

PCNB とその代謝物及び HCB の土壤, バレイシヨでの 残留に関する研究

半 川 義 行

要 約

半川義行 (1978) : PCNB とその代謝物及び HCB の土壤, バレイシヨでの残留に関する研究。広島農試報告 40 : 81~92

PCNB とその代謝物及び HCB の土壤中での消長とバレイシヨ塊茎中の残留について八本松土壤と因島土壤で試験した。

PCNB の土壤中での残留期間は砂の多い因島土壤より腐植, 粘土含量の多い八本松土壤で長い傾向がみられた。因島土壤で95%消失に要する期間は8.4ヶ月であった。作期による消長の違いは気温, 地温の高い秋作で消失が早かった。HCB の残留消長は PCNB に酷似し残留期間も PCNB と同等と考えてもよいと思われた。PCA, PCTA の消長は, 土壤の種類と作期によって異りこれは土壤微生物と土壤水分の影響と思われた。また PCNB, PCA, PCTA, HCB の土壤中の垂直分布は鋤による混入処理では0~5cmの層に大部分が残留しているが一度耕耘されると0~20cmの層に均一に分布することがわかった。

PCNB, PCA, PCTA, HCB のバレイシヨ塊茎中の残留量は因島土壤の方が, 八本松土壤よりも多かった。

I 緒 言

ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) は, *Rhizoctonia solani*, *Plasmiodiophora brassicae*, *Streptomyces scabies* による土壤病害の防除剤として広く使用され, 広島県においては, バレイシヨそうか病 (*Streptomyces scabies*) の防除に使用されている。また PCNB は有機塩素化合物であり, 単位面積当りの薬剤投下量が多いので, 土壤及び作物への残留が懸念される。このため PCNB の土壤および植物体中の残留実態を明らかにすることは安全な農作物の確保と生活環境の保全という観点から重要な意義があると思われる。

PCNB の代謝分解に関しては室内試験において本化合物が土壤微生物によって PCA, PCTA に変換されることは既に明らかにされているが, 実際のは場での試験結果の報告は少ない。

筆者は, 慣行法に従って PCNB 粉剤で処理したほ場にバレイシヨを栽培し, PCNB とその代謝物及び PCNB 粉剤に不純物として含まれる HCB の土壤における消

長について検討するとともにこれらの物質のバレイシヨへの残留について調査したので結果を報告する。

II 土性及び作期の違いが消長と 残留に及ぼす影響

土壤中での殺虫剤, 殺菌剤の残留期間は土壤条件により強く影響を受けることが考えられる。筆者は先に土壤中の腐植の多少がアルドリノ, ディルドリンの消長に影響のあることを報告した。また Edwards ら¹⁾, Lichtenstein ら¹¹⁾ もアルドリノ, リンデン, DDT について腐植含量の多い土壤ではこれら薬剤の消失が遅くなることを報告している。

PCNB, HCB についてもこれらと同様な傾向が見られるものかどうか, また処理時期, 気温, 降雨量などの気象条件が土壤中での代謝分解に影響をおよぼすことが考えられるので, この点を明らかにするとともにバレイシヨ塊茎中の残留について調査するためこの試験を実施した。

1. 試験材料および方法

1) 材料の調製

八本松土壌：1977年3月25日に農試ほ場に設けた試験区（1区10m²）に20% PCNB 粉剤 2 kg/a, 1 kg/a の割合で土壌表面に処理後鍍で打込み土壌とよく混合した後、バレイシヨ（品種 デジマ）を植付けた。

因島土壌：1977年3月11日（春作）9月7日（秋作）に農試島しょ部試験地（因島市重井）に設けた試験区（1区15m²）に20% PCNB 粉剤 2 kg/a, 1 kg/a の割合で植溝処理した後バレイシヨ（品種 春作はデジマ、秋作は農林1号）を植付け周りの土壌とよく混和した。

土壌の採取時期は八本松土壌、因島土壌とも処理直前、直後、10日後、20日後、30日後、60日後、90日後とし、試験区内の6ヶ所から表層10cmを採土管（直径6cmの塩ビ管）により採取後よく混合して生土のまま分析に供した。

バレイシヨは八本松土壌では6月25日、7月8日の2回、因島土壌では春作は6月10日、7月6日の2回、秋作は12月8日に掘取り分析に供した。

2) 供試土壌の理化学性

第1表に示した。

3) 抽出精製法

土壌：土壌50gを500mlの共栓三角フラスコに採りアセトン150mlを加え横型盪機で1時間振盪抽出し、桐山ロートで沓過した。残渣は50mlのアセトンで洗浄し全沓液を合せこれを約30mlまで減圧濃縮して土壌抽出液とした。次いでこの抽出液に2%無水硫酸ナトリウム250ml、n-ヘキサン50mlを加えて5分間振盪しn-ヘキサン層を分取した。水層に再びn-ヘキサン50mlを加えて抽出した。n-ヘキサン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後減圧濃縮して2~3mlとした。濃縮液をあらかじめ活性化したフロリジル5g、無水硫酸ナトリウム2gをつめたガラスクロマト管に移して5%エチルエーテル含有n-ヘキサン200mlで溶出した。溶出液を減圧濃縮して試験溶液とした。

バレイシヨ：均質化試料50gにアセトン150mlを加えホモジナイザーで5分間抽出後沓過した。残渣をアセトン50mlで洗浄し全沓液を合せこれを約50mlまで減圧濃縮してバレイシヨ抽出液とした。以下の操作は土壌に準じて行った。

上述の抽出精製法によるPCNB, PCA, PCTA, HCBの添加回収率は土壌では因島土壌で0.1~0.25ppmの範囲でそれぞれ83.1%, 78.4%, 80.4%, 76.0%, 八本松土壌で0.1~0.3ppmの範囲で78.5%, 80.2%, 89.7%,

92.2%であった。バレイシヨでは0.2ppm添加で同様に88.0%, 82.8%, 77.0%, 91.0%であった。

4) ガスクロマトグラフィーの条件

ガスクロマトグラフは島津GC-5AIEE, 検出器は⁶³Ni ECDを使用した。カラムは内径3mm, 長さ1mのガラス製で充てん剤は5% DC-200 ガスクロムQ 60~80メッシュを用いた。試料気化室温度240°C, カラム温度190°C, 検出器温度250°C, キャリヤーガスはN₂ 60ml/minとした。

2. 試験結果および考察

土性の違いがPCNB, PCA, PCTA およびHCBの土壌中での消長におよぼす影響をバレイシヨの春作で検討した。消長は2kg/a区, 1kg/a区も同じ傾向であったので2kg/a区の結果を第1図に、バレイシヨの作付期間中の平均気温, 地温, 降雨量, 降雨日数を第2表に示した。

PCNBの消長は、八本松土壌で $\log Y = 1.65065297 - 0.01094392x + 0.00008878x^2$ (Yは残留量, xは処理後の日数, 以下同様) という2次曲線に近い消失過程を示し、処理後30日以降ほとんど消失が見られない。これに対して因島土壌では $\log Y = 1.91576297 - 0.00771648x + 0.00000037x^2$ という直線に近い2次曲線ではほぼ直線的に残留量が減少した。しかし50%減少するに要する期間は（以下半減期という）八本松土壌で41.4日、因島土壌では39.1日と大差がない。この値は処理後90日までの短期間の比較であるので、長期間にわたって調査した場合には両土壌間の消長には差が生じて来ると考えられる。この点に関しては因島土壌でⅢの試験において検討する。

PCNBは土壌中の微生物によってPCA, PCTAに順次変換して行くことが明らかにされているが^{9,15,16}), PCA, PCTAの消長は八本松土壌と因島土壌では異った様相を呈した(第2図)。八本松土壌では処理直後から90日後にかけて徐々に濃度が高まって行くのに対して、因島土壌では急激な増加が見られPCAは処理20日後、PCTAは60日後に最高濃度に達した。

HCBは八本松土壌、因島土壌でPCNBの場合と全く同様の減衰パターンを示した。2次式で表わすとそれぞれ $\log Y = 0.34291497 - 0.01146923x + 0.00008424x^2$, $\log Y = 0.39505134 - 0.01590423x + 0.00004792x^2$ となる。しかし半減期は八本松土壌で36.3日、因島土壌で23.8日と調査期間が短いにもかかわらず差がみられた。

土壌中の農業の残留は土壌に含まれる粘土、有機物に

Table 1 Properties of soil used.

Soil type	Water pH	Mechanical analysis				CEC meq/100g	Field capacity %
		Humus %	Sand %	Silt %	Clay %		
Lithosole (Innoshima)	4.9	1.32	87.5	15.7	7.4	6.0	21.3
Gray lowland soil (Hachihonmatsu)	5.1	2.53	62.4	17.5	20.2	9.6	38.5

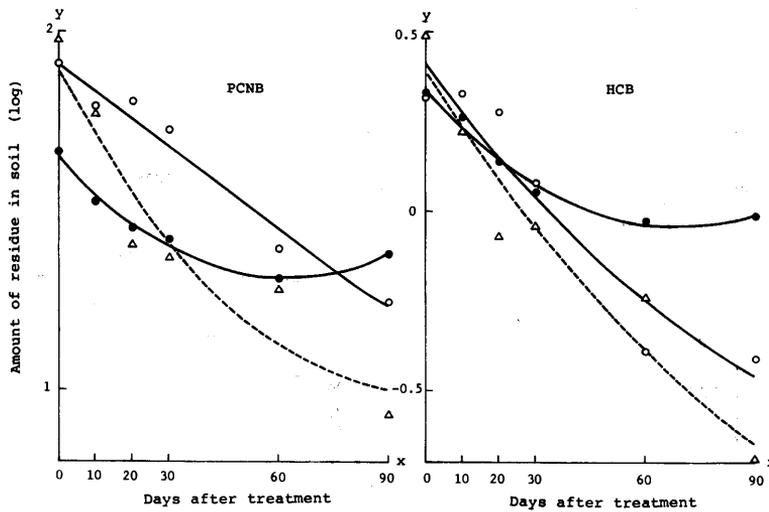


Fig. 1 The effect of soil type and difference of growing season upon the persistence of PCNB and HCB in soil. ○; Lithosole (spring cultivation), △; Lithosole (autumn cultivation), ●; Gray lowland soil (spring cultivation).

よって強く影響を受けると考えられるが、八本松土壌の方が粘土含量，腐植含量，ほ場容水量がそれぞれ3倍から2倍高い(第1表)。このため，HCBは八本松土壌で消失が遅い傾向がみられる。しかしPCNBは半減期でみる限りHCBほど明らかでない。しかし処理後30日以降について見れば明らかに八本松土壌で消失が遅いようである。

以上の結果はPCNB, HCBについてもEdwardsら1), Lichtensteinら11), 筆者6)がアルドリン, ディルドリン, リンデン, DDTで認めている粘土, 有機物含量の多い土壌ほど残留期間が長くなるという知見と一致する。PCA, PCTAの両土壌間での消長の違いの主な原因は土壌微生物相の違いに基づくものと考えられる。八

本松土壌では初めてのPCNB処理であるのに対して因島土壌ではPCNB粉剤が以前から使用されているために試験ほ場自体がPCNBで汚染され土壌中にすでにPCNBの分解微生物の集積が進んでいたと考察される。

次に作期によって消長がどう変わるかを第1図の因島土壌についてみれば, PCNB, HCBは春作よりも秋作の方が消失が早く半減期はそれぞれ14.2日, 20.2日であった。しかしPCAとPCTAへの変換は春作に比較して緩慢で八本松土壌の春作に近いパターンとなった。

パレイショの作付期間中の気象条件は第2表の様に, 春作では作期の前半3月, 4月の平均気温, 地温が低いのにに対して秋作では作期間中春作よりも高く特に前半の9月, 10月が高い。また作付期間中の降雨量は春作 507

Table 2 Climatic and soil temperature data during growing period of potato plant.

Factor	Innoshima									Hachihonmatsu				
	Spring cultivation ^a					Autumn cultivation ^b				Spring cultivation ^c				
	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.
Rainfall mm	95	140	81	157	34	112	42	101	3	43	235	106	214	14
Mean air temp. ^d C	9.3	14.2	17.6	21.6	25.7	23.5	18.6	13.5	9.4	9.6	13.6	17.1	21.7	26.0
Soil temp. ^d at 10 cm depth C	9.5	13.8	17.6	22.0	25.2	23.8	18.7	14.3	9.6					

a; From Mar. 11 to Jul. 8, 1977. b; From Sep. 7 to Dec. 7, 1977. c; From Mar. 25 to Jul. 8, 1977. d; Monthly mean temperature.

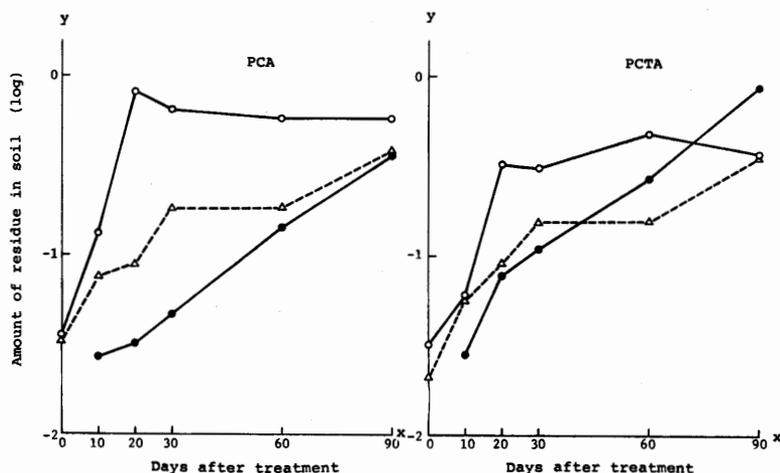


Fig. 2 The effect of soil type and difference of growing season upon the conversion of PCNB to PCA and PCTA in soil. ○; Lithosole (spring cultivation), △; Lithosole (autumn cultivation), ●; Gray lowland soil (spring cultivation).

mm, 秋作 258mmで春作の雨量が多い。一般的に温度が高く、土壌中の水分が多ければ土壌中の農薬の消失は早まるといわれている、この試験でも PCNB, HCB は作期前半の気温、地温の高い秋作で消失が早くなったと思われる。しかし降雨量は秋作の方が春作よりも少ないにもかかわらず秋作で消失が早いのは土壌水分よりも温度が PCNB, HCB の消長に強く影響していると思われる。

次に PCA, PCTA は春作で急激に増加する現象が見られた。これは降雨が3月から6月の間に毎月80~160mmの範囲であり土壌水分が高かったのが原因であろう。

一方秋作では処理20日~60日後にかけて PCA, PCTA の増加がみられないのは、10月の降雨量が少ないのが原因と思われる。Ko ら⁹⁾は PCNB の PCA, PCTA への変換は土壌水分の多い嫌気的条件下で早いと報告しているが、本試験でも同様な結果が得られた。

バレイシヨ塊茎中の PCNB, PCA, PCTA および HCB の残留量と堀取時の土壌中の残留量を第3表に示した。1kg/a区, 2kg/a区について八本松土壌(7月8日)と因島土壌(7月6日)の吸収率を比較すると因島土壌で PCNB が5~10倍, PCA が2.3倍, PCTA が4~5倍, HCB が8倍高い。また塊茎中の残留量もそ

Table 3 Residues of PCNB, PCA, PATA and HCB in potato and soil. (ppm)

Soil type	Application rate	Sampling date	PCNB			PCA			PCTA			HCB		
			Potato (A)	Soil (B)	A/B* (%)	Potato (A)	Soil (B)	A/B* (%)	Potato (A)	Soil (B)	A/B* (%)	Potato (A)	Soil (B)	A/B* (%)
Lithosole (Innoshima)	1Kg/are	6. 10	0.130	7.08	1.8	0.119	0.527	22.6	0.074	0.224	33.0	0.068	0.287	23.7
		7. 6	0.073	3.87	1.9	0.079	0.606	13.0	0.043	0.283	15.2	0.014	0.066	21.2
	2Kg/are	12. 7	0.051	5.29	1.0	0.005	0.282	1.8	0.018	0.344	5.2	0.014	0.128	10.9
		6. 10	0.330	17.62	1.9	0.122	0.567	21.5	0.133	0.461	28.9	0.127	0.387	32.8
	2Kg/are	7. 6	0.078	7.46	1.1	0.058	0.609	9.5	0.071	0.364	19.5	0.045	0.211	21.3
		12. 7	0.124	8.64	1.4	0.011	0.387	2.8	0.031	0.368	8.4	0.045	0.198	22.7
Gray lowland soil (Hachihonmatsu)	1Kg/are	6. 25	0.019	12.53	0.2	0.010	0.232	4.3	0.021	0.691	3.0	0.010	0.266	3.8
		7. 8	0.015	9.39	0.2	0.012	0.217	5.5	0.021	0.596	3.5	0.006	0.222	2.7
	2Kg/are	6. 25	0.041	24.19	0.2	0.025	0.357	7.0	0.040	0.875	4.6	0.024	0.975	2.5
		7. 8	0.028	14.61	0.2	0.016	0.377	4.2	0.030	0.817	3.7	0.013	0.478	2.7

* Rate of absorption.

れぞれ3～5倍, 4～7倍, 2倍, 2～3倍と多く土壤の違いがバレイショ塊茎中の残留量にも影響のあることが明らかになった。

早堀りと通常の堀取り時期との比較では, 通常の堀取り時期のものがすべての薬剤の残留量が少なくなっている。これはバレイショ塊茎の肥大による稀釈効果が出たものと思われる。春作と秋作ではPCA, PCTAが秋作で残留量が少い傾向がみられるが, 原因は明らかでない。

Ⅲ 因島土壤における消長

短期間内のPCNBとその代謝物およびHCBの土壤中での消長をⅡの試験で調査したが, 有機塩素剤の残留は長期間におよびその消長をみるためにはⅡの試験では不十分であるので, 本試験では処理後38ヶ月までの消長を因島土壤で検討することにした。

1. 試験材料および方法

1) 材料の調製

Ⅱの試験の試験区(2kg/a区)のほか, 同一試験は場内で1974年9月3日, 1976年2月27日に20% PCNB粉剤2kg/a処理しその後は引き続きバレイショが栽培されていた区を用いた。

土壤の採取時期は処理直後, 1ヶ月後, 2ヶ月後, 3

ヶ月後, 7ヶ月後, 20ヶ月後, 38ヶ月後になるように1977年9月7日, 10月7日, 11月7日, 12月8日にⅡの試験に準じて採取し分析に供した。

2) 供試土壤の理化学性, 抽出精製法, ガスクロマトグラフィーの条件

Ⅱの試験と同じ。

2. 試験結果および考察

Ⅱの試験では, 因島土壤についてPCNBとその代謝物およびHCBの消長は, 春作と秋作では異なることを明らかにしたが, 本試験では作期に関係なく処理後ある一定期間経過した土壤について調査した。その結果を第3図に示した。

PCNB, HCBの残留消長は7ヶ月後で折れる2つの直線によって示される。7ヶ月後を中心に前期と後期に分けて図中ではa, b及びc, dで表わした。これらの式はそれぞれ $\log y = 1.7694 - 0.2392x$, $\log y = 0.4398 - 0.0470x$ 及び $\log y = 0.2872 - 0.2541x$, $\log y = -1.1704 - 0.0345x$ で表わされる。今この式から半減期を求めると, PCNBは38日と192日, HCBは35日と262日となる。7ヶ月後までに限ってみるとPCNBとHCBの減少速度は殆んど変わらないが, 7ヶ月以降ではHCBの減少が遅い。PCNBとHCBは残留量に違いがあり単純に比較することは問題であるが, 半減期でみる限りではHCBの方が長期間残留するようと思われる。

みるためには、少なくとも12ヶ月以上の調査が必要と思われる。

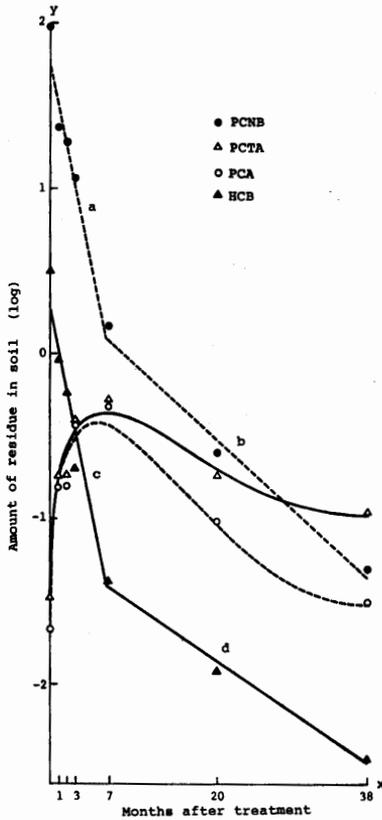


Fig. 3 Fate of PCNB, PCA, PCTA and HCB in lithosole (Innoshima).

次に PCA, PCTA の消長はともに処理後7ヶ月までは増加しその後は減少した。この関係式は PCA は $\log y = -1.5044 + 0.9463\sqrt{x} - 0.2069x + 0.0018x^2$, PCTA は $\log y = -1.7129 + 1.1595\sqrt{x} - 0.2742x + 0.0024x^2$ となる。これらの式から理論上最高濃度になるのは、PCA は処理後6.6ヶ月、PCTA は5.4ヶ月である。また最高濃度に達したあとの減少は極めて緩慢で、半減期は PCA が19.0ヶ月、PCTA が13.8ヶ月で PCA でさらに消失が遅い。

以上の結果をⅡの試験と比較してみると PCNB, HCB の半減期は PCNB は春作に近い値となったが、HCB は春作、秋作よりも長くなった。また PCA, PCTA についてはⅡの試験結果では処理後3ヶ月以内で最高濃度になったが、本試験では7ヶ月後までも増加がみられた。したがってこのように長期間残留する薬剤の消長を

Ⅳ 土壌中の濃度とバレイシヨ塊茎中の濃度との関係

土壌中に残留している農薬の作物への吸収移行は、土壌中の濃度に単純に比例して増加するものではなく土壌中の残留量と作物中の残留量との間には、指数曲線の関係があることがアルドリン、ディルドリン、エンドリンで明らかにされている。PCNB やその代謝物、HCB についてこの関係を検討するとともに、土壌の違いによってもこの関係は異なるものと考えられるので、これらの点について調査した。

1. 試験材料および方法

1) 材料の調製

八本松土壌：Ⅱの試験の試験区。

因島土壌：Ⅲの試験の試験区のほか、同一試験は場内で1973年8月30日に20% PCNB 粉剤6 kg/a 処理しその後は引き続きバレイシヨが栽培されていた区を用いた。

土壌およびバレイシヨの採取、堀取は八本松土壌では6月25日、7月8日、因島土壌では6日10日、7月6日および12月8日に行った。なお土壌の採取方法はⅡの試験に準じた。

2) 供試土壌の理化学性、抽出精製法、ガスクロマトグラフィーの条件

Ⅱの試験に同じ。

2. 試験結果および考察

土壌中の薬剤の濃度の対数を横軸に、バレイシヨ塊茎中の薬剤の濃度の対数を縦軸にとって薬剤の土壌中濃度とバレイシヨ塊茎中濃度との関係を見た(第4図)。

PCNB は因島土壌で土壌中濃度17.6 ppm から0.1 ppm、バレイシヨ塊茎中濃度0.33 ppm から0.001 ppm の範囲で $\log y = -1.8987 + 1.0626 \log x$ という関係が得られた。また八本松土壌は標本数は少ないが土壌中濃度24.2 ppm から9.4 ppm、バレイシヨ塊茎中濃度0.041 ppm から0.015 ppm の範囲で $\log y = -2.8794 + 1.0895 \log x$ という関係が得られた。

以下同様に PCA は因島土壌で0.609 ppm から0.081 ppm と0.122 ppm から0.0001 ppm の間で $\log y = -0.3511 + 3.4589 \log x$ 、八本松土壌で0.377 ppm から

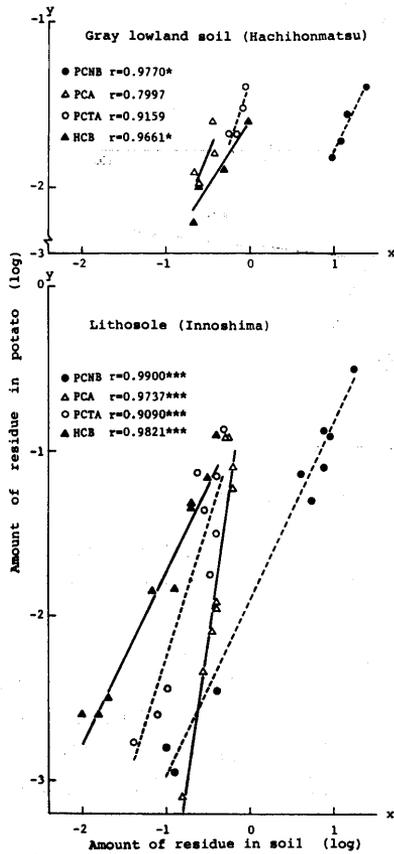


Fig. 4 Relationship between residues of PCNB, PCA, PCTA and HCB in soil and their translocation into potato.

*, *** Significant at the 0.05 and 0.001 levels, respectively.

0.217ppm と0.025ppm から0.010ppm の間で $\log y = -1.2394 + 1.0776 \log x$ という関係、PCTA では因島土壤で0.461ppm から0.039ppm と0.133ppm から0.0017ppm の間で $\log y = -0.5175 + 1.7131 \log x$ 、八本松土壤で0.875ppm から0.596ppm と0.040ppm から0.021ppm の間で $\log y = -1.3493 + 1.6551 \log x$ 、次にHCBでは因島土壤で0.387ppm から0.01ppm と0.127ppm から0.0023ppm の間で $\log y = -0.5984 + 1.0919 \log x$ 、八本松土壤で0.975ppm から0.222ppm と0.024ppm から0.006ppm の間で $\log y = -1.6064 + 0.8345 \log x$ という直線式が得られた。

以上のことから八本松土壤では標本数が少なく十分な検討は出来ないが、土壤の違いあるいは薬剤の種類によって土壤中濃度とバレイショ塊茎中濃度との関係は異なることが明らかになった。

次に吸収率についてみると因島土壤は吸収率の高い順序は $HCB > PCTA > PCA > PCNB$ でそれぞれ21.8%、13.5%、11.5%、1.5%であった。これに対して八本松土壤は $PCA > PCTA > HCB > PCNB$ の順で吸収率は5.3%、3.7%、2.9%、0.2%でいずれも因島土壤よりも低くなっている。

このように土壤中濃度とバレイショ塊茎中濃度との関係や、吸収率に対して土壤の違い、主に有機物や粘土の含量の多少が影響をおよぼしていると考えられる。

V 土壤中における垂直分布

土壤中に混入した農薬の溶脱や移動については Lichtenstein ら^{10,12,13}によってアルドリン、ディルドリン、DDT、ヘプタクロールについて調査され殆んど下層への移動はないことを認めている。また、Edwards²)も溶脱は有機塩素殺虫剤の消失の大きな原因にはならず、薬剤は土壤中深く移動しないと報告している。そこでPCNBとその代謝物およびHCBについてこの点を明らかにするためこの試験を実施した。

1. 試験材料および方法

1) 材料の調製

Ⅲの試験の試験区を用い、3連制(1区15m²)とした。土壤の採取は1ヶ月後、7ヶ月後、20ヶ月後、38ヶ月後になるように1977年10月7日と11月7日にそれぞれの試験区の中央部1ヶ所から、0~5cm、5~10cm、10~15cm、15~20cm、20~25cm、25~30cmの層位別に土壤を採取した。土壤の採取量は各区層位当り500g以上とした。なお各試験区とも3ヶ所より採取した土壤を層位別に混合し生土のまま分析に供した。

2) 供試土壤の理化学性、抽出精製法、ガスクロマトグラフィーの条件

Ⅱの試験に同じ。

2. 試験結果および考察

PCNBとその代謝物およびHCBの垂直分布をPCNB粉剤処理後1ヶ月、7ヶ月、20ヶ月、38ヶ月について調査した結果を第5図に示した。

PCNB粉剤は約10cmの深さまで鍬によって混入処理し

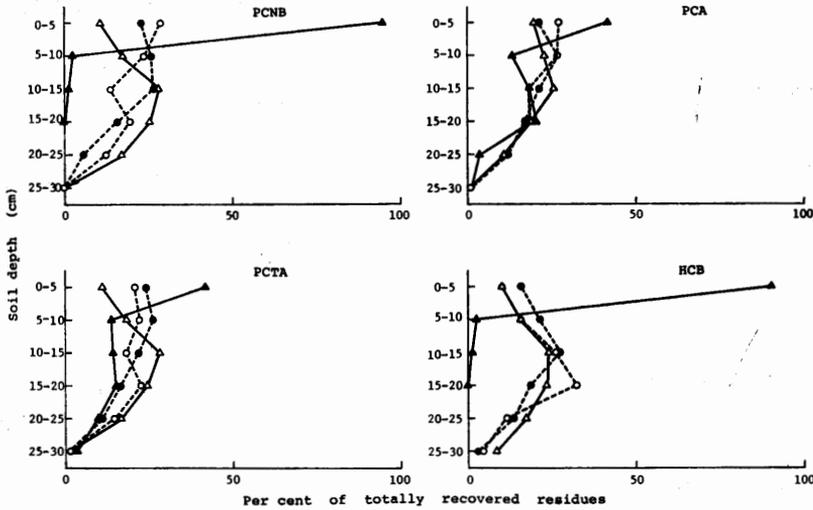


Fig. 5 Vertical distribution of PCNB, PCA, PCTA and HCB residues in lithosole (Innoshima).

▲—▲; 1 month after treatment, ●.....●; 7 months after treatment,
 △—△; 20 months after treatment, ○.....○; 38 months after treatment.

たが、1ヶ月後の PCNB, HCB の残留は90%から95%が0~5cm層に分布し、5~30cm層にはわずかししか分布していない。これに対して PCA, PCTA は0~5cm層に40%が分布し、5~25cm層に4~20%, 25~30cm層にも1~4%の分布がみられ、PCNB やHCBとは異った垂直分布を示している。しかし、7ヶ月後以降ではどの薬剤も安定した垂直分布を示している。すなわち7ヶ月後、20ヶ月後、38ヶ月後の分布割合を平均値でみると0~20cm層に PCNB は20~30%, PCA は18~25%, PCTA は18~23%が分布している。また最上層の0~5cm層がいずれもその下の5~10cm層よりも若干残留割合が低くなっている。HCBは特にこの傾向が強く0~5cm層に12%, 5~10cm層に18%, 10~15cm層に26%, 15~20cm層に25%が分布している。

次に、20~25cm層には、PCNB は12%, PCA 10%, PCTA 14%, HCB 14%で0~20cm層の約半分となっている。さらに25~30cm層への分布はどの薬剤も僅少である。

処理1ヶ月後に0~5cm層に PCNB, HCB が90%以上残留していた原因は、鋤による薬剤の混入では土壌中には殆んど入らず土壌表面近くにとどまっていると思われる。また PCA, PCTA の残留割合が0~5cm層で PCNB, HCB に比較して低いのは、元来 PCA, PCTA は PCNB 粉剤の製剤中に含まれておらず、PCNB の代謝物であるために PCNB やHCB と異った垂直分布の

パターンになったと考えられる。

PCNB 粉剤は約10cmの深さに混入したにもかかわらず7ヶ月後以降すべての薬剤が10cmより以下の層に残留しているのは、雨水による溶脱によるものではなく耕耘、掘取りにより土壌が攪拌され深部にまで機械的に混入移動したと思われる。

また、薬剤は0~25cmまでの範囲に95%以上が存在し、その中でも作土(0~20cm)の部分に85%以上が残留していることが明らかになった。

VI 結 論

アルドリンやDDTなどで代表される有機塩素化合物は、土壌中に長期間残留し農作物汚染や環境汚染を引き起すということで社会的な問題となった。PCNB もアルドリン、ディルドリンなどと同じく有機塩素化合物であるので土壌中での残留は長期間におよびその残留消長には土壌の種類、気象条件も影響をあたえていると思われる。

PCNB について室内試験で Ko⁹⁾, 中西¹⁶⁾は土壌への添加濃度10~30ppm で20~30日後にはその殆んどが消失すると報告している。しかし、Wang¹⁹⁾は同じ室内試験で100ppm 添加の場合、1年後でもなお20~40%が土壌に残留し50%減少するためには5~10ヶ月、また95%減少するためには20~40ヶ月を要するという結

果を得ている。

一方は場試験で岡崎¹⁷⁾は、20kg/10a、30kg/10a、40kg/10aの処理で一年後に30~40ppmのPCNBが残留するという結果を得ている。

本試験では、PCNBの長期間にわたる減衰を第3図から2次曲線であらわせば $\log y = 1.6136 - 0.1771x + 0.0027x^2$ $r = 0.9788^{**}$ となり、95%消失に要する月数は8.4ヶ月である。また短期間の調査の場合、半減期でみる限りでは因島土壤の春作で1.3ヶ月、秋作で0.5ヶ月、八本松土壤(春作)で1.4ヶ月といずれもWangらの結果よりは早くなった。このように試験者によって差異がみられるのは、供試土壤の種類、処理濃度、試験条件などの違いに基づくものと考えられる。

このPCNBの値は筆者⁶⁾が1974年にアルドリンについてこの試験の土壤と類似の灰色低地土を供試し、処理量もほぼ同量で行った試験で95%消失に8.6ヶ月要したのとよく一致した。従ってPCNBの残留消長はアルドリンと同等であると推察される。

PCNBに不純物として含まれるHCBの土壤中での残留量は、PCNBの2~7%の範囲にあるが95%消失に要する期間は、第3図の減衰曲線 $\log y = 0.0915 - 0.1738x + 0.0029x^2$ $r = 0.9616^{**}$ から8.8ヶ月でPCNBと殆んど変わらずその減衰パターンもPCNBに酷似している。このためPCNB粉剤に含まれるHCBの消長はPCNBと同様に考えてよいと判断される。

PCA、PCTAの消長は土壤の違いによって差がみられた。これはPCA、PCTAが土壤微生物によるPCNBの代謝分解産物であるので、土壤の違いによって差がみられるのは当然であろう。因島土壤で、八本松土壤よりも早くからPCA、PCTAの増加がみられたこと、また降雨量の多かった春作で急激な増加が見られたことは、因島土壤にはすでにPCNBの分解微生物の集積があり、土壤水分の多かった春作で分解が一層進んだと考えられる。

PCA、PCTAはイネに対して薬害のあることを矢野⁸⁾は報告しているが、筆者ら(未発表)もPCNB粉剤を処理したバレイショほ場では2作目で減収し、連用するほど減収が激しくなることを認めている。仮りにこの減収がPCA、PCTAによるとすれば減衰曲線(第3図)からよく説明出来る。PCA、PCTAの消長を3次式で表わすとそれぞれ6.6ヶ月後、5.4ヶ月後に最高濃度になりこの時期が丁度2作目と重なるためと思われる。

以上の消長試験の結果から、土壤中の残留期間の長い有機塩素化合物の消長をみる場合には、短期間の調査では十分な検討が出来ないので少なくとも12ヶ月以上の調

査が必要と思われる。また残留期間の指標は半減期よりも95%消失に要する時間で表わすのが適当であると考えられる。

農薬の土壤中の濃度と作物中の濃度との間に指数曲線の関係があることは、川原⁸⁾、永井¹⁴⁾、堀田⁷⁾、半川⁵⁾によって報告されている。PCNB、PCA、PCTAおよびHCBとバレイショ塊茎についても同様の関係が得られた。PCA、PCTAは両土壤で吸収率が親化合物であるPCNBより9~27倍も高く、分解が進んだことによって水溶性が高まったと考えられる。岡崎¹⁷⁾もハクサイで、PCTAの残留量がPCNBの20~40倍も高く、PCTAが特異的に残留することを報告している。HCBの吸収率は、土壤の種類によって異なり一定の傾向はみられなかったが、PCNBよりは吸収されやすいと思われた。

八本松土壤におけるこれらの吸収率と、同じ八本松土壤で筆者⁴⁾の行った試験のバレイショ塊茎とアルドリン、ディルドリンの吸収率と比較してみるとPCA、PCTA、HCBはアルドリンの吸収率と殆んど同じ値である。また、八本松土壤で、すべての薬剤の吸収率が因島土壤より低いのは、腐植と粘土の含量が多いため、Edwardsら¹⁾のいう土壤の吸着能が高いためバレイショ塊茎への薬剤の吸収移行が少なかったと考えられる。

土壤処理した農薬の垂直分布状態を把握しておくことは、環境保全の立場からはもちろんのこと、土壤病害虫の防除の上からも必要なことであると思われる。

Lichtenstein¹⁰⁾は2種類の土壤を用いてアルドリン、DDT、リンデンを4~5インチの深さにすき込み、17ヶ月後にその垂直分布を調査して0~3インチの層に90%前後残留し、薬剤間には差はみられなかったという。また、五島³⁾は、現地のは場でディルドリンについて調べ、70%以上が上層0~15cmに残留する結果を得ている。本試験でもこれらと同様な結果が得られた。この試験では、土壤表面にPCNB粉剤を散布後鍬によって土壤中に混入する方法をとった。その結果は、1ヶ月後PCNB、HCBは90%以上が0~5cmの層に残留していた。これに対してPCA、PCTAは0~5cmの層には40%の残留であった。これはPCA、PCTAがPCNBの分解代謝物であるので当然の結果と思われる。このように土壤の表層に多く残留しているPCNB、HCBも揮散によって徐々に消失して行くと思われるが、7ヶ月後以降急激に分布状態が変化したのは、バレイショの掘取、あるいは次の作付けのための耕耘によって土壤が攪拌されて0~20cmの層に20%前後の比較的均一な残留状態にな

ったと考えられる。同様に Lichtenstein ら¹³⁾も耕耘が垂直分布におよぼす影響をアルドリンと DDT について検討した結果、耕耘した区は上層から下層まで均一に分布していることを認めている。このような試験結果から、PCNB も含めた有機塩素化合物の土壌中での下層への移動は、耕耘などの機械的な混入によるものが主で、Edwards²⁾ が総説しているように雨水などによる溶脱は殆んどないと判断される。また、PCNB のこのような垂直分布を明らかにすることは Lichtenstein¹⁰⁾ が述べているように、土壌病害の防除の立場から考えると重要なことである。すなわち、栽培される作物の根系と病害虫の発生部位を考慮した薬剤の処理方法を検討する上で参考になると思われる。

Ⅶ 摘 要

PCNB とその代謝物および HCB の土壌中での消長とバレイショ塊茎中の残留について八本松土壌と因島土壌で試験し次の結果を得た。

- 1) PCNB の土壌中での残留期間は砂の多い因島土壌より、腐植、粘土含量の多い八本松土壌で長い傾向がみられた。また、因島土壌で95%消失に要する期間は8.4ヶ月であった。
- 2) HCB の残留消長は PCNB に酷似し、残留期間も PCNB と同等と考えてもよいと思われた。
- 3) PCNB, HCB の消長は、気温と地温の高い秋作で消失が早かった。
- 4) PCA, PCTA は PCNB を分解する微生物の集積があると思われる因島土壌や土壌水分の多かった春作で急激な増加が見られた。
- 5) PCNB, PCA, PCTA, HCB は鍬による混入処理では0~5cmの層に大部分残留しているが、一度耕耘されると0~20cmの層に均一に分布した。
- 6) PCNB, PCA, PCTA, HCB のバレイショ塊茎中の残留量は因島土壌の方が八本松土壌よりも多かった。

謝 辞

本試験を実施するにあたり貴重な助言と校閲の労をとられた当场病害虫部中村啓二部長、また試験は場と土壌採取について、ご配慮頂いた当场島しょ部試験地山田亀主任をはじめ、試験地の方々、さらに PCNB 代謝物の標準物質の入手についてお手数を煩わした農林水産省農蚕園芸局植物防疫課百 弘係長、同省農業検査所西島修係長に対して深厚なる謝意を表する。

引用文献

- 1) EDWARDS C. A., S. D. BECK, and E. P. LICHTENSTEIN : 1975. Bioassay of aldrin and lindane in soil. *Jour. Econ. Ent.* 50:622-626.
- 2) EDWARDS C. A. : 1966. Insecticide residues in soil. *Residue Reviews* 13:83-132.
- 3) 五島一成・樋口泰三・都々川修 : 1974. 馬れいしょのディルドリンによる汚染の実態とその対策. 九州病害虫研究会報 20 : 20-21.
- 4) 半川義行 : 1971. 有機塩素系殺虫剤の農作物および土壌における残留に関する研究 (第1報) 春作バレイショにおけるアルドリン、ディルドリンの生育時期および器官別の残留. *中国農業研究* 43 : 49-50.
- 5) ——— : 1973. 有機塩素系殺虫剤の農作物および土壌における残留 (第2報) キュウリの収穫時期別のアルドリン、ディルドリンおよびエンドリンの吸収. *中国農業研究* 46 : 61-63.
- 6) ——— : 1974. 有機塩素系殺虫剤の農作物および土壌における残留に関する研究 第3報 土壌中の腐植含量がアルドリン、ディルドリンの消長におよぼす影響. *広島農試報告* 35 : 69-72.
- 7) 堀田徳治・宮崎昭雄・形山順二 : 1973. 有機塩素系農薬の作物体への移行. *大阪農技セ研報* 10 : 31-35.
- 8) 川原哲城 : 1971. 作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 第12報 かぶによるアルドリン、ディルドリンの吸収. *農業検査所報告* 11 : 81-86.
- 9) Ko W. H., and J. D. FARLEY : 1969. Conversion of pentachloronitrobenzene to pentachloroaniline in soil and the effect of these compounds on soil microorganisms. *Phytopathology* 59 : 64-67.
- 10) LICHTENSTEIN E. P. : 1958. Movement of insecticides in soils under leaching and non-leaching conditions. *Jour. Econ. Ent.* 51 : 380-383.
- 11) ———, and K. R. SCHULZ : 1959. Persistence of some chlorinated hydrocarbon insecticide as influenced by soil types, rate of application and temperature. *Jour. Econ. Ent.* 52 : 124-131.
- 12) ———, C. H. MUELLER, G. R. MYRDAL, and K. R. SCHULZ : 1962. Vertical distribution and persistence of insecticidal residues in soil as influence by mode of application and a cover crop. *Jour. Econ. Ent.* 55 : 215-219.
- 13) ———, T. W. FUHREMAN, and K. R. SCHULZ : 1971. Persistence and vertical distribution of DDT,

- lindane, and aldrin residues, 10 and 15 years after a single soil application. *J. Agr. Food Chem.* **19**: 718-721.
- 14) 永井洋三：1972. アルドリン、ディルドリンの土壌残留および作物による吸収とその対策. 徳島県農業試験場試験研究報告 **13**: 12-16.
- 15) 中西逸朗・奥 八郎：1969. 殺菌剤の選択毒性機構に関する研究 植物病原菌による pentachloronitrobenzene の代謝. 日植病報 **35**: 339-346.
- 16) NAKANISHI T.: 1972. Microbial conversion of pentachloronitrobenzene in soil. *Ann. Phytopath. Soc. Japan* **38**: 249-251.
- 17) 岡崎 博：1976. ハクサイ及び土壌中のベンタクロニトロベンゼンの分析. 農業科学 **3**: 201-204.
- 18) 矢野 仁・都崎芳久・山下勝男：1976. PCNBとその代謝物による水稻の薬害. 四国植物防疫研究 **11**: 93-98.
- 19) WANG C. H., and F. E. BROADBENT: 1972. Kinetics of loss of PCNB and DCNA in three California soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**: 742-745.

The Study on Residues of Quintozene, Hexachlorobenzene, Pentachloroaniline,
and Pentachloroanisole in Soil and Potato

Yoshiyuki HANKAWA

Summary

This experiment was conducted to determine the influence of soil types and climatic conditions on the persistence of the fungicide quintozene (PCNB), its technical impurity hexachlorobenzene (HCB), its biological metabolites pentachloroaniline (PCA) and pentachlorothioanisole (PCTA) in soils and potatoes. This study was carried out under field conditions at Innoshima (lithosole) and Hachihonmatsu (gray lowland soil). The compositions of the soils and main soil characteristics were shown in Table 1. PCNB powder formulation (20 % a. i.) was treated at 2 Kg/are on the soil surface, when soils were hoed to a depth of approximately 10 cm. Immediately after this treatment, potatoes were planted.

The amount of PCNB residue decreased more rapidly in lithosole than in gray lowland soil. (Fig. 1) The higher humus and clay contents in soils were, the more the amount of PCNB residue was. The equations for describing the loss of PCNB, HCB, PCA and PCTA from Fig. 3 were as follows:

$$\text{PCNB } \log y = 1.6136 - 0.1771x + 0.0027x^2 \quad r = 0.9788^{**}$$

$$\text{HCB } \log y = 0.0915 - 0.1738x + 0.0029x^2 \quad r = 0.9616^{**}$$

$$\text{PCA } \log y = -1.5044 + 0.9463\sqrt{x} - 0.2069x + 0.0018x^2 \quad r = 0.9785^*$$

$$\text{PCTA } \log y = -1.7129 + 1.1595\sqrt{x} - 0.2742x + 0.0024x^2 \quad r = 0.9795^*$$

Where

y; the amount of residue at time x, x; the time after treatment.

*, ** significant at 0.05 and 0.01 levels, respectively.

The time required to lose 95 % of the initial amount of PCNB and HCB in lithosole was calculated from these equations. Thus PCNB and HCB would persist for 8.4 and 8.8 months, respectively. PCNB and HCB residues at Innoshima were little in autumn cultivation than in spring. The loss of PCNB and HCB in lithosole was enhanced by high air and soil temperature. The shape of the depletion curves obtained for HCB were similar to that obtained for PCNB in these soils. (Fig. 1, 3) This indicated that the persistence of HCB was very similar to that of PCNB in these soils.

The loss of PCA and PCTA were affected by the soil types and the rainfall in the potato growing season. The loss of PCA and PCTA were affected by the number of microorganisms to degrade PCNB in soils and soil moisture.

One month after PCNB-treatment, the 0-5 cm soil layer contained 90%, 95%, 40% and 40% of the totally recovered HCB, PCNB, PCA and PCTA residues, respectively. Whereas in the plowed soils these compounds residues were more uniformly distributed. In this case, most (85 %) of the totally recovered residues were located in the upper 0-20 cm layer.

The amount of PCNB, PCA, PCTA and HCB residues in potatoes grown in PCNB-treated soils were larger in lithosole than in gray lowland soil. These residues in potatoes were affected by the humus and clay contents in soils.