

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

2. 植物代謝に関する試験

トルプロカルブを用いた水稲における代謝試験

(資料 代-2)

試験機関：残留農薬研究所

[GLP 対応]

報告書作成年：2011 年

供試標識化合物：トルプロカルブ

化学名；2, 2, 2-トリフルオロエチル= (S) - [2-メチル-1-(α -トルオイルアミノメチル) プロピル]
カルバマート

名称	
構造式・ 標識位置	
比放射能	
放射化学 的純度	

標識位置の設定理由：

栽培条件：

試験植物	水稲 (こしひかり)
試験土壌	埼玉県農林総合研究センター水田農業研究所 (熊谷市) 水田土壌 土性；壤土 (USDA 法), pH；5. 9 (水)、4. 6 (KCl)、5. 2 (CaCl ₂)
土壌採取日	2008 年 4 月 16 日
試験容器	ワグネルポット (処理区：1/2000a、対照区：1/5000a)
土壌量	処理区：14. 2 kg (乾土 12. 0 kg 相当、土壌の厚さ約 20 cm) 対照区：3. 5 kg (乾土 3. 0 kg 相当、土壌の厚さ約 15 cm) それぞれに 500 kg/ha で市販肥料 (N:P:K=8:8:8) を処理
試験植物の 調製	2008 年 6 月 17 日に幼苗 (2. 2 葉期) を移植 (処理区 5 本/ポット)、対照区 2 本/ポット)
栽培環境	ファイトトロン (慣行栽培期の気候に設定) 中にて栽培。 温度 (昼間：21. 7~30. 1℃、夜間：15. 7~24. 1℃)、湿度：66~75%
栽培管理	水道水を適宜補給して水深 3 cm に維持、 登熟期以降 (2008 年 9 月 1 日以降、最終収穫前約 1 か月) は畑地条件に維持
追肥	市販肥料 (N:P:K=8:8:8) を 500 kg/ha で 3 回 (2008 年 7 月 1 日、8 月 1 日、8 月 22 日) 処理
農薬	使用なし
栽培期間	2008 年 6 月 17 日~9 月 30 日

方 法：

1) 試験方法

製剤調製法	あるいは と非標識トルプロカルブを混合して同位体希釈液を調製し、2種類の製剤白試料(第1回処理：育苗箱処理用、第2回処理：水田圃場処理用)を加えて模擬粒剤(有効成分濃度；第1回処理 9%、第2回処理 3%)を調製
処理方法	田面水に散布
処理量	第1回処理； 9.0 $\mu\text{g ai/cm}^2$ (4.5 mg ai/ポット)、900 g ai/ha 第2回処理；12.0 $\mu\text{g ai/cm}^2$ (6.0 mg ai/ポット)、1200 g ai/ha
処理回数及び時期	2回 移植直後(2008年6月17日)及び出穂約20日前(8月4日)
採取時期及び採取部位	中間採取期；2008年8月25日(移植約10週間後、出穂後数日) 茎葉部(処理区のみ採取、未成熟穀粒を含む) 収穫期；2008年9月30日(移植約15週間後) 玄米、籾殻、稲わら、根部

2) 分析方法

①茎葉部、玄米、籾殻、稲わら及び根部の処理操作；

各採取時点で地上部を採取した。中間採取期の試料は細断し、収穫期の試料は玄米、籾殻及び稲わらに分けたのち、稲わらを細断した。根部は水で洗浄して土を除去後、細断した。処理区の茎葉部、玄米及び稲わら試料中の放射能は図1に示す抽出操作を用いて放射能を定量した。

②放射性総残留物(以降 TRR)；

茎葉部、玄米及び稲わらの各試料中の TRR は、含水アセトニトリル抽出液、ソックスレー抽出液および抽出残渣(以降 PES)中の放射能の合計として算出した。処理区試料の籾殻及び根部、対照区試料の各植物体部分は燃焼後液体シンチレーションカウンター(以降 LSC)測定で TRR を求めた。

③茎葉部、玄米及び稲わら試料の含水アセトニトリル抽出液中の放射性成分の分析；

各試料の含水アセトニトリル抽出液は図2に示す固相抽出(以降 SPE)を行い、SPE 溶出画分の HPLC 分析により放射性成分を定量した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

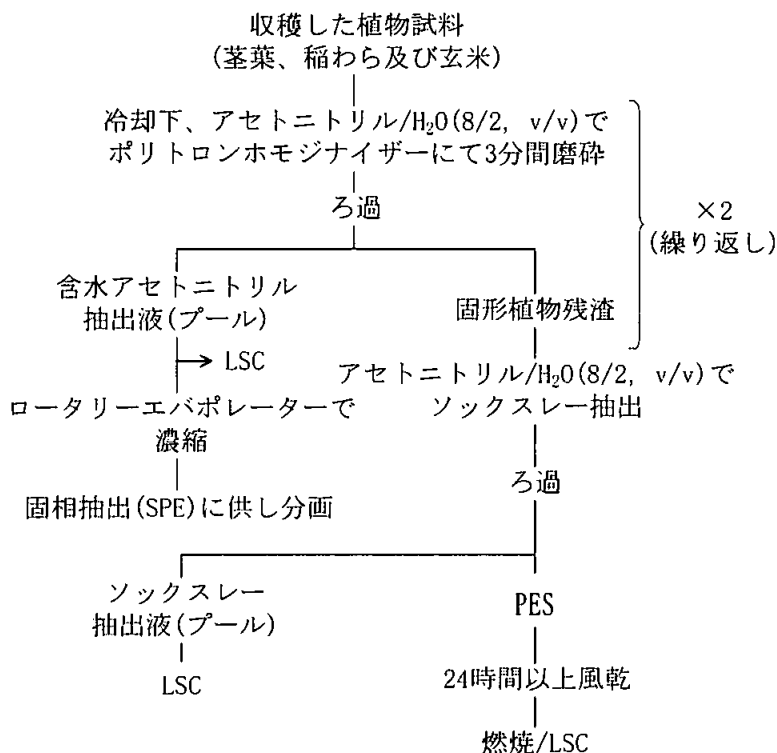


図1 茎葉部、玄米及び稲わら試料中放射能の抽出操作

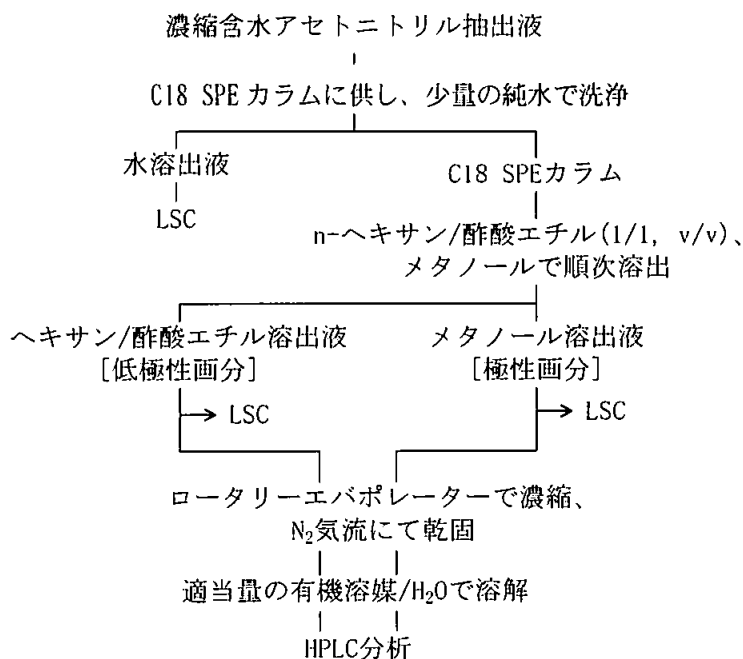


図2 茎葉部、玄米及び稲わら試料抽出液中の放射性成分の固相抽出

④代謝物の同定及び特徴付け；

代謝物は参照標準品とのHPLC保持時間の比較及びTLCクロマトグラフィーにより、同定及び/又は特徴付けを行った。また、一部代謝物については、その単離物のLC-MS分析により、同定及び/又は特徴付けを行った。 処理稲わら抽出液のSPE-メタノール溶出液については

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

グルコシダーゼによる加水分解を行い、HPLC分析により特徴付けを行った。

さらに、玄米及び稲わらの PES は、それぞれ酵素処理及び酸塩基処理により特徴付けを行った (図 3 及び図 4)。

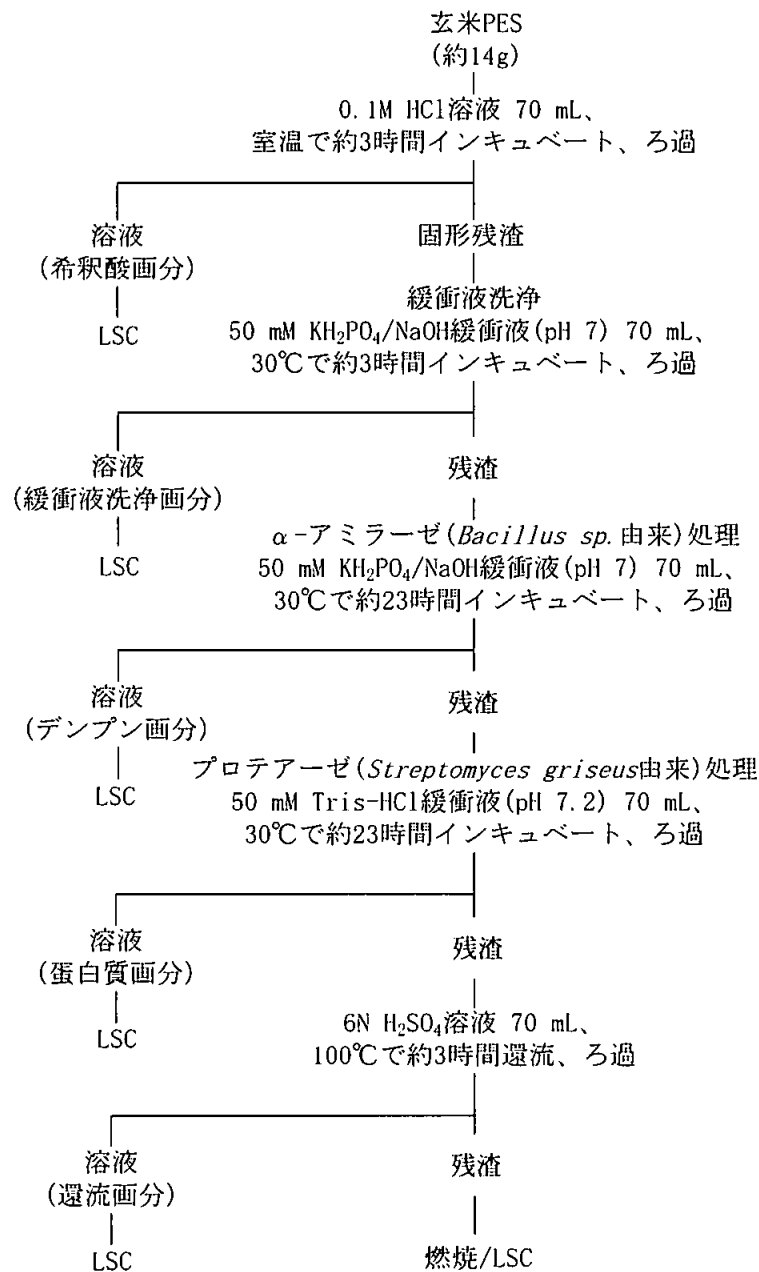


図 3 玄米抽出残渣 (PES) の酵素処理による特徴付け

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

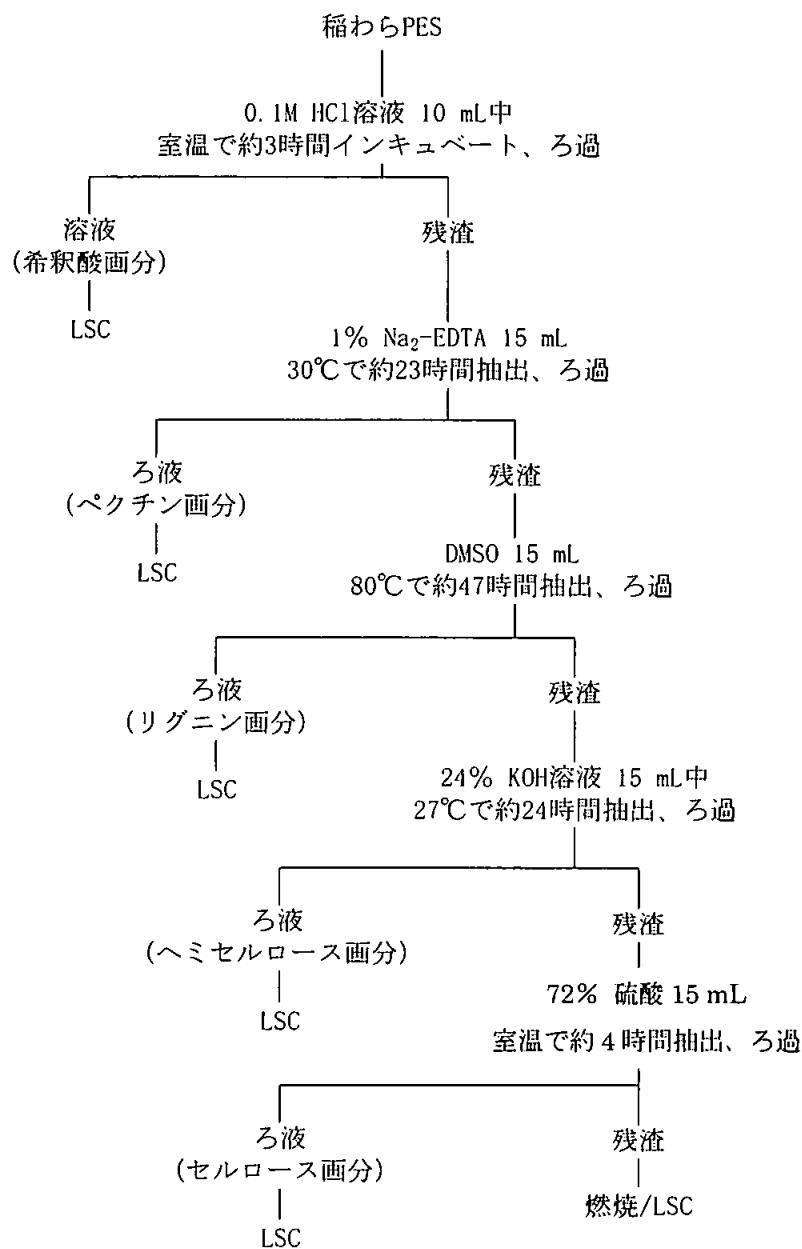


図4 稲わら抽出残渣(PES)の酸塩基処理による特徴付け

⑤

⑥試料の保存安定性；

収穫 272 日後 および 268 日後 に玄米を再抽出し、図 1 および 2 に示す方法で分析した。再抽出試料の SPE-ヘキサン/酢酸エチル溶出液およびメタノール溶出液を HPLC で分析し、その結果を収穫 79 日後 および 80 日後 に分析したものと比較した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

結果：

1) 製剤調製用同位体希釈溶液の放射化学的純度及び達成処理量

分析を開始するにあたって実際の処理量が目標に達している事を確認した。結果は下表の通りであった。

項目				
	第1回処理	第2回処理	第1回処理	第2回処理
同位体希釈溶液の放射化学的純度	100.0%	100.0%	98.1%	100.0%
処理量(mg/ポット)	4.58	5.98	4.55	5.95
目標処理量に対する割合	101.7%	99.6%	101.2%	99.1%

2) 放射性総残留物(TRR)

処理後の中間採取期及び最終収穫期における各イネ体試料中の放射能濃度(TRR)は表1の通りであった。

表1 イネ体中濃度

標識	時期	玄米	籾殻	茎葉部または 稲わら	根部
	中間採取期	—	—	9.732	—
	収穫期	0.801	7.227	25.059	8.732
	対照区	0.156	0.161	0.138	0.120
	中間採取期	—	—	10.803	—
	収穫期	0.429	7.789	22.748	6.097
	対照区	0.040	0.056	0.058	0.039

表中の数値は、親化合物換算濃度(ppm)。

— 試料なし

中間採取期の茎葉部の放射能濃度は、及び で、それぞれ9.732 ppm及び10.803 ppmであり、 と の投与の間に差異は見られなかった。

収穫期の玄米中の濃度は他の組織と比較して低かった

。 処理の籾殻、稲わら及び根部の濃度は、それぞれ7.227 ppm、25.059 ppm及び8.732 ppmであり、 処理ではそれぞれ7.789 ppm、22.748 ppm及び6.097 ppmであった。 と の投与の間に差異は見られなかった。一方、対照区の玄米、籾殻、稲わら及び根部中放射能濃度は、それぞれ0.040~0.156 ppm、0.056~0.161 ppm、0.058~0.138 ppm及び0.039~0.120 ppm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三井化学アグロ株式会社にある。

3) 放射能の分布

中間採取期の茎葉部の含水アセトニトリル及びソックスレー抽出液画分並びに含水アセトニトリル抽出液の SPE 分析後の各画分中の放射能の分布を表 2 に、同様に玄米及び稲わらの各画分中の放射能の分布を表 3 に示す。

茎葉部では、含水アセトニトリル及びソックスレー抽出により TRR の 88.4% 又は 89.7% が抽出された。含水アセトニトリル画分中には、86.3% ～ 87.2% TRR が抽出された。SPE 分析の結果、ヘキサン/酢酸エチル溶出液画分には、46.1% ～ 43.4% RR が、メタノール溶出液画分には、40.8% ～ 44.3% TRR が認められた。PES 中の放射能は、11.6% ～ 10.3% TRR であった。及び 処理による放射能分布に差は認められなかった。

収穫期試料では、同様の抽出手順により、では TRR の 16.9% (玄米) 及び 78.2% (稲わら) が、では TRR の 38.9% (玄米) 及び 78.5% (稲わら) が抽出された。

玄米では、含水アセトニトリル画分中に、15.3% ～ 36.0% TRR が認められた。ヘキサン/酢酸エチル溶出液画分には、5.64% ～ 15.1% TRR が、メタノール溶出液画分には、7.60% ～ 16.6% TRR が検出された。PES 中の放射能は、83.1% ～ 61.1% TRR であった。及び 処理による放射能分布に差は認められなかった。

稲わらでは、含水アセトニトリル画分中に、73.7% ～ 73.2% TRR が抽出された。ヘキサン/酢酸エチル溶出液画分には、43.3% ～ 44.1% TRR が、メタノール溶出液画分には、24.9% ～ 27.5% TRR が認められた。PES 中の放射能は、21.8% ～ 21.5% TRR であった。及び 処理による放射能分布に差は認められなかった。

表 2 中間採取期の茎葉部の放射能濃度及び分布

		濃度	分布率	濃度	分布率
茎葉部					
含水アセトニトリル抽出液		8.3941	86.26	9.4248	87.23
SPE	水溶出液	0.0669	0.69	0.0348	0.32
	ヘキサン/酢酸エチル溶出液	4.4846	46.08	4.6896	43.43
	メタノール溶出液	3.9734	40.83	4.7807	44.27
ソックスレー抽出液		0.2109	2.17	0.2647	2.46
抽出残渣 (PES)		1.1267	11.58	1.1138	10.31
合計		9.7316	100.00	10.8033	100.00

表中の濃度は親化合物換算濃度 (ppm)、分布率は TRR に対する割合 (%TRR)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表3 収穫期の玄米及び稲わらの放射能濃度及び分布

		濃度	分布率	濃度	分布率
玄米					
含水アセトニル抽出液		0.1225	15.30	0.1546	36.03
SPE	水溶出液	0.0101	1.26	0.0068	1.60
	ヘキサン/酢酸エチル溶出液	0.0452	5.64	0.0648	15.10
	メタノール溶出液	0.0609	7.60	0.0712	16.59
ソックスレー抽出液		0.0126	1.58	0.0124	2.90
抽出残渣 (PES)		0.6655	83.12	0.2620	61.07
合計		0.8007	100.00	0.4290	100.00
稲わら					
含水アセトニル抽出液		18.4677	73.71	16.6422	73.17
SPE	水溶出液	0.4706	1.86	0.1363	0.60
	ヘキサン/酢酸エチル溶出液	10.8501	43.27	10.0196	44.05
	メタノール溶出液	6.2303	24.88	6.2502	27.48
ソックスレー抽出液		1.1323	4.50	1.2109	5.32
抽出残渣 (PES)		5.4586	21.78	4.8949	21.51
合計		25.0586	100.00	22.7480	100.00

表中の濃度は親化合物換算濃度 (ppm)、分布率は TRR に対する割合 (%TRR)。

4) 各試料中の主要代謝物の分析

- ① 処理試料における主要代謝物の残留レベルを表4に要約する。

表4 処理試料における代謝物濃度及び分布

	茎葉部		玄米		稲わら	
	濃度	分布率	濃度	分布率	濃度	分布率
SPE-ヘキサン/酢酸エチル溶出液						
トルプロカルブ	2.6800	27.54	0.0173	2.16	2.3296	9.29
SPE-メタノール溶出液						

表中の濃度は親化合物換算濃度 (ppm)、分布率は TRR に対する割合 (%TRR)。

処理試料中に 以上検出された代謝物は 、トルプロカルブ及び
であった。その他の代謝物として 検出された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

SPE-ヘキサン/酢酸エチル溶出液中には、トルプロカルブ、が検出され
た。トルプロカルブ、の残留レベルは、茎葉部ではそれぞれ 2.680
ppm (27.5%TRR)、であり、玄米では、そ
れぞれ 0.017 ppm (2.2%TRR)、であった。
稲わら中のトルプロカルブ、の残留レベルは、それぞれ 2.330
ppm (9.3%TRR)、であり、が主要成
分であった。その他の代謝物の残留レベルは、最大でも稲わら中で認められた
であった。

SPE-メタノール溶出液中には、が検出され、その残留レベルは茎
葉部、玄米及び稲わらで、それぞれ
であった。その他の代謝物の残留レベルの最大値は、茎葉部、玄米及び稲
わらでそれぞれ
であった。

② 処理試料における主要代謝物の残留レベルを表5に要約する。

処理試料中に 検出された代謝物は、トルプロカルブ及び
であった。その他の代謝物として 検出
された。

SPE-ヘキサン/酢酸エチル溶出液中には、トルプロカルブ、
が検出された。トルプロカルブ、の残留レベルは、茎葉
部ではそれぞれ 2.726 ppm (25.3%TRR)、
であり、玄米ではそれぞれ 0.029 ppm (6.8%TRR)、
であった。稲わらにおけるトルプロカルブ、
の残留レベルは、それぞれ 2.195 ppm (9.7%TRR)、
であり、が主要成
分であった。その他の代謝物の残留レベルは、最大で稲わらで認められた
であった。

SPE-メタノール溶出液中には が検出され、その残留レベルは茎葉
部、玄米及び稲わらで、それぞれ
であった。その他の代謝物の残留レベルの最大値は、茎葉部、玄米及び稲わ
らでそれぞれ
であった。

処理玄米中のトルプロカルブ、の
濃度は、において認められた濃度と同等であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表5 処理試料における代謝物濃度及び分布

	茎葉部		玄米		稲わら	
	濃度	分布率	濃度	分布率	濃度	分布率
SPE-ヘキサン/酢酸エチル溶出液						
トルプロカルブ	2.7255	25.26	0.0290	6.77	2.1946	9.65
SPE-メタノール溶出液						

表中の濃度は親化合物換算濃度 (ppm)、分布率は TRR に対する割合 (%TRR)。

5) 酵素処理及び酸塩基処理による放射性成分の特徴付け

①玄米試料の酵素処理による特徴付け

玄米試料の PES を図 3 に示す方法で分析した。結果を表 6 に示す。

表6 玄米試料の PES 試料中の放射能の酵素処理による特徴付け

画分				
	濃度	分布率	濃度	分布率
PES 中の初期 ¹⁴ C	0.6655	83.12	0.2620	61.07
0.1M HCl 抽出液	0.0142	1.77	0.0128	2.97
緩衝液洗浄液	0.0036	0.44	0.0016	0.37
デンプン画分(α-アミラーゼ)	0.1302	16.26	0.0336	7.83
蛋白質画分(プロテアーゼ)	0.0754	9.42	0.0632	14.74
6N H ₂ SO ₄ 還流	0.4054	50.64	0.1150	26.80
酵素処理残渣	0.0984	12.28	0.0725	16.91
合計	0.7272	90.81	0.2987	69.62

表中の濃度は親化合物換算濃度 (ppm)、分布率は TRR に対する割合 (%TRR)。

PES 中の放射能濃度 (0.665 ppm) は のほうが (0.262 ppm) より高かった。これは、土壌から発生する標識二酸化炭素が よりも で多いことが トルプロカルブを用いた好氣的湛水土壌中動態試験(資料 代-3)で示されていることから、 処理後の PES に、より多くの放射能が取り込まれたためと考えられた。6N 硫酸還流画分に 50.6%TRR 及び 26.8%TRR が検出され、これは玄米マトリクスから遊離した加水分解可能な放射性残留物と考えられた。一方、酵素処理(α-アミラーゼ及びプロテアーゼ)により、 ではそれぞれ 16.3%TRR 及び 9.4%TRR が、 では 7.8%TRR 及び 14.7%TRR が抽出された。また、酵素処理後の PES 中の残留レベルは 12.3%TRR 及び 16.9%TRR であった。玄米試料抽

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

出後の PES 中の放射能は、デンプン、蛋白質及び玄米構成成分等として天然の植物構成成分に取り込まれていると考えられた。

②稲わら試料の酸塩基処理による特徴付け

稲わら試料の PES を図 4 に示す方法で分析した。結果を表 7 に示す。

表 7 稲わら試料の PES 試料中の放射能の酸塩基処理による特徴付け

画分				
	濃度	分布率	濃度	分布率
PES 中の初期放射能量	5.4586	21.78	4.8949	21.51
0.1M HCl 抽出液	0.0671	0.27	0.0567	0.25
ペクチン画分 (1%Na ₂ -EDTA 抽出)	0.0478	0.19	0.0408	0.18
リグニン画分 (DMSO 抽出)	1.3273	5.30	1.0868	4.78
ヘミセルロース画分 (24%KOH 抽出)	2.6355	10.52	2.3043	10.13
セルロース画分 (72%H ₂ SO ₄ 抽出)	0.2231	0.89	0.0963	0.42
酸塩基処理残渣	0.0458	0.18	0.0494	0.22
合計	4.3466	17.34	3.6342	15.98

表中の濃度は親化合物換算濃度 (ppm)、分布率は TRR に対する割合 (%TRR)。

DMSO 抽出液及び 24%KOH 抽出液中に検出された放射能は、それぞれ 5.3%TRR 及び 10.5%TRR であり、では 4.8%TRR 及び 10.1%TRR であった。稲わら試料の PES 中の放射能は、リグニン、ヘミセルロース等として天然の植物構成成分に取り込まれていると考えられた。

6)

7) 代謝

HPLC 分析における参照化合物との保持時間の比較及び TLC コクロマトグラフィーにより、トルプロカルブ、の同一性を確認し、同定した。さらに、は LC-MS/MS スペクトルの比較によって、はβグルコシダーゼによる加水分解物と対応する参照化合物との HPLC クロマトグラムの比較によって確認した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

標識トルプロカルブ及びその代謝物由来の放射性残留物はリグニン、ヘミセルロース、デンプン及び蛋白質等の天然の植物構成成分に取り込まれ、結合型残留物として検出されたと考えられた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

3. 土壌中動態に関する試験

3. 1 トルプロカルブを用いた好氣的湛水土壌中動態試験 (資料 代-3)

試験機関：残留農薬研究所

[GLP 対応]

報告書作成年：2012 年

供試標識化合物： トルプロカルブ

化学名；2, 2, 2-トリフルオロエチル= (S) - [2-メチル-1-(p-トルオイルアミノメチル) プロピル]
カルバマート

名称	
構造式・ 標識位置	
比放射能	
放射化学的 純度	

標識位置の設定理由：

供試土壌：土壌の仕様及び物理化学的特性を表 1 に示す。

土壌は使用前に 2.0 mm の篩に通した。

表 1 供試土壌の物理化学的特性

入手先	社団法人日本植物防疫協会研究所 高知試験場 水田圃場	
採取年月日 / 入手年月日	2009 年 4 月 24 日 / 2009 年 4 月 27 日	
土性 (USDA 分類)	シルト質壤土	
含量 (%)	砂	19.9
	シルト	54.6
	粘土	25.5
主要粘土鉱物	クロライト、イライト	
pH (水)	6.2 (25℃)	
pH (KCl)	5.1 (25℃)	
pH (CaCl ₂)	5.7 (25℃)	
有機炭素含量 (g/kg 乾土)	14.1	
陽イオン交換容量 (cmol _c /kg 乾土)	11.4	
最大容水量 (%)	69.16	

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

方法：試験は非滅菌湛水土壌及び滅菌湛水土壌を用いた試験系で行った。

1) 試験系

①非滅菌湛水土壌試験系

内径 50 mm の 200 mL 容ガラス製広口瓶に水田土壌約 81.5 g (乾土 70 g 相当量) を入れ、滅菌水 (60 mL) を添加した (水深約 1.2 cm、土壌層の厚さ約 4.8 cm)。25℃ に設定した恒温室の暗所で 23 日間プレインキュベートし、処理前日に還元層の形成 (土壌下層部で 200 mV 以下) を確認した。処理後脱二酸化炭素加湿空気を通気し、25±2℃ でインキュベートした。1 ヶ月毎に各土壌容器の重量をモニターし、土壌水分量を調整した。装置及び試験設計の概要を図 1 及び表 2 に示す。

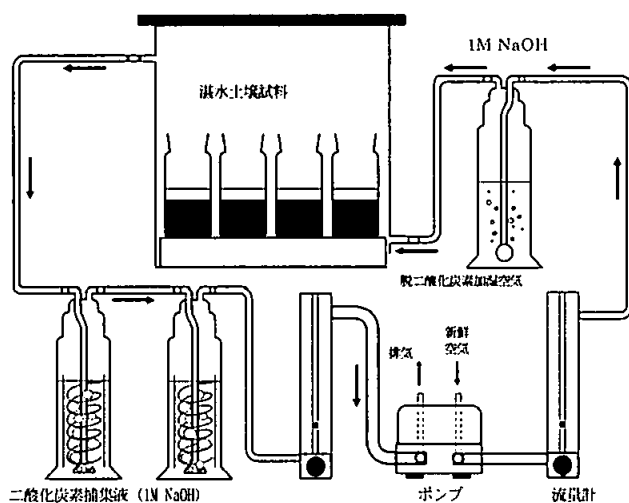


図 1 通気及び捕集装置の概要

表 2 試験設計

被験物質		
名目処理濃度	0.90 mg/kg 乾土	
処理液	あるいは を同位体希釈し、下記濃度の処理液 (アセトン溶液) を調製	
処理液の実測濃度		
処理液の放射化学的純度	97.0~99.2%	96.3~97.5%
処理方法	処理液 50 μL をマイクロシリンジで田面水表面に滴下し、スパーテルで攪拌	
処理濃度実測値	0.8980 mg/kg	0.8927 mg/kg
インキュベーション	180 日間	
採取時点	湛水土壌試料	処理後 0、14、28、56、84、112、140 及び 180 日
	捕集液	処理後 14、28、56、84、112、140 及び 180 日

②滅菌湛水土壌試験系

非滅菌湛水土壌試験系と同様に調製後、19 日間プレインキュベートし、最後の 3 日間 (1 回/日) に、オートクレーブ滅菌した。 を 0.90 mg/kg 乾土で処理後、揮発性成分

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

採取用の捕集液は接続せず、 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、暗所で84日間インキュベートした。インキュベーション中、4週間ごとに滅菌水を添加して水分量を調整した。処理後14及び84日に試料を採取した。

2) 分析方法

①揮発性物質捕集液；液体シンチレーションカウンター（以降LSC）分析を行った。

②湛水土壌試料；図2に示す抽出操作を行い分析した。

田面水及び土壌抽出液はLSC分析し、HPLC分析に供した。抽出残渣は燃焼後LSC分析した。

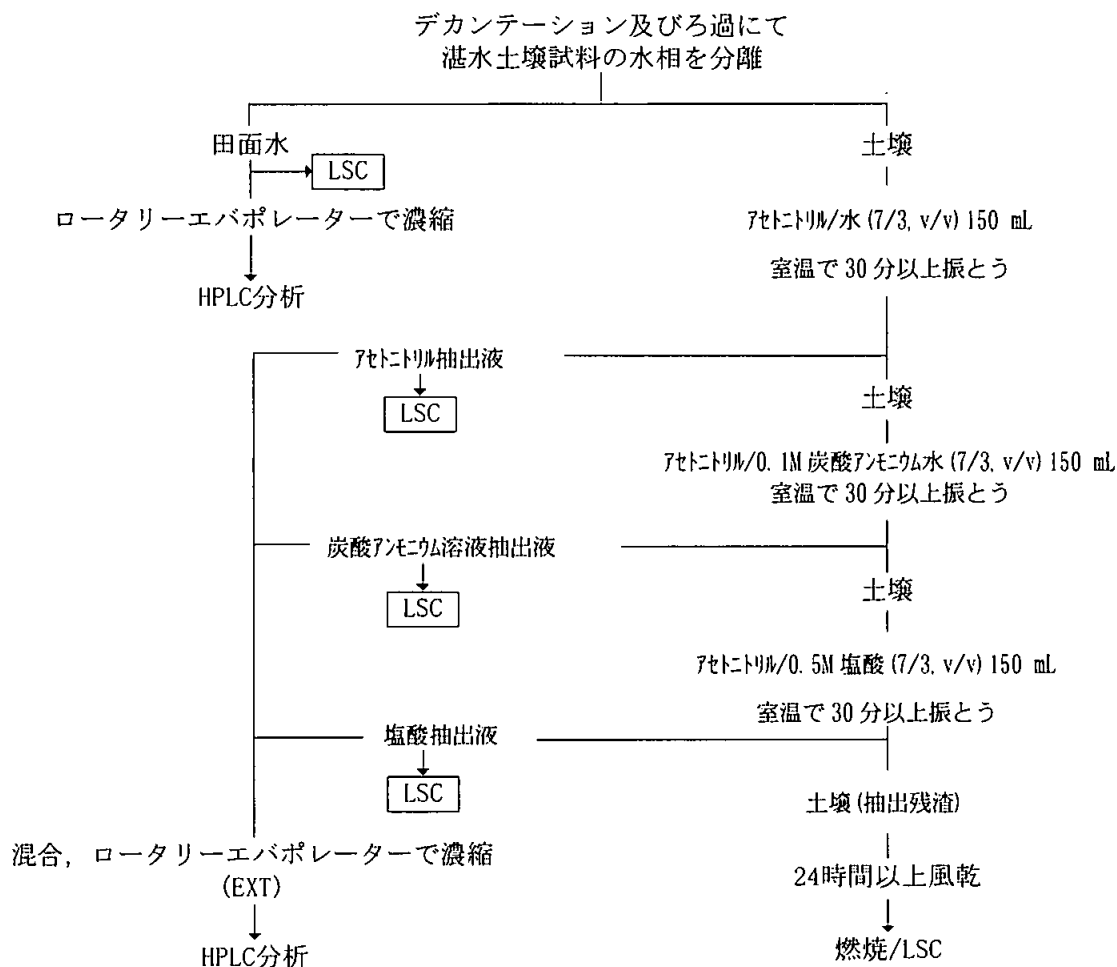


図2 抽出操作の概要

③二酸化炭素の同定確認；炭酸バリウム沈殿法により確認した。

④代謝物の同定；田面水または土壌抽出液の放射能からみた主要画分について、参照標準品とのHPLC保持時間の比較及びTLCクロマトグラフィーにより同定した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

3) 減衰速度計算法

減衰速度計算は、トルプロカルブについては減衰が 1 次反応 (simple first order kinetics, SFO) モデルで近似できなかったため、2 相性減衰モデルである DFOP (double first order in parallel) モデルで解析し、必要なパラメータを求め、これらのパラメータを元に、50%消失時間 (DT_{50}) と 90%消失時間 (DT_{90}) を算出した。

結 果：

1) 物質収支

及び を処理した非滅菌好氣的湛水土壌における物質収支は、それぞれ処理放射能 (AR) の 95.9~103.1% (以降処理放射能に対する百分率標記は%AR とする) 及び 100.3~103.7%AR と良好であった。

2) 放射能の分布

及び を処理した非滅菌湛水土壌中の放射能の分布をそれぞれ表 3 及び表 4 に示す。

① 処理非滅菌土壌

田面水中の放射能は処理直後には 12.4%AR であり、14 日後以降はわずかに減少して 180 日後には 2.0%AR となった。

抽出性放射能は、処理直後の 90.4%AR から 180 日後の 56.0%AR まで経時的に減少した。アセトニトリル/水抽出液中の放射能は、0 日後の 79.5%AR から 180 日後の 32.4%AR まで減少した。塩基性アセトニトリル抽出液中の放射能は、0 日後の 9.4%AR から 180 日後の 5.9%AR にわずかに減少した。酸性アセトニトリル抽出液中の放射能は、84 日後まで増加して 19.7%AR となり、その後一定して残存し、180 日後には 17.7%AR であった。抽出性放射能の減少に伴って抽出残渣中の放射能が増加し、180 日後には 17.1%AR となった。

放射性二酸化炭素の 180 日後までの累積生成量は 20.8%AR 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三井化学アグロ株式会社にある。

表3 を処理した非滅菌好氣的湛水土壌における放射能の分布

画分	採取時期 (処理後経過日数)							
	0	14	28	56	84	112	140	180
分布率								
土壌 ^{a)}	103.10	99.86	97.44	93.87	89.52	83.84	80.10	75.08
田面水	12.42	4.37	3.64	3.16	2.42	2.26	2.08	1.99
抽出液 ^{b)}	90.35	90.86	86.89	79.68	72.93	66.23	62.96	56.00
アセトニトリル/水	79.47	67.14	61.56	53.60	45.40	41.56	38.38	32.39
アセトニトリル/炭酸アンモニウム	9.40	8.64	8.92	8.13	7.87	7.11	6.48	5.90
アセトニトリル/HCl	1.48	15.08	16.41	17.96	19.66	17.55	18.09	17.72
抽出残渣	0.33	4.63	6.91	11.03	14.17	15.35	15.06	17.08
CO ₂	N. M.	1.50	3.18	6.65	9.77	12.88	16.17	20.81
合計 ^{c)}	103.10	101.36	100.63	100.52	99.29	96.71	96.27	95.89
濃度								
土壌 ^{a)}	0.9259	0.8967	0.8751	0.8430	0.8039	0.7529	0.7193	0.6742
田面水	0.1115	0.0392	0.0327	0.0284	0.0218	0.0203	0.0187	0.0179
抽出液 ^{b)}	0.8114	0.8159	0.7803	0.7156	0.6549	0.5947	0.5654	0.5029
アセトニトリル/水	0.7137	0.6029	0.5528	0.4813	0.4077	0.3732	0.3447	0.2908
アセトニトリル/炭酸アンモニウム	0.0844	0.0776	0.0801	0.0730	0.0706	0.0639	0.0582	0.0530
アセトニトリル/HCl	0.0133	0.1355	0.1474	0.1613	0.1766	0.1576	0.1625	0.1591
抽出残渣	0.0030	0.0416	0.0621	0.0990	0.1272	0.1378	0.1353	0.1534
CO ₂	N. M.	0.0135	0.0286	0.0597	0.0878	0.1156	0.1452	0.1868
合計 ^{c)}	0.9259	0.9102	0.9037	0.9027	0.8916	0.8685	0.8645	0.8611

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

N. M. 測定せず

^{a)} 田面水+抽出液+抽出残渣

^{b)} アセトニトリル/水抽出液+アセトニトリル/炭酸アンモニウム抽出液+アセトニトリル/HCl抽出液

^{c)} 土壌+CO₂

② 処理非滅菌土壌

田面水中の放射能は、処理直後には 13.5%AR であった。14 日後以降は一定して残存し、180 日後には 4.6%AR であった。

抽出性放射能は経時的に減少し、180 日後に 79.2%AR となった。アセトニトリル/水抽出液中の放射能は 0 日後の 76.4%AR から 180 日後の 42.8%AR まで経時的に減少した。塩基性アセトニトリル抽出液中の放射能は、0 日後の 9.4%AR から 180 日後の 13.0%AR にわずかに増加した。酸性アセトニトリル抽出液中の放射能は、84 日後まで増加して 22.9%AR となり、その後一定して残存し、180 日後には 23.5%AR であった。では

と比較して抽出性放射能が比較的多かった。これはおそらく、

に固有の代謝物の特性のためと考えられる。

抽出性放射能の減少に伴って抽出残渣中の放射能が経時的に増加し、180 日後には 13.6%AR となった。

に比べて放射性二酸化炭素の生成は少なく、180 日までの累積量は 6.2%AR 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三井化学アグロ株式会社にある。

表4 を処理した非滅菌好氣的湛水土壌における放射能の分布

画分	採取時期 (処理後経過日数)							
	0	14	28	56	84	112	140	180
分布率								
土壌 ^{a)}	101.90	100.50	101.92	98.94	99.28	97.88	98.81	97.42
田面水	13.51	5.04	3.69	4.36	4.62	3.77	4.65	4.64
抽出液 ^{b)}	87.91	90.88	91.04	85.44	83.27	81.06	81.61	79.19
アセトリル/水	76.37	64.48	61.73	53.53	48.63	46.99	45.30	42.76
アセトリル/炭酸アンモニウム	9.41	10.60	10.57	11.38	11.79	13.02	13.60	12.95
アセトリル/HCl	2.13	15.80	18.74	20.53	22.86	21.05	22.72	23.48
抽出残渣	0.48	4.58	7.19	9.14	11.39	13.05	12.55	13.59
CO ₂	N.M.	0.35	0.66	1.33	2.06	2.92	4.15	6.23
合計 ^{c)}	101.90	100.85	102.58	100.26	101.34	100.80	102.96	103.65
濃度								
土壌 ^{a)}	0.9097	0.8972	0.9099	0.8832	0.8863	0.8738	0.8821	0.8697
田面水	0.1206	0.0450	0.0329	0.0389	0.0412	0.0337	0.0415	0.0414
抽出液 ^{b)}	0.7848	0.8113	0.8128	0.7628	0.7434	0.7236	0.7286	0.7069
アセトリル/水	0.6818	0.5756	0.5511	0.4778	0.4341	0.4195	0.4044	0.3817
アセトリル/炭酸アンモニウム	0.0840	0.0947	0.0943	0.1016	0.1052	0.1162	0.1214	0.1156
アセトリル/HCl	0.0191	0.1411	0.1673	0.1833	0.2040	0.1879	0.2028	0.2096
抽出残渣	0.0043	0.0409	0.0642	0.0816	0.1017	0.1165	0.1121	0.1213
CO ₂	N.M.	0.0031	0.0059	0.0118	0.0184	0.0261	0.0370	0.0556
合計 ^{c)}	0.9097	0.9003	0.9157	0.8951	0.9047	0.8999	0.9192	0.9253

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

N.M. 測定せず

^{a)} 田面水+抽出液+抽出残渣

^{b)} アセトリル/水抽出液+アセトリル/炭酸アンモニウム抽出液+アセトリル/HCl 抽出液

^{c)} 土壌+CO₂

③ 処理滅菌土壌

処理滅菌土壌における放射能の分布を表5に示す。

田面水中に検出された放射能は、14日後の7.3%ARから84日後にはわずかに増加し8.0%ARとなった。抽出性放射能は14日後で98.2%ARであり、84日後では98.3%ARであった。

抽出残渣の放射能は1.9%AR(14日後)から2.4%AR(84日後)にわずかに増加した。

14日後及び84日後の回収率が良好(それぞれ107.4%AR及び108.6%AR)であったことから、放射性揮発物質の生成は微量であるか、または生成しないと考えられた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表 5 を処理した滅菌好氣的土壌における放射能の分布

画分	採取時期 (処理後経過日数)	
	14	84
分布率		
土壌 ^{a)}	107.35	108.63
田面水	7.27	7.99
抽出液 ^{b)}	98.23	98.25
アセトリル/水	81.66	79.69
アセトリル/炭酸アンモニウム	9.17	8.83
アセトリル/HCl	7.39	9.73
抽出残渣	1.85	2.38
合計	107.35	108.63
濃度		
土壌 ^{a)}	0.9640	0.9755
田面水	0.0653	0.0718
抽出液 ^{b)}	0.8821	0.8823
アセトリル/水	0.7333	0.7156
アセトリル/炭酸アンモニウム	0.0824	0.0793
アセトリル/HCl	0.0664	0.0874
抽出残渣	0.0166	0.0214
合計	0.9640	0.9755

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

N.M. 測定せず

^{a)} 田面水+抽出液+抽出残渣

^{b)} アセトリル/水抽出液+アセトリル/炭酸アンモニウム抽出液+アセトリル/HCl 抽出液

3) 代謝物の分析

田面水及び土壌抽出液を HPLC で分析し、トルプロカルブ及び代謝物を同定、定量した。

及び 処理非滅菌湛水土壌の分析結果をそれぞれ表 6、表 7-1 及び表 7-2 にそれぞれ示す。

① 処理非滅菌土壌

処理湛水土壌中の主要放射性残留物は未変化トルプロカルブであった。トルプロカルブは最終採取時期まで経時的に減少し、55.4%AR となった。トルプロカルブ以外に検出可能な代謝物は、
 であった。 は 14 日後から検出され、
 56 日後までわずかに増加し、その後減少し、180 日後には となつた。
 も 14 日後に が検出されたが、インキュベーション期間中、

② 処理非滅菌土壌

処理湛水土壌中の主要放射性残留物は未変化トルプロカルブであった。トルプロカルブは最終採取時期まで経時的に減少し、180 日後に 53.1%AR となった。トルプロカルブ以外に検出可能な代謝物は、
 であった。 は 14

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

日後から検出され、経時的に増加し、180 日後には となった。
は 14 日後から検出され、経時的に増加し、180 日後には となった。
は (0 日後) から (28 日後) に増加し、その後 (180 日後)
まで減少した。

従って、 に固有の代謝物は、 であり、 に固有の代謝物は
であった。一方、 は両標識体に共通の代謝物であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表 6 処理した非滅菌土壌抽出液中代謝物の分布

画分	代謝物	採取時期 (処理後経過日数)							
		0	14	28	56	84	112	140	180
分布率									
田面水									
	トルブ°ロカルブ	12.42	3.45	3.12	2.47	1.81	1.73	1.53	1.33
	計								
土壌抽出液									
	トルブ°ロカルブ	89.34	87.61	82.55	74.56	68.18	65.38	60.72	54.05
	計								
合計									
	トルブ°ロカルブ	101.76	91.06	85.67	77.02	69.99	67.11	62.25	55.38
	合計								
濃度									
田面水									
	トルブ°ロカルブ	0.1115	0.0309	0.0280	0.0221	0.0163	0.0156	0.0137	0.0119
	計								
土壌抽出液									
	トルブ°ロカルブ	0.8023	0.7868	0.7413	0.6695	0.6122	0.5871	0.5452	0.4854
	計								
合計									
	トルブ°ロカルブ	0.9138	0.8177	0.7693	0.6917	0.6285	0.6026	0.5590	0.4973
	合計								

表中の分布率は処理放射能に対する割合 (%AR)、濃度は親化合物換算濃度 (ppm)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表 7-1 を処理した非滅菌土壌抽出液中代謝物の分布 (分布率)

画分	代謝物	採取時期 (処理後経過日数)							
		0	14	28	56	84	112	140	180
田面水									
	トルブ°ロカルブ	13.28	3.83	2.61	2.46	2.05	1.35	1.53	0.95
	計								
土壌抽出液									
	トルブ°ロカルブ	87.91	86.35	82.77	71.79	67.16	62.40	59.97	52.15
	計								
合計									
	トルブ°ロカルブ	101.19	90.19	85.38	74.25	69.21	63.75	61.50	53.10
	計								

表中の分布率は処理放射能に対する割合 (%AR)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表 7-2 処理した非滅菌土壌抽出液中代謝物の分布 (濃度)

画分	代謝物	採取時期 (処理後経過日数)							
		0	14	28	56	84	112	140	180
田面水									
	トルプロカルブ	0.1185	0.0342	0.0233	0.0220	0.0183	0.0121	0.0137	0.0085
	合計								
土壌抽出液									
	トルプロカルブ	0.7848	0.7709	0.7389	0.6408	0.5996	0.5570	0.5353	0.4656
	合計								
合計									
	トルプロカルブ	0.9033	0.8051	0.7622	0.6628	0.6179	0.5691	0.5490	0.4741
	合計								

表中の濃度は親化合物換算濃度 (ppm)。

以上のことから、
 の抽出性放射エネルギーは
 の抽出残渣中の放射能及び生成した
 に固有の代謝物は
 での抽出性放射エネルギーは
 は
 固有の代謝物に比べ、
 処理土壌
 より多かつた。この結果から、
 ことが示唆された。

③ 処理滅菌土壌

処理滅菌湛水土壌の分析結果を表 8 に示す。

滅菌土壌試料の田面水及び土壌中に検出されたのは未変化トルプロカルブのみであった。
 処理の非滅菌土壌において検出された
 は検出されなかつた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

従って、好氣的湛水土壌におけるトルプロカルブの分解及び消長は、主に土壌微生物活性に起因することが明らかとなった。

表 8 を処理した滅菌土壌抽出液中の代謝物の分布

画分	代謝物	採取時期 (処理後経過日数)	
		14	84
分布率			
田面水			
	トルプロカルブ	7.27	7.99
	計		
土壌抽出液			
	トルプロカルブ	98.23	98.25
	計		
合計			
	トルプロカルブ	105.50	106.25
	合計		
濃度			
田面水			
	トルプロカルブ	0.0653	0.0718
	計		
土壌抽出液			
	トルプロカルブ	0.8821	0.8823
	計		
合計			
	トルプロカルブ	0.9474	0.9541
	合計		

表中の分布率は処理放射能に対する割合 (%AR)、濃度は親化合物換算濃度 (ppm)。

4)

5) 分解速度

標識トルプロカルブの DT_{50} 及び DT_{90} は DFOP モデルを用いて求めた。結果を表 9 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三井化学アグロ株式会社にある。

表 9 好氣的湛水土壌における標識トルプロカルブの DT₅₀ 及び DT₉₀ 値

試料	DT ₅₀ (日)	DT ₉₀ (日)
処理湛水土壌	218	863
処理湛水土壌	207	851

トルプロカルブは湛水土壌中で緩やかに分解することが明らかとなった。

6) 推定代謝分解経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

3. 2 トルプロカルブを用いた好氣的土壤中動態試験

(資料 代-4)

試験機関：残留農薬研究所

[GLP 対応]

報告書作成年：2012 年

供試標識化合物： トルプロカルブ

化学名；2, 2, 2-トリフルオロエチル-(S)-[2-メチル-1-(p-トルオイルアミノメチル)プロピル]
カルバマート

名称	
構造式・ 標識位置	
比放射能	
放射化学的 純度	

標識位置の設定理由：

供試土壌：土壌の仕様及び物理化学的特性を表1に示す。

土壌は使用前に 2 mm の篩に通した。

表1 供試土壌の物理化学的特性

入手先	日本植物防疫協会研究所 高知試験場 水田圃場	
採取年月日 / 入手年月日	2010年4月26日 / 2010年4月27日	
土性 (USDA 分類)	シルト質壤土	
含量 (%)	砂	22.0
	シルト	51.7
	粘土	26.3
主要粘土鉱物	クロライト、イライト	
pH (水)	6.4 (22℃)	
pH (KCl)	5.2 (22℃)	
pH (CaCl ₂)	5.8 (23℃)	
有機炭素含量 (g / kg 乾土)	15.1	
陽イオン交換容量 (cmol _c / kg 乾土)	12.0	
最大容水量 (%)	67.83	

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

方法：試験は非滅菌土壌及び滅菌土壌を用いた試験系で行った。

1) 試験系

①非滅菌土壌試験系

内径 60 mm、高さ 60 mm のガラス製シャーレに土壌約 44.6 g (乾土 35 g 相当、土壌層の厚さ約 2 cm) を入れ、土壌水分量を最大容水量の 50% に調整した。25℃ に設定した恒温室の暗所で 14~15 日間、プレインキュベートした。処理後、脱二酸化炭素加湿空気を通気して、25±2℃ でインキュベートした (24.6~26.0℃)。2 週間ごとに試験系の総重量を測定し、必要に応じて土壌水分量を調整した。装置及び試験設計の概要を図 1 及び表 2 に示す。

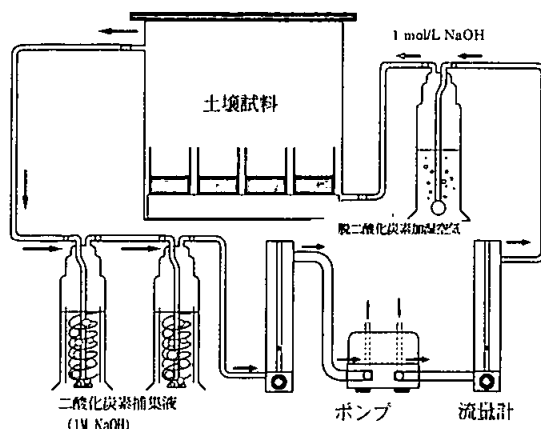


図 1 通気及び捕集装置の概要

表 2 試験設計

被験物質		
名目処理濃度	0.90 mg/kg 乾土	
処理液	あるいは を同位体希釈し、所定濃度の処理液 (アセトン溶液) を調製	
処理液の実測濃度	633.7 mg/L	632.4 mg/L
処理液の放射化学的純度		
処理方法	処理液 50 μL をマイクロシリンジで各土壌に直接添加	
処理濃度実測値	0.9053 mg/kg	0.9034 mg/kg
インキュベーション	84 日間	
採取 時点	土壌試料	処理後 0、3、7、14、22、30、56 及び 84 日
	捕集液	処理後 3、7、14、22、30、56 及び 84 日

②滅菌土壌試験系

非滅菌土壌試験系と同様に調製し、15 日間プレインキュベートし、最後の 3 日間 (1 回/日) にオートクレーブ滅菌した。 を 0.90 mg/kg 乾土で処理後、揮発性成分採取用の捕集液は接続せず、25±2℃ に設定した恒温室、暗所で 30 日間インキュベートした。また、2 週間毎に滅菌水を補充し土壌水分量を調整した。処理後 7 及び 30 日に試料を採取した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

2) 分析方法

①揮発性物質捕集液；液体シンチレーションカウンター（以降 LSC）分析を行った。

②土壌試料；図 2 に示す抽出操作を行い分析した。また、図 3 に示す方法により、土壌抽出残渣中の放射性残留物を特徴付けした。

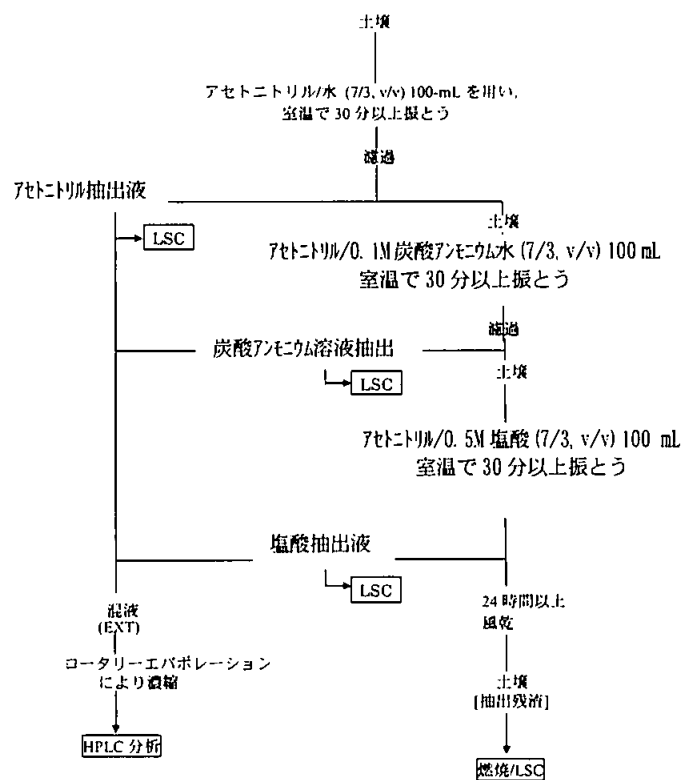


図 2 抽出操作の概要

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

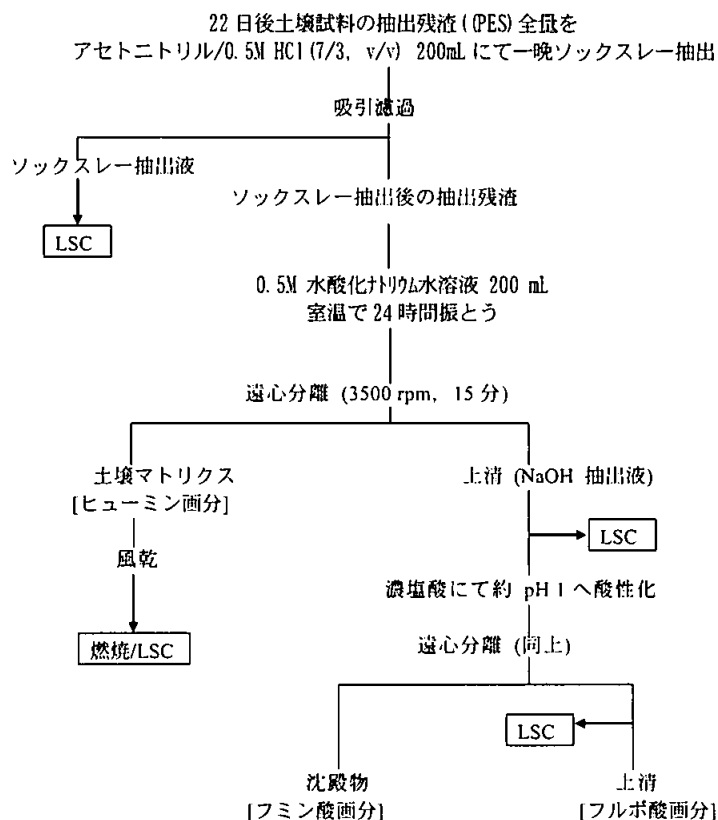


図3 土壌腐植の分画 (土壌抽出残渣中放射性残留物の特徴付け)

- ③二酸化炭素の同定確認；炭酸バリウム沈殿法により確認した。
- ④代謝物の特徴付け及び同定；土壌抽出液と参照標準品との HPLC 保持時間の比較及び TLC コクロマトグラフィーにより、代謝物を特徴付け及び/又は同定した。
- ⑤バイオマス炭素の測定；処理直後 (0 日) 及び 84 日後に土壌試料を採取し、クロロホルム燻蒸法を用いて土壌中のバイオマス炭素を測定した。
- ⑥ の消失速度試験；標識トルプロカルブを用いた好氣的堪水土壤中動態試験 (資料代-3) で の消失速度を求めるため、同様に調製した土壌試料に 1.8 mg/kg 乾土の濃度で を処理した。試料は 25±2℃に設定した恒温室、暗所でインキュベートし、非滅菌試料は処理後 0、1、2、3 及び 6 日に、滅菌試料は処理後 6 日に抽出した。抽出液中の は、HPLC により検量線を用いて定量した。

3) 減衰速度計算法

減衰速度計算は、 については、1次反応 (simple first order kinetics, SFO) モデルに従うと仮定し、得られた分解速度定数から半減期 (DT₅₀) および 90%消失時間 (DT₉₀) を算出した。トルプロカルブについては減衰が SFO で近似できなかったため、2相性減衰モデルである DFOP (double first order in parallel) モデルで解析し、必要なパラ

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

メータを求め、これらのパラメータを元に、50%消失時間 (DT_{50}) と 90%消失時間 (DT_{90}) を算出した。

結 果：

1) 物質収支

及び を処理した非滅菌好氣的土壤における物質収支は、それぞれ処理放射能 (AR) の 93.8~106.2%及び 92.7~102.0%と良好であった。

2) 放射能の分布

処理非滅菌土壤及び 処理非滅菌土壤における放射能の分布を表 4 及び表 5 にそれぞれ示す。

① 処理非滅菌土壤

抽出液中の放射能は、処理直後は 106.1%AR であったが、最終採取時期 (84 日後) では 8.2% AR と経時的に急速に減少した。アセトニトリル/水抽出液中の放射能は 0 日後の 98.8%AR から急速に分解し、84 日後では 3.8%AR となった。塩基性アセトニトリル抽出液中の放射能は、3 日後に最大 8.7%AR となり、その後減少して 84 日後では 1.6%AR となった。酸性アセトニトリル抽出液中の放射能は、7 日後まで増加して 5.5%AR となり、その後は僅かに減少して、84 日後には 2.9%AR となった。抽出残渣 (以降 PES) 中の放射能は 22 日後に 30.6%まで増加し、その後はわずかに減少して 84 日後には 26.4%AR 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三井化学アグロ株式会社にある。

表4 を処理した非滅菌好氣的土壌における放射能の分布

画分	採取時期 (処理後経過日数)							
	0	3	7	14	22	30	56	84
分布率								
土壌 ^{a)}	106.24	95.85	76.38	57.30	50.17	44.84	38.42	34.67
抽出液 ^{b)}	106.05	88.36	57.54	29.24	19.60	14.83	10.22	8.24
アセトニトリル/水	98.79	75.38	45.07	19.44	11.25	8.05	4.64	3.76
アセトニトリル/ 炭酸アンモニウム	6.70	8.70	6.95	4.62	3.52	2.50	1.98	1.55
アセトニトリル/HCl	0.56	4.28	5.52	5.18	4.82	4.28	3.59	2.94
抽出残渣	0.19	7.49	18.83	28.06	30.57	30.01	28.20	26.42
CO ₂	N. M.	6.01	20.42	38.04	45.44	49.57	55.81	59.13
合計 ^{c)}	106.24	101.86	96.79	95.34	95.62	94.40	94.23	93.80
濃度								
土壌 ^{a)}	0.9618	0.8677	0.6914	0.5187	0.4542	0.4059	0.3478	0.3138
抽出液 ^{b)}	0.9600	0.7999	0.5209	0.2647	0.1774	0.1342	0.0925	0.0746
アセトニトリル/水	0.8943	0.6824	0.4080	0.1760	0.1019	0.0729	0.0420	0.0340
アセトニトリル/ 炭酸アンモニウム	0.0606	0.0787	0.0629	0.0419	0.0319	0.0227	0.0179	0.0140
アセトニトリル/HCl	0.0051	0.0387	0.0500	0.0469	0.0437	0.0387	0.0325	0.0266
抽出残渣	0.0017	0.0678	0.1705	0.2540	0.2768	0.2717	0.2553	0.2392
CO ₂	N. M.	0.0544	0.1848	0.3444	0.4114	0.4487	0.5052	0.5353
合計 ^{c)}	0.9618	0.9221	0.8762	0.8631	0.8656	0.8546	0.8530	0.8491

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

N. M. 測定せず

^{a)} 抽出液+抽出残渣

^{b)} アセトニトリル/水抽出液+アセトニトリル/炭酸アンモニウム抽出液+アセトニトリル/HCl 抽出液

^{c)} 土壌+CO₂

② 処理非滅菌土壌

抽出液中の放射能は経時的に急速に減少し、84日後では7.0%ARとなった。アセトニトリル/水抽出液中の放射能は0日後の93.7%ARから急速に減少し、84日後では2.8%ARとなった。塩基性アセトニトリル抽出液中の放射能は、7日後まで増加して11.2%ARとなり、その後減少して84日後では1.2%ARとなった。酸性アセトニトリル抽出液中の放射能は、7日後まで増加して8.2%ARとなり、その後は緩やかに減少して、84日後には3.0%ARとなった。PES中の放射能は22日後に38.5%まで増加し、その後はわずかに減少して84日後には34.6%ARとなった。放射性二酸化炭素は84日間の累積量で51.4%ARに達した。

従って、放射能分布の挙動については、

間で顕著な相違は見られなかった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表5 を処理した非滅菌好氣的土壤における放射能の分布

画分	採取時期 (処理後経過日数)							
	0	3	7	14	22	30	56	84
分布率								
土壤 ^{a)}	102.00	99.20	84.71	67.72	56.91	51.22	45.04	41.55
抽出液 ^{b)}	101.80	92.47	63.68	33.31	18.46	13.64	8.71	6.98
アセトリル/水	93.65	76.73	44.23	19.93	9.84	6.40	3.44	2.77
アセトリル/ 炭酸アンモニウム	7.47	9.99	11.23	6.46	3.48	2.65	1.75	1.20
アセトリル/HCl	0.69	5.76	8.22	6.92	5.14	4.58	3.52	3.01
抽出残渣	0.21	6.73	21.04	34.41	38.45	37.59	36.33	34.57
CO ₂	N. M.	2.77	12.40	28.96	37.61	41.44	47.82	51.38
合計 ^{c)}	102.00	101.97	97.12	96.68	94.51	92.66	92.86	92.92
濃度								
土壤 ^{a)}	0.9215	0.8961	0.7653	0.6117	0.5141	0.4627	0.4069	0.3753
抽出液 ^{b)}	0.9196	0.8354	0.5752	0.3009	0.1667	0.1232	0.0787	0.0631
アセトリル/水	0.8460	0.6931	0.3995	0.1801	0.0889	0.0579	0.0311	0.0250
アセトリル/ 炭酸アンモニウム	0.0674	0.0902	0.1015	0.0584	0.0314	0.0239	0.0158	0.0109
アセトリル/HCl	0.0062	0.0520	0.0742	0.0625	0.0464	0.0414	0.0318	0.0272
抽出残渣	0.0019	0.0608	0.1900	0.3108	0.3474	0.3396	0.3282	0.3123
CO ₂	N. M.	0.0250	0.1120	0.2617	0.3397	0.3743	0.4320	0.4641
合計 ^{c)}	0.9215	0.9211	0.8773	0.8734	0.8538	0.8371	0.8388	0.8394

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

N. M. 測定せず

^{a)} 抽出液+抽出残渣

^{b)} アセトリル/水抽出液+アセトリル/炭酸アンモニウム抽出液+アセトリル/HCl 抽出液

^{c)} 土壤+CO₂

③ 処理滅菌土壤

処理滅菌土壤における放射能の分布を表6に示す。

土壤から抽出可能な放射能の量に顕著な減少は見られず、抽出残渣中の放射能は30日後でも少量(1.3%AR)であり、7日後及び30日後の回収率は良好で、¹⁴C₂を含む揮発性放射成分は生成されなかったことが示された。これらの結果に基づき、好氣的土壤におけるトルプロカルブの分解は、大部分は土壤中の微生物活性に起因す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三井化学アグロ株式会社にある。

表 6 を処理した滅菌好氣的土壌における放射能の分布

画分	採取時期(日)	
	7	30
分布率		
土壌 ^{a)}	104.85	103.73
抽出液 ^{b)}	103.86	102.48
アセトニトリル/水	92.54	87.52
アセトニトリル/炭酸アンモニウム	7.03	8.20
アセトニトリル/HCl	4.28	6.76
抽出残渣	1.00	1.26
合計	104.85	103.73
濃度		
土壌 ^{a)}	0.9472	0.9371
抽出液 ^{b)}	0.9382	0.9257
アセトニトリル/水	0.8360	0.7906
アセトニトリル/炭酸アンモニウム	0.0635	0.0741
アセトニトリル/HCl	0.0387	0.0610
抽出残渣	0.0090	0.0113
合計	0.9472	0.9371

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

a) 抽出液+抽出残渣

b) アセトニトリル/水抽出液+アセトニトリル/炭酸アンモニウム抽出液+アセトニトリル/HCl 抽出液

3) 代謝物の分析

土壌抽出液を HPLC で分析し、トルプロカルブ及び代謝物を同定、定量した。及び の分析結果を表 7 及び表 8 にそれぞれ示す。

トルプロカルブは両標識体を処理した土壌試料の抽出液中の主要放射性残留物であった。トルプロカルブは試験の初期段階で急速に減衰し、14 日後には 27.1%AR 又は 25.0%AR であったが、その後は緩やかに減少して、最終採取時期(84 日後)では 6.9%AR 又は 6.2%AR となった。主要放射性代謝物は 3 日後に 及び に達し、その後 22 日後には へと減少した。

特有の代謝物として、 が検出された。 は処理後、7 日後に となったが、22 日後には に減少した。その他の代謝物はすべて 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三井化学アグロ株式会社にある。

表7 を処理した非滅菌土壌抽出液中の代謝物の分布

代謝物	採取時期(日)							
	0	3	7	14	22	30	56	84
分布率								
トルブ ^o ロカルブ ^o	106.05	75.52	47.90	27.13	16.88	12.81	8.83	6.90
合計								
濃度								
トルブ ^o ロカルブ ^o	0.9600	0.6836	0.4337	0.2456	0.1528	0.1160	0.0799	0.0625
合計								

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)

表8 を処理した非滅菌土壌抽出液中の放射性成分の分布

代謝物	採取時期(日)							
	0	3	7	14	22	30	56	84
分布率								
トルブ ^o ロカルブ ^o	101.80	74.95	46.20	25.02	16.46	11.98	8.07	6.18
合計								
濃度								
トルブ ^o ロカルブ ^o	0.9196	0.6771	0.4174	0.2260	0.1487	0.1083	0.0729	0.0559
合計								

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

4)

5) 非抽出性残留物の特徴付け

両標識体の非滅菌土壌試料(22日後)を用い、PES中に残留する放射能を図3に従って分析し、非抽出性放射能を特徴付けた。結果を表9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三井化学アグロ株式会社にある。

分画放射能のパターンは両標識体においてほぼ同様であり、大部分がヒューミン画分中に分布していた（ \quad ではPES中放射能の35.3%、 \quad ではPES中放射能の36.0%）。
 対して、フミン酸画分にはPES中放射能の24.6% \quad 及び26.8%、またフルボ酸画分からはPES中放射能の29.6% \quad 及び25.7% \quad が検出された。

表9 未抽出性残留物の特徴付け(%AR)

フракシオン	残留率(%AR)		分布率(%)	
	PES 試料	30.40	37.81	100.00
ソックスレー抽出液	1.13	2.04	3.77	5.42
NaOH 抽出液	16.29	19.74	54.27	52.51
フルボ酸	8.89	9.66	29.63	25.69
フミン酸 ¹⁾	7.39	10.08	24.64	26.82
ヒューミン	10.60	13.55	35.34	36.04
合計 ²⁾	28.02	35.32	93.38	93.97

¹⁾ NaOH 抽出液-フルボ酸

²⁾ ソックスレー抽出液+NaOH 抽出液+ヒューミン

6) 土壌バイオマス炭素の測定

インキュベーションの初期及び終了時のバイオマス炭素は1180 mg/kg 乾土及び1050 mg/kg 乾土であり、顕著な減少は認められず、インキュベーション期間中の微生物活性は良好に維持されていたことが認められた。

7) 分解速度

標識トルプロカルブのDT₅₀及びDT₉₀はDFOPモデルを用いて算出した。 \quad についで
 ではSFOモデルを用いて算出した。

①トルプロカルブ

\quad 及び \quad における分解速度を表10に示す。

表10 好氣的土壌におけるトルプロカルブのDT₅₀及びDT₉₀値

試料	DT ₅₀ (日)	DT ₉₀ (日)
\quad	6.2	41.5
\quad	6.3	37.0

②

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

8) 推定代謝経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

4. 水中動態に関する試験

4. 1 トルプロカルブを用いた加水分解動態試験

(資料 代-5)

試験機関：残留農薬研究所

[GLP 対応]

報告書作成年：2011 年

供試標識化合物： トルプロカルブ

化学名；2, 2, 2-トリフルオロエチル= (S) - [2-メチル-1-(*p*-トルオイルアミノメチル) プロピル]
カルバマート

名称	
構造式・ 標識位置	
比放射能	
放射化学的 純度	

標識位置の設定理由：

試験方法：

供試水溶液；

pH 4 緩衝液 (0.01 M)：

水酸化ナトリウム溶液 (0.1 M) 18 mL 及びクエン酸一カリウム (0.1 M) 100 mL を混合し、水を加えて 1000 mL とした。0.1 M 塩酸で、pH を調整した。

pH 7 緩衝液 (0.01 M)：

水酸化ナトリウム溶液 (0.1 M) 59.3 mL 及びリン酸一カリウム (0.1 M) 100 mL を混合し、水を加えて 1000 mL とした。0.1 M 塩酸で、pH を調整した。

pH 9 緩衝液 (0.01 M)：

水酸化ナトリウム溶液 (0.1 M) 42.6 mL 及び 0.1 M ホウ酸/塩化カリウム 100 mL を混合し、水を加えて 1000 mL とした。必要に応じて 0.1 M 水酸化ナトリウムで、pH を調整した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

各緩衝液は、加水分解実験で使用する直前に N₂ ガスを 5 分間通気し、溶存酸素を除去した。試験水は、試験系の調製直前に 0.22 μm の滅菌フィルターによりろ過滅菌した。

試験系；反応容器(褐色硼珪酸ガラス製試験管、5 mL 容)にろ過滅菌済みの供試水 5 mL を入れ、試験濃度約 2 mg/L となるよう あるいは を添加した。

試験濃度：約 2 ppm(トルプロカルブ の水溶解度 41.2 ppm (20℃) の 1/2 未満)

処理液；標識トルプロカルブの約 200 ppm アセトニトリル溶液

試験設計；試験は、下表に示すようにトルプロカルブの加水分解性を評価するための第 1 段階の実験を実施し、安定であることが確認されなかった pH について第 2 段階の実験を実施した。

各実験の試験系を各設定温度の暗所で 5 日間(第 1 段階)及び最大 31 日間(第 2 段階)インキュベートし、各採取時点で 2 連の試験系を採取して、分析した。なお、第 1 段階の実験で物質収支結果が良好であったため、揮発性物質の捕集は実施しなかった。

実験段階	標識	pH	試験温度	採取時期
第 1 段階		pH 4	50±0.5℃	処理直後及び 5 日後
		pH 7		処理直後及び 5 日後
		pH 9		処理直後及び 5 日後
		pH 9	50±0.5℃	処理直後及び 5 日後
第 2 段階		pH 9	25±0.5℃	処理直後、3、7、10、14、22 及び 31 日後
			40±0.5℃*	3、7、10、14、22 及び 31 日後
			50±0.5℃*	3、7、10、14、22 及び 31 日後
		pH 9	50±0.5℃	処理直後、3、7、10、14、22 及び 31 日後

*：処理直後試料は、25℃試験用に調製した試料を共用。

分析方法：

試験系；各試料の一部を直接液体シンチレーションカウンター(以降 LSC)及び HPLC で分析した。分解物は、参照標準品との HPLC 保持時間の比較及び TLC コクロマトグラフィーにより同定した。

温度の確認；無処理試料を用いて連続的に測定した。

pH の確認；各試料の pH を試験開始時及び終了時に測定した。

滅菌性の確認；各試料について試験開始時及び終了時に微生物培養法により確認した。

半減期の算出：

次式を用いて緩衝液中のトルプロカルブの半減期及び DT₉₀ 値を算出した。

$$\ln(C) = -k \times t + \ln(C_0)$$

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

ここで、

C = 時間 t におけるトルプロカルブ濃度¹⁾ (あるいは%AR²⁾)

C_0 = 0 時点におけるトルプロカルブ濃度 (あるいは%AR)

k = 分解速度定数

¹⁾ mg eq./L であり、以降 ppm で表記する

²⁾ 処理量に対する割合を示す

従って、

$$T_{1/2} = \ln(2)/k$$

$$DT_{90} = \ln(10)/k$$

アレニウスパラメータの算出：

次式を用いて温度 20 及び 25°C におけるアレニウスパラメータを推定した。

$$k = A \times e^{(-E/RT)} \quad \text{又は} \quad \ln k = (-E/RT) + \ln A$$

ここで、

k = 加水分解速度定数

A = 頻度因子

E = 活性化エネルギー (kJ/mol)

R = 気体定数 (= 8.314 J/mol·K)

T = 絶対温度 (K)

結 果：

1) 滅菌性の維持

各供試水の試験開始時と処理後 5 日目について微生物の有無を確認した。

反応期間を通じて、加水分解反応における分解速度に影響を及ぼす疑いのある微生物の著しい混入は認められなかった。

2) pH

第 1 段階、第 2 段階共に試験期間を通じて各試験系は目的の pH に維持された。

3) 放射能の分布及び分解

第 1 段階；

①物質収支

結果を表 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三井化学アグロ株式会社にある。

表1 第1段階における物質収支

標識	pH	試験温度	単位	反応期間 (日)	
				0	5
	pH 4	50℃	%AR	96.8	95.8
			ppm	2.02	2.00
	pH 7	50℃	%AR	99.8	96.6
			ppm	2.08	2.02
	pH 9	50℃	%AR	95.8	96.5
			ppm	2.00	2.01
pH 9	50℃	%AR	100.7	100.0	
		ppm	2.10	2.08	

を用いた pH 4 及び pH 7 試験における処理直後時点及び 5 日後の物質収支は、それぞれ 96.8 及び 95.8%AR 並びに 99.8 及び 96.6%AR であった。また、pH 9 試験における物質収支は >95%AR であり、試験期間を通して放射能の顕著な損失は認められなかった。

②放射能の分布

各 pH における標識トルプロカルブ及び分解物の分布を表 2~5 に示す。

表2 の pH 4 (50℃) 試験における分布

成分	分布率		濃度	
	処理直後	5 日後	処理直後	5 日後
トルプロカルブ	96.8	95.8	2.02	2.00
合計				

表中の分布率は放射能に対する割合 (%AR)、濃度は親化合物換算濃度 (ppm)。

表3 の pH 7 (50℃) 試験における分布

成分	分布率		濃度	
	処理直後	5 日後	処理直後	5 日後
トルプロカルブ	99.3	96.6	2.07	2.02
合計				

表中の分布率は放射能に対する割合 (%AR)、濃度は親化合物換算濃度 (ppm)。

表4 の pH 9 (50℃) 試験における分布

成分	分布率		濃度	
	処理直後	5 日後	処理直後	5 日後
トルプロカルブ	95.8	64.0	2.00	1.33
合計				

表中の分布率は放射能に対する割合 (%AR)、濃度は親化合物換算濃度 (ppm)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表5 の pH 9 (50℃) 試験における分布

成分	分布率		濃度	
	処理直後	5日後	処理直後	5日後
トルプロカルブ	100.7	71.8	2.10	1.50
合計				

表中の分布率は放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

は pH 4 及び pH 7 において、反応期間中、顕著な分解物は認められなかった。

は pH 9 で処理直後の 95.8%AR から 5 日後の 64.0%AR に減少した。

は 5 日後には 検出された。

は pH 9 において処理直後の 100.7%AR から 5 日後には 71.8%AR に減少し、
主要分解物として が 5 日後に 検出された。

上記の通り、トルプロカルブは pH 4 及び pH 7 において加水分解に対し安定であることが示され、25℃におけるトルプロカルブの半減期は1年以上と推定された。一方、pH 9 ではトルプロカルブは加水分解に対し不安定であることが示され、第2段階の実験で pH 9 における加水分解特性をさらに詳しく検討した。

第2段階；

①物質収支

結果を表6に示す。

表6 第2段階(pH9)における物質収支

標識	pH	温度	単位	反応期間(日)						
				0	3	7	10	14	22	31
	pH 9	25℃	%AR	98.8	100.0	99.2	99.0	98.9	98.7	101.4
			ppm	1.99	2.01	2.00	1.99	1.99	1.99	2.04
		40℃	%AR	98.8	100.1	99.7	99.3	98.7	100.5	99.5
			ppm	1.99	2.02	2.01	2.00	1.99	2.02	2.01
		50℃	%AR	98.8	100.4	100.4	103.6	100.0	99.6	101.2
			ppm	1.99	2.02	2.02	2.09	2.01	2.01	2.04
	pH 9	50℃	%AR	96.9	97.8	97.9	97.9	97.0	99.8	97.8
			ppm	2.06	2.08	2.08	2.08	2.06	2.12	2.07

の物質収支は、25、40 及び 50℃の実験でそれぞれ 98.7~101.4%AR、98.7~100.5%AR、98.8~103.6%AR であり、 の物質収支は、96.9~99.8%AR であった。いずれの試験系においても、試験期間を通じて放射能の顕著な損失は認められなかった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

②放射能の分布

各温度における標識トルプロカルブ及び分解物の分布を表7～10に示す。

表7 の pH 9 (25℃) 試験における分布

成分	分布率							濃度						
	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後
トルプロカルブ	98.8	100.0	97.8	97.5	97.1	95.4	96.6	1.99	2.01	1.97	1.96	1.96	1.92	1.95
合計														

表中の分布率は放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

表8 の pH 9 (40℃) 試験における分布

成分	分布率							濃度						
	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後
トルプロカルブ	98.8	95.0	89.4	84.5	79.4	73.7	68.8	1.99	1.91	1.80	1.70	1.60	1.48	1.39
合計														

表中の分布率は放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

表9 の pH 9 (50℃) 試験における分布

成分	分布率							濃度						
	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後
トルプロカルブ	98.8	73.7	51.0	39.4	25.7	13.7	7.7	1.99	1.49	1.03	0.79	0.52	0.28	0.15
合計														

表中の分布率は放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物換算濃度(ppm)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

表 10 の pH 9 (50°C) 試験における分布

成分	分布率							濃度						
	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後	0 日後	3 日後	7 日後	10 日後	14 日後	22 日後	31 日後
トルブ ^o ロカルブ ^o	95.4	67.8	44.5	34.3	22.9	10.4	6.0	2.02	1.44	0.94	0.73	0.49	0.22	0.13
合計														

表中の分布率は放射能に対する割合 (%AR)、濃度は親化合物換算濃度 (ppm)。

25°Cにおける試験では、
は処理直後の 98.8%AR からわずかに減少して 31 日後には 96.6%AR となった。
も 31 日後に
は処理直後の 98.8%AR からわずかに減少して 31 日後には 96.6%AR となった。
が 31 日後に
検出され、
認められた。

40°Cにおける試験では、
は処理直後の 98.8%AR から経時的に減少し、31 日後には 68.8%AR となった。
が 7 日後には
生成され、31 日後には
に増加した。その他、
が 10 日後から 14 日後に最大で
認められ、その後わずかに減少して 31 日後には
になった。

の 50°Cにおける試験では、
は処理直後の 98.8%AR から経時的に速やかに減少し、31 日後には 7.7%AR になった。
は、処理直後には
、31 日後には
まで増加した。その他、
が 3 日後に最大で
検出され、その後徐々に減少して 31 日後には
になった。

の 50°Cにおける試験では、
は処理直後の 95.4%AR から経時的に速やかに減少し、31 日後には 6.0%AR になった。
は、処理直後には
、31 日後には
まで増加した。その他、
が 3 日後に最大で
検出され、その後徐々に減少して 22 日後には
に、最終的に 31 日後には
。

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三井化学アグロ株式会社にある。

5) 推定半減期

トルプロカルブ加水分解に関わる解析パラメータを次表に要約する。

pH	段階	温度	標識	半減期 (日)	DT ₉₀ (日)	速度定数 (日 ⁻¹)	r ²
4	1	25℃		>1年*	N. A.	分解せず	N. A.
7	1	25℃		>1年*	N. A.	分解せず	N. A.
9	2	25℃		618	2054	0.001	0.656
		40℃		58.1	193.0	0.012	0.973
		50℃		8.30	27.6	0.083	0.994
			平均	7.65	25.4	0.091	0.992
		平均	7.98	26.5	0.087	N. A.	

N. A. : 適用せず

* : 段階 1 の結果から推定した 25℃での半減期。

r² : 相関係数

トルプロカルブは pH 4 及び pH 7 の緩衝液試験系において安定であり、両 pH 条件下での 25℃における半減期は 1 年を超えると推定された。pH 9 緩衝液におけるトルプロカルブの加水分解半減期の計算値は、25℃では 618 日、40℃では 58.1 日、50℃では 7.65 ~ 8.30 日であった。

pH 9 におけるトルプロカルブ加水分解のアレニウス式を用いた温度 20℃及び 25℃における推定半減期を次表に要約する。

pH	温度	半減期 (日)	DT ₉₀ (日)	速度定数 (日 ⁻¹)
9	20℃	1779	5911	0.0004
	25℃	679	2256	0.0010

本試験で求めた加水分解速度定数を用いて算出した、pH 9 におけるトルプロカルブ加水分解の活性化エネルギー及び頻度因子 (アレニウスパラメータ) は、それぞれ 140.0 kJ/mol 及び 3.46×10^{21} 日⁻¹ であった。アレニウス式によりシミュレートした 20 及び 25℃における半減期はそれぞれ 1779 及び 679 日と算出された。

6) 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三井化学アグロ株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

4. 2 トルプロカルブを用いた水中光分解動態試験

(資料 代-6)

試験機関：残留農薬研究所

[GLP 対応]

報告書作成年：2011 年

供試標識化合物： トルプロカルブ

化学名；2, 2, 2-トリフルオロエチル-(S)-[2-メチル-1-(*p*-トルオイルアミノメチル)プロピル]
カルバマート

名称	
構造式・ 標識位置	
比放射能	
放射化学的 純度	

標識位置の設定理由：

供 試 水：供試水の特性を次表に要約する。

供試水	自然水	0.01 M pH 7 緩衝液
調製方法等	日本植物調節剤研究協会 (茨城県) の 水田より採取した田面水	0.1 M 水酸化ナトリウム溶液 59.3 mL 及び 0.1 M リン酸一カリウム 100 mL を混合して精製水で 1000 mL に定容 後、0.1 M 塩酸で pH を調整。
採取日	2009 年 8 月 4 日	—
pH	6.8	7.0
電気伝導率 (mS/m)	12.3	143.4
蒸発残留物 (mg/L)	124	—
懸濁物質 (mg/L)	<2	—
溶存酸素 (mg/L)	9.6	—

1) 光 源：キセノンランプ (6.5 kW)

光照射装置；WXP-300S-65 キセノンランプ照射装置

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

分光分布；290 nm～800 nm

光学フィルター；290 nm 未満及び800 nm 以上の波長をカットするフィルターを使用。

光強度；22.8 W/m² (波長範囲 300～400 nm)

2) 試験方法：

本試験は のみを用いて以下の条件下で実施した。

試験濃度；約 2 ppm (水溶解度；41.2 ppm (20℃) の 1/2 未満)

初期試験濃度；2.05 (pH7 緩衝液) 及び 2.02 (自然水) ppm

試験温度；25±1℃

試験期間；14 日間

試験容器；石英製 (照射区) 及び褐色珪酸ガラス製 (暗所対照区) 試験管、各 5 mL 容

供試水の滅菌；試験系の調製直前に、ろ過滅菌 (0.22 μm のフィルター) を行った。

処理液； 約 200 ppm アセトニトリル溶液

試験系の調製；反応容器にろ過滅菌済みの供試水 5 mL を入れ、試験濃度約 2 ppm となるように 処理液を添加した。

揮発性物質捕集装置；使用せず。

インキュベーション；照射区は光源下に、暗所対照区は温度制御チャンバー内に静置。

試料採取；

供試水	光条件	採取時点
pH 7 緩衝液	光照射区*	1、2、4、7、10 及び 14 日後
	暗所対照区	処理直後、1、2、4、7、10 及び 14 日後
田面水	光照射区*	1、2、4、7、10 及び 14 日後
	暗所対照区	処理直後、1、2、4、7、10 及び 14 日後

*:暗所対照区の処理直後試料を、対応する光照射区の無処理試料として用いた。

分析方法：

試験系；各試料の一部を直接液体シンチレーションカウンター (以降 LSC) 及び HPLC で分析した。分解物は、参照標準品との HPLC 保持時間の比較及び TLC コクロマトグラフィーにより同定した。

温度の確認；ブランク試料を用いて連続的に計測した。

pH の確認；各試料の pH を処理直後及び終了時に測定した。

滅菌性の確認；処理直後及び試験終了時の試験溶液を対象として、微生物培養法により確認した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

半減期の算出：

次式を用いて試験系中のトルプロカルブの半減期を算出した。

$$\ln(C) = -k \times t + \ln(C_0)$$

ここで、

C = 時間 t におけるトルプロカルブ濃度 (あるいは%AR)

C₀ = 0 時点におけるトルプロカルブ濃度 (あるいは%AR)

k = 速度定数

従って、

$$T_{1/2} = \ln(2) / k$$

また、春の東京における推定半減期を算定した。

直接的光分解最大速度：

トルプロカルブの理論上の直接的光分解最大速度 ($k_{d(max)}$) を次式より算出した。

$$k_{d(max)} = \sum_{\lambda=290}^{\lambda=800} \epsilon_{\lambda} \cdot L_{\lambda}$$

ここで、

ϵ_{λ} = 波長 λ におけるトルプロカルブのモル吸光係数

L_{λ} = 波長 λ における光放射照度

λ = 290~800 nm

結 果：

1) 滅菌性

各供試水の試験開始時と処理後 14 日目について微生物の有無を確認した。反応期間を通じて、光分解反応における分解速度に影響を及ぼす疑いのある微生物の著しい混入は認められなかった。

2) pH

反応期間を通じて試験系は目的の pH に維持された。

3) 温度

光照射区試料の温度は 23.8~25.7℃ (平均 25.0±0.3℃)、暗所対照区試料の温度は 24.7~25.1℃ (平均 24.9±0.1℃) であった。

4) 放射能の分布及び分解

①物質収支

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

pH 7 緩衝液及び田面水試験系における結果を表 1 に示す。

表 1 放射能の物質収支

供試水	光条件	単位	処理後日数(日)						
			0	1	2	4	7	10	14
pH 7 緩衝液	照射区	%AR	101.5	99.0	100.4	100.5	101.3	99.3	101.7
		濃度(ppm)	2.05	2.00	2.03	2.03	2.05	2.01	2.06
	暗所対照区	%AR	101.5	99.4	100.5	100.9	100.4	101.9	100.0
		濃度(ppm)	2.05	2.01	2.03	2.04	2.03	2.06	2.02
田面水	照射区	%AR	100.1	100.2	99.7	100.9	98.1	99.4	98.7
		濃度(ppm)	2.02	2.03	2.02	2.04	1.98	2.01	2.00
	暗所対照区	%AR	100.1	100.1	99.9	100.6	98.5	99.7	100.1
		濃度(ppm)	2.02	2.02	2.02	2.04	1.99	2.02	2.03

を用いた pH 7 緩衝液及び田面水試験系における 14 日の反応期間中の物質収支は 98.1~101.9%AR の範囲であり、いずれの試験系においても試験期間を通じて放射能の消失は認められなかった。

②放射能の分布

暗所対照区；

pH 7 緩衝液及び田面水におけるトルプロカルブ及び分解物の分布を表 2 及び表 3 に示す。

表 2 暗所対照区 pH 7 緩衝液における分布

成分	分布率							濃度						
	処理後日数							処理後日数						
	直後	1	2	4	7	10	14	直後	1	2	4	7	10	14
トルプロカルブ	101.5	98.9	100.5	100.9	100.4	101.2	100.0	2.05	2.00	2.03	2.04	2.03	2.05	2.02
合計														

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物濃度(ppm)。

表 3 暗所対照区 田面水における分布

成分	分布率							濃度						
	処理後日数							処理後日数						
	直後	1	2	4	7	10	14	直後	1	2	4	7	10	14
トルプロカルブ	99.5	99.3	99.9	100.6	98.5	99.7	100.1	2.01	2.01	2.02	2.04	1.99	2.02	2.03
合計														

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物濃度(ppm)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

暗所対照区において、
は、pH 7 緩衝液では処理直後 101.5%AR、14 日後で 100.0%AR、田面水では処理直後 99.5%AR、14 日後で 100.1%AR であった。いずれの試験系においても反応期間を通じて顕著な分解は認められなかった。

両試験系において、
は 14 日間の暗所条件下で安定であると考えられた。

照射区；

pH 7 緩衝液及び田面水におけるトルプロカルブ及び分解物の分布を表 4 及び表 5 に示す。

表 4 照射区 pH 7 緩衝液における分布

成分	分布率							濃度						
	処理後日数							処理後日数						
	直後	1	2	4	7	10	14	直後	1	2	4	7	10	14
トルプロカルブ	101.5	99.0	100.4	100.5	101.3	98.6	101.7	2.05	2.00	2.03	2.03	2.05	1.99	2.06
合計														

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物濃度(ppm)。

表 5 照射区 田面水における分布

成分	分布率							濃度						
	処理後日数							処理後日数						
	直後	1	2	4	7	10	14	直後	1	2	4	7	10	14
トルプロカルブ	99.5	100.2	99.7	100.9	98.1	99.4	98.7	2.01	2.03	2.02	2.04	1.98	2.01	2.00
合計														

表中の分布率は処理放射能に対する割合(%AR)、濃度は親化合物濃度(ppm)。

光照射区において、
は、pH 7 緩衝液では処理直後 101.5%AR、14 日後で 101.7%AR、田面水では処理直後 99.5%AR、14 日後で 98.7%AR であった。いずれの試験系においても反応期間を通じて顕著な光分解物は検出されなかった。

両試験系において、
は 14 日間の光照射条件下で安定であると考えられた。

5)

6) 推定半減期

各条件下におけるトルプロカルブの分解半減期を次表に要約する。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

試験水	光条件	擬似太陽光下		春の東京における換算値
		半減期	速度定数	半減期
pH 7 緩衝液	照射区	> 1年	分解せず	> 1年
	暗所対照区	> 1年	分解せず	—
田面水	照射区	> 1年	分解せず	> 1年
	暗所対照区	> 1年	分解せず	—

春の東京における半減期への換算係数：2.93 (1.969 MJ/m²/day/0.672 MJ/m²/day)

トルプロカルブは、pH 7 緩衝液及び田面水試験系において暗所及び光照射条件下で安定であり、いずれの試験系においても半減期は1年を超えると算出された。また春の東京における半減期も1年を超えると推定された。

7) 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三井化学アグロ株式会社にある。

5. 土壌吸着性試験

トルプロカルブの土壌吸着性試験

(資料 代-7)

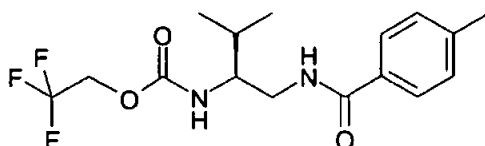
試験機関：残留農薬研究所

[GLP 対応]

報告書作成年：2012 年

供試化合物：

化学構造：



化学名：2, 2, 2-トリフルオロエチル=(S)-[2-メチル-1-(*p*-トルオイルアミノメチル) プロピル]カルバマート

検体純度：

供試土壌：青森、福島、栃木、埼玉および徳島の 5 土壌を使用した。各土壌はそれぞれ OECD テストガイドライン 106 に示されているタイプ-3、-4、-2、-1ならびにタイプ 5 に相応する土壌種として選定した。栃木土壌は農林水産省の試験指針に示されている火山灰土壌として選択した。各土壌の特性を下表に示した。

表 1 供試土壌の特性値

OECD タイプ	3	4	2	1	5
供試土壌	青森	福島	栃木	埼玉	徳島
採取場所	青森県 黒石市	福島県 郡山市	栃木県 鹿沼市	埼玉県南埼玉郡 白岡町	徳島県名西郡 石井町
土性 (USDA)	SL:砂壤土	L:壤土	SiCL:シルト質 埴壤土	SiC:シルト質 埴土	S:砂土
砂 (%)	56.8	50.8	16.3	11.1	94.4
シルト (%)	30.3	32.0	50.1	42.3	2.1
粘土 (%)	12.9	17.2	33.6	46.6	3.5
有機炭素含有率 (%)	2.86	0.47	8.93	4.15	0.07
有機物含有率 (%)	4.93	0.81	15.4	7.15	0.12
pH in 0.01 mol/L CaCl ₂	5.6	5.9	4.7	5.7	8.4
陽イオン交換容量 (cmol _c /kg)	21.8	11.6	39.4	32.3	2.3
リン酸吸収係数 (g/kg)	13.9	3.2	26.1	11.8	0.8
土壌水分量 (%)	2.83~4.68	0.73~1.90	15.80~19.81	5.90~7.91	0.73~1.01
粘土鉱物の種類	アロフェン	ハロサイト、イライト	アロフェン	イライト、クロサイト	モンモリロナイト、 カオリン鉱物

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

試験方法：

予備平衡化；

遠沈管に、乾土 5 g, 10 g または 50 g 相当の供試土壌を精秤し、これに 0.01 mol/L の塩化カルシウム溶液 (25 mL または 50 mL から各土壌の水分含量を差し引いた容量) を加えて試験容器を密栓した。試験容器の重量を計測した。試験容器を室温または 25°C で 12 時間以上振とうして予備平衡化した。予備平衡化後に再度容器重量を計測し、蒸散等による重量損失を検査した。

被検物質の処理；

トルプロカルブ 0.2514 g (有効成分 0.2500 g 相当) を 50 mL 容のメスフラスコに精秤し、アセトニトリルに溶解して 5000 µg/mL の標準溶液を調製した。この標準溶液をアセトニトリルで希釈して 80, 200, 500 および 2000 µg/mL の標準溶液を調製した。次表に記載した液量の各標準溶液の 25 µL もしくは 50 µL を、予備平衡化した試験試料に直接添加した。

表 トルプロカルブの処理パラメーター

C_0	処理標準溶液濃度	処理量 ^{a)}
0.08 µg/mL	80 µg/mL	25 µL (50 µL)
0.2 µg/mL	200 µg/mL	25 µL (50 µL)
0.5 µg/mL	500 µg/mL	25 µL (50 µL)
2 µg/mL	2000 µg/mL	25 µL (50 µL)
5 µg/mL	5000 µg/mL	25 µL (50 µL)

C_0 水相中のトルプロカルブ初期濃度

^{a)} () 内は土/水比 50 g/50 mL における処理量

土/水比の設定

水相中の初期濃度が 5 µg/mL となるように、標準溶液の一定量を予備平衡化した試験系に処理した。試料を 25°C に設定した恒温振とう機で 24 時間振とうした。その後、遠心分離機を用いて 25°C、3100×g で 20 分間遠心分離した。上澄液画分と土壌画分に分別した後、両相中のトルプロカルブ濃度を測定した。吸着率 ($A_{(t)}$)、吸着係数 ($K_d(t)$)、 K_d に土/水比を乗じた値 ($K_d \times R$) および物質収支 (MB) を算出した。

吸着平衡の評価；

吸着平衡状態の評価実験は、水/土比を最適化 (青森、栃木および埼玉：5 g/25 mL、福島：10 g/25 mL、徳島：50 g/50 mL) した条件で行った。吸着時間を除くその他の実験手順は前項と同様に行った。吸着振とう 4、8、16、24 および 48 時間後に水相中のトルプロカルブ濃度を測定した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

Freundlich の吸着等温線の作成；

Freundlich の吸着等温線は、5 段階の水相中トルプロカルブ初期濃度 (0.08、0.2、0.5、2、5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) で、吸着平衡状態 (24 時間振とう後) の水相中のトルプロカルブ濃度を測定して作成した。その他の実験手順は前項と同様であった。吸着平衡時における吸着率 (A_{eq})、吸着係数 ($K_d(eq)$)、有機炭素含有率で補正した吸着係数 ($K_f^{abs_{OC}}$) を算出した。Freundlich の吸着等温式を用いた線形回帰分析により、Freundlich の吸着定数 (K_f) とその指数 ($1/n$) を算出した。

分析方法：

LC-MS を用いてトルプロカルブの分析を行った。LC-MS の測定条件は以下の通りである。

HPLC

カラム : ZORBAX Eclipse XDB-C8 (Agilent Technologies, CA, USA),
内径 4.6 mm, 長さ 150 mm
移動相 : アセトニトリル/5 mmol/L 酢酸アンモニウム (8:2, v/v)
流量 : 0.2 mL/min
カラム温度 : 40°C
注入量 : 5 μL
保持時間 : 9.8 min

MS

イオン化法 : エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)
測定モード : 選択イオンモニタリング方式/正イオンモード (SIM/POS1)
モニタリングイオン : m/z 347.10
ネブライザー圧力 : 50 psig
乾燥ガス流量 : 12.0 L/min
乾燥ガス温度 : 350°C
イオン導入電圧 : 3000 V
フラグメンター電圧 : 125 V

試験結果：

各土壌における試験結果を下表にまとめた。Freundlich 式による吸着係数 K_f^{abs} は 0.14~5.48、有機炭素含有量で補正した $K_f^{abs_{OC}}$ は 58~200 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三井化学アグロ株式会社にある。

試験結果まとめ

土壌試料	青森	福島	栃木	埼玉	徳島
平衡化時間(時間)	24hr	24hr	24hr	24hr	24hr
吸着係数 (K_{eq})	2.32	0.52	6.15	3.18	0.09
土壌中の有機炭素含有量 OC (%)	2.86	0.47	8.93	4.15	0.07
Freundlich 吸着係数 K_{F}^{ads}	1.67	0.79	5.48	3.91	0.14
Freundlich 指数 $1/n$	0.888	0.879	0.867	0.978	0.889
相関係数 r^2	0.995	0.972	0.996	0.991	0.996
有機炭素含量率で補正した Freundlich 吸着係数 $K_{F_{OC}}^{ads}$	58	168	61	94	200
物質収支 ^a (%)	89	94	93	93	97

* 土/水の設定試験(試験濃度 $5 \mu\text{g/mL}$)における物質収支

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

代謝分解のまとめ

トルプロカルブの動植物、土壤中及び光照射下における代謝・分解の要約は以下の通りである。想定された代謝分解経路を 314 頁に、結果の概要を 315 頁に示した。

【動物体内における代謝試験(資料 代-1)】

投与放射能の排泄は速やかで、投与後 72 時間までに 90%以上が尿及び糞中に排泄された。標識位置及び性別における排泄パターン之差は認められなかった。10 mg/kg 投与では、投与後 72 時間までに投与放射能の 53~46%が尿中へ、31~40%が糞中へ排泄された。1000 mg/kg 投与では、投与後 72 時間までに投与放射能の 35~46%が尿中へ、50~58%が糞中へ排泄された。

胆汁排泄では、標識位置、性別あるいは投与量にかかわらず、放射能の排泄は速やかであり、投与放射能の 95%以上が 48 時間以内に排泄された。投与後 48 時間後までに胆汁から排泄された放射能量は、10 mg/kg 投与では 25~40%、1000 mg/kg 投与では 12~21%であった。トルプロカルブの吸収率は、10 mg/kg 投与では 90~94%、1000 mg/kg 投与では 48~58%と算出された。

血漿中の放射能濃度は、性別による差は認められなかった。10 mg/kg 投与では、投与 0.5~1.0 時間後に最大値に達した後、速やかに減衰し、半減期は雄で 10.2~39.2 時間、雌で 7.1~24.1 時間であった。1000 mg/kg 投与では、投与 1.0~2.0 時間後に最大値に達した後、速やかに減衰し、半減期は雄で 3.1~21.3 時間、雌で 3.3~22.9 時間であった。また、 AUC_{120} から算出した全血/血漿比により、赤血球中の放射能分布が血漿に比較し、低いことが認められた。

投与放射能の組織・臓器中分布については、 T_{max} 、投与 8 時間後及び投与 120 時間後に検査を行った。 T_{max} では、標識位置、性別あるいは投与量での差異は少なく、大部分の放射能が回収された。回収放射能の大部分は、内容物を含む胃腸管(10 mg/kg 投与: 投与量の 50~74%、1000 mg/kg 投与: 89~98%)に認められ、次いで肝臓(10 mg/kg 投与: 投与量の 16~22%、1000 mg/kg 投与: 1.2~2.4%)に認められた。投与 8 時間後の放射能の回収量は、10 mg/kg 投与で投与量の 44~59%、1000 mg/kg 投与で 62~79%に減少した。 T_{max} 検査と同様、放射能の大部分は内容物を含む胃腸管(10 mg/kg 投与: 投与量の 39~54%、1000 mg/kg 投与: 60~77%)に認められ、次いで肝臓(10 mg/kg 投与: 投与量の 3.4~4.5%、1000 mg/kg 投与: 1%)に認められた。投与 120 時間後では、ほとんどの組織・臓器に放射能は検出されなかった。

糞尿、胆汁、血漿、肝臓、腎臓及び脂肪組織中での主要代謝物として、未変化トルプロカルブ及び [] が同定された。この他に [] が検出されたが、その生成量は [] 。主要代謝物である [] は、尿中で投与量の [] 、糞中で [] 、胆汁中で [] が検出された。

トルプロカルブは、ラット体内で

[] を生成すると考えられた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

【植物体内における代謝試験(資料 代-2)】

トルプロカルブを2回処理(移植直後及び7週間後)した水稻を用いた代謝試験を実施した。移植10週間後に中間採取した茎葉部では、残留放射能の88~90%が抽出された。抽出残渣の放射能は10~12%であった。移植15週間後の収穫期の玄米では、残留放射能の17~39%が抽出され、抽出残渣の放射能は61~83%であった。稲わらでは、残留放射能の78%が抽出され、抽出残渣の放射能は22%であった。

主要代謝物として、未変化トルプロカルブ、が同定された。
その他、が同定されたが、生成量は。主要代謝経路は、

。抽出残渣の分析より、トルプロカルブ及びその代謝物はリグニン、ヘミセルロース、デンプン及び蛋白質等の植物構成成分に取り込まれ、結合型残留物として検出されたと考えられた。

【土壌中動態(資料 代-3、代-4)】

好氣的湛水土壌におけるトルプロカルブの半減期は、207~218日間であった。

田面水中の放射能は、処理直後には処理放射能の12~14%であり、14日後以降はわずかに減少して180日後には2~5%となった。土壌抽出放射能は、処理直後の88~90%から180日後の56~79%まで経時的に減少した。抽出性放射能の減少に伴って非抽出放射能が増加し、180日後には14~17%となった。

主要代謝物として、未変化のトルプロカルブ、が同定された。この他に
が代謝物として同定されたが、生成量は。

また、滅菌土壌ではトルプロカルブの分解は認められなかったことから、トルプロカルブの好氣的湛水土壌における分解は、主に土壌微生物によるものと考えられた。

好氣的土壌におけるトルプロカルブの代謝は速やかで、半減期は6日間であった。

土壌抽出放射能は、処理直後には処理放射能の102~106%から84日後の7~8%まで経時的に減少した。非抽出放射能は、22日後に31~38%まで増加し、その後は僅かに減少して84日後には26~35%となった。放射性二酸化炭素の84日後までの累積生成量は51~59%であった。

主要代謝物として、未変化のトルプロカルブ、が同定された。この他、
同定され、7日後にが認められた。

また、滅菌土壌ではトルプロカルブの分解は認められなかったことから、トルプロカルブの好氣的土壌における分解は、主に土壌微生物によるものと考えられた。

【水中動態(資料 代-5、6)】

トルプロカルブは、pH 4及び7の緩衝液中において安定であり、両pH条件下、25℃にお

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

代謝分解の概要

代謝・分解物		トクソ カブ ①							抽出 残渣	回収放 射能の 合計	投与量に 対する回 収率 ³⁾		
動物	ラット	10mg/kg 単回 投与	雄	尿(0~72hr)	ND					NA			
				糞(0~72hr)	1.5					NA			
				肝(0.5hr) ⁴⁾	0.033					NA			
				腎(0.5hr)	ND					NA			
				血漿(0.5hr)	ND					NA			
		脂肪組織 (0.5hr)	0.095					NA					
		雌	尿(0~48hr)	ND						NA			
			糞(0~48hr)	0.9						NA			
			肝(0.5hr) ⁴⁾	0.105						NA			
			腎(0.5hr)	0.004						NA			
	血漿(0.5hr)		0.010						NA				
	脂肪組織 (0.5hr)	0.441						NA					
	V-標識 1000 mg/kg 単回 投与	雄	尿(0~48hr)	ND						NA			
			糞(0~48hr)	24.8						NA			
			肝(1.0hr) ⁴⁾	0.024						NA			
			腎(1.0hr)	ND						NA			
			血漿(1.0hr)	0.005						NA			
		脂肪組織 (1.0hr)	0.064						NA				
		雌	尿(0~48hr)	ND							NA		
			糞(0~48hr)	29.2							NA		
肝(1.0hr) ⁴⁾			0.095							NA			
腎(1.0hr)			0.004							NA			
血漿(1.0hr)	0.011								NA				
脂肪組織 (1.0hr)	0.199							NA					
V-標識 1000 mg/kg 単回 投与	雄	尿(0~48hr)	ND							NA			
		糞(0~48hr)	0.2							NA			
		肝(1.0hr) ⁴⁾	ND							NA			
		腎(1.0hr)	ND							NA			
		血漿(1.0hr)	ND							NA			
脂肪組織 (1.0hr)	0.097							NA					
植物	水稻 ¹⁾		茎葉部 ²⁾	27.54 (2.68)					11.58 (1.13)				
			玄米	2.16 (0.017)					83.12 (0.67)				
			稲わら	9.29 (2.33)					21.78 (5.46)				
			茎葉部 ²⁾	25.26 (2.73)						10.31 (1.11)			
			玄米	6.77 (0.029)						61.07 (0.26)			
			稲わら	9.65 (2.19)						21.51 (4.89)			
土 境	好氣的湛 水土壌	(180日後)	55.38						17.08				
		(180日後)	53.10						13.59				
	好氣的 土壌	(84日後)	6.90						26.42				
		(84日後)	6.18						34.57				
水 中	加水 分解	: 加水分解試験 (pH9, 50℃, 31日後)	7.7						NA				
		: 加水分解試験 (pH9, 50℃, 31日後)	6.0						NA				

表中の数値は、処理放射能に対する割合(%)を示す。ND: 検出されず、NA: 測定せず

¹⁾ 上段は各部位における回収放射能に対する割合(%), 下段の()は放射能の親化合物換算濃度(ppm)を示す。

²⁾ 中間採取の試料。 ⁴⁾ 試料採取時間(T_{mid})。

³⁾ 動物については120時間後の回収率を示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は三井化学アグロ株式会社にある。

トルプロカルブの開発年表