

The Fundamental Research to the Application of Systemic Insecticides. (III). Fate of Vamidothion in Rice Plant and Citrus Plant. Takeo ISHIGURO (Aburahi Laboratories, Shionogi & Co., Kōka, Shiga) Tetsuo SAITO (Laboratory of Applied Entomology and Nematology, Faculty of Agriculture, Nagoya University, Nagoya) and Ichirō TOYODA (Fourth Laboratory, Basic Research Division, Aichi Agricultural Research Center, Yazako, Nagakute, Aichi) Received August 12, 1971. *Botyu-Kagaku* 36, 159 (1971) (with English Summary 168).

21. 浸透殺虫剤の施用法に関する基礎的研究 (III) バミドチオンの水稲およびミカンにおける動向について 石黒丈雄 (塩野義製薬株式会社, 油日ラボラトリーズ), 斎藤哲夫 (名古屋大学農学部, 害虫学教室), 豊田一郎 (愛知農業総合試験場, 基礎研究部) 46. 8. 12 受理

放射性 vamidothion を葉面散布し, 水稲籾および葉における残留とミカン葉における持続性と代謝を調べた。

1. vamidothion を出穂前後の水稲に散布した場合, 精白米中の vamidothion の未分解物の残留は米ぬかやもみがらに比較して少程度であり, 最も高い残留を示した開花最盛期の散布においても, 0.141ppm. であった。そして, 米ぬかにおける残留はほぼ精白米と同じ残留傾向を示したが, もみがらにおける残留は落花以後の散布が多かった。
2. 水稲葉における残留は, 施用14日後において, 「日本晴」で 0.28 ppm. 「愛知旭」で 0.17 ppm. であり, その半減期は両種共ほぼ7日であった。施用7日後の穂部のツマグロヨコバイ雌成虫に対する殺虫力は高く, 放飼後24時間以内に100%殺虫した。
3. ミカン樹に葉面散布し, 種々の温度に保った結果, vamidothion の持続性は温度によって影響を受け, 低温 (18°C) ではその持続性は長く, 25°C および変温 (20~25°C) のガラス室では, 分解し易く分解物量が多かった。
4. 施用7日後のミカン葉における vamidothion の代謝をペーパークロマトグラフィーで調べた結果, 18°C で保存した場合, vamidothion, vamidothion sulfoxide および vamidothion sulfone を検出できたが, 25°C では vamidothion およびその sulfone の検出はわずかであり, 主な代謝産物は vamidothion sulfoxide であった。

種子, 根, 茎や葉に処理された浸透殺虫剤は, 吸収されて植物の他の部分へ移行する。これと同時に, または連続的に蒸発による消失や分解が生ずる。実際面から見ると, これらの過程は植物体上または体中における残留に関与し, 植物に寄生加害する害虫類に対する効果や人畜に対する毒性などを左右するため, 非常に重要となってくる。

浸透殺虫剤の葉面散布は, その特性を利用した種子処理, 樹幹塗布や土壌施用と異なって, 殺虫剤のもつ蒸気圧や施用時の物理的状態, 葉表面の性質, 葉型, 生育時期など相互依存する多くの要因を含んでいる。

Pielou and Williams (1963)¹⁾ は dimethoate の樹幹処理と葉面散布による残留を調べ, また石黒・斎藤 (1970)²⁾ は vamidothion の種子処理と葉面散布を

行なって, 葉面散布による植物体内の残留は, 他の施用法にくらべて, 非常に短く, また, 殺虫力の持続性も短いことを報じている。

植物体における農薬の残留調査は, 健康保持の点からも必要であり, 用いられる薬剤の施用方法と対照植物上の残留や代謝について熟知する必要がある。

そこで, 本報告は, ¹⁴C で標識した vamidothion の葉面散布による水稲葉と玄米中の残留を調べ, また, ³²P を標識した vamidothion をミカン樹に散布し, ミカン葉における持続性と代謝を調べた結果を述べる。

本実験の遂行にあたり, 常に, 有益な御助言および御援助を得た名古屋大学農学部弥富喜三教授ならびに, 水稲の開花について, 種々有益な御教示を得た同大学農学部清水正治教授に深甚の謝意を表します。また,

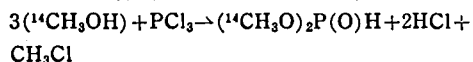
各種の御便宜と御協力を下さった愛知農業総合試験場石上孔一技師および名古屋大学農学部本多八郎技官に感謝致します。なお、本報告をお許し願えた塩野義製薬株式会社峰下鍬雄および平田保爾博士に御礼を申し述べる。

実験材料および方法

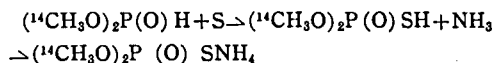
実験 I. ^{14}C -vamidothion の水稻葉および玄米における残留について

1. ^{14}C -vamidothion の合成

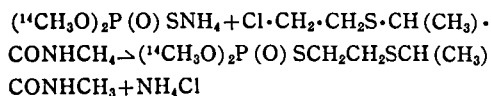
供試した ^{14}C -vamidothion は、Foss (1947)⁹⁾、特許第310772号 (1963)¹⁰⁾ に準じて次の様に合成した。即ち、日本原子力研究所より入手した $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ (比放射能 $8\text{mCi}/\text{mM}$) を非標識乾燥 CH_3OH で40倍に稀釈し、その 192mg を脱水冷ベンゼンの 10ml . に溶解させ、これに 5ml の脱水ベンゼンに溶かした PCl_3 の 275mg を加え、30分間激しく攪拌し、次いで、ベンゼンを 30°C 減圧下でロータリーエバポレーターを用いて除去した。その反応は以下の通りである。



これによってできた $(^{14}\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ に乾燥 CH_3OH を 20ml 加え、更に、乾燥硫黄粉末 64mg . を加え、加熱し、硫黄が完全に消失した後、飽和になるまでアンモニアガスを通気した。そして、その反応液を 50°C に加熱し、沓過した後、その沓液を一夜 5°C に保ち、その沈澱物を集めた。



次に、脱水アセトンに溶解させた 182mg . の $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_3$ を先に得られた $(^{14}\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SNH}_4$ に加え、激しく攪拌し、2時間還流した。本液を沓過し、その沓液を 30°C 減圧下でロータリーエバポレーターによりアセトンを除去した。



これをクロロフォルムにとかし、本液を蒸留水で3回洗浄し、その後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、 30°C 減圧下で、ロータリーエバポレーターにより、クロロフォルムを除去した。これをシリカゲル薄層クロマトグラフィーにより、クロロフォルム：アセトン = 5 : 4 の混合液を展開溶媒として展開させた。しかし、若干の放射性不純物を認めため、更に、前記と同じ薄層クロマトグラフィーを用いて再度展開分離し、そのスポットをかきとり、温アセトンで抽出した。その結果、 ^{14}C -vamidothion を得た。なお、 $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ からの収量は40%であった。

この ^{14}C -vamidothion を乳化剤ニューコール863 (日本乳化剤株式会社製) : メチルエチルケトン = 2 : 8 の割合で加え、40%乳剤を試製した。供試時の ^{14}C -vamidothion の放射能は $100\text{cpm}/\mu\text{g}$. であった。

2. 供試水稻の育成について

昭和44年5月27日に滋賀県甲賀郡甲賀町の塩野義製薬株式会社油日ラボラトリーズ内の水田圃場の苗代より移植した「日本晴」(中生種)および「愛知旭」(晩生種)を同年8月1日(ほぼ最高分け時期)に1/5000アールのワグネルポットに1株を移植し、圃場と同じ条件下で育成した。そして、供試2日前に愛知県農業総合試験場内のアイソトープガラス室に保った。

3. ^{14}C -vamidothion の葉面散布

8月29日、9月5日および9月12日の各日に前記の如く育成した水稻の出穂および開花状態を調べ、葉剤散布時における穂の生育状態を揃えるため、生育の同じ穂にラベルをつけ、前記の ^{14}C -vamidothion の40%乳剤の1000倍稀釈の水溶液をポットあたり 20ml の割合で穂より約 30cm 程度離れた上方より出来るだけ均一になるように、小型手動圧力式噴霧器にて、葉面散布した。施用量は10アールあたり 100l . に相当する。そして、葉面散布は各日に3ポットを供試し、これを玄米中の残留測定用とした。また、8月29日のみは更に5ポットを追加し、水稻葉における残留測定用とした。

4. 水稻葉の抽出および分析法

水稻葉における vamidothion の残留を知るため、8月29日に散布したポットより、散布当日、散布後7日(9月5日)、同14日(9月12日)および同28日(9月26日)に穂を除いた各部分より、ランダムに 20g を採取し、これを細断し、三角フラスコに保ち、アセトン 150ml を加え、強く振とうした後、冷蔵庫 (4°C) に保存した。

そして、3~7日後に、この浸出液を東洋沓紙 No.2 で沓過し、その沓液をロータリーエバポレーターにて、減圧下で、アセトンを除去した。得た濃縮液を別容器に移し、濃縮した容器は少量の蒸留水、次いで、クロロフォルムで洗い流し、これも先の容器に移した。そして、共栓をして強く振とうし、 2000rpm で5分間遠心分離し、クロロフォルム層をとり出した。この操作を3回繰返した。このようにして、クロロフォルム可溶物を抽出後、更に、少量の蒸留水を加えて、先と同じ操作を3回繰返した。そして、得たクロロフォルム可溶物および水可溶物を再濃縮した後、クロロフォルムまたは蒸留水を加え、 2ml 定容とした。本液を試料皿にとり、5% $\text{KOH}-\text{NaOH}$ 溶液を2~3滴加え、赤外線ランプ下で乾固させた。その後、2%のアセトン-セメンダインの混液を少量加えて、表面を

封じ、2π 低バックグラウンド無窓ガスフロウンター（日本無線医理学研究所製 LBC 型）によって、各々の被放射能を測定した。

5. 玄米の抽出および分析法

玄米の vamidothion の残留を知るため、第1表に示した如く、出穂および開花期の異なった水稻に葉面散布し、アイソトープガラス室に保ち、40日後（10月9日）に完熟した籾を収穫した。そして、生育状態の同じものを反復毎に紙袋に保存し、室内で更に風乾した。そして、収穫113日後に小型試験用攪器によって、玄米ともみがらに分け、次いで、Kett 式試験用精米器によって、玄米を精白米および米ぬかに分けた。精米器は運転時間によって、精白米と米ぬかの分離比が異なるため、前もって、予備試験によって、玄米重量に対する運転時間をきめておき、分離比がほぼ9:1の割合になるようにした。

精白米は、更に、米麦水分測定用ライスターを用いて、粉碎した。このようにして得た精白米、米ぬかおよびもみからの被放射能を測定するため、両供試品種の出穂および開花状態により、各々採取した部分の全量を反復毎に秤量し、これをスピッツグラスにとり、米ぬかは重量の多少に拘らず蒸溜水およびクロロフォルムを各2ml 加え、精白米は蒸溜水を加えると、水を吸収して糊状を呈し、抽出が困難であるので、原則として、各々3ml を、もみからは各々4ml を加えた。しかし、精白米およびもみからは試料重量の多少により、蒸溜水およびクロロフォルムの添加量を増減した。そして、共栓後、強く振とうし、2500rpm で5分間遠心分離し、先と同様の方法で各試料のクロロフォルム層および水層をとり出した。そして、ロータリーエバポレーターにより、減圧下で濃縮し、ほぼ乾固の状態とした後に、クロロフォルムまたは蒸溜水を加え、2ml 定容とした。本液を試料皿にとり、先と同様にして、各試料の被放射能を測定した。

6. vamidothionの葉面散布による水稻のツマグロヨコバイ成虫に対する殺虫力について。

^{14}C -vamidothion の葉面散布による 残留測定と並行して、散布した水稻にツマグロヨコバイ 雌成虫 *Nephotettix cincticeps* Uhler が寄生した場合、附着または浸透した vamidothion がどの程度の殺虫効力を示すかを知るため、以下の方法によって検討した。即ち、先の残留測定用に用いたと同じ条件で育成した水稻に、標識 vamidothion の実験と同時期に無標識の vamidothion 40% 乳剤の1000倍稀釈水溶液を、先と同じ方法で、散布し、ガラス室に保ち、一定時間毎に、ポット植えのまま、穂部、葉身部および葉鞘部を径3.5cm、長さ20cm、厚さ0.3mm の塩化ビニール製の透明円筒で覆い、上下をスポンジにて固定し、

これに、水稻幼苗で累代飼育したツマグロヨコバイ雌成虫を円筒あたり10頭を放飼し、16, 24, 48, および72時間後に落下虫数を調査した。そして、落下虫率を算出し、Abbot 補正式により、補正落下虫率を求めた。実験Ⅰ. ミカン葉における vamidothion の持続性と代謝について

1. ^{32}P -vamidothion の合成

供試した ^{32}P -vamidothion は石黒・斉藤 (1970)⁹⁾ が用いたものと全く同一のものであり、 ^{32}P -vamidothion : ベンゼン : polyoxyethylene nonyl phenyl ester を 1 : 2 : 1 (w/w) の割合により、25% 乳剤を作成した。

2. 供試ミカン樹および葉面散布

樹高約50cmの2年生鉢植えの温州ミカン苗木に、先記の ^{32}P -vamidothion 25% 乳剤の500倍稀釈水溶液をクロマト用ガラス製噴霧器を用いて1樹あたり、10ml を均一に葉面散布した。その後、処理したミカン樹を18°C および25°C の昼夜連続照明恒温室（20W 蛍光灯2基設置、関係湿度70%）とアイソトープガラス室（20°C~30°C の昼夜変温）に保った。

3. 抽出および分析法

散布1, 2, 4, 8 および16日後に、先の温度条件の異なった場所に保ったミカン樹の各部分より、ランダムに1gの葉を採取した。そして、細断し、少量の蒸溜水を加え、ガラス製ホモゲナイザーで充分磨砕し、これに、2ml のクロロフォルムを加え、充分振とう後に、2000rpm で5分間遠心分離し、クロロフォルム層を抽出した。この操作を3回繰り返す。クロロフォルム可溶物を得た。次に、蒸溜水で3回沈澱物を抽出し、水可溶物を得た。これらの全量をそれぞれ試料皿にとり、2% KOH-NaOH 溶液を2~3滴加え、赤外線ランプ下にて乾固させた。また、散布8日後のミカン葉内における vamidothion の代謝を知るため、処理樹より、50gの葉を採取した。これを、100ml の蒸溜水と共に、ワーリングブレンダーで充分磨砕し、これにクロロフォルム150ml を加え、分液ロートを用いて、3回抽出した。次に、得たクロロフォルムおよび水可溶物をロータリーエバポレーターで減圧下で濃縮した。次に、プロピレングリコール50%を含むエタノールに浸漬処理した東洋濾紙 No. 51A に先に得た濃縮液のクロロフォルム可溶物の一定量を原点に滴下し、プロピレングリコール飽和ベンゼンを展開溶媒として、展開させた。

一方、無処理の東洋濾紙 No. 51A の原点にも、同様に処理し、イソプロピールアルコール、イソブチルアルコールおよび蒸溜水の等量混合液を展開溶媒として、展開させた。風乾後、4π 低バックグラウンドペーパークロマトグラムスキャンナーを用いて、各々の

放射能を測定した。

4. vamidothion およびその代謝物の殺虫力について

植物体内において、vamidothion は種々の代謝物に変化する。そこで、vamidothion, vamidothion sulfoxide, vamidothion sulfone の各々が有する殺虫力を知るため、下記の方法により、殺虫試験を行った。即ち、フランスのローン・プーラン社の好意により、それぞれの純品を合成し、その一定量をメチルエチルケトンに溶解させ、40%溶剤を作成した。そして、これらの溶剤を Tween20 を 0.2ppm 含む蒸溜水にて、所定濃度に希釈し、水溶液を調製した。

草丈が約 20cm の水稲幼苗(愛知旭)の3本を根際で固定し、これに回転式散布塔(みずほ理化学器械製)にて、先の水溶液の10mlを高さ40cmより散布処理し、室内で風乾後、前記の塩化ビニール製透明円筒に入れ、スポンジで根際を固定し、これに、水稲幼苗で累代飼育したツマグロヨコバイ雌成虫を10頭放飼し、25°C 恒温室に保ち、24時間後に、落下虫数を調査し、落下虫率を求めた。

また、径9cmのガラスペトリシャーレの底に、径8.5cmの東洋紙 No.2 を敷き、これに適当量の水を加えて、紙を充分湿った状態に保ち、これに、アルファルファの葉を置き、モモアカアブラムシ *Myzus persicae* Sulzer の無翅胎生雌虫10頭を接種し、前記の散布塔を用いて、先の水溶液の2mlを散布処理し、これも、25°C に保ち、24時間後に死虫数を調査した。

次に、先と同様のシャーレ上の湿った紙上に、径1.8cmのミカン葉(早生温州)を置き、これに、ミカン葉で累代飼育中のミカンハダニ雌成虫 *Panonychus citri* McGregor 15頭を接種し、モモアカアブラムシと同様に散布処理し、これも、25°C に保ち、24時間後に死虫数を調査した。いずれの試験も、3反復を行った。

実験結果

1. 水稲籾および葉における残留について第1表に示した如く、「日本晴」および「愛知旭」の高品種の水稲に、¹⁴C-vamidothionを葉面散布し、収穫した籾を先に示した方法によって、精白米、米ぬかおよびもみごとに分け、その全量を抽出し、各々のクロロフォルム可溶物(未分解物)および水可溶物(分解物)の放射能を測定した。そして、得た放射能を vamidothion 相当量として算出した。そして、各々の vamidothion 残留量を ppm として、第2および第3表に示した。

供試した水稲の出穂前後のいかなる時期に vamidothion を散布処理しても、精白米中に含まれるクロロフォルム可溶物は、米ぬかやもみごとに比較して、

Table 1. The stages of ear in rice plants applied with ¹⁴C-vamidothion.

Date of application	Stages of ear in rice plants	
	Nihon-bare	Aichi-asahi
Aug. 29	Stage 3. Heading and pre-flowering Stage 5. Flowering time of all ears Stage 8. Just after fallen blossoms	Stage 1. No-heading (about 7 days before heading)
Sept. 5	Stage 9. Fallen blossoms	Stage 2. Just before heading Stage 4. Beginning of flowering Stage 5. Flowering time of all ears
Sept. 12	Stage 10. Fallen blossoms	Stage 6. Flowering time of all ears Stage 7. Beginning of fallen blossoms

Table 2. Amounts of chloroform extracts in rice grains by foliar application of ¹⁴C-vamidothion.

The stage of ear applied with vamidothion	Residues of chloroform extracts*			
	polish rice	bran	husk	rice grains
Nihon-bare				
Stage 3.	0.064	0.765	0.998	0.139
Stage 5.	.085	1.223	.400	.200
Stage 8.	.079	1.276	1.543	.228
Stage 9.	.029	0.436	1.118	.075
Stage 10.	.017	.328	0.605	.046
Aichi-asahi				
Stage 1.	0.054	0.403	0.151	0.092
Stage 2.	.043	.462	.302	.098
Stage 4.	.141	1.414	.325	.300
Stage 5.	.100	1.361	.607	.280
Stage 6.	.044	0.573	.433	.111
Stage 7.	.052	.496	.812	.118

* Expressed as ppm of vamidothion equivalents per dry weight of unhulled rice.

その残留は明らかに低くこれらに比べて、ほぼ1/10の濃度であった。そして、開花最盛期(表における stage 4, 5 および 6)における散布は開花前や落花後のそれに比較して、その残留は高い。

また、落花以後、vamidothion の散布が遅れば、それだけ、精白米における残留は低くなった。米ぬかでは、量的には明らかな差異は認められるが、その残

Table 3. Amounts of water extracts in rice grains by foliar application of ¹⁴C-vamidothion.

The stage of ear applied with vamidothion	* Amounts of water extracts			
	polish rice	bran	husk	rice grains
Nihon-bare				
Stage 3.	0.198	2.098	4.222	0.405
Stage 5.	.256	1.757	1.694	.408
Stage 8.	.463	1.984	3.535	.652
Stage 9.	.085	0.638	2.319	.149
Stage 10.	.042	.444	2.362	.080
Aichi-asahi				
Stage 1.	0.052	0.270	0.488	0.078
Stage 2.	.112	.725	.349	.189
Stage 4.	.309	1.139	.889	.438
Stage 5.	.129	1.363	2.146	.287
Stage 6.	.090	1.201	2.007	.231
Stage 7.	.160	1.161	2.351	.307

* Expressed as ppm of vamidothion equivalents per dry weight of unhulled rice.

Table 4. Relative amounts of chloroform extracts in unhulled rice.

The stage of ear applied with vamidothion	Per cent of relative amounts in chloroform extracts			
	polish rice	bran	rice grains	husk
Nihon-bare				
Stage 3.	18.4	26.9	45.3	54.7
Stage 5.	26.9	43.7	70.5	29.5
Stage 8.	11.6	26.5	38.1	61.9
Stage 9.	7.8	15.1	22.9	77.0
Stage 10.	8.2	16.1	24.3	75.7
Aichi-asahi				
Stage 1.	37.1	33.4	70.6	29.4
Stage 2.	21.7	34.9	56.5	43.5
Stage 4.	32.4	46.2	78.6	21.4
Stage 5.	19.4	44.2	63.6	36.4
Stage 6.	17.5	33.1	50.6	49.4
Stage 7.	12.9	21.1	34.0	66.0

Table 5. Relative amounts of water extracts in unhulled rice.

The stage of ear applied with vamidothion	Per cent of relative amounts in water extracts			
	polish rice	bran	rice grains	husk
Nihon-bare				
Stage 3.	15.8	20.4	36.2	63.8
Stage 5.	30.2	23.4	53.6	46.4
Stage 8.	27.0	6.4	33.4	56.6
Stage 9.	11.0	11.1	22.1	77.9
Stage 10.	5.9	6.5	12.4	87.6
Aichi-asahi				
Stage 1.	24.5	14.4	38.9	61.1
Stage 2.	35.3	33.3	68.5	31.5
Stage 4.	35.8	22.1	57.9	42.1
Stage 5.	14.2	22.0	36.2	63.8
Stage 6.	10.8	20.6	31.4	68.6
Stage 7.	14.1	17.7	31.8	68.2

留する傾向は精白米におけるものとほぼ同様であり、その結果として、玄米(米ぬか+精白米)中の未分解物の濃度は、開花最盛期の散布を最高として、施用時が遅れるほどその残留は低くなった。また、もみからにおける濃度は精白米や米ぬかと異なり、落花以後の施用において、高い残留量を示す傾向があった。

水可溶物は、クロロフォルム可溶物に比べて、精白米、米ぬかおよびもみからのいずれにおいても、高い残留量を示した。特に、精白米において、その傾向は強かった。

次に、もみの一定重量中に含まれる絶対量(μg)より、玄米ともみからにおける分布割合を求め、これを、第4および第5表に示した。その結果、クロロフォルム可溶物は、開花最盛期の散布において、玄米の占める割合は高く、その後の施用では、もみからの占める割合が高くなった。特に、落花後のvamidothionの散布において、その傾向は顕著であった。

供試両品種におけるvamidothionの残留に、品種間差異がないと仮定し、種々の出穂前後の状態の水稲に散布した時のvamidothionの分布割合を図示すると、第1図である。

次に、水稻葉におけるvamidothionの残留については、散布後一定時間毎に葉を採取し、先記の抽出操作を行ない、その放射能を測定した。得たカウント数より、ppmに換算し、これを第6表に示した。そして両品種におけるvamidothionの残留量を残留率に換算し、縦軸に残留率を、横軸に散布後時間の対数をとって、水稻葉におけるvamidothionの半減期を求めた。「日本晴」においては、6.8日であり、「愛知旭」の

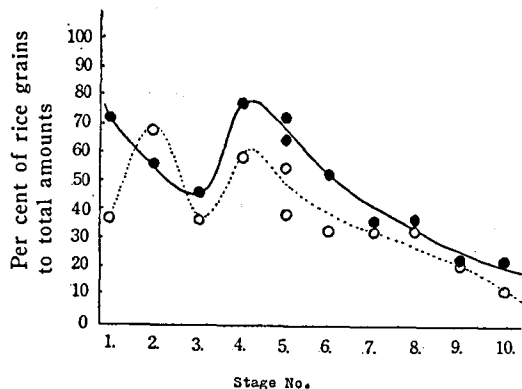


Figure 1. Relative amounts of chloroform and water extracts in rice grains of rice plants.

Figure shows as average of Nihon-bare and Aichi-asahi.

—●—●— Chloroform extracts
 ···○···· Water extracts

それは、6.6日であり、両種共ほぼ7日で、有意な差は認められなかった。しかし、水稻葉における vamidothion 残留の絶対量は、「日本晴」でやや高い傾向があった。

次に、前記のもみおよび葉における残留量とその殺

Table 6. Persistence of ¹⁴C-vamidothion in leaves of rice plants.

Variety	Days after application	Chloroform extracts		Water extracts	
		cpm/6g.	p.p.m.	cpm/6g.	p.p.m.
Nihon-bare	0	502	0.83	59	0.10
	7	238	0.40	63	0.10
	14	167	0.28	61	0.10
	28	47	0.08	32	0.05
Aichi-asahi	0	349	0.58	72	0.12
	7	174	0.28	30	0.05
	14	125	0.17	37	0.07
	28	33	0.05	31	0.05

虫力の関係を明らかにする意味から ¹⁴C-vamidothion の実験と全く同じ生育時期に同じ方法で、無標識の vamidothion を葉面散布し、葉身部、葉鞘部および穂部に、ツマグロヨコバイ成虫を放飼し、それぞれの部位の殺虫力を調べた。この結果を第7表に示した。供試した3部位の内、葉身部が高い殺虫力を示し、施用21日後においても、ツマグロヨコバイをほとんど殺虫した。葉鞘および穂部は、葉身部に比較して、残留殺虫力はやや劣った。しかし、施用後7日間は、100%殺虫できた。

Table 7. Knock down per cent of green rice leafhopper in leaf blade, leaf sheath and ear parts of rice plants applied with non-labeled vamidothion by the same method of tracer experiments.

Parts of rice plants	Days after application	Nihon-bare					Aichi-asahi				
		No. of insects	Knock down per cent				No. of insects	Knock down per cent			
			16	24	48	72		16	24	48	72
ear	0*	27	100	—	—	—	27	100	—	—	—
	7	19	97.4	100	—	—	27	63.0	85.2	96.3	100
	14	31	22.6	32.3	48.4	77.4	34	50.0	55.0	67.6	88.2
	21	11	0	27.3	63.6	81.8	34	7.9	7.9	20.6	47.1
leaf blade	0	23	100	—	—	—	27	100	—	—	—
	7	24	100	—	—	—	22	95.4	100	—	—
	14	31	90.3	93.5	93.5	100	30	83.3	96.7	96.7	96.7
	21	21	80.0	80.0	100	—	29	65.5	69.0	75.9	86.2
leaf sheath	0	18	100	—	—	—	25	100	—	—	—
	7	23	34.8	56.5	83.0	100	23	65.2	91.3	95.7	100
	14	29	13.8	24.1	44.8	69.0	30	33.3	36.7	53.3	80.0
	21	35	0	14.3	51.4	62.9	37	5.4	5.4	43.2	64.9

* The conditions of rice plants is just after heading in Nihon-bare and at 3 or 4 days after heading in Aichi-asahi.

Table 8. Persistence of ³²P-labeled vamidothion in citrus leaves.

Fraction	Preserved conditions	Days after application					
		0	1	2	4	8	16
Chloroform extracts	18°C. constant	22.4	24.4	27.9	23.2	19.8	18.5
	25°C. constant	18.6	19.1	18.1	16.8	15.0	11.0
	20~30°C. glass house	17.6	14.2	19.9	15.5	10.1	6.1
Water extracts	18°C. constant	2.2	2.0	6.4	6.6	8.8	9.9
	25°C. constant	1.6	5.6	6.3	6.9	10.6	20.2
	20~30°C. glass house	2.1	6.8	8.9	14.9	14.6	22.1

Expressed as $\mu\text{g.}$ of vamidothion per fresh weight (g.) of citrus leaves.

I. ミカン葉における vamidothion の持続性と代謝について

³²P-vamidothion を葉面散布した鉢植えミカン樹より得たクロロフォルムおよび水可溶物の放射能を調

べ、放射能減衰を補正し、葉内の vamidothion の残留量を求め、第8表に示した。散布2日後までは、クロロフォルム可溶物のミカン葉内の残留量は施用当日と比較して、差異は認められなかったが、それ以後は、

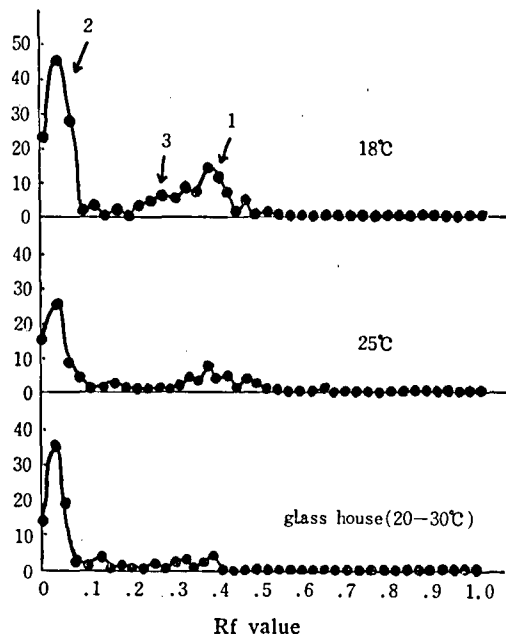


Figure 2. Paperchromatogrames of ³²P-vamidothion metabolites in citrus leaves at 8 days after application. The filter paper, Toyo Rosi No. 51 A, treated with 50 per cent of propylene glycol in ethanol was used and developed by propylene glycol saturated benzene. 1. vamidothion=0.3, 2. vamidothion sulfoxide=0.0, 3. vamidothion sulfone=0.24.

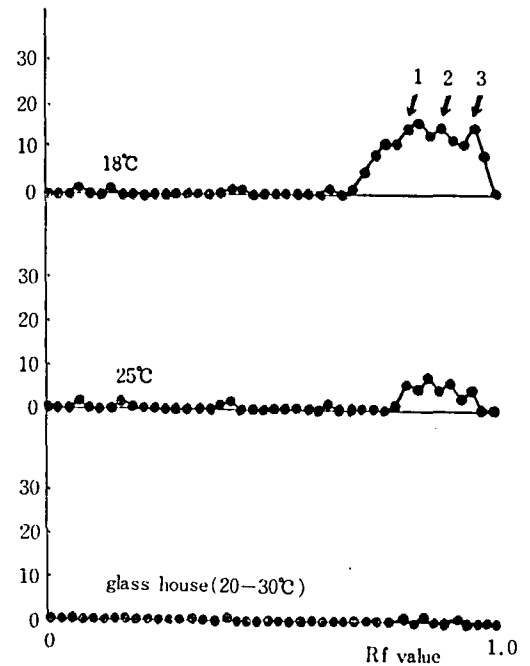


Figure 3. Paperchromatogrames of ³²P-vamidothion metabolites in citrus leaves at 8 days after application. The filter paper, Toyo Rosi No. 51 A, was used and developed by isopropyl alcohol : isobutyl alcohol : water=1 : 1 : 1. 1. vamidothion=0.84, 2. vamidothion sulfoxide=0.87 3. vamidothion sulfone=0.90

各温度保存区とも、徐々に低下した。その減少の割合は、処理樹を保存した温度によって、差があり、ガラス室(20~30°C)に保った場合、その割合は高く、次いで25°C区であった。即ち、散布16日後において、ガラス室保存区では、施用当日の残留量の65%、25°C保存区で40%、18°C保存区で17%の低下を認めた。水可溶物の残留はガラス室保存区で高かった。

次に、ミカン葉内の vamidothion の代謝過程を知るため、散布8日後に、前記の方法で抽出し、これを2種の展開溶媒を用いて、展開し、ペーパークロマトグラフィーによって調べ、この結果を第2および3図に示した。

また、前もって、vamidothion, vamidothion sulf-oxide および vamidothion sulfone の合成品を同じ展開溶媒を用いて、ペーパークロマトグラフィーを行なった結果、処理紙を用いた場合の各々の Rf 値は、vamidothion 0.38, vamidothion sulfoxide 0.0 および vamidothion sulfone 0.24 を示した。また、無処理紙では、各々 0.84, 0.87 および 0.90 を示した。この予備試験より、18°C 保存区では、3者の存在を確認したが、25°C 保存区では、sulfone はほとんど認められず、また、ガラス室保存区では、大部分が、sulfoxide であり、vamidothion および sulfone は非常に少なくないことがわかった。

vamidothion およびその代謝物の殺虫力について、

ツマグロヨコバイ、モモアカアブラムシおよびミカンハダニを供試し、調べた結果を第9表に示した。

上記の害虫類に対する殺虫力は、モモアカアブラムシに対して、最も高く、次いで、ツマグロヨコバイであり、ミカンハダニは最も低かった。そして、vamidothion sulfoxide が vamidothion や vamidothion sulfone よりも高い殺虫力を有することがわかった。

考 察

浸透殺虫剤である vamidothion を葉面散布し、水稲根への移行および残留、ミカン葉における持続性と代謝について調べた。

Gunther and Blinn (1955)⁹⁾ は植物体上に施用された殺虫剤の残留について詳細に調べ殺虫力や人畜毒性と植物や土壌における残留は永続性と分解の兼ね合いが必要であると述べている。

我国の稲作には、メイチュウ類、ウンカ類の防除に BHC が多量に使用され、作物残留や土壌、水中など環境汚染が重要な問題となってきた。

水稲の出穂期前後の殺虫剤の使用は残留毒性の点で、使用が規制され、健康保持の上からも使用される殺虫剤の残留性を知ることは大切なことである。米は我国の主食であるため、多くの研究者が種々の殺虫剤の残留について報告している。

Table 9. The insecticidal effects of vamidothion and its metabolites for green rice leafhopper, green peach aphid and citrus red mite.

Active ingredient	Green rice leafhopper			Green peach aphid		
	S *	S=O	O=S=O	S	S=O	O=S=O
0.04%	100	100	100	100	100	100
0.02	100	100	96.5	100	100	100
0.01	100	100	85.0	100	100	100
0.005	95.0	96.5	75.0	100	100	85.0
0.0025	65.0	85.0	37.5	85.0	97.5	51.5
active ingredient	citrus red mite					
	S	S=O	O=S=O			
0.04%	100	100	100			
0.02	87.5	85.4	62.4			
0.01	47.8	61.6	38.1			
0.00	18.6	20.3	6.8			
0.0025	9.3	17.5	7.1			

Figures show the mortality of 24 hours after treatment.

* S...vamidothion, S=O...vamidothion sulfoxide

O=S=O...vamidothion sulfone

金沢 (未発表)¹⁰⁾ は BHC 粉剤を葉面散布すると、施用時が生育初期より後期にづれるに従って玄米中の残留は増加すると述べている。本実験における出穂期前後の vamidothion の施用により、玄米中の残留は慣行散布より高い事が予想される。

出穂および開花時の異なった「日本晴」および「愛知旭」の両品種に施用した場合、精白米における未分解物の残留は両品種共に、開花最盛期（表および図における stage 4 および 5）における施用が他の時期に比較して高く、最高で 0.141 ppm を示した。しかし、施用時が後期になるに従ってその残留量も次第に低くなる。

一方、米ぬかにおける未分解物の残留傾向は精白米におけるとほぼ同様であるが、その濃度はほぼ精白米の10倍であり、米ぬかに vamidothion が多く含まれることがわかった。そして、vamidothion の施用が落花以後に行なわれるともみがらに多く残留する傾向があった。しかし、もみが完熟期に近づくにつれてその残留量も低下した。以上の事から推察すれば、散布した vamidothion は茎葉部より浸透し、穂の形成に必要な物質運搬に伴って、もみ中に移行するものと、未完成のもみの表皮より内部へ浸透・移行するものとが考えられる。そして、脂質を含む米ぬかの層に多く沈着し、結果的にみて、米ぬかが高い残留濃度を示したのであろう。

富沢ら (1960)¹⁵⁾ は、malathion と methyl parathion を出穂期の水稻に施用すると、ある種の代謝物は時間の経過と共に次第に蓄積されて穂に向かって移行すると述べている。また、福田ら (1960)¹⁴⁾ は出穂数日前に、fenthion を散布すると、茎葉移行により、放射性物質が米ぬかに集中することを報告している。また、本実験の結果より、落花期以後のvamidothion の施用はもみの完成がほぼ完了し、物質運搬はそれほど活発でないのに、茎葉からの浸透移行は困難であり、外皮に附着した vamidothion は蒸発や分解され易いことより、玄米の残留は比較的少なく、もみがらにおける残留は認められるが、それ以前の施用にくらべて、低くなったことが推察される。

金沢 (未発表)¹⁰⁾ は、BHC を出穂期以後に施用すると、玄米中に多く残留し、米ぬかに35%、精白米に65%の割合で、全 BHC が分布し、またもみがらは玄米残留量の約3倍が残留すると述べている。

vamidothion の未分解物のもみ中に含まれる絶対量より換算すると、開花最盛期の施用で、玄米の占める割合は64~79%であり、施用が遅れるに従って、玄米中の比率も低下し、落花以後は23~38%となり、逆に、もみがらにおいて、高い残留分布を示した。

分解物の残留は、未分解物に比較して、高く、その

分解割合はもみがらにおいて最も高かった。

宮本・佐藤 (1965)¹³⁾ は fenitrothion を散布した水稻の穀粒中の残留はほとんど認められず分解物も玄米中で、1ppm 以下であったと報じているが、vamidothion においても、未分解物は玄米で 0.3ppm 以下であり、vamidothion もしくは、その代謝物の米粒中の残留は慣行散布と異なり、最も残留し易い時期に施用した点から考えても、問題となる程の量ではないと思われる。

一方、水稻に散布した場合、葉における殺虫剤の残留は、寄生加害する害虫類に対する殺虫力を左右する。

出穂期前後の水稻に施用した時の vamidothion の葉における残留は、「日本晴」において、0.83ppm、「愛知旭」において、0.58 ppm の未分解物の残留を示した。両品種においても、vamidothion の半減期はほぼ7日前後であり両品種に差異は認められなかった。

宮本・佐藤 (1965)¹³⁾ は水稻の生産量 1g あたり約 12 μ g の fenitrothion が附着し、24時間でその50%が組織内に浸透し葉鞘は葉身の5%が附着し、7日間で最初の5%以下になると述べている。

浸透殺虫剤の葉面散布による消失について、Heath and Llewellyn (1951)¹⁶⁾ は、葉面散布したレモン葉上の蒸発割合を調べ、植物体内に吸収される前に、大部分が消失し易いと述べ、また、福田ら (1960)¹⁴⁾ は、fenthion のもつ蒸気圧や分解生成物よりみて fenthion は植物体内に浸透する前に葉表面より、消失し易いことを報告している。

本実験における vamidothion は生体重 1g あたり約 84 μ g が附着しているが、後記のツマグロヨコバイ成虫に対する殺虫効果から判断すれば、葉鞘部の附着量は、葉身部のそれに比較して、非常に少なくないと推察できる。

葉面散布によるツマグロヨコバイ成虫に対する殺虫力については、先と全く同じ生育時期および施用法で、vamidothion を施用した結果、附着量の多いと考えられる葉身部で、最も高い殺虫力持続性を有していた。本実験における vamidothion の水稻葉における半減期はほぼ7日であることより、fenitrothion に比較して、vamidothion の葉内における持続性は、かなり長いものと考えられる。

一方、vamidothion をミカン葉に散布処理した場合の持続性については、施用後の環境温度によって、vamidothion の残留が異なった。即ち、施用後 18°C に保存した場合、他の高温に保存した時とくらべて、未分解物は多く、分解物は少ない傾向を示し vamidothion は本実験において供試した温度範囲内では、高温で分解され易く、従って、その持続性も低いことが推察できる。

Bennett and Thomas (1954)¹¹ はレモン葉における schradan の吸収移行は光線や温度が大きく影響すると述べ、また、Hackskaylo ら (1961)⁷ はワタの葉における dimethoate の蓄積は高温であると高いことを報告している。

Getzin and Shank (1970)⁹, Bowmann and Casida (1957)² は phorate, Metcalf ら (1957)¹² は disulfoton および phorate の植物体内における代謝を調べ、処理後数時間以内に, sulfoxide に酸化され、次いで, sulfone に酸化されると述べている。また, Metcalf (1955)¹¹ は demeton およびその同族体はその thioether の S が植物体内で, sulfoxide に、次いで, sulfone に酸化され、これらの酸化生成物は sulfide より安定であり、しかも、浸透性と強い殺虫力を長期間有していることを観察した。

vamidothion も同様に, sulfoxide および sulfone に酸化されるが、本実験に用いたペーパークロマトグラフィーの結果より、ミカン葉内では比較的安定な vamidothion sulfoxide の形で残留し、殺虫力を発揮すると推察される。

植物体内における vamidothion の代謝物についての殺虫力の強弱については、合成された sulfoxide および sulfone を用いて検討した。即ち、ツマグロヨコバイ、モモアカアブラムシおよびミカンハダニに対する殺虫力は、sulfoxide が最も高く、次いで、vamidothion であり、sulfone は低かった。この結果より、vamidothion が植物体内に移行し、sulfoxide の形で高い殺虫力を示すことが確認された。

文 献

1. Bennett, S. H. and W. D. E. Thomas: *Ann. Appl. Biol.*, 41, 484 (1954).
2. Bowmann, L. S. and J. E. Casida: *J. Agr. Food Chem.*, 5, 192 (1957).
3. Foss, O.: *Acta. Chem. Scand.* 1, 8 (1947).
4. 福田秀夫, 升田武夫, 宮原義雄, 富沢長次郎: 応動昆, 6, 230 (1960).
5. Getzen, L. W. and C. H. Shank, Jr.: *J. Econ. Entomol.*, 63, 52 (1970).
6. Gunther, F. A. and R. C. Blinn: Analysis of Insecticide and Acaricide. Interscience Publishers, Inc. New York
7. Hackskaylo, J., D. A. Lindquist and T. B. Davich: *J. Econ. Entomol.* 54, 1206 (1961).
8. Heath, D. F. and M. V. Llewellyn: *Radioisotope Techniques*, Vol. 1 (Proc. Isotope Tech. Conference, Oxford, 1951)
9. 石黒文雄, 斎藤哲夫: 防虫科学, 35, 1 (1970).
10. 金沢純 (未発表)
11. Metcalf, R. L.: *J. Econ. Entomol.* 48, 364 (19

55).

12. Metcalf, R. L., T. R. Fukuto and R. B. March: *J. Econ. Entomol.* 50, 338 (1957).
13. 宮本純之, 佐藤香重: 防虫科学, 30, 45 (1965).
14. Pielou, D. P. and K. Williams: Canada Dept. Agr., Pesticide Tech. Information Office, *Pesticide Program* 1, 106 (1963).
15. 富沢長次郎, 佐藤六郎, 山科裕郎, 久保博司: 防虫科学, 25, 230 (1960).
16. 特許第310722号(1963) 特許公報, 昭和38-4597

Summary

Residue, persistence and metabolism of radioactive vamidothion, *O, O*-dimethyl *S*-[2-(1-methyl carbomoyl ethylthion) ethyl] phosphorothiolate, in rice plants and citrus leaves were examined by foliar application.

1. Vamidothion was sprayed on rice plants at pre- or post-heading stage. Most amounts of chloroform extractable radioactive materials in polish rice were detected 0.141ppm for application at flowering stage and the radioactivities of chloroform extracts of bran were ten times than those of polish rice. Also, some amounts of chloroform extractable radioactivities were detected in the husk which were sprayed with vamidothion at fallen blossom stage.

2. In distribution ratio of radioactive materials between rice grain and husk, the former were higher than the latter by application at flowering stage, but its tendency was reversed according to the delay of application.

3. The residual concentration in leaf blade at 14 days after application was about 0.28 ppm in Nihon-bare and 0.17 ppm in Aichi-asahi. The half-life of the residue of both variety of rice plant were about 7 days. All female adults of green rice leafhopper were killed within 24 hours at 7 days after application.

4. Persistence of vamidothion in citrus leaves were affected remarkably by temperature. Degradation were restrained at lowered temperature (18°C).

5. The chloroform extractable metabolites in citrus leaves at 8 days after application were separated by paper chromatography. And the existence of vamidothion, vamidothion sulfoxide and vamidothion sulfone were found in leaves kept at lowered temperature. Vamidothion-sulfoxide was observed as the main metabolite in citrus leaves.