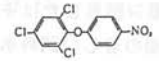


3 1. クロルニトロフェン (CNP)

〔物質名〕クロルニトロフェン (CNP)

C A S 番号 : No. 1836-77-7



別名 (ISO) : Chlornitrofen ; MO

化学名 (IUPAC) : 2,4,6-Trichlorophenyl-4'-nitrophenyl ether

3 1. 1 物理化学的性状^{1) 2) 3) 4) 7) 14) 21)}

CNPは黄褐色白色の結晶粉末で、無臭である。比重は1.6243で水より重く、融点は107°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。水には殆ど溶けず、またアルコールにわずかししか溶けないが、ベンゼン、キシレン等の有機溶媒に溶解する。CNPのオクタノール/水分配係数は大きいので、土壤に吸着され、また生物濃縮係数も非常に大きく、水生生物に高濃縮される。

分子式 (分子量) : $C_{12}H_9Cl_3NO_2$ (318.6)

性状 (外観) : 黄褐色結晶性粉末

比重 : $d(23/) 1.6243$

沸点 : 210°C/6~7mmHg

融点 : 107°C

凝固点 : 不明

屈折率 : 不明

蒸気圧 : 2.4×10^{-5} mmHg (20°C)

溶解度 (水) : 0.25ppm ; 約0.3ppm¹⁴⁾

溶解性 : ベンゼンに可溶、アルコールに僅溶

安定性 : 不明

オクタノール/水分配係数 : 4.5 (対数値)⁷⁾ ; 5.09 (対数値)³⁾

生物濃縮係数 (BCF) : 1109 (淡水魚モツゴ)¹⁴⁾ ; 420~8000 (淡水魚)²¹⁾

3 1. 2 生産量及び用途^{1) 2) 3) 6)}

昭和36年頃の主な水田除草剤はPCPで、その魚毒性が問題になっていた。CNPはPCPの代替品として、三井東洋化学より開発された低魚毒性の水田用除草剤である。

CNPは非ホルモン型の接触性除草剤で、水田初期のほとんどの雑草に強い防除効果を示すが、雑草が大きくなるにつれて急速に効力が落ちてくる。また土壤や漏水条件及び気象条件に影響されず、稲に対して薬害が少なく、安価であるので、大量に使用されている。

CNPの生産量、輸入量及び輸出量は農業取締法により把握され、下記の通りである。1974年に最高使用量になり、それ以降減少傾向にあるが、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 : 2070, 1912, 2449, 2236, 1281, 1870, 1412t

原体輸出量・輸入量 (1986) : 輸出量 = 154トン

用途 : 除草剤 (ジフェニルエーテル系) ; 主に稲 (ヒエ等) 従として野菜

3.1.3 分析方法^{7), 8)}

現時点の水中CNP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-MSまたはキャピラリーカラムGC-FTD、ECD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-ECD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ほぼ良好である。CNP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-MSまたはGC-NPD (ECD) に注入して、定量する⁷⁾。この分析法による定量下限値はGC-MSで0.01ppb、GC-FTD、ECDで0.2ppb、0.01ppbである⁸⁾。

濃縮法⁷⁾：溶媒抽出 (n-ヘキサン) の回収率85%⁽¹⁾

；溶媒抽出 (ジクロロメチレン) の回収率78%⁽²⁾

；固相抽出 (Sep-pack C₁₈) の回収率91、85、86%⁽³⁾

注⁽¹⁾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⁽²⁾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⁽³⁾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 C₁₈カートリッジカラムに通した。この時の回収率である。

3.1.4 環境中での挙動^{9) 10) 11) 12) 13) 14) 15) 16) 17) 18) 19) 20)}

CNPは主に水稲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、最初土壌、水、茎葉に存在する。

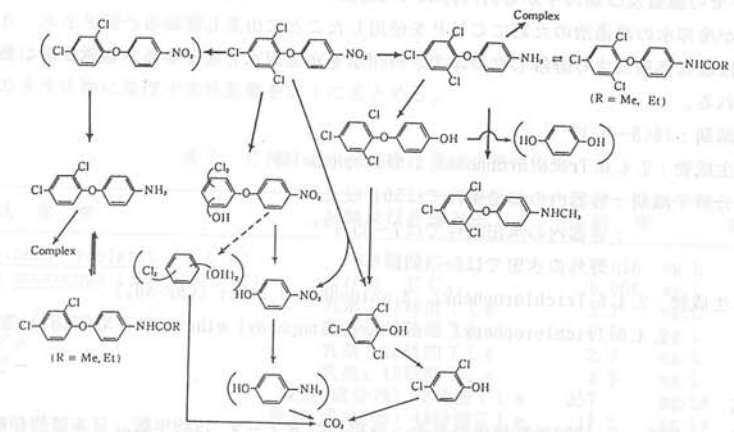
CNPの水の中半減期は18(3~6)日であるとされている。しかし、環境庁環境保健部⁹⁾は分解性スクリーニングで、水中のCNPは5日間暗所、明所(光照射)にて殆ど分解しないと報告し、一方、鉄塚¹⁰⁾は水中のCNPは比較的容易に太陽光で分解し、更に光分解生成物の内、エーテルで抽出できない水溶性物質、CNPアミノ体、CNPのClのOH置換体、フェノール類等を確認している。

オクタノール/水分係数は大きいので、地下水への浸透は一般に極めて少ないと考えられているが、反する事例もある。

CNPの沸点はかなり高く、蒸気圧は低いので、蒸発しにくい。即ち大気中に移行しにくい。大気中に移行したCNPは光分解を受けると考えられる。

CNPの土壌生分解は畑条件に比較して、灌水条件(水田)の土壌中で著しく分解する。即ち生分解半減期は著しく短くなる。灌水条件(水田)の土壌中の生分解は主にニトロ基の還元で、

生成したアミノ体は土壌粒子、特に土壌有機物とイオン結合及び共有結合で結合し、土壌中に比較的長く残留¹¹⁾する。ニトロ基の還元は微生物代謝¹²⁾によっても行われるが、微生物活動によって生成した2価鉄によっても還元される。以上の事柄を鉄塚^{10) 13)}は詳細に解明している。この分解経路を下图に示す。



土壤中及び微生物によるCNPの分解推定経路

水中CNP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、CNP粒剤の慣行施用圃場における田面水中濃度¹⁴⁾は最高濃度表示であるが、施用直後で180ppb、3時間後で72ppb、1日後で59ppbとなり、かなり急速に減少していると報告されている。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¹⁵⁾では、最高濃度は1.21ppbであり、また環境庁環境保健部¹⁶⁾は1989年度(昭和57年度)全国の河川水調査を行い、54件中3件検出し、その濃度は0.005~0.027ppbであったと報告している。その他文献調査より河川水では最高濃度16ppbの報告がある。水中CNP濃度は排水路から河川、湖沼、海へ流れて行くに従って減少する。大きい河川水中の濃度は1ppb以下になることが多く、海水からの

検出例は極まれである¹¹⁾。なお、これらCNP濃度は散布時期、時間、試料採取位置により、大きく異なり、また散布時期を過ぎると急速に減少し、検出されなくなる。

魚介類中CNP濃度の調査報告例も非常に多い。その多くある報告例の内、鈴木、佐藤ら¹⁷⁾は1978~1982年に宮城県内の河川から採取したドジョウ、フナ、シジミから数十ppmのCNPを検出している。また新潟県のオйкаワ4.4ppm、輸出用ニジマス2.2ppmが高い値であり、他は1.2ppm以下で続いている¹¹⁾。いずれの場合も、水田にCNPの使用される5~6月に高い値が検出され、その後減少し検出限界以下になる事例が多い。一方、海水域から採取した魚介類のCNP検出量は低い。しかし、山岸ら¹⁸⁾¹⁹⁾は1977年に東京湾の海水域から採取したムラサキガイから1.04ppm、マハゼの臓器及び筋肉中から91.4ppm、0.36ppmのCNPを検出している。これは東京湾に臨むある企業が冷却水の藻退治のためにCNPを使用したことに由来している。

CNPは塩素処理により分解しないので、河川水を水道原水としている水道水から、散布時期に検出される。

水中半減期: 18(3~6)日¹⁵⁾

光分解生成物: 2,4,6-Trichlorophenol, 4-Nitrophenol等

土壌生分解半減期: 容器内の畑地条件では50日以上²⁰⁾

; 容器内の水田条件では7~35日²⁰⁾

; 野外の水田では6~19日²⁰⁾

生分解生成物: 2,4,6-Trichlorophenyl, 4-aminophenyl ether (CNP-NH₂),

2,4,6-Trichlorophenyl 4-acethylaminophenyl ether (CNP-NHCOCH₃) 等

参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 三井東洋化学精密化学品事業部(1991): CNPの毒性試験の概要, 農業時報, 398, 28-33.
- 4) 森田昌敏・寺沢潤一(1991): 農業の物性, 水質汚濁研究, 14, 75-78.
- 5) 化学工業日報社(1987,1989): 9887の化学商品, 10889の化学商品.
- 6) 日本植物防疫協会(1987,1990): 農業要覧.
- 7) 奥村為男・今村清(1991): キャピラリー・GC/MSによる農業の一斉分析について, 水質汚濁研究, 14, 109-122.
- 8) 安藤正典(1991): 厚生省におけるゴルフ場使用農業の検査方法について, 水質汚濁研究, 14, 516-520.
- 9) 環境庁保健調査部(1983): CNP, 昭和57年度化学物質分析法開発調査報告書.
- 10) 鎌塚昭三(1977): 除草剤の土壌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, 201-213.
- 11) 山田忠男(1976): ジフェニルエーテル系除草剤の土壌中における動態, 植物防疫, 30, 312-318.
- 12) Niki, y. and Kwatsuka, S.(1976): Soil Sci. Plant Nutr., 22, 223.
- 13) Kwatsuka, S., Y. Niki, M. Oyamada and H. Ohyama(1976): Fate of diphenyl ether herbicides in soils and plants. Proc. 5th Asian Pacific Wee Sci. Soc. Confr., 223.
- 14) 山田忠男(1985): 水田除草剤の環境中における動態, 30, 1-20.
- 15) 高木博夫(1991): 水系汚染農業とその使用実態, 水質汚濁研究, 14, 510-515.
- 16) 環境庁環境保健部(1989): 化学物質と環境, P401.
- 17) 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.
- 18) 山岸達典・秋山和幸(1979): CNPの東京湾産アサリ、底質、海水中での残留濃度の推移, 東京衛研年報, 30, 123-126.
- 19) 山岸達典・秋山和幸(1979): CNPによる東京湾産魚貝類の汚染, 東京衛研年報, 30, 127-132.
- 20) 山本出・深見順一: 農業-デザインと開発指針-, ソフトサイエンス社.

21) Watanabe S., Watanabe S., and Ito k.(1983): Investigation on the contamination of freshwater fish with herbicides, 日本農業学会誌, 8, 47-53.

3 1. 5 人の健康への影響

(1) 動物への影響

経路	動物	用量
経口	ラット	LD50 1.0800E+04 mg/kg
経口	マウス	LD50 1.1800E+04 mg/kg

3 1. 6 水生生物への影響

CNPは魚毒性Aで分類されており、コイの48時間LC₅₀が>40mg/Lとされている。その他にCNPの水生生物に及ぼす毒性影響を表1にまとめる。

表1 CNP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
Brachionus ureolaris (ワムシ)	6日間EC ₅₀	0.056 mg/L	5
Moina macrocopa (タマミジンコ)	産仔数 EC ₅₀	0.066 mg/L	5
コイ	乳剤、48時間T L m	3.7 mg/L	1
カダヤシ	乳剤、48時間T L m	6.6 mg/L	1
ヒメダカ	乳剤、48時間T L m	2.7 mg/L	1
グッピー	乳剤、48時間T L m	4.5 mg/L	1
コイ	粒剤(成分7%) 48時間T L m	357 mg/L*	2
コイ	乳剤(成分20%) 48時間T L m	18.5 mg/L*	2
コミズムシ(若令幼虫)	粒剤、48時間T L m	4.3 mg/L	3
チビズムシ(若令幼虫)	粒剤、48時間T L m	160 mg/L	3
フタバカゲロウ(若令幼虫)	粒剤、48時間T L m	3.0 mg/L	3
シオカラトンボ(若令幼虫)	粒剤、48時間T L m	>40 mg/L	3
アキアカネ(若令幼虫)	粒剤、48時間T L m	>40 mg/L	3
ブリ稚魚	粒剤(成分9%) 24時間T L m	>10 mg/L*	4
マゴイ	48時間T L m	>40 mg/L	7
ワキン	48時間T L m	>10 mg/L	7
ヒメダカ	48時間T L m	>40 mg/L	7
ドジョウ	48時間T L m	33 mg/L	7
オタマジャクシ	乳剤、48時間T L m	14 mg/L	7
ミジンコ	3時間T L m	>40 mg/L	7
セスジミジンコ	3時間T L m	>40 mg/L	7
タマミジンコ	3時間T L m	>40 mg/L	7
レッドスネル	48時間T L m	33 mg/L	7
カワナナ	48時間T L m	20 mg/L	7
マルタニシ	48時間T L m	35 mg/L	7
サカマキガイ	48時間T L m	16 mg/L	7
アサリ	乳剤、96時間T L m	0.73 mg/L	7
アメリカザリガニ	72時間T L m	>40 mg/L	7

* 製剤としてのT L m値を示す

** 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LC₅₀は、0.4~0.5mg/L、同様にタマミジンコ (*Moina macrocopa*) の場合、0.42mg/Lである⁶⁾。

参考文献

- 1) 西内康浩 (1977) カダヤシ等の農薬感受性、生活と環境、22、28-31.
- 2) 西内康浩 (1979) 農薬製剤の数種淡水産動物に対する毒性、水産増殖、27、36-41.
- 3) 西内康浩 (1981) 農薬の水生物に対する影響評価Ⅰ. 生態化学、4、31-46.
- 4) 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.
- 5) 畠山成久 (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.
- 6) Hatakeyama, S. and Sugaya, Y. (1989) A freshwater shrimp (*Paratya compressa improvisa*) as a sensitive test organism to pesticides. Environ. Pollution, 59, 325-336.
- 7) 高橋保雄 (1992) の資料による

3.1.7 処理方法^{1), 2)}

水中のCNPを除去する方法には活性炭吸着とオゾン処理がある。CNPの活性炭による吸着性は、他の農薬に比べるとよくない。オゾン処理による分解性は中程度とされている。凝集沈澱-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10m³/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CNPが、各段階の処理水中ではそれぞれ63、22、4、及び1%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、原水中のCNP濃度10μg/Lに対して除去率91.2%がえられている。CNPがオゾン分解されると、トリクロロフェノールが生成されることに注意する必要がある。CNPは塩素処理では分解されにくい。

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.

3.1.8 法規制等

(1) 規制対象物質の指定¹⁾

農薬取締法

危険物船舶運送及び貯蔵規則：引火性液体類(第3条告示別表第5)

航空法：引火性液体(施行規則第194条告示別表第3)

港則法：危険物；引火性液体類(施行規則第12条)

(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

参考文献

- 1) 化学工業日報社(1992) 11892の化学商品.