

4. 水中運命に関する試験

4-1a. ピラクロストロビンの水中光分解運命(緩衝液中)

(代謝・分解 11)

試験機関: BASF 農業研究所(ドイツ)

[GLP 対応]

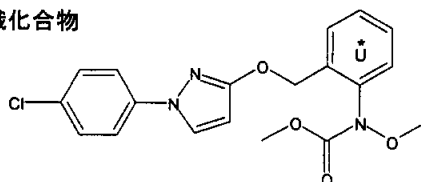
報告年: 1999 年

供試化合物:

^{14}C -標識 BAS500F;

Methyl-N-[[[1-(4-chlorophenyl)pyrazol-3-yl]oxy]-o-tolyl]-N-methoxycarbamate

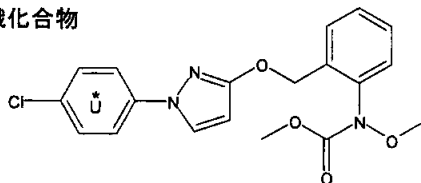
「T-環」標識化合物



放射化学的純度:

比放射能:

「C-環」標識化合物



放射化学的純度:

比放射能:

標識位置設定理由;

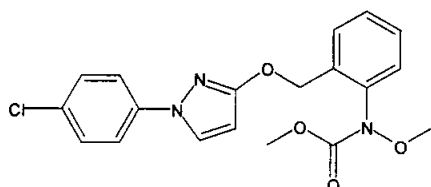
申請者注: 本抄録中において

「T-環」標識化合物で調製した試料溶液を「T-環」溶液,

「C-環」標識化合物を調製した試料溶液を「C-環」溶液として表記した。

非標識 BAS500F;

Methyl-N-[[[1-(4-chlorophenyl)pyrazol-3-yl]oxy]-o-tolyl]-N-methoxycarbamate



純度:

試験方法:

石英製蓋付き容器 10 個を長方形の温度調節器付のブロックに納め, うち 8 個の容器を pH5 酢酸緩衝液で調製した各試験溶液(約 $0.5 \mu\text{g/mL}$)で満たし, 滅菌フィルターで滅菌し, 0.5M NaOH で CO_2 を除去した湿潤空気を 1~2 泡/秒で通気した。残りの 2 個の容器には後述のアクチノメーター溶液を入れた。被験物質から発生する $^{14}\text{CO}_2$ 及びその他の揮発成分は吸収液(エチレングリコール, 0.5M H_2SO_4 , 0.5M NaOH)を入れた 3 本の吸収装置で捕集した。使用した全てのガラス器具は滅菌処理したものを使用した。

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

量子収率 (quantum yield) 測定のため、DULIN 及び MILL による化学アクチノメーター溶液 [PNA ($1 \cdot 10^{-5} \text{M}$) とピリジン ($5.94 \cdot 10^{-4} \text{M}$) の脱イオン水溶液] を 2 個の容器に入れ、被験物質溶液と同時に光照射した。この溶液では揮発性成分の捕集は行わなかった。

光照射にはキセノン灯を使用した。夏期の晴天日に相当する約 3mW/cm^2 とし、UV フィルターで $<290 \text{nm}$ の波長をカットし、波長域を $290 \sim 800 \text{nm}$ に設定して 25 日間継続照射をした。その間温度を $22 \pm 1^\circ \text{C}$ に保持した。暗条件対照試料溶液は $22 \pm 1^\circ \text{C}$ の人工気象室に保存し、試料採取時期、試料の数、及び滅菌度は照射試料と同様とした。

試験溶液試料及びアクチノメーター溶液を照射開始 0, 3, 6, 9, 24 時間, 3, 6, 10, 15, 18, 21, 25 日後に採取し、試験溶液は前処理をしないで直接分析した。全ての試験溶液について液体レーシオンカウンター (LSC) で放射能を測定し、HPLC で分解パターンを検討した。また、TLC 分析により HPLC 分析の結果を確認した。揮発性成分については、各測定時間ごとに捕集溶液について LSC で放射能を測定した。光分解物の構造解析は、質量分析並びに NMR 分析で行った。アクチノメーター溶液はその 1 部を採取し、分析まで冷蔵庫に保管し、HPLC で PNA 濃度の減衰を測定した。

被験物質及びその分解物の減衰速度を推定するため、「C-環」標識化合物及び「T-環」標識化合物それぞれについて 5-及び 7-コンパートメントモデルを適用し、本試験で用いた被験物質の移動及び分解パラメーターは ModelMaker v. 3 patch 3.0.3 プログラムで推定した。動態に関するパラメーターは MARQUARDT-NEWTON 法 (最小二乗法) で最適化した。

試験結果：

各標識化合物で調製した試験溶液の総投与放射活性の回収率、物質収支を「表 1」にまとめた。

表 1. 試験溶液の総投与放射能の回収率、物質収支

経過 日数	「C-環」溶液				「T-環」溶液			
	照射区試料			非照射 区試料	照射区試料			非照射 区試料
	水 中 %TAR	CO ₂	合計	水 中 %TAR	水 中 %TAR	CO ₂	合計	水 中 %TAR
0	100.0		100.0	100.0	100.0		100.0	100.0
3 時間	101.5	0.1	101.6	99.5	98.1	0.0	98.1	97.7
6	104.4	0.1	104.5	99.8	98.5	0.0	98.5	97.8
9	98.6	0.3	98.8	96.9	97.0	0.0	97.0	97.9
1 日	99.1	1.8	100.8	99.4	95.1	0.1	95.2	101.5
3	94.3	6.0	100.3	97.6	93.2	0.3	93.5	97.1
6	86.1	13.1	99.2	96.6	95.8	1.3	97.0	93.6
10	81.0	13.2	94.2	93.4	96.1	3.0	99.1	94.6
15	76.1	15.2	91.3	94.0	95.3	1.6	96.9	99.1
18	78.5	18.0	96.4	93.8	95.4	3.7	99.0	99.5
21	76.8	21.7	98.5	93.6	92.3	4.5	96.8	99.0
25	76.7	21.9	98.6	93.6	94.9	3.7	98.6	99.2
平 均			98.7	96.2			97.5	98.1

結果に見られるように、物質収支の平均は 97.5 及び 98.7% TAR であった。揮発性成分捕集液中

には CO₂ 以外の該当する放射能が検出されなかったもので、揮発性成分として CO₂ のみを測定した。「C-環」標識化合物の試験区では、NaOH 捕集液中の放射能が 6DAT 以降 10%TAR を超えたことから、CO₂ であるか否かについて 25DAT 試料を用いて BaCl₂・2H₂O による沈殿生成について検討した結果、Ba¹⁴CO₃ の沈殿生成が確認され、NaOH 捕集液中の放射性成分は ¹⁴CO₂ のみであった。また、全ての試料の菌数計測により、滅菌状態であることが確認された。

試験溶液の分析の結果得られた溶液中の分解物の特徴づけ及び同定の結果を「表 2-1、2-2」にまとめた。非照射の暗対照試料溶液については分解が認められなかった。

表 2-1. 「T-環」溶液の HPLC 分析結果 (注：数値は%TAR)

経過 日数	未同定 分解物	分解物 M62	分解物 M60	異性体 369TC	分解物 M76	分解物 M58	親化合物	CO ₂	マイナ- 分解物*1 合計	その他*2 (極性 物質 含む)
0							100.0	n. m.*3		
3 時間		3.54	12.46		14.07	4.43	39.69	0.0	23.44	0.42
6	3.00	12.32	22.79	1.11	14.80	12.80	3.82	0.0	25.32	2.54
9	2.48	12.06	21.72	1.21	13.37	12.85	4.69	0.0	25.27	3.31
1 日	5.29	13.87	27.62	1.63	3.73	20.28		0.1	20.34	2.36
3	7.94	14.60	27.94	5.04	3.25	17.50		0.3	15.11	1.86
6	9.10	16.79	31.05	6.55	1.73	11.72		1.3	13.67	5.16
10	8.77	11.69	38.32	5.90	0.61	4.68		3.0	18.04	8.09
15	6.13	12.89	39.59	6.47	1.54	9.03		1.6	12.52	7.20
18	7.33	9.47	38.26	5.30	0.44	2.69		3.7	11.86	20.25
21	6.64	3.94	44.50	5.01		2.99		4.5	13.08	16.16
25	6.15	7.99	37.44	6.92		2.78		3.7	14.52	19.12

*1. それぞれが 5%TAR を超えない

*2. それぞれが 7%TAR を超えない

*3. n. m.: 測定せず

表 2-2. 「C-環」溶液の HPLC 分析結果 (注：数値は%TAR)

経過 日数	分解物 M78	異性体 369TA	異性体 369TC	分解物 M76	分解物 M58	親化合物	CO ₂	マイナ- 分解物*1 合計	その他*1 (極性物 質含む)
0						94.07	n. m.*2	5.94	0.00
3 時間	6.17	5.56		20.69	13.22	10.39	0.1	37.89	6.04
6	15.63	7.90	1.58	12.75	22.69	2.43	0.1	26.13	15.30
9	17.80	6.45	2.37	11.84	21.23	0.60	0.3	24.34	13.94
1 日	26.56	3.91	5.14	5.64	23.42	0.54	1.8	13.47	20.38
3	25.32	1.24	7.41	3.98	19.50		6.0	10.57	26.23
6	24.16	1.74	7.34	4.49	18.95		13.1	8.96	20.41
10	3.03	2.43	7.33		2.20	1.34	13.2	4.89	59.81
15	7.91	2.64	7.68		0.31		15.2	7.23	49.93
18	8.48	2.53	6.31		6.31		18.0	3.19	51.62
21	7.97	2.58	7.00		1.14		21.7	7.26	50.86
25	5.15	4.03	6.47		3.68		21.9	0.00	55.84

*1. それぞれが 7%TAR を超えない

*2. n. m.: 測定せず

「表 2-1」に示した「T-環」溶液では、被験物質は 1 日後に完全に分解し、10%TAR を超える 4 種の主分解物；「M76」、「M58」、「M60」及び「M62」が検出された。「C-環」溶液(表 2-2)でも「T-環」溶

液と同様の結果で、被験物質は 1 日以内に殆ど分解し、10%TAR を超える 3 つのピーク成分が 1 日以内に検出され、それらは「M76」、「M58」及び「M78」であった。CO₂ への無機化は分解経路の一つであるが、顕著なものではなかった；「T-環」溶液で照射 25 日後約 4%TAR、「C-環」溶液で同約 22%TAR。別に検出されたのにピーク成分（「T-環」溶液で 17 本、「C-環」溶液では 15 本）について MS で確認した結果、いずれも 5~7%TAR を超えなかった（表中の「マイナー分解物合計」欄）。「表 2-1」及び「表 2-2」の「その他」は、特異構造（あるいは質量）と関係しない全てのピーク成分及び/あるいは偶発的に検出された成分で、クロマトグラム上で最初の 15 分以内に溶出した極性成分も含んでおり、「その他」に含めたいずれの成分も全ての試料採取時点において 7%TAR を超えなかった。

0~1DAT 試料について、HPLC 分析で認められた被験物質の分解挙動を TLC 分析で確認した結果を「表 3」にまとめ、比較のために HPLC の結果も記載した。TLC 分析の結果は HPLC 分析の結果と一致しており、照射 1 日後には被験物質は最早検出されなかった。

表 3. 照射区試料の TLC 分析による被験物質の減衰（注：数値は%TAR）

経過 日数	「C-環」溶液		「T-環」溶液	
	TLC 分析	HPLC 分析	TLC 分析	HPLC 分析
0	97.8	94.1	96.3	100.0
3 時間	8.9	10.4	15.4	39.7
6	4.6	2.4	4.5	3.8
9	1.2	0.6	4.8	4.7
1 日	n. d.	0.5	n. d.	n. d.
3	n. a.	n. d.	n. a.	n. d.

n. d. : 検出せず n. a. : 分析せず

前述のコンパートメントモデルにより、被験物質及び分解物「M78」、「M62」、「M58」、「M76」の分解速度を推定し、得られた推定半減期を「表 4」に示した。

表 4. ModelMaker による推定半減期（注：数値は日数）

	「C-環」溶液	「T-環」溶液	平均
親化合物	0.04	0.08	0.06
分解物 M76	0.22	0.34	0.28
分解物 M58	7.14	10.14	8.64
分解物 M78	4.62		—
分解物 M60		—*	
分解物 M62		30.67	—

*最適モデル (0.285) において k-37 の type-I エラーが大きすぎるため、適切な DT50 は算出不能

被験物質の量子収率は Dulin 及び Mill に従って算出し、計算は被験物質及びアクチノメーターの吸光度、アクチノメーター及び被験物質の分解速度、並びにアクチノメーターの量子収率に基づき行った。アクチノメーター溶液の分解速度は HPLC 分析の結果から一次動態に従って算出し、半減期の計算には ModelMaker プログラムを使用し、320nm のデータを計算に使用した。その結果、被験物質の量子収率は「 $\Phi_{ts} = 2.17 \times 10^{-1}$ 」と算出された。これら結果より、被験物質を含有する製剤のヨーロッパ中央部での使用時期である 4~8 月における被験物質の水系表層

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

における各月の光分解半減期は下記のように推定された。

月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月
推定半減期	1.70 日	0.93 日	0.66 日	0.66 日	0.75 日

光照射をしなかった暗対照区では分解は認められず、このことは被験物質が加水分解を受けない事を示している。

以上、被験物質の直接的光分解による分解は、半減期 0.06 日 (1.44 時間) と極めて速かった。数多くの分解物が生成し、異なる分子量の異性体の生成が確認されたが、10%TAR を超える主たる分解物は 5 個であった。

本試験の結果に基づく光分解における推定分解経路を「図 1」にまとめた。

図 1. ピラクロストロビンの水中における推定光分解経路

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

供試水：ろ過滅菌（0.2 μ m）した自然水（池の水）。

標識体	クロロフェニル標識体	トリル環標識体
採水場所	"Kleiner Waldsee" 池、Kastenberghede, 67105 Schifferstadt, ドイツ	
採水日	2002 年 7 月 16 日	2002 年 5 月 7 日
PH	8.0	7.9
総有機炭素 (mg/L)	13.7	14.1
NO ₃ (mg/L)	<0.10	0.15

試験方法：

試験装置

各被験物質を自然水に溶解して約 0.5 μ g/mL（水溶解度の約 1/5 相当）とし、空気の送排気口付きガラス容器（内径：約 23 mm、水試料層の厚さ：約 15 mm）に入れ、石英ガラスで密閉した。この溶液に CO₂ を除去した加湿空気（流量約 1-2 気泡/秒）を通して、3 種類の捕集液に導き、揮発性分解物を捕集した。

光照射は SUNTEST CPS+ を用い、キセノンランプから照射強度 約 3.0 mW/cm² (290 nm 以下の紫外線カット用の UV-フィルター使用し、290~1200nm を連続照射) を照射し（放射スペクトルは地上表面の夏日の太陽光の照射強度と同等である）、試験温度は 22 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C に設定した。

暗所対照試料は三角フラスコに入れ、同様の条件下の気象室で維持した。

試料の採取

照射 0, 0.125, 0.25, 0.375, 1, 3, 6, 10 及び 15 日後に試料を 2 連で採取した。これらの試料を用いて分解物の検索及び無菌性の確認を行った。

総放射能の測定及び分解物の同定

試験溶液及び捕集溶液の試料は精製しないで直接 LSC で放射能を計測し、又 HPLC で分析し、放射性成分の分離及び定量を行った。

同定/特徴づけは標品との HPLC コクロマトグラフィーを行い、保持時間の比較及び各画分の LC/ESI/MS/MS スペクトルと標品のスペクトルとの比較により同定した。

半減期の算定

時間に対する被験物質の残留濃度から半減期を算出した。

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

結 果

1) 滅菌維持の確認

各試験溶液の微生物汚染は認められなかった。

2) 残留放射能の物質収支

各採取時点における残留放射能の物質収支(処理放射能に対する残留%)は次表のとおりである。

試験区	残留画分	照射期間（日）								
		0	0.125	0.25	0.375	1	3	6	10	15
クロロフェニル標識体										
照射区	試験水	100.00	100.57	97.10	96.45	94.91	92.95	92.19	84.96	87.70
	揮発性物質	-	0.02	0.07	0.03	0.07	0.73	3.13	8.10	6.91
	総計	100.00	100.59	97.17	96.49	94.98	93.67	95.31	93.06	94.61
暗所 対照区	試験水	100.00	96.04	94.32	94.51	95.06	93.62	100.18	101.47	99.43
トリル環標識体										
照射区	試験水	100.00	96.10	97.58	96.22	99.66	96.50	94.59	95.99	93.68
	揮発性物質	-	0.01	0.01	0.00	0.00	0.10	0.20	3.16	4.25
	総計	100.00	96.11	97.59	96.23	99.66	96.60	94.79	99.15	97.93
暗所 対照区	試験水	100.00	96.35	96.81	95.60	98.55	94.92	93.91	91.90	91.87
分析結果は2点分析の平均値										

物質収支はいずれの時点ともに91%以上であった。

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

3) 放射性成分の分布及び同定/特徴づけ

同定された光分解物を次表に示す。

分解物名	照射期間（日）								
	0	0.125	0.25	0.375	1	3	6	10	15
クロロフェニル標識体									
377 613 (500M78)	-	5.2	9.8	20.9	11.1	5.4	6.8	4.9	11.6
413 038 (500M76)	-	16.5	25.0	22.4	15.8	9.1	3.5	8.6	0.0
分子量 339 (500M58)	-	6.5	12.0	10.2	7.6	4.8	0.4	0.0	0.0
BAS 500 F	100	59.2	35.8	16.8	5.7	1.6	6.3	2.9	8.6
CO ₂	-	0.02	0.07	0.04	0.07	0.7	3.1	8.1	6.9
その他 (極性物質含有)	-	13.3	14.6	26.2	54.8	72.0	75.3	68.7	67.6
トリル環標識体									
412 785 (500M62)	-	0.75	8.8	5.4	8.1	9.6	10.4	14.4	8.9
411 847 (500M60)	-	8.6	26.6	20.7	33.2	34.9	31.9	35.7	23.2
413 038 (500M76)	-	12.6	21.6	18.8	9.6	4.4	0.0	3.4	0.0
分子量 339 (500M58)	-	0.0	0.9	1.1	1.7	2.3	3.2	3.6	1.7
BAS 500 F	100	59.7	9.8	25.1	1.3	0.0	1.9	2.4	2.0
CO ₂	-	0.01	0.01	0.0	0.0	0.1	0.2	3.1	4.2
その他 (極性物質含有)	-	14.6	30.2	25.6	45.7	45.6	47.3	36.6	57.9

分析結果は 2 点分析の平均値

被験物質は速やかに分解し、3~4 個の分解物として同定された。これらは、更に分解され、CO₂へ無機化された。揮発性物質のほとんどは CO₂であった。

4) 光分解の半減期及び 90%分解時期

光分解の半減期及び 90%分解時期は次表のとおりである。

標識体	光照射区	
	DT ₅₀ (日)	DT ₉₀ (日)
クロロフェニル	0.16	0.54
トリル環	0.13	0.43
平均	0.15	0.49

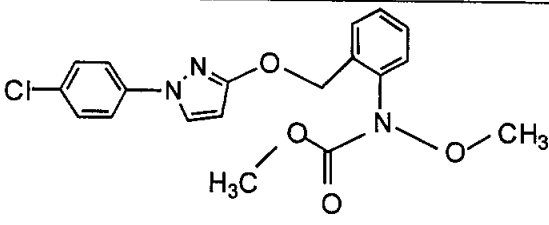
両標識体の光分解はきわめて早く、1 日以内 90%が分解した。

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

5) 光分解経路の推定

自然水中における光分解経路は直接光分解試験（緩衝液）で得られた経路と同じであった。

同定した主要分解物の構造を次表に示す。

識別名	分子量 [g/mol]	登録 No.	構 造
500M78		377 613	
500M62		412 785	
500M60		411 847	
500M58		-	
500M76		413 038	
親化合物	387	304 428	

ピラクロストロビンの水中における推定光分解経路

4-2. ピラクロストロピンの水/底質系における自然条件下での光分解運命試験 (代謝・分解 12)

試験機関: BASF 農業研究所 (ドイツ)

[GLP 対応]

報告年: 1999 年

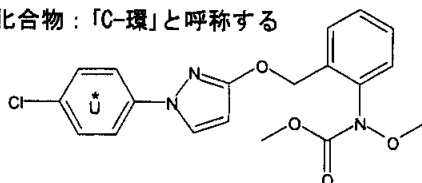
試験目的:

供試化合物:

^{14}C -標識 BAS500F;

Methyl-N-[[[1-(4-chlorophenyl)pyrazol-3-yl]oxy]-o-tolyl]-N-methoxycarbamate

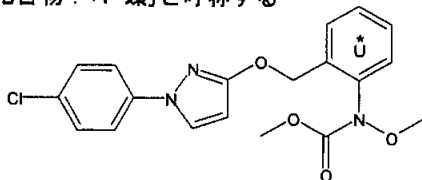
「C-環」標識化合物: 「C-環」と呼称する



放射化学的純度:

比放射能:

「T-環」標識化合物: 「T-環」と呼称する



放射化学的純度:

比放射能:

標識位置設定理由:

標識化合物の合成経路:

合成経路は本抄録 251~253 頁に記載した。

試験方法:

採取場所: ドイツ国 Kastenberghede の森の天然の池より水/底質相を採取し, 底質は 2mm の篩で篩別, 水相は 0.2mm 篩で濾過し, 試験容器に直ちに加えた。

採取試料の水質及び土質: 水相の pH, 溶存酸素, 酸化還元電位, 温度, 及び底質相の酸化還元電位並びに土質, 粒子系分布, 有機炭素, pH は以下のとおりであった。

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

底質相の土性：土性は砂土 (USDA 法) に相当する。

土 性：	USDA 分類；砂土	ドイツ分類；砂土/粘土質砂土
	<2 μm (粘土)； 5%	<2 μm (粘土)； 5%
	2~50 μm (シルト)； 2%	2~63 μm (シルト)； 2%
	50~2000 μm (砂土)； 93%	63~2000 μm (砂土)； 93%
粒度分布：	>200 μm ； 65%	
	20~200 μm ； 29%	
	6~20 μm ； 1%	
	2~6 μm ； 0%	
	<2 μm ； 5%	
有機態炭素 (%)：	0.4	
pH：	7.5	

更に、水相については順化期間中及び処理後の各試料の採取時にも測定した。底質については処理後の水相及び底質試料全量を採取時に酸化還元電位を測定した。これらの結果は以下のとおりであった。

水/底質系の特性：

(1) 試料採取当日

	水 相	底質相
温 度 (°C)：	23.2	—
pH：	8.58	—
溶存酸素 (mg/L)：	8.7	—
溶存酸素 (%)：	103	—
酸化還元電位 (mV)：	208	-165

(2) 順化期間中

	採取 1 日後		採取 3 日後	
	水/底質系	水系	水/底質系	底質なし
温 度 (°C)：	15.4~17.5	15.8~17.2	13.3~15.1	13.1~14.9
pH：	8.34~8.43	8.63~8.65	8.20~8.42	8.65~8.65
溶存酸素 (mg/L)：	7.8~8.3	9.0~9.5	7.5~8.3	9.6~10.1
溶存酸素 (%)：	80~87	91~101	76~81	96~96
酸化還元電位 (mV)：	187~192	186~188	258~263	256~261

注：数値は「水/底質系」は n=4, 「水系」は n=2 の最低値~最高値を示した。

(3) 処理後の各試料採取時の温度、pH 及び溶存酸素

処理後経過日数/時間	温度 (°C)	pH	溶存酸素 (%)
0 時間	13~16	8.20~8.65	83~1102
1 日	16~17	8.28~8.68	84~1100
2 日	16~17	8.22~8.64	79~195
3 日	14~15	8.19~8.66	75~195
7 日	約 17	8.14~8.72	72~198
10 日	16~18	8.27~8.76	21~197
14 日	17~19	8.23~8.69	58~196
21 日	18~19	8.23~8.70	54~196
30 日	約 20	7.85~8.64	36~192
45 日	約 21	7.93~8.53	50~195
62 日	約 21	8.62~8.85	89~1110

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

試験区の設定：採取試料を試験容器に加え、下記の試験区を設けた。

- ・水/底質系試験区： 底質相深度約 1.5cm(底質 300g)/水相深度約 15cm(水 1550L)
- ・水系試験区(対照区)： 水相のみ 1550L(底質なし)

これらの容器は水を満たした大きなプラスチック製の箱の中に 7 日間放置して、温度変動の少ない環境で平衡させた。その後、中央ヨーロッパの 5 月～7 月の温度及び日照に設定した人工気象室でインキュベートした。

処理濃度：

実使用場面における最大使用量 250g 成分/ha のほぼ 2 倍相当量となるように調製した各標識化合物のメタノール溶液を各容器の水面に添加した。この処理量は BBA 指針 IV, 5-1 に従い、深度 30cm の池の水相に均一に分布すると仮定(BBA 指針 IV, 5-1)して、約 160~170 μ g 成分/L の濃度に相当する。

試料の採取：各標識化合物を添加した試験系から次表のように試料を採取した。

試験系	試験容器	処理後経過時間													
		時間				日									
		0	3	6	9	1	2	3	7	10	14	21	30	45	62
水系	1	W	W		W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	WS
	2											W			WS
水/底質系	1	W				WS									
	2		W					WS							
	3			W					WS						
	4				W						WS				
	5						W						WS		
	6									W				WS	
	7											W			WS

w：水相試料のみ 50mL 採取

ws：残った水相及び底質相試料全量を採取

放射能の測定：水相試料は液体シンチレーションカウンター (LSC) で計測した。底質試料は抽出後、更に抽出し、遠心分離により上清(抽出可能放射能)と残渣(非抽出性放射能)に分け、直接または燃焼して LSC で計測した。

分解物の定量/同定/特徴付け：分析は当初高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で行ったが、分離が十分でなかったため、改めて全試料について高速薄層クロマトグラフィー (HPTLC) で分析、定量した。被験物質及び分解物の同定・特徴付けは標品とのコクロマトグラフ並びに HPLC/MS で行った。

分解・減衰速度の推定：

動態に関するパラメーターは
最小二乗法 で最適化した。

試験結果：

放射能の分布及び物質収支

各標識化合物の処理放射能に対する回収率、物質収支を「表 1-1, -2」にまとめた。

物質収支は「T 環」試験区(表 1-2)において、全ての試料採取時点とも処理放射能の>90%で、無機化がほとんど起きていないことを示していた。しかしながら、「C 環」試験区(表 1-1)では、処理 14 日後に処理放射能の 96%であったが、処理 62 日後には処理放射能の 77%に減少した。これは「C-環」部位が揮発性成分、恐らく CO₂に分解することを示唆しており、好気条件下での水中光分解運命試験(資料 11)の結果と同様であった。

更に、水相中の放射能が両標識化合物試験区で徐々に低下し、処理 62 日後の水中残留量は「C 環」試験区で処理放射能の 31%、「T 環」試験区で処理放射能の 46%となったのに対し、底質相における放射能の量及び分布は両標識化合物ともにほぼ同程度であった。このことから「C 環」の水相における速い減衰は、無機化によるものであることを示している。

底質相には、処理 1 日後に既に処理放射能の 10~11%が移行しており、処理 62 日後には約処理放射能の 46~47%となった。底質試料からは抽出可能放射能の大部分が

で抽出された。抽出可能放射能は処理 14 あるいは 30 日後には最大(処理放射能の 25~27%)に達し、その後徐々に低下した。

分解物の定量/同定/特徴付け

水/底質系における水試料及び底質試料の HPTLC 分析から得られた各相中の分解物の特徴づけ及び同定の結果を「表 2-1, 2-2」に、対照区として試験した水相のみ(底質相なし)の結果を「表 3-1, 3-2」にまとめた。

水相における両標識体の分解挙動は類似しており、処理 3 日後には処理した親化合物の約 50%が底質へ移行あるいは水中における光分解で消失した。光分解で多数の光分解物が生成した(約 18 個)が、多くは処理放射能の 5%を超えることはなかった。

水相において、「T 環」試験区(表 2-2)では、5 個の分解物(M07, M60, M59, M62, M76)が同定された。この内 M60, M62, M76 は 1 あるいは複数の試料採取時点で処理放射能の 10%を超えていた。しかし、M07 と M59 は処理放射能の 5%を超えることはなかった。M62 は実験終了まで増加傾向を示したが、他の全ての分解物は減少した。

「C 環」試験区(表 2-1)でも同様な結果が得られた。「T 環」試験区とは対照的に、「C 環」試験区では非常に極性の高い数個の未同定分解物がみられ、TLC プレーットの原点から移動せず、処理放射能の 10~13%に達した。しかし、極性物質用特殊カラムの使用により数成分に分離し、いずれも処理放射能の<10%であった。「T 環」試験区で、これらの極性物質が検出されなかったことから、これらの極性物質は親化合物が開裂した「C 環」部位の分解生成物であると考えられた。

底質試料では、水相で検出された分解物 M60, M59, M62, M76 は殆ど処理放射能の<1.0%と極めて微量で、これらの分解物が水相中においてのみ光反応により生成し、底質相へ移行あるいは吸着がないことを示している。底質相の未変化親化合物の量は処理後 7 日間で処理放射能の約 18%まで増加したが、その後急速に減衰し、処理 30 日後では処理放射能の<1%となった。

これは、親化合物が急速に M07 となるためと思われる。分解物 M07 は処理 7 日後から増え始め、処理 30 日後には処理放射能の 16~17% となったが、30 日以降は親化合物の残留が殆どないことから、分解物 M07 もこの時点以降減少した。

対照区として同様に試験した「水系のみ(底質相なし)」の結果を「表 3-1, 3-2」にまとめた。水系における分解物の生成は、水/底質系試験の場合と同様で、「C 環」試験区の放射能の減衰は、「C 環」部位の無機化を示唆していた。分解物 M07 の生成量は最大でも処理放射能の<6% で、実験終了時には減少した。M76 は処理 14 日後に処理放射能の 15~20% に達したが、処理 62 日後には処理放射能の約 4~6% に低下した。M60, M62(「T 環」試験区)及び未知極性成分(「C 環」試験区)は、実験終了時まで「水/底質系」試験区より量的に多かったが、これは被験物質の底質相への消失及び分解経路がないことによるものである。

推定半減期

得られた結果に基づくコンパートメントモデルによる推定半減期は下記のように算出された。

	推定半減期(日)
親化合物；水相中：	5
親化合物；底質相：	4
分解物 M60；水相中：	20
分解物 M62；水相中：	計算不能
分解物 M76；水相中：	14
分解物 M07；底質相：	99

以上、天然の池から採取した水/底質系に被験物質を実使用量の 2 倍量相当を添加し、自然の温度・日照に設定した試験条件下において、被験物質が水中に入った場合、光反応により極めて急速に極性物質を含む多くの分解物を生成すると同時に、底質相に吸着され、最終的に結合型残留物となり、被験物質の自然環境系における挙動が 2 つの主要な分解及び消失経路(光分解及び土壌吸着)に従っていることが明らかとなった。被験物質の推定半減期は水相で 5 日、底質相では 4 日であった。

本試験の結果に基づく実際の光及び温度条件下における水/底質系における被験物質の想定分解経路を「図 1」にまとめた。

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

表 1-1. 水/底質系「C-環」試験区における処理放射能の回収率, 物質収支
(注: 数値は処理放射能に対する%)

経過 日数	水 相	底 質 相					物質 収支
		ERR			RRR	合 計	
				合 計			
0	88.0						
3 時間	89.4						
6	87.1						
9	83.7						
1 日	82.8	10.2	0.4	10.6	0.5	11.1	93.9
2	76.7						
3	72.0	17.9	0.7	18.6	3.5	22.1	94.1
7	61.1	23.3	1.3	24.6	8.5	33.1	94.2
10	55.8						
14	50.2	23.3	1.3	24.6	21.1	45.7	95.9
21	45.1						
30	42.0	19.8	2.7	22.5	23.1	45.7	87.7
45	37.5	17.5	2.2	19.7	25.9	45.6	83.1
62	31.4	16.0	2.1	18.1	27.6	45.7	77.1

ERR: 抽出可能放射能

RRR: 非抽出性放射能

表 1-2. 水/底質系「T-環」試験区における処理放射能の回収率, 物質収支
(注: 数値は処理放射能に対する%)

経過 日数	水 相	底 質 相					物質 収 支
		ERR			RRR	合 計	
				合 計			
0	89.4						
3 時間	91.4						
6	90.6						
9	83.8						
1 日	81.2	9.6	0.3	9.9	0.4	10.3	91.4
2	80.9						
3	78.4	17.5	0.6	18.1	1.8	19.9	98.3
7	69.1	24.3	1.3	25.6	4.5	30.1	99.1
10	63.4						
14	59.6	23.2	1.5	24.7	13.6	38.2	97.8
21	57.3						
30	55.9	23.6	3.0	26.6	14.3	40.9	96.9
45	51.5	21.1	3.0	24.2	19.7	43.9	95.3
62	46.2	19.3	2.2	21.5	25.5	47.0	93.2

ERR: 抽出可能放射能

RRR: 非抽出性放射能

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

表 2-1. 水/底質系「C-環」試験区における HPTLC 分析結果 (注: 数値は処理放射能に対する%)

経過日数/分析相		放射能 *1	分 布						
			未同定 分解物*2 Rf 0.00	未同定 分解物*2 Rf 0.01	分解物 M76 Rf 0.18	未同定 分解物 Rf 0.27	親化合物 Rf 0.80	分解物 M07 Rf 0.89	その他 *3
0 時間	水 相	88.0	0.2	0.1	0.3		82.7	2.2	2.5
3		89.4	0.8	0.1	1.5		80.7	2.6	3.7
6		87.1	0.5		1.5		79.3	2.6	3.2
9		83.7	0.6		2.2		75.0	2.6	3.3
1 日	水 相	82.8	1.6		3.9	0.3	69.1	2.9	5.0
	底質相	10.6	0.0		0.1		9.5	0.7	0.3
2	水 相	76.7	1.6		5.9	0.2	58.2	3.0	7.7
3	水 相	72.0	3.0		9.0	0.5	46.2	2.9	10.4
	底質相	18.6	0.1		0.4	0.1	15.6	1.6	0.9
7	水 相	61.1	5.1	4.6	10.4	0.8	28.3	2.5	9.3
	底質相	24.6	0.1		0.7	0.4	17.5	4.1	1.7
10	水 相	55.8	7.8	9.9	11.1	1.2	14.9	2.1	8.9
14	水 相	50.2	6.6	7.2	11.4	1.7	12.5	1.9	9.0
	底質相	24.6	0.5		0.7	0.9	9.7	10.0	2.8
21	水 相	45.1	9.3	9.2	8.1	3.3	3.8	3.0	8.3
30	水 相	42.0	10.2	12.5	4.2	4.5	0.7	3.3	6.6
	底質相	22.5	0.6		0.5	1.5	0.8	15.9	3.1
45	水 相	37.5	7.3	10.5	2.8	5.8		3.1	8.0
	底質相	19.7	0.6	0.2	0.7	1.7	0.4	13.2	3.0
62	水 相	31.4	5.1	9.4	1.6	5.4		3.5	6.4
	底質相	18.1	0.5	0.1	0.5	1.6	0.3	12.2	2.9

*1. 「水相」は「総放射能」, 「底質相」は「抽出可能放射能」

*2. 複数のピークを含む極性成分

*3. 最大 13 個の微量成分の合計値; 各成分は処理放射能に対し「水相」で $\leq 3.0\%$, 「底質相」で $\leq 1.0\%$

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

表 2-2. 水/底質系「T-環」試験区における HPTLC 分析結果 (注: 数値は処理放射能に対する%)

経過日数/分析相		放射 活性*1	分 布							
			分解物 M76 Rf0.18	未同定 分解物 Rf0.26	分解物 M60 Rf0.31	分解物 M62 Rf0.44	分解物 M59 Rf0.56	親化合物 Rf0.80	分解物 M07 Rf0.87	その他*2
0 時間	水 相	89.4	0.1	0.1	0.2			85.2	2.4	1.5
3		91.4	1.3	0.1	0.9		0.8	84.0	2.7	1.6
6		90.6	1.4	0.1	1.1		0.9	82.4	2.8	1.9
9		83.8	1.7	0.2	1.2		1.2	75.5	2.6	1.5
1 日	水 相	81.2	2.7	0.2	2.1	0.4	1.7	68.7	2.6	2.8
	底質相	9.9	0.1				0.1	8.9	0.6	0.2
2	水 相	80.9	4.7	0.3	3.7	0.6	3.1	61.0	3.0	4.4
3	水 相	78.4	6.6	0.5	5.7	1.2	3.9	51.0	3.0	6.5
	底質相	18.1	0.3	0.1	0.0	0.1	0.2	15.0	1.4	0.9
7	水 相	69.1	8.5	0.7	7.8	2.2	3.3	34.2	2.7	9.7
	底質相	25.6	0.5	0.3	0.1	0.4	0.3	18.3	4.0	1.7
10	水 相	63.4	10.8	1.3	10.4	3.7	2.2	17.3	2.3	15.4
14	水 相	59.6	9.7	1.6	10.3	4.1	1.8	14.0	2.4	15.1
	底質相	24.7	0.6	0.8	0.2	0.8	0.2	6.4	12.4	3.2
21	水 相	57.3	8.6	3.0	11.4	7.0	1.0	5.4	3.3	17.6
30	水 相	55.9	5.6	4.7	10.5	10.5		2.1	5.0	17.7
	底質相	26.6	0.4	1.7	0.3	1.8		0.9	16.9	4.7
45	水 相	51.5	2.3	5.9	5.5	14.0	0.6	0.8	4.7	17.6
	底質相	24.2	0.6	1.9	0.5	2.1		0.5	14.3	4.3
62	水 相	46.2	1.7	5.9	3.9	15.7	0.9	0.9	4.1	13.1
	底質相	21.5	0.5	1.8	0.6	1.9		0.3	12.7	3.8

*1. 「水相」は「総放射能」, 「底質相」は「抽出可能放射能」

*2. 最大 12 個の微量成分の合計値; 各成分は全ての採取時とも処理放射能に対し「水相」で<5%, 「底質相」で<1.5%

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

表 3-1. 水相のみ(底質相なし)の「C-環」試験区における HPTLC 分析結果

(注: 数値は処理放射能に対する%)

経過 日数	総放射能	分 布						
		未同定 分解物 Rf 0.00	未同定 分解物 Rf 0.01	未同定 分解物 Rf 0.11	分解物 M76 Rf 0.18	親化合物 Rf 0.83	分解物 M07 Rf 0.89	その他 ^{*1}
0	89.7	0.9		0.2	0.1	84.8	2.6	1.1
3 時間	92.9	0.7		1.4	0.2	86.0	3.0	1.7
6	92.3	2.9		3.2	0.1	80.6	3.2	2.2
1 日	86.8	1.7		4.9	0.3	72.8	3.7	3.5
2	91.1	5.2		7.2	0.2	69.9	4.4	4.0
3	87.5	4.4		12.1	0.3	60.5	4.4	5.9
7	88.9	9.8	1.0	20.7	0.5	38.9	5.4	12.7
10	90.1	10.8	22.6		17.6	18.0	2.9	18.1
14	86.8	9.0	24.6		20.3	11.4	2.4	19.3
21	83.0	17.3	29.0	1.8	16.6	3.2	0.9	15.4
30	78.6	21.1	32.3		11.4	1.0	0.3	15.0
45	65.4	20.8	32.3		6.4	0.6	0.2	10.8
62	61.1	24.8	29.6		4.4	0.7	0.3	9.1

*1. 最大 22 個の微量成分の合計値, 各成分は全ての採取時とも処理放射能に対し<4%

表 3-2. 水相のみ(底質相なし)の「T-環」試験区における HPTLC 分析結果

(注: 数値は処理放射能に対する%)

経過 日数	総放射能	分 布							
		未同定 分解物 Rf 0.00	未同定 分解物 Rf 0.01	分解物 M76 Rf 0.18	分解物 M60 Rf 0.35	分解物 M62 Rf 0.48	親化合物 Rf 0.83	分解物 M07 Rf 0.89	その他 ^{*1}
0	89.0	0.8	0.1		0.1		84.6	2.6	0.5
3 時間	93.1	1.0	0.1	1.0	0.9		86.0	2.9	1.2
6	90.5	2.4	0.2	2.1	1.7	0.4	78.8	3.0	2.0
1 日	90.0	0.8	0.3	3.9	3.4	0.6	74.7	3.5	2.9
2	93.9	1.4	0.4	6.4	5.6	0.9	69.9	3.9	5.4
3	92.6	2.1		6.6	6.6	1.4	66.6	4.2	5.4
7	94.0	3.9	1.0	13.1	12.6	3.5	40.4	4.0	15.5
10	93.7	5.1	7.7	13.9	13.0	4.0	27.8	3.3	18.9
14	94.5	7.2	10.0	15.3	15.6	5.0	17.7	2.7	20.7
21	94.5	8.0	13.7	14.6	19.5	7.2	7.2	1.6	22.8
30	94.4	11.0	14.6	11.6	21.9	8.5	2.8	1.0	22.9
45	91.1	9.8	21.1	7.8	25.9	10.9	3.0		12.6
62	87.4	11.7	14.9	5.5	26.4	11.6	2.4	0.8	14.1

*1. 最大 17 個の微量成分の合計値, 各成分は全ての採取時とも処理放射能に対し<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 BASF アグロ株式会社にある。

図 1. ピラクロストロビンの水／底質系における推定光分解経路

4-3. ピラクロストロビンの水中光分解

(代謝・分解 13)

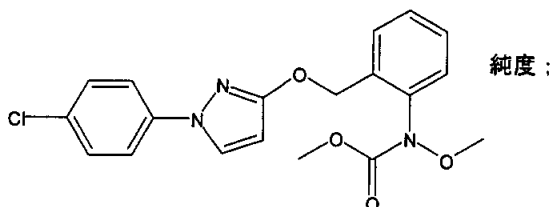
試験機関：(株)日曹分析センター 小田原事業所

[GLP対応]

報告年：2000年

供試化合物：

Methyl-N-[[[1-(4-chlorophenyl)pyrazol-3-yl]oxy]-o-tolyl]-N-methoxycarbamate



供試水：

滅菌精製水：純水製造装置を用いて、水道水を逆浸透、イオン交換、限外濾過して得た比抵抗 $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の水を 121°C 、20 分間、高圧滅菌した。pH6.1

自然水：神奈川県足柄郡を流れる酒匂川より 2000 年 1 月 27 日に採取した河川水を使用した。pH7.4

試験方法：

準拠試験方法；9 農産第 5089 号

被験物質の 100mg/L アセトニトリル溶液 0.5mL を精製水及び河川水それぞれで希釈して 0.5mg/L 溶液(被験物質の水溶解度の約 $1/5$ に相当)を調製した。この 5mL を石英試験管に採り、共栓をしてポリフィルムで密封し、液漏れを防ぐよう若干の角度をつけて Suntest CPS+キセノンランプの光源より約 23cm の位置に並べた。光照射条件は 600W/m^2 (日本の 8 月の 12 時における直射量の平均値に相当)、波長域を $290\sim 800\text{nm}$ に設定した。照射期間中は水を循環して試験液中の温度を $25\pm 1^\circ\text{C}$ に保った。光照射をしない対照区を設定し、対照区の試験管はアルミフویلを巻いて $25\pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽内暗所に置いた。

照射開始 0, 24, 48, 72, 96 時間後に照射区及び対照区から試験管を取り出し、各試験溶液について HPLC で分析し、検量線法により定量した。分析は試験管を取り出した日に行った。

2 連分析の平均値に基づき、時間に対する濃度から被験物質の水中光分解における半減期を算出した。

試験結果：

精製水及び河川水中における被験物質濃度の減衰を「表 1」にまとめた。

この結果より、被験物質の水中光分解における半減期は「表 2」のように算出され、また、照射区及び対照区の試験溶液が試験期間中 $25\pm 1^\circ\text{C}$ に保たれていたことを確認した。

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

自然太陽光下[北緯 35 度(東京)、春(4 月～6 月)]で推定される水中半減期 DT50sun について、精製水及び河川水の結果を「表 3」にまとめた。

表 1. 精製水及び河川水中における被験物質濃度

露光/遮光 時間(時間)	精製水		河川水	
	照射区 (mg/L)	対照区 (mg/L)	照射区 (mg/L)	対照区 (mg/L)
0	0.43	0.43	0.45	0.45
24	0.32	0.43	0.32	0.44
48	0.24	0.43	0.24	0.43
72	0.18	0.43	0.18	0.41
96	0.14	0.43	0.14	0.42

表 2. 推定半減期

	精 製 水	河 川 水
光 照 射 区 :	59 時間	56 時間
対照区(暗対照) :	減衰を認めず	減衰を認めず

表 3. 北緯 35 度(東京)、春(4～6 月)における
自然太陽光下での水中半減期(推計)

	人工光照射条件 半減期(時間)	自然太陽光下 半減期(日)
精 製 水	59	15
河 川 水	56	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 BASF アグロ株式会社にある。

4-4a. ピラクロストロビンの 50℃及び 25℃における加水分解運命試験 (代謝・分解 14-1)
試験機関：BASF 農業研究所(ドイツ)
〔GLP 対応〕
報告年：1999 年

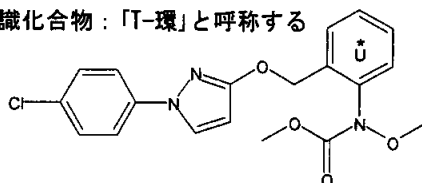
4-4b. ピラクロストロビンの 90℃, 100℃及び 120℃における加水分解運命試験 (代謝・分解 14-2)
試験機関：BASF 農業研究所(ドイツ)
〔GLP 対応〕
報告年：1998 年

供試化合物：

¹⁴C-標識 BAS500F；

Methyl-N-[[[1-(4-chlorophenyl)pyrazol-3-yl]oxy]-o-tolyl]-N-methoxycarbamate

「T-環」標識化合物：「T-環」と呼称する

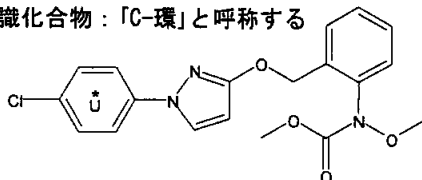


放射化学的純度：
比放射能：

「4-4a」の試験

「4-4b」の試験

「C-環」標識化合物：「C-環」と呼称する



放射化学的純度：
比放射能：

「4-4a」の試験

「4-4b」の試験

標識位置設定理由；化合物はベンジルエーテルで結合した 2 つの芳香環を有しており、これらの環は代謝的に安定と考えられることから、これらの環をそれぞれ標識した。

試験方法：供試化合物は 10 倍に希釈した緩衝液()に溶解した。

1) 50℃及び 25℃における加水分解運命試験「4-4a.」

試験条件

異なる 2 温度における加水分解について検討するために、濃度約 1mg/L (予備試験, 50℃) 及び 0.5mg/L (本試験, 25℃) で試験した。更に、分解物同定用試料を得るために濃度約 3mg/L (同定用) も加えた。全ての試料は暗条件でインキュベートした。これらの試験概要は次表のとおりである。

	予備試験	本試験	同定用
試験濃度	約 1mg/L	0.5mg/L	約 3mg/L
試験 pH	4, 5, 7, 9	5, 7, 9	9
試験温度 (°C)	50	25	50
試験期間	5 日	30 日	10 日
試料採取時期 (開始後日数)	0, 1, 2, 3, 4, 5 日	0, 1, 3, 7, 15, 21, 24, 30 日	10 日

各試料採取時に滅菌度, pH を検査した。

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

分解物の同定, 定量, 特徴付け

全試料について前処理なしで直接, 液体シンチレーションカウンターで放射能を計測し, 代謝パターンは HPLC と HPTLC で分析した。同定は質量分析 (HPLC-MS) で行った。

2) 90°C, 100°C及び 120°Cにおける加水分解運命試験「4-4b」

試験条件

調理/加工等の種々の処理(滅菌, 過熱, 殺菌)を行ったときの加水分解について検討するために以下の試験を行った。全ての試料は暗条件で行った。これらの試験概要は次表のとおりである。

	滅菌試験	加熱試験	殺菌試験
試験濃度	約 0.5mg/L	0.5mg/L	約 0.5mg/L
試験 pH	4	5	6
試験温度 (°C)	90	100	120
処理時間	20 分間還流	60 分間沸騰	20 分間殺菌

分解物の同定, 定量, 特徴付け

全試料について前処理なしで直接, 液体シンチレーションカウンターで放射能を計測し, 代謝パターンは HPLC で分析した。

試験結果：

1) 50°C及び 25°Cにおける加水分解運命試験「4-4a。」

予備試験：分析結果及び物質収支を「表 1」に示す。

50°C試験では、「T-環」溶液及び「C-環」溶液いずれにおいても pH4, 5, 7 で加水分解は認められなかった。処理 0 日で検出された「BF 500-3 (= M07)」は

他の採取時点でも検出され、その量はほぼ一定であった。pH9 では緩やかに分解し、「T-環」溶液中に 2 種の加水分解物「BF 500-6 (= M01)」と「BF 500-7 (= M02)」が、「C-環」溶液中には前記の 2 分解物の他に「BF 500-5 (= M04)」が検出された。

本試験：分析結果を「表 2」に示す。

予備試験において 50°C, pH4 で加水分解が認められなかったことから、本試験 (25°C) では pH5, 7, 9 で実施した。

25°Cにおいて「T-環」溶液及び「C-環」溶液のいずれにおいても pH5, 7 で加水分解は認められなかった。pH9 では 3 種の加水分解物「BF 500-5 (= M04)」, 「BF 500-6 (= M01)」, 「BF 500-7 (= M02)」が同定された。量的には M02 が最大で処理放射能の<7%で、M01 及び M04 の検出は散発的であった。

2) 90°C, 100°C及び 120°Cにおける加水分解運命試験「4-4b」

各試験溶液中の処理後の放射能(処理放射能に対する%)は下記のとおりで、いずれの処理条件においても分解は認められず、HPLC クロマトグラム上のピークは未変化の親化合物 (BF 500 F) のみであった。

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

試験終了時の物質収支

試 験	「T-環」溶液	「C-環」溶液
滅菌試験	103.9	98.1
加熱試験	98.1	110.9
殺菌試験	96.1	97.4

3) 加水分解経路

3種の分解物が同定された。その推定分解経路を「図1」に示した。

以上の結果から、被験物質は暗条件の水溶液中で、25℃及び50℃いずれにおいても pH4, 5, 7 で加水分解は認められず、pH9 では常温で緩やかな加水分解が認められた。このため、加水分解における半減期の推定は行わなかった。また、pH9 では3種の分解物が同定された。

滅菌、加熱あるいは殺菌条件下における分解は認められなかった。

従って、被験物質は加水分解的に安定であった。

表 1. 50°Cにおける加水分解試験結果(注：HPLC 分析結果で、数値は処理放射能に対する%)

pH	日数	ピーク1成分 (BF 500-5; M04)		ピーク2成分 (BF 500-3; M07)		ピーク3成分 (BF 500 F; 親)		ピーク4成分 (BF 500-6; M01)		ピーク5成分 (BF 500-7; M02)		その他成分 ^{*1}		合 計	
		「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」
4	0			4.5	3.9	82.5	90.6							87.0	94.5
	1		1.6	5.4	3.5	90.0	91.2							95.4	96.3
	2			5.1	4.2	96.0	93.1							101.1	97.3
	3			6.4	4.9	93.9	90.4							100.3	95.3
	4			4.4		97.1								101.5	^{*2}
	5				4.2		89.4							^{*2}	93.6
5	0			5.7	3.7	93.8	89.1					1.9		99.5	94.6
	1			4.8	4.9	94.4	91.8							99.2	96.7
	2			4.8	5.1	95.8	90.3							100.6	95.4
	3		1.5	4.7	4.1	96.9	94.3							101.6	99.9
	4			4.8	6.0	96.2	89.3							101.0	95.3
	5			4.9		95.5								100.4	^{*2}
7	0			6.0	5.1	93.3	94.5					1.0		99.3	100.6
	1			5.1	5.0	97.2	93.4							102.3	98.4
	2			5.1	6.7	98.7	93.4							103.8	100.1
	3		1.7	5.9	4.3	95.3	93.9							101.2	99.8
	4		1.8	5.5	5.4	96.4	92.4							101.9	99.6
	5			4.8	3.7	100.1	97.8							104.9	101.5
9	0			7.0	4.1	91.7	87.8							98.7	91.9
	1		2.7	7.1	5.4	87.9	83.6	1.9		4.1	2.7			101.0	94.4
	2		4.7	5.0	5.4	89.7	75.7	1.9	2.2	3.8	6.3			100.5	94.4
	3		8.5	6.3	4.6	82.4	70.5	1.8	3.2	7.5	6.0			97.9	92.7
	4		11.7	6.7	4.6	77.0	65.4	2.5	3.6	9.5	10.0	4.8	1.0	100.5	96.2
	5		13.3	7.0	4.6	78.6	58.1	4.2	4.3	10.4	12.8	1.4		100.1	94.5

*1. 処理放射能に対し<4%の微量成分の合計値。

*2. 他の試験に使用したため分析用試料が残らなかった。

表 2. 25°Cにおける加水分解試験結果(注: HPLC 分析結果で、数値は処理放射能に対する%)

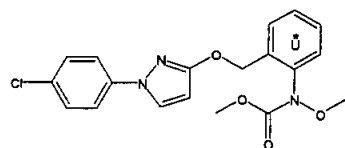
pH	日数	ピーク1成分 (BF 500-5; M04)		ピーク2成分 (BF 500-3; M07)		ピーク3成分 (BF 500 F; 親)		ピーク4成分 (BF 500-6; M01)		ピーク5成分 (BF 500-7; M02)		その他成分*		合 計	
		「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」	「T-環」	「C-環」
5	0			4.9	2.9	95.1	97.1							100.0	100.0
	1			4.7	4.7	91.4	90.5					1.9		97.9	95.2
	3			7.4	3.5	88.5	95.2							95.9	98.7
	7			3.7	4.5	90.4	92.5					2.4		96.5	97.0
	15			3.3	4.3	95.1	93.4			2.3		1.4	1.6	99.9	101.7
	21			6.1	3.7	89.9	84.5							96.0	93.2
	24			5.0	4.2	93.2	91.2							98.2	96.8
	30			3.3	3.6	93.8	88.7	1.7						97.1	95.4
7	0			6.3	6.4	93.7	90.7				1.3		1.6	100.0	100.0
	1			2.5	3.7	98.8	96.6						3.2	101.3	103.5
	3			5.4	6.9	95.6	95.3							101.0	102.2
	7			9.4	3.9	87.1	95.4	2.2				1.7	1.0	98.7	99.3
	15			2.2	4.3	94.5	94.6						7.1	98.4	99.8
	21			6.5	1.3	92.0	90.8						4.7	98.5	103.2
	24			4.4	4.9	93.0	91.1						5.0	97.4	100.7
	30			5.4	5.1	94.6	97.1							100.0	107.2
9	0		4.0	4.5	4.6	95.5	91.4						6.2	100.0	100.0
	1			5.7	5.4	98.0	83.0	1.5			2.9			105.2	97.6
	3			6.7	4.8	95.0	95.3							101.7	100.1
	7			6.8	5.1	92.0	89.7				0.9			98.8	95.8
	15			5.0	3.1	94.0	92.0			1.5		1.7		102.3	95.1
	21			6.6	4.0	93.0	95.8			3.2				102.8	99.8
	24			6.3	4.7	95.7	91.8			2.0				104.0	96.5
	30			5.4	5.6	88.0	78.4	1.9		4.1	5.4			97.5	91.2

*1. 処理放射能に対し<4%の微量成分の合計値。

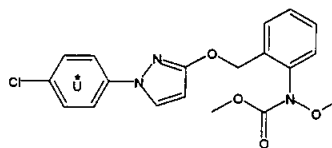
図 2. ピラクロストロビンの pH9, 50℃における推定加水分解経路

代謝分解のまとめ

ピラクロストロビンの有する 2 つの環をそれぞれ又はいずれか一方を標識した被験物質(下図参照)を用いて実施した動物、植物、土壌、環境要因中における代謝、分解、残留の概要は下記のとおりであり、想定代謝経路を 386 頁に、結果の概要を 387~395 頁に示した。



トリル環 (「T-環」) 標識化合物

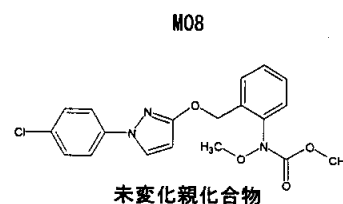


ケロフェニル環 (「C-環」) 標識化合物

動物

生体内における動態試験(代謝・分解 1)の結果、被験物質は経口投与により胃腸管から急速に吸収されるが完全には吸収されず、生物学的利用能は 45~50%TAR(注:「%TAR」は総投与放射能に対する比率)であった。吸収された後、被験物質は全ての臓器に分布し、血漿中最高濃度(Cmax)到達時間は低用量(5mg/kg・bw)及び高用量(50mg/kg・bw)群共に投与 0.5 時間後(雌)~8 時間後(雄)であった。しかしながら、臓器中の放射能は急速に消失し投与 120 時間後の全臓器における放射能は高用量群で $<1 \mu\text{gEq/g}$ 、低用量群では $<0.1 \mu\text{gEq/g}$ であった。「T-環」標識化合物の経口投与では主として糞中に排泄され最初の 48 時間で低及び高用量共に 74~91%TAR、尿中排泄は同 10~13%TAR で、48 時間までの尿中及び糞中排泄量の合計は 120 時間における総排泄量(90~105%TAR)の 91~99%と排泄が早いことが確認された。この排泄パターンは、「C-環」標識化合物の高用量(50mg/kg・bw)経口投与においても認められた。胆汁中排泄は低用量と高用量投与間に差はなく投与 48 時間後で 35~38%TAR であった。この値は同時間における糞中への排泄量(約 74~91%TAR)と比較するとかなり低いもので、投与した被験物質の全量が必ずしも吸収されていないことを示唆している。また、各標識化合物の高用量単回経口投与において動物の呼気中に放射能は検出されなかった。反復投与(非標識化合物 50mg/kg/日 x14 日後標識化合物 5mg/kg を 1 回投与)においては投与 120 時間後に極めて微量の放射能が血球($<0.005\sim0.01\%$ TAR)、肝臓(0.05~0.06%TAR)、皮膚(0.02%TAR)及び残部屍体(0.07%TAR)に検出されたが、放射能濃度は甲状腺($0.35\sim0.18 \mu\text{gEq/g}$)を除く全ての各臓器において $\leq 0.1 \mu\text{gEq/g}$ (0.1ppm)で、単回投与における結果と同様に反復投与においても臓器内への蓄積はないことを示していた。

生体内における代謝試験(代謝・分解 2)では、糞、肝臓及び腎臓中放射能のそれぞれ 63~81%、58~80%及び 67~84%が抽出され、血漿中放射能は 74~87%が抽出された。分析の結果全ての主要代謝物及び何種類かのマイナーな代謝物が単離され、抱合体も含めて全部で 33 個の代謝物が同定された。経口投与での主要排泄経路である糞中の主要代謝物は M08(右図参照)で 27~55%TAR であった。少量の未変化親化合物が糞中に検出されたが、尿中及び胆汁中には検出されなかった。尿中あるいは胆汁中に未変化の親化合物が検出されなかったことは、動態試験でも確認されたように、被験物質が腸管からは完全に吸収されず、生体内に取り込まれた被験物質は急速且つ完全に代謝されることを示している。また、Cmax 到達時間の近くにおける血漿中の未変化親化合物は $<0.01\%$ TAR であったが、肝臓中には微量(最大約 0.4%TAR)検出され、



腎臓中に微量検出された放射能 ($\leq 0.04\%$ TAR) の大部分は未変化親化合物であった。雄動物と雌動物の間には代謝に関する明らかな差、あるいは単回投与と反復投与の間にも生成代謝物に質的あるいは量的な変化は認められず、体内蓄積のないことを示すと共に代謝酵素系の誘導がないことも示している。これらの知見より、被験物質の第 1 相生体内代謝反応の特長は以下のとおりで、

M07

・ M08

・ 開裂

M07

開裂後生成するそれぞれの化合物

これらの反応の組み合わせ及び

抱合化により、

多くの代謝物が生成するものと考えられる。

植 物

植物における代謝試験は「ぶどう」、「馬鈴薯」、「小麦」、「はくさい」の 4 種の作物に「T-環」及び「C-環」標識化合物それぞれを処理して実施された。

「ぶどう」での代謝試験(代謝・分解 3)では、果実中の主要放射性成分は未変化の親化合物及び動物での代謝試験でも検出されている代謝物 M07 で、他に検出された代謝物は 4%TRR(注:「%TRR」は総放射能残留量に対する比率)を超えるものではなかった。標識位置が異なっても代謝パターンは同じで、単環化合物への開裂は認められなかった。非抽出性放射性成分は微量で、リグニン及びセルロース等の高分子作物成分と結合していた。

「馬鈴薯」での代謝試験(代謝・分解 4)では茎葉、塊茎及び根部の各部位について分析した結果、未成熟試料(3 回処理)及び成熟試料(6 回処理)いずれにおいても茎葉部の放射能が最も高く、塊茎部では茎葉部の 0.1%以下であった。「T-環」処理試料と「C-環」処理試料では抽出効率は「C-環」処理試料の方が高く、検出された代謝物も「C-環」試料の方が数が多かった。食用部位である塊茎中の主要放射性成分は、「T-環」及び「C-環」処理試料いずれにおいても未変化の親化合物で、主要代謝物は代謝物 M07(前述)であった。他に最大 10%TRR 検出された代謝物 M72 は天然のアミノ酸であることが確認された。その他の代謝物はいずれも 10%TRR を超えるものではなく、大部分は<5%TRR であった。

「小麦」では代謝試験とは別に被験物質の未処理部位への移行について試験された(代謝・分解 5-1)結果、第 3 葉、第 2 葉に処理した場合、第 1 葉の放射能は処理部位の 0.4~1.0%、第 2 葉、第 1 葉に処理した場合の穂における放射能は同 1.4~1.5%で、新たに展開した部位への被験物質の移行が極めて小さいことが確認された。

同作物での代謝試験(代謝・分解 5-2)では、代謝パターンは成熟麦わらと青刈り試料では同様であったが、食用部位である子実とは異なっており、成熟麦わらと青刈り試料中の主要放射能は未変化の親化合物と代謝物 M07(いずれも前述)であったが、子実中においてはこれらは量的に微量であった。一方、子実中においては、前記の「馬鈴薯」の代謝試験の知見と同様に、開裂後代謝物を經由して天然のアミノ酸(代謝物 M72; 前述)を生成することが確認された。他に検出された代謝物は<10%TRR で、大部分は<5%TRR であった。

「はくさい」での代謝試験(代謝・分解 6)では、外葉部の放射能は結球部の約 3 倍で、両部位での残留成分の大部分は未変化の親化合物であった。標識位置の違いによる代謝での量的あるいは質的な差は認められなかった。検出された主要代謝物は M07 で、他は最大でも 3.7%TRR であった。

以上、4 種の植物について試験した結果、未処理部位への被験物質の移行は極めて微量(小麦での試験)であった。植物体内の残留成分は 4 作物共に主体は未変化の親化合物であり、代謝物としては M07 であった。主たる代謝パターンにおいては作物種の違いによる差、あるいは標識位置の違いによる差は認められなかった。特徴的な点は、小麦の子実あるいは馬鈴薯の塊茎のように澱粉質の多い部位での天然アミノ酸の生成で、これは被験物質の開裂・代謝に伴って起こるものと考えられた。

土 壤

好気条件下での土壌代謝試験(代謝・分解 7-1, 同 7-2)も「T-環」及び「C-環」をそれぞれ標識した化合物を用いて実施された。好気条件土壌中ではいずれの標識化合物処理においても非抽出性残留放射能(結合型残留物)の生成は速かった(処理後 31~33 日で 47~53%)が、無機化率は少なく(試験終了時で 8~11%)、CO₂以外の揮発性成分はいずれの標識化合物処理においても検出されなかった。親化合物の好気条件下における土壌中の推定半減期は 12 日(「T-環」)~14 日(「C-環」)、DT₉₀は 143 日(「T-環」)~152 日(「C-環」)となった。検出された主要分解物は

2 種 ; M01 及び M02(下図参照)で、M01 は「T-環」、「C-環」いずれの処理土壌においても処理 180 日後に最大(11~15%TRR)となり、その後徐々に減衰した。標識位置の違いによる土壌中での分解挙動における差は認められなかった。

しかしながら、我が国で実施した圃場条件における土壌残留試験においてはこれらの分解物 M01 あるいは M02 は下表にみられるように極めて微量/検出限界以下であったことから、土壌残留試験における分析対象物質は親化合物のみとした。

処理後日数	分解物 M01		分解物 M02	
	福島土壌	長野土壌	福島土壌	長野土壌
-0(処理直前)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
7	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
15	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
30	<0.02	0.04	<0.02	0.03
60	<0.02	0.05	<0.02	0.03
90/92	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
120	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

土壌表層における光分解試験(代謝・分解 8)では、40%MWC(注:「%MWC」は最大容水量に対する水分%)土壌の光照射条件下での挙動はいずれの標識化合物で処理した土壌においても同様であった。

検出された揮発性成分は CO_2 のみで、無機化率は照射土壤の方がわずかに高かったが、結合型残留物は照射・非照射共に同程度であった。80%MWC 土壤では、結合型残留物が 40%MWC 土壤の照射試料の約 3 倍、非照射試料では約 2 倍多かった。前記の土壤代謝試験と同様に分解物 M01 及び M02 の生成が土壤表層における光分解試験でも確認され、非照射試料(最大約 15%TAR)の方が照射試料(最大約 5%TAR)より多く、これら分解物 M01 及び M02 の生成は土壤水分の多い方が大きかった。土壤表層における被験物質の推定光分解半減期は 40%MWC 土壤で約 37 日(照射)～約 32 日(非照射)、80%MWC 土壤では約 9 日(照射)～約 10 日(非照射)であった。標識位置の違いによる差は認められなかった。

環 境

土壤吸着試験(代謝・分解 9)を 4 種類の土壤を用いて試験した結果、吸着係数(K_{oc})は 3400～22800 で、被験物質の土壤吸着能は大きく、溶脱はほとんどないことを示していた。また、分解物(M01 及び M02)の土壤吸着試験(6 土壤)(代謝・分解 15-1, 15-2)においても K_{oc} は 3100～183000 であり、分解物も溶脱しないことを示していた。

この土壤吸着能の大きいことは「C-環」標識化合物の 4 種類の土壤における浸透移行性(カラムリーチング)試験(代謝・分解 10)においても確認され、試験した 4 種類の土壤いずれも、最上位の分画 1 に >90%TAR、分画 2 で <10%TAR で、分画 3 以降(注: カラムの分画数は 5)には放射能は検出されなかった。分画 1 及び 2 の抽出可能放射性成分の大部分が未変化の親化合物と推定され、カラムからの浸出液中に放射能は検出されなかった。

「T-環」及び「C-環」標識化合物で実施した水中における光代謝試験(代謝・分解 11[緩衝液]、代謝・分解 16[自然水])において、標識位置の違いに関わらず照射 1 日以内にほとんどが分解し、半減期は約 4 時間以内と推定された。一時的に 10%TAR を超える分解物が 5 個同定された。光分解に緩衝液と自然水の差はほとんど認められなかった。非照射での分解は認められなかった。天然の池から採取した水/底質系に各標識化合物を添加し、ヨーロッパの 5～7 月の温度・日照条件に設定したファイトロンでの光分解運命試験(代謝・分解 12)においても水相中での急速な光分解と同時に底質相への急速な吸着が認められ、被験物質が自然環境における 2 つの主要な減衰要因; 光分解と土壤吸着、に従うことが確認された。この試験条件での水相及び底質相での半減期はそれぞれ 5 日と 4 日と推定された。非標識化合物を用いて実施した精製水及び河川水中での光分解試験(代謝・分解 13)でも、被験物質は精製水及び河川水いずれにおいても光照射により分解し、半減期は 56 時間(河川水)～59 時間(精製水)と推定された。非照射では、精製水中での分解は認められず、河川水では分解は緩やかで半減期は 859 時間と推定された。

加水分解試験は、pH9, 7, 5, 4 緩衝液中 50℃及び/又は 25℃での試験(代謝・分解 14-1)と pH6, 5, 4 緩衝液中での高温条件(90～120℃)における試験(代謝・分解 14-2)が実施された。その結果、標識位置の違いによる加水分解の差はなく、50℃/pH9 では最大約 13%TAR の分解物が検出されたが 50℃/pH4, 5, 7 では全て <2%TAR であった。pH9 で検出された分解物は全て既知の代謝物あるいは分解物であった。25℃では pH5, 7 で分解は認められず、pH9 で 3 種の分解物が検出されたが、いずれも散発的で 5%TAR を超えるものではなかった。滅菌、加熱及び殺菌目的での高温条件下での加水分解試験においても被験物質が加水分解的に安定であることが確認された。

ピラクロストロビンの動植物等におけ

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

代酬分角率の概要

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

代謝分解の概要

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

代謝分解の概要

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

ピラククロストロビンの開発年表