

3. 土壌における運命

(1) 湛水条件における土壌代謝試験

(資料 No. M-11)

試験機関 :
報告書作成年 : 1997 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロメチル		2.31MBq/mg	
標識 ハロメチル		2.12MBq/mg	

化学名 ; Methyl

3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)carbamoylsulfamoyl-1-methyl-pyrazole-4-carboxylate

供試土壌 : 埼玉県白岡町日産化学工業株式会社生物科学研究所内水田圃場及び栃木県農業試験場水田圃場の表土を供試した。土壌は採取後、4℃の暗所に保存し、使用前に2mmメシの篩に通した。土壌の物理化学的性質を下表に示した。

土性	埼玉土壌 軽埴土	栃木土壌 軽埴土
粒径組成		
粗砂 (%)	9.7	13.0
細砂 (%)	12.4	20.0
シルト (%)	35.0	24.6
粘土 (%)	42.9	42.4
pH (H ₂ O)	5.5	6.9
陽イオン交換容量 (meq/100g)	27.3	57.1
全窒素 (%)	0.41	0.68
有機炭素含量 (%)	4.03	9.97
リン酸吸収係数	1,410	2,220
最大容水量 (%)	102.7	140.2

方法 : イネバート条件及び処理方法

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産化学工業株式会社にある。

ハロメロン対ル及び代謝物分析

分解半減期の計算

最小二乗法、線形回帰式 $C=C_0e^{-kt}$ より半減期 ($t_{1/2}$) を算出した。 $t_{1/2}=0.693/k$
k; 分解速度定数、t; 時間、 C_0 ; t=0 のときの濃度、C; 時間 t のときの濃度

結果：湛水条件土壌における 標識体及び 標識体実用量処理後のH0L70Nメチル及び代謝分解物の分析結果をそれぞれ表1及び表2に示した。また、高用量処理後の結果を表3に示した。

1) 分解速度

実用量処理におけるH0L70Nメチルの分解を下図に示した。処理後0～14日の範囲で半減期を求め、下表に示した。H0L70Nメチルの湛水条件土壌実用量処理における半減期(DT₅₀)は埼玉土壌で4.8～6.0日、栃木土壌で4.8～6.0日であった。90%消失期間(DT₉₀)は埼玉土壌で14～28日、栃木土壌で14～56日であり、湛水土壌中での残留性は認められなかった。また、高用量処理においても、埼玉及び栃木土壌の半減期は7日以内であった。

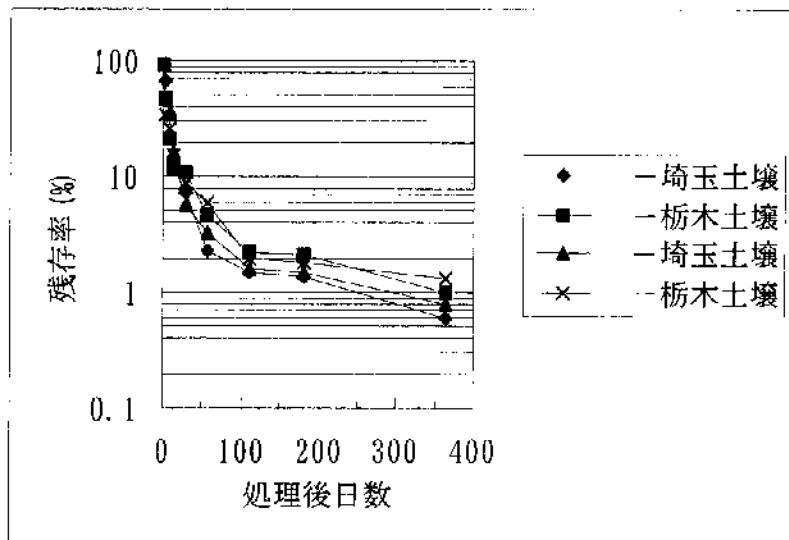


図 H0L70Nメチル実用量処理後の湛水条件土壌における分解

表 H0L70Nメチルの実用量処理後の湛水条件土壌における半減期 (処理0～14日後)

	標識体処理	標識体処理
埼玉土壌	4.8日	6.0日
栃木土壌	4.8日	6.0日

2) 分解経路

湛水条件土壌中で検出、同定された代謝物は、

分解経路は畑条件土壌における場合(資料No. M-9-1)とほぼ同様であったが、は検出されなかった。

4) 抽出残渣の分析

高用量処理 112 日後の抽出残渣中放射活性の土壤有機物分画中への分布及びフルボ酸画分中代謝物の比率を下表に示した。

抽出残渣中放射活性はヒューミン、腐植酸、フルボ酸の 3 画分にほぼ均等に分布した。フルボ酸画分中放射活性の約 50%以上は酢酸エチルに不溶の水溶性代謝物であった。酢酸エチル画分中には が 3%検出されたのみで、その他の代謝物はいずれも 1%以内と低濃度であった。

処理放射活性に対する%

	Pd 標識体処理		Pz 標識体処理	
	埼玉土壤	栃木土壤	埼玉土壤	栃木土壤
抽出残渣	62.5	74.1	53.1	72.7
ヒューミン画分	24.5 (39.2)	33.7 (45.5)	17.4 (32.7)	26.6 (36.6)
腐植酸画分	11.0 (17.6)	26.7 (36.0)	20.8 (39.2)	23.6 (32.5)
フルボ酸画分	20.3 (32.5)	10.5 (14.2)	19.4 (36.5)	20.4 (28.0)
酢酸エチル画分	3.4	2.4	8.1	10.4
ハロホルポンメチル(親化合物 A)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
水画分	16.9	8.1	11.3	10.0
回収	55.8 (89.3)	70.9 (95.7)	57.6 (108.4)	70.6 (97.1)

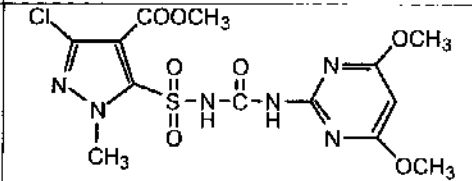
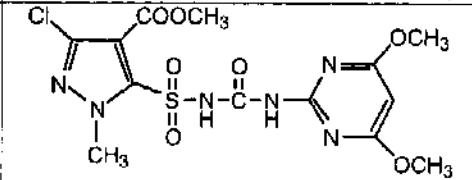
() 内の数値は抽出残渣中放射活性に対する%を示した。

(2) 畑条件における土壌代謝試験 (日本上壤)

(資料 No. M-9-1)

試験機関 :
報告書作成年 : 1997 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロスルホンメチル		2.31MBq/mg	
標識 ハロスルホンメチル		2.12MBq/mg	

化学名 ; Methyl

3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazole-4-carboxylate

供試土壌 : 埼玉県農業試験場畑圃場及び茨城県農業総合センター園芸研究所畑圃場の表上を供試した。土壌は採取後、4℃の暗所に保存し、使用前に 2mm メッシュの篩に通した。土壌の物理化学的性質を下表に示した。

	埼玉土壌	茨城土壌
土性	砂質壤土	重粘土
粒径組成	粗砂 (%)	5.4
	細砂 (%)	50.6
	シルト (%)	18.6
	粘土 (%)	15.5
pH (H ₂ O)	5.4	6.7
陽イオン交換容量 (meq/100g)	10.5	22.2
全窒素 (%)	0.08	0.29
有機炭素含量 (%)	0.72	3.44
リン酸吸収係数	370	2,380
最大含水量 (%)	43.0	113.4

方法 : インキュベーション条件及び処理方法

分解半減期の計算

最小二乗法、線形回帰式 $C=C_0e^{-kt}$ より半減期 ($t_{1/2}$) を算出した。 $t_{1/2}=0.693/k$
k ; 分解速度定数、t ; 時間、 C_0 ; t=0 のときの濃度、C ; 時間 t のときの濃度

揮発性物質の測定

結果： 標識体及び 標識体処理後のハロゲンメチル及び代謝分解物の分析結果をそれぞれ表1及び表2に示した。また、揮発性物質の測定結果を表3及び図1に示した。

1) 分解速度

ハロゲンメチルの分解を下図に示した。片対数グラフ上で直線的に分解した処理0～28日後の残存率について回帰式に適用し、半減期を算出した。結果を下表に示した。ハロゲンメチルの畑条件土壌における半減期は埼玉土壌で8.9～9.4日、茨城土壌で14.0～14.4日であった。また、90%消失期間は埼玉土壌で約28日、茨城土壌で56～112日であり、土壌中での残留性は認められなかった。

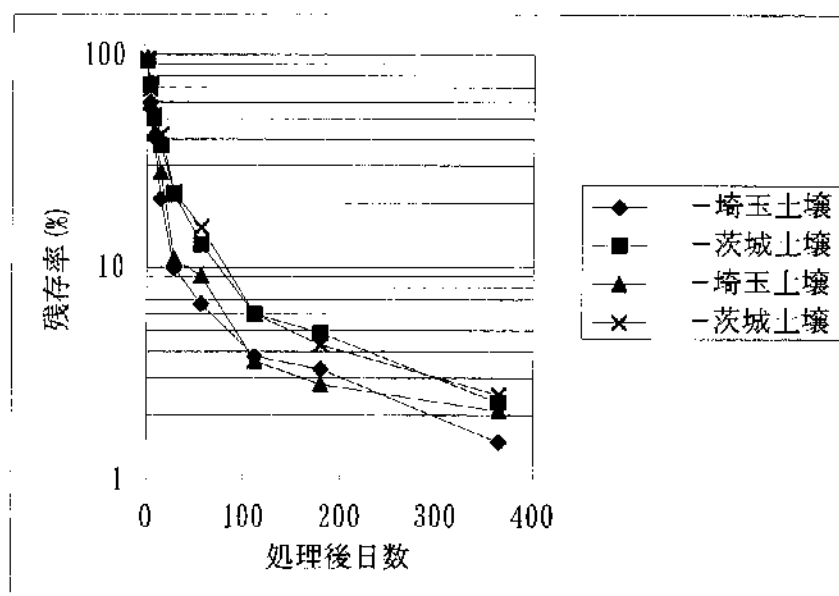


図 ハロゲンメチルの畑条件土壌中分解

表 ハロゲンメチルの畑条件土壌中半減期 (処理0～28日後)

	標識体処理	標識体処理
埼玉土壌	8.9日	9.4日
茨城土壌	14.0日	14.4日

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産化学工業株式会社にある。

2) 分解経路

図 ハロゲン化炭化水素の畑条件土壌における推定代謝分解経路

表3 畑条件土壌に 標識体あるいは 標識体処理後の $^{14}\text{C}\text{O}_2$ の生成*

処理放射活性に対する%

		処理後日数								
		3日	7日	14日	28日	56日	111日	185日	277日	362日
標識体	埼玉土壌	0.29	0.35	0.76	1.62	5.79	8.32	10.25	11.90	13.15
	茨城土壌	0.12	0.12	0.20	0.39	1.63	4.78	6.23	7.54	9.06
標識体	埼玉土壌	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.45	2.50	2.83	3.09	3.31
	茨城土壌	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.12	0.17	0.17	0.23

* ; 揮発性物質測定試験において揮発性有機物は検出されなかった。

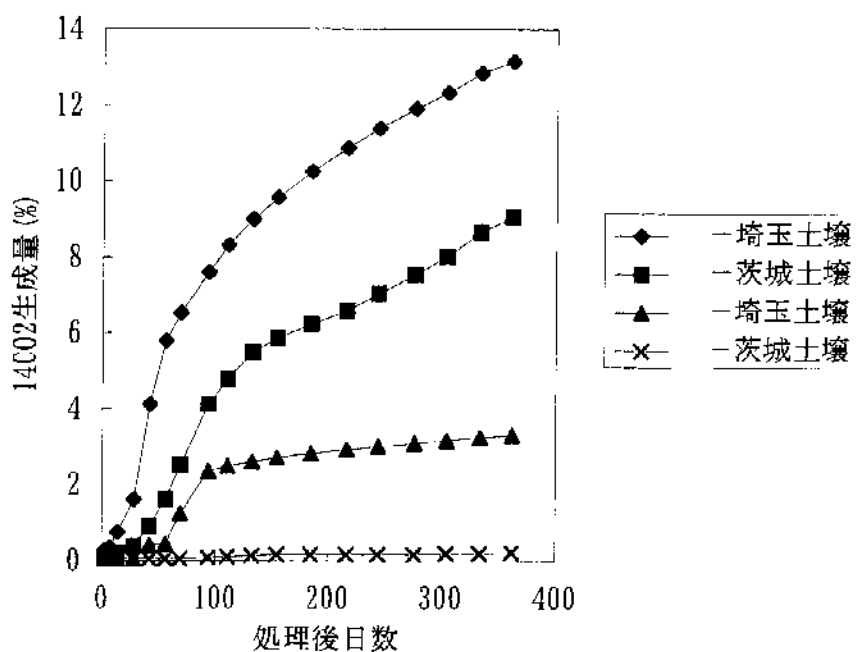


図1 畑条件土壌に 標識体あるいは 標識体処理後の $^{14}\text{C}\text{O}_2$ の生成

(3) の畑条件における土壌代謝試験 (日本土壌)

(資料 No. M-9-2)

試験機関 :
報告書作成年 : 1997 年

申請者注) ハロメチル系の主要土壌代謝物である の土壌中半減期及び運命を明らかにするために畑条件における土壌代謝試験を実施した。

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
		5.08MBq/mg	

化学名 :

供試土壌 : ハロメチル系の畑条件における土壌代謝試験 (資料 No. M-9-1) で使用した土壌と同一の土壌を供試した。

埼玉県農業試験場畑圃場及び茨城県農業総合センター園芸研究所畑圃場の表土を採取後、4℃の暗所に保存し、使用前に 2mm メッシュの篩に通した。土壌の物理化学的性質を下表に示した。

	埼玉土壌 砂質埴壌土	茨城土壌 重埴土
土性		
粒径組成 粗砂 (%)	15.3	5.4
細砂 (%)	50.6	13.0
シルト (%)	18.6	34.8
粘土 (%)	15.5	46.8
pH (H ₂ O)	5.4	6.7
陽イオン交換容量 (meq/100g)	10.5	22.2
全窒素 (%)	0.08	0.29
有機炭素含量 (%)	0.72	3.44
リン酸吸収係数	370	2,380
最大容水量 (%)	43.0	113.4

方法 : インキュベーション条件及び処理方法

分解半減期の計算

最小二乗法、線形回帰式 $C=C_0e^{-kt}$ より半減期 ($t_{1/2}$) を算出した。 $t_{1/2}=0.693/k$
k ; 分解速度定数、 t ; 時間、 C_0 ; t=0 のときの濃度、 C ; 時間 t のときの濃度

結果：畑条件土壌における炭酸ガスの生成比率の推移を表1に、また揮発性物質測定試験での炭酸ガスの生成比率を図1に示した。

1) 分解速度

の畑条件土壌における分解を下図に示した。埼玉土壌0～180日後、茨城土壌0～117日後の範囲で半減期を算出した。半減期は埼玉土壌で82.9日、茨城土壌で40.6日であった。また、90%消失期間は、埼玉土壌で180日以上、茨城土壌で117～180日であった。

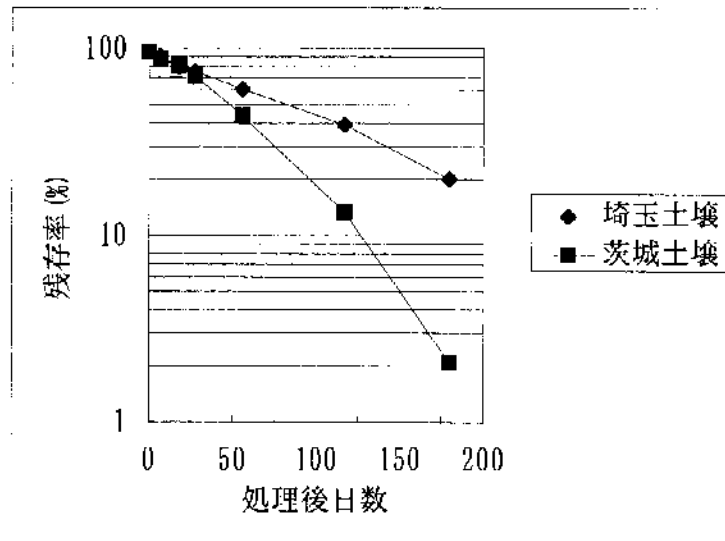


図1 畑条件土壌における分解

2) 分解経路

畑条件土壌中で検出、同定された代謝物は、
であり、これは処理56日後に最大7%生成した。また、揮発性物質測定試験において炭酸ガスへの分解が認められ、その比率は180日後で31～51%に達した(図1)。

図2 畑条件土壌中での推定代謝分解経路

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産化学工業株式会社にある。

表1 標識 の畑条件土壌における代謝物比率

	処理放射活性に対する%							
	埼玉土壌							
	0日	7日	18日	28日	56日	117日	180日	
アセトニトリル抽出画分	100.8	96.8	88.8	86.8	75.9	54.7	35.2	
酢酸エチル画分	99.8	96.1	87.9	85.6	73.9	52.3	32.0	
水面分	1.0	0.7	0.9	1.2	2.0	2.4	3.2	
抽出残渣	<0.1	2.9	4.9	7.2	10.0	15.6	18.9	
回収	100.8	99.7	93.7	94.0	85.9	70.3	54.1	
	茨城土壌							
	0日	7日	18日	28日	56日	117日	180日	
アセトニトリル抽出画分	100.5	92.3	86.8	78.1	53.3	23.5	7.9	
酢酸エチル画分	99.4	91.7	86.0	76.8	51.7	21.2	6.3	
水面分	1.1	0.6	0.8	1.3	1.6	2.3	1.6	
抽出残渣	0.8	4.8	7.9	10.2	15.3	18.5	18.1	
回収	101.3	97.1	94.7	88.3	68.6	42.0	26.0	

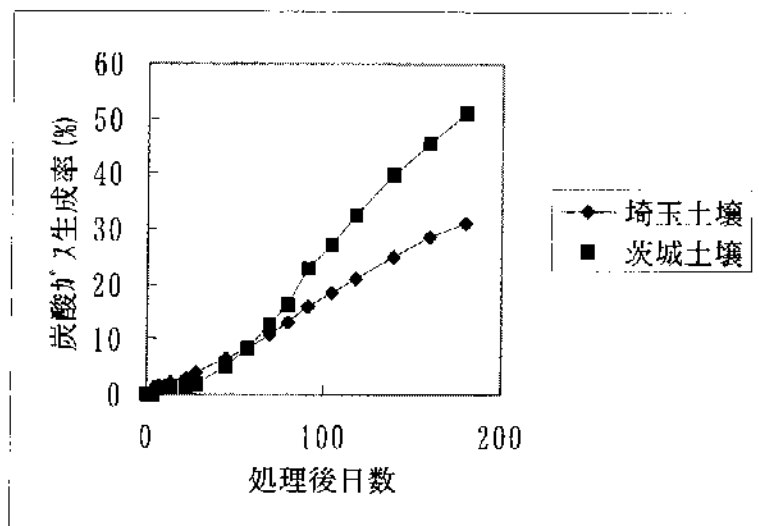


図1 標識 を畑条件土壌に処理後の¹⁴C₂の生成率 (処理放射活性に対する%)

(4) 畑条件における土壌代謝試験 (米国土壤)

(資料 No. M-10)

試験機関 :

報告書作成年 : 1991 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロスルフロメチル		2.30 MBq/mg	
標識 ハロスルフロメチル		1.96 MBq/mg	
標識 ハロスルフロメチル		1.53 MBq/mg	
標識 ハロスルフロメチル		1.28 MBq/mg	

化学名 : Methyl

3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazole-4-carboxylate

供試土壌: 米国リノイ州 Monmouth で採取した Sable 土壌 (米国農務省シリーズ名) 及び米国ミズーリ州 New Bloomfield で採取した Sarpy 土壌 (米国農務省シリーズ名) の2種類の土壌を供試した。土壌は採取後、野外土壌置き場に保管し、使用前に 2mm メッシュの篩に通した。土壌の物理化学的性質を下表に示した。

(原報告書 TABLE 2 より抜粋)

	Sable 土壌 シルト質埴壤土	Sarpy 土壌 砂壤土
土性 (USDA 分類)		
粒径組成		
砂 (%)	7	59
シルト (%)	62	31
粘土 (%)	31	10
pH (H ₂ O)	5.8	8.0
陽イオン交換容量 (meq/100g)	30.3	10.3
有機炭素含量 (%)	2.0	0.58

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産化学工業株式会社にある。

方法：インキュベーター条件、揮発性物質の捕集及び処理方法

ハロメチルベンゼン及び代謝物分析

下表に各試験群、処理標識化合物、供試土壌における土壌分析日をまとめた。実用量処理の各時点における分析は2連で行った。高用量処理の分析は各時点1点を分析した。

試験群	処理標識化合物	供試土壌	土壌分析日
実用量処理 (0.1ppm)	標識体	Sable 土壌	0, 1, 3, 7, 14, 28, 56, 84, 113, 168, 252, 364 日
		Sarpy 土壌	0, 1, 3, 7, 14, 28, 56, 84, 113, 168, 252, 364 日
	標識体	Sable 土壌	0, 1, 3, 7, 14, 29, 57, 84, 112, 176, 252, 365 日
		Sarpy 土壌	0, 1, 3, 7, 14, 29, 57, 84, 112, 176, 252, 365 日
高用量処理 (1ppm)	標識体	Sable 土壌	330 日
		Sarpy 土壌	111, 136, 155, 209 日
	標識体	Sable 土壌	246 日

実用量処理の代謝物定量及び土壌残渣の分析方法を下図に示した。

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産化学工業株式会社にある。

高用量処理の代謝物単離分析法を下図に示した。

結果：Sable 土壤に 標識及び 標識ハロメチルを処理後の放射活性のマスパランスとハロメチル及び代謝分解物比率の結果をそれぞれ表 1 及び表 2 に示した。また、同様に Sarpy 土壤における結果を表 3 及び表 4 に示した。

1) 分解速度

ハロメチルの畑条件土壤における半減期 (DT_{50}) と 90%消失期間 (DT_{90}) を下表にまとめた。半減期は 8~18 日、90%消失期間は 57~116 日であり、土壤中での残留性は認められなかった。(原報告書 58 頁)

供試標識化合物	供試土壤	DT_{50} (日)	DT_{90} (日)
標識体	Sable 土壤	13.7	103
	Sarpy 土壤	13.6	69.4
標識体	Sable 土壤	18.3	116
	Sarpy 土壤	8.45	57.1

2) 分解経路

4) 抽出残渣の分析

Sable 土壌及び Sarpy 土壌の抽出残渣中放射活性の土壌有機物分画中への分布比率を下表に示した。

		処理放射活性に対する%			
		標識体		標識体	
		Sable 土壌	Sarpy 土壌	Sable 土壌	Sarpy 土壌
		364 日	364 日	252 日	252 日
抽出残渣中比率		33.66	43.00	50.06	25.26
ソックスレー抽出	アセトリル/水	17.91	6.84	28.25	4.05
	酢酸エチル	2.44	0.90	4.99	0.60
0.5N NaOH 抽出	抽出液	5.85	20.42	5.56	8.12
	ヒューミン画分	6.79	16.77	9.97	11.52
抽出液の酸沈処理	フルボ酸画分	5.08	16.65	4.02	6.39
	腐植酸画分	0.46	2.49	1.29	1.63
合計*		32.68	43.64	48.51	24.19
(%TRR) **		(97.1)	(101.5)	(96.9)	(95.8)

* ; アセトリル/水+酢酸エチル+ヒューミン画分+フルボ酸画分+腐植酸画分

** ; 土壌残渣中比率に対する合計の割合 (%)

ソックスレー抽出画分中代謝物は、室温振盪抽出画分中代謝物と同様であった。

土壌有機物分布は、腐植酸画分には 2.5%未満と少なく、フルボ酸画分 (4~17%) とヒューミン画分 (7~17%) がほぼ同等であった。

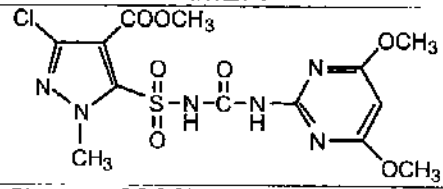
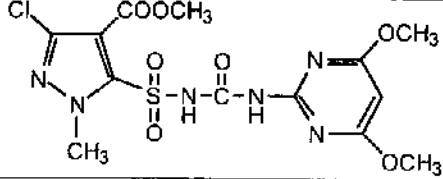
4. 水中における運命

(1) 加水分解試験

(資料 No. M-16)

試験機関 :
報告書作成年 : 1991 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロスルホンメチル		2.64 MBq/mg	
標識 ハロスルホンメチル		2.10 MBq/mg	

化学名 ; Methyl

3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazole-4-carboxylate

供試水溶液 : pH5、pH7 及び pH9 の緩衝液を使用した。

組成 pH5.0 ; 酢酸-酢酸ナトリウム (0.1M 酢酸 204.4ml と 0.1M 水酸化ナトリウム 140ml を混合し、1000ml に定容)

pH7.0 ; リン酸二水素ナトリウム-リン酸二水素ナトリウム* (0.1M リン酸二水素ナトリウム 25.8ml と 0.1M リン酸二水素ナトリウム 22.4ml を混合し、1000ml に定容)

*申請者注) 原報告書の表記を申請者が訂正した。

pH9.0 ; 鈉酸ナトリウム-塩酸 (0.04M 塩酸 46ml と 0.01M 鈉酸ナトリウム 500ml を混合し、1000ml に定容)

供試緩衝液は使用前にフィルター (0.2µm) にて濾過滅菌した。

試験方法 : 試験濃度 ; 5ppm (補助溶媒は使用せず)

試験温度 ; 25 ± 0.1°C

分析時点 ; pH5 及び pH7 0 日から 30 日まで 10 時点、

pH9 0 時間から 46 時間まで 9 時点

分析方法 ; HPLC (定量分析) 及び TLC (定性分析) にて直接分析

半減期の計算 ; 最小二乗法、線形回帰式 $C = C_0 e^{-kt}$

k-速度定数、C-時間 t でのハロスルホンメチル濃度 (残存率)、 C_0 -時間 0 でのハロスルホンメチル濃度、t-時間、半減期 ($t_{1/2}$) = $\ln 2 / k = 0.693 / k$

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は口産化学工業株式会社にある。

結果：ハロソロンメルの pH5、7、9 における加水分解の HPLC 分析による分析結果をそれぞれ表 1、表 2 及び表 3 に示した。

1) 分解速度

各 pH におけるハロソロンメルの加水分解半減期を下表にまとめた。

表 ハロソロンメルの加水分解半減期

試験温度	処理化合物	pH5	pH7	pH9
25℃	標識体	28.9 日	13.9 日	17.6 時間
	標識体	24.8 日	14.9 日	19.5 時間

申請者注) 原報告書 Table XXXI 及び Table XXXII より半減期を抜粋した。

2) 分解経路

図 ハロソロンメルの主要加水分解経路

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産化学工業株式会社にある。

表1 pH5 における加水分解

	処理放射活性に対する%							
	0日	2日	5日	9日	14日	20日	26日	30日
	標識体処理 (Table XIII)							
ハロメチル (親化合物 A)	97.8	100.0	94.5	89.7	77.7	65.4	54.2	49.8
合計	98.4	103.9	101.4	104.5	103.6	104.1	105.0	104.4
	標識体処理 (Table XXII)							
ハロメチル (親化合物 A)	97.7	95.4	90.6	79.9	69.3	72.4	52.3	38.8
合計	97.7	99.8	101.0	101.4	100.9	101.2	102.2	101.4

ND ; 検出されず

表2 pH7 における加水分解

	処理放射活性に対する%							
	0日	2日	5日	9日	14日	20日	26日	30日
	標識体処理 (Table XIV)							
ハロメチル (親化合物 A)	98.1	95.2	85.3	69.0	54.3	37.1	29.4	21.4
合計	98.4	102.7	102.4	102.6	102.0	102.4	102.4	102.0
	標識体処理 (Table XXIII)							
ハロメチル (親化合物 A)	100.0	92.5	82.0	68.3	56.3	60.2	32.7	22.7
合計	100.0	100.5	102.2	102.6	102.1	102.0	103.5	102.3

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は口産化学工業株式会社にある。

表 3 pH9 における加水分解

	処理放射活性に対する%						
	0 時間	2 時間	4 時間	6 時間	22 時間	30 時間	46 時間
	標識体処理 (Table XV)						
ハロゲン化メチル (親化合物 A)	88.4	87.5	72.1	64.5	30.4	27.5	15.4
	標識体処理 (Table XXIV)						
ハロゲン化メチル (親化合物 A)	81.4	82.0	72.9	64.5	34.1	26.0	18.2
合計	95.5	95.3	97.1	95.7	96.7	95.5	96.5

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産化学工業株式会社にある。

(2) 人工光による水中光分解試験

(資料 No. M-14)

試験機関 :
報告書作成年 : 1997 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロスロンメチル		2.12MBq/mg	

化学名 ; Methyl

3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazole-4-carboxylate

供試水 : 滅菌蒸留水 ; 水道水を高純度蒸留水製造装置により精製し、オートクレーブ滅菌して供試した。pHは6.5であった。

河川水 ; 茨城県古河市内の利根川より1997年1月13日に採取した。ガラス繊維濾紙(0.7μm)で濾過し、供試した。pHは7.7であった。

光源 : 空冷ロングアークセノンランプ (1.5kW)、紫外線フィルターを使用した。

光強度 : 450W/m² (波長範囲 290~800nm)

試験方法 : 試験濃度 ; 5ppm (標識ハロスロンメチルは非標識ハロスロンメチル(化学的純度)にて5倍に希釈して処理した。溶解補助剤としてアセトニトリル0.6%添加した。)

試験液量 ; 5ml (10ml 容共栓付石英試験管使用)

試験温度 ; 25±1℃ (恒温水槽)

試験装置 ; SUNTEST CPS+ (Heraeus)、セノンランプ 連続照射

暗所対照 ; 25±1℃恒温槽内暗所静置

揮発性物質測定 (別試験) ; 2-エトキシエタノール及び0.5N NaOH水溶液トラップ

分析時点 ; 照射後0(直後)、2、4、10及び22日後、各時点2連

分析方法 ;

半減期の算定方法 ; 最小二乗法、線形回帰式 $C=C_0e^{-kt}$

k-速度定数、C-時間tでのハロスロンメチル濃度(残存率)、

C₀-時間0でのハロスロンメチル濃度、t-時間

$$\text{半減期 } (t_{1/2}) = \ln 2 / k = 0.693 / k$$

申請者注) 東京春の太陽光照射による半減期は人工光照射による半減期に換算係数4.551を乗じて算出した。

結果：人工光による光分解試験結果を表1に示した。

1) 分解速度

各試験区におけるハロゲン化炭化水素の消失曲線を下図に、半減期を下表に示した。

滅菌蒸留水における半減期は、照射区で12.2日（太陽光照射は55.5日）、暗所区で32.2日であり、光分解性が認められた。

河川水における半減期は、照射区で7.9日（太陽光照射は36.0日）、暗所区で5.2日であった。河川水ではpH7.7による加水分解が進み、ハロゲン化炭化水素の光分解性は判定できなかった。

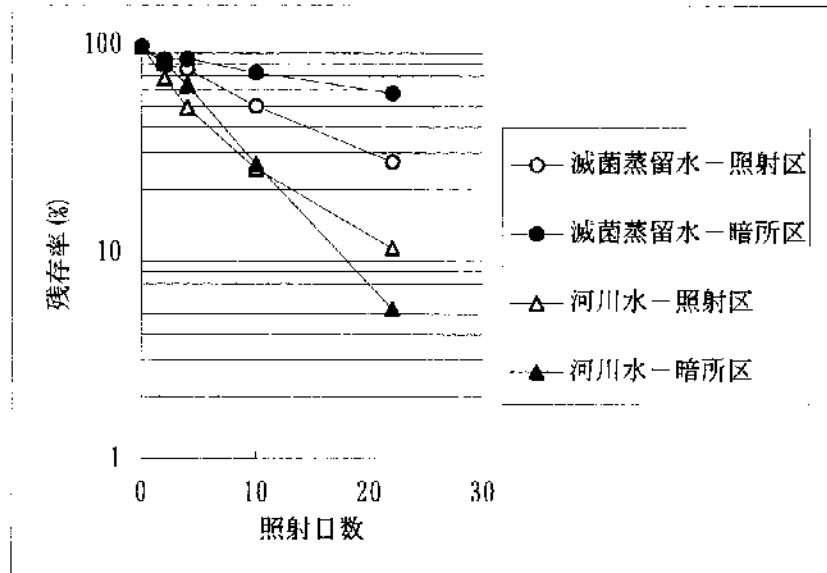


図 ハロゲン化炭化水素の人工光による光分解

表 ハロゲン化炭化水素の半減期

供試水	人工光照射	太陽光照射	暗所
滅菌蒸留水	12.2日	55.5日	32.2日
河川水	7.9日	36.0日	5.2日

申請者注) 太陽光照射による半減期は暗所よりも大きいため、太陽光下では光分解よりも加水分解が優先されることが示唆された。

2) 光分解物

滅菌蒸留水中で暗所区からは検出されない光分解物として

が同定された。この比率は照射22日後で4.8%であった。この他に照射区ではTLC原点部や の比率が増加した。また、放射活性の回収率が低下した。

河川水ではpH7.7であったため、加水分解による転位反応が起こり、

が生成した。 は暗所区では増加したが、照射区では4日を最高に減少し、光分解を受け易いことが示唆された。 の比率が増加し、放射活性の回収率が低下した。

揮発性物質測定試験において22日間の連続照射により、¹⁴C₂O₂の生成が滅菌蒸留水試

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産化学工業株式会社にある。

験で処理放射活性に対し 2.6%、河川水試験で 11.0%認められた。回収率の低下は炭酸ガスに分解されて揮散したためと考えられた。

下図に水中光分解経路を示した。

図 ハロメチレンの推定水中光分解経路

表1 紫外線人工光による光分解

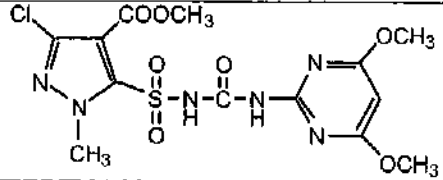
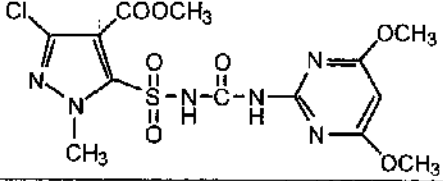
	処理放射活性に対する%									
	照射区					暗所区				
	0日	2日	4日	10日	22日	0日	2日	4日	10日	22日
	滅菌蒸留水 (pH6.5)									
合計	100.0	91.7	94.5	92.2	92.1	100.0	91.6	94.9	96.0	100.1
	河川水 (pH7.7)									
合計	100.0	93.6	95.4	88.2	86.9	100.0	97.7	93.8	98.9	105.2

(3) 太陽光による水中光分解試験

(資料 No. M-15)

試験機関 :
報告書作成年 : 1993 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロスフロメチル		2.64 MBq/mg	
標識 ハロスフロメチル		2.36 MBq/mg	

試験には両標識化合物を等放射活性ずつ混合して使用した。

化学名 : Methyl

3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazole-4-carboxylate

供試水 : pH5 (0.015M, 酢酸緩衝液) 及び pH9 (0.005M, 乳酸緩衝液) の滅菌緩衝液を使用した。
pH5 はハロスフロメチルが加水分解に比較的安定な pH 領域、pH9 は酸性領域における加水分解とは異なる分解反応が起こるアルカリ性側 pH 領域である。

光源 : 太陽光。フィルターは使用していない。試験容器は石英ガラス製。

光量 : 試験期間 (30 日間) の平均光強度は $3.6 \pm 2.9 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{cm}^2$ 、積算光強度は $104.7 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{cm}^2$ であった。

試験方法 : 試験濃度 ; 5ppm (溶解補助剤アセトニトリル 0.3% 添加)

試験液量 ; 10ml / 石英試験管

試験温度 ; 25°C

暗所対照 ; アルミウム遮光

揮発性物質測定 ; エフレングリコール及び 10%NaOH 水溶液トラップ

分析時点 ; 処理後 0 (直後)、2、10、20 及び 30 日後、各時点 2 連

分析方法 ;

半減期の算定方法 ; 最小二乗法、線形回帰式 $C = C_0 e^{-kt}$

k-分解速度定数、C-時間 t でのハロスフロメチル濃度 (残存率)、

C_0 -時間 0 でのハロスフロメチル濃度、t-時間 (day)

半減期 ($t_{1/2}$) = $\ln 2 / k = 0.693 / k$

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産化学工業株式会社にある。

結果： HOSL70N メチル及び分解物の分析結果を表1に示した。

分解速度

HOSL70N メチルの分解曲線を下図に、半減期を下表に示した。

pH5の試験水では、 HOSL70N メチルの半減期は暗所区で29.5日、照射区で23.8日であった。 HOSL70N メチルの太陽光による光分解性は小さいと考えられた。

pH9の試験水では、アルカリ加水分解が進み、光分解性は判定できなかった。

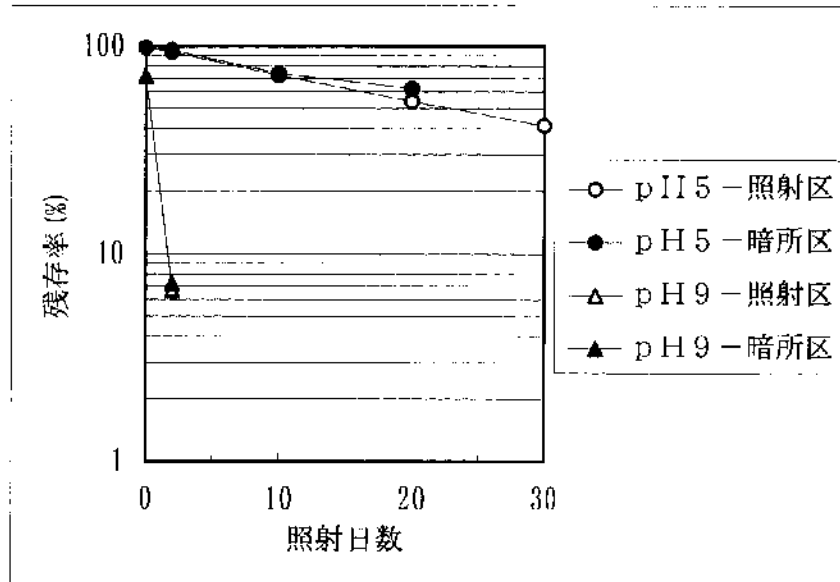


図 太陽光による光分解曲線

表 太陽光光分解半減期

	照射区	暗所区
pH5	23.8日	29.5日
pH9	0.6日	0.6日

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産化学工業株式会社にある。

表1 太陽光による水中光分解

	処理放射活性に対する%									
	照射区					暗所区				
	0日	2日	10日	20日	30日	0日	2日	10日	20日	30日
pH 5 (原報告書 TableVI)										
ハロメチル(親化合物 A)	98.3	93.4	72.1	54.1	41.3	-	95.4	73.8	62.5	-**
合計	99.5	99.0	97.2	100.0	102.3	-	100.5	97.6	105.5	-
pH 9 (原報告書 TableVI)										
ハロメチル(親化合物 A)	71.5	6.7	ND	ND	ND	-	7.2	ND	ND	ND
合計	99.2	100.2	97.9	102.2	99.4	-	100.9	100.5	109.5	100.0

NA: 該当なし、ND: 検出されず、-: 分析せず

申請者注) *: 2連のデータのうち、一方が検出限界以下の場合は検出された値をそのまま記載した。

** : pH5、暗所区、30日は試験管破損のため試料分析できず。

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産化学工業株式会社にある。

(4) ハロスルフロンメチル転位体の河川水中における人工光による水中光分解試験

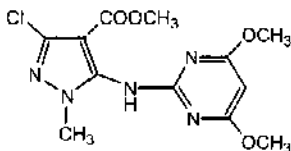
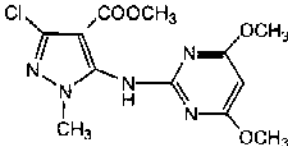
(資料 No. M-15-2)

試験機関 :

報告書作成年 : 2000 年

申請者注) ハロスルフロンメチルの水質汚濁に係る水田水中残留試験の 1 試験区において、ハロスルフロンメチル転位体がハロスルフロンメチルと同濃度レベルで検出された。ハロスルフロンメチル転位体の安全性について考察するため、ハロスルフロンメチル転位体の自然水(河川水)中における光分解性を検討した。

供試標識化合物 : 標識ハロスルフロンメチルを 25℃、pH9 のアルカリ条件下で加水分解し、標識あるいは標識ハロスルフロンメチル転位体を調製した。

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロスルフロンメチル転位体		2.81MBq/mg	
標識 ハロスルフロンメチル転位体		3.06MBq/mg	

化学名 ; Methyl

3-chloro 5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylamino)-1-methylpyrazole-4-carboxylate

供試水 : 河川水 (非滅菌)

埼玉県南埼玉郡白岡町の元荒川より 1997 年 10 月 28 日に採取し、4℃にて保存した。
ガラス繊維濾紙で濾過後、供試した。pH は 7.8 であった。

光源 : 空冷ロングアークキセノンランプ (1.5kW)、紫外線フィルター (290nm 以下遮断) を使用した。

光量 : 450W/m² (測定波長範囲 300~800nm)

試験方法 : 試験濃度 ; 5ppm (標識ハロスルフロンメチル転位体を非標識ハロスルフロンメチル転位体 (化学的純度))にて 9 倍に希釈し、900ppm のアセトニトリル原液を調製した。この原液 28μl を河川水 5ml に添加し 5ppm 河川水溶液を調製した。アセトニトリル添加率は 0.56%であった。)

試験液量 ; 5ml (10ml 容共栓付石英試験管使用)

試験温度 ; 25±1℃ (恒温水槽)

試験装置 ; SUNTEST CPS+ (Heraeus)、キセノンランプ連続照射

暗所対照 ; 25±1℃恒温槽内暗所静置

揮発性物質測定 (別試験) ; 2-エトキシエタノール及び 0.5N NaOH 水溶液 2 連トラップ

分析時点 ; 照射後 0 (直後)、5、10、20 及び 32 日後、各時点 2 連

分析方法 ;

半減期の算定方法；最小二乗法、線形回帰式 $C=C_0e^{-kt}$

k -速度定数、 C -時間 t でのハロメチル濃度（残存率）、

C_0 -時間 0 でのハロメチル濃度、 t -時間

半減期 ($t_{1/2}$) = $\ln 2/k=0.693/k$

結果： 標識ハロメチル転位体及び 標識ハロメチル転位体処理後のハロメチル転位体及び分解物の比率推移をそれぞれ表 1 及び表 2 に示した。

1) 分解速度

ハロメチル転位体比率の推移を下図に示した。

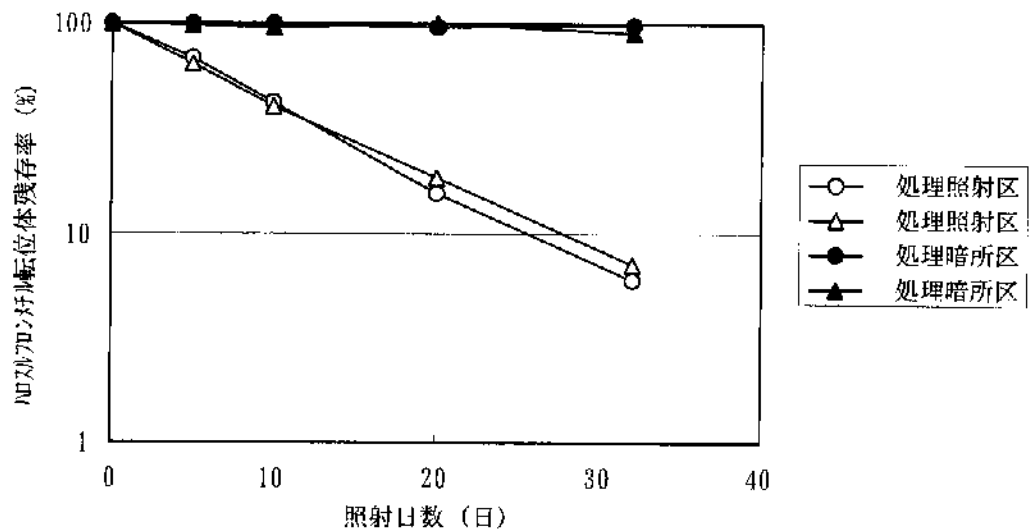


図 ハロメチル転位体の河川水中における光分解

ハロメチル転位体の河川水中における分解半減期を計算し下表にまとめた。

表 ハロメチル転位体の河川水中における光分解半減期

	標識ハロメチル 転位体処理	標識ハロメチル 転位体処理
照射区	7.7 日	8.4 日
暗所区	365 日以上	267 日

ハロメチル転位体の照射区における半減期は 7.7~8.4 日であり、暗所区の半減期 267~365 日以上と比較して、ハロメチル転位体の光分解性が認められた。

2) 光分解物

酢酸に可溶の光分解物は個々の比率で10%未満であった(表1及び2)。照射32日後の揮発性物質測定試験結果を下表に示した。

ハロソロンメチル転位体は 最終的には
二酸化炭素にまで無機化されると考えられた。

表 ハロソロンメチル転位体の河川水中における光分解
(照射区32日後の揮発性分解物)

(処理放射能に対する%)

画分	標識ハロソロン メチル転位体処理	標識ハロソロン メチル転位体処理
試験水	78.4	67.8
有機物トラップ(2-エトキシエタール)	<0.1	<0.1
二酸化炭素トラップ①(0.5N-NaOH)	18.2*	31.6*
二酸化炭素トラップ②(0.5N-NaOH)	<0.1	<0.1
合計	96.7	99.6

* : 塩化バリウム処理により二酸化炭素であることを確認

ハロソロンメチル転位体の推定光分解経路を下図に示した。

図 ハロソロンメチル転位体の推定光分解経路

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産化学工業株式会社にある。

表1 標識H0370N707転位体の河川水中における光分解

(処理放射能に対する%、2連の平均値)

画分及び分解物	照射区					暗所区				
	0日	5日	10日	20日	32日	0日	5日	10日	20日	32日
酢酸エチル可溶画分	99.9	80.9	62.6	40.0	26.2	99.9	99.7	100.8	96.6	104.2
水可溶画分	0.1	14.9	25.7	39.8	42.5	0.1	<0.1	0.2	0.4	0.3
合計	100.0	95.7	88.3	79.7	68.6	100.0	99.8	101.0	97.0	104.5

表2 標識H0370N707転位体の河川水中における光分解

(処理放射能に対する%、2連の平均値)

画分及び分解物	照射区					暗所区				
	0日	5日	10日	20日	32日	0日	5日	10日	20日	32日
酢酸エチル可溶画分	100.0	72.7	55.7	37.2	25.5	100.0	99.0	97.6	100.2	98.2
水可溶画分	<0.1	13.3	16.3	29.4	25.8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
合計	100.0	85.9	72.0	66.5	51.3	100.0	99.0	97.6	100.2	98.4

5. 土壌吸着試験

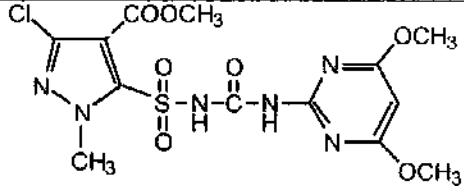
(1) 土壌吸着試験 (日本土壌)

(資料 No. M-12)

試験機関 :

報告書作成年 : 1997 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 メソルプロンメチル		2.12MBq/mg	

化学名 ; Methyl

3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)carbamoylsulfamoyl-1-methyl-pyrazole-4-carboxylate

供試土壌 : 以下の 4 種類の土壌を (社) 日本植物防疫協会より購入し、供試した。

土壌名 (No)	古川水田土壌 (2)	宮崎水田土壌 (9)	牛久畑土壌 (14)	熊本畑土壌 (19)
採取場所	植調古川試験地	日植防宮崎試験地	日植防牛久研究所	植調熊本試験地
土壌群名	細粒強グライ土	灰色低地土	褐色火山灰土	表層多腐植質黒ボク土
土性	軽埴土	砂壤土	沖積埴壤土	埴壤土
粒径組成				
砂 (%)	14.0	73.2	26.2	30.6
シルト (%)	44.1	13.5	50.9	49.7
粘土 (%)	41.9	13.3	22.9	19.7
pH (H ₂ O)、pH (KCl)	5.2、4.9	5.2、5.5	6.4、6.9	6.8、6.7
陽イオン交換容量 (me/100g)	27.7	21.4	8.3	49.9
有機炭素含有率 (%)	2.97	1.56	3.30	12.99
リン酸吸収係数	830	490	2000	1850
粘土鉱物の種類	モンモリロナイトカリン鉱物	パーミキロナイトカリン鉱物	アロペンパーミキロナイト	アロペンパーミキロナイト
含水率 (%)	6.9	2.7	12.0	10.8

試験方法 : 農林水産省の土壌吸着試験要領及び OECD 化学品テストガイドライン (No. 106 吸着/脱着) に従って実施した。

供試土壌の調製 ; 購入した土壌は冷暗所に保存し、使用時に含水率を測定した。

試験溶液の作成 ; 0.01M 塩化カルシウム水溶液を用いて 4 濃度 (1、0.2、0.04、及び 0.008ppm) の試験溶液を調製した。

吸着平衡化時間の測定 ; 0.2ppm 試験溶液を用いて、振盪 1、2、4、8、24 及び 48 時間に水中濃度を測定した。変化率 10%以内を平衡とみなした。48 時間振盪でも

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産化学工業株式会社にある。

平衡に達しない場合は 48 時間を平衡化時間とした。

物質収支；0.2ppm 試験溶液を用いた吸着試験後の水相及び固相（土壌）中の放射活性を抽出した。薄層クロマトグラフィー（TLC）にてホルソロンメチルを分離、定量し、処理量に対する回収率を求めた。

吸着試験；

吸着パラメータの計算；Freundlich 式に基づいて計算した。

$$C_s = K \times C_w^{1/n} \quad , \quad \log C_s = \log K + 1/n \times \log C_w$$

C_s ；土壌中濃度、 C_w ；水相中濃度、

K ；土壌吸着係数、 $1/n$ ；吸着指数、

$$K_{oc}' = 100 \times K / oc\%$$

K_{oc}' ；有機炭素吸着係数、 $oc\%$ ；土壌の有機炭素含有率

試験結果：

1) 吸着平衡時間；表 1 に各振盪時間後の水相濃度の変化率を示した。

各土壌における吸着平衡時間は古川軽埴土、宮崎砂埴土及び牛久沼質埴埴土で 4 時間、熊本埴埴土で 48 時間とした。

表 1 各振盪時間後の水相濃度変化率（原報告書表 5）

供試土壌	2 時間後	4 時間後	8 時間後	24 時間後	48 時間後
古川軽埴土	-6.36	-6.06	-9.82	-*	-
宮崎砂埴土	-1.65	-3.55	-1.98	-	-
牛久沼質埴埴土	-1.12	-3.85	-3.75	-	-
熊本埴埴土	-7.74	-12.65	-16.75	-29.70	-27.05

*；-は測定せず（申請者注）数値は 2 連の平均値を申請者が計算して記載した。

2) 物質収支；表 2 に物質収支結果を示した。ホルソロンメチルの回収率は 84.10%以上であった。

表 2 土壌吸着試験物質収支（原報告書表 6）

処理放射活性に対するホルソロンメチルの比率 (%)

	振盪時間	水相中回収率	土壌中回収率	総回収率
コントロール(土壌なし)	4 時間	97.2	該当なし	97.2
コントロール(土壌なし)	48 時間	86.1	該当なし	86.1
古川軽埴土	4 時間	19.4	75.6	95.0
宮崎砂埴土	4 時間	40.8	48.6	89.4
牛久沼質埴埴土	4 時間	48.5	42.8	91.3
熊本埴埴土	48 時間	13.3	70.9	84.1

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産化学工業株式会社にある。

3) 吸着試験；各土壌における土壌吸着試験結果を表3にまとめた。

土壌吸着係数が最も大きかったのは熊本埴壌土 13.4 で、次いで古川軽埴土 8.51、宮崎砂壌土 1.88、牛久洲質埴壌土 0.916 であった。

表3 各土壌における土壌吸着試験結果（原報告書表7より抜粋）

供試土壌	$1/n^{1)}$	$K^{1)}$	$r^{2)}$	oc% ²⁾	$Koc^{3)}$
古川軽埴土	0.942	8.51	0.999	2.97	286
宮崎砂壌土	0.940	1.88	0.999	1.56	120
牛久洲質埴壌土	0.923	0.916	0.999	3.30	27.9
熊本埴壌土	0.941	13.4	0.999	12.99	103

¹⁾ Freundlich の吸着等温式による定数項と相関係数

²⁾ 土壌中の有機炭素含有率

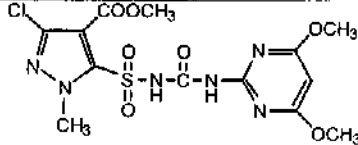
³⁾ K 値を各土壌の oc で割り求めた有機炭素吸着係数

(2) 土壌吸着試験 (米国土壌)

(資料 No. M-13)

試験機関 :
報告書作成年 : 1991 年

供試標識化合物 :

略称	構造式	比放射活性	放射化学的純度
標識 ハロソロンメチル		2.64MBq/mg	
		5.10MBq/mg	
		5.29MBq/mg	
		6.53MBq/mg	

化学名 ; ハロソロンメチル ; Methyl
3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoyl-sulfamoyl)-
1-methylpyrazole-4-carboxylate

供試土壌 : 米国内で採取された Drummer, Sarpy, Spinks 及び Sable の 4 種土壌を供試した。Sarpy 及び Sable 土壌は土壌代謝試験 (資料 No. M-10) に使用された土壌と同一である。土壌は 保管され、使用前に 48 時間風乾後、2mm メッシュの篩に通した。土壌の物理化学的性質を下表に示した。

	Drummer 土壌	Sarpy 土壌	Spinks 土壌	Sable 土壌
採取地	イリノイ州 Decatur	ミズーリ州 New Bloomfield	ミシガン州 East Lansing	イリノイ州 Monmouth
土性*	シル質壤土	砂壤土	壤質砂土	シル質埴壤土
粒径組成				
砂 (%)	23	59	77	7
シルト (%)	53	31	19	62
粘土 (%)	24	10	4	31
pH (土壌 : 水 = 1 : 1)	6.9	8.0	6.8	5.8
陽イオン交換容量 (meq/100g)	22.1	10.3	6.3	30.3
有機炭素含量 (0C%)	1.78	0.58	1.15	2.00

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産化学工業株式会社にある。

試験方法：

試験溶液の調製；

吸着パラメーターの計算；Freundlich 式に基づいて計算した。

$$x/m = K_f \times C_e^{1/n} \quad , \quad \log x/m = \log K_f + 1/n \times \log C_e$$

x/m ；土壌中濃度、 C_e ；水相中濃度、

K_f ；Freundlich 土壌吸着係数、 $1/n$ ；吸着指数、

$$K_{oc}' = 100 \times K_f / OC\%$$

K_{oc}' ；有機炭素吸着係数、 $OC\%$ ；土壌の有機炭素含有率

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産化学工業株式会社にある。

結果：

- 1) 吸着平衡時間；6時間とした
- 2) 物質収支；水相及び抽出液中放射活性の95%以上が被験物質に相当した
- 3) 吸着試験；各供試化合物の4種土壌における吸着試験結果を下表にまとめた。

	$1/n^{1)}$	$Kf^{2)}$	OC% ²⁾	$Koc^{3)}$
	ハロシクロンメチル			
Drummer 土壌	0.76	1.48	1.78	93.54
Sarpy 土壌	1.08	0.68	0.58	113.69
Sable 土壌	0.85	3.56	2.0	199.22
Spinks 土壌	0.61	0.32	1.15	31.10
Drummer 土壌				
Sarpy 土壌				
Sable 土壌				
Spinks 土壌				
Drummer 土壌				
Sarpy 土壌				
Sable 土壌				
Spinks 土壌				
Drummer 土壌				
Sarpy 土壌				
Sable 土壌				
Spinks 土壌				

¹⁾ Freundlich の吸着等温式による定数項

²⁾ 土壌中の有機炭素含有率

³⁾ Kf 値を各土壌の OC で割り求めた有機炭素吸着係数

代謝分解のまとめ

ハロメチル系の動物、植物、土壌等における代謝、分解、残留の要約は下記のとおりであり、代謝分解経路をIX-134頁、結果の概要をIX-135～145頁に示した。

動物：

動物における代謝試験は、標識したハロメチル
ハロメチルを用いてラット、ヤギ及びコウリについて実施した。

1. ラット代謝試験

雌雄ラットを用い、低用量（5mg/kg）単回経口、高用量（250mg/kg）単回経口、低用量（5mg/kg）反復経口（非標識体 14 回+標識体 1 回）の各投与後の動態を調べた。また、加水分解固有の生成物である
のラットにおける生成について検討した。

1-1. 低用量（5mg/kg）単回経口投与（資料 No. M-1、No. M-2-1）

ハロメチルは親化合物として速やかに吸収された。最高血中濃度到達時間は 0.5 時間であり、尿中排泄率（M-1）及び胆汁排泄率（M-2-1）より求めた推定吸収率は 61～87%であった。尚、吸収率については別途、胆汁排泄試験で検討し、雄ラット、30mg/kg 経口投与において 86～92%であった（資料 No. M-2-2）。ハロメチルは、吸収された後速やかに代謝分解を受けた。投与後 0.5 時間の腎、胆汁、投与後 3 時間の血漿、肝では、試料中放射活性の多くは代謝分解物であった。

ハロメチル及び代謝物は、速やかに各臓器、組織へ分布したのち減少した（臓器中最高濃度時間 0.5 時間）。血中濃度半減期は、1.1～1.4 時間であった。投与 168 時間後の各臓器中濃度は殆どの臓器において検出限界以下であった。

投与された放射活性は速やかに体外に排泄された。排泄は投与後 48 時間で殆ど完了しており、その経路及び割合は、尿及び糞中にほぼ同率であった。糞中への排泄は、胆汁を介することが示された。投与 168 時間後の体内残留量は投与放射活性の 1%未満であった。

ラットにおける主要代謝分解反応は
生成した。

親化合物ハロメチルは、尿中では検出されず、糞中に 1%未満確認されたのみであった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は口産化学工業株式会社にある。

1-2. 高用量 (250mg/kg) 単回経口投与及び低用量 (5mg/kg) 反復経口投与 (資料 No. M-1)
いずれの投与群においても動態は低用量単回経口投与群と同様であった。高用量及び反復投与による動態への影響は殆ど認められなかった。

1-3. 〃の生成検討 (資料 No. M-2-3)
環境中で生成する可能性がある 〃の安全性について考察するため、
ラット体内での生成について検討した。

2. ヤシ代謝試験 (資料 No. M-3)

泌乳期ヤシを用いて 20mg/ヤシ/日の割合で 4 日間反復経口投与したときの動態を調べた。この投与量は飼料中ハロメチル濃度 10ppm に相当した。

投与放射活性の殆どは 24 時間以内に速やかに体外へ排泄された。排泄の 83%以上は尿中であり糞中排泄は 13%以下であった。ミルク中への移行は 0.01%以下と殆どなく、ハロメチル換算濃度は 0.021ppm 以下と低濃度であった。

最終投与 22 時間後に屠殺し、主要組織を摘出して放射活性濃度を測定した。肝 (0.012~0.024ppm)、腎 (0.017~0.027ppm)、消化管 (0.016ppm)、脂肪 (0.001ppm)、筋肉 (検出限界以下) といずれの組織においても低濃度であり、投与放射活性に対する分布比率も 0.1%未満であった。

尿中放射活性の 59~64%は親化合物ハロメチルであった。体内では主に親化合物として挙動していることが明らかとなった。ミルク中でも 46~61%は親化合物であった。

3. メドリ代謝試験 (資料 No. M-4)

産卵期メドリを用いて 1.1mg/メドリ/日の割合で 4 日間反復経口投与したときの動態を調べた。この投与量は飼料中ハロメチル濃度 10ppm に相当した。

投与放射活性の殆どは 24 時間以内に速やかに体外へ排泄された。卵への移行は 0.1%以下であった。卵白及び卵黄中ハロメチル換算濃度はそれぞれ 0.064ppm 及び 0.057ppm 以下であった。

最終投与 22 時間後に屠殺し、主要組織を摘出して放射活性濃度を測定した。肝 (0.125~0.145ppm)、腎 (0.027~0.042ppm)、消化管 (0.047~0.094ppm)、脂肪 (0.002~0.004ppm)、筋肉 (<0.001~0.004ppm)、皮膚 (0.004~0.006ppm) といずれの組織においても低濃度であり、投与放射活性に対する分布比率も 0.2%未満であった。

卵黄及び卵白中放射活性のそれぞれ約 20%と 50%は親化合物ハロメチルであった。排泄物中ではハロメチル (12~21%) のほかに 〃が主に検出された。

植物:

標識したハロメチルを用いて、さとうきび、とうもろこし及び水稲における代謝試験を実施した。また、代謝試験の結果に基づき代謝物の一括残留分析を実施した。

1. さとうきび代謝試験 (資料 No. M-5)

さとうきびの蔗苗を移植し、発芽前及び発芽後 (移植 53 日後) にハロメチルを 5.6g a. i. /a

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産化学工業株式会社にある。

の割合で処理し、吸収、移行及び代謝分解を調べた。

発芽前処理（土壌処理）では飼い葉、蔗茎及び葉部中総放射性残留物濃度 (TRR) は標識位置によって異なった。 標識体処理でそれぞれ 0.194ppm、0.021ppm、0.709ppm であったのに対し、標識体処理ではそれぞれ 0.012ppm、0.014ppm、0.071ppm であった。

飼い葉、蔗茎及び葉部中の主要残留成分は、 標識体処理で、

であった。

親化合物ハロメチルは蔗茎中に 11%TRR、0.0024ppm 検出された。

発芽後処理（葉面処理）では、処理した放射活性の多くは処理葉に親化合物として留まっていた。処理葉から蔗茎への移行は少なく、処理葉を含む葉部中 TRR が 0.121~0.541ppm であったのに対し、蔗茎中 TRR は 0.008~0.012ppm と低かった。葉部中放射活性の 24~56%は親化合物ハロメチルであったが、その他の代謝物は発芽前処理で検出された化合物と同様であった。蔗茎中では 主要代謝物として検出された。

2. とうもろこし代謝試験（資料 No. M-6）

とうもろこしを播種し、発芽前及び発芽後（播種 3 週間後）に 標識ハロメチルを 5.6g a. i. /a の割合で処理し、吸収、移行及び代謝分解を調べた。

とうもろこしにおける吸収、移行及び代謝分解は、さとうきびの場合と同様であった。

いずれの処理においても穀粒への放射活性の移行は少なかった。

3. 水稻代謝試験（資料 No. M-6-2）

移植 5 日後の約 3 葉期水稻苗の田面水に 標識ハロメチルを 0.6g a. i. /a の割合で処理した。

玄米中の TRR は、1.3~4.8ppb と極めて低濃度であった。稲わら中の TRR は 42.2~98.6ppb であった。

個々の比率で 10%TRR 以上検出された代謝物は、 標識体処理試料中の

のみであった。 の%TRR 及び濃度は、玄米で 18%、0.23ppb 及び稲わらで 42%、42ppb であった。

4. さとうきび、とうもろこし及び水稻一括残留分析試験

（資料 No. M-7、No. M-8 及び No. M-8-2）

土壌、環境

標識した $\text{H}\alpha$ スルホンメチルを用いて湛水条件土壌代謝、畑条件土壌代謝、加水分解、水中光分解、土壌吸着の各試験を実施した。また、土壌中主要代謝物である $\text{H}\alpha$ スルホンメチルについて畑条件土壌代謝試験を併せて実施した。

1. 湛水条件土壌代謝試験 (資料 No. M-11)

2種類 of 土壌を用い、処理濃度 0.06ppm、温度 28℃で試験を実施した。 $\text{H}\alpha$ スルホンメチルの半減期は 4.8~6.0日、90%消失期間は 14~56日であった。

試験期間中 (365日)

最大生成量が 10%を越えた代謝物は、
であった。

2. 畑条件土壌代謝試験 (資料 No. M-9-1, No. M-9-2)

2種類 of 土壌を用い、処理濃度 0.15ppm、温度 28℃で土壌中分解を調べた。 $\text{H}\alpha$ スルホンメチルの半減期は 8.9~14日、90%消失期間は 28~112日であった。

試験期間中 (365日)

最大生成量が 10%を越えた代謝物は、

であった。また、

のいずれの標識体においても $^{14}\text{CO}_2$ の生成が見られ、
れも最終的に無機化された。1土壌において減少傾向が認められなかった
て、濃度 0.08ppm、温度 28℃での土壌中分解を調べた。半減期は 41~83日であり、 $^{14}\text{CO}_2$ の生成
が 180日後で 31~51%と顕著であった。

3. 加水分解試験 (資料 No. M-16)

処理濃度 5ppm、温度 25℃条件下、pH5、7及び9の滅菌緩衝液中での分解性を調べた。半減期は各 pH でそれぞれ 25~29日、14~15日、18~20時間であった。

4. 水中光分解試験 (資料 No. M-14, No. M-15 及び No. M-15-2)

$\text{H}\alpha$ スルホンメチルの処理濃度 5ppm、温度 25℃条件下、キランランプによる滅菌蒸留水及び河川水中光分解試験及び太陽光による滅菌緩衝液 (pH5, pH9) 中光分解試験を実施した。半減期を下表に示した。

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産化学工業株式会社にある。

光源	試験水	半減期	
		照射区	暗所区
キノンランプ	滅菌蒸留水	12.2日	32.2日
	河川水	7.9日	5.2日
太陽光	pH5 滅菌緩衝液	23.8日	29.5日
	pH9 滅菌緩衝液	0.6日	0.6日

ノスロフロキサロンは滅菌蒸留水中で人工光による光分解性を示した。河川水中では加水分解が速く、半減期は照射区及び暗所区で同様であった。太陽光による光分解性は低かった。

水田水中残留試験において検出されたノスロフロキサロン転位体(代謝物H)について、キノンランプによる河川水中での光分解性について調べた(処理濃度 5ppm、温度 25℃)。分解半減期は、照射区で 7.7~8.4日、暗所区で 267~365日以上であり、ノスロフロキサロン転位体(代謝物H)の光分解性が認められた。

5. 土壌吸着試験(資料 No. M-12、No. M-13)

ノスロフロキサロン及び主要土壌代謝物の土壌吸着試験を日本及び米国の4種土壌を用いて実施した。Freundlich 式より計算した土壌吸着係数K及び有機炭素吸着係数Kocを下表に示した。

供試化合物	土壌	K	Koc
ノスロフロキサロン(親化合物A)	日本土壌	0.92~13.4	27.9~286
	米国土壌	0.32~3.56	31.1~199

ハロスルフロロンメチルの動物、植物、土壌等における代謝分解経路

【凡例】 A：ラット、P：植物、S：土壌、L：光、H：加水分解

代謝分解の概要 (1) 動物、植物、土壌等代謝分解物比較

動物	代謝分解物		観測化合物		合計	
	ラット	5mg/10g 単回経口	尿	A		
哺乳類	雌	糞	♂	ND	39.8-	
		4日間連続投与	♀	45.7-60.9	41.5	
	マドリリ	卵黄	♀	18.7-	54.8	
		19.4			96.5-	
植物	さとうきび	発芽後処理	葉部	ND (ND)	98.7	
		243~248日		23.7-55.9	98.5-104	
	とうもろこし	発芽後処理	籾	92.3-	78.95	
		95.1		0.0676-0.1284	30.3059	
	水稲	移植後5日後	稈	ND (ND)	86.65	
		148日		0.14-0.25 (0.001)	89.21	
	土壌	畑土	砂質層	0.15 ppm	56日	6.7-9.1
			重層土	0.15 ppm	56日	12.8-15.4
		(米国土壌)	砂質土	0.1 ppm	56日	8.9-
			5ppm	30日	38.8-49.8	93.34-
加水分解標		pH5	5ppm	30日	21.4-22.7	103.73
		pH7	5ppm	46時間	15.4-	0.092-
光分解		セリン	照射区	22日	30.3	0.0863
			蒸留水	22日	58.2	88.7-
		河川水	照射区	22日	13.2	99.1
			5ppm	22日	5.3	98.1-
				94.8		
				87.31-		
				93.30		
				191.4-		
				104.4		
				102.0-		
				102.3		
				96.5-		
				98.7		
				92.1		
				100.1		
				86.9		
				105.2		

注1) 動物(ラット、土壌、加水分解、光分解)の数値は処理放射性性に対する%、動物(牛、マドリリ、植物)の数値は%T.R.R.、数値の幅は 標準体と 標準体の値を表す 2) ND: 検出されず 3) -: 該当なし
 4) 土壌代謝標(日本土壌)及び加水分解試験における(0.1)の比率は別途実施した実験の結果を記載
 7) 植物の()内の数値は濃度(ppm)、数値の幅は 標準体と 標準体の値を表す。

代謝分解の概要 (2) 動物代謝—1

動物	代謝分解物	親化合物 A		合計
		♂	♀	
マウス	5 mg/kg 単回経口	尿 0-48 時間	ND	39.8-
		糞 0-48 時間	ND	41.5
	250 mg/kg 単回経口	尿 0-48 時間	0.8	32.5-
		糞 0-48 時間	0.8	37.7
	5 mg/kg 単回経口	尿 0-48 時間	ND	54.8
		糞 0-48 時間	ND	55.3
	5 mg/kg 単回経口	尿 0-48 時間	7.1	48.2-
		糞 0-48 時間	1.2	53.9
	30 mg/kg 単回経口	尿 0-48 時間	1.0	31.4-
		糞 0-48 時間	0.6	43.9
	5 mg/kg 単回経口	尿 0-48 時間	ND	47.2
		糞 0-48 時間	ND	50.0
5 mg/kg 単回経口	尿 0-48 時間	ND	48.0-	
	糞 0-48 時間	ND	55.2	
30 mg/kg 単回経口	尿 0-28 時間	0.2	36.2-	
	糞 0-28 時間	ND	47.3	
30 mg/kg 単回経口	尿 0-28 時間	0.2	48.4	
	糞 0-28 時間	ND	53.1	
30 mg/kg 単回経口	尿 0-28 時間	0.2	53.6	
	糞 0-28 時間	ND	39.3	

注1) 数値は投与放射活性に対する%、数値の幅は 標識体と 標識体と 標識体の値を表す。 2) ND: 検出されず。 5) 該当なし

代謝分解の概要 (3) 動物代謝-2

動物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	親化合物	代謝分解物	合計		
泌乳期ヤギ	0.3 mg/kg 4日間反復投与	♀	肝臓	14.2	14.2																98.4	
			腎臓	24.3	24.3																	99.5
			乳汁	39.4	39.4																	96.5-102
			尿	62.0	62.0																	96.5-98.7
産卵期メンドリ	0.8 mg/kg 4日間反復投与	♀	肝臓	45.7	45.7																78.2-94.3	
			腎臓	60.9	60.9																	101-107
			卵黄	58.9	58.9																	102-113
			卵白	63.9	63.9																	93.5-104
産卵期メンドリ	0.8 mg/kg 4日間反復投与	♀	肝臓	1.80	1.80																95.2-106	
			腎臓	2.36	2.36																	97.6-107
			卵黄	1.14	1.14																	
			卵白	3.87	3.87																	
産卵期メンドリ	0.8 mg/kg 4日間反復投与	♀	肝臓	18.7	18.7																	
			腎臓	19.4	19.4																	
			卵黄	47.2	47.2																	
			卵白	52.5	52.5																	
産卵期メンドリ	0.8 mg/kg 4日間反復投与	♀	肝臓	12.5	12.5																	
			腎臓	20.7	20.7																	
			卵黄																			
			卵白																			

注1) 数値は試料中総投与放射活性に対する% (%TRR)、数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す。 2) ND: 検出されず。

代謝分解の概要 (4) 植物代謝 - 1

植物	代謝分解物	親化合物 A										合計	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
さとうきび	発芽前処理	ND											86.89-
	5.6g ai/a	(ND)											91.08
	籾	ND											(0.0110-
	籾	(ND)											0.1686)
	籾	ND											85.99-
	籾	(ND)											86.13
	籾	11.45											(0.0612-
	籾	(0.0024)											0.6100)
	籾												83.49
	籾												(0.0175)
さとうきび	発芽後処理	ND											88.19-
	5.6g ai/a	(ND)											100
	籾	47.41-											(0.0109-
	籾	(0.1043-											0.0467)
	籾	76.57											86.02-
	籾	(0.1193)											88.43
	籾	23.74-											(0.1454-
	籾	(0.0676-											0.1946)
	籾	55.89											86.65-
	籾	(0.1284)											89.21
さとうきび	籾	ND											(0.1080-
	籾	(ND)											0.4687)
	籾												78.95
	籾												(0.0095)

注1) 数値は試料中総放射活性に対する%(*TRR), 数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す。 2) ND:検出されず。 4) ()内の数値は濃度 (ppm), 数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す。

代謝分解の概要 (5) 植物代謝-2

植物	代謝分解物	親化合物 A	合計
とうもろこし 5.6 g ai/a	発芽前 処理	<1.0-	63.9-
	発芽後 0日後	<6.0 (<0.001)	94.2 (0.012- 0.18)
	播種 42日後		
	処理		
	生牧草	<0.5-	81.2-
		<3.0 (<0.001)	96.2 (0.029- 0.43)
	処理後 70日		
	飼い葉 処理後 98~112日	<0.1- <2.0 (<0.001)	82.3- 93.7 (0.066- 1.43)
	穀粒 処理後 98~112日	1.5 (0.006)	83.2- 88.3 (0.012- 0.33)
	発芽後 処理	91.0-	93.4-
	播種 21日後	97.3 (4.34- 5.84)	98.0 (4.37- 6.00)
	処理		
	生牧草	87.8- 97.2	92.8- 97.7 (1.44- 1.73)
	処理後 49日	(1.36- 1.72)	
飼い葉 処理後 77~91日	92.3- 95.1 (6.98- 12.10)	96.7- 98.1 (7.41- 12.30)	
穀粒 処理後 77~91日	1.9 (0.006)	44.8 (0.015)	
水稻	0.6 g ai/a	ND	100.56- 117.49 (<0.005)
苗移植 5日後	148日		
処理	稲わら 148日	ND 0.14- 0.25 (<0.001)	93.34- 103.73 (0.042- 0.0986)

注1) 数値は試料中総放射活性に対する% (TRR)、数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す。 2) ND: 検出されず。

4) ()内の数値は濃度 (ppm)、数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す。

代謝分解の概要 (6) 土壌代謝-1

土壌	代謝分解物	親化 化合物 A	測定値											合計					
			0日	3日	7日	14日	28日	56日	112日	365日	0日	3日	7日		14日	28日	56日	112日	365日
湛水 条件 日本 土壌	軽埴 土 埼玉 土壌	90.7-																	99.6-
		93.6																	101.1
		46.2-																	109.1-
		68.3																	101.9
		33.7-																	101.8-
	埼玉 土壌	35.9																	102.0
		12.6-																	98.6-
		16.4																	101.8
		5.7-																	97.1-
		7.3																	101.7
軽埴 土	軽埴 土	2.3-																98.3-	
		3.3																103.8	
		1.5-																86.4-	
		1.6																100.5	
		0.6-																71.4-	
	栃木 土壌	0.8																	94.2
		92.0-																	100.1-
		93.8																	109.3
		34.5-																	100.7-
		46.3																	101.0
軽埴 土	軽埴 土	21.2-																100.5-	
		26.1																104.1	
		11.7-																99.9-	
		15.6																104.6	
		8.9-																103.2-	
	栃木 土壌	10.8																	104.4
		4.7-																	105.7-
		6.0																	107.5
		2.0-																	95.0-
		2.2																	100.2
軽埴 土	1.0-																	85.6-	
	1.3																	103.4	

注1) 数値は処理放射活性に対する%、数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す。 2) ND: 検出されず。 3) 炭酸ガス測定は実施していない。

代謝分解の概要 (7) 土壤代謝-2

代謝分解物		親化 合物 A																	合計
土壤 好気 畑 燐 土	砂質 畑 土	0.15 ppm	0日	94.1-															99.4-
			3日	97.3															100.5
			7日	58.9- 59.6															100.2-
			14日	41.1- 43.1															101.6
			28日	21.0- 28.0															96.3-
			56日	9.9- 10.9															101.8
			112日	6.7- 9.1															90.6-
			365日	3.6- 3.8															101.3
			365日	1.5- 2.1															88.3-
			重塩 土	0.15 ppm	0日	93.3-													99.8
					3日	95.8													88.7-
					7日	69.2- 72.3													99.1
				14日	50.1- 51.7													86.1-	
				28日	37.5- 42.2													98.9	
				56日	22.1- 22.5													83.2-	
				112日	12.8- 15.4													100.5	
				365日	6.0													98.5-	
				365日	2.3- 2.5													99.6	

注1) 数値は処理放射活性に対する%、数値の幅は 標識体と 標識体との 標識体の値を表す。 2) ND: 検出されず。 3) CO₂の比率は別途実施した揮発性物質測定試験結果を記載。

代謝分解の概要 (8) 土壌代謝-3

土壌 好気 如桑 件	代謝分解物	親化 合物 A	測定項目																	合計	
			0日	3日	7日	14日	28日	56日	113日	180日	364日	0日	3日	7日	14日	28日	56日	113日	180日		364日
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	83.5-																			95.14-
		84.8																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	64.0-																			98.53-
		55.0																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	52.3																			99.82-
		39.3-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	40.7																			100.55-
		24.2-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	26.7																			95.58-
		15.0-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	17.0																			99.52-
		7.7-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	9.1																			98.11-
		1.8-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	2.2																			98.22-
		78.7-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	89.8																			96.40-
		64.4-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	70.3																			98.21-
		46.5-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	53.9																			95.85-
		28.9-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	36.5																			97.56-
		15.6-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	24.7																			92.00-
		8.9-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	12.0																			87.31-
		3.8-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	4.3																			93.99-
		0.5-																			
米 国 土 壤	C ₁₈ H ₃₈ O ₂ pH5.8	1.0																			92.31-

注1) 数値は処理放射活性に対する%、数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す 2) ND: 検出されず。
 3) 処理後日数は 標識体処理試験の場合を示した。 標識体処理試験では、0、3、7、14、29、57、112、365日である。

代謝分解の概要 (9) 加水分解

代謝分解物		親化 合物 A											合計			
加水分解 減菌 緩衝 液	5 ppm	0日	97.7-												97.7-	
		5日	97.8													98.4
		14日	90.6-													101.0-
		20日	94.5													101.4
		30日	69.3-													100.9-
			77.7													103.6
pH7	5 ppm	0日	85.4-												101.2-	
		5日	72.4												104.1	
		14日	38.8-												101.4-	
		20日	49.8												104.4	
		30日	98.1-												98.4-	
			100.0												100.0	
pH9	5 ppm	0日	82.0-												102.2-	
		5日	85.3												102.4	
		14日	54.3-												102.0-	
		20日	56.3												102.1	
		30日	37.1-												102.0-	
			60.2												102.4	
pH9	5 ppm	0時間	21.4-												102.0-	
		2時間	22.7												102.3	
		6時間	81.4-												95.5-	
		24時間	88.4												100.5	
		46時間	82.0-												95.3-	
			87.5												98.5	
pH9	5 ppm	0時間	64.5												95.7-	
		24時間	30.8-												96.7	
		46時間	31.2												96.1-	
			15.4-												98.9	
			18.2												96.5-	
															98.7	

注1) 数値は処理放射活性に対する%、数値の幅は 標識体と 標識体の値を表す 2) ND: 検出されず 3) -: 該当なし

代謝分解の概要 (11) 光分解-2

代謝分解物		親化 合物 A											合計													
光分解	太陽光	pH5	照射区	0日	98.3																					
			2日	93.4																						
			10日	72.1																						
			20日	54.1																						
			30日	41.3																						
	PH9	照射区	0日																							
			2日	95.4																						
			10日	73.8																						
			20日	62.5																						
			30日																							
光分解	太陽光	pH5	照射区	0日	71.5																					
			2日	6.7																						
			10日	ND																						
			20日	ND																						
			30日	ND																						
	PH9	照射区	0日																							
			2日	6.7																						
			10日	ND																						
			20日	ND																						
			30日	ND																						
光分解	太陽光	pH5	照射区	0日																						
			2日	7.2																						
			10日	ND																						
			20日	ND																						
			30日	ND																						
	PH9	照射区	0日																							
			2日	7.2																						
			10日	ND																						
			20日	ND																						
			30日	ND																						

注1) 数値は処理放射活性に対する% 2) ND:検出されず 3) -:該当なし

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産化学工業株式会社にある。

ハロスルフロンメチルの開発年表