

カルシウムシアナミド（石灰窒素）・シアナミド

I. 評価対象農薬の概要

1. 物質概要

①カルシウムシアナミド

化学名	カルシウムシアナミド				
分子式	CaCN <sub>2</sub>	分子量	80.11	CAS NO.	156-62-7
構造式	$\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$				

②シアナミド

化学名	シアナミド				
分子式	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	分子量	42.04	CAS NO.	420-04-2
構造式	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$				

2. 開発の経緯等

①カルシウムシアナミド

カルシウムシアナミドは、古くから窒素質肥料として使用され、農薬としては殺虫、殺菌、除草効果の他、雑草の休眠覚醒効果を有する。本邦での初回登録は1957年である。

製剤は粉状又は粗粒状の製剤が、適用作物は稲、麦、野菜、いも、豆等がある。

原体の国内生産量は、33,202.0t（19年度\*）、40,829.0t（20年度）、30,480.4t（21年度）、原体の輸入量は9,346.8t（21年度）であった。

②シアナミド

シアナミドは、休眠打破による発芽促進や発芽率の向上及び茎葉枯凋<sup>ちょう</sup>を目的とした植物成長調整剤である。本邦での初回登録は2000年である。

製剤は液剤が、適用作物は果樹、いも、樹木がある。

原体の国内生産量は、28.0t（19年度\*）、35.0t（20年度）、27.5t（21年度）、原体の輸入量は656.5t（20年度）、541.0t（21年度）であった。

※年度は農薬年度（前年10月～当該年9月）、出典：農薬要覧-2010-（社）日本植物防疫協会

### 3. 各種物性

#### ①カルシウムシアナミド

外観	白色六方晶体、無臭	土壌吸着係数	シアナミドの試験成績で代替
融点	1,340°C	オクタノール／水分配係数	水中で分解しシアナミドになるため測定不能
沸点	—	生物濃縮性	水中で分解しシアナミドになるため測定不能
蒸気圧	—	密度	2.29 g/cm <sup>3</sup>
加水分解性	シアナミドの試験成績で代替	水溶解度	水中で分解しシアナミドになるため測定不能
水中光分解性	シアナミドの試験成績で代替		

#### ②シアナミド

外観	白色固体、無臭	土壌吸着係数	水溶解度が高いため測定不能
融点	45- 46°C	オクタノール／水分配係数	logPow = -0.83 (25°C)
沸点	140°C (2.5kPa) 83°C (0.067kPa)	生物濃縮性	—
蒸気圧	15-16Pa (60°C) 369-400Pa (110°C) 2.53×10 <sup>3</sup> Pa (140°C) 2.40×10 <sup>3</sup> Pa (143-144°C)	密度	1.3 g/cm <sup>3</sup>
加水分解性	半減期 1年以上 (pH4 及び 7、25°C) 122日 (pH9、25°C)	水溶解度	7.75×10 <sup>8</sup> μg/L (15°C) 10.0×10 <sup>8</sup> μg/L (43°C)
水中光分解性	半減期 1年以上 (滅菌蒸留水、25°C、5.6-7.1×10 <sup>-2</sup> W/m <sup>2</sup> 、310-460nm、 1.0-1.1W/m <sup>2</sup> 、370-460nm) 1年以上 (自然水、25°C、5.6-7.1×10 <sup>-2</sup> W/m <sup>2</sup> 、310-460nm、 1.0-1.1W/m <sup>2</sup> 、370-460nm)		

## II. 水産動植物への毒性

### 1. 魚類

#### (1) 魚類急性毒性試験 (コイ)

##### ①カルシウムシアナミド

コイを用いた魚類急性毒性試験が実施され、96hLC<sub>50</sub> = 73,600 μg/Lであった。

表1 コイ急性毒性試験結果

被験物質	原体						
供試生物	コイ ( <i>Cyprinus carpio</i> ) 10尾/群						
暴露方法	半止水式 (暴露開始 48 時間後に換水)						
暴露期間	96h						
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	9,440	17,000	30,500	55,000	99,100	178,000
実測濃度 (μg/L)	—	—	—	—	—	—	—
死亡数/供試生物 数(96hr 後; 尾)	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10	10/10
助剤	なし						
LC <sub>50</sub> (μg/L)	73,600 (設定濃度 (有効成分換算値) に基づく)						
備考	— : 未測定						

##### ②シアナミド

コイを用いた魚類急性毒性試験が実施され、96hLC<sub>50</sub> = 90,900 μg/Lであった。

表2 コイ急性毒性試験結果

被験物質	原体						
供試生物	コイ ( <i>Cyprinus carpio</i> ) 10尾/群						
暴露方法	半止水式 (暴露開始 48 時間後に換水)						
暴露期間	96h						
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	13,600	24,500	43,500	76,100	136,000	
実測濃度 (μg/L) (時間加重平均値)	0	11,700	20,600	37,000	63,500	115,000	
死亡数/供試生物 数(96hr 後; 尾)	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	9/10	
助剤	なし						
LC <sub>50</sub> (μg/L)	90,900 (95%信頼限界 72,100–116,000) (設定濃度 (有効成分換算値) に基づく)						

## 2. 甲殻類

### (1) ミジンコ類急性遊泳阻害試験 (オオミジンコ)

#### ①カルシウムシアナミド

オオミジンコを用いたミジンコ類急性遊泳阻害試験が実施され、48hEC<sub>50</sub> = 5,100 μg/Lであった。

表3 オオミジンコ急性遊泳阻害試験結果

被験物質	原体					
供試生物	オオミジンコ ( <i>Daphnia magna</i> ) 20頭/群					
暴露方法	半止水式 (暴露開始 24 時間後に換水)					
暴露期間	48h					
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	460	930	1,900	3,900	
	7,900	16,000	33,000	66,000		
実測濃度 (μg/L)	0	280	730	1,600	3,200	
	7,300	13,000	26,000	59,000		
遊泳阻害数/供試生物数 (48hr 後 ; 頭)	1/20	1/20	0/20	1/20	4/20	
	14/20	19/20	20/20	20/20		
助剤	なし					
EC <sub>50</sub> (μg/L)	5,100 (95%信頼限界 4,000-6,400) (実測濃度に基づく)					

#### ②シアナミド

オオミジンコを用いたミジンコ類急性遊泳阻害試験が実施され、48hEC<sub>50</sub> = 3,160 μg/Lであった。

表4 オオミジンコ急性遊泳阻害試験結果

被験物質	原体					
供試生物	オオミジンコ ( <i>Daphnia magna</i> ) 20頭/群					
暴露方法	止水式					
暴露期間	48h					
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	1,030	1,550	2,310	3,450	5,150
実測濃度 (μg/L) (時間加重平均値)	0	1,001	1,520	2,260	3,380	4,940
遊泳阻害数/供試生物数 (48hr 後 ; 頭)	0/20	0/20	0/20	5/20	13/20	17/20
助剤	なし					
EC <sub>50</sub> (μg/L)	3,160 (95%信頼限界 2,760-3,660) (設定濃度(有効成分換算値)に基づく)					

③シアナミド

オオミジンコを用いたミジンコ類急性遊泳阻害試験が実施され、48hEC<sub>50</sub> = 4,470 μg/Lであった。

表5 オオミジンコ急性遊泳阻害試験結果

被験物質	原体						
供試生物	オオミジンコ ( <i>Daphnia magna</i> ) 20頭/群						
暴露方法	止水式						
暴露期間	48h						
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	1,330	2,670	5,330	10,700	21,300	42,700
実測濃度 (μg/L) (時間加重平均値)	0	1,350	2,580	5,240	10,000	20,200	40,300
遊泳阻害数/供試生物数 (48hr後; 頭)	0/20	4/20	3/20	13/20	14/20	20/20	20/20
助剤	なし						
EC <sub>50</sub> (μg/L)	4,470(95%信頼限界 3,270-5,920) (設定濃度(有効成分換算値)に基づく)						

(2) ヌマエビ・ヌカエビ急性毒性試験 (ヌカエビ)

①カルシウムシアナミド

ヌカエビを用いたヌマエビ・ヌカエビ急性毒性試験が実施され、96hLC<sub>50</sub> = 13,000 μg/Lであった。

表6 ヌカエビ急性毒性試験結果

被験物質	原体				
供試生物	ヌカエビ ( <i>Paratya improvisa</i> ) 10匹/群				
暴露方法	半止水式 (24時間毎に換水)				
暴露期間	96h				
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	1,100	1,900	3,400	6,000
	10,900	19,300	33,800	60,300	
実測濃度 (μg/L) (幾何平均値)	0	900	1,800	3,500	6,600
	11,500	20,000	34,600	60,400	
死亡数/供試生物数 (96hr後; 匹)	0/10	0/10	0/10	3/10	0/10
	2/10	4/10	10/10	10/10	
助剤	なし				
LC <sub>50</sub> (μg/L)	13,000(95%信頼限界 9,500-19,000) (実測濃度に基づく)				

(3) ユスリカ幼虫急性毒性試験 (セスジユスリカ)

①カルシウムシアナミド

セスジユスリカを用いたユスリカ幼虫急性毒性試験が実施され、48hLC<sub>50</sub> = 75,000 μg/Lであった。

表7 ユスリカ幼虫急性毒性試験結果

被験物質	原体							
供試生物	セスジユスリカ ( <i>Chironomus yoshimatsui</i> ) 10匹/群							
暴露方法	半止水式 (暴露開始 24 時間後に換水)							
暴露期間	48h							
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	6,000	10,900	19,300	33,800	60,300	109,000	
実測濃度 (μg/L) (幾何平均値)	0	6,000	11,000	19,800	34,300	61,400	109,000	
死亡数/供試生物数 (96hr 後 ; 匹)	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	5/10	7/10	
助剤	なし							
LC <sub>50</sub> (μg/L)	75,000 (95%信頼限界 57,000-110,000) (実測濃度に基づく)							

3. 藻類

(1) 藻類生長阻害試験

①カルシウムシアナミド

*Pseudokirchneriella subcapitata* を用いた藻類生長阻害試験が実施され、72hErC<sub>50</sub> = 12,800 μg/Lであった。

表8 藻類生長阻害試験結果

被験物質	原体							
供試生物	<i>P. subcapitata</i> 初期生物量 1.0×10 <sup>4</sup> cells/mL							
暴露方法	振とう培養							
暴露期間	72 h							
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	1,980	3,570	6,410	11,200	20,500	37,000	66,100
実測濃度 (μg/L) (時間加重平均値)	0	1,490	2,820	5,740	10,300	19,700	31,800	61,800
72hr 後生物量 (×10 <sup>4</sup> cells/mL)	146	156	116	88.2	31.2	1.93	1.55	1.53
0-72hr 生長阻害率 (%)	/	-1.4	4.6	10.1	30.8	87.1	91.8	92.6
助剤	なし							
ErC <sub>50</sub> (μg/L)	12,800 (実測濃度(有効成分換算値)に基づく)							
NOECr (μg/L)	2,820 (実測濃度(有効成分換算値)に基づく)							

②シアナミド

*P. subcapitata* を用いた藻類生長阻害試験が実施され、72hErC<sub>50</sub> = 13,600 μg/L であった。

表 9 藻類生長阻害試験結果

被験物質	原体							
供試生物	<i>P. subcapitata</i> 初期生物量 1.0×10 <sup>4</sup> cells/mL							
暴露方法	振とう培養							
暴露期間	72 h							
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	2,060	3,090	4,740	7,310	11,100	16,900	25,800
実測濃度 (μg/L) (算術平均値)	0	2,000	2,990	4,560	6,980	9,710	15,600	24,100
72hr 後生物量 (×10 <sup>4</sup> cells/mL)	363	352	341	252	155	37.6	8.99	4.90
0-72hr 生長阻害率 (%)	/	0.5	1.0	6.1	14.4	38.4	62.8	73.0
助剤	なし							
ErC <sub>50</sub> (μg/L)	13,600 (95%信頼限界 13,200-14,000) (設定濃度(有効成分換算値)に基づく)							
NOECr (μg/L)	3,090 (設定濃度(有効成分換算値)に基づく)							

③シアナミド

*P. subcapitata* を用いた藻類生長阻害試験が実施され、72hErC<sub>50</sub> = 9,870 μg/L であった。

表 10 藻類生長阻害試験結果

被験物質	原体							
供試生物	<i>P. subcapitata</i> 初期生物量 1.0×10 <sup>4</sup> cells/mL							
暴露方法	振とう培養							
暴露期間	72 h							
設定濃度 (μg/L) (有効成分換算値)	0	1,330	1,960	2,870	4,210	6,190	9,080	13,300
実測濃度 (μg/L) (時間加重平均値)	0	1,090	1,630	2,430	3,670	5,350	7,790	11,500
72hr 後生物量 (×10 <sup>4</sup> cells/mL)	207	238	254	247	193	103	37.9	7.73
0-72hr 生長阻害率 (%)	/	-2.5	-3.8	-3.2	1.5	13.3	31.9	61.8
助剤	なし							
ErC <sub>50</sub> (μg/L)	9,870 (95%信頼限界 9,620-10,100) (実測濃度に基づく)							
NOECr (μg/L)	3,670 (実測濃度に基づく)							

### Ⅲ. 環境中予測濃度 (PEC)

#### 1. 製剤の種類及び適用農作物等

##### ①カルシウムシアナミド

本農薬は製剤として粉状又は粗粒状の製剤があり、適用作物は稲、野菜、いも、豆等に適用がある。

##### ②シアナミド

本農薬の製剤として液剤があり、果樹、いも、樹木に適用がある。

#### 2. PECの算出

##### ①カルシウムシアナミド

##### (1) 水田使用時の予測濃度

第2段階における予測濃度を、PECが最も高くなるれんこんへの粒状の製剤における以下の使用方法の場合について、以下のパラメーターを用いて算出する。

表1-1 PEC算出に関する使用方法及びパラメーター(水田使用時第2段階)

PEC算出に関する使用方法及びパラメーター	
剤型	60%剤
地上防除/航空防除	地上
適用作物	れんこん
施用法	湛水散布
ドリフト量	算出
農薬散布量	100kg/10a
$I$ : 単回の農薬散布量 (有効成分 g/ha)	600,000g/ha
$f_p$ : 施用法による農薬流出補正係数 (-)	1
$K_{oc}$ : 土壌吸着係数	考慮せず*
$T_e$ : 毒性試験期間	2日
止水期間	7日
加水分解	考慮せず
水中光分解	考慮せず
水質汚濁性試験成績 (mg/L)	
0日	157
1日	278
3日	191
7日	69
14日	9

\*土壌吸着係数については、カルシウムシアナミドは、水中でシアナミドに分解してしまうため測定不能である。また、シアナミドについても、水溶解度が高いため土壌吸着係数が求められないことから、土壌吸着係数は考慮しないこととした。



これらのパラメーターより水田使用時の環境中予測濃度は以下のとおりとなる。

水田 PEC <sub>Tier2</sub> による算出結果	760 μg/L
---------------------------------	----------

(2) 非水田使用時の予測濃度

第1段階における予測濃度を、PECが最も高くなる野菜への粒状の製剤における以下の使用方法の場合について、以下のパラメーターを用いて地表流出によるPECを算出する。

表12 PEC算出に関する使用方法及びパラメーター（非水田使用第1段階）

PEC算出に関する使用方法		各パラメーターの値	
剤型	60%剤	$I$ : 単回の農薬散布量 (有効成分 g/ha)	420,000
農薬散布量	70kg/10a	$D_{river}$ : 河川ドリフト率 (%)	0.1
地上防除/航空防除	地上	$Z_{river}$ : 1日河川ドリフト面積 (ha/day)	0.12
適用作物	野菜	$N_{drift}$ : ドリフト寄与日数 (day)	2
施用法	散布	$R_d$ : 畑地からの農薬流出率 (%)	0.02
		$A_u$ : 農薬散布面積 (ha)	37.5
		$f_u$ : 施用法による農薬流出係数 (-)	1

これらのパラメーターより非水田使用時の環境中予測濃度は以下のとおりとなる。

非水田 PEC <sub>Tier1</sub> による算出結果	1.7 μg/L
----------------------------------	----------

(3) 環境中予測濃度

(1)、(2)より、最も値の大きい水田使用時のPEC算出結果をもって、環境中予測濃度は、水田 PEC<sub>Tier2</sub> = 760 (μg/L) となる。

②シアナミド

(1) 非水田使用時の予測濃度

第1段階における予測濃度を、PECが最も高くなる果樹への液剤における以下の使用方法の場合について、以下のパラメーターを用いて河川ドリフトによるPECを算出する。

表13 PEC算出に関する使用方法及びパラメーター（非水田使用第1段階）

PEC算出に関する使用方法		各パラメーターの値	
剤型	10%液剤	$I$ : 単回の農薬散布量 (有効成分 g/ha)	60,000
農薬散布液量	600L/10a	$D_{river}$ : 河川ドリフト率 (%)	3.4
希釈倍数	10倍	$Z_{river}$ : 1日河川ドリフト面積 (ha/day)	0.12
地上防除/航空防除	地上	$N_{drift}$ : ドリフト寄与日数 (day)	2
適用作物	果樹	$R_u$ : 畑地からの農薬流出率 (%)	0.02
施用法	散布	$A_u$ : 農薬散布面積 (ha)	37.5
		$f_u$ : 施用法による農薬流出係数 (-)	1

これらのパラメーターより非水田使用時の環境中予測濃度は以下のとおりとなる。

非水田 PEC <sub>Tier1</sub> による算出結果	0.94 μg/L
----------------------------------	-----------

## IV. 総合評価

### (1) 登録保留基準値案

カルシウムシアナミド及びシアナミドについて、各生物種の  $LC_{50}$ 、 $EC_{50}$  は以下のとおりであった。なお、カルシウムシアナミドについては、シアナミド換算値（カルシウムシアナミド分子量 80.11、シアナミド分子量 42.04）を括弧内に記載している。

魚類（カルシウムシアナミド、コイ急性毒性）

$$96hLC_{50} = 73,600 (38,600) \mu g/L$$

魚類（シアナミド、コイ急性毒性）

$$96hLC_{50} = 90,900 \mu g/L$$

甲殻類（カルシウムシアナミド、オオミジンコ急性遊泳阻害）

$$48hEC_{50} = 5,100 (2,680) \mu g/L$$

甲殻類（シアナミド、オオミジンコ急性遊泳阻害）

$$48hEC_{50} = 3,160 \mu g/L$$

甲殻類（シアナミド、オオミジンコ急性遊泳阻害）

$$48hEC_{50} = 4,470 \mu g/L$$

甲殻類（カルシウムシアナミド、ヌカエビ急性毒性）

$$96hLC_{50} = 13,000 (6,820) \mu g/L$$

甲殻類等（カルシウムシアナミド、セスジユスリカ幼虫急性毒性）

$$48hLC_{50} = 75,000 (39,400) \mu g/L$$

藻類（カルシウムシアナミド、*P. subcapitata* 生長阻害）

$$72hErC_{50} = 12,800 (6,720) \mu g/L$$

藻類（シアナミド、*P. subcapitata* 生長阻害）

$$72hErC_{50} = 13,600 \mu g/L$$

藻類（シアナミド、*P. subcapitata* 生長阻害）

$$72hErC_{50} = 9,870 \mu g/L$$

カルシウムシアナミドについては、水中でシアナミドに分解するため、シアナミドとして基準値を設定し、シアナミド換算した P E C と比較することによりリスク評価を行うことが適切である。

これらから

$$\text{魚類急性影響濃度} \quad AECf = LC_{50}/10 = 3,860 \mu g/L$$

甲殻類については、3種の生物種のデータが存在することから、不確実係数は通常の10ではなく、3種の生物種のデータが得られた場合に適用する4を採用し、最小値であるオオミジンコ急性毒性試験のデータに基づき、

$$\text{甲殻類急性影響濃度} \quad AECd = EC_{50}/4 = 670 \mu g/L$$

$$\text{藻類急性影響濃度} \quad AECa = EC_{50} = 6,720 \mu g/L$$

よって、これらのうち最小の AECd より、シアナミドとして登録保留基準値 = 670 ( $\mu g/L$ ) とする。

(2) リスク評価

カルシウムシアナミド及びシアナミドの環境中予測濃度並びにそれらのシアナミド換算値（括弧内）は、以下のとおりである。

カルシウムシアナミド	水田 $PEC_{Tier2}$	=	760	(400)	$\mu\text{g/L}$
	非水田 $PEC_{Tier1}$	=	1.7	(0.90)	$\mu\text{g/L}$
シアナミド	非水田 $PEC_{Tier1}$	=	0.94		$\mu\text{g/L}$

よって環境中予測濃度のシアナミド換算値はいずれも登録保留基準値 670 ( $\mu\text{g/L}$ ) を下回っている。

<検討経緯>

2010年9月28日 平成22年度第3回水産動植物登録保留基準設定検討会

2010年11月18日 平成22年度第4回水産動植物登録保留基準設定検討会