

2. 植物体内運命に関する試験

(1) ピリダリルのハクサイにおける代謝試験

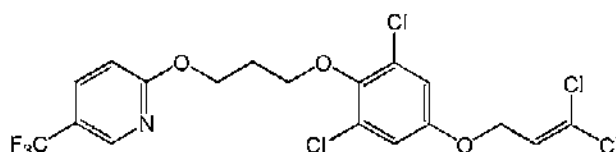
(資料Ⅱ-1)

試験機関: Ricerca

報告書作成年: 2000 年 [GLP 対応]

供試標識化合物: [phenyl-¹⁴C]ピリダリルおよび [propenyl-¹⁴C]ピリダリル

構造式:



化学名:

2-[3-[2,6-dichloro-4-[(3,3-dichloro-2-propenyl)oxy]phenoxy]propoxy]-5-(trifluoromethyl)pyridine

	[phenyl- ¹⁴ C]	[propenyl- ¹⁴ C]
標識位置	フェニル環	プロペニル基の 2 位
放射化学的純度		
比放射能		

供試植物: ハクサイ (品種: Jade Pagoda 種) (温室栽培)

方法:

散布溶液の調製: 非標識体で希釈して調製したピリダリル薬液と空製剤 (WP35) および soycot 油をあわせた混合物を脱イオン水に懸濁させて散布溶液を調製した。

処理方法: 各標識体をそれぞれ 4 つのハクサイに 1 回につき 224 g a.i./ha の処理量 (予定最大慣行施用量) で 4 回スプレー処理した。処理は収穫 45 日前 (植物の高さが 4-8 インチの時)、31 日前、17 日前および 3 日前に実施した。

採取時期: 成熟したハクサイ結球部および外葉部を被験物質の最終処理後 3 日目に収穫した。

分析方法：

結 果：

移行： ハクサイ結球部での総残留量が低いことから、散布により付着した放射能はそのまま外側の葉部に残留しほとんど内部に移行しないことが示された。

¹⁴C 分布：

結球部および外葉部の放射エネルギーの分布

標識体	画分	結球部		外葉部	
		ppm	%TRR	ppm	%TRR
[phenyl- ¹⁴ C]ピリダリル	表面洗浄液	---	---	2.532	50.6
	アセトン抽出液	0.997	89.4	1.889	37.7
	60%メタノール水抽出液	0.060	5.4	0.179	3.6
	抽出画分	1.057	94.8	4.601	91.9
	未抽出画分 (PES)	0.059	5.2	0.406	8.1
	総計 (TRR)	1.116	100.0	5.007	100.0
[propenyl- ¹⁴ C]ピリダリル	表面洗浄液	---	---	2.234	47.4
	アセトン抽出液	2.760	87.3	1.969	41.8
	60%メタノール抽出液	0.216	6.8	0.173	3.7
	抽出画分	2.976	94.1	4.377	92.9
	未抽出画分 (PES)	0.187	5.9	0.334	7.1
	総計 (TRR)	3.163	100.0	4.711	100.0

[phenyl-¹⁴C] および [propenyl-¹⁴C] 標識体を処理したハクサイ結球部で観察された残留量レベルの違いは、散布液が結球部まで到達した量と結球部を覆う外葉部の量の違いによるものと考えられた。

抽出後の抽出残渣 (PES) を酸加水分解したところ、1.0N HCl 処理により TRR (総放射エネルギー) の 0.4-1.7%が、また 6.0N HCl 処理により TRR の 1.5-3.0%が PES から遊離した。PES の 6.0N HCl による加水分解物には TRR の 0.5%以下の微量成分が多数含まれていた。また外葉部の PES の 72%硫酸溶解により TRR の約 2-3%が抽出された。

代謝： 成熟したハクサイ結球部および外葉部に存在した主要な ¹⁴C 残留物はピリダリルであった。は TRR の %を超える唯一の代謝物であり、は微量代謝物としてのみ検出された。

代謝物分布および予想代謝経路図を次頁以降に示す。

結球部におけるピリダリル残留物の分布

[illegible]

外葉部におけるピリダリル残留物の分布

[illegible]

予想代謝経路図

(2) ピリダリルのトマトにおける代謝試験

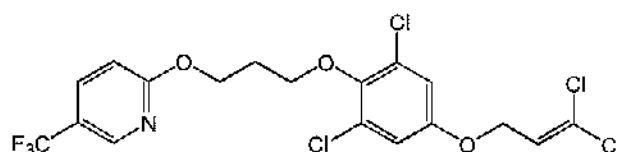
(資料Ⅱ-2)

試験機関：Ricerca

報告書作成年：2000年 [GLP 対応]

供試標識化合物： [phenyl-¹⁴C]ピリダリルおよび [propenyl-¹⁴C]ピリダリル

構造式：



化学名：

2-[3-[2,6-dichloro-4-[(3,3-dichloro-2-propenyl)oxy]-phenoxy]propoxy]-5-(trifluoromethyl)pyridine

	[phenyl- ¹⁴ C]	[propenyl- ¹⁴ C]
標識位置	フェニル環	プロペニル基の2位
放射化学的純度		
比放射能		

供試植物： トマト（品種：Bush Beefsteak 種）（温室栽培）

方 法：

散布溶液の調製：非標識体で希釈して調製したピリダリル薬液と空製剤 (WP35) および soycot 油をあわせた混合物を脱イオン水に懸濁させて散布溶液を調製した。

処理方法： 各標識体をそれぞれ4つの植物に1回につき 224 g a. i. /ha の処理量 (予定最大慣行施用量) で4回スプレー処理した。処理は収穫78日前 (5-7 葉期)、43日前、22日前および1日前に実施した。

採取時期： 成熟したトマトを被験物質の最終処理後1日目および7日目に収穫した。また葉群を最終処理後7日目に採取した。

分析方法：

結 果：

移行：トマト果実での総残留量が低いことから、放射能は散布により付着した葉群に残留し、果実への移行はほとんどないことが示された。

¹⁴C 分布： 成熟トマト果実中 (表面洗浄実施) の放射エネルギーの分布

標識体	箇分	最終処理後 1 日目		最終処理後 7 日目	
		ppm*	%TRR	ppm*	%TRR
[phenyl- ¹⁴ C]ピリダリル	表面洗浄液	0.028	45.3	0.023	40.3
	絞るかす (固体)	0.032	51.6	0.031	55.9
	果汁 (水分)	0.002	3.1	0.002	3.9
	総計 (TRR)	0.062	100.0	0.056	100.0
[propenyl- ¹⁴ C]ピリダリル	表面洗浄液	0.042	44.7	0.042	31.0
	絞るかす (固体)	0.043	45.2	0.068	49.9
	果汁 (水分)	0.010	10.1	0.026	19.2
	総計 (TRR)	0.095	100.0	0.135	100.0

* ppm 値はトマト果実の新鮮重量を基に算出

表面洗浄しなかった場合の TRR (総放射エネルギー) は 0.085-0.172 ppm であり、表面洗浄した場合に比べて若干高い値を示したが、これはトマト果実に付着した散布液量の差によるものと考えられた。

燃焼法による葉群における TRR は [phenyl-¹⁴C] で 7.315 ppm、[propenyl-¹⁴C] で 7.122 ppm であった。

代謝：成熟トマトに存在する主要な ¹⁴C 残留物はピリダリルであった。

は TRR の %レベルで存在する唯一の代謝物であった。

はトマトの葉群でのみ検出され、成熟した果実では検出されなかった。[propenyl-¹⁴C] を処理した成熟トマト中の極性画分には水溶性天然物 (グルコースや他の糖類) に組み込まれた ¹⁴C が含まれていることが確認された。

成熟トマト果実(表面洗浄実施)中の ^{14}C 残留物の分布

^{14}C 残留物	最終処理後 1 日目				最終処理後 7 日目			
	[PH- ^{14}C] ヒト リタ [®] リル		[PRO- ^{14}C] ヒト リタ [®] リル		[PH- ^{14}C] ヒト リタ [®] リル		[PRO- ^{14}C] ヒト リタ [®] リル	
	ppm	% ^a	ppm	% ^a	ppm	% ^a	ppm	% ^a

表面洗浄しなかった場合の成熟トマトでの ^{14}C 残留物の分布は表面洗浄した場合と顕著な差は認められなかった。

予想代謝経路図

(3) ピリダリルのいちごにおける代謝試験

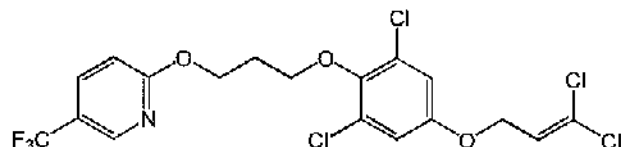
(資料Ⅱ-3)

試験機関：住友化学工業株式会社

報告書作成年：2000 年

供試標識化合物：[dichlorophenyl-¹⁴C]ピリダリルおよび[propenyl-2-¹⁴C]ピリダリル

構造式：



化学名： 2-[3-[2,6-dichloro-4-[(3,3-dichloroallyl)oxy]phenoxy]propoxy]-5-(trifluoromethyl)pyridine

	[dichlorophenyl- ¹⁴ C]	[propenyl-2- ¹⁴ C]
標識位置	ジクロロフェニル環	プロペニル基の2位
放射化学的純度		
比放射能		

供試植物： いちご（品種：宝交早生）（温室栽培）

方 法：

試験溶液の調製：非標識体を用いて原標識体を各処理に適した倍率で希釈し、アセトニトリル溶液とした。

処理方法： 葉面処理：1ポットあたり6枚の葉表面に1回につき200 g a. i. /ha 相当(最大施用量)を計4回処理した。1回目の処理は果実形成初期に行い、その後一週間間隔で3回実施した。

果実処理：1ポットあたり6-8粒の果実表面に1回につき200 g a. i. /ha 相当(最大施用量)を計4回処理した。葉面処理と同様、1回目の処理は果実形成初期に行い、その後一週間間隔で3回実施した。

土壌混和処理：処理は1回の処理時(果実形成初期)に800 g a. i. /ha に相当(200 g a. i. /ha × 4回分)する量(1ポットあたり400mg)を土壌に混和することにより実施した。具体的な処理方法としては、まず2mmの篩を通した土壌500gを入れたビニール袋にアセトニトリルに溶解した被験物質400mgを添加し十分に混和した。その後処理土壌をイチゴの植えてあるワグネルポットの表層土壌(約1cm層)に均一に載せた。

採取時期： 葉面処理：PHI (最終処理後収穫までの期間) 1、7 日日
果実処理：PHI 1、7 日日
土壌混和処理：処理後 22、28 日日

分析方法：

結 果：

吸収及び移行：ピリダリル並びにその代謝物の土壌から植物体並びに処理植物部位から他の植物部位への移行性はほとんど認められなかった。

分布：葉面処理および果実処理における ^{14}C 分布

標識体	葉面処理			果実処理		
	画分	%	ppm	画分	%	ppm
[phenyl- ^{14}C] ピリダリル	処理葉	95.92	226.759-307.974	処理果実	91.49	2.552-4.502
	非処理葉	0.03	0.020	非処理果実	0.05	0.005
	果実	0.01	0.008	茎葉部	0.01	<0.001
	冠部	<0.01	0.010	冠部	0.02	0.003
	根部	ND	ND	根部	ND	ND
	土壌	ND	ND	土壌	0.07	<0.001
	合計	95.96	-	合計	91.64	-
[propenyl- ^{14}C] ピリダリル	処理葉	91.43	326.706-401.109	処理果実	92.50	2.008-2.727
	非処理葉	0.02	0.010	非処理果実	0.03	0.002
	果実	0.02	0.007	茎葉部	0.01	<0.001
	冠部	<0.01	0.006	冠部	<0.01	<0.001
	根部	<0.01	0.002	根部	ND	ND
	土壌	ND	ND	土壌	ND	ND
	合計	91.47	-	合計	92.55	-

ND=検出せず

%は処理量に対する割合

ppm 値は残留量のピリダリル換算値

代謝：ピリダリルはイチゴの果実、葉および土壌においてほとんど代謝されず未変化体として存在した。

代謝物としては と極性化合物が若干量生成した。

代謝物分布については各処理につき PHI の違いによる分析結果に顕著な差異は認められなかった。

葉面処理 PHI 7 日目		果実処理 PHI 7 日目	
[phenyl- ¹⁴ C]	[propenyl- ¹⁴ C]	[phenyl- ¹⁴ C]	[propenyl- ¹⁴ C]
%	%	%	%
(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
合計			

	[phenyl- ¹⁴ C]		[propenyl- ¹⁴ C]	
	%	ppm	%	ppm
土壤-1				
土壤-2				
土壤-3				
果実				
茎葉部				
冠部				
根部				
合計				

代謝分解経路図

【参考データ】植物代謝物の作物残留データ

1. 植物代謝物の作物残留

1) 分析の原理と操作概要

試料をアセトンで抽出し、ヘキサンで分配、濃縮後、シリカゲルカラムで精製して、ガスクロマトグラフ（ECD）を用いて定量する。

2) 分析対象の化合物

3) 残留試験結果

作物名 (栽培形態) (分析部位) 年 度	剤型(有効成分) 希釈倍数 又は使用量	試料調製場所	使用 回数	経過 日数	分析結果 (ppm)			
					公的分析機関		社内分析機関	
					最高値	平均値	最高値	平均値
					残留農薬研究所		住友化学工業株式会社	
キャベツ (露地) (葉球) 平成12年度	707アール(10%) 1000倍 150L/10a 散布	岩手植防	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	0.03	0.02
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	1	0.01	0.01	0.04	0.04
			4	3	0.02	0.02	0.02	0.02
			4	7	0.03	0.02	0.04	0.04
		日植防(牛久)	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	0.02	0.02
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
はくさい (露地) (莖葉) 平成12年度	707アール(10%) 1000倍 150L/10a 散布	岩手植防	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		長野植防	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	0.01	0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
レタス (施設) (莖葉) 平成12年度	707アール(10%) 1000倍 150L/10a 散布	岩手植防	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	3	0.01	0.01	0.02	0.02
			1	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	0.02	0.02	<0.01	<0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		日植防(牛久)	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	3	0.02	0.02	0.01	0.01
			1	7	0.02	0.02	0.02	0.02
			1	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	0.03	0.03	0.02	0.02
			2	14	0.02	0.02	0.02	0.02
			2	21	0.01	0.01	<0.01	<0.01

作物名 (栽培形態) (分析部 位) 年 度	剤型(有効成 分量) 希釈倍数 又は使用量 使用方法	試料調製場所	使用 回数	経過 日数	分析結果 (ppm)			
					公的分析機関		社内分析機関	
					最高値	平均値	最高値	平均値
(葉部) 平成12年度	150L/10a 散布	日植防(牛久)	1	7	0.10	0.10	0.04	0.04
			1	14	0.04	0.04	0.04	0.04
			2	14	0.05	0.05	0.05	0.04
			2	21	0.05	0.04	0.04	0.04
			2	28	<0.01	<0.01	0.01	0.01
			0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	3	0.04	0.04	0.03	0.03
			1	7	0.05	0.05	0.03	0.03
			1	14	0.03	0.03	0.02	0.02
			2	14	0.03	0.02	0.02	0.02
			2	21	0.01	0.01	<0.01	<0.01
			2	28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
だいこん (露地) (根部) 平成12年度	7077ℓ(10%) 1000倍 150L/10a 散布	新潟高冷 日植防(牛久)	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			1	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	21	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	28	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
菜ねぎ (露地) (莖葉) 平成12年度	7077ℓ(10%) 1000倍 100L/10a 散布	三重科技セ 兵庫植防	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	0.03	0.03	0.02	0.02
			2	7	<0.01	<0.01	0.04	0.04
			2	14	<0.01	<0.01	0.03	0.03
			4	3	0.05	0.05	0.05	0.05
			4	7	<0.01	<0.01	0.06	0.06
			4	14	<0.01	<0.01	0.04	0.04
			0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	0.06	0.06
			2	7	0.01	0.01	0.03	0.03
			2	14	<0.01	<0.01	0.03	0.03
			4	3	0.06	0.06	0.08	0.08
			4	7	0.03	0.03	0.07	0.07
			4	14	0.02	0.02	0.08	0.08

作物名 (栽培形態) (分析部位) 年 度	剤型(有効成分) 希釈倍数 又は使用量 使用方法	試料調製場所	使用回数	経過日数	分析結果 (ppm)			
					公的分析機関		社内分析機関	
					最高値	平均値	最高値	平均値
					残留農業研究所		住友化学工業株式会社	
根深ねぎ (露地) (茎葉) 平成12年度	フロアブル(10%) 1000倍 散布	日植防(牛久)	0	—			<0.01	<0.01
			2	3			<0.01	<0.01
			2	7			<0.01	<0.01
			2	14			<0.01	<0.01
			4	3			<0.01	<0.01
			4	7			<0.01	<0.01
			4	14			<0.01	<0.01
			4	14			<0.01	<0.01
		鳥取農試	0	—			<0.01	<0.01
			2	3			0.02	0.02
			2	7			0.02	0.02
			2	14			0.01	0.01
			4	3			0.03	0.02
			4	7			0.01	0.01
			4	14			0.01	0.01
			4	14			0.01	0.01
なす (施設) (果実) 平成12年度	フロアブル(10%) 1000倍 散布	日植防(高知) 202L/10a	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		日植防(宮崎) 200L/10a	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
トマト (施設) (果実) 平成13年度	フロアブル(10%) 1000倍 散布	岐阜植防 300L/10a	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		日植防(宮崎) 224.5L/10a	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ピーマン (施設) (果実) 平成13年度	フロアブル(10%) 1000倍 200L/10a 散布	岩手植防	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		長野植防	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

作物名 (栽培形態) (分析部位) 年 度	剤型(有効成分) 希釈倍数 又は使用量 使用方法	試料調製場所	使用 回数	経過 日数	分析結果 (ppm)			
					公的分析機関		社内分析機関	
					最高値	平均値	最高値	平均値
(果実) 平成12年度	散布		2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
		奈良植防 150L/10a	0	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			2	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	3	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
			4	7	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

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工業株式会社にある。

3. 土壌中運命に関する試験

(1) ピリダリルの土壌における代謝・分解試験

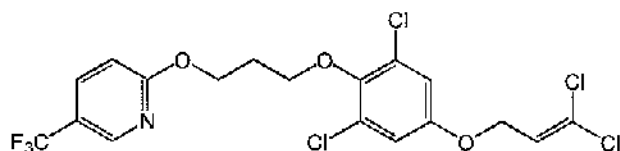
(資料Ⅲ-1)

試験機関: 住友化学工業株式会社

報告書作成年: 2001 年

供試標識化合物: [pyridyl- ^{14}C]ピリダリル、[phenyl- ^{14}C]ピリダリル
および [propenyl- ^{14}C]ピリダリル

構造式:



化学名: 2-[3-[2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroprop-2-enyloxy)phenoxy]propoxy]-5-(trifluoromethyl)pyridine

	[pyridyl- ^{14}C]	[phenyl- ^{14}C]	[propenyl- ^{14}C]
標識位置	ピリジル環の 2, 6 位	フェニル環	プロペニル基の 2 位
放射化学的純度			
比放射能			

供試土壌: 牛久畑地上壌

方法:

試験溶液の調製: 各 ^{14}C -S-1812 をアセトニトリルに溶解させて、濃度 0.07 ~ 0.12 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ の処理液を調製した。

処理方法: 水分調整した各土壌サンプル (乾土 20 g) に乾土あたり 0.2 ppm (最大慣行施用量である 200 g a. i. /ha で散布し、深さ 10 cm の土壌層に均一に分布すると仮定した場合の濃度に相当) となるように添加し、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ の暗所で 180 日間インキュベーションした。

採取時期: 処理後 0, 14, 29 または 30, 59 または 61, 120 および 180 日

分析方法:

分布および代謝：

処理量に対する割合 (%)

	処理量に対する割合 (%)								
	pyridyl 7A'ル			phenyl 7A'ル			propenyl 7A'ル		
	0	120	180	0	120	180	0	120	180

は最大で添加放射エネルギーの %及び %が検出された。

pyridyl ラベル特有の代謝・分解物である $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ は処理後 61 日目に添加放射能量の 1.5% に達した後減少し、180 日目には 0.1% であった。これらはさらに二酸化炭素まで無機化されるか、もしくはは土壤に強固に結合した。

消失半減期は pyridyl ラベル、phenyl ラベルおよび propenyl ラベルでそれぞれ 93.3 日 ($r^2=0.966$)、174.3 日 ($r^2=0.915$) および 148.2 日 ($r^2=0.976$) と計算された。

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

代謝分解経路図

4. 水中運命に関する試験

(1) ピリダリルの加水分解運命試験

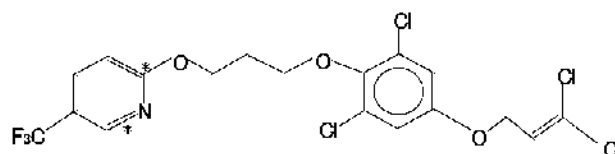
(資料Ⅳ-1)

試験機関： Valent U.S.A. Corporation

報告書作成年：2002 年

供試標識化合物： [pyridyl-¹⁴C]ピリダリル

構造式：



*： 標識位置

化学名： 2-[3-[2,6-dichloro-4-[(3,3-dichloroallyl)oxy]phenoxy]propoxy]-5-(trifluoromethyl)-pyridine

比放射能：

放射化学的純度：

供試水溶液： (pH 5.0) 0.01 M 酢酸緩衝液

0.01M 酢酸ナトリウム／0.01 M 酢酸

(pH 7.0) 0.01 M ホウ酸緩衝液

0.01 M ホウ酸／0.01 M 塩化カリウム

(pH 9.0) 0.0125 M ホウ酸緩衝液

0.1M HCl／0.025 M Na₂B₄O₇・10H₂O

試験方法： ピリダリルの水溶解度は 0.15 µg/L と極めて低いため、試験容器壁への吸着を極力抑え、加水分解挙動を評価できる試験系として、予備検討の結果から、被験物質濃度 4 µg/L、溶解補助剤として 10%アセトニトリルを用いた。あらかじめ滅菌した 250 mL 容褐色試験瓶に、[pyridyl-¹⁴C]ピリダリルのアセトニトリル溶液および pH 5、7、9 の各滅菌緩衝液を加え、被験物質濃度を約 4 µg/L に調製した。これらの瓶を 25℃、暗条件下の水浴中で 30 分間振盪し、続いて 25±1℃ のウォークイン・インキュベーターに移して静置した。処理後 0、2、5、9、14、30 日に ¹⁴C 濃度測定用に一定量を採取し LSC 分析に供した。さらに、[pyridyl-¹⁴C]ピリダリルおよびその分解物は非標識標品との TLC コクロマトグラフィーで同定・定量し、非標識標品との HPLC コクロマトグラフィーにより同定した。

分解半減期は一次反応速度式を用い、最小二乗法により外挿した。

試験結果： 抽出及び分析方法の概略図を図 1 に、各緩衝液中のピリダリルの量を表 1 に示す。ピリダリルは本試験条件下では顕著な分解は認められず、加水分解に対して安定であった。pH 5、7 および 9 において 30 日後のピリダリルはそれぞれ添加量に対して平均 96.8%、96.3% および 95.8% であった。試験期間中、物質収支は良好であり、試験系の滅菌性の維持も確認した。

ピリダリルの加水分解半減期は、pH 5 で 4.0 年 ($r^2=0.7744$)、pH 7 で 3.3 年 ($r^2=0.9603$)、pH 9 で 2.9 年 ($r^2=0.900$) と算出され、いずれの pH においても 25℃における加水分解半減期は 1 年以上と推定された。

図 1 抽出及び分析方法の概略図

表 1 各緩衝液中のピリダリル量*

経過日数 (H)	添加 ^{14}C に対する割合 (%) **		
	pH 5	pH 7	pH 9
0	98.2	98.0	97.5
2	98.0	97.7	97.6
5	98.2	97.9	97.8
9	98.4	97.6	97.4
14	97.9	97.2	97.1
30	96.8	96.3	95.8

* 回収 ^{14}C を 100 としたときのピリダリルの割合

** 数値は 2 連の平均値で示した。

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

(2) ピリダリル (ピリジルラベルおよびフェニルラベル) の水中光分解試験

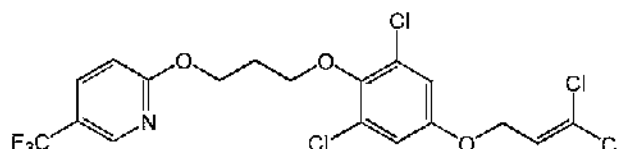
(資料IV-2)

試験機関：PTRL West, Inc.

報告書作成年：2002年 [GLP 対応]

供試標識化合物：[pyridyl-¹⁴C]ピリダリルおよび[phenyl-¹⁴C]ピリダリル

構造式：



化学名：2-[3-[2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyl)oxy]propoxy]-5-(trifluoromethyl)pyridine

	[pyridyl- ¹⁴ C]	[phenyl- ¹⁴ C]
標識位置	ピリジル環の2および6位	フェニル環
放射化学的純度		
比放射能		

供試水：滅菌緩衝液 (pH 7) および滅菌フミン酸水溶液 (SHW) (pH 7)

緩衝液；pH 7-0.01M ホウ酸緩衝液

(0.01M ホウ酸/0.01M 塩化カリウム)

光源：キセノンランプ (赤外光および 290 nm 以下の光を除去するためのフィルターを使用)

光強度：531 W/m² (波長範囲 300~800 nm)

方法：

溶液の調製：ピリダリルの水溶解度は 0.15 µg/Lと極めて低いため、試験容器壁への吸着を極力抑え、水中光分解挙動を評価できる試験系として、予備検討の結果より、溶解補助剤として10%アセトニトリルを加えて、濃度 0.004 µg/mLの試験溶液を調製した。

照射方法：試験容器として光照射区には石英ガラス製試験管、暗対照区にはホウ珪酸ガラス製褐色瓶を使用し、エチレングリコールトラップ、10% 水酸化カリウム水溶液トラップと接続して揮発性物質を捕集した。試験温度は 25±1℃、光照射は明 12 時間・暗 12 時間の周期で行った。試験期間は 30 日間であった。ただし、[phenyl-¹⁴C]・光照射区の pH 7 緩衝液および SHW は物質収支が低か

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工業株式会社にある。

ったため、追加サンプルを調製し、pH 7 緩衝液で 9 日間、SHW で 7 日間の試験を行った。SHW サンプルにはエチレングリコールトラップ、キシレントラップ、ポリウレタン (PUF) 及び 10% 水酸化カリウム水溶液トラップを、pH 7 緩衝液サンプルにはキシレントラップ、XAD-4 及び 10% 水酸化カリウム水溶液トラップをそれぞれ揮発性物質捕集用トラップとして接続した。分析においては、抽出操作を行わず、直接 HPLC 分析に供した。また、暗対照区における物質収支の低下の原因を調べるために、[phenyl- ^{14}C] の SHW・暗対照区の密封したサンプルを追加調製し 30 日間試験を行った。

光照射区の分析日：

[pyridyl- ^{14}C]・pH 7 緩衝液	0、3、8、14、21 および 30 日
[pyridyl- ^{14}C]・SHW	0、7 時間、1、2、3、8、14 および 30 日
[phenyl- ^{14}C]・pH 7 緩衝液	0、3、7、13、21 および 30 日
[phenyl- ^{14}C]・pH 7 緩衝液 (追加)	0、1、3、5、7、9 日
[phenyl- ^{14}C]・SHW	0、6 時間、1、2、3 および 7 日 (1～7 日は追加サンプルを分析)

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工業株式会社にある。

分析方法：

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

半減期の算定方法：

ピリダリルが一次反応速度により分解すると仮定して、その分解速度定数および半減期を Microsoft Excel[®] version 7.0 で算出した。

結果：

分布：光照射区における物質収支は、[pyridyl-¹⁴C]の pH 7 緩衝液および SHW サンプル、[phenyl-¹⁴C]の pH 7 緩衝液および SHW サンプルにおいてそれぞれ平均 $97.8 \pm 7.7\%$ 、 $93.8 \pm 4.5\%$ 、 $88.8 \pm 6.7\%$ および $93.2 \pm 6.3\%$ であった。

暗対照区における物質収支は光照射区よりも低かった。密封した [phenyl-¹⁴C]・SHW・暗対照区の追加サンプルでも物質収支の減少が起こり、容器壁の洗浄溶媒について種々検討したが ¹⁴C 回収率は改善されず、暗対照区における物質収支の減少は容器壁面への不可逆的な吸着によることが示唆された。

[pyridyl ¹⁴C]・光照射区の放射能分布（処理量に対する割合）

試験水	pH 7 緩衝液			SHW (pH 7)		
照射口数	3日目	5日目	7日目 (最終日)	1日目	3日目	7日目 (最終日)
有機層	NA	NA	NA	NA	NA	NA
水層	78.5	75.6	79.1	59.8	79.4	55.2
洗浄液	10.1	8.0	9.4	29.0	5.4	4.1
KOH トラップ	1.6	7.1	6.0	0.9	9.4	26.4
EG トラップ	-	-	-	0.0	0.1	0.7
キシレントラップ	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
PUF トラップ	-	-	-	0.1	0.1	0.0
XAD-4 トラップ	0.0	0.1	0.0	-	-	-
総回収率	90.2	90.8	94.5	89.2	94.3	86.3

EG: エチレングリコール

数値は3連の平均値 (フミン酸水溶液・30日目については1連の値)

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工業株式会社にある。

NA：有機溶媒による抽出は行っていない
-：これらのトラップを使用していない

代謝：

[pyridyl-¹⁴C]・光照射区の分解物組成（処理量に対する割合）

	pH 7 緩衝液			SHW (pH 7)		
	8 日目	14 日目	30 日目	1 日目	3 日目	30 日目
総回収率						

上表のSHWサンプルの（未同定分解物）はHPLC分析から処理量の %未満の数種類
の成分が含まれていた。

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工業株式会社にある。

[phenyl- ^{14}C]・光照射区の分解物組成（処理量に対する割合）

	SHW (pH 7)		
	1 日目	3 日目	7 日目 (最終日)

上表のSHWサンプルの（未同定分解物）はイオン排除クロマトグラフィーにより処理量の %未満の種類の成分が含まれていた。

[phenyl- ^{14}C]・光照射区の分解物組成（処理量に対する割合）

	pH 7 緩衝液		
	3 日目	5 日目	7 日目 (最終日)

[phenyl- ^{14}C]・pH 7 緩衝液の追加試験結果から、物質収支の低下は、サンプルの操作中に失われる試験水中に溶存する $^{14}\text{CO}_2$ に起因すると考えられた。また、未同定分解物 U-1 はイオン排除クロマトグラフィーにより処理量の %未満の複数成分から、U-2 は HPLC 分析から処理量の %未満の少なくとも 2 成分からそれぞれ構成されていた。

暗対照区では、ピリダリルの分解は遅く、試験終了時に処理量の >71.0% が残存していた。一方、処理量の 3.7% 以上の分解物は認められず、ピリダリルの減少は分解によるものではなく、被験物質の容器壁面への不可逆的な吸着によるものと考えられた。

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

代謝分解経路図

緩衝液における主要な光分解反応(直接光分解)は、
 および への
 分解であった。なお、 および への分解は少量であ
 った。ピリジル部分を有する分解物(および)はさらなる光分解を
 受けにくいことがわかった。フェニル部分を有する分解物(および
)は非常に光分解を受けやすいと考えられた。
 フミン酸の添加により(間接光分解)、 および は処
 理量の>10%に増加した。また、 および の分解速度がフミン酸の
 存在により増加した。

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

3)推定半減期

試験区	光照射区		暗対照区
	人工光照射	太陽光換算*	
[pyridyl- ¹⁴ C]、 pH 7 緩衝液	3.4 日	9.1 日	408 日
[pyridyl- ¹⁴ C]、 SHW (pH 7)	1.3 日	3.5 日	94.9 H
[phynyl- ¹⁴ C]、 pH 7 緩衝液	3.2 日	8.6 H	-
[phynyl- ¹⁴ C]、 SHW (pH 7)	1.4 日	3.8 日	-

* 北緯 35° 春の太陽光換算値

(3) ピリダリル(プロペニルラベル)の水中光分解試験

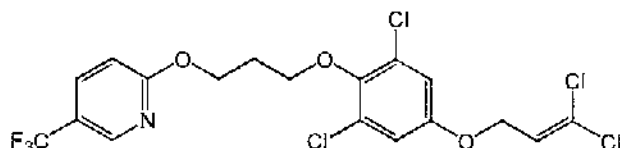
(資料IV-3)

試験機関：PTRL West, Inc.

報告書作成年：2002 年 [GLP 対応]

供試標識化合物：[propenyl ^{14}C]ピリダリル

構造式：



化学名：2-[3-[2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyl)oxy]propoxy]-5-(trifluoromethyl)pyridine

標識位置：プロペニル基の2位

放射化学的純度：

比放射能：

供試水：滅菌緩衝液 (pH 7) および滅菌フミン酸水溶液 (SHW) (pH 7)

緩衝液：pH 7-0.01M ホウ酸緩衝液

(0.01M ホウ酸/0.01M 塩化カリウム)

光源：キセノンランプ (赤外光および 290 nm 以下の光を除去するためのフィルターを使用)

光強度：496 W/m² (波長範囲 300~800 nm)

方法：

溶液の調製：ピリダリルの水溶解度は 0.15 µg/L と極めて低いため、試験容器壁への吸着を極力抑え、水中光分解挙動を評価できる試験系として、予備検討の結果より、溶解補助剤として10%アセトニトリルを加えて、濃度 0.004 µg/mL の試験溶液を調製した。

照射方法：試験容器として光照射区には石英ガラス製試験管、暗対照区にはホウ珪酸ガラス製褐色瓶を使用し、エチレングリコール (EG) トラップ、キシレントラップ、ポリウレタン (PUF) および 10% 水酸化カリウム水溶液 (KOH) トラップと接続して揮発性物質を捕集した。試験温度は 25±1℃、光照射は明 12 時間・暗 12 時間の周期で行った。試験期間は pH 7 緩衝液で 14 日間、SHW で 7 日間であった。

光照射区の分析日：

pH 7 緩衝液	0、3、5、7、10 および 14 日
SHW	0、6 時間、1、2、3 および 7 日

分析方法：

半減期の算定方法：

ピリダリルが一次反応速度により分解すると仮定して、その分解速度定数および半減期を Microsoft Excel[®] version 7.0 で算出した。

結 果：

分布：光照射区における物質収支は、pH 7 緩衝液および SHW サンプルにおいてそれぞれ平均 $92.6 \pm 2.9\%$ および $94.7 \pm 5.1\%$ であった。

被験物質の容器壁面への不可逆な吸着により、暗対照区サンプルの物質収支は対応する光照射区サンプルより低かった。

光照射区の放射能分布（処理量に対する割合）

試験水	pH 7 緩衝液			SHW (pH 7)		
	0日目	5日目	14日目	0日目	1日目	7日目
水溶液	90.1	81.9	74.1	93.8	92.9	77.7
洗浄液	3.9	5.0	2.0	4.8	7.1	1.7
KOHトラップ	—	3.8	10.6	—	1.0	2.4
EGトラップ	—	1.7	2.8	—	0.3	2.2
キシントラップ	—	0.3	1.9	—	0.2	0.8
PIIF 抽出液	—	0.6	0.2	—	0.2	0.9
総回収率	94.0	93.1	91.5	98.5	101.5	85.5

数値は2連の平均値

—：これらのトラップを使用していない

代謝：

光照射区の分解物組成（処理量に対する割合）

	pH 7 緩衝液			SHW (pH 7)		
	5日目	10日目	14日目	1日目	2日目	7日目

pH 7緩衝液サンプルにおいて、上表の はイオン排除クロマトグラフィーにより数種類の成分から構成され、主成分は (14日目に処理量の %)であり、他の分解物もいずれも処理量の %未満であった。また、 はHPLC分析により処理量の を超えない つの成分で構成されていた。

フミン酸サンプルにおいて、上表の はイオン排除クロマトグラフィーにより数種類の成分から構成され、主成分は (7日目に処理量の %)であり、他の多

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工業株式会社にある。

数の分解物もいずれも処理量の　％未満であった。また、　はHPLC分析によりおよそ1：1の比の2つの成分から構成され、うち1つの成分は　であった(7日目に処理量の　％)。

暗対照区では、ピリダリルの分解は遅く、試験終了時に処理量の>81.7%が残存していた。処理量の 2.1%を超える分解物が認められず、ピリダリルの減少は分解によるものではなく、被験物質の容器壁面への不可逆的な吸着によるものであると考えられた。

代謝分解経路図

緩衝液中における主要な光分解反応(直接光分解)は、および
の生成であり、その後、も生成した。フミン酸添
 加により(間接光分解)、が生成した。 および
は、SHW 中では および他の に速やか
 に光分解されるため、ほとんど存在しなかった。
 SHW 中では が生成し、さらに および他の極性有機酸が生成する
 と考えられる。

3) 推定半減期

試験区	光照射区	
	人工光照射	太陽光換算*
pH 7 緩衝液	2.3 日	5.8 日
SHW (pH 7)	1.6 日	4.0 日

* 北緯 35°春の太陽光換算値

V. 土壌吸着性試験

ピリダリルの土壌吸着性に関する試験成績は、次の理由により、省略できると考えられる。

省略理由：

ピリダリル原体の水溶解度が非常に小さい (0.15ppb) ため、国内試験ガイドラインで規定されているOECDガイドライン106法に従ったBatch法の試験では、以下のとおり、水溶液中の放射能の測定は定量限界以下となると予想される。。

従って、国内試験ガイドラインに準拠して、ピリダリルの土壌吸着係数を測定することはできないことから、当該試験成績を省略致します。

【ピリダリル原体をOECDガイドライン106法に準じて実施した場合の予想】

1. 前提及び試験条件

- | | |
|--------------------------------|---|
| (1) 当該原体の水溶解度 | 0.15 p p b |
| (2) 試験設定濃度の最高濃度 | 0.075 p p b
→当該ガイドライン/paragraph 52により最高濃度は水溶解度の1/2以下と規定されているため。 |
| (3) 試験設定濃度の最低濃度 | 0.00075 p p b
→当該ガイドライン/paragraph 72により最高濃度と2オーダー離れている必要があると規定されているため。 |
| (4) 検体の比放射能 | 10.2MBq/mg=612000dpm/ug |
| (5) LSCでの ¹⁴ Cの定量限界 | 50 d p m
→一般的なLSCのバックグラウンドを30dpmとし、定量限界をバックグラウンドの約1.5倍とする。 |
| (6) 土/水比 | 1 : 100
→吸着能が大きいと考えられるため、GLのParagraph 41に規定されている最大比である1 : 100を採用。 |

2. 予想される結果

- (1) 土/水比=1 : 100で仮に水溶液量を100mLとすると、最低濃度の0.00075ppbでは総放射エネルギーは45.9 d p mとなる。
- (2) 実際のLSC測定に供することのできるサンプル量は最大10mL程度であり、10mLの放射エネルギーは4.59dpmとなる。
- (3) 土壌への吸着による水相中放射能の減少を考慮すると仮に90% (ガイドライン上の仮定paragraph 53) 吸着すると水相中の全放射エネルギーは0.459 d p mとなると予想される。

- (4) 一方、水相を抽出するとし、抽出効率が100%と仮定しても抽出相中の放射エネルギーは4.59 dpmとなる。
- (5) そのため、LSCでの定量限界(50 dpm)を考えると、放射能の測定は定量限界以下となり、OECDガイドライン106法の試験実施は不可能と考えられる。

以上

ピリダリルの動植物および土壌における代謝分解のまとめ

ピリダリルの哺乳動物、植物および土壌による代謝・分解は下記の通りであり、予想経路を図1に、また、結果の概要は添付の表にまとめた。

哺乳動物：

フェニル基、プロペニル基およびピリジル基 ^{14}C 標識体を用いて、ラットにおけるピリダリルの代謝を調べた。ピリダリルは、哺乳動物の体内で速やかに代謝・排泄された。投与後初期にはピリダリルは肝臓、副腎および脂肪に比較的高濃度分布したが、脂肪以外の組織では速やかに消失した。 ^{14}C 標識ピリダリルを毎日一回 14 日間反復投与すると、脂肪中の放射能は比較的高濃度となるが 14 日間ではほぼ定常濃度となり、投与終了後は半減期 11 日で消失した。他の臓器組織においては投与開始後 10 日以内に低濃度で定常状態となり、投与終了後は速やかに消失した。ピリダリルは体内で以下の代謝反応を受けた。(1)

- (2) (3) (4) (5) (6) (7)

。主要代謝物は、(1)で生成する および(2)で生成する CO_2 であった。プロペニル基部分は代謝されてアミノ酸、脂質および糖類といった生体成分となり、再利用されて最終的には CO_2 として排泄された。代謝分解および体内動態に性差は認められなかった。ピリダリルのラットにおける経口吸収率は、胆汁排泄試験の結果から 65.1%以上と考えられた。

植物：

プロペニル基 2 位の炭素あるいはフェニル環炭素を ^{14}C で標識したピリダリルを用いてハクサイ、トマト、イチゴにおける代謝試験を行なった。

ハクサイとトマトは作物全体にスプレー処理、イチゴは葉面、果実および土壌混和処理により調べた。いずれの作物、処理形態においてもピリダリルはプロペニル基の脱離により に代謝された。ハクサイではプロペニル基の二重結合が開裂を受け に代謝された。また末端ピリジル環側鎖のエーテル部分の開裂によって生成する代謝物はフェニル環 ^{14}C 標識体を用いたいずれの代謝試験においても検出されなかった。主としてトマトではプロペニル基部分はさらに低分子化合物にまで代謝分解され、グルコースなどの生体成分を含む複数の極性代謝物に変換されたが、各植物面あたり 10%を超えることはなかった。尚、イチゴにおいてピリダリル並びにその土壌代謝物の植物への取り込みはほとんど認められなかった。

土壌：

牛久の畑地土壌にプロペニル基 2 位の炭素、ピリジル環 2,6 位あるいはフェニル環炭素を ^{14}C で標識したピリダリルを乾土あたり 0.2ppm の割合（最大慣行施用量 200g a.i./ha、1 回散布相当）で添加して 25℃の暗所に保管した。ピリダリルは土壌中で徐々に分解し、その消失半減期は 93-174 日であった。ピリダリルはプロペニル基が脱離によるの生成、これに続くフェノール性水酸基のメチル化（ ）もしくはピリジロキシ部分のエーテル結合の開裂を経て代謝分解された。尚、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。なお、プロペニル基およびフェニル環標識体由来特有の代謝物は検出されなかった。

ピリダリルは土壌中で、最終的には二酸化炭素にまで無機化されるか、あるいは土壌結合残渣を形成した。

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

図1 ピリダリルの代謝分解経路

ピリダリルの代謝概要

ピリダリルの代謝概要(続き)

ピリダリルの代謝概要(続き)

ピリダリルの代謝概要(続き)

ピリダリルの代謝概要(続き)

ピリダリルの代謝概要(続き)

ピリダリルの代謝概要(続き)

[付 1] ピリタリルの開発年表

〔付2〕ピリタリル毒性試験の実施年度一覧

【付2】ピリタリル毒性試験の実施年度一覧

〔付2〕ピリタリル毒性試験の実施年度一覧

〔付2〕ピリタリル毒性試験の実施年度一覧