

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壌中運命>

3. 土壌中における代謝分解試験

1) 好氣的湛水土壌中運命試験

12 農産第 8147 号農薬の登録申請に係る試験成績の提出の除外の別表 2 に示されている「水田において使用されない場合」に該当するため、本農薬の好氣的湛水土壌中運命試験成績の提出を行わない。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤中運命>

2) 好氣的土壤中運命試験

¹⁴C-標識ヘキシチアゾクスを用いた日本土壤における運命

(資料 No. 運命-11)

試験実施機関:

[GLP 非対応]

報告書作成年: 1985 年

供試標識化合物: [¹⁴C]ヘキシチアゾクス
構造式:

* : ¹⁴C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾ
リジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

供試土壤: 下記の2種類の土壤を試験に使用した。

土壤試料名		小田原土壤	大磯土壤
採取場所		神奈川県小田原市	神奈川県中郡大磯町
土性		埴壤土	軽埴土
粒径 分布	砂(%)	53	38
	シルト(%)	29	29
	粘土(%)	18	33
有機炭素(%)		1.7	4.2
pH	H ₂ O	7.4	5.6
CEC(me/100g)		35.6	36.4

親化合物ヘキシチアゾクスの代謝分解

試験方法:

試験土壤の調製; 乾土換算 50 g の土壤をトラップ付三角フラスコに採り、水分を最大容水量の 50% に調整し、15 および 25°C で 14 日間プレインキュベーションを行った。この土壤にアセトンに溶解した標識体を実使用薬量に相当する量(0.33 ppm)に添加混合し、15 および 25°C の暗所に保存した。

試料の採取;

揮発性物質の捕集: 揮発性物質は 溶液に捕集し、
溶液は 7 日間ごとに新しい溶液に取替えた。

土壤の採取: 15 および 25°C 保存試料とも処理 1 時間、7 日、14 日、28 日、42 日、56 日、70 日、84 日後に採取し、さらに、15°C では 98 日および 112 日後にも採取した。

処理放射能の分画および抽出; 以下のスキームに従って、分画/抽出した。 層は

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤中運命>

減圧濃縮後、残渣を少量の に溶解して、TLC で展開し、放射能を有する領域を掻き取り、放射能を LSC で計測した。主要代謝物の同定は TLC による標品とのコクロマトグラフィーおよび MS で同定した。

スキーム 1：土壤中における放射能の分画

の存在を確認するために、処理 56 日後の試料のスキーム 1 の土壤残渣 A) を用い、スキーム 2 に従って分画した。

抽出残渣(ス

さらに、土壤結合残留の特性検討のために、処理 28 日後の試料のスキーム 1 の土壤残渣 A) を用い、スキーム 3 に従って、分画した。

抽出残渣(ス

スキーム 2： の確認のための抽出

スキーム3：土壤結合残渣の特性検討

主要代謝物の半減期

目的； ；が主要分解物と考えられたので、これらの半減期を知るために試験した。

試験土壤の調製；前期のヘキシチアゾクスの代謝分解試験と同様にブレインキュベーションした後、代謝物 を添加して1 ppmの濃度とし、15あるいは25℃で暗所に保存した。

試料の採取；土壤の採取は15および25℃保存試料とも処理0日、7日、14日、28日、42日、56日、70日および84日後に採取した。

分画および抽出；前記のスキーム1に従って抽出した は減圧濃縮後、残渣を少量の に溶解して、HPLCで分析した。

試験結果：

処理放射能の分布および回収率；土壤処理後、放射能の経時的消長を画分別に表1に示す。

実験期間中、回収率は良好で、89～105%の範囲にあった。小田原および大磯土壤とも抽出液中の放射能は経時的に減少し、逆に土壤残渣中の放射能は漸増したが、処理後70日後(25℃)あるいは98日後(15℃)から減衰に転じた。 抽出後の水層の放射能は9%を越えることはなかった。

は捕捉されなかったが、 $^{14}\text{CO}_2$ が捕捉され、小田原土壤では84日後に25℃で18.9%、15℃で7.0%に達した。また、大磯土壤では84日後に25℃で8.6%、15℃で3.9%に達した。この結果は土壤微生物による分解と考えられた。

表1 土壌処理後放射能の経時的消長—処理放射能に対する回収率(%)および画分

土壌	温度	画分	処理後経過時間										
			1時間	7日	14日	28日	42日	56日	70日	84日	98日	112日	
小田原	15°C	抽出液	94.0	92.1	82.4	62.8	55.0	46.9	44.8	41.1	38.9	35.7	
			93.5	91.1	81.0	53.8	51.3	42.7	42.3	34.7	36.9	32.7	
		水層	0.5	1.0	1.4	9.0	3.7	4.2	2.5	6.4	2.0	3.0	
			5.3	10.5	18.6	38.3	38.1	44.9	46.1	47.8	51.2	50.0	
		捕集 ¹⁴ CO ₂	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
			-	0.7	1.4	2.2	3.1	4.7	6.0	7.0	8.0	9.3	
	合計回収率	99.3	103.3	102.4	103.3	96.2	96.5	96.9	95.9	98.1	95.0		
	25°C	抽出液	94.0	76.1	68.9	51.7	42.0	36.9	32.9	30.0			
			93.5	75.8	66.7	44.9	36.4	33.0	29.7	28.3			
		水層	0.5	0.3	2.2	6.8	5.6	3.9	3.2	1.7			
			5.3	18.3	26.6	40.2	44.5	48.0	50.2	48.2			
		捕集 ¹⁴ CO ₂	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
-			1.7	3.4	7.0	10.0	13.4	16.3	18.9				
合計回収率	99.3	96.1	98.9	98.9	96.5	98.3	99.4	97.1					
大磯	15°C	抽出液	96.0	97.9	93.8	71.0	70.2	67.0	62.2	57.9	55.1	51.9	
			95.5	97.6	91.7	69.6	65.8	61.8	57.2	53.1	51.9	46.7	
		水層	0.5	0.3	2.1	1.4	4.4	5.2	5.0	4.8	3.2	5.2	
			5.0	6.8	10.4	27.2	24.2	30.6	31.8	36.4	36.0	34.1	
		捕集 ¹⁴ CO ₂	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
			-	0.3	0.8	1.3	1.7	2.7	3.4	3.9	4.4	4.9	
	合計回収率	101.0	105.0	105.0	99.5	96.1	100.3	97.4	98.2	95.5	90.9		
	25°C	抽出液	96.0	75.4	72.7	62.7	52.0	46.1	42.1	38.0			
			95.5	74.4	70.3	57.8	50.3	38.4	39.8	35.5			
		水層	0.5	1.0	2.4	4.9	1.7	7.7	2.3	2.5			
			5.0	19.8	22.7	32.8	40.3	43.7	48.3	41.9			
		捕集 ¹⁴ CO ₂	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
-			0.9	2.1	3.8	5.1	6.6	7.6	8.6				
合計回収率	101.0	96.1	97.5	99.3	97.4	96.4	98.0	88.5					

- : 分析せず nd : 検出せず

代謝物の同定・定量；

抽出液中の代謝物の同定結果および経時的消長を表2に

示す。

親化合物の半減期は15°Cで8日(小田原土壌)あるいは25日(大磯土壌)、25°Cで6日(小田原土壌)あるいは14日(大磯土壌)であった。

主要分解物は

であった。

がTLCコクロマトグラフィーで検出されたが、正確な定量はできなかった。

土壌結合残渣の放射能は65%が

画分に存在し、

画分から処理量の

1~2%が親化合物、

として分析されたのみであった。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤中運命>

表 2 抽出液中の代謝物の同定結果および経時的消長(添加量に対する割合%)

土壌	温度	代謝物	処理後経過時間									
			0日	7日	14日	28日	42日	56日	70日	84日	98日	112日
小田原	15℃	親化合物	93.0	61.1	38.5	18.6	15.7	8.7	7.9	7.3	7.2	5.4
		その他 回収率										
	25℃	親化合物	93.0	44.6	25.7	9.3	6.3	4.5	2.9	2.6		
		その他 回収率										
大磯	15℃	親化合物	95.0	90.5	75.8	45.9	37.0	30.2	19.9	16.5	14.1	11.0
		その他 回収率										
	25℃	親化合物	95.0	61.6	46.8	26.4	19.3	12.0	8.2	4.8		
		その他 回収率										

nd : 検出せず

主要代謝物の半減期；主要代謝物

の消長を表3に示す。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤中運命>

表3 主要代謝物の消長(添加量に対する割合%)

代謝物	試料採取時期 (投与後日数)	小田原土壌		大磯土壌	
		15℃	25℃	15℃	25℃
	0				
	1				
	3				
	7				
	14				
	28				
	56				
	84				
	0				
	1				
	3				
	7				
	14				
	28				
	56				
	84				

まとめとして、好氣的畑土壌条件下におけるヘキシチアゾクスは、半減期約 6~25 日で分解し、初期の主要分解物は および
であるが、これらは経時的に に変換され、1ヶ月以内の
 半減期で減衰し、最終的には土壌微生物により二酸化炭素にまで分解される。ヘキシチアゾクスの推定分解経路を以下に示す。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壌中運命>

ヘキシチアゾクスの土壌中における推定分解経路

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤中運命>

3) 嫌氣的土壤中運命試験

12 農産第 8147 号農薬の登録申請に係る試験成績について好氣的土壤中運命試験(資料 No. 運命-9)の結果、好氣的土壤中での半減期が 100 日未満であった。

試験成績の提出の除外の別表 2 に示されている「好氣的土壤中運命試験の結果から当該農薬の成分物質等の消失が速やかである場合」に該当するため、本農薬の嫌氣的土壤中運命試験成績の提出を行わない。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤中運命>

4) 土壤微生物に及ぼす影響

ヘキシチアゾクスの代謝試験 環境中における挙動について

(資料 No.運命-11)

試験実施機関:

[GLP 非対応]

報告書作成年:1985年

試験目的:ヘキシチアゾクスの土壤微生物の呼吸作用および硝化作用に及ぼす影響をオランダのガイドラインに従って検討した。

供試検体:ヘキシチアゾクス 10%水和剤

供試土壤:下記の2種類の土壤を試験に使用した。

土壤試料名		小田原土壤	大磯土壤
土性		埴壤土	軽埴土
粒径分布	砂(%)	53	38
	シルト(%)	29	29
	粘土(%)	18	33
有機炭素(%)		1.7	4.2
pH	H ₂ O	7.4	5.6
CEC(me/100g)		35.6	36.4

呼吸作用

試験土壤の調製;乾土換算 100 g の土壤を三角フラスコに取り、水分を最大容水量の 50% に調整し、20°C で 14 日間インキュベーター中の暗所に保存した。蒸留水に懸濁した検体をこの土壤に添加、混合して、0.17 (実用濃度の 1/2) および 1.7 ppm (実用濃度の 5 倍) とした。この土壤を次のように 3 等分し、それぞれ炭素源を添加した後、最大容水量の 60% に調整した。

A: 無添加区

B: (200 mg) および (45 mg) 添加区

C: 稲藁(500 mg) 添加区

インキュベーション; フラスコは 10 ml の を入れた小試験管をつけたシリコンゴム栓で密栓し、同上のインキュベーターに入れ、A および C 区は 14 日間、B 区は 2 日間保存した。

定量; CO₂ を捕捉した は測定の度に交換した。捕捉液は一定量にした後、 を指示薬として滴定した。実験は 2 連で、4 回測定した。

また、呼吸作用の試験の開始時と終了時に土壤中のアンモニア、亜硝酸および硝酸の定量は硝化作用の場合と同様に行った。

硝化作用

試験土壤の調製; で pH 7 に調整した土壤を 100 mL 容ビーカーに乾土換算で 50 g 秤取りし、最大容水量の 50% に水分を調整し、20°C で 14 日間インキュベーター中の暗所に保存した後、土壤を二分し、一方は無処理区、他方は 23.6 mg の 添加区とした。これら土壤に呼吸作用に及ぼす試験と同様に検体を添加し、濃度を 0.17

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壌中運命>

および1.7 ppmとし、土壌水分を最大容水量の60%に調整した。

インキュベーション;上記のように調製した土壌はアルミニウム箔で覆い、20°Cインキュベーター中で42日間保存した。

定量;土壌は二分し、一方はアンモニアの定量に、他方は亜硝酸および硝酸の定量に使用した。

アンモニア:土壌を で振盪抽出、遠心分離、濾過を2回繰り返して抽出した。一部の抽出液に を用い を捕集液として、マイクロ蒸溜装置でアンモニアを蒸溜した。捕集したアンモニアは を指示薬として で滴定した。

亜硝酸および硝酸:土壌に の混合薬剤を加え で10分間振盪抽出、濾過し、濾液は亜硝酸および硝酸の定量に使用した。

亜硝酸は一部濾液に水を添加、希釈し、 1 mLを加え、数分間放置後、 1 mLを加え20分間放置した後、分光光度計で520 nmの吸光度を測定して定量した。

硝酸は一部濾液を蒸発皿で蒸発乾固し、冷却後 を添加し、20分間放置した後、残渣を水に溶解してメスフラスコに移し、溶液の色が最高に達するまで28%を加え、蒸留水で定容した後、420 nmの吸光度を測定して定量した。

試験結果:

呼吸作用;検体のCO₂の産生に及ぼす影響を表1に、呼吸作用試験の開始時と終了時における土壌中のアンモニア、亜硝酸および硝酸の測定結果を表2に示す。

土壌に炭素源の添加の有無に係らず、検体は土壌の呼吸作用になんら影響を及ぼさなかった。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

< 土壌中運命 >

表1 CO₂の産生に及ぼす影響(累積産生量 μmol)

供試土壌	炭素源	検体濃度 (ppm)	処理後経過日数(日)							
			1	2	3	4	7	9	11	14
小田原	無	0	58	158	273	343	413	569	829	979
		0.17	60	170	275	340	550	721	946	1106
		1.7	80	140	235	290	485	636	957	1127
		0	925	2563	-	-	-	-	-	-
		0.17	880	2411	-	-	-	-	-	-
		1.7	925	2501	-	-	-	-	-	-
	稲藁	0	210	460	775	955	1345	1673	2159	2474
		0.17	271	581	992	1262	1792	2098	2563	2990
		1.7	276	571	901	1101	1606	1932	2759	2735
大磯	無	0	217	317	-	472	637	-	887*	1107
		0.17	216	341	-	496	626	-	826*	1046
		1.7	242	287	-	457	632	-	822*	1057
		0	1430	2148	-	-	-	-	-	-
		0.17	1420	2112	-	-	-	-	-	-
		1.7	1432	2109	-	-	-	-	-	-
	稲藁	0	430	645	-	1077	1979	-	3098*	4025
		0.17	456	661	-	1110	2012	-	3126*	4108
		1.7	388	663	-	1110	2017	-	3149*	4131

*: 処理後 10 日の試料を分析

-: 検出せず

表2 呼吸作用の試験開始時と終了時における土壌中のアンモニア、亜硝酸および硝酸の測定結果(mg)

供試土壌	炭素源	検体濃度 (ppm)	NH ₄ -N		NO ₂ -N		NO ₃ -N		合計-N	
			開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時	開始時	終了時
小田原	無	0	1.96	-	-	-	-	0.17	1.96	0.17
		0.17	1.96	-	-	-	-	0.10	1.96	0.10
		1.7	1.96	-	-	-	-	0.14	1.96	0.14
		0	9.88	9.35	-	-	-	0.16	9.88	9.51
		0.17	9.88	9.20	-	-	-	0.23	9.88	9.43
		1.7	9.88	9.36	-	-	-	0.16	9.88	9.52
	稲藁	0	1.96	-	-	-	-	0.12	1.96	0.12
		0.17	1.96	-	-	-	-	0.09	1.96	0.09
		1.7	1.96	-	-	-	-	0.07	1.96	0.07
大磯	無	0	-	-	-	-	0.26	0.24	0.26	0.24
		0.17	-	-	-	-	0.26	0.20	0.26	0.20
		1.7	-	-	-	-	0.26	0.29	0.26	0.29
		0	9.99	9.72	-	-	0.46	0.29	10.45	10.01
		0.17	9.99	9.92	-	-	0.46	0.42	10.45	10.34
		1.7	9.99	9.48	-	-	0.46	0.52	10.45	10.00
	稲藁	0	9.46	1.68	-	-	0.13	0.64	9.59	2.32
		0.17	9.46	0.72	-	-	0.13	0.52	9.59	1.24
		1.7	9.46	1.70	-	-	0.13	0.64	9.59	2.34

-: 検出せず

硝化作用；検体の硝化作用に及ぼす影響を表3に示す。

検体は土壌微生物の硝化作用になんら影響を及ぼさなかった。

表3 検体の硝化作用に及ぼす影響(ng)

供試土壌	添加量	検体濃度 (ppm)	窒素の 形態	処理後経過日数(日)					
				0	3	7	14	28	42
小田原	無	0	NH ₄ -N	0.08	0.07	0.06	0.10	0.15	0.13
			NO ₃ -N	0.08	0.08	0.14	0.20	0.28	0.37
			合計-N	0.16	0.15	0.20	0.30	0.43	0.50
		0.17	NH ₄ -N	0.07	0.06	0.04	0.18	0.18	0.09
			NO ₃ -N	0.07	0.10	0.08	0.18	0.28	0.43
			合計-N	0.14	0.16	0.12	0.26	0.46	0.52
		1.7	NH ₄ -N	0.05	0.06	0.07	0.07	0.11	0.14
			NO ₃ -N	0.05	0.07	0.09	0.19	0.31	0.38
			合計-N	0.10	0.13	0.16	0.26	0.42	0.52
	47.2 mg	0	NH ₄ -N	9.86	9.06	8.11	7.32	6.79	6.08
			NO ₃ -N	0.09	0.54	0.74	1.87	2.20	3.27
			合計-N	9.95	9.60	8.85	9.19	8.99	9.35
0.17		NH ₄ -N	9.73	9.00	8.32	8.15	6.80	6.29	
		NO ₃ -N	0.11	0.68	0.80	1.36	2.82	3.20	
		合計-N	9.84	9.68	9.12	9.51	9.62	9.49	
1.7		NH ₄ -N	9.91	8.78	8.47	7.49	7.10	6.43	
		NO ₃ -N	0.07	0.59	0.85	1.37	2.48	3.11	
		合計-N	9.98	9.37	9.32	8.86	9.58	9.54	
大磯	無	0	NH ₄ -N	0.22	0.21	0.36	1.48	0.83	0.60
			NO ₃ -N	0.25	0.33	0.37	0.63	0.65	0.49
			合計-N	0.47	0.54	0.73	2.11	1.48	1.09
		0.17	NH ₄ -N	0.18	0.29	0.30	0.78	0.88	0.60
			NO ₃ -N	0.37	0.34	0.42	0.72	0.63	0.47
			合計-N	0.55	0.63	0.72	1.50	1.51	1.07
		1.7	NH ₄ -N	0.24	0.27	0.33	0.65	0.72	0.48
			NO ₃ -N	0.44	0.39	0.45	0.59	0.71	0.52
			合計-N	0.68	0.66	0.78	1.24	1.43	1.00
	47.2 mg	0	NH ₄ -N	10.23	9.65	8.06	6.75	5.74	4.36
			NO ₃ -N	0.37	0.53	1.83	2.64	3.84	4.20
			合計-N	10.60	10.18	9.89	9.39	9.58	8.56
0.17		NH ₄ -N	10.58	9.42	8.64	7.06	5.01	4.48	
		NO ₃ -N	0.21	0.66	1.54	2.26	3.78	4.18	
		合計-N	10.79	10.08	10.18	9.32	8.79	8.66	
1.7	NH ₄ -N	9.73	9.13	8.27	6.91	5.47	4.36		
	NO ₃ -N	0.29	0.72	2.08	2.52	3.98	4.31		
	合計-N	10.02	9.85	10.35	9.43	9.45	8.67		

注：亜硝酸体窒素は全て検出されなかった。

以上の結果から、1.7 ppm の濃度は実用濃度に比較して高濃度であることから、ヘキシチアゾクスは土壌微生物の呼吸作用および硝化作用に影響しないことが明らかである。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。
<水中運命>

4.水中運命に関する試験

1) 加水分解運命試験

¹⁴C-標識ヘキシチアゾクスを用いた加水分解運命試験

(資料 No. 運命-11)

試験実施機関:

[GLP 非対応]

報告書作成年: 1985 年

供試標識化合物: [¹⁴C]ヘキシチアゾクス(以下 ¹⁴C-NA-73 と称する)
構造式;

* : ¹⁴C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾ
リジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

水溶解度; 0.5 ppm/20°C

供試緩衝液および試験温度: 以下の緩衝液を使用した。

緩衝液	組成	温度(°C)	pH
Clark-Lubs	0.2M フタル酸水素カリウム 50.00 mL	22	5.12
	0.2N 水酸化ナトリウム 23.85 mL	50	5.37
	水 126.15 mL	70	5.56
Sørensen	M/15 リン酸二水素カリウム 40.0 mL	22	7.03
	M/15 リン酸水素二ナトリウム 6.0 mL	50	7.18
		70	7.31
Clark-Lubs	0.2M 硼酸+0.2M 塩化カリウム 50.00 mL	22	9.03
	0.2N 水酸化ナトリウム 21.30 mL	50	9.25
	水 128.70 mL	70	9.40

試験方法:

試験溶液の調製; に溶解した ¹⁴C-標識体を 1 L 容ガラス容器に入れ、溶媒を減
圧留去後、 10 mL を添加して溶解し、緩衝液で定容後、0.25 および 0.025 ppm
の試験溶液を調製した。この溶液を 50 mL ずつ共栓付三角フラスコに小分けし、各温
度の暗所でインキュベータに保存した。

試料の採取/分析; 表 1~3 に示す時間に各 2 試料ずつ採取した。

試験溶液の全量を で 2 回抽出し、抽出液は濃縮後、少量の

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

＜水中運命＞

に溶解して TLC で展開し、放射能のある領域を掻き取り LSC で放射能を計測した。
分解物の同定は標品との TLC コクロマトグラフィーおよび MS 分析で同定した。

試験結果：

表 1～3 に各 pH における画分別放射能の経時的消長を示した。

試験の総回収率はいずれの条件でも 99%以上であった。

親化合物は pH 5 の酸性水溶液では安定で、70℃の場合でも 840 時間(35 日)後で 10%程度しか分解しなかったが、
溶液では比較的早く分解した。主要分解物は
と同定された。親化合物と の合計はいずれの条件下でも処理放射能の
95%以上を占めていた。

半減期は次表の通りで、常温では最も分解し易い pH 9 で>370 日であった。温度が高いほど速く分解した。

加水分解の半減期 (日)

pH	濃度(ppm)	22℃	50℃	70℃
5	0.025	>2900 日	>1700 日	194 日
	0.25	>2900 日	>2600 日	315 日
7	0.025	>2900 日	179 日	12 日
	0.25	>2900 日	203 日	12 日
9	0.025	370 日	3.4 日	4.6 時間
	0.25	504 日	3.3 日	4.9 時間

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

表1 pH 5 における加水分解(処理放射能に対する各画分の割合%)

濃度 (ppm)	温度 (°C)	試料採取 時期(時間)	層(TLC 分析)			水層	回収率
			親化合物	その他	合計		
0.025	22	0	96.30				
		168	97.20				
		336	97.70				
		504	98.08				
		672	96.16				
		840	96.77				
	50	0	98.27				
		168	98.73				
		336	97.95				
		504	97.96				
		672	97.46				
		840	97.10				
	70	0	98.40				
		168	96.12				
		336	92.54				
		504	92.10				
		672	88.57				
		840	86.82				
0.25	22	0	98.64				
		240	98.54				
		408	98.49				
		576	98.54				
		864	98.64				
		1008	98.69				
		2976	98.30				
	50	0	99.28				
		168	98.86				
		336	98.88				
		504	98.62				
		672	98.67				
	70	840	98.16				
		0	98.47				
		168	97.47				
		336	96.08				
		504	94.86				
		672	93.03				
840	91.16						

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

表2 pH7における加水分解(処理放射能に対する各画分の割合%)

濃度 (ppm)	温度 (°C)	試料採取 時期(時間)	層(TLC分析)			水層	合計	
			親化合物		その他			合計
0.025	22	0	97.03					
		168	97.48					
		336	96.24					
		720	96.79					
		888	97.04					
	50	0	97.50					
		168	95.06					
		336	91.41					
		504	91.36					
		696	86.18					
	70	864	85.07					
		0	97.81					
		24	92.47					
		48	87.51					
		144	69.21					
	0.25	22	312	47.86				
			480	31.02				
			648	20.50				
0			98.43					
240			98.61					
50		408	98.18					
		576	98.20					
		864	98.25					
		1008	98.36					
		0	98.19					
70		168	96.50					
		336	94.27					
		504	92.04					
		696	88.87					
		864	87.20					
		0	98.21					
		24	94.06					
		48	90.00					
	144	73.56						
	312	52.66						
	480	32.20						
	648	21.64						

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

表3 pH9における加水分解(処理放射能に対する各画分の割合%)

濃度 (ppm)	温度 (°C)	試料採取 時期(時間)	層(TLC分析)				水層	回収率
			親化合物		その他	合計		
0.025	22	0	97.47					
		168	96.07					
		360	94.34					
		504	94.03					
		744	92.78					
		1368	87.28					
	50	0	99.14					
		24	76.78					
		72	45.17					
		144	22.86					
		192	17.09					
		240	13.76					
	70	0	97.36					
		1	85.63					
		2	72.71					
		4	52.11					
		6	37.90					
		8	30.79					
0.25	22	0	98.71					
		240	97.47					
		408	96.58					
		576	95.34					
		864	93.73					
		1008	93.43					
	50	0	98.63					
		24	79.24					
		72	45.41					
		144	24.91					
		192	17.61					
		240	11.55					
	70	0	97.73					
		2	76.93					
		6	45.33					
		9	26.77					
		27	2.17					

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

ヘキシチアゾクスの加水分解における推定代謝経路

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

2)水中光分解運命試験(1)

¹⁴C-標識ヘキシチアゾクスを用いた水中光分解運命試験

(資料 No.運命-11)

試験実施機関:

[GLP 非対応]

報告書作成年: 1985 年

供試標識化合物: [¹⁴C]ヘキシチアゾクス(以下 ¹⁴C-NA-73 と称する)

構造式;

* : ¹⁴C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキシチアゾ
リジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

試験方法:

実験装置; PHOTOCHEMICAL REACTOR を用い、400W 高圧水銀灯を用いて Pyrex ガラスフ
ィルターを過して試料に光照射した。試験液を 20°C に保つために REACTOR のジャ
ケットに水を通した。反応中は、REACTOR に接続した捕集瓶 2 つ

に毎分 20 mL の速度で通気し、揮発性物質および

¹⁴CO₂ を捕集した。

照射光強度; フィルター通過後の光の相対強度を太陽光と比較した結果は次図(次頁)の通りで
ある。

試験溶液; ¹⁴C-標識体は 〃 に溶解して、50 ppm の標準液を調製し、この溶液 2 mL
を REACTOR 管の中に入れ溶媒を蒸発し、水 400 mL (pH 5.5) に溶解して試験溶液(0.25
ppm)とした。

試料採取/放射能の分析; 10、20、30、50、70、90、120、150、210 および 300 分後に、試験
液の全量を採取した。240 mL の 〃 で 2 回抽出した後、500 mL に定容した。水層
および 〃 層の一部を採取し、放射能を計測した。残りの 〃 溶液は二分
し、一方は TLC 分析に、他方は HPLC 分析に使用した。抽出後の水層は

〃 カラム(300 cc)に通し 1 L の水で洗った後、1 L の 〃 で吸着物質を溶出した。

〃 を蒸発後、残渣を TLC で分析した。

〃 の溶液で抽出し放射能を LSC で計測した。〃 溶液の放射能も計測した。

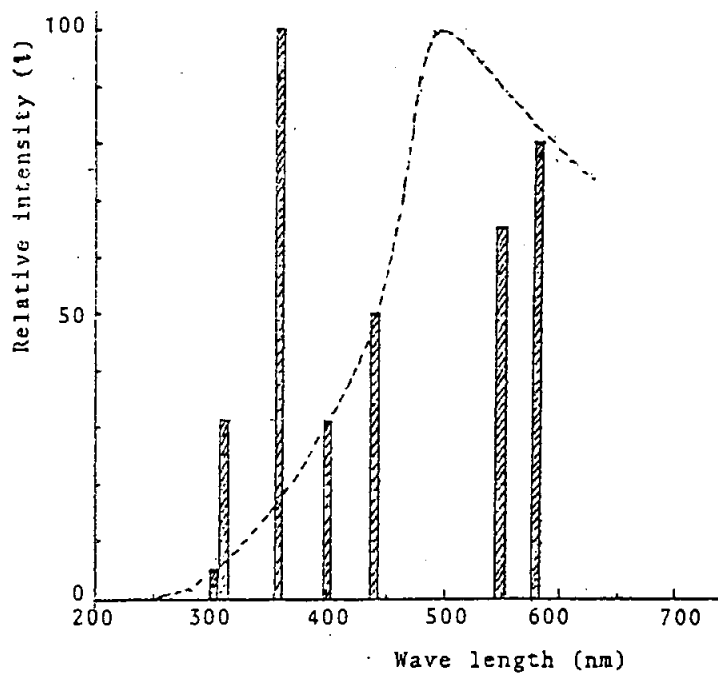


図 高圧水銀ランプのフィルター透過後の光の相対強度を太陽光と比較
点線：太陽光 棒線：水銀ランプ

試験結果：

放射能の分布と分解物の分析結果を次頁に示す。

^{14}C -NA-73 は徐々に分解し、その半減期は約 150 分であった。主要な分解物は

を同定し

た。他に、処理放射能の 10%以下の少量の未知物質が検出された。

水層中の放射能は、最終試料では 19%にも達したので、カラムを通し放射性物質を抽出精製し、TLC 分析を行ったが、いずれの放射性物質とも標品と一致しなかった。

に捕集された放射能($^{14}\text{CO}_2$)は 300 分後で約 2%であった。

からは放射能は検出されなかった。

実験に使用した水の pH は 5.5 であり、暗所で保存した試料から親化合物が 96%回収されたことから、この条件下では加水分解はしていないと判断された。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

表 光分解物の経時的分布(処理放射能に対する比率%)

画分	分解物	照射時間(分)											暗所 対照
		0	10	20	30	50	70	90	120	150	210	300	
	親化合物	98.8	90.7	86.0	86.1	84.7	74.5	74.2	57.7	49.3	39.5	36.0	95.6
	その他 原点 合計												
水層													
¹⁴ CO ₂													
揮発性物質													
合計													

- : 検出せず。 UK : 複数の未知物質を含む

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

これらの結果から、ヘキシチアゾクスの推定光分解経路は以下の通りである。

ヘキシチアゾクスの推定光分解経路

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

3)水中光分解運命試験(2)

¹⁴C-標識ヘキシチアゾクスを用いた水中光分解運命試験

(資料 No.運命-12)

試験機関:日本曹達(株)小田原研究所

[GLP 対応]

報告書作成年: 2008 年

供試標識化合物: [¹⁴C]ヘキシチアゾクス(以下 ¹⁴C-NA-73 と称する)

構造式;

* : ¹⁴C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾ
リジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

水溶解度; 0.41 mg/L(20°C)

供試水: 蒸留水および自然水(2003年9月8日に神奈川県足柄上郡開成町開成駅東の酒匂川で採取)を用い、0.2 μm のメンブランフィルターで滅菌濾過した。供試水の特性は以下の通りである。

	蒸留水	自然水
pH	6.0	8.1
電気伝導率	0.108 ms/m	11.8 ms/m
溶存酸素量	8.26 mg/L	7.44 mg/L
全蒸発残留物量	実施せず	90 mg/L
波長 290~750 nm での吸収	吸収なし	吸収なし

光源: キセノンアークランプ、波長 290~800 nm (UV フィルターで 290nm 以下をカット)、
光強度 710 W/m²

試験方法:

試験溶液; 必要量の ¹⁴C-NA-73 をアスピレーターで を留去し、

に溶解して、供試水に添加し、0.05 mg/L(実分析値: 自然水 0.053 mg/L; 蒸留水 0.054 mg/L)の試験液(の最終濃度 1%)を調製し、20 mL 容 (共栓付試験管)に 10 mL ずつ採り、密閉して照射区の定量用試験溶液とした。また、試験液を共栓付ガラス試験管に入れたものを遮光区とした。

定性用試験溶液は ¹⁴C-NA-73 溶液の を同様に留去した後、同量の非標識 NA-73 の 溶液を添加し、さらに、 を添加して溶解した。これに、自然水を添加して、5 mg/L の試験液(の最終濃度 5%)を調製し、20 mL 容石英ガラス管(共栓付試験管)に 10 mL ずつ採り、密閉した。定性用試験溶液は光照射 24 日後

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

に採取した。

実測試験温度；照射区 24.8～25.3℃、遮光区では 24.8～25.1℃

試験期間；試験溶液は蒸留水および自然水とも 0、1、4、7、14、21 および 35 日(太陽光換算 147 日)まで連続光照射し、1 連で試料を採取した。

分析方法；試験溶液を別の溶液に全量を移し、元の容器をメタノールで完全に洗浄し、洗液を試験溶液と混合して、放射能を LSC で計測した。調製直後と照射開始 1、4、7 および 14 日後の試験溶液には標品の親化合物を、21 および 35 日の試験溶液には親化合物および分解物の PT-1-3 を添加して、HPLC コクロマトグラフィーを行い、定量分析した。

定性分析は照射 24 日後の試料を用い、その一部を HPLC で分析した後、以下に示すスキームで液液分配し、単離精製した画分を LC/MS で分析し、標品のスペクトルと比較し同定した。

定性分析用の抽出スキーム

半減期および 90% 消失期の算出；濃度(自然対数)と時間の回帰直線から得られた一次反応曲線より、速度定数(k) を求めた。半減期 $DT_{50} = \ln 2/k$ 、90% 消失期 $DT_{90} = \ln 10/k$ により算出した。

無菌性の確認；試験溶液調製直後および最終採取時の試料を栄養寒天培地に少量を添加して、37℃の暗所で、2 または 3 日間培養して発生したコロニー数を観察して確認した。

試験結果:

試験溶液の pH 値；試験溶液の pH 値を表 1 に示す。

表 1 試験溶液の pH 値

供試水	経過日数	pH 実測値	
自然水	無処理	8.12	
	0 日後 (処理直後)	7.88	
	光照射 35 日後	照射区	7.84
		遮光区	7.57
蒸留水	無処理	6.04	
	0 日後 (処理直後)	6.05	
	光照射 35 日後	照射区	7.18
		遮光区	7.01

自然水および蒸留水試験溶液の調製直後の pH 値はそれぞれ 7.9 および 6.1 であった。自然水試験溶液の試験開始 35 日後の光照射区および遮光区の pH 値はそれぞれ 7.8 および 7.6 であった。さらに、蒸留水試験溶液においては、それぞれ 7.2 および 7.0 であった。放射能の回収率および各試験溶液中の成分の経時変化：照射区および遮光区における試験系からの放射能の回収および各試験溶液中の成分の経時変化を表 2 に、親化合物 (NA-73) の半減期および 90% 消失期を表 3 に示す。

処理放射能の回収率：試験期間中の回収率は、自然水試験溶液では照射区で 100.0～106.5%、遮光区で 100.0～106.8% で、蒸留水試験溶液では照射区で 100.0～103.1%、遮光区で 100.0～102.6% であり、いずれも定量的に回収された。

試験溶液中の成分：NA-73 は照射区において、自然水はで処理直後(0 日)の 100% から照射 35 日後の 87.7% まで減衰し、蒸留水では 0 日の 100% から 35 日の 87.8% まで減衰した。半減期(DT₅₀) および 90% 消失時間(DT₉₀) はそれぞれ自然水で 147 日および 487 日、蒸留水で 168 日および 556 日であった。これらは太陽光(東京春換算値)で DT₅₀ および DT₉₀ は、自然水で 1056 日および 3497 日、蒸留水で 1206 日および 3993 日であった。両試験水での分解速度に大差はないが、滅菌自然水の方が若干速かった。遮光区において、処理 35 日後に分解物は 2 ないし 3% で、NA-73 の分解はほとんど認められなかった。

光分解生成物：照射区における両試験溶液の HPLC 分析で親化合物の他に 6 ないし 7 個の光分解物が確認されたが、いずれも 5% 以下であった。分解物のうち 2 個

のみ同定された。そのほかの分解物は同定できなかった。

は遮光区では生成しなかったことから光化学反応によって生成したと思われる。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

表 2 各照射時間における分析結果(2回測定の平均値)

区	供試水	保持時間 (分)	分解物	試料採取時期(暴露後日数)						
				0	1	4	7	14	21	35
光照射	自然水	4.3								
		24.3								
		32.3								
		28.0								
		40.3								
		45.0								
		48.0	NA-73	100.0	106.5	101.2	98.4	93.0	93.1	87.7
		51.0								
	合計									
	蒸留水	4.3								
		24.3								
		32.3								
		28.0								
		40.3								
		45.0								
		48.0	NA-73	100.0	100.6	103.0	94.7	90.9	92.5	87.8
51.0										
合計										
遮光	自然水	41.0								
		45.0								
		48.0	NA-73	100.0	102.3	102.1	101.4	104.7	105.3	103.0
合計										
	蒸留水	45.0								
		48.0	NA-73	100.0	99.5	100.0	100.1	99.9	98.7	99.4
合計										

表 3 NA-73 の半減期および 90%消失期

パラメーター		滅菌自然水	滅菌蒸留水
人工太陽光	速度定数 k /日	4.73E-03	4.14E-03
	相関係数の 2 乗 (R^2)	0.8559	0.7838
	DT ₅₀ (日)	147	168
	DT ₉₀ (日)	487	556
太陽光	DT ₅₀ (日)	1056	1206
東京春換算値	DT ₉₀ (日)	3497	3993

定性用試験溶液を 24 日間照射した結果、NA-73 はクロマトグラム上で 46.9%まで分解し、定量用試験溶液で検出された

は検出されなかった
 検出された。また、定量用試験溶液で
 検出された。

以上、滅菌自然水および滅菌蒸留水を用いて人工太陽光(キセノンランプ、光強度 710

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

W/m²、光照射波長域 290～800 nm (UV フィルターで 290nm 以下をカット))下で、35 日間 (太陽光換算で 147 日) 連続照射し、24.8～25.3℃で NA-73 の水中光分解運命試験を実施した。NA-73 の自然水における人工太陽光下での半減期(DT₅₀)および 90%消失期(DT₉₀)はそれぞれ 147 日および 487 日であった。太陽光東京春換算値では、それぞれ 1056 日および 3497 日であった。蒸留水では人工太陽光下での半減期(DT₅₀)および 90%消失時間(DT₉₀)はそれぞれ 168 日および 556 日、太陽光東京春換算値で、それぞれ 1206 日および 3993 日であった。両試験水での分解速度に大差はないが、自然水の方が若干速かった。遮光区において、NA-73 の分解はほとんど認められなかった。

光分解生成物として、が同定された。そのほかの分解物はいずれも 5%以下で同定できなかった。NA-73 の推定水中光分解経路は以下の通りである。

NA-73 の推定水中光分解経路

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

4)ヘキシチアゾクスの水系(川底汚泥)での分解試験

¹⁴C-標識ヘキシチアゾクスを用いた水系(川底汚泥)での分解試験

(資料 No. 運命-11)

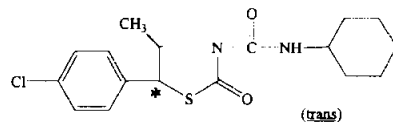
試験実施機関:

[GLP 非対応]

報告書作成年: 1985 年

供試標識化合物: [¹⁴C]ヘキシチアゾクス(以下 ¹⁴C-NA-73 と称する)

構造式;



* : ¹⁴C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾリジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

試験方法:

試料溶液の調製; 使用した川底汚泥は花水川(神奈川県平塚市)で採取し、濾紙で濾過した。濾液中の全有機炭素含量は TOC 分析計で測定した。また、次の緩衝液および無機塩培地を調製した。

緩衝液:

を 500 mL の蒸

溜水に溶解して蒸留水で 1 L とした。

溶液:

を蒸留水に溶解して 1 L と

した。

溶液:

を蒸留水に溶解して 1 L とした。

溶液:

を蒸留水に溶解して 1 L とした。

上記の 4 溶液それぞれ 1 mL を 1 L のメスフラスコに採取し、少量の川底汚泥(17.6 μg の菌体重を含む)を加えて、空気飽和水で定容した。50 mL 容三角フラスコに ¹⁴C-NA-73 の溶液(NA-73 : 2 μg)を入れて、溶媒を除去した後、20 mL の無機塩培養液をフラスコに加えて綿栓をして 20°C のインキュベーター内で約 3 ヶ月間振とうした(試験溶液濃度 0.1 ppm)。実験は 3 連で実施した。

試料採取および分析; 実験開始時、10、20、30、40、60、80 および 100 日後に試料溶液を採取した。各試験溶液を で試験管に洗い入れて、30 mL とし、一部試料の放射能を液体シンチレーションカウンターで測定した後、試料溶液を で 2 回振とう抽出した。 層と水層の放射能を計測した後、残りの 溶液

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<水中運命>

は減圧濃縮して残渣を TLC で展開し、放射能を有する領域を掻き取り、それぞれの放射能を計測した。80 日および 100 日の試料は 抽出後の水層を合わせ、 を留去後、 カラムに通し、吸着成分を で溶出した。 溶出液は減圧濃縮後、TLC で分析した。試料溶液中の微生物の活性を確認するため、 溶液を用い、同じ条件で7日間インキュベーターに保存し、 分解試験を実施した。 の分析は吸光光度法で行った。

試験結果：

試験溶液中の放射能の分布；画分別放射能の分布を表1に示す。

表1 試験溶液中の画分別放射能の分布(処理放射能に対する割合%)

経過日数	層	水層	合計
0	98.6	1.0	99.6
10	98.3	2.4	100.7
20	92.0	1.6	93.6
30	87.2	2.7	89.9
40	88.1	6.8	84.9
60	87.6	5.1	92.7
80	85.5	8.8	94.3
100	82.3	11.6	93.9

の放射能は経時的に減少し、逆に水層の放射能は経時的に増加した。

抽出液中の代謝物の消長； 抽出液を TLC で分析した代謝物の消長を表2に示す。

NA-73 の半減期は 42 日であった。

抽出液中の主要な分解物は が認められた。

の結果から判断して、 の生成は微生物によるものと考えられた。また、水層中の分解物については標品と一致するものはなかった。

微生物の活性は、7日間の保存で は1%以下になっていたことから、微生物活性は充分であった。

表2 層中の放射性物質の収支(処理放射能に対する割合%)

経過日数	NA-73					その他	原点	合計
0	98.0							
10	88.5							
20	78.1							
30	60.4							
40	53.2							
60	37.1							
80	19.0							
100	12.2							

-：検出せず

以上の結果より、ヘキシチアゾクスは水中の活性汚泥によって、容易に分解され、半減期は42日であった。

これらの結果に基づく推定分解経路を以下に示す。

ヘキシチアゾクスの川底汚泥における推定分解経路

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。
 <土壤吸着性>

5. 土壤吸着試験

1) ^{14}C -標識ヘキシチアゾクスを用いた日本土壤における土壤吸着試験(1)

(資料 No. 運命-11)

試験実施機関:

[GLP 非対応]

報告書作成年: 1985 年

供試標識化合物: [^{14}C]ヘキシチアゾクス(以下 ^{14}C -NA-73 と称する)
 構造式;

* : ^{14}C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾ
 リジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

供試土壤: 下記の 4 種類の土壤 を試験に使用した。

土壤試料名		小田原土壤	大磯土壤	静岡土壤	平塚土壤
土性		埴壤土	軽埴土	砂土	微砂質埴壤土
粒径 分布	砂(%)	53	38	97	25
	シルト(%)	29	29	1	52
	粘土	18	33	2	23
有機炭素(%)		1.7	4.2	0.2	0.9
pH	H ₂ O	7.4	5.6	6.5	6.3
CEC(me/100g)		35.6	36.4	2.2	8.6

試験方法:

吸着実験; 風乾土壤 5 g を 50 mL 容の遠沈管に秤取し、 ^{14}C -NA-73 の 溶
 液(0.05、0.11、0.21 および 0.42 ppm)20 mL を別々に添加し、25°C で平衡に達するまで
 振とうした。遠心分離後、上清液 0.5 mL を採取し、液体シンチレーションカウンター
 (LSC)により放射能を計測し、土壤による吸着量($\mu\text{g/g}$ 土壤)を算出した。

脱着実験: 前記吸着実験で、平衡に達した土壤を用いて脱着実験を行なった。 ^{14}C -NA-73 を吸
 着させた後、遠心分離し、上清液を捨て、代わりに同量の 溶
 液を土壤に加えて、25°C で十分に振とうした。平衡に達した後、上清液を分離し、上清
 液中の放射能を LSC で計測し、土壤から脱着した量を求めた。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壌吸着性>

吸着および脱着実験から各化合物の土壌吸着量、脱着量および平衡濃度を求め、Freundlichの吸着式を求めた。

試験結果：

Freundlichの吸着式は以下の通りであった。

化合物	土壌	Freundlichの吸着式
ヘキシチアゾクス	静岡	$x=42.2 Ce^{1/1.05}$
	平塚	$x=49.5 Ce^{1/1.17}$
	小田原	$x=53.2 Ce^{1/1.18}$
	大磯	$x=100.6 Ce^{1/1.17}$

x：吸着量(μg/g 土壌)

Ce：溶液中の平衡濃度(ppm)

¹⁴C-NA-73は土壌に対する吸着が比較的強く、吸着された¹⁴C-NA-73は殆ど水で脱着されなかった。また、各土壌間の比較ではNA-73の吸着性の強さは大磯>小田原>平塚>静岡の順であり、土壌吸着性は土壌中の有機炭素含量に関係するものと考えられた。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。
 <土壌吸着性>

2) ¹⁴C-標識ヘキシチアゾクスを用いた日本土壌における土壌吸着試験(2)

(資料 No.運命-13)

試験機関:

[GLP 対応]

報告書作成年:2006 年

供試標識化合物: [¹⁴C]ヘキシチアゾクス(以下 ¹⁴C-NA-73 と称する)
 構造式;

* : ¹⁴C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾ
 リジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

供試土壌: 下記の OECD 106 (2000 年版)に準拠した土壌型 2、3、4 および 5 の 4 種類の土壌を日本植物防疫協会より入手し、用事まで 4°C で保存した。

土壌		埼玉岡部	茨城	福島	青森
採取地		岡部町普通畑地	日植防牛久	県農試	県農試
土性		壤土	壤土	壤土	砂壤土
土壌分類		黒ボク土 (火山灰土壌)	黒ボク土 (火山灰土壌)	褐色森林土	黒ボク土 (火山灰土壌)
OECD 分類		No.4 合致	No.2 類似	No.5 類似	No.3 類似
粒 径 分 布 (%)	砂(2000-50µm)	43.9	33.5	50.8	56.8
	微砂(50-2µm)	40.4	47.0	32.0	30.3
	粘土(<2µm)	15.7	19.5	17.2	12.9
有機炭素(%)		3.17	5.28	0.57	2.88
pH (H ₂ O)		5.6	6.3	6.3	6.2
(CaCl ₂)		5.4	5.8	5.8	5.4
陽イオン置換用量 (meq/100g)		24.6	31.5	11.1	20.9
土壌水分量(%)		9.88	9.28	1.94	5.41

試験方法: 試験は 25°C で行った。

準拠試験方法; 12 農産第 8147 号一部改正 16 消安第 9260 号、識別番号 2-9-10

保存溶液の調製; 検体の 溶液を分取して減圧濃縮乾固した。 を加えて再溶解して約 200 µg/mL の保存溶液を調製し、これの一部を分取してを添加して、約 60、20、6 および 2 µg/mL の保存溶液を調製した。これらを用いて試験溶液を調製した。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

< 土壌吸着性 >

試料の調製；試験容器に各土壌および水溶液を加え、12 時間以上予備振盪し、保存溶液を添加して、次表のように試験溶液を調製した。

試験溶液初期濃度(μg/mL)	土壌：試験溶液の比率	土壌供試量(g)	予備振盪時添加量 (mL)
0.2	1:35	1.0000	35.0
0.2	1:25	1.0000	25.0
0.2	1:15	2.0000	30.0
0.06	1:35	1.0000	35.0
0.02	1:35	1.0000	35.0
0.006	1:35	1.0000	35.0
0.002	1:35	1.0000	35.0
0(対照)	1:35	1.0000	35.0

土壌からの放射能の抽出；振盪後、遠心分離して上清液を除いた残渣土壌を で 2 回、さらに、 で、それぞれ 30 分間振盪抽出後、遠心分離して上清液をあわせ土壌抽出液とした。

放射能の測定；液体試料はシンチレーションカクテルを添加して、液体シンチレーションカウンター(LSC)で放射能を計測した。残渣土壌は自然乾燥した後、燃焼して、発生した¹⁴CO₂を捕集し、液体試料と同様に計測した。

予備実験

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壌吸着性>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壌吸着性>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤吸着性>

本試験

試験方法：予備試験結果に基づき、試験容器(テフロン製遠沈管)、土壤/試験溶液の比率 1:35、振盪時間 24 時間として 2 連で行った。予備振盪後、初期濃度が約 0.2、0.06、0.02、0.006 および 0.002 $\mu\text{g/mL}$ の試験溶液を調製した。振盪および遠心分離を行い、上清液を得た。上清液(試験溶液)中の NA-73 の濃度($C_{\text{ads aq}}$)、土壤に吸着した NA-73 の濃度($C_{\text{ads s}}$)を求めた。Ati、土壤吸着係数(K_d)、 K_d を有機炭素含量(%OC)で除した土壤吸着係数(K_{oc})、 $C_{\text{ads aq}}$ 、 $C_{\text{ads s}}$ から Freundlich の土壤吸着係数($K_{\text{ads F oc}}$)を求めた。

試験結果：

各土壤について、各試験濃度の土壤吸着係数(K_d 、 K_{oc})、Freundlich の土壤吸着係数($K_{\text{ads F}}$ 、 $K_{\text{ads F oc}}$ および $1/n$)を次表に示す。

土壤吸着係数(K_{oc})は埼玉岡部土壤、茨城土壤、福島土壤、青森土壤の順に 4076~6616、7522~8497、11361~15232 および 7492~8338 の範囲であった。 $K_{\text{ads F oc}}$ は順に 8364、7874、10684 および 6875、平均で 8449 であり、検体の供試土壤における移行性は小さいと判断した。 $1/n$ は土壤の順に 1.1020、0.9960、0.9693 および 0.9791、平均で 1.0116 であり、土壤への吸着力に対する濃度依存性は低いと判断した。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壤吸着性>

土壌	設定濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	土壤吸着係数 (mL/g)		Freundlich 土壤吸着係*		Freundlich 指数	相関 係数	相関係数 の二乗
		K_d	K_{oc}	$K_{ads F}$	$K_{ads F oc}$	$1/n$	r	r^2
埼玉 岡部	0.2	209.72	6616	265	8364	1.1020	0.9981	0.9963
	0.06	157.55	4970					
	0.02	135.20	4265					
	0.006	137.13	4326					
	0.002	129.21	4076					
茨城	0.2	448.65	8497	416	7874	0.9960	0.9995	0.9989
	0.06	397.17	7522					
	0.02	425.49	8059					
	0.006	418.05	7918					
	0.002	445.79	8443					
福島	0.2	72.46	12713	61	10684	0.9693	0.9970	0.9940
	0.06	65.44	11481					
	0.02	69.09	12120					
	0.006	64.76	11361					
	0.002	86.82	15232					
青森	0.2	215.76	7492	198	6875	0.9791	0.9999	0.9997
	0.06	219.83	7633					
	0.02	219.03	7605					
	0.006	225.27	7822					
	0.002	240.14	8338					
平均				235	8449	1.0116	0.9986	0.9972

* : 単位 $\mu\text{g}^{1-1/n}(\text{mL})^{1/n}\text{g}^{-1}$

結論：テフロン製遠沈管を試験容器とし、試験溶液の濃度を 0.2、0.06、0.02、0.006 および 0.002 $\mu\text{g/mL}$ の 5 濃度、土壤/試験溶液の比率を 1 : 35(1 g/35 mL)、平衡化温度を 25°C とし、24 時間振盪して、各 2 連で、4 土壤における検体の Freundlich 土壤吸着係数($K_{ads F oc}$ および $1/n$)を求めた。 $K_{ads F oc}$ は平均 8449 (6875~10684 の範囲)、 $1/n$ は平均 1.011(0.9693~1.1020 の範囲)であった。 $K_{ads F oc}$ の値から、ヘキシチアゾクスの土壤における移行性は小さく、 $1/n$ の値より、土壤への吸着力に対する濃度依存性も低いと判断した。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

< 土壌吸着性 >

3) ^{14}C -標識ヘキシチアゾクスを用いた土壌カラム溶脱性試験

(資料 No. 運命-11)

試験実施機関:

[GLP 非対応]

報告書作成年: 1985 年

供試標識化合物: [^{14}C]ヘキシチアゾクス(以下 ^{14}C -NA-73 と称する)

構造式;

* : ^{14}C 標識位置

化学名(IUPAC); *trans*-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソチアゾ
リジン-3-カルボキサミド

比放射能;

放射化学的純度;

標識部位選定理由;

供試土壌: 下記の 4 種類の土壌(日本植物防疫協会より入手)を試験に使用した。

土壌試料名		小田原土壌	大磯土壌	静岡土壌	平塚土壌
土性		埴壤土	軽埴土	砂土	微砂質埴壤土
粒径 分布	砂(%)	53	38	97	25
	シルト(%)	29	29	1	52
	粘土	18	33	2	23
有機炭素(%)		1.7	4.2	0.2	0.9
pH	H ₂ O	7.4	5.6	6.5	6.3
	CEC(me/100g)	35.6	36.4	2.2	8.6

試験方法:

直接カラム溶脱試験;

土壌カラム; 直径 5 cm、高さ 5 cm の分離型ガラスカラムを 7 個重ね合わせたカラムに各土壌を 30 cm の高さに充填して土壌カラムを調製した。 ^{14}C -NA-73 の 溶液を各土壌に添加し、 を揮散させた後、十分に混合した土壌を各土壌カラムの表面に添加した。実験は 25°C で行った。

カラムからの溶脱; 土壌カラムにポンプを用いて 1 時間に 8~12 mL の流速で 96 時間蒸留水を流し続け、流出液を 24 時間ごとに採取した。溶脱終了後、土壌カラムは 7 分割した後、風乾した。

放射能の測定; 流出液の放射能は液体シンチレーションカウンター(LSC)で計測した。土壌カラム中の放射能は燃焼して発生した $^{14}\text{CO}_2$ を捕集して、溶出液と同様に放射能を計測した。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<土壌吸着性>

比較薬剤の溶脱試験；比較薬剤のトリフルラリンおよびシメトリンも同様にしてカラム溶脱試験を行った後、各土壌カラムは で抽出し、ついで、抽出液は抽出し、ガスクロマトグラフで分析した。

エージングカラム溶脱試験；

供試土壌：小田原および大磯土壌を使用した。

方法：¹⁴C-NA-73 の 溶液を各土壌に添加し、 を揮散させた後、十分に混合した土壌を、最大容水量の 50%に水分を調整し、25℃のインキュベーター内の暗所で 10 日間保存し、検体を分解させた。インキュベーション後、各処理土壌中の放射能を計測して上述のカラム溶脱試験と同様に調製した土壌カラムに乗せ、蒸留水を 1 日当たり 120 mL で 10 日間、合計 1200 mL 流した。溶出液および土壌の各分割カラムの放射能の測定は上述のカラム溶脱試験の場合と同様に行った。

試験結果：

直接カラムおよびエージングカラム溶脱試験の放射能分布の結果を表 1 に示す。ヘキシチアゾクスの直接カラム溶脱性は静岡土壌が最も溶脱し易く、ついで、平塚土壌、小田原土壌、大磯土壌の順に溶脱し難くなった(有機炭素含量が少ないほど溶脱が多い)。対照薬剤と比較すれば、シメトリン>ヘキシチアゾクス>トリフルラリンの順に溶脱し難くなった。エージングカラムにおいて、ヘキシチアゾクスの分解物はヘキシチアゾクスよりも少し溶脱し易い傾向が認められた。

表 1 初期放射能に対する層別放射能の分布%

分割カラム (上部から 順に)	直接カラム溶脱				エージングカラム 溶脱	
	静岡土壌	平塚土壌	小田原土壌	大磯土壌	小田原土壌	大磯土壌
1	13.9	68.5	83.0	84.9	38	72
2	47.9	22.1	18.3	11.2	26	22
3	11.6	7.7	2.0	-	15	2
4	3.7	0.7	-	-	6	1
5	2.2	-	-	-	5	-
6	1.7	-	-	-	2	-
7	1.0	-	-	-	-	-
溶出液	8.8	-	-	-	-	-

-: 検出せず

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<生物濃縮性>

6. 生物濃縮性試験

12 農産第 8147 号農薬の登録申請に係る試験成績について有効成分の性状、安定性等に関する試験（オクタノール/水分配係数に関する試験）の結果、Log Pow が 3.5 未満であった。

試験成績の提出の除外の別表 2 に示されている試験成績の提出を要しない理由に該当するため、本農薬の生物濃縮性試験の提出を行わない。

7. 運命試験のまとめ

ヘキシチアゾクスの哺乳動物、植物、土壌および水中における代謝・分解、残留の要約は下記の通りであり、推定代謝経路および代謝物の生成率概要を結果の概要を示す。

1. 動物

動物体内における代謝について検討した結果、ヘキシチアゾクスの吸収・排泄は速やかで、投与量の大部分が尿および糞から排泄された。尿および糞中の放射性物質として、未変化の親化合物が最も多く、ついで、

も同定された。これら としてすみやかに排泄される。代謝経路および代謝物の種類は雌雄間および投与用量間で差は認められなかった。

ラットを用いた低用量 (10 mg/kg) および高用量 (880 mg/kg) の単回経口投与による吸収・排泄および代謝について、投与後 72 または 96 時間まで検討した。

血中動態パラメータを算出した結果(申請者計算)より、血中濃度は、雌雄とも低用量で投与後約 4 時間、高用量で投与後約 14 時間で最高に達し、その後、半減期 7 から 12 時間で速やかに減少した。排泄は雌雄平均で、投与放射能(TAR)に対し、低用量では尿から約 30% TAR、糞から約 63% TAR が投与後 72 時間以内に排泄された。これに対して、高用量では約 10% TAR が尿から、糞から約 90% TAR が投与後 96 時間以内に排泄された。高用量では吸収が飽和に達し、直接糞中に排泄されたものと推察される。

組織内の総残留量は、低用量では 4~10% TAR で、雌が雄よりも 2.5 倍高く、高用量では 1~2% TAR であった。組織内残留は胃腸管+内容物を除き、脂肪で最も高く、次いで、副腎、肝臓であった。肝臓および脂肪中の組織結合率は、低用量では肝臓で組織中残留(TRR)の 36~64%であったのに対して、脂肪では 1% TRR 以下であった。高用量では 53~66% TRR、脂肪で 7~9% TRR であった。脂肪中放射能の大部分は親化合物であった。

親化合物を含め 11 代謝物が同定され、糞尿合計で、低用量では 、高用量では が同定され、主要代謝物は尿および糞とも親化合物が最も多く、次いで、

であった。その他の同定代謝物は微量 であった。主要な代謝経路は であった。同定された代謝物の種類は雌雄間および用量間で差は認められなかった。また、未知代謝物の多くは、 になんらかの変化を受けたものであると推定された。一方、微量代謝物として が確認されたことより すると考えられる。これら として速やかに排泄される⁴。

2. 植物

実用最大使用濃度に相当する懸濁液をミカン(10%水和剤の 2000 倍液)、ナシ(10%水和剤の 2000 倍液)、リンゴ(10%水和剤の 2000 倍液)、ブドウ(50%水和剤で約 28 g/10a)の葉面および果実に滴下処理した。また、茶の新葉の成長時に 20.2 g/10a 相当の実用量を散布処理した。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

親化合物の分解は遅く、処理後ゆっくりと葉肉や果肉に浸透したが、他の部位にはほとんど移行しなかった。処理表面では親化合物は安定で、極く少量が

に変換された。処理部位から葉肉あるいは果肉に浸透すると比較的代謝され易く、

を生成した。さらに、

を生成した。同

定された物質に植物間で若干の差はあるものの、代謝経路には種間差は認められず、同じであると考えられる。

主要残留物である親化合物の残留量はいずれの植物ともに極めて少なかった[ミカン：果実処理後 91 日の果皮で 0.57 ppm、果肉で 0.001 ppm 以下；ナシ果実処理後 60 日で 0.11 ppm；リンゴ：果実処理後 59 日で 0.2 ppm；ブドウ：処理 56 日後で果房への移行は処理量の 0.01% (<0.01 ppm)]。

EU 再登録用に本化合物の 10%水和剤をミカン(200 および 100 g a.i./ha)およびぶどう(100 g a.i./ha、2 回)散布処理した。ミカンにおいては 2 回目処理後 28 日で表面洗浄液に 0.02ppm 果皮抽出液に 0.05ppm の放射能が残留し、果肉への移行は 0.01ppm 以下であった。処理後 28 日の主な残留物は親化合物 0.04 ppm (56.3%TRR)であり、その他 10%TRR かつ 0.01 ppm を超える残留物は認められなかった。マイナーな残留物として

が複数同定された。ぶどうにお

いては収穫時の処理果実への残留量は 0.23 ppm であり、移行性用の果実は 0.01 ppm であった。処理果実中の残留物は、表面洗浄液中には親化合物のみが検出され、抽出液中に主要残留物として親化合物が検出された。抽出液中には HPLC で数種類のマイナー残留物が検出された。抽出液を別途、

した結果、

に含まれる成分の大部分が

が果実中に存在すると推定された。これら追加実施された植物代謝試験においても以前実施された試験と同様に主要残留物は親化合物のみであった。

3. 土壌

土壌水分を最大容水量の 50%に調整し、15 および 25°C で 14 日間プレインキュベーションを行った 2 種土壌(埴壤土および軽埴土)に実使用薬量に相当する量(0.33 ppm)を添加混合し、好氣的畑土壌条件下で 15 および 25°C の暗所でインキュベートし、代謝・分解について検討した。また、実使用土壌中濃度の 1/2 および 5 倍に相当する 0.17 および 1.7ppm を土壌に添加して土壌微生物への影響について検討した。

その結果、半減期約 6~25 日で分解し、初期の主要分解物は

に変換され、1 ヶ月以内の半減期で減

衰し、最終的には土壌微生物により二酸化炭素にまで分解された。

土壌微生物の呼吸作用および硝化作用に影響はなかった。

4. 水中における分解

自然条件下の水中において、ヘキシチアゾクスは加水分解も光分解もほとんど起こらないものと判断されるが、水中に流入したとき、川底汚泥中の微生物によって半減期は 42 日と比較的早く分解される。

各試験における概要を以下に示す。

加水分解：ヘキシチアゾクスの濃度 0.25 および 0.025 ppm の pH 5、7 および 9 の緩衝液を暗条

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

件下 22、50 および 70°C でインキュベートした。酸性度が低いほど、また温度が高いほど分解が早くなる傾向にあった。しかし、常温(22°C)では pH 9 で半減期は ≥ 370 日であり、実質上加水分解は起こらないものと考えられる。

水中光分解：ヘキシチアゾクス 0.25 ppm 含有水溶液(pH 5.5)に人工太陽光を照射し、20°C でインキュベートとした結果、半減期は 150 分で、主要分解物は

を生成

した。 $^{14}\text{CO}_2$ も少量生成した。

また、ヘキシチアゾクス 0.05 ppm 含有自然水(pH 7.9)および蒸留水(pH 6.1) に人工太陽光を照射し、25°C でインキュベートとした結果、半減期は自然水と蒸留水でほとんど差がなく、それぞれ 147 日および 168 日(自然太陽光換算で 1056 日および 1206 日)であった。主要分解物は

であった。

川底汚泥による分解：

の混合溶液に川底

汚泥を添加後、ヘキシチアゾクス濃度 0.1 ppm とし、20°C で連続振盪しインキュベートした結果、ヘキシチアゾクスは活性汚泥によって分解され、半減期は 42 日で、主要分解物は

を生成した。

5. 土壌吸着

OECD 106 の土壌型 2、3、4、5 類似の 4 土壌(埼玉岡部壤土、茨城壤土、福島壤土、青森砂壤土)を用いて、土壌吸着試験を実施した結果、Freundlich の土壌吸着係数($K_{ads\ F\ oc}$)は平均で 8449 であり、土壌における移行性は小さいと判断された。

また、4 土壌(小田原埴壤土、大磯軽埴土、静岡砂土、平塚微砂質埴壤土)を用いて吸脱着試験を行ったところ、吸着性は比較的強く、吸着後脱着しなかった。吸着の強さは軽埴土>埴壤土>微砂質埴壤土>砂土の順であった。

吸脱着試験に使用したのと同じ土壌を用いて、カラム溶脱試験を行ったところ、有機炭素含量が少ないほど溶脱が多く、分解物は親化合物よりも少し溶脱し易い傾向が認められた。

以上の試験結果より、ヘキシチアゾクスおよびその代謝分解物はヒトも含めた自然環境中に長期間残留することは極めて少ないものと判断される。

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

CI

ヘキシチアゾクスの動植物、土壌および水中における想定代謝・分解経路

(A: 動物 P: 植物 S: 土壌 W: 水中光および加水分解)

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

試験まとめ>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

<運命試験まとめ>

本資料に掲載された情報に係る権利及び内容の責任は日本曹達株式会社にある。

ヘキシチアゾクス (NA-73) 開発年表