

新殺貝剤 2,5-dichloro-4-bromophenol (B-2) の残留性に関する研究

久保田寿々代 有泉ひとみ 山本信一*

山梨県における地方病の中間宿主、宮入貝の殺貝剤として Yurimin が従来使用されていた¹⁾。それに代る新殺貝剤として従来皮革の防かび剤²⁾として用いられてきた B-2 に殺貝効果が認められた。そこで B-2 について水中での消長、土壌残留性、および作物残留性について調査研究を行ない、若干の知見を得たので報告する。

°C の気象条件のもとで、水田への水の流入および流出をせき止め、水深約 10cm の畦間に B-2 10% 粒剤を 25 g/m² の割合で水面上約 30cm から手まきした。

2) 薬剤散布場所、試料採取

北巨摩郡双葉町の借用水田 100m² 1区、薬剤散布 2 時間後、1 日後、3 日後、6 日後、10 日後の水をそのつど 1 l の共栓すり合わせガラスびんに採取し試料とした。

3) 試薬および装置

- i 石油エーテル：残留農業分析用
- ii n-ヘキサン：〃
- iii メチルアルコール：〃
- iv 無水硫酸ナトリウム：〃

v リン酸：試薬特級

vi 水酸化ナトリウム：試薬特級

vii 減圧濃縮器：Kuderna-Danish 濃縮器 又は ローターエバポレーター

viii シェーカー：池本理化工業製

ix ECD 付ガスクロマトグラフ：島津 GC-3BE 型

4) 試験溶液の調製

試料 5 ~ 50 ml (散布後の経過日数により試料量を増加させた) を分液ロートに精秤し、1 N 水酸化ナトリウムで pH 10 以上の塩基性とし、石油エーテル 5 ~ 100 ml (試料量により増減) で 15 分間振とう抽出して妨害物を除去したのち、水層をリン酸 (1 + 9) で pH 4 以下の酸性とし、n-ヘキサン 100 ml で 2 回抽出、n-ヘキサン層を合して、水洗、乾燥、濃縮して試験溶液とした。

5) 検量線の作成

2,5-dichloro-4-bromophenol 0.02, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 ppm の n-ヘキサン溶液を調製し、その 2 μl を ECD 付ガスクロマトグラフに注入し、得られたガスクロマトグラムのピーク高により検量線を作成した。

2 土壌残留性試験

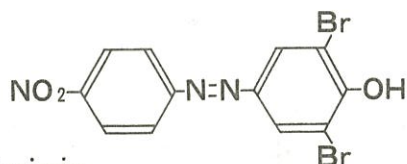
1) 供試土壌特性³⁾

i 山梨県農業試験場水田土壌 (壤土)

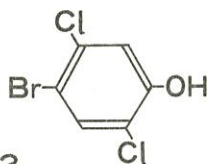
礫質壤土マンガン形、全炭素量 1.064, pH 5.53, 陽イオン置換容量 8.67

ii 八田村水田土壌 (砂土)

砂土河床形、全炭素量 1.225, pH 6.73, 陽イオン



Yurimin,
C₁₂H₇O₃N₃Br₂ MW.=401



B-2,
C₆H₃BrCl₂O MW.=242

実験方法

1 水中での消長試験

1) 薬剤散布方法

昭和50年9月16日12時30分、晴天、風力0 m, 水温27

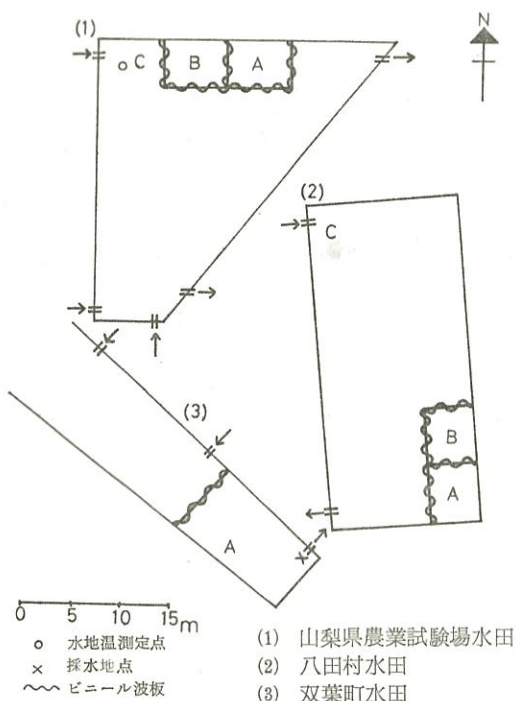


図1 試験地概略図

* 山梨県農業試験場

置換容量 10.03

2) 薬剤散布方法, 場所

B-2 10% 粒剤 25g/m² 当りを水深約 3 cm の水田の株間に、水面上約 30cm から手まきした。農業試験場水田 A区 30m² は 4 回散布 (7月23日, 7月30日, 9月22日, 10月14日), B区 30m² は 2 回散布 (7月23日, 10月2日), C区 30m² は無処理区である。同様に八田村水田 A区 30m² は 4 回散布 (8月8日, 8月15日, 9月22日, 10月7日), B区 30m² は 2 回散布 (8月8日, 10月2日), C区 30m² は無処理区である。

3) 試料採取⁸⁾

各区共試料がかたよらないよう任意に 4 ケ所選び、径 6 cm のビニールパイプを深さ約 10cm までさし込み、4 ケ所の土壌を混和してその 1 kg を 1 l 共栓すり合わせびんに採取し試料とした。

農業試験場 A区は最終散布 2 時間後, 1 日後, 7 日後 13 日後, 24 日後, 56 日後, 110 日後の計 7 回採取した。B区は最終散布 2 時間後, 1 日後の計 2 回, C区は 1 回採取した。

八田村 A区も同様に最終散布 2 時間後 1 日後, 7 日後, 13 日後, 31 日後, 63 日後, 117 日後の計 7 回, B区は最終散布 2 時間後, 1 日後の 2 回, C区は 1 回採取し試料とした。

4) 試験溶液の調製

試料 10 ~ 100 g (散布後の経過日数により試料量を増加させた) を分液ロートに精秤し、pH 4 以下のリン酸酸性で、メチルアルコール 50 ~ 100 ml (試料量に

より増減) で振とう抽出を 30 分間ずつ 2 回繰返し、抽出液を合して必要があれば 40°C 以下で減圧濃縮した後、500 ml の分液ロートに移し以下水と同様に処理して試験溶液とした。

5) 定 量

試験溶液 2 μl をマイクロシリンジで ECD ガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムから 2,5-dichloro-4-bromophenol のピーク高を測定し、検量線を用いて次式により定量した。

B-2 残留量(ppm)

$$= \frac{B-2 \text{量(検量線 ppm)} \times \text{最終液量}}{\text{試料量(g)} [\text{乾土換算}]}$$

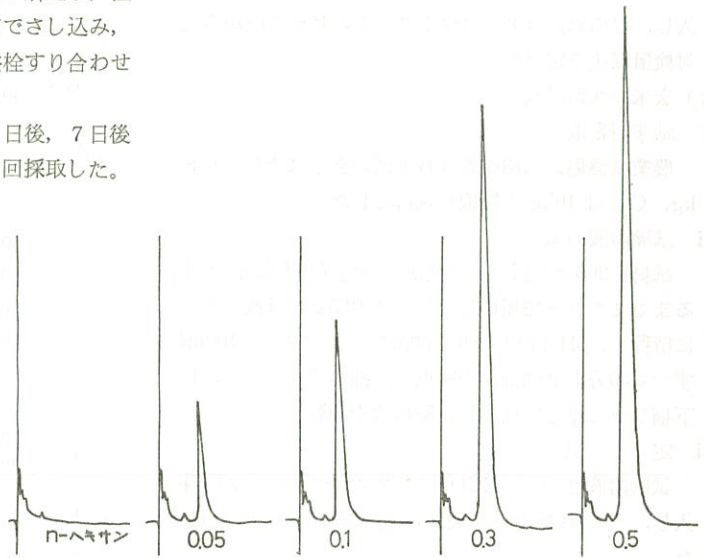


図3 B-2 のガスクロマトグラム (ppm)

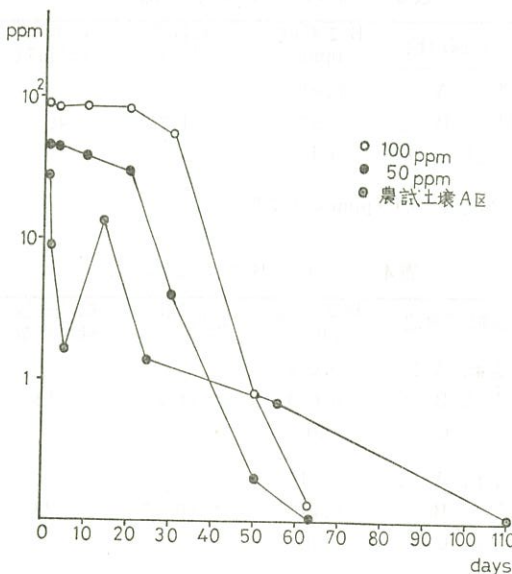


図2 B-2 の減衰曲線

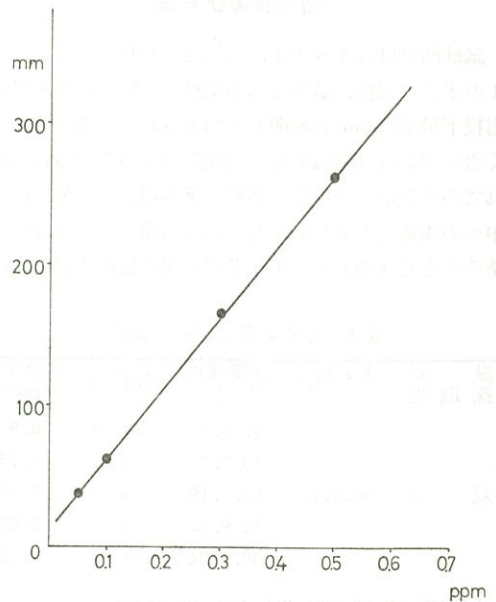


図4 B-2 の検量線

3. 作物残留試験

1) 稲ワラの残留試験

i 試料採取

農業試験場の各区から任意に1kg ずつ刈取ったワラを0.5~2cmに細切混合して試料とした。

ii 試験溶液の調製

各区の試料10~20gを共栓三角フラスコに精秤しメタノール200mlを加えpH4以下のリン酸酸性で1夜浸出し、浸出液について以下土壌と同様に操作して試験溶液とした。

iii 定 量

試験溶液2μlをECD付ガスクロマトグラフに注入し、得られたガスクロマトグラムピーク高から絶対検量線法で定量した。

2) 玄米の残留試験

i 試料採取

農業試験場、八田村のA B両区の玄米はそれぞれ8kg, C区は10kgを採取し試料とした。

ii 試験溶液の調製

試料約200gを採り、粒度が均一化(420μ以下)とするまでミキサーで粉碎した後、その25gを分液ロートに精秤し、pH4以下のリン酸酸性でメタノール100mlずつで30分間2回抽出を繰返し、抽出液を合せて、以下稲ワラに準じて操作し試験溶液を調製した。

iii 定 量

試験溶液2μlをECD付ガスクロマトグラフに注入し、得られたピーク高から絶対検量線法で定量した。

結果および考察

試験結果は表1~表4に示したとおりである。先づ表1の水中での消長試験では薬剤投下2時間後ですでに算出投下量25ppmの約60%が消失された。これはおそらく水中での残留減衰の最大の要因である水の蒸発に伴われての大気中への揮散、希釈、紫外線による分解、土壌中への滲透等³⁾のうち、今回は特に希釈が大きな原因であろうと考えられる。即ち畦間の水の流入出が完全にせ

表1 水中のB-2消長試験結果

試料採取地	B-2 施用年月日	試料採取年月日	経過日数	B-2 濃度 (ppm)
双葉	50.9.16	50.9.16	2時間	10.9
		50.9.17	1日	0.23
		50.9.19	3	0.10
		50.9.22	6	0.003
		50.9.26	10	0.001

回収率: 0.05 ppm 添加の時 99.0%

き止められていなかったために、おそらく相当量の水の流入出があったものであろう。その後は経日的に減少し散布10日目で検出限界の0.001ppmに到達した。

表2 土壌中のB-2残留試験結果

試料採取地	B-2 施用年月日	試料採取年月日	経過日数	B-2 濃度 (ppm)	水分 (%)
農試A区	50.7.23 50.7.30 50.9.22 50.10.14	50.10.14	2時間	29.99	23.3
		50.10.15	1日	9.20	23.9
		50.10.21	7	2.20	23.7
		50.10.27	13	13.26	24.1
		50.11.7	24	1.43	28.3
		50.12.9	56	0.76	28.9
農試B区	50.7.23 50.10.2	50.10.2	2時間	47.23	26.2
		50.10.3	1日	0.83	27.6
農試C区		50.10.14		nd	22.9
八田A区	50.8.8 50.8.15 50.9.22 50.10.7	50.10.7	2時間	5.77	27.2
		50.10.8	1日	7.27	23.5
		50.10.14	7	23.53	23.5
		50.10.20	13	1.23	24.6
		50.11.7	31	0.76	27.3
		50.12.9	63	0.53	22.5
八田B区	50.8.8 50.10.2	50.10.2	2時間	8.43	24.1
		50.10.3	1日	0.90	26.1
八田C区		50.10.14		nd	28.1

回収率: 0.05 ppm 添加の時 99.1%

表3 稲わら中のB-2残留試験結果

試料採取地	B-2 濃度 (ppm)	試料採取年月日	採取後経過日数
農試A区	0.84	50.11.20	48
農試B区	0.52		
農試C区	nd		

回収率: 0.05 ppm 添加の時 80.0%

表4 玄米中のB-2残留試験結果

試料採取地	B-2 濃度 (ppm)	試料採取年月日	採取後経過日数
農試A区	0.042	50.11.20	53
農試B区	0.030		
農試C区	nd		
八田A区	0.017	50.10.27	78
八田B区	0.013		
八田C区	nd		

回収率: 0.05 ppm 添加の時 97.5%

次に土壤中での薬剤の消長は、土質、環境条件、薬剤の種類等の相違によってかなり変動が大きいとされている⁶⁾が、表2に示す如く農業試験場水田の壤土と、八田村水田の砂土を比較すると、A区B区何れも最終散布2時間後の数値が、壤土の農業試験場水田の方が、砂土の八田村水田土壤より大巾に高い値を示した。又、最終散布から1~2週間経過後で、農業試験場、八田村両土壤共残留量が大きく増加するという現象が現われたが、これは恐らく手まきによる土壤表面の薬剤の疎密が、降雨等の環境条件により土壤中へ比較的均一に浸透したものと考えられる。その後着実に減少し、110日経過後の農業試験場水田土壤中のB-2残留量は0.08ppm、117日経過後の八田村水田土壤は0.21ppmであった。又本研究による水田土壤中のB-2の半減期は、4回散布区で約2週間であったが、他の分析機関で同時に実施したポット試験における、初濃度50ppmの半減期は19日、初濃度100ppmの半減期は約1ヶ月²⁾であり、当然のことではあるが自然環境での半減期の方が短かかった。一般に有機塩素系薬剤の土壤中での残留量は、実際には散布を繰返していくことにより急速に土壤中に蓄積されるといわれており⁶⁾、又薬剤を分割投下したか、一度に投下したかの施用法の相違よりも、使用した薬剤の総量が残留量を決定するといわれている⁶⁾ため、この点に充分留意して使用する必要があろうと考えられる。

最後に作物への移行は直接或いは間接的にわれわれ人間の食物となるため、最も関心のあるところであったが、4回散布区の稲ワラに平均0.84ppm、2回散布区の稲ワラの平均は0.52ppmであり、玄米においては何れも0.05ppm以下であった。この数値は現在規制されて

いる玄米中の有機塩素系農薬のBHC、DDTの0.2ppm、マラチオン、EPN等有機リン剤の0.1ppm、カーバメイト系農薬の1.0ppmを一応の目安とした場合、稲ワラは若干これを上回っているが、玄米はすべてこれらを大きく下回った結果であった。又B-2の米国で行われた白ラットに対する亜急性毒性データ結果に、大人の平均体重およびフードファクターを勘案して算出された許容限度濃度は20.6ppmであり、本研究による玄米中の平均残留量0.025ppmという数値は、食品としての安全性の観点からは一応可と評価できるものと考えられる。しかし薬剤の作物への到達経路は、作物の種類、薬剤の施用方法(散布、水面施用、土壤施用など)、剤型(乳剤、水剤、粒剤など)、物理化学的性質、散布時期(例えばBHC粒剤を水面施用した場合には、粉剤を稲の茎葉部に直接散布した場合とほぼ逆に分けつ期、出穂期、穂ぞろい期の順に稲の発育初期に施用するほど玄米中の残留量は高くなるといわれている)⁶⁾等により大きく左右されるため、更にこれらを考慮した検討を行なう必要があるかと考えられる。

文 献

- 1) 飯島利彦, 伊藤洋一: 寄生虫学雑誌 13, 70 (1964)
- 2) 日本化学工業KK研究部: データー集 (1975)
- 3) 日本植物防疫協会: 農薬の土壤残留試験実施要領
土壤残留分析委員会
- 4) 厚生省食品衛生課: 食品衛生関係法規集の食品添加物の規格基準第1食品D
- 5) 内山充: ファルマシア 11, 777 (1970)
- 6) 湯嶋健, 金沢純二: 生態系と農薬 (1974)