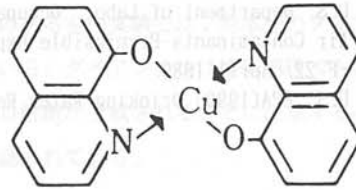


## 7. オキシン銅



「物質名」オキシン銅、oxine-copper、有機銅

C A S 番号：10380-28-6

商品名：キノンドー、オキシンドー

化学名：bis(quinolin-8-olato) copper

### 7. 1 物理化学的性状 <sup>1) 2) 3) 4)</sup>

黄緑色の粉末で融点は200℃以上、蒸気圧はない。水に溶けにくく、また、有機溶媒にも溶けにくい。銅イオンがオキシン(8-ヒドロキシキノリン)とキレート結合した形の化学構造を持っている。熱に安定でオクタノール/水分配係数は3.12(対数)となっている。

化学式：C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

分子量：351.85

比重：1.81

外観：黄緑色粉末

融点：200℃以上

水溶解度：不溶、難溶、1.9×10<sup>-5</sup> g/l<sup>4)</sup>

有機溶媒の溶解度(g/l)：ブタノール 0.2、クロロホルム0.2、ジクロロメタン0.2<sup>4)</sup>

安定性：熱に安定

ヘンリー定数：不明

オクタノール/水分配係数：log Pow=3.12<sup>4)</sup>

土壌有機物吸着分配係数：不明

生物濃縮倍率：不明

### 7. 2 生産量及び用途 <sup>2) 5) 6)</sup>

オキシン銅は、フランスのキノリン社が開発した殺菌剤で、殺菌作用は銅イオンを主体とするものであるが銅イオンの菌体への浸透が無機の銅より優れ呼吸阻害力大きい。主

にボルドー(硫酸銅)と同様な効果を示すが薬害は比較的少なく予防的に使用される。

果樹、野菜、花、芝草などの糸状菌病に用いられる。主な適用病として麦類の雪腐病、ウドンコ病、かぼちゃ、すいか、メロンのベト病、炭そ病、柑橘類のソウカ病、黒点病、リンゴの斑点落葉病、腐乱病、かき、ももの縮葉病、芝の雪腐病などである。

オキシン銅の過去5カ年の農業年度(農業年度は前年10月から9月まで)あたりの原体生産量及び全国流通量は次表に示した通りである<sup>9)</sup>。全国流通量は農業種類別出荷数量表より有効成分量を算出した。

オキシン銅の原体生産量は平成2年度を除き横ばいで、また、国内流通量もほぼ横ばいであった。

### オキシン銅有効成分の原体生産量及び全国流通量

昭和61年～平成2年農業年度

	S61年度	S62年度	S63年度	H元年度	H2年度	平均
原体生産量	224	257	263	266	457	293
国内流通量	528	514	589	602	560	559

注：単位は t

### 7. 3 分析方法の概要 <sup>7) 8) 9)</sup>

オキシン銅の分析法として環境庁の示した方法は、試料1Lを40℃の水浴中で20mlまで濃縮後300mlの分液ロートに移し100mlとする。塩酸、硫酸銅及びNaCl 30gを加えジクロロメタン100mlで洗浄する。抽出はこの水層をNaOHでpH7-8に調整後ジクロロメタン100mlで2回行う。無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮し、メタノールで定容した試験液をHPLCで定量する。

厚生省の示した方法では試料1Lを塩酸性下でジクロロメタン洗浄後、NaOHで中和し、ほう酸ナトリウム、NaClを加え、ジクロロメタンで2回抽出を行う。無水硫酸ナトリウムで脱水後、濃縮し、メタノールで定容した試験液をHPLCで定量する

HPLCの条件は環境庁法がスチレンジビニルベンゼン系のカラムに1%硝酸アルミニウム-メタノール溶液の移動層で蛍光検出器(励起380nm, 蛍光520nm)を使うのに対し、厚生

省法はODS系のカラムに0.2%EDTA含有0.05Mリン酸バッファー(pH3.5)-アセトニトリル溶液を移動層としてUVの検出器(240nm)を用いている。

環境庁、厚生省法ともに定量限界は1 $\mu$ g/L以上は可能であるとし、安藤はHPLC法での定量限界は0.1 $\mu$ g/Lとしている。

固相抽出によるオキシシン銅の抽出方法として、大野らは0.01MEDTA溶液、蒸留水、メタノール各5ml、及び蒸留水10mlでコンディショニングしたSep Pak C18を用いてpH6.5-6.8に調整した500ml試料水を通し、溶出にはメタノールが最適で4ml流すことで98%の回収率を得たと報告している。

#### 7.4 環境中での挙動 <sup>10) 11) 12) 13)</sup>

環境中に放出されたオキシシン銅は蒸気圧が無いことから大気への揮散する可能性は無い。土壤吸着係数ははっきりしないが水溶解度が低いことから水系への流出は土壤等の懸濁物質とともに引き起こされると考えられる。

オキシシン銅の環境中での分解について、柏原らはオキシシン銅の水中での分解実験を行い、光による分解は考慮する必要はないこと、また、微生物による分解を検討した結果、蒸留水及び滅菌した河川水ではほとんど分解しないが、河川水中では3日間で半減したと報告している。また、土壌中での分解速度についての半減期ははっきりしないが比較的早いと報告している<sup>13)</sup>。

環境水中でオキシシン銅の検出された例として、北海道のゴルフ場で芝草の雪腐病予防のため大量使用されたオキシシン銅が雪解けや降雨により河川流出した事例が報告されている。また、石塚らはゴルフ場のテストグリーンでオキシシン銅の流出実験を行い、表流水の流出濃度が300 $\mu$ g/L近くであったのに比べ地下排水中のオキシシン銅は0.5~3 $\mu$ g/Lの間と1/100の濃度であったと報告している<sup>10)</sup>。

全国におけるオキシシン銅の検出事例では平成2年度厚生省の行った調査によると水道原水536検体中オキシシン銅が検出されたのは15検体(最大濃度0.001mg/l)で水道水232検体中での検出は無かった<sup>11)</sup>。また、環境庁の平成2年度のゴルフ場排水口等での調査結果によると総検体数1550検体中で検出されたのは83検体で最大検出濃度は610 $\mu$ g/Lであった<sup>12)</sup>。

水中半減期 3日<sup>13)</sup>

土壌中での半減期 不明

#### 参考文献

- 1) 植村振作、河村宏(1988): 農薬の毒性辞典, 三省堂.
- 2) 農薬ハンドブック1989年版編集委員会(1989): 農薬ハンドブック1989年版, 日本植物防疫協会.
- 3) 富沢長次郎、上路雅子、腰岡正二(1989): 1989年版最新農薬データブック, ソフトサイエンス社.
- 4) アグロ・カネシヨウ株式会社開発部 et al(1991): 8-ヒドロキシキノリン銅の毒性試験の概要, 日本農薬学会誌, vol. 16, 563-567.
- 5) 化学工業日報社(1991): 11691の化学商品.
- 6) 日本植物防疫協会(1987, 1988, 1989, 1990, 1991): 農薬要覧.
- 7) 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: 環水土第77号 H2.5.24, 環境庁水質保全局長.
- 8) 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.
- 9) 大野浩之、青山大器(1991): ガスクロマトグラフィーによる水中オキシシン銅の定量, 衛生化学, vol. 37, 522-528.
- 10) 石塚千司 et al: ゴルフ場グリーンでの表流水発生実験と農薬流出について, 日本芝草学会平成3年度春季大会講演要旨集.
- 11) ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について: 衛水第192号 H3.7.30: 厚生省生活局水道環境部長.
- 12) 環境庁(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, 水質汚濁研究, vol. 14, 574-575.
- 13) 柏原守 et al(1991): ゴルフ場における雪腐れ防除剤の挙動, 札幌市衛生研究所年報, vol. 18, 161-164.

#### 7.5 人の健康への影響

- (1) 吸収・分布・代謝・排泄

有効なデータなし。

- (2) ヒトへの健康影響

有効なデータなし。

- (3) 短期毒性

ラット及びマウスの経口LD<sub>50</sub>は9930、3940mg/kgである。毒性症状として鎮静、呼吸障害、下痢が認められている<sup>1)</sup>。また、マウスの腹腔内投与によるLD<sub>50</sub>は67mg/kgである<sup>2)</sup>。

- (4) 長期毒性及び発がん性

マウスに39週間、156mg/kgを皮下注射した発がん性試験では適用部位に腫瘍の発生が認められているが、発がん性は疑わしいと判定されている<sup>3)</sup>。

- (5) 生殖及び胎仔毒性

有効なデータなし。

### (6) 遺伝毒性

サルモネラ試験ではマイクロソームによる活性化で変異原性が認められた<sup>4)</sup>。

### 参考文献

- 1) *Gigiiena i Sanitariya* (1986) 51, 85.
- 2) Bernstein, E.H., Pienta, P.W. and Gershon, H. (1963) Acute toxicity studies on 8-quinolinol and some derivatives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 5, 599-604.
- 3) *J. Natl. Cancer Inst.* (1960) 24, 109.
- 4) Moriya, M., Ohta, T., Watanabe, K., Miyazawa, T., Kato, K. and Shirasu, Y. (1983) Further mutagenicity studies on pesticides in bacterial reversion assay systems. *Mutat. Res.* 116, 185-216.

## 7. 6 水生生物への影響

オキシンの銅の毒性は普通物で、魚毒性はB類とされる。

表1 オキシンの銅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
ヒメダカ	24時間 T L m	0.075 - 0.095 ppm
ミジンコ	3時間 T L m	7.5 - >40 ppm
セズミジンコ	3時間 T L m	30 ppm
セズミジンコ	6時間 T L m	2.3 ppm
セズミジンコ	24時間 T L m	0.18 ppm
セズミジンコ	48時間 T L m	0.13 ppm
インドラヒラマキガイ	48時間 T L m	15 ppm
カワニナ	48時間 T L m	7.7 ppm
マルタニシ	48時間 T L m	20 ppm
サカマキガイ	48時間 T L m	13 ppm
フタバカゲロウ幼虫	48時間 T L m	>40 ppm
コミズムシ	48時間 T L m	650 ppm
チビミズムシ	48時間 T L m	280 ppm
シオカラトンボ幼虫	48時間 T L m	>40 ppm
アキアカネ幼虫	48時間 T L m	>40 ppm

### 参考文献

- 山本 出・深見順一(編)：農業-デザインと開発指針-、ソフトサイエンス社、1,064-1,081.

西内康浩(編)：続・水生生物と農業、急性毒性資料編Ⅱ、環境科学シリーズ、サイエンス社、pp.351 (1978)

上水試験方法：1985年版、日本水道協会、736-753.

## 7. 7 処理方法

データなし。

## 7. 8 法規制等

データなし。