

有機リン系防蟻剤の防蟻効力について (第1報)

土壌中での有機リン剤の分解

吉岡佐知子・布施五郎・榎 章郎*

Termiticidal Efficacy of Organophosphates (I)

Degradation of Organophosphates in Soil

Sachiko YOSHIOKA, Goro FUSE and Akio ENOKI

Synopsis

To examine the stability of organophosphates in a practical application, the rates of degradation and the residual termiticidal efficacy of five kinds of organophosphates in a fumic soil and a red soil were measured.

The degradation of the compounds proceeded faster in the fumic soil than in the red soil. More species of microfungi and a larger number of individual microfungi lived in the fumic soil. The degradation of the compounds was inhibited in fumic soil that had been autoclaved or in such soil to which fungicidal reagents had been added. Thus, the degradation of the organophosphates was enhanced by the microorganisms living in the soil.

There were various differences in stability among the compounds. Chlorpyrifos was the slowest to degrade of the compounds tested, and highest in residual efficacy in bioassays. Pyridaphenthion was the second slowest to degrade and phoxim had a fairly high rate of residual efficacy.

I 結 言

防蟻剤として残効性にすぐれ、高い防蟻効力を示したクロルデンは、環境への影響が大きいために、1986年9月に特定化学物質に指定され、事実上使用禁止となった¹⁾。その後各種の防蟻剤が研究開発されているが、クロルデンに代わる低毒性で環境汚染を引き起こさない防蟻剤として市販されその主流をなしている薬剤は、有機リン系化合物である²⁾。有機リン系化合物の中でも比較的安定性の高いクロルピリホス、ホキシム、ピリダフェンチオン、テトラクロルピホスなどが防蟻剤として使用されている。しかしこれら有機リン系化合物は効果面では土壌中の残効期間の短さが懸念され³⁾、さらに安全性の

面では作業者のコリンエステラーゼ活性値の低下が問題となっている^{4,5)}。

本研究では、土壌処理に用いられた有機リン系防蟻剤の効力の低下は、土壌中の微生物によって薬剤が分解されることによるものと考え、腐植土（肥沃土）として近畿大学構内土壌、赤土（貧土）として生駒山土壌を用い、各土壌中における薬剤の分解速度と効力の減少速度について検討した。また無処理土壌と殺菌土壌における薬剤の分解性の違いについても検討した。

なお薬剤の分解性については、残存率すなわち chemical assay と残効率すなわち bioassay の両面より測定した。

II 供試材料および実験方法

供試薬剤

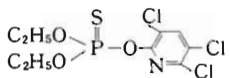
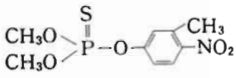
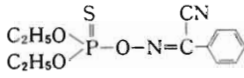
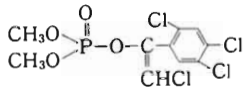
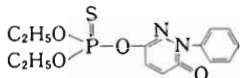
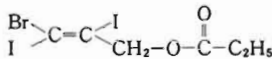
供試した有機リン系防蟻剤クロルピリホス、フェニトロチオン、ホキシム、テトラクロルビンホス、ピリダフェンチオンおよび殺菌剤サンパラスの化学名、化学構造式、経口急性毒性 LD50 は Table 1 に示した。また分析の際の内部標準物質として n-ドコサンを用いた。

供試製剤

溶剤として、キシレン、界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノウラートの混合剤を用い、界面活性剤 5 %、有機リン系防蟻剤 30 % 含有の乳剤を調製し供試した。

供試昆虫

Table 1. Generic and names, structural formula, and toxicity of the termiticidal and fungicidal reagents used.

chemical	Structural formula and chemical name	Mammalian toxicity, LD 50 (mg/kg)		
Chlorpyrifos	 o,o-diethyl-3,5,6-trichloro-2-pyridylphosphorothionate	rats	145	Oral
		mice	♂ 102	Oral
Fenitrothion	 o,o-dimethyl-4-nitro-m-torylphosphorothionate	rats	250	Oral
		mice	♂ 1336	Oral
			♀ 1416	
Phoxim	 (Diethoxythiophosphoryloximino)-phenylacetone	rats	1845	Oral
		mice	>2000	Oral
Tetrachlorvinphos	 2-Chloro-1-(2', 4', 5'-trichlorophenyl) vinyl-o,o-dimethylphosphate	rats	♂ 1100	Oral
			♀ 1125	Oral
		mice	♂ 4200	Oral
			♀ 17000	Oral
Pyridaphenthion	 2,3-Dihydro-3-oxo-2-phenyl-6-phenylphosphorothionate	rats	769	Oral
		mice	458.7	Oral
Sanpurasu	 3-Bromo-2,3-diiodo-2-propenylethylcarbonate	rats	♂ 2858	Dermal
		mice	♂ 2500	Oral

27°Cの恒温室で飼育しているイエシロアリ、*Coptotermes formosanus* SHIRAKIのコロニーから採取し、供試した。

供試土壌

腐植土壌として、近畿大学構内土壌 (pH 5.71)、貧土として生駒山山頂土壌 (pH 4.42) を用いた。これらの土壌は次の3通りの処理に分け、実験に用いた。(1)そのまま無処理土壌として用いる。(2)オートクレーブ120°Cで40分間高圧滅菌し、滅菌土壌として用いる。(3)サンプルスを添加して、殺菌剤処理土壌として用いる。

実験方法

1. 土壌中の菌数測定法

供試土壌50 gを450 mlの無菌水中に加え蓋をし、往復振盪機で10分間振盪する。これを一次希釈とし、椿啓介氏提案⁹⁾の希釈平板法 (dilution plating) に基づき八次希釈までつくり、コロニー数を数えた。供試した培地は、カビ培養用のPDA培地、バクテリア培養用の普通寒天培地、そして土壌中の貧栄養状態を考慮して1/5普通寒天培地を用いた。

2. 有機リン系薬剤分析法

28°Cの恒温恒湿状態で培養している供試薬剤含有土壌から50 gを5日、10日、20日、30日目に取り出し、振盪フラスコに移し、その土壌の体積の約6倍のアセトン240 mlと内部標準としてn-ドコサンの1%アセトン溶液を0.2 mlづつこのフラスコに加え往復振盪機で3時間振盪する。次にこの混合物を濾過し、濾液と残渣に分ける。この残渣土壌に再びアセトン240 mlを加え3時間振盪した後、これを濾過する。濾液を合わせて減圧濃縮して5 mlとし、ガスクロマトグラフィーでこの溶液の成分分析を行う。クロロピリホス、フェニトロチオン、テトラクロロピリホス、ピリダフェンチオンは、Silicone OV101 (3%)のカラムを用いて、200~280°C昇温 (10°C/1 min) で測定し、ホキシムはSilicon DCQF-1 (1.5%)のカラムで180°Cで測定した。

3. 供試処理土壌接触試験法

成分分析の試験と同様の期間毎に取り出した供試土壌10 gをあらかじめ乾熱殺菌したガラス製シャーレ (直径6 cm) に入れ、平滑になるように敷き詰める。各シャーレに無作為に取り出したイエシロアリの職蟻を10頭投入する。そして、28°Cの恒温状態で14日間静置して飼育する。イエシロアリ投入後、第1日目は2時間毎に8時間、2日目以降は24時間毎に14日間シロアリの健康状態を観察する。

4. 無処理土壌、オートクレーブ処理土壌、サンプルス処理土壌における有機リン系防蟻剤の安定性試験

無処理土壌試験では無処理の供試土壌に対して50 ppm, 100 ppmとなるよう有機リン系薬剤を調製して混合し、28°Cの恒温状態で培養する。一定期間毎 (培養日数0, 5, 10, 20, 30日) に土壌50 gを取り出し、上述の抽出方法で残存薬剤を抽出し、定量定性分析する。

オートクレーブ処理土壌試験においてはオートクレーブで120°C, 40分間高圧滅菌した土壌に無処理土壌の場合と同様に薬剤を混入、培養し、分析に供する。

サンプルス処理土壌試験においては、供試無処理土壌に対して、50 ppmのサンプルスと100 ppmの有機リン剤を加え、28°Cの恒温状態で30日間培養する。成分分析試験と同様一定期間毎に取り出し同じ方法で有機リン剤の抽出、分析を行った。

III 実験結果および考察

土壌中の菌数測定試験結果

供試した土壌中のそれぞれのコロニー数を Table 2 に示した。近大構内土壌すなわち、腐植土の方が生駒土壌の赤土と比較してカビ、バクテリアのいずれにおいても1桁高いコロニー数を示した。特に貧栄養培地においては近大土壌は 112×10^4 、生駒土壌は 100×10^2 のコロニー数を示し、近大土壌の方が生駒土壌より約100倍のバクテリアが存在することがわかった。

土壌中における有機リン系防蟻剤の分解性 (安定性) 試験結果

1. 化学分析による薬剤の残存率

近畿大学構内土壌および生駒山土壌をそのまま用いた無処理土壌、オートクレーブで殺菌したオートクレーブ処理土壌、さらに殺菌剤であるサンプルスを加えたサンプルス添加土壌中で各有機リン系防蟻剤の時間の経過に対する残存率²⁾の変化を Fig. 1, 2

Table 2. Number of colonies of microorganisms in 50 g of soils found by plate dilution method

Medium	Ikoma soil (funic)	Kindai soil (red)
Potato-dextrose agar	106×10^3	102×10^4
Tryptic soy agar	158×10^2	105×10^2
1/5 Tryptic soy agar	100×10^2	112×10^4

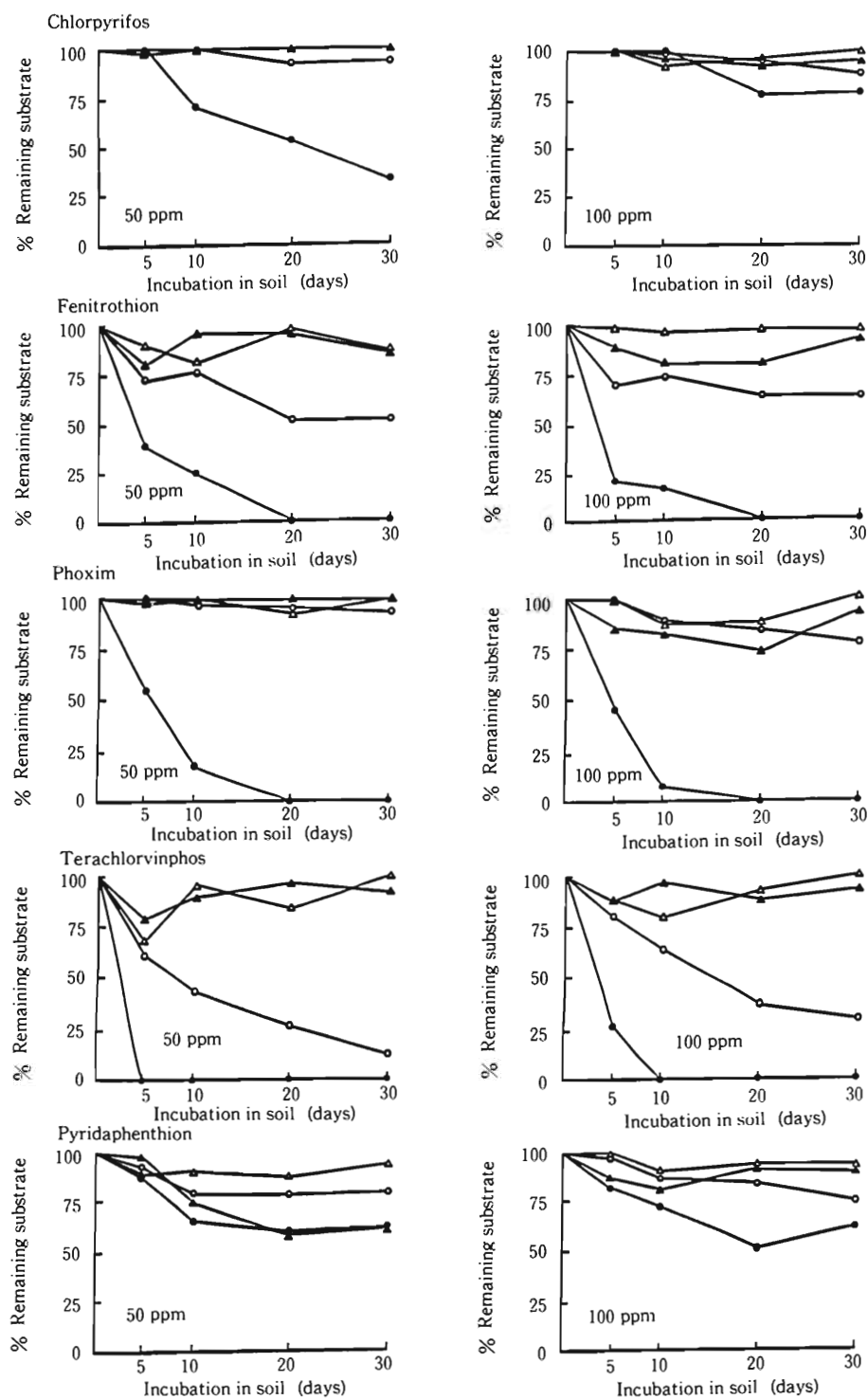


Fig. 1. Degradation of organophosphates in untreated and autoclaved soils.
 △—△, Autoclaved Ikoma soil; ○—○, untreated Ikoma soil; ▲—▲, autoclaved Kindai soil; ●—●, untreated Kindai soil.

に示した。

無処理土壌ではいずれの薬剤、いずれの時点でも近大構内土壌の方が生駒山土壌中より分解が早く進行し、低い残存率を示した。

薬剤間の土壌中における安定性は、生駒土壌ではレントレック \geq ホキシム $>$ ピリダフェンチオン $>$ フェニトロチオン $>$ テトラクロルピホスの順であり、近大構内土壌ではレントレック \geq ピリダフェンチオン $>$ ホキシム $>$ フェニトロチオン $>$ テトラクロルピホスの順であった。ホキシムは生駒土壌では高い残存率を示し安定であったが、近大構内土壌中では残存率が低く、微生物の活性の大きな場所では不安定であった。これらの結果は土壌中における有機リン系薬剤の分解は主に微生物によって行われることを示しているように思われる。そこで、そのことを確かめるために、殺菌処理した土壌中での薬剤の安定性を測定した。

オートクレープ処理を行った生駒土壌はいずれの薬剤でも高い残存率を示した。このことは、土壌中における薬剤の安定性、薬剤の残存率が土壌中の微生物活性に大きく影響されることを示している。近大構内土壌のオートクレープ処理は残存率の値にばらつきがみられるがこれは、オートクレープ処理したにもかかわらず、滅菌が完全でなかったためと考えられる。しかし全体として残存率が高くなっており、滅菌処理による効果は十分に見られる。クロルピリホスは、100 ppm ではいずれの土壌においても高い残存率を示したが、50 ppm では近大構内無処理土壌における残存率の低下が顕著であった。これは、クロルピリホスの分解あるいはフリーの形で存在するトリクロルピリジノールの抗菌性によるため、抗菌効力発現のためにはある程度以上の濃度が必要なのではないかと考える。すなわち近大構内土壌のように微生物活性の高い土壌では50 ppm クロルピリホスの示す抗菌力では不十分であり、分解が進んだものと考えられる。事実その抗菌性の主役となるトリクロルピリジノールの抗菌力は大きなものではない⁷⁾。

サンプラスは有機ヨードブROM系殺菌剤で低毒性で抗菌スペクトルの幅が広く、しかも高い殺菌力を持った木材防腐剤として広く市販されている薬剤である。この殺菌剤を土壌に添加混和することによって土壌中の微生物活性を抑えて、有機リン剤の分解を抑制して残存率を高くする実験を行った。その結果がFig. 2に示される。これらの図には比較のため、100 ppm の無処理土壌の残存率も書き加えた。

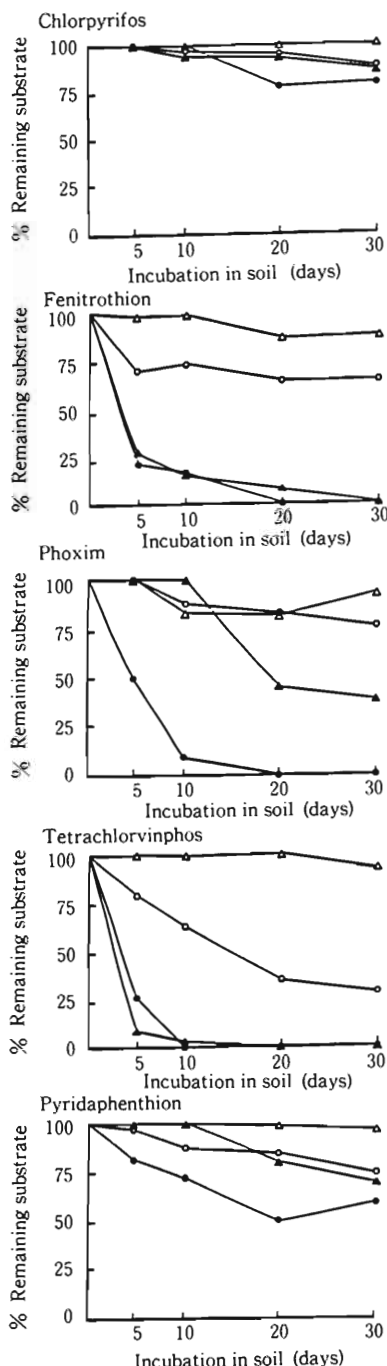


Fig. 2. Degradation of organophosphates in soils untreated and treated with Sanpurasu.

△—△, treated Ikoma soil;
○—○, untreated Ikoma soil;
▲—▲, treated Kindai soil;
●—●, untreated Kindai soil.

Table 3. Effects of autoclaving of soils on termiticidal efficacy of the organophosphates in a contact toxicity test, with contact period needed for death of all termites tested

Chemical	Soil	Treat. ^{a)}	Con. ^{b)} (ppm)	Time for deaths of all termites with incubation of sample in soil for : days				
				0	5	10	20	30
Chlorpyrifos	Ikoma	No	50	2 hr	2 hr	2 hr	2 hr	5 hr
		Yes	50	2 hr	2 hr	2 hr	2 hr	5 hr
	Kindai	No	50	2 hr	3 hr	2 hr	5 hr	7 hr
		Yes	50	3 hr	3 hr	2 hr	5 hr	7 hr
	Ikoma	No	100	2 hr	3 hr	2 hr	3 hr	2 hr
		Yes	100	1 hr	3 hr	2 hr	2 hr	2 hr
	Kindai	No	100	2 hr	2 hr	2 hr	5 hr	7 hr
		Yes	100	2 hr	2 hr	2 hr	5 hr	5 hr
Fenitrothion	Ikoma	No	50	5 hr	1 days	1 days	2 days	4 days
		Yes	50	5 hr	5 hr	5 hr	7 hr	3 days
	Kindai	No	50	3 hr	1 days	7 days	70% ^{c)}	30%
		Yes	50	5 hr	7 hr	7 hr	5 days	90%
	Ikoma	No	100	5 hr	7 hr	2 days	4 days	5 days
		Yes	100	3 hr	1 days	5 hr	5 hr	3 days
	Kindai	No	100	2 days	1 days	5 hr	70%	30%
		Yes	100	5 hr	7 hr	5 days	2 days	4 days
Phoxim	Ikoma	No	50	2 hr	2 hr	3 hr	2 hr	2 hr
		Yes	50	3 hr	3 hr	3 hr	3 hr	3 hr
	Kindai	No	50	2 hr	7 hr	2 days	6 days	20%
		Yes	50	5 hr	7 hr	7 hr	7 hr	7 hr
	Ikoma	No	100	2 hr	2 hr	3 hr	2 hr	2 hr
		Yes	100	2 hr	2 hr	2 hr	3 hr	3 hr
	Kindai	No	100	2 hr	2 hr	7 hr	2 days	3 days
		Yes	100	2 hr	3 hr	5 hr	5 hr	5 hr
Tetrachlorvinphos	Ikoma	No	50	5 days	4 days	4 days	5 days	7 days
		Yes	50	3 days	2 days	3 days	3 days	3 days
	Kindai	No	50	2 days	11 days	50%	40%	40%
		Yes	50	3 days	3 days	8 days	10 days	90%
	Ikoma	No	100	3 days	5 days	6 days	6 days	8 days
		Yes	100	2 days	2 days	3 days	3 days	2 days
	Kindai	No	100	4 days	10%	80%	50%	80%
		Yes	100	3 days	3 days	8 days	7 days	11 days
Pyridaphenthion	Ikoma	No	50	3 days	3 days	5 days	7 days	80%
		Yes	50	3 days	3 days	2 days	2 days	4 days
	Kindai	No	50	5 days	5 days	10 days	9 days	60%
		Yes	50	4 days	3 days	4 days	4 days	5 days
	Ikoma	No	100	3 days	4 days	5 days	7 days	60%
		Yes	100	3 days	4 days	4 days	3 days	5 days
	Kindai	No	100	3 days	4 days	4 days	4 days	4 days
		Yes	100	3 days	3 days	3 days	3 days	4 days

a) Treatment by autoclaving.

b) Concentration of organophosphate.

c) Rate of mortality of termites after 14 days of incubation.

Table 4. Effects of the addition of Sanpurasu to soils on termiticidal efficacy of the organophosphates in a contact toxicity test, with contact period needed for death of all termites tested

Chemical	Soil	Treat. ^{a)}	Con. ^{b)} (ppm)	Time for deaths of all termites with incubation of sample in soil for : days				
				0	5	10	20	30
Chlorpyrifos	Ikoma	No	100	2 hr	3 hr	2 hr	3 hr	2 hr
		Yes	100	2 hr	2 hr	3 hr	3 hr	3 hr
	Kindai	No	100	5 hr	2 hr	2 hr	5 hr	7 hr
		Yes	100	2 hr	2 hr	3 hr	5 hr	7 hr
Fenitrothion	Ikoma	No	100	5 hr	7 hr	3 days	2 days	4 days
		Yes	100	5 hr	5 hr	7 hr	7 hr	7 hr
	Kindai	No	100	2 days	3 days	5 days	50% ^{c)}	30%
		Yes	100	1 days	2 hr	7 days	80%	50%
Phoxim	Ikoma	No	100	2 hr	2 hr	3 hr	2 hr	2 hr
		Yes	100	3 hr	3 hr	2 hr	3 hr	3 hr
	Kindai	No	100	2 hr	2 hr	7 hr	2 days	3 days
		Yes	100	2 hr	2 hr	7 hr	7 hr	2 days
Tetrachlorvinphos	Ikoma	No	100	3 days	5 days	6 days	6 days	8 days
		Yes	100	2 days	4 days	3 days	3 days	4 days
	Kindai	No	100	4 days	80%	80%	50%	30%
		Yes	100	2 days	4 days	80%	80%	30%
Pyridaphenthion	Ikoma	No	100	3 days	4 days	8 days	7 days	8 days
		Yes	100	2 days	3 days	3 days	3 days	3 days
	Kindai	No	100	3 days	4 days	4 days	8 days	8 days
		Yes	100	3 days	5 days	5 days	7 days	7 days

a) Sanpurasu added.

b) Concentration of organophosphate.

c) Rate of mortality of termites after 14 days of incubation.

いずれの有機リン系薬剤においてもサンプラス添加によってその残存率が著しく高くなり、特に生駒土壌において効果的である。近大構内土壌ではサンプラス50 ppm 添加では十分に微生物活性を抑えることができず、特に土壌中での安定性の小さい薬剤フェニトロチオンやテトラクロルビンホスでは、サンプラス添加土壌でも残存率がかなり低下した。サンプラス添加による各有機リン剤の残存率の高い順位はクロルピリホス>ピリダフェンチオン>ホキシム>フェニトロチオン>テトラクロルビンホスの順である。クロルピリホスが土壌中で比較的高い安定性を示すのは未反応あるいは分解によって生成するトリクロルピリジノールが抗菌力を持つため、さらに高い抗菌力を持つサンプラスを添加することによって微生物活性がさらに抑えられ、高い残存率を示すことが明かである。また、サンプラスは防カビ剤でバクテリアに対しては高い抗菌力を示す薬剤とは言えないのでバクテリアを十分に抑制することができず、バクテリアによる薬剤の分解を防げなかったことも考えられ、今後この点の検討も必要である。

2. 接触試験による薬剤の残効率

接触試験の結果は Table 3, 4 に示される。

どの薬剤も薬剤分解試験の残存率の結果と同様に培養20～30日経過した近大構内無処理土壌でかなり効力の低下が見られた。残存率と接触試験の残効率との間にはほぼ相関の関係が見られる。ただし残存率が小さい割にその残効率が高い薬剤もあり、その薬剤が本来持っている殺蟻効力の違いによって接触試験の残効率は残存率の値にその薬剤の殺蟻効力が加わるため、残存率と異なる変動を示す。ホキシムは薬剤の分解試験では無処理土壌においてはかなり分解性を示し、残存率は小さかったが、接触試験の結果では高い残効率を示した。反対にピリダフェンチオンは比較的高い残存率を示したが、残効率はホキシムより小さくやや低かった。フェニトロチオンは無処理土壌では分解され易く残存率は小さいが、オートクレープ処理やサンプラス添加処理などによって残存率が高められると残効率も高く、本来の殺蟻効力は高い薬剤と考える。

これら薬剤の接触試験による残効性の高い順位

は、クロルピリホス>ホキシム>ピリダフェンチオン≧フェニトロチオン≧テトラクロルピホスの順である。これは30日間培養の結果であり、さらに長期間の培養結果を検討する必要がある。

IV 結 論

以上の結果から、有機リン系防蟻剤を土壌処理剤として使用する場合には土壌中で分解され、その防蟻効力は残効期間に一定の限度がある。土壌中の分解の主役は土壌微生物であり、近大構内土壌のように微生物活性の高い土壌では分解が早く進み残存率が著しく低くなる。またオートクレーブ処理や殺菌剤サンプリングの添加処理によって分解を抑制し、防蟻剤の残存率、残効率が高くなることも実験の結果明らかである。従って、薬剤効力を長続きさせるためには薬剤の分解を活発にする代表的な土壌微生物を検討し、それらの菌に対して効果的な殺菌剤の添加、あるいは薬剤のカプセル化を併せて考えなければならない。

有機リン系薬剤は種類によって土壌中での分解率は著しく異なり、その残存率、残効率に大きな違いがみられた。高い安定性を示した薬剤はクロルピリホスであり、比較的高い残存率を示した薬剤はピリダフェンチオンで、残存率の割に高い残効率を示した薬剤はホキシムであった。オートクレーブ処理土

壤の中で近大構内土壌では殺菌処理にもかかわらず薬剤の分解が進んだのは、殺菌が不十分であったためとも考えられるが、有機リン系薬剤の分解は土壌のpHや有機質などの化学成分や土壌中の金属イオンによっても分解に影響されるという報告があり^{4,9)}、今後それらとの関連についてもさらに検討が必要である。

引用文献

- 1) 志沢寿保：木材保存, 12(3), 248~250(1986)
- 2) 布施五郎：Makoto, 62, 1~8 (1988)
- 3) TSUNODA, K., YOSHIMURA, T., and NISHIMOTO, K.: Material u. Organismen 24, 1-1, 17~25 (1989)
- 4) 古賀公一：環境管理技術, 4(6), 15~21(1986)
- 5) 田中平三, 土田満, 手島石夫：しろあり, 73, 4~16 (1988)
- 6) 椿啓介：日本防菌防蟻学会誌, 18, 235~241 (1990)
- 7) 布施五郎：未発表
- 8) 田中真樹, 飯島倫明, 檜垣宮都：木材保存, 15(3), 105~113 (1989)
- 9) 田中真樹, 飯島倫明, 檜垣宮都：木材保存, 15(3), 5~13 (1989)