

3. 土壌中運命に関する試験

(1) ウニコナゾールPの水田土壌における代謝・分解

(資料III-1)

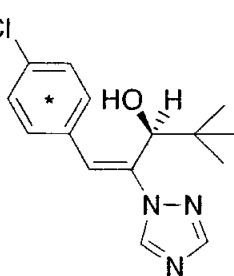
試験機関:住友化学工業株式会社

報告書作成年:1986年

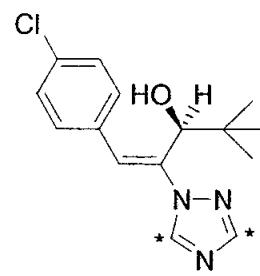
標識化合物

化学名: (E)-(S)-[4-(クロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イド)ペント-1-エン-3-オール

化学構造:



フェニル標識体



トリアゾール標識体

*; ^{14}C 標識位置

その他(E)-(R)体のフェニルおよびトリアゾール標識体、(Z)-(S)、(Z)-(R)体のフェニル標識体についても調べた。

標識位置	純度	(E)-(S)	(E)-(R)	(Z)-(S)	(Z)-(R)
フェニル標識体	比放射能				
	放射化学純度				
	光学純度				
トリアゾール標識体	比放射能				
	放射化学純度				
	光学純度				

供試土壌:牛久砂壌土、木之本壌土、土壌の物理化学的性質を表1に示した。

試験方法:乾土30gを100mlのビーカーに取り、土壌表面上4cmまで蒸留水を注ぎ、25±2°Cの暗所で1ヶ月プレインキュベートした。その後、乾土当り0.5ppm (500 g ai/ha相当量)になるように100 μlのメタノールに溶解させた各 ^{14}C 標識体を土壌に混和し、アルミニオイルで覆った3 Lガラス容器中25±2°Cで12ヶ月間インキュベートした。

申請者注:土壌への処理量0.5 ppmは薬剤投下量 500 g ai/haに相当し、水田への慣行施用量12 g ai/haから算出される0.012 ppmの約42倍量に相当する。代謝物について十分評価するために高濃度処理を行った。

各容器にはCO₂を含まない空気を25～30ml/分の速度で通気し、発生する¹⁴CO₂および揮散性物質をポリウレタントラップ及び0.5M NaOH溶液で捕集した。所定日数経過後、土壤をメノール（60 ml × 3回）で抽出後、抽出物の¹⁴C濃度、代謝物を分析した。

試験結果：水田条件下における半減期は、E体を処理した牛久土壤で66～111日、木之本土壤で295～448日であった。Z体の半減期は、牛久土壤においてE体と差はほとんど認められなかつたが、木之本土壤ではE体より速やかに分解した（表2）。

（表3-1～12）。

土壤における予想代謝・分解経路を図に示した。

表1 使用土壤の物理化学的性質

	牛 久	木之本
土 性	埴壤土	壤土
粒径分布 (%)		
砂	54.0	56.0
シルト	27.5	30.0
粘土	18.5	14.0
有機物含量 (%)	10.2	3.3
陽イオン交換容量 ^{a)}	20.8	5.8
pH (H ₂ O)	5.6	5.7
最大容水量 ^{b)}	111.3	61.4

a) meq/100g乾土

b) g/100g乾土

表2 ウニコナゾールPおよびその異性体の半減期

化合物	半 減 期 (日) ^{a)}	
	牛 久	木之本
ウニコナゾールP ((E)-(S)体)		
フェニル- ¹⁴ C	68 (0.79) ^{b)}	448 (0.89)
トリアゾール- ¹⁴ C	84 (0.84)	342 (0.82)
(E)-(R)体		
フェニル- ¹⁴ C	111 (0.78)	365 (0.72)
トリアゾール- ¹⁴ C	66 (0.94)	295 (0.90)
(Z)-(S)体		
フェニル- ¹⁴ C	80 (0.90)	172 (0.78)
(Z)-(R)体		
フェニル- ¹⁴ C	92 (0.80)	184 (0.81)

a) 最小二乗法より求めた半減期 (牛久; 1~120日、木之本; 1~365日)

b) () 値: 相関係数 r^2

表 3-1 牛久水田土壤における[フェニル-¹⁴C]ウニコナゾールP ((E)-(S)体)の分解

経過日数(日)	添加放射能量に対する割合(%)						
	1	3	7	14	30	62	90
121							
150							
183							
272							
365							

表3-2 木之本水田土壤における[フェニル-¹⁴C]ウニコナゾールP ((E)-S体)の分解

添加放射能量に対する割合(%)	経過日数(日)										
	1	3	7	14	30	62	90	121	150	183	272
45P #L14~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~

表 3-3 牛久水田土壤における[フェニル- ^{14}C] (A-1A体) の分解

添加放射能量に対する割合(%)	経過日数(日)						
	1	3	7	14	30	62	90
14
365	272	183	150	121	62	30	14

表 3-4 木之本水田土壤における[フェニル-¹⁴C](E)-(A)体の分解

経過日数(日)	添加放射能量に対する割合(%)						
	1	3	7	14	30	62	90
100 ± 14 ~	-	-	-	-	-	-	-
	1	3	7	14	30	62	90

表3-5 牛久水田土壤における[フェニル-¹⁴C] (2-(S)体) の分解

経過日数(日)	添加放射能量に対する割合(%)						
	1	3	7	14	30	60	91
1.02 ± 1.4 ~	-	-	-	-	-	-	-
	270	366					

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

表 3-6 木之本水田土壤における[フェニル-¹⁴C] (Z)-(S)体の分解

添加放射能量(μCi)	経過日数(日)						添加放射能量に対する割合(%)					
	1	3	7	14	30	60	91	121	150	183	270	366
100 ± 14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表3-7 牛久水田土壤における[フェニル-¹⁴C] (Z)-(E)体の分解

	添加放射能量に対する割合(%)						
	経過日数(日)						
	1	3	7	14	30	60	91
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	121	150	183	270	366		
	3.3%	5.0%	7.1%	11.1%	16.7%	25.0%	33.3%

表3-8 木之本水田土壤における[フェニル- ^{14}C] (Z)-(A)体の分解

添加放射能量に対する割合(%)	経過日数(日)											
	1	3	7	14	30	60	91	121	150	183	270	366
42.14%	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~

表 3-9 牛久水田土壤における[トリアゾール-¹⁴C]ウニコナゾールP ((A)-(S)体)の分解

経過日数(日)	添加放射能量に対する割合(%)						
	1	3	7	14	30	65	89
14							
367							

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

表 3-10 木之本水田土壤における[トリアゾール-¹⁴C]ウニコナゾールP ((E)-(S)体)の分解

添加放射能量に対する割合(%)	
経過日数(日)	
1	1
3	3
7	7
14	14
30	30
65	65
90	90
120	120
150	150
181	181
274	274
365	365

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

表 3-1-1 牛久水田土壤における[トリアソール-¹⁴C] (E)-(A)体の分解

経過日数(日)	添加放射能量に対する割合(%)						
	1	3	7	14	30	65	90
1	100	14	-	-	-	-	-
3	-	100	-	-	-	-	-
7	-	-	100	-	-	-	-
14	-	-	-	100	-	-	-
30	-	-	-	-	100	-	-
65	-	-	-	-	-	100	-
90	-	-	-	-	-	-	100

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

表3-12 木之本水田土壤における[トリアゾール-¹⁴C] (E-(A)体の分解

添加放射能量に対する割合(%)	経過日数(日)							添加放射能量に対する割合(%)
	1	3	7	14	30	65	90	
14.4
28.8
43.2
57.6
72.0
86.4
100.0

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

図 ウニコナゾールPの土壤における予想代謝・分解経路

(2) ウニコナゾールPの畑地土壤における代謝・分解

(資料 III-2)

試験施設： Covance Laboratories Ltd

報告作成年：2004年 [GLP 対応]

標識化合物

化学名：(E)-{(S)-[4-(クロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)エノン]-1-エン-3-オル

その他(E)-(R)体のフェニルおよびトリアゾール標識体、Z体のフェニル標識体についても調べた。

化学構造：

	フェニル標識体			トリアゾール標識体	
	ウニコナゾールP (E)-(S)体	(E)-(R)体	Z体	ウニコナゾールP (E)-(S)体	(E)-(R)体
構造式 (* : 標識位置)					
比放射能					
放射化学的純度					

供試土壤： 畑地土壤（牛久土壤）

項目	分析値	項目	分析値
砂	76	pH (H ₂ O)	6.8
シルト	18	陽イオン交換容量 (meq/100g 乾土)	14.3
粘土	6	土壤容水量 (%) *	109.3
土性	砂壤土		
有機炭素含量 (%)	2.5		

*pF2.5 の土壤容水量

方法：

試験溶液の調製： 各¹⁴C 標識体をトルエンまたはトルエン-酢酸エチル (1/1, v/v) に溶解し、原液を調製した。この原液の一定量を乾固させ、アセトニトリル (1.5 mL) に溶解して、0.28 または 0.29 mg/mL の(¹⁴C)-ウニコナゾール処理液を調製した。

処理方法： 土壌試料 50 g (乾土換算重量) に、約 12.5 または 12.6 μg の各¹⁴C 標識ウニコナゾールを添加 (0.25 ppm, 250 g ai/ha 相当量、最大慣行施用量は 5 g ai/ha だが代謝物について十分評価するた

めに高濃度処理を行った)し、十分に攪拌後、二酸化炭素を除去した湿潤空気を通し、 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、暗条件の好気的条件下でインキュベーションを行った。土壤の含水率は、最大容水量 (MWHC) の 50% に調整した。

サンプリング： [フェニル- ^{14}C] Z 体処理：

処理直後および処理後 3、7、14、30 および 120 日目

^{14}C 標識ウニコナゾール P および ^{14}C 標識 (E)-(R) 体処理：

処理直後および 14、30、61、120 および 181 日目

分析方法： 土壤の抽出および分析方法のスキームを次頁に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

揮散性 ^{14}C は、エタンジオール、2%パラフィン含有キシレンおよび水酸化ナトリウムの入ったトラップで捕集し、LSC 分析に供した。

一次抽出液およびソックスレー抽出液中の被験物質および代謝物は、標品を用いたクロマトグラフィーによる HPLC で分析した後、2D-TLC により確認した。また、特定の一次抽出液については、光学活性カラムを用いた HPLC クロマトグラフィー分析により、ウニコナゾールの光学異性体比および幾何異性体比を測定した。

最終サンプリング時の一次土壤抽出残渣はさらにソックスレー抽出を行った。ソックスレー抽出後の抽出残渣はフルボ酸、フミン酸およびフミンに分画した。

各標識体の DT_{50} および DT_{90} 値は、それぞれ単相系指数関数モデル（一次速度式）用いて算出した。

結果：

土壤における分布および代謝

	処理量に対する割合 (%)					
	0	14	30	61	120	181
[フェニル- ¹⁴ C]ウニコナツールP <(E)-(S)体>						

	処理量に対する割合 (%)					
	処理後の日数					
	0	14	30	61	120	181
[トリアゾール- ¹⁴ C] ウニコナゾール P <(E)-(S)体>						

数値は、二連の平均値を示す。

ND = 検出せず。

NA = 分析せず。

¹⁾ 2つのトラップ溶液中の ¹⁴CO₂ の合計。

²⁾ 多成分 (<1.9%) から成る未同定物質の合計を示す。

結果：

全ての処理群において、処理直後には、処理放射能の大部分 (97%以上) が一次抽出液中に回収された。これらの抽出液中に回収された放射能量は、ウニコナゾール P ((E)-(S)体) および (E)-(R) 体では処理放射能のまで減少した。また、一次土壤抽出残渣のソックスレー抽出により、ウニコナゾール P ((E)-(S)体) および (E)-(R) 体で処理放射能の放射能が抽出された。

各被験物質は、処理直後には、大部分 (95~96%) が一次抽出液中に回収されたが、経時的に減少し、ウニコナゾール P ((E)-(S)体) および (E)-(R) 体では、181日目に処理放射能の

また、環の

一部無機化が起こったが、

生成した二酸化炭素は、フェニル標識体の 181 日目で処理放射能の 4~8% であり、トリアゾール標識体では 0.1~0.2% であった。一部の放射能は土壤に強固に結合した。

Z 体では、120 日目に親化合物は処理放射能の

Z 体およびその代謝物は、更に代謝・分解され、一部、二酸化炭素まで無機化されるか、あるいは土壤に強固に結合した。

試験した 5 種の各標識体のうち、土壤における分解速度はウニコナゾール P ((E)-(S) 体) および (E)-(R) 体で DT_{50} として 185~220 日、Z 体では 8 日と計算された。

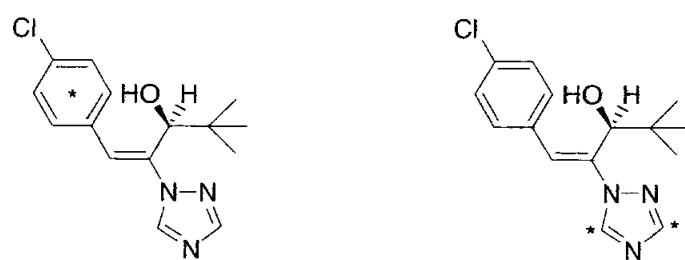
標識体	DT_{50} (日)	r^2
[フェニル- ^{14}C] (E)-(S)	185	0.887
[フェニル- ^{14}C] (E)-(R)	220	0.856
[フェニル- ^{14}C] Z	8	0.845
[トリアゾール- ^{14}C] (E)-(S)	207	0.861
[トリアゾール- ^{14}C] (E)-(R)	220	0.849

ウニコナゾールの予想分解経路を以下に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

(3) ウニコナゾールPの土壤表面における光分解

(資料III-3)



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

4. 水中運命に関する試験

(1) ウニコナゾールP の加水分解運命試験

(資料IV-1)

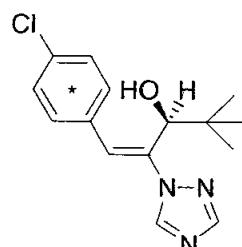
試験施設：住友化学工業株式会社

報告作成年：1986年 [Non-GLP 対応]

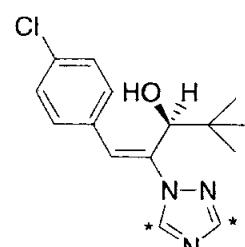
標識化合物：

化学名：(E)-(S)-1-(4-クロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ペント-1-エン-3-オール

化学構造：



フェニル標識体



トリアゾール標識体

* ; ¹⁴C 標識位置

比放射能：

放射化学的純度：

供試水溶液： 各 pH の緩衝液を以下のように調製した。

(pH 5.0) 0.2 M 酢酸/0.2 M 酢酸ナトリウム [29.5/70.5 (v/v%)] 緩衝液

(pH 7.0) 0.2 M リン酸二水素カリウム/0.2 M 水酸化ナトリウム/蒸留水 [25.0/14.8/60.2 (v/v/v%)] 緩衝液

(pH 9.0) 0.2 M ホウ酸 + 0.2 M 塩化カリウム/0.2 M 水酸化ナトリウム/蒸留水 [25.0/10.7/64.3 (v/v/v%)] 緩衝液

各緩衝液は 25°C における目的の pH に調整し、使用直前にオートクレーブを用いて 120°C で 30 分間滅菌した。

試験方法： クロロホルムに溶解させたウニコナゾール P を、アルミホイルで遮光した 加熱滅菌済み (120°C, 2 時間) の 500ml 容量三角フラスコへ移し、窒素ガスにて溶媒を風乾した後、各緩衝液 300ml を加えた。栓をしたフラスコを 室温にて 2 時間機械振とうし試験水とした (約 0.3 mg/L)。 各 pH の試験水は温度を 25 ± 1°C に維持した恒温室の中に移して静置した。 処理後 0、5、10、20、30 日目に一定量 (0.5 ml) を採取し、液体シンチレーションカウンター (LSC) で放射能量を分析して物質収支を測定した。さら

に試験水の一部（50 ml）を酸性にした後、酢酸エチルで抽出し、両相の放射能を分析した後に有機層を薄層クロマトグラフィーに供して加水分解物の定量・同定を行った。また、30日目の試験水については、酢酸エチル抽出層中の E 異性体に相当するスポットを単離精製し、高速液体クロマトグラフィーに供して R/S エピマー化の有無を確認した。抽出及び分析方法の概略図を以下に示す。

試験結果： 各試験水中のウニコナゾール P およびその分解物の分布の経時変化を表 1～3 に示す。試験期間中、添加 ^{14}C 量の 99%以上が緩衝液から回収され、いずれの pH においてもウニコナゾール P の顕著な減少は見られなかった。TLC オートラジオグラムにおいて、ごく少量の _____ が検出されたが、経時的に増加する傾向は無く、_____ も認められなかった。以上の結果より、ウニコナゾール P は本試験条件下では顕著な分解は認められず、加水分解に対して安定であることが明らかとなった。

表 1. pH 5 におけるウニコナゾール P の加水分解

経過日数 (日)	処理 ^{14}C 量に対する割合 (%)			
	0	5	10	20
0				
5				
10				
20				
30				

表 2. pH 7 におけるウニコナゾール P の加水分解

経過日数 (日)	処理 ^{14}C 量に対する割合 (%)			
	0	5	10	20
0				
5				
10				
20				
30				

表 3. pH 9 におけるウニコナゾール P の加水分解

経過日数 (日)	処理 ^{14}C 量に対する割合 (%)				
	0	5	10	20	30
0	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100
10	100	100	100	100	100
20	100	100	100	100	100
30	100	100	100	100	100

(2) ウニコナゾールPの水中における光分解

(資料IV-2)

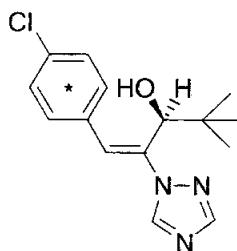
試験機関：住友化学工業株式会社

報告書作成年：1986年

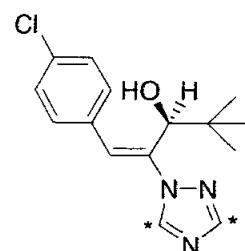
供試標識化合物

化学名：(E)-(S)-1-(4-クロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1H,2,4-トリアゾール-1-イル)ペニタ-1-エン-3-オール

化学構造：



フェニル標識体



トリアゾール標識体

* : ^{14}C 標識位置

比放射能：

放射化学的純度：

供試水： 0.02Mホウ酸緩衝液 (pH 7.8)

光源： 太陽光 (8時間照射、16時間遮光)

光強度： 380.3 W/m² (>290nm)

試験方法：滅菌した1L-石英フラスコ中、pH 7.8のホウ酸緩衝液に ^{14}C 標識体を0.3ppmになるように溶解し、8時間照射、16時間遮光の条件で30日間太陽光に曝露した。暗所対照区として、1L-バイレックスフラスコをアルミホイルで包んで遮光し、同一条件で処理、放置した。経時的に採水し、 ^{14}C 濃度および分解物の分析を行った。

試験結果：分析結果を表1, 2に示した。

水中におけるウニコナゾールPの太陽光による分解は非常に速く半減期は0.17日であった。分解は

であった。これら分解物はを除き、0.5~10日後に添加した ^{14}C 標識体のに達したが、その後は更に分解が進み、より極性の化合物に分解した。なお、未同定の分解物中添加 ^{14}C 量の10%を越える生成物はなかった。予想分解経路を図に示した。

表1 ウニコナノールPの光分解結果(フェニル標識体)

処理 ¹⁴ C量に対する割合 (%)						
光照射区						
曝露日数						
0	0.5	1	2	3	5	10
0	0	0	0	0	0	0
30	30	30	30	30	30	30

NA：分析せず

表2 ウニコナゾールPの光分解結果 (トリアソール標識体)

		処理 ^{14}C 量にに対する割合 (%)			暗所対照区		
		光照射区					
		曝露日数	曝露日数	曝露日数	曝露日数	曝露日数	曝露日数
0	0.5	1	2	3	5	10	20
						30	30
					0	5	10
						20	

NA : 分析せず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

図 ウニコナゾールPの水中における予想光分解経路

(3) ウニコナゾールPの水中における光分解

(資料IV-3)

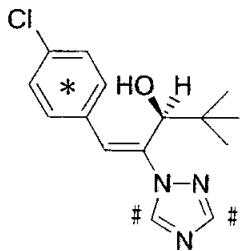
試験施設： Covance Laboratories Ltd

報告作成年：2005年 [GLP対応]

標識化合物：

化学名：(E)-(S)-1-(4-クロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ペント-1-エン-3-オール

構造式：



	フェニル標識体	トリアゾール標識体
標識位置	フェニル環 (*)	トリアゾール環の3,5位 (#)
比放射能		
放射化学的純度		

供試水： <純水>： HPLC 用の純水

<pH 7 フミン酸水溶液>

：フミン酸水溶液(フミン酸 約 0.2 g / 0.1 M 水酸化ナトリウム)2 L を室温で 1 時間攪拌後、上清をろ過し (0.45 μm の硝酸セルロース のメンブレンフィルターおよび 1 μm GF/B プレフィルター)、pH を 1 M 硫酸にて 7.0 に調整した後、ろ過滅菌 (0.2 μm のフィルター) した。ろ液は Suntest 装置内で、36 時間光照射後、純水および 0.01 M リン酸緩衝液 (pH 7) で 10 倍に希釈して使用した。

光源： キセノンランプ (Atlas Suntest CPS+, 290nm 以下の紫外線を除去)

光強度： 15.5 W/m² (300 ~ 400 nm, 1.341 MJ/m²/day)

方法：

試験溶液の調製：アセトニトリルに溶解した被験物質原液 (1.4 mg/mL) の一部 (フェニル標識体 : 2.68 mL、トリアゾール標識体 : 2.72 mL) を窒素気流下

で濃縮乾固させた後、アセトニトリルに溶解して、処理液を調製した
(処理液 : 0.54 mg/mL)。

処理方法 : 試験水中の被験物質濃度が 5 µg/mL となるように処理した。添加したアセトニトリルは試験水の体積の 1% 以下であった。

採取時期 : インキュベーション後、0、7、16、24、48 時間および 8、15 日目

分析方法 : 純水およびフミン酸水溶液を各容器(光照射区用:石英ガラス製の蓋、セプタムで密閉されたガラス製容器、暗対照区用:PTFE 加工されたゴム製のクリンプキャップで密閉されたガラス製容器)に入れ、これに各標識被験物質を加えた。この試験水について 25 ± 2°C で連続照射あるいは暗所でインキュベーションを行った。照射/インキュベーション後、各採取時期に試験水を取り出し、被験物質および分解物について、HPLC 分析を行った。また、顕著な分解物について、種々の HPLC 法および 2D TLC 法により、単離、分析・同定および確認を行った。エピマー化に関してはキラル HPLC により確認した。また、一部の化合物については、LC-MS 分析を行った。

なお、予備試験の結果から、暗対照区では生成する揮発性放射能が認められなかったため、本試験では、トラップをつけなかった。

ウニコナゾール P の半減期 (DT-50) および DT-90 は、一次速度式を用いて算出した。

試験結果 : 純水または pH 7 に調整したフミン酸水溶液中のウニコナゾール P およびその分解物の分布の経時変化を表 1 に、半減期を表 2 に、分解経路を図 1 に示す。

物質収支は良好 (処理量の _____ %) であり、試験系の滅菌性、および温度は維持されていた。

ウニコナゾール P は光照射条件下で速やかに分解を受け [自然太陽光下 (北緯 35° (東京)、春: 4 月~6) における半減期 : 0.94 (純水) ~ 1.15 (フミン酸水溶液) 日]、主要分解物として同定されたを含め、最終的に複数の極性分解物および ¹⁴CO₂ (15 日目でそれぞれ 13% および 2%) にまで分解した。一方、ウニコナゾール P は、暗条件下では安定であり、加水分解またはエピマー化は認められなかった。

表1 ウニコナゾールPの放射能分布（処理放射能に対する%）

試験期間	ウニコナゾールP	Z体	CYC-4CI	C1PhCHO- Trz	CO ₂	極性 分解物*	物質収支

NA：分析せず

ND：検出されず

試験期間	ウニコナ ゾールP	Z体	CYC-4Cl	CIPhCHO- Trz	CO ₂	極性 分解物*	物質収支
------	--------------	----	---------	-----------------	-----------------	------------	------

NA : 分析せず

ND : 検出されず

表2 ウニコナゾールPの分解半減期

供試水	光照射区		暗対照区
	実験条件	自然光換算	
純水	0.47日	0.94日	-
フミン酸水溶液	0.57日	1.15日	-

-: 暗対照区は分解せず。

図1 ウニコナゾールPの予想光分解経路

5. 土壌吸着性およびリーチング

(1) 水/土壤混濁液系におけるウニコナゾールPの吸着性

(資料V-1)

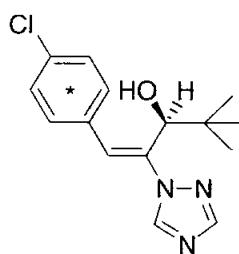
試験機関：住友化学工業株式会社

報告書年：1988年

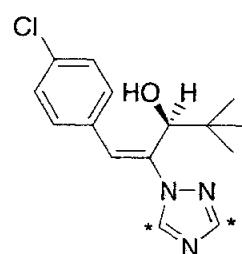
標識化合物

化学名：*(E)-(S)-1-(4-クロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1*H*1,2,4-トリアゾール-1-イル)ペニタ-1-エン-3-オール*

化学構造：



フェニル標識体



トリアゾール標識体

* : ^{14}C 標識位置

	放射化学純度	光学純度	比放射能
フェニル標識体			
トリアゾール標識体			

供試土壌：小平、札幌、牛久(日植防)、茨城(農試)、千葉、岩手、木之本、交野、愛知、武庫の各土壌を使用。各土壌の物理化学的性質を表1に示した。

試験方法：

[吸着]：風乾し、2mmの篩を通した各土壌1gと、フェニル標識体を0.057、0.103、0.209、0.505、0.977、1.421および1.969ppm、トリアゾール標識体を0.051、0.106、0.206、0.501、1.006、1.488および1.525または1.858ppmの割合で溶解した滅菌蒸留水溶液10mlをガラス管(内径3cm×高さ10cm)に入れ、暗条件下、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ で6時間振盪した。振盪後の土壌懸濁液を3000ppmで10分間遠心し、上清液の0.1mlを採取し、 ^{14}C 濃度を測定した。土壌に吸着した ^{14}C 量は添加 ^{14}C から水中 ^{14}C 量を差し引いて求めた。

得られた結果を使い、Freundlichの式を用いて各土壌の吸着係数を算出した。

[脱着]：土壌への吸着割合の小さい武庫土壌を除いた9種類の土壌を風乾後、2mmの篩を通したもの1gとトリアゾール標識体を0.051、0.106、0.206、0.501、1.006、1.488、1.525または1.858ppmの割合で溶解した滅菌蒸留水溶液10mlを[吸着]と同様にガラス管中で振盪した。遠心後の上清液5mlを除去した後、新たに滅菌蒸留水5mlを

添加し 2 時間振盪後、上清液の 0.1ml を採取し、¹⁴C 濃度を測定し、土壤から脱着した¹⁴C 量を算出した。土壤に吸着した¹⁴C 量は添加¹⁴C から水中¹⁴C 量を差し引いて求めた。得られた結果を使い、Freundlich の式を用いて各土壤の吸着係数を算出した。尚、吸脱着試験中使用した標識化合物は安定であった。

試験結果：ウニコナゾール P の吸着及び脱着の割合を表 2 および表 3 にまた吸着及び脱着等温式を表 4 および表 5 に示した。

ウニコナゾール P の土壤吸着係数 (Kads) および脱着係数 (Kdes) から求めた土壤有機炭素吸着係数 (Koc'ads) および有機炭素脱着係数 (Koc'des) を表 6 および表 7 に示した。

[吸着]：いずれの土壤においても標識化合物の土壤への吸着は 3～6 時間でほぼ平衡に達した。各土壤における吸着割合は標識化合物の濃度に関係なくほぼ一定であった。土壤の有機物含量の低い (0.1%) 武庫土壤を除き、6 時間以内に添加放射能量の 10% 以上が吸着され、ウニコナゾール P の土壤への吸着は Freundlich 式によく適合し、吸着係数および有機炭素吸着係数はそれぞれ 1.3～48.6 および 235～1060 であった。

[脱着]：各土壤からの標識化合物の脱着は 1～2 時間で平衡に達し、3 回抽出後の水への脱着割合は で、各土壤の脱着割合は初期濃度に関係なく、ほぼ一定値を示した。ウニコナゾール P の土壤からの脱着は Freundlich 式によく適合し、脱着係数および有機炭素脱着係数はそれぞれ 1.3～51.9 および 239～1133 であった。脱着等温式は吸着等温式に比べてヒステリシス、すなわち見かけ上の不可逆性を示した。

従って、ウニコナゾール P は有機物をほとんど含まない砂土を除き、農耕地の土壤には強く吸着されることが明らかとなった。

表1 使用土壤の物理化学的性質

	粒径分布 (%)			有機物含量(%)	陽イオン交換容量 a)	pH (H ₂ O)
	砂	シルト	粘土			
小平	61.5	30.5	8.0	13.2	46.8	4.4
札幌	48.0	28.0	24.0	11.6	39.0	5.3
牛久	54.0	27.5	18.5	10.2	20.8	5.6
茨城	65.3	27.3	7.4	6.3	36.9	5.6
千葉	68.5	13.0	18.5	3.4	20.4	5.9
岩手	36.5	39.8	23.7	2.5	21.5	5.4
木之本	56.0	30.0	14.0	3.2	5.8	5.7
交野	83.1	10.6	6.3	1.3	6.1	4.5
愛知	79.1	9.9	11.0	0.5	5.4	7.1
武庫	97.0	0.3	2.7	0.1	23.2	6.6

a) meq/100g 乾土

表2 ウニコナノールPの水-土壤系における吸着の割合

土 壤	添加放射能量に対する割合 (%)													
	フェニル標識体					トリアミノール標識体								
	0.057 a)	0.103 a)	0.209 a)	0.505 a)	0.977 a)	1.421 a)	1.969 a)	0.051 a)	0.106 a)	0.206 a)	0.501 a)	1.006 a)	1.488 a)	1.858 a)
小 平	64.9	50.5	67.0	57.2	54.4	61.1	59.0	78.4	75.5	76.2	72.7	69.2	66.5	65.7
札 幌	75.4	62.1	72.7	67.7	64.5	67.1	63.4	82.4	82.1	81.6	77.4	75.0	71.2	77.8
牛 久	87.7	83.5	85.2	85.5	82.8	84.0	81.5	92.2	90.6	90.3	89.2	87.6	85.9	85.1
茨 城	71.9	60.2	75.6	65.7	61.2	68.5	64.4	86.3	84.9	84.5	79.8	76.9	73.9	72.4
千 葉	68.4	63.1	68.4	63.0	58.8	62.6	58.1	72.5	74.5	76.2	68.3	71.3	63.8	61.4
岩 手	66.7	58.3	68.9	58.8	53.5	59.6	56.5	78.4	76.4	75.2	70.9	67.3	63.3	61.8
木 之 本	68.4	57.3	67.0	57.0	53.6	57.0	52.3	78.4	74.5	72.3	68.1	63.7	59.9	57.5
交 野	50.9	39.8	47.4	41.4	37.4	38.8	34.7	60.8	55.7	56.8	54.1	45.7	42.5	39.9
愛 知	15.8	15.5	12.9	13.5	11.5	11.0	10.0	21.6	17.9	18.4	16.2	14.7	13.0 b)	9.1
武 庫	3.5	1.9	<0.1	2.4	2.5	2.0	2.9	5.9	3.8	3.9	1.6	1.8	2.4 b)	<0.1

NA 分析せず、a) 減菌蒸留水中 ^{14}C 初期濃度 (ppm)、b) 水溶液濃度 = 1.525 ppm で実施

表3 トリアゾール標識体ウニコナゾールPの水-土壤系における脱着の割合

土 壤	添加放射能量に対する割合 (%)						
	0.051 a)	0.106 a)	0.206 a)	0.501 a)	1.006 a)	1.488 a)	1.858 a)
小 平	11.3	11.3	11.8	13.9	14.2	16.2	16.5
札 幌	8.3	8.6	10.1	10.7	11.3	12.9	17.5
牛 久	6.4	4.2	5.4	5.4	6.0	6.9	7.7
茨 城	8.0	7.8	8.0	9.1	10.1	11.5	12.3
千 葉	24.3	12.0	13.1	16.2	14.7	16.9	18.7
岩 手	13.8	11.7	12.6	8.7	14.4	16.5	18.6
木之本	11.3	12.0	13.8	16.1	15.7	17.9	20.3
交 野	19.4	19.5	6.4	24.4	21.5	24.6 b)	26.5
愛 知	36.4	34.2	39.5	39.5	41.2	43.2 b)	49.4

a) 減菌蒸留水中 ^{14}C 初期濃度 (ppm)、b) 水溶液濃度 = 1.525 ppm

表4 ウニコナゾールPの土壤吸着等温式と吸着係数

土 壤	Freundlich 式 ^{a)}	Kads	1/n	r ^{b)}
フェニル標識体				
小 平	lnX=2.90+0.96 lnC	18.1	0.96	0.970
札 幌	lnX=2.94+0.90 lnC	19.0	0.90	0.981
牛 久	lnX=3.81+0.92 lnC	45.2	0.92	0.994
茨 城	lnX=3.16+0.92 lnC	23.5	0.92	0.969
千 葉	lnX=2.76+0.90 lnC	15.8	0.90	0.994
岩 手	lnX=2.77+0.89 lnC	15.9	0.89	0.983
木之本	lnX=2.56+0.85 lnC	13.0	0.85	0.985
交 野	lnX=1.87+0.86 lnC	6.5	0.86	0.989
愛 知	lnX=0.26+0.86 lnC	1.3	0.86	0.998
武 庫	lnX=-1.61+0.96 lnC	0.2	0.96	0.974
トリアゾール標識体				
小 平	lnX=2.91+0.84 lnC	18.4	0.84	0.998
札 幌	lnX=3.25+0.86 lnC	25.9	0.86	0.993
牛 久	lnX=3.88+0.84 lnC	48.6	0.84	0.999
茨 城	lnX=3.17+0.79 lnC	23.9	0.79	0.998
千 葉	lnX=2.84+0.86 lnC	17.2	0.86	0.988
岩 手	lnX=2.77+0.80 lnC	15.9	0.80	0.998
木之本	lnX=2.60+0.78 lnC	13.5	0.78	0.999
交 野	lnX=2.00+0.80 lnC	7.4	0.80	0.994
愛 知	lnX=0.41+0.79 lnC	1.5	0.79	0.985
武 庫	lnX=-1.61+0.66 lnC	0.2	0.66	0.916

a) $\ln X = \ln X_0 + \frac{1}{n} \ln C$ or $X = KC^{1/n}$

b) 相関係数

表5 ウニコナゾールPの土壤脱着等温式と脱着係数

土 壤	Freundlich 式 ^{a)}	Kdes	1/n	r ^{b)}
トリアゾール標識体				
小 平	lnX=2.91+0.84 lnC	18.4	0.85	0.999
札 幌	lnX=3.16+0.84 lnC	23.5	0.84	0.999
牛 久	lnX=3.95+0.87 lnC	51.9	0.87	0.995
茨 城	lnX=3.24+0.82 lnC	25.5	0.82	0.997
千 葉	lnX=2.90+0.92 lnC	18.2	0.92	0.971
岩 手	lnX=2.83+0.83 lnC	17.0	0.83	0.990
木之本	lnX=2.60+0.79 lnC	13.5	0.79	0.999
交 野	lnX=2.01+0.78 lnC	7.5	0.78	0.975
愛 知	lnX=0.26+0.76 lnC	1.3	0.76	0.975

a) $\ln X = \ln X_0 + \frac{1}{n} \ln C$ or $X = KC^{1/n}$

b) 相関係数

表5 ウニコナゾールPの土壤有機炭素吸着係数 (Koc'ads) 計算結果

供試 土壤	Kads		0C%	Koc'ads	
	フェニル	トリアゾール		フェニル	トリアゾール
小平	18.1	18.4	7.7	235	239
札幌	19.0	25.9	6.7	283	387
牛久	45.2	48.6	5.9	766	824
茨城	23.5	23.9	3.7	635	646
千葉	15.8	17.2	2.0	790	860
岩手	15.9	15.9	1.5	1060	1060
木之本	13.0	13.5	1.9	684	711
交野	6.5	7.4	0.8	812	925
愛知	1.3	1.5	0.3	433	500
武庫	0.2	0.2	0.1	200	200

表6 ウニコナゾールPの土壤有機炭素脱着係数 (Koc'des) 計算結果

供試 土壤	Kdes		0C%	Koc'des	
	トリアゾール	(有機炭素含量)		トリアゾール	トリアゾール
小平	18.4	7.7	239		
札幌	23.5	6.7	351		
牛久	51.9	5.9	880		
茨城	25.5	3.7	689		
千葉	18.2	2.0	910		
岩手	17.0	1.5	1133		
木之本	13.5	1.9	711		
交野	7.5	0.8	938		
愛知	1.3	0.3	433		

(2) ウニコナゾールPの土壤におけるリーチング

(資料 V-2)

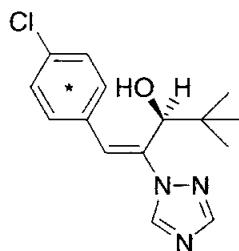
試験機関：住友化学工業株式会社

報告書年：1988年

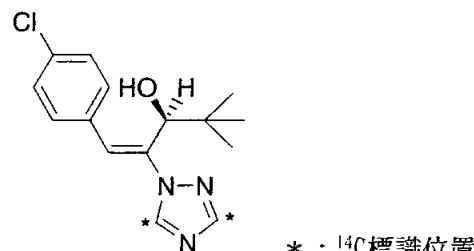
標識化合物

化学名：*(E)*-*(S)*-1-(4-クロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1*H*-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ペント-1-エン-3-オール

化学構造：



フェニル標識体



トリアゾール標識体

	放射化学純度	光学純度	比放射能
フェニル標識体			
トリアゾール標識体			

供試土壤：茨城県牛久土壤、埼玉県久喜土壤、滋賀県木之本土壤、兵庫県武庫川砂

各土壤の物理化学的性質を表1に示した。

試験方法：4種類の土壤をガラスカラム（内径3cm、高さ40cm）中、25cmの深さまで均等に充填(風乾土当たり101～196g)し、溶出液が透明になるまで蒸留水を通す事で、カラム条件を整えた。

両標識化合物をそれぞれ乾土当たり0.5ppmの割合で処理した土壤(風乾土20～40g)を処理直後あるいは25±2°Cで好気的畑地条件下、暗所で4週間プレインキュベーション(エージング)後、土壤カラム上に添加した。

2ml/hrの流速で350mlの蒸留水をカラムに通した。蒸留水滴下終了後、土壤カラムを5cm毎6分画し、各土壤分画及び溶出液中の¹⁴C濃度、分布および分解物について分析した。分析方法を図1に示す。

試験結果：有機物含量2%以上の牛久、久喜、木之本土壤の各土壤に添加した¹⁴Cの大部分は処理部分および処理部分から0～5cmの土壤層に存在していた。一方、有機物含量0.1%の武庫砂では添加¹⁴Cの大部分が溶出液中まで移行した。標識化合物を土壤に処理後、4週間インキュベーションした後、リーチング試験を行うと土壤下層部への放射能の移行は減少した(表2)。

カラム土壤中および溶出液中の¹⁴CはウニコナゾールPおよび土壤結合¹⁴Cが主で、がわずかに認められたのみであった（表3,4）。

従って、ウニコナゾールPは有機物含量の極端に少ない砂土以外の通常農耕地でリーチングを起こす可能性は少ないと考えられる。

表1 使用土壤の成分表

	牛久	久喜	木之本	武庫
土性	埴壤土	壤土	壤土	砂土
粒径分布 (%)				
砂	54.0	59.5	56.0	97.0
シルト	27.5	32.0	30.0	0.3
粘土	18.5	8.5	14.0	2.7
粘土鉱物	アロフェン カオリケイト イライト	アロフェン カオリケイト イライト	カオリケイト モリモリ叶ト	NA
有機物含量 (%)	10.2	2.1	3.2	0.1
陽イオン交換容量 ^{a)}	20.8	9.1	5.8	23.2
置換酸度(ml)	0.4	0.6	3.3	<0.1
pH (H ₂ O)	5.6	5.2	5.7	6.6
最大容水量 ^{b)}	111.3	61.6	61.4	51.0

NA: 分析せず

a) meq/100g 乾土

b) g/100g 乾土

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

図 1 土壌および溶出液の分析方法

表2 リーチング後の土壤および流出液中の¹⁴Cの分布

揮散	処理直後						処理 ¹⁴ Cに対する割合(%)					
	牛久 ^{a)}			牛久 ^{b)}			木之本 ^{a)}			木之本 ^{b)}		
	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
處理部位	79.0	87.4	58.6	38.6	0.9	88.6	87.6	68.8	68.8	57.3	57.3	15.6
0~5 cm	12.3	9.9	29.4	60.2	0.8	9.6	8.8	20.3	20.3	34.2	34.2	1.0
5~10 cm	<0.1	<0.1	0.2	0.8	0.8	0.1	<0.1	0.2	0.2	0.8	0.8	0.7
10~15 cm	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.9	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	1.1
15~20 cm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	1.0
20~25 cm	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	1.4
流出液	0.2	<0.1	0.2	0.7	90.7	0.2	0.1	0.1	0.5	0.9	0.9	72.0
合計	91.5	97.3	88.4	100.4	96.3	98.5	96.6	90.8	93.7	92.8		

a) トリアゾール標識体

b) フェニル標識体

表3 武庫砂土の流出液中の分析結果

処理 ^{14}C に対する割合 (%)	
処理直後	4週間エージング後

表4 リーチング後の土壤カラムの分析結果

		処理 ¹⁴ Cに対する割合 (%)					
		処理直後			4週間エージング後		
牛久 ^{a)}	牛久 ^{b)}	木之本 ^{b)}	武庫 ^{b)}	牛久 ^{a)}	牛久 ^{b)}	木之本 ^{b)}	武庫 ^{b)}
TR ^{c)}	TR ^{c)}	TR ^{c)}	0·5 ^{d)}	TR ^{c)}	0·5 ^{d)}	TR ^{c)}	TR ^{c)}

- a) トリアゾール標識体
- b) フェニル標識体
- c) 処理部位土壤
- d) 処理部位下0~5 cm層の土壤

ウニコナゾール P の動植物および環境中における代謝分解のまとめ

ウニコナゾール P の哺乳動物、植物、土壤及び水中による代謝・分解は下記の通りであり、予想経路を図 1 に、また、結果の概要は添付の表にまとめた。

哺乳動物：

ウニコナゾール(E)-(S)体、(E)-(R)体または(Z)-(S)体のトリアゾール基 ^{14}C 標識体を用いて、ラットにおけるウニコナゾール P の代謝を調べた。ウニコナゾール P は、哺乳動物の体内で速やかに代謝・排泄された。雄の糞中への排泄量は雌よりも多かった。組織中 ^{14}C 濃度はほとんどの組織で投与後 2~4 時間（低用量群）または 24 時間（高用量群）に最高値に達し、肝臓、副腎、脂肪、肺および甲状腺に比較的高濃度分布したが、その後 4~13 時間の半減期で速やかに消失した。組織中 ^{14}C 残留量は全般的に低い値を示した。主要代謝物は

が確認された。トリアゾールは雄の尿に多く排泄された。ウニコナゾール P のラットにおける経口吸収率は、胆汁排泄試験の結果から 84.6%以上と考えられた。

植物：

水稻

フェニル ^{14}C 標識体及びトリアゾール ^{14}C 標識体を実施用量に近い 200 mg/a の割合で 1 回田面水に処理を行い、イネでの分布、代謝・分解を調べた結果、最終処理後 9 週間目の地上部植物体、根及び穂での ^{14}C 濃度はそれぞれ約 30、10 及び 10 ppb、白米における、それは 2~15 ppb と極くわずかであった。また、フェニル ^{14}C 標識体及びトリアゾール ^{14}C 標識体を各々 40 μg 含有する水 500 mL 中で 3 週間水耕栽培しイネ体中の ^{14}C を調べたところ、大部分は未変化体

であり、代謝物として

確認された。さらに実施用量の 4 倍量(800 mg/a)に相当するトリアゾール ^{14}C 標識ウニコナゾール P を田面水に処理し玄米中 ^{14}C を分析した結果、抽出された ^{14}C のほとんどは未変化体および、ならびに

であった。

トマト

フェニル ^{14}C 標識体を直径 1 cm に実が生長したトマト植物体に 140 g/ha の割合で 14 日間隔で 2 回噴霧処理し、収穫期まで栽培した。最終処理 49 日後に採取した植物は、葉、茎及び果実（可食部）に分画し分析を行った結果、葉に回収された ^{14}C の大部分（87.5%）が分布し、茎及び果実に分布した ^{14}C は回収された ^{14}C 量の 11.1% 及び 1.4% であった。果実

にはウニコナゾール P の他に代謝物として
及び 、ならびに少量ながら
が検出された。

リンゴ

フェニル ^{14}C 標識体をリンゴの木に 1 回樹幹注入処理し、処理 86 日後の成熟期に収穫した果実(可食部)、葉、枝の分析を行った結果、枝に回収された ^{14}C 量の大部分(85.2%)が分布し、葉及び果実で認められた ^{14}C はそれぞれ回収された ^{14}C 量の 14.5% 及び 0.3% であった。果実からは未変化のウニコナゾール P が回収された ^{14}C の) 検出され、

及びこれらの
が検出された。

小麦

フェニル ^{14}C 標識体及びトリアゾール ^{14}C 標識体のメタノール溶液を播種後 4 ヶ月の小麦の葉に 1 葉あたり 4 μg ずつ塗布(計算上 4 g/10a)し、処理後 3,7,14,21,28,60 日後に植物を地上部より切断し収穫した。採取した植物は、処理葉、非処理葉及び穂に分画して分析を行った結果、回収された ^{14}C のほとんどは処理葉に分布しており、非処理茎葉及び穂へ移行した ^{14}C は各々回収された ^{14}C 量の 1% 未満であった。ウニコナゾール P を処理した処理 60 日後の処理葉からは、未変化のウニコナゾール P が処理 ^{14}C 量の 検出され、
代謝物として

及び が検出された。

植物総括

以上 4 作物での代謝物分析の結果、ウニコナゾール P の植物での代謝経路に大きな相違は無く、代謝物として、

が検出された。

土壤における代謝分解：

①水田条件下における土壤での代謝分解

フェニル及びトリアゾール ^{14}C 標識体を用いて、0.5 ppm の濃度で水田条件での代謝分解試験を行った。ウニコナゾール P は牛久土壤において消失半減期 66~111 日と比較的速

やかに消失しているが、木之本土壤では消失半減期は 295～448 日であった。代謝分解として
及び炭酸ガスへの無機化が確認されたものの、確認された代謝分解物は、ほとんどが添加 ^{14}C の
であり、大部分は結合 ^{14}C として存在していた。

②畑条件下における土壤での消失

フェニル及びトリアゾール ^{14}C 標識体を用いて、0.25 ppm の濃度で畠地条件での代謝分解試験を行った。ウニコナゾール P は牛久土壤において消失半減期 185～207 日で消失したが Z 体では 8 日と非常に速やかに消失した。代謝分解として
及び炭酸ガスへの無機化が確認されたものの、確認された代謝分解物はほとんどが添
加 ^{14}C の
であり、大部分は結合 ^{14}C として存在していた。

③土壤表面光分解

土壤表面における光分解においてウニコナゾール P は速やかに分解（半減期：8.8～13.6 日）を受け、複数の微量分解物が生成したが、いずれも添加 ^{14}C 量の 10% 以下であった。

水中運命：

ウニコナゾール P は pH 5、7 及び 9 の緩衝液において加水分解に対し安定 [半減期 > 1 年 (25°C)] であった。一方、光照射によりウニコナゾール P は速やかに分解を受け、緩衝液、蒸留水及びフミン酸水溶液中における半減期はいずれも約 1 日以内であった。また、主要分解物として
が同定されたが、最終的に複数の極性分解物及び $^{14}\text{CO}_2$ にまで分解した。

総括

光の関与しない土壤代謝試験における半減期は 66～448 日であった。

圃場における土壤残留試験における半減期は 5～13 日と短く、土壤表面および水中での光分解試験における半減期がそれぞれ 8.8～13.6 日および 0.17 日と短期間で減衰したことから屋外では太陽光により容易に分解したものと思われる。

ウニコナゾール P は土壤有機物が 3% 以上の土壤では土壤吸着係数が 10 以上と大きいため土壤への吸着は強いと考えられ、圃場の土壤を用いたリーチング試験においても処理土壤から下層への移行は認められなかった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は住友化学株式会社にある。

□

