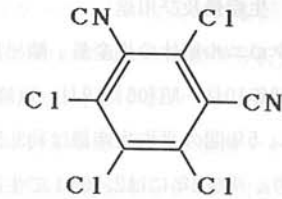


10. クロロタロニル

[物質名] TPN

ISO農薬名: chlorothalonil

商品名: ダコニール(Daconil)



化学名(IUPAC): 2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile

CAS = 1897-45-6、RTECS = NT2600000

10.1 物理化学的性状

クロロタロニルはダイヤモンドアルカリ社が開発したアリルニトリル系の殺菌剤である¹⁾。外観は白色の結晶であり、水への溶解性は極めて低いが、アセトンに2%、シクロヘキサノンとジメチルホルムアミドに3%、ジメチルスルホキシドとキシレンに2%、ケロシンには1%以下の溶解度をもつ²⁾。酸性から中性領域では、安定性が高いが、塩基性領域ではゆっくりと分解し、3-cyano-2,4,5,6-tetrachlorobenzamideや4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrileの分解産物を生成する。後者のヒドロキシ体はpH5-9の領域で安定性に存在する。クロロタロニルは光や紫外線に安定。土壌への吸着性が高く、吸着は有機物量に影響されない³⁾。クロロタロニルは皮膚障害を起こし易い^{4,5)}。非水溶性の有機塩素化合物であるにも関わらず生物濃縮性は低いが、魚類への毒性は極めて高い^{5,6)}。

分子式: $C_6Cl_4N_2$

分子量: 265.89

外観: 白色結晶

融点: 250-251°C^{2,3)}

沸点: 350°C/760mmHg^{2,3)}

蒸気圧: 9.2mmHg (170.4°C)²⁾、 2.0×10^{-6} mmHg (25°C)³⁾

水溶解度: 0.6mg/l (25°C)²⁾、1.2mg/l (25°C)³⁾

ヘンリー則定数: 2.4×10^{-7} atm \cdot m³/mol (推定値)

オクタノール/水分配係数(対数値): 2.3⁷⁾、4.38⁸⁾

土壌有機物吸着分配係数: 5,800 (推定値)⁹⁾

生物濃縮係数: 271 (藻類)⁸⁾、11 (イガイ)¹⁰⁾、18 (魚類)⁸⁾、820 (推定値)⁹⁾

10.2 生産量及び用途

クロロタロニル原体の生産量、輸出量および全国流通量を次表に示した。昭和61農薬年度（昭和60年10月～昭和61年9月）以降、原体生産量は増加傾向にあり、平成2年には4,387 tに達し、5年間の平均生産量は約3,500 tである¹¹⁾。生産量の増加に伴って、輸出量が伸びており、平成2年には2,705 tで生産量の約60%を占める。一方、使用量に対応する流通量は、全国ベースで昭和61年の約1,700 tから平成2年の約700 tまで年々減少の一途を辿っており、ここ5年間の平均は1,200 t程度である。

クロロタロニルの生産量、輸出量および流通量

	農薬年度					
	昭和61年	昭和62年	昭和63年	平成元年	平成2年	平均
原体生産量	2,586	3,341	3,730	3,542	4,387	3,517
原体輸出量	755	1,831	2,059	2,278	2,705	1,926
全国流通量	1,673.8	1,556.7	1,346.4	794.0	702.6	1,215

注：単位は t

クロロタロニルは細胞内の-SHと反応することによって殺菌作用をもたらす。広い範囲の菌に対して効力を発揮し、主に園芸作物、芝草、野菜類、果樹類の病害防除に使用される。用法は茎葉散布と土壌灌注であり、ハウス内ではくん煙、くん蒸がある。単剤としては、水和剤、粉剤、くん煙剤であり、チオファネートメチルとベノミルとの複合殺菌剤も使われている。主な適用病害にべと病、炭そ病、ウドンコ病、斑点病、立枯病、ブラウンパッチなどがある⁵⁾。

10.3 分析方法

クロロタロニルの分析は、ジクロロメタンで振盪抽出し、GC-ECDまたはGC/MSで定量する方法が一般的である。抽出ではオクタデシルシリルシリカゲル(ODS)など

を吸着剤とした固相抽出法も有効である。GCの分離カラムとして、充填型を利用した方法があるが、分離能と測定感度に優れたキャピラリーカラムが推奨される。

環境庁¹²⁻¹⁴⁾は、ゴルフ場農薬の排水に係るクロロタロニルの標準分析方法を次のように示している。試料400mlに塩化ナトリウム20gを加え、ジクロロメタン50mlで5分間振盪する。抽出は2回繰り返す。ジクロロメタン抽出液を合わせて、無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧濃縮器で1~2mlまで濃縮する。さらに、窒素気流をゆるやかに吹きつけてジクロロメタンを揮散させ、ヘキサン10mlに再溶解する。次いで、この粗抽出液をフロリジルカラムクロマトグラフィーで精製する。130℃で16時間焼成することで活性化したフロリジル5gをn-ヘキサンでクロマトグラフ管に湿式充填し、無水硫酸ナトリウム約4gを積層する。無水硫酸ナトリウムの頂部に粗抽出液を5mlのをせ、n-ヘキサンで洗浄した後、10%ジェチルエーテル含有n-ヘキサン60mlを流下させてクロロタロニルを溶出する。溶出液は減圧濃縮器で1~2mlまで濃縮し、さらに窒素気流で溶媒を揮散させたのち、n-ヘキサンで20ml定容とし、試験溶液とする。この試験溶液の2μlをGCに注入し、検量線に基づき濃度を算出する。GCの分離カラムは5%シリコンを液相とした充填カラム、検出器はECDを採用している。この方法の定量限界値は0.001mg/lである。また、厚生省の水道水安全対策¹⁵⁻¹⁷⁾では、キャピラリーカラムとGC/MSのSIM法による多成分分析法を採用している。試料水1lに塩化ナトリウム50gを加え、100mlのジクロロメタンで2回振盪抽出する。ジクロロメタン抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、n-ヘキサンを加えてロータリエバポレーターまたはKD-濃縮器で5mlまで濃縮し、窒素気流でさらに1mlとして、試験溶液とする。GCでの分離はメチルシリコン系の液相(膜厚0.25~0.53μm)をもつ溶融シリカキャピラリーカラム(長さ30m、内径0.25~0.53mm)、カラム槽の温度条件は、50℃(3分保持)→200℃(30℃/min、4分保持)→220℃(20℃、6分保持)→240℃(20℃/min、5分保持)を基本としている。検出はSIM法であり、クロロタロニルのモニターイオンの質量は264、266、268、109、124である。定量限界値は使用する装置あるいはその性能で異なり、水道水質における指針値の1/10を目安としており、クロロタロニルは0.004mg/lである。

このように、ゴルフ場農薬に係る分析方法では、溶媒抽出法が示されているが、固相抽出法も有効である⁷⁾。ODSカートリッジによる固相吸着法の概要の一例を示す。カートリッジは予めアセトンと精製水でコンディショニングする。このカートリッジにアスピレータを用いて試料水を通水する。流速は5~25ml/minが適当である。通水後、遠心分離または吸引によって脱水し、アセトンでクロロタロニルを溶出する。溶出液は、窒素気流下で

1mlまで濃縮し、測定に供する。

EPA¹⁸⁾は、Method 508にクロロタロニルの分析方法を示している。基本的には、ジクロロメタンによる液液抽出とキャピラリーカラムGC-ECD法であり、検出限界値は0.025 µg/Lである。

10.4 環境中での挙動

クロロタロニルは水田以外の農耕地や芝地で施用される。したがって、比較的好気的な土壌表面が最初の投入場所となる。温度25℃～35℃の好気的な土壌中では、クロロタロニルは砂壌土で1～16日、沈積壌土で8～31日、埴壌土で7～16日の半減期で分解する³⁾。培養温度が24.4～37.8℃、水分含量が0.6～8.9%の範囲で異なった条件に維持した砂質ないしシルト質の壌土でのクロロタロニルの分解性では、半減期が4日から40日以上の結果となり、水分含量あるいは温度が高いほど分解速度が速い³⁾。pH6.5～8の領域では、分解性に変化がないが、殺菌処理した土壌中では分解速度が著しく遅くなり、分解過程に微生物の関与が大きいことを示している。分解産物は、好気的条件下では主に4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile(DAC-3701)であり、次いで3-cyano-2,4,5,6-tetrachlorobenzamide(DS-19211)、trichloro-3-carboxybenzamide、3-cyanotrichlorohydroxybenzamideおよび3-cyanotrichlorobenzamideも確認される³⁾。クロロタロニル製剤を施用した温室内の砂壌土とシルト壌土での半減期に1～3ヶ月があり、野外において砂壌土に週1回の頻度で5週間散布した例では、半減期が1～2ヶ月である³⁾。また、クロロタロニルの畑と水田土壌におけるクロロタロニルの分解半減期は、それぞれ3～7日、0～1日の結果がある¹⁹⁾。シルトないし粘土質壌土の表面でクロロタロニルにUV光を照射しても変化しない³⁾。クロロタロニルはシルト壌土、粘土質壌土、砂壌土に強く吸着し、土壌中での移動性あるいは浸透性は低く、クロロタロニルの土壌中での移動性は有機物含量に依存しない³⁾。しかし、土壌が砂質であれば、移動性が高くなり、帯水層に達することがある^{3,20)}。主要な分解産物であるDAC-3701は親化合物のクロロタロニルに比べて、砂壌土、シルト壌土、粘土のいずれにおいても移動性が高くなる³⁾。

土壌表面のクロロタロニルの一部は水系に流出する。0.5 µg/Lのクロロタロニルを含む水溶液をpH5、7、9の3段階に調整して89日間暗所に置き、加水分解性を調べている²¹⁾。pH7以下では、クロロタロニル濃度に変化がなく、加水分解能が低いことを示している。しかし、pH9ではクロロタロニルは徐々に加水分解を起こす。その分解速度は一次式に従って

おり、1日当たりクロロタロニルの1.8%が分解を起こし、半減期は38.1日と見積もられている。89日後にはクロロタロニル濃度が0.08 µg/mlまで低下し、併せてDAC-3701とDS-19211の生成が認められている。これら3者の含有量組成はそれぞれ24、22、54%である。DAC-3701はpH5～7の水溶液中では分解しない³⁾。クロロタロニルの分解性は、pH以外に温度や生物群集によっても異なる。20 µg/Lのクロロタロニルを含む河川水を5℃と15℃の恒温槽に静置すると、5℃では半減期150.0時間、15℃では半減期80.0時間の速さで分解する⁸⁾。この河川水に藻類が付着した小石を入れ、曝気しながら5℃と15℃で培養すると、半減期はそれぞれ13.9と7.7時間となる⁸⁾。付着生物はクロロタロニルの蓄積と分解に寄与する。クロロタロニルは懸濁粒子には10⁶オーダーの濃縮率を示すが、藻類には10²オーダー、さらに魚類には10オーダーに低下する傾向があり、物理化学的性質が似た他の有機塩素化合物に比較して明らかに生物蓄積性が低い^{8,10)}。これは分子内のニトリル基が生物的な攻撃を受け易いためである。藻類や魚類による主な分解産物は、DAC-3701とDS-19211である。河川水中のクロロタロニルの消長には、比較的流程が速い状況においても揮散や吸着よりも生分解の過程が優占する⁸⁾。

クロロタロニルの一般河川・海域における調査事例は少ない。1984と5年の4月から9月にかけて淀川と大阪湾の河川水、海水、イガイ、タニシのクロロタロニルが分析されているが、いずれも不検出の結果を得ている²²⁾。環境庁²³⁾と厚生省²⁴⁾は1990年度のゴルフ場農業係の水質調査の結果を次のように報告している。排水口およびその直下：不検出～7 µg/L (6/2,772:検出数/総検体数)、水道原水：不検出～0.02 µg/L (2/869)、水道水：不検出～2.2 µg/L (4/388)。指針値あるいは目標値を超過した検体はない。

参考文献

- 1) 小坂璋吾 (1977): 殺菌剤の現状と問題点. 農業誌, Vol. 2, 323-331.
- 2) 富澤長次郎、上路雅子、腰岡政二 編 (1989): chlorothalonil. 1989年版 最新農業データブック, p78, ソフトサイエンス社.
- 3) U.S. EPA (1989): Chlorothalonil. In Drinking water health advisory: Pesticides, pp181-204, Lewis Publishers.
- 4) 化学工業日報社 (1992): TPN. 11692の化学商品, p1409.
- 5) 香月繁孝、飯塚慶久、後藤宗玄、数賀山靖 (1990): TPN剤. 農業便覧 [第7版], pp52-60, 農文協.
- 6) Davies, P.E. and White, R.W.G. (1985): The toxicology and metabolism of chlorothalonil in fish. I. lethal levels for *Salmo gairdneri*, *Galaxias maculatus*, *G. truttaceus* and *G. auratus* and the fate of 14C-TCIN in *S. gairdneri*. Aquat. Toxicol., Vol. 3, 93-105.

- 7) 奥村為男、今村清 (1991): キャピラリー・GC/MSによる農薬の一斉分析について。水質汚濁研究、Vol. 14、109-122.
- 8) Davies, P.E. (1988): Disappearance rates of Chlorothalonil (TCIN) in the aquatic environment. Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 40, 405-409.
- 9) Kenega, E.E. (1980): Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. Ecotoxicol. Environ. Saf., Vol. 4, 26-38.
- 10) Ernst, W., Doe, K., Jonah, P., young, J., Julien, G., and Hennigar, P. (1991): The toxicity of chlorothalonil to aquatic fauna and the impact of its operational use on a pond ecosystem. Arch. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 21, 1-9.
- 11) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修 (1987-1991): 昭和61~平成2農業年度版 農業要覧、日本植物防疫協会。
- 12) 環境庁水質保全局長 (1990): 環水土第77号「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について」(平成2年5月24日)。
- 13) 環境庁水質保全局長 (1990): 資料/排水に係る標準分析方法。公害と対策、Vol. 26、951-967.
- 14) 加藤誠哉 (1991): ゴルフ場使用農薬の環境水の分析法。PPM、Vol. 22(7)、44-56.
- 15) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長 (1990): 衛水第153号「ゴルフ場使用農薬に係る検査方法について」(平成2年5月31日)。
- 16) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長 (1991): 衛水第37号「ゴルフ場使用農薬に係る検査方法について」(平成3年2月28日)。
- 17) 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、Vol. 14、516-520.
- 18) Graves, R.L. (1989): Method 508, Revision 3.0: Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector, Environmental monitoring systems laboratory, Office of research and development, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268.
- 19) 金澤純 著 (1992): 農薬の環境科学。農薬の環境中動態と非標的生物への影響。合同出版。
- 20) Krawchuk, B.P., Webster, G.R., and Barrie, G.R. (1987): Movement of pesticides to groundwater in an irrigated soil. Water Pollut. Res. J. Canada, Vol. 22, 129-124.
- 21) Szalkowski, M.B. and Stallard, D.E. (1976): Effect of pH on the hydrolysis of chlorothalonil. J. Agr. Food Chem., Vol. 25, 208-210.
- 22) 村上保行、福島成彦、西宗高弘、末木賢三、田中涼一 (1990): 淀川及び大阪湾における含塩素有機除草剤及び殺菌剤の汚染調査、食衛誌、Vol. 31、36-43.
- 23) 環境庁水質保全局長 (1991): ゴルフ場暫定指導指針対象農薬に係る水質調査結果について (平成3年7月9日)。
- 24) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課 (1991): ゴルフ場使用農薬に係る調査結果について (平成3年7月30日)。

10.5 人の健康への影響

(1) 吸収・分布・代謝・排泄

雄ラットに¹⁴Cラベルのクロロタロニル1mg/kgを気管内投与、経口投与、経皮投与すると、48時間以内に僅か6%が血中又は尿中から回収された。クロロタロニルはin vitroの実験で細胞内SH基、ウシ胸腺ヒストン蛋白、ラット肝の核と反応するが、DNAとは反応しなかった。

(2) ヒトへの健康影響

日本の農業労働者88人にパッチテストを行い、10-28%が感受性を示した。また、35人は急性皮膚炎を発症した。クロロタロニルに対する高い反応性は温室労働者、野菜栽培者、殺虫剤による皮膚炎患者で認められた。また、クロロタロニルを含む防腐剤処理された木材に暴露された労働者に重篤で、再発性接触皮膚炎が報告されている¹⁾。

(3) 短期毒性

ラットの経口LD₅₀は10g/kg、マウスの経口LD₅₀は3.7g/kgである。

(4) 長期毒性及び発がん性

NCI(1978)の雌雄マウスの実験では時間荷重平均投与量で雄では2688、5375mg/kg、雌では3000、6000mg/kgで80週摂餌投与した。しかし、検体投与による腫瘍の発生は認められなかった²⁾。

NCI(1978)の雌雄ラットを用いた実験では時間荷重平均投与量で5063、10126mg/kgで80週摂餌投与した。腎尿管上皮の腺腫および腺がんが、対照0/62に対して雄で3/46、4/49が、雌で1/48、5/50が認められ、雌雄とも有意な用量依存性が示された²⁾。

(5) 生殖及び胎仔毒性

有効なデータなし。

(6) 遺伝毒性

サルモネラを用いた復帰突然変異原性試験では代謝活性化の有無に拘らず、陰性である。また、酵母および麹菌の分裂増殖での遺伝子交換を誘導しなかった。さらに、ハムスターの肺線維芽細胞で染色体異常を引き起こさなかった。

参考文献

- 1) Spencer, J.R., Bissell, S.R., Sanborn, J.R., Schneider, F.A., Margetich, S.S. and Krieger, R.I. (1991) Chlorothalonil exposure of workers on mechanical tomato harvesters. Toxicol. Lett. 55, 99-107.
- 2) NCI (1978) Bioassay of chlorothalonil for possible carcinogenicity. TR-41.

10.6 水生生物への影響

クロロタロニルの毒性は普通物で、魚毒性はC類とされる。

表1 クロロタロニル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
マゴイ	48時間 T L m	0.11 ppm
ワキン	48時間 T L m	0.17 ppm
ヒメダカ	48時間 T L m	0.088 ppm
ドジョウ	48時間 T L m	0.15 ppm
オタマジャクシ (ヒキガエル)	乳剤、48時間 T L m	0.16 ppm
ミジンコ	3時間 T L m	7.8 ppm
セスジミジンコ	3時間 T L m	8.0 ppm
タマミジンコ	3時間 T L m	>10 ppm
レッドスネル	水溶剤、48時間 T L m	15 ppm
カワニナ	水溶剤、48時間 T L m	9.0 ppm
マルタニシ	水溶剤、48時間 T L m	30 ppm
サカマキガイ	水溶剤、48時間 T L m	37 ppm

参考文献

- 山本 出・深見順一(編)：農薬—デザインと開発指針—、ソフトサイエンス社、1,064-1,081。
 田中二良(編)：水生生物と農薬、急性毒性資料編、水産科学シリーズ、サイエンティスト社、pp.351 (1978)
 上水試験方法：1985年版、日本水道協会、736-753。

10.7 処理方法^{1), 2)}

水中のクロロタロニルを除去する方法には活性炭吸着とオゾン処理がある。ある実験結果によると、原水中のクロロタロニル濃度が250 µg/L以下であれば、粉末活性炭を50mg/L添加することにより、水道で定められているクロロタロニルの「ゴルフ場使用農薬に係る暫定水質目標値」40 µg/Lを満たすことができる。しかし、フミン酸が共存する系では、その濃度が高くなるほど単位粉末活性炭当りのクロロタロニル吸着量が減少することも報告されている。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5 µg/Lの濃度で添加したクロ

ロタロニルが、各段階の処理水中ではそれぞれ74、48、61、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、原水中のクロロタロニル濃度10 µg/Lに対して除去率83.7%がえられている。クロロタロニルは塩素処理でも分解される。

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。

10.8 法規制等

- ①規制対象物質の指定
- ②労働環境大気許容濃度
- ③環境水水質基準
- ④飲料水水質基準
- ⑤発がん性評価

米国EPA¹⁾：B2(動物実験で発がん性の十分な証拠があるが、疫学上のデータが不十分なもの)

参考文献

- 1) U.S. EPA(1990) Drinking Water Regulations and Health Advisories. April 1990.