

Organophosphorus Insecticides and Environment (continued). Junshi Miyamoto (Research Department, Pesticide Division, Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka)

有機リン殺虫剤と環境保全 (2) 宮本純之 (住友化学工業株式会社農業事業部研究部)

IV. 植物における有機リン化合物の挙動

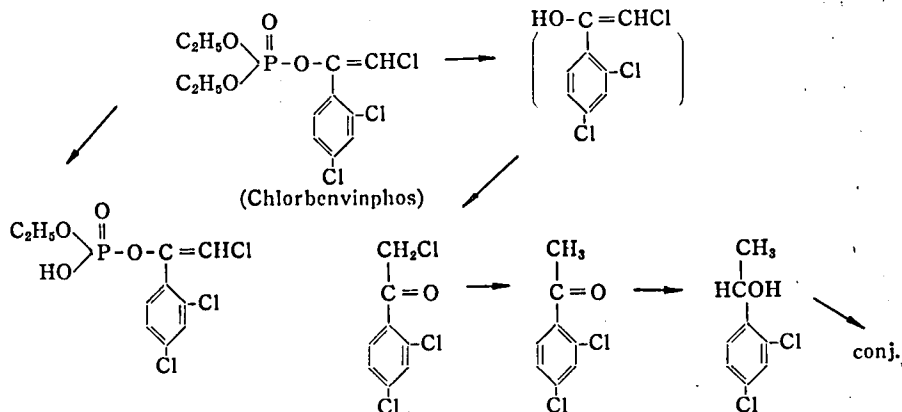
1. 植物における代謝

植物に施用された農薬は動物の場合と同様植物体のもつ酵素系によって分解、代謝されていく。その過程で生成する代謝産物とりわけ toxic もしくは toxicologically significant metabolites の種類とその消長を知ることによってはじめて当該化合物の残留分析の際に測定すべき化合物の種類を決定することが可能になり、また他方動物における毒性研究の検討項目をより完全なものにすることができる。この意味で、植物における代謝研究はその化合物の人体に対する安全性を評価する場合に必要な欠くべからざる情報を提供するものであり、おそらく農薬の毒性研究にあたって最初に着手すべき項目と考えてよいであろう。もちろん実用条件下では純粋に植物体における化合物の挙動のみをとりだして考察することは不可能に近く、たとえば茎葉処理の場合には多かれ少なかれ太陽光線もしくは酸素による化合物の分解が含まれ、また土壌処理の際には土壌中で生成する分解産物の植物への移行の問題を無視することはできない。このような自然環境における諸要因を含んでいるにせよ植物における代謝研究の重要性がそのためにうすらぐことは決してない。植物における代謝研究においては、代謝産物の構造を決定するに十分なほどの材料を扱うことがいつも可能であるとは限らず、しばしば構造確認の点で不十分なことが多く、また酵素活性は一般には動物のそれよりも低いこともあって、動物の場合ほど詳細な検討がなされているとは必ずしも云えないが、すでに得られている知見から、われわれは植物における有機リン化合

物の代謝を次のように要約することができるであろう。

vinyl-¹⁴C-chlorfenvinphos (3~4 ポンド/エーカー) で処理した土壌に植えたキャベツからはこれに由来する化合物は見出されなかったが、人参、ネギでは 8~10 週後にそれぞれ 0.12 ppm, 0.07 ppm の chlorfenvinphos およびその desethyl 体の塩もしくは抱合体 (それぞれ <0.024 ppm, <0.01 ppm) がみいだされ、その他に人参では痕跡の 2,4-dichloroacetophenone が見出された²⁵³。キャベツ、パレイシヨ、トウモロコシに 1~30 ppm の割合で茎葉処理すると約 50% が 2~3 日後に失われ、キャベツでは *trans*(β) isomer から *cis*(α) isomer への変化が観察された。¹⁴C の移行はみとめられず、これら 3 作物に共通して 1-(2,4-dichlorophenyl) ethanol の sugar conjugate が主な代謝産物であり、他に痕跡量の desethyl 体が検出された。80~112 日後の収穫時に塊茎、トウモロコシには検出限界 (0.005 ppm) を超える chlorfenvinphos の残留はなく、キャベツでは 77 日後に 0.37 ppm 相当の上記 ethanol の抱合体が含まれていた²⁵³。

マメにおける mevinphos の代謝経路はその代謝産物からみて carboxyester 結合の開裂による mevinphos acid の生成、ついでリン酸エステル結合の分解による dimethylphosphoric acid および脱炭酸による 1-methyl vinylalcohol の生成と推定されたが²⁵⁴、むしろ mevinphos の直接分解による dimethylphosphoric acid への変化の方が主であろうと考えられ²⁵⁵、他に mevinphos acid の脱メチル反応も存在する²⁵⁵。レタスに散布すると 3 日間で 12 ppm から 0.1 ppm に減少し²⁵⁶、13 種の植物に散布すると、平均 3.1 (0.5~9.6) ppm 付着した mevinphos は平均 1.7 日で 90



第11図 Chlorfenvinphos の植物における代謝経路

9%消失する。また、*cis*-isomerの方が早く分解される²⁰⁴⁾。

phosphamidon はマメにおいて *N*-desethylphosphamidon (III)*, dimethylphosphoric acid, α -chloroacetoacetate diethylamide (V), α -chloroacetoacetate ethylamide を生ずる^{207, 208)}。*N*-desethyl 体の方が phosphamidon よりも早く消失する²⁰⁸⁾。茎葉処理した棉では表面で *O*-desmethyl 体 (II), III, および III に至る中間体と考えられる *N*-monohydroxyethyl phosphamidon, dimethylphosphoric acid が、また内部ではこれらのほかに未同定のものや、無機リンが検出された²⁰⁹⁾。棉の葉柄より与えた ³²P-phosphamidon は葉の中へ移行 (16日後で ³²P の 60%) するが、*cis*, *trans* 体とも半減期 ($t_{1/2}$) は 1 日以下であり、*cis* 体からは、dimethylphosphoric acid, II, III が多く生成し、1 日後ではこの 3 者で代謝産物の 80% を占める。以後 dimethylphosphoric acid, 残渣中の ³²P が増加する。*trans* 体からも同じような代謝産物が確認されている。アルファルファでも同様な分解がおこなわれるが、その速度は棉よりもややおそい²⁰⁹⁾。

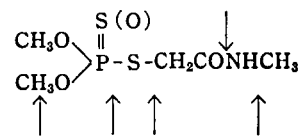
棉を Bidrin で処理すると vinylphosphate の開裂による dimethylphosphoric acid や、*O*-desmethyl 体を生じ、また *N*-hydroxymethyl (II), *N*-methylbidrin (Azodrin) を検出することができる。これ以外に Bidrin に構造的に極めて近い代謝産物 A が存在する²⁰⁾。³²P-Bidrin, -Azodrin をマメの茎に注射すると ³²P はすみやかに葉に分布し、³²P の $t_{1/2}$ (半減期) はそれぞれ 9, 14 日であった。Bidrin からは Azodrin (8~12 日後で 10~14%), II を生じ、Azodrin からは少量の *N*-hydroxymethyl 体 (IV), および非置換アミド (V) を検出したが、20 日、32 日後にはこれらの代謝産物は消失し Azodrin のみとなった²⁰⁾。また 0.5 mg/種子の割合で Azodrin で処理した棉の幼植物中での Azodrin の $t_{1/2}$ は 7 日であり、ほかに無機リン, dimethylphosphoric acid, *O*-desmethyldazodrin, IV が検出されたが、酸化生成物よりも加水分解物の方が多く、ほかに未同定 (上記 A と恐らく同じ) のものや溶媒不溶の ³²P が含まれていた。溶媒不溶性 ³²P の割合は時間とともに増加する (7 日で 9%, 21 日後には 48%)²¹⁰⁾。*O*-desmethylbidrin は棉中で 10 日後には 10% の desmethylbidrin acid と 90% の無機リンに変わり²⁰⁾、また *N*-hydroxymethyl 体からは Bidrin acid を生ずるに対し、Bidrin からはほとんどその生成はみられない²¹⁰⁾。

dimethoate は植物にすみやかに吸収され、植物表面および内部で酸化、加水分解の両経路を経て代謝される。トウモロコシ、バレイショ、マメ、棉に葉面施

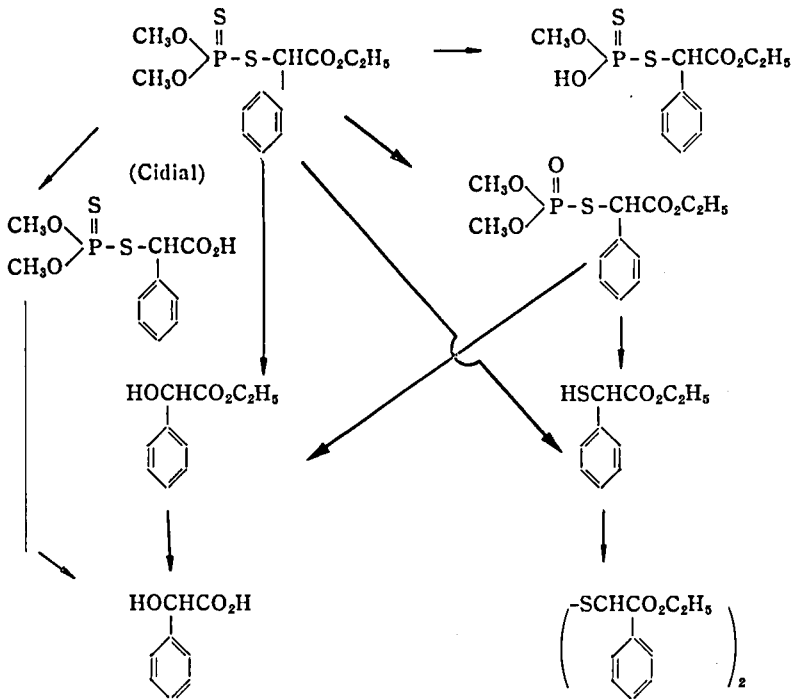
用した dimethoate は揮散、内部への滲入によって 12 日後には最初の 3.5~30% (7~98ppm) に減少し、表面では非酵素的な oxygen analog への酸化や、desmethyl 体, dimethylphosphorothioic acid, dimethylphosphoric acid の生成がみとめられ、内部では oxygen analog 以外に、desmethyl 体, oxygen analog の carboxy analog (dimethoate acid の P=O analog), dimethylphosphorothioic acid, dimethylphosphoric acid, 無機リンなどが証明される。表面では oxycarboxy analog が多く、内部では desmethyl 体が多いが、マメのみは、表面、内部とも無機リンが水溶性 ³²P の $\frac{1}{2}$ を占める²¹¹⁾。切りとった棉の葉では 6 日後に 90% が無毒な化合物に変わる。10 個の ³²P 化合物が存在し、うち 7 個が oxygen analog, desmethyl dimethoate, dimethoate acid, *O*, *O*-dimethylphosphorothioate, -phosphorodithioate, -phosphorothiolate, -phosphate と同定され、6 日後には dimethoate acid が 50% を占め、ついで dithioate, -thioate, -phosphate (各 6~10%) が多かった²¹²⁾。

マメの根、茎葉に ³²P-もしくは ¹⁴C=O 標識 dimethoate を与えると、分解は切りとった葉がもっとも早くついで茎への注射>根部処理>葉面施用の順となり、いずれの場合も dimethoate は 10 日後には <25% に減少し、oxygen analog は最高 11% (根部処理) であった。¹⁴CO₂ の発生は 17 日間で 15% であった。18 個の代謝産物が組織より分離され、うち 7 個 (oxygen analog を含んで) が、*N*-desmethyl-, *O*-desmethyl analogs, dimethoate acid, *O*-desmethyl dimethoate acid, dimethylphosphorodithioate, -phosphorothioate と同定された。そのほか葉面散布時には dimethoate および oxygen analog の *N*-hydroxymethyl analog と推定される化合物も存在し、残りのうち 4 個は ³²P を、また 5 個は ¹⁴C のみを含んでいた²¹³⁾。

オリーブの木を ³²P-dimethoate で処理するとほぼ 10 日後には実に全 ³²P として 4~8 ppm が含まれ、うち dimethoate は 0~3.5 ppm, oxygen analog は 0~1.6 ppm であり、水溶性 ³²P は同定されていないが上記したものや monomethylphosphoric acid と推定された²¹⁴⁾。ポットで土壌処理 6 日後のタマネギには dimethoate 0.67ppm, oxygen analog 0.12ppm が含まれ²¹⁵⁾、木に散布したチェリーの実にも oxygen analog が検出される²¹⁶⁾。ほか、イネ、リンゴの葉では desmethyl dimethoate, dimethylphosphoric acid 無機リンが証明される⁴⁶⁾。in vitro にキャベツ



* 化合物の略号は、動物の代謝経路図にあわせてある。以下すべて同じ。



第12図 植物における Cidial の代謝経路

の薬では分解量の40%を占める desmethyl 体をはじめ carboxy acid analog, dimethylphosphorothioic acid が、またイネでは desmethyl 体のみが生成した⁴⁵⁾。dimethoate はこのように植物中では随所で (矢印) 分解される。

malathion も dimethoate と同様植物でよく分解される。malathion をレタスに噴霧すると4日後には11.5ppm (4時間後) から0.3ppm に減少し、10日後には0.1ppm が残留しているにすぎない。malaoxon は1日後の試料のみに少量 (<0.1 ppm) 含まれており、ほかに3種類の分解物が存在しうち1個はそのままでコリンエステラーゼを阻害した²¹⁷⁾。イネに散布すると47.5ppm 付着した ³²P-malathion は2日後には<5ppm となり、malaoxon は検出されず dimethylphosphorodithioic acid が証明された²¹⁸⁾。また succinic-β, β-¹⁴C-malathion をマメの幼植物の茎より吸収させると ¹⁴C は全組織、とくに新葉に多く分布し、5個の代謝産物にすみやかに分解される。¹⁴CO₂ の発生はほとんどない⁵⁴⁾。

¹⁴C=O で標識した cidial をカンラン幼苗、リンゴ、イチゴの果実に表面処理すると3日で ¹⁴C の約8%が失われそれ以後も減少するが、残存 ¹⁴C の大半は表面に存在し、その過半はもとの化合物である。ほかに表面では oxygen analog, ethylmandelate, bis-α-carboethoxybenzyl disulfide などが検出された。内部での

cidial の減少は表面よりもすみやかで、12個の代謝産物のうち oxygen analog (内部 ¹⁴C の0.4~4%), cidial acid, desmethyl cidial, ethylmandelate, mandelic acid, bis-α-carboethoxybenzyl disulfide が確認された。処理8日後、16日後、および3日後におけるカンラン、リンゴ、イチゴにおける cidial および oxygen analog は合計それぞれ<1 ppmでありまた植物体内では carboxy analog が初期に多いところからまず carboxyesterase による反応がおり、ついで P-S-C 結合が開裂すると考えられる²¹⁹⁾。

butonate は植物中で急速に消失しその t_{1/2} はリンゴ、プラムでは1.5日、チェリーでは0.5日であり、trichlorfon の生成が認められた。24時間後における生成量はリンゴで施用量の55~65%、プラムで50%、チェリーで17~25%、未熟な小麦では65%、完全した小麦では18%、マメでは5%であり¹⁶⁾、植物において carboxyesterase の高いことが trichlorfon 蓄積の一因になっているのであろう。desmethyl butonate は検出されなかった。また trichlorfon の t_{1/2} は植物によってまちまちで0.5~7.5日に及び、trichlorfon 散布1~3日後の残留はマメで0.1 ppm、リンゴ、プラムで0.3~0.7ppm、チェリーでは0.5~1.5ppm であった¹⁶⁾。棉の葉面に ³²P-trichlorfon を施用するとその約6%程度が内部に滲入するのみであるが、根からは徐々に吸収され、代謝産物の60~70%が dimethyl-

phosphoric acid, 17~24%が無機リンであり, 少量(<5%)の monomethyl phosphoric acid も見出された²²⁰⁾. また $^{14}\text{CH}_3$ -trichlorfon からは同じく全 ^{14}C の70%を占める dimethylphosphoric acid, 3%の monomethylphosphoric acid のほか, クロロホルム可溶でリンを含まないものが18%生成しており, $^{14}\text{CO}_2$ はわずかに2%にとどまった²²¹⁾. 棉の葉柄に与えた ^{32}P -trichlorfon は2日後には95%まで消失し, 主な代謝産物(1/2)は trichlorfon にごく類似した未同定の glucoside conjugate でありほかに dimethylphosphoric acid (15%), monomethylphosphoric acid, 無機リン(計7%)がみとめられた. 少量(<1%)の dichlorvos, desmethyltrichlorfon, desmethyl-dichlorvos も検出されている¹⁹⁾.

^{32}P -methylparathion を棉の葉に施用すると24時間で1/2となり methylparaaxon 以外に2つの ^{32}P -化合物が見出され²²²⁾, 同じく ^{32}P -methylparathion はイネ幼苗で少量(最高0.6ppm)の methylparaaxon および desmethyl analog を与える⁷²⁾. ^{35}S -methylparathion を散布したイネ葉身中でもすみやかな分解がみとめられ dimethylphosphorothioic acid と推定される代謝産物が生成した²¹⁸⁾. 一方 parathion をレタスに散布すると付着した1.9ppmの parathion は4日後には0.13ppmに減少し, 4時間, 1, 2日後の試料にのみ paraaxon (<0.1ppm)が含まれていた. 他に carboxyesterase 阻害を示す2個の化合物(S-ethyl isomer, S-phenyl isomer と推定)が検出された²¹⁷⁾. マメの葉に局所施用した parathion の1/2は約1日であり6日後には揮散と分解によって82%が失われた. 組織内の parathion 含量は2日後が最高で施用量の30%に達し, paraaxon は8~10日後にもっとも多いが施用量の1%を超えない. このほか *p*-nitrophenol, S-ethyl parathion などが検出された. マメは水耕液から parathion を吸収するが葉への移行は少なく(葉では根の含量の1/10), また根では4~10日にわたって4~5ppmの paraaxon が含まれていたが, 葉ではそれに対して0.5~0.9ppmであって, paraaxonの方が parathion よりも移行しやすいと考えられた²²³⁾. 米国 Ohio 州の3つの気象条件下において1ポンド/エーカー散布した parathion, methylparathion のアルファルファでの残留は, 15日後でそれぞれ1.48~3.68 ppm, 0.36~0.44 ppm であって, methylparathionの方が分解をうけやすかった²²⁴⁾.

^{32}P で標識した fenitrothion をイネに散布すると24時間までにその1/2が揮散によって失われ, 植物体内では1週間以内に95%以上が分解される. desmethyl 体, dimethylphosphorothioic acid などが主な分解産物であり, fenitrooxon も検出されたがその消失は

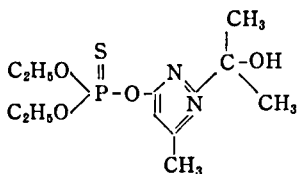
fenitrothion よりもすみやかであった. 散布46日後収穫した穀粒よりの精白米, 糠中にはそれぞれ0.0007 ppm, 0.009ppmの fenitrothion が含まれていたが, fenitrooxon は検出されず, ほかに少量の dimethylphosphorothioic acid, *p*-nitroresol が見出された²²⁵⁾. パーミューダグラス, トウモロコシに fenitrothion を2ポンド/エーカーの割合で散布すると, fenitrooxon は1日後で最高(それぞれ1.04 ppm, 0.14ppm)になり以後急速に減少し14日後には<0.002 ppm, 0.006 ppm となる. 最初に付着した103 ppm, 33ppmの fenitrothion は28日後には0.047 ppm, 0.034ppm 残留しているのみであり, *p*-nitroresol は1~7日で最高値(1~11 ppm)に達したのち徐々に減少し28日後には0.36~0.59ppmになった²²⁶⁾.

^{32}P および phenol- ^3H -bromophos をトマトの葉に施用すると8時間後には50~60%が揮散しており, 2~7日間で<5%しか他の部分へ移行しない. 7日後には bromophos は施用量の1.5%しか残存せず, dichlorobromophenol が主な代謝産物で回収された放射能の70%(施用量の13%)を占め, 他に bromoxon (0.1%), desmethylbromophos, dimethyl phosphorothioic acid, 無機リン(計同4%)などが見出された²²⁷⁾. またネギ, 人参, 小麦の種子を ^{32}P -bromophos で処理し, 播種14日後に葉と根とを検べてみたところ小麦がもっともよく bromophos を分解し, 人参がもっとも少なく, 3作物とも無機リンが主であったが, ネギの葉の中には didesmethylbromophos を検出した²²⁸⁾.

レタスに diazinon を噴霧すると最初8.1ppm あった diazinon は7日後には0.3ppmに減少し, diazoxon は検出されず²⁰⁹⁾, またハウレンソウにおける diazoxon 生成は5日後で0.005~0.01ppm 程度であった²²⁹⁾. ethyl- α - ^{14}C もしくは ring-2- ^{14}C -diazinon を1.12kg/haの割合で土壌処理しこれに植えたアルファルファを1~15日にわたって6回サンプリングし diazinon の残留をしらべたところ平均0.016~0.025 ppm が含まれていたが, diazoxon は検出されず, また $^{14}\text{CO}_2$ の発生もなかった²³⁰⁾. 水面もしくは土壌に施用された ^{32}P -diazinon のイネへの移行は7~10日まで増大しつづけ, 全 ^{32}P は水面施用では葉鞘>葉身, 土壌処理では葉身>葉鞘となり, 葉身部において水溶性 ^{32}P への分解が著しい²³¹⁾. 3kg/haの割合で diazinon 粒剤を湛水田に施用するとイネでの diazinon 含量は5~10日で最大に達し, 葉身0.25~0.29ppm, 葉鞘約0.25ppm, 根では約0.13ppmであった²³²⁾. また土壌面に施用した ^{32}P -diazinon は12~18日にわたってイネに吸収されつづけ, クロロホルム可溶 ^{32}P は葉身部で1.5~2.5ppmに達するが, 葉鞘では6日以降1ppm

前後でほとんど増大しない。クロロホルム可溶 ^{32}P の 30~40% が diazoxon であり、ほかに未同定の化合物が 2 個存在し、また 3 日以降 ^{32}P の 50% 以上を占める葉身水層中には diethylphosphorothioic acid, diethylphosphoric acid が多く、ほかに少量のリン酸、チオリン酸が含まれていた²³³⁾。

20ppm の ring-2- ^{14}C -diazinon を含む液にマメの根を浸し 5 時間放置すると 1.5~5ml が吸いあげられるが ^{14}C の 80% は根に存在し、これを水耕液に移すとその 70% までが一旦水耕液に移り葉への移行はさほど多くない。吸い上げられた diazinon は葉でよく分解され 2 日間で 80~100% が 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine に変わるがこの間根、茎ではほとんどが diazinon のままであった。水耕液、根でも次第に上記 hydroxypyrimidine が増加してくる。植物中では diazoxon は検出できず、また 7 日間で $^{14}\text{CO}_2$ として放出される量はたかだか 0.1% であった。切りとった葉の葉柄から diazinon を吸収させた場合にも同じような結果がえられた²³⁴⁾。さらに、2 ポンド/エーカーの割合でケールに diazinon を散布し経時的にしらべてみると diazinon は 8.8ppm から 15 日後には 1.6ppm に減少し、この間 diazoxon はいずれも 0.01ppm 以下 (0.002~0.007ppm) であった。上記の pyrimidinol も存在したがそれ以外にガスクロマトグラム上にもう 1 個ピークがみとめられ、このものは diazinon を紫外線照射してえられる hydroxydiazinon, O,O-diethyl O-[2-(2'-hydroxy-2'-propyl)-4-methyl-6-pyrimidinyl] phosphorothioate と同一物であることが確認された。hydroxydiazinon の含量は 0.03~0.18ppm に及ぶ²³⁵⁾。



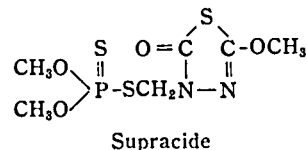
ring-2,6- ^{14}C もしくは 3,5- ^{36}Cl 標識 Dursban をクランベリー、トウモロコシの葉に処理すると 80% が揮散によって失われ、また他の部分への移行は実際上はない。植物中で Dursban は徐々に代謝され脱ハロゲンによって生じた ^{36}Cl イオンが検出され、また 3,5,6-trichloro-2-pyridinol を同定したが、他の代謝産物たとえば desethyl 体や oxygen analog の存在は量が少ないため推定するにとどまった²³⁶⁾。また ^{36}Cl -Dursban を 50 ppm 含む水耕液でクランベリーを栽培し植物中での分解をしらべたところ、72 時間で 30% が根の表面に吸着され、茎葉部には 0.1% しか吸い上げられない。茎葉部の ^{14}C の 40% は植物の残渣中にとり込まれて抽出されず、のこりのうち確認されたものは 3,5,6-trichloro-2-pyridinol のみであった。

一方 string technique によって葉に Dursban を注入すると、Dursban 以外に 7 個の放射性化合物が見出され、3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphate, 3,5,6-trichloro-2-pyridinol のほか痕跡量の desethyl dursban, desethyl oxygen analog が検出された²³⁷⁾。

phthalimide 部分の 1 個の $^{14}\text{C}=\text{O}$ 標識 Imidan で棉の葉を処理するとよく吸収されるが他の部分へは余り移動せず、代謝産物として同定もしくは推定されたものは phthalic acid, phthalamic acid, benzoic acid, *p*-hydroxybenzoic acid などであり、後 2 者の生成から予想されるように $^{14}\text{CO}_2$ の発生がみられた。 ^{14}C と結合したリン部分が見出されないことから加水分解の方が酸化よりも優先すると推定された²³⁸⁾。またバーミューダグラスに 0.75 ポンド/エーカーで散布すると約 38ppm 付着しこの Imidan は $t_{1/2}$ 約 5~6 日で減少し 14 日後には 8.3ppm になった²³⁹⁾。

5- $^{14}\text{C}=\text{O}$ Supracide をアルファルファの茎に注射するか 1 ポンド/エーカーの割合で散布すると Supracide はすみやかに減少し散布の場合には 3 日間で約 1/6 (33ppm→3.3ppm)

となった。oxygen analog は散布直後に多いが (0.3~0.4 ppm) $t_{1/2}$ = 4.2 日で減少する。注射時に

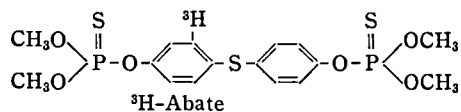


は施用量の 10~30%, 散布時には 3~11% の水溶性 ^{14}C が生成しこのうち約 20% は $\text{CH}_3\text{O}-\text{P}-$ の脱メチルによって生じた desmethyl supracide の不安定な抱合体であり、のこりの ^{14}C はおそらく thiadiazole ring の開裂によって植物成分中にインコーポレートされたものと考えられる²⁴⁰⁾。 ^{32}P -Supracide は棉中で水溶性の desmethyl 体, dimethylphosphorothioic acid, dimethyl phosphoric acid, 無機リンなどを与え、このうち desmethyl 体がもっとも多かった²⁴¹⁾。

Fenthion はキャベツ、茶の葉ですみやかに消失し (前者では 3 日で ^{32}P が 20% に、後者では 7 日で 40% に減少する)、いずれの場合も sulfoxide, sulfone への酸化がみとめられた。キャベツでは oxygen analog の存在が推定された²⁴²⁾。イネでは散布 6 時間後に ^{32}P の 10% しか残存せず、葉、穂における主な代謝産物は fenthion sulfoxide, -sulfone であるが、穂ではそれ以外に S-methyl fenthion も見出された。穂の ^{32}P のうち 1/2 は穂に、6.5% がもみから中に、14.7% が精白米中に含まれ、これらの大半は水溶性であって施用 14 日後の穀粒中の水溶性化合物としては desmethyl fenthion (約 80%), dimethylphosphorothioic acid, dimethylphosphoric acid, リン酸, チオリン酸が確認された²⁴³⁾。またコーンに 2 ポンド/エーカーの fent-

hion を散布するとその残留は7日後に $\frac{1}{10}$ (0.41ppm $\rightarrow$ 0.039ppm) に減少するが散布直後にすでに大量 (26.4ppm) の fenthion sulfoxide が生成しているほか fenthion sulfone (2.38 ppm), oxygen analog の sulfoxide, sulfone (それぞれ1.03ppm, 0.156ppm) が存在しこれらはいずれも時間の経過とともにゆるやかに減少した (21日後でもっとも多いのは fenthion sulfoxide で0.34 ppm). パーミューダグラスでも傾向はほぼ同様であった²⁴⁴⁾.

Abate は植物においては比較的分解されにくく, ^3H -Abate をマメに散布し10, 21, 28日後にしらべて

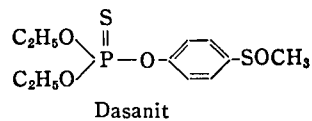


みると67~86%がもとのままであり, 主な代謝産物は sulfoxide (4.3~8.3%) であった. Abate sulfone および oxygen(dioxono) analog は少なく (計0.6~1.1%), ほかにリン酸部分が脱離したフェノール類 (-SO, -SO₂ に変わったものも含め) の glucoside が 8.2~16.7%見出された²⁴⁵⁾.

^{32}P -GC 6506 を棉に種々の方法で与えると1日後には0.0~0.5% に減少し sulfoxide が急速に増大し1日後に33~57%に達する. それに対し sulfone への酸化は比較的ゆっくり行なわれ, 最高で施用量の3%であった. これらの toxic metabolites は desmethyl 体の生成, および P-O-phenyl 結合の切断によって2週間後には消失した. また S-¹⁴CH₃-

GC 6506 を葉柄から棉に注射してみると4~8日で, phenol-SO, phenol-SO₂ の glucoside が50%を占め, ほかに desmethyl GC 6506-SO, -SO₂ を含む割合が30%を占めた. phenol 類の glucoside は徐々に減少し, おそらく β -gentiobioside に変わると推定された.^{246,247)}

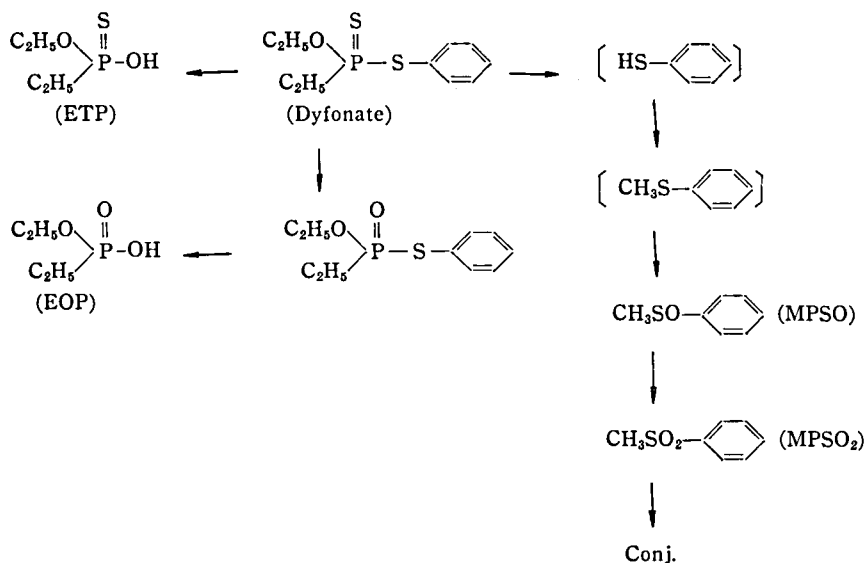
棉の茎に ^{32}P -Dasanit[®] を注射するか根より吸い上げさせてのち葉をアセト



ン, クロロホルムで抽出してしらべてみると4~9日にわたって Dasanit は88~80%と次第に減少し, sulfone (8~12%) および oxygen analog (3.5~7%) が徐々に増加してくる. ほかに見出された代謝産物は oxygen analog の sulfone で, 茎部処理の場合は痕跡量, 根部処理の場合には9日目に4.7%に達した²⁴⁸⁾.

Carbophenothion (trithion) をレタスに噴霧すると3日間で7ppm から1ppm に減少しこれに代わってチオエーテルの酸化物たる sulfoxide, sulfone が生成し3~6日がピークで各2ppm に達する. また oxygen analog, その sulfoxide, sulfone はいずれも1ppm 以下であるがこの sulfone は10日後が最高であり, carbophenothion sulfone か $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ の酸化による生成が推定された. 以上 Carbophenothion に挙げた代謝産物は21日後にはいずれも<0.1ppm に減少した²⁴⁹⁾.

sandy loam に2.64ppm の割合で ethoxy- α -¹⁴C もしくは ring-¹⁴C Dyfonate を加えてバレイシを



第13図 Dyfonate の植物における代謝経路

植え、27, 60, 83日後に葉部を、また67, 83日後に塊茎部を採取した。標識位置によって若干こととなるが、葉部では60, 83日後で3.6~5.45ppm, 67, 83日後の塊茎表面(peel)では1.63~2.53ppm (うち Dyfonate 約0.15ppm oxygen analog 0.03ppm) 塊茎内部では0.96~1.80ppm (うち Dyfonate, oxonとも0.002ppm) の¹⁴Cが含まれていた。ethoxy- α -¹⁴Cよりの主な代謝産物は O-ethylethanephosphonic acid (EOP) であり、わずかながら O-ethanephosphonothioic acid (ETP) も検出され、また ring-¹⁴C の大半は未同定であるが methylphenylsulfone (MPSO₂), methylphenylsulfoxide (MPSO) が証明された。これらのフェノール類は植物体内で生成した thiophenol のメチル化および酸化によって生じたと推定された²⁵⁰⁾。

以上述べた thioether 部分の酸化による sulfoxide, sulfone の生成は phorate, demeton, disulfoton の場合にもまた広くみとめられる反応である。

³²P-phorate を1ポンド/エーカーの割合でマメ(2種)、ビート、キャベツ、人参、レタスなどに散布すると11ppm 付着していたものが8日後には4.36ppmに減少し、うち約1/2を占める有機溶媒可溶³²Pのうちには phorate, その sulfoxide, sulfone および oxygen analog (phoratoxon) の sulfoxide, sulfone が見出された²⁵¹⁾。棉の種子を16ポンド/100ポンドの割合で³²P-phorate で処理し播種後14日に検べてみると sulfoxide (11.8ppm), sulfone (7.4ppm), phoratoxon-sulfoxide, -sulfone (1.7ppm, 1.1ppm) が確認され、同じく2倍量の phorate で処理した種子より16週後収穫した棉夾中には計0.03ppmの phorate および上述した代謝産物が含まれていた²⁵¹⁾。棉に葉面散布した³²P-phorate は75時間後には消失し、4時間後にはすでに代謝産物の生成がみとめられ、phorate sulfoxide の減少につれて-sulfone, および phoratoxon-sulfoxide, ややおくれて-sulfone が見出されこれら有機溶媒可溶³²Pの t_{1/2}は約180時間であった²⁵²⁾。コーンの葉でも散布1日後には phorate 1.71ppm に対し、上記の4酸化物は計6.055ppm (うち phorate sulfoxide が約80%) に達し、28日後には phorate-sulfoxide, -sulfone はそれぞれ 0.018, 0.014ppm になるのに対し、phorate, および phoratoxon の酸化物はいずれも<0.004ppm であった²⁵³⁾。このように phorate (もしくは phoratoxon) の酸化による sulfoxide (一般にすでに述べた化合物も含めて) 生成はきわめて急速に進行するようであって、したがって oxygen analog (phoratoxon) は検出されにくい、ホウレンソウでは少量の phoratoxon の存在が確認されている²⁵⁴⁾。

demeton の2つの isomer のうち thiol 体の方が

thiono 体よりもマメ、ワタ、レモンなどにおける移行が大きく、thiol 体は全組織に広がるのに対し thiono 体は施用した場所から余り移動しない。これらはいずれも比較的すみやかに (マメではほぼ24時間、レモンでは4日、オレンジ、棉、リンゴ、ウオールナットでは1~2週間) ほとんど消失し、phorate の場合と同様な酸化物を与える。これらの代謝産物は thiol 由来のものの方が長く存在する (たとえば棉では thiol metabolites の t_{1/2}は18日、これに対し thiono 体の代謝産物のそれは8日)。これらの酸化代謝産物はやがて水溶性に変わり、棉では水溶性³²Pが4日で15%、14日では約1/2を占めていた²⁵⁵⁻²⁵⁹⁾。レタスでも散布1日後には thiol 体、thiono 体、ともほとんど消失し、かわって thiol 体の sulfoxide, sulfone が見出されるが、これらは1日後までに最高になり (1.3~1.7ppm)、10~14日後には検出されなくなった²⁶⁰⁾。

棉の葉における disulfoton の 2-ethylthioether の酸化も極めて急速に進行し施用数分後にはほぼ定量的に sulfoxide に変わり1日後には sulfone がもっとも多くなる (施用全³²Pの約35%) が、disulfoton の oxygen analog への酸化もまたみとめられ、16日後には oxygen analog sulfone が主な代謝産物 (同20.6%) となる。水溶性の化合物としては diethylphosphoric acid (16日後には40.7%), diethylphosphorothioic acid (同22.4%), 無機リンなどが見出される¹²⁸⁾。同じような結果はレモン、マメ、アルファルファについてもえられており²⁶²⁾。土壌処理したのち植えたネギにおける代謝産物としては disulfoton 以外は oxygen analog の sulfoxide, sulfone が見出された²¹⁵⁾。ホウレンソウでも土壌処理した disulfoton から sulfoxide, sulfone, oxygen analog, その sulfoxide, sulfone が検出されている²⁶⁴⁾。

棉の葉柄から吸収させた³²P-disulfoton は葉の中で70°Fの場合には1日後にもはや1%以下になり、sulfoxide が主に検出される。温度如何 (37~100°F) によるが1日後の³²Pの66~90%は sulfoxide であり、温度が37→50→70→100°Fと上昇するにつれ、また日数が経過するにつれて sulfoxide は減少し、sulfone や、oxygen analog の sulfoxide, sulfone が増加する。また水溶性³²Pが増加する。12種の植物の葉いずれでも disulfoton は1日後に消失し、その sulfoxide 以後の酸化はトマトにおいてもっともすみやかで棉の3倍に達し、他の植物はこの中間にある。水溶性³²Pの増加もトマトは棉の2倍に近いが、レモンのように脂肪の多い植物では水溶性の³²Pは余り増加せず脂肪中に toxic metabolites が溶け込んで安定化されていると考えられる²⁶⁰⁾。

ここで要約した結果からみると、植物においても動

物におけるように *O*-desmethyl 化, 種々の esterase もしくは oxidase によると考えられる加水分解, 酸化的な *N*-desmethyl 化や phosphorothioate の phosphate への酸化, thioether の酸化などによって有機リン化合物は代謝されることがわかる。代謝産物の量の大小や中間代謝産物の蓄積の大小に差はあっても, 植物における代謝経路は動物におけるそれと本質的に変わらず (唯一のはっきりした相違は動物においてはグルクロン酸抱合, 硫酸抱合, 植物ではグルコシド抱合のみとめられることである), したがって動物には存在せず植物のみに量的に著しく多い toxic metabolite は先ずないと考えてよいと思われる。しかも thioether を含む化合物の一部を除いて toxic metabolites はいずれももとの化合物に比して植物中での寿命は短かい。有機リン化合物のもつこのような諸性質は農作物における残留が人体に及ぼす影響を考慮する時きわめて好都合なものである。有機リン化合物の農作物中における残留については次節および第 VI 章で扱うことにする。

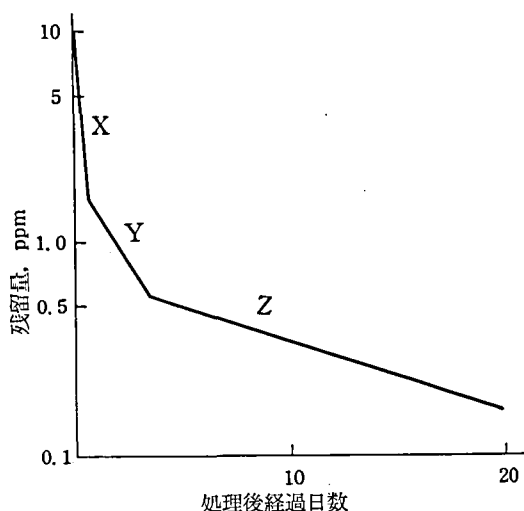
2. 植物における残留

立毛中の植物に施用した農薬の残留の経時的变化を規定する要因はきわめて多岐にわたり, 化合物の種類, 施用法, 植物の種類, 気候, 栽培形態などが相互に関連し合うが, それぞれの寄与する割合についてはにわかに断定しがたい。化合物のうちには付着した場所にとどまったままであるものと, 植物中に浸透移行するものがあり (有機リン化合物は多かれ少なかれ移行する性質をもつ), 後者は植物の酵素系によって分解を受ける機会が多い。化合物の物理化学的諸性質たとえば太陽光線に対する安定度, 揮散性 (蒸気圧) の大小もとくに茎葉処理の際には残留に大きく影響すると考

えられる。同一化合物を施用した場合にも, 剤型, 施用量, 施用法如何によって残留はことなる。乳剤, 水和剤, 粉剤の主要 3 剤型を比較してみると, 施用時の付着量は一般には乳剤 > 水和剤 > 粉剤の順とされているが, 粒剤, 微粒剤, 濃厚微量散布や燻煙方式のような施用方法を採用した場合には, 単位面積あたりの施用量が同一であっても残留量はことなってくるであろう。また粒剤や土壌施用の際にはのちに述べるような土壌の条件が植物中の残留に関係する。1 回あたりの施用量を増やせば当然残留は増加するがその増加は必ずしも施用量と直線関係にはなく, また散布回数を多くすると残留量も多くなる傾向にあるが, 有機リン化合物のように比較的分解されやすいものでは散布間隔がある程度以上 (たとえば 10~14 日) 開けば残留量は 1 回散布の場合と著しく異ならないこともしばしばである。

茎葉処理後の植物における残留は模式的には第 14 図のように 3 つの phase に分けて考えることができる²⁶¹⁾。X は散布直後のごく短かい期間であって付着した化合物が主としてしたりおちるための物理的過程であり, Y はそれとともに揮散, 酸素や光による分解が中心であり, Z は多かれ少なかれ植物組織に吸着, 吸収された化合物が主として植物体内で分解されるための減少を表わしていると考えられる。実際種々の有機リン化合物について散布直後からの減衰をしらべてみると 1~2 日間とそれぞれ以後とはその様相がことなり, 残留量の対数と経過日数との間には上の Y, Z に相当する 2 本の直線を描くことができる場合が多い。土壌処理した化合物についてもある場合には地上部の植物における残留の対数と経過日数の間に直線関係が成立する。

植物の種類によって同一化合物の残留がことなることは容易に理解できるであろう。植物の表面の物理的性状は施用した化合物の付着量を決定する大きな要因であり, 表面 (正確には subsurface) の脂肪層の厚さは有機リン化合物のとり込みに影響を与えるとともに表面から植物内部への化合物の移動にも関係する。表面ワックス層の厚さ, その性質によっては有機リン化合物がその中にとり込まれたまま長く安定であることもしばしばある (ぶどう, 柑橘類など)。たとえばオレンジに施用した azinphosmethyl, Bidrin, diazinon, dimethoate, dioxathion, EPN, ethion, malathion, parathion の皮の中での残留は 3.1~32 ppm であるのに対し搾汁中のそれは 0.03~<0.2 ppm であり, レモンでも同じような 7 種の有機リン化合物の皮, 搾汁中の残留はそれぞれ 3.8~23 ppm, 0.02~<0.2 ppm であったと報告されている²⁶¹⁾。同じ植物種であっても品種のちがいや栽培時期によって残留はことなり, また肥大成長の過程で施用した場合 (たとえ



第14図 残留の経時的变化 (模式図)

ばきゅうりなど)には単位重量あたりの残留は急速に低下する。植物体内における主として酵素による分解も植物の種類、生育時期によってまちまちであり、この速度は第14図のZ部分の傾きを決定する要因の主要なものであると推定される。

気候が残留に大きな関係をもつのは当然であって高温時には茎葉処理した化合物の揮散量は大きく、また植物中での分解は促進され、さらにとくに散布直後の降雨は付着した化合物を洗いながすことから残留量の低下をもたらす。栽培形態の相違も残留に影響を及ぼし、たとえばハウス栽培時の残留は露地栽培の場合に比しつねに高い。

このように有機リン化合物と植物の組合わせが一定であっても種々の要因のために残留量は一義的に定まらないのが普通である。それゆえ特定の化合物が残留しやすいかどうかを一言で述べるのはいじめるしく困難であるが、すでに述べたように有機リン化合物は一般的に植物中でよく分解され、残留量は経時的に減少することは言えるであろう。第8表にWHO/FAO 合同委員会できりあげられ報告されたいいくつかの化合物の残留量を2,3 ひろってかかげておく^{147,148)}。施用量は各化合物を用いて害虫防除を行なうのに必要にして十分な量としてラベルに記載してあるものに従った(good agricultural practice)が、詳しくは文献^{147,148)}を参照されたい。

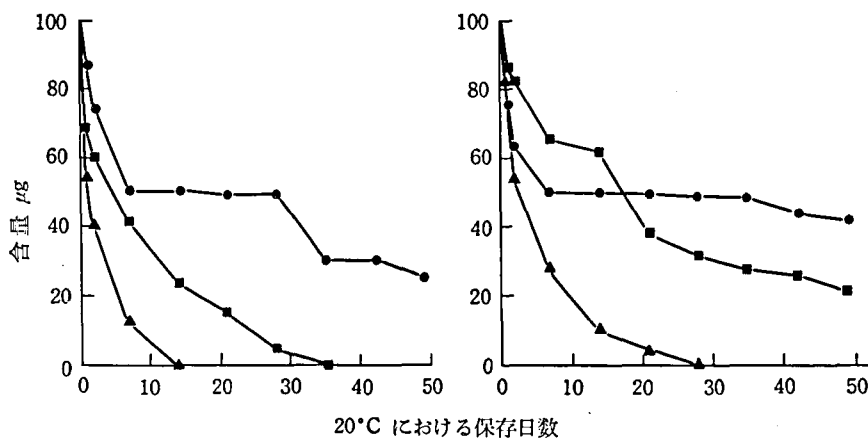
V. 保存、加工の過程における分解、消失

農作物は収穫後も、立毛中とはことなるにしろ、有機リン化合物を分解しつづける。それゆえ農作物の種類、保存状態如何によって、あるいは植物組織の酵素の作用により、または化合物の揮散に起因して残留は次

第に減少するのが普通である。さらにこれらの農作物をわれわれが摂取するに至るまでの、一般に加工、調理の過程とよばれている諸操作は含まれている有機リン化合物を除去ないし分解するのに寄与する。化合物の残留が人体に及ぼす影響の大小は最終的にわれわれが農作物(および畜産物)を食品として摂取する際に、それとともにとり入れられる化合物の種類とその量によって決定されるのであるから、保存、加工過程における有機リン化合物の分解および消失は立毛中の変化とならんでこれらの化合物の残留毒性を考察する場合に重要である。

葉菜類、果実中に残留した有機リン化合物は、室温では徐々に消失し、1週間～10日後には50%程度に減少することも稀ではないが、低温では比較的安定である。たとえば蔬菜中の parathion は10～15°C、6ヶ月の保存でほとんど変化せず¹⁴⁷⁾、oxydemeton-methyl は0～10°Fで33日間アルファルファ、リンゴ、キャベツ、ラズベリー中で余り分解されない¹⁴⁸⁾。azinphosmethyl も-18～-23°Cでは果実、蔬菜、まぐさ中で安定である¹⁴⁸⁾。けれども malathion のように低温でもよく分解するものもある。すなわち収穫後乳剤もしくは水和剤として処理し4°Cで保存してもプラム、トマトでは7時間で malathion のそれぞれ85%、55%が、またイチゴでは24時間で51%が消失し¹⁴⁸⁾、-9°Cで保存しても6ヶ月後にはブロッコリー中で45～77%が失われている¹⁴⁸⁾。

貯殺害虫防除を目的として処理された有機リン化合物の殺粒中における消失については詳細な報告が多いが^{264,265)}、消失の度合は保存温度のみならず第15図に示すように殺粒の含水量によって著しくことなる²⁶⁴⁾。dichlorvos を10ppmの割合で小麦に処理した場合そ



収穫28日後に10ppmになるよう処理。 ●bromophos, ▲dimethoate, ■malathion

第15図 小麦中における有機リン化合物の消失

の含水量が16%では2週間で消失するのに対し10%の含水量の際には3ヶ月後もわずかしかなわれていない²⁶⁶⁾。8~10ppmの割合でオーストラリアで処理した小麦70点の試料中の malathion は英国到着時には5.1ppm となっており¹⁴⁷⁾、小麦中に6ppm あった fenitrothion は室温で4ヶ月後には1.7ppm、6ヶ月後には1.1ppm まで減少していた²⁶⁷⁾。このような穀粒中での有機リン化合物の消失は有機塩素系化合物よりもすみやかであり、揮散によるよりもむしろ穀粒中の酵素による分解がその原因である。fenitrothion, bromophos, fenclorophos, Gardona などの主な分解産物は desmethyl 体であり^{264, 265, 268, 269)}、bromophos はこれ以外に少量の oxon, dimethylphosphorothioic acid, dichlorobromophenol を与え、また oxon は加水分解をうけて dimethylphosphoric acid, dichlorobromophenol を生ずる²⁶⁸⁾。

malathion の小麦中における半減期は気温20°C、水分含量12%の条件下で約5ヶ月であるが、malathion-monoacid, -diacid, dimethylphosphorodithioate が主な分解産物であって desmethyl 体はみとめられなかった。トウモロコシでも malathion から dimethylphosphorothioic acid, malathion-monoacid, -diacid が生成する。malaaxon は収穫後日の浅い小麦ほど多く生成し、処理後2~3日が最高(18ppmの malathion から0.9ppm)であり、dimethylphosphorothiolate に主に分解するほか dimethylphosphoric acid, malaaxon-monoacid, -diacid を与えた²⁷⁰⁻²⁷²⁾。

これに対し dimethoate は小麦、ソルガム中で oxon になる量はわずかであり(処理後1週間で最高0.1ppm)、desmethyl 体, dimethoate acid の desmethyl 体などの加水分解物や dimethylphosphorothioic acid, dimethylphosphorodithioic acid に変化する²⁷³⁾。cidial は13%の含水量をもつ小麦中で20°C、1年間後には10ppm から8.6ppm に減少し、その分解は malathion よりもむしろ dimethoate に類似して cidial acid, desmethyl cidial, dimethylphosphorothioic acid, dimethylphosphorodithioic acid などが生成した²⁷⁴⁾。dichlorvos は小麦穀粒中で dimethylphosphoric acid とリン酸化されたタンパクを与え、desmethyl 体や monomethylphosphoric acid、無機リンはむしろ少なく、水分含量がふえるとタンパクのリン酸化される割合がふえる²⁷⁵⁾。このように、穀粒中での有機リン化合物の分解には植物におけるそれと質的にことになったものはみとめられない。

穀粒中に含まれる有機リン化合物はその後の処理によってさらに減少することが知られている。たとえば小麦に23.8ppmの割合で処理した dichlorvos は精粉の中に4.6ppm しか残留せず¹⁴⁷⁾、0.35ppm、1.8

ppm の dichlorvos を含む小麦粉より作ったビスケットの中の残留はそれぞれ0.07ppm、0.72ppm であり¹⁴⁷⁾、5.3ppm の dichlorvos を含む米を調理すると dichlorvos は0.06ppm に減少した¹⁴⁷⁾。ライ麦中に3~3.5ppm 含まれていた malathion は製粉によって1~1.9ppm に減少し¹⁴⁸⁾、精製小麦粉中の malathion は穀粒のおよそ1/10になっており¹⁴⁶⁾、また fenitrothion が2.4ppm 含まれている小麦を製粉すると残留は0.3ppm となり、1.7ppm の残留量を示す小麦からつくった粉やパンからは fenitrothion は検出されなかった²⁶⁷⁾。

蔬菜、果実を加工、調理の諸過程に委ねた場合に有機リン化合物の残留はどのように変化するであろうか。この際の変化は農作物の種類、化合物の構造、施用法、施用後の経過日数など多くの要因によって影響されるのはもちろんであって、demeton のようにリンゴの搾汁、加熱などによって変化せず、またブドウ酒製造工程ではほとんど分解しないものもあるが¹⁴⁷⁾、シュガービートに加えた ³²P-oxydemeton methyl その sulfone は搾汁中で85%まで分解され、さらにこの sulfoxide, sulfone などその後の製糖工程で分解され¹⁴⁸⁾、甘蔗に0.1~0.6ppm 含まれていた azinphosmethyl も糖蜜、精糖中ではもはや検出されなくなっている¹⁴⁸⁾。

葉菜類に残留した parathion, diazinon, malathion の加工、調理過程における変化をしらべてみると²⁷⁶⁻²⁷⁹⁾冷水での洗滌によってトマトの malathion, diazinon はそれぞれ95%、88%除かれるのに対しホウレンソウ、ブロッコリーの parathion は単なる洗滌ではほとんど除かれず、洗剤を用いてもそれぞれ24%、33%が洗い流されるにすぎない。また熱水もしくは蒸気による煮沸洗滌によれば緑豆中の malathion、ホウレンソウ中の parathion, diazinon はそれぞれ71%、61%、60%が除かれ、トマトを洗滌、剥皮すると malathion の99%を除くことができた。洗滌、煮沸洗滌、製かん工程を通じてホウレンソウの parathion の3%、トマト、緑豆の malathion のそれぞれ99%、94%が消失した。azinphosmethyl を施用したオレンジを水洗すると残留は1.0ppm から0.7ppm(皮のみでは2.7ppm から1.9ppm)に減少し、また豆(snap bean)に含まれていた1.09ppmの azinphosmethyl は水洗、煮沸洗滌、冷凍保存で0.14ppm、さらにカン詰では0.02ppmに減少し¹⁴⁸⁾、バレンシアオレンジに2回 oxydemeton methyl を散布し3日後収穫して処理すると水洗で皮の残留は0.8ppm から0.6ppmに減少し、搾汁、オイル、水層部分などには oxydemeton methyl は検出できなかった¹⁴⁸⁾。さらにイチゴ、グースベリー、トマト、リンゴ、プラム、豆(string bean)を mala-

第 8 表 有機リン化合物の植物中における残留量 (ppm)*1

植 物	化 合 物													
	Azinphos-methyl	Demeton	Diazinon	Dichlorvos	Dimetho-ate	Dioxathion	Ethion	Fenitro-thion	Malathion	Oxydeme-ton methyl	Parathion	Parathion-methyl	Phospha-midon	
りんご	0.75(7)	0.2~0.5(21)	0.1(14)	—	1.0~1.5(28)	4.6~6.5(7)	1.0(45)	0.02(20)	5(0) 1.5(3) 0.5(7)	0.5~1.4(7)	0~0.5*3 (7)	0.12(7)	0.3(20)	
なし	0.3(8)	<0.75(21)	0.1~0.3 (14)	—	0.4(28)	—	—	0.05(7)		<0.1(30)	—	—	0.2(30)	
もも	1.0(19)	0.2~0.7(30)	—	—	1.0~1.5(14)	—	—	0.04(3)	3(7)	—	—	—	—	
オレンジ	—	<0.1(21)	0.1~0.4 (21)	—	—	0.2~2.1 (0~21)	—	—	1.5(7)	<0.1~0.4 (7)	—	—	0.3(15)	
レモン	—	0.3~0.5(21)	0.6~0.7 (21)	—	0.1(21)	1.4~7.0 (0~28)	—	—	0.5(21)	<0.1~1.0 (7)	—	—	0.1(15)	
グレープフルーツ	0.3~0.9(15)	0~0.5(21)	0.1~0.2(7)	—	1.2(90)	—	—	—	—	—	—	—	0.1(15)	
アプリコット	3.1(21)	0.3~0.6(30)	0.1(10)	—	<1.0(14)	—	—	—	—	—	—	—	—	
チェリー	0.18~0.74(7)	—	0.1~0.3 (10)	—	1~1.5(14)	—	—	—	1.5(7)	—	—	—	—	
プラム	n.d.**~ 0.25(14)	<0.2(30)	0.1~0.3 (10)	—	—	—	—	—		0.8(21)	—	—	—	
ぶどう	0.6(15)	0.2~1.0(21)	0.1~0.3 (18)	—	<1.0(28)	2.0(10)	2.0(28)	0.3(7)	0.5(7)	—	—	—	0.2(20)	
いちご	0.9~1.5(7)	<0.1(21)	0.2~0.4(5)	—	0.3(7)	—	0.1(8)	0.2~0.35(3)	—	0.2~1.7 (3)	—	—	0.2(20)	
きゅうり	—	—	<0.1(7)	0.2(2)	—	—	0.04(11)	0.05(3)	—	0~0.7 (0)	—	—	0.1(14)	
トマト	0.09(7)	0.2~0.3(3)	<0.1~0.2 (3)	n.d.***(1)	0.2(7)	—	0.17~0.34 (7)	0.06(3)	0.5(3~4)	—	—	0.06(3)	—	
ブロッコリー	0.38(15)	0~0.3(21)	0.5(5)	—	2.0(7)	—	—	—	—	—	—	—	—	
キャベツ	n.d.***(15)	0~0.7(21)	0.3~0.7(7)	—	2.0(3)	—	—	—	<0.5(7)	0.2~0.9 (7)	0~0.3*4 (14)	0.1~0.7 (3)	—	
カリフラワー	—	0~0.5(21)	0.4~0.5(5)	0.01(3)	0.6~0.9(7)	—	—	—	—	—	—	—	—	
レタス	—	<0.7(21)	0.3~0.5 (10)	0.2~0.3(3)	0.1~0.3 (14)	—	—	—	21(0) 5(7)	0.05~1.9 (14)	—	<0.15(7)	—	
ほうれんそう	—	—	<0.1~0.2 (10)	0.03(3)	0~0.3(14)	—	—	—	—	—	—	—	0.1(16)	
豆(各種)	n.d.(7)	0~0.6(21)	<0.1~0.2 (7)	—	0.4~1.5(0)	—	0.27~0.43 (7)	—	0.5(3)	—	—	1.1(5)	0.1(10)	
穀類	—	0.1~0.3(45)	0.1(7)	—	0.1~0.2 (21~58)	—	—	0.05 (15~30)	<0.5(7)	0.1~0.5 (7)	0.7(1)	0.36(3)	0.05(7)	

*1.()内は最終散布からの経過日数

*2 not detected.

*3 果実

*4 蔬菜

thion の乳剤に浸し 1 日以内に種々の処理をおこなったのちの分解率はおよそ次の通りであった。かん詰50%以上, 10~20分調理30~50%, 搾汁70~90%, 75°C 1~2 日の乾燥90~100%²⁸⁰⁾。

このように有機リン化合物は保存, 加工, 調理などの過程においてさらに分解がすすみ消失する傾向が強く, したがって食卓に上った食品中での残留は立毛中の残留量よりも場合によってははるかに少なくなっていることが期待される。

VI. 食品中の残留許容量

すでに第IV章で述べたような有機リン化合物の残留している農作物や畜産製品をわれわれは日常摂取しているが, 残留する農薬が慢性毒性をひきおこす危険性はいかにすれば防げるであろうか, 第III章に掲げた ADI (第7表) は一生にわたって摂取しても実際上何ら悪影響を及ぼさない各化合物の最大量を意味するのであるから, 食品中に残留して体内にとり入れられる化合物の総量はこれ以下でなければならない。たとえば ADI 0.005mg/kg/day であるような化合物 X (体重 50kg とすれば 0.25mg/man/day) を含む食品を 1 日 Ag 摂取するとすれば毒物学的にみた最大残留許容量 (permissible residue level) Y は

$$Y = 0.25 / \frac{A}{1,000} \quad (\text{ppm})$$

となる (A=400g とすれば Y は 0.625ppm)。もし 2 種類以上の食品中に X (およびその toxic metabolites) が残留する場合には 1 日に摂取するその総和が 0.25mg であることを要する。各国民はそれぞれ異なった特有の食習慣を有するから 1 日に摂取する全食品中において占める各食品の割合 (food factor) はことなり, したがって各国政府はその国情に応じて各農作物, 畜産製品中における当該化合物の残留許容量 (tolerance) を決定し (national tolerance), 残留がこの値を超えないよう規制している。たとえば農薬の登録に際しては残留をも考慮して施用法が決定され, また残留の消長からみて収穫前使用禁止期間 (withholding period) をもうけるなどの措置が講ぜられている。national tolerance の例は WHO/FAO 合同委員会報告¹⁴⁶⁻¹⁴⁸⁾にある。tolerance は毒物学的にみた最大残留許容量以下でなければならないことはもちろんであるが, 病虫害防除が可能な範囲でなるべく低く抑え, 人間への汚染を最小にすべきであろう。tolerance を超える農薬の残留する食品はその流通が禁止され残留を低下させるための方策がとられるが, それが不可能な場合には廃棄される。したがって実際の施用においては出来る限り食品中の残留が少なくなるよう配慮すべきであり, 不必要な使用や過剰の施用は厳に

慎まなければならない (good agricultural practice)。

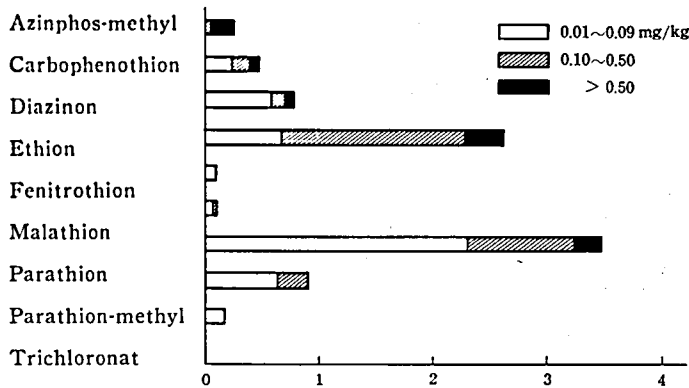
けれども諸国間の貿易によってこれらの農産物や畜産物の輸出入がさかんに行なわれる現状からみれば national tolerance を設定しておくのみでは不十分であって全世界的に共通に各化合物の tolerance (international tolerance) を決めておくことがのぞましいことはいうまでもない。WHO/FAO では数年前からこの作業に着手しており malathion の tolerance についてはほぼ成案をえているが, その段階にまで至らずとも全世界的に共通に使用されている化合物については暫定的な許容量 (temporary tolerance) が随時勧告されている (第9表)²⁸¹⁾。もちろん international tolerance と national tolerance はその基礎となるべき毒性, 残留のデータはほぼ共通であるから前者は後者と全く独立に設定されることはありえず, 各国の national tolerance を十分考慮して設定されている。national tolerance, international tolerance とともにその性格上決して固定したものではなく, 化合物の人体に対する安全性を確保するための諸科学の進歩にともない, また毒性, 残留に関する諸データが蓄積, 整備されるにつれ改訂されるべきものであって, 要は人体に対する農薬の影響を最小にしつつ良質な食糧の必要量を確保するという目的に沿って, もっとも合理的に農薬の使用がはからなければならないのである。

最近わが国で公害問題の一環として農薬の残留問題がとりあげられ, 残留毒性に関心を払うあまり, ごく微量の残留を誇大に考えたり, 高投与量で発現した中毒症状をあたかも permissible residue level 以下の化合物の摂取時にも発現するかのごとき議論が一部にみられる。このような所論は tolerance のもつ上記の意味づけを忘れ, 残留量と毒物学的無影響量や ADI との関係を見失ったものであって, 科学的判断からは程遠いものであるといわざるをえない。もちろん残留は少ないほどよくまた動物実験の結果からヒトに及ぼす影響を的確に言いあてることが現在の学問的水準からすれば不可能な面が多々あるとしても, 農薬が economic poisonであることを考え合わせるならば十分な安全係数を用いて策定された ADI や tolerance をよりどころにして残留問題に対処することが必要であると考えらる。

さてわれわれが日常摂取している食品中に実際どのような農薬がどの程度含まれているのであろうか, そしてその量は果してわれわれの健康を脅かすほど多くはないのであろうか。このような調査は total diet study もしくは market basket survey などの名でよばれており, わが国でも昭和39年から厚生省の手で市場の食品についての残留分析が実施されているときくが以下に公表された例をあげておきたい。

第9表 WHO/FAO によって勧告された
有機リン化合物の tolerance.

化 合 物	残留許容量 ppm	農作物 (畜産製品 などを含む)		
Azinphosmethyl	4	アプリコット, ぶどう	Fenchlorvos	2 肉(fat basis)
	1	他の果実		2 ぶどう
	0.5	野菜		1 他の果実
Coumaphos	0.05	卵(殻を除いたもの)		0.5 野菜
	0.5	肉(とりを含む) (fat basis)		7.5 肉(fat basis)
Crufomate	0.05	全乳		0.005 卵黄
	1	肉(fat basis)		0.004 全乳
Diazinon	0.7	もも, 柑橘, チェリー 葉菜, スイートコーン	Fenitrothion	0.5 りんご, チェリー, ぶ どう, レタス
	0.7	牛, 羊, 豚肉の脂肪		0.3 赤キャベツ, 茶 (収穫 時の緑葉)
	0.5	上記以外の果実, 野菜 アーモンド, ピーナッ ツ, 棉実, ヒマワリ実 など		0.2 トマト
	0.1	小麦, 大麦, 精白米	Formothion	0.1 ココア
	2	オリーブ, オリーブ油		0.3 いちご
Dichlorvos	5	ココア豆	Malathion	2 くるすぐり
	2	穀粒(小麦, 大麦, 米, ソルガム, ライ麦など)		8 穀物, ナッツ, 乾燥果 実, ブラックベリー, ラズベリー, キャベ ツ, レタス, ほうれん そうなど
	2	コーヒー豆, 大豆, ピ ーナッツなど		6 チェリー, もも, プラ ム
	1	レタス		5 ブロッコリー
	0.5	穀粒よりの製粉物, マ ッシュルーム, レタス を除く生鮮野菜, トマ ト		4 柑橘
	0.1	生鮮果実 (りんご, な し, もも, いちごなど)		3 トマト, キャベツ (kale), カブラ
	0.05	牛, 羊, 山羊, 豚, に わたりの肉		2 豆(緑), いちご
	0.05	卵(殻を除いたもの)		1 セロリー, いちご
	0.02	全乳	Parathion	0.5 なし, カリフラワー, こしょう, なすなど
Dimethoate	2	果実(柑橘を含む)		1 もも, アプリコット, 柑橘
	1	トマト, こしょう		0.7 野菜(人参を除く)
	2	上記以外の野菜		0.5 他の生鮮実果
Dioxathion	5	梨果 (なし, りんごな ど)	Parathion-methyl	0.2 果実, キャベツなど (cole crops), ひょう たん
	3	柑橘		1 他の野菜
	2	ぶどう		0.05 棉実油
	1	肉(鶏肉を除く)	Phosphamidon	0.5 りんご, なし
Ethion	7	茶		0.4 柑橘
				0.2 他の果実, キャベツな ど (cole crops)
				0.1 トマト, レタス, きゅ うり, 西瓜
				0.2 根菜類を除く他の野菜



第16図 有機リン化合物の検出された試料 (全試料に対する%)

スウェーデンでは²⁸²⁾ 1964年から1968年にわたって市場から入手した17種の蔬菜, 果実計2,400点 (うち国内で収穫されたもの約1/2, のこりは25ヶ国よりの輸入農産物) について有機リン化合物の残留を分析した。予備的にブロム水で酸化後コリンエステラーゼ阻害をしらべたところ全試料の約11%がコリンエステラーゼ阻害作用をもつ物質 (その大半は有機リン化合物と推定) を含んでおり, リンゴ, ナシ, モモ, レタス, 人参にこのような例が多くみとめられた (残留量が0.1~0.5ppmの農産物は全点数中3.2%, 0.01~0.1ppmのものは4%であった)。これらのうち8%がガスクロマトグラフィーで同定され (第16図) だが, parathion がもっとも多く見出され (全試料中3.4%), ethionは輸入農産物に多く見出されその残留量は parathion よりも高いものが多かった。全点数のうち19試料 (0.8%) 中の有機リン化合物の残留はスウェーデンの tolerance たる 0.5ppm を超えていた。

1966年6月から1968年8月の期間中米国の5つの地域で16才から19才の男子の摂取する食品と同じものについてこれを調理後各種農薬の分析が行なわれた²⁸³⁾。

第10表 食品からとり入れられる農薬の量 (米国1966~1968年)

化合物	摂取量, mg/day	
	1966 Jun. ~ 1967 Apr.	1967 Jun. ~ 1968 Apr.
有機塩素系化合物	0.081 (69.8%)	0.072 (85.8%)
有機リン化合物	.018 (15.5)	.006 (5.5)
除草剤	.004 (3.4)	.004 (5.0)
カーバメイト	.013 (11.3)	.002 (3.7)
	(100%)	(100%)

その結果を有機塩素化合物, 有機リン化合物, 除草剤各種, カーバメイトに大別して示すと第10表のようである。有機塩素系化合物が圧倒的に多いが, その殆どは DDT およびその類似体でありまた50%は動物由来の食品 (肉, 鶏肉, 魚その他) にみいだされている。これらの化合物は動物に直接使用されることは余りないところからこれらの化合物のかかなりの部分は環境汚染 (飼料の汚染など) に由来すると推定された。除草剤では PCP, 2,4-D が多く, 残留のみとめられた食品の50%が動物由来のものであるところからこの場合もまた環境汚染がその原因であろうと考えられた。カーバメイトではカルバリルが主に検出されている。有機リン化合物の殆どは穀物に含まれており, 量的にみて80%までが malathion でその摂取量は 0.009 mg/day となる。他に7化合物が検出されたが量的にはわずかであって恒常成分とみなしてよいかどうかは不明である。

上記の有機塩素系化合物の摂取量は初年度で0.0012 mg/人の体重 kg/day, 次年度 0.0011 mg/kg/day となる。これを DDT (DDE, TDE を含む) BHC, aldrin, dieldrin の ADI それぞれ 0.01, 0.0125, 0.0001mg/kg/day と比較してみると DDT, BHC の ADI の1/10程度であるが, aldrin, dieldrin のそれよりはすでに多くなっている。有機リン化合物の摂取量は両年度についてそれぞれ0.00025, 0.00007mg/kg/day であって malathion の ADI 0.02 mg/kg/day の1%もしくはそれ以下, parathion (0.005 mg/kg/day) と比較してもその1~5%にすぎない。

このような例からみると, 食品中の有機リン化合物の残留が tolerance を超えているためにその残留毒性が現実の問題となることは先ず考えられず, また米国の例で明らかなように有機塩素系化合物に較べてその残留はきわめて少ないとみなしてよいと思われる。

VII. 自然環境下とくに土壤中における有機リン化合物の消長

有機リン化合物は化学的には決して安定な化合物ではないことはよく知られているとおりであって¹³⁹⁾, その多くは酸性よりもアルカリ性の条件下で比較的簡単に分解される。たとえばこれらの化合物中では安定な方である parathion, methylparathion, fenitrothion の pH 約12, 40°C での半減期 ($t_{1/2}$) はそれぞれ250, 84, 123分であって, それぞれ加水分解によってリン酸部分とフェノール成分に分たれる²⁸⁴⁾。Dursban の $t_{1/2}$ は pH 8.95 で29日, pH 9.96 では 7.2日であり²⁸⁵⁾, dimethoate も pH 11 では30分でその50%が主として desmethyl 体, dimethylphosphorothioic acid に分解され³⁷⁾, また Bidrin は酸性では desmethyl 化, ついで crotonamide が脱離し, アルカリ性ではリン酸部分と crotonamide 部分に開裂する²⁸⁶⁾。diazinon はむしろ酸性側で不安定 ($t_{1/2}$ は pH 3.14 では706分, pH 10.9 では144.9時間) であり, 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinol とリン酸部分に加水分解される²⁸⁷⁾。

太陽光線, 紫外線によっても有機リン化合物は分解をうける。この分解は加水分解的に進行するほか dioxathion²⁸⁸⁾, EPN²⁸⁹⁾ の例でみられるようにより極性が大きく, つよいコリンエステラーゼ阻害作用をもつ化合物 (多分 oxygen analog) を生じ, また fenthion, disulfoton, phorate のように sulfoxide, sulfone を生成する²⁹⁰⁾。植物表面に見出される phosphorate や S-methyl 体はおそらく紫外線 (および酸素?) による非酵素的反応によって生成したのではないかと推定される。このようにして生じた phosphorate や S-

methyl 体はつよいコリンエステラーゼの阻害作用を有するが, またそれだけでもとの化合物よりも化学的にははるかに不安定である。したがって揮散した有機リン化合物はそのまま空中に長く滞留しているとは考えにくく, 一旦降雨などによって地表に到達するや次に述べるように土壤中で化学的, および酵素的な分解をうけ, 無毒化されると考えられる。

茎葉散布時の fall out もしくは土壌施用した農薬は土壌表面, 土壌中から次第に消失していくが, 土壌から空中への揮散を除けばこれらの化合物の土壌中での挙動を左右する要因には土壌の物理化学的性質, 土壌中に含まれあるいは土壌中を移動する水, 土壌中に存在する微生物などが挙げられる。殺虫剤の土壌中における消長はもともと土壌施用剤として用いられていた DDT, aldrin, dieldrin, heptachlor, BHC などの有機塩素系化合物の効力と土壌の諸性質との関係に着目して研究されてきており, 有機リン化合物の土壌中における変転についても diazinon, Dursban, phorate, disulfoton など土壌施用が可能であるものが対象となっていることが多い。けれども今や農薬の土壌中における消長如何はそれらの化合物による環境汚染に直接大きく影響を及ぼすことは明らかであり, したがって動植物体における turn over にもまして土壌を含む自然環境下での分解に関する検討をこの観点から捉えなおすことが必要であると考えられる。

有機塩素化合物, 有機リン化合物いずれを問わずその土壌中における挙動にもっとも大きく関連するのは各化合物のもつ物理化学的性質であって, 基本的にはそれぞれのもつ物性面での特徴, たとえば化合物のタイプ, 揮散性, 溶解性などが土壌中における寿命の長短を決定することは云うまでもない。

第11表 lindane, aldrin の吸着と土壌の各要素との関係

土 の タ イ プ	有機物含量, %	水分保持能, %	<i>Drosophila</i> に対する LD ₅₀ (24時間後)	
			lindane(ppm)	aldrin(ppm)
Springfield sand	0.5	51	0.25	0.055
Silty clay loam	1.0	71	0.38	0.175
Light sandy clay loam	1.2	52	0.51	0.065
Coarse silt	1.4	58	1.07	0.205
Silty clay	1.8	74	0.67	0.22
Sandy loam	2.6	49	1.25	0.22
Loam	3.8	83	2.65	0.34
Clay loam (lower level)	6.4	92	4.10	0.40
Clay loam (upper level)	10.0	—	5.9	0.54
Muck	40.0	127	8.6	0.85

有機物含量と LD₅₀ との相関係数; 0.8935 (aldrin), 0.9141 (lindane)

水分保持能と LD₅₀ との相関係数; 0.8468 (aldrin), 0.8204 (lindane)

土壌の物理化学的性質を規定する指標として考えられるのは土壌の起源となる岩石の種類、土壌を構成する sand, silt, clay のパーセンティジ、有機物 (organic matter) の含量、酸度、金属イオン量などがある。これらのパラメーターと化合物の土壌中での挙動との関係は主として DDT をはじめとする有機塩素系化合物について詳細に検討されている²⁹¹⁾。一般に light sandy soil に比し clay が多く有機物含量の高い heavy soil の方が有機塩素剤をよく保持する (たとえば同量与えても heptachlor の残留は muck で 31%, silt clay loam で 11%, silt loam では 8% であり²⁹²⁾、DDT, lindane, aldrin など muck soil の方が silt loam におけるよりも残留期間が長い²⁹³⁾。したがって sandy soil に植えた植物に被害が出やすく、また muck の方がより多く化合物を含んでいるにもかかわらず植物への化合物の移行 (植物中での残留) も sandy loam > silt loam > muck の順となる²⁹⁴⁾。このような傾向は単に clay 含量の大小によってのみ説明できるものではなく土の構造 (たとえば多孔性) にも依存しており、さらにまた clay に含まれる有機物も化合物の保存に深い関連を有しているようである。土壌中に含まれる有機物の量は muck や peat soil では 40~50% に及ぶが sand では 1% に達しないこともある。有機物の多い土壌では有機塩素系化合物はよく保持されるが、ある場合には有機物中にとり込まれているためこれらは必ずしも害虫を殺すためには役立たない (第11表)²⁹⁵⁾。

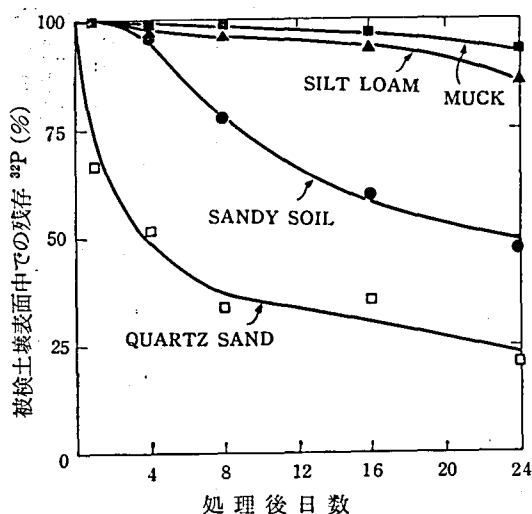
有機リン化合物もまたこのような土壌の性質によってその挙動を異にすることが知られている。mevinphos, phorate, Schradan, demeton は sand や sandy soil 中の方が silt loam, clay loam, muck 中においてよりも多くの [aphid] を長期間にわたって殺ししかも 12 種の土壌における mevinphos の結合量は土壌中の有機物含量の増大につれて増加すると報告されている²⁹⁶⁾。17 種の土壌中における disulfoton の吸着は Freundlich の吸着恒温式にほぼ従い、また有機物含量と相関を有しており²⁹⁷⁾、さらに carbophenothion の 3 種類の土壌における保持量は有機物含量に依存して増大した²⁹⁸⁾。3 種の有機物含量、イオン交換能のことなる loam における disulfoton の保持量はその clay 含量よりもむしろ有機物含量にほぼ比例していた²⁹⁹⁾。

土壌中の金属イオンもまた化合物の吸着量、分解などに影響を及ぼす。DDT は Al, Fe の多い土壌ではよく分解され³⁰⁰⁾、また土壌中の Mg 含量と lindane の保持量には相関がみとめられ³⁰¹⁾、火山灰から由来した土壌中では高温で DDT の分解がすすむ³⁰²⁾ ことなどは、いずれも金属イオンの影響と考えられる。mala-

thion は有機物を除いた Na-, Ca-, Cu-, Fe, Al-montmorillonite の interlayer region に入り込み金属イオンをとりまく水と malathion 分子中の C=O グループとの間に水素結合をつくって吸着されるが、脱水状態では C=O グループと金属との間で直接 ion-dipole interaction を生じており、これらの相互作用のつよさは金属イオンの原子価の大きさとともに増大することが知られている³⁰³⁾。また diazinon, Dursban, fenclorophos は Cu^(II)-montmorillonite と接触すると比較的早く (20°C での half-life はそれぞれ 4, 0.9, 6 時間) 分解をうけるが Ca-, Mg-montmorillonite や vermiculite, beidellite ではわずしか、もしくは全く分解を受けなかった³⁰⁴⁾。

pH は土壌中での金属イオンの状態を変化させ、もしくは土壌のモットイオン交換能に影響を与えることから土壌中における化合物の保持量を左右する要因の一つに数えあげることができるが、有機リン化合物の吸着と土壌 pH との関係はあまり検討されていない。ただ有機リン化合物はすでにのべたように一般に酸性で安定であるからアルカリ性土壌よりも弱酸性の状態の方が残留が多いと思われる。

土壌中に水分が存在すると土壌の吸着中心において化合物と水との間にせり合いがおこり捕捉されている有機リン化合物が脱着し、また有機リン化合物は有機塩素化合物に比し水溶性が大であるから土壌中から比較的容易に溶出されて (leaching) くると考えられる。たとえば diazinon, parathion はしめった土壌中では乾燥土壌中よりもそれぞれ 134.6 倍, 28.3 倍もつよく殺虫作用を示し、trichlorfon, mevinphos も sandy loam soil 中で水分が増加するとそれぞれ 20.1 倍, 1.4 倍 殺虫効果が高まる事^{305, 306)} は水分子による化合物の脱着によって説明できる。けれども上に述べた予想に反し有機リン化合物は必ずしも土壌中での水とともに移動しない。dimethoate は sandy loam 中で通常の降雨条件下では 2 週間経過後も地表から 3~6 インチの深さまで浸透する部分は多くなく³⁰⁷⁾、同じく畑作土壌を水で飽和しこれに粒剤で施用した dimethoate は 8.3mm/日の水を 7 日にわたって表面から与えても地表 10cm 以上には深く浸透しなかった³⁰⁸⁾。fenthion を水田土壌でつくったカラム (内径 3 cm) の上端に加え 19 日にわたって計 50 ml の水を流したが fenthion のほとんどは表面に保持されたままであり³⁰⁹⁾、水中に加えた fenitrothion のかなりの部分は水田土壌にむしろ吸着される³¹⁰⁾。parathion もまた DDT とともに水から土壌中にとりこまれ³¹¹⁾、数種のことなる土壌カラムに加えた parathion を溶出するためにはカラムに対して 13~30 倍の水を必要とした³¹²⁾。phorate, disulfoton も silt clay loam, sandy



第17図 土壌表面1½インチの部分からの phorate の消失

loam 中を水とともにほとんど移動せず diazinon はやや下方に移行するものの、種々の除草剤に比較すればその程度はごくわずかにとどまる³¹³⁾。さらに ³²P-phorate を各種の土壌表面に施用しこれに2日おきに10~30mmの水を注ぎ24時間で総計250mmに達せしめた場合の表面から2½インチの部分に残存する³²P量は17図のようであって quartz sand, sandy soil では比較的 leaching がみとめられるが silt loam や muck では大半の³²Pが地表近くに残存している³¹⁴⁾。これらの例からみると有機リン化合物は土壌中をさほど自由には移動せず、leaching によって施用した個所から流亡する可能性は余り多くないであろう。

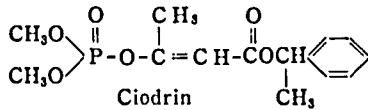
さて土壌中における有機リン化合物の分解、消失はどの程度のはやきで進行するのであろうか。また土壌微生物はどのようにこれらの過程に関与するのであろうか。

20種類の有機リン化合物を10%~12%の含水量の fine sand に加え88±2°Fに保ちこれらの化合物の消失を eye gnat の殺卵効果によってしらべてみると、2ヶ月で90~100%消失するものは dimethoate, disulfoton, fenchlorphos, fenthion, methyltrithion, phorate であり azinphosmethyl はこの間に83~100%が失なわれ、また4ヶ月後には coumaphos, parathion の92~100%, ethion の65%が、8ヶ月後には carbophenothion, diazinon の91~98%が消失した³¹⁵⁾。野外条件で4~8ポンド/エーカーの割合で chlorfenvinphos を土壌に加えてみると t½ は2~23週、peat がもっとも長く残留しつつ loam>sandy loam, brick earth の順であった^{203, 316)}。disulfoton, phorate の土壌中での挙動を全リン定量で検べてみると、

それらの消失は気温の高低よりも土の種類に大きく影響されるようで loamy sand に冬施用した方が silt loam に夏施用した場合よりもすみやかに消失した。施用後初期の試料では disulfoton が多く、後になるにつれて disulfoton sulfone および oxygen analog (thiol)sulfone が多くなり、また夏の場合にこれら酸化物が多く生成している³¹⁷⁾。さらに2kg/haの割合で施用し7ヶ月後における peaty loam, sandy loam における残留はそれぞれ diazinon 10%, 1%, phorate 30~40%, 20~30% (いずれもほとんどが sulfone), chlorfenvinphos では40~50%, 20~30%であった³¹⁸⁾。

一方 ³²P-phorate を sandy soil, silt loam, muck に加え4週間放置したところ残存する phorate はそれぞれ12, 8, 6%, phorate sulfoxide, sulfone と推定される酸化物は61, 34, 7%加水分解物は2~7%でありこのことは土壌に結合していた。これに対し quartz sand では結合 ³²P, 酸化生成物は見出されず88%までが加水分解物であった³¹⁴⁾。3種類のloam soil 中で ³²P-disulfoton 由来のクロロホルム可溶 ³²P は有機物含量の多いほどやや少なく、disulfoton の消失は多く、時間の経過とともに多くの oxygen analog の sulfoxide から sulfone への酸化がめとめられた³¹⁹⁾。また水田土壌に加えた ³²P-fenthion からその sulfoxide, sulfone もしくは oxygen analog の sulfoxide が検出されている³⁰⁹⁾。このように clay 含量、有機物含量の多寡と化合物の残留の間には必ずしも一義的な関係はみとめられないが、土の性質の相違、微生物の種類、分析法の相違などがその理由であろう。

sandy loam に10ppmの割合で加えた Bidrin の室温での分解は土壌中の水分含量に依存し、7~8日後で水分含量1.2%の場合には80.5%の Bidrin が回収されたが水分が4%, 9%と高くなるにつれて Bidrin の残存量は18.5%, 6.8%と低下し³²⁰⁾、10%の水分を含む Sorrento loam (pH 7.2) の非滅菌、滅菌土壌中での Imidan の t½ はそれぞれ3, 4.5日であるのに対しわずかに酸性の Santa Cruz sandy loam (pH 5.1) におけるそれはそれぞれ8日、12.2日で滅菌操作は Imidan の分解に余り大きく影響しない。滅菌操作によって土壌微生物が完全に死滅したかどうかは必ずしも明らかではないが、分解の大半は化学的な加水分解によるのであろうと想像されている³²¹⁾。(土壌の滅菌にはオートクレーヴが多く用いられているが、土壌の微細構造を破壊する危険性があると考えられるところから電子線、放射線を利用する方が望ましい) Ciodrin を5ppmの割合で pH, clay 含量のことなる3種類の土壌に加えたところ土壌への吸着のつよさが



大なるほど早く分解し、滅菌操作に余り関係なく $t_{1/2}$ は 2~71 時間であり P-O-C 結合、carboxyester 結合の切断が観察された³²²⁾。2 つの vinyl-C を ^{14}C で標識した chlorfenvinphos を 4 種類の土壌に 15ppm の割合で加え 4 ケ月 22°C に保てみると chlorfenvinphos は 1.0~4.7ppm に減少しており 1-(2,4-dichlorophenyl) ethane-1-ol (0.06~1ppm), 2,4-dichloroacetophenone (0.1~0.5ppm), desethylchlorfenvinphos (0.1~0.2ppm) およびその塩もしくは抱合体 (0.05~0.6ppm), (2,4-dichlorophenyl) ethane-1,2-diol (<0.03ppm), 2,4-dichlorophenyl oxirane, 2,4-dichlorophenacyl chloride (各 <0.005ppm) などが見出された²⁰³⁾。

diazinon を Sultan silt loam (水分含量 20%, 25°C) に加えると 16 週で 90% 以上が消失し土を滅菌しても約 70% が分解する。温度は高い方が (15<25<35°C), 水分も多い方が (2<10<20<30%) diazinon の分解率が大である。また pH の相違による分解は 6.7<8.1<5.5<4.3 の順になる。このような diazinon の分解の大半は化学的なものであろうと推定された³²³⁾。けれども loam, sandy loam に 0.1~100 kg/ha の diazinon を加え水分含量, 温度, 滅菌如何などによる分解の程度をしらべたところ $t_{1/2}$ は 22~80 日にわたるが、これらの要因中滅菌操作がもっとも大きく影響したとの報告もある³²⁴⁾。parathion, diazinon を 1ppm の割合で silt loam に混和し土を水で飽和したのち暗所で 17 日間放置したところ parathion の 77%, diazinon の 66% が失われ、滅菌の目的で加えた 0.1% NaN_3 の共存下では parathion は 20% しか分解しないのに対し逆に diazinon は 97% まで消失し、 NaN_3 は diazinon を分解して diethylphosphorothioic acid, 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinol ほか 3 種の化合物を与えることが知られた³²⁵⁾。Sultan silt loam に pyrimidine-2- ^{14}C で標識した diazinon を約 20ppm の割合に加え水分含量を 21% にし 25°C に保つと、3 週間後には上記の pyrimidinol の生成がみとめられるが diazoxon は証明されず (diazoxon 自身の $t_{1/2}$ は 17 時間であった) 20 週間後には diazinon は 20% に減少し加水分解物はごくわずかであって約 35% の ^{14}C が $^{14}\text{CO}_2$ となり、ほぼ 35% が土壌に結合していた。一方エチレンオキサイドで土壌を燻蒸すると 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinol が多くなり CO_2 の発生は少なくなる。この結果からみると加水分解は化学的に進行し生成した pyrimidinol の CO_2 への酸化は

土壌微生物によっていとなまれると考えられる³²⁶⁾。

Phillipine の Maahas clay に同じく ^{14}C -diazinon を加え水でおおった状態では非滅菌状態の方がよく diazinon を分解し 30 日後での分解率 85%, うち 40% は 2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinol に変わっていたが後者がさらに分解することはなく³²⁷⁾。湛水状態で Maahas clay, Pila clay loam に常用量の 7 倍加えた diazinon の 30°C における $t_{1/2}$ はそれぞれ 8.8 日, 17.4 日, 滅菌状態ではそれらは 33.8 日, 43.8 日に延長された³²⁸⁾。湛水田に数回くり返し diazinon を施用すると施用間隔のせまいほど diazinon の分解率は大きくなりこの原因は土壌中の微生物による diazinon 分解能の (適応的) 増大にもとめられている³²⁹⁾。さらに Louisiana clay, Maahas clay 中では 50 日後に diazinon の 97% が消失するが施用量のわずか 0.4~0.7% が $^{14}\text{CO}_2$ となったにすぎず、これは土壌が水でおおわれて酸素不足になっているためであろう。土壌より分離した *Streptomyces* sp. は 1% グルコース含有培地で 16 日間に diazinon を 11.75 $\mu\text{g}/\text{ml}$ まで分解した³²⁸⁾。

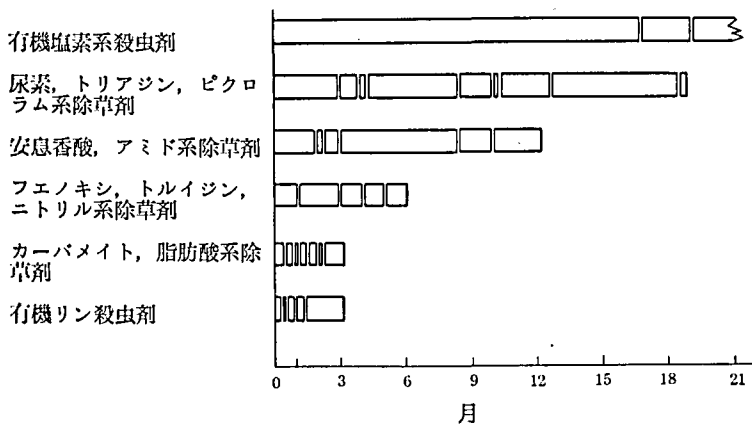
Carrington silt loam に 200ppm の parathion を加え 30°C で 6 日放置すると滅菌土壌では 14% が分解されるのに対し非滅菌の場合には 46%, また 0.01M グルコース添加では 58% が分解をうけ *p*-nitrophenol 以外に aminoparathion の生成がしとめられた。土壌の水抽出液にイーストを加え parathion とともに孵置すると aminoparathion が生成しこの生成カーブとイーストの増殖曲線とは一致するのに対しバクテリアのそれはこれらよりもおくれ、またカビ、放線菌は比較的少ししか含まれていないところから aminoparathion の生成は主としてイーストによると推定された³²⁹⁾。20ppm の割合で加えた aminoparathion, *p*-aminophenol, paraoxon は 1 日後は土壌中から全く回収されなくなり、*p*-nitrophenol は 7 日後にはまだ検出されたが 16 日後には見出されなくなった。野外条件下に 5 ポンド/エーカーの割合で土壌に加えた malathion, methylparathion, parathion が 0.1ppm (施用量の 3.1%) に低下するのに要する日数はそれぞれ 7~10 日, <30 日, <90 日であった³²⁹⁾。

このような parathion の NO_2 -基の NH_2 -基への還元は単にイーストのみに限られず、大豆、アルファルファの根瘤バクテリアである *Rhizobium japonicum*, *R. meliloti* でもみられる。すなわちこれらのバクテリアは培地に加えた parathion を 30 時間で 95% 分解し ($t_{1/2}$, 約 3 時間), うち 85% までが aminoparathion であり他に約 10% の diethylphosphorothioic acid が証明された³³⁰⁾。また *B. subtilis* は培養条件下で培地に加えられた fenitrothion の過半を amino

第12表 *B. subtilis* 培地に添加した fenitrothion ($2 \times 10^{-4}M$) の分解*

培 養 日 数	クロロホルム可溶 ³² P			水 溶 性 ³² P			
	Fenitro- thion	Amino- fenitrothion	未同定A	Desmethyl- amino- fenitrothion	Desmethyl fenitro- thion	Dimethyl phosphoric- acid	未同定B
0.5	57.2	23.6	—	1.0	8.6	9.8	—
1	17.1	57.0	2.9	3.3	12.1	6.5	0.2
2	4.0	65.3	5.0	7.3	12.3	4.9	1.1
3	0.8	58.1	10.7	9.6	11.2	5.0	1.7

* 37°C, 静置培養. 結果は, 添加 fenitrothion を100%として表示.



第18図 土壤中における各種農薬の残留

analog に還元するほか desmethylfenitrothion, desmethyl aminofenitrothion, dimethylphosphoric acidなどを生成するが fenitrooxon は検出されない(第12表). この菌の静止細胞は fenitrothion のみならず parathion, methylparathion, EPN をよく還元した³³¹⁾.

malathion はすでに述べたように土壤中でもすみやかに消失するが土壤中から単離された *Pseudomonas* sp. は malathion の80%以上を malathion-monoacid, -diacid に約11%を desmethylmalathion に分解し, またカビの1種である *Trichoderma viride* 4株について malathion の分解をしらべたところ malathion acid 類27~51%, desmethylmalathion acid 類17~38%, その他の加水分解物0.6~11.2%, diethylmalate 3~19% (未分解の malathion 11~26%) が証明された³³²⁾. *T. viride* は malathion 以外に diazinon, dichlorvos, parathion をも分解する³³³⁾. そのほか *Pseudomonas* sp., *Serratia* sp., *Escherchia* sp., *Paracolonobacteria* sp., *Achromo-*

bacter sp., *Flavobacteria* sp. などの微生物も fenitrothion, fenthion, dichlorvos, methylparathionなどを多かれ少なかれ分解することが報告されている³³⁴⁻³³⁶⁾.

このように土壌表面に落下しもしくは施用された有機リン化合物は化学的にまた各種の土壌微生物によって比較的すみやかに分解される. その消失速度はとくに有機塩素系化合物と比較した場合にきわだっている. たとえば米国 Georgia 州の sandy loam soil に3年にわたって総量 DDT 64, BHC 70.5, azinphosmethyl 24, malathion 108ポンド/エーカーを加え1年後土壌中の残存量を測定したところ DDT では施用量の36%, BHC では5%が見出されたのに対し azinphosmethyl では0.8%であり malathion は全く検出されなかった³³⁷⁾. また Wageningen で1953年から15年にわたって light sandy soil に総量 dieldrin 12~61, lindane 6~22, DDT (*o, p*-DDT 25%含有) 32~301, parathion 10~112ポンド/エーカーを施用したのちの土壌残留量は dieldrin で施用量の15~19%,

lindane 3~8%, *p,p'*-DDT 20~35%, *o,p'*-DDT 12~23%に達しほかかなりの DDE が見出され, dieldrin, DDT, DDE では地表 50~60cm まで浸透していた。これに対し parathion は表層 20cm までのところにとどまっており施用量の 0.1%が検出されたにすぎない³³⁸⁾。すでに述べた例およびここで示した2例によってうかがわれるように有機リン化合物の土壌残留はきわめて短かく、ごく稀な例外的な条件下たとえば比較的乾燥した弱酸性土壌でしかも微生物がわずかしかな存在しないような場合もしくは化合物が土壌中の有機物の脂質に溶け込んでいるような場合(施用後16年目に施用量の 0.1%が見出されたとの報告が1例だけある)³³⁹⁾を除き有機塩素系化合物とは比較できないほどすみやかに分解、消失するといつてよく、また各種の除草剤に較べてもその残留は少ない(第18図)³⁴⁰⁾。それゆえすでに指摘されているように一般に有機塩素系化合物の土壌残留が数年(2~5年)にわたるのに対し有機リン化合物のそれは1~12週程度と考えられ²²³⁾、そのゆえに有機リン化合物は環境汚染のもっとも少ない化合物といつてよい。1964~66年にわたってニューヨーク州全域にわたって82点の水を採取し19の有機リン化合物を分析したがいずれの化合物も検出されず、1967年さらに30試料をえて分析したところ1例のみについて ethion が0.13ppb 見出されたにすぎないとの報告³⁴¹⁾はいかに有機リン化合物が環境汚染を惹きおこすことが少ないかの好例であろう。

なお土壌中で上述した経路によって分解された有機リン化合物はさらに脱ハロゲン、芳香環、異項環の開裂、各種の酸化還元反応、転移反応によって分解されていくと考えられる。これらについては他の文献を参照されたい^{342, 343)}。

VIII. 野生生物とくに鳥類、魚類に対する影響

農作物に施用した農薬の一部はすでに述べたように、あるいは揮散により、あるいは地中水とともに移動し自然環境に拡散していく。また施用時に野生生物が直接これに接触したり、農薬が付着している動植物を他の生物が摂取する機会も多い。そもそも有機塩素系化合物の使用が規制されもしくは禁止された所以の一つはこれらの化合物が環境下に長く残留し、鳥類、魚類その他植物プランクトンに至るまでの野生生物に悪影響を及ぼす危険性が存在することにある。それゆえ有機リン化合物のこれら野生生物に対する影響を十分明らかにしておくことは環境汚染、ecosystemの破壊を未然に防ぐためにはぜひとも必要である。有機リン殺虫剤の鳥類、魚類に対する影響に関する報告は哺乳動物の場合に比して極めて少なく、たとえばこれら化合物の代謝研究の事例も鳥類については Bidrin²⁹⁾、Cou-

maphos^{344, 345)}、dimethoate⁴⁹⁾など、魚類については diazinon³⁴⁶⁾、Dursban³⁴⁷⁾、EPN³⁴⁸⁾などが報告されているにすぎない。これらの報告に関する限り鳥類、魚類における有機リン化合物の代謝経路は動物におけるそれと著しくことなっているようには思えないが種差を論ずるまでには至らず、これら生物種における有機リン化合物の挙動、生体の有機リン化合物に対する反応などを含めた比較生化学的見地からの諸研究が今後ますます重要となってくるであろうと考えられる。

数種の鳥類に対する有機リン化合物の急性毒性については若干の記載があるが^{348~350)}、ここでは試験条件の比較的そろっているものをえらび以下に掲げる(とくに断らない限り文献348)のデータである)。

この結果からみると哺乳動物の場合と同様鳥の種類によって毒性のつよさは多かれ少なかれこととなるが、Mallards と pheasants を中心に見てみると EPN, phorate, fenitrothion が両者に対してかなり毒性を異にしている。また比較的毒性がよわいものは mallards についてみるならば Ciodrin, Gardona, Imidan, malathion, fenitrothion などであり、phorate, parathion, phosphamidon, EPN, TEPPなどは著しく毒性が高い。第13表のデータを第2表にかかげたラットに対する経口急性毒性値とあえて比較すれば、両者に共通な(鳥の場合 Mallards のデータ)26化合物のうち mallards に対して比較的より毒性のよわいものは Azinphosmethyl, Carbophenothion, chlorfenvinphos, Imidan であり、鳥に対しての方がかなり強い毒性を示す化合物は phorate, dichlorvos, diazinon, fenthion などである。このような両動物種に対する毒性の相違の原因については現在のところ不明であるが、LD₅₀ 値が <10mg/kg のものを拾いあげてみると mallards では32化合物中16に達し、ラットの場合は43化合物中7個になる。また LD₅₀>250mg/kg のものはラットでは13/43, mallards では5/32であって、これらの数字に関する限り有機リン化合物は鳥類に対しては哺乳動物に対してよりも毒性のつよいものが多いといえる。

鳥類におけるこれらの化合物の亜急性毒性はどうであらうか。1~2週の摂食試験によってヒナドリの cockrel blood plasma cholinesterase を50%阻害する飼料中の含量は、50ppm—Azodrin, Dursban, 80ppm—fenitrothion, 450ppm—Cyanox, 500ppm—Carbophenothion, >800ppm—Gardona, Surecide, chlorfenvinphos であって³⁵⁰⁾、急性経口毒性値と必ずしも平行しない。Azinphosmethyl を飼料中に 20, 60, 180, 540, 1,620, 4,800ppm の割合で飼料に加え継続的に Japanese quail (JQ.) bobwhite quail (bQ) に与え1週間後の LD₅₀ 値をみると前者では約800ppm

第13表 鳥類に対する有機リン化合物の急性毒性 (経口, LD₅₀, mg/kg)

化 合 物	種					類	
	Mallads	Pheasants	Chukars	Coturnix	Pigeon	House sparrow	Chick*
Abate	♂, ♀ 80~100	♀ 31.5	♂, ♀ 270	♂ 84.1	♂, ♀ 50.1	♀ 35.4	
Azinphosmethyl	♂ 136	♂ 74.9	♂ 84.2				277.2
Azodrin	♂ 4.76	♂ 2.83	♀ 6.49	♂ 3.71	♂, ♀ 2.83	♂ 1.61	3.54
Bidrin	♂ 4.24	♂ 3.21	♂, ♀ 9.63	♂ 4.32	♂, ♀ 2.00	♂ 3.00	
Carbophenothion	♂ 121						57.2
Ciodrin	♂ 790						
Chlorfenvinphos	♀ 85.5						29.1
Coumaphos	♂ 29.8						
Cyanox							23.5
Dasanit	♀ 0.749						
Demeton	♂ 7.19	♀ 8.21	♂, ♀ 15.1	♀ 8.48	♂, ♀ 8.48	♀ 9.52	
Demeton-methyl	♂ 53.9	♂ 42.4	♂, ♀ 113	♀ 84.1	♂, ♀ 14.9	♂ 70.8	
Diazinon	♂ 3.54	♂ 4.33					
Dibrom	♂ 52.2						
Dichlorvos	♂ 7.78	♀ 11.3					
Dimethoate	♂ 41.7						
Disulfoton	♂ 6.54						
Dursban	♀ 75.6	♀ 17.7	♀ 61.1	♂ 15.9	♂, ♀ 26.9	♂ 21.0	25.4
EPN	♀ 3.08	♀ 53.4	♀ 14.3	♀ 5.25	♂, ♀ 5.90	♀ 12.6	
Famphur	♂ 9.87						
Fenitrothion	♂ 1,190	♀ 55.6					279.5
Fenthion	♀ 5.94	♀ 17.8	♂, ♀ 25.9	♀ 10.6	♂, ♀ 4.63	♀ 22.7	
Gardona	♂, ♀ ≥2,000	♂, ♀ ~2,000	♂, ♀ ≥2,000				2,528
Imidan	♂ 1,830						
Malathion	♀ 1,485						
Methylparathion	♂ 10.0	♀ 8.21					
Mevinphos	♀ 4.63	♂ 1.37					
Parathion	♂ 2.13	♂ 12.4	♂, ♀ 24.0	♀ 5.95	♂, ♀ 2.52	♀ 3.36	
Phorate	♀ 0.616	♀ 7.12	♀ 12.8				
Phosphamidon	♀ 3.05		♂, ♀ 9.7		♂, ♀ 2~3		
Surecide							20.3
Schradan	♂ 36.3						
Supracide	♀ 23.6	♀ 33.2	♂, ♀ 225				
TEPP	♂ 3.56	♂ 4.22	♂, ♀ 10.1				

* 文献 350)

であり後者では290ppmである。10週後 JQ. の blood cholinesterase は60ppm 以下では影響をうけず脳のそれは60ppm で♂ではわずかに阻害され, ♀では阻害が著しい。一方 bQ. では4週後の blood cholinesterase の阻害は20ppm でもみとめられ, 脳では60ppm で著しい阻害をうける。けれどもいずれの鳥類でも正常食に戻し4週を経過すれば酵素活性は対照群とほぼ同じまで回復する。JQ について実験開始4週間

後から産卵に対する影響を調べたところ180ppm 以下では産卵率に変化なく, 孵化率は180ppm 以上の Azinphosmethyl では低下したと報告されている³⁵¹⁾。Azodrin, Bidrin を0.5, 5, 50ppm の割合でJQに三週間にわたって与えたところ50ppm では死亡例多く, 血液 cholinesterase 阻害は5ppm で90~100%, 0.5ppm で60~100%と著しいが, 脳 cholinesterase 阻害は5ppm 投与群で20~30%, 0.5ppm では0であ

った。産卵率・孵化率などは 0.5, 5ppm では影響を受けず, 50ppm では 4～5 日投与で産卵が停止した³⁵²⁾。

59週にわたって 30ppm の dimethoate を含んだ水をニワトリに与えると plasma cholinesterase 活性はやや低下し, 食欲の減退が観察されたが産卵には悪影響なく³⁵³⁾, また飼料中に 65, 130, 260ppm の割合で dimethoate を混入して 4 週間にわたってニワトリに与えたところ死亡例はなく 260ppm では体重の増加が停止した。130ppm 投与群の脳, 胸部脊椎, 座骨神経の軸索, ミエリン鞘に異常はみとめられなかった¹⁴⁷⁾。

Imidan を 10, 100, 1,000ppm の割合に含む飼料を JQ に 3 週間にわたって与えたところ死亡例はなかったが 1,000ppm では体重増加, cholinesterase 活性(脳, 血液とも), 産卵に著しい悪影響がみられた。100ppm では血液 cholinesterase のみが約 50% 阻害されていたが体重増加, 産卵率, 孵化率などには Imidan の影響はなかった³⁵⁴⁾。

malathion はニワトリに対しても毒性が低く, 孵化当日から 10ppm の malathion 含有飼料を 2 週間ついで 100, 1,000, 5,000ppm を 10 週与えたところ 5,000ppm のみに若干の死亡例, 成長抑制 plasma, brain cholinesterase 活性の有意の低下などがみられたのみで 1,000ppm 以下の投与群では挙動, 成長, 飼料摂取量などに対照群と差なくまた全例について解剖時異常所見はなかった¹⁴⁸⁾。

なお第14表に有機リン化合物を30日にわたって 3, 4, 5 の mallards に与えつづけ, 6 羽中 1～2 羽が死

亡する最低化合物量 (30-day empirical minimum lethal dosage, 30-day EMLD) をいくつかの化合物について記しておく³¹⁸⁾。

第14表 Mallards に対する有機リン化合物の 30-day EMLD.

化 合 物	30-day EMLD. mg/kg/day
Abate	2.5
Azinphosmethyl	8.75
Azodrin	0.25
Bidrin	0.25
Demeton	2.5～5.0
Dimethoate	6.0
Dursban	<2.5
Fenitrothion	<10
Fenthion	0.5
Parathion	3.0～6.0*
Parathion	0.01～0.02*

* gray partridges (急性 LD₅₀ 16mg/kg)

** fulvous tree ducks (急性 LD₅₀ 0.125～0.250 mg/kg)

魚類, 甲殻類などに対する有機リン化合物の毒性データはさらに少ない。ここではコイ, キンギョ, ヒメダカ, ミジンコ, クマミジンコに対する有機リン化合物の毒性値 (前 3 者は 48 時間, 後 2 者は 3 時間接触

第15表 2, 3 の淡水産動物に対する有機リン化合物の毒性

化 合 物	TLm (ppm)				
	コ イ	キンギョ	ヒメダカ	ミジンコ	クマミジンコ
Cidial	2.0	2.4	0.17	0.0015	0.0075
Diazinon	3.2	5.1	5.3	0.0078	0.026
Dichlorvos	>40	>10	>10	0.0085	0.018
Dimethoate	>40	>40	>40	0.010	0.035
EPN	0.35	0.32	0.50	0.0012	0.0071
Ethion	1.2	1.1	5.5	0.005	0.008
Fenitrothion	4.4	3.4	3.8	0.0092	0.011
Fenthion	2.0	1.9	2.5	0.0055	0.0078
Imidan	5.3	4.7	1.8	0.025	0.02
Malathion	4.5	7.8	0.75	0.013	0.058
Methylparathion	7.5	>10	>10	0.0085	0.0055
Parathion	3.2	1.7	2.9	0.0008	0.0081
Phencapton	1.7	3.8	3.5	0.0013	0.015
Trichlorfon	6.2	>10	>10	0.065	0.75
Vamidothion	>40	>40	>40	>10	>10

時の TLm, median tolerance limit)³⁵⁹⁾を第15表に、また貝類、甲殻類を含む数種の水棲動物に対する毒性値 (LD₅₀)³⁶⁰⁾を第16表に掲げる。

第15表の結果からみると有機リン化合物はこれら淡水産魚類に対しては比較的毒性が低いがミジンコ類にはむしろかなりつよい。この性質はカーバメイト系殺

虫剤と類似しており、有機塩素系殺虫剤が一般に魚類に毒性がつよくミジンコ類にはよわいのと対照的である³⁵⁵⁾。けれども第16表のデータによれば、各有機リン化合物に対する各種の水棲生物の反応はまちまちであり、貝類 (eastern oyster) は比較的有機リン化合物によく耐え、また魚類も影響をうけにくい傾向がみら

第16表 数種の水棲動物に対する有機リン化合物の毒性

化 合 物	LC ₅₀ , ppm*						
	Spot	Eastern oyster	Brown shrimp	Pink shrimp	Rainbow trout	Bluegill	Channel catfish
Abate	>1.0	0.32	0.02	0.01	8.2		
Azinphosmethyl	0.028	>1.0	0.0024		0.0052	0.026	4.14
Bidrin		>1.0	0.15		8.0	25.5	14.1
Carbophenothion-methyl (methyl trithion)	0.32	>1.0	0.00032		0.76	1.23	3.0
Cidial		0.32		0.024			
Ciodrin		1.0	0.032		0.075	0.5	3.4
Coumaphos		0.88		0.002		0.48	
Cruformate						3.3	
Dasanit		>1.0	0.01			0.1	
Demeton	0.32	>2.0		0.048	0.74		3.7
Demeton methyl					7.88	26.0	
Diazinon		>1.0	0.028			0.31	
Dibrom	0.24	0.59	0.064	0.0032	0.2	2.1	
Dichlorvos	0.32	>1.0		0.024		1.6	
Dimethoate		>1.0	>1.0		10.7		
Dioxathion					0.075	0.014	
Disulfoton		0.72	0.015				5.8
Dursban	0.15	0.32	0.00068	0.0024	0.4	0.004	0.035
EPN		0.13	0.0032	0.0032	0.20	0.17	0.43
Ethion	0.07	0.04		0.019	0.62	0.23	12.0
Fenchlorphos	0.32	0.27	0.0052		0.87	2.2	2.4
Fenitrothion		0.45	0.0015		1.28	2.72	4.06
Fenthion	1.20	0.36	0.000024	0.000032	1.1	4.3	1.87
Gardona	>1.0	>1.0		0.28		2.2	
Imidan		>1.0	0.0025				
Malathion	0.32	>1.0		0.28	0.164	0.22	8.3
Mevinphos		>1.0	0.15			0.13	
Phorate	0.0032	0.64	0.00046		0.014	0.004	0.40
Parathion-ethyl	0.018	>1.0	0.001	0.00024	1.63	0.047	3.14
Parathion-methyl		>1.0	0.0032		2.75	9.2	7.1
Phosphamidon	>1.0	>1.0		0.24			78.0
TEPP						2.9	

* Eastern oyster のみ24時間後、他はすべて48時間後の LC₅₀ である。

れるものの rainbow trout に対する Azinphosmethyl と dimethoate では 2,000 倍、Bluegill に対する Dursban, phorate などと bidrin, demeton methyl との間には 1,000 倍の毒性のひらきが見られる。また同じ化合物でも魚の種類によってかなりの差異がみとめられ、その差は哺乳動物種間の差よりもむしろ大きい (Azinphosmethyl, ethion, phorate, phosphamidon など)。また哺乳動物における毒性の差がこれらの魚類ではみられないこともある (malathion と methylparathion)。ラット (第 2 表) と Bluegill とに共通に試験された化合物を毒性の大なるものから 5 個えらんでみると

Bluegill; Dursban=phorate>dioxathion>azinphosmethyl>ethylparathion

ラット; TEPP>phorate>mevinphos>demeton>disulfoton となり共通なものは phorate のみである。このような有機リン化合物の毒性の相違は shrimp でもっとも著しく、brown shrimp にもっとも有毒な fenthion はもっとも弱い dimethoate の 10 倍も毒性がつよく、pink shrimp でも fenthion に比し phosphamidon はほぼ 7,500 倍もよわい毒性しか示さない。1, 2 の例外を除き shrimp 類は魚類よりも有機リン化合物に感受性が高い。このように哺乳動物に低毒性な化合物が必ずしもこのような水棲生物に対して低毒性であるとはいえず、また逆に哺乳動物に対して毒性の高い化合物でも水棲生物に対する毒性は他の化合物より弱いものもある。いずれにしても、これらの水棲動物に対する有機リン化合物の毒性に関する検討はまだ不十分でありさらに一層の検討が必要であろう。とくに、低濃度の有機リン化合物に長期間接触した場合における体内への有機リン化合物のとり込みやそれによってこうむる悪影響についての調査は環境保全の見地からみてさらに重要であると思われる。なお種々の条件下で行なわれた農薬の魚毒性データについては他の文献をも参照されたい³⁵⁷⁻³⁵⁹⁾。

ecosystem の構成メンバーとして忘れてならないのは地球上の O_2 の過半を光合成によって供給し、また食物連鎖のもっとも下位に居る他の生物種の生存を支えている多くのプランクトン類であろう。これらのプランクトンに対して農薬が悪影響を及ぼしつづけるならばやがては地球上の生物は酸素と栄養分の不足のために死滅の危機に瀕するであろう。けれども有機リン化合物のこれら生物種に対する影響に関する研究例も現在のところその重要性に比較すれば著しく少ないといわざるを得ない。植物プランクトン類の光合成に対する阻害作用を 26 種の除草剤、25 種の殺虫剤、3 種の殺菌剤について調べてみると³⁶⁰⁾、1ppm の濃度に 4 時間接触させた際に炭酸固定を 75% 以上阻害する化

第17表 有機リン化合物のプランクトンにおける炭酸固定の阻害 (1ppm に 4 時間接触)

化 合 物	炭酸固定阻害率, %
Fenchlorphos	89
Carbophenothion-methyl	86
Ethion	69
Dibrom	56
Disulfoton	55
Imidan	8
Demeton	7
Fenthion	7
Malathion	7
Diazinon	7

合物は除草剤で 6、殺虫剤で 11 (うち 2 種は有機リン化合物のこりは有機塩素系)、殺菌剤で 2 であった (第 17 表)。また Euglena の生長に対して malathion は 7.25ppm でやや阻害的であり parathion は 1.20ppm でも阻害を示さず、これに対して対照として用いた Vapam は 1~5ppm で 89~100%、また Nabam は 0.05ppm でも約 30% 光合成条件下での成長を阻害した³⁶¹⁾。

さらに 17 種の殺虫、殺菌、除草剤の *Prolococcus* sp., *Chlorella* sp., *Dunaliella euehlora*, *Phacodactylum tricornutum*, *Monochrysis lutheri* の 5 種の高産プランクトンの生長阻止濃度を求めてみると trichlorfon, parathion は被検化合物中もっともよく 500~1,000 ppm (*M. lutheri* に対する trichlorfon のみ 100ppm) であって DDT, lindane, toxaphene の約 1/1,000, fenuron, neburon, monuron, diuron などの除草剤に比べれば 1/10~1/100 であった³⁶¹⁾。このような結果からみると他の化合物も含め植物プランクトンに対する影響は化合物の構造如何によって著しい差異がみとめられる。

このように有機リン化合物のあるものは野生生物に対して決して毒性が低くはないがすでに第 VII 章でも述べたようにこれらの化合物はたとえば有機塩素系化合物に比べ一般に化学的に不安定であって自然環境下で種々の要因によって分解をうけやすく、このことがその悪影響を一時的なものにしていると期待できる。

なおここで扱わなかった他の野外生物のうちにはわれわれが防除の対象とする昆虫、ダニ類以外の無害な、もしくは有用な昆虫類をも含まれている。理想的な殺虫剤とはこのような昆虫種間の選択性にすぐれた化合物を指すのであるが、この問題については別の機会に考察してみたい。

IX. おわりに

以上に概説したように有機リン化合物は動植物その他の自然環境下で比較的容易に分解し無毒化されるところにその最大の特徴があり、哺乳動物や一部の野外生物に対する急性毒性はかなりつよいものが多いとはいえ環境汚染や食物連鎖を通じての濃縮の危険性はさほど多くないと考えてよい。その意味では有機塩素系化合物にとって替りうるもっとも有力な害虫防除薬剤といえることができよう。現在の化学農薬を不必要とする病虫害防除法が現実化するにはやや時間を要し、また新規化合物の開発には長い年月と多額の費用をあてなければならない以上、われわれは有機リン化合物の上述した長所（と欠点）を知悉してより合理的な害虫防除の方策の確立をはかることが必要であろう。

文 献

- 1) 館 稔・浜 英彦・岡崎陽一：『未来の日本人人口』日本放送出版協会（1970）。
- 2) 福島要一：『あすのための警告』新潮社（1968）。
- 3) FAO Production Year Book（1969）。
- 4) Report of the Secretary's Commission on Pesticides and Their Relationship to Environmental Health. Parts I and II (U.S. Department of Health, Education, and Welfare). Chapter 1. (Dec., 1969).
(以下 Mrak Report と略記する)
- 5) Metcalf R. L., T. R. Fukuto & R. B. March: *J. Econ. Entomol.*, 52, 44 (1959).
- 6) Miyamoto J.: *Botyu-Kagaku*, 24, 130 (1959).
- 7) Robbins W. E., T. L. Hopkins & G. W. Eddy: *J. Econ. Entomol.*, 49, 801 (1956).
- 8) Dedek W. & H. Schwarz: *Arch. Exp. Veterinarmed.*, 20, 849 (1966).
- 9) Arthur B. W. & J. E. Casida: *J. Agr. Food Chem.*, 5, 186 (1957).
- 10) Miyamoto J.: *Agr. Biol. Chem.*, 25, 566 (1961).
- 11) Hassan A. & S. M. A. D. Zayed: *Canad. J. Biochem.*, 43, 1271 (1965).
- 12) Hassan A., S. M. A. D. Zayed & S. Hashish: *Biochem. Pharmacol.*, 14, 1692 (1965).
- 13) Bull D. L. & R. L. Ridgway: *J. Agr. Food Chem.*, 17, 837 (1969).
- 14) Dedek W. & H. Schwarz: *Atompraxis*, 12, 603 (1966).
- 15) Hassan A., S. M. A. D. Zayed & F. M. Abdel-Hamid: *Canad. J. Biochem.*, 43, 1263 (1965).
- 16) W. Dedek: *Z. Naturforsch.* 23 B, 504 (1968).
- 17) Dedek W. & H. Schwarz: *Arch. Exp. Veterinarmed.*, 21, 1023 (1967).
- 18) Hodgson E. & J. E. Casida: *J. Agr. Food Chem.*, 10, 208 (1962).
- 19) Dedek W., H. Schwarz & R. Grahl: *Z. Naturforsch.*, 23B 683 (1968).
- 20) Casida J. E., L. McBride & R. P. Niedermeir: *J. Agr. Food Chem.*, 10 370 (1962).
- 21) Kohn G. K., D. E. Pack & J. N. Ospenson: 138 th meeting of Agr. Chem. Soc. Abstract p. 9 (1960).
- 22) Casida J. E., P. E. Gatterdam, J. B. Knaak, R. D. Lance & R. P. Niedermeier: *J. Agr. Food Chem.*, 6, 658 (1958).
- 23) Morello A., A. Vardanis & E. Y. Spencer: 155 th ACS meeting. Abstract A-51 (1968).
- 24) Morello A., A. Vardanis & E. Y. Spencer: *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 24, 129 (1967).
- 25) Morello A., A. Vardanis & E. Y. Spencer: *Biochem. Pharmacol.*, 17, 1795 (1968).
- 26) Bull D. L., D. A. Lindquist & R. R. Grabe: *J. Econ. Entomol.*, 60, 332 (1967).
- 27) Clemons G. P. & R. E. Menzer: *J. Agr. Food Chem.*, 16, 312 (1968).
- 28) Bull D. L. & D. A. Lindquist: *ibid.*, 12, 310 (1964).
- 29) Menzer R. E. & J. E. Casida: *ibid.*, 13, 102 (1965).
- 30) Bull D. L. & D. A. Lindquist: *ibid.*, 14, 105 (1966).
- 31) O'Brien R. D. & E. Y. Spencer: *ibid.*, 1, 946 (1953).
- 32) Casida J. E., R. K. Chapman, M. A. Stahmann & T. C. Allen: *J. Econ. Entomol.*, 47, 64 (1954).
- 33) Tsuyuki H., M. A. Stahmann & J. E. Casida: *J. Agr. Food Chem.*, 3, 922 (1955).
- 34) Spencer E. Y., R. D. O'Brien & R. W. White: *ibid* 5, 123 (1957).
- 35) Spencer E. Y.: *Chem. Soc. London. Spec. Publ.*, 8, 171 (1957).
- 36) Casida J. E., T. C. Allen & M. A. Stahmann: *J. Biol. Chem.*, 210, 607 (1954).
- 37) Brady Jr. U. E. & B. W. Arthur: *J. Econ. Entomol.*, 56, 477 (1963).
- 38) Dauterman W. C., J. E. Casida, J. B. Knaak & T. Kowalczyk: *J. Agr. Food Chem.*, 7, 188

- (1959).
- 39) Kreuger H. R., R. D. O'Brien & W. C. Dauterman : *J. Econ. Entomol.*, 53, 25 (1960).
 - 40) Sanderson D. M. & E. F. Edson : *Erit. J. Indust. Med.*, 21, 52 (1964).
 - 41) Hassan A., S. M. A. D. Zayed & M. R. E. Bahig : *Biochem. Pharmacol.*, 18, 24 (1969).
 - 42) Kaplanis J. N., W. E. Robbins, D. I. Darrow, D. E. Hopkins, R. E. Monroe & G. Treiber : *J. Econ. Entomol.*, 52, 1190 (1959).
 - 43) Chamberlain W. F., P. E. Gatterdam & D. E. Hopkins : *ibid.*, 54, 733 (1961).
 - 44) Dedek W. & H. Schwarz : *Z. Naturforsch.*, 22 B, 116 (1967).
 - 45) Morikawa O. & T. Saito : *Botyu-Kagaku*, 31, 130 (1966).
 - 46) Uchida T., W. C. Dauterman & R. D. O'Brien : *J. Agr. Food Chem.*, 12, 48 (1964).
 - 47) Uchida T. & R. D. O'Brien : *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 10, 89 (1967).
 - 48) March R. B., R. L. Metcalf, T. R. Fukuto & F. A. Gunther : *J. Econ. Entomol.*, 49, 679 (1956).
 - 49) O'Brien R. D., W. C. Dauterman & R. P. Niedermeir : *J. Agr. Food Chem.*, 9, 40 (1961).
 - 50) Pasarella N. R., R. G. Brown & C. B. Shaffer : *ibid.*, 10, 7 (1962).
 - 51) Weidhaus D. E. : *JAOAC*, 42, 445 (1959).
 - 52) Knaak J. B. & R. D. O'Brien : *J. Agr. Food Chem.*, 8, 198 (1960).
 - 53) Mattson A. M. & V. A. Sedlak : *ibid.*, 8, 107 (1960).
 - 54) Bourke J. B., E. J. Broderick, L. R. Hackler & P. C. Lippold : *ibid.*, 16, 585 (1968).
 - 55) Main A. R. & P. E. Braid : *Biochem. J.* 84, 255 (1962).
 - 56) Seume F. W. & R. D. O'Brien : *J. Agr. Food Chem.*, 8, 36 (1960).
 - 57) Chen P. R., W. P. Tucker & W. C. Dauterman : *ibid.*, 17, 86 (1969).
 - 58) Matsumura F. & C. T. Ward : *Arch. Environ. Health.*, 13, 257 (1966).
 - 59) O'Brien R. D., G. D. Thorn & R. W. Fisher : *J. Econ. Entomol.*, 51, 714 (1958).
 - 60) Chamberlain W. F., P. E. Gatterdam & D. E. Hopkins : *ibid.*, 53, 672 (1960).
 - 61) Arthur B. W. & J. E. Casida, *ibid.*, 52, 20 (1959).
 - 62) Gardocki J. F. & L. W. Hazleton : *J. Am. Pharm. Assoc.* 40, 491 (1951).
 - 63) Diggle W. M. & J. C. Gage : *Nature*, 168, 998 (1951).
 - 64) Myers D. K., B. Mendel, H. R. Gersman & J. K. Ketelaar : *ibid.*, 170, 805 (1952).
 - 65) Beynon K. I. & A. N. Wright : *J. Sci. Food Agr.*, 19, 146 (1968).
 - 66) Lieben J., R. K. Waldman & L. Krause : *A. M. A. Arch. Indust. Health.*, 7, 93 (1953).
 - 67) Kubistova J. : *Arch. Internat. Pharmacol. Therap.*, 118, 308 (1959).
 - 68) Elliott J. W., K. C. Walker, A. E. Penick & W. F. Durham : *J. Agr. Food Chem.*, 8, 111 (1960).
 - 69) Fredriksson T. & J. K. Bigelow : *Arch. Environ. Health*; 2, 663 (1961).
 - 70) Funckes A. J., G. R. Hayes, Jr. & W. V. Hartwell : *J. Agr. Food Chem.*, 11, 455 (1963).
 - 71) Vardanis A. & L. G. Crawford : *J. Econ. Entomol.*, 57, 136 (1964).
 - 72) Miyamoto J., Y. Sato, T. Kadota, A. Fujinami & M. Endo : *Agr. Biol. Chem.*, 27, 381 (1963).
 - 73) Friedriksson T. : *Arch. Environ. Health.*, 3, 185 (1961).
 - 74) Miyamoto J. : *Agr. Biol. Chem.*, 28, 411 (1964).
 - 75) Neal R. A. & K. P. DuBois : *J. Pharm. Exp. Therap.*, 148, 185 (1965).
 - 76) Hollingworth R. M., R. L. Metcalf & T. R. Fukuto : *J. Agr. Food Chem.*, 15, 242 (1967).
 - 77) Metcalf R. L. & R. B. March : *Ann. Entomol. Soc. Am.*, 46, 63 (1953).
 - 78) Davison A. N. : *Nature*, 174, 1056 (1954).
 - 79) Fukami J. & T. Shishido : *Botyu-Kagaku*, 28, 63 (1963).
 - 80) Brindley W. A. & P. A. Dahm : *J. Econ. Entomol.*, 57, 47 (1964).
 - 81) Nakatsugawa T. & P. A. Dahm : *Biochem. Pharmacol.*, 16, 25 (1967).
 - 82) Neal R. A. : *Biochem. J.* 105, 289 (1967).
 - 83) Neal R. A. : *ibid.*, 103, 183 (1967).
 - 84) Nakatsugawa T., N. M. Tolman & P. A. Dahm : *Biochem. Pharmacol.*, 17, 1517 (1959).

- (1968).
- 85) Miyamoto J., Y. Sato, K. Yamamoto & S. Suzuki : *Botyu-Kagaku*, 33, 1 (1968).
 - 86) Aldridge W. N. : *Biochem. J.* 53, 110 (1953).
 - 87) Aldridge W. N. : *ibid.*, 53, 117 (1953).
 - 88) Kojima K. & R. D. O'Brien : *J. Agr. Food Chem.*, 16, 574 (1968).
 - 89) Erdos E. G. & L. E. Boggs : *Nature* 190, 716 (1961).
 - 90) Fukami J. & T. Shishido : *Botyu-Kagaku*, 28, 69 (1963).
 - 91) Fukami J. & T. Shishido : *ibid.*, 28, 78 (1963).
 - 92) Fukami J. & T. Shishido : *J. Econ. Entomol.*, 59, 1338 (1966).
 - 93) Ahmed M. K., J. E. Casida & R. E. Nichols : *J. Agr. Food Chem.*, 6, 740 (1958).
 - 94) Cook J. W. : *ibid.*, 5, 859 (1957).
 - 95) Pankaskie J. E., F. C. Fountaine & P. A. Dahm : *J. Econ. Entomol.*, 45, 51 (1952).
 - 96) Hitchcock M. & S. D. Murphy : *Biochem. Pharmacol.*, 16, 1801 (1967).
 - 97) Wakimura A. & J. Miyamoto : *Agr. Biol. Chem.*, 35, 410 (1971).
 - 98) Hollingworth R. M. : *J. Agr. Food Chem.*, 17, 989 (1969).
 - 99) Douche P. G. C., C. E. R. Hook & J. N. Smith : *The Austral. J. Pharm.*, 49, 570 (1968).
 - 100) 宮本・細川 : 未発表
 - 101) Misk Y., T. Segawa, I. Kuruma, M. Kojima & H. Takagi : *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 9, 17 (1966).
 - 102) Miyamoto J., Y. Sato & S. Suzuki : *Botyu-Kagaku*, 32, 95 (1967).
 - 103) Miyamoto J. & Y. Sato : *ibid.*, 34, 3 (1969).
 - 104) Stiasni M., D. Rehbinders & W. Deckers : *J. Agr. Food Chem.*, 15, 474 (1967).
 - 105) Plapp F. W. & J. E. Casida : *ibid.*, 6, 662 (1958).
 - 106) Gutenman W. H., L. E. St. Johns, Jr. & D. W. Lisk : *ibid.*, 16, 45 (1968).
 - 107) Claborn H. V., R. A. Hoffman, H. D. Mann & D. D. Oehler : *J. Econ. Entomol.*, 61, 983 (1968).
 - 108) Smith G. N., B. S. Watson & F. S. Fischer : *J. Agr. Food Chem.*, 15, 132 (1967).
 - 109) Robbins W. E., T. L. Hopkins & G. W. Eddy : *ibid.*, 5, 509 (1957).
 - 110) Matthyse J. G. & D. Lisk : *J. Econ. Entomol.*, 61, 1394 (1963).
 - 111) Mücke W., K. O. Alt & H. O. Esser : *J. Agr. Food Chem.*, 18, 208 (1970).
 - 112) Nakatsugawa T., N. M. Tolman & P. A. Dahm : *Biochem. Pharmacol.*, 18, 685 (1969).
 - 113) 宮崎・唐仁・渡辺・奥井 : 日本薬学会第1回薬物代謝と薬効, 毒性 シンポジウム 講演要旨集 (1969)
 - 114) Chamberlain W. F. : *J. Econ. Entomol.*, 58, 51 (1965).
 - 115) Ford I. M., J. J. Menn & G. D. Meyding : *J. Agr. Food Chem.*, 14, 83 (1966).
 - 116) McBain J. B., J. J. Menn & J. E. Casida : *ibid.*, 16, 813 (1968).
 - 117) Lindquist D. A., E. C. Burns, C. P. Plant & P. A. Dahm : *J. Econ. Entomol.*, 51, 204 (1958).
 - 118) Vickery D. S. & B. W. Arthur : *ibid.*, 53, 1037 (1960).
 - 119) Kaplanis J. N., D. E. Hopkins & G. H. Treiber : *J. Agr. Food Chem.*, 7, 483 (1959).
 - 120) Kreuger H. R., J. E. Casida & R. P. Niedermeier : *ibid.*, 7, 182 (1959).
 - 121) Robbins W. E., T. L. Hopkins, D. I. Darrow & G. W. Eddy : *J. Econ. Entomol.*, 52, 214 (1959).
 - 122) Bowman M. C., M. Beroza, C. H. Gordon, R. W. Miller & N. O. Morgan : *ibid.*, 61, 358 (1968).
 - 123) O'Brien R. D., E. C. Kimmel & P. R. Sferra : *J. Agr. Food Chem.*, 13, 366 (1965).
 - 124) Gatterdam, P. E., L. A. Wozniak, M. W. Bullock, G. L. Parks & J. E. Boyd : *ibid.*, 15, 845 (1967).
 - 125) Knowles C. O. & B. W. Arthur : *J. Econ. Entomol.*, 59, 1346 (1966).
 - 126) Brady U. E. & B. W. Arthur : *ibid.*, 54, 1232 (1961).
 - 127) Bowman J. S. & J. E. Casida : *ibid.*, 51, 838 (1958).
 - 128) Bull D. L. : *ibid.*, 58, 249 (1965).
 - 129) March R. B., R. L. Metcalf, T. R. Fukuto & M. Maxon : *ibid.*, 48, 355 (1955).
 - 130) 赤木満洲雄 : “薬物代謝の生化学” 南山堂 (1965)
 - 131) 加藤隆一 : “薬物の作用点(高木博司編)” p. 227 南江堂 (1968).
 - 132) E. Hodgson, ed., : “The Enzymatic Oxidation of Toxicants.” North Carolina State Univ.

- (1968).
- 133) Gillette, J. R. et al. ed.: "Microsome and Drug Oxidation." Academic Press (1969).
 - 134) Dahm P.A.: Private Communication (1971).
 - 135) Yamamoto I.; Private communication (1971).
 - 136) Donniger C., D. H. Hutson & B. A. Pickering: *Biochem. J.*, 102, 26 (1966).
 - 137) Davies D. R.: *J. Pharm. Pharmacol.*, 6, 1 (1954).
 - 138) Holmstedt B.: *Pharmacol. Rev.*, 11, 545 (1959).
 - 139) O'Brien R. D.: "Toxic Phosphorus Esters" Academic Press (1960).
 - 140) Heath D. F.; "Organophosphorus Poisons" Pergamon Press (1963).
 - 141) 山田・北川・亀山編: "毒物学" 広川書店 (1968).
 - 142) O'Brien R. D.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 160, 204 (1969).
 - 143) Gaines T. B.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 14, 515 (1969).
 - 144) WHO / FAO 1964 evaluation of some pesticide residue in food.
 - 145) WHO / FAO 1965 evaluation of some pesticide residue in food.
 - 146) WHO / FAO 1966 evaluation of some pesticide residue in food.
 - 147) WHO / FAO 1967 evaluation of some pesticide residue in food.
 - 148) WHO / FAO 1968 evaluation of some pesticide residue in food.
 - 149) WHO / FAO 1969 evaluation of some pesticide residue in food.
 - 150) 住友化学工業(株) 技術資料 (1971).
 - 151) 日本特殊農薬(株) 技術資料.
 - 152) McCollister D. D., K. J. Olson, V. K. Rowe, O. E. Paynter, R. J. Weir & W. H. Dietrich: *Food & Cosm. Toxicol.*, 6, 185 (1968).
 - 153) 門田・宮本: 未発表.
 - 154) Edson E. F. & D. N. Noakes: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2, 523 (1960).
 - 155) Barnes J. M. & F. A. Denz: *Brit. J. Indust. Health*, 11, 11 (1954).
 - 156) Frawley J. P. & H. N. Fuyat: *J. Agr. Food Chem.*, 5, 346 (1957).
 - 157) Frawley J. P., R. Weir, T. Tusing, K. P. Du Bois & J. C. Calandra: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 5, 605 (1957).
 - 158) Frawley J. P., H. N. Fuyat, E. C. Hagan, J. R. Blake & O. G. Fitzhugh: *J. Pharmacol. Exp. Therap.*, 121, 96 (1957).
 - 159) Cleveland F. P. & J. F. Treon: *J. Agr. Food Chem.*, 9, 484 (1961).
 - 160) 門田・宮本: 未発表.
 - 161) 門田・宮本: 未発表.
 - 162) Hazleton Research Center; Private communication (1971).
 - 163) Dryfuss J., D. A. Pfeffer & E. C. Shreiber: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 16, 597 (1970).
 - 164) Ambrose A. M., P. S. Larson, J. F. Borzella & G. R. Hennigar, Jr.: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 17, 323 (1970).
 - 165) Barbara F. L., E. Melveger, J. E. Reinwall, G. W. Bierbower & J. M. Curtis: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 18, 285 (1971).
 - 166) McCollister D. D., F. Oyen & V. K. Rowe: *J. Agr. Food Chem.*, 7, 689 (1959).
 - 167) Golz H. H. & C. B. Shaffer: "Toxicological Information of Cyanamid Insecticides"
 - 168) *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 16, 264 (1970).
 - 169) Mrak Report, Chapter 7.
 - 170) Vondruska J. F., O. E. Fancher & J. C. Calandra: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 18, 619, (1971).
 - 171) 厚生省薬務局監修: "医薬品製造指針 (1970年版)" p. 170.
 - 172) Robbins J. F.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 15, 152 (1969).
 - 173) American Cyanamid Co; Private communication (1970).
 - 174) Frawley J. P., H. N. Fuyat, E. C. Hagan, J. R. Blake & O. G. Fitzhugh: *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 121, 96 (1957).
 - 175) Murphy S. D. & K. P. DuBois: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 96, 813 (1957).
 - 176) Frawley J. P., E. C. Hagan & O. G. Fitzhugh: *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 105, 156 (1952).
 - 177) Cook J. W., J. R. Blake, G. Yip & M. Williams: *JAOAC*, 41, 399 (1958).
 - 178) Murphy S. D., R. L. Anderson & K. P. Du Bois: *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 100, 483 (1959).
 - 179) Seume F. W. & R. D. O'Brien: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2, 495 (1960).

- 180) Du Bois K. P. : *Adv. Pest Control Res.* 4, 117 (1961).
- 181) Fleicher, J. H., L. W. Harris, C. Prudhomme & J. Bursel : *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 139, 390 (1963).
- 182) Lauwerys, R. R. & S. D. Murphy : *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 12, 306 (1968).
- 183) Casida, J. E. : *Biochem. Pharmacol.*, 5, 332 (1961).
- 184) 門田・宮本 : 未発表.
- 185) Ball, W. L., J. W. Sinclair, M. Crevier & K. Kay : *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 32, 440 (1954).
- 186) Triolo, A. J. & J. M. Coon : *J. Agr. Food Chem.*, 14, 549 (1966).
- 187) Triolo, A. J. & J. M. Coon : *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 154, 613 (1966).
- 188) Street, J. C. : *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 160, 274 (1969).
- 189) DuBois, K. P. : *A. M. A. Arch. Indust. Health*, 18, 488 (1958).
- 190) Main, A. R. : *Canad. J. Biochem. Physiol.*, 34, 197 (1956).
- 191) Welch, R. M. & J. M. Coon : *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 144, 192 (1964).
- 192) 池田 : 日本臨床 29, 54 (1971).
- 193) Aldridge, W. N., J. M. Barnes & M. K. Johnson : *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 160, 314 (1969).
- 194) O'Brien R. D. : "Toxic Phosphorus Esters." Academic Press (1960).
- 195) Aldridge, W. N. & J. M. Barnes : *Biochem. Pharmacol.*, 15, 541 (1966).
- 196) 住友化学工業(株) 技術資料.
- 197) 大川・江藤・大島 : 応動昆 14, 191 (1970).
- 198) 門田・宮本 : 未発表.
- 199) Mrak Report Chapter 4.
- 200) Hayes, W. J. Jr. : *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 160, 40 (1969).
- 201) Durham, W. F. : C. O. Chichester, ed. "Research in Pesticides" Academic Press (1965).
- 202) Keplinger, M. L. : *Arch. Environ. Health*, 6, 342 (1963).
- 203) Beynon, K. I. & A. N. Wright : *J. Sci. Food Agr.* 18, 143 (1967).
- 204) Casida, J. E., P. E. Gatterdam, L. W. Getzin & R. K. Chapman : *J. Agr. Food Chem.*, 4, 236 (1956).
- 205) Spencer, E. Y. & J. R. Robinson : *ibid.*, 8, 293 (1960).
- 206) Coffin, D. E. & W. P. McKinley : *J. A. O. A. C.*, 47, 632 (1964).
- 207) Anliker, R., E. Beriger, M. Geiger & K. Schmid : *Helv. Chim. Acta*, 44, 1622 (1961).
- 208) Menzer, R. E. & L. P. Ditman : *J. Agr. Food Chem.*, 11, 170 (1963).
- 209) Bull, D. L., D. A. Lindquist & R. R. Grabbe : *J. Econ. Entomol.*, 60, 332 (1967).
- 210) Lindquist D. A. & D. L. Bull : *J. Agr. Food Chem.*, 15, 267 (1967).
- 211) Dauterman, W. C., G. B. Viado, J. E. Casida & R. D. O'Brien : *J. Agr. Food Chem.*, 8, 115 (1960).
- 212) HacsKaylo, J. & D. L. Bull : *ibid.*, 11, 464 (1963).
- 213) Lucier, G. W. & R. E. Menzer : *ibid.*, 16, 936 (1968).
- 214) Santi, R. & R. Giacomelli : *ibid.*, 10, 257 (1962).
- 215) 奥井・秋山 ; 食品衛生学雑誌 6, 364 (1965).
- 216) Santi, R. & P. de Pietri-Tonelli : *Nature*, 183, 398 (1959).
- 217) Coffin, D. E. : *J. A. O. A. C.*, 49, 1018 (1966).
- 218) 富沢・佐藤・山科・久保 ; 防虫科学 25, 99 (1960).
- 219) 広瀬・宮田・斉藤 ; 同誌, 36, 43 (1971).
- 220) Mostafa, I. Y., A. Hassan & S. M. A. D. Zayed : *Z. Naturforschung*, 20b, 67 (1965).
- 221) Hassan, A., S. M. A. D. Zayed & I. Y. Mostafa : *ibid.*, 21b, 498 (1966).
- 222) David, W. A. L. & W. N. Aldridge : *Ann. Appl. Entomol.*, 45, 332 (1957).
- 223) El-Refai, A. & T. L. Hopkins : *J. Agr. Food Chem.*, 14, 588 (1966).
- 224) Waldron, A. C. & D. L. Goleman : *ibid.*, 17, 1066 (1969).
- 225) 宮本・佐藤 : 防虫科学 30, 45 (1965).
- 226) Leuck, D. B. & M. C. Bowman : *J. Econ. Entomol.*, 62, 1282 (1969).
- 227) Stiasni, M., W. Deckers, K. Schmidt & H. Simon : *J. Agr. Food Chem.*, 17, 1017 (1969).
- 228) Stenersen, J. : *Bull. Environ. Contami. Toxicol.*, 4, 104 (1969).
- 229) Ralls, J. W., D. R. Gilmore & A. Cortes : *J. Agr. Food Chem.*, 14, 387 (1966).
- 230) Nelson, L. L. & E. W. Hamilton : *J. Econ.*

- Entomol.*, 63, 874 (1970).
- 231) 平野・湯嶋：日本応用動物昆虫学会誌 13, 174 (1969).
 - 232) Sethunathan, N., S. Caballa & M. D. Pathak : *J. Econ. Entomol.*, 64, 571 (1971).
 - 233) 升田・福田：防虫科学 35, 134 (1970).
 - 234) Kansouth, A. S. H. & T. L. Hopkins: *J. Agr. Food Chem.*, 16, 446 (1968).
 - 235) Pardue, J. R., E. A. Hansen, R. P. Barron & Jo-Yun T. Chen : *ibid.*, 18, 405 (1970).
 - 236) Smith, G. N., B. S. Watson & F. S. Fischer : *ibid.*, 15, 127 (1967).
 - 237) Smith, G. N., B. S. Watson & F. S. Fischer: *ibid.*, 15, 870 (1967).
 - 238) Menn, J. J. & J. B. McBain : *ibid.*, 12, 162 (1964).
 - 239) Dorough, H. W., N. M. Randolph & G. H. Wimbish : *Bull. Exp. Contami. Toxicol.*, 1, 46 (1966).
 - 240) Cassidy, J. E., D. P. Ryskiewich & R. T. Murphy : *J. Agr. Food Chem.*, 17, 558 (1969).
 - 241) Bull, D. L. : *ibid.*, 16, 610 (1968).
 - 242) 福田・升田・宮原：日本応用動物昆虫学会誌 6, 230 (1962).
 - 243) 富沢：同誌 6, 237 (1962).
 - 244) Leuck, D. B. & M. C. Bowman: *J. Econ. Entomol.*, 61, 1594 (1968).
 - 245) Blinn, R. C. : *J. Agr. Food Chem.*, 16, 441 (1968).
 - 246) Wendel L. E. & D. L. Bull : *ibid.*, 18, 420 (1970).
 - 247) Bull, D. L. & R. A. Stokes : *ibid.*, 18, 1134 (1970).
 - 248) Katague, D. B. & C. A. Anderson: *Bull. Environ. Contami. Toxicol.*, 2, 228 (1967).
 - 249) Coffin, D. E. : *J. A. O. A. C.*, 47, 662 (1964).
 - 250) McBain, J. B., L. J. Hoffman & J. J. Menn: *J. Agr. Food Chem.*, 18, 1139 (1970).
 - 251) Bowman, J. S. & J. E. Casida : *ibid.*, 5, 192 (1957).
 - 252) Metcalf, R. L., T. R. Fukuto & R. B. March : *J. Econ. Entomol.*, 50, 338 (1957).
 - 253) Bowman, M. C., M. Beroza & J. A. Harding : *J. Agr. Food Chem.*, 17, 138 (1969).
 - 254) Menzer, R. E. & L. P. Ditman: *J. Econ. Entomol.*, 61, 225 (1968).
 - 255) Metcalf, R. L., R. B. March, T. R. Fukuto & M. Maxon : *ibid.*, 47, 1045 (1954).
 - 256) Metcalf, R. L., R. B. March, T. R. Fukuto & M. Maxon : *ibid.*, 48, 364 (1955).
 - 257) Metcalf, R. L., T. R. Fukuto, R. B. March & Stafford : *ibid.*, 49, 738 (1956).
 - 258) Thomas, W. D. E. : *J. Sci. Food Agr.*, 7, 20 (1956).
 - 259) Fukuto, T. R., J. P. Wolf, III, R. L. Metcalf & R. B. March : *J. Econ. Entomol.*, 50, 399 (1957).
 - 260) Metcalf, R. L., H. R. Reynolds, M. Winton & T. R. Fukuto : *ibid.*, 52, 435 (1959).
 - 261) Gunther F. A. : *Residue Reviews*, 28, 1 (1969).
 - 262) Koivistoinen, P., A. Karinpää, M. Könönen & P. Roine : *J. Agr. Food Chem.*, 12, 551 (1962).
 - 263) Kilgore, L. & F. Windham : *ibid.*, 18, 162 (1970).
 - 264) Rowlands D. G. : *Residue Reviews*; 17, 105 (1967).
 - 265) Rowlands, D. G. : *ibid.*, 34, 91 (1971).
 - 266) Strong, R. G. & D. E. Sbur : *J. Econ. Entomol.*, 57, 44 (1964).
 - 267) 住友化学工業(株)技術資料 (1968).
 - 268) Rowlands, D. G. : *J. Stored Products Res.*, 2, 1 (1966).
 - 269) Rowlands, D. G. : Pest Infestation Research p. 30 (1967).
 - 270) Rowlands, D. G. : *J. Sc. Food Agr.*, 15, 824 (1964).
 - 271) Rowlands, D. G. : *ibid.*, 16, 325 (1965).
 - 272) Rowlands, D. G. : *J. Stored Products Res.*, 2, 105 (1966).
 - 273) Rowlands, D. G. : *J. Sci. Food Agr.*, 17, 90 (1966).
 - 274) Rowlands, D. G. : *J. Stored Products Res.*, 6, (1970).
 - 275) Rowlands, D. G. : *ibid.*, 6, 19 (1970).
 - 276) Farrow, R. P., F. C. Lamb, R. W. Cook, J. R. Kimball & E. R. Elkins: *J. Agr. Food Chem.*, 16, 65 (1968).
 - 277) Elkins, E. R., F. C. Lamb, R. P. Farrow, R. W. Cook, M. Kawai & J. R. Kimball : *ibid.*, 16, 962 (1968).
 - 278) Lamb, F. C., R. P. Farrow, E. R. Elkins, J. R. Kimball & R. W. Cook : *ibid.*, 16, 967 (1968).
 - 279) Farrow, R. P., E. R. Elkins, W. W. Rose, F. C. Lambs, J. W. Ralls & W. A. Mercer : *Residue Reviews*, 29, 73 (1969).

- 280) Koivistonen, P., M. Könönen, A. Karimpää & P. Roine : *J. Agr. Food Chem.*, 12, 557 (1962).
- 281) WHO Technical Report Series No. 474 (1971).
- 282) Renvall, S. & M. Åkerblom: *Residue Reviews* 34, 1 (1971).
- 283) Mrak Report, chapter 2. (1969).
- 284) Nishizawa, Y., K. Fujii, T. Kadota, J. Miyamoto & H. Sakamoto : *Agr. Biol. Chem.*, 25, 605 (1961).
- 285) Smith, G. N. : *J. Econ. Entomol.*, 61, 793 (1968).
- 286) Brown, N. P. H., A. S. Forster & C. G. L. Furmidge: *J. Sci. Food Agr.*, 17, 510 (1966).
- 287) Gomnaa, H. M., I. H. Suffet & S. D. Faust : *Residue Reviews* 29, 171 (1969).
- 288) Casida, J. E. & M. K. Ahmed: *J. Econ. Entomol.*, 52, 111 (1959).
- 289) 岡田・内田: 日農化誌 36, 245 (1962).
- 290) Mitchell, T. H., J. H. Ruzicka, J. Thomson & B. B. Wheals : *J. Chromatog.*, 32, 17 (1968).
- 291) Edwards, C. A. : *Residue Reviews*, 13, 88 (1966).
- 292) Young, W. R. & W. A. Rawlins: *J. Econ. Entomol.*, 51, 11 (1958).
- 293) Lichtenstein, E. P. & K. R. Schulz: *ibid.*, 52, 124 (1959).
- 294) Lichtenstein, E. P. : *J. Agr. Food Chem.*, 7, 43 (1959).
- 295) Edwards, C. A., S. D. Beck & E. P. Lichtenstein : *J. Econ. Entomol.*, 50, 623 (1957).
- 296) Getzin, L. W. (1958). 文献291) に引用.
- 297) Graham-Bryce, I. J. : *J. Sci. Food Agr.* 18, 72 (1967).
- 298) Menn, J. J. G. G. Patchett & G. H. Batchelder : *J. Econ. Entomol.*, 53, 1080 (1962).
- 299) 川森・斉藤・弥富: 防虫科学 36, 7 (1971).
- 300) W. G. Downs, E. Bordas & L. Navarro : *Science*, 114, 259 (1951).
- 301) Swanson, C. L. W., F. C. Thorp & R. B. Friend : *Soil Sci.*, 78, 379 (1954).
- 302) Gallaher, P. J. & L. Evans: *N. Z. J. Agr. Res.*, 4, 466 (1961).
- 303) Bowman, B. T., R. S. Adams, Jr & S. W. Fenton : *J. Agr. Food Chem.*, 18, 723 (1970).
- 304) Mortland, M. M. & K. V. Raman : *ibid.*, 15, 163 (1967).
- 305) Harris, C. R. : *J. Econ. Entomol.*, 57, 946 (1964).
- 306) Harris, C. R. : *Nature*, 202, 704 (1964).
- 307) Bohn, W. R. : *J. Econ. Entomol.*, 57, 798 (1964).
- 308) 佐藤・宮本: 農薬生産技術, 16, 23 (1967).
- 309) 福田・富沢: 農薬研究 9, No. 2, 22 (1962).
- 310) 村本: 未発表 (1967).
- 311) Weidhaus, D. E., M. C. Barman & C. H. Schmidt : *J. Econ. Entomol.*, 54, 175 (1961).
- 312) Swoboda, A. R. & G. W. Thomas : *J. Agr. Food Chem.*, 16, 923 (1968).
- 313) Harris, C. I. : *ibid.*, 17, 80 (1969).
- 314) Getzin, L. W. & R. K. Chapman: *J. Econ. Entomol.*, 53, 47 (1960).
- 315) Mulla, S. G. P. Georghiou & H. R. Cramer : *ibid.*, 54, 865 (1961).
- 316) Beynon, K. I., L. Davies & K. Elgar : *J. Sci. Food Agr.*, 17, 167 (1966).
- 317) Menzer, R. E., E. L. Fontanilla & L. P. Dittman : *Bull. Environ. Contam.*, 5, 1 (1970).
- 318) Suett, D. L. : *Pestic. Sci.*, 2, 105 (1971).
- 319) 川森・斉藤・弥富: 防虫科学 36, 12 (1971).
- 320) Corey, R. A. : *J. Econ. Entomol.*, 58, 112 (1965).
- 321) Menn, J. J., J. B. McBain, B. J. Adelson & G. G. Pachett : *ibid.*, 58, 875 (1965).
- 322) Konrad, J. G. & G. Chesters: *J. Agr. Food Chem.*, 17, 226 (1969).
- 323) Getzin, L. W. : *J. Econ. Entomol.*, 61, 1560 (1968).
- 324) Bro-Rasmussen, F., E. Nøddegaard & K. Vol-dum-Clausen : *J. Sci. Food Agr.*, 19, 278 (1968).
- 325) Lichtenstein, E. P., T. W. Fuhreman & K. R. Schulz : *J. Agr. Food Chem.*, 16, 870 (1968).
- 326) Getzin, L. W. : *J. Econ. Entomol.*, 60, 505 (1967).
- 327) Sethunathan, N. & T. Yoshida: *J. Agr. Food Chem.*, 17, 1192 (1969).
- 328) Sethunathan, N. & I. C. McRae: *ibid.*, 17, 221 (1969).
- 329) Lichtenstein, E. P. & K. R. Schulz: *J. Econ. Entomol.*, 57, 618 (1964).
- 330) Mick, D. L. & P. A. Dahm: *ibid.*, 63, 1155 (1970).
- 331) Miyamoto, J., K. Kitagawa & Y. Sato : *Jap. J. Exp. Med.*, 36, 211 (1966).

- 332) Matsumura, F. & G. M. Boush: *Science*, 153, 1278 (1966).
- 333) Matsumura, F. & G. M. Boush: *J. Econ. Entomol.*, 61, 610 (1968).
- 334) Yasuno, M., S. Hirakoso, M. Sasa & M. Uchida: *Jap. J. Exp. Med.*, 35, 545 (1965).
- 335) 平社: 衛生動物 17, 59 (1966).
- 336) Hirakoso, S.: *Jap. J. Exp. Med.*, 38, 327 (1968).
- 337) Roberts, J. E., R. D. Chisholm & L. Koblitsky: *J. Econ. Entomol.*, 55, 153 (1962).
- 338) Voerman, S. & A. F. H. Besemer: *J. Agr. Food Chem.*, 18, 717 (1970).
- 339) Stewart, D. K. R., D. Chisholm & M. T. H. Ragab: *Nature*, 229, 47 (1971).
- 340) Kearney, P. C., E. A. Woolson, J. R. Plimmer & A. R. Isensee: *Residue Reviews*, 29, 137 (1969).
- 341) Zweig, G. & J. M. Devine: *ibid.*, 26, 17 (1969).
- 342) Kearney, P. C. & C. S. Helling: *ibid.*, 25, 25 (1969).
- 343) Kearney, P. C. & D. D. Kaufman, ed: "Degradation of herbicides" Marcel Dekker (1969).
- 344) Dorrough, H. W., U. E. Brady, Jr., J. A. Timmerman, Jr. & B. W. Arthur: *J. Econ. Entomol.*, 54, 25 (1961).
- 345) Dorrough, H. W., U. E. Brady, Jr., J. A. Timmerman, Jr., & B. W. Arthur: *ibid.*, 54, 97 (1961).
- 346) Miller, C. W., B. M. Zuckermam & A. J. Charrig: *Trans. Am. Fisheries Soc.*, 95, 345 (1966).
- 347) Smith, G. N., B. S. Watson & F. S. Fischer: *J. Econ. Entomol.*, 59, 1464 (1966).
- 348) Tucker, R. K. & D. G. Crabtree: "Handbook of Toxicity of Pesticides to Wild Life" (USDI Fish & Wild Life Service) (1970).
- 349) Sherman, M., E. Ross & M. T. Y. Chang: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 7, 606 (1965).
- 350) Sherman, M., R. B. Herrick, E. Ross & M. T. Y. Chang: *ibid.*, 11, 49 (1967).
- 351) Gough, B. J., L. A. Escuriex & T. E. Shellenberger: *ibid.*, 11, 12 (1967).
- 352) Shellenberger, T. E., G. W. Newell, R. F. Adames & J. Borbaccia: *ibid.*, 8, 22 (1966).
- 353) Sherman, M., E. Ross, F. F. Sanchet & M. T. Y. Chang: *J. Econ. Entomol.*, 56, 10 (1963).
- 354) Shellenberger, T. E., G. W. Newell, R. M. Bridgman & J. Barbaccia: *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 7, 550 (1965).
- 355) 西内・橋本: 防虫科学 32, 5 (1967).
- 356) Menzie C. M.: Private Communication. (1971).
- 357) 橋本: 農業生産技術 8, 59 (1963).
- 358) 橋本: 同誌 10, 49 (1964),
- 359) 橋本: 同誌 17, 43 (1967).
- 360) Ware, G. W. & C. C. Roan: *Residue Reviews*, 33, 15 (1970).
- 361) Moore, R. B.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 5, 226 (1970).

別 表 主な有機リン化合物の一般名(商標名)と化学名

化 合 物 名	化 学 名
Abate	<i>O, O, O', O'</i> -tetramethyl <i>O, O'</i> -thiodi- <i>p</i> -phenylene phosphorothioate
Acethion	<i>O, O</i> -diethyl <i>S</i> -carboethoxymethyl phosphorothioate
Azinphosmethyl (Guthion) [®]	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -[4-oxo-1, 2, 3-benzotriazin-3(4H)-yl] phosphorodithioate
Azodrin [®]	3-hydroxy- <i>N</i> -methyl- <i>cis</i> -crotonamide dimethyl phosphate
Bidrin [®]	3-hydroxy- <i>N, N</i> -dimethyl- <i>cis</i> -crotonamide dimethyl-phosphate
Bromophos	<i>O</i> -(4-bromo-2, 5-dichlorophenyl) <i>O, O</i> -dimethylphosphorothioate
Butonate	<i>O, O</i> -dimethyl 1-butyroxy-2, 2, 2-trichloroethyl phosphonate
Carbophenothion	<i>S</i> -{[(<i>p</i> -chlorophenyl) thio] phenyl} <i>O, O</i> -diethyl phosphorodithioate
Chlorfenvinphos	2-chloro-1-(2, 4-dichlorophenyl) vinyl diethylphosphate
Chlorthion	<i>O</i> -(3-chloro-4-nitrophenyl) <i>O, O</i> -dimethyl phosphorothioate
Cidial	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -(α -carboethoxybenzyl) phosphorodithioate
Ciodrin	α -methylbenzyl 3-hydroxycrotonate dimethylphosphate
Coumaphos (Coral)	<i>O, O</i> -diethyl <i>O</i> -(3-chloro-4-methyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl) phosphorothioate
Cyanox [®]	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O</i> -(4-cyanophenyl) phosphorothioate
Dasanit [®]	<i>O, O</i> -diehyl <i>O-p</i> -(methylsulfinyl) phenyl phosphorothioate
DEF	<i>S, S, S</i> -tributyl phosphorotrithioate
Demeton (Systox)	mixture of <i>O, O</i> -diethyl <i>S</i> (and <i>O</i>)-[2-(ethylthio) ethyl] phosphorothioate
Diazinon	<i>O, O</i> -diethyl <i>O</i> -(2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidyl) phosphorothioate
Dibrom (Naled)	1,2-dibromo-2,2-dichloroethyl dimethyl phosphate
Dichlorvos (DDVP)	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate
Dimethoate	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -(<i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) phosphorodithioate
Dioxathion (Delnav)	<i>S, S'</i> - <i>p</i> -dioxane-2, 3-diyl- <i>O, O</i> -diethyl phosphorodithioate
Disulfoton (Di-syston)	<i>O, O</i> -diethyl <i>S</i> -[2-(ethylthio) ethyl] phosphorodithioate
Dowco 109	<i>O</i> -(4- <i>tert</i> -butyl-2-chlorophenyl) <i>O</i> -methyl phosphoroamidothioate
Dursban	<i>O, O</i> -diethyl <i>O</i> -(3, 5, 6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate
Dyfonate	<i>O</i> -ethyl <i>S</i> -phenyl ethylphosphonodithioate
EPN	<i>O</i> -ethyl <i>O-p</i> -nitrophenyl phenylphosphonothioate
Ethion	<i>O, O, O', O'</i> -tetraethyl <i>S, S'</i> -methylene bis phosphorodithioate
Famphur	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O</i> -(<i>p-N, N</i> -dimethylsulfamoylphenyl) phosphorothioate
Fenitrothion (Sumithion) [®]	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O</i> -(3-nethyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate
Fenthion (Baycid) [®]	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O</i> -[4-(methylthio)- <i>m</i> -tolyl] phosphorothioate
Fenchlorphos (Ronnell)	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O</i> -(2, 4, 5-trichlorophenyl) phosphorothioate
Formothion (Anthio) [®]	<i>O, O</i> , dimethyl <i>S</i> -(<i>N</i> -formyl- <i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) phosphorodithioate
Gardona	2-chloro-1-(2, 4, 5-trichlorophenyl) vinyl dimethyl phosphate
GC-6506	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O-p</i> -(methylthio) phenyl phosphate
Imidan	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -phthalimidomethyl phosphorodithioate

Malathion	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -[1, 2- <i>bis</i> (ethoxycarbonyl) ethyl] phosphorodithioate
Menazon	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -[(4, 6-diamino- <i>s</i> -triazin-2-yl) methyl phosphorodithioate
Merphos	tributyl phosphorotrithioate
Methylparathion	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O</i> -(<i>p</i> -nitrophenyl) phosphorothioate
Methyltrithion	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -{[(<i>p</i> -chlorophenyl) thio] methyl} phosphorodithioate
Mevinphos (Phosdrin)	methyl 3-hydroxy- α -crotonate dimethyl phosphate
Oxydemetonmethyl	<i>S</i> -[2-(ethylsulfinyl) ethyl] <i>O, O</i> -dimethyl phosphorothioate
Parathion	<i>O, O</i> -diethyl <i>O</i> -(<i>p</i> -nitrophenyl) phosphorothioate
Phencapton	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -(2, 5-dichlorophenylthio) methyl phosphorodithioate
Phorate (Thimet)	<i>O, O</i> -diethyl <i>S</i> -(ethylthio) methyl] phosphorodithioate
Phosphamidon	2-chloro-2-diethylcarbamoyl-1-methylvinyl dimethyl phosphate
Phostox	<i>bis</i> (dialkoxyposphinothioyl) disulfide (25%isopropyl 75%ethyl)
Ruene (Crufomate)	4- <i>tert</i> -butyl-2-chlorophenyl methyl methylphosphoramidate
Schradan (OMPA)	octamethylpyrophosphoramidate
Salithion [®]	2-methoxy-4H-1, 3, 2-benzodioxaphosphorine-2-sulfide
Surecide [®]	<i>O</i> -ethyl <i>O</i> - <i>p</i> -cyanophenyl phenylphosphonothioate
Sarin	isopropoymethylphosphoryl fluoride
Supracide	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -[(2-methyl-5-oxo- Δ^2 -1, 3, 4-thiadiazolin-4-yl) methyl] phosphorodithioate
TEPP	tetraethyl pyrophosphate
Thionazin	<i>O, O</i> -diethyl <i>O</i> -2-pyrazinyl phosphorothioate
Trichlorfon (Dipterex) [®]	<i>O, O</i> -dimethyl 2, 2, 2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate
Trichloronat	<i>O</i> -ethyl <i>O</i> -2, 4, 5-trichlorophenyl ethylphosphonothioate
Vamidothion	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -(<i>N</i> -methylcarbamylethyl thioethyl) phosphorothiolate