

各種条件におけるジコホールおよびクロルチアミドの土壤残留試験

誌名	日本農薬学会誌
ISSN	03851559
著者	松井, 正信 保野, 修身 後藤, 真康
巻/号	2巻2号
掲載ページ	p. 169-172
発行年月	1977年5月

短 報

各種条件におけるジコホールおよびクロルチアミドの
土壌残留試験

松井正信, 俣野修身, 後藤真康

残留農薬研究所

東京都小平市鈴木町 2-772

(昭和51年11月1日受理)

Disappearance of Dicofol and Chlorthiamid in Soil
under Various Test Conditions

Masanobu MATSUI, Osami MATANO and Shinkō GOTŌ

The Institute of Environmental Toxicology, Kodaira, Tokyo 187, Japan

Disappearance of dicofol, 2,2,2-trichloro-1,1-bis(*p*-chlorophenyl) ethanol, and chlorthiamid, 2,6-dichlorothiobenzamide, were investigated under various test conditions to estimate the evaporation of the chemicals from soil. The chemicals were mixed with soil or added on the surface of the soil in glass bottles. The mouths of a part of bottles were closed with aluminium foil and those of other bottles were kept open. The bottles containing the soil were stored in an incubator or in a room or outdoors. The chemicals in the soil were assayed periodically by gaschromatography. As dicofol disappeared very slowly and the rates of losses from soil were almost same in every conditions tested, the evaporation of this compound from soil seemed to be little, while some of dicofol evaporated from the water suspension or thin film of the chemical under same condition. Only a little of chlorthiamid disappeared from the soil stored in closed vessels, while relatively rapid loss by evaporation was observed when the soil was stored in open bottles. The soil-persistence test of pesticide is recommended to be done by two methods, the field test and the test using the soil stored in closed vessels. Results of the field test were sometimes disturbed by large variation of spray deposits on field soil. In the test with closed vessel, though the test conditions are controlled easily and the error is relatively small, losses of chemicals by evaporation, photolysis or leaching which are not negligible under field conditions are not measured. So when the results of the tests by two methods did not well agreed, the other tests to estimate the losses of chemicals from soil by the routs mentioned above should be done.

緒 言

現在、農薬の登録申請に際して土壌における残留試験の成績を提出することが義務づけられている。このための試験については、日本植物防疫協会、日本植物調節剤研究協会の土壌残留量分析委員会から「農薬の土壌残留

* 農薬の土壌残留試験方法に関する研究 (第1報)

Study on Soil-Persistence Test of Pesticide (Part I)

試験実施要領」が提案されており、これに基づいて試験が実施されることが多い。この実施要領によれば、試験は圃場試験および容器内試験の2種類にわかれている。圃場試験は、圃場で実際に農薬を施用し、土壌を経時的に採取して分析を行なうものであり、実際の使用条件下での残留量の推移を追跡することができるが、散布むらや試料採取むらによるバラツキによって結果が混乱し、解析が困難になることが少なくない。容器内試験ではア

ルミはくで口をおおったガラス容器中に所定量の農薬と土壌を混和して入れて保存し、経時的に分析を行なうので、散布むらによる誤差が入らず解析の容易なデータがえられる。しかし、現在の容器内試験では、圃場での残留を完全に反映しきれない点が残されている。すなわち、圃場においては、蒸発、溶脱、流亡、光分解、土壌中の化学成分や微生物による分解など多くの要因により農薬が消失すると考えられるのに対し、容器内試験では蒸発、流亡、光分解などの要因は除外されてしまう。そこで、蒸発等の要因を加味した容器内試験の方法を検討し、これらの要因が土壌中の農薬の消失にどの程度関与しているかを推定するための実験を試みた。すなわち、供試薬剤としては、現在使用されている農薬中では比較的残留性が大きいとみられるが試験例の少ない殺ダニ剤ジコホール (dicofol, ケルセン) および、比較的蒸気圧の高い除草剤クロルチアミド (chlorthiamide, DCBN) を選び、薬剤添加の方法および試料の保存方法を異にする数種の容器内試験を実施し、その結果を比較考察したので報告する。

実 験

1. 供試薬剤および土壌

ジコホール (2,2,2-trichloro-1,1-bis (*p*-chlorophenyl) ethanol) は三洋貿易株式会社提供の純品 (mp 79°C), クロルチアミド (2,6-dichlorothiobenzamide) はシェル化学提供の純品 (mp 151~152°C) を用いた。

土壌は Table 1 にかかげる畑土壌を用い、5 mm の篩を通して礫等をのぞき、最大容水量の 60% になるよう

Table 1 Soils used in tests.

Chemical tested	Dicofol	Chlorthiamid
Origin	Kodaira, Tokyo	Kuki, Saitama
Parent	Volcanic ash	Alluvial
Texture	C.L.	C.L.
Total carbon (Tyurins method)	12.7	0.8
Cation exchange capacity	46.1 m.e.	13.4 m.e.

に水分を調節し、30°C の恒温槽中で1週間保存してならしを行なったのち供試した。

2. 試料の調製および保存方法

1) 閉鎖状態

A区は乾土 20 g 相当量の土壌を容量 100 ml の広口ガラス瓶にとり、ジコホールは 40 ppm のアセトン溶液 1 ml, クロルチアミドは 36 ppm アセトン溶液 0.5 ml を加

えてよく混ぜ、アルミはくで口をおおい、水蒸気飽和の 30°C の恒温槽中に保存した。

B区はA区と同量の土壌と農薬を用いるが、農薬溶液を土壌と混和せず土壌の表面に均一になるよう添加し、A区と同様に保存した。

2) 開口状態

C区はA区と同様に農薬を土壌に混和し、D区はB区と同様に土壌表面に添加した。これらは瓶の口を開いたまま、室内 (17~25°C) または屋外 (10月~翌年8月) に保存した。

3) 薄膜状態

容量 100 ml のピーカーにジコホールの 40 ppm アセトン溶液 1 ml を入れ、アセトンを蒸発させてジコホールの薄膜をつくり、これを室内または屋外に保存した。

4) 懸濁液

容量 100 ml の広口ガラス瓶に水 50 ml を入れ、ジコホールの 40 ppm アセトン溶液 1 ml を加えて懸濁させ、室内または屋外に保存した。

これらの試料は所定の期間ごとに2瓶ずつとり、1瓶ずつ全量を分析に供した。また、土壌試料については保存中に減少した水分を随時補給したが、その際土壌をかきまぜないで行なった。なお、クロルチアミドについてはA区およびB区 (室内) のみ実施した。試験は2連で行なった。

3. 分析法の概要

1) ジコホール

土壌に水 40 ml, アセトン 100 ml を加えて1時間ふりまぜたのち吸引濾過し、アセトン 50 ml で洗い、洗液と濾液を合してアセトンを減圧留去する。残液に飽和食塩水 50 ml, 水 250 ml を加え、*n*-ヘキサン 100 ml で2回抽出し、ヘキサン層を脱水して適量とし、つぎの条件のガスクロマトグラフィーに供する。

ガスクロマトグラフ: 日本電子製 JGC-20 K (ECD, ⁶³Ni), 固定相: 2% OV-17/Gaschrom Q 60~80 メッシュ, カラム: 内径 2mm, 長さ 1m, 温度: 分離管 200°C, 注入口および検出器 260°C, キャリヤガス (N₂), 流速: 30 ml/min.

検量線はジコホールの 1 ppm *n*-ヘキサン溶液 0.2~1 ml と内標準物質クロメトキシニル (2,4-dichlorophenyl 3'-methoxy-4'-nitrophenyl ether) の 2 ppm *n*-ヘキサン溶液 1 ml を混じた液を標準液としてピーク面積比を測定して作成する。ジコホールの最小検出量は 0.05 ng であり、検出限界は 0.1 ppm (試料 20 g, 最終液量 200 ml, 注入量 5 μl), 2 ppm 添加の回収率の平均は 99% である。なお、この方法はジコホールが GC 中で熱分解して

生ずるジクロロベンゾフェノンのピークを測定しているため、試料にジクロロベンゾフェノンが混在するとき、分析値はその値を含んだものとなる。

2) クロルチアミド

土壤にアセトン 40 ml, 試料中の水分量とほぼ同量の無水硫酸ナトリウム, *n*-ヘキサン 160 ml を順次加えてふりまぜ 1 夜放置する。よくふりまぜたのち静置して上澄液 10 ml をとり, 過マンガン酸カリウムを 1/10 N 水酸化ナトリウム溶液に飽和させた液 10 ml を加え 1 分間ふりまぜる。水 60 ml, メタ亜硫酸ナトリウム 5 g を加えてふりまぜ水層をすてる。*n*-ヘキサン層を 5 ml の水で 2 回洗ったのち脱水し適量として, つぎの条件のガスクロマトグラフィーに供する。

ガスクロマトグラフ: 日本電子製 JGC-20 K (ECD, ^{63}Ni), 固定相: 5% DC-11/Gaschrom Q 60~80 メッシュ カラム: 内径 2 mm, 長さ 2 m, 温度: 分離管 170°C, 注入口および検出器 240°C, キャリヤーガス (N_2), 圧力: 1 kg/cm 2 。

検量線はジクロロベニル (2,6-dichlorobenzonitril) の 0.03~0.2 ppm *n*-ヘキサン溶液 1 μl をガスクロマトグラフに注入してピーク高を測定して作成し, ジクロロベニル量に 1.20 (分子量の比) を乗じてクロルチアミドに換算する。ジクロロベニルの最小検出量は 0.006 ng であり, 検出限界は 0.01 ppm (試料 20 g, 最終液量 10 ml, 注入量 6 μl), 2 ppm 添加の回収率の平均は 84% である。なお, この分析法はクロルチアミドを酸化してジクロロベニルとして定量しているため, 試料中にジクロロベニルが混在する場合は, 分析値はその値を含むものとなる。

結果と考察

各薬剤の各条件下での減少状況を Fig. 1~5 に示す。ジコホールは土壤中で一次反動的に減少するがその速度はきわめておそく, 推定半減期は約 300 日となる。土壤

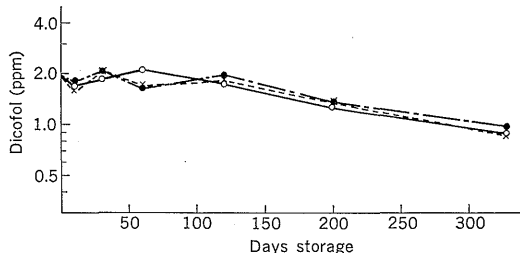


Fig. 1 Disappearance of dicofol mixed with soil.

- Open bottle, in a room,
- × Open bottle, outdoors,
- Closed bottle, in an incubator.

への添加方法および保存方法をかえても, 減少速度にはほとんど差がみられない。ジコホールの実際の圃場における土壤残留に関する報告はほとんどないが, Rohm &

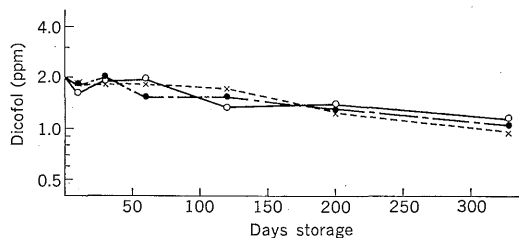


Fig. 2 Disappearance of dicofol added on the surface of the soil.

- Open bottle, in a room,
- × Open bottle, outdoors,
- Closed bottle, in an incubator.

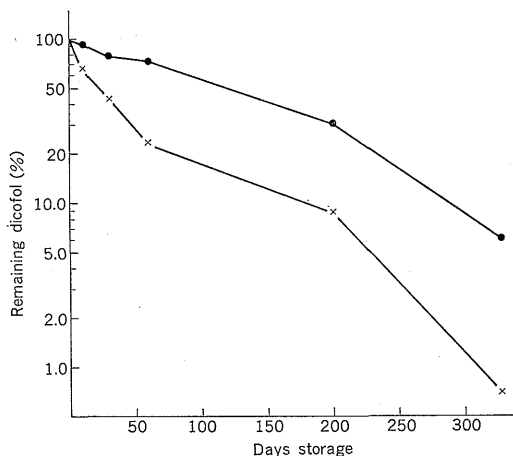


Fig. 3 Evaporation loss of dicofol thin film.

- In a room,
- × Out doors.

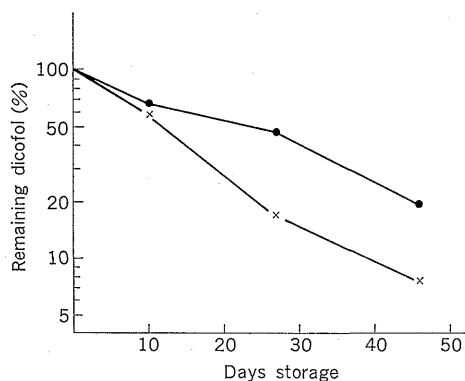


Fig. 4 Evaporation loss of dicofol in water suspension.

- In a room,
- × Out doors.

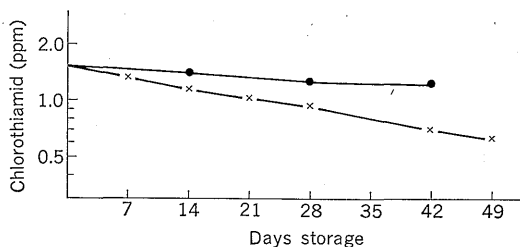


Fig. 5 Disappearance of chlorothiamid mixed with soil.

● Closed bottle, in an incubator,
× Open bottle, in a room.

Haas 社のデータでは 1.13 ppm が 636 日後に 0.25 ppm に減少したといわれ¹⁾, 減少が一次反応的とすれば半減期は約 300 日と推定される。したがって, ジコホルの土壌からの消失は蒸発はあまり関係していないと考えられる。しかし, ジコホルを薄膜状または懸濁液で保存した場合にはかなり急速に消失し, 蒸発性があることを示している。それにもかかわらず, 土壌においては蒸発の影響が認められないのは, ジコホルが土壌に吸着され蒸発が抑制されているためではないかと考える。

一方, クロルチアミドの場合は閉鎖状態では減少がゆるやかで半減期は約 130 日と推定されるのに対し, 開口状態では保存温度がやや低いにもかかわらず減少速度は明らかに速やかで, 約 30 日で半減する。Beynon によると, クロルチアミドは土壌中で速やかにジクロベニルに変化し, ジクロベニルは徐々に 2,6-dichlorobenzamide に変化する²⁾。圃場におけるクロルチアミドとジクロベニルの含量 (“total nitril”) の半減期は多くの土壌では 2 週間程度であったという³⁾。本報で実施した分析法はシェル社の提案した方法⁴⁾であり, クロルチアミドを酸化してジクロベニルとして定量しているため, 試料中のクロルチアミドとジクロベニルの含量, すなわち Beynon らの total nitril に相当する値がえられる。本報の結果を Beynon らの結果と比較すると開口状態においても減少速度がかなり低い, これは土壌の差のほか, 風や日光の影響のためと思われる。クロルチアミドにおいて蒸発の効果が大きいことは蒸気圧がクロルチアミドは 1×10^{-6} mmHg (20°C), ジクロベニルは 5×10^{-4} mmHg (25°C) といずれもかなり高いことから当然と考えられる。

実際の圃場での土壌中残留農薬の濃度はきわめて不均一であり, 別報⁵⁾に記したように, 1 点約 500 g の採取の場合標準偏差パーセント 50% 以上のバラツキが存在

するとみられる。このため試験結果の解析が困難になることが多い。これに対し容器内試験では要因を整理してコントロールすることが容易で, 誤差の少ない試験ができるが, 圃場での農薬の消失に関する要因のうち, いくつかが除外されてしまう欠点がある。これまでにえられた試験成績をみても, 圃場での消失速度が容器内試験に比してかなり早い場合が少なくない。そこで, 現在行なわれている閉鎖状態での容器内試験に加えて, 蒸発等の要因が加味された容器内試験を実施するための一つの試みとして, 開口容器での残留試験を行なった。その結果, ジコホルでは土壌からの蒸発はほとんどないが, クロルチアミドではかなり蒸発することが明らかになった。土壌からの農薬の蒸発速度を正確に測定するには, 容器の形, 大きさ, 温度, 空気の流通などをもっと厳密にコントロールする必要があるが, だいたいの見当をつけるためにはこの程度の簡単な試験でも十分かと思われる。

結論として, 土壌残留の試験としては従来同様に圃場試験と容器内試験を併用することが必要であり, 両者の結果に大きな差を生じたときは, ここに述べたような開口状態での試験, あるいはリーチングによる農薬の移動の試験など, 補足試験を行なって結果を解析することが必要と考えられる。

要 約

農薬の土壌残留試験において, 従来の閉鎖状態の試験では除外されてしまう蒸発等の要因を加味した容器内試験の一つの試みとして, ジコホルとクロルチアミドを土壌と混和または土壌表面に添加して, 口を閉じるかまたは開口のままの容器中で恒温器内, 室内または屋外に保存し, 減少状況をしらべた。ジコホルは土壌からはほとんど蒸発せず, 分解による半減期は約 300 日なのに対し, クロルチアミドは口を閉じた容器内ではほとんど減少しないが開口容器からは蒸発して消失することがわかった。

引用文献

- 1) “1968 Evaluation of Some Pesticide Residues in Food,” FAO WHO, p. 115, 1969
- 2) K. I. Beynon & A. N. Wright: *J. Sci. Food Agric.* **19**, 723 (1968)
- 3) K. I. Beynon & A. N. Wright: *ibid.* **19**, 719 (1968)
- 4) Woodstock Analytical Method Series 45-1, Shell Research Ltd.
- 5) 後藤真康: 本誌投稿中