

海水中におけるパラチオン,メチルパラチオン,フェニトロチオンの残留性支配の要因

誌名	日本農薬学会誌
ISSN	03851559
著者	児玉, 剛則 鋤塚, 昭三
巻/号	5巻3号
掲載ページ	p. 351-355
発行年月	1980年8月

報 文

海水中におけるパラチオン, メチルパラチオン,
フェニトロチオンの残留性支配の要因

見 玉 剛 則*, 鋳 塚 昭 三**

*愛知県公害調査センター

**名古屋大学農学部

(昭和54年11月5日受理)

Factors for the Persistence of Parathion, Methyl Parathion, and
Fenitrothion in Sea Water

Takenori KODAMA* and Shozo KUWATSUKA**

*Aichi Environmental Research Center, Kita, Nagoya, Aichi 462, Japan

**Faculty of Agriculture, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, Aichi 464, Japan

The persistence of parathion, methyl parathion and fenitrothion in sea water was measured by an experimental planning method utilizing a L_{16} (2^{15}) orthogonal layout. The factor for persistence was statistically analyzed using 5 factors and 2 levels: water quality (river water and sea water), suspended solid (existence and non-existence), temperature (constant room temperature and outdoor temperature), light (light and dark), and vaporization of chemicals (opening and closing of the vessel). In the water environment, the persistence of organophosphorus insecticides was affected mostly by water quality and light, and partially by temperature, but not by suspended solids and vaporization. These phosphorus insecticides were chemically stable even in sea water at pH 8.3. From an experiment on persistence of organophosphorus insecticides in the mixture or the boiled sample of river- and sea-water, it was concluded that the microbial degradation of phosphorus insecticides in sea water was largely suppressed by high salt concentration. The residual amount of fenitrothion in sea water sampled near the air-sprayed area was more than that in river water.

緒 言

近年、松くい虫による被害が甚大で、その防除のため、フェニトロチオン(スミチオン)を主とする薬剤の空中散布が行なわれている。この方法では、薬剤散布に伴う広範囲な環境への飛散は避けられない。環境庁はこのような薬剤散布による水系への影響と水中での残留性についてモデル試験を実施したところ、海水中での残留性がきわめて高いことが明らかとなった¹⁾。しかし、海水中での薬剤の残留性を支配する要因については十分検

討されていない。Sundaramによれば、フェニトロチオンはpH 7以上のアルカリ性水溶液中では加水分解を受けるが、酸性条件下では安定で、25°Cの水中で、半減期はpH 5.42では60時間、pH 8.22では20時間と報告²⁾している。さらに、日光の照射下では、11.5時間で半減したと報告³⁾している。また、池あるいは河川水中における半減期も0.3~3.5日程度であり、40日以内に0.03ppb以下になったとされている⁴⁾。ZitkoとCunningham⁵⁾は河川水中の分解は微生物作用によるものと報告している。本研究は、海水および河川水中にお

けるフェニトロチオン、パラチオンおよびメチルパラチオンの3種類の有機リン剤の残留性に関する因子について、主として L_{16} (2^{15}) 型直交配列表を利用した実験計画法⁶⁾により検討するとともに、実際に散布された現場の河川水および海水中の残留量を測定解析した。

試薬および方法

1. 試薬

塩化ナトリウム：和光純薬特級試薬を 450°C で12時間加熱して用いた。無水硫酸ナトリウム、ジクロロメタン、アセトン：和光純薬残留農薬分析用。パラチオン (*O,O*-diethyl *O-p*-nitrophenyl phosphorothioate)、メチルパラチオン (*O,O*-dimethyl *O-p*-nitrophenyl phosphorothioate)、フェニトロチオン (*O,O*-dimethyl *O*-(4-nitro-*m*-tolyl)phosphorothioate)：ガスクロ工業標準品それぞれ 100 mg をアセトン 100 ml に溶解させたものを原液として、使用のつど $10\ \mu\text{g}/\text{ml}$ および $0.1\ \mu\text{g}/\text{ml}$ に希釈調製した。

2. 試料水

1) 分解試験用試料水

河川水：昭和53年5月22日、木曾川(愛知県犬山市、名古屋市上水道取入口)より金属製バケツで表流水 (pH 6.7) を採取し、これを孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のガラス繊維フィルター (東洋科学産業 GA 100) で濾過して実験に供した。

海水：昭和53年5月19日、三河湾(愛知県蒲郡市沖)から表層水 (pH 8.3) を河川水と同様に採取し、上記フィルターで濾過して供試した。

2) 環境測定試料水

昭和53年6月13日、愛知県渥美郡渥美町でスミチオン剤の空中散布 (散布量：フェニトロチオン 20~25 倍希釈液, $60\ \text{l}/\text{ha}$) が実施されたので、散布直後および、その3日後に Fig. 1 に示す地点の河川水 (pH 6.8, 天白川) と海水 (pH 8.3) の表層水を金属製バケツで採取し、ガラスびんにて冷暗所に保存した。

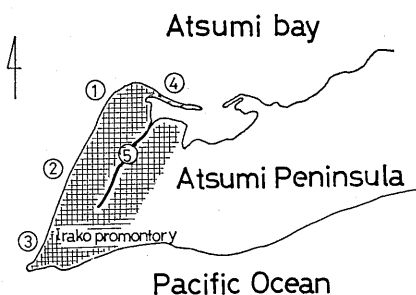


Fig. 1 Sampling location of river and sea water.

3. 分析法

試料水を $0.5\sim 2\ \text{l}$ 採取し、河川水の場合は濃度が 3% となるように塩化ナトリウムを加えて溶解する。次いで、10% 容量のジクロロメタンで2回振とう抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち 50°C 以下で溶媒を留去した。留去後、アセトンで一定量 ($1\sim 3\ \text{ml}$) とし、ガスクロマトグラフ (島津 GC5A FPD 付フィルター $526\ \text{nm}$) で分析した。ガスクロマトグラフの操作条件は、シリコン DC 200 を $60\sim 80$ メッシュのガスクロム Q へ 10% コーティングした充てん剤を内径 3 mm 長さ 1.5 m のガラスカラムへ充てんしたカラムを用い、カラム温度は 200°C 、窒素をキャリアーガスとして $40\ \text{ml}/\text{min}$ の流速で通した。

実験結果

1. 分解試験

河川水および海水を、それぞれ細口ガラスびんに 500 ml 入れ、パラチオン、メチルパラチオンおよびフェニトロチオンを、それぞれ $0.1\ \mu\text{g}$ ($1,000\ \text{ppm}$: アセトン溶液) 加えて十分混合し、これを試料水とした。まず、環境水中におけるこれら有機リン剤の残留性に関する要因についての検討を行なうため、(A) 河川水と海水、(B) 懸濁物質の有無、(C) 室内一定温度と濾外可変温度、(D) 光照射と暗室、(E) 蒸発性 (開放系と密閉系) の5因子を選択し、その条件は2水準とした。各因子が相互に交互作用があると考えられるので、Fig. 2 のような「わりつけ図」から L_{16} (2^{15}) 型直交配列表⁶⁾に従って実験を行なった。各薬剤の水溶液を72時間放置後ただちに水中の残留量を分析した。結果を Table 1 に示す。河川水中で各有機リン剤は速かに分解されることが確認された。

次いで、河川水と海水を5段階の混合比で混合し、その中にフェニトロチオンを添加し、72時間放置後、残留量を測定した。結果を Fig. 3 に示す。河川水中のフェニトロチオンの分解は海水の混入により大幅に抑制された。そこで、各有機リン剤の分解に対する微生物の寄

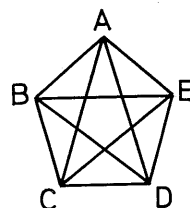


Fig. 2 Figure of appointment.

A: Kind of water, B: Suspended solid, C: Temperature, D: Light, E: Volatility.

Table 1 Persistence of organophosphorus insecticides in water under various conditions after 72 hr treatment.

No.	Factors and levels of conditions					Recovery (%)		
	Water	Suspended solid	Temp.*	Light	Preservation	Parathion	Methyl parathion	Fenitrothion
1	sea	with	1	on	close	79	82	56
2	sea	with	1	off	open	82	86	82
3	sea	with	2	on	open	90	95	74
4	sea	with	2	off	close	85	83	85
5	sea	without	1	on	open	91	96	60
6	sea	without	1	off	close	80	84	79
7	sea	without	2	on	close	83	91	67
8	sea	without	2	off	open	99	100	97
9	river	with	1	on	open	14	0	15
10	river	with	1	off	close	3	0	11
11	river	with	2	on	close	9	0	15
12	river	with	2	off	open	12	0	28
13	river	without	1	on	close	10	0	9
14	river	without	1	off	open	1	0	5
15	river	without	2	on	open	0	0	1
16	river	without	2	off	close	5	0	11

*Temperature; 1: outdoor (19–20°C), 2: indoor (26°C).

Table 2 Persistence of organophosphorus insecticides in boiled and non-boiled sea- and river-water.

Water	Recovery (%)		
	Parathion	Methyl parathion	Fenitrothion
Sea water	94	96	94
Sea water (boiled)	95	95	94
River water	3	0	18
River water (boiled)	100	96	98

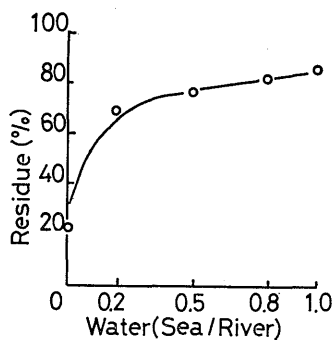


Fig. 3 Persistence of fenitrothion in a mixture of river- and sea-water.

与を調べるため、河川水あるいは海水各 500 ml を 30 分間煮沸還流後綿栓をして冷却し、前記と同様に各薬剤をそれぞれ 0.1 μg 加え暗所にて 72 時間放置して同様に分析し、Table 2 の結果を得た。海水の場合は煮沸の有

Table 3 Residual amounts of fenitrothion sampled from the air-sprayed area 3 days after spraying.

Sampling place	Sample	
	A	B
Sea-1	2.90 ppb	0.03 ppb
Sea-2	—	0.01
Sea-3	—	0.01
Sea-4	—	0.01
River	0.03	

Sample A was collected on June 13 and analyzed after 3 days preservation in a darkroom. Sample B was collected on June 16 and analyzed immediately.

無に関係なく残留量は一定であったが、河川水の場合、試料水を煮沸することにより残留量は海水と同程度に大

きくなった。

2. 環境測定

Fig. 1 に示す地点で散布直後に採取した試料水を暗所に3日間放置し、3日後に採取した試料水と同時に分析した。結果を Table 3 に示す。散布直後の海水中残留値 2.9 ppb に対して河川水中では 0.03 ppb と大きく異なっていた。

考 察

L_{16} (2^{15}) 型直交配列表による結果 (Table 2) を解析すると、水中のパラチオン、メチルパラチオンおよびフェニトロチオンの分解に危険率1%で有意と判定される因子は海水・河川水の相違と光であり、次いで危険率5%で有意と判定される因子は温度であることが明らかとなった。有機リン剤の光分解に関する知見は、パラチオンについて Meallier ら⁷⁾ が、マラソンについて Wolfe ら⁸⁾ が、いずれも光が照射されると容易に分解されることを報告している。一方、懸濁物質の有無や水中からの蒸発性については有意な結果が得られなかった。さらに、Table 1 の No. 6 や No. 8 の結果から、これら有機リン剤がアルカリ性の海水中でも化学的に相当安定で、フェニトロチオンは pH 7 以上のアルカリ性では加水分解を受けることが報告⁹⁾ されているにもかかわらず、pH 8.3 の海水中のほうが pH 6.8 の河川水よりも分解が遅かった。また、PCB のように水中から大気への蒸発¹⁰⁾ は少ないものと推定される。Table 1 から、これら薬剤の水中における分解では試料水の相違が最も大きく関与しているが、同一試料水では光の有無が分解に関与することが確認された。 L_{16} (2^{15}) 型直交配列表による実験結果や煮沸水中での分解実験や Zitko および Cunningham の報告⁵⁾ から、水中でのこれら有機リン剤の分解には淡水中の微生物が関与するものと考えられる。

河川水と海水の混合実験から、フェニトロチオンは20%以上の海水の混入により分解が大幅に抑制されたので、たとえば、河口域で河川水中の懸濁物質に吸着された有機リン剤が海底へ沈積するような場合、いわゆる無光層に近い海底では、本来これら有機リン剤が海水中での分解が遅いこともあいまって、相当長期間残存することも考えられる。

薬剤の空中散布直後に採取した試料を3日間放置したのち測定した結果 (Table 3) は、海水中のフェニトロチオン濃度が 2.9 ppb であるのに対して、淡水中では 0.03 ppb と海水の 1/100 程度しか残存していないことを示した。このことは、実験計画法による実験結果

(Table 1) において明らかとなったように、水中のフェニトロチオンの分解は主として淡水中の微生物によってなされることを裏づけたものと考えられる。したがって、空中散布3日後に採取した海水中のフェニトロチオン濃度が 0.01 ppb と微量であるのは主として他の場所への拡散によるものと推定される。

Symons の総説¹⁰⁾ によれば、海産の甲殻類に対するフェニトロチオンの 48 hr-LC₅₀ は 0.003~0.006 ppm と相当低いことから、海水中の残留性も大きいので、海岸地域における蒸剤散布には注意を要するものと考えられる。

以上、水中に存在する有機リン剤は、主として淡水中では微生物によって分解されるが、海水中では微生物分解はあまり期待できない。同一試料水の場合は、光と温度により分解が決定されることが明らかとなった。

要 約

L_{16} (2^{15}) 型直交配列表を利用した実験計画法によって河川水および海水中のパラチオン、メチルパラチオンおよびフェニトロチオンの残留性を検討した。実験は以下の5因子2水準で行なわれた。すなわち、試料水 (河川水と海水)、懸濁物質 (存在あるいは非存在)、温度 (室内恒温と戸外)、光 (照射あるいは非照射) および蒸発性 (開放あるいは密閉) の5因子である。この実験から環境水中の有機リン剤の残留性は海水・河川水の相違と光によってほとんど支配され、温度の効果はわずかであった。また、海水は弱アルカリ性であるにもかかわらず、有機リン剤は海水中でも化学的にはかなり安定で、河川水中よりも長時間残留した。一方、懸濁物質と蒸発性は影響しなかった。河川水と海水の混合水や煮沸水中の有機リン剤の残留性を実験したところ、淡水中の微生物が有機リン剤を分解することが明らかとなった。フェニトロチオンが空中散布された地域の河川水および海水の分析を行なったところ、海水中の残留性が大きいことが認められた。

引用文献

- 1) 環境庁水質保全局: “昭和52年度農薬の水中における残留性に関する調査研究報告”, p. 37, 1978
- 2) K. M. S. Sundaram: “Degradation Dynamics of Fenitrothion in Aqueous Systems. Environ. Can. For. Serv.” Chem. Control Res. Inst., Ottawa, Inf. Rept. CC-X-44, p. 19, 1973
- 3) Sumitomo Chemical Co.: “Studies on Sumithion Decomposition in the Environment (Interim report), Res. Dept., Pestic. Div., p. 10, 1973

- 4) K. M. S. Sundaram: "Symp. Chem. Inst. Canada on Water Quality Parameters with Abstracts Nov. 19-21, 1973," Abstr. No. 56, 1973
- 5) V. Zitko & T. D. Cunningham: *Fish. Res. Board Can. Tech. Rep.* **458**, 27 (1974)
- 6) 磯部邦夫: 実験計画法入門, 日刊工業社, p. 16, 1963
- 7) P. Meallier, J. Nury, B. Pouyet, C. Coste & J. Bastide: *Chemosphere* **6**, 815 (1977)
- 8) N. L. Wolfe, R. G. Zepp, J. A. Gordon, G. L. Baughman & D. M. Cline: *Environ. Sci. Technol.* **11**, 88 (1977)
- 9) 児玉剛則・萩田晴久: 地球化学 **12**, 18 (1978)
- 10) P. E. K. Symons: *Residue Rev.* **68**, 1 (1977)