

ISSN 1880-5701

No. 20

December, 1980

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

農薬検査所報告

第 20 号

昭和 55 年 12 月

農林水産省農薬検査所

(東京都小平市)

は し が き

今夏の冷害による農作物の被害は、戦後最も甚大なものとなり、その対策中での植物防疫の重要性を改めて認識させられた。また現在、農林水産省が当面している水田利用再編対策についても、転換作物の病害虫防除薬剤の開発が、事業推進上の大きな問題となってきた。今後、広範な関係者の協力を得て、これら防除薬剤の登録促進を図る必要がある。

翻って今期の当所の検査体制をみると、本年4月には毒性検査課が新設され、農薬の安全性資料の整備、検査に当ることになった。また、工事の遅延はあったが、9月には魚介類に対する毒性検査の実験施設が完成し、冷水魚での実験及び一定条件下での長期間の毒性実験が可能となった。年々複雑化する検査内容に対応して、これら検査体制の一部が強化された。

本号の発行は遅れたが、内容は昭和54年度の当所の活動を取纏めたものである。

本報告も回を重ねて、ここに20号をお送りできる運びとなった。顧みて、当所発足以来の職員の絶えざる努力の足跡をみる思いがある。また本報告を通じて、いささか関係者の参考にもなり得たのではないかとの自負感を味っている。なお今後とも、内容の充実を図って参りたく、一層のご理解とご指導をいただければ幸である。

昭和55年12月

農薬検査所長

吉 田 孝 二

目 次

昭和 54 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	2
II 検査業務	3
1 登録検査	3
2 集取検査	6
3 依頼検査	8
4 検査関連業務	8
III 調査研究の概要	9
1 化学課	9
2 生物課	10
3 農薬残留検査課	11
4 技術調査課	12
5 魚介類安全検査室	13
6 成果の発表及び弘報	14
IV 技術連絡・指導	15
1 資料配布	15
2 打合せ会議などによる連絡・指導	15
3 研修会などにおける講義又は講演	16
4 来訪・見学	16
V 機構・定員・予算等	18
1 機構・定員	18
2 職員の異動及び研修等	18
3 予算・施設等	21

原 著

永吉秀光・金子圭一・鈴木啓介：農薬の熱分解に関する研究 第1報 ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) の熱分解	23
遠藤巳喜雄・金子圭一・綾絹江・鈴木啓介：農薬のガスクロマトグラフィー条件の標準化に関する研究 第1報 ガスクロマトグラフィーにおける固定相液体の選定	30
西村隆信・柘植茂晃・阪本剛・鈴木重夫・川原哲城：土壌殺菌剤 PCNB (Quintozene, Pentachloronitrobenzene) とその農薬製剤不純物 Hexachlorobenzene (HCB) の土壌および作物における残留	38
石谷秋人・行本峰子・吉田孝二：農薬の各種作物に対する薬害について V 殺ダニ剤	46
大井明大・渡辺信・鈴木啓介：ガスクロマトグラフィーによる水和剤中のピリミカーブ (2-ジメチルアミノ-5,6-ジメチルピリジミン-4-イルジメチルカーバメート) の定量	51
西島修・中村廣明：メタルアトマイザーフレームレス原子吸光分光分析装置による茶葉中のスズの分析	54
西島修・田中稔：N・P-FID 検出器付きガスクロマトグラフによるカルバマート殺虫剤の残留分析	59

短 報

金子圭一・永吉秀光・鈴木啓介：ミバエ類誘殺剤浸漬物の分析.....	64
正垣優・曾根一人・行本峰子：水田除草剤の蒸発による薬害検定のための検定条件の検討.....	66
西島 修：NP-FID 検出器付きガラスキャピラリーカラムガスクロマトグラフによるカルバマート剤と有機リン剤の測定.....	68

資 料

数種水棲動物に対する農薬の影響.....	70
農薬混合製剤のコイに対する毒性評価.....	73
農薬の急性毒性と慢性毒性の関係.....	80

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS

INSPECTION STATION

No. 20 (December, 1980)

CONTENT

Outline of Main Activities of the Station in 1979 (April, 1979~March, 1980) 1

Originals :

- NAGAYOSHI, H., KANEKO, K. and SUZUKI, K.: Studies on thermal decomposition of pesticides. Part 1. Thermal decomposition of pentachloronitrobenzene (quintozene, PCNB).23
- ENDO, M., KANEKO, K., AYA, K. and SUZUKI, K. : Studies on the standardization of analytical conditions in the gas chromatography of various pesticides. Part 1. Selection of liquid phases for gas chromatographic analyses.....30
- NISHIMURA, T., TSUGE, S., SAKAMOTO, T., SUZUKI, S. and KAWAHARA, T. : Residues of pentachloronitrobenzene and its impurity hexachlorobenzene in soil and various crops.....38
- ISHITANI, A., YUKIMOTO, M. and YOSHIDA, K. : Phytotoxicities of agricultural chemicals to crops. V. Acaricides.....46
- ŌI, A., WATANABE, S. and SUZUKI, K. : Gas-liquid chromatographic determination of pirimicarb(2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethylcarbamate) in wettable powders.51
- NISHIJIMA, O. and NAKAMURA, H. : Metal atomizer flameless atomic absorption spectrophotometric determination of tin in tea leaves.54
- NISHIJIMA, O. and TANAKA, M. : Analysis of carbamate insecticides by gas chromatography equipped with nitrogen-phosphorus detector.59

Short Communication

KANEKO, K., NAGAYOSHI, H. and SUZUKI, K. : Analysis of samples impregnated with attractants for fruit flies.	64
SYOGAKI, Y., SONE, K. and YUKIMOTO, M. : Several conditions for assaying on phytotoxicity by evaporated herbicides from paddy field.	66
NISHIJIMA, O. : Glass capillary column gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector for measurement of carbamate and organic phosphorus pesticides.	68

Aids for pesticides workers ;

Toxicity of pesticides to some aquatic animals	70
Evaluation of acute toxicity of mixed formulation of pesticides to carp, <i>Cyprinus carpio</i> Linné.	73
Relationship between of acute- and chronic-toxicity of pesticides to laboratory animals.....	80

昭和 54 年度における農薬検査所の業務概要

I 業務の背景

1. 概 要

昭和 54 年度の我が国の経済は、53 年度の後半から個人消費支出、民間設備投資等民間からの内生需要により成長がリードされるようになり、緩やかではあるが雇用情勢も改善に向かうなど力強い動きを示した。

こうした基調は 54 年度に入つても続いたが、反面為替レートはそれまでの円高から円安傾向に転じており、又、石油情勢の悪化などから石油関連製品を中心として卸売物価は騰勢を続け消費物価も強含みで推移した。

こうした我が国経済の動きは、労働力市場、食料消費、農業生産資材価格等を通じ農業経済に様々な影響を及ぼすに至つた。

54 年度の農業生産は、耕種では水田利用再編対策の実施により生産内容が大きく変化し、畜産では畜種内容により生産動向に差異が生じている。

耕種作物については、水田利用再編対策が目標を上回って実施され、水稲の作付面積が減少する一方、麦類、大豆、飼料作物の作付面積及び生産量が大幅に増加した。

このほか、野菜、甘味資源作物は作付面積が増加し、桑は減少、果樹は微減となった。水稲は作付面積の減少があったものの、天候に恵まれたことなどから前年に引続き米需給計画で想定した生産量を上回り、過剰傾向を一層強めている。

畜産物の生産は、生乳、豚肉については、飼養頭数の増加から生産量は引き続き増加した。牛肉については、次第に生産の伸びが鈍化しており、又、鶏肉、鶏卵については、生産の伸び率が低下している。

54 農薬年度における農薬の需給状況をみると、生産数量は 66.1 万トンで前年度の 66.2 万トンに比べほぼ横ばい、金額では前年度比 8.5% 増の 2,919 億円となっている。出荷量は 65.9 万トンで、前年度の 64.9 万トンに比べ 1.6% 増加し、金額では 2,860 億円で前年比 10.6% 増であった。水田利用再編対策事業の実施のほか、病害虫特にもち病発生も、平年に比べ少なかったことから、殺菌剤の出荷が対前年比 10% 程度の落ちこみを示したものの、殺虫剤の伸びがこれを補い、全体の

出荷数量はほぼ前年並みの水準になったものとみられる。

なお、農薬の輸出入状況をみると、円高等、国際経済環境の激変があり、農薬の輸出入面に及ぼす影響が懸念されたが、最終的には輸出入とも順調な伸びとなった。

54 年度の輸出については、総額 370 億円と対前年比 123% の伸びとなつた。国別でみると、輸出の多いのは韓国・中国・インドネシア・ドイツ・北朝鮮の順で、これらの国には大幅な伸びを示したが、パキスタン・ブラジル・フランス・アメリカ・ソ連等については、前年より減少した。

輸入については 330 億円と対前年比 109% の伸びを示した。国別の動向は、例年一定しているといえる。すなわち、アメリカが輸入総額の 40%~47.8% を占め、以下西ドイツ 21%~23%、スイス 15%~20% となっている。

農薬の安全対策については、前年に引続き、農薬残留安全追跡調査、農薬残留特殊調査、農薬土壌残留調査並びに生鮮農産物農薬安全使用推進対策、農薬指導取締対策の諸事業が全国的に展開された。

食品衛生法に基づく農薬残留基準の追加設定は、54 年度にはなかったが、農薬取締法に基づいて環境庁長官が定める農薬登録保留基準の告示は、フラクロール、クロルピリホスメチル、ニトラリン、イソプロチオラン、MCC、有機銅、モノクロトホス、ジフェナミド、プロピサミド、ESP、PAC、ピラゾレート、アミトラズ、ナプロアニリド、チアベンダゾール、イプロジオンの 16 農薬について新たに基準設定をみた。

農薬による危被害防止については、例年通り農林水産省、厚生省及び都道府県の協力で農薬危害防止運動が実施され、所定の成果をあげているが、近年低毒性農薬の普及等により農薬を逆に安易に使用する傾向を生み農薬散布者の不注意に起因した人身事故が多くなっている。

原因をみると、散布作業時の服装の不備、安易な取扱、長時間の作業、不健康者の作業従事等となっている。作業に当っては、健康管理に一層の注意が望まれる。

54 年度の病害虫の発生状況は、全国的に顕著な暖冬傾

向が続き、春の天候不順、夏季は低温多雨日照と全般的には順調でなかったためか、カメムシ類で14県が注意報を出すなど多発が目立ち、西日本のトビイロウンカ、北海道・北陸・関東のヒメトビウンカの増加なども注目された。その他、かんきつのはダニ、黒点病、リンゴの

モニリア病、大豆のカメムシ類などの発生が目立った。

2. 法令等の施行

昭和54年度において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る。

(1) 政令及び告示

1) 農薬取締法関係

年月日	事 項	備 考
54. 8. 20	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33号
54. 9. 26	〃	環境庁告示第35号
54. 11. 15	〃	環境庁告示第60号
55. 3. 27	〃	環境庁告示第26号

2) 食品衛生法関係等

年月日	事 項	備 考
54. 8. 14	化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令の一部を改正する政令	政令第225号

(2) 通 達

1) 農薬の登録及び安全使用対策関係

年月日	あ て 先	件 名	備 考
54. 4. 26	各都道府県知事	農薬危害防止運動の実施について（通知）（厚生、農林水産事務次官）	厚生省発第216号 54農蚕第2435号
54. 4. 27	関係県知事	農薬危害防止運動特別指定県の指定について（通知）（業務局長、農蚕園芸局長）	第589号 54農蚕第2438号
54. 7. 17	各地方農政局長 沖縄総合事務局長	昭和54年度農産物安全対策業務の実施について（農蚕園芸局長）	54農蚕第3956号
54. 7. 31	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長	「農薬安全対策事業実施要領の運用について」の一部改正について（農蚕園芸局長）	54農蚕第5127号

2) 防除対策関係

年月日	あ て 先	件 名	備 考
54. 6. 25	北海道知事 各地方農政局長 沖縄総合事務局長	大豆病害虫防除指導の徹底について（農蚕園芸局長）	54農蚕第4467号
55. 3. 24	各地方農政局長（東北を除く） 沖縄総合事務局長	カンキツモザイク病のまん延防止対策について	55農蚕第1785号

3) 農薬の生産流通関係

年月日	あて先	件名	備考
54. 9. 4	国内農薬原体メーカー 農薬製造業者	農薬原体生産流通調査の実施について(農蚕園芸局長)	54 農蚕第 6006 号
54. 9. 26		昭和 54 農薬年度における農薬の生産、出荷等に関する調査依頼について(農蚕園芸局長)	54 農蚕第 6523 号
54. 9. 26	農薬製造業者 大蔵省関税局長	農薬の輸出入について(農蚕園芸局長)	54 農蚕第 6456 号
54. 11. 5	製造業者等	「農薬の輸出入について」の運用について(農蚕園芸局植物防疫課長)	54 農蚕第 7532 号
54. 6. 21	農薬製造業者	農薬生産に必要な石油類、電力消費量等の調査の実施について(農蚕園芸局植物防疫課長)	54—116

II 検査業務

1. 登録検査

(1) 農薬登録の概要

昭和 54 農薬年度に登録された農薬は 1,636 件で、このうち新規登録された農薬は 163 件、再登録された農薬は、1,473 件であった。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 843 件であ

った。

新規登録された農薬の内訳は殺虫剤 71 件(43.6%)、殺菌剤 28 件(17.2%)、殺虫殺菌剤 28 件(17.2%)、除草剤 11 件(6.7%)及びその他の農薬 25 件(15.3%)であった。新規化合物としては 4 種類(殺虫剤 1 件、殺虫殺菌剤 1 件、除草剤 1 件、植物成長調整剤 1 件)が登録され、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新剤型の農薬 17 種類、新混合剤としての

第 1 表 新規登録農薬の内訳

A 登録件数

区 分	殺虫剤	殺菌剤	殺虫殺菌剤	除草剤	植物成長調整剤	殺そ剤	その他	計
単 剤	30	23	0	3	6	7	8	77
2 種 混 合	40	5	16	8	0	0	0	69
3 種 混 合	1	0	11	0	0	0	4	16
4 種 混 合	0	0	1	0	0	0	0	1
計	71	28	28	11	6	7	12	163

B 種類数

区 分	殺虫剤	殺菌剤	殺虫殺菌剤	除草剤	植物成長調整剤	殺そ剤	その他	計
新規化合物	1	0	1	1	1	0	0	4
新 剤 型	10	3	1	1	0	0	2	17
新 混 合 剤	17	1	11	1	0	0	1	31
新 製 剤	4	7	0	1	0	1	0	13

注：新剤型；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

新混合剤；現に登録を受けている農薬の有効成分を新たに 2 種以上混合した製剤

新製剤；現に登録を受けている農薬の有効成分であるが、有効成分含量が既登録農薬と異なる製剤(既登録の種類名に包含される。)

第2表 農薬年度別登録件数

年 度	50	51	52	53	54
種 類					
新 規 登 録	144	180	178	212	163
殺 虫 剤	53 (36.8)	71 (38.9)	64 (40.0)	81 (38.2)	71 (43.6)
殺 菌 剤	30 (20.8)	23 (12.8)	41 (23.0)	36 (17.0)	28 (17.2)
殺 虫 殺 菌 剤	12 (8.3)	63 (35.6)	53 (30.0)	54 (25.5)	28 (17.2)
除 草 剤	45 (31.3)	13 (7.2)	7 (3.9)	25 (11.8)	11 (6.7)
殺 虫 除 草 剤	0	0	0	0	0
農 薬 肥 料	0	0	0	0	0
殺 そ 剤	0 (2.8)	1 (5.6)	1 (7.3)	1 (7.5)	7 (15.3)
植物成長調整剤	0	5	1	4	6
そ の 他	4	4	11	11	12
再 登 録	1,105	1,464	1,147	1,125	1,473
計	1,249	1,644	1,325	1,337	1,636
				4,298	
登録事項変更登録	110	100	392	465	843

注：昭和 54 年 9 月末日現在 有効登録件数 4,270 件

52, 53, 54 農薬年度の 3 カ年合計の登録件数と異なるのは 3 カ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。

農薬 31 種類及び既登録の種類名に包含されるが有効成分が異なる農薬（新製剤）13 種類が登録された。

農薬登録事項変更登録された農薬は殺虫剤 421 件、殺菌剤 229 件、殺虫殺菌剤 150 件、除草剤 29 件、植物成長調整剤 7 件、その他 7 件であった。（第 1 表、第 2 表参照）

54 農薬年度における農薬登録事項変更登録は、843 件で昨年比べて 81% と大幅に増加した。内訳をみると、空中散布用農薬が 218 件、フサライド剤の使用時期

使用回数変更が 227 件もあり、これらの例年にみられない農薬登録事項変更登録が集中したためとみられる。

一方、新規登録件数は、前年よりやや減少したが、例年並の登録であった。

(2) 新規化合物の登録

54 農薬年度に登録された 4 種類の化合物の種類名、有効成分の化合物名等は第 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

第3表 昭和 54 農薬年度（昭和 53 年 10 月 1 日～昭和 54 年 9 月 30 日）に登録された新規化合物

区 別	種 類	名 称	新規化合物の化学名	登録年月日	剤 型	適用の範囲
殺 虫 剤	プトキシカルボキシム	プラントピン	0-(N-メチルカルバモイル)-3-メチルスルホニル-2--ブタノンオキサシム	54. 9.14	その他 (0.045 g/ 紙片 1 片)	きく
殺 虫 殺 菌 剤	レスメトリン・トリホリン・エアゾル	ベニカ C	5-ベンジル-3-フリルメチル dl-シス・トランス・クリサンセメート トリホリン	53.10.18	エアゾル (0.08%+ 0.18%)	バラ きく
除 草 剤	パラコート 除草剤	パラゼット	パラコートビスメチルサルフェート	53.10.31	液(38%)	桑
植物成長調整剤	植物成長調整剤	C-MH	マレイン酸ヒドラジドコリン	54. 7. 2	液(58%)	たばこ

ある。

「殺虫剤」

プトキシカルボキシム（プラントビン）

所定の規格の厚紙の間に本剤をはさみ込み、これを植物の根部土壤に突き刺すことによって、植物体に寄生するアブラムシ類を防除する。

きく（鉢植）のアブラムシ類に対して、5号鉢1鉢当り1～2片を鉢内の土壤に充分深くつきさす。

「殺虫殺菌剤」

レスメトリン・トリホリンエアゾル（ベニカC）

レスメトリンが新規化合物で、昆虫の神経繊維の興奮伝達及びシナプス伝達の双方を障害することによって殺虫効果を示し、殺菌剤であるトリホリンと混合したバラ、菊用の殺虫殺菌剤である。

バラのアブラムシ類、うどんこ病、黒星病、菊のアブラムシ類を対象とする。

「除草剤」

バラコート除草剤（バラゼット）

非選択性除草剤で桑園内の畑地一年生雑草を対象とし春期萌芽前又は夏切り後に雑草の茎葉に全面散布（10アール当り使用量 200～300 ミリリットル、10アール当り散布液量 120～150 リットル）する。

「植物成長調整剤」

植物成長調整剤（C-MH）

マレイン酸ヒドロジドコリンを用いたたばこの腋芽抑制剤である。芯止後に黄色種（60～80倍液を20ミリリットル/1株）、在来種〔五在を除く〕（80～100倍液を20ミリリットル/1株）、パーレー種〔五在を含む〕（120～150倍液を30ミリリットル/1株）に散布する。

（3）登録事項変更の登録

54農薬年度に登録事項変更登録により適用病害虫の範囲又は使用方法が変更あるいは追加された農薬の種類名を列記すると次のとおりである。

「殺虫剤」

除虫菊乳剤、デリス乳剤、ベンゾエピン乳剤、マラソン乳剤、ジメトエート粒剤、エチルチオメトン粒剤、DDVP乳剤（75%）、DDVPくん蒸剤、DDVP・CVP乳剤、DDVP・マシン油乳剤、バミドチオン液剤、PAP粉剤（2%）、PAP乳剤、PAP粉粒剤、PAP・マシン油乳剤、PAP・EDB乳剤、DEP粉剤、DEP乳剤、DEP水溶剤、MPP水和剤、MPP乳剤、MPP・BPMC粉剤、MPP・EDB乳剤、MEP粉剤（2%）、MEP乳剤、MEP・BPMC乳剤、ダイアジノン粉剤、乳剤、粒剤、ダイアジノン・BPMC粒剤、ホルモチオン粒剤、DMTP水和剤、乳剤、CVP粉剤、ジメチルピノホス粉剤、ホサロ

ン乳剤、クロルピリホスメチル粉剤、乳剤、プロチオホス乳剤、ピリミホスメチル乳剤、プロバホス粒剤、プロバホス・BPMC粉剤、ピリダフェンチオン・MTMC粉剤、メソミル水和剤、NAC水和剤（40%、85%）、粒剤、PHC水和剤、粒剤、粉粒剤、MIPC・カルタップ粒剤、MPMC水和剤、MTMC水和剤、BPMC粉剤、乳剤、BPMC・カルタップ粒剤、XMC粉剤、水和剤、カルタップ水溶剤、粒剤、マシン油乳剤（97%）、CPCBS・BCPE水和剤、CPCBS・クロルプロピレート水和剤、BCPE・クロルベンジレート水和剤、フェニソプロモレート乳剤、リン化アルミニウムくん蒸剤

「殺菌剤」

銅粉剤（9%）、銅・PCP銅水和剤、有機錫水和剤、有機ひ素液剤、有機ひ素・フサライド粉剤、IBP乳剤、IBP・フサライド粉剤、水和剤、粉粒剤、EDDP水和剤、乳剤、EDDP・フサライド粉剤、水和剤、フサライド粉剤、水和剤、粉粒剤、フサライド・ブラストサイジンS粉剤、水和剤、フサライド・バリダマイシン粉剤、水和剤、粉粒剤、フサライド・カスガマイシン・バリダマイシン粉剤、マンネブ水和剤、マンネブ・チオファネートメチル水和剤、チウラム・チオファネートメチル水和剤、イソプロチオラン粉剤、乳剤、粒剤、TPN粉剤、水和剤、キャブタン水和剤、キャブタン・BINAPACRYL水和剤、フルオリミド水和剤、BINAPACRYL水和剤、PCNB水和剤、チオファネートメチル粉剤、水和剤、塗布剤、ベノミル水和剤、ジチアノン・銅水和剤、ヒドロキシイソキサゾール粉剤、液剤、ポリオキシン粉剤、水和剤、乳剤、カスガマイシン液剤、カスガマイシン・フサライド粉剤、水和剤、バリダマイシン粉剤、液剤、微量散布用、フェナジンオキシド（20%）水和剤

「殺虫殺菌剤」

PAP・フサライド粉剤、粒粉剤、MPP・EDDP乳剤、MPP・EDPP・フサライド粉剤、MEP・NAC・フサライド・カスガマイシン粉剤、MEP・IBP・フサライド粉剤、MEP・MTMC・フサライド粉剤、MEP・イソプロチオラン粉剤、MEP・フサライド・カスガマイシン・バリダマイシン粉剤、MEP・MTMC・フサライド粉粒剤、MEP・MTMC・フサライド・カスガマイシン粉剤、MEP・BPMC・フサライド粉剤、MEP・BPMC・フサライド・バリダマイシン粉剤、MEP・XMC・フサライド・カスガマイシン粉剤、MEP・フサライド粉剤、粉粒剤、MEP・フサライド・バリダマイシン粉剤、粉粒剤、MEP・カスガマイシン・フサライド粉剤、ダイアジノン・MPMC・フサライド粉剤、ダイアジノン・フサライド粉剤、ダイアジノ

ン・NAC・イソプロチオラン粉剤, CVMP・フサライド粉剤, CVMP・NAC・フサライド粉剤, NAC・カルタ
 ップ・フサライド粉剤, 粉粒剤, NAC フサライド粉剤, 粉粒剤, NAC・XMC・フサライド・カスガマイシン粉
 剤, MPMC・フサライド粉剤, MTMC・カルタップ・フ
 サライド粉剤, MTMC・クロルフェナミジン・プラスト
 サイジン S 粉剤, MTMC・フサライド粉剤, 粉粒剤,
 MTMC・カルタップ・フサライド粉粒剤, BPMC・カ
 ルタップ・フサライド・バリダマイシン粉剤, BPMC・
 フサライド・カスガマイシン粉粒剤, XMC・フサライド
 粉剤, XMC・カスガマイシン・フサライド粉剤, XMC・
 フサライド・カスガマイシン・バリダマイシン粉剤, ク
 ロルフェナミジン・フサライド粉剤, カルタップ・フサ
 ライド粉剤, 粉粒剤, カルタップ・フサライド・バリダ
 マイシン粉剤, 粉粒剤

「除草剤」

MCPB・シメトリン・ベンチオカーブ除草剤(粉剤),
 MCG 除草剤(水和剤, 粒剤), CNP・ダイヤモンド除草剤
 (粒剤), DBN 除草剤(粒剤), DCBN 除草剤(粒剤),
 CAT 除草剤(水和剤), プロメトリン除草剤(水和剤),
 アメトリン除草剤(乳剤), レナシル除草剤(水和剤)

2. 集取検査

昭和 54 年度(1月1日~12月31日)は第1表に示
 す 27 製造業者, 29 工場と第2表の 16 都県, 61 販売業
 者について立入検査を行い, 検査試料として製造業者か
 ら 94 点, 販売業者から 337 点, 合計 431 点の農薬を
 集取した。内訳は, 殺虫剤 169 点, 殺菌剤 149 点, 除
 草剤 83 点, 殺虫殺菌剤, 植物成長調整剤, 殺そ剤, そ
 の他 30 点である。

集取に当っては, 最近登録された新規化合物の農薬,
 新剤型の農薬, 広く使用されている農薬, 経時的に品質
 が変化しやすい農薬及び最近製剤処方の変更された農薬
 などに重点をおいた。

検査は, 全国を3ヶ年周期でまわる計画のもとに従来
 から実施されているが, 54 年度の検査では, 前年よりラ
 ベル表示に関する問題点は少なかった。

(1) 製造業者に対する立入検査結果

1) 検査概要

昭和 54 年度(主に2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, 環境汚染対策等の実態調査と事情聴取
 を主として行った。

第1表 立入検査実施製造業者及び
 工場名並びに集取農薬数

都道府 県名	製造業者名	工場名	集取 農薬数 (点)
秋田県	北興化学工業(株)	秋田工場	4
山形県	八洲化学工業(株)	山形工場	7
茨城県	日本化薬(株)	大田工場	3
ク	大日本インキ化学工業(株)	古河工場	0
ク	三菱モンサント化成(株)	土浦工場	0
東京都	三明ケミカル(株)	大崎工場	3
神奈川県	昭和ダイヤモンド工業(株)	横浜工場	3
長野県	北硫産業(株)	長野工場	1
ク	八洲化学工業(株)	長野工場	10
ク	大丸合成薬品(株)	同社工場	0
滋賀県	三共(株)	野洲川工場	10
京都市	米沢化学工業(株)	同社工場	3
ク	石原製薬(株)	同社工場	0
大阪府	三菱化成工業(株)	大阪工場	1
ク	日本農薬(株)	大阪工場	6
ク	広栄化学工業(株)	放出製造所	0
岡山県	北興化学工業(株)	岡山工場	4
広島県	タミアイ化学工業(株)	尾道工場	3
島根県	フタバ農薬製造所	同工場	0
ク	三笠産業(株)	出雲工場	4
徳島県	大塚化学薬品(株)	鳴門工場	3
香川県	阪急共栄物産(株)	四国工場	1
ク	日本曹達(株)	高松工場	3
福岡県	洞海化学工業(株)	同社工場	1
ク	ゲラソ化学(株)	志免工場	0
ク	三井東圧化学(株)	久留米工場	1
大分県	住友化学工業(株)	大分製造所	0
沖縄県	第一農薬(株)	同社工場	10
ク	琉球産経(株)	同社工場	13
17都府県	27 製造業者	29 工場	94

2) 品質管理について

検査を実施した大部分の工場では製品, 原料の品質管
 理には十分注意が払われており, 主な分析機器として
 は, ガスクロマトグラフ, 赤外分光光度計等の導入が見
 られる。また, これらによる分析結果は統計的な手法
 (管理図の作成)により管理されている。

3) 公害対策

大部分の工場ではなんらかの対策を講じている。主に
 進められているのは, 水洗処理による排気対策, 活性炭
 式集塵装置による粉塵対策, 活性汚泥法による排水処理
 対策等である。これらの対策と共に立地条件に適した防

第2表 都道府県別検査販売店数及び集取農薬数

都道府県名	検査販売店数	集取農薬数
青森県	3	31
岩手県	4	23
栃木県	4	19
東京都	4	13
神奈川県	4	24
山梨県	3	23
長野県	3	22
静岡県	3	22
石川県	5	22
福井県	5	19
奈良県	4	19
和歌山県	4	23
鳥取県	4	25
島根県	4	25
大分県	4	13
宮崎県	3	14
16都県	61	337

臭、防災等の対策についても積極的な取り組みが必要である。

4) 内容量の検査について

量目検査の結果、全検査点数 260 点のうち、量目不足の認められたものはなかった。

5) 委託、受託製造について

54 年度に検査を行った工場のうち、2 工場が 2～4 社の受託製造をしていた。受託加工品目は粒剤が主である。依頼を受けた工場では製品の分析のほか内容量の検査等を重点に行っているが、委託メーカーでの検査は十分ではないようである。

6) 検査結果の概要

今回の立入検査では、品質管理については、大部分の工場において問題は見あたらなかった。しかし、少量で多品目を生産している 2～3 の工場で、製品数に対応できる検査要員が配置されていなかった。これらの工場では、管理図が整理されていなかったり、社内規格が十分に活用されていなかった。農薬の品質を一定に保つことは、農薬利用面から不可欠の条件であり、品質管理には十分な配慮が必要である。立入検査で明らかになった問題点は現場で指摘するとともに、特に農薬の品質の適正化を図るための品質管理の改善については強く指導した。

(2) 販売業者に対する立入検査結果

1) 検査概要

昭和 54 年度（主に 7 月）に立入検査を実施した販売

業者は 61 店で、都道府県別検査販売店数及び集取農薬数は第 2 表のとおりである。立入検査に先立って、都道府県の担当者と協議し、近年の防除上、取締上の問題点の把握を行った。

都道府県の取締職員は専任職員が少なく、又、行政機構の整理見直し等により、肥料、農業機械あるいは環境問題等を一括した県もあり、十分な検査指導体制がとりにくい県も見受けられた。

近年の家庭園芸ブームも手伝って、デパート、スーパーマーケット等の小売店が増えているが、未届の販売店や、農薬取扱責任者を設置していない店、他の商品と区分せずに店頭に並べている店があり、これら販売店の指導取締りには苦慮している状況であった。

毒劇物及び危険物の保管状況については、保健所、警察、消防署等の検査取締りも定期的に行われて、概して行き届いており、譲渡書の記載も良好であった。

2) 各都道府県における取締状況

販売業者の指導取締りは、都道府県に一部権限が委譲されて以来整理されてきたが、専任職員がいないこともあり、指導取締りに十分な時間をかけることが難しく、販売業者の確実な把握に苦慮している。

立入検査、農薬の安全使用、保管管理の徹底などに関する講習会に際しては、衛生部と連携のもとに実施している県が多い。しかし、例年通りの講習会等や、適期をはずれた立入検査では、末端への浸透、全体の把握は難しいものと思われた。今後も更に衛生部、警察、消防署等との一層の連携が望まれる。

3) 検査結果の概要と指導取締り

販売業者の立入検査で最も違反事例の多いのは帳簿の備え付け、記載の関係である。概して小売店に多く、農協でも、支所、出張所等は不十分な所が多い。次いで、保管管理に問題のある所が多く、又、ある販売店では、農薬の計り売りが行われていた。これら問題点については、嚴重注意するとともに、以後の指導取締りを当該県の取締職員に依頼した。

(3) 集取農薬の検査結果

本年度における集取農薬の検査は、有効成分含有量に関する化学的及び生物的検査、物理的・化学的性状の検査並びに農薬の表示について行った。

検査の結果、検査総点数 431 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の 2 点（殺菌剤 2 点・第 3 表）、ラベル表示に誤りや不鮮明個所のあったものの 5 点（殺虫剤 2 点、植物成長調整剤 2 点、展着剤 1 点・第 4 表）、包装に問題のあったものの 2 点（殺虫剤 1 点、殺菌剤 1 点・第 5 表）を認めた。物理的・化学的性状につい

第3表 有効成分含量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	有効成分 表示値	分析値	検査方法	集取場所
11579	マルカオオンサイド 水和剤 80	大阪化成(株)	56.10 104078	80.0%	75.34%	化学分析	岩手県
10576	ジマンダイセン 水和剤	東京有機化学工業(株)	55.10 N6570	75.0%	72.28%	化学分析	静岡県

第4表 表示に誤りや不鮮明個所があった農薬

登録番号	農薬名	製造業者名	最終有効年月 ロット番号	指 摘 事 項	集取場所
6417	ラビデン	日本曹達(株)	58.10 MIB 22	「有機りん、カーバメイト等の殺虫剤」を「有機りん、カーバイト、有機塩素等の殺虫剤」と誤記	香川県
5927	OMH-30	大塚化学薬品(株)	— —	最終有効年月ロット番号とも不鮮明	{徳島県 島根県
12356	一農スミバッサ粉剤	第一農薬(株)	— —	〃	沖縄県
12168	日産ブリクトラン水和剤 50	日産化学工業(株)	— —	〃	和歌山県

第5表 包装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	指 摘 事 項	集取場所
11059	ヤシマサイアノック ス水和剤	八洲化学工業(株)	55.10 N01743 長野	包装の材質を「クラフト紙」と申請し、「アルミラミネート袋」に無届変更	静岡県
10576	ジマンダイセン水和剤	東京有機化学工業(株)	56.10 N7694	包装ののり付不備	大分県

ては、問題は見当らなかった。

品質に疑問のあった農薬並びに表示不備等のこれらの農薬については、当該製造業者に対し、その検査結果を通知するとともに、問題点について事情聴取を行い、厳正な措置を講ずるよう技術的な指導をするとともに、農蚕園芸局長に報告した。

3. 依頼検査

昭和54年4月1日から昭和55年3月31日までの農薬依頼検査は無かった。

4. 検査関連業務

(1) 検査業務の情報管理

52年度に着手した品質管理のための農薬製造工場開

係検査システム(バッチ検索)を完成した。このシステムは、更新プログラム他4プログラムと2ファイルからなっている。入力できる項目は、登録農薬の製造工場名、工場の種別(自社・受委託の別)、所属会社名、工場の設立又は契約年月日、所在地、製造農薬(小分け製造を含む)の登録番号、当所の立入検査日及びその検査結果等であり、これらの項目は工場マスターファイルと工場索引ファイルに登録され、工場別、会社別、所在地別(県別・外国の場合は国別)及び、登録番号別に出力できるようになっている。

今後は、登録番号や、工場名をキーとして会話検索も可能となるので、農薬製造工場立入検査等に本システムを積極的に活用する計画である。

なお、既に運用している各情報検索システムについて

は、前年に引続き新規登録に伴うマスターファイル1の更新及び、事項変更登録（適用拡大の変更登録）に伴うマスターファイル2の更新を効率的に行って、情報を現状に合わせるように努めた。

(2) 農業用抗生物質の常用標準の指定

農業用抗生物質製剤の力価検定に用いる常用標準は、農薬検査所が指定することになっている。54年度は関連製造会社によって提出されたポリオキシソンの常用標準候補品について、厳密な検定を行った結果、常用標準の規格に合致したので、新しく常用標準として指定した。

(3) 新規農薬成分の「魚介類に対する毒性」による分類

前年に引き続き、新規農薬原体及びその製剤について、コイ及びミジンコに対する急性毒性試験を実施し、従来の分類表に追加・改訂を加え、54年度の「魚毒性分類一覧表」を作成した。なお、本年度試験を行った新規成分は、殺虫剤3、殺菌剤7、除菌剤9、植物成長調整剤3の計22種類である。

III 調査研究の概要

1. 化学課

(1) 農薬の品質変化に関する研究

農薬製剤の経時変化に関する研究は昭和30年代前半にメチルパラチオン、マラソンなどの有機りん殺虫剤を中心に実施されている。

しかし、メチルパラチオン、マラソン以外の経時変化に関する研究発表はほとんどなく、大部分の農薬製剤の経時変化に関する情報は、登録申請時又は有効年限改定時に申請者から提供されている。

登録検査の際の基礎資料を得るために53年度より農薬製剤の有効成分並びに物理的性状について経時変化の試験を実施することにした。

供試農薬は剤型、販売量、有効成分の化学構造などを考慮して、EDDP乳剤、DEP乳剤、NIP乳剤、オキサジアゾン乳剤、マンネブ水和剤、TPN水和剤、MEP水和剤、NAC水和剤、CAT水和剤、フサライド粉剤、BPMC粉剤、クロトキシニル粒剤の12種の農薬製剤を選定した。

試験として3年間の室温における経時変化試験と40°Cにおける虐待試験を行なう。

室温における経時変化試験は、製造時、1年、2年、3年、経過後の有効成分及び物理性（乳化性、結晶析出、にごり、固化、懸垂性、見掛比重、浮遊性指数、色

調、剝離など）について調査する。

室温における経時変化試験は53年度より始まり、53年度の分析値を対照として3年間の経時変化を調査する。

この室温における経時変化試験に対応させて、乳剤を除く8種類の農薬製剤について虐待試験を行なった。すなわち1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月の間、40°Cに加熱した状態で保管した後、有効成分の変化を調査する。

室温における経時変化試験は昭和53年9月から開始され、1年目のデータが出たのみで、有効成分及び物理性状ともに明らかな変化は認められなかった。

虐待試験は53年9月より開始され、54年9月で終了した。MEP水和剤は6ヶ月後から有効成分が減少しはじめ12ヶ月後には減少率19.6%と大幅に減少した。BPMC粉剤は6ヶ月で減少率8.9%となったが以後は有効成分の減少が認められなかった。

その他、マンネブ水和剤、フサライド粉剤では有効成分の減少がわずかに認められたが、TPN水和剤、NAC水和剤、CAT水和剤、クロトキシニル粒剤はほとんど変化なかった。

(2) 農薬の熱変化に関する研究

前年度は熱分解の方法について検討し、比較的低温における農薬の熱分解の難易を調査した。54年度は前年度に引き続きカラムコンディショニング装置による農薬の熱分解の調査を、さらに26種類の農薬について行なった。

また、難分解性の農薬であるPCNBの熱分解を、空気気流、窒素気流中及び片側封入の分解管を用いて、300~800°Cの赤外線で行なった。

以上の結果、カラムコンディショニング装置による熱分解では、325°Cで長時間（30分）保ってもほとんど分解しない（残存率50%以上）農薬の燃焼難易度をC、325°Cで容易に分解する農薬の燃焼難易度をAとし、AとCの中間をBとすると、供試農薬は次のように類別できた。

A：有機リン剤、キャプタン、ベンチオカーブなど。

B：カーバメート剤、フォルベット、インプロチオランなど。

C：シメトリン、クロトキシニル、CNPなど。

また、BPMC、シメトリンについて主な分解物の化学構造を推定した。

PCNBの熱分解の結果、主な分解生成物は各々の条件ともHCBであることが分かった。

空気気流中においてPCNBは375°C付近でHCB

に変化しはじめ、550°CではPCNBは10%に減少し、逆に約60%がHCBに変化した。HCB以外の分解生成物としてテトラクロロキノン、ペンタクロロシアノベンゼン、ペンタクロロベンゼン及びペンタクロロピリジンを同定することができた。

(3) 農薬のガスクロマトグラフィー条件の標準化に関する研究

農薬の分析法としてガスクロマトグラフィーが多く用いられているが、分析条件は通常農薬ごとに異なっており、しかも同じ農薬でも異なることが多い。そこで1つの農薬を分析するたびごとにカラムの作製、その空焼き、分析温度、キャリアガス流速などの分析条件を設定する必要が生じる。これらの分析条件は類似の化合物別に整理、統合すれば一定の分析条件で多種類の農薬の分析ができ、分析の効率が著しく向上できると考えられる。即ち、農薬の自動分析化を試みる場合、1種類の農薬に対しては比較的容易であるが、異種類のものを同時に自動分析することは困難である。しかし分析条件をいくつか標準化しておき、その条件に適合できる分析対象をあらかじめ調査しておけば自動分析も可能となる。また、このような分析条件の標準化は、新しい農薬の分析条件の設定の際の指針になると考えられる。

以上のように、本研究は異種類の農薬が同時分析できる新しい品質管理技術を確立させることを目的とする。

この目的のためには各種の農薬についていろいろな固定相液体を用いてガスクロマトグラフィーを行い、ピークの特性を記録し、その特性の類似している農薬を1つのグループとして農薬を類別し、同時に分析条件も標準化するという手法がとられる。

本研究ではまず基本とする固定相液体の選定が重要となる。

54年度は、これまでに得られた結果に更にガスクロマトグラフィーによる測定値を追加した。その結果、代表的な化学構造の農薬25種類について、農薬の分析に通常使用されている21種類の固定相液体による測定値が得られた。これらのデータから今後本研究で用いる固定相液体を選定した。詳細は本誌30ページに掲載した。

(4) ビリミカール水和剤のガスクロマトグラフィー
 ビリミカール水和剤の登録見本検査法はアルカリ分解一適定法が用いられているが、この方法は水蒸気蒸留を行なうので、実験操作が煩雑である。

FID付きガスクロマトグラフを用いる方法を検討したところ良好な結果が得られ、簡便法として品質検査に適用できることが分かった。本法については本誌51ページに掲載した。

(5) 高速液体クロマトグラフィーによる農薬製剤の定量分析

前年度に引き続き、高速液体クロマトグラフィーを農薬製剤分析に導入することを試みた。

今回はメソミル水和剤の定量分析について検討し、高速液体クロマトグラフィーの条件の選定を行なった。

(6) DL粉剤の浮遊性指数測定改良について

最近DL粉剤の登録の申請が著しく増加しており、それに伴い申請書記載の浮遊性指数と当所における検査値の間にバラツキが認められるようになった。検討の結果、浮遊性指数測定に用いられる分光光度計の機種間の相違、即ちセル・ホルマル間の距離、ホルマルの形状などの相違が主な原因であることが分かった。この原因を除去するには特別な分光光度計を使用するか、何らかの方法で補正しなくてはならない。前者によるとDL粉剤の規格値自体の修正にも関連してくるので、後者の方法を選んだ。補正方法としては標準粉体を用いた。標準粉体としての規格、測定値の補正計算の方法などについて検討し、改良法を設定した。本改良法は在来法と比べ本質的な変更はなし、分析精度、分析場所や日間における分析値の再現性が向上できた。

2. 生物課

(1) *Bacillus thuringiensis* 製剤(BT製剤)の生物検定法に関する検討

① 市販人工飼料の利用に関する検討

BT製剤の生物検定の省力化のため、供試昆虫のカイコガ幼虫の飼育及び検定用飼料として、市販の人工飼料の利用について検討した。すなわち、日本植物防疫協会BT剤研究会において検討され、現在使用されている人工飼料(K-飼料)とN社製シルクメート(S-飼料)を用いて、飼育及び力価検定を行ない、結果の比較検討を行なった。その結果、飼育試験においては、市販人工飼料の方が3令起蚕までの日数が約1日短かく、また3令起蚕率も約20%高いなど、良好な結果が得られた。一方両人工飼料で飼育したカイコガ幼虫のBT製剤に対する感受性の比較試験においては、K-飼料で飼育し、S-飼料で検定した場合は、従来のK-Kの組合せの場合よりLC₅₀値が大きくなる傾向がみられたが、S-SまたはS-Kの組合せではLC₅₀値はK-Kの場合とほぼ一致した。

以上の結果から、市販人工飼料を飼育及び検定に利用することは可能と思われるが、飼育と検定に用いる飼料を変えた場合には、LC₅₀値が変わる場合もあり、また市販の人工飼料の質が常に一定であるかどうかなどにつ

いて、更に検討する必要がある。

② 検定精度の向上に関する研究

現在の検定法において、検定精度の低い原因の一つは、濃度—死亡率直線の勾配が高濃度区群と低濃度区群で異なり、回帰線が折れ曲ることにあると考えられる。この原因の解明のため、各濃度区における薬剤摂取量を測定し、薬剤摂取量と死亡率の関係を検討した。

その結果、飼料に添加する薬剤量が少なくなるにつれて飼料の摂食量が増加し、全舎餌摂食期間（3日間）における各濃度区の薬剤摂取量はほぼ同じになり、死亡率との関係を明らかにすることはできなかった。今後、測定時期や薬剤投与方法などを変えることにより、再度検討を行いたい。

(2) チャノココクモンハマキ赤眼型突然変異系統の確立

薬効試験等に供試するため、茶業試験場より分譲されたチャノココクモンハマキの飼育中に赤眼の個体がまじっていることが見出された。赤眼型系統を確立し、フェロモン剤などの生物検定の標識虫として利用するために、赤眼型個体を選抜し増殖を行なった。3グループに分けて、それぞれ2回の選抜（2回目の選抜では近親交配の悪影響を避けるため正常型個体を混ぜて増殖した）を行なった結果、赤眼型個体の出現率は、当初の約10%から、30～100%へと高まった。同時に行なっている交配試験では、赤眼に関与する遺伝子は劣性であり、単一因子による可能性が示唆されている。

(3) 薬剤耐性菌に関する調査研究

昨年まで検討を行ってきた平板希釈法を用いて、有機りん剤耐性イネいもち病菌の検定について検討した。すなわち、検定培地としてイネ生葉煎汁培地を用いて、新潟県農業試験場より分譲されたイネいもち病菌64菌株のIBP剤に対するMIC値を測定し、その頻度分布を調査した。その結果、薬剤を2倍間隔で希釈して検定を行なった場合には、MIC値の頻度分布曲線は一峰性であったが、1.087倍希釈系列により試験を行ない、120時間後にMIC値を測定した場合には、25ppmと11.8ppmにピークをもつ2グループに分れ、IBP耐性菌と感性菌とを区別できることが示唆された。

つぎにイネいもち病菌の前培養の期間が、有機りん剤感受性に及ぼす影響について検討した。PSA培地で2ヵ月あるいは3ヵ月間前培養したイネいもち病菌及び5ヵ月間培養した後、移植して10日間前培養したものについて、上記の方法によりIBP剤に対するMIC値を測定した。前培養が2ヵ月以上の場合には、検定培地としてイネ生葉煎汁培地を用いた検定では、菌の生育が悪

く、MIC値は測定できなかった。またPSA培地で検定した場合のMIC値は、10日間前培養し、イネ生葉煎汁培地で検定したMIC値より低くなる傾向がみられた。しかし、培養期間が長くなった菌株を新しい培地に移植して、10日間前培養すると、イネ生葉煎汁培地での検定が可能となり、MIC値も正常にもどることが確認された。

(4) 水田除草剤の蒸発による隣接作物の薬害検定のための検定条件の検討

上記の検定については、昨年まで技術調査課と協力して検討を行ない、ほぼ所期の目的を達したが、本年はさらに検定に関する2～3の条件について検討した。すなわち、昨年までの試験方法に準じて検定を行ない、薬液の蒸発面積（薬液を入れるバットの大きさ）、トンネルの大きさ、風量などの実験条件と薬害の発生程度の関係について検討した。その結果、トンネルの大きさが小さい方が薬害の発生程度が高くなることなどが判明した（66頁参照）。

3. 農薬残留検査課

(1) 残留分析試料の簡易精製法の検討

残留分析における農薬の抽出分離操作はその過程が長く複雑なものが多い。ことに、玄米、稲わら、製茶などは分析妨害物質の除去精製手段として、一般的にカラムクロマトグラフィーを利用しているが、これにかわる簡便な方法を検討した。

試料5～15gを粉碎し水30ml、イソピロビルアルコール30mlを添加し、アセトン・メタノール(1:1)100mlを加え15分間振とう後1昼夜放置した。翌日再び15分間振とうし、濾過、濃縮後に凝固液を加えベンゼン・ヘキサン(1:1)50mlで3回転溶した。転溶液を凝固液で洗浄し、さらに各種精製用試薬による洗浄、水洗、脱水、濃縮の操作を経てガスクロマトグラフにより農薬を測定した。精製用試薬は、①0.5%ピクリン酸/0.05N水酸化ナトリウム溶液50ml、②飽和シュウ酸/10%含水アセトン溶液30ml+水30ml、③0.25%過マンガン酸カリウム/0.05N磷酸50mlのいずれかを用いた。カルバマート系殺虫剤についてはいずれの方法でも分析には支障はみられず、十分測定は可能であった。有機りん剤についてはさらに検討を要する。

(2) 残留分析試料の無凍結保存法の検討

農薬残留分析試料は従来から分析に供するまで凍結保存するのが一般的である。しかし、凍結試料は分析に際して解凍しなければならないが、その過程で分解する農薬もあるといわれている。そこで冷凍保存中における磨砕試料の凍結を防止する方法として教種の溶剤について

検討した。

供試溶剤はメタノール、アセトン、イソプロピルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドの7種を用いた。これらを野菜、果実の磨砕試料70gに30mlを添加し冷凍庫内での凍結状態を観察した。その結果、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドを添加した磨砕試料は凍結しないことが確認された。さらに、試料中の農薬への影響をみるため、DMTPを散布したもも、ピリダフェンチオンを散布したなすを用いてジメチルスルホキシドについて検討した。磨砕試料700gにジメチルスルホキシド300mlを加え凍結保存後の残留量を測定したところ両農薬とも添加前に比べて減少は認められなかった。また分析上の障害にはならなかった。

(3) 青刈り水稻における農薬の残留消長

前年度は農薬散布後の経過日数による残留消長を調査したが、本年度は散布回数による残留消長について検討した。

普通期植水稻(日本晴)の出穂14日前に散布した1回散布区及びその後7日ごとに散布した2回散布区、3回散布区を設定した。供試農薬はMEP・BPMC乳剤、フサライドゾルの1000倍液を10a当り200l散布した。試料は散布当日から7日おきに5回採取し、天日で乾燥したのち分析に供した。

残留消長については散布後の日数にかかわらず散布回数の多いほど残留値が高く、この傾向は散布当日及び散布7日後で顕著であった。ことに、フサライドにおいては散布7日後以降もこの傾向は明らかであった。同一の農薬では散布回数にかかわらず前年度と同様に推移した。

(4) 高速液体クロマトグラフィーによる残留分析

前年度までに高速液体クロマトグラフィーを用いたベノミル及びバラコートの残留分析法を確立したので、本法を用いて農薬を散布した試料について残留分析を行なった。

ベノミルについては開花期及び収穫前に2000~3000倍液を10a当り600l散布したおうとうを用いた。試料から酢酸エチルで抽出、濃縮後1/10N塩酸でMBCに加水分解しクロロホルムで洗浄、5N水酸化ナトリウムでPH6.5~7に調整し、クロロホルムに転溶したのち高速液体クロマトグラフィーで測定した。検出限界は0.01ppm、回収率は0.1ppm添加で101%であった。試料中の残留量は収穫5~10日前散布のものはいずれも登録保留基準値(果実0.7ppm)を超過値を示した。

バラコートについては10a当り300mlを土壌表面処理したほ場に栽培したばれいしょを用いた。試料100gに18N・H₂SO₄を加え5時間加熱分解後濾過し10N・NaOHで中和、5%EDTAを25ml添加し濾過したのち、イオン交換クロマトグラフィーで濾液を精製して高速液体クロマトグラフィーで測定した。検出限界は0.0005ppm、回収率は0.5ppm添加で98%であった。

試料中の残留量は登録保留基準値(0.05ppm)以下であった。なお、供試土壌では処理直後4.3ppm、収穫時1.3ppmのバラコートが検出された。

4. 技術調査課

(1) 農薬の水、土壌中における動態に関する調査研究

前年にひきつづき、水田施用農薬の数種について、水田中での消失の実態とその消失の要因を解明する目的で調査検討を行った。

BPMC、イソプロチオラン、IBP、フサライド、ベンチオカーブの各製剤をコンクリート水田畔に稲を栽培して、同時に散布し、以後経時的に水田水と土壌中の残留量を測定すると共に、蒸溜水及び殺菌した蒸溜水中に上記の農薬を添加し、自然状態(コンクリート水田畔付近)に置いて水中の農薬を経時的に測定し、さらに水中からの蒸発の程度をロータリーエバポレーターを用いて測定すること、及び土壌への吸着の程度を測定して、消失要因解明の一助とした。

水田水中での消失はベンチオカーブが早く次いでBPMC、イソプロチオラン、IBP、フサライドの順で、半減期は、消失の早いベンチオカーブで1日、おそいフサライドで7日であった。土壌中の農薬は、散布後漸次増加し3日~14日後で最大となり、その後減少する傾向を示した。なお、蒸溜水、殺菌蒸溜水中での各農薬の消失傾向は、水田水中での消失と近似しており、水中からの蒸発の程度はベンチオカーブ、IBP、BPMC、フサライド、イソプロチオランの順であり、土壌吸着の程度は、フサライド、ベンチオカーブ、イソプロチオラン、IBP、BPMCの順であった。

又、土壌残留に関する調査研究の一つとして、さきに有機りん剤の土壌への吸着量は、それぞれの農薬の水に対する溶解度と関係があるという結果を得たが、今回は土壌水分量と有機りん剤の吸着量の関係を、IBP、ダイアジノン、MEP、EDDPの4種について検討を加えた。

又、土壌に残留する農薬の作物への吸収移行の傾向を知る一つとして、上記の有機りん剤4種について、3段

階の濃度処理区を設けたポット中に、カブを栽培し残留値を部位別に測定し、その吸収量を検討した。結果はいずれも後刻取りまとめて報告したい。

(2) 葉害に関する調査研究

有機りん系殺虫剤の散布によってハクサイ苗は種々の葉害症状を示すが、これら症状の発現機構解明の一つとして有機りん剤散布ハクサイ葉中の炭水化物含量の変化を調査した。その結果、全炭水化物量は、はげしい葉焼け症状を示した MEP と黄白化症状を示したホサロンの場合に減少は著しくその他の薬剤についても症状のはげしいものほど全炭水化物量の減少が大きく、この傾向はクロロフィル含量の減少と同様であることを示した。今後さらに有機りん剤の光合成に対する影響について検討を加えていきたい。

又、最近各地で問題となっている生わら施用田における除草剤の葉害について、葉害発生要因を解明する一つとして土壌条件と生わら施用の関係について検討した。

千葉県下の葉害発生地帯及び無発生地帯の水田土壌と荒木田土を採取し、ワグネルポットで稲を栽培し、ベンチオカーブ、シメトリン、ブタクロール、ダイムロンの4種除草剤をそれぞれ処理し、経時的に稲の生育状況を観察するとともに、土壌中の各農薬の消長を調査した。結果は、農薬無処理、ブタクロール、ダイムロンのものは、類似した草丈の生長を示したが、そのうち葉害発生地の土壌での生わら施用区は、概して生育が不良であった。シメトリン処理のものは、生わら施用区では、各土壌とも薬剤処理後まもなく枯死する個体もみられ、葉害発生地の土壌では生わら無施用区でも枯死するものがみられた。ベンチオカーブ処理のものは、葉害発生土壌の生わら施用区では明らかなわい化症状を生じ処理後約1ヶ月で生育が止まった。土壌中の農薬消失のパターンはそれぞれの区の測定値に一定の関連をみることは困難であったが、ベンチオカーブ処理の葉害発生地の土壌では、生わら施用区は無施用区に比し、高い残留値を示した。今後さらに除草剤の数を増し、同様の生育調査を行うとともに、土壌中の各農薬の消長について検討を加えていきたい。

(3) 有害成分に関する調査研究

PCNB 剤、TCTP 剤の原体副成分である HCB は、土壌残留性が長期にわたること、比較的、根菜類に残留性があること等から、HCB 処理土壌で、ニンジン、ダイコンを栽培し、その残留量を各濃度処理区、作物の部位別および処理 HCB の土壌中の深度分布について検討した。その結果ニンジンでは土壌中の濃度とほぼ同じレベ

ルの濃度であったのに比しダイコンは約 10 分の 1 の濃度であった。又両作物とも根部外側で残留量が最も高く、一方土壌中では地表下 10~20cm の深さでは作物栽培期間を通じてほとんど変化がなかった。今後一般に有機塩素化合物の吸収が多いといわれる作物についても検討を加えていきたい。

また、環境中での HCB の消長を調査する一つとして、¹⁴C-HCB を用いてコイにおける取り込みと排泄の検討、及びウズラに経口投与した時の体内分布と排泄の検討を行ったが、結果はいずれも後刻取りまとめて報告したい。

一方、デチオカーバメート系農薬の分解生成物である ETU についても、前記と同じく ¹⁴C-ETU を用いてウズラに経口投与した時の体内分布と排泄について検討を加えたが同様に後刻取りまとめて報告したい。

(4) 界面活性剤の分析法に関する調査研究

農薬製剤に乳化性、分散性、湿展性等を付与することを目的として処方される界面活性剤は、乳剤、水和剤を主として相当量含有されているが、これらの界面活性剤は、通常数種の単一界面活性剤の混合物であることが多くこのことが界面活性剤の同定を非常に困難なものとしている。

従来から同物質の同定手段として、パターン分析、メチレンブルー法等を参考として進めてきたが、個々の化合物の質について明確な同定は無理である。

今回、赤外分光光度計を用いてその差スペクトルを測定することにより、混合界面活性剤の単一物質の簡便な定性方法と、農薬製剤中に含有されることが多くかつ自然界において分解し難いといわれている ABS の定量法(半定量)を確立することを目的として検討した。その結果製剤中からの界面活性剤の分離等二、三の問題点はあるが、ほぼ所期の分析法を確立する見通しが得られた。今後細部事項等を検討してその確立にあたりたい。

5. 魚介類安全検査室

(1) 新規農薬成分の魚毒性の検討

新規農薬成分 20 件(殺虫剤 3, 殺菌剤 7, 除草剤 7, 植物成長調整剤他 3)のコイ、ミジンコ、ヒメダカ、ドジョウ、マキガイ類等に対する毒性試験を行った。この結果に基づき魚毒性を評価し、登録されたものについては従来の「農薬の魚毒性分類一覧表」に追加した。

(2) 農薬混合製剤のコイに対する毒性の検討

農薬混合製剤 83 種類のコイに対する毒性試験を実施し、危険度(当該農薬の標準使用量がすべて水深 5cm の水田水中に溶けたと仮定した場合の水田水中での期待

濃度/製剤としての48時間後のTL_m値)を算出した。この結果、危険度5以上の強い毒性を示す混合剤が7種類認められたが、いずれも水田以外で使用される農薬であり、水田に使用される農薬には、危険度5以上を示すものはないことが確認された。

(3) クルマエビ及びセスジミジンコに対する各種農薬の影響

MEP, NAC, PCP-Na 塩剤等9薬剤のクルマエビ及びセスジミジンコに対する毒性試験を行った。クルマエビは24, 48, 72, 96時間後のTL_m値を、セスジミジンコは3, 6, 24, 48時間後のTL_m値をそれぞれ算出して両種のデータを比較検討した。なお、クルマエビは人工海水中で試験した。

本試験の結果からは、クルマエビとセスジミジンコの薬剤感受性はクルマエビの96時間後とセスジミジンコの6時間後において最も相関性が高いことが判明した。又、MEP剤のクルマエビに対する毒性はセスジミジンコに比べて非常に強いことも確認された。

(4) マダイ及びクルマエビの人工海水中での飼育方法の検討

農薬の海産魚分類に対する毒性を把握しておく必要性が高まってきたので、その一環として、まずマダイ及びクルマエビの人工海水での飼育方法を試みた。静岡県栽培漁業センターより、マダイ及びクルマエビの種苗を入手し、ガラス水槽内で人工海水を供し飼育した。飼料は、マダイには魚介類のすりみ及び人工飼料を与え、クルマエビには人工飼料のみを与えた。飼育水温はマダイは20~25°C、クルマエビは10~25°Cであった。

この結果、マダイは全長約1cmから2.5~3cm(6月13日から7月20日までの37日間)まで飼育することができた。しかし、最初の1週間で全体の約80%が死亡した。クルマエビは全長約1.2cmから2.5cm(9月21日から12月13日までの84日間)まで飼育することができた。飼育当初は約2,000尾であったが、最終時点では数百尾に減少していた。

以上のように、本年度は短期間しか飼育できなかったが、今後この試みを改良継続することにより、人工海水中での長期間飼育が可能になるものと思われる。

6. 成果の発表及び弘報

(昭和54年4月1日~昭和55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)著書、(2)学会誌・研究

会誌等に寄稿した原著、(3)学会誌、研究会誌等に寄稿した総説または解説、(4)その他の印刷物に所載の報告・資料等、(5)学会・研究会等における講演・報告。

なお、共著のうち所員外の人(発表当時)には右肩に*をつけた。

(1) 著書 昭和54年度は該当なし。

(2) 学会誌、研究会誌等に寄稿した原著

○行本峰子, 川原哲城, 中原伯子*: 除草剤の水溶液からの蒸発について, 日本農薬学会誌, 4: 447~451 (1979)

○行本峰子, 山下修一*: 有機リン系殺虫剤による作物の葉害(第3報) Phosalone 散布ハクサイ葉の葉緑体の微細構造の変化, 日本農薬学会誌, 4: 521~524 (1979)

○西内康浩, 浅野和也: 農薬製剤の数種淡水産動物に対する毒性(第57~60報), 水産増殖, 27: 36~41, 42~47, 48~55, 56~60 (1978)

(3) 学会誌, 研究会誌, 業界誌等に寄稿した総説又は解説

○吉田孝二: 農薬の登録制度の現状, 植物防疫, 33: 309~314 (1979)

○中村廣明: 世界各国の農薬安全対策について, 全農薬安全協会報, No. 1: 5~7 (1979)

○中村廣明: 三たびハーグを訪れて, 同上, No. 2: 8~10 (1979)

○関口義兼: 農薬の正しい使い方, 農薬富民, 臨時増刊 (1975.5)

○内藤久: 植物病原 *Pseudomonas* 属菌の薬剤耐性, 遺伝, 33: 26~131 (1979)

○鈴木啓介: Multiresidue Analytical Method for Pesticides, Review of Plant Protection Research, 5: 122~145 (1979)

(4) その他の印刷物に所載の報告, 資料等

○西内康浩: 「農薬の毒性および魚毒性のデータ入り一覧表」, 生態化学, 2(3) 175~188 (1979)

(5) 学会, 研究会等における講演

日本農薬学会

昭和54年度大会(昭和55.3, 千葉)

○西島修, 小林直人: 残留分析法の簡易化と試料貯蔵法に関する検討

○川原哲城: 有機りん剤の土壌吸着と土壌水分について

○阪本剛, 川原哲城, 鈴木重夫: ウズラに経口投与した¹⁴C-ヘキサクロロベンゼンの体内分布と排泄

第3回農薬残留分析法談話会(昭和54.11, 松山市)

○鈴木重夫、川原哲城：新しい「農薬の土壌残留試験実施に関する指針」について

(社) 農林水産技術情報協会情報交流部会

○中村廣明：農薬残留についての食品規格に関する国際会議の概要

IV 技術連絡・指導

1. 資料配布

下記の資料を取纏めて関係機関に配布し、農薬の安全使用の指導を図った。

- 新農薬の適用一覧表 (昭和43.8.15以降登録の新規化合物製剤) (昭和54.8.15現在)
- 昭和54年度主要病害虫 (除草剤は主要作物) に適用のある登録農薬一覧表 (昭和54年9月30日現在)
- 農薬の魚毒性分類一覧表 (昭和55年1月1日現在)

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次のようである。

農蚕園芸局関係

- 農薬資材審議会農薬部会 (登録保留基準の設定、農薬の安全対策上の諸問題)
- 農薬資材審議会農薬部会小委員会 (登録保留基準の設定、農薬の毒性試験等)
- 農蚕園芸局植物防疫課、環境庁水質保全局土壌農薬課、厚生省環境衛生局食品化学課担当官との連絡会議 (随時)
- 昭和54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・沖縄の6地区)
- 都道府県植物防疫対策会議
- 農薬使用における安全性評価に関する検討会
- 農薬使用規制制度問題研究会
- 農薬残留特殊調査事業成績検討会
- 農薬事故対策調査事業検討会
- 果樹病害虫防除層編成連絡会議 (りんご、落葉果樹、かんきつ)
- 難防除病害虫防除技術確立に関する打合せ会議
- 病害虫発生予察員研修会
- 農薬残留分析技術検討会
- 新農薬開発促進事業推進会議
- 農薬耐性菌検定事業計画打合せ会
- 大豆病害虫防除技術対策会議
- イネミズゾウムシ防除対策会議
- イネミズゾウムシ防除中間検討会
- ヘキサクロロベンゼン及びポリ塩化ナフタレンが特定

化学物質に政令指定されたことについての説明会

- 農林水産航空事業全国実施協議会
- 地上液体少量散布の実用化についての説明会
- 試験研究機関関係
- 農薬試験研究打合せ会議 (農業技術研究所)
- 農林水産省試験研究専門別総括検討会議 (〃)
- 病害虫関係場所研究部長 (代表者) 会議 (〃)
- 関東東山東海地域試験研究打合せ会議・病害虫部門 (春季、秋季) (農事試験場)
- 落葉果樹に関する試験研究打合せ会議・病害虫部会 (果樹試験場)
- 常緑果樹に関する試験研究打合せ会議・病害虫部会 (果樹試験場)
- 防除機に関する委託・受託研究報告会 (農業機械化研究所)
- 環境庁 (水質保全局) 関係
- 農薬登録保留基準設定技術検討会
- 昭和53年度農薬残留対策調査事業成績検討会
- 昭和55年度農薬残留対策調査事業試験設計検討会
- 厚生省 (環境衛生局) 関係
- 残留農薬安全性評価委員会
- 学会関係
- 第3回農薬残留分析談話会 (日本農薬学会)
- 第12回農薬科学シンポジウム (日本農薬学会)
- 日本植物防疫協会関係
- 農薬安全対策委員会農薬残留分析専門委員会 (日本植物調節剤研究協会との共催)
- 農薬安全対策委員会作物・土壌残留専門委員会 (〃)
- 農薬委託試験成績検討会 (稲・野菜)
- 農薬連絡試験成績検討会 (かつきつ、りんご、落葉果樹、茶、桑)
- イネミズゾウムシ委託試験成績中間検討会
- 重曹農薬に関する特別委託試験成績検討会
- 抗植物ウイルス剤現地検討会
- 変色米に関する試験成績検討会
- ミバエ誘引剤特別連絡試験成績検討会
- フェロモン利用に関する試験成績検討会
- 農薬散布法に関する試験成績検討会
- 少量散布現地研究会
- 薬剤耐性菌対策に関する連絡試験成績検討会
- 野菜害虫の殺虫剤抵抗性に関するシンポジウム
- 薬剤耐性菌に関するシンポジウム
- 転換作物病害虫の発生の現状と防除に関するシンポジウム
- 鳥獣害に関する現地検討会

農林水産航空協会

- 農林水産航空事業委託試験成績中間検討会
- 農林水産航空事業合理化試験成績検討会
- 農林水産航空事業委託試験成績検討会
- 農林水産航空事業新分野開発試験成績検討会
- 農林水産航空事業に関する試験計画検討会
- 日本植物調節剤研究協会関係
- 除草剤・生育調節剤試験成績検討会（水稲，畑作，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）
- 除草剤の魚類被害防止技術確立に関する試験（水田除草剤の河川追跡調査）成績検討会
- 除草剤魚類被害防止技術確立に関する試験現地視察
- パラコートA及びB剤試験成績検討会
- 水田除草剤使用合理化試験成績検討会
- 植物調節剤薬害調査委員会（ベンチオカブ剤による水稲の矮化症状について）
- 昭和53年度非農耕地（多年生雑草）用除草剤試験〔研究会〕成績検討会ならびに昭和54年度非農耕地用除草剤試験現地研究会
林業薬剤協会関係
- 林業薬剤調査委員会
- 林業薬剤開発試験の現地検討会
- 林業薬剤開発試験結果についての発表会
その他関係機関
- たばこ農薬試験成績検討会（葉たばこ技術開発協会）
- 農薬工業会技術研究会
- 農薬工業会技術委員会登録関係専門分科会

3. 研修会，研究会等における講義又は講演

- 福田秀夫：農薬の使用に関する諸問題。国際協力事業団昭和53年度農薬利用研修コース（昭和54.5，兵庫インターナショナルセンター）
- 斉藤登：農薬の残留。国際協力事業団昭和53年度農薬利用研修コース（昭和54.4，兵庫インターナショナルセンター）
- 馬場洋子：殺菌剤の生物検定法。国際協力事業団昭和54年度農薬利用研修コース（昭和55.2，兵庫インターナショナルセンター）
- 西島修：残留分析の方法と問題点。国際協力事業団昭和54年度農薬利用研修コース（昭和55.2，兵庫インターナショナルセンター）
- 吉田孝二：農薬による危被害。植物防疫研修会（昭和54.10及び55.1，オリンピック記念青少年総合セン

ター）

- 西島修：分析研修（水質土壌専門課程）。（昭和54.7，環境庁公害研修所）
- 中村廣明：農産物と農業行政（専門研修）。食品流通改善巡回点検指導事業業務課程（昭和54.5，食糧管理講習所愛知支所）
- 馬場洋子：農産物安全対策事業について。食品安全対策事業に係る食糧事務所担当職員研修会北陸ブロック（昭和54.6，富山）
- 小林直人：同上 近畿ブロック（昭和54.6，兵庫）
- 小林直人：同上 東海ブロック（昭和54.6，三重）
- 吉田孝二：農薬登録までの経過と使用後の問題点。農薬危害防止講習会（昭和54.6，那覇市，平良市，石垣市）
- 刈屋明：農薬の安全使用。群馬県病害虫防除員研修会（昭和55.2，伊香保）
- 鈴木啓介，永吉秀光：農薬の化学分析（講義と実習）。農林水産省初級職員技術研修会（昭和55.3，農林水産研修所）
- 福田秀夫：農薬の安全な使い方。農林放送事業団制作「農薬の安全使用」（昭和54.8.3，日本短波放送）
- 関口義兼：安全な農産物を作るために。農林放送事業団制作「農薬の安全使用」（昭和54.8.17，日本短波放送）
- 松谷茂伸：農薬の魚介類等に対する安全。農林放送事業団制作「農薬の安全使用」（昭和54.8.24，日本短波放送）
- 吉田孝二：農薬の農作物等に対する安全。農林放送事業団制作「農薬の安全使用」（昭和54.8.31，日本短波放送）

4. 見学・来訪

- 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，施設及び業務内容の視察並びに見学である。
- 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タント的業務を取扱うことが多い。又これらについては電話による問合せの場合もかなり多い。
- 技術連絡は農薬登録に関するもののほか，調査研究の打合せなど広範囲に及んでいる。
- 視察及び見学者はわが国における農薬の現状から，官庁，学校，府県，関係団体，会社関係者を中心とし海外からの来訪者もみられる。
- 昭和54年4月1日から昭和55年3月31日までの依頼文書による視察及び見学者とそ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
農業利用研修コース 研修生 6 名 引率者 2 名	54. 4. 10	施設の見学及び業務内容 の研修	国際協力事業団兵庫インター ナショナルセンター所長代理 兼研修課長
フィリピン IAPM プロジェクト 研修生 5 名	54. 6. 18	〃	農林水産省経済局国際部 国際企画課長
東京大学農学部農業生物学科 学生 29 名, 教官 2 名	54. 6. 29	〃	東京大学農学部 農業生物学科学科主任
初級職員技術研修 研修生 25 名 引率者 5 名	54. 9. 13	〃	農林水産研修所長
明治大学農学部農芸化学科 学生 10 名, 引率者 1 名	54. 9. 20	〃	明治大学農学部 農芸化学科科長
植物防疫研修会 研修生 90 名	54. 9. 28	〃	日本植物防疫協会理事長
タイ国研修員 2 名, 同行者 1 名	54. 12. 4	〃	横浜植物防疫所長
植物防疫研修会 研修生 75 名	55. 1. 22	〃	日本植物防疫協会理事長
植物防疫官中級研修 研修生 20 名 引率者 1 名	55. 2. 5	〃	横浜植物防疫所長
新潟県園芸試験場職員 3 名	55. 3. 5	〃	新潟県園芸試験場長
タイ国農業局植物防疫視察団 (FAO 派遣) 16 名, 同行者 2 名	55. 3. 14	〃	全国農業協同組合連合会 生産資材本部肥料農薬部長

V 機構・定員・予算等

1. 機構・定員

(1) 機構(昭和 55. 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	9	1	10
庶務課長			
人事課長			
管理課長			
検査部	1		1
企画課	7		7
検査管理課			
連絡調整係			
記録調査係			
安全基準係			
情報管理課	10		10
化学検査管理課			
第1係			
第2係			
第3係			
第4係			
生物検査管理課	10		10
昆虫管理係			
病理係			
生物農薬係			

職名	現在員数		
	行政(一)	行政(二)	計
農薬残留検査課	9		9
検査管理官			
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			
技術調査課	7		7
検査管理官			
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			
魚介類安全検査室	2		2
淡水魚介類係			
海水魚介類係			
調整指導官	1		1
計	57	1	58

(2) 定員(昭和 54 年度)

行政職(一)	所長	1
	部長	1
	課長	7
	課長補佐	1
	係長	4
	調整指導官	1
	検査員	39
	一般職員	4
	計	58
行政職(二)	技能職員	1
合	計	59

2. 職員の異動及び研修等(昭和 54. 4. 1~昭和 55. 3.31)

(1) 職員の異動

1) 退職

官職	氏名	年月日	所属課	備考
技	伊東富士雄	54. 6.15	化学課付	

2) 転入

官職	氏名	年月日	旧	新
技	長尾 雄一郎	54. 4. 1		化学課 (新採)
事	間中 茂	〃	大臣官房経理課監査官	総務課長
技	村川 昇	〃	神戸植物防疫所	生物課生物農薬係長
事	末安 真知夫	54. 4. 16	常緑果樹農業研修所	総務課
事	武舎 修夫	54. 5. 1	名古屋植物防疫所庶務課課長補佐	総務課課長補佐
事	月澤 徳藏	54. 10. 1	果樹試験場庶務課課長補佐	総務課課長補佐
事	内田 倫嗣	〃	農業者大学校	総務課

3) 転出

官職	氏名	年月日	旧	新
事	藤原 俊光	54. 4. 1	総務課長	神戸植物防疫所庶務課長
技	石井 康雄	〃	農薬残留検査課検査管理官	植物防疫課農薬第1班課長補佐
事	近藤 晃	54. 4. 16	総務課用度係長	果樹花き課庶務班会計係長
事	千々岩 稜	54. 5. 1	総務課課長補佐	農蚕園芸局総務課管理官
事	武舎 修夫	54. 10. 1	〃	〃 監査官
事	村井 俊夫	〃	総務課	横浜植物防疫所新潟支所庶務係長

4) 所内の異動

官職	氏名	年月日	旧	新
技	阪本 剛	54. 4. 1	技術調査課	技術調査課動物汚染調査係長
技	越中 俊夫	54. 4. 6	技術調査課長	調整指導官
技	上垣 隆夫	〃	調整指導官	魚介類安全検査室長
技	鈴木 重夫	〃	技術調査課検査管理官	技術調査課長
技	行本 峰子	〃	生物課検査管理官	技術調査課検査管理官
技	浅野 和也	〃	生物課	魚介類安全検査室
技	永吉 秀光	54. 10. 1	化学課	化学課第2係長

(2) 表彰

行本 峰子 農林水産省職員永年勤続表彰 (20年)

(3) 研 修

官職	氏 名	所 属	期 間	事 項	場 所
技	長 尾 雄一郎	化 学 課	54. 4. 3 ～54. 4. 7	第 13 回 (昭和 54 年度) 合同初任研修	オリンピック記念青少年総 合センター (渋谷区)
〃	〃	〃	54. 4. 8 ～54. 4. 14	昭和 54 年度上級試験採用 者研修	農林水産研修所 (八王子市)
〃	〃	〃	54. 6. 4 ～54. 6. 9	同上 専門研修 (農業コース)	農業技術研究所 (北区)
〃	岩 村 肇	企 画 調 整 課	54. 6. 4 ～54. 6. 28	第 161 回ラジオアイントー プ研修 (基礎課程)	日本原子力研究所ラジオア イントープ原子炉研修所 (文京区)
〃	永 吉 秀 光	化 学 課	54. 6. 19 ～54. 6. 28	第 20 回関東地区中堅係員 研修	人事院関東事務局 (千代田区)
〃	西 内 康 浩	魚介類安全検査室	54. 7. 2 ～54. 7. 21	分析研修 (水質土壌専門課 程)	公害研修所 (埼玉県所沢市)
事	村 井 俊 雄	総 務 課	54. 4. 4 ～54. 7. 11	第 77 回会計事務職員研修	大蔵省会計事務職員研修所 (新宿区)
技	小 峯 喜美夫	企 画 調 整 課	54. 8. 21 ～54. 8. 23	コンピューター (入門コー ス) 研修	日立製作所 (千代田区)
〃	〃	〃	54. 8. 29 ～54. 8. 31	同上 (プログラミングコー ス) 研修	〃
〃	〃	〃	54. 9. 5 ～54. 9. 7	同上 (応用コース) 研修	〃
〃	岩 村 肇	〃	54. 8. 24 ～54. 8. 28	同上 (入門コース) 研修	〃
〃	村 川 昇	生 物 課	54. 8. 27 ～54. 9. 14	分析研修 (水質専門課程) 研修	公害研修所 (埼玉県所沢市)
〃	山 下 幸 夫	農薬残留検査課	54. 11. 6 ～54. 11. 15	第 21 回関東地区中堅係員 研修	人事院関東事務局 (千代田区)
〃	小 峯 喜美夫	企 画 調 整 課	54. 12. 17 ～54. 12. 19	コンピューター (他言語経 験者向) 研修	日立製作所 (千代田区)
〃	曾 根 一 人	生 物 課	55. 1. 21 ～55. 2. 22	第 15 回 R I 生物学基礎医 学課程研修	放射線医学総合研修所 (千葉県千葉市)
〃	渡 辺 信	化 学 課	55. 2. 13 ～55. 2. 22	第 5 回関東地区課長補佐研 修	人事院関東事務局 (千代田区)
事	間 中 茂	総 務 課	55. 2. 5 ～55. 2. 9	昭和 54 年度管理事務担当 者研修	農林水産研修所 (八王子市)
〃	新 井 信 子	〃	55. 2. 18 ～55. 3. 1	同上 初級事務職員研修 (第 2 班)	〃
技	斉 藤 登	農薬残留検査課	55. 2. 19 ～55. 2. 21	農薬毒性試験施設の見学	食品農医学薬品安全性評価 センター (静岡県磐田郡)
〃	小 峯 喜美夫	企 画 調 整 課	〃	同 上	〃
〃	岩 村 肇	〃	55. 2. 28 ～55. 2. 29	農薬の各種施用法に関する 実習	金農農業技術センター (神奈川県平塚市)
〃	田 中 稔	農薬残留検査課	〃	同 上	〃
〃	石 谷 秋 人	企 画 調 整 課	55. 3. 5 ～55. 3. 7	コンピューター (入門コー ス) 研修	日立製作所 (千代田区)
〃	浅 野 和 也	魚介類安全検査室	55. 3. 17 ～55. 3. 29	冷水魚飼育方法の研修	東京都水産試験場奥多摩分 場 (東京都西多摩郡)

(4) 海外出張

中 村 廣 明 54. 6. 9～54. 6. 20 オランダ国 FAO/WHO 合同食品規格計画
第 11 回残留農薬規格部会出席

3. 予算・施設等

(1) 予算

昭和54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	51	52	53	54
印 紙 収 入	27,458	29,325	62,020	62,879
農 薬 登 録 手 数 料	27,458	29,325	62,002	62,879
農 薬 依 頼 検 定 手 数 料	0	0	18	0
現 金 収 入	299	300	278	264
宿舎貸付料、返納金及び不用物品売払代	299	300	278	264
計	27,757	29,625	62,298	63,143

2) 年度別歳出予算額

(単位：千円)

区 分	51	52	53	54
人 当 経 費	160,513	179,858	199,251	211,978
運 営 事 務 費	15,561	20,499	20,197	22,759
農 薬 検 査 事 業 費	62,761	62,398	60,781	61,057
庁 舎 等 管 理 特 別 事 務 費	46	49	52	54
調 査 研 究 費	13,742	11,339	14,606	12,783
残 留 分 析 調 査 事 業 費	0	0	5,621	5,607
水 産 動 物 検 査 対 策 事 業 費	0	0	0	9,198
小 計	252,623	274,143	300,508	323,436
施 設 整 備 費	35,234	174,933	38,695	59,794
小 計	35,234	174,933	38,695	59,794
合 計	287,857	449,076	339,203	383,230

(2) 施設

1) 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	15,189m ²
宿 舎 敷 地	〃	1,451
計		16,640

② 樹 木

庁 舎 敷 地 内	77 本
宿 舎 敷 地 内	47 本
計	124 本

③ 建 物

区 分	棟 数	延 面 積	備 考
事 務 所 建	7 棟	2,864m ²	
雑 屋 建	23	728	
倉 庫 建	2	75	
住 宅 建	5	327	
計	37	3,994	

(3) 購入物品 (台帳価格 50 万円以上)

品 目	購入年月	価 格	備 考
自動血球計数装置	54. 12	2,290,000	ト-アCC-120
赤外分光々度計	54. 12	4,932,400	A-3
ガスクロマトグラフ	54. 12	3,361,000	島津GC-R I A F
全温恒温器	55. 1	1,090,000	平山製作所LU2-8
超低温槽	55. 1	1,720,000	エバラESL-230
上皿電子天秤	55. 2	680,000	メトラ-PC-4400
冷却式高速遠心分離機	55. 2	1,136,000	サクマ 45
血液ガス分析装置	55. 2	2,320,000	アイエルメーター 213-05
ガスクロマトグラフ	55. 3	3,248,500	YHP-5880A
ニコン実体顕微鏡	55. 3	614,430	SMZ 10-3

農薬の熱分解に関する研究

第1報 ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) の熱分解

永吉 秀光・金子 圭一・鈴木 啓介

不要になった農薬を処理する方法の1つに炉による燃焼が考えられる。燃焼法の場合には、いかにして環境を汚染しないで農薬を焼却するかが重要な課題となる。しかし、農薬は加熱時に蒸発したり、有害な熱分解物に変化することも考えられる。M. E. Holloman¹⁾は Mirex をアンプル管中で熱分解した場合、550°C で60%がヘキサクロロベンゼン (HCB) に変化すると報告している。また、cloramben, linuron 及び propanil のルツボ及び封管中での熱分解についても報告²⁾されており、ルツボを用いた場合、農薬は分解する前に蒸発した。この他、EDDP について藤村³⁾、MEP について辻⁴⁾らの報告があるが、比較的低温 (360°C 以下) で熱分解を行っている。

一方、ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) については、土壌又は植物体中での分解・代謝に関する研究は数多く発表^{5,7,8,9,10,11)}されているが、熱分解に関する報告はほとんどない。PCNB は熱的には安定とされており¹²⁾、著者らが行なった封入熱分解試験¹³⁾でも325°C、2時間で約95%が残存し、その熱安定性は確認されている。熱的に安定な農薬の熱分解を行なう場合、より高温での分解が必要となるが、封入管では農薬の気化膨張のため管の破裂の恐れがある。

今回、著者らは燃焼法による農薬の処理を目的として燃焼しにくい農薬である PCNB について、比較的高温における開放系での熱分解試験を行なったので、その結果を報告する。

実験材料及び方法

1. 試薬及び装置

PCNB : 原体をベンゼン・メタノールで再結した後、展開溶媒にヘキサンを用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより HCB を分離・精製したもの。

HCB, ペンタクロロベンゼン及びフタル酸ジ-n-ブチ

ル : 東京化成工業製, 分析用試薬。

テトラクロロベンゾキノン (TCBQ) : テトラクロロヒドロキノンを塩素酸ナトリウムで酸化¹⁴⁾した後、アセトンを用いて再結したもの。

ペンタクロロピリジン : ピリジンを無水塩化アルミニウム及び塩化イオウ1%を含む塩化スルフルルを用いて塩素化した後、薄層クロマトグラフィーで精製したもの。

ペンタクロロシアノベンゼン (PCCB) : ICN 社製, 分析用試薬。

有機溶媒 : 試薬特級品。

空気及び窒素ガス : ガスクロマトグラフィー用ガス。

カラムクロマトグラフィー用シリカ : Marinckrot 社製 (200メッシュ以上)。

シリカプレート : Merck 社製 Kieselgel HF₂₅₄, 厚さ 0.5 mm, 20×20 cm, 110°C 2時間活性化したもの。

紫外線照射器 : 中心波長 254 nm のもの。

分解管 : パイレックスガラス曲管, 内径 4 mm, 外径 6 mm (第1図)。

熱分解装置 : 真空理工社製赤外炉及び温度制御装置 (HPC-5000型)。

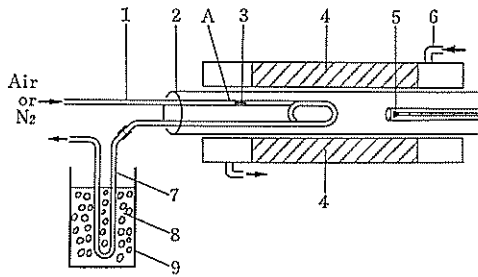
ガスクロマトグラフ : 島津製 GC-6AM, FID 付。

ガスクロマトグラフ付質量分析計 (GC-MS) : Dupont 社製 321 型ダイマスペック。

2. 方法

PCNB の熱分解は、第1図に示した分解管及びこの分解管のA点を封入した分解管の2種類を使用して、空気気流 (以下、雰囲気A)、窒素気流 (以下、雰囲気B) 及び空気雰囲気片側封入管中 (以下、雰囲気C) で行なった。

即ち、試料を詰めたガラスキャピラリーを分解管に挿入した後、分解管の先端部分を赤外炉に入れ、設定温度で5分間予熱する (第1図)。その際、分解管の出口は氷水によるトラップ管に接続し、雰囲気Cの場合を除いて



第1図 熱分解装置(予熱時)

Fig. 1. Apparatus for heating pesticides (on preheating).

- 1 Decomposition tube
- 2 Protector
- 3 Sample in capillary
- 4 Infrared image furnace
- 5 Thermocouple
- 6 Cooling water
- 7 Trap
- 8 Ice-water
- 9 Jar

An one-side closed tube is sealed at the position of A.

空気又は窒素ガスを流しておく。予熱後、分解管を赤外炉に十分挿入して5分間熱分解する。分解終了後、分解管を室温まで放冷して、分解管及びトラップ管中の内容をアセトンに溶解する。アセトン溶液は、減圧濃縮して薄層クロマトグラフィー、GC及びGC-MSを用いた定性・定量分析に供する。試料量は約10mg、分解温度は300~800°C、空気及び窒素の流量は1ml/分である。なお、片側封入管は、試料を挿入したのちに管を封入して作成した。

薄層クロマトグラフィーの展開溶媒はヘキサン-ベンゼン(7:3)を使い、スポットの検出はUV法によった。ガスクロマトグラフィーのカラムは各々1.0mのガラス製で次の3種類を用いた。A:5%XE-60/クロモソルブW(AW-DMCS, 60~80メッシュ), B:3%SP-2250/ガスクロムQ(60~80メッシュ), C:5%DEGS/クロモソルブW(AW-DMCS, 80~100メッシュ)。カラム恒温その温度は150~200°Cの範囲に設定した。GC-MSのカラムは上記A及びBを用い、ジェットセパレーター及びイオン源の温度は150°Cとした。PCNB及びHCBの定量はCのカラムで、フタル酸ジ-n-ブチルを用いた内部標準法で行なった。

PCNB以外の試料の熱分解は、PCNBの分解方法に準じて行ない、定量は絶対検量線法を用いた。

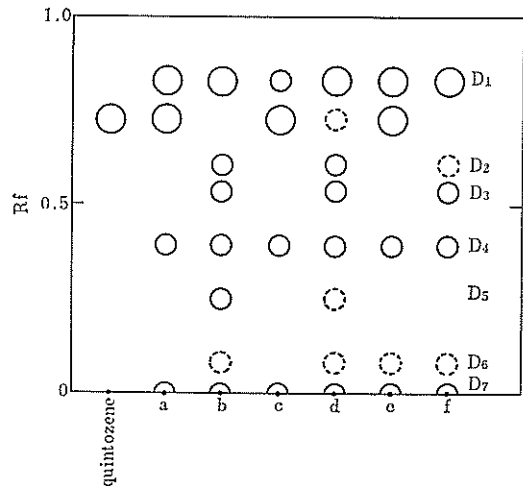
結果及び考察

1. 分解生成物の同定

PCNBを雰囲気A, B, Cのもとで、500及び800°Cで熱分解し、分解生成物の同定を試みた。

分解物を薄層クロマトグラフィーで展開したときのクロマトグラムを第2図に示した。PCNBは、500°Cでは相当量の残存が認められ、800°Cでは雰囲気Bのときごくわずかに残存していた。分解生成物をRf値の大きい順にD1, 2, 3, 4, 5, 6及び7とすると、500°Cで雰囲気A及びBのときD1, 4及び7、雰囲気CのもとではD1, 4, 6及び7が検出された。800°C、雰囲気A及びBのときD1~7が、雰囲気CのときD5を除く他の6つの分解生成物が検出された。D1を除いて他の分解生成物のスポットのUV吸収は弱く、D6及び雰囲気Bのときの分解物D5と雰囲気CのときのD2は特に弱かった。

各々の分解物を薄層クロマトグラフィーで展開し、D1~6の分解生成物を分取後、これらの化学構造をGC-



第2図 PCNB 熱分解物の薄層クロマトグラム

Fig. 2. Thin layer chromatograms of decomposition products after heating quintozene.

Development solvent; hexane-benzene (7:3), once.

Heating condition; a: 500°C, air., b: 800°C, air., c: 500°C, nitrogen., d: 800°C, nitrogen., e: 500°C, air (in one-side closed tube), f: 800°C, air (in one-side closed tube).

amount of sample: 10mg, heating time: 5min., flow rate (except for in one-side closed tube): 1 ml/min.

第1表 PCNB 及びその熱分解物の GC における保持時間

Table 1. Retention time of quintozene and its thermal decomposition products by gas chromatography.

Compound	Retention time (min.)		
	A ¹⁾	B	C
quintozene	2.5	5.4	4.8
pentachlorobenzene	0.65	1.6	1.1
pentachloropyridine	0.75	1.7	1.4
hexachlorobenzene	1.3	3.7	2.2
tetrachlorobenzoquinone	2.3	2.8	— ²⁾
pentachlorocyanobenzene	3.1	6.1	7.1
octachlorocyclooctatetraene	3.9	12.6	5.7
hexachloroindenone	18.0	43.7	—

1) GC conditions ; A : 5% Silicon XE-60 on Chromosorb W (AW-DMCS), 60-80 mesh, column temp. 180°C., B : 3% SP-2250 on Gaschrom Q, 60-80 mesh, Column temp. 180°C., C : 5% DEGS on Chromosorb W (AW-DMCS), 80-100 mesh, column temp. 160°C. Columns were 1m×3mm i. d. glass, respectively.

2) No peak was detected.

MS で推定した。その結果, D1 からは2個, D2~4 からは各々1個のピークを検出し, D1 は HCB 及びペンタクロロベンゼン, D2 はヘキサクロロインデノン, D3 は PCCB 及び D4 は TCBQ と推定された。D5 及び D6 からはピークを検出することはできなかった。ま

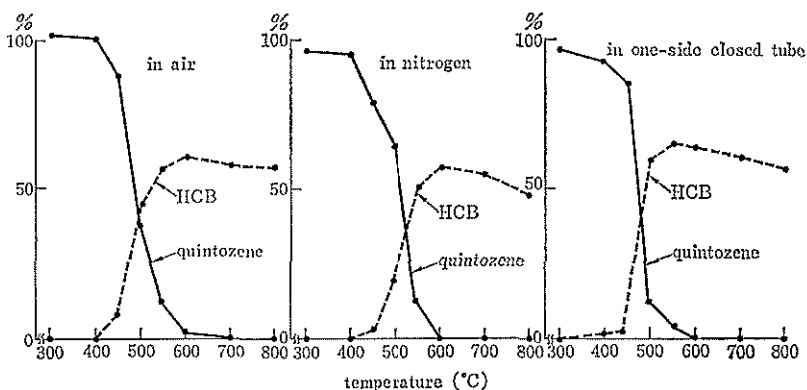
た, 800°C の D1 のスポットからは HCB 及びペンタクロロベンゼン以外のピークを1個, PCNB の位置の分取物から PCNB とは異なるピークを1個検出し, 前者はオクタクロロシクロオクタテトラエン, 後者はペンタクロロピリジンと推定された。これらの推定化合物のうち, HCB, TCBQ, PCCB, ペンタクロロベンゼン及びペンタクロロピリジンは標品の薄層クロマトグラフィーの Rf 値, GC の保持期間及び質量スペクトルが一致した。以上7つの化合物と PCNB の GC の保持時間を第1表に示した。

また, 800°C における熱分解ではかっ色のガスの発生が認められ, トラップ管中に水で湿した pH 試験紙を入れると酸性を示したが, ガス状の生成物の同定は行なわなかった。

2. PCNB と熱分解生成物の量的関係

PCNB の熱分解における PCNB と HCB, TCBQ 及び PCCB との量的関係を調べた。

300~800°C で PCNB の熱分解を行ない, PCNB の残存量と HCB の生産量を求め, その結果を第3図に示した。PCNB は雰囲気 A, B, C のもとで 400°C では大部分が残存しているが, それ以上の温度になると急激に減少し始め, 600°C ではほぼ全量が分解した。逆に, HCB は 400°C 付近から生成し, 550~600°C では分解前の PCNB の 57~65% に達した。また, 第3図から分解温度が 800°C となると HCB の生成が減少して行く。特に雰囲気 B, C においてこの現象が明らかである。この HCB 量の減少の原因は 3 に記載したように HCB は 800°C でもほとんど分解しないので, この温度になると PCNB から HCB 以外の物質もかなり生成され, 相対的に HCB の生成が少なくなったと考えられる



第3図 PCNB の分解温度と HCB の生成量の関係

Fig. 3. Relationship between the temperature for heating quintozene and formation of hexachlorobenzene (HCB).

第2表 PCNBの熱分解におけるTCBQ及びPCCBの生成

Table 2. Formation of tetrachlorobenzoquinone (TCBQ) and pentachlorocyanobenzene (PCCB) at heating quintozene.

Condition		Found (%)	
Temp.	Atmosphere	TCBQ	PCCB
500°C	Air	1.0	0
	Nitrogen	2.0	0
	Air (in one-side closed tube)	2.0	0
800°C	Air	6.7	1.0
	Nitrogen	4.8	1.9
	Ais (in one-side closed tube)	2.0	2.0

(第2表)。

また、TCBQ及びPCCBの500及び800°Cにおける生成量は第2表のとおりであった。TCBQは各条件とも500及び800°Cで生成が認められた。500°Cの場合には雰囲気A、B、Cのいずれでもほぼ同程度のTCBQが生成し、供試PCNB量に対して1.0~2.0%生成した。

800°Cの場合には、その生成量は雰囲気Aが最も多く、雰囲気Cが最も少なかった。この原因は、800°CのもとでPCNBからTCBQが生成すると同時に、TCBQの分解もあり(第3表)、TCBQのこの条件下における安定性に左右されるためと考えられる。

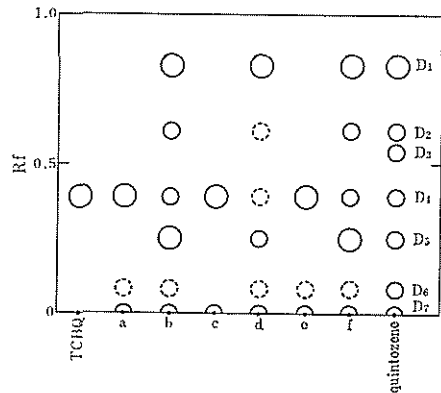
PCCBの生成は、500°Cでは認められず、800°Cで認められ、その生成量は、PCNB量の1~2%に相当した。なお、その他の分解生成物の生成量は、ガスクロマトグラムから推定するとPCCBと同程度又はそれ以下と思われるが、定量は行なわなかった。

3. PCNBの熱分解経路

PCNBの熱分解経路を推定するために、HCB、TCBQ、PCCB及びペンタクロロベンゼンについて雰囲気A、B及びC、500及び800°Cのもとで熱分解を行なった。

HCBは各条件とも800°Cにおいても95%以上が残存していた。HCBの加熱処理後の試料は、薄層クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーにかけてもHCB以外のクロマトグラムは認められなかった。

TCBQの各分解物を薄層クロマトグラフィーにかけ、その結果を第4図に示した。TCBQの分解生成物とPCNBの雰囲気A、800°Cでの分解生成物を比較する



第4図 TCBQ熱分解物の薄層クロマトグラム

Fig. 4. Thin layer chromatograms of decomposition products after heating tetrachlorobenzoquinone (TCBQ).

Development and heating conditions are the same as in Fig. 2.

Quintozene is heated at 800°C in flowing air atmosphere.

と、PCNBのD1、2、5及び6とRf値が一致し、D1に相当するスポットからはHCB及びオクタクロロシクロオクタテトラエン、D2からはヘキサクロロインデンに相当するガスクロマトグラフィーのピークが得られ、質量スペクトルからも確認された。D5に相当するスポットからはTCBQと同じ質量スペクトルが得られたが、ガスクロマトグラフィーの保持時間は異った。D6に相当するスポットからはガスクロマトグラフィーのピークは検出できなかった。

TCBQ及びPCCBの熱分解における残存量とHCBの生成量との関係は第3表のとおりであった。TCBQは500°Cでは約94%が残存し、800°Cでは雰囲気AのときTCBQの残存率は40%で最も多く残っていた。雰囲気Cのとき分解管中の試料は、主にその気化作用だけで管中を移動するので、実際に加熱される時間が長く、このために雰囲気CでのTCBQの残存率は低かったものと考えられる。また、雰囲気Bの場合、TCBQはその大部分が分解し、また、発熱反応により分解管の変形と試料の炭化が認められた。従って、この条件下でTCBQがほとんど残存しないのは、この発熱に原因するものと考えられる。

PCCBは、800°Cのもとで大部分が変化せずに残っていたが、雰囲気Cでは一部変化し、同時にHCBが10%生成した。

ペンタクロロベンゼンの熱分解では800°CでわずかにHCBの生成が認められた。

第3表 TCBQ 及び PCCB の熱分解における HCB の生成

Table 3. Formation of hexachlorobenzene (HCB) at heating tetrachlorobenzoquinone (TCBQ) and pentachlorocyanobenzene (PCCB).

Compound	Condition		Undecomposed residue (%)	HCB found (%)
	Atmosphere	Temp. (°C)		
TCBQ	Air	500	97.8	—
		800	40.2	3.3
	Nitrogen	500	93.8	—
		800	2.3	4.6
	Air (in one-side closed tube)	500	94.0	—
		800	16.5	11.0
PCCB	Air	800	98.1	—
	Nitrogen	800	100.9	—
	Air (in one-side closed tube)	800	73.6	10.0

この結果、7個の分解生成物について考えると、PCNBの熱分解経路としては第5図に示した経路が推定された。

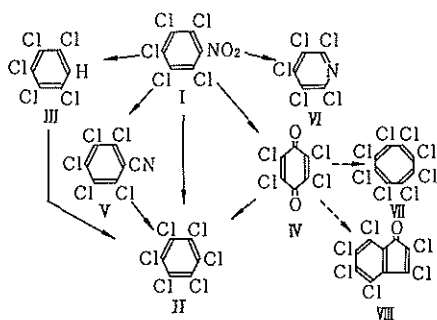
PCNBを熱分解すると大量のHCBが生成するが、HCBの生成にはHCB以外の生成物であるTCBQ、PCCB及びペンタクロロベンゼンも関係していることがわかった。しかし、これらの化合物からのHCBの生

成は、最も多いTCBQの800°Cの場合でも約10%で量的には少ないこと、また、PCNBを500°Cで熱分解した場合、HCBの生成率は20~60%であるのに対し、TCBQの生成率は2%以下にすぎないことから、大部分のHCBはPCNBから直接的に生成され、その反応はニトロ基の塩素置換によるものと考えられる。

雰囲気A、B及びCのもとにおけるPCNBの熱分解を比較すると、分解生成物の種類にはほとんど相異はみられず、PCNBの分解量あるいは分解生成物の量に多少の違いがみられた。

Hollomanらによると、HCBは650°Cで20分間封入熱分解してもかなりの残存量があると報告している。本実験においてもHCBは800°Cで95%以上が未分解物として残り、熱的に非常に安定な化合物であることがわかった。

以上の結果、PCNBを焼却する場合、PCNB自身は分解されても大量のHCBの生成が予想され、HCBをいかに熱分解するか重要な問題になると思われる。



第5図 PCNB の熱分解経路

Fig. 5. Thermal decomposition pathways for quintozene.

Compounds :

- I quintozene
- II hexachlorobenzene
- III pentachlorobenzene
- IV tetrachlorobenzoquinone
- V pentachlorocyanobenzene
- VI pentachloropyridine
- VII octachlorocyclooctatetraene
- VIII hexachloroindene

要 旨

ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) の熱分解を空気気流、窒素気流及び空気雰囲気片側封入管中で赤外線を用いて行なった。PCNB は、400°C では92%以上残存したが、600°C ではほぼ全量が分解した。PCNB の主な分解生成物はヘキサクロロベンゼン (HCB) であることが薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー及び GC-MS により確認された。HCB は400°C 以上で生成し始め、600°C では供試 PCNB の約60%に達

した。HCB 以外の生成物としては、テトラクロロベンゾキノン、ペンタクロロベンゼン、ペンタクロロシアノベンゼン及びペンタクロロピリジンを同定した。テトラクロロベンゾキノンはさらにオクタクロロシクロオクタテトラエン及びヘキサクロロインデノンに変化することが推定された。各雰囲気における生成物の種類はほぼ同じであったが、生成物の量は異なった。HCB は、800°C で 95% 以上が残存し、熱的に非常に安定な化合物であることがわかった。

文 献

- 1) HOLLOMAN, M. E., LATON, B. R., KENNEDY, M. V. and SWANSON, C. R. : J. Agric. Chem., **23**, 1011 (1975)
- 2) HOLLOMAN, M. E., HUTTO, F. Y., KENNEDY, M. V. and SWANSON, C. R. : *ibid.*, **24**, 1194 (1976)
- 3) 藤村尚利・和田 譲 : 農薬科学, **3**, 101 (1975)
- 4) 辻 孝三・堀出文男・美濃部正夫・佐々木正夫・白神 昇・広明 修 : 日本農薬学会第 4 回大会講演要旨集, 210 (1979)
- 5) 前田尚良・辻 孝三 : 同上第 5 回大会講演要旨集 142 (1979)
- 6) 五十嵐 丕・内山正昭・佐藤六郎 : 農薬科学, **2**, 79 (1974)
- 7) 五十嵐 丕・内山正昭・佐藤六郎 : 同上, **3**, 88 (1976)
- 8) 五十嵐 丕・内山正昭・佐藤六郎 : 同上, **3**, 133 (1976)
- 9) 岡崎 博 : 同上, **3**, 201 (1976)
- 10) 五十嵐 丕・内山正昭・佐藤六郎 : 同上, **3**, 204 (1976)
- 11) MURTHY, N. B. K. and KAUFMAN, D. D. : J. Agric. Food Chem., **26**, 1151 (1978)
- 12) 飯田 格・上遠 章・佐藤六郎・山崎輝男 : 現代農薬講座, 第 4 卷, p. 120 (1971), 朝倉書店
- 13) 永吉秀光・斎藤直子・鈴木啓介 : 未発表資料
- 14) 日本化学会編 : 実験化学講座, 第 17 卷, p. 230 (1957), 丸善

Summary

Studies on Thermal Decomposition of Pesticides.

Part 1. Thermal Decomposition of Pentachloronitrobenzene (quintozene, PCNB).

By Hidemitsu NAGAYOSHI, Keiichi KANEKO and Keisuke SUZUKI.

Thermal decomposition of pentachloronitrobenzene (quintozene) was investigated in the flowing air and nitrogen, and in one-side closed tube filled with air by the use of infrared image furnace. Quintozenes remained undecomposed more than 92% at 400°C, but it was mostly degraded in these atmosphere when the temperature of the furnace was raised to 600°C. It was confirmed by tlc, GC and GC-Mass that the major thermal decomposition product of quintozene was hexachlorobenzene. Quintozenes began to be degraded to hexachlorobenzene at about 400°C, while a large portion of it was at 600°C degraded to hexachlorobenzene that amounted to sixty per cent of quintozenes tested. The other decomposition products were tetrachlorobenzoquinone, pentachlorobenzene, pentachlorocyanobenzene and pentachloropyridine. In addition, it also was assumed that tetrachlorobenzoquinone was changed to produce octachlorocyclooctatetraene and hexachloroindene. Whichever in air or nitrogen atmosphere, decomposition products appeared to nearly identical, though their quantities were difficult. Hexachlorobenzene remained undecomposed more than 95% after heating it at 800°C. Hexachlorobenzene was found to be very stable in high temperature.

農薬のガスクロマトグラフィー条件の標準化に関する研究

第1報 ガスクロマトグラフィーにおける固定相液体の選定

遠藤巳喜雄・金子 圭一・綾 絹江・鈴木 啓介

農薬の製剤分析にガスクロマトグラフィーが導入されてほぼ 20 年が経過し、現在ではガスクロマトグラフィーが農薬製剤の主な分析法となっている。しかし、これらの分析法の多くは、農薬の開発者によって個々別々に開発され、分析条件は通常農薬ごとに異なり、しかも同一有効成分、同一製剤の農薬の場合でも異なることが多い。

これらの分析条件を類似の化合物別に整理・統合すれば一定の分析条件でいろいろな種類の農薬の分析ができ、分析の効率が著しく向上できると考えられる。即ち分析条件をいくつかに標準化しておき、その条件に適合できる分析対象をあらかじめ調査しておけば、数種の農薬を同時分析したり、更にそれらを同時に自動分析することも可能となる。また、このような分析条件の標準化は、新しい農薬の分析条件の設定の際の指針になると考えられる。

以上のように、本研究は異種類の農薬が同時分析できる新しい品質管理技術を確立させることを目的とする。この目的のためには各種の農薬についていろいろな固定相液体を用いてガスクロマトグラフィーを行い、ピークの特徴を記録し、その特徴の類似している農薬を1つのグループとして農薬を類別し、同時に分析条件を標準化するという手法がとられる。

本研究ではまず基本とする固定相液体の選択が重要となるので、今回は代表的な化学構造の農薬 25 種について、農薬の分析に通常使用されている 21 種類の固定相液体を用いてガスクロマトグラムを記録し、これらのデータに検討を加えて今後本研究で使用する 8 種類の固定相液体を選択した。その結果を報告する。

実験材料及び方法

農薬及び試料溶液：第1表に掲げた農薬の純品
試料溶液はこれらの農薬 40 mg をアセトン 10 ml に

溶解したもの。

固定相液体：第1表に掲げる各固定相液体をクロモソルブG (AW-DMCS, 80~100 ムッシュ) に 2% コーティングしたもの。

ガスクロマトグラフ：島津 GC-6A (FID 付き)。

インテグレーター：島津クロマトパック E1A 及び ITG-4A。

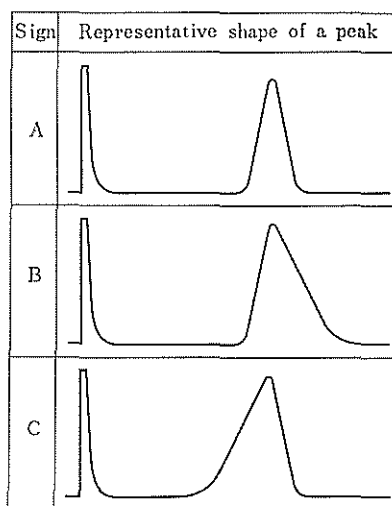
ガスクロマトグラフィー条件

カラム：内径 3 mm, 長さ 1 m のガラス製。

温度：分離管 200°C, 注入口及び検出器 230°C。

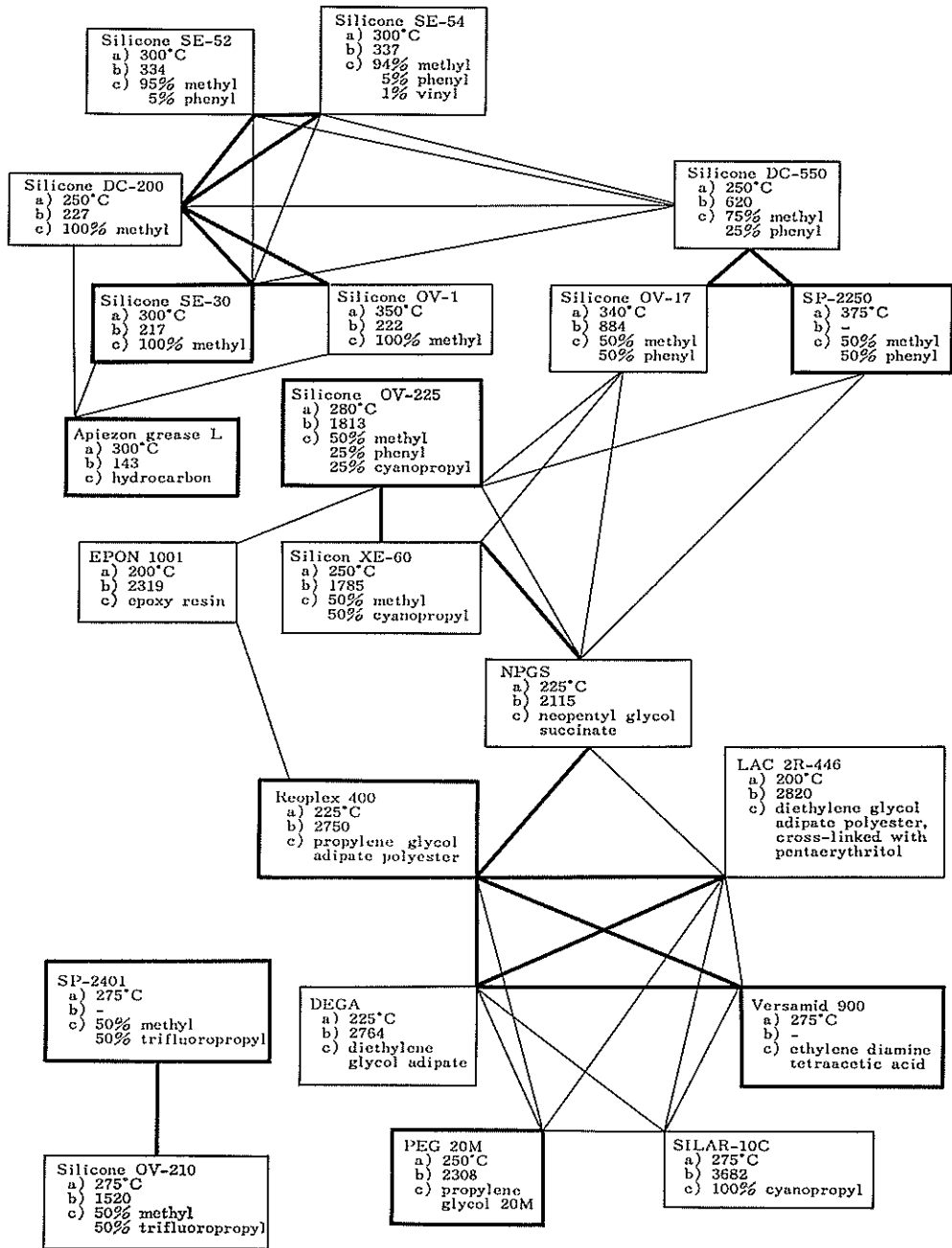
キャリアガス圧及び流量：第1表中シリコン SE-30 から SILAR-10C までは 1 kg/cm², シリコン OV-225 から Versamid 900 までは 40 ml/min。

水素ガス圧：1 kg/cm²。



第1図 ガスクロマトグラムの典型的形状とその記号

Fig. 1. Representative shape of a peak and its sign.



第2図 固定相液体間の相関関係

Fig. 2 The schematic diagram showing some correlation among liquid phases
 a) maximum temperature for the liquid phase.
 b) the sum of the ΔI values²⁾ of benzene, butanol, 2-pentanone, nitropropane and pyridine.
 c) the composition of liquid phases.
 — coefficient of correlation ($=r$) ≥ 0.95
 — $0.95 > r \geq 0.90$

第 1 表 農 薬 の 保 持 時 間

Table 1 Retention times of pesticides

	Silicone SE-30		Silicone OV-1		Silicone DC-200		SP-2250		Silicone OV-17	
	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S
tetrachlorvinphos	2.50	A	3.23	A	6.47	A	13.56	A	20.46	A
proclonol****	3.91	A	5.04	A	9.98	A	18.66	A	28.10	A
chloropropylate	3.97	A	5.08	A	10.16	A	16.49	A	24.72	A
chlorothalonil	0.83	A	1.06	A	2.11	A	4.92	A	7.34	A
fthalide****	1.64	A	2.12	A	4.18	A	10.52	A	15.73	C
captan	1.88	A	2.46	A	4.86	A	12.41	A	18.56	A
isoprothiolane****	2.72	A	3.44	A	6.93	A	20.57	A	31.00	A
captafol	5.20	A	6.79	A	13.51	A	39.76	A	60.76	A
benthiocarb****	1.47	A	0.50	A	3.79	A	1.58	A	10.00	A
trifluralin	0.50	A	0.66	A	1.33	A	1.17	A	1.66	A
credazine****	0.53	B	0.70	A	1.38	A	2.94	A	4.22	A
cyprazine****	1.04	A	1.33	A	2.61	A	5.08	A	7.50	A
simetryne	1.17	A	1.45	A	2.88	A	6.06	A	8.84	A
ametryn	1.16	A	1.48	A	3.00	A	5.86	A	8.51	A
diphenamid	1.72	A	2.22	A	4.45	A	10.40	A	15.42	A
oxadiazon	3.30	A	4.16	A	8.37	A	14.00	A	20.77	A
dichlorvos	—*	—*	—*	—*	0.27	—**	0.32	—**	0.48	A
phenthoate	2.15	A	2.73	A	5.52	A	12.08	A	17.64	A
fenitrothion	1.05	B	1.78	A	3.55	A	7.13	A	10.40	A
diazinon	0.79	A	1.03	A	2.17	A	3.10	A	4.49	B
MPMC****	0.37	A	0.52	A	1.06	A	1.78	A	2.59	B
BPMC****	0.64	A	0.56	A	1.11	A	1.63	A	2.37	A
swep****	0.64	A	0.93	A	1.82	A	3.01	A	4.37	A
CNP****	4.66	A	6.13	A	12.15	A	24.86	A	35.97	A
linuron	1.42	A***	5.19	A	3.78	A	6.49	A	9.45	A

	Silicone OV-225		Silicone SE-52		Silicone SE-54		Silicone DC-550	
	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S
tetrachlorvinphos	15.87	A	4.94	A	5.00	A	8.91	A
proclonol****	22.68	A	7.62	A	7.71	A	12.96	A
chloropropylate	9.31	A	7.40	A	7.47	A	11.92	A
chlorothalonil	8.56	A	1.74	A	1.79	A	3.32	A
fthalide****	15.59	A	3.42	A	3.49	A	6.73	A
captan	19.04	A	4.07	A	4.13	A	7.81	C
isoprothiolane****	23.14	A	5.70	A	5.75	A	12.13	A
captafol	62.73	A	11.54	A	11.62	A	24.46	A
benthiocarb****	5.80	A	2.83	A	2.89	A	4.63	A
trifluralin	1.45	A	0.90	A	0.93	A	1.05	A

及 び ピ ー ク 形 状

and shape of their peaks.

SP-2401		Silicone OV-210		Silicone XE-60		PEG 20 M		DEGA		SILAR-10 C	
t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S
5.26	A	—*	—*	10.85	A	28.58	A	—*	—*	—*	—*
3.97	A	20.12	A	15.39	A	64.89	A	28.26	A	—*	—*
5.05	C	27.03	C	11.72	A	37.97	A	16.63	A	—*	—*
2.97	A	16.89	A	6.37	A	8.49	A	—*	—*	—*	—*
4.60	A	25.17	B	10.76	A	22.80	A	13.15	A	—*	—*
4.66	A	26.63	B	13.35	A	28.92	A	4.73	B	—*	—*
5.78	A	31.73	B	13.93	A	39.39	A	17.03	A	—*	—*
11.91	A	—*	—*	47.00	A	10.20	—***	4.59	B	—*	—*
0.76	A	10.14	A	3.68	B	8.95	A	4.14	A	1.24	A
1.34	A	7.48	A	1.35	A	1.15	A	0.81	—**	0.47	A
1.88	A	11.51	B	3.31	A	7.73	A	3.83	A	4.13	A
1.47	A	8.56	B	4.72	A	20.03	A	9.58	A	4.55	A
1.58	A	8.96	B	4.66	A	20.76	A	8.54	A	4.78	B
1.57	A	8.52	B***	4.08	A	15.55	A	6.81	A	3.53	A
3.73	A	20.79	B	8.93	A	20.37	A	10.87	A	—*	—*
7.04	A	39.89	C	10.55	A	16.91	A	7.91	A	5.21	A
0.27	—**	1.88	B	0.37	A	0.62	A	0.30	—**	0.23	—**
3.40	A	1.94	C	7.60	A	18.93	A	—*	—*	5.56	A
3.85	A	21.95	A	7.72	A	—*	—*	8.52	A	6.93	A
0.88	A	4.92	A	1.50	A	2.86	A	1.02	A	0.53	B
0.91	A	5.67	B	2.05	A	5.39	C***	2.26	A***	2.00	A
0.77	A	4.51	B	1.70	A	—*	—*	1.44	A***	1.26	A
1.20	A	6.90	B	4.28	A	15.28	A	6.87	A	4.02	A
8.84	A	49.43	C	18.13	A	48.10	A	26.86	A	12.22	A
3.50	A	2.56	B	10.16	A	—*	—*	—*	—*	10.21	A

Apiczon grease L		NPGS		LAC 2 R-446		Reoplex 400		EPON 1001		Versamid 900	
t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S
10.85	A	9.20	A	15.69	A	8.23	A	13.88	A	—*	—*
29.20	A	19.38	A	29.50	A	18.28	A	17.69	A	33.83	A
22.70	A	11.97	A	16.93	A	10.99	A	11.06	A	17.28	A
5.80	A	5.04	A	7.46	A	4.26	A	5.67	A	—*	—*
12.77	A	9.46	A	16.48	A	9.33	A	14.11	A	13.27	A
10.44	A	10.41	A	8.86	A***	—*	—*	15.53	A	4.04	B
12.84	A	11.71	A	19.97	A	10.61	A	17.16	A	14.45	A
34.30	A	40.74	A	—*	—*	—*	—*	—*	—*	4.09	B
8.58	A	3.24	A	4.51	A	3.31	A	4.75	A	4.94	A
1.66	A	0.94	A	0.80	B	0.60	A	0.38	B	0.81	A

	Silicone OV-225		Silicone SE-52		Silicone SE-54		Silicone DC-550	
	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S
credazine****	4.79	A	1.10	A	1.13	A	1.89	A
cyprazine****	7.12	A	2.03	B	2.05	A	3.42	A
simetrync	6.37	A	2.27	A	2.33	A	8.70	A
ametryn	7.28	A	5.24	A	5.31	A	3.84	A
diphenamid	14.10	A	3.49	A	3.58	A	6.52	C
oxadiazon	14.41	A	6.13	A	6.20	A	9.92	A
dichlorvos	0.45	—**	0.18	—**	0.19	—**	0.25	—**
phenthoate	12.28	A	4.15	A	4.21	A	7.68	A
fenitrothion	10.55	A	2.61	A	2.68	A	4.64	A
diazinon	2.24	A	1.58	A	1.54	A	2.25	A
MPMC****	2.66	A	0.75	A	0.78	A	1.16	A
BPMC****	2.20	A	0.77	A	0.79	A	1.12	A
swep****	5.44	A	1.28	A	1.33	A	2.00	A
CNP****	27.20	A	9.17	A	9.30	A	16.59	A
linuron	—*	—*	2.70	A***	2.74	A***	4.34	A***

* no peak appeared within one hour.

** the retention times was too short to evaluate the shape of the peak.

*** the pesticide was partly decomposed.

**** common names not designated by ISO, their chemical names are as follows; proclonol, bis (*p*-chloro-2-ylibenemalonate; benthocarb, *S-p*-chlorobenzyl diethylthiocarbamate; credazine, 3-(*o*-tolylxy) carbamate; BPMC, *o*-*sec*-butylphenyl methylcarbamate; swep, methyl 3,4-dichlorocarbanilate; CNP,

P.S the shape of peaks.

空気圧: 1 kg/cm².

試料注入量: 1~3 μl。

実験結果及び考察

第1表に各農薬の保持時間、ピーク形状を掲げた。第1表中のピーク形状は第1図の表現方法にしたがって記号で示した。第1図中のピーク形状B、Cは分析成分の移動相、固定相間での分配係数が一定でないときに生ずる。

一般に固定相液体に対する溶質（ここでは農薬）の分配係数は溶質の蒸気圧に逆比例するので通常のガスクロマトグラフィーにおいては沸点の低い溶質から順次ピークが認められることになる。しかし実際には必ずしも沸点順にピークが認められない。その原因は、試料成分や固定相液体の化学構造に基づく極性、水素結合及びその他の種々な相互親和力によるとされている。そこで実際に固定相液体の特性を評価するには、ベンゼン、1-ブ

タノール、ニトロプロパンなど7種類の物質のガスクロマトグラフィーを行ない、スクアランで測定した場合とのコバツ指標の差を利用する方法²⁾、これらの数値から固定相液体の極性の程度を予想する方法³⁾がある。しかしこれらの方法は主としてパラフィン系炭化水素のように化学構造の比較的単純な場合に適用されている。

本試験において固定相液体の選定には、このような数値を利用するほか、化学構造上代表的な農薬について種々な固定相液体でガスクロマトグラフィーを行い、得られた保持時間による各固定相液体間の相関、ガスクロマトグラム形状(ピーク形状)、ピークの存否、固定相液体の使用温度の上限などを検討して選定した。

第1表で極性が比較的高いと考えられるポリエチレングリコール 20M (PEG 20M)、ジエチレングリコールアジペート (DEGA)、Reoplex 400、EPON 1001、SILAR-10C、Versamid 900 では数種類の農薬でピークが認められなかった。ピーク形状は大部分がAであった。しかしシリコン OV-210 ではB、Cが多かった。第

Apiczon grease L		NPGS		LAC 2R-446		Reoplex 400		EPON 1001		Versamid 900	
t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S	t _R	P.S
2.42	A	2.45	A	5.62	A	2.69	A	4.32	A	4.00	A
5.07	A	5.95	A	11.60	A	6.11	A	7.08	A	8.49	A
6.24	A	4.45	A	7.99	A	4.68	A	6.54	A	6.67	A
6.00	A	6.55	A	10.54	A	—*	—*	8.41	A	7.69	A
8.14	A	6.98	A	13.59	A	7.05	A	11.52	A	11.42	A
15.15	A	6.72	A	7.80	A	5.42	A	6.53	B	9.44	A
0.26	—**	0.23	—**	0.44	A	0.24	—**	0.27	—**	—*	—*
—*	—*	6.13	A	10.54	A	6.34	A	6.89	A	—*	—*
5.54	A	6.04	A	11.30	A	6.02	A	6.13	A	—*	—*
2.72	A	0.95	A	1.22	A	0.98	A	1.00	B	1.36	A
1.55	A	1.64	A	3.35	A	1.79	A	2.17	A	1.02	B
1.39	A	1.19	A	2.10	A	1.28	A	1.30	A	0.91	C
3.23	A	4.46	A	8.58	A	5.04	A	4.30	A	8.43	A
36.86	A	18.70	A	29.41	A	19.63	A	24.97	A	26.43	A
—*	—*	8.06	A***	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*	—*

phenyl)cyclopropylmethanol; fthalide, 4, 5, 6, 7-tetrachlorophthalide; isoprothiolane, diisopropyl 1, 3-dithiolane-pyridazine; cyprazine, 2-chloro-4-cyclopropylamino-6-isopropylamino-1, 3, 5-triazine; MPMC, 3, 4-xylyl methyl-*p*-nitrophenyl 2, 4, 6-trichlorophenyl ether.

2表に各固定相液体における農薬の保持時間についての相関を掲げた。また、第2図にこの相関の状況を模式的に示し、固定相液体の組成、使用温度の上限、上記のMcReynoldsによる極性の程度を予想する数値を掲げた。

第2図中、シリコン OV-1 についてベンチオカーブとリニロンを別にするとシリコン SE-30、シリコン DC-200 との相関が高く(相関係数はそれぞれ $r=0.998$, 0.999) であり、固定相液体の組成や相互の相関からシリコン OV-1、シリコン SE-30、シリコン DC-200、シリコン SE-52、シリコン SE-54 はほぼ同じ性質の固定相液体と考えられる。相関の状況、使用温度の上限などからシリコン SE-30 をこのグループから選定した。シリコン OV-210 と SP-2401 は組成、使用温度の上限は同じであるが、ピーク形状を考慮して SP-2401 を選定した。シリコン OV-17、シリコン DC-550、SP-2250 は相互の相関の状況からはほぼ同じものと考えられる。このうち使用温度の上限、ピーク形状を考慮して、このグル

ープから SP-2250 を選定した。EPON 1001 はシリコン OV-225 と組成は異なるが農薬の保持時間の相関は高い。シリコン OV-225、シリコン XE-60、EPON 1001 を同一グループと考え、この中から使用温度の上限、ピーク形状を考慮してシリコン OV-225 を選定した。ネオベンチルグリコールサクシネート(NPGS)、LAC 2R-446、PEG 20M、DEGA、Versamid 900、Reoplex 400、SILAR-10C は、これら相互の相関が高い。これらから代表的な Reoplex 400 と使用温度の上限が高い Versamid 900 を選定した。また、他との相関のやや低い PEG 20M も選定した。このほか、他の固定相液体との相関がやや低いアピエゾングリース L も選定した。

選定された8種類の固定相液体についてMcReynoldsによる極性の程度を予想する数値を調べるとアピエゾングリース L の 143、シリコン SE-30 の 217、SP-2250 の 880 前後(シリコン OV-17 から推定)、SP-2401 の 1500 前後(シリコン OV-210 から推定)、シリコン OV-225 の 1813、PEG 20M の 2308、Reoplex

第2表 各種固定相液体における農薬の保持時間の相関関係

Table 2 Some correlation among retention times of pesticides of various liquid phases

	Silicone SE-30	Silicone OV-1	Silicone DC-200	SP-2250	Silicone OV-17	SP-2401	Silicone OV-210	Silicone XE-60	PEG 20 M	DEGA	SILAR-10 C	Silicone OV-225	Silicone SE-52	Silicone SE-54	Silicone DC-550	Apiezon grease L	NPGS	LAC 2 R-446	Reoplex 400	EPON 1001	Versamid 900
Silicone SE-30		0.884	0.996	0.866	0.872	0.778	0.665	0.669	0.413	0.303	0.473	0.650	0.942	0.942	0.901	0.931	0.724	0.677	0.759	0.640	0.418
Silicone OV-1	(◎)		0.852	0.764	0.735	0.746	0.444	0.640	0.424	0.496	0.783	0.665	0.793	0.793	0.754	0.911	0.673	0.718	0.788	0.661	0.425
Silicone DC-200	◎	(◎)		0.877	0.883	0.806	0.701	0.692	0.440	0.339	0.546	0.675	0.949	0.949	0.909	0.935	0.743	0.712	0.787	0.670	0.416
SP-2255					0.986	0.895	0.770	0.890	0.294	0.208	0.643	0.902	0.890	0.889	0.954	0.818	0.902	0.792	0.825	0.832	0.234
Silicone OV-17				◎		0.873	0.765	0.900	0.274	0.118	0.587	0.914	0.896	0.895	0.963	0.822	0.902	0.781	0.821	0.833	0.217
SP-2401							0.907	0.820	0.195	0.183	0.641	0.818	0.786	0.787	0.836	0.723	0.754	0.553	0.601	0.676	0.160
Silicone OV-210						(◎)		0.697	0.425	0.246	0.390	0.749	0.653	0.655	0.709	0.641	0.525	0.503	0.570	0.643	0.390
Silicone XE-60					○			0.112	0.098	0.857	0.978	0.728	0.727	0.835	0.668	0.960	0.797	0.890	0.896	0.079	
PEG 20 M									0.907	0.935	0.131	0.386	0.389	0.330	0.476	0.201	0.901	0.924	0.787	0.879	
DEGA									○		0.901	0.135	0.278	0.281	0.228	0.538	0.165	0.974	0.989	0.770	0.968
SILAR-10 C									○	○		0.873	0.484	0.487	0.554	0.697	0.809	0.908	0.882	0.829	0.923
Silicone OV-225				○	○			◎					0.726	0.725	0.839	0.654	0.943	0.778	0.828	0.910	0.094
Silicone SE-52	○		◎											0.999	0.904	0.891	0.795	0.728	0.813	0.712	0.353
Silicone SE-54	○		◎										◎		0.904	0.892	0.793	0.730	0.815	0.714	0.356
Silicone DC-550	○		○	◎	◎								○	○		0.858	0.856	0.746	0.801	0.773	0.264
Apiezon grease L	○	○	○														0.765	0.784	0.889	0.721	0.507
NPGS				○	○			◎				○						0.933	0.988	0.890	0.172
LAC 2 R-446									○	◎	○								0.978	0.849	0.930
Reoplex 400									○	◎							◎	◎		0.903	0.957
EPON 1001												○									0.666
Versamid 900										◎	○							○	◎		

◎ coefficient of correlation ($=r$) ≥ 0.95

○ $0.95 > r \geq 0.90$

400 の 2750 となり、極性の程度は幅広い。

なお、3700 前後の SILAR-10C が選定されていないが、これらと相関の高い PEG 20M が選定されているので実際の分析段階では問題はないと考えられる。

要 旨

本研究において今後基本とするガスクロマトグラフィーにおける固定相液体の選定を行った。即ち、代表的な化学構造の農薬 25 種について、農薬の分析に通常用いられている 21 種類の固定相液体によってガスクロマト

グラムを記録し、ピークの保持時間の相関、ピーク形状、使用温度の上限及び極性などから固定相液体を選定した。その結果、アピエゾングリースL、シリコンSE-30, SP-2250, SP-2401, シリコンOV-225, PEG 20M, Reoplex 400, Versamid 900 の8種類を選定した。

文 献

- 1) 丸山正生：ぶんせき **No. 3** : 134 (1976)
- 2) W. O. McREYNOLDS : J. Chromatogr. Sci, **8**, 685(1970)

Summary

Studies on the Standardization of Analytical Conditions in the Gas Chromatography of Various Pesticides.

Part I. Selection of Liquid Phases for Gas Chromatographic Analyses.

Mikio ENDO, Keiichi KANEKO, Kinue AYA and Keisuke SUZUKI

Liquid Phases were selected for gas chromatographic analyses in order to standardize the analytical conditions of various pesticides. Namely, 25 pesticides (Table 1) having representative chemical structures, were chromatographed on the columns of 21 liquid phases (Table 1 & 2) used widely for the determination of pesticides. Appropriate liquid phases were selected by considering some correlation among retention times of pesticides on various liquid phases, the shape of peaks, maximum temperature and polarity. As a result, Apiezon Grease L, Silicone SE-30, SP-2250, SP-2401, Silicone OV-225, PEG 20 M, Reoplex 400 and Versamid 900 were selected.

土壤殺菌剤 PCNB (Quintozene : Pentachloronitrobenzene) とその農薬製剤不純物 Hexachlorobenzene (HCB) の土壤 および作物における残留

西村隆信・柘植茂晃*・阪本 剛・鈴木重夫・川原哲城

Hexachlorobenzene (HCB) は、我が国で農薬として登録されたことはないが、外国ではコムギの黒穂病防除のための種子殺菌剤に以前から使われている。

1950年代後半にトルコ共和国において、粉衣消毒したコムギを誤食したことから中毒事故¹⁾を発生し、このため注目を集めるようになった²⁾。

HCB は、かつて PCP (pentachlorophenol) をはじめとした工業原料、ポリ塩化ビニルの可塑剤、衣服の防火剤などとしても用いられていた。

その一方で、難分解性で生物への蓄積性が高い環境汚染物質として広く知られるようになり⁴⁾、また、PCB問題を契機とする有害化学物質の使用抑制の社会的風潮の高まりもあって、さらに法的規制⁶⁾も加わったため現在は全く使用されていない。

しかしながら、工業的に炭化水素を塩素化する過程で、この物質が副反応生成物として生ずることが知られている。農薬についても我が国で使用されている PCNB (quintozene: pentachloronitrobenzene), TCTP (chlorthal-dimethyl: dimethyl 2,3,5,6-tetrachloroterephthalate) などに原体副成分として、混入していることが明らかになっている⁷⁻⁹⁾。ゆえに、これら農薬をほ場で使用した場合の不純物としての HCB の土壤残留性および作物残留性を明らかにすることは、安全な農作物確保の上からも重要な問題と思われる。

そこで著者らは、国内使用量が多く、かつ単位面積当たり施用量も多い PCNB 粉剤について、施用ほ場での長期間にわたる PCNB および HCB の土壤と作物における残留性を調査した。さらに、モデル試験として屋外のコンクリート枠内の土壤を HCB の異なった濃度段階で処理し、同様の残留性に関する検討を行ったのでここに報告する。

実験材料及び方法

1. 土壤および薬剤処理

ほ場試験は農薬検査所ほ場を用い、バレイショの植付時に市販の PCNB 20% 粉剤 (有効成分に対して 0.1% の HCB を含有) を、30 kg/10a 土壤混和した。土壤は火山灰で、主な性質は砂 62.5%、シルト 20.2%、粘土 17.4%、腐植含量 7.1%、pH (H₂O) 5.0 および C.E.C. 31.7 me/100 g である。

第1図に示したように、土壤は概ね1~4ヵ月ごとには場内の数ヵ所から表層 10 cm を柱状に無作為に採取した。

モデル試験に用いた土壤は、ほ場試験と同じ土壤を 5 mm のふるいを通して使用した。第1表に示した土壤濃度になるように HCB (試薬特級) のアセトン溶液を加え、充分混和したのち屋外に設置したコンクリート枠 (縦 60 cm × 横 60 cm、枠のみ) に入れた。各処理濃度とも 3 区画ずつ設けた。

土壤は経時的に表層 10 cm を柱状に採取し、分析に供した。なお、一部の区画は処理後 21 ヶ月目の HCB の垂直分布についても調べた。

いずれの土壤試料も分析日まで -20°C で凍結保存した。

2. 作物栽培

ほ場での作物栽培は、バレイショの後作物として第1図に示すような作物を順次慣行栽培した。

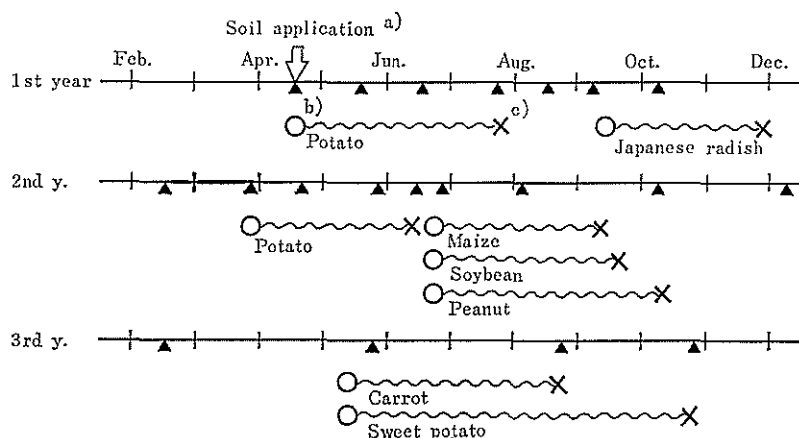
また、モデル試験では第1表のように栽培した。

採取した作物試料は土壤と同じく分析日まで凍結保存した。

3. 分析操作

脂肪や色素の含有が多い試料は、分析操作の上で支障を生ずることが多い。

* 農林水産省農芸園芸局



第1図 PCNB 粉剤を施用したほ場における作物栽培と土壌の採取状況

Fig. 1 Schedule of crop cultivation and soil sampling in field experiment with PCNB dust.

- a) 300 kg/ha of 20% PCNB dust was applied to the depth of about 10cm of soil.
0.1% HCB was contained in the active ingredient.
b) Soil sampling
c) ○ : seeding, × : harvest

第1表 モデル試験における HCB の土壌処理と作物栽培

Table 1. Soil application of HCB and crop cultivation in model experiment^{a)}

Experiment	Concentration level in soil, ppm	Applied soil depth, cm	Application date	Crop	Date of seeding-Date of sampling
I	0.1, 1, 10, 100	10	May. 15	Radish	May. 15 -Jun. 26
					Aug. 26 -Oct. 18
II	0.05, 0.5, 5, 50	20	Mar. 28	Potato	Mar. 28 -Jun. 27
				Cabbage	Oct. 3 -Next Feb. 23
III	0.05, 1	40	May. 24	Japanese radish	May. 24 -Jun. 21 & Jul. 23
				Carrot	May. 24 -Jul. 23 & Aug. 23

a) Square of concrete frame (60cm×60cm), bottomless

そこで、著者らはこれら妨害物質の除去や分析の簡便化のため、濃硫酸で処理をする試料としない試料とに区別して分析を行った。

3-1 土壌および脂質の少ない作物試料

脂質の少ない作物ともして、パレイショ、サツマイモ、キャベツ、ニンジンおよびダイコンを対象とした。

土壌試料は2倍量のアセトン-*n*-ヘキサン(1:1)混液を加え、1時間振とう抽出する。また、作物試料は2倍量のアセトン-*n*-ヘキサンを加え、ポリロン®で5分間磨砕均質化することによって抽出を行う。これを吸引濾過して濾紙上の残渣を洗い、濾液を合わせて抽出液とする。この抽出液を湯温 40°C 減圧下で溶媒留去して2

%塩化ナトリウム水溶液 150 ml を加え、*n*-ヘキサン 50 ml ずつ3回転溶を行う。*n*-ヘキサン層を脱水後約 2 ml まで濃縮し、これを 130°C で4時間活性化したフロリジル (フロリジン社製、60~80メッシュ) を湿式法で充填したカラム (高さ 8 cm) に加える。まず、*n*-ヘキサン 80 ml で HCB を溶出分離し、次いで *n*-ヘキサン-エチルエーテル (19:1, v/v) 混液 100 ml を用いて PCNB を溶出させる。

溶出液は *n*-ヘキサンで定容し、ガスクロマトグラフィーによって定量する。

なお、ダイコンの葉部とニンジンの試料については、色素除去のため濃硫酸による処理を行う。すなわち、転

溶後約 5 ml まで濃縮した *n*-ヘキサン抽出液に濃硫酸を加えてよく振とうし、一夜静置する。硫酸層を除去し、*n*-ヘキサン層を等量の蒸留水で2回洗う。洗浄のものを定容してガスクロマトグラフィーの試料とする。

3-2 脂質の多い作物試料

トウモロコシ、ダイズおよびラッカセイの場合、あらかじめ粗粉碎を行う。これに試料の脱水が十分可能な量の無水硫酸ナトリウムと2~5倍量の *n*-ヘキサンを加え、ポリトロンで5分間磨砕均質化して抽出する。静置後分離した上澄液の一定量を取り、約 5 ml に濃縮する。この抽出液を上記の3-1と同様に濃硫酸で処理し、ガスクロマトグラフィーの試料とする。

4. ガスクロマトグラフ操作条件

ガスクロマトグラフィーは以下の条件で行った。

機種：島津製 GC-4BM (ECD, ⁶³Ni)

カラム：2.5% SP-2401+2.5% シリコン OV-225/Gas Chrom Q (60~80 ムッシュ), 内径 3 mm×長さ 1.5 m

温度：カラム 170°C, 注入口および検出器 240°C

キャリアガス (N₂) 流量：60 ml/min

なお、上記の液相以外に、3% シリコン DG-11, 2% シリコン OV-17, 5% DEGS+1% H₃PO₄, 5% Bentone34+5% シリコン DG-200 なども併用した。

5. 回収率

上記の分析操作に基づき、土壌と各作物について PCNB および HCB を添加して回収試験を行った。

土壌での添加濃度と回収率は、PCNB が 0.1~10 ppm で 83~101%, HCB が 0.005~0.5 ppm で 83~

107% であった。同様に脂質の少ない作物は 0.005 ppm で 71~101%, 0.001~0.05 ppm で 80~88%, 脂質の多い作物では 0.002~1 ppm で 73~93%, 0.002~0.2 ppm で 71~98% であった。

実験結果

1. ほ場試験

1-1 PCNB と HCB の土壌残留性

PCNB 粉剤を使用したほ場の土壌中における PCNB および HCB の約 3 年間にわたる経時的変化を、第 2 図に示す。

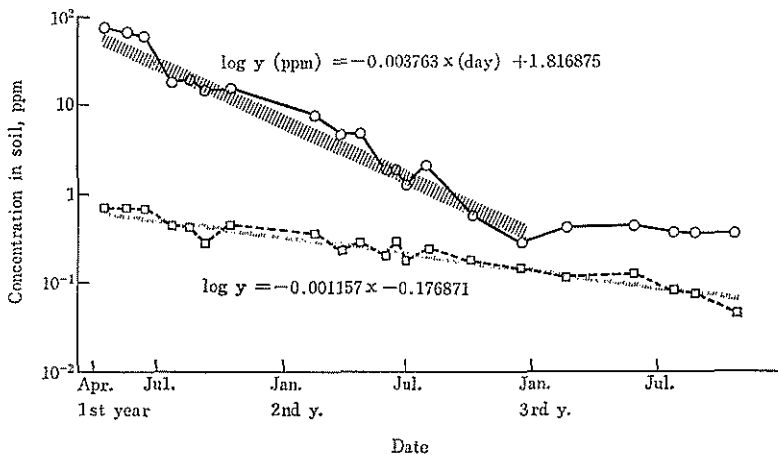
PCNB は使用後 2 年目までの消失とそれ以降では、消失パターンに違いがみられた。一方、HCB はほぼ直線的なパターンを示した。両物質が直線的に消失している期間について、その回帰線を図中に表わした。両式から半減期を算出すると、PCNB が 80 日、HCB が 260 日であった。

PCNB は使用後 1 年間に 95% が消失したのに対し、HCB は 2 年経過したのちも 15% くらい残存していた。HCB は土壌中において PCNB よりも長期間安定であることが確かめられた。

1-2 PCNB と HCB の作物残留

PCNB 粉剤を使用したほ場で栽培された各作物での PCNB および HCB の残留量を、第 2 表に示す。作物採取時における土壌中の両物質の濃度を併記する。

土壌中の濃度に対する作物中の濃度の割合を比較する



第 2 図 PCNB 粉剤を施用した土壌における PCNB および HCB の経時的消失

Fig. 2 Disappearances of PCNB and HCB in PCNB dust applied soil.

○ : PCNB, □ : HCB.

第2表 PCNB 剤を施用したほ場における作物と土壌での PCNB および HCB の残留
Table 2. Residues of PCNB and HCB in crops and soil in field experiment with PCNB dust.

Year after application	Cultivated crop	PCNB			HCB				
		Crop, ppb ^{a)}	Soil, ppm ^{b)}	Crop/Soil	Crop, ppb	Soil, ppm	Crop/Soil		
1st	Potato	122	56	0.002	40	0.67	0.060		
	Japanese radish	11	13	0.001	4.7	0.47	0.010		
2nd	Potato	7.3	1.7	0.004	3.9	0.29	0.013		
	Maize	2.3		0.005	0.6			0.17	0.004
	Soybean	14.4		0.025	0.7				
	Peanut	7.5		0.013	50.4				
3rd	Carrot	141.7	0.36	0.394	73.4	0.07	1.049		
	Sweet potato	1.7	0.34	0.005	3.7	0.05	0.074		

a) Fresh weight basis

b) Dry weight basis

と、ニンジンにおいて両物質とも高く、またラッカセイでは HCB が高い割合を示したが、その他の作物では低い傾向にあった。なお、可食部が地下にある作物では、全体的に PCNB より HCB の方が高かった。

1.3 ダイコンにおける PCNB と HCB の部位別残留

第2表の作物のうち施用後1年目に栽培したダイコンについて、部位別の残留を調べた結果を第3表に示す。根部での PCNB および HCB の残留は、直接土壌と接している地下部の表皮部で最も高く、それぞれ土壌中の濃度の0.6と4.0%に相当した。

表皮部は土壌中の濃度を反映して HCB より PCNB

第3表 ほ場試験におけるダイコンでの PCNB と HCB の残留分布

Table 3. Distribution of PCNB and HCB in Japanese radish in field experiment.

Compound	Root				Leaf
	Aerial part		Subterranean p.		
	Peel ^{a)}	Pulp	Peel	Pulp	
PCNB	12.0 ^{b)}	1.0	80.0	2.0	23
HCB	3.3	1.4	19.0	2.8	2.2

a) The thickness was about 2 mm from root surface.

b) ppb

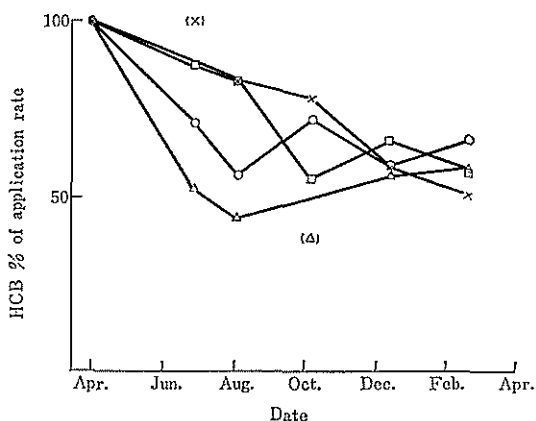
の濃度が高いが、中心部ではほぼ等しく残留していた。つまり、根部での中心部の濃度/表皮部の割合は、HCB の方が高かった。

葉部での両物質の残留は、根部の中心部の残留に比べてかなり高いので、付着した土壌の両物質を測り込んだ可能性も考えられる。

2. モデル試験

2.1 土壌残留性

第3図に試験(II)のコンクリート枠内の土壌におけ



第3図 試験(II)の土壌中における HCB の経時的消失
Fig. 3 Disappearance of HCB in soil of experiment II.

○ : 50 ppm, □ : 5 ppm, △ : 0.5 ppm, × : 0.05 ppm.

第4表 HCB 5 ppmを処理した土壌 (試験(II))
における 21 カ月後の垂直分布

Table 4. Vertical distribution of HCB residue
in soil applied with 5 ppm after 21
months (experiment II)^{a)}.

Soil depth, cm	HCB concentration, ppm
0—2	0.33
5—10	2.33
35—40	0.06

a) The HCB concentration immediately after application was 3.27 ppm in Soil.

る HCB の経時的変化を示す。

図から各濃度区とも1年近く経過した後も50%以上の残存がみられたが、分析結果のばらつきが大きく、濃度差による消失パターンの違いは明らかではなかった。

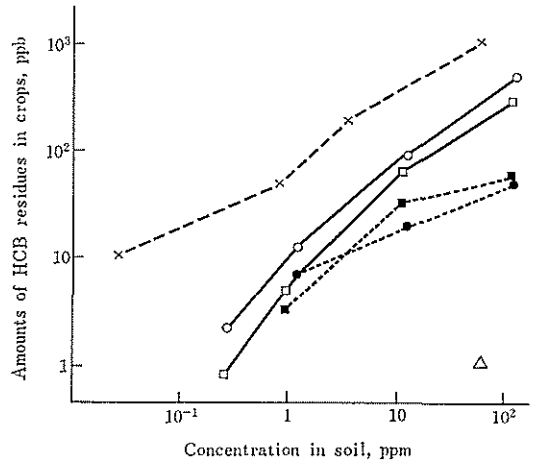
第1表に示したように試験(II)はHCBを処理してから11ヵ月間作物栽培を行い、その後は無耕起状態に置いた。このうち5 ppm区における21ヵ月後の層別別の残留を調べた結果を第4表に示す。ごく表層では処理直後の約10%に消失したが、5~10 cmの層位では65%がまだ残存していた。一方、下層への移行は顕著でないことがわかった。

2.2 作物残留性

試験(I)と(II)で栽培した作物におけるHCBの残留を第4図に示す。試験(I)のハツカダイコンでは、春季および秋季栽培とも類似した残留傾向がみられ、また、土壌中の濃度に比例してその残留も増加した。葉部の残留量は1 ppm区の場合根部の約1/2であったが、土壌中の濃度が増すにつれてその割合は低下する傾向にあった。試験(II)のバレイショについても、ハツカダイコンの場合と同様に作物中に濃度と土壌中の濃度との間に相関がみられた。また、は種後約5ヵ月目のキャベツは、50 ppm区を除くと、その残留量は検出限界(0.2 ppm)以下であった。

バレイショでのHCB残留量は、各処理濃度段階ともハツカダイコンに比べて高く、根菜類の中でも作物によって残留の程度に差が認められた。

試験(III)ではコンクリート枠内にダイコンとニンジンと同時に種して栽培し、部位別に残留分析を行った。それぞれの収穫適期は、は種後2ヵ月と3ヵ月目であった。分析結果を第5表に示す。部位別の残留は両作物と



第4図 HCB を処理した土壌中の濃度と作物中の残留量との相関関係

Fig. 4 The relationship of amounts of HCB residue in crops to in soil (experiment I and II).

Potato.....x, tuber
Radish { Spring { O, root
 { { ●, leaf
 { Autumn { □, root
 { { ■, leaf
Cabbage.....Δ, leaf

HCB was not detected in leaves of radish in 0.1 ppm (experiment I) and cabbage 0.05—5 ppm application (experiment II).

も根部の表皮部で最も高く、特にニンジンは土壌中の濃度とほぼ同等であった。ニンジン根部の中心部の残留は両処理区とも無処理区より高く、また処理濃度と関連して高くなっていることから、表皮部から中心部への移行も考えられる。

作物の生育肥大に伴う残留濃度の変化は、ニンジンでは変わらないか増加していたのに対し、ダイコンでは両処理区とも減少していた。

葉部での残留は、根部と同様にニンジンの方が高かった。

考 察

ほ場に処理された農薬には、気象、土壌、栽培などの要因がさまざまに関与するため、その消失速度やパターンは多様である。

PCNBについて、著者らが3年にわたって調査したほ場での消失パターンは、使用後3ヵ月間にみられる早

第5表 ダイコンおよびニンジンにおける HCB の部位別残留 (試験 III)

Table 5. Amount of HCB residue in part of Japanese radish and carrot (experiment III).

Crop	Months after seeding	Soil application	HCB concentration in crop, ppb			
			Root	Leaf		
Japanese radish	1	Control	0.2		0.4	
		0.05 ppm	1.0		0.6	
		1 ppm	25.6		2.7	
	2	Control	peel ^{a)}	pulp	(whole)	
		0.05 ppm	0.1	0.1	(0.1)	0.3
		1 ppm	23.7	8.9	(11.4)	1.3
Carrot	2	Control	3.4		1.6	
		0.05 ppm	32.3		4.6	
		1 ppm	246.5		26.5	
	3	Control	peel	pulp	(whole)	
		0.05 ppm	3.2	>0.1	(0.6)	4.6
		1 ppm	1305.6	56.0	(333.8)	21.6

a) The thickness was about 2mm from root surface.

い消失とそれ以後の低濃度段階における緩やかな消失の時期からなることがわかった。この結果は、PCNB 剤を慣行的に使用した実験例^{10,11)}とほぼ類似する。半川¹¹⁾は lithosole 土で 95% 消失するのに要する期間を 8.4 ヶ月と評価し、アルドリンと同等の残留程度であると報告しているが、本実験でも約 1 年間近くを要しており、概ね一致している。

その消失要因として、岡崎¹⁰⁾は PCTA (pentachlorothioanisole), PCA (pentachloroaniline) およびそれ以外の物質への変化、土壌との結合、揮散、溶脱などをあげ、このうち土壌表層からの揮散の重要性を指摘している。このことは半川が行った垂直分布の経時的な調査からも推察され、栽培上の要因と相まって屋外での施用直後の早い消失の主な経路と考えられる。

HCB のほ場での消失速度は、PCNB に比較して遅く、そのパターンも異なっていた。本実験での半減期は畑地状態で 10~12 ヶ月と評価されている γ -BHC やデルドリン¹²⁾に相当した。

容器内の試験の場合、Beck ら¹³⁾は壤質砂土を用いてその半減期が 967~2,089 日であること、Isensee ら¹⁴⁾は、処理濃度、酸素の有無や土壌の栄養分の条件をいろいろ変えて検討したところ、処理後 1 年間では各種の条

件ともほとんど消失がみられないことを報告しており、土壌中でかなり安定であると考えられる。

土壌中での垂直分布を調べた結果、有機塩素系殺虫剤で確かめられている実験例^{15,16)}と同様に処理した層から下層への移行は見出されなかったのに対し、表層ではこれより下の層位に比べて早い消失が認められた。

Beall¹⁷⁾は、温室内に置いた土壌で HCB 散布後 19 ヶ月目の残留量が表層 0~2 cm で散布後 1 日目の 3% であったのに、2~4 cm の層位では 86% がまだ残っていたことから、表層での消失には揮散が重要であると指摘している。また、Lichtenstein¹⁶⁾は、塩素系化合物である DDT や γ -BHC などが揮散によって消失するのではないかと推察している。

HCB の蒸気圧は 1.91×10^{-5} mmHg (25°C)⁹⁾であり、一般の農薬に比べて特に高い方ではないが、水には $6 \mu\text{g/l}$ (23.5°C)⁹⁾しか溶解しないため、水からの蒸発が DDT と同じく¹⁸⁾起りやすいものと類推され、このことが土壌からの揮散にとっても主要要因となっていることが考えられる。

作物に対する残留に関しては、PCNB の場合、親化合物その代謝物 PCTA および PCA についてすでに報告されている^{10,11,19~21)}。これらの結果から、バレイシ

ョ、ハクサイ、ダイズ、トウモロコシなどで各物質とも残留がみられるが、中でも PCTA が主な部分を占め、PCNB は微量であること、また、各物質の残留量は根菜類>葉菜類>果菜類の傾向にあることが示されている。著者らの残留調査でも、ニンジンを除くどの作物とも土壌中の残留量の 2.5% 以下であり、これらの報告と同様その残留が少ないことが確かめられた。

一方、ニンジンで PCNB および HCB が、他の作物より特異的に多く残留していたのが注目される。FAO の報告²⁰⁾でも、HCB に関して類似した結果を例示している。すなわち、PCNB 剤の連続使用によって 0.001~0.41 ppm 汚染したほ場群から採取した数種の作物について、作物中の HCB 濃度 (ただし、乾物重当たり)/作物採取時の土壌中濃度の値を求めると、ニンジン根部 12~19 倍、葉部 6.2~6.8 倍であった。

川原²¹⁾ はニンジンやゴボウが有機塩素系殺虫剤の BHC、ディルドリンを多く残留する傾向があることを報告している。

このように作物間で残留状態が異なる原因としては、作物間での吸収の多少や吸収後の作物体内における分解能力の違いなどが関与しているものと考えられるので、さらに検討が必要と思われる。

以上のことから、土壌残留性の高い HCB のような不純物を混入している農薬の使用に際しては、登録されている適用作物については無論のこと、後作物に関してもその作物残留性を充分留意することが、より安全な農作物の生産において重要であると思われる。

要 約

HCB は環境汚染物質として知られているが、これを原体副成分として混入している PCNB と HCB の土壌残留性および後作物を含めた作物残留性を調査した。また HCB に関して屋外のコンクリート枠を用いたモデル試験を行った。

ほ場試験では PCNB、HCB の消失速度は異なり、それぞれの半減期は 80 日と 260 日であった。HCB は 2 年経過のちも 15% 近く残存していた。

両物質ともバレイショ、ダイコン、トウモロコシ、ダイズ、ラッカセイおよびサツマイモでの残留は少なかったのに対し、ニンジンでは高い残留がみられた。

モデル試験でも土壌中の HCB の消失は遅いことが確かめられた。表層下 5~10 cm の層位では、21 ヶ月後も処理直後の 65% が残存していた。

土壌の処理濃度とハツカダイコンおよびバレイショで

の HCB の残留量とは、相関関係を示した。バレイショの方がハツカダイコンより多く残留していた。ダイコンとニンジンの部位別残留を比較すると、全体的にニンジンで高く、中でも根部表皮部の HCB 濃度は土壌中の濃度とほぼ同じであった。

文 献

- 1) C. CAM : *Dirim* (Istanbul), 34, 11, (1959)
- 2) R. SCHMID : *New England J. Med.*, 263, 11, (1960)
- 3) C. CAM & G. NYGOGOSYAN : *J. Am. Med. Assoc.*, 183, (1963)
- 4) FAO/WHO : 1969 Evaluation of some pesticide residues in food, Roma, 161, (1970)
- 5) U. S. Environmental Protection Agency : EPA 560/6-76-014, April, (1976)
- 6) 官報 : 第 15772 号, (1979)
- 7) J. E. BURNS, F. M. MILLER, E. D. GONES & R. A. ALBERT : *Arch. Environ. Health*, 29, 192, (1974)
- 8) 斎藤公和・栢植茂男・渡辺 信・日崎岳郎 : 本誌, 16, 58, (1976)
- 9) S. C. QUINTIVAN, M. GHASSEMI & T. V. LESHENDOK : *J. Hazardous Materials*, 1, 343, (1975/77)
- 10) 岡崎 博 : 農薬科学, 3, 201, (1976)
- 11) 半川義行 : 広島県立農業試験場報告, 40, 81, (1978)
- 12) 山本 出・深見順一編 : 農薬—デザインと開発指針, 1084, (1979), ソフトサイエンス社
- 13) J. BECK & K. E. HANSEN : *Pestic. Sci.*, 5, 41, (1974)
- 14) A. R. ISENSEE, E. R. HOLDEN, E. A. WOOLSON & G. E. JONES : *J. Agric. Food Chem.*, 24, 1210, (1976)
- 15) C. A. EDWARD : *Residue Rev.*, 13, 83, (1966)
- 16) E. P. LICHTENSTEIN, T. W. FUHREMANN & K. R. SCHULZ : *J. Agric. Food Chem.*, 19, 718, (1971)
- 17) M. L. BEALL : *J. Environ. Qual.*, 5, 367, (1976)
- 18) Federal Register (EPA), 40 (123), 26889, (1975)
- 19) S. GORBACK & U. WAGNER : *J. Agr. Food Chem.*, 15, 654, (1967)
- 20) E. J. KUGHAR, F. O. GEENTY, W. P. GRIFFITH

- & R. J. THOMAS : *ibid.*, 17, 1237, (1969)
- 21) 五十嵐丕・内山正昭・佐藤六郎 : 農業科学, 3, 205, (1976)
- 22) FAO : 1970 Evaluations of some pesticide residues in food, JMPR, 397, (1974)
- 23) 川原哲城 : 遺伝, 27, 10, (1973)

Summary

Residues of Pentachloronitrobenzene and Its Impurity Hexachlorobenzene in Soil and Various Crops.

By Takanobu NISHIMURA, Shigeki TSUGE, Tsuyoshi SAKAMOTO
Shigeo SUZUKI and Tetsuki KAWAHARA

Hexachlorobenzene (HCB) is found as technical impurity in pentachloronitrobenzene (Quintozene; PCNB).

The commercial 20% PCNB dust containing 0.1% HCB as an impurity was applied at the conventional rate (300 kg/ha) to the soil (*Volcano ash* soil) of field. Residues of PCNB and HCB were measured in the soil during 3 years after the application and in various crops which were grown on the PCNB dust applied soil. The half-lives of PCNB and HCB in the soil were 80 and 260 days respectively. HCB remained approximately 15% of the initial dose after 2 years. Remarkably high rates of PCNB and HCB were detected in carrot roots compared with the other test crops, such as potatoes, sweet potatoes, radishes, peanuts, soybeans and corns.

Concerning HCB residue in soil, model experiments were carried out with outdoor pot in which the soils were applied by various levels of HCB. It was remarkable that the soil in 5—10 cm depth contained 65% of the applied HCB even after 21 months. HCB residues in the harvested radishes and potatoes were found to show a proportional dependence on the application rate in soils, and the levels in potatoes were higher rather than radishes. Distribution of HCB residues in carrot roots was studied. Considerable amount of HCB, almost equal to its level in soil, was detected to be localized in the peel.

農薬の各種作物に対する薬害について

V. 殺ダニ剤

石谷 秋人・行本 峰子・吉田 孝二

農薬散布の際、ドリフトによる散布対象外の作物への農薬の影響を知るため、各種作物の幼苗を用いた薬害試験を行っており、殺虫剤および殺菌剤に関して、すでにいくつかの報告¹⁻⁴⁾を行なった。今回は、殺ダニ効果をする薬剤として有機塩素系 5 薬剤および有機リン系 5 薬剤を選び、10 作物に対する散布試験を行なった。ここにその結果を報告する。

実験材料および方法

1. 供試作物

供試作物は、イネ科、マメ科、ナス科、ウリ科、アブラナ科およびアカザ科の代表として、下記に示すものを用いた。トウモロコシ：*Zea mays* L. 品種、ゴールドエンクロスバンタム。ダイズ：*Glycine max* Merrill 早生白鳥枝豆。インゲン：*Phaseolus vulgaris* L. 江戸川つるなし。エンドウ：*Pisum sativum* L. きぬぎや 30 日。トマト：*Lycopersicon esculentum* Miller ポンテローザ。キュウリ：*Cucumis sativus* L. 四葉。メロン：*Cucumis melo* L.

三笠。ダイコン：*Raphanus sativus* L. 赤丸甘日。ハクサイ：*Brassica pekinensis* Rupr. 改良千歳。ホウレンソウ：*Spinacia oleracea* L. はやて。

直径 9 cm の素鉢鉢に畑土 7 に腐葉土 3 を混ぜあわせた土壌をつめて播種し、発芽後、1 鉢あたりキュウリは 1 本、トウモロコシ、ダイズ、インゲン、エンドウ、メロンおよびトマトは 2 本づつ、ダイコン、ハクサイおよびホウレンソウは 3 本づつとし、温室内で常法によって育てた。薬剤処理は、各作物とも本葉 2~3 枚の時期に行なった。

2. 供試薬剤および処理方法

供試薬剤は、第 1 表に示す 10 薬剤のそれぞれ市販の乳剤形態 (PMP のみ水和剤) のものを使用した。散布液は、有効成分の濃度が 200, 1,000 および 5,000 ppm になるよう水で希釈調整した。ターネーブルに供試作物 12~15 鉢 (4~5 作物) を置き、アトマイザーに 100 ml の散布液を入れて、葉面が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ぬよう株元にかん水した。供試個体数は、1 薬剤 1 濃度につきそれぞれ 3

第 1 表 供試殺ダニ剤の化学名
Table 1. Names of acaricides

chlorobenzilate	ethyl <i>p, p'</i> -dichlorobenzilate
chlorphenamidine	<i>N'</i> -(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)- <i>N, N</i> -dimethylformamidine
chloropropylate	isopropyl <i>p, p'</i> -dichlorobenzilate
propargite (BPPS)	2-(<i>p</i> - <i>tert</i> -butylphenoxy) cyclohexyl propynyl sulfite
benzomate	benzoic 3-chloro- <i>N</i> -ethoxy-2, 6-dimethoxy-benzimidic anhydride
mecarbam	<i>S</i> -(<i>N</i> -ethoxycarbonyl- <i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) diethyl phosphorothiolothionate
formothion	<i>S</i> -(<i>N</i> -formyl- <i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) dimethyl phosphorothiolothionate
phosmet (PMP)	dimethyl <i>S</i> -(phthalimidomethyl) phosphorothiolothionate
naled (BRP)	1, 2-dibromo-2, 2-dichloroethyl dimethyl phosphate
phenkapton (CMP)	<i>S</i> -(2, 5-dichlorophenylthiomethyl) diethyl phosphorothiolothionate

録ずつて、3回反復を行なった。

3. 調査方法

調査は薬剤処理後1日、2日、3日、4日、5日および10日に行ない、薬害症状のはげしさに応じて、-

+, ++および+++の4段階に評価した。

-, 薬害を認めないもの。

+, 葉に褐色斑点などの症状が認められるが一部であ

るため供試苗の生育への影響はないと思われるもの。

++, 葉に褐変部がかなり認められ、供試苗の生育にも若干影響のあるもの。

+++, 葉や新葉の褐変~枯損のため、供試苗は枯死するか著しく生育に影響のあるもの。

第2表 殺ダニ剤の各作物に対する薬害程度

Table 2. Degree of phytotoxicity of acaricides to test plants

Acaricide	Concentration (ppm)	Plants										
		Maize	Soy bean	Bean	Pea	Toma-to	Cu-cum-ber	Melon	Rad-ish	Chi-nese cab-bage	Spin-ach	
chlorobenzilate	200	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,000	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
	5,000	++	++	+	+	+	++	++	+	+	+	+
chlorphenamide	200	-	+	+	+	-	+	-	+	+	+	-
	1,000	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	5,000	+	++	++	+	+	+	++	++	++	++	+
chloropropylate	200	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
	1,000	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+	-
	5,000	+	++	+	+	+	+	++	++	++	++	+
propargite	200	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-
	1,000	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	5,000	++	++	+	++	++	+	++	+	++	++	+
benzomatc	200	-	+	-	-	-	+	+	-	+	+	-
	1,000	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
	5,000	++	++	+	+	+	++	++	+	++	++	-
mecarbam	200	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-
	1,000	+	+	+	+	-	+	+	++	++	++	+
	5,000	++	++	++	+	+	++	++	++	++	++	+
formothion	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,000	+	+	-	+	+	-	-	-	+	+	+
	5,000	++	+	+	+	+	-	+	+	++	++	+
phosmet	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
naled	200	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
	1,000	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
	5,000	++	++	++	+	+	-	+	+	++	++	+
phenkapton	200	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,000	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	-
	5,000	++	++	+	+	+	+	++	+	+	+	+

結果および考察

殺ダニ剤の10作物に対する被害の程度は、反復実験のうち最も評価のはげしかったものについてとりまとめたところ、第2表に示す通りであった。また症状は次のようであった。

1. Chlorobenzilate

トウモロコシ：1,000 ppm で灰褐色斑が生じ、5,000 ppm ではさらに葉身が折れる症状が見られた。ダイズ：200 ppm で葉緑部にクロロシス斑が生じ、1,000 ppm ではさらに下葉に褐色斑点が生じた。5,000 ppm では、全体的に灰褐色の斑点が生じた。インゲン：1,000 ppm では新葉にわずかにクロロシスが生じ、5,000 ppm では新葉にえ死部が生じた。エンドウ：1,000 ppm で灰褐色の斑点が生じ、5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。トマト：1,000 および 5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じた。キュウリ：1,000 ppm で葉緑部が褐変し、5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。メロン：1,000 ppm で黒褐色の斑点が生じ、5,000 ppm では殆んど個体が枯死した。ダイコン：1,000 および 5,000 ppm で灰褐色斑が生じた。ハクサイ：1,000 ppm で灰褐色斑が生じ、5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。ホウレンソウ：5,000 ppm で褐色斑点が生じた。

2. Chlorphenamidine

トウモロコシ：1,000 ppm で葉の先端部にクロロシスが生じ、5,000 ppm では葉緑および先端部が褐変した。ダイズ：200 ppm で葉緑および脈間部にクロロシスが生じ、1,000 ppm ではさらに下葉の葉緑部が褐変した。5,000 ppm では葉緑および脈間部が褐変し、新葉にえ死部が生じた。インゲン：200 ppm で新葉の葉緑部にクロロシスが生じ、1,000 ppm ではさらに脈間部にもクロロシスが生じた。5,000 ppm では葉緑部が褐変し、新葉にえ死部が生じた。エンドウ：200 ppm で新葉にわずかにクロロシスが生じ、1,000 ppm および 5,000 ppm では葉緑部が灰褐色になった。トマト：1,000 ppm で葉緑部にクロロシスが生じ、5,000 ppm ではさらに葉の先端部が褐変した。キュウリ：200 および 1,000 ppm で葉緑および脈間部にクロロシスが生じ、5,000 ppm ではさらに一部に褐変が生じた。メロン：1,000 ppm で新葉の葉緑部にクロロシスが生じ、5,000 ppm では葉緑部が黒褐色となり、新葉にえ死部が生じた。ダイコン：200 および 1,000 ppm で葉緑部にクロロシスが生じ、5,000 ppm で葉緑および脈間部が灰褐色になり、新葉にえ死部が生じた。ハクサイ：200 および 1,000 ppm で葉緑部

にクロロシスが生じ、5,000 ppm で葉縁部が灰褐色になり、新葉は一部枯死した。ホウレンソウ：1,000 ppm で葉の先端部が褐変し、5,000 ppm で褐色斑が生じた。

3. Chloropropylate

トウモロコシ：1,000 ppm で灰褐色斑が生じ、5,000 ppm では葉斑の部分で葉身が折れる症状が見られた。ダイズ：200 および 1,000 ppm で葉緑部に斑点状にクロロシスが生じ、5,000 ppm で葉縁および脈間部が褐変し、新葉にえ死部が生じた。インゲン：5,000 ppm で新葉にえ死部が生じた。エンドウ：200 および 1,000 ppm で灰褐色の斑点が生じ、新葉にクロロシスが生じた。5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。トマト：5,000 ppm で褐色斑が生じた。キュウリ：1,000 ppm で葉緑部が灰褐色、5,000 ppm で葉縁および脈間部が灰褐色になり、新葉にえ死部が生じた。メロン：1,000 ppm で黒褐色斑が生じ、5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。ダイコン：1,000 ppm で灰褐色の斑点が生じ、新葉にえ死部が生じた。5,000 ppm で全体的に灰褐色斑が生じた。ハクサイ：1,000 ppm で新葉にクロロシスが生じ、5,000 ppm で灰褐色斑が生じた。ホウレンソウ：5,000 ppm で褐色の斑点が生じた。

4. Propargite (BPPS)

トウモロコシ：200, 1,000 および 5,000 ppm で灰褐色の条斑が生じた。ダイズ：200 ppm で新葉にわずかにクロロシスが生じ、1,000 および 5,000 ppm で新葉にクロロシス斑が生じ縮葉となった。インゲン：1,000 および 5,000 ppm で褐色斑点が生じた。エンドウ：200 および 1,000 ppm で灰褐色の斑点が生じ、5,000 ppm で全体的に灰褐色斑が生じた。トマト：1,000 ppm で黒褐色斑が生じ、5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。キュウリ：1,000 ppm で葉緑部に褐色の斑点が生じ、5,000 ppm で葉緑部および葉脈に沿って褐変し、新葉にえ死部が生じた。メロン：200 および 1,000 ppm で黒褐色の斑点が生じ、5,000 ppm では殆んど個体が枯死した。ダイコン：1,000 および 5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じた。ハクサイ：200, 1,000 および 5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じた。ホウレンソウ：1,000 および 5,000 ppm で褐色斑が生じた。

5. Benzomate

トウモロコシ：1,000 ppm で灰褐色斑が生じ、5,000 ppm では葉斑の部分で葉身が折れる症状が見られた。ダイズ：200 および 1,000 ppm で褐色斑点が生じ、新葉の葉緑部にクロロシスが生じた。5,000 ppm では全体的に褐色斑が生じた。インゲン：1,000 および 5,000 ppm で褐色斑点が生じた。エンドウ：1,000 および 5,000

ppm で灰褐色の斑点が生じた。トマト：1,000 および 5,000 ppm で葉の先端部が黒褐色になった。キュウリ：200 および 1,000 ppm で葉緑部が灰白色になり、5,000 ppm で葉緑部が褐変し、新葉にえ死部が見られた。はげしいものでは葉柄が折れるのが見られた。メロン：200 および 1,000 ppm で褐色の斑点、5,000 ppm で葉緑部の褐変、新芽のえ死、葉柄が折れるのが見られた。ダイコン：1,000 および 5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じた。ハクサイ：200 ppm で新葉にえ死部が生じ、1,000 ppm で褐色の斑点、5,000 ppm で葉脈に沿って褐変が見られた。ホウレンソウ：薬害は認められなかった。

6. Mecarbam

トウモロコシ：200 および 1,000 ppm で葉の先端部が褐変し、5,000 ppm で褐色斑が生じ、葉身が折れる症状が見られた。ダイズ：200 ppm で新葉の葉緑および脈間部にクロロシス斑が生じ、1,000 ppm では一部にえ死が生じた。5,000 ppm では葉緑部および脈間部が褐変し、新葉にえ死部が生じた。インゲン：200 および 1,000 ppm で新葉の葉緑および脈間部にクロロシスが生じ、5,000 ppm で褐色斑が生じた。エンドウ：200, 1,000 および 5,000 ppm で灰褐色斑が生じた。トマト：5,000 ppm で黒褐色斑が生じた。キュウリ：1,000 ppm で葉緑および脈間部が灰白色になり、5,000 ppm で葉緑部が灰白色になり、一部褐変も見られた。メロン：200 ppm で新葉の葉緑が黒褐色になり、1,000 ppm で黒褐色斑が生じ、5,000 ppm では枯死した。ダイコン：200 ppm で新葉の葉緑部にクロロシスが生じ、1,000 および 5,000 ppm で葉緑および脈間部が灰褐色になった。ハクサイ：200 および 1,000 ppm で特に葉脈に沿った部分が灰白色になり、5,000 ppm では枯死した個体もみられた。ホウレンソウ：1,000 および 5,000 ppm で褐色斑が見られた。

7. Formothion

トウモロコシ：1,000 ppm で灰褐色の条斑が生じ、5,000 ppm で褐斑が生じ、倒伏する個体も見られた。ダイズ：1,000 ppm で葉緑部に褐色の斑点が生じ、5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。インゲン：5,000 ppm で葉緑部がわずかに褐変した。エンドウ：1,000 ppm で灰褐色の斑点が生じ、5,000 ppm ではさらに新葉にえ死部が生じた。トマト：1,000 ppm で葉の先端部が褐変し、5,000 ppm で葉緑部が褐変した。メロン：5,000 ppm で葉緑部に黒褐色斑が生じた。ダイコン：5,000 ppm で葉緑部が灰褐色になった。ハクサイ：1,000 ppm で新葉にえ死部が生じ、5,000 ppm では枯死した個体も見られた。ホウレンソウ：1,000 および 5,000

ppm で葉の先端部が褐変した。

8. Phosmet (PMP)

いずれの供試作物とも薬害症状は認められなかった。

9. Naled (BRP)

トウモロコシ：1,000 および 5,000 ppm で褐色斑が生じた。ダイズ：1,000 ppm で葉緑部に褐色の斑点が生じ、5,000 ppm で葉緑および脈間部が褐変し、新葉にえ死部が生じた。インゲン：1,000 ppm で褐色の斑点が生じ、5,000 ppm では全体的に褐斑が生じた。エンドウ：5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じ、茎が折れる個体も見られた。トマト：5,000 ppm で褐色斑が生じた。メロン：5,000 ppm で葉脈に沿って黒褐色斑が生じ、新葉にえ死部が生じた。ダイコン：1,000 および 5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じた。ハクサイ：200 および 1,000 ppm で灰褐色の斑点が生じ、5,000 ppm では灰褐色斑が生じ、枯死した個体も見られた。ホウレンソウ：1,000 および 5,000 ppm で褐色斑が生じた。

10. Phenkapton (GMP)

トウモロコシ：1,000 ppm で灰褐色斑が生じ、5,000 ppm では新葉が折れた個体も見られた。ダイズ：200 ppm で葉緑部にクロロシス斑が生じ、1,000 ppm では葉緑および脈間部にクロロシス斑、下葉に褐色の小斑点が生じた。5,000 ppm では全体的に褐色の斑点が生じた。インゲン：5,000 ppm で特に葉脈に沿った部分に褐色の斑点が生じた。エンドウ：1,000 および 5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じた。トマト：5,000 ppm で褐色斑が生じた。キュウリ：5,000 ppm で特に新葉に褐色の斑点が生じた。メロン：1,000 ppm で褐色の斑点が生じ、5,000 ppm では葉緑および葉脈に沿った部分が褐変し、新葉にえ死部が生じた。ダイコン：1,000 ppm で新葉にえ死部が生じ、5,000 ppm で灰褐色の斑点が生じた。ハクサイ：1,000 ppm で新葉にえ死部が生じ、5,000 ppm で灰褐色斑が生じた。ホウレンソウ：5,000 ppm で新葉にえ死部が生じた。

以上の結果、供試作物に対して薬害が生じにくい薬剤としては、全く薬害症状が認められなかった phosmet (PMP) があげられる。一方、供試した殺ダニ剤に対して薬害が生じにくい作物は、ホウレンソウおよびトマトであり、生じやすい作物は、有機塩素系の薬剤の場合はダイズおよびメロン、有機リン系の薬剤の場合はハクサイ、トウモロコシおよびダイズであった。

供試薬剤の実用濃度は、phosmet および naled の場合、500~1,000 ppm であるが、そのほかの薬剤はほぼ 500 ppm 以下であり、200 ppm 以下で使用する薬剤もある。個々の場合について、実用濃度で薬害が生ずる

薬剤と作物の組み合わせは、chlorobenzilate：ダイズ、chlorphenamidine：マメ類、キュウリ、ダイコンおよびハクサイ、chloropropylate：ダイズ、およびエンドウ、BPPS：トウモロコシ、ダイズ、エンドウ、メロンおよびハクサイ、benzomate：ダイズ、ウリ類、およびハクサイ、mecarbam：トウモロコシ、マメ類、メロン、ダイコン、およびハクサイ、naled：トウモロコシ、ダイズ、インゲン、ダイコン、ハクサイ、およびホウレンソウ、phenkapton：ダイズ、であった。これらはいずれも薬害の評価は+であり、苗の生育には影響ないと思われるものである。さらに、この試験は温室で生育させた幼苗による結果であることから、これらによって直ちに実際圃場での薬害の可能性を論ずことはできないが、一つの傾向を知ることはできよう。

要 旨

Chlorobenzilate, chlorphenamidine, chloropropylate, propargite (BPPS), benzomate, mecarbam, formothion, phosmet (PMP), naled (BRP) および phenkapton (CMP) の 200, 1,000 および 5,000 ppm 液について

トウモロコシ、ダイズ、インゲン、エンドウ、トマト、キュウリ、メロン、ダイコン、ハクサイおよびホウレンソウのそれぞれ幼苗に対する薬害試験を行なった。このうち、phosmet はいずれの供試作物に対しても薬害症状を示さなかった。薬害症状が現われにくい作物はホウレンソウおよびトマトであった。一方、薬害が生じやすい作物は、有機塩素系の薬剤の場合はダイズおよびメロン、有機リン系の薬剤の場合はハクサイ、トウモロコシおよびダイズであった。

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) 正垣 優・吉田孝二：本誌，No. 16，25～29 (1976)
- 4) 正垣 優・吉田孝二：本誌，No. 17，24～27 (1977)

Summary

Phytotoxicities of Agricultural Chemicals to Crops

V. Acaricides

By Akito ISHITANI, Mineko YUKIMOTO and koji YOSHIDA

Phytotoxicities of ten acaricides (chlorobenzilate, chlorphenamidine, chloropropylate, propargite, benzomate, mecarbam, formothion, phosmet, naled and phenkapton) were examined by using ten kinds of crop seedlings. All the crop seedlings showed no phytotoxic symptoms when 200 to 5,000 ppm of phosmet was applied. Chlorphenamidine caused marginal chlorosis on leaves of almost all plants sprayed at the concentration of 200 to 1,000 ppm. Other acaricides, however, gave rise to marginal and/or interveinal browning on most of the crops. Spinach and tomato were tolerant to the treatment of acaricides. Soybean and melon were easily injured with application of organochlorine chemicals, while Chinese cabbage, maize and soybean were injured with organophosphorus chemicals. Degree of phytotoxic symptoms were mild on the crops sprayed at recommended practical concentrations of all acaricides tested.

ガスクロマトグラフィーによる水和剤中のピリミカーブ (2-ジメチルアミノ-5, 6-ジメチルピリミジン-4-イルジ メチルカーバメート) の定量

大井 明大・渡辺 信・鈴木 啓介

ピリミカーブは、ピリミジン環を有するカーバメート系の殺虫剤で、その製剤分析は、アルカリ性にして加水分解し、生じたジメチルアミンを塩酸で滴定する方法(アルカリ分解—滴定法¹⁾)、または、加水分解によって生じたジメチルアミンを黄色のジメチルジチオカーバメート銅錯体に変え、吸光度を測定する方法(アルカリ分解—比色法²⁾)が、用いられている。しかし、これらの定量法は、水蒸気蒸留を伴い操作も煩雑なうえ、2-ジメチルアミノ-6-メチルピリミジン-4-イルジメチルカーバメート等の原体混在物も定量してしまうため、正の誤差を生じる。著者らは、これらの点を改善し、より簡便迅速なガスクロマトグラフィーによる定量法を検討した。

試薬および装置

ピリミカーブ純品：ヘキサンを用いて再結晶したものの。(m.p. 90~91°C)
内標準物質：フタル酸ジ-n-ブチル (DBP) 試薬特級
内標準溶液：DBP 1000 mg を 250 ml のメスフラスコに量りとり、アセトンで定容したもの。
ガスクロマトグラフ：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-R1A
カラム：内径 3 mm, 長さ 0.5 m, ホウケイ酸ガラス製
充てん剤：シリコン DC-200 10%/ガスクロム Q (80~100 メッシュ)

分 析 法

1. 検量線の作成

ピリミカーブ純品を 30~70 mg の範囲で 5 点、それぞれ

50 ml の共せん三角フラスコに正確に量りとり、内標準溶液 10 ml を正確に加え、よく振り混ぜたもの、その 2 μ l をマイクロ注射器でとり、下記の操作条件によりガスクロマトグラムを記録する。ピリミカーブおよび DBP のピーク面積を求め、重量比に対する検量線を作成する。

ガスクロマトグラフ操作条件

カラム温度：155°C

試料気化室温度：165°C

キャリアーガス流量：90 ml/min

水素ガス圧力：0.9 kg/cm²

空気圧力：0.45 kg/cm²

感度：10² (レンジ), 2⁵ mV (レコーダ感度)

2. 製剤の分析

ピリミカーブ約 50 mg を含む試料を 50 ml の共せん三角フラスコに正確に量りとり、内標準溶液 10 ml を正確に加え、水平振とう機 (約 160 rpm/min) で 20 分間振とう後、ガラス繊維ろ紙 (ワットマン GF/B) で、ろ過し、ろ液を試料溶液とする。以下検量線作成の場合と同様に操作し、試料中のピリミカーブ量を検量線より求め百分率を算出する。

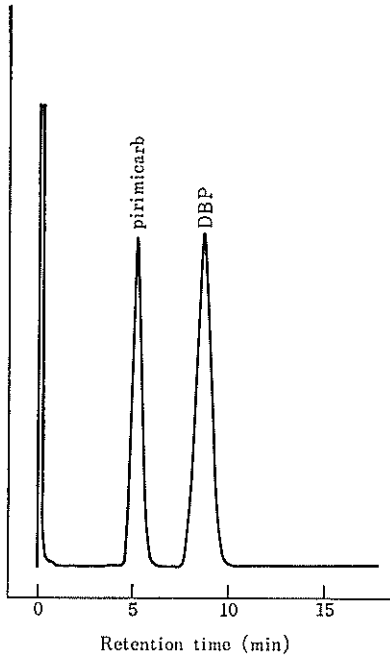
結果および考察

1. ガスクロマトグラフィーの条件

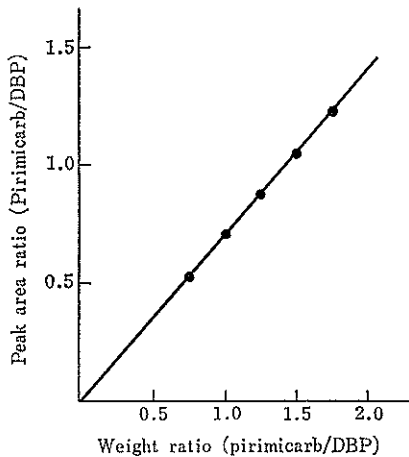
液相は、SE-30, SE-52, OV-1, OV-17, OV-210, DC-11, DC-200, DC-QF1, XE-60, SP-1000, SP-2401, PEG-20M, の中から分離状況、ピーク形状、保持時間の最も良好な DC-200 を選定した。カラム中での分解を避け、分析時間を短くするため、カラムの長さを 0.5 m としたが、ピリミカーブ分解物、及び、原体混在物との分離は、満足できるものであった。

2. 内標準物質

内標準物質として用いた DBP は、保持時間が適当であり、そのガスクロマトグラムは、ピリミカブ分解物及び、原体混在物による影響を受けず、また、DBP 試薬中の不純物もピリミカブのガスクロマトグラムに影響



第1図 ピリミカブ水和剤のクロマトグラム
Fig. 1. Chromatogram of pirimicarb in a wettable powder



第2図 ピリミカブの検量線
Fig. 2. Calibration curve of pirimicarb

をあたえない。第1図にピリミカブ水和剤と DBP のガスクロマトグラムを示す。

3. 検量線の直線性

ピリミカブ純品による検量線は、原点を通り、一次回帰関数に対する相関は、0.9999 であった。(図-2)

4. ピリミカブ水和剤からの回収率

仕込理論値 48.43% の調製水和剤を用いて 5 回くり返し分析した結果、平均回収率は、100.0%、変動係数は 0.10% であった。(表-1)

第1表 調製水和剤からの回収率

Table 1. The recovery of pirimicarb from prepared samples

No.	Sample (mg)	Found (mg)	(%)	Recovery* (%)
1	99.9	48.38	48.43	100.0
2	100.0	48.48	48.48	101.0
3	101.1	48.92	48.39	99.9
4	100.8	48.83	48.44	100.0
5	101.4	49.21	48.53	100.2
6	101.4	49.11	48.43	100.0
AV.			48.45	100.0
Std dev.			0.05	
CV (%)			0.10	

* Theoretical value 48.43 %

5. 在来法との比較

同一試料を本法とアルカリ分解-滴定法で分析した結果を第2表に示す。

第2表 本法と在来法との比較

Table 2. Analytical results (% found) of pirimicarb in wettable powders by the proposed and titrimetric methods

No.	Proposed method (%)	Titrimetric method (%)
1	50.61	50.97
2	50.63	50.90
3	50.60	50.77
4	50.75	51.04
5	50.67	50.99
AV.	50.65	50.93
Std dev.	0.06	0.10
CV %	0.12	0.20

以上、本法は、簡便迅速に定量ができ、精度もすぐれているので、製剤の品質管理分析法として適切と考えられる。

ム、内標準物質に DBP を用いた。調製水和剤の回収率は、100.0% で、変動係数は 0.10% であった。

要 旨

ピリミカーブ水和剤中のピリミカーブを FID ガスクロマトグラフィーで定量した。充てん剤にシリコンDC-200 10%/ガスクロム Q, カラムに 0.5m ガラスカラ

文 献

- 1) J. SHERMA and G. ZWEIG., *Analytical methods for pesticides plant growth regulators*, VII, 399 (1973), Academic Press Inc.

Summary

Gas-Liquid Chromatographic Determination of Pirimicarb (2-dimethylamino-5, 6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethylcarbamate) in wettable powders

By Akihiro Ōi, Shin WATANABE and Keisuke SUZUKI

A simple and rapid gas-liquid chromatographic method was proposed for the quantitative determination of pirimicarb in wettable powders.

The sample was extracted with acetone solution containing phthalic acid di-*n*-butyl ester as an internal standard and was injected into a gas chromatograph equipped with a hydrogen flame ionization detector and a glass column (3 mm × 0.5 m) containing Gas-chrom Q coated with Silicone DC-200.

The recovery of pirimicarb in a laboratory prepared sample was 100.0% and the coefficient of variation was 0.10%.

This method is more rapid and more accurate than the conventional titrimetric method, therefore it is applicable to determine pirimicarb in wettable powders at routine analyses.

メタルアトマイザーフレームレス原子吸光分光分析装置 による茶葉中のスズの分析

第1報 全 ス ズ の 分 析

西島 修・中村 廣明

緒 言

スズはブリキ缶をはじめ、各種有機スズ化合物としてもジアルキルスズ化合物のように、ポリ塩化ビニールの熱安定剤などとして広く使用されている。農薬としても殺菌剤あるいは殺ダニ剤として、トリフェニルスズ化合物や水酸化トリシクロヘキシルスズ化合物などが使用されている。スズの分析法としては、ポーラログラフ法、比色法、滴定法、原子吸光法などの方法がある。一方有機スズ化合物については、一部ガスクロマトグラフ法が報告されているが、一般的には湿式又は乾式分解により、無機スズとしたのち分析する場合が多い。微量分析法としては、原子吸光法が最も適していると考えられるが、スズについては、フレーム型の原子吸光法では十分な感度が得られないため、アルゴン・水素フレームや水素・空気フレームを加熱管式長吸引管に導入する方法などによって、感度を高める工夫がされてきた。一方最近広く使われるようになったフレームレス原子吸光法は、ほとんどの金属の分析について、フレーム型原子吸光法よりも感度が高い。また、有機スズ化合物についても、分解しないで直接測定することができる。そこで、フレームレス原子吸光法を無機スズおよび水酸化トリシクロヘキシルスズの分析に応用したところ、良好な結果が得られたので、本報では全スズの分析法について報告する。これらの概要については、1976年春分析化学討論会および日本農薬学会²⁾で講演した。

実 験

試 薬

1. スズ標準溶液、和光純薬製 原子吸光分析用
2. 水酸化トリシクロヘキシルスズ、酸化ジシクロヘキシルスズ、シクロヘキシルスズ酸。ダウケミカル

日本株式会社より提供

3. 塩化第一スズ、和光純薬製 試薬特級
4. ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC) 和光純薬製 原子吸光分析用
5. メチルイソブチルケトン (MIBK) 和光純薬製 原子吸光分析用
6. エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩 (EDTA-4Na) 東京化成製 試薬特級
7. 塩酸、硝酸、和光純薬製 有害金属測定用
8. 硫酸、和光純薬製 精密分析用

装 置

1. 原子吸光分光分析装置。日本電子製 JAA-7000 原子吸光分光分析装置およびメタルフレームレスアトマイザ AA-HMA01

2. マッフル炉。木屋製作所製。

3. 遠心分離機。国産遠心機製。

分析操作 (操作を第1図に示す)

300 ml のバイレックスビーカーに 10% EDTA-4Na 塩水溶液 3 ml を入れてビーカー内壁をぬらす。茶葉 5 g をビーカーに秤り取り、赤外線ランプで試料を乾燥させる。550°C に温度設定したマッフル炉にビーカーを入れ、6—7 時間灰化する。試料が完全に灰化したのち、ビーカーをマッフル炉から取り出し、室温まで放冷したのち、6N・塩酸 5 ml で試料を溶解する。ビーカーを水浴又は砂浴で静かに加熱して、塩酸を完全に揮散させる。残渣を 0.64N の硝酸で溶解し、50—100 ml メスフラスコに移して定容とする。これから一定量をホールピペットで取り、100 ml 分液ロートに移す。1% APDC 水溶液 2 ml を加えて静かに振りまぜ 5 分間放置する。メチルイソブチルケトン 10 ml をホールピペットで加え、5 分間激しく振とうする。分液後上層のメチルイソブチルケトンを駒込ピペットで遠沈管に移し、2,500 rpm で 10 分間遠心分離する。

上層のメチルイソブチルケトンをマイクロピペットで

Tea leaves (5 g)
 | Add 3 ml of 10% EDTA-4 Na soln.
 Dry up under an infrared lamp
 Ash at 550°C for 6 hr.
 Dissolve with 5 ml of (1+1) HCl
 Heat moderately and evaporate HCl
 Dissolve with 50 ml of 0.64 N HNO₃
 Transfer 10~20 ml of solution to a separatory funnel
 | Add 2 ml of 1% APDC solution
 Shake moderately and let for 5 min
 | Add 10 ml of MIBK
 Shake Vigorously for 5 min
 Transfer MIBK layer to a centrifugal tube and centrifugalise at 2,500 rpm for 10 min
 Collect MIBK layer
 Measure by Metal Atomizer Flameless Atomic Absorption Spectrophotometer.

第1図 茶葉中の金スズの分析法

Fig. 1 Analytical method of tin in tea leaves

第1表 メタルアトマイザーフレイムレス原子吸光分光分析装置による金スズ分析の操作条件

Table 1. Operating condition of instrument for tin analysis

DRY	230°C 20 s
ASH	800°C 20 s
ATOMIZE	2100°C 0.7 s
H ₂	0.3 l/min
Ar	1.5 l/min
SAMPLE	30 μl
WAVELENGTH	286.3 nm

一定量採取し、フレイムレス原子吸光分光分析装置により、第1表に示す条件で測定する。

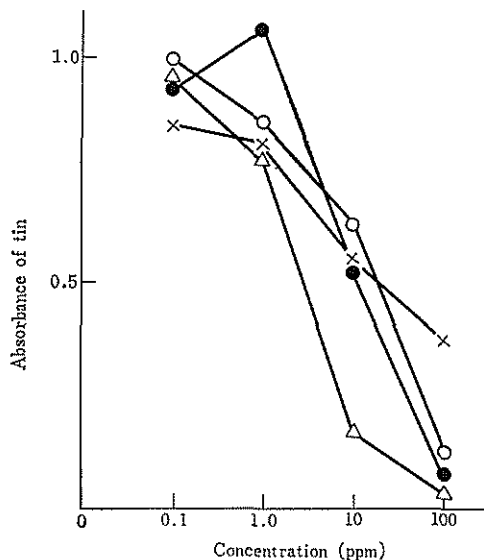
結果および考察

フレイムレス原子吸光分光分析装置で用いられるアトマイザーには、カーボンとメタルの2種類がある。メタルアトマイザーはカーボンアトマイザーに比べてその特性から、前試料によるコンタミネーション(メモリー)が少なく、再現性は良好である。

金スズの分析にあたって、茶葉を硝酸、過塩素酸による湿式分解又はマッフル炉で乾式灰化したのち、塩酸又は硝酸溶液として測定することを試みたが、共存元素による干渉のため測定は不可能であった。

そこで、発光分光分析装置により茶葉中の元素を調べ

たところ、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、リン、アルミニウム、ケイ素、マンガン、銅、ニッケル、鉛、鉄、ホウ素、などの元素の存在を確認した。これらの元素の中では、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどが比較的多く、次いでアルミニウム、マンガン、銅、ホウ素などであった。

第2図 スズの吸光度に対する各種金属の影響
Fig. 2 Interference of diverse metals on the absorbance of tin

—○— K, —△— Na, —●— Ca, —×— Mg

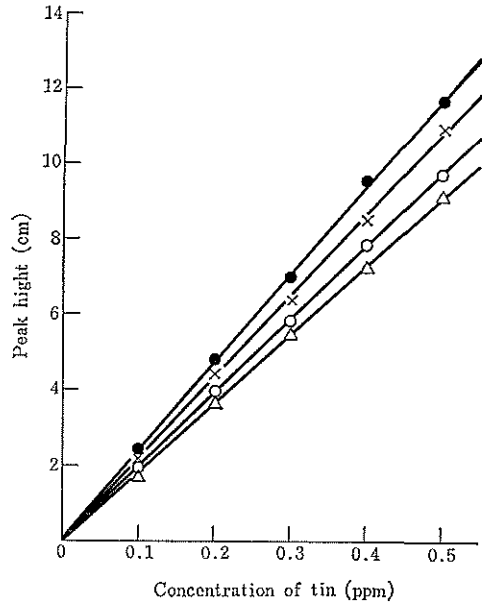
次に個々の元素について、スズに対する干渉を調べたところ、第2図に示すように、ナトリウムは1 ppmで干渉し、10 ppmでは全く測定不可能となった。カリウムについては、10 ppmまではあまり干渉はみられなかったが、100 ppmで測定不可能となった。カルシウムもカリウムと同様100 ppmで測定不可能となった。マグネシウムについては、100 ppmまではあまり干渉しないが、1,000 ppmで測定不可能となった。以上の結果スズの測定に関しては、ナトリウムが最も強く干渉し、次いでカリウムであった。そこで、茶葉にはこのように多量の元素が含まれ、それらの干渉が強いことから、溶媒抽出したのち測定する方法について検討した。

スズの溶媒抽出法としては、チオシアン酸アンモニウムを用い、硫酸・酒石酸溶液から酢酸エチルで抽出する方法³⁾、塩酸溶液にチオシアン酸アンモニウムを加えて、エチルエーテルで抽出する方法⁴⁾、硫酸又は過塩素酸溶液からヨウ化物として、ベンゼンで抽出する方法⁵⁾など多数の方法が報告されている。それぞれについて若干の検討を試みた結果、APDC-MIBK抽出法で分析することにした。

分解法としては、茶葉は比重が軽く単位重量当りの容積が大きいので、湿式分解法よりも乾式灰化法の方がすぐれていると思われたので、乾式灰化法を用いることにした。尚、パイレックスビーカーが灰化ですでに使用したものであれば、10%EDTA・4Na塩水溶液を加える必要はない。

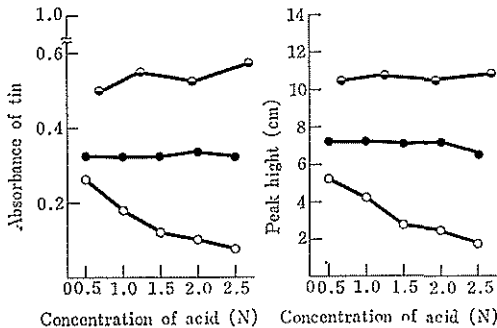
スズをAPDC-MIBKで溶媒抽出する際、灰化した試料を溶解する酸、およびその濃度について検討した。第

3図、第4図に示すように、塩酸、硫酸、硝酸について検討した結果、灰化試料を6 Nの塩酸で溶解し乾固したのち、0.64 Nの硝酸で試料を再溶解して、APDC-MIBKで抽出した場合に最も良好な感度を得ることが



第4図 各硝酸濃度におけるスズの検量線
Fig. 4 Calibration curves for tin in diverse concentration of HNO₃

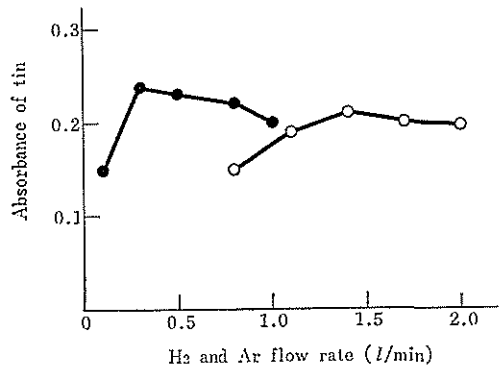
—●—0.64 N HNO₃, —×—1.28 N HNO₃,
—○—1.92 N HNO₃, —△—2.56 N HNO₃



第3図 酸の種類および濃度がスズの感度におよぼす影響

Fig. 3 Effect of diverse acids and their concentrations on the sensitivity for tin

—○—HNO₃, —●—HCl, —△—H₂SO₄



第5図 水素およびアルゴン流量がスズの感度におよぼす影響

Fig. 5 Effect of H₂ and Ar flow on the sensitivity for tin in MIBK

—●—H₂, —○—Ar

できた。

次にフレームレス原子吸光分光分析装置の測定条件について検討した。その結果、水素流量と感度の関係は第5図に示すように、0.3 l/分の流量で最高感度となり、流量が増加すると感度は低下する。アルゴンガス流量と感度の関係は第5図に示すように、1.4 l/分まで感度は漸増していくが、それ以上はほとんど変化しない。原子化の条件については、設定温度までの到達時間の短い程感度が高くなる。

以上検討の結果前述の分析操作により、水酸化トリシクロヘキシルスズを用いて回収率試験を行なったところ、3 ppm 添加で平均 88% の回収率を得た。また最小検出量は 0.05 ng (スズとして) で、検出限界は 0.01 ppm であった。

茶葉における水酸化トリシクロヘキシルスズ、およびその分解生成物等の分離定量法については、次報で述べる予定である。

要 旨

茶葉中の無機スズと、水酸化トリシクロヘキシルスズおよびその分解生成物の、分析法を確立するための基礎条件を検討した。

試料を乾式灰化し、APDC-MIBK を用いて抽出した

のち、メタルフレームレス原子吸光分光分析装置で全スズを測定した。メタルフレームレス原子吸光法は感度、再現性ともすぐれており、無機スズおよび有機スズ化合物の測定法として適していると思われる。

謝 辞

原子吸光分光分析装置および発光分光分析装置で試料の測定に協力された、日本電子株式会社・森正昭、平野治男の両氏に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 西島 修・中村廣明・森 正昭・平野治男：メタル・フレームレス原子吸光法による茶葉中のスズの定量：日本分析化学会第 37 回分析化学討論会講演 (1976)
- 2) 西島 修・中村廣明：フレームレス原子吸光法によるスズの微量定量：日本農薬学会大会講演 (1976)
- 3) 田中正雄・森川文樹：分析化学 10：396~400 (1961)
- 4) 中川元吉：日本分析化学会第 8 年会講演要旨集：28 (1959)
- 5) 田中 克：分析化学 11：332~336 (1962)

Summary

Metal Atomizer Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Tin in Tea Leaves

By Osamu NISHIJIMA and Hiroaki NAKAMURA

The determination of inorganic and organic tin compounds in tea leaves has been developed.

The analytical method of tea leaves which containing naturally occurring tin and tricyclohexyltin hydroxide and its degradation products, which involves dry ashing, isolation and concentration by APDC-MIBK and final determination by metal atomizer flameless atomic absorption spectrophotometry, is sensitive to about 0.05 ng tin and the detection limit in tea leaves is 0.01 ppm.

At a fortification level of 3 ppm (tricyclohexyltin hydroxide) the recovery is 88%.

Recovery studies and analysis of standard materials shows that this method is reliable.

Similarly tricyclohexyltin hydroxide and its degradation products are measured directly.

Metal flameless atomic absorption spectrophotometry is suitable for the measurement of both inorganic and organic tin compounds.

実験メモ

ダイアジノン製剤と石灰硫黄合剤の混合液の安定性

大井 明大

ダイアジノン製剤と石灰硫黄合剤の混合液中におけるダイアジノンの安定性を調べた。すなわち、ダイアジノン製剤は 500 倍、石灰硫黄合剤は 20 倍に希釈し、それぞれを等量で混合したものを 2 時間、15 時間放置する。同様に放置したダイアジノン製剤 1000 倍液を対照にして、石灰硫黄合剤との混合によるダイアジノンの減少率を測定した。

その結果、水和剤 (34%) 及び乳剤 (40%) の場合、

ダイアジノンは、2 時間後で、それぞれ 93% と 99%、15 時間後には、それぞれ 79% と 91% に減少した。

このようにダイアジノン製剤と石灰硫黄合剤を混合するとダイアジノンは、水和剤ではかなり分解し、乳剤では、分解が少ないことがわかった。

これらの結果は、ダイアジノン製剤の使用上の注意を定める際の参考とした。

N·P-FID 検出器付きガスクロマトグラフィーによる カルバマート殺虫剤の残留分析

西島 修・田中 稔

緒 言

カルバマート殺虫剤の残留分析法としては、一般的に各種誘導体を調製したのち、ECD-GC で測定する方法が用いられてきた。しかし、高感度で再現性の良い安定した、N·P-FID 検出器が開発されてからは、カルバマート剤をはじめとして、多くの含窒素有機化合物の測定にこの検出器が広く用いられるようになった。この検出器を用いると、インタクトなカルバマート剤を直接測定できるため、ECD で測定する場合に比べて分析操作を簡略化することができる。また、含窒素有機化合物と有機リン化合物を、同時に高感度で測定できるという特徴も有する。しかし、両者が同時に残留する試料を測定した時、チャート上のピークがいずれのものであるかを判断することが大変困難になる。そこで著者らはあらかじめ両者を分離したのち、それぞれについて測定する方法を検討した。その結果、硝酸銀をコーティングしたアルミナ、シリカゲル、フロリジルなどに有機リン剤のみを強

く吸着させることにより、両者を分離する目的を達成した。

次にカルバマート剤を散布した玄米およびわらを用いて分析法を検討し、N·P-FID 検出器付きガスクロマトグラフによる、カルバマート剤の残留分析法を設定したので報告する。

実 験

試 薬

1. アセトン、メタノール、酢酸エチル、n-ヘキサン試料特級および残留農薬試験用
2. 農薬標準溶液 (第1表、第2表に示す)
純度 98% 以上の標準品で、アセトンを用いて 100 ppm 保存溶液を調製する。保存溶液を希釈して、1 ppm 溶液を調製する。
3. 凝固液、塩化アンモニウム (試薬特級) 20 g およびリン酸 (85%) (試薬特級) 40 ml を 400 ml の蒸留水に溶解して原液とする。これを 5 倍に希釈して

第1表 カルバマート剤標準品
Table 1. carbamate pesticides standard

No.	Common name	Chemical name
1	MTMC	<i>m</i> -tolyl methylcarbamate
2	MIPC	<i>o</i> -cumenyl methylcardamte
3	XMC	3,5-xylyl methylcarbamate
4	MPMC	3,4-xylyl methylcarbamate
5	BPMC	<i>o</i> -sec-butylphenyl methylcarbamate
6	PHC	<i>o</i> -isopropoxyphenyl methylcarbamate
7	terbam	<i>m</i> -tert-butylphenyl methylcarbamate
8	pyrimicarb	2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl dicmthylcarbamate
9	NAC	1-naphthyl methylcarbamate

第2表 有機リン剤標準品
Table 2. Organic phosphorus pesticides standard

No.	Common name	Chemical name
1	DDVP	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate
2	DEP	dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate
3	salithion	2-methoxy-4 <i>H</i> -1,3,2-benzodioxaphosphorin 2-sulfide
4	dimethoate	dimethyl <i>S</i> -(<i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) phosphorothiolothionate
5	GYAP	<i>p</i> -cyanophenyl dimethyl phosphorothionate
6	diazinon	diethyl 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl-phosphorothionate
7	IBP	<i>s</i> -benzyl diisopropyl phosphorothiolate
8	formothion	<i>S</i> -(<i>N</i> -formyl- <i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) dimethyl phosphorothiolothionate
9	methyl patathion	dimethyl <i>p</i> -nitrophenyl phosphorothionate
10	MEP	dimethyl 4-nitro- <i>m</i> -tolyl phosphorothionate
11	malathion	<i>S</i> -1,2-bis (ethoxycarbonyl)ethyl dimethyl phosphorothiolothionate
12	MPP	dimethyl 4-methylthio- <i>m</i> -tolyl phosphorothionate
13	chlorpyrifos	diethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate
14	PAP	<i>S</i> -[α -(ethoxycarbonyl)benzyl] dimethyl phosphorothiolothionate
15	DMTP	<i>S</i> -[2-methoxy-5-oxo-1,3,4-thiadiazolin-4-ylmethyl] dimethyl phosphorothiolothionate
16	vamidothion	dimethyl <i>S</i> -2-(1-methylcarbamoylethylthio) ethyl phosphorothiolate
17	ethion	tetraethyl <i>S,S</i> -methylene bis(phosphorothiolothionate)
18	EPBP	2,4-dichlorophenyl ethyl phenylphosphonothionate
19	GYP	<i>p</i> -cyanophenyl ethyl phenylphosphonothionate
20	PMP	dimethyl <i>S</i> -(phthalimidomethyl) phosphorothiolothionate
21	pyridaphenthion	diethyl 2,3-dihydro-3-oxo-2-phenyl-6-pyridazinyl phosphorothionate
22	EPN	ethyl <i>p</i> -nitrophenyl phenylphosphonothionate
23	ECP	2,4-dichlorophenyl diethyl phosphorothionate
24	methylisoxathion	dimethyl 5-phenyl-3-isoxazolyl phosphorothionate
25	isoxathion	diethyl 5-phenyl-3-isoxazolyl phospholothionate
26	chlorpyrifosmetyl	dimethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate
27	ESP	<i>S</i> -2-ethylsulfinyl-1-methylethyl dimethyl phosphorothiolate
28	mecarbam	<i>S</i> -(<i>N</i> -formyl- <i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) dimethyl phosphorothiolothionate
29	IPSP	<i>S</i> -(ethylsulfinylmethyl) diisopropyl phosphorothiolothionate
30	DAEP	<i>S</i> -2-acetamidoethyl dimethyl phosphorothiolothionate
31	thiometon	<i>S</i> -(2-ethylthioethyl) dimethyl phosphorothiolothionate
32	disulfoton	diethyl <i>s</i> -(2-ethylthioethyl) phosphorothiolothionate
33	isothioate	<i>S</i> -2-(isopropylthio)ethyl dimethyl phosphorothiolothionare
34	phosalone	<i>S</i> -[(6-chloro-2-oxo-3-benzoxazoliny)methyl] diethyl phosphorothiolothionate
35	menazon	<i>S</i> -(4,6-diamino-3,5-triazin-2-ylmethyl) dimethyl phosphorothiolothionate
36	GVMP	2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl) vinyl dimethyl phosphate
37	GVP	2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate
38	propaphos	<i>p</i> -methylthiophenyl dipropyl phosphate

凝固処理用, 2 倍に希釈して洗浄用としてそれぞれ用いる。

4. 硝酸銀, 試薬特級を用いて 50% 水溶液を調製し, 褐色びんに入れて暗所に保存する。
5. 水酸化ナトリウム, 試薬特級を用いて, 0.05 規定水溶液を調製する。
6. アルミナ (中性), メルク社製, 130°C で 1 昼夜加熱活性化し, デンケータ 中で室温まで放冷したのち, 50% 硝酸銀水溶液を 5% 含水させる。
7. フロリジル, フロリジン社製, 130°C で 1 昼夜加熱活性化し, デンケータ 中で室温まで放冷したのち, 水を 5% 添加する。
8. ハイフロスーパーセル, ジョオンズ・マンビル社製

装置

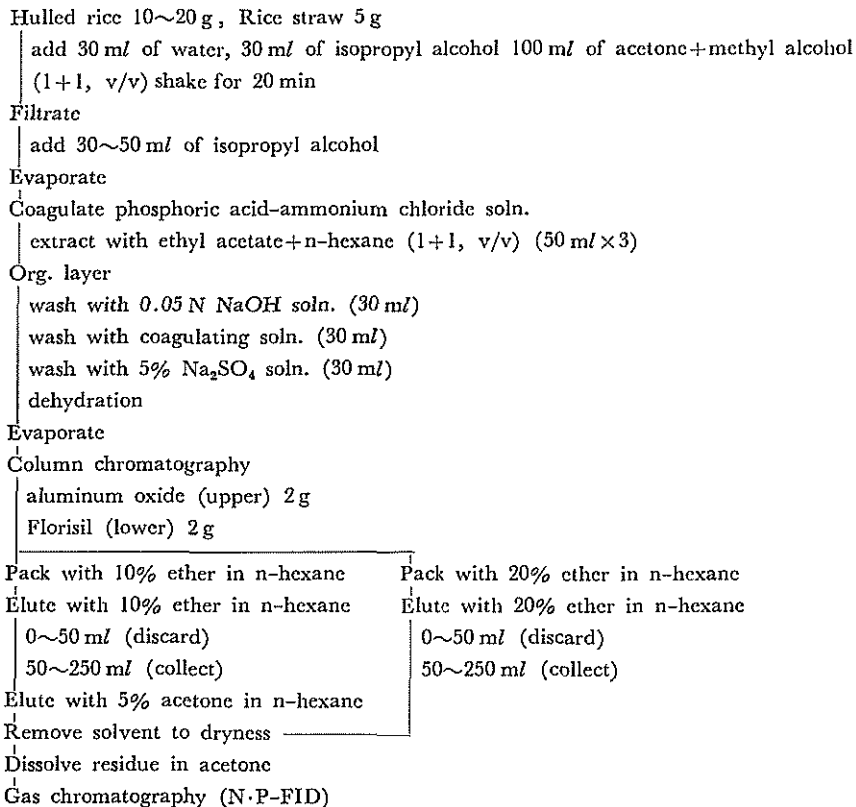
1. 粉碎機, サイクロンサンプルミル, UD 社製
2. ローター・エバポレーター, ビュッヒ社製, ヘイドルフ社製

3. クロマトグラフィー用ガラスカラム, 内径 15 mm 長さ 30 cm, テフロンコック付

4. ガスクロマトグラフ, ヒューレット・パッカード社製, 5710A 型 N・P-FID 検出器付きガスクロマトグラフ。カラム: 内径 3 mm, 長さ 1.2 m ガラスカラム, 充填剤: 3%OV-17, 2%OV-101, 7%SE-30, 2%XE-60/クロモソルブ W・HP (100-120 メッシュ), キャリヤーガス流量, 窒素 30 ml/分; 空気流量, 20 ml/分; 水素流量, 30 ml/分。試料注入温度, 250°C; カラム恒温槽温度, 160°C, 180°C; 検出器温度, 300°C。

分析操作 (第 1 図)

粉碎した試料 (玄米 10~20 g, 稲わら 5 g) を 300 ml 共栓付き三角フラスコに入れ, 水 30 ml を加えて静かに振りまぜたのち, 約 10 分間放置する。次にイソプロピルアルコール 30 ml と, アセトン・メタノール (1+1, v/v) 混液 100 ml を加え密栓したのち, シェーカーで 20 分間激しく振とうする。桐山ロートを用いてろ過



第 1 図 玄米, 稲わらにおけるカルバマート剤の残留分析法

Fig. 1 Determination procedure for carbamate insecticides in hulled rice and rice straw

し、三角フラスコ内壁および残渣をアセトン・メタノール混液 50 ml で洗浄する。ろ液および洗液を合わせて 500 ml ナス型フラスコに移し、イソプロピルアルコール 30 ml を加えて、ロータリーエバポレーターを用いて約 5 ml まで減圧濃縮する。濃縮液にアセトン・メタノール混液 10 ml を加え混合したのち、ハイフロッサーセル約 2 g と凝固液 40 ml を加えて静かに振りまぜ、約 10 分間放置する。

桐山ロートにハイフロッサーセルの水懸濁液を流し込み、厚さ約 1 cm のろ過板をつくる。凝固液処理した試料を、桐山ロートを用いてろ過する。ナス型フラスコ内壁をアセトン・メタノール混液 10 ml で洗い、凝固液 40 ml を加えて混合しろ過する。同様の操作を 4 回くりかえす。

ろ液を合わせて 500 ml 分液ロートに移し、酢酸エチル・n-ヘキサン (1+1, v/v) 混液 50 ml で 3 回シェーカーを用いて振とう抽出する。

抽出液を合わせて 500 ml 分液ロートに移し、0.05 規定水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を加え、約 30 秒間静かに振とうする。稲わらの場合にはこの洗浄操作を 2 回行なう。

分液後水層を捨て、洗浄用リン酸・塩化アンモニウム水溶液 30 ml を加えて、3 分間激しく振とうする。分液後水層を捨て、5% 無水硫酸ナトリウム水溶液 30 ml を加え、約 30 秒静かに振とうしたのち水層を捨てる。有機溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、ロータリーエバポレーターを用いて約 1 ml まで減圧濃縮する。最後に窒素ガスを静かにふきつけて、溶媒を完全に蒸発させる。

(硝酸銀コーティングアルミナ・フロリジル積層カラムクロマトグラフィー)

脱脂綿又はガラスウールで栓をしたクロマト管に、10% エチルエーテル含有 n-ヘキサンを用いて、無水硫酸ナトリウム (高さ約 1 cm, 以下同様)、フロリジル 2 g、無水硫酸ナトリウム、硝酸銀コーティングアルミナ 2 g、無水硫酸ナトリウムを順に充填する。10% エチルエーテル含有 n-ヘキサン 50 ml を流してカラムを洗う。試料濃縮残渣を 10% エチルエーテル含有 n-ヘキサン 10 ml で、超音波洗浄器を用いて溶解しカラムへ移す。同様の操作を 5 回くりかえす。10% エチルエーテル含有 n-ヘキサンを溶出溶媒として用い、最初の溶出液 50 ml を捨て、次の 200 ml で MIPC, BPMP, MTMC, XMC, ターバムを溶出する。このあと溶出溶媒を 5% アセトン含有 n-ヘキサンに変え、150 ml を流して PHC, NAC を溶出する。全カルバマート殺虫剤を一括溶出する別法

として、20% エチルエーテル含有 n-ヘキサンと同様にカラムを作成する。同液で試料を溶解してカラムへ移し、最初の溶出液 50 ml を捨て、次の 200 ml で全カルバマート剤を溶出する。

それぞれの溶出液をロータリーエバポレーターを用いて約 1 ml まで減圧濃縮し、最後に窒素ガスを静かにふきつけて溶媒を完全に蒸発させる。残渣をアセトン 2~5 ml で溶解し、その 2~5 μ l をガスクロマトグラフに注入し、NAC はカラム恒温槽温度 180°C で、それ以外のカルバマート殺虫剤は 160°C で測定する。

結果および考察

玄米や稲わら中に残留するカルバマート殺虫剤と有機リン剤の分離に、シリカゲル、アルミナ、フロリジル、活性炭を用い、各種の溶出溶媒について検討したが、両者を完全に分離することはできなかった。しかし、玉ねぎ、ニンニクなど有機硫黄化合物を多く含む試料のクリーンアップ法を検討していた途中で、硝酸銀をコーティングしたシリカゲル、アルミナ、フロリジルなどに、供試した有機リン剤は強く吸着されるが、カルバマート剤は溶出されることがわかった。つまり、高濃度硝酸銀溶液をコーティングした充填剤を用いたカラムクロマトグラフィーにより、カルバマート殺虫剤と有機リン剤を相互に完全に分離することができた。

本分析法により、カルバマート剤 8 種類の玄米および稲わらにおける添加回収試験を行なったところ、第 3 表に示すような結果を得ることができた。

第 3 表 玄米および稲わらにおけるカルバマート殺虫剤の回収率

Table 3. Recoveries of carbamate insecticides from hulled rice and rice straw

Carbamate Insecticides	Fortification (μ g)	Recovery (%)	
		Hulled Rice	Rice Straw
MTMC	2	85	95
MIPC	2	101	98
XMC	2	95	96
BPMP	2	102	102
MPMP	2	99	101
PHC	2	93	102
terbam	2	88	91
NAC	2	95	94

次にカルバマート剤を散布した玄米およびわらを用い、抽出方法について検討した。水分含有量の少ない試料については、水を添加して抽出しなければ良好な結果を得られないが、今回は水とともに各種溶剤を加えて、その効果を検討した。イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、ジオキサソ、テトラヒドロフランについて調べたところ、イソプロピルアルコールおよびジメチルホルムアミドが、有効であることがわかった。両者のうち、イソプロピルアルコールの方が沸点が低く、突沸防止および共沸作用の効果があるために、イソプロピルアルコールを採用した。

抽出溶媒としては、カルバマート剤の種類により、アセトン又はメタノールが良好であったので、アセトンとメタノールの混合溶媒を用いることにした。

水およびイソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミドの添加量は、抽出溶媒のアセトン・メタノール混合溶媒 100 ml に対して 30 ml が最も良く、50 ml 以上になると再現性の悪くなる傾向が見られた。以上の結果か

ら第1図に示す分析法を設定した。尚、抽出方法については、一般的にまだ十分な検討がなされていないため、今後とも詳しい検討をする必要がある。

要 旨

玄米およびわら中のカルバマート殺虫剤と有機リン剤を、硝酸銀コーティングアルミナ・フロリジル積層ラムクロマトグラフィーで分離したのち、カルバマート殺虫剤をN·P-FID検出器付きガスクロマトグラフで測定した。

N·P-FID検出器付きガスクロマトグラフにより、カルバマート殺虫剤を誘導体化しないで、直接高感度に測定することができるため、従来法に比べて分析に要する時間を大幅に短縮することができた。

本分析法による、玄米およびわらの添加回収試験の結果、回収率は85—102%で、検出限界は0.004—0.008 ppmであった。

Summary

Analysis of Carbamate Insecticides by Gas Chromatography equipped with Nitrogen-Phosphorus Detector

By Osamu NISHIJIMA and Minoru TANAKA

A gas chromatographic method with Nitrogen-Phosphorus Detector for the measurement of carbamate insecticides in hulled rice and rice straw is described.

The macerated sample is extracted with water, isopropyl alcohol and acetone-methyl alcohol (1+1) mixture solvent and the extract is purified by coagulating with phosphoric acid-ammonium chloride solution, and then cleaned with coagulating solution and sodium hydroxide solution. After concentration, the extract is chromatographed by column filled with silver nitrate-coated aluminum oxide and Florisil in order to separate organic phosphorus pesticides contained simultaneously in hulled rice and rice straw.

Carbamate insecticide residues in hulled rice or rice straw were able to determine quantitatively by this method.

The practical limit of determination is 0.01 ppm and recoveries from hulled rice and rice straw at fortification levels of 0.01 to 0.1 ppm exceeded 85% (Table 1)

ミバエ類誘殺剤浸漬物の分析

金子 圭一・永吉 秀光・鈴木 啓介

Keiichi KANEKO, Hidemitsu NAGAYOSHI and Keisuke SUZUKI :
Analysis of Samples Impregnated with Attractants for Fruit Flies.

The roll cottons impregnated with the attractant containing BRP (1,2-dibromo-2,2-dichloroethyl dimethyl phosphate, 5%), methyl eugenol (60%) and cue-lure [4-(*p*-acetoxyphenyl)-2-butanone, 20%] which had not been effective for fruit flies, were analyzed by gas chromatography on a XE-60 column. The results were as follows : BRP contents were 6.3%, 8.3% and 0.9%, respectively. The latter indicates the considerable decrease caused by long storage. Methyl eugenol was found 52.4 to 69.5%. Quantities of cue-lure, however, were only 0.8%, 2.9% and 0.1%, respectively. The large peaks of unknown substance were detected just after the peaks of cue-lure in the chromatograms (Fig. 1). By GC-MS it was confirmed to be 4-(*p*-hydroxyphenyl)-2-butanone, presumably due to a degradation product of cue-lure in roll cotton by deacetylation.

昭和 54 年度に横浜植物防疫所が行なったミバエ類侵入警戒調査でミバエ類は一頭も誘殺されず、この原因として有効成分量の欠減によることが考えられた。このため調査に用いた誘殺剤（試験用 BRP・メチルオイゲノール・キュウレア油剤等）浸漬物の成分検査の依頼を受けた。これらについて分析を行ない、有効成分量の低かったものについてその原因を若干検討したので結果を報告する。

実験材料及び方法

1. 試薬及び装置

BRP, メチルオイゲノール及びキュウレア : 分析用標準品。

m-ターフェニル及びジメチルフタレート : 試薬特級品。

ガスクロマトグラフ : 島津 GC-6AM (FID 付き)。

ガスクロマトグラフ付質量分析計 (GC-MS) : Dupont 321 型ダイヤモンド。

2. 試料

供試試料は次のとおりである。

試料 A, B 及び C : 試験用 BRP・メチルオイゲノール・キュウレア油剤 (BRP 5.0%, メチルオイゲノール 60.0%, キュウレア 20.0%) に浸漬した綿

棒。

3. 分析方法

これらの誘殺剤を分析するための在来法は、メチルオイゲノール、キュウレアはガスクロマトグラフィー、BRP は薄層クロマトグラフィーリン比色法である。これらの成分をガスクロマトグラフィーで分析する場合、在来法の条件ではキュウレアと BRP の分離が良くない。本試験では分析条件を一部改善して、これらの成分をすべてガスクロマトグラフィーで分析することにした。即ち、試料約 2 g を量りとり、内標準物質として *m*-ターフェニル 25 mg 及びジメチルフタレート 2 g を含むアセトン溶液 25 ml を加え、十分振とう抽出した後、上澄み液を下記の条件のガスクロマトグラフに注入する。BRP 及びキュウレアと *m*-ターフェニルのピーク面積比から常法にしたがって BRP, キュウレアの含有量を算出する。また、メチルオイゲノールとジメチルフタレートの面積比から、メチルオイゲノールの含有量を算出する。

GC 条件

カラム : 3% XE-60/ガスクロム Q (80~100 ムッシュ)。内径 3 mm, 長さ 1.5m ガラス製。

カラム温度 : 160°C (メチルオイゲノールについては 130°C)。

結果及び考察

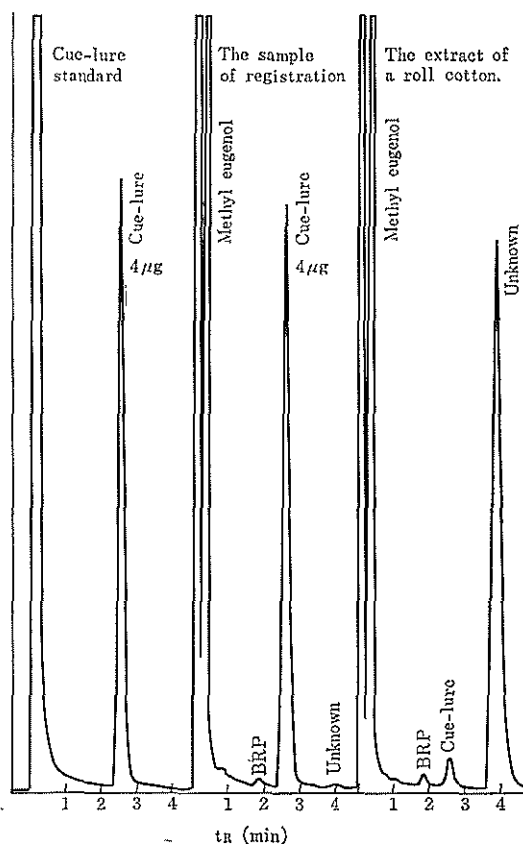
分析結果を第1表に掲げた。これらの結果は、油剤浸漬物中の各有効成分の含有率であり、油剤中の成分含有率ではないので、製剤の表示値と比較できない。しかし、各成分の量的関係から試料 A, B, C ともキュウルの含有率が低く、試料Cでは BRP の含有率も低いことがわかった。

第1表 ミバエ類誘殺剤浸漬物の分析結果
Table 1. Analytical results of samples impregnated with attractants for fruit flies.

試料	含有量 (%)		
	BRP	メチル オイゲノール	キュウリア
A (綿棒)	6.3	55.6	0.8
B (ク)	8.3	52.4	2.9
C (ク)	0.9	69.5	0.1

キュウリアの含有率の低い原因について若干検討した。試料のガスクロマトグラムには、キュウリア標準品には見られないような有効成分以外のピークが認められた。しかも、そのピーク高さはキュウリアのそれにほぼ等しかった。このものはキュウリアの経時変化によって生成されたものと考え、昭和49年度に別の製造業者が提出した、BRP・メチルオイゲノール・キュウリア油剤の登録見本品と比較した(第1図)。この登録見本品にも、この未知物質のピークは認められたが、その量は極めて少なかった。この未知物質を GC-MS にかけてところ、これはキュウリアのアセチル基が水素と置換した4-(*p*-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノンと推定された。

以上の結果、試料中のキュウリアの含有量が低かった原因として、キュウリアの合成時におけるアセチル化が十分に行なわれなかったこと、あるいは本品が試験用の薬剤で製剤としての安定性が十分でなく、キュウリアが経時変化したなどが考えられた。しかし、調査の結果、供試薬剤の保存試料にはキュウリアが十分含有されていることが確認された。また、キュウリアと BRP の混合液は、綿棒などに浸漬されると製剤処方に工夫がさ



第1図 キュウリア標準品と各試料のガスクロマトグラム

Fig. 1 Gas chromatograms of cuc-lure standard and samples.

れない限り、これらは経時変化し、特にキュウリアは著しく経時変化することが明らかになった。

これらのことより、試料A及びBにおいてキュウリアの含有量が低かったのは、綿棒上での経時変化に原因すると考えられる。また、試料Cについては、試料A及びBよりも製造後の年数が経っていたため、キュウリア、BRP ともに含有量が減少していたものと考えられる。

このように他の資材と組み合わせて農薬を使用する場合には、製剤だけの品質管理だけでなく、それらの資材との関係で有効成分の安定性も十分考慮する必要があることが、今回の試験を通して再確認された。

水田除草剤の蒸発による薬害検定のための検定条件の検討

正垣 優・曾根 一人・行本 峰子

Yasashi SHOGAKI, Kazuhito SONE and Mineko YUKIMOTO: Several Conditions for Assaying on Phytotoxicity by Evaporated Herbicides from Paddy Field

Experimental conditions of bioassay on possible phytotoxicities by evaporated herbicides from paddy water, were investigated. Phytotoxicity was observed on cucumber plant in a plastic film tunnel in which evaporated herbicides were blown with an electric fan. Degree of the phytotoxicity was stronger with a small size tunnel of 40 cm height, 30 cm width and 3 m length, than with a larger one (70 cm×45 cm×3 m). Airflow blown in the tunnel did not affect on the degree of the phytotoxicity, in the range from 27 to 48 m³/min. The size of the tray containing herbicide and water did little affect on the degree of the phytotoxicity.

水田に処理した除草剤が、田面水より蒸発し、隣接するキュウリ畑に薬害を起こしたこと、およびこのような薬害の有無を知るためのキュウリ苗を用いた検定法については前報¹⁾で報告した。前報では特に検定植物であるキュウリについての検討を行ったので、今回は実験装置であるトンネルの大きさ、トンネルに風を送り込むファンの風量などが薬害症状にどのように影響するかについて検討した。ここにその結果を報告する。

実験材料および方法

供試植物：キュウリ (*Cucumis sativus* L. 品種 新と きわ) 苗を用い、本葉4~5葉期に試験に供試した。

供試除草剤：市販の MCPB・シメトリン・モリネート粒剤 (成分含有量 0.8%, 1.5%, 8.0%) を用いた。供試薬量は 20 g とした。

実験装置：ポリエチレンフィルムを用いて、かまぼこ型のトンネルを作り、蒸発した除草剤を含む空気を中に送り込む装置については、前報¹⁾に準じた。トンネルの大きさは、高さ 40 cm・幅 30 cm・長さ 3 m (断面積 1400 cm²) の S型と、高さ 70 cm・幅 45 cm・長さ 3 m (断面積 3600 cm²) の L型の 2種類を用いた。薬液を入れる容器は、22×28×4 cm (表面積 616 cm²) の小型と、44×56×4 cm (表面積 1232 cm²) の大型の 2種類のホーロー製バットを用いた。トンネルに風を送り込むファンの風量は、48 m³/min の大、39 m³/min の中、27 m³/min の小の 3種類を用いた。

処理：前報¹⁾と同様に、トンネルの中にキュウリ苗を 5鉢置き、入り口に除草剤 20 g と水を入れたホーロー製バットを置き、ファンで送風した。なお、バットに入れる水量は、大型のバットの場合は 2 l、小型の場合は 1 l とした。処理は 3日間行った。試験は 1979年7~8月に行った。

結果の判定：処理後、キュウリ苗はトンネル外に出し約7日間肉眼観察し、葉枯れの程度を葉位別に、以下の基準で0~5の指数により評価した。

0：異常なし、1：葉縁が黄化、2：葉縁の 1/2 以下がネクロシス、3：葉縁の 1/2 以上がネクロシス、4：葉縁部及び脈間部の 1/2 以下がネクロシス、5：殆んど葉全体が枯れたもの。

各葉位の指数値は、処理後3日目の5検体の平均で示し、結果は全葉位の指数値の平均で判定した。

結果および考察

1) トンネルの大きさと薬害の程度

トンネルの大きさが薬害の程度に及ぼす影響については、風量大、中および小の条件で試験を行った。その結果は第1表に示す通りで、いずれの風量の場合もトンネル S型の方が薬害の程度が激しいことが分かった。これはトンネルが大きいと、トンネル内の蒸発した除草剤濃度が希薄となり、キュウリ苗に対する影響が少なくなったためと考えられる。トンネルは S型の方が薬害の程度が激しく現われるので、当検定に用いるトンネルの大きさ

Table 1. Effect of the tunnel size and amount of airflow on leaf burn in cucumber plants. Degree of phytotoxicity was expressed as an index*.

Airflow	Tunnel size**	48 m ³ /min		39 m ³ /min		27 m ³ /min	
		small	large	small	large	small	large
Leaf observed	2 nd	1.0	0	0	0	0	0
	3 rd	1.6	0.6	1.4	0.6	1.8	0.4
	4 th	3.6	2.8	3.6	2.6	3.0	2.4
	5 th	2.4	2.0	2.2	2.2	2.4	1.8
	6 th	2.0	0.7	1.8	1.0	1.6	1.0
Average of index		2.1	1.2	1.8	1.3	1.8	1.1

* 0 : no visible symptom, 5 : 100% leaf burn.

** The small tunnel was 40cm in height, 30 cm in width, 3 m in length. The large tunnel was 70 cm in height, 45 cm in width, 3 m in length.

Table 2. Effect of the sizes of evaporating tray and tunnel on leaf burn in cucumber plants. Degree of phytotoxicity was expressed as an index*.

Tunnel size	Tray size**	small		large	
		small	large	small	large
Leaf observed	2 nd	4.0	2.7	2.9	3.2
	3 rd	3.2	2.5	2.2	2.5
	4 th	2.0	1.5	1.4	1.4
	5 th	1.0	0.5	0.7	0.2
	6 th	0	0	0.2	0
Average of index		2.0	1.4	1.5	1.5

* 0 : no visible symptom, 5 : 100% leaf burn

** Evaporation areas of the small and the large trays were 616cm² and 1232cm², respectively.

は、キュウリ苗の大きさを考慮すると、S型すなわち高さ40 cm, 幅30 cm, 長さ3 m くらいが適当と思われる。

2) 薬液を入れる容器の大きさと薬害の程度

薬液を入れる容器の表面積を変えた試験については、第2表に示した。トンネルがS型の場合には、容器の表面積が小(616 cm²)の方が大(1232 cm²)より薬害の程度が激しかった。これは除草剤量は20 gと一定であったが、加える水量が大型では2 l, 小型では1 lと異なり、水中の除草剤濃度に差が生じたため、除草剤の蒸発量が、大型<小型となり、薬害の程度に差が見られたと推定される。トンネルがL型の場合には、容器の表面積による薬害の程度の差は見られなかった。これはトンネルL型では、トンネル中の蒸発した除草剤濃度が希薄とな

り、大型、小型のいずれの容器の場合も、薬害の程度が小さく、そのため差が見られなかったものと思われる。

3) 風量と薬害の程度

トンネルに風を送り込むファンの風量を変えた試験については、第1表に示した。風量27~48 m³/minの範囲では、風量が異っても薬害発生程度には差が認められなかった。これは試験した風量の差が小さかったために、薬害の程度に差が見られなかったことも考えられるので、さらに小さい風量、または大きい風量について検討する必要がある。逆に風量が27~48 m³/min程度の場合には、風量が多少変化しても薬害の程度には、ほとんど影響がないと言える。

要 約

水田除草剤の蒸発による薬害を知るためのトンネルを用いた生物検定法の実験条件について検討した。トンネルの大きさは、小さい方が薬害発生程度が激しかった。供試するキュウリ苗の大きさを考慮すると、トンネルの大きさは、高さ40 cm, 幅30 cm, 長さ3 mが適当であった。薬液を入れる容器の表面積については、薬液量が一定の場合には容器の表面積よりも、薬液濃度の方が薬害程度に影響を与えると思われた。トンネルに風を送り込むファンの風量は27~48 m³/minの範囲では薬害の程度に差が見られなかった。

引用文献

- 1) 行本峰子・正垣 優：本誌, No. 19, 41~45 (1979)

N·P-FID 検出器付きガラスキャピラリーカラムガスクロマトグラフィーによるカルバマート剤と有機リン剤の測定

西 島 修

Osamu NISHIJIMA: Glass Capillary Column Gas Chromatography with Nitrogen-phosphorus Detector for Measurement of Carbamate and Organic phosphorus Pesticides

Development of a rapid and sensitive determination of carbamate and organic phosphorus pesticides by glass capillary column gas chromatography with nitrogen-phosphorus selective detector is reported. Separating conditions of 9 carbamates and 22 organic phosphorus pesticides by glass capillary column are examined.

In these conditions all carbamates are determined separately 15 minutes after injection, which the majority of organic phosphorus pesticides are separated 25 minutes after injection with a few exception.

This fact shows that the glass capillary column gas chromatography is very promising measure for qualitative and quantitative analysis of complex mixtures which are considered to be difficult to apply gas chromatography with conventional packed column.

農薬残留分析で使用されている分析機器の中では、ガスクロマトグラフが最も多い。検出器の種類が多く、また各種化合物の測定に適した、数多くの充填剤のあることが広く使われている理由であろう。

カラムには、従来から広く使われてきたバックドカラムと、フレーバーや石油留分の分析など、一部の分野で使用されてきたキャピラリーカラムがある。キャピラリーカラムはバックドカラムに比べて理論段数がきわめて高く、分離能が大変すぐれている。しかし、これまでは実用面でいろいろな制約があったために、広く使用されるに到らなかった。しかし、最近取扱いが大変便利な弾力性に富む、ポリアミドを表面にコーティングしたヒューズドシリカガラスキャピラリーカラムや、微量物質の測定に必要なスプリットレス注入システムなどの開発・実用化により、ガラスキャピラリーカラムが各種の分析に広く使用される可能性が出てきた。

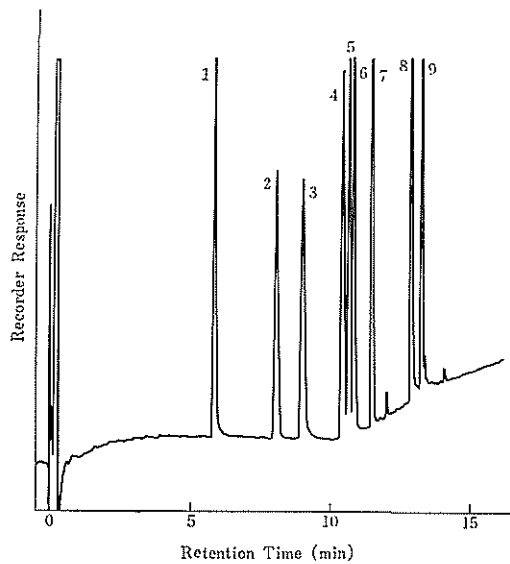
そこで、今回ガラスキャピラリーカラムを、農薬残留分析に応用するための基礎資料を得る目的で、カルバマート剤と有機リン剤の標準品の分離条件、および感度について検討を行なった。

ヒューレット・パッカード社 5880A, N·P-FID 検出器付きガスクロマトグラフを用い、長さ 12.5m, 内径 0.2

mm SP-2100 ガラスキャピラリーカラムで、カルバマート剤 9 種類は 80°C→120°C(30°C/分, 昇温); 120°C, 8 分間保持; 120°C→210°C(20°C/分, 昇温) で、また有機リン剤 22 種類は 80°C→120°C(30°C/分, 昇温); 120°C→230°C(3°C/分, 昇温) の昇温条件で測定を行なった。その結果、カルバマート剤は約 15 分で良好に相互分離された。一方有機リン剤は約 25 分で測定できたが、MPP とクロロピリホス、およびピリダフェンチオンと EPN の分離が若干悪かった。これについては昇温条件の改良、および長さ 25 m のカラムを用いることにより、良好な分離が可能になるものと思われる。

感度については、キャピラリーカラムはバックドカラムよりも 5 倍程度良好であった。

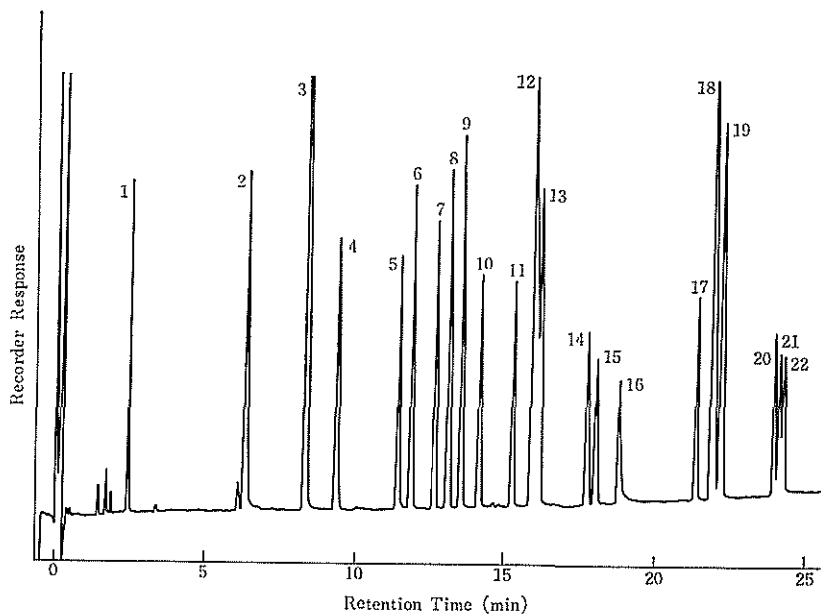
次に、キャピラリーカラムは沸点や極性の大きく異なる化合物あるいは代謝物など、従来のバックドカラムでは測定が困難か、又は誘導体調製など複雑な操作を必要とするような化合物の分析、あるいは微量の多成分同時分析などに有用と考えられるので、まず玄米、稲わら、牛乳、茶、大根葉サイレージなどの試料を用いて、カルバマート剤と有機リン剤のマルチ残留分析法について、検討を行なうことにした。これらについては現在検討中であるが、ほぼ良好な結果を得ている。



第1図 カルバマート剤標準品のガスクロマトグラム

Fig. 1 Gas chromatogram of carbamate pesticides standard

1 MTMC, 2 MIPC, 3 XMC, 4 MPMC, 5 BPMC, 6 PHC, 7 terbam, 8 pirimicarb, 9 NAC



第2図 有機リン剤標準品のガスクロマトグラム

Fig. 2 Gas chromatogram of organic phosphorus pesticides standard

1 DDVP, 2 DEP, 3 salithion, 4 dimethoate, 5 CYAP, 6 diazinon, 7 IBP, 8 formothion
9 methyl parathion, 10 MEP, 11 malathion, 12 MPP, 13 chlorpyrifos, 14 PAP, 15 DMTP
16 vamidothion, 17 ethion, 18 EPBP, 19 CYP, 20 PMP, 21 pyridaphenthion, 22 EPN

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. 16(1976) 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「魚類に対する毒性試験法」(昭和40年11月25日付け農政B第2735号、農林省農政局長通達)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°C。ただし、オタマジャクシは17.5°C
- (2) 容器：10l 容のガラス水槽。ただし、ミジンコ類、フタバカゲロウ幼虫は500ml 容の腰高シャーレ。
- (3) 供試生物の個体数及び実験回数：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……………雌成体
マキガイ類……………成貝
オタマジャクシ……………ふ化後約1ヶ月のもの
フタバカゲロウ……………老令幼虫
シオカラトンボ……………老令幼虫
 - (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、フタバカゲロウ(幼虫)
シオカラトンボ(幼虫)…48時間
ミジンコ類……………3時間
- (西内康浩・浅野和也)

第1表 殺虫剤の各種水産動物に対する半数致死濃度 (TLm 値 ; ppm)

農薬名	供試動物名 処理時間 (hr)	コイ	ヒメダカ	ドジョウ	ミジンコ	セスジミジンコ	タマミジンコ	レッドスネル	マルタニシ	オタマジャクシ (ヒキガエル)	フタバカゲロウ (幼虫)	シオカラトンボ (幼虫)
		48	48	48	3	3	3	48	48	48	48	48
[珪弗化亜鉛]		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
酸化フェンブタスズ		0.023	0.010	0.019	>4.0	>4.0	>4.0	0.75	0.50	0.025	65(水)	150(水)
[フタルスリン]		0.55	0.45	0.50	0.50	0.65	0.55	22	20	0.75	1.0	10
プトキシカルボキシム		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	13	>40
モノクロトホス		>40	>40	>40	0.58	0.55	0.45	>40	>40	>40	0.73	4.3
レスメトリン		0.044	0.014	0.040	15	18	14	>40	>40	0.12	0.0045	0.0073
りん化亜鉛		>10	>10	>10	>40	>40	>40	>10	>10	>40	>40	30(粒)
DCV		>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000

注) (1) とくに断ったもの以外はすべて農薬原体である。
(2) 乳：乳剤，水：水和剤，粒：粒剤，液：液剤。
(3) [] 内は現在登録のないもの。

第2表 殺菌剤の各種水産動物に対する半数致死濃度 (TLm 値 ; ppm)

供試動物名 農薬名	処理時間 (hr)										
	コイ	ヒメダカ	ドジョウ	ミジンコ	セスジミユ	タマミジンコ	レッドスネル	マルタニシ	オタマシヤクシ(ヒキガエル)	フタバカゲロウ(幼虫)	シオカラトンボ(幼虫)
イプロジオン	10	13	13	7.0	7.3	6.5	13	15	18	>40	13(乳)
オキシテトラサイクリン(塩酸塩)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
大豆レシチン	110(水)	70(水)	76(水)	>200(水)	>200(水)	>200(水)	>130(水)	>40(水)	>40(水)	>40(乳)	>40(乳)
トリホリン	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	13(乳)
[NBA (TCNE)]	0.070	0.014	0.073	0.015	0.018	0.013	0.65	0.58	0.035	1.8	4.2
[TCH]	0.086	0.045	0.34	0.75	0.75	0.80	0.73	0.80	0.13	1.8	>10
無水炭酸ナトリウム	>200	>200	>200	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	380	1,000	1,000
無水硫酸銅	0.42	4.4	4.8	0.50	0.45	0.50	2.5	4.8	0.73	18	>1,000
黄色亜酸化銅(粉)	3.8	>40	>10	0.75	0.70	0.80	0.35	0.40	>10	>100	>100

注) 第1表の注(1)~(3)に同じ。

第3表 除草剤の各種水産動物に対する半数致死濃度 (TLm 値 ; ppm)

供試動物名 農薬名	処理時間 (hr)										
	コイ	ヒメダカ	ドジョウ	ミジンコ	セスジミユ	タマミジンコ	レッドスネル	マルタニシ	オタマシヤクシ(ヒキガエル)	フタバカゲロウ(幼虫)	シオカラトンボ(幼虫)
アミプロホスメチル	3.2	2.7	2.6	2.8	2.8	3.0	15	18	5.0	2.0	0.68
アロキシジム	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
[塩化トリプロピル錫 (TPCL)]	0.062	0.073	0.15	0.28	0.35	0.35	0.080	0.073	0.25	1.1	>10
ダゾメット	>10	>10	>10	>10	>10	>10	18	>10	>10	>40	>40
ナブロアニリド	3.2	1.0	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
バラコート(バラゼット)	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
ピラゾレート	0.75	0.73	0.70	>40	>40	>40	>40	>40	1.8	>40	>40
ブタミホス	1.3	0.86	1.0	>40	>40	>40	7.5	10	2.3	1.8	4.3
メチルダイムロン	14	25	23	35	40	35	23	25	>40	>40	>40
DNBPA	0.052	0.032	0.018	0.25	0.25	0.25	1.0	1.3	0.45	3.2	>10
[MCPFA]	7.0	4.1	3.1	1.0	0.85	0.90	1.8	2.0	2.8	>40	>40
グリホサート	150	190	150	170	170	170	570	520	>100	>1,000(液)	>1,000(液)

注) 第1表の注(1)~(3)に同じ。

第4表 その他の農薬の各種水産動物に対する半数致死濃度 (TL₅₀ 値; ppm)

農薬名	供試動物名 処理時間 (hr)	コイ	ヒメダカ	ドジョウ	ミジンコ	セスジミジン	タマミジンコ	レッドスネル	マルタニシ	オタマジャクシ (ヒキガエル)	フタバカゲロウ (幼虫)	シオカラトンボ (幼虫)
		48	48	48	3	3	3	48	48	48	48	48
[酢酸タリウム]		>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
[硝酸タリウム]		>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
ダイファシン系		8.3	14	12	28	30	18	3.8	3.5	8.6	32	>40
ピリミニール		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
[4-クロル-2-ヒドロキシメチルフェノキシ酢酸カリウム (トライロントマトA)]		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
[1-(2,4-ジクロルフェノキシ)セチル)-3,5-ジメチピラゾール (トマコン)]		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
α-シクロロプロピル-α (4-メトキシフェニル)-5-ピリミジンメタノール (スリトーン)		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
[ジベレリンカリウム塩 (ジベラ)]		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
[マレイン酸ヒドラジドモノナトリウム (デブサン)]		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
[N-メタトリフタラミン酸ナトリウム (ラミック)]		>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
ワックス (グリーンナー) 液		>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>40	>40
カゼイン石灰		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
過酸化カルシウム (カルバー)		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
[水酸化カルシウム]		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
D-ソルビット (タマジエット)		>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>40	>40	>40
リトルA (フェロディンSLの1成分)		15	16	16	25	25	20	16	16	>40	18	20
リトルA(B) (ク)		10	16	18	25	25	20	16	15	20	18	20
シリコン樹脂		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテル (サンフェメート)		>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40	>40
ポリアクリル酸ナトリウム (アロンA)		>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>40	>40

注) 第1表の注) (1)~(3) に同じ。

農薬混合製剤のコイに対する毒性評価

Evaluation of Acute Toxicity of Mixed Formulation of Pesticides to Carp, *Cyprinus carpio* Linné

農薬混合製剤のコイに対する毒性を調査したので、その結果を資料として第1～9表にとりまとめ参考に供する。供試薬剤、試験方法、評価方法等は次のとおりである。

(1) 供試薬剤

農薬混合製剤のうち、水田適用のあるもの83種類、水田適用以外のもの45種類、計128種類について行った。

(2) 試験方法

昭和40年11月25日付け農政B第2735号農林省農政局長通達「魚類に対する毒性試験法」によった。

(3) 評価方法

当該農薬の標準使用量がすべて水深5cmの水田水中に溶けたと仮定した場合の水田水中での期待濃度を48時間後のTLm値で除し、これの値を危険度とした。この危険度は、実際に使用した農薬の水田水中における理論的最高濃度と、コイに対するTLm値との比を示すものであり、この数値が小さければ毒性が弱く、大きくなれば毒性が強いことを意味する。なお、当所においては、水田適用のあるものについて、暫定的に危険度が0.1以下は魚毒性が弱いもの、5.0以上は強いものとして評価している。
(西内康浩・浅野和也)

第1表 水田適用混合殺虫剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤としての TLm 値 (Xppm)	10a 当り製剤の標準使用量 (g)	水田水中の期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
マラソン+DEP (0.5+3)	デブソン	粉 剤	840	3,000~ 4,000	60~80	0.0830 (0.071~0.095)
マラソン+DEP (15+45)	〃	水 和 剤	12	200~400	4~8	0.050 (0.033~0.067)
マラソン+BPMC (25+40)	マラバッサL	(微量散布用剤)	12	100	2	0.167
PAP+BPMC (3+2)	エルサンバッサF	粉 粒 剤	84	3,000~ 4,000	60~80	0.830 (0.71~0.95)
PAP+PHC (2+1)	バブサンサイド	粉 剤	130	3,000~ 4,000	60~80	0.540 (0.46~0.62)
MPP+XMC (2+2)	バイジットマク	〃	140	3,000~ 4,000	60~80	0.500 (0.43~0.57)
MEP+マラソン (35+15)	スミンソン	乳 剤	12	200~260	4~5.2	0.380 (0.33~0.43)
MEP+XMC (2+2)	スミマクパール	粉 剤	290	3,000~ 4,000	60~80	0.245 (0.21~0.28)
ダイアジノン+BPMC (1+1.5)	バッサジノン	〃	480	3,000~ 4,000	60~80	0.150 (0.13~0.17)
ダイアジノン+XMC (1+1.5)	マクジノン 10	〃	1,200	3,000~ 4,000	60~80	0.0585 (0.050~0.067)
CYP+NAG (15+10)	シュアナック	乳 剤	5.6	200~400	4~8	1.06 (0.71~1.4)
CYP+MPMC (1+1)	シュアパール 10	粉 剤	1,100	3,000	60	0.0545

NAC+BPMC (1.5+1.5)	バッサナック	粉 剤	730	3,000~ 4,000	60~80	0.0960 (0.082~0.11)
NAC+カルタップ (1.5+2)	バダンナック	〃	120	3,000~ 4,000	60~80	0.585 (0.50~0.67)
NAC+カルタップ (2+2)	バダンナックF	粉 粒 剤	50	3,000~ 4,000	60~80	1.40 (1.2~1.6)
PHC+MTMC (0.7+1.5)	ワイエースF	〃	350	3,000~ 4,000	60~80	0.200 (0.17~0.23)
PHC+BPMC (0.7+1.5)	サンバッサ	粉 剤	730	3,000~ 4,000	60~80	0.0960 (0.082~0.11)
MIPC+カルタップ (3+3.5)	バダンミブシン	粒 剤	65	3,000~ 4,000	60~80	1.06 (0.92~1.2)
MTMC+カルタップ (2+2)	バダンサイド	粉 剤	73	3,000~ 4,000	60~80	0.960 (0.82~1.1)
MTMC+カルタップ (2+2)	バダンサイドD	粉 粒 剤	64	3,000~ 4,000	60~80	1.12 (0.94~1.3)
BPMC+カルタップ (2+2)	バダンバッサ	粉 剤	93	3,000~ 4,000	60~80	0.755 (0.65~0.86)
BPMC+カルタップ (2+2)	バダンバッサF	粉 粒 剤	67	3,000~ 4,000	60~80	1.05 (0.90~1.2)

第2表 水田適用混合殺菌剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤とし ての TLm 値 (Xppm)	10 a 当り製剤 の標準使用量 (g)	水田水中の 期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
有機ひ素+フェナジン オキシド (0.4+1.5)	アソフェナジン	粉 剤	1,400	3,000~ 4,000	60~80	0.050 (0.043~0.057)
IBP+フサライド (20+15)	キトラブサイドゾル	水 和 剤	28	200	4	0.143
IBP+フサライド (1.5+1.5)	キトラブサイドF	粉 粒 剤	1,300	3,000~ 4,000	60~80	0.054 (0.046~0.092)
フサライド+バリダマイ シン (2.5+0.3)	ラブサイドバリダシ ンF	〃	190	200	4	0.020
カスガマイシン+有機ニ ッケル (1+65)	カスサンケル	水 和 剤	320	340~500	6.8~10	0.0260 (0.021~0.031)

第3表 水田適用混合殺虫殺菌剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤とし ての TLm 値 (Xppm)	10 a 当り製剤 の標準使用量 (g)	水田水中の 期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
PAP+フサライド (2+2.5)	ラブサイドエルサン	粉 剤	250	3,000~ 4,000	60~80	0.280 (0.24~0.32)
PAP+フサライド (3+2.5)	ラブサイドエルサンF	粉 粒 剤	290	3,000~ 4,000	60~80	0.245 (0.21~0.28)
MPP+EDDP+有機ひ素 (2+1.5+0.4)	フソビノバイジット	粉 剤	120	3,000~ 4,500	60~90	0.625 (0.50~0.75)
MPP+BPMC+EDDP (2.5+2+2)	ヒノバイジットバ ッサ	粉 粒 剤	720	3,000~ 4,000	60~80	0.0965 (0.083~0.11)
MPP+MTMC+EDDP (2+2+1.5)	ヒノツマバイジット	粉 剤	73	3,000~ 4,000	60~80	0.960 (0.82~1.1)
MEP+フサライド+ NAC+カスガマイシン (2+1.5+1.5+0.11)	カスラブスミナック	〃	340	3,000~ 4,000	60~80	0.210 (0.18~0.24)

MEP+IBP+フサライド (2+1.5+1.5)	キタラブスミチオン	粉 剤	330	3,000~ 4,000	60~80	0.210 (0.18~0.24)
MEP+MPMC+カスガ マイシン+有機ひ素 (2+1.5+0.23+0.4)	カスモスミバル	〃	210	3,000~ 4,000	60~80	0.335 (0.29~0.38)
MEP+MTMC+フサラ イド+カスガマイシン (2+1.5+1.5+0.11)	カスラブツマシミ	〃	210	3,000~ 4,000	60~80	0.335 (0.29~0.38)
MEP+BPMC+フサラ イド+カスガマイシ ン(2+2+1.5+0.11)	カスラブスミバッサ	〃	270	3,000~ 4,000	60~80	0.260 (0.22~0.30)
MEP+IBP (25+25)	キタチオン P 30	乳 剤	13	400	8	0.615
MEP+フサライド (3+2.5)	ラブサイドスミチオ ン	粉 粒 剤	360	3,000~ 4,000	60~80	0.195 (0.17~0.22)
MEP+フサライド+バリ ダマイシン(2+2.5+0.3)	ラブバリダシミF	〃	220	3,000~ 4,000	60~80	0.315 (0.27~0.36)
MEP+プラストサイジ ンS (2+0.16)	ブラシミ8	粉 剤	330	3,000~ 4,000	60~80	0.210 (0.18~0.24)
MEP+フサライド+カ スガマイシン (2+1.5+0.11)	カスラブサイドシミ	〃	290	3,000~ 4,000	60~80	0.245 (0.21~0.28)
ダイアジノン+有機ひ素 (3+0.4)	アソダイア	〃	390	3,000~ 4,000	60~80	0.180 (0.15~0.21)
プロバホス+XMC+有 機ニッケル(1+1.5+6)	カヤフォスマグサン ケル	〃	390	3,000~ 4,000	60~80	0.180 (0.15~0.21)
NAC+カルタップ+バ リダマイシン (1.5+2+0.3)	バダンナックバリダ シン	〃	60	3,000~ 4,000	60~80	1.15 (1.0~1.3)
NAC+カルタップ+バリ ダマイシン (2+2+0.3)	バダンナックバリダ シンF	粉 粉 粒	28	3,000~ 4,000	60~80	2.50 (2.1~2.9)
MTMC+フサライド (2+2.5)	ラブサイドツマサイ ド	粉 剤	4,200	3,000~ 4,000	60~80	0.0165 (0.014~0.019)
MTMC+カルタップ+ フサライド (2+2+2.5)	ラブバダンサイドF	粉 粒 剤	170	3,000~ 4,000	60~80	0.410 (0.35~0.47)
MTMC+有機ニッケル+ (2+6)	ツマサンケル	粉 剤	2,700	3,000~ 4,500	60~90	0.0275 (0.022~0.033)
MTMC+バリダマイシ ン(2+0.3)	ツマバリダシンF	粉 粒 剤	2,200	3,000~ 4,000	60~80	0.0315 (0.027~0.036)
MTMC+フェナジノキ シド (2+1.5)	ツマフェナジン	粉 剤	820	3,000~ 4,000	60~80	0.0855 (0.073~0.098)
BPMC+カルタップ+バ リダマイシン(2+2+0.3)	バダンバッサバリダ F	粉 粒 剤	180	3,000~ 4,000	60~80	0.385 (0.33~0.44)
BPMC+バリダマイシ ン(2+0.3)	バッサバリダシン	粉 剤	160	3,000~ 4,000	60~80	0.440 (0.38~0.50)
BPMC+バリダマイシ ン(2+0.3)	バッサバリダシン	粉 粒 剤	980	3,000~ 4,000	60~80	0.0715 (0.061~0.082)
XMC+フサライド (2+2.5)	ラブサイドマグ	粉 剤	2,300	3,000~ 4,000	60~80	0.0305 (0.026~0.035)
XMC+フサライド+カ スガマイシン (2+1.5+0.11)	カスラブサイドマグ	〃	2,800	3,000~ 4,000	60~80	0.0250 (0.021~0.029)
クロルフェナミジン+フ サライド (2+2.5)	ラブサイドスバノン	〃	6,400	3,000~ 4,000	60~80	0.0112 (0.0094~0.013)
クロルフェナミジン+ブ ラストサイジンS (2+0.16)	ブラスバノン	〃	350	3,000~ 4,000	60~80	0.200 (0.17~0.23)
カルタップ+IBP (2+2)	バダジン	〃	29	3,000~ 4,000	60~80	2.45 (2.1~2.8)
カルタップ+フサライド (2+2.5)	ラブサイドバダン	〃	80	3,000~ 4,000	60~80	0.875 (0.75~1.0)

カルタップ+フサライド (2+2.5)	ラブサイドバダンF	粉粒剤	93	3,000~ 4,000	60~80	0.755 (0.65~0.86)
カルタップ+バリダマイ シン (2+0.3)	バダンバリダシン	粉 剤	35	3,000~ 4,000	60~80	2.00 (1.7~2.3)
カルタップ+フサライド +バリダマイシン (2+2.5+0.3)	ラブサイドバダンバ リダシン	〃	86	3,000~ 4,000	60~80	0.815 (0.70~0.93)
カルタップ+フサライド +バリダマイシン (2+2.5+0.3)	ラブバダンバリダF	粉粒剤	41	3,000~ 4,000	60~80	1.75 (1.5~2.0)

第4表 水田適用混合除草剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤とし ての TLm値 (Xppm)	10a当り製剤 の標準使用量 (g)	水田水中の 期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
MCPB+シメトリン+モ リネート (0.8+1.5+8)	マメット SM	粒 剤	320	3,000~ 4,000	60~80	0.219 (0.19~0.25)
MCC+MCP (15+0.7)	スエップ M 15	〃	30	3,000~ 4,000	60~80	2.35 (2.0~2.7)
CNP+モリネート (8+6)	オードラム M	〃	520	3,000~ 4,000	60~80	0.135 (0.12~0.15)
MCP+DCMU+ DPA (15+15+45)	ボミカル DM	水和剤	730	1,000	20	0.0274
MCG+MCPB (20+0.9)	スエップ B	粒 剤	38	3,000~ 4,000	60~80	1.85 (1.6~2.1)
DCPA+ベンチオカ ーブ (17+7)	サターン・デー ビー	〃	27	3,000~ 4,000	60~80	2.60 (2.2~3.0)
NIP+ダイムロン (7+5)	トルロン	〃	1,200	3,000~ 4,000	60~80	0.0585 (0.050~0.067)
GNP+ダイムロン (9+7)	ショウロン M	〃	730	3,000~ 4,000	60~80	0.0960 (0.082~0.11)
プロメトリン+MCPB (1.5+1)	ゲザエム	〃	350	3,000~ 4,000	60~80	0.200 (0.17~0.23)
プロメトリン+MCPB (1+1)	ゲザエム 2	〃	590	3,000	60	0.102
ベンチオカーブ+ベン タゾン (10+10)	サタグラン	〃	32	3,000~ 4,000	60~80	2.20 (1.9~2.5)
ベンチオカーブ+シメ トリン+ベンタゾン (7+1.5+7)	エスグラン	〃	34	3,000~ 4,000	60~80	2.10 (1.8~2.4)
ベンチオカーブ+ MCPB (10+0.7)	サターン・ビー ビー	〃	35	3,000~ 4,000	60~80	2.00 (1.7~2.3)
SAP+プロメトリン (50+5)	エ ス	乳 剤	3.5	500~800	10~16	3.75 (2.9~4.6)
SAP+メトキシフェ ノン (3+8)	カヤフェノン	粒 剤	35	3,000~ 5,000	60~100	2.29 (1.7~2.9)
モリネート+チオクロ メチル (6+2.5)	オードラム K	〃	120	3,000~ 4,000	60~80	0.583 (0.50~0.67)
ジメタメトリン+ビ ベロホス+ベンタ ゾン (1.1+4.4+10)	ワイダー	〃	86	3,000~ 4,000	60~80	0.815 (0.70~0.93)
ジメタメトリン+ビ ベロホス (1.1+4.4)	アピロサン	〃	75	3,000~ 4,000	60~80	0.950 (0.80~1.1)

第5表 水田適用殺虫除草剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤としての TLM 値 (Xppm)	10 a 当り製剤の標準使用量 (g)	水田水中の期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
ダイアジノン+NIP (3+7)	ダイアジノンニップ	粒 剤	47	3,000~4,000	60~80	1.50 (1.3~1.7)

第6表 水田適用以外の混合殺虫剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤としての TLM 値 (Xppm)	10 a 当り製剤の標準使用量 (g)	水田水中の期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
DDVP+テトラジホン (25+6.5)	ミックサン	乳 剤	42	400	8	0.190
PAP+DEP (2+2)	テプトン	粉 剤	160	3,000	60	0.375
PAP+マシン油 (2+90)	エルサンマシン	乳 剤	73	2,200~4,000	44~80	0.850 (0.60~1.1)
PAP+EDB (3+25)	バインゾール	油 剤**	36	600,000	12,000	333
ダイアジノン+マシン油 (5+90)	グリーンオイルD	乳 剤	62	1,340~2,000	26.8~40	0.540 (0.43~0.65)
プロバホス+EDB (50+15)	T-7.5 トクエタン	〃	52	2,000	40	0.769
CPCBS+クロルプロピレート (30+20)	ダニマイト	水 和 剤	18	200~250	4~5	0.250 (0.22~0.28)
CPCBS+クロルプロピレート (25+20)	〃	乳 剤	4.2	200~250	4~5	1.08 (0.95~1.2)
クロルプロピレート+クロルフェナミジン (20+25)	ダニスカット	〃	11	230~200	2.6~4	0.300 (0.24~0.36)
D-D+クロルピクリン (25+50)	ネマクロベン	油 剤**	1.1	5,000~10,000	100~200	136 (91~180)
EDB+EDC (15+40)	ネマホルン	〃**	>40	5,000~10,000	100~120	3.75* (2.5~5.0)
ビレトリン+MEP+クロルベンジレート (0.07+0.19+0.13)	ベニカ7	エアゾル**	24	3,000~4,000	60~80	2.90 (2.5~3.3)
アレスリン+MEP (0.1+0.5)	園芸用キンチョール	〃**	>80	3,000~4,000	60~80	0.875* (0.75~1.0)
アレスリン+マラソン (0.05+0.2)	ポロボンA	〃**	>80	3,000~4,000	60~80	0.875* (0.75~1.0)
アレスリン+CVMP (0.02+0.14)	ガードビレン	〃**	>40	3,000~4,000	60~80	1.75* (1.5~2.0)

* 表記数値以下であることを示す。

** アセトンに溶解したものを。

第7表 水田適用以外の混合殺菌剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤としての TLM 値 (Xppm)	10 a 当り製剤の標準使用量 (g)	水田水中の期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
銅+PCP 銅 (20+25)	アビトン	水 和 剤	2.2	2,000	40	18.2
キャブタン+BINAPACRYL (60+15)	サンアップ	〃	0.88	400	8	9.09
キャブタン+ベノミル (60+10)	キャブレート	〃	4.2	400	8	1.90

第8表 水田適用以外の混合殺虫殺菌剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤としての TLM 値 (Xppm)	10a 当り製剤の標準使用量 (g)	水田水中の期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
ECP+チウラム (20+30)	VCT 粉衣剤	粉 剤	1.3	10	0.2	0.154
ECP+チウラム (25+25)	粉衣用ノマート 25	〃	4.2	10~15	0.2~0.3	0.0595 (0.048~0.071)
ECP+チウラム+カスガマイシン (25+25+3.4)	粉衣用ベアークスミン	〃	0.16	10~15	0.2~0.3	0.160 (0.13~0.19)
アレスリン+ダイアジノン+キャプタン (0.1+0.04+0.06)	ウシコ・フラバー	エアゾル	56	2,000~ 3,000	40~60	0.905 (0.71~1.1)
ピレトリン+MEP+キャプタン+DPC (0.06+0.15+0.5+0.20)	ベニカ A	〃	10	2,000~ 3,000	40~60	5.00 (4.0~6.0)
アレスリン+ジネブ+DPC (0.19+0.3+0.02)	カダン S	〃	8.0	2,000~ 3,000	40~60	6.25 (5.0~7.5)
MEP+キャプタン (2+4)	エンゲイダスト S	粉 剤	13	3,000	60	4.62
ダイアジノン+フタルスリン+チウラム (1+0.06+5)	園芸用ワイパダスト	〃	13	3,000	60	4.62
NAC+有機錫 (1+0.8)	デナボン T	〃	19	3,000~ 4,000	60~80	3.70 (3.2~4.2)

第9表 水田適用以外の混合除草剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 48 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤としての TLM 値 (Xppm)	10a 当り製剤の標準使用量 (g)	水田水中の期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
GAT+IPC (10+30)	シマジン IPC	水 和 剤	32	200~350	4~7	0.175 (0.13~0.22)
PCP+DCMU (20+1.5)	クワロン	粒 剤	0.73	4,000~ 8,000	80~160	165 (110~220)
MCP+DPA (6+5)	ヤマグリーン D	粉 粒 剤	160	13,000	260	1.63
MCP+スルファミン酸塩 (6+10)	ヤマグリーン A	〃	70	10,000~ 13,000	200~260	3.30 (2.9~3.7)
GAT+プロメトリン (14+36)	キャンパロール	水 和 剤	35	100~1,000	2~20	0.314 (0.057~0.57)
PAC+BIPC (20+16)	アリセップ	〃	32	400~500	8~10	0.280 (0.25~0.31)
MBPMC+MCP (40+30)	AZAK エーザック	〃	96	600~800	12~16	0.150 (0.13~0.17)
レナシル+PAC (40+30)	レナバック	〃	1,700	200~300	4~6	0.00295 (0.0024~0.0035)
IPC+リニエロン (17.5+7.5)	セルビーン	〃	19	200~240	4~4.8	0.230 (0.21~0.25)
パラコート+ジクワット (3+4)	ウィドール	粒 剤	73	4,500~ 5,000	90~100	1.30 (1.2~1.4)
シアン酸塩+MCP (60+3)	林地用ファイン NAP	粉 剤	260	15,000	300	1.15
DSMA+MCPP (13+5)	DSCP	液 剤	10,000	2,000~ 3,000	40~60	0.0050 (0.004~0.006)
DSMA+MCPP (10+5)	クズガラシ 15	粉 剤	5,600	10,000~ 15,000	200~300	0.0450 (0.036~0.054)
IPC+DCMU (35+15)	ハーピサン	水 和 剤	26	200~400	4~8	0.230 (0.15~0.31)

第 10 表 水田適用以外の混合殺虫除草剤の使用量とコイに対する毒性 (25°C, 49 hr)

農薬名および有効成分 (%)	商 品 名	製剤形態	製剤としての TLm 値 (Xppm)	10 a 当り製剤の標準使用量 (g)	水田水中の期待濃度 (Yppm)	危険度 (Z=Y/X)
DCPA+NAC (25+5)	ワイダック	乳 剤	28	3,000~ 4,000	60~80	2.50 (2.1~2.9)
DCPA+NAC (50+10)	〃	水 和 剤	30	2,000~ 3,000	40~60	1.65 (1.3~2.0)
DCPA+MPMC (25+5)	メオダック	乳 剤	38	2,000~ 3,000	40~60	1.35 (1.1~1.6)
DCPA+MTMC (25+5)	ローンリーフ	〃	38	2,000~ 3,000	40~60	1.35 (1.1~1.6)

農薬の急性毒性と慢性毒性の関係

Relationship between Acute- and Chronic- Toxicity of Pesticides to Laboratory Animals

農薬の人畜に対する安全性を評価するための資料の中には、いわゆる急性毒性試験成績と慢性毒性試験成績が含まれている。それぞれの試験目的、手法等からみて、これら二種類の試験結果の関連性について論ずることの意義には疑問もあるが、農薬使用の現場等において両者が混同され、安全性について誤解を生じている場合も見受けられるので、機械的に両者の関係を検討してみた。

1. 用いた試験成績資料および条件

(1) 急性毒性、慢性毒性について

登録されている農薬のうち157化合物について検討した。登録検査のための試験成績資料から急性毒性の程度を表すものとしては、ラットに経口投与した場合の半数致死濃度 (LD_{50}) を用い、慢性毒性の程度を表すものとしてはラット (一部犬またはマウス) に2年間経口投与した試験成績から評価された最大無作用量 (NEL) を用いた。

(2) LD_{50} の値について

a. 急性毒性の LD_{50} は雄についての成績を用いたが6例については、雌の数値を採用した。

b. 採用した資料の投与レベルは4~6段階であり1投与レベル当りの供試頭数は10頭が114化合物その他が43化合物であった。

c. 1薬剤についての試験成績例数は5例あるものが1化合物、3~4例が14化合物、2例が44化合物で、他はすべて1例であった。

d. 他の条件が同じで試験成績例数が複数例あるものについては観察日数が長い方を採用した。

(3) NEL の値について

a. マウス2件、犬5件の他はすべてラットによる値であった。

b. NEL の判断に用いられた主たる標兆は次の通りである。

体重増加抑制

血液学・生化学的変化 (赤血球、白血球、ヘマトクリット、ヘモグロビン等の異常)

肝障害 (肝臓の病変、肝機能検査による異常、肝臓肥大)

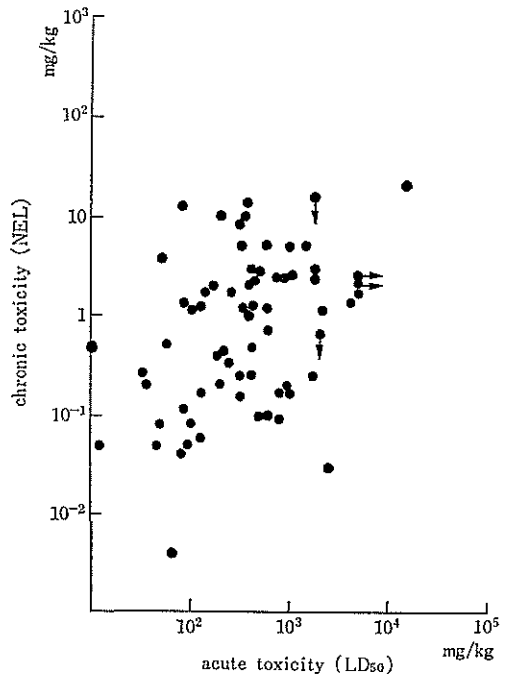
甲状腺、腎臓、脾臓の肥大及び病変

生殖器の異常

コリンエステラーゼ活性阻害等

2. 結果及び問題点

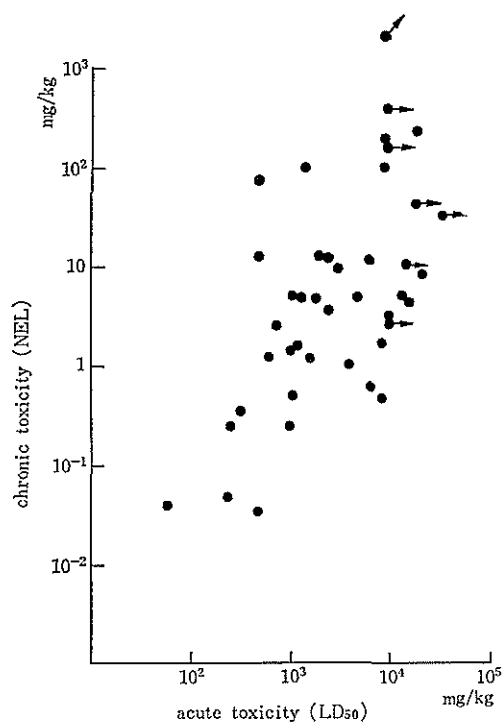
LD_{50} 、NEL はそれぞれ対数値として、農薬の作用性から殺虫剤、殺菌剤、除草剤 (成長調整剤2例を含む) の用途別に分けて第1~3図に示した。NEL を求める



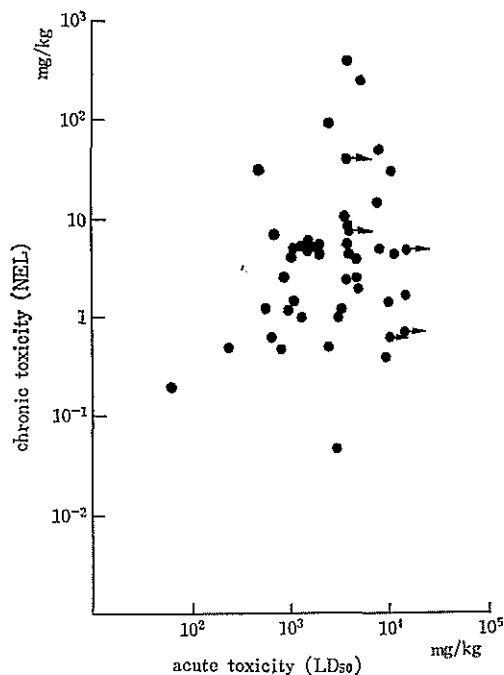
第1図 殺虫剤の急性毒性と慢性毒性の関係

Fig. 1 Relation between acute- and chronic- toxicity of insecticides.

●→ LD_{50} or NEL is more or less than the value indicated by the dot.



第2図 殺菌剤の急性毒性と慢性毒性の関係
 Fig. 2 Relation between acute- and chronic-toxicity of fungicides and bactericides
 ●→ LD₅₀ or NEL is more or less than the value indicated by the dot.



第3図 除草剤(含、成長調整剤)の急性毒性と慢性毒性の関係
 Fig. 3 Relation between acute- and chronic-toxicity of herbicides and growth regulators
 ●→ LD₅₀ or NEL is more or less than the value indicated by the dot.

ための試験の投与レベルの上限は LD₅₀ により制約を受けることもあり、両者の間には正の相関を示すような傾向も若干みられるが、一般的には両者の間に関係があるとは言えないとも考えられる結果であった。

なお次に述べるようなことから両者の比較の意義は複雑である。すなわち LD₅₀ は実験動物の半数致死という現象について求めた値であるが、NEL は多様な標兆によって求められたもので性質が異なる値である。さらに NEL を求めるための実験投与レベルは薬量の間隔が区

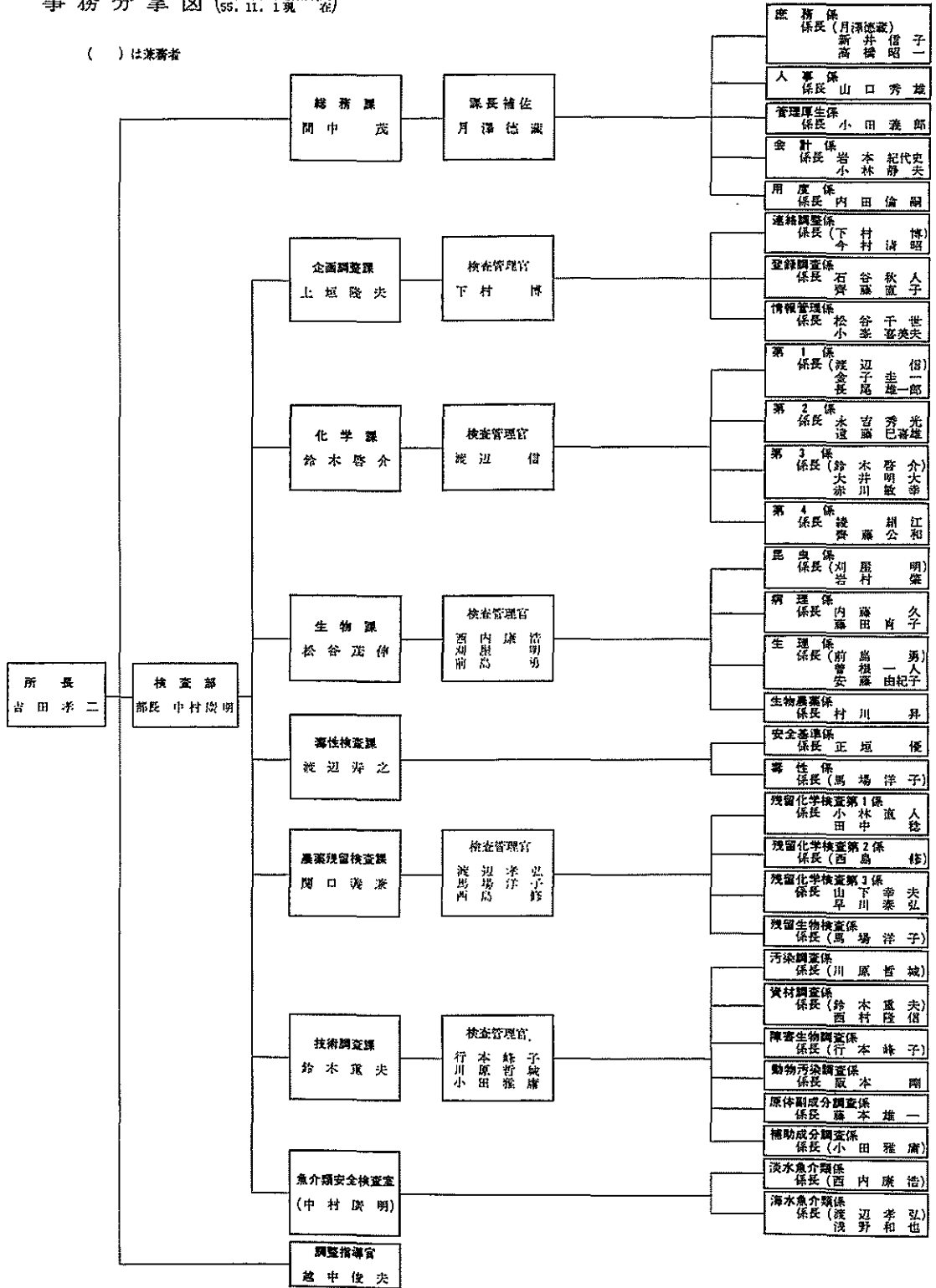
々である。図中矢印をつけたように NEL 又は LD₅₀ が求められなかったものもある。

また、経口慢性毒性は食品衛生の問題と関連があるが、その場合には食品中への残留性が大きな要因となることもあり、この資料から食品衛生的意味での安全性と急性毒性との関係を論ずることはできない。

(福田秀夫・馬場洋子)

事務分掌図 (55. 4. 7 組織改正
55. 11. 1 現在)

() は兼務者



退職者 所 長 福田 秀 夫 関東農政局長野統計情報事務所へ
 転出者 化学課第3係長 福原 純 一 農薬園芸局へ
 毒性検査課毒性係長 丹 末 安 其加夫

昭和 56 年 3 月 5 日 印刷

昭和 56 年 3 月 10 日 発行

農薬検査所報告 第 20 号

農林水産省農薬検査所

〒187 東京都小平市鈴木町 2-772

電話 小金井 0423-83-2151(代)

印刷所 (株) 双文社印刷所

印刷者 倉 沢 直 則

〒173 東京都板橋区熊野町 13-11

電話 03-973-6271(代)

農薬検査所報告第20号 正誤表

訂正箇所	誤	正
1頁 下から14行目	プロピ <u>サ</u> ミド	プロピ <u>ザ</u> ミド
2頁 下から1行目	沖縄総合 <u>事</u> 長 <u>務</u> 所	沖縄総合 <u>事</u> 務 <u>局</u> 長
4頁 第3表	オ <u>サ</u> シム	オ <u>キ</u> シム
5頁 右 下から13行目	MPP・ED <u>P</u> P・フサライド粉剤	MPP・ED <u>D</u> P・フサライド粉剤
10頁 右 上から20行目	変更はな <u>し</u> 、	変更はな <u>く</u> 、
右 上から21行目	お <u>け</u> てる	お <u>け</u> る
11頁 右 下から9行目	感性菌	感 <u>受</u> 性菌
右 上から23行目	利用 <u>い</u> ているが	利用 <u>し</u> ているが
12頁 右 上から1行目	土 <u>壤</u>	土 <u>壤</u>
右 上から16行目	目 <u>的</u>	目 <u>的</u>
14頁 右 下から17行目	26- <u>1</u> 31	26-31
20頁 3)研修、場所	放射線医学総合 <u>研</u> 修 <u>所</u>	放射線医学総合 <u>研</u> 究 <u>所</u>
	食品農医学薬品安全性評価セ <u>ン</u> ター	食品農医学薬品安全性評価セ <u>ン</u> ター
25頁 右 上から8行目	保持 <u>期</u> 間	保持 <u>時</u> 間
右 上から19行目	生 <u>産</u> 量	生 <u>成</u> 量
26頁 第2表	A <u>i</u> s	A <u>i</u> r
27頁 右 下から10行目	熱分解する <u>か</u>	熱分解する <u>か</u> が
27頁 右 下から8行目	ニトロ <u>ペ</u> ンゼン	ニトロ <u>ベ</u> ンゼン
34頁 表	<u>i</u> R	<u>t</u> R
34頁 欄外	2-yl <u>i</u> benemalonate	2-yl <u>i</u> denemalonate
36頁 第2表	Sil <u>c</u> one OV-210	Sil <u>i</u> cone OV-210
39頁 左 下から8行目	作物と <u>も</u> して	作物と <u>し</u> て
40頁 左 上から19行目	キャリ <u>ガ</u> ス	キャリ <u>ヤ</u> ーガス
58行目 上から9行目	<u>a</u> tandard	<u>s</u> tandard
59行目 左 下から8行目	試料特級	試薬特級
裏表紙		各課名の後、氏名の前に「課長」を加える