

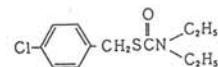
## 29. ベンチオカーブ

[物質名] ベンチオカーブ

CAS番号: No. 28249-77-6

別名 (ISO) : thiobencarb ; サターン

化学名 (IUPAC) : S-4-chlorobenzyl diethylthiocarbamate



### 29.1 物理化学的性状<sup>1) 2) 3) 4) 6) 18)</sup>

ベンチオカーブは無色（帯黄色）の液体で、比重は1.16で水より重く、融点は3.3°Cである。沸点はかなり高く、蒸気圧が非常に小さいため、殆ど蒸発しないと考えられる。水には殆ど溶けないが、多くの有機溶媒に溶解する。酸性、中性、塩基性領域で安定していて、また熱にも安定している。ベンチオカーブのオクタノール／水分配係数は比較的大きいので、土壤にかなり吸着される可能性が大きい。生物濃縮係数も大きくないので、水生生物に高濃縮される可能性は小さい。

分子式（分子量）: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>2</sub> (257.8)

性状（外観）: 無色液体；帶黄色液体

比重: d(20/4) 1.16

沸点: 126~129°C / 0.008mmHg

融点: 3.3°C

凝固点: 不明

屈折率: 不明

蒸気圧: 2.2 × 10<sup>-5</sup>mmHg(23°C) ; 0.35mmHg(109°C)

溶解度（水）: 約30ppm

溶解性: 有機溶媒に可溶

安定性: 酸性・塩基性で安定；100°C、7日間の熱処理で安定

オクタノール/水分配係数: 3.3 (対数値)<sup>6)</sup> ; 3.42 (対数値)<sup>3)</sup>

生物濃縮係数 (BCF): 20~100 (淡水魚)<sup>18)</sup>

### 29.2 生産量及び用途<sup>1) 2) 5)</sup>

ベンチオカーブはクミアイ化によって開発された水田除草剤であり、1970年から主要水田雑草であるノビエ、コナギ、マッパイなどに対して、播種期から本田中期にわたって広い生育段階で使用されている。またプロメトリントとの混合により、麦類、豆類、芋類、野菜類の除草に適用されている。

ベンチオカーブの生産量、輸入量及び輸出量は農薬取締法により把握され、下記の通りである。1975年に最高使用量となり、それ以降減少傾向にあるが、近年最も多量に用いられている水田除草剤の一つである。

国内原体生産量（トン）1983~1989 : 9275, 6275, 5150, 4259, 5071, 5005, 4798t

原体輸出量・輸入量(1986): 輸出量=2504 トン

用途: 除草剤 (チオカルバート系) ; 主に稻 (ノビエ・マッパイ) 従として野菜・豆類等

### 29.3 分析方法<sup>6) 7)</sup>

現時点の水中ベンチオカーブ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-M SまたはキャピラリーカラムGC-F T D、E C Dを組み合わせたものである。但し、汚濁の著しい試料水及びキャピラリーカラムGC-E C Dの組合せは前処理に引き続いて、フロリジルカラムクロマトグラフィーによるクリー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。ベンチオカーブ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、試料水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n-ヘキサン100mlを加えてKD濃縮器及び窒素吹き付けで正確に1mlに濃縮する。固相抽出では、試料水1Lを分液ロートに採取し、アスピレータによる減圧下、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正確に1mlに濃縮する。これら濃縮液の一定量をGC-M SまたはGC-F T D、E C Dに注入して、定量する<sup>6)</sup>。この分析法による定量下限値はGC-M Sで0.01ppb、GC-F T D、E C Dで0.2ppb、0.1ppbである<sup>7)</sup>。但し、環境庁環境保健部(1993年)の平成4年度化学物質分析法開発調査報告書<sup>8)</sup>では、GC-M Sの定量下限値を0.3ppbとしている。

濃縮法<sup>6)</sup>: 溶媒抽出 (n-ヘキサン) の回収率94%<sup>(1)</sup>

; 溶媒抽出 (ジクロロメチレン) の回収率92%<sup>(2)</sup>

; 固相抽出 (Sep-pack C<sub>18</sub>) の回収率86、94、98%<sup>(3)</sup>

注<sup>(1)</sup>蒸留水1Lに標準品農薬0.25μg添加し、塩化ナトリウム30gを溶解させた後、ヘキサン100mlで1回振とう抽出した。この時の回収率である。

注<sup>(2)</sup>蒸留水1Lに標準品農薬0.25μg添加し、塩化ナトリウム30gを溶解させた後、塩化メチレン100mlで1回振とう抽出した。この時の回収率である。

注<sup>(3)</sup>蒸留水1Lに標準品農薬1.0μg、0.5μg、0.33μg添加した水溶液をSep-Pak C<sub>18</sub>カートリッジカラムに通した。この時の回収率である。

### 29.4 環境中での挙動<sup>8) 9) 10) 11) 12) 13) 14) 15) 16) 17)</sup>

ベンチオカーブは水稻用除草剤として使用され、環境中に放出される。環境中に放出された多くは、最初土壤、水、茎葉に存在する。

ベンチオカーブの水中半減期は4~6日であるとされている。しかし、環境庁環境保健部<sup>8)</sup>は分解性スクリーニングで、水中のベンチオカーブは5日間暗所、明所（光照射）にて約8%しか分解しないと報告し、一方石川ら<sup>9)</sup>は水中のベンチオカーブは速やかに光分解されると報告している。また過酸化水素が共存すると分解速度は著しく速まる<sup>10)</sup>。

ベンチオカーブは揮散しやすく、水の蒸発と比例して共蒸留される。しかし、ベンチオカーブの水溶液に土壤を入れると、ベンチオカーブは速やかに土壤に吸着され、揮散は著しく抑えられる<sup>10)</sup>。水溶液から揮散し、大気中に移行したベンチオカーブは太陽光で速やかに分解する<sup>9)</sup>。

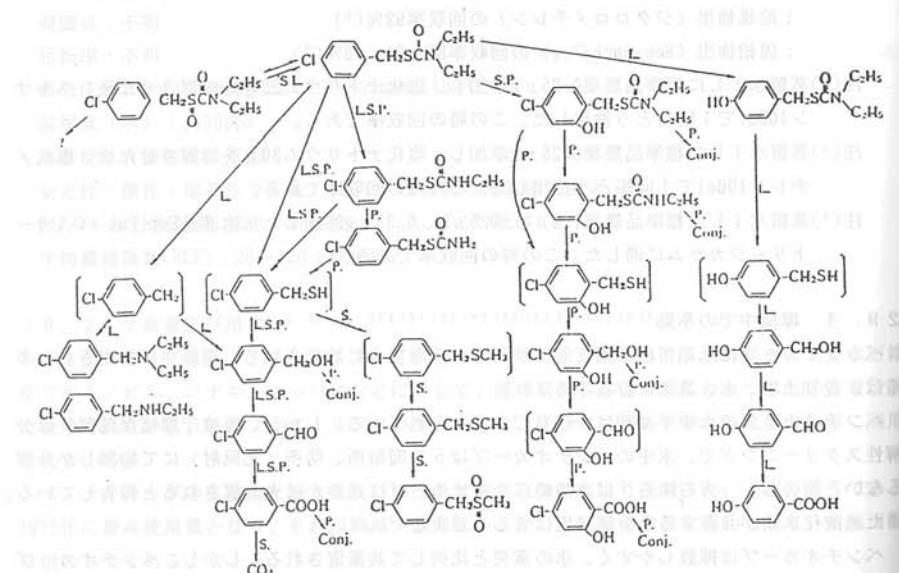
土壤における分解速度は酸化的条件下（畑地）で早く、還元的条件下（水田）で遅い。同じ灌水条件でも、浅水は深水より分解速度が早い<sup>11) 12)</sup>。ベンチオカーブは殺菌土壤ではほとんど分解しない<sup>11)</sup>。土壤中のベンチオカーブは脱エチル、エステル結合の加水分解、イオウの酸化、

ベンゼン環の水酸化ではじまる好気的な分解経路によって分解する。石川ら<sup>12), 13)</sup>は環境(土壤、植物、光)中におけるベンチオカーブの分解を詳細に解明している。この分解経路を下図に示す。

水中ベンチオカーブ濃度の調査報告例は非常に多い。その多くある報告例の内、田面水中のベンチオカーブの濃度は散布直後で約2ppmであり<sup>14)</sup>、田面からの流出水中濃度は最高時290ppb、429ppb等であると報告されている<sup>14)</sup>。厚生省「公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究」の1991年全国主要河川水調査<sup>15)</sup>では、最高濃度は18.6ppbであった。またその他文献より河川水では最高濃度40ppbの報告がある。水中ベンチオカーブ濃度は排水路から河川、湖沼、海へ流れ行くに従って減少し、また散布時期から時間の経過と共に減少して行き、河川では9月以降では0.2ppb以下になることが多い<sup>14)</sup>。

魚介類中ベンチオカーブ濃度の調査報告例は少ない。その少ない報告例の内、佐藤ら<sup>16)</sup>は1980~1981年に宮城県内で採取したシジミからベンチオカーブを最高9.7ppm検出した。渡辺ら<sup>14)</sup>は相模川のアユから、魚肉部0.25ppm、内臓部1.44ppmのベンチオカーブを検出し、中村ら<sup>14)</sup>はオイカワ等から最高0.4ppm検出し、京都府<sup>14)</sup>でも0.2~0.7ppm検出した。なお、これらのベンチオカーブ濃度も散布時期、試料採取位置により、大きく異なっていた。

ベンチオカーブは塩素処理により容易に分解するので、河川水を水道原水とする水道水から、散布時期にベンチオカーブ自身は検出されずに、その分解生成物(p-クロロベンズアルデヒド、P-クロロベンジルアルコール、P-クロロベンジルクロライド等)が検出される。



環境(土壤、植物、光)中におけるベンチオカーブの分解推定経路

S: 土壤 P: 植物 L: 光 Conj: conjugate

水中半減期: 4~6日<sup>15)</sup>

光分解生成物: p-Chlorobenzylalcohol, p-Chlorobenzaldehyde, p-Chlorobenzoic acid等  
土壤生分解半減期: 容器内の畑地条件では40~80日<sup>17)</sup>

; 容器の水田条件では7~100日<sup>17)</sup>

; 野外の水田では約14日<sup>17)</sup>

生分解生成物: Desbenthiocarb, Hydroxybenthiocarb, S-benzyl N,N-diethylthiocarbamate (DBN) 等

## 参考文献

- 農業ハンドブック 1989年版編集委員会: 農業ハンドブック 1989年版, 日本植物防疫 協会.
- 富沢長次郎・上路雅子・腰岡正二: 1989年版 最新農業データブック, ソフトサイエンス社.
- 平井明(1989): ベンチオカーブの毒性学的安全性, 農業通信, 127, 41-45.
- 森田昌敏・寺沢潤一(1991): 農業の物性, 水質汚濁研究, 14, 75-78.
- 日本植物防疫協会(1987, 1990): 農業要覧.
- 奥村為男・今村清(1991): キャビラリー・GC/MSによる農薬の一斉分析について, 水質汚濁研究, 14, 109-122.
- 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, 14, 516-520.
- 環境庁環境保健部(1993): ベンチオカーブ, 平成4年度化学物質分析法開発調査報告書.
- Ishikawa, K., Y. Nakamura, Y. Niki and S. Kuwatsuka(1977): Photodegradation of benthiocarb herbicide, J. Pesticide Sci., 2, 17-25.
- Ishikawa, K., Y. Nakamura and S. Kuwatsuka(1977): Volatilization of benthiocarb herbicide from the aqueous solution and soil, J. Pesticide Sci., 2, 127-134.
- Nakamura, Y., K. Ishikawa, and S. Kuwatsuka(1977): Degradation of benthiocarb in soil conditions, J. Pesticide Sci., 2, 7-16.
- Ishikawa, K., Y. Nakamura and S. Kuwatsuka(1976): Degradation of benthiocarb herbicide in soil, J. Pesticide Sci., 1, 49-57.
- 鍛塚昭三(1977): 除草剤の土壤及び植物体における分解、代謝、行動に関する研究, J. Pesticide Sci., 2, 204-213.
- 山田忠男(1985): 水田除草剤の環境における動態, 30, 1-20.
- 高木博夫(1991): 水系汚染農薬とその使用実態, 水質汚濁研究, 14, 510-515.
- 鈴木滋・佐藤信俊(1983): 水田用除草剤の魚介類中の残留, 宮城県保健環境センター年報, 1, 53-54.
- 山本出・深見順一: 農薬-デザインと開発指針-, ソフトサイエンス社.
- Watanabe S., Watanabe S., and Ito k.(1983): Investigation on the contamination of freshwater fish with herbicides, 日本農薬学会誌, 8, 47-53.

## 2.9.5 人の健康への影響

### (1) 動物への影響

影響	経路	動物	用量	期間
D07:D17	経口	ラット	LD50 920 mg/kg	4H
	吸入	ラット	LCL <sub>50</sub> 7700E+04 mg/m <sup>3</sup>	
	経皮	ラット	LD50 2900 mg/kg	
	経口	マウス	LD50 560 mg/kg	
	経皮	マウス	LD50 10 g/kg	
	腹腔内	マウス	LD50 1338 mg/kg	
	経口	鶏	LD50 673 mg/kg	

## 2.9.6 水生生物への影響

ベンチオカーブは魚毒性Bで分類されており、コイの48時間LC<sub>50</sub>が1.7~3.6mg/Lとされている。その他にベンチオカーブの水生生物に及ぼす毒性影響を表1にまとめる。

表1 ベンチオカーブ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	参考文献
<b>I. 淡水生物</b>			
<i>Daphnia magna</i> (ミジンコ)	96時間LC <sub>50</sub>	1.2 mg/L	8
<i>Brachionus ureolaris</i> (ワムシ)	6日間EC <sub>50</sub>	0.056 mg/L	11
<i>Moina macrocopa</i> (タマミジンコ)	産仔数 EC <sub>50</sub>	0.066 mg/L	11
<i>Culex pipiens</i> L. (蚊の幼虫)	96時間LC <sub>50</sub>	7.0 mg/L	3
コイ	原体、24時間TL <sub>m</sub>	1.7 mg/L	4
コイ	96時間LC <sub>50</sub>	1.5 mg/L	6
コミズムシ (若令幼虫)	原体、48時間TL <sub>m</sub>	3.5 mg/L	5
チビミズムシ (若令幼虫)	乳剤、48時間TL <sub>m</sub>	7.3 mg/L	5
フタバカゲロウ (若令幼虫)	乳剤、48時間TL <sub>m</sub>	1.2 mg/L	5
シオカラトンボ (若令幼虫)	乳剤、48時間TL <sub>m</sub>	5.7 mg/L	5
アキアカネ (若令幼虫)	乳剤、48時間TL <sub>m</sub>	10 mg/L	5
Steelhead (淡水魚)	96時間LC <sub>50</sub>	0.79 mg/L	7
Chinook salmon (淡水魚)	96時間LC <sub>50</sub>	0.76 mg/L	7
Chanel catfish (淡水魚)	96時間LC <sub>50</sub>	1.8 mg/L	7
Striped bass (淡水魚)	96時間LC <sub>50</sub>	0.76 mg/L	7
<i>Orecoetes nais</i> (淡水魚)	96時間LC <sub>50</sub>	2.0 mg/L	8
<i>Procambarus clarkii</i> (淡水魚)	96時間LC <sub>50</sub>	6.5 mg/L	8
<i>Salmo gairdneri</i> (ニジマス)	96時間LC <sub>50</sub>	1.2 mg/L	8
<i>Ictalurus punctatus</i> (ナマズ)	96時間LC <sub>50</sub>	2.3 mg/L	8
<i>Lepomis macrochirus</i> (ブルーギル)	96時間LC <sub>50</sub>	1.7 mg/L	8
マゴイ	48時間TL <sub>m</sub>	1.5 mg/L	7
ワキン	乳剤、48時間TL <sub>m</sub>	3.6 mg/L	7
ヒメダカ	48時間TL <sub>m</sub>	4.4 mg/L	7
ドジョウ	乳剤、48時間TL <sub>m</sub>	7.2 mg/L	7
オタマジャクシ	48時間TL <sub>m</sub>	3.5 mg/L	7
ミジンコ	3時間TL <sub>m</sub>	0.75 mg/L	7
セスジミジンコ	3時間TL <sub>m</sub>	0.68 mg/L	7
タマジミジンコ	3時間TL <sub>m</sub>	0.50 mg/L	7
レッドスネル	48時間TL <sub>m</sub>	15 mg/L	7
カワニナ	48時間TL <sub>m</sub>	5.0 mg/L	7
マルタニシ	48時間TL <sub>m</sub>	5.8 mg/L	7
サカマキガイ	48時間TL <sub>m</sub>	5.2 mg/L	7
アサリ	96時間TL <sub>m</sub>	0.80 mg/L	7
アメリカザリガニ	72時間TL <sub>m</sub>	14 mg/L	7
<b>II. 海水生物</b>			
<i>S. costatum</i> (海水珪藻)	細胞数、96時間EC <sub>50</sub>	0.650 mg/L	1
	吸光度、96時間EC <sub>50</sub>	0.640 mg/L	1
<i>S. costatum</i> (海水珪藻)	96時間EC <sub>50</sub>	0.39 mg/L	10
<i>Mysidopsis bahia</i> (海水エビ)	96時間LC <sub>50</sub>	0.33 mg/L	2
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i> (Amphipod アミ)	96時間LC <sub>50</sub>	1.0 mg/L	8
<i>Cyprinodon variegatus</i> (海水魚) (Sheepshead minnow)	96時間LC <sub>50</sub>	1.37 mg/L	2
ブリ稚魚	粒剤 7%、24時間TL <sub>m</sub>	2.4 mg/L	4

表1 ベンチオカーブの水生生物に及ぼす毒性影響 (つづき)

供試生物	試験及び評価方法	結果	参考文献
<i>Leuresthes tenuis</i> (海水魚)	0日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.269 mg/L	9
	0日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.267 mg/L	9
	7日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.549 mg/L	9
	7日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.247 mg/L	9
	14日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.660 mg/L	9
	14日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.386 mg/L	9
	28日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.522 mg/L	9
	28日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.362 mg/L	9
<i>Menidia menidia</i> (海水魚) (Atlantic silverside)	0日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.531 mg/L	9
	0日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.380 mg/L	9
	7日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.400 mg/L	9
	7日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.199 mg/L	9
	14日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.840 mg/L	9
	14日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.455 mg/L	9
	28日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.703 mg/L	9
	28日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.674 mg/L	9
<i>Menidia peninsulae</i> (海水魚) (Tidewater silverside)	0日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.560 mg/L	9
	0日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.328 mg/L	9
	7日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.324 mg/L	9
	7日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.383 mg/L	9
	14日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	0.511 mg/L	9
	14日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.455 mg/L	9
	28日魚、止水、96時間LC <sub>50</sub>	1.405 mg/L	9
	28日魚、流れ系、96時間LC <sub>50</sub>	0.865 mg/L	9

\* なお、図中から読みとった参考値として、ミジンコ (*D. magna*) の48時間LC<sub>50</sub>は、1.9~2.1mg/L、同様にタマミジンコ (*Moina macrocopa*) の場合、1.8~2.1mg/Lである<sup>12)</sup>。

#### 参考文献

- Walsh, G.E., et al. (1980) A marine bioassay method: results with pesticides and industrial wastes. Water Air and Soil pollution, 13, 45-55.
- Schimmel, S., et al. (1983) Acute toxicity, bioaccumulation, and persistence of AC 222, 705, Benthiocarb, Chlorpyrifos, Fenvalerate, Methyl Parathion, and Permethrin in the estuarine environment. J. Agri. Food Chem., 31, 104-113.
- Gaaboub, I.A., et al. (1981) Joint action of six herbicides with malathion against mosquito larvae of *Culex pipiens* L.. Toxicology, 20, 61-70.
- 馬場啓輔ら (1974) 農薬の海水魚に対する毒性 II. 静岡水質試験研究報告、9、43-52.
- 西内康浩 (1981) 農薬の水生動物に対する影響評価 I. 生態化学、4、31-46.
- 西内康浩 (1972) 農薬検査報告、122
- Finlayson, B.J. and Faggella, G.A. (1986) Comparison of laboratory and field observations of fish exposed to the herbicides molinate and thibencarb. Trans. Am. Fish. Soc., 115, 882-890.
- Sanders, H.O. and Hunn, J.B. (1982) Toxicity, bioconcentration, and depuration of the herbicides Bolero 8EC in freshwater invertebrates and fish. Bul. Japan Soc. Sci. Fish., 48, 1139-1143.
- Borthwick, P.W., et al. (1985) Comparative acute sensitivities of early life stages of atherinid fishes to Chlorpyrifos and Thiobencarb. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 14, 465-473.
- Walsh, G.E., et al. (1987) Comparison of the EC50s of algal toxicity tests calculated by four methods. Environ. Toxicol. Chem., 6, 767-770.
- 島山成久 (1988) ワムシ、ミジンコ及びユスリカの増殖に及ぼす水中及び食物中の除草剤の影響、国立公害研究所研究報告第114号、59-71.
- Hatakeyama, S. and Sugaya, Y. (1989) A freshwater shrimp (*Paratya compressa improvisa*) as a sensitive test organism to pesticides. Environ. Pollution, 59, 325-336.

## 29.7 処理方法<sup>1), 2)</sup>

水中のベンチオカーブを除去する方法には活性炭吸着とオゾン処理がある。ベンチオカーブの活性炭による吸着性は他の農薬に比べるとあまりよくないが、オゾン処理に対しては易分解性であるとされている。凝集沈殿-砂ろ過-オゾン処理-粒状活性炭ろ過より成るあるパイロットプラント（処理水量10m<sup>3</sup>/日）を用いた実験の結果では、原水に5μg/Lの濃度で添加したベンチオカーブが、各段階の処理水中ではそれぞれ66、54、1、及び0%に減少した。また、オゾン処理-粒状活性炭ろ過のある室内実験では、原水中的ベンチオカーブ濃度10μg/Lに対して除去率77.7%がえられている。ベンチオカーブがオゾン分解されると、4-クロロベンゼンメタノール、4-クロロベンズアルデヒド、及び4-クロロベンゾイックアシッドが生成される。ベンチオカーブは塩素処理でも分解されるが、クロロトルエン、クロロベンズアルデヒド、クロロベンジルクロライド、エチルクロロベンゾエート、クロロベンジルアセテート、クロロベンジルアルコール等が生成されることに注意する必要がある。

## 参考文献

- 1) 相沢貴子、高木博夫、真柄泰基、武田明治、安藤正典(1991) 公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究、環境保全成果集、平成3年3月、9-1~9-19.
- 2) 相沢貴子、高木博夫、真柄泰基、武田明治、安藤正典(1992) 公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究、環境保全成果集、平成4年3月、12-1~12-30.

## 29.8 法規制等

### (1) 規制対象物質の指定

農薬取締法

### (2) 労働環境大気許容基準

### (3) 環境水水質基準

### (4) 飲料水水質基準

### (5) 発がん性評価