

## 報 文

## フェニル尿素系殺菌剤ペンシクロン [1-(4-chlorobenzyl)-1-cyclopentyl-3-phenylurea] のイネにおける代謝

黒河内 伸, 高瀬 巖, 山口 勇\*, 見里朝正\*

日本特殊農薬製造株式会社農薬研究所

\*理化学研究所微生物薬理研究室

(昭和62年1月8日受理)

## Metabolism of a Phenylurea Fungicide, Pencycuron [1-(4-chlorobenzyl)-1-cyclopentyl-3-phenylurea] in Rice Plants

Shin KUROGOCHI, Iwao TAKASE, Isamu YAMAGUCHI\* and Tomomasa MISATO\*

Agricultural Chemicals Institute, Nihon Tokushu Noyaku Seizo K. K., Yuki, Yuki 307, Japan

\*Institute of Physical and Chemical Research, Hirosawa, Wako 351-01, Japan

The metabolic fate of pencycuron [1-(4-chlorobenzyl)-1-cyclopentyl-3-phenylurea] in rice plants was investigated with [phenyl-U- $^{14}\text{C}$ ] compound. When the leaves were treated with  $^{14}\text{C}$ -pencycuron radiocarbon gradually penetrated into the leaf tissues and part of them showed an acropetal movement. Most radiocarbon was, however, retained on the leaf surface. Pencycuron always remained as a major component (52% of the applied dose after 40 days) and its metabolites were relatively minor in amount (7% of the applied dose). The metabolites identified were: 1-cyclopentyl-3-phenylurea (IV), 1-(4-chlorobenzyl)-3-phenylurea (V), 1-(4-chlorobenzyl)-1-(*cis*-3-hydroxycyclopentyl)-3-phenylurea (XI) and its *trans* isomer (XII), and glucosides of (XI) and (XII). Unextractable radiocarbon increased with time from 0.9% (1 day) to 16.5% (40 days). When  $^{14}\text{C}$ -pencycuron was sprayed twice on rice plants before heading and at the heading stage, radioactive residues in rice grains were found 0.56 ppm as a pencycuron equivalent, but the radiocarbon was mainly localized in the bran (85%). Intact pencycuron was detected 0.018 ppm in hulled rice and 0.003 ppm in polished rice. Radiocarbon in grains mainly remained as an unextractable bound residue.

## 緒 言

ペンシクロン [1-(4-chlorobenzyl)-1-cyclopentyl-3-phenylurea, NTN 19701, Monceren®] は *Rhizoctonia solani* に起因するイネ紋枯病, ジャガイモ黒あざ病, てんさい葉腐病, 根腐病および数種の苗立枯病等に卓効を示す新規のフェニル尿素系の殺菌剤である<sup>1-3)</sup>。本化合物は, フェニル尿素の窒素原子上に, 二つの置換基 (4-クロロベンジル基とシクロペンチル基) を有しているが, ベンジル基の置換の種類と位置およびアルキルの種類の変換によって, 既知のフェニル尿素系除草剤<sup>4)</sup> と異なり, きわめて特異的に, *R. solani* に対する殺菌活性を有する

ものである。一方, ペンシクロンの哺乳動物に対する毒性値はフェニル尿素系除草剤<sup>5)</sup> と同様にきわめて低い (ラット, マウス雌雄とも急性経口毒性 LD<sub>50</sub> 値 >5000 mg/kg)<sup>1-3)</sup>。ペンシクロンの哺乳動物における代謝は, すでに報告されている<sup>6)</sup>。今回, ベンゼン環 (尿素骨格3位の窒素の置換基) を  $^{14}\text{C}$  標識したペンシクロンを用いて, イネにおける代謝を研究したので報告する。

## 実験材料および方法

## 1. 放射性ペンシクロンと関連化合物

50 ml のフラスコに 0.9 mmol (9.8 mCi) のベンゼン環をユニバーサルに  $^{14}\text{C}$  で標識したフェニルイソシアネー

ト (CEA, フランス) のベンゼン溶液 9 ml を入れ、これに 230 mg の 4-クロロベンジルシクロペンチルアミン (1.1 mmol) を約 20°C で滴下攪拌した<sup>7)</sup>。滴下後、反応液を 1 時間室温で攪拌したのち溶媒を留去して、粗結晶約 400 mg を得た。粗結晶は、シリカゲルローバーカラム (Lichroprep Si 60, 310 mm × 25 mm, Merck) を用いて、*n*-ヘキサン-酢酸エチル (4:1) の混合溶媒で精製した。収量は 304 mg であり、TLC による放射化学的純度は 99.1%、比放射能は 9.42 mCi/mmol であった。合成した <sup>14</sup>C-ペンシクロンは、乾燥ベンゼンに 6 mg/ml の濃度で溶解して約 4°C で保存した。

代謝物の同定に用いた非標識の標準化合物は、それらの TLC の *R<sub>f</sub>* 値とともに、Table 1 に示した。

## 2. 植物

イネ (*Oryza sativa* L. cv. コシヒカリ) を用いた。播種後 30 日の苗を 1/5000 a ワグナーポットに移植し、自然条件下でさらに 70 日間生育させて 50% 出穂期のものを実験に用いた。

## 3. 吸収と移行性

<sup>14</sup>C-ペンシクロン 200 μg (比活性 4.71 mCi/mmol)、カルシウムドデシルベンゼンスルホネート 0.4 mg、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 1.6 mg、ベンゼン 37 μl を混合して乳剤を調製し、水を加えて 1 ml の <sup>14</sup>C-ペンシクロンの乳化液を調製した。乳化液の葉面への塗布はマイクロシリンジを用いて行ない、10 μl/葉 (6.88 × 10<sup>4</sup> dpm/葉) の割合で、一定の位置 (葉先から 9~11 cm のゾーンの表裏, Fig. 1 参照) に行なった。葉位は、止葉を含む上位 3 葉を用いた。さらに一部は、葉鞘部にも (Fig. 1 参照) 4 μl/葉鞘の割合で塗布し、オートラジオグラフィ用の試料とした。処理したイネは、RI 温室 (温度 28~35°C) でさらに生育させた。実験期間中 (1980 年夏)、紫外線ランプ (FL-40S-BL330, 東芝, 最大波長 335 nm, 1.5 m の距離において 35 W/cm<sup>2</sup>) による補光を

毎日 9:30~16:30 まで行なった。これにより、真夏正午の太陽光の約 1/4 強度の紫外線が平均的に補われ、温室ガラスによって吸収される紫外線を補光した。

葉 (2 茎から合計 6 枚) は処理 0, 1, 3, 6, 10, 17, 31 および 40 日後に採取した。同じ葉位の葉を合わせ、まず試験管中でエーテルによるリンスを各 10 秒間行なった (18 ml × 3 回)。エーテルリンス液は、それぞれ分析した。リンス後の葉は、葉先端から一定の長さのところで、三つの部分に分けて燃焼分析に供した。(a) 0~8.5 cm, (b) 8.5~11.5 cm (薬剤塗布部分), (c) 11.5~20 cm。ほかに、オートラジオグラフィを作成するために処理 1, 6, 17 および 31 日後の葉を用いた。

## 4. イネにおけるペンシクロンの代謝

### 1) 投与および抽出

前述 (3. 吸収と移行性の項) の方法に準じて、7.5 ml の <sup>14</sup>C-ペンシクロン 200 ppm 溶液を調製した。50% 出穂期のイネの上位 3 葉に、100 μl/葉の割合でマイクロシリンジを用いて乳化液を約 25 cm の長さの範囲で、葉の表と裏に塗布した。処理 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 および 40 日後に葉身部を採取した (2 茎分 6 葉)。葉 (1 茎分の 3 葉を 1 組) は 60 ml のエーテルで 2 回リンスし、そのうち Abdel-Wahab ら<sup>8)</sup> の方法を改変して抽出を行なった。葉は細断したのち、液体窒素下で細粉化し、次に 100 ml ビーカー中で 30 ml のアセトンで 15 分間攪拌抽出した。静置後上澄をピペットで分取し、残渣はさらに、30 ml のクロロホルムで 5 分間攪拌抽出し、2 回くり返した。アセトンとクロロホルム抽出液は、分液ロートに移し、10 ml の水を加えて振とうした。分液後、有機層 (下層約 80 ml) と、水層 (上層約 10 ml) とし、各層の放射能を測定したのち、濃縮乾固した。抽出残渣は、乾燥後、燃焼分析して残存の放射能を測定した。

### 2) TLC による代謝物の同定および定量

有機溶媒可溶の代謝物は、標品とともにシリカゲルの TLC (Merck 0.25 mm, silica gel 60 F<sub>254</sub>) を用いて Table 1 に示した 4 種の溶媒系で展開して同定した。定量操作は、主に溶媒系 (A) を用い、X線フィルムでオートラジオグラフィを作成し、放射能スポットを確認してその吸着層をかきとり、ジオキサンシンチレーターを加えて測定した。結果は、2 連の平均値として求めた。なお、水可溶性代謝物は溶媒系 (E) (エタノール, クロロホルム, 0.02 M 酢酸ナトリウム液, 5:5:2 の下層) を用いて分析した。

### 3) 抱合体の加水分解

水溶性画分は 2 ml の 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 5.0) に溶解させ、5 mg の β-グルコシダーゼ (Almonds, Sigma)

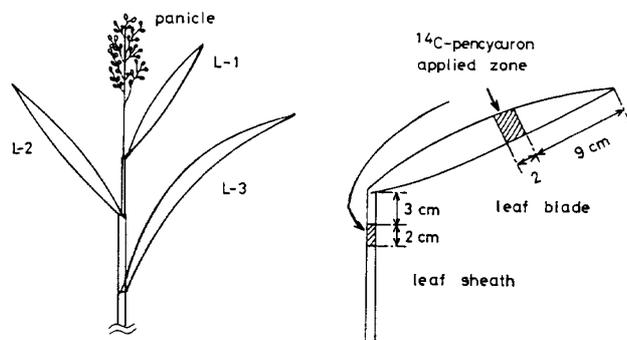
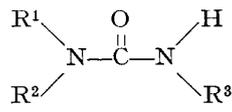
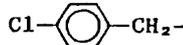
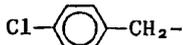
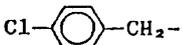
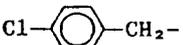
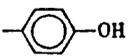
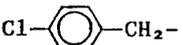
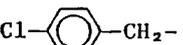
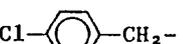
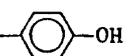
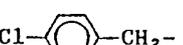
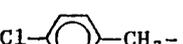
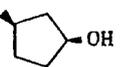
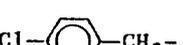
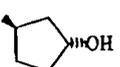
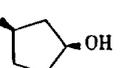
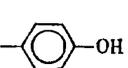
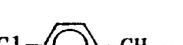
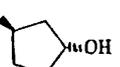
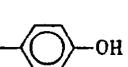


Fig. 1 <sup>14</sup>C-Pencycuron treatment on a rice plant.

Table 1 Structures of pencycuron and its related compounds, and  $R_f$  values on TLC.

No.				$R_f$ values on TLC with solvent systems A-D <sup>a)</sup>			
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	A	B	C	D
I <sup>b)</sup>				0.81	0.82	0.91	0.85
II	H	H		0.13	0.12	0.30	0.19
III			H	0.16	0.21	0.47	0.17
IV	H			0.71	0.52	0.81	0.72
V		H		0.65	0.55	0.81	0.81
VI		H		0.24	0.17	0.43	0.43
VII		H		0.33	0.27	0.49	0.55
VIII		H		0.58	0.49	0.71	0.73
IX				0.52	0.35	0.66	0.62
X				0.60	0.54	0.77	0.72
XI				0.45	0.35	0.63	0.56
XII				0.23	0.22	0.46	0.33
XIII				0.14	0.12	0.33	0.29
XIV				0.05	0.07	0.27	0.12

<sup>a)</sup> Silica gel plate (0.25 mm thick, Merck), Solvent systems; (A) *n*-hexane-chloroform-2-butanone (5:2:3), (B) benzene-acetonitrile-ethanol (8:1:1), (C) chloroform-2-butanone-ethanol (8:1:1), (D) benzene-isopropyl ether-acetonitrile (4:3:3).

<sup>b)</sup> Pencycuron.

と 5 mg のセルラーゼ (*Aspergillus niger*, Sigma) を添加して酵素分解させた。反応溶液は、37°C で 24 時間インキュベートした。反応後、生成物は、酢酸エチルで抽出し、TLC 分析を行なった。

##### 5. 米穀粒中の残留

出穂前 (1980 年 7 月 25 日) および出穂期 (8 月 12 日) に <sup>14</sup>C-ペンシクロン乳化液 (133 ppm 溶液) を 3 個のワ

グナーポット (1/5000 a) 植えのイネに各 15 ml 散布した (2 回の散布量は <sup>14</sup>C として 115 μCi/ポット)。散布後、イネは温室で生育させ、最終散布 63 日後に穀粒を採取した。穀粒はモミガラと玄米に分け、玄米はさらに精米 (8 分づき) して、ヌカと白米に分けた。粉碎した白米とヌカは、80% メタノール (5 ml/g) でワーリングブレンダー中で 3 回磨砕抽出した。メタノール抽出液は、濃

縮後エクストレルート® カラム (Merck) に保持させ、これを順次次の溶媒で溶出させた。溶出順は、(1) *n*-ヘキサン (60 ml), (2) 酢酸エチル (50 ml), (3) 水飽和の *n*-ブタノール (50 ml), (4) 飽和食塩水 (40 ml) であり、各溶出液の放射能を分析した。

## 6. 放射能の測定

放射能の測定は、液体シンチレーションカウンター (Packard Tri-Carb Model 3320) を用いて行ない、トルエンおよびジオキサシンチレーターを用いた。植物組織 (50~200 mg) は、コンバストコーンサンプルホルダー (Packard) に入れ、オキシダイザー (Packard Tri-Carb Model 306) にて 30 秒間燃焼させ分析した。生じた  $^{14}\text{CO}_2$  は Oxisorb-2 (New England Nuclear) に吸収させ、Oxi-prep-2 (NEN) を用いて液体シンチレーションカウンターで測定した。また薄層クロマトグラムスキャンナー (Aloka, TRMIB) で TLC 上の放射能の検出を行なった。イネ体のオートラジオグラフには X線フィルム (フジ Kx) を用いた。

## 結果および考察

### 1. 標識ペンシクロンの精製

合成反応の結果得られた粗  $^{14}\text{C}$ -ペンシクロン (約 400 mg) はシリカゲルローバーカラム (Merck) に直接導入し精製することでほぼ定量的に、放射化学的にも高純度 (>99%) に、そして短時間で、目的物質を得ることができた (約 300 mg の純品)。これは、TLC 板を用いた精製操作や再結晶法に比較して効率的であり、少量の標識化合物の精製法としてきわめて有効であった。

### 2. 吸収と移行性

イネ葉身および葉鞘部における  $^{14}\text{C}$ -ペンシクロンの吸収移行性をオートラジオグラムで調べた (Fig. 2)。1 日後、放射能は塗布部位にとどまっていたが、処理 6 日後には上方への移行が認められた。この動きは、時間とともに明らかになり、31 日後には明瞭な上方移行がみられた。しかし、下方への移行は少なかった。さらにこの吸収と移行性を定量的に調べてみると Fig. 3 に示す結果が得られた。結果は上位の 3 葉の平均値で表わした。処理後 40 日で放射能の回収率は 88% であり、イネ葉上における残存率は高かった。エーテルリンス中の放射能は、投与量の 99.4% (0 日) から 57.2% (40 日) まで減少した。リンスは連続 3 回行なったが、大部分は最初のリンスで溶出された (93% 以上)。リンスされない浸透したと考えられる放射能は、投与量の 0.5% (0 日) から 30% (40 日) まで増加した。これらの放射能のうち、大部分は塗布した部分に見いだされ、一部は上方部分に

見いだされた。この結果はオートラジオグラムの結果 (Fig. 2) ともよく一致した。以上の結果より、ペンシクロンのイネ葉における吸収と移行性は遅く、塗布表面での残存性が高いことが示された。蒸発揮散等による葉表面からの放射能の消失は、40 日後の回収率からみて 10% 程度であった。一方、水耕液を用いた根からの吸収と移行性は、予備実験で調べられた。96 時間後 34% がイネに取り込まれたが、その 85% は根部に局在していた。

### 3. 代謝

イネの葉における  $^{14}\text{C}$ -ペンシクロンの代謝の経時変化を Table 2 に示した。リンス画分の放射能はしだいに減少し、40 日で投与量の約 44% となった。一方、イネに浸透した放射能の総計はしだいに増加し、40 日では約 31% に達した。このうち、初期には有機溶媒可溶性画分が大部分であったが、時間とともに残渣部の比率が増加した。

リンス画分の代謝物の検索を行ない Table 3 に示した。主要成分は、ペンシクロンであり、リンス画分に占める割合は 40 日後でも 94% であった。代謝分解物としては、4 種類のスポットが TLC で認められ、そのうち二つは 1-cyclopentyl-3-phenylurea (IV) と 1-(4-chlorobenzyl)-3-phenylurea (V) であった。これらの代謝物の量は投与量に対して 0.1~1.1% の範囲にあった。

有機溶媒可溶画分の代謝物検索を行ない Table 4 に示した。TLC プレート上には、九つの放射性スポット (溶媒系 A) が見いだされた。このうち主要成分は、やはりペンシクロンであり、投与量の 5.2% (1 日) から 10.3% (40 日) に増加したが、本画分中に占める比率は時間とともに低下した [95% (1 日), 86% (10 日), 78% (20 日) および 77% (40 日)]。一方、代謝物は経時的に増加し、40 日で投与量の 3.1% に達したが、いずれの代謝物も単独で 0.5% を越えなかった。同定された代謝物は、リンス画分に見いだされた二つの *N*-脱アルキル体 (IV) と (V) のほか、シクロペンチル環の 3 位が水酸化された 1-(4-chlorobenzyl)-1-(*cis*-3-hydroxycyclopentyl)-3-phenylurea (XI) とその *trans* 体 (XII) であった。この水酸化された代謝物は、動物代謝の研究でも見いだされている<sup>9)</sup>。さらに動物では、フェニル尿素化合物の環水酸化はフェニル基の 4 位に起きることが知られている<sup>6,9)</sup>。この酸化反応は動物における主要な代謝経路と考えられているので、植物の代謝物としてその存在の可能性が考えられた。しかし、イネの代謝物として、Table 1 に示した想定代謝物のうち、ベンゼン環水酸化物 (VI~X, XIII, XIV) のいずれも検出されなかった。したがってイネにおいては、動物でおもに見いだされたベンゼン環

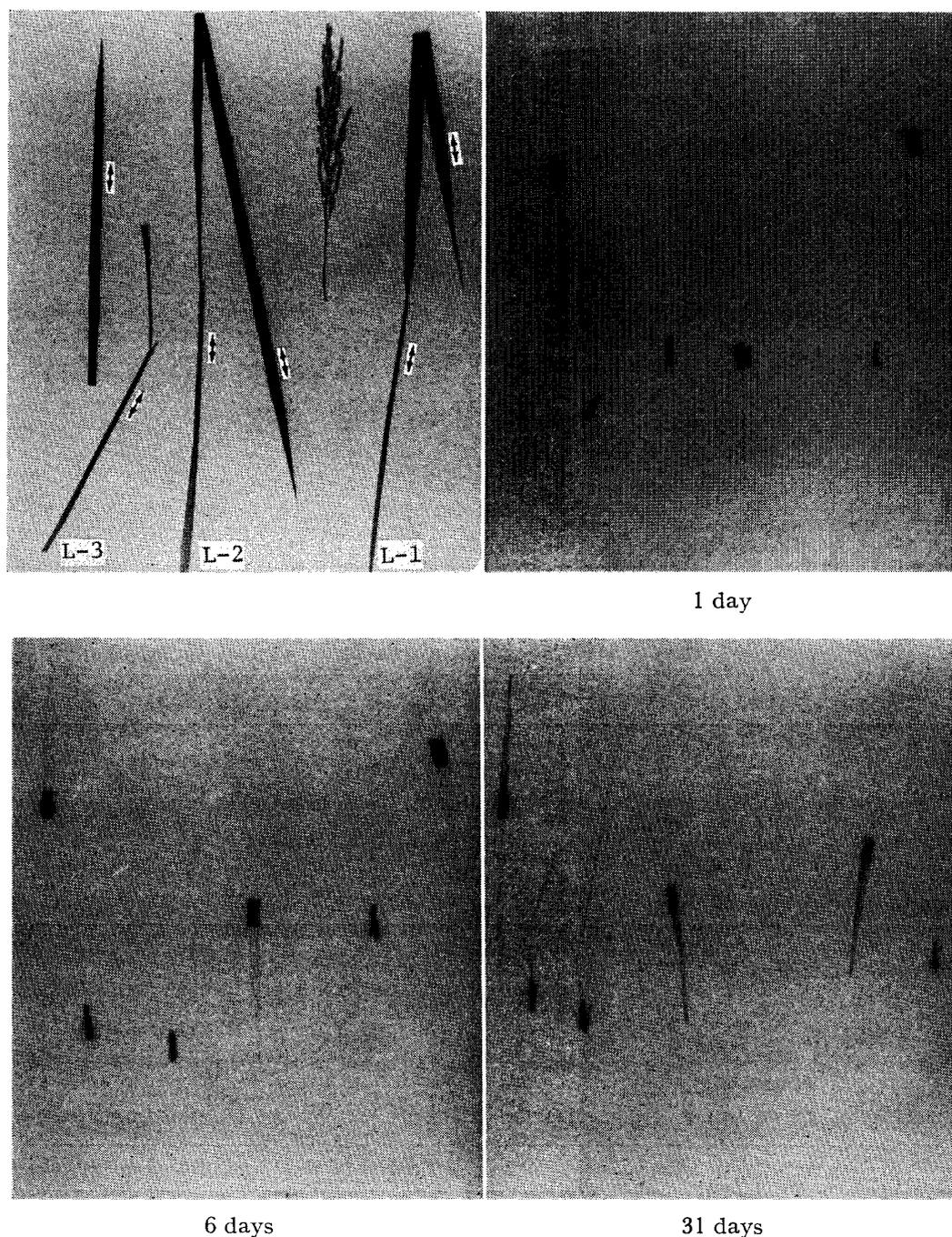


Fig. 2 Autoradiograms and photographs of rice plants treated with phenyl ring-labeled  $^{14}\text{C}$ -pencycuron at the heading stage.

Arrows ( $\uparrow$ ) indicate the applied zone. L-1: flag leaf (top), L-2: second leaf, L-3: third leaf.

の水酸化反応はほとんど認められなかったことになる。動物に比べると植物の場合、薬物の代謝変換率は一般に低い。今回のように茎葉部に処理された薬剤が細胞内に到達しにくい条件下では、なおいっそう変換率は低下したものと考えられる。しかし反応の多様性という点においては、未同定の代謝物の数も考慮に入れると、かならずしも単純ではなく、さらにいくつかの代謝経路が存

在することが示された。

水溶性代謝物は時間とともに増加したが、量的には少なく最高で処理量の 2.4% (30 日) であった (Table 2)。本画分の TLC 分離と酵素分解による定性分析の結果を Fig. 4 に示した。β-グルコシダーゼ/セルラーゼの混合物 (1:1, w/w) で処理したところ、アグリコンと思われる四つの化合物 ( $\alpha\sim\delta$ , Fig. 4) が見いだされた。この

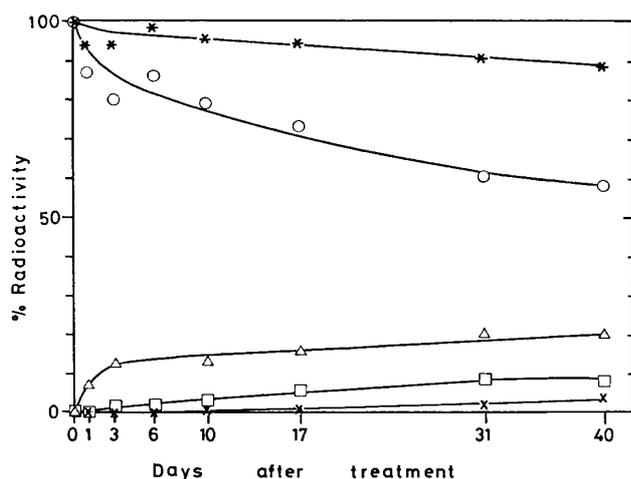


Fig. 3 Absorption and translocation of radiocarbon on the rice leaves treated with  $^{14}\text{C}$ -pencycuron.

\*: Total radiocarbon, O: Surface residue,  $\Delta$ : Treated zone,  $\square$ : Part above the treated zone,  $\times$ : Part below the treated zone. The average of duplicate analyses.

Table 2 Distribution of radiocarbon in ether rinse, extractable and unextractable fractions from rice plants.

Fractions	Distribution percent of radiocarbon (%) <sup>a)</sup>						
	1 <sup>b)</sup>	5	10	15	20	30	40
Rinse fr.	94.3	84.2	68.5	65.8	64.5	44.3	43.8
Extractable fr.							
Organic soluble	5.5	7.7	10.9	11.6	13.5	17.0	13.4
Water soluble	0.3	0.5	1.3	1.9	2.3	2.4	1.3
Unextractable fr.	0.9	2.7	6.5	8.0	9.1	14.9	16.5
Total radiocarbon	100.9	95.0	87.2	87.2	89.2	78.5	74.9

<sup>a)</sup> Values present a percentage of the pencycuron equivalent of the initial dose ( $4.13 \times 10^6$  dpm) and the average of two experiments.

<sup>b)</sup> Days after treatment.

Table 3 Pencycuron and its metabolites in the diethyl ether rinse fraction from rice leaves.

Compound <sup>a)</sup>	Rp <sup>b)</sup>	Percent of applied radiocarbon (%)			
		1 <sup>c)</sup>	10	20	40
<b>I</b> (pencycuron)	1.00	92.6	64.2	59.2	41.2
<b>U-1</b>	1.00 <sup>d)</sup>	0.6	1.1	0.8	0.6
<b>IV</b>	0.87	0.5	0.5	0.3	0.2
<b>V</b>	0.78	0.1	0.5	0.4	0.2
<b>U-2</b>	0.65	0.1	0.1	0.1	0.1
Origin	0.00	0.4	0.7	0.8	0.8
Others		<0.05	0.9	2.9	0.7
Total radiocarbon		94.3	68.5	64.5	43.8

<sup>a)</sup> See Table 1.

<sup>b)</sup> Rp: Relative flow rate on a basis of pencycuron (*Rf* value: 0.81) with solvent system A; *n*-hexane-chloroform-2-butanone (5:2:3).

<sup>c)</sup> Days after treatment.

<sup>d)</sup> **U-1** could be separated from pencycuron (**I**) with solvent system B.

Table 4 Pencycuron and its metabolites in the organic-soluble fraction from rice leaves.

Compound <sup>a)</sup>	Rp <sup>b)</sup>	Percent of applied radiocarbon (%)			
		1 <sup>c)</sup>	10	20	40
U-3	1.08	— <sup>d)</sup>	—	—	0.1
I (pencycuron)	1.00	5.2	9.4	10.5	10.3
IV	0.87	0.1	0.1	0.1	0.2
V	0.78	—	0.2	0.4	0.3
U-2	0.65	—	—	0.1	0.1
XI	0.47	—	0.1	0.1	0.3
XII	0.20	—	0.1	0.2	0.2
U-4	0.11	—	0.1	0.2	0.2
U-5	0.06	—	0.1	0.1	0.1
Origin	0.00	0.1	0.6	1.2	0.7
Others		0.2	0.2	0.6	0.7
Total radiocarbon		5.5	10.9	13.5	13.4

a) See Table 1.

b) Rp: Relative flow rate on a basis of pencycuron (*Rf* value: 0.81) with solvent system A; *n*-hexane-chloroform-2-butanone (5:2:3).

c) Days after treatment.

d) —: Not detected on autoradiograms.

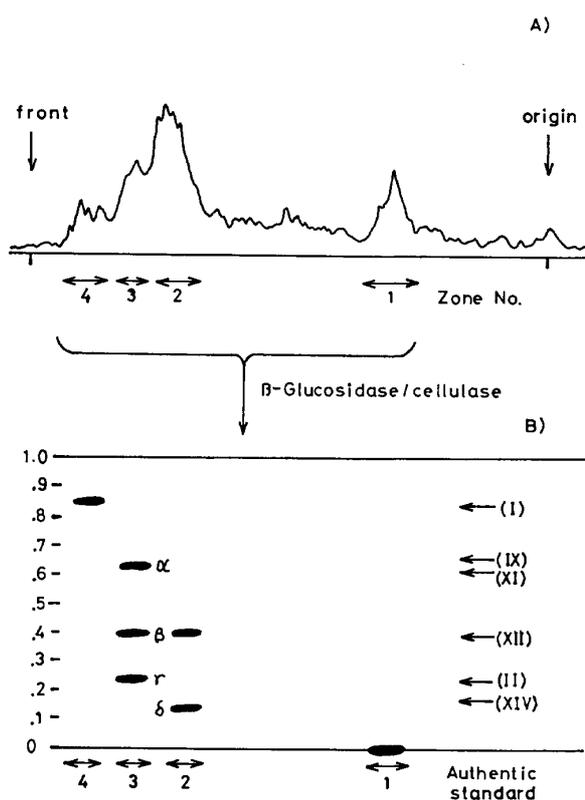


Fig. 4 Characterization of water-soluble polar metabolites by enzymatic hydrolysis (25 days sample).

A) TLC-scanning radiogram of the water-soluble fraction. Solvent system E; the lower layer of a mixture of ethanol, chloroform and \*

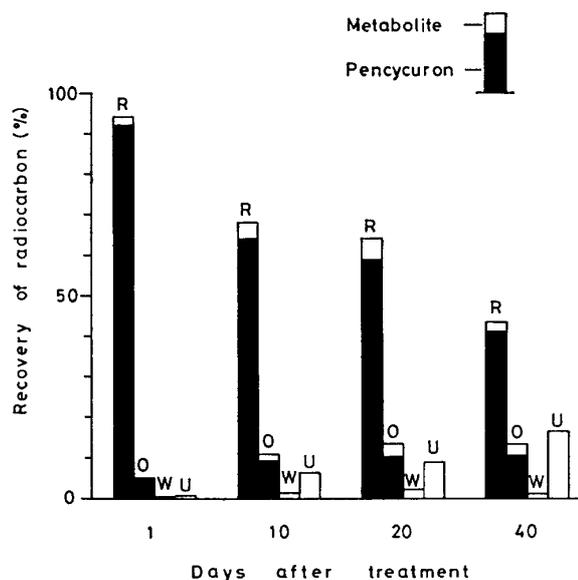


Fig. 5 Distribution of radiocarbon in rice plants after foliar application of <sup>14</sup>C-pencycuron. R: Rinse fraction, O: Organic-soluble fraction, W: Water-soluble fraction, U: Unextractable fraction.

\* 0.02 M sodium acetate solution (5:5:2). B) TLC-ARG of hydrolyzed compounds (solvent system D). α-δ: Symbols for aglicons.

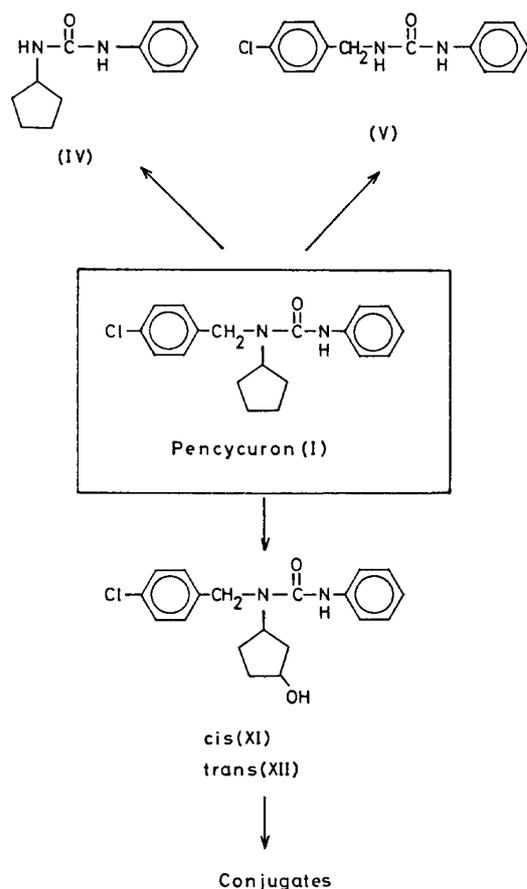


Fig. 6 Proposed metabolic pathways for  $^{14}\text{C}$ -pencycuron in rice plants.

うち  $\alpha$  と  $\beta$  はシクロペンチル基の3位水酸化物 *cis* 体 (XI), *trans* 体 (XII) と同定された。以上の結果から、水溶画分の主要成分は水酸化代謝物の配糖体であると推察された。

イネ葉におけるペンシクロンの代謝を、以上得られた結果をもとに整理し、Fig. 5 にとりまとめて示した。リンス画分や有機溶媒可溶画分における主要成分は未変化のペンシクロンであった。このことはペンシクロンがイネの表面および内部で比較的安定であることを示唆している。代謝物は多様であったが、量的にはリンス、有機溶媒可溶、および水溶性画分ともに少なかった。明らかになった代謝物から推定される代謝経路は、Fig. 6 に示されている。N-脱アルキル化反応と水酸化反応それに抱合化反応が含まれていた。

#### 4. 米穀粒中の残留

$^{14}\text{C}$ -ペンシクロンを2回散布（出穂前と中）したイネの収穫時のモミガラと玄米に含まれる放射性残留は、それぞれ投与量の1.3%と0.4%であった。玄米中の濃度は、ペンシクロン相当量で0.56 ppmであった。玄米をヌカと白米に分けてその分布を調べたところ、大部分は

Table 5 Distribution of radiocarbon in rice grains after foliar application of  $^{14}\text{C}$ -pencycuron.

Part	Weight ratio (%)	Residue of radiocarbon	
		ppm <sup>a)</sup>	%
Hulled rice	—	0.56 <sup>b)</sup>	—
Polished rice	85.8	0.10	15.4
Bran	14.2	3.32	84.6

<sup>a)</sup> Pencycuron equivalent, the average of duplicate analyses.

<sup>b)</sup> 0.4% of the applied radiocarbon was found in hulled rice.

Table 6 Characterization of residues in grains after foliar application of  $^{14}\text{C}$ -pencycuron.

Fractions	Distribution percent of radiocarbon (%)	
	Polished rice	Bran
Extractable with 80% MeOH	35.8	26.5
<i>n</i> -Hexane	3.3	3.3
Ethyl acetate	9.8	4.1
<i>n</i> -Butanol	10.5	10.9
Water	12.2	8.2
Unextractable	64.5	73.5

ヌカに存在し(85%), 白米には少なかった (Table 5)。白米とヌカはさらに、溶媒により抽出し、各分画の放射能の分布を Table 6 に示した。80% メタノールで抽出された放射能は、白米とヌカでそれぞれ36%と27%にすぎなかった。抽出された代謝物を分画したところ、ヘキサン区にはペンシクロンが主要成分として含まれていた。この結果からペンシクロンは、玄米中に0.018 ppm, 白米中には0.003 ppm 残留していることが明らかとなった。以上のように米穀粒中の残留化合物は、葉の場合と比較して、親化合物の比率が低く、非抽出性の代謝残留物が多かった。

#### 要 約

出穂期のイネに葉面処理された  $^{14}\text{C}$ -ペンシクロンは葉部から徐々に浸透し(40日後で投与量の30%), 一部上方移行がみられたが、大部分は塗布部位に保持されていた。ペンシクロンの葉での代謝・分解速度は遅く、有機溶媒可溶の放射能の約90%は、未変化のペンシクロンによるものであった(40日後)。代謝物は量的には少

なく、個々にみた場合、最大でも投与量の0.6% (40日後)であった。しかし種類は多く、そのうち同定されたものはベンジル基やシクロペンチル基が脱離した代謝物(IVとV)、またシクロペンチル基の3位が水酸化された代謝物(XIとXII)およびその配糖体である。抽出されない結合性の放射能は、経時的に増加して、40日後には投与量の16.5% (回収放射能の22%)に達した。

$^{14}\text{C}$ -ペンシクロンを2回散布したイネの収穫時の玄米中の放射能は、ペンシクロン換算で0.56 ppmであったが、85%はヌカに局在しており白米には少なかった。ペンシクロンの残留量は、玄米で0.018 ppm、白米で0.003 ppmであった。穀粒中の放射能の大部分は、結合性残留物によるものであった。

紫外線ランプの設計・設置については東芝電気(株)研究所白石啓文博士に、イネの栽培、乳剤の製造法、また実験全般に対する助言に関して、それぞれ日特農研究所山田保雄氏、和田譲氏、上山功夫氏に厚くお礼申し上げます。また、日特農、久山真平研究本部長およびBayer社に対し、本報告の発表の許可を与えられたことに感謝いたします。

### 引用文献

- 1) Y. Yamada, J. Saito, T. Tamura & Y. Kurahashi: U.S. Pat. No. 4127673 (1978); 特公昭55-50014 (1980)
- 2) Y. Yamada: *Jpn. Pestic. Inf.* **48**, 16 (1986)
- 3) 山田保雄: *農薬研究* **33** (1), 74 (1986)
- 4) H. Geissbuehler, H. Martin & G. Voss: "Herbicides, Chemistry, Degradation and Mode of Action," ed. by P. C. Kearney & D. D. Kaufman, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, p. 209, 1975
- 5) "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances," Vol. II, U.S. Dept. Health and Human Services, p. 627, 1979
- 6) I. Ueyama, S. Kuroguchi, I. Kobori, T. Hoshino, Y. Ishii & I. Takase: *J. Agric. Food Chem.* **30**, 1061 (1982)
- 7) J. Saito & T. Tamura: Eur. Pat. Appl. EP No. 0000019 (1978)
- 8) A. M. Abdel-Wahab, R. J. Kuhr & J. E. Casida: *J. Agric. Food Chem.* **14**, 290 (1966)
- 9) I. J. Belasco & R. W. Reiser: *J. Agric. Food Chem.* **17**, 1000 (1969)