

ISSN 1880-5701

No. 29

December, 1989

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 29 号

平成元年 12 月

農林水産省農薬検査所

(東京都小平市)

は し が き

農産物貿易の国際化の進展に伴ない、我が国の農業は低コスト化、高品質化への努力、さらには地域振興も含めた特産物の生産や、栽培方法の改善等が進み、消費者のニーズに対応した、農産物の生産の取組みが積極的に行なわれてきている。こうした厳しい農業環境の下で、安価で、かつ、安定的に農産物の供給を図るために、農薬の果す役割はきわめて大きく、生産現場からの農薬に対する要求も一段と多様化してきている。

一方、食品や環境に対する、農薬の安全性についての関心が年々高まってきている。このため、当所では最新の科学技術を駆使して、食品、環境面での安全性を確保することはもとより、散布作業に従事する人々への安全対策にも十分な配慮をして、農薬登録検査を行なっている。又、登録検査を円滑かつ、効率的に実施するため、農薬分析手法の開発や、改良等各検査担当分野での調査研究を推進するとともに、進歩の著しい科学技術を修得するための研修を行なわせている。

以上のような状況の下で、平成元年度の当所の業務概要並びに調査研究の成果の一端をとりまとめましたので、これが関係の方々の参考になれば幸いです。

平成元年12月

農薬検査所長

松 本 安 生

目 次

昭和63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	5
3. 農薬の毒性試験成績の信頼性確認に係る検証	6
4. 検査関連業務	6
III 調査研究の概要	6
1. 技術調査課	6
2. 化学課	7
3. 生物課	7
4. 農薬残留検査課	7
5. 有用生物安全検査課	8
6. 成果の発表及び広報	9
VI 技術連絡・指導	9
1. 資料	9
2. 打合せ会議等による連絡・指導	9
3. 研修会等における講義・講演	9
4. 研修生の受入れ	10
5. 技術協力のための職員の海外派遣	10
6. 見学	11
V 機構・定員・予算等	12
1. 機構・定員	12
2. 職員の異動・研修	13
3. 予算・施設等	15
原 著	
西澤幸夫・小倉一雄・百 弘：農薬製剤の補助成分に関する迅速多重検査法の確立（第1報）	17
伊藤和男・阪本 剛・石井康雄：玄米中の2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸 除草剤の残留分析法におけるゲル浸透クロマトグラフィー及びフロリジルカラムクロマトグラフィーによる精製法	23
石井康雄・横山 亨：高速液体クロマトグラフィーによるテオフィファネートメチルの 光分解生成物の分析	27
浅野和也・岩村 肇・西内康浩：水田除草剤オキサジアゾン及びブタクロールのコ イにおける蓄積性	33
資 料	
佐伯 聡・石井康雄・斉藤武司・長谷川邦一：水稻の病害虫防除における航空機に よる農薬散布と玄米中の有機リン系 農薬の残留実態調査	37

BULLETIN OF THE AGRICULTURAL CHEMICALS INSPECTION STATION

No.29 (December 1989)

CONTENTS

Outline of Main Activities of the Station in 1988 (April, 1988~March, 1989)	1
Originals :	
Nishizawa, Y., Ogura, K. and Momo, H. : Establishment of quick multiple analytical method for inert ingredients of pesticide formulation (part 1)	17
Itoh, K., Sakamoto, T. and Ishii, Y. : Clean-up procedure for determination of 2-methyl-4-chlorophe- noxy acetic acid herbicide in brown rice using gel permeation and Florisil column chromatography	23
Ishii, Y. and Yokoyama, T. : High performance liquid Chromatographic analysis of photo-degra- dation products of thiophanate-methyl	27
Asano, K., Iwamura, H. and Nishiuchi, Y. : Bioconcentration of paddy-herbicides in carp, <i>Cyprinus</i> <i>carpio</i>	33
Aids for Pesticide Workers :	
Saeki, S. Ishii, Y. Saito, T. and Hasegawa, K. : Residue survey of hulled rice sprayed organophosphorus pesticides by a helicopter	37

昭和63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

我が国の農業は、国民生活にとって最も重要な食料の安定供給をはじめ、地域社会の活性化、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、海外からの農産物の市場開放についての強い圧力に加え、食料消費の伸び悩み、生産性向上の立ち遅れ、労働力の高令化などの諸問題に直面し、内外価格差の是正、農業保護のあり方につき、内外から強い関心が寄せられているなど、年々厳しさを増している。

このような情勢の中で、今後、国際化時代に対応した効率が高く足腰の強い農業を実現し、国民の納得しうる価格での、食料の安定供給を進めるための各種の施策が推進されつつある。

我が国の農業における農薬のはたす役割は近年益々多方面に展開し、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ている。

また、近年の食生活の多様化や、健康、安全性志向が強まる中で、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。

昭和63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125%増と飛躍的な伸びをみせたが、殺虫剤、殺菌剤、除草剤は減少し、全体では8.4%減の53.9万トンとなった。出荷数量については、植物成長調整剤が39.8%増となったが殺虫剤が7.7%減、殺菌剤が5.8%減、除草剤が2.5%減となり全体では8.4%減の53.8万トンとなった。

また、生産金額では植物成長調整剤が38.5%増となった他は全て減少し、全体で3.7%減の3,953億円となった。出荷金額でも0.8%減少し3,893億円であった。このように本年度も昨年に引きつづき数量、金額ベースとも減少し、農薬価格の伸び悩みも重なって、農薬工業界をめぐる環境は年々厳しいものとなっている。

一方、農業労働力の高令化、水田農業確立対策の進展、作物の多様化と栽培技術の複雑化等、農業生産現場からの農業に対する要望は年々多岐にわたっており、これらの要望に応え新規化合物の開発、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、増加傾向を維持し続けている。
- 2) 殺虫剤では合成ピレスロイド系化合物の他、新しいタイプの化合物が、殺菌剤ではエルゴステロール生合成阻害剤の申請が目立つ。
- 3) 除草剤、植物成長調整剤の申請が多い。
- 4) 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。
- 5) フェロモンを利用した防除用の農薬の申請が多い。
- 6) 芝生用農薬の申請が多い。

農薬登録検査業務については「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ガイドラインについての運用が定着し、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。一方、市場アクセスの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いるから、本制度の主旨にそって検査業務が円滑に進められている。

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
63. 9.30	毒物及び劇物指定令の一部改正	政令第 285号
元. 3.17	毒物及び劇物指定令の一部改正	政令第 47号
元. 3.22	肥料取締法施行令等の一部改正	政令第 58号

(2) 通達等

年月日	事 項	備 考
63. 4. 6	市場アクセスの改善に関する調査の実施について	63農蚕第2302号
63. 5.27	農林水産航空事業実施指導要領の一部改正について	63農蚕第3094号

63. 8. 25	ゴルフ場における農薬の安全使用について	63農蚕第5355号
63. 10. 26	アクション・プログラムに関する調査の実施について	63農蚕第6425号
元. 1. 13	農薬の適正な管理の徹底について	元農蚕第85号

Ⅱ 検査業務

1. 登録検査

(1) 農薬登録の概要

63農薬年度に登録された農薬は2,634件で、その内訳は新規登録216件、再登録1,958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)460件であった。前年度に比べると新規登録、事項変更登録は減少、再登録は増加し、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7化合物(殺虫剤1, 殺菌剤2, 除草剤4)あり、新規化合物を含む農薬は18種類(殺虫剤2, 殺菌剤3, 殺虫殺菌剤8, 除草剤5)が登録された。既登録化合物の農薬は72種類(殺虫剤18, 殺菌剤9, 殺虫殺菌剤30, 除草剤11, その他4)が登録され、これらの類別区分は新剤型13, 新混合剤50, 新製剤8, 新単剤1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55件(25%), 殺菌剤38件(18%), 殺虫殺菌剤72件(33%), 除草剤45件(21%), その他6件(3%)であり、殺虫殺菌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地域の作物を対象とするものとして、くわいのアブラムシ類に対してESP乳剤、ゆうがおのうどんこ病に対してトリアジメホン水和剤、褐斑細菌病に対して銅水和剤、れんこんの褐斑病、褐紋病に対してプロシミドン・マンゼブ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、ぶどうの枝腐病に対してベノミル水和剤、りんごの斑点落葉病に対してグアザチン液剤、銀葉病、赤衣病に対して有機銅塗布剤が登録された。

(2) 新規化合物の登録

63農薬年度には新規化合物として7化合物18種類が登録され、除草剤が4化合物5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。

『殺虫剤』

1. シハロトリン水和剤(サイハロン水和剤)

りんごのシンクイムシ類, ハマキムシ類, キンモンホソガ, アブラムシ類, なしのシンクイムシ類, ハマキムシ類, アブラムシ類, もものシンクイムシ類, モモハモグリガ, アブラムシ類, かきのカキノヘタムシガ, チャノキイロアザミウマ, キャベツ, はくさいのアオムシ, コナガ, アブラムシ類, ヨトウムシ, タマナギンウワバ, だいこんのアオムシ, コナガ, アブラムシ類, ヨトウムシ, きゅうりのアブラムシ類, オンシツコナジラミ, なす, ばれいしょのアブラムシ類, てんさいのヨトウムシ, 茶のチャノコカクモンハマキ, チャノホソガ, チャノキイロアザミウマ, コミカンアブラムシ, チャノミドリヒメヨコバイ, たばこのタバコガ, 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, キャベツ, はくさい, だいこん, きゅうり, なすを対象とした乳剤が同時に登録された。

『殺菌剤』

1. フェナリモル水和剤(ルビゲン水和剤)

なしの黒星病, 赤星病, りんごの黒星病, 赤星病, うどんこ病, かき, いちご, メロン, ピーマン, きゅうり, すいか, かぼちゃ, たばこ, ばらのうどんこ病を対象に散布する。

本剤はピリミジン系殺菌剤であり, 病原菌の分生胞子の発芽そのものは阻止しないが, 発芽管や菌糸の生育を阻害するものである。

2. シクロメジン粉剤(モンガード粉剤DL)

稲の紋枯病を対象に散布する。

本剤は直接的な菌糸伸展阻害効果によって, 稲体上での病斑形成, 病斑伸展を抑制すると考えられるが, 詳細は不明である。

『除草剤』

1. MCP P・MDBA・2,4 PA液剤(トリメックF液剤)

日本芝の畑地一年生広葉雑草を対象に雑草に茎葉散布する。本剤の有効成分のうちMCP P(ジメチルアミン塩)が新規化合物である。

本剤はホルモン型の選択性除草剤で, 植物のホルモン作用をかく乱することによって, 広葉雑草に対し殺草作用を示す。

2. フェノキサプロップエチル乳剤(フローレ乳剤)

てんさい, 大豆, 枝豆, 小豆, さやいんげん, にんじん, かんしょ, キャベツ, いちご, たまねぎの畑地一年生イネ科雑草(スズメノカタビラを除く)を対象に雑草に茎葉散布する。

本剤は茎葉処理型選択性除草剤であり、処理後イネ科雑草は生育の停止、新葉部の白化、生長点部位の壊死が起り枯死する。作用機構は脂質生合成阻害によるものと考えられている。

3. エスプロカルブ・ベンスルフロンメチル粒剤（フジグラス粒剤）

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湛水散布する。本剤の有効成分のうちエスプロカルブが新規化合物である。エスプロカルブは吸収移行型除草剤であり、細胞分裂を阻害することにより殺草作用を示す。なお、移植水稻を

対象とした、有効成分含有量の異なる製剤も同時に登録された。

4. クロメプロップ・プレチラクロール粒剤（センチ粒剤）

移植水稻の水田一年生雑草及びマツバイ、ホタルイ、ヘラオモダカ、ミズガヤツリを対象に湛水散布する。本剤の有効成分のうちクロメプロップが新規化合物である。

クロメプロップはホルモン吸収移行型除草剤であり、オーキシン作用を攪乱することにより正常な生体制御機構を破壊し、殺草作用を示す。

第1表 農業年度別登録件数

種 類	年 度	59	60	61	62	63
新 規 登 録		255	280	374	335	216
殺 虫 剤		82 (32.2)	88 (31.4)	97 (25.9)	120 (35.8)	55 (25.5)
殺 菌 剤		64 (25.1)	72 (25.7)	80 (21.4)	71 (21.2)	38 (17.6)
殺 虫 殺 菌 剤		44 (17.3)	40 (14.3)	137 (36.6)	41 (12.2)	72 (33.3)
除 草 剤		55 (21.5)	64 (22.9)	52 (13.9)	90 (26.9)	45 (20.8)
農 薬 肥 料		0	0	0	0	2
殺 そ 剤		0	0	0	0	0
植 物 成 長 調 整 剤		3	6	4	10	0
そ の 他		7	10	4	3	4
再 登 録		1,482	1,837	1,600	1,625	1,958
計		1,737	2,117	1,974	1,960	2,174
登録事項変更登録		712	430	331	6,108	460

注：昭和63年9月末日現在 有効登録件数6,084件
 61, 62, 63農業年度の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。
 ()内は新規登録されたそれぞれの剤の割合を示す。

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	31	24	0	12	0	0	6	73
2 種 混 合	24	14	12	19	0	0	0	69
3 種 混 合	0	0	51	14	0	0	0	65
4 種 混 合	0	0	9	0	0	0	0	9
計	55	38	72	45	0	0	6	216

B 種類数

区 分	殺 虫 剤	殺 菌 剤	殺 菌 虫 剤	除 草 剤	殺 そ 剤	植 調 剤	そ の 他	計
新 規 化 合 物	2	3	8	5	0	0	0	18
新 混 合 剤	7	3	1	1	0	0	1	13
新 製 剤	10	4	29	7	0	0	0	50
新 単 剤	1	2	0	2	0	0	3	8
新 単 剤	0	0	0	1	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 .63農薬年度(昭和62年10月1日～昭和63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	シハロトリ ン	サイハロン	(RS)- α -シアノ-3-フェ ノキシベンジル=(Z)-(1RS, 3RS)-3-(2-クロロ-3,3, 3-トリフルオロプロペニル) -2,2-ジメチルシクロプロ パンカルボキシラート	ICI(英)	63. 3.24	水 和 (5.0%)	りんご, なし, もも, かき, キ ャベツ, はくさ い, だいこん, きゅうり, なす, ばれいしょ, て んさい, 茶, た ばこ
						乳 (5.0%)	キャベツ, はく さい, だいこん, きゅうり, なす,
殺菌剤	フェナリモ ル	ルピゲン	2,4-ジクロロ- α -(ピリミ ジン-5-イル)ベンズヒドリ ル=アルコール	イーライリ リー(米)	62.10.21	水 和 (12.0%)	なし, りんご, かき, いちご, メロン, ピーマ ン, きゅうり, すいか, かばち ゃ, たばこ, ばら
	ジクロメジ ン	モンガード	6-(3,5-ジクロロ-4-メチ ルフェニル)-3(2H)-ピリダ ジノン	三 共	"	粉 (1.2%)	稲
除草剤	MCPP・MD BA-2,4PA	トリメック F	α -(2-メチル-4-クロルフ ェノキシ)プロピオン酸ジ メチルアミン	ローヌ・ブ ーラン(仏)	62.10. 2	液(12.0 %+2.5% +26.0%)	日本芝
	フェノキサ プロップエ テル	フローレ	エチル=(RS)-2-[4-(6- クロロ-1,3-ベンゾオキサ ゾール-2-イルオキシ)フェ ノキシ]プロピオナート	ヘキスト (西独)	63. 3.24	乳 (9.0%)	てんさい, 大豆, 枝豆, 小豆, さ やいんげん, に んじん, かんし よ, キャベツ, いちご, たまね ぎ
	エスプロカ ルチ・ベン ズルフロ ンメチル	フジグラス	S-ベンジル=1,2-ジメチル プロピル(エチル)チオカルバ マート	ICI(英)	63. 3.24	粒 (7.0%+ 0.25%)	移植水稻
	クロメプロ ップ・プレ チラクロー ル	センテ	(RS)-2-(2,4-ジクロロ- m-トリルオキシ)プロピオ ンアニリド	三菱油化	"	粒 (1.5%+ 1.5%)	移植水稻

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。63年度は無登録パラコート剤等違法農薬を中心に実施した。

立入検査は、第4表に示す11都府県の販売業者(37)及び農薬使用者(5)について実施し、検査のため91点の農薬等を集取した。

その結果、無登録パラコート剤は茨城県下の4業者、及び埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県下のそれぞれ2業者の計12業者が取り扱っていた。また、無登録除草剤CATリキッド42を茨城県下の1業者が、無登録芝用殺菌剤ダイオーンを大阪府下の1業者が取り扱っていた。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) 製造業者等に対する取締り

製造業者については、第5表に示す9県12業者(13工場)を対象に立入検査を実施し、検査のため27点の農薬等を集取した。63年は使用時に問題を生じた農薬の製造及び品質管理状況等を重点に検査した。また、外国製造業者の国内管理人については、同表に示す1業者を対象に立入検査を実施した。

その結果、無登録の非農耕地及びゴルフ場用除草剤ソウルジンに1業者が製造していたので、登録を受けることを指導するとともに本省に報告した。また、登録内容と異なる処方箋で1業者が1農薬を製造していたので、適正な製造を文書により指導した。さらに、登録票の備え付け不備が1業者、製造場の変更に伴う届出不備が3業者、国内管理人に係る帳簿の不備が1業者であったので、その改善を指導した。

(3) 集取農薬等の検査結果

立入検査において集取した農薬等の検査は、有効成分及びその他の成分の含有量、物理的・化学的性状、容器包装の表示事項を重点に検査した。

その結果、物理的・化学的性状の不適正なものは2点あり、文書により改善を指導した。容器包装の不適正なものは3点あり、うち2点は文書により改善を指導した。容器包装の表示が不適正なものは14件あり、うち1点は文書により改善を指導した。なお文書による指導を行わなかったものについては、口頭により改善を指導した。

(4) 製品ラベルの検査

62農業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、表示事項の検査を実施した。

その結果、179点中61点の表示内容に欠落、誤記及び登録内容以外の表示等の不適正があり、改善を指導した。

なお、このうち5点については文書により指導した。

第4表 無登録農薬に係る立入検査実施状況

都府県名	販売業者数	農薬等使用者数	集取農薬等数
岩手	3		7
秋田	3		4
茨城	6	3	21
埼玉	2		7
千葉	4	1	10
東京	2		—
神奈川	2	1	6
京都	4		12
大阪	3		6
福岡	4		11
大分	4		7
11都府県	37	5	91

第5表 製造業者等立入検査実施状況

区分	都県名	製造業者等名	工場等名	集取農薬等数
製造業者	宮城 福島	三東化学工業(株)	同社工場	2
		クニミネ工業(株)	小名浜工場	1
		〃	いわき事業所	—
	群馬	新富士化成薬(株)	高崎工場	3
		日本農薬工業(株)	富岡工場	—
	埼玉	サンケイ化学(株)	深谷工場	4
		アグロ・カネショウ(株)	所沢工場	3
	神奈川	東部化成(株)	本社工場	2
		静岡	クミアイ化学工業(株)	清水工場
	岡山	トモノ農薬(株)	島田工場	3
		福岡	北興化学工業(株)	岡山工場
	佐賀	三菱化成工業(株)	黒崎工場	—
日本農薬(株)		佐賀工場	3	
小計	9	12	13	27
国内管理人	東京	ヘキスト・ジャパン(株)	農薬本部	—
小計	1	1	1	—
合計	10	13	14	27

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)制度が導入されてから4年が経過し、国内の毒性試験機関については、昨年から再確認申請が行われてきているが、今年度からは海外の機関についても再確認申請が行われた。本年度は29の毒性試験機関から確認申請が行われた。国内については14機関で、そのうち10機関については、再確認申請であった。また海外については、15機関から確認申請が行われ、そのうち8機関が再確認申請であった。

農薬の毒性試験の信頼性確認に係る確認申請並びに検証実施状況

機 関 年 度 数	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
61	7	10	17	0
62	6	10	12	0
63	14	15	15	0
計	27	35	44	0

4. 検査関連業務

a 農薬情報検索システムの改善

昭和51年度に農林水産本省の共同利用電子計算機を利用した本システムが稼動したが、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いる。

63年度は統計表の適用農薬一覧を作物毎に表形式で出力する病害虫別農薬種類別一覧を追加した他、会話検索の11種類の出力様式のうち2様式を改善した。

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適用農薬一覧(作物毎適用病害虫別農薬種類別一覧表形式)
- ⑧魚毒性一覧
- ⑨種類名化学名一覧
- ⑩農薬年度別登録廃棄件数一覧
- ⑪会社別商品名一覧

⑫会社別用途別登録農薬件数一覧

⑬会社別製造工場保有状況

⑭所在地別製造工場

⑮製造工場別製造農薬一覧

(2)端末機による検索(T S S 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農薬を検索することができ、検索結果の出力は、11種類の出力様式の中から必要とする項目の入った様式を選択することができる。

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を行った。また、ライシメーターによる農薬の流出率に関する調査を行った。さらに、大気中の農薬の分析方法の検討及び実態調査を行った。

(1) モデル試験による農薬の流出率に関する調査

水田に散布された農薬の流出率を予測するため、ライシメーターによるモデル試験を行った。すなわち、止水区、流水区の2通りの水管理を行い、9農薬について、田面水中での濃度を経時的に測定し、各農薬の流出率を求めた。その結果、各農薬の対水溶解度、ヘンリー定数等の物理化学的性質から、水田での流出率を予測できる可能性があると考えられる。

(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9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通年して検出されなかった。(検出限界 0.1ppb)

(3) 大気中の農薬の分析方法の検討

昨年度に引き続き、大気中の農薬の捕集方法について検討を行った。17種の農薬について、吸着剤にシリカゲルを用い、回収率、保存安定性等を調査したところ、一部の農薬を除き、良好な結果が得られた。また、シリカゲルカートリッジは取り扱いが簡単であり、実態調査での使用等、利用範囲が広いと考えられる。

(4) 農薬の散布地域周辺への影響調査

水田へ航空散布された農薬について、散布区域内及びその周辺部において気中濃度の測定を行った。測定の結果、散布地域から50m離れた周辺部において、気中濃度は散布3時間後が最も高く($5\mu g/m^3$), その後漸次減少した。なお、散布された農薬の代謝物は検出されな

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62年度にNMR装置を導入し、本装置による補助成分分析のための最適測定条件の設定や、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を行ってきた。

昭和63年度は、これらのことを更に推進させ、NMR測定値の再現性の向上と測定時間の短縮を目的に操作法の半自動化を設定するとともに、パターン分析法の確立を図るため、NMRのチャートパターンを利用して、農薬製剤とその中の各単一の補助成分との比較及び製剤の登録見本品と市販品との分析比較を行った。その結果、パターン分析は製剤の同等性の検査のための一次スクリーニング法として十分活用できる分析法であることがわかった。

(2) 農薬製剤の物理性測定法の検討

昭和60年以降これまで、粉剤のタツプ密度、タツプ崩壊角（仮称）、圧縮度、円錐崩壊角（仮称）の各測定法の有用性の検討、乳剤の引火点測定の迅速化の検討、見掛比重測定時における農薬の被曝防止のための装置の改良等を行ってきた。

昭和63年度は、上記のことをさらに推進させるとともに、新たに農薬製剤の展着性についての簡易迅速検査法を確立するため、接触角測定装置を用いてその基礎的測定条件等の検討を行った。また乳濁剤やフロアブル剤等の検査基準を設定するために、その物理性状等の基礎的調査を行った。

3. 生物課

(1) 殺菌剤の薬害

果樹等の殺菌剤として登録が多くなっているエルゴステロール生合成阻害剤（以下EBI剤と称する）について、梨の花芽形成等に対する薬剤の影響について検討するため、昨年に引き続き試験を実施した。

63年も昨年と同じ当所圃場の梨（長十郎及び20世紀、1区1樹）を用い、トリフルミゾール水和剤及びピテルタノール水和剤の2剤について実施した。なお、「長十郎」については、3年連続の試験である。

「長十郎」及び「20世紀」とも上記薬剤を通常の使用

濃度で7回散布し、結果を観察した。その結果、

- 1) 「20世紀」については、葉がやや小さくなる傾向が認められた。「長十郎」については認められなかった。
- 2) 一果そう当り花数は、「20世紀」において無処理区に比較しやや多かったが、「長十郎」は無処理区と同等であった。
- 3) 収穫時における果実の大きさは、「20世紀」については無処理区と同等、「長十郎」においては無処理区よりやや大きかった。

以上、昨年までの結果を含めて考察すると、梨の「長十郎」に対しては薬剤の影響がみられないことがわかった。

(2) 天然物由来農薬等の生物検査法確立のための基礎試験

最近、漢方薬の原材料からの抽出液が、ハダニ等の害虫に忌避効果があるとして市販されているものがある。これらは天然物由来であるため、化学合成農薬より安全であると言うことを一つの長所として販売されているが、この他にも類似品として、抽出液の販売が散見される。そこで、これらの成分が農薬として有用であるかどうかについて検討した。

1) ハダニに対する忌避性について

温室内でハダニの寄生を防ぎ育苗したインゲンの葉の葉脈を中心とした片側に、市販品の100倍液及び500倍液（展着剤0.03%加用）を塗布し、対象区として残りの側に展着剤のみを塗布した。別途用意したハダニの寄生しているインゲンの葉を、ハダニ成虫数が約100匹になるように調節し、インゲンの葉にピンで止め接種した。ハダニの移行性について経時的に計数し、ハダニに対する忌避性を調査した。

2) コナガに対する産卵忌避性について

市販品100倍液（展着剤0.03%加用）を塗布した小松菜と、対照区として展着剤0.03%液を塗布した小松菜を、コナガの成虫約50匹及び120匹を放飼した飼育箱中に1～4日間おき、産卵させた。

産卵数を計数した後、25℃のケージで小松菜を餌としてコナガを飼育し、生育状況を観察した。

以上の結果、いずれの場合も効果の確認はできなかった。

4. 農薬残留検査課

農薬残留分析の省力化に関する研究

■ ホール型電気伝導度検出器付ガスクロマト

グラフの利用に関する検討

ホール型電気伝導度検出器（H E C D）付ガスクロマトグラフの、残留分析への適用性を検討した。野菜、玄米、豆類等合計7種類の作物にハロゲンを含む農薬を延べ約40種類添加し、H E C Dのハロゲンモード付G Cに

よる分析を試みた。

試料をアセトン抽出、ヘキサン転溶、濃縮後ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)でクリーンアップした後H E C D付G Cに注入し、作物に由来する妨害ピークの出現の程度、回収率、検出感度等について調査した。

この結果H E C DはE C Dに比べハロゲンに対する選択性がきわめて優れており、供試した全ての作物でクロマトグラム上に妨害となる顕著なピークはほとんど現れず、大部分の作物で80%以上の良好な回収率が得られた。

H E C Dの感度について調査した結果、最小検出量がE C Dの約100~200倍と絶対感度では劣っていたが、作物成分に由来する妨害がきわめて少ないことから、試料採取量を多く取ること等により、E C Dに比べ検出限界濃度を下げることが可能であった。また、各ハロゲンに対する応答性を調べた結果、塩素≧臭素≧フッ素の順であった。

以上のことから、本検出器はハロゲンを含む農薬を対象とした多成分同時分析法に使用する検出器として、非常に有効であることが判明した。

5. 有用生物安全検査課

(1) 新規農薬成分の魚毒性の検討

新規成分農薬14種類(殺虫剤7:チオジカルブ、シフルトリン、フェンプロパトリン、ケイソウ土、ピラクロホス、クロルフルアズロン、クロフェンテジン;殺菌剤2:プロパモカルブ塩酸塩、オキシソニック酸;植物成長調整剤4:パクロブトラゾール、ホルクロルフエニユロン、フルプリミドール、クロレラ抽出物;展着剤1:サットカット)について、コイ及びミジンコ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」(昭和63年度 主要病害虫に適用のある登録農薬一覧表)に追加した。

(2) 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

ノラミット粒剤(ベンゾフェナップ6%+ジメピペレート7%)、ヒノクロア粒剤(メフェナセット4%)、パダンバッサ粒剤(カルタップ塩酸塩3.5%+BPMC4%)、マーシット粒剤(ブタクロール2.5%)及びマメットSM粒剤(モリネット8%+シメトリン1.5%+MCPB0.8%)の基準施用量について、模擬水田(1×2m)に、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、マーシット粒剤が強い急性毒性を示し、供試魚の累積致死率は96%に達した。パダン・バッサ粒剤は、ドジョウに対して強い急性毒性(3日後で100%致死)を示した。また、貧

血症で知られるマメットSM粒剤については、肉眼的には貧血症状は認められなかったが、処理6日後から致死魚が現われはじめた(6~14日後に至る累積致死率は46%)。なお、他の2剤に関しては特に異常所見はなかった。

(3) コイ、ドジョウ及び飼育水中における農薬の残留消長
模擬水田(1×2m)でコイ及びドジョウを飼育し、水田除草剤ベンチオカーブ及びクロメトキシニルの各粒剤を基準量施用したのち、魚体及び水中の農薬の残留消長を調べた。その結果、クロメトキシニルの魚体中濃度はコイで3.5~21.8ppm、生物濃縮係数(BCF)は58~242、ドジョウで3.3~23.3ppm、BCFは18~333であった。一方ベンチオカーブはコイで10.9~38.0ppm、BCFは11~37、ドジョウで24.1~65.8ppm、BCFは23~54であった。両方とも急性毒性面で若干の問題が認められた(累積致死率55%)が、蓄積性については特に問題はなかった。

(4) 農薬の藻類に及ぼす影響

水田除草剤シメトリン、プレトラクロール及びCNPを添加した培地に、淡水微細藻類の緑藻 *Chlorella vulgaris* を接種し、自動血球計数装置により細胞数、細胞容積/mlを経時的に測定した。また、96時間培養後の培地中の農薬量をそれぞれ測定し、藻類の増殖と農薬との関係を調べた。更に、96時間培養後の *Chlorella vulgaris* の培養液へCNPを添加し、1、4、8、16時間暴露後の農薬量を測定した。結果はシメトリン(0.1ppm)、プレトラクロール(10ppm)のEC50では96時間培養後においても濃度にほとんど変化は認められなかったが、プレトラクロールのNOEC(最大無作用濃度)(1ppm)では減少が認められた。一方、CNPではEC50(0.1ppm)及びNOEC(0.05ppm)の2濃度において大幅な減少を示し、特にNOECにおいてその傾向が強かった。96時間培養後のクロレラにCNPを添加し、経時的に農薬量を測定した結果、暴露1時間後でかなりの減少が認められ、16時間後には約10%ほどに減少した。このことからCNPの培地中での減少は、分解または藻類による取り込みというより、藻体表面への付着に起因するものと考えられた。

(5) 農薬の陸生動物に対する安全性評価方法に関する調査

野鳥に対する農薬の安全性に関する国内・外の資料を収集・分析し、安全性確保並びに安全性評価方法の設定の一助とした。調査の結果(1) 138農薬について鳥類に対する毒性値が確認された。(2) 有機リン系殺虫剤の中に毒性の強いものが多かった。(3) 鳥類に対して毒性の強い農薬は人畜に対しても毒性が強い傾向を示したが、魚

貝類に対しては同様の傾向は示さなかった。(4) 鳥類間における比較では、ウズラよりマガモの方が感受性が高い傾向を示した。

6. 成果の発表及び広報

(昭和63年4月1日～平成元年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、学会での講演・報告は以下のとおり行った。

第14回日本農薬学会(平成元年3月,京都市)

○谷内純一*・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Ⅱ,ホール型電気伝導度検出器付ガスクロマトグラフの利用

○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

(注)*は発表者である。

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63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63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63年度植物防疫地区協議会

○昭和63年度農林水産航空事業検討会

○農薬安全指導等特別対策事業及び農薬安全使用推進特別対策事業の成績検討会

試験研究機関関係

○昭和63年度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績検討会

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
小田雅府	63. 4. 20	空中散布用農薬について	新規従事者対象一般研修	農林航空技術センター
小倉一雄	63. 5. 26 ～27	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
宮坂初男	63. 9. 1	農薬一般	関東農政局管内 病害虫専門技術員研究協議会	山梨県
内藤久	63. 9. 16	農薬の安全使用について	農薬安全対策推進講演会	静岡県
正垣優	63. 10. 27	農薬の安全使用について	関東農政局管内病害虫防除 職員現地研修会	東京都
永吉秀光	63. 10. 27	農薬の安全性評価及び各種 基準	農薬管理指導士養成(特別) 研修	茨城県
石井康雄	63. 12. 5	農薬取締法と農薬の特性及 び安全性の評価等について	ゴルフ場関係者農薬適正使 用推進研修会	群馬県
村川昇	元. 1. 24	農薬取締法・農薬一般・農 薬の安全使用及び危被害防 止対策	農薬管理指導士特別研修会	長野県
石谷秋人	元. 1. 18	「空中散布農薬の環境許容 基準」について	農業航空事業検討会	鹿児島県
刈屋明	元. 2. 1	農薬取締法と農薬行政	植物防疫官中級研修	横浜植物防疫所研修 センター
阪本剛	元. 2. 13	農薬の残留分析法	国際協力事業団 農薬利用研修コース	兵庫インターナショ ナルセンター
宮坂初男	元. 2. 21	農薬の安全評価及び各種基 準の設定	農薬管理指導士養成研修会	岩手県

田 盛 直 一	元. 2.20	農薬の安全性評価と安全使用基準等について	農薬管理指導士更新研修会	群馬県
森 田 征 士	元. 2.21	農薬の安全性評価及び各種基準の設定	農薬管理指導員養成研修会	東京都
山 下 幸 夫	元. 2.29	殺菌剤の生物検定法	国際協力事業団 農薬利用研修コース	兵庫インターナショナルセンター
山 下 幸 夫	元. 3.14	農薬の安全性評価と各種基準の設定	農薬管理指導士認定研修会	埼玉県

4. 研修生の受入

氏 名	期 間	事 項	依 頼 者	場 所
(国内研修生) 静岡県 農業試験場 多 田 克 己	63. 8.29~63. 9. 9	農薬残留分析の技術と知識修得	静岡県農業試験場	農薬検査所

氏 名	期 間	事 項	依 頼 者	場 所
(海外研修生) 中国北京市農林科学 院環境保護研究所 鄭 德 栄	63. 6.20, 6.27~6.29	農薬残留分析技術, 分析機器に関する研修	東京都農業試験場	農薬検査所

5. 技術協力のための職員の海外派遣

派遣職員名	期 間	派 遣 目 的	依 頼 者	派 遣 国
阪 村 基	63.10.16~	FAOフィールドプロジェクト (農薬国際行動規範)	国際連合食糧農業 機関(FAO)	タイ

6. 見 学

穀物、野菜、果樹、花卉など農作物の安定的生産はもとより、レジャー、休息の場における芝生の管理、更に雨の多い日本の国土の保全上大変重要な森林の維持、管理など、多方面で農薬は重要な植物防疫資材として使用されている。このようなことから、多くの人が農薬につ

いて関心を持っており、本年度も農薬の使用に関して指導的立場にある人や、海外からは日本の植物防疫組織や、農薬の開発、評価、分析、登録などの技術修得のために多数の人が訪れている。昭和63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
農薬利用研修コース 研修生 6名 引卒者 1名	63. 4.12	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
インドネシア及びフィリピン政府職員 研修生 7名 引卒者 1名	63. 4.14	〃	国際協力事業団
海外技術研修員 研修生 11名 引卒者 2名	63. 5.18	〃	国際協力事業団 筑波国際農業研 修センター所長
中国農薬検定所毒理学 技術研修団 団 員 7名 引卒者 1名	63. 5.19	〃	クミアイ化学工業株式会社 取締役社長
東京大学農学部農業生物学 科 学 生 29名 教 官 2名	63. 6.24	〃	東京大学農学部農業生物学科学科 主任
桑折町農業協同組合 9名	63. 8.24	〃	桑折町農業協同組合長
海外技術研修員 研修生 11名 引卒者 2名	63. 9.29	〃	国際協力事業団筑波国際農業研 修センター所長
神奈川県農業改良普及所職員 8名	63.10.18	〃	神奈川県農業技術課
イタリア厚生省関係者等 同行者 1名	63.10.24	〃	クミアイ化学工業株式会社 取締役社長
公害等調整委員会委員及び 事務局職員 30名	63.11.15	〃	公害等調整委員会事務局長
韓国国立農業資材検査所職員 同行者 1名	63.12.15	〃	茨城大学農学部
タイ国農業協同組合省職員 同行者 1名	64. 1.31	〃	クミアイ化学工業株式会社 取締役社長
多摩地区市町村職員及び 東京都職員 25名	64. 2.10	〃	東京都西多摩経済事務所

V 機構・定員・予算等

1. 機構・定員

(1) 機構(平成元. 3.31現在)

職 名	現 在 員 数		
	行政(一)	行政(二)	計
所 長	1		1
總 務 課 長 補 佐	9	1	10
庶 務 係			
人 事 係			
管 理 厚 生 係			
會 計 係			
用 度 係			
檢 查 第 一 部 長	1		1
企 画 調 整 課	7		7
檢 查 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 檢 査 課	7		7
檢 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	8		8
檢 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			
檢 査 第 二 部 長	1		1
化 学 課	6		6
檢 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
檢 査 管 理 官			
殺 虫 劑 係			
殺 菌 劑 係			
除 草 劑 係			
成 長 調 整 劑 係			
生 物 農 藥 係			
農 藥 殘 留 檢 査 課	7		7
檢 査 管 理 官			
殘 留 檢 査 第 1 係			
殘 留 檢 査 第 2 係			
殘 留 檢 査 第 3 係			
殘 留 檢 査 第 4 係			
有 用 生 物 安 全 檢 査 課	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 藥 審 査 官	2		2
計	62	1	63

(2) 定 員 (昭 和 63 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 藥 審 査 官	3
檢 査 員	43
一 般 職 員	3
計	66
行政職(二) 技 能 職 員 (乙)	1
合 計	67

2. 職員の異動・研修

(1) 職員の異動(昭和62. 4. 1~平成元. 3. 31)

1) 退職

官職	氏名	年月日	所属	備考
技	鈴木啓介	63. 4. 1	検査第二部長	
事	月澤徳蔵	〃	総務課長	
技	綾絹江	〃	検査第二部農薬残留検査課 検査管理官	
〃	小林直人	〃	検査第一部技術調査課 検査管理官	

2) 転入

官職	氏名	年月日	旧	新
事	小林栄作	63. 4. 1	大臣官房総務課	総務課長
技	石川光一	〃	環境庁	検査第二部生物課長
〃	荻野英明	〃	食品流通局野菜振興課	農薬審査官
〃	内藤久	〃	東海農政局	検査第一部企画調整課検査管理官
〃	石谷秋人	〃	関東農政局	検査第一部毒性検査課検査管理官
〃	金子圭一	〃	北陸農政局	検査第一部技術調査課汚染調査係
〃	官坂初男	〃	農蚕園芸局生活改善課	検査第二部生物課検査管理官
事	白須信之	〃		総務課(採用)
技	亀谷充	〃		検査第一部毒性検査課
〃	池田淳一	〃		〃 技術調査課
〃	藪田重樹	〃		検査第二部化学課
〃	荒巻敦史	〃		〃 生物課
〃	伊藤和男	〃		〃 農薬残留検査課
〃	阪村基	63. 4. 16	神戸植物防疫所	検査第一部企画調整課取締企画係長
〃	荒木康紀	63. 9. 12	農蚕園芸局種苗課	検査第一部企画調整課連絡調整係長
事	児玉英夫	63. 10. 1	農蚕園芸局総務課	総務課課長補佐
〃	鈴木貞敏	〃	生物系特定産業技術研究推進機構	〃 会計係長

3) 転出

官職	氏名	年月日	旧	新
技	山内淳司	63. 4. 1	農薬審査官	環境庁
〃	渡辺孝弘	〃	〃	総理府公害等調整委員会
〃	大井明大	〃	検査第二部化学課第4係長	東海農政局
〃	西村隆信	〃	検査第一部毒性検査課安全基準係長	九州農政局
〃	足立教好	〃	検査第二部農薬残留検査課	農林水産技術会議事務局
〃	小島恒夫	〃	検査第二部生物課	関東農政局
〃	目黒雄二	63. 4. 16	検査第一部企画調整課	神戸植物防疫所
〃	奥富一夫	63. 8. 1	農薬審査官	農蚕園芸局植物防疫課
事	坂田忠一	63. 10. 1	総務課課長補佐	大臣官房経理課
〃	田村秀雄	〃	〃 会計係長	東京肥飼料検査所
技	荒木康紀	元. 2. 1	検査第一部企画調整課連絡調整係長	農蚕園芸局種苗課

4) 所内の異動

官職	氏 名	年 月 日	旧	新
技	石 井 康 雄	63. 4. 1	検査第二部農薬残留検査課長	検査第二部長
"	鈴 木 重 夫	"	検査第二部生物課長	検査第二部農薬残留検査課長
"	森 田 征 士	"	検査第一部企画調整課検査管理官	農薬審査官
"	永 吉 秀 光	"	検査第一部企画調整課取締企画係長	検査第二部有用生物安全検査課 検査管理官
"	阪 本 剛	"	検査第二部農薬残留検査課 残留検査第1係長	検査第二部農薬残留検査課 検査管理官
"	村 川 昇	"	検査第二部化学課第2係長	検査第一部技術調査課検査管理官
"	山 下 幸 夫	"	検査第二部生物課殺菌剤係長	検査第二部生物課検査管理官
"	齊 藤 律 子	"	検査第一部毒性検査課	検査第二部生物課除草剤係長
"	正 垣 優	"	検査第二部生物課検査管理官	検査第一部企画調整課検査管理官
"	小 倉 一 雄	"	検査第一部技術調査課汚染調査係長	検査第二部化学課第1係長
"	齊 藤 公 和	"	検査第一部毒性検査課毒性係長	検査第一部毒性検査課安全基準係長
"	安 藤 由 紀 子	"	検査第二部生物課除草剤係長	検査第一部毒性検査課毒性係長
"	清 野 義 人	"	検査第一部技術調査課	検査第二部生物課
"	菊 池 幸 代	"	検査第二部生物課	検査第二部化学課
"	横 山 亨	"	検査第二部有用生物安全検査課	検査第二部農薬残留検査課
"	小 峯 喜 美 夫	63. 4. 12	検査第一部技術調査課資材調査係長	検査第一部技術調査課水質調査係長
"	池 田 淳 一	63. 4. 16	検査第一部技術調査課	検査第一部企画調整課
"	阪 村 基	63. 10. 16	検査第一部企画調整課取締企画係長	検査第一部企画調整課付 (派遣職員)

研 修

元. 9. 8

官職	氏 名	所 属	期 間	事 項	場 所
技	池 田 淳 一	企画調整課	63. 4. 19 ~63. 4. 22	昭和63年度 Ⅱ 種試験採用者研修	農林水産研修所(八王子市)
"	藪 田 重 樹	化 学 課	"	"	"
"	荒 卷 敦 史	生 物 課	"	"	"
"	伊 藤 和 男	農薬残留検査課	"	"	"
"	高 橋 秀 一	企画調整課	63. 5. 9 ~63. 8. 5	昭和63年度 一般職員行政基礎研修	"
"	石 谷 秋 人	毒 性 検 査 課	63. 5. 16 ~63. 10. 14	農薬に係る毒性評価技術研 修	残留農薬研究所(小平市)
事	上 田 義 彦	総 務 課	63. 6. 7 ~63. 6. 8	昭和63年度予算・決算関係 事務研修会	関東財務局(都内)
"	小 林 栄 作	総 務 課	63. 6. 13 ~63. 6. 17	昭和63年度 管理者研修(第2班)	農林水産研修所(八王子市)
"	田 村 秀 雄	"	63. 7. 4 ~63. 7. 15	昭和63年度 係長行政研修Ⅱ(第1班)	"
技	北 村 恭 朗	技術調査課	63. 7. 19 ~63. 7. 26	水質保全研修	公害研修所(所沢市)
"	西 島 修	調整指導官	63. 9. 28 ~63. 11. 17	外国語(会話)研修	植物防疫所研修センター (横浜市)
"	猪 平 倫 文	企画調整課	63. 10. 5 ~63. 10. 7	昭和63年度情報システム基 礎研修	農林水産省本省

“	荻野英明	農薬審査官	63.10.17 ～元. 3.16	農薬に係る毒性評価技術研修	残留農薬研究所(小平市)
“	小倉一雄	化学課	63.10.24 ～元. 3.31	専門技術(農薬)研修	理化学研究所(和光市)
事	白須信之	総務課	63.11.28 ～63.12.9	昭和63年度 一般職員行政研修(第1班)	農林水産研修所(八王子市)
技	森田征士	農薬審査官	元. 1.23 ～元. 1.27	昭和63年度 課長補佐研修(Ⅱ)	“
“	上垣隆夫	検査第一部長	元. 1.24 ～元. 1.27	昭和63年度 第2回幹部研修	農林水産本省
“	伊藤和男	農薬残留検査課	元. 1.30 ～元. 2.10	分析技術研修	(財)日本食品分析センター 名古屋支所(名古屋市)
“	荒巻敏史	生物課	元. 2.13 ～元. 2.21	殺菌剤の耐性菌検定技術研修	(社)日本植物防疫協会 研究所(牛久市)
“	猪平倫文	企画調整課	元. 2.21 ～元. 2.22	文献検索のための講習会	紀伊国屋書店(都内)
“	池田淳一	“	元. 3.6 ～元. 3.17	施設園芸における病害虫防 除実務研修	愛知県農業総合試験場

3. 予算・施設等

(1) 予算

昭和63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	60	61	62	63
印	紙	98,110	77,514	156,791	127,384
	収				
	入				
	農薬登録手数料	98,110	77,514	156,791	127,384
	農薬依頼検定手数料	0	0	0	0
現	金	203	150	186	162
	収				
	入				
	宿舍貸付料、返納金及び不用物品売却代	203	150	186	162
	計	98,313	77,664	156,977	127,546

2) 年度別歳出予算額

(単位：千円)

区 分	60	61	62	63
人 当 経 費	281,582	310,608	314,566	327,109
運 営 事 務 費	23,994	22,900	22,423	22,212
農 薬 検 査 事 業 費	60,150	58,537	57,883	59,800
庁 舎 等 管 理 特 別 事 務 費	8,132	7,443	6,999	6,647
残 留 分 析 等 調 査 研 究 事 業 費	15,005	14,606	14,606	14,606
農 薬 取 締 強 化 事 業 費	1,421	1,391	1,391	1,391
農 薬 毒 性 試 験 機 関 検 査 事 業 費	5,174	5,001	5,001	5,001
生 理 活 性 農 薬 等 登 録 検 査 基 準 確 立 事 業 費	7,000	6,755	6,755	6,980
農 薬 製 剤 増 強 成 分 検 査 特 別 対 策 事 業 費	0	0	15,440	15,440
散 布 農 薬 変 異 挙 動 検 査 技 術 確 立 事 業 費	0	0	0	15,088
水 産 動 物 毒 性 検 査 対 策 事 業 費	11,631	11,224	11,224	0
輸 入 農 薬 検 査 推 進 対 策 事 業 費	10,471	10,105	0	0
小 計	424,560	448,570	456,288	474,254
施 設 整 備 費	42,479	49,737	30,393	21,024
小 計	42,479	49,737	30,393	21,024
合 計	467,039	498,307	486,681	495,278

(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	15,884 m^2
宿 舎 敷 地	"	757 m^2
計		16,641 m^2

② 建 物

区 分	棟 数	延 面 積	備 考
事 務 所 建	9棟	3,253 m^2	
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
ゲル浸透クロマトグラフ	GPC AUTOPreP 1002B
ガスクロマトグラフ	ヒューレットパッカード5890A
流水式魚毒試験装置	アクアラインKC-7S
農薬落下試験装置	DAP-720
ガスクロマトグラフ	島津GC-14APS

農薬製剤の補助成分に関する迅速多重検査法の確立 (第1報)

西澤幸夫・小倉一雄・百 弘

緒言

農薬製剤は、有効成分のほか複数の補助成分とからなっており、界面活性剤や溶剤などが、作物体への付着性や散布性能の向上などの目的で添加されている。

近年、合成化学やバイオテクノロジーの長足の進歩から、有効成分の構造が複雑なものが多くなる一方、農作物の種類や栽培方法の多様化に伴って製剤の剤型も多様化し、使用される補助成分の種類も多くなっている。

また、補助成分は、単一成分よりは複数の成分よりなる混合物が多いため、製剤中の補助成分を同定・定量することは、非常に困難であった。しかし、核磁気共鳴装置(NMR)が物質の構造に関する多くの情報を提供してくれることを利用して、製剤中の補助成分の簡便迅速な検査法を確立するために、農薬製剤間の同等性をスクリーニング法(パターン分析法)により判定する方法について検討した。

実験方法

1. 試薬

測定用溶媒： 重水素化クロロホルム(重水素化率99.8%) CDCl_3

内部基準物質：テトラメチルシラン $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (以下TMSと略す)

模擬製剤A：

アルキルアリルスルホネートカルシウム塩メタノール溶液(以下、成分Aと記す)33%、MTMC原体(純度97.5%)(以下、成分Bと記す)28%、p-キシレン(試薬特級)(以下、成分Cと記す)26%、アセトン(試薬特級)(以下、成分Dと記す)13%

模擬製剤B：

成分A：10% 成分B：26% 成分C：41% 成分D：23%

模擬製剤C：

成分A：1% 成分B：27% 成分C：46% 成分D：26%

その他：市販農薬製剤2点、市販界面活性剤エチルセロソルブ(試薬特級)

2. 装置

NMR装置：JNM-GSX-400(日本電子製)

プローブ：NM-G40/CH5(内径5mm ^1H , ^{13}C 兼用)

観測中心：399.7MHz (^1H), 100.5MHz (^{13}C)

3. 試料溶液の調製

試料が測定用溶媒に溶解する場合には、試料を直径5mmのNMR試料管に直接計りとり、TMSを0.02%程度含む測定用溶媒約0.7mlを加えて振り混ぜ溶解させる。試料が測定用溶媒に十分に溶解しない場合には、秤量した試料に測定用溶媒を加え10分間超音波をかけた後、3000rpmで20分間遠心分離を行い、上澄液約0.7mlをNMR試料管に採取し、TMS約1%を含む測定用溶媒を数滴加え振り混ぜる。

4. 測定条件の検討

4-1. 測定結果の再現性確保と測定の自動化

まず、積算されるデータの再現性を確保するために、フリップアングル^{*}、観測パルス照射間隔などの測定条件の検討を行った。

さらに、測定者間のバラツキを少なくし、操作時間を短縮するため、スペクトラムの位相合せの自動化について検討した。その結果、観測領域、フィルター幅を下記の条件に設定し、自動測定プログラムを作成してFig. 1のフローチャートに従い測定を行ったところ、再現性が良好で、作業時間を大幅に短縮することができた。

なお、データ取込み点数については、データ処理時間が長くなることを避け、かつ、測定データ保存に無理のない容量であるような点数とした。

<測定条件>	^1H -NMR	^{13}C -NMR
観測領域	12,019.2 Hz	30,120.5 Hz
フィルター幅	6,000 Hz	15,050 Hz
データ取込み点数	32,768	32,768
フリップアングル [*]	30°	45°
観測パルス照射間隔	5 Sec	1.5 Sec
^1H 核のデカップリング	無	完全デカップリング

^{*}パルスの強度に関する指標

4-2. 試料量の検討

エタノール、酢酸エチルなどの低分子化合物および市販の界面活性剤並びに農薬製剤の補助成分として使用されている界面活性剤数点について、その試料溶液の濃度の違いによる化学シフトへの影響について検討した。試料量が2mg以下では、酸やアルコールなどの電離・会合に起因するものは別にして、得られたシグナルの化学シフトはそのデジタル分解能(^1H -NMRで0.0018ppm、

^{13}C -NMRで0.019ppm)の2~3倍程度しか変動しなかった。試料量を40mgにした場合も、 ^1H -NMRの-OH、>NH基等のシグナルについては化学シフトが例外的に不安定であったが、それ以外のシグナルについては0.1ppm以上の変動は殆ど認められなかった。しかし、試料量が60~80mgになると-OH、>NH基に関連するシグナル以外でも0.1ppm以上の変動が見られた。従って、化学シフトを比較するためには試料量は40mg以下が望ましい。より厳密な比較のためには、測定化合物の分子量にもよるが、概ね2~5mg程度が適当と考えられた。

4-3. 共存成分の影響の検討

農薬剤中には有効成分や複数の補助成分が含まれているため、製剤中の個々の成分を測定する際の共存成分の影響について、模擬製剤および個々の構成成分を用いて検討した。

濃度の影響を最小限に抑えるために模擬製剤の試料管内の試料量を5mgとし、個々の構成成分の試料管内の量を模擬製剤中の含有率に応じた量として、模擬製剤と構成成分について ^1H -NMRを測定したところ、それぞれのシグナルについての化学シフト差は0.01ppm以下であった。

このことから、試料を低濃度で測定する場合には共存成分の影響は無視できるものと考えられた。

4-4. 試料濃度と積算回数に関する検討

多くの試料をできるだけ迅速に測定するため、Fig. 1のフローチャートに従った ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR同一濃度連続測定に用いる時間を、試料1点当たり1時間程度とするような分析条件を検討した。

^{13}C -NMRは ^1H -NMRに比べ極端に感度が低いことから、そのS/Nを向上させるためには観測データを積算することが必要である。一般に、積算回数を増やせばデータのS/N比は改善されるが、 ^{13}C -NMRの積算時間を30分間として感度を調べたところ、 ^1H -NMRの化学シフトを比較するために最適とみなされた試料量2~5mgでは、単一組成であっても主要ピークがかりうじて認められるにすぎず、パターンとしての把握は困難であった。また、混合組成の試料中から特定成分を検出しようとしても含有量の多い成分以外の検出は困難であった。このため、積算時間を30分間とした場合には、試料量をこれより相当多くしなければならなかった。

そこで、試料量は化学シフトの比較に適する最大量の40mgとし、積算回数は ^{13}C -NMRで1024回(積算所要時間25分間) ^1H -NMRで16回(同2分間)(以下これらを「標準条件」という)の条件で測定することとした。

なおこの条件での試料溶液の調整を除いた分析所要時間はデータ処理およびチャート書出しを含めて約45分であった。

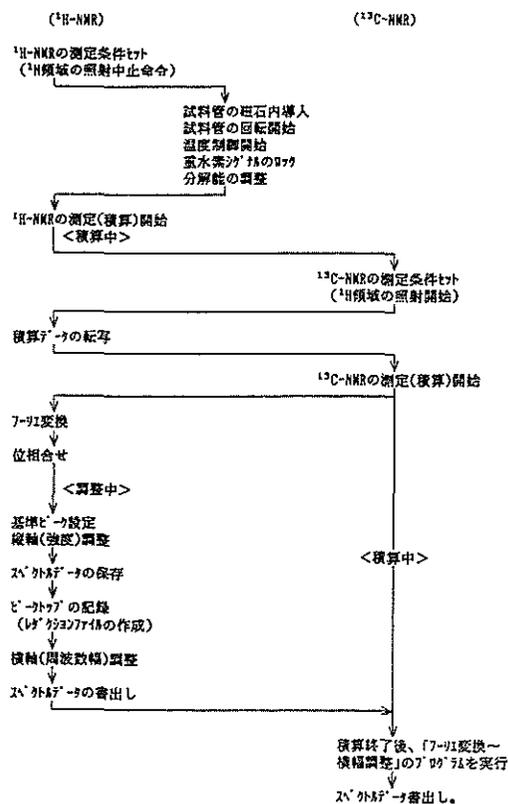


Fig. 1 自動測定プログラムを用いた場合の測定フローチャート
Fig. 1 Flow chart with auto analysis program

結果および考察

模擬製剤および市販製剤を、標準条件で測定を行い、次の結果を得た。

同一組成試料の繰り返し測定による化学シフトの変動は0.005ppm以下であった。ただし、試料中に含まれる水分の ^1H -NMRシグナルがクロロホルム希釈直後は左右不対象のブロードピークとなることがあったが、一晩放置すると対象なピークとなった。これは、クロロホルム分子の中で水分子が安定した分散会合状態を形成するのに時間を要するためと考えられる。同様に、他の-OHシグナルなどにも影響がみられたが、これらに注意をすれば、 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRのシグナルパターンから農薬製剤の同等性を判別することが可能であった。ただし、ある成分の濃度がほぼ同じであっても共存成分の濃度によって、化学シフトに ^1H -NMRで0.05ppm、 ^{13}C -NMRで0.2ppm程度の差を生ずることもあった。

以上のように、農薬製剤のパターン分析法としてほぼ満足できる結果が得られた。

次に、農薬製剤中の構成成分の検出限界について検討

を行った。

まず、 $^1\text{H-NMR}$ による検出限界を検討した。模擬製剤A~C(各構成成分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルをFig.2-1~4に示す)および市販製剤Aからのアルキルアリルスルホネートカルシウム塩の検出例をFig.3-1~4に示す。Fig.2-1に示したアルキルアリルスルホネート由来のシグナルの内、0.5~0.9ppmにある多重線が製剤中でマスクされない位置にあるため、このシグナルに着目して製剤のスペクトルであるFig.3-1~4をみると、0.5~0.9ppmの位置に小さくはあるが、界面活性剤由来と思われるシグナルが認められた。このことから、目的とする成分の含有量が製剤中で1%程度であっても他のシグナルが重ならない限り、16回の積算で100倍の拡大に耐えるS/N比のよいデータが得られパターン分析が可能であることが分る。また、Fig.2-1~4及びFig.3-1~3からみてそれ以外の模擬製剤構成成分についても同様にそれぞれパターン分析が可能であると考えられる。

同様に、 $^{13}\text{C-NMR}$ による検出限界を検討した。非イオン型界面活性剤を主成分とする界面活性剤製品およびこれを10%程度含有する市販農薬製剤Bの測定例をFig.4-1およびFig.4-2~4に示す。Fig.4-1の77ppmを中心とする三重線は溶媒のシグナルである。70.5ppm付近のシグナルはポリオキシエチレン鎖に由来するもので、各炭素原子の化学シフト差が小さいため一山になって例外的に大きく現われているが、ポリオキシエチレン鎖以外の界面活性剤由来シグナルはいずれもこれらより相当小さかった。これらの平均的シグナルに注目すると、Fig.4-2に示すように試料が標準条件の2倍量の80mg(界面活性剤量として約8mg)含まれている時には明確に現われているが、Fig.4-3のように標準条件(界面活性剤として約4mg)では検出限界ぎりぎりであり、Fig.4-4のように標準条件の1/2(界面活性剤として2mg)では全く検出不可能であった。以上のことから、この界面活性剤が農薬製剤中に15%程度(界面活性剤として約6mg)存在すれば、標準条件における製剤の $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により、シグナルの検出が可能であると推定できる。

一般に $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルは $^1\text{H-NMR}$ に比べてS/N比が低いため、界面活性剤のように分子量の大きな成分では検出限界が高くなる。しかし、S/N比はモル濃度とほぼ比例するため、低分子成分はこれらより少量で検出可能である。その一例として、低分子化合物であるエチルセロソルブの $^{13}\text{C-NMR}$ の検出限界を調べた。Fig.5-1にエチルセロソルブの $^{13}\text{C-NMR}$ を、Fig.5-2~4

にFig.4で使用した市販農薬製剤Bにエチルセロソルブを1~10%添加した試料の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示す。これによると、Fig.5-3に見られるように添加量として概ね2%が、標準条件(積算回数1024回)での検出限界であった。さらに、積算回数を増加することによってある程度検出限界を下げることも可能であり、Fig.5-4に示すように、積算回数を4倍(積算時間約2時間)にすることで、エチルセロソルブ1%添加でも検出できた。また、Fig.5-2,3では確認できなかった界面活性剤由来のシグナルも、積算時間を4倍にすれば確認できることがFig.5-4からわかる。この条件でも測定時間がそれほど長くないので、より詳細なスクリーニング法に有用な条件と考えられる。

今後、 $^{13}\text{C-NMR}$ の検出感度向上と分解能の改善へ向けてさらに検討を重ね、また、農薬製剤各補助成分のNMRパターンを体系的に分類し、それに基づく製剤NMRパターンの再現性と各補助成分の同定及び半定量などの手法も検討したい。

要 旨

補助成分が農薬製剤の物理化学的性質に与える影響は、大きい。このため、製剤の品質管理上の観点から、これら成分についての迅速検査が望まれてきた。

著者らは、NMRを用いて製剤間の同等性を判定し、製剤中の全補助成分について同時に確認する、簡便な方法を検討した。

直径5mmのNMR試料管に、試料40mg程度を重クロロホルムに溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ の測定を行った。測定条件は以下の通りである。

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
観測中心	399.7 MHz	100.5 MHz
観測領域	12,019.2 Hz	30,120.5 Hz
フィルター幅	6,000 Hz	15,050 Hz
データ取込み点数	32,768	32,768
フリップアングル	30°	45°
観測パルス照射間隔	5 Sec	1.5 Sec
^1H 核のデカップリング	無	完全デカップリング
積算回数	16	1,024

製剤中の検出限界は、測定対象物質の分子量によって異なるが、2~15%であった。

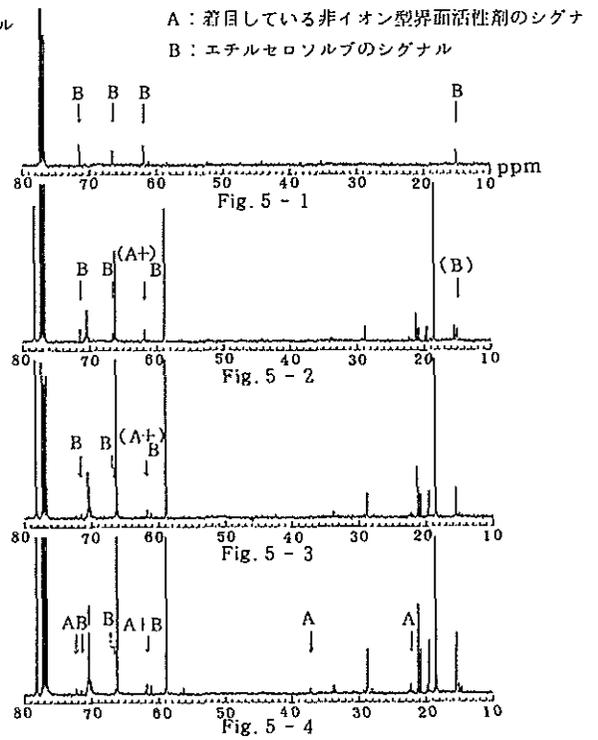
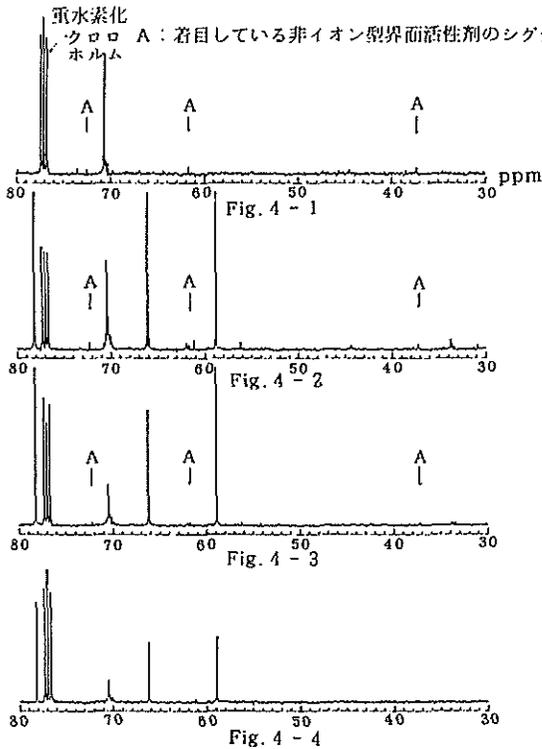
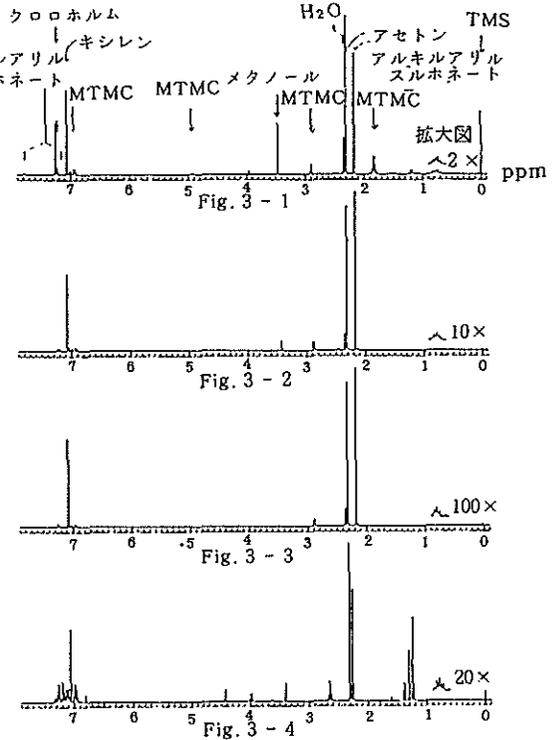
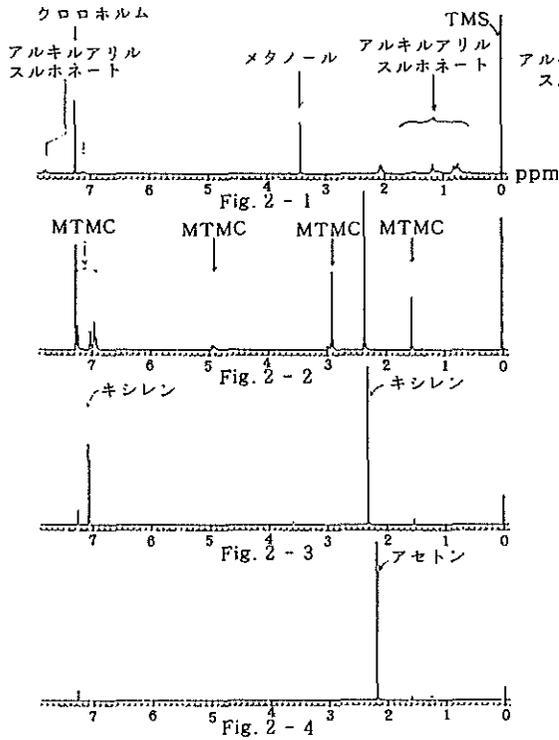


Fig.2 模擬製剤構成成分の¹H-NMR スペクトル

Fig.2 ¹H-NMR spectra of components of mock formulation A-C

Fig.2-1 alkylarylsulfonate, calcium salt (methanol solution) 2mg

Fig.2-2 MTMC (technical grade) 2mg

Fig.2-3 p-xylene (guaranteed reagent) 2mg

Fig.2-4 acetone (guaranteed reagent) 2mg

Fig.3 アルキルアリルスルホネートを含有する模擬製剤及び市販農薬製剤の¹H-NMR スペクトル

Fig.3 ¹H-NMR spectra of mock formulations and pesticide formulation containing alkylarylsulfonate

	alkylarylsulfonate, calcium salt	MTMC	p-xylene	acetone	weight
Fig.3-1 mock formulation A	33% (methanol solution)	28%	26%	13%	2mg
Fig.3-2 mock formulation B	10% (")	26%	41%	23%	44mg
Fig.3-3 mock formulation C	1% (")	27%	46%	26%	40mg
Fig.3-4 pesticide formulation A					43mg

Fig.4 非イオン型界面活性剤及びこれを含有する市販農薬製剤の¹³C-NMR スペクトル

Fig.4 ¹³C-NMR spectra of nonionic surfactant and pesticide formulation containing this agent

Fig.4-1 nonionic surfactant product 7mg

Fig.4-2 pesticide formulation B 80mg

Fig.4-3 pesticide formulation B 43mg

Fig.4-4 pesticide formulation B 25mg

Fig.5 エチルセロソルブ及びこれを添加した市販農薬の¹³C-NMR スペクトル

Fig.5 ¹³C-NMR spectra of ethylcellosolve and pesticide formulation that this solvent was added to

	weight	accumulation times
Fig.5-1 ethylcellosolve (guaranteed reagent)	5mg	1024
Fig.5-2 pesticide formulation B that 10% ethylcellosolve was added to	48mg	1024
Fig.5-3 pesticide formulation B that 2% ethylcellosolve was added to	44mg	1024
Fig.5-4 pesticide formulation B that 1% ethylcellosolve was added to	43mg	4096

Summary

Establishment of quick multiple analytical method for inert ingredients of pesticide formulation (Part 1)

By Yukio NISHIZAWA, Kazuo OGURA and Hiroshi MOMO

Inert ingredients produce the powerful effects on the physical and chemical properties of the pesticide formulations.

The quick identification of these ingredients is required for the better quality control of the pesticide formulations.

The authors developed the easier method to confirm the equality between formulations by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) analytical method.

The operating conditions were as follows :

	¹ H - NMR	¹³ C - NMR
observed center	399.7 MHz	100.5 MHz
observed region	12,019.2 Hz	30,120.5 Hz
filter range	6,000 Hz	15,050 Hz
sampling points	32,768	32,768
flip angle	30°	45°
pulse repetition time	5 Sec	1.5 Sec
irradiant of ¹ H-region	not	complete
accumulation times	16	1,024
diameter of sample tube		5mm
sample weight in tube		40mg

The contents of the target component for the practical limit of determination in this study was in the range of 2-15% of the pesticide formulation, depending on the molecular weight.

玄米中の2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸 除草剤の残留分析法におけるゲル浸透クロマトグ ラフィー及びフロリジルカラムクロマトグラフィー による精製法

伊藤 和男・阪本 剛・石井 康雄

緒言

2-メチル-4-フェノキシ酢酸(MCPA)は我が国では水田の広葉雑草の防除のため使用されている。

MCPAは酸、塩及びエステル形で、主として剤粒として使用されている。

MCPAの残留分析は、従前はモノクロロエタノールとのエステル²⁾又はフェニル基のニトロ化¹⁾を行い、GLC-ECDで測定する方法が採用されていた。

最近では、フェノキシ酢酸系除草剤の高感度分析法としてペンタフルオロベンジルブロマイド(PFBBr)と反応させ、生成物をGLC-ECDで測定する方法が報告され、河川水等の分析に応用されている^{3~8)}

著者らはペンタフルオロベンジル化法による玄米中のMCPA類の残留分析法について検討し、精製法について新たな知見を得たので報告する。

材料及び方法

1. 試薬

アセトン、アセトニトリル、エタノール、ジクロロメタン、シクロヘキサン、塩酸、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム及び無水硫酸ナトリウムは試薬特級を、エチルエーテル及びn-ヘキサンは残留農薬分析用を用いた。

エステル化剤はペンタフルオロベンジルブロマイド(PFBBr)を用いた。

フロリジルは60~100メッシュの残留農薬分析用を1晩130℃で加熱活性化して用いた。

MCPA、MCP-Na、MCPエステルとしてアリルエステルを実験で用いた。

MCPエステルの加水分解後の抽出時には液相の分離を促進するために、必要に応じてアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ABS)1%溶液を少量用いた。

2. 器具

粉碎器、振とう機、桐山ロート、分液ロート、ナス型フラスコ、共栓付試験管、逆流空気冷却管、クロマトグラフィー用ガラス管(内径18mm)

3. ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

カラム: Bio Bead-SX3(200~400メッシュ)を溶出溶媒であるジクロロメタン-シクロヘキサン(1+1, v/v)中に浸漬し、十分に膨潤させ、内径25mm、長さ600mm(カラムの両端のフィルターは可動式)のガラスカラムに充てんし、溶出溶媒を運転流速で流して間隙のできないように充てんする。

GPC装置:

試料注入方法: 5mlループインジェクター

4. ガスクロマトグラフィー

カラム: J&W Science 社製メガボアカラム DB-5(内径0.53mm、長さ15m)

温度: 注入口 200℃ 検出器 300℃

カラム恒温槽は初期150℃で5分間保持、次に、10℃/分の割合で230℃まで昇温させ、230℃で5分間保持させた。

キャリアーガス: N₂ 10ml/分

メイクアップガス: Ar+CH₄(9+1) 30ml/分

機種: ヒューレットパッカード HP-5890A EC D(⁶³Ni 15mCi)付き

5. 検量線の作成

MCPアリの10ppm溶液1mlをナス型フラスコにとり、アセトンを蒸発させ、残留物をエタノール5mlに溶かし、N-NaOH溶液20mlを加えて、逆流空気冷却管をフラスコに付け、80℃で30分間加熱してMCPアリの加水分解する。

この分解液を、予め、水100mlの入っている分液ロートに移し、6N-HCl溶液10mlを加えて液を酸性とし、100mlずつのジクロロメタンで2回抽出する。

ジクロロメタン抽出液を合せて、無水硫酸ナトリウムで脱水する。

ジクロロメタン抽出液を30℃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アセトン約10mlを用いて20mlの試験管に移し、PFBBr50μl、粉末の炭酸カリウム10mgを加え、試験管に逆流空気冷却管を付け、70℃で60分間

加熱する。

反応液を、予め、水100ml、飽和食塩水50mlを入れてある分液ロートに移し、n-ヘキサン60mlと40mlを用いて2回抽出する。

n-ヘキサン抽出液を無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し、n-ヘキサン抽出液を30℃で減圧で約5mlまで濃縮する。

活性化したフロリジル10gをn-ヘキサンを用いてクロマトグラフィーカラムに充てんし、その上に約1cm程度の層になるように無水硫酸ナトリウムを加える。

このカラムに濃縮したn-ヘキサン溶液を注入し、n-ヘキサンを流下させる。次に、n-ヘキサン-エチルエーテル(95+5)混液100mlを流下させ、流出液は捨てる。次に、n-ヘキサン-エチルエーテル(8+2)混液100mlを流下させる。初めの40mlを捨て、次の60mlを集める。

分取した流出液を30℃で減圧濃縮し、n-ヘキサンを用いて適宜稀釈し、その2μlをマイクロシリンジでガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムからピーク面積を求め検量線を作成する。

6. 分析操作

粉碎した玄米20gを共栓付三角フラスコに秤り取り、水30mlを加えて室温で約1時間放置する。これに、6N-HCl溶液10ml及びアセトン100mlを加えて30分間振とう抽出する。

抽出液をハイフろスーパーセルを敷いた桐山ロートを用いてろ過し、ロート上の残渣をアセトン約50mlで洗う。

ろ液と洗液を合せ、30℃で減圧濃縮を行い、アセトンを留去する。この濃縮液を、予め、10%塩化ナトリウム溶液200mlの入っている分液ロートに移す。この時、少量のアセトンを用いて定量的に移す。この分液ロートにジクロロメタン100mlを加えて2分間振とう抽出する。もし、液層の分離が不良の時は1%ABS溶液を少量加える。この操作を2回行って、ジクロロメタン層を集め、ジクロロメタン溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、30℃で減圧濃縮を行ってジクロロメタンを留去する。

フラスコ内の残渣を30mlのn-ヘキサンに溶かして分液ロートに移し、アセトニトリル30mlを加えて1分間振とうし、分液後、アセトニトリル層を採る。同様の操作を再度行い、アセトニトリル層を採る。二回のアセトニトリル層を合せ、新たな分液ロートに移し、n-ヘキサン50mlを加えて1分間振とうする。アセトニトリル層を分取し、30℃で減圧濃縮し、送風して乾固させる。

フラスコ内の残渣をエタノール5mlで溶かし、N-NaOH溶液20mlを加え、80℃で30分間加熱する。

この加水分解液を、予め、水100ml及び飽和NaCl溶液

50mlの入っている分液ロートに移す。この分液ロートにエチルエーテル100mlを加え、1分間振とうし、分液後、エチルエーテルは捨てる。

水層に6N-HCl溶液10mlを加えて酸性とし、ジクロロメタン100mlを加え1分間振とう抽出する。この操作を再度行って、ジクロロメタン層を集める。

ジクロロメタン抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ジクロロメタンを30℃で減圧濃縮し、送風して乾固させる。

フラスコ内の残渣をGPC用溶媒10mlを加えて溶かしてその5mlをGPCカラムに注入し、GPCカラムからの流出液の160~220mlの区分を分取する。

分取した流出液を30℃で減圧濃縮し、送風して乾固させる。フラスコ内の残渣をアセトン10mlに溶かして、以下、検量線の作成と同様に操作する。

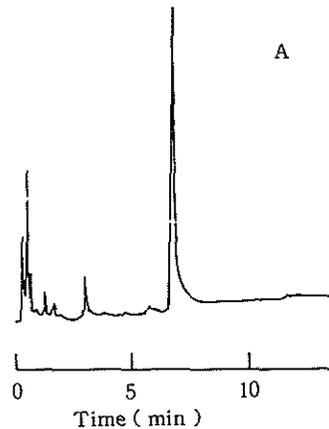


Figure 1. Gas chromatograms of (A) the pentafluorobenzyl-MCP standard, (B) fortified (10ppm) pentafluorobenzylated brown rice, and (C) pentafluorobenzylated control brown rice

Operating conditions: column, DB-5 (0.53mm I.D. X 15m); inlet temperature, 200℃; detector temperature, 300℃; oven temperature, initial 150℃ for 5 min, programmed to 230℃ at 10℃/min, then 230℃ for 5 min; carrier gas, N₂ 10ml/min; make-up gas, Argonmethane (9+1) 30ml/min.

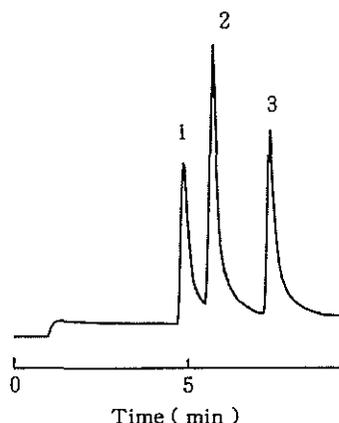
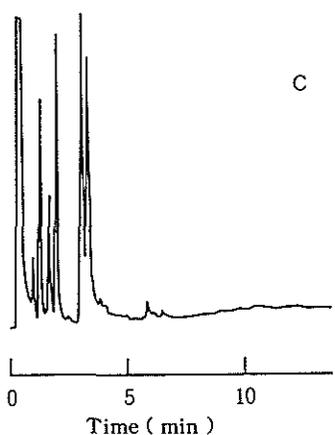
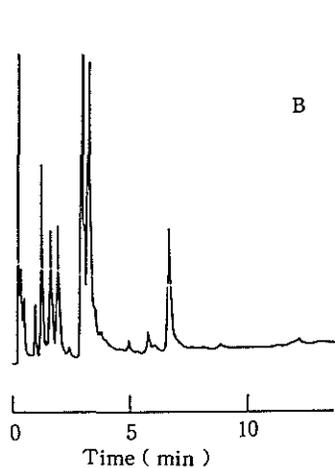


Figure D. HECED (halogen mode) chromatogram of a standard mixture of phenoxy acetic acid herbicides

GLC operating conditions: column, DB-5 (0.53mm I.D. X 15m); inlet temperature, 220°C; oven temperature, initial 100°C for 0.5 min; carrier gas, He 30ml/min; make-up gas, He 20ml/min HECED operating conditions: transfer temperature, 300°C; furnace temperature, 800°C; reaction gas, H₂ 50ml/min; conductivity solvent, deionized n-propanol 0.5ml/min; vent period, 0.5 min; range, x10; attenuator, x32.

Peak identities: (1) MCP-ethyl 6.3 ng, (2) MCP-aryl 9.1 ng and (3) 2, 4-D-butyl 3.4 ng.

結果及び考察

MCPA及び2,4-D等のフェノキシ酢酸系の除草剤の残留分析法では、検出感度を高めること及び遊離のカルボキシ基をエステル化してガスクロマトグラム上のピークの形状を改善するために、いくつかの手法が試みられている。

いずれの方法も検出器としてECDを使用しているために、試料由来のきょう雑物、このきょう雑物と誘導化試薬との反応物、未反応誘導化試薬等が測定の妨害をする。

このため、試料から除草剤を抽出する段階での精製と誘導体形成後の精製が必須となる。

前段の精製は対象がカルボン酸であるために、アルカリ性溶液を有機溶媒で洗浄し、酸性にして水層から有機溶媒に転溶後、GPCによる精製を行うことで妨害ピークを除くことができた。GPCによるところをシリカゲルカラムクロマトグラフィーも検討したが、精製は不十分であった。

PFB化したMCPA (MCP-PFB)の精製にはフロ

リジルカラムクロマトグラフィーによった。標準品のクロマトグラムが示すように、PFB化反応での未反応試薬等の除却は満足できるものであった。しかし、試料抽出物をPFB化すると多くの反応生成物ができ、フロリジルカラムクロマトグラフィーでは十分に精製できたとはいえない面があった。

MCP-PFBはECDに対して相当高感度であるので、反応物をフロリジルカラムクロマトグラフィーで精製後、ある程度稀釈すること及びメガボアカラムを用いてガスクロマトグラフィーの分離能を改善することで測定することができた。

MCP-PFBの最小検出量はMCPアリルとして0.01 ng, 注入量2μl, 最終液量50mlとしたので、検出限界は0.03ppmとなる。

クロマトグラムからみて、最終液量は20ml程度でも測定は可能であるので、この方法ではMCPAアリル換算で0.01ppmは検出できるものと考えられる。

回収率は10ppm添加で88%であった。添加量が多いため、回収率は極めて良好であったが、今後はさらに添加量を下げて試験を行う必要がある。

以上のように、フェノキシ酢酸系の除草剤の微量分析のためには何らかの誘導体の調製が必要となるが、試料由来のきょう雑物の妨害を受けないようにする工夫が必要となる。著者らは数種の塩素を含むフェノキシ酢酸の脂肪族アルコールとのエステル類について、ホール型電気伝導度検出器 (HECD) を用いてその感度等について検討した。

最小検出量は0.5~1ngであるが、HECDの塩素原子と炭素原子の感度比が10000:1以上あるので、十分に、残留分析として利用することができる。

更に、農薬の代謝の研究の進歩によって、代謝物の抱合体に関する知見の蓄積によって、残留農薬における抱合体の意味について今後検討していく必要があるが、フェノキシ酢酸系の除草剤においてもいくつかの知見が報告されており、それらの代謝物の分析法の検討が必要で

ある。

要 約

玄米中のMCPA除草剤を酸性アセトンで抽出し、液一液分配によって油脂を除き、アルカリで加水分解を行い、GPCで精製した。GPCの溶出物をペンタフルオロベンジルブロマイドでエステル化しフロリジルカラムクロマトグラフィーで精製し、ガスクロマトグラフィーで定量した。

ECDを検出器として用いた場合、最小検出量はMCPAアリアルとして0.01ngであった。10ppm添加で88%の回収率を得た。

なお、HECDを用いる方法も検討したところ、ECDより感度は劣るものの妨害を受けにくいことから、十分に残留分析に使用できる。

引用文献

- 1) 高野 順：第1回農薬残留分析法談話会資料集 p 50 (1977)
- 2) 萩 勇, 大山 淳, 大給 温：同上 p 57 (1977)
- 3) G. Agemian and A. S. Y. Chau: *Analyst*, **101**, 732 (1976)
- 4) M. A. Sattar and J. Passivirta: *Anal. Chem.*, **51**, 598 (1979)
- 5) A. Nazareth, K. O'Connell and R. W. Giese: *J. chromatogr.*, **322**, 510 (1985)
- 6) J. Adams, M. David and R. W. Giese: *Anal. Chem.*, **58**, 345 (1986)
- 7) D. F. Gurka, F. L. Shore and S. T. Pan: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 970 (1986)
- 8) D. F. Gurka, F. L. Shore and S. T. Pan: *ibid.*, **70**, 889 (1987)
- 9) E. G. Cotterill: *J. Chromatogr.*, **171**, 478 (1979)
- 10) H. Agemian and A. S. Y. Chau: *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **60**, 1070 (1983)
- 11) A. S. Y. Chau and K. J. Terry: *ibid.*, **59**, 633 (1976)
- 12) J. deBeer, C. Van Peteghem and A. Heyndrickx: *ibid.*, **61**, 1140 (1978)
- 13) M. A. Luke, J. E. Froberg, G. M. Doose and H. T. Masumoto: *ibid.*, **64**, 1187 (1981)

Summary

Clean-up procedure for the Determination of 2-Methyl-4-Chlorophenoxy Acetic Acid Herbicide in Brown Rice Using Gel Permpation and Frorisil Column Chromatography

By Kazuo ITO, Tsuyoshi SAKAMOTO and Yasuo ISHII

A method for the residue analysis of MCPA herbicide by GLC is presented.

The sample is extracted with acidic acetone and partitioned into dichloromethane. The herbicide is separated from oily co-extractives by n-hexane-acetonitrile partitioning. After hydrolysis of the herbicide esters, GPC cleanup is performed prior to the pentafluorobenzoylation of MCPA. The PFB derivative is cleaned up by Florisil column chromatography and determined by GLC. Residues may be determined at levels as low as 0.03 ppm. Average recovery was 88%. This paper also describes the determination method of some phenoxy acetic acid herbicides by GLC-HECD.

高速液体クロマトグラフィーによるチオファネート メチルの光分解生成物の分析

石井 康雄, 横山 亨^{*}

緒言

チオファネートメチル (thiophanate methyl, TM, dimethyl 4,4'-O-phenylene bis (3-thioallophanate)) は果樹, 野菜類の病害の防除に広く使用されている殺菌剤である。

TMは散布された後, 植物体や土壌中で急速に消失し, 代って, 殺菌力の強いMBC (methyl benzimidazol-2-yl carbamate) が土壌中又は作物中に親化合物よりも長く残留することが知られている。^{1~3)}

このため, TMの公定残留分析法は抽出したTMを酢酸銅-酢酸溶液を用いてMBCに変換し, 既に作物体中に残留しているMBCと合せて, 全MBCを測定し, その量をTMに換算する方法を採用している。^{4, 5)}

Soedaらは¹⁴C-TMを用いた植物体上の代謝の実験で, TMはMBCの外にTMの硫黄原子が酸素原子に置換した形の化合物が少量生成することを報告した。^{6, 7)}

著者らはTMの残留分析法を検討するに当って, TMとMBC以外の分解物の生成の様子を調査する必要があると考え, まず, TM, MBC及びTMのその他の分解物についての光分解物を高速液体クロマトグラフィーを用いて分析することを試みた。^{8, 9)}

材料及び方法

1. 試薬

n-ヘキサン, クロロホルム, ジクロロメタン, アセトン, イソプロピルアルコール, エタノール, メタノールはHPLC用溶媒を用いた。

M/10 りん酸緩衝液: pH6.85

農薬等の標準品: TM, TMの酸素置換体 (OA-1及びOA-2) 及びMBCは日本曹達株式会社より入手した (OA-1及びOA-2の化学構造は文献⁸⁾参照)。

2. 器具

殺菌灯 (19w), 光分解装置 (100w高圧水銀灯使用, 内容量800ml), シャーレ (内径9cm), ミリポアフィルター (孔径0.45 μ m)

3. 高速液体クロマトグラフィー

カラム: Lichrosorb NH₂ (2mm I.D. \times 500mm), P-

artisil-10PAC (2.1mm I.D. \times 250mm), Nucleosil-10NH₂ (4.6mm I.D. \times 250mm)

移動相: n-ヘキサン/ジクロロメタン/エタノールの混合液を用いた (組成比は各クロマトグラムに記載)

高速液体クロマトグラフ: Varian 8500, Waters Model 600, Shimadzu-Dupont 830

検出器: Shimadzu UV-Visible spectrophotometer SPD-1, 及び Waters Model 490 超高感度多機能検出器

4. 光分解実験

(1) りん酸緩衝液中での光分解

M/10 りん酸緩衝液 (pH6.85) 800mlに4000ppmのTMメタノール溶液4mlを滴下し, 約20ppmの溶液を調製し, 光分解装置を用いて光を照射する。照射はマグネチックスターラーで攪拌しながら1, 2及び4時間行い, 照射中は液温の上昇を防ぐため流水で冷却した。

照射後, 装置中の液を分液ロートに移し, 100mlずつのクロロホルムで3回抽出し, 抽出液を合せて無水硫酸ナトリウムで脱水し, ロータリーエバポレーターで濃縮し100mlに定溶とした。

この溶液の1~20 μ lをHPLCで分析及び分取してUVスペクトルを測定した。

同様に, TM, OA-1, OA-2及びMBCのメタノール溶液を500mlの緩衝液中に滴下し, 約8ppmの溶液を調製して2時間光を照射し, HPLCで分析した。

(2) 乾式薄膜状態での光分解

TM, OA-1, OA-2及びMBCのメタノール溶液をシャーレにとり, メタノールを揮散させた後, 太陽光及び殺菌灯光を照射した。照射時間は1~4日間であった。

シャーレ当りの各化合物の量は各々約200 μ gであった。

(3) 暗所におけるTMの分解

(1)と同様にして, 20ppmのTM溶液 (TM 48.5 μ mol) を30 cm^2 で6日間暗所に置いた後, 緩衝液中からクロロホルムで抽出し, HPLCを用いて分析した。

結 果

1. 緩衝液中での光分解

緩衝液から抽出し, HPLCで分離し, 個々のピークのUVスペクトルをメタノール中で測定した。

^{*} 現 名古屋植物防疫所

分解物中の最大の生成物はMBCであった。MBCの生成の様子を第1図に示した。照射4時間後のMBCの生成量は $32.7\mu\text{mole}$ で、モル比でTMの約70%がMBCに転換した。その他に、2つのピークを得たが未同定であった。

又、OA-1、OA-2及びMBCを緩衝液中で光を2時間照射し、HPLCで分析したがOA-1及びOA-2からはほとんどMBCを見出すことはできなかった。MBCも光に対して安定で、HPLCのクロマトグラム上は特定のピークを得ることはできなかった。

2. 乾式薄膜状態での光分解

第3図A~DはTM、OA-1、OA-2及びMBCの薄膜に殺菌灯の光を照射して得られた光分解物のクロマトグラムである。TMは24時間の照射で完全に消失してMBCが生成している。MBCの生成量はモル比で約20%であった。しかし、生成したMBCも光分解を受け更に分解し、残存率は10%程度であった。OA-1は残存率は1/7で、少量のMBCとOA-2が生成した。OA-2は比較的安定で約50%が残存していた。

この予備実験を基にして、太陽光による光分解を行った。室内実験と同様に各化合物の約 $200\mu\text{g}$ の薄膜を作製し、晴天の日を選び1日間及び4日間太陽光を照射した。第4図A~Dは4日間太陽光を照射して得た分解物のクロマトグラムである。分解の速度はTMが最も速く、主生成物はMBCであり、少量のOA-1及びOA-2が生成した。OA-2はTMよりは安定であったが、TMと同様にMBCとOA-2が生成した。OA-2は比較的安定であり、OA-2からはMBCはほとんど生成しなかった。MBCについてはカーバメート結合の切断が予測されるが、確認はしていない。

太陽光による分解実験は野外の気象の変動が大きく、分解生成物の生成率は変動は大きい、生成する分解物の種類はクロマトグラム上からはよく一致した(クロマトグラムのピーク面積で2~3倍程度の変動があった)。

3. 暗所での水溶液中での分解

TMの20ppm溶液(光分解実験と同様)を暗所に置き、経時的にTMの分解の様子を観察した。初期のTMの量は $48.5\mu\text{mole}$ であったが、6日後、 $8.5\mu\text{mole}$ のTMが消失し、代って、 $3.8\mu\text{mole}$ のMBCが生成した。分解

したTMの約40%がMBCに変化した。なお、MBC以外の生成物は不明であった。

結 論

TMは光分解によってMBC以外にTMの酸素置換体を生じる。酸素置換体はMBCに比べ生成量は少ないが、酸素置換体がMBCへ変換することはTM→MBCの反応よりは起りにくい。

このため、現行のTMの残留分析法を変更する必要はないが、二種のTMの酸素置換体の残留実態を一度調査しておく必要がある。

幸い、この実験で用いたHPLCによる分析法はTM、OA-1、OA-2及びMBCについて5ng程度は十分に検出できるため、TMの残留分析法に十分に応用できる。

要 約

溶液及び固体状態でのチオファネートメチル(TM)の光分解生成物を高速液体クロマトグラフィーによって分析した。

TMの稀水溶液に100-wの高圧水銀灯で光を照射すると急速に分解が起り、4つの分解物が生じた。主たる光分解生成物はMBCであったが、その他は未同定であった。

TMを緩衝液に溶かし、暗所で6日間30℃でインキュベイトしたが、やはり、MBCが主分解物であった。

ガラス上でTMを太陽光及び紫外線に1~4日間ばく露させたところMBCの外に2種のTMの酸素置換体が生成した。

2種の酸素置換体の水溶液を水銀ランプで照射したが、これらはほとんどMBCへは転換しなかった。

TMのいろいろの条件での分解の主生成物はMBCであったが、固体状態下ではTMの酸化が起り、2種の酸素置換体が生じる。

この実験で用いた高速液体クロマトグラフィーの分析法はTMとその代謝物の残留分析に応用することができる。

TM、MBC及び2種の酸素置換体の最小検出量は5ng以下であった。

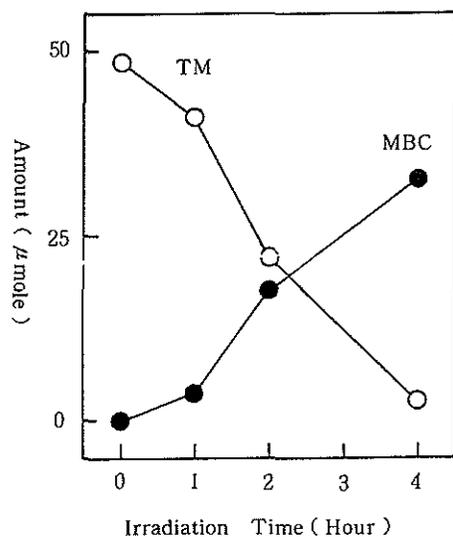


Figure 1. Time course of TM photodegradation to MBC

Four milliliters of a methanol solution containing 16.6mg (48.5 μmoles) of TM were pipetted into a 1-l flask containing 800ml of 0.1M phosphate buffer at pH 6.85. The mixture in the flask was stirred continuously while irradiated with a 100-W mercury high-pressure lamp for various time intervals. The photolysates was extracted with chloroform, and the solvent extract was concentrated to a small volume. The analysis of the photolysates was carried out by HPLC on a Partisil-10 PAC column (2.1mm I.D. X 250mm) using a solvent mixture of n-hexane-dichloromethane-ethanol (67/28/5, v/v/v) as the mobile phase at a flow rate of 0.8ml/min. The effluent from the column was monitored by UV at 254 nm.

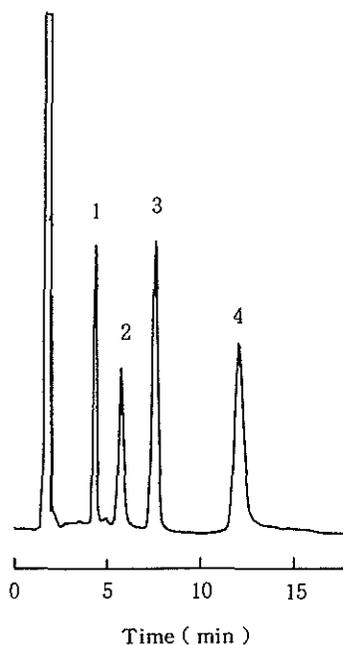


Figure 2. Chromatogram of a standard mixture of TM and its degradation products. HPLC conditions: column, Nucleosil-NH₂(10 μm) 4.6mm I.D. X 250mm; mobile phase, n-hexane/ethanol (91+9); flow rate, 2ml/min.; column temp., 40°C; detector, UV 220nm 0.01 AUFS; recorder att., X16; sample size, 20 μl; peak identities, 1.30 ng MBC, 2.33 ng TM, 3.78 ng OA-1, 4.68 ng OA-2.

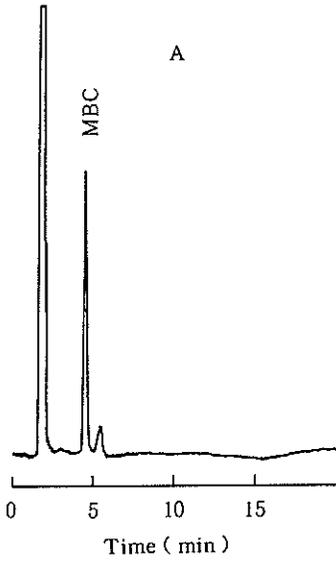
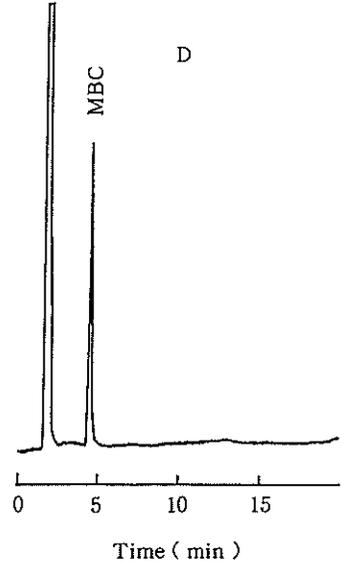
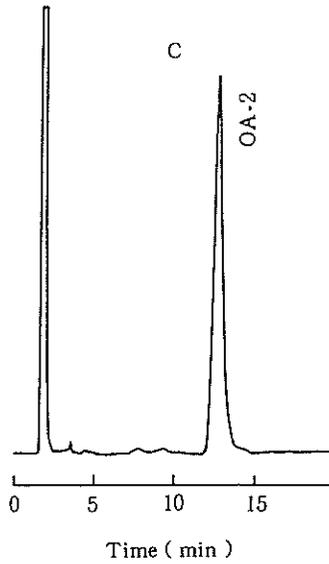
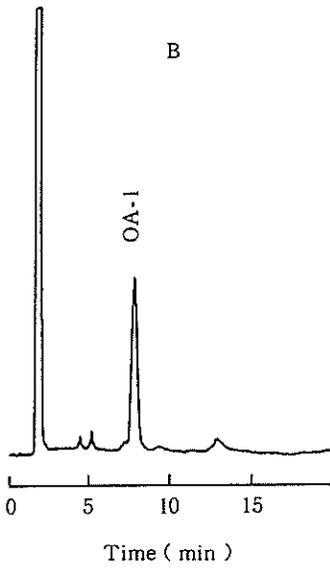


Figure 3. Chromatograms of the photodegradation products of (A) TM, (B) OA-1, (C) OA-2 and (D) MBC irradiated with UV-light.

Two hundred micrograms of TM, 216 μg of OA-1, 200 μg of OA-2 and 264 μg of MBC were respectively coated as thin films on the inside surface of separate 300-ml beakers by evaporating methanol solutions (2ml each). The beakers were exposed to UV-light for 24 hours at which time photolysates were rinsed from the beakers with dichloromethane and analysed by HPLC.

HPLC conditions as described in Figure 2.



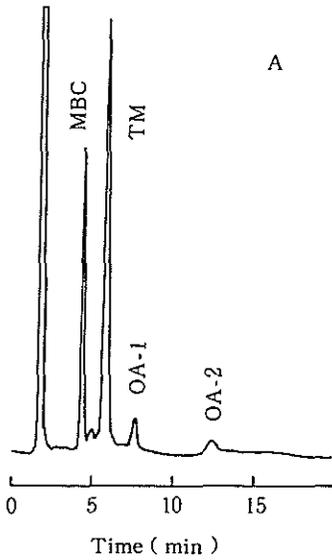
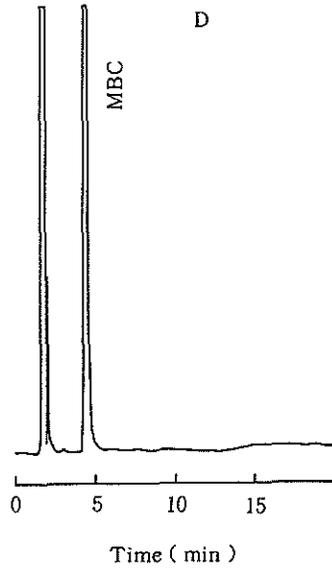
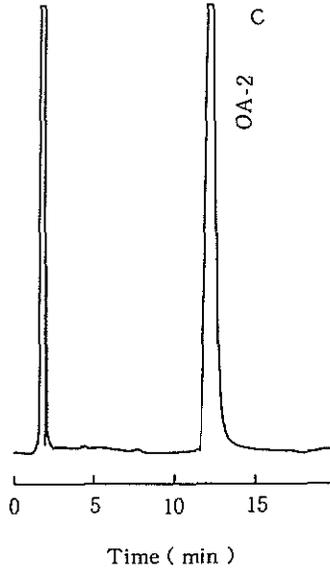
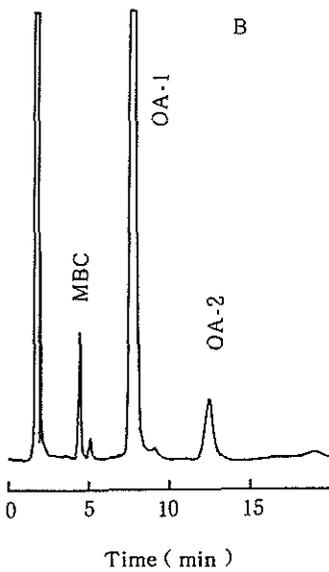


Figure 4. Chromatograms of the photodegradation products of TM, OA-1, OA-2 and MBC in natural sunlight.

Two hundred and sixteen micrograms of TM, 260 μg of OA-1, 204 μg of OA-2 and 212 μg of MBC were respectively coated as thin films on the inside surfaces of separate 300-ml beakers. The beakers were placed outdoors in natural sunlight for 4 days. Other experimental conditions as described in Fig. 3.



引用文献

- (1) J.W.Vonk and A.K.Sijpesteijn : *Pest. Sci.*, **2**, 160 (D1971)
- (2) K.M.Al-Adil, E.R.White, M.M.McChesney and W.Kilgore : *ibid.*, **22**, 242 (1974)
- (3) J.R.Fleeker, H.M.Lacy, I.R.Schultz and E.C.Houkom : *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 592 (1974)
- (4) 後藤 真康 : 農薬誌, **3**, 315 (1978)
- (5) 阪本 剛, 大井 明大 : 農薬誌, **9**, 159 (1984)
- (6) Y.Soeda, S.Kosaka and T.Noguchi : *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 817 (1972)
- (7) Y.Soeda, S.Kosaka and T.Noguchi : *ibid.*, **36**, 931 (1972)
- (8) 石井 康雄, 馬場 洋子, 中村 広明 : 本誌 **16**, 30 (1976)
- (9) 石井 康雄 : 日本農薬学会第2回大会講演要旨集, 講演番号106, 1977

Summary

High Performace Liquid Chromatographic Analysis of photodegradation products of Thiophanatemethyl

By Yasuo ISHII and Tohru YOKOYAMA

Photodegradation products of TM in the solution- and solid-phase were analyzed by HPLC.

Irradiation of the diluted aqueous solutions of TM with a 100-W high-pressure mercury lamp resulted in a rapid photodegradation. The major photolytic degradation product was MBC. The remains were unidentified.

The buffered aqueous solutions containing TM were incubated in dark at 30 C for 6 days. MBC also was the major degradation products.

Photolysis of TM on glass by sunlight and UV-light was carried out for 1-4 days. MBC and 2 oxygen analogues of TM were isolated by HPLC from photolysates of TM.

Irradiation of the aqueous solution of the oxygen analogues with the mercury lamp was also carried out. The oxygen analogues were hardly converted to MBC.

The major degradation product of TM under various conditions was MBC. However, significant oxidation of TM occurred in the solid-phase to form oxygen analogues of TM.

HPLC analytical techniques used in this experiment can be applied to the residue analysis of TM and its metabolites. The minimum detectable limit was below 5 ng for TM, MBC and 2 oxygen analogues.

水田除草剤オキサジアゾン及びブタクロールの コイにおける蓄積性

浅野和也*・岩村 肇・西内康浩

緒言

水生生物に対する農薬の影響評価の手法として、水生生物生体中の農薬残留量調査^{1)~13)}をはじめ、農薬の生態系における動態調査^{14)~17)}や濃縮性試験の結果が報告されている。濃縮性試験についてはOEC Dテストガイドライン(1981)において、止水式、半止水式、流水式試験法等が示されている。このうち、わが国では流水式試験法が「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」によって定められているところである。今回著者らは流水式試験法によって2種類の農薬除草剤のコイに対する生物濃縮性について試験を行ったので、その結果を報告する。

実 験

1. 試 薬 : レオドールTWS-120, アセトン, アセトニトリル, メタノール, ヘキサン, ユープロパノール, NaCl, ジクロロメタン, イソオクタン, セップパック。

2. ガスクロマトグラフ及び操作条件

○水質分析

機種; Simadzu GC-6AM

検出器; ECD

カラム; ガラスカラム, 1.5m, 内径3mm, 2%OV-17/
ガスクロムQ60~80メッシュ

温度; 注入口250℃, カラム240℃, ディテクター260℃
ガス; キャリヤー 窒素40ml/min

○魚体分析

機種; ヒューレット・パッカードHP5880A, スプリット
レスインジェクション

検出器; NP-FID

カラム; ヒューズドシリカ・キャピラリーカラム25m,
内径0.32mm, クロスリンクド・メチルシリコン

温度; インジェクション250℃

オープン(カラム) Initial value	60℃
Initial time	1.00 min
PRGM rate	20.00℃/min
Final value	210℃
Final time	11.00 min
Post value	270℃

Post time	2.00 min
ディテクター	300℃
ガス; キャリヤー	窒素 2 ml/min
水素	4 ml/min
空気	50 ml/min

3. 供試農薬: 水田除草剤オキサジアゾン(oxadiazon: 5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-one)原体(99%)及びブタクロール(butachlor: 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(butoxyethyl)acetanilide)原体(89.7%)。

4. 供試魚及び処理方法 : 全長5~10cm, 体重3~8gのコイ *Cyprinus carpio* 稚魚を用い, 処理は, 両薬剤とも設定濃度でそれぞれ1及び30ppbの2濃度区, 溶媒区及び無処理区の合計6処理区とした。本試験に先立ち, 14日間にわたる順化を行った。試験は, 14日間の処理を行い, その後7日間清水中で飼育した。その間, 薬剤処理期間中並びに処理後清水飼育期間中の一定時間後における魚体中及び水中の農薬を分析し, 生物濃縮係数(供試魚体中農薬濃度/水中農薬濃度。Bioconcentration factors。以下, BCFと称す)を求めた。各試験区毎に200ℓ容の流水式試験装置を用い, これに供試魚55尾を収容した。処理は, 流量60ℓ/hrの井水をかけ流し, これに所定濃度となるように調製した薬液をマイクロポンプにより, 流量15ml/hrの割合で注加し, 井水と攪拌混合した後, 水槽に供給する方法で行った。薬液(注加用原液)は, 農薬原体をアセトン, 界面活性剤レオドールTW-S120及び蒸留水に溶かして調製した。薬液中のアセトン及び界面活性剤の濃度は2%及び1%とした。

試験期間中の水温は25℃とし, 給餌は魚体重の約1%相当のコイ稚魚用配合飼料を1日3回に分けて行った。

5. 分 析

水: 試験水50~80mlを分液ロートに入れ, n-ヘキサン20mlを加えて振とうする。同様の操作を3回繰り返し, n-ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後, 減圧濃縮する。残渣をイソオクタンを用いて溶解し, ガスクロマトグラフに注入して定量する。添加回収試験の結果は, 両薬剤とも1及び30ppb添加で平均98%であった。

魚体: 供試魚10尾にアセトニトリル・メタノール(1

* 現 横浜植物防疫所成田支所

+1) 混液200 mlを加え磨砕・抽出する。ろ過後、ろ液を分液ロートに移す。n-ヘキサンを加えて振とうし、分離後ヘキサン層を捨てる。同様の操作を3回繰り返す。アセトニトリル・メタノール層にイソプロパノールを加え、水温40℃以下で約50 mlになるまで減圧濃縮する。濃縮液を分液ロートに移し、5%塩化ナトリウム水溶液200 ml、更にジクロロメタン50 mlを加えて振とうする。分離後ジクロロメタン層を分取する。ジクロロメタンによる抽出操作を3回繰り返す。ジクロロメタン層を合わせて無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後、減圧濃縮する。濃縮残渣を5%アセトン含有ヘキサン30 mlに溶解して、セップ・バックフロリジルカートリッジに通し、クリーンアップを行う。溶出液を濃縮し、残渣をイソオクタン5 mlを用いて溶解し、ガスクロマトグラフに注入して定量する。添加回収試験の結果は、両薬剤とも0.2 ppmで平均60%であった。

結果及び考察

試験期間中の水中の農薬濃度は第1表に、魚体中の農薬濃度は第2表に、BCFは第3表にそれぞれ示したとおりである。処理期間中のBCFはオキサジアゾン1 ppb試験区で488~854、30 ppb試験区で195~550、ブタクロール1 ppb試験区で91~269、30 ppb試験区で52~68であった。両薬剤ともBCFは処理3日後までにはほぼ平衡に達し、また、1 ppbと30 ppbの処理濃度差による差異はいずれも小さかった。

また、処理14日後、清水に戻した結果、7日後の魚体中の農薬濃度は、オキサジアゾン1 ppb試験区で0.075 ppm(14日後の濃度の18.8%)、30 ppb試験区で2.730 ppm(14日後の濃度の36.4%)、ブタクロール1 ppb試験区で0.071 ppm(14日後の濃度の33.8%)となっており、体外への排泄のかなり速いことが分った。

ブタクロールについては適当な文献値が見い出せなかったが、オキサジアゾンについてはM. Imanaka *et al.*¹¹⁾がコイに対するBCFとして195~641と報告している数値と今回の結果はほぼ一致することが分った。また、BCFの高いこと等から使用が禁止となった有機塩素系化合物に比較すると、これら2薬剤のBCFは極めて低いといえる。因みに、ファットヘッドミノウ *Pimethales promelas* に対するp,p'-DDTのBCFは61,600(Kenaga *et al.* 1980)²⁰⁾、カダヤシ *Gambusia affinis* に対するそれはDDTで84,500、DDDで83,500(Metcalf *et al.* 1975)²¹⁾と報告されている。

要約

オキサジアゾン及びブタクロールについて、コイに

対するBCFを求めた。両農薬について処理濃度として1及び30 ppbで14日間の処理を行った。処理期間中のBCFはかなり低い蓄積性の部類に属し、最大値でもオキサジアゾンで854、ブタクロールで269であった。また、供試魚を14日間薬剤処理後清水中に戻すと両薬剤ともかなりの速さで体外に排出されることが分った。

文 献

- 1) 堀 克也, 中路正紹: 生態化学, 5(2), 3~13 (1982)。
- 2) 飯塚宏栄, 岩撫才次郎: 用水と廃水, 24(6), 13~19 (1982)。
- 3) 石井吉夫: 生態化学, 7(2), 19~31 (1984)。
- 4) 加藤三奈子, 丸 論: 農薬学会第4回大会(京都), 講演要旨, 339 (1979)。
- 5) 御厨初子, 宮原和夫: 生態化学, 6(2), 23~33 (1983)。
- 6) 中南 元, 石田紀郎, 國松孝男, 鶴山 茂: 生態化学, 8(1), 3~11 (1985)。
- 7) 鈴木 馨, 長沢静雄, 根本 半: 福岡内水試研報, 2, 86~91 (1979)。
- 8) 鈴木 学: 生態化学, 4(4), 3~10 (1982)。
- 9) 渡辺貞夫, 渡辺重信, 池田陽男: 神奈川衛研報, 10, 102~105 (1980)。
- 10) 渡辺貞夫, 渡辺重信, 伊藤和敏: 農薬学会誌, 10, 529~533 (1985)。
- 11) M. Imanaka, S. Hino, K. Matsunaga & T. Ishida: *J. Pesticide Sci.*, 10, 125~134 (1985)。
- 12) 大崎靖彦, 中村又善: 全国公害研会誌, 8(2), 29~34 (1983)。
- 13) 山岸達典, 秋山和幸, 森田昌敏, 高橋利恵子, 村上 一: 農薬学会第3回大会(東京), 講演要旨, 223~225 (1978)。
- 14) M. Imanaka, K. Matsunaga, A. Shigeta & T. Ishida: *J. Pesticide Sci.*, 6, 413~417 (1981)。
- 15) 鈴木 滋, 佐藤信俊, 石川 喫, 高槻圭悟, 加茂えり子, 菊地秀明, 堺 敬一: 第8回環境汚染物質とそのトキシコロジーシンポジウム, 講演要旨, 138~140 (1981)。
- 16) 鈴木 滋, 佐藤信俊, 高槻圭悟, 加茂えり子, 菊地秀明, 牛沢 勇, 堺 敬一: 食衛誌, 24(2), 187~193 (1983)。
- 17) S. Watanabe, S. Watanabe, & K. Ito: *J. Pesticide Sci.*, 8, 47~53 (1983)。
- 18) J. Kanazawa: *J. Pesticide Sci.*, 12, 417~427 (1981)。

- 19) H.O.Sanders & J.B.Hunn : *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 48(8), 1139~1143 (1982)。
 20) E.Kenaga & C.Goring : Eaton J.G.Edit., *Aquatic toxicology*, 78~115 (1980)。
 21) Metcalf, R.L. & J.R.Sanborn : *Illinois natural history survey*, 31(9), 381~436 (1975)。

第1表 水中の農薬濃度

Table 1. Analysis of herbicide concentration in test water (ppb)

Exposure (day)	Oxadiazon		Butachlor	
	1 ppb	30 ppb	1 ppb	30 ppb
1	1.34	21.45	0.82	20.05
3	1.06	26.87	0.61	28.96
4	0.95	31.39	1.41	34.38
5	1.01	27.34	0.68	27.20
6	0.66	28.81	0.66	24.06
7	0.59	29.72	0.52	28.48
8	0.72	31.88	0.81	23.29
10	0.62	30.05	0.73	30.34
12	0.55	20.75	0.76	26.70
14	0.65	10.63	0.83	31.44

Detection limit : Oxadiazon 0.1 ppb, Butachlor 0.2 ppb.

Average recoveries : 98%

第2表 魚体中農薬濃度

Table 2. Analysis of herbicide concentration in carp (ppm)

Exposure (day)	Oxadiazon		Butachlor	
	1 ppb	30 ppb	1 ppb	30 ppb
3	0.700	10.990	—	1.880
7	0.600	5.060	0.071	1.440
10	0.540	14.250	0.084	1.560
14	0.400	7.510	0.210	1.700
7*	0.075	2.730	0.071	—

* Number of days after test carps were returned to non-treated water after herbicide treatment for 14 days

第3表 コイにおけるオキサジアゾン及びブタクロールの生物濃縮係数
Table 3. Bioconcentration factors of herbicides in carps (BCF)

Exposure (day)	Oxadiazon		Butachlor	
	1 ppb	30 ppb	1 ppb	30 ppb
3	854	424	—	68
7	732	195	91	52
10	659	550	107	57
14	488	290	269	62

Summary

Bioconcentration of paddy-herbicides in carp, *Cyprinus carpio*

By Kazuya ASANO, Hajime IWAMURA and Yasuhiro NISHIUCHI

This study was carried out to determine the bioconcentration of the technical products of oxadiazon (5-*tert*-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-one) and butachlor (2-chloro-2',6'-diethyl-*N*-(butoxymethyl)acetanilide) in carps. Carps were exposed to solutions of these herbicides of 1 or 30 ppb concentrations for 14 days.

Bioconcentration factors (BCF) were considerably low during the treatment, the maximum values for oxadiazon being 854, butachlor 269. It was also found that either herbicide was eliminated from the body of the carps rapidly. When they were returned to non-treated water after herbicide treatment for 14 days.

技術資料

水稻の病害虫防除における航空機による農薬散布と玄米中の有機りん系農薬の残留実態調査

佐伯 聰, 石井 康雄, 斎藤 武司*, 長谷川 邦一*

我が国における水田の病害虫防除のための航空機による農薬の散布面積は延べ174万ha(実面積60万ha)に達している。

航空機散布(空中散布)は地上散布に比べ、ヘリコプターを使用することに伴う種々の制限はあるものの、単位面積当りの薬剤費や労賃等の経費の面で安価であるため、まとまった面積のある水田地帯では有利な防除方法である。

生産費の低減が求められている我が国の稲作において、

農薬の空中散布は病害虫防除のための重要な技術として、その在り方について考えていかねばならない。

このような観点から、農薬の空中散布を実施しているいくつかの地域で栽培された63年度産玄米について残留農薬の実態を調査した。

今回の調査は分析方法の比較的容易な有機りん系農薬について実施したが、その結果は9種の有機りん系農薬のいずれも検出限界以下であった。

表1 収集した試料と有機りん系農薬の空中散布の状況

試料番号	使用した薬剤名	有機りん剤の種類と含有量	散布量(薬剤)	散布日	収穫日
A	ヒノザン乳剤	E D D P 30%	1ℓ/ha	7/22	9/25
	"	"	"	8/13	
	ディプレックス乳剤	D E P 50%	1.2ℓ/ha	8/2	
B	バサジノン乳剤	ダイアジノン 25%	1.2ℓ/ha	7/30	10/11
	マラバッサ乳剤	マラソン 30%	1ℓ/ha	8/25	
C	ガードサイドゾル	C V M P 50%	0.75ℓ/ha	6/19	9/23
	オフナック乳剤	ピリダフェンチオン 40%	1ℓ/ha	7/13	
	ヒノザン乳剤	E D D P 30%	1ℓ/ha	8/15	
	スミバッサ乳剤	M E P 45%	1ℓ/ha	"	
D	ヒノザン乳剤	E D D P 30%	1ℓ/ha	7/30	9/19
	バイジット乳剤	M P P 50%	1ℓ/ha	"	
	ディプバッサ乳剤	D E P 35%	1.5ℓ/ha	8/10	
E	スミバッサ乳剤	M E P 45%	1ℓ/ha	8/7	9/7
	マラバッサ乳剤	マラソン 45%	1ℓ/ha	8/15	
	ディプレックス乳剤	D E P 50%	1ℓ/ha	"	
F	ヒノバイジット乳剤	E D D P 20%	1.5ℓ/ha	8/13	9/10
		M P P 30%			

* 社団法人農林水産航空協会

G	スミバッサ乳剤 "	M E P 45 % "	1ℓ/ha "	7/27 8/9	9/17
H	ダイアジノン水和剤 "	ダイアジノン 34 % "	1ℓ/ha "	8/1 8/28	1/25

表2 空中散布を行った有機りん農薬の分析結果

有機りん農薬	試料番号	A	B	C	D	E	F	G	H
ダイアジノン			<0.003						<0.003
ピリダフェンチオン				<0.02					
マラソン			<0.01			<0.01			<0.01
C V M P				<0.005					
D D V P	<0.003				<0.003	<0.003			
D E P	<0.02				<0.02	<0.02			
E D D P	<0.01			<0.01	<0.01		<0.01		
M E P				<0.01		<0.01		<0.01	
M P P					<0.01		<0.01		

(注)：残留分析法は「残留農薬分析法」(ソフトサイエンス社 昭和55年刊)の75~108頁を参照
 :分析年月日(63, 12, 12~64, 1, 7)

平成2年3月27日 印刷
平成2年3月27日 発行

農薬検査所報告 第29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)

農薬検査所報告第29号 正誤表

訂 正 個 所	誤	正
9 頁 表中	63.5. <u>26</u> ~ 27	63.5. <u>24</u> ~ 26
13 頁 上から 2 行目	昭和 6 <u>2</u> . 4. 1 ~	昭和 6 <u>3</u> . 4. 1 ~
36 頁 下から 2 行目	rapidly ₂ when	rapidly ₂ when