フェニトロチオンマイクロカプセルの土壌および ガラス表面における光分解

高橋尚裕*・平林美貴*・三上信可*・松田 正*

Photodegradation of Fenitrothion Microcapsule on Soil and Glass Surfaces

Naohiro TAKAHASHI, Miki HIRABAYASHI, Nobuyoshi MIKAMI and
Tadashi MATSUDA

Summary

Photodegradation of fenitrothion and fenitrothion microcapsule on soil and glass surfaces was studied using the corresponding ^{14}C -labeled preparations.

Upon exposure to sunlight, fenitrothion was degraded with the half-lives of 2 days, 2.3 weeks and 5.7 weeks on Ushiku and Ikeda soil, and on glass surface, respectively, while fenitrothion microcapsule with the half-lives of 5.5~6.5 weeks on any medium tested. The microscopic observation of the microcapsule and separate analysis of photoproducts inside/outside the microcapsule indicated that fenitrothion was photodecomposed not only inside the microcapsule but also outside the microcapsule following destruction of the wall material with subsequent elution of fenitrothion. Fenitrothion microcapsule was photodegraded in the same way as fenitrothion through oxidation of $\text{P}=\text{S}$ to $\text{P}=\text{O}$, isomerization, cleavage of the $\text{P}-\text{O}$ -aryl or $\text{P}-\text{O}$ -methyl linkage.

要 約

フェニル環を ^{14}C で標識したフェニトロチオンおよびフェニトロチオンマイクロカプセルを土壌およびガラス表面上に 7.2 g/m^2 の割合で処理し、太陽光に曝露すると、フェニトロチオンはガラス、池田土壌および牛久土壌表面において半減期がそれぞれ5.7週、2.3週、2日の速度で分解するのに対して、フェニトロチオンマイクロカプセルの光分解速度は媒体に依存することなく5.5~6.5週の光分解半減期で消失した。マイクロカプセルの形態を走査型電子顕微鏡および透過型微分干渉顕微鏡で観察すると、フェニトロチオンは膜内において光分解を受ける

だけでなく太陽光照射によりカプセル膜が劣化して破壊し、膜内フェニトロチオンが膜外に浸潤した後も光分解を受けることが明らかとなった。フェニトロチオンおよびフェニトロチオンマイクロカプセルの光分解物の分布に著しい差異はなく、フェニトロチオンマイクロカプセルは土壌およびガラス表面上において、 $\text{P}=\text{S}$ から $\text{P}=\text{O}$ への酸化、異性化、 $\text{P}-\text{O}$ -アリールおよび $\text{P}-\text{O}$ -メチル結合の開裂、あるいはこれらの組み合わせにより分解した。

1. 緒 言

フェニトロチオン〔スミチオン[®]、*O, O*-dimethyl *O*-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate〕

* 住友化学工業㈱ 安全性研究所

* Biochemistry and Toxicology Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.

は森林、農業および家庭防疫用に広く使用されている有機リン系殺虫剤である。本化合物のマイクロカプセル化剤(カレート®MC)はシロアリ防除に卓効を有することが認められた¹⁾。フェニトロチオンマイクロカプセルの実用化にあたり、本剤の土壌およびガラス表面における太陽光による光分解について検討した。対照化合物としてはフェニトロチオンを選定し、比較検討した。

2. 実験材料および方法

2.1 標識化合物

フェニル基の炭素を¹⁴Cで標識したフェニル¹⁴C-フェニトロチオン(比放射能: 26.6 mCi/mmol)²⁾を実験に使用した。標識体の放射化学純度は薄層クロマトグラフィー(TLC)、オートラジオグラフィーおよび液体シンチレーション法(LSC)の結果いずれも99%以上であった。

¹⁴C標識フェニトロチオンマイクロカプセルはフェニル¹⁴C-フェニトロチオンを非標識フェニトロチオン(純度99.9%)で1000倍に希釈した後、界面重合法により調製した³⁾。本マイクロカプセル化剤の平均粒子径は約20 μmであった。

2.2 クロマトグラフィー

プレコ シリカゲル60F₂₅₄ 薄層プレート(20×20 cm, 厚さ0.25 mm, E. Merck 社製)を化合物の分離および分析に使用した。フェニトロチオンの展開には、次の二種類の溶媒系を使用した。(A): クロロホルム/メタノール(3/1), (B): トルエン/ギ酸エチル/ギ酸(5/7/1)。シリカゲルTLC上の標識化合物は、X線フィルム(コダック社製, SB-5)を4°Cの冷暗所で7日間密着させオートラジオグラムを作製することにより確認した。標品は紫外線ランプ(254 nm)下でのクエンチングにより検出した。また¹⁴Cの定量は、TLCプレートの

放射活性のあるスポットをかきとり、バイアルに入れLSCにより行った。この方法により200 dpm以上のスポットを定量的に測定することができた。

2.3 非標識化合物

表-1に住友化学工業株式会社・宝塚総合研究所で標品として合成した非標識化合物を、また表-2にフェニトロチオン(I)とその光分解物のR_f値を示した。

2.4 放射能の測定

放射能は液体シンチレーションスペクトロメーター(PACKARD TRI-CARB® 460) (LSC) を用いて測定した。TLCプレートからかきとったシリカゲル、土壌およびガラス表面の有機溶媒抽出液、および水層は10 mlのシンチレーター(Packard 社製 Scintillator 299™)に直接加えて測定した。測定時間は計数誤差が2.5%以下になるように設定した。この場合、計数効率率は85%以上、バックグランドレベルは28±5 dpmであった。土壌の抽出残渣は乾燥後、約300 mgをサンプルオキシダイザー(PACKARD OXIDIZER 306)で燃焼した後、LSCで測定した。OXSORB®-CO₂ アブソーバー(9 ml, New England Nuclear)とオキシダイザーシンチレーターOXIPREP™-2 (15 ml, New England Nuclear)の混合液による¹⁴Cの回収率は95%以上であった。この場合の計数効率は約60%, バックグラウンドレベルは45±10 dpmであった。

2.5 土壌およびガラス表面における光分解

池田シルト質埴土(大阪府), 牛久埴土(茨城県)の2種類の土壌を実験に使用した。これらの土壌の物理化学的性状を表-3に示す。これらの土壌を2 mmの篩に通した後、Helling らの方法⁴⁾によって土壌薄層プレート(10×10 cm, 厚さ500 μm)を作製し、これに¹⁴C-フェニトロチオンもしくは¹⁴C-フェニトロチオンマイクロカ

表-1 フェニトロチオン(I)およびその光分解物の略号と化学名

Table 1 List of fenitrothion and its photodegradation products

化合物番号 Designation	Compound No.	化学名 Chemical name
I	O, O-Dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate	
II	3-Methyl-4-nitrophenol	
III	O, S-Dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothiolate	
IV	O, O-Dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphate	
V	S-Methyl O-hydrogen O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothiolate	
VI	O-Methyl O-hydrogen O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphate	

表-2 フェニトロチオンとその光分解物の
TLC R_f値

Table 2 TLC R_f values of fenitrothion (I)
and its photodegradation products

化合物 Chemical	R _f 値 R _f value	
	A	B
I	0.82	0.67
II	0.72	0.54
III	0.79	0.49
IV	0.78	0.46
V	0.16	0.17
VI	0.07	0.06

A: クロロホルム/メタノール
chloroform/methanol (3/1, v/v)

B: トルエン/ギ酸エチル/ギ酸
toluene/ethyl formate/formic acid
(5/7/1, v/v/v)

表-3 実験に使用した土壌の物理化学的性質

Table 3 Physico-chemical characteristics of soil used in the experiments

採取地 Sampling site	土性 Soil Texture	(%)			粘土鉱物 Clay mineral	pH			
		砂 Sand	シルト Silt	粘土 Clay		O.M. ¹⁾	C.E.C ²⁾	(H ₂ O)	M.W.C. ³⁾
池田 Ikeda	シルト質埴壌土 Silty clay loam	34.5	49.5	16.0	カオリナイト Kaolinite, クロライト Chlorite	0.3	10.6	5.1	50.0
牛久 Ushiku	壤土 Loam	51.0	40.8	8.2	アロフェン Allophane	4.1	19.6	6.4	105.9

1) 有機物含量

Organic matter contents (%)

2) 陽イオン交換容量

Cation exchange capacity (meq/100 g dry soil)

3) 最大容水量

Maximum water-holding capacity (g/100 g dry soil)

ブセルを以下の方法で処理した。¹⁴C-フェニトロチオンは非標識フェニトロチオンで1000倍に希釈した後ジエチルエーテル溶液とし100 μlをマイクロシリンジを用いて7.2 g/m²の割合で処理した。¹⁴C-フェニトロチオンマイクロカプセルは0.96 mlの¹⁴C希釈液(27 g/500 ml)をビベットで分注し、7.2 g/m²の割合で、できるだけ均一になるように処理した。ガラス表面の光分解には、ガラス製シャーレを用い、土壌薄層プレートの場合と同様にして、各¹⁴C標識体を処理した。処理後、土壌薄層プレートおよびシャーレは暗所で12時間乾燥後、1986年9月より太陽光に曝露した。土壌薄層プレートおよびシャーレをアルミホイルで遮光したものを暗条件とした。

2.6 抽出および分析

2.6.1 土壌薄層プレート

所定日数経過後、¹⁴C-フェニトロチオンを処理した土壌をかきとり、0.2 N 塩酸(15 ml)を加え酢酸エチルにより三回振盪抽出した。抽出液は遠心分離(3000 rpm, 10 min)し、酢酸エチル層、水層および土壌残渣に分離した。酢酸エチル層は、合わせた後一部を放射能分析に供し、残りを減圧濃縮した。濃縮残渣は一定量の酢酸エチルに溶解後、溶媒系(A)、(B)によりTLC上で二次元展開し光分解物を分析した。一方、土壌残渣は五酸化リンで減圧乾燥後一定量をサンプルオキシダイザーで燃焼させて¹⁴C量を測定した。

¹⁴C-フェニトロチオンマイクロカプセルを処理した場合、土壌をかきとり、40 mlのn-ヘキサン/水(1/1)で10分間振盪することによりカプセル膜外の¹⁴Cを一回抽出後、遠心分離(3000 rpm, 10 min)し、n-ヘキサン

層、水層および土壌残渣とに分離した。水層はさらに塩酸酸性下酢酸エチルにより振盪し、n-ヘキサンでは抽出されないカプセル膜外の極性¹⁴Cを抽出した。また、土壌残渣は酢酸エチルと振盪し、遠心分離(3000 rpm, 10 min)することによりカプセル膜内の¹⁴Cを抽出した。抽出液および土壌残渣の分析は¹⁴C-フェニトロチオンと同様の方法で行った。¹⁴C-フェニトロチオン、¹⁴C-フェニトロチオンマイクロカプセルの土壌処理直後におけるフェニトロチオンの回収率はともに99%以上であった。

2.6.2 ガラス表面

所定日数経過後、¹⁴C-フェニトロチオンを処理したシャーレ上の¹⁴Cを30 mlの酢酸エチルで洗浄した後、

水(30ml), 1N 塩酸(0.5ml)を加え, 三回振盪抽出した。酢酸エチル層は合わせて放射能測定し, 減圧濃縮した後, 一定量の酢酸エチルに溶解し展開溶媒(A), (B)にてTLC分析を行った。一方, ^{14}C -フェニトロチオンマイクロカプセルを添加したシャーレの場合は, 蒸留水を加えて一昼夜暗所にて静置した後, 駒込ピペットで分液ロートに移した。シャーレはさらに120mlの n -ヘキサン/水(1/1)で洗い込み10分間振盪することによりカプセル膜外 ^{14}C を抽出した。さらに水層は, 1N 塩酸(0.5ml)を加えpH 1~2に調整後, 酢酸エチルで三回振盪することにより, カプセル膜内 ^{14}C を抽出した。抽出液のLSCおよびTLC分析はそれぞれ ^{14}C -フェニトロチオンを処理した場合と同様に行った。

2.7 フェニトロチオンマイクロカプセルの顕微鏡による観察

フェニトロチオンマイクロカプセルの太陽光曝露による形態変化を走査型電子顕微鏡および透過型微分干渉顕微鏡を用いて観察し, カプセル膜に及ぼす光の影響を検討した。走査型電子顕微鏡は島津製作所製ASM-SX型を用い, 加速電圧10kV, サンプル電流約0.02nAの条件下で使用した。試料はイオンスパック法によるAu蒸着後観察した。透過型微分干渉顕微鏡観察はNikon OPTIPHOTO JAPAN 154889型透過型微分干渉顕微鏡およびNikon UFX-II型調整装置により行った。

3. 結 果

3.1 フェニトロチオンの土壌およびガラス表面における光分解

ガラス表面におけるフェニトロチオンは光分解半減期が5.7週で減少するのに対し, 土壌表面ではさらに分解が促進され, 牛久および池田土壌表面における光分解半減期はそれぞれ2日, 2.3週であった(図-1)。暗条件におけるフェニトロチオンは牛久土壌では, 消失半減期が3.1週で減少したが, 池田土壌およびガラス表面においては比較的安定に存在し, それぞれ添加 ^{14}C の96.1%(4週後), 86.0%(9週後)が未変化フェニトロチオンとして回収された。

土壌およびガラス表面における太陽光曝露および暗条件下でのフェニトロチオンとその分解物の割合を表-4に示した。土壌表面からの ^{14}C の揮散は少なく太陽光曝露4週後に回収された ^{14}C は添加 ^{14}C の約93~99%であった。土壌表面における主光分解物はS-メチルフェニトロチオン(Ⅲ)および3-メチル-4-ニトロフェノール

図-1 フェニトロチオンおよびフェニトロチオンマイクロカプセルの土壌およびガラス表面における太陽光による分解速度
△: 牛久土壌, ○: 池田土壌, □: ガラス,
——: フェニトロチオン, ----: フェニトロチオンマイクロカプセル

Fig. 1 Degradation of fenitrothion and fenitrothion microcapsule on soil and glass surfaces in sunlight
△: Ushiku soil, ○: Ikeda soil, □: Glass
——: Fenitrothion, ----: Fenitrothion microcapsule

(Ⅱ)であった。(Ⅲ)は太陽光曝露3日(データは省略)もしくは14日後に添加 ^{14}C の3.8~12.4%に達したが以後減少した。一方,(Ⅱ)は経時的に増加し, 太陽光曝露4週後には, 添加 ^{14}C の46.6~64.8%に達した。ガラス表面におけるフェニトロチオンは光分解以外に揮散によっても消失し, 太陽光曝露9週後に回収された ^{14}C は添加 ^{14}C の59.0%であった。その他の分解物として土壌およびガラス表面で(Ⅳ), (Ⅴ)および(Ⅵ)が検出されたが, それらの生成量は少なく, いずれも添加 ^{14}C の1.9%以下であった。土壌およびガラス表面における未同定光分解物はいずれの場合も少なくとも25種存在するが, それらの生成量はいずれも添加 ^{14}C の0.8%以下であった。

3.2 フェニトロチオンマイクロカプセルの太陽光曝露による形態変化

走査型電子顕微鏡を用いて観察した土壌およびガラス表面におけるフェニトロチオンマイクロカプセルの太陽光曝露による形態変化を図-2に示した。暗条件下での土壌およびガラス表面では3週後においても形態変化はほとんど認められていないのに対して, 太陽光曝露条件下では1週後に球形の一部に窪みを生じ, しかもその窪み

表 -4 太陽光曝露条件および暗条件下での牛久、池田土壌およびガラス表面における
フェニトロチオン (I) とその分解物の割合

Table 4 The amounts of fenitrothion (I) and its photodegradation products on Ushiku
and Ikeda soil, and on glass surface under sunlight or dark conditions

	添加 ¹⁴ Cに対する割合 (%) % of the applied ¹⁴ C								
	牛久土壌 Ushiku soil			池田土壌 Ikeda soil			ガラス表面 Glass surface		
	太陽光 Sunlight	暗 Dark		太陽光 Sunlight	暗 Dark		太陽光 Sunlight	暗 Dark	
	経過期間(週) Period (weeks)								
	2	4	4	2	4	4	3	9	9
抽出 ¹⁴ C Extractable ¹⁴ C	83.7	84.1	86.8	96.3	94.6	101.7	75.2	51.9	86.8
Ⅰ	23.9	15.7	40.4	53.4	38.4	96.1	62.0	35.9	86.0
Ⅱ	55.7	64.8	44.0	25.7	46.6	4.2	0.5	0.6	0.2
Ⅲ	1.9	0.4	<0.1	12.4	4.5	<0.1	0.6	0.7	0.3
Ⅳ	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	1.8	<0.1	1.1	0.7	0.2
Ⅴ	1.3	1.9	1.4	1.0	0.5	1.1	0.1	0.2	<0.1
Ⅵ	0.3	0.3	<0.1	1.5	0.6	<0.1	0.2	0.2	<0.1
その他 Others	0.6	1.0	1.0	1.4	2.2	0.3	10.7	13.6	0.1
未抽出 ¹⁴ C Unextractable ¹⁴ C	5.2	1.8	0.6	0.4	0.5	<0.1	1.8	7.1	<0.1
残渣 ¹⁴ C Bound ¹⁴ C	9.4	6.8	8.5	2.5	3.8	1.2	—	—	—
全 ¹⁴ C Total ¹⁴ C	98.3	92.7	95.9	99.2	98.9	102.9	77.0	59.0	86.8

は経時的に増大し、2週後には膜内物質の膜外への溶出も認められた。溶出した膜内物質はガラス表面では破れたカプセル間に分布しているのに対して、土壌表面ではカプセル間にその存在は認められず、おそらく下層の土壌粒子間へ浸潤したものと考えられた。

ガラス表面上におけるフェニトロチオンマイクロカプセルの形態変化を透過型微分干涉顕微鏡により観察すると(図-3)、暗条件ではカプセルの変色が起こらないのに対して、太陽光曝露条件では膜内物質が淡緑色から褐色に変色しており、カプセル膜内においても光分解物が生成するものと考えられた。

3.3 フェニトロチオンマイクロカプセルの土壌およびガラス表面における光分解

フェニトロチオンマイクロカプセルはフェニトロチオンの光分解(3.1)とは異なり、土壌およびガラス表面における光分解速度に著しい差異は認められなかった(図-1)。フェニトロチオンマイクロカプセルの光分解

速度はフェニトロチオンより約1.1~20倍遅く、消失半減期は土壌およびガラス表面のいずれにおいても5.5~6.5週であった。暗条件におけるフェニトロチオンマイクロカプセルは土壌およびガラス表面のいずれにおいても比較的安定に存在し、9週後に添加 ^{14}C の79.6%以上がフェニトロチオンとして回収された。

土壌およびガラス表面における太陽光曝露および暗条件下での分解物の割合を表-5に示した。土壌およびガラス表面からの ^{14}C の揮散は少なく、太陽光曝露9週後に回収される ^{14}C はいずれの条件においても添加 ^{14}C の93.8%以上であった。土壌およびガラス表面におけるフェニトロチオンとその光分解物はカプセル膜内および膜外のいずれにも分布していることから、顕微鏡写真の結果から考察したように、フェニトロチオンは膜内および膜外のいずれにおいても光分解を受けることが明らかとなった。土壌表面における主光分解物は(II)であり、太陽光曝露9週後には添加 ^{14}C の22.5~34.6%に達した。一方、

図-2 太陽光曝露条件下で観察した土壌およびガラス表面におけるフェントロチオンマイクロカプセルの走査型電子顕微鏡写真（拡大倍率×1,000）

Fig. 2 Scanning electron microscopic observation of fenitrothion microcapsules on soil and glass surfaces in sunlight (shown at 1,000×magnification).

図-3 ガラス表面におけるフェントロチオンマイクロカプセルの透過型微分干渉顕微鏡（拡大倍率×500）

Fig. 3 Microscopic observation of fenitrothion microcapsules on glass surface in sunlight or darkness (shown at 500×magnification).

表 一五 太陽光曝露条件および暗条件下での牛久、池田土壌およびガラス表面における
フェニトロチオンマイクロカプセル (I) とその分解物の割合

Table 5 The amounts of fenitrothion microcapsule (I) and its photodegradation
products on Ushiku and Ikeda soil, and on glass surface under sunlight
or dark conditions

	添加 ^{14}C に対する割合 (%) % of the applied ^{14}C								
	牛久土壌 Ushiku soil			池田土壌 Ikeda soil			ガラス表面 Glass surface		
	太陽光 Sunlight	暗 Dark		太陽光 Sunlight	暗 Dark		太陽光 Sunlight	暗 Dark	
	経過期間 (週) Period (weeks)								
	3	9	9	3	9	9	3	9	9
カプセル膜外 ^{14}C ^{14}C Outside Capsule	26.5	27.9	34.4	45.6	43.7	52.2	45.4	16.7	3.3
ヘキサン抽出物 <i>n</i> -Hexane Ext.	7.2	5.9	18.8	25.4	25.2	48.8	45.4	16.7	3.3
I	6.6	3.2	18.2	22.6	16.2	48.7	44.4	15.0	3.2
II	0.5	0.7	0.5	0.7	0.9	0.1	<0.1	0.1	<0.1
III	0.1	<0.1	0.1	1.7	0.7	<0.1	0.3	0.2	0.1
IV	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	1.4	<0.1	0.5	1.2	<0.1
V	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
VI	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
その他 Others	<0.1	2.0	<0.1	<0.1	6.0	<0.1	0.2	0.2	<0.1
酢酸エチル抽出物 Ethyl Acetate Ext.	18.9	21.1	15.4	19.3	17.3	3.4	—	—	—
I	0.8	1.5	1.0	3.3	2.1	2.0	—	—	—
II	15.5	18.6	13.1	14.3	13.4	1.2	—	—	—
III	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.1	<0.1	—	—	—
IV	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	1.1	<0.1	—	—	—
V	2.1	0.6	1.3	0.7	0.1	0.2	—	—	—
VI	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	—	—	—
その他 Others	0.4	0.4	<0.1	0.2	0.5	<0.1	—	—	—
未抽出 ^{14}C Unextractable ^{14}C	0.4	0.9	0.2	0.9	1.2	<0.1	—	—	—
カプセル膜内 ^{14}C ^{14}C Inside Capsule	75.3	60.3	74.1	52.7	51.1	50.9	57.1	77.1	100.7
抽出 ^{14}C Extractable ^{14}C	74.6	59.6	73.9	51.9	49.8	50.4	54.9	66.3	100.1
I	57.8	36.6	60.4	39.7	26.5	48.4	23.3	24.2	98.7
II	14.2	15.3	12.5	7.6	8.2	1.2	1.1	1.4	0.3
III	0.4	0.2	0.2	1.0	0.5	0.2	0.8	0.5	0.6
IV	0.4	0.4	0.1	0.7	1.5	0.2	1.5	1.8	0.3
V	0.5	0.3	0.5	0.5	0.1	0.2	0.3	0.9	<0.1
VI	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	1.5	0.4	<0.1
その他 Others	1.3	6.8	0.2	2.3	13.0	0.2	26.4	37.1	0.2
未抽出 ^{14}C Unextractable ^{14}C	0.7	0.7	0.2	0.8	1.3	0.5	2.2	10.8	0.6
残渣 ^{14}C Bound ^{14}C	2.5	6.7	1.0	3.9	7.4	0.4	—	—	—
全 ^{14}C Total ^{14}C	104.3	94.9	109.5	102.2	102.2	103.5	102.5	93.8	104.0

フェニトロチオンの土壌表面における主光分解物の一つである(Ⅲ)の生成量は両土壌とも太陽光曝露9週後に添加 ^{14}C の0.2~1.3%と僅かであった。その他の分解物として土壌およびガラス表面で(Ⅳ), (Ⅴ), (Ⅵ)が検出されたが, それらの生成量はいずれも添加 ^{14}C の4%以下であった。25種以上の化合物が未同定であるが, それらの生成量はいずれも添加 ^{14}C の0.5%以下であった。

4. 考 察

フェニトロチオンおよびフェニトロチオンマイクロカプセルの土壌およびガラス表面における光分解半減期を表-6に要約した。フェニトロチオンの光分解はガラス表面より土壌表面で著しく促進された。おそらく土壌に吸着したフェニトロチオンは紫外線吸収特性が変化したり⁵⁾, 土壌遷移金属等による触媒作用⁶⁾, さらに土壌表面で生成する種々の活性酸素種の作用⁷⁾により分解が促進されたものと推察された。一方, フェニトロチオンマイクロカプセルの場合はガラスおよび土壌表面における光分解速度に著しい差異は認められなかったことから, マイクロカプセル内のフェニトロチオンは土壌とほとんど相互作用しないと考えられる。

同定した光分解物よりフェニトロチオンマイクロカプセルの土壌およびガラス表面における予想光分解経路を図-4に示した。ガブセル膜内, 膜外のいずれにおいて

図-4 フェニトロチオンマイクロカプセル(Ⅰ)の土壌およびガラス表面における予想光分解経路

* : ^{14}C 標識部位

Fig. 4 Proposed photodegradation pathways for fenitrothion microcapsule on soil and glass surfaces.

* : ^{14}C labeled position.

表-6 太陽光曝露条件および暗条件下での牛久, 池田土壌およびガラス表面におけるフェニトロチオンおよびフェニトロチオンマイクロカプセルの消失半減期

Table 6 Half-life values of fenitrothion and fenitrothion microcapsule on Ushiku and Ikeda soil, and on glass surface in sunlight and darkness

	半 減 期 Half-life			
	フェニトロチオン Fenitrothion		フェニトロチオンマイクロカプセル Fenitrothion microcapsule	
	太陽光 Sunlight	暗 Dark	太陽光 Sunlight	暗 Dark
土壌 Soil				
牛久 Ushiku	2 days	3.1 weeks	5.5 weeks	> 9 weeks (79.6) ^{a)}
池田 Ikeda	2.3 weeks	> 4 weeks (96.1) ^{b)}	6.3 weeks	> 9 weeks (99.1) ^{a)}
ガラス Glass	5.7 weeks	> 9 weeks (86.0) ^{a)}	6.5 weeks	> 9 weeks (101.9) ^{a)}

a) 暗条件下9週後に回収されたフェニトロチオンの割合 (%)

Recovery (%) of fenitrothion after 9 weeks in darkness.

b) 暗条件下4週後に回収されたフェニトロチオンの割合 (%)

Recovery (%) of fenitrothion after 4 weeks in darkness.

もフェニトロチオンは太陽光により、 $P=S$ から $P=O$ への酸化、異性化、 $P-O$ -アリールおよび $P-O$ -メチル結合の開裂、あるいはこれらの組み合わせにより光分解すると考えられた。

以上のように、土壌表面のフェニトロチオンマイクロカプセルは水中での光分解速度⁸⁾よりは遅いが、太陽光曝露により徐々に分解・消失することから、たとえ環境中に拡散しても長期にわたって環境中に残留する可能性は少ないものと考えられる。

参考文献

- 1) 辻 孝三, 新庄五朗, 伊藤高明, 津田重典, 高橋尚裕: 住友化学, 4-25 (1989)
- 2) A. Yoshitake, K. Kanamaru, T. Kamada, M. Endo: *J. Label. Comp.*, **13**, 323-331 (1977).
- 3) Sumitomo Chemical Co., Ltd.: Jpn., Pat., Publication (examined) No. 55-38325.
- 4) C. S. Helling & B. C. Turner: *Science*, **162**, 562-563 (1968).
- 5) S. Gab, S. Nitz, H. Parlar & F. Korte: *Chemosphere*, **4**, 251-256 (1975).
- 6) J. R. Plimmer: "The Fate of Pesticides in the Environment: Pesticide Chemistry Vol. VI", A. S. Tahori Ed., Gordon and Breach Science Publishers Inc., New York, p. 47 (1972).
- 7) K. Gohre & G. C. Miller: *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 1104-1108 (1983)
- 8) 高橋尚裕, 平林美貴, 三上信可, 松田 正: 木材保存, 投稿中(1989)

(1989. 9. 20 受理)