

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

3. 土壌中動態に関する試験

(1)好氣的土壌中動態試験

(資料 代-8)

試験機関：

報告書番号：

報告書作成年：

供試標識化合物： 標識チフェンスルフロンメチル(以下、 標識体)
構造式；

化学名；メチル=3-[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]カルボニル]アミノ]スルホニル]-2-チオフェンカルボキシレート

比放射能； $\mu\text{Ci/mg}$ (MBq/mg)

放射化学的純度； %

供試土壌：Keyport シルト質壤土及び Flanagan シルト質壤土を用いた。非滅菌土壌は、室温で部分的に乾燥させた後に 2 mm の篩を通して均一にした。滅菌土壌は、3 日間連続して 15 psi で高圧蒸気滅菌して調製した。土壌特性を下表に示す。

土壌名	Keyport	Flanagan
由来	Newark、米国	Rochelle、米国
砂	12%	2%
微砂	83%	81%
粘土	5%	17%
有機物	7.5%	4.3%
窒素	0.30%	0.26%
pH	5.2	5.4
陽イオン交換容量	15.5 meq/100 g	21.2 meq/100 g
土性分類	シルト質壤土	シルト質壤土

方 法：

調製及び処理；供試化合物を水に溶解して処理溶液を調製した。滅菌及び非滅菌土壌(乾土 50 g 相当)を 250 mL の三角フラスコに入れ、2.53 μg の 標識体を含む水溶液を加え、水分含量が最大容水量の 70%になるよう水を添加して混合した。処理濃度(0.051 ppm)は圃場での施用量 80 g a.i./ha に相当する。各フラスコに水酸化ナトリウム溶液を入れた側管を取り付け、酸素を注入した後密栓し 25°Cの暗所でインキュベートした。1 週毎にフラスコに酸素を吹き込んで好氣的条件を維持し、毎

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

週または土壌試料の採取時に水酸化ナトリウム溶液を新しいものと交換した。

試料採取；非滅菌土壌からの試料(土壌及び水酸化ナトリウム溶液)はインキュベーション開始 0、0.5、1、2、3、4、6、8、11、14、20、40 及び 52 週後に採取した。滅菌土壌からの試料は 2、4、6、8、20 及び 52 週後に採取した。

分 析；水酸化ナトリウム溶液中の放射能は、直接液体シンチレーションカウンター(LSC)を用いて測定した。土壌中の放射能は

抽出手順を下図に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

結 果：

放射能分布；試料中の放射能の分布を、発生した　　、抽出性放射能及び非抽出性放射能として表 1 に示す。非滅菌土壌ではアセトン-炭酸アンモニウム溶液で抽出される放射能の割合が急速に低下し、Keyport 土壌では 3 週後に 50.3%に、52 週後には 17.4%に低下した。Flanagan 土壌では 11 週後に 54.9%、52 週後に 40.5%となった。これにともない非抽出性物質(結合残留物)の割合が上昇し、52 週後に Keyport 土壌では 34.4%、Flanagan 土壌では 19.2%となった。CO₂ 画分も急速に増加し、52 週後

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

に Keyport 土壌では 48.2%、Flanagan 土壌では 40.3%を占めた。一方、滅菌土壌では抽出画分の減少は緩やかで 52 週後にも約 90%が抽出された。 は検出されなかった。

表 1. 放射能の分布(回収された放射能に対する割合(%)*)

土壌	経過時間(週)	非滅菌			滅菌		
			抽出性	非抽出性		抽出性	非抽出性
Keyport	0	-	99.9	0.1			
	0.5	11.7	80.0	8.3			
	1	23.4	65.4	11.2			
	2	28.7	46.3	25.0	0.0	99.1	0.9
	3	30.8	50.3	18.9			
	4	31.9	41.7	26.4	0.0	99.1	0.9
	6	34.7	23.1	42.2	0.0	97.8	2.2
	8	35.3	29.1	35.6	0.0	97.7	2.3
	11	38.8	15.2	46.0			
	14	39.6	23.4	37.0			
	20	43.6	18.3	38.1	0.0	93.9	6.1
	40	43.7	21.1	35.2			
	52	48.2	17.4	34.4	0.0	93.0	7.0
Flanagan	0	-	99.8	0.2			
	0.5	0.7	98.0	1.3			
	1	2.5	94.4	3.1			
	2	5.5	92.6	1.9	0.0	99.6	0.4
	3	8.1	89.2	2.7			
	4	10.9	85.7	3.4	0.0	99.2	0.8
	6	13.9	66.2	19.9	0.0	96.4	3.6
	8	16.9	66.7	16.4	0.0	95.3	4.7
	11	21.7	54.9	23.4			
	14	26.7	43.5	29.8			
	20	31.0	46.5	22.5	0.0	87.2	12.8
	40	42.4	42.4	15.2			
	52	40.3	40.5	19.2	0.0	89.2	10.8

* 平均して、処理放射能の 99%以上が回収された。空欄は試料採取なし。

分解；結果を表 2 及び 3 に示す。非滅菌土壌中ではチフェンスルフロメチル[A]は極めて急速に消失し、keyport 土壌では 0.5 週後に添加量の 15.5%に、Flanagan 土壌では 1 週後に 53.8%、2 週後に 15.1%となった。その後も緩やかに低下し、52 週後には両土壌ともに 2%以下となった。初回半減期は Keyport 土壌で約 24 日、Flanagan 土壌で約 32 日と算出された。抽出画分中の分解物として

が検出された。滅菌土壌中でもチフェンスルフロメチル は緩やかに消失し、Keyport 土壌では 4 週後に 41.4%、52 週後に

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

1.6%に、Flanagan 土壌では 4 週後に 51.1%、52 週後に 9.3%となった。滅菌土壌での抽出物中に、非滅菌土壌で認められた分解物以外の新しい分解物は認められず、も検出されなかった。

表 2. Keyport 土壌における放射能組成(回収された放射能に対する割合(%))

分解物		経過時間(週)												
		0	0.5	1	2	3	4	6	8	11	14	20	40	52
非滅菌土壌	チフェンスMフロムチM[A]	97.1	15.5	7.5	7.9	3.1	2.4	1.6	2.5	1.4	2.2	1.6	3.3	1.2
滅菌土壌	チフェンスMフロムチM[A]				66.0		41.4	35.3	25.5			7.7		1.6

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 3. Flanagan 土壌における放射能組成(回収された放射能に対する割合(%))

分解物	経過時間(週)													
	0	0.5	1	2	3	4	6	8	11	14	20	40	52	
非滅菌土壌	チフェンスルフロンメチル[A]	93.5	74.0	53.8	15.1	13.5	11.2	8.1	7.6	3.2	2.5	2.6	3.8	1.5
滅菌土壌	チフェンスルフロンメチル[A]				72.8		51.1	40.9	47.7			11.6		9.3

半減期；本試験条件下におけるチフェンスルフロンメチルの推定半減期は以下のとおりであった。

	Keyport 土壌	Flanagan 土壌
滅菌土壌	約 24 日	約 32 日
非滅菌土壌	2 日	6 日

推定分解経路；非滅菌土壌における主分解経路は、

が推察される。推定分解経路図を図 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デュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

図1 好氣的土壌におけるチフェンスルフロロンメチルの推定分解経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

(2)好氣的土壤中動態試験

(資料 代-9)

試験機関：

報告書番号：

報告書作成年：

供試標識化合物： 標識 (以下、標識)
構造式；

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

試料採取；インキュベーション開始0、4、10、17日後、及び1、2、3、4、6、8、12、15ヵ月後に土壌と水酸化ナトリウム溶液を各2個のフラスコから採取した。

分 析；土壌を

結 果：結果を表1に示す。処理15ヵ月(約65週)後では、は処理放射能のわずか28.1%しか検出されなかった。

期は約8ヵ月(約34週)と算出された。

は

の初回半減

解経路を示す。

図1に推定分

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

図 1. 土壌における の推定分解経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

(3)土壌表面光分解動態試験

(資料 代-10)

試験機関：
報告書番号：
報告書作成年：

供試標識化合物：
ル(以下、
構造式；

標識または
標識体及び
標識体)

標識チフェンスルフロメチ

化学名；メチル=3-[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]カルボニル]アミノ]スルホニル]-2-チオフェンカルボキシレート

比放射能及び放射化学的純度；

標識体		
比放射能；		
放射化学的純度；		

供試土壌：Flanagan 土壌を空気乾燥させた後に、1 mm の篩を通したものをを用いた。土壌特性を下表に示す。

砂 (0.05~2.0 mm)	2 %
微砂(0.002~0.05 mm)	81 %
粘土(<0.002 mm)	17 %
有機物	4.3 %
pH	5.4
陽イオン交換容量	21.1 meq/100 g
由来	米国、Rochelle
土性分類	シルト質壤土

光源：自然太陽光を光源とした。本試験機関(北緯)の屋上で、 年 8 月 13 日から 9 月 12 日までの間太陽光に暴露した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

方 法：

試験溶液の調製； 標識溶液は 0.5 mg の 標識体を 20 mL のアセトニトリルに溶解して調製した。放射能の希釈には非標識体のほかに、マススペクトルの識別を容易にするために 標識体を用いた。 標識溶液は 1.1 mg の 標識体を 20 mL のアセトニトリルに溶解して調製した。

試験設計； 50 g の土壌を約 30 mL の水と混合してスラリーを調製し、ガラスプレートにテープで固定した顕微鏡用スライドに TLC スプレッターで塗布した。スライドは数日間、室内で空気乾燥させた。各スライド上の土壌は面積 18 cm²、厚さ約 1 mm であった。各スライドを 0.31 mL の 標識体溶液、または 0.28 mL の 標識体溶液で処理した。この処理で 15 µg のチフェンスルフロメチルが適用されたことになり、これは推定最大使用量の 2 倍である 83 g a. i. /ha に相当した。これらのスライドを、冷却循環水浴で 25°C に維持した Lucite[®] のサンプル箱に入れ、光照射用は石英製のふたで覆った。暗所対照用はふたに不透明なテープを貼って遮光した。放出された は 1N 水酸化ナトリウムで捕集した。各標識体に付き、照射用 1 個、暗所対照用 1 個のサンプル箱(8 スライド/箱)を使用した。

試料採取； 照射試料は試験開始 0、2、7、14、21 及び 30 日後に、暗所対照試料は 7、14、21 及び 30 日後に採取した(1 スライド/標識)。

放射能の抽出； 抽出手順を下図に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

分析方法；放射能は液体シンチレーションカウンター(LSC)で測定し、放射能成分の分析には高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いた。

結果：

分布；結果を表 1 に示す。いずれの標識体試験においてもアセトン/炭酸アンモニウム抽出液中に回収された放射能は時間とともに低下し、NaOH 抽出液中の量が増加した。残渣画分の放射能の量も時間とともに増加した。 $^{14}\text{CO}_2$ は 標識体を用いた試験でのみ検出され、30 日後では処理放射能の 7.6%に達した。暗所対照試料では $^{14}\text{CO}_2$ は検出されなかった。

表 1. 放射能分布(処理放射能に対する%)

処理	経過 日数	標識					標識				
		アセトン* 抽出液	NaOH 抽出液	$^{14}\text{CO}_2$	残渣	合計	アセトン* 抽出液	NaOH 抽出液	$^{14}\text{CO}_2$	残渣	合計
光 照 射	0	96.9	-	<0.01	1.1	98.0	98.9	-	<0.01	2.0	100.9
	2	87.4	5.8	1.0	0.6	94.8	88.4	3.3	<0.01	0.8	92.5
	7	70.5	11.2	3.7	1.4	86.8	85.5	10.8	<0.01	1.8	98.1
	14	63.4	9.2	5.8	1.0	79.4	77.8	10.6	<0.01	1.7	90.1
	21	58.5	13.6	7.0	2.5	81.6	78.2	13.6	<0.01	4.5	96.3
	30	51.0	7.9	7.6	6.0	72.5	73.9	10.6	<0.01	3.3	87.8
暗 所	7	72.5	8.1	<0.01	1.4	82.0	79.6	10.0	<0.01	1.3	90.9
	14	73.1	11.8	<0.01	1.2	86.1	80.5	9.9	<0.01	0.7	91.1
	21	76.3	9.6	<0.01	3.0	88.9	78.2	14.8	<0.01	3.0	96.0
	30	66.5	11.5	<0.01	4.5	82.5	71.8	9.2	<0.01	5.1	86.1

* 混合後のアセトン/炭酸アンモニウム抽出液を指す。

分解； 標識体を処理した土壌の抽出物の分析結果を表 2(光照射土壌)及び表 3(暗所対照土壌)に示す。親化合物は速やかに分解され、

が検出された。光照射及び暗所対照試料のいずれにおいても分解物の組成は近似しており、光照射によって新たな分解物は生成されないことが示された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 2. 標識体処理土壌(光照射)から抽出された放射能成分(処理放射能に対する%)

経過 日数	抽出	チフェンスル フロンメチル [A]	
0	アセトン	96.9	
2	アセトン	78.9	
	NaOH	.*	
	合計	78.9	
7	アセトン	53.9	
	NaOH	0.1	
	合計	54.0	
14	アセトン	41.4	
	NaOH	<0.2	
	合計	41.4	
21	アセトン	31.1	
	NaOH	<0.2	
	合計	31.1	
30	アセトン	19.6	
	NaOH	0.3	
	合計	19.9	

*: 測定せず

表 3. 標識体処理土壌(暗所対照)から抽出された放射能成分(処理放射能に対する%)

経過 日数	抽出	チフェンスル フロンメチル [A]	
7	アセトン	57.6	
	NaOH	0.2	
	合計	57.8	
14	アセトン	51.2	
	NaOH	<0.2	
	合計	51.2	
21	アセトン	42.7	
	NaOH	0.6	
	合計	43.3	
30	アセトン	32.3	
	NaOH	0.2	
	合計	32.5	

標識チフェンスルフロンメチルで処理した土壌からの抽出物の分析結果を表 4(光照射土壌)及び表 5(暗所対照土壌)に示す。親化合物の減少速度は

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

標識体試験の場合と同様であった。主たる分解物は、

検出された。また、

表 4. 標識体処理土壌(光照射)から抽出された放射能成分(処理放射能に対する%)

経過 日数	抽出	チフェンスル フロンチル[A]	
0	アセトン	98.4	
2	アセトン	79.6	
	NaOH	-*	
	合計	79.6	
7	アセトン	59.8	
	NaOH	0.1	
	合計	59.9	
14	アセトン	43.9	
	NaOH	-	
	合計	43.9	
21	アセトン	35.6	
	NaOH	0.1	
	合計	35.7	
30	アセトン	28.3	
	NaOH	1.1	
	合計	29.4	

*: 測定せず

表 5. 標識体処理土壌(暗所対照)から抽出された放射能成分(処理放射能に対する%)

経過 日数	抽出	チフェンスル フロンチル[A]	
7	アセトン	63.4	
	NaOH	<0.2	
	合計	63.4	
14	アセトン	52.1	
	NaOH	<0.2	
	合計	52.1	
21	アセトン	48.3	
	NaOH	0.1	
	合計	48.4	
30	アセトン	41.4	
	NaOH	0.1	
	合計	41.5	

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

分解速度；一次反応速度式のパラメーターを表 6 に示す。土壌上のチフェンスルフロンメチルは、自然太陽光の下では暗所に比較して、幾分速く分解した。半減期は太陽光の下では 14~18 日であったのに対し、暗所では 21~26 日であった。

表 6. チフェンスルフロンメチルの分解における一次反応速度式パラメーター

試料		一次反応速度定数(K)		r ²	半減期(t _{1/2})	
		(日) ⁻¹	(ワット時/m ²) ⁻¹		日	ワット時/m ²
標識体	光照射	5.01 × 10 ⁻²	1.09 × 10 ⁻⁵	0.983	13.8	6.36 × 10 ⁴
	暗所	3.32 × 10 ⁻²	NA	0.935	20.9	NA
標識体	光照射	3.93 × 10 ⁻²	8.53 × 10 ⁻⁶	0.950	17.6	8.12 × 10 ⁴
	暗所	2.68 × 10 ⁻²	NA	0.882	25.8	NA

NA：該当せず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

4. 水中動態に関する試験

(1)加水分解動態試験

(資料 代-11)

試験期間：

報告書番号：

報告書作成年：

供試標識化合物： 標識または 標識チフェンスルフロメチ
 ル(以下、 標識体または 標識体)
 構造式；

- ① 標識体
 比放射能； $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ (MBq/mg) 放射化学的純度； %
- ② 標識体
 比放射能； $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ (MBq/mg) 放射化学的純度； %

化学名； メチル=3-[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]カルボニル]アミノ]スルホニル]-2-チオフェンカルボキシレート

供試水溶液： 使用した緩衝液及び調製方法を次表に示す。調製した緩衝液を蒸留脱イオン水で10倍に希釈し、未希釈の緩衝液とともに15 psi、120°Cで1時間、5日間連続して高圧蒸気滅菌した。

pH	緩衝液	調製方法
pH 5	フタル酸水素カリウム-水酸化ナトリウム	0.001Mフタル酸水素カリウム 500 mLと0.001M水酸化ナトリウム 226 mLを、蒸留脱イオン水で希釈して1Lとした。
pH 7	リン酸水素カリウム-水酸化ナトリウム	0.001Mリン酸水素カリウム 500 mLと0.001M水酸化ナトリウム 290 mLを、蒸留脱イオン水で希釈して1Lとした。
pH 9	ホウ酸ナトリウム-塩酸	2.5×10^{-4} Mホウ酸ナトリウム 500 mLと0.001M塩酸 45 mLを、蒸留脱イオン水で希釈して1Lとした。

方法：

加水分解溶液の調製； 標識体をアセトニトリルに溶解し、滅菌脱イオン水で希釈して500 ppmの標準液を調製した。この標準液を滅菌緩衝液のそれぞれで希釈し、3種の5.0 ppm(未希釈緩衝液使用)及び3種の0.5 ppm(希釈緩衝液使用)加水分解溶液を調製した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

試料採取； 各溶液を 25℃の暗所でインキュベーションし、調製直後(0 日後)及び調製 1、2、3、6、8、10、14、21、30 日後に試料を採取した。さらに、2 種の pH5 溶液からは、1 時間及び 4 時間後にも試料を採取した。

分析方法； 溶液中の放射能は液体シンチレーションカウンター(LSC)で測定した。分解物の分離、精製及び同定には薄層クロマトグラフィー(TLC)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、質量分析(MS)、核磁気共鳴(NMR)及び赤外吸収(IR)を用いた。放射能成分の抽出手順及び分析法を下図に示す。

標識体試験； pH5 の緩衝液(クエン酸/リン酸水素二カリウム)中で 260 ppm の標識体を用いて補足的な加水分解試験を行い、同様に生成物を分析した。

結果： 標識体試験の結果を表 1~3、並びに図 1 及び 2 に示す。

加水分解速度は pH5 の緩衝液中で最も速く、初回半減期は 0.5 及び 5.0 ppm の初期濃度で 4~6 日の範囲であった。pH5 に比較し、pH7 及び pH9 における加水分解は著しく遅く、30 日間のインキュベーション後でも 82~92%が親化合物のまま存在した。各 pH 及び溶液濃度において、
が主たる加水分解物であった。pH5
では、

を占めた。

標識体試験の結果、主たる生成物は

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デュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 1. pH9 における 標識体の加水分解(初期濃度に対する%)

経過日数	分解物		総回収率 (%)
	チフェンスルフロメチル[A]		
初期濃度 0.5 ppm			
0	104.5		
1	89.4		
3	92.0		
6	90.0		
8	91.1		
10	91.8		
14	90.0		
21	85.5		
30	82.3		
初期濃度 5.0 ppm			
0	110.6		
1	108.8		
3	104.8		
6	101.6		
8	97.5		
10	94.8		
14	94.6		
21	92.7		
30	87.6		

*: 塩化メチレン抽出後の酸性水相中における放射能の初期濃度に対する割合(%)

表 2. pH7 における 標識体の加水分解(初期濃度に対する%)

経過日数	分解物		総回収率 (%)
	チフェンスルフロメチル[A]		
初期濃度 0.5 ppm			
0	103.1		
1	101.2		
3	99.7		
6	101.1		
8	99.0		
10	100.7		
14	97.3		
21	94.1		
30	92.0		
初期濃度 5.0 ppm			
0	103.6		
1	98.9		
3	101.0		
6	102.4		
8	100.1		
10	99.6		
14	97.0		
21	95.3		
30	89.5		

*: 塩化メチレン抽出後の酸性水相中における放射能の初期濃度に対する割合(%)

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 3. pH5 における 標識体の加水分解(初期濃度に対する%)

経過日数	分解物		総回収率 (%)
	チフェンスルフロン メチル[A]		
初期濃度 0.5 ppm			
0	112.5		
0.04	109.8		
0.17	102.9		
1	93.0		
3	68.3		
6	50.1		
8	36.9		
10	27.8		
14	13.6		
21	6.0		
30	3.0		
初期濃度 5.0 ppm			
0	106.1		
0.04	105.7		
0.17	100.2		
1	82.1		
3	62.6		
6	36.0		
8	24.9		
10	18.2		
14	8.5		
21	2.8		
30	4.0		

* 塩化メチレン抽出後の酸性水相中における放射能の初期濃度に対する割合(%)

半減期； 各緩衝液における 標識体の推定半減期を以下に示す[申請者注：推定半減期は申請者による算出]。

pH5		pH7		pH9	
0.5ppm	5.0ppm	0.5ppm	5.0ppm	0.5ppm	5.0ppm
4.8 日 (DFOP)	3.8 日 (DFOP)	193.8 日 (SFO)	170.5 日 (SFO)	191.0 日 (DFOP)	165.3 日 (DFOP)

推定加水分解経路；

pH5 における推定加水分解

経路を図 3 に示す。

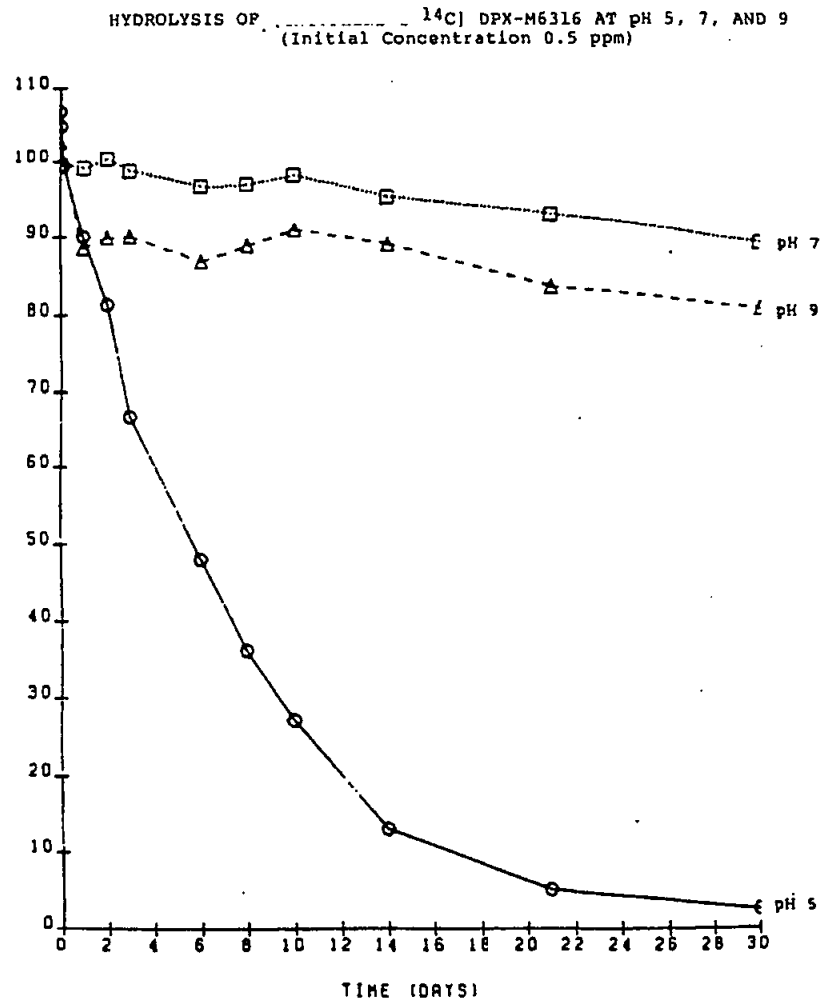


図1 pH5、7及び9における
の減衰(初期濃度 0.5 ppm)

標識体

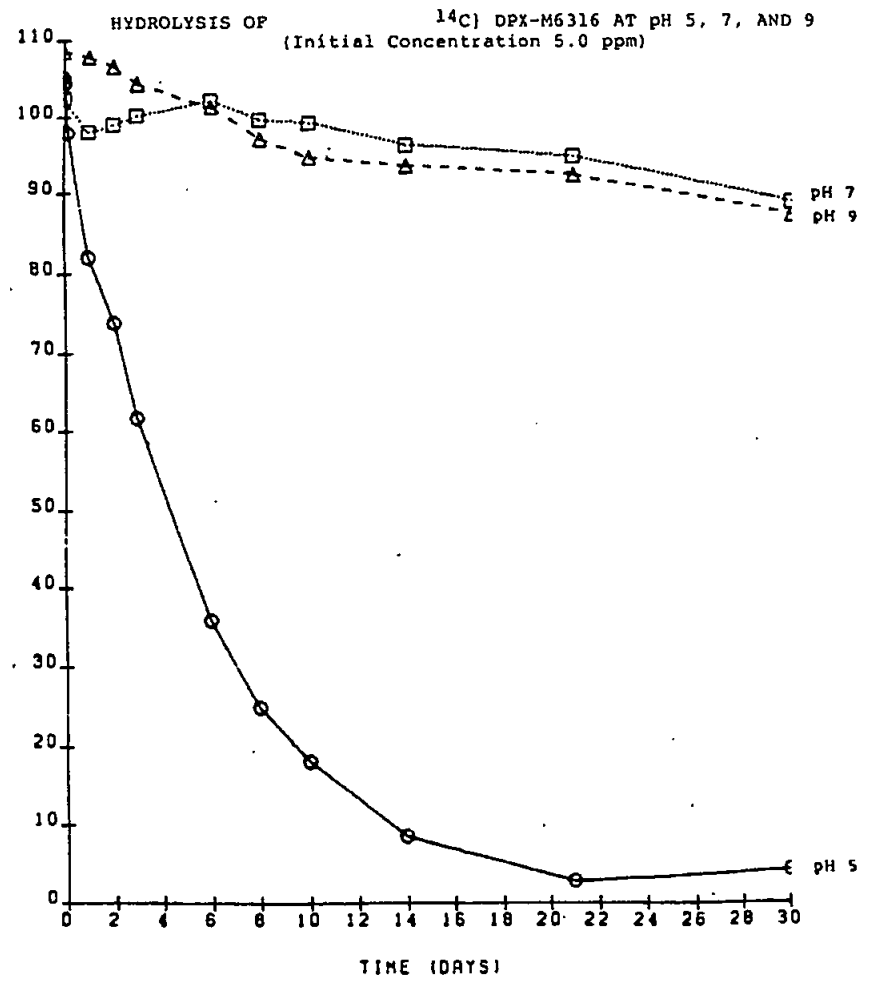


図2 pH5、7及び9における
の減衰(初期濃度 5.0 ppm)

標識体

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

図 3. pH5 におけるチフェンスルフロメチルの推定加水分解経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

(2)水中光分解動態試験

1. 緩衝液中光分解試験

(資料 代-12)

試験機関:

報告書番号:

報告書作成年:

供試標識化合物: 標識及び 標識チフェンスルフロンメチル
(以下、 標識体及び 標識体)
構造式;

化学名; メチル=3-[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]カルボニル]アミノ]スルホニル]-2-チオフェンカルボキシレート

比放射能及び放射化学的純度; 次表に示す。

供試標識化合物	標識体	標識体
比放射能;	μCi/mg (MBq/mg)	μCi/mg (MBq/mg)
放射化学的純度;	%	%

供試水: Milli-Q®で精製した蒸留水で調製し、高圧滅菌した以下の緩衝液を用いた。

pH 5.0	10 mM 酢酸ナトリウム緩衝液
pH 7.0	10 mM リン酸ナトリウム緩衝液
pH 9.0	10 mM ホウ酸ナトリウム緩衝液

光源: 自然太陽光

本試験機関(北緯)の屋上で、 年7月29日午前9時30分から同8月13日午前9時まで暴露した。測定波長範囲は285~2800nm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デュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

方 法：

試験溶液； 供試標識化合物の保存溶液を HPLC 用アセトニトリルで調製した。試験溶液中のアセトニトリル濃度は 0.5%であった。

供試標識化合物	濃度
標識体	1.90 mg/mL
標識体	1.83 mg/mL

上記の保存溶液から以下の試験溶液を調製した。放射能の希釈には非標識体のほかに、マスペクトルの識別を容易にするために 標識体を用いた。

試験項目	緩衝液	調製方法	チフェンスルフロ ンメチル濃度
光分解速度* + 光分解物	pH 5.0、7.0 または 9.0	緩衝液 300 mL + 標識体保存溶液 0.79 mL	10 ppm
	pH 7.0	緩衝液 300 mL + 標識体保存溶液 0.82 mL	10 ppm

*： 標識体処理区では、加水分解の影響を補正した光分解速度の算出を行った。

試験容器； ウォータージャケット付きガラス製ビーカーに石英製のふたをつけた容器を使用した。ビーカー横にはサンプル採取用のテフロン栓を取り付け、また上部には気流引き出し口を設けて、揮発性物質を 1N 水酸化ナトリウムで捕集した。容器は 25°Cに維持した。

試験溶液の採取； 太陽光に暴露したサンプルを試験開始 4、8、30、72、144、240 及び 336 時間後に採取した。暗所で、25°Cでインキュベートした対照の試験溶液のサンプルは、試験開始時並びに 72、144、240 及び 336 時間後に採取した。

分析方法； 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。放射能成分の分析には高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、ガスクロマトグラフィー/質量分析(GCMS)、核磁気共鳴(NMR)及び紫外/可視スペクトル分析(UV/VIS)を用いた。

結 果：

分解速度； 遮光下での試験溶液中のチフェンスルフロンの経時的濃度変化を表 1 に、一次反応と仮定した場合のパラメーターを表 2 に示す。pH 7.0 での加水分解が最も緩慢で、半減期は 4400 時間以上であった。pH5.0 及び pH9.0 ではチフェンスルフロンの安定性は低く、半減期はそれぞれ 608 時間及び 381 時間であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 1. 各種緩衝液中のチフェンスルフロメチル濃度(親化合物当量、ppm)

試料採取時間	pH 5.0	pH 7.0	pH 7.0	pH 9.0
標識位置				
0(時間)	10.1 (10.0)	10.4 (10.2)	9.7 (9.8)	10.5 (10.0)
72	9.1 (10.5)	10.0 (10.8)	9.7 (10.0)	9.0 (10.8)
144	8.0 (10.2)	10.1 (10.4)	9.4 (10.1)	7.8 (10.5)
240	7.5 (10.1)	9.8 (10.4)	9.5 (10.1)	6.7 (10.4)
336	6.8 (10.3)	9.8 (10.7)	9.4 (10.2)	5.6 (10.8)

()内の数値は親化合物換算した溶液中総放射能濃度(ppm)

表 2. チフェンスルフロメチルの加水分解における速度則パラメーター

標識位置	緩衝液	一次反応速度定数(K) (時間) ⁻¹	半減期(t _{1/2}) (時間)
	pH 5.0	1.14×10^{-3}	608
	pH 7.0	1.57×10^{-4}	4414
	pH 7.0	-	-
	pH 9.0	1.82×10^{-3}	381

-: 分解が緩慢で明らかな勾配を算出することができなかった。

太陽光を照射した試験溶液中のチフェンスルフロメチルの濃度変化を、照射時間数及び累積暴露量ワット時m²とともに表 3 に示す。また、一次反応速度式に従うと仮定した場合のパラメーターを表 4 に示す。

すべての試験溶液において、チフェンスルフロメチルは非常に速やかに分解され、半減期は溶液の pH により 97~125 時間であった。pH5.0 及び pH9.0 での分解(t_{1/2} = 97~98 時間)は、pH7.0 での分解(t_{1/2} = 125 時間)に比較して、さらに速やかであった。しかし、暗所対照区試料の測定結果より、試験区では光分解のほかに加水分解も有意に進行していたと考えられたことから、光照射区試料の測定結果より算出した速度定数から暗所対照区の分解速度定数を引くことで補正を行い、チフェンスルフロメチルの光分解速度定数及び半減期を求めた。

加水分解成分について補正後の光分解速度及び半減期は同等であり(117~129 時間)、pH に依存しないことが示された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 3. 太陽光照射緩衝液中におけるチフェンスルフロンの濃度(親化合物当量、ppm)

試料採取時間 (時間)	累積光強度 ワット時/m ²	標識位置及び pH			
		pH 5.0	pH 7.0	pH 7.0	pH 9.0
0	0	10.1(10.0)	10.4(10.2)	9.7(9.8)	10.5(10.0)
4	2663	9.1(10.3)	9.6(10.5)	9.2(10.3)	9.3(10.5)
8	5129	8.4(10.6)	9.2(10.9)	8.6(10.5)	8.6(10.9)
30	7808	7.4(10.3)	8.3(10.6)	8.0(10.3)	7.6(10.8)
72	15140	6.2(11.1)	7.2(11.4)	6.9(11.0)	6.0(11.4)
144	34851	3.4(9.9)	4.6(10.4)	4.2(10.3)	3.3(10.6)
240	58082	1.7(9.5)	2.5(10.2)	2.4(10.2)	1.6(10.3)
336	81129	0.9(9.3)	1.6(10.0)	1.5(10.0)	0.9(10.3)

()内の数値は親化合物換算した溶液中総放射能濃度(ppm)

表 4. チフェンスルフロンの水中光分解における速度則パラメーター

緩衝液	一次反応速度定数(K) (時間) ⁻¹		半減期(t _{1/2}) (時間)	
	太陽光暴露 (光分解+加水分解)	補正後 (光分解-加水分解)	太陽光暴露 (光分解+加水分解)	補正後 (光分解-加水分解)
pH 5.0 ^a	7.06 × 10 ⁻³	5.92 × 10 ⁻³	98	117
pH 7.0 ^a	5.53 × 10 ⁻³	5.38 × 10 ⁻³	125	128
pH 7.0 ^b	5.55 × 10 ⁻³	-	125	-
pH 9.0 ^a	7.18 × 10 ⁻³	5.36 × 10 ⁻³	97	129

^a: 標識体試験

^b: 標識体試験

-: 分解が緩慢であり、明らかな勾配を算出することができなかった。

北緯 35°、春の太陽光換算結果を表 5 に示す[申請者注: 半減期の換算は申請者による実施]。

表 5. 各緩衝液における推定半減期(北緯 35°、春の太陽光換算)

	pH5	pH7	pH9
標識体	168 時間	—	184.8 時間
標識体	—	182.4 時間	—

分解; pH7.0 条件での

標識体試験で得られた、放射能組成(HPLC 分析

による)を表 6 に示す。少量の光分解物が多数認められた。かなりの量の

が検出され、

の完全な分解が示唆された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 6. 太陽光照射における放射能組成 - 標識体試験、pH7.0(総放射能に対する%)

HPLC 画分(分) ^a	同定	合計暴露時間(明暗合計)			
		72	144	240	336
0~2.0					
2.5~5.0					
5.5~7.0					
7.5~8.5					
9.0~10.0					
10.5~19.0					
19.5~20.5					
21.0~22.5					
23.0~24.0					
24.5~25.5					
26.0~28.0					
28.5~30.5	チフェンスルフロメチル[A]	67.3	44.1	28.2	17.1
31.0~32.0					
32.5~34.0					
34.5~36.0					

^a: 記載の時間で溶出したすべてのピークの合計。

^b: 12 の生成物が混合していたが、いずれも総放射能の 4%に満たなかった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

標識体試験で得られた放射能組成(HPLC 分析による)を表 7 に示す。暴露 336 時間後で、
が生成された。

表 7. 太陽光照射における放射能組成- 標識体試験(総放射能に対する%)

HPLC 画分(分) ^a	同定	合計暴露時間(明暗合計)			
		72	144	240	336
0~2.5					
3.0~4.5					
5.0~7.5					
8.0~9.0					
9.5~11.0					
11.5~12.5					
13.0~14.5					
15.0~19.5					
20.0~21.5					
22.0~24.0					
24.5~25.5					
26.0~27.0					
27.5~29.0					
29.5~31.5	チフェンスルフロンメチル[A]	63.6	41.2	25.5	15.4
32.0~33.5					
34.0~35.0					
35.5~36.0					

^a: 記載の時間で溶出したすべてのピークの合計。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

チフェンスルフロンメチルの推定される光分解経路図を以下に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

2. 精製水及び自然水中光分解動態試験

(資料 代-13)

試験機関：
報告書番号：
報告書作成年：

供試化合物：チフェンスルフロメチル純品
構造式：

化学名；メチル=3-[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]カルボニル]アミノ]スルホニル]-2-チオフェンカルボキシレート
純度； %

供試水溶液：

蒸留水；脱イオン水を MILLI Q SYSTEM で精製した後、濾過滅菌した蒸留水
自然水； で採取した 流域の河川水(pH6.8)をそのまま及び濾過滅菌したもの

光源；キセノンショートアークランプ 6.5 kW
280 nm 以下及び 800 nm 以上の波長をカットするフィルターを使用

光強度；290～2000 nm で 32.152 mW · hr/cm²
290～400 nm で 2.283 mW · hr/cm²
この値は赤道直下の自然太陽光の照射強度のほぼ 3 分の 1 に相当し、試験溶液に 24 時間照射した場合、自然太陽光の下に約 8 時間放置したのと同様である。

方法：

試験溶液の調製；供試化合物を 500 ppm(500 µg/mL)の濃度でメタノールに溶解した。その一部を光照射用は石英製の試験管、暗所対照用はパイレックス製のガラス試験管に取り、窒素気流下で溶媒を除去した後に供試水を加え、濃度 5 ppm の試験溶液を調製した。

試験設計；光源から 70 cm の位置で同心円上に試験管を並べ、キセノン光を連続照射した。暗所対照用の試験管はアルミ箔で覆い、遮光した。試験溶液の水温は、光照射で 24～27°C、暗所対照で 20～24°Cであった。試験開始 0、3、6、24 及び 48 時間後

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

に溶液を採取して、供試化合物の濃度を測定した。

分析方法；チフェンスルフロメチル濃度は HPLC を用いた絶対検量線法で定量した。

検出限界は 0.2 ppm、回収率は 98~100%(5ppm 添加時)であった。

結果：

分布；試験溶液中のチフェンスルフロメチルの経時的濃度変化を表 1 に示す。水中のチフェンスルフロメチルは光照射 3 時間後で添加量の 18~20%、6 時間後で 35~39%、24 時間後で 76~90%、48 時間後で 94%以上が分解した。滅菌蒸留水、滅菌河川水及び河川水の間で、分解速度の差はほとんど認められなかった。

表 1. 試験溶液中のチフェンスルフロメチル濃度

経過時間 (時間)		試験溶液					
		滅菌蒸留水		滅菌河川水		河川水	
		測定値 (ppm)	残存率* (%)	測定値 (ppm)	残存率* (%)	測定値 (ppm)	残存率* (%)
0	光照射	4.9	100	4.9	100	5.0	100
	暗所対照	5.0	100	4.9	100	5.0	100
3	光照射	3.9	80	4.0	82	4.0	80
	暗所対照	5.0	100	5.0	102	5.0	100
6	光照射	3.0	61	3.2	65	3.2	64
	暗所対照	5.0	100	4.8	100	4.9	98
24	光照射	0.5	10	1.2	24	1.0	20
	暗所対照	4.9	98	4.9	98	4.8	96
48	光照射	<0.2	<4	0.3	6	0.2	4
	暗所対照	4.8	96	4.8	98	4.7	94

*：経過時間 0 の値を 100 とする。

半減期；半減期はいずれの試験溶液においても 7~12 時間であり、急速に分解することが明らかとなった。各試験系での半減期及び北緯 35 度春の太陽光換算値を表 2 に示す。[申請者注：北緯 35 度春の太陽光換算値は申請者による算出。]

暗所対照試験ではいずれの溶液中でもチフェンスルフロメチルは安定であり、加水分解や微生物による分解は認められなかった。従って、光照射した試験溶液で認められた分解の主たる要因は、光が関与した分解であることが明らかとなった。

表 2. チフェンスルフロメチルの推定水中光分解半減期

	滅菌蒸留水	滅菌河川水	河川水
試験条件下	7.2 時間	12.0 時間	10.4 時間
東京春換算値*	21.1 時間	35.2 時間	30.5 時間

*申請者による算出

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

3. 緩衝液及び自然水中光分解試験

(資料 代-14)

試験機関：

報告書番号：

報告書作成年： [GLP対応]

供試化合物： 標識及び 標識チフェンスルフロメチル(以下、
標識体及び 標識体)
構造式；

化学名；メチル=3-[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]カルボニル]アミノ]スルホニル]-2-チオフェンカルボキシレート

比放射能及び放射化学的純度；

供試化合物	標識体	標識体
比放射能	$\mu\text{Ci}/\text{mg}$ (MBq/mg)	$\mu\text{Ci}/\text{mg}$ (MBq/mg)
放射化学的純度	%	%

供試水：自然水(Delaware州Newcastle郡のLums池より採取した池水、pH7)及び0.01Mリン酸緩衝液(pH7)。緩衝液は、0.02 M リン酸二水素ナトリウム水溶液及び0.02 Mリン酸水素二ナトリウム水溶液を混合し、1.0 N NaOHでpHを7に調整し作成した。供試水は0.2 μm のフィルターで滅菌した。

光源：キセノンランプ(290 nm 以下はガラスフィルターで遮光)

光強度：463 W-hr/m²/日(測定範囲；284~386 nm)

方法：

試験溶液及び容器；供試化合物をアセトニトリルに溶解し、石英製蓋付滅菌済広口瓶の試験容器内の供試水に添加して5 ppmの試験溶液(100 mL)を調製した。試験容器をキセノン光照射器内に設置し、25±1°Cで15日間連続照射した。暗所対照区の試験容器はアルミ箔で被い、暗所でインキュベートした。光照射区の試験容器はエチレングルコール及びNaOHトラップに接続して揮発性物質を採取した。

試料採取；供試化合物添加直後(0日後)、0.5、1、2、3、5、7及び15日後にそれぞれの供試水から1点の試料を採取した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

分析方法；試料中の総放射能を LSC で測定した。分解物の定量及び同定は、HPLC を用いて行った。

結果：

物質収支及び分布；全試験期間中の試験系における放射能の物質収支を表 1 に示す。物質収支は処理放射能の 95.5～106.5%の範囲内であった。

表 1. 物質収支

供試化合物	供試水	処理放射能に対する割合(%AR)	
		平均	範囲
標識体	光照射自然水	99.7	97.1～102.3
	光照射 pH7 緩衝液	100.3	96.6～103.6
	暗所対照	96.8	95.5～100.0
標識体	光照射自然水	102.3	100.0～106.5
	光照射 pH7 緩衝液	102.1	99.1～105.6
	暗所対照	100.2	99.1～101.5

自然水における放射能分布を表 2 に示す。

自然水に添加した 標識体は、光照射開始 0 日後には処理放射能の 96.9%であったが、2 日後には処理放射能の 7.2%に急速に減少した。

標識体は、光照射開始 0 日後には処理放射能の 96.0%であったが、2 日後には処理放射能の 7.1%に急速に減少した。いずれの供試化合物も、光照射開始 3 日後までに検出限界未満となった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 2. 自然水における放射能分布

供試化合物	試料 採取日	処理放射能に対する割合(%)				
		水層			CO ₂	合計
		チフェンスル フロンメチル	その他	小計		
標識体	0	96.9	3.1	100.0	NA	100.0
	0.5	64.3	38.0	102.3	NA	102.3
	1	32.9	67.6	100.5	0.3	100.8
	2	7.2	90.1	97.3	1.0	98.3
	3	ND	97.3	97.3	1.5	98.8
	5	ND	94.0	94.0	3.1	97.1
	7	ND	95.8	95.8	5.4	101.2
	15	ND	89.4	89.4	9.8	99.2
標識体	0	96.0	4.0	100.0	NA	100.0
	0.5	47.5	52.9	100.4	NA	100.4
	1	25.6	74.8	100.4	0.1	100.5
	2	7.1	94.6	101.4	0.3	101.7
	3	ND	100.4	100.4	0.6	101.0
	5	ND	101.2	101.2	1.3	102.5
	7	ND	104.5	104.5	2.0	106.5
	15	ND	97.9	101.6	4.5	102.4

ND : 検出されず NA : 分析せず

滅菌 pH7 緩衝液における放射能分布(光照射区及び暗所対照区)を表 3 に示す。

滅菌 pH7 緩衝液に添加した 標識体は、光照射開始 0 日後には処理放射能の 96.6%であったが、2 日後には処理放射能の 10.2%に急速に減少した。

標識体は、光照射開始 0 日後には処理放射能の 96.0%であったが、2 日後には処理放射能の 3.7%に急速に減少した。いずれの供試化合物も、光照射開始 3 日後までに検出限界未満となった。

暗所対照区では、滅菌 pH7 緩衝液に添加した 標識体は、試験開始 0 日後には処理放射能の 96.8%で、15 日後には処理放射能の 87.6%であった。

標識体は、試験開始 0 日後には処理放射能の 98.8%であったが、15 日後には処理放射能の 81.8%であった。

チフェンスルフロンメチルは自然水及び pH 7 緩衝液において速やかに光分解され、生成された 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デュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 3. 滅菌 pH7 緩衝液における放射能分布

(1) 光照射区

供試化合物	試料 採取日	処理放射能に対する割合(%)				
		水層			CO ₂	合計
		チフェンスル フロンメチル	その他	小計		
標識体	0	96.6	3.4	100.0	NA	100.0
	0.5	66.7	34.6	101.3	NA	101.3
	1	58.7	43.0	101.7	0.3	102.0
	2	10.2	93.3	102.6	1.0	103.6
	3	ND	98.9	98.9	1.7	100.6
	5	ND	96.4	96.4	3.0	99.4
	7	ND	94.8	94.8	4.4	99.2
	15	ND	92.1	92.1	4.5	96.6
標識体	0	96.0	4.0	100.0	NA	100.0
	0.5	41.7	57.4	99.1	NA	99.1
	1	16.9	82.6	99.5	0.1	99.6
	2	3.7	98.7	102.4	0.1	102.5
	3	ND	102.8	102.8	0.2	103.0
	5	ND	102.0	102.0	0.5	102.5
	7	ND	103.8	103.8	0.7	104.5
	15	ND	103.9	103.9	1.7	105.6

ND : 検出されず NA : 分析せず

(2) 暗所対照区

供試化合物	試料 採取日	処理放射能に対する割合(%)				
		水層			CO ₂	合計
		チフェンスル フロンメチル	その他	小計		
標識体	0	96.8	3.2	100.0	NA	100.0
	1	94.1	3.6	97.7	NA	97.7
	2	90.9	4.6	95.5	NA	95.5
	3	91.6	4.4	96.0	NA	96.0
	5	91.5	4.1	95.6	NA	95.6
	7	91.3	5.2	96.5	NA	96.5
	15	87.6	8.4	96.0	NA	96.0
標識体	0	98.8	1.2	100.0	NA	100.0
	1	88.9	10.8	99.7	NA	99.7
	2	88.1	10.9	99.0	NA	99.0
	3	87.8	12.9	100.7	NA	100.7
	5	87.2	11.9	99.1	NA	99.1
	7	87.6	13.6	101.2	NA	101.2
	15	81.8	18.5	100.3	NA	100.3

NA : 分析せず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

光分解；自然水及び pH7 緩衝液に供試化合物を添加した照射区における水層中の放射能成分の分析結果を表 4 及び 5 に示す。

自然水及び pH7 の緩衝液において、主要な光分解物として

検出

された。

表 4. 自然水照射区における水層中の放射能成分

標識位置	試料採取日	チフェンスル フロンメチル		水層 合計
	0	96.9		
	0.5	64.3		
	1	32.9		
	2	7.2		
	3	ND		
	5	ND		
	7	ND		
	15	ND		
	0	96.0		
	0.5	47.5		
	1	25.6		
	2	7.1		
	3	ND		
	5	ND		
	7	ND		
	15	ND		

数値は処理放射能に対する%

ND：検出されず *：複数成分で構成

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 5. pH7 緩衝液照射区における水層中の放射能成分

標識位置	試料採取日	チフェンスルフロンメチル		
	0	96.6		
	0.5	66.7		
	1	58.7		
	2	10.2		
	3	ND		
	5	ND		
	7	ND		
	15	ND		
	0	96.0		
	0.5	41.7		
	1	16.9		
	2	3.7		
	3	ND		
	5	ND		
	7	ND		
	15	ND		

数値は処理放射能に対する%

ND：検出されず *：複数成分で構成

推定半減期；光分解半減期は一次反応速度式を用いて算出した。推定半減期を表 6 に示す。[申請者註：春の東京における推定半減期の算出は申請者による実施。]

表 6. 推定半減期

供試水	光照射区		暗所対照区
自然水	0.5 日	0.7 日(春の東京における推定半減期)	—
pH7 緩衝液	0.5 日	0.7 日(春の東京における推定半減期)	126 日

チフェンスルフロンメチルは水中において半減期 1 日以内で速やかに光分解された。

チフェンスルフロンメチルの推定水中光分解経路を図 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デュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

図 1. チフェンスルフロメチルの推定水中光分解経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

5. 土壌吸着性

(資料 代-15)

試験機関：

報告書作成年：

供試化合物：チフェンスルフロンメチル純品(純度： %)

構造式：

化学名；メチル=3-[[[(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ]カルボニル]アミノ]スルホニル]-2-チオフェンカルボキシレート

供試土壌：以下に示した水田土壌2種(茨城土壌、鹿児島土壌)及び畑地土壌2種(愛知土壌、熊本土壌)を供試した。

土壌名 (土壌番号)	茨城土壌 (5)	鹿児島土壌 (10)	愛知土壌 (15)	熊本土壌 (19)
土壌群名			シラス混入 灰褐色	灰色台地土 (火山灰土壌)
採取場所	植調研究所	植調 鹿児島試験地	愛知農総試	植調 熊本試験地
土性	軽埴土	砂埴土	砂質埴壤土	シルト質埴壤土
砂 %	39.8	71.7	68.0	30.6
シルト%	24.0	13.6	14.5	49.7
粘土 %	36.2	14.7	17.5	19.7
有機炭素含有率%	2.83	1.75	0.76	12.91
pH(H ₂ O)、pH(KCl)	6.4、5.7	6.2、5.5	7.1、6.0	7.4、6.7
陽イオン交換容量 (me/100g)	22.9	8.9	7.9	49.9
リン酸吸収係数	920	430	290	1850
粘土鉱物の種類	ハロイサイト	ハロイサイト	カオリン鉱物 イライト	パーミキュライト アロフェン
その他	洪積土			
水分%	2.5	3.0	1.6	23.9

試験方法：「OECD 試験指針-106-吸着/脱着」に基づいて実施した。

試験溶液の調製；供試化合物の7.5 mgを150 mLの0.01M塩化カルシウム溶液に加え、25°Cで24時間攪拌後に濾過して水溶液を調製した。これを0.01M塩化カルシウム溶液で希釈し、3.61、0.8815、0.1763及び0.03526 µg/mLの試験溶液を作成した。

吸着平衡化時間の測定；遠沈管に土壌5 gを秤量し、純水5 mLを加えて室温で24時間放置した。その後、0.8815 µg/mLの試験溶液20 mLを加えて共栓し、25±1°Cで4、

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

8 及び 16 時間攪拌した。遠沈管を 3000 rpm で 20 分間遠心分離後、水相 20 mL を採取し、HPLC よりチフェンスルフロメチルを定量した。水相中濃度の変化率が 10%以内となった経過時間を平衡化時間とした。

吸着等温試験；遠沈管に土壌 5 g を秤量し、純水 5 mL を加えて室温で 24 時間放置した。その後、各試験溶液 20 mL を加えて密栓し、25±1℃で 16 時間攪拌し、吸着平衡化させた。遠沈管を 3000 rpm で 20 分間遠心分離後、水相 20 mL を分取し、HPLC によりチフェンスルフロメチルの水相濃度を求めた。また、各土壌に 0.01M 塩化カルシウム溶液を 20 mL 加えたもの及び 0.8815 µg/mL の 0.01M 塩化カルシウム溶液のみ(土壌なし)を 20 mL 加えたものを同様に操作し、ブランク試験とした。

物質収支；0.8815 µg/mL の試験溶液を添加した遠沈管について、吸着平衡化後の水相の物質濃度を測定した。また、水分を含む固相の入った遠沈管の重量から、あらかじめ測定した空の遠沈管重量を差し引いて固相に含まれる水分量を算出し、固相水分中の物質量を求めた。次いで、遠沈管に 0.1M 炭酸アンモニウム溶液及びアセトンを加えて加熱還流抽出し、固相吸着量を実測した。この実測値から固相水分中の物質量を差し引いて土壌吸着量を算出し、初期添加量から土壌吸着量を差し引いて、水相中の回収量とした。物質濃度の測定には HPLC を用いた。

結果：

吸着平衡化試験；結果を表 1 に示す。平衡化時間は 16 時間であった。

表 1. 吸着平衡化試験

土壌番号	土性	振盪時間 (時間)	水相中の濃度 ¹⁾ (µg/mL)	変化率 ²⁾ (%)
5	軽埴土	4	0.598	—
		8	0.534	-11
		16	0.524	-2
10	砂壤土	4	0.654	—
		8	0.643	-2
		16	0.613	-5
15	砂質埴壤土	4	0.758	—
		8	0.756	0
		16	0.748	-1
19	シルト質埴壤土	4	0.640	—
		8	0.567	-11
		16	0.536	-6

¹⁾ 2 回実施した試験の平均値

²⁾ 変化率 = [(n 回時の濃度) - (n-1 回時の濃度)] / (n-1 回時の濃度) × 100

吸着等温試験；結果を表 2 に示す。土壌への吸着率は 4~17%であった。吸着平衡定数は 0.54~1.95、その相関係数は 0.97214~0.99639 であり、水相濃度と吸着量の間で高い相関が認められた。土壌の有機炭素含有率と吸着平衡定数との相関は相関係数 0.69488 と低く、土壌吸着平衡定数は 9 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デュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

表 2. 吸着等温試験

土壌番号	土性	吸着指数 1/n	吸着 平衡定数 K_F^{ads}	相関係数 r	有機炭素含 有量 OC%	有機炭素 吸着係数 $K_F^{ads_{oc}}{}^1)$	土壌 吸着率 %
5	軽埴土	1.218	1.91	0.97931	2.83	68	17
10	砂埴土	1.151	0.75	0.99639	1.75	43	4
15	砂質埴埴土	0.974	0.54	0.97151	0.76	71	9
19	シルト質埴埴土	1.277	1.95	0.97214	12.91	15	14

¹⁾ $K_F^{ads_{oc}} = K \times 100 / OC$

物質収支；結果を表 3 に示す。物質収支は 89.0～95.5%であった。また、供試土壌ブラン
クにチフェンスルフロンメチルは検出されず、試薬のみのブランクでの回収率は
96%であった。

表 3. 物質収支

土壌番号	土性	添加量 μg	水相中 回収量 ¹⁾ mg	土壌中 回収量 μg	合計 回収量 μg	回収率%
5	軽埴土	17.63	13.11	2.95	16.06	91.0
10	砂埴土	17.63	15.23	0.68	15.91	90.0
15	砂質埴埴土	17.63	15.24	1.66	16.90	95.5
19	シルト質埴埴土	17.63	13.13	2.55	15.68	89.0

¹⁾ 固相水分中に含まれる物質質量を含む。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

代謝分解のまとめ

チフェンスルフロンメチル(DPX-M6316)の動物、植物、土壌及び水中における代謝、分解及び残留の要約を以下にまとめ、代謝経路及び試験結果の概要をIX-102～IX-106頁に示す。

動物体内における代謝：

ラットに経口投与した 標識チフェンスルフロンメチル(以下、 標識
標識体)は急速に吸収、代謝、排泄される。主要排泄経路は尿である。チフェンスルフロンメチル
[A]は主として未変化のまま排泄され、尿中放射能の60%以上を占めた。同定された主な代謝
物は
であった(資料 代-1)。

ラットに経口投与した 標識チフェンスルフロンメチル(以下、 標識
標識体)も 標識体 を投与による代謝試験と同様の吸収、代謝及び排泄を示した。主
な代謝物は
検出された。(資料 代-2)。

ラットに経口投与した 標識体 の薬物動態・吸収・排泄・分布・代謝を調べた。
低用量群では、雌雄ともに投与後1時間以内にCmaxに達し、約5～6時間の半減期で速やかに
消失した。高用量群では、雌雄ともに投与後1～2時間でCmaxに達し、約1時間の半減期
で速やかに消失した。吸収率は、低用量群では85～88%以上、高用量群では90～95%以上と推
定された。主要排泄経路は腎臓経路であり、各投与群において投与量の約83～93%が尿中に排
泄された。用量及び性別に関わらず、投与放射能の約91～100%が48時間で尿及び糞を通して
体外に排泄され、48時間後の体内に残留した放射能は投与量の約1%以下であった。分布に用
量及び雌雄による差は認められず、消化管を除き、全ての時点において最高濃度の放射能が分
布したのは腎臓であった。体内からの消失は速やかであり、組織への蓄積は認められなかった。
尿中 の大部分は未変化のチフェンスルフロンメチル[A]であった。(資料 代-3)

植物体内における代謝：

小麦の茎葉に散布した 標識体及び 標識体は、小麦植物体中で急速に
代謝されて
を生成する。穀粒中に残留した放射能の量は僅かであり、
残留成分を同定することはできなかった。従って、未変化のチフェンスルフロンメチルが穀粒
に存在したとしても0.011 ppm以下であると考えられる。茎葉試料から回収された高極性物質
の半分は であると推察され、非抽出性放射能の一部は天然の植物体成分、
主としてセルロース中に存在することが示唆された。(資料 代-4)

とうもろこしにおいても、 標識体及び 標識体は植物体中で急速に代
謝され、2つの標識体の平均半減期は約5日であった。代謝物として、 標識体を

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

散布した試料からは 検出され、 標識体を
散布した試料からは 検出さ
れた。(資料 代-5)

大豆においても、 標識体及び 標識体は植物体中で小麦中と同様に急速に代謝された。茎葉における主な代謝物は

であり、また少量代謝物として
が検出された。また、展着剤の添加により植物体内への吸収が促進された。可食部である穀粒からは、同定可能な量の放射性成分は残留していなかった。(資料 代-6~7)

[申請者注]

土壌における分解：

土壌に添加された 標識体は急速に消失し、非滅菌土壌における半減期は 2~6 日であった。主要分解物として、
となった。これらの変化は
は検出されなかった。(資料 代-8)。

土壌に を処理した試験では、

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

と推定された(資料 代-9)。

動物及び植物体内での主要代謝経路は基本的には同様であり、主要代謝物は動物及び植物体内で共通して認められることから、植物体内で生成した代謝物の安全性は、親化合物の動物を用いた毒性試験の結果から十分評価しうるものと考えられる。また、作物残留試験成績において、植物体中の主要代謝物である、

である。

土壌表面における光分解：

チフェンスルフロンメチルをシルト質壤土に散布し、暗所及び自然太陽光下に 30 日間暴露した。土壌上での光分解は、暗所よりも自然太陽光下で幾分速く進行し、前者では半減期が 21～26 日、また後者では半減期が 14～18 日であった。主な光分解物は、

と考えられた。また、 としての消失も認められた(資料 代-10)。

水中における加水分解：

pH5、7 及び 9 の滅菌緩衝液を用いて、25℃の暗所においてチフェンスルフロンメチルの加水分解性を調べた。チフェンスルフロンメチルの加水分解は pH5 で最も速く、初回半減期は 4～6 日であった。pH 及びチフェンスルフロンメチルの溶液中濃度に共通して、

主な加水分解物として検出された。pH7 及び 9 では、30 日後に初めの放射能の 82～92%が親化合物であった。以上の結果より、チフェンスルフロンメチルは、25℃暗所、中性及び弱アルカリ性の条件下で安定であることが示唆される(資料 代-11)。

水中における光分解：

pH5、7 及び 9 の滅菌緩衝液を用いて、真夏の自然太陽光下でチフェンスルフロンメチルの光分解性を調べた。チフェンスルフロンメチルの光分解はかなり速く、半減期は 97～125 時間(4～5.2 日)であった。pH5.0 及び pH 9.0 での分解は、pH 7.0 での分解に比較して速やかであった。しかし光分解速度を、加水分解物で補正すると、実際の光分解速度は pH7～9 の範囲で pH に依存しないことが示された。主な光分解生成物は であった(資料 代-12)。

滅菌蒸留水及び自然水(河川水及び滅菌河川水)を用いてチフェンスルフロンメチル[A]の光分解性を調べた。水中でのチフェンスルフロンメチル[A]は半減期 7～12 時間で分解し、試験水による分解速度の差はほとんど認められなかった。暗所対照試験溶液では 24 時間で 2～6%の分解であり、試験期間中に加水分解あるいは微生物による分解が生じたとは考えられないことから、水中におけるチフェンスルフロンメチル[A]分解の主因は光の関与であることが示された(資料 代-13)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

自然水及び pH7 の滅菌緩衝液を用いてチフェンスルフロロンメチルの光分解速度を測定した。チフェンスルフロロンメチルは自然水及び緩衝液において半減期 1 日以内で速やかに光分解された。一方暗所対照区の半減期は 126 日であった。主な光分解生成物として

された(資料 代-14)。

が検出

以上のように、チフェンスルフロロンメチルの動物、植物、土壌及び水中における主要代謝反応は、基本的には類似しており、自然界における一般的経路で速かに不活性化される(土壌残留試験：半減期—約 2 日、作物残留試験：種実(散布後 98 日目)—検出限界(0.01 ppm)未満)。従って本化合物の環境中での蓄積あるいは生体内での濃縮の恐れは無いものと考えられる。

代謝分解の概要 ①動物体内代謝

資料番号	試験方法等	採取	代謝分解物	A	回収率 (%)
代1	20 mg/kg 投与	尿	雄 6-96 時間後	73.5	
			24 "	(91.0)	
		雌 6-96 時間後	72.9		
		24 "	(90.3)		
		糞	雄 6-96 時間後	14.1	
			24 "	(71.6)	
	100 ppm 混餌 + 20 mg/kg 投与	尿	雄 6-96 時間後	79.8	
			24 "	(95.8)	
		雌 6-96 時間後	89.2		
		24 "	(95.8)		
		糞	雄 6-96 時間後	16.4	
			24 "	(78.8)	
	2000 mg/kg 投与	尿	雄 6-96 時間後	51.8	
			48 "	(66.3)	
		雌 6-96 時間後	64.9		
		48 "	(80.1)		
		(尿中濃物)48 "		(80.0)	
		糞	雄 6-96 時間後	30.4	
48 "	(88.3)				
代2	2000 mg/kg 投与	尿	雄 6-96 時間後	58.6	
			6 "	(95.7)	
			24 "	(94.0)	
			48 "	(92.6)	
			72 "	(98.0)	
			96 "	(97.9)	
			雌 6-96 時間後	75.4	
			6 "	(92.4)	
			24 "	(95.8)	
			48 "	(94.0)	
			72 "	(98.2)	
			96 "	(98.1)	
		糞	雄 6-96 時間後	21.2	
			6 "	(100)	
			24 "	(86.3)	
			48 "	(80.8)	
			72 "	(86.9)	
			96 "	(100)	
			雌 6-96 時間後	15.8	
			6 "	(87.4)	
			24 "	(84.9)	
			48 "	(78.8)	
			72 "	(75.8)	
			96 "	(60.4)	

表中の数字は試料中の全放射能に対する割合(%)を示す。括弧内の数字は投与時の全放射能を100とした場合の濃度比(%)を示す。
 未同定代謝物：単一成分として確認できなかったものを除く。
 *：一部の試料で微量の検出あり

代謝分解の概要 ②植物体内代謝

資料 番号	試験 方法等	標記	代謝分解物		A	回収率 (%)
			濃度	濃度		
植物(大豆)	代-4 Arthur 71 8 g ai/10a	茶葉	0日後	%TRR ppm	84.9 4.64	
			4日後	%TRR ppm	39.7 1.19	
			28日後	%TRR ppm	13.5 0.077	
			63日後	%TRR ppm	4.6 0.038	
			63日後(精製)	ppm		
		茶葉	0日後	%TRR ppm	85.0 6.27	
		4日後	%TRR ppm	21.8 1.19		
		28日後	%TRR ppm	11.1 0.073		
		63日後	%TRR ppm	8.9 0.040		
		63日後(精製)	ppm			
植物(とうもろこし)	代-5 Pioneer 3378 種 35 g ai/ha	茶葉	3日後	%TRR ppm	89.0 0.736	
			30日後	%TRR ppm	0.0 0.0	
			113日後	%TRR ppm	0.0 0.0	
		茶葉	3日後	%TRR ppm	88.1 0.736	
			30日後	%TRR ppm	0.0 0.0	
			113日後	%TRR ppm	0.0 0.0	
植物(大豆)	代-6,7 Miami 1.6 g ai/10a	茶葉	0日後	%TRR ppb	74.8 92	
			7日後	%TRR ppb	62.5 55	
			30日後	%TRR ppb	46.8 15	
		茶葉	0日後	%TRR ppb	61.0 53.4	
			7日後	%TRR ppb	45.3 49.3	
			30日後	%TRR ppb	18.4 4.4	
	Miami 0.8 g ai/10a	茶葉	0日後	%TRR ppb	95.4 332	
			7日後	%TRR ppb	24.8 92	
			30日後	%TRR ppb	8.0 7	
		茶葉	0日後	%TRR ppb	57.4 216	
			7日後	%TRR ppb	22.2 86.7	
			30日後	%TRR ppb	5.4 7.4	

表中の数字は試料中の全放射能に対する割合(%)を示す。括弧内の数字は投与時の全放射能を100とした場合の濃度比(%)を示す。
 未同定代謝物：単一成分として確認できなかったものを除く。
 []：親化合物(チフェンスルフロメチル)換算濃度(ppm)を示す。
 大豆の放射能濃度はppbで示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクシオン・アグリサイエンス株式会社にある。

代謝分解の概要 ③土壤中動態

資料 番号	試験方法等		標識	代謝分解物		A	回収率 (%)
土壌(好気)	代8	Keyport 土壌(K)及び 米国ワシ州 Flanagan 土壌(F) 8 g ai/10a	非滅菌	0週後	97.1		
				20 "	1.6		
				52 "	1.2		
			滅菌	0週後	93.5		
				20 "	2.6		
				52 "	1.5		
	代9	Keyport 土壌 12 ppm	非滅菌	0週後			
				約26 "			
土壌(表面光分解)	代10	Flanagan 土壌 15µg/スライド 83g a.i./ha		0日後	96.9		
				14 "	41.4		
				30 "	19.9		
				0日後	98.4		
				14 "	43.9		
				30 "	29.4		

表中の数字は試料中の全放射能に対する割合(%)を示す。括弧内の数字は投与時の全放射能を100とした場合の濃度比(%)を示す。
未同定代謝物：単一成分として確認できなかったものを除く。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクシヨン・アグリサイエンス株式会社にある。

代謝分解の概要 ④水中動態

資料番号	試験方法等	標識	代謝分解物	A	回収率(%)	
加水分解	代-11 pH5 (7%硫酸水素 カリウム 水酸化ナトリウム) 0.5 ppm		0日後	112.		
			14 "	13.6		
			30 "	3.0		
			0日後	106.		
			14 "	8.5		
			30 "	4.0		
	代-11 pH7 (1%硫酸水素 カリウム 水酸化ナトリウム) 0.5 ppm			0日後	103.	
				14 "	97.3	
				30 "	92.0	
				0日後	103.	
				14 "	97.0	
				30 "	89.5	
代-11 pH9 (初級トリウム 塩酸) 0.5 ppm			0日後	104.		
			14 "	90.0		
			30 "	82.3		
			0日後	110.		
			14 "	94.6		
			30 "	87.6		
水中光分解	代-12 pH7 10 ppm (1%硫酸トリウム 緩衝液)	滅菌	72時間後	67.3		
			144 "	44.1		
			240 "	28.2		
			336 "	17.1		
			72時間後	63.6		
			144 "	41.2		
水中光分解	代-14 pH7 5 ppm (7%アミノ州 ニューキヤム郡 Lums 池)	自然水	0日後	96.9		
			1 "	32.9		
			3 "	ND		
			7 "	ND		
			15 "	ND		
			0日後	96.0		
	代-14 pH7 5 ppm (1%硫酸 緩衝液)	緩衝液		1 "	25.6	
				3 "	ND	
				7 "	ND	
				15 "	ND	
				0日後	96.6	
				1 "	58.7	
代-14 pH7 5 ppm (1%硫酸 緩衝液)	緩衝液		3 "	ND		
			7 "	ND		
			15 "	ND		
			0日後	96.0		
			1 "	16.9		
			3 "	ND		
代-14 pH7 5 ppm (1%硫酸 緩衝液)	緩衝液		7 "	ND		
			15 "	ND		
			0日後	96.0		
			1 "	16.9		
			3 "	ND		
			7 "	ND		
代-14 pH7 5 ppm (1%硫酸 緩衝液)	緩衝液		15 "	ND		
			0日後	96.0		
			1 "	16.9		
			3 "	ND		
			7 "	ND		
			15 "	ND		

表中の数字は試料中の全放射能に対する割合(%)を示す。括弧内の数字は投与時の全放射能を100とした場合の濃度比(%)を示す。
未同定代謝物：単一成分として確認できなかったものを除く。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・アグリサイエンス株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はデュポン・プロダクション・
アグリサイエンス株式会社にある。

チフェンスルフロメチルの動植物等における代謝分解経路