

メトキシフェノンの土壌および作物残留

誌名	日本農薬学会誌
ISSN	03851559
著者	伊沢, 岳男 浅香, 四郎
巻/号	4巻1号
掲載ページ	p. 61-65
発行年月	1979年2月

短 報

メトキシフェノンの土壌および作物残留

伊 沢 岳 男, 浅 香 四 郎

日本化薬(株)農薬事業部上尾研究所
(昭和53年7月19日受理)

Residue of Methoxyphenone in Various Soils and Crops

Takeo IZAWA and Shiro ASAKA

*Ageo Research Laboratory, Agrochemicals Division, Nippon Kayaku Co., Ltd.,
Koshikiya, Ageo, Saitama 362, Japan*

Residues of 3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone and its metabolite 3,3'-dimethyl-4-hydroxybenzophenone (OH metabolite) in soils and crops were investigated by means of the gaschromatograph with ECD. The OH metabolite was acetylated with acetic anhydride and pyridine for analysis with GC-ECD.

In upland soil and submerged soil, the half-lives of methoxyphenone were 23-30 days and 7-10 days, respectively.

The formation of OH metabolite reached as much as 1% of applied methoxyphenone in upland soil and 26-55% in submerged soil. Neither methoxyphenone nor OH metabolite were found in rice plant even at a treatment with twice amount of recommended dosage. The residue levels were below the detection limit in various crops except in carrot where 0.042 ppm of methoxyphenone was detected.

緒 言

メトキシフェノン(3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン)は、日本化薬(株)が開発した土壌処理型除草剤である。本剤の作用性¹⁻⁵⁾、および土壌、植物ならびに動物体中の代謝⁶⁻¹⁰⁾についてはすでに報告されている。著者らは各種作物におけるメトキシフェノン、土壌におけるメトキシフェノンならびにその脱メチル体(3,3'-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾフェノン)の残留試験を実施したのでその結果を報告する。

実験材料および方法

1. 試 薬

試薬: すべて市販の特級品を用いた。

活性アルミナ: メルク社製(スタンダード, 活性度II~III)を130°Cで3時間加熱処理して用いた。

フロリジル: フロリジン社製。130°Cで3時間加熱処理して用いた。

2. 供試土壌

土壌は、Table 1 に示す水田土壌および畑地土壌を用いた。また、土壌の調製は農薬の土壌残留試験実施要領¹¹⁾(容器内試験)に従った。

3. 供試作物

作物試料は、農業試験場で調製されたもので、入手後分析日まで凍結保存した。

4. 分 析 法

1) 土 壤

試料 50 g (乾土換算) にメタノール 200 ml を加えて30分間振とう抽出した後吸引ろ過し、メタノール 100 ml で洗い洗液とろ液を合して 5 ml まで減圧下濃縮する。

残液に蒸留水 30 ml, 食塩 2 g を加え酢酸エチル 50 ml で2回抽出する。酢酸エチル層は脱水後減圧下完全に濃縮し高さ 5 cm にアルミナを充填したカラムにベンゼン 50 ml で洗い込む。ベンゼン 80 ml でまずメトキシフェノンを溶出する。さらにエチルエーテル 100 ml で洗浄後、メタノール 100 ml でメトキシフェノンの脱メチル

Table 1 Soils used in tests.

Origin Parent	Paddy soil		Upland soil	
	Konosu, Saitama Alluvial	Mito, Ibaraki Volcanic ash	Kitamoto, Saitama Volcanic ash	Taketoyo, Aichi Mineral
Texture	CL	CL	CL	SCL
Total carbon (%)	1.8	2.0	4.9	0.65
Clay content (%)	22.0	21.4	25.0	19.1
pH (H ₂ O)	5.7	5.4	5.6	5.6
Cation exchange capacity (m.e.)	15.0	15.6	20.0	6.3

体 3,3'-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾフェノン (以下メトキシフェノン-OH 体と略称) を溶出する。

メトキシフェノン溶出部は、減圧下完全に濃縮後、一定量のベンゼンを加えガスクロマトグラフで定量する。

メトキシフェノン-OH 体溶出部は、減圧下完全に濃縮後ベンゼン 5 ml, 無水酢酸 0.2 ml, ピリジン 2 滴を加え 50°C で 5 分間加温しアセチル化を行なう。

ベンゼン層を 3% 重炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水 70 ml で各 1 回洗浄する。ベンゼン層は脱水後減圧下完全に濃縮し、一定量のベンゼンを加えガスクロマトグラフで定量する。測定値に係数 0.843 を乗じてメトキシフェノン-OH 体の残留量を算出した。

ガスクロマトグラフィーの条件、機種：島津製 GC4BM (ECD⁶³Ni), 固定相：3% XE 60/Gaschrom Q (60~80 メッシュ), 分離管：内径 3 mm 長さ 1 m. 温度：分離管 175°C, 注入口および検出器 240°C, キャリアーガス (N₂) 流速：70 ml/分。

2) 穀類および野菜類

磨砕均質化した試料 50~100 g にアセトニトリル 150 ml を加えて 30 分間振とう抽出する。

抽出液は減圧下 50 ml まで濃縮し、蒸留水 200 ml および食塩 2 g を加え酢酸エチル 100 ml で 2 回抽出する。

酢酸エチル層は、脱水後減圧下完全に濃縮し (玄米および大豆では、*n*-ヘキサン・アセトニトリルによる液-液分配操作の後) 土壌とまったく同様な操作によりアルミナカラムで分離を行ないガスクロマトグラフで定量する。試料によっては、前記同様に再度アルミナあるいはフロリジルカラム [ベンゼン 100 ml で洗浄後, エチルエーテル・ベンゼン (5:95) 混合溶剤でメトキシフェノンを溶出] で分離を行ない定量する。

ガスクロマトグラフィーの条件は、土壌の場合と同様であるが作物によって固定相は、3% OV 17/Chromosorb W HMDS, 2% NGS/Chromosorb W HMDS, 5% OV 1/Gaschrom-Q, 5% XE 60/Chromosorb W HP, を適宜選択して用いた。

5. 回収率

メトキシフェノンを土壌および各作物に、0.05~4.0 ppm 添加した場合の回収率を Table 2 に、メトキシフェノン-OH 体を土壌およびイネに 0.2~0.5 ppm 添加した場合の回収率を Table 3 に示した。

Table 2 Recovery of fortified methoxyphenone from various crops and soils.

Sample	Added (ppm)	Recovery (%)
Rice grain	0.1	88
Rice straw	0.25	85
Rice plant	0.25	82
Soybean	0.1	88
Peanut	0.2	86
Onion	0.1	86
Green soybean	0.1	88
Lettuce	0.05	74
Cabbage	0.05	89
Sweet potato	0.05	91
Carrot	0.05	92
Upland Soil	0.1	95
	4.0	94
Paddy Soil	0.08	92
	0.8	95

Table 3 Recovery of fortified methoxyphenone-OH from soil and rice plant.

Sample	Added (ppm)	Recovery (%)
Rice plant	0.5	72
Upland soil	0.2	85
Paddy soil	0.2	76
	0.4	81

メトキシフェノンでは、レタスの場合 74% とやや低い他はいずれも良好な回収率を示した。

メトキシフェノン-OH 体の場合では、72~85% とメトキシフェノンにくらべ概して低い回収率であった。

6. 結果と考察

1) 土壌中におけるメトキシフェノンおよびメトキシフェノン-OH 体の消長

メトキシフェノンは土壌中ではメトキシフェノン-OH 体が主要代謝物であることを、山田ら⁶⁾は報告している。このことから著者らはメトキシフェノンおよびメトキシフェノン-OH 体の消長を調査した。畑地条件におけるメトキシフェノンの消長を Fig. 1 に示した。この場合の推定半減期は、鉾質土および火山灰土でそれぞれ約 23 日および約 30 日であり、鉾質土でわずかに速

く減少した。メトキシフェノン-OH 体の生成は、最高濃度を示した 28 日後でも添加メトキシフェノン量に対して、鉾質土で約 1%，火山灰土で 0.3% であり、非常に微量であるが鉾質土でやや多かった。

一方、灌水条件におけるメトキシフェノンの消長を Fig. 2 に示した。メトキシフェノンの推定半減期は、火山灰土で約 7 日、沖積土で約 10 日であり土壌による差は大きくなかった。一方、メトキシフェノン-OH 体の生成は、どちらの土壌でも 28 日後に最高濃度を示し、添加直後のメトキシフェノン量に対して火山灰土で約

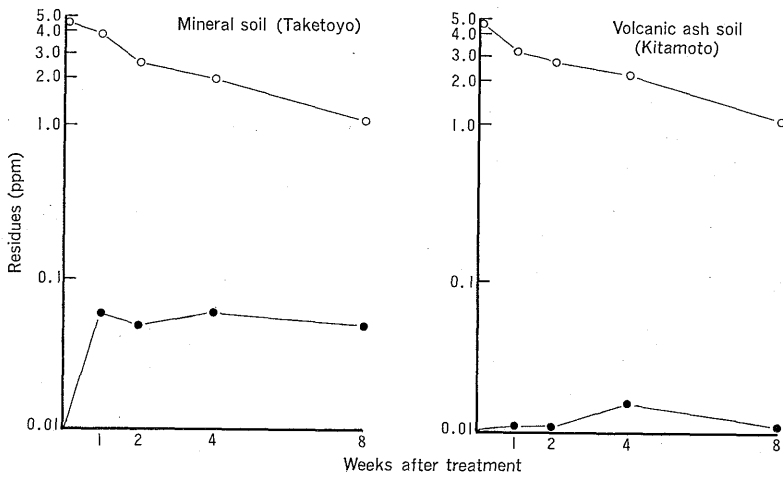


Fig. 1 Fate of methoxyphenone and methoxyphenone-OH in the upland soil after treatment with methoxyphenone. (in model condition)

○ methoxyphenone, ● methoxyphenone-OH

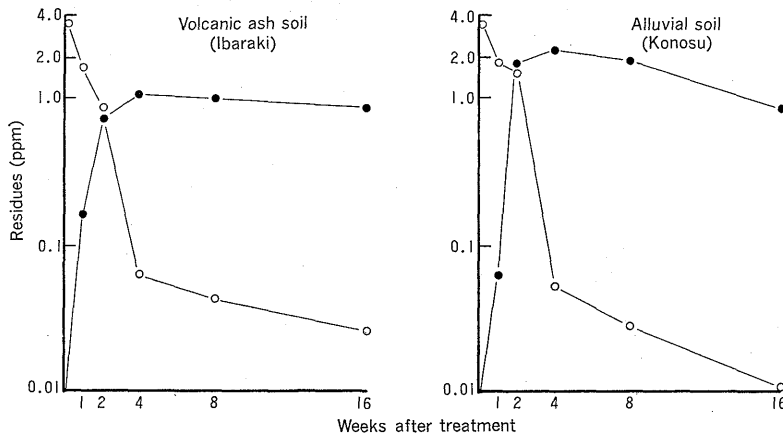


Fig. 2 Fate of methoxyphenone and methoxyphenone-OH in the paddy soil after treatment with methoxyphenone. (in model condition)

○ methoxyphenone, ● methoxyphenone-OH

Table 4 Residues of methoxyphenone in various harvested crops.

Crops	Locations	Dose (g/10a)	Days after treatment	ppm of residues
Rice grain	Nagano & Saitama	400	105	<0.002
Rice straw	Nagano & Saitama	400	105	<0.005
Soybean	Nagano & Iwate	500	132	<0.008
Peanut	Kagoshima & Kanagawa	500	112	<0.004
Onion	Hyogo & Saga	200	66	<0.005
Green soybeans	Nagano & Iwate	500	92	<0.004
Lettuce	Shizuoka & Yamanashi	500	31	<0.004
Cabbage	Fukuoka & Mie	500	182	<0.005
Sweet potato	Saitama & Kagoshima	500	138	<0.002
Carrot	Fukushima & Aichi	500	94	max. 0.042

26%, 沖積土で 55% に達し, 火山灰土よりも沖積土で比較的多く生成した. 生成したメトキシフェノン-OH 体は以後徐々に減少するものと考えられる. このように灌水条件下ではメトキシフェノン-OH 体が主代謝物であることが明らかになった.

メトキシフェノンの消長を畑地条件と水田条件で比較すると後者では速かな脱メチル化が進行し, 多量のメトキシフェノン-OH 体が生成している. これは微生物による脱メチル代謝が水田条件下で有利であるためと考えられる^{6,9,10}.

2) 各種作物におけるメトキシフェノンの残留

散布歴の明らかな種々の試料を分析した結果は Table 4 にまた, 玄米, ニンジン, キャベツにおけるガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した. ニンジンの 0.042 ppm を除いて他のいずれの試料からもメトキシフェノンは検出されなかった, これらのことからメトキシフェノンは残留性の低い農薬であるといえる. ニンジンの分析では, Fig. 3 に示すようなガスクロマトグラムであり, 通常のクリーンアップでは抽出物中の夾雑物との分離が非常に困難であったが, 小林¹²⁾らは GC-MS (MID) によって比較的容易に分離定量している.

3) 過量施用における土壌およびイネ体中のメトキシフェノンならびにメトキシフェノン-OH 体の残留

昭和 50 年新潟県農業試験場内圃場で, 実用薬量の 2 倍を施用し調査した. この場合の土壌とイネ体の分析結果を Table 5 に示す. 処理後 62 日の土壌中にメトキシフェノン 0.99 ppm, メトキシフェノン-OH 体 0.32 ppm が検出されたがイネ体からは検出されなかった. また, この期間中イネの生育には支障が認められなかった.

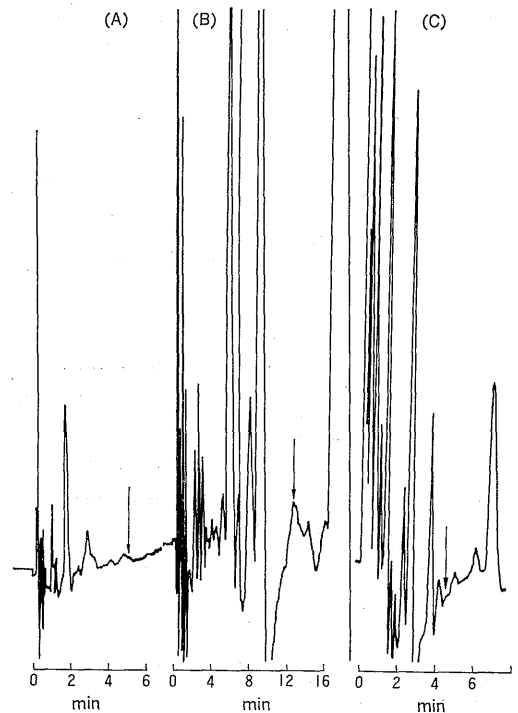


Fig. 3 Gaschromatograms of extracts from rice grain (A), carrot (B) and cabbage (C).

A: 3% XE 60/Gaschrom Q. Column temp. 200°C.

B: 2% NGS/Chromosorb W HMDS. Column temp. 185°C.

C: 5% OV 1/Gaschrom Q. Column temp. 210°C.

要 約

メトキシフェノン (3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン) とその主代謝物 3,3'-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾフェノン (メトキシフェノン-OH 体) の土壌

Table 5 Residues of methoxyphenone and methoxyphenone-OH applied onto rice plant and paddy soil (Does 800g/10a).

Sample		ppm of residues in days after treatment		
		15	32	62
Paddy soil	Methoxyphenone	3.83	1.48	0.99
	Methoxyphenone-OH	1.26	6.70	0.32
Rice plant	Methoxyphenone	<0.01	<0.01	<0.01
	Methoxyphenone-OH	<0.01	<0.01	<0.01

およびイネならびに各種作物におけるメトキシフェノンの残留試験を実施した。

メトキシフェノンの分析は、ECD 付 *glc* により、また土壌中における主代謝物のメトキシフェノン-OH 体の分析は、無水酢酸とピリジンによりアセチル誘導体にして ECD 付 *glc* により測定した。

土壌中の容器内試験におけるメトキシフェノンの推定半減期は、畑地条件で 23~30 日、湛水条件で 7~10 日であった。メトキシフェノン-OH 体の生成は、畑地条件では添加量の 1% であるのに対し、湛水条件では 26~55% であった。収穫作物におけるメトキシフェノンの残留は、ニンジンの 0.042 ppm を除き検出限界以下であった。また、通常使用薬量の 2 倍を施用した場合でもイネ体からは、メトキシフェノンおよびメトキシフェノン-OH 体は検出されなかった。

引用文献

- 1) S. Ishida & M. Ida: *Jpn Pestic. Inf.* **27**, 11 (1976)
- 2) 伊藤憲作・二谷文夫・日比克彦・石田秀弑・宗像

- 桂: 雑草研究 **18**, 10 (1974)
- 3) 伊藤憲作・二谷文夫・日比克彦・石田秀弑・宗像桂: 雑草研究 **18**, 16 (1974)
- 4) 二谷文夫・伊藤憲作・小島敏克・宗像桂: 第14回雑草防除研究講演要旨集, p. 1 (1975)
- 5) Y. Fujii, T. Kurokawa, Y. Inoue, I. Yamaguchi & T. Misato: *J. Pesticide Sci.* **2**, 431 (1977)
- 6) 山田 蔵・広瀬清信・浅香四郎・石田秀弑・宗像桂: 第12回雑草防除研究講演要旨集, p. 7 (1973)
- 7) 黒濟 晃・藤井保男・黒川隆史・石田秀弑・山口勇・見里朝正: 第1回農薬学会大会講演要旨集, p. 215 (1976)
- 8) Y. Fujii, T. Kurokawa, S. Ishida, I. Yamaguchi & T. Misato: *J. Pesticide Sci.* **1**, 313 (1976)
- 9) 黒濟 晃・黒川隆史・山口 勇・見里朝正: 第3回農薬学会大会講演要旨集, p. 121 (1978)
- 10) A. Kurozumi, T. Kurokawa, I. Yamaguchi & T. Misato: *J. Pesticide Sci.* **3**, 59 (1978)
- 11) 日本植物防疫協会および日本植物調節剤研究協会内 土壌残留量分析委員会
- 12) 小林裕子・俣野修身・後藤真康: *J. Pesticide. Sci.* **3**, 301 (1978)