

短 報

土壤殺菌剤 PCNB, その代謝物および HCB の 土壤および作物中の残留*

小木曾 正敏, 田 辺 仁 志

愛知県農業総合試験場
 (昭和 56 年 12 月 26 日受理)

Residue of Quintozen, Its Metabolites and Hexachlorobenzene in the Soil and Crops*

Masatoshi OGISO and Hitoshi TANABE

Aichiken Agricultural Research Center, Yazako, Nagakute, Aichi-gun, Aichi 480-11, Japan

The distribution pattern of PCNB (quintozen, pentachloronitrobenzene) and its metabolites in potato, cabbage, Chinese cabbage, burdock, Japanese radish, carrot, spinach and Japanese butterbur grown in soil treated with PCNB was investigated. Residues of PCNB, its main metabolites (pentachloroaniline and pentachlorothioanisole) and also its technical impurity (hexachlorobenzene) were found in larger amounts in surface tissues of roots in contact with soil than in the inner tissues of roots or the tops of crops. The metabolites were sometimes detected at a higher concentration in the surface tissues of roots than in the soil. However, the leaves of spinach and carrot were much more contaminated with PCNB than were cabbage, Chinese cabbage and leaves of Japanese radish, suggesting that a distance between leaves and soil surface is a factor affecting contamination.

緒 言

ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) は、十字科作物の根こぶ病, バレイシヨのそうか病, ナス, トマト, ピーマン, キュウリ, ハクサイ等の苗立枯病などリゾクトニア属の病原菌に効果を示し, 現在わが国で用いられている土壤殺菌剤の中では最も使用量の多い薬剤である。とくに最近, 根こぶ病による被害が問題となり, 本薬剤の使用量は増加する傾向がみられている。

一方施用された本薬剤の土壤中における分解, 消失については多くの研究がなされており, 畑土壌では比較的安定で, 長期間残留することが知られている¹⁻⁸⁾。また土壌から作物体への移行, 残留について, Gorbach ら⁹⁾は, バレイシヨ塊茎の皮部から PCNB およびその代謝

物ペンタクロロアニリン (PCA) とほかに未知代謝物を検出したが, 塊茎の内部からは PCNB は検出しなかった。Kuchar¹⁰⁾ らはワタ幼植物から代謝物の PCA およびペンタクロルチオアニソール (PCTA) を検出した。五十嵐ら⁴⁾ は ¹⁴C-PCNB を用いてトウモロコシ幼植物中に PCA, PCTA のほかに 2 種類の未知代謝物の存在を認め, そのうちの 1 種類は代謝物の主要部分を占めると述べている。岡崎^{5,11)} はハクサイでは PCNB よりもその代謝物 PCTA の残留量が多く, さらに土壌, トウモロコシ幼植物体から PCTA のスルホキシド体およびスルホン体を検出した。また最近西村ら⁸⁾は, PCNB および製剤中のヘキサクロルベンゼン (HCB) はともにバレイシヨ, ダイコン, トウモロコシ, ダイズ, ラッカセイ, サツマイモでの残留が少なく, ニンジンには多いこと, さらに HCB の部位別残留は, 根部の表皮部に多いことを報告している。

このように PCNB 剤の土壌, 生物体における代謝,

* PCNB の植物および土壌における動態 (第 1 報)
 Fate of Quintozen in Plants and Soils (Part 1)

残留については複雑な様相を示し、また製剤中の不純物である HCB が化学物質審査規制法による特定化学物質に指定されたことなどから現地の施用ほ場における作物残留実態を把握することが必要と考え本研究を行なった。

調査方法

1. 試料の採取

試料採取ほ場の概要を Table 1 に示す。No. 1~3 のほ場は過去 10 年近く PCNB 剤を連用したほ場であり、No. 4~8 は本調査の年に初めて施用したほ場である。分析試料（作物、土壌）は各作物の収穫適期に 1 ほ場当たり 5 カ所から採取し、地上部は軽く、地下部は土壌粒子が残らないよう洗い流した。作物体は地上部（茎葉部、根の地上部）地下部表層部（土壌との接触部で厚さ約 1 mm）、地下部内部に分けて分析に供した。

2. 抽出方法

土壌からの抽出は岡崎⁵⁾の方法に準じ、5 mm の篩を通した生土 30 g にアセトン 150 ml を加え 30 分振とう後ろ過する。ろ液の 25 ml をとり 20% 塩化ナトリウム

溶液 25 ml, *n*-ヘキサン 25 ml を加えて 10 分振とうし、*n*-ヘキサン層をとり脱水、濃縮後定容しガスクロマトグラフ試料とした。

作物は、ミキサーで均質化した試料 100 g（地下部表層部は 5~10 g）にアセトン 200 ml を加えて 5 分振とう後減圧ろ過し、ろ液に塩化ナトリウム 30 g, 水 400 ml, *n*-ヘキサン 150 ml を加えて 5 分振とうする。この操作を 2 回繰り返して *n*-ヘキサン層をあつめて脱水、濃縮後フロリジルカラムを用い、5% エーテル含有 *n*-ヘキサン 200 ml で展開し、濃縮後定容してガスクロマトグラフ試料とした。

3. 揮散実験

PCNB, PCA, PCTA, HCB の 2.5 ppm アセトン溶液 1 ml をビーカーにとりアセトンを揮散させる。その後 25°C 湿度 30~50% の暗室に静置し 1, 2, 4, 8, 24, 48, 96 時間後 *n*-ヘキサンで定容し残存量を測定し揮散量を求めた。

4. ガスクロマトグラフィ条件

機種は日本電子製 JGC-1100 型 (ECD), 5% OV-17/ ガスクローム Q を充填したガラスカラムを用い、カラ

Table 1 Outline of fields and crops investigated.

Field number	Soil texture	Crops	Application method and rate of PCNB
1	SL	Potato	Overall and successive application 15 kg/10 a
2	SL	Potato Cabbage (Succeeding crop)	Overall and successive application 15 kg/10 a
3	LCoS	Potato	Overall and successive application 15 kg/10 a
4	SL	Potato	Ride application 10 kg/10 a
5	LCoS	Chinese cabbage Burdock (Succeeding crop)	Ride application 20 kg/10 a
6	LCoS	Chinese cabbage Burdock (Succeeding crop)	Ride application 20 kg/10 a
7	SL	Japanese radish Carrot Spinach Spinach (Succeeding crops)	Overall application 30 kg/10 a
8	SL	Japanese butterbur	Overall application 30 kg/10 a

Potato: *Solanum tuberosum* L.

Cabbage: *Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.

Chinese cabbage: *Brassica pekinensis* RUPR.

Burdock: *Arctium lappa* L.

Japanese radish: *Raphanus sativus* L.

Carrot: *Daucus carota* L. var. *sativa* Dc.

Spinach: *Spinacia oleracea* L.

Japanese butterbur: *Petasites japonicus* Miq.

ム 185°C, 検出器 250°C, 注入口 250°C の温度でキャ
リヤーガスは N₂: 1.2 kg/cm² で行なった.

結 果

各作物収穫時の土壌残留量および土壌から作物各部へ

Table 2 Residue of PCNB, its metabolites and HCB in soils and rate of translocation^{a)}
to crops from soils.

Fields No.	Crops		Rate of translocation of PCNB, PCA, PCTA and HCB to crops from soils (%)				Residual amounts of PCNB, PCA, PCTA and HCB in soils (ppm) ^{b)}			
			PCNB	PCA	PCTA	HCB	PCNB	PCA	PCTA	HCB
1	Potato	Inner part of tubers	0.0	0.9	4.6	10.0	19.4	1.36	0.791	0.12
		Peels	14.6	158	351	568				
2	Potato	Shoots	0.9	2.8	1.6	2.9	0.696	1.42	0.637	0.272
		Inner part of tubers	0.1	1.8	0.3	2.9				
		Peels	32.2	208	259	145				
3	Potato	Inner part of tubers	0.0	1.3	0.9	4.2	3.80	1.04	0.859	0.236
		Peels	35.9	185	244	318				
4	Potato	Inner part of tubers	0.0	0.0	0.0	0.0	11.2	0.042	0.039	0.067
		Peels	1.2	16.7	17.9	0.0				
2	Cabbage	Leaves	0.1	0.0	0.0	0.0	1.2	0.92	0.31	0.065
		Inner part of roots	0.0	3.0	5.8	9.2				
		Outer layer of roots	1.8	21.1	61.3	44.6				
5	Chinese cabbage	Shoots	0.0	0.4	0.9	0.0	80.0	0.224	0.435	0.153
		Inner part of roots	0.3	29.0	53.3	20.3				
		Outer layer of roots	4.5	129	185	89.5				
6	Chinese cabbage	Shoots	0.0	0.0	0.3	0.0	69.6	0.224	2.38	0.116
		Inner part of roots	0.4	44.6	3.2	36.1				
		Outer layer of roots	19.5	319	50.8	168				
5	Burdock	Shoots	1.1	1	0.0	1	0.55	0.001	0.053	0.001
		Inner part of roots	2.7	1	0.0	0.0				
		Outer layer of roots	126	10	7.8	1				
6	Burdock	Shoots	0.2	2.7	0.1	8.0	9.42	0.492	0.72	0.05
		Inner part of roots	0.1	0.5	0.0	4.0				
		Outer layer of roots	21.8	7.3	5.6	1064				
7	Japanese radish	Leaves	0.1	3.2	0.5	0.7	29.0	0.136	0.20	1.24
		Inner part of expouser roots	0.0	4.4	1.2	0.3				
		Outer layer of expouser roots	2.3	57.0	12.6	0.9				
		Inner part of underground roots	0.0	2.5	3.5	0.4				
		Outer layer of underground roots	10.5	176	226	12.2				
7	Carrot	Leaves	0.5	17.8	1.3	1.2	81.0	0.411	0.796	1.13
		Inner part of roots	0.3	2.9	0.0	0.5				
		Outer layer of roots	85.9	169	153	98.2				
7	Spinach	Shoots	0.8	27.2	22.5	0.5	74.7	1.30	1.38	1.11
		Roots	30.5	468	855	45.6				
7	Spinach	Shoots	0.1	2.8	2.3	0.4	39.6	0.158	0.43	0.768
		Roots	4.3	52.2	36.9	29.0				
8	Japanese butterbur	Leaves blade	0.2	4.5	0.0	2.5	72.7	33.8	4.35	1.20
		Petiole	0.1	0.3	0.1	0.1				
		Shizome	4.1	17.2	12.9	22.5				

^{a)} (Residual amounts in crops/residual amounts in soils) × 100.

^{b)} Oven-dried basis.

の移行率 $((\text{作物各部残留量}/\text{土壌残留量}) \times 100)$ を Table 2 に示す。

土壌残留量は、連用ほ場では初めて施用したほ場に比べて PCNB の残留割合が少なく、PCA、PCTA の残留割合が多いことが認められた。

作物残留量は、土壌残留量と関係があると思われるので、作物体各部位への移行率を求めて表示した。

PCNB の地上部への移行率は、ダイコン根地上部表層部が最も高く、次いでゴボウ茎葉部、ハウレンソウ葉身部、ニンジン茎葉部で、ハクサイ、キャベツの結球部、ダイコン地上部内部では低かった。PCNB の代謝物である PCA と PCTA の地上部への移行率は、PCNB より高く、とくにハウレンソウ葉身部、ニンジン茎葉部、ダイコン地上部表層部では高かった。PCNB 製剤中の不純物 HCB の地上部への移行率は、PCNB より高くフキ葉身部、パレイシヨ茎葉部で約 3% であった。

PCNB の地下部内部への移行率は、全般的に低く、キャベツ根内部、パレイシヨ塊茎肉質部、ニンジンおよびダイコンの根内部では地上部への移行率に比べて低かった。PCA、PCTA の地下部内部への移行率は、PCNB より高く、とくにハクサイ根内部で PCA が土壌残留量の 29~45%、PCTA が 3~53% を示した。しかしニンジン根内部では PCNB と同様に地上部への移行率より低かった。土壌から地下内部への HCB の移行率は、PCNB よりやや高かった。

土壌から地下部表層部への PCNB の移行率は、各作物ともに地上部、地下部内部への移行率に比べて高く、とくに No. 5 ほ場のゴボウ表層部で 126%、ニンジン表層部で 86% を示した。PCA、PCTA の地上部表層部への移行率も各作物ともに地上部、地下部内部より高く、パレイシヨ塊茎皮部、ハクサイ根表層部、ゴボウ、ニンジン、ダイコン根表層部では 100% を越え、とくにハウレンソウの根では PCA が土壌残留量の 468%、PCTA が 855% を示した。HCB の地下部表層部への移行率は、各作物ともに他の部位への移行率より高く、パレイシヨ塊茎皮部、ハクサイ根表層部、ゴボウ表層部では土壌中の残留量より多かった。

考 察

今回調査した現地ほ場における土壌から作物体各部位への移行率をみると、PCNB、PCA、PCTA、HCB ともに土壌と接する地下部表層部が高く、地上部、地下部内部では低いことが認められた。この結果は、PCNB の地上部への移行はわずかでその大部分は根に残留すると報告した Gorbach ら⁹⁾、五十嵐ら⁴⁾および PCNB、HCB

は根の表層部に残留するという西村ら⁸⁾の調査結果と一致した。

このように土壌と接している作物体地下部表層部への移行率が導管部、篩部を含む地下部内部より高いこと、ダイコン根地上部表層部と地下部表層部の移行率は均一ではなく地上部は地下部より低いことなどから、PCNB、PCA、PCTA、HCB の作物体地下部表層部から作物体内部への移行は少ないと考えられる。土壌から地下部表層部への移行には直接土壌粒子と接触することによる移行のほか土壌溶液、土壌中の気相等も関与していると考えられるのでさらに検討する必要があると思われる。

有機塩素剤の BHC、ディルドリンは根菜類の中でもニンジン、ゴボウに多く残留するといわれている¹²⁾が、本調査の PCNB でもニンジン、ゴボウの地下部表層部への移行率は、ダイコン根地下部表層部より高かった。このような移行率の違いは、栽培期間あるいは作物根の表層部の形態学的な違い等が関与しているのではないかと思われる。

ニンジン、ハウレンソウの茎葉部への移行率は他の作物より高く、最外葉を除去したキャベツ、ハクサイでは少なかった。このことは地下部からの移行がニンジン、ハウレンソウではキャベツ、ハクサイより高いと考えるより、地表面から茎葉部までの距離の短いニンジン、ハウレンソウでは、土壌表面からの PCNB の揮散^{2,5)}と PCNB が残留している土壌粒子が、風、雨等により作物体へ付着することによる汚染が大きいと考えられる。

またフキはビニールハウス内での栽培であったため土壌より揮散した PCNB が、ハウス内にとどまり葉柄部に比べ表面積の多い葉身部に付着したためと思われる。このことはフキ葉柄部を皮部と中の部分にわけた場合、PCNB および代謝物のほとんどは皮部から検出されたことから伺える。

PCA、PCTA の作物体地下部表層部への移行率は PCNB に比べ高かった。この原因としては、PCNB の根面、根圏土壌での微生物分解、あるいは PCA、PCTA の根面への選択的吸着、吸収等が考えられる。中西ら¹³⁾は、微生物による PCNB の代謝を研究し、PCA への分解反応は広く微生物に共通な代謝経路であり、PCTA への代謝も起こり SCH_3 基は生体内の含硫黄化合物に由来するものと推定した。根圏土壌では非根圏土壌に比べ土壌微生物数も多く、その微生物活性も高い¹⁴⁾ことから、PCNB は根圏土壌では PCA、PCTA への代謝速度が速いことが考えられる。そこで PCNB 無施用ほ場で栽培されたニンジンの茎葉部を PCNB 施用土壌中に 20 日間埋没させた場合の土壌からの移行率を調査した。そ

Table 3 Rate of translocation^{a)} of PCNB, its metabolites and HCB to buried carrot leaves from the soil.

PCNB	PCA	PCTA	HCB
35.6%	1,032%	959%	97.3%

^{a)} See footnote (^{a)} in Table 2.

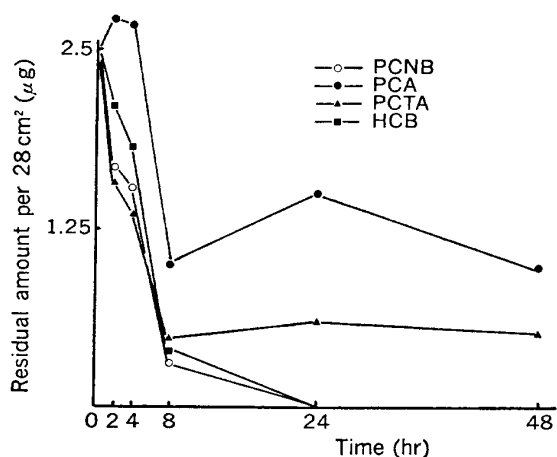


Fig. 1 Disappearance of PCNB, its metabolites and HCB from glass surface, at 25°C in the dark.

の結果 (Table 3) 土壌中に埋没させたニンジン茎葉部への PCA, PCTA の移行率は PCNB 施用畑のニンジン地下部表層部より高かった。

次に PCNB, PCA, PCTA, HCB の揮散速度を比較した。PCNB, HCB は 24 時間後に全部揮散したが, PCA, PCTA は 48 時間後も残存し揮散速度の異なることが認められた (Fig. 1)。

Still¹⁵⁾ は 3,4-ジクロロアニリンはイネの根のリグニンと結合し, NH₂ 基の部分でコニフェニルアルコールと共重合していることを明らかにしたが, PCA においても NH₂ 基と植物組織とが結合していることも考えられる。

これらのことから PCA, PCTA が PCNB と比べ作物体地下部表層部への移行率が高い原因には, PCA, PCTA の根面への吸着の強さと揮散速度が遅いことが一因と考えられる。

以上の結果, PCNB, PCA, PCTA, HCB の作物残留は, 地下部内部, 地上部に比べ土壌と接触する地下部表層部に多く, 地下部表層部から作物体内部への移行は少ないと考えられる。すなわち根菜類の残留量は, 土壌と接触する作物体地下部表層部の濃度に左右され, ダイコン, バレイショに比べ地下部内部と地下部表層部の重量比が小さいニンジンでの残留量は多くなる傾向がある

と思われる。さらに地表面からの距離の短い葉菜類では土壌面からの揮散, 土壌粒子による汚染が考えられる。PCNB の作物残留にかかわる登録保留基準は野菜で 0.08 ppm, イモ類 0.1 ppm と比較的低く設定されており, 適用作物だけでなく後作の作付けに当たっては根菜類よりむしろ地表面から距離の短い葉菜類およびハウス栽培に十分注意することが必要であろう。

要 約

土壌殺菌剤 PCNB 施用ほ場における作物残留の実態調査を行なった。

作物を地上部, 土壌と接触する地下部表層部, 地下部内部に分け調査したところ, PCNB, PCA, PCTA, HCB はいずれの作物においても地下部表層部の残留が多く, とくに PCA, PCTA では土壌残留量より多い場合が認められた。また地上部でも土壌面からの距離の短いハウレンソウ葉身部, ニンジン茎葉部での残留が比較的多かった。

以上の調査結果から PCNB, PCA, PCTA, HCB の作物体での残留様式について考察した。

終りに試料採取に当たってご協力いただいた愛知県内病害虫防除所, 農協の関係各位, 本稿のご校閲の労を賜わった名古屋大学農学部鋤塚昭三博士に厚くお礼申し上げます。

引 用 文 献

- 1) W. H. Ko & J. D. Farby: *Phytopathology* **54**, 64 (1969)
- 2) C. H. Wang & F. B. Broadbent: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **36**, 742 (1972)
- 3) J. Nakanishi: *Ann. Phytopathol. Soc.* **38**, 249 (1972)
- 4) 五十嵐丕・内山正昭・佐藤六郎: *農薬科学* **3**, 132 (1976)
- 5) 岡崎 博: 同上 **3**, 201 (1976)
- 6) B. K. Narra & D. D. Kaufman: *J. Agric. Food Chem.* **26**, 1151 (1978)
- 7) 半川義行: *広島農試報告* **40**, 81 (1978)
- 8) 西村隆信・柘植茂晃・阪本 剛・鈴木重夫・川原哲城: *農薬検査所報告* **20**, 38 (1980)
- 9) S. Gorbach & J. Wagner: *J. Agric. Food Chem.* **15**, 654 (1967)
- 10) E. J. Kuchar, F. O. Geenty, W. P. Griffith & R. J. Thomas: *J. Agric. Food Chem.* **17**, 1237 (1969)
- 11) H. Okazaki: *J. Pesticide Sci.* **4**, 355 (1979)
- 12) 川原哲城: *遺伝* **27**, 10 (1973)
- 13) 中西逸朗・奥 八郎: *日植病報* **35**, 339 (1969)

-
- 14) 土壤微生物研究会編: 土と微生物, 岩波書店, p. 114, 1966
15) G. G. Still, H. M. Balba & E. R. Mansager:

Fourth International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC), Zürich, Abstract Volume V, p. 26, 1978