

チアゾリルメチル部分の炭素-窒素結合の開裂 (MNG、NTG、MG)、④ニトログアニジン部分の脱ニトロ化 (TMG、MG)、と考えられる。(参照 9)

### (2) トマトにおける植物体内運命試験

$\text{Nit}^{14}\text{C}$ -クロチアニジン及び  $\text{Thi}^{14}\text{C}$ -クロチアニジンを用いてトマト (品種: パティオ及び Bonset F1) における植物体内運命試験が実施された。本試験で用いた試験設計概要は表 3 のとおりである。

表 3 トマトにおける植物体内運命試験設計概要

試験区分	I	II	III	IV
処理方法	葉部塗布処理	果実部塗布処理	散布処理	植穴処理
処理量	2.5 $\mu\text{g}$	10 $\mu\text{g}$	7.9 mg/株	15 mg/株
標識体	$\text{Nit}^{14}\text{C}$ -クロチアニジン、 $\text{Thi}^{14}\text{C}$ -クロチアニジン		$\text{Nit}^{14}\text{C}$ -クロチアニジン	
検体採取日	処理後 7、14、21、28 日目		採取前 17、3 日 の 2 回処理	処理後 97 日後
試料	葉	果実	果実	果実

試験区 I において、処理後 28 日には 95.4~95.6% TAR が葉に残存し、その葉部内への移行量は 5.9~7.8% TAR と僅かであった。試験区 II において、処理後 28 日に果実部に 97.8~98.6% TAR が果実部に認められ、果実部内には 6.8~8.7% TAR 分布した。試験区 III において、収穫時に果実部には 0.57 mg/kg (96.8% TRR) 分布し、果実部内の TRR は 3.2% であった。試験区 IV において、処理 97 日後の果実部には 0.014 mg/kg (0.3% TAR) 分布した。

試験区 I 又は II において、クロチアニジンの半減期はそれぞれ 132~158 日であり、処理 28 日後、クロチアニジンはそれぞれ 82.2~85.7% TAR であり、主要代謝物は僅か TZMU で 1.0~3.2% TAR であった。試験区 III のトマトにおいて、収穫時にクロチアニジンは 0.55 mg/kg (96.6% TRR) 分布した。試験区 IV において、処理 97 日後果実部にはクロチアニジンが 0.009 mg/kg (66.1% TRR) であり、主要代謝物は MNG 及び TZNG であり、それぞれ 0.002 mg/kg (17.7% TRR)、0.001 mg/kg (8.4% TRR) 分布した。

トマトにおける主要代謝経路は、①ニトログアニジン部分からの脱メチル化 (TZNG、TZU、NTG)、②ニトログアニジン部分の加水分解 (TZMU、TZU)、③ニトログアニジン部分とチアゾリルメチル部分の炭素-窒素結合の開裂 (MNG、NTG、MG)、④ニトログアニジン部分の脱ニトロ化 (TMG、MG) であると考えられる。(参照 10)

### (3) チャにおける植物体内運命試験

$\text{Nit}^{14}\text{C}$ -クロチアニジン及び  $\text{Thi}^{14}\text{C}$ -クロチアニジンを用いて水溶剤を調製し、クロチアニジンのチャにおける植物体内運命試験が行われた。チャ (品種: やぶきた) の葉部に、処理葉部移行試験では 3.5  $\mu\text{g}$ /葉を塗布し、処理 7、14、21、28 日後に検体を採取した。

非処理葉部移行試験では  $50 \mu\text{g}/\text{葉}$  を塗布し ( $\text{Nit}^{14}\text{C}$ -クロチアニジンのみ)、処理 28 日後に検体（処理葉、その上位/下位の非処理葉、及び枝）を採取した。

処理葉部移行試験では、処理 28 日後に葉面上、葉部内にそれぞれ 88.7~90.7 % TAR、5.2~8.3% TAR 分布した。非処理葉部移行試験では、処理葉部に 97.0% TAR が認められ、非処理葉部及び枝部中への分布は 0.1% TAR 以下であった。

チャの葉部でのクロチアニジンの半減期は 140 日以上であり、放射活性の大部分はクロチアニジン(88.2~90.5%TAR (12.4~13.2 mg/kg))であり、代謝物は僅か 2.4%TAR 以下 (0.33 mg/kg) であった。

チャにおける主要代謝経路は、①ニトログアニジン部分からの脱メチル化(TZNG、TZU)、②ニトログアニジン部分の加水分解 (TZMU、TZU)、③ニトログアニジン部分とチアゾリルメチル部分の炭素一窒素結合の開裂 (MNG、MG)、④ニトログアニジン部分の脱ニトロ化 (TMG、MG) であると考えられる。(参照 11)

### 3. 土壌中運命試験

#### (1) 湿水土壌運命試験

$\text{Nit}^{14}\text{C}$ -クロチアニジン及び  $\text{Thi}^{14}\text{C}$ -クロチアニジンをそれぞれ供試土壌の乾燥重量に対して  $0.225 \text{ mg/kg}$  の用量で湿水状態の 3 種の土壌（重埴土、砂壌土、軽埴土）に混和後、 $25^\circ\text{C}$  の暗所で 180 日間インキュベーションし、好気的及び嫌気的（軽埴土のみ）条件下におけるクロチアニジンの湿水土壌運命試験が行われた。

クロチアニジンの半減期は、重埴土、砂壌土、軽埴土で好気的条件下においてそれぞれ 50 日、70 日、60 日であった。嫌気的条件下では、軽埴土で約 40 日であった。好気的及び嫌気的条件下のいずれの土壌でも主要分解物は TMG であり、嫌気的条件下の軽埴土で 11.4% TAR 生成した。その他の分解物はいずれも 2.9% TAR 以下であった。180 日後の非抽出放射能は好気的条件で 71.0~80.0%TAR、嫌気的条件で 80.3%TAR に達した。揮発性成分は両条件下で 4.3%TAR 以下であった。滅菌土壌において、分解物は認められなかった。(参照 12)

#### (2) 畑地土壌運命試験

$\text{Nit}^{14}\text{C}$ -クロチアニジン及び  $\text{Thi}^{14}\text{C}$ -クロチアニジンをそれぞれ供試土壌の乾燥重量に対して  $0.5 \text{ mg/kg}$  の用量で 3 種の土壌（重埴土、砂壌土、軽埴土）に混和後、 $25^\circ\text{C}$  の暗所で 180 日間インキュベーションし、好気的及び嫌気的（軽埴土のみ）条件下におけるクロチアニジンの畠地土壌運命試験が行われた。

クロチアニジンの半減期は、重埴土、砂壌土、軽埴土で好気的条件下においてそれぞれ 190 日、210 日、200 日であった。嫌気的条件下では、軽埴土で約 220 日であった。好気的及び嫌気的条件下のいずれの土壌でも主要分解物は MNG であり、好気的条件下の軽埴土で 3.4% TAR 生成した。180 日後の非抽出放射能は好気的条件下で 40.7~45.2%TAR、嫌気的条件で 40.0~44.8%TAR であった。揮発性放射能は両条件下で 8.5%TAR 以下であった。(参照 12)

### (3) 土壌表面光分解試験

Nit-<sup>14</sup>C-クロチアニジンを  $0.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  の用量で処理した軽埴土の薄層 (0.5 mm) に、14日間キセノン光 ( $40 \text{ W}/\text{m}^2$  (測定波長: 360~480 nm)) を照射し、クロチアニジンの土壌表面光分解試験が行われた。短波長除去フィルターは用いなかった。

14日後の主な放射性成分はクロチアニジンであり、73.0% TAR認められた。分解物はいずれも 1.3% TAR 以下であった。対照処理 (遮光下) ではクロチアニジンは 85% TAR であった。(参照 13)

### (4) 土壌吸着試験

Nit-<sup>14</sup>C-クロチアニジンを用いた土壌吸着試験が 4 種類の国内土壌 (重埴土、砂壌土、軽埴土 (真壁)、軽埴土 (宮崎)) を用いて実施された。

吸着係数  $K^{\text{ads}}=1.12\sim14.8$ 、有機炭素量補正吸着係数  $K^{\text{ads}}_{\text{OC}}=90.0\sim250$  であった。(参照 14)

### (5) 土壌移行試験

Nit-<sup>14</sup>C-クロチアニジンを用いた土壌吸着試験が 3 種類の国内土壌 (重埴土、砂壌土、軽埴土) を用いて実施された。深さ 30 cm に充填した土壌カラムを作成し、Nit-<sup>14</sup>C-クロチアニジンを混和処理 (重埴土及び砂壌土:  $98 \mu\text{g}$ 、軽埴土:  $44 \mu\text{g}$ ) した土壌 20 g を均一に 1 cm に積層 (混和直後、又は混和後 (30 日間熟成)) し、カラム移行性試験を行った。

最も吸着の弱かった砂壌土におけるカラム流出液は、処理量の 7.4% (混和直後) 及び 2.5% (30 日間熟成) であり、その他は 0.1% 以下であった。熟成土壌においては、処理土壌を含む深さ 6cm までの画分に、重埴土及び軽埴土では放射能の大部分 (85.1~94.1%) が、砂壌土においても 50% 以上が認められた。(参照 14)

## 4. 水中運命試験

### (1) 加水分解試験

Nit-<sup>14</sup>C-クロチアニジン及び Thi-<sup>14</sup>C-クロチアニジンを pH4.0、5.0、7.0、9.0 緩衝液、蒸留水及び河川水に濃度が  $1 \mu\text{g}/\text{L}$  となるよう溶解させ、25°Cで 1 年間又は 50°Cで 12 週間インキュベートし、クロチアニジンの加水分解試験が行われた。

クロチアニジンの半減期は、25°C条件下では pH9.0 緩衝液で 1.5 年、自然水中で 9 年、50°C条件下では pH9 緩衝液で 14 日、蒸留水中で 93 日、河川水中で 73 日と算出された。他の条件下ではクロチアニジンは安定であり、半減期を求められなかった。主要分解物は TZMU、ACT、CTNU 及び二酸化炭素であった。クロチアニジンの主要分解経路は加水分解反応による TZMU、CTNU の生成であると考えられる。(参照 15)

### (2) 水中光分解試験

Nit-<sup>14</sup>C-クロチアニジン及び Thi-<sup>14</sup>C-クロチアニジンを蒸留水、自然水 (3 種類) に濃度が  $1 \mu\text{g}/\text{L}$  となるよう溶解させ、25°Cでキセノン光 ( $18 \text{ W}/\text{m}^2$  (測定波長: 360~480 nm)) を照射し、クロチアニジンの水中光分解試験が行われた。短波長除去フィルターは用いな

かつた。

クロチアニジンの推定半減期は、蒸留水で40~42分、自然水で46~58分であった。

主要分解物はTZMU、MAI、TMG、MG及び二酸化炭素であった。(参照16)

## 5. 作物残留試験

水稻、大豆、ばれいしょ、かんしょ、てんさい、だいこん、キャベツ、レタス、ねぎ、トマト、ピーマン、なす、きゅうり、スイカ、メロン、みかん、夏みかん、すだち、かぼす、りんご、なし、もも、うめ、おうとう、ぶどう、かき及び茶の計27種の作物を用いて、クロチアニジンを分析対象化合物とした作物残留試験が実施されている。また27種のうち15種類の作物についてはTZNG、TZMU、MNG、TMGを分析対象化合物とした作物残留試験が実施されている。その結果は別紙2のとおりであり、クロチアニジンの最高値は、最終散布後7日目に収穫した茶(荒茶)の38.0 mg/kgであったが、14日目、21日目にはそれぞれ7.93 mg/kg、3.28 mg/kgと減衰した。TZNG、TZMU、MNG、TMGの最高値は、全て茶であり、それぞれ0.167 mg/kg、1.21 mg/kg、0.44 mg/kg、0.70 mg/kgであった。また、最終散布後42日目のぶどうでTZNG(0.105 mg/kg)、MNG(0.113 mg/kg)が検出された。茶・ぶどう以外の作物での代謝物の残留値は全て0.1 mg/kg未満であった。(参照17~18)

作物残留試験成績に基づき、クロチアニジン(親化合物のみ)を暴露評価対象物質として国内で栽培される農産物からの推定摂取量を表4に示した。なお、本推定摂取量の算定は、申請された使用方法からクロチアニジンが最大の残留を示す使用条件で、全ての適用作物に使用され、加工・調理による残留農薬の増減が全くないと仮定の下に行った。

表4 食品中より摂取されるクロチアニジンの推定摂取量

作物名	残留値 (mg/kg)	国民平均		小児 (1~6歳)		妊婦		高齢者 (65歳以上)	
		ff (g/人/日)	摂取量 (μg/人/日)	ff (g/人/日)	摂取量 (μg/人/日)	ff (g/人/日)	摂取量 (μg/人/日)	ff (g/人/日)	摂取量 (μg/人/日)
水稻	0.104	185.1	19.3	97.7	10.2	139.7	14.5	188.8	19.6
大豆	0.01	56.1	0.6	33.7	0.3	45.5	0.5	58.8	0.6
ばれいしょ	0.007	36.6	0.3	21.3	0.1	39.8	0.3	27	0.2
だいこん (根)	0.010	45	0.5	18.7	0.2	28.7	0.3	58.5	0.6
だいこん (葉)	1.46	2.2	3.2	0.5	0.7	0.9	1.3	3.4	5.0
キャベツ	0.12	22.8	2.7	9.8	1.2	22.9	2.7	23.1	2.8
レタス	0.92	6.1	5.6	2.5	2.3	6.4	5.9	4.2	3.9
ねぎ	0.09	11.3	1.0	4.5	0.4	8.2	0.7	11.5	1.0
トマト	0.156	24.3	3.8	16.9	2.6	24.5	3.8	18.9	2.9

ピーマン	1.02	4.4	4.5	2.0	2.0	1.9	1.9	3.7	3.8
なす	0.307	4.0	1.2	0.9	0.3	3.3	1.0	5.7	1.7
きゅうり	0.41	16.3	6.7	8.2	3.4	10.1	4.1	16.6	6.8
スイカ	0.011	0.1	0	0.1	0	0.1	0	0.1	0
メロン類	0.023	0.4	0	0.3	0	0.1	0	0.3	0
みかん	0.121	41.6	5.0	35.4	4.3	45.8	5.5	42.6	5.2
夏みかん (果肉)	0.093	0.1	0	0.1	0	0.1	0	0.1	0
夏みかん (果皮)	1.11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
みかん、夏 みかん以外 のかんきつ	0.297	2.4	0.7	1.4	0.4	3.4	1.0	2.2	0.7
りんご	0.089	35.3	3.1	36.2	3.2	30	2.7	35.6	3.2
なし	0.11	5.2	0.6	4.5	0.5	5.4	0.6	5.2	0.6
もも	0.097	0.5	0	0.7	0.1	4	0.4	0.1	0
うめ	1.02	1.1	1.1	0.3	0.3	1.4	1.4	1.1	1.1
とうとう	1.25	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ぶどう	0.815	5.8	4.7	4.4	3.6	1.6	1.3	3.8	3.1
かき	0.11	31.4	3.5	8.0	0.9	21.5	2.4	49.6	5.5
茶	15.8	3.0	47.4	1.4	22.1	3.5	55.3	4.3	67.9
合計			115.7		59.3		107.8		136.4

注)・残留値は、申請されている使用時期・使用回数による各試験区の平均残留値のうち最大のものを用いた（参照 別紙2）。

- ・「ff」：平成10年～12年の国民栄養調査（参照62～64）の結果に基づく農産物摂取量（g/人/日）
- ・「摂取量」：残留値及び農産物摂取量から求めたクロチアニジンの推定摂取量（μg/人/日）
- ・かんしょ及びてんさいについては、全データが検出限界以下であったため摂取量の計算はしていない。
- ・みかん、夏みかん以外のかんきつについては、すだち及びかぼすのうち、残留値の高いすだちの値を用いた。

## 6. 乳汁への移行試験

ホルスタイン種の泌乳牛（2頭）を用い、クロチアニジン（14 mg/頭/日）をカプセルに入れ7日間連続経口投与し、乳汁移行試験が実施された。

投与開始1日後から最終投与後5日後まで、搾乳した試料からクロチアニジンは検出されなかった。（参照19）

## 7. 土壌残留試験

火山灰壤土、沖積砂質埴土、火山灰輕埴土、壤質砂土を用いて、クロチアニジンを分析

対象化合物とした土壤残留試験（容器内及び圃場）が実施されている。その結果は表 5 のとおりであり、クロチアニジンの推定半減期は、容器内試験では約 10～67 日、圃場試験では約 4～65 日であり、クロチアニジン及び分解物を含めた推定半減期は、容器内試験では約 45～200 日、圃場試験では約 7～65 日であった。（参照 20～25）

表 5 土壤残留試験成績（推定半減期）

試験	土壤	濃度	推定半減期	
			クロチアニジン	クロチアニジン+分解物
容器内試験 (水田状態)	火山灰壤土	純品	32 日	59 日
	沖積砂質埴土	0.188 mg/kg	10 日	45 日
	火山灰埴土	純品	34 日	61 日
	沖積砂質埴土	0.25 mg/kg	29 日	200 日
容器内試験 (畑地状態)	火山灰軽埴土	純品	67 日	98 日
	壤質砂土	0.50 mg/kg	53 日	68 日
圃場試験 (水田状態)	火山灰壤土	487.5 G g ai/ha	8 日	11 日
	沖積砂質埴土	g ai/ha	4 日	7 日
	火山灰埴土	850 G g ai/ha	16 日	34 日
	沖積砂質埴土		4 日	7 日
圃場試験 (畑地状態)	火山灰軽埴土	500G + 480SP g ai/ha	27 日	26 日
	壤質砂土		65 日	65 日

注)・分解物：水田状態では TZMU、TMG、MAI、畑地状態では MNG

・G：粒剤、SP：水溶剤

## 8. 急性毒性試験

### （1）急性毒性試験（経口/経皮/吸入：ラット・マウス）

クロチアニジンの SD ラット及び ICR マウスを用いた急性経口毒性試験、SD ラットを用いた急性経皮毒性試験及び急性吸入毒性試験が実施された。急性毒性試験の結果は表 6 に示すとおり。（参照 26～29）

表 6 クロチアニジンの急性毒性試験結果

投与方法	試験動物	雄	雌
経口毒性 LD <sub>50</sub> (mg/kg 体重)	SD ラット	>5000	>5000
	ICR マウス	389	465
経皮毒性 LD <sub>50</sub> (mg/kg 体重)	SD ラット	>2000	>2000
吸入毒性 LC <sub>50</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	SD ラット	>6141	>6141