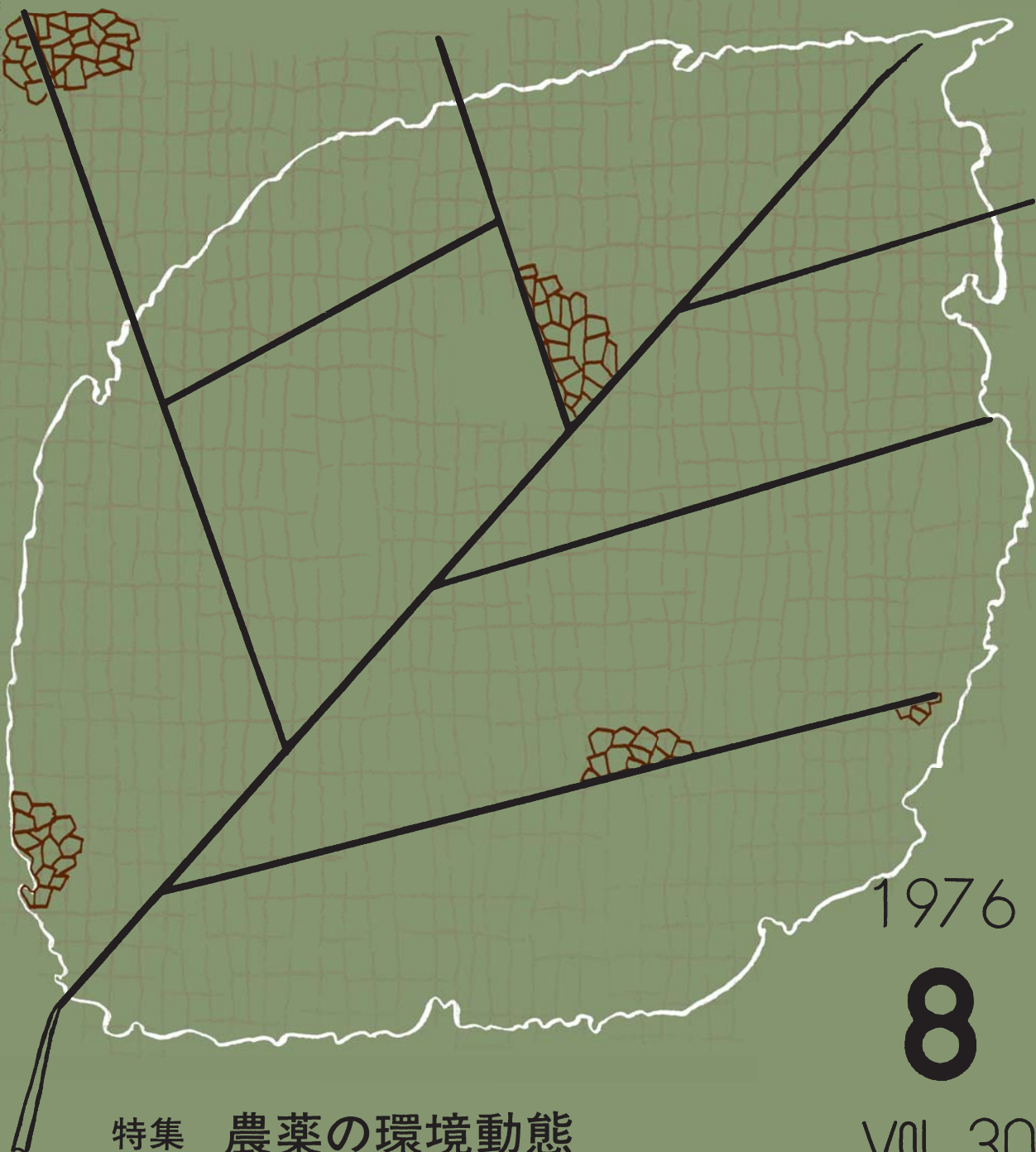


植物防疫

昭和五十二年	八月二十五日	印刷第三十卷第八号
昭和五十一年	八月三十日	發行(每月一回三十日發行)
昭和二十四年	九月九日	第三種郵便物認可



特集 農薬の環境動態

1976

8

VOL 30

斑点落葉病、黒点病、赤星病防除に

モルガス

斑点落葉病、うどんこ病、黒点病の同時防除に

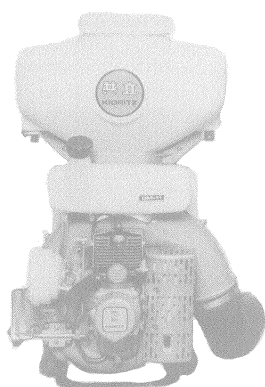
アールサン



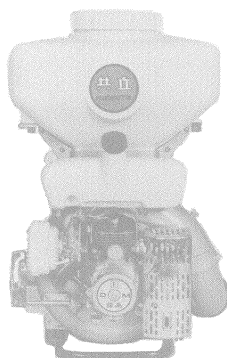
大内新興化学工業株式会社
〒103 東京都中央区日本橋小舟町1-3-7

動散で 除草剤 肥料 が安心散布

DM-11

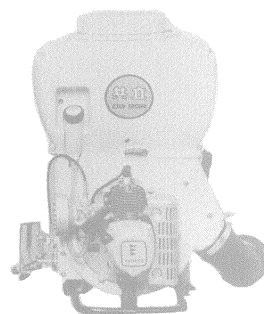


DM-9A



共立背負動力散布機

DG-202



株式
会社

共 立



共立エコー物産株式会社

〒160 東京都新宿区西新宿1-11-3 (新宿Kビル) ☎03-343-3231(代表)



新抗生物質殺ダニ剤!!

マイトサイジン®B乳剤

- 茶・リンゴ・花のハダニ類に適確な効果を発揮します。
- 各種薬剤に抵抗性のハダニにも有効です。
- 茶の開葉期、リンゴの旭種他にも葉害がなく安心して使用できます。
- ボルドー液や各種殺菌剤・殺虫剤と混用ができ、使用が便利です。
- 毒性が比較的低く、天敵・有用昆虫に影響の少ない薬剤です。
- 天然化合物利用のため土壌に入ると分解が早く環境汚染の少ない薬剤です。

**今年のいもち病
防除も**——

オクトサイド®粉剤

**茶・タバコの殺線虫、
生育促進に**——

ネマモール粒剤



中外製薬株式会社

東京都千代田区岩本町1-10-6
TMMビル TEL 03(862)8251

種子から収穫まで護るホクコー農業



種もみ消毒はやりなおしが出来ません

★ばかなえ病・いもち病・ごまはがれ病に卓効

デュボン

ベンレート[®] 水和剤20



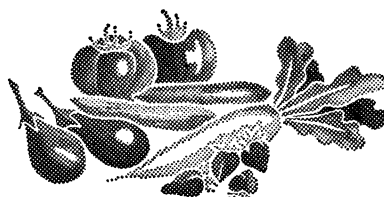
効めの長い強力殺虫剤

★アブラムシからヨトウムシまで、これ一発でOK

安全・卓効・省力《新型浸透性殺虫剤》

ホクコー

オルトラン 粒 剤
水和剤



いもち病に

カスラサイド[®] 粉剤・水和剤

果樹・野菜の各種病害に

トップジンM[®] 水和剤



北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町4-2 ㊤103
支店:札幌・東京・名古屋・大阪・福岡

キャベツ・さつまいも畑の除草に

プラナビアン[®] 水和剤

体系除草に(ウリカワにも)

グラキール 粒剤 $\frac{1.5}{2.5}$

〔効力・安全性・経済性〕

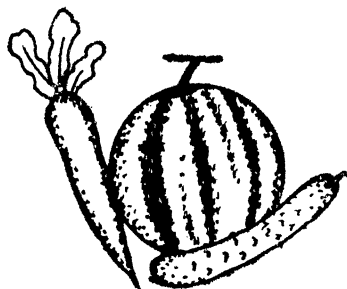
質には常に厳しく

★穿孔性害虫に卓効を示す

トラサイド 乳剤

★多年生雑草の防除に

バサグラン 粒 剤
水和剤



★誘引殺虫剤

デナポン5%ベイト

★作物の品質向上と増収に

ネマホルン

EDB 油剤30

DBCP 粒剤



サンケイ化学株式会社

東京(03)294-6981 大阪(06)473-2010

福岡(092)771-8988 鹿児島(0992)54-1161

特集：農薬の環境動態

農薬の環境動態解明の重要性と問題点	浅川 勝	1	
有機塩素系農薬の土壌における動態	塚野 豊	3	
有機リン系農薬の土壌における動態	高瀬 巖	8	
有機硫黄殺菌剤の環境中における動態	進藤 登	13	
ジフェニルエーテル系除草剤の土壌における動態	山田 忠男	18	
農薬の光分解	村井 敏信	25	
農薬の水系における動態と魚類による吸収、消長	藤谷 超	31	
農薬の生物濃縮性の予測法としてのモデル生態系の利用	{ 風野 光 富沢長次郎	35	
農薬による環境汚染の実態と今後の対策	{ 亀田 三郎 橋本 康	42	
敬水上武幸病理昆虫部長を悼む	吉村 彰治	44	
中央だより	45	協会だより	46
学界だより	24	人事消息	34, 41

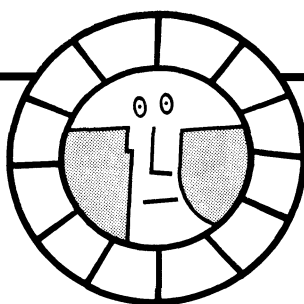
豊かな稔りにバイエル農薬



説明書進呈

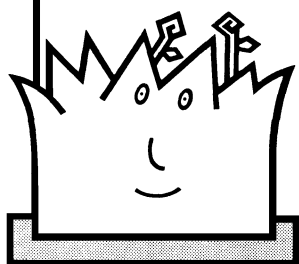
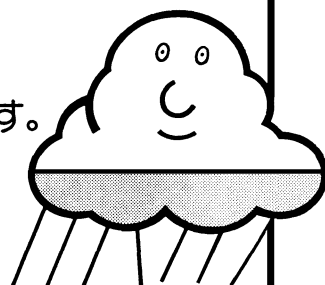


日本特殊農薬製造株式会社
東京都中央区日本橋室町 2-8 ☎ 103



ふりそそぐ太陽のエネルギーは、すべての生命力の源です。

雲がはこんできた雨は、新鮮なうるおいを与えます。



自然の恵みと人間の愛情が、農作物を育てます。

お天気の日があったり、雨の日があったりして、農作物は実っていきます。そして、もうひとつ、人間の手で病害虫から農作物をまもってやらなければなりません。タケダは、自然にたいする人間の知恵と愛情で、農作物の健やかな成長を助けて行きたいと思います。



タケダ

武田薬品工業株式会社

● 稲害虫の総合防除に

● 稲もんがれ病に

パダン[®] バリダシン[®]

農薬の環境動態解明の重要性と問題点

農林省農業技術研究所 あさ浅 かわ川 まさる勝

農薬の必要性については今更いうまでもないが、その使用に起因する残留毒性及び環境汚染は社会的にも大きな問題となった。その結果、一部の農薬の使用規制や、残留性、慢性毒性の検討結果に基づく食品中の残留基準及び安全使用基準の設定などの強力な対策がとられ、現在は新しく開発された農薬はもちろん、既存の農薬についても一応の安全性の評価がほぼ完了した段階にある。しかし、農薬の安全性については、発がん性、催奇形性、突然変異性、次世代繁殖力への影響など各種の問題について今後更にくわしい検討が必要とされており、環境中における動態の解明もその一つとしてあげられている。このような状況のもとで、最近では動植物体中あるいは土壌中、水系、大気系など環境中における農薬の吸着、溶脱、移行、蓄積、分解、代謝、変成、更に分解・代謝産物及び変化生成物の消長と生物体への吸収、移行、蓄積、排泄、そしてそれらの物質の生物への作用性と影響、あるいは食物連鎖に基づく生物濃縮性とその予測法など、農薬の環境動態の解明に関連した種々の試験研究が広く活発に行われるようになってきた。

I 環境動態解明の重要性

使用された農薬は、その目的とする作物や土壌にのみ入るものではなく、周辺地区や水系、大気系にも飛散、蒸発、流亡などにより、直接あるいは二次的に入り込んで行く。この過程において、それぞれの場面で農薬は化学的あるいは生物的作用により、分解、変成が行われ、また、蓄積や消失、生物体への移行も行われる。この場合、分解されやすい農薬であれば次第に分解、消失し、自然界の物質循環の中に取り込まれてしまう。その速度が速やかであればあるほど、残留毒性や環境汚染の危険性は少ないことになる。DDT や β -BHC のように安定な化合物はその速度が遅く、蓄積性が大で、いつまでも環境中や生体内に残留するため、種々の問題を生ずる。DDT や BHC などの有機塩素殺虫剤が我が国で使用されなくなってから既に数年を経過した現在でも、なお母乳中や農作物中に微量ながら検出されるのは、その安定性によるものである。使用された農薬が環境中でいかなる運命をたどるかは、農薬の残留毒性、環境汚染と密接に関連している。

環境中における農薬の運命については、作物体や栽培

環境はもちろん、水系、大気系及びそれらの中に生息する生物をも含めて、広く自然環境全体にわたって、質的、量的及び経時的な面から総合的にその動態を追求することが必要である。これにより terminal residue の形態とそこに至る過程、あるいは最終的に自然界の物質循環の中に取り込まれるまでの過程を明らかにすることができよう。そして、最初の親化合物、最終産物及び最終産物に至る過程における種々の生成物の消長と生物への作用性や影響を明らかにすることにより、農薬の最終的な安全性の確認が行えることになるのであり、ここに環境動態の解明の重要性があるといえる。

II 環境動態に関する試験研究上の問題点

環境中における農薬の動態は複雑であり、環境条件によりその動態は著しく影響をうけることが知られている。温度、湿度、風雨、光、土壌の種類や状態、土壌微生物、植相、動物相など、多くの因子が複雑に関与している。農薬の土壌中における吸着、蓄積、移動が土壌の種類や性質によって異なり、湛水状態と畑状態では酸化還元電位や土壌微生物活動の相違により分解の様式や速度が変化し、いったん土壌に吸着された農薬が条件の変化によって再び溶出されてくるといった現象なども知られている。これらの現象は農薬の種類によっても異なるので、各農薬について各種の異なった条件下における動態のパターンを明確にして行くことが、動態解明の一つの課題といえよう。

農薬は環境中において次第に分解され、生物に対して不活性な物質に変わって行くのが一般的であるが、ある種の環境条件下では活性物質に変わる現象の認められる農薬もある。残効性の大きい農薬では、そのままの形で植物体中に存在するものが多いが、中には活性の強い物質に変化して存在する場合もある。また、本誌の有機リン系農薬の土壌中における動態の項で述べられているように、有機リン殺虫剤の中には土壌中で生物活性を有する変成物を生ずるものがある。同様に、有機硫黄殺菌剤の項ではエチレンチオウレアの生成、ジフェニルエーテル系除草剤の項ではアミノ体の生成など、いずれも生物活性を有する物質、あるいはそれから生物活性を有する物質に変化する可能性のある物質の生成が問題としてあげられている。このような物質の生成は農薬による環境

汚染や毒性の問題につながる危険性があり、特に注意すべき点であろう。しかし、単にこういった毒性物質が検出されたということのみで、短絡的に環境汚染と結びつけることは危険であり、その生成条件や生成量の把握、更にその分解や蓄積、作物体への吸収や作物を通しての人体への取り込みの有無などの点を明らかにした上での判断が必要である。

農薬の分解や変成は、動物や植物体中では生物的な作用により、土壌中や水中では化学的と生物学的の両方の作用により行われるが、土壌表面や植物体上、大気中では太陽光による光化学反応が主体となる。光化学反応においては特異的な物質の生成も考えられ、通常の化学的あるいは生物学的な作用では分解されにくいようなものまで分解される場合もある。光化学的な分解は農薬の環境動態においてかなり重要な役割を果たすものであるが、これまであまり検討は進められておらず、今後の発展が期待される研究分野といえよう。

農薬の哺乳動物における分解や代謝については、人畜毒性の検討などとともにかなり検討が進められているが、植物体中における動態については不明の点が多い。植物は動物と異なり排泄系を持っていない。植物体に吸収された農薬またはその変化生成物は、植物体内でその構成成分と結合して、種々の形の抱合体となって不活性化され、植物体内にそのまま留ることが多い。これらの抱合体は水にも有機溶媒にも不溶性であるものが多く、それがどのような結合状態で存在しているのか、あるいはそれが動物や人間に摂取された時にどうなるのかといったことは不明である場合が多く、その解明は今後の課題といえよう。

前述のように、農薬の残留性や毒性については、これまでそれぞれ単独に検討されてきたが、2種以上の農薬が組み合わされた場合の複合的な生理作用あるいは動態についてはほとんど手がつけられていない。有機リン殺

虫剤では組み合わせによっては人畜に対する急性毒性が強くなるという事実が古くから知られているが、このような問題は毒性のみでなく、残留性、植物体への吸収、移行、動植物体内における分解、蓄積、排泄などについても想定されることである。現実には多種類の農薬が使用されており、非常に難しい問題ではあるが、このような複合的な作用を無視することはできないであろう。これは農薬類のマルチアナリシスといった問題にも関連してくるが、今後の大きな宿題事項といえよう。

DDT や β -BHC、水銀などの例にみられるように、一度環境中へ放出されてから問題が起こると、その解決にはかなりの長年月を要する。できれば事前の防止対策がとられることが望ましい。最近、環境中における農薬の生物濃縮性の予測法として、モデル生態系を用いた研究が行われている。生物濃縮性に限らず、環境動態全般について予測方法が確立され、あらかじめ環境動態の推定が可能となれば農薬使用の安全性は更に高められよう。このモデル生態系についても、我が国の実状にあった、実際の環境条件と相関性の高い方法の確立が望まれる。一方、現状においては、使用後の農薬の環境動態についての不断の監視が必要であり、モニタリング方法及びその体制の確立への一層の努力が望まれる。

以上、環境動態の解明を進める上での問題点と考えられることをあげてみた。環境動態の特集といっても、この1冊で問題のすべてをとりあげることは困難であり、幾つかの問題にしぼり、その内容も主として化学的な立場からまとめていただいた。限られた紙面で十分意をつくされなかった著者もあったと思われるが、この分野の試験研究の現状の認識と今後の発展のために参考となれば幸いである。なお、環境生物への影響については今回はほとんどふれていないので、いずれ別の機会にまとめていただければ幸いである。

次 号 予 告

次9月号は下記原稿を掲載する予定です。

新害虫イネミズゾウムシ (仮称) 愛知県に発生	都築 仁・五十川は治
新発生したイネミズゾウムシ (仮称) の生態	渡辺 直
福岡県に突発したムギ類黒穂病	横山佐太正
ツマグロヨコバイに対するイネの耐虫性	岸野 賢一
オウトウミバエの生態と防除	佐藤 信雄
ジャガイモヒゲナガアブラムシの生態	梶野 洋一

ビワごま色斑点病と灰斑病の生態と防除

河野通昭・禧久 保

ラッキョウに腐敗をおこす病原菌とその病徴

伊阪 実人

ワサビ主要病害の生態と防除

鈴木 春夫

クワ縮葉細菌病の発生生態

佐藤 守

定期購読者以外の申込みは至急前金で本会へ

頒価改訂 1部 400円 送料 29円

有機塩素系農薬の土壌中における動態

農林省農業技術研究所 つか の ゆたか
塚 野 豊

土壌病害虫防除剤のように、土壌に直接施用されるものはもちろんのこと、茎葉に散布される農薬もまた、大部分は直接あるいは茎葉を経て土壌に到達する。したがって、土壌処理剤、茎葉散布剤のいずれにとっても、土壌はそれらの貯蔵所であり、更に分解の場でもある。農薬の土壌中における動態は、その農薬の環境に及ぼす影響を左右する。

ディルドリンの作物への移行、BHCによる牛乳汚染、DDTの環境汚染などを契機として、それら有機塩素殺虫剤の使用は既に停止されたが、水に極めて難溶性で分解されにくく、PCB、PCNなどの工業用品とともに、今なお環境中に残留している。そのため、“有機塩素系農薬”の土壌における動態には大きな関心が寄せられている。

有機塩素系農薬と一口にいても、塩素を含む有機化合物で農薬として使われているものは数十種に及ぶ。その範囲も一定でなく、動態も多様であるが、ここではBHC、DDT、ディルドリン、PCP、PCNB及びTPNの6農薬を中心として話を進めることとした。これらはいずれもポリ塩素化合物であり、BHC、DDT、PCP及びディルドリンは過去に広く用いられたもの、PCNBとTPNとは局部的ではあるが、現在単位面積当たりの使用量が極めて高いものである。

I 土壌中に存する農薬の消失経路

土壌における農薬の動態を解析すると

- ① 薬剤分子の吸着と移動（土壌粒子への吸着、拡散、揮散）
- ② 担体による移動（溶脱、流亡などの大量移動）
- ③ 植物による吸収
- ④ 薬剤の変化（光化学変化、化学物質による変化、微生物による変化）

に分けることができる。

このうち、揮散はBHCなど有機塩素殺虫剤にとって、土壌からの主要消失経路と考えられている。土壌中の残留量は揮散、溶脱のような移動により確かに減少するが、それは薬剤を他へ移すことを意味し、汚染場所の拡大を招くおそれがある。この問題は農薬の無害物質への変換によってのみ解決できるものであり、したがって、④にあげた薬剤の変化が、環境保全の立場から、重要視され

ている。

このような背景と紙面の都合とから、話題の中心を薬剤の変化におくこととした。農薬の土壌における吸着ならびに移動に関しては、詳しい総説があるので文献としてあげるに止める^{1,2)}。また、薬剤の変化を含めた諸現象に關与する農薬自体、土壌、環境のさまざまな因子についてはEDWARDSの総説があり^{3,3a)}、本誌でも既に紹介されている⁴⁾ので重複を避ける。

1 光化学変化

田面水中のPCPは光化学変化で失効する⁵⁾。ディルドリンは光化学反応でフォトディルドリンになり^{6,7,8)}、この生成物は、我が国でもディルドリンに対し1%前後の割で見いだされている^{9,10)}。しかし、農薬の光化学変化の研究は、有機溶媒中、波長の短い人工光線によって行われたものが多く、野外、殊に土壌の表面でも同様に行われるか否かは不明であり、また、生成物も他の要因によるものと区別しにくい。

2 化学物質による変化

光の関与しない農薬の化学的变化としては、加水分解が主要であるが、有機塩素殺虫剤の中では、ヘプタクロールがこの作用を受け、1-ヒドロキシクロルデンに変化する¹¹⁾。DDTはアルミニウム、鉄の多い土壌でよく分解する¹²⁾。DDTは還元型鉄ポルフィリン液^{13,14)}あるいは $\text{Fe}_3(\text{OH})_8\text{-Fe}^{++}$ 懸濁液中¹⁵⁾でDDDに還元されることから、土壌中でも直接微生物によらない反応の起こる可能性がある。

3 微生物による変化

土壌中における農薬の変化は微生物の能力に著しく左右され、その容器内試験での消失速度は土壌の殺菌によって大幅に抑制されることが多い。従来、揮散がその消失の主経路と考えられてきた有機塩素殺虫剤についても微生物の関与が明らかとなり、特に湛水条件下ではかなり大きな役割を果たしている。

4 生物的变化と疑似生物的变化

農薬の土壌中における変化は、微生物の単離とその分解能力の確認、土壌殺菌による変化の抑制などによって、大部分は土壌微生物によるものと考えられている。更に*Escherichia coli*によるDDTの脱塩素はその細胞膜の部分で行われることが認められている¹⁶⁾。

一方、既に述べたように、自然界でも存在する還元型

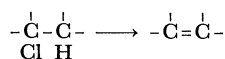
鉄ポルフィリンの溶液^{13,14)}あるいは Fe^{++} 液中¹⁵⁾ で DDT が還元されることから、このような還元反応が必ずしも細胞内で行われるものでないという意見もある。その際、微生物の役割は反応に適当な条件を作り出すことにあると考えられる。

複雑な土壌の中で、多種多様の微生物の作用を判定することは極めて困難である。いずれにしても、微生物が少なくとも間接的に大きな役割を果たしていることは事実である。

5 塩素原子の離脱

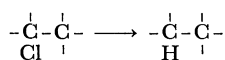
農薬が土壌の中でどのような作用を受けるかは、有機塩素系農薬の間でも、その構造により開きがあるが、塩素原子の離脱に関しては、次の4種にまとめられる。

(1) 脱塩酸



例 p, p' -DDT, γ -BHC

(2) 脱塩素

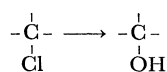


例 p, p' -DDT, PCP



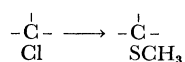
例 γ -BHC, α -BHC

(3) OH 基との置換



例 PCP, TPN

(4) SCH_3 基との置換



例 TPN, フサライド

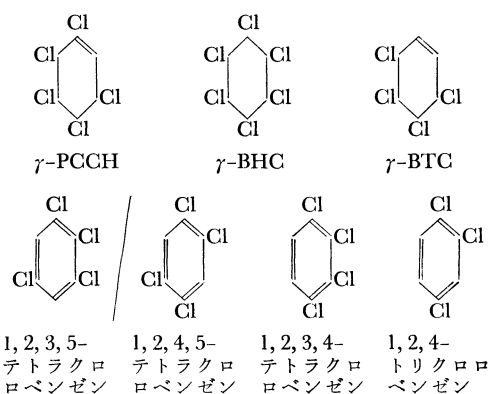
II 土壌中における各農薬の変化

1 BHC

γ -BHC は蒸気圧が高く畑土壌では揮散が消失の主要因と考えられているが、湿潤畑土壌中で脱塩酸による γ -PCCH の生成が認められ、*Bacillus cereus* などがこの作用を行うものとして単離された¹⁷⁾。一方、湛水水田土壌で γ -BHC は速やかに消失するが、この条件下で γ -BTC の生成が認められ¹⁸⁾、これに関与する *Clostridium* sp. が単離された¹⁹⁾。最近、湛水畑土壌で、これら二つの物質とともに、テトラクロロベンゼン類ならびに 1, 2, 4-トリクロロベンゼンが見いだされ²⁰⁾、また、*Pseudomonas*

putida による分解に、 γ -PCCH を生成する経路と γ -BTC を経由する経路の二つがあり、後者では α -BHC が副産物として生じ、かつ、FAD の存在で更に分解され CO_2 になることが報告されている²¹⁾。これらの結果から γ -BHC は γ -BTC ならびに γ -PCCH を経て脱塩素あるいは脱塩酸され、芳香族化ののち、開環されると推定される。 α -BHC は δ -BHC とともに、湖底の泥土中でも γ -BHC から生成するが²²⁾、水田土壌中では四つの異性体中 γ -BHC に次いで速やかに減少し、 δ -BTC と PCCH 異性体を中間産物として与える。

δ -及び β -BHC はともに湛水水田土壌では比較的速やかに消失するが²³⁾、その経路は明らかでない。



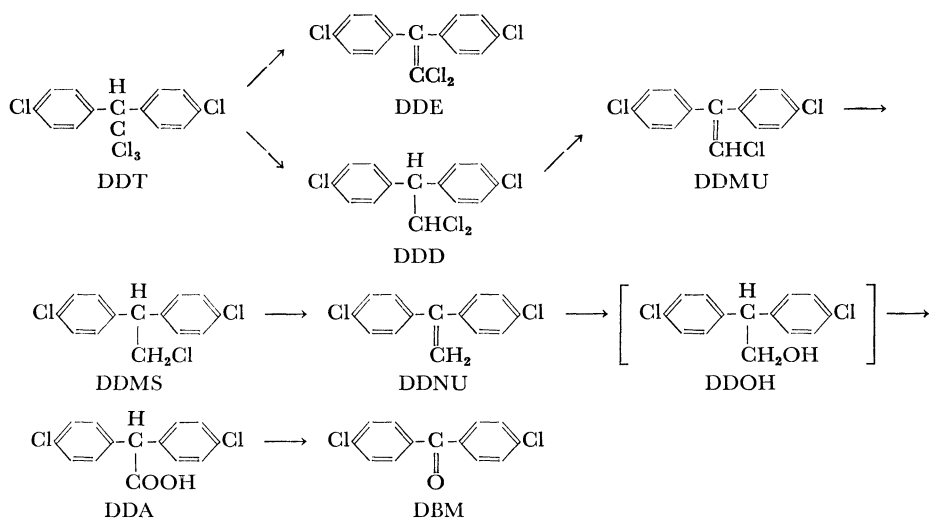
第1図

2 DDT

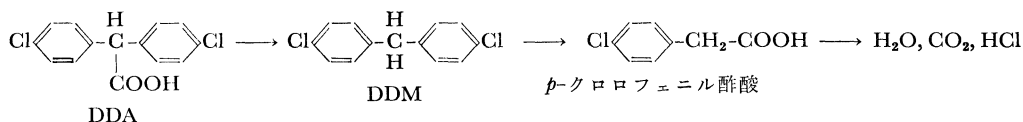
p, p' -DDT が畑地で長く残留することは、今日世界的汚染を招いていることからもうなずかれるが、好気的条件下では、微生物により緩慢に脱塩酸され、 p, p' -DDE を生成する。しかし、嫌気的条件下ではかなり速やかに還元的脱塩素を受け、 p, p' -DDD を主として生成する²⁴⁾。この脱塩素は土壌から分離された多くの細菌、放線菌で認められたが^{25,26)}、*Aspergillus niger* などの糸状菌では行われない。

p, p' -DDD も p, p' -DDE も完全な分解までどのような経路をたどるか今日まだ確立されていないが、WEDEMEYER は *Aerobacter aerogenes* を用い、 p, p' -DDT の微生物による代謝経路を第2図のように示した²⁷⁾。

p, p' -DDT の p -クロロフェニル基は微生物に対し比較的安定であるが、*Hydrogenomonas* の一菌株が DDA の脱カルボキシル化合物である DDM を開環して p -クロロフェニル酢酸とすること²⁸⁾、この *Hydrogenomonas* 菌と *Fusarium* sp. の一菌株とを同時に培養すると DDM が水、 CO_2 及び HCl まで完全に分解されることが示さ



第2図



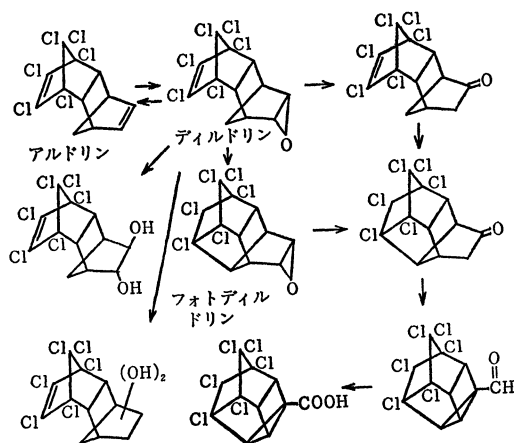
第3図

れている。

下水汚泥中で *p,p'*-DDT から DDCN [ビス(*p*-クロロフェニル)アセトニトリル] の生成が報告されているが^{30,31)}、農地土壌中では検出されていない。

3 ディルドリン

ディルドリンはアルドリンに対する糸状菌，放線菌などの作用によってもたらされ^{32,33,34)}，今なお，作物へ

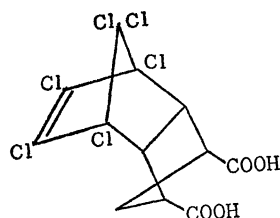


第4図

の移行が問題になっていることは周知のとおりである。松村らは土壌から分離した約 600 種の菌株の中から、わずか 10 種にディルドリン分解能を見いだした。それらによる変化生成物の同定あるいは推定された構造と変化の経路は第4図のとおりである³⁶⁾。

ここに見られる変化では、いずれも塩素化された環がそのまま残っており、かつ、フォトディルドリンのように出発物質より毒性の高い生成物もあるが、*Trichoderma konigi* は塩素化された環を開裂して CO_2 を生成する³⁷⁾。

最近、アルドリン処理土壌におけるジヒドロクロルデンジカルボン酸の生成が相ついで報告されている^{38,39)}。この物質は親水性で下方への移動が認められているが、生成率は3年でわずかに 10% 程度であった。



第5図 ジヒドロクロルデンジカルボン酸

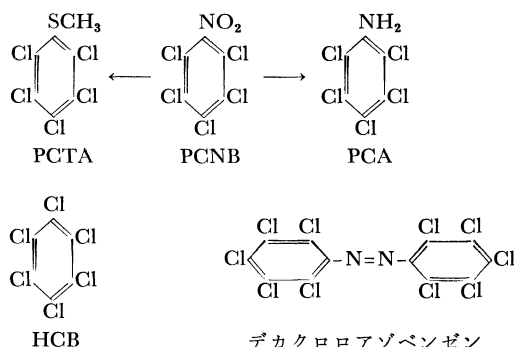
4 PCNB (ペンタクロロニトロベンゼン)

PCNB は緩慢ながら主として気化によって失われるが、同時に少量ながらペンタクロロアニリン (PCA)²⁶⁾ 及びペンタクロロチオアニソール (PCTA)⁴⁰⁾ の生成が認められ、前者は糸状菌及び放線菌、後者は糸状菌の作用によることが示されている。

PCA は腐植との化学結合により土壤中に長く残る可能性がある。五十嵐らが PCNB-¹⁴C を用い、密閉容器で行った実験では、18 週後にもとの ¹⁴C の 25~48% が溶媒で抽出不能であった⁴¹⁾。

3,4-ジクロロアニリンから 3,3',4,4'-テトラクロロアゾベンゼンが生成する条件下でも、PCA からは相当のアゾベンゼンの生成が認められず、2,6 位にある塩素原子がこれを妨げていると解釈されている⁴²⁾。

PCNB 製剤には少量のヘキサクロロベンゼン (HCB) が含まれているが、この残留性の大きい物質の変化はまだ分かっていない。



第 6 図

5 PCP (ペンタクロロフェノール)

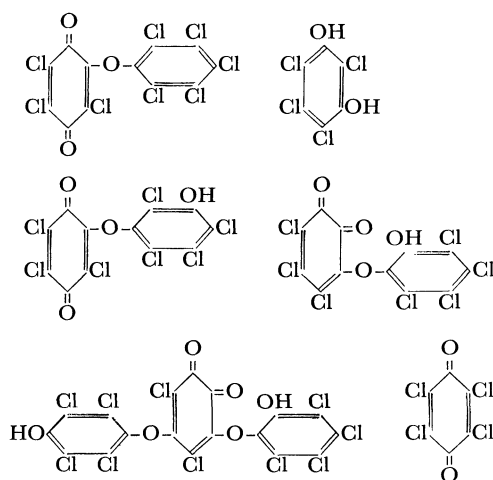
PCP は田面水中で光化学変化により失効する。その反応生成物として同定されたものは第 7 図のとおりである⁷⁾。

土壌中では PCP メチルエーテル、テトラクロロヒドロキノンジメチルエーテルのほか⁴³⁾、テトラ、トリ、ジならびにモノクロロフェノール類が得られており^{44,45)}、部分的脱塩素、水酸化、開環が起こると考えられているが、オルト位は微生物で、一方、メタ位は化学的に脱塩素される⁴⁶⁾。

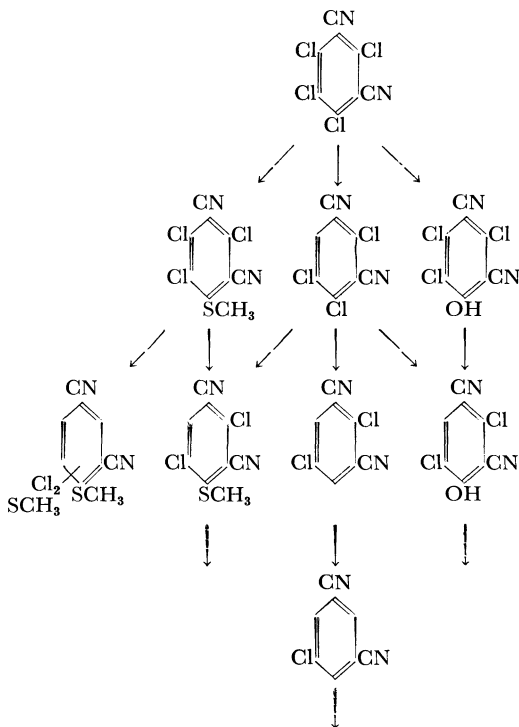
PCP の変化経路は畑状態、湛水状態の間に大差はないが、脱塩素は常に湛水状態で速やかに進行する⁴⁶⁾。

6 TPN (テトラクロロイソフタロニトリル)

TPN は第 8 図のような変化生成物を与える⁴⁷⁾。その減衰速度は水田土壌 > 畑土壌であり、水田土壌では湛水 >



第 7 図



第 8 図

畑状態の関係がみられ、嫌気的条件下での脱塩素が盛んになるためと考えられる。ほ場での減衰は環境条件に著しく左右される。

あ と が き

前節で、6 農薬についてこれまで明らかにされた変化

経路を紹介した。農薬の土壌中における変化は、その長い年月にわたる使用にもかかわらず、1960 年台後半から盛んに研究されるようになったもので、DDT、ディルドリンに見られるように使用停止後もなお土壌中に残存して問題を起こしており、完全無害化のための研究が必要である。

KEARNEY らは、土壌の湛水化と菌の接種により少なくとも実験的に DDT の減少に成功した。また、ディルドリンの作物移行軽減のためには都道府県で数多くの研究が行われているが、その一部は本誌にも紹介されているので、ここでは省略する。土壌に残留する農薬の消失促進には、その弱点を見つけて、反応の起こりやすい条件を作ることが必要である。現存、あるいは新しい農薬についても、前車の轍をふまないよう関連する知見の集積が望まれる。

引用文献

- 1) Organic Chemicals in the Soil Environment Vol. 1 (1972) : C. A. I. GORING & J. W. Hamaker 編, Marcel Dekker Inc., New York.
- 2) Pesticides in Soil and Water (1974) : W. D. GUENZI 編, Soil Science Society of America, Inc., Madison.
- 3) C. A. EDWARDS (1966) : Residue Rev. 13 : 83 ~132.
- 3a) ——— (1973) : Environmental Pollution by Pesticides. C. A. EDWARDS 編 p. 409, Plenum Press, London & New York.
- 4) 川原哲城 (1973) : 植物防疫 27 : 402~406.
- 5) M. KUWAHARA et al. (1966) : Agr. Biol. Chem. 30 : 232~238, 239~244.
- 6) 川城 巖ら (1966) : 食衛誌 7 : 11~13.
- 7) J. D. ROSEN et al. (1966) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1 : 133~140.
- 8) J. ROBINSON et al. (1966) : ibid. 1 : 127~132.
- 9) 鈴木 学ら (1973) : 日本農芸化学会昭和 48 年度大会講演要旨, p 83.
- 10) 高知県農林技術研究所 (1975) : 昭和 49 年度農薬残留に関する調査ならびに試験成績書.
- 11) M. C. BOWMAN et al. (1964) : Science 146 : 1480~1481.
- 12) W. G. DOWNS et al. (1951) : ibid. 114 : 259~262.
- 13) R. P. MISKUS et al. (1965) : J. Agr. Food Chem. 13 : 481~483.
- 14) J. A. ZORO et al. (1974) : Nature 247 : 235~237.
- 15) R. GLASS (1972) : J. Agr. Food Chem. 20 : 324~327.
- 16) A. L. FRENCH & R. A. HOOPINGARNER (1970) : J. Econ. Entomol. 63 : 756~759.
- 17) W. N. YULE et al. (1967) : J. Agr. Food Chem. 15 : 1000~1004.
- 18) Y. TSUKANO & A. KOBAYASHI (1972) : Agr. Biol. Chem. 36 : 166~167.
- 19) 塚野 豊ら (1973) : 日本農芸化学会昭和 48 年度大会にて発表.
- 20) S. P. MATHUR & J. G. SAHA (1975) : Soil Sci. 120 : 301~307.
- 21) 松村文夫ら (1976) : 日本農薬学会誌 1 : 3~8.
- 22) L. W. NEWLAND et al. (1969) : J. Water Poll. Cont. Fed. 41 : R174~188.
- 23) I. C. MACRAE et al. (1967) : J. Agr. Food Chem. 15 : 911~914.
- 24) W. D. GUENZI & W. E. BEARD (1967) : Science 156 : 1116~1117.
- 25) G. WEDEMEYER (1966) : ibid. 152 : 647.
- 26) C. I. CHACKO et al. (1957) : ibid. 154 : 893~895.
- 27) G. WEDEMEYER (1967) : Appl. Microbiol. 15 : 569~574, 1494~1495.
- 28) D. D. FOCHT & M. ALEXANDER (1971) : J. Agr. Food Chem. 19 : 20~22.
- 29) D. D. FOCHT (1972) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 7 : 52~56.
- 30) E. S. ALBONE et al. (1972) : Nature 240 : 420~421.
- 31) H. J. JENSEN et al. (1972) : ibid. 240 : 421~422.
- 32) E. P. LICHTENSTEIN & K. R. SCHULZ (1960) : J. Econ. Entomol. 53 : 192~197.
- 33) F. KORTE et al. (1962) : Ann. Chem. 656 : 135~140.
- 34) C. M. TU et al. (1968) : Life Sci. 7 : 311~323.
- 35) F. MATSUMURA & G. M. BOUSH (1967) : Science 156 : 959~961.
- 36) ——— et al. (1968) : Nature 219 : 965~967.
- 37) M. W. BIRBY et al. (1971) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 6 : 491~494.
- 38) P. MOZA et al. (1972) : Chemosphere 1 : 191~195.
- 39) W. KLEIN et al. (1973) : J. Agr. Food Chem. 21 : 152~156.
- 40) E. J. KUCHAR et al. (1969) : ibid. 17 : 1237~1240.
- 41) 五十嵐 丕ら (1976) : 農薬科学 3 : 132~136.
- 42) H.-R. BUSER & H.-P. BOSSHARDE (1975) : Pestic. Sci. 6 : 35~41.
- 43) 鈴木隆之・能勢和夫 (1971) : 農薬生産技術 22 : 27~30.
- 44) A. IDE et al. (1973) : Agr. Biol. Chem. 36 : 1937~1944.
- 45) S. KUWATSUKA & M. IGARASHI (1975) : Soil Sci. Plant. Nutr. 21 : 405~414.
- 46) 鉢塚昭三 (1976) : 農薬科学 3 : 107~122.
- 47) 遠藤正造・塚野 豊 (1976) : 日本農薬学会第 1 回大会にて発表.

有機リン系農薬の土壌中における動態

日本特殊農薬製造株式会社 たか せ いわお
高 瀬 巖

はじめに

西ドイツのシュラーダー博士は合成殺虫剤を得る目的で有機フッ素、リン化合物の組織的な研究に取り組み、1936年に強い殺虫性をもつ化合物が見いだされて有機リン農薬の開発の糸口となって以来、種々のタイプの有機リン系化合物に活性が認められている。現在有機リン化合物は殺虫剤のみならず、イネのいもち病防除剤としても用いられており、除草剤としても開発が進められている。

これらの有機リン系農薬は畑地や水田で茎葉散布剤として広く用いられているが、土壌施用剤として活用されているものも多い。土壌施用した農薬はもちろん、植物に散布した農薬も、その大部分は耕地土壌に落下するので、施用した農薬の土壌中における残留や挙動は、薬剤が根を通して植物に吸収されて浸透移行する作用面とともに、後作物への吸収、残留をはじめ、環境汚染に直接影響を及ぼす。したがって、農薬の開発に伴い、土壌中での農薬の動態についての研究が重要となってきた。

有機リン系農薬の土壌中における動態については、土壌施用剤を中心に進められてきたが、ここでは、筆者の研究を中心として、環境汚染との関連も合わせて、土壌中での残留、吸着、変成と作物への吸収などについてその一端を述べる。

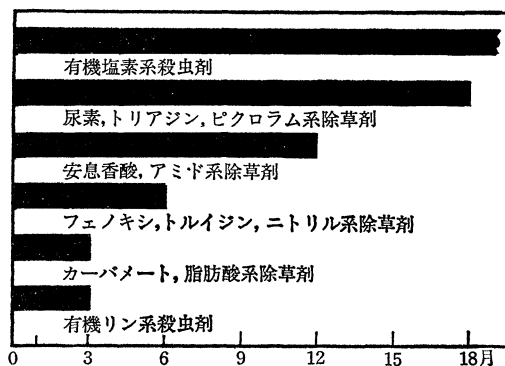
I 残 留

茎葉散布もしくは土壌に施用した農薬の一部は大気中へ揮散、一部は光分解を受けるが、大部分は土壌表面あるいは土壌中に存在し、土壌の粒子に吸着され、雨水などにより移行したり、または気体となって土壌中に拡散し、植物に吸収されて活性を示す。最終的には地下へ溶脱する一部を除いて、土壌の物理化学的性質、微生物などの影響により分解される。

有機リン系農薬は化学的にはあまり安定な化合物でなく、酸性よりもアルカリ性の条件下で比較的早く分解されることはよく知られている。また、太陽光線でも分解されるし、土壌内では化学的や酵素的な分解を受けて、比較的速やかに無毒化される。

KEARNEY ら¹⁾ (1969) は各種の土壌中における各種農薬の残留性をその75~100%が分解する期間で比較した。

その一般的傾向を第1図に示したが、それぞれの農薬についてみると、有機塩素系農薬の DDT は4年、BHC、ディルドリンは3年、除草剤でトリアジン系の CAT は12か月、尿素系の DCMU は8か月などであるのに比較して、有機リン系殺虫剤のマラソン、パラチオンは1週間以内、エチルチオメトンでは4週間、ダイアジノンでは約12週間であり、その残留性は小さく、土壌中で速やかに分解、消失する(第1図)。



第1図 土壌中における各農薬の残留期間

我が国では昭和46年度より、登録申請の際に、土壌中での農薬の消失速度については場試験とともに、条件を単純にした容器内試験の成績の提出が義務づけられており、その試験成績の一部が取りまとめられて能勢(1975²⁾, 1976³⁾、後藤⁴⁾ (1975) により、公表されている。筆者の結果も加えて、第1表に有機リン系農薬の土壌中での半減期(容器内)を示した。

農薬の土壌中での分解には農薬の物理化学的性質が大きく関連するが、土壌の種類、有機物の含量などの土壌因子も影響する。第1表の結果は同一条件下での試験成績ではないので、比較検討はやや難しい。しかし、筆者の試験結果では、異なる性質の土壌での半減期の差は3倍以内のものが大部分であり、容器内試験とは場試験での残留性の間には高い相関関係が認められた。一方、畑地と水田では土壌の環境や性質が化学的にも微生物的にも非常に異なることから、畑地と湛水状態での有機リン系農薬の半減期は大きく異なるものが多かった。

II 吸 着, 移 行

散布された農薬は土壌粒子に吸着されながら土壌中に

第1表 土壤中での有機リン系農薬の半減期
(容器内試験, 28~30°C)

農 薬	半 減 期 (日)	
	畑 地 状 態	水 田 状 態
殺 虫 剤		
ダイアジノン	11~ 12	6~ 7
MPP	2~ 4	13~ 21
MEP	22~ 30	4~ 6
EPN	35~ 60	4~ 5
DEP	< 1~ 4	3~ 4
GYP	30~ 40	18~ 50
サリチオン	7~ 9	7
ジメトエート	10~ 23	10~ 20
エチルチオメトン	1~ 4	21~ 45
マラソン	2~ 8	2
MBCP	87	25
ESP	1~ 2	
チオメトン	9~ 12	
イソチオエート	16~ 30	28~ 33
エチオン	17	
殺 菌 剤		
EDDP		1~ < 3
除 草 剤		
アミプロホス-メチル	20~ 30	10
SAP	110	70~ 120
S-28	70~ 90	25~ 50
ビベロホス		85~ 100

そして、土壌間では砂土のほうが移行しやすい傾向がみられた。このように比較的水溶性のホスホロアミデート系農薬で土壌の表層吸着の現象が認められたことは、土壌粒子の表面は負に荷電しているの、NH基をもつアミプロホスが土壌に強く吸着されたためと思われる。

有機リン系農薬の土壌中での移動に関する研究報告は多く、有機塩素剤や除草剤と同様に、土壌の性質によってその挙動を異にすることが知られている。しかし、これらを総合してみると、有機リン化合物は施用した場所から、土壌中での移動に伴う溶脱、流亡はほとんどないようである。

第2表 アミプロホスの土壌吸着試験

分 析 部 位	火山灰埴壤土	洪 積 砂 土
表層より		
0~1 cm	90.3	84.9
1~3	3.5	7.6
3~5	0.7	1.1
溶出液		
0~500 ml	0	0
500~1,000	0	0

数値は処理薬量を100としたときの残存量(%)

III 代 謝

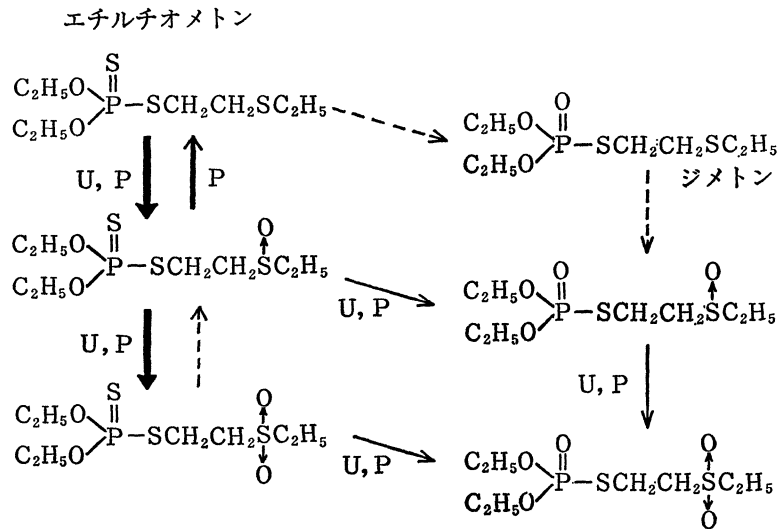
直接土壌に施用する除草剤や土壌施用剤として用いられた DDT, ドリン剤, BHC などの有機塩素系農薬については土壌中における挙動、効力と土壌の性質との関係など早くから精力的に研究が行われてきたが、有機リン系農薬の土壌中での挙動については、土壌施用剤のエチルチオメトン, phorate (Thimet), ダイアジノンなどを中心に数年前より、外国をはじめ我が国でも研究が進められてきた。

我が国では水田に施用する有機リン系農薬の土壌中における代謝の研究が活発に行われているので、ここでは、土壌中、特に湛水水田状態を中心として 2~3 の有機リン農薬の変成過程を紹介したい。

野菜、果樹の害虫あるいは水稻のウンカ・ヨコバイ類防除に土壌施用剤として、畑地状態及び水田状態の両方で用いられているエチルチオメトンについて、筆者ら(1971⁸⁾, (1974⁹⁾)は両条件下における消長を試験、比較した。第2図に示したように、施用したエチルチオメトンは土壌中で短時間のうちに -C-S-C- の S が酸化されてスルホキシド、スルホンとなり、P=S の S が酸化された形のジメトンもわずかが生成する。これらの酸化生成物は土壌中で比較的長く残存し、コリンエステラーゼ阻害力も強く、いぜんとして殺虫効力を有しており、

拡散して行くが、有機リン系農薬は有機塩素系農薬に比べて、一般に水溶性が大であることから土壌中に比較的容易に溶脱、流亡すると思われるが、実際には土壌中で水とともに移動することは比較的少ない。

佐藤ら⁵⁾(1967)は水溶性の高いジメトエート剤を水で飽和させた畑地土壌に施用し、8.3 mm/日の割合で7日間、水を加えても土層 10 cm 以下までの浸透移行は見られなかった。一方、湛水条件下での薬剤の吸着、移行を福田ら⁶⁾(1962)は MPP を用いて実験した。水田土壌を径 3 cm のカラムにつめた上部より ³²P-MPP を加え、19日間、50 ml の水を透過させたところ、大部分の薬剤は土壌の表層に保持され、下層への流亡は極めて少なかった。筆者も MPP とその酸化体の MPP・スルホキシドを用いて、水田土壌中での移行性の実験をしたが、MPP はその大部分が表層に保持されるが、水溶性の高い MPP・スルホキシドはやや下層への移行性があることが認められた。筆者ら⁷⁾(1973)は除草剤として開発されたアミプロホスの粒剤を火山灰埴壤土及び洪積砂土をつめたカラムの上端から施用し、2~3 ml/分の割合で水を合計 1 l 流出させて、土壌中での薬剤の移行について試験した。その結果を第2表に示したが、処理薬量の 85~90% が土壌の表層から 1 cm までに存在し、下層やカラムから溶出した水にはほとんど検出されなかった。



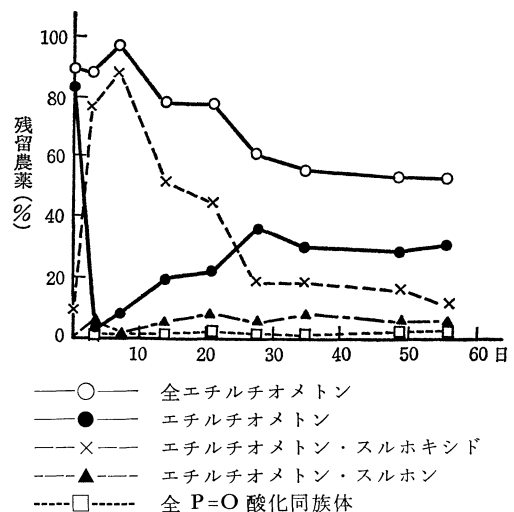
本剤の作用機構、残留性などの重要な要因となっている。

エチルチオメトンの土壌中における代謝速度や酸化生成物の割合などは畑地状態と湛水状態では非常に差がある。畑地状態ではまず $-G-S-G-$ の S が酸化されてスルホキシドとなり、時間とともに更に酸化されてスルホンとなるのが大部分であり、 $P=O$ 体のスルホキシド、スルホンもわずかだが生成する。しかし、微生物の関与しない粉剤増量剤や滅菌した埴壤土に添加した場合には、これらの中での酸化速度が遅くなり、親化合物を含む全酸化生成物の合計値（以下、全エチルチオメトンと略す）の半減期も長くなる。

一方、湛水状態では施用後短時間で酸化されてスルホキシドとなるが、更に酸化の進んだスルホン体はあまり生成しない。施用後7~10日すると、いったん生成したスルホキシドが還元されて再び親化合物となり、時間の経過とともにその生成量は増加した。 $P=O$ 体の生成は畑地状態より少なかった（第3図）。

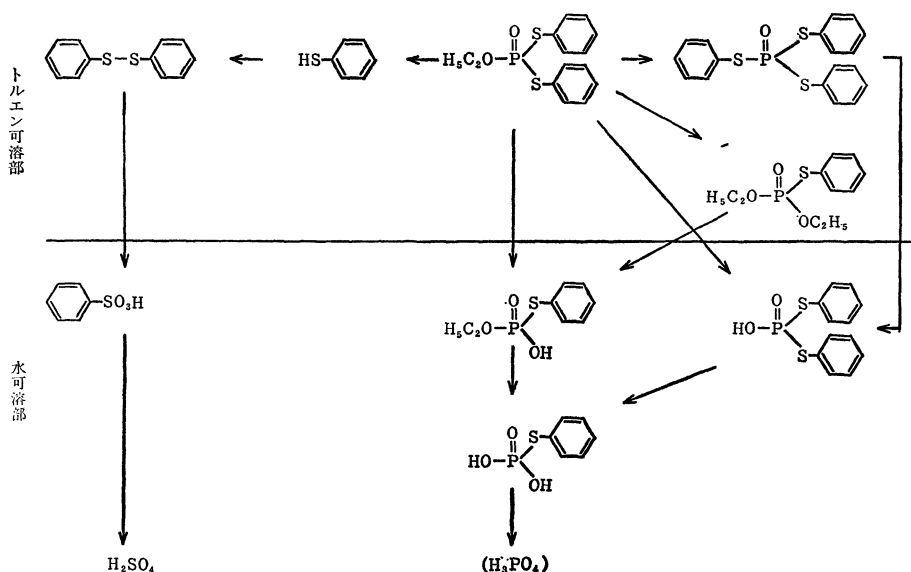
湛水水田状態の場合、還元反応は供試したいずれの土壌でも見いだされたが、この相違は土壌中の水分含量の違いによるものでなく、湛水の有無による土壌の酸化還元状態の相違と好気または嫌気条件に伴う土壌微生物の差によるものと考えられる。

一般に水をはった水田の土層は、表層は酸化層だが、作土層の大部分は微生物の活動によって Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され還元層となり、酸化還元電位 (Eh) も湛水状態で $+0.3 \sim -0.2V$ 付近といわれている。湛水状態で生棲する微生物は畑地状態とはその種類、特に細菌の種



類が異なるので、畑地ではあまり変成しない薬剤でも、水田では速く変成する場合が生じてくる。土壌にグルコースを添加した場合、酸化及び還元反応が活発に起きる。しかし、滅菌土壌でも湛水状態ではスルホキシドが還元されてサルファイドになる還元反応が見られたことから酸化反応には畑地、水田状態ともに土壌微生物がなんらかの形で関与していることは確かだが、還元反応と微生物との関係ははっきりしなかった。

MPP や fensulfothion (Terracur-P) でも湛水状態の



第4図 水田土壌中における EDDP の分解経路

土壌中では酸化と還元反応があることを筆者は見いだし、ニトロ基をもつパラチオンや除草剤アミプロホスやアミプロホスメチルにも湛水下の土壌中でニトロ基が還元されたアミノ体として存在することが証明されている。

我が国で主に水田に土壌施用されているダイアジノンの土壌中での動態については多くの研究者が手がけているが、ダイアジノンを畑地状態で施用したとき、水分は多いほうが、温度は高いほうが、pH は $4.3 > 5.5 > 8.1 > 6.7$ の順序でダイアジノンの分解率が大きくなる。滅菌土壌中では畑地、湛水いづれもダイアジノンの分解は著しく押えられる。水田でダイアジノンを繰り返し施用すると、施用の間隔が短いほどダイアジノンの分解は大きくなる。この原因は湛水下での土壌中の微生物が薬剤の分解能力を高めたためと考えられる。畑地、水田ともにジエチルチオリン酸、2-イソプロピル-4-メチル-6-ピリミジノールのほかに3種の分解物を生成するが、ピリミジノールは酸化されて炭酸ガスにまで分解されることが証明されている。

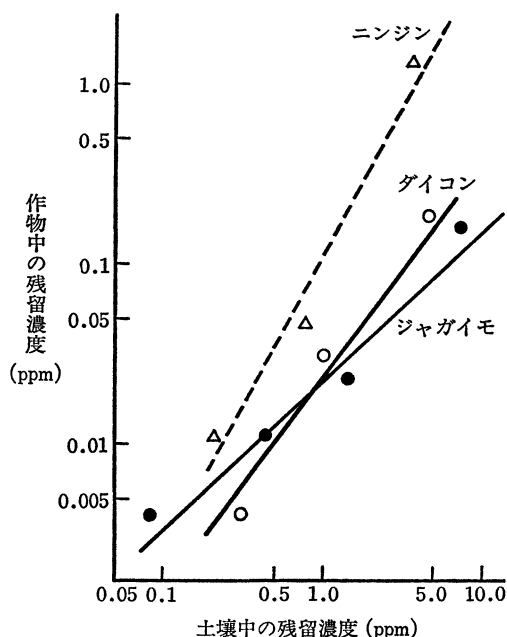
富沢¹⁰⁾ (1975) は嫌氣的土壌状態での有機リン農薬の土壌中における分解についてくわしく検討している。その中でもいち病防除剤 EDDP と IBP については、³⁵S で標識した化合物を水田土壌に混ぜ湛水状態に保持した場合、EDDP の半減期は3種類の土壌でいずれも 4~5 日と非常に早く消失することを認めている。第4図に示

したように EDDP はまずベンゼンチオールが脱離し、更に分解が進んでエチルリン酸、リン酸 (H_3PO_4) となり、一方、脱離したベンゼンチオールは酸化されてジフェニルジサルファイド、ベンゼンスルホン酸となり、最終的には硫酸 (H_2SO_4) にまで分解される。土壌中での分解過程は動物 (ラット、マウス、ヤギ) や稲体で既に証明されている経路とほぼ同様である。一方、IBP については升田ら (1973) がイネと土壌で見いだしたジイソプロピル S-メチルホスホロチオレートも同定し、土壌中での代謝過程について明らかにしている。

IV 作物への吸収

土壌中に残留する農薬の作物による吸収は、昭和45年にアルドリンを散布しなかったほ場の収穫物にアルドリンとディルドリンが検出されてから有機塩素剤による土壌汚染と後作物への残留が問題化され、以後多くの研究者によって土壌中の有機塩素系農薬の作物による吸収について調査された。土壌中の有機リン系農薬の作物への吸収は有機リン系農薬が比較的早く土壌中から分解、消失するため、一部外国で研究されているが、我が国ではまだあまり多くない。

筆者ら¹¹⁾ (1976) はポット試験とほ場試験で、土壌中のエチルチオメトンの各作物への吸収試験を行った。まず、0.15 から 15 ppm のエチルチオメトンを含む土壌をポットにつめ、34 日後にダイコン、ニンジン、ジャガ



第5図 作物と土壌とのジスルホトンの相関関係

イモを播種または定植して温室内で育成させ、各収穫適期に作物（地下部）と土壌をとり分析した。その結果を第5図に示したが、残留値は5種の酸化生成物を含む全エチルチオメトンで表した。3作物中、ニンジンが最もよく薬剤を吸収し、次いで、ダイコン、ジャガイモの順であったが、3作物とも土壌中の薬剤残留濃度と作物へ吸収された薬剤濃度との間には明らかな相関関係が認められた。そして作物収穫時の作物中の全エチルチオメトンの濃度を土壌中の全エチルチオメトンの濃度で除して算出してみると、ニンジンで8.2~11.6%、ダイコン1.1~3.7%、ジャガイモ0.4~3.2%となり、後藤⁴⁾が報告している有機塩素剤アルドリン+ディルドリンに比較して約1/2~1/3の吸収率に過ぎなかった。

次に火山灰植壤土の畑地にエチルチオメトン（ダイシストン 5% 粒剤）を6 kg/10 a 全面施用し、表層から10 cm までを混和して施肥 31 日後に各作物を播種または定植した。収穫適期に分析に供したところ、ネギ、ニンジン、ダイコンの葉に比較的多くの吸収が見られたが、その濃度は供試した6作物ともエチルチオメトンの作物残留基準を下回った（第3表）。

おわりに

有機リン系農薬の土壌における動態について筆者の

第3表 土壌中エチルチオメトン*の作物による吸収

作物	全エチルチオメトンの残留量 (ppm)	
	57日後	79日後
ナス	n. d. ¹⁾	n. d.
キャベツ	n. d.	n. d.
長ネギ	0.046	0.021
ダイコンの根	0.004	n. d.
ダイコンの葉	0.011	0.004
ジャガイモ	—	n. d.
ニンジン	—	0.030 ²⁾

1) n. d. 検出限界 0.004 ppm 以下。

2) ニンジンの収穫は111日後。

* ダイシストン 5% 粒剤 6 kg/10 a 施用後31日に播種または移植する。

研究を中心に述べたが、有機リン化合物は殺虫剤をはじめ殺菌剤や除草剤まで広く開発、応用され、したがって土壌中での薬剤の動態に関しても多くの研究が外国をはじめ、我が国でも発表されている。それだけにこのテーマをわずかなページで要約することは筆者の力の及ぶところでないで、ごく限られた範囲の紹介に過ぎない。

有機リン系農薬は土壌中で動物や植物内と同様に比較的容易に分解されるので、土壌残留による環境汚染や作物への吸収などの問題はあまりないといえる。しかし、広範囲にわたる有機リン系農薬の発展とともにこの方面での研究も活発に進められているので、ぜひ、次の機会に再びどなたかの手で要約していただくことを期待する。

引用文献

- 1) KEARNEY, P. C. et al. (1969) : Residue Reviews 29 : 137.
- 2) 能勢和夫 (1975) : 植調 9 (1) : 2.
- 3) ——— (1976) : 植防コメント 24 : 1.
- 4) 後藤真康 (1975) : 農業学会誌記念号 57.
- 5) 佐藤香重・宮本純之 (1967) : 農業生産技術 16 : 23.
- 6) 福田秀夫・富沢長次郎 (1962) : 農業研究 9(2) : 22.
- 7) 上山功夫・高瀬 巖・富沢長次郎 (1973) : 雑草研究 15 : 28.
- 8) 高瀬 巖・津田秀子・吉本佳文 (1971) : 応動昆 15 : 63.
- 9) 高瀬 巖・中村秀子 (1974) : 日農化会誌 48 : 29.
- 10) TOMIZAWA, C. (1975) : Environmental Quality and Safety-Academic Press 118.
- 11) 高瀬 巖ら (1976) : 農業学会大会講演 106.

有機硫黄殺菌剤の環境中における動態

明治大学農学部 しん とう 登
進 藤

有機硫黄殺菌剤は 1934 年 TISDALE と WILLIAMS¹⁾ が dithiocarbamate の誘導体に殺菌力のあることを見つけて以来, dithiocarbamate とその酸化生成物 thiuram-sulfide について多くの研究が行われ, 特許も多いが, その化学構造と生理活性との相関, 作用機構に関する報告は少ない。この系統に属する農薬は, ① dimethyldithiocarbamic acid (DDC) 系のファーバム (ferbam), ジラム (ziram), これらの酸化生成物である TMTD の系列と, ② ethylenebisdithiocarbamic acid (EBDC) 系のナーバム (nabam), ジネブ (Zineb), マンネブ (maneb), マンゼブ (mancozeb), プロピネブ (propineb) などであり, 効力面では優れた殺菌剤が多い。

ナーバムは水溶液中では分解して ethylenethiourea (ETU) を生ずることが古くより知られており, SEIFTER ら²⁾ は 1948 年に ETU 及びナーバムが甲状腺腫を起こす作用のあることを報告し, SMITH ら³⁾ はジネブについても同様の報告をした。最近数年間にこの方面の研究が非常に多く, 加藤・後藤⁴⁾ による“ETU の化学と毒性”に関する詳細な総説があるので, 参考にしていただきたい。

化合物名の略語表

DDC	dimethyldithiocarbamic acid
EBDC	ethylenebisdithiocarbamic acid
ETU	ethylenethiourea
ETM	ethylenethiuram monosulfide
ETD	ethylenethiuram disulfide
EBIS	ethylenebisdiisothiocyanatesulfide
TMTM	tetramethylthiuram monosulfide
EU	ethyleneurea

I 化合物の分解と ETU の生成

本論に入る前に, 環境中における動態とも密接な関連性のある問題として, この系統の化合物の物理化学的性質, 特にその分解と ETU の生成について述べておきたい。

DDC の塩類はジメチルアミンと二硫化炭素とアルカリから製造するが, この DDC の塩類は稀酸の存在下で徐々に分解してジメチルアミンと二硫化炭素になる。TMTD は DDC を酸化させて合成する。DDC の塩類は化学的に不安定で, 製造中や製品の貯蔵中に既に分解が始まっており, 使用時にはかなり分解が進んでいるこ

ともある。この分解は薬剤により異なるが, 主に酸素や湿度により左右される。VEKŠTEJN ら⁵⁾ はジラムの分解形式を報告し, その中で tetramethylthiuram monosulfide (TMTM), tetramethylthiourea, DDC, DDC のジメチルアミン塩が分解物であると述べている。

一方, EBDC 系の化合物では DDC 系とは異なった分解を示す。これは, EBDC 系のように第 1 級アミンの誘導体である alkylenebisdithiocarbamate は窒素の位置に容易に遊離する水素をもっており, これが反応性があるので水溶液中で不安定となり, 殺菌性の強い isothiocyante になるためである。EBDC の塩類の場合の *in vitro* における分解経路⁵⁾ を第 1 図に示した。この中の ethylenethiuram monosulfide (ETM) の構造について PLUIJGERS ら⁶⁾ と BENSON ら⁷⁾ は NMR やマススペクトルの方法により, 実験式は同じであるが ethylenebisdiisothiocyante sulfide (EBIS) と訂正したが, これも ETU に変化する。THORN ら⁸⁾ はナーバムの水溶液では ETU のほか, ETM, その他の高分子体, ethylenethiuram disulfide (ETD), エチレンジアミン, 二硫化炭素, 硫化水素及び硫黄が出来るかと報告している。ジネブやマンネブも水中では不安定であり⁹⁾, 湿った空気中でも不安定である¹⁰⁾。マンネブの水懸濁液中での分解は早く, 常温では 1 時間でその 10% が分解し, 40°C では 3 時間で完全に分解する。酸素がなければ二硫化炭素, 硫化水素, ETU が出来る^{9,31)}。暗所でマンネブを貯蔵すると ETU, ETM, ETD, エチレンジアミン, 硫黄, その他未確認物質に分解する³²⁾。ジネブは分解して ETM, ETU, 二硫化炭素, 硫化亜鉛になり, 暗所に貯蔵したときは ETU, ETM, その他が観察された^{9,31)}。CLARKE ら¹¹⁾ はジチオカルバミン酸の酸分解は, EBDC の場合, 100°C 以上に加熱すればエチレンジアミンと二硫化炭素に, おだやかな条件では ETU と二硫化炭素と硫化水素になると述べている。

このように, ETU の生成は EBDC 系の薬剤にのみ見られる現象といえよう。実際に, BONTAYAN ら^{12,13)} はジネブ, マンネブ, ファーバム, チウラム, マンゼブなど 28 種の市販薬剤について ETU の分析を行った結果, 予想どおり DDC 系のファーバム, チウラム中には ETU は検出されなかった。一方, EBDC 系の薬剤では ETU が検出され, その検出量は, 製造 1~2 年後の 75% ジ

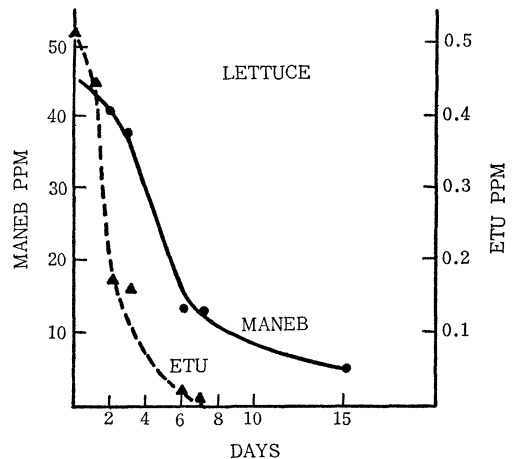
KASLANDER ら^{20,21,22)}により植物体内の動態はかなり解明された。その後も、ETU をも含めてこの系統の薬剤についての多くの報告がある。

ナーバムの植物体内の terminal residue については VONK ら¹⁶⁾の報告がある。これによるとナーバムの 100 ppm の水溶液にキュウリの苗根を 2 日間浸漬した後、植物体を圧さくした液汁の中より 30~50 ppm の ETU を検出したが、ナーバムは検出されなかった。LUDWIG ら²³⁾によると 1,800 ppm のナーバムの水溶液を 5 日間通気すると 65% の ETU が生成した。このようにナーバムは植物に吸収される以前に ETU になっていると考えられる。

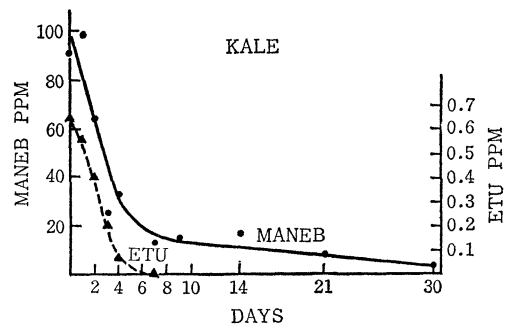
マンゼブについて LYMAN²⁴⁾は、テンサイ、カブ、レタスに施用した時、エチレンジアミン、*N*-ホルミルエチレンジアミン、EBIS、ETU、エチレン尿素の生成を報告し、エチレン基を ¹⁴C で標識したマンゼブをジャガイモに施用した場合、デンプンを構成するグルコースに ¹⁴C が取り込まれていることを確認し、マンゼブの炭素が塊茎の構成成分として利用されていることを報告している。また、¹⁴C 標識のグリシンも生成しているとの報告もある。LYMAN ら¹⁴⁾は ¹⁴C 標識のマンゼブを用い有機物含量 0.4~15%、pH 4.7~7.4 の 5 種の土壌について、エーカー当たり 10 ポンド処理し、9 週間後に分解物を調べており、マンゼブと ETU は容易に土壌微生物により分解され、CO₂ が出来る点まで分解が進むと発表している。

マンゼブについて YIP ら²⁶⁾は、春作のレタスと秋作の Kale について ETU 600 ppm を含むマンゼブ 80% 水和剤をエーカー当たり有効成分として 2.4 ポンド散布し、マンゼブと ETU の残留量を調べている。その結果は第 2~3 図に示したとおりで、ETU は速やかに消失し、7 日後には検出されていない。また、散布 15 日後の土壌表面よりマンゼブが 1.64 ppm 検出されたが、ETU は検出されなかった。HYLIN³⁴⁾はマンゼブ処理土壌について二硫化炭素の発生を調べ、湿気のある状態の土壌よりもリン酸緩衝液に懸濁したほうが速やかに分解することや、ETD の分解により ETU が出来ることを報告している。

ジネブ、ETU、ETM などトマトや土壌表面に散布した場合の動態について、BLAZQUEZ²⁷⁾は、トマトの葉の表面では ETU やジネブは 8 日後も残留するが、ETU は散布直後 680 ppm あったものが 6 日後には 1 ppm 以下になり、土壌表面では ETU は 27 日後、ジネブは 13 日後には検出されなかったと報告している。土壌中でのジネブの分解は 45 日後でも完全でなかったと



第 2 図 レタス上のマンゼブと ETU の消失 (YIP ら²⁶⁾)



第 3 図 Kale 上のマンゼブと ETU の消失 (YIP ら²⁶⁾)

いう報告もある³³⁾。また、NEWSOME ら³⁵⁾はジネブを散布したニンジンとホウレンソウを煮沸すると ETU が増加することを確認している。

ETU が植物に吸収されることは VONK ら¹⁶⁾により 1970 年に確認されており、EBDC は水溶液で速やかに ETU と ETM に分かれ、ETU のみが根より植物に吸い上げられると報告している。更に、ETU の一部は植物体内で 2-imidazoline に代謝されるが、これは前述の佐藤ら¹⁵⁾の未知化合物とは異なるとしている¹⁷⁾。ETU をキュウリの葉に塗った場合、5 日後にそれより上の未処理葉でも検出され¹⁶⁾、植物体内での移行性が認められているが、LYMAN ら¹⁴⁾は着果したトマトの葉に ¹⁴C 標識の ETU を 1 ppm 施用した場合、28 日後までトマトの果実への移行は無視出来る程度であったと報告している。NASH²⁸⁾は ¹⁴C 標識の ETU と EBDC を土壌に処理した時、ダイズに容易に吸収され、葉面処理よりも土壌処理のほうが植物体内への吸収が大であると報告

している。HOAGLAND ら²⁵⁾の研究によるとトウモロコシ、レタス、コショウ、トマトの苗及び切り取った葉に¹⁴C 標識の ETU を処理した場合、ETU は速やかに根や葉柄から吸収され移動するが、茎に注射した場合はその場所よりの移動は比較的小さかった。分解物については植物の種類により数種の化合物に変成するため、その解釈は困難であったが、ETU の分解物は主として ethyleneurea (EU) であり、これはコショウより取り出された。また、この EU は ETU の光分解物として同定され、土壌中でも ETU は EU に変化することも分かった。なお、¹⁴CO₂ にまで分解されたのは少量であった。LYMAN ら¹⁴⁾は砂に ETU を多量に散布して野外条件で実験した結果、ETU は速やかに分解したと報告している。

DDC について DEKHUIJZEN¹⁹⁾ は植物の組織中でアラニン誘導体と β -グルコシド誘導体を形成することを報告し、また、VAN DER KERK 一派による報告もある^{20,21,22)}。EBDC を用いた実験では同様な結合体が検出されなかったことは注目に値することであろう¹⁶⁾。

III 動物における代謝、分解

以上述べてきたように、有機硫黄殺菌剤の中には製品中、植物体中あるいは環境中で容易に ETU を生成するものがあり、それが農作物に残留し、動物体内に持ち込まれることが考えられる。与えられた表題のわくからはずれるが、動物体内における代謝、分解について少し付記しておきたい。

ここ数年間、この方面の研究が非常に多く、特にソ連、東欧諸国(東独、ブルガリヤ)で活発に行われている。毒性及び機能障害などについては、ANDRIANOVA³⁷⁾、INNES ら³⁸⁾、PILINSKAIA^{39,40)}、GRAHAM ら⁴¹⁾、IVANOVA-CHEMISHANSKA ら^{42,43,46)}などの報告があり、その一部は既に紹介されている⁴⁾。更に、IVANOVA-CHEMISHANSKA ら⁴⁴⁾は製造環境で出会うジネブ、マンネブ、マンゼブの呼吸毒性について研究し、これらの暫定的 max. 濃度を提案した。PETROVA-VERGIEVA ら⁴⁵⁾はラットでの研究結果より、農業場面で現在有機硫黄殺菌剤に接している程度では、胎児の正常な発育に害になることはなさそうだと述べている。

代謝については、R 社より WHO、FAO に提供されたレポートによると、ラットに 20mg のマンゼブを 7 日間投与すると尿中に 28%、糞中に 6% 相当量の ETU が検出されている⁴⁾。SEIDLER ら³⁶⁾は¹⁴C 標識マンネブのラットの各臓器中の分布と分解排泄について研究し、与えた量の約 55% は糞や尿中に代謝物として排泄され、

代謝物としてはエチレンジアミン、ETM、ETU 及び未確認のものを報告している。LYMAN²⁴⁾はマンゼブが動物体内でも植物体内でも同様の分解方式を取り、分解物もほぼ同様であると注目すべき研究結果を発表している。また、¹⁴C 標識のマンゼブと ETU をラットに投与した実験で、ETU の投与をやめると、甲状腺中の¹⁴C レベルは 17 日後には 80~90% 低下することにより、ETU は連続的に蓄積されるものでないと報告している¹⁴⁾。

KALOYANOVA ら⁴⁷⁾は 1967 年以後の自分らの多くの研究^{45,48)}を引用し、ジチオカーバメート化合物に関する数種の作用についての does-effect の関係から、全ジチオカーバメート化合物の毒性学上の性質の特徴を考慮して投与量と薬効の作用関係を明らかにし、衛生学的標準を決めるためにはより厳しい安全係数を採用すべきだと述べている。

おわりに

有機硫黄殺菌剤としてジチオカーバメート化合物は広く世界において長年使用されてきた農薬であり、参考文献は多いが動態についての文献は少ない。これらをまとめて簡単に紹介した。この系統の化合物は湿気、光、熱、その他自然環境中で容易に分解するが、ジネブ、マンネブなどの EBDC 系のものは容易に ETU になり植物に吸収される。この ETU は植物体内で比較的安定であるために最近問題になってきた。現在多くの慢性毒性試験が行われている。1971 年 WHO が認めた ADI は 0.025 mg/kg となっていたが、その後の研究結果により 1974 年の会合で更に厳しくなり、現在は暫定的に 1977 年まで ADI は 0.005 mg/kg となっている。分析法もエチレンジアミン法が要求され、現在でも ETU に関する研究調査が行われているのが現状といえよう。

引用文献

- 1) TISDALE, W. H. & I. WILLIAMS : U. S. P. 1,972, 961.
- 2) SEIFTER, J. & W. J. EHRLICH (1948) : J. Pharmacol. Exp. Ther. 92 : 303.
- 3) SMITH, R. B. et al. (1953) : ibid. 109 : 159~166.
- 4) 加藤保博・後藤真康(1975) : 農業科学 3 : 1~9.
- 5) VEKŠTEJN, M. S. & M. A. KLISENKO (1970) : Vopr. Pitaniya 29 : 56.
- 6) PLUIJGERS, C. W. & J. W. VONK (1971) : Tetrahedron Letter 18 : 1317.
- 7) BENSON, W. R. et al. (1972) : J. Assoc. Offic. Agr. Chemists. 55 : 44~46.
- 8) THORON, G. D. & R. A. LUDWIG (1962) : Amsterdam : Eisevier.

- 9) ENGSTE, R. & W. SCHNAAK (1967) : Z. Lebensmittel-Unters u.-Forsch 134 : 216.
- 10) CZEGLÉDI-JANKÓ, G. (1967) : J. Chromatog. 31 : 89~95.
- 11) CLARKE, D. G. et al. (1951) : Anal. Chem. 23 : 1842~1846.
- 12) BONTROYAN, W. R. et al. (1972) : J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 55 : 923~925.
- 13) ——— & J. B. LOOKER (1973) : J. Agr. Food Chem. 2 : 338~342.
- 14) LYMAN, W. R. & R. J. LACOSTE (1974) : 3rd International Congress of Pesticide Chemistry, Helsinki.
- 15) SATO, T. & C. TOMIZAWA (1960) : Bull. Natil. Inst. Agric. Sci., Ser. C 12 : 181~187.
- 16) VONK, J. W. & A. K. SIJPESTEIJN (1970) : Ann. Appl. Biol. 65 : 489~496.
- 17) ——— & ——— (1971) : Pest. Biochem. Physiol. 1 : 163.
- 18) DEKHUIJZEN, H. M. (1961) : Nature 191 : 198~199.
- 19) ——— (1964) : Neth. J. Pl. Path. 70 Suppl. 1 : 1.
- 20) KASLANDER, J. et al. (1961) : Biochem. Biophys. Acta. 52 : 396~397.
- 21) ——— et al. (1962) : ibid. 60 : 417~419.
- 22) ——— (1966) : Doctoral Thesis, Univ. of Utrecht.
- 23) LUDWIG, R. A. et al. (1954) : Canad. J. Bot. 32 : 48~54.
- 24) LYMAN, W. R. (1971) : "Pesticides Terminal Residues" Butterworth, London, p. 243, IUPAC International Symposium Tel Aviv (1971).
- 25) HOAGLAND, R. E. & S. FREAR (1976) : J. Agr. Food Chem. 24 : 129~133.
- 26) Yip, G. et al. (1971) : J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 54 : 1373~1375.
- 27) BLAZQUEZ, C. H. (1973) : J. Agr. Food Chem. 21 : 330~332.
- 28) NASH, R. G. (1975) : Abst. Paper Am. Chem. Soc., 170 Meet, Pest. 12.
- 29) CRUICKSHANK, P. A. & H. C. JARROW (1973) : J. Agr. Food Chem. 21 : 333~335.
- 30) ROSS, R. D. & D. G. CROSBY (1973) : ibid. 21 : 335~337.
- 31) VIEL, G. & M. CHANCOGNE (1966) : Phytiatric-Phytopharmacie 15 : 31~39.
- 32) MENZIE, C. M. (1969) : "Metabolism of Pesticides Wildlife No. 127, Washington, D. C. p. 189.
- 33) ILEY, J. R. & J. G. A. FISKELL (1963) : Soil and Crop Sci. of Florida, Proceedings 23 : 50~61.
- 34) HYLIN, J. W. (1973) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 10 : 227~233.
- 35) NEWSOME, W. H. & G. W. LAVER (1973) : ibid. 10 : 151.
- 36) SEIDLER, H. et al. (1970) : Nahrung 14 : 363~373.
- 37) ANDRIANOVA, M. M. & J. V. ALEKSEEV (1970) : Vopr. Pitaniya 29 : 71.
- 38) INNES, J. R. M. et al. (1969) : J. Nat. Cancer Inst. 42 : 1101.
- 39) PILINSKAIA, M. A. (1970) : Genet. 6 : 157.
- 40) ——— (1971) : ibid. 7 : 138.
- 41) GRAHAM, S. L. & W. H. HANSEN (1972) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 7 : 19~25.
- 42) IVANOVA-CHEMISHANSKA, L. & N. MOSHEVA-IZMIROVA (1968) : Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences Tome 21 : 965~967.
- 43) ——— et al. (1974) : Environmental Research 8 : 160~165.
- 44) ——— et al. (1972) : Works of the United Research Institute of Hygiene and Industrial Safety 23 (Ministry of Public Health) Medicinai Fizkultura, Sofia. 55~64.
- 45) PETROVA-VERGIEVA, T. & L. IVANOVA-CHEMISHANSKA (1973) : Fd. Cosmet. Toxicol. 11 : 239~244, Pergamon Press.
- 46) IVANOVA-CHEMISHANSKA, L. et al. (1972) : Acta Media et Sociologica, VI Inter. Congress AMIEB, Blugaria, p. 407.
- 47) KALOYANOVA, F. & L. IVANOVA-CHEMISHANSKA (1974) : Third International Congress of Pesticides Chemistry, Helsinki.
- 48) ——— et al. (1967) : C. R. Acad. Bulg. Sci. 20 : 1109.
- 49) ENGST, R. & W. SHNAAK (1974) : Residue Reviews 52 : 45~67.

ジフェニルエーテル系除草剤の土壌中における動態

農林省農業技術研究所 やま だ だ だ お
山 田 忠 男

は じ め に

ジフェニルエーテル系の除草剤として有効な化合物は 10 数種^{11,38)} あげられているが、そのうち主なもの 7 種を第 1 表に示した。これらの除草剤はその基本構造としてのジフェニルエーテルのパラ位にニトロ基をもっている。クロロクシロンはニトロ基をもたず一般的には尿素系除草剤として扱われている。

NIP は 1930 年 RAIFORD ら²⁰⁾ によって合成され、1960 年ごろ除草剤として開発され、我が国の水田に 1963 年から使用され始めた。当時水稲の本田初期除草剤として広汎に使用され始めた PCP が魚介類に大きな被害を与えたので、これに代わる低魚毒性の除草剤として NIP が浮かび上ってきたのである^{2,8)}。これに刺激されて多数のジフェニルエーテル系化合物が開発されたが^{35,38)}、特に CNP (MO) はイネに対する葉害も少なく稚苗機械移植栽培の普及とともに、年々使用量が増加し、最近では CNP 粒剤だけで約 5 万 t、水田面積の約 60% に散布さ

れるようになった。また、最近クロメトキシニル (エックスゴーニ) の使用も増加している。

ジフェニルエーテル系除草剤のもっとも一般的な使用法は、水稲の移植前または後の本田に、水深 3~5 cm の湛水状態で 3~4 kg/10 a の粒剤を均一に散布する方法である⁷⁾。これらの除草剤の水溶性¹¹⁾ は低いが、粒剤が吸水崩壊することにより地表面に広がり、一部は水に溶け大部分は表層土壌に吸着される。この薬剤処理層に発芽した雑草の幼芽部が接触し雑草は枯死する^{7,8)}。殺草機構としては 2 種類あることが松中らによって明らかにされている。すなわち、CNP などオルソ位に置換基をもつグループは光の存在のもとで初めて殺草作用を示すものである³⁷⁾。

ジフェニルエーテル系除草剤特に CNP はイネに対する葉害が少なく、魚介類及び哺乳動物に対する毒性が低く⁷⁾、有効成分の残留性でも問題はないと考えられていたが、最近の研究により、土壌中でアミノ誘導体を生成しこれが土壌成分と結合して極めて安定となり長く残留することが明らかになったので急に注目されるに至った^{45,36)}。本稿においては、アミノ体の問題を中心にジフェニルエーテル系除草剤の土壌中における動態を考察したい。

I ジフェニルエーテル系除草剤の代謝分解

本論に入るまえに、この系統の除草剤の動物、植物、微生物による代謝分解、及び主として実験室内の土壌中における分解に関する研究についてみておきたい。

NIP は動物体内で相当するアミノ体やアセタミドに代謝され、エーテル結合の切断は起こりにくいと当初考えられた²⁷⁾。しかし、アブラナなどの植物体内では、数種の代謝物を光照謝のもとで生じ、それらの中には NIP の重合体か NIP と脂質の抱合体及びエーテル結合の切れて生じたと推定されるものなどが見いだされた¹⁰⁾。

¹⁴C-NIP をイネ及びコムギの発芽前に散布した場合収穫した穀粒中、特にデンプンの部分に放射能が検出された⁴⁰⁾。また、こ

第 1 表 主なジフェニルエーテル系除草剤

一 般 名 (商 品 名)	構 造 式
NIP nitrofen (ニップ)	
CNP (MO)	
クロメトキシニル chlomethoxynil (エックスゴーニ)	
bifenox (Modown)	
フロロジフェン fluorodifen (プレホラン)	
TOPE (アタックウィード)	
クロロクシロン chloroxuron (ティノラン)	

の場合に得られたわら中のリグニンには高い放射能が含まれ、セルロースにはわずかな放射能が見いだされた¹²⁾。HONEYGUTT ら¹²⁾は、リグニン分画中の放射能はリグニン-NIP 抱合体として存在するのからリグニンの 1 構成成分として入っているのかよく分からないが、デンプンやセルロースの放射能は NIP が 1 度分解されてその炭素原子がグルコースを経て組み込まれたことによると述べている。

NIP の光分解については中川ら¹⁹⁾の報告がある。

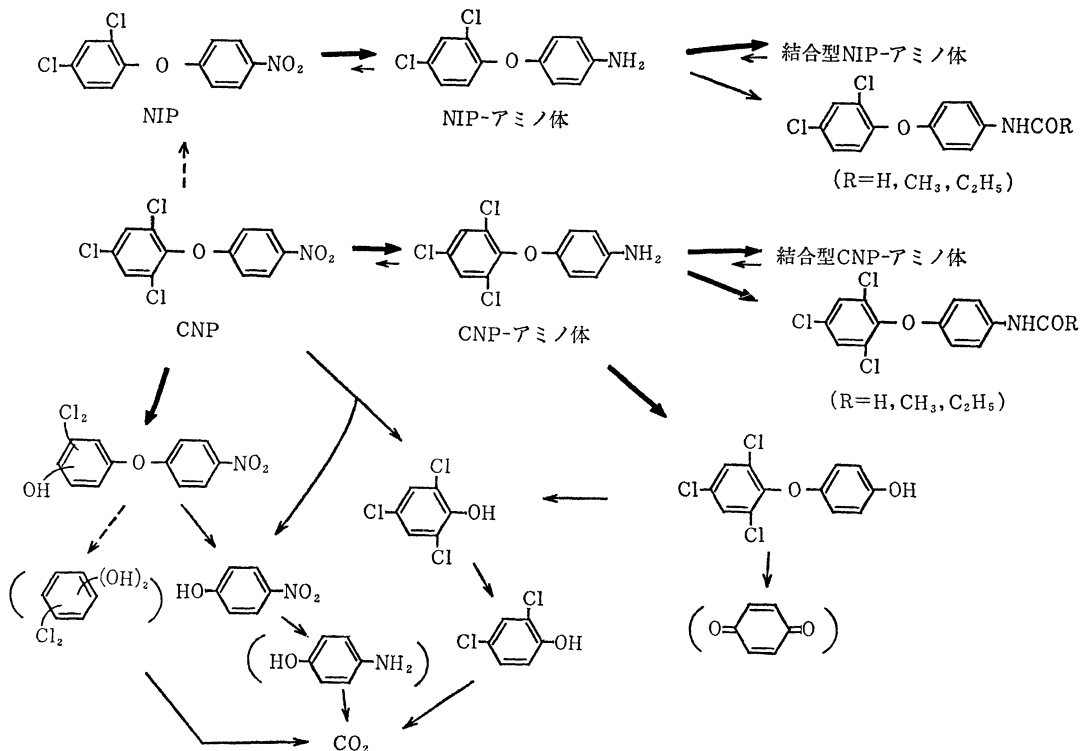
フロロジフェンについて ROGERS²⁷⁾は植物体中の分解はエーテル結合の加水分解が主経路で、ニトロ基の還元は副次点であると考えられる結果を得ている。EASTIN^{3,4)}もラッカセイ、ダイズなどの抵抗性作物では根から茎葉への移行が極めて少なく、体内での分解速度が大きいこと、その分解は 2 位のニトロ基の還元、次いでエーテル結合の切断などであることを明らかにし、更にフェノール類の抱合体と考えられる物質を多量に見いだしている。また、アサガオ³⁹⁾、キュウリ⁴⁾など感受性の植物では移行しやすく、分解がおそい。SHIMABUKURO ら²⁸⁾はラッカセイで、エーテル結合の切断に glutathione-S-transferase が関与し、glutathione はトリフルオルメチ

ル側のフェニル基に結合し、一方に p-nitrophenol (主にその glucoside) が得られることを明らかにし、FREAR ら⁶⁾はエンドウ幼植物から、この反応に関与する極めて基質特異性の高い酵素を得ている。

フロロジフェンを Miller clay と Lufkin sandy loam のほ場に 340~500 g/10 a 処理した場合、いずれも 6 か月後に 10% 以下に減少し、1 年後には痕跡しか検出されなかった³⁹⁾。

クロロクスロンは酸、アルカリ、微生物などによって加水分解されて、p-aminophenyl p-chlorophenyl ether を生成する⁹⁾。

NIP, CNP, クロメトキシニルは土壌微生物の作用によりいずれも除草活性のないアミノ誘導体になることを、最初に市橋ら¹⁵⁾が報告した。鉄塚ら^{16,17)}は、これらの除草剤は畑地状態の土壌中では分解しにくくアミノ体は検出されないが、湛水状態の土壌中では比較的速やかに消失し、代わってアミノ体が多量に生成することを認めている。ニトロ基からアミノ基への還元は土壌の酸化還元状態と密接に関係し、還元の進んだ土壌ほどアミノ体の生成は速く、還元土壌を殺菌してもこの反応は若干おこり、土壌中の Fe^{++} の作用が認められた。したがっ



第1図 土壌中における CNP の分解推定経路¹⁷⁾

て湛水土壤中では、硝酸還元菌など微生物による還元反応と非微生物的化学反应の両方おきているものと推定している。

CNP-アミノ体は 土壤中のアロフェンその他の粘土よりも腐植酸など有機物によく吸着されるが、イオン結合の働きは大きくなく、腐植物質中の活性な官能基の寄与が大きいことが示唆された²⁹⁾。また、土壤中のアミノ体量は測定値のバラツキが大きい^{25,16)}。

鉦塚らは ^{14}C -CNP を土壤中に添加し、約 20 種類の分解生成物を検出し、そのうち約半数の主要生成物を同定してその分解経路を推定した¹⁷⁾。第 1 図はその経路に筆者が若干手を加えたものである。鉦塚は実験室内の湛水土壤中でニトロ基が還元されたアミノ体及びそのアシル体 (ホルミル, アセチル, プロピオニルなど), OH 置換体などが比較的多量に生成することを認めている。また、アゾ化合物も極めて微量に検出されたが、次第に消失した。エーテル結合が切断されたフェノール類も微量ながら検出されたが、これらのフェノール類はおそらくはカテコール誘導体を経て、ベンゼン環の開裂を起こし、脂肪酸へ代謝され、最終的には炭酸ガスになるものと推定している¹⁷⁾。

クロメトキシニルは NIP のニトロ基の隣に $-\text{OCH}_3$ 基を有しているの、その脱メチル反応が加わる²⁰⁾。

bifenox は同位置に $-\text{COOCH}_3$ 基を有し、加水分解して遊離酸を生じ、更に脱炭酸が認められる¹⁷⁾。

保坂ら¹³⁾は ^{14}C -CNP 液にイネ幼植物の地上部を一定時間浸漬した後、代謝物として還元的脱塩素された NIP, 還元されたアミノ体及びエーテル結合の切れたフェノールを検出しているが、生成した NIP とフェノールはいずれも極めて微量であった。

大山ら²⁵⁾は CNP など 4 種除草剤を湛水に与えイネ体中での挙動を研究し、施薬量の 10% 前後がイネに吸収され、メタノールで抽出できる放射能は経時的に減少し、アミノ体はほとんどなく、アシルアミノ体などがわずかに存在することを報告している。また、bifenox では遊離酸、クロメトキシニルでは脱メチル体が測定された。

CNP の光分解については鉦塚ら¹⁷⁾と江藤ら⁵⁾の研究がある。

II 水田ほ場における CNP の動態

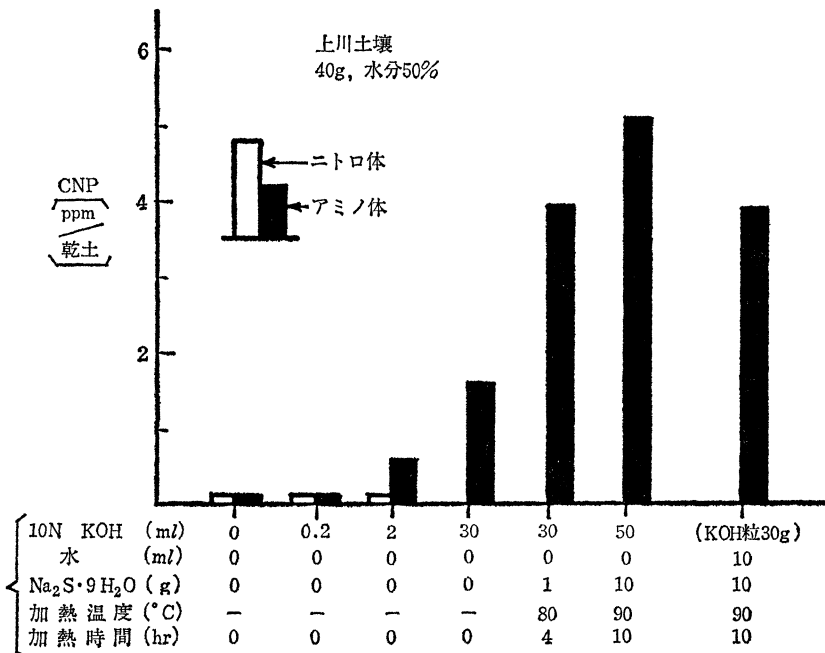
1 水田土壤中における CNP (ニトロ体) の消長

実際の水田ほ場におけるニトロ体の残留については多くの測定値がある。遠山ら³⁴⁾のまとめによると、水田土壤中の半減期は 7~19 日である。足立ら¹⁾は CNP を 3 年連用した秋の水田土壤中に 0.10 ppm 以下の値を得たが、無処理区に 0.53 ppm 検出するなど一貫しない結果

を得ている。山田ら^{41,42)}は、散布後急速に減少した NIP が秋になって再び増加する現象を認めた。CNP についてもほぼ同様で、これはアミノ体の酸化によるニトロ体の“舞いもどり”と考えられ、土壤中複雑な変化をしていることをうかがわせた。

2 土壤中の CNP-アミノ体の残留

水田土壤中にアミノ体の残留が多いという最初の指摘は 1973 年立川ら³³⁾によって行われた。彼らはイネ刈り取り後の愛媛県道後平野の各地水田土壤中に残留する CNP のニトロ体とアミノ体を測定し、特にアミノ体の残



第2図 土壌のアルカリ処理条件と CNP 抽出量

留量が多いので、この両者の合計値は土壌の 0.24~1.12 ppm, 散布量に対し 19.1~89.4% に相当すると警告した。

CNP 残留率(%)

$$= \frac{\text{CNP 残留量(ニトロ体+アミノ体)}}{\text{当年度 CNP 散布量}} \times 100$$

立川らの残留率の値には若干疑問もあるが、この報告を受けて、農林省と各県農業試験場のグループ^{42~47)}、三井東圧化学のグループ^{32,36)}は、それぞれアミノ体の残留に関する研究を進めた。

まず、アミノ体の分析法であるが、山田ら^{43,47)}、玉川ら³²⁾は土壌中のアルカリ処理条件を強くすると抽出されるアミノ体の量が著しく増加することを認めた。第2図の供試土壌は北海道上川農試水田から 1974 年4月に採取した土壌(深さ 5 cm)で前年5月に CNP を 270 g/10 a 散布している²¹⁾。右に行くほどアルカリ処理条件が強くなっている。立川らの条件、すなわち左から3番目では CNP-アミノ体は 0.6 ppm であるが、右から2番目の条件では 5.1 ppm も測定された。

第2図からもうかがわれるように、散布後年月を経た土壌には少量の遊離アミノ体のほかに、アルカリ処理条件の強化に従って順次解離してくる各種の結合型アミノ体が存在している。Hsu ら¹⁴⁾によると ¹⁴C 標識 3,4-dichloroaniline (DCA) は腐植酸の構造に取り入れられて強アルカリや酸処理でも解離してなくなる部分と、解離してくる部分とに分かれる。CNP-アミノ体も粘土よりも腐植酸、土壌有機物、土壌によく取り込まれる^{36,29)}。第2表に示すようにには場採取土壌⁴³⁾をまずアセトンで3回抽出後、ピロリン酸ナトリウムと KOH の水溶液で可溶性腐植を溶出すると一部のアミノ体は可溶体として溶出してくる。しかし、圧倒的に多いのは残渣土壌中の結合型アミノ体である。

結合型アミノ体がいかなる結合をしているかを知ることはその測定のために重要であるが、構造決定されているアシルアミノ体¹⁷⁾のような有機溶媒可溶性物質の量は少なく、大部分は扱いにくい高分子物質と結合しているようである。おそらく、アミノ体の -NH₂ 基が -COOH, -OH, >CO などをもつ多数の物質と共有結合しているであろう。

一方、もっと弱い物理的吸着としての疎水性結合、イオン吸着なども、特に pKa 値との関係^{24,29)}で検討すべきであろう。

ともかく、現状では個々の形態別アミノ体測定が困難であるから土壌中からアミノ体の最高抽出条件を明らかにし、その方法によって総アミノ体測定を行うのがよい

第2表 上国井土壌中の CNP-アミノ体の分別抽出量(土壌 40 g, 水分 56%)

抽 出 処 理		CNP-アミノ体抽出量	
		測定値(μg)	抽出比(%)
アセトン	第1回 第2回 第3回	6.8 2.6 1.0	}6.1
ピロリン酸ナトリウム(0.1M)	へキササン抽出 アルカリ加熱後 へキササン抽出	0.6 3.7	
KOH (1N)	へキササン抽出 アルカリ加熱後 へキササン抽出	1.6 3.2	}2.8
KOH (10N)	へキササン抽出 アルカリ加熱後 へキササン抽出	0.3 0.6	
残渣土壌をアルカリ加熱後アセトン抽出		150.0	88.0
合 計		170.4	100.0

と考えられる。現在までの知見では、硫酸などの強酸処理よりもアルカリ処理が有効であり⁴⁷⁾、アルカリとしては KOH と NaOH で差はなく、濃度5規定で多めに Na₂S を加え、沸騰水浴に 20 時間程度浸漬するのが最高であり、それ以上の濃度と加熱ではかえって減少が見られる。また、このような処理で NIP-アミノ体も同時に解離して測定される。

3 ニトロ体とアミノ体の残留全国調査

1974 年の全国調査^{44,21)}では、今から見るとやや不十分ではあるが、総アミノ体の測定のために土壌 40 g (水分 50%) に 10 NKOH 30 ml と Na₂S · 9 H₂O 1~10 g を添加、80°C の湯浴に 4 時間浸漬する方法を用いた。得られた総アミノ体値をニトロ体に換算し、別の方法で測定したニトロ体値を差し引いてアミノ体値を求めた。同一処理で CNP-アミノ体のほかに NIP-アミノ体も平行して測定した。第3表はこの測定値の主な部分を地域別にまとめたものである。すなわち、CNP 散布後約 10 か月の水田土壌(深さ 10 cm)中に CNP-アミノ体の残留が目立つ。ニトロ体は一般的には少ないが、アミノ体より多い区もある。CNP の合計残留量を見ると北海道で明らかに多く、その平均残留率は 89% にも達している。次いで多いのは東北地方である。これは気温の低い地方で残留量の多いことを示している。これらの試験区²¹⁾には NIP は散布されていないにもかかわらず常に NIP-アミノ体が検出され、CNP からどこかの段階で塩素 1

第 3 表 1973 年度水稲作において CNP を散布した水田土壤中に残留する CNP と NIP 測定値
(地域別平均値, () 内は範囲)

	北 海 道	東 北 地 方	近 畿 ・ 中 国 地 方	九 州
試 験 区 数	6	7	10	12
CNP 散布量*	300 (270~360)	309 (270~360)	320 (270~540)	330 (180~540)
CNP 残留量*				
ニ ト ロ 体	53 (18~133)	19 (1~110)	7 (1~ 18)	19 (1~ 39)
ア ミ ノ 体	214 (116~336)	134 (32~300)	94 (29~202)	83 (27~185)
合 計	267 (133~406)	153 (99~308)	101 (42~215)	102 (29~189)
CNP 残留率 (%)	89 (42~136)	50 (28~ 85)	32 (13~ 69)	31 (11~ 61)
NIP 残留量*				
ニ ト ロ 体	2 (0~ 11)	0 (0~ 1)	0 (0~ 2)	0 (0~ 2)
ア ミ ノ 体	22 (5~ 73)	14 (2~ 32)	8 (5~ 14)	18 (4~ 53)
合 計	24 (5~ 75)	14 (2~ 32)	8 (5~ 14)	18 (4~ 53)

* 単位は g/10a, 1973 年 5~7 月: CNP 散布, 1974 年 3~5 月: 土壌採取 (深さは 10cm)

原子が水素に置換されて生じたことを示している。このほか、水戸市周辺の調査⁴³⁾で残留量の著しく多い湿田が確認された (第 2 表にあげた土壌)。

経時変化をみると散布直後に多い遊離アミノ体⁴¹⁾は速やかに減少するが、アミノ体全量は減少が極めて緩やかでずっと高いレベルを持続した^{42, 32)}。また、CNP-アミノ体を直接散布した場合よりも CNP (ニトロ体) を散布した場合のほうがむしろ残留レベルが高いという傾向を示した⁴²⁾。また、薬剤の下方への移行は少ないが、1 年近く経過すると土壌によってはかなり下方へ移行していた。しかし、連用区でも 10cm 以下の深さでは急に残留量は少なくなった²¹⁾。

残留量の多い要因として、寒冷気候のほかに、湿田があげられる。その他に残留量の変動は大きい原因はよく分かっていない。なお、これらの測定値は何年も前からの累積残留物も含んでいる。

遠山ら³⁶⁾は CNP の連用年数と CNP の残留率の関係を検討し、残留量は必ずしも連続的に増大せず、いずれのほ場でも年間残留率 50% の線をこえないことを示している。

4 イネ植物体及び玄米への CNP の移行残留

CNP はニトロ体、アミノ体ともに植物体へ吸収移行されにくく、玄米には残留していないことが認められている。遠山ら³⁶⁾によると、7 試験区でいずれも CNP (ニトロ体) は検出されず、足立ら¹⁾は米には検出せず、

わらに 0.03 ppm 検出している。山田ら⁴¹⁾は灌漑水と接する葉鞘部にはよく吸収されるがその残留濃度は次第に減少し、茎の上部や穂、玄米には全く検出されないことを認めている。また、CNP-アミノ体と NIP-アミノ体の残留量が最も高い土壌で栽培収穫されたものも含めた 11 種の玄米でも両アミノ体ともに検出されなかった²¹⁾。遠山ら³⁶⁾によると 17 種玄米及びわらで CNP-アミノ体はいずれも検出されず、また、CNP-アミノ体残留量 0.21 ppm の土壌を用いて栽培したニンジン、ピーマン、カラシナ、ホウレンソウにも CNP-アミノ体は全く検出されなかった³⁶⁾。

5 水系その他に対する CNP の影響

CNP の水溶性は極めて小さく 0.4 ppm³⁵⁾ で、水田水中濃度^{38, 1)} は更に低い。立川ら³⁴⁾は水中の CNP とその代謝物を測定報告したが、その内容は記録されていない。遠山ら³⁶⁾は、1973 年から 1975 年にかけて各地の水田排水及び代表的な河川の水を分析したが CNP-アミノ体の濃度は 0.05 ppb 以下であり、コイを用いた濃縮率も約 50 倍で、DDT などと比べてはるかに小さいと報告している。

菊地らは湛水土壌中において CNP がミミズに対しなんらの影響を及ぼさないことを明らかにし³⁶⁾、また、土壌微生物相⁴⁸⁾、CO₂ 発生量³⁶⁾にも顕著な影響は認められない。

む す び

今まで述べてきたように、ジフェニルエーテル系除草剤は動植物、微生物、光などにより、ニトロ基の還元、エーテル結合の切断、脱塩素、核水酸化などの反応を受けて分解していく。水田土壌中でもこれらの分解は進行するが、満水還元条件下では、特に CNP-アミノ体や NIP-アミノ体が生成しやすく、腐植などと結合して長く残留する。この結合型アミノ体の残留量が北海道など寒冷な地方で特に多いことが明らかになった。

現在までの調査研究では、ニトロ体とアミノ体の作物体による吸収は少なく、玄米には検出されていないし、水系その他に対する悪影響は認められていない。

酸アニリド系の除草剤 DCPA (propanil) から生成したアゾ化合物に対する関心が一時期高かったが、CNP-アミノ体との類似性からもむしろその前段階のアニリン誘導体 (DCA)¹⁴⁾ こそ注目されるべきであろう。このほか、土壌中でアニリン誘導体を生成する除草剤、殺虫剤、殺菌剤は極めて多い。STILL ら³¹⁾ や SMITH³⁰⁾ によると、玄米やわらには無処理区も含め DCA がかなり多量に検出されている。また、HONEYCUTT ら¹²⁾ のわらの NIP 起因放射能残留など、作物中への移行問題が研究課題になっている。

ジフェニルエーテル系除草剤のアミノ体を含むこれらアニリン誘導体は、反応性に富み更に多くの誘導体を生じ¹⁸⁾、これらの多くの物質の残留性、生理活性や毒性が検討されなければならない。

これまで CNP-アミノ体などの研究はかなり多くの点を明らかにしてきたが問題の複雑性に比べればまだまだ不十分といえる。例えば、最も簡単なはずの土壌中に添加したアミノ体の回収測定さえ、確実になっていない。土壌中の結合型アミノ体はかなり強いアルカリ処理によって初めて遊離してくるような安定な形態であるが、自然界の物質変化においては、必要な条件さえ満たされれば案外容易に遊離してくるのかもしれない。

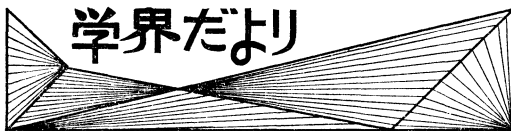
従来、農薬の分解物の研究にしても有機溶媒あるいは水に溶けやすい部分を対象とした研究が多かった。また、放射能標識化合物を使って移行や物質変化の多くを解明してきた。しかし、今後ますます不溶性物質も含めた散布農薬の収支と変成物質を明らかにすることが必要になる。また、室内実験では複雑なほ場条件下での動態を明らかにするのに限界がある。解明すべき中心課題は、実際の農業生産の場で使用された農薬がどのような行動をとり物質変化するか、その安全性はどうかということである。したがって、複雑な因子を含むフィールドの試験

研究と単純化された室内モデル試験研究が相補って問題の解明に当たるべきであろう。

引用文献

- 1) 足立明朗ら (1972) : 雑草防除研講要 58~60.
- 2) 荒井正雄ら (1966) : 雑草研究 5 : 90~94.
- 3) EASTIN, E. F. (1971) : Weed Science 19 : 261~265.
- 4) ——— (1972) : ibid. 20 : 255~260.
- 5) 江藤守総ら (1974) : 農化講要 49 : 151.
- 6) FREAR, D. S. and H. P. SWANSON (1973) : Pest. Biochem. Physiol. 3 : 473~482.
- 7) 福永一夫編 (1971) : 農薬ハンドブック (1972 年版), 日本植物防疫協会.
- 8) 古谷勝司・荒井正雄 (1966) : 雑草研究 5 : 99~104.
- 9) GEISSBÜHLER, H. S. et al. (1963) : Weed Res. 3 : 277~297.
- 10) HAWTON, D. and E. H. STOBBE (1971) : Weed Science 19 : 555~558.
- 11) Hodogaya Chemical Co. (1975) : Short review of herbicides 100~105.
- 12) HONEYCUTT, R. C. and I. R. ADLER (1975) : J. Agr. Food Chem. 23 : 1097~1101.
- 13) 保坂 洋・石塚皓造 (1973) : 雑草防除研講要 76~78.
- 14) Hsu, T. and R. BARTHA (1976) : J. Agr. Food Chem. 24 : 118~122.
- 15) 市橋正幸ら (1971) : 雑草防除研講要 35~38.
- 16) KUWATSUKA, S. (1972) : Environmental toxicology of pesticides (ed. MATSUMURA, BOUJI, MISATO), Academic Press, p. 385~400.
- 17) 鍛塚昭三 (1976) : 農薬科学 3 : 107~122.
- 18) 松中昭一 (1971) : 雑草研究 11 : 1~9.
- 19) NAKAGAWA, M. and D. G. CROSBY (1974) : J. Agr. Food Chem. 22 : 849~853.
- 20) 仁木良夫・鍛塚昭三 (1975) : 農化講要 50 : 25.
- 21) 農技研農薬生化学 (1975) : 昭和 49 年度成績書.
- 22) 農林省植物防疫課監修 (1975) : 農薬要覧 1975 年版, 日本植物防疫協会.
- 23) 大山広志・鍛塚昭三 (1975) : 農化講要 50 : 25.
- 24) ——— (1976) : 農薬学会講要 221.
- 25) ——— (1976) : 雑草学会講要 9~11.
- 26) RAIFORD, L. C. et al. (1930) : J. Amer. Chem. Soc. 52 : 1205~1209.
- 27) ROGERS, R. L. (1971) : J. Agr. Food Chem. 19 : 32~35.
- 28) SHIMABUKURO, R. H. et al. (1973) : Pest. Biochem. Physiol. 3 : 483~494.
- 29) 下島 均・鍛塚昭三 (1976) : 農薬学会講要 222.
- 30) SMITH, J. R., Jr. (1974) : Weed Science 22 : 563~568.
- 31) STILL, G. G. and E. R. MANSAGER (1969) : Weed Res. 9 : 218~223.

- 32) 玉川重雄ら (1974): 農業科学 2: 54~55.
 33) 立川 涼ら (1973): 農化講要 48: 36.
 34) ———・楠 憲一 (1973): 土壤肥料講要 19: 155.
 35) 遠山輝彦・高沢良夫 (1971): 農業生産技術 23: 1~14.
 36) ———・玉川重雄 (1976): 農業科学 3: 178~184.
 37) 植木邦和・松中昭一 (1972): 雑草防除大要, 養賢堂.
 38) 漆原久幸 (1967): 雑草研究 6: 21~25.
 39) WALTER, J. P. et al. (1970): Weed Res. 10: 165~171.
 40) WARGO, J. P. et al. (1975): J. Agr. Food Chem. 23: 1095~1097.
 41) 山田忠男・中村 拓 (1973): 雑草防除研講要 111~113.
 42) ———ら (1974): 農化講要 49: 444.
 43) ———・坪 存 (1974): 雑草防除研講要 85~87.
 44) ——— (1975): 同上 117~119.
 45) ——— (1975): 雑草研究 20: 1~7.
 46) ———・広瀬優香子 (1976): 農業学会講要 223.
 47) ———・——— (1976): 雑草学会講要 58~60.
 48) 全農農業技術センター (1976): 昭和50年度農業試験成績.



○第8回日本植物病理学会土壤伝染病談話会開催のお知らせ

期 日: 51年9月2日(木)~4日(土)

会 場: 十勝農協連ビル5階大会議室

帯広市西3条南7丁目

講演題名と講演者及び座長

第1日 9月2日

I 昭和38年以降10年間の文献に示された我が国土壤伝染病研究の歩みとアンケート調査結果 杉本利哉氏(北農試) 座長 津山博之氏

II 北海道の畑作土壤伝染病の現状と問題点 赤井 純氏(十勝農試) 座長 松尾卓見氏

III 連作, 短期輪作と土壤病害

1 一般畑作物

(1) アズキ落葉病 土屋貞夫氏(十勝農試) 座長 柚木利文氏

(2) テンサイそう根病 神沢克一氏(日甜株株式会社) 座長 成田武四氏

(3) 畑転換とフザリウム病 尾崎克己氏(茨城農試) 座長 小倉寛典氏

2 永年生作物

(1) 永年生作物の紋羽病 鈴井孝仁氏(北農試) 座長 田中寛康氏

(2) コンニャクの土壤病害 賛田裕行氏(群馬農試) 座長 竹内昭士郎氏

3 施設作物

(1) 施設作物の土壤病害その1(褐色根腐病, 疫病)

森田 儔氏(静岡農試) 座長 正子 朔氏

(2) 施設作物の土壤病害その2(フザリウム病)

山本 磐氏(高知農技研) 座長 西 泰道氏

第2日 9月3日

IV 連作障害と輪作, 有機物による地力

1 連作障害

(1) マメ科の連作障害を中心にして 沢田泰男氏(草地試) 座長 植原一雄氏

(2) 陸稲の連作障害 西尾道徳氏(農事試)

座長 松田 明氏

2 輪作, 有機物管理による地力培養 金野隆光氏

(北農試) 座長 出井嘉光氏

3 土壤微生物学と植物病理学との接点 鈴木達彦氏(広島大) 座長 鈴木直治氏

V 土壤病害防除の可能性と限界

1 薬剤防除の問題点 加藤喜重郎氏(愛知農総試)

座長 酒井隆太郎氏

2 生物防除の問題点 渡辺文吉郎氏(九州農試)

座長 馬場徹代氏

VI 総括 宇井格生氏(北大)

第3日 9月4日 見学

道立十勝農業試験場及び帯広周辺主要畑作地帯の土壤病発生ほ場, 十勝平野展望, サケ捕獲状況など

宿 舎: 北海道川東郡音更町 十勝川温泉

簡易保険保養センター

宿泊希望者は

土壤病談話会準備委員会

札幌市北区北9条西9丁目[郵便番号 060]

北海道大学農学部内

へ申し込みのこと。

農 薬 の 光 分 解

農林省農業技術研究所 ^{むら}村 ^い井 ^{とし}敏 ^{のぶ}信

は じ め に

散布された農薬は生物的要因により影響を受けると同時に、種々の非生物的環境要因によっても影響を受けて分解あるいは変化してゆく。これらの環境要因のうちで光は最も重要な要因であり、農薬に対するその影響については古くから示唆されてきた。しかし、農薬の光による分解について本格的に研究が行われるようになったのは比較的最近のことである。それまでは農薬研究者の興味は主として生物的分解に向けられていたが、農薬の環境中における動態と影響がいわゆる環境化学的な面から総合的に考察されるようになるにつれ、農薬の光による分解が重要な研究課題として取り上げられるようになってきた。

同時に農薬の光分解の研究は単に残留解析的な面からのみでなく、その過程を追求することにより農薬の効率的な使用方法の開発にもつながる面がある。また、近年においては紫外線の照射による残留農薬の積極的な除去を目的とした応用面も検討されるに至ってきた。このほか、その生成要因は異なるが、結果として農薬の生物学的な代謝分解物と光分解生成物とが一致する場合も多く認められている。この場合、光分解においては分解物が比較的単純な系で得られるためこれらの生成物の同定が容易である利点があり、農薬の生物学的代謝分解の研究上にも光分解の研究が貢献する場合も少なくない。

現在まで各種農薬に関して光分解の研究は多方面、多岐にわたって行われており、これらの成果を限られた紙面で網羅することはできない。したがって、ここでは各薬剤について断片的に紹介するよりも、光分解の研究に関して共通する問題点、手法あるいは代表的な分解過程を中心に記述することにする。

Ⅰ 光分解全般について

光化学反応は化合物の分子が光のエネルギーを吸収して過剰のエネルギーを持った、いわゆる励起状態になることから始まる。この過剰のエネルギーは光（蛍光、燐光）あるいは熱として放出され、分子がもとの状態にもどる場合もあるが、これが化学反応に用いられる場合に光化学反応が起こるわけである。

光分解もこの光化学反応の一種で、分解のエネルギー

が直接あるいは間接に光によって与えられるのである。光のエネルギーは下式によって示されるように光の波長が短くなるにつれて大きくなる。

$E = hc/\lambda$ (E : エネルギー, h : プランクの定数, c : 光の速度, λ : 光の波長)

このことから光分解に関連する重要な光のスペクトル領域は紫外部ということができよう。太陽光についてみれば、それが地上部に到達するまでに大気中のオゾンなどにより極短波長の紫外線は吸収あるいは散乱されてしまう。このためこれまで地上で記録された最短波長の光は 286.3 nm といわれるが、一般的にいえば太陽光の紫外線のうち地上で実際に問題になる領域は 295 nm 以上の波長の光であるということができよう。このことは光源として人工紫外線を用いて農薬の光分解を研究する場合に、その分解が太陽光においても起こるかどうかを考える上で留意しなければならない重要な点である。

光のエネルギーの吸収には分子が直接に光を吸収する場合のほかには他の物質を介して得る場合がある。これが光増感作用 (photosensitization) と呼ばれるもので、このエネルギーを仲介する物質は光増感物質 (photosensitizer) と呼ばれる。農薬の光分解においても、単独では直接に光を吸収できずに分解が起こらない領域の光でもこの光増感物質の共存下では光分解が起こる場合が認められ、光増感作用に関する研究は今後の重要な研究課題であるといえよう（これに関しては後に 1 項を設けて記述する）。

また、空気や溶媒など薬剤をとりまいて存在する物質が光分解に関係して、光分解の過程が大きく変化する場合も多い。例えばアセトンなどの溶媒ではそれ自身が光に不安定なばかりでなく、光増感作用を示すこともあり、ヘキサンなどの不活性溶媒を用いた場合と異なる結果が得られることがある。したがって実験結果の解釈には、たえずこれら共存する物質の影響を念頭におかなければならない。自然環境下では種々の物質が存在しているから、その光分解が実験室内の光分解に比べ、更に複雑化する場合もありうるわけである。

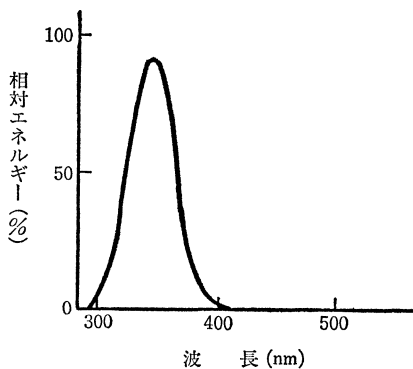
Ⅱ 試 験 方 法

1 光 源

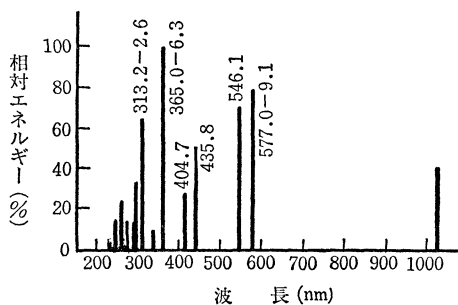
環境下における農薬の光分解を考える場合には、光源

として太陽光を用いることが当然一番よいはずである。しかし、太陽光を光源とした場合気象条件による変動が激しく、研究上の安定した光源としては不適である。また、最近の都会ではスモッグなど大気の流れがあり、太陽光の紫外線では短波長側の領域が更にカットされている場合が多い。これらのことにより、研究上の安定した光源としては人工紫外線に頼ることが多いわけである。

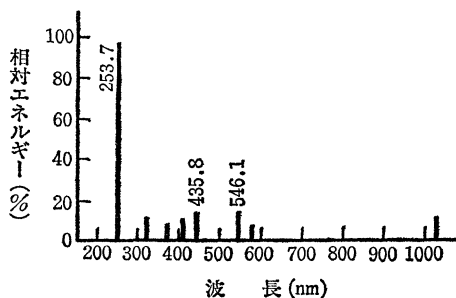
太陽光の紫外部領域に類似した紫外部波長領域を持つ光源として種々のランプが市販されているが、筆者らが



第 1 図 FL-20BL のスペクトル



第 2 図 高圧水銀蒸気放電のスペクトル



第 3 図 低圧水銀蒸気放電のスペクトル

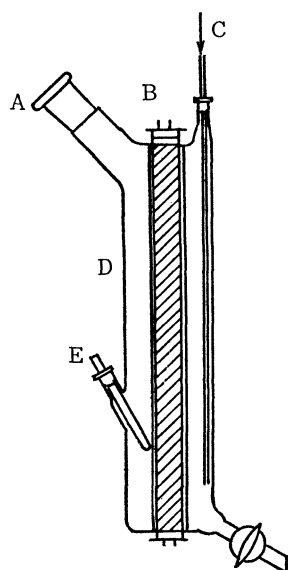
この目的に主として用いているものは蛍光ケミカルランプ FL-20BL である。このスペクトルは第 1 図のように 360 nm に最大の強度を示すものである。このほか光分解の研究によく用いられる水銀ランプとしては高圧のものと低圧のものがある (第 2, 3 図)。太陽光の紫外部領域内の波長を得るためには、高圧の水銀ランプから放射される光のうち、295 nm 以下の波長の光をカットして用いればよいことになる。パイレックスガラスで光源を覆ったものを用いれば、295 nm 以下の光はほぼカットされるためこの目的にあう。一方、低圧の水銀ランプとしては殺菌燈がよく使用される。これは 253.7 nm の光を強力に放出するもので、太陽光下の分解を前提とした研究には用いられないが、短波長の紫外線による光分解の研究には手軽で使用が簡単である。

2 照射方法

光分解そのものは温度によりそれほど影響を受けない。しかし、高温になれば当然熱的分解が関係してくるためこれを避けるようにしなければならない。照射方法には種々の方法が考えられ、目的に応じて選択すればよい。しかし、大量の薬剤に光を照射しても光が内部にまで透過できないために、分解が表面でのみ起こり、分解の比率が低くなって見かけ上光分解が起こっていないように見えることがある。特に固体の薬剤に直接光を照射する場合にはこの傾向が大きい。また、たとえ溶液状態で光を照射する場合でも、薬剤の濃度が高まると光量のほうが制限因子となり、濃度を高くしたからといって必ずしも大量の分解物が得られるとは限らない。一般的に言えば、濃度の低い液を処理したほうが光分解の比率は高まり、分解生成物の分離あるいは同定などその後の処理が楽な場合が多いものである。

光分解の反応装置として種々のものが考案され、あるいは市販されているが、一例として CROSBY らが溶液の光分解の研究用に考案した装置¹⁾を第 4 図に紹介しておく。筆者らが高圧の水銀ランプで大量の溶液を処理する場合に用いている市販の装置 (理工科学産業株式会社製) もほぼ同様のものである。また、蛍光ケミカルランプあるいは殺菌燈による紫外線照射においては、定温器を改良した装置を用いて一定温度で照射を行っている。この場合、筆者らは薬剤を石英製の試験管 (せん付き) に入れて処理しているが、シャーレなどを用いている例も多い。この際には薬剤自身あるいは分解生成物の揮散を防ぐため石英板あるいはパイレックスガラス (295 nm 以上の光の場合) で覆うことが望ましい。

また、最近シリカゲル薄層板上に薬剤をスポットし、これに光を照射したのちそのまま薄層クロマトグラフィ



第4図 光分解反応装置の一例

- (A : コンデenser用
ジョイント
B : ランプ
C : ガス導入口
D : 反応槽
E : 温度計)

ーを行って分解物を分離する方法がある。この方法は定性的ではあるが、照射時間に応じてスポットを遮光することによりおよその分解の時間的変化も追跡できるなどの利点があり、よく用いられる手法である。ただしこの場合、揮発性の分解物が散逸する可能性があること、また、シリカゲルが厚いと内部まで光が透過しないことなど留意すべき点も多い。また、ROSENらはシリカゲル上ではガラス板上で光を照射した場合と異なった分解物が生成する場合のあることを指摘している²⁾。

III 農薬の光分解の事例

1 殺虫剤

有機リン殺虫剤における光分解は先に述べたように光の波長、薬剤の存在状態などにより異なるが、それを過程別に大別すると、光酸化、光加水分解、光異性化などが主な分解過程として認められている。パラチオンにおいて紫外線照射によりチオノ体 (P=S) からオクソン体

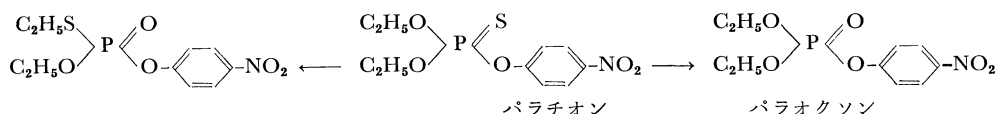
(P=O) への光酸化が認められた^{3,4)}(第5図)。また、同時にチオール体 (P-S-) への異性化反応が認められている⁴⁾。この光による酸化と異性化は MEP においても認められ⁵⁾、同種の構造を持つ有機リン化合物における代表的な分解過程といえよう。

分子内にチオエーテル部位 (C-S-C) を持つ有機リン殺虫剤も多いが、これらではチオエーテル部位が光酸化を受ける例が多い。phorate, エチルチオメトンなどこの種の殺虫剤のアセトン溶液に殺菌燈による紫外線を照射した場合、それぞれ対応するスルホキシドあるいは更に酸化の進んだスルホンの生成が認められた⁶⁾(第6図)。これらは一般に親化合物より光に対し安定であるとともに一般にその毒性が高まることが多い。

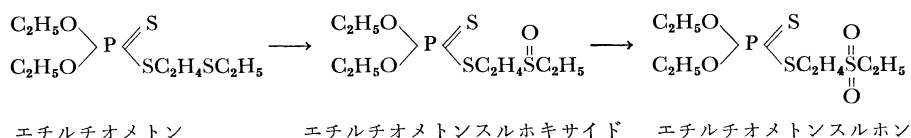
更に光酸化の例をあげれば、ダイアジノンに紫外線を照射した場合に側鎖のイソプロピル基が酸化した、いわゆるヒドロキシダイアジノンの生成が認められている(第7図)。実際に kale (キャベツの一種) にダイアジノンを散布した場合にも葉面からこの酸化物が検出されている⁷⁾。一方、ヒドロキシダイアジノンは酵素的分解においても認められ、生物的代謝と光分解との関係を見る上で興味ある事例の一つである。

有機リン殺虫剤のエステル結合は紫外線によって加水分解を受ける。azinphos-methyl (gusathion) の水溶液では、可視光線の照射によっては光分解が認められないが、紫外線の照射により顕著な分解が起こり、相当する加水分解物が得られた⁸⁾。光加水分解の例はクロルピリホス (ダーズバン) においても認められ、50% エタノール溶液における紫外線照射により 3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジノールが検出された⁹⁾。

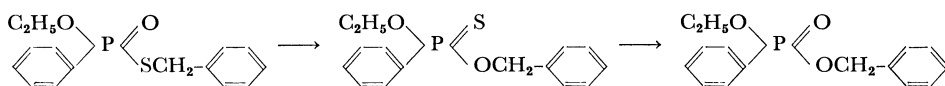
カーバメート系の殺虫剤においても光酸化による分解が見られる。matacil, zectran では紫外線の照射により多くの分解生成物が検出されたが、これらはベンゼン環側鎖のジメチルアミノ基が段階的に酸化したものであっ



第5図 パラチオンの光酸化と光異性化



第6図 チオエーテル部位の光酸化

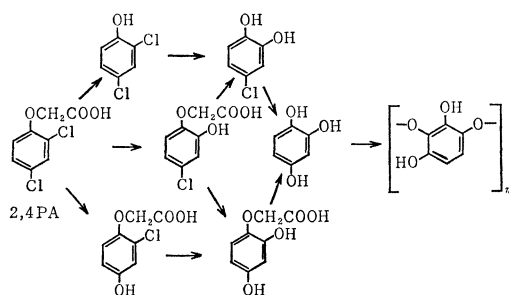


第 10 図 ESBP (イネジン) の光異性化と光酸化

3 除草剤

除草剤の光分解についての報告は多い。これらについては CROSBY らによる総説²¹⁾があり、薬剤の構造別に詳細に解説してあるのでぜひとも一読していただきたい。

塩素置換の芳香族化合物では、塩素が段階的に OH や H で置換される分解経路が多く認められている。2,4PA の光分解を例にとると、最初の重要な分解経路はエーテル結合の開裂と塩素の OH による置換であった。この場合いずれの経路を経ても 1,2,4-ベンゼントリオールが得られ、これらは重合して腐植酸状の重合物を形成した²³⁾ (第 11 図)。



第 11 図 2,4PA の光分解経路

また、PCP の水溶液における太陽光の照射においても同様の置換反応が認められる。この場合、これらが更に酸化されたキノン化合物とともにもの化合物とエーテル結合を形成した光分解生成物が検出されている²⁴⁾。

ジフェニルエーテル系の NIP では、太陽光または人工紫外線により主分解物として 2,4-ジクロロフェノールと *p*-ニトロフェノールが得られ、エーテル結合が容易に光で開裂することが明らかにされた²⁵⁾。

IV 光増感作用

光増感作用は光照射により励起された分子 (光増感物質) が他の分子と衝突してそれにエネルギーを与えて化学反応を起こさせる現象をいう。すなわち、ある反応を直接に起こすには高いエネルギーの光 (波長の短い光) を必要とする場合でも、光増感物質が関与すればこれより長波長のエネルギーの低い光で反応を起こさせることができるわけである。したがって日光のスペクトル領域

では起こりにくいような光分解が光増感物質の存在下では容易に起こることがありうるのである。植物体、土壌中あるいは水中には天然の光増感物質が広く分布しており、これらは環境下における光分解に関与していることが推定されるが、これらの実際の役割についての情報は現在までのところ十分ではない。

しかし、近年実験室段階では光増感物質が農薬の光分解に与える影響について検討が始められている。CASIDA らのグループは各種の光増感物質及び各種の農薬を選定し、これらの他の農薬に対する光増感作用を詳細に検討した²⁶⁾。シリカゲル薄層板上における太陽光による分解においては、キサントン (xanthone) やロテノンが強い増感作用を示した。ディルドリンについて見ると、マメの葉面上での試験ではロテノンが最も強い増感作用を示し、フォトディルドリンの生成が顕著に増加した。この場合興味あることは、シリカゲル板上の試験ではキサントンのほうがロテノンより光増感作用が高かったにもかかわらず、葉面では逆の結果が得られたことである²⁷⁾。これらは光増感作用もまた他物質の影響を受けることを示唆するものといえよう。ロテノンの例のように、ある種の農薬が他の農薬の光分解を促進することは極めて興味深いことである。これらの光増感作用については LYKKEN の総説²⁸⁾があり、くわしくはこれを参考していただきたい。

おわりに

農薬の光分解の研究は種々の農薬に関し幅広く行われているが、これらは環境下における農薬の動態を総合的に評価する上に極めて重要な研究といえよう。光分解生成物の中には親化合物よりも残留性があり、しかも毒性の高いものも見いだされている。既にアメリカにおいては農薬の安全性評価基準を制定する上で光分解の検討が必要になっている。

一方、光分解研究の応用面として光増感物質により農薬残留を制御しようとする計画も検討されている。また、室内的には効果が卓越しかつ人畜毒性も低いが、光に対して不安定であるためには場においては使用できない薬剤の例も多いが、これらを効果発現までの一定期間だけ光分解を抑えてやる方法があれば理想的な農薬の実用化が可能になるわけである。更に現在、紫外線によって

PCB を分解除去しようとする試みがなされているが、農薬においても同様に残留農薬の除去あるいは排水、廃棄物中の農薬の分解除去などにも光分解の研究が応用できるわけである。

いずれにしてもこれらの技術を実用化するためには、基礎となる光分解過程の研究が前提であり、今後この分野における研究の一層の発展を期待したい。

引 用 文 献

- 1) D. G. CROSBY & MING-Y LI (1969) : Herbicide Photodecomposition "Degradation of Herbicides" P. C. KERNEY & D. D. KAUFMAN (ed.) Marcial Decker, Inc. p. 321~363.
- 2) J. D. ROSEN (1972) : The Photochemistry of Several Pesticides, "Environmental Toxicology of Pesticides" F. MATSUMURA, G. M. BOUSH & T. MISATO (ed.) Academic Press p. 435~447.
- 3) J. W. COOK & N. D. PUGH (1957) : J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 40 : 277~281.
- 4) R. L. JOINER & K. P. BAETCKE (1974) : *ibid.* 57 : 408~415.
- 5) H. OKAWA et al (1974) : Agr. Biol. Chem. 38 : 2247~2255.
- 6) T. H. MITCHELL et al. (1968) : J. Chromatog. 32 : 17~23.
- 7) J. R. PARDUE et al. (1970) : J. Agr. Food Chem. 18 : 405~409.
- 8) T. T. LIANG & E. P. LICHTENSTEIN (1972) : J. Econ. Entomol. 65 : 315~321.
- 9) G. N. SMITH (1968) : *ibid.* 61 : 793~799.
- 10) A. M. ABDEL-WAHAB & J. E. CASIDA (1967) : J. Agr. Food Chem. 15 : 479~487.
- 11) ——— et al. (1966) : *ibid.* 14 : 290~298.
- 12) D. G. CROSBY et al. (1965) : *ibid.* 13 : 204~207.
- 13) J. ROBINSON et al. (1966) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1 : 127~132.
- 14) ——— et al. (1966) : *ibid.* 1 : 133~140.
- 15) A. M. PARSONS & D. J. MOOR (1966) : J. Chem. Soc. (C) : 2026~2031.
- 16) G. L. HENDERSON & D. G. CROSBY (1967) : J. Agr. Food Chem. 15 : 888~893.
- 17) W. R. BENSON (1971) : *ibid.* 19 : 66~72.
- 18) J. D. ROSEN & D. J. SUTHERLAND (1967) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2 : 1~9.
- 19) G. L. HENDERSON & D. G. CROSBY (1968) : *ibid.* 3 : 131~134.
- 20) J. D. ROSEN et al. (1969) : J. Agr. Food Chem. 17 : 404~405.
- 21) T. MURAI & C. TOMIZAWA (1976) : J. Environ. Sci. Health B11 : 185~197.
- 22) 篠原録郎・赤崎克之 (1970) : 農薬生産技術 22 (補) : 33~34.
- 23) D. G. CROSBY & H. O. TUTASS (1966) : J. Agr. Food Chem. 14 : 596~599.
- 24) K. MUNAKATA & M. KUWAHARA (1969) : Res. Rev. 25 : 13~23.
- 25) M. NAKAGAWA & D. G. CROSBY (1974) : J. Agr. Food Chem. 22 : 930~933.
- 26) G. W. IVIE & J. E. CASIDA (1971) : *ibid.* 19 : 405~409.
- 27) ——— . ——— (1971) : *ibid.* 19 : 410~416.
- 28) L. LYKKEN (1972) : Role of photosensitizers in Alteration of Pesticide Residues in Sunlight, "Environmental Toxicology of Pesticides" F. MATSUMURA, G. M. BOUSH & T. MISATO (ed.) Academic Press p. 449~469.

郵便料金値上げに伴い、下記のように改訂します。

「植物防疫」専用合本ファイル

本誌名金文字入・美麗装幀

本誌B5判 12冊 1年分が簡単にご自分で製本できる。

- ①貴方の書棚を飾る美しい外観。 ②穴もあけず糊も使わず合本ができる。
 ③冊誌を傷めず保存できる。 ④中のいずれでも取外しが簡単にできる。
 ⑤製本費がはぶける。

頒価 1部 400円 送料 200円

御希望の方は現金・振替・小為替で直接本会へお申込み下さい。



農業の水系における動態と魚類による吸収、消長

水産庁淡水区水産研究所 ふじ や きさる
藤 谷 超

はじめに

数年前、アメリカで人工的にふ化させたサケの稚魚に、奇形の出現が多くなったことがある。

研究の結果、DDT が親から卵の中に移り、それが主な原因であった。これは、親魚に蓄積されたものが、親の体内での卵形成の過程で卵内に移行したものである。

“造る漁業”と呼ばれる栽培漁業の人工ふ化の過程で、稚仔魚の餌としてホーネムシがしばしば利用される。これは、主として乾燥卵の形で輸入され、栽培漁業センターなどの現場でふ化させたものを、魚の成長段階に応じて与えている。この乾燥卵がその産地によってふ化率も悪く、また、時には魚の餌として与えた折に毒性を示す。使用して成績の良いものと悪いものでは、DDT の含有量に大きな差があるといわれている。

魚に吸収、濃縮蓄積された農薬の影響としては、とかく食品として考えた場合についてのみ問題とされがちであるが、思わぬところにまでその被害は及んでいる。

I 現在の水産業と農薬被害の現れ方

水産業あるいは漁業という言葉からうける一般的なイメージは、自然が生産した魚介類などの水産生物を人間が採捕して利用することにつきと思う。すなわち、水産業とは“獲る”ことであるとの概念がもたれていた。

日本の市民生活が向上し、我々の日常の食卓も、ただ栄養的な要求を充たせばよいというものではなく、食生活をエンジョイする段階にまで達している。したがって、市民生活が水産業に要求する内容も変化し、中・高級魚を中心とした需要の多様化が認められている。

一方、“獲る”ことを中心とした水産業のみでは、これらの要求をみたますことはできなくなっている。このような問題に対処するために、抜本的な方策が必要となり、その一つとして“造る漁業”の概念が生まれ、現在“獲る漁業”から“造る漁業”へと日本の沿岸は移りつつある。

“造る漁業”の中で、特に重要なものは、栽培漁業と呼ばれるもので、科学技術の応用によって人工的な管理の下で生産された魚介藻類の“種苗”を水域のもつ天然生産力を利用して育成する構想である。現在行われている栽培漁業は、まださまざまな問題をかかえているが、その大略のしくみは、天然産の親魚あるいは人為的に飼育

した親魚から卵を採り、人工管理の下にふ化育成した仔稚魚を天然に放流して育成を図り、再捕して利用するものである。

ここで親魚となる魚は、すべての基本になるものであって、特にその健康状態は重要なポイントになる。栽培漁業などが発足する以前は、水産業が要求する水質は、魚が健全に育成することを考慮の対象としている例が多かったが、今では親魚から生まれた卵、それからふ化した仔稚魚に対する影響も考慮する必要が生じている。

前述のようなサケの奇形などがその一つの例といえる。ふ化直後の仔魚を人工的に飼育して、自然条件に耐えるようにして放流するのが次の段階であるが、十分に吟味された清浄な環境が必要であることはいうまでもない。

一般に水産生物の一生の中で、ふ化して仔魚になった段階が一番弱いとされている。この段階の仔魚の抵抗性を成魚のそれと比較すると、大略 1/10~1/60 であり、成魚に比較してはるかに低い抵抗性となっている。これらの例から考えられることは、“造る漁業”への移行によって、従来よりも一層厳しい環境が要求されるようになったといえる。

5 ppb 程度のデイルドリン濃度の水中に魚を飼育すると、1 週間くらいで神経過敏の状態となり、ちょっとした物音にも驚くようになる。その後は、動作は緩慢となって、3 週間をすぎると物音には全く反応しなくなってしまう。

このような状態になったときに、聴覚の一種である側線の神経の働きを電気生理学的方法で調べると、側線神経は完全に麻痺して音を感じできない。魚では、神経系は多くの場合、脂肪部分の中を通過しており、中枢である脳も脂肪に囲まれている。体内に入ったデイルドリンは、主として脂肪に集まるので、それに囲まれた神経が侵され、その働きが鈍ってしまう。これは、側線のような聴覚のみでなく、他の感覚にも及ぶことは容易に推察できる。

自然界では、このような現象が生ずると感覚を失った魚は弱肉強食の世界では生存が不可能になり、次第に水域から姿を消してしまう。これは、蓄積された農薬が魚の生理に及ぼす影響の一例であるが、このような場合、48 時間半数致死量の約 1/100 の濃度で影響が現れている。

このほかにも、内臓器官への疾病の発現などかなり低濃度でみられている。

これまでに述べたように、水産業の変遷とともに、農薬などに対する要求は大幅に変化し、より厳密な規制が要求されるようになってきている。したがって、水系における農薬の動態についても今までとは大分変わった考え方によって対処しなければならない段階に達したといつてよい。

II 農薬の水系における動態

現在使用されている農薬は、さまざまな形態であるが、大別すると、液剤、粉剤、粒剤に分けることができよう。そのほか、使用方法別としては塗布剤、くん煙剤、くん蒸剤などもあるが、水系との関連は量的に見ても薄いと考えてよい。

散布された農薬は、それぞれ目的に応じて林地、草地、あるいは耕地に降下する。その際、一部のものは飛散し、あるいは目的地以外の場所にも降下している（第1図）。

飛散したものは、あとで雨あるいはちりとともに下界へ降下してくる。この飛散は、水系を考える場合、かなりの問題を含む。特に空中散布の場合では、かなり遠方にまで及ぶようであり、例えば8mの高さからの散布では、風速が3m/秒程度の場合5kmにも達することがあ

るといわれ、また、地上散布でも200mくらいに達することもあるという。このような状況では、場所によっては散布後飛散したものが直接水域に降下することもありうると考えてよい。

耕、草、林地に散布された農薬は、その性状によって動向は異なるが、一部は蒸発して大気中に入り、また、一部は土壤中に浸透する。大気中に蒸発したものは、飛散したものと同様に、ちりあるいは雨とともに地上に戻る。

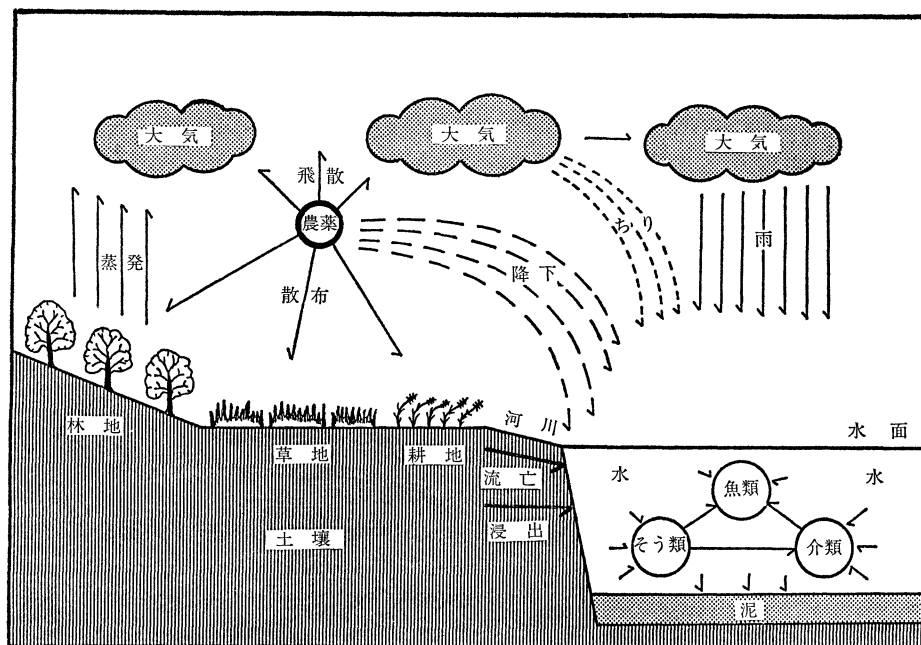
地上に置かれたもの、あるいは土壤中に浸透したものは流亡あるいは浸出によって水系に入り、河川を通じてあるいは直接湖沼、海域へと流入する。ここで、散布された農薬のうち、どの程度の量が飛散、流亡あるいは浸出によって水系に入るかは明確に分かっていない。

湖沼あるいは内湾などに流入した農薬は、水中に拡散し薄められてゆくが、その一部は底に沈積し、ときには波浪などによって再び水中に溶出することもある。しかし、比較的長期にわたって底土中に残留していることが多い。

水産業の面から考えると、水系へ流入した農薬による被害は、大略次のようなものである。

①直接的影響による被害

急性毒性：水産動植物のへい死または枯死



第1図 農薬の動態模式図

慢性毒性：生理障害、病害の発生

②間接的影響による被害

生態系の変化による生物相の変化

(例えば、餌料生物の死滅による水産生物の減少、

富栄養化による赤潮多発による被害など)

③毒性物質の蓄積による被害

ある種の農薬、Hg, Cd, Cu, PCB など

④その他

異形魚、着臭などによる商品価値の低下など

これらの水産被害の中で、一時は直接的被害によるへい死などが多発したが、使用法の検討あるいは技術的な改善によって、大きな事故は年々減少している。しかし、その反面、ある種の農薬の蓄積による被害など、新しい形の水産被害が問題となってきている。

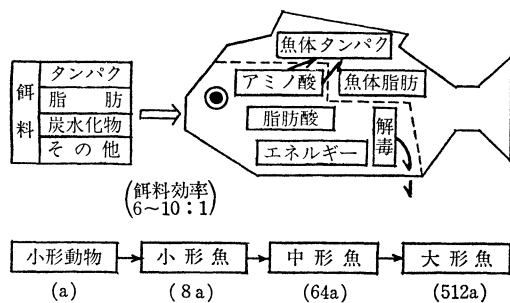
水産生物も多々あるが、その中で特に重要な生物である魚の場合について述べる。

III 農薬の魚体内への蓄積

多くの農薬の中には、魚体内に蓄積、濃縮されやすいものがある。農薬を蓄積した魚は、その量によっては食品としての価値が失われてしまうが、また、蓄積された農薬によって魚そのものの生息が困難となる場合もある。

魚類による農薬の蓄積の場合、その侵入経路として、二つの経路が認められている。すなわち、食物連鎖と呼吸である。

水中に生息する動物性及び植物性プランクトンその他小型動物などによって、まず蓄積濃縮が行われ、これを小形魚類が摂取、次いで小形魚を中形魚が、それをまた大形魚が摂取するのが食物連鎖の典型である(第2図)。



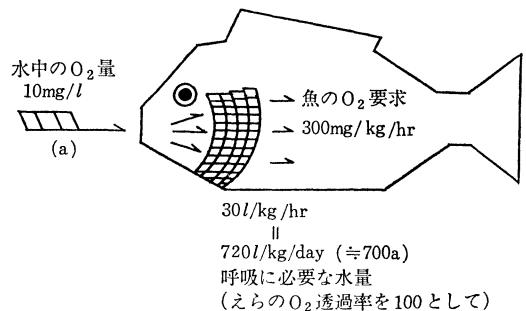
第2図 経口的な濃縮

魚の種類によって差はあるが、魚類の餌料効率は大略1:6~10, すなわち、1 kg の魚ができるためには 6~10 kg, 平均約 8 kg の餌を必要とする。この餌の中に農薬

などがあり、餌とともに摂取されたとすると、食物連鎖の1段階で8倍の濃縮が起こり、2段階、3段階ではそれぞれ8², 8³倍、すなわち64, 512倍の濃縮の可能性がある。摂取した農薬はすべてが蓄積されるわけではないので、これほどの倍率までにはならないにしても、かなり高い濃縮が行われることは明らかである。

一方、呼吸による濃縮は摂餌による場合よりも一層著しい。水中に極めて微量(2~3 ppb)のディルドリンを混合した中でマスを飼育すると、17~23日間生存するが、この間に肝臓中には水中濃度の70,000倍もの蓄積が見られるという。

マスなどの代謝に必要な酸素量は体重1 kg 当たり、1時間に約300mgである。この必要な酸素を呼吸作用によってえらから取り入れている。通常、マスなどが生息する環境では、水中に約10mg/lの割合で酸素の溶存が見られている。したがって、代謝に必要な酸素を吸収するためには、少なくとも1時間に魚体1 kg 当たり約30 l, 1日では720 lの水をえらでろ過しなければならない。この場合、えらでは通過した水の中の溶存酸素がすべて吸収されるわけではないので、実際にはより多量の水がろ過されている。したがって、この水中に魚体に吸収されやすい物質が混在すると、極めて速い速度で体内への吸収が行われ、1日に数百倍にも及ぶ可能性がある(第3図)。



第3図 呼吸による濃縮

魚体内への侵入の経路として、とかく餌を通じての経口的な吸収が主として考えられがちであるが、呼吸によるえらからの吸収のほうがより著しい場合もある。農薬の中でも有機塩素系のものは、この傾向が強いようであり、農薬以外の物質についても重金属類、PCBなどに同様な現象が認められている。また、最近では水中に溶存する窒素化合物についてもえらを含めた体表からの吸収が認められている。

魚体内へ入った物質は、必ずしも体内に平均化されて

ディルドリンのニジマス体内の蓄積量の比較
(HOLDEN, 1966)

水中濃度 ppm	死亡時間	濃縮中央値 (ppm)		
		えら	筋肉	肝臓
0.10	数 時 間	5.2	1.64	13.6
0.016	1 日	2.2	0.50	10.0
0.0056	5~7日	13.8	3.5	20.8
0.0023	17~23日	18.0	7.7	16.0

存在するわけではなく(上表参照),多くの場合特定の臓器に集中している。生理的な意味,例えば解毒の経路として肝臓あるいは腎臓などに蓄積されやすいような場合もあれば,物質の性状として脂肪に蓄積あるいはタンパクに結合しやすい場合もありさまざまである。したがって,魚体内での蓄積ならびに濃縮の機構も一様ではないので,それぞれについて検討しなければならない。

臓器内への濃縮・蓄積は,魚にとって好ましいものではなく,これが原因となって生理障害,疾病などが発現する。

このような現象は,数年前までは主として内水面ならびにごく一部の内湾などに限られていたが,最近ではその範囲が一段と広まっていることも問題の一つである。

このほか,最近特に見られる現象として,異形魚が多く見られるようになった。異形魚が生ずる機序としては,卵発生の段階でなんらかの異常によってふ化した仔魚に異形が見られる場合と,ほとんど成魚に近くなった段階で生ずる場合がある。いずれの場合も,すべての異形魚ではないが,その発現が農薬によるものであることは立

証されている。

農薬の使用における規制あるいは安全使用については,既に色々な面から水産への被害を考慮して実施されている。前述のように,ここ数年来,沿岸における水産業のあり方にも変化があり,その安全使用は必ずしも完全なものではないように思えるので,今後はよりきめの細かい対策が望まれる。

お わ り に

農薬による水質汚染,特に海の汚染に関しては,その実態はほとんど分かっていない。特定の水域で,水産被害のあったような所では,ある程度の調査が行われているが,それ以外の所では汚染の有無すら分かっていないのが現状である。

過去の農薬による水産生物への影響は,魚介藻類への死,極端な漁獲減少などを考慮すればよかったし,また,農薬の水系での動態もこの辺りを考慮して検討すればよかった。しかし,現在では水産生物内への蓄積濃縮を考慮しないかぎり,人体への影響が危懼されることになる。微量な水中の農薬が濃縮されることを考慮に入れた水質保全を行い,少なくとも水産業上重要な水域は綿密な管理が望まれる。

漁業者は,自分たちが漁をあるいは養殖を行っている付近で,どのような農薬がどの程度使われているかを知らない。農家は,自分らが使っている農薬の行手に,どのような水産業が行われているかを知らない。この辺りの行政指導が適正に行われるようになるだけでも,大きなプラスになるのではなからうか。

人 事 消 息

上野輝雄氏(神戸植物防疫所広島支所長)は横浜植物防疫所本所調整指導官に
島田禎三郎氏(横浜植物防疫所本所調整指導官)は退職
加藤太一氏(同上所羽田支所調査係長)は横浜植物防疫所本所業務部国際第1課第4係長に
加藤 宏氏(同上所本所業務部国際第1課)は同上部国内課防除係長に
秋山博志氏(同上部調査課)は同上部調査課化学係長に
西川 勉氏(同上所東京支所鹿島出張所)は同上所羽田支所調査係長に
藤井伸泰氏(名古屋植物防疫所伏木支所)は名古屋植物防疫所本所国際課輸入第1係長に
後藤正昭氏(同上所本所国内課)は同上課調査係長に
西俣 攻氏(門司植物防疫所鹿児島支所佐伯出張所)は同上所伏木支所国内係長に
牧 顕夫氏(名古屋植物防疫所伏木支所金沢出張所)は同上所清水支所国内係長に

前沢一三氏(神戸植物防疫所本所国内課輸出係長)は神戸植物防疫所本所国際課輸入第2係長に
佐々木 隆氏(同上所本所国際課輸入第2係長)は同上所本所国内課輸出係長に
元橋 顕氏(同上所広島支所境港出張所長)は同上所伊丹出張所長に
藤井富男氏(同上所坂田支所長)は同上所広島支所長に
上水清登氏(同上支所今治出張所長)は同上支所境港出張所長に
中尾 完氏(同上所伊丹出張所長)は同上所坂田支所長に
鈴木弘人氏(横浜植物防疫所本所業務部国内課防除係長)は同上支所今治出張所長に
桐野 嵩氏(門司植物防疫所本所国際課)は門司植物防疫所本所国内課種苗器具係長に
横浜植物防疫所札幌支所留萌出張所長・門司植物防疫所鹿児島支所細島出張所長は 45 ページ中央より一農林省一の欄参照

農薬の生物濃縮性の予測法としてのモデル生態系の利用

農林省農業技術研究所 風野 光・富澤 長次郎

はじめに

農薬が食料の増産、安定的供給に貢献していることはいうまでもないが、同時に、農薬の使用が目的としない動植物に意図しない影響を及ぼし、環境を汚染するおそれのあることも事実である。特に、その農薬が安定な物質で環境で分解しにくい場合には、自然界の食物連鎖を通して上位にある動物に高濃度に濃縮・蓄積して有害な作用をひきおこすことにもなりかねない。

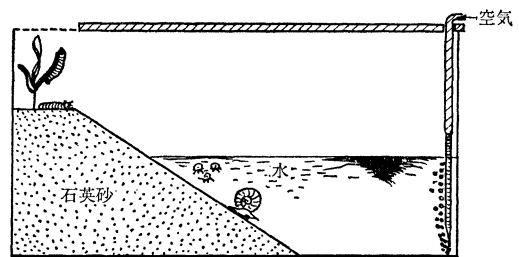
METCALF らは農薬の環境における分解の難易、食物連鎖に基づく生物濃縮性の有無を実験室内で調べる方法として model ecosystem (モデル生態系) を考案し、この装置を用いて DDT とその誘導体を比較して、両者は殺虫力にはあまり差がないにもかかわらず、誘導体は環境中で分解されやすく、生物濃縮性のないことを明らかにし、新農薬の開発にこの装置を応用した。

筆者らはこのモデル生態系を用いて、現在我が国で用いられている農薬について種々の検討を行っているので、筆者らの結果を含めて METCALF らの考案した装置とそれを用いた試験結果、また、その後に発表された種

種の改良点などについて述べてみたい。

I METCALF らの model ecosystem

METCALF らの考案した model ecosystem は第1図に示したとおりである。大型の水槽に石英砂と水を入れ、

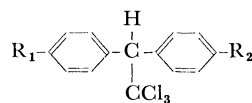


第1図 METCALF らの model ecosystem¹⁾
(JORG IWAN 原図)

構成成分：水 7 l, 石英砂 15 kg, モロコシ, *Estigmene acrea* 幼虫, *Physa* snail (10 匹), algae, *Daphnia magna* (30 匹), ボウフラ (300 匹), カダヤシ (3 匹)

水槽の大きさ：50×25×30 cm

第1表 DDT 及びその誘導体のモデルエコシステムにおける生物濃縮性、生物分解性、殺虫力及び毒性の比較*



R ₁	R ₂	EM**		BI***		イエバエ LD ₅₀ (μg/g)	ボウフラ LC ₅₀ (ppm)	マウス 経口 LD ₅₀ (mg/kg)
		カダヤシ	カタツムリ	カダヤシ	カタツムリ			
Cl	Cl	84,500	34,500	0.015	0.045	14	0.07	200
CH ₃ O	CH ₃ O	1,545	120,000	0.94	0.13	45	0.067	1,000
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	1,536	97,645	2.69	0.39	7.0	0.04	250
CH ₃	CH ₃	140	120,270	7.14	0.08	100	0.081	750
CH ₃ S	CH ₃ S	5.5	300	47	0.77	225	0.25	1,000
CH ₃ O	CH ₃ S	310	3,400	2.75	105	32	0.11	1,000
CH ₃	C ₂ H ₅ O	400	42,000	1.20	0.25	9	0.13	1,000

* 文献 2)~4) より筆者が作成。

** EM (Ecological Magnification, 生物濃縮係数)

$$\text{EM} = \frac{\text{生物中の親化合物の濃度}}{\text{水の親化合物の濃度}}$$

*** BI (Biodegradability Index, 生物分解性係数)

$$\text{BI} = \frac{\text{局性代謝物}}{\text{非局性代謝物}}$$

陸の部分にモロコシを播種する。植物の生育後、放射性同位元素で標識した農薬を処理したのち、salt marsh caterpillar (*Estigmene acrea*, ヒトリガの1種) にモロコシを摂食させる。なお、水槽にはあらかじめミジンコ、貝 (*Physa snail*, カタツムリの1種)、藻とこれらの生物を飼育していた水—微生物源となる—を少量入れておく。虫の排泄物及びモロコシを食いつくして餓死した虫体は水系に入り分解され、これを餌、栄養源とするプランクトン、ミジンコ、貝、藻に放射能が取り込まれる。実験開始後 26 日目にボウフラを入れ、30 日目に魚 (*Gambusia affinis*, 和名: カダヤシ) を入れるとミジンコ・プランクトン→ボウフラ→魚、あるいはミジンコ→魚の食物連鎖により魚に放射能が取り込まれる。33 日目に藻、貝、魚、水の放射能を抽出分析して代謝物を分離し、水に含まれる親化合物の濃度と生物中のそれを比較することにより、生物濃縮性の有無を推定でき、また、代謝物を同定することにより代謝パターンを推定することもできる。DDT 及びその誘導体についての実験結果を示したのが第1表であり、DDT が分解しにくく生物濃縮されやすいことがよく分かる。環境中における分解の難易や生物濃縮性の有無を表す尺度として BI (Biodegradability Index, 生物分解性係数) 及び EM (Ecological Magnification, 生物濃縮係数) という概念を用いている。すなわち、BI が小さいものは分解しにくいことを意味し、EM が大であれば生物濃縮性が大であることを示しており、このような農薬は要注意というわけである。なお、METCALF ら¹⁾ は土壌の代わりに石英砂を使うことにより系を単純化でき、結果の解析を容易にしたと述べている。

DDT 以外の有機塩素殺虫剤も自然界で分解しにくく、農作物に残留し、あるいは環境を汚染するおそれがあり、我が国では大部分の有機塩素剤について使用禁止または使用規制措置がとられた。これらの有機塩素殺虫剤につ

いての METCALF ら⁵⁾ の試験結果を第2表に示した。

更に、現在多量に使われている有機リン系、カーバメート系農薬についても試験され^{8,9,10)}、いずれも分解されやすく、生物濃縮性もないと考えられる結果が得られている。Yu ら⁸⁾ によるパラチオンの研究では、藻、ミジンコ、貝、ボウフラには親化合物パラチオンは検出されず、カダヤシ (魚) にのみ微量のパラチオンが検出されており、パラチオンは model ecosystem において分解されやすいという結果を得ている。また、この研究では魚に分解物の *p*-ニトロフェノールを微量検出しており、親化合物のみならず、中間代謝物の環境における挙動についても明らかにする必要がある場合にも、適当な標識化合物 (この場合 ¹⁴C 標識 *p*-ニトロフェノール) を使用することにより目的を果たしうるわけである。

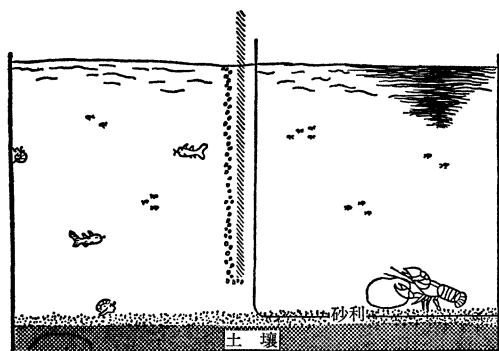
農薬以外では PCB やフタル酸エステルについても試験が行われている^{6,7)}。

II KEARNEY らの aquatic microecosystem

自然界における物質循環の観点からは土壌の役割を見逃すことはできない。KEARNEY らは実験系は複雑になるが、石英砂ではなく土壌を用いるべきであるとして、更に大型の水槽を用いて第2図に示したような aquatic microecosystem を提案し、有機ヒ素系除草剤カコシル酸に関する実験を model ecosystem (ただし、標識農薬を土壌に吸着させて水系に懸濁させることにより系内に入れている) と aquatic microecosystem の二つの装置を用いて行っている^{11,12)}。後者は湖沼のような状態であり、用いる土壌の物理化学的性質の相違により結果が異なってくる場合もある。なお、この方法では標識農薬を直接土壌と混和したのち、系を組み立てている。したがって作物→虫→水系という食物連鎖はないが、除草剤の場合は特に土壌に直接処理される場合も多く、また、除草剤以外の場合でも最後は土壌あるいは水系に入り、自然界

第2表 有機塩素系殺虫剤の生物濃縮性及び生物分解性⁵⁾

殺 虫 剤 名	カ ダ ヤ シ		カ タ ツ ム リ	
	EM	BI	EM	BI
アルドリシ	3,140	0.00014	44,600	0.0017
アルドリシとして ディルドリンとして	5,957	0.00013	11,149	0.00016
ディルドリン	2,700	0.0018	61,657	0.0009
エンドリン	1,335	0.009	49,218	0.0124
Mirex	219	0.0145	1,165	0.006
リンデン	560	0.091	456	0.052
ヘキサクロルベンゼン	287	0.46	1,247	0.10
DDT	84,545	0.015	34,545	0.044
DDE	27,358	0.032	19,529	0.017
DDD	83,500	0.054	8,250	0.024



第2図 KEARNEY らの aquatic microecosystem¹²⁾
(A. R. ISENSEE 原図)

構成成分：土壌 10 kg, 水 80 l, crayfish (3 匹),
catfish (7 匹), daphnids (~300 匹),
Physa snail (10 匹), algae, duckweed

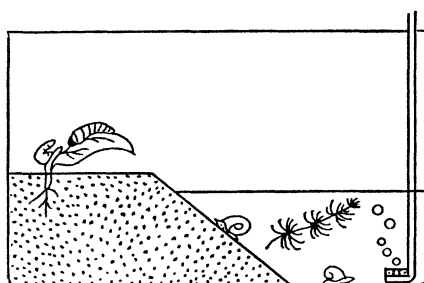
の物質循環のサイクルに入るのであるから実験目的に合っていると KEARNEY らは考察している。その他、生物としてザリガニやナマズの類も用いており、これらの生物は底質に生息するので用いたとのことである。

KEARNEY らの研究グループの ISENSEE らはカコシル酸のほか 2,4,5-T 製剤に含まれる不純物で、その急性毒性と催奇型性が問題となったダイオキシン (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin, TCDD) について aquatic microecosystem による実験を行った¹³⁾。その結果 EM としては $2 \sim 2.6 \times 10^4$ (カタツムリ, 魚, ミジンコ), $4 \sim 9 \times 10^3$ (藻, 水草) という値が得られ, DDT やアルドリンの約 1/2 であるが, 現在の 2,4,5-T 製剤中に含まれるダイオキシン程度の微量であれば大部分のダイオキシンは処理した土壌に吸着されたままで存在し, 水系や生物中のダイオキシン濃度が, 問題になるほどの量に達することは考えられないと報告している。

III 我が国におけるモデル生態系の実験例

筆者らは METCALF らの model ecosystem を原型として試験用の生物を入手しやすいものに代えて, 我が国で用いられている農業を選び幾つかの実験を行った^{14~18)}。すなわち, 標識農業を処理する植物としてサツマイモを, サツマイモ葉を餌とする虫としてハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*) を用いた。水棲植物としてアオミドロ (*Spirogyra crassa*) またはマツモ (*Ceratophyllum demersum*), snail としては農業検査所の西内康浩技官より譲り受けた淡水産巻貝の 1 種 red snail (*Indoplanorbis exustus*) を用いた。この貝は METCALF らの用いた *Physa* とは異な

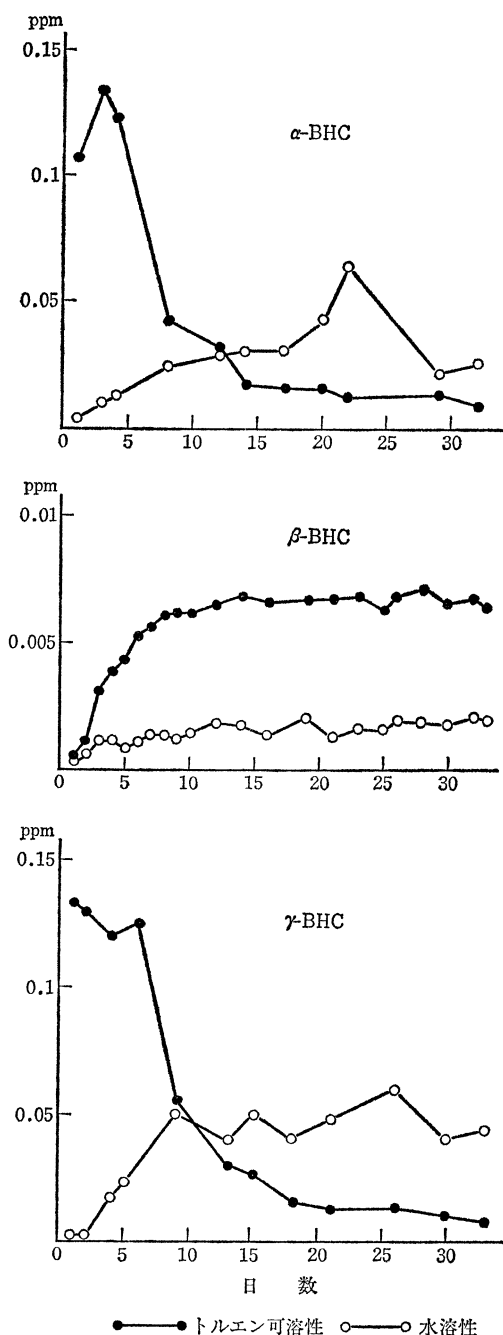
り雑食性で, 実験中しばしばサツマイモ葉を食いつくしたため水系へ移動したハスモンヨトウに食いついているのが見られ, 虫→藻→貝という食物連鎖のほかに虫→貝という関係も存在することになった。ボウフラはコガタアカイエカ (*Culex pipiens pallens*) のそれを, 食物連鎖の最終段階の魚としてはカダヤシより飼育の簡単なグッピー (*Labistes reticulatus*) を用いた (第3図参照)。以下, 筆者らの実験結果を中心に述べることにする。



第3図 筆者らの用いているモデルエコシステム
(柘植²⁹⁾ 原図)

構成成分：水 12 l, 石英砂 15 kg, サツマイモ葉
(5 枚), ハスモンヨトウ幼虫, red snail
(10 匹), アオミドロまたはマツモ (5 g),
ボウフラ (~200 匹), グッピー (3 匹)
水槽の大きさ：60×30×35 cm

BHC は昭和 46 年まで我が国の主要な殺虫剤の一つであった。BHC 製剤中の殺虫性成分である γ -BHC は METCALF ら⁹⁾の結果でも他の有機塩素剤に比べて EM も大きいほうではなく, 難分解性の薬剤ではない。しかし, 我が国では殺虫力のある γ -BHC のみの製剤 (リンデン) でなく異性体を含んだ工業製品から作られた BHC 製剤が使われていた。この BHC 製剤で防除を行ったイネのわらを粗飼料としてウシに与えた結果, イネ→乳牛→牛乳の食物連鎖(?)を通して牛乳中に β -BHC が検出され^{19,20)}, 大きな問題となった。筆者らが BHC 異性体の 3 種, α , β , γ 体それぞれについて行った実験結果¹⁵⁾を第4図, 第3表に示した。 β -BHC は水槽の水の放射能分布に示されるように水溶性の ^{14}C に比べ溶媒可溶性の ^{14}C が多く, しかも α , γ -BHC では全 ^{14}C 量が減少する傾向にあるのに対し, 実験終了日まで減少傾向が見られなかった。また, 代謝物の TLC-ラジオオートグラムでも β -BHC 以外のスポットが認められず, 栗原²¹⁾が解説しているとおり β -BHC は他の異性体に比べ分解されにくく, また, 生物体内に取り込まれると排泄されにくいことが分かる。METCALF らの BI と同じ意味を



第4図 BHC 異性体の model ecosystem における水の放射能の推移¹⁷⁾

もつ Partition Coefficient (PI と略す) も β -BHC のそれは1桁小さく、分解されにくいことを裏づけている。EM は β -BHC の場合が最大とはいえず、逆にって

いる場合もあり、生物濃縮性についてはこの実験からは明らかな相関が得られなかったが、栗原が総説でも述べているとおり、 β -BHC の溶解度が非常に小さく、陸系から水系へ移動しにくいことや、実験期間が短すぎることに由来するものと推定される。事実、陸系部分（テラスと呼んでいる）の石英砂には多量の放射能が検出された。

有機リン殺虫剤では、筆者ら¹⁵⁾はエチルチオメトンについて実験を行ったが、溶媒によるグッピーの抽出物中にかなりの放射能を検出した。しかし、これは親化合物ではなく中間代謝物の *O, O*-diethyl *S*-ethylphosphorodithioate によるものであることが分かった（第5図）。

有機リン殺虫剤と並んで使用量の多い殺虫剤としてカーバメート系殺虫剤がある。この系統に属する薬剤でモデル生態系における挙動が検討されたものとしては carbofuran⁹⁾, Bux¹⁰⁾, XMC¹⁴⁾, NAC¹⁶⁾, BPMC¹⁷⁾, MIPC¹⁷⁾, ターバム¹⁷⁾などがあり、いずれも有機塩素系殺虫剤に比べ分解されやすいという結果が得られた。水には親化合物が検出されても生物中には検出されない場合もあり、また、検出された場合でも EM は有機塩素系殺虫剤に比べて小さい。筆者ら¹⁴⁾の XMC に関する試験結果を第4~6表に示した。生物中に標識殺虫剤に由来する放射能が取り込まれるが、このうち親化合物に相当するものはごくわずかで大部分は動植物体の構成成分として取り込まれたものであることが分かった。すなわち、標識殺虫剤は model ecosystem 中で分解して種々の中間代謝物や放射性の炭酸ガス ($^{14}\text{CO}_2$) を生ずるが、この炭酸ガスは藻の光合成に利用されて炭水化物、タンパク質に ^{14}C が取り込まれる。また、中間代謝物もそのままの形で食物連鎖を通して他の生物に取り込まれエネルギー源として利用され、藻を餌とする貝、魚に放射性の炭水化物、タンパク質による放射能が検出されたと考えられる。他のカーバメート系殺虫剤でも同様の傾向を示し、生物中の放射能は水溶性分画あるいは抽出残渣に多く検出された。なお、多くの場合に水槽の水には微量ではあるが親化合物の検出されることが多く、カーバメート系殺虫剤は環境中で分解されやすいというものの、完全に消失するには時間を要するようである。

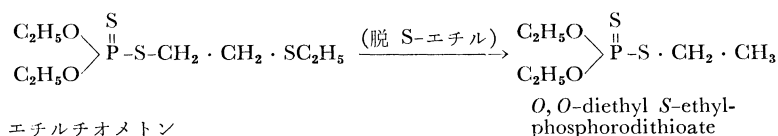
XMC については筆者らの実験のほかに前述の micro ecosystem を用いた KANAZAWA ら²²⁾の報告がある。この場合には標識農薬は土壤に混和処理されるが、処理した放射能の 70% は土壤に吸着しており、しかもその 2/3 は土壤中の腐植物質と結合して不活性化していると考えられる。

有機合成殺菌剤に対する試験結果はあまり多く発表されていないが、筆者ら^{15, 18)}は EDDP, IBP, TPN など

第3表 BHC 異性体3種の生物濃縮性とモデルエコシステムにおける分解性¹⁷⁾

	水		藻		貝		魚	
	親化合物濃度	PI	EM	PI	EM	PI	EM	PI
α -BHC	0.921 ^{ppb}	2.99	1,540	0.352	48.4	4.51	2,160	1.35
β -BHC	0.00634	0.318	105	0.00140	27.5	0.00318	382	0.00763
γ -BHC	1.24	6.45	2,000	0.0862	14.1	5.42	346	0.549

PI = $\frac{\text{水溶性の放射能}}{\text{溶媒可溶性の放射能}}$



第5図

について実験を行った。EDDP, IBP とともに ^{35}S 標識のものをを用いたが、いずれの場合も生物体の抽出残渣区分に放射能が存在することから、親化合物の分解により EDDP の場合には diphenyldisulfide (I), IBP の場合は dibenzyliddisulfide (II) を生じ、更に硫酸となって生体成分として藻、貝、魚に放射能が取り込まれたと考えられる(第6図)。両いもち剤の水中における安定性については既に UESUGI ら²³⁾の報告があるが、その結果か

ら推定されるとおり、33 日後の水槽内の水における親化合物の濃度は安定な IBP では EDDP の 20 倍であった。しかし、EM は有機塩素殺虫剤よりはるかに小さく、生物濃縮されるおそれは少ないといえる。

IV より実地的なモデル生態系への工夫

model ecosystem における食物連鎖の最上位にある生物は魚であるが、他の生物は全実験期間系内に入れるのに対して魚は最後の3日間しか系内に入れない。魚は餌として藻、ミジンコ、ボウフラを摂取するのであるが、ミジンコ、ボウフラと魚を実験開始日から共存させると、生育期間及び増殖能力からみて実験の後期には系内にミジンコ、ボウフラがいなくなってしまうおそれがあるためにとられた措置であると考えられる。ISENSEE ら^{24,25)}は aquatic microecosystem を更に改良して水槽内に網

第4表 XMC を処理したモデルエコシステムの各構成成分における放射能の分布 (%)¹⁴⁾

標識位置	水	藻	貝	魚	計
3,5-ジメチル- ^{14}C	18.3	1.4	1.1	0.2	21.0
カルボニル- ^{14}C	2.4	2.7	2.7	0.1	2.9
N-メチル- ^{14}C	1.3	0.4	1.9	0.1	3.9

第5表 XMC を処理したモデルエコシステムの各構成成分における抽出分画の放射能分布 (ppm)¹⁴⁾

標識位置	構成成分	溶媒可溶部	水溶性部	抽出残渣
3,5-ジメチル- ^{14}C	水	0.0052 (6.8)	0.0709 (93.2)	—
	藻	7.69 (18.5)	5.58 (13.4)	28.33 (68.1)
	貝	2.94 (16.9)	2.11 (12.1)	17.45 (71.0)
	魚	13.72 (35.4)	4.38 (11.3)	36.32 (47.1)
カルボニル- ^{14}C	水	0.0004 (4.4)	0.0095 (95.6)	—
	藻	3.31 (6.5)	4.22 (8.3)	43.20 (85.2)
	貝	0.17 (0.6)	4.94 (17.6)	22.92 (81.8)
	魚	0.89 (6.0)	1.62 (10.9)	12.38 (83.1)
N-メチル- ^{14}C	水	0.0005 (8.3)	0.0050 (91.7)	—
	藻	2.74 (7.6)	6.53 (18.0)	26.94 (74.4)
	貝	0.21 (0.9)	3.25 (14.0)	19.76 (85.1)
	魚	1.75 (5.7)	3.24 (10.6)	25.60 (83.7)

カッコ内は各区分の合計値を 100 としたときの百分率。

引用文献

- 1) METCALF, R. L. et al. (1971) : Environ. Sci. Technol. 5 : 709~713.
- 2) KAPOOR, I. P. et al. (1973) : J. Agr. Food Chem. 21 : 310~315.
- 3) FAHMY, M. A. H. et al. (1973) : ibid. 21 : 585~591.
- 4) METCALF, R. L. et al. (1971) : Bull. W. H. O. 44 : 363~374.
- 5) ——— et al. (1973) : Environ. Health Perspectives 4 : 35~44.
- 6) ——— et al. (1975) : Arch. Environ. Contam. Toxicol. 3 : 151~165.
- 7) SANBORN, J. R. et al. (1975) : ibid. 3 : 244~255.
- 8) YU, C. C. et al. (1975) : Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13 : 543~550.
- 9) ——— et al. (1974) : J. Agr. Food Chem. 22 : 431~434.
- 10) ——— et al. (1974) : Environ. Entomol. 3 : 975~977.
- 11) ISENSEE, A. R. et al. (1973) : Environ. Sci. Technol. 7 : 841~845.
- 12) SCHUTH, C. K. et al. (1974) : J. Agr. Food Chem. 22 : 999~1003.
- 13) ISENSEE, A. R. et al. (1975) : Environ. Sci. Technol. 9 : 668~672.
- 14) KAZANO, H. et al. (1975) : Appl. Ent. Zool. 10 : 108~115.
- 15) TOMIZAWA, C. et al. (1975) : Rev. Plant Protec. Res. 8 : 41~54.
- 16) 柘植茂晃ら (1975) : 昭和 50 年度日本農芸化学会大会講演.
- 17) 風野 光ら (1975) : 同上.
- 18) 柘植茂晃ら (1975) : 日植病報 41 : 305 (講演要旨)
- 19) 上田雅彦ら (1970) : 食衛誌 11 : 256~263 (英文)
- 20) 金沢 純 (1971) : 農技研報 C 25 : 109~187.
- 21) 栗原紀夫 (1970) : 防虫科学 35 : 56~68.
- 22) KANAZAWA, J. et al. (1975) : J. Agr. Food Chem. 23 : 760~763.
- 23) UESUGI, Y. et al. (1972) : Degradation of Organophosphorus Fungicides. p. 327, Environmental Toxicology of Pesticides. Edited by MATSUMURA, F. G. M. Boush & T. MISATO. Academic Press.
- 24) ISENSEE, A. R. (1975) : Subst. Chem. Prog.-1st Year Progr. Proc. (in press). U. S. EPA. Washington, D. C.
- 25) KEARNEY, P. C. (1975) : 日本農薬学会誌 学会設立記念号 : 43~47 (英文).
- 26) METCALF, R. L. (1973) : Environmental distribution and metabolic fate of key industrial pollutants and pesticides in a model ecosystem. Final Report, Water Resources Center, Univ. of Ill. Urbana-Champaign 80 pp.
- 27) 後藤幹保ら (1975) : 第 1 回環境科学総合研究会講演.
- 28) 石塚皓造ら (1975) : 昭和 50 年度日本農芸化学会大会講演.
- 29) 柘植茂晃ら (1975) : 薬検報告 15 : 36~40.

人事消息

河野達郎氏 (農技研病理昆虫部昆虫科長) は農業技術研究所病理昆虫部長に
 高畑三夫氏 (広島県農政部長) は食品流通局総務課長に
 加藤泰丸氏 (科学技術庁研究調整局調整課長) は農林水産技術会議事務局連絡調整課長に
 工藤健一氏 (農林水産技術会議事務局連絡調整課長) は科学技術庁長官官房参事官に
 杉本 堯氏 (栃木県農務部普及課特別専技) は栃木県安蘇農政事務所長に
 真木秀郎氏 (農林経済局国際部国際経済課長) は広島県農政部長に
 上原 等氏 (香川県農試主席研究員) は香川県農業試験場副場長に
 青木潤次郎氏 (佐賀県果樹試場長) は佐賀県農業水産部園芸課長に
 関 正男氏 (同上県農試病害虫農薬研究室長) は同上県農業試験場研究主幹に
 宮原和夫氏 (同上室特別研究員) は同上場病害虫農薬研究室長に
 中原美智男氏 (同上試場長補佐) は同上県果樹試験場長に

湯川丈八氏 (長崎県農林部林務課長) は長崎県総合農林試験場次長に
 酒寄善兵衛氏 (熊本県農政部総合農政推進室長) は熊本県農業試験場長に
 工藤洋男氏 (同上県農試場長) は退職
 藤川 隆氏 (大分県農技センター植物防疫部長) は大分県農業技術センター次長兼植物防疫部長に
 石走利光氏 (鹿児島県農政部技監) は鹿児島県農業試験場長に
 朝隈純隆氏 (同上県農試場長) は退職
 千葉県暖地園芸試験場は温室メロン研究室を新設
 室長 浦辺行夫氏 (南部病害虫防除所次長)
 島根県農業試験場は本場に果樹科を新設。従来野菜科に属していた大杜試験地は果樹科に所属
 果樹科長兼専門技術員 竹下 修氏 (農試浜田分場長)
 浜田分場長事務取扱兼務 尾添 茂氏 (農試場長)
 福島県植物防疫協会は福島市中町 7 の 17 (福島県経済連肥料農業課内) [郵便番号 960] へ移転。電話は福島 0245-22-8181 番, 内線 411・412 番と変更
 野菜試験場盛岡支場の電話は盛岡 0196-45-2031~2033 番に変更

農薬による環境汚染の実態と今後の対策

環境庁水質保全局土壌農薬課 かめ
亀 だ
田 さぶ
三 ろう
郎
農林省農蚕園芸局植物防疫課 はし
橋 もと
本 やすし
康

農用地を含めて環境中に放出された化学物質は、ある部分は、その放出された場所に留まるが、ある部分は、大気、水あるいは生物などを通して広範囲に広がってゆく。その結果、もしその物質が安定なものであれば環境中に広く残留し、生物活性を持っていれば、いわゆる環境汚染問題を起こすことになる。農薬も、その例外ではなく、これまでも有機塩素殺虫剤、有機水銀剤などが農作物など食品汚染とともに環境汚染問題を起こしてきた。

これらの農薬は、昭和 46 年の農薬取締法改正の前後から、事実上の使用禁止を含めた厳重な使用規制措置がとられ、その結果、環境中への放出は激減した。

しかし、その時までの約 20 年間、例えば、DDT は 15,000 t, BHC は 40,000 t, アルドリン及びエンドリンは 3,500 t (それぞれ原体換算)、有機水銀剤 2,300 t (水銀換算) が放出されており、これら農薬の毒性、残留性、更に生物濃縮性を考慮すると、現在でも、その影響が全く解消しているかどうか疑問が残るところである。

ところで、環境汚染の実態に関しては、汚染が最も進んでいたと思われる 45 年前後についても、また、現在についても、その概況を示すような調査は少ない。

しかし、最近行われた幾つかの調査は、農薬による環境汚染は解消の傾向にあることを示唆しているものと思われる。

例えば、環境庁は、49 年に化学物質環境調査の一環として代表的な数河川から水質、底質、魚介類をそれぞれ 49~60 検体採取し、有機塩素系殺虫剤による汚染状態を調べた。

その結果、水質からは p, p' -DDT, p, p' -DDE, p, p' -DDD, o, p' -DDT のいずれも検出されず、底質の 40% から p, p' -DDT, p, p' -DDE, p, p' -DDD が検出されたが、最高値はそれぞれ $0.0073 \mu\text{g/g}$ (平均 $0.0014 \mu\text{g/g}$)、 $0.0079 \mu\text{g/g}$ (平均 $0.0011 \mu\text{g/g}$)、 $0.015 \mu\text{g/g}$ (平均 $0.002 \mu\text{g/g}$) で o, p' -DDT は検出されなかった。魚介類では 14% から p, p' -DDT, 88% から p, p' -DDE, 51% から p, p' -DDD, 12% から o, p' -DDT が検出され、最高値はそれぞれ $0.0013 \mu\text{g/g}$ 、 $0.131 \mu\text{g/g}$ (平均 $0.026 \mu\text{g/g}$)、 $0.015 \mu\text{g/g}$ (平均 $0.003 \mu\text{g/g}$)、 $0.002 \mu\text{g/g}$ であった。

BHC については、水質では 5% から α -体(最高値:

$0.1 \mu\text{g/l}$) が検出されたものの、他の異性体は検出されず、底質では 7% から α -体、15% から β -体、15% から γ -体、7% から δ -体が検出され、最高値はそれぞれ $0.01 \mu\text{g/g}$ 、 $0.05 \mu\text{g/g}$ 、 $0.01 \mu\text{g/g}$ 、 $0.01 \mu\text{g/g}$ であった。魚介類では 27% から α -体、3% から β -体、2% から γ -体が検出され、最高値はそれぞれ $0.015 \mu\text{g/g}$ (平均 $0.002 \mu\text{g/g}$)、 $0.07 \mu\text{g/g}$ 、 $0.013 \mu\text{g/g}$ で、 δ -体は検出されなかった。

また、アルドリン、エンドリン、ディルドリン及びテロドリンについては、水質、底質及び魚介類各 60 検体のいずれからも検出されなかった。

水銀については 48 年度に環境庁は、「水銀、PCB に関する全国環境調査」を実施し、魚介類、水質、底質の分析を行った。この調査は、分析検体数がそれぞれ 23,019 検体、3,768 検体、5,756 検体という大規模なもので 49 年度に一部確認調査も実施された。その結果、魚介類の大部分が「暫定的規制値」を越えていないこと、水質の「環境基準」を越えた検体数は 76 検体に過ぎないこと、底質の「暫定除去基準」を越えた検体数は 120 検体であることが明らかになった。

水銀の汚染源としては、電解ソーダ、塩化ビニールモノマー、アセトアルデヒド製造工場の排水、有機水銀農薬更に自然汚染などが考えられるが、この調査を通して、現在の汚染に対する農薬の寄与は、一部水域においてバックグラウンドの値に影響を及ぼしたに過ぎないことが確かめられた。

土壌の汚染状態に関しては、都道府県が 45~46 年に実施した調査を基に環境庁が農用地における有機塩素殺虫剤の残留実態をまとめている。それによると当時、DDT による汚染がかなり進行し、アルドリン、ディルドリンも濃度は低いながらも広範囲を汚染しており、地域によってはエンドリン、BHC も問題となっていた。また、このまとめから、有機塩素殺虫剤は、農薬のなかでも土壌中の残留期間がもっとも長い部類に属し、その順序は、DDT > ディルドリン、エンドリン > アルドリン、BHC、ヘプタクロルであることが分かり、汚染状況、農作物による吸収性、哺乳動物に対する毒性、残留性、生物濃縮性などからみて、土壌に関して最も重要な問題は、畑地におけるアルドリン及びディルドリンの動態であろうと予想さ

れた。

しかし、農林省の調査などからアルドリノ、ディルドリンも1年に50%以上消失することが明らかになったうえ、これら農薬を吸収しやすい農作物を回避栽培する指導もゆきとどいたため、最近、残留基準を越えた農作物の流通は、ほとんど報告されなくなった。

土壌及び玄米中の水銀濃度については、前記全国環境調査の結果から、水銀使用工場の周辺を除く地域から採取した469検体の土壌中の総水銀は、最低値検出限界以下、最高値 5.36 ppm、平均値 0.29 ppm、大部分の試料が 1.5 ppm 以内であり、有機水銀は、ほとんど検出されなかった。また、203 検体の玄米の総水銀は、最低検出限界以下、最高 0.17 ppm、平均値 0.01 ppm であり、有機水銀は、やはりほとんど検出されなかった。

この結果、かって水田などに散布された有機水銀農薬は残留していても硫化水銀などの農作物に吸収されにくい形になっているものと判断された。

野鳥は、直接農薬に接することはないが、食性上、残留農薬を体内に蓄積する可能性が高く、その汚染度は、環境汚染のひとつの指標となる。

環境庁は、47年に瀬戸内海沿岸の松山市とその周辺地に生息する野鳥の有機塩素化合物の残留を調査しているが、対象95羽のすべてから β -BHC、 p,p' -DDEが、67%からディルドリンが検出されている。汚染度は陸鳥より海鳥が高く、特にウミネコ、トビが著しい。陸鳥では雑食性のカラスの汚染レベルの高いことが目立った。

しかし、上記のように環境汚染が解消の方向にあることから野鳥の汚染度も低下するものと思われる。

また、厚生省は、50年7～8月に母乳281検体を分析し、全検体からDDT及びBHC関連化合物を、76%からディルドリンを検出した。濃度はDDTが平均0.068 ppm、最高値0.41 ppm、BHCが平均0.083 ppm、最高値0.61 ppm、ディルドリンが平均0.0025 ppm、最高0.014 ppmで、46～47年に実施した前回の調査結果に比べ全体としてわずかではあるが減少の傾向を示していた。

このように、一時は将来を懸念された農薬の環境汚染も、食物連鎖の上位にある高等動物を除き、ほとんど解消され、汚染の残る動物についても今後汚染が更に進行

する可能性は少ないと考えられる。これは46年ころ講じた強力な行政措置が効果を表したものと評価できよう。

しかし、関係者は、この間に環境は、一度汚染されるとその解消には最大の努力をしても相当な時間のかかることを学んだ。したがって、今後は汚染が進んでから対策を立てるのではなく、むしろ事前防止に力を入れる必要がある。そのためには農薬の登録に当たりその性質を厳重に検査し、問題があれば登録を保留するか使用方法を限定するかの措置をとることが有力な方法となる。

現在、農薬の登録申請に当たっては毒性及び残留性にかかる試験成績を提出することが義務づけており、その内容から安全性の評価をし、適正な使用方法を定めることとしている。現在流通している農薬については既にその評価を終えており、定められた使用方法に従えば農作物、土壌、魚類などの汚染問題を起こすことはないものと判定されている。

しかし、一方では学問、技術の進歩に伴い農薬汚染問題は、ますます複雑なことが明らかにされてきて、一農薬について検査しなくてはならない項目が更に多くなる傾向にあるが、これも汚染の事前防止の観点から当然のことであろう。

その項目は、哺乳動物に対する発癌性、催奇形性、変異原性、鳥類、魚類など環境生物に及ぼす影響、生物濃縮性、生物体内及び環境中における動態、環境中での残留性、更に他の農薬などとの相乗毒性などである。

これら項目については関係省庁が試験研究機関に標準検査方法の開発、確立を委託するなど所要の施策を講じているところであるが、なお、民間企業を含めて精力的に具体的なデータを蓄積されることが望まれている。

なお、モニタリングとしては、環境基準の維持状況が毎年調査されており、農薬については、公共用水域においてパラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及びEPNが検出されないことという基準がある。ここ数年、この基準は100%近く維持されているが、最近のこれら農薬の使用実態からみて当然のことであり、今後は、対象農薬の種類をふやすべく検討を始めたところである。

故水上武幸病理昆虫部長を悼む

よし 村 しょう じ
吉 村 彰 治

農林省農業技術研究所病理昆虫部長水上さんが、昭和51年7月21日の夜、研究所の自室で冠動脈硬化症のため急逝されました。

平素御健康なことをもって身上とされていた水上さんを知る我々は、いまだに悪夢の境地からさめやらぬ思いです。

良き相談相手であり、指導者であった水上さんを、突如として失ったことは、我が植物防疫界にとって重大な損失であり、かえすがえすも残念なことであります。

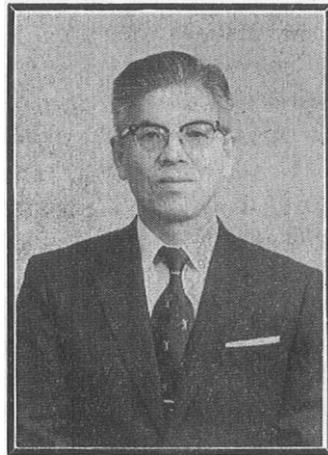
水上さんは、大正7年11月28日福岡市香椎の旧家に生れ、福岡中学・

佐賀高校をへて昭和16年東京帝国大学農学部農学科を卒業、兵役に服して南方に転戦したのち、22年復員し、26年九州大学大学院における御研鑽を終えられ、翌年8月佐賀県農業試験場に奉職、30年には佐賀大学助教授に転じ、ここでライフワークともいふべきイネ白葉枯病の研究に心血を注がれました。38年4月農業技術研究所病理昆虫部病理科の細菌病第1研究室長として迎えられ、41年には同所病理科長に、49年には病理昆虫部長に昇任し、我が国における農作物病害虫研究の最高指導者として、その力量を遺憾なく発揮されました。

またこの間、43年からは東京大学農学部講師を併任され、49年には日本植物防疫協会編集委員長及び試験研究委員長として、我が国植物防疫事業の発展に寄与されました。更に、50年には日本農薬学会、翌51年には日本植物病理学会のそれぞれ副会長に就任され、今後学会への貢献が大きく期待されていたのであります。

水上さんの長い研究生活における数々の功績は、語りつくせるものではありませんが、イネの重要病害である白葉枯病の生態学的研究では、先駆的な成果をあげられ、これによって農学博士の称号を得られたばかりでなく、学会でも高く評価され、日本植物病理学会賞を受賞するという栄誉に輝かれました。

最近では、植物病原マイコプラズマ様微生物に関するプロジェクト研究推進の任に当たり、人工培養、病原性の解明などに精力を傾注され、世界をリードする研究成果をあげてられました。これらの成果は、いま植物ウイルス研究所のマイコプラズマ研究室の新設となり、後



輩の手に受けつがれ、研究の発展が期待されております。

また、水上さんは早くから国際化時代の中での農業技術研究のあり方に目を向けられ、4回にわたるインド訪問をはじめ、タイ・インドネシア・スリランカ・ブラジルなどを訪問され、これらの国々との技術・研究協力プロジェクトの立案推進に中心的役割を果たされました。

水上さんは、清廉潔白、寛容の精神を旨とする方でしたが、南方の戦場で生きぬいてこられた体験と、長い間のテニスの鍛練から、強い精神力を身につけられ、忍耐力の強い方でありまし

た。このことを語る一つのエピソードを御紹介しましょう。昨年の夏、伊那谷ヘナシの胴枯病の被害を見に行ったとき、現地に向う途中の悪路で車がバウンドした拍子に、ギックリ腰になられたらしいのです。しかし、その激痛をこらえて、2日後の帰京時まで私にかくしておられました。驚いて早速治療し休養するようすすめたのですが、「なんのこれしきへこたれぬ、ギックリ腰になったなどといえば、口の悪い連中が冷かすにちがいない、1日も休まず出勤するぞ」と申され、それをとどめるのに一苦勞した思い出があります。

こんな負ん気の強い方でありましたが、一面、淋しがり屋であられたようです。病理科のコーヒー・ブレイクのときなど、必ず顔を出してはギャグをとぼしたり、仕事のハッパをかけたりして、話題を賑わし、部長室での孤独感をまぎらわしておられたようです。

しかし、水上さんはこの世におられないのです。ラケットを握ったときの精かんなお姿、愉快にお話をされる柔和な笑顔は2度とみることができなくなっていました。関係者にとって、こんな淋しいことはないのですが、水上さんが残された数々の輝かしい業績と精神は、その慈愛に満ちたお人柄とともに、植物防疫関係者の胸にしかと刻み込まれ、讀えられ、励ましとなって生き続けることと信じております。

稿を終えるに当たり、水上さんの御冥福を心からお祈り致します。

(農林省農業技術研究所病理昆虫部病理科長)

中央だより

—農 林 省—

○イネミズゾウムシ（仮称）の発生に関する対策会議開催

7月2日、農林省において、農林省及び愛知県との関係者参集のもとに愛知県知多半島で5月20日ころから発生のみられていた水稻の新害虫“イネミズゾウムシ（仮称）”の対策会議が開かれた。

本虫に対する今後の対策について、活発な検討がなされ、

①本虫の我が国における発生・分布調査を全国都道府県において早急に実施する。

②生活史の調査及び防除薬剤、特に幼虫に対する防除薬剤の探索を行い、防除方法を確立する。

③侵入経路についての追跡調査を行う。

などについて、関係機関が緊密な連絡をとり、調査・試験を進めていくことになった。

○植物防疫官試験実施

第27回植物防疫官試験は7月5、6日の両日、横浜の植物防疫所研修センターにおいて実施され、各植物防疫所などに勤務している受験資格者45名が受験した。

試験は5日に学科試験、6日に面接試験が行われ、その結果は7月12日付けで農林省農蚕園芸局長から各受験者及び各植物防疫所長あて通知された。

合格者氏名は次のとおりである。

植物防疫課 1名

寺口睦雄

横浜植物防疫所 15名

佐伯 勇、高野利達、池田 隆、高山睦雄、山口美智子、相原孝雄、佃 由美子、北 直行、西川 清、宮下雅春、青木貞弘、斉藤鈴夫、真崎 誠、直江康博、中山宏基

名古屋植物防疫所 8名

島田正博、前田尚彦、渡邊弘行、内田信行、西尾正一、清水直樹、小倉明弘、稲垣重吉

神戸植物防疫所 10名

丸山修治、小西順子、時広五朗、東 義裕、村垣 茂、梶田博幸、永松謙二、井上吉彦、西岡一明、山本泰正

門司植物防疫所 4名

小松伸夫、伊藤 登、新開邦男、石塚義彦

那覇植物防疫事務所 3名

仲宗根早苗、山下敏保、林 耕

○植物防疫所に2出張所新設

7月26日付けで農林省組織規程の一部改正が行われ、8月1日をもって次の2出張所が新たに開設され業務を開始した。新所長名の次のカッコは前職名。

これにより植物防疫所の組織は、4本所、1事務所、12支所、82出張所となった。なお、本年度は、羽田支所が成田空港開港時に成田支所として移転を行うので、あと羽田出張所が新設される予定である。

☆横浜植物防疫所札幌支所留萌出張所

所在地 北海道留萌市開運町2丁目407の1

郵便番号 077

電 話 留萌 (01644) 3-5156 番

所 長 石塚 拓氏（横浜植物防疫所業務部
国際第1課第4係長）

☆門司植物防疫所鹿児島支所細島出張所

所在地 日向市大字細島字地藏町667番地53

郵便番号 883

電 話 日向 (09825) 3-1339 番

所 長 川畑仙市氏（名古屋植物防疫所国際課
輸入第1係長）

○昭和51年度病害虫発生予報第4号発表

農林省では51年7月31日付け51農蚕第5250号昭和51年度病害虫発生予報第4号でもって、下記作物及び病害虫の向こう約1か月間の発生動向の予想を発表した。

イネ：いもち病、紋枯病、白葉枯病、ツマグロヨコバイ、ニカメイチュウ、セジロウンカ、トビイロウンカ、イネツトムシ、カメムシ類

ジャガイモ：疫病

カンキツ：そうか病、黒点病、かいよう病、ヤノネカイガラムシ、ミカンハダニ

リンゴ：斑点落葉病、黒星病、モモンクイガ、コカクモンハマキ、キンモンホソガ、ハダニ類

ナシ：黒斑病、黒星病、シンクイムシ類、コカクモンハマキ、ハダニ類、クワコナカイガラムシ

モモ：せん孔細菌病、灰星病、コスカシバ、モモハモグリガ、ハダニ類

ブドウ：晩腐病、うどんこ病、フタテンヒメヨコバイ
カキ：炭そ病、うどんこ病、カキミガ、フジコナカイガラムシ

チャ：炭そ病、もち病、コカクモンハマキ、チャハマキ、チャノホソガ（チャノサンカクハマキ）、チャノミドリヒメヨコバイ、カンザワハダニ

協 会 だ よ り

— 本 会 —

○編集部より

本号は、3月号の「線虫」、5月号の「土壌伝染性ウイルス」に続く、本年3冊目の特集号です。口絵写真はあ

りませんので休載いたしました。また、先月号(7月号)に掲載予定の51年5月1〜31日分と本号に掲載予定の51年6月1〜30日分の「新しく登録された農薬」はいずれも登録がなく休載いたしました。御了承下さい。

新 刊 本 会 発 行 図 書

野 菜 の ア ブ ラ ム シ

宇都宮大学農学部教授 田 中 正 著

1,800 円 送料 160 円

A 5 判 口絵カラー写真 4 ページ、本文 220 ページ 上製本 カバー付き

野菜のアブラムシについて関係事項をすべてとりまとめた手引書

内 容 目 次

第Ⅰ章 概 説 第Ⅱ章 形 態 体色 体形 頭部 胸部 腹部 変異 幼虫 分類や同定上の注意 第Ⅲ章 分 類 アブラムシ群 カサアブラムシ・フィロキセ ラ群 第Ⅳ章 生活史 生活型 寄主範囲 生活史 越冬 両性個体 の出現 第Ⅴ章 生 態 有翅型 両性個体の生態 個体群の変動 第Ⅵ章 天 敵 捕食虫 寄生虫 微生物 天敵の相互関係 天敵利用をとり入れた総合防除	第Ⅶ章 被 害 被害の様相 口器 植物ウイルス病の媒介 第Ⅷ章 防 除 農業的防除 物理的防除 殺虫剤による防除 第Ⅸ章 発生予察 有翅型の飛来調査 寄主選択性の差異の利用 統計的予察法 採集と標本作製法 第Ⅹ章 野菜のアブラムシの種類とその見分け方、生 活史、防除 果菜類(マメ類など) 葉菜類(アブラナ科 野菜など) 根菜類(ダイコンなど) 主要参考文献 索 引 (アブラムシの和名、昆虫・動物名、植物名、 植物ウイルス病名、術語、農薬名)
---	---

お申込みは前金(現金・振替・小為替)で本会へ

植 物 防 疫

昭和 51 年
8 月 号
(毎月 1 回 30 日発行)

— 禁 転 載 —

第 30 巻 昭和 51 年 8 月 25 日印刷
第 8 号 昭和 51 年 8 月 30 日発行

編 集 人 植物防疫編集委員会

発 行 人 遠 藤 武 雄

印 刷 所 株式会社 双 文 社
東京都板橋区熊野町 13-11

実費 400 円 送料 29 円 1 か年 3,840 円
(送料共概算)

— 発 行 所 —

東京都豊島区駒込 1 丁目 43 番 11 号 郵便番号 170

社団法人 日本植物防疫協会

電話 東京 (03) 944-1561~4 番
振替 東京 177867 番

新発売!

りんごのふらん病、
うり類のつる枯病の
予防、治療に

トップジンM ペースト



病患部を削りとったあとや剪定、整枝時の切口、環状はく皮などの傷口などにハケでぬるだけで、組織のゆ合を促進し、病菌の侵入を防ぎます。



日本曹達株式会社

本社 東京都千代田区大手町2-2-1 〒100
支店 大阪市東区北浜2-90 〒541

20年の歳月をかけたカメラと最高の執筆陣による
“花と花木の病虫害”の実態と被害状況・対策の決定版

原色図説花と花木の病虫害

監修 河村貞之助 野村健一 小室康雄 カメラ 磯島正春

B5判・392頁（内カラー104頁）・¥13000・〒240

花と花木の病虫害の実態を 336 枚の明確なカラーで示すとともに、病原菌、害虫などの詳細な写真と図を取り入れ、その性質、被害状況などを詳述した。その上に立って病虫害の発生しにくい環境づくり、防除法、薬剤の使い方を解説してある。研究者、学校、現場の指導者はもちろん、一般園芸家にとっても第一級の基本図書である。

■内容見本進呈

162 東京都新宿区揚場町9・TEL東京(03)268-8271・振替東京6-240 博友社

雑誌「植物防疫」バックナンバーのお知らせ

() 内は特集号の題名、価額は送料ともの値段

購読者各位よりたびたびバックナンバーのお問い合わせがありますので、現在在庫しております巻号をお知らせいたします。欠号をこの機会にお取り揃え下さい。

13 巻 (34 年)

4 月 1 部 89円
5 月 (除草剤) 〃 89円

14 巻 (35 年)

6, 7, 9, 10, 12 月 各 1 部 89円

15 巻 (36 年)

6 月 1 部 89円
9, 10 月 各 1 部 109円
11 月 (植物検疫) 1 部 109円
12 月 〃 109円

16 巻 (37 年) [全号揃]

1 月 (新農薬) 1 部 109円
2 月 〃 109円
3 月 (ヘリコプタによる農薬の
空中散布) 〃 109円
4, 5 月 各 1 部 109円
6 月 (果樹ウイルス病) 1 部 109円
7, 8, 9 月 各 1 部 109円
10 月 (農薬の作用機作) 1 部 109円
11, 12 月 各 1 部 109円

17 巻 (38 年)

1 月 (病害虫研究の展望) 1 部 109円
2 月 〃 109円
3 月 (農薬空中散布の新技術) 〃 109円
4 月 (土壌施薬) 〃 109円
5 月 〃 109円
7 月 (省力栽培と病害虫防除) 〃 129円
12 月 〃 129円

18 巻 (39 年)

11, 12 月 各 1 部 129円

19 巻 (40 年) [全号揃]

1, 2 月 各 1 部 129円
3 月 (農薬の混用) 1 部 129円
4 月 〃 129円
5 月 (農薬の安全使用) 〃 129円
6 月 〃 129円
7 月 (果樹・茶病害虫発生予察) 〃 129円

8, 9 月 各 1 部 129円

10 月 (果樹共同防除の実態と
防除施設) 1 部 129円

11, 12 月 各 1 部 129円

20 巻 (41 年)

2 月 (ハダニの薬剤抵抗性) 1 部 149円

4, 6, 7, 9 月 各 1 部 129円

21 巻 (42 年)

1, 2, 3 月 各 1 部 159円
4 月 (いもち病) 1 部 159円
5, 7, 9, 11, 12 月 各 1 部 159円

22 巻 (43 年)

1, 2 月 各 1 部 159円
3 月 (イネ白葉枯病) 1 部 159円
4, 6, 7, 9, 10, 12 月 各 1 部 159円

23 巻 (44 年)

3 月 (リンゴの病害虫防除) 1 部 179円
4 月 〃 159円

24 巻 (45 年)

1, 2, 4 月 各 1 部 159円
5 月 (カンキツの病害虫) 1 部 179円
6, 7, 9, 10, 12 月 各 1 部 159円

25 巻 (46 年)

1, 2, 4, 6, 7, 9, 10 月 各 1 部 209円
11 月 (沖繩の病害虫) 1 部 229円
12 月 〃 209円

26 巻 (47 年)

1, 2 月 各 1 部 209円
3 月 (有機リン剤の化学) 1 部 229円
4, 6, 7 月 各 1 部 209円
8 月 (昆虫の移動) 1 部 229円
9 月 〃 209円
10 月 (糸状菌の感染機作) 〃 279円
11, 12 月 各 1 部 209円

27 巻 (48 年)

2, 4, 5, 7 月 各 1 部 209円
8 月 (スプリングラーによる
防除) 1 部 229円
9 月 〃 209円
10 月 (農薬残留) 〃 229円
11, 12 月 各 1 部 209円

28 巻 (49 年)

2 月 1 部 289円
3 月 (ダニ類) 〃 349円
4 月 〃 289円
5 月 (微生物源農薬) 〃 349円
6, 7 月 各 1 部 289円
8 月 (生体外培養) 1 部 349円
9 月 〃 289円
10 月 (作物の耐病虫性) 〃 349円
11, 12 月 各 1 部 289円

29 巻 (50 年)

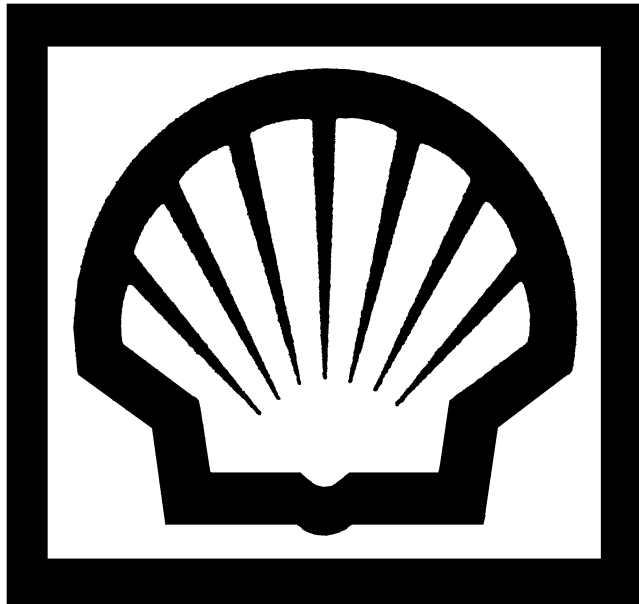
1, 2 月 各 1 部 289円
3 月 (昆虫の休眠) 1 部 349円
4 月 〃 289円
5 月 (薬剤耐性菌) 〃 349円
6, 7 月 各 1 部 289円
8 月 (緑化樹木の病害) 1 部 349円
9 月 〃 289円
10 月 (種子伝染性病害) 〃 349円
12 月 〃 289円

30 巻 (51 年)

1, 2 月 各 1 部 289円
3 月 (線虫) 1 部 349円
4 月 〃 329円
5 月 (土壌伝染性ウイルス) 〃 429円
6, 7 月 各 1 部 329円

在庫僅少のものもありますので、御希望の方はお早目に振替・小為替・現金など (切手でも結構です) で直接本会へお申込み下さい。

51 年 1 月 25 日よりの郵便料金改訂に伴い、本誌の郵便料金が 1 部 29 円になりました。雑誌には旧郵便料金が印刷されておりますが、お含みおき下さい。



シェル[®]の農薬

タバコガ、アメリカシロヒトリに

ガードサイド[®]水和剤

地中害虫に

ビニフェート粉 剤

そ菜畑の除草に

プラナビアン[®]水和剤

土壌病害、線虫に

ネマクローペン[®]

シェル化学株式会社

東京都千代田区霞が関 3-2-5 (霞が関ビル)
札幌・名古屋・大阪・福岡

「手まき」のいもち病防除剤

新発売



フジワンのシンボルマークです

フジワンは日本農薬のシンボルマーク  にちなみ命名しました。

®は日本農薬登録商標

フジワン[®]粒 剤

気軽にまいてください。フジワンは、そのまま手まきのできる新しいいもち病防除剤。しかも浸透移行性が大きいので、すみやかにイネ全体に入りこみ、わずか1ppmという低濃度でいもち病菌の侵入を防ぎます。

- 散布適期幅が広く、ヒマをみて散布できます。
- すぐれた効果が長期間（約50日）持続します。
- 粉剤2～3回分に相当する効果を発揮します。
- 育苗箱処理で本田の葉いもちが防げます。
- イネや他の作物に薬害を起こす心配がありません。
- 人畜、魚介類に高い安全性があります。

穂いもち防除

使用薬量：10アール当り 4 kg

使用時期：出穂の10～30日前

（20日前を中心に＝穂肥のころ）

葉いもち防除

使用薬量：10アール当り 3 kg

使用時期：初発の7～10日前

予防と治療のダブル効果

フジワン[®]乳 剤

大型高性能防除機にも最適です。
1000倍液を散布してください。



日本農薬株式会社

〒103 東京都中央区日本橋1-2-5 栄太楼ビル



は信頼のマーク



予防に優る防除なし
果樹・そ菜病害防除の基幹薬剤

キノブドー[®] 水和剤 40

殺虫・殺ダニ 1 剤で数種の剤
の効力を併せ持つ

トーラック 乳 剤

宿根草の省力防除に
好評！粒状除草剤

カソロン 粒 剤 6.7

人畜・作物・天敵・魚に安全
理想のダニ剤

デデオ 乳 剤
水和剤

兼商株式会社

東京都千代田区丸の内 2-4-1

近畿大学教授・平井篤造

神戸大学教授・鈴木直治共編

—第2版出来—

感 染 の 生 化 学 — 植 物 —

A 5 版 474 頁

2800 円 千 200 円

前編—糸状菌および細菌病

* 感 染 (神戸大学農学部教授・鈴木直治) * 細胞壁と細胞膜 (香川大学農学部教授・谷 利一) * 呼 吸 (北海道農業試験場病理昆虫部技官・富山宏平) * 光合成 (農業技術研究所病理昆虫部技官・稲葉忠興) * 蛋白質代謝 (近畿大学農学部教授・平井篤造) * 核酸代謝 (京都大学農学部助教授・獅山慈孝) * フェノール物質の代謝 (東北大学農学部教授・玉利勤治郎) * ファイトアレキシン (島根大学農学部教授・山本昌木) * ホルモン (農業技術研究所生理遺伝部技官・松中昭一) * 毒素 (鳥取大学農学部教授・西村正暘)

後編—ウ イ ル ス 病

* 感染 (近畿大学農学部教授・平井篤造) * 呼吸 (岩手大学農学部教授・高橋 壮) * 葉緑体 (名古屋大学農学部助手・平井篤志) * 蛋白質代謝 (植物ウイルス研究所研究第1部技官・児玉忠士) * 核酸代謝 (岡山大学農学部助教授・大内成志) * 感染阻害物質 (九州大学農学部助手・佐古宣道)

農 業 技 術 協 会 刊

東 京 都 北 区 西 ケ 原 1-26-3 (〒114)

振替 東京 176531 T E L (910) 3787 (代)

ゆたかな実り—明治の農薬



いもち病の防除に

新発売

オリゼメート粒剤

野菜・かんきつ・もも・こんにゃく
タバコの細菌性病害防除に

アグレプト水和剤

イネしらはがれ病防除に

フェナジン 水和剤 粉剤

デラウェアの種なしと熟期促進に
野菜の成長促進・早出しに

ジベレリン 明治

トマトのかいよう病特効薬

ノボビオシン 明治



明治製薬株式会社
東京都中央区京橋 2-8

昭和五十二年
九月二十五日
印刷
（毎月一回）
植物防疫
第三十卷
第八号
昭和五十二年
九月二十五日
印刷
（毎月一回）
植物防疫
第三十卷
第八号
昭和五十二年
九月二十五日
印刷
（毎月一回）
植物防疫
第三十卷
第八号

米づくり農家の常備薬。



がっちりしていて、しかも病気に強い、そんな稲をつくるのが、米づくり農家の願いです。クミカが開発した省力いもち病防除剤キタジンPは、いもち病のほか、もんがれ病、小粒きんかく病を防ぎ、倒伏に強い稲を育てます。いい米づくりに、クミカのキタジンPを。

キタジンP 粒剤

キタジンP粉剤
キタジンP乳剤



●お申込みは皆様の農協へ

自然に学び自然を守る



クミアイ化学

東京都台東区池之端1-4-26

実費四〇〇円（送料二九円）