

学会賞受賞論文

除草剤の土壌および植物体における分解, 代謝, 行動に関する研究

鍬塚 昭三

名古屋大学農学部

Studies on the Fate and Behavior of Herbicides in Soil and Plant

Shozo KUWATSUKA

*Laboratory of Soil Science, Faculty of Agriculture, Nagoya University,
Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan*

近年、農薬の普及発達に伴い、多量の農薬が環境中に散布されるようになった。散布された農薬の大半は土壌系にはいることを考えると、土壌系における農薬の挙動を明らかにしておくことは環境保全の面から重要な問題である。さらに、農薬とくに除草剤は、土壌系を通して植物に作用するものが多く、この解明は薬剤を有効に使用する上からも重要なことと考えられる。

農薬の土壌系における運命および挙動に関する研究の歴史は日が浅く、近々十年余りの歴史があるに過ぎない。とくにわが国では、筆者がこの研究を開始した1970年には、この方面の研究はほとんど行なわれていなかった。一方欧米では畑作が主要な農業であるため、水田土壌における農薬の挙動についてはほとんど研究されていない。また、わが国で開発された主要な農薬は水稻を対象とするものが多いが、これらの土壌中における挙動についてもあまり研究されていなかった。

このような情勢において、筆者らは、わが国で使用されている主要な水田除草剤を中心に、土壌中における運命および行動に関する研究を開始した。とくに、従来ほとんど研究されていなかった水田土壌と畑地土壌における薬剤の挙動の比較を中心課題として取り上げ、土壌中における薬剤の分解性、分解性と土壌の性質および土壌環境との関係、分解経路、分解反応の土壌学的機構などについて研究した。さらに一部の薬剤については、土壌中の移行・吸着、土壌系から大気中への揮散、水溶液中

での光分解などについても研究した。

また、土壌系から植物への吸収・移行および植物中における残留・代謝の解明は、人体および家畜の安全性の面からも重要なことであるが、とくに除草剤の場合は、適正な使用法や、残効性、殺草選択性などの解明の上からも重要な課題である。また、土壌系における薬剤の挙動と切り離せない問題である。以上の見地から、研究対象として取り上げた薬剤のうちで従来この方面の研究が行なわれていないものについては、土壌および水からの植物の吸収・移行、植物体中の代謝についても研究した。

もとより、圃場あるいは自然環境中における農薬の挙動は、実際の圃場や土水圏における精密かつ広範囲な調査を行なってはじめてその実態を知ることができることはいうまでもない。しかしながら、多種多様の薬剤の個々について、きわめて複雑多岐な環境をカバーする広範囲な調査を行なうことはきわめて困難なことであり、実態調査だけでは細部の解析を行なうことは困難でもある。したがって、実態調査と基礎的研究の両方を行なうことが必要であろう。筆者のおかれている研究の問題もあり、本研究は、土壌系および植物における農薬の挙動に関する基礎的研究を行なったもので、ほとんど室内実験によったものである。圃場における農薬の挙動の実態については、協力して研究を行なった農林省農業技術研究所および各企業研究所と連絡を密にし、基礎研究

表1 本研究のおもな内容およびおもな共同研究者

対象除草剤	グループ	主要研究内容		おもな共同研究者
		土 壤 系	植 物	
ベンチオカーブ	チオールカーバメート	土壌環境, 分解経路, 吸着, 揮散, 光分解, ポット試験	吸収・移行・代謝, 選択性, ポット試験, 土壌の性質	石川 莞爾 中村 安夫
CNP	ジフェニルエーテル	土壌環境, 分解経路, 反応機構, 光分解	吸収, 移行, 代謝, 光	小山田正美 下 鳥 均
クロメトキシニル	ジフェニルエーテル	土壌環境, 分解経路	吸収, 移行, 代謝, 光	仁 木 良 夫
Bifenox (MC-4379)	ジフェニルエーテル	土壌環境, 分解経路	吸収, 移行, 代謝, 選択性, 光	大 山 廣 志
NIP (nitrofen)	ジフェニルエーテル	土壌環境, 分解経路	吸収, 代謝	大 山 廣 志
MCP	フェノキシ	分解経路	吸収, 移行, 代謝	大 山 廣 志
フェノチオール	フェノキシ	分解経路, 土壌環境	吸収, 移行, 代謝	大 山 廣 志
MT-101	ナフトキシ・アニリド	土壌環境, 分解経路, 光分解	吸収, 移行, 代謝	小山田正美
PCP	フェノール	土壌の性質, 環境, 分解経路	—	五 十 嵐 代 美 千 代
MCC (swep)	カーバメート	土壌環境, 分解経路	—	
DCPA (propanil)	アニリド	土壌環境	—	

が圃場での実態の解析に役立つように努めた。

研究を行なった薬剤およびその内容は表1にまとめた。

土壌系における農薬の行動および分解に関する研究

本研究を行なうに当たり、まず必要なことは有用な室内試験法の確立であった。圃場における土壌の実態を念頭におきながら、各種の方法を検討した結果、土壌中における農薬の分解のための室内試験法として基本的には以下の方法を採用した。

性質の異なる数種類の土壌を用い、よく砕いて生土のまま 2 mm の篩を通し一定量をガラス容器に入れる。最大容水量の 60% になるように、または水深が約 1 cm

になるように水を加えて、30°C で 2 週間 preincubation し、それぞれ畑地条件または湛水条件の土壌とする。これに実際の圃場で散布したときと同程度の濃度になるように薬剤を添加してよく混合し、空気が通る程度に蓋をし、暗所で 30°C で incubation する。所定の時間後に土壌の全量を取り出し、残留した薬剤または分解生成物を分析する。以上の方法で得た数種除草剤の土壌中における残留期間を表2に示す。

これを基本形とし、目的に応じ、土壌の深さ(量)、水分量、温度、通気状態、preincubation の期間、薬剤添加量などを適宜変更したり、または土壌 pH の補正、有機物添加、土壌殺菌などを行なって比較試験を行なった。

表2 室内試験による水田除草剤の残留期間

薬 剤 名	添加濃度 (ppm)	供 試 土 壤 数	湛 水 状 態			畑 地 状 態		
			半減期 (日)		90% 分解する期間 (平均, 日)	半減期 (日)		90% 分解する期間 (平均, 日)
			最短~最長	平均		最短~最長	平均	
PCP	100	7	12~70	30	100	18~120	50	—
	10	1	—	5	20	—	—	—
DCPA (propanyl)	50	1	—	<1	3	—	1	8
MCC (swep)	25	5	2~ 9	7	50	—	2	30
ベンチオカーブ	20	5	7~100	40	130	8~ 80	26	—
NIP (nitrofen)	10	5	3~ 25	11	40	>50	>50	—
CNP	10	5	7~ 35	15	50	>50	>50	—
クロメトキシニル	10	5	7~ 35	15	70	>50	>50	—

農耕地土壌 50 g, 30°C, 畑地状態は最大容水量の 60%

上記の基本形は、現在わが国で土壤残留試験法の容器内試験として採用され、これに準じた方法で多くの農薬の残留試験が行なわれている。

以下、除草剤の土壤系における挙動に関する研究結果の概要を除草剤別に記載する。

1. PCP

まず最初に PCP について研究した。本研究を開始した当時 (1970年), PCP は主要な除草剤として多量に水田に散布され、わが国の全農薬散布量の約 1/4 を占めていた。当時はまだ土壤中の微量な農薬の定量は一般に行なわれておらず、まず土壤および水中の微量の PCP を簡便に抽出定量する方法を案出した¹⁾。

13種類の土壤を用いて、畑地条件と湛水条件下における PCP の分解を比較した結果、消失速度は土壤によりかなりの差がみられ、同一土壤では常に湛水条件下で分解が速かった。さらに土壤の各種理化学的性質と PCP の分解速度との相関をしらべ、湛水条件下では土壤中の有機物含量との間に高い相関 ($r > 0.8$) がみられた。そのほかに粘土鉱物の種類も関係した²⁾。

分解生成物として PCP-methyl ether と 3 種類の, tetrachlorophenol, 4 種類 (または 5 種類) の trichlorophenol が検出された。この中では PCP-methyl ether と 2,3,4,5-tetrachlorophenol の生成量が多かった²⁾。さらに、各分解生成物を土壤に入れ、それらの分解速度および分解生成物をしらべ、最終的に図 1 に示す分解経路を想定した³⁾。

PCP-methyl ether は多量に生成するが、このものを土壤に添加しても速やかに PCP を生成し、分解生成物の種類および消長は PCP 添加の場合とほとんど同様の結果がえられた。したがって PCP とそのメチルエーテルは可逆的に反応し、おそらくは微生物が解毒のために一時的に PCP をメチル化し、PCP の脱塩素反応により分解していくものと推定した⁴⁾。

殺菌土壤と非殺菌土壤による PCP の分解の比較から、PCP の分解は主として微生物によって行なわれるが、*m*-位および *p*-位の脱塩素は微生物によらない化学的反応によっても行なわれることを確認した。また、微生物による主反応は *o*-位の脱塩素がまず起きて 2,3,4,5-tetrachlorophenol を生成し、以後ベンゼン環の水酸化と環の開裂へ進む反応と、2,3,5-trichlorophenol へ脱塩素される反応があるものと推定した³⁾。

2. ベンチオカーブ

ベンチオカーブ (Benthiocarb, *S*-4-chlorobenzyl *N,N*-diethylthiocarbamate) は、近年最も多量に用いられている水田除草剤の一つである。

¹⁴C-ベンチオカーブ (ベンゼン環標識) を土壤に加えて分解をしらべると、湛水条件下では系中の全放射能の消失は少ないが、畑地条件下では放射能の速やかな消失が見られた。残った放射能の大部分は ¹⁴C-ベンチオカーブによるもので、分解生成物の量はきわめてわずかであった。分解生成物として約 10 種類の化合物を同定した。その結果から、土壤中における分解経路を図 2 のよ

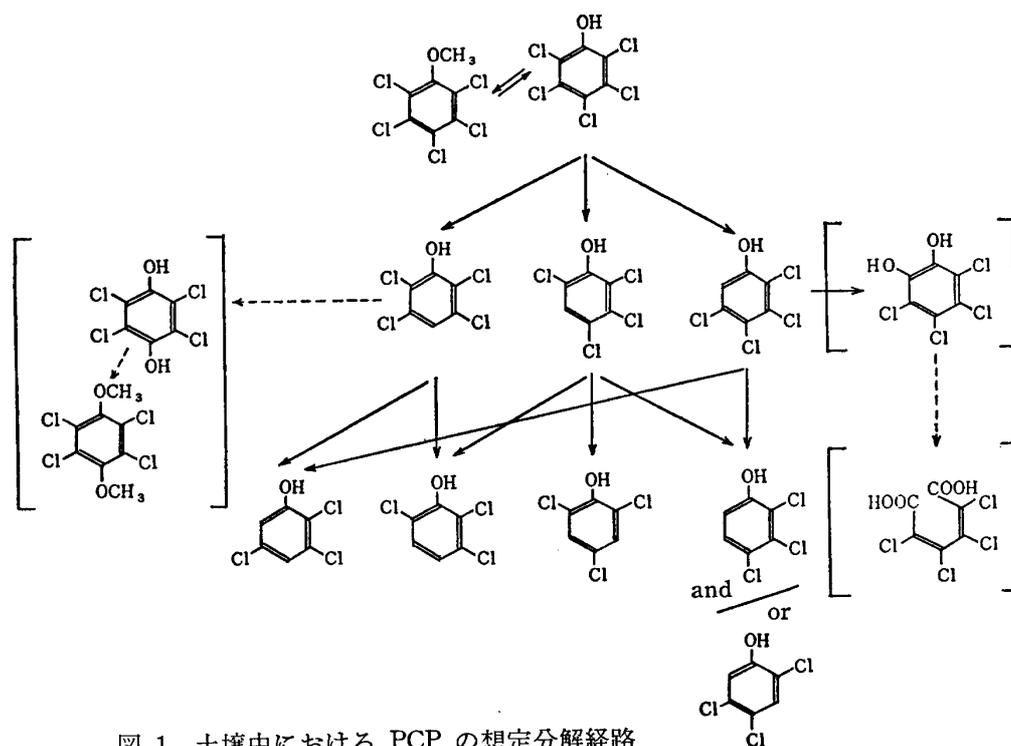


図 1 土壤中における PCP の想定分解経路

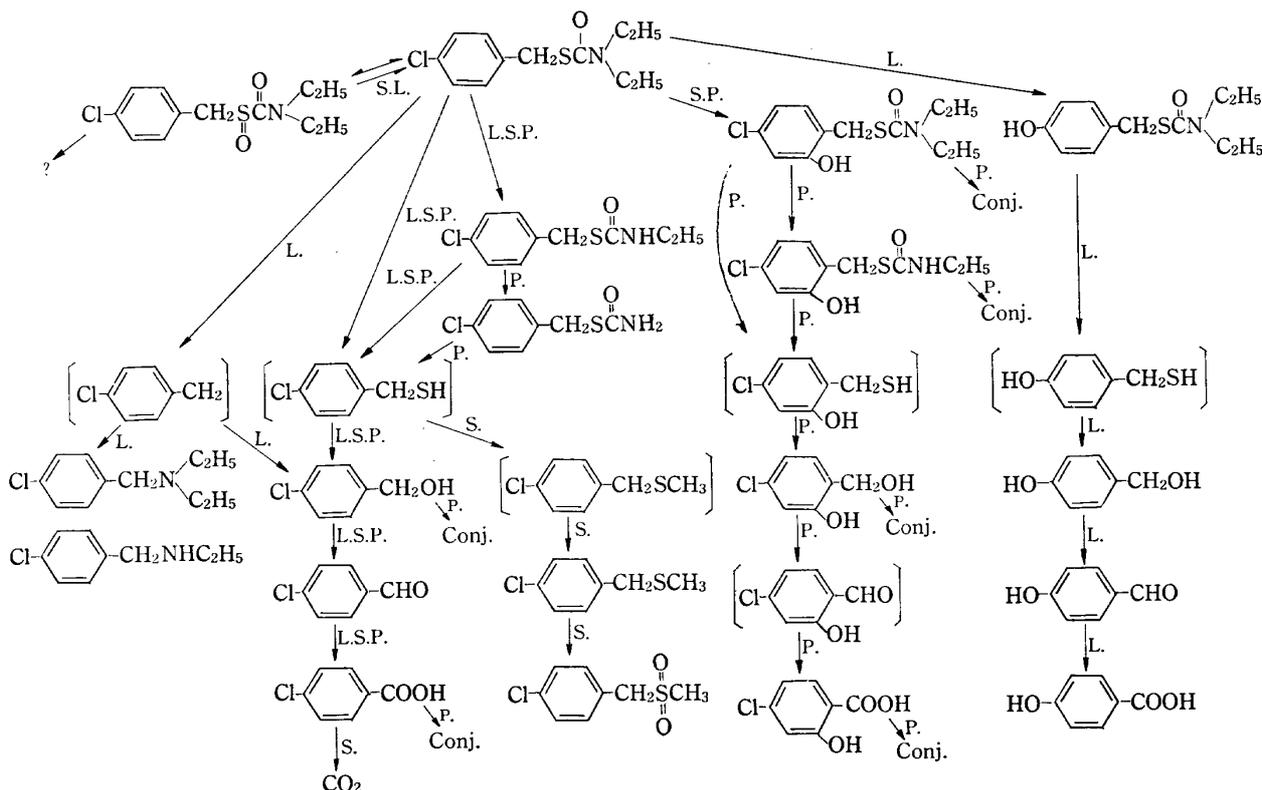


図2 ベンチオカーブの土壌中の分解、植物代謝および光分解の想定経路

S: 土壌, P: 植物, L: 光, Conj: conjugate

うに想定した⁵⁾。

さらに ^{14}C -ベンチオカーブを3種類の性質の異なる土壌で畑地条件, 好氣的湛水条件, 嫌氣的湛水条件下で分解させると, 畑地条件下では速やかに分解し, 好氣的湛水条件 (湛水土壌表層の酸化層に相当する) ではこれにつぎ, 嫌氣的湛水条件 (湛水土壌下層の還元層に相当する) ではベンチオカーブは安定で比較的長く残存した。また, ^{14}C -ベンチオカーブの分解の割合に応じて $^{14}\text{CO}_2$ を生成した。殺菌土壌ではベンチオカーブの減少はきわめて緩慢で, $^{14}\text{CO}_2$ は生成しなかった⁶⁾ (図3)。

以上のことから, ベンチオカーブは水田表層土壌あるいは畑地土壌中では, 好氣的微生物によって比較的容易に分解し, 湛水土壌深部の還元層では分解が遅いものと推定した。また, いったん分解がおきると, あとはベンゼン環の開裂を含み, 速やかに CO_2 にまで分解するものと推定した。実際の圃場では, あとで述べるように, ベンチオカーブは土壌によく吸着されて大部分は土壌表層の酸化層に留まり, 比較的速やかに分解されるものと推定される。

ベンチオカーブは単剤としても用いられるが, シメトリンとの混合剤 (サターンS) または CNP との混合剤 (サターンM) として用いられることが多く, また DCPA

とも混合して用いられる。ベンチオカーブとシメトリン, CNP, DCPA を混合し, ベンチオカーブの分解に対する共存薬剤の影響をしらべたが, 分解速度に影響を及ぼさなかった。また, ベンチオカーブを反覆施用しても分解速度はあまり変わらなかった⁶⁾。

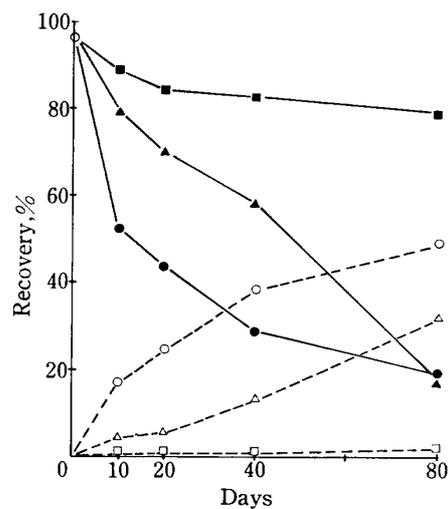


図3 畑地状態 (●○), 好氣的湛水状態 (▲△), 嫌氣的湛水状態 (■□) の土壌中における ^{14}C -ベンチオカーブの消失と $^{14}\text{CO}_2$ の生成
安城土壌, 30°C
— ^{14}C -ベンチオカーブ --- $^{14}\text{CO}_2$

さらに、ベンチオカーブの水および土壌から大気中への揮散について研究した。ベンチオカーブは水溶液から揮散しやすく、水の蒸発と比例して共蒸留された。しかしその水溶液に土壌を入れると、ベンチオカーブは速やかに土壌に吸着され、揮散は著しく抑えられた。畑地状態の土壌の表面にベンチオカーブを処理しても揮散はきわめて少なく、土壌中に混入した場合には揮散は認められなかった⁷⁾。土壌吸着に関しては植物の項で述べる。

水溶液中および薄膜でのベンチオカーブの光分解についても研究した。ベンチオカーブの水溶液に光を当てると速やかに分解した。一般に広く使用されている7種類の農薬と比較し、最も速く分解した。ベンチオカーブの光分解生成物として10種類余りの化合物を同定した。その中で *p*-chlorobenzaldehyde と *p*-chlorobenzyl alcohol が比較的多量に検出された。太陽光線下においたベンチオカーブ水溶液から大気中へ揮散した化合物は、ベンチオカーブ自体と *p*-chlorobenzaldehyde が多かった⁸⁾。想定した光分解の経路を図2 (Lで示す) に示した。

ポット試験により、水稻移植時に湛水土壌表面に ¹⁴C-ベンチオカーブを散布し、出穂期および収穫時に土壌中に残留する放射性化合物の種類と分布をしらべた。両時期とも放射性物質の大部分は土壌表層 5 cm 以内に留まっており、出穂期までに施用放射能の約 20% まで減少していたが、収穫期になお約 17% が残留した。残存放射能の大部分は ¹⁴C-ベンチオカーブによるものであった。以上の結果はこれまでに行なった容器内試験の結果をよく反映しており、散布直後に一部は水から大気中へ揮散し、また比較的初期の段階に土壌表層の酸化層(約 0.5 cm) で大部分は ¹⁴CO₂ まで分解されてしまうが、一部は次第に還元層の土壌まで到達し比較的安定な状態で長く残存したものと推察される。しかし、土壌への吸着が大きいためそれほど深部まで拡散することはなく、ほとんど土壌表層 5 cm 以内に留まっていた。また、いったん分解したものは ¹⁴CO₂ にまで分解し、途中の分解生成物あるいは bound residue として残存するものはほとんどなかった¹⁴⁾。

3. ジフェニルエーテル系除草剤

CNP, NIP, クロメトキシニルなどのジフェニルエーテル系除草剤は水田除草剤としてわが国では広範囲に用いられており、とくに CNP は現在最も多量に消費されている農薬の一つである。

CNP, クロメトキシニル (X-52), Bifenox (MC-4379), NIP (nitrofen) について、ベンゼン環標識 ¹⁴C 化合物を用いて土壌中の分解について研究した。また、これら薬剤の湛水土壌中における主要生成物であるアミノ体の挙

動についても詳しく研究した。上記4除草剤の化学構造は図3の下部に示した。

これらジフェニルエーテル系除草剤は、いずれも湛水条件下の土壌中で速やかに減少し、ニトロ基が還元されたアミノ誘導体を生成した。畑地条件下では減少は緩慢で、アミノ体は検出されなかった^{16,21,22,30)}。

¹⁴C-CNP を土壌に添加すると約 20 種類の分解生成物が検出され、そのうちの約半数の主要な生成物を同定した。これらの結果から、CNP の土壌中での分解経路を図4のように想定した^{18,21,24,25)}。

このうち比較的多量に生成するものは、アミノ体、ホルミル、アセチル、プロピオニルなどのアシルアミノ体、NO₂ の OH 置換体などであった。¹⁴CO₂ の生成は湛水条件の土壌よりも畑地条件のほうが多かった。脱塩素を起こした NIP アミノ体も検出された^{18,24,25)}。

NIP も基本的には CNP と同様の反応経路で分解した²⁷⁾。

クロメトキシニルは、NIP の 3' 位にメトキシ基があるので、CNP 類似の反応のほかにもメトキシ基が脱メチルされた形の各化合物が検出された。ニトロ基の還元は湛水条件下で速やかにおきるが、脱メチル反応は畑地条件下でも容易におきるため、両条件下で主要分解生成物の量的関係は異なっていた¹⁷⁾。

Bifenox はクロメトキシニルの -OCH₃ の位置に -COOCH₃ があるので、CNP でおきる諸反応のほかにもメチルエステルが加水分解された遊離酸の形の各化合物が検出された^{19,22)}。

CNP, NIP, クロメトキシニルを6種類の土壌を用い湛水条件下で分解させると、図5に示すように、同一土壌では NIP > CNP > クロメトキシニルの順番で分解が速いが、同じ薬剤でも土壌により分解速度に大きな差が見られた。さらに興味あることに、土壌により消失曲線の型が異なり、しかも同一土壌ではどの薬剤についてもきわめて類似した形の消失経過をたどった。このように類似した構造の化合物が、ニトロ基の還元という同一の反応によって消失していくために、土壌環境が分解消失曲線の型を規定し、同一土壌では類似の形で消失していくものと推定される²³⁾。別の実験で、CNP, NIP, クロメトキシニル, Bifenox を同一条件下で分解させたところ、Bifenox だけが異なった消失曲線を描いた。また、Bifenox は畑地条件下でも速やかに消失した。Bifenox の場合はニトロ基の還元のほかにも、主反応としてエステルの加水分解がおきるため、このように異なった消失曲線を描くものと推定した²⁷⁾。

土壌を湛水し殺菌したのち preincubation の操作をし、

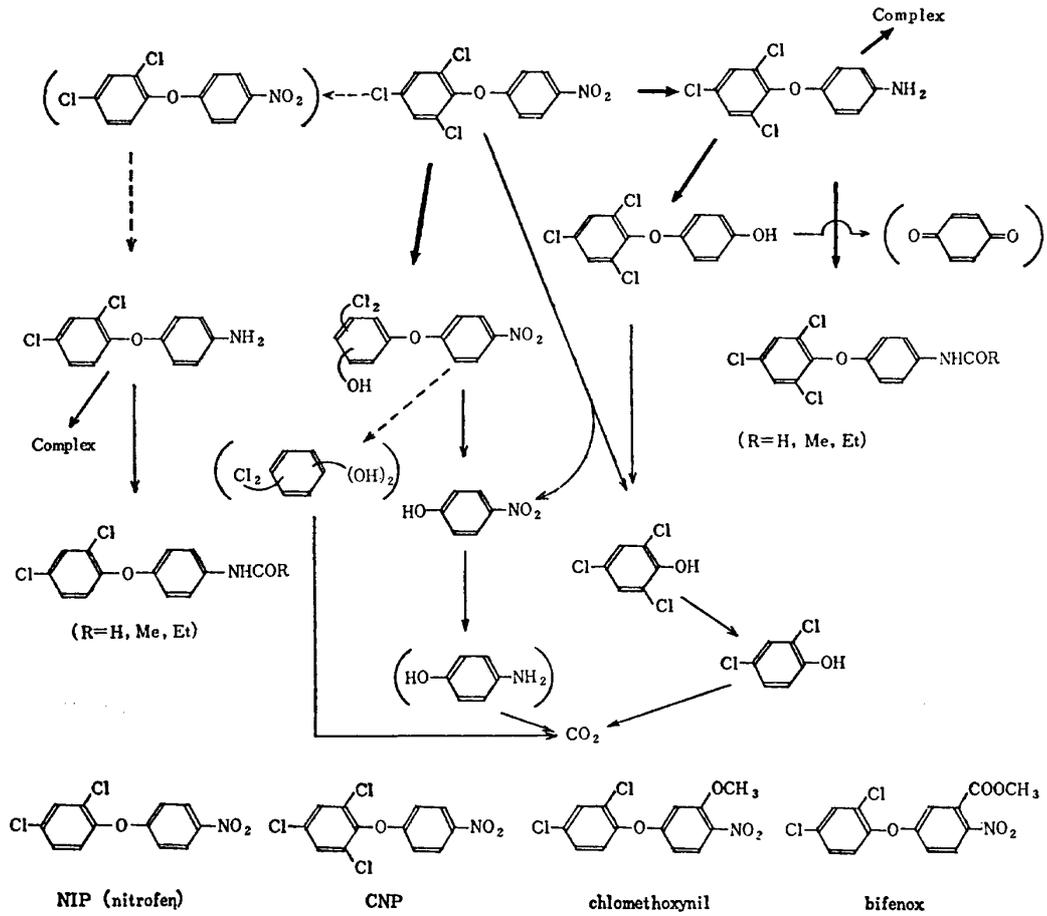


図4 土壌中における CNP の想定分解経路とジフェニルエーテル系除草剤の化学構造

その後 CNP を添加しても、CNP の減少はほとんどおきない。しかし、土壌を湛水し、preincubation したのち殺菌して CNP を加えると、CNP は減少してアミノ体が生成した。このことは、微生物作用による土壌還元の結果、ニトロ基自体は微生物によらない化学反応によ

って還元されることを示唆した²⁴⁾。一方、Bifenoxy を上記 CNP と同様の試験を行なうと、ニトロ基は CNP と同様の挙動を示したが、preincubation の前と後の両殺菌処理ともエステル結合は加水分解されなかった。また、有機物含量が少なく湛水保温処理をしても還元層が生成

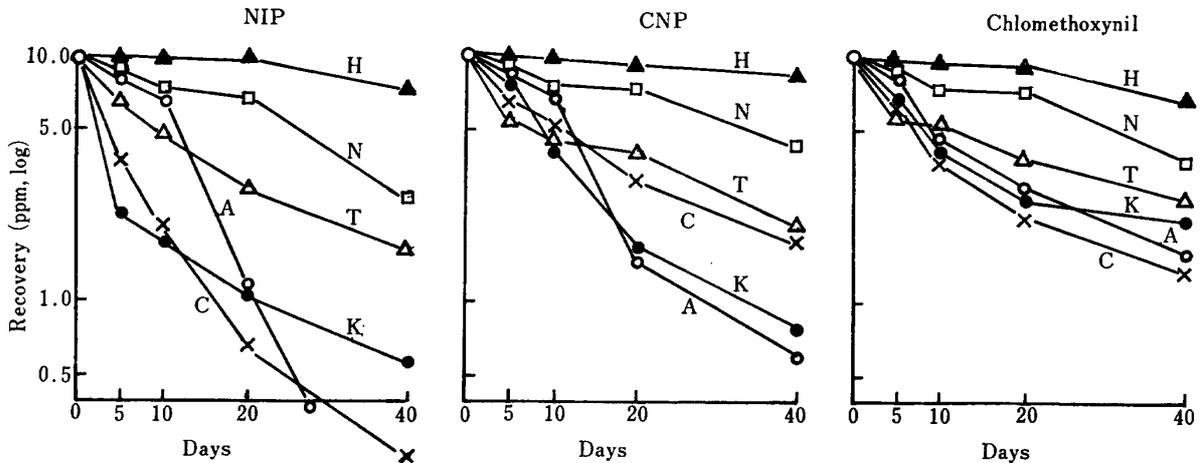


図5 3種ジフェニルエーテル系除草剤の各種湛水土壌中における分解過程
室内試験, 30°C
N: 長野農試 T: 栃木 C: 茅ヶ崎 K: 菊川の各水田土壌
H: 東山森林土壌心土

しないような土壌を用いると、殺菌処理をしてもしなくてもニトロ基の還元は起こらず、殺菌土壌ではエステルの開裂はおきず、殺菌しない場合は加水分解して遊離の酸が生成した。このことは、ニトロ基の還元は土壌の還元を必要とするとの考えを裏付けるとともに、エステルの加水分解は主として微生物によって行なわれることを示した¹⁹⁾。

3種類の土壌に有機物を添加したものと添加しないものを作り、各種の期間湛水保温したのち CNP を添加すると、CNP からアミノ体の生成の割合は、添加時の土壌の酸化還元電位とよく対応し、還元が進んだものほどニトロ基の還元も速やかに進行した。さらに、同一土壌においてはそのときの2価鉄含量と CNP アミノ体の生成量は比例した。また、CNP は、通常の土壌の pH の範囲内の緩衝溶液中で、2価鉄塩により還元されてアミノ体を生成した。2価マンガンではこの反応は進行しなかった。以上の結果から、湛水土壌中におけるジフェニルエーテル系除草剤のニトロ基還元のおもな機構は、湛水による土壌還元の前進に伴い土壌中に多量に含まれる遊離鉄塩が微生物の作用で還元され、生成した2価鉄がニトロ基を還元するものと推論した²⁴⁾。一方、CNP は、土壌中に広く分布している硝酸還元菌その他土壌から単離した約20種類の細菌によってもいずれも還元されたので、上記2価鉄による還元のほか、微生物による直接還元もかなり行なわれるものと考えた¹⁶⁾。

生成したアミノ体はいずれも土壌中では土壌粒子に強く吸着され、安定な形で比較的長く残留した。各種の土壌および粘土鉱物、分離した腐植酸などに対する吸着および脱着をしらべ、土壌吸着の主体は土壌有機物とくに腐植酸によるものと推論した。さらに、土壌中で CNP から生成させたアミノ体を各種条件で抽出してその脱離の割合をしらべ、CNP アミノ体の土壌への吸着はイオン吸着と共有結合の両方で行なわれるものと推論した。CNP アミノ体と各種有機化合物との間の反応をしらべた結果、ベンゾキノ誘導体と常温で特異的によく反応し、土壌に結合した CNP アミノ体の抽出の場合と同じく、反応生成物を熱濃苛性ソーダで処理するとともに CNP アミノ体が回収された。一方土壌腐植物の各種官能基を測定すると、腐植酸中に多量のキノ構造を含有していた。以上の結果から、CNP アミノ体の土壌吸着は、イオン結合と共有結合により主として土壌中の腐植酸に結合し、後者は腐植酸のキノ構造部分と共有結合により反応し、安定な形で土壌中に残留するものと推定した²⁶⁾。

CNP 以外のジフェニルエーテル系除草剤のアミノ体

および 3,4-dichloroaniline などについても同様の方法で土壌への吸着性をしらべ、これら吸着の強さはアニリン誘導体のアミノ基の pKa と密接な関係があった。

CNP および Bifenox については、水溶液中の光分解についても研究した。CNP は太陽光線下で比較的容易に光分解を受け、時間の経過とともにエーテルで抽出できない水溶性物質が増加した。エーテル抽出物としてはアミノ体、Cl の OH 置換体、エーテル結合が開裂したフェノール類などが同定された³⁰⁾。Bifenox の場合はエーテル結合の開裂が主要な反応で、そのほかエステルの加水分解、ニトロ基の還元、ベンゼン環の H または Cl の OH 置換などの反応とともに、カルボキシル基が脱離して NIP の生成もみられた。Bifenox の遊離酸に光を当てると速やかに脱炭酸をおこし、多量の NIP が生成した³¹⁾。

4. MCC (Swep) および DCPA (Propanil)

MCC はカルバミン酸エステルであり、DCPA は酸アミドであるが、ともに 3,4-dichloroaniline (DCA) の誘導体で化学構造はきわめて類似している。DCPA は稲一ヒエ間に優れた選択殺草性があることから植物中の代謝についてはよく研究されており、また土壌中で DCA とともに 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene (TCAB) を多量に生成蓄積することが報告されて以来、土壌中での分解についても多数の研究がある。

本研究においては、主として MCC に重点をおき、MCC と DCPA の分解の相違、湛水土壌と畑土壌における分解の比較、MCC の分解生成物などについて研究した。

土壌中で DCPA は速やかに分解して多量の DCA を生成するが、MCC は DCPA に比べると分解は遅く、DCA の生成量も少なかった。DCPA は畑地状態の土壌よりも湛水土壌で分解が速いが、MCC はむしろ湛水土壌のほうが分解は遅かった³²⁾。通常の施用濃度近くの低濃度で DCPA を土壌に添加した場合は、TCAB はそれほど生成しなかった。MCC の場合はさらに少なく、TCAB の生成量は痕跡程度で、添加 MCC の 0.1% 以下であった。とくに湛水土壌中で生成量が少ない。TCAB を湛水土壌に添加すると比較的速やかに分解し、半減期は10日余りであった³³⁾。

DCA は土壌に吸着されて有機溶媒だけでは抽出され難い。アセトン抽出物中で最も多量に検出された MCC の分解生成物は、3,4-dichloroacetanilide と、同じく formanilide であった³⁴⁾。DCA の土壌吸着はジフェニルエーテル系除草剤のアミノ体に比べると弱く、塩類添加によりアセトンで抽出され、主としてイオン吸着によるこ

とを示した²⁸⁾。

5. MCP (MCPA) およびフェノチオール

従来 MCP の分解に関する研究は多いが、単離した微生物による代謝の研究が大部分で、土壤中での分解に関する研究は少ない。とくに湛水土壤中での分解についての研究はあまりない。ここでは MCP (MCPA, 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid) とそのチオエステルのフェノチオール (phenothiol, S-ethyl (4-chloro-2-methylphenoxy) thioacetate) の土壤中の分解について研究した³⁵⁾。

ベンゼン環標識の ¹⁴C-フェノチオールを土壤に添加して分解させると、畑地条件、湛水条件ともに速やかに分解され、2日以内に半減した。分解生成物は大部分が MCP であった。MCP は畑地条件下では速やかに減少するが、湛水条件では比較的緩徐に減少した。土壤を殺菌するとフェノチオールの加水分解は著しく抑えられ、この加水分解は主として微生物によるものと推定した。MCP の分解生成物としては 4-chloro-2-methylphenol のほかにきわめて微量の数種の化合物が検出された。MCP がいったん分解を受けると速やかに環の開裂を伴う分解に進むものと推定される。¹⁴CO₂ の生成も畑地条件のほうが多かった。

6. MT-101

水田の多年生雑草防除剤として新しく開発された MT-101 (α -(2-naphthoxy) propionanilide) の土壤中における分解について研究した。酸化的(好氣的)湛水土壤と還元的(嫌氣的)湛水条件の土壤を作り ¹⁴C-MT-101

(ナフタリン環ラベル)を加えて分解させると、分解速度は酸化還元の状態で大差なく、2種類の鉍質土壤で3~5日、腐植質火山灰土壤では8~10日で半減した。分解生成物も酸化還元状態に関係なく、加水分解生成物の α -(2-naphthoxy) propionic acid (NPA) が大量に生成した。NPA は比較安定であるが、酸化的条件下では還元土壌よりも速やかに消失し、前者のほうが ¹⁴CO₂ の生成量も多かった。中間分解生成物を同定し、図6のような分解経路を想定した³⁷⁾。

また、本薬剤の水溶液中の光分解についても研究した。太陽光線下で約10分間で半減し、上記 NPA のほか、 β -naphthol, 数種類の naphthalenediol, 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone などを生成した³⁷⁾。

植物の吸収・移行・代謝に関する研究

植物体における農薬の代謝に関しては、従来から比較的よく研究されている。しかし、前述の土壤系の挙動に関して研究した除草剤の多くは、わが国では重要な除草剤として多量に用いられているにもかかわらず、従来研究されていなかった。ベンチオカーブ, CNP, クロメトキシニル, Bifenox, フェノチオール, MT-101 を取り上げ、植物の吸収, 移行, 代謝について研究した。MCP についての研究はあったが、畑地土壤系と関連した研究であったので、湛水土壤系からの吸収を配慮し、あわせて代謝についても研究した。

1. ベンチオカーブ

室内試験により、数種植物の各部位からの吸収, 植物

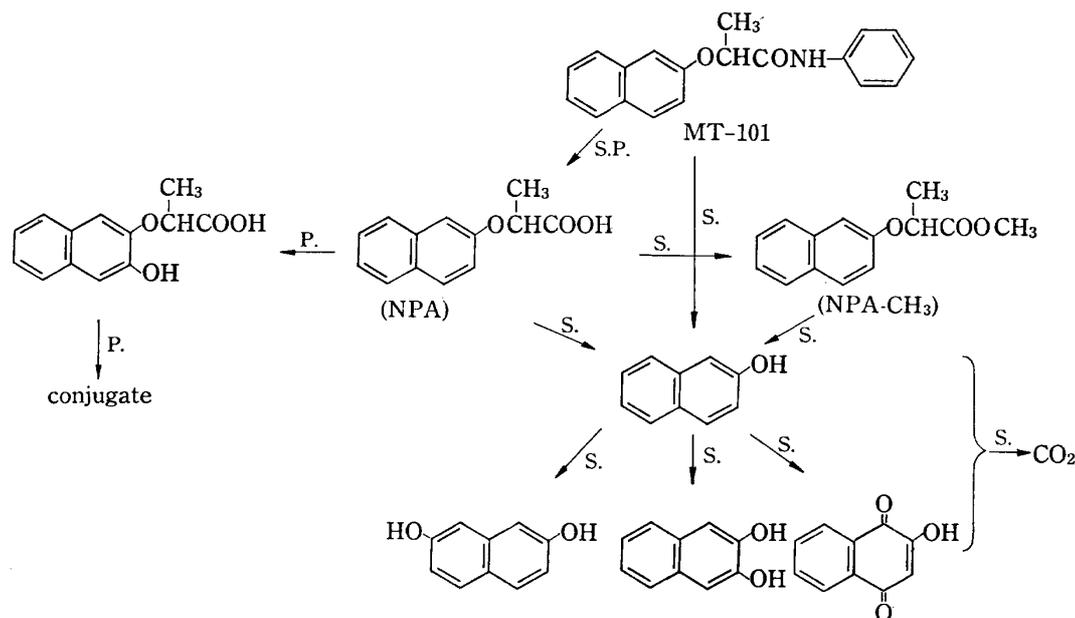


図6 土壤中および植物体における MT-101 の想定分解経路
S: 土壌 P: 植物

体内での移行および代謝について研究し、吸収および代謝と選択殺草性の関係、植物の吸収および殺草性に及ぼす土壌要因の解析を行なうとともに、ポット試験により収穫時までのイネ体内におけるベンチオカーブおよび代謝生成物の挙動について研究した。

まず、イネ、ヒエ、アカザ、タデ、イヌビユの根部および葉部に ^{14}C -ベンチオカーブを短期間処理して、その間における吸収とその後の行くえをしらべた。根部から吸収させると、各植物とも ^{14}C -ベンチオカーブをよく吸収し全草に拡がった。各植物の吸収および移行の程度は、その植物のベンチオカーブに対する感受性の順番と一致した。葉面からの吸収は根に比べると少ない。上方移行のみでなく下方移行も認められ、タデおよびイヌビユでは根へも移行した。イネとヒエの各部位からの吸収移行を比較すると、コレオプチルおよびメソコチルからの吸収が大きく、根がこれにつぎ、葉面からの吸収は小さかった。イネとヒエを比較すると、吸収および移行ともヒエのほうがはるかに大きく、ヒエの葉齢が小さいときにとくに大きかった。このことは、ヒエ幼植物とイネとの間の選択殺草性の一因になっているものと推定した⁹⁾。

吸収されたベンチオカーブの代謝は比較的速い。 ^{14}C -ベンチオカーブを稲の根から吸収させると、脂溶性画分の放射能は急速に減少し、それにもない水溶性画分およびアセトンで抽出されない画分が増加する。脂溶性画分から 20 種類余りの代謝生成物が検出され、エチル基が 1 個または 2 個脱離したもの、*p*-chlorobenzyl alcohol, *p*-chlorobenzoic acid およびそれらのベンゼン環の 2 位が水酸化されたものなどが検出された。水溶性画分を酵素および塩酸で加水分解すると脂溶性画分の代謝物のうちで OH および COOH を有する化合物が検出された。なお、ヒエにおいても同様の代謝生成物が検出された。以上の結果から、植物中のベンチオカーブの代謝経路として、図 2 の中の P で示す経路を想定した。土壌中の分解と異なり、ベンゼン環の 2 位水酸化化合物が各種検出され、それらの配糖体がかなりの量生成した。また、土壌および光分解の場合と異なりベンチオカーブの S が酸化された benthicarb sulfoxide は検出されなかった。処理後時間の経過とともに、組織と結合した代謝物が増加し、最終的には一部がリグニンなどに組み込まれるものと推定した¹⁰⁾。

前述のようにベンチオカーブは稲よりもヒエのほうがよく吸収し全草に移行しやすく、選択殺草性の一因となっているものと推定された。この選択殺草性と代謝との関係をしらべた。1 葉期、3 葉期、5 葉期のイネおよび

タイヌビユの根から ^{14}C -ベンチオカーブを吸収させ、 ^{14}C -ベンチオカーブの茎葉部への移行量をしらべると、ヒエ 1 葉期 > ヒエ 3 葉期 > ヒエ 5 葉期 = イネ (1, 3, 5 葉期) となり、ヒエの幼植物では茎葉部への移行量が大きい。 ^{14}C -ベンチオカーブの吸収を打ち切り、全放射能に対する ^{14}C -ベンチオカーブの量比の推移をしらべると、ヒエ 1 葉期では 10 日後半分に減少するのに過ぎないが、イネでは 5 日後すでに 10% に減少し、10 日後ベンチオカーブは検出されなかった。ヒエに比べイネのほうがはるかに代謝解毒が速いことがわかる。ヒエの葉齢が進むにつれイネとの差がなくなった。イネでは生長の度合に関係なく速く代謝した。以上、イネとヒエの間およびヒエの各葉期の間の殺草性の強弱に対して、ベンチオカーブの吸収移行と代謝の両面が寄与しているものと推論した。なお、両植物および生長の度合で、代謝物の種類と量比に差は見られなかった¹²⁾。

ベンチオカーブが土壌によく吸着されることは土壌の項 (p. 205) ですでに述べた。また、除草剤は一般に土壌の種類によって殺草性に差があることが認められている。ベンチオカーブの土壌吸着と殺草性の関係を明らかにした。まず、20 種類余りの土壌を用いベンチオカーブの吸着性を比較した。ベンチオカーブは水溶液から土壌によく吸着されるが、吸着性は土壌により大きい差があり、土壌の有機物含量および C.E.C. と高い相関が認められた。各種標準粘土鉱物を比較するとモンモリロナイトその他の 2:1 型粘土鉱物によく吸着されるが、土壌に比べると小さい。また土壌から H_2O_2 処理で有機物を除去すると吸着性は激減した。したがって、ベンチオカーブの土壌吸着の主体は土壌有機物 (腐植) であると推論した。一方、これらの土壌のベンチオカーブを混合して稲を生え、植物のベンチオカーブ吸収量と植物の生育を阻害する土壌中の薬量をしらべた。これらの実験結果から、土壌の有機物含量—土壌水中のベンチオカーブの濃度—植物の吸収量—植物に対する生理活性、の相互の関係の間に高い相関が見られ、有機物含量の高い土壌ではベンチオカーブを多量に吸着して植物への供給を抑え、殺草性が抑えられるものと推論した¹³⁾。

また、無菌的に栽培した稲およびヒエで ^{14}C -ベンチオカーブの吸収および代謝生成物をしらべたところ、通常の有菌栽培の場合と差が見られなかった。根圏微生物はベンチオカーブの吸収にはほとんど影響せず、また植物中の生成物は根外で微生物により分解されたものを吸収したものではなく、植物体内の代謝によって生成したものであることを確認した。またベンチオカーブを吸収させた無菌栽培稲の根をよく洗い無菌的に水に移植する

と、水中にベンチオカーブおよび代謝生成物が溶出された¹⁵⁾。

次に、ポット試験で、稲苗移植7日後に湛水土壌表面に¹⁴C-ベンチオカーブを散布し、出穂時および収穫時の土壌中および稲内各部位に分布する放射性化合物の種類と量をしらべた。田面水中の放射能は施用後急速に減少し、20日後約1/100に低下し、出穂時に約0.04%が残存した。出穂時土壌中に約20%、稲体に1.7%、収穫時に土壌に17%、稲体に2.1%が残留した。土壌中の挙動についてはすでに述べた。2時期とも放射能の大部分は茎葉部および根に分布し、濃度も高かった。放射性化合物のうちベンチオカーブの占める割合は低く、大部分は代謝生成物として存在した。代謝生成物としては、4葉期の稲で明らかにした図2に示す化合物のほかに、*p*-chlorobenzyl methyl sulfone が新たに検出された。ベンチオカーブおよび各代謝生成物の存在割合は稲の生育時期および部位により大きい差がみられた。玄米中の残留量は代謝物もベンチオカーブもともに低かった。

2. ジフェニルエーテル系除草剤

CNP, クロメトキシニル, Bifenox を中心に土壌から植物への吸収・移行, 植物体内の代謝について, 幼植物を用いる室内実験により研究した。いずれもベンゼン環を¹⁴Cで標識した化合物を用いて研究した。

(1) CNP²¹⁾

¹⁴C-CNP を含む水耕液に根部だけを浸して吸収させると、稲、ヒエともに吸収量は少なく、とくに茎葉部への移行はきわめて少なかった。茎葉基部を含めて浸漬すると吸収量および茎葉部への移行量ははるかに増加した。また水耕と土耕を比較すると、¹⁴C-CNPを混入した土壌からの吸収量は水耕に較べはるかに少なかった。したがって圃場に散布した場合、稲への吸収は水中または土壌表面から茎基部を通して吸収され、雑草への吸収は葉面および茎から吸収されるものが多いと考えられる。

地上部に移行した代謝生成物は初期には¹⁴C-CNP以外ほとんど検出されず、代謝分解はきわめて遅いことを示した。日時の経過とともに水溶性代謝物および組織に結合した代謝物が増加した。

代謝生成物の量はきわめて少ないが、ニトロ基が還元されたアミノ体とそのホルムアミドおよび*N*-β-D-グルコシド、ニトロ基が水酸基で置換された化合物、エーテル結合が切断して生成した trichlorophenol および *p*-nitrophenol などが、茎葉部根部ともに検出された。

(2) クロメトキシニル²⁰⁾

CNPに較べると根部からもはるかによく吸収された。また、土耕からも水耕液からの1/2~1/4が吸収され、

それほど大きい差は見られなかった。単位重量当たりの吸収量を比較すると、稲よりもヒエのほうが大きく、2葉期と4葉期の間では両植物ともほとんど差がなかった。

¹⁴C-クロメトキシニルを根部から吸収させると、吸収された全放射能に占める脂溶性画分の割合は次第に減少し、水溶性画分への代謝がみられた。代謝生成物として約10種類の化合物が検出された。ニトロ基の還元とともに、メチトキシ基からメチル基の脱離がおり、主要な代謝生成物としてクロメトキシニルアミノ体とそのアシル誘導および conjugate, 脱メチル体とその配糖体などの存在が確認された。

(3) Bifenox (MC-4379)²²⁾

土壌の項で述べたように、Bifenox は土壌中で、主要生成物として、ニトロ基が還元されたアミノ体、加水分解生成物の遊離酸、遊離酸型のアミノ体を生成する。これらの放射性化合物を作り、¹⁴C-Bifenox とともに植物の吸収・移行・代謝について研究した。

¹⁴C-Bifenox は根部でよく吸収されたが、Bifenox として茎葉部へ移行する量は少なく、なおかなりの殺草力のある加水分解生成物の遊離酸として茎葉部へ移行する。遊離酸を根に与えると吸収量は少ないが、吸収されたものは容易に茎葉部へ移行した。Bifenox のアミノ体および遊離酸のアミノ体は、いずれも茎葉部へほとんど移行しなかった。Bifenox を吸収させた場合、初期の代謝物は遊離酸が多く、他に少量のアミノ体、ホルミルおよびアセチルアミノ体、ニトロ基、水素原子およびクロル原子が水酸基で置換されたものなど10種類余りの代謝物が検出された(図7)。時間の経過とともに水溶性画分が増加した。水溶性画分の主成分はクロル側ベンゼン環の*o*-位のHまたはClがOHで置換された化合物の配糖体であることがわかった。

Bifenox および遊離酸のアミノ体を与えた場合は溶媒では抽出できない画分の増加が著しく、植物組織へ結合していくものと推定される。

Bifenox の場合、きわめて興味あることには、植物に光を当てて代謝させた場合と暗所で代謝させた場合とで主要代謝経路が異なっていた(図7)。光照射下で Bifenox を根から2日間吸収させると、茎葉部は Bifenox の遊離酸が多く、Bifenox 自体もかなりの量存在する。さらにこれを光の下で8日間代謝させてもそれらの量はそれほど急激に変化せず、暗黒下では8日間に Bifenox の量は約1/10に減少し、アミノ体は急速に増加し、8日後 Bifenox の約5倍になった。すなわち、暗所では Bifenox は急速に解毒されてアミノ体になる、このこと

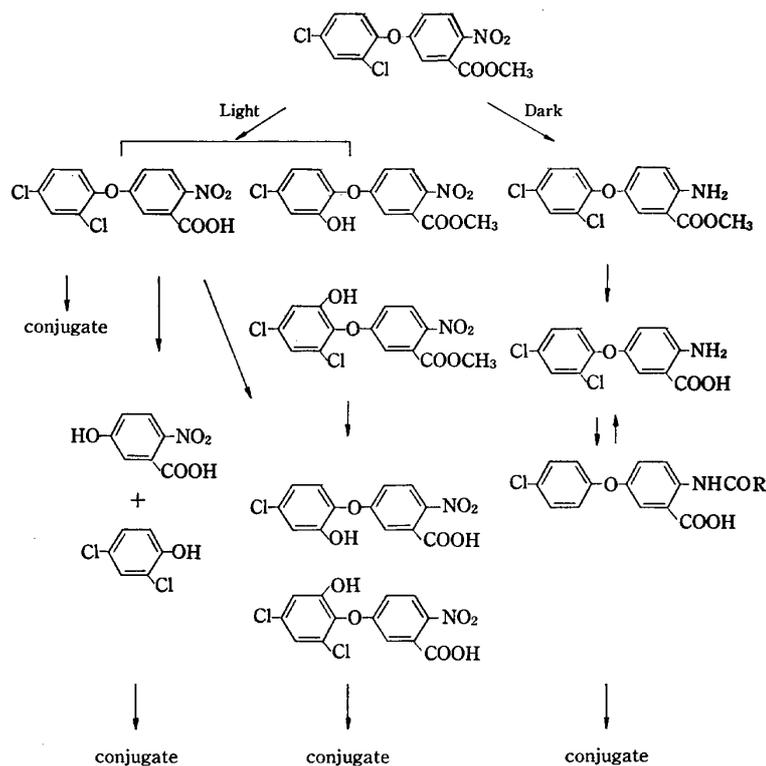


図7 植物中の光線下および暗所における Bifenox の主要代謝経路

がジフェニルエーテルの除草作用に対する光要求性と関係があるか否かは今後の問題として残された。

イネ、タイヌビエ、食用ビエの間の Bifenox の選択殺草性とも関連して、これら3植物の Bifenox の吸収および代謝を比較した。タイヌビエは3時間で Bifenox をイネの2倍以上吸収した。食用ビエはこの中間であった。Bifenox に比べると遊離酸の吸収は少ないが、植物間で同様の関係が見られた。一方吸収された Bifenox は、タイヌビエおよび食用ビエではあまり変化しないが、イネではヒエに比べると急速に代謝された。イネでは茎葉部には Bifenox としての存在量は少なく、大部分が活性の弱い遊離酸として存在したが、タイヌビエでは大部分が Bifenox として存在した。タイヌビエに比べイネでは Bifenox の吸収が少なく分解も速いことは、両植物の間の選択殺草性の一因になっているものと推定した。

(4) NIP (Nitrofen)²⁹⁾

稲幼植物を植えた湛水土壤表面に ¹⁴C-NIP を施用し、稲体への吸収量および主代謝生成物の経時変化をしらべた。CNP の場合と同様に吸収された放射性の大部分は NIP 自体で、分解の速度は遅かった。NIP 以外ではアシルアミノ体および極性の大きい化合物の量が比較的多く、アミノ体もわずかに検出された。

3. MCP およびフェノチオール³⁶⁾

MCP (MCPA) の植物体内の代謝に関する研究は意外に少なく、とくに水稻での代謝についてはほとんど研究されていない。MCP とともにそのチオエステルのフェノチオールについて、土壌から稲への吸収および稲体内における代謝過程について研究した。

¹⁴C-MCP および ¹⁴C-フェノチオールともに水稻の根から比較的容易に吸収され、10日間で吸収された放射能の約10%が茎葉部に移行した。MCP はそのままの形で茎葉部へ移行するが、フェノチオールは速やかに加水分解されて MCP となる。処理して23時間後には根部茎葉部ともフェノチオールは存在せず、植物中の移行はおもに MCP として行なわれるものと推定した。

吸収された放射性物質は、次第に脂溶性画分が減少して水溶性画分が増加し、さらに組織から抽出できない結合残渣に変化した。アセトン抽出物のエーテル可溶性物質は大部分が MCP で、他に少量の代謝生成物が認められた。エーテル可溶性画分と、水溶性画分の加水分解生成物を同定し、フェノチオールおよび MCP の植物中の代謝経路を図8のように想定した。

4. MT-101³⁸⁾

¹⁴C-MT-101 を用い、水稻の吸収、移行、代謝について研究した。¹⁴C-MT-101 を含む水耕液または土壌に稲幼植物を移植すると、根部、茎葉部とも放射性化合物は増加するが、吸収移行量は少ない。土壌で MT-101 は速やかに分解して α -(2-naphthoxy) propionic acid (NPA) を生成するので、主として NPA を吸収しているものと思われる。植物体内の主要な代謝物として、NPA、 α -[2-(3-hydroxy) naphthoxy] propionic acid (NPA-OH) および抱合体が検出された。抱合体画分を β -グルコシダ

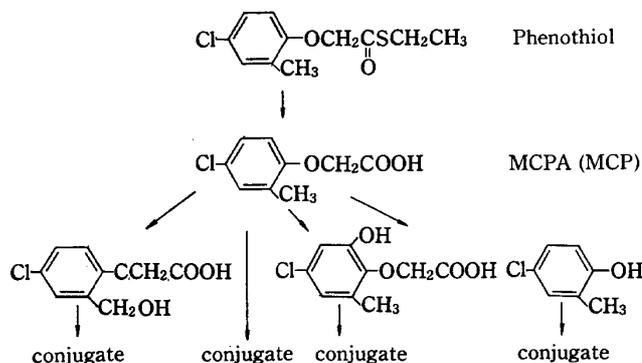


図8 フェノチオールおよび MCP の植物中の想定代謝経路

ーゼおよび塩酸で加水分解すると NPA-OH のみが検出され NPA は検出されなかった。以上の結果から MT-101 の植物中の主要代謝経路を図6のように想定した。

(附記)

本研究のうち、ベンチオカーブは石川莞爾氏および中村安夫氏(クマイ化学工業株式会社), CNP は小山田正美氏および下鳥均氏(三井東圧化学株式会社), Bifenox およびフェノチオールは大山広志氏(北興化学工業株式会社), MT-101 は小山田正美氏(上記), クロメトキシニルは仁木良夫氏(名古屋大学農学部), PCP は五十嵐美千代氏(同)が中心になり研究した。そのほか多数の人が参加し、名古屋大学農学部土壌学研究室において研究されたものである。共同研究者の方に心からお礼申し上げる。

また、放射性化合物および多数の合成化合物をご供与いただき、多大のご援助ご協力をいただいたクマイ化学工業株式会社、三井東圧化学株式会社、北興化学工業株式会社、石原産業株式会社、日産化学工業株式会社に対して深甚の謝意を表す。

さらに、教授の熊田恭一先生をはじめ名古屋大学農学部土壌学研究室の皆さんには常にご指導ご助言を賜わり、土壌分析その他多大のご援助をいただいた。また、農林省農業技術研究所の松中昭一氏のご助言はこの研究の糸口ともなり、研究の途上常にご指導ご助言をいただいた。ここに厚く御礼申し上げます。

引用文献(研究発表および総説)

1. PCP 関係

- 1) 鍛塚昭三・五十嵐美千代: 土壌中における PCP の分解(第1報)。土壌中の PCP の定量法。日本土壌肥料学雑誌 **45**, 321 (1974)
- 2) S. Kuwatsuka & M. Igarashi: Degradation of PCP in Soils. (II). The Relationship between the Degradation of PCP and the Properties of Soils, and the Identification of the Degradation Products of PCP. *Soil Sci. Plant Nutr.* **21**, 405 (1975)
- 3) 五十嵐美千代・鍛塚昭三: 土壌中における PCP の分解経路。日本土壌肥料学会講演要旨集 **18**, 14 (1972)
- 4) 五十嵐美千代・鍛塚昭三: 土壌中における PCP メチルエーテルの分解。同上 **19**, 19 (1973)

2. ベンチオカーブ関係

- 5) K. Ishikawa, Y. Nakamura & S. Kuwatsuka: Degradation of Benthocarb Herbicide in Soil. *J. Pesticide Sci.* **1**, 49 (1976)
- 6) Y. Nakamura, K. Ishikawa & S. Kuwatsuka:

Degradation of Benthocarb Herbicide in Soils as Affected by Soil Conditions. *J. Pesticide Sci.* **2**, 7 (1977)

- 7) K. Ishikawa, Y. Nakamura & S. Kuwatsuka: Volatilization of Benthocarb Herbicide from the Aqueous Solution and Soil. *J. Pesticide Sci.* **2**, 127 (1977)
 - 8) K. Ishikawa, Y. Nakamura, Y. Niki & S. Kuwatsuka: Photodegradation of Benthocarb Herbicide. *J. Pesticide Sci.* **2**, 17 (1977)
 - 9) Y. Nakamura, K. Ishikawa & S. Kuwatsuka: Uptake and Translation of Benthocarb Herbicide by Plants. *Agric. Biol. Chem.* **38**, 1129 (1974)
 - 10) Y. Nakamura, K. Ishikawa & S. Kuwatsuka: Metabolic Fate of Benthocarb Herbicide in Plants. *Agric. Biol. Chem.* in press
 - 11) K. Ishikawa, Y. Nakamura & S. Kuwatsuka: Fate and Behavior of Benthocarb Herbicide in Soil Environment and Plants. Proc. 5th Asian Pacific Weed Sci. Soc. Confr. p. 231, 1976
 - 12) 中村安夫・石川莞爾・鍛塚昭三: ベンチオカーブのイネ・ヒエ間における選択殺草性機構。日本雑草防除研究会第14回大会講演要旨 p. 109, 1975
 - 13) 中村安夫・鍛塚昭三: 除草剤ベンチオカーブの土壌吸着。日本農薬学会第1回大会講演要旨集, p. 224, 1976
 - 14) 中村安夫・鍛塚昭三: ポット栽培による水稻および土壌中での ^{14}C -ベンチオカーブの行くえ。日本農薬学会第2回大会講演要旨集, p. 150, 1977
 - 15) 中村安夫・鍛塚昭三・谷田沢道彦: 無菌栽培のイネ幼植物における ^{14}C -ベンチオカーブの代謝。雑草研究 **22** 別号, 31 (1977)
3. ジフェニルエーテル系除草剤関係
- 16) Y. Niki & S. Kuwatsuka: Degradation of Diphenyl Ether Herbicides in Soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **22**, 223 (1976)
 - 17) Y. Niki & S. Kuwatsuka: Degradation Products of Chlomethoxynil (X-52) in Soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* **22**, 233 (1976)
 - 18) M. Oyamada, S. Kuwatsuka & M. Yoshimoto: Degradation of CNP, a Diphenyl Ether Herbicide, in Soils. *J. Pesticide Sci.* under preparation.
 - 19) H. Ohyama & S. Kuwatsuka: Degradation of Bifenox, a Diphenyl Ether Herbicide, in Soils. *J. Pesticide Sci.* under preparation.
 - 20) Y. Niki, S. Kuwatsuka & I. Yokomichi: Absorption, Translocation and Metabolism of Chlomethoxynil (X-52) in Plants. *Agric. Biol. Chem.* **40**, 683 (1970)
 - 21) S. Kuwatsuka, Y. Niki, M. Oyamada & H. Ohyama: Fate of Diphenyl Ether Herbicides in Soils and Plants. Proc. 5th Asian Pacific Weed Sci. Soc. Confr. p. 223, 1976
 - 22) H. Ohyama & S. Kuwatsuka: Fate of Bifenox in Rice Plant and Soil Environment. Proc. 5th

- Asian Pacific Weed Sci. Soc. Confr. p. 227, 1976
- 23) 鋤塚昭三・小山田正美・仁木良夫: ジフェニルエーテル系除草剤の土壌中における分解. 日本農芸化学会講演要旨集 **48**, 81 (1973)
- 24) 小山田正美・鋤塚昭三: ジフェニルエーテル系除草剤 CNP および分解生成物の消長と土壌の酸化還元状態. 日本土壌肥料学会大会講演要旨集 **20**, 8 (1974)
- 25) 下鳥 均・鋤塚昭三: CNP の土壌中における分解生成物の挙動. 日本農芸化学会大会講演要旨集 **50**, 26 (1975)
- 26) 下鳥 均・鋤塚昭三: 2,4,6-Trichlorophenyl 4-aminophenyl ether の土壌有機物との相互作用. 日本農薬学会大会講演要旨集, 222 (1976)
- 27) 大山廣志・鋤塚昭三: 4種ジフェニルエーテル系除草剤の土壌中での分解の比較. 日本農薬学会第1回大会第1回講演要旨集, 220 (1976)
- 28) 大山廣志・鋤塚昭三: ジフェニルエーテル系除草剤アミノ態の土壌中での挙動に対する化学構造の影響. 日本農薬学会第1回大会講演要旨集, 221 (1976)
- 29) 大山廣志・鋤塚昭三: 4種ジフェニルエーテル系除草剤のイネ体での挙動. 雑草研究 **21** (別号), 12 (1976)
- 30) 下鳥 均・鋤塚昭三: CNP の光分解. 未発表
- 31) 大山廣志・鋤塚昭三: Bifenox の光分解. 未発表
4. DCPA および MCC 関係
- 32) 鋤塚昭三・早川 茂: 土壌中における除草剤 swep の分解. 日本土壌肥料学会大会講演要旨集 **17**, 22 (1971)
- 33) 鋤塚昭三・堀兼 明: 除草剤 swep の土壌中における分解 (II). 日本土壌肥料学会講演要旨集 **20 II**, 56 (1974)
- 34) 鋤塚昭三: 湛水条件下および畑地条件下における土壌中の除草剤 swep および DCPA の分解生成物. 日本土壌肥料学会講演要旨集 **19**, 19 (1973)
5. MCC およびフェノチオール関係
- 35) 大山廣志・鋤塚昭三: 除草剤フェノチオールの土壌中における分解. 日本農薬学会第2回大会講演要旨集 p. 151, 1977
- 36) 大山廣志・鋤塚昭三・田村穰太郎: 除草剤フェノチオールのイネ体での吸収・移行および代謝. 雑草研究 **22** 別号, 37 (1977)
6. MT-101 関係
- 37) 小山田正美・鋤塚昭三: 水田環境中における MT-101 の挙動 (第1報). 湛水土壌中における分解および光分解. 日本農薬学会第2回大会講演要旨集 p. 104, 1977
- 38) 小山田正美・鋤塚昭三・遠山輝彦・入交 毅: 水田環境中における MT-101 の挙動 (第2報), 水稲の吸収・移行・代謝および模擬水田土壌系における消長. 雑草研究 **22** 別号, 34 (1977)
7. 総説
- 39) 鋤塚昭三: 湛水土壌中における除草剤の分解. 近代農業における土壌肥料の研究第3集. 日本土壌肥料学会編, 養賢堂 p. 107, 1972
- 40) 鋤塚昭三: 土壌と農薬. 化学工業 **23**, 1489 (1972)
- 41) S. Kuwatsuka: Degradation of Several Herbicides in Soils under Different Conditions. "Environmental Toxicology of Pesticides." ed. by F. Matsu-mura, G. M. Boush and T. Misato. Academic Press, New York and London, p. 385, 1972
- 42) 鋤塚昭三: 除草剤の土壌中における残留と消長. 植物防疫 **27**, 407 (1973)
- 43) 鋤塚昭三: 除草剤の土壌中における吸着・移行・分解と除草作用. 植物の化学調節 **8**, 72 (1973)
- 44) S. Matsunaka & S. Kuwatsuka: Environmental Problems Related to Herbicidal Use in Japan. "Environmental Quality and Safety." Vol. 4. ed. by F. Coulston and F. Korte., Georg Thieme Verlag, Stuttgart and Academic Press, New York and London, p. 141, 1975
- 45) 鋤塚昭三: 土壌中における除草剤の分解. 農薬科学 **3**, 23 (1975)
- 46) S. Kuwatsuka & Y. Niki: Fate and Behavior of Herbicides in Soil Environments with Special Emphasis on the Fate of Principal Paddy Herbicides in Flooded Soils. *Rev. Plant Protec. Res.* **9**, 143 (1976)