水質汚濁に係る農薬登録基準の設定に関する資料 カルタップ、チオシクラム及びベンスルタップ

I. 評価対象農薬の概要

1. 物質概要

(1) カルタップ

化学名 (IUPAC)	S, S'-2-ジメチルアミノトリメチレン=ビス (チオカルバマート) 塩酸塩						
分子式	C ₇ H ₁₆ ClN ₃ O ₂ S ₂	分子量	273.8	CAS 登録番号 (CAS RN®)	15263-52-2		
構造式		H ₂ N		CH ₃ NH ⁺ CI ⁻ CH ₃			

(2) チオシクラム

	1					
化学名 (IUPAC)	N, N -ジメチルー1, 2, 3ートリチアンー5ーイルアミンシュウ酸水素 塩					
分子式	$\mathrm{C_7H_{13}NO_4S_3}$	分子量	271.4	CAS 登録番号 (CAS RN®)	31895-22-4	
構造式		\$, \$, \$-	CH ₃	СОО ⁻ СООН		

(3) ベンスルタップ

化学名 (IUPAC)	S, S'-2-ジメチルアミノトリメチレン=ジ(ベンゼンチオスルホナート)					
分子式	C ₁₇ H ₂₁ NO ₄ S ₄	分子量	431.6	CAS 登録番号 (CAS RN®)	17606-31-4	
構造式		H₃0	C N S S S S S S S S S S S S S S S S S S			

<注>

食品安全委員会による農薬評価書においては、(1) ~(3) の毒性試験において各剤の投与による主な影響は同様であり、いずれの化合物も主にネライストキシンを経由して代謝されると考えられること等を踏まえ、(1) ~(3) に係る総合評価を行っている。このことを踏まえ、(1) ~(3) の物質については、カルタップとして基準値を設定することとする。

ネライストキシン

化学名 (IUPAC)	4 - ジメチルアミノー 1 , 2 - ジチオラン					
分子式	$\mathrm{C_{3}H_{11}NS_{2}}$	分子量	149.3	CAS 登録番号 (CAS RN®)	1631-58-9	
構造式			$\stackrel{S}{\vdash} \longrightarrow N$	CH₃ CH₃		

2. 作用機構等

(1) カルタップ

カルタップは、ネライストキシン系殺虫剤であり、その作用機構はネライストキシンに変化し、昆虫の中枢神経シナプス後膜のアセチルコリン受容体に結合して、アセチルコリンの刺激伝達作用を遮断することで効果を示すと考えられている。本邦での初回登録は1967年である。

製剤は粉剤、粒剤、水和剤及び水溶剤が、適用農作物等は稲、麦、雑穀、果樹、 野菜、いも、豆、飼料作物、樹木、花き等がある。

原体の輸入量は 916.0 t(平成 28 年度^{*})、105.0 t(平成 29 年度^{*})、187.4 t(平成 30 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・2019((一社)日本植物防疫協会)

(2) チオシクラム

チオシクラムは、ネライストキシン系殺虫剤であり、その作用機構はネライストキシンに変化し、昆虫の中枢神経シナプス後膜のアセチルコリン受容体に結合して、アセチルコリンの刺激伝達作用を遮断することで効果を示すと考えられている。本邦での初回登録は1981年である。

製剤は粉剤および粒剤が、適用農作物等は稲、果樹、野菜、花き等がある。原体の輸入量は $88.8\,t$ (平成 28 年度*)、 $145.5\,t$ (平成 29 年度*)、 $126.5\,t$ (平成 30 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-2019((一社)日本植物防疫協会)

(3) ベンスルタップ

ベンスルタップは、ネライストキシン系殺虫剤であり、その作用機構はネライストキシンに変化し、昆虫の中枢神経シナプス後膜のアセチルコリン受容体に結合して、アセチルコリンの刺激伝達作用を遮断することで効果を示すと考えられている。本邦での初回登録は1986年である。

製剤は粉剤および粒剤が、適用農作物等は稲、芝等がある。

原体の製造・輸入量については、農薬要覧-2019-((一社)日本植物防疫協会)に 記載がなかった。

3. 各種物性等

(1) カルタップ

外観・臭気	白色粉末、無臭	土壤吸着係数	速やかに分解するため測定不能	
融点	187.8℃	オクタノール /水分配係数	速やかに分解するため測定不能	
沸点	約 200 ℃で分解するため 測定不能	生物濃縮性	速やかに分解するため測定不能	
蒸気圧	$2.5 \times 10^{-5} \mathrm{Pa} (25^{\circ}\mathrm{C})$	密度	1.4 g/cm³ (20°C)	
加水分解性	半減期 47 時間(25℃、pH4) 0.13 時間(25℃、pH7) <0.2 時間(25℃、pH9)	水溶解度	速やかに分解するため測定不能	
水中光分解性	半減期 19.97 時間(東京春季太陽光換算 31.91 時間) (滅菌緩衝液、pH4、25℃、21.8 W/m²、300−400 nm) 0.06 時間(東京春季太陽光換算 0.08 時間) (滅菌河川水、pH8、25℃、21.8 W/m²、300−400 nm)			
解離定数	速やかに分解するため測定	不能		

(2) チオシクラム

外観・臭気	白色粉末、無臭	土壤吸着係数	$K_{F}^{ads}_{OC} = 290 - 740 \ (25^{\circ}C)$
融点	131.6°C	オクタノール /水分配係数	$\log \text{Pow} = -0.0706 \ (23^{\circ}\text{C})$
沸点	融解時に分解するため測 定不能	生物濃縮性	_
蒸気圧	$6.2 \times 10^{-7} \mathrm{Pa} (25^{\circ}\mathrm{C})$	密度	$1.5 \text{ g/cm}^3 (21.0^{\circ}\text{C})$
加水分解性	半減期 安定(25℃、pH4) 92 日(25℃、pH7) 安定(25℃、pH9)	水溶解度	4.42×10 ⁴ mg/L (20°C, pH3.6) 1.64×10 ⁴ mg/L (20°C, pH6.8) 7×10 ² mg/L (20°C, pH9.6)
水中光分解性	半減期 56分 (滅菌精製水、25℃、35.9 8.88時間(東京春季太陽光 (滅菌自然水、pH8.05、2 11.18時間(東京春季太陽 (滅菌緩衝液、pH5.00、2	ć換算 2.3 日) 25℃、49.6 W/m²、 光換算 2.9 日)	300-400 nm)
解離定数	$pKa_1 = 3.79^{*}_1, pKa_2 = 7.$	20 ^{**} 2 (20°C)	

(3) ベンスルタップ

外観・臭気	白色粉末、無臭	土壤吸着係数	${ m K_{F}^{ads}_{OC}}{=}250{-}690~(25^{\circ}{ m C})~{}^{st}$
融点	81.5-82.9°C	オクタノール /水分配係数	速やかに分解するため測定不能
沸点	200℃、0.3mmHg で分解 するため測定不能	生物濃縮性	_
蒸気圧	<1×10 ⁻⁵ Pa (20°C)	密度	0.79 g/cm³ (20°C)
加水分解性	半減期 15.6 分(25℃、pH5) 6.5 分(25℃、pH7) 0.95 分(25℃、pH9)	水溶解度	$4.48 \times 10^{-1} \text{mg/L} (20^{\circ}\text{C})$
水中光分解性	半減期 9.8 分 (滅菌緩衝液、pH5、25℃ 5.6 分 (滅菌蒸留水、25℃、30,6 2.2 分 (滅菌自然水、25℃、30,6	000 lux、250-60	00 nm)
解離定数	速やかに分解するため測定	不能	

[※]ネライストキシンに変換される全化合物としての値

Ⅱ. 安全性評価

一日摂取許容量(ADI) 0.016 mg/kg 体重/日

食品安全委員会委員長は、令和元年 6 月 4 日付けで、カルタップ、チオシクラム及びベンスルタップのグループ $ADI^{1)}$ を 0.016 mg/kg 体重/日と設定する食品健康影響評価の結果を厚生労働大臣に通知した。

なお、この値は各試験で得られた無毒性量のうちベンスルタップを用いた試験で得られた最小値 1.60 mg/kg 体重/日(カルタップ換算値)を安全係数 100 で除して設定された。

¹⁾ カルタップ、チオシクラム及びベンスルタップの毒性試験成績等を用いた総合評価が行われた。ばく露評価対象物質はカルタップ*、カルタップ塩酸塩、チオシクラム*、チオシクラムシュウ酸塩、ベンスルタップ及び代謝物A(ネライストキシン、アルカリ条件下で加水分解、酸化することによりAに変換される代謝物を含む。)と設定されている。

[※] 食品安全委員会の農薬評価書においては、塩酸及びシュウ酸が脱離したものをそれぞれカルタップ及びチオシクラムとしている。

Ⅲ. 水質汚濁予測濃度(水濁 PEC)

1. 製剤の種類及び適用農作物等

(1) カルタップ

農薬登録情報提供システム((独)農林水産消費安全技術センター)によれば、本 農薬は製剤として粉剤、粒剤、水和剤及び水溶剤があり、適用農作物等は稲、麦、雑 穀、果樹、野菜、いも、豆、飼料作物、樹木、花き等がある。

(2) チオシクラム

農薬登録情報提供システム((独)農林水産消費安全技術センター)によれば、本 農薬は製剤として粉剤および粒剤があり、適用農作物等は稲、果樹、野菜、花き等が ある。

(3) ベンスルタップ

農薬登録情報提供システム((独)農林水産消費安全技術センター)によれば、本 農薬は製剤として粉剤および粒剤があり、適用農作物等は稲、芝等がある。

2. 水濁 PEC の算出

各農薬の水田及び非水田使用時において、PEC が最も高くなる使用方法*について、PEC を算出する。算出に当たっては、農薬取締法テストガイドラインに準拠して、以下の各表右欄のパラメーターを用いた。

**1つの作物が複数の農薬の適用に重複して登録されているものがあるが、各農薬を重複して使用しないよう 注意事項が付記され、指導がなされていることから、PEC は農薬ごとに算出した。

なお、食品中の残留基準値についても、同じ理由により、各作物残留試験のうち最大値に基づき基準値が設定されている。(令和 2 年 8 月 20 日薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会)

[1] カルタップ

(1) 水田使用時の水濁 PEC (第2段階)

水田使用時において、50%水溶剤(I=1,500 g/ha)を用いた場合に PEC が最も高くなると考えられることから、当該使用方法(下表左欄)について、第2段階のPEC を算出する。算出に当たっては、農薬取締法テストガイドラインに準拠して下表右欄のパラメーターを用いた。

ただし、本農薬については、4%粒剤を用いて水質汚濁性試験が実施されているため、当該粒剤を用いた試験成績をもとにPECを算出した。

PEC 算出に関する使用方法		各パラメーターの値		
適用農作物等	稲	I: 単回・単位面積当たりの有効成分量(有効成分g/ha) (左欄の最大使用量に、有効成分濃度を乗じた上で、単位を調整した値(製剤の密度は1g/mLとして算出))	1,500	
剤 型	50%水溶剤	ドリフト	考慮	
当該剤の単回・単位 面積当たり最大使 用量 ※算出値	300 mL/10a (500 倍希釈した 薬液を 10a 当たり 150L 使用)	•	0.5	
総使用回数	6 回	$K_{F^{ads}oc}$: 土壤吸着係数	894.5	
地上防除/航空防除 の別	地上防除	止水期間(day)	0	
使用方法	散布	田面水中農薬濃度半減期(day)	1.45	
	水質汚濁性	 t試験成績(mg/L) ^{**}		
0 日		0.493		
1日		0.298		
3 日		0.0378		
7 日		0.0029		
14 ₺		0.0007		

^{※ 4%}粒剤(I=1,600 g-a.i./ha)を用いた試験成績であり、試料中のカルタップをネライストキシンに変換し、ネライストキシンとして定量した上で、カルタップに換算した値。

(2) 非水田使用時の水濁 PEC (第1段階)

非水田使用時において、PEC が最も高くなる使用方法(下表左欄)について、第 1段階のPEC を算出する。算出に当たっては、農薬取締法テストガイドラインに準 拠して下表右欄のパラメーターを用いた。

PEC 算出に関す	ける使用方法	各パラメーターの値	
適用農作物等	果樹	I: 単回・単位面積当たりの有効成分量 (有効成分 g /ha) (左欄の最大使用量に、有効成分濃度を 乗じた上で、単位を調整した値 (製剤の密度は 1 g/mL として算出))	3,500
剤 型	50%水溶剤	N _{app} :総使用回数(回)	5
当該剤の単回・単位面積当たり最大使	700 mL/10a (1000 倍希釈 した薬液を 10a	<i>D_{river}</i> :河川ドリフト率(%)	5.8
用量 ※算出値	当たり 700 L 使 用)	Z _{river} :河川ドリフト面積(ha)	0.11
地上防除/航空防除 の別	地上防除	Ru: 畑地からの農薬流出率 (%)	0.02
使用方法	散布	Fu: 施用方法による農薬流出補正係数	1
総使用回数	5 回		

(3) 水濁 PEC 算出結果

使用場面	水濁 PEC (mg/L)
水田使用時(第2段階)	0.001874…
非水田使用時(第1段階)	0.000274…
うち地表流出寄与分	0.000244…
うち河川ドリフト寄与分	0.000029…
合 計1)	0.002148··· ÷ <u>0.0021 (mg/L)</u>

¹⁾ 水濁 PEC の値は有効数字 2 桁とし、3 桁目を四捨五入して算出した。

[2] チオシクラム

(1) 水田使用時の水濁 PEC (第2段階)

水田使用時において、PEC が最も高くなる使用方法(下表左欄)について、第 2段階のPEC を算出する。算出に当たっては、農薬取締法テストガイドラインに 準拠して下表右欄のパラメーターを用いた。

PEC 算出に関	する使用方法	各パラメーターの値		
適用農作物等	稲	I: 単回・単位面積当たりの有効成分量(有効成分g/ha) (左欄の最大使用量に、有効成分濃度を乗じた上で、単位を調整した値	1,600	
剤 型	8.0%粒剤	ドリフト	考慮せず	
当該剤の単回・単位 面積当たり最大使 用量	2,000 g/10a	fp: 施用方法による農薬流出補正係数(-)	1	
総使用回数	3 回	$K_{\mathit{F}^{ads}oc}$: 土壤吸着係数	430	
地上防除/航空防除 の別	地上防除	止水期間(day)	7	
使用方法	湛水散布	田面水中農薬濃度半減期(day)	4.84	
	水質汚濁性	生試験成績(mg/L)*		
0 日		0.0862		
1 日		0.0876		
2 日		0.0525		
3 日		0.0391		
5 日		0.0474		
7 日		0.0163		
10 目		0.0109		
14 🗏		0.0133		

[※] チオシクラム及びネライストキシンシュウ酸塩をそれぞれ定量し、チオシクラムに換算した値の合計値

(2) 非水田使用時の水濁 PEC (第1段階)

非水田使用時において、PEC が最も高くなる使用方法(下表左欄)について、第 1段階のPEC を算出する。算出に当たっては、農薬取締法テストガイドラインに準 拠して下表右欄のパラメーターを用いた。

PEC 算出に関	する使用方法	各パラメーターの値	
適用農作物等	果樹	I: 単回・単位面積当たりの有効成分量 (有効成分 g /ha) (左欄の最大使用量に、有効成分濃度を 乗じた上で、単位を調整した値 (製剤の密度は 1 g/mL として算出))	3,500
剤 型	50.0%水和剤	N_{app} :総使用回数(回)	4
当該剤の単回・単 位面積当たり最大	700 mL/10a (1,000 倍希釈し	D _{river} :河川ドリフト率(%)	0
使用量 ※算出値	た薬液を 10a 当た り 700 L 使用)	Z _{river} :河川ドリフト面積(ha)	0.11
地上防除/航空防 除の別	地上防除	Ru: 畑地からの農薬流出率 (%)	0.02
使用方法	散布	Fu: 施用方法による農薬流出補正係数	1
総使用回数	4 回		

(3) 水濁 PEC 算出結果

使用場面	水濁 PEC (mg/L) 1)
水田使用時(第2段階)	0.0009984…
非水田使用時(第1段階)	0.0002216···
うち地表流出寄与分	0.0001976…
うち河川ドリフト寄与分	0.0000240···
合 計2	0.001220··· ÷ <u>0.0012 (mg/L)</u>

¹⁾ カルタップ換算値

 $^{^{2)}}$ 水濁 PEC の値は有効数字 2 桁とし、3 桁目を四捨五入して算出した。

[3] ベンスルタップ

(1) 水田使用時の水濁 PEC (第2段階)

水田使用時において、PEC が最も高くなる使用方法(下表左欄)について、第 2段階のPEC を算出する。算出に当たっては、農薬取締法テストガイドラインに 準拠して下表右欄のパラメーターを用いた。

PEC 算出に関	する使用方法	各パラメーターの値			
適用農作物等	稲	I: 単回・単位面積当たりの有効成分量(有効成分g/ha) (左欄の最大使用量に、有効成分濃度を乗じた上で、単位を調整した値)	1,600		
剤 型	4.0%粒剤	ドリフト	考慮せず		
当該剤の単回・単位 面積当たり最大使 用量	4,000 g/10a	fp: 施用方法による農薬流出補正係数(-)	1		
総使用回数	4 回	$K_{\it F}^{\it ads}_{\it oc}$:土壤吸着係数	435		
地上防除/航空防除 の別	地上防除	止水期間(day)	7		
使用方法	散布	田面水中農薬濃度半減期(day)	3.77		
水質汚濁性試験成績(mg/L)*					
0 日		0.148			
1日		0.230			
3 日		0.276			
7 日		0.156			
14 🗏		0.0376			

[※] 試料中のベンスルタップをネライストキシンに変換し、ネライストキシンとして定量した上で、ベンスルタップに換算した値。

(2) 非水田使用時の水濁 PEC (第1段階)

非水田使用時において、PEC が最も高くなる使用方法(下表左欄)について、第 1段階のPEC を算出する。算出に当たっては、農薬取締法テストガイドラインに準 拠して下表右欄のパラメーターを用いた。

PEC 算出に関す	↑る使用方法	各パラメーターの値	
適用農作物等	芝	I: 単回・単位面積当たりの有効成分量 (有効成分g/ha) (左欄の最大使用量に、有効成分濃度を 乗じた上で、単位を調整した値)	3,600
剤 型	4.0%粒剤	N_{app} :総使用回数(回)	4
当該剤の単回・単位 面積当たり最大使	9,000 g/10a	D _{river} :河川ドリフト率(%)	0
用量	5,000 g/10a	Z _{river} :河川ドリフト面積(ha)	0.11
地上防除/航空防除 の別	地上防除	Ru: 畑地からの農薬流出率 (%)	0.02
使用方法	散布	Fu: 施用方法による農薬流出補正係数	1
総使用回数	4 回		

(3) 水濁 PEC 算出結果

使用場面	水濁 PEC (mg/L) 1)
水田使用時(第2段階)	0.000952···
非水田使用時(第1段階)	0.000127…
うち地表流出寄与分	0.000127…
うち河川ドリフト寄与分	0.000000
合 計2	0.001079···

¹⁾ カルタップ換算値

[1] ~ [3] より、水濁 PEC の最大値はカルタップの 0.0021 mg/L (カルタップとして) となる。

²⁾ 水濁 PEC の値は有効数字 2 桁とし、3 桁目を四捨五入して算出した。

IV. 総 合 評 価

1. 水質汚濁に係る登録基準値

登録基準値				-	プとして mg/L	
以下の算出式により登録基準値を算出した。1)						
0.016(mg/kg 体重/日)	× 53.3 (kg)	× 0.	1 /	2 (L /人/日)	=	0.0426··· (mg/L)
ADI	体重	10 %	配分	飲料水摂取量		

 $^{^{1)}}$ 登録基準値は、体重を 53.3kg、飲用水を 1 日 2L、有効数字は 2 桁(ADI の有効数字桁数)とし、3 桁目を切り捨てて算出した。

<参考> 水質に関する基準値等

(1) カルタップ

(旧)水質汚濁に係る農薬登録保留基準 1)	3 mg/L *1
水質要監視項目 2)	なし
水質管理目標設定項目 3)	0.08 mg/L leph2
ゴルフ場指導指針4)	なし
WHO飲料水水質ガイドライン 5)	なし

^{**1} 試料中のカルタップをネライストキシンに変換し、ネライストキシンとして測定した上で、カルタップに 換算した値。

(2) チオシクラム

(旧)水質汚濁に係る農薬登録保留基準 1)	0.3 mg/L**
水質要監視項目 2)	なし
水質管理目標設定項目 3)	なし
ゴルフ場指導指針4)	なし
WHO飲料水水質ガイドライン 5)	なし

^{**}試料中のチオシクラムをネライストキシンに変換し、ネライストキシンとして測定した上で、チオシクラムに換算した値。

^{※2}ネライストキシンとして測定し、カルタップに換算した値。

(3) ベンスルタップ

(旧)水質汚濁に係る農薬登録保留基準1)	$0.9~\mathrm{mg/L^{st}}$
水質要監視項目 2)	なし
水質管理目標設定項目 3)	なし
ゴルフ場指導指針4)	$0.9~\mathrm{mg/L}$
WHO飲料水水質ガイドライン 5)	なし

^{**}試料中のベンスルタップをネライストキシンに変換し、ネライストキシンとして測定した上で、ベンスルタップに換算した値。

- 1) 平成 17 年 8 月 3 日改正前の「農薬取締法第 3 条第 1 項第 4 号から第 7 号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件」(昭和 46 年 3 月 2 日農林省告示 346 号)第 4 号に基づき設定された基準値。
- ²⁾ 水質汚濁に係る要監視項目として、直ちに環境基準とはせず、引き続き知見の集積に努めるべきとされた物質 に係る指針値。
- 3) 水道法に基づく水質基準とするには至らないが、水道水質管理上留意すべき項目として設定された物質に係る 目標値(対象農薬)。
- 4)「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止及び水域の生活環境動植物の被害防止に係る指導指針について」(令和2年3月27日付け環水大土発第2003271号環境省水・大気環境局長通知)において設定された水濁指針値。
- ⁵⁾ Guidelines for drinking-water quality, fourth edition

2. リスク評価

水濁 PEC は 0.0021 mg/L であり、登録基準値 0.042 mg/L を超えないことを確認した。

(参考) 食品経由の農薬理論最大一日摂取量と対 ADI 比

農薬理論最大一日摂取量(mg/人/日)	対 ADI 比(%)
0.5443**	61.7^{*}

^{*} ばく露評価対象物質はカルタップ*、カルタップ塩酸塩、チオシクラム*、チオシクラムシュウ酸塩、ベンスルタップ及び代謝物A(ネライストキシン、アルカリ条件下で加水分解、酸化することによりAに変換される代謝物を含む。)と設定されている。

出典: 令和2年8月20日開催の薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会資料

^{*} 厚生労働省の資料においては、塩酸及びシュウ酸がそれぞれ脱離したものをカルタップ及びチオシクラムとしている。