

水濁基準値案と水濁 PEC の関係及び基準値設定後の対応について

1. 水濁基準値案及び水濁 PEC の関係

(単位：mg/L)

農薬名	基準値 (案)	水田		非水田	
		PEC _{Tier1}	PEC _{Tier2}	PEC _{Tier1}	PEC _{Tier2}
クロロタロニル (TPN)	0.047	0.0038 ^{※1}	— ^{※2}	0.0021 ^{※1}	0.00098 ^{※3}
シクロピリモレート	0.16	0.0093	—	—	—
ジベレリン	0.29	0.0020	—	0.0000064	—
テトラニリプロール	2.3	0.0030	—	0.000012	—
テブフェンピラド	0.021	—	—	0.000026	—
フルピリミン	0.029	0.0067	0.00048 ^{※4}	—	—

網掛け：水濁基準値案の 10 分の 1 以上の PEC

※1：クロロタロニル (TPN) は、水田 PEC Tier1 と非水田 PEC Tier1 の合算値が、水濁基準値案の 10 分の 1 以上。

※2：水質汚濁性試験成績が提出されていないため、未算出。

※3：事務局算出値。水田 PEC Tier1 と非水田 PEC Tier2 の合算値が、水濁基準値案の 10 分の 1 以上。

※4：事務局算出値。

2. 基準値設定後の対応

クロロタロニル (TPN) については、水田 PEC Tier1 と非水田 PEC Tier2 の合算値は 0.00478 mg/L となり、水濁基準値案 0.047 mg/L の 10 分の 1 以上であった。しかしながら、土壌残留試験成績から、水田ほ場内では速やかに分解（試験後 9～20 日までに施用前と同水準の分析値に減衰）するため、実際に水田から流出する濃度は水田 PEC Tier1 を大きく下回ると考えられる。このため、クロロタロニル (TPN) の水質モニタリング調査はただちに行う必要はないと考える。

また、フルピリミンについては、第 1 段階水濁 PEC が水産基準値案の 10 分の 1 以上であったため、第 2 段階水濁 PEC を算出した。その結果、水濁 PEC が水産基準値案の 10 分の 1 未満になることが確認できたため、モニタリングの対象外とする。

クロロタロニル（TPN）の代謝分解物について

1. 背景

クロロタロニル（以下、「TPN」という。）の代謝物 2, 5, 6-トリクロロ-4-ヒドロキシイソフタロニトリル（以下、「分解物 I」という。）は食品安全委員会において ADI が設定されており、これを水濁基準値算出式に代入して算出した値（以下、「評価値」という。）は 0.022mg/L、また、TPN の全量が分解物 I に分解されると仮定した場合の水濁 PEC Tier1 は 0.0055mg/L であり、これらの値は近接している。

2. 分解物 I の環境動態

食品安全委員会で評価された TPN の環境動態に関する試験成績のうち、分解物 I について記載のあるものの概要は以下のとおり。（詳細は別添を参照）

【土壌中運命試験】

- ① 4 種の土壌を用いた好氣的土壌中運命試験において、処理 90 日後の抽出液中の TPN は 4.6%**TAR**～33.3%**TAR**、抽出残渣中の放射能は 41.7%**TAR**～62.8%**TAR** 認められた。分解物 I は最大で 31.9%**TAR**（炭泥質壤土、処理 60 日後）認められた。
- ② 砂質土壌を用いた好氣的土壌中運命試験において、週 1 回、計 13 回処理後 TPN が約 15%**TAR** に減少した時点で、土壌中放射能の 40.5%**TAR** が蒸留水で、27.7%**TAR** が酸性アセトンで抽出され、抽出残渣に 26.8%**TAR** 認められた。TPN は 15.5%**TAR**、分解物 I は 22.3%**TAR** 認められた。
- ③ 2 種の土壌を用いた好氣的及び好氣的湛水土壌中運命試験において、TPN は畑土壌で処理 3～6 日後には処理量の約 1/2 まで、水田土壌では処理量の 1/10 まで減少した。分解物 I は処理 12 日後に処理量の 2%～7% に達した。また、滅菌土壌では TPN はほとんど分解されなかった。
- ④ 3 種の土壌を用いた好氣的及び好氣的/嫌氣的湛水土壌中運命試験において、処理後に好氣的条件で 30 日間プレインキュベート及び好氣的又は嫌氣的条件での 60 日間インキュベートをした時点で、TPN は好氣的条件で 4.4～7.0%**TAR**、好氣的/嫌氣的条件で 2.8～6.8%**TAR**、分解物 I は好氣的条件で 5.5～21.7 %**TAR**、好氣的/嫌氣的条件で 4.8～17.9%**TAR** 認められた。

【水中運命試験】

- ⑤ 加水分解試験において、pH 5 及び 7 ではほとんど分解は認められなかった。pH 9 の処理 89 日後では、TPN が 23.7%**TAR**、分解物 I が 21.7%**TAR** 検出された。
- ⑥ 蒸留水（pH 7.02～7.06）を用いた水中光分解試験において、118 時間照射終了時の有機相中に TPN が 61.7%**TAR**、分解物 I が 8.4%**TAR** 認められた。水相中には放射能が 15.7%**TAR** 認められた。

⑦自然水（pH 8.10）を用いた水中光分解試験において、光照射区で照射 24 時間後には TPN が検出限界未満となった。分解物 I は最大で 3.7% TAR（照射後 1 時間）認められた。暗所対照区では処理 24 時間後で TPN が 94.0% TAR、分解物 I が 1.8% TAR 認められた。

3. モニタリングにおける分解物 I の取扱い

分解物 I の水濁 PEC Tier1 は、使用された TPN の全量が分解物 I に分解されると仮定して換算している。また、分解物 I の水濁 PEC Tier2 は、分解物 I に関する水質汚濁性試験成績及び土壌吸着試験成績が提出されていないため、算出できない。

一方、分解物 I に関連する TPN の環境動態に関する試験成績によると、土壌中・水中のいずれの試験でも、終了時点で分解物 I が TPN の分解物全体の 40% 未満である。

使用された TPN の 40% が分解物 I に分解される場合、水濁 PEC Tier1 は $0.0055 \text{ mg/L} \times 40\% = 0.0022 \text{ mg/L}$ となる。

試験成績における分解物全体に対する分解物 I の割合は上記の仮定より低く、また、分解物 I からの分解も生じること、水濁 PEC の評価期間が 1 年間であること等を考慮すると、代謝物 I の環境中濃度と評価値は近接しなくなると予測される。

以上より、TPN のモニタリング調査の実施に当たっては、代謝物 I に関する調査は行わないこととする。

分解物 I に関連する TPN の環境動態に関する試験成績

※食品安全委員会.(2018)「農薬評価書 クロロタロニル」より抜粋。

一部、表の改変及び農薬抄録の該当箇所を基にした表の追加を行っている。

3. 土壌中運命試験

(1) 好氣的土壌中運命試験①

シルト質埴壤土、泥炭質壤土、砂壤土①及び砂壤土②（いずれも米国）の土壌水分をほ場容水量（1/3 バール）の 80%に調整し、¹⁴C-クロロタロニルを 39 mg ai/kg 乾土（39,000 g ai/ha 相当、砂壤土②を除く）又は 3.9 mg ai/kg 乾土（3,900 g ai/ha 相当、砂壤土②）となるように処理し、25℃、暗所で最大 90 日間インキュベートして、好氣的土壌中運命試験が実施された。また、滅菌試験区が設定された。

非滅菌土壌中の放射能分布及び分解物は表 44 に示されている。

抽出液中において、未変化のクロロタロニルは経時的に減少し、処理 90 日後に 4.6%TAR～33.3%TAR となり、抽出残渣中の放射能は経時的に増加して処理 90 日後に 41.7%TAR～62.8%TAR 認められた。

主要分解物として I が、いずれの土壌でも 10%TAR を超えて検出され、最大で 31.9%TAR(炭泥質壤土、処理 60 日後)認められた。ほかに分解物 II が最大で 7.4%TAR(砂壤土、処理 16 日後)認められた。

クロロタロニルの好氣的土壌における推定半減期は非滅菌土壌で 10.3～36.5 日、滅菌土壌で 18.0～214 日であった。

また、各土壌について¹⁴C-分解物 I を 4.3 mg ai/kg 乾土（4,300 g ai/ha 相当）となるように処理し、クロロタロニルと同条件でインキュベートして、好氣的土壌中運命試験が実施された結果、分解物 I の分解は認められなかった。（参照 15）

表 44 非滅菌土壌中の放射能分布及び分解物 (%TAR)

処理後日数		0	7	16	22	31	60	90	
シルト質 埴壤土	抽出液	TPN	94.8	80.9	67.2	62.4	46.5	51.1	33.3
		分解物 I	0.0	8.1	2.0	13.2	16.0	13.4	10.5
		分解物 II	0.0	0.4	1.0	0.7	1.4	0.9	1.0
	水溶性画分	1.2	3.3	8.5	5.7	7.1	5.2	9.4	
	抽出残渣	3.5	7.7	15.4	12.1	16.4	16.9	41.7	
泥炭質 壤土	抽出液	TPN	97.6	61.6	42.4	34.3	23.9	14.4	6.0
		分解物 I	0.0	13.6	23.8	24.5	28.1	31.9	18.0
		分解物 II	0.0	3.1	3.9	4.4	4.9	5.2	2.8
	水溶性画分	0.8	3.7	7.4	6.7	7.2	6.6	12.2	
	抽出残渣	3.2	17.5	22.6	24.8	24.5	28.7	41.7	

砂壤土 ①	抽出液	TPN	100.2	60.2	36.4	30.7	26.0	12.8	4.6
		分解物 I	0.0	15.1	26.2	26.1	23.3	27.4	13.5
		分解物 II	0.0	1.0	1.7	1.3	1.7	2.3	0.7
	水溶性画分	0.7	5.2	7.0	10.0	8.3	8.4	10.5	
	抽出残渣	0.2	17.1	35.2	26.3	34.6	32.6	62.8	
砂壤土 ②	抽出液	TPN	92.2	44.8	32.2	21.1	11.2	10.8	4.8
		分解物 I	0.0	12.5	15.0	11.2	7.3	5.8	6.3
		分解物 II	0.0	3.3	7.4	5.1	6.1	2.6	3.1
	水溶性画分	1.1	19.8	22.5	22.8	26.5	17.2	24.5	
	抽出残渣	3.4	25.5	31.3	26.2	35.4	34.5	56.0	

(2) 好氣的土壤中運命試験②

砂質土壌（採取地不明）の土壌水分を約 15%に調整し、¹⁴C-クロロタロニルを 10 mg ai/kg 乾土（10,000 g ai/ha 相当）で 1 週間に 1 回、計 13 回処理し、24±1℃の条件下でインキュベートした。¹⁴C-クロロタロニルの残留量が約 15%TAR に減少した後、土壌を採取して分解物を推定する好氣的土壤中運命試験が実施された。

土壌中放射能の 40.5%TAR が蒸留水で、27.7%TAR が酸性アセトンで抽出され、抽出残渣に 26.8%TAR 認められた。

主要成分として、未変化のクロロタロニルが 15.5%TAR、分解物 I が 22.3%TAR、II が 10.4%TAR 認められた。ほかに、分解物 III、IV 及び V がそれぞれ 4.3%TAR、3.8%TAR 及び 3.2%TAR 認められた。

好氣的条件下における土壌中でのクロロタロニルの主要分解経路は、4 位の酸化的脱塩素による分解物 I の生成、シアノ基の加水分解による分解物 II の生成とそれに続く III の生成等、各反応の組み合わせにより様々な分解物が生成し得ると考えられた。

（参照 15）

(3) 好氣的及び好氣的湛水土壌中運命試験

埴壤土及び壤土（畑土壌、採取地不明）の土壌水分を最大容水量の 30%若しくは 60%に調整し、又は埴壤土及び壤土（水田土壌、採取地不明）の水深を約 1.5 cm とし、クロロタロニルを 0.13～0.96 mg/kg 乾土（130～960 g ai/ha 相当量）となるように処理し、28℃で 12 日間インキュベートして、好氣的及び好氣的湛水土壌中運命試験が実施された。また、滅菌試験区が設定された。

クロロタロニルの分解は速やかで、処理 3～6 日後に畑土壌では処理量の約 1/2 まで、水田土壌では処理量の 1/10 まで減少した。滅菌土壌ではいずれの土壌及び水分量においてもクロロタロニルはほとんど分解されなかったことから、分解には土壌微生物が関与することが示唆された。

分解物 I は経時的に増加し、処理 12 日後に処理量の 2%~7%に達した。分解物 IX（トリクロル体）は、畑土壌では処理 3 日後に最大で処理量の 5%~6%が認められたが、水田土壌では処理量の 1%程度であった。ほかに分解物 VIII（トリクロル体）が少量認められた。（参照 15）

（4）好氣的及び好氣的/嫌氣的湛水土壌中運命試験

シルト質埴壤土、泥炭質壤土及び砂壤土（いずれも米国）の土壌水分をほ場容水量（1/3 バール）の 80%に調整し、¹⁴C-クロロタロニルを 15 mg ai/kg 乾土（15,000g ai/ha 相当）となるように処理し、グリーンハウス条件下（詳細不明）で 30 日間プレインキュベートした後、好氣的条件又は 2~3 cm の水深で湛水、窒素ガス置換により嫌氣的湛水条件として、いずれも 25℃遮光下で 60 日間インキュベートして、好氣的及び好氣的/嫌氣的湛水土壌中運命試験が実施された。

土壌中の放射能分布及び分解物は表 45 に示されている。

クロロタロニルの好氣的土壌における推定半減期は 5.77~10.3 日であった。（参照 15）

表 45 土壌中の放射能分布及び分解物 (%TAR)

試験条件		好氣的		好氣的/嫌氣的湛水		
処理後日数 ^a		75	90	75 (45)	90 (60)	
シルト質 埴壤土	抽出液	TPN	5.5	6.7	3.6	2.8
		分解物 I	4.9	5.5	5.2	4.8
		分解物 II	2.5	2.2	1.9	1.6
		極性物質 ^b	5.0	6.4	2.9	2.6
	水溶性画分	22.0	22.2	8.9	8.4	
泥炭質 壤土	抽出液	TPN	12.7	4.4	10.2	3.9
		分解物 I	6.1	21.7	5.2	17.9
		分解物 II	16.2	4.4	14.4	4.7
		極性物質 ^b	1.1	4.2	0.8	3.0
	水溶性画分	10.2	19.4	9.7	11.3	
砂壤土	抽出液	TPN	6.7	7.0	7.5	6.8
		分解物 I	9.3	8.4	11.7	5.2
		分解物 II	1.9	1.1	2.9	0.9
		極性物質 ^b	5.0	5.1	4.1	2.7
	水溶性画分	24.0	18.3	11.7	9.3	

a : () 内は嫌氣的湛水条件下後の日数

b : TLC 分析で原点に認められる。

(5) 土壌吸着試験【分解物の記載がないため省略】

(6) カラムリーチング試験（熟成土壌）

砂壤土①、シルト質埴壤土（①及び②）及び泥炭質壤土（いずれも米国）の土壌水分をほ場容水量（1/3 バール）の 80%に調整し、¹⁴C-クロロタロニルを 15 mg ai/kg 乾土（15,000 g ai/ha 相当）となるように処理し、グリーンハウス条件下（詳細不明）で 30 日間インキュベートした土壌 [3.(4)において調製された処理土壌を使用] をそれぞれカラム（内径 1.8 cm）に充填した同種類の土壌層（長さ 30 cm）の上部に充填した。カラム上部から 3.3 mL/日の水を 45 日間連続で流下して、熟成土壌におけるカラムリーチング試験が実施された。

残留放射能は、大部分が土壌カラム表層で認められ、0～5 cm の層から 58.2%TAR～73.4%TAR 検出され、他の画分では砂壤土の 5～10 cm の層における 9.8%TAR を除き、5%TAR 未満であった。カラムから溶出された放射能は 9.8%TAR～22.1%TAR であった。0～5 cm の層には未変化のクロロタロニル並びに分解物 I 及び II が検出され、それぞれ 6.5%TRR～40.7%TRR、10.6%TRR～68.6%TRR 及び 4.6%TRR～21.8%TRR であった。

また、¹⁴C-代謝/分解物 I についても同様の条件で 30 日間インキュベートし、45 日間連続流下してカラムリーチング試験が実施された。土壌については砂壤土②（米国）が追加された。

残留放射能は、砂壤土②を除き大部分が土壌カラム表層で認められ、0～10 cm の層から 63.3%TAR～83.2%TAR 検出された。砂壤土②では 10～25 cm の層から 51.6%TAR 検出された。カラムから溶出された放射能は 1.4%TAR～5.3%TAR であった。（参照 15）

4. 水中運命試験

(1) 加水分解試験①【分解物の記載がないため省略】

(2) 加水分解試験②

pH 5（フタル酸緩衝液）、pH 7（リン酸緩衝液）及び pH 9（ホウ酸緩衝液）の各緩衝液中に ¹⁴C-クロロタロニルを 0.5 mg/L とするよう添加し、室温で pH 5 及び 7 は 49 日、pH 9 は 89 日間、暗所でインキュベートして、加水分解試験が実施された。

pH 5 及び 7 ではほとんど分解は認められなかった。pH 9 における推定半減期は 38.1 日と算出された。

pH 9 の処理 89 日後では、未変化のクロロタロニル並びに分解物 I 及び II が、それぞれ 23.7%TAR、21.7%TAR 及び 53.3%TAR 検出された。（参照 15）

(3) 水中光分解試験（蒸留水）

蒸留水（試験期間中 pH 7.02～7.06）に、¹⁴C-クロロタロニルを 0.33 mg/L となるように添加し、約 25 °C で人工太陽灯（光強度：33.3 W/m²、波長：300 nm 未満をカット）を 118 時間連続照射して、水中光分解試験が実施された。

照射終了時、有機相中には未変化のクロロタロニルが 61.7%TAR、分解物 I が 8.4%TAR 認められた。水相中には放射能が 15.7%TAR 認められたが、10%TAR を超える分解物は認められなかった。揮発性物質の発生は認められなかった。

クロロタロニルの推定半減期は、9.79 日と算出され、北緯 35°（東京）、春（4～6 月）の太陽光下に換算して 41.7 日と算出された。（参照 15）

【環境省注：各溶媒相、TPN 及び分解物 I の放射能（%TAR）の時間推移は下表のとおり。】

溶媒相 ・成分	処理後経過時間（時間）					
	0	5	10.5	21.5	50	118
水相	0.2	0.6	1.2	2.2	5.3	15.7
有機相 (ジエチルエーテル)	99.8	99.4	98.8	97.9	94.7	84.3
TPN	94.6	90.1	88.3	87.8	81.0	61.7
分解物 I	1.5	3.4	3.2	5.1	7.4	8.4

(4) 水中光分解試験（自然水）

自然水（河川水、英国、pH 8.10）に、¹⁴C-クロロタロニルを 0.3 mg/L となるように添加し、25±2 °C でキセノン光（光強度：49.6 W/m²、波長：300 nm 未満をカット）を 24 時間連続照射して、水中光分解試験が実施された。また、暗所対照区が設定された。

光照射区ではクロロタロニルの分解は速やかで、照射 24 時間後には検出限界未満となった。分解物として、I、II 及び IX（トリクロル体及びジクロル体）がそれぞれ最大 3.7%TAR、0.2%TAR 及び 4.7%TAR 認められた。クロロタロニルのシアノ基の酸化による生成物（推定）は照射 2.5 時間後に最大 16.1%TAR 認められた後減少し、照射 24 時間後には検出限界未満となった。ほかに 4 種の未同定分解物がそれぞれ最大 35.8%TAR、29.0%TAR、12.4%TAR 及び 12.9%TAR 検出されたが、いずれも低分子であり、照射 72 時間後までに CO₂ まで無機化されると考えられた。揮発性物質として照射 24 時間後に ¹⁴CO₂ が 2.8%TAR 認められた。

暗所対照区では処理 24 時間後でも未変化のクロロタロニルが 94.0%TAR 認められ、分解物 I、II 及び IX（トリクロル体）がそれぞれ最大 1.8%TAR、2.4%TAR 及び 1.9%TAR 検出された。

光照射区におけるクロロタロニルの推定半減期は、北緯 35°（東京）、春（4～6 月）の太陽光下に換算して 0.35 日と算出された。（参照 15）

【環境省注：各区の TPN、分解物 I の放射能（%TAR）の時間推移は下表のとおり。
（光照射区については、4 種の未同定分解物の合計値：分解物群も記載している）】

光	成分	処理後経過時間（時間）						
		0	0.33	0.66	1.0	2.5	8	24
照射	TPN	/	91.4	79.0	72.4	42.9	1.9	nd
	代謝物 I		2.4	3.5	3.7	1.9	nd	1.2
	分解物群		0.1	2.6	4.3	19.7	59.8	64.8
暗所	TPN	100.1	102.1	100.9	102.3	99.1	99.8	94.0
	代謝物 I	0.9	1.4	0.9	1.2	1.4	1.4	1.8

＜別紙 1：代謝物/分解物/原体混在物略称＞

記号	略称	化学名
I	DS-3701 / SDS-3701 DAC-3701	2,5,6-トリクロロ-4-ヒドロキシイソフタロニトリル
II	DS-19221 SDS-19221	3-シアノ-2,4,5,6-テトラクロロベンズアミド
III	DS-46851 SDS-46851	3-カルボキシ-2,5,6-トリクロロベンズアミド
IV	DS-47525 SDS-47525	2-ヒドロキシ-5-シアノ-3,4,6-トリクロロベンズアミド
V	V _a DS-47523 SDS-47523	3-シアノ-2,4,5-トリクロロベンズアミド
	V _b DS-47524 SDS-47524	3-シアノ-2,5,6-トリクロロベンズアミド
VIII		2,5-ジクロロ-4,6-ジメチルチオイソフタロニトリル (そのほか、モノ、トリチオメチル体)
IX		モノ、ジ、トリクロロイソフタロニトリル

＜参照＞

15. 農薬抄録 クロロタロニル（殺菌剤）（平成 28 年 2 月 15 日改訂）：株式会社 エス・ディー・エス バイオテック、一部公表