

### 3. メチルパラチオン

地獄の火と死をもたらす殺虫剤として世界で最も広く使われている。

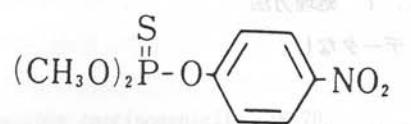
「物質名」メチルパラチオン、

methyl parathion

C A S番号:298-00-0

化学名: 0,0-dimethyl-0-4-nitrophenyl phosphorothioate

別名 : パラチオンメチル、ホリドールメチル



#### 3.1 物理化学的性状

工業製品は褐色の液体であるが純品はパラチオンに類似した白色結晶体で融点35-36°C、蒸気圧 $0.97 \times 10^{-5}$ mmHg(20°C)を示す。水に55mg/l溶け一般の有機溶媒に溶けるが脂肪族炭化水素には僅かしか溶けない。メチルパラチオンは酸性及び中性では安定であるがパラチオン以上にアルカリに対して不安定で加水分解をうけやすい。また、加熱(150°C以上)により容易に異性化しS-メチル異性体になる。土壤吸着係数、生物濃縮係数は不明である。

化学式 : C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N O<sub>5</sub>P S

分子量 : 263.2

比重 : 1.358(20°C)

外観 : 白色結晶

融点 : 35-36°C

蒸気圧 :  $0.97 \times 10^{-5}$ mmHg/20°C

水溶解度 : 55.6mg/l/25°C

溶媒毎の溶解度 : 石油SS, 一般溶媒S

ヘンリーダ数 : 不明

オクタノール/水分配係数 : log Pow=2.74 (金沢純資料より)

土壤有機物吸着分配係数 : 不明

生物濃縮倍率 : 不明

#### 3.2 生産量及び用途

メチルパラチオンは、ドイツのバイエル社によって開発されたパラチオンの同族の有機りん殺虫剤である。パラチオン同様にニカメイチュウ対策に有効ということで普及した。

農薬登録は1952年1月で昆虫の神経系のコリンエステラーゼを阻害する接触性殺虫剤に属し、深達性が高く、適用害虫はパラチオンに準じた稻のニカメイチュウ、サンカイメイチュウ、ツマグロヨコバイ、ウンカ類、そ菜類のアブラムシ、カメムシ、アカダニ、シンクイムシ、スリップス、果樹のシンクイムシ、ワタムシ、ハマキムシ、ミノムシなどである。

メチルパラチオンはパラチオン同様に強い経皮毒性があり、各地で中毒事故が発生したため、1967年、農林省が生産停止の通達をだし、1971年7月には厚生省より毒劇物取締法により使用禁止となった。農薬登録の失効は1971年11月である。現在、国内での生産、使用はない。

#### 3.3 分析方法の概要

水道法および水質汚濁防止法で規制されている有機リン農薬として位置づけられていることから、各々について公定法が示されている。

水道法による分析方法（上水試験法）は公定法に吸光度法を採用しており、参考にガスクロマトグラフ法を示している。分析方法の原理は、水に含まれている有機リン（メチルパラチオンを含む）をn-ヘキサンにより液液抽出を行い、還元した後ジアゾ化し、これにN-(1-ナフチル)エチレンジアミンを加え発色させ吸光度法で定量する方法となっている。ガスクロマトグラフ法ではn-ヘキサンで抽出した試料を濃縮後、ガスクロマトグラフで定量する方法で吸光度法による分析法と併せて定量限界は0.1mg/lである。

環境水については水質汚濁防止法に基づく水質汚濁に係る環境基準（環境庁告示第59号）によりガスクロマトグラフ法及び吸光度法（JIS K0102による）が定められている。分析操作は水道法と同様で、定量限界は0.1mg/lである。

現時点での水中のメチルパラチオンの一般的な測定方法は、溶媒抽出または固相抽出の前処理方法とキャピラリーカラムGC-MSまたはキャピラリーカラムGC-FPD(P)とを組み合わせたものである。但し、汚濁の著しい試料水は前処理に引き続いて、フロリジル等のカラムクロマトグラフィーによるクリンアップ操作が必要である。

前処理方法のヘキサン抽出、ジクロルメタン抽出及び固相抽出の回収率はいずれも良好である。メチルパラチオン成分だけの分析ではヘキサン抽出を、多成分同時分析ではジク

ロロメタン抽出または固相抽出の前処理方法を使用する。溶媒抽出では試料1Lに塩化ナトリウム50gを加え、溶媒100mlで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これにヘキサン100mLを加えてKD濃縮器及び窒素吹き付けで1mlに濃縮する。固相抽出では試料1Lを分液ロートに採取し、アスピレーター減圧下、約25ml/minの流速でカートリッジに通水する。通水終了後、アセトン5mlで溶出させ3%塩化ナトリウム水溶液100mlを加え、ジクロロメタン50mlで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これに、n-ヘキサン50mlを加えてKD濃縮器及び窒素吹き付けで1mlに濃縮する。これら濃縮液の一定量をGC-MSまたはGC-FPDに注入して、定量する。この分析法による定量下限値はGC-MSで0.01μg/L、GC-FPDで0.1μg/Lである。

#### 濃縮法による回収率の違い<sup>7) 8)</sup>

抽出溶媒	n-ヘキサン	96 %
水素	10%CH <sub>3</sub> C <sub>13</sub> -n-ヘキサン	98 %
固相抽出	XAD-4	98 %

#### 3.4 環境での挙動

環境中に放出されたメチルパラチオンは蒸気圧が20°Cで $0.97 \times 10^{-5}$ mmHgと一部大気層へ揮散する可能性があるが、ほとんど土壌中にとどまるものと思われる。ただし、パラチオン同様な物性を持つことから降雨により河川に流出する可能性を持つ（流出率0.003-0.32%<sup>4)</sup>。

メチルパラチオンの土壌中の分解は、ニトロ基の還元や、加水分解により引き起こされるとされており、また、メチルパラチオンを土壌中で分解する微生物としてはBacillusが知られている。土壌中の分解半減期は湛水状態でニトロ基の還元が急速に起こることから畑地土壌より水田土壌の方が短い。水中での半減期は14日以内とされているが、蒸留水中での分解は比較的遅いことが報告されている<sup>8) 10)</sup>。

メチルパラチオンは現在国内で使用禁止となっていることから、現時点でメチルパラチオンが環境に放出される可能性はない。また、国内の環境水中でメチルパラチオンが検出された例は見あたらなかった。

水中での半減期<sup>4)</sup>は14日以内。

畑地土壌中での半減期<sup>1)</sup>不明  
水田土壌での半減期<sup>1)</sup>不明

#### 参考文献

- 植村振作、河村宏(1988)：農薬の毒性辞典、三省堂。
- 富沢長次郎、上路雅子、腰岡正二(1989)：1989年版最新農薬データブック、ソフトサイエンス社。
- 武藤聰雄(1970)：農薬概説、技報堂。
- 金沢純(1992)：農薬の環境科学、合同出版。
- 日本水道協会(1985)：上水試験方法。
- 日本規格協会(1986)：工場排水試験方法(JIS K0102)。
- 建設省技術管理業務連絡会水質部会編(1984)：河川水質試験法(案)、(財)土木研究センター。
- 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。
- 蕨菜正邦、大倉与三郎(1976)：4種の有機リン農薬のガスクロマトグラフィーによる同時分析、分析化学、vol. 25, 790-794。
- 山本出、深見順一(1979)：農薬-デザインと開発指針、ソフトサイエンス社。

#### 3.5 人の健康への影響

##### (1) 吸収・分布・代謝・排泄

<sup>14</sup>Cラベルのメチルパラチオンをラット及びマウスに腹腔内注射すると、肝DNAに共有結合する事が認められたが、その結合はRNAや蛋白に比べて弱かった。メチルパラチオンはP-450系酸化酵素で活性化され、ミクロソームのGSH転移酵素により不活性化されると考えられる<sup>11)</sup>。

##### (2) ヒトへの健康影響

有効なデータなし。

##### (3) 短期毒性

ラットの経口LD<sub>50</sub>は6mg/kg、マウスの経口LD<sub>50</sub>では18mg/kgである。雌のマガモを用いた経口LD<sub>50</sub>は61mg/kg、経皮LD<sub>50</sub>は54mg/kgである。

雌ラットに2mg/kg/dayで30日間連日皮膚に塗布すると、血清のトランスアミナーゼ、アルカリホスファターゼ、乳酸デヒドロゲナーゼ、アセチルコリンエステラーゼ活性の変動と共に、皮膚、肝、腎、脳の病理形態学的变化が生じた<sup>2)</sup>。

##### (4) 長期毒性及び発がん性

NCIの発がん性試験では雄雄F344ラットに105週間、20及び40ppmで混餌投与し、B6C3F1マ

ウスには雌で62.5及び125ppm102週間、雄では最初の37週間は62.5及び125ppmで、次の65週間は20及び50ppm（時間加重平均投与量；35及び77ppm）で混餌投与したところ、発がん性は認められなかった<sup>3)</sup>。

#### (5) 生殖及び胎仔毒性

ラット、マウスを用いた試験で、胎仔毒性が認められ、さらに、マウスの試験で頭蓋顔面及び骨格筋の奇形が認められた<sup>4)</sup>。

#### (6) 遺伝毒性

サルモネラ、酵母、ショウジョウバエを用いた変異原性試験で陽性が、また、ヒトリンパ球を用いた姉妹染色体交換反応及びラット、マウス、ハムスターの小核試験で陽性の報告がある。

#### 参考文献

- 1) Bartoli, S., Bonora, B., Colacci, A., Niero, A. and Grilli, S. (1991) DNA damaging activity of methyl parathion. Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., 71, 209-218.
- 2) Dikshith, T.S., Raizada, R.B., Singh, V., Pandey, M. and Srivastava, M.K. (1991) Repeated dermal toxicity of technical HCH and methylparathion (50EC) to female rats (*Rattus norvegicus*). Indian J. Exp. Biol. 29, 149-155.
- 3) NCI (1979) Bioassay of methylparathion for possible carcinogenicity. NCI-TR 157.
- 4) Arch. Environ. Health (1967) 15, 609.

#### 3. 6 水生生物への影響

メチルパラチオンは特定毒物で、魚毒性はB類とされる。

#### 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、サイエンティスト社、pp. 351 (1978)  
上水試験方法：1985年版、日本水道協会、736-753.

表1 メチルパラ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TLm	7.5 ppm
ワキン	48時間TLm	>10 ppm
ヒメダカ	48時間TLm	12 ppm
ドジョウ	48時間TLm	7.8 ppm
オタマジャクシ (ヒキガエル)	48時間TLm	7.3 ppm
ミジンコ	3時間TLm	0.00050ppm
セスジミジンコ	3時間TLm	0.00075ppm
タマミジンコ	3時間TLm	0.00050ppm
レッズネル	乳剤、48時間TLm	10 ppm
カワニナ	乳剤、48時間TLm	7.4 ppm
マルタニシ	乳剤、48時間TLm	13 ppm
サカマキガイ	乳剤、48時間TLm	11 ppm
アメリカザリガニ	72時間TLm	0.012 ppm

メチルパラチオンは魚類にもよく発現する。土壤吸着係数は不明。

#### 3. 7 処理方法

データなし。

#### 3. 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

米国 ACGIH<sup>1)</sup> 時間荷重平均値： 0.2 mg/m<sup>3</sup>

O S H A<sup>2)</sup> 時間荷重平均値： 0.2 mg/m<sup>3</sup>

③環境水水質基準

④飲料水水質基準

⑤発がん性評価

米国EPA<sup>3)</sup> : D (動物実験で発がん性の証拠が不十分で、分類が不可能なもの)

#### 参考文献

- 1) American Conference of Governmental Industrial Hygienists(1991) Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices for 1991-1992.

- 2) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989) Air Contaminants-Permissible Exposure Limits. Applied Industrial Hygiene 4(4) :F-22, April 1989.

3) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.