

13. プロピザミド

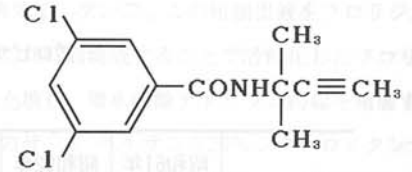
〔物質名〕プロピザミド

ISO農薬名：propryzamide

商品名：カーブ(kerb)

化学名(IUPAC)：3,5-dichloro-N-(1,1-dimethyl propynyl) benzamide

CAS = 23950-58-5、RTECS = CV3460000



13.1 物理化学的性状

プロピザミドはローム&ハース社が開発した酸アミド系の接触型非ホルモン型除草剤で、選択性が高い特徴がある^{1,2)}。3,5-ジクロロベンゾイルクロリドと1,1-ジメチルプロピニルアミンとの反応によって合成する。外観は白色の結晶で融点は155-156℃、水には難溶で、二塩化エチレンに5%、アセトニトリルとキシレンに10%、メタノールに15%、エチルスルホキシドに33%の溶解度をもつ¹⁾。土壌中での効力の持続性は長く、夏期に20日、春秋期に40日程度持続する³⁾。土壌中の移行性は中程度である³⁾。

分子式：C₁₂H₁₁Cl₂N₁O

分子量：256.13

外 観：白色結晶

融 点：155-156℃^{1,2,4)}

蒸気圧：4.35×10⁻⁷mmHg (25℃)¹⁾、8.5×10⁻⁶mmHg (25℃)⁴⁾

水溶解度：13mg/l¹⁾、15mg/l (25℃)^{3,4)}

ヘンリー則定数：1.9×10⁻⁶atm・m³/mol (計算値)

オクタノール/水分配係数 (対数値)：3.27¹⁾、2.3⁵⁾

土壌有機物吸着分配係数：1.065 (文献⁶⁾ から推定、水溶解度は13mg/l)

生物濃縮係数：145 (文献⁶⁾ から推定、水溶解度は13mg/l)

13.2 生産量及び用途

プロピザミドには、原体生産量および輸出入量に関する公表データはないが、全国総出荷量統計⁷⁾ から、昭和61～平成2農薬年度 (昭和60年10月～平成2年9月) の年間流通量は次表のように見積られる。量的には少ないが、昭和61年の16.8 t から平成2年の26.6 t まで

漸増の傾向にあり、平均流通量は21 tである。

プロピザミドの流通量

農業年度

	昭和61年	昭和62年	昭和63年	平成元年	平成2年	平均
全国流通量	16.8	17.5	21.4	24.5	26.6	21

注：単位：t

プロピザミドはカーブの商品名で50%含有の水和剤のみが流通している⁷⁾。非ホルモン型移行性の選択性土壌処理剤で畑地のイネ科および広葉の一年生雑草に高い除草効果を示す¹⁾。コウライシバ、ヒメコウライシバ、ノシバ、バビューダグラスの芝類やキク科のレタスには選択的に抵抗性があり、それらの除草剤として用いられる⁴⁾。しかし、ベントグラス系の芝には薬害が生じる。適用雑草はメヒシバ、ニワホコリ、スズメノカタビラ、チドメグサなど畑地雑草であり、キク科とカヤツリグサ科には効果が劣る。殺草機作は有糸分裂の阻害と考えられ、幼根から吸収され生育を停止させる雑草発生防止作用があり、発生後は効果がない⁴⁾。

13.3 分析方法

水中のプロピザミドの分析は、ジクロロメタンで抽出し、キャピラリーカラムGC/MSを用いて分離、定量する方法が一般的である。測定装置として、分子内の塩素や窒素原子に選択的に応答するGCのECD、NPD、FTD検出器も利用できるが、GC/MSに比べて選択性と感度が劣るために、前処理段階でフロリジルカラムクロマトグラフィーなどによる精製操作が必要となる場合が多い。また、GCの分離カラムで充填型を用いた方法があるが、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。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。

環境庁⁸⁻¹⁰⁾は、ゴルフ場農薬の排出水に係るプロピザミド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とともに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をのせ、n-ヘキサンと20%ジクロロメタン含有n-ヘキサンで洗浄した後、5%アセトン含有n-ヘキサン75mlでプロピザミドを溶出する。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2 μ l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を用い、検出器はECDが基本で、NPDやFTDも利用できる。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¹¹⁻¹³⁾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0.25~0.53 μ m)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、プロピザミドのモニターイオンの質量は173、175、145、255、109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、プロピザミドは0.0008mg/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。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、アセトンでプロピザミドを溶出する。溶出液は、窒素気流下で1mlまで濃縮し、測定に供する。

13.4 環境中での挙動

プロピザミドは水と剤の剤型で畑地と芝地に散布される。散布されたプロピザミドは、

除草効果を発揮する一方で、分解や吸着、揮散を起こし、一部は大気や水の流れにともなって移動・拡散し、湖沼や河川の水系に運ばれる。水系への流入量は、散布量、農業固有の物理化学的性質と分解性、散布環境の土壌の種類、性質と微生物活性、また日照、降雨等の気象条件の因子が相互に作用して決まる。水系内では、動植物、懸濁粒子、底泥等への分配、揮散、分解が起こり、これにも物質と環境の要因が絡まる。

プロピザミドの挙動は概念的にはこのように整理される。しかし、プロピザミドについては、土壌中での化学的、生物学的あるいは光化学的分解性、水系への流出率、水中での分配と分解性など挙動関連情報が皆無であり、詳細な整理ができない。

物理化学的性質から類推すると、水溶解度は10mg/lオーダーで低く、Kenega⁶⁾の式で推定した土壌有機物吸着分配係数が10³オーダーに達することから、比較的土壌吸着性が高い。また、効果の持続性が長いことは土壌中での残留性の高さを推察させる。水中では、ヘンリー則定数が10⁻⁶オーダーと考えられるために、水表面からの揮散はない。生物濃縮性は10²と考えられ、比較的低い。

プロピザミドは、ゴルフ場農薬として暫定水質目標が設定された農薬であり、ゴルフ場からの流出に関する観測結果が殆どである。環境庁は、1990年度に行った全国1,455ヶ所のゴルフ場排水の調査結果をまとめている¹⁴⁾。それによると、プロピザミドは2,048検体について調べられ、不検出～0.566mg/lで、検出頻度9%であり、1検体が排水管理の指針値0.08mg/lを越えている。同様に、厚生省も結果をとりまとめており、プロピザミドは水道原水665検体中17検体、水道水308検体中1検体から、それぞれ最高値0.003、0.0036mg/lの濃度で検出されている¹⁵⁾。また、大阪府は1990年度の調査結果として排水口では不検出～0.0676mg/l (28/68: 検出数/総検体数)、水道原水と水道水では不検出 (検体総数それぞれ39、60) を報告している¹⁶⁾。

参考文献

- 1) 三洋貿易株式会社農薬部、ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社 (1991): プロピザミドの毒性試験の概要. 農業時報 (平成3年7月15日発行)、p14-18.
- 2) 化学工業日報社 (1992): プロピザミド. 11692の化学商品、p1447.
- 3) 香月繁孝、飯塚慶久、後藤宗玄、数賀山靖 (1990): プロピザミド剤. 農業便覧 [第7版]、pp857-858、農文協.
- 4) 富澤長次郎、上野雅子、腰岡政二 編 (1989): propyzamide. 1989年版 最新農薬データブック、pp211、ソフトサイエンス社.
- 5) 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.

- 6) Kenega, E. E. (1980): Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. Ecotoxicol. Environ. Saf., Vol. 4, 26-38.
- 7) 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.
- 8) 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).
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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).
- 12) 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).
- 13) 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.
- 14) 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).
- 15) 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).
- 16) 大阪府 (1991): 平成2年度大阪府下ゴルフ場の農薬使用状況及び水質調査結果について (平成3年9月10日).

13.5 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

アルビノラットの経口LD₅₀は雄で8350mg/kg、雌で5620mg/kgである。また、雑種犬では10000mg/kg以上、アルビノウサギの経皮では3160mg/kgである¹⁾。

(4) 長期毒性及び発がん性

Reuber(1980)の実験では1000、2000ppmの投与により、雄マウスですべての臓器で、腫瘍性病変の発現頻度が増加し、肝がんが誘導された。また、肝の重篤な障害である胆汁分泌停止が引き起こされた。ラットを用いた発がん性試験及び犬を用いた毒性試験については結論が得られていない²⁾。

(5) 生殖及び胎仔毒性

有効なデータなし。

(6) 遺伝毒性

有効なデータなし。

参考文献

- 1) Viste, K.L., Crovetto, A.J. and Horrom, B.W. (1970) Science, Dimethyl propynyl benzamide. 167, 280-281.
- 2) Reuber, M.D. (1980) Carcinogenicity of pronamide. Environ. Res., 23, 1-12.

13.6 水生生物への影響

プロピザミドの毒性は普通物で、魚毒性はA類とされる。

表1 プロピザミド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	14 ppm
ワキン	48時間 T L m	>40 ppm
ヒメダカ	48時間 T L m	>40 ppm
ドジョウ	48時間 T L m	15 ppm
オタマジャクシ (ヒキガエル)	48時間 T L m	>40 ppm
ミジンコ	3時間 T L m	>40 ppm
セスジミジンコ	3時間 T L m	>40 ppm
タマミジンコ	3時間 T L m	>40 ppm
レッドスネル	48時間 T L m	12 ppm
カワナナ	48時間 T L m	10 ppm
マルタニシ	48時間 T L m	5.0 ppm
サカマキガイ	48時間 T L m	6.6 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.
- 田中二良(編)：水生生物と農業、急性毒性資料編、水産科学シリーズ、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.
- 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. 287 (1983)

13.7 処理方法^{1)・2)}

水中のプロピザミドを除去する方法には活性炭吸着とオゾン処理がある。プロピザミドは、オゾン処理に対し易分解性であるとされている。ある実験結果によると、原水中のプロピザミド濃度が40 μ g/L以下であれば、粉末活性炭を20mg/L添加することにより、水道で定められているプロピザミドの「ゴルフ場使用農薬に係る暫定水質目標値」8 μ g/Lを満たすことができる。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 μ g/Lの濃度で添加したプロピザミドが、各段階の処理水中ではそれぞれ73、60、0、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、原水中のプロピザミド濃度10 μ g/Lに対して除去率87.0%がえられている。プロピザミドは塩素処理では分解されない。

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.

13.8 法規制等

データなし。