フェニトロチオン散布後の大気環境中での動態予測

渡 辺 高 志*

独立行政法人農薬検査所

(平成 19 年 5 月 10 日受付, 平成 19 年 9 月 19 日受理)

Fate and behavior of fenitrothion in the atmosphere after application on a paddy field

Takashi WATANABE

Agricultural Chemicals Inspection Station, 2-772, Suzuki, Kodaira, Tokyo 187-0011, Japan

Fenitrothion was aerially sprayed onto a paddy field, and transformed by photolysis to fenitrooxon to increase its toxicity. The concentration of fenitrooxon was measured in rice foliage and the atmosphere. The concentration in rice foliage ranged 0.1–0.5 mg in 1 m² of paddy area, and the concentration in the atmosphere ranged <0.02–0.07 µg/m³, varying in a constant range. The concentration of fenitrooxon in rice foliage was predicted by photo-transformation of fenitrothion on rice leaves, and the predicted values were almost equal to the observed values. The concentration of fenitrooxon in the atmosphere was predicted by volatilization from rice leaves, and the predicted values were equal to the observed values with an error range; however, the predicted concentrations transformed by photodecomposition of fenitrothion in the atmosphere were extremely lower than the observed values. The ratio of fenitrooxon and fenitrothion on rice leaves was correlated with that in the atmosphere.

Keywords: fenitrothion, fenitrooxon, atmospheric concentration, photodecomposition, area source plume model.

緒 言

農薬は、農作物を病害虫から保護するために使用されるが、散布された農薬の一部は、散布中のドリフト、散布後の農作物・水・土壌表面からの揮発、土壌粒子に付着・吸着した状態で舞い上がり等により大気中へ流出する。流出した農薬は、光分解、拡散による希釈、土壌や植物への沈着等により消失していく。農薬散布後の周辺環境での農薬及び分解物の濃度を測定し、環境中での分布を把握することは、散布された農薬の動態を解明するためにも重要であ

る。特に、大気中のオキシソ体等の分解物については、環境庁が航空防除農薬の気中濃度評価をまとめた報告書の中で、環境中で微量生成しても速やかに分解するため影響は小さいが気中濃度を把握する必要があると述べられている¹⁾。

フェニトロチオンの生産量は、1996 年が 5904 t、1997 年が 3479 t、1998 年が 3947 t、1999 年が 4110 t であり²⁾、殺虫剤の中で最も多く使用されている主要な有効成分の 1 つであることから、大気環境中での動態調査を行った。フェニトロチオンは動物体内で代謝され、主要な代謝分解物として P=S 結合が P=O 結合に酸化されて顕著な毒性を示すオキシソ体を生成することが知られている³⁾。水中^{4,5)} および植物体表面^{4,6)} において、フェニトロチオンは光分解を受けフェニトロオキシソンを生成することが報告されている。また、フェニトロチオンを 1993 年 6 月に森林へ散布した後のフェニトロオキシソンの大気中濃度は、散布当日が 0.21–0.69

* 連絡先 (現在の所属) 〒 100-8950 東京都千代田区霞が関 1-2-1 農林水産省

Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, 1-2-1, Kasumigaseki, Chiyoda, Tokyo 100-8950, Japan

E-mail: takashi_watanabe@nm.maff.go.jp

© Pesticide Science Society of Japan

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (このときのフェニトロチオン濃度は $17.2\text{--}25.3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁷⁾, 1994 年 6 月に散布した場合に最大で $0.912\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ と測定されている⁸⁾.

一方, 実験室内における農薬の気相光分解については, 揮発性の低い農薬を気化させ, さらに安定した気相濃度を維持させて光分解試験を行うことは困難であるため⁹⁻¹¹⁾, 大気中光分解の測定例は少ない^{12,13)}.

大気中でのフェニトロチオンの動態を解明するため, 水田にフェニトロチオンを散布した後, フェニトロチオン本体と分解物の 1 つであるフェニトロオキシソンの大気中濃度および稲体中濃度を測定した. フェニトロチオンの稲体中濃度と光分解試験結果から稲体上でのフェニトロオキシソンの生成量を予測して稲体中濃度を求め, 実測値と比較した. また, 開発した面源ブルームモデル (ASPLM)¹⁴⁻¹⁶⁾ を用い

て, フェニトロオキシソンの大気中濃度を予測し, 実測値と比較した. その際, フェニトロチオンが葉面上で光分解によりフェニトロオキシソンを生成した場合と大気中のフェニトロチオンが光分解によりフェニトロオキシソンを生成した場合について比較し, 大気環境中でのフェニトロチオンの動態を検討した.

材料および方法

1. 環境中の農薬濃度の測定

農薬散布, 試料採取と採取地点を Fig. 1 に示した.

1.1. 農薬散布

1997 年 8 月 13 日, 新潟県西蒲原郡潟東村三方 (現新潟市三方) の水田 1430 ha にフェニトロチオンが有効成分として $500\ \text{g}/\text{ha}$ の割合でヘリコプターを用いて 6~7 時に散布さ

Fig. 1. Sprayed area, air sampling points and prediction points.

れた。また、1998年8月9日、同村五之上（現新潟市五之上）の水田230haにフェニトロキソンが同様に6時~7時30分に散布、さらに、8月11日調査地域の東側の味方村味方（現新潟市味方）にフェニトロキソンが同様に5時50分~6時15分に散布された。

1.2. 試料採取

大気採取は散布区域に囲まれた地域で行い、1997年と1998年とも、散布区域内の1地点、散布境界線上の1地点、散布境界線から50~300m離れた3地点で採取した。大気採取は、1997年の場合、8月13日（散布当日）が10時、14時、18時に、8月14日から8月16日（散布1~3日後）が6時、10時、14時、18時に行い、1998年の場合、8月9日（散布当日）が10時、14時、18時に、8月10日から8月12日（散布1~3日後）が6時、10時、14時、18時に行い、ともに大気試料は1時間かけて採取した。大気試料は密栓をして-15℃で保存し、実験室まで送付した。

また、1997年の場合のみ、散布区域内の3地点において、稲試料を散布当日から散布3日後にかけて15時に1株ずつ採取、その際、水田1m²当たりの稲の株数を測定した。稲試料は5℃で保存し、実験室まで送付した。

1.3. 気象観測

1997年の場合、大気採取地点において、大気採取の開始時刻に天候（目視）、雲量（目視）、気温・湿度（温湿度計）を、開始時刻から1時間かけて風向・風速（ビラム型簡易風向風速計）を観測した¹⁶⁾。

1998年の場合、大気採取の10分前から採取終了時まで10分ごとと1997年と同様に気象観測を行った¹⁶⁾。

1.4. 分析

1.4.1. 大気

ガラス管（外径13mm、全長190mm）にシリカゲル（和光純薬工業製ワコーゲルC500）を2g充填したシリカゲルカラムに、地上1.5mの大気120lを、吸引ポンプ（メテック社製AS-5000）を用いて2l/分で60分間採取した。カラムの大気を採取した口からアセトン（残留農薬試験用または残留農薬試験・PCB試験用）20mlを流し、吸着した成分を溶出させ、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で濃縮し、残渣は窒素ガスを吹き付け乾固させ、アセトン1mlに溶かした。これにヘキサン（残留農薬試験用または残留農薬試験・PCB試験用）9mlを加え、フロリジルミニカラム（Waters製セップパックプラス・フロリジル(910mg)、あらかじめヘキサン10mlで洗浄）に移した。アセトン/ヘキサン（1/1）10mlを流してフェニトロオキシソンを溶出させ、減圧下で濃縮し、残渣は窒素ガスを吹き付けて乾固し、アセトン1mlで定容した。この4μlを次の条件に設定したガスクロマトグラフ（GC）にマニュアルで注入し、フェニトロオキシソン濃度を定量した。測定装置：Hewlett Packard

製（1）HP5890シリーズIIまたは（2）HP6890、検出器：FPDまたはNPD、カラム：（1）J&W Scientific製DB-210、長さ30m、内径0.32mm、膜厚1.00μm；（2）J&W Scientific製DB-5、長さ30m、内径0.53mm、膜厚1.50μm、キャリアガス：ヘリウム、カラム圧：（1）70kPa 0.01min；600kPa/min；200kPa 0.5min；600kPa/min；70kPa 30min；（2）37kPa（一定）、流量：（1）1.1ml/min；（2）4.2ml/min、線速度：（1）27cm/sec；（2）41cm/sec、注入温度：（1）260℃；（2）280℃、注入方法：スプリットレス、パージ時間：1.00min、カラム恒温槽温度：（1）150℃ 1min；5℃/min；220℃ 13min；（2）180℃ 1min；2℃/min；210℃ 4min；10℃/min、260℃ 12min、検出器温度：（1）260℃；（2）280℃。

フェニトロオキシソンの最小検出濃度は、注入量が4μlのとき、2ng/mlであったので、大気試料量が120l、最終液量1mlの場合、検出限界は0.02μg/m³となる。

1.4.2. 稲

稲1株から任意に4茎をとり（30~40g）、5~10cmに細断した。水（蒸留水）10mlおよびアセトン200mlを加え20分間激しく振とうし、桐山漏斗を用いてろ過した（95mmφ、GFPろ紙）。残渣をアセトン50mlで洗浄した後、ろ液を合わせて減圧下で濃縮し、残液を多孔性ケイソウ土カラム（Varian製CHEM ELUTE 1020）に移した。10分間放置後、酢酸エチル（残留農薬試験用）100mlで溶出、減圧下で濃縮し、残渣は窒素ガスを吹き付け乾固させ、アセトン100mlに定容した。この4μlを前記の条件に設定したGCに注入し、フェニトロオキシソン濃度を定量した。

フェニトロオキシソンの最小検出濃度は、注入量が4μlのとき、10ng/mlであったので、稲試料量が40g、最終液量100mlの場合、検出限界は0.03mg/kgとなる。

2. 光分解試験

2.1. 水中光分解試験

水中光分解試験は、農林水産省法¹⁷⁾に準拠して実施した。フェニトロキソン（残留農薬試験用）またはフェニトロオキシソン（残留農薬試験用）の1000mg/lアセトン溶液5mlを11メスフラスコにとり、窒素ガスを吹き付けてアセトンを除去した。室温（約20℃）において、水（水道水をADVANTEC製PWE-500純水製造装置により精製した水）約800mlを入れ、超音波を5~10分間照射し、室温まで冷却した後、窒素ガスで約10分間曝気し、定容して5mg/l水溶液を作成した。なお、水溶液濃度は、フェニトロキシソンの水溶解度（21mg/l, 20℃¹⁸⁾）と分析条件を考慮して、5mg/lとその1/10の0.5mg/lとした。

この水溶液を石英製試験管（内径12mm、長さ105mm、容量約11ml）に入れ、空気が入らないようにして密栓をした。サンテストCPS+またはXF-180（Atlas製、1500Wキ

セノンランプ、UV フィルタ（290 nm 以下の波長を除去）および IR 反射コーティング石英フィルタを装着）を用いて、光強度 250~252 W/m²（測定波長：300~800 nm）に設定したキセノン光を最長で 48 時間照射した。試験開始前と終了後に 300~400 nm での光強度を UV ラジオメーター（ミノルタ製 UM-A22）で測定した。また、試験管内の水温を温度計（ティアンドディ製おんどとり TR-71S）で測定した。

所定時間後、試験管を取り出し、水溶液 10 ml をセッパックプラス C18（Waters 製、あらかじめアセトン 10 ml、水 10 ml で洗浄）に保持させた。アセトン 10 ml で溶出させた後、減圧下で濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固、アセトンで定容にし、この 2 μ l を次の条件に設定したガスクロマトグラフにオートサンブラ（Agilent 製 7683）を用いて注入し、フェニトロチオンおよびフェニトロオキソン（以下、「農薬等」という。）の濃度を定量した。測定装置：Agilent 製 6890、検出器：FPD、カラム：J&W Scientific 製 DB-210、長さ 30 m、内径 0.53 mm、膜厚 1.00 μ m、キャリアガス：ヘリウム、カラム圧：36 kPa（コンスタントフローモード）、流量：7.0 ml/分、線速度：50 cm/sec、注入口温度：220°C、注入方法：スプリットレス、ページ開始時間：1.00 min、カラム恒温槽温度：60°C 1 min; 20°C/min; 180°C 0 min; 10°C/min, 220°C 9 min、検出器温度：220°C。

添加量に対する残存率を経過時間に対してプロットし、減衰はすべて光分解によりおこり、また、減衰が 1 次反応に従うと仮定して、光分解速度定数 $k_{(W)}$ (hr⁻¹) は最小自乗法により求めた。

フェニトロチオンを供試した場合の水中光分解によるフェニトロオキシソンの生成速度定数 $k_{1(W)}$ と消失速度定数 $k_{2(W)}$ は、連続反応式 (1)¹⁹⁾ 中に任意の値を入力して、フェニトロオキシソンの実測値と計算値の差が最も小さくなるような $k_{1(W)}$ と $k_{2(W)}$ の値をそれぞれ選定した。

$$C_{\text{oxon}} = C_{\text{thion}}(k_{1(W)}/(k_{2(W)} - k_{1(W)}))(\exp(-k_{1(W)}t) - \exp(-k_{2(W)}t)) \quad (1)$$

ここで、 C_{oxon} はフェニトロオキソン濃度、 C_{thion} はフェニトロチオン初期濃度、 $k_{1(W)}$ は水中光分解によるフェニトロオキシソンの生成速度定数 (hr⁻¹)、 $k_{2(W)}$ はフェニトロオキシソンの消失速度定数 (hr⁻¹)、 t は経過時間 (hr)。

2.2. ガラス上薄膜光分解試験

フェニトロチオンまたはフェニトロオキシソンの 10~1000 mg/l アセトン溶液 1 ml を石英製試験管にとり、窒素ガスを吹き付けてアセトンを除去した後、空気を吹き込んで窒素を除去し、密栓をした。サンテスト CPS+ または XF-180 を用いて、光強度 250~252 W/m²（測定波長：300~800 nm）に設定したキセノン光を最長で 24 時間照射した。また、試験管内の温度を温度計で測定した。

所定時間後、試験管を取り出し、アセトンで定容し、

2.1 に記載した条件に設定した GC で、フェニトロチオンを供試した場合はフェニトロチオンとフェニトロオキシソンを、また、フェニトロオキシソンを供試した場合はフェニトロオキシソンを定量した。さらに、2.1 と同様に分解速度定数 $k_{(G)}$ 、ガラス上薄膜光分解によるフェニトロオキシソンの生成速度定数 $k_{1(G)}$ と消失速度定数 $k_{2(G)}$ を求めた。単位はいずれも hr⁻¹ である。

2.3. ガラス上薄膜光分解試験と葉面上光分解試験の比較

フェニトロチオンの 1000 mg/l のアセトン溶液 10 μ l をガラス製シャーレ（内径 8.5 cm）に塗布し、風乾してアセトンを除去した。なお、添加面積は 1.96 cm² であった。また、稲（全長約 40 cm）は、根の付いたままの状態の水田より採取し、根を水に浸し、葉はガラス板にテープを用いて水平に固定した。この稲の葉にフェニトロチオンの 1000 mg/l のアセトン溶液 10 μ l を塗布し、風乾してアセトンを除去した。なお、塗布面積は 2.50 cm² であった。

農薬検査所内の 2 階建て建物屋上（東京都小平市、北緯 35 度 43 分 12 秒）において太陽光を最長で 5 時間照射した。試験は、2004 年 7 月 27 日、8 月 13 日、9 月 16 日、10 月 1 日に行った。天候は、いずれも晴であった。気温は温度計を用いて日陰において測定した。光強度（300~400 nm）は UV ラジオメーターを用いて 30 分~1 時間ごとに測定した。

所定時間後、シャーレはアセトン 30 ml で抽出した。稲は、フェニトロチオンを塗布した部分の周辺の葉を稲体から切り取り、アセトン 20 ml に 1 時間浸漬した。農薬等を抽出したアセトン溶液を減圧下で濃縮し、窒素ガスで乾固し、アセトンで定容にし、2.1 に記載した条件に設定した GC で農薬等を定量した。さらに、ガラス上薄膜光分解による $k_{(G)}$ 、フェニトロオキシソンの $k_{1(G)}$ と $k_{2(G)}$ 、ならびに、葉面上での光分解速度定数 $k_{(R)}$ 、フェニトロオキシソンの生成速度定数 $k_{1(R)}$ と消失速度定数 $k_{2(R)}$ を求めた。単位はいずれも hr⁻¹ である。

2.4. 大気中での反応速度

大気中で物質 A が物質 B に変化するとき、風下側での物質 A と物質 B の濃度の比率 ($A/(A+B)$) は式 (2) で表される^{10,20)}。

$$A/(A+B) = R_0 \exp(-k_{\text{trans}} t_n) \quad (2)$$

ここで、 A は物質 A の濃度 (mol)、 B は物質 B の濃度 (mol)、 t_n は A から B に変化するときの反応時間（今回の場合、大気中での物質 A の滞留時間）、 R_0 は $t_n=0$ のときの比率、 k_{trans} は大気中での物質 A から物質 B への反応速度定数 (hr⁻¹) である。 $t_n=t_a$ のときの濃度を A_a と B_a 、 $t_n=t_b$ のときの濃度を A_b と B_b とすると、式 (2) は式 (3) に変換できる。

$$k_{\text{trans}} = (\ln(A_b/A_a + B_b) - \ln(A_a/A_a + B_a)) / (t_a - t_b) \quad (3)$$

フェニトロチオン（物質 A）とフェニトロオキシソン（物質 B）の大気中濃度の測定結果を用いて、物質 A から物質 B への反応速度定数 k_{trans} を計算した。この k_{trans} は、光照射下では光分解速度定数と同義である。なお、フェニトロオキシソンは大気中で光分解等によって消失することから、今回求めた k_{trans} は見かけ上の反応速度である。

3. 揮発速度

フェニトロチオンまたはフェニトロオキシソンの 10~1000 mg/l のアセトン溶液 1 ml をガラス製シャーレ（内径 8.5 cm）にとり、アセトンを加えて農薬等をシャーレの内側全面に広げた後、風乾してアセトンを除去した。25.0°C に設定した恒温槽に入れ、最長で 30 時間保管した。

所定時間後、シャーレを取り出し、アセトンで定容にし、2.1 に記載した条件に設定した GC で、フェニトロチオンを供試した場合はフェニトロチオンとフェニトロオキシソンを、また、フェニトロオキシソンを供試した場合はフェニトロオキシソンを定量した。被験物質の変化がすべて揮発によるものと仮定して、揮発速度（ng/m²/sec）を求めた。

4. 環境中濃度の予測

4.1. 稲体中濃度

フェニトロオキシソンの稲体中濃度は、稲体上のフェニトロチオンが太陽光の照射による光分解で生成（揮発による減少を含む）した量（式（4）中の第 1 項）を連続反応式で計算し、生成したフェニトロオキシソンは、夜間、揮発により消失するとして、前日からの残存量（式（4）中の第 2 項）を計算し、両者を合計して求めた。

$$C_{\text{oxon}}(R) = C_{\text{thion}}(R)(k_{1(R)}/(k_{2(R)} - k_{1(R)}))(\exp(-k_{1(R)}t_1) - \exp(-k_{2(R)}t_1)) + C_{\text{oxon}}(R_0)\exp(-k_{3(R)}t_2) \quad (4)$$

ここで、 $C_{\text{oxon}}(R)$ は水田 1 m² 当たりのフェニトロオキシソン稲体中濃度（mg/m²）、 $C_{\text{thion}}(R)$ は日の出時における水田 1 m² 当たりのフェニトロチオン稲体中濃度（mg/m²）で、 $C_{\text{thion}}(R) = 50.0 \exp(-k_{3(R)}t_3)$ から求めた。なお、 $k_{3(R)}$ はフェニトロチオンの減衰速度定数で 0.0356 hr⁻¹（実測値¹⁶⁾）、 t_3 は散布後の経過時間（hr）、50.0 はフェニトロチオンの稲体中の初期濃度（計算値）である。 $C_{\text{oxon}}(R_0)$ は水田 1 m² 当たりの前日の日没時におけるフェニトロオキシソン稲体中濃度（mg/m²）、 $k_{1(R)}$ と $k_{2(R)}$ は、それぞれ、葉面上光分解によるフェニトロオキシソン生成速度定数（hr⁻¹）と消失速度定数（hr⁻¹）であり、2.3 の太陽光による葉面上光分解試験（光強度 22 W/m²、測定波長：300~400 nm）における $k_{1(R)}$ と $k_{2(R)}$ の測定値を予測日時での光強度（新潟における全日日射量²¹⁾）で補正した²²⁾。 $k_{3(R)}$ はフェニトロオ

キシソンの揮発等による減衰速度定数（hr⁻¹）で、フェニトロチオンの値を使用した。 t_1 は日の出からの経過時間（hr）あるいは散布当日のみ散布後の経過時間（hr）、 t_2 は日没からの経過時間（hr）。

4.2. 大気中濃度

4.2.1. 大気中での光分解

大気中のフェニトロチオンが光分解した場合について、大気試料の採取地点でのフェニトロオキシソンの濃度を連続反応式（5）を用いて計算した。

$$C_{\text{oxon}}(A) = C_{\text{thion}}(A)(k_{1(A)}/(k_{2(A)} - k_{1(A)}))(\exp(-k_{1(A)}t_4) - \exp(-k_{2(A)}t_4)) \quad (5)$$

ここで、 $C_{\text{oxon}}(A)$ はフェニトロオキシソンの大気中濃度（μg/m³）、 $C_{\text{thion}}(A)$ は測定日時におけるフェニトロチオンの大気中濃度（μg/m³）の実測値、 $k_{1(A)}$ と $k_{2(A)}$ は、それぞれ、大気中光分解によるフェニトロオキシソンの生成速度定数（hr⁻¹）と消失速度定数（hr⁻¹）、 t_4 はフェニトロチオンの大気中での滞留時間（hr）で、面源の奥行（面源における風上方向の奥行距離）と予測地点までの風下距離の合計を風速で除した値から求め、フェニトロチオンが光分解を受ける時間に相当する。

$k_{1(A)}$ と $k_{2(A)}$ は、予測日時での太陽光強度（新潟における全日日射量²¹⁾）で補正²²⁾した。

4.2.2. 葉面上での光分解

予測日時における気温で補正したフェニトロオキシソンの蒸気圧（VP）とフェニトロオキシソンの稲体中濃度から、ASPLM 中の発生予測モジュールを用いて発生量（Q）を求めた。Q、風速、風下距離、大気安定度に基づく水平拡散幅と垂直拡散幅を ASPLM 中の拡散計算モジュールに入力して、大気試料の採取地点でのフェニトロオキシソンの大気中濃度を計算した¹⁴⁻¹⁶⁾。

結果および考察

1. 光分解試験

実験が簡単な水中光分解試験¹⁷⁾やガラス上や稲体上での薄膜光分解試験を実施して、フェニトロチオンあるいはフェニトロオキシソンを供試したときの本体の光分解速度定数、また、フェニトロチオンを供試したときのフェニトロオキシソンの生成速度定数と消失速度定数を測定し、その結果を Table 1 に示した。

1.1. 水中光分解試験

キセノンランプ（光強度 250 W/m²、測定波長：300~800 nm）を用いた場合のフェニトロチオンの $k_{(w)}$ は 0.0781~0.0911（平均 0.0846）hr⁻¹ と求められ、 $k_{(w)}$ は濃度を変えた場合でもほとんど同じであった。三上ら⁴⁾は、1 mg/l と 10 mg/l の水溶液に太陽光（1989.9）を照射したときの分解速度定数をそれぞれ 0.1444 hr⁻¹ と 0.0866 hr⁻¹ と測

Table 1. Photodecomposition of fenitrothion and fenitrooxon

Media	Substance	Condition	Light ^{a)}	Intensity		Temperature ^{b)}	k ^{c)}	k ₁ ^{d)}	k ₂ ^{d)}	
				300~400 nm	300~800 nm					
Water	Fenitrothion	0.5 mg/l	Xe(CPS+)	13 W/m ²	250 W/m ²	25~29 (28)°C	0.0911	— ^{e)}	—	n=1
		5 mg/l	Xe(CPS+)	13	250	27~29 (28)	0.0781	0.0018	0.0530	n=1
	Fenitrooxon	5 mg/l	Xe(CPS+)	13	250	26~29 (28)	0.0530	× ^{f)}	×	n=1
Glass	Fenitrothion	100 μg	Xe(CPS+)	21	250	36~42 (38)	0.115	0.0028	0.435	n=1
		100 μg	Xe(XF-180)	21	252	45~50 (48)	0.113	0.0038	0.413	n=3
		1000 μg	Xe(CPS+)	18	250	26~37 (36)	0.0389	0.0011	0.181	n=1
	Fenitrooxon	10 μg	Xe(CPS+)	21	250	28~41 (37)	0.140	×	×	n=1
		100 μg	Xe(CPS+)	21	250	32~38 (35)	0.0572	×	×	n=1
		1000 μg	Xe(CPS+)	21	250	34~38 (36)	0.0189	×	×	n=1
Glass	Fenitrothion	10 μg	Sunlight	17~27 (22)	—	25~39	0.383	0.030	1.70	n=4
Leaf	Fenitrothion	10 μg	Sunlight	17~27 (22)	—	25~39	0.381	0.015	3.00	n=4

^{a)} Xe: xenon lump (Atlas, Suntesta XF-180 or CPS+), Sunlight: natural sun light. ^{b)} Range and average temperature inside the reaction vessel. ^{c)} k: decreasing rate of fenitrothion or fenitrooxon (hr⁻¹). ^{d)} k₁: increasing rate of fenitrooxon from fenitrothion (hr⁻¹), k₂: decreasing rate of fenitrooxon (hr⁻¹). ^{e)} —: not measured. ^{f)} ×: not applicable.

定し、両者の結果に有意な違いはなかったと報告しており、今回も同様な結果が得られた。また、フェニトロオキシソンの $k_{1(W)}$ は 0.0018 hr^{-1} と求められた。なお、 $k_{2(W)}$ の 0.053 hr^{-1} には、フェニトロオキシソンの $k_{(W)}$ を使用した。

次に、フェニトロオキシソンの $k_{(W)}$ は 0.0533 hr^{-1} と求められ、フェニトロチオンの $k_{(W)}$ よりやや小さく、フェニトロチオンの 62.6% であった。

暗対照区での結果は、フェニトロチオンの残存率は、24 時間後が 99.6% と 48 時間後が 95.3% であり、フェニトロオキシソンの残存率は 8 時間後が 99.1% で、ほとんど分解は見られなかった。

フェニトロチオンを供試した場合のフェニトロオキシソンの生成率は最大で 0.8% (4 時間後) であった。大川ら³⁾ は、太陽光 (1973.10) 照射下での生成率を 3 時間後で 0.7%, 11 時間後で 1.8%, 28 時間後で 3.3%, 三上ら⁴⁾ は、太陽光 (1981.9) 照射下での生成率を 2 日後で 3.3% と報告しており、最大生成率に見かけ上大きな違いはなかった。

1.2. ガラス上薄膜光分解試験

キセノンランプ (光強度 $250 \sim 252 \text{ W/m}^2$, 測定波長: $300 \sim 800 \text{ nm}$) を用いた場合のフェニトロチオンの $k_{(G)}$ は、 $100 \mu\text{g}$ を供試したときが $0.113 \sim 0.115$ (平均 0.114) hr^{-1} , $1000 \mu\text{g}$ を供試したときが 0.0389 hr^{-1} と求められた。その際のフェニトロオキシソンの $k_{1(G)}$ と $k_{2(G)}$ は、 $100 \mu\text{g}$ を供試したときがそれぞれ 0.0033 hr^{-1} と 0.424 hr^{-1} (平均値), $1000 \mu\text{g}$ を供試したときが 0.0011 hr^{-1} と 0.181 hr^{-1} と求められた。なお、後述のように、フェニトロオキシソンの $k_{(G)}$ に

濃度依存性がみられたので、 $k_{2(G)}$ は生成したフェニトロオキシソンの濃度に相当する $k_{(G)}$ の値を使用した。

次に、フェニトロオキシソンの $k_{(G)}$ は、 $10 \mu\text{g}$ を供試したときが 0.140 hr^{-1} , $100 \mu\text{g}$ を供試したときが 0.0572 hr^{-1} , $1000 \mu\text{g}$ を供試したときが 0.0189 hr^{-1} であった。水中光分解試験と同様、フェニトロオキシソンの $k_{(G)}$ の方が小さく、フェニトロチオンの 50.4% であり、この比率は、水中光分解の場合とほぼ同じであった。

フェニトロチオンとフェニトロオキシソンの UV 吸収スペクトルをフォトダイオードアレイ検出器付き HPLC (機種: 島津製作所 LC-20A, カラム: ODS, 移動相: メタノール/水) を用いて測定したところ、波長 $300 \sim 400 \text{ nm}$ におけるフェニトロチオンの吸収が大きいことが確認された。直接光分解は光吸収量、すなわち吸光度に依存することが知られていることから²³⁾、フェニトロチオンとフェニトロオキシソンの光分解性については、両者の構造が類似していることから量子収率が同程度と仮定すると、フェニトロチオンの方が光分解しやすいと考えられた。大川ら³⁾ は、シリカゲルに添加した際の高圧 UV 灯 (172.5 W) 照射下での分解速度定数を、フェニトロチオンで 2.77 hr^{-1} , フェニトロオキシソンで 0.178 hr^{-1} と求め、フェニトロオキシソンの方が分解しにくいと報告している。暗対照区では、フェニトロオキシソンの残存率は 24 時間後が 93.1% ($100 \mu\text{g}$) であり、ほとんど分解は見られなかった。フェニトロチオンについては実施しなかった。また、フェニトロチオンを供試した場合のフェニトロオキシソンの生成率は最大で 0.7% (≥ 24 時間

後)であった。

フェニトロチオンとフェニトロオキソンとも、添加量 (C) が多くなると分解速度定数 (k) は小さくなるという濃度依存性がみられた。このときの相関関係は、フェニトロチオンの場合、 $\log(k) = -0.4670 \log(C)^{0.0092}$ ($n=2$ のため相関係数は記載せず)、フェニトロオキシソンの場合、 $\log(k) = -0.4347 \log(C)^{0.4041}$ ($n=3, r=0.998$) であった。これは、フェニトロチオンの光分解反応が薄膜表面で起きているため、膜厚が薄くなると、見かけ上の分解速度が大きくなると考えられた。

1.3. ガラス上薄膜光分解試験と葉面上光分解試験

太陽光 (光強度 22 W/m^2 , 測定波長: $300 \sim 400 \text{ nm}$) 照射下での $10 \mu\text{g}$ を供試した場合のフェニトロチオンの $k_{(G)}$ は 0.383 hr^{-1} , フェニトロオキシソンの $k_{1(G)}$ は 0.030 hr^{-1} と $k_{2(G)}$ は 1.70 hr^{-1} と求められた。フェニトロチオンの $k_{(R)}$ は 0.381 hr^{-1} であり、フェニトロオキシソンの $k_{1(R)}$ は 0.015 hr^{-1} と $k_{2(R)}$ は 3.00 hr^{-1} と求められた。 $k_{(G)}$ と $k_{(R)}$ はほとんど同じであった。

また、フェニトロオキシソンの生成率は、ガラス上薄膜光分解の場合が 2.1% (3 時間後)、葉面上光分解の場合が 0.6% (3 時間後) であり、ガラス上薄膜光分解での生成率が大きかった。これは、 $k_{1(G)} > k_{1(R)}$ 及び $k_{2(R)} > k_{2(G)}$ のためである。大川ら³⁾ は、ダイズ葉面 ($6.8 \mu\text{g/cm}^2$) に太陽光を照射 (1973.11) したところ、オキソン体が 1 日後に 1.2% , 3 日後に 0.7% , 6 日後に 0.4% , 12 日後に 0.1% 生成したと報告している。また大前ら⁵⁾ は、フェニトロチオンを灌木に散布した後の葉面濃度を測定したところ、フェニトロオキソンがフェニトロチオンに対して $0.1 \sim 0.3\%$ 測定されると報告しており、最大生成率に大きな違いはなかった。

1.4. フェニトロチオンの大気中光分解

1997 年 8 月の大気中濃度の測定における大気中でのフェニトロチオンからフェニトロオキソンへの反応速度定数 k_{trans} は 0.674 hr^{-1} であった。

大気中でのフェニトロチオンの光分解については、 300 W キセノンランプを照射した光分解試験における分解速度定数 $k_{(A)}$ (hr^{-1}) がオゾンの存在 (0.45 ppm) 下で 1.73 hr^{-1} , オゾンがない場合で 0.682 hr^{-1} と報告されている¹²⁾。なお、この報告では、フェニトロオキシソンの大気中での生成速度と消失速度は測定されていない。

AOPWIN (ver. 1.90, EPI Suite)²⁴⁾ を用いた大気中における OH ラジカルとの反応速度定数は、 $1.5 \times 10^6 \text{ OH/cm}^3 \cdot 12$ 時間のとき、フェニトロチオンが 0.323 hr^{-1} , フェニトロオキソンが 0.0372 hr^{-1} であった。フェニトロチオンの分解要因は「P=S 結合」との反応、水素引き抜き反応、芳香環への付加反応であるが、フェニトロオキソンは水素引き抜き反応と芳香環への付加反応であるため分解しにくいと計算された。また、OH ラジカルとの反応は、間接光分解反応に

Fig. 2. Volatilization rates of fenitrothion (●) and fenitrooxon (◆).

おける主要な経路である¹¹⁾。以上のことから、フェニトロチオンの大気中光分解速度定数 ($k_{(A)}$) は、水中光分解試験の結果の 0.0846 hr^{-1} から、大気中光分解試験の結果の 1.73 hr^{-1} の範囲にあると考えられる。

2. 揮発

フェニトロチオンあるいはフェニトロオキソンを供試したときの揮発速度を Fig. 2 に示した。フェニトロチオンとフェニトロオキシソンの揮発速度は、ほとんど同じであることが認められた。

3. 環境中濃度

3.1. 稲体中濃度

3.1.1. 測定結果

稲体中のフェニトロオキソンは、試料を採取した 3 地点での濃度を平均して求めた。稲体中の濃度と稲体の重量から、稲体 1 株当たりのフェニトロオキシソンの含有重量を求め、水田 1 m^2 当たりの稲の株数 24 株より計算した水田 1 m^2 当たりのフェニトロオキソン重量は、散布当日が 0.38 mg/m^2 , 散布 1 日後が 0.47 mg/m^2 , 散布 2 日後が 0.13 mg/m^2 , 散布 3 日後が 0.14 mg/m^2 であった。

なお、フェニトロオキシソンの稲体濃度を 0.1 mg/kg (水田 1 m^2 当たりの重量約 0.5 mg/m^2 に相当) としたときの回収率は 93.3% であった。

3.1.2. 予測結果

フェニトロオキシソンの稲体中濃度について、葉面上のフェニトロチオンの光分解によりフェニトロオキソンが生成した場合の予測値と実測値を比較したところ、危険率 1% で有意な相関が認められた ($r=0.94, n=4$, Fig. 3)。

3.2. 大気中濃度

3.2.1. 大気中濃度の測定結果

大気中のフェニトロオキソン濃度の測定結果 (●印) について、1997 年の場合を Fig. 4, 1998 年の場合を Fig. 5 に示す。

フェニトロオキシソンの大気中濃度は、フェニトロチオン

Fig. 3. Correlation of predicted concentration and observed concentration of fenitrooxon in rice foliage.

の散布 2 日後の最高値 $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、経時的な減衰傾向は認められず、調査期間を通して、概ね $<0.02 \sim 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で推移した。また散布地点別の変化も少なかった。なお、散布区域内の地点におけるフェニトロキソンの大気中濃度は、1997 年の場合が最大で $1.0 \sim 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1998 年の場合が $1.5 \sim 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった¹⁶⁾。

フェニトロオキシソンの大気中濃度とフェニトロチオンの大気中濃度との間に相関は認められなかった。しかし、フェニトロオキシソンとフェニトロチオンの大気中での 1 日平均濃度の比は、フェニトロオキシソンとフェニトロチオンの稲体中での 1 日平均濃度の比との間に有意性はないものの正の相関が認められた ($r=0.87$, Fig. 6)。このことは、フェニトロチオン、フェニトロオキシソンとも、揮発の程度が同じで、大気中で変質していないことを示唆している。

なお、フェニトロオキシソン $1 \mu\text{g}$ をシリカゲルカラムに添加した後の回収率は 95.0% であり、フェニトロオキシソン $1 \mu\text{g}$ をガラスビーズに添加し、大気 100 l を吸引して揮発させた後にシリカゲルカラムに捕集させたときの回収率は 102.8% であった。

3.2.2. 大気中での光分解

フェニトロチオンの大気中光分解によるフェニトロオキシソンの $k_{1(A)}$ と $k_{2(A)}$ が不明であったので、その値について

Fig. 5. Concentration of fenitrooxon in the atmosphere after application of fenitrothion in Aug., 1998.

Fig. 4. Concentration of fenitrooxon in the atmosphere after application of fenitrothion in Aug., 1997.

の推定を行った。フェニトロオキシソンの光による生成速度定数 (k_1) は、フェニトロチオンの光分解速度定数 (k) の一部であることから、各種光分解試験における k に対する k_1 の比率を求めた。 k_1/k は、水中光分解が 2.1%、ガラス上薄膜光分解が 2.4~3.4% (キセノン光) と 7.8% (太陽光)、葉面上光分解が 3.9% (太陽光) であり、フェニトロオキシソンへの分解率は媒体の種類に依存せず、ほとんど同じであることが認められた。また、フェニトロオキシソンの消失速度定数 (k_2) の k_1 に対する比率を求めた。 k_2/k_1 は、水中光分解が 29.4 倍、ガラス上薄膜光分解が 109~165 倍 (キセノン光) と 57 倍 (太陽光)、葉面上光分解が 200 倍 (太陽光) であり、この比率は媒体によって異なった。

水中光分解試験では、被験物質は媒体中を自由に動けるが、薄膜光分解試験では、被験物質は媒体上に固定されている。そのため、大気中光分解試験での被験物質の状態は水中光分解試験と似ていると考えられたので、大気中の光分解速度定数等 ($k_{(A)}$) として求められたフェニトロチオンの $k_{(A)}$ の数値を基に、水中光分解試験結果での比率を用いて、 $k_{1(A)}$ と $k_{2(A)}$ を推定した。

ケース A として、水中光分解試験における $k_{(W)}$ の 0.0846 を $k_{(A)}$ として、水中光分解試験での k_1/k ($=2.1\%$) から $k_{1(A)}$ を 0.0018、 k_2/k_1 ($=29.4$ 倍) から $k_{2(A)}$ を 0.052 と求めた。また、ケース B として、AOPWIN による OH ラジカル

Fig. 6. Relationship between fenitrooxon/fenitrothion in the atmosphere and on rice leaves.

との反応速度定数の 0.323 を $k_{(A)}$ として, $k_{1(A)}$ を 0.0068, $k_{2(A)}$ を 0.20 と求めた. さらにケース C として, 大気中光分解試験 (オゾンなし) での $k_{(A)} = 0.682$ より, $k_{1(A)}$ を 0.014, $k_{2(A)}$ を 0.42, ケース D として, 大気中光分解試験 (オゾンあり) での $k_{(A)} = 1.73$ より, $k_{1(A)}$ を 0.036, $k_{2(A)}$ を 1.07 と推定して検討を行った. 速度定数の単位は hr^{-1} . なお, これらのケースのうち, 光強度が測定されているものはケース A のみ (前述) であったが, 太陽光換算に当たっては, ケース A~D とも, この値を使用した.

その結果, 大気中のフェニトロチオンが光分解してフェニトロオキソンを生成したと仮定した場合の大気中のフェニトロオキシソンの予測濃度は, 実測値に対して, ケース A の場合が 1/10,558 倍, ケース B の場合が 1/2,764 倍, ケース C の場合が 1/1,313 倍, ケース D の場合が 1/519 倍であり, フェニトロチオンの $k_{(w)}$ が大きくなると予測値は実測値に近づいたものの, いずれのケースにおいても実測値と比べて極めて低かった.

従って, 大気中に存在するフェニトロオキソンは, 大気中のフェニトロチオンの光分解によって生成したものではないと結論付けられた.

3.2.3. 葉面上での光分解物の大気中へ揮発

面源ブルームモデル (ASPLM) を用いて大気中濃度を予測するには, 農薬等の VP, 投下量 (水田 1m^2 当たりの植物体上の濃度), 気象条件, 地理条件が必須である^{14,15)}. これらのうち, 気象条件と地理条件は大気採取時のデータが使用でき, 投下量はフェニトロオキシソンの稲体中濃度 (mg/m^2) が使用できる. しかし, フェニトロオキシソンの VP は報告されていない¹⁸⁾. フェニトロオキソンは, フェニトロチオンと比べて低分子量であることや無極性カラムを用いた場合に GC での保持時間が短いことから, フェニトロチオンより VP が高くなることが予想された. そこで, 25°C におけるフェニトロチオンとフェニトロオキシソンの VP を BPMP-WIN のうち Mackay 法 (ver. 1.40, EPI Suite)²⁴⁾ を用いて計算したところ, それぞれ, 20.4 mPa と 4.1 mPa となった. しかし, 両者の揮発速度を測定比較したところ, 両者はほとんど同じであった. これらのことから, ASPLM に入力するためのフェニトロオキシソンの VP には, フェニトロチオンの値 ($15\text{mPa}/20^\circ\text{C}$ ¹⁸⁾) を使用した. なお, 稲からの揮発速度は, ガラス表面からの揮発速度と同じであることが報告されている²⁵⁾.

大気中濃度の予測値 (Δ 印) について, 1997 年の場合を Fig 4, 1998 年の場合を Fig 5 に示す. 予測誤差を調べるため, 各測定値について, (実測値/予測値) の対数値 ($\log$ 値) を求めた. なお, この $\log$ 値が 0 になるときが予測値と実測値が一致するときである. 1997 年の場合, 散布区域内の地点についての $\log$ 値の分布は平均 $0.07 \pm$ 標準偏差 0.23, 散布区域外の地点については平均 $0.66 \pm$ 標準偏差 0.28

であった. また, 1998 年の場合, 散布区域内の地点についての $\log$ 値の分布は平均 $0.06 \pm$ 標準偏差 0.20, 散布区域外の地点については平均 $0.17 \pm$ 標準偏差 0.34 であった. 散布区域外の地点では予測値と実測値はほぼ一致したが, 散布区域外の地点での予測値は, 実測値と比べてやや低くなった. フェニトロチオンの濃度についても, 散布区域外の地点ではやや低くなる予測結果が得られており¹⁶⁾, 同様な結果を得られた.

予測値と実測値は 1997 年では 1/5.8~5.8 倍の範囲で一致したが, 両者の間の相関は有意でなかった. これは, 測定された大気中濃度の幅が狭かったためである. また, 1998 年では 1/3.8~3.8 倍の範囲で一致し, 危険率 1% で有意な相関がみられた.

以上から, 散布されたフェニトロチオンは, 葉面に付着し, 太陽光の照射により葉面において一部がフェニトロオキソンに変化し, 大気中へ揮発すると考えられた.

要 約

水田にフェニトロチオンを散布した後に, 分解物の 1 つであるフェニトロオキシソンの稲体中濃度と大気中濃度を散布当日から散布 3 日後にかけて測定した. 水田 1m^2 当たりの稲体中濃度は $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ から $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ に低下した. 大気中濃度は, 調査期間を通じ $<0.02 \sim 0.07\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ で推移した. また, フェニトロオキソンとフェニトロチオンの稲体中濃度比は, 大気中濃度比との間に正の相関が認められた. 稲体上のフェニトロチオンが光分解によりフェニトロオキソンに変化したときの稲体中濃度を予測したところ, 実測値と概ね一致した. さらに, 稲体上のフェニトロオキソンが揮発した場合の大気中濃度を予測し, 実測値と比較したところ, 約 1/6~6 倍の誤差範囲で実測値とほぼ一致した. 一方, 大気中のフェニトロチオンが光分解によりフェニトロオキソンに変化したときの大気中濃度を予測したところ, 予測値は実測値と比べて極めて小さかった. 従って, 水田に散布されたフェニトロチオンは, 揮発や分解によって消失していくが, 一部が葉面上でフェニトロオキソンに光分解され, 揮発によって大気中へ流出していくと考えられた.

謝 辞

フェニトロチオンおよびフェニトロオキシソンの環境中濃度の調査に当たって, 試料採取及び気象観測に協力して頂いた農林水産航空協会に感謝致します.

引用文献

- 1) 環境庁水質保全局: 航空防除農薬環境影響評価検討会報告書 (1997).
- 2) 日本植物防疫協会: 農薬要覧 -1999-, 東京 (1999).
- 3) International Programme on Chemical Safety: Environmental Health Criteria 133, "Fenitrothion", WHO, Geneva (1992).

- 4) H. Ohkawa, N. Mikami and J. Miyamoto: *Agric. Biol. Chem.* **38**, 2247–2255 (1974).
- 5) N. Mikami, K. Imanishi, H. Yamada and J. Miyamoto: *J. Pestic. Sci.* **10**, 263–272 (1985).
- 6) 大前利隆, 宇野正清, 岡田 作, 陰地義樹, 寺田育子, 谷川 薫: 農薬誌 **6**, 437–446 (1981).
- 7) 毎日新聞, 1994 年 5 月 24 日.
- 8) 北国新聞, 1994 年 7 月 15 日.
- 9) D. G. Crosby and K. W. Moilanen: *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* **2**, 62–74 (1974).
- 10) J. E. Woodrow, D. G. Crosby and J. N. Seiber: *Residue Rev.* **85**, 111–125 (1983).
- 11) G. G. Choudry and G. R. B. Webster: *Residue Rev.* **96**, 79–136 (1985).
- 12) J. B. Addison: *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **27**, 250–255 (1981).
- 13) D. G. Brewer, G. Wood and I. Unger: *Chemosphere* **3**, 91–95 (1974).
- 14) 渡辺高志: 農薬誌 **28**, 69–75 (2003).
- 15) 渡辺高志: 農薬検査所報告 **43**, 41–56 (2003); <http://www.acis.Famic.go.jp/acis/syohou/syohou43.pdf>.
- 16) 渡辺高志: 環境化学 **14**, 33–47 (2004).
- 17) 農林水産省農産園芸局: 「農薬の登録申請に係る試験成績について」, 平成 12 年 11 月 24 日付け 12 農産第 8147 号農林水産省農産園芸局長通知.
- 18) C. D. S. Tomlin (ed.), “Pesticide Manual (Eleventh edition)”, Crop Protection Publication, London, 1997.
- 19) J. H. エスペンソン: 化学反応の速度と機構, 荻野博訳, マグロウヒルブック株式会社, 東京, 1984.
- 20) J. E. Woodrow, D. G. Crosby, T. Mast, K. W. Moilanen, J. N. Seiber: *J. Agric. Food Chem.* **26**, 1312–1316 (1978).
- 21) <http://www.data.kishou.go.jp/etn/index.html>.
- 22) 農林水産省生産局: 「農薬の登録申請に係る試験成績について」の運用について」, 平成 13 年 10 月 10 日付け 13 生産第 3986 号農林水産省生産局生産資材課長通知.
- 23) <http://www.oecd.org/dataoecd/44/42/2741548.pdf>.
- 24) <http://www.epa.gov/oppt/exposure/docs/episuitd1.htm>.
- 25) T. Watanabe: *J. Pestic. Sci.* **18**, 201–209 (1993).