hr	48hr	48hr	
アセフェート	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	
アミトラズ	2.5	2.8	13	>40	>40	>40	2.5	2.6	20(乳)	
イソキサチオン	1.7	4.0	1.4	0.0052	0.0055	0.0072	>40	>40	5.3	
イソチオエート	7.2	13	15	13	14	2.8	14	15	7.3	
オルソジクロロベンゼン	18	20	28	3.2	3.8	3.0	>40	>40	25	
カーバム	27	8.5	5.8	>1,000	>1,000	>1,000	180	200	30	
カルビンホス	>40	>40	>40	0.0042	0.0073	0.0022	12	>40	>40	
クロルデン	0.26	0.10	0.42	>40	>40	>40	23	40	0.30	
クロルピリホスメチル	2.1	3.4	7.3	0.017	0.0072	0.030	7.1	12	7.2	
クロルメタンスルホン酸アミド	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	
コロホネート	7.8	4.2	1.8	0.025	0.020	0.018	7.3	7.8	14(乳)	
ジアリホル	1.3	0.80	3.0	0.027	0.026	0.030	15	14	1.0	
ジメチルピンホス	5.6	1.5	0.35	0.010	0.018	0.0060	8.0	7.5	26	
松脂合剤(粉末)	120	45	230	330	350	96	140	78	>40	
水酸化トリシクロヘキシルスズ	0.32	1.5	1.6	8.4	8.6	8.4	2.3	2.0	0.075	
ターバム	0.92	2.2	26	0.025	0.038	0.015	28	18	28	
テミピンホス	0.58	0.48	0.017	0.0080	0.013	0.0075	8.0	11	13(乳)	
テレビン油	1.5	3.2	14	6.4	6.4	6.0	>40	>40	5.0	
ピリダフェンチオン	13	9.5	14	0.025	0.025	0.020	25	13	7.5	
ピリミカーブ	>40	40	18	0.048	0.038	0.042	>40	>40	350(水)	
ピリミホスメチル	1.8	3.0	3.5	0.018	0.020	0.013	6.3	7.0	14(乳)	
プロチオホス	9.5	10	7.0	0.13	0.15	0.10	>40	40	42(乳)	
プロバホス	4.8	4.1	6.4	0.0063	0.0085	0.0058	40	5.7	14	
プロメカルブ	2.7	3.3	18	0.020	0.054	0.013	13	7.3	28	
ポリナクチン複合体	0.025	0.035	0.12	0.065	0.17	0.042	2.8	0.22	0.018	
メチルイソキサチオン	3.2	3.4	3.5	0.0057	0.0062	0.0065	8.9	2.2	7.2(乳)	
メチルイソチオシアネート	0.70	0.58	1.2	2.3	2.3	1.8	3.5	3.6	1.8	

注) とくに断ったもの以外は全て農薬原体である。

第 2, 3, 4 表も同じ。乳: 乳剤, 水: 水和剤, 液: 液剤, 粒: 粒剤。

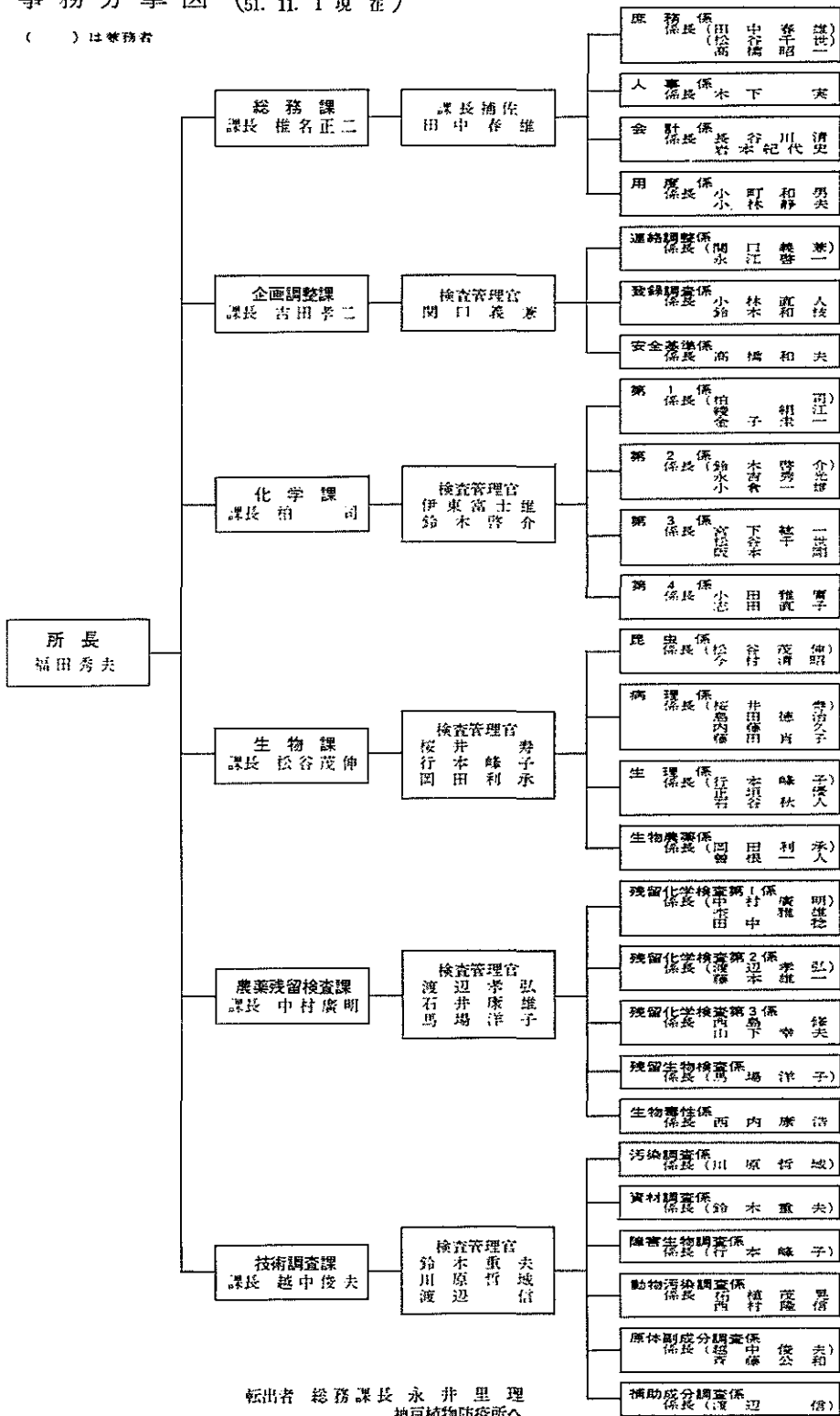
第2表 殺菌剤の水棲動物に対する半数致死濃度 (TL₅₀値: ppm)

農薬名	供試動物									
	コイ	ヒメダカ	ドジョウ	ミジンコ	セシジミ	タマシ	マダラ	レッドスネル	マルダニシ	オタマジャクシ (ヒキガエル)
処理時間	48hr	48hr	48hr	3hr	3hr	3hr	48hr	48hr	48hr	48hr
アルギン酸	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>1,000 (水)
イソプロチオラン	6.8	5.0	14	35	>40	38	14	14	7.2	7.2(乳)
エクロメゾール	13	10	7.3	24	20	25	25	4.3	12	
塩基性炭酸銅	80	100	>200	950	490	570	15	6.8	>40	
オキシカルボキシン	>40	>40	>40	>40	>40	>40	20	18	15	
カルベンダゾール	>40	40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	
シベンダゾール	6.5	5.2	>40	28	40	15	>40	>40	>40(水)	
ジメチリモール	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	350(液)	
チアベンダゾール	>40	15	>40	>40	>40	>40	>40	>40	7.3	
ノニルフェノールスルホン酸銅	5.7	4.0	15	10	12	8.4	5.2	2.8	3.5	
バリダマイシン	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	
フルオリミド	3.0	15	5.8	>40	>40	>40	>40	>40	1.8(水)	
プロベナゾール	6.2	7.2	2.8	>40	>40	>40	>40	>40	3.5	
ホスダイフェン	1.2	2.5	15	0.18	0.20	0.15	9.0	1.3	42(水)	
木酢液(液剤)	840	770	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>40	
ギ酸	73	73	75	50	55	60	110	130	>40	
酢酸	140	100	140	130	110	120	86	90	>40	
プロピオン酸	110	130	140	150	150	160	370	350	>40	
プロピオンアルデヒド	320	330	330	190	180	170	460	500	>40	
3-メチル-2-ブタノン	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>40	
フェノール	17	30	54	150	150	140	320	310	>40	
DAD	1.2	0.30	>40	>40	>40	>40	>40	>40	2.3	
EMSC*	0.15	0.13	1.0	2.8	2.5	2.3	2.3	2.0	0.18	
PCP-Cu	0.14	0.15	0.18	8.2	5.2	4.8	1.4	0.73	0.35	

* S, S'-bis (dimethylthiocarbamoyl) -N, N'- ethylenebis (hydrosulfamine). (モノックスの1成分).

事務分掌図 (51. 5. 10組織改正)

() は兼務者



転出者 総務課長 永井里理
神戸植物防疫所へ

昭和52年3月31日 印刷

昭和52年3月31日 発行

農業検査所報告 第16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)