

## 11. チラム

【物質名】チウラム

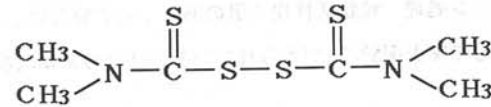
ISO農薬名：thiram

商品名：チウラム、

チウラミン、TMTD

化学名(IUPAC)：Bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide

CAS = 137-26-8、RTECS = J01400000



### 11.1 物理化学的性状

チラムはローム&ハース社が開発したジチオカーバメイト系の殺菌剤である<sup>1)</sup>。ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩の酸化反応で生成される<sup>2)</sup>。外観は白色結晶性の粉末であり、水には難溶である。クロロホルムや二硫化メチレンには16~19%、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリルには2~4%、二硫化炭素、メチルアルコールには0.2~0.9%、キシレン、ヘキサンには0.01~0.09%程度の溶解度を示す<sup>2)</sup>。酸性条件では、水および土壌中において比較的速やかに分解し、生分解性も高い。土壌や懸濁粒子には強く吸着し、揮散性は極めて低い。太陽光を吸収するので光化学的に分解する。生物濃縮性は低い<sup>3)</sup>。

分子式：C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

分子量：240.43

外観：白色結晶性粉末

比重：1.40<sup>2)</sup>、d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.29<sup>4)</sup>

融点：148.5-150.0°C<sup>2)</sup>、155-156°C<sup>3)</sup>

沸点：129°C (20mmHg)<sup>3)</sup>

蒸気圧：10-5mb以下(20°C)<sup>2)</sup>、7.5×10<sup>-6</sup>mmHg以下(25°C)<sup>3)</sup>

水溶解度：10mg/l(20°C)<sup>2)</sup>、30mg/l(25°C)<sup>3)</sup>

ヘンリー則定数：<7.0×10<sup>-8</sup>atm-m<sup>3</sup>/mol(25°C)<sup>3)</sup>

オクタノール/水分分配係数：9.3(50°C)<sup>2)</sup>

土壌有機物吸着分配係数：672(計算値)<sup>3)</sup>

生物濃縮係数：91(計算値)<sup>3)</sup>

### 11.2 生産量及び用途

チラム原体の生産量および流通量を次表に示した。昭和62~平成2農薬年度(昭和61年10月~平成2年9月)の原体生産量は、それぞれ200、366、573、517tの記録があり、平均414tである<sup>5)</sup>。全国ベースの流通量は、平成元農薬年度がピークで507.4t、平成2年には若干減少して424.8tと見積もられ、ここ5年間の平均は生産量とほぼ同量の419tである。

チラムの生産量および流通量

	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	-	200	366	573	517	414
全国流通量	357.8	362.0	438.7	507.4	428.7	419

注：単位はt、-は資料が無いことを示す。

チラムは呼吸系に関係する酵素-SH基を阻害する作用をもち、低濃度ではイオン、高濃度では分子として働く<sup>6)</sup>。

チラムは穀類、野菜類、花卉類などの種子消毒剤や茎葉散布剤として用途が広い。チラムの単剤には水和剤と粉剤があり、果樹の黒星病、斑点落葉病、黒点病、豆類の炭そ病、立枯病、菌核病、稲の苗腐病、花卉類の斑点病、立枯病、さび症、芝の葉枯病、すそ枯病、ブラウンパッチなどの防除に用いられる。また、チオファネートメチル、ベノミル、TPN、ヒドロキシイソキサゾールとの混合剤としても稲、麦、野菜、花卉、苗木、芝などの病害防除に使われる<sup>4)</sup>。

### 11.3 分析方法

チラムは試料水からジクロロメタンで抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて紫外分光光度検出器(UV)で測定できる。抽出は固相吸着法でも可能である。

環境庁のゴルフ場排水にかかる標準分析法では<sup>7-10)</sup>、試料200mlに塩化ナトリウム10gを加えて、50mlのジクロロメタンで2回振盪抽出する。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱

水後、ローラリーエバポレータ等の減圧濃縮器で、1~2ml程度に濃縮、さらに窒素気流下で溶媒を揮散させ、アセトニトリル2mlに再溶解することで試験溶液を調製する。試験溶液の20 $\mu$ lをHPLCに注入し、UVで検出して検量線に基づき定量する方法である。HPLCでは、移動相は水:アセトニトリル(1:1)、分離カラムはオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを用い、UVの波長は272nmで測定する。定量限界値は0.001mg/lである。一方、厚生省が示した水道水質に係る方法は<sup>10-13)</sup>、基本的にはこれと同様であるが、試料水に11を供し、濃縮時アセトニトリルを加え乾固後の再溶解はメタノール1mlで行っている。

ポリスチレンゲルを充填したカートリッジによって固相吸着が可能である。カートリッジは予めアセトニトリルでコンディショニングし、0.1N硝酸でpHを3.5に調整した試水を通水する。チラムの溶出にはアセトニトリルを用い、HPLC-UVで定量する。

#### 11.4 環境中での挙動<sup>3)</sup>

チラムの環境への侵入は、殺菌剤としての利用に由来するが、同族のチウラムジスルフィドやチウラムスルフィドがゴムの加硫促進剤、ジエンの乳化重合促進剤として使われており<sup>14)</sup>、この用途に由来する侵入にも考慮する必要がある。しかし、この点に関する情報は入手していない。

チラムは土壤中において、酸性条件下で化学的に分解し、dimethyldithiocarbamateを生成する。殺菌処理した土壤中における分解速度は、無処理に比較して遅く、微生物分解の過程も重要である。pH7.3の砂壌土における分解速度を無菌処理の有無で比較している。培養期間24日の間に300 $\mu$ g/gのチラムは、殺菌区では20%分解するのに対し、無処理区では25%が分解する。*Pseudomonas aeruginosa*を植種した砂壌土では、300 $\mu$ g/gのチラムは8日で半減し、24日で90%が分解する。チラムの土壤中での持続性にはpH、腐植含量、チラム自体の濃度が影響する。180 $\mu$ g/gのチラムを加えた土壤では、半減期が1~2日であるのに対し、0.7mmのガラスビーズの表面では、10%の分解に21日を要している。チラムを100 $\mu$ g/gと1,000 $\mu$ g/gに処理すると、前者は4週間、後者では32週間以上残留する。チラムは砂質土壤では2ヶ月以上残留するのに対し、腐植に富んだ土壤では1週間以内で消失する。また、pH3.5の砂質土壤では4~5週間で大部分が分解するが、pH7では14~15週を要する。さらに、チラムは290nm以上の波長域を吸収するので、太陽光で光分解を起し、土壤表面での消失に寄与する。土壤中での分解産物はcopper dimethyldithiocarbamate、dithiocarbamate、dimethylamineおよびcarbon disulfideが主であり、イオウ、methionine、formal-

dehyde、dimethyldithiocarbamate- $\alpha$ -aminobutyric acidとそのケト酸も生成する。チラムは土壤吸着性が高く、移動性は極めて小さく、土壤表面からの蒸散もない。

チラムが水中に入ると、酸性条件下では化学的に分解し、dimethyldithiocarbamateを生じる。加水分解による半減期は5.3日の見積りがある。光化学的な分解も重要である。懸濁物質や底泥への吸着あるいは生物濃縮は起こるが、水表面からの揮散はない。

環境中でのチラムの実測事例は少ない。環境庁<sup>15)</sup>と厚生省<sup>16)</sup>は1990年度のゴルフ場農薬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~44 $\mu$ g/L(17/2,042:検出数/総検体数)、水道原水:不検出~5.4 $\mu$ g/L(4/654)、水道水:不検出~2.2 $\mu$ g/L(1/351)。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. 農薬誌, Vol. 2, 323-331.
- 2) 大内新興化学工業株式会社(1990):チウラムの毒性試験の概要. 農薬誌, Vol. 15, 507-510.
- 3) Michalenko, E.M., Jarvis, W.F., Basu, D.K., Sage, G.W., Meylan, W.M., Beauman, J.A., and Gray, D.A., (1991): Thiram. In (Howard, P.H., ed) Handbook of environmental Fate and Exposure Data for organic chemicals, Vol. III Pesticide, pp 624-629, Lewis Publishers.
- 4) 富澤長次郎、上路雅子、腰岡政二 編(1989): thiram. 1989年版 最新農薬データブック、pp366-367、ソフトサイエンス社.
- 5) 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農薬年度版 農薬要覧、日本植物防疫協会.
- 6) 山下恭平、水谷純也、藤田稔夫、丸茂晋吾、江藤守総、高橋信孝(1979):農薬の科学、文永堂.
- 7) 香月繁孝、飯塚慶久、後藤宗玄、数賀山靖(1990):チウラム剤. 農薬便覧[第7版]、pp41-49、農文協.
- 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(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) 大木道則、大沢利昭、田中元治、千原秀昭 編(1989):チウラム、チウラムジスルフィド、チウラムスルフィド. 化学大辞典、p1391、東京化学同人.
- 15) 環境庁水質保全局土壤農薬課(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)。

16) 厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課(1991): ゴルフ場使用農業に係る調査結果について(平成3年7月30日)。

### 11.5 人の健康への影響

#### (1) 吸収・分布・代謝・排泄

ジチオカルバメートと同様にエタノールを同時に投与したラットで血中のアセトアルデヒドを増加させる。モルモットを用いた実験では経口投与により、胃の酸性下で硝酸と反応してN-ニトロソジメチルアミンを産生する。

#### (2) ヒトへの健康影響

エタノールを摂取しない状態で、0.5g/dayを数週間投与しても影響はみられない。チラムの製造工場で3年以上労働し、その後数年間観察を続けた結果、眼の刺激、咳、胸痛、頻脈、皮膚障害、鼻出血、心筋無力症、肝機能障害、無力症などを含む臨床、病理学的変化がみられた。甲状腺の肥大は直接暴露された労働者により多くみられた<sup>1)</sup>。

#### (3) 短期毒性

ラット、マウス、ウサギのLD<sub>50</sub>は820、1800、210mg/kgである。

#### (4) 長期毒性及び発がん性

ラットに100、300、500mg/kgを2年間混餌投与すると僅かな成長抑制がみられ、中、高用量群では死亡率も増加した。高用量群では痙攣、甲状腺の過形成、大脳、視床下部、延髄の石灰化が生じた。最近のMaitaら(1991)の実験では雌雄ラットに3、30、300ppmを104週混餌投与し、雌雄ビーグル犬に0.4、4、40mg/kg/dayで104週経口投与した。300ppm群の雌雄ラットで心筋障害、腎の慢性ネフローゼが認められたが、腫瘍の発生は認められなかった。40mg/kg/day群の犬では嘔吐、流涎、間代性痙攣を示し、203日以前にすべて死亡した。そのほか、眼部に各種の障害が認められた<sup>2)</sup>。

2種の雌雄マウスに10mg/kgを7日齢から4週齢まで経口投与し、その後78週齢まで26mg/kgの餌を与えた実験では、腫瘍の発現は認められなかった<sup>3)</sup>。また、同様のマウスに46.4mg/kgを単回皮下注射した場合も、腫瘍の発現は観察されなかった。

#### (5) 生殖及び胎仔毒性

マウスで胎仔吸収の増加が示されている。また、口蓋裂、小顎、波状肋骨、歪曲骨等の奇形が認められた。L-システインを同時投与すると胎仔毒性の程度、数とも減少する。48mg/kgの餌を3世代に渡りラットに投与しても影響はみられなかった。

### (6) 遺伝毒性

大麦の染色体異常を誘導するが、小麦ではクロロフィルの突然変異の増加は認められない。サルモネラ及び大腸菌を用いた変異原性試験では陽性である。また、マウスの中期骨髄細胞の染色体異常を増加させた。一方、マウスの精子に対する影響についても80-320mg/kgを3日間連続投与した実験で、染色体異常、形態異常が認められた<sup>4)</sup>。

### 参考文献

- 1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. (1976) 12, 225-236.
- 2) Maita, K., Tsuda, S. and Shirasu, Y. (1991) Chronic toxicity studies with thiram in Wistar rats and beagle dogs. Fund. Appl. Toxicol. 16, 667-686.
- 3) Innes, J. R. M. et al. (1969) Bioassay of pesticides and industrial chemicals for tumorigenicity in mice: A preliminary note. J. Nat. Cancer Inst. 42, 1101-1114.
- 4) Prasad, M. H., Pushpavathi, K., Rita, P. and Reddy, P. P. (1987) The effect of thiram on the germ cells of male mice. Fd. Chem. Toxicol. 25, 709-711.

### 11.6 水生生物への影響

チラムの毒性は普通物で、魚毒性はB類とされる。

表1 チラム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	4.0 ppm
ワキン	48時間 T L m	3.7 ppm
ヒメダカ	48時間 T L m	7.5 ppm
ドジョウ	48時間 T L m	7.0 ppm
オタマジャクシ (ヒキガエル)	48時間 T L m	>10 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	>10 ppm
カワニナ	48時間 T L m	>10 ppm
マルタニシ	48時間 T L m	>10 ppm
サカマキガイ	48時間 T L m	>10 ppm
アメリカザリガニ	72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.  
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.

#### 11.7 処理方法<sup>1),2)</sup>

水中のチラムを除去する方法には活性炭吸着がある。ある実験結果によると、原水中のチラム濃度が400 $\mu$ g/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チラムの「ゴルフ場使用農業に係る暫定水質目標値」6 $\mu$ g/Lを満たすことができる。

#### 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.

#### 11.8 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

米国 OSHA<sup>1)</sup> 時間荷重平均値：0.1 mg/m<sup>3</sup>

##### 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) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration(1989)  
Air Contaminants-Permissible Exposure Limits. Applied Industrial Hygiene,  
4 (4): F-22, April 1989.