

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

(2)人工光照射による水中光分解

(資料No. 11-11)

試験機関：

[GLP対応]

報告書作成年：2005年

供試標識化合物：次表の2種類の標識化合物を使用した。

化学名及び名称	<i>N</i> -(phosphonomethyl)-glycine	
	グリホサート	
化学構造式及び 標識部位 (¹⁴ Cで表示)	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{OH}$	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})-\text{OH}$
比放射活性	55.0 mCi/mmol	39 mCi/mmol
放射化学的純度	96.9%	98.6%
略称	[C1- ¹⁴ C]グリホサート [C1- ¹⁴ C]	[C3- ¹⁴ C]グリホサート [C3- ¹⁴ C]

標識位置の設定理由：グリシン部位とホスホノメチル部位間で開裂が起きるか否かを解明し，開裂が起きた場合に，各開裂体の分解運命を正確に追跡調査するため，両位置で標識した。

供試水：試験に用いた供試水について，次表にその特性をまとめる。

試験に用いた供試水	蒸留水	湖水（自然水）
供試水の調製方法	HPLC用水を全ガラス器具で蒸留。	カリフォルニア州BeniciaのHerman湖から採取。
供試水の選定根拠	蒸留水中で安定であるため	
採取場所	—	カリフォルニア州BeniciaのHerman湖 (北緯38° 5' 47.4" , 西経122° 9' 3.9")
採取日	—	2004年10月28日に受領

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

(続き)

pH	8.10, 8.07 (平均8.1*)	8.0
カルシウム,	—	29 ppm
マグネシウム	—	19 ppm
ナトリウム	—	43 ppm
硬度	—	150 mg equiv. CaCO ₃ /L
電気伝導率	7 μ S/m	61 μ S/m
ナトリウム吸収比 (SAR)	—	1.52
全蒸発残留物量	—	386 ppm
濁度	—	10.6 NTU
塩化物	—	32.3 ppm
滅菌の有無	有り	有り
保存条件	使用時を除き冷蔵保存	使用時を除き冷蔵保存

* 申請者計算

光源：光強度 600 W/m² のキセノンアークランプ
規格；サンテストCPS+ 光照射装置（ヘレウス）
分光分布；290～800 nm
光学フィルター；290 nm以下の紫外線及び800 nm以上の赤外線をカットする2枚のフィルター付
光強度；457 W/m²（波長範囲 300～800 nm）
放射照度；4.34 MJ/m²（波長範囲 300～400 nm）

試験方法：

反応容器；照射試料；石英製試料管（内径10 mm，全長80 mm）
テフロンコーティングシリコンセプタム付きキャップ使用。
暗所対照試料；褐色硼珪酸ガラス製試料バイアル
テフロンコーティングのキャップ使用。

供試水及び容器と全ガラス器具の滅菌；供試水はろ過滅菌（Falcon ボトルトップフィルター，孔径0.22 μ m），容器等はオートクレーブ滅菌（121℃，0.1034 Mpa，30分間）。

施用液の調製；滅菌水で調製された保存原液を受領し，その一部を各滅菌試験系適量で希釈して名目濃度1.0 μ g/mLの施用液を調製した。調製方法を下表にまとめる。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

試験区	保存原液の濃度	保存原液の量 (μ L)	試験系の量 (mL)
[C1- ¹⁴ C]グリホサート	0.1 mCi/mL	343	105
[C3- ¹⁴ C]グリホサート	39.6 μ Ci/mL	714	125

試験系の調製；各滅菌施用液5 mLを各反応容器に分取し、照射区試料は試験温度に制御された循環式水浴に静置した。暗所対照区試料は試験温度に制御された定温チャンバーに静置した

溶解補助剤；なし

試験濃度とその根拠；1.0 μ g/mL, グリホサートの水溶解度 (20°C, pH 1.9, 10.5 g/L) の1/2以下。

試験温度；25 \pm 1°C

試験期間；12日間

試験区の設計，採取時点及び分析点数；表1に示す。

表 1 試験群の設計

標識体名	試験水	試験区	捕集装置 の有無	試料採取時点 (日)	採取 点数
[C1- ¹⁴ C] グリホ サート	蒸留水	照射区	×	0, 1, 3, 5, 7, 9, 12	2
		暗所対照区	×	1, 3, 5, 7, 9, 12	2
	自然水	照射区	×	0, 1, 3, 5, 7, 9, 12	2
		照射区(追加)	○	12	2
		暗所対照区	×	1, 3, 5, 7, 9, 12	2
		暗所対照区 (追加)	○	12	2
[C3- ¹⁴ C] グリホ サート	自然水	照射区	○	0, 1, 3, 5, 7, 9, 12	2
		暗所対照区	×	3, 7, 12	2

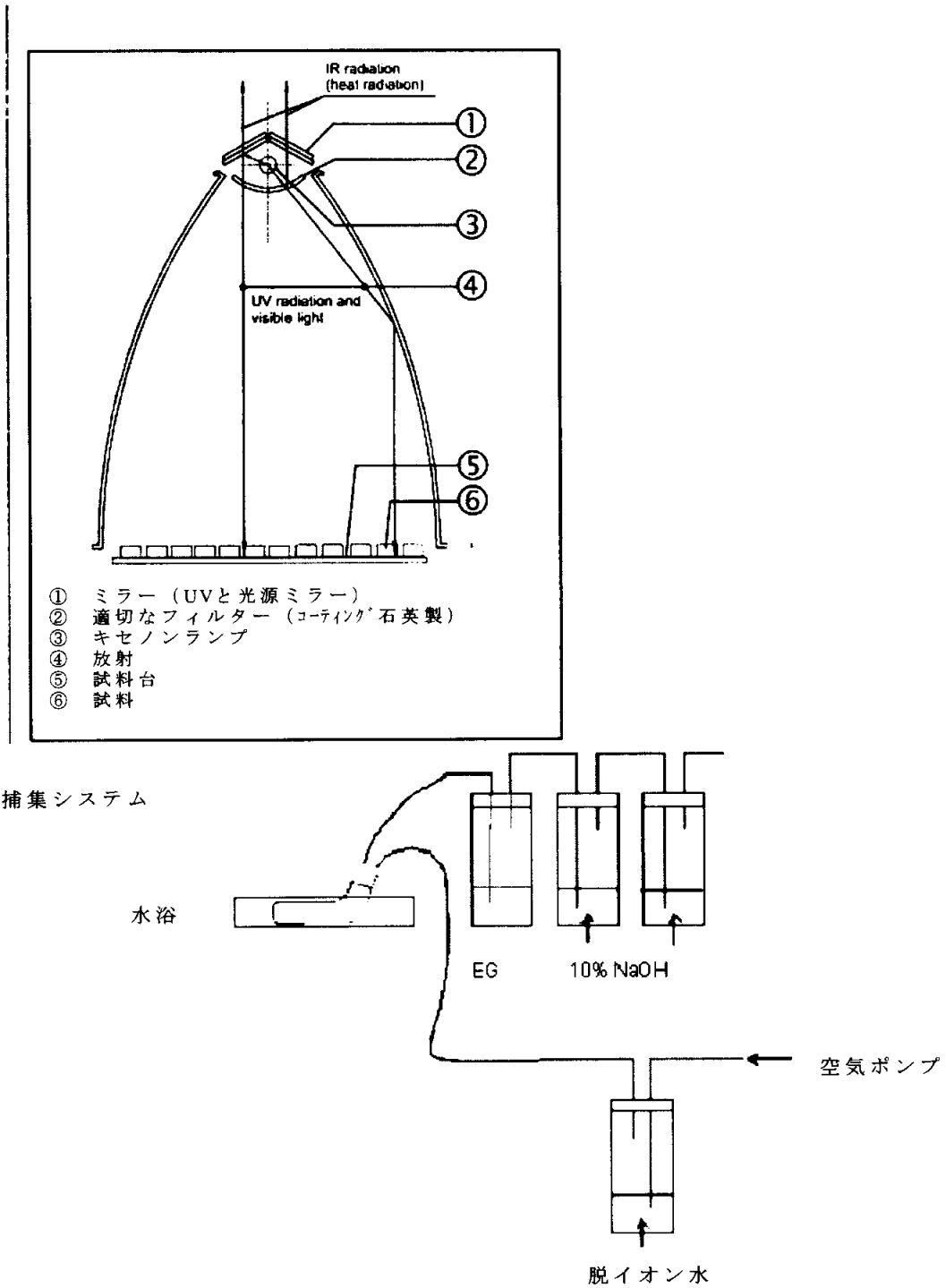
○捕集装置接続，×捕集装置接続せず。

揮発性物質捕集剤；有機揮発性物質捕集液，エチレングリコール(20 mL) 1個CO₂捕集液，10%水酸化ナトリウム液 2 個 (各20 mL)
捕集装置はテフロンチューブとセプタムで連結し，過湿空気を通気した。
図1に人工光源と揮発性物質捕集システムの概略図を示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

図1 試験装置の概略図

人工光源の概略



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

分析法；試験溶液中の放射性成分の測定，定量及び同定法を表2に要約する。

表 2 分析法の概要

分析成分	分析法	分析日
試験溶液の pH	pH メーター	採取日
試験溶液中の放射エネルギー	分析試料の一部を直接液体シンチレーション計数 (LSC)	採取日
放射性成分の定量	分析試料の一部を直接HPLC分析： 1. HPLC溶出液を分画 (0.3-0.5分) し HPLC画分中の放射能をLSC測定 2. Beta-Ramフロースルー検出器付 HPLCで ¹⁴ C測定	採取日， 冷蔵保存後再分析
分解物の同定／特徴付け	・ 参照標準品との 1. HPLCクロマトグラフィー 2. TLCクロマトグラフィー 3. 2,4-DNPHによる誘導体化後，HPLCクロマトグラフィー ・ BaCl ₂ でBa ¹⁴ CO ₃ を沈殿させ， ¹⁴ CO ₂ の特徴づけ	採取日， 冷蔵保存後再分析

試料は使用時を除き冷蔵保存 (<10℃)。

使用参照標準品；グリホサート，AMPA，[¹⁴C]-AMPA，メタンジオールの2,4-DNPH誘導体，NaH¹⁴CO₃の標準溶液

滅菌維持の確認；0 時点と12日後の採取試料の一部をトリプチケースソイ寒天培地による塗抹培養法 (48時間，35℃) により確認。

半減期の算出方法；グリホサートの水中光分解を1次反応と見なし，次式により半減期を算出した。

$$\ln C = kt + \ln C_0 \quad (y = mx + b) \quad (m = \text{傾き})$$

ここで：

k = 分解速度定数

C = 化合物の濃度 (グリホサートの施用量パーセント)

t = 時間

C₀ = 0 時点 (t = 0) での化合物の初期濃度

[¹⁴C]グリホサートの半減期 (DT₅₀) およびDT₉₀を以下の式を用いて算出した：

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{-m} = \frac{0.693}{k} \quad DT_{90} = \frac{\ln 10}{-m} = \frac{2.30}{k}$$

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

人工光下での半減期を以下の式を用いて東京（北緯35°，春）の自然太陽光照射に換算した：

$$T_s = T_a \times I_a / I_s$$

ここで、

T_s = 太陽光下の半減期

T_a = 人工光下の半減期

I_s = 波長300-400 nmの太陽光の放射照度

I_a = 波長300-400 nmの人工光の放射照度

結 果：

1) 施用液中の [^{14}C] グリホサートの放射化学的純度と安定性

施用液中の [$\text{C1-}^{14}\text{C}$]グリホサートおよび [$\text{C3-}^{14}\text{C}$]グリホサートの放射化学的純度の測定値は、それぞれ96.9%および98.6%であった。

施用直後の試料の [^{14}C]グリホサート分析値は>97%であり、安定であった。

各施用操作時点で施用液の測定値は相対標準偏差0.1-2.9%であり、施用操作中の施用液は均一であった。

2) 試験系の管理

(1) 試験系の平均 pH

蒸留水：8.08

[$\text{C1-}^{14}\text{C}$]グリホサート処理自然水：7.24

[$\text{C3-}^{14}\text{C}$]グリホサート処理自然水：8.29

(2) 滅菌性の維持確認

35°Cで2日間のインキュベーション後で生育は認められず、試験系の滅菌性は維持された。

3) 物質収支

各試験区における各採取時点での回収率をそれぞれ表3と表4に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表 3 [C1-¹⁴C] グリホサート施用試験区の放射能回収率 (%)

試料 (日)	施用放射能に対する割合 (%)			
	蒸留水		自然水	
	照射区	暗所対照区	照射区	暗所対照区
0	102.9	-	99.5	-
	102.8	-	99.9	-
1	102.5	103.1	99.8	99.9
	102.1	105.3	99.9	100.9
3	101.1	104.0	96.3	100.6
	101.2	104.3	95.3	101.1
5	105.6	107.2	98.3	101.8
	105.4	107.2	97.4	102.5
7	99.4	103.7	99.2	100.6
	98.6	103.4	98.1	102.0
9	97.3	103.6	97.5	99.8
	94.9	103.5	95.8	100.2
12	100.8	107.1	96.2	102.9
	101.2	106.8	96.6	101.6
総平均回収率	101.1 ± 2.9%	104.9 ± 1.7%	97.8 ± 1.6%	101.2 ± 1.0%

捕集装置なし (揮発性物質は捕集せず)。

表 4 [C3-¹⁴C] グリホサート施用試験区の放射能回収率 (%)

試料 (日)	施用放射能に対する割合 (%)			
	自然水 照射区			
	水溶液	NaOH捕集液	エチレングリ コール捕集液	総回収率
0	100.5	NA	NA	100.5
	100.5	NA	NA	100.5
1	98.5	0.0	0.0	98.5
	100.4	0.0	0.0	100.4
3	99.6	0.0	0.1	99.7
	101.6	0.0	0.0	101.6
5	97.7	0.0	0.1	97.8
	97.7	0.1	0.2	98.0
7	99.0	0.1	0.4	99.5
	98.1	0.4	0.3	98.8
9	93.9	0.7	1.2	95.8
	98.9	0.2	0.6	99.7
12	97.4	0.6	0.8	98.8
	100.0	0.2	0.7	100.9
総平均回収率				99.3 ± 1.5%
試料 (日)	自然水暗所対照区			
	水溶液	NaOH捕集液	エチレングリ コール捕集液	総回収率
3	100.6	NA	NA	100.6
	100.2	NA	NA	100.2
7	100.3	NA	NA	100.3
	98.9	NA	NA	98.9
12	97.6	NA	NA	97.6
	95.8	NA	NA	95.8
総平均回収率				99.3 ± 1.8%

NA=適用せず。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

以上のように、照射区試料の物質収支は、 $[C1-^{14}C]$ グリホサート試験区では蒸留水および自然水試料で、それぞれ平均で施用量の $101.1 \pm 2.9\%$ および $97.8 \pm 1.6\%$ であった。 $[C3-^{14}C]$ グリホサート試験区では、12日間の連続照射後の光照射区試料中に回収された平均放射能は、施用量の $99.3 \pm 1.5\%$ であった。光分解期間中に揮発性物質用捕集液に検出された放射能はごく僅かであり、施用量の2%未満であった。

暗所対照区試料では、平均物質収支は全試験試料群で施用量の $99.3 \pm 1.8\%$ から $104.9 \pm 1.7\%$ の範囲であった。

4) 放射性成分の定量

各放射性成分はHPLC分析による参照標準品とのクロマトグラフィーで特徴付けし、定量した。

4. 1) $[C1-^{14}C]$ グリホサート施用蒸留水

$[C1-^{14}C]$ グリホサート施用蒸留水の放射性成分の分布を表5に示す。

蒸留水中では、 $[C1-^{14}C]$ グリホサートは比較的安定であり、12日間の連続照射で、ごく僅かな分解しか認められなかった。

表 5 $[C1-^{14}C]$ グリホサート施用蒸留水の放射性成分の分布 (%)

試料 (日)	施用放射能に対する割合 (%)					
	蒸留水					
	照射区			暗所対照区		
	水溶液	水溶液中の成分		水溶液	水溶液中の成分	
グリホサート		その他	グリホサート		その他	
0	102.9	102.1	0.8	-	-	-
1	102.3	101.3	1.1	104.2	104.1	0.1
3	101.2	101.1	0.1	104.2	103.9	0.3
5	105.5	105.3	0.2	107.2	107.2	0.0
7	99.0	98.8	0.2	103.6	103.5	0.1
9	96.1	94.2	1.9	103.6	103.4	0.2
12	101.0	100.3	0.7	107.0	105.9	1.1

数値は2点の平均値。捕集装置なし（揮発性物質は捕集せず）。

4. 2) $[C1-^{14}C]$ グリホサート施用自然水

表2に示す放射性成分定量法1では、経過日数が増すにつれて、HPLCカラムからの放射能回収率が低下した。そのためBeta-Ramフロースルー検出器付きHPLCで再分析した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

[C1-¹⁴C]グリホサート施用自然水の放射性成分の分布を表6に示す。
 自然水光照射区試料では，[C1-¹⁴C]グリホサートは急速に分解し，照射3日後に施用量の59.7%であった。12日後では施用量の19.8%に減少した。主要分解物は¹⁴CO₂であり，連続照射12日間後に施用量の75.4%検出された。

自然水暗所対照区試料では，[C1-¹⁴C]グリホサートは比較的安定であり，12日間の照射終了時で施用量の97.7%であった。

表 6-1 [C1-¹⁴C] グリホサート施用自然水照射区の放射性成分の分布 (%)

試料 (日)	施用放射能に対する割合 (%)				
	自然水				
	照射区				
	水溶液 ^{a)}			揮散 ^{b)} CO ₂	総CO ₂ ^{c)}
グリホサート	その他	CO ₂			
0	99.9	0.2	0.0	0.0	0.0
1	77.1	0.0	10.8	12.1	22.8
3	59.7	0.0	18.3	17.9	36.1
5	36.0	0.0	37.8	24.1	61.9
7	46.1	0.0	26.0	26.7	52.6
9	26.3	0.0	45.5	25.0	70.4
12	19.8	1.2	8.1	67.3	75.4

数値は2点の平均値，捕集装置なし。

^{a)} HPLC分布%×水溶液中の施用%。水溶液は保存後，HPLC/Beta-Ram分析前に再測定した。

^{b)} 保存中における溶液中の放射能の損失はCO₂の損失とみなし，採取日当日の測定値から保存後の測定値の差を揮散CO₂とした。

^{c)} HPLC分析値（水溶液中）+揮散CO₂より算出。

表 6-2 [C1-¹⁴C] グリホサート施用自然水暗所対照区の放射性成分の分布 (%)

試料 (日)	施用放射能に対する割合 (%)				
	自然水				
	暗所対照区				
	水溶液 ^{a)}			揮散 ^{b)} CO ₂	総CO ₂ ^{c)}
グリホサート	その他	CO ₂			
1	99.9	0.1	0.0	NA	0.0
3	99.9	0.1	0.0	NA	0.0
5	99.7	0.4	0.0	NA	0.0
7	95.0	5.1	0.0	NA	0.0
9	98.1	1.9	0.0	NA	0.0
12	97.7	2.3	0.0	NA	0.0

数値は2点の平均値，捕集装置なし。

NA 適用せず。

^{a)} HPLC分布%×水溶液中の施用%。水溶液は保存後，HPLC/βラム分析前に再測定した。

^{b)} 保存中における溶液中の放射能の損失はCO₂の損失とみなし，採取日当日の測定値から保存後の測定値の差を揮散CO₂とした。

^{c)} HPLC分析値（水溶液中）+揮散CO₂より算出。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

4.3) [C3-¹⁴C]グリホサート施用自然水

[C3-¹⁴C]グリホサート施用自然水の放射性成分の分布を表7に示す。

表7-1 [C3-¹⁴C]グリホサート施用自然水照射区の放射能分布 (%)

試料(日)		施用放射能に対する割合 (%)								
		照射区								
		水溶液						揮発性物質捕集剤 ^{a)}		
		グリホサート	AMPA	D-2 (2.3分)	D-3 (4分)	メタンジオール	その他	エチレン グリコール	NaOH	計
0	A	99.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	NA	NA	0.0
	B	99.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	NA	NA	0.0
	平均	99.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	NA	NA	0.0
1	A	83.7	2.7	0.3	0.2	11.6	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	85.0	3.5	0.6	0.3	10.9	0.0	0.0	0.0	0.0
	平均	84.4	3.1	0.5	0.3	11.3	0.0	0.0	0.0	0.0
3	A	50.0	11.5	1.0	1.4	35.8	0.0	0.1	0.0	0.1
	B	55.5	10.6	1.1	1.3	32.9	0.2	0.0	0.0	0.0
	平均	52.8	11.1	1.1	1.4	34.4	0.1	0.1	0.0	0.1
5	A	56.4	10.1	2.8	1.5	26.8	0.0	0.1	0.0	0.1
	B	31.9	14.9	3.6	2.3	44.9	0.0	0.2	0.1	0.3
	平均	44.2	12.5	3.2	1.9	35.9	0.0	0.2	0.1	0.2
7	A	25.7	17.3	1.4	3.5	51.1	0.0	0.4	0.1	0.5
	B	25.3	18.8	1.5	3.3	49.2	0.0	0.3	0.4	0.7
	平均	25.5	18.1	1.5	3.4	50.2	0.0	0.4	0.3	0.6
9	A	27.5	16.9	2.2	2.8	46.3	0.0	1.2	0.7	1.9
	B	25.5	17.2	3.4	2.5	50.3	0.0	0.6	0.2	0.8
	平均	26.5	17.1	2.8	2.7	48.3	0.0	0.9	0.5	1.4
12	A	21.5	19.6	1.5	2.9	52.0	0.0	0.8	0.6	1.4
	B ^{b)}	45.6	13.6	2.6	3.8	34.4	0.0	0.7	0.2	0.9
	平均	21.5	19.6	1.5	2.9	52.0	0.0	0.8	0.6	1.4

^{a)} 主要放射性成分はホルマリン(メタンジオール)と同定された。

^{b)} 残存データと整合性がなく異常値のため、半減期の計算には使用せず。

NA 適用せず、揮発性物質は捕集しなかった。

表7-2 [C3-¹⁴C]グリホサート施用自然水暗所対照区の放射能分布 (%)

試料(日)		施用放射能に対する割合 (%)								
		照射区								
		水溶液						揮発性物質捕集剤 ^{a)}		
		グリホサート	AMPA	D-2 (2.3分)	D-3 (4分)	メタンジオール	その他	エチレン グリコール	NaOH	計
3		98.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	NA	NA	0.0
7		95.9	2.7	0.3	0.3	0.9	0.1	NA	NA	0.0
12		95.2	0.4	0.3	0.0	0.7	0.2	NA	NA	0.0

数値は2点の平均値

^{a)} 主要放射性成分はホルマリン(メタンジオール)と同定された。

NA 適用せず、揮発性物質は捕集しなかった。

[C3-¹⁴C]グリホサートは光照射区試料で急速に分解し、照射3日後に施用量の52.8%であり、12日間後では、施用量の21.5%に減少した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

自然水中の $[C3-^{14}C]$ グリホサートの照射で検出された主要分解物はメタンジオール $((CH_2(OH))_2$ 、ホルムアルデヒドの水和物)およびAMPA $(NH_2CH_2PO_3H_2)$ であった。メタンジオールはHPLCで4.4分に溶出し、12日間連続光照射後に施用量の52.0%であった。AMPAは2番目の主要分解物で、12日間連続照射後に最大となり施用量の19.6%であった。HPLCで2.3および4分に溶出する2つのマイナーな分解物も認められた。これらの分解物は光分解期間終了時で、それぞれ施用量の1.5%および2.9%であった。揮発性物質捕集液中に回収された放射性炭素は顕著ではなく、何れの試料でも施用量の2%を超えなかった。

自然水暗所対照区試料では、 $[C3-^{14}C]$ グリホサートは比較的安定であり、12日間の照射終了時で施用量の95.2%であった。

5) 分解物の同一性の確認

5.1) 照射区自然水試料中のグリホサート

HPLCおよびTLC分析により分析参照標準品とのクロマトグラフィーで確認した。

5.2) 照射区自然水試料中のAMPA

TLCによる参照標準品とのクロマトグラフィー分析で同定したが、分離が良くなかったので、さらにHPLCを用いて $[^{14}C]$ AMPA参照標準品との同時溶出で追加確認した。

5.3) $[C1-^{14}C]$ グリホサート照射区自然水試料中の $^{14}CO_2$

$NaH^{14}CO_3$ 標準溶液とのHPLCクロマトグラフィーで確認した。

さらに $^{14}CO_2$ の追加確認を $[C1-^{14}C]$ グリホサート施用光照射区自然水の追加試験区試料(表1参照)で行った。対応するNaOH捕集液を $BaCl_2$ 飽和水溶液で処理し、 $Ba^{14}CO_3$ の沈殿が認められた。このことから捕集剤中の放射性炭素が $^{14}CO_2$ であると確認した。

5.4) $[C3-^{14}C]$ グリホサート照射区自然水試料中のメタンジオール

照射区自然水試料の2,4-DNPH誘導体化溶液とメタンジオール標準品の2,4-DNPHヒドラゾン誘導体とのクロマトグラフィーで確認した。

またエチレングリコール捕集液中の主要放射能はメタンジオールであった。メタンジオールは試料管に通気してヘッドスペースガスをエチレングリコール捕集液に捕集させたが、少量の放射能検出しかされず、相対的に揮発性であることが確認された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

一方、NaOH捕集液中に回収された放射能（最大で施用量の0.6%）はBaCl₂と処理してもBa¹¹CO₃の沈殿は極めて少量であった。これはアルカリ性捕集液中に収集された放射能の大部分が¹¹CO₂によるものではなく、メタンジオールの揮散の可能性を示唆した。

6) 保存安定性

試料および参照標準溶液は使用時を除き冷蔵保存した。

参照標準品：試験中安定であった。

試験試料：採取日にHPLCにより分析した。

自然水試料中の溶存¹¹CO₂：冷蔵保存2-3ヶ月後に再分析した結果、溶存¹¹CO₂は保存期間中に徐々に消失した。

自然水試料中のグリホサート：冷蔵保存3ヶ月保存後に再分析した結果、安定であった。

自然水試料中のAMPA：冷蔵保存3ヶ月保存後に再分析した結果、安定であった。

自然水試料中のメタンジオール：冷蔵保存3ヶ月保存後に再分析した結果、消失した。

7) 推定半減期 (DT50) と90%消失時間 (DT90)

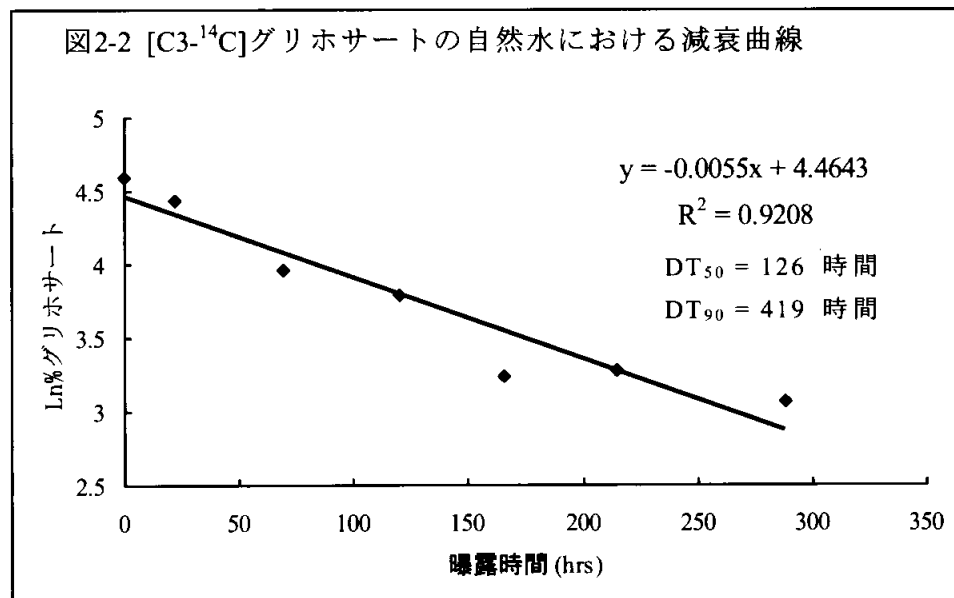
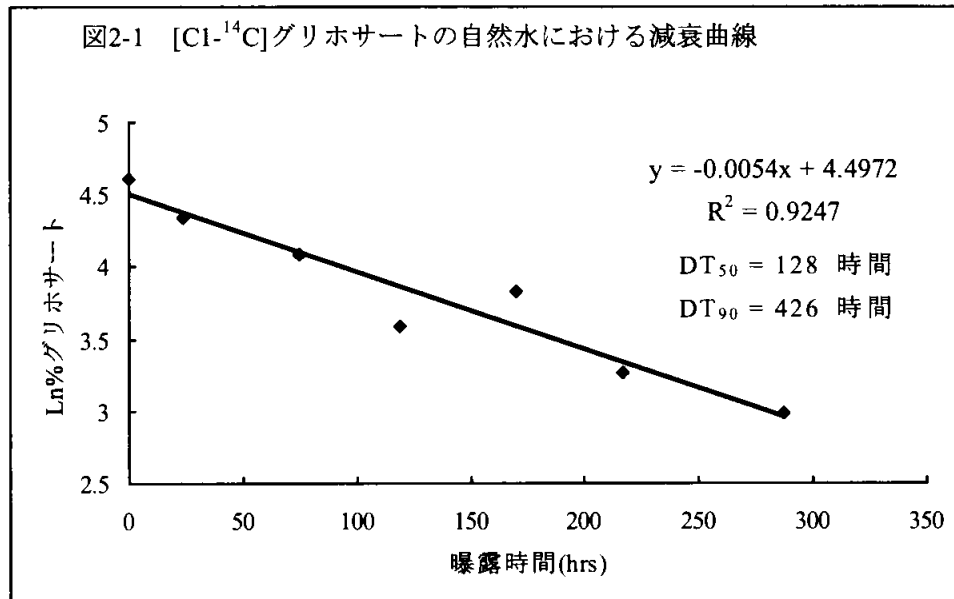
グリホサートの半減期は連続照射時間と試料中のグリホサートの施用%に基づき、擬似一次反応式を用いて算出した。自然水中のグリホサートの人工光下光分解半減期は、[C1-¹⁴C]および[C3-¹⁴C]グリホサート施用試料でそれぞれ128および126時間（5.33日および5.25日）であった。これは春の東京の太陽光照射日に換算すると、[C1-¹⁴C]および[C3-¹⁴C]グリホサート施用試料でそれぞれ太陽光下34.4および33.9日に相当する。

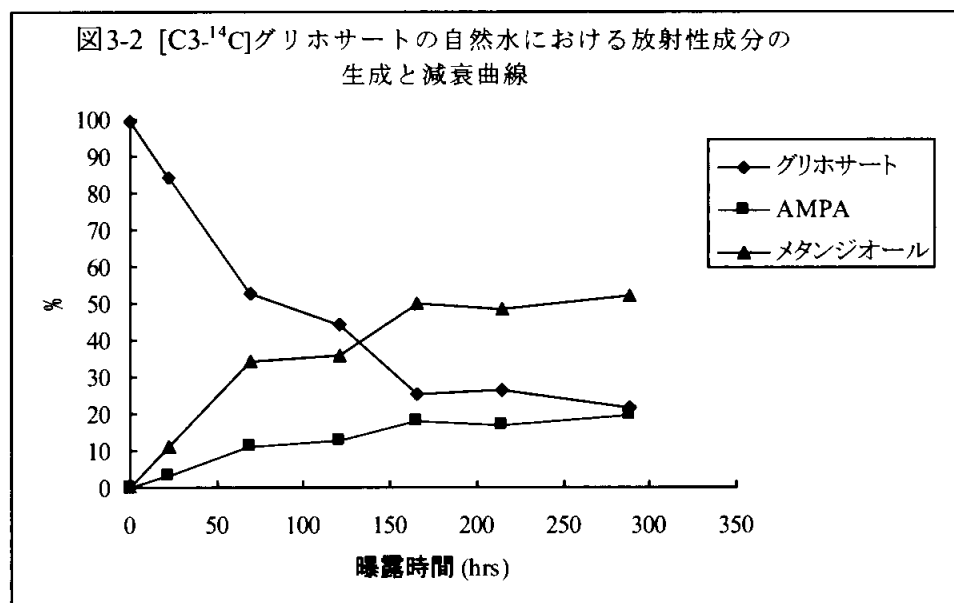
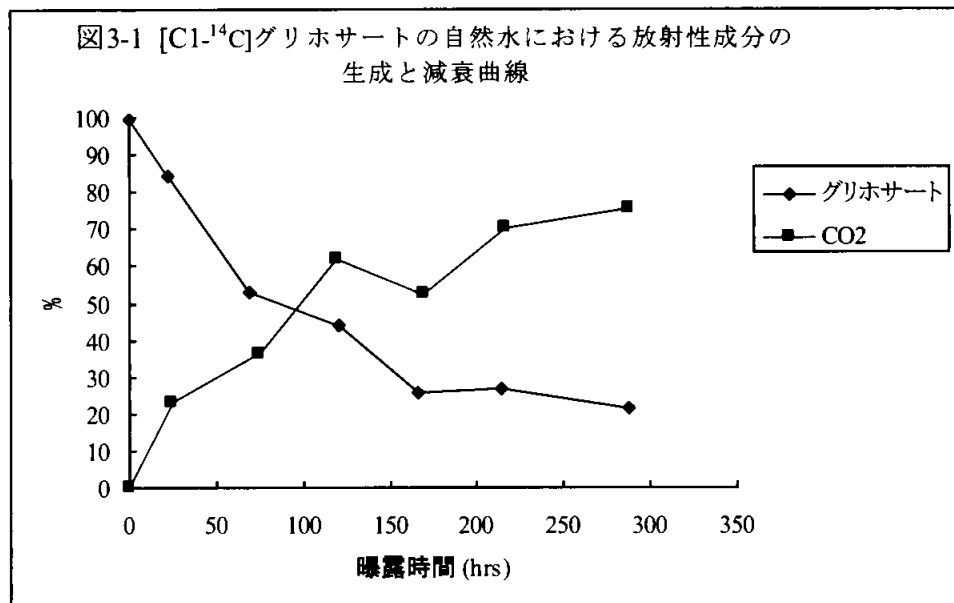
試料群	人工光 (日)		太陽光換算日 (東京)		R ²
	DT ₅₀	DT ₉₀	DT ₅₀	DT ₉₀	
自然水 [C1- ¹⁴ C] グリホサート 光照射区	5.33	17.8	34.4	115	0.9247
自然水 [C3- ¹⁴ C] グリホサート 光照射区	5.25	17.5	33.9	113	0.9208

一方、蒸留水および全暗所対照区試料中のグリホサート光分解ではごくわずかな分解物が認められたにすぎず、有意義な分解半減期は算出できなかった。

自然水光照射区試料中のグリホサートの減衰曲線および分解物の生成と減衰曲線を図2および3に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。





8) 想定分解経路

グリホサートは蒸留水では光分解に対して比較的安定であった。

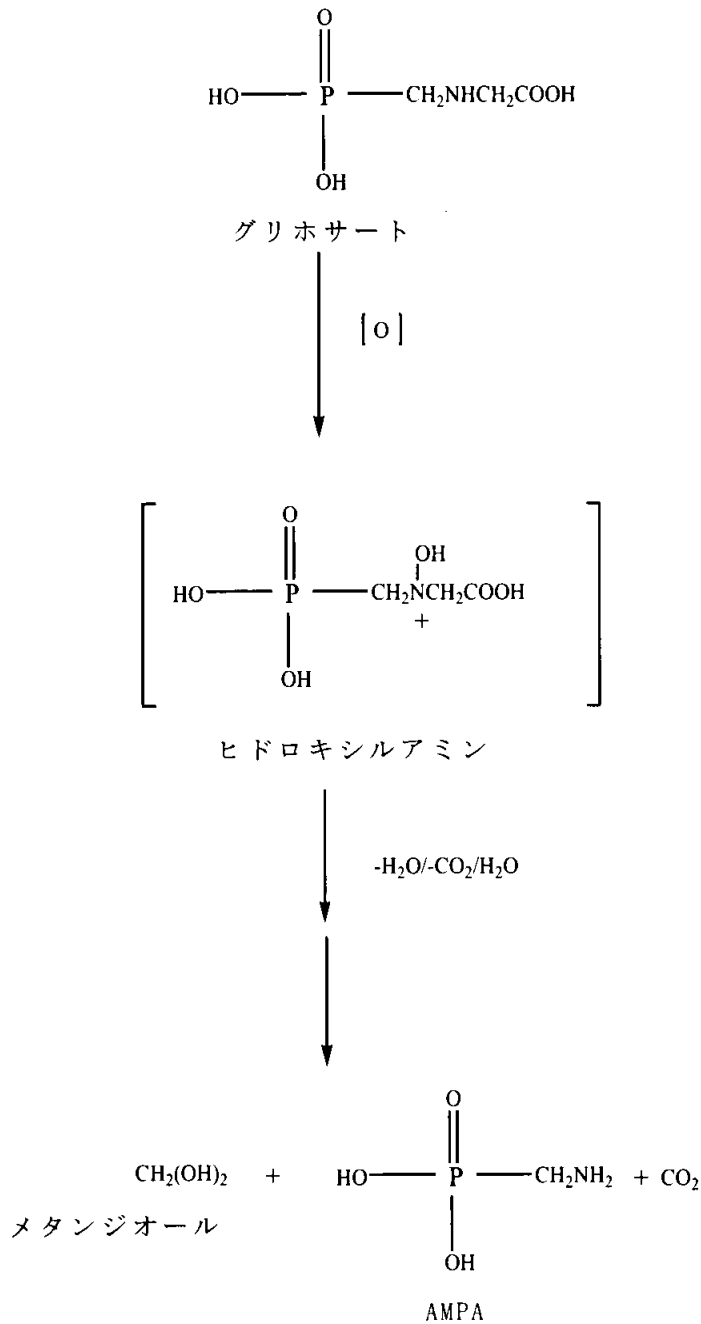
人工光曝露における自然水中でのグリホサートの想定分解経路を図4に示す。

想定分解経路はグリホサートの間接的分解であり、活性酸化種（過酸化物質あるいはヒドロキシルラジカル等）により誘発される。自然水中のグリホサ

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

ートの光誘起酸化は、N-ヒドロキシル化によって起こり、次いでヒドロキシルアミンの脱水、加水分解および脱カルボキシル化を経てメタンジオール、AMPAおよびCO₂が形成される。AMPAはグリホサートとの構造的類似性があるので、同様の酸化的変換をすると予測されるが、AMPA濃度は徐々に増加した(図3-2)ことからその酸化速度はグリホサートからの形成速度よりも遅かったと推察される。

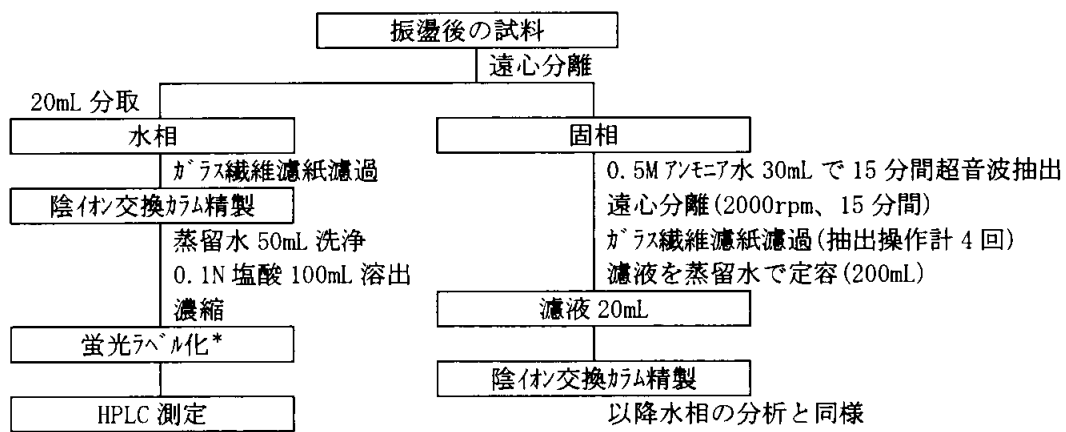
図4 自然水中のグリホサートの想定分解経路



まとめ

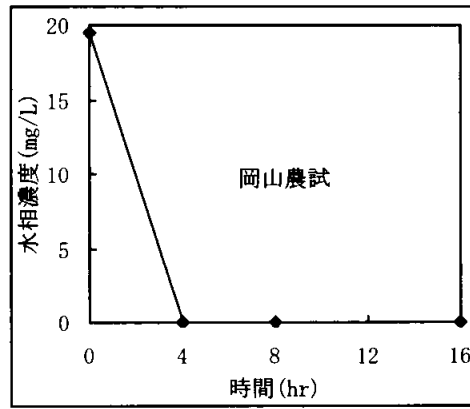
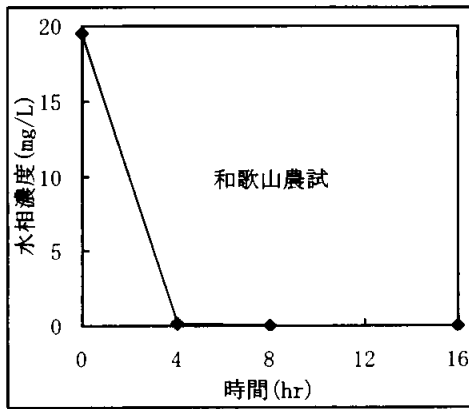
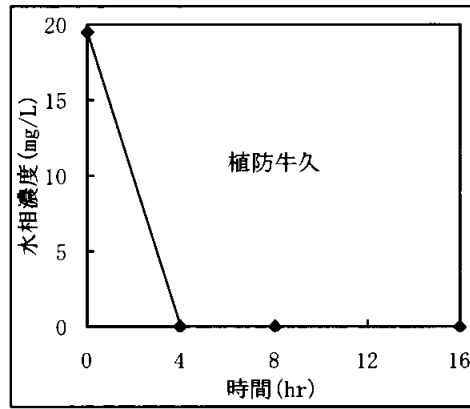
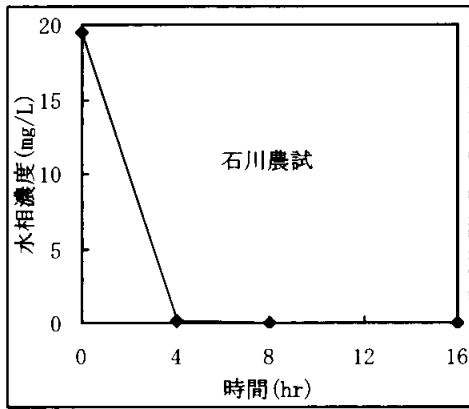
グリホサートの水中光分解を滅菌蒸留水（純水）およびカリフォルニア州 Benicia の Herman 湖の自然水を用いて、 $[^{14}\text{C}]$ グリホサート $1.0 \mu\text{g/mL}$ 溶液を連続照射で最長12日間、人工光源に曝露させて試験した。グリホサートは蒸留水中では比較的安定であり、照射期間を通じ、施用量の $>92\%$ （平均で $>94\%$ ）であった。一方、自然水中では急速に分解し、曝露期間の終了時では $[\text{C}1-^{14}\text{C}]$ および $[\text{C}3-^{14}\text{C}]$ グリホサートの試料でそれぞれ施用量の 19.8% および 21.5% であった。自然水の光分解中に検出された主要分解物は、 $[\text{C}1-^{14}\text{C}]$ グリホサートでは CO_2 であり（最大で施用量の 75.4% ）、 $[\text{C}3-^{14}\text{C}]$ グリホサートではAMPAおよびメタンジオール（それぞれ最大 19.6% および 52.0% ）であった。自然水におけるグリホサートの光誘起分解半減期は、太陽光に換算して33.9から34.4日（東京、春）であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。



* : 0.05M 四酢酸ナトリウム溶液 5mL 及び 1mg/mL 9-フルオロニルメチルクロロホルムアセトン溶液 2mL を加え、室温で 20 分間反応

結果 : 全ての土壌で変化率が 10%以下となる振盪時間は 16 時間であった (吸着平衡化時間)。
 吸着平衡化のグラフを以下に示した。



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

吸着平衡化時間における物質収支を以下にまとめた。

供試土壌	初期添加量 (μg)	水相中物質質量 (μg)	固相吸着量 (μg)	物質収支 (%)
石川農試	488.18	1.06	456.30	93.7
植防牛久	488.18	0.04	406.99	83.4
和歌山農試	488.18	1.26	403.04	82.8
岡山農試	488.18	0.59	413.89	84.9

物質量の有効数値は小数第2位とした。

また、土壌を含まない遠沈管に24.4mg/Lの調製溶液を加えて、 $25\pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽で16時間振盪した時の平均回収率は84%であった。

吸着等温試験結果を以下にまとめた。

供試土壌	1/n	K_r^{ads}	r	OC%	pH (KCl)	$K_r^{ads}_{oc}$
石川農試	0.512	627.76	0.949	1.02	5.8	61545
植防牛久	0.663	6859.95	0.992	3.61	6.9	190026
和歌山農試	0.805	1269.22	0.975	1.75	5.2	72527
岡山農試	0.702	1586.08	0.986	0.69	5.5	229867

申請者注) 石川農試及び植防牛久の水相試料の中で、検出限界未満の数値は計算から除外した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

2. アミノメチルホスホン酸 (AMPA) の土壌吸着性試験

(資料 No. 11-13)

試験機関：

[GLP 対応]

報告書作成年：1993 年

供試標識化合物：次表の標識化合物を使用した。

標識化合物名	¹⁴ C-アミノメチルホスホン酸
化学名	aminomethylphosphonic acid
化学構造式及び 標識部位 (*で表示)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{OH}$
比放射能	コード # C-1105.9, 1521.1, 1521.2 : 23.8 mCi/mmole (4.76×10 ⁵ dpm/μg) コード # C-1521.7 : 26.8 mCi/mmole (5.36×10 ⁵ dpm/μg)
放射化学的純度	コード # C-1105.9 : 98.7% コード # C-1521.1 : 100% コード # C-1521.2 : 100% コード # C-1521.7 : 99.2%

供試土壌：オランダで採取した3種類の酸性土壌と3種類の塩基性土壌を用いた。使用した土壌名とその特性を表1に示す。

表1 供試土壌の特性

SLI 土壌	# 1	# 2	# 4	# 5	# 9	# 11
土壌区分名	埴壤土	砂土	砂土	埴壤土	壤質砂土	砂土
土性 (USDA) 砂 (%)	20.0	88.0	92.0	22.0	76.0	98.0
シルト (%)	45.3	11.3	5.30	49.3	19.3	1.30
粘土 (%)	34.7	0.70	2.70	28.7	4.70	0.700
有機物含有率 (%)	3.60	32.2	2.30	1.60	2.70	0.500
pH (土壌：水=1:1)	7.70	4.70	7.40	7.60	6.30	4.60
陽イオン交換容量 (meq/100 g)	32.8	28.3	12.0	31.0	10.2	4.80
1/3 bar での水分量 (%)	36.9	61.5	9.1	36.6	18.5	7.6
OECD タイプ	2	7	5	6	3	5

申請者注) OECD タイプは申請者が分類して付与した。

試験設計：試験は予備試験、スクリーニング試験、土壌キネティクス試験、高次等温線作成試験、安定性試験を実施した。試験土壌は、使用前に2mmの篩を通した。

試験系：

- 試験容器；テフロンコーティングのふた付き 50 mL あるいは 200 mL 容のガラス製遠沈管。
- 温度条件；20±2°C、暗所
- 振とう条件；振とうする

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

施用液の調製： 4種類の標識体 ^{14}C -アミノメチルホスホン酸の保存原液 (A~D) を水で 25 mL に希釈して調製し、調製原液を表 2 に示す。

各試験溶液の調製は、標識体 ^{14}C -アミノメチルホスホン酸の保存原液と非標識体アミノメチルホスホン酸を 0.01 M 塩化カルシウムで溶解、希釈して調製した。調製方法を表 3 に示す。

表 2 保存原液

保存原液	^{14}C -AMPA コード #	平均測定濃度	放射化学的 純度	試験
A	C-1105.9	0.0100 mg/mL	98.7%	予備、スクリーニング、 高次平衡化
B	C-1521.1	0.0256 mg/mL	100%	安定性
C	C-1521.2	0.0268 mg/mL	100%	高次等温線作成 (SLI 土壌 # 1, 2, 9 および 11)
D	C-1521.7	0.0309 mg/mL	99.1%	高次等温線作成 (SLI 土壌 # 4 および 5)

表 3 試験溶液の調製方法

試験	保存原液 (mL)	AMPA (mg)	最終容量 (mL)	標識体 (%)	名目濃度 (mg/L)	測定濃度 (mg/L)	試験溶液 名称	
予備、 スクリーニング	2.00 (A)	9.91	2000	0.201	4.97	5.02	No. 1	
高次平衡化	4.00 (A)	19.8	4000	0.201	4.97	4.94	No. 2	
安定性	20.0 (B)	4.46	1000	10.3	4.97	5.16	No. 3	
高次等 温線 作成	SLI 土壌 # 1, 2, 9, 11	3.0 (C)	9.91	2000	0.805	5.00	4.87	No. 4
		2.0 (C)	1.98	2000	2.63	1.02	0.970	No. 5
		1.0 (C)	0.396	2000	6.33	0.212	0.212	No. 6
		3.0 (C)	—	2000	100	0.0402	0.0394	No. 7
	SLI 土壌 # 4, 5	3.0 (D)	9.91	2000	0.927	5.00	5.25	No. 8
		2.0 (D)	1.98	2000	3.02	1.02	1.09	No. 9
		1.0 (D)	0.396	2000	7.23	0.214	0.218	No. 10
		3.0 (D)	—	2000	100	0.0464	0.0488	No. 11

試験操作手順：

1) 予備試験

操作手順；アミノメチルホスホン酸と 0.01 M 塩化カルシウム溶液を用い、溶液：土壌比 5:1 と測定濃度 5.02 mg/L で、SLI 土壌# 11 について実施し、水相の濃度は適切な結果であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

2) スクリーニング試験

スクリーニング試験の試験条件を表 4 に示す。

表 4 スクリーニング試験の試験条件

	吸着段階	脱着段階 1	脱着段階 2
土壌名	SLI 土壌# 1, 2, 4, 5, 9, 11		
溶液/土壌比	5:1(40 mL:8 g)		
試験濃度: 測定値(mg/L)	5.02	/	
使用試料	吸着段階終了後の 各土壌遠沈管		脱着段階 1 終了 後の遠沈管
0.01 M CaCl_2 (mL)	40 (アミノメチルホスホン酸溶液)	40	40
振とう時間 (hr)	16		
分取試料	水相		

試験数;

試験試料: 各土壌 3 点

コントロール試料 (土壌なし): 各土壌 3 点

ブランク試料 (グリホサート添加なし): 各土壌 3 点

3) 土壌キネティクス試験

土壌キネティクス試験の試験条件を表 5 に示す。

表 5 土壌キネティクス試験の試験条件

土壌名	溶液/土壌比	試験濃度: 測定値 (mg/L)	採取時間 (hr)
SLI 土壌 # 2	100:1	4.94	2, 4, 16, 24, 48, 72
SLI 土壌 # 1, 4, 5, 9, 11	20:1		

各試料を各振とう時間後に分取して遠心分離し、水相を分析して、各土壌における平衡化時間を決定した。

4) 高次等温線作成試験

高次等温線作成試験の試験条件を表 6 に示す。

表 6 等温線作成試験の試験条件

土壌名	溶液/土壌比	平衡化時間 (hr)	試験濃度: 測定値 (mg/L)
SLI 土壌 # 1	20:1	48	4.87, 0.970, 0.212, 0.0394
2	100:1	16	
4	20:1	24	5.25, 1.09, 0.218, 0.0488
5	20:1	24	
9	20:1	16	4.87, 0.970, 0.212, 0.0394
11	20:1	16	

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

試験数；

試験試料：各土壌、各濃度について3点

コントロール試料（土壌なし）：各濃度について1点

ブランク試料（グリホサート添加なし）：各土壌について3点

分析試料：水相

土壌（名目濃度 5.00 および 1.02 mg/L の試料についてのみ）

測定項目；

吸着等温式および等温線の作成；

吸着係数を測定するためにフロイントリッヒ吸着定数は以下の方程式を用いて求めた：

$$K_F^{ads} = \frac{X/m}{C_e}$$

ここで： X = 土壌中のアミノメチルホスホン酸の量（ μ g）

m = 土壌の乾燥重量（g）

C_e = 水相中のアミノメチルホスホン酸の濃度（ μ g/mL）

吸着された被験物質のパーセントは以下のように計算した：

$$A = 100 \times \frac{(G - C_e)}{G}$$

脱着された被験物質のパーセントは以下のように計算した：

$$D = 100 \times \frac{C_1 V_1 + C_2 V_0 - C_e (V_0 - V_e)}{X}$$

ここで： X = (G - C_e) \times V_0

スクリーニング試験の吸着係数は以下のように計算した：

$$K_F^{ads} = \frac{X/m}{C_e}$$

$$K_F^{des1} = \frac{X_{des1}/m}{C_1}$$

$$K_F^{des2} = \frac{X_{des2}/m}{C_2}$$

ここで： $X_{des1} = (GV - C_e V_e) - (C_1 V_1)$

$X_{des2} = (GV - C_e V_e) - (C_1 V_1) - C_2 V$

吸着係数は土壌の有機炭素含量と有機物含量（OM）の両方の関数によって以下のように計算した：

$$K_F^{ads}_{oc} = K_F^{ads} \times \frac{100}{\%OC}$$

$$K_F^{ads}_{om} = \frac{K_F^{ads} \times 100}{\%OM}$$

要求された測定できる量：

m = 土壌の乾燥重量（g）

C_e = 吸着平衡時の水相中に残存している被験物質濃度（ μ g/mL）

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

- X = 吸着平衡後の土壌中被験物質量 (μg) = $(G - C_e) \times V_0$
 C_1 = 最初の洗浄での溶液中の被験物質量濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
 C_2 = 2 番目の洗浄での溶液中の被験物質量濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
 V = 被験物質の容量
 V_0 = 溶液の初期容量 (mL)
 V_c = 吸着段階後に得られた溶液の容量 (mL)
 V_1 = 最初の脱着段階後に得られた溶液の容量 (mL)
 G = 土壌のないコントロールで回収された被験物質量濃度 ($\mu\text{g/mL}$)
 $\%OC$ = 土壌中有機炭素含有率 (有機物含有率を 1.7 で割っても計算できる)
 $\%OM$ = 有機物含有率

フロイントリッヒの等温式のパラメーターである K_F^{ads} (吸着定数) と n は以下の式を用いて求めた:

$$\log(X/m) = \log K_F^{ads} + 1/n \log C_e$$

物質収支; 溶液 + 土壌画分の燃焼結果から求め、施用放射能%で表示した。

5) 安定性試験

操作手順; 平均測定濃度 5.16 mg/L の ^{14}C -アミノメチルホスホン酸溶液を用い、溶液/土壌比 20:1 (SLI 土壌 # 1, 4, 5, 9, 11) と 100:1 (SLI 土壌 # 2) で実施し、吸着後の溶液中の AMPA 量を測定した。

測定項目;

アミノメチルホスホン酸の安定性; 吸着後に水相と土壌抽出物を HPLC-RAM の分析結果を用いて評価した。

放射能測定;

液体試料: 直接 LSC 測定

土壌試料: 酸化燃焼後、LSC 測定

結果:

1) スクリーニング試験

スクリーニング試験の結果を表 7 に示す。

表 7 スクリーニング試験におけるアミノメチルホスホン酸の初期濃度に対する吸着および脱着量

土壌タイプ	土壌への吸着量 (施用量%)	脱着量 (土壌に吸着された量に対する%)
埴壤土 (SLI 土壌 # 1)	92.3	8.64
砂土 (SLI 土壌 # 2)	98.3	0.839
砂土 (SLI 土壌 # 4)	64.2	26.8
埴壤土 (SLI 土壌 # 5)	87.6	9.68
壤質砂土 (SLI 土壌 # 9)	91.9	3.02
砂土 (SLI 土壌 # 11)	86.6	6.96

吸着定数 (K_F^{ads}) と有機炭素含量で補正した吸着定数 ($K_F^{ads}_{oc}$) を表 8 に示す。また ASTM (ASTM, 1988) による各土壌についての推奨溶液: 土壌比も一覧表に記載する。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表 8 スクリーニング試験における吸着パラメーター

土壌タイプ	K_F^{ads}	$K_F^{ads}_{oc}$	推奨溶液：土壌比
埴壤土(SLI 土壌 # 1)	59.9	2830	20:1
砂土(SLI 土壌 # 2)	291	1530	100:1
砂土(SLI 土壌 # 4)	9.23	682	20:1
埴壤土(SLI 土壌 # 5)	37.1	3940	20:1
壤質砂土(SLI 土壌 # 9)	59.0	3710	20:1
砂土(SLI 土壌 # 11)	32.5	11100	20:1

2) 土壌キネティクス試験

土壌キネティクス試験の水相中の AMPA の濃度結果を表 9 に示す。

表 9 土壌キネティクス試験の水相中の AMPA 濃度 (施用量%)

土壌タイプ	2 時間	4 時間	16 時間	24 時間	48 時間	72 時間
	施用量%					
埴壤土(SLI 土壌 # 1)	30.2	27.3	28.9	23.9	17.3 ^a	18.7
砂土(SLI 土壌 # 2)	20.0	23.7	8.80 ^a	8.74	6.40	5.00
砂土(SLI 土壌 # 4)	70.6	69.2	64.2	60.1 ^a	53.4	NA
埴壤土(SLI 土壌 # 5)	40.7	36.0	30.2	27.1 ^a	24.3	16.4
壤質砂土(SLI 土壌 # 9)	19.8	35.0	15.7 ^a	14.4	12.1	11.4
砂土(SLI 土壌 # 11)	31.4	28.1	24.1 ^a	24.1	21.7	12.5

^a : 平衡に達する時間

NA : 適用できない ; 遠心分離中に損失した

表 9 の結果から、アミノメチルホスホン酸の平衡化時間を、SLI 土壌# 2、# 9 および# 11 では 16 時間、SLI 土壌# 4 および# 5 で 24 時間、SLI 土壌# 1 で 48 時間と決定した。

以上の予備試験段階結果を表 10 にまとめる。

表 10 予備試験における推奨された溶液：土壌比および平衡時間

土壌タイプ	予備試験の K_F^{ads}	推奨溶液：土壌比	平衡時間 (h r)
埴壤土 (SLI 土壌# 1)	59.9	20:1	48
砂土 (SLI 土壌# 2)	291	100:1	16
砂土 (SLI 土壌# 4)	9.23	20:1	24
埴壤土 (SLI 土壌# 5)	37.1	20:1	24
壤質砂土 (SLI 土壌# 9)	59.0	20:1	16
砂土 (SLI 土壌# 11)	32.5	20:1	16

表 10 に記載の溶液/土壌比 (ATSM 推奨の比) および平衡化時間を用いて、高次等温線作成試験を実施した。

3) 高次等温線作成試験

3-1) 吸着等温線試験

各土壌の等温線作成の結果を表 11 に示し、表 12 に要約する。また、各土壌の等温線を図 1 に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表 11 等温線の結果 (3 連の平均値)

SLI 土壌	名目濃度 (測定濃度) (mg/L)	水溶液の 測定濃度 C_e (mg/L)	土壌の 計算濃度 x/m (mg/kg)	$\log (C_e)$	$\log (x/m)$	フントリッヒ等温式 $\log (x/m) =$ $\log K_F^{ads} + 1/n \log C_e$
# 1	5.00 (4.87)	1.13	77.4	0.0531	1.89	$1/n = 0.786$ $\log K_F^{ads} = 1.89$ $R^2 = 0.997$ $n = 1.27$ $K_F^{ads} = 77.1$ $K_F^{ads}_{oc} = 3640$
	1.02 (0.970)	0.130	17.2	-0.887	1.23	
	0.212 (0.212)	0.0208	3.96	-1.68	0.598	
	0.0402 (0.0394)	0.00300	0.730	-2.52	-0.137	
# 2	5.00 (4.87)	0.292	478	-0.534	2.68	$1/n = 0.904$ $\log K_F^{ads} = 3.19$ $R^2 = 0.998$ $n = 1.11$ $K_F^{ads} = 1570$ $K_F^{ads}_{oc} = 8310$
	1.02 (0.970)	0.421	96.8	-1.38	1.99	
	0.212 (0.212)	0.00796	21.6	-2.10	1.33	
	0.0402 (0.0394)	0.00149	4.00	-2.83	0.602	
# 4	5.00 (5.25)	3.14	37.4	0.497	1.57	$1/n = 0.752$ $\log K_F^{ads} = 1.20$ $R^2 = 1.00$ $n = 1.33$ $K_F^{ads} = 15.7$ $K_F^{ads}_{oc} = 1160$
	1.02 (1.09)	0.547	9.87	-0.262	0.994	
	0.214 (0.218)	0.0877	2.51	-1.06	0.399	
	0.0464 (0.0488)	0.0152	0.676	-1.82	-0.170	
# 5	5.00 (5.25)	1.53	72.4	0.186	1.86	$1/n = 0.791$ $\log K_F^{ads} = 1.73$ $R^2 = 0.998$ $n = 1.26$ $K_F^{ads} = 53.2$ $K_F^{ads}_{oc} = 5650$
	1.02 (1.09)	0.216	17.5	-0.666	1.24	
	0.214 (0.218)	0.0361	3.50	-1.44	0.544	
	0.0464 (0.0488)	0.00547	0.893	-2.26	-0.0492	
# 9	5.00 (4.87)	1.02	83.3	0.010	1.92	$1/n = 0.769$ $\log K_F^{ads} = 2.04$ $R^2 = 0.960$ $n = 1.30$ $K_F^{ads} = 110$ $K_F^{ads}_{oc} = 6920$
	1.02 (0.970)	0.0508	19.2	-1.29	1.28	
	0.212 (0.212)	0.0119	3.96	-1.93	0.598	
	0.0402 (0.0394)	0.00223	0.727	-2.65	-0.138	

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表 11 等温線の結果 (3連の平均値) (続き)

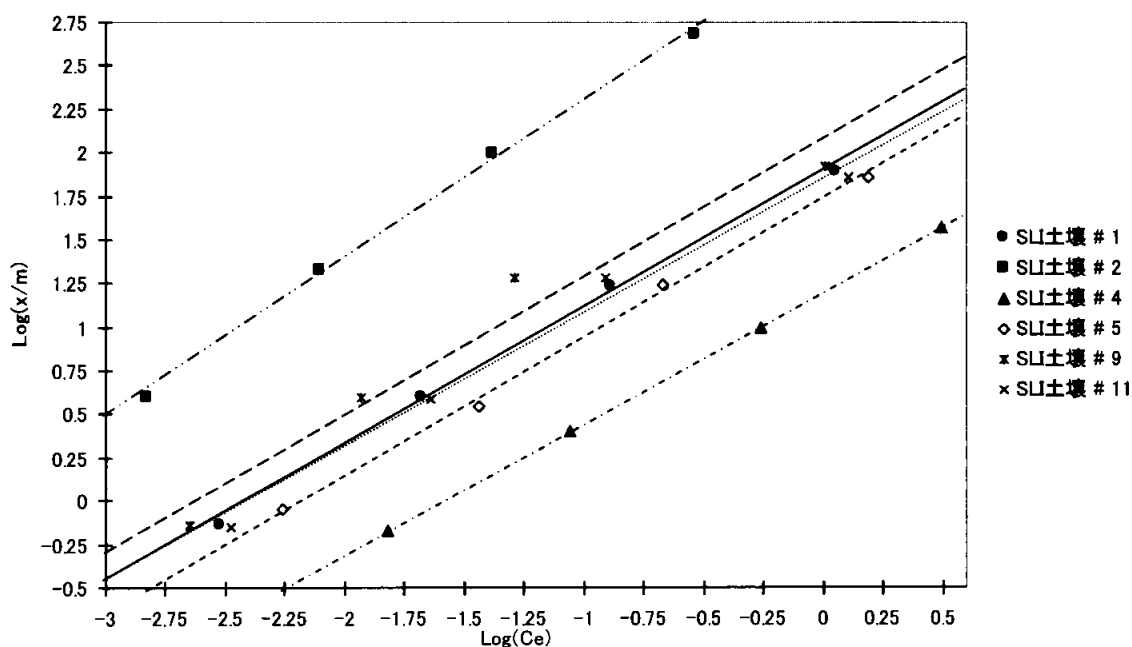
# 11	5.00 (4.87)	1.27	72.7	0.105	1.86	$1/n = 0.788$ $\log K_F^{ads} = 1.86$ $R^2 = 0.988$ $n = 1.27$ $K_F^{ads} = 73.0$ $K_F^{ads}_{oc} = 24800$
	1.02 (0.970)	0.124	19.1	-0.907	1.28	
	0.212 (0.212)	0.0231	3.84	-1.64	0.584	
	0.0402 (0.0394)	0.00333	0.712	-2.48	-0.148	

表 12 高次等温線作成試験結果の要約

土壌	土壌 pH	K_F^{ads}	$K_F^{ads}_{oc}$	$K_F^{ads}_{om}$	相関係数	1/n
埴壌土(SLI 土壌 # 1)	7.70	77.1	3640	2140	0.997	0.786
砂土(SLI 土壌 # 2)	4.70	1570	8310	4880	0.998	0.904
砂土(SLI 土壌 # 4)	7.40	15.7	1160	683	1.00	0.752
埴壌土(SLI 土壌 # 5)	7.60	53.2	5650	3330	0.998	0.791
壤質砂土(SLI 土壌 # 9)	6.30	110	6920	4070	0.960	0.769
砂土(SLI 土壌 # 11)	4.60	73.0	24800	14600	0.988	0.788

全ての $K_F^{ads}_{oc}$ 測定値から、アミノメチルホスホン酸は ASTM 分類体系 (ASTM, 1988) に基づき“強結合”の移動性範疇に入る。

図 1 各土壌の吸着等温線 (申請者作成)



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

3-2) 物質収支

全6種類の土壌について、SLI土壌#1、#9、#11は4.87 mg/L (平均値)、SLI土壌#2は0.970 mg/L (平均値)、SLI土壌#4、#5は5.25 mg/L (平均値)の濃度の試験で求めた物質収支の結果を表13に示す。

表13 各土壌タイプについて等温線作成試験の物質収支計算

SLI土壌	溶液 (μg)	土壌 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)	
#1 ^a	1	45.2	123	168	86.1
	2	46.0	125	171	87.5
	3	44.4	124	169	86.5
	平均 (S.D.)				86.7 (0.7)
#2 ^b	1	8.28	161	170	87.2
	2	8.62	170	179	92.3
	3	8.36	181	189	97.5
	平均 (S.D.)				92.3 (5.2)
#4 ^c	1	121	56.0	177	84.4
	2	132	58.4	190	90.7
	3	124	81.0	205	97.4
	平均 (S.D.)				90.8 (6.5)
#5 ^c	1	59.2	135	194	92.3
	2	66.4	142	208	99.1
	3	58.4	148	206	98.3
	平均 (S.D.)				96.6 (3.7)
#9 ^a	1	45.2	119	164	84.3
	2	39.8	121	161	82.6
	3	37.8	123	160	82.3
	平均 (S.D.)				83.1 (1.1)
#11 ^a	1	54.8	109	164	84.0
	2	50.4	117	167	85.7
	3	47.6	116	164	84.1
	平均 (S.D.)				84.6 (1.0)

^a: アミノメチルホスホン酸施用量=195 μg ; 4.87 mg/L

^b: アミノメチルホスホン酸施用量=194 μg ; 0.970 mg/L

^c: アミノメチルホスホン酸施用量=210 μg ; 5.25 mg/L

全6種類の土壌での物質収支は、83.1~96.6%の範囲であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

4) 安定性試験

コントロール試料の結果を表 14 に示す。また、吸着後の水相と土壌抽出物を HPLC-RAM により分析した結果を表 15 に示す。

表 14 コントロール試料の結果

採取時点 (hrs)		名目濃度 (mg/L)	回収濃度 (mg/L)	回収率 (%)
0	1	0.256	0.259	101.4
	2	0.230	0.232	100.9
	3	0.205	0.195	95.1
	平均			99.1
48	1	0.512	0.585	114.2
	2	0.410	0.432	105.4
	3	0.512	0.570	111.4
	平均			110.3

表 15 各相から回収された ¹⁴C-アミノメチルホスホン酸の%量

SLI 土壌	水相	水相中 AMPA	抽出物 全体	抽出物中 AMPA	水相と 抽出物	水相と抽 出物中の AMPA	抽出 不能物	全体
# 1	22.49	19.88	60.71	59.05	83.20	78.93	8.32	91.52
# 2	5.29	5.29	12.80	9.74	18.09	15.03	15.83	33.92
# 4	65.73	63.37	34.81	33.62	100.54	96.99	2.50	103.04
# 5	19.08	17.45	88.22	84.35	107.30	101.80	5.13	112.43
# 9	13.17	13.17	58.83	55.66	72.00	68.83	7.27	79.27
# 11	22.47	22.47	67.12	65.42	89.59	87.89	0.81	90.40

表 11 および表 12 から、本試験条件下でアミノメチルホスホン酸の有意な分解が起きなかったことが示された。

まとめ：

全ての $K_{F,ads}$ 値から、アミノメチルホスホン酸は ASTM 分類体系 (ASTM, 1988) に基づき“強結合”の移動性範疇に入る。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

代謝分解のとりまとめ

グリホサートの哺乳動物、植物、土壌及び水中における代謝、分解、残留及び環境中での挙動は下記の通りであり、代謝経路及び結果の概要は199～201頁に示した。

グリホサートをラットに経口投与すると組織へ蓄積することではなく、120時間後には雌雄とも99%を体外に排泄し、その主な排泄経路は糞中であつた。また腹腔内に投与した場合、吸収されたグリホサートは、主に腎を通して尿中に排泄され、多少糞中へも排泄された。経口投与に比べて腹腔内投与で尿中に多く排泄されたことは、グリホサートの消化管からの吸収が余り良くなく、また、糞中へも排泄されることから吸収されたグリホサートは一部胆汁を介して排泄されることを示していた。14日間の慢性混餌投与試験では、放射能の体外排泄は投与約3日目でプラトーに達し、投与終了後は急速に減少し、吸収されたグリホサートが特異的な臓器に集中する傾向は見られなかった。グリホサートは、投与方法にかかわらず、生体内変換を受けずに未変化の形で排泄された。植物、土壌中に生成する主代謝物アミノメチルホスホン酸を経口投与した場合、親化合物のグリホサートと同様に未変化のまま急速に体外へ排泄された。種差に関する知見を得るために実施したウサギを用いた試験では、わずかながらバイオリテンションが観察されたが、ラット同様、投与後5日目では、投与量の90%以上が排泄された。このように、動物体内に吸収されたグリホサートは、未変化のまま急速に体外へ排泄され組織に対する蓄積性を示さなかった。

グリホサートの土壌からの植物体への吸収を調べた結果、大豆、トウモロコシ、小麦、綿、ブドウ、リンゴ、柑橘、オオムギ、イネおよびソルガム全ての作物中の放射能の大部分は土壌中で生成した $^{14}\text{CO}_2$ の同化によるものであり、根からの吸収は非常に低いことが推測された。植物体に吸収されたグリホサートは、大部分が未変化のままであるが、代謝を受けると主代謝物として、アミノメチルホスホン酸 (AMPA、記号 B) を生成した。AMPA (記号 B) はさらに代謝分解を受けて、天然物へ取り込まれたり、 $^{14}\text{CO}_2$ まで分解されることが示唆された。耐性植物の場合、吸収されたグリホサートは、他の作物と異なり AMPA (記号 B) への分解比率が高くなることが確認された。また、N-Malo-AMPA (G) 及び数種類の天然成分との抱合体が検出された。

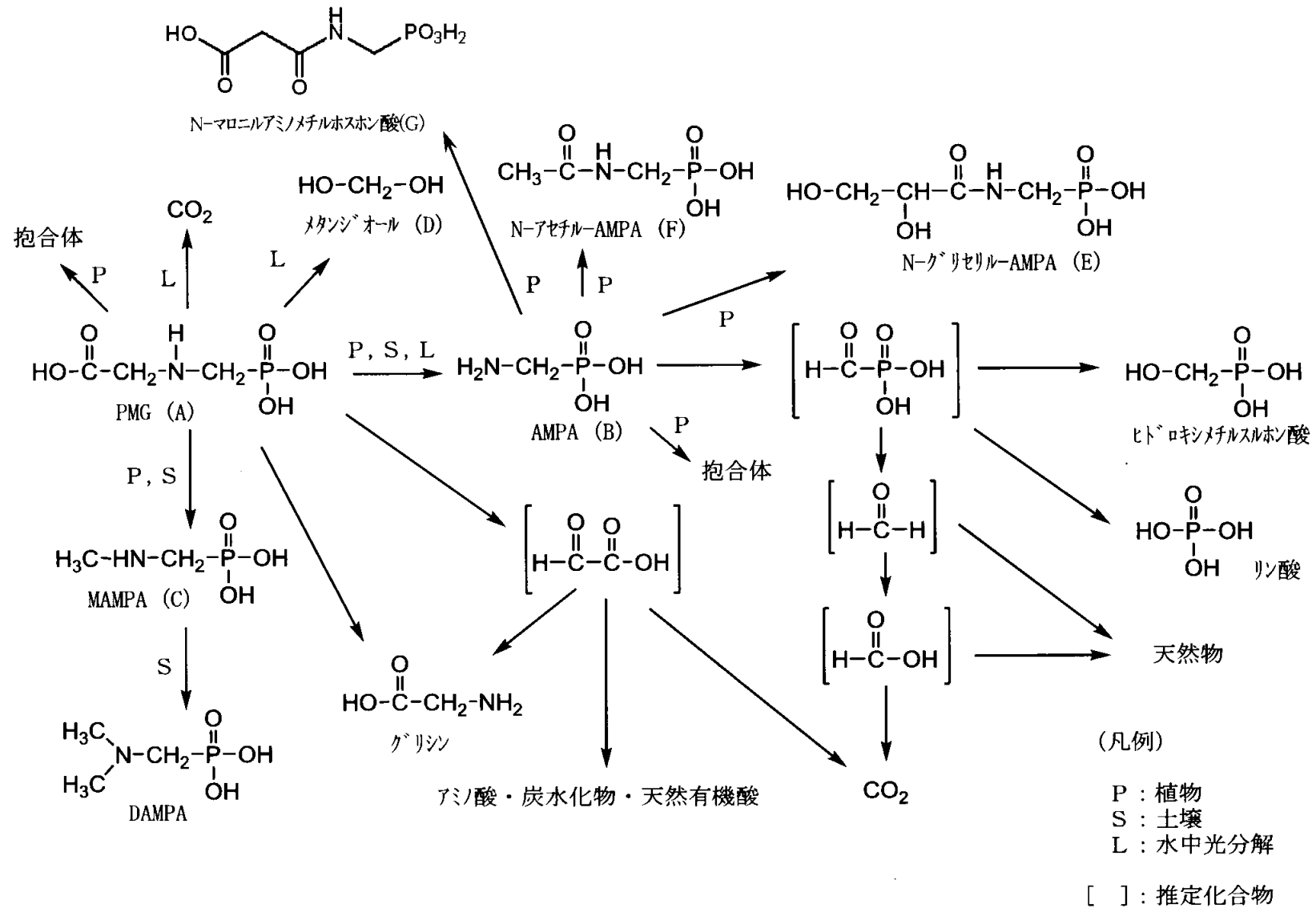
グリホサートの土壌中の分解性を調べた結果、好気湛水土壌 (資料 11-5) 及び好気土壌 (資料 11-6 及び 11-7) とともに速やかに分解し、半減期は 1.85～25.4 日であつた。処理放射能の 10% を超える主要分解物は AMPA (記号 B) 及び CO_2 であり、それぞれ最大 24.8～29.3% 及び 27.1～78.3% 検出された。また、土壌表面の光分解性を調べた結果 (資料 11-8)、光分解による寄与は低く主に微生物分解が主要であることが確認された。これらの結果から、グリホサート→AMPA→ CO_2 の主要代謝分解経路が考えられた。

グリホサートの水中の分解性を調べた結果、加水分解試験 (資料 11-9) では、グリホサートは pH5、7、9 の緩衝液中で安定であることが確認された。また、滅菌緩衝液 (資料 11-10) 及び滅菌蒸留水 (資料 11-11) 中における光分解試験においてもグリホサートは安定であつた。一方、滅菌自然水中の光分解試験 (資料 11-11) では、グリホサートは 5.4 日の半減期で分解し (太陽光換算で 34 日)、カルボン酸部分の無機化と AMPA (記号 B) 及びメタンジオール (記号 D) の生成が確認された。

グリホサート及び土壌中主要分解物である AMPA の土壌吸着性 (資料 11-12 及び 11-13) を調べた結果、グリホサートはどの土壌においても有機炭素吸着係数は 60000 以上を示し (非移動性)、AMPA (記号 B) は 1160～24800 であつた (低移動性～非移動性)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

グリホサートの動植物土壌及び水中における代謝分解



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

グリホサートの動物における代謝分解物の分布

代謝分解物		グリホサート(A) ¹	
ラット経口単回投与 120 時間後	雄	糞	78.7 - 85.0 ²
		尿	14.2 - 16.2
		肝	0.014 - 0.077
		腎	0.004 - 0.014
		筋	0.042 - 0.286
		脂	0.012 - 0.074
		腸	0.057 - 0.106
	雌	血	0.002 - 0.033
		脾	0
		糞	49.4 - 63.8
		尿	25.1 - 43.3
		肝	0.024 - 0.138
		腎	0.004 - 0.036
		筋	0.048 - 0.436
ウサギ経口単回投与 120 時間後	雄	脂	0.008 - 0.121
		腸	0.106 - 0.254
		血	0.003 - 0.056
		脾	0
		糞	79.0 - 97.3
		尿	7.3 - 11.4

1) グリホサート(親化合物)以外の代謝物は同定されず、2) 投与量に対する%

グリホサートの植物中における代謝分解物の分布

代謝分解物		グリホサート(A)	AMPA(B)	MAMPA(C)	メタンジオール(D)	抱合体含量	CO ₂ ²	抽出残渣	合計
大豆 ¹	土壌処理 8 週間後、地上部	—	—	—	—	—	0.04	—	0.07
小麦 ¹		—	—	—	—	—	0.02	—	0.12
綿 ¹		—	—	—	—	—	0.20	—	0.28
トウモロコシ ¹		—	—	—	—	—	0.01	—	0.05
ブドウ ¹	土壌処理 84 日後、Concord 主幹	—	—	—	—	—	0.04	—	0.08
リンゴ ¹	土壌処理 84 日後、幹枝	—	—	—	—	—	0.01	—	0.04
柑橘 ¹	土壌処理 4 カ月後、葉	—	—	—	—	—	0.05	—	0.09
オムキ ¹	土壌処理 8 週間後、地上部	—	—	—	—	—	0.03	—	0.05
オートムキ ¹		—	—	—	—	—	0.04	—	0.13
イネ ¹		—	—	—	—	—	0.01	—	0.04
ソルガム ¹		—	—	—	—	—	0.05	—	0.08

1) 処理量に対する%、2) 対照区の値(炭酸同化)

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

グリホサートの耐性植物中における代謝分解物の分布

代謝分解物		グリホサート (A)	AMPA (B)	MAMPA (C)	N-Gly- AMPA (E)	N-Ace- AMPA (F)	N-Malo- AMPA(G) +抱合体	CO ₂ ²⁾	抽出 残渣	合計
大豆	土壌処理、 種実	—	—	—	—	—	—	59.5 (0.45)	—	100.0 (0.75)
	単回茎葉 処理、種実	10.1 (0.04)	22.9 (0.09)	ND	1.2 (0.01)	1.0 (0.00)	0.9 (0.00)	47.5 (0.19)	36.5 (0.15)	100.0 (0.41)
	連続茎葉 処理、種実	25.2 (4.40)	49.1 (8.58)	0.8 (0.13)	1.6 (0.28)	1.4 (0.24)	2.8 (0.49)	1.3 (0.22)	0.8 (0.14)	100.0 (17.46)
小麦	単回茎葉 処理、茎葉	89.4 (18.09)	0.8 (0.15)	—	ND	0.4* (0.09)	0.3 (0.06)	<0.1 (<0.01)	2.5 (0.49)	100.0 (20.22)
	2回茎葉 処理、乾草	83.9 (23.34)	3.5 (0.96)	—	ND	1.5* (0.41)	1.7 (0.48)	0.1 (0.02)	3.9 (1.07)	100.0 (27.83)
	2回茎葉 処理、藁	69.2 (24.09)	5.1 (1.77)	—	ND	2.4* (0.84)	3.1 (1.09)	0.1 (0.03)	8.1 (2.81)	100.0 (34.81)
	2回茎葉 処理、穀粒	72.4 (8.78)	10.8 (1.31)	—	0.34 (0.04)	0.7* (0.08)	1.2 (0.14)	0.2 (0.02)	14.3 (1.74)	100.0 (12.12)
トウモロコシ ¹⁾ (無被覆 処理)	2回茎葉 処理、青刈り	71.9 (7.77)	15.9 (1.72)	—	0.5 (0.06)	—	2.6 (0.28)	0.2 (0.02)	2.8 (0.31)	100.0 (10.8)
	2回茎葉 処理、サイレージ	67.1 (6.43)	13.1 (1.26)	—	1.5 (0.14)	—	3.9 (0.38)	0.5 (0.05)	4.5 (0.43)	100.0 (9.59)
	2回茎葉 処理、成熟茎葉	74.8 (14.27)	11.2 (2.13)	—	1.6 (0.31)	—	5.3 (6.86)	0.7 (0.13)	5.4 (1.03)	100.0 (19.1)
	2回茎葉 処理、穀粒	2.6 (0.03)	60.3 (0.63)	—	6.9 (0.07)	—	3.6 (0.04)	6.2 (0.06)	23.2 (0.24)	100.0 (1.04)
てんさい ¹⁾	発芽前 処理、茎葉	—	—	—	—	—	—	<16.7 (<0.00)	50.0 (0.00)	100.0 (0.01)
	発芽前 処理、根部	—	—	—	—	—	—	22.2 (0.00)	20.4 (0.00)	100.0 (0.01)
	2回茎葉 処理、茎葉	79.7 (2.74)	1.8 (0.06)	—	ND	0.8* (0.03)	1.4 (0.05)	0.0 (<0.00)	1.8 (0.06)	100.0 (3.44)
	2回茎葉 処理、根部	95.3 (1.33)	3.8 (0.05)	—	ND	0.6* (0.01)	1.2 (0.02)	0.1 (0.00)	1.3 (0.02)	100.0 (1.40)
カンナラ ¹⁾	1回茎葉 処理、種子	ND	7.7 (0.04)	—	3.4 (0.02)	0.9 (0.00)	4.9 (0.02)	5.6 (0.03)	69.2 (0.33)	100.0 (0.48)
	2回茎葉 処理、種子	ND	7.1 (0.58)	—	3.9 (0.31)	0.7 (0.06)	6.9 (0.56)	0.3 (0.03)	78.8 (6.38)	100.0 (8.09)
綿 ¹⁾ (無被覆 処理)	2回茎葉 処理、茎葉	91.5 (13.9)	1.6 (0.24)	—	—	—	1.4 (0.21)	26.3 (0.05)	4.7 (0.71)	100.0 (15.2)
	2回茎葉 処理、綿子実	12.0 (0.02)	<1.0 (<0.00)	—	—	—	5.8 (0.01)	38.7 (0.07)	75.4 (0.14)	100.0 (0.18)

1) 数値の上段は%TRR, ()内はグリホサート換算濃度 ppm、2) 対照区の値 (炭酸同化)

—: 分析せず、ND: 検出せず、*: グリホサート抱合体を含む、0.0: <0.05、0.00: <0.005

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

グリホサートの土壌及び水中における代謝分解物の分布

代謝分解物		グリホ サート (A)	アミノチ ル ホスホン 酸(B)	メタンジ オール(D)	その他	CO ₂	抽出 残渣	合計	試験成績の記載頁
土壌代謝	好気湛水シルト質埴土、 20日後	26.0	24.8	—	5.0	21.2	8.6	88.8	IX-189
	好気シルト質埴土、 84日後	19.5	29.3	—	6.9	32.3	12.8	100.8	IX-196
土壌光分解	照射区、 31日後	78.1	13.0	—	0.6	4.0	13.2	108.7	IX-223
水中光分解	C1-14C 処理滅菌自然水、 12日後	19.8	—	—	1.2	75.4	—	96.4	IX-231
	C3-14C 処理滅菌自然水、 12日後	21.5	19.6	52.0	5.2	<0.6	—	98.9	IX-231
加水分解	pH5 滅菌緩衝液、30日後	101.3	ND	ND	ND	ND	ND	101.3	IX-227
	pH7 滅菌緩衝液、30日後	99.2	ND	ND	ND	ND	ND	99.2	
	pH9 滅菌緩衝液、30日後	100.6	ND	ND	ND	ND	ND	100.6	

数値は処理量に対する%

—：分析せず

ND：検出されず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

参考資料

土壌における運命

(資料 11-1、2)

試験機関：

報告書作成年： 1972 年

供試標識化合物：

- 1) $\text{CH}_2\text{-}^{14}\text{C}$ 8.06mCi/mM
- 2) Gly-1- ^{14}C 10.02mCi/mM
- 3) Gly-2- ^{14}C 9.40mCi/mM
- 4) ^{14}C -AMPA
- 5) ^{14}C -ショ糖

グリホサート及びアミノメチルホスホン酸の放射化学的純度は 96~99%

供試土壌：3種(4地点)の土壌を使用し、それらの土性を下表に示す。

土 壌	土 性	腐植(%)	粘土(%)	シルト(%)	砂(%)	pH
Ray	微砂壤土	1.0	0.6	82.3	6.0	6.5
Drummer	埴壤土	6.0	36.8	55.4	2.0	7.0
Lintonia	砂壤土	1.0	9.0	21.0	70.0	6.0
Norfolk	砂壤土	1.0	2.3	11.0	86.0	5.7

方 法：

1) 好気及び嫌気条件下でのフラスコ振盪試験

試験土壌(5g)を蒸留水(100mL)に懸濁させ、 ^{14}C -グリホサート(3種)、 ^{14}C -ショ糖、 ^{14}C -ショ糖/グリホサートの混合、あるいは ^{14}C -AMPAを10ppmの濃度で添加後、30°Cで振盪培養し、経時的に生成した $^{14}\text{CO}_2$ 及び上澄液中の主要代謝物を測定した。さらに振盪培養終了後、土壌中の主要代謝物についても、土壌をアンモニア水で抽出し分析した。

滅菌条件下試験では、試験土壌を蒸留水に懸濁させオートクレーブで120°Cで滅菌した後、非滅菌条件下と同様に振盪し、7日間の $^{14}\text{CO}_2$ の生成量を経時的に測定した。

2) グリホサート及びその代謝物の土壌中での消長

試験土壌約2,000gに $\text{CH}_2\text{-}^{14}\text{C}$ を4あるいは8ppmの濃度で添加した後、プランターに入れて、温室中に置き、トウモロコシを生育させた。この畑地条件下で経時的に土壌試料を採取し、0.5Nアンモニア水で抽出後グリホサート及びその代謝物濃度を分析した。

3) 代謝物の同定

土壌中のグリホサート及び代謝物は、アンモニア水で抽出し、セルロース TLCを2次元に展開後、ベータカメラで放射能を検出し、標準物質との比較から代謝物の定性・定量を行った。

主代謝物に関しては、構造確認のため土壌抽出物を陽イオン交換樹脂及びDEAEをセルロースカラムクロマトグラフィーで精製後、 ^1H 及び ^{31}P -NMRを測定し標準物質との比較を行った。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

4) グリホサートの微生物に対する影響

グリホサート 4 あるいは 8ppm で処理した土壤に 32~33 日間約 32°C でトウモロコシを生育させた後、その土壤を滅菌水で抽出し、寒天を加えて 30°C で平板培養し、18、42、79 時間後のコロニー数を測定した。

結果：

1) グリホサートの土壤中での分解・代謝

好気条件下及び嫌気条件下における振盪培養試験の結果、滅菌土壤中では、グリホサートは、ほとんど $^{14}\text{CO}_2$ を放出せず（処理量の 0.6% 以下/週）、TLC/ベータカメラ分析では、代謝物/分解物の生成が全くみられなかった。このことからグリホサートは、土壤中では、化学的分解を受けにくいと思われる。

しかし、表 1、2 に示したように非滅菌土壤中では、好気及び嫌気条件下とも使用した 3 種（4 地点）の土壤のうち 2 種（2 地点）で、グリホサートは、ショ糖とほぼ同等の速度で炭酸ガスへ代謝された。さらに標識位置の異なった 3 種の標識化合物とも各種の土壤中でそれぞれ同等の速度で炭酸ガスへ分解されたことから、グリホサート分子のすべての結合は、酵素的に容易に開裂可能であることが示された。

フラスコ振盪試験で生成した主代謝物は、好気及び嫌気条件下での懸濁液中の上澄液及び土壤中ともアミノメチルホスホン酸であった（表 3、4）。その他メチルアミノメチルホスホン酸、ジメチルアミノメチルホスホン酸、グリシン、及びハイドロキシメチルホスホン酸が検出されたが極く少量であった。

2) グリホサートの土壤中での消長

畑地条件下でグリホサートは、4ppm あるいは 8ppm 処理のどちらも同様に非常に良く分解・代謝された。表 5 には 8ppm 処理での結果を示した。Ray 微砂壤土及び Drummer 埴壤土中では、それぞれ 14 日及び 80 日で処理量の 1/10 まで減衰し、また Norfolk 砂壤土中では、111 日で処理量の 67% まで減衰した。

生成した主代謝物は、フラスコ振盪試験と同様にアミノメチルホスホン酸で極く少量のメチルアミノメチルホスホン酸及びジメチルアミノメチルホスホン酸も生成した。

3) 主要代謝物、アミノメチルホスホン酸の代謝分解

主要代謝物として同定されたアミノメチルホスホン酸も土壤中好気条件下でグリホサートに比べてやや遅いが、急速に代謝され、フラスコ振盪試験で 63 日間で最大 35% の $^{14}\text{CO}_2$ の生成がみられた。また、表 5 に示したように 3 種土壤中でグリホサートから生成したアミノメチルホスホン酸も良く代謝されることがわかった。

4) 微生物に対する影響

表 1 及び 2 に示したように、フラスコ振盪試験においてグリホサートの存在下あるいは非存在下での ^{14}C -ショ糖の分解速度を比較した結果、ショ糖はグリホサートの存在の有無にかかわらず急速に分解されて、 $^{14}\text{CO}_2$ を生成した。また、グリホサート処理および無処理土壤の抽出液による平板培養法の比較では、どの処理濃度においても微生物の生存数及び種類に著しい差は認められなかった（表 6）。

以上の結果、グリホサートは土壤微生物群には、通常の使用量では、影響を与えないと思われる。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表1 好気性条件下での炭酸ガス生成

	タイプ	期間	¹⁴ C 生成量 (処理量に対する%)																合計
			1日	3日	7日	14日	21日	28日	35日	42日	49日	56日	66日	77日	84日	91日	105日	112日	
CH- ¹⁴ C	Ray	28	2.1	11.1	16.7	10.1	4.6	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46.8
	Norfolk	112	0.5	0.6	1.1	1.0	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	5.8
	Drummer	84	0.2	0.4	2.9	6.6	4.5	3.3	2.9	2.2	2.1	1.8	2.6	3.3	1.9	-	-	-	34.7
	Lintonia	35	0.7	0.6	4.3	4.6	2.1	1.2	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.3
Gly-1- ¹⁴ C	Ray	28	9.2	18.9	10.1	13.8	1.9	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.3
	Norfolk	112	1.0	0.8	0.9	1.3	0.9	0.4	0.6	0.5	0.3	0.3	0.5	0.7	0.3	0.2	0.5	0.1	9.3
	Drummer	84	0.6	0.6	2.6	10.2	5.9	6.0	2.5	2.2	1.9	1.6	2.6	2.8	1.7	-	-	-	41.4
Gly-2- ¹⁴ C	Ray	28	5.7	13.3	16.2	12.8	4.0	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.3
	Norfolk	112	0.6	0.6	0.6	1.1	0.8	0.7	0.5	0.5	0.2	0.5	0.6	0.6	0.3	0.3	0.4	0.2	9.3
	Drummer	84	0.5	0.5	2.0	4.7	6.7	3.0	3.1	3.0	2.5	2.4	3.3	4.1	2.5	-	-	-	41.4
¹⁴ C-ショ糖	Ray	28	35.3	6.2	5.3	4.9	3.8	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	57.9
	Norfolk	28	41.7	7.7	4.9	7.1	2.9	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65.3
	Drummer	28	23.7	13.4	9.2	4.8	2.9	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.7
¹⁴ C-ショ糖	Ray	28	18.0	8.7	13.0	11.7	2.2	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.6
+非標識グリ	Norfolk	28	23.3	6.9	12.9	7.8	3.6	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	57.7
ホサート	Drummer	28	18.3	12.9	9.2	6.4	2.0	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	49.9

注) -: 未測定

表2 嫌気性条件下での炭酸ガス生成

供試化合物	土 壤 タイプ	処理 期間	¹⁴ CO 生成量 (処理量に対する%)																合計
			1日	3日	7日	14日	21日	28日	35日	42日	49日	56日	66日	77日	84日	91日	105日	112日	
CH- ¹⁴ C	Ray	28	2.3	3.9	8.2	17.8	3.7	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37.3
	Norfolk	112	0.1	0.1	0.3	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	2.4
	Drummer	84	0.1	0.2	1.7	3.4	4.8	2.7	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.1
	Lintonia	35	0.3	0.3	0.8	1.4	1.4	1.0	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0
Gly-1- ¹⁴ C	Ray	28	3.2	8.4	14.8	16.9	4.8	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51.4
	Norfolk	112	0.4	0.3	0.4	0.7	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.5	5.0
	Drummer	84	0.1	0.2	1.8	4.8	7.3	5.1	3.3	3.5	2.9	2.9	1.9	2.1	1.6	-	-	-	38.6
Gly-2- ¹⁴ C	Ray	28	2.0	1.8	6.8	9.9	5.9	7.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33.5
	Norfolk	112	0.3	0.3	0.2	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.4
	Drummer	84	0.1	0.1	0.3	0.7	2.3	2.6	1.7	1.9	2.4	2.3	2.7	3.6	3.5	-	-	-	24.2
¹⁴ C-ショ糖	Ray	28	23.5	10.8	10.1	5.3	3.1	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.3
	Norfolk	28	31.8	13.9	8.7	5.7	2.2	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	63.9
	Drummer	28	6.2	5.9	6.0	6.3	4.0	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31.7
¹⁴ C-ショ糖	Ray	28	11.9	10.4	9.5	7.4	11.5	10.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61.5
+標識グリ	Norfolk	28	6.4	5.1	6.6	8.5	5.3	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.9
ホサート	Drummer	28	4.4	4.6	6.6	5.2	5.3	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.6

注) -: 未測定

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表3 CH₂-¹⁴C-グリホサートを用いた好気性プラスチック振盪試験における代謝生成物

土 壤	Ray		Norfolk				Drummer				Lintonia	
	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土
培養時間(日)	14	28	14	28	56	112	14	28	56	86	14	35
¹⁴ CO (%) ¹⁾	40.1	46.8	3.2	4.2	5.4	5.8	10.1	17.9	26.9	34.7	10.3	14.3
水可溶性- ¹⁴ C (%) ¹⁾	- ⁴⁾	7.0	-	-	-	1.4	-	-	-	15.0	-	68.1
上澄液 (%) ²⁾	9.2	5.4	46.1	66.9	28.1	0.8	14.7	20.5	23.9	18.1	76.4	66.1
グリホサート (%) ²⁾	0.2	0.0	45.6	65.2	28.1	0.8	12.5	13.7	13.4	7.6	69.5	59.5
アミノメチルホスホン酸 (%) ²⁾	8.5	4.4	0.5	1.7	0.0	0.0	1.8	5.6	8.4	8.3	6.9	6.6
メチルアミノメチルホスホン酸 (%)	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	0.2	0.0	0.0
土壤洗浄液 (%) ²⁾	-	1.6	-	-	-	0.6	-	-	-	6.9	-	2.0
土壤中- ¹⁴ C (%) ¹⁾	-	30.9	-	-	-	79.7	-	-	-	39.5	-	21.3
抽出物 (%) ³⁾	-	22.9	-	-	-	81.8	-	-	-	12.0	-	18.3
グリホサート (%) ³⁾	-	1.5	-	-	-	71.4	-	-	-	12.0	-	13.6
アミノメチルホスホン酸 (%) ³⁾	-	21.2	-	-	-	6.6	-	-	-	7.1	-	4.9
非抽出物 (%) ³⁾	-	8.5	-	-	-	10.5	-	-	-	16.7	-	2.6

- 1) 処理量に対する割合 (%)
- 2) 水可溶性-¹⁴Cに対する割合 (%)
- 3) 土壤中-¹⁴C (%)に対する割合 (%)
- 4) 未測定

表4 CH₂-¹⁴C-グリホサートを用いた嫌気性プラスチック振盪試験における代謝生成物

土 壤	Ray		Norfolk				Drummer				Lintonia	
	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土	微砂壤土	砂壤土
培養時間(日)	14	28	14	28	56	112	14	28	56	86	14	35
¹⁴ CO (%) ¹⁾	32.0	37.1	1.0	1.5	2.0	2.4	5.4	12.9	21.5	25.1	2.8	6.0
水可溶性- ¹⁴ C (%) ¹⁾	- ⁴⁾	2.9	-	-	-	2.5	-	-	-	13.0	-	64.8
上澄液 (%) ²⁾	14.1	2.6	77.3	67.2	72.6	1.7	23.2	19.4	17.5	18.8	86.8	60.9
グリホサート (%) ²⁾	0.5	0.0	77.3	66.1	71.5	1.7	16.0	2.3	1.3	1.0	82.9	58.2
アミノメチルホスホン酸 (%) ²⁾	12.9	1.9	0.0	1.1	1.1	0.0	7.2	14.8	13.5	15.0	3.9	2.7
メチルアミノメチルホスホン酸 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.0	0.0
土壤洗浄液 (%) ²⁾	-	0.3	-	-	-	0.8	-	-	-	4.2	-	3.9
土壤中- ¹⁴ C (%) ¹⁾	-	38.1	-	-	-	61.4	-	-	-	30.9	-	28.8
抽出物 (%) ³⁾	-	33.5	-	-	-	92.2	-	-	-	15.3	-	28.8
グリホサート (%) ³⁾	-	3.0	-	-	-	81.2	-	-	-	3.3	-	27.2
アミノメチルホスホン酸 (%) ³⁾	-	29.7	-	-	-	6.1	-	-	-	12.0	-	2.2
非抽出物 (%) ³⁾	-	12.8	-	-	-	12.0	-	-	-	15.1	-	6.5

- 1) 処理量に対する割合 (%)
- 2) 水可溶性-¹⁴Cに対する割合 (%)
- 3) 土壤中-¹⁴C (%)に対する割合 (%)
- 4) 未測定

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表 5-1 Ray 微砂壤土中のグリホサート及び代謝物の消長

代謝物	代謝物生成量(処理量に対する%)							
	0日	7日	14日	28日	41日	55日	83日	111日
グリホサート	76.1	20.4	6.6	2.7	2.2	1.8	1.9	2.9
AMPA	2.4	25.7	26.7	19.2	19.1	18.3	12.3	6.7
MAMPA	ND ¹⁾	0.8	0.5	Trace	ND	0.1	ND	ND
DAMPA	ND	Trace	0.3	Trace	0.3	0.2	ND	ND
未知物質-I	ND	0.7	1.5	0.8	1.4	0.4	1.0	ND
未知物質-II	ND	ND	0.3	ND	0.1	0.2		ND
土壌結合物 ²⁾ (%)	20.6	16.1	17.8	16.1	14.2	19.4	11.7	14.0

- 1) 不検出
2) アンモニア水抽出残留量、燃焼法で測定

表 5-2 Norfolk 砂壤土中のグリホサート及び代謝物の消長

代謝物	代謝物生成量(処理量に対する%)						
	0日	7日	14日	28日	55日	83日	111日
グリホサート	87.4	91.5	84.6	82.5	76.7	71.6	67.0
AMPA	2.4	2.6	3.8	3.4	6.7	5.7	10.5
MAMPA	ND ¹⁾	0.7	ND	ND	ND	ND	ND
DAMPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
未知物質-I	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
未知物質-II	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
土壌結合物 ²⁾ (%)	8.6	5.3	8.3	8.6	7.6	10.3	12.4

- 1) 不検出
2) アンモニア水抽出残留量、燃焼法で測定

表 5-3 Drummer 埴壤土中のグリホサート及び代謝物の消長

代謝物	代謝物生成量(処理量に対する%)						
	0日	7日	14日	28日	55日	83日	111日
グリホサート	58.4	81.7	53.1	38.4	21.1	5.7	ND
AMPA	1.9	5.9	12.9	10.5	16.6	17.5	12.7
MAMPA	ND ¹⁾	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DAMPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
未知物質-I	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1
未知物質-II	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
土壌結合物 ²⁾ (%)	35.4	17.9	22.0	29.3	34.4	24.0	20.0

- 1) 不検出
2) アンモニア水抽出残留量 4) 燃焼法で測定

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表6 グリホサート処理土壤中の微生物量

土 壤	グリホサート処理量 (ppm)	希釈率	微生物数/土壤(g)	
			18時間	42時間
Ray 微砂壤土	0	2×10^3	4.1×10^5	—
		2×10^5	8.0×10^5	2.8×10^6
	4	1.4×10^3	1.5×10^5	—
		1.4×10^5	5.6×10^5	1.2×10^6
	8	1.9×10^3	2.1×10^5	—
		1.9×10^5	6.8×10^5	1.1×10^6
Norfolk 砂壤土	0	1.5×10^3	1.9×10^5	—
		1.5×10^5	5.6×10^5	1.5×10^6
	4	1.4×10^3	1.1×10^6	—
		1.4×10^5	3.7×10^6	8.3×10^6
	8	1.7×10^3	2.5×10^6	—
		1.7×10^5	9.9×10^6	1.6×10^7
Drummer 埴壤土	0	3.3×10^3	2.9×10^5	—
		3.3×10^5	6.6×10^5	9.9×10^5
	4	2.6×10^3	1.9×10^5	—
		2.6×10^5	6.0×10^5	8.6×10^5
	8	2.3×10^3	1.5×10^5	—
		2.3×10^5	3.0×10^5	3.9×10^5

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

参考資料

環境中における挙動

(資料 11-3、4)

試験機関：

報告書作成年： 1978 年、1979 年

供試標識化合物：

$\text{CH}_2\text{-}^{14}\text{C}$ 10.12mCi/mM

放射化学的純度は 94%

方法：

1) 水中加水分解

0.05M フタル酸緩衝液 (pH3) 0.05M リン酸緩衝液 (pH6)、0.1M ホウ酸緩衝液 (pH9) の 3 種類の緩衝液を用いて加水分解試験を行った。

緩衝溶液及びガラス器具をあらかじめ滅菌し、これに $\text{CH}_2\text{-}^{14}\text{C}$ を 25 及び 250ppm となるよう添加し、5°C 及び 35°C 暗下で 0、7、14、21 及び 32 日間インキュベート後、液体シンチレーションカウンター、TLC/ベータカメラ、HPLC により分析した。

また、下記の自然水を用いた水中加水分解試験も実施した。この場合自然水に 0.1ppm 相当の $\text{CH}_2\text{-}^{14}\text{C}$ を加え 0.45 μ のミリポアフィルターで滅菌後 30°C 暗黒下で培養 0、1、3 及び 5 日後に試料を採取し液体シンチレーションカウンター、TLC 及び HPLC により分析した。

自然水	(採取地点)	pH
Ballad Pond	(ミズーリ州 Chesterfield)	7.3
Cattail Swamp	(ウィスコンシン州 Clam Lake 近く)	6.2
Sphagnum Bog	(ウィスコンシン州 Clam Lake 近く)	4.2

2) 水中光分解

Crosby らの方法 (J. Agric. Food chem., 17, 1036, 1041, 1291(1969)) により自然水、AG-50-X8 カラムで精製した自然水及び塩化カルシウムを添加した脱イオン水、水での光分解によるグリホサートの分解率を測定した。

各試験水に 0.1ppm 相当の ^{14}C -グリホサートを添加しミリポアフィルター (0.20 μ m) で滅菌後、Crosby 反応槽中で 350-450nm の人工光 (GE F8T5BL) を 2~3 週間照射し、照射 0、1、7 及び 14 日後の試験水を採取して TLC、HPLC により分析した。照射中の $^{14}\text{CO}_2$ の発生も測定した。なお人工光の最大光強度は 1.5-2W/m² (350-360nm) であると考えられる。(申請者が算出)

3) 水中からの揮発性

農薬の水中からの揮発性は水溶解度と蒸気圧から求められる水/空気の分配率として表され、次式によって与えられる。

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{空気}}} = \frac{\text{溶解度} \times 82.60 \times 760 \times T}{\text{蒸気圧} \times M \times 10^{-6}}$$

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

ここに、M：分子量、T：絶対温度、82.06：気体定数、760：mmHg

グリホサートの水溶解度は15℃、25℃及び35℃における飽和、平衡溶液中の濃度を液体シンチレーションカウンターによる¹⁴C-グリホサート濃度の測定により求めた。蒸気圧はガス飽和法により、45℃における蒸発¹⁴C-グリホサート濃度をガス流量8mL/分で、液体シンチレーションカウンター及びHPLCにより求めた。

4) 土壌に対する吸着、脱着試験

CH₂-¹⁴C 0.1、1.0、10.0及び20.0ppmを含む硫酸カルシウム水溶液に風乾後ふるいで均一化した4種類の土壌（Ray 微砂壤土、Drummer 微砂埴壤土、Spinks 砂壤土、Lintonia 砂壤土）をそれぞれ添加し、25℃で4時間混合かくはんした。

水溶液/土壌混合物を遠心分離し、上澄液のグリホサート濃度を液体シンチレーションカウンターで分析した。

使用した土壌の物理化学的性質を以下に示す。

	Ray	Drummer	Spinks	Lintonia
有機物含量(%)	1.2	3.4	2.4	0.7
砂(%)	4.6	2.4	75.1	86.0
シルト(%)	84.2	68.8	17.8	11.0
粘土(%)	10.0	25.3	4.8	1.8
pH	8.1	6.2	4.7	6.5
保水量	23.9	28.8	17.9	15.6
陽イオン交換能	10.4	24.6	11.3	5.1
OECD タイプ	2に類似	3	5	5

申請者注) グリホサートの物化性から土壌吸着に係る大きな要因は①pH、②粘土(%)、③有機物含量(%)、の順と考え、これを基にOECDの土壌タイプに分類した。

フロインドリッヒ吸着定数Kは $\log x/m$ （単位土壌量あたりの吸着量）と $\log C_e$ （薬剤の平衡濃度 $C_w - C_e = C_3$ ）をプロットして傾き1/nの直線を得たとき、グリホサート濃度 $C_e = 1\text{ppm}$ のとき $\log x/m$ として求められる。また吸着定数Qは $K \times 100 / \text{有機物含量}(\%)$ で求めた。

5) 土壌カラムによる浸透移行性

内径3.8cm、長さ2cmのガラス管を15段に重ねその上に同じ内径の10cmのガラス管をかさねた。一番下のガラス管にはガラスウールをつめ、漏斗をつけた。

この中に2mmのふるいでふるった4種類の土壌（Ray 微砂壤土、Spinks 砂壤土、Drummer 微砂埴壤土、Lintonia 砂壤土）をつめたカラムを用いて溶脱試験を行った。

カラム上段に8ポンド/エーカーに相当するCH₂-¹⁴Cを添加後さらにガラスウールを詰め、カラムの浸透速度より遅い速度で水で溶出させた（45日間合計540mL）。使用した土壌は吸着脱着試験に使用したものと同一である。

溶出後、各カラム土壌と溶出液中の放射能を液体シンチレーションカウンターで分析した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

6) 土壌からの揮発性

グリホサートの土壌と空気との分配率は水/空気の分配率を基にして算出した。[Fed. Reg, 40(123)26889(1975)]

$$C_{ws} / C_{\text{空気}} = \frac{C_{\text{水}}}{C_{\text{空気}}} \left\{ \frac{1}{r} + Kd \right\}$$

$$\frac{C_{\text{水}}}{C_{\text{空気}}} = \text{水/空気の分配率}(1.22 \times 10^{11})$$

r : 土壌中水分(6)

Kd : フロインドリッヒ吸着定数(100)

結果:

1) 水中加水分解

表1 滅菌緩衝液中での加水分解 (32日間)

pH	ppm	温度 (°C)	回収率(%)	HPLCによる濃度(%)		
				TLCによる グリホサート濃度	グリホサート	アミノメチル ホスホン酸
3	25	35	102.4	91.6	94.6	5.4
3	250	35	100.3	92.9		
6	25	35	113.4	91.9	93.7	6.3
6	250	35	98.4	93.3		
9	25	35	99.2	92.7	94.1	5.9
9	250	35	107.4	94.4		
3	25	5	101.4	91.8	94.2	5.8
3	250	5	106.6	92.0		
6	25	5	103.7	92.9	94.1	5.9
6	250	5	98.1	92.7		
9	25	5	104.8	93.3	93.7	6.3
9	250	5	106.0	93.9		

注) 初濃度 TLC グリホサート 93.7%

HPLC グリホサート 94.1% アミノメチルホスホン酸 5.9%

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

表 2 自然水中での加水分解(0.1ppm、30°C)

自然水	pH	培養日数	回収率	HPLCによる濃度(%)	
				グリホサート	アミノメチル ホスホン酸
Cattail Swamp	6.25	21	102.0	90.4	9.6 (3.9)*
		35	104.7	74.7	25.3 (19.4)
		49	101.9	80.7	19.3 (13.5)
Sphagnum Bog	4.23	21	104.0	94.4	5.6 (0.0)
		35	104.3	94.0	6.0 (0.1)
Ballard Pond	7.30	21	104.3	83.2	16.2 (10.3)
		35	119.0	82.8	17.2 (11.3)

* 処理溶液中のアミノメチルホスホン酸初濃度 5.9%で補正した値を()内に示す。

表 1 に示すように滅菌緩衝液中ではグリホサートの加水分解はほとんど起こらなかった。

表 2 に示す自然水中の加水分解はミリアポフィルターによる滅菌ろ過にもかかわらず、何らかの分解が起こっていることを示し、さらにアミノメチルホスホン酸への分解が化学構造からみて生物学的分解経路に基づくものであることを強く示唆した。すなわち、何らかの可溶性酵素の関与により自然水中では分解反応が進行したものと考えられる。

2) 水中光分解

自然水中で、グリホサートは 21 日間で 78.6%が光分解により消失した。以前の滅菌緩衝液中での実験ではほとんど光分解が起こらなかったこと、また D-50 カラムクロマトグラフィー後では光分解率が減少すること、自然水中に何らかの光増感剤として作用する物質の関与が疑われたので、自然水中の金属イオン組成を調べた。

D-50 カラムによるクリーンアップ前後でこれらを比較したところ、以下のようにカルシウムイオン濃度が最も異なっていた。

	自然水	D-50 カラムクロマトグラフィー後
Ca (ppm)	26.03	0.36
Mg (ppm)	7.49	6.06
Na (ppm)	13.44	1.21
Silica (ppm)	3.56	2.43

そこで、脱イオン水に塩化カルシウム 3ppm 及び 30ppm を加えて光分解試験を実施し、自然水での結果と比較した(図-1)。塩化カルシウム濃度の差による分解率の比較から、明らかにカルシウムイオンが、光増感因子として関与していることが示唆され、その濃度 26ppm における自然水では 14 日間で 86.7%が光分解を受け、30ppm 塩化カルシウム溶液中における 78.1%に匹敵していた。ただし、これらの値と D-50 カラム後の自然水中での分解率の比較から、光分解がカルシウムイオン濃度以外の要因によっても影響を受けている可能性が示唆された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

グリホサートはカルシウムイオンを含有する自然水中では、急速に光分解を受けアミノメチルホスホン酸を生成することが示された。

3) 水中からの揮発性

グリホサートの溶解度は下記の通りであった。

1.34% (15°C)

1.57% (25°C)

2.06% (35°C)

グリホサートの蒸気圧は、HPLCによる測定により 1.94×10^{-7} であった。

これらを用いて、水/空気、分配率を求めたところ 1.22×10^{10} となり、グリホサートが水からは不揮発性であることが示された。

4) 土壌に対する吸脱着

表3 4種の土壌に対するグリホサートの平衡吸着

土壌	C _w	C _e	C _s /M	K	Q	1/n	脱着率(%)
Ray	20.0	1.09	75.64	90	7500	0.902	3.7
	10.0	0.286	38.86				1.7
	1.0	0.029	3.38				0.9
	0.1	0.0026	0.38				1.0
Spinks	20.0	1.09	75.64	70	2917	0.944	3.6
	10.0	0.505	37.98				2.2
	1.0	0.053	3.78				1.5
	0.1	0.0038	0.38				2.1
Drummer	20.0	1.37	74.52	62	1823	0.951	5.3
	10.0	0.502	37.92				2.2
	1.0	0.055	3.78				2.5
	0.1	0.0048	0.38				3.2
Lintonia	20.0	3.792	64.80	22	3143	0.782	11.5
	10.0	2.185	31.26				1.3
	1.0	0.080	3.68				4.3
	0.1	0.0068	0.37				4.3

以上のようにいずれの土壌でも高い土壌吸着性を示した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

5) 土壌カラムによる浸透移行性

グリホサート土壌溶脱試験

表4 土壌カラムと溶出液中 ^{14}C -活性の分布(%)

セグメント	土 壌 Rf	Lintonia	Ray	Spinks	Drummer
1	0.06	33.39	24.53	72.12	80.03
2	0.13	25.28	24.30	24.65	14.26
3	0.20	17.30	17.98	1.85	2.35
4	0.27	10.44	14.48	0.38	0.85
5	0.33	4.84	6.84	0.21	0.42
6	0.40	2.28	2.37	0.13	0.28
7	0.47	0.80	1.35	0.09	0.02
8	0.53	0.44	0.74	0.07	0.12
9	0.60	0.19	0.31	0.05	0.31
10	0.67	0.14	0.14	0.04	0.06
11	0.73	0.11	0.10	0.03	0.06
12	0.80	0.11	0.09	0.03	0.05
13	0.86	0.11	0.07	0.16	0.03
14	0.93	0.11	0.07	0.04	0.06
15	1.00	0.09	0.07	0.10	0.04
溶出液		4.38	6.56	0.10	0.88
回収率		78.71	90.53	95.48	88.95

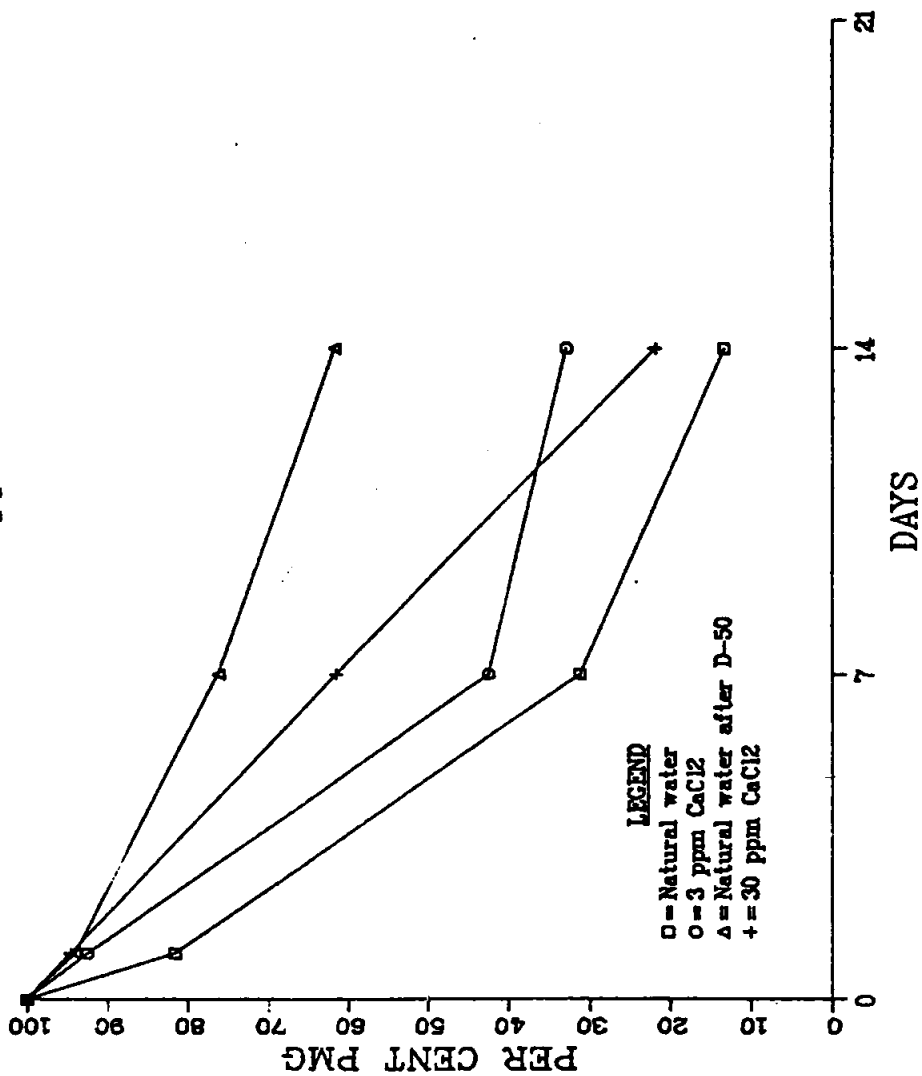
4 種類の土壌におけるグリホサートの溶出度は極めて低くこの傾向は土壌吸着脱着試験で得られたフロイドリッヒ吸着定数とよく一致した。

6) 土壌からの揮発性

水中からの揮発性を示す水/空気、分配率 1.22×10^0 を用いて算出された湿潤土壌/空気、分配率は 2.03×10^{11} となりグリホサートが土壌中から揮発しないことを示した。

PHOTODEGRADATION OF PMG 1.0 ppm

FIGURE 1



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

参考資料

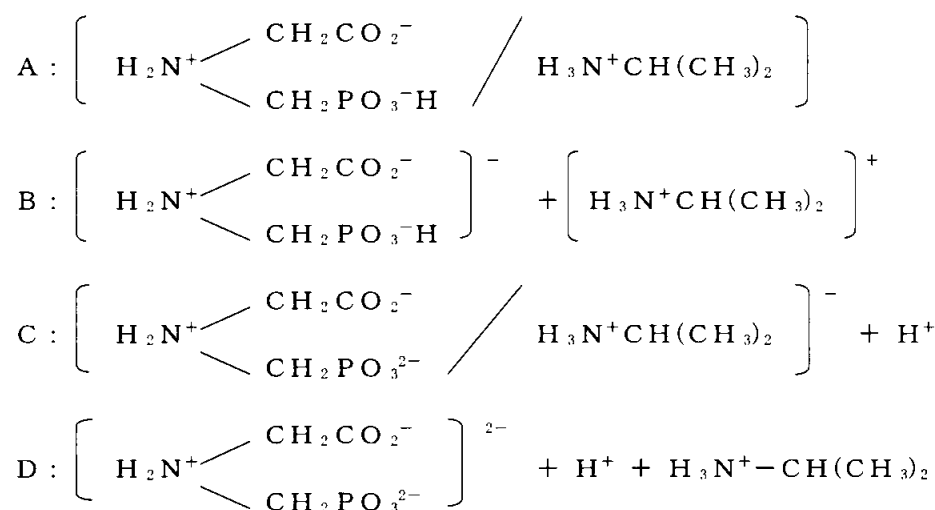
1) グリホサートのイソプロピルアミン塩の水溶液中での解離 (参考 A)

試験機関

報告書作成年 1981 年

供試化合物： イソプロピルアンモニウム=N-(ホスホノメチル)グリシナート

試験 方法： (25±0.2)°Cに保った恒温槽中で、 1.61×10^{-5} モルから 3.22×10^{-3} モルまでの濃度のグリホサートのイソプロピルアミン塩の水溶液中の電気伝導度を Barnstead 社の伝導度ブリッジ及び Metrohm 社ディップタイプ伝導度セルを用いて測定した。測定値を次の4つの場合の存在状態における当量伝導度の理論値と比較した。

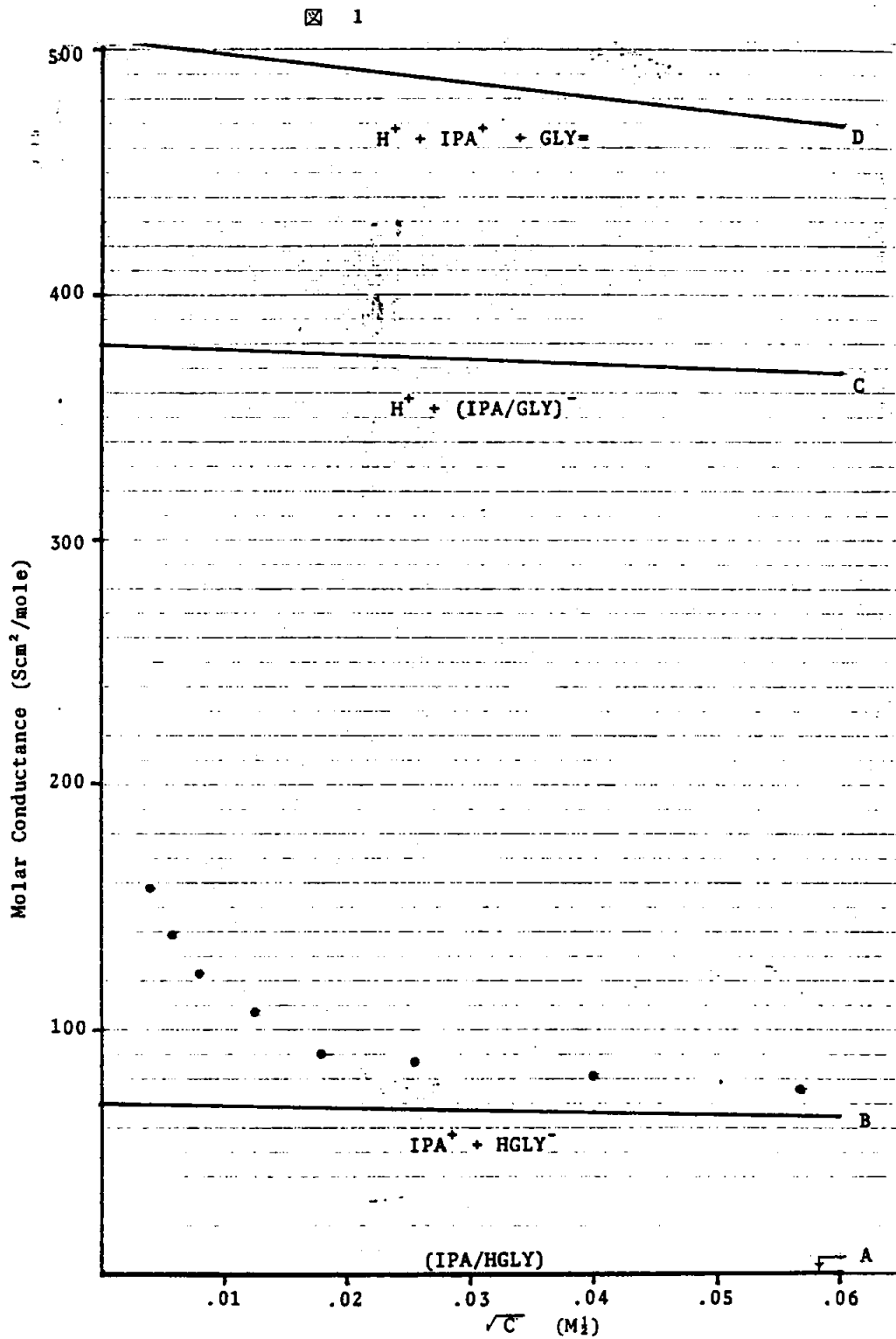


結 果： 各濃度でのモル当量伝導度の測定値と A、B、C、D 各想定存在状態での理論値を比較すると図 1 に示すように、B の場合に最もよく近似した。すなわち、グリホサートのイソプロピルアミン塩は水溶液中では、十分に解離し、[N-(ホスホノメチル)グリシンのイオン]⁻と[イソプロピルアミンイオン]⁺として存在することが実証された。

これらの結果から、生理学的濃度において、グリホサートはイソプロピルアミンイオンから解離しているため毒性試験においてグリホサートのフリー体の酸を用いたことが科学的に妥当であったと判断する。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

図1 グラフ



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

2) NH_4 グリホサートの電解質中電気伝導度／解離試験

(参考 B)

試験機関

報告書作成年 1987 年

供試化合物： アンモニウム=N-(ホスホノメチル)グリシナート

試験 方法： NH_4OH とグリホサートを等モル量で水と混合し、その溶液の電気伝導度を電気伝導度計測機を用いて測定した。測定により、グリホサートアンモニウム塩と既知のグリホサートイソプロピルアミン塩の当量伝導度を求め、その解離について両方の塩を比較した。

結 果： 水溶液中でのグリホサートアンモニウム塩の当量電気伝導度は、グリホサートイソプロピルアミン塩の値とよく一致していた。この結果から、両方の塩の場合とも水溶液中では完全に同じ反応過程が進行していることが確かめられ、しかも陽イオンが水溶液中でグリホサートから完全に解離していることが示された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

3) Na グリホサートの電解質中電気伝導度／解離試験

(参考 C)

試験機関

報告書作成年 1988 年

供試化合物： ナトリウム=N-(ホスホノメチル)グリシナート

試験 方法： NaOH とグリホサートを等モル量で水と混合し、その溶液の電気伝導度を電気伝導度計測機を用いて測定した。測定により、グリホサートナトリウム塩と既知のグリホサートイソプロピルアミン塩の当量伝導度を求め、その解離について両方の塩を比較した。

結 果： 水溶液中でのグリホサートアンモニウム塩の当量電気伝導度は、グリホサートイソプロピルアミン塩の値とよく一致していた。この結果から、両方の塩の場合とも水溶液中では完全に同じ反応過程が進行していることが確かめられ、しかも陽イオンが水溶液中でグリホサートから完全に解離していることが示された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本モンサント株式会社にある。

4) K グリホサートの電解質中電気伝導度／解離試験 (参考D)

試験機関

報告書作成年 1990年

供試化合物：カリウム=N-(ホスホノメチル)-グリシナート

試験方法：25℃におけるカリウム塩の電気伝導度を測定した。また、伝導度測定結果を支持するためにpKa値の測定、等速電気泳動によるイオンの極限伝導度及び溶液の粘度についても追加測定した。

結果：カリウム塩は極めて高い強電解質であり、水溶液中で93%以上が解離することが示された。

附 - グリホサートの開発年表

