# 殺そ剤に含まれるリン化亜鉛量の経時変化

# 鈴木熙\*前崎武人\*

Daily changes of zinc Phosphid in rodenticide Hiroshi Suzuki\* and Takehito Maesaki\*

#### はじめに

現在,殺そ剤としてもっとも多量に使用されているのは,リン化亜鉛剤  $(Zn_3P_2)$  である。

リン化亜鉛は,乾燥した空気中ではかなり安定した物質であるが,うすい酸などがあると容易に分解し,また,野外でも水などによって徐々に分解して,リン化水素ガス(フォスフィン,PH3)と亜鉛の塩を生ずるとされている(高安 1972)

このリン化水素ガスは無色の悪臭のあるガスで,はげしい毒性をもっている。野そなどがリン化亜鉛殺そ剤を喫食すると,胃内で胃酸(HCI)によりリン化亜鉛が分解してガスが発生し,それによって中毒死するのである。

このため,リン化亜鉛殺そ剤を野外に散布したとき,どの位の期間ガスが発生するかを知ることは,殺そカ, 他の動物への影響,土壌残留性を知るうえで重要な問題であると考えられる。

われわれはリン化亜鉛殺そ剤の毒性の変化を調査するため , 昭和 49 年の夏季と秋季の 2 回にわたり , それ ぞれ 2 ヵ月間リン化亜鉛の殺そ剤および原末を室外に放置し ,その中のリン化亜鉛の残存量を経時的に測定した。 ここにその概要を報告する。

# 試料および方法

試料は, リン化亜鉛剤(1kg6,000粒)とリン化亜鉛原末である。

用いたリン化亜鉛剤中のリン化亜鉛含有量は,1.5%となっている。しかし,この含有量にはばらつきのあることが予想されるので,その程度をしるための分析を行なった。結果は表 - 1 のとおりである。これによると,殺そ剤中のリン化亜鉛含有量は,1.34~1.66%で平均1.48%である。試料の量が多いほどばらつきが少ない傾向が認められる。

このことから , 用いたリン化亜鉛剤は 1.5%のリン化亜鉛を含むものとし , 1 試料の量は約 10g とした。リン化亜鉛原末は約 1 g を用いた。

実験方法はつぎのとおりである。

試料を内径  $9\,\mathrm{cm}$  のシャーレ,および純水を入れた  $200\mathrm{cc}$  用ビーカーにいれ,前者を無処理区,後者を水漬

\* 北海道立林業試験場 Hokkaido Forest Experiment Station ,Bibai , Hokkaid , 079-01 .

[北海道林業試験場報告 第13号 昭和50年10月 Bulletin of the Hokkaido Forest Experiment Station, No. 13, October, 1975]

表-1 リン化亜鉛剤 (1.5%含有) に含まれる Zn,P,量

Table 1 . Zinc phosphide including rodenticide .

試料 No . Sample No .	重 さ Weight (g)	Zn₃P₂ 含有量 Amount of Zn₃P₂ (g)	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> 含有量 Rate of Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (%)
1	0.1342	0.0018	1.34
2	0.1544	0.0024	1.55
3	0.1503	0.0025	1.66
4	2.0441	0.0293	1.43
5	1.4928	0.0231	1.54
6	5.0384	0.0752	1.49

処理区とした。これらを木製の箱の中に入れて,雨,風が直接あたらないようにビニールのおおいをして室外に 放置した。放置場所は当試験場の屋上である。

なお,水漬処理区では,ビーカー内の水がなくならないように時々純水を加えた。

これらの試料を一定期間ごとにとりだし,リン化亜鉛の残存量を測定した。測定は,夏季の実験では放置後15日,30日,45日,および60日の4回であり,秋季の実験では放置後10日,20日,30日,45日,および60日の5回である。1回の分析個数は,無処理区4個,水漬処理区3個であり,その平均値をリン化亜鉛の残存量とした。

実験期間は,昭和49年6月4日から8月3日(夏季)と,10月2日から12月1日(秋季)までである。

#### リン化亜鉛の定量分析

リン化亜鉛は水などによって次式のように徐々に分解するが, 生ずる亜鉛化合物は水に不溶である。

 $Zn_3P_2 + 3H_2O 2PH_3 + 3ZnO$ (リン化亜鉛)(水)(リン化水素)(酸化亜鉛)

一方,リン化亜鉛に希塩酸を加えた場合には次式のように分解し, このときに生ずる塩化亜鉛( $\mathbf{ZnCl}_2$ )は水に可溶である。

> 2 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> + 12 H Cl 4 P H<sub>3</sub> + 6 Z n Cl<sub>2</sub> (リン化亜鉛)(塩酸)(リン化水素)(塩化亜鉛)

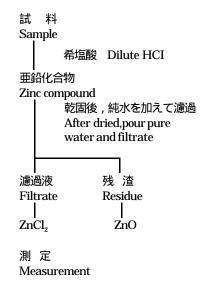


図-1 リン化亜鉛分析の手順

**Fig.1** . Procedure in analysis of Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> .

今回の実験では,一定期間放置した試料を図 - 1 にしめした手順で処理し,水に不溶の酸化亜鉛(ZnO)を除去した後,塩化亜鉛を測定し,リン化亜鉛量に換算した。

なお,測定には日立208型原子吸光装置を用いた。

#### 結果および考察

試験結果として,夏季の水漬処理区の結果をしめすと,表-2 ようである。この表からわかるように,各試料のリン化亜鉛の残存率には,かなりのばらつきがみられ,とくに殺そ剤の場合には大きい。しかし,それらの平均値は,経過日数とともに次第に低下していく傾向がみられる。

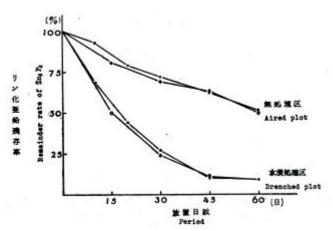
表 - 2 リン亜鉛剤 , リン化亜鉛原末の水漬放置試験結果 (夏季) **Table 2** . Results of drenched rodenticide and zinc phosphide under outdoors (Summer).

リン化亜鉛剤 Rodenticide				リン化亜鉛原末 Zinc phosphide					
	放置前の Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	放置後の Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Zn ¸P ,の 残存率	平均	放置日数	放置前の Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	放置後の Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> の 残存率	平均
Peri- od	Amount of Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> before set out door	Amount of Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> before set out door	Remain- der rate of Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Aver- age	Peri- od	Amount of Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> before set out door	Amount of Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> before set out door	Remain- der rate of Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Aver- age
(日)	(g)	(g)	(%)	(%)	(日)	(g)	(g)	(%)	(%)
15	$\begin{cases} 0.0944 \\ 0.0921 \\ 0.1140 \end{cases}$	0.054 0.045 0.051	57.20 49.51 44.91	50.68	15	$\begin{cases} 1.3794 \\ 0.7222 \\ 0.6853 \end{cases}$	1.102 0.567 0.563	79.89 78.51 82.15	80.45
30	$\begin{cases} 0.1230 \\ 0.1031 \end{cases}$	0.033 0.021	$27.07 \ 20.75$	24.01	30	$\begin{cases} 1.1989 \\ 1.8595 \\ 0.9817 \end{cases}$	0.855 1.370 0.626	$ \begin{array}{c} 71.31 \\ 73.67 \\ 63.76 \end{array} $	69.58
45	$\begin{cases} 0.0941 \\ 0.0599 \\ 0.1047 \end{cases}$	0.013 0.004 0.013	13.81 6.67 12.41	10.96	45	$\begin{cases} 1.0732 \\ 1.2082 \\ 1.8122 \end{cases}$	0.730 0.740 1.050	68.02 61.24 57.94	62.40
60	$\begin{cases} 0.1276 \\ 0.0893 \\ 0.1040 \end{cases}$	0.013 0.008 0.009	$   \begin{array}{c}     10.18 \\     9.51 \\     8.65   \end{array} $	9.44	60	$\begin{cases} 1.5152 \\ 1.5057 \\ 0.9093 \end{cases}$	0.800 0.690 0.460	52.79 45.82 50.58	49.73

そこで,今回の試験結果を一定期間ごとに 平均したもので図示すると,図-2および図-3 のようになる。図-2にはリン化亜鉛剤の,図 -3にはリン化亜鉛原末の放置日数とリン化亜 鉛残存率の関係をしめしてある。

これらの2つの図から,毒性の深化,すなわちリン化亜鉛の変化の状態をみるとつぎのようになる。

まず,リン化亜鉛の分解には,水や酸の他に温度や光の強さなども影響することが考えられるので,夏季と秋季2の回実験を行なった。しかし,今回の結果からは水漬処理区,無処理



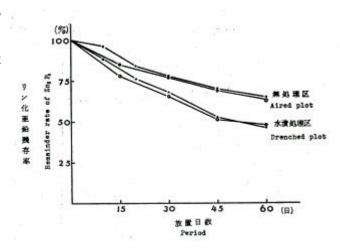
**図 - 2** 殺そ剤の毒性変化( - : 夏冬 , - : 秋季) **Fig . 2** . The variation of the poison in the rodenticide . ( - : Summer , - : Autumn)

区ともリン化亜鉛の残存率は、秋季の方が夏季に比較して若干高い傾向にあるが、大きな相違はみられない。

つぎに,処理方法による変化の違いを,リン化 亜鉛剤の場合についてみると(図-2),水漬処理区 では,放置後 15 日で殺そ剤中のリン化亜鉛の残存 率ぼ 50%と急激な減少をしめしており,30 日で 25%,45 日で 10%と減少していき,以後はあまり 変化なく60 日では9%という結果となっている。

これに対して,無処理区では,放置後 15 日で80%,30日で70%,45日で62%,60日では49%という結果となっている。リン化亜鉛の残存率は,水漬処理区と比較するとかなりゆるやかな減少をしめしており,放置後15日では1.6倍,60日では5.4倍ほど高い値となっている。

このように,リン化亜鉛の残存率が水漬処理区 と無処理区とで大幅に異なるのは,リン化亜鉛が水



**図-3** リン化亜鉛原末の毒性変化 ( - : 夏季 , - : 秋季)

Fig. 3 . The variation of the poison in the zine phosphide .

( - : Summer , - : Autumn)

により徐々に分解されるためと考えられる。また,水漬処理区では,殺そ剤基質としての小麦粉・油脂などが腐敗して,これによって生じた有機酸により分解が進んだ可能性も考えられる。

つぎに,リン化亜鉛原末についてみると(図-3),水漬処理区では,放置後15日で80%,30日で66%,45日で52%,60日で47%のリン化亜鉛残存率となっている。一方,無処理区では,放置後15日で87%,30日で78%,45日で70%,60日では64%という結果となった。リン化亜鉛の残存率は,リン化亜鉛剤の場合と同様,水漬処理区の方が低い値となっている。しかし,両区ともリン化亜鉛剤と比較するとかなり高い値となっており,とくに水漬処理区において著しい(放置後15日で1.6倍,60日で5.2倍)。また,両区の差もあまり大きくなく,放置後15日で無処理区は水漬処理区の1.1倍,60日では1.4倍の値となっている。

リン化亜鉛剤とリン化亜鉛原末の水漬処理区で,リン化亜鉛の残存率に大きな差がみられるのは,水による分解の他に,前述したように,殺そ剤基剤の腐敗によって生じた有機酸の存在が原因であると考えられる。これは水中の殺そ剤がほぼ1週間で崩壊し,腐敗がはじまることからも明らかである。

佐藤(1971)は,リン化亜鉛殺そ剤水潰放置試験を 25 の恒温器内で行ない,放置試料に硫酸( $H_2SO_4$ )を加えてリン化水素を発生させ,この量を測定することによってリン化亜鉛の残存量を定量している。それによると,20 日間放置で 46%,45 日間放置で 9%の残存率となっている。この値を今回のリン化亜鉛剤水漬処理試験結果と比較すると,リン化亜鉛の測定方法,実験条件に多少の相違はあるが,ほぼ同じような値が得られている。このことから,今回の分析方法でも,十分な結果が得られていると考えられる。

佐藤(1971)はまた,室外放置試験も行っているが、20 日間放置で 69%,50 日間放置で 12%の残存率となっている。この方法は,殺そ剤を室外にそのまま放置して残存率を測定したため,当然,雨などの影響を受けていることが考えられる。

林地に散布された殺そ剤は,雨・雪・風などの気象や,土壌の影響をうけるわけであるが,その毒性の変化は,殺そ剤のおかれた環境条件によってかなり相違するものと思われる。

今回試験した無処理区の結果は、水分の影響をほとんどうけない状態で放置されたので,リン化亜鉛の残存量の上限値であり,水漬処理区の結果は、過湿の状態なので下限値であろう。

- 1. リン化亜鉛殺そ剤の毒性の変化を調査するため,殺そ剤とリン化亜鉛原末を夏季と秋季の2回,2ヵ 月間室外に放置し,リン化亜鉛の残存率を測定した。
- 2. 測定方法としては,試料に塩酸を加え,これによって生じた塩化亜鉛中の亜鉛(水に可溶性)を原子吸光装置で分析して,リン化亜鉛に換算する方法を用いた。
- 3. 水漬処理区では,毒性の残存率が15日開放置で50%,60日開放置で9%と急激な減少をしめした。 一方,無処理区では,各々80%と49%となっており,水漬処理区に比べて,1.6倍,5.4倍と高い値となった。
- 4. リン化亜鉛の分解には,水による影響がかなり大きく,殺そ剤の湿潤,崩壊,腐敗が分解を促進させることが認められた。
- 5. 実際に林地に散布された殺そ剤の毒性の残存率は、その置かれた環境条件によってかなり異なると思われるが、無処理区と水漬処理区の値の間に入るものと思われる。

## 油 文

高安知彦 1972 殺そ剤の公害問題とは II 環境汚染をめぐって . 野ねずみ 109:1-3

佐藤三郎 1971 リン化亜鉛殺そ剤の毒性の変化 . 野ねずみ 102:31-2

## **Summary**

This investigation was studied to fined the decrease of the poison in the zinc phosphide rodenticide. The zinc phosphide rodenticide was set out of doors for two months in summer and autumn of 1974 and the remainder rate of the zinc phosphide was measured periodically.

The quantitative analysis of zinc phosphide was as follows: The zinc phosphide rodenticide was treated with hydrogen chloride, the zinc phosphide was decomposed and yielded water soluble zinc chloride and phosphine. This zinc chloride was measured by atomic analyzer and it was converted into zinc phosphide in the rodenticide.

In drenched rodenticide, the remainder rate of the poison decreased rapidly and its value declined to 50 percent after fifteen days and 9 percent after sixty days. On the other hand, in aired rodenticide, the remainder rate of the poison indicated to decrease mildly compared with the former and its value declined to 80 percent and 49 percent respectively.

The split of zinc phosphide seemed to be influenced by water and the decomposition of the rodenticide seemed to accelerate the split of zinc phosphide .

When the zinc phosphide rodenticide was spreaded over the plantation , the remainder rate of poison will be different value by environment . We consider that the remainder rate of poison takes value between drenched rodenticide and aired rodenticide of this experiment .