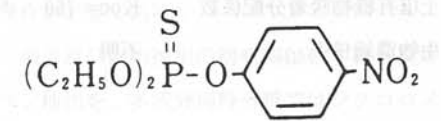


2. パラチオン



「物質名」パラチオン、parathion

C A S 番号 : 56-38-2

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

商品名 : ホリドール、パラチオンエチル

2. 1 物理化学的性状 ^{1) 2) 3) 4) 8) 13)}

工業品は純度95-97%の暗褐色油状でニンニク様の悪臭を有するが、純品は白色長針状結晶で無臭である。融点が6.0°C、沸点が157-162°C(0.6mmHg)、蒸気圧が3.78X10⁻⁵mmHg(20°C)となっている。水には24mg/l(25°C)溶け、一般の有機溶剤には溶けるが脂肪族系炭化水素にはわずかししか溶けない。

パラチオンは中性及び酸性条件では比較的安定であるがアルカリ性条件では加水分解を起こす。蒸留などの加熱(130°C)以上により異性化しやすく、また、硝酸で酸化するとパラオクソンに変化する。

オクタノール/水分配係数(対数)は文献により幅がある。K_{oc}は760と中程度である。生物濃縮係数は不明である。

化学式 : C₁₀H₁₄NO₅P S

分子量 : 291.3

比重 : 1.265

外観 : 淡黄色液体

沸点 : 157-162°C/0.6mmHg

蒸気圧 : 3.78X10⁻⁵mmHg/20°C

水溶解度 : 24mg/l/25°C

溶媒毎の溶解度 : 石油 S S, 一般溶媒 m

安定性 : アルカリに不安定

ヘンリー定数 : 不明

オクタノール/水分配係数 : log P_{ow}=2.6 ⁸⁾, 3.05 ⁴⁾, 3.81 ¹³⁾

土壌有機物吸着分配係数 : Koc=760⁴⁾

生物濃縮倍率 : 不明

2. 2 生産量及び用途^{1) 2) 3)}

パラチオンは、ドイツのバイエル社によって開発されアメリカのサイアミド社に引き継がれた。日本では、1951年バイエル社からのサンプル輸入に始まり、農薬登録が1952年1月、稲のニカメイチュウ対策に有効ということで普及した。1955年以降は住友化学が原体生産をはじめ以後国産に切り替わった。適用害虫はイネのニカメイチュウ、サンカメイチュウ、ウンカ類、ツマグロヨコバイ、イネハモグリバエ、イネカメムシ、そ菜のアブラムシ、シンクイムシ、コガネムシ、スリップス、ハダニ類、果樹のリンゴアブラムシ、リンゴワタムシ、シンクイムシ、ハダニ類等である。

パラチオンは、強い経皮毒性があり、各地で中毒事故が発生したため、昭和42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2月である。現在、国内での生産、使用はない。

2. 3 分析方法の概要^{5) 6) 7) 8) 9)}

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（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、ジクロロ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。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。

濃縮方法による回収率の違い⁸⁾

抽出溶媒	n-ヘキサン	85 %
	ジクロロメタン	85 %
固相抽出	C18カートリッジ	88 %

2. 4 環境での挙動

環境中に放出されたパラチオンは蒸気圧が20℃で 3.78×10^{-6} 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、土壌吸着係数が760と中程度のため一部は降雨により河川に流出する可能性を持つ（流出率0.02-0.5%）⁴⁾。

パラチオンの土壌中での分解は、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いる。また、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¹³⁾。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¹²⁾。

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、現時点でパラチオンが環境に放出される可能性はない。また、日本国内の環境水中で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	14日以内 ⁴⁾
土壌中での半減期	土壌残留期間(75%-100%消失期間) 7日 ¹⁴⁾
作物体半減期	1-14日 ⁴⁾

参考文献

- 1) 植村振作、河村宏(1988)：農薬の毒性辞典，三省堂。
- 2) 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。
- 3) 武藤聡雄(1970)：農薬概説，技報堂。
- 4) 金沢純(1992)：農薬の環境科学，合同出版。
- 5) 日本水道協会(1985)：上水試験方法。
- 6) 日本規格協会(1986)：工場排水試験方法(JIS K0102)。
- 7) 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。
- 8) 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。
- 9) 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。
- 10) 葦葉正邦、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。
- 11) 奥村為男(1992)：水中農薬の塩素およびオゾンによる分解について，水環境学会誌，vol. 15, 62-69。
- 12) 奥村為男(1991)：農薬の揮発速度について，環境化学，vol. 1, 38-47。
- 13) 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。
- 14) 環境庁土壌農薬課編(1974)：農薬汚染，白亜書房。

2. 5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

皮膚、肺、消化管から容易に吸収され、マウスでは皮膚吸収に比べ消化管からの方が2倍ほど速い。ヒトでの実験で、2mgを経口投与すると、48時間以内に30-40%が代謝物として尿中に排泄された。主要代謝物はp-ニトロフェノールとジエチルチオリン酸である。血中のコリンエステラーゼ活性の抑制を引き起こさない小量でも尿中の代謝物は容易に検出できる。

(2) ヒトへの健康影響

自殺あるいは事故による大量摂取の例があるが、急性毒性症状は以下に示す動物実験の場合と同様である。他の有機リン系殺虫剤と違って、末梢神経症を示した例はない。

(3) 短期毒性

雌雄ラットのLD₅₀は13、3.6mg/kgである。毒性は神経末端のアセチルコリンエステラーゼの抑制によるもので、発汗、流涎、下痢、気管支漏、気管支狭窄、筋線維束攣縮、徐脈、昏睡である。呼吸不全により死亡する。毒性量の投与により用量依存的に投与24時間以内に骨格筋の壊死が生じる。

(4) 長期毒性及び発がん性

NCI(1979)は雌雄マウスに80、160mg/kgの濃度で、雄は71あるいは62週、雌は80週混餌投与した。しかし、有意な腫瘍の発生は見られなかった¹⁾。

ラットを用いた実験は1950年代に2つ報告されているが、最高100mg/kgで104週の混餌投与により、雌雄何れの群にも腫瘍の発生は認められていない。しかし、1群の匹数が少なかったり、病理組織学的検査が全臓器について行われていなかったり、発がん性については不十分な実験であると評価されている。

NCI(1979)の雌雄ラットを用いた実験についても、投与期間は雄で67週、雌で46週までと十分とはいえない。雄では副腎皮質の腺腫と悪性腫瘍の合計が、対照で3/80に対し、高用量群(60mg/kg)で11/46と増加したが、悪性腫瘍は僅か2匹である。また、脾臓のランゲルハンス島の細胞がんが対照で0/79に対して、高用量群で3/46と増加した。さらに、甲状腺の濾胞腺腫が対照で5/76に対して、高用量群で8/43と増加した。雌では副腎皮質の腺腫と悪性腫瘍の合計が、対照で4/78に対し、高用量群(40mg/kg)で13/42と増加したが、悪性腫瘍は2匹だけである¹⁾。以上の結果、老齢ラットでの副腎皮質の腺腫について十分実験が行われていないこと、副腎皮質の悪性腫瘍についても雌雄それぞれ2ひきづつしか認められていない事が指摘されている²⁾。

(5) 生殖及び胎仔毒性

マウスに腹腔内注射した実験では胎仔吸収数の増加、胎仔体重の減少が認められた。ラットの腹腔内注射の実験では胎仔吸収数の増加、胎仔数の減少、胎仔及び胎盤重量の減少が認められたが、催奇形性は認められなかった。同様の結果はラットに皮下投与した実験でも得られている。一方、妊娠ラット及び授乳母獣に0.01-1.0mg/kg/dayを経口投与と与えると出生仔の血漿コリンエステラーゼ活性、レニン、心拍数、心機能の抑制または減少する事が認められた³⁾。

(6) 遺伝毒性

試験されたすべての変異原性試験、遺伝子突然変異性試験、ショウジョウバエの変異試

験で陰性の結果が得られている。しかし、チャイニーズハムスター卵巣細胞を用いた試験で姉妹染色体交換反応の誘導が認められた⁴⁾。

参考文献

- 1) NCI (1979) Bioassay of parathion for possible carcinogenicity. TR-70.
- 2) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans (1983) 30, 153-182.
- 3) Deskin, R., Rosenstein, L., Rogers, N. and Westbrook, B. (1979) Parathion toxicity in perinate rats exposed in utero. Toxicol. Lett. 3, 11-14.
- 4) Nishio, A. and Uyeki, E.M. (1981) Induction of sister chromatid exchanges in Chinese hamster ovary cells by organophosphate insecticides and their oxygen analogs. J. Toxicol. Environ. Health 8, 939-946.

2. 6 水生生物への影響

パラチオンは特定毒物で、魚毒性はB類とされる。

表1 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 T L m	4.5 ppm
ワキン	48時間 T L m	1.7 ppm
ヒメダカ	48時間 T L m	2.9 ppm
ドジョウ	48時間 T L m	1.4 ppm
オタマジャクシ (ヒキガエル)	乳剤、48時間 T L m	7.2 ppm
ミジンコ	3時間 T L m	0.0050ppm
セスジミジンコ	3時間 T L m	0.0030ppm
タマミジンコ	3時間 T L m	0.0010ppm
レッドスネル	48時間 T L m	12 ppm
カワナナ	48時間 T L m	10 ppm
マルタニシ	48時間 T L m	12 ppm
サカマキガイ	48時間 T L m	8.4 ppm
アメリカザリガニ	72時間 T L m	0.082 ppm

参考文献

- 山本 出・深見順一(編)：農業-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.

2. 7 処理方法

データなし。

2. 8 法規制等

①規制対象物質の指定

日本産業衛生学会¹⁾ 時間荷重平均値：0.1 mg/m³ 1980年

米国 ACGIH²⁾ 時間荷重平均値：0.1 mg/m³

OSHA³⁾ 時間荷重平均値：0.1 mg/m³

③環境水質基準

米国EPA⁴⁾

淡水生物に対する基準：0.00004 mg/L

海水生物に対する基準：0.00004 mg/L

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
- 2) American Conference of Governmental Industrial Hygienists(1991) Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices for 1991-1992.
- 3) 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.
- 4) U.S. EPA(1987) Quality Criteria for Water 1986.