

8. フェニトロチオン

〔物質名〕MEP

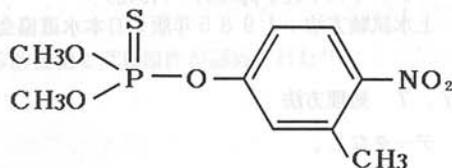
ISO農薬名：fenitrothion

商品名：スミチオン

(sumithion)

化学名(IUPAC)：0,0-dimethyl 0-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate

CAS = 122-14-5、RTECS = TG0350000



8. 1 物理化学的性状

フェニトロチオンは住友化学が開発した有機リン系の殺虫剤である。原体は95%以上の純度で、わずかに特異臭のある黄褐色油状液体であり、精製されたものは淡黄色を呈する。溶解性はアルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類に可溶、脂肪族炭化水素に難溶で、水に対する溶解性は低い。適当な条件に貯蔵すると、長期間安定に保つことができる。弱酸には安定であるが、アルカリ条件下では比較的不安定で、p-nitro-m-cresolを生ずる。光に対しては、かなり安定であるが、紫外線によって徐々に分解し、また過度の高温にさらしても分解を起こす¹⁻³⁾。環境中では、主に微生物と光が関与して比較的速やかに分解し、酸化体、還元体、加水分解体を生成し、終末は結合体あるいは炭酸ガスへ移行する。土壤中での残留性は小さく、水中での残留性は無い。生物や底泥の有機物画分に濃縮・吸着するが、その倍率は高くない。

分子式：C₉H₁₂NO₅PS

分子量：277.23

外 観：黄褐色油状液体

比 重：d₄²⁵ 1.227²⁾、1.333³⁾

融 点：0.3℃(純品)³⁾

沸 点：140-145℃/10.1mmHg(分解を伴う)³⁾、140-145℃/0.1mmHg(分解)^{2,4)}

屈折率：1.5528²⁾

蒸気圧：1.37×10⁻⁴mmHg(20℃)³⁾、6×10⁻⁴mmHg(20℃)⁴⁾

水溶解度：14mg/l(30℃)³⁾、38.7mg/l(20-25℃)⁵⁾、30mg/l(20℃)⁶⁾

ヘンリー則定数：9.4×10⁻²Pa・m³/mol⁷⁾、7.4×10⁻³Pa・m³/mol⁸⁾、3.6×10⁻³Pa・m³/mol⁹⁾

オクタノール/水分係数(対数値)：3.44⁵⁾、3.36⁹⁾、2.2¹⁰⁾、3.58¹¹⁾、3.38¹²⁾

土壌有機物吸着分配係数：670(計算値)¹³⁾、2.63(対数値)¹⁴⁾

生物濃縮倍率：417(緑藻)¹¹⁾、349(緑藻)¹⁵⁾、44(緑藻)¹⁶⁾、105(珪藻)¹⁶⁾、53(藍藻)¹⁶⁾、24-48(藻類)¹⁷⁾、15-47(甲殻類)¹⁷⁾、8-9(巻貝)¹⁷⁾、2.2(ホウワテ)¹⁵⁾、9.8(カガヤシ)¹⁵⁾、246(モツゴ)⁵⁾、159-181(コイ)¹⁷⁾、104-203(コイ科の小魚)¹⁷⁾、200-250(モツゴ、ニジマス)¹⁸⁾、66(ウグイ)¹⁹⁾、581(アユ)¹⁹⁾、399(モロコ)¹⁹⁾、246(モツゴ)¹⁹⁾

8. 2 生産量及び用途

フェニトロチオンの昭和61～平成2農薬年度(昭和60年10月～平成2年9月)における原体生産量、輸出品および全国流通量を次表に示した²⁰⁾。フェニトロチオンの使用量は流通量に対応する。ここ5年間では1,789～2,104 t、平均1,924 tと見積もられ、年々わずかながら減少する傾向にある。

フェニトロチオンの生産量、輸出品および流通量

農薬年度

	昭和61年	昭和62年	昭和63年	平成元年	平成2年	平均
原体生産量	10,141	9,217	9,980	10,767	7,232	9,467
原体輸出品	3,886	3,826	6,247	5,807	4,210	4,795
全国流通量	2,102.4	1,997.1	1,879.5	1,850.5	1,788.5	1,924

注：単位：t

有機リン系の殺虫剤は、作用機構としては神経酵素コリンエステラーゼの作用を阻害することによって活性を発揮する²¹⁾。このような有機リン系殺虫剤の中で、フェニトロチオンは最も広範な殺虫スペクトラムを持ち、稲、果樹、野菜、マメ類、茶、花卉など一般作物の他、一般樹木や山林、芝地、都市や住宅域、家庭内など多方面で使用される。代表的な適用害虫はニカメイチュウ、ウンカ類、カメムシ類、アブラムシ類、ハマキムシ類、シ

ンクイムシ類、アメリカシロヒトリ、スリップス類、コガネムシ類、ガミキリムシ類、マツノマダラカミキリ、ハバチ類、蚊や蠅、ゴキブリ等の衛生害虫などである。フェニトロチオンは乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤の剤型として使用され、また他の農薬と混合した混合製剤としても使用される²²⁾。

8.3 分析方法

水中のフェニトロチオンの分析は、ジクロロメタンで振盪抽出し、GC-FPD (Pモード)、GC-NPD、GC-FTDまたはGC/MSで定量する方法が一般的である。抽出はオクタデシルシリルシリカゲル (ODS) などを吸着剤とした固相抽出法も有効である。GCの分離カラムとして充填型を利用した方法があるが、分離能と測定感度に優れたキャピラリーカラムが推奨される。

環境庁は、ゴルフ場農薬の排出水に係るフェニトロチオンの標準分析方法を次のように示している²²⁻²⁵⁾。試料200mlに塩化ナトリウム10gとジクロロメタン50mlを加えて5分間振盪する。抽出溶媒を分取して、水層に新たにジクロロメタン50mlを加えて5分間振盪後、ジクロロメタン層を先の抽出液に合わせて、無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧濃縮器で1.2mlまで濃縮する。さらに、窒素気流をゆるやかに吹きつけてジクロロメタンを揮散させ、アセトン2mlに再溶解する。この試験溶液4 μ lをGCに注入して、検量線に基づき濃度を検出する。GCの分離カラムは5%シリコンを液相とした充填カラム、検出器はFPDを採用している。この方法の定量限界値は0.001mg/lである。また、厚生省の水道水安全対策²⁶⁻²⁸⁾では、試料水1lに塩化ナトリウム50gを加え、100mlのジクロロメタンで2回振盪抽出する。無水硫酸ナトリウムで脱水後、抽出液はロータリエバポレーターまたは常圧KDで5mlまで濃縮し、窒素気流でさらに1mlとする。濃縮時に予めn-ヘキサンを加えて、試験溶液の溶媒置換を行う。測定はGC/MSまたはP原子に選択的に応答するGCのFPD、FTDあるいはNPDによっている。GCでの分離はメチルシリコン系の液相 (膜厚0.25~0.53 μ m) をもつ溶融シリカキャピラリーカラム (長さ30m、内径0.25~0.53mm) を採用している。GCカラム槽の温度条件は、50 $^{\circ}$ C (3分保持) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (30 $^{\circ}$ C/min、4分保持) \rightarrow 220 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C、6分保持) \rightarrow 240 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min、5分保持) を基本としている。GC-MSはSIM法によって測定し、モニターイオンの質量は277、260、109、125である。抽出液の精製は、GC検出器を使用する際に必要なことがあり、フロリジルカラムクロマトグラフィーによっている。濃縮液の0.5mlをフロリジルの頂部にのせ、n-ヘキサンと20%ジクロロ

メタン含有n-ヘキサンで洗浄した後、15%アセトン含有n-ヘキサンでフェニトロチオンを溶出させ、この溶出液を0.5mlに濃縮する。定量限界値は使用する装置あるいはその性能で異なり、水道水質における指針値の1/10を目安としており、フェニトロチオンは0.001mg/lである。

このように、ゴルフ場農薬に係る分析方法では、溶媒抽出法が示されているが、固相抽出法も有効である¹⁰⁾。ODSカートリッジによる固相吸着法の概要の一例を示す。カートリッジは予めアセトンと精製水でコンディショニングする。このカートリッジにアスピレータを用いて試料水を通水する。流速は5~25ml/minが適当である。通水後、遠心分離または吸引によって脱水し、アセトンでフェニトロチオンを溶出する。溶出液は、窒素気流下で1mlまで濃縮し、測定に供する。

また、公共水域の水を試料とするフェニトロチオンの分析では、GC/MSあるいはGC検出器のいずれにおいてもかなり高い選択性をもっているために、抽出液の精製操作が不要の場合が多い。ただ、底泥の舞い上がりのように、還元性の懸濁粒子を含む水を試料として、GC-FPDで測定する際には、分子状イオウの妨害を受けることがある。イオウは上述のフロリジルカラムクロマトグラフィーで除去できるが、濃縮した試料溶液を、硫酸テトラブチルアンモニウム (TBA) と無水亜硫酸ナトリウムで処理することで除くことができる^{29, 30)}。つまり、TBAの結晶3.39gを蒸留水100mlに溶解し、ヘキサン20mlで3回洗浄する。この溶液に無水亜硫酸ナトリウム25gを溶解してTBA \cdot S $_2$ O $_3$ 試薬を得る。濃縮液の1mlを10ml容共栓付試験管にとり、TBA \cdot S $_2$ O $_3$ 試薬と2-プロパノールをそれぞれ1ml加えて1分間激しく振盪する。次いで、蒸留水5mlを加えて再び1分間振盪する。静置後上層を採り、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水する、操作である。TBA \cdot S $_2$ O $_3$ 試薬は調製後日数が経過すると効力を失うので、用時に必要量を調製する。イオウの除去に銅チップを用いた例があるが、フェニトロチオンのように分子内にP=S結合をもつ農薬はそれによって分解するので適当でない。

8.4 環境中での挙動

農耕地、公園・緑地、都市・住宅域等には、フェニトロチオンの多くは粉剤や乳剤の剤型で地上散布され、ほぼ効果的に防除対象区域に到達する。一方、松枯れ対策のために山林に散布される場合は、空中散布によることが多く、全散布量に対する対象区域への落下率は10~30%程度^{31, 32)}の見積りがある。散布中に飛散して直接水系に落下したり、ボウ

フラヤユスリカなど衛生害虫駆除に直接川や池に施用される部分を除けば、フェニトロチオンはまず土壤や植物の表面に落下し、病害対象に侵入して効果を発揮する。一方で、流亡や蒸散による移動・拡散、分解、吸着等の作用を受けて、一般には指数関数的に土壤や植物の表面から消失する。

有機物含量やpHが異なる4種の土壤（埴壤土2種、砂壤土、砂土）を25℃に保ち、好気的な畑地と還元的な水田の条件で培養すると、フェニトロチオンは畑地条件では半減期12～28日の速さで分解し、主に3-methyl-4-nitrophenol(MNP)と炭酸ガスを生成する³³⁾。一方、水田条件では主にamino-fenitrothion(AF)に分解し、半減期は約10日で畑地条件よりやや速く、*Bacilli*や*Fusarium sp.*の分解細菌が認められる³³⁾。好気的な条件で生成したMNPを畑地土壤中ですらに培養すると、半減期7日以下の速度で分解し、微量の3-methyl-4-nitrocatecholを生成する³⁴⁾。還元的に生成したAFは、主に水田土壤の粒子に吸着して結合体を形成し、この結合体は好気的条件下で17.5～22.4%が炭酸ガスに分解する³⁴⁾。またAFの一部はformylaminoおよびacetylamino体に分解する³⁴⁾。フェニトロチオンの半減期には室温培養で5～7日³⁵⁾の値もある。フェニトロチオンは森林土壤中においても畑地環境に似た分解を示す。濃度が7.4 μg/g wet、培養温度が30℃の条件では、分解半減期は3日であり、MNP、炭酸ガスおよび土壤結合体が生成する³⁶⁾。さらに、50日間培養を継続すると、フェニトロチオンの残存量は初期添加量の3～6%まで減少し、その時の生成物の組成はMNPが5～7%、3-メチル-4-ニトロアニソールが4%、炭酸ガスが35%、土壤結合体が48～50%であり、結合体はフミン酸やフルボ酸との結合が主となる³⁶⁾。森林の砂壤土、粘土土および落葉落枝土壤を20℃の温度に保って、明条件の16時間と暗条件の8時間を繰り返すと、10 μg/gのフェニトロチオンはそれぞれ6.34日、7.98日、16.42日で半減し、75日間の培養では1.5%、1.1%、10.2%の残存率を示す³⁷⁾。主な分解産物は4-nitrocresol、AM、炭酸ガスおよび土壤結合体であり、分解には微生物が深く関わる。芝地土壤では、フェニトロチオンの半減期は2～4日³¹⁾であることが野外観測によって求められている。この値は実験室条件よりも若干速く、光分解の影響が大きいと結論している。

フェニトロチオンは太陽光の波長域である306nm、332nm、358nmを吸収するために、光分解を受け易く³⁸⁾、微生物分解とともに重要な分解経路である。揮散による影響も加わるが土壤薄層プレート上にフェニトロチオンを処理し、太陽光を照射すると約1日で半減し、P=SのP=Oへの酸化、P-O-アシル結合の開裂反応がみられる³⁹⁾。また、主に揮散と光分解の効果が伴う植物葉上からの消失半減期として、大豆約1日⁴⁰⁾、灌木2日以内³¹⁾、芝草

2～4日³¹⁾がある。このように、土壤や植物表面からのフェニトロチオンの分解・消失は比較的速く、農薬の畑土壤中における残留性の比較（無：半減期14日以内、小：半減期15～42日、中：半減期43～180、大：半減期180日以上）によれば、残留性は小に分類されている³⁸⁾。しかし、土壤中での分解消失は一般に指数関数的な経路を辿るので、1週間程度の半減期を与える条件でも90%の消失に1ヶ月程度を要し³⁷⁾、また1回の散布によって100日以上に渡って検出され続けるケース^{31)・32)}もある。

散布されたフェニトロチオンは、その場で分解・消失する一方で、一部は水系に流出する。一般に、水系への農薬の流出は、散布直後から1、2日以内に迎える初期流出時に最も多く、また降雨によって助長される。水系内では、初期流出時の最高濃度は流亡によって低下し、光化学的、化学的、微生物学的分解によってさらに低下、併せて懸濁粒子、底泥、水生生物への分配が起こる。

流出と散布の量比で算出する水系への流出率は、物質と環境の諸要因によって大きく左右されるが、物質の水溶解度との間に有意な正の相関が成立する。一例として、 $\log(Y) = 0.531 + 0.327 \log(X)$ $r = 0.872$ $n = 20$ がある⁴¹⁾。ここで、Yは流出率(%), Xは水溶解度(μg/ml)である。これは、21種の農薬の水田ライシメータからの表面排水に伴う流出率に基づいており、我国にとって流出量が最も多い水田から河川への流出を想定している。21種のなかにフェニトロチオンも含まれ、3.14%の流出率が得られている。ちなみに、回帰式からフェニトロチオンの水溶解度を14 μg/mlとして算出すると、流出率は8.05%となる。また、河川水中の農薬濃度の観測結果から、流出率と水溶解度の間に $\text{流出率}(\%) = 1.06 + 1.84 \log \text{WS}(\text{水溶解度: } \mu\text{g/ml})$ ⁴²⁾ があり、これに基づくとフェニトロチオンの流出率は3.17%と算出される。水田以外からの流出率では、芝地から0.7%³¹⁾、山林から0.0092～0.71%³²⁾の見積りがある。また、農耕地から都市・住宅域まで多様な土地利用形態を流域にもつ淀川へのフェニトロチオンの流出率は、0.1%程度と推定される⁴³⁾。

水中のフェニトロチオンの分解には、微生物と光の関与が大きく、加水分解作用も働く。地下水、河川水、湖沼水および海水の環境水にそれぞれフェニトロチオンを添加して半減期を求めると、それぞれ51～154日、4～19日、4～47日、12～92日が得られ³⁸⁾、河川水での分解性は比較的速いが、海水や地下水では相当長期の残留する。河川水と海水の混合比を変えてフェニトロチオンの分解性を調べた結果でも、河川水の割合が高いほど分解性が高く、加水分解性よりも淡水の微生物群がフェニトロチオンの分解を支配していることを認め、併せて光の関与も指摘している⁴⁴⁾。フェニトロチオンは弱酸性～中性の水溶液中で

は比較的安定であるが、水溶液に太陽光線を照射すると半減期は約10時間となり、fenitrothion (FO)、フェニトロチオン-S-異性体をはじめ、carboxy-fenitrothionやこれらのフェノール類を経て分解する⁴⁰⁾。このように、ベンゼン環側鎖メチルのカルボキシル基への酸化が水中での光分解の主反応であり、O-脱メチル化やニトロ基の還元は殆どない。蒸留水と湖水を用いて、暗所でのフェニトロチオンの加水分解性が検討されている⁴²⁾。それによると、pH8以上の条件ではMNPが優占し、pH7以下では脱メチル化反応も進み、湖水ではAFも生成する。23°C、pH7.5の条件における湖水中のフェニトロチオンの消失半減期は暗所で49.5日、野外で1.5~2日であり、自然環境中ではフェニトロチオンの分解に光と微生物が重要な役割を果たす。フェニトロチオンに対する光の効果は次のようにまとめられる³⁹⁾。太陽光照射下でのフェニトロチオンの光分解半減期は、蒸留水中で0.6~1.0日、pH3、7、9の緩衝液中ではそれぞれ1.5、1.0、0.9日であり、河川水および海水中では0.9~1.0日である。水中では主にP=SからP=Oへの酸化、ベンゼン環メチルのカルボン酸への酸化、ニトロ基のアミノ基への還元、カルボン酸とアミノ体が縮合したアミド化合物の生成、P-O-アリルおよびP-O-メチル結合の開裂、異性化、ベンゾイソキサゾール誘導体の生成、さらにベックマン転位による7員環(アゼピン誘導体)の生成を経て分解する。水中での光分解生成物はpHにより異なる。弱酸性から中性領域では、ベンゼン環のメチル基がカルボン酸に酸化されたcarboxy-fenitrothionの生成が主であるのに対して、弱塩基性領域ではcarboxy-fenitrothionとそのアミノ体が縮合したアミド化合物が主な分解物となる。これらはさらに炭酸ガスとフミン酸様物質に分解する。通常自然水のpH領域5~9の範囲でのフェニトロチオンの加水分解半減期は150°Cで200~630日、30°Cで17~61日、45°Cで4~4日である。pH10以上ではP-O-アリル結合の開裂物が主分解物であるのに対し、pH8以下ではP-O-メチル結合の開裂が主分解物である。河川水および海水中のフェニトロチオンの光分解および加水分解様式は同じpHを示す緩衝液中とほぼ同じである。環境水中における農薬の残留性を半減期から、残留性：無(半減期：2週間以内)、小(半減期：2~6週間)、中(半減期：6週間~6ヶ月)および大(半減期：6ヶ月以上)の4群に分類した結果があり、フェニトロチオンは「無」に分類されている³⁸⁾。水中から大気への揮散は小さく消失の原因とはならない^{7)・44)}。

水中のフェニトロチオンは、比較的速やかに懸濁粒子、底泥、水生生物に分配する。衛生害虫駆除のために河川に散布したフェニトロチオンは、水深をとわず河川水中に均一分布し、懸濁粒子や底泥の有機物に取り込まれ、コケ類等に植物や水生昆虫にもフェニト

チオンやその代謝産物のAF、MNPの残留が認められる⁴⁶⁾。水、底泥、藻類2種および水草2種からなる湖沼のマイクロゾムを用いて、フェニトロチオンの分配と濃縮を調べている¹¹⁾。水に10 µg/mlのフェニトロチオンを加えると、速やかに各コンパートメントに分配し、藻類と水草による濃縮は、種によって異なるが、4時間から5日で平衡に達し、濃縮係数は24~488に達する。単子葉の水草による濃縮を明所と暗所で比較すると、明所が暗所に比べて4倍高く、また分解も明所がより速い。分解産物はFO、s-methylfenitrothion、MNP、cresolである。10 µg/Lのフェニトロチオンを含む培地に、緑藻、珪藻および藍藻の3種を培養すると、藻類中のフェニトロチオン濃度は1~8時間で平衡に達し、濃縮率は44~105倍となる¹⁶⁾。この藻類をフェニトロチオンを含まない培地に移すと、濃度は半減期が1~2.6時間の速さで急速に低下する。藍藻はフェニトロチオンを活発に代謝し、オキソソニ体、脱メチル体およびそのフェノール体を生成する。流水中のフェニトロチオン濃度を0.1と0.02 µg/mlに調整してニジマスとモツゴに暴露させると、魚類はフェニトロチオンを急速に吸収し、体内濃度は1~3日で最高に達して、水中濃度の約200~250倍となり、濃縮率は魚種、年齢、水中濃度によって変化しない¹⁷⁾。その後、さらに長期間(30日まで)フェニトロチオンに暴露させても、体内濃度の上昇はない。暴露後、フェニトロチオンを含まない飼育水に移すと、数日以内にフェニトロチオンは魚体内から消失する。ニジマス体内から、FO、脱メチルフェニトロチオン、脱メチルFO、MNPが検出される。

フェニトロチオンの環境水中の残留濃度は、散布量と散布後の経過時間、流域構造、気象条件等に大きく影響するので、一般化することは困難であるが、使用量の多さに関わらず濃度が低いとの見方で一致している。これには、フェニトロチオンが環境中で光分解することが大きく影響している³⁸⁾。そこで、水田地帯、散布直後、都市・住宅域に焦点をあてフェニトロチオンの河川水中濃度を拾うと次のようである。佐賀県内の水田地帯のクリークでは、7-8月に最高1.3 µg/Lが検出され、その後漸次低下している⁴⁷⁾。熊本県内の農業用水路や中小河川での観測では、1975~77年の間に不検出~51.7 µg/Lの範囲で、検出頻度は平均42%の結果を得ている⁴⁸⁾。最高値の51.7 µg/Lは4月に記録しているが、総じて7~9月の間に濃度が高く、他の月は1/10以下の濃度に留まる。また、田面水が直接流入する排水路で最高55 µg/L³⁸⁾、水田に近接した河川で最高0.2 µg/L程度⁴²⁾がある。水田にフェニトロチオンを空中散布した例では、散布直後から1時間程度経過して排水路で46~60 µg/L、河川水で27~35 µg/Lの最高値を記録している⁴⁹⁾。芝地や山林への空中散布によって、処理区域内あるいはそれに近接する水系から38.2 µg/L³¹⁾、100 µg/L前後³²⁾の最高濃度に

達する。また、水田へ散布した後数時間で河川水中濃度が最高100 $\mu\text{g/L}$ 程度まで上昇する⁵⁰⁾。これら散布直後に出現した最高濃度は、いずれも数日以内に1/10以下まで低下している。水田、畑地、山林、都市・住宅域など様々な場所からの排水が流入する琵琶湖・淀川水系・大阪市内河川では、1991年4~9月の間のフェニトロチオンの最高濃度は0.42 $\mu\text{g/L}$ である⁵¹⁾。水系全域におけるフェニトロチオンの分布は、都市・住宅域周辺で濃度が高い傾向を示しており、農業用途よりも衛生害虫駆除や防疫対策用途に基づく流入が卓越していることを窺わせる。水田や山林に散布したフェニトロチオンの水系への流出は一過性であり、新たな流出が無い限り時間の経過とともに水中心濃度は急速に低下し、やがて不検出となる。しかし、この水系の下流域ではフェニトロチオンは年間を通じて検出され、季節に関わり無く概ね0.005~0.05 $\mu\text{g/L}$ の範囲を不規則に変化している⁵²⁾。これは多様な用途からの流出が連続的に続いているためと推察される。環境庁⁵³⁾と厚生省⁵⁴⁾は1990年度のゴルフ場農薬係の水質調査の結果を次のように報告している。排水口およびその直下：不検出~12 $\mu\text{g/L}$ (40/3,004:検出数/総検体数)、水道原水：不検出~1 $\mu\text{g/L}$ (43/1,123)、水道水：不検出~0.2 $\mu\text{g/L}$ (3/500)。指針値あるいは目標値を超過した検体はない。

参考文献

- 1) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭 編 (1989)：フェニトロチオン。化学大辞典、p1955、東京化学同人。
- 2) 化学工業日報社 (1992)：MEP. 11692の化学商品、p1358。
- 3) 住友化学工業株式会社農業化学品管理室 (1988)：フェニトロチオンの毒性試験の概要。農薬誌、Vol. 13、401-405。
- 4) 富澤長次郎、上路雅子、腰岡政二 編 (1989)：fenitrothion. 1989年版 最新農薬データブック、pp164-165、ソフトサイエンス社。
- 5) 金沢純 (1979)：水生生物を用いる農薬の生物濃縮性試験 (II)。生態化学、Vol. 2、105-114。
- 6) Bright, N.F.G., Cuthill, J.C., and Woodbury, N.H. (1950)：Vapor pressure of parathion and related compounds. J. Sci. Food Agric., Vol. 1, 344-348。
- 7) Metcalf, C.D., Mcleese, D.W., and Zitko, V. (1980)：Rate of volatilization of fenitrothion from fresh water. Chemosphere, Vol. 9, 151-155。
- 8) Mackay, D. and Shiu, W.Y. (1981)：A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. J. Phys. Chem. ref. Data, Vol. 10, 1175-1199。
- 9) Suntio, L.R., Shiu, W.Y., Mackay, D., Seiber, J.N., and Glotfelty D. (1988)：Critical review of Henry's law constants for pesticides. Rev. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 103, 1-59。
- 10) 奥村為男、今村清 (1991)：キャピラリー・GC/MSによる農薬の一斉分析について。水質汚濁研究、Vol. 14、109-122。
- 11) Weinberger, P., Greenhalgh, R., Moody, R.P., and Boulton, B. (1982)：Fate of fenitrothion in aquatic Microcosms and the role of aquatic plant. Environ. Sci. Technol., Vol. 16, 470-473。
- 12) Haque, R., Kearney, P.C., and Freed, V.H. (1976)：Dynamics of pesticide in aquatic environments. In (Kharn, M.A.Q., Ed.) Pesticides in Aquatic Environments. pp39-52, Plenum Press。
- 13) Kenega, E.E. (1980)：Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals, Ecotoxi. Environ. Safe., Vol. 4, 26-38。
- 14) Kanazawa, J. (1989)：Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties. Environ. Toxicol. Chem., Vol. 8, 477-484。
- 15) Metcalf, R.L. and Sanborn, J.R. (1975)：Pesticides and environmental quality in Illinois. Illinois Natural History Survey Bulletin, Vol. 31, 381-436。
- 16) Kikuchi, R., Yasutaniya, T., Takimoto, Y., Yamada, H., and Miyamoto, J. (1984)：Accumulation and metabolism of fenitrothion in three species of algae. J. Pesticide Sci., Vol. 9, 331-337。
- 17) Takimoto, Y. (1984)：Studies on the fate in the aquatic environment and effect on the aquatic organisms of an organophosphorus insecticide - Fenitrothion. (Thesis)。
- 18) Takimoto, Y. and Miyamoto, J. (1976)：Studies on accumulation and metabolism of Sumuthion in fish. J. Pesticide Sci., Vol. 1, 261-271。
- 19) Tsuda, T., Aoki, S., Kojima, M., and Fujita, T. (1992)：Pesticides in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. Chemosphere, Vol. 24, 1523-1531。
- 20) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修 (1987-1991)：昭和61~平成2農薬年度版 農薬要覧、日本植物防疫協会。
- 21) 山下恭平、水谷純也、藤田稔夫、丸茂晋吾、江藤守総、高橋信孝 (1979)：農薬の科学、文永堂。
- 22) 香月繁孝、飯塚慶久、後藤宗玄、数賀山靖 (1990)：MEP剤。農薬便覧 [第7版]、pp286-308、農文協。
- 23) 環境庁水質保全局長 (1990)：環水土第77号「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について」(平成2年5月24日)。
- 24) 環境庁水質保全局 (1990)：資料/排水に係る標準分析方法。公害と対策、Vol. 26、951-967。
- 25) 加藤誠哉 (1991)：ゴルフ場使用農薬の環境水の分析法。PPM、Vol. 22(7)、44-56。
- 26) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長 (1990)：衛水第153号「ゴルフ場使用農薬に係る検査方法について」(平成2年5月31日)。
- 27) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長 (1991)：衛水第37号「ゴルフ場使用農薬に係る検査方法について」(平成3年2月28日)。
- 28) 安藤正典 (1991)：厚生省におけるゴルフ場使用農薬の検査方法について。水質汚濁研究、Vol. 14、516-520。
- 29) 福島実 (1990)：有機リンおよびカーバメイト農薬。日本海洋学会編 沿岸環境調査マニュアルII [水質・微生物篇]、pp213-218、恒星社厚生閣。
- 30) 山田忠男 (1982)：水田土壌中のベンチオカーブと脱塩素ベンチオカーブのガスクロマトグラフィーによる定量における単体イオウの妨害除去法。農薬誌、Vol. 7、23-30。

- 31) 大前利隆、宇野正清、岡田作、陰地義樹、寺田育子、谷川香 (1981): 空中散布に伴うフェニトロチオンおよびその分解生成物の自然環境中における挙動. 農薬誌, Vol. 6, 437-446.
- 32) 平松禮治、古谷扶美枝、柳良實、岡日出生、田坂美和子 (1990): 松くい虫防除のために散布されたMEPの自然環境における動態. 農薬誌, Vol. 15, 23-30.
- 33) Takimoto, Y., Hirota, M., Inui, H., and Miyamoto, J. (1976): Decomposition and leaching of radioactive Sumithion in 4 different soils under laboratory conditions, J. Pesticide Sci., Vol. 1, 131-143.
- 34) Mikami, N., Sakata, S., Yamada, H., and Miyamoto, J. (1985): Further studies on degradation of fenitrothion in soils, J. Pesticide Sci., Vol. 10, 491-500.
- 35) Fukunaga, K. (1975): Fenitrothion. In (Hill, K.R.) IUPAC commission on terminal residues. J. Assoc. Off. Anal. Chem., Vol. 58, 1269-1271.
- 36) Spillner, C.J., Jr., DeBaun, J.R., and Menn, J.J. (1979): Degradation of fenitrothion in forest soil and effects on forest soil microbes. J. Agric. Food Chem., Vol. 27, 1054-1060.
- 37) Sundaram, K.M.S. (1990): Persistence and metabolic fate of fenitrothion in Northern Ontario forest soils and leaf litter under laboratory conditions. J. Environ. Sci. Health, Vol. B25, 743-766.
- 38) 金澤純 著 (1992): 農薬の環境科学. 農薬の環境中動態と非標的生物への影響. 合同出版.
- 39) Mikami, N., Imanishi, K., Yamada, H., and Miyamoto, J. (1985): Photodegradation of fenitrothion in water and on soil surface, and its hydrolysis in water. J. Pesticide Sci., Vol. 10, 263-272.
- 40) Ohkawa, H., Mikami, N., and Miyamoto, J. (1974): Photodecomposition of Sumithion [0,0-dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate]. Agr. Biol. Chem., Vol. 38, 2247-2255.
- 41) 丸論 (1990): 水田用ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係. 農薬誌, Vol. 15, 385-394.
- 42) 丸論 (1985): 千葉県内河川の農薬モニタリング. 生態化学, Vol. 8(No. 3), 3-10.
- 43) 山口之彦、福島実、藤田忠雄、山田明男 (1991): 淀川水系における農薬の分布および季節変動. 環境化学, Vol. 1, 56-63.
- 44) 児玉剛則、楯塚昭三 (1980): 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. 農薬誌, Vol. 5, 351-355.
- 45) Greenhalgh, R., Dhawan, K.L., and Weinberger, P. (1980): Hydrolysis of fenitrothion in model and natural aquatic systems. J. Agric. Food Chem., Vol. 28, 102-105.
- 46) Edit, D.C., Sosiak, A.J., and Mallet, V.N. (1984): Partitioning and short-term persistence of fenitrothion in New Brunswick (Canada) Headwater Streams. Arch. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 13, 43-52.
- 47) 御厨初子、宮原和夫 (1983): 佐賀県における水田地帯のクリーク水の農薬による汚染. 生態化学, Vol. 6(No. 2), 23-33.
- 48) 堀克也、中路正紹 (1982): 熊本県内水圏における農薬汚染. 生態化学, Vol. 5(No. 2), 3-13.
- 49) 山谷正治、水野要蔵 (1981): 空中散布された農薬の水系における消長. 生態化学, Vol. 4(No. 3), 37-44.
- 50) 高久武雄、高橋正征、大槻晃 (1979): 水田への有機リン系殺虫剤 (フェニトロチオン) の散布と微小生物群集への影響. 陸水学雑誌, Vol. 40, 137-144.
- 51) 福島実、山口之彦 (1992): 琵琶湖・淀川水系・大阪市内河川にみる農薬汚染の特徴. 環境技術, Vol. 21, 271-276.
- 52) 福島実 (1991): 農薬の環境中での流れと挙動 - 地域水系を例として -. 水質汚濁研究, Vol. 14, 79-83.
- 53) 環境庁水質保全局土壤農薬課 (1991): ゴルフ場暫定指導指針対象農薬に係る水質調査結果について (平成3年7月9日).
- 54) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課 (1991): ゴルフ場使用農薬に係る調査結果について (平成3年7月30日).

8. 5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

有効なデータなし。

(2) ヒトへの健康影響

50%フェニトロチオンを40ml摂取したヒトで48時間後に意識障害、筋線維束攣縮、筋力低下が現れた。3週間に渡って、通気装置を必要とし、その後徐々に筋力及び神経症状は回復した¹⁾。

(3) 短期毒性

ラットの経口LD₅₀は250mg/kgで、マウスの経口LD₅₀は229mg/kgである。ラットの気管内投与によるLD₅₀は300mg/kgである。

コーン油に溶解してラットの気管内に2-200mg/kgで単回投与し観察した実験では、用量依存的に肺の急性局所障害が処置動物で認められ、1週間以内に肺胞上皮のタイプI肺胞細胞が障害を受け、タイプII肺胞細胞の増殖によって置き変わっていた。中程度の間質線維化は21日後が最も強く、肺胞マクロファージの浸潤も早期に認められた²⁾。

(4) 長期毒性及び発がん性

有効なデータなし。

(5) 生殖及び胎仔毒性

ラットの妊娠7-15日に90mg/kg/dayの投与で新生仔に行動異常があらわれた。また、5、10、15mg/kg/dayの投与でも、用量依存的に新生仔の活動低下が認められ、成熟後においてもこうした行動異常が持続した³⁾。

(6) 遺伝毒性

代謝活性化の有無に拘らず、ニトリダクターゼ活性を有するサルモネラ試験では陽性

を示し、この酵素活性を有しない株では陰性である。従って、変異原性を示すためにはバクテリアのニトロリダクターゼによる還元が必要である⁴⁾。

参考文献

- 1) Sakamoto, T., Nishii, S. and Kishi, H. (1984) Delayed neurotoxicity produced by an organophosphorus compound (Sumithion). A case report. Arch. Tox. 56, 136-138.
- 2) Chevalier, G., Bastie-Sigeac, I. and Cote, M. G. (1982) Morphological assessment of fenitrothion pulmonary toxicity in the rat. Toxicol. Appl. Pharmacol., 63, 91-104.
- 3) Lehotzky, K., Szeberenyi, M. J. and Kiss, A. (1989) Behavioral consequences of prenatal exposure to the organophosphate insecticide sumithion. Neurotoxicol. Teratol. 11, 321-324.
- 4) Hara, M., Yamada, F., Kawamoto, M., Yoshitake, A. and Miyamoto, J. (1989) Mutagenicity studies on fenitrothion in bacteria and mammalian cells. Mutat. Res. 222, 53-61.

8. 6 水生生物への影響

フェニトロチオンの毒性は普通物で、魚毒性はB類とされる。

表1 フェニトロチオンの水生生物に及ぼす毒性影響

供試生物	試験及び評価方法	結果
マゴイ	48時間 T L m	8.2 ppm
ワキン	48時間 T L m	3.4 ppm
ヒメダカ	48時間 T L m	7.0 ppm
ドジョウ	48時間 T L m	4.8 ppm
オタマジャクシ (ヒキガエル)	乳剤、48時間 T L m	9.0 ppm
ミジンコ	3時間 T L m	0.050 ppm
セスジミジンコ	3時間 T L m	0.045 ppm
タマミジンコ	3時間 T L m	0.050 ppm
レッドスネル	乳剤、48時間 T L m	8.5 ppm
カワニナ	乳剤、48時間 T L m	6.0 ppm
マルタニシ	乳剤、48時間 T L m	17 ppm
サカマキガイ	乳剤、48時間 T L m	15 ppm
アサリ	乳剤、96時間 T L m	1.3 ppm
アメリカザリガニ	72時間 T L m	0.024 ppm
イシガニ	48時間 T L m	0.0021 ppm

参考文献

- 山本 出・深見順一(編)：農薬-デザインと開発指針-、ソフトサイエンス社、1, 064-1, 081.
 田中二良(編)：水生生物と農薬、急性毒性資料編、水産科学シリーズ、サイエンススト社、pp. 351 (1978)
 上水試験方法：1985年版、日本水道協会、736-753.

8. 7 処理方法^{1), 2)}

水中のフェニトロチオンを除去する方法には活性炭吸着とオゾン処理がある。ある実験結果によると、原水中のフェニトロチオン濃度が90 µg/L以下であれば、粉末活性炭を50mg/L添加することにより、水道で定められているフェニトロチオンの「ゴルフ場使用農薬に係る暫定水質目標値」10 µg/Lを満たすことができる。凝集沈澱-砂ろ過-オゾン処理-粒状活性炭ろ過より成るあるパイロットプラント(処理水量10m³/日)を用いた実験の結果では、原水に5 µg/Lの濃度で添加したフェニトロチオンが、各段階の処理水中ではそれぞれ67、56、0、及び0%に減少した。また、オゾン処理-粒状活性炭ろ過のある室内実験では、原水中のフェニトロチオン濃度10 µg/Lに対して除去率88.1%がえられている。フェニトロチオンは塩素処理でもよく分解されるが、その結果、オキソニン体やハロ酢酸が生成されることに注意する必要がある。

参考文献

- 1) 相沢貴子、高木博夫、真柄泰基、武田明治、安藤正典(1991)：公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究、環境保全成果集、平成3年3月、9-1~9-19.
- 2) 相沢貴子、高木博夫、真柄泰基、武田明治、安藤正典(1992)：公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究、環境保全成果集、平成4年3月、12-1~12-30.

8. 8 法規制等

①規制対象物質の指定

②労働環境大気許容濃度

日本産業衛生学会¹⁾ 時間荷重平均値：1 mg/m³ 1981年

③環境水水質基準

④飲料水水質基準

⑤発がん性評価

参考文献

- 1) 日本産業衛生学会(1991) 許容濃度等の勧告(1991)、平成3年3月31日、産業医学、Vol.33、p.277-298

表1 フェニトロチオンの水処理に及ぼす殺菌効果

試料名	試験及び評価方法	殺菌率	参考文献
国産水処理株式会社(1991) 浄水場、高尾川浄水場、基盤浄水、大野木、千賀所掛、日野知平、農業完全防除、殺菌剤十箇ニ對シテ完全殺菌率の算出ニ對シテ			01-8-1-8
国産水処理株式会社(1991) 浄水場、高尾川浄水場、基盤浄水、大野木、千賀所掛、日野知平、農業完全防除、殺菌剤十箇ニ對シテ完全殺菌率の算出ニ對シテ			01-8-1-8
オタマシトキシ	乳剤、45時間下し水	9.0	01-8-1-8
(ヒキガエル)			
イブコ	3時間下し水	0.95	殺菌剤誌 8
セシジシコ	3時間下し水	0.945	
テマシコ	3時間下し水	0.93	
レヘッドスル	乳剤、45時間下し水		殺菌剤誌 8
カリニナ	乳剤、45時間下し水	0.9	
マユクシ	乳剤、45時間下し水	0.9	
サカマキガイ	乳剤、45時間下し水	15	殺菌剤誌 8
アザリ	乳剤、45時間下し水	1.3	
アメリカザリガニ	乳剤、45時間下し水	0.924	
インガニ	乳剤、45時間下し水	0.902	