

## II. 植物代謝に関する試験

## II-1. トルクロホスメチルのてんさいにおける植物代謝試験

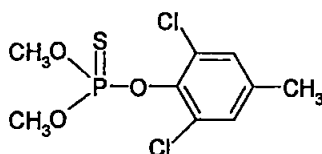
(資料 II-1)

試験機関： 住友化学工業株式会社

報告書作成年： 1984年

供試標識化合物： [  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチル

構造式：



化学名：O-2,6-ジ°クロ-p-トリル=O, O-ジ°メチル=ホスホチオアト

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試植物：てんさい (品種 *Solorabe*) (温室栽培)

ポット (17.5 cm (直径) × 19.5 cm (高さ)) 栽培。

温室内で播種後 6 ヶ月間栽培した作物を供試した。

方法：

処理方法：

葉面処理：[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチルをメタノールに溶解 (2 mg/mL) して処理液を調製した。ワグネルポットで栽培したてんさいの第3葉 (約 60 cm<sup>2</sup>) に、処理量が 2 mg/葉となるよう当該処理液 1 mL (2 mg) をピペットを用いてほぼ均一に処理した。

土壌処理：てんさいを栽培しているワグネルポットの表層土を深さ約 5 cm (約 700 g) まで取り出し、処理量が乾土当たり 20 ppm となるようメタノール処理液 1 mL を混和後、ポットに戻した。

採取時期：

葉面処理：処理 3、7、14、21、28、35 および 50 日後に、てんさいを採取し、処理葉、処理葉以外の地上部および地下部に分離した。

土壌処理：処理 3、7、14、21、28、35 および 75 日後に土壌および、てんさいを採取し、てんさいは地上部と地下部に分離した。

分析方法：採取したてんさいの処理葉、地上部（処理葉以外）と地下部、および土壌の抽出と分析方法のスキームを図 1、2 および 3 に示す。代謝物の同定は、標品との TLC コクロマトグラフィーで行った。

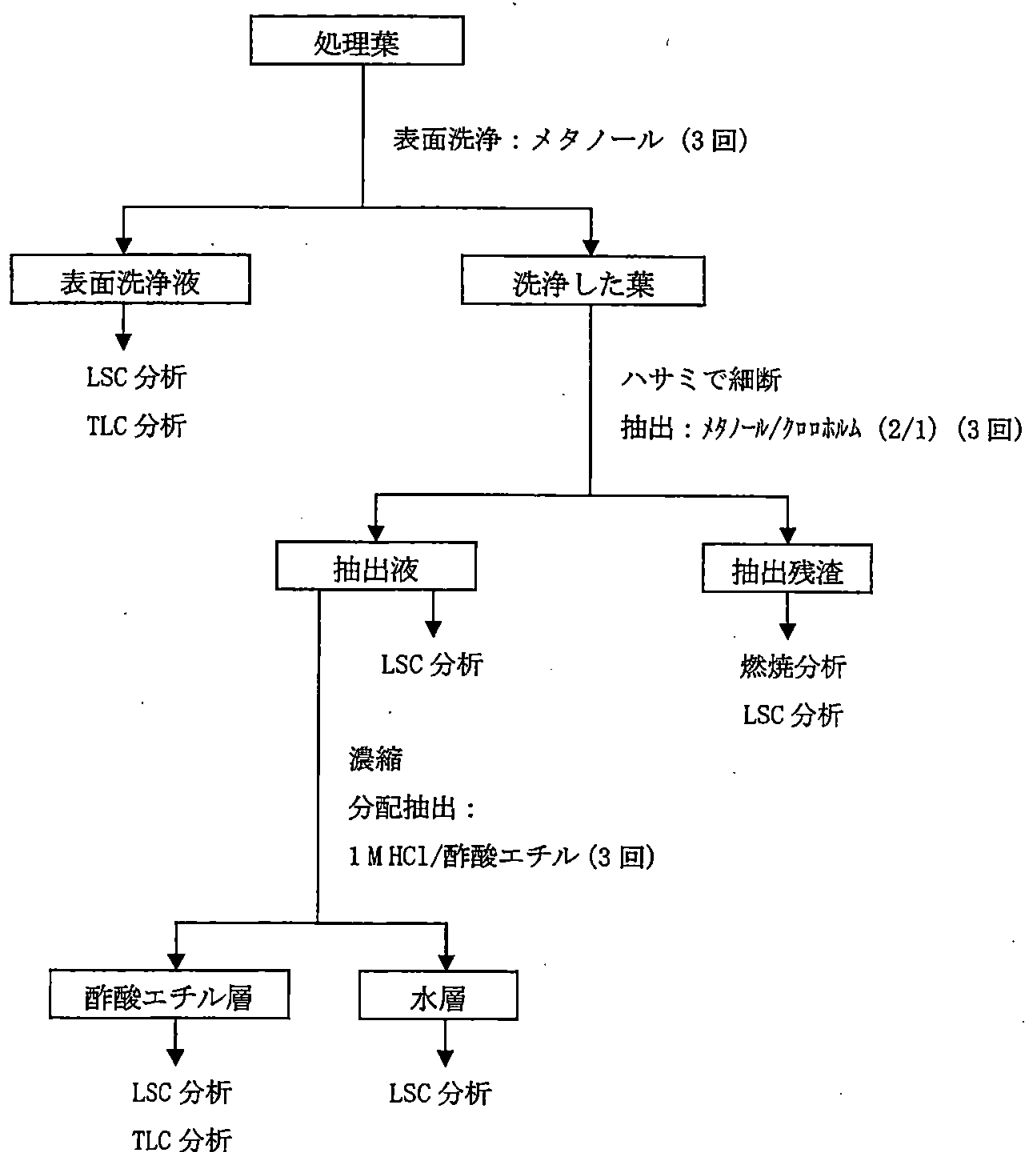


図 1 てんさいの処理葉の抽出および分析スキーム

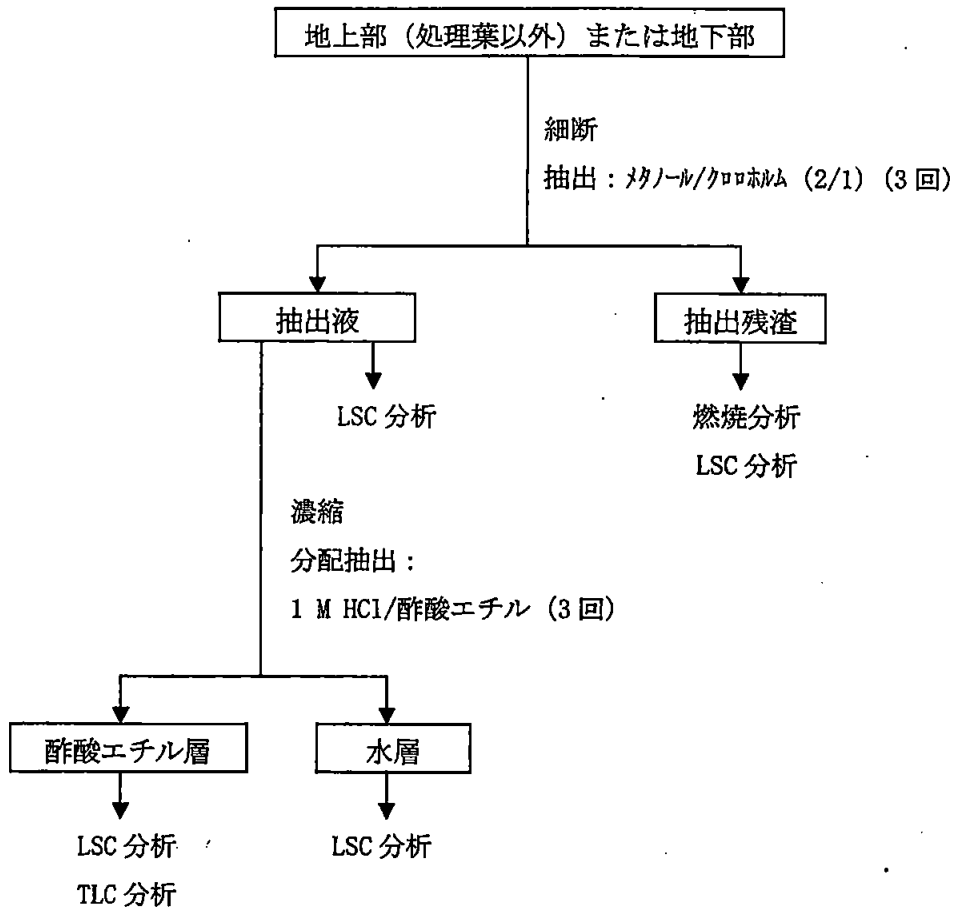


図2 てんさいの地上部（処理薬以外）または地下部の抽出および分析スキーム

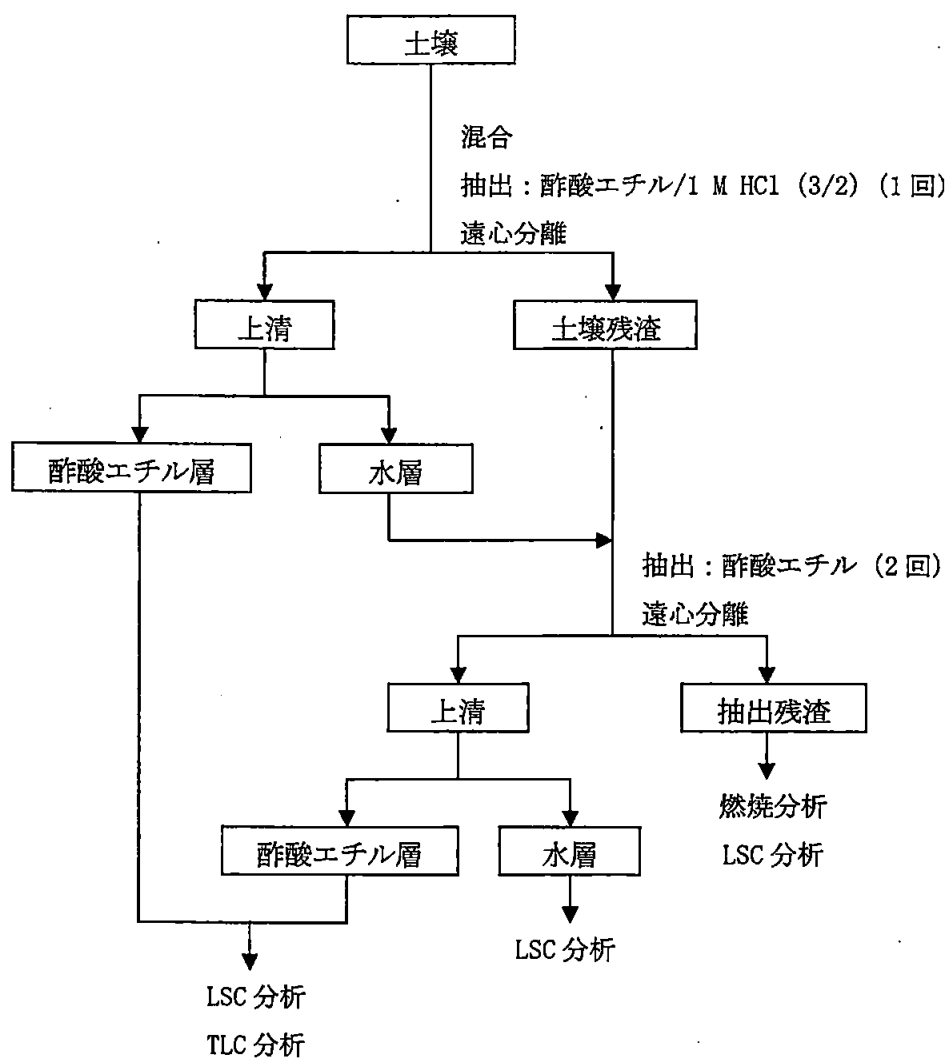


図3 土壌の抽出および分析スキーム

結果：

<sup>14</sup>C 分布・移行：

葉面処理；処理した放射能は処理葉からの揮散により速やかに減少し、処理 3 日後の回収率は 40.3%であった(表1)。このうち 15.0%が処理葉の表面に残存し、24.5%が処理葉の内部に認められた。これらの放射能は徐々に減少し、50 日後にはそれぞれ 0.3%および 6.8%であった。一方、処理葉以外の地上部および地下部に検出された放射能は、それぞれ添加 <sup>14</sup>C の 0.3~1.6%および 0.3~0.6%であった。

土壌処理；てんさいの地上部および地下部に取り込まれた放射能は処理 14 日後に最大 1.0% (0.82 ppm) および 1.5% (1.75 ppm) を示し、処理 75 日後にはそれぞれ処理量の 0.6% (0.24 ppm) および 0.6% (0.44 ppm) であった(表2、3)。一方、土壌中の放射能は処理 3 日後に処理量の 62.7%が土壌中に認め

られ、処理 75 日後に 46.5%となった (表 2)。

#### 代謝：

葉面処理；処理葉表面に存在する放射能の大部分は未変化のトルクロホスメチルであり、その残留量は経時的に減少し、処理 50 日後には処理量の 0.1%となった (表 1)。処理葉内部ではトルクロホスメチルの代謝により生成した主要代謝物、TMO-CH<sub>2</sub>OH、DM-TMO および ph-CH<sub>3</sub> が、処理 7~14 日後にそれぞれ処理量の 3.7%、7.8%、4.6%に達した後減少した。その他、処理量の 1.4%以下の微量代謝物として、TMO、TM-CH<sub>2</sub>OH、TM-COOH、DM-TM および ph-CH<sub>2</sub>OH が検出された。処理葉以外の地上部および地下部には、トルクロホスメチル、TMO および TMO-COOH が認められたが、その量はいずれも処理量の 0.7%以下と極僅かであった。

土壌処理；てんさいの地上部および地下部のトルクロホスメチルの残留量は、地上部および地下部ともに処理 14 日後に処理量の 0.7% (0.60 ppm) および 1.0% (1.16 ppm) に達した後、75 日後には処理量の 0.1% (0.05 ppm) および 0.1% (0.07 ppm) まで速やかに減少した (表 3)。また、代謝物 TMO および ph-CH<sub>3</sub> は処理量の 0.5%以下であった。一方、土壌中のトルクロホスメチルの半減期は 3 日以内であり、75 日後には処理量の 15.3%まで減少した (表 2)。また TMO および ph-CH<sub>3</sub> が少量検出され、これらの割合は処理量の 4.4%以下であった。

トルクロホスメチルのてんさいにおける予想代謝経路図を図 4 に示す。主要な代謝経路は、P=S から P=O への酸化、アリールメチル基の酸化および、P-O-アルキル および P-O-アリール結合の開裂であった。

表1 葉表面処理における放射能および代謝物分布

代謝物	<sup>14</sup> C 処理量に対する割合 (%)								
	経過日数	3		7		14		21	
<u>処理葉</u>		39.5		22.9		20.2		8.0	
<u>表面洗浄液</u>		15.0		2.8		0.5		0.4	
トルクロホスチル		14.7	(37.2)	2.6	(11.4)	0.4	(2.0)	0.2	(2.5)
TMO		<0.1	(<0.3)	<0.1	(<0.4)	<0.1	(<0.5)	<0.1	(<1.3)
その他		0.3	(0.8)	0.2	(0.9)	0.1	(0.5)	0.2	(2.5)
<u>抽出液</u>		23.2		17.8		17.4		5.6	
トルクロホスチル		19.7	(49.9)	3.9	(17.0)	1.1	(5.4)	1.4	(17.5)
TMO		0.2	(0.5)	1.4	(6.1)	0.3	(1.5)	0.1	(1.3)
TM-CH <sub>2</sub> OH		<0.1	(<0.3)	<0.1	(<0.4)	<0.1	(<0.5)	0.1	(1.3)
TMO-CH <sub>2</sub> OH		<0.1	(<0.3)	2.3	(10.0)	3.7	(18.3)	<0.1	(<1.3)
TM-COOH		0.5	(1.3)	0.4	(1.7)	0.5	(2.5)	1.1	(13.8)
DM-TM		0.6	(1.5)	0.9	(3.9)	1.4	(6.9)	0.6	(7.5)
DM-TMO		1.4	(3.5)	1.9	(8.3)	7.8	(38.6)	1.9	(23.8)
ph-CH <sub>3</sub>		0.2	(0.5)	4.6	(20.1)	1.3	(6.4)	<0.1	(<1.3)
ph-CH <sub>2</sub> OH		<0.1	(<0.3)	0.4	(1.7)	<0.1	(<0.5)	<0.1	(<1.3)
その他		0.6	(1.5)	2.0	(8.7)	1.3	(6.4)	0.4	(5.0)
<u>抽出残渣</u>		1.3	(3.3)	2.3	(10.0)	2.3	(11.4)	2.0	(25.0)
<u>処理葉以外の地上部</u>		0.3		1.3		1.3		1.6	
<u>抽出液</u>		0.2		1.0		1.1		1.3	
トルクロホスチル		0.2		0.7		0.5		0.7	
TMO		<0.1		<0.1		0.1		<0.1	
TMO-COOH		<0.1		<0.1		<0.1		0.3	
その他		<0.1		0.3		0.5		0.3	
<u>抽出残渣</u>		0.1		0.3		0.2		0.3	
<u>地下部</u>		0.5		0.4		0.5		0.6	
<u>抽出液</u>		0.4		0.4		0.4		0.5	
トルクロホスチル		0.1		<0.1		<0.1		0.1	
TMO-COOH		<0.1		0.1		<0.1		0.1	
その他		0.3		0.3		0.4		0.3	
<u>抽出残渣</u>		0.1		<0.1		0.1		0.1	
合計		40.3		24.6		22.0		10.2	

括弧内は総残留放射能に対する割合(%TRR)。申請者が計算した。

表 1 葉表面処理における放射能および代謝物分布(続き)<sup>1)</sup>

代謝物 経過日数	<sup>14</sup> C 処理量に対する割合 (%)					
	28		35		50	
<u>処理葉</u>	7.7		7.6		7.1	
<u>表面洗浄液</u>	0.3		0.3		0.3	
トルクロホスメチル	0.2	(2.6)	0.2	(2.6)	0.1	(1.4)
TMO	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.4)
その他	0.1	(1.3)	0.1	(1.3)	0.2	(2.8)
<u>抽出液</u>	5.4		5.2		4.5	
トルクロホスメチル	0.5	(6.5)	0.5	(6.6)	0.5	(7.0)
TMO	0.1	(1.3)	0.1	(1.3)	0.1	(1.4)
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.2	(2.6)	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.4)
TMO-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.4)
TM-COOH	0.5	(6.5)	0.3	(3.9)	0.4	(5.6)
DM-TM	0.3	(3.9)	0.3	(3.9)	0.2	(2.8)
DM-TMO	2.9	(37.7)	3.2	(42.1)	2.8	(39.4)
ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.4)
ph-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.3)	<0.1	(<1.4)
その他	0.9	(11.7)	0.8	(10.5)	0.5	(7.0)
<u>抽出残渣</u>	2.0	(26.0)	2.1	(27.6)	2.3	(32.4)
<u>処理葉以外の地上部</u>	1.5		1.5		1.0	
<u>抽出液</u>	1.2		1.1		0.6	
トルクロホスメチル	0.7		0.7		0.4	
TMO	<0.1		<0.1		<0.1	
TMO-COOH	0.2		0.2		<0.1	
その他	0.3		0.2		0.2	
<u>抽出残渣</u>	0.3		0.4		0.4	
<u>地下部</u>	0.6		0.6		0.3	
<u>抽出液</u>	0.5		0.5		0.2	
トルクロホスメチル	0.1		0.1		0.1	
TMO-COOH	0.2		0.1		<0.1	
その他	0.2		0.3		0.1	
<u>抽出残渣</u>	0.1		0.1		0.1	
合計	9.8		9.7		8.4	

括弧内は総残留放射能に対する割合(%TRR)。申請者が計算した。

表2 土壌処理における放射能および代謝物分布

代謝物 経過日数	<sup>14</sup> C 処理量に対する割合 (%)						
	3	7	14	21	28	35	75
<u>てんさい</u>	0.1	0.6	2.5	1.0	0.7	0.9	1.2
<u>地上部</u>	0.1	0.2	1.0	0.5	0.3	0.4	0.6
<u>抽出液</u>	<0.1	0.1	0.8	0.3	0.2	0.2	0.2
トルクロスマチル	<0.1	<0.1	0.7	0.2	0.1	0.1	0.1
TMO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
その他	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
<u>抽出残渣</u>	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4
<u>地下部</u>	<0.1	0.4	1.5	0.5	0.4	0.5	0.6
<u>抽出液</u>	<0.1	0.3	1.3	0.3	0.3	0.3	0.2
トルクロスマチル	<0.1	0.2	1.0	0.2	0.2	0.2	0.1
TMO	<0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
その他	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<u>抽出残渣</u>	<0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.4
<u>土壌</u>	62.7	61.4	57.5	49.9	50.4	47.2	46.5
<u>抽出液</u>	44.6	40.8	37.7	28.1	28.4	24.5	23.0
トルクロスマチル	34.0	31.5	29.1	24.1	20.7	19.0	15.3
TMO	1.2	0.9	0.8	0.5	<0.1	<0.1	<0.1
ph-CH <sub>3</sub>	3.9	3.9	3.6	0.9	2.3	1.4	4.4
その他	5.5	4.5	4.2	2.6	5.4	4.1	3.3
<u>抽出残渣</u>	18.1	20.6	19.8	21.8	22.0	22.7	23.5
<u>合計</u>	62.8	62.0	60.0	50.9	51.1	48.1	47.7



表3 土壌処理における放射能およびトルクロホスメチルの残留量

経過日数	残留量 (ppm)						
	3	7	14	21	28	35	75
<u>てんさい</u>							
地上部	0.12 (0.02)*	0.13 (0.03)	0.82 (0.60)	0.46 (0.20)	0.33 (0.07)	0.27 (0.07)	0.24 (0.05)
地下部	0.11 (0.03)	0.38 (0.22)	1.75 (1.16)	0.50 (0.19)	0.49 (0.18)	0.48 (0.17)	0.44 (0.07)
<u>土壌</u>							
	12.5 (6.80)	12.3 (6.30)	11.5 (5.82)	9.98 (4.82)	10.1 (4.14)	9.44 (3.80)	9.30 (3.06)

括弧内の数値はトルクロホスメチルの残留量を示す。

図4 トルクロホスメチルのてんさいにおける予想代謝経路図

## II-2. トルクロホスメチルのレタスにおける植物代謝試験

(資料 II-2)

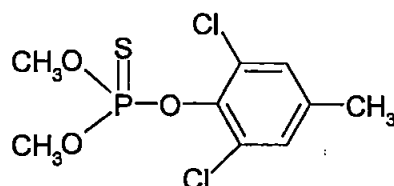
試験機関: Covance Laboratories Ltd.

[GLP 対応]

報告書作成年: 2002 年

供試標識化合物: [  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチル

構造式:



化学名: 0,0-ジメチル 0-(2,6-ジクロロフェニル)ホスホロチオエート

標識位置:

放射化学的純度:

比放射能:

供試植物: レタス (品種: Nixon) (温室栽培)

種子を種子トレイに播種し、苗を 3-4 葉期まで生育させた後、試験容器に移植した。

方法:

処理量: 標準処理量として、2 kg ai/ha (実際の処理量は 1.852 kg ai/ha)、過剰処理量 (標準処理量の 5 倍量、5X) として、10 kg ai/ha (実際の処理量は 9.154 kg ai/ha) の 2 種の処理量で試験を実施した。

処理液の調製: 水溶液中に非標識トルクロホスメチルを含む Rizolex WP 50 製剤と、[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチルおよび非標識トルクロホスメチル (過剰処理量のみ) を溶解したアセトニトリル溶液を混合して処理液を調製した。

処理方法: 標準量および過剰量の処理液をそれぞれ、試験容器の土壌表面に均一に、1 回散布した。処理は、3-4 葉期の苗を試験容器に移植した次の日に実施した。

採取時期: 被験物質処理 34 日後に、成熟したレタスを収穫した。

分析方法: レタス葉の抽出および分析方法のスキームを図 1 に示す。

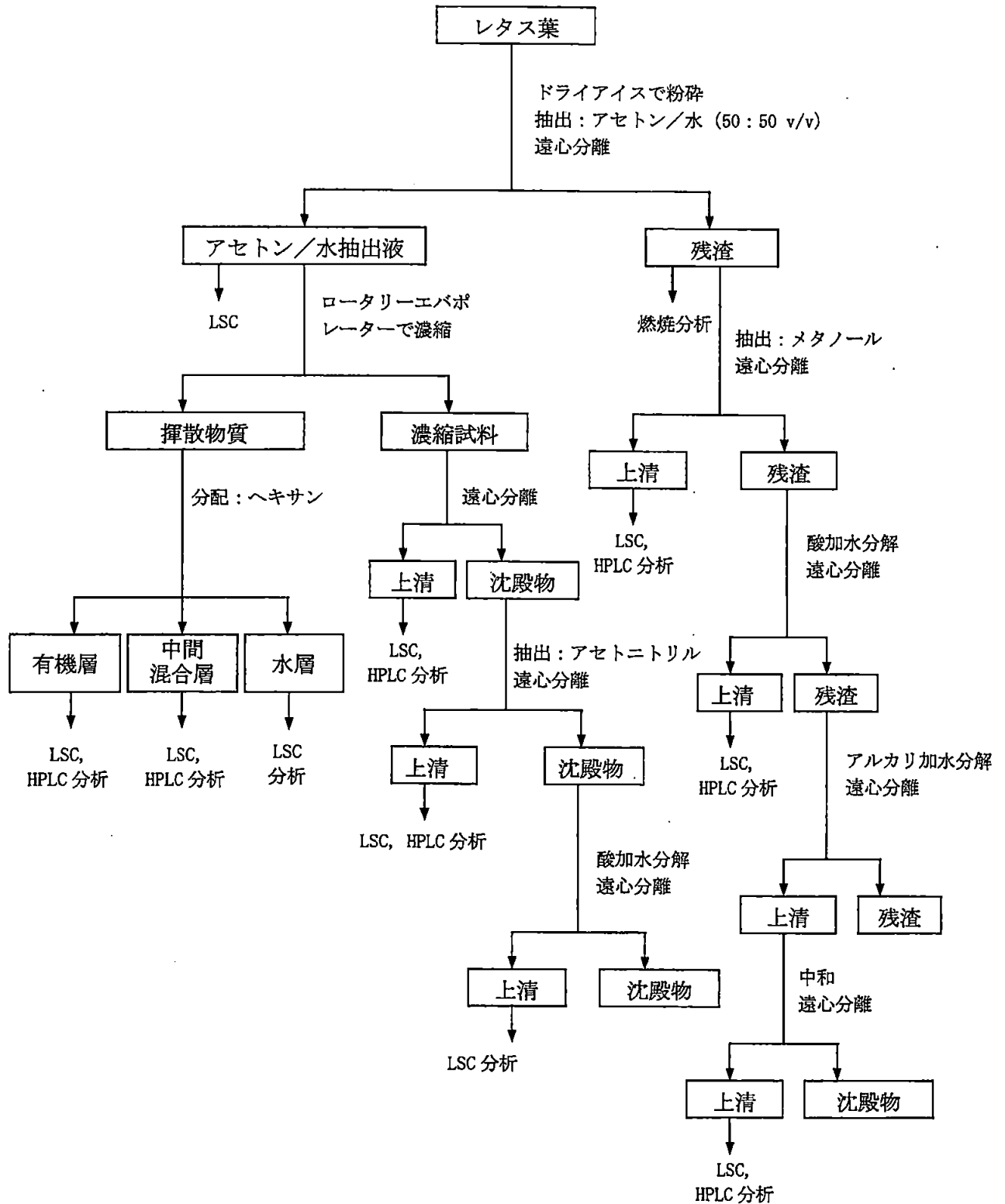


図1 レタス試料の抽出・分析スキーム

抽出物中の親化合物は、HPLC および TLC 分析による標品とのコクロマトグラフィーで同定した。

また、2 種類の主要代謝物についてはコクロマトグラフィーで標品と一致しなかったため、酵素加水分解および酸加水分解を行い、得られた遊離代謝物（アグリコン）に関しても同様の分析を行った。主要代謝物については質量分析も行った。

土壌試料については、アセトン／氷酢酸（98：2 v/v）で抽出し、抽出物を HPLC および TLC により分析した。

結果：

<sup>14</sup>C 分布：

表 1 レタス葉における <sup>14</sup>C 分布

	標準量処理		過剰量 (5X) 処理	
	%TRR	残留量 (mg/kg)	%TRR	残留量 (mg/kg)
アセトン／水抽出物	65.98	0.1516	65.55	0.5023
抽出残渣	34.02	0.0782	34.45	0.2640
合計	100.0	0.2298	100.0	0.7663

土壌中の総放射エネルギーは、標準量および過剰量処理において、それぞれ平均 0.7024 および 4.2654 mg/kg であった。

代謝： レタス葉における主要残留物は未変化のトルクロホスメチル、 $\text{ph-CH}_3$  の糖抱合体および  $\text{TM-CH}_2\text{OH}$  の糖抱合体であった（表 2）。

土壌抽出物には、親化合物のみが認められた。

トルクロホスメチルはレタスにおいて、P-O-アリアル結合の開裂による  $\text{ph-CH}_3$  の生成と、アリアルメチル基<sup>\*1</sup>の酸化による  $\text{TM-CH}_2\text{OH}$  の生成を経由して代謝され、これらの代謝物は引き続き糖との抱合を受けた。

標準量処理および過剰量処理における代謝物分布および予想代謝経路を以下に示す。

\*1 申請者注：報告書には 4-メチル基と記載しているが、正確を期するためにアリアルメチル基と記載する。

表 2 レタス葉における代謝物分布  
標準量処理

成分	%TRR	残留量濃度 (mg/kg)
トルクロホスメチル	36.71	0.0843
ph-CH <sub>3</sub> 糖抱合体	22.50	0.0517
TM-CH <sub>2</sub> OH 糖抱合体	13.73	0.0315
極性画分	7.69	0.0177
未同定代謝物	4.46	0.0102
1 M 塩酸抽出物	0.57	0.0013
5 M 水酸化ナトリウム抽出物	12.69	0.0292
未抽出画分	1.65	0.0038
合計	100.0	0.2297

過剰量 (5X) 処理

成分	%TRR	残留量濃度 (mg/kg)
トルクロホスメチル	39.73	0.3045
ph-CH <sub>3</sub> 糖抱合体	19.88	0.1523
TM-CH <sub>2</sub> OH 糖抱合体	14.72	0.1128
極性画分	2.88	0.0221
未同定代謝物	8.46	0.0648
1 M 塩酸抽出物	3.29	0.0252
5 M 水酸化ナトリウム抽出物	10.58	0.0811
未抽出画分	0.45	0.0034
合計	99.99	0.7662

なお、標準量処理区においてレタスの抽出残渣の酸抽出液とアルカリ抽出液についても HPLC による科学的特徴付けを試みた。酸抽出により得られた放射能の 75% はトルクロホスメチル、24.1% は極性代謝物であった。アルカリ抽出画分については全て極性物質ならびにカラムに保持されない成分である事が判明した。

## 予想代謝経路

## II-3. トルクロホスメチルのばれいしょにおける植物代謝試験

(資料 II-3)

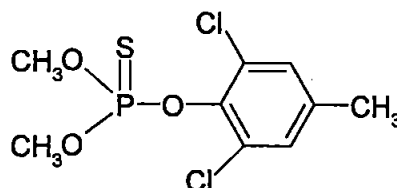
試験機関：Hazleton Europe

[GLP 対応]

報告作成年：1995年

供試標識化合物： [  $^{14}\text{C}$  ]トルクロホスメチル

構造式：



化学名： 0-2,6-ジクロロ-p-トリル=0,0-ジメチル=ホスホチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試植物：ばれいしょ (品種：Maris Piper) (温室栽培)

方法：

処理製剤の調製： トルクロホスメチルの標識体と非標識体を用いて、比放射能が 10  $\mu\text{Ci}/\text{mg}$  のフロアブル (SC) 製剤を調製した。

処理方法：  $^{14}\text{C}$ -トルクロホスメチルの SC 製剤を、Hamilton syringe にて種いも (seed potato; 収穫時は parent tuber と呼ぶ) の表面に処理量 125 mg ai/kg で処理し、数分間風乾させた。その後、直ちに温室へ運び入れ、植え付け後、栽培した。処理溶液は、処理直前に約 2 分間振盪後直ちに使用した。<sup>\*1</sup>

\*1 申請者注：トルクロホスメチルを含む製剤 (25%あるいは 50%水和剤) でのばれいしょにおける処理方法は種いも浸漬のみである。



採取時期： 成熟期（植え付け後 129 日）に収穫した。但し、分析法開発の為の試料として未成熟期（植え付け後 27 日）にも採取した。成熟期のばれいしょは生鮮農産物（RAC）であるいも（塊茎：daughter tuber）とそれ以外の種いも、根部（地下茎）、地上部（茎葉部）に分割した。

分析方法： ばれいしょ試料の代表的な抽出および分析方法のスキームを図 1 に示す。

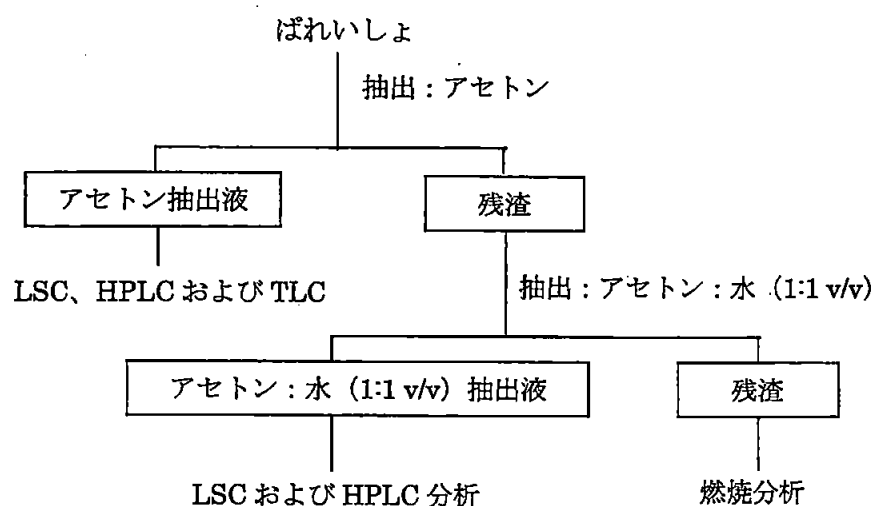


図 1 ばれいしょ試料の抽出・分析スキーム

なお、地上部のアセトン抽出液は濃縮後、ヘキサン分配を行い、得られた「水相」および「有機相」中の放射エネルギーを測定した。「水相」については固相抽出後、HPLC 分析に供した。

ばれいしょ試料の各抽出液は、まず HPLC システム 1 を用いた標品とのクロマトグラフィー分析を行なった。HPLC システム 1 にて検出された 10% を超える未同定の極性代謝物の同定については、条件的により適した HPLC システム 2 および 3 を用いた標品とのクロマトグラフィーを用いた。

また、根部のアセトン：水抽出液および種いものアセトン抽出液については、LC/MS または LC/MS-MS 分析に供した。

#### 結果：

移行：総放射能残留濃度は、種いもで最も高く、次いで根部（地下茎）であった。一方、地上部（茎葉部）およびいも（塊茎）でも  $^{14}\text{C}$  は認められたが、その量はごく僅かであった。このことから、処理したトルクロホスメチルの大部分は、種いもにとど

まり、その一部が根部に移行するものの、地上部およびいもにはほとんど移行しないことが示された (表 1)。

$^{14}\text{C}$  分布 :

表 1 収穫期の各部位における  $^{14}\text{C}$  分布

試料	アセトン抽出物	アセトン：水抽出物	抽出残渣	総残留濃度
地上部 (茎葉部)	0.025 (63%)	0.0052 (13%)	0.0092 (23%)	0.040
根部 (地下茎)	3.24 (50%)	1.72 (26%)	1.55 (24%)	6.51
種いも	1827.82 (97%)	26.31 (1%)	31.59 (2%)	1885.72
いも (塊茎)	0.029 (60%)	0.0031 (6%)	0.016 (33%)	0.048

( ) 内の数値は、各試料中の総放射エネルギーに対する割合を示す。

代謝：ばれいしょ各試料中の代謝物分布を表 2-1 と 2-2 に示す。

種いもに残留した  $^{14}\text{C}$  のほとんどがトルクロホスメチルであった。

根部に分布した主要残留物は、未変化のトルクロホスメチル、DM-TM-COOH および極性代謝物であり、他に少量の DM-TMO、ph-COOH および DM-TM-CH<sub>2</sub>OH が検出された。

地上部の放射エネルギーの大部分は、ph-COOH および単一の極性代謝物であった。

いもの残留物は、ごく微量の DM-TM-CH<sub>2</sub>OH、DM-TM-COOH 並びに 3 種類の極性代謝物が検出された。

トルクロホスメチルの、ばれいしょにおける予想代謝経路を図 2 に示す。

トルクロホスメチルは、ばれいしょにおいて、P-O メチル結合の開裂、アリールメチル基の酸化ならびに P-O-アリール結合の開裂により代謝された。

以上より、種いもに処理したトルクロホスメチルの大部分は処理部位にとどまり、そのほとんどが未変化のままであった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

表 2-1 ばれいしよにおける代謝物分布 (HPLC システム 1 による分析結果)

試料	残留濃度 (mg/kg)	%TRR	トルクロボ スメチル	TMO	DM-TM	DM-TMO	未同定 代謝物	極性 代謝物	その他
地上部 (茎葉部) アセトン	0.025	63%	N.D	N.D	N.D	N.D	0.023 (57.4%)	0.001 (2.7%)	0.001 (2.9%)
根部 (地下茎) アセトン	3.24	50%	2.607 (40.2%)	N.D	N.D	0.15 (2.3%)	0.417 (6.4%)	0.056 (0.9%)	0.011 (0.2%)
根部 アセトン : 水	1.72	26%	N.D	N.D	N.D	N.D	1.695 (25.6%)	N.D	0.025 (0.4%)
合計	4.96	76%	2.607 (40.2%)	N.D	N.D	0.15 (2.3%)	2.112 (32.0%)	0.056 (0.9%)	0.036 (0.6%)
種いも アセトン	1827.82	97%	1792.178 (95.1%)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	35.642 (1.9%)
いも (塊茎) アセトン	0.029	60%	N.D	N.D	N.D	N.D	0.027 (56.3%)	0.002 (3.4%)	<0.001 (0.3%)

N.D = 検出されず

( )内の数値は、%TRR

表 2-2 ばれいしよにおける代謝物分布 (HPLC システム 2 および 3 による分析結果)

試料	残留濃度 (mg/kg)	%TRR	DM-TM- CH <sub>2</sub> OH	DM-TM- COOH	ph-COOH	U1	U2	U3	U4	U5	その他
根部 (地下茎) アセトン : 水	1.695	25.6%	0.286 (4.3%)	0.507 (7.7%)	0.117 (1.8%)	N.D	0.778 (11.8%)	N.D	N.D	N.D	0.007 (0.1%)
いも (塊茎) アセトン	0.027	56.3%	0.013 (26.7%)	0.003 (6.0%)	N.D	N.D	0.002 (4.3%)	0.002 (4.8%)	N.D	0.006 (12.4%)	0.001 (2.1%)
地上部 (茎葉部) アセトン	0.023	57.4%	N.D	N.D	0.015 (37.2%)	N.D	N.D	N.D	N.D	0.008 (19.4%)	<0.001 (0.8%)

N.D = 検出されず

( )内の数値は、%TRR

図2 トルクロホスメチルのばれいしょにおける予想代謝経路

## II-4. トルクロホスメチルのばれいしょにおける代謝試験

(資料 II-4)

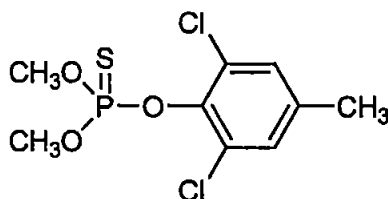
試験機関: Covance Laboratories Ltd

[GLP 対応]

報告書作成年: 2005 年

供試標識化合物: [  $^{14}\text{C}$  ]トルクロホスメチル

構造式:



化学名: 0-2,6-ジクロロ-p-トリル=O, 0-ジメチルホスホチオアート

標識位置:

放射化学的純度:

比放射能:

供試植物: ばれいしょ (品種: Desiree) (屋外栽培)

方法:

処理液の調製: トルクロホスメチルの標識体と非標識を用いて比放射能が 10  $\mu\text{Ci}$  (365 kBq/mg) の処理原液を調製した。フロアブル (SC) の空製剤および水を加えて処理液とした。

処理方法: 処理液を植え付け前の 4 個の種いもの表面に、250 mg/kg の処理量でピペットを用いて 1 回塗布した。代謝物の同定に用いるため、2 個の種いものに 1250 mg/kg (5 倍量相当) で同様に 1 回処理した。\*

採取時期: 処理 118 日後の成熟時 (茎葉が枯れ、茎は退色して乾燥) に収穫した。収穫試料は生鮮農産物 (RAC) であるいも (塊茎: daughter tuber) とそれ以外の種いも、根部 (地下茎) および地上部 (茎葉部) に分割した。いも、種いもおよび根部は土を水洗して落とし乾燥した。

分析方法: ばれいしょ試料の代表的な抽出および分析スキームを図 1~2 に示す。

\*申請者注: トルクロホスメチルを含む製剤 (50%水和剤) でのばれいしょにおける処理方法は種いも浸漬のみである。

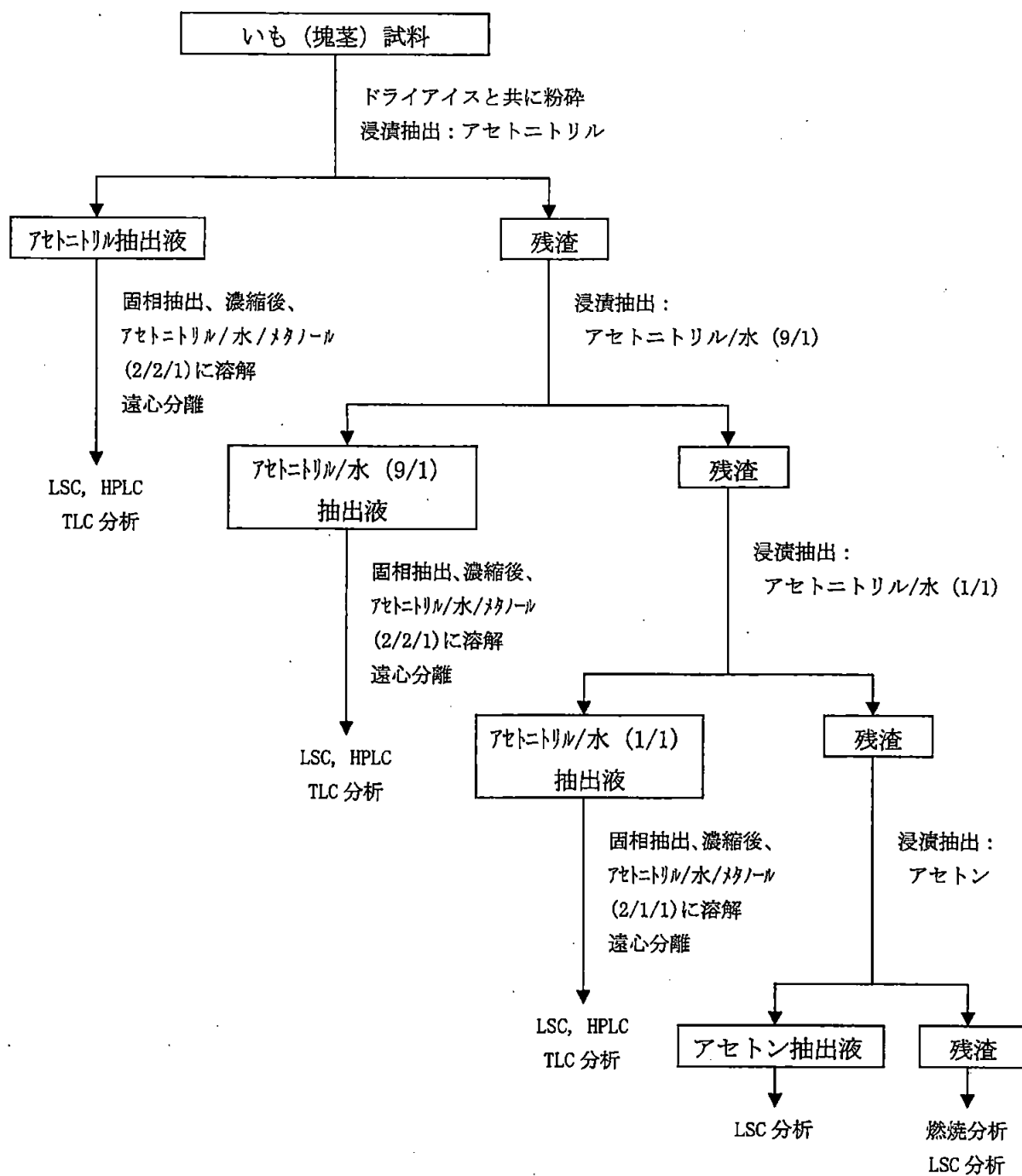


図1 いも(塊茎)試料の抽出および分析スキーム

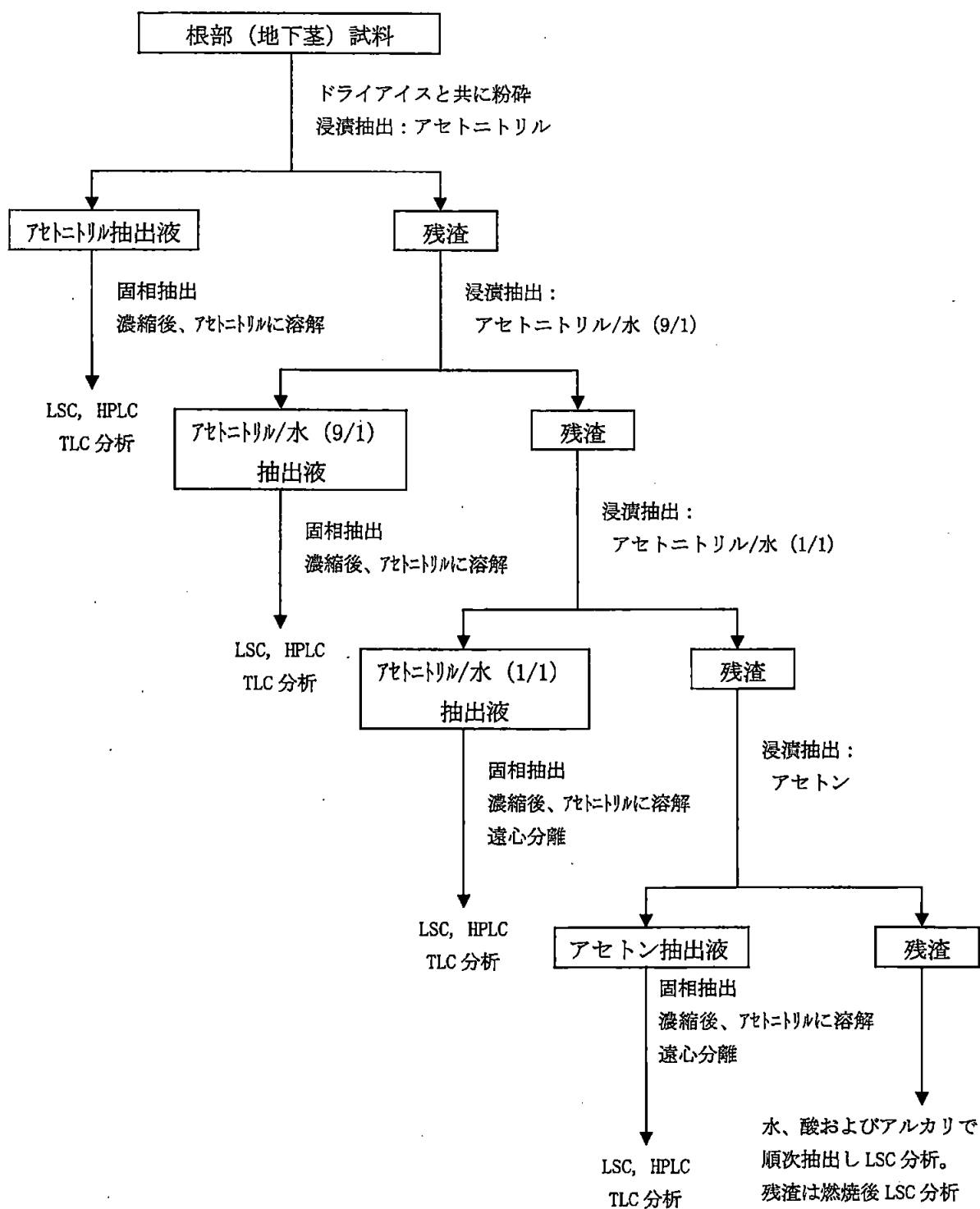


図2 根部 (地下茎) 試料の抽出および分析スキーム

アセトニトリル抽出液、アセトニトリル/水 (9/1) 抽出液、アセトニトリル/水 (1/1) 抽出液およびアセトン抽出液 (根部 (地下茎) 試料のみ) 中の代謝物を、HPLC および TLC を用いた標品とのコクロマトグラフィーにより分析した。

## 結果：

$^{14}\text{C}$  分布：[ $^{14}\text{C}$ ]-トルクロホスメチルを 250 mg/kg または 1250 mg/kg 処理したばれいしよにおける  $^{14}\text{C}$  分布を表 1 および表 2 に示した。両処理区は同様の傾向を示した。

総放射能残留量 (TRR) は、種いもにおいて最も高く、250 mg/kg 処理区で 39.521 ppm および 1250 mg/kg 処理区で 178.958 ppm であり、次いで根部 (地下茎) が高かった。一方、いも (塊茎) および地上部 (茎葉部) における TRR は非常に低濃度であった。これらの事から処理した  $^{14}\text{C}$  の大部分は種いもに残留し、その一部は根部に移行するものの、いもおよび地上部への  $^{14}\text{C}$  の移行は非常に少ないことが明らかとなった。

250 mg/kg 処理区の各試料中の放射能は、アセトニトリル、アセトニトリル/水 (9/1 および 1/1) およびアセトンを用いた抽出により、約 80%TRR 以上が回収された。また、根部はさらに水、酸およびアルカリで抽出したところ、抽出残渣中の放射能は、0.373 ppm (7.5%TRR) となった。

表 1  $^{14}\text{C}$ -トルクロホスメチルを 250 mg/kg 処理したばれいしよにおける  $^{14}\text{C}$  分布

画分	地上部 (茎葉部)		根部 (地下茎)		種いも		いも (塊茎)	
	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm
アセトニトリル抽出液	66.7	0.085	53.6	2.675	79.9	31.576	53.0	0.017
アセトニトリル/水 (9/1) 抽出液	12.3	0.016	15.2	0.757	11.3	4.454	17.1	0.005
アセトニトリル/水 (1/1) 抽出液	6.8	0.009	6.9	0.345	3.3	1.289	9.3	0.003
アセトン抽出液	0.0	0.000	1.5	0.073	0.4	0.173	0.0	0.000
水抽出液	-	-	1.9	0.094	-	-	-	-
0.1 M 塩酸抽出液	-	-	0.5	0.023	-	-	-	-
0.1 M 水酸化ナトリウム抽出液	-	-	2.6	0.130	-	-	-	-
2 M 塩酸抽出液	-	-	3.0	0.152	-	-	-	-
2 M 水酸化ナトリウム抽出液	-	-	7.3	0.366	-	-	-	-
抽出残渣	14.1	0.018	7.5	0.373	5.1	2.031	20.6	0.007
総放射能残留量		0.127		4.989		39.521		0.032

-：未実施



表2  $^{14}\text{C}$ -トルクロホスメチルを 1250 mg/kg 処理したばれいしょにおける  $^{14}\text{C}$  分布

画分	地上部 (茎葉部)		根部 (地下茎)		種いも		いも (塊茎)	
	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm
アセトニル抽出液	39.5	0.142	52.3	7.500	88.7	158.680	41.4	0.028
アセトニル/水(9/1)抽出液	11.8	0.043	11.8	1.695	7.4	13.283	18.6	0.013
アセトニル/水(1/1)抽出液	10.6	0.038	5.5	0.794	1.5	2.700	18.2	0.012
アセトン抽出液	1.4	0.005	1.0	0.143	0.2	0.415	0.0	0.000
水抽出液	-	-	1.6	0.228	-	-	-	-
0.1 M 塩酸抽出液	-	-	0.4	0.051	-	-	-	-
0.1 M 水酸化ナトリウム抽出液	-	-	4.1	0.586	-	-	-	-
2 M 塩酸抽出液	-	-	4.4	0.634	-	-	-	-
2 M 水酸化ナトリウム抽出液	-	-	9.4	1.348	-	-	-	-
抽出残渣	36.7	0.132	9.4	1.354	2.2	3.881	21.8	0.015
総放射能残留量		0.360		14.333		178.958		0.067

- : 未実施

代謝： $^{14}\text{C}$ -トルクロホスメチルを 250 mg/kg または 1250 mg/kg の処理量にて添加したばれいしょにおける代謝物残留量を表 3 および表 4 に示した。両処理区における代謝様式はほぼ同じであった。

いも(塊茎)においては、トルクロホスメチルは 250 mg/kg 処理区で 8.3%TRR(0.002 ppm) 残留しており、10%TRR かつ 0.05 ppm 以上の代謝物は認められなかった。その他の微量代謝物として DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$ 、DM-TM-COOH、TM- $\text{CH}_2\text{OH}$ 、DM-TM、DM-TMO および ph-COOH が検出された。

種いもにおける主要残留物は、未変化のトルクロホスメチルであり (250 mg/kg 処理区で 89.8%TRR、35.463 ppm)、微量代謝物として、DM-TM、DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$ 、DM-TM-COOH、DM-TMO、TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  および ph-COOH (1250 mg/kg 処理区のみ) も認められた。

根部(地下茎)における主要残留物は、トルクロホスメチル (250 mg/kg 処理区で 13.6%TRR、0.679 ppm) であった。微量代謝物として DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$ 、DM-TM-COOH、DM-TM、DM-TMO、ph-COOH および TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  が検出された。

地上部(茎葉部)では、トルクロホスメチル (250 mg/kg 処理区で 9.7%TRR、0.012 ppm) 以外に、10%TRR 以上の代謝物として DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  (0.019 ppm)、DM-TM-COOH (0.017 ppm) が認められ、その他の代謝物として DM-TM、ph-COOH、DM-TMO および TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  (1250 mg/kg 処理区のみ) も認められた。

表3  $^{14}\text{C}$ -トルクロホスメチルを 250 mg/kg 処理したばれいしよにおける代謝物残留量<sup>a</sup>

	地上部 (茎葉部)		根部 (地下茎)		種いも		いも (塊茎)	
	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm
TM	9.7	0.012	13.6	0.679	89.8 <sup>b)</sup>	35.463 <sup>b)</sup>	8.3	0.002
DM-TM	7.8	0.010	4.0	0.200	0.1	0.055	1.1	<0.001
DM-TM-CH <sub>2</sub> OH	15.3	0.019	9.0	0.447	0.1	0.026	11.0	0.004
DM-TM-COOH	12.9	0.017	8.5	0.421	0.1	0.032	6.0	0.002
DM-TMO	1.7	0.002	2.2	0.111	<0.05	0.012	1.6	<0.001
ph-COOH	7.7	0.010	2.2	0.111	ND	ND	3.1	<0.001
TM-CH <sub>2</sub> OH	ND <sup>c</sup>	ND	0.8	0.040	0.1	0.030	6.3	0.002
極性成分 <sup>d</sup>	ND	ND	3.8	0.191	ND	ND	13.3	0.004
未同定代謝物	21.7	0.028	32.2 <sup>e</sup>	1.607 <sup>e</sup>	3.5	1.378	28.2 <sup>f</sup>	0.008 <sup>f</sup>
その他	2.2	0.002	0.9	0.045	0.8	0.323	0.6	<0.001
合計	79.0	0.101	77.2	3.850	94.5 <sup>b)</sup>	37.319 <sup>b)</sup>	79.4	0.025

a: 根部 (地下茎) については、アセトニトリル、アセトニトリル/水 (9/1)、アセトニトリル/水 (1/1) およびアセトン抽出液を、地上部 (茎葉部)、種いもおよびいも (塊茎) については、アセトニトリル、アセトニトリル/水 (9/1) およびアセトニトリル/水 (1/1) 抽出液を分析して得られた値の合計。

c: 未検出。

d: 逆相 HPLC 分析で保持されない部分、または TLC 分析による原点部分。

e: 11 成分以上からなり、最大成分は 5.3%TRR、0.263 ppm。

f: 複数成分からなり、最大成分は 5.9%TRR、0.002 ppm。

g: 報告書の表 6 及び 7 では種いものアセトニトリル/水 (1/1) 画分中の TM は 2.4%TRR、0.919 ppm であるが、表 2 及び 3 に記載の同画分中の TM 残留量 3.3%TRR、1.285 ppm が正しいと考えられるため、申請者が TM の合計値を修正した。

表4  $^{14}\text{C}$ -トルクロホスメチルを 1250 mg/kg 処理したばれいしよにおける代謝物残留量<sup>a</sup>

	地上部 (茎葉部)		根部 (地下茎)		種いも		いも (塊茎)	
	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm	%TRR	ppm
TM	6.6	0.025	31.6	4.524	96.1	171.952	2.6	0.002
DM-TM	4.1	0.015	3.6	0.515	0.1	0.175	0.7	<0.001
DM-TM-CH <sub>2</sub> OH	5.2	0.018	3.9	0.558	<0.05	0.056	11.5	0.008
DM-TM-COOH	8.9	0.032	5.6	0.797	0.1	0.107	10.4	0.008
DM-TMO	3.8	0.014	2.9	0.421	<0.05	0.050	2.1	0.002
ph-COOH	6.9	0.025	2.9	0.411	<0.05	0.026	4.0	0.003
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.7	0.002	1.8	0.258	<0.05	0.031	0.2	<0.001
極性成分 <sup>c</sup>	8.3	0.030	3.8	0.548	0.1	0.100	15.3	0.011
未同定代謝物	16.6 <sup>d</sup>	0.058 <sup>d</sup>	13.4	1.925	1.0	1.703	22.0 <sup>e</sup>	0.013 <sup>e</sup>
その他	1.0	0.004	0.4	0.063	0.3	0.463	1.2	<0.001
合計	61.9	0.223	69.8	10.021	97.7	174.663	70.0	0.047

a: 根部 (地下茎) については、アセトニトリル、アセトニトリル/水 (9/1)、アセトニトリル/水 (1/1) およびアセトン抽出液を、地上部 (茎葉部)、種いもおよびいも (塊茎) については、アセトニトリル、アセトニトリル/水 (9/1) およびアセトニトリル/水 (1/1) 抽出液を分析して得られた値の合計。

c: 逆相 HPLC 分析で保持されない部分、または TLC 分析による原点部分。

d: 5 成分以上からなり、最大成分は 2.8%TRR、0.010 ppm。

e: 7 成分以上からなり、最大成分は 3.7%TRR、0.003 ppm。

予想代謝経路: トルクロホスメチルのばれいしよにおける主要代謝経路は、4-メチル基の酸化、P-O-メチル結合および P-O-アシル結合の開裂、および P=S の P=O への酸化であった (図 3)。

図3 トルクロホスメチルのばれいしょにおける予想代謝経路図

II-5. トルクロホスメチルの棉および落花生における代謝試験

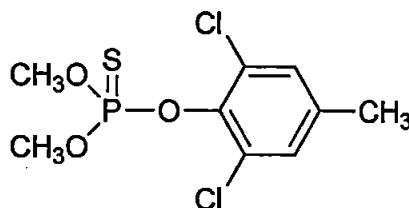
(資料 II-5)

試験機関: Pharmacology & Toxicology Research Laboratory

報告書作成年: 1987年

供試標識化合物: [  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチル

構造式:



化学名: *O*-2,6-ジクロロ-*p*-トリル-*O*,*O*-ジメチルホスホチオアート

標識位置:

比放射能:

放射化学的純度:

供試植物: 棉 (品種: Stoneville 213)

落花生 (品種: Florigiant)

(米国ノースカロライナ州立大学の圃場で栽培)

供試土壌: 表1の特性を有する土壌を試験に使用した。

表1: 土壌の特性

採取場所	Clayton, North Carolina
土性	砂壤土
粒径分布	
粘土 (%)	8.0
シルト (%)	13.0
砂 (%)	79.0
有機物含量 (%)	1
腐植物含量 (%)	0.7
容積重 (g/cc)	1.3
陽イオン交換容量 (meq/100 g)	5.5
塩基飽和度 (%)	93
pH (土壌/溶液、1:1)	6.9

## 方法：

## 処理液の調製：

土壌処理（棉および落花生）；トルクロホスメチルの標識体および非標識体を用い、比放射能が 6.782 mCi/mmol (50,000 dpm/ $\mu$ g) のエタノール溶液を調製した。

葉面処理（落花生）；トルクロホスメチルの標識体および非標識体を用い、比放射能が 6.782 mCi/mmol (50,000 dpm/ $\mu$ g) の EC 製剤（乳剤）を調製した。

## 処理方法：

土壌処理（棉および落花生）；土壌表面に直径 4 インチの筒を差し込み、筒内（内枠）に処理液 10 mL を滴下後、こてを用いて均一に混和した。こてをエタノールまたはアセトンで洗浄し、洗浄液を内枠中に加えた。処理液および洗浄液の乾燥後、筒を取り出した。筒を水で洗浄し、洗浄液を内枠中に加えた。上記処理 15~30 分後、棉および落花生の種子を播種した。

葉面処理（落花生）；上記の土壌処理後に栽培し、子房柄伸張期（播種 79 日後<sup>\*1</sup>）に更に葉面処理を行った。植物の周囲に囲いを設置後、散布用に加工したシリンジを用いて EC 製剤 4 mL を植物全体に処理した。

棉および落花生とも、通常量および過剰量の 2 つの処理量で土壌および葉面処理を実施した。1 回の処理量は、それぞれ 523 g ai/10 a (4.67 lb/acre)<sup>\*1</sup> および 1569 g ai/10 a (14.01 lb/acre) であった。

試料採取：植物は成熟期（土壌処理 150 日後）に地上部を切断して採取し、以下の部位に分画した。

棉；子実（つぼみ、さや、種子）、葉、茎

落花生；子実、殻、葉、茎

それぞれの植物の茎は、さらに根元から 10、20 および 30 cm に分画した。土壌は過剰量処理区のみ分析した。土壌処理直後に深さ 0~3 インチの土壌を採取し、処理 40 および 75 日後に以下の 3 つの区画および深さの土壌を採取した。

区画；内枠内、内枠から囲いまでの領域、囲いの外側。

深さ；上層（0~3 インチ）、中層（3~6 インチ）、下層（6~9 インチ）

また、内枠における土壌の上層（0~3 インチ）については土壌処理 120 および

\*1 申請者注：植物の生育日数について

申請者が報告書記載の播種後日数（78 日）を 79 日に修正した。

150 日後にも採取した。

分析方法：採取した各植物部位はそれぞれ燃焼後、LSC 分析により放射エネルギーを測定した。過剰量処理の植物試料のみ、図 1 のスキームに従って分析した。トルクロホスメチルおよびその代謝物は標品との TLC コクロマトグラフィーにより同定した。落花生の葉の抽出液の TLC 分析において TLC 原点に留まった放射能成分は、セルラーゼによる加水分解 (pH 4.5 酢酸ナトリウム緩衝液、37°C で 24 時間インキュベート) に供し、得られた遊離物質と標品との TLC コクロマトグラフィーによりアグリコンの同定を行った。

採取した各土壌試料はそれぞれ燃焼後、LSC 分析により放射エネルギーを測定した。内枠中土壌の上層 (0~3 インチ) については図 2 のスキームに従って分析した。さらに、処理 75、120 および 150 日後の土壌抽出液については標品との TLC コクロマトグラフィーによりトルクロホスメチルおよびその代謝物の同定を実施した。

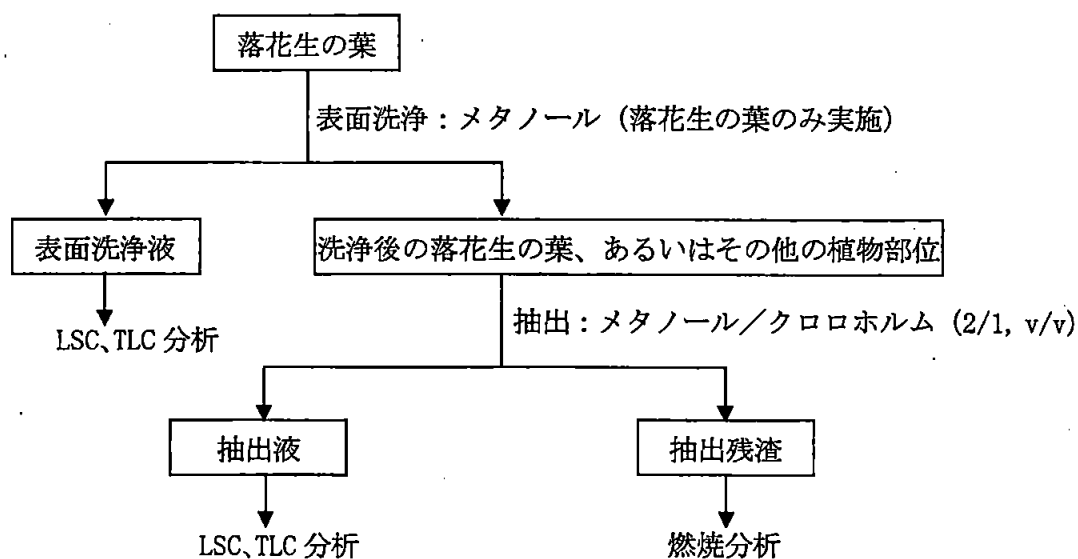


図 1 各植物部位の抽出および分析スキーム

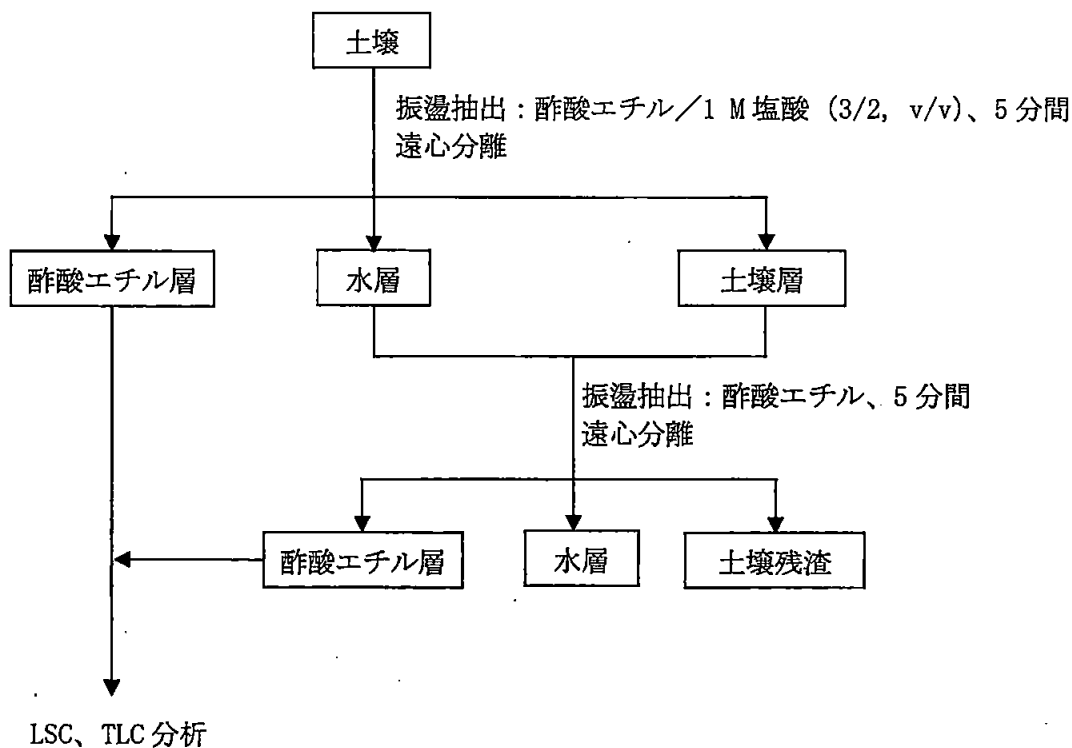


図2 土壌の抽出および分析スキーム

試験結果：

植物；

<sup>14</sup>C 分布；棉および落花生の各植物部位における残留放射能濃度を表2に示した。

棉への通常量処理では、茎のみ放射能が検出されたが、残留濃度は0.008~0.010 ppmと低かった。

落花生の通常量処理では、葉における残留放射能濃度は1.399 ppmであったが、子実では0.010 ppmと低濃度であった。

また、過剰量処理した成熟期の落花生の葉を表面洗浄および抽出した結果、表面洗浄液、抽出液および抽出残渣中の放射能は、それぞれ3.2%TRR (%TRR：総残留放射能に対する割合、0.143 ppm)、48.7%TRR (2.177 ppm) および44.6%TRR (2.017 ppm) であった (表3)。



表 2 : 棉および落花生の各画分における残留放射能濃度

処理量	残留濃度 (ppm)	
	通常量処理	過剰量処理
<b>棉</b>		
さや	ND	ND
つぼみ	ND	ND
種子	ND	ND
葉	ND	0.015
茎 <sup>b</sup>		
10 cm	0.010	0.026
20 cm	0.008	0.021
30 cm	0.008	0.015
<b>落花生</b>		
子実	0.010	0.010
殻	0.016	0.052
葉 : 表面	0.030	0.176
内部	1.369	3.643
茎 <sup>b</sup>		
10 cm	0.079	0.377
20 cm	0.073	0.263
30 cm	0.044	0.090

ND : 検出せず。

b : 茎は植物の根元から 10、20 および 30 cm に分画した。

代 謝 ; 過剰量処理した成熟期の落花生の葉における残留物はトルクロホスメチル、TMO、TM-CH<sub>2</sub>OH、ph-CH<sub>2</sub>OH、ph-CH<sub>3</sub> および ph-CHO であった (表 3)。また、極性成分は TM-CH<sub>2</sub>OH、ph-CH<sub>2</sub>OH および ph-CHO の抱合体であった (表 4)。

過剰量処理した成熟期の落花生の葉以外の植物部位における代謝物の分析結果を表 5 に示した。いずれの部位でも主要残留物は極性成分であり、その他に、殻ではトルクロホスメチルと DM-TMO、茎から TM-CH<sub>2</sub>OH、TMO、TMO-CH<sub>2</sub>OH、TMO-CHOOH および ph-CH<sub>2</sub>OH が検出された。

一方、棉のさや、つぼみ、種子、葉および茎についても各抽出液の TLC 分析を行ったが、放射エネルギーが微量かつ夾雑物が大量であったため、更なる化学的特徴付けは実施しなかった。

表3：成熟期落花生の葉における代謝物分布（過剰量処理）

代謝物	残留濃度 (ppm)	総残留放射能に対する割合 <sup>b</sup> (%TRR)
表面洗浄液	0.143	3.30 <sup>d</sup>
トルクロホスメチル	0.004	0.09
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.010	0.23
ph-CH <sub>2</sub> OH	0.024	0.56
極性成分	0.082	1.88
その他	0.023	0.53
抽出液	2.177 <sup>c</sup>	50.20 <sup>d</sup>
ph-CH <sub>3</sub>	0.016	0.37
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.136	3.12
TMO	0.016	0.36
ph-CHO	0.214	4.93
未同定代謝物 A	0.017	0.39
未同定代謝物 B	0.112	2.58
未同定代謝物 C	0.080	1.83
極性成分	0.315	7.27
その他	1.272	29.33
抽出残渣	2.017	46.50
合計	4.337	100.00

数値は2連の平均値（(ND：検出せず）を含む場合は、「0」として計算）。

b：放射性残留濃度に基づいて申請者が計算。

c：小数点第四位を四捨五入したため、個々の成分の合計と一致しない。

d：小数点第三位を四捨五入したため、個々の成分の合計と一致しない。

表 4：成熟期落花生の葉の極性代謝物；セルラーゼ加水分解物の TLC 分析結果（過剰量処理）。

代謝物	加水分解後の割合 (%)
ph-CH <sub>2</sub> OH	54.7
TM-CH <sub>2</sub> OH	29.1
ph-CHO	2.4
TMO-CH <sub>2</sub> OH	1.7
原点	7.7
その他	2.1
未回収	2.5

数値は 2 連の平均値（ND：検出せず）を含む場合は、「0」として計算）。

a：展開溶媒 A（トルエン/酢酸、7/1）を用いた TLC 分析で原点に留まった放射能成分をメタノールで溶出した結果、95%以上の放射能が回収された。

表 5：成熟期落花生の葉以外の各植物部位の抽出液；TLC 分析結果（過剰量処理）

植物部位	成分	TLC プレート上の放射能分布 (%)
殻	トルクロホスメチル	5.8
	未同定代謝物 1	12.1
	未同定代謝物 2	5.5
	DM-TMO	9.8
	極性成分	66.8
子実	極性成分	100.0
茎	ph-CH <sub>2</sub> OH	3.7
	TM-CH <sub>2</sub> OH	4.3
	TMO	6.8
	TMO-COOH	14.4
	TMO-CH <sub>2</sub> OH	3.4
	極性成分	67.4

土壌；

$^{14}\text{C}$  分布；過剰量を土壌処理した棉区画の土壌における  $^{14}\text{C}$  分布を表 6 に示した。処理 75 日後においても回収された総放射能の約 90% が処理土壌の上層 (0~3 インチ) に存在しており、トルクロホスメチルは土壌中で垂直あるいは水平方向へ殆ど移行しないことが示された。

過剰量を土壌処理した土壌の上層 (0~3 インチ) における  $^{14}\text{C}$  濃度の経時変化を表 7 に示した。処理 40 日後にかけて放射能濃度は急速に減少したが、その後の土壌からの放射能の消失は非常に緩やかであった。棉および落花生区画の土壌中の放射能濃度 (トルクロホスメチル換算) の半減期は、それぞれ 39.3 および 33.8 日であった。

処理土壌の上層 (0~3 インチ) から抽出された放射能は土壌中総放射能の 41.3 ~77.7% であった (表 8)。

表 6：過剰量処理した土壌<sup>a</sup>における  $^{14}\text{C}$  分布

土壌処理後経過日数	残留濃度 (ppm)		
	0 日	40 日	75 日
処理土壌 (内枠内)			
上層 (0~3 インチ)	21.325	4.817	3.641
中層 (3~6 インチ)	-	0.176	0.313
下層 (6~9 インチ)	-	0.041	0.090
処理土壌の外側 (内枠から囲いまで)			
上層 (0~3 インチ)	-	0.030	0.077
中層 (3~6 インチ)	-	0.002	0.007
下層 (6~9 インチ)	-	ND	0.017
囲いの外側			
上層 (0~3 インチ)	-	ND	ND
中層 (3~6 インチ)	-	ND	ND
下層 (6~9 インチ)	-	ND	ND

ND：検出せず。

-：分析せず。

a：棉植物区画より採取。

表 7: 土壤処理後の土壤上層 (0~3 インチ) における  $^{14}\text{C}$  濃度の経時変化 (過剰量処理) <sup>a</sup>

植物	土壤処理後 経過日数	残留濃度 (ppm)
棉	0	21.325
	40	7.034
	75	3.490
	120	1.783
	150	1.506
落花生	0	21.325
	40	6.278
	75 (A) <sup>c</sup>	4.918
	75 (B) <sup>c</sup>	2.481
	120	2.832
	150	0.609

a: 処理濃度の理論値: 19.374 ppm。

c: 土壤は葉面処理前 (A) と葉面処理後 (B) に採取。

表 8: 土壤処理後の土壤上層 (0~3 インチ) から抽出された放射能の割合 (過剰量処理)

土壤試料 <sup>a</sup>	土壤中総放射能に対する割合 (%)		
	試料-1	試料-2	試料-3
処理 0 日後	59.9	-	-
処理 40 日後			
落花生	73.5	67.2	-
棉	74.6	69.5	60.2
処理 75 日後			
落花生 (葉面処理前)	57.7	41.3	49.1
落花生 (葉面処理後)	49.6	54.2	69.4
棉	54.7	75.2	69.5
処理 120 日後			
落花生	51.4	64.0	57.7
棉	54.3	54.2	-
処理 150 日後			
落花生	60.7	53.8	77.7
棉	57.5	57.9	66.4

a: 3 連で分析実施。

-: 分析せず。

代謝；土壌処理 75、120 および 150 日後の棉および落花生区画における土壌上層（0～3 インチ）の抽出液に含まれる代謝物を表 9～11 に示した。

いずれの区画の土壌においても、主要残留物はトルクロホスメチルであり、代謝物として TMO、TM-CH<sub>2</sub>OH、ph-CH<sub>3</sub> および TMO-CH<sub>2</sub>OH が生成した。

表 9：土壌処理 75 日後の各植物区画における上層（0～3 インチ）土壌の抽出液中の代謝物分布（過剰量処理）

代謝物	抽出放射能に対する割合 (%) <sup>a</sup>		
	棉区画	落花生区画 (葉面処理前)	落花生区画 (葉面処理後)
トルクロホスメチル <sup>b</sup>	91.6/93.4	82.2/85.5	83.7/83.1
ph-CH <sub>3</sub>	1.4/ND	4.8/ND	4.1/ND
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.7/0.7	1.2/0.9	1.4/0.9
TMO	0.9/1.3	2.1/3.3	3.0/7.9
未同定代謝物 (Rf = 0.87)	ND/ND	ND/2.7	ND/2.2
未同定代謝物 (Rf = 0.60)	ND/ND	0.2/ND	0.3/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.55)	0.6/ND	1.8/ND	1.6/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.71)	ND/ND	ND/0.2	ND/2.1
未同定代謝物 (Rf = 0.16)	ND/ND	ND/2.4	ND/0.2
未同定代謝物 (Rf = 0.10)	ND/1.8	ND/0.5	ND/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.05)	2.0/ND	2.9/1.0	2.6/2.0
原点	2.7/2.1	4.9/3.6	3.3/1.8

ND：検出せず。

a：展開溶媒 A および B を用いてそれぞれ 3 連の試料で TLC 分析。

数値は 3 連の平均値であり、展開溶媒 A/B での測定値を記載。

平均は申請者が計算し、ND（検出せず）を含む場合は、「0」として計算。

展開溶媒 A；トルエン/酢酸 (7/1)、展開溶媒 B；トルエン/酢酸エチル/酢酸 (5/7/1)。

b：展開溶媒 B のトルクロホスメチルには ph-CH<sub>3</sub> を含む。

表 10：土壤処理 120 日後の各植物区画における上層（0～3 インチ）土壤の抽出液中の代謝物分布（過剰量処理）

代謝物	抽出放射能に対する割合 (%) <sup>a</sup>	
	棉区画	落花生区画
トルクロホスメチル <sup>b</sup>	87.9/85.4	78.9/79.9
ph-CH <sub>3</sub>	ND/ND	5.8/ND
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.4/0.5	1.1/0.7
TMO	1.3/1.9	4.8/9.4
TMO-CH <sub>2</sub> OH	ND/ND	0.1/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.85)	ND/0.6	ND/2.3
未同定代謝物 (Rf = 0.65)	ND/ND	0.4/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.55)	0.6/ND	1.9/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.25)	ND/ND	0.1/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.16)	ND/4.6	ND/1.9
未同定代謝物 (Rf = 0.11)	ND/0.4	ND/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.05)	3.8/ND	2.3/2.8
原点	6.1/6.7	4.6/2.8

ND：検出せず。

a：展開溶媒 A および B を用いて棉区画は 2 連、落花生区画は 3 連の試料で TLC 分析。数値は各連の平均値であり、溶媒系 A/溶媒系 B での測定値を記載。

平均は申請者が計算し、ND（検出せず）を含む場合は、「0」として計算。

展開溶媒 A；トルエン/酢酸（7/1）、溶媒系 B；トルエン/酢酸エチル/酢酸（5/7/1）。

b：溶媒系 B のトルクロホスメチルには ph-CH<sub>3</sub> を含む。

表 11: 土壌処理 150 日後の各植物区画における上層 (0~3 インチ) 土壌の抽出液中の代謝物分布 (過剰量処理)

代謝物	抽出放射能に対する割合 (%) <sup>a</sup>	
	棉区画	落花生区画
トルクロホスメチル <sup>b</sup>	85.3/84.6	74.0/73.2
ph-CH <sub>3</sub>	1.2/ND	3.8/ND
TM-CH <sub>2</sub> OH	1.1/0.3	0.9/0.7
TMO	1.6/2.8	7.4/10.2
TMO-CH <sub>2</sub> OH	ND/ND	0.5/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.85)	ND/0.5	ND/2.6
未同定代謝物 (Rf = 0.65)	ND/ND	1.0/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.55)	0.3/ND	1.0/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.25)	ND/ND	ND/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.16)	ND/4.4	ND/1.0
未同定代謝物 (Rf = 0.11)	ND/0.7	ND/ND
未同定代謝物 (Rf = 0.05)	4.6/1.9	3.3/3.7
原点	5.9/4.9	8.0/8.7

ND: 検出せず。

a: 展開溶媒 A および B を用いてそれぞれ 3 連の試料で TLC 分析。

数値は 3 連の平均値であり、展開溶媒 A/B での測定値を記載。

平均は申請者が計算し、ND (検出せず) を含む場合は、「0」として計算。

展開溶媒 A; トルエン/酢酸 (7/1)、展開溶媒 B; トルエン/酢酸エチル/酢酸 (5/7/1)。

b: 展開溶媒 B のトルクロホスメチルには ph-CH<sub>3</sub> を含む。

推定代謝経路: トルクロホスメチルの落花生における推定代謝経路を図 3 に示した。

トルクロホスメチルは落花生において、4-メチル基の酸化、P=S 基の P=O 基への酸化的脱硫化、P-O アリル結合の開裂および糖との抱合化等の反応を受けて代謝されると考えられた。

棉においては、残留放射能は微量であったため、代謝物は同定されなかった。



図3 トルクロホスメチルの落花生における推定代謝経路

Ⅲ. 土壤中動態に関する試験

Ⅲ-1. トルクロホスメチルの好氣的土壤中動態試験

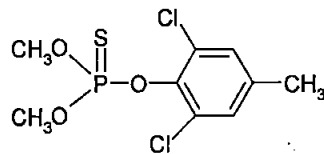
(資料 Ⅲ-1)

試験機関：住友化学工業株式会社

報告書作成年：1984年

供試標識化合物：[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチル

化学構造：



化学名：0,2,6-ジクロロ-p-トリル=0,0-ジメチルホスホチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試土壌：下表の4種類の土壌を使用した。

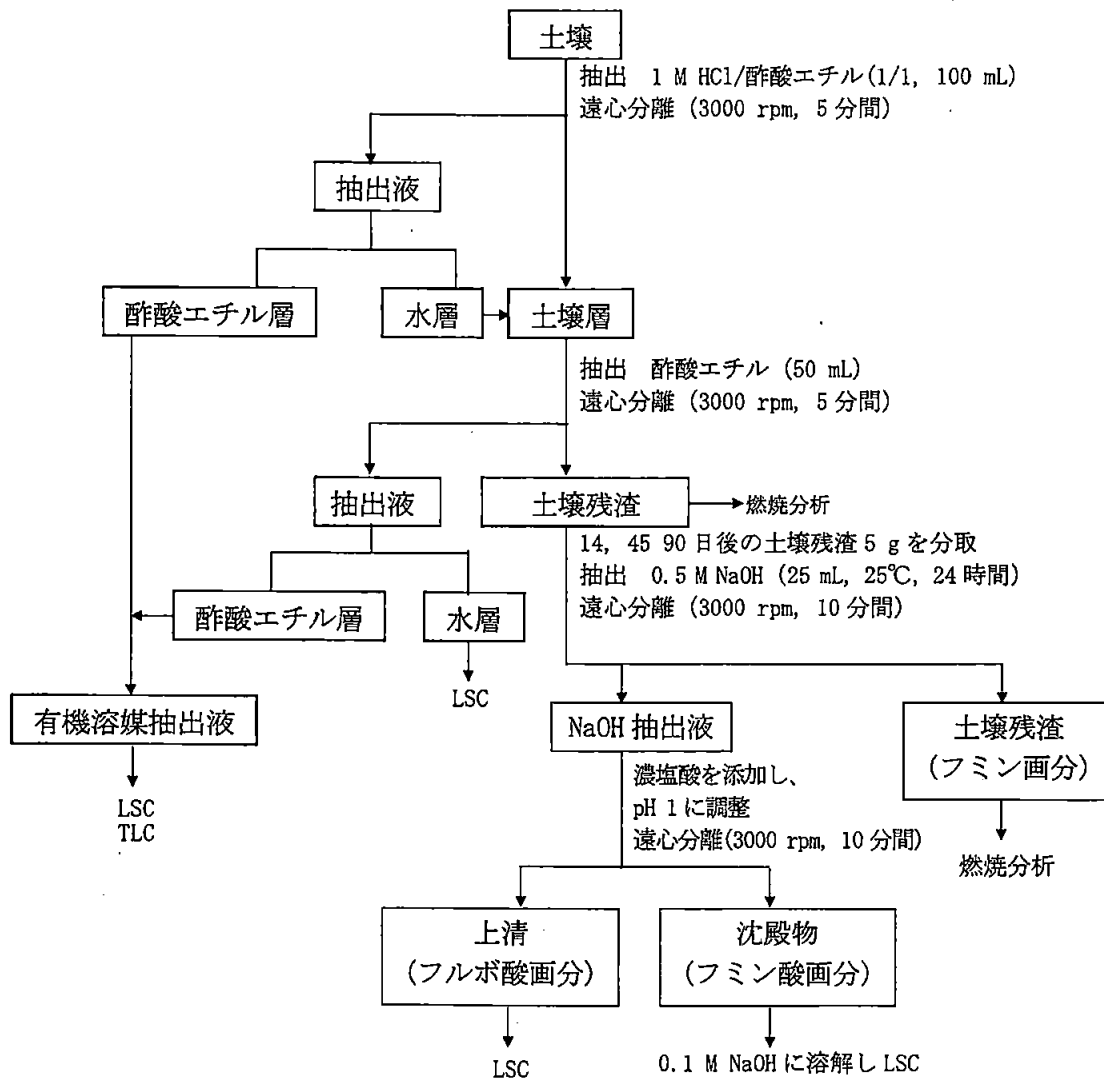
採取場所	安土	小平	宝塚	札幌
土性	砂質埴壤土	軽埴土	壤質砂土	埴壤土
砂 (%)	65	31	95	56
シルト (%)	18	40	3	22
粘土 (%)	17	29	2	22
粘土鉱物	カオリナイト	アロフェン	カオリナイト	アロフェン
有機物含有率 (%)	2.5	15.3	2.7	11.0
陽イオン交換容量 (meq/100 g 乾土)	13.5	53.7	9.6	41.9
pH (H <sub>2</sub> O)	6.3	5.5	7.0	5.3

処理液の調製：[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチルをメタノールに溶解し、8  $\mu\text{g/mL}$  の処理液を調製した。

試験方法： 乾土 40 g 相当の生土を 100 mL のビーカーに入れ、最大飽和容水量の 40% となるように水分調整後、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$  の暗条件下で 10 日間プレインキュベーションした。その後、処理量が乾土当り 20 ppm となるように、各供試土壤に [フェニル- $^{14}\text{C}$ ] トルクロホスメチルのメタノール溶液 100  $\mu\text{L}$  を添加して十分混合し、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$  の暗所にて 90 日間、好氣的条件下でインキュベーションを行った。処理 3、7、14、28、45、60、90 日後に採取した土壤を、次頁のスキームに従って分析し、トルクロホスメチルおよび代謝分解物は、TLC コクロマトグラフィーにより同定および定量した。

なお、試験期間中に生成する揮散性化合物はポリウレタンおよび 0.5 M NaOH 水溶液で捕集した。ポリウレタンはアセトンで溶出後、LSC および TLC 分析に供し、NaOH 水溶液は  $\text{BaCl}_2$  水溶液を添加し放射能が沈殿するか調べる事により、放射性的の二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) であることを確認した。

一方、土壤残渣はフミン、フミン酸およびフルボ酸に分画し、結合性  $^{14}\text{C}$  の化学的特徴付けを行った。



土壌の抽出および分析方法

試験結果：表 1~4 に各土壌における放射能分布の経時変化を示す。物質収支は全土壌試料において処理量の 73.4~100.6%であった。トルクロホスメチルの各供試土壌における半減期は、小平土壌で約 14 日、札幌土壌で約 16 日、宝塚土壌で約 21 日、安土土壌で約 27 日であり、処理 90 日後の土壌中でのトルクロホスメチル残留量は、処理量の 8.9~13.9%であった。

揮散性化合物のうち、主要な分解物は二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) であり、90 日後に処理量の 26.1~38.0%に達した。また、ポリウレタンには 90 日後に処理量の 7.9~11.8%が捕集され、その 70%以上がトルクロホスメチルであった。

土壌中には少なくとも 12 個の代謝分解物が検出され、そのうち 10 個の代謝分解物が TLC コクロマトグラフィーにより同定された。主要な代謝分解物は、P-O-アリール結合が開裂した ph-CH<sub>3</sub> であり、最大で処理量の 6.2% (安土土壌、28 日後) 検出された。他にトルクロホスメチルの脱メチル体 (DM-TM)、アリールメチル基の酸化体 (TM-CH<sub>2</sub>OH、TM-COOH)、オキソン体 (TMO)、TMO の脱メチル体 (DM-TMO)、TMO のアリールメチル基の酸化体 (TMO-CH<sub>2</sub>OH、TMO-COOH)、ph-CH<sub>3</sub> の酸化体 (ph-CH<sub>2</sub>OH、ph-COOH) も検出されたが、これら分解物の検出量はいずれも処理量の 1.8%以下であり、長期間残留する傾向も認められなかった。

土壌残渣 (結合性 <sup>14</sup>C) は経時的に増加し、90 日後には処理量の 33.9~43.2%に達した。そのアルカリ分画の結果、安土および宝塚土壌では各画分にほぼ一様に放射能が分布しているのに対し、札幌および小平土壌ではフルボ酸およびフミン画分に多くの放射能が分布していた。

トルクロホスメチルの好氣的土壌中における予想代謝分解経路を図 1 に示す。トルクロホスメチルは土壌中で P=S の P=O への酸化、アリールメチル基の酸化、P-O-メチルおよび P-O-アリール結合の開裂を経て速やかに分解し、代謝分解物も土壌中に長期間残留することなく、最終的に二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) にまで無機化されると考えられる。

表1 安土土壌におけるトルクロホスメチルの分解

経過日数	処理量に対する割合 (%)						
	3	7	14	28	45	60	90
揮散性化合物	0.3	0.8	2.0	6.5	11.2	20.8	37.1
ポリウレタン	0.3	0.6	1.2	2.1	2.7	8.2	9.2
トルクロホスメチル	0.3	0.6	1.0	1.9	2.2	7.5	7.3
TMO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2
ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	1.4
その他	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
NaOH水溶液 (CO <sub>2</sub> )	<0.1	0.2	0.8	4.4	8.5	12.6	27.9
有機溶媒抽出液	80.6	78.1	77.4	64.3	50.0	22.1	17.5
トルクロホスメチル	76.9	74.3	72.5	51.9	42.5	19.0	13.9
TMO	0.2	0.4	0.4	1.2	0.4	0.3	0.3
TM-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1
TMO-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	<0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	0.1
TM-COOH	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
TMO-COOH	<0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	0.1
DM-TM	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2
DM-TMO	0.2	0.5	0.5	1.8	0.9	0.5	0.4
ph-CH <sub>3</sub>	1.0	0.8	1.3	6.2	2.0	0.6	0.9
ph-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1
ph-COOH	0.1	<0.1	0.1	0.2	0.4	<0.1	0.1
その他	2.1	1.6	1.8	2.1	3.0	1.3	1.3
土壌残渣	6.1	7.4	12.7	14.6	18.5	30.5	38.1
フルボ酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	6.7	NA	11.2	NA	17.5
フミン酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	1.5	NA	3.1	NA	10.3
フミン <sup>a)</sup>	NA	NA	4.5	NA	4.2	NA	10.3
物質収支	87.0	86.3	92.1	85.4	79.7	73.4	92.7

NA : 分析せず

a) 申請者にて処理量に対する割合を計算

表2 小平土壌におけるトルクロホスメチルの分解

経過日数	処理量に対する割合 (%)						
	3	7	14	28	45	60	90
揮散性化合物	0.3	0.8	2.3	8.5	9.9	30.4	45.9
ポリウレタン	0.3	0.6	0.9	2.0	2.8	5.3	7.9
トルクロホスメチル	0.3	0.6	0.9	1.9	2.3	4.8	6.9
TMO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2
ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.2	0.5
その他	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.3
NaOH 水溶液 (CO <sub>2</sub> )	<0.1	0.2	1.4	6.5	7.1	25.1	38.0
有機溶媒抽出液	69.9	63.0	55.3	35.5	30.2	23.8	11.5
トルクロホスメチル	68.3	59.4	50.7	29.3	21.4	20.9	8.9
TMO	0.1	0.6	0.3	0.6	0.8	0.4	0.2
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.1	0.4	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1
TMO-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1
TM-COOH	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
TMO-COOH	<0.1	<0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	<0.1
DM-TM	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.2	0.2
DM-TMO	0.1	0.1	0.2	0.5	1.2	0.4	0.4
ph-CH <sub>3</sub>	0.1	0.9	1.8	2.8	2.9	0.5	0.3
ph-CH <sub>2</sub> OH	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	0.1
ph-COOH	<0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
その他	1.0	1.1	1.3	1.4	2.7	1.1	1.0
土壌残渣	14.6	24.4	25.0	29.6	33.7	35.2	43.2
フルボ酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	11.9	NA	17.0	NA	17.8
フミン酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	5.4	NA	6.1	NA	2.1
フミン <sup>a)</sup>	NA	NA	7.7	NA	10.6	NA	23.2
物質収支	84.8	88.2	82.6	73.6	73.8	89.4	100.6

NA : 分析せず

a) 申請者にて処理量に対する割合を計算

表3 宝塚土壌におけるトルクロホスメチルの分解

経過日数	処理量に対する割合 (%)						
	3	7	14	28	45	60	90
揮散性化合物	0.8	1.8	4.2	7.8	15.3	25.2	37.9
ポリウレタン	0.7	1.4	2.0	2.6	4.4	9.5	11.8
トルクロホスメチル	0.7	1.4	1.9	2.2	3.7	8.6	10.2
TMO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.3
ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.3	0.4	0.7
その他	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.6
NaOH 水溶液 (CO <sub>2</sub> )	0.1	0.4	2.2	5.2	10.9	15.7	26.1
有機溶媒抽出液	82.4	74.4	69.4	40.7	35.6	27.0	15.6
トルクロホスメチル	79.9	70.1	63.1	35.3	28.8	22.7	11.9
TMO	0.1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.1
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
TMO-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1
TM-COOH	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
TMO-COOH	<0.1	<0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	<0.1
DM-TM	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.2	0.3	0.3
DM-TMO	0.3	0.7	1.1	1.1	0.9	1.0	0.9
ph-CH <sub>3</sub>	0.4	0.6	1.6	1.2	2.2	0.5	0.5
ph-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1
ph-COOH	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1
その他	1.2	2.1	2.4	2.1	2.3	1.9	1.7
土壌残渣	3.6	7.0	9.2	26.4	26.7	30.5	38.0
フルボ酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	6.4	NA	15.5	NA	17.4
フミン酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	1.7	NA	6.8	NA	12.9
フミン <sup>a)</sup>	NA	NA	1.1	NA	4.4	NA	7.7
物質収支	86.8	83.2	82.8	74.9	77.6	82.7	91.5

NA : 分析せず

a) 申請者にて処理量に対する割合を計算



表4 札幌土壌におけるトルクロホスメチルの分解

経過日数	処理量に対する割合 (%)						
	3	7	14	28	45	60	90
揮散性化合物	0.5	1.0	2.9	8.1	12.2	29.0	42.6
ポリウレタン	0.4	0.6	0.9	1.4	2.9	5.3	8.2
トルクロホスメチル	0.4	0.6	0.8	1.1	1.8	3.7	5.5
TMO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2
ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.5	0.7	0.8
その他	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.5	0.8	1.7
NaOH水溶液 (CO <sub>2</sub> )	0.1	0.4	2.0	6.7	9.3	23.7	34.4
有機溶媒抽出液	72.4	67.0	62.6	44.9	36.8	23.3	12.4
トルクロホスメチル	68.1	63.3	57.7	38.5	28.9	20.5	9.7
TMO	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.2	0.1
TM-CH <sub>2</sub> OH	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
TMO-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1
TM-COOH	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
TMO-COOH	<0.1	<0.1	0.2	0.1	0.1	<0.1	<0.1
DM-TM	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.4	0.2	0.2
DM-TMO	0.1	0.2	0.2	0.4	0.5	0.3	0.2
ph-CH <sub>3</sub>	1.2	0.7	1.7	3.4	3.9	0.6	0.5
ph-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
ph-COOH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1
その他	2.2	2.3	2.0	1.7	2.1	1.2	1.4
土壌残渣	9.8	12.6	20.5	24.9	29.7	26.8	33.9
フルボ酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	8.2	NA	14.2	NA	20.3
フミン酸 <sup>a)</sup>	NA	NA	7.4	NA	9.7	NA	1.1
フミン <sup>a)</sup>	NA	NA	4.9	NA	5.8	NA	12.5
物質収支	82.7	80.6	86.0	77.9	78.7	79.1	88.9

NA : 分析せず

a) 申請者にて処理量に対する割合を計算

図1 トルクロホスメチルの好氣的土壤における予想代謝分解経路

III-2. トルクロホスメチルの土壌中動態試験

(資料 III-2)

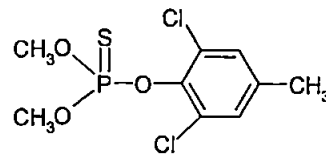
試験機関：Covance Laboratories Ltd.

[GLP 対応]

報告書作成年：2001年

供試標識化合物：[ <sup>14</sup>C ]トルクロホスメチル

化学構造：



化学名：O-2,6-ジクロロ-p-トリル=O, O-ジメチルホスホロチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試土壌： 下表の4種類の英国土壌を使用した。

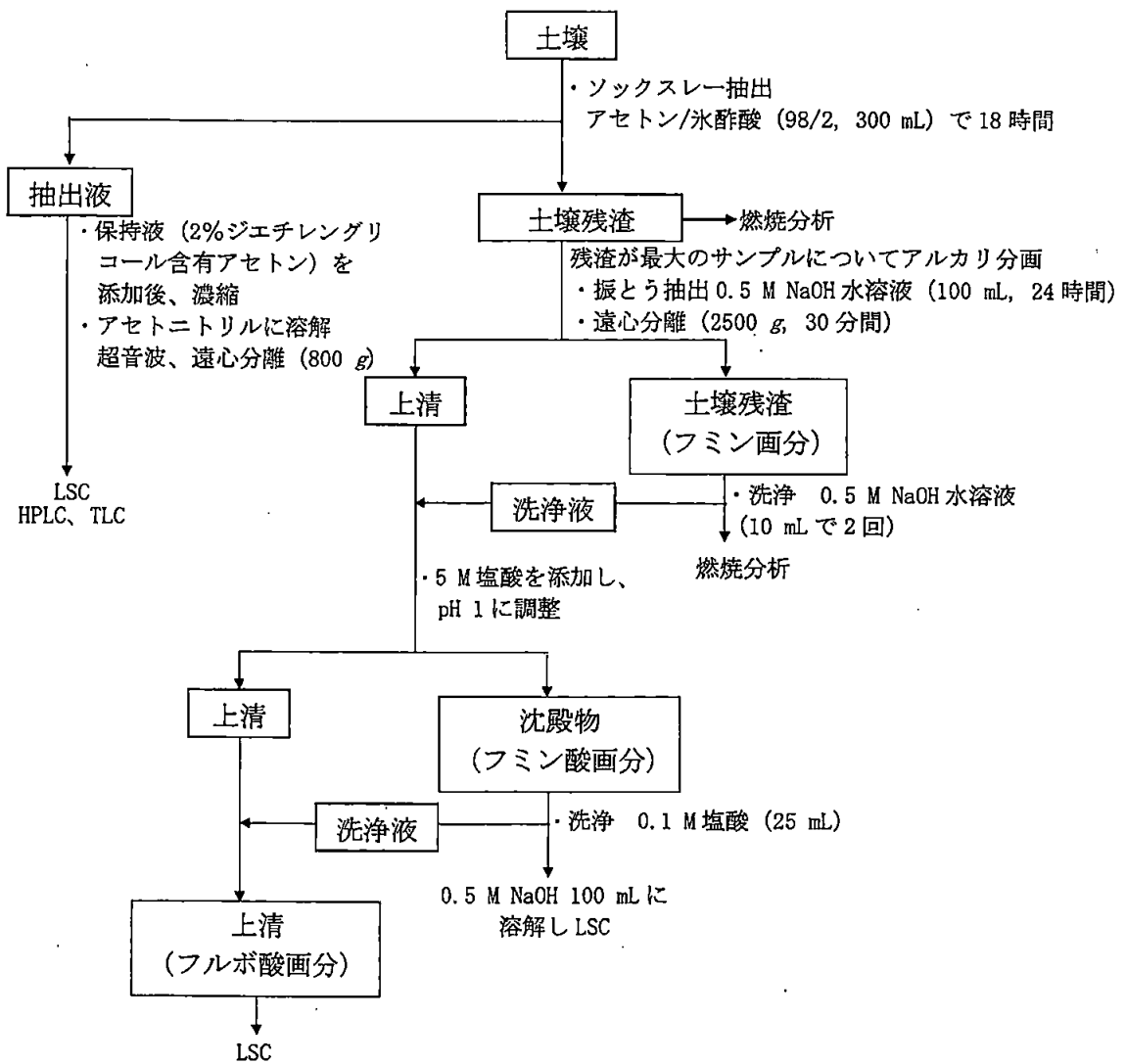
土壌名	PT 102	PT 103	SK 15556090	SK 960087
土性 (UK 分類)	砂壤土	砂壤土	埴壤土	埴壤土
砂 (%)	52	71	23	33
シルト (%)	37	14	57	35
粘土 (%)	11	15	20	32
有機炭素含有率 (%)	2.5	1.4	4.5	2.7
陽イオン交換容量 (meq/100 g)	14.6	8.3	17.8	19.6
pH (H <sub>2</sub> O)	7.1	5.5	6.7	8.0

処理液の調製：トルエンを用いて約 33 mg/mL の [ <sup>14</sup>C ]トルクロホスメチル原液 (トルエン溶液) を調製し、この一定量 (180 μL) を溶媒留去後、アセトニトリル (6.0 mL) に溶解し、[ <sup>14</sup>C ]トルクロホスメチル処理液 (0.94 mg/mL) を調製した。

試験方法： 乾土 50 g 相当の生土を三角フラスコに入れ、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の暗条件下で 28 日間プレインキュベーション後、処理量が乾土当り 2 ppm (2000 g ai/ha の圃場施用量に相当) となるように、各土壤に[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホス methyl 処理液 110  $\mu\text{L}$  を添加して十分混合し、処理試料に二酸化炭素を除去した湿潤空気を連続的に通しながら、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の暗条件下で 90 日間インキュベーションを行った。なお、各土壤は最大飽和容水量の 45% になるように水分調整し、2~3 日毎に減少した水分を脱イオン水で補充することにより、当該水分量を維持した。処理 0、1、3、7、15、30、62 および 90 日後に採取した土壤を、次頁に示すスキームに従って分析した。トルクロホス methyl および代謝分解物は、分析用標品との HPLC コクロマトグラフィーにより同定および定量し、TLC により同定の確認を行った。

揮散性化合物はポリウレタン、エタンジオール(極性揮散性化合物捕集用)、2%パラフィン含有キシレン(非極性揮散性化合物捕集用)、および 2 M 水酸化ナトリウム溶液( $\text{CO}_2$  捕集用)で捕集した。ポリウレタンはアセトニトリルで溶出後、LSC 分析に供した。水酸化ナトリウム溶液に捕集された放射能は、塩化バリウム飽和水溶液を添加し、放射能が沈殿するか調べることにより、 $^{14}\text{CO}_2$ であることを確認した。

また各土壤で最高値を示した土壤残渣については、フミン、フミン酸およびフルボ酸に分画することにより化学的特徴付けを行った。



土壌の抽出および分析方法

DT<sub>50</sub> および DT<sub>90</sub> の算出方法：

土壌中にトルクロホスメチルとして存在する処理放射能の割合 (%) をインキュベーション時間 (日) に対してプロットし、データポイントの範囲内で以下に示す二相系指数関数モデルを用いて非線形回帰分析を行い、最適曲線を作成した。

$$y = (a \times e^{-k_1 t}) + (b \times e^{-k_2 t})$$

ここで y は時間 t 日の被験物質の割合 (%) であり、a および b は定数である。代謝分解物 DM-TM および ph-CH<sub>3</sub> については、速度解析が可能な量が生成した土壌を対象に、DM-TM あるいは ph-CH<sub>3</sub> として存在する処理放射能の割合 (%) をインキュベーション時間 (日) に対してプロットし、データポイントの範囲内で非線形回帰分析を用いて、最適曲線を作成した。曲線回帰に使用した式は以下の通りで、減衰および蓄積の両項を含む単相系指数関数式である。

$$y = (b \times e^{-k_1 t}) - (a \times e^{-k_2 t})$$

ここで y は時間 t 日の分解物の割合 (%) であり、a および b は定数である。DT<sub>50</sub> および DT<sub>90</sub> 値は、これらの曲線式から求めたが、トルクロホスメチルについては、初期量 (100%) の 50% (DT<sub>50</sub>) および 10% (DT<sub>90</sub>) に相当する y の値を与える t の値として算出した。DM-TM および ph-CH<sub>3</sub> については、算出した最高濃度の 50% (DT<sub>50</sub>) および 10% (DT<sub>90</sub>) に相当する y の値を与える t の値として算出した。

試験結果：各土壌における放射能分布の経時変化を表 1~2 に示す。全試料の物質収支は処理放射能の 91.2~100.8%であった。揮散性化合物のうち、主要な分解物は <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> であり、90 日後に処理放射能の 36.9~42.6%に達したが、他のトラップには処理放射能の 0.5%未満が回収されたに過ぎなかった。土壌残渣中の放射エネルギーは 15~30 日後に最高で処理放射能の 48.9~63.6%に達した後、90 日後には 45.4~56.1%に減少した。各土壌において放射エネルギーが最高値を示した土壌残渣について分画を行った結果、結合放射能はフルボ酸、フミン酸、およびフミンに各々処理放射能の 13.4~23.2%、8.7~25.1%および 17.4~25.7%存在していた (表 3)。

トルクロホスメチルはすべての土壌中で速やかに減少し、処理 90 日後の残留量は処理放射能の 1.1~2.8%であった。

土壌中の主要代謝分解物は、P-O-メチル結合が開裂した DM-TM であり、PT 103 において 3 日後に最高で処理放射能の 13.3%が検出されたが、他の土壌ではその生成量は少なく (0.6%~3.6%)、全土壌において 30 日後までに検出限界未満にまで減少した。もう一つの代謝分解物として P-O-アリアル結合が開裂した ph-CH<sub>3</sub> が

同定され、PT 103 において 3 日後に最高で処理放射能の 8.0% が検出された。他の土壌でも最高で処理放射能の 1.3~4.1% (3 日後もしくは 7 日後) 検出されたが、全土壌において 90 日後には処理放射能の 1% 未満にまで減少した。

二相系指数関数モデルを用いて算出されたトルクロホスメチルの  $DT_{50}$  は、PT 102 で 3.1 日、PT 103 で 2.0 日、SK 15556090 で 5.3 日、SK 960087 で 5.4 日であった (表 4)。

減衰および蓄積の両項を含む単相系指数関数モデルを使用して算出した主要代謝分解物 DM-TM の  $DT_{50}$  は、土壌 PT 103 および SK 15556090 において、それぞれ 6.1 および 7.4 日であった。同様にして算出された代謝分解物  $ph-CH_3$  の  $DT_{50}$  は、土壌 PT 103、SK 15556090、および SK 960087 において、それぞれ 6.9、9.5、および 10.2 日であった (表 5)。

トルクロホスメチルの好氣的土壌中における予想代謝分解経路を図 1 に示す。トルクロホスメチルは土壌中で P-O-メチルおよび P-O-アリアル結合の開裂を経て速やかに分解し、分解物は土壌中に長期間残留することはない、さらに土壌残渣となるか、または二酸化炭素にまで無機化されると推定される。

表1 土壌PT 102 およびPT 103 における放射能分布および代謝分解

経過日数	処理量に対する割合 (%)							
	0	1	3	7	15	30	62	90
PT 102								
抽出性 $^{14}\text{C}$	97.1	85.2	52.6	24.2	12.3	4.7	3.5	2.5
トクロホスチル	95.8	82.8	49.4	23.0	12.1	4.5	2.6	2.0
DM-TM	ND	1.1	ND	0.3	ND	ND	ND	ND
ph- $\text{CH}_3$	ND	0.9	1.3	0.6	ND	0.1	0.2	0.1
その他	1.3	0.4	1.9	0.4	0.2	0.1	0.6	0.4
揮散性化合物	NA	2.8	9.5	19.8	25.7	29.7	32.8	37.3
NaOH 水溶液 ( $\text{CO}_2$ )	NA	2.7	9.4	19.6	25.4	29.6	32.7	36.9
その他のトラップ	NA	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.4
土壌残渣 $^{14}\text{C}$	0.7	10.7	31.8	51.3	58.1	63.6	55.5	56.1
物質収支	97.8	98.7	93.9	95.3	96.1	98.0	91.8	95.9
PT 103								
抽出性 $^{14}\text{C}$	98.6	87.3	55.1	22.2	7.1	3.3	2.8	3.0
トクロホスチル	96.2	77.1	33.5	5.2	4.2	2.3	1.0	1.1
DM-TM	ND	5.4	13.3	10.3	0.7	ND	ND	ND
ph- $\text{CH}_3$	ND	3.8	8.0	6.4	2.1	0.4	0.7	0.5
その他	2.4	0.9	0.3	0.2	0.1	0.5	1.1	1.3
揮散性化合物	NA	1.4	8.5	18.2	27.8	31.6	40.1	41.1
NaOH 水溶液 ( $\text{CO}_2$ )	NA	1.3	8.3	18.1	27.6	31.5	39.7	40.9
その他のトラップ	NA	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.2
土壌残渣 $^{14}\text{C}$	0.7	10.3	31.0	51.9	60.2	57.8	48.6	49.0
物質収支	99.3	99.0	94.6	92.3	95.1	92.7	91.5	93.1

ND=検出されず

NA = 分析せず



表2 土壌 SK 15556090 および SK 960087 における放射能分布および代謝分解

経過日数	処理量に対する割合 (%)							
	0	1	3	7	15	30	62	90
SK 15556090								
抽出性 <sup>14</sup> C	100.2	89.6	72.7	48.3	16.5	5.6	3.5	2.8
トルクロホスチル	99.6	85.7	67.0	41.8	14.3	5.2	3.0	2.3
DM-TM	ND	1.7	3.1	3.6	0.7	ND	ND	ND
ph-CH <sub>3</sub>	ND	1.7	2.0	2.9	1.2	0.3	0.4	0.1
その他	0.6	0.5	0.5	0.1	0.3	0.1	0.1	0.4
揮散性化合物	NA	1.6	5.6	13.1	23.8	31.1	37.8	39.7
NaOH 水溶液 (CO <sub>2</sub> )	NA	1.6	5.4	12.9	23.8	31.0	37.6	39.6
その他のトラップ	NA	ND	0.2	0.2	ND	0.1	0.2	0.1
土壌残渣 <sup>14</sup> C	0.6	7.6	17.8	34.8	55.9	55.4	52.9	52.6
物質収支	100.8	98.8	96.1	96.2	96.2	92.1	94.2	95.1
SK 960087								
抽出性 <sup>14</sup> C	98.4	88.5	68.1	50.8	17.6	6.6	3.5	3.4
トルクロホスチル	96.1	85.9	63.2	45.4	13.9	5.6	2.9	2.8
DM-TM	ND	0.4	ND	ND	0.6	ND	ND	ND
ph-CH <sub>3</sub>	ND	1.3	3.9	4.1	2.7	0.2	0.2	0.1
その他	2.3	0.9	0.9	1.3	0.3	0.8	0.5	0.4
揮散性化合物	NA	1.4	6.6	14.2	30.1	36.5	42.2	42.8
NaOH 水溶液 (CO <sub>2</sub> )	NA	1.3	6.4	14.0	29.7	36.2	41.9	42.6
その他のトラップ	NA	0.1	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2
土壌残渣 <sup>14</sup> C	1.2	7.9	19.8	28.6	43.5	48.9	47.9	45.4
物質収支	99.6	97.8	94.5	93.6	91.2	92.0	93.6	91.6

ND=検出されず

NA = 分析せず

表3 土壌残渣の分画結果 (処理放射能に対する割合 (%))

	PT 102 (30日後)	PT 103 (15日後)	SK 15556090 (15日後)	SK 960087 (30日後)
フルボ酸	17.2	23.2	13.4	14.8
フミン酸	25.1	20.0	19.3	8.7
フミン	18.4	17.4	18.1	25.7

表4 トルクロホスメチルのDT<sub>50</sub>およびDT<sub>90</sub>値

	土壌			
	PT102	PT103	SK15556090	SK960087
DT <sub>50</sub> (日)	3.1	2.0	5.3	5.4
DT <sub>90</sub> (日)	15.0	6.9	19.5	20.1
相関係数 R <sup>2</sup>	0.996	0.992	0.999	0.996
C <sub>0</sub> (%)	98.2	99.7	98.9	95.9

二相系指数関数モデルを用いた曲線のフィッティングにより算出した。

表5 代謝分解物 DM-TM および ph-CH<sub>3</sub> のDT<sub>50</sub>およびDT<sub>90</sub>値

	土壌			
	PT102	PT103	SK15556090	SK960087
DM-TM				
DT <sub>50</sub> (日)	*	6.1	7.4	*
DT <sub>90</sub> (日)	*	14.0	17.1	*
相関係数 R <sup>2</sup>	*	0.969	0.973	*
C <sub>MAX</sub> (%)	1.1**	12.8	3.6	0.6*
t <sub>MAX</sub> (日)	1**	3.7	4.4	15*
ph-CH <sub>3</sub>				
DT <sub>50</sub> (日)	*	6.9	9.5	10.2
DT <sub>90</sub> (日)	*	16.7	22.8	23.9
相関係数 R <sup>2</sup>	*	0.983	0.915	0.981
C <sub>MAX</sub> (%)	1.3**	7.9	2.8	4.4
t <sub>MAX</sub> (日)	3**	4.0	5.3	6.1

減衰および蓄積の両項を含む単相系指数関数モデルを用いた曲線のフィッティングにより算出した。

C<sub>MAX</sub> および t<sub>MAX</sub> は、それぞれ最高濃度および最高濃度となった時間を示す。

\*: 低濃度のためコンピューターでのモデリングが適用できなかった。

\*\* : モデリング適用不可のため、C<sub>MAX</sub> および t<sub>MAX</sub> は測定値。

図1 トルクロホスメチルの土壌における予想代謝分解経路

## IV. 水中動態に関する試験

## IV-1. トルクロホスメチルの加水分解動態試験

(資料 IV-1)

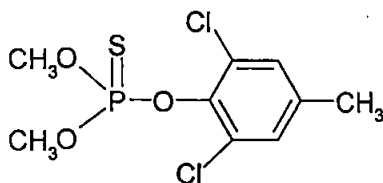
試験機関：Sandoz Crop Protection Corporation

[GLP 対応]

報告作成年：1990年

供試標識化合物： [  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチル

構造式：



化学名： O-2,6-ジクロロ-p-トリル=O, O-ジメチル=ホスホチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試水溶液： (pH 5.0)

0.1 M フタル酸水素カリウム 500 mL / 0.1 M 水酸化ナトリウム 226 mL  
(水で最終的に 1000 mL とした。)

(pH 7.0)

0.1 M リン酸二水素カリウム 500 mL / 0.1 M 水酸化ナトリウム 290 mL  
(水で最終的に 1000 mL とした。)

(pH 9.0)

0.075 M ホウ砂 500 mL / 0.1 M HCl 136 mL  
(水で最終的に 1000 mL とした。)

試験方法： トルクロホスメチルの加水分解試験濃度は、トルクロホスメチルの水溶解度より低濃度である 0.11 ppm とした。

滅菌した褐色瓶をアルミニウムホイルで遮光して、被験物質ならびに pH 5、7 および 9 の各滅菌緩衝液を入れ、温度を 25°C に維持した振盪恒温水槽で振盪した。処理 0、1、7、14、21 および 30 日後に試料 20 mL を採取し、pH 2 に調整後、酢酸エチル 20 mL で 2 回振盪抽出し、得られた水層および有機層の 1 mL を 2 連で LSC により分析した。更に、試験容器にメタノールを加え、2 時間超音波処理後、その溶液 1 mL を 2 連で LSC により容器吸着  $^{14}\text{C}$  を分析した。残っ

た有機層は脱水・濃縮後、標品を用いた TLC および GC コクロマトグラフィーで同定・定量した (図 1)。なお、加水分解における主要分解物、DM-TM および  $\text{ph-CH}_3$  の GC による同定は、ジアゾメタンによるメチル化後おこなった。

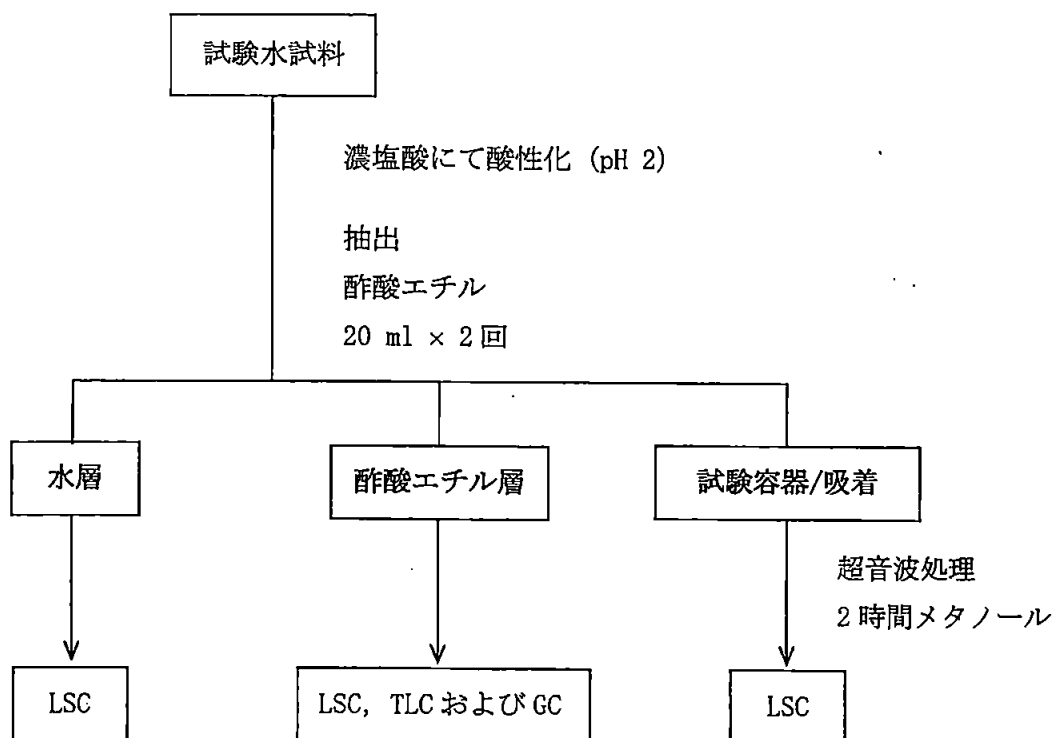


図 1 抽出および分析方法の概略図

試験結果： 各緩衝液中のトルクロホスメチルおよびその分解物の分布の経時変化を表 1 に、分解経路を図 2 に示す。

本試験条件下においてトルクロホスメチルは徐々に加水分解を受け、処理 30 日後における pH 5、7 および 9 の緩衝液中のトルクロホスメチル残存量は、添加量に対してそれぞれ平均 63.6%、63.1% および 72.9% であり、加水分解半減期 (一次式で算出) は、それぞれ 51.0 日、60.8 日、および 62.4 日であった。一方、トルクロホスメチルの加水分解による主要分解物は、P=S から P=O へ酸化を受けた TMO および O-脱メチル化された DM-TM であり、その他 P-O-アリアル結合の開裂した  $\text{ph-CH}_3$  が少量生成した。なお、物質収支は良好であった。

表 1. 各緩衝液中のトルクロホスメチルおよびその分解物の経時変化

加水分解期間	TM <sup>1)</sup>	ph-CH <sub>3</sub>	有機抽出物			水溶性 残留物	メノール 洗浄液	物質 収支
			TMO	DM-TM	その他 <sup>2)</sup>			
pH 5.0								
0日	97.51	0.00	2.43	0.37	0.00 (0)	0.18	0.00	100.49
1日	96.43	0.00	2.82	1.68	0.00 (0)	0.14	0.00	101.07
7日	90.38	0.74	5.84	4.02	0.00 (0)	0.35	0.00	100.37
14日	85.41	0.00	5.77	5.82	0.70 (2)	1.09	0.00	98.79
21日	76.10	0.71	6.81	12.29	2.53 (2)	0.53	0.07	99.04
30日	63.61	0.51	8.16	23.10	4.58 (3)	0.80	0.00	100.76
pH 7.0								
0日	93.09	0.00	8.57	1.43	0.00 (0)	0.16	0.00	103.25
1日	88.13	0.62	10.46	3.17	0.00 (0)	0.19	0.00	102.57
7日	85.39	0.40	9.44	5.55	0.48 (1)	0.31	0.00	101.57
14日	76.65	0.66	10.83	9.24	2.51 (3)	0.60	0.00	100.48
21日	76.59	0.32	9.17	8.58	1.93 (3)	1.02	0.00	97.60
30日	63.12	0.42	11.97	16.08	8.37 (3)	0.96	0.00	100.92
pH 9.0								
0日	96.32	0.00	2.88	0.25	0.00 (0)	0.17	0.00	99.61
1日	95.98	0.00	5.03	1.16	0.00 (0)	0.18	0.00	102.34
7日	89.54	0.59	8.33	4.06	0.00 (0)	0.29	0.00	102.81
14日	77.36	0.78	12.02	5.65	1.23 (3)	0.50	0.00	97.53
21日	70.15	0.84	10.50	12.72	3.25 (2)	0.88	0.00	98.35
30日	72.92	0.64	7.66	11.24	5.24 (4)	0.70	0.00	98.39

<sup>1)</sup> TM: トルクロホスメチル

<sup>2)</sup> その他のスポットの合計値。括弧内は TLC でのスポット数。

図 2. トルクロホスメチルの加水分解経路

## IV-2. トルクロホスメチルの水中光分解動態試験

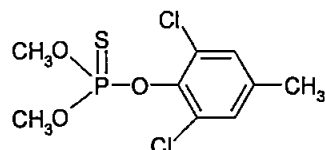
(資料番号 IV-2)

試験機関：住友化学工業株式会社

報告書作成年：1984年

供試標識化合物： [  $^{14}\text{C}$  ]トルクロホスメチル

構造式：



化学名：O-2,6-ジクロロ-p-トリル-O, O-ジメチルホスホチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試水： 蒸留水； pH 6.0  
 2%アセトン水； pH 6.0  
 河川水； pH 7.8、兵庫県内の武庫川から採取。  
 池水； pH 6.8、兵庫県宝塚市の売布付近の池から採取。  
 各供試水は使用直前に 0.1  $\mu\text{m}$  のミリポアフィルターにより濾過滅菌した。

光源： 自然太陽光（兵庫県宝塚市、1978年5~6月）

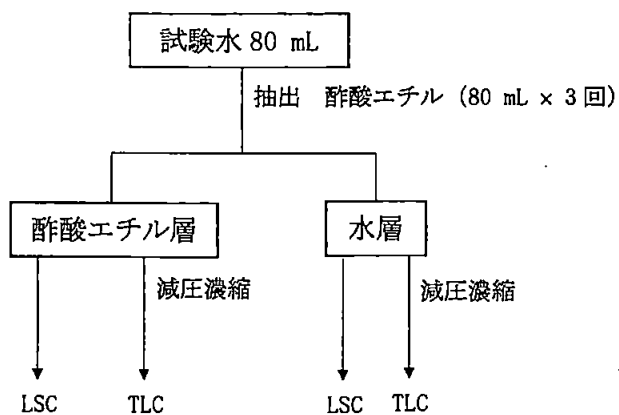
光強度： 約 570、1420、200  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ （それぞれ午前10時、正午、午後4時）（波長範囲 300~400 nm）

試験方法： [  $^{14}\text{C}$  ]トルクロホスメチルを供試水に加えて攪拌し、0.2 mg/L の試験溶液を調製した。試験溶液を 1 L 容石英製三角フラスコに分取し、密栓した。1日当たり約8時間で56日間照射を行ったものを光照射区とし、試験容器をアルミホイルで遮光したものを暗所対照区とした。

処理 4、10、20、30、46 および 56 日後に、以下のスキームに従って抽出後、TLC コクロマトグラフィーに供してトルクロホスメチルおよび分解物の同定および定量を行った。

物質収支測定用に 2%アセトン水試料を作成し、揮発性化合物をポリウレタン

フォームおよび 0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液で捕集した。0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液に 2 M 塩化バリウム水溶液を添加し、放射能が沈殿するか調べることにより、放射性の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) であることを確認した。





試験結果： トルクロホスメチルの各試験水中での半減期を表 1 に示す。いずれの試験水中でもトルクロホスメチルは光により分解が促進され、河川水および池水中では光照射および暗所対照区ともに蒸留水中の約 2 倍の速度で分解された。

各試験水中における放射能分布の経時変化を表 2~5 に示す。各試験水における物質収支は経時的に減少する傾向が認められたが 2%アセトン水を用いて揮発性化合物を捕集し物質収支を求めると、86.3~96.0%の範囲であった(表 6)。

蒸留水、河川水および池水中における主要な光分解物は、トルクロホスメチルの脱メチル体 (DM-TM) およびオキソン体の脱メチル体 (DM-TMO) であり、DM-TM は各試験水中で照射 30 日後に 12.5~18.1%まで、DM-TMO は試験期間中経時的に増加し、照射 56 日後に 34.1~50.3%に達した。他の分解物として、トルクロホスメチルのオキソン体 (TMO)、P-O-アリアル結合が開裂して生成した  $\text{ph-CH}_3$ 、S-メチル異性体  $\text{TM-SCH}_3$ 、脱メチル体の S-メチル異性体  $\text{DM-TM-SCH}_3$  およびオキソン体の P-O-メチル基が 2 つとも脱メチル化された  $\text{TMO-(OH)}_2$  が検出された。

アセトン水中で認められた主要な光分解物は、 $\text{DM-TM-SCH}_3$  と  $\text{TMO-(OH)}_2$  であり、それぞれ照射 4 日後および 10 日後に最高で 16.8%および 29.0%に達した。また、アセトン水を用いた物質収支測定用試料ではアルカリトラップ中の放射能が経時的に増加し、32 日後に処理量の 32.7%に達したが、この 98%以上は  $\text{CO}_2$  であることを確認した。

予想代謝分解経路を図 1 に示す。水中において、トルクロホスメチルは P=S の P=O への酸化、P-O-メチルおよび P-O-アリアル結合の開裂、および光異性化により分解した。また、アセトン存在下では、最終的に二酸化炭素まで分解されていることを確認した。

表 1：トルクロホスメチルの各試験水中における半減期

	半減期 (日)	
	光照射区	暗所対照区
蒸留水	44	90*
2%アセトン水	2	105*
河川水	25	60*
池水	28	56

\*：計算による外挿値

\*

申請者注：

この水中光分解試験では試験温度を制御していないが、人工光源を使用し  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  CHEPES 緩衝液 (pH 7) を用いて実施した水中光分解試験結果と本試験の蒸留水を用いた試験結果は、概ね良好な一致を示した。従って、温度に依存する加水分解の影響はなく、また光分解は一般に温度依存性を示さないため、本試験結果によりトルクロホスメチルの水中光分解性は評価可能と考える。

東京春換算半減期について

OECD ドラフトガイドライン (Phototransformation of Chemicals on Soil Surfaces, January 2002) 記載の通り、正午における太陽光強度の 75% の 12 時間照射が 1 日の照射量に等しいとして、前記の 5~6 月における正午の太陽光強度の実測値 ( $1420 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) を用いて、東京 (北緯 35 度)、春における光分解半減期を計算した。結果は以下のとおり。

	試験系における半減期 (日)			東京春換算の半減期 (日)	
	光照射区	暗所対照区 (加水分解)	光分解 <sup>1)</sup>	光分解 <sup>2)</sup>	光分解 + 加水分解 <sup>3)</sup>
蒸留水	44	90	86	59	36
2%アセトン水	2	105	2	1	1
河川水	25	60	43	29	20
池水	28	56	56	38	23

- 1) 暗所対照区における加水分解速度を差し引いて補正した、光分解のみによる半減期
- 2) 1) で得られた光分解半減期を上述の換算により補正した、東京 (北緯 35 度)、における光分解半減期
- 3) 2) で得られた光分解半減期に加水分解速度を加味して補正した、東京 (北緯 35 度)、春における水中半減期

表2 蒸留水中における放射能分布

		処理量に対する割合 (%)					
		経過日数	4	10	20	30	46
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	102.7	93.7	84.4	65.9	53.9	38.6
	トルクロホスメチル	95.6	87.8	80.4	63.9	48.0	32.6
	TMO	5.0	2.9	1.3	0.5	1.0	0.9
	TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	<0.1
	ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	1.1	0.8	0.4	2.1	1.1
	その他	2.1	1.9	1.9	1.1	2.0	4.0
	水層 $^{14}\text{C}$	1.8	8.1	16.9	33.7	38.2	52.0
	DM-TM	<0.1	<0.1	0.8	12.5	11.7	10.9
	DM-TMO	0.7	4.8	13.2	14.6	20.1	34.1
	DM-TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	0.1
	TMO-(OH) <sub>2</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.1	1.4
	その他	1.1	3.3	2.9	6.6	4.3	5.5
	合計	104.5	101.8	101.3	99.6	92.1	90.6
	暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	92.4	97.3	93.1	87.2	75.6
トルクロホスメチル		87.4	91.8	90.4	85.2	72.3	68.9
TMO		3.8	2.3	0.6	0.2	0.6	0.8
TM-SCH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ph-CH <sub>3</sub>		<0.1	1.2	1.0	0.8	1.7	1.7
その他		1.2	2.0	1.1	1.0	1.0	1.0
水層 $^{14}\text{C}$		1.2	1.4	6.1	12.2	16.7	21.3
DM-TM		0.6	0.1	2.8	10.5	7.5	7.4
DM-TMO		0.2	0.6	2.8	1.2	8.6	11.7
DM-TM-SCH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TMO-(OH) <sub>2</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
その他		0.4	0.7	0.5	0.5	0.6	2.2
合計		93.6	98.7	99.2	99.4	92.3	93.7

表3 2%アセトン水中における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)					
		4	10	20	30	46	56
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	25.0	8.7	5.5	7.4	8.4	5.9
	トルクロホスチル	10.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	TMO	4.5	1.5	1.0	0.7	<0.1	<0.1
	ph- $\text{CH}_3$	4.8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	その他	5.5	7.2	4.5	6.7	8.4	5.9
	水層 $^{14}\text{C}$	59.6	57.4	41.2	32.8	24.2	22.3
	DM-TM	8.9	8.1	9.3	11.8	10.8	10.2
	DM-TMO	3.2	2.8	3.1	3.5	1.9	1.2
	DM-TM-SCH <sub>3</sub>	16.8	10.6	8.2	6.4	2.3	1.6
	TMO-(OH) <sub>2</sub>	24.1	29.0	12.9	<0.1	<0.1	0.8
	その他	6.6	6.9	7.7	11.1	9.2	8.5
	合計	84.6	66.1	46.7	40.2	32.6	28.2
	暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	104.7	98.7	97.4	92.1	79.5
トルクロホスチル		98.4	93.5	94.8	90.6	76.5	75.0
TMO		2.9	1.8	0.6	0.1	0.7	1.0
ph- $\text{CH}_3$		2.4	1.5	0.8	0.4	1.5	1.2
その他		1.0	1.9	1.2	1.0	0.8	0.7
水層 $^{14}\text{C}$		0.9	2.2	7.6	13.6	19.4	23.6
DM-TM		0.1	0.1	3.8	12.1	9.9	10.2
DM-TMO		0.7	1.8	3.2	0.9	8.9	11.2
DM-TM-SCH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
TMO-(OH) <sub>2</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
その他		0.1	0.3	0.6	0.6	0.6	2.2
合計		105.6	100.9	105.0	105.7	98.9	101.5

表4 河川水中における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)					
		4	10	20	30	46	56
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	90.8	74.5	62.3	39.5	15.7	10.5
	トルクロホスチル	86.5	70.3	58.1	34.8	12.6	6.4
	TMO	2.6	2.3	2.0	2.0	0.4	0.5
	TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.1
	ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	1.2	1.0
	その他	1.7	1.9	2.2	2.1	1.2	2.5
	水層 $^{14}\text{C}$	10.2	22.6	31.0	40.5	55.9	60.9
	DM-TM	<0.1	<0.1	<0.1	14.5	5.1	3.9
	DM-TMO	8.6	14.6	19.9	14.0	41.1	48.2
	DM-TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	2.2	2.4	1.8
	その他	1.6	8.0	11.1	9.8	7.3	7.0
	合計	101.0	97.1	93.3	80.0	71.6	71.4
	暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	96.5	95.8	93.8	87.6	63.0
トルクロホスチル		93.7	93.7	92.2	86.1	55.9	52.0
TMO		1.8	1.5	0.6	0.3	4.2	4.4
TM-SCH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	0.8
ph-CH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	0.4	1.6	2.1
その他		1.0	0.6	1.0	0.8	0.7	0.9
水層 $^{14}\text{C}$		3.8	6.9	10.8	16.3	32.6	40.9
DM-TM		2.2	4.2	0.9	13.6	9.4	1.1
DM-TMO		1.1	2.3	9.7	2.3	21.6	8.9
DM-TM-SCH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
その他		0.5	0.4	0.2	0.4	1.6	0.9
合計		100.3	102.7	104.6	103.9	95.6	101.1

表 5 池水中における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)					
		4	10	20	30	46	56
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	99.0	85.7	69.8	48.3	21.0	11.6
	トルクロホスチル	91.4	80.9	65.3	44.2	17.8	9.0
	TMO	4.5	3.3	2.2	1.8	0.5	0.2
	TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.1
	ph-CH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	1.2	1.5
	その他	3.1	1.5	2.3	1.8	1.1	0.8
	水層 $^{14}\text{C}$	8.5	20.0	29.4	42.2	53.5	63.4
	DM-TM	<0.1	10.3	11.4	18.1	7.3	5.0
	DM-TMO	5.3	3.8	8.7	11.5	38.2	50.3
	DM-TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	<0.1	<0.1	2.2	2.3	1.8
	その他	3.2	5.9	9.3	10.4	5.7	6.3
	合計	107.5	105.7	99.2	90.5	74.5	75.0
	暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	97.5	97.5	92.5	81.7	66.2
トルクロホスチル		94.3	95.7	88.9	78.0	53.5	48.7
TMO		2.6	0.9	1.4	1.9	8.2	9.2
TM-SCH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	0.9
ph-CH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	0.7	2.7	1.3
その他		0.6	0.9	2.2	1.1	1.0	0.8
水層 $^{14}\text{C}$		3.3	6.2	12.0	23.8	31.5	38.2
DM-TM		1.8	3.0	6.3	19.6	11.0	0.8
DM-TMO		1.3	1.1	5.0	2.5	17.3	33.4
DM-TM-SCH <sub>3</sub>		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
その他		0.2	2.1	0.7	1.7	3.2	4.0
合計		100.8	103.7	104.5	105.5	97.7	99.1

表 6 物質収支測定用の2%アセトン水中における放射能分布

経過日数	処理量に対する割合 (%)				
	2	6	13	32	
光照射区	揮発性 $^{14}\text{C}$	11.5	21.9	27.2	33.5
	ポリウレタン	0.4	0.6	0.8	0.8
	NaOH	11.1	21.3	26.4	32.7
	抽出 $^{14}\text{C}$	31.9	11.2	11.0	4.3
	トルクロホスチル	24.5	7.8	5.5	0.1
	TMO	2.2	1.5	1.5	1.5
	ph- $\text{CH}_3$	<0.1	<0.1	2.6	<0.1
	その他	5.2	1.9	1.4	2.7
	水層 $^{14}\text{C}$	45.2	55.4	57.8	48.5
	DM-TM	0.8	1.4	<0.1	<0.1
	DM-TMO	3.8	10.1	5.1	1.3
	DM-TM-SCH <sub>3</sub>	26.6	22.0	16.0	11.2
	TMO-(OH) <sub>2</sub>	4.6	12.5	23.7	26.3
	その他	9.4	9.4	13.0	9.7
合計	88.6	88.5	96.0	86.3	

図1 トルクロホスメチルの水中における予想光分解経路



IV-3. トルクロホスメチルの水中光分解動態試験

(資料番号 IV-3)

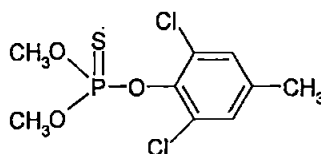
試験機関：住友化学工業株式会社

[GLP 対応]

報告書作成年：1988 年

供試標識化合物： [  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチル

構造式：



化学名：O-2,6-ジクロロ-p-トリル-O, O-ジメチル=ホスホチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試水： pH 7 HEPES 緩衝液： 0.05 M HEPES 900 mL、1 M NaOH 16.5 mL、1 M NaCl 83.5 mL を混合後、純水で 5 倍希釈して使用。試験水調製前に、120°C、1.5 psi で 1 時間、オートクレーブ滅菌した。

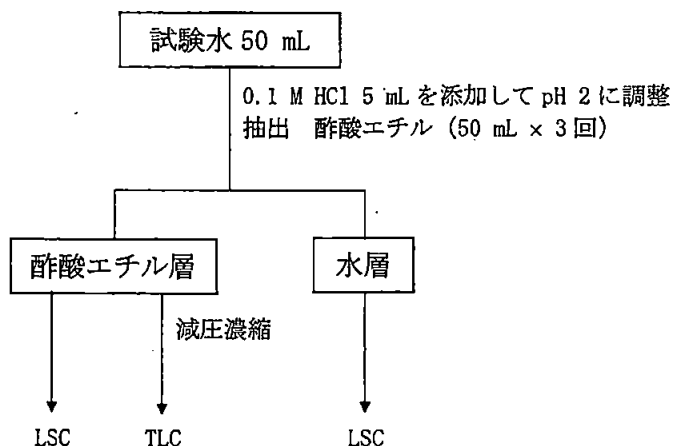
光源： キセノンアークランプ (UIV-5150XE 型 (ウシオ製)、波長 290 nm 以下の光をフィルターで除去)

光強度： 約 16 W/m<sup>2</sup> (波長範囲 310~400 nm)

試験方法： EPA Pesticide Assessment Guidelines, subdivision N, Environmental Fate: Chemistry Series § 161-2 に従い実施した。

[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチルを含有する酢酸エチル溶液の溶媒を除去後、滅菌した緩衝液を添加し 2 時間攪拌して、0.2 mg/L の試験溶液を調製した。試験溶液は波長 290~750 nm の光を透過するガラス容器に入れ、石英製プレートで蓋をした後、試料に人工太陽光を 25 ± 1°C で 30 日間連続照射した。また、試験容器をアルミホイルで遮光したものを暗所対照区とした。処理 0、1、3、5、7、14、21、30 日後に採取した試料は、以下のスキームに示すように、0.1 M HCl を加えて pH 2 に調

整した後、酢酸エチル 50 mL で 3 回抽出し、TLC コクロマトグラフィーにより同定および定量を行った。揮発性物質は発泡ポリウレタン栓ならびに 0.5 M NaOH 水溶液で捕集した。発泡ポリウレタン栓はメタノールで洗浄し、放射能測定した。0.5 M NaOH 水溶液は放射能測定した後、1 M BaCl<sub>2</sub> と混合して沈殿させることにより、CO<sub>2</sub> を検出した。



14 および 30 日後の試料については、TLC によりトルクロホスメチルおよび DM-TM を分離後、かきとって溶出し、標品との HPLC コクロマトグラフィーに供して同定を行った。

トルクロホスメチルの半減期は最小二乗法により算出した。

**試験結果：**トルクロホスメチルの水中での半減期を表 1 に示す。トルクロホスメチルの分解は光照射によりわずかに促進された。水中における放射能分布の経時変化を表 2 に示す。トルクロホスメチルは照射 30 日間で処理量の 60.1% に減少した。試験期間中の全試料の物質収支は処理放射能の 93.2~106.6% の範囲であった。発泡ポリウレタン栓および NaOH 水溶液に捕集された放射能はいずれも処理放射能の 0.1% 以下であった。

主要な光分解物は、トルクロホスメチルの脱メチル体 (DM-TM) であり、照射 30 日後に最高で 12.6% に達した。他に微量な分解物として、トルクロホスメチルのオキソン体 (TMO)、P-O-アリアル結合の開裂により生成した ph-CH<sub>3</sub>、脱メチル体のオキソン体 (DM-TMO)、S-メチル異性体 (TM-SCH<sub>3</sub>) および添加量の 10% を超えない未同定分解物が検出された。

水中における予想光分解経路を図 1 に示す。トルクロホスメチルは主として P-O-メチル基の結合開裂により徐々に分解された。P=S 基の酸化、P-O-アリアル基の結

合開裂および異性化といった他の反応はほとんど見られなかった。

表 1 : トルクロホスメチルの pH 7 緩衝液中における推定半減期

	試験系における半減期 (日)			東京春換算の半減期 (日)	
	光照射区	暗所対照区	光分解 <sup>1)</sup>	光分解 <sup>2)</sup>	光分解 + 加水分解 <sup>3)</sup>
pH 7	38.3	76.6	76.6	158	51.6
	(r = -0.97)	(r = -0.86)			

- 1) 申請者注: 暗所対照区における加水分解速度を差し引いて補正した、光分解のみによる半減期
- 2) 申請者注: 1)で得られた光分解半減期を上述の換算により補正した、東京(北緯35度)、春における光分解半減期
- 3) 申請者注: 2)で得られた光分解半減期に加水分解速度を加味して補正した、東京(北緯35度)、春における水中半減期

表2 pH 7 緩衝液中における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)								
		0	1	3	5	7	14	21	30	
光照射区	揮発性 $^{14}\text{C}$	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
	ポリウレタントラップ	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	NaOH トラップ	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
	$^{14}\text{CO}_2$	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
	その他	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	抽出 $^{14}\text{C}$	101.4	104.4	106.3	98.9	100.6	95.0	89.7	87.0	
	トルクロホスメチル	99.6	101.4	103.8	96.8	98.5	77.7	65.9	60.1	
	TMO	-	0.2	0.2	0.1	0.1	0.6	0.7	0.8	
	ph- $\text{CH}_3$	-	-	-	-	-	-	-	1.3	
	DM-TM	-	0.7	1.6	0.4	0.4	9.7	12.2	12.6	
	DM-TMO	-	-	-	-	-	-	-	0.9	
	TM-SCH $_3$	-	-	-	-	-	0.1	-	0.2	
	その他 <sup>1)</sup>	1.8	2.1	3.4	1.6	1.6	7.4	8.8	11.1	
	非抽出 $^{14}\text{C}$	<0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	2.4	3.6	7.4	
	合計	101.4	104.6	106.6	99.3	101.2	97.4	93.4	94.5	
暗所対照区	揮発性 $^{14}\text{C}$		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	ポリウレタントラップ		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	NaOH トラップ		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	$^{14}\text{CO}_2$		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	その他		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	
	抽出 $^{14}\text{C}$		105.4	102.6	99.7	95.3	97.5	90.8	91.4	
	トルクロホスメチル		102.4	97.6	98.3	93.9	90.4	73.9	80.1	
	TMO		0.3	0.3	0.2	0.2	0.7	1.4	0.7	
	ph- $\text{CH}_3$		-	-	-	-	-	-	1.5	
	DM-TM		0.7	1.7	0.2	0.2	3.8	7.3	5.4	
	DM-TMO		-	-	-	-	-	-	-	
	TM-SCH $_3$		-	-	-	-	-	-	-	
	その他 <sup>1)</sup>		1.9	3.1	1.0	1.0	2.5	8.2	3.7	
	非抽出 $^{14}\text{C}$		0.1	0.2	0.2	0.2	1.5	2.4	4.6	
	合計		105.5	102.8	99.9	95.5	99.0	93.2	96.0	

1) いずれの分解物も添加量の10%未満。

図1 トルクロホスメチルの水中における予想光分解経路

V. 土壌吸着性試験

V-1. トルクロホスメチルの土壌吸脱着性試験

(資料 V-1)

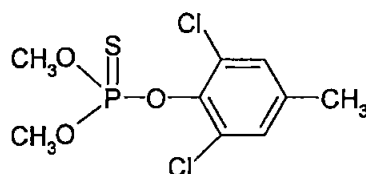
試験機関: PTRL West, Inc.

[GLP 対応]

報告書作成年: 2002 年

供試標識化合物: [ <sup>14</sup>C ]トルクロホスメチル

構造式:



化学名: 0-2,6-ジクロロ-p-トリル=O, 0-ジメチル=ホスホチオアート

標識位置:

放射化学的純度:

比放射能:

供試土壌: 下表の4種類の土壌を使用した。

表1 供試土壌の物理化学的性質

土壌番号	8	11	16	20
採取場所	高知	北海道	和歌山	宮崎
土壌群	灰色低地土	淡色黒ボク土 火山灰土壌	灰色低地土	砂丘未熟土
土性	軽埴土	壤土	軽埴土	砂土
砂 (%)	41.7	60.5	36.1	90.1
シルト (%)	31.9	24.9	28.8	5.2
粘土 (%)	26.4	14.6	35.1	4.7
粘土鉱物	クォライト イライト	アロフェン バーミキュライト	カオリン鉱物 バーミキュライト	アロフェン ハロイイト
有機炭素含有率 (%)	1.24	2.45	2.17	0.96
陽イオン交換容量 (meq/100 g)	9.8	12.0	14.3	6.4
リン酸吸収係数	500	1470	610	510
pH (H <sub>2</sub> O)	6.4	5.6	6.1	6.2
pH (0.01M CaCl <sub>2</sub> )	5.2	4.7	4.7	4.6
OECD 分類	ほぼ 3 <sup>a</sup>	ほぼ 4 <sup>b</sup>	該当せず	5

OECD 分類は申請者が OECD106 土壌選択ガイドラインに従い行なった。

a) タイプ 3 と比較して、pH と有機炭素含有率がやや下回り、粘土含有率がやや上回る。

b) タイプ 4 と比較して、有機炭素含有率と粘土含有率がやや下回る。

試験方法： OECD ガイドライン 106 および OPPTS 835.1220 に準拠した。

[土壌／溶液比の決定]

1) 処理液の調製

非標識トルクロホスメチルおよび[<sup>14</sup>C]トルクロホスメチルの一定量を 0.01 M 塩化カルシウム水溶液に溶解して 0.45 mg/L の処理液を調製した。

2) 土壌／溶液比の決定

高知および北海道土壌 1 g に上記処理液 20 mL または 40 mL を添加し、25°C で、4、6、24、48 時間振盪した。振盪後、試料を遠心分離（1500 rpm、5 分間）し、上清の放射能を測定した。

なお、0.01 M 塩化カルシウム水溶液を添加した対照区試料についても同時に処理した。

吸着過程終了後、溶液をデカンテーションにより除去し、新しい 0.01 M 塩化カルシウム水溶液を添加し、4、6、24、48 時間振盪した後、上清の放射能を測定した。土壌は重量測定後、燃焼分析に供した。

[平衡化時間の測定]

1) 処理液の調製

[土壌／溶液比の決定]と同様に、濃度 0.44 mg/L の処理液を調製した。

2) 平衡化時間測定

和歌山および宮崎土壌 1 g に上記処理液 40 mL を添加し、[土壌／溶液比の決定]と同様の処理および分析を実施した。高知および北海道土壌については、[土壌／溶液比の決定]において 1:40 とした試料の分析結果を利用した。

[高次試験]

1) 処理液の調製

[<sup>14</sup>C]トルクロホスメチルおよび非標識トルクロホスメチルの一定量を 0.01 M 塩化カルシウム水溶液に溶解して、約 0.01、0.05、0.1、0.25、0.5 µg/mL の処理液を調製した。溶解助剤濃度は 1%未満であった。

2) 吸着性

供試土壌 1.0 g を試験容器に入れ、各処理液 40 mL を添加して 25°C の暗条件下で 48 時間振盪した。振盪後、遠心分離（1500 rpm、5 分間）し、上清をデカンテーションで分離後、放射能を測定した。

3) 脱着性

吸着過程終了後の土壌に新しい 0.01 M 塩化カルシウム水溶液を添加し、吸着過程と同様に処理した。土壌は重量測定後、燃焼分析に供した。

最高濃度（0.5 µg/mL）処理試料については 2 回の脱着を行い、脱着後の土壌をア

セトニトリル/0.01 M 塩酸 (5/1) (4 mL × 2 回) を用いて振盪抽出し、遠心分離 (1500 rpm、10 分間) して、抽出液中放射能を測定した後、土壌の燃焼分析を行った。

なお、土壌を含まない対照区試料についても同時に吸脱着過程の処理を行った。

#### [物質収支]

全試料について、吸着および脱着溶液中の放射能と脱着後の土壌中放射能の合計を添加した放射能で除することにより物質収支を求めた。0.5 µg/mL 処理試料については吸着および脱着溶液と土壌抽出液を HPLC コクロマトグラフィーにより供試化合物の安定性を確認した。

#### 試験結果：

##### 1) 土壌/溶液比の決定

土壌/溶液比を 1 : 40 とした際に、すべての土壌について処理液中放射能の 46.5 ~ 78.0% が脱着過程の前に吸着することが示され、土壌/溶液比を 1 : 40 とした。

##### 2) 平衡化時間の決定

吸着および脱着溶液において、48 時間目にも 5% を超える変動があったが、供試化合物の分解を最小化するために、吸着および脱着過程の平衡化時間として 48 時間を選択した。

##### 3) 高次試験結果

各土壌におけるフロイントリッヒ等温式のパラメーターを吸着過程については表 2、脱着過程については表 3 に示す。

吸着係数  $K_{ads, f}$  は 27 ~ 119、 $1/n$  は 0.9566 ~ 1.0604、有機炭素含有率で補正した  $K_{ads, foc}^{des}$  値は 1796 ~ 5484 であった。

脱着係数  $K_{des, f}$  は 22 ~ 148、 $1/n$  は 0.9079 ~ 1.0879、有機炭素含有率で補正した  $K_{des, foc}^{des}$  値は 2292 ~ 6820 であった。

##### 4) 物質収支

高次試験の全試料の物質収支を表 4 に示す。物質収支は 83.5 ~ 100.2% の範囲であった。トルクロホスメチルは和歌山土壌を除く全土壌で安定であったが、和歌山土壌におけるトルクロホスメチルの割合は吸着溶液では 87.0%、脱着溶液では 75.1% であった。



表2 フロイントリッヒ吸着等温式のパラメーター

供試土壌	1/n <sup>1)</sup>	K <sup>ads</sup> <sub>F</sub> <sup>1)</sup>	r <sup>2</sup> <sup>1)</sup>	OC% <sup>2)</sup>	K <sup>ads</sup> <sub>Foc</sub> <sup>3)</sup>
高知	0.9566	37	0.9991	1.24	2984
北海道	0.9909	44	0.9922	2.45	1796
和歌山	0.9948	119	0.9948	2.17	5484
宮崎	1.0604	27	0.9984	0.96	2813

- 1) Freundlich 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<sup>ads</sup><sub>F</sub> 値を各土壌の OC で割り求めた有機炭素吸着係数

表3 フロイントリッヒ脱着等温式のパラメーター

供試土壌	1/n <sup>1)</sup>	K <sup>des</sup> <sub>F</sub> <sup>1)</sup>	r <sup>2</sup> <sup>1)</sup>	OC% <sup>2)</sup>	K <sup>des</sup> <sub>Foc</sub> <sup>3)</sup>
高知	0.9079	53	0.9862	1.24	4274
北海道	0.9708	71	0.9876	2.45	2898
和歌山	1.0879	148	0.9852	2.17	6820
宮崎	0.9496	22	0.9860	0.96	2292

- 1) Freundlich 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<sup>des</sup><sub>F</sub> 値を各土壌の OC で割り求めた有機炭素脱着係数

表4 高次試験における物質収支

設定濃度 (mg/L)	高知	北海道	和歌山	宮崎
0.01	90.5	92.7	99.9	96.7
0.05	97.0	96.7	89.7	90.6
0.1	88.8	89.7	100.2	83.5
0.25	92.7	93.7	91.2	94.3
0.5	95.5	90.7	94.9	85.5

数値は2連の平均値

表5 試験期間中の[<sup>14</sup>C]トルクロホスメチルの割合(N=1)

供試土壌	HPLC 分析における割合 (%)		
	吸着平衡時		脱着平衡時
	水相	水相	土壌相
高知	95.3	93.8	98.9
北海道	98.7	88.7	99.5
和歌山	87.0	75.1	99.7
宮崎	96.9	98.0	100.0

VI. 分解要因

VI-1. トルクロホスメチルの土壌表面光分解試験

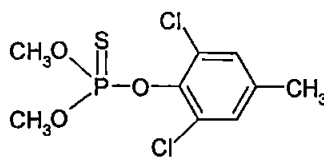
(資料番号 IV-2)

試験機関：住友化学工業株式会社

報告書作成年：1984年

供試標識化合物： [  $^{14}\text{C}$  ]トルクロホスメチル

構造式：



化学名：0-2,6-ジクロロ-p-トリル=0,0-ジメチルホスホチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試土壌： 下表の4種類の土壌を使用した。

採取場所	宝塚	安土	札幌	小平
土性	壤質砂土	砂質埴壤土	埴壤土	軽埴土
砂 (%)	95	65	56	31
シルト (%)	3	18	22	40
粘土 (%)	2	17	22	29
粘土鉱物	カリナイト	カリナイト	アロフェン	アロフェン
有機物含有率 (%)	2.7	2.5	11.0	15.3
陽イオン交換容量 (meq/100 g 乾土)	9.6	13.5	41.9	53.7
pH (H <sub>2</sub> O)	7.0	6.3	5.3	5.5

光源： 自然太陽光（兵庫県宝塚市、1978年8月）

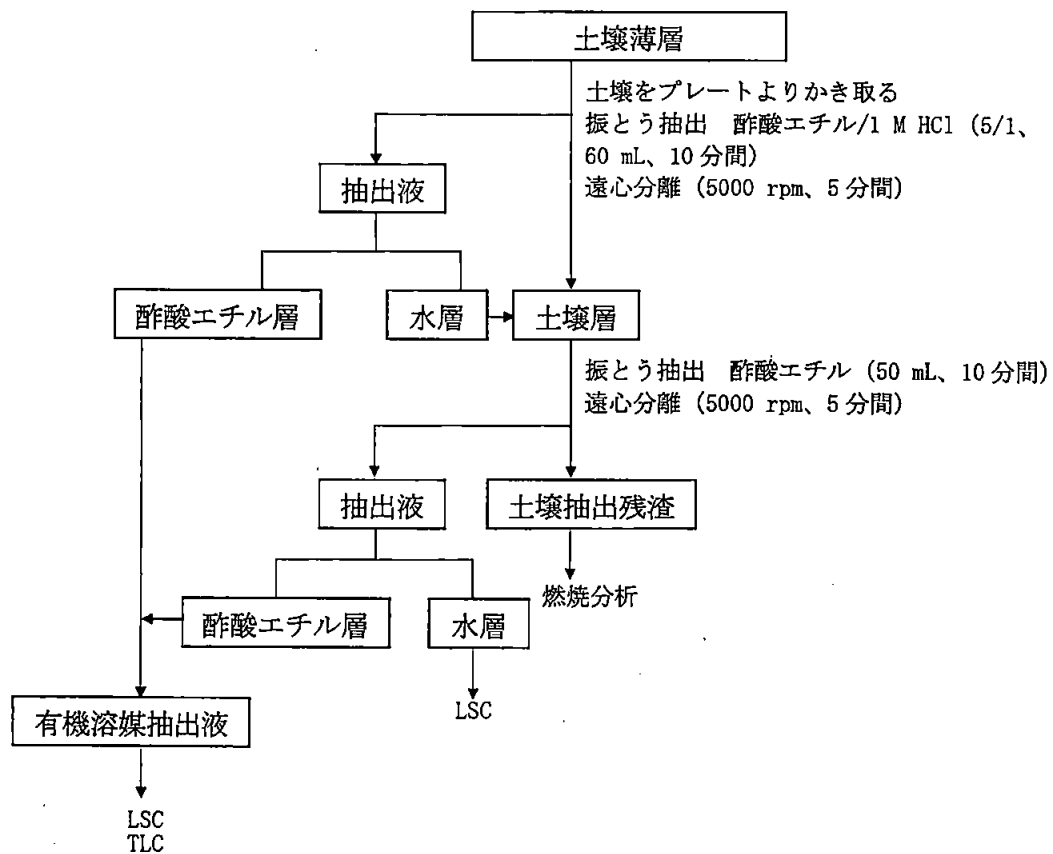
光強度： 約 530、1730、210  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ （それぞれ午前10時、正午、午後4時）（波長範囲 300～400 nm）\*

試験方法： 土壌を 2 mm の篩に通した後、厚さ 50  $\mu\text{m}$  の土壌薄層プレート（10 × 10 cm）を作成した。この土壌薄層プレート上に、[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチルを含有するクロロホルム溶液 1 mL をブラシを用いて 7  $\mu\text{g ai}/\text{cm}^2$  となるように均一に塗布し、自然太陽光（宝塚市、1978年8月）下で照射した。宝塚、安土、札幌、小平土壌の水分含量は、試験開始時でそれぞれ 5、6、16、14%、試験終了時でそれぞれ 0.8、0.9、1.5、1.3% であった。なお、暗所に保存した土壌薄層プレートを暗所対照区とした。処理 2、4、8、12、16 日後に、次のスキームに従って土壌を抽出し、TLC コクロマトグラフィーに供してトルクロホスメチルおよび分解物の同定および定量を行った。また、揮発性化合物を確認するため、1 L 容量の石英製三角フラスコの底に各土壌 40 g を厚さ 1 cm に均一に敷き、最大容水量の 50% となるように蒸留水を添加した後、土壌表面に[フェニル- $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチルを含有するクロロホルム溶液 2 mL を均一に塗布し、16 日間太陽光を照射した。照射中、二酸化炭素を除去した空気を土壌表面上に通気して、揮発性化合物をポリウレタンフォームおよび 0.5 N 水酸化ナトリウム水溶液で捕集した。ポリウレタンはアセトンで溶出後、TLC 分析に供した。

\*)申請者注：

太陽光による照射は、兵庫県宝塚市において 1978 年 8 月に行われているものの、報告書中にその光強度値は記載されていない。しかし、本試験に関する内部資料から、太陽光による照射は 1 日あたり約 9 時間実施されており、300～400 nm の波長領域での太陽光の強度は以下の通りであった。

放射照度 ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )		
午前 10 時	正午	午後 4 時
530	1730	210



試験結果： トルクロホスメチルの各土壌表面での半減期を表 1 に示す。土壌表面では光照射により分解が著しく促進され、半減期はいずれの土壌においても 2 日以内であった。

各土壌における放射能分布の経時変化を表 2~5 に示す。また、各土壌からの揮発性化合物を照射 16 日後まで捕集した場合の物質収支は 86.7~102.3% の範囲であった (表 6)。揮発性化合物は主にポリウレタンフォームに捕集され、処理量の 18.9~57.0% に達し、その大部分がトルクロホスメチルであった。一方、水酸化ナトリウム水溶液に捕集された放射能は処理量の 2% 未満であった。

主要な光分解物は、トルクロホスメチルのオキソン体 (TMO)、TMO の脱メチル体 (DM-TMO)、P-O-アリアル結合の開裂により生成した  $\text{ph-CH}_3$  であった。TMO は最大で宝塚土壌において照射 2 日後に 11.0% に (表 2)、DM-TMO は最大で宝塚土壌において照射 12 日後に 16.7% に (表 2)、 $\text{ph-CH}_3$  は最大で小平土壌において照射 2 日後に 12.0% に達した後 (表 5)、それぞれ減少する傾向を示した。他の分解物として、トルクロホスメチルの S-メチル異性体 TM-SCH<sub>3</sub>、脱メチル体 DM-TM、アリアルメチル基の水酸化体 TM-CH<sub>2</sub>OH が微量検出された。暗所対照区においても、TMO、DM-TM、DM-TMO、 $\text{ph-CH}_3$  が検出されたが、その生成量は光照射区と比べて少なく、これらの分解物は主に光分解によって生成したと考えられる。また、土壌抽出残渣 <sup>14</sup>C は光照射区および暗所対照区の両方において多量に生成した。

予想代謝分解経路を図 1 に示す。土壌表面において、トルクロホスメチルは P=S の P=O への酸化、アリアルメチル基の酸化、P-O-メチルおよび P-O-アリアル結合の開裂、および光異性化により分解した。

表1：トルクロホスメチルの土壌表面上における半減期\*\*)

土壌	半減期 (日)	
	光照射区	暗所対照区
宝塚	1.5	>15
安土	2.0	>15
札幌	1.5	10
小平	1.0	2.0

\*\*）申請者注：OECD ドラフトガイドライン (Phototransformation of Chemicals on Soil Surfaces, January 2002) 記載の通り、正午における太陽光強度の75%の12時間照射が1日の照射量に等しいとして、前記の8月における正午の太陽光強度の実測値を用いて、東京(北緯35度)、春における光分解半減期を計算した。結果は以下のとおりであった。

供試土壌	試験系における半減期 (日)			東京春換算の半減期 (日)	
	光照射区	暗所対照区 (土壌代謝)	光分解 <sup>1)</sup>	光分解 <sup>2)</sup>	光分解 + 土壌代謝 <sup>3)</sup>
宝塚	1.5	>15	1.5	1.3	1.3
安土	2.0	>15	2.0	1.7	1.7
札幌	1.5	10	1.8	1.5	1.3
小平	1.0	2.0	2.0	1.7	0.9

- 1) 暗所対照区における土壌代謝速度を差し引いて補正した、光分解のみによる半減期
- 2) 1)で得られた光分解半減期を上述の換算により補正した、東京(北緯35度)、春における光分解半減期
- 3) 2)で得られた光分解半減期に土壌代謝速度を加味して補正した、東京(北緯35度)、春における土壌表面での分解半減期

表2 宝塚土壌における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)				
		2	4	8	12	16
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	67.3	57.3	41.2	42.7	30.7
	トルクロホスメチル	41.7	26.8	11.9	6.8	5.2
	TMO	11.0	8.9	7.0	4.1	3.4
	TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	2.8	2.5	2.4	2.2
	DM-TM	<0.1	<0.1	0.3	0.4	0.5
	DM-TMO	5.8	7.1	8.3	16.7	8.4
	TM-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	3.0	3.6	3.6	3.3
	ph-CH <sub>3</sub>	2.4	3.0	1.6	1.6	2.1
	その他	6.4	5.7	6.0	7.1	5.6
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	6.2	10.0	13.6	8.2	10.2
	合計	73.5	67.3	54.8	50.9	40.9
暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	72.4	68.9	72.6	69.2	68.3
	トルクロホスメチル	66.7	64.2	66.1	63.0	62.0
	TMO	1.9	2.1	3.4	2.4	2.5
	TM-SCH <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd	nd
	DM-TM	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	<0.1
	DM-TMO	1.0	0.3	0.4	0.9	0.5
	TM-CH <sub>2</sub> OH	nd	nd	nd	nd	nd
	ph-CH <sub>3</sub>	0.7	0.9	1.4	1.0	1.8
	その他	2.1	1.4	1.3	1.5	1.5
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	14.1	15.9	16.7	8.6	13.9
	合計	86.5	84.8	89.3	77.8	82.2

nd : 検出されなかった

表3 安土土壌における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)				
		2	4	8	12	16
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	69.0	65.8	48.8	46.5	36.8
	トルクロホスメチル	52.4	42.7	21.2	14.7	12.9
	TMO	7.4	10.7	10.3	7.2	5.8
	TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	2.0	2.5	2.7	2.2
	DM-TM	<0.1	<0.1	0.3	0.4	0.6
	DM-TMO	1.7	2.5	4.1	7.8	4.6
	TM-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	1.0	2.0	2.7	2.4
	ph-CH <sub>3</sub>	4.2	3.0	3.1	3.7	3.2
	その他	3.3	3.9	5.3	7.3	5.1
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	12.6	17.7	16.4	12.3	14.8
	合計	81.6	83.5	65.2	58.8	51.6
暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	83.5	77.2	74.6	87.0	74.6
	トルクロホスメチル	79.8	72.7	67.5	77.9	65.6
	TMO	1.6	1.6	2.7	2.5	2.7
	TM-SCH <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd	nd
	DM-TM	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.1
	DM-TMO	0.6	0.8	1.3	2.8	1.3
	TM-CH <sub>2</sub> OH	nd	nd	nd	nd	nd
	ph-CH <sub>3</sub>	0.5	0.7	0.6	0.9	3.1
	その他	1.0	1.4	2.5	2.5	1.8
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	5.3	11.8	9.0	9.1	10.3
	合計	88.8	89.0	83.6	96.1	84.9

nd : 検出されなかった



表 4 札幌土壌における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)				
		2	4	8	12	16
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	67.4	60.3	40.9	47.8	30.0
	トルクロホスメチル	39.9	18.3	12.2	11.7	7.9
	TMO	4.2	3.3	3.2	3.8	3.3
	TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	2.0	2.0	2.9	2.4
	DM-TM	0.6	1.2	0.7	2.2	0.3
	DM-TMO	6.5	11.3	9.6	11.7	2.7
	TM-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	2.6	2.2	2.0	1.9
	ph-CH <sub>3</sub>	10.4	5.2	4.5	5.8	5.4
	その他	5.8	6.4	6.5	7.7	6.1
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	15.4	20.0	25.9	18.6	22.6
	合計	82.8	80.3	66.8	66.4	52.6
暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	64.8	64.2	58.5	65.0	56.6
	トルクロホスメチル	61.5	59.8	51.4	58.8	48.4
	TMO	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1
	TM-SCH <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd	nd
	DM-TM	<0.1	<0.1	0.3	0.6	<0.1
	DM-TMO	0.3	1.0	1.2	0.6	1.8
	TM-CH <sub>2</sub> OH	nd	nd	nd	nd	nd
	ph-CH <sub>3</sub>	1.0	1.1	2.5	2.1	3.1
	その他	1.0	1.2	2.1	1.9	2.2
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	15.2	23.6	33.6	27.3	27.0
	合計	80.0	87.8	92.1	92.3	83.6

nd : 検出されなかった

表 5 小平土壌における放射能分布

	経過日数	処理量に対する割合 (%)				
		2	4	8	12	16
光照射区	抽出 $^{14}\text{C}$	57.4	50.3	35.2	32.2	26.1
	トルクロホスメチル	28.3	18.2	7.6	5.0	4.7
	TMO	2.6	2.8	3.1	0.8	0.8
	TM-SCH <sub>3</sub>	<0.1	1.7	1.5	1.9	1.5
	DM-TM	1.0	1.1	0.8	1.4	1.0
	DM-TMO	5.8	9.8	8.0	10.7	3.1
	TM-CH <sub>2</sub> OH	<0.1	3.9	5.0	2.9	3.0
	ph-CH <sub>3</sub>	12.0	5.9	3.4	3.3	6.3
	その他	7.7	6.9	5.8	6.2	5.7
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	20.3	25.5	24.5	25.4	28.1
	合計	77.7	75.8	59.7	57.6	54.2
暗所対照区	抽出 $^{14}\text{C}$	53.4	46.5	52.2	51.8	60.2
	トルクロホスメチル	50.3	42.6	44.6	43.9	49.2
	TMO	0.7	0.7	1.7	0.8	1.3
	TM-SCH <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd	nd
	DM-TM	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	<0.1
	DM-TMO	0.4	0.8	1.5	1.3	1.3
	TM-CH <sub>2</sub> OH	nd	nd	nd	nd	nd
	ph-CH <sub>3</sub>	1.1	1.0	2.4	3.1	5.4
	その他	0.9	1.4	2.0	1.7	3.0
	土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	32.7	44.5	54.5	31.8	34.1
	合計	86.1	91.0	106.7	83.6	94.3

nd: 検出されなかった

表 6 揮発性物質捕集用試料の照射 16 日後の放射能分布

供試土壌	処理量に対する割合 (%)			
	宝塚	安土	札幌	小平
揮発性 $^{14}\text{C}$	58.7	37.3	20.1	34.6
ポリウレタン	57.0	36.3	18.9	34.0
トルクロホスチル	50.1	32.0	15.6	30.3
ph- $\text{CH}_3$	4.4	2.9	1.5	1.9
DM-TM	1.5	0.9	0.9	1.1
その他	1.0	0.5	0.9	0.7
NaOH	1.7	1.0	1.2	0.6
抽出 $^{14}\text{C}$	31.3	35.1	42.7	33.0
トルクロホスチル	22.1	31.8	38.4	29.8
TMO	0.1	0.1	0.7	0.4
TM-S $\text{CH}_3$	0.3	0.1	<0.1	<0.1
TM- $\text{CH}_2\text{OH}$	0.3	0.3	0.5	0.6
ph- $\text{CH}_3$	1.4	0.5	0.9	0.5
DM-TM	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
DM-TMO	5.6	0.8	0.6	0.5
その他	1.5	1.5	1.6	1.2
土壌抽出残渣 $^{14}\text{C}$	12.3	14.3	26.7	31.1
合計	102.3	86.7	89.5	98.7

図1 トルクロホスメチルの土壌表面における予想光分解経路

## VIII. 生物濃縮性に関する試験

## VIII-1. トルクロホスメチルの魚類濃縮性試験

(資料 VII-1)

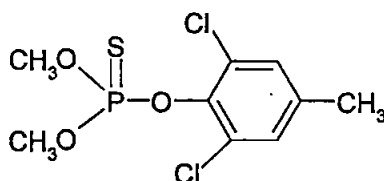
試験機関：Ricerca Biosciences, LLC

[GLP 対応]

報告書作成年：2004 年

供試標識化合物：[  $^{14}\text{C}$ ]トルクロホスメチル

構造式：



化学名： 0-2,6-ジクロロ-p-トリル=O, 0-ジメチル=ホスホチオアート

標識位置：

放射化学的純度：

比放射能：

供試生物： ブルーギル (学名 *Lepomis macrochirus*)

一群各 160 匹、体長：4.7~5.5 cm、体重：1.6~2.2 g

魚は入手後 14 日間、16 時間/8 時間の明暗条件下で順化した。

方法： 魚は連続流水式にてトルクロホスメチル試験水に 35 日間 (取込期間) 暴露後、清水に移し、14 日間の排泄期間を設定した。経時的に魚・試験水を採取し各試料中のトルクロホスメチル濃度を測定し、濃縮係数、取込速度定数、排泄速度定数、排泄半減期を求めた。

暴露条件：連続流水式

試験期間：取込期間；35 日間

排泄期間；14 日間

試験濃度区：トルクロホスメチル試験区 (2 濃度) と溶媒対照区の 3 試験区を設けた。

試験濃度はトルクロホスメチルのブルーギルにおける急性毒性値 (96 hr-LC<sub>50</sub>) > 720 µg/L の約 1/1000 および 1/100 の値である 0.001 および 0.010 mg/L とした。

## 処理液の調製：

0.001 mg/L 試験区用； $[^{14}\text{C}]$ トルクロホスメチルは非標識体で同位体希釈を行わずにアセトニトリルに溶解し原液とした（比放射能：427,800 dpm/ $\mu\text{g}$ ）。

0.010 mg/L 試験区用；非標識トルクロホスメチルと原液をアセトニトリルで希釈して調製した。（比放射能：189,308 dpm/ $\mu\text{g}$ ）。

原液はミキサーにて希釈水と攪拌後、420 mL/min の流速で 70 L の試験水槽に導入した。試験水の交換率は約 8 回/日であった。

環境条件：希釈水として、水温 22~24°C、溶存酸素 75~98%、pH 7.0~7.6 の井戸水を用いた。試験期間中は 1 日当たり体重の約 2% 相当量の餌を与え、余剰の餌はサイフォンにより取り除き水質を清潔な状態に保った。

試料採取時期：取込期間；1、3、7、14、21、28、35 日目

排泄期間；1、3、7、14 日目

採取試料： 魚試料； 10 尾/試料採取日

取込 35 日目に追加試料を採取

試験水試料； 500 mL/試料採取日（取込 14、28 日目を除く）

2000 mL/取込 14、28 日目

分析方法：魚 10 尾を可食部・非食部に分割し、各湿重量を測定した。細断してクロロホルム/メタノール (1/1) で粉碎抽出し濾過して、有機層と抽出残渣に分離した。有機層を回収し、抽出残渣については上記とほぼ同様の方法にて再度抽出を行った。回収した有機層をたし合わせ、LSC 計測後、食塩水で分配し、クロロホルム層とメタノール/水層に分離した。クロロホルム層は脱水および乾固して、得られた残留物の重量を脂質含量として計算した。その後、ヘキサンに再溶解し LSC で放射エネルギーを分析後、標品との HPLC コクロマトグラフィーにより「魚体中の被験物質濃度 ( $C_f$ )」を求めた。メタノール/水層は LSC 計測後、HPLC、2 次元 TLC または LC/MS 分析に供した。

抽出残渣は、続いてメタノール/水 (7/3) を加えて抽出し濾過した。抽出液中の放射エネルギーを LSC で測定した。抽出残渣は燃焼分析に供した。魚体全体中の濃度および脂質含量は、可食部および非食部の和として算出した。試験水試料 100~250 mL については、塩酸で pH を調整後、酢酸エチルを用いて分配し、有機層中の放射エネルギーを LSC で測定した後、標品との HPLC コクロマトグラフィーにより「試験水中の被験物質濃度 ( $C_w$ )」を求めた。

計算： 濃縮係数は平衡状態である暴露開始後 21、28、35 日目の  $C_w$  と  $C_f$  の平均値より計算し ( $\text{BCF} = C_f/C_w$ )、「平衡状態での濃縮係数 (実測値：BCF<sub>ss</sub>)」とした。

なお、取込速度定数 ( $k_i$ )、排泄速度定数 ( $k_d$ )、平衡状態の濃縮係数 (計

算値： $BCF_k = k_u/k_d$ ) は、SigmaPlot™ ソフトウェアを使用して非線形回帰アルゴリズムを用いて、下式により算出した。

$$\text{取込期間} : C_t/C_w = (k_u/k_d) [1 - e^{(-k_d t)}]$$

$$\text{排泄期間} : C_t = C_{t,0} e^{(-k_d t)}$$

ここで： $C_t$  = 時間  $t$  における魚体中濃度

$C_w$  = 取込期間中の平均水中濃度 (排泄期間中は 0 と仮定する)

$C_{t,0}$  = 排泄期間開始時の魚体中濃度

結果：

(1) 全魚体中の被験物質濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

試験区 (mg/L)	取込期間 (日)							排泄期間 (日)			
	1	3	7	14	21	28	35	1	3	7	14
0.001	0.0753	0.0853	0.0488	0.0785	0.0937	0.0799	0.0940	0.0133	0.0019	0.0007	0.0002
0.01	0.8473	0.5106	0.6412	0.7902	0.9420	0.9944	1.1566	0.1469	0.0219	0.0022	0.0013

魚体中の被験物質濃度は、暴露 3 日目までに平衡状態に達した。取込期間中の被験物質濃度は 0.001 mg/L 試験区では 0.0488~0.0940 mg/kg であり、0.010 mg/L 試験区では 0.5106~1.1566 mg/kg であった。

また、排泄期間において被験物質濃度は速やかに減少した。

魚体中の主要代謝物としては、 $\text{ph-CH}_3$  と  $\text{DM-TM-CH}_2\text{OH}$  が検出された。 $\text{ph-CH}_3$  の大部分は、魚体成分との結合体あるいは抱合体として存在した。

(2) 試験水中の被験物質濃度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )

試験区 (mg/L)	取込期間 (日)							
	0	1	3	7	14	21	28	35
0.001	0.9302	0.6535	0.6834	0.8728	0.7298	0.8122	0.8392	0.7896
0.01	10.4817	7.0469	6.9306	7.8241	7.2661	7.6212	7.4634	8.5178

試験水中の被験物質濃度は比較的安定であり、取込期間中、0.001 mg/L 試験区では 0.6535~0.9302  $\mu\text{g}/\text{L}$  であり、0.010 mg/L 試験区では 6.9306~10.4817  $\mu\text{g}/\text{L}$  であった。

排泄期間の試験水中では、両濃度区で被験物質は検出されなかった。

(3) 濃縮係数

① BCF<sub>ss</sub>

試験区 (mg/L)	魚体中濃度 C <sub>f</sub> (ppm)	水中濃度 C <sub>w</sub> (ppb)	濃縮係数 BCF <sub>ss</sub>
0.001	0.0890	0.8137	110
0.01	0.1031	7.8675	131

取込期間に 21～35 日における BCF<sub>ss</sub> は低濃度区で 110、高濃度区で 131 であった。

② BCF<sub>k</sub>

試験区 (mg/L)	取込速度定数 k <sub>v</sub>	排泄速度定数 k <sub>d</sub>	濃縮係数 BCF <sub>k</sub>
0.001	219.6195	2.2181	99
0.01	263.3027	2.4368	108

魚体からのトルクロホスメチルの排泄半減期は、0.001 mg/L 試験区では 0.31 日であり、0.010 mg/L 試験区では 0.28 日であった。

(4) 観察

試験期間中の水温は 23℃であった (溶媒対照区)。溶存酸素濃度は飽和溶存酸素量の 60%以上であり、pH は 6.9～7.5 であった。また暴露期間中、0.010 mg/L 試験区において 3 尾、0.001 mg/L 試験区および溶媒対照区において各 1 尾の死亡があったが、異常行動等は認められなかった。

(5) 脂質含量

各試料採取時に脂質含量を測定したところ、0.001 mg/L 試験区では 2.96～4.71% であり、0.010 mg/L 試験区では 2.60～5.62% であった。



## トルクロホスメチルの動植物、土壌および水中における代謝分解のまとめ

トルクロホスメチルの哺乳動物、植物、土壌および水中における代謝・分解は下記の通りであり、予想代謝経路を図1に、また、結果の概要は添付の表にまとめた。

## 哺乳動物：

$^{14}\text{C}$ で標識したトルクロホスメチルをラットあるいはマウスに5 mg/kgあるいは200 mg/kgにて単回経口投与し体内動態を検討した結果、投与した $^{14}\text{C}$ はいずれも速やかに吸収・排泄され、投与後7日目までに尿を主要排泄経路としてほぼ定量的に体外に排泄された。また、投与した $^{14}\text{C}$ の組織中における濃度は投与後2時間目までに多くの組織で最高濃度に達した後、速やかに消失し、投与後7日目における $^{14}\text{C}$ の組織残留量は投与量の1%未満であった。また、糞尿中における主要代謝物は、TMO-COOH、DM-TM、DM-TMO、DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$ 、DM-TM-COOH、ph- $\text{CH}_3$ およびph-COOHおよびこれら化合物の抱合体であった。また、非標識体をラットに5 mg/kgで14日間反復経口投与後、 $^{14}\text{C}$ で標識したトルクロホスメチルを5 mg/kgで投与し体内動態を検討した結果、単回投与と顕著な差は認められなかった。トルクロホスメチルの哺乳動物における主要代謝経路は、P=S基のP=O基への酸化、アリールメチル基の酸化、P-O-メチルおよびP-O-アリール結合の開裂、ならびにこれら代謝物の抱合体化（グリシンあるいはグルクロン酸）であった。

## 植物

## てんさい

$^{14}\text{C}$ で標識したトルクロホスメチルのメタノール溶液を葉面あるいは土壌にそれぞれ2 mg/葉(333 g ai/10 a相当)あるいは乾土あたり20 ppmの処理量(土壌深さ5 cmとして1000 g ai/10 a相当)で1回添加し、収穫期(葉面処理:50日間、土壌処理:75日間)まで栽培した。植物および土壌試料の採取は経時的に行い、分析に供した。葉面処理した $^{14}\text{C}$ は速やかに消失し、処理3日後の回収率は40.3%であった。植物体や土壌において $^{14}\text{C}$ の大部分は処理部に残留し、土壌から植物中への移行を含め非処理部の $^{14}\text{C}$ は僅かであった。葉部における主要代謝分解物は、TMO- $\text{CH}_2\text{OH}$ (最大18.3%TRR)、DM-TMO(同42.1%TRR)およびph- $\text{CH}_3$ (同20.1%TRR)であった。てんさい葉部あるいは土壌に処理したトルクロホスメチルはP=S基のP=O基への酸化、アリールメチル基の酸化、P-O-メチルおよびP-O-アリール結合の開裂により代謝を受けると考えられた。

## レタス

$^{14}\text{C}$ で標識したトルクロホスメチルを用いて顆粒水和剤を調製し、幼苗を栽培している土壌表面に200 g ai/10 aの処理量で均一に1回散布し、収穫期まで34日間栽培した。植物中の残留濃度は0.23 ppmであり、その主要残留物は、未変化のトルクロホスメチル(36.7%TRR)、ph- $\text{CH}_3$ の糖抱合体(22.5%TRR)およびTM- $\text{CH}_2\text{OH}$ の糖抱合体(13.7%TRR)であった。レタスにおける主要代謝分解経路はアリールメチル基の酸化およびP-O-アリール結合の開裂ならびにそれに続く糖抱合体化であると考えられた。

## ばれいしょ

$^{14}\text{C}$  で標識したトルクロホスメチルを用いてフロアブル製剤を調製し、種いもの表面に 125 mg ai/kg の割合で 1 回処理し、収穫期まで 129 日間栽培した。種いもおよびいも (daughter tuber) における放射性残留濃度はそれぞれ 1886 ppm および 0.048 ppm であり、処理した  $^{14}\text{C}$  の大部分は種いもに分布しており、可食部であるいもに移行した  $^{14}\text{C}$  は僅かであった。種いもにおける主要残留物は未変化体のトルクロホスメチル (95.1%TRR) であり、いもでは DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  (26.7%TRR) であったが、その残留濃度は 0.013 ppm 以下であった。

$^{14}\text{C}$  で標識したトルクロホスメチルを用いて水和剤を調製し、種いもの表面に 250 mg ai/kg (通常量) または 1250 mg ai/kg (過剰量) の割合でそれぞれ 1 回処理し、収穫期まで 118 日間栽培した。種いもにおける放射性残留濃度は通常量および過剰量処理区でそれぞれ 39.521 および 178.958 ppm、いも (daughter tuber) ではそれぞれ 0.032 および 0.067 ppm であった。処理した  $^{14}\text{C}$  の大部分は種いもに残留しており、可食部であるいもに移行した  $^{14}\text{C}$  は僅かであった。トルクロホスメチルはいずれの処理区においても同様に代謝された。種いも (通常量および過剰量) における主要残留物は、未変化のトルクロホスメチル (89.8~96.1%TRR) であり、代謝分解物として DM-TM、DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$ 、DM-TM-COOH および TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  が検出されたが、いずれも 0.1%TRR 以下であった。可食部のいも (通常量および過剰量) では、全ての残留物は 0.008 ppm 以下とごく微量であり、トルクロホスメチル (2.6~8.3%TRR)、DM-TM (0.7~1.1%TRR)、DM-TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  (11.0~11.5%TRR)、DM-TM-COOH (6.0~10.4%TRR)、DM-TMO (1.6~2.1%TRR)、pH-COOH (3.1~4.0%TRR) および TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  (0.2~6.3%TRR) が検出された。

トルクロホスメチルのばれいしょにおける主要代謝経路は P=S 基の P=O 基への酸化、アリールメチル基の酸化、P-O-メチル結合および P-O-アリール結合の開裂であると考えられた。

## 棉および落花生

$^{14}\text{C}$  で標識したトルクロホスメチルを用いてエタノール溶液を調製し、523 g ai/10 a (通常量) もしくは 1569 g ai/10 a (過剰量) の割合で土壌に混和処理後、棉を播種し、収穫期まで 150 日間栽培した。いずれの処理区においても実から放射能は検出されず、茎葉部での放射性残留濃度は 0.026 ppm 以下と僅かであった。

$^{14}\text{C}$  で標識したトルクロホスメチルを用いてエタノール溶液を調製し、523 g ai/10 a (通常量) もしくは 1569 g ai/10 a (過剰量) の割合で土壌に混和処理後、落花生を播種し、さらに同標識体を用いて調製した乳剤を通常量もしくは過剰量にて播種 79 日後の子房柄伸長期に一回、植物全体に散布し、収穫期まで 150 日間栽培した。子実、殻および葉での放射性残留濃度は通常量処理区でそれぞれ 0.010、0.016 および 1.399 ppm、過剰量処理区でそれぞれ 0.010、0.052 および 3.819 ppm であった。過剰量処理区の葉では、未変化のトルクロホスメチルは 0.1%TRR と僅かであり、主要代謝物として TM- $\text{CH}_2\text{OH}$  (3.4%TRR) および pH-CHO (4.9%TRR) が検出された。微量代謝分解物として TMO、pH- $\text{CH}_2\text{OH}$  および pH- $\text{CH}_3$  が生成したが、いずれも 1%TRR 未満であった。

トルクロホスメチルの落花生における主要代謝経路はアリールメチル基の酸化、P-O-アリール結合の開裂、P=S 基の P=O 基への酸化および糖抱合化であると考えられた。

## 土壌

### ①好氣的条件下における土壌での代謝分解

札幌土壌（埴壤土）、小平土壌（軽埴土）、安土土壌（砂質埴壤土）および宝塚土壌（壤質砂土）に<sup>14</sup>Cで標識したトルクロホスメチルを乾土あたり 20 ppm の割合で添加し、好氣的条件下でインキュベートした結果、トルクロホスメチルは消失半減期 14~27 日で比較的速やかに分解した。また、処理量の 10%を超えかつ土壌中で顕著に蓄積する代謝分解物は認められなかった。

トルクロホスメチルの好氣的土壌中における主要分解経路は P-O-アリアル結合の開裂にともなう  $\text{ph-CH}_3$  の生成（最大 6.2%）であり、他に P=S 基の P=O 基への酸化および P-O-メチル結合の開裂が認められた。トルクロホスメチルおよび代謝分解物は最終的には二酸化炭素まで無機化されるか、土壌に強固に吸着されると考えられた。

### ②好氣的条件下における土壌での代謝分解

英国の PT102 土壌（砂壤土）、PT103 土壌（砂壤土）、SK15556090 土壌（埴壤土）および SK960087（埴壤土）に<sup>14</sup>Cで標識したトルクロホスメチルを乾土あたり 2 ppm の割合で添加し、好氣的条件下でインキュベートした結果、トルクロホスメチルは消失半減期 2.0~5.4 日で速やかに分解し、試験期間中に処理量の 10%を超えて生成した主要代謝分解物は DM-TM のみであった。

トルクロホスメチルの好氣的土壌中における主要分解経路は P-O-メチル結合の開裂にともなう DM-TM（最大 13.3%）および P-O-アリアル結合の開裂にともなう  $\text{ph-CH}_3$ （最大 8%）の生成であり、いずれも土壌中で顕著に蓄積することなく、最終的には二酸化炭素まで無機化されるか、土壌に強固に吸着されると考えられた。

### ③土壌表面光分解

札幌土壌（埴壤土）、小平土壌（軽埴土）、安土土壌（砂質埴壤土）および宝塚土壌（壤質砂土）を用いて調製した厚さ 50  $\mu\text{m}$  の土壌薄層に<sup>14</sup>Cで標識したトルクロホスメチルを 7  $\mu\text{g ai/cm}^2$  の割合で均一に処理し、太陽光照射下（1978 年 8 月）で土壌表面光分解試験を実施した。光照射下においてトルクロホスメチルの分解は著しく促進され、その消失半減期は 1.0~2.0 日であり、自然太陽光下（東京、春）における消失半減期は 0.9~1.7 日と算出された。処理量の 10%を超える分解物は TMO、DM-TMO および  $\text{pH-CH}_3$  であり、その他 5%以下の分解物として TM-SCH<sub>3</sub>、DM-TM および TM-CH<sub>2</sub>OH が認められた。光照射区および暗対照区の双方で土壌残渣に最大 54.5%の<sup>14</sup>Cが認められ、さらに揮散性物質捕集試験からトルクロホスメチルの他に微量の二酸化炭素が検出された。

太陽光照射下、トルクロホスメチルは土壌表面において速やかに分解し、その主要分解経路は P=S 基の P=O 基への酸化、P-O-メチルおよび P-O-アリアル結合の開裂であった。さらに、トルクロホスメチルおよび生成した分解物は土壌に強固に吸着し、それらの一部は最終的に二酸化炭素まで無機化されると考えられた。

### ④土壌吸着性

4 種類の標準土壌〔北海道土壌（壤土）、和歌山土壌（軽埴土）、高知土壌（軽埴土）、宮崎土壌（砂土）〕を用いてトルクロホスメチルの土壌吸脱着性試験を実施した結果、いずれの土壌においてもその吸着および脱着パターンはフロイントリッヒ等温式によく適合し、同式より求めた吸着係数および

有機炭素吸着係数 ( $K_{Foc}^{ads}$ ) はそれぞれ 27~119 および 1796~5484、脱着係数および有機炭素脱着係数 ( $K_{Foc}^{des}$ ) はそれぞれ 22~148 および 2292~6820 であった。

以上の結果、トルクロホスメチルは McCall らの Koc 値による土壌移行度の分類表によれば “Low~Immobile” の移行性であった。また、脱着 Koc 値が吸着 Koc 値よりも高値を示すことから、土壌に一旦吸着したトルクロホスメチルは容易に脱着しないと考えられた。

#### 水中

$^{14}C$  で標識したトルクロホスメチルを用いて加水分解試験を実施した結果、トルクロホスメチルは pH 5、7 および 9 の緩衝液中 (25°C) においてそれぞれ半減期 51.0 日、60.8 日および 62.4 日で分解し、処理量の 10% を超える分解物として TMO および DM-TM が生成した。

トルクロホスメチルの分解は光により促進され、緩衝液、蒸留水および自然水中においてそれぞれ 38.3 日、44 日および 25~28 日の消失半減期で分解し、自然太陽光下 (東京、春) における消失半減期はそれぞれ 51.6 日、36 日および 20~23 日と計算された。処理量の 10% を超える分解物は DM-TM および DM-TMO であった。

以上の結果、水中における主要分解経路は P=S 基の P=O 基への酸化および P-O-メチル結合の開裂であることが明らかとなった。

● ●  
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

図1 トルクロホスメチルの動植物および環境中における推定代謝分解経路

トルクロホスチルメチルの代謝概要

①代謝概要

代謝分解物	ラット	5mg/kg 単回投与 排泄性試験	24時間後	24時間後	24時間後	TMO	TMO-CH <sub>2</sub> OH	TMO-COOH	DM-TM	DM-TM-CH <sub>2</sub> OH	DM-TM-COOH	DM-TMO	DM-TMO-CH <sub>2</sub> OH	DM-TMO-COOH	pH-CH <sub>3</sub>	pH-CH <sub>2</sub> OH	pH-COOH	pH-COOH (95%含水)	DM-TM-COOH (95%含水)	p-H-OH (95%含水)	その他	未抽出残渣	CO <sub>2</sub>	合計	
																									尿
ラット	標識体	5mg/kg 単回投与 排泄性試験	24時間後	尿	nd	nd	nd	7.8	4.3	1.3	3.3	1.9	0.4	5.5	0.4	7.9	3.0	26.1	<0.1	na	na	1.9	nd	88.7	
				尿	5.0	<0.1	0.7	0.7	<0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	<0.1	0.3	<0.1	3.5	1.6	3.2	na	na	na	0.6	nd	16.4
				尿	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.5	2.5	10.4	na	na	5.0	nd	75.9
				尿	1.3	0.1	0.7	0.7	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.8	0.2	1.2	na	na	0.2	nd	6.9
				尿	3.3	nd	0.7	0.7	0.6	20.1	4.6	20.1	11.6	18.4	7.5	7.9	7.9	nd	nd	5.6	na	na	9.0	nd	97.3
	マウス	5mg/kg 単回投与 排泄性試験	2日間	尿	nd	nd	nd	nd	0.5	1.2	nd	nd	nd	nd	nd	<0.1	0.4	1.0	nd	na	na	12.1	1.6	20.0	
				尿	2.5	nd	0.3	0.3	0.8	7.5	17.5	12.2	23.8	nd	nd	nd	0.1	0.4	0.7	na	na	4.6	2.1	<0.1	
				尿	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	11.0	1.1	<0.1
				尿	2.2	nd	0.4	0.4	6.8	15.6	21.5	14.8	8.6	8.5	5.0	8.5	5.0	nd	nd	3.1	na	na	4.3	nd	89.9
				尿	0.8	nd	0.2	0.2	3.3	3.3	7.5	12.2	23.8	nd	nd	nd	nd	0.1	0.4	0.8	na	na	11.7	1.9	18.1
動物代謝	ラット	5mg/kg 連続投与 排泄性試験	24時間後	尿	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	4.1	1.1	87.3	
				尿	3.7	nd	0.1	0.1	2.7	24.1	10.8	30.1	8.5	2.0	3.6	3.6	nd	nd	1.9	na	na	7.8	1.9	18.1	
				尿	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	9.4	nd	<0.1
				尿	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	5.6	1.2	<0.1
				尿	0.1	nd	0.4	0.4	9.0	2.8	16.2	12.1	21.5	4.7	5.9	4.7	4.7	nd	nd	4.7	na	na	9.4	nd	90.0
	マウス	5mg/kg 単回投与 組織分布	2時間後	尿	nd	na	na	3.3	12.2	nd	nd	nd	na	na	na	na	6.7	6.0 <sup>a)</sup>	6.0 <sup>a)</sup>	na	na	51.8	20.1	100	
				尿	10.2 <sup>b)</sup>	na	na	24.3	23.9	nd	nd	nd	na	na	na	na	10.2 <sup>a)</sup>	10.2 <sup>a)</sup>	10.2 <sup>a)</sup>	na	na	29.3	17.3	7.98	
				尿	8.5 <sup>b)</sup>	na	na	23.4	18.3	nd	nd	nd	na	na	na	na	8.5 <sup>a)</sup>	8.5 <sup>a)</sup>	8.5 <sup>a)</sup>	na	na	62.7	27.3	100	
				尿	105.3 <sup>b)</sup>	na	na	4.0	5.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	na	na	62.7	27.3	100
				尿	78.6 <sup>b)</sup>	na	na	5.3	6.3	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	na	na	129.4	38.4	100
マウス	5mg/kg 単回投与 組織分布	24時間後	尿	nd	na	na	1.8	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	na	na	20.3	32.5	100		
			尿	nd	na	na	84.6	465.7	602.7	602.7	602.7	602.7	602.7	602.7	602.7	602.7	602.7	602.7	602.7	na	na	681.8	1526.8	100	
			尿	nd	na	na	2.2	10.0	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2	na	na	10.7	43.2	100	
			尿	4.7	na	na	76.0	345.3	393.9	393.9	393.9	393.9	393.9	393.9	393.9	393.9	393.9	393.9	393.9	na	na	65.7	1431.7	100	
			尿	5.2	na	na	2.8	3.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.0 <sup>a)</sup>	2.0 <sup>a)</sup>	24.3	30.7 <sup>a)</sup>	64.3	2.5	100

a) 尿量は、トルエン-硝酸エチル(2-ブタン-1-オール)-酢酸(6:12:5:3)における定量的抽出で記載。  
 尿中の量は、排泄性試験投与量に占める割合を示す。  
 組織分布：組織分布、排泄性試験投与量に対する割合を示す。  
 nd: 検出されなかった。 na: 分析していない。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

②放射性核種(特記)

Table with columns for radionuclides (e.g., 14C, 3H), measurement methods (e.g., 20日後), and various analytical results (e.g., DM-TM, TMO, TM-COOH).

na: 検出されなかった
a) 上段: 添加放射能に対する割合(ATAR), 下段: 総放射能に対する割合(ATRR)
b) 添加放射能に対する割合(ATAR)
c) 上段: 総放射能に対する割合(ATRR), 下段: 検出濃度(mBq/kg)が放射能(mBq/g)と同等
d) 放射性核種およびその他の成分によって検出される材料成分の合計値
e) 放射性核種二成分を同時に検出したため、個々の成分の合計と一致しない
f) 外殻表面を四倍五入したため、個々の成分の合計と一致しない

代測定分解除

Table showing results for radionuclides (14C, 3H) in soil and water samples, including measurement methods and various analytical results.

代測定分解除

Table showing results for radionuclides (14C, 3H) in water and soil samples, including measurement methods and various analytical results.

na: 分析してない
a) 処理量の10%未満の分解物からなる

## X. その他参考資料