

## 2. 放射能特性

### (1) 落葉・落花卉

落葉・落花卉中の放射能の 98.1%が抽出され、そのうち 93.1%が同定された。主要放射能は未変化のチアクロプリド[I]であり、83.9%を占めた。8種類の代謝物が同定されたが、総放射能の3%を超えて生成された代謝物はなかった。

主な代謝物はチアゾリジニデン環が水酸化された 4-OH 体[M1]、さらにシアノ基が加水分解を受けた 4-OH-アミド体[M37]、チアゾリジニデン環が開裂した 6-CPA[M36]とその抱合体、さらにメトキシ基が酸化されカルボキシル基となった 6-CAN[M3]であった。

未同定代謝物は4種確認されたが最大でも1.2%であった。

表1. 落葉・落花卉中の放射能特性

	総放射能割合 (%)	放射能濃度 (有効成分換算 mg/kg)
抽出性放射能	98.1	29.77
4-OH 体[M1]	0.8	0.24
6-CPA[M36]	0.5	0.15
チアクロプリド[I]	83.9	25.46
4-OH-アミド体[M37]	1.2	0.36
6-CPA-グルコシド[M4]	1.2	0.37
6-CNA[M3]	1.1	0.33
6-CPA-配糖複合体[M5] (グルコシルヘントシト)	2.7	0.82
スルホン酸体[M30] (土壤中代謝物)	0.3	0.09
6-CPA-配糖複合体[M5] (グルコシルリン酸/スルホン酸)	1.4	0.43
同定化合物合計	93.1	28.25
未同定代謝物 L5	0.6	0.18
未同定代謝物 L8	1.2	0.37
未同定代謝物 L11	0.5	0.15
未同定代謝物 L13	0.8	0.24
未同定化合物合計	3.1	0.94
TLC 原点放射能	1.9	0.58
非抽出性放射能	1.9	0.58
合計	100.0	30.35

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

(2) ジントラッシュ

ジントラッシュ中の放射能の 90.9%が抽出され、そのうち 85.7%が同定された。主要放射能は未変化のチアクロプリド[I]であり、73.5%を占めた。8種類の代謝物が認められたが、総放射能の4%を超えて生成された代謝物はなかった。

ジントラッシュ中に認められた同定代謝物は落葉・落花卉中に同定された代謝物と同一であった。

未同定代謝物についても同様に4種確認され、最大でも1.3%であった。

また、残渣中の放射能(9.1%)は、マイクロウェーブ処理により6.3%が溶離した。

表2. ジントラッシュ中の放射能特性

	総放射能割合 (%)	放射能濃度 (有効成分換算 mg/kg)
抽出性放射能	90.9	2.92
4-OH体[M1]	2.7	0.08
6-CPA[M36]	1.5	0.05
チアクロプリド[I]	73.5	2.36
4-OH-アミド体[M37]	0.4	0.01
6-CPA-グルコシド[M4]	1.2	0.04
6-CNA[M3]	3.3	0.11
6-CPA-配糖複合体[M5] (グルコシルペントシト)	1.1	0.04
スルホン酸体[M30] (土壤中代謝物)	0.9	0.03
6-CPA-配糖複合体[M5] (グルコシルリン酸/スルホン酸)	1.1	0.04
同定化合物合計	85.7	2.76
未同定代謝物 L5	0.3	0.01
未同定代謝物 L8	1.3	0.04
未同定代謝物 L11	0.4	0.01
未同定代謝物 L13	0.6	0.02
未同定化合物合計	2.6	0.08
TLC 原点放射能	2.6	0.08
非抽出性放射能	9.1	0.29
マイクロウェーブ処理遊離放射能	6.3	0.20
結合性放射能	2.8	0.09
合計	100.0	3.21

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

### (3) 種子

種子中の放射能の 95.0%が、溶媒抽出及びマイクロウェーブ処理により抽出され、そのうち 76.4%が同定された。主要放射能は 6-CNA[M3]であり 45.8%を占めた。次いで 6-CNA[M3]の抱合体が 29.7%認められた。未変化のチアクロプロリド[I]は僅かであり、0.6%に留まった。他には 6-CPA[M36]の抱合体が認められたが、生成量は極めて少なく 0.3%であった。

未同定代謝物については、単独で 10%を超えるものは認められなかった。

また、残渣中の放射能 (5.0%) は、マイクロウェーブ処理及び酸、アルカリ加水分解により 4.8%が溶離した。

表 3. 種子中の放射能特性

	総放射能割合 (%)	放射能濃度 (有効成分換算 mg/kg)
抽出性放射能	95.0	1.06
チアクロプロリド[I]	0.6	0.01
6-CNA[M3]	45.8	0.51
6-CNA-抱合体	29.7	0.33
6-CPA-抱合体	0.3	<0.01
同定化合物合計	76.4	0.85
6-CNA の構造を有する代謝物	11.3	0.13
6-CNA の構造を有さない代謝物	7.3	0.08
未同定化合物合計	18.6	0.21
非抽出性放射能	5.0	0.06
第 1 マイクロウェーブ 抽出遊離放射能	3.5	0.04
第 2 マイクロウェーブ 抽出遊離放射能	0.9	0.01
酸加水分解遊離放射能	0.4	<0.01
アルカリ加水分解遊離放射能	<0.2	<0.01
結合性放射能	<0.2	<0.01
合計	100.0	1.12

### 3. 推定代謝経路

チアクロプロリド[I]の棉における主代謝経路は、チアゾリジニデン環の開裂による 6-クロピコリルアルコール (6-CPA) [M36]の生成であった。6-CPA[M36]は直接抱合化 (グルコース抱合[M4]された後、配糖複合体[M5]に代謝された) されるか、もしくはメトキシ基の酸化によりカルボキシル基となった 6-CNA[M3]に代謝された。6-CNA[M3]は最終的に抱合化された。また、チアゾリジニデン環の 4 位の水酸化 (4-OH 体[M1]) も認められた。

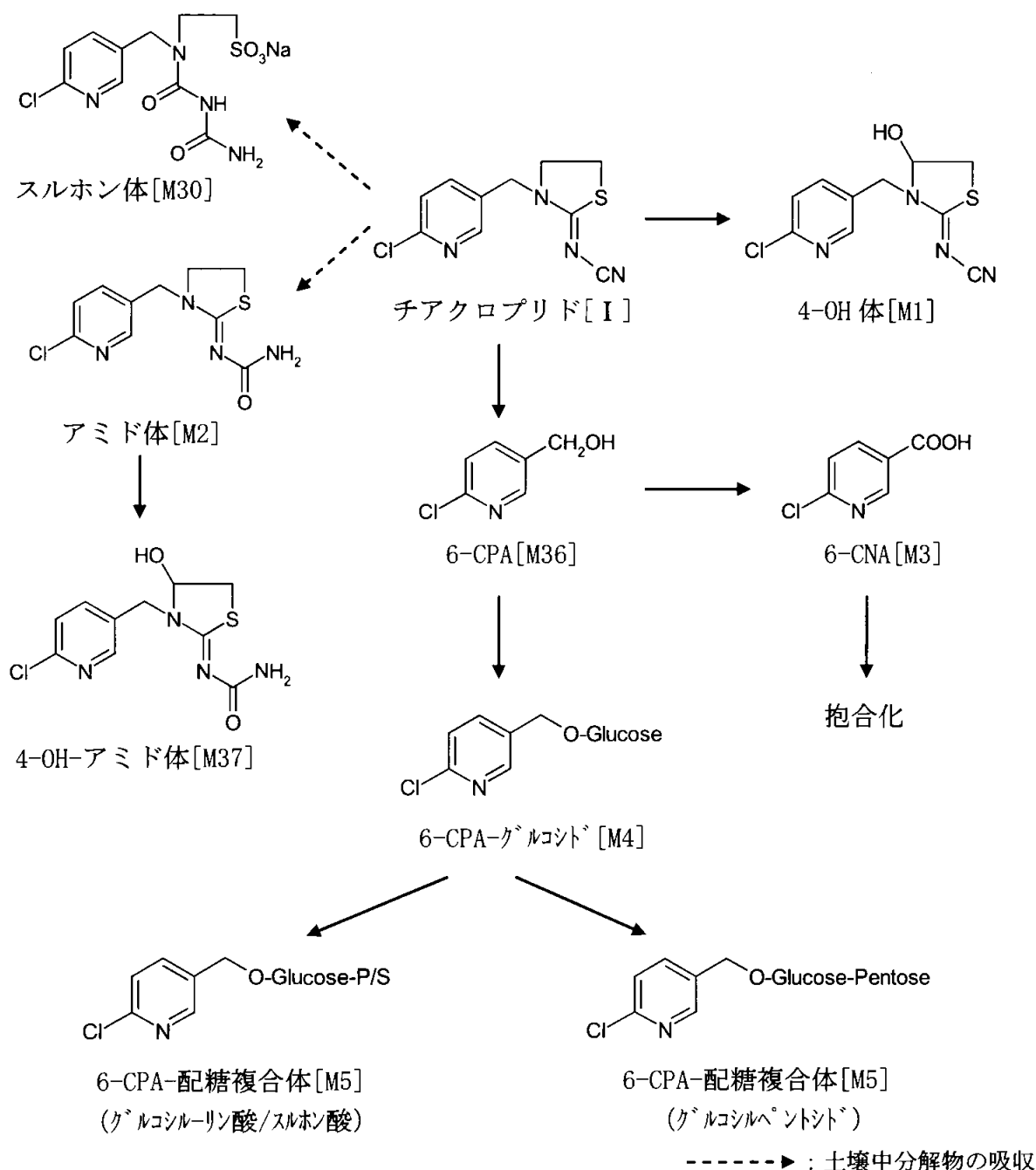
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

なお、シアノ基の加水分解によるアミド体のチアゾリジニリデン環の4位が水酸化された4-OH-アミド体[M37]も認められたが、これは土壤中で生成されたアミド体が吸収された後、植物体内で水酸化されたものであると推察された。

なお、スルホン酸体[M30]も土壤中代謝物が吸収されたものと推察された。

チアクロプリド[I]の棉における推定代謝経路を図1に示した。

図1 棉におけるチアクロプリドの推定代謝経路



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

(5-3) チアクロプリドの小麦における代謝

(代謝資料 No. 8-3)

試験機関：

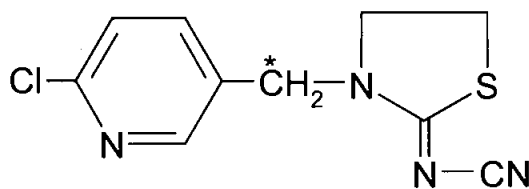
[GLP対応]

報告書作成年月日：2001年9月21日

供試標識化合物

化学名：3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造：



[\*：<sup>14</sup>C標識部位]

標識：ピリジニル-<sup>14</sup>C-メチル-チアクロプリド[I]  
(比放射能：3.77MBq/mg、放射化学的純度>99%)

供試化合物の一般情報及び標識位置の設定理由は代-16頁に記す。

**【方法】**

1. 供試作物

供試した小麦の品種は Thasos であり、ドイツ国 Monheim で採取した土壌を入れたポットにて栽培した。栽培期間中は、適宜な灌水と、最小限の病害虫防除と施肥を行った。

2. 薬剤処理及び試料採取

[ピリジニル-<sup>14</sup>C-メチル]チアクロプリド[I]の10%フロアブル製剤(w/v)を調製し、水で希釈し約0.14g a. i. /mlの散布液を調製した。この散布液を植物体地上部全体に散布した(約50g a. i. /ha相当)。散布は乳熟初期及びその14日後の2回行った。

試料採取は初回散布7日後(青刈り試料)及び慣行収穫時(最終散布21日後)に行った。慣行収穫試料は、麦わら(もみ殻を含む)と種子に分けた。

全試料は室温で乾燥後、必要に応じて細切し液体窒素とともに磨砕均質化した。

### 3. 試料分析

#### (1) 青刈り試料

ホモジナイズ試料をアセトニトリル/水 (1:1, v/v) (1回) 次いでアセトニトリル (2回) で抽出し、各抽出物をろ過し、抽出液を合わせた。残渣は風乾した。抽出液及び残渣の一部を放射能測定に供した。

抽出液を濃縮後、ジクロロメタンで3回液-液分配し、ジクロロメタン層及び水層を得たのち、各層を放射能測定及びHPLCに供した。

上記残渣にアセトニトリル/水 (1:1, v/v) を加え、工業用マイクロウェーブオーブンで加熱抽出した。抽出液を放射能測定及びHPLCに、最終残渣を放射能測定に供した。

#### (2) 麦わら

ホモジナイズ試料をアセトニトリル/水 (1:1, v/v) (1回) 次いでアセトニトリル (2回) で抽出し、各抽出物をろ過し、抽出液を合わせた。残渣は風乾した。抽出液及び残渣の一部を放射能測定に供した。

抽出液を濃縮後、ジクロロメタンで3回液-液分配し、ジクロロメタン層及び水層を得たのち、各層を放射能測定及びHPLCに供した。

上記残渣にアセトニトリル/水 (1:1, v/v) を加え、工業用マイクロウェーブオーブンで加熱抽出した。抽出液を放射能測定及びHPLCに、残渣を放射能測定に供した。さらに残渣にジオキサン/2N塩酸 (9:1, v/v) を加え、100°Cで加熱還流し加水分解した。分解物をろ過し、ろ液及び残渣の一部を放射能測定に供した。ろ液にジクロロメタンを加え液-液分配し、ジクロロメタン層及び水層を得たのち、各層を放射能測定に供した。

#### (3) 種子

ホモジナイズ試料をアセトニトリル/水 (1:1, v/v) (1回) 次いでアセトニトリル (2回) で抽出し、各抽出物をろ過し、抽出液を合わせた。残渣は風乾した。抽出液及び残渣の一部を放射能測定に供した。

抽出液を濃縮後、ジクロロメタンで3回液-液分配し、ジクロロメタン層及び水層を得たのち、各層を放射能測定及びHPLCに供した。

上記残渣にアセトニトリル/水 (1:1, v/v) を加え、工業用マイクロウェーブオーブンで加熱抽出した。抽出液及び最終残渣を放射能測定に供した。

### 4. 機器分析

各抽出液を精製した後、TLC、HPLC、HPLC/MS、HPLC/MS/MSで分析し、代謝物の定

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

性・定量をおこなった。放射能は、液体試料については直接、固体試料については燃焼した後、発生した $^{14}\text{C}\text{O}_2$ を捕集液に捕集し、液体シンチレーションカウンターで測定した。

## 【結果】

### 1. 放射能分布

#### (1) 青刈り試料

試料中放射能の97.6%が抽出された。残渣中の放射能は2.4%に留まった。

#### (2) 麦わら

試料中放射能の98.1%が抽出された。残渣中の放射能は1.9%であった。残渣中の放射能は、酸加水分解処理により1.2%が溶離し、最終残渣中の放射能は僅か0.7%であった。

#### (3) 種子

試料中放射能の94.4%が抽出された。残渣中の放射能は5.6%であった。

### 2. 放射能特性

#### (1) 青刈り試料

青刈り試料中の放射能の97.6%が抽出され、そのうち89.3%が同定された。主要放射能は未変化のチアクロプリド[I]であり、81.4%を占めた。10種類の代謝物が同定されたが、全て総放射能の2%未満であった。

主な代謝物はチアゾリジン環が水酸化された4-OH体[M1]、チアゾリジニリデン環が開環したスルホン酸体[M30]、チアゾリジニリデン環が開裂したのちメトキシ基が酸化されカルボキシル基となった6-CAN[M3]及びその抱合体[M41]であり、総放射能の1%を超えて生成された。

青刈り試料中の放射能特性を表1に示した。

#### (2) 麦わら

麦わら中の放射能の99.3%が抽出され、そのうち91.3%が同定された。主要放射能は未変化のチアクロプリド[I]であり、83.4%を占めた。10種類の代謝物が同定されたが、全て総放射能の3%未満であった。

主な代謝物はチアゾリジン環が水酸化された4-OH体[M1]、チアゾリジニリデン環が開環したスルホン酸体[M30]、チアゾリジニリデン環が開裂したのちメトキシ基が

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

酸化されカルボキシル基となった 6-CAN [M3] 及びその抱合体 [M41] であり、総放射能の 1% を超えて生成された。

麦わら中の放射能特性を表 2 に示した。

### (3) 種子

種子中の放射能の 94.4% が抽出され、そのうち 83.3% が同定された。主要放射能は未変化のチアクロプリド [I] であり、80.9% を占めた。2 種類の代謝物が同定されたが、いずれも総放射能の 2% 未満であった。

同定された代謝物は、チアゾリジン環が水酸化された 4-OH 体 [M1] 及び 6-CNA 抱合体 [M41] であった。

種子中の放射能特性を表 3 に示した。

表 1. 青刈り試料中の放射能特性

	総放射能割合 (%)	放射能濃度 (有効成分換算 mg/kg)
抽出性放射能	97.6	1.99
チアクロプリド [I]	81.4	1.66
オレフィン体 [M39]	0.4	0.01
4-OH 体 [M1]	1.6	0.03
アミド体 [M2]	0.2	<0.01
ヒドロキシエチルジアミド体 [M25]	0.1	<0.01
スルホン酸体 [M30]	1.2	0.03
スルホン酸体抱合体 [M40] (C <sub>7</sub> -ジカルボン酸)	0.4	0.01
ジアミド体 [M32]	0.5	0.01
6-CPA [M36]	0.4	0.01
6-CNA [M3]	1.2	0.03
6-CNA-配糖複合体 [M41] (グルクロン酸-グリセロール)	1.7	0.03
同定化合物合計	89.3	1.82
未同定代謝物合計 (ジクロロメタン層)	1.9	0.04
未同定代謝物合計 (水層)	4.9	0.10
未同定代謝物合計 (マイクロウェーブ抽出)	1.6	0.03
未同定化合物合計	8.3	0.17
非抽出性放射能	2.4	0.05
合計	100.0	2.04



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表 2. 麦わら中の放射能特性

	総放射能割合 (%)	放射能濃度 (有効成分換算 mg/kg)
抽出性放射能	99.3	12.27
チアクロプリド[I]	83.4	10.30
オレフィン体[M39]	0.3	0.04
4-OH 体[M1]	1.9	0.24
アミド体[M2]	0.3	0.04
ヒドロキシエチルジアミド体[M25]	0.1	0.01
スルホン酸体[M30]	1.0	0.13
スルホン酸体抱合体[M40] (C <sub>7</sub> -ジカルボン酸)	0.3	0.03
ジアミド体[M32]	0.4	0.05
6-CPA[M36]	0.3	0.04
6-CNA[M3]	2.2	0.27
6-CNA-配糖複合体[M41] (グルクロン酸-グリセロール)	1.1	0.13
同定化合物合計	91.3	11.28
未同定代謝物合計 (ジクロロメタン層)	2.4	0.30
未同定代謝物合計 (水層)	3.2	0.40
未同定代謝物合計 (マイクロウェーブ抽出)	1.2	0.14
加水分解物 (有機溶媒層)	0.5	0.06
加水分解物 (水層)	0.7	0.09
未同定化合物合計	8.0	0.99
非抽出性放射能	0.7	0.09
合計	100.0	12.36

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表 3. 種子中の放射能特性

	総放射能割合 (%)	放射能濃度 (有効成分換算 mg/kg)
抽出性放射能	94.4	0.20
チアクロプリド[I]	80.9	0.17
4-OH 体[M1]	0.7	<0.01
6-CNA-配糖複合体[M41] (グルクロン酸-グリセロール)	1.7	<0.01
同定化合物合計	83.3	0.17
未同定代謝物合計 (ジクロロメタン層)	<0.1	<0.01
未同定代謝物合計 (水層)	6.3	0.02
未同定代謝物合計 (マイクロウェーブ抽出)	4.8	0.01
未同定化合物合計	11.1	0.03
非抽出性放射能	5.6	0.01
合計	100.0	0.21

### 3. 推定代謝経路

チアクロプリド[I]の小麦における主代謝経路は、シアノ基の加水分解によるアミド体[M2]の生成及びチアゾリジニリデン環の4位の水酸化(4-OH 体[M1])であった。

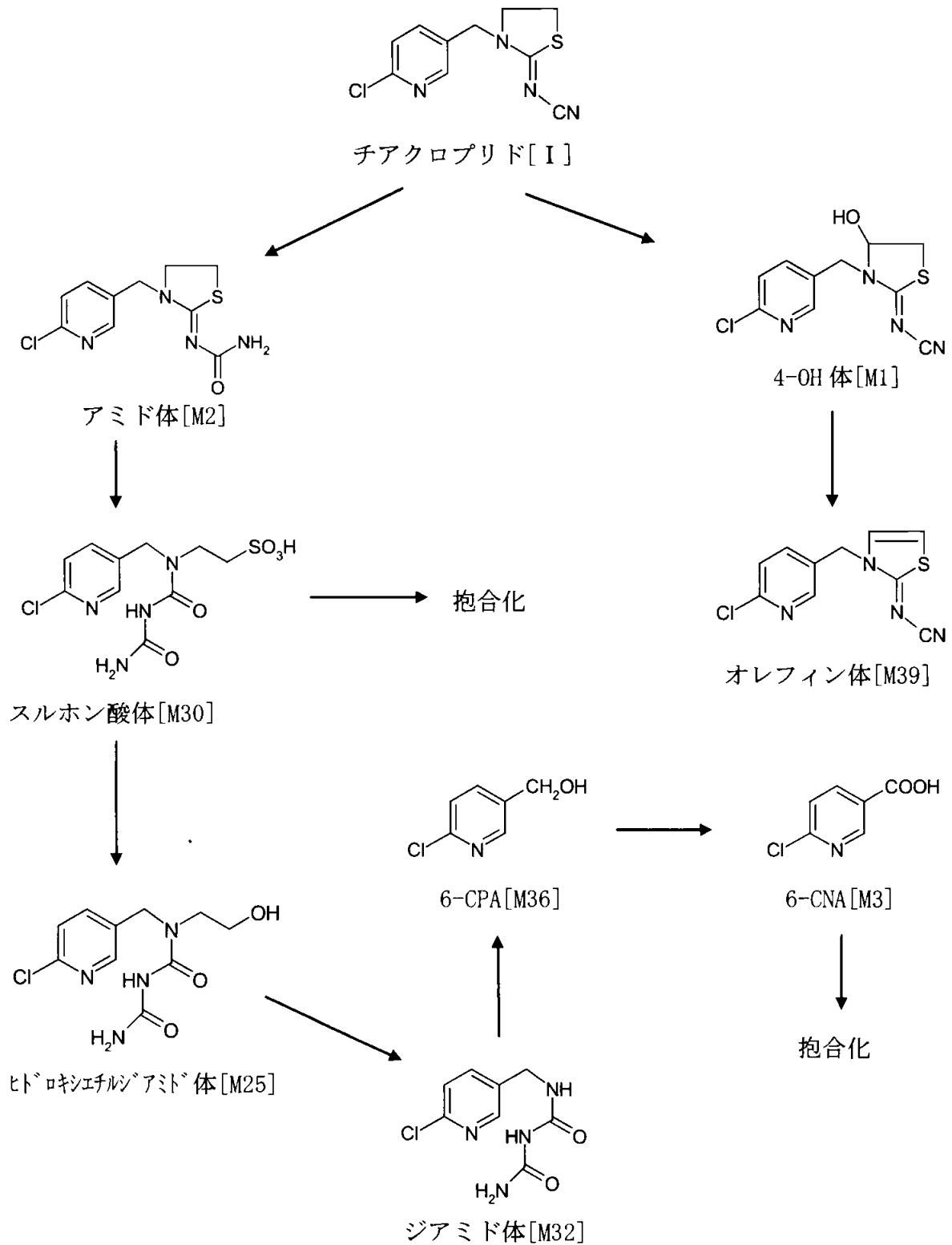
アミド体[M2]はチアゾリジニリデン環の酸化により開環し、スルホン酸体[M30]へと代謝された。スルホン酸体[M30]は加水分解によりヒドロキシエチルジアミド体[M25]に代謝されるか、もしくは抱合化された(スルホン酸体抱合体[M40])。

ヒドロキシエチルジアミド体[M25]は加水分解によりジアミド体[M32]に代謝されたのち、イミドの開裂により6-CPA[M36]に代謝された。6-CPA[M36]はさらにメトキシ基の酸化によりカルボキシル基となった6-CNA[M3]に代謝された。6-CNA[M3]は最終的に抱合化された。

また、4-OH 体[M1]は、脱水反応によりオレフィン体[M39]へと代謝された。

チアクロプリド[I]の小麦における推定代謝経路を図1に示した。

図1 小麦におけるチアクロプリドの推定代謝経路



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

### 3. 土壌における運命

#### (1) チアクロプリドの水田土壌中の分解・代謝

(代謝資料 No. 9)

試験機関：

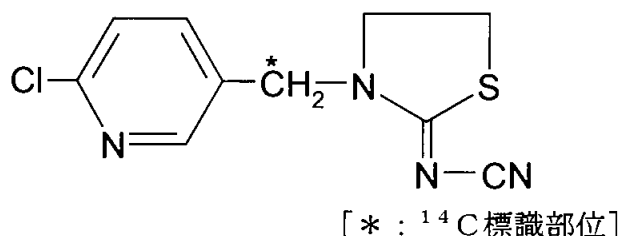
[GLP対応]

報告書作成年月日：1997年11月3日

供試標識化合物：

化学名：3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造：



標識：メチレン- $^{14}\text{C}$ -チアクロプリド [I]  
(比放射能：3.92MBq/mg、放射化学的純度>98%)

供試化合物の一般情報及び標識位置の設定理由は代 - 16 頁に記す。

#### 【方法】

##### 1. 土壌

以下の2種類の新鮮土壌を用いた。

土 壌	採取地	土 性	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	CEC (meq/100g)	リン酸吸 収係数	全有機炭 素含量(%)	粘土 含量(%)
		火山灰 壤土	5.7	32.1	1460	7.42	48.6
		沖積 埴壤土	6.7	13.8	580	2.10	28.5

日本農学会法による土性を示す。

##### 2. 処理及び処理量

土壌は2mmの篩にかけ、乾土重で50gを300mLの三角フラスコに加えた後、脱イオン水を水深1.3cmになるように添加した。この時の土壌層の厚みは19mm(火山灰)及び12mm(沖積)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バイエルクロップサイエンス株式会社にある。

$^{14}\text{C}$  - [ I ] のアセトン/水 ( 1 : 1、v/v ) 溶液 50 $\mu\text{L}$  を湛水状態の表層水に添加し、表層水を静かに攪拌した後、揮発性物質の捕捉装置を取り付けた。

処理量は圃場における推奨施用量 ( 20g ai/10a ) を基に設計し、2種の試験群に対して以下の通り処理した：

試験群 1：基本実験群、10 $\mu\text{g}$  ai/50g 乾土重 (=20g ai/10a)

試験群 2：代謝物単離・構造検索用、150 $\mu\text{g}$  ai/50g 乾土重 (=300g ai/10a、推奨施用量の 10 倍)

### 3. 土壌呼吸量の測定

土壌呼吸量測定用の実験群として、非標識 [ I ] のアセトン/水 ( 1 : 1、v/v ) 溶液を調製し、2と同様に 50 $\mu\text{L}$  ( 10 $\mu\text{g}$  ai/50g 乾土重=20g ai/10a 相当 ) を湛水土壌中に処理した。

### 4. インキュベーション及び試料採取

湛水土壌を入れた 300mL 三角フラスコに揮発性物質の捕捉用装置 (  $\text{CO}_2$  : ソーダ石灰、揮発性有機化合物 : ポリウレタン ) を取り付け、暗所、 $28.1 \pm 1^\circ\text{C}$  条件下で振とう機上に設置した。振とう速度は表層水の酸素交換は維持されるが、土壌は攪乱されない速度である 50rpm とした。

溶存酸素、還元電位、pH の測定、土壌呼吸量の測定、試料採取の計画を表 1 に示す。

表 1. 試料の採取、測定日

測定項目	測定日 ( インキュベーション後の日数 )
溶存酸素、還元電位、pH	0、3、10、35、70、111、161、189
揮発性物質 ( $\text{CO}_2$ 、揮発性有機化合物 )	3、10、35、70、111、161、189
湛水土壌試料	0、3、10、35、70、111、161、189
土壌中呼吸量	0、70、161、189

### 5. 抽出、放射エネルギー測定、分析

#### 1) 揮発性物質及び $^{14}\text{CO}_2$

ポリウレタン栓 ( 揮発性有機化合物捕捉用 ) は酢酸エチルで超音波抽出した。

ソーダ石灰 (  $^{14}\text{CO}_2$  捕捉用 ) は 18% 塩酸を徐々に滴下し、発生した  $^{14}\text{CO}_2$  を冷却

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

した 3 連のオキシダイザー用吸収剤 (Carbosorb) と液体シンチレーション測定用カクテル (Permafluor) の混合液に吸収させ、液体シンチレーションカウンターで測定した。また、 $^{14}\text{C}\text{O}_2$  は  $^{14}\text{C}$ -安息香酸に誘導して同定した。

## 2) 水相

三角フラスコの内容物は遠心分離した後、上清を分取し、水相は酸性及びアルカリ性条件下で  $^{14}\text{C}\text{O}_2$ 、 $\text{H}^{14}\text{C}\text{O}_3^-$ 、 $^{14}\text{C}\text{O}_3^{2-}$  の放射エネルギーを分別的に測定した。また、水相を直接 TLC で分析し [I] 及び代謝物を検索した。

## 3) 土壌

遠心分離後の土壌はアセトニトリル/水系で 4 回振とう抽出し、上清を分取し混合した。抽出物は放射エネルギーを測定し、また、直接 TLC で分析した。

## 4) 土壌の結合性残留物

結合性残留物はアセトニトリルを用い Soxtec 抽出器で加熱抽出 (1 時間) した後、メタノール/1N 塩酸 (50mL+10mL) で Soxtec 加熱抽出、あるいは、0.1M ピロリン酸ナトリウム溶液を用いて 9 回振とう抽出し、フミン、フミン酸、フルボ酸画分に分離し、放射エネルギーを測定した。

## 5) 固体試料の分析

抽出後の固体試料 (土壌残渣) は燃焼し、遊離した  $\text{CO}_2$  を Oxysolve C-400 に吸着させて放射エネルギーを測定した。

## 【結果】

### 1. 試験の pH、酸化還元電位及び溶存酸素

pH 値は、水層土壌いずれの場合もわずかに増加する傾向にあった。水層中の酸化還元ポテンシャル (RP) は試験期間中有意には変化せずに平均 189mV (沖積土) 及び 164mV (火山灰土) だった。土壌中の RP 値は沖積土で平均 89mV だったが、火山灰土では 151mV (試験開始時) から徐々に減少し、70 日後には負の値を示した。これは、深層部の土壌の動きがなく嫌気状態になるためである。

これに伴い測定した水層の酸素含量 (溶存酸素、DO) の各反復の平均は沖積土系で 75~89%、火山灰土系で 56~85% だった。この結果はシステム (水層) が振とう時間中好气的条件下にあった事を示している。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

インキュベーション 期 間 (日)	沖積土壌					火山灰土壌				
	水層			土壌		水層			土壌	
	DO (%)	RP (mV)	pH	RP (mV)	pH	DO (%)	RP (mV)	pH	RP (mV)	pH
0	75	163	7.0	142	6.7	64	155	6.2	151	6.1
3	79	171	7.2	132	7.0	56	156	6.2	140	6.0
10	81	182	7.6	65	7.1	76	178	6.6	104	5.9
35	81	165	8.0	32	7.6	77	150	6.6	28	6.2
70	77	171	7.9	102	7.5	76	142	6.8	-16	6.4
111	89	264	8.0	54	7.7	85	206	7.6	-67	6.4
161	77	223	7.7	141	7.5	78	174	7.3	-34	7.0
189	76	174	8.1	41	7.5	-	-	-	-	-

値は測定値の平均を記載。

## 2. 土壌中の微生物活性

用いた2種類の土壌の呼吸量を測定した。系は、全試験期間中を通じて微生物学的に活性を示したが、[I]の土壌呼吸量に対する顕著な影響は観察されなかった。

インキュベーション 期 間 (日)	土壌呼吸量 (mgCO <sub>2</sub> /h/kg 土壌)			
	沖積土壌		火山灰土壌	
	+ai <sup>1)</sup>	-ai <sup>1)</sup>	+ai <sup>1)</sup>	-ai <sup>1)</sup>
0	26-27	17-22	49-50	35-36
189	6-7	5	16-17 <sup>2)</sup>	16 <sup>2)</sup>

1) +ai = [I] の添加、-ai = [I] を添加せず

2) インキュベーション 161 日後

## 3. 物質収支 (表 2)

抽出放射能量、未抽出結合性残留物、揮発性物質の総量に基づく総回収量は、両標識体の沖積土壌及び火山灰土壌の全試験群で 92.4~103.3% の範囲であった。

## 4. 揮発性物質の生成 (表 2)

湛水土壌系に添加した<sup>14</sup>C-[I]は<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>にまで代謝され、発生した<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>量は経時的に増加して投与放射能に対して 19.5% (沖積土、189 日後) または 8.1% (火山灰土、161 日後) に達した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

揮発性有機化合物の生成量は両土壌系においていずれも同様の状況で、189 日後における発生量は非常に少なく 0.007~0.009%の範囲であった。

## 5. 表層水

### 1) 総放射能量の消長 (表 2)

試験開始時にはすでに水層中には投与放射能の 58.6% (沖積土壌) 及び 40.6% (火山灰土壌) が認められるのみであった。試験終了時には、それらは 3.1%にまで減少した。

表 2. 放射能の分布

経過 日 数 (日)	処理量に対する割合 (%)									
	メチレン- <sup>14</sup> C-[I]									
	沖積土壌					火山灰土壌				
	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	表層水	土壌抽出物	土壌未抽出	合計	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	表層水	土壌抽出物	土壌未抽出	合計
			(42.3)					(62.7)		
0	n. d.	58.6	34.5	7.8	100.9	n. d.	40.6	57.2	5.5	103.3
			(80.6)					(92.6)		
3	0.2	18.5	74.1	6.5	99.3	0.2	5.8	85.2	7.4	98.6
			(83.7)					(92.9)		
10	0.8	11.5	71.6	12.1	96.0	0.6	3.9	83.8	9.1	97.4
			(87.0)					(94.9)		
35	2.4	10.7	62.1	24.9	100.1	1.6	3.1	77.8	17.1	99.6
			(81.1)					(90.9)		
70	6.2	10.4	50.5	30.6	97.7	3.8	3.4	70.4	20.5	98.1
			(81.1)					(87.4)		
111	11.3	7.2	46.4	34.7	99.6	4.9	3.4	70.9	16.5	95.7
			(73.5)					(84.2)		
161	15.4	3.5	38.2	35.3	92.4	8.1	3.1	64.4	19.8	95.4
			(78.0)					(-)		
189	19.5	3.1	33.2	44.8	100.6	-	-	-	-	-



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

2) 表層水中の代謝 (表 3)

表層水中の [I] の割合は処理直後において 58.5% (沖積土壌)、40.6% (火山灰土壌) で、その後急速に減少し、それらの半減期は 2.5 時間と推定された。

一方、主代謝物である KKO2254 (アミド体) [M2] が増加し、最大で 11.3% (沖積土壌、3 日後)、3.7% (火山灰土壌、10 日後) に達した後徐々に減少した。また、もう一つの代謝物である WAK6999 (スルホン酸体) [M30] も 4.8% (沖積土壌、70 日後)、2.2% (火山灰土壌、70 日後) の最大値を示し、さらに極性代謝物もわずかに検出された。

その他の代謝物の存在量は 2% 以下であった。

表 3. 表層水中のチアクロプリド及び代謝物の分布

経過 日数	処理量に対する割合 (%)													
	沖積土壌							火山灰土壌						
	アミド体 [I]	アミド体 [M2]	スルホン 酸体 [M30]	極生 代謝物	原 点	そ の 他	合 計	アミド体 [I]	アミド体 [M2]	スルホン 酸体 [M30]	極生 代謝物	原 点	そ の 他	合 計
0	58.5	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	58.6	40.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	40.6
3	5.2	11.3	<0.1	<0.1	1.9	<0.1	18.4	1.9	3.4	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	5.8
10	<0.1	9.7	0.8	0.7	0.3	<0.1	11.5	<0.1	3.7	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	4.0
35	<0.1	5.2	4.1	1.2	0.1	<0.1	10.6	0.2	0.8	1.6	0.2	0.3	<0.1	3.1
70	0.5	2.2	4.8	0.9	0.1	1.9	10.3	<0.1	0.5	2.2	0.4	<0.1	0.3	3.5
111	<0.1	0.9	2.4	1.3	1.2	1.4	7.2	<0.1	<0.1	0.9	1.6	0.4	0.5	3.4
161	<0.1	1.0	0.6	0.3	0.2	1.5	3.6	<0.1	0.2	0.8	1.0	0.1	1.0	3.1
189	<0.1	0.9	0.4	0.3	0.6	0.9	3.1	-	-	-	-	-	-	-

表 4. 土壌抽出物中のチアクロプリド及び代謝物の分布

経過 日数	処理量に対する割合 (%)															
	沖積土壌								火山灰土壌							
	アミド体 [I]	アミド体 [M2]	スルホン 酸体 [M30]	極 性 代 謝 物	原 点	そ の 他	[ <sup>14</sup> C] 炭酸 体	合 計	アミド体 [I]	アミド体 [M2]	スルホン 酸体 [M30]	極 性 代 謝 物	原 点	そ の 他	[ <sup>14</sup> C] 炭酸 体	合 計
0	33.7	<0.1	<0.1	0.5	0.2	<0.1	n.d.	34.4	57.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	n.d.	57.2
3	38.5	32.5	<0.1	<0.1	2.7	0.4	0	74.1	55.0	27.6	<0.1	<0.1	0.7	2.1	0	85.3
10	13.6	52.6	<0.1	<0.1	5.4	<0.1	0	71.6	25.2	56.1	<0.1	<0.1	1.2	1.3	0	83.8
35	5.8	55.8	0.3	<0.1	0.2	<0.1	0.1	62.2	19.6	56.9	0.8	<0.1	0.2	0.3	0	77.8
70	8.7	30.2	5.3	0.8	0.7	4.3	0.6	50.6	14.0	49.2	5.7	0.3	0.4	0.4	0.4	70.4
111	2.8	35.5	0.5	1.4	4.5	1.5	0.2	46.4	11.0	56.9	<0.1	1.3	0.7	0.9	0	70.8
161	3.5	25.7	<0.1	1.3	1.1	6.2	0.3	38.1	11.5	44.2	1.0	2.1	0.8	4.5	0.1	64.2
189	0.6	21.2	<0.1	1.1	5.9	4.2	0.2	33.2	-	-	-	-	-	-	-	-

6. 土壌

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

#### 1) 総放射能の消長

$^{14}\text{C}$  - [I] を表層水に処理した直後、処理放射能量の 34.5% (沖積土壌) 及び 57.2% (火山灰土壌) が土壌部分に分布していた (表 2)。

放射能量は両土壌系で 3 日後に最大値 74.1% (沖積土壌) 及び 85.2% (火山灰土壌) を示し、その後徐々に減少して 33.2% (沖積土壌、189 日後)、64.4% (火山灰土壌、161 日後) となった。

土壌抽出物中の有効成分 [I] は、沖積土壌において 3 日後に最大 (38.5%) となり、その後減少して 189 日後に 0.7 以下となった。また、火山灰土壌では、57.2% (0 日後) から 11.5% (161 日後) に減少した (表 4)。

#### 2) 土壌中の代謝 (表 4)

$^{14}\text{C}$  - [I] から主代謝物として  $\text{KKO}2254$  (アミド体) [M2] が生成し、被験物質の添加直後から徐々に増加して、35 日後には沖積土壌で最大約 56%、また、火山灰土壌で最大約 57% に達した。その後減少して沖積土壌 189 日後で約 21%、火山灰土壌 161 日後で約 44% となった。火山灰土壌の方が分解速度が緩やかな傾向にあった。これは火山灰土壌の有機炭素含有率が高く、吸着が強いためと考えられる。

また、代謝物として  $\text{WAK}6999$  (スルホン酸体) [M30] も同時に検出され、70 日後に最大値である 5.3% (沖積土壌) または 5.7% (火山灰土壌) に達した。

極性代謝物については試験期間中痕跡量のみ (最大値: 1.4% (沖積土壌)、2.1% (火山灰土壌)) 検出された。

その他の代謝物は処理量の 5% を超えるものはなく構造の同定には至らなかった。

#### 7. 結合性残留物

結合性残留物は徐々に増加し、試験終了時には投与放射能に対して 44.8% (沖積土壌、189 日後) 及び 19.8% (火山灰土壌、161 日後) となった。

[I] の 111、161 及び 189 日後の結合性残留物を苛酷条件下で抽出すると、結合性残留物からの抽出効率には沖積土が約 38%、火山灰土が約 45% であり、フミン画分、フミン酸画分、フルボ酸画分の相対的な比率は 57:16:27 であった。

#### 8. 水田土壌系におけるチアクロプリド及び代謝物の分布

表 5 ~ 6 及び図 1 ~ 2 に水田土壌系の表層水に標識 [I] を処理した後の [I]、代謝物の消長を試験系全体の収支として示した。

#### 9. 水田土壌中のチアクロプリドの半減期

##### 1) 表層水中のチアクロプリドの半減期

表層水中の [I] は速やかに減少して、土壌へ移行した。表層水中の半減期は短く、両土壌系で 2.5 時間と推定された。

##### 2) 水田土壌系全体のチアクロプリドの半減期

水田土壌系の [I] の半減期は Timme らの方法により算出し、表 7 に示した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表 5. 水田土壌系のチアクロプリド及びその代謝物（沖積土壌）

経過 日 数	処理量に対する割合 (%)					
	[ I ]	アミド体 [M 2]	カルボン酸体 [M30]	極性 代謝物	原点	その他
0	92.2	<0.1	<0.1	0.5	0.3	<0.1
3	43.7	43.8	<0.1	<0.1	4.6	0.4
10	13.6	62.3	0.8	0.7	5.7	<0.1
35	5.8	61.2	4.4	1.2	0.3	<0.1
70	9.2	32.4	10.1	1.7	0.6	6.2
111	2.8	36.4	2.9	2.7	5.7	2.9
161	3.5	26.7	0.6	1.6	1.3	7.7
189	0.6	22.1	0.4	1.4	6.5	5.1

表 6. 水田土壌系のチアクロプリド及びその代謝物（火山灰土壌）

経過 日 数	処理量に対する割合 (%)					
	[ I ]	アミド体 [M 2]	カルボン酸体 [M30]	極性 代謝物	原点	その他
0	97.8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
3	56.9	31.0	<0.1	<0.1	1.1	2.1
10	25.2	59.8	0.3	<0.1	1.2	1.3
35	19.8	57.7	2.4	0.2	0.5	0.3
70	14.0	49.7	7.9	0.7	0.4	0.7
111	11.0	56.9	0.9	2.9	1.1	1.4
161	11.5	44.4	1.8	3.1	0.9	5.5

表 7. チアクロプリドの水田土壌系の半減期

水田土壌系試験系	水田土壌系試験系におけるDT <sub>50</sub> の値
沖積土壌	2.4 日
火山灰土壌	7.2 日

#### 10. 水田土壌系におけるチアクロプリドの動態

[ I ] は水田の表層水から速やかに消失し、土壌へ移行して二酸化炭素にまで代謝分解されるものと考えられ、水田土壌系に残留または蓄積する可能性はないと考えられた。189 日間の室内実験から、[ I ] の主代謝物としてKKO2254（アミド体）

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

[M2]とWAK6999 (スルホン酸体) [M30]が、また、少量の極性代謝物が検出されたが、これらも徐々に二酸化炭素にまで分解されていく経路が観察された。今回の水田土壌試験では6-クロロニコチン酸は検出されなかった。同定率は、CO<sub>2</sub>、水中炭素イオン、結合性残留物中のフミン、フミン酸、フルボ酸の割合 (沖積土: 約38%、火山灰土: 約45%) を加えると、70日後において、沖積土で処理量の約70%、火山灰土で約85%であった (申請者考察)。推定代謝経路を図3に示す。

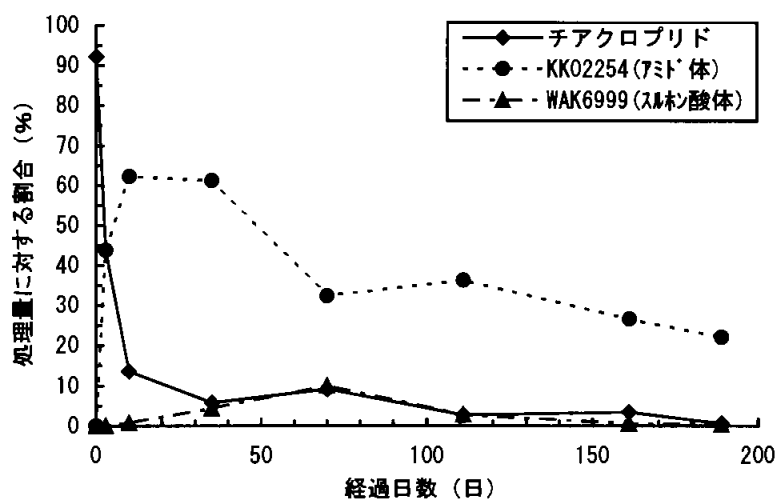


図1. チアクロプロリドを処理した後の放射能の分布・消長  
メチレン-<sup>14</sup>C-[I] / 沖積土壌

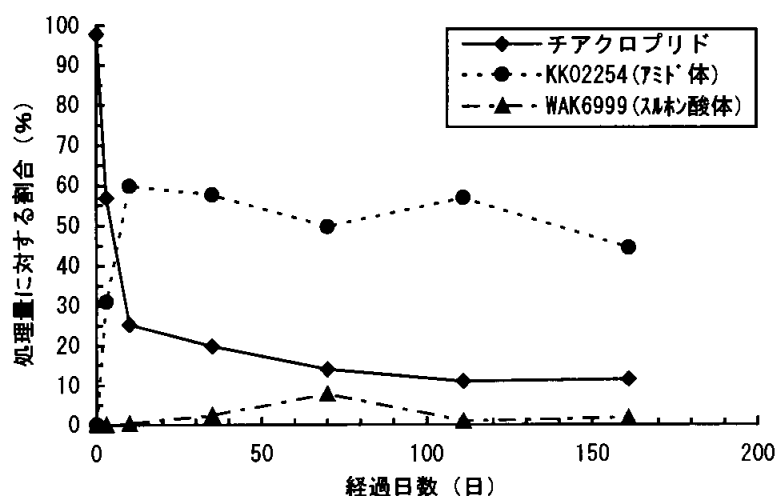


図2. チアクロプロリドを処理した後の放射能の分布・消長  
メチレン-<sup>14</sup>C-[I] / 火山灰土壌

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

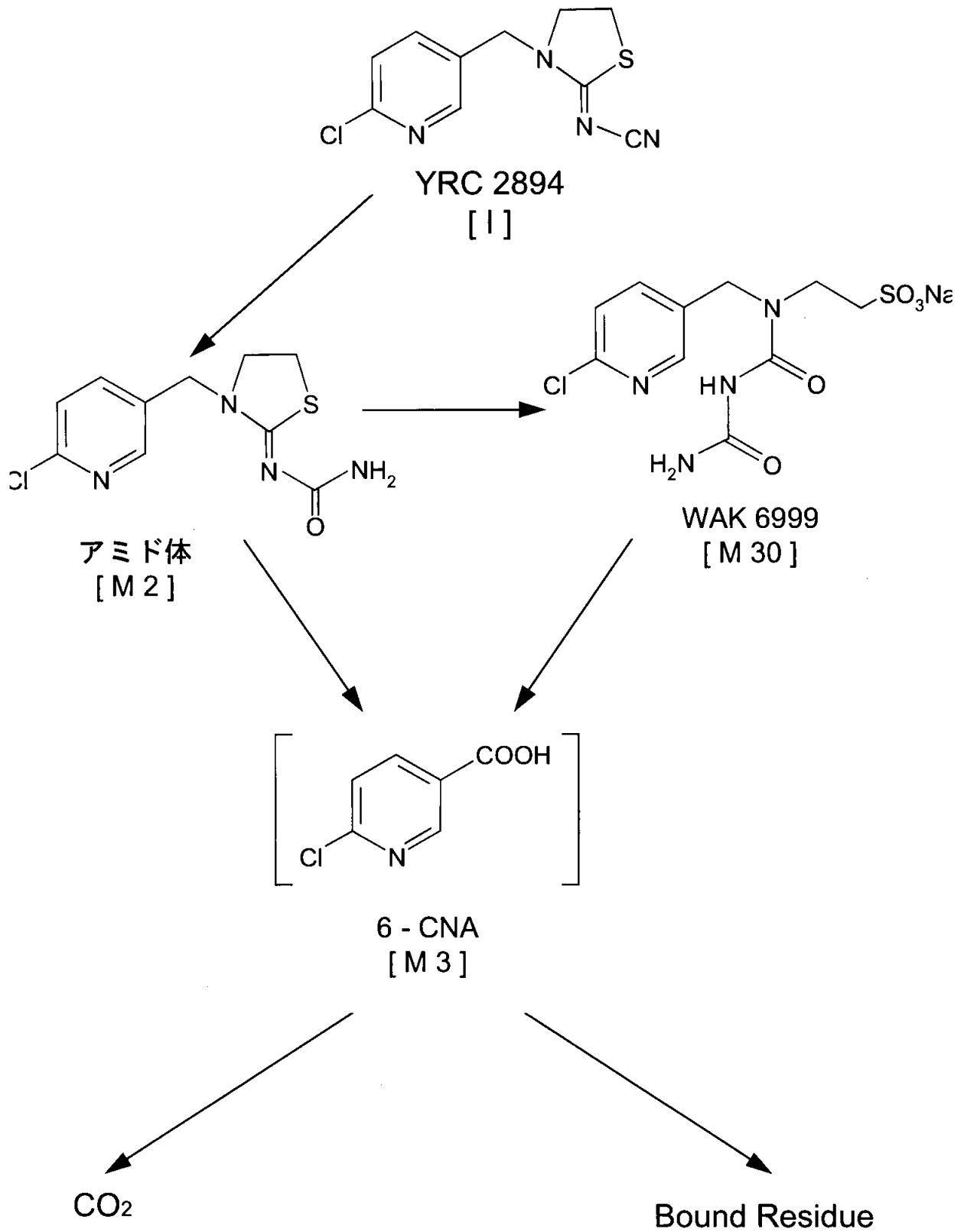


図3. チアクロピリドの水田土壌中における推定代謝経路

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

(2) チアクロプリドの好気土壌中の分解・代謝

(代謝資料 No. 10)

試験機関 :

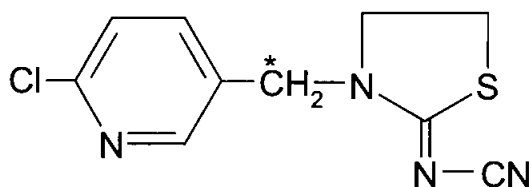
[GLP 対応]

報告書作成年月日 : 1998 年 2 月 9 日

供試標識化合物 :

化学名 : 3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造 :



[\* : <sup>14</sup>C 標識部位]

標識 : メチレン-<sup>14</sup>C-チアクロプリド [I]  
(比放射能 : 4.07MBq/mg、放射化学的純度 > 98%)

供試化合物の一般情報及び標識位置の設定理由は代 - 16 頁に記す。

【方法】

1. 土壌

以下の 4 種類の新鮮土壌を用いた。

土 壤	採取地	土 性	pH (H <sub>2</sub> O)	有機炭素 含量 (%)	粘土含量 (%)
BBA2.1	Pfalz/Germany	砂土	5.9	0.57	0.1
BBA2.2	Pfalz/Germany	砂壤土	6.3 <sup>1)</sup>	2.48	7.2
Hoefchen	Rhineland/ Germany	シルト 質壤土	6.0	2.4	15.6
Howe	Indiana/USA	砂壤土	6.7	1.12	7.9

1) CaCl<sub>2</sub> 水溶液中での測定値

2. 処理及び処理量

試験に使用する土壌の総量をガラス瓶に量りとり、サブサンプル土壌 (各土壌の一部 (約 10 g) を風乾後、磨砕し、試験溶液を所定量添加した後に溶媒を留去したもの) を用いて試験化合物を土壌中に均一混和した。その後転倒型混合器で 2 時間混合した。

各土壌をそれぞれの試験容器に量りとり、蒸留水を添加して水分量を最大容水量の 40% または 1/3 bar の水分の 75% (土壌 Howe) とした。

チアクロプリドの推奨使用量は 300~350 g a. i. /ha である。土壌の深さを 5~15cm、土壌密度を 1.5 g/mL と仮定とすると、上記使用量の土壌中における濃度の計算値は 13~46 µg a. i. /100 g 土壌となる。試験設計として、約 37µg a. i. /100 g 土壌を本試験に

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

おける使用濃度とした。

### 3. インキュベーション及び試料採取

土壌を入れた 300mL 三角フラスコに揮発性物質の捕捉用装置 ( $\text{CO}_2$ : ソーダ石灰、揮発性有機化合物: グラスウール) を取り付け、暗所、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$  条件下で静置した。試料採取、揮発性物質及び微生物バイオマスの測定の計画を表 1 に示す。

表 1. 試料の採取、測定日

測定項目	測定日 (インキュベーション後の日数)
土壌試料	0、1、3、8、14、30、60、100 (土壌 Howe は更に 120、179、268、365)
揮発性物質 ( $\text{CO}_2$ 、揮発性有機化合物)	0、1、3、8、14、30、60、100 (土壌 Howe は更に 120、179、268、365)
微生物バイオマス	0、100、365

### 4. 抽出、放射エネルギー測定、分析

#### 1) 揮発性物質及び $^{14}\text{CO}_2$

グラスウール栓 (揮発性有機化合物捕捉用) は酢酸エチルで超音波抽出した。

ソーダ石灰 ( $^{14}\text{CO}_2$  捕捉用) は塩酸を徐々に滴下し、発生した $^{14}\text{CO}_2$ を冷却した 3 連のオキシダイザー用吸収剤 (Carbosorb) と液体シンチレーション測定用カクテル (Permafluor) の混合液に吸収させ、液体シンチレーションカウンターで測定した。

#### 2) 土壌

試験容器中の土壌の全量を遠心用ビーカーに移し入れ、メタノールで 4 回、水で 1 回振とう器を用いて室温で抽出した。

振とう操作の後、スラリーを 10 分間遠心分離した (4000rpm)。上清をデカンテーションしてろ過した。抽出液の総容量を量り、LSC で測定後、クロマトグラフィーによって分析を行った。また、全てのインキュベーション群の一部をメタノール/水を用いて還流下で徹底的に抽出し、同時に測定を行った。

#### 3) 土壌の結合性残留物

還流下でメタノール/水を用いて徹底的に抽出した後の土壌やろ紙に残った放射能を結合性残留物と考えた。

## 【結果】

### 1. 土壌中の微生物活性

用いた 4 種類の土壌のバイオマスはインキュベーション 0、100 及び 365 日後 (土壌 Howe のみ) に測定した。全ての土壌において経過日数による微生物活性の低下が認められた。

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

インキュベーション 期 間 (日)	微生物バイオマス (microbial Cg/kg 土壌) ([I] 未添加)			
	土 壤			
	BBA2.1	BBA2.2	Hoefchen	Howe
0	104	374	635	249
100	43	245	335	—
365	—	—	—	111

## 2. 物質収支 (表 2)

抽出放射能量、未抽出結合性残留物、揮発性物質の総量に基づく総回収量は、全試験群で 91.9~103.8% の範囲であった。

## 3. 揮発性物質の生成 (表 2)

$^{14}\text{C}$ -[I] は  $\text{CO}_2$  まで完全に代謝された。試験容器中の総微生物バイオマスはインキュベーション期間中に著しく減少したものの、 $^{14}\text{C}$ -[I] の無機化量は全土壌において経時的に増加した。被験物質のインキュベーション 100 日後の無機化は、土壌の種類により、処理放射性炭素の 6.5% から 33.6% に達した。 $^{14}\text{C}\text{O}_2$  の総量は土壌 Howe においてインキュベーション 365 日後で 24.7% であった。

揮発性有機化合物は採取期間でも検出されなかった。

表 2.  $^{14}\text{C}$ -[I] が土壌中で好氣的に代謝された後の  $^{14}\text{C}$  の分布

インキュベ ーション期間 (日)	処理量に対する割合 (%)															
	ドイツ土壌 BBA2.1				ドイツ土壌 BBA2.2				ドイツ土壌 Hoefchen				USA 土壌 Howe			
	抽出 分画	未抽出 残留物	$^{14}\text{CO}_2$	合計	抽出 分画	未抽出 残留物	$^{14}\text{CO}_2$	合計	抽出 分画	未抽出 残留物	$^{14}\text{CO}_2$	合計	抽出 分画	未抽出 残留物	$^{14}\text{CO}_2$	合計
0	98.4	1.6	-	100.0	97.9	2.1	-	100.0	96.9	3.1	-	100.0	96.7	3.3	-	100.0
1	95.9	2.0	0.3	98.3	95.2	3.1	0.4	98.7	95.3	4.1	0.5	99.9	97.4	3.2	0.2	100.7
3	97.8	4.4	0.7	102.9	95.5	4.8	0.7	101.0	94.2	8.3	1.4	103.8	96.4	4.2	0.5	101.1
8	85.8	9.6	1.3	96.7	94.5	6.6	1.4	102.5	81.9	10.8	3.8	96.4	94.4	5.9	1.0	101.2
14	88.7	12.4	2.0	103.2	89.8	8.8	2.3	100.9	74.4	15.7	7.5	97.7	93.3	7.8	1.4	102.5
30	81.6	14.5	3.8	99.9	83.1	12.3	4.8	100.2	61.1	21.0	16.7	98.8	90.1	9.5	2.2	101.8
60	69.7	22.1	6.3	98.1	70.8	17.5	9.1	97.4	44.4	28.7	27.1	100.1	80.6	16.5	4.0	101.1
100	64.6	21.8	9.6	96.0	58.3	22.7	14.7	95.7	34.3	29.9	33.6	97.7	70.3	21.7	6.5	98.6
120	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	70.5	21.4	9.0	100.9
179	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	58.3	24.5	9.1	91.9
268	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	49.5	30.3	19.7	99.5
365	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	45.2	30.9	24.7	100.8

\*: 測定せず



本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

#### 4. 総放射能の消長

抽出放射エネルギーは処理直後の 96.7~98.4%から、100 日後の 34.3~70.3%へ減少した (表 2)。土壌 Howe については、さらに 365 日後に 45.2%まで減少した。

土壌抽出物中の有効成分 [I] は急速に減少し、3 日後に処理量の 7.2~51.8%、30 日後に 1.4~6.7%、さらに 100 日後に 0.6~2.0%となった。土壌 Howe での 365 日後の放射エネルギーは 1.0%であった (表 3~7、図 1~4)。

#### 5. 土壌中の代謝 (表 3~7、図 1~4)

代謝物は少なくとも 8 種類 ([I] を除く) の放射性バンドが確認され、そのうち 5 種類は分光学的手法で同定された。

処理量の 10%を超える主要代謝物はアミド体 (KKO 2254) [M2] 及びスルホン酸体 (WAK 6999) [M30] であった。他の全ての代謝物は試験期間中を通じて 5.7% (イミン体 [M29]、土壌 BBA2.1、60 日後) より少なかった。土壌 Hoefchen では、アミド体 [M2] が処理量の最大 73.8% (3 日後) にもなった。土壌 BBA2.1 では、スルホン酸体 [M30] が 19.7% (60 日後) となった (表 8)。しかしながら、他の土壌では、スルホン酸体 [M30] は最大値 8.5% (土壌 Howe、100 日) を超えなかった。以上の結果から、被験物質はいろいろな土壌で容易に分解すると考えられる。

#### 6. 結合性残留物

全ての土壌において、抽出された放射エネルギーの減少は、未抽出残留物 (結合残留物) の増加と一致していた。未抽出残留物の最大量はインキュベーション 60~100 日後で処理放射エネルギーの 21.8% (BBA2.1)、22.7% (BBA2.2) 及び 30.0% (Hoefchen) に達した。土壌 Howe における未抽出放射エネルギーの割合は処理後 365 日で最大 30.9%に達した。

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表 3.  $^{14}\text{C}$  - [ I ] のドイツ土壤 BBA2.1 中の好氣的分解による代謝物の割合

代謝物	処理放射エネルギーに対する割合 (%)							
	0	1	3	8	14	30	60	100日
チアクロプリド[ I ]	80.6	60.6	32.1	11.2	6.3	3.5	2.0	1.4
アミド体(KK02254) [M 2 ]	10.3	30.7	52.7	59.9	46.1	46.6	28.2	20.7
イミン体[M 2 9 ]	0.5	0.1	0.3	0.6	2.1	3.0	5.7	3.4
カルボン酸体(WAK6999) [M 3 0 ]	0.7	0.1	3.0	5.3	12.4	15.1	19.7	17.6
ウレア体[M 3 1 ]	0.6	0.1	0.1	0.1	0.9	0.5	1.2	1.3
Ja752-I[M 3 2 ]	0.6	0.1	0.1	0.1	1.6	0.9	1.0	1.3
	3.2							
原点	1.0	0.6	0.9	0.9	2.1	1.3	2.6	3.6
その他	1.0	2.3	7.6	6.2	15.1	8.2	7.5	13.7

1) 処理放射エネルギーの 2% 以下の化合物 3 種の合計

表 4.  $^{14}\text{C}$  - [ I ] のドイツ土壤 BBA2.2 中の好氣的分解による代謝物の割合

代謝物	処理放射エネルギーに対する割合 (%)							
	0	1	3	8	14	30	60	100日
チアクロプリド[ I ]	71.2	40.5	16.8	10.5	5.2	4.5	3.1	1.3
アミド体(KK02254) [M 2 ]	20.2	49.5	68.7	72.3	63.0	63.1	48.8	38.9
イミン体[M 2 9 ]	0.4	0.2	0.3	0.9	1.8	2.1	4.3	3.6
カルボン酸体(WAK6999) [M 3 0 ]	0.4	0.1	1.8	2.5	6.4	4.7	5.1	5.2
ウレア体[M 3 1 ]	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.4	0.8
Ja752-I[M 3 2 ]	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.6	0.5	0.7
	1.0							
原点	0.8	0.3	0.6	0.6	1.2	0.5	1.6	0.8
その他	3.1	3.5	6.2	6.1	10.0	5.9	5.7	5.5

1) 処理放射エネルギーの 2% 以下の化合物 3 種の合計

表 5.  $^{14}\text{C}$  - [ I ] のドイツ土壤 Hoefchen 中の好氣的分解による代謝物の割合

代謝物	処理放射エネルギーに対する割合 (%)							
	0	1	3	8	14	30	60	100日
チアクロプリド[ I ]	64.0	21.5	7.2	3.0	1.9	1.4	1.0	0.6
アミド体(KK02254) [M 2 ]	27.0	67.0	73.8	62.4	49.6	40.4	23.0	16.9
イミン体[M 2 9 ]	n. d.	0.3	1.3	2.2	3.2	2.9	2.6	3.7
カルボン酸体(WAK6999) [M 3 0 ]	0.1	0.2	1.6	3.4	4.5	3.6	4.1	3.2
ウレア体[M 3 1 ]	0.5	0.4	0.3	0.8	2.4	2.8	2.3	1.6
Ja752-I[M 3 2 ]	n. d.	0.2	0.2	0.2	1.2	1.0	1.0	1.3
未同定化合物 <sup>1)</sup>	0.9	0.3	1.1	2.6	1.9	2.3	1.8	1.7
原点	0.9	0.7	0.8	0.9	1.2	1.2	1.5	0.5
その他	3.6	4.6	8.0	6.5	8.4	5.5	6.9	4.9

1) 処理放射エネルギーの 2% 以下の化合物 3 種の合計

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表6.  $^{14}\text{C}$  - [I] の USA 土壌 Howe 中の好氣的分解による代謝物の割合

代謝物	処理放射能に対する割合 (%)							
	0	1	3	8	14	30	60	100日
チアクロプリド [I]	83.9	74.2	51.8	26.0	15.1	6.7	3.7	2.0
アミド体 (KK02254) [M2]	7.0	18.3	38.2	58.8	62.0	66.4	55.1	47.0
イミン体 [M29]	n. d.	0.2	0.3	0.8	1.3	2.2	4.0	4.0
カルボン酸体 (WAK6999) [M30]	n. d.	0.1	0.5	1.8	4.0	5.3	6.0	8.5
ウレア体 [M31]	0.4	0.2	0.1	0.0	0.6	0.6	0.9	1.3
Ja752-I [M32]	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.6	0.2	0.9	1.5
未同定化合物 <sup>1)</sup>	1.6	1.2	0.6	0.8	1.1	1.1	0.6	0.7
原点	0.6	0.6	0.6	0.4	1.0	0.8	1.1	0.8
その他	3.1	2.4	4.3	5.7	7.7	6.8	8.0	4.6

表6.  $^{14}\text{C}$  - [I] の USA 土壌 Howe 中の好氣的分解による代謝物の割合 (つづき)

代謝物	処理放射能に対する割合 (%)			
	120	179	268	365日
チアクロプリド [I]	1.9	1.6	1.5	1.0
アミド体 (KK02254) [M2]	45.4	35.1	28.4	23.3
イミン体 [M29]	4.6	5.3	4.9	4.7
カルボン酸体 (WAK6999) [M30]	8.4	4.1	3.1	1.9
ウレア体 [M31]	0.8	0.6	0.5	0.6
Ja752-I [M32]	2.4	3.3	4.1	4.6
未同定化合物 <sup>1)</sup>	0.5	0.5	0.1	0.7
原点	2.0	1.8	1.6	0.7
その他	4.3	6.0	5.3	8.0

1) 処理放射能量の2%以下の化合物3種の合計

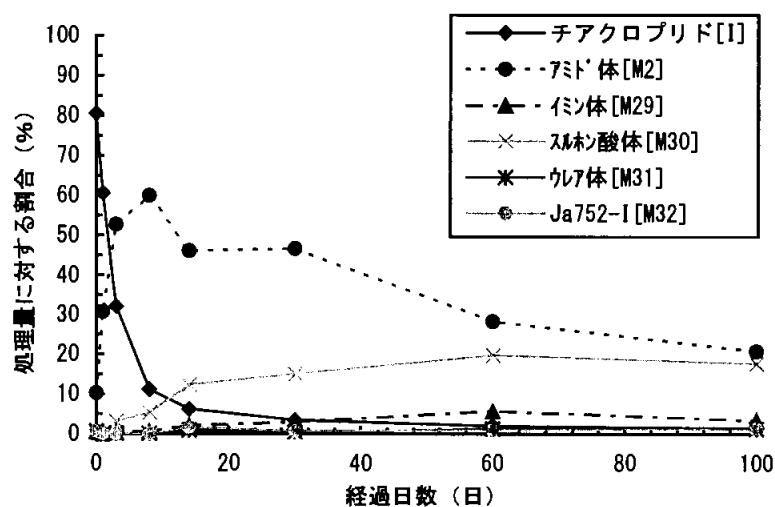


図1. チアクロプリドを処理した後の放射能の分布・消長  
メチレン- $^{14}\text{C}$  - [I] / 土壌 BBA2.1

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

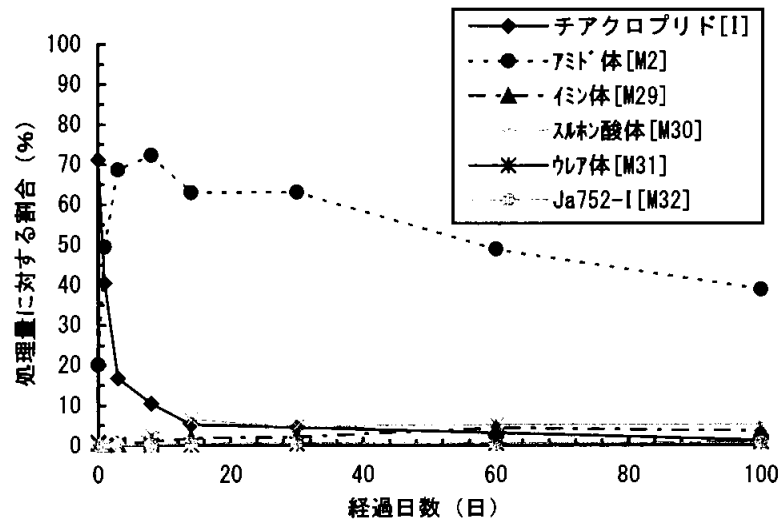


図2. チアクロプリドを処理した後の放射能の分布・消長  
メチレン-<sup>14</sup>C-[I] / 土壌 BBA2.2

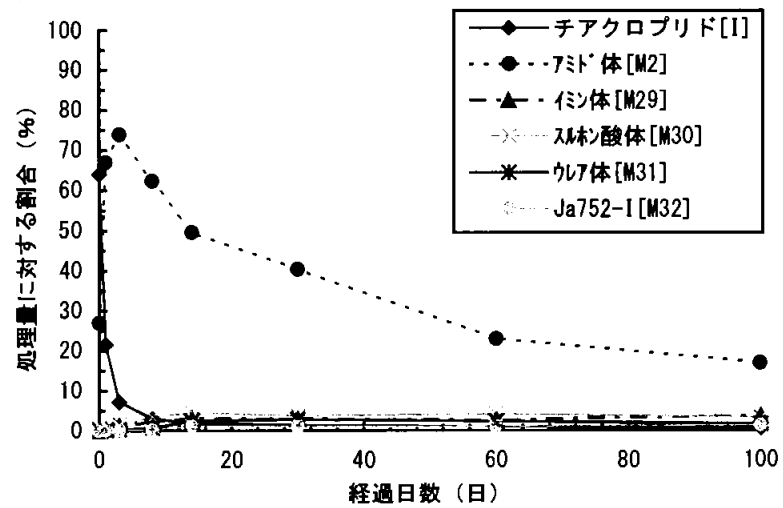


図3. チアクロプリドを処理した後の放射能の分布・消長  
メチレン-<sup>14</sup>C-[I] / 土壌 Hoefchen

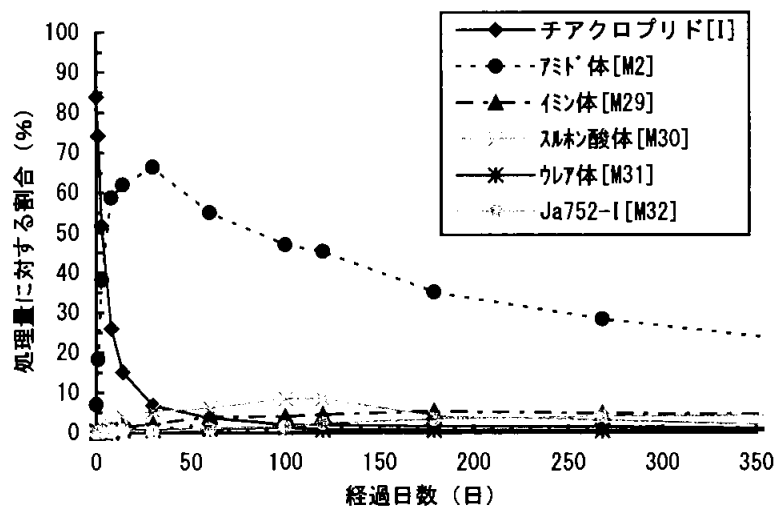


図4. チアクロプリドを処理した後の放射能の分布・消長  
メチレン-<sup>14</sup>C-[I] / 土壌 Howe

表8. 同定された代謝物の最大量

代謝物	インキュベーション期間 (日)	最大量 (処理量に対する割合%)	土壌
アミド体(KK02254) [M 2]	3	73.8	Hoefchen
Ja752-B[M 3 3]	-1)	n. d.	Howe
イミン体[M 2 9]	60	5.7	BBA2.1
スルホン酸体(WAK6999) [M 3 0]	60	19.7	BBA2.2
ウレア体[M 3 1]	30	2.8	Hoefchen
Ja752-I[M 3 2]	365	4.3	Howe
6-クロロニコチン酸[M 3]	-1)	n. d.	Howe

1) Ja752-B[M 3 3]及び6-クロロニコチン酸[M 3]は、土壌 Howe の代謝物収集区でのみ非常に少量見出された。

#### 7. 好気土壌中のチアクロプリドの半減期

<sup>14</sup>C-[I] は全ての土壌で同様に分解した。100日のインキュベーション後、抽出液の中に0.6~2.0%の未変化の親化合物が検出された。消失時間(DT-50値及びDT-90値)をTIMMEらの方法に基づいて算出した。一次式による方法は、ソフトウェアACSL Optimizeを用いて計算した(表9)。

最長の半減期2.6日(TIMMEらのプログラムに基づいた)は土壌BBA2.1の最も低いバイオマスと相関していた。

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表 9 : 土壌中における活性成分の消失半減期

土壌	BBA2.1	BBA2.2	Hoefchen	Howe
最適方法 (TIMME ら) によって計算された消失時間				
	sqrt. 1.0 order	sqrt. 1.5 order	sqrt. 1.5 order	sqrt. 1.5 order
DT-50 値	2.6 日	0.4 日	0.4 日	0.7 日
DT-90 値	29.0 日	11.7 日	11.8 日	18.2 日
一次式 (ACSL Optimize) によって計算された消失時間				
DT-50 値	2.4 日	1.5 日	0.7 日	4.7 日
DT-90 値	8.0 日	4.8 日	2.3 日	15.5 日

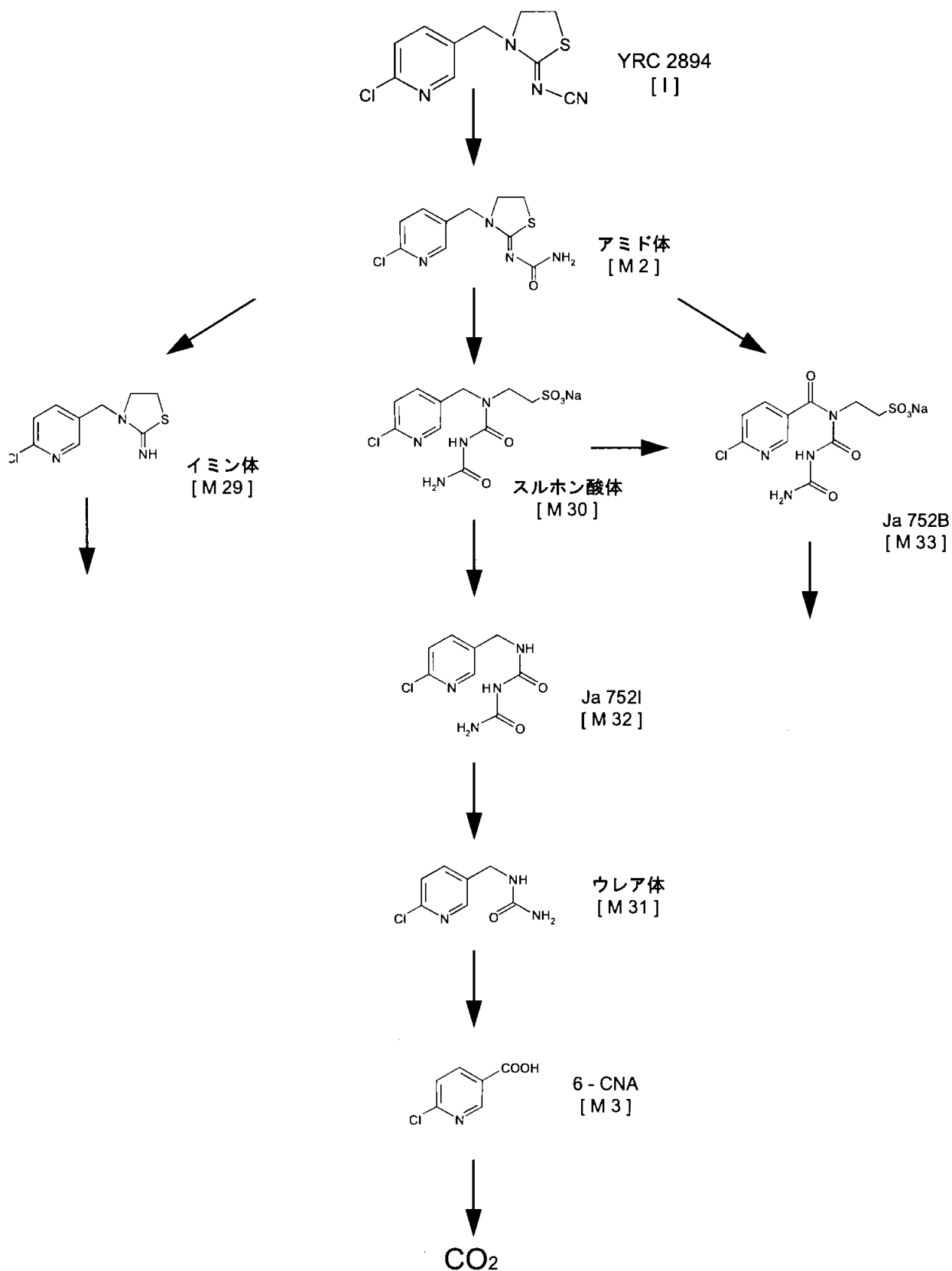
## 8. 好気土壌におけるチアクロプリドの動態

土壌中での活性成分の推定好氣的分解過程を図 5 に示す。添加したメチレン-<sup>14</sup>C - [I] は急速に代謝された。主要な代謝物はアミド体 (KK02254) [M 2] 及びスルホン酸体 (WAK6999) [M 3 0] であった。

同定された代謝物から判断して、チアクロプリド [I] の分解は本質的には加水分解と酸化過程に基づいていると結論される。分子の分解はニトリル基に水が付加してアミドを生成することで始まった。更にイミノグループに水が付加することによりチアゾール環が開裂し、硫黄が急速に酸化されていく過程が主要なステップであった。その結果、スルホン酸体 [M 3 0] が主要代謝物として同定された。4 級アミノグループでの脱アルキル化は Ja752-I [M 3 2] を生成し、ウレア体 (DIJ10739) [M 3 1] へと加水分解された。ピリジンのメチレングループが酸化され (Ja 752-B [M 3 3])、6-クロロニコチン酸 [M 3] を形成する一般的な反応も確かに存在した (ウレア体 [M 3 1] とイミン体 [M 2 9] から可能である)。代謝物 6-クロロニコチン酸 [M 3] は Ja 752-B [M 3 3] から直接加水分解で生成することもあり得る。<sup>14</sup>C O<sub>2</sub> は最終生成物であった。

同定率は CO<sub>2</sub> を加えて、8 日後で約 76~88%、30 日後で約 68~84%、100 日後で約 55~71% であった (申請者考察)。

本資料に記載された情報の権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。



\* Ja752-B[M 3 3]及び6-クロロニコチン酸[M 3]は土壤 Howe の 20 倍施用区 (代謝物収集区) でのみ非常に少量検出された。

図 5. チアクロプリドの好気土壌中における推定代謝経路

### (3) チアクロプリドの土壌カラムリーチング試験

(代謝資料 No. 18 )

試験機関 :

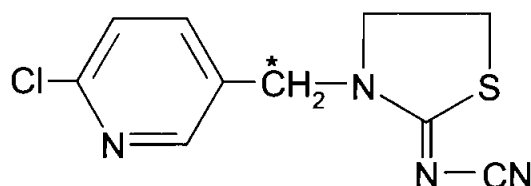
[GLP対応]

報告書作成年月日 : 1995年11月14日

#### 【供試化合物】

化学名 : 3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造 :



[\* :  $^{14}\text{C}$  標識部位]

標識 : メチレン- $^{14}\text{C}$ -チアクロプリド[I]  
(放射化学的純度 98%以上)

非標識 : チアクロプリド[I] (純度 99.6%)

#### 【方法】

##### 1. 供試土壌

HOWE 標準土壌

土質 : 砂壤土

##### 2. 土壌のエージング方法

風乾した土壌 499g (450g の乾土重に相当) に、メチレン- $^{14}\text{C}$ -チアクロプリド[I]を含むアセトニトリル溶液 164 $\mu\text{L}$  (309 $\mu\text{g}$  a. i.、1257KBq) を添加し、有効成分が均一に分布するように混合した。この土壌を約 111g (68.6 $\mu\text{g}$  a. i.、279.42KBq/100g 乾土重に相当) ずつ  $\text{CO}_2$  捕集装置を取り付けた 300mL の三角フラスコ 4 個に移し、必要量の水を混ぜ、次の条件下で、2 日間エージングを行った。



酸素条件：好氣的

光条件：暗黒下

温度：20±1℃

土壌水分：1/3 バール圧で示す土壌水分の75% (水 13.7g/100g 乾土重に相当)

### 3. リーチング試験

カラム (内径 50mm、充填高さ 30cm) に土壌をつめた後、エージングした土壌を約 111g (68.6µg a. i.) 積層した。続いて、5 日間にわたって上部から合計 508mm(996mL) の灌水を行った。溶出液を 100mL 毎に採水し、土壌は溶出終了後、凍結し 6 分画に分割した。

### 4. 分析方法

#### (1) インキュベーション後/リーチング前の土壌

土壌をアセトニトリル 100mL で 45 分ずつ 3 回振とう抽出を行い、さらに水 100mL で抽出した。抽出液は HPLC 或は TLC のクロマトグラフィーを行い、有効成分の量や代謝物を測定した。

#### (2) リーチング後の土壌

溶脱水はそのまま液体シンチレーション (LS) で放射エネルギーを測定した。土壌カラムは分割後解凍し、風乾及び粉碎した。各層 5 連 (1g ずつ) で燃焼分析により放射能を測定した。また、各層をシェーカーを用いてアセトニトリル 100mL で 45 分間、3 回抽出し、次いで水 100mL で 1 回抽出した。遠心後、デカントした抽出液の放射能を LS で測定した。濃縮後、さらに LS、TLC、HPLC で測定を行った。

### 【結果】

#### 1. エージング土壌中の物質収支 (表 1、2)

2 日間のエージング後の物質収支は、 $^{14}\text{C O}_2$ /揮発性化合物が 0.86%、土壌抽出物が 90.17%、未抽出化合物群が 8.98%であった。

土壌抽出物中の主な成分は、チアクロプリド [I] 48.8%、アミド体 (KK02254) [M2] 35.4%、スルホン酸体 (WAK6999) [M30] 1.3%、BNF5577B [M38] 2.2%であった。

表 1. インキュベーション後の物質収支

画分	処理放射能に対する割合 (%)
土壌中	90.17
揮発部分	0.86
未抽出区	7.86
ろ紙	1.12
合計	100.01

表 2. インキュベーション後の土壌抽出液における代謝物の分布

代謝物	処理放射能に対する割合 (%)
チアクロプリド [I]	48.8
アミド体 (KK02254) [M2]	35.4
スルホン酸体 (WAK6999) [M30]	1.3
BNF5577B [M38]	2.2
未知化合物と原点	2.5
合計	90.2

## 2. リーチング後の放射能分布 (表 3、4、図 1、2)

土壌カラム中の総放射能の分布は、インキュベートした土壌層 (層 1) に、処理放射能の 35.5~57.8% が含まれていた。層 2 から層 6 には、28.0~39.1% (層 2)、5.9~10.5% (層 3)、2.4~4.6% (層 4)、0.7~2.1% (層 5)、0.4~0.8% (層 6) の割合で分布し、下層へ移行するに従い放射能分布は小さくなった。溶出液のうち、比較的高い値を示したのはフラクション 3 から 5 であったが、処理放射能の 0.25% から 0.41% の範囲にすぎなかった。

土壌層の抽出液からは、親化合物 [I] 及びアミド体 (KK02254) [M2] のみが検出された。[I] の割合は平均で層 1 の 15.2% (処理放射能基準) から層 3 の 0.1% へと減少し、層 4 と 5 には検出されなかった。アミド体の割合はわずかに高く、平均で層 1 の 17.8% から層 5 の 1.7% へと減少した。

この結果、[I] は、移動性がなく、また、エージング中或はリーチング中に生成した主要分解物も溶脱性は比較的低い傾向にあるとして分類分けすることができる。

表3.  $^{14}\text{C}$  - [I] のエージング2日後の土壌を用いた  
リーチング試験（5日後）における総放射能の分布

画分	処理放射能に対する割合 (%)
$^{14}\text{CO}_2$ /揮発性物質	0.06
-----	
土壌カラム <sup>1)</sup>	
層1 <sup>2)</sup>	46.70
層2	33.50
層3	8.20
層4	3.50
層5	1.40
層6	0.60
残留物	0.06
合計	93.96
-----	
溶出液	
フラクション1	<0.01
フラクション2	0.21
フラクション3	0.32
フラクション4	0.34
フラクション5	0.32
フラクション6	0.27
フラクション7	0.25
フラクション8	0.20
フラクション9	0.18
フラクション10	0.07
フラクション11	0.16
合計	2.33
-----	
合計	96.35

1) 土壌カラムを6 cm 毎に5層（層2-6）に分割

2) 最上層（インキュベーションした土壌）

表4. リーチング後の土壌抽出液での親化合物及び代謝物の分布

層	施用放射能を基準としたときの抽出量 (%)	
	チアクロプリド [I]	アミド体 [M2]
1	15.2	17.8
2	6.5	19.1
3	0.1	5.9
4	n. d.	2.6
5	—	1.7
6	—	—
合計	21.8	47.1
	68.9	

— : 分析せず

n. d. : 検出されず

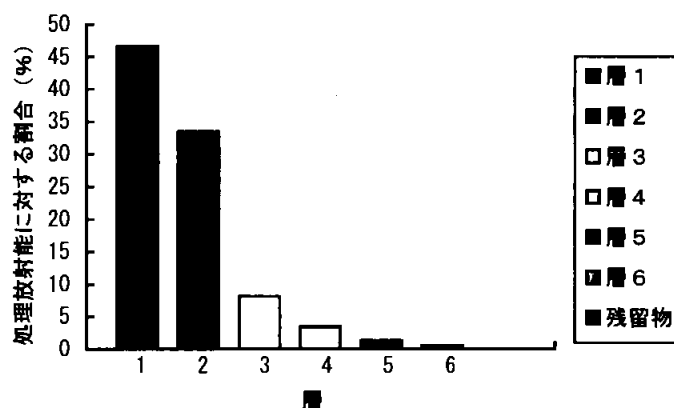


図1. リーチング試験における土壌カラム中の放射能分布

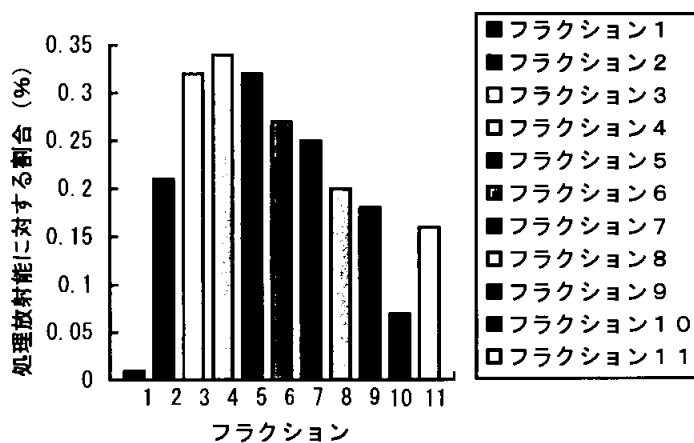


図2. リーチング試験における溶脱水中の放射能分布

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

#### 4. 土壌吸着試験

##### (1) チアクロプリドの土壌吸着試験

(代謝資料 No. 11)

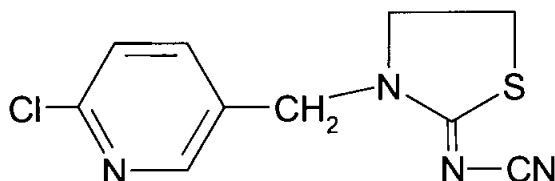
試験機関：

報告年月日：1998年5月27日

供試化合物：

化学名：3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造：



#### 【方法】

チアクロプリドを表1に示した畑地土壌2種、水田土壌2種を用いて、供試設定濃度0.042、0.21、1.04、5.27ppmの4種濃度、温度25°C、平衡化時間32時間の条件で、OECDガイドラインNo. 106に従って吸着試験を行った。また、平衡試験の土壌を用いて、物質収支を算出した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表 1. 供試土壌

土壌	採取場所	土壌群名	土性 <sup>1)</sup>	OC% <sup>2)</sup>	pH <sup>3)</sup> (H <sub>2</sub> O)	pH <sup>4)</sup> (KCl)	CEC <sup>5)</sup>	PAC <sup>6)</sup>	粘土鉱物の種類
1		—	LiC	2.60	6.7	6.0	21.5	820	モンモリロナイト
2		灰色低地土	SL	1.56	5.2	5.5	8.3	490	バーミキュライト、 カオリン鉱物
3		細粒グライ土	LiC	1.02	7.1	5.8	20.3	720	モンモリロナイト、 カオリン鉱物
4		—	SiCL	3.30	6.4	6.9	21.4	2000	アロフェン、 バーミキュライト

1) 土性 : LiC (軽埴土)、SL (砂壤土)、SiCL (シルト質埴壤土)

2) 土壌中の有機炭素含有率 (%)

3) 蒸留水中で測定

4) KCl 溶液中で測定

5) 陽イオン交換容量 (me/100g 乾土)

6) リン酸吸収係数 (mg/100g 乾土)

## 【結果】

### 1. 物質収支

回収率は 94~98% と良好な値を示した。

### 2. K (吸着係数) 及び $K_{oc}'$ (有機炭素吸着係数)

土壌	K <sup>1)</sup>	1/n <sup>1)</sup>	r <sup>1)</sup>	OC% <sup>2)</sup>	$K_{oc}'$ <sup>3)</sup>
1	9.7	0.833	1.000	2.60	373
2	3.6	0.888	1.000	1.56	231
3	6.7	0.870	1.000	1.02	657
4	8.3	0.828	0.999	3.30	252

1) Freundlich の吸着等温式による定数項と相関係数

2) 土壌中の有機炭素含有率

3) K を各土壌中の OC% で割り、求めた有機炭素吸着係数

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

### 3. 考察

K<sub>oc</sub>' の範囲が 231 ~657 にあったことから、McCall の定義によると、中～低の移動性と判定した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

## 5. 水中光分解試験

### (1) チアクロプリドの水中光分解 (緩衝液)

(代謝資料 No. 12)

試験機関 :

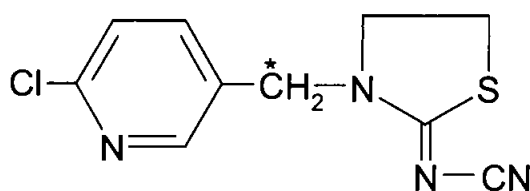
[GLP対応]

報告書作成年月日 : 1998年2月18日

#### 供試標識化合物

化学名 : 3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造 :



[\* :  $^{14}\text{C}$  標識部位]

標識 : メチレン- $^{14}\text{C}$ -チアクロプリド [I]

(比放射能 : 4.07MBq/mg、放射化学的純度 > 98%)

供試化合物の一般情報及び標識位置の設定理由は代-16頁に記す。

#### 【方法】

##### 1. 材料

供試水 : 0.01M リン酸緩衝液、pH 7

光源 : 太陽光の類似波長を発するキセノンランプ  
(UVガラスフィルター付、低波長下限 : 290nm)

分光分布 : 270~830nm

光量 : 9.45 mW/cm<sup>2</sup> (波長範囲、300~400nm)

##### 2. 操作

$^{14}\text{C}$ -[I] のアセトニトリル溶液を供試水に添加し 385.3µg a. i. /L とした (アセトニトリル濃度 : 1%)。この溶液を 5mL ずつ蒸気圧滅菌した石英容器 (最大容量 25mL、長さ 52mm、幅 30mm、高さ 19mm、液表面面積 15cm<sup>2</sup>) に分注し、ガラス栓により密栓した。これらの容器を光照射装置に入れ、キセノンランプを用いて 24.3 ± 1°C、



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

18日間連続照射で分解試験を行った。試料は2反復で試験開始時、1、4、7、11、15、18日後に採取し、溶液中の総放射エネルギーを液体シンチレーションカウンターで測定、定量した。対照区として、全体をアルミホイルで覆って暗黒条件下とした石英容器を同温度条件下のサンテスト装置中に設定し、18日後に2反復試料を採取し、照射試料と同様に処理して回収量を測定した。また、全ての溶液を濃縮や前処理を行わずに直接HPLCで分析に付し、[I]及び代謝物の生成、及び、その生成量を測定した。代謝物はHPLCまたはTLCにより単離、精製し、GC/MS、LC/MS、NMRを用いて構造を解析した。

## 【結果】

### 1. 回収率

試験開始時の放射エネルギーを処理放射エネルギーとし、処理放射エネルギーに対する放射エネルギーの総回収率は100.0%~104.9%で、定量的に回収された(表1)。

### 2. 推定半減期

サンテスト装置(キセノン光、18日間連続照射)で得られた[I]の消失半減期は、擬似一次反応に基づいて79.7日となった。

実験室条件下で求められた半減期より、自然環境中(アメリカ合衆国フェニックス、緯度約35°、における太陽光条件)での環境中推定半減期を以下の方法で求めた。

フェニックスにおける太陽光条件下での1日当たりの地表への照射量(20 MJ/m<sup>2</sup>、<800nm)及びサンテスト装置の平均光強度(約945 W/m<sup>2</sup>、<830nm)から、環境中での1日に相当する照射時間を算出すると、

$$\frac{\text{太陽光条件下の1日当たりの照射量 (J/m}^2\text{)}}{\text{サンテスト装置の平均光強度 (W/m}^2\text{)}} = \text{照射時間 (sec)}$$

$$(1 \text{ J} = 1 \text{ W} \cdot \text{sec})$$

より

$$\frac{20 \times 10^6 \text{ J/m}^2}{945 \text{ W/m}^2} = 2.12 \times 10^4 \text{ sec}$$
$$= 5.9 \text{ h}$$

となる。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

同様にして、サンテスト装置で得られた半減期を環境中（フェニックス）での半減期に換算すると、

$$\frac{79.7 \text{ 日} \times 24 \text{ 時間}}{5.9 \text{ 時間}} = 324 \text{ 日}$$

となった。

尚、環境中（フェニックス）における総照射時間を換算すると約 73 日となる。

$$\frac{18 \text{ 日} \times 24 \text{ 時間}}{5.9 \text{ 時間}} = 73 \text{ 日}$$

#### 4. チアクロプリドの分解、代謝

チアクロプリド [I] は徐々に分解を受け、照射 18 日後の残存量は処理量に対して 84.3% となった。

主光分解物は 1 化合物で、二環系の「Dewar-pyridone」 [M35] (WAK7259A) と同定され、徐々に増加し 18 日後に最大で処理放射量の約 5% に達した。HPLC 分析により確認されたその他の化合物については、いずれも処理放射量の約 3.5% 以下であり、チアクロプリドより極性の高いものが多く含まれているが同定するまでに至らなかった。光分解生成物の構造と、試験化合物の紫外可視吸収が極めて低いことから、[I] の分解は間接的な光化学的反応に基づくものと考えられた。暗黒下の対照試料では試験化合物の分解は認められなかった。

本試験から、[I] の環境中での分解に関して、水溶液中での直接的な光分解の寄与はわずかであると考えられた。

表 1. 緩衝液中における光照射後の代謝分解物の割合

分解物	処理放射エネルギーに対する代謝物の割合 (%) <sup>1)</sup>							
	照射時間 (日)							対照区 <sup>2)</sup>
	0	1	4	7	11	15	18	
チアクロプリド [I]	99.3	97.1	95.1	89.3	92.4	87.9	82.8	96.8
WAK7259A [M35]	n. d.	1.3	2.2	3.4	3.4	4.9	5.3	0.3
未同定化合物 <sup>3)</sup>	0.2	1.3	1.4	5.7	3.5	6.0	8.0	1.4
合計	99.5	99.7	98.7	98.4	99.3	98.8	96.1	98.5
総回収率	100.0	102.8	104.1	104.1	101.9	101.5	101.8	102.6

1) 試験開始時の放射エネルギーを処理放射エネルギーとした。

2) 18 日後のデータ

3) 放射エネルギーがそれぞれ約 3.5% 以下の 5 種類以上の未同定化合物

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

## 5. 代謝物の同定率

[I]及び代謝物の同定率は照射1日後で約98%、18日後で約88%であった。

## 6. 推定代謝経路 (図1)

[I]は緩衝液中で徐々に光分解し、塩素原子と水酸基の交換過程を経た後に、第2の反応である閉環反応によって「Dewar-pyridone」が生成する代謝経路が認められた。

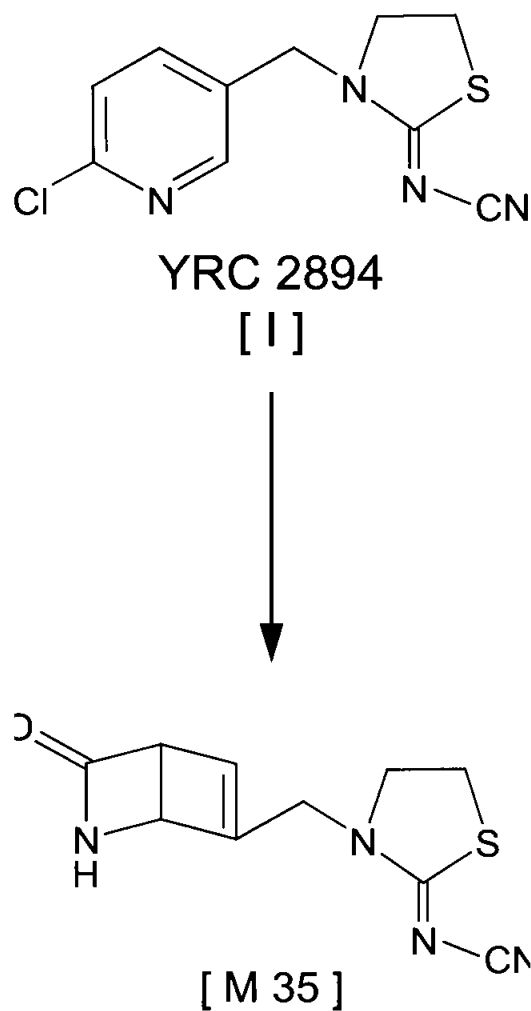


図1. チアクロプリドの蒸留水中の光分解による推定代謝経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

(2) チアクロプリドの水中光分解 (自然水)

(代謝資料 No. 13)

試験機関 :

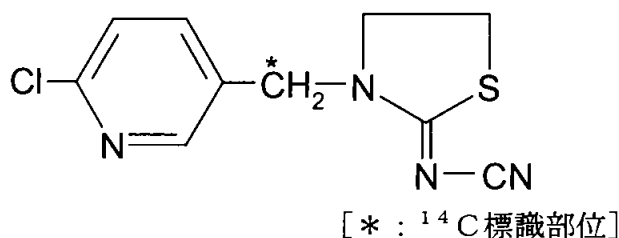
[GLP対応]

報告書作成年月日 : 1997年4月30日

供試標識化合物

化学名 : 3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造 :



標識 : メチレン- $^{14}\text{C}$ -チアクロプリド [I]  
(比放射能 : 4.07 MBq/mg、放射化学的純度 > 98%)

供試化合物の一般情報及び標識位置の設定理由は代-16頁に記す。

**【方法】**

1. 材料

供試水 : 自然水・ライン川、モンハイム/ドイツ  
1995年6月22日に採取、pH 8.2

光源 : 太陽光の類似波長を発するキセノンランプ  
(UVガラスフィルター付、低波長下限 : 290nm)  
分光分布 : 280~830nm  
光量 : 14.3 mW/cm<sup>2</sup> (波長範囲、300~400nm)

2. 操作

$^{14}\text{C}$ -[I] のアセトニトリル溶液を自然水に添加し、644µg a. i. /L とした (アセ

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

トニトリル濃度：1%)。この溶液を5 mLずつ、石英容器(最大容量25 mL、長さ52 mm、幅30 mm、高さ19 mm、液表面面積15 cm<sup>2</sup>)に分注し、揮発性成分捕集装置(揮発性有機化合物吸収用にポリウレタン栓、<sup>14</sup>C O<sub>2</sub>吸着用にソーダライム層のカラム)を付けた。これらの容器をサンテスト装置に入れ、キセノンランプを用いて24.9 ± 2°C、42日間連続照射で分解試験を行った。試料は2反復で試験開始時、1、2、4、7、14、28、42日後に採取し、揮発性物質の発生の有無の測定、また、溶液中の総放射エネルギーを液体シンチレーションカウンターで測定、定量した。対照区として、全体をアルミホイルで覆って暗黒条件下とした石英容器を同温度条件下のサンテスト装置中に設定し、14、42日後に試料を採取し、照射試料と同様に処理して回収量を測定した。また、全ての溶液を濃縮や前処理を行わずに直接HPLC分析に付し、[I]及び代謝物の生成、及び、その生成量濃度を測定した。

## 【結 果】

### 1. 回収率

試験開始時の放射エネルギーを処理放射エネルギーとすると、処理放射エネルギーに対する放射エネルギーの総回収率は96.0%~104.2%となり、定量的に回収された(表1)。

### 2. 揮発性物質の発生

親化合物チアクロプリド[I]は光分解され、CO<sub>2</sub>への無機化は経時的に進行し、照射42日後の試料で揮発した<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>は処理放射エネルギーの6.2%であった。一部の<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>は試料溶液中に溶存していたが、その量はわずかであった。生成したCO<sub>2</sub>の総量を表1に示す。揮発性有機化合物は最大で処理放射エネルギーの約0.5%が検出された(表1)。

### 3. 推定半減期

サンテスト装置(キセノン光、42日間連続照射)で得られた[I]の消失半減期は、擬似一次反応に基づいて42.5日となった。

実験室条件下で求められた半減期より、自然環境条件下(アメリカ合衆国フェニックス、緯度約35°、における太陽光条件)での環境中推定半減期を以下の方法で求めた。

フェニックスにおける太陽光条件下での1日当たりの地表への照射量(29.5 MJ/m<sup>2</sup>)及びサンテスト装置の平均光強度(約1430 W/m<sup>2</sup>、<830 nm)から、環境中での

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

1日に相当する照射時間を算出すると、

$$\frac{\text{太陽光条件下の1日当たりの照射量 (J/m}^2\text{)}}{\text{サンテスト装置の平均光強度 (W/m}^2\text{)}} = \text{照射時間 (sec)}$$

(1 J = 1 W · sec)

より

$$\frac{29.5 \times 10^6 \text{ J/m}^2}{1430 \text{ W/m}^2} = 2.06 \times 10^4 \text{ sec}$$
$$= 5.73 \text{ h}$$

となる。

この値から、サンテスト装置で得られた半減期を環境中（フェニックス）での半減期に換算すると、

$$\frac{42.5 \text{ 日} \times 24 \text{ 時間}}{5.73 \text{ 時間}} = 178 \text{ 日}$$

となった。

尚、実験期間を環境中（フェニックス）における総照射時間に換算すると176日となり、ほぼ半減期に相当する期間光照射した結果となる。

$$\frac{42 \text{ 日} \times 24 \text{ 時間}}{5.73 \text{ 時間}} = 176 \text{ 日}$$

#### 4. チアクロプリドの分解、代謝

[I]は実験期間を通して徐々に分解され、42日間照射後において[I]は、処理放射エネルギーの44.6%となった。

その反面、代謝物は経時的に増加し、実験終了時においてそれらの生成量は最大となった。

試験終了時における主代謝物[M35] (WAK7259Aの構造を有するSN45MS06)はピリジン環のC1のOH置換体の光異性体と推定され、その量は19.3%であった。6-Chloronicotinic acid[M3] (BNF5518A)の化学構造を有する第二の代謝物は試験終了時に9.9%であった。第三の(極性の)マイナー代謝物は42日後までに6.1%に増加した。そのマイナー代謝物は[M3]より極性が高く(TLC挙動で比較)、移動相に酸を加えたときにTLC板上のRf値がより高い値にシフトしたため酸と推定した。CO<sub>2</sub>の生成量は試験終了時まで経時的に測定し、42日後においては処理放射エネルギーの6.2%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バイエルクロップサイエンス株式会社にある。

暗所対照試料中では [I] はほとんど分解せず、試験終了時の暗所対照試料のクロマトグラフィー分析は試験開始時の 0 日試料とほぼ同一の結果であった。

表 1. 自然水中における光照射後の代謝分解物の割合

分解物	処理放射エネルギーに対する代謝物の割合 (%) <sup>1)</sup>									
	照射時間 (日)								対照区	
	0	1	2	4	7	14	28	42	14	42
チアクロプリド [I]	94.30	90.66	92.97	96.21	87.18	75.55	70.77	44.61	94.81	93.83
WAK7259A (SN45MS06) [M35]	0.54	1.49	2.40	2.46	5.84	8.92	11.19	19.28	1.84	1.92
6-クロロニコチン酸 (BNF5518A) [M3]	1.81	1.99	1.93	1.42	2.41	5.20	5.88	9.93	2.73	2.36
未同定光分解物	0.00	0.33	0.55	0.28	0.59	1.52	3.76	6.13	0.73	0.00
その他	1.27	0.19	0.29	0.00	1.67	3.97	3.57	11.79	0.24	0.73
原点	0.74	1.19	1.25	0.65	1.35	2.32	3.38	6.11	1.36	1.51
合計	98.66	95.85	99.38	101.02	99.05	97.47	98.55	97.84	101.72	100.34
CO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>	n. d.	0.02	0.05	0.08	0.21	1.19	3.09	6.20	0.54	0.53
揮発性物質	n. d.	0.08	0.16	0.02	0.04	0.06	0.52	0.16	0.04	0.04
総回収率	98.7	96.0	99.6	101.1	99.3	98.7	102.2	104.2	102.3	100.9

- 1) 試験開始時の放射エネルギーを処理放射エネルギーとした。
- 2) いずれも処理放射エネルギーの 5% 以下の化合物
- 3) 溶存 CO<sub>2</sub> を含む。

## 5. 代謝物の同定率

[I] 及び代謝物の同定率は照射 1 日後で約 94%、消失半減期に近い 42 日後で約 80% であった。

## 6. 推定代謝経路 (図 1)

[I] は自然水中で光分解を受け、ピリジン環の C 1 の OH 置換後の  $[2\pi+2\pi]$  閉環反応 (ピリジン環内二重結合の  $\pi$  電子による閉環) によって生成する主要代謝物「Dewar-pyridone」 [M35]、また、一方、6-クロロニコチン酸 [M3] を形成し、さらに CO<sub>2</sub> への無機化が進む代謝経路が認められた。

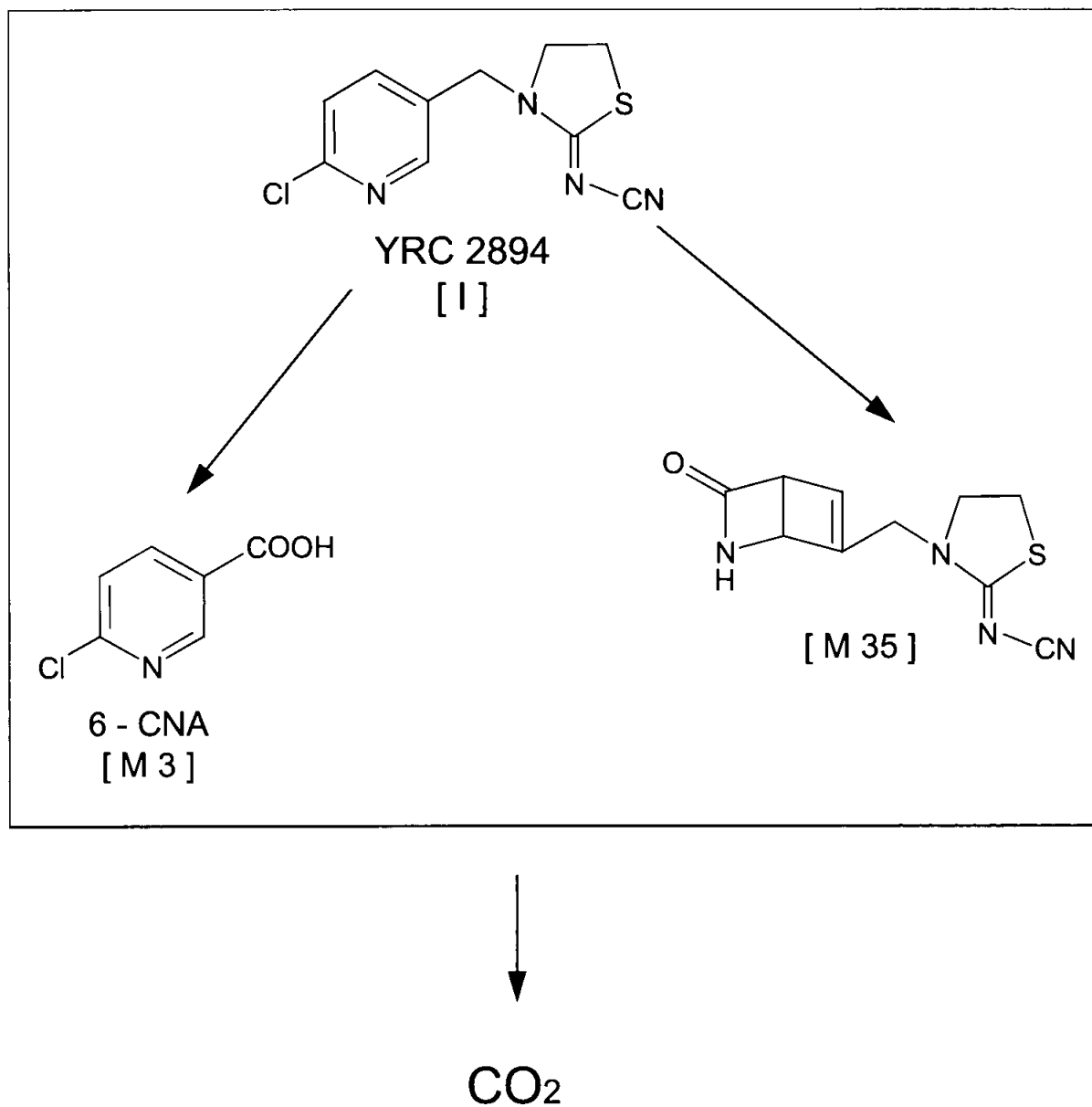


図1. チアクロピリドの自然水中の光分解による推定代謝経路



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

### (3) 水田水中消長試験

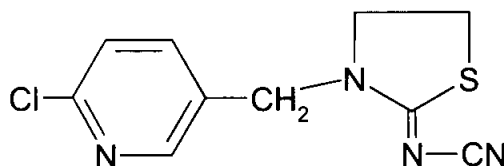
チアクロプリド及び代謝物(アミド体及び Dewar-Pyridone 体)の田面水における消長  
(ライシメーター試験)  
(代謝資料 No. 17)

試験機関 :

報告書作成年月日 : 1998 年 8 月 31 日

化学名 : 3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造 :



供試製剤 : チアクロプリド [I] 粒剤 ([I] 1.5%含有)

#### 【方法】

人工水田(コンクリート枠ライシメーター、1.8 m×1.8 m、火山灰土壌及び沖積土壌、土壌層約 50 cm)に稲を移植後、[I] の 1.5%粒剤を水面に均一に散布した。処理 1 時間後、4 時間後、1 日後、3 日後、7 日後、14 日後、28 日後、35 日後、42 日後及び 56 日後に田面水を採取した。

表 1. 水田への処理法

薬剤	処理回数	処理法	処理時期	処理量
1.5%粒剤	1 回	水面均一散布	移植直後	1 kg/10a

処理年月日 : 1998 年 5 月 19 日

#### 分析対象化合物及び検出限界

チアクロプリド [I] 及びアミド体 [M2] : 5 ppb

Dewar-Pyridone 体 [M35] : 0.1 ppb

#### 【結果及び考察】

結果を表 1 に示す。火山灰土壌においては、[I] の最大濃度は 61 ppb (4 時間後)、半減期は 12 時間であった。[I] の減衰は、火山灰土壌において沖積土壌と比較して速やかであった。これは火山灰土壌において、田面水中の [I] が急速に土壌に吸

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

着されたためと考えられる。アミド体 [M2] 及び Dewar-Pyridone 体 [M35] は検出されなかった。

沖積土壌においては、[I] の最大濃度は 189 ppb (4 時間後)、半減期は 23 時間であった。アミド体 [M2] の最大濃度は 43 ppb (4 時間後) であり、その後減少した。Dewar-Pyridone 体 [M35] は検出されなかった。

Dewar-Pyridone 体 [M35] が検出されなかったことから、この化合物は自然環境中においては非常に生成しがたいものと考えられた。

表 1 チアクロプリド、アミド体、Dewar-Pyridone 体の田面水中濃度  
(火山灰土壌) (単位: ppb)

経過 日数	チアクロプリド [I]			アミド体 [M2]			Dewar-Pyridone 体 [M35]		
	実測値	平均値		実測値	平均値		実測値	平均値	
無処理	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
1時間	45	44	44	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
4時間	61	61	61	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
1	12	9	10	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
3	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
7	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
14	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
28	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
35	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
42	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
56	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1

(沖積土壌) (単位: ppb)

経過 日数	チアクロプリド [I]			アミド体 [M2]			Dewar-Pyridone 体 [M35]		
	実測値	平均値		実測値	平均値		実測値	平均値	
無処理	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
1時間	81	81	81	6	6	6	<0.1	<0.1	<0.1
4時間	189	189	189	43	43	43	<0.1	<0.1	<0.1
1	91	91	91	37	36	36	<0.1	<0.1	<0.1
3	26	26	26	42	42	42	<0.1	<0.1	<0.1
7	<5	<5	<5	13	13	13	<0.1	<0.1	<0.1
14	<5	<5	<5	26	26	26	<0.1	<0.1	<0.1
28	<5	<5	<5	5	5	5	<0.1	<0.1	<0.1
35	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
42	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1
56	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<0.1	<0.1	<0.1

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

## 6. 加水分解試験

### (1) チアクロプリドの緩衝液中における加水分解

(代謝資料 No. 14)

試験機関：

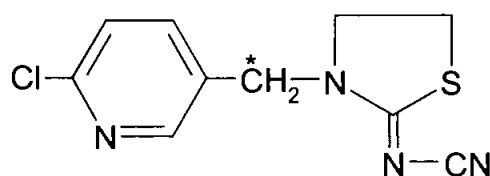
[GLP対応]

報告書作成年月日：1998年2月16日

#### 供試標識化合物

化学名：3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造：



[\*：<sup>14</sup>C標識部位]

標識：メチレン-<sup>14</sup>C-チアクロプリド [I]  
(比放射能：3.92MBq/mg、放射化学的純度>98%)

供試化合物の一般情報及び標識位置の設定理由は代-16頁に記す。

供試溶液：供試溶液は、以下の容量のメチレン標識 [I] メタノール溶液を、ピペットを用いて滅菌ガラス製容器に量り入れ、窒素気流下でメタノールを留去した後、各滅菌緩衝液を100ml加えて溶解させて調製した。

	pH	メチレン標識 [I] メタノール溶液(μl)	緩衝液(ml)	[I] 濃度 (mg/L)
0.01M 酢酸緩衝液 <sup>a)</sup>	5	75	100	約 0.35
0.01M トリス緩衝液 <sup>b)</sup>	7	78	100	
0.01M ホウ酸緩衝液 <sup>c)</sup>	9	78	100	

各緩衝液 a) b) c) は以下のように調製した緩衝液原液から、0.01M となるよう、細菌除去フィルター付き Milli-Q 装置で濾過した滅菌水で希釈、次いで水蒸気滅菌した。供試溶液の調製を含め、全ての操作はクリーンベンチ中で行った。

a) の原液 0.02 M 酢酸緩衝液 (pH 5)：125 ml の 0.04 M 酢酸ナトリウム溶液 (5.44 g/L 滅菌水) を滅菌水により希釈して 250 ml とし、0.04 M 水酸化ナトリウム溶液 (1.6 g/L 滅菌水) または酢酸を加えて pH 5.0 に調製 (25±2°C)。

b) の原液 0.1 M トリス緩衝液 (pH 7)：50 ml の 0.1 M トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン水溶液 (12.1 g/L 滅菌水) を 45 ml の 0.1 N 塩酸と混合し、0.1 N 塩酸及び 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH 7.0 に調製 (25±1°C)。

c) の原液 0.02 M ホウ酸緩衝液 (pH 9)：0.04 モルのホウ酸 (2.48 g) を 1L の 0.04 M 塩化カリウム溶液 (2.98 g/L 滅菌水) に溶解。同液 125 ml に 53 ml の 0.04 M 水酸化ナトリウム溶液 (1.6 g/L 滅菌水) を加え、水で希釈して 250 ml とし、0.04 M 水酸化ナトリウム溶液またはホウ酸水溶液を加えて pH 9.0 に調製 (25±2°C)。

## 【方法】

実験はEPAガイドライン、Subdivision N、Section 161-1「加水分解試験」（1982年10月18日）に基づいて実施した。メチレン標識 [I] をそれぞれ 0.35mg a. i. /L の濃度で含む pH 5、7、9 の3種類の緩衝液を、最大30日間、25°C の暗黒下でインキュベーションした。添加直後及びインキュベーション開始後2、7、13、20、27、30日目に試料を採取し、試料を薄層クロマトグラフィー (TLC) に供試して、[I] 及び加水分解生成物を定量した。また、供試溶液の滅菌性及びpHを添加直後、7、20、30日後に測定した。分解生成物の同定はTLC、多段階展開TLCを用いておこなった。

## 【結果】

### 1. インキュベーターの温度

試験期間を通じてインキュベーターの温度は  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  に維持されていた。

### 2. 試験溶液の滅菌性及びpH

インキュベーション開始時、7、20、30日に採取した試料を用いて滅菌性及びpHを確認した結果、試験期間を通じて滅菌条件が維持されていることが証明された。また、pHも試験期間を通じて調整した値に維持されていたことが確認された。

### 3. 物質収支 (表1)

試験系からの放射能の総回収率は30日間のインキュベーション期間を通じ、処理量の約99~101% (pH 5)、101~102% (pH 7)、100~105% (pH 9) であった。

### 4. [I] 及び加水分解生成物の定性及び定量 (表1)

pH 5とpH 7、及び25°Cにおいて全ての試料で [I] の分解物は生成せず、試料のTLC分析から処理放射能の約>98%が未変化の [I] であった。一方、pH 9の条件下では試験期間中4種の微量分解物が検出され、いずれも処理した放射エネルギーの2%以下であった。対照化合物と構造が一致するものはなく、また、生成量が少ないことから構造の特定はできなかった。TLC上の挙動から生成した代謝物は [I] のR<sub>f</sub>値と比較して、いずれも [I] よりも極性が強い成分であった。

### 5. 緩衝液中のYRC 2894の分解動態

[I] は試験期間 (30日間) を通して酸性 (pH 5) からアルカリ性 (pH 9) の範囲で加水分解に耐性であると考えられる。試験したpH範囲 (pH 5-9) においては、pH 9でのみ投与放射エネルギーの2%以下の加水分解生成物が観察されたが、総合的に考察すると環境中における [I] の分解に加水分解は寄与しないと考えられた。

[I] は加水分解されず安定で微量代謝物の構造が特定できなかったため、代謝経路は省略する。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表 1. 緩衝液中 (pH 5、7、9) の加水分解 (25℃)

緩衝液	試験期間 (処理後日数)	処理量に対する割合 (%)		
		[ I ]	代謝物 <sup>1)</sup>	合計 <sup>2)</sup>
p H 5	添加直後	100.0	n. d.	100.0
	2	100.6	n. d.	100.6
	7	99.7	n. d.	99.7
	13	99.0	n. d.	99.0
	20	100.6	n. d.	100.6
	27	99.7	n. d.	99.7
	30	100.1	n. d.	100.1
p H 7	添加直後	100.0	n. d.	100.0
	2	100.9	n. d.	100.9
	7	102.3	n. d.	102.3
	13	100.9	n. d.	100.9
	20	102.3	n. d.	102.3
	27	102.2	n. d.	102.2
	30	101.5	n. d.	101.5
p H 9	添加直後	94.8	2.4	100.0
	2	95.2	2.4	100.4
	7	96.2	1.5	101.3
	13	94.4	2.2	100.7
	20	95.8	2.4	100.8
	27	99.4	2.3	104.7
	30	94.7	2.0	99.7

n. d. : 検出せず

1) : TLC上の4~8種の他のピークの合計

2) : TLC上の原点等の割合を含む

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

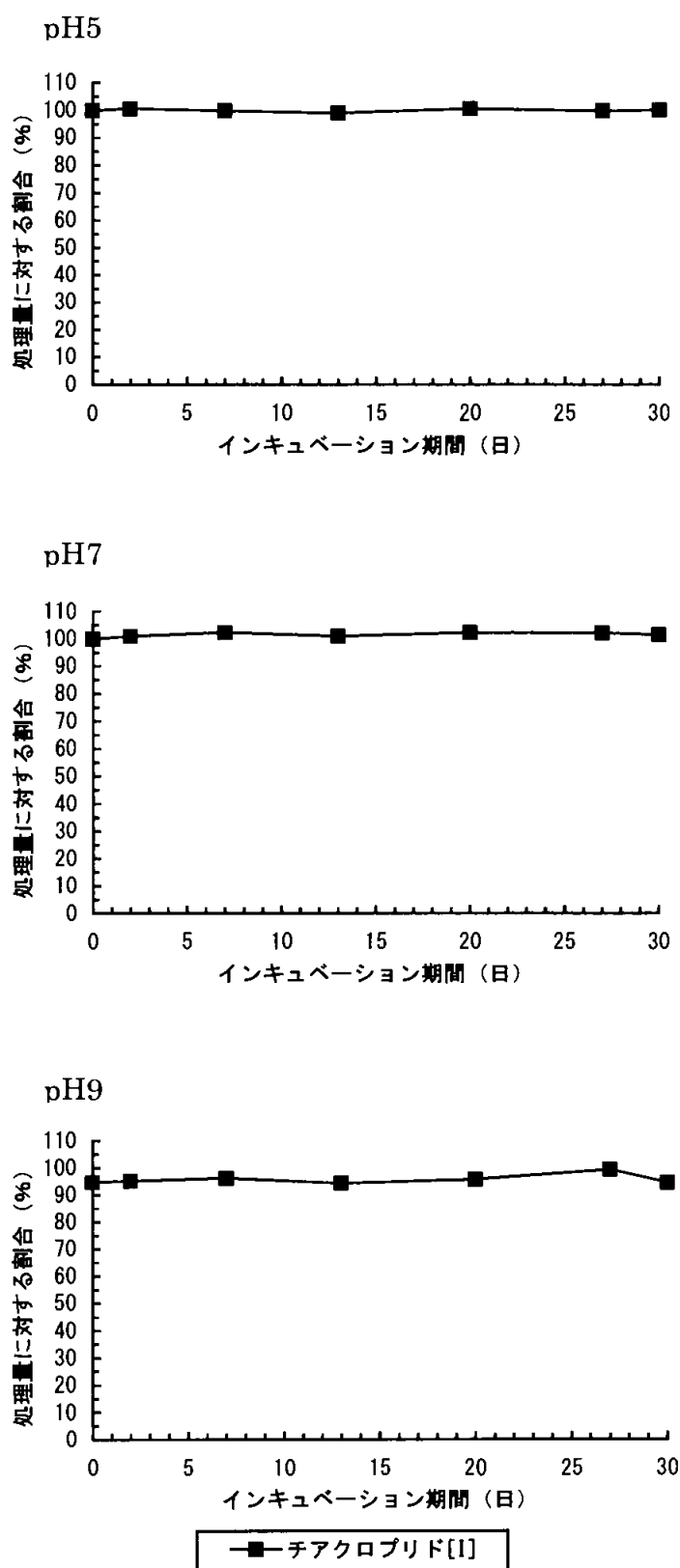


図 1. 緩衝液中でのメチレン標識チアクロプリドの消長 (25°C)

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

## 7. 次作物残留試験

### (1) チアクロプリドの水田土壌における次作物の残留性

(代謝資料 No. 15)

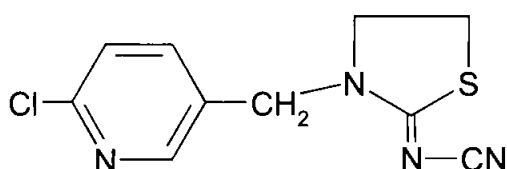
試験機関：

報告書作成年月日：1998年8月18日

#### 供試化合物

化学名：3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造：



供試製剤：チアクロプリド [I] 粒剤 ([I] 1.5%含有)

供試作物：次作物は下表の通りである。

作物	栽培時期・方法
レタス	平成10年3月9日定植
大根	平成10年3月9日播種
小麦	平成9年11月19日播種

#### 【方法】

[I] の1.5%粒剤を表1に示すように苗箱処理し、水田（沖積土壌）に移植した。稲を収穫した後にレタス、大根、小麦を栽培・収穫して、各作物中の [I] 及び代謝物（アミド体[M2]、スルホン酸体[M30]）の残留量を測定した。また、土壌中の [I] 及び代謝物（[M2]、[M30]）の残留量についてもそれぞれの作物の播種及び収穫期に測定した。

表1. 水田への処理法

薬剤 <sup>1)</sup>	処理回数	処理法	処理時期	処理量
1.5%粒剤	1回	箱処理	移植直前	50g/箱 (1kg/10a)

1) 試験年:平成9年、稲移植日:平成9年6月16日、収穫日:平成9年10月17日

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

### 【結果】

いずれの次作物においてもチアクロプリド[I]及び代謝物は検出されなかった(表2)。土壌では、小麦播種時にチアクロプリド[I]及びスルホン酸体[M30]は検出されず、アミド体[M2]が0.026ppm検出された。また、レタスの移植、大根の播種時にはアミド体[M2]が0.027ppm検出された。収穫期においては、チアクロプリド[I]及びスルホン酸体[M30]は検出されず、アミド体[M2]は0.017ppmに減少していた(表3)。

次作物栽培時には、アミド体[M2]が土壌中に残留していたにもかかわらず、次作物においては代謝物のいずれの残留も認められなかった。

従って、チアクロプリド製剤を処理した圃場において、チアクロプリド及びその代謝物が次作物に残留することはないと推定された。

表2. 次作物におけるチアクロプリド及び代謝物の残留量

試料	残留濃度 <sup>a)</sup> (ppm)		
	チアクロプリド[I]	アミド体[M2]	スルホン酸体[M30]
レタス	<0.005	<0.005	<0.004
大根 (根部)	<0.005	<0.005	<0.004
大根 (葉部)	<0.005	<0.005	<0.004
小麦	<0.005	<0.005	<0.004

a) チアクロプリド換算濃度、2反復の平均

表3. 土壌におけるチアクロプリド及び代謝物の残留量

試料	処理後 日数	残留濃度 <sup>a)</sup> (ppm)		
		チアクロプリド[I]	アミド体[M2]	スルホン酸体[M30]
無処理	-	<0.005	<0.005	<0.004
小麦播種時	158	<0.005	0.026	<0.004
レタス移植 大根播種時	261	<0.005	0.027	<0.004
レタス・大根・ 小麦収穫時	343	<0.005	0.017	<0.004

a) チアクロプリド換算濃度、2反復の平均



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

(2) チアクロプリドの畑地土壌における次作物の残留性

(代謝資料 No. 16)

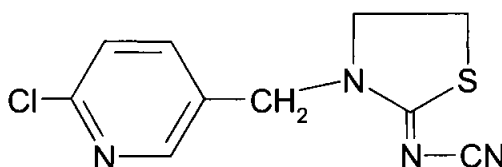
試験機関：

報告書作成年月日：1998年4月27日

供試化合物

化学名：3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-チアゾリジン-2-イリデンシアナミド

化学構造：



供試製剤：チアクロプリド [I] 顆粒水和剤 ([I] 30%含有)

供試作物：次作物は下表の通りである。

作物	栽培時期・方法
きゅうり	平成8年8月19日播種
レタス	平成8年8月28日定植
大根	平成8年8月19日播種

【方法】

畑地土壌において、ピーマン栽培時に30%顆粒水和剤を表1の通り処理し、ピーマン収穫後に、きゅうり、レタス、大根を栽培・収穫して、各作物中の [I] 及び代謝物 (アミド体 [M2]、スルホン酸体 [M30]) の残留量を測定した。また、土壌中の [I] 及び代謝物 ([M2]、[M30]) の残留量についてもそれぞれの作物の播種及び収穫期に測定した。

表1. ピーマンへの処理法

薬剤 <sup>1)</sup>	処理回数	処理法	処理時期	処理量
30%顆粒水和剤	3回	散布	移植後 63、70、77日	2000倍 200L/10a

1) 試験年:平成8年、ピーマン移植日:平成8年5月20日、収穫日:平成8年8月6日

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

### 【結果】

いずれの次作物においてもチアクロプリド[I]及び代謝物は検出されなかった(表2)。土壌では、次作物移植時にチアクロプリド[I]が0.074ppm、アミド体[M2]が0.154ppm、スルホン酸体[M30]が0.005ppm検出された。その後減少し、レタス及び大根収穫期においては、チアクロプリド[I]が0.014ppm、アミド体[M2]が0.138ppmが残留しており、スルホン酸体[M30]は検出限界未満であった(表3)。

次作物栽培時には、チアクロプリド[I]、アミド体[M2]、スルホン酸体[M30]が土壌中に残留していたにもかかわらず、次作物においては代謝物のいずれの残留も認められなかった。

従って、チアクロプリド製剤を処理した圃場において、チアクロプリド及びその代謝物が次作物に移行したり、あるいは濃縮されることはないと推定された。

表2. 次作物におけるチアクロプリド及び代謝物の残留量

試料	残留濃度 <sup>a)</sup> (ppm)		
	チアクロプリド[I]	アミド体[M2]	スルホン酸体[M30]
きゅうり	<0.005	<0.005	<0.005
レタス	<0.005	<0.005	<0.005
大根 (根部)	<0.005	<0.005	<0.005
大根 (葉部)	<0.005	<0.005	<0.005

a) チアクロプリド換算濃度、2反復の平均

表3. 土壌におけるチアクロプリド及び代謝物の残留量

試料	処理後 日数	残留濃度 <sup>a)</sup> (ppm)		
		チアクロプリド[I]	アミド体[M2]	スルホン酸体[M30]
次作物移植時	14	0.074	0.154	0.005
きゅうり 収穫時	65	0.016	0.149	<0.004
レタス・大根 収穫時	73	0.014	0.138	<0.004

a) チアクロプリド換算濃度、2反復の平均

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

## 8. チアクロプリドの代謝分解の要約

チアクロプリド[I]の動物、植物、土壌における代謝分解、加水分解及び光分解に関する研究結果を以下に要約し、結果の概要を表1に、推定代謝経路を図1に示した。

### 1) 動物

メチレン-<sup>14</sup>C-[I]をラットに1mg/kgで静脈内、及び1mg/kgで経口投与し、経時的に屠殺、全身オートラジオグラムを作成して放射能の臓器・組織中の経時的な分布、消長を調べた。代謝に寄与する肝臓、主排泄経路の腎臓で高濃度が認められた。その他の臓器では相対的に腺組織にやや高い濃度が認められた。また、蓄積性を示す標的臓器は認められなかった。臓器・組織毎の濃度の減衰曲線から半減期を推定すると8~10時間未満で、48時間後には初期濃度に比較して数桁の割合で減少していた。

メチレン-<sup>14</sup>C-[I]をラットに1mg/kgで静脈内投与、また、1mg/kg及び100mg/kgで経口投与すると、放射能は速やかに糞尿中へ排泄された。投与48時間後には、尿に投与量の約53~66%、糞に約25~39%が排泄された。

ラット排泄物中の代謝物のうち、[I]の構造を保持しているものが21~50%、一方、ビリジニルメチル基が脱離した6-クロロピリジン環由来の代謝物がやはり21~50%であった。尿中の[I]の残存量は2~6%であった。主代謝物は6-クロロニコチン酸[M3] (4~9%) 及びそのグリシン抱合体[M7] (12~33%) であったが、その他、数%の範囲で認められた代謝物に4-OH体[M1]、SCH<sub>3</sub>グリシン体[M9]、N-OHアミド体[M11]、ニコチン酸体[M6]等があった。糞中では[I]が1~6%残存しており、主代謝物として4-OH体[M1]が1~6%検出された。

メチレン-<sup>14</sup>C-[I]を1mg/kgで静脈内投与した場合も、[I]の残存量、代謝物の種類や量は経口投与と同様であった。

チアゾリジン-<sup>14</sup>C-[I]をラットに1mg/kg (雄、雌) 及び100mg/kg (雄) で経口投与すると放射能は速やかに糞尿中へ排泄された。投与48時間後には尿に投与量の約60~83%、糞には約10~15%が排泄された。

ラット排泄物中の代謝物のうち、[I]の構造を保持しているものは約33~50%、一方、解裂したチアゾリジン環由来の代謝物は約6~32%であった。

尿中の[I]の残存量は2~4%であった。主代謝物はチアゾリジン環由来の環開裂・配糖体[M19]や抱合複合体[M22]の他、少量代謝物が多種類検出された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

## 2) 植物

メチレン- $^{14}\text{C}$ -[I]を稲に植穴施用すると、収穫時の稲わら中の総放射能濃度は1.00mg/kgであり、玄米中の濃度は0.03mg/kgであった。代謝物の構造決定用に10倍過剰量を処理した群において、玄米中の[I]の残留量は回収放射能の3.2%

(0.01mg/kg)であり、主代謝物はアミド体[M2]で12.8% (0.03mg/kg)であった。その他の代謝物の量は少なく、1種類 (0.02mg/kg)を除き0.01mg/kg以下であり、これらの量を通常施用量に外挿すると0.001mg/kg以下と推定された。また、玄米中のセルロース画分として8.5%が認められた。

メチレン- $^{14}\text{C}$ -[I]をトマトに土壌処理、及び、果実や葉、茎に散布すると土壌からは果実へ移行しないことが示された。一方、散布処理では、放射能はトマト果実の表面洗浄液中に大部分(84%)が見い出され、内部への移行量は約16%であった。処理14日後において、果実全体から[I]が約94%認められた他、代謝物の生成量はわずかであり、6-クロロニコチン酸関連代謝物が抱合体を含め総量として約3%、4-OH体[M1]が<1%認められたにすぎなかった。

メチレン- $^{14}\text{C}$ -[I]をりんごの葉及び果実表皮に塗布処理し、移行性と代謝物を検索した。葉に処理した場合には微量(処理量の0.04~0.06%)が果実に移行したにすぎず、葉から果実へはほとんど移行しないことが示された。一方、果実表皮に処理した場合、14日後の残留量は0.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ で、その約84%が表面洗浄液から回収された。りんご果実中では[I]が約91%残存しており、主代謝物として4-OH体[M1]が約2%、アミド体[M2]が約1%認められた。

8種類の培養細胞を用いたメチレン- $^{14}\text{C}$ -[I]の代謝試験では、培養後、放射能成分の大部分は培養液(回収量の73~98%)に分布しており、細胞内への移行量(回収量の2~26%)は少なかった。培養液及び細胞抽出液共に大部分の放射能は有機層に分布し、それら有機層中の主たる放射能成分は[I] (総回収量の約78~98%)であった。

メチレン- $^{14}\text{C}$ -[I]を棉に散布処理し、移行性と代謝物を検索した。処理放射能の大部分は、非食用部分である落葉・落花生及びジントラッシュに認められた。可食部である種子中の放射能濃度は1.12mg/kgであった。茎葉に処理した放射能の種子への移行が示された。種子中には、[I]はほとんど移行せず、総放射能の僅か0.6%が認められただけであった。種子中の主要放射能は、6-CNA[M3]及びその抱合体であり、各々45.8%及び29.7%を占めた。

メチレン- $^{14}\text{C}$ -[I]を小麦に散布処理し(乳熟期)、移行性と代謝物を検索した。処理放射能の大部分は、非食用部分である麦わらに認められた。可食部である

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

種子中の放射能濃度は0.2mg/kgと低く、その内の大部分が未変化の[I]であった(0.17mg/kg)。代謝物については4-OH体[M1]及び6-CNA-配糖複合体[M41]がトレース量認められたのみであった。

トマト、りんご及び小麦に対して散布あるいは塗布で表面に処理すると、[I]はほとんど代謝分解されず、また、表面に溜まっており、大部分が[I]として回収された。但し、小麦に関しては乳熟期処理のため、籾内への移行が認められた。また、棉に関しては生育期初期の処理のため、茎葉部については他の作物と同様の結果であったが、種子中には代謝物が移行し残留した。

検出された代謝物は親骨格を保持したままのOH体やアミド体、また加水分解を受けて生成したクロロピコリルアルコールやクロロニコチン酸、それらの抱合体で、生成量はく約3%であった。なお棉実中においては、クロロニコチン酸およびその抱合体が総放射能の大部分を占めた。

ばれいしょを含む8種類の培養細胞を用いた代謝試験においても培養後の主たる放射能成分は[I]で、生成した代謝物の量はく約4%であった。以上のことを考察すると、ばれいしょや茶においても散布後の代謝様式は同様と考えられる。また、作物残留試験の結果においても茶では[I]の残留量は代謝物[M2]の>100倍であり、代謝試験の結果を反映しているものであった。

### 3) 土壌

水田土壌におけるメチレン- $^{14}\text{C}$ -[I]の半減期は沖積土壌及び火山灰土壌で約2~7日の範囲であった。水田土壌系全体としては処理10日後に[I]が14~25%検出され、その後減少して161日後には4~12%となった。一方、主代謝物のアミド体[M2]が10日後には60~62%、161日後には減少して27~44%になった。また、スルホン酸体[M30]は70日後に8~10%に達した後、161日後には1~2%に減少した。

好気条件下の畑地土壌4種類を用いた試験では、半減期が0.4~2.6日であった。処理8日後に[I]が3~26%となり、さらに100日後には0.6~2%に減少した。主代謝物はアミド体[M2]で59~72%となった後、100日後には17~47%に減少した。次いで、スルホン酸体[M30]が多く検出され、8日後で2~5%、100日後で3~18%検出された。その他、少量代謝物としてイミン体[M29]、ウレア体[M31]、ジアミド体[M32]が検出された。

土壌カラムリーチング試験における2日間のエージング(好氣的/暗黒下/20±1°C/土壌水分13.7g/100g乾土重)後の物質収支は、 $^{14}\text{C}\text{O}_2$ /揮発性化合物が0.86%、土壌抽出物が90.17%、未抽出化合物群が8.98%であった。土壌抽出物中の主な成分は、チアクロプリド[I]48.8%、アミド体(KK02254)[M2]35.4%、スルホン酸体(WAK6999)[M30]1.3%、BNF5577B[M38]2.2%であった。リーチング後の土壌カラム中の総放射能の分布は、インキュベートした土壌層(層1)に、

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

処理放射エネルギーの35.5～57.8%が含まれていた。層2から層6（処理土壌層1から6cm間隔）には、28.0～39.1%（層2）、5.9～10.5%（層3）、2.4～4.6%（層4）、0.7～2.1%（層5）、0.4～0.8%（層6）の割合で分布し、下層へ移行するに従い放射能分布は小さくなった。溶出液（100ml毎、フラクション1から5、5日間で回収）のうち、比較的高い値を示したのはフラクション3から5であったが、処理放射能の0.25%から0.41%の範囲にすぎなかった。土壌層の抽出液からは、親化合物〔I〕及びアミド体（KK02254）〔M2〕のみが検出された。〔I〕の割合は平均で層1の15.2%（処理放射能基準）から層3の0.1%へと減少し、層4と5には検出されなかった。アミド体の割合はわずかに高く、平均で層1の17.8%から層5の1.7%へと減少した。この結果と、〔I〕の土壌吸着試験結果（Koc'の範囲が231～657にあったことから、McCallの定義によると中～低の移動性と判定）から、〔I〕は移動性が低く、また、エージング中あるいはリーチング中に生成した主要分解物の溶脱性も比較的低い傾向にあることが判明した。

#### 4) 加水分解、光分解

〔I〕は酸性～アルカリ性条件における加水分解では、アルカリ性条件下において微量の分解物が認められたのみで、全般的に加水分解を受けず安定であった。

〔I〕の水中光分解では、緩衝液中（pH7）で安定で、連続光照射条件下では半減期が約80日であった。18日間連続照射後において〔I〕は約83%残存しており、一方、代謝物はデュワーピリドン体〔M35〕が約5%検出された。

自然水条件下における光分解試験において半減期は約43日であった。〔I〕は経時的に減少し、14日後で約76%、42日後で45%、また、代謝物はデュワーピリドン体〔M35〕が14日後で9%、42日後で19%、また6-クロロニコチン酸〔M3〕が42日後で約10%生成した。

非標識の〔I〕の1.5%粒剤を水田状態としたライシメーターに処理し、〔I〕の田面水中における消長を試験した（1時間から56日後）。分析対象は〔I〕、〔M2〕及び〔M35〕であったが、〔M35〕はいずれの時点からも検出されなかった（<0.1ppb）。

以上から、チアクロプリド〔I〕は自然環境中に長期間残留して悪影響を及ぼすことはないと推定された。



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

表1 代謝分類の概要(続き)

試験群			代謝物の処理放射能に対する割合(%)												総回収量(%)			
			I	M2	M3	M29	M30	M31	M32	M33	M35	M38	未同定代謝物	結合性残留物		CO <sub>2</sub>		
土壌中動態/メチレン	好気的灌水条件	沖積	0日	92.2	-			-								7.8	-	100.9
			3日	43.7	43.8			-								6.5	0.2	99.3
			10日	13.6	62.3			0.8								12.1	0.8	96.0
			70日	9.2	32.4			10.1								30.6	6.2	97.7
		火山灰	0日	97.8	-			-								5.5	-	103.3
			3日	56.9	31.0			-								7.4	0.2	98.6
			10日	25.2	59.8			0.3								9.1	0.6	97.4
			70日	14.0	49.7			7.9								20.5	3.8	98.1
	砂土	0日	80.6	10.3		0.5	0.7	0.6	0.6						1.6	-	100.0	
		3日	32.1	52.7		0.3	3.0	0.1	0.1						4.4	0.7	102.9	
		14日	6.3	46.1		2.1	12.4	0.9	1.6						12.4	2.0	103.2	
		60日	2.0	28.2		5.7	19.7	1.2	1.0						22.1	6.3	98.1	
		100日	1.4	20.7		3.4	17.6	1.3	1.3						21.8	9.6	96.0	
		砂壤土	0日	71.2	20.2		0.4	0.4	0.8	-						2.1	-	100.0
			3日	16.8	68.7		0.3	1.8	0.1	0.1						4.8	0.7	101.0
			14日	5.2	63.0		1.8	6.4	0.1	0.5						8.8	2.3	100.9
	60日		3.1	48.8		4.3	5.1	0.4	0.5						17.5	9.1	97.4	
	100日	1.3	38.9		3.6	5.2	0.8	0.7						22.7	14.7	95.7		
	シルト質壤土	0日	64.0	27.0		-	0.1	0.5	-						3.1	-	100.0	
		3日	7.2	73.8		1.3	1.6	0.3	0.2						8.3	1.4	103.8	
		14日	1.9	49.6		3.2	4.5	2.4	1.2						15.7	7.5	97.7	
		60日	1.0	23.0		2.6	4.1	2.3	1.0						28.7	27.1	100.1	
	100日	0.6	16.9		3.7	3.2	1.6	1.3						29.9	33.6	97.7		
	砂壤土	0日	83.9	7.0		-	-	0.4	-	-					3.3	-	100.0	
3日		51.8	38.2		0.3	0.5	0.1	0.2	-	-				4.2	0.5	101.1		
14日		15.1	62.0		1.3	4.0	0.6	0.6	-	-				7.8	1.4	102.5		
60日		3.7	55.1		4.0	6.0	0.9	1.1	-	-				16.5	4.0	101.1		
100日	2.0	47.0		4.0	8.5	1.3	1.5	-	-				21.7	6.5	98.6			
砂壤土*	2日	48.8	35.4			1.3						2.2	3.6	7.9	0.9	100.1		
	緩衝液	pH5	100.1													100.1		
水中光分解	緩衝液	385ug/L	7日	89.3								1.3				102.8		
		24.3±1°C	18日	82.8								3.4				104.1		
		24.9±2°C	42日	44.6								5.3				101.8		
	自然水	1日	90.7		2.0							1.5				0.1	96.0	
		644ug/L	7日	87.2		2.4						5.8				0.2	99.8	
		24.9±2°C	18日	75.6		5.2						8.9				1.3	98.7	
42日	44.6		9.9							19.3				6.4	104.2			
加水分解	緩衝液	pH5	100.1													100.1		
	350ug/L	pH7	101.5													101.5		
	25°C, 30日	pH9	94.7													99.7		

- : 定量限界未満  
 空欄 : 代謝物が認められない。  
 \* : リーチング試験、エージング後注水前。  
 光分解、加水分解試験供試物質の標識位置はメチレン基



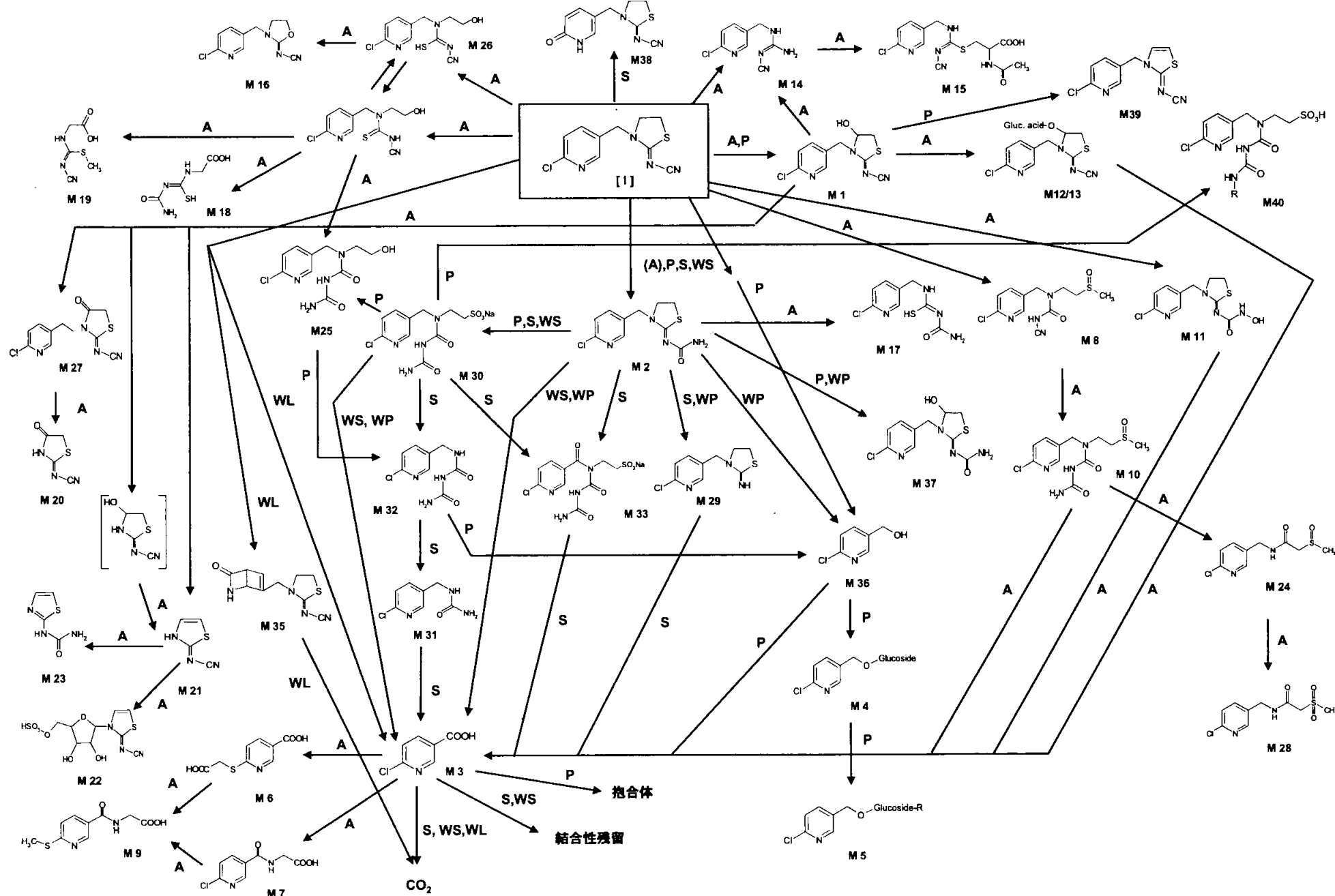


図1. チアクロピリド [I] の代謝経路 A: 動物 P: 植物 WP: 植物 (水稲) S: 土壌 (好氣的) WS: 土壌 (嫌氣的) WL: 水中光

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任はバイエルクロップサイエンス株式会社にある。

## チアクロプロド開発年表

