

ISSN 1880-5701

No. 28

December, 1988

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 28 号

昭和 63 年 12 月

---

農林水産省農薬検査所

(東京都小平市)

## はじめに

本年は異常気象と、それが原因となつて的確な病虫害防除ができなかつたことなどから、米をはじめ多くの農作物が減収となり、又海外農畜産物の輸入自由化の時期が決まるなど、我が国農業にとっては変動の大きな年であつた。このような状況のもとで、農業構造の改変が進められてきており、農薬についてもこれらの変化に対応したものが求められている。

今年度登録された農薬のなかには、従来のものに比べてきわめて低薬量で有効なものもあるが、農薬は一般的に広域にわたつて使用されることから、使用後環境条件等によっては、散布地やその周辺で問題の生じることもありうるので、このようなことに対してもより一層の対応ができるような検査体制の充実と、調査研究の的確かつ効率的な推進を図つてきているところである。

農薬の毒性試験の信頼性を確保するために、1984年からG L P制度が導入され、国内の毒性試験機関に対する検証も一巡し、その結果は特に問題もなく、二巡目を迎えることとなつた。又外国との関係では、アメリカ合衆国、イギリスに次いで西ドイツとの間で二国間取決めが締結された。

以上のような情勢のなかで、昭和62年度の業務概要、調査研究の一端を掲載した所報を発行したので、関係者の一層のご理解とご指導をいただければ幸いです。

昭和63年12月

農薬検査所長

松 本 安 生

## 目 次

### 昭和62年度における農薬検査所の業務概要

I 業務の背景	1
1. まえがき	1
2. 法令等の施行	1
II 検査業務	2
1. 登録検査	2
2. 指導・取締り	7
3. 農薬の毒性試験成績の信頼性確認に係る検証	8
4. 検査関連業務	8
III 調査研究の概要	8
1. 技術調査課	8
2. 化学課	9
3. 生物課	9
4. 農薬残留検査課	10
5. 有用生物安全検査課	10
6. 成果の発表及び広報	11
IV 技術連絡・指導	11
1. 資 料	11
2. 打合せ会議等による連絡・指導	11
3. 研修会等における講義・講演	11
4. 見 学	12
V 機構・定員・予算等	13
1. 機構・定員	13
2. 職員の異動・研修	13
3. 予算・施設等	16
原 著	
石井康雄：ゲル浸透及び液-液分配クロマトグラフィーによる農薬残留分析のための精製方法	18
横山 亨・坂 治己・藤田肖子・西内康浩：各種農薬に対するウナギの感受性試験	26

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS  
INSPECTION STATION

No. 28 (December 1988)

---

CONTENTS

Outline of Main Activities of the Station in 1987 (April, 1987~March, 1988) .....	1
Originals :	
Ishii, Y., : Cleanup method for determination of pesticide residues in crops by gel permeation chromatography and liquid-liquid partition chromatography .....	18
Yokoyama, T., Saka, H., Fujita, S. and Nishiuchi, Y., : Sensitivity of Japanese eel, <i>Anguilla japonica</i> , to 68 kinds of agricultural Chemicals .....	26

## 昭和62年度における農薬検査所の業務概要

### I 業務の背景

#### 1. まえがき

我が国農業は、国民生活にとって最も重要な食料の安定供給をはじめ、活力のある地域社会の維持、国土・自然環境の保全とその調和ある活用など、我が国経済社会の発展と国民生活の安定の上で、基本的かつ多面的な役割を果たしている。

しかしながら、近年の農業を取り巻く情勢は厳しく、一部農産物の需給の不均衡、行財政改革下での効率的推進、諸外国からの市場開放要求等の動向について内外から強い関心が寄せられている。

このような情勢の中で、我が国農業・農政は61年11月の農政審議会の報告「21世紀にむけての農政の基本方向」に即し、水田農業確立対策等の施策が推進されつつある。

こうした状況の中で農薬のはたす役割は多方面に展開し、農作物の品質向上、農作業の省力化、病害虫防除等いろいろな分野で益々重要になってきた。

昭和62農業年度における農薬の需給動向を前年度と比較してみると、生産数量は植物成長調整剤が52.7%増と飛躍的な伸びをみせたが、殺菌剤が15.6%減と大巾に減少し、全体では3.5%減の58.9万トンとなった。出荷数量については、殺虫剤が14.0%減、殺菌剤が8.6%減となり、全体では4.3%減の56.8万トンとなった。

また、生産金額では、殺虫剤が0.2%減、殺菌剤が6.6%減、除草剤が1.7%増となり、全体では1.0%減少し4,107億円となり、出荷金額でも2.0%減の3,925億円となっている。このように本年度は数量、金額ベースとも減少し、農業価格の伸びなやみも重なって農業工業界をめぐる環境は厳しいものとなっている。

一方、農業労働力の脆弱化、低コスト農業の確立の要請、及び複雑多様化する農業生産現場からの農薬を求める声に応え、新規化合物の開発と製剤技術、散布技術の改良が進んでいる。

このような背景の中で、近年の農薬登録申請の傾向は次のようである。

- 1) 新規化合物の申請は前年に比しやや増加した。
- 2) 除草剤、植物成長調整剤の申請が目立つ。
- 3) 作物の多様化に伴い、地域特産物を対象とする病害虫防除用農薬の申請が依然として多い。
- 4) 合成ピレスロイド系の殺虫剤やエルゴステロール生合成阻害の殺虫剤の申請が目立つ。

近年の毒性学、分析化学等の急速な進歩と相まって、

生活環境や人畜に対する農薬の安全性に対する社会的関心が高まってきている。このため、「農薬取扱い業者に係る資質向上対策の強化について」（昭和62年2月6日付け61農蚕第6166号農蚕園芸局長通達）による農薬の安全使用についての指導員、取扱い業者等の「農薬管理指導士制度」が具体的に推進されてきた。また、「農薬の登録申請に係る毒性試験成績の取扱いについて」（昭和60年1月28日付け59農蚕第4200号農蚕園芸局長通達）に基づく農薬の毒性試験の新ガイドラインも3年目をむかえ、試験成績の質的量的な強化、内容についての理解が定着し、GLP制度と相まって農薬の安全性評価体制が強固なものとなってきた。

農薬登録検査業務については、市場アクセス改善のためのアクションプログラムに基づき標準的な事務処理期間が定められてから、本制度の主旨にそって円滑に検査業務が進められている。更に、昭和59年1月25日付け閣議決定「行政改革に関する当面の実施方針」に基づき、「農薬検査所の組織及び事務・事業の見直し結果報告書の提出について」（昭和62年8月31日付け農蚕園芸局長）が出された。今後、当所はこれに基づき業務の運営、改善を図っていくこととなっている。

#### 2. 法令等の施行

検査業務に関連のあった法令等の施行は次のとおりである。

##### (1) 政令及び省令

年月日	事 項	備 考
62. 3.25	肥料取締法施行令等の一部を改正する政令	政令第60号

##### (2) 通達等

年月日	事 項	備 考
62. 7. 8	基準・認証、輸入プロセスに関する調査の実施（通知）について	62農蚕第3744号
62. 8.31	農薬検査所の組織及び事務・事業の見直し結果報告書の提出について	62農蚕第5417号
62.10.13	農薬の名称について	62農蚕第6335号

II 検査業務

1. 登録検査

(1) 農薬登録の概要

62農薬年度に登録された農薬は2,540件で、その内訳は新規登録335件、再登録1,960件、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）580件であった。前年度に比べると新規登録は減少、再登録はほぼ同等、事項変更登録は増加し、これら全体の登録件数は増加した。

新規登録された新規化合物は24化合物（殺虫剤9、殺菌剤5、除草剤9、植物成長調整剤1）あり、新規化合物を含む農薬は67種類（殺虫剤29、殺菌剤6、殺虫殺菌剤5、除草剤25、植物成長調整剤2）が登録された。既登録化合物の農薬は68種類（殺虫剤22、殺菌剤18、殺虫殺菌剤16、除草剤4、植物成長調整剤5、その他3）が登録され、これらの類別区分は新剤型18種類、新混合剤28種類、新製剤21種類、新単剤1種類であった。

新規登録された農薬の用途別登録件数は、殺虫剤120件（36%）、殺菌剤71件（21%）、殺虫殺菌剤41件（12%）、除草剤90件（27%）、植物成長調整剤10件（3%）、その他3件（1%）であり、除草剤の全体に占める割合が増加したのが目立った。（第1表及び第2表参照）

適用拡大等の事項変更登録の主な変更内容は次のとおりである。

①地域的作物を対象とするものとして、しそのハスモンヨトウに対してベルメトリン乳剤、食用菊のアブラムシ類に対してDDVP乳剤、白さび病に対してメプロニル水和剤、くわいのアブラムシ類に対してDDVP乳剤、わけぎのべと病に対してホセチル水和剤が登録された。

②マイナー病害虫を対象とするものとして、稲のスクミリンゴガイに対してカルタップ粒剤、エチルチオメトン・チオシクラム粒剤、石灰窒素、麦類の雲形病に対してトリアジメホン水和剤、キウイフルーツの花腐細菌病に対してストレプトマイシン水和剤、ほうれんそうの斑点病に対してスルフェン酸系水和剤が登録された。

また、使用方法に常温煙霧を追加したものとして、きゅうりの灰色かび病に対しベノミル水和剤、イプロジオン水和剤、トマトの灰色かび病に対しチオファネートメチル水和剤、ベノミル水和剤、イプロジオン水和剤、なすの灰色かび病に対しプロシミドン水和剤が登録された。

(2) 新規化合物の登録

62農薬年度には新規化合物として24化合物67種類が登録され、合成ピレスロイド系殺虫剤が6化合物26種類、鉄道敷・駐車場・道路等を適用場所とする除草剤が5化合物8種類登録されたことが目立った。

これらの新規化合物の種類名、有効成分の化学名等は第3表のとおりであり、適用病害虫及びその使用方法等の概要は次のとおりである。

第1表 農薬年度別登録件数

種 類 \ 年 度	58	59	60	61	62
新 規 登 録	385	255	280	374	335
殺 虫 剤	187 (48.6)	82 (32.2)	88 (31.4)	97 (25.9)	120 (35.8)
殺 菌 剤	85 (22.1)	64 (25.1)	72 (25.7)	80 (21.4)	71 (21.2)
殺 虫 殺 菌 剤	64 (16.6)	44 (17.3)	40 (14.3)	137 (36.6)	41 (12.2)
除 草 剤	32 (8.3)	55 (21.5)	64 (22.9)	52 (13.9)	90 (26.9)
農 薬 肥 料	0	0	0	0	0
殺 虫 所 属 剤	5	0	0	0	0
植 物 成 長 調 整 剤	3 (4.4)	3 (3.9)	6 (5.7)	4 (2.2)	10 (3.9)
そ の 他	9	7	10	4	3
再 登 録	1,342	1,482	1,837	1,600	1,625
計	1,727	1,737	2,117	1,974	1,960
登録事項変更登録	1,247	712	430	6,051 331	580

注：昭和62年9月末日現在 有効登録件数6,018件  
60, 61, 62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。

第2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	殺そ剤	植調剤	その他	計
単剤	79	37	0	24	0	10	2	152
2種混合	37	30	19	40	0	0	1	127
3種混合	4	4	16	26	0	0	0	50
4種混合	0	0	6	0	0	0	0	6
計	120	71	41	90	0	10	3	335

B 種類数

区分	殺虫剤	殺菌剤	殺虫殺菌剤	除草剤	殺そ剤	植調剤	その他	計
新規化合物	29	6	5	25	0	2	0	67
新剤型	9	5	2	0	0	1	1	18
新混合剤	7	7	11	3	0	0	0	28
新製剤	5	6	3	1	0	4	2	21
新単剤	1	0	0	0	0	0	0	1

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。）  
 新単剤：混合剤では既登録であるが単剤としては初めて登録された製剤

第3表 62農薬年度（昭和61年10月1日～昭和62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	開発会社名	登録年月日	剤型(有効成分)	適用の範囲
殺虫剤	フルシトリネート	ベイオフ	(RS)- <i>a</i> -シアノ-3-フェノキシベンジル-(S)-2-(4-ジキフロロメトキシフェニル)-3-メチルチラート	サイアナミッド(米)	61.10.28	乳(5.0%)	キャベツ, てんさい, はくさい, だいこん
						水和(5.0%)	りんご, もも, かんきつ, 茶
	ベンフラカルブ	オンコル	エチル-N-(2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチルベンゾフラン-7-イルオキシカルボニル(メチル)アミノチオ)-N-イソプロピル-β-アラニナート	大塚化学	"	粒(5.0%)	水稲, きゅうり, すいか, メロン, なす, ビーマン, キャベツ, ねぎ, カーネーション
シベルメトリン	アグロスリン	(RS)- <i>a</i> -シアノ-3-フェノキシベンジル=(1RS, 3RS)-(1RS, 3SR)-3-(2, 2-ジクロロピニル)-2, 2-ジメチルクロプロバカルボキシアート	住友化学	"	"	水和(6.0%)	キャベツ, はくさい, だいこん, きゅうり, なす, トマト, なし, もも, ぶどう, くり, りんご, 茶, てんさい, はくさい, きく
						乳(6.0%)	かんきつ
フルバリネート	マブリック	(RS)- <i>a</i> -シアノ-3-フェノキシベンジル-N-(2-クロロ- <i>a</i> , <i>a</i> -トリフルオロ-p-トリル)-D-バリナート	ゾエコン(米)	62.4.13	水和(20.0%)	りんご, なし, かんきつ, キャベツ, はくさい, だいこん, なす, きゅうり, 茶, ばら, きく	
キナルホス	エカラックス	0, 0-ジエチル=0-キノキサリン-2-イル=ホスホロチオアート	サンド(スイス)	"	乳(40.0%)	かんきつ	
シクロプロトリン	シクロサルU	(RS)- <i>a</i> -シアノ-3-フェノキシベンジル=(RS)-2, 2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)シクロプロピルカルボキシアート	日本化薬	"	粒(2.0%)	稲	
トラロメトリン	スカウト	(S)- <i>a</i> -シアノ-3-フェノキシベンジル=(1R, 3S)-2,	ユクラフ(仏)	"	乳(1.6%)	りんご, なし, もも, かんきつ, キャベツ,	

		2-ジメチル-3-(1,2,2,2-テトラプロモエチル)シクロプロパンカルボキシラート				はくさい、きゅうり、ばれいしょ、茶、芝、さく、ばら	
					水和 (1.4%)	りんご、なし、もも、かんきつ、キャベツ、はくさい、ばれいしょ、茶、芝、さく、ばら	
エトフェンプロックス	トレボン	2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル=3-フェノキシベンジル=エーテル	三井東圧化学	62. 4.13	水和 (20.0%) 粉 (0.5%) 乳 (20.0%) 粒 (1.5%)	りんご、なし、もも、かき 稲 稲、キャベツ、はくさい、なし、きゅうり、なす、まめ、かんきつ、大豆、とうもろこし、てんさい、茶	
ジエノクロル	ペンタック	ペルクロロ-1, 1'-ビシクロペンタン-2, 4-ジエニル	フッカー (米)	62. 6.10	水和 (50.0%)	カーネーション、ばら	
殺菌剤	オキサジキシル銅	2-メトキシ-N-(2-オキソ-1, 3-オキサゾリジン-3-イル)アセト-2', 6'-キシリジド	サンド (スイス)	61.10.28	水和 (10.0%+67.3%)	ばれいしょ、トマト、きゅうり	
	オキサジキシル・マンゼブ	同上		"	水和 (8.0%+56.0%)	ばれいしょ、きゅうり、たまねぎ	
	こうじ菌産生物	アグリガード	こうじ菌産生物	呉羽化学	62. 4. 8	水溶 (90.0%)	ピーマン、トマト
	銅	コボックス	銅アンモニウム錯塩	ビー・エー・エス・エフ (西独)	"	液 (10.0%)	もも、きゅうり、トマト、ピーマン
	テレフタル酸銅	ボルコン	テレフタル酸銅(II)三水合物	東京有機	62. 4.13	水和 (85.0%)	かんきつ、かき、杉
	テクロフタラム	シラハゲン	3,4,5,6-N-テトラクロロ(2,3-ジクロロフェニル)-フタルアミド酸	三共	"	粉 (1.0%)	稲
除草剤	フルアジホップ	ワンサイド	ブチル-(RS)-2-[4-(5-トリフルオロメチル-2-ピリジノキシ)フェノキシ]プロピオナート	石原産業	61.10.28	乳 (35.0%)	大豆、らっかせい、かんしょ、てんさい、トマト、桑、杉、ひのき(床替床)、水田畦畔、公園、庭園、堤とう、駐車場、道路等
	メフェナセット	ヒノクロア	2-ベンゾチアゾール-2-イルオキシ-N-メチルアセトアニリド	バイエル (西独)	"	粒 (4.0%)	移植水稻
	チアザフルロン	エルボタン	1,3-ジメチル-1-(5-トリフルオロメチル-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)尿素	チバガイギー	62. 3.28	粒 (5.0%) 水和 (80.0%)	鉄道、道路、駐車場、運道場
	エチジムロン	ウスチラン	1-(5-エチルスルホニル-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)-1,3-ジメチル尿素	バイエル (西独)	62. 4. 8	水和 (70.0%)	公園、庭園、道路、運動場、駐車場
	イマザピル	アーセナル	イソプロピルアンモニウム=(RS)-2-(4-イソプロピル-4-メチル-5-オキソ-2-イミダゾリン-2-イル)ニコチナート	サイアナミッド (米)	"	液 (25.0%)	鉄道、工場敷地
	ヘキサジノン	ベルパー	3-シクロヘキシル-6-ジメチルアミノ-1-メチル-1,3,5-トリアジン-2,4(1H,3H)-ジオン	デュボン (米)	"	水和 (90.0%) 粒 (4.5%)	駐車場、道路、運動場、鉄道敷、工場敷地
	ベンゾフェナップ	ユカワイド	2-[4-(2,4-ジクロロ-m-トルオイル)-1,3-ジメチルピラゾール-5-イルオキシ]-4'-メチルアセトフェノン	三菱油化	62. 4.13	粒 (8.0%)	移植水稻
	テブチウロン	ハービック	1-(5-tert-ブチル-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)-1,3-ジメチル尿素	イーライリー (米)	62. 4.24	粒 (5.0%) 水和 (80.0%)	駐車場、道路、運動場、鉄道軌道内、宅地



	ジメピペレー ト・ベンズル フロメチル	プッシュ	メチル-a-(4,6-ジメトキシピ リジン-2-イルカルボモイルスル ファモイル)-0-トルアート	デュボン (米)	62.4.24	粒 (10.0%) +0.17%	移植水稻
	ベンズルフロ メチル・ベ ンチオカーブ	ウルフ	同上	—	〃	粒 (0.17%) +7.0%	移植水稻
	ベンズルフロ メチル・メ フェナセット	ザーク	同上	—	〃	粒 (0.17%) +3.5%	移植水稻
	プレラクロ ール・ベン ズルフロメ チル	ゴルボ	同上	—	〃	粒 (2.0%) +0.17%	移植水稻
植物 成長 調整 剤	イナベンフ イド	セリタード	4'クロロ-2-(a-ヒドロキシベ ンジル)イソニコチンアニリド	中外製薬	61.10.28	水和 (50.0%)	稲(箱育苗)
						粒 (6.0%)	水稻

『殺虫剤』

1. フルシトリネート乳剤(ペイオフ乳剤)

キャベツ, はくさい, だいこんのアオムシ, コナガ, アブラムシ類, ヨトウムシ, タマナギンウワバ, てんさいのヨトウムシを対象に散布する。

本剤は合成ピレスロイド系殺虫剤である。なお, りんご, もも, かんきつ, 茶を対象とした水和剤, キャベツ, はくさい, 茶等を対象とした水和剤が同時に登録された。

2. ベンフラカルブ粒剤(オンコル粒剤)

水稻のイネミズゾウムシ, イネドロオイムシ, イネハモグリバエ, ツマグロヨコバイ, ヒメトビウンカ, きゅうり, すいか, メロン, なす, ピーマンのミナミキイロアザミウマ, キャベツのコナガ, ねぎのネギハモグリバエ, ネギアザミウマ, カーネーションのスリップス類を対象に土壌混和又は株元処理する。

本剤はカーバメイト系殺虫剤であり, アセチルコリンエステラーゼ阻害により殺虫作用を示す。

3. シベルメトリン水和剤(アグロスリン水和剤)

キャベツ, はくさい, だいこんのアオムシ, コナガ, アブラムシ類, ヨトウムシ, きゅうり, なす, トマトのオンシツコナジラミ, アブラムシ類, ミナミキイロアザミウマ, なし, もものシンクイムシ類, アブラムシ類, モモハモグリガ, りんごのハマキムシ類, モモシンクイガ, キンモンホソガ, 茶のチャノコカクモンハマキ, チャノミドリヒメヨコバイ, チャノホソガ, チャノキイロアザミウマ, てんさいのヨトウムシ, ばれいしょのアブラムシ類を対象に散布する。

本剤は合成ピレスロイド系殺虫剤である。なお, かんきつを対象とした乳剤も同時に登録された。

4. フルバリネート水和剤(マブリック水和剤)

りんご, なしのシンクイムシ類, ハダニ類, ナシチビ

ガ, カメムシ類, ナシゲンバイ, アブラムシ類, かんきつのミカンハモグリガ, コアオハナムグリ, ケシキスイ類, ミカンハダニ, キャベツ, はくさい, だいこんのアオムシ, コナガ, ヨトウムシ, アブラムシ類, なす, きゅうりのアブラムシ類, 茶のチャノコカクモンハマキ, チャノキイロアザミウマ, カンザワハダニ, ばらのアブラムシ類, ハダニ類, きくのアブラムシ類を対象に散布する。

本剤は合成ピレスロイド系殺虫剤である。なお, 温室・ビニールハウス栽培のなすを対象としたくん煙剤, かんきつ, なし, 茶, ばら, つつじを対象とした混合剤が同時に登録された。

5. キナルホス乳剤(エカラックス乳剤)

かんきつのヤノネカイガラムシ(若令幼虫), ツノロウムシ(若令幼虫)を対象に散布する。

本剤は有機リン系殺虫剤であり, コリンエステラーゼ阻害により殺虫作用を示す。

6. シクロプロトリン粒剤(シクロサールU粒剤)

稲のイネミズゾウムシを対象に散布する。

本剤は合成ピレスロイド系殺虫剤である。

7. トラルメトリン乳剤(スカウト乳剤)

りんごのハマキムシ類, キンモンホソガ, アブラムシ類, モモシンクイガ, なしのナシチビガ, シンクイムシ類, もものモモハモグリガ, かんきつのミカンハモグリガ, チャノキイロアザミウマ, キャベツ, はくさいのコナガ, アオムシアブラムシ類, きゅうりのオンシツコナジラミ, ばれいしょのアブラムシ類, テントウムシダマシ, 茶のチャノホソガ, チャハマキ, チャノミドリヒメヨコバイ, 芝のシバツトガ, スジキリヨトウ, きく, ばらのアブラムシ類を対象に散布する。

本剤は合成ピレスロイド系殺虫剤である。なお, りん

ご, なし, もも, かんきつ, キャベツ, はくさい, ばれいしょ, 茶, 芝, きく, ばらを対象とした水和剤が同時に登録された。

#### 8. エトフェンプロックス水和剤(トレボン水和剤)

りんごのハマキムシ類, モモシンクイガ, キンモンホソガ, なしのハマキムシ類, シンクイムシ類, アブラムシ類, ナシチビガ, もものモモハモグリガ, シンクイムシ類, かきのカキノヘタムシガ, チャミノガ, ハマキムシ類, カメムシ類を対象に散布する。

本剤は合成ピレスロイド系殺虫剤である。なお, 稲を対象とした粉剤(単剤及び混合剤)及び粒剤, 稲, キャベツ, はくさい, とうもろこし, 大豆, かんきつ, 茶, てんさいを対象とした乳剤が同時に登録された。

#### 9. ジエノクロル水和剤(ペンタック水和剤)

ガラス温室栽培のカーネーション, ばらのハダニ類を対象に散布する。

本剤は自然光の紫外線により容易に分解されるため紫外線の透過率の少ない施設栽培用の殺ダニ剤である。

#### 『殺菌剤』

#### 1. オキサジキシル・銅水和剤(サンドファンC水和剤)

ばれいしょ, トマトの疫病, きゅうりのべと病を対象に散布する。

本剤はオキサゾリジノン系殺菌剤であり, RNA合成に関与するポリメラーゼ阻害により殺菌作用を示す。なお, ぶどう, ばれいしょ, きゅうり, たまねぎを対象とした混合剤も同時に登録された。

#### 2. こうじ菌産生物水溶剤(アグリガード水溶剤)

ピーマン, トマトのモザイク病を対象に散布する。

本剤はウイルス感染阻害剤であり, 米麹から分離される *Aspergillus oryzae* と同種の菌を用いて生産されるものである。

#### 3. テレフタル酸銅水和剤(ホルコン水和剤)

かんきつのかいよう病, かきの落葉病, 杉の赤枯病を対象に散布する。

本剤は雨露等により除々に解離した銅イオンにより殺菌作用を示す。

#### 4. テクロフタラム粉剤(シラハゲン粉剤S)

稲の白葉枯病を対象に散布する。

本剤は浸透性殺菌剤であり, 植物体中で細菌の増殖速度を遅らせ発病を抑制するものである。

#### 『除草剤』

#### 1. フルアジホップ乳剤(ワンサイド乳剤)

大豆, らっかせい, かんしょ, トマト, てんさい, 桑, 杉・ひのき(床蓆床)の畑地一年生イネ科雑草(スズメノカタビラを除く), 水田畔の一年生イネ科雑草, ギュウギンバ, チガヤを対象に散布する。

本剤はイネ科雑草に選択性を示す除草剤であり, 浸透移行性を有し, 細胞分裂阻害により殺草作用を示す。

#### 2. メフェナセット粒剤(ヒノクロア粒剤)

移植水稻の水田一年生雑草及びマツバイを対象に散布する。

本剤は地上部及び地下部の生長点に作用し殺草性を示す。なお, 移植水稻用の混合剤剤が同時に登録された。

#### 3. チアザフルロン粒剤(エルボタン粒剤)

鉄道, 道路, 駐車場, 運動場の一年生及び多年生雑草を対象に散布する。

本剤は尿素系除草剤であり, 光合成阻害により殺草作用を示す。なお, 水和剤も同時に登録された。

#### 4. エチジムロン水和剤(ウスチラン水和剤)

公園, 庭園, 道路, 運動場, 駐車場の一年生及び多年生雑草を対象に散布する。

本剤は尿素系除草剤である。

#### 5. イマザビル液剤(アーセナル)

鉄道, 工場敷地の一年生及び多年生雑草, クズ, ササ類を対象に散布する。

本剤は非選択性除草剤であり, 細胞分裂阻害により殺草作用を示す。

#### 6. ヘキサジノン水和剤(ベルパー水和剤)

駐車場, 道路, 運動場, 鉄道敷, 工場敷地の一年生及び多年生雑草, 雑かん木, ササを対象に散布する。

本剤は非選択性除草剤であり, ヒル反応阻害により殺草作用を示す。なお, 粒剤も同時に登録された。

#### 7. ベンゾフェナップ粒剤(ユカワイド粒剤)

移植水稻の水田一年生雑草及びマツバイ, ウリカワ, オモダカ, ヒルムシロを対象に散布する。

本剤は非ホルモン系除草剤であり, クロロフィル生成阻害により殺草作用を示す。なお, 移植水稻, 湛水直播水稻を対象とした混合剤剤が登録された。

#### 8. テブチウロン水和剤(ハービック水和剤)

駐車場, 道路, 運動場, 鉄道軌道内, 宅地の一年生及び多年生雑草を対象に散布する。

本剤は非ホルモン系除草剤であり, 光合成阻害により殺草作用を示す。なお, 粒剤も同時に登録された。

#### 9. ジメピペレート・ベンスルフロロンメチル粒剤(プッシュ粒剤)

本剤の有効成分のうちベンスルフロロンメチルが新規化合物である。移植水稻の水田一年生雑草及びマツバイ, ホタルイ, ウリカワ, ミズガヤツリ等を対象に散布する。

本剤は細胞分裂阻害により殺草作用を示す。なお, 移植水稻を対象とした他の混合剤も同時に登録された。

#### 『植物成長調整剤』

#### イナベンフィド粒剤(セリタード粒剤)

水稻の倒伏軽減を目的に散布する。

本剤はジベレリン生合成系の阻害により草丈短縮作用を示す。なお、(箱育苗)の徒長防止、葉令促進を目的とする水和剤が同時に登録された。

2. 指導・取締り

(1) 無登録農薬の取締り

無登録農薬の販売に係る情報等に基づき、その疑いのある販売業者等を対象として、命により立入検査を実施した。62年度は無登録パラコート剤等の無登録違法農薬を中心に実施した。

立入検査は、第4表に示す7道県の販売業者(37)及び農薬使用者(4)について実施し、検査のため80点の農薬等を集取した。

その結果、無登録パラコート剤については、徳島県下の4業者及び鹿児島県下の3業者が取り扱っていた。また、無登録の芝用殺菌剤キャプタンを栃木県下の2業者が、ベストックを栃木県及び群馬県下のそれぞれ1業者が、リゾレックを静岡県下の1業者が取り扱っていた。同じく無登録の芝用除草剤トレクサンを静岡県下の1業者が、CATを鹿児島県下の1業者が取り扱っていた。このほか沖縄県下の3業者が無登録農薬アトニックを取り扱っていた。これらの業者に対しては、今後取り扱いをやめるよう指導するとともに本省に報告した。

(2) 製造業者に対する取締り

製造業者については、第5表に示す18都道府県の30業者(32工場)を対象に立入検査を実施し、検査のため55点の農薬等を集取した。

62年度は特に新規化合物農薬、及び対象製造業者の主要農薬の製造及び品質管理の実施状況等を重点に実施した。その結果、1業者が1農薬を登録内容と異なる原体で製造していたほか、同業者を含む13業者が一部農薬を登録内容と異なる処方で製造していた。これらの業者に対しては、適正な製造をさせるべく文書により指導した。また、品質管理の不備が2業者で、登録票備え付けの不備が3業者であり、その適正化を指導した。

第4表 無登録農薬に係る立入検査状況

県名	販売業者数	農薬等使用者数	集取農薬等数
北海道	10	—	7
栃木	4	1	8
群馬	7	—	12
静岡	5	1	12
徳島	4	—	21
鹿児島	3	2	8
沖縄	4	—	12
7道県	37	4	80

(3) 集取農薬等の検査結果について

立入検査において集取した農薬等の検査は、有効成分、物理的・化学的性状、原体副成分及びラベル表示を重点に検査した。その結果、物理的・化学的性状の不適正なもの1件あり、文書により改善を指導した。また、ラベル

第5表 製造業者等立入検査状況

都道府県名	製造業者等名	工場名	集取農薬等数
北海道	北興化学工業(株)	北海道工場	1
	三共物産(株)	同社工場	1
	(株)北海道森林保全協会	札幌工場	0
	北海道日産化学(株)	同社工場	0
福島	保土谷化学工業(株)	郡山工場	1
	クニミネ工業(株)	太田工場	0
栃木	宇都宮化成工業(株)	同社工場	4
	関東農薬(株)	〃	2
東京	日本特産(株)	那須工場	1
	東京有機化学工業(株)	東京工場	1
新潟	日本特殊農薬製造(株)	八王子工場	2
	三菱瓦斯化学(株)	新潟工業所	0
	〃	新潟工業所複工場	1
	日本ファインケミカル(株)	新潟工場	0
三重	日本海ケミカル(株)	加治工場	1
	三菱油化(株)	四日市市東河川工場	0
京都	米沢化学工業(株)	同社工場	2
	日本農薬(株)	大阪工場	5
	藤沢薬品工業(株)	大阪工場	0
	東洋エアゾール工業(株)	大阪工場	0
和歌山	(株)丸山化学研究所	本社工場	2
	キング化学(株)	和歌山工場	2
岡山	北興化学工業(株)	岡山工場	7
	武田薬品工業(株)	光工場	5
	新富士化学(株)	小郡工場	5
徳島	大塚化学(株)	鳴門工場	1
愛媛	クミアイ化学工業(株)	今治工場	1
高知	南海化学工業(株)	土佐工場	0
福岡	三笠化学工業(株)	甘木工場	3
熊本	井筒屋化学産業(株)	熊本工場	3
沖縄	第一農薬(株)	本社工場	2
	琉球産経(株)	同社工場	2
18都道府県	30業者	32工場	55

表示の不適正なものは20件あり、適正な表示に改めるよう指導した。特に誤記等の多かった5点については、文書により指導した。

(4) 製品ラベルの検査について

61農薬年度に製造実績のあった新規化合物農薬等について製品ラベルを提出させ、ラベル表示の検査を実施した。その結果、167点中54点に表示事項の欠落、誤記及び登録内容以外の表示等の不適正なものがあり、これらについては適正表示の指導をした。

3. 農薬の毒性試験成績の信頼性確認に係る検証

農薬の毒性試験の適正実施を図るためのGLP ( Good Laboratory Practice ) 制度が導入 ( 1984年10月1日 ) されてから3年が経過した。この間関係者の努力の結果、本制度は着実に定着しつつあると言える。

本年度は18の毒性試験機関から確認申請が行われた。うち国内は6機関で、海外は12機関 ( アメリカ：8 ; イギリス：1 ; スイス：1 ; フランス：1 ; オランダ：1 ) であった。又GLP制度が導入されてから丸3年が経過したことから、本年度は国内の2機関から、2回目の確認申請が行われた。

又62年度は、両国内において作成された農薬の毒性試験成績の相互受入れを円滑に進めるため、日米間、日英間、日・西独間において、「農薬の毒性試験の適正実施に関する基準」(GLP)の相互承認に関する協議が行われ、1987年9月16日に日米間、同年10月7日に日英間、更に1988年2月16日に日・西独間の二国間取決めが締結された。

農薬の毒性試験成績の信頼性確認に係る検証状況

機 関 年 度	国内試験機関		海外試験機関	
	確認申請受理 試験機関数	検証実施 試験機関数	確認申請受理 試験機関数	検証実施 試験機関数
60	21	11	9	0
61	7	10	17	0
62	7	10	11	0
計	35	31	37	0

4. 検査関連業務

a 農薬情報検索システムの改善

農林水産本省・共同利用電子計算機を利用したバッチ検索システムが昭和51年度に完成して以来、昭和52年度には端末機を導入し、TSS型会話検索も可能にした。

その後も検索作業の容易化、検索項目の見直しなどシステムの改善を逐次進めており、62年度は検索結果を漢

字で表示できるようにしたほか、会話検索での検索項目を5項目追加した。

b 利用範囲

(1) 統計表の作成 ( バッチ検索 )

- ①用途 ( 殺虫剤, 殺菌剤等 ) 別剤型別登録状況
- ②用途別魚毒性 ( A, B, C, 指定 ) 類別登録状況
- ③用途別急性毒性 ( 普通物, 劇物, 毒物, 特定毒物 ) 別登録状況
- ④用途別混合数 ( 単剤, 2 ~ 4 種 ) 別登録状況
- ⑤用途別農薬種類別剤型別の登録番号, 会社名, 再登録 ( 廃棄 ) 年月日一覧
- ⑥適用農薬一覧 ( 作物別, 病害虫別, 農薬種類別 )
- ⑦魚毒性一覧
- ⑧種類名化学名一覧
- ⑨農薬年度別登録廃棄件数一覧
- ⑩会社別商品名一覧
- ⑪会社別用途別登録農薬件数一覧
- ⑫会社別製造工場保有状況
- ⑬所在地別製造工場
- ⑭製造工場別製造農薬一覧

(2) 端末機による検索 ( TSS型会話検索 )

登録されたすべての農薬について、種類名、商品名、作物名など30項目39種類ある検索キーを1つ又は組合せて利用することにより必要とする項目を検索することができる。又、検索した結果を出力する場合、用意している11種類の出力形式から必要とするデータの入った形式を選択できる。

Ⅲ 調査研究の概要

1. 技術調査課

環境における農薬の挙動調査

前年度に引き続き、河川・地下水域の実態調査及び水中の農薬の分析法について検討を行った。さらに、農薬の蒸気圧測定法、及び大気中の農薬の分析方法について検討を行った。

(1) 水中の農薬の分析法の検討

河川等における農薬の残留実態調査を迅速かつ簡単に行うため、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて、多成分同時分析法に関する検討を行った。その結果、中極性のキャピラリーカラムを使用することにより、今回対象とした20農薬の同時定量が可能であった。

(2) 土壌くん蒸剤の地下水に及ぼす影響調査

土壌くん蒸剤が地下水に及ぼす影響について、土壌くん蒸剤の使用量の多い3県8地区を対象に選び、1~2カ月間隔で採水し、地下水中の残留について経時的に調査を行った。調査の結果、土壌くん蒸剤は、調査対象全

地点の地下水から検出されなかった。(検出限界0.1ppb)

### (3) 農薬の蒸気圧測定法の検討

農薬の大気中への揮発の主要因と考えられる、蒸気圧の測定方法の標準化を図るため、比較的簡便な測定法であるガスクロマトグラフ法と、気体流動法について検討を行った。比較検討の結果、常温で直接測定できる気体流動法の方が、より適切な方法であると判断された。

### (4) 大気中の農薬の分析方法の検討

大気中に存在する農薬の実態を把握するため、大気中の農薬を効率よく捕集する方法を検討した。その結果、ポラパックTが蒸気圧の高いくん蒸剤の捕集剤として優れていた。また、今回検討したくん蒸剤以外の12種の農薬については、シリカゲルが捕集剤として利用範囲の広いことがわかった。

## 2. 化学課

(1) 農薬製剤中の補助成分の簡便迅速な検査法の検討  
農薬製剤に用いられている補助成分の種類は、非常に多種多様でありかつ類似の混合物である場合が多い。従って、これら補助成分の分析同定は難しく、例えば分析法があってもその操作は煩雑で大変労力を要する場合が多い。このため、農薬製剤の品質管理を的確に行い、登録検査等の効率化を図る観点から、補助成分の簡便迅速な検査法の確立を図ることとし、昭和60年度から、農薬製剤中に含まれる補助成分のリストの作成やその物性に基づくグルーピングを行うと共に、薄層クロマトグラフィー等による前処理法及び核磁気共鳴装置(NMR)を用いた分析の可能性などについて検討してきた。

昭和62年度は、これらのことを更に推進させると共に、特に、NMRによる補助成分分析のための基礎的操作条件の設定について重点的に検討を行った。

また、農薬製剤について、そのNMRチャートのパターン比較から、製剤の同等性を判定する方法いわゆるパターン分析法についての基礎的検討も併せて行った。

その結果、NMRの基礎的操作条件の設定についての概ねの知見を得ることができた。また、パターン分析についても、登録見本品と市販品の比較検討の結果から、問題なく行える見通しが得られた。

### (2) 農薬製剤の物理性測定法の検討

昭和61年度においては、粉剤の新物理性測定法であるカップ崩壊角(仮称)、円錐崩壊角(仮称)、圧縮度の有用性をみるため、農薬原体の入らない模擬粉体を用いて、分散性や流動性などについて従来法との比較検討を行ったが、62年度以降は、市販の粉剤を用いて模擬粉体で行ったと同様な試験を実施し、模擬粉体での結果の検証をすることとして現在引き続き実施中である。

更に、粉剤の漂流飛散状態をみる指標として浮遊性指

数があるが、これを測定する現在の方法は、大変労力を要しかつ粉体を吸入する恐れもあることから、簡便迅速で吸入の少ない測定方法の検討も行っている。

## 3. 生物課

### (1) カルボスルフェン粒剤の水稻の生育に及ぼす影響について

昭和62年6月、本剤を育苗箱に施用した水稻で、移植後に薬害の発生事例が報告されたことから、その原因究明のため試験を実施した。薬害の報告のあった現地の聴き取り調査を基に、カルボスルフェン粒剤の61年度、及び62年度に製造された製品並びに白試料を用い、試験管、ポット、コンクリート枠の各規模で試験を実施した。

その結果、カルボスルフェン粒剤による薬害は、62年度に製造された製剤を、葉濡れ及び植え付け後の深水条件で施用した場合に発生することが判明した。このことは、62年度に製造された製剤中の界面活性剤の質及び量の違いによるものと考えられた。

### (2) 殺菌剤の薬害について

近年、殺菌剤としてエルゴステロール生合成阻害剤(以下EBI剤と称する)の登録が多くなってきているところであるが、EBI剤については、果樹の生長や、花芽形成に影響を及ぼすのではないかと指摘がなされている。そこで、EBI剤の作物に対する薬害について検討するために、前年度に引き続き試験を実施した。62年度は当所圃場のなし(長十郎・二十世紀)、なす、ピーマンを用い、トリフルミゾール水和剤、ピテルタノール水和剤の2剤について実施した。なしに対しては通常の使用濃度で10~12回散布し、なす、ピーマンに対しては同様に8回散布を行った。なお、なしの長十郎については、前年度に同じ薬剤を10回散布したものを本年度も引続き供試した。

その結果、前年度から引続き供試しているなしの長十郎に、総芽数に対する花芽率及び1花房当りの花数が無処理区に比べやや劣る傾向がみられた。しかし、この原因が供試薬剤によるものかどうかは判然としなかった。一方収量については生育中に風、病虫害等による落果が多く、十分な比較はできなかったが、収穫物の大きさに差異はみられなかった。また、なしの二十世紀、なす及びピーマンにはまったく異状は認められなかった。63年度はさらになしについて継続調査を行う予定である。

### (3) こんにやくに対する除草剤(茎葉処理剤)の薬害について

こんにやくに対する除草剤(茎葉処理剤)の薬害を調査するため、61年度に引続き試験を実施した。当所圃場のコンクリート枠にこんにやくを植え付け、こんにやくに適用のある茎葉処理除草剤を主体に、パラコート液

剤、ジクワット液剤、ジクワット・パラコート液剤、ピアラホス液剤及びグルホシネート液剤の5剤をそれぞれ、「出芽展葉前」、「展葉期」、「黄化期(秋期)」に処理した。

その結果、展葉期に処理した場合、全ての薬剤処理区で葉先の褐変がみられたが、他はいずれの処理区においても葉害の発生は認められなかった。

#### 4. 農薬残留検査課

##### (1) 農薬残留分析の省力化に関する検討

##### Ⅰ. 活性炭-フロリジルカラムを使用する簡易分析法の適用性についての検討

Holland らの活性炭-フロリジルカラムによる簡易分析法を果実、野菜、玄米等の残留分析に応用し、その適用性を検討した。

試料50~100gをメタノールで抽出し、抽出液の20mlを分取して、飽和食塩水30ml及びトルエン10mlを加えて農薬をトルエンに転溶した。あらかじめ4%含水フロリジル0.5g、活性炭-セルロースパウダー(1+4)0.2g、無水硫酸ナトリウム1.5gの順で乾式充てんした後、少量のトルエンで安定化させておいたカラムに、トルエン層から5mlを分取して移し、次いで5mlのトルエンで溶出させ、溶出液をガスクロマトグラフに注入した。

この分析法の最も大きな特徴は、濃縮操作を全く行わないことであり、これによって分析時間を大巾に短縮することができた。

従来の残留分析法と比較して、検出感度の劣る場合もあるが、特に高い検出感度を必要としない場合には、多くの作物と農薬の組合せについて、有効な分析方法であると言える。

果実・野菜等13種類、殺虫剤・殺菌剤17種類を使用して回収率試験を行った結果、回収率は90%以上で、良好な結果が得られた。

##### Ⅱ. ゲル浸透クロマトグラフィーによるクリーンアップ

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分析試料のクリーンアップ効果を調査し、残留分析への適用性を検討した。

最初に約20種の農薬を用い、GPCカラムにおける溶出条件並びに回収率を調べた。農薬標品をシクロロメタン:シクロヘキサン(1+1)に溶かし、GPCカラムに添加し、流速5ml/分で溶出させ、濃縮後ガスクロマトグラフ(NP-FID, ECD)に注入した。その結果80%以上の回収率を得ることができた。

次に果実、野菜、玄米等約20種の作物と有機りん剤、含窒素農薬約20種を用い、添加回収試験を行った。分析法の概要は以下のとおりである。試料をアセトンで抽出

し、シクロロメタン転溶後、濃縮してGPCカラムに添加し、シクロロメタン:シクロヘキサン(1+1)で溶出させ、ガスクロマトグラフ(NP-FID, ECD)で定量した。その結果、大部分の作物で80%以上の良好な回収率が得られた。

又、ほとんどの農薬が溶出される、GPCの120~230mlの溶出面分における作物からの妨害ピークの溶出状況を調べた結果、大部分の作物で対象とした農薬についてはほぼ十分なクリーンアップ効果が見られた。

#### 5. 有用生物安全検査課

##### (1) 新規農薬成分の魚毒性の検討

新規農薬成分7種類(殺虫剤2:クロルフルアズロン、シハロトリン、殺菌剤1:フェナリモル、除草剤4:メトラクロール、クロメプロップ、フェノキサプロップエチル、エスプロカルブ)について、コイ及びミジンコ類に対する毒性試験を行った。その結果に基づき、魚毒性を評価し、登録された農薬については「農薬の毒性及び魚毒性一覧表」に追加した。

##### (2) 各種農薬に対するウナギの感受性試験

25℃下で標準試験法(40農政13第2735号、農政局長通達)に準じ、68種類の農薬に対するウナギ稚魚の感受性を調べた。その結果、ウナギはシベルメトリン、酸化フェンブタズ、ベンゾエピン等17農薬に対して高い感受性を示した。魚種間の感受性比較ではコイより低い例としてエトフェンプロックス、ケルセン、プロフェノホス等が、高い例としてPAP、PMP、キャプタン等が挙げられた。ドジョウより低い例としてダイアジノン、プロフェノホス、ペンシルタップが、高い例として酸化フェンブタズ、ダイホルタン、TPN等があった。また、ドジョウが高い感受性を示すことで知られているカルタップ、ダイアジノン等に対してはウナギの感受性は低いことが分った。ウナギとコイ、ドジョウ間での薬剤感受性の相関性が認められ、概して感受性はコイ>ドジョウ>ウナギの順であることが分った。

##### (3) 通常の使用状態に近い条件下におけるコイを供しての7日間以上の魚毒性試験

カルボスルファン、ベンフラカルブ、エトフェンプロックス及びシクロプロトリンの基準施用量について、模擬水田(1×2m)を用い、コイ稚魚を収容した金網かごを設置し、1試験区25匹宛で処理当日、1、3、5、7日後に累積致死個体数、遊泳異常個体数等を調べた。結果は、ベンフラカルブで処理3日後まで致死魚が見られたが、他の3剤についてはとくに異常所見等は見られなかった。

##### (4) 水田適用農薬のコイ、ドジョウにおける蓄積性除草剤CNPの基準施用量のコイ、ドジョウでの蓄積

性を模擬水田(1×2m)を用いて調べた。結果は、コイに比べてドジョウで高い蓄積性を示し、生物濃縮係数(BCF)はコイの5日後で1,536、ドジョウの3日後で1,983であった。

(5) 農薬の藻類に及ぼす影響

水田用除草剤;PCP, ベンスルフロンメチル, グリホサート, スルファミン酸塩を添加した培地に, 淡水微細藻の緑藻類(*Serenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus subspicatus*)を接種し, MAC(Maximal Allowable Concentration)を求め, 農薬の藻類の増殖に及ぼす影響及び藻種による感受性の違いを調査した。*Serenastrum* に対する各農薬のMAC値はPCPで0.1ppm, ベンスルフロンメチルで0.05ppm, グリホサートで10ppm, スルファミン酸塩で100ppmであった。*Chlorella* に対するそれは, 概して *Serenastrum* より高く, また *Scenedesmus* においては *Chlorella* とほぼ同様の値を示した。よって感受性は3藻種のうち *Serenastrum* がもっとも高いと考えられる。

(6) 農薬の陸生動物に対する安全性評価に関する調査

野鳥をとり挙げ, これに対する安全性に関する資料を収集し, 安全性評価方法の設定について検討の一助とした。内容としては a. 申請時に提出されている当該資料の整備保存, b. 諸外国における検査体制の調査, c. 国内における被害事例の実態調査, d. 国内外における研究報告事例の調査, e. 当該調査・研究に関する試験機関の調査, f. 農薬の被害を受ける可能性のある野鳥の資料調査, 等を行った。

6. 成果の発表及び広報

(昭和62年4月1日~昭和63年3月31日)

本期間における所員の調査・研究活動は, 原著及び資料として本報告に収録したほか, 学会, 研究会等への投稿・講演も以下のとおり行った。

なお, 共著のうち所員外の者(発表当時)には右肩に

\*をつけている。

(1) 投稿論文

西内康浩・橋本 康\*: 農薬の魚類に対する混合毒性, 生態化学9(2), 29(1988)

(2) 学会・研究会等における講演・報告

第13回日本農薬学会(昭和63.3, 神戸市)

○足立教好\*・阪本 剛・石井康雄: ゲル浸透クロマトグラフ法を用いた農薬の残留分析に関する検討

IV 技術連絡・指導

1. 資料

下記資料をまとめて関係機関に配布し, 農薬の安全使用の指導を図った。

○昭和62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62年9月30日現在)

2. 打合せ会議等による連絡・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

○農業資材審議会農薬部会

○農業資材審議会農薬部会小委員会

○昭和62年度植物防疫地区協議会

○昭和62年度農林水産航空事業検討会

○新農薬開発促進事業推進会議

○農薬安全指導等特別対策事業及び農薬安全使用技術向上対策事業の成積検討会

試験研究機関関係

○総合農業試験研究推進会議試験研究推進部会及び評価・情報部会

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

○農薬残留対策調査事業成積検討会

厚生省(生活衛生局)関係

○残留農薬安全性評価委員会

3. 研修会等における講義・講演

派遣職員名	年月日	講義・講演内容	研修会等名称	開催場所
小 倉 一 雄	62. 5. 22 62.5.25, 26	農薬測定の前処理操作 (実習指導)	水質・土壌分析研修	公害研修所
上 垣 隆 夫	62. 6. 24 ~62. 6. 26	農薬の危害防止	農薬危害防止講習会	沖縄県
刈 屋 明	63. 1. 21	農薬取締法と農薬行政	植物防疫官中級研修	植物防疫所研修センター
山 下 幸 夫	63. 2. 12	殺菌剤の生物検定法	国際協力事業団昭和62年度 農薬利用研修コース	兵庫インターナショナルセンター
石 井 康 雄	63. 2. 15	農薬の残留分析法	"	"
橋 谷 昭 夫	63. 2. 23	農薬の安全性評価及び各種 基準の設定	岩手県農薬管理指導士養成 研修	盛岡地区合同庁舎自治研修所
百 弘	63. 3. 17	農薬登録の現状と安全使用 について	群馬県農薬士更新研修会	群馬県民会館
森 田 征 士	63. 3. 23	農薬一般	東京都農薬管理指導士養成 研修	東京都農業試験場

## 4. 見 学

農業生産において不可欠な資材である農薬の果たす役割や、農薬の安全使用について、又日本における農薬の登録制度や、分析技術の修得などを目的として、国内並

びに海外から多くの見学者が訪れている。

昭和62年度における依頼文書による見学状況は次のとおりである。

来 訪 者	年 月 日	来 訪 目 的	依 頼 者
インドネシア農業省職員 研修生 1名 引卒者 1名	62. 4. 9	施設の見学及び 業務内容の研修	国際協力事業団
農薬利用研修コース 研修生 8名 引卒者 1名	62. 4. 14	〃	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
中華人民共和国訪日団 団員 4名 引卒者 2名	62. 4. 21	〃	住友化学工業株式会社 第二農薬事業部長
海外技術研修員 研修生 11名 引卒者 2名	62. 4. 22	〃	国際協力事業団筑波国際農業研修センター所長
韓国（南朝鮮）政府職員 引卒者 1名 2名	62. 5. 14	〃	東京有機化学工業株式会社 取締役社長 久山 宏
中華人民共和国訪日団 団員 2名 引卒者 2名	62. 5. 21	〃	大日本インキ化学工業株式会社 総合研究所専務取締役社長
アルゼンチン政府職員 研修生 1名 随行者 1名	62. 6. 22	〃	水産大学校 増殖学科
東京大学農学部農業生物学 科 学 生 30名 教 官 2名	62. 6. 26	〃	東京大学農学部農業生物学科主任
栃木県農薬危害防止対策協 議会 引卒者 20名 2名	62. 6. 30	〃	栃木県農薬危害防止対策協議会会長
中華人民共和国訪日団 団員 5名 引卒者 2名	62. 7. 30	〃	住友化学工業株式会社 第二農薬事業部海外普及部長
台湾地域研修員研修 研修員 5名 引卒者 2名	62. 8. 24	〃	農林水産省経済局長
第27回植物防疫研修会 研修生 75名 引卒者 4名	62. 9. 7	〃	社団法人日本植物防疫協会理事長
東京都・北京市友好都市 農業技術交流事業研修生 研修生 1名 引卒者 2名	62. 10. 8	〃	東京都労働経済局農林水産部長
和光中学校 生 徒 5名	62. 10. 22	〃	和光中学校主事
都立清瀬高校 生 徒 4名	62. 11. 11	〃	東京都立清瀬高等学校長
フィリピン国大学関係者 2名 随行者 1名	62. 11. 12	〃	東京農業大学総合研究所長
病害虫防除員等視察研修 引卒者 25名 1名	62. 12. 1	〃	会津若松地方病害虫防除員協議会長
第28回植物防疫研修会 研修生 60名 引卒者 4名	63. 1. 18	〃	社団法人日本植物防疫協会理事長
警察庁刑事局鑑識課 3名	63. 1. 29	〃	警察庁刑事局鑑識課長
病害虫防除員 防除員 7名	63. 3. 15	〃	宮城県病害虫防除所長
武蔵村山市農業教育講座 15名 引卒者 2名	63. 3. 29	〃	武蔵村山市長



V 機構・定員・予算等

1. 機構・定員

(1) 機構(昭和63. 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
課長補佐			
庶務係			
人事係			
管理厚生係			
会計係			
用度係			
検査第一部長	1		1
企画調整課長	7		7
検査管理官			
連絡調整係			
取締企画係			
登録調査係			
情報管理係			
毒性検査課長	6		6
検査管理官			
安全基準係			
毒性係			
作業安全係			
毒性試験機関審査係			
技術調査課長	9		9
検査管理官			
汚染調査係			
資材調査係			
障害生物調査係			
原体副成分調査係			
補助成分調査係			
検査第二部長	1		1
化学課長	5		5
検査管理官			

職名	現在員数		
	行政(一)	行政(二)	計
第1係			
第2係			
第3係			
第4係			
生物課	8		8
検査管理官			
殺虫剤係			
殺菌剤係			
除草剤係			
成長調整剤係			
生物農薬係			
農薬残留検査課長	7		7
検査管理官			
残留検査第1係			
残留検査第2係			
残留検査第3係			
残留検査第4係			
有用生物安全検査課長	4		4
淡水魚介類係			
海水魚介類係			
水産植物係			
陸生動物係			
調整指導官	1		1
農薬審査官	3		3
計	62	1	63

(2) 定員(昭和62年度)

行政職(一) 所長	1
部長	2
課長	8
課長補佐	1
係長	4
調整指導官	1
農薬審査官	3
検査員	42
一般職員	3
計	65
行政職(二) 技能職員(乙)	1
合計	66

2. 職員の異動・研修

(1) 職員の異動(昭和62. 4. 1~63. 3.31)

1) 退職

官職	氏名	年月日	所	属	備	考
技	佐藤 満	63. 3.31	検査第一部毒性検査課			

## 2) 転 入

官職	氏 名	年 月 日	旧	新
事	坂 田 忠 一	62. 4. 1	経済局貿易関税課	総務課課長補佐
技	清水 謙 一	"	環境庁	毒性検査課
"	猪 平 倫 文	"		企画調整課(採用)
"	北 村 恭 朗	"		技術調査課( " )
"	染 谷 潔	"		" ( " )
"	谷 内 純 一	"		農薬残留検査課( " )
"	横 山 亨	"		魚介類安全検査室( " )
事	木 下 幸 三	62.10. 1	農蚕園芸局農産課	総務課人事係長
技	湯 川 剛一郎	"	"	総務課付
"	田 中 稔	"	環境庁	生物課殺虫剤係長

## 3) 転 出

官職	氏 名	年 月 日	旧	新
事	長 塚 庄 一	62. 4. 1	総務課人事係長	神戸農林規格品検査所
"	白 井 重 明	"	総務課	大臣官房厚生課
技	赤 川 敏 幸	"	技術調査課	横浜植物防疫所
"	牛 谷 勝 則	"	生物課生物農薬係長	農蚕園芸局植物防疫課
"	石 嶋 直 之	"	魚介類安全検査室	横浜植物防疫所東京支所
"	鶴 田 賢 治	62.10. 1	生物課殺虫剤係長	環境庁
"	朝 倉 健 司	62.12. 1	農薬残留検査課残留検査第3係長	農蚕園芸局植物防疫課

## 4) 所内の異動

官職	氏 名	年 月 日	旧	新
技	奥 富 一 夫	62. 4. 1	毒性検査課検査管理官	農薬審査官
事	安 藤 重 典	"	総務課	総務課用度係長
技	小 峯 喜美夫	"	技術調査課	技術調査課資料調査係長
"	土 井 茂 幸	"	毒性検査課	生物課
"	菊 池 幸 代	"	企画調整課	"
"	朝 倉 健 司	"	農薬残留検査課	農薬残留検査課残留検査第3係長
"	足 立 教 好	"	生物課	農薬残留検査課
"	坂 治 己	"	農薬残留検査課	魚介類安全検査室
"	西 内 康 浩	62. 5. 25	魚介類安全検査室長	有用生物安全検査課長
"	藤 田 肖 子	"	魚介類安全検査室水産植物係長	有用生物安全検査課水産植物係長
"	坂 治 己	"	魚介類安全検査室	有用生物安全検査課
"	横 山 亨	"	"	"
"	綾 絹 江	62. 7. 1	化学課第3係長	農薬残留検査課検査管理官

## 研 修

官職	氏 名	所 属	期 間	事 項	場 所
技	北 村 恭 朗	技術調査課	62. 4. 21 ~62. 4. 24	昭和62年度 Ⅱ種試験採用者研修	農林水産研修所(八王子 市)
事	北 川 錠	総 務 課	62. 5. 25 ~62. 5. 28	昭和62年度 Ⅱ種試験採用者研修	"
技	猪 平 倫 文	企画調整課	"	"	"
"	染 谷 潔	技術調査課	"	"	"
"	横 山 亨	有用生物安全検査課	"	"	"
"	清 水 謙 一	毒性検査課	62. 5. 13 ~62.10.15	農薬に係る毒性評価技術研修	残留農薬研究所(小平市)
"	斉 藤 公 和	"	62. 6. 1 ~62.11.30	専門技術(毒性)研修	国立衛生試験所(世田谷 区)
"	佐 伯 聰	農薬残留検査課	62. 9. 30 ~62.11.19	外国語(会話)研修	植物防疫所研修センター (横浜市)
"	阪 本 剛	"	62.10.23 ~63. 3. 22	農薬に係る毒性評価技術研修	残留農薬研究所(小平市)
"	朝 倉 健 司	"	62.11.16 ~62.11.20	能力開発(技術開発)研修	通商産業省通商産業研究 所研修部(東村山市)
"	楯 谷 昭 夫	毒性検査課	63. 1. 21 ~63. 1. 23	第12回関東地区管理者研究会	いこいの村美の山(埼玉 県), 大手町合庁第3号 館(千代田区)

## 3. 予算・施設等

## (1) 予 算

昭和62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	59	60	61	62
印 紙 収 入	82,911	98,110	77,514	156,791
農 薬 登 録 手 数 料	82,911	98,110	77,514	156,791
農 薬 依 頼 検 定 手 数 料	0	0	0	0
現 金 収 入	157	203	150	186
宿舎貸付料、返納金及び不用物品売払代	157	203	150	186
計	83,068	98,313	77,664	156,977

## 2) 年度別歳出予算額

(単位：千円)

区 分	59	60	61	62
人 当 経 費	262,441	281,582	310,608	314,566
運 営 事 務 費	23,778	23,994	22,900	22,423
農 薬 検 査 事 業 費	60,249	60,150	58,537	57,883
庁 舎 等 管 理 特 別 事 務 費	7,997	8,132	7,443	6,999
残 留 分 析 等 調 査 研 究 事 業 費	15,005	15,005	14,606	14,606
水 産 動 物 毒 性 検 査 対 策 事 業 費	11,382	11,631	11,224	11,224
農 薬 取 締 強 化 事 業 費	1,411	1,421	1,391	1,391
農 薬 毒 性 試 験 機 関 検 査 事 業 費	5,009	5,174	5,001	5,001
生 理 活 性 農 薬 等 登 録 検 査 基 準 確 立 事 業 費	0	7,000	6,755	6,755
農 薬 製 剤 増 強 成 分 検 査 特 別 対 策 事 業 費	0	0	0	15,440
輸 入 農 薬 検 査 推 進 対 策 事 業 費	10,105	10,471	10,105	0
小 計	397,377	424,560	448,570	456,288
施 設 整 備 費	40,539	42,479	49,737	30,393
小 計	40,539	42,479	49,737	30,393
合 計	437,916	467,039	498,307	486,681

## (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 宿舎敷地 計	小平市鈴木町2-772 "	15,884㎡ 757㎡ 16,641㎡

## ② 建物

区 分	棟 数	延 面 積	備 考
事務所 建	9棟	3,253㎡	
雑 屋 建	22	922	
倉 庫 建	1	58	
住 宅 建	3	206	
計	35	4,439	

## (2)主要購入物品

品 目	規 格
イオントラップディテクター	フィニガンマット ITD-800
ガスクロマトグラフ	バリアン 3500
ガスクロマトグラフ	バリアン 3600
自動試料注入装置	ヒューレットパッカード 7673A
動物飼育装置	池本理化 RKI-20-770

## ゲル浸透及び液-液分配クロマトグラフィーによる農薬残留分析のための精製方法

石井 康雄

### 緒言

近年の残留農薬の分析では、測定方法としてガスクロマトグラフィー(GLC)、又は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が用いられることが多い<sup>1),2)</sup>。

試料からの残留農薬の抽出は溶媒としてアセトン、メタノールあるいはアセトニトリル等の極性溶媒を用い、振とう又は高速で攪拌する方法が一般的に用いられている<sup>1)</sup>。

この抽出された残留農薬の精製方法としては多種類の 방법이開発されており、もっぱら用いられている手段としては液-液分配<sup>1)</sup>、凝固法<sup>4)</sup>、水蒸気蒸留法<sup>1)</sup>、薄層クロマトグラフィー<sup>2)</sup>及びカラムクロマトグラフィー等<sup>1),2),3)</sup>がある。

有機リン系農薬の分析では液-液分配のみで測定可能な程度まで精製できる場合があるが<sup>1),2)</sup>、有機塩素系農薬の場合には液-液分配の後、フロリジルのカラムクロマトグラフィーを少なくとも用いる必要があり、妨害ピークの出現によっては更に他の精製手段を加えることを要求される。

最近のわが国の公定農薬残留分析法では液-液分配、凝固法及びフロリジルカラムクロマトグラフィーを組合せて用いることが多い。

液-液分配は広範に適用できるが、精製程度は十分でない。凝固法は汎用性が高く、色素等の除去に優れているが、農薬ごとにアセトンと凝固液の混合比を変える必要がある。フロリジルカラムクロマトグラフィーは比較的安価であり、溶出溶媒の極性を変えることで、多種類の農薬の精製に利用できる。しかし、フロリジルはロット間の品質の変動があつて、使用前に使用条件の検討が必須である。

現在、採用されている公定の残留分析法は、特定の作物中の特定の残留農薬を高感度で分析するために作成されていて、それ自体は問題はないが、多種類の農薬を同時に分析するようにはなっていない。

残留農薬の摂取量調査を行うためには、多種類の作物の多種類の残留農薬の分析が同時に行なえるような分析法の開発が望まれる。

このため、多くの研究者が多成分同時分析法の開発を試みている<sup>2),3)</sup>。

著者は上述の目的に合致する残留分析法として、近年、発達の見込まれる液体クロマトグラフィーの技法<sup>5)</sup>を応用し、再現性がよく、更に、精製効果の優れた分析技術を開発したので報告する<sup>6)</sup>。

### 実験方法

#### 1. 試薬及び装置

アセトン： 残留農薬分析用溶媒(和光純薬製)

クロロホルム、メタノール及びアセトニトリル： 液体クロマトグラフィー用溶媒(和光純薬製)

塩化ナトリウム： 試薬特級

無水硫酸ナトリウム： 残留農薬分析用試薬(和光純薬製)

汎過助剤： ハイフラスーパーセル(Johns Manville社製)

分取クロマトグラフィー用充てん剤： Merckogel OR PVA-2000(ビニルアセテートゲル, Merck社製)、及び、日立ゲル3019(ステレンジビニルベンゼンポラスポリマー, 日立製作所製)

高速液体クロマトグラフィー用カラム： Partisil-10 ODS-2及びPartisil-10 PAC(Whatman社製)を内径4mm、長さ250mmのステンレススチール製カラムに、比重平衡法<sup>7),8)</sup>により、300kg/cm<sup>2</sup>の圧力(Shimadzu-Dupont830型高速液体クロマトグラフの定圧ポンプ使用)で充てんした。

ガスクロマトグラフィー用カラム： 3%Silicon OV-17/Chromosorb W・HP(80~100mesh)内径3mm長さ1.2mのガラスカラム及び3%Silicon OV-225/Gas Chrom Q(80~100mesh)内径2mm長さ1.2mのガラスカラム

農薬標準品： NAC(carbaryl), TPN(chlorothalonil), フサライド(fthalide), EPN, CNA(dicloram), MCC(sweep)は和光純薬より入手、2,4-PA(2,4-D)及びMCP(MCPA)は石原産業(株)より、MBC(carbendazol)、プロマシル(bromacil)及びリニューロン(linuron)はデュボン・ジャパン社より、オキシカルボキシン(oxycarboxin)は三共(株)より、オキサジアゾン(oxadiazon)は昭和ローディア社より、ピリミカーブ(pirimicarb)はアイ・シー・アイ・ジャパン社より、それぞれ入手した。

桐山ロート： 内径95mm（桐山製作所製）

分取クロマトグラフィー用ガラスカラム： 内径22mm  
長さ300～500mm，ガラス製（桐山製作所製）

分取クロマトグラフィー用試料注入器： 六方バルブ  
及び外径1/8インチのテフロンチューブを用いて，内  
容量3mlのループ式注入器を作製

分取クロマトグラフィー配管： 外径1/16インチテ  
フロンチューブ使用

ルアーロック付注射器： 内容量5ml，ハミルトン社  
製

送液用ポンプ： KHD-52型（協和精密製）

モニター用UV検出器： 254nm波長固定UV検出器  
（島津製作所製）

ホモジナイザー： ポリトロンPT20 OD型（Kinematica  
社製）

ロータリーエバポレーター： Büchi EL型（Büchi社製）

高速液体クロマトグラフ： バリアンLC-8500型（バ  
リアン社製），検出器； 波長可変紫外可視検出器  
Shimadzu SPD-1型（島津製作所製）

ガスクロマトグラフ： ヒューレットパッカード5710A  
（検出器； N-P・FID）及び同5830A型（検出器； E  
CD，<sup>63</sup>Ni 15mCi）

## 2. 分取クロマトグラフィー用カラムの作製

(1) ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）用カラム  
の作製： Merckogelをクロロホルム中に懸濁させ，十  
分に膨潤させた後，内径22mm，長さ500mmのガラスカ  
ラムに充てんし，分取時と同様の流速で，クロロホルムを  
流し，すき間が生じた場合はクロロホルムで膨潤させた  
充てん剤を加える。

(2) 分配クロマトグラフィー（LLC）用カラムの作製：  
日立ゲル3019をアセトニトリル-メタノール（1:4，V/V）  
の混合液中に懸濁させ，十分に膨潤させた後，内径22mm  
長さ300mmのガラスカラムに充てんし，分取時の流速で  
送液し，すき間が生じた場合はゲルを充てんする。

日立ゲル3019はアセトニトリル-メタノールの混合比  
が異ると膨潤の程度が変化する。アセトニトリル100%  
の時は最も体積が小さくなる。従って，溶媒の組成を変え  
るときはカラム圧の上昇又は空げきの発生に注意すること。

## 3. 分析操作

### (1) GPC及びLLCからの農薬の溶出位置の確認

農薬標準品をGPC及びLLCのそれぞれの溶出溶媒に溶  
かし，数十ppmの標準溶液を調製する。標準溶液の濃度  
は254nmでの吸光度の強さに応じて調整する。これらの  
標準溶液をルアーロック付注射器を用いて約5mlをとり，  
予め用意してあるGPCカラム又はLLCカラムのループイ

ンジェクターに注入する，（カラムには予め溶出溶媒を  
送液して続けておく）。ループの容量は3mlであるので，  
余分な約2mlはループの出口から捨てられる。ループ内  
の溶液は六方バルブの操作により，溶出溶媒によって，  
カラムに注入される。カラムからの各農薬の溶出状況は  
UV検出器によって観察記録される。この時の検出器の  
感度は0.5～2 AUFSの範囲で調節する。検出器の感度  
を上げすぎると送液ポンプの脈動の影響を受けることが  
ある。

第1表 ゲル浸透及び液-液分配クロマトグラフィーの操作  
条件

Table 1 Operating conditions of gel permeation and  
liquid-liquid chromatography

	GPC	LLC
column	Merckogel OR PVA-2000 22 mm i.d. X 500 mm	Hitachi Gel 3019 22 mm i.d. x 300 mm
eluent	chloroform	acetonitrile-methanol (1:4, v/v)
flow rate	3.1 ml/min.	3.5 ml/min.
injector	3 ml Teflon loading loop	
detector	Shimadzu UV detector(254 nm)	
pump	Kyowa Seimitsu KHD-52	

GPC: gel permeation chromatography  
LLC: liquid-liquid partition chromatography

1回の操作時間は約100分間（溶出容量約300ml）であ  
るので，この間に，次の試料をもう一方の空のループに  
注入し，次の操作の準備を行なう。操作条件は第1表に  
示す。

### (2) 抽出-転溶

磨砕した試料100g（稲わらは20g）を500ml容のトール  
ビーカーに秤り取る。試料が玄米及び稲わらの場合は  
水100mlを加えて約1時間放置する。試料のはいつている  
トールビーカーにアセトン200mlを加え，ポリトロンホ  
モジナイザーで2分間攪拌抽出を行う。

抽出後は桐山ロートを用いて汙別し，ロート上の残渣  
を100～200mlのアセトンで洗浄し，汙液と洗液を合せて，  
40℃で減圧濃縮し，アセトンの大半を留去する。

この濃縮液を300ml容の分液ロートに移し，5%塩化  
ナトリウム溶液50～100mlを加え，更に，クロロホルム  
50mlを加えて抽出する。なお，濃縮液のはいつていたフ  
ラスコは少量のクロロホルムで洗い，分液ロートに加え  
る。

クロロホルムの抽出操作は50mlずつで3回行い，抽出  
液を集め，無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

クロロホルム溶液をろ過し、脱水剤を少量のクロロホルムで洗浄し、ろ液と洗液を合せて、ナス型フラスコに移し、40℃以下で減圧濃縮する。この濃縮液を目盛付試験管に少量のクロロホルムで移し、稀釈又は再濃縮を行い、一定容量とする。(最少容量5ml)。

### (3) GPCによる精製

クロロホルム溶液約5mlをルアーロック付注射器でとり、予め用意してあるGPCカラムにルーブインジェクターを介して注入し、(1)と同様に六方バルブを操作して、試料溶液をGPCカラムに送り込む(操作条件は第1表に示す)。

カラムの出口に、メスシリンダーを置き、溶出する液量を測定し、該当する部分のみ分取し、その他は捨てる。

分取する位置はTPNは100~140mlの40ml、フサライドは102~152mlの50ml、NACは120~160mlの40mlである。

分取した溶出液はナス型フラスコに移し、40℃以下で減圧濃縮し、送風して乾固させる。

フラスコ内の残留物を適当な溶媒に溶解させ、高速液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーで測定する。妨害ピークが多く、測定が困難な場合は次のLLCによる精製を行う。

### (4) LLCによる精製

フラスコ内の残留物を一定量(5ml以上)のLLC溶媒(操作条件は第1表に示す)に溶かし、その約5mlをGPCと同じ要領でLLCカラムに注入し、カラム溶出液をメスシリンダーで計り取る。

各農薬の溶出位置はNACは116~156mlの40ml、TPNは158~202mlの54ml、フサライドは200~260mlの60mlである。

分取した溶出液をナス型フラスコに移し、40℃以下で減圧濃縮し、送風により乾固させ、測定条件に応じて、最適な溶媒の一定量に溶解させ、検液とする。

### (5) 測定

高速液体クロマトグラフィーによる測定：分取したカラム溶出液を濃縮、乾固させ、一定量の溶媒(高速液体クロマトグラフィーの溶媒組成に近いもの)を加えてフラスコ内の残留物を溶解させ、その5~10 $\mu$ lをマイクロシリンジでとり、第2表に示す条件で操作している高速液体クロマトグラフに注入し、ピーク高又は面積を測定し、検量線から農薬量を算出する。

ガスクロマトグラフィーによる測定：分取したカラム溶出液を濃縮、乾固させ、一定量の溶媒(アセトン又はn-ヘキサン)に溶解させ、その一定量をマイクロシリンジでとり、第3表に示す条件で操作しているガスクロマトグラフに注入し、以下、高速液体クロマトグラフィーの場合と同様にして農薬の量を求める。なお、検量

第2表 高速液体クロマトグラフィーの操作条件  
Table 2 Operating conditions of high performance liquid chromatography

	HPLC condition-1	HPLC condition-2
column	Partisil-10 ODS-2 4 mm I.D. X 250 mm stainless steel	Partisil-10 PAC 4 mm I.D. X 250 mm stainless steel
eluent	A: water - acetonitrile (6:4,v/v) B: acetonitrile	A: iso-octane B: iso-octane - iso- propyl alcohol(4:1, v/v)
flow rate	100 ml/hr.	
temperature	ambient	
detector	Shimadzu UV-Visible spectrophotometer SPD-1	
instrument	Varian LC-8500	

第3表 ガスクロマトグラフィーの操作条件  
Table 3 Operating conditions of gas liquid chromatography

	GLC condition - 1	GLC condition - 2
column	3 $\mu$ Silicon OV-17 / Chromosorb WHP(80-100 mesh) 3 mm I.D. X 1.2 m glass column	2 $\mu$ Silicon OV-225/ Gas Chrom Q(80-100 mesh) 2 mm I.D. X 1.2 m glass column
temperature	column: 195 - 205 °C injection: 250 °C detector: 300 °C	column: 180 °C injection: 250 °C detector: 300 °C
gas	carrier: N <sub>2</sub> 30 ml/min. hydrogen: 3 ml/min. air: 100 ml/min.	carrier: N <sub>2</sub> 30 ml/min.
detector	N-P FID	ECD (15aCl, 15 <sup>14</sup> i)
instrument	Hewlett Packard 5710A	Hewlett Packard 5830A

線はNAC0.5~5ng, フサライド0.05~0.5ng, TPN0.05~0.5ngの範囲で直線が得られた。

## 結果及び考察

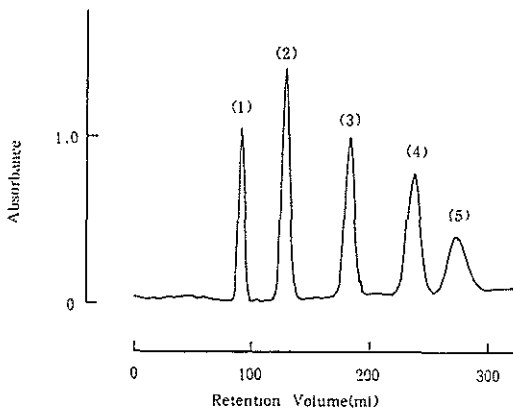
### 1. 分取クロマトグラフィーの特性

GPC用に用いたMerckogel OR DVA-2000はビニルアセテートゲルであり、クロロホルムの外に多くの有機溶媒を用いることができる。例えば、ジクロロメタンはその1例であるが夏季の高温時には気泡を発生しやすく、又、酢酸エチルは254nmの波長の光を用いる検出器では使用できない。このため、この実験ではクロロホルムを用いた。

数種の農薬の標準品のクロロホルム溶液をGPCに注入して得たクロマトグラムを第1図に示す。

Merckogel ORカラムは分子篩効果を有するため、分





第1図 GPCによる農薬の標準品の分離  
Figure 1 GPC elution profile of standard mixture of pesticides

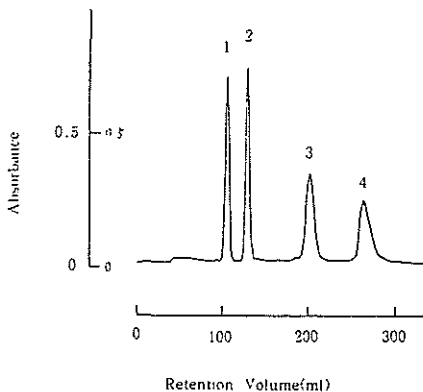
- (1) oxadiazone (2) linuron  
(3) CNA (diclorom) (4) MCC (swep)  
(5) bromacil

Operating conditions are shown in Table 1

分子量の大きい油脂や葉緑素等は先にカラムから溶出し、比較的分子量の小さな農薬は遅れて溶出するために、油脂等の分析妨害物と農薬を分離することができた。

また、Merckogel ORは分配クロマトグラフィーとしての作用が働いており、必ずしも分子量の大きい化合物が先に溶出するとはかぎらない。例えば、分子量がほぼ等しいTPNとプロマシルは溶出位置が140mlずれ、また、分子量が210前後であるリニユロン、CNA及びMCCは相互に分離した。

第2のLLCとして用いた日立ゲル3019では、溶出する農薬の順位から、おおよそ次のようなことが言える(第2図)



第2図 LLCによる農薬の標準品の分離  
Figure 3 LLC elution profile of standard mixture of pesticides

- (1) oxycarboxin (2) pirimicarb  
(3) EPN (4) CNP (chlorimifos)

Operating conditions are shown in Table 1.

①一般にメタノールだけで溶出するよりも、アセトニトリルをメタノールに混合することで、各農薬の溶出が早くなる。

②しかし、アセトニトリルのみで溶出すると、2,4-D MCP及びMBCは溶出しない。

③多くの農薬はメタノールのみで溶出させると、溶出ピークがテーリングするが、少量のアセトニトリルを混合することでテーリングを抑制できる。

④また、分子内にフェニル基を2個有する農薬は1個のものより遅れて溶出する。

日立ゲル3019はメタノールのような極性溶媒を溶出溶媒とした場合は分配クロマトグラフィーとして作用している。メタノールのみを溶出溶媒とした場合に、溶質のピークがテーリングを起こすのは、メタノールがやや粘性を有するためであり、メタノールにアセトニトリルを加えることで粘性が小さくなり<sup>7)</sup>、溶質のピークのまわりが改善される。

一方、アセトニトリルのみでは2,4-DやMBC等が溶出しない理由としては水素結合が強く働いているためと思われる<sup>7)</sup>。

なお、溶出溶媒として水を用いることも可能であるが、後の測定時に脱水操作を必要とするために、水を用いることは得策ではない。

## 2. 分取クロマトグラフィーの応用

GPC及びLLCの分取クロマトグラフィーが農薬残留分析の精製方法として有用かどうかの検討を行なった。

作物として、玄米、稲わら及びきゅうりを用い、農薬としてNAC、フサライド及びTPNを添加した試料を用いて前記の一連の分析操作を行なった。

第3図(A)、(B)及び(C)は抽出液のGPCカラムからの溶出状況を観察したクロマトグラムである。

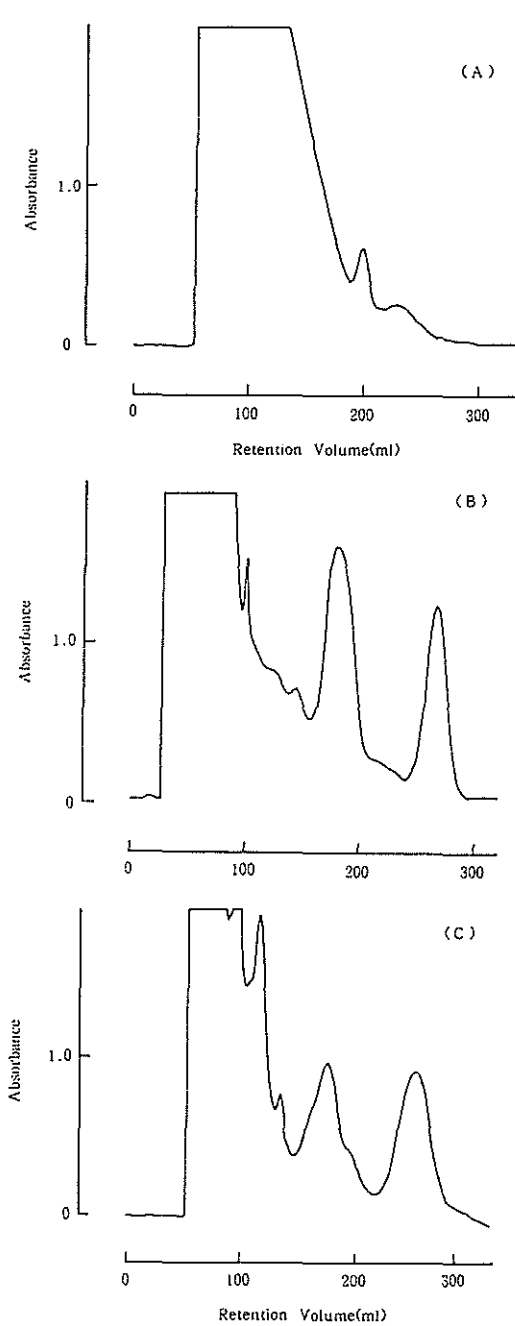
分取する位置(容量)は農薬標準品を用いて予め確認したピークの位置を中心に前後20~25mlずつ、合計40~50ml(ピークの形状により調節する)とした。

分取した溶出液は通常淡黄色を呈するが、油脂分や葉緑素等はほぼ完全に除去できた。

しかし、なお、第3図のクロマトグラムが示すように、きょう雑物が残っているため、LLCによる精製を試みた。GPCの溶出液をLLCで精製した場合のクロマトグラムを第4図(A)、(B)及び(C)に示す。

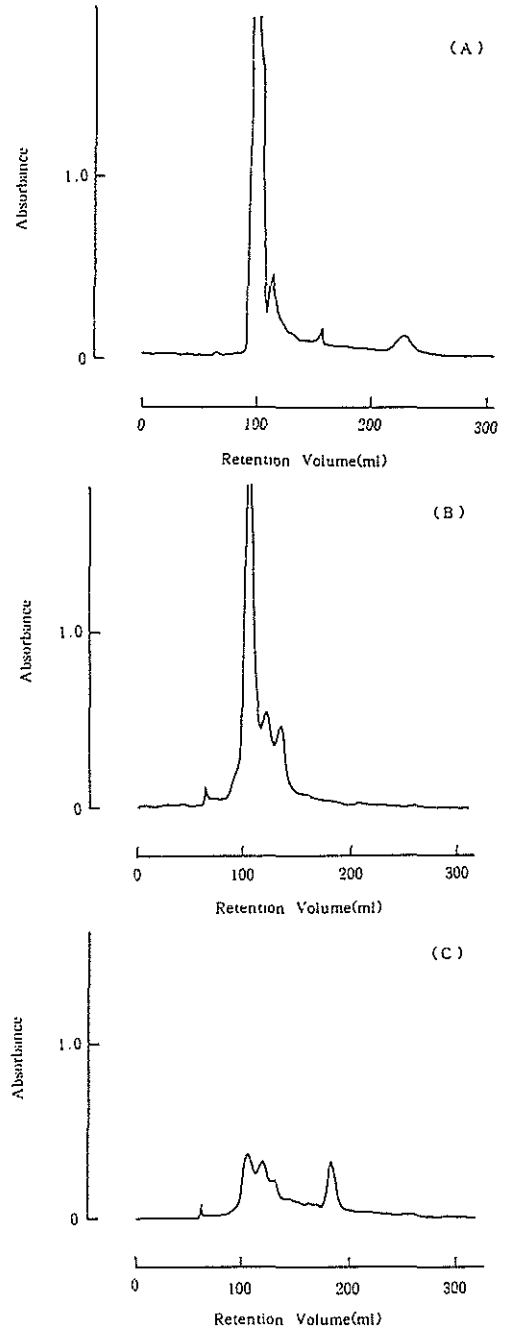
このクロマトグラムから、農薬の残留濃度が1~2 ppmと高い場合にはGPCによる精製だけで測定が可能であることが分る。しかし、より低い残留濃度の場合には測定できないことがあるので、LLCで再精製を行った。

LLCでの精製後の測定は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)及びガスクロマトグラフィー(GLC)により



第3図 GPCカラムからの試料抽出液の溶出状況  
Figure 3 GPC column elution profile of (A) brown rice sample, (B) rice straw sample and (C) cucumber sample

Sample (100 g of brown rice, 20 g of rice straw and 100 g of cucumber) was extracted with acetone and partitioned into chloroform. The sample extract was evaporated to dryness. The sample residue was dissolved in chloroform and transferred to a test tube, and the volume was adjusted to 5 ml. A 3-ml aliquot was injected onto GPC. (Operating conditions are shown in Table 1.)



第4図 LLCによるGPC溶出物の精製状況  
Figure 4 LLC elution profile of the GPC eluate of (A) brown rice sample, (B) rice straw sample and (C) cucumber sample

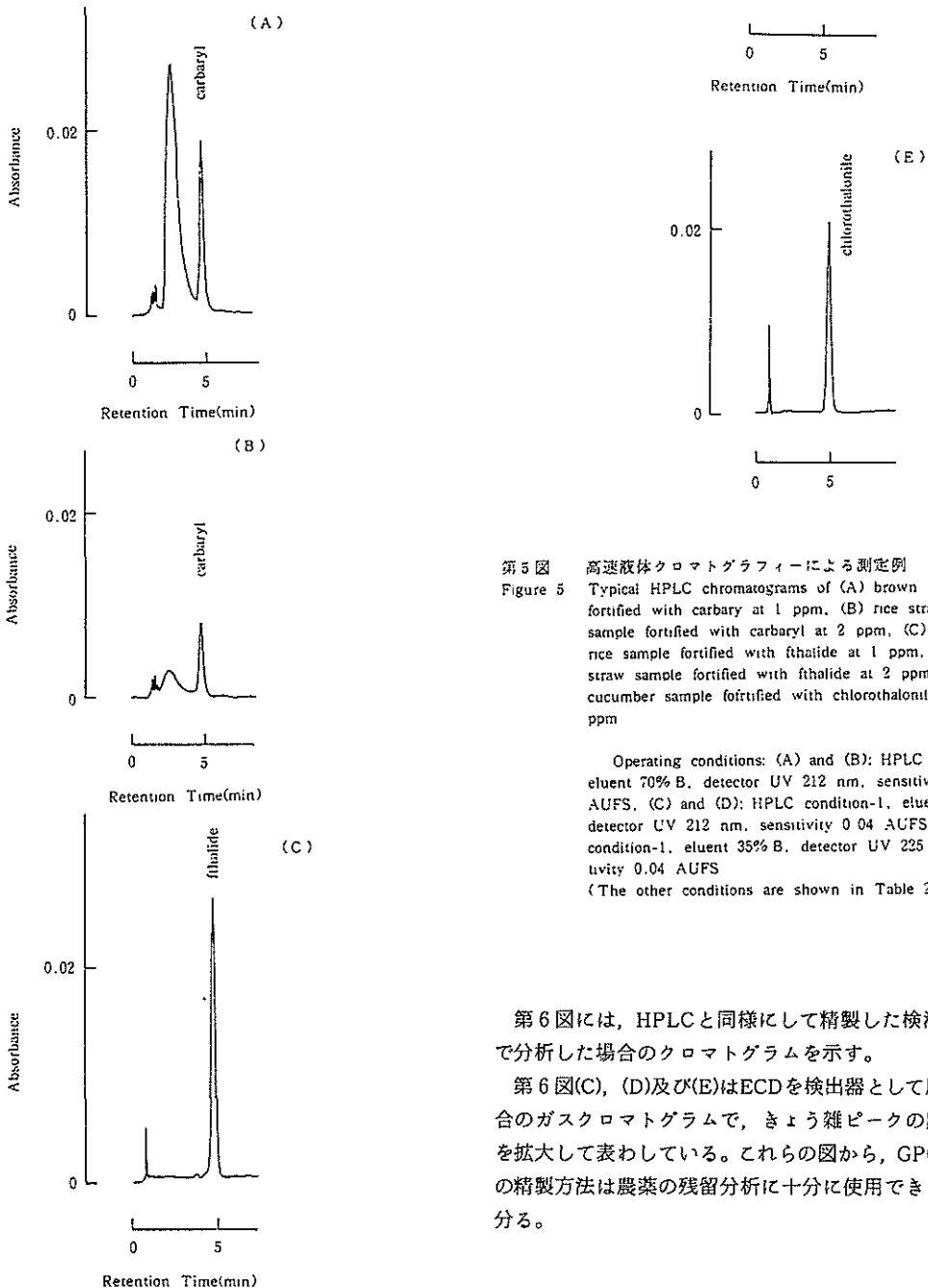
The eluates from GPC was collected and evaporated to dryness. The sample residue was dissolved in 5 ml of the LLC eluant. A 3-ml aliquot was injected onto LLC. Operating conditions are shown in Table 1.

行った。

HPLCでは2種の異なるカラムを用いて分配クロマトグラフィーを行った。

Partisil-10 PACカラムでは測定の妨害にはなっていないが、かなり大きなきょう雑ピークがみられた(第5図(A))。

これをPartisil-10 ODS-2カラムを用い逆相クロマトグラフィーで測定すると、完全にきょう雑ピークの影響がなくなった(第5図(B))。



第5図 高速液体クロマトグラフィーによる測定例

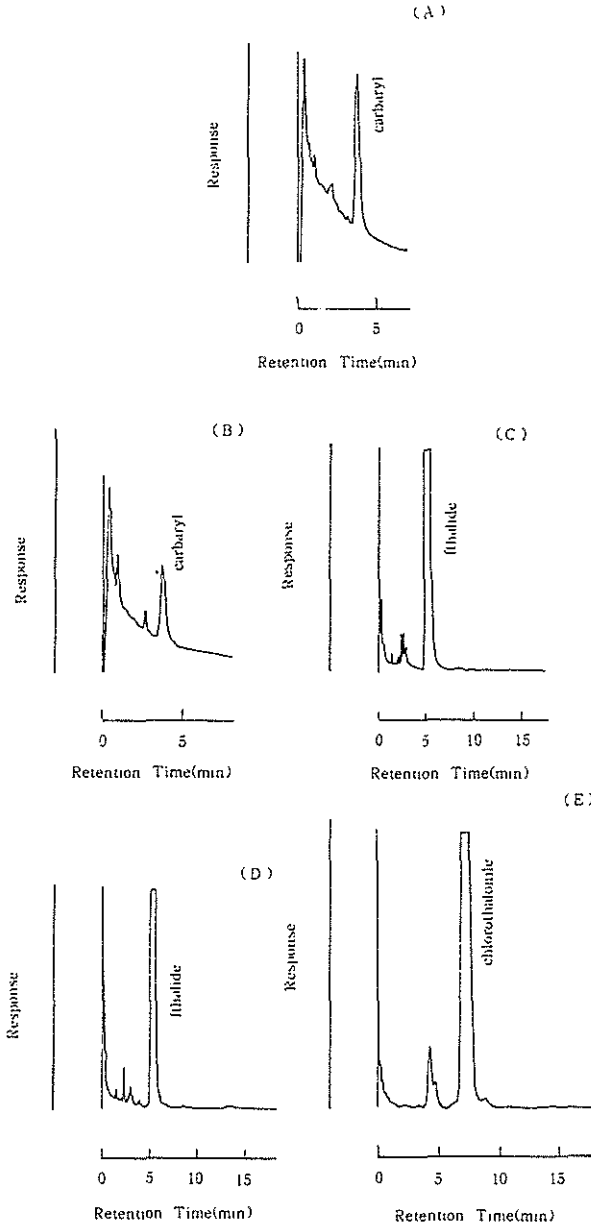
Figure 5 Typical HPLC chromatograms of (A) brown rice sample fortified with carbaryl at 1 ppm, (B) rice straw sample fortified with carbaryl at 2 ppm, (C) brown rice sample fortified with fthalide at 1 ppm, (D) rice straw sample fortified with fthalide at 2 ppm, and (E) cucumber sample fortified with chlorothalonil at 1 ppm

Operating conditions: (A) and (B): HPLC condition-2, eluent 70% B, detector UV 212 nm, sensitivity 0.04 AUFS, (C) and (D): HPLC condition-1, eluent 40% B, detector UV 212 nm, sensitivity 0.04 AUFS, (E): HPLC condition-1, eluent 35% B, detector UV 225 nm, sensitivity 0.04 AUFS

(The other conditions are shown in Table 2.)

第6図には、HPLCと同様にして精製した検液をGLCで分析した場合のクロマトグラムを示す。

第6図(C), (D)及び(E)はECDを検出器として用いた場合のガスクロマトグラムで、きょう雑ピークの出現状況を拡大して表わしている。これらの図から、GPC-LLCの精製方法は農薬の残留分析に十分に使用できることが分る。



第5図 Gas chromatograms of (A) brown rice sample fortified with carbaryl at 1 ppm, (B) rice straw sample fortified with carbaryl at 2 ppm, (C) brown rice sample fortified with fthalide at 1 ppm, (D) rice straw sample fortified with chlorothalonil at 2 ppm and (E) cucumber sample fortified with chlorothalonil at 1 ppm

Operating conditions: (A) and (B): GLC condition-1, attenuation 32, column temperature 195 °C, (C) and (D): GLC condition-2, attenuation 2, column temperature 205 °C, (E): GLC condition-2, attenuation 2, column temperature 190 °C (The other conditions are shown in Table 3.)

Minor chromatographic interferences are seen in chromatograms. Attenuation has been adjusted to allow interferences to be easily seen.

なお、NACの測定例である第6図(A)及び(B)では溶媒のテーリングがみられるが、これはLLCの溶出溶媒にアセトニトリルが含まれていることの影響と思われる。

添加回収試験ではNAC、フサライド及びTPNを1~2 ppmの範囲で作物に添加して行った。三農薬とも90~120%の範囲の回収率が得られた。やや高め回収率であるが、分析操作中に用いる試験管の目盛の誤差や、分取クロマトグラフィーのループの容量の変動が多少影響しているものと考えられる。

この一連の実験では、GPCカラムに抽出液を注入する直前にメンブランフィルターによる濾過を実施しなかったため、多数回の使用後はGPCカラムの入口フィルターが目づまりを起すことがあった。最近では、メンブランフィルターが安価に入手できるので、カラムを長持ちさせるために、必ず、抽出液をメンブランフィルターで濾過することが肝要である。

## 要約

農薬の残留分析のための応用範囲の広い精製法を開発するために、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)及び液-液分配クロマトグラフィー(LLC)を利用する方法について検討した。

(E) 作物として玄米、稲わら及びきゅうりを、農薬としてNAC、フサライド及びTPNを用いて精製の効果を観察した。

分析法は試料からアセトンで抽出し、アセトンを留去後、クロロホルムへ転溶した。このクロロホルム溶液を濃縮し、5~10 mlに定溶とし、その3 mlをGPCで精製した。GPCの溶出液の目的部分を分取し、濃縮乾固させ、LLC用溶媒に溶かし、その3 mlをLLCで精製した。LLCの溶出液の農薬相当部分を取り、濃縮乾固し、HPLC又はGLCでの測定に都合のよい溶媒して溶かし、測定用検液とした。NAC、フサライド及びTPNはHPLC及びGLCのいずれでも測定できるので、二つの方法で測定した。添加回収率は、試料作物に1~2 ppmの濃度で三農薬を添加して行った試験で90~120%であった。

GPCの操作条件と各農薬の溶出位置は次のとおりであった。

カラム充てん剤 Merckogel OR PVA-2000, 溶出溶媒 クロロホルム, カラム 内径22mm×長さ500mm, 注入量 3 ml, 主な農薬の保持容量 TPN 120 ml, フサライド 127 ml, NAC 140 ml.

又、LLCの操作条件と主な農薬の保持容量は次のとおりであった。

カラム充てん剤 Hitachigel 3019, 溶出溶媒 アセトニトリル-メタノール(1+4, V/V), カラム 内径

22mm×長さ300mm, 注入量 3 ml, 主な農薬の保持容量  
NAC 136ml, TPN 180ml, フサライド 230ml

### 引用文献

- (1) 後藤真康, 加藤誠哉: 残留農薬分析法 (ソフトサイエンス社, 1980年)
- (2) 鈴木啓介: 農薬検査所報告 18, 25 (1978)
- (3) Youko KAWAMURA, Mitsuharu TAKEDA and Mitsuru UCHIYAMA: J. Food Hyg. Soc., 19, 518 (1978)
- (4) Edward R. Holden: J. AOAC., 56, 713 (1973)
- (5) Lloyd R. SNYDER and Joseph Jack KIRKLAND: Introduction to Modern Liquid Chromatography (John Wiley & Sons, 1978) 518 p.
- (6) 石井康雄: 日本農薬学会第4回大会講演要旨集 (1979) 講演番号 305
- (7) Lloyd R. SNYDER: Principle of Adsorption Chromatography (Marcel Dekker, 1968) 185 p. and 329 p.
- (8) Ronald E. Majors: Anal. Chem., 44, 1722 (1972)
- (9) Ronald E. Majors: *ibid.*, 45, 755 (1973)

### Summary

Cleanup Method for Determination of Pesticide Residues in Crops by Gel Permeation Chromatography and Liquid-Liquid Partition Chromatography

By Yasuo ISHII

A method for determination of pesticide residues in crops using gel permeation chromatography and liquid-liquid partition chromatography is described.

Crop sample was extracted with acetone and filtered. The filtrate was evaporated and partitioned into chloroform. The chloroform extract was evaporated and transferred to a test tube, and the volume was adjusted to 5-10 ml. A 3-ml aliquot was injected onto the GPC.

The GPC eluate was collected and evaporated to dryness. The sample residue was transferred to a test tube with acetonitrile-methanol (1:4, v/v) and the volume was adjusted to 5-10 ml. A 3-ml aliquot was injected onto the LLC to facilitate determination. The LLC eluate was collected and evaporated to dryness. The sample residue was dissolved with 5 ml of solvent and injected onto HPLC or GLC for determination.

The elution volumes of 9 pesticides from the GPC (packing material: Merckogel OR PVA-2000, column: 22 mm I. D. X 500 mm, eluent: chloroform) were determined: oxadiazon 92 ml, chlorothalonil 120 ml, fthalide 127 ml, linuron 128 ml, carbaryl 140 ml, dicloram 182 ml, swep 236 ml and bromacil 273 ml.

The elution volumes of 7 pesticides from the LLC (packing material: Hitachi Gel 3019, column: 22 mm I. D. X 300 mm, eluent: acetonitrile-methanol (1:4, v/v)) were as follows: oxycarboxin 105 ml, pirimicarb 129 ml, carbaryl 136 ml, chlorothalonil 180 ml, EPN 202 ml, fthalide 230 ml and CNP (chlornitrofen) 263 ml.

Recoveries ranged from 90 to 120% were obtained for carbaryl, fthalide and chlorothalonil fortified to brown rice, rice straw and cucumber at 1-2 ppm.

## 各種農薬に対するウナギの感受性試験\*

横山 亨・坂 治己・藤田肖子・西内康浩

農薬の淡水魚類に対する毒性試験成績はこれまでにかなり集積されてきているが、ウナギに対するものは、ほとんどない。ウナギは内水面の養殖魚としては生産量も多く、農薬の安全使用上からもとくに配慮すべきものと考えられるので、今回、各種農薬に対する感受性を調べる試験を行った。試験の結果、いくつかの知見を得たので、ここに報告する。

### 材料及び方法

供試生物：神奈川県下より入手したウナギ *Anguilla japonica* Temminck et Schlegel 稚魚で、当所水槽で約1週間飼育した後、順次供試した。1日1回、専用の配合飼料(㊟配合飼料うなぎシルバー)を練って投与し、供試水及び水温に順化させた。供試時の平均全長は22.2cm、平均体重は10.5gであった。

供試農薬：供試農薬は68種類・78製剤である。各製剤は蒸留水(油剤はアセトン)で1%、0.1%、0.01%等の希釈液とし、これを原液とした。なお、今回は原体は用いなかった。

試験方法：コイに対する標準試験法(40農政B第2735号、農林省農政局長通達)に準じ、25℃に調節した10ℓの薬液中に供試魚を5尾宛収容し(2連区制)、24及び48時間後のLC-50値を求めた。供試水の平均pHは7.05、DO(溶存酸素)は9.6ppmであった。

次に、得られたウナギの試験成績とこれまでに得られているコイ及びドジョウのそれとを対比させ、これら魚種間の薬剤感受性の相関性を調べた。

### 結果及び考察

試験結果は第1表に示した通りである。供試した78製剤中65剤についてのLC-50値が求められたが、13剤では毒性が弱く、LC-50値が確定できなかった。

東海区水産研究所陸水部取り纏めの試験成績を見ると、MTMC粉剤のわずかに1薬剤しか対比できないが、本剤では一致していた。

ウナギに対する毒性の強い農薬としては(LC-50値、48hr:<0.5ppm)、キナルホス、酸化フェンブタズ、シペルメトリン、トラロメトリン、フェンバレレート、フルシトリネート、フルバリネート、ベルメトリン、ベンゾエピン、CVP、EPN、ダイホルタン、DPC、

TPN、PCPナトリウム塩等15農薬が挙げられ、もっとも顕著な例はフルバリネートで、LC-50値、48hrが0.0013ppmであった。ウナギに対する毒性の弱い農薬としては(LC-50値、48hr:>10ppm)アセフェート、エトリムホス、エトフェンプロックス、ジエノクロル、シクロプロトリン、ジメトエート、スルプロホス、プロパホス、ベンスタップ、BPMC、MPP、MTMCNAC、XMC、ジメチリモール、ピロキロン、フルトラニル、ホルムアルデヒド、エチジムロン、チアザフルロン、テブテウロン、ヘキサジノン、ベンゾフェナップ、CNP、MCP等25農薬であったが、中でもアセフェート、エトフェンプロックス(粒剤)、ジエノクロル、シクロプロトリン、ジメトエート、ホルムアルデヒド、テブテウロン(水和剤)、CNP、MCP剤等ではLC-50値、48hrがいずれも100ppm以上であった。

魚種間の感受性比較では、ウナギがコイより低い例として(目安としてウナギ・LC-50値、48hr/コイ・LC-50値、48hr:>5.0)はエトフェンプロックス(乳剤)、ケルセン(粉剤)、フルシトリネート(乳剤、水和剤)、プロフェノホス、ベンゾエピン、BPMC、BPPS、EPN、MPP、フルトラニル、ホルムアルデヒド、TPN等が挙げられ、もっとも顕著な例はプロフェノホスで、コイのLC-50値、48hrが0.027ppmであるのに対し、ウナギのそれは2.5ppm、(93倍)であった。

ウナギがコイより高い例として(目安としてウナギ・LC-50値、48hr/コイ・LC-50値、48hr:<0.2)は、イソキサチオン(乳剤)、キナルホス、マラソン、CVP、DDVP、DEP、PAP、PHC、PMP、キャプタン等が挙げられ、もっとも顕著な例としてはPAP剤で、コイのLC-50値、48hrが5.5ppmであるのに対し、ウナギのそれは0.28ppm、(0.051倍)であった。

また、ウナギがドジョウより低い例として(目安としてウナギ・LC-50値、48hr/ドジョウ・LC-50値、48hr:>5.0)はダイアジノン、プロフェノホス、ベンスタップ、EDDP、CNP剤等が挙げられる。もっとも顕著な例としてはダイアジノンが挙げられ、ドジョウのLC-50値、48hrが0.030ppmであるのに対し、ウナギのそれは2.8ppm(93倍)であった。ウナギがドジ

\*要旨は日本農薬学会第14回大会(京都)において発表した。

コイより高い例として(目安としてウナギ・LC-50値, 48hr/ドジョウ・LC 50値, 48hr: <0.2)はカルボスルファン, キナルホス, 酸化フェンブタズ, フェンバレレート, フルバリネート, ベンフラカルブ, マラソン, DEP, PHC, キャプタン, ダイホルタン, 硫酸銅, DPC, TPN剤等が挙げられ, もっとも顕著な例はダイホルタンで, ドジョウのLC-50値, 48hrが10ppmであるのに対し, ウナギのそれは0.084ppm(1/119)であった。

ドジョウに対する毒性の強い, ダイアジノン, プロフェノホス, ベンスタップ剤等ではいずれもウナギでは感受性が低く, それぞれ, 1/93, 1/30, 1/53となる結果を得た。ウナギとコイ, ドジョウ間で薬剤感受性の相関性は認められる(ウナギ-コイ間で相関係数  $r = 0.8751$ , ウナギ-ドジョウ間で相関係数  $r = 0.8420$ ) が, 概して感受性はコイ>ドジョウ>ウナギの順であることが分った。

ウナギのLC-50値, 24hrと48hrとで差の大きかった薬剤として(目安としてLC-50値, 24hr/LC-50値, 48hr: >5.0)としては, エチルチオメトン, キナルホス, 酸化フェンブタズ, フルバリネート, DDVP, DMTP, PAP, 硫酸銅等があり, もっとも顕著な例はキナルホス剤であった。同剤はLC-50値, 24hrが12ppmであるのに対し, 48hrのそれは0.50ppm(1/24)と低下するのを見た。

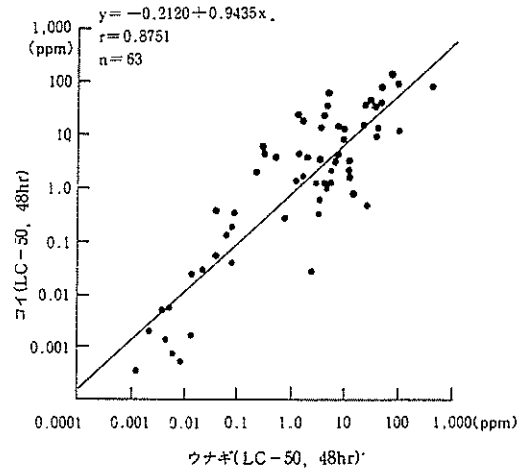
なお, 魚毒性試験において対照薬剤としてしばしば供試されるPCPナトリウム塩のコイおよびウナギに対するLC-50値は0.12ppmであるのに対し, ウナギに対するそれは0.062ppmであった。すなわち, ウナギのPCP剤に対する感受性はコイ, ドジョウに比べて約2倍であることが分った。

### 要 旨

68種類の農薬に対するウナギ稚魚の感受性を調べた。その結果, ウナギはシベルメトリン, 酸化フェンブタズ, ベンゾエピン等15農薬に対して高い感受性(LC-50値, 48hr: <0.5ppm)を示すことが分った。魚種間の感受性比較ではコイより低い例としてエトフェンプロックス, ケルセン, プロフェノホス等が, 高い例としてPAP, PMP, キャプタン等が見られた。ドジョウより低い例としてダイアジノン, プロフェノホス, ベンスタップ剤が, 高い例として酸化フェンブタズ, ダイホルタン, TPN等があった。また, ドジョウが高い感受性を示す薬剤として知られているダイアジノン剤等に対しては, ウナギの感受性は低いことが分った。

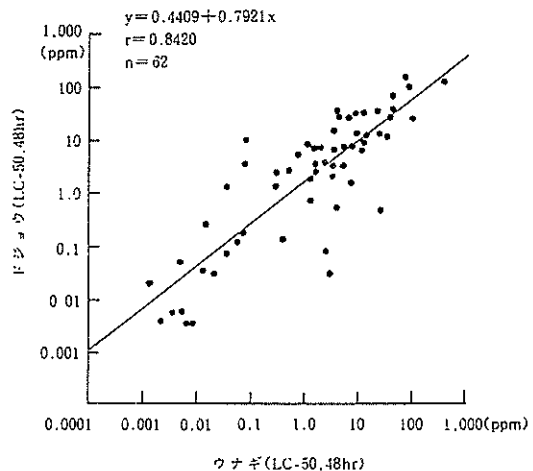
ウナギとコイ, ドジョウ間での薬剤感受性の相関性は

認められ, 概して感受性はコイ>ドジョウ>ウナギの順であることが分った。



第1図 ウナギとコイの各種農薬製剤に対する感受性の相関関係

Fig.1 Correlation of susceptibility to pesticide ingredients between *Anguilla japonica* and *Cyprinus carpio*. TLm values of the representative ingredients to the both kinds of fishes are plotted on a logarithmic coordinate paper.



第2図 ウナギとドジョウの各種農薬製剤に対する感受性の相関関係

Fig.2. Correlation of susceptibility to pesticide ingredients between *Anguilla japonica* and *Misgurnus anguillicaudatus*. TLm values are plotted on a logarithmic coordinate paper as same as Fig.1.

第1表 各種農薬のウナギに対する半数致死濃度(LC-50値, ppm; 25°C)とコイ, ドジョウとの対比

農薬名	ウナギ		コイ 48hr(C)	ドジョウ 48hr(D)	A / B	A / C	A / D	B / C	B / D	C / D
	24hr(A)	48hr(B)								
《殺虫剤》										
アセフェート <sup>1)</sup> (粒)	>100	>100	23	27	—	(>4.3)	(>3.7)	(>4.3)	(>3.7)	0.85
エチルチオメトン <sup>2)</sup> (〃)	55	7.5	4.0	1.6	7.3	14	34	1.9	4.7	2.5
エトリムホス <sup>3)</sup> (乳)	14	12	3.0	6.8	1.2	4.7	2.1	4.0	1.8	0.44
エトフェンプロックス <sup>4)</sup> (〃)	18	14	0.73	12	1.3	25	1.5	19	1.2	0.061
〃 (水)	> 40	> 40	18	>100	—	(>2.2)	—	(>2.2)	—	(<0.18)
〃 (粒)	>100	>100	> 40	>100	—	—	—	—	—	—
〃 (DL)	> 40	> 40	38	>100	—	—	—	—	—	(<0.38)
カルボスルファン <sup>5)</sup> (粒)	1.6	1.3	4.2	> 40	1.2	0.38	(<0.040)	0.31	(<0.033)	(<0.11)
キナルホス <sup>6)</sup> (乳)	12	0.50	3.6	2.8	24	3.3	4.3	0.14	0.18	1.3
クロルピリホスメチル <sup>7)</sup> (油)	5.5	5.0	1.1	3.3	1.1	5.0	1.7	4.5	1.5	0.33
ケルセン <sup>8)</sup> (乳)	13	4.4	1.1	3.2	3.0	12	4.1	4.0	1.4	0.34
〃 (粉)	28	25	0.45	13	1.1	62	2.2	55	1.9	0.035
サリチオン <sup>9)</sup> (水)	17	8.8	7.8	14	1.9	2.2	1.2	1.1	0.62	0.56
酸化フェンブタズ <sup>10)</sup> (〃)	1.6	0.075	0.18	3.5	21	8.9	0.46	0.42	0.021	0.051
ジエノクロル <sup>11)</sup> (〃)	>200	>200	> 40	>100	—	—	—	—	—	—
シクロプロトリン <sup>12)</sup> (粒)	>100	>100	55	>100	—	(>1.8)	—	—	—	(<0.55)
シベルメトリン <sup>13)</sup> (乳)	0.0048	0.0036	0.0042	0.0055	1.3	1.1	0.87	0.86	0.65	0.76
〃 (水)	0.0075	0.0053	0.0055	0.0060	1.4	1.4	1.3	0.96	0.88	0.92
ジメトエート <sup>14)</sup> (粒)	>200	>200	> 40	> 40	—	—	—	—	—	—
スルプロホス <sup>15)</sup> (乳)	36	36	10	13	1.0	3.6	2.8	3.6	2.8	0.77
ダイアジノン <sup>16)</sup> (粒)	3.3	2.8	1.2	0.030	1.2	2.8	110	2.3	93	40
トラロメトリン <sup>17)</sup> (乳)	0.0026	0.0022	0.0018	0.0038	1.2	1.4	0.68	1.2	0.58	0.47
〃 (フロ)	0.084	0.022	0.030	0.032	3.8	2.8	2.6	0.73	0.69	0.94
フェンバレレート <sup>18)</sup> (乳)	0.0085	0.0048	0.0013	0.048	1.8	6.5	0.18	3.7	0.10	0.027
フルシトリネート <sup>19)</sup> (〃)	0.0092	0.0088	0.00048	0.0035	1.0	19	2.6	18	2.5	0.14
〃 (水)	0.0080	0.0065	0.00068	0.0032	1.2	12	2.5	9.6	2.0	0.21
フルバリネート <sup>20)</sup> (〃)	0.0088	0.0013	0.00033	0.020	6.8	27	0.44	3.9	0.065	0.017
プロバホス <sup>21)</sup> (粒)	13	12	> 40	10	1.1	(<0.33)	1.3	(<0.30)	1.2	(>4.0)



農 薬 名	ウ ナ ギ		コ イ	ドジョウ	A / B	A / C	A / D	B / C	B / D	C / D
	24hr(A)	48hr(B)	48hr(C)	48hr(D)						
プロフェノホス <sup>22</sup> (乳)	3.0	2.5	0.027	0.083	1.2	110	36	93	30	0.33
ペルメトリン <sup>23</sup> (〃)	0.35	0.075	0.039	0.18	4.7	9.0	1.9	1.9	0.42	0.22
ベンスルタップ <sup>24</sup> (DL)	30	28	45	0.53	1.1	0.67	57	0.62	53	85
ベンゾエピン <sup>25</sup> (乳)	0.028	0.014	0.0015	0.035	2.0	19	0.80	9.3	0.40	0.043
バンフラカルブ <sup>26</sup> (粒)	1.3	1.2	1.3	8.0	1.1	1.0	0.16	0.92	0.15	0.16
マラソン <sup>27</sup> (乳)	11	4.1	23	32	2.7	0.48	0.34	0.18	0.13	0.72
メソミル <sup>28</sup> (水)	2.1	1.7	1.5	3.5	1.2	1.4	0.60	1.1	0.49	0.43
BPMC <sup>29</sup> (乳)	19	12	1.6	33	1.6	12	0.58	7.5	0.36	0.048
BPPS <sup>30</sup> (水)	12	3.3	0.60	6.5	3.6	20	1.8	5.5	0.51	0.092
CV P <sup>31</sup> (粉)	0.14	0.038	0.36	0.072	3.7	0.39	1.9	0.11	0.53	5.0
DDVP <sup>32</sup> (乳)	11	1.5	18	2.2	7.3	0.61	5.0	0.083	0.68	8.2
DEP <sup>33</sup> (粉粒)	10	4.6	56	26	2.2	0.18	0.38	0.082	0.18	2.2
DMTP <sup>34</sup> (乳)	5.8	0.39	0.90	0.14	15	6.4	41	0.43	2.8	6.4
EPN <sup>35</sup> (〃)	7.3	3.2	0.35	2.1	2.3	21	3.5	9.1	1.5	0.17
MEP <sup>36</sup> (〃)	7.4	6.5	2.8	28	1.1	2.6	0.26	2.3	0.23	0.10
MPMC <sup>37</sup> (水)	13	8.7	12	33	1.5	1.1	0.39	0.73	0.26	0.36
MPP <sup>38</sup> (粒)	22	12	2.2	3.8	1.8	10	5.8	5.5	3.2	0.58
MTMC <sup>39</sup> (粉)	44	23	15	>100	1.9	2.9	(<0.44)	1.5	(<0.23)	(<0.15)
NAC <sup>40</sup> (水)	100	40	13	25	2.5	7.7	4.0	3.1	1.6	0.52
〃 (粉)	23	23	33	35	1.0	0.70	0.66	0.70	0.66	0.94
PAP <sup>41</sup> (乳)	1.4	0.28	5.5	1.3	5.0	0.25	1.1	0.051	0.22	4.2
PHC <sup>42</sup> (粒)	4.4	4.4	33	28	1.0	0.13	0.16	0.13	0.16	1.2
PMP <sup>43</sup> (水)	2.2	1.3	23	0.75	1.7	0.096	2.9	0.057	1.7	31
XMC <sup>44</sup> (DL)	75	44	40	72	1.7	1.9	1.0	1.1	0.61	0.56
《殺菌剤》										
キャプタン <sup>45</sup> (水)	0.58	0.30	4.5	2.5	1.9	0.13	0.23	0.067	0.12	1.8
ジメチリモール <sup>46</sup> (液)	87	87	83	100	1.0	1.0	0.87	1.0	0.87	0.83
ダイホルタン <sup>47</sup> (水)	0.25	0.084	0.33	10	3.0	0.76	0.025	0.25	0.0084	0.033
トリシクラゾール <sup>48</sup> (ゾル)	13	3.5	13	15	3.7	1.0	0.87	0.27	0.23	0.87
トリホリン <sup>49</sup> (乳)	4.7	1.8	3.6	7.3	2.6	1.3	0.64	0.50	0.25	0.49
ピロキロン <sup>50</sup> (粒)	44	44	37	42	1.0	1.2	1.0	1.2	1.0	0.88
フルトラニル <sup>51</sup> (水)	120	100	12	25	1.2	10	4.8	8.3	4.0	0.48

農 薬 名	ウ ナ キ		コ イ	ドジョウ	A / B	A / C	A / D	B / C	B / D	C / D
	24hr(A)	48hr(B)	48hr(C)	48hr(D)						
ホルムアルデヒド <sup>52)</sup> (液)	440	400	76	130	1.1	5.8	3.4	5.3	3.1	0.58
硫酸銅 <sup>53)</sup>	4.2	0.75	0.27	5.6	5.6	16	0.75	2.8	0.13	0.048
DPC <sup>54)</sup> (乳)	0.027	0.014	0.022	0.25	1.9	1.2	0.11	0.64	0.056	0.088
EDDP <sup>55)</sup> (〃)	4.0	4.0	1.2	0.53	1.0	3.3	7.5	3.3	7.5	2.3
TPN <sup>56)</sup> (水)	0.11	0.038	0.050	1.3	2.9	2.2	0.085	7.6	0.029	0.038
《除草剤》										
アメトリン <sup>57)</sup> (乳)	1.5	1.5	1.6	7.2	1.0	0.94	0.21	0.94	0.21	0.22
イマザピル <sup>58)</sup> (液)	3.6	3.3	3.5	3.3	1.1	1.0	1.1	0.94	1.0	1.1
エチジメロン <sup>59)</sup> (水)	150	44	75	40	3.4	2.0	3.8	0.59	1.1	1.9
チアザフルロン <sup>60)</sup> (〃)	75	73	130	150	1.0	0.58	0.50	0.56	0.49	0.87
テブチウロン <sup>61)</sup> (〃)	>100	>100	>100	>100	—	—	—	—	—	—
〃 (粒)	> 40	> 40	> 40	>100	—	—	—	—	—	—
ピアラホス <sup>62)</sup> (液)	7.4	7.4	13	7.5	1.0	0.57	0.99	0.57	0.99	1.7
プレチラクロール <sup>63)</sup> (粒)	5.9	5.3	1.9	7.5	1.1	3.1	0.79	2.8	0.71	0.25
ヘキサジノン <sup>64)</sup> (水)	120	75	> 40	>200	1.6	(>3.0)	(<0.60)	—	—	—
〃 (粒)	> 40	> 40	> 40	>100	—	—	—	—	—	—
ベンゾフェナップ <sup>65)</sup> (〃)	> 40	> 40	>100	>100	—	—	—	—	—	—
CNP <sup>66)</sup> (粒)	>150	>150	> 40	25	—	—	(>6.0)	—	(>6.0)	(>1.6)
MCP P <sup>67)</sup> (液)	>100	>100	> 40	>100	—	—	—	—	—	—
PCP-Na <sup>68)</sup> (溶)	0.12	0.062	0.12	0.12	1.9	1.0	1.0	0.52	0.52	1.0
(平均値)					2.904	7.555	5.797	4.834	3.735	3.514

注) LC-50値はホルムアルデヒド(=製剤値)以外はすべて有効成分換算値である。粒:粒剤, 乳:乳剤, 粉:粉剤, 水:水和剤, DL:DL粉剤, 溶:水溶剤, 油:油剤, フロ:フロアブル, 粉粒:粉粒剤, 液:液剤。

- 1) acephate: *O, S*-dimethyl *N*-acetylphosphoramidothiolate.
- 2) disulfoton: diethyl *S*-(2-ethylthioethyl) phosphorothiolothionate.
- 3) etrimfos: *O*-6-ethoxy-2-ethylpyrimidin-4-yl *O, O*-dimethyl phosphorothioate.
- 4) ethofenprox: 2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether.
- 5) carbosulfan: 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzo [b] furanyl *N*-dibutylaminothio-*N*-methylcarbamate.
- 6) quinalphos: *O, O*-diethyl *O*-quinoxalin-2-yl phosphorothioate.
- 7) chlorpyrifos-methyl: dimethyl 3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothionate.
- 8) dicofol: 2,2,2-trichloro-1,1-bis(*p*-chlorophenyl) ethanol.
- 9) salithion: 2-methoxy-4*H*-1,3,2-benzodioxyposphorin-2-sulfide.
- 10) fenbutatin oxide: bis [tris(2-methyl-2-phenylpropyl)tin] oxide.
- 11) dienochlor: perchloro-1,1'-bicyclopenta-2,4-dienyl.

- 12) cycloprothrin : (RS)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (RS)-2, 2-dichloro-1-(4-ethoxyphenyl) cyclopropanecarboxylate.
- 13) cypermethrin : (RS)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (1RS, 3RS)-(1RS, 3RS)-3-(2, 2-dichlorovinyl)-2, 2-dimethylcyclopropanecarboxylate.
- 14) dimethoate : dimethyl S-(N-methylcarbamoylmethyl) phosphorothiolothionate.
- 15) sulprofos : O-ethyl O-4-methylthiophenyl S-propyl phosphorodithioate.
- 16) diazinon : diethyl 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl phosphorothionate.
- 17) tralomethrin : (S)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (1R, 3S)-2, 2-dimethyl-3-(1, 2, 2, 2-tetrabromoethyl) cyclopropanecarboxylate.
- 18) fenvalerate : (RS)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (RS)-2-(4-chlorophenyl)-3-methylbutanoate.
- 19) flucytrinate : (RS)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (S)-2-(4-difluoromethoxyphenyl)-3-methylbutyrate.
- 20) fluvalinate : (RS)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (R)-2-(2-chloro-4-trifluoromethyl-anilino)-3-methylbutanoate.
- 21) propaphos : p-methylthiophenyl dipropyl phosphate.
- 22) profenofos : O-4-bromo-2-chlorophenyl O-ethyl S-propyl phosphorothioate.
- 23) permethrin : 3-phenoxybenzyl d, l-cis, trans-3-(2, 2-dichlorovinyl)-2, 2-dimethyl cyclopropane carboxylate.
- 24) bensultap : S, S'-2-dimethylaminotrimethylene di (benzenethiosulfonate).
- 25) endosulfan : 6, 7, 8, 9, 10, 10-hexachloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahydro-6, 9-methano-2, 4, 3-benzodioxathiepin 3-oxide.
- 26) benfuracarb : ethyl N-[2, 3-dihydro-2, 2-dimethylbenzofuran-7-yloxy carbonyl (methyl)-aminothio]-N-isopropyl- $\beta$ -alaninate.
- 27) malathion : S-1, 2-bis (ethoxycarbonyl) ethyl dimethyl phosphorothiolothionate.
- 28) methomyl : S-methyl N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate.
- 29) BPMC : o-sec-butylphenyl methylcarbamate.
- 30) BPPS(propargite) : 2-(p-tert-butylphenoxy) cyclohexyl propynyl sulfite.
- 31) CVP(chlorfenvinphos) : 2-chloro-1-(2, 4-dichlorophenyl)-vinyl diethyl phosphate.
- 32) DDVP(dichlorvos) : 2, 2-dichlorovinyl dimethyl phosphate.
- 33) DEP(trichlorfon, trichlorphon) : dimethyl 2, 2, 2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate.
- 34) DMTP(methidathion) : S-[ (2-methoxy-5-oxo-1, 3, 4-thiadiazolin-4-yl) methyl ] dimethyl phosphorothiolothionate.
- 35) EPN : ethyl p-nitrophenyl phenylphosphonothioate.
- 36) MEP(fenitrothion) : dimethyl 4-nitro-m-tolyl phosphorothionate.
- 37) MPMC : 3, 4-xylol methylcarbamate.
- 38) MPP(fenthion) : dimethyl 4-methylthio-m-tolyl phosphorothionate.
- 39) MTMC : m-tolyl N-methylcarbamate.
- 40) NAC(carbaryl) : 1-naphthyl methylcarbamate.
- 41) PAP(phenthoate) : S-[ $\alpha$ -(ethoxycarbonyl) benzyl] dimethyl phosphorothiolothionate.
- 42) PHC(propoxur, arprocarb) : o-isopropoxyphenyl methylcarbamate.
- 43) PMP(phosmet) : dimethyl S-(phthalimidomethyl) phosphorothiolothionate.
- 44) XMC : 3, 5-xylol methylcarbamate.
- 45) captan : N-(trichloromethylthio)-4-cyclohexene-1, 2-dicarboximide.
- 46) dimethirimol : 5-butyl-2-dimethylamino-6-methylpyrimidine-4-ol.
- 47) captafol : N-(1, 1, 2, 2-tetrachloroethylthio)-4-cyclohexene-1, 2-dicarboximide.

- 48) tricyclazole : 5-methyl 1,2,4-triazolo [3,4-b] benzothiazole.
- 49) triforine : 1,4-bis (2,2,2-trichloro-1-formamidoethyl) piperazine.
- 50) pyroquilon : 1,2,5,6-tetrahydropyrrolo [3,2,1-ij] quinolin-4-one.
- 51) flutolanil :  $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluoro-3'-isopropoxy-*o*-toluanilide.
- 52) formaldehyde.
- 53) copper sulfate.
- 54) DPC(dinocap) : (dinocap-4); isomeric reaction mixture of 2,6-dinitro-4-octylphenyl crotonate+(dinocap-6); isomeric reaction mixture of 2,4-dinitro-6-octylphenyl crotonate.
- 55) EDDP(edifenphos) : *O*-ethyl diphenyl phosphorodithiolate.
- 56) TPN(chlorothalonil) : tetrachloroisophthalonitrile.
- 57) ametryn(e) : 2-ethylamino-4-isopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazine.
- 58) imazapyr isopropylamine salt : isopropylammonium (RS)-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-*oxo*-2-imidazolin-2-yl) nicotinate.
- 59) ethidimuron : 1-(5-ethylsulphonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1,3-dimethyl-urea.
- 60) thiazafluron : 1,3-dimethyl-3-(5-trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) urea.
- 61) tebuthiuron : 1-(5-*tert*-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl) 1,3-dimethylurea.
- 62) bialaphos : *L*-2-amino-4-[(hydroxy)(methyl) phosphinoyl] butyryl-*L*-alanyl-*L*-alanine.
- 63) pretilachlor : 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(2-propoxyethyl) acetanilide.
- 64) hexazinone : 3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1*H*,3*H*)-dione.
- 65) benzofenap : 2-[4-(2,4-dichloro-*m*-toluoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yloxy]-4'-methylacetophenone.
- 66) CNP(chlornitrofen) : *p*-nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether.
- 67) MCPP(mecoprop) : *d, l*-2-(4-chloro-*o*-tolylloxy) propionic acid.
- 68) PCP-Na : pentachlorophenol-sodium.

### Summary

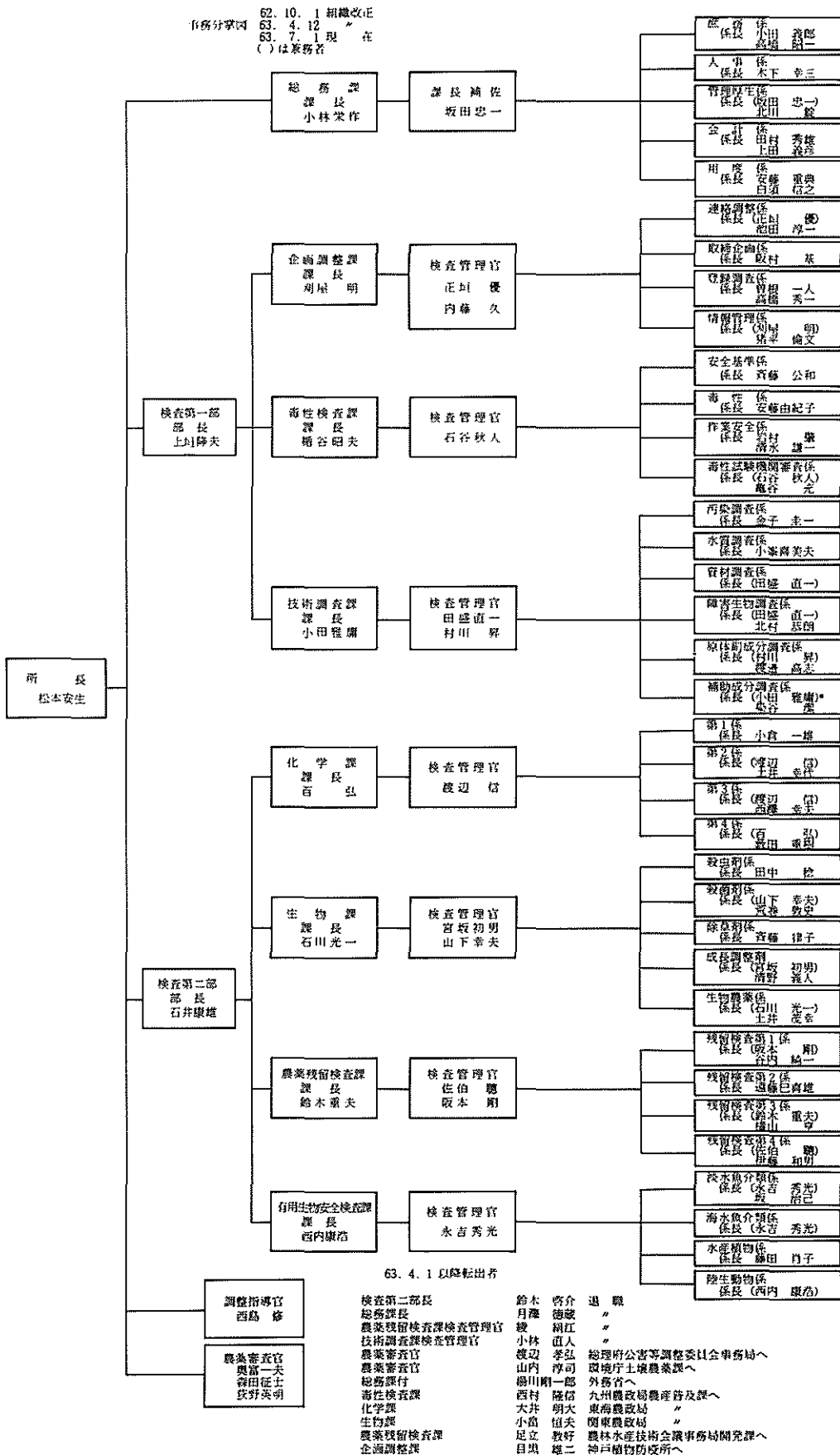
#### Sensitivity of Japanese eel, *Anguilla japonica*, to 68 kinds of Agricultural Chemicals

By Tohru Yokoyama, Harumi Saka, Shoko Fujita and Yasuhiro Nishiuchi

Sensitivity of Japanese eel to 68 kinds of agricultural chemicals was evaluated. Results are as follows:

1. The eel is highly sensitive to quinalphos, fenbutatin oxide, cypermethrin, tralomethrin, fenvalerate, flucytrinate, fluvalinate, permethrin, endosulfan, chlorfenvinphos, EPN, captafol, dinocap, chlorothalonil and pentachlorophenol-sodium (48 hr, LC-50 value: <0.5 ppm) and rather tolerant to acephate, ethofenprox (granul), dienochlor, cycloprothrin, dimethoate, formaldehyde, tebuthiuron (wetable powder), chlornitrofen, mecoprop, (48 hr, LC-50 value: >100 ppm).
2. The eel is less sensitive than carp, *Cyprinus carpio*, to ethofenprox (emulsion), dicofol (dust), flucytrinate (emulsion, wetable powder), profenofos, endosulfan, BPMC:*o*-*sec*-butylphenyl methylcarbamate, propargite, EPN, fenthion, flutolanil, formaldehyde, chlorothalonil (Eel, LC-50 value, 48 hr/Carp, LC-50 value, 48 hr: >5.0) and more sensitive to quinalphos, malathion, chlorfenvinphos, dichlorvos, trichlorfon, phenthoate, propoxur, phosmet, captan (Eel, LC-50 value, 48 hr/Carp, LC-50 value, 48 hr: <0.2).
3. The eel is less sensitive than loach, *Misgurnus anguillicaudatus* to diazinon, profenofos, bensultap, edifenfos, chlornitrofen (Eel, LC-50 value, 48 hr/Loach, LC-50 value, 48 hr: >5.0) and more sensitive to carbosulfan, quinalphos, fenbutatin oxide, fenvalerate, fluvalinate, benfuracarb, malathion, trichlorfon, propoxur, captan, captafol, cupper sulfate, dinocap, chlorothalonil (Eel, LC-50 value, 48 hr/Loach, LC-50 value, 48 hr: <0.2).
4. In general, The species order of sensitivity to agricultural chemical is carp > loach > eel.

62. 10. 1 組織改正  
 63. 4. 12 " 在  
 63. 7. 1 現 " 在  
 ( ) は兼務者



63. 4. 1 以降転出者

検査第二部長 鈴木 啓介 退職  
 総務課長 月澤 誠  
 農薬残留検査課検査管理官 小林 直人  
 技術調査課検査管理官 渡辺 山内 淳司  
 農薬審査官 藤田 剛一郎  
 総務課長 西村 隆信  
 毒性検査課 大井 明夫  
 化学課 小高 恒夫  
 生物課 足立 教好  
 農薬残留検査課 目黒 雄二

総務課公害等調整委員会事務局へ  
 環境庁土壤農薬課へ  
 外務省へ  
 九州農政局農産普及課へ  
 東海農政局へ  
 関東農政局へ  
 農林水産技術会議事務局開発課へ  
 神戸植物防疫所へ

平成元年3月27日 印刷  
平成元年3月27日 発行

農薬検査所報告 第28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 0423-83-2151(代)

印刷所 有限会社アトミ印刷  
有 田 昌 城  
〒187 東京都小平市小川東町5-13-22  
電話 0423-45-1155 (代)