

総説

殺虫剤フェニトロチオンによる環境汚染とその動態

伏脇裕一
(水質環境部)

Review

Environmental Pollution and Behaviour of Insecticide, Fenitrothion

Yuichi FUSHIWAKI
(Water Quality Division)

キーワード：フェニトロチオン，殺虫剤，農薬，環境汚染

1. はじめに

近年、農薬による環境汚染が社会的に注目され、各地で環境汚染調査が行われ、その汚染実態が把握されている。その中で、殺虫剤のフェニトロチオンは水田、畑地等の圃場やゴルフ場での芝の管理等に使用されている。また、松くい虫防除の目的で全国の松林において大量に散布されており、さらに、公園等の都市緑地においても使用されている。このように、フェニトロチオンは原体の出荷量や地域での使用量も他の農薬と比べても多くなっている。以上のことから、フェニトロチオンは先般の水道水質基準の監視項目として、また環境基準の要監視項目として0.003mgの値が定められている。

このように、フェニトロチオンは全国各地で広範囲に使用されているために、その環境に与える影響を評価し

ていくことが必要となっている。そこで、本稿では過去に発表されているフェニトロチオンの河川、土壌、大気環境における汚染調査例とフェニトロチオンの環境動態に関する知見を整理し、今後の農薬による環境汚染評価と対策に役立てることとした。

2. フェニトロチオンの性状と毒性

フェニトロチオンの物理化学的性状及び毒性データを表1に示す。フェニトロチオンは黄褐色の液体で、急性毒性及び魚毒性は低いが¹⁾²⁾、フェニトロチオンの分解代謝物質のフェニトロオキソンは強いコリンエステラーゼ阻害作用をもっており²⁾、弱いながら変異原性も認められている³⁾。

3. フェニトロチオンによる環境汚染の調査例

フェニトロチオンは主に空中散布による方法で散布されることが多い。このために最初は大気中に拡散、分布している。その後フェニトロチオンの一部は植物体及び土壌に落下して付着または吸着して残留する。土壌に吸着されたフェニトロチオンは降雨時に一部河川へ流出していく。また、大気中に存在するフェニトロチオンは降雨に取り込まれて水系、土壌系に移行していく。そこで、各地で行われた環境汚染状況をまとめた。

3.1 大気汚染

空中散布されたフェニトロチオンの大気環境調査が幾つかの地域で行われている。これら大気中のフェニトロチオンの調査例を表2に示す。フェニトロチオンの最高

表1 フェニトロチオンの物理化学的性状および毒性^{1),2)}

分子量：277.2
性状：黄褐色液体
蒸気圧： 6×10^{-4} torr/20℃
比重：1.3227
沸点：118℃/0.05 torr, 140~145℃/0.1 torr
水に対する溶解度：14 ppm/30℃
急性経口毒性LD ₅₀ ：800 mg/kg(ラット)
1030 mg/kg(マウス)
魚毒性50%致死濃度：4.1 ppm/48h(コイ)
魚毒性：B類

表2 大気中のフェニトロチオン濃度の調査例

	調査地域	調査年月日	最高濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	文献
水田	新潟県巻町	1988. 7. 23	2.0	5
	群馬県館林市	1988. 8. 18	2.5	6
	埼玉県富士見市	1988. 7. 27	2.0	6
	愛媛県伊予市	1976. 8. 25	0.326	7
森林	新潟県	1998. 6. 14	100	8
	福島県福島市	1986. 7. 7	2.2	5
	群馬県高崎市	1986. 5. 28	1.9	5
	群馬県沼田市	1986. 6. 9	9.7	5
	群馬県太田市	1988. 6. 1	3.1	5
	神奈川県真鶴町	1995. 6. 17	5.2	9
	島根県弥栄村	1988. 6. 5	0.36	5
ゴルフ場	神奈川県	1989	0.024	10
		1990	0.035	10

濃度は新潟県の調査で $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高かったが、他の地域ではおおむね数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度である。一般的に農業の空中散布直後にフェニトロチオンは大気中から検出され始め午後には濃度の上昇がみられ、それ以後は濃度の増減を繰り返しながらフェニトロチオン濃度が漸減していく傾向を示している。特にフェニトロチオン濃度は気温と風向の影響を受やすく、気温が高く風向が散布地域方向の時に高濃度を示していた。この現象はフェニトロチオンの地上散布の場合も同様な傾向を示しており、ゴルフ場での大気調査や松くい虫防除薬剤散布による大気調査においても日中にフェニトロチオンの濃度が高くなっており、このことは、フェニトロチオンは気温が高くなってから揮発が盛んになったためと考えられる。大気中への揮発に関する愛媛県伊予市の調査では、一度落下したフェニトロチオンがふたたび気化して大気中へ移行する量は $0.024\mu\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{hr}$ であったという⁷⁾。

フェニトロチオンのガラス面からの揮発による半減期は冬期で5.78日で、夏期ではさら4~5倍速いという¹¹⁾。これらのことから、フェニトロチオンは散布時ミストとして大気中に存在する以外に植物表面や土壌表面に付着したものがすみやかに大気中に揮発していくものと考えられる。

長谷川ら¹⁰⁾は1989年から3年間神奈川県内の住宅地域(横浜市)、工業地域(平塚市)、山間部(松田町)の3カ所で大気中のフェニトロチオンの測定を行っている。1989年の夏期に住宅地域と工業地域においてフェニトロチオンが $0.006\sim 0.008\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出されたが、冬期では検出されていない。1990年は夏期、冬期いずれも検出されなかったが、1991年には夏期に住宅地域、工業地域において $0.005\sim 0.007\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出されている。このように、農業地域以外の住宅地域や工業地域においてもフェニト

ロチオンが検出されることは、他の農業にはみられない現象であり、フェニトロチオンが多目的で広範囲に使用されていることを裏付けている。

3.2 水系汚染

河川水において検出されたフェニトロチオン濃度は、調査対象河川により異なっている。主な河川によるフェニトロチオン濃度の調査例を表3に示す。フェニトロチオン濃度は数十 $\mu\text{g}/\text{l}$ と高い値もみられている。

表3 河川・湖沼水中のフェニトロチオン濃度の調査例

府県名	河川名	調査年月日	フェニトロチオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	文献
秋田県	馬場目川	1975.6.11~6.26	$<0.1\sim 27$	12
	西目川	1975.8	35(最高値)	
	八郎潟湖水	1975.6.11~6.26	$<0.1\sim 3.2$	
茨城県	桜川	1991	$0.008\sim 0.467$	13
	県内河川	1974	0.33	14
		1981	0.35	
		1984	1.6	
千葉県	大堀川	1994.4~1995.3	$0.06\sim 0.93$	15
	桑納川	1994.4~1995.3	$0.06\sim 0.51$	
	鹿島川	1994.4~1995.3	0.14	
	一宮川	1994.4~1995.3	$0.06\sim 0.48$	
愛知県	県内河川	1982	1.2(最高値)	16
三重県	員弁川	1994	3.2(最高値)	17
			0.2(最高値)	
			0.1(最高値)	
奈良県	県内河川	1980	38.2(最高値)	18
大阪府	琵琶湖・淀川水系	1991.4~9	$0.004\sim 0.026$	19
島根県	県内池	1981	N.D.~24.43	20
広島県	宮島内河川	1974	0.018(最高値)	21
		1975	0.17(最高値)	
福岡県	筑後川	1980~1981	2.2(最高値)	22
	宝満川	1981	3.1(最高値)	
佐賀県	クリーク水	1976	1.3(最高値)	23
	農業排水路	1976	4.0(最高値)	
熊本県	県内河川	1976	51.7(最高値)	24
	農業排水路	1976	27.1(最高値)	

空中散布されたフェニトロチオンの水系における消長を山本ら¹²⁾が八郎潟にそそぐ馬場目川流域で1975年6月に調査を行っている。水田水のフェニトロチオン濃度は散布2時間後には $46\sim 106\mu\text{g}/\text{l}$ であったが、散布翌日には急減しその後ゆるやかに減少している¹²⁾。河川

水中のフェニトロチオン濃度は散布直後に $27 \mu\text{g}/\ell$ 検出され、この濃度は散布2時間後まで続き、その後濃度は減少し散布5日後には検出限界以下となったという¹²⁾。同様に秋田県の西目川流域で1975年8月の調査では、水田水のフェニトロチオン濃度は散布直後に $87 \mu\text{g}/\ell$ 検出され、その1時間後に $63 \mu\text{g}/\ell$ と一時減少したが、降雨が始まった30分後、すなわち散布3時間後には再び $320 \mu\text{g}/\ell$ と増加し、散布5時間後においても $260 \mu\text{g}/\ell$ 検出されている¹²⁾。一方、河川水では散布直後に $35 \mu\text{g}/\ell$ 検出されたが、散布2時間後に $9 \mu\text{g}/\ell$ まで減少している。その後降雨が始まると河川水中のフェニトロチオン濃度の減少が停止し、散布5時間後には $12 \mu\text{g}/\ell$ と増加している。

フェニトロチオンが空中散布された奈良県若草山周辺河川調査においても、散布から17日を経過した後の80mmを越す大雨によりフェニトロチオンの濃度及び流出量ともに増加し、流出量については散布日に次ぐ量であったという¹⁸⁾。このことから、降雨によって樹木や葉さらに土壤に付着したフェニトロチオンの洗い出しや流出で河川等の農業負荷を高めるものと考えられる。

琵琶湖・淀川水系における農業調査によると、フェニトロチオンは上流部ではほとんど検出されず、大阪や京都の大都市や高槻市や枚方市等の住宅地域を流域とする支流や小河川で検出されている²⁵⁾。フェニトロチオンは水田、畑地での害虫駆除に限らず公衆衛生や緑地、公園の景観維持等の目的で広く使用されているが、その汚染分布から防疫や公衆衛生の目的で使用されたものの寄与が大きいことを示している。

沼辺ら¹³⁾の霞ヶ浦に流入する恋瀬川の支流での農業調査では、フェニトロチオンの流出は他の農業と異なり水田以外の樹園地からの流出が大きいことを明らかにしている。又、須戸ら²⁶⁾のゴルフ場からの農業流出調査では、フェニトロチオン濃度は降雨時の流量ピーク時に降雨前の40~60倍以上に達し、直接流出しやすい農業であるという。フェニトロチオンの河川への流出率は中村ら²²⁾の調査では3.4%、丸¹⁴⁾の調査では空中散布による水田からの流出率は0.53~2.87%、ライシメータからの流出率(表面排水)は1.75~4.53%であるという。フェニトロチオンの流出量は他の農業とほぼ同程度の値のようである。

カナダにおけるフェニトロチオン散布による河川残留調査によると、1980年にニューブルンスウィクでの河川水中のフェニトロチオンの最高濃度は $14 \mu\text{g}/\ell$ であり、ほぼ日本における濃度と同じオーダーである²⁷⁾。

3.3 土壤汚染

土壤中でのフェニトロチオンの残留実態については、空中散布による残留調査の中で行われており、持田ら²⁰⁾の島根県での1981年の調査では土壤中の最高濃度は $1.2\text{mg}/\text{kg}$ を示し、散布後最初の降雨は土壤中のフェニトロチオン濃度を著しく高めることを明らかにしている。この現象は散布されたフェニトロチオンは大部分樹木に付着しているために最初の降雨によって洗われ、その大部分が地表面へ落下したものと考察している。これらの調査から土壤中のフェニトロチオンの半減期は5.95日としている。又、畑地に散布された場合のフェニトロチオンの半減期は約8日との報告がある²⁸⁾。金沢²⁹⁾の調査ではフェニトロチオンの半減期は畑地では13~29日に対し、水田では7~14日であるという。田畑ら²⁰⁾の広島県宮島地区での調査では土壤中のフェニトロチオンの最高濃度は1974年で $0.33\text{mg}/\text{kg}$ 、1975年で $0.49\text{mg}/\text{kg}$ であった。同じ調査地域において1995年に落葉層中のフェニトロチオンの残留濃度は散布直後に $979\text{mg}/\text{kg}$ と土壤と比べて高い値が記録されている。この現象は林床に落下したフェニトロチオンの大部分が落葉層にとどまり、土壤中へ移行しにくいと考察している。落葉層のフェニトロチオン濃度は散布10日後には最高濃度の1/10に、さらに約3か月後では1/1000まで減少したという。

4. フェニトロチオンの環境中での動態

フェニトロチオンは環境中においては光分解、水中微生物分解、土壌微生物分解等を受けて変化していく。そこで、フェニトロチオンの環境中での運命変化についての知見をまとめた。

フェニトロチオンの光分解については、UVと太陽光を照射した実験において、フェニトロオキソン、カルボキシフェニトロチオン、カルボキシフェニトロオキソン、3-メチル-4-ニトロフェノール、3-カルボキシ-4-ニトロフェノールらの生成物質が得られている³⁰⁾³¹⁾³²⁾。

水中での微生物分解については、フェニトロチオンは共役代謝 (cometabolism) での嫌気条件で、フェニトロチオンの分解に伴い、4日後からアミノフェニトロチオンが生成され、その後時間の経過とともに増加しており、14日後ではフェニトロチオンの80%以上が還元されアミノフェニトロチオンに変換し、この条件下ではこれ以上生分解は進まないという³³⁾。一方、共役代謝での好気条件では嫌気条件よりも分解速度は遅いが、フェニトロチオンが生分解しており、分解代謝物質の生成もみられてないという³³⁾。河口付近での河川水を用いた水中分解実験ではフェニトロチオンの分解に伴う代謝物質はフェニトロオキソン、3-メチル-4-ニトロフェノール、

表4 フェニトロチオンの各種条件下での分解代謝物質

条件	分解代謝物質
光分解	フェニトロオキソン、カルボキシフェニトロチオン、カルボキシフェニトロオキソン、3-メチル-4-ニトロフェノール、3-カルボキシ-4-ニトロフェノール
微生物分解 水中嫌気状態	アミノフェニトロチオン
河川水	フェニトロオキソン、3-メチル-4-ニトロフェノール、S-メチル異性体
畑土壌	3-メチル-4-ニトロフェノール
水田土壌	アミノフェニトロチオン、3-メチル-4-ニトロフェノール、デスメチルフェニトロチオン、3-メチル-4-アミノフェノール、アセチル-アミノフェニトロチオン

フェニトロチオンのS-メチル異性体であったという³⁴⁾。池や小川の試料中ではフェニトロチオンは速やかに減少し、半減期は0.3から3.5日であったという³⁵⁾。兵庫県内ゴルフ場調整池、排水、加古川河川水をそれぞれ微生物源としたフェニトロチオンの生分解試験結果では、ゴルフ場排水と一部河川水で分解が認められたが、分解試験溶液中の全有機炭素量(TOC)が50%近く残存しているために、多くは分解代謝物質の形で存在しているものと推定している³⁶⁾。

土壌を用いたフェニトロチオンの微生物分解性の研究では、フェニトロチオンの畑条件下での半減期は12~28日であり、3-メチル-4-ニトロフェノールが主な分解代謝物質として同定されている。一方、水田条件下ではフェニトロチオンの分解はすみやかであり、アミノフェニトロチオンが主な分解代謝物質である。その量は10日後で初期フェニトロチオン量の50~60%に相当している。その他3-メチル-4-ニトロフェノール、デスメチルフェニトロチオン、3-メチル-4-アミノフェノール、アセチル-アミノフェニトロチオンの生成が認められる。また、フェニトロチオンを分解する糸状菌(Fusarium属)、細菌(Bacillus属)が単離されたという³⁷⁾。森林土壌微生物によって3日間でフェニトロチオンの50%が分解され、3-メチル-4-ニトロフェノールが生成されている³⁸⁾。

以上各種条件下でのフェニトロチオンの分解代謝物質をまとめて表4に示す。

このように、フェニトロチオンは光や微生物によって分解されていくが、分解に伴い多くの分解代謝物質が同定されており、今後はこれら分解代謝物質の変化や生態系に与える影響を明らかにする必要がある。

5. 塩素処理及びオゾン処理による分解

水道水源である河川湖沼にフェニトロチオンが流入した後これら河川水や湖沼水を水道原水とする場合に浄水場においてフェニトロチオンがどのように変化していくかは重要な課題である。そこで、浄水処理過程で主に行

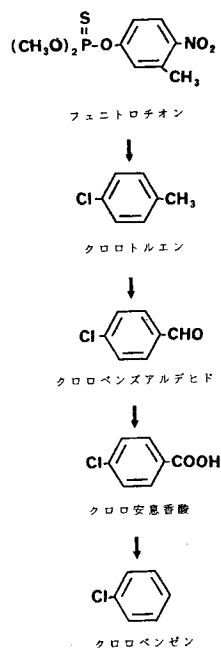


図1 フェニトロチオンの塩素処理による分解生成物質

われている塩素処理とオゾン処理についての知見をまとめた。

フェニトロチオンの塩素処理による分解性及びその分解生成物について検討したところ、塩素による分解性は高く、分解生成物としてクロロベンズアルデヒドが検出されている³⁹⁾。また、大戸ら⁴⁰⁾の塩素による分解実験でのフェニトロチオンの半減期は27分であったという。フェニトロチオンの塩素による分解代謝について図1に示す。

オゾン処理による農薬の分解に関する検討は、河川水7lにフェニトロチオン100μg/lを添加し、水中オゾン濃度約4mg/lで行ったところ、オゾンによる分解の反応速度は一次式に従うと考えられたので、フェニトロチオンの半減期は9.1分と短時間であったという³⁹⁾。

標準的な浄水処理にオゾン処理及び活性炭吸着処理を付加した高度浄水処理を行うために、高度処理実証プラントによる農薬類の除去性についての調査結果によると、

フェニトロチオンはオゾン濃度0.5mg/ℓの処理では、各フェニトロチオン濃度(1、5、10μg/ℓの3段階)でも30%程度の低い除去率しか示さなかったが、1.0mgの条件下ではいずれの濃度でも90%の高い除去率を示したという³⁹⁾。

フェニトロチオンはオゾンと高い反応性を示し浄水処理で容易に分解されることが示唆される⁴¹⁾。フェニトロチオンのオゾン分解による半減期は9.1分であったという。フェニトロチオンのオゾン分解生成物としてフェニトロオキソンが確認されたが、このフェニトロオキソンは超純水中では60分間のオゾン処理に対して安定で残存していたという。

フェニトロチオンにオゾン水を満たし、暗所で30分間放置した後脱オゾン処理したところ、フェニトロチオンはオキソン体を生成し、さらに加水分解して3-メチル-4-ニトロフェノール及びトリメチルエステルを生成することが確認されている⁴²⁾。

フェニトロチオン溶液(初濃度4mg/ℓ)を30分間それぞれオゾン単独、UV単独照射及びこれらを同時処理した場合、オゾン処理したフェニトロチオン水溶液中にはフェニトロオキソンが残留し、UV処理液中では3-メチル-4-ニトロフェノール及びジアルキルチオリン酸の残留が認められる。これに対し両者の併用処理液中には残留フェニトロチオン及びその酸化体はほとんど検出されなかったという⁴³⁾。

一方、フェニトロチオンは浄水処理で行われている高凝集剤注入では除去されないという⁴⁴⁾。

いずれにしても、高度浄水処理過程でフェニトロチオンは分解されていくが、幾つかの代謝物質も確認されているので、今後分解代謝物質の人への安全性の検討が必要である。

6. おわりに

フェニトロチオンはわが国で最も大量に生産、使用されている有機リン系殺虫剤である。また、水田等の圃場以外に森林地や公園、公共交通機関の消毒や家庭用農薬等と広く使用されているために、その環境汚染は他の農薬と異なり農業地域以外の住宅地域や工業地域まで広がっている実態が明らかとなってきた。今後は農薬本体とその分解代謝物質の動態及び生態系への影響の把握も含めて、その安全性に対して十分に注意を払っていく必要がある。

参 考 文 献

1) 富澤長次郎, 上路雅子, 腰岡政二: 農薬データブック, ソフトサイエンス社(1989).

2) 日本植物防疫協会: 農薬ハンドブック(1992).

3) 小野寺祐夫, 石倉俊治, 香川容子, 田中恵子: 衛生化学, **22**(4), 196-205(1976).

4) 環境庁企画調整局環境研究技術課: 平成6年度環境保全研究成果集, 13-1-13-26(1995).

5) 樋田 博, 加藤龍夫: 安全工学, **27**(6), 387-393(1988).

6) 樋田 博, 花井義道, 加藤龍夫: 横浜国大環境研紀要, **15**, 29-48(1988).

7) 保田仁資: 日本化学会誌, **1980**(4), 645-653(1980).

8) 川田邦明, 森山 登, 北嶋永一, 村山 等, 笠原 貢, 漆山佳雄: 衛生化学, **37**(6), 522-556(1991).

9) 伏脇裕一, 長谷川敦子, 藤森博英, 須賀一夫: 第30回日本水環境学会講演集, 209(1996).

10) 長谷川敦子, 本多久男, 須山芳明, 矢島 巖: 環境化学, **3**(1), 75-84(1993).

11) 奥村為男: 環境化学, **1**(1), 38-47(1990).

12) 山本正治, 水野要蔵: 生態化学, **4**(3), (1981).

13) 沼辺明博, 井上隆信, 海老瀬潜一: 水環境学会, **15**(10), 662-671(1992).

14) 丸 諭: 千葉県農業試験場特別報告, **18**, 1-62(1991).

15) 吉澤 正, 藤本千鶴, 豊倉善夫: 用水と廃水, **37**(9), 691-699(1995).

16) 石井吉夫: 生態化学, **7**(2), 19-31(1984).

17) 奥田哲也, 早川修二: 三重県環境科学センター研究報告, **16**, 93-99(1996).

18) 大前利隆, 宇野正清, 岡田 作, 陰地義樹, 寺田育子, 谷川 薫: 奈良県衛生研究所報告, **15**, 89-93(1980).

19) 森口泰男, 塩出貞光, 竹中勝信, 福島 実, 藤田忠雄, 山口之彦: 水道協会雑誌, **63**(1), (1994).

20) 持田和男, 尾添嘉久, 横内孝行, 鐘推憲憲, 清水 淳, 塚本道夫, 増田欣也: 島根大農研報, **15**, 125-130(1981).

21) 田畑勝洋, 大久保良治: 林試研報, 309, (1980).

22) 中村又善, 大崎靖彦: 全国公害研会誌, **9**(1), 35-39(1984).

23) 御厨初子, 宮原和夫: 生態化学, **6**(2), 23-33(1983).

24) 堀 克也, 中地正昭: 生態化学, **5**(2), 3-13(1982).

25) 福島 実, 山口之彦: 環境技術, **21**(1), 53-58(1992).

26) 須戸 幹, 國松孝男: 環境科学会誌, **8**(3), 261-274(1995).

27) V.N.Mallet, G.Volpe: J. Environ. Health, **B17**(6), 715-736(1982).

28) 柳 茂, 高橋正弘, 野村 保, 佐藤真貴子, 小笠原久夫: 宮城県保健環境センター年報, **13**, 103-110(1995).

- 29) 金沢 純：トキシコロジーフォーラム, **9**(1), (1986).
- 30) H. Ohkawa, N. Mikami, J. Miyamoto: Agr. Biol. Chem., **38**(11), 2247-2255 (1974).
- 31) 腰岡政二：植物防疫, **42**(12), 13-17 (1988).
- 32) 村井敏信：植物防疫, **30**(8), 25-30 (1976).
- 33) J. Kanazawa：Monit. Assess., **9**, 57-70 (1987).
- 34) S. Lacorte, D. Barcelo: Environ. Sci. Technol., **28**, 1159-1163 (1994).
- 35) P. E. K. Symons: Res. Rev., **68**, 1-36 (1977).
- 36) 梅田弘志, 中野 武, 藤森一男, 高石 豊：兵庫県公害研究所研究報告, **26**, 44-49, (1994).
- 37) Y. Takimoto, M. Hirata, H. Inui, J. Miyamoto: J. Pesticide Sci., **1**, 131-143 (1976).
- 38) C.J. Spillner, J.R. DeBaun, J.J. Menn : J. Agric. Food Chem., **27**(5), 1054-1060 (1979).
- 39) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成5年度環境保全研究成果集 (1994).
- 40) 大戸幹也：環境化学, **3**(1), 59-64 (1993).
- 41) 大橋則雄, 土屋悦輝, 笹野英雄, 濱田 昭：衛生化学, **39**(6), 522-533 (1993).
- 42) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成4年度環境保全研究成果集 (1993).
- 43) 小野寺祐夫, 町田三一, 山尾和也, 岩崎達行, 錦織 宏介, 荒井克憲：環境化学, **3**(2), 261-270 (1993).
- 44) 眞柄泰基, 相沢貴子：水質汚濁研究, **14**(8), (1991).