

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

2. 植物体内部運命に関する試験

① 土壌処理後のレタスおよびホウレンソウにおける代謝運命

(資料 No. M-2)

試験機関:

報告書作成年: 1988年

供試標識化合物: シスー及びトランスー ^{14}C - 1, 3-ジクロロプロペーン ($^{14}\text{C}-1, 3\text{-D}$)
比放射能

$^{14}\text{C}-1, 3\text{-D}$ 65.95g と非
標識1, 3-D 29.9237gを混合して本試験に用いる供試標識化合物を調製した。

供試作物

レタス (品種: Northrop-King Grank Rapids)

ホウレンソウ (品種: Northrop-King Indian Summre, ハイブリッド)

作物調製場所

米国 Michigan州 Midland ダウ・ケミカル Midland圃場

作物調製期間

1987年5月25日～1987年9月2日

処理区の設計

約0.54m² (0.3×1.8 m) を試験区画とした。区画の端に供試標識化合物を注入するための1.8mの長さの作条を2本設定した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

方 法

① 施 用

2 本の作条に各々に 10cm おきに 19 の注入口から供試標識化合物を 20cm の深さに 1 mL (1.22g) ずつ処理し、処理後土壌表面を軽くたたいた。この量は米国で市販されている DD 製剤 の使用量の範囲、4.5~36 ガロン／エーカーの中で最大使用量 (36 ガロン／エーカー、33.7 L / 10a) 中に相当する。

② 播種および作物の管理

通常は、薬剤処理 2-3 週間後に播種するが、この試験では最大の残留条件とするために、薬剤処理直後に各処理作条の 1 インチ西側にレタスを、1 インチ東側にホウレンソウを播種した。ホウレンソウは正常に生育したが、レタスは 5 株が生育しただけであった。実際の使用上、最短の処理後播種日にあたる 25 日後にレタスを区の中心に 1 条播種した。2 回目の播種の発芽率は通常の半分であったが、発芽したレタスは正常に生育した。

試験区の除草は手取りで行い、灌水には機械を使用した。

③ 試料採取

ホウレンソウは播種 42 日後の 7 月 6 日に採取した。最初に播種したレタスは 57 日後の 7 月 21 日に採取した。2 回目に播種したレタスは、播種 39 日、52 日および 75 日後に採取した。
(それぞれ 7 月 28 日、8 月 10 日および 9 月 2 日)

作物試料は地上約 3.8 cm のところで切断し、ポリ袋に入れ、ドライアイスを入れた断熱箱に入れた。完全に凍結した後ワーリングブレンダーでドライアイスと共に均質化した。

④ 分 析

- 1) 均質化した試料は燃焼して総 ^{14}C 残留 (TRR) を定量した。
- 2) 挥発性の ^{14}C は水蒸気蒸留して ^{14}C を定量した。
- 3) 図 1 に示すように ^{14}C 残留成分を分画し、溶解性成分を HPLC で分析した。
- 4) 抱合体の有無を確認するため溶解性成分を酸加水分解後 HPLC で分析した。

⑤ 同 定

HPLC 上の標準品に対する相対保持時間、揮発性あるいは分配率、酸加水分解に対する安定性および乾燥重量当たりの ^{14}C 濃度を同定の手掛かりとした。

結 果

- 1) 収穫した 5 作物の総 ^{14}C 残留量 (TRR) を表 1 に示す。1, 3-D 換算濃度は 0.34~1.92 ppm であった。
- 2) 表 2 に水蒸気蒸留法の結果を示す。レタスおよびホウレンソウの TRR のうち揮発成分は <2% であった。1, 3-D は水蒸気蒸留による留出液中に検出されることから、1, 3-D は <2% であると考えられる。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1,3-D 技術協議会にある。

表 3 に各作物の¹⁴C 残留成分の分画を示す。

1,3-Dは揮発性(Vol.)に分画される。この画分の残留は<1% であることから、1,3-D の残留は水蒸気蒸留法の結果と同様に少量であることが示された。

- 4) 酸加水分解後のHPLCには分解前と差がないことから、抱合体が存在する形跡は認められなかった

以上から 1,3-D を土壤処理後栽培したレタス、ホウレンソウ中からは安全評価上重要な意味を持つ残留は認められず、植物体中の¹⁴C-1,3-D 由来の放射能は植物の生体成分に同化した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

表 1 1, 3-D 处理後の作物中残留放射能濃度 (ppm)

作 物	重量 (g)	処理後 日 数	播種後 日 数	残留放射能 濃度 1	濃度 2
ホウレンソウ	2485	42	42	1.92	28.5
レタス 1	153	57	57	1.80	18.8
レタス 2	1042	64	39	1.32	17.6
レタス 3	1314	77	52	0.51	7.9
レタス 4	846	100	75	0.34	6.2

濃度 1 : 湿重量に対する濃度

濃度 2 : 乾重量に対する濃度

表 2 水蒸気蒸留による作物残留成分の検討

作 物	残留総放射能に対する割合 (%)			
	揮 発 性		不揮発性	
	エーテル層	水層	水溶性	不溶性
ホウレンソウ	0.5	0.3	63.2	15
レタス 1	1.1	0.4	45.4	5.2
レタス 2	0.8	0.4	42.9	51.0
レタス 3	1.0	0.5	46.3	52.9
レタス 4	1.0	0.7	43.5	51.2
対照				
+ ¹⁴ C-1, 3-D	77.3	12.4	2.3	-

- : 検出せず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

図 1 作物残留成分の分画 (代表例 : レタス 2 b)

表 3 作物残留成分の分画

作物	残留総放射能に対する割合 (%)					
	不溶性成分		溶解性成分			
					Vol.	
ホウレンソウ					0.5	
ホウレンソウ a					0.4	
レタス 1					1.0	
レタス 2					0.6	
レタス 2 b					0.6	
レタス 2 c					0.7	
レタス 3					0.7	
レタス 4					0.7	
対照 ¹⁴ C-1, 3-D					103.4	

a : 7 日間冷凍 b : 47 日間冷凍

c : 160 日間冷凍

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

② 土壌処理後のダイズにおける代謝運命

(資料No. M-3)

試験機関:

報告書作成年: 1988年

供試標識化合物: シスー及びトランスー ^{14}C -1, 3-ジクロロプロペン ($^{14}\text{C}-1, 3\text{-D}$)
比放射能

$^{14}\text{C}-1, 3\text{-D}$ 65.95g と非
標識1, 3-D 29.9237gを混合して本試験に用いる供試標識化合物を調製した。

供試作物

ダイズ (Northrop-King 1346)

作物調製場所

米国 Michigan州 Midland ダウ・ケミカル Midland圃場

作物調製期間

1987年5月25日～1987年10月19日

処理区の設計

0.54m² (0.3×1.8 m) を試験区画とした。区画の端に $^{14}\text{C}-1, 3\text{-D}$ を注入するための1.8mの長さの作条を2本設定した。

方法

① 施用

2本の作条に各々に10cmおきに19の注入口から供試標識化合物を20cmの深さに 1ml(1.22g)ずつ処理し、処理後土壌表面を軽くたたいた。この量は米国で市販されているDD製剤の使用量の範囲、4.5～36ガロン／エーカーの中で最大使用量 (36ガロン／エーカー、33.7L/10a) 中に相当する。

② 播種および作物の管理

通常は、薬剤処理2-3週間後に播種するが、この試験では最大の残留条件とするために、薬剤処理直後に各処理作条に 5 cmおきにダイズを播種した (約70粒)。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

この播種では 4 株が生育した。実際の使用上、最短の処理後播種日にあたる 25 日後にダイズを区の中心に 1 条播種した（35 粒）。2 回目の播種では 10 株が生育した。さらに処理 35 日後に播種し、13 株を採取した。

③ 試料採取

1 回目および 3 回目に播種した分は青刈試料として 7 月 21 日（播種 57 日後）および 8 月 3 日（播種 35 日後）に採取した。作物試料は地上約 2.5 cm のところで切断し、ポリ袋に入れ、ドライアイスを入れた断熱箱に入れた。完全凍結した後、ワーリングブレンダーでドライアイスと共に均質化した。

2 回目に播種した分は 10 月 19 日（播種 122 日後）に採取した。地上約 2.5 cm のところで切断し、温室内で風乾した。茎とさやは合して分析試料とした。

④ 分析

- 1) 均質化した試料は燃焼して総 ^{14}C 残留(TRR)を定量した。
- 2) 挥発性の ^{14}C は水蒸気蒸留して ^{14}C を定量した。
- 3) 青刈り試料については図1に示すように ^{14}C 残留成分を分画し、溶解性成分を HPLC で分析した。
- 4) マメについては図2に示すように分画分画して、油脂(脂肪酸とグルセロール)および蛋白質中に含まれる ^{14}C を測定した。さらに蛋白質については図3に示すように酸加水分解によりアミノ酸に分解、含量が多いグルタミン酸を単離し ^{14}C 濃度の変化を測定した。
- 5) マメを採取した後の(茎+さや)試料については図1に示すように ^{14}C 残留成分を分画し、溶解性成分を HPLC で分析した。

⑤ 同定

HPLC 上の標準品に対する相対保持時間、揮発性あるいは分配率、酸加水分解に対する安定性および乾燥重量当たりの ^{14}C 濃度を同定の手掛かりとした。

結果

- 1) 収穫した 3 作物の総 ^{14}C 残留量(TRR)を表 1 に示す。1, 3-D 換算濃度は 2.84~7.75 ppm であった。
- 2) 表 2 に水蒸気蒸留法の結果を示す。
青刈試料の ^{14}C 残留成分のうち揮発成分は <3% であった。1, 3-D
は水蒸気蒸留による留出液中に検出されることから、1, 3-D
は TRR の <3% であると考えられる。
マメの揮発性成分は <0.3% であり、1, 3-D は <0.3% であると考えられる。
- 3) 青刈試料中残留成分の特徴
図1および表3に示すとおり、分画した。1, 3-D は揮発性(Vol.)に分画される。この画分の
残留は <2% であることから、1, 3-D の残留は水蒸気蒸留法の結果と同様に少量であること
が示された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1,3-D 技術協議会にある。

4) マメ中残留成分の特徴

茎 + さや中残留成分の特徴

以上から 1,3-D を土壤処理後栽培したダイズ中からは安全評価上重要な意味を持つ残留は認められず、植物体中の ^{14}C -1,3-D 由来の放射能は植物の生体成分に同化した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

表 1 1, 3-D 处理後の作物中残留放射能濃度 (ppm)

作物	重量 (g)	処理後 日 数	播種後 日 数	残留放射能 濃度 1	濃度 2
青刈試料 1 (1回目播種)	118	57	57	7.75	36.3
青刈試料 2 (3回目播種)	204	70	35	2.84	15.2
マメ (2回目播種)	942	147	122	5.18	5.59
茎+さや試料 (2回目播種)	734	147	122	5.37	5.80

濃度 1 : 湿重量に対する濃度

濃度 2 : 乾重量に対する濃度

表 2 水蒸気蒸留による作物残留成分の検討

作物	残留総放射能に対する割合 (%)			
	揮発性		不揮発性	
	エーテル層	水層	水溶性	不溶性
青刈試料 1	1.9	0.8	59.7	43.0
青刈試料 2	1.9	1.1	50.5	52.9
マメ	0.1	0.2	45.8	—
茎+さや試料	1.5	1.7	50.1	—
青刈試料 ¹⁴ C-1, 3-D マメ	76.0	10.9	2.3	—
¹⁴ C-1, 3-D 茎+さや試料	76.4	9.8	6.5	—
¹⁴ C-1, 3-D	79.7	9.7	1.4	—

— : 検出せず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

図 1 青刈試料残留成分の分画

表 3 青刈試料残留成分の分画

不溶性成分	残留総放射能に対する割合 (%)	
	Vol.	溶解性成分
1回目播種		1.6
3回目播種		1.9
3回目播種 a		1.8
対照 b		
¹⁴ C-1, 3-D		103.0

a : 23週間後の分析

b : レタスを用いた

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1,3-D 技術協議会にある。

図 2 マメ中残留成分の分画

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1,3-D 技術協議会にある。

図 3 マメ中蛋白質の加水分解およびグルタミン酸の単離

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

③土壤処理後のてんさいにおける代謝運命

(資料No. M-4)

試験機関:

報告書作成年: 1973年

供試標識化合物: シスー及びトランスー
比放射能

^{14}C 1, 3-ジクロロプロペ

供試土壤: 米国カリフォルニア州デービスのダウ・ケミカル社所有の圃場
方 法

試料調製:

- (1) 耕作した圃場を南北に80cm幅で30cmの高さに床上げし、その1列の長さ60cmを試験区とし、試験区を除いた圃場に 2340/haの非標識1, 3-ジクロロプロペンを投与した。試験区には標識1, 3-ジクロロプロペン8.63g を列の中心線から15cm離れた両側に10cm間隔で12箇所に25cmの深さに投与し、地上高 7.5cmの3か所から空気試料を採取した。
 - (2) 土壤から揮散する標識1, 3-ジクロロプロペンを投与後7日間採取し、更に同様な操作を4回行った。
 - (3) 標識1, 3-ジクロロプロペン投与7日後に、土壤表面をくずし、てんさいを植え付けた。植付け15日後てんさいを6本まで間引き、以後収穫時まで手を加えずに、試験区は噴霧給水し、他の圃場は灌溉給水した。
 - (4) 植付161日後に各採取場所からてんさい1本を収穫した。てんさいを部分毎に分け凍結し、実験室へ輸送した。
- なお、部分毎の試料の分け方について、報告書の記載はない。
また、図1にあるとおり採取場所は、標識1, 3-ジクロロプロペン処理区内の①及び周囲の非標識1, 3-ジクロロプロペン処理のN-1とS-2とした。

測 定 :

- (1) 各試料を粉碎後、一部を燃焼し、てんさい中の¹⁴C 総残留放射能を測定した。
- (2) 図 2 に示す方法でてんさいからショ糖を単離して、このショ糖を培地として酵母発酵を行い、発生する CO₂ に¹⁴C 含まれることを確認した。
- (3) 図 3 に示すように有機溶媒、酸、アルカリ溶媒抽出及びイオン交換クロマトグラフィーなどを組み合わせ、蛋白質、セルロース等の生体成分に分画しその放射能を測定した。

結 果

- (1) てんさいを部位に分け燃焼法で放射能を測定した結果を表 1 に示した。
その濃度は 0.21~0.53ppm の範囲にあった。
中心部の¹⁴C 濃度は周辺部より低い傾向を示した。
- (2) 単離したショ糖から発生する¹⁴CO₂ を測定したところ 1, 3-D 換算で 7.0 ppm の¹⁴C が検出され、生体成分への取り込みが確認された。
- (3) 単離したショ糖、セルロース、蛋白質、アミノ酸および有機酸の全てに¹⁴C 放射能の取り込みが認められた。

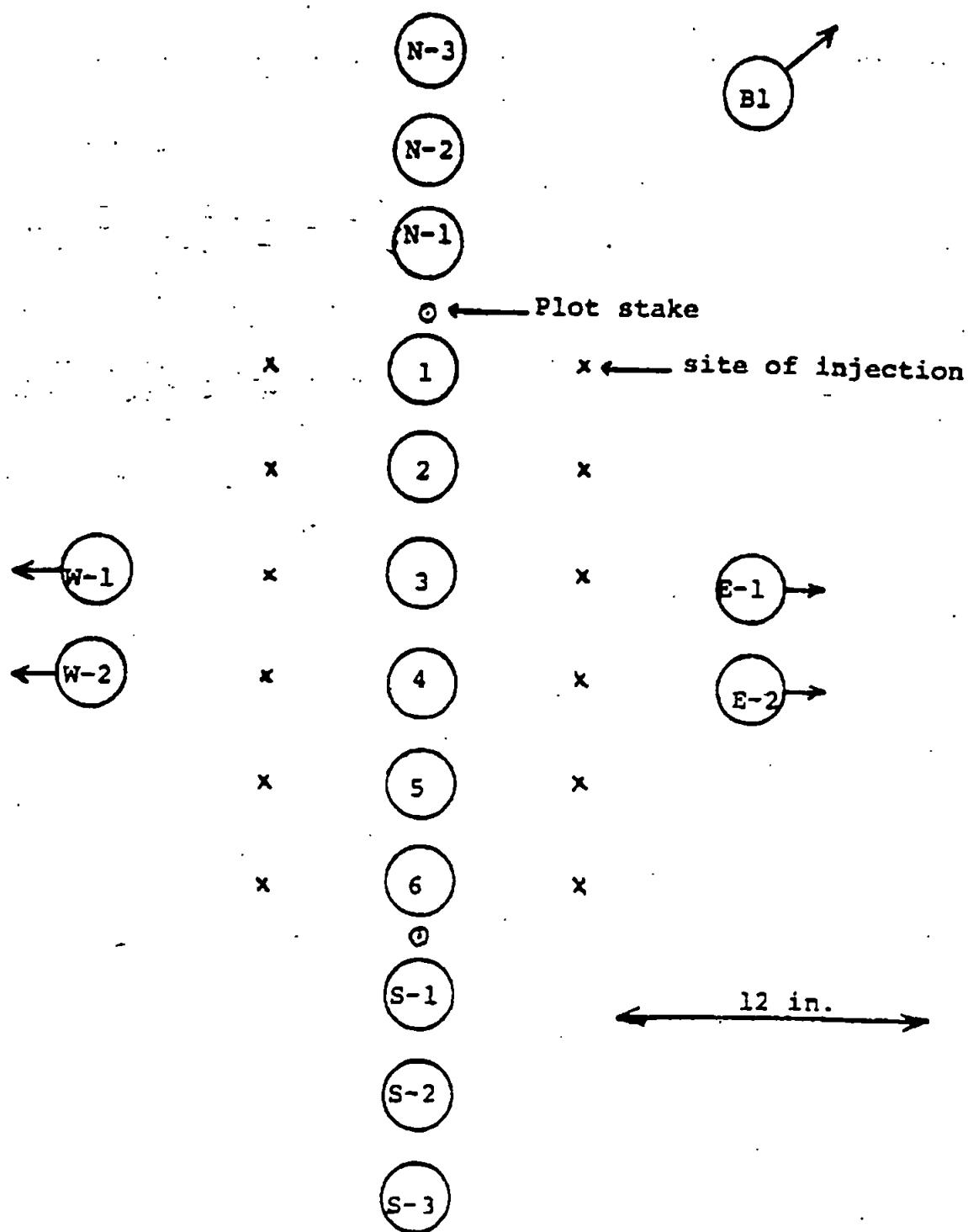


Figure 1. Location of sugar beets taken from the test plot.

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

表 1 てんさい中¹⁴C 濃度 (ppm)

試料部位 (根部)	採 取 位 置		
	1	N-1	S-2
上位中心部	0.28	0.31	0.41
中位中心部	0.27	0.28	0.36
中位中心部外側	0.21	0.28	0.36
中位外縁部	0.36	0.29	0.47
中位皮	0.53	—	—
下位中心部	0.31	0.30	0.33

図 2 てんさいの分画(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 1, 3-D 技術協議会にある。

図 3 てんさいの分画(2)

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

3. 土壌中運命に関する試験

① 1, 3-ジクロロプロペング好気的土壌中における代謝

(資料 No. M-5)

試験機関:

報告書作成年: 1993年

供試標識化合物:

^{14}C -シス/トランス-1, 3-ジクロロプロペング ($^{14}\text{C}-1, 3-\text{D}$)

比放射能:

放射化学的純度:

化学構造式

供試土壤

Catlinシルト質壤土

Fuquay壤質砂土

2 mmの篩に通し試験に供した。

方 法

Catlin土壤50.0gまたは、Fuquay土壤30.0gをインキュベーションフラスコに入れ、蒸留水で土壤水分を0.33barにおける容水量の75%に調製し、密閉した。 $^{14}\text{C}-1, 3-\text{D}$ のアセトン溶液を添加し乾土1gあたり $105\mu\text{g}$ (Catlin)または $98.8\mu\text{g}$ (Fuquay)、

混合後 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、暗黒条件下でインキュベーションした。直後(0時間)の他にCatlin土壤については、処理1、3、7、11、15、20、26および30日後に採取し、Fuquay土壤については処理3、7、14、28、42、56、70および105日後に採取した。インキュベーション後の土壤は揮発性成分を吸引して活性炭に捕集したのち、アセトンおよび酸性アセトン(アセトン/ $1\% \text{HCl}$ =95:5)で抽出後、抽出物を濃縮してHPLCで分析した。抽出残渣は 0.2NNaOH で抽出した。

結 果

Catlin土壤およびFuquay土壤における $1, 3-\text{D}$ の半減期はそれぞれ11.5日および53.9日であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

表 1 Catlin 土壌における放射能の分布

処理量に対する割合 (%)

処理後 日 数	活性炭 トラップ	アルカリ トラップ	アセトン 抽出物	アルカリ 抽出物	残渣	回収率 (計)
0	106.2	0.3	2.4	0.8	0.6	110.3
0	83.7	0.2	2.5	0.8	0.5	87.7
1	73.3	1.5	7.1	2.8	4.1	88.8
1	77.4	1.5	6.6	2.7	3.7	91.9
3	66.1	2.9	8.3	4.6	8.3	90.2
3	65.4	3.0	8.7	4.7	7.7	89.5
7	52.9	5.0	11.8	8.2	13.7	91.6
7	51.2	5.2	12.1	8.1	13.0	89.6
11	37.6	8.9	10.4	9.3	16.2	82.4
11	39.9	9.3	10.8	9.5	16.7	86.2
15	32.5	14.0	9.5	10.0	22.2	88.2
15	33.9	14.0	9.6	12.9	21.9	92.3
20	23.0	14.8	9.7	11.5	28.9	87.9
20	23.2	14.5	9.2	15.1	26.2	88.2
26	15.0	18.8	9.2	12.3	32.0	87.3
26	15.3	21.9	8.7	15.7	28.7	90.3
30	9.7	17.4	4.5	11.6	25.4	68.6
30	11.9	21.3	7.1	16.1	29.8	86.2

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

表 2 Fuquay 土壌における放射能の分布

処理量に対する割合 (%)

処理後 回収率 日 数	活性炭 トラップ	アルカリ トラップ	アセトン 抽出物	アルカリ 抽出物	残渣	(計)
0	94.6	0.0	1.7	0.2	0.1	96.6
0	97.6	0.1	2.0	0.1	0.1	99.9
3	82.9	0.2	9.7	1.9	1.6	96.3
3	83.6	0.3	9.7	1.5	1.6	96.7
7	75.5	0.4	10.9	3.3	3.8	93.9
7	77.0	0.4	10.2	3.8	4.3	95.7
14	66.6	0.4	11.5	4.0	3.2	85.7
14	65.8	0.4	12.7	5.8	5.8	90.5
28	53.4	0.5	13.2	6.1	5.0	78.2
28	56.4	0.6	14.4	8.6	9.1	89.1
42	45.8	1.1	15.7	7.1	6.8	76.5
42	46.9	1.0	15.8	8.3	9.4	81.4
70	38.0	1.5	18.5	17.7	15.0	90.7
70	37.1	1.6	17.9	21.1	20.3	98.0
105	26.5	2.4	19.1	12.4	8.5	68.9
105	25.2	1.8	19.4	15.3	12.6	74.3

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

表 3 Catlin 土壌中代謝物

処理量に対する割合 (%)

処理後 日 数	1, 3-D (A/B)
0	106.8
0	85.6
1	78.6
1	80.6
3	70.3
3	69.2
7	57.0
7	54.3
11	42.7
11	45.5
15	37.3
15	37.5
20	27.7
20	27.1
26	20.5
26	20.1
30	15.2
30	17.2

1, 3-D : 1, 3-ジクロロプロペン

()内は代謝物一覧表の記号を示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

表 4 Fuquay 土壌中代謝物

処理量に対する割合 (%)

処理後 日 数	1, 3-D (A/B)
0	95.0
0	98.5
3	91.2
3	90.9
7	83.1
7	84.3
14	73.7
14	73.5
28	59.3
28	62.5
42	52.0
42	52.5
70	41.1
70	41.6
105	27.6
105	28.7

1, 3-D : 1, 3-ジクロロプロペン

() 内は代謝物一覧表の記号を示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

②標識シスー及びトランスー1, 3-ジクロロプロペンを用いた土壤における動態試験

(圃場実験)

(資料No. M-6)

試験機関:

報告書作成年

1973年

供試標識化合物: シスー及びトランスー ^{14}C 1, 3-ジクロロプロペン

比放射能

供試土壤: 米国カリフォルニア州デービスのダウ・ケミカル社所有の圃場

方 法:

試料調整 ; (1) 耕した圃場を南北に32インチ幅で12インチの高さに床上げし、その1列の長さ24インチを試験区とし、試験区を除いた圃場に25ガロン/エーカーの非標識1, 3-ジクロロプロペンを投与した。

試験区には標識1, 3-ジクロロプロペン8.63g を列の中心線から6インチ離れた両側に4インチ間隔で12箇所に10インチの深さに投与し、地上高3インチの3箇所に空気試料を採取した。

投与日は、1971年4月21日であった。

(2) 土壤から揮散する標識1, 3-ジクロロプロペンを投与後7日間採集し、更に同様な操作を4回行った。

(3) 標識1, 3-ジクロロプロペン投与7日後に、土壤表面をくずし、さらに7日後にてんさいを植付けた(1971年5月5日)。植付け15日後てんさいを6本まで間引き、以後収穫時まで手を加えずに、試験区は噴霧給水し、他の圃場は灌漑給水した。

収穫時(1971年10月13日)に、3箇所の小試料、1箇所の交叉点試料、1箇所の大手掘り試料を採取した。また投与1年後(1972年4月25日)に8箇所の小試料と1箇所の交叉点試料を、更に収穫1年後(1972年10月23日)に注入線に沿った2×6インチ、深さ16インチの試料を採取した。

- 分 析 ; (1) 空気試料中の¹⁴Cは一連の3つの吸着管中の分子ふるい剤に吸着させ、ジオキサンに溶解した水(20% v/v)で溶離し、液体シンチレーションカウンターで測定した。
- (2) 各土壤試料中の全¹⁴Cは湿式燃焼により発生した¹⁴CO₂を液体シンチレーションカウンターで測定した。また、水、中性ピロリン酸又はNaOH溶液を加えて蒸留し、留分をエーテルで抽出し、GCに分析した。
- (3) 収穫時の土壤試料は、メタノール、エーテル、混合液(クロロホルム、メタノール、水)、アセトニトリル、H₂SO₄溶液、中性ピロリン酸溶液及びNaOH溶液で抽出し、GCにより分析した。
また、蒸留後の土壤及び上清を抽出し、GCにより分析した。

- 結 果 : (1) トラップにおける捕集が部分的にできなかつたため揮発した標識1, 3-ジクロロプロペン量は測定不能であったが、大量の¹⁴Cの放出はなかつた。
- (2) 投与した¹⁴Cの約15%が収穫時の土壤に残留し、その後残留化合物は質的にも量的に有意な変化はみられなかつた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1,3-D 技術協議会にある。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

4. 水中運命に関する試験

①希釈水溶液中における1, 3-D の加水分解

(資料No. M-8)

試験機関 :

報告書作成年 : 1986年

供試標識化合物 : シスー及びトランスー ^{14}C -1, 3-ジクロロプロペーン (^{14}C -1, 3-D)

方 法 : ^{14}C -1, 3-D 12mgに水50mLを添加し、原液を調製した。

この原液をpH4.9、6.9及び9.0のリン酸緩衝液(0.005M)中で6.5ppmになるように調製した後、暗黒下、10°C、20°C及び30°Cでインキュベートした。インキュベーション時間は、10°C、20°C及び30°Cでそれぞれ28日、22日及び7日とした。各経過時間に放射能の回収率をLSCでチェックし、親化合物と分解生成物の同定、定量はHPLCで標準品を対照として行った。

結果と考察：試験期間中を通じて、放射能の回収率は良好で損失は認められなかった。

1, 3-D は時間とともに減少 した。分解速度はどの温
度においても、pHに影響されず分解反応は一次反応であった。
半減期（計算値）は30°Cで3.1(±0.1)日、20°Cで11.3(±0.5)日、10°Cで51(±
2.3)日であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

1, 3-D の加水分解試料における全放射能に対する放射能の分布

温度	経過 日数	p H 5		p H 7		p H 9	
		1, 3-D		1, 3-D		1, 3-D	
10°C	0	96. 91		96. 91		96. 91	
	7	89. 21		88. 60		88. 69	
	14	79. 60		79. 73		81. 04	
	20	74. 89		75. 29		74. 15	
	28	66. 82		65. 89		66. 14	
20°C	0	96. 91		96. 91		96. 91	
	2	87. 52		87. 08		86. 63	
	4	79. 37		78. 23		76. 93	
	6	72. 02		68. 64		70. 85	
	8	62. 91		62. 73		62. 68	
	10	56. 07		56. 42		54. 46	
	13	44. 93		47. 32		46. 08	
	17	38. 28		39. 41		37. 67	
	22	24. 87		23. 79		25. 15	
30°C	0. 0	96. 91		96. 91		96. 91	
	0. 4	91. 13		90. 76		86. 58	
	1. 0	70. 92		78. 12		78. 67	
	1. 4	76. 02		76. 09		74. 33	
	2. 1	63. 74		61. 97		64. 31	
	3. 0	52. 95		51. 94		51. 22	
	5. 0	35. 13		29. 35		28. 28	
	7. 0	20. 19		21. 37		19. 78	

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

②¹⁴C-標識 1, 3-ジクロロプロペンを用いた水中光分解試験

(資料N o. M-9)

試験機関:

報告書作成年: 1996 年

¹⁴C-標識化合物

化学名

[¹⁴C-] 1, 3-ジクロロプロペン

構造式

* : ¹⁴C 標識位置

Lot番号

比放射能

放射化学的純度

標識位置

供試溶液

0.01M トリス塩酸緩衝液 (pH7)

光源

キセノン光: Atlas Xenon Arc Light

光強度: 夏の太陽光の 88% (北緯 40 度)

	1回目	2回目
暴露開始日	1994年11月10日	1994年11月14日
暴露終了日	1994年11月21日	1995年11月30日

試験方法

試験系 :

補助溶媒 : アセトニトリル(最終濃度 0.3%)

添加量 : 5 mg/l

温度 : 25°C

試験容器 : 光照射試料は石英製試験管を用いた。暗所対照試料は、アルミホイルで完全に覆った。

揮発性物質の捕集 : 試験期間中の揮発性物質の発生は微量であるため、捕集は実施しなかった。

照射エネルギーの補正 : パラニトロアセトフェノンを基準物質として、理論的な半減期が約 14 日となるように基準溶液を調製し、パラニトロアセトフェノンの分解速度を基に照射されたエネルギーを補正した。

試量採取 : 試験 0、1、2、4、7、11、16 日後に、照射および暗所対照試料を採取した。

定量方法 : 試験溶液の一部を採取し液体シンチレーションカウンター (LSC) で放射能を測定した。また試験溶液を直接 HPLC に導入し分析した。

同定方法 : 照射後 11 日目及び 16 日目の試料を同定用試料とした。分解物同定用試料を液性に変化させて液-液分配した後、必要に応じ各画分を誘導体化するなどして GC/MS で分析し同定した。

結 果

トリス緩衝液中で約 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の均一に標識した $^{14}\text{C}-1,3-\text{D}$ の分解は、25°Cの照射実験及び暗所対照実験において速やかであることが認められた。観察された 1,3-D の実験による半減期は、それぞれ 5.7 日及び 5.8 日であった。1,3-D の光分解速度定数 k_{photo} は、(キセノンアーク灯に対する連続暴露で) 0.0016/day と推定したが、この値から、計算上(照射時間 14 時間/日で)約 6.50 日の光分解半減期が得られた。上記の結果から、pH 7 の滅菌トリス緩衝液中における 1,3-D の分解には、光分解は有意に寄与しなかつたことが認められた。従って、水溶液中では 1,3-D の加水分解が主な分解経路で、1,3-D の環境中分解に対して光分解は重要な経路でない。加水分解の他に、1,3-D のヘンリイ定数から考えると、水溶液からの揮発も表層水からの 1,3-D の消失に寄与すると思われる。このように、1,3-D は表層水から速やかに消失するはずである。

表1 1,3-ジクロロプロペンの緩衝液中の光分解

添加量に対する割合 (%)

時間 (日)	暗对照試料		照射試料 1,3-ジク ロロプロ ペン
	1,3-ジク ロロプロ ペン		
0	101.9 102.7 平均	102.3	101.9 102.7 102.3
1	83.2 87.3 平均	85.3	86.6 83.9 85.3
2	73.1 76.9 平均	75.0	75.1 72.2 73.7
4	58.1 57.2 平均	57.7	58.7 57.9 58.3
7	39.5 40.7 平均	40.2	41.6 40.5 41.1
11	24.4 23.9 平均	24.2	25.1 25.4 25.3
16	15.2 15.3 平均	15.3	14.2 14.4 14.3

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

1, 3-ジクロロプロペンの水溶液中における分解経路図

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

③非標識1, 3-ジクロロプロペンを用いた水中における光分解性試験

(資料 No. M-10)

試験機関：

報告書作成年：1992年

供試化合物：1, 3-ジクロロプロペン原体

供試水：蒸留水（オートクレーブ滅菌処理）

自然水（埼玉県荒川中流で採水、オートクレーブ滅菌処理）

光源：蛍光ケミカルランプ（東芝FL-20-BL 20W 4本）

光量：1.76mWh/cm²

試験方法：1, 3-ジクロロプロペンを各供試水に溶解し、5ppm水溶液を調製した。この溶液を石英製試験管（光照射用）および褐色試験管（暗所対照用）に分注し、温度25±1°Cで、光を連続照射し、経時的に試料を取り出しGCにより、シス及びトランス-1, 3-ジクロロプロベン濃度を測定し、一次反応速度に基づき、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 1, 3-D 技術協議会にある。

結 果 :

1. トランス体

試料名	試験条件 ※	分析結果 (ppm) ※※						推定半減期
		直後	1日後	2日後	3日後	4日後	7日後	
蒸留水	照射区 (1.76)	2.48	2.11	1.80	1.54	1.29	0.84	約5日
	対照区 ()	2.48	2.00	1.86	1.71	1.49	1.20	約7日
自然水	照射区 (1.76)	2.55	2.04	1.70	1.57	1.36	0.80	約5日
	対照区 ()	2.55	2.09	1.82	1.66	1.52	1.02	約6日

2. シス体

試料名	試験条件 ※	分析結果 (ppm) ※※						推定半減期
		直後	1日後	2日後	3日後	4日後	7日後	
蒸留水	照射区 (1.76)	2.32	1.98	1.71	1.43	1.24	0.78	約5日
	対照区 ()	2.32	1.90	1.78	1.62	1.33	1.12	約7日
自然水	照射区 (1.76)	2.36	1.88	1.62	1.46	1.26	0.74	約5日
	対照区 ()	2.36	1.92	1.72	1.54	1.44	0.96	約6日

推定半減期は最小二乗法(濃度・経過日数)による回帰式を用いて求めた。

※ 試験条件の()は照射強度(単位・mW·h/cm²)を示す。

※※分析結果はn=2の平均値

5. 土壌吸着性試験

① 1, 3-ジクロロプロペンの土壌吸着性試験

(資料No. M-7)

試験機関:

報告書作成年: 1990年

要旨

「O E C D のガイドライン 106 吸着／脱着」に基づき、原体標準品を用いて 0.2 ppm の 0.01M 塩化カルシウム溶液を調製して土壌吸着性試験を実施した。

供試化合物

化学名: 1, 3-ジクロロプロペン原体

供試土壌

- | | |
|--------------------|-----------|
| 1. 日植防研牛久圃場内畑地土壌 | (牛久市結束町) |
| 2. 愛知県農業総合試験場内畑地土壌 | (愛知郡久手町) |
| 3. 日植防研高知試験農場内畑地土壌 | (香美郡野市町) |
| 4. 日植防研宮崎試験農場内畑地土壌 | (宮崎郡佐土原町) |

土壌の特性:

項目	1	2	3	4
土壤群名	褐色火山灰土壤	灰色台地	沖積鉱質土壤	砂丘未熟土
採取場所	日植防研牛久	愛知農総試	日植防研高知	日植防研宮崎
土性	シルト質埴壌土	砂質埴壌土	軽埴土	砂土
砂 %	26.2	68.0	47.6	87.1
シルト %	50.9	14.5	27.2	5.7
粘土 %	22.9	17.5	25.2	7.2
有機炭素含有率	3.61	0.76	1.15	1.50
pH H ₂ O KCl	7.7 6.9	7.1 6.0	7.2 6.4	7.2 6.3
陽イオン交換容量	21.4	7.9	10.2	7.0
りん酸吸収係数	2000	290	370	660
粘土鉱物の種類	アロフェン バーミュライト	カオリナイト イライト	クロライト イライト	アロフェン ハロイサイト

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

試験方法

「OECDのガイドライン106吸着／脱着」に準拠

試験溶液：原体25mgを0.01M CaCl₂溶液(50mL)に溶解し 500ppm の溶液を調製し、これを希釈して0.2 ppm の試験溶液を調製した。

試験操作：試験土壌(風乾細土) 5g と純水5g をヘッドスペースボトルに秤り取り、24時間放置。これに試験溶液を20mL加え、一定時間25±1°Cの恒温槽で振とう。遠心分離後のはず氣相を分析、その後開封して、上澄液をヘキサン抽出後、ガスクロマトグラフによりシスおよびトランス-1,3-ジクロロプロペンを定量する。

物質収支：0.2ppm添加の試験で以下の通りの結果であった。

平衡化時間：4時間

供試土壌	1	2	3	4
シス	78.0%	80.5%	79.5%	81.0%
トランス	73.5%	73.5%	75.0%	78.0%

結果

1. K及びK_{oc'}

シス-1, 3-ジクロロプロペン

土壤	1/n ¹⁾	K	r ¹⁾	O C % ²⁾	K _{oc'} ³⁾
I	1.00	1.51	0.992	3.61	42
II	0.873	0.52	0.978	0.76	69
III	0.828	1.05	0.982	1.15	91
IV	0.774	0.52	0.972	1.50	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 1, 3-D 技術協議会にある。

トランスー 1, 3-ジクロロプロペン

土 壤	1 / n ¹⁾	K	r ¹⁾	O C % ²⁾	K o c' ³⁾
I	0.866	1.66	0.996	3.61	46
II	0.866	0.88	0.984	0.76	116
III	0.818	1.56	0.971	1.15	136
IV	0.711	0.86	0.998	1.50	58

- 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を土壤の o c %で割り求めた有機炭素吸着係数

2. K o c

	シス	トランス
K o c	31	21
a	0.357	0.868
r	0.831	0.637

注) K値と o c %の I 次相関をとり、
その勾配を K o c とする。
a は切辺, r は相関係数

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

代謝分解のまとめ

1, 3-ジクロロプロペン (1, 3-D) の哺乳動物、植物、土壌及び水中における代謝・分解等の概略は下記の通りであり、結果の概要及び代謝経路図をそれぞれ次表及び次図に示した。

動 物 中

^{14}C -1, 3-D をラットに 5 mg/kg の用量で単回及び反復を投与した場合、投与回数、性に関わらず 24 時間以内に投与量のうち 82~97% が糞、尿、呼気中に排出され、尿が主たる排泄経路である。このうち投与量の 25~35% が炭酸ガスになった。4 日後はシスー及びトランスー体とも 90% 以上が排泄され、体内にはほとんど残留しなかつた。

さらに、ラットにおけるバイオアベイラビリティー試験において、従来のコーンオイル懸濁では ^{13}C -1, 3-D を、マイクロカプセル化では非標識 1, 3-D を 25 mg/kg の用量で単回投与した結果、シスとトランスの 2 異性体とも投与後 10 分以内に血中濃度のピークに到達し、投与後 30 又は 40 分以内の濃度が 10 分の 1 に低下した。

さらに、1, 3-D の両異性体は、1.3~4.7 分の吸収半減期が得られた。一旦吸収された後の 1, 3-D は、以下の二相性に従って血液から排出された。

排泄半減期：急速相 (α 相) - 2.8~6.1 分

緩除相 (β 相) - 27~43 分

また、 ^{14}C -1, 3-D を 1 又は 50 mg/kg の用量で Fischer 344 ラット並びに 1 及び 100 mg/kg の用量で B₆C₃F₁ マウスに単回経口投与した結果、高度に代謝され、三種類の代謝経路が推定された。

1, 3-D の全体的な代謝プロフィールについて、これらの 2 種類の動物種間では定量的な相違のみが認められた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

植 物 中

レタスおよびホウレンソウ、ダイズ、てんさいを¹⁴C-1, 3-ジクロロプロペニンを処理した土壌で栽培し、収穫物を分析したところ、残留放射能が1, 3-ジクロロプロペニン換算でレタス0.3-1.8ppm、ホウレンソウ1.9ppm、ダイズ2.84-7.75ppm、てんさい2.2ppm検出された。いずれの試料からも1, 3-ジクロロプロペニン

は検出されず、残留放射能の大部分はショ糖、セルロース、たんぱく質、脂肪酸、有機酸およびアミノ酸等の植物中の正常成分に同化されていた。

土壌中

水中

1, 3-ジクロロプロペニンの加水分解は、pHに影響されず、その半減期は30°Cで3日、20°Cで11日、10°Cで51日、

1, 3-ジクロロプロペニンは水中で光による分解はほとんど受けない

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

<代謝分解の概要>

代謝分解物						親化合物 (A/B)		
a) 動物	ラット	投与量	1 mg/kg	尿 糞 b) 呼気	0~48時間	♂		
			50 mg/kg	尿 糞 呼気	0~48時間	♂		
			1 mg/kg	尿 糞 b) 呼気	0~48時間	♂		
	マウス	投与量	100 mg/kg	尿 糞 呼気	0~48時間	♂		
	33.7L /10a 1回 処理	ホウソウ		茎葉	処理後 42日	は種後42日		
		レタス		茎葉	57日	57日		
					64日	39日		
					77日	52日		
					100日	75日		
j) 植物	は種 直前 33.7L /10a 1回 処理	大豆		青刈り 青刈り マメ 茎+さや マメ	は種57日後 は種35日後 は種122日後 は種122日後 は種122日後 (油脂と蛋白質に分画)			
	23.4L /10a· 1回処 理	てんさい		根	植付161日後			

(注) a) : 数値は、投与量%で示した。

b) : 放射能量が少なく、代謝物の測定・同定できず

代謝分解物				親化合物 (A/B)	
土壤 AA) (好気的 試験)	14C- シス/ トランス 1, 3-ジクロ プロパン	Catlin土壤 105 μg/g 乾土 添加	0日後	96.2	
			3日後	69.8	
			11日後	44.1	
			20日後	24.4	
			30日後	16.2	
		Fuquay土壤 98.8 μg/g 乾土 添加	0日後	96.8	
			14日後	73.6	
			28日後	60.9	
			42日後	52.3	
			70日後	41.4	
加水 HD) 分解	14C-シス /トランス 1, 3-ジクロ プロパン リン酸 緩衝液 0.005 M	10°C	pH 4.9	0日後	96.91
				14日後	79.60
				28日後	66.82
			pH 6.9	0日後	96.91
				14日後	79.73
				28日後	65.89
			pH 9	0日後	96.91
				14日後	81.04
				28日後	66.14
		20°C	pH 4.9	0日後	96.91
				8日後	62.91
				13日後	44.93
				22日後	24.87
			pH 6.9	0日後	96.91
				8日後	62.73
				13日後	47.32
				22日後	23.79
			pH 9	0日後	96.91
				8日後	62.68
				13日後	46.08
				22日後	25.15
		30°C	pH 4.9	0日後	96.91
				1日後	70.92
				5日後	35.13
				7日後	20.19
			pH 6.9	0日後	96.91
				1日後	78.12
				5日後	29.35
				7日後	21.37
			pH 9	0日後	96.91
				1日後	78.67
				5日後	28.28
				7日後	19.78

(注) AA) : 数値は、処理放射能に対する%で示した。

HD) : 数値は、試料中の総放射能に対する%で示した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1, 3-D 技術協議会にある。

代謝分解物			親化合物 (A/B)	
水中 PH) 光分解 1, 3-ジクロロ プロペン 0.01 Mトリス塩酸 緩衝液 添加量 $5 \mu\text{g/mL}$ 25°C	14C-シス ／トランス 1, 3-ジクロロ プロペン	暗対照 試料	0日後	102.3
			1日後	85.3
			2日後	75.0
			4日後	57.7
			7日後	40.2
			11日後	24.2
			16日後	15.3
	照射 試料	照射 試料	0日後	102.3
			1日後	85.3
			2日後	73.7
			4日後	58.3
			7日後	41.1
			11日後	25.3
			16日後	14.3

(注) PH) : 数値は、添加放射能に対する%で示した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は 1,3-D 技術協議会にある。

1,3-ジクロロプロペンの動物・植物・土壤等における代謝経路

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1,3-D技術協議会にある。

[附] 1, 3-ジクロロプロペンの開発年表

IX. 動植物及び土壤等における代謝分解（参考資料）

<代謝分解試験一覧表>

資料No.	試験の種類	供試動植物等	投与方法、処理量	概略	試験場所(報告年)	記載頁
M参-1	動物体内における代謝	ラット	1,2-ジクロル[]プロパン、シス-1,3-ジクロル[]プロペン及びトランス-1,3-ジクロル[]プロペンを雌雄ラットに胃チューブを用いて単回経口投与し、呼気中の揮発性化合物、 ¹⁴ CO ₂ 、尿、糞への排泄及び4日目の各組織への蓄積を検索した。	各化合物とも急速に排泄され、24時間内に、尿、糞及び呼気中に80~90%が排泄された。主たる経路は尿であり、1,2-ジクロルプロパン、シス-及びトランス-1,3-ジクロルプロペンの投与量のうち50.2%、80.7%及び56.5%がそれぞれ24時間内に排泄された。 4日目の各組織の残留量は非常に低いレベルであった。	(1971年)	4
M参-2	植物体内における代謝	いんげんまめの一種 (bush bean)	(1)まめを2倍希釈したホーグランド溶液で水耕し、標識1,3-ジクロルプロペンを無標識化合物で希釈して界面活性剤で乳化して加え、1~24時間インキュベートした。 (2)標識3-クロルアリルアルコールを同様に投与し、1~24時間インキュベートした。 (3)バーミキュライトで成長させたまめの根に1,3-ジクロルプロペン及び3-クロルアリルアルコールを界面活性剤で乳化して注入し、0.5~120時間接触させた。 (4)まめの葉上に円形にワセリンを塗り、標識1,3-ジクロルプロペンを投与し、ホーグランド液で1~24時間インキュベートした。	(1)水耕栽培したいんげんまめでは標識1,3-ジクロルプロペンの吸収は根を通じて、ゆっくり始まり、その後一定となり、植物全体に分布した。 (2)葉での局所施用ではあまり移行しなかった。 (3)1,3-ジクロルプロペン及び3-クロルアリルアルコールは植物体内で代謝され、 ¹⁴ Cは解糖系及びクレブス回路や植物生地中で検出された。 (4)1,3-ジクロルプロペン投与24時間後の纖維状残渣中の ¹⁴ Cの量は全投与量の1%以下であり、植物体内にはほとんど残留しない。	(1973)	7
		とまと	いんげんまめと同様に生育させ、標識1,3-ジクロルプロペンを投与した。 但し局所施用はしなかった。	(5)いんげんまめ、とまと及びにんじんに投与された1,3-ジクロルプロペン及び3-クロルアリルアルコールは急速に体内に吸収され、48時間後は残留しなかった。半減期は1,3-ジクロルプロペンが1.48時間、3-クロルアリルアルコールが4.36時間であった。		

資料 No.	試験の種類	供試動植物等	投与方法、処理量	概 略	試験場所 (報告年)	記載 頁
M参-2	植物体内における代謝	にんじん	(1)温室内でバーミキュライトまたは砂土を用いて生育させた。湿った砂土またはバーミキュライト中に標識した1,3-ジクロルプロペンを投与し1~24時間インキュベートした。 (2)温室内でバーミキュライトを用いて生育させ、1,3-ジクロルプロペン及び3-クロルアリルアルコールを投与し、1~120時間インキュベートした。	(6)シス-異性体の方がトランス-異性体よりも速く吸収分解する傾向が見られた。	(1973)	7
M参-3	土壤中ににおける代謝	砂質及び中等度ローム土	各土壤50gにアセトンに溶解した標識シスー及びトランスク-1,3-ジクロルプロペン、及び1,2-ジクロルプロパンの混合液を投与し、直ちに密封し、暗所に常温で放置した。 砂質ローム土50gに上記標識化合物を別々に40μg投与し、フラスコを1時間密封後、集気装置に連結し、3日間インキュベートした。 砂質ローム土をふたのないガラス容器に入れ、上記標識化合物を別々に投与後、未処理土壤でおおい、水分15%に保ち屋外で10日目及び6ヶ月目に検査した。 砂質ローム土をプラスチック容器に入れ、上記標識化合物の混合液をガラス管で注入し、土でおおい、6ヶ月間屋外に放置し、じゃがいもを生育させ、収穫時、土壤及び塊茎を調査した。	シスー及びトランスク-1,3-ジクロルプロペンの間に、分解経路の相違は認められなかった。 砂質ローム土における1,3-ジクロルプロペンの半減期は3~4週間で、主たる分解物は3-クロルアリルアルコールであり少量の3-クロルアクリル酸も検出した。 密封容器中の1,2-ジクロルプロパンの分解はほとんど起らなかった。 閉鎖ガラス系では、 ¹⁴ CO ₂ の発生は1%以下であり1,3-ジクロルプロペンは大部分未変化のまま消失した。 屋外においてふたのないガラス容器中の土壤においては一部分解も見られた。 6ヶ月後にじゃがいもを栽培した際、収穫時の残留放射能は5%であったが、塊茎には極微量しか残留しなかった。	(1975年)	19

資料No.	試験の種類	供試動植物等	投与方法、処理量	概 略	試験場所(報告年)	記載頁
M参-4	土壤中に おける代謝	砂土、粘土 及びローム性 河床土	各土壤50gにシスー及びトランスー1,3-ジクロルプロペン、シスー及びトランスー3-クロルアリルアルコール、シスー及びトランスー3-クロルアリルアルコール酸、1,2-ジクロルプロパン及び2,3-ジクロルプロペンを注射器で投与し、直ちに密封した。 上記の化合物中、ジクロル化合物についてpH 5.5及びpH 7.5の緩衝液中での分解速度を追跡した。	砂土中での1,3-ジクロルプロペンの消失速度は、15～20℃密閉容器中で2～3.5%/日であり、平均半減期は24日であった。粘土中ではやや早く、25%/日であった。シスー及びトランスー異性体の差はなかった。 S-クロルアリルアルコールは土壤中速やかに分解を受けた。半減期はシスー体で約2日、トランスー体は1日以下であった。	(1973年)	23
M参-5		脱ハロゲン化 微生物を含む 湿潤土壤	10 ⁻² モルのシスー及びトランスー1,3-ジクロルプロベン水溶液をそれぞれ300ccの土壤に混合し、放置した。 代謝物を抽出し、赤外分光分析法及びガスクロマトグラフィーで代謝物の同定を行った。	シスー及びトランスー1,3-ジクロルプロベンとも脱塩素化され、シスー及びトランスー3-クロルアリルアルコールに代謝された。 水量の1/2倍及び3倍量の土壤を加えた混合液は、水溶液のみの場合と比べ1.4倍及び3倍の速さで加水分解が進んだ。	(1966年)	25
M参-6	土壤バクテリアにおける代謝	土壤バクテリア 培養液	5×10 ⁻³ Mのシスー3-クロロアリルアルコールと土壤バクテリアPseudomonasの培養液と混合した。さらに、3×10 ⁻³ Mのシスー及びトランスー3-クロロアリルアルコール並びにシスー及びトランスー3-クロロアクリル酸のいずれも炭酸ガス及び塩素を発生して、バクテリアに代謝される。3-クロロアルコールは3-クロルアリル酸を経て、フォルミル酢酸となり、最終的に塩素と炭酸ガスになる。	経時的に炭酸ガス及び塩素の発生量を調査した結果、シスー及びトランスー3-クロロアリルアルコール並びにシスー及びトランスー3-クロロアクリル酸のいずれも炭酸ガス及び塩素を発生して、バクテリアに代謝される。3-クロロアルコールは3-クロルアリル酸を経て、フォルミル酢酸となり、最終的に塩素と炭酸ガスになる。	(1971年)	26

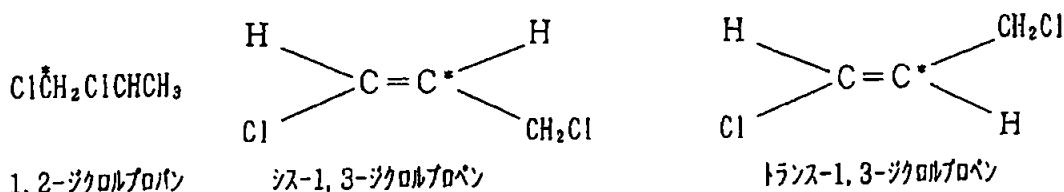
1. [¹⁴C] 標識1,3-ジクロルプロパンを用いた体内における代謝、分解試験

(資料No. M参-1)

試験機関

報告書作成年 1971年

供試化合物 : 1, 2-ジクロル [] プロパン;	比放射能 1.09 mCi/m mole
	濃度 30% (w/w)
シス-1, 3-ジクロル [] プロパン; 比放射能 0.35 mCi/m mole	
	濃度 27.7% (w/w)
トランス-1, 3-ジクロル [] プロパン; 比放射能 0.35 mCi/m mole	
	濃度 27.4% (w/w)



供試動物 : Carworth Farm E系雌雄ラット (200~250g)

- 方 法 :
- (1) 1, 2-ジクロル [¹⁴C] プロパン(0.88 mg, 8.5 μ Ci)、シス-1, 3-ジクロル [] プロパン(2.53 mg, 7.68 μ Ci) またはトランス-1, 3-ジクロル [] プロパン(2.70 mg, 8.50 μ Ci) をピーナツオイルに溶解して、各化合物を雌雄各 6 匹ずつのラットに胃チューブを用いて、0.5 ml の投与容量で単回投与した。シス-及びトランス-1, 3-ジクロルプロパンを投与した雌雄各 3 匹のラット呼気中の炭酸ガスを 4 N 水酸化ナトリウム溶液で捕集した。投与後 4 日目に各組織を採集した。
 - (2) 1, 2-ジクロル [¹⁴C] プロパン(1.07 mg, 10.3 μ Ci) を雌ラット 5 匹に、単回経口投与し、呼気中の ¹⁴CO₂ 及び他の放射性化合物を -20°C、トルエン統いて 5 N NaOH 溶液で捕集した。
 - (3) シス-1, 3-ジクロル [] プロパン(2.70 mg, 6.53 μ Ci) 及びトランス-1, 3-ジクロル [] プロパン(2.32 mg, 7.30 μ Ci) をそれぞれ雌ラット各 2 匹に単回経口投与し、呼気中の揮発性放射性化合物を -20°C のトルエンで捕集した。

分 析 : 尿資料及びトルエン捕獲液中の放射能は、液体シンチレーションカウンターで直接測定した。糞便及び各組織の試料については、燃焼により発生した炭酸ガスを液体シンチレーターに吸収させて液体シンチレーションカウンター

で測定した。炭酸ガスの放射能は、酸性化によりNaOH溶液から遊離させ、塩基性シンチレーターに吸収させ、液体シンチレーションカウンターで測定した。

結果： (1) 各化合物において、放射能の排泄は非常に急速に起こり、投与量の80～90%は投与後24時間中に糞便、尿及び呼気中に排泄された。各化合物のいずれの場合も排泄の主要経路は尿であり、1,2-ジクロルプロパンの投与量のうち、それぞれ50.2%、80.7%及び56.5%が投与後24時間までに排泄された。下表に尿及び糞便における各化合物の排泄について記す。

化 合 物	性	尿 中 ^{14}C (%)				
		時 間				
		0 - 24	24 - 48	48 - 72	72 - 96	0 - 96
1, 2-ジクロルプロパン	雄	48.5 ± 5.23	1.9 ± 0.45	0.5 ± 0.12	0.2 ± 0.03	51.1 ± 5.27
	雌	51.9 ± 1.59	1.8 ± 0.22	0.4 ± 0.06	0.3 ± 0.05	54.4 ± 1.48
シス-1, 3-ジクロルプロパン	雄	81.3 ± 2.76	1.9 ± 0.21	0.6 ± 0.14	0.3 ± 0.06	84.1 ± 2.94
	雌	80.3 ± 5.34	1.2 ± 0.29	0.4 ± 0.23	0.4 ± 0.23	82.3 ± 5.18
トランス-1, 3-ジクロルプロパン	雄	54.6 ± 1.92	0.6 ± 0.06	0.3 ± 0.04	0.1 ± 0.02	55.6 ± 1.90
	雌	58.7 ± 1.08	1.1 ± 0.16	0.5 ± 0.13	0.2 ± 0.09	60.5 ± 1.00

n = 6 の平均値士標準誤差

化 合 物	性	糞 便 中 ^{14}C (%)				
		時 間				
		0 - 24	24 - 48	48 - 72	72 - 96	0 - 96
1, 2-ジクロルプロパン	雄	5.0 ± 2.66	0.7 ± 0.10	0.9 ± 0.56	0.2 ± 0.08	6.81 ± 2.61
	雌	3.8 ± 0.95	0.7 ± 0.12	0.2 ± 0.02	0.2 ± 0.02	4.9 ± 1.07
シス-1, 3-ジクロルプロパン	雄	2.0 ± 0.38	0.8 ± 0.28	0.3 ± 0.14	0.2 ± 0.08	3.3 ± 0.53
	雌	1.4 ± 0.43	0.2 ± 0.04	0.1 ± 0.03	0.1 ± 0.05	1.8 ± 0.42
トランス-1, 3-ジクロルプロパン	雄	1.3 ± 0.37	0.2 ± 0.11	0.4 ± 0.15	0.1 ± 0.05	2.0 ± 0.28
	雌	1.9 ± 0.24	0.2 ± 0.10	0.2 ± 0.10	0.1 ± 0.02	2.4 ± 0.26

n = 6 の平均値士標準誤差

(2) 1, 2-ジクロルプロパンを投与したラットの呼気中の揮発性放射能化合物は、投与量の23.1%であり、一方、シスー及びトランスー1, 3-ジクロルプロパンを投与したラットの揮発性放射能化合物の量は比較的低かった。これは、1, 2-ジクロルプロパンの蒸気圧がシスー及びトランスー1, 3-ジクロルプロパンより高いためであり、また1, 2-ジクロルプロパンのかなりの量が変化せずに肺を経由して排泄されるためであると考えられるが、炭酸ガスへも相当量が代謝され、投与量の19.3%が炭酸ガスとなった。

(3) シス-1,3-ジクロルプロペンでは、投与量のわずか3.9%が炭酸ガスになり、ほとんどの放射能は尿中から排泄された。一方、トランス-1,3-ジクロルプロペンは、投与量の23.6%が炭酸ガスとなった。

(4) 各化合物の組織中の残留は非常に低レベルであった。1,2-ジクロルプロパンにおける皮膚及びカーカスの残留量は5.2%と少し高かったが、比較的高い炭酸ガスの生成量を示しているので、生体内での生化学機構に取り込まれたと考えられ、この数値はこの種の実験において一般的なものである。

(5) 投与後4日目の排泄及び体内分布について下表に記す。

化 合 物	性	¹⁴ C (%) ²⁾								全 収 率	
		尿	糞 便	消化管	皮 膚	カーカス	呼気中 ¹⁾				
							炭 酸 ガ ス	揮 発 性 化 合 物			
1, 2-ジク ロルプロ パン	雄	51.1±5.27	6.9±2.61	0.5±0.05	1.7±0.12	4.1±0.22	-	-	-	-	
	雌	54.4±1.48	4.9±1.07	0.5±0.03	1.4±0.10	3.2±0.40	19.3(5)	23.1(5)	106.8		
シス- 1, 3-ジク ロルプロ ベン	雄	84.0±2.94	3.3±0.53	0.1±0.01	0.5±0.09	0.8±0.06	5.3(3)			-	
	雌	82.3±5.18	1.8±0.42	0.1±0.02	0.5±0.07	0.5±0.02	2.4(3)	1.4(2)	89.0		
トランス- 1, 3-ジク ロルプロ ベン	雄	55.6±1.90	2.1±0.28	0.2±0.10	0.6±0.07	1.1±0.11	22.7(3)			-	
	雌	60.4±1.00	2.3±0.26	0.1±0.01	0.5±0.13	0.9±0.11	24.4(3)	3.5(2)	92.1		

1) () : 動物数の平均値

2) 他はn=6の平均値±標準誤差

II. 1,3-ジクロルプロペンのインゲンマメ、トマト及びにんじんにおける代謝実験
(資料No. M参-2)

試験機関
報告書作成年 1973年

供試化合物：

標識化合物； [] 1,3-ジクロルプロペン
(シス体 60% 及びトランス体40%、比放射能 7.2mCi/m mole)
[] 3-クロルアリルアルコール
(シス体 60% 及びトランス体40%、比放射能 10.2mCi/m mole)

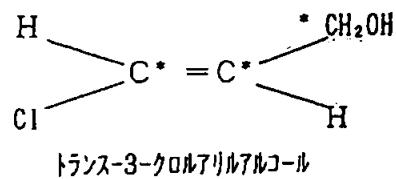
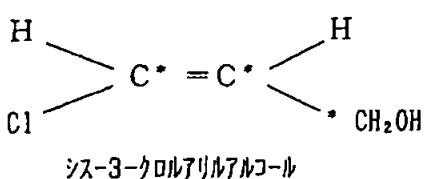
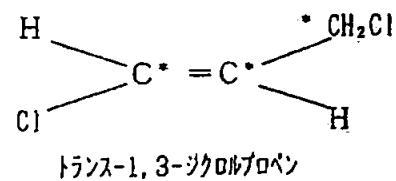
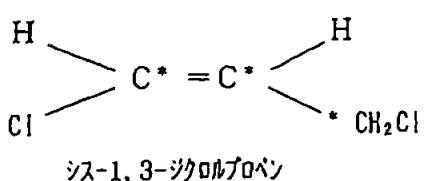
無標識化合物；シス-1,3-ジクロルプロペン

トランス-1,3-ジクロルプロペン

シス-3-クロルアリルアルコール

トランス-3-クロルアリルアルコール

(トランス体 97.2% 及びシス体 1.8%)



供試植物： いんげんまめ(bush bean)、とまと、にんじん

方 法： (1) にんじん、温室内でバーキュライトまたは砂土を用いて生育し、ホーフランド溶液を給水した。いんげんまめ及びとまとはグロースチャンバー内でバーキュライト用い3500ft-C昼26°C、夜21°C、16時間の明条件で2倍希釈したホーフランド溶液で生育させた。

(2) 標識1,3-ジクロルプロペンの投与

いんげんまめ及びとまとは2倍希釈したホーフランド液で水耕した。

標識1,3-ジクロルプロペンを無標識1,3-ジクロルプロペンで希釈し界面活性剤で乳化し、更に無標識1,3-ジクロルプロペンで希釈し $1 \times 10^{-3}\text{M}$ とし、ホーフランド溶液に加えて標識1,3-ジクロルプロペン $1 \times 10^{-7}\text{M}$

を植物に投与し、 3500ft-C 、16時間の明条件で、1~24時間インキュベートした。にんじんには湿った砂土またはバーミキュライト中に標識1,3-ジクロルプロペンを投与し、1~24時間インキュベートした。

- (3) 標識3-クロルアリルアルコールの投与
(2)と同様に調整した標識3-クロルアリルアルコール $3 \times 10^{-7}\text{M}$ を、同様に調整したいんげんまめ及びとまととに投与し、1~24時間インキュベートした。
- (4) 無標識1,3-ジクロルプロペン及び3-クロルアリルアルコールの投与
シス及びトランス-1,3-ジクロルプロペン(50:50v/v)を界面活性剤で乳化し、 $1 \times 10^{-7}\text{M}$ に調整し、バーミキュライト生長したいんげんまめ及びとまととの根に注入し、0.5~120時間接触させた。同様にいんげんまめ及びとまとに3-クロルアリルアルコールを投与した。にんじんは温室内でバーミキュライトを用いて生長させ1,3-ジクロルプロペン及び3-クロルアリルアルコールを投与し、1~120時間インキュベートした。

(5) 局所施用

いんげんまめの葉上に円形にワセリンを塗り、その円の内側に標識1,3-ジクロルプロペン $1 \times 10^{-7}\text{M}$ を投与し、ワセリンを覆い、ホーグランド溶液で1~24時間インキュベートした。

- 分 析： (1) いんげんまめの1,3-ジクロルプロペンの吸収は標識化合物を用いたオートラジオグラフィーにより分析した。
- (2) 標識1,3-ジクロルプロペン及び標準3-クロルアリルアルコールの代謝物は、植物試料を80%エタノール、中性エーテル(pH 7)、塩基性エーテル(pH 13)または酸性エーテル(pH 1)で抽出して、TLCで同定し、液体シンチレーションカウンターで定量した。無標識化合物の代謝物は、抽出後、GLCによって分析し、ジクロルプロペン類及び特定の代謝物についてはGLC-MSで確認した。

- 結 果： (1) 水耕栽培したいんげんまめで標識1,3-ジクロルプロベンの吸収は根を通じてゆっくりと始まり、24時間で最大となり、その後一定に達し、植物体全体に分布した。下表 ^{14}C の分布経時変化を記す。

時間	器 官	計数率 (dpm)	^{14}C (%)
0	初期投与量	61,500	
4	葉 茎 根 計	650 720 1,287 2,657	4
8	葉 茎 根 計	3,326 1,148 1,065 5,539	9
24	葉 茎 根 計	1,874 26,748 13,264 41,886	68
48	葉 茎 根 計	1,246 25,982 11,497 38,725	63

(2) いんげんまめにおいて、標識1, 3-ジクロルプロペンは局所施用の葉、摘出した若枝、根の順で吸収された。根から吸収された場合は植物全体に分布したが、葉への局所施用では、わずかに移行しただけであった。以下に投与24時間後の各処理による標識1, 3-ジクロルプロベンの取り込みについて記す。

処 理	器 官	計数率 (dpm)	^{14}C (%)
初期投与量		61,500	
水耕 (植物全体)	葉 茎 根 計	11,178 23,622 8,973 44,380	19 38 15 72
摘出した若枝	葉 茎 計	17,175 28,490 39,605	18 47 65
局所施用	葉 茎 根 計	39,640 7,136 972 47,748	64 12 2 78

(3) 標識1,3-ジクロルプロベン及び標識3-クロルアリアルコールは植物体内で代謝され、¹⁴Cは解糖系及びクレブス回路の中間体、アミノ酸、脂質及び他の通常の植物生成物中で検出された。また標識1,3-ジクロルプロベン投与24時間後のエタノールまたは、エーテル抽出による繊維状残渣中の¹⁴C量は全投与量の1%以下であった。したがってジクロルプロベン化合物の植物体内の残留の問題は考えられない。
以下にエーテル（中性、酸性、塩基性）または80%エタノールで抽出された¹⁴Cの各植物分画における分布を記す。

標識1,3-ジクロルプロベン投与24時間後に中性エーテルで抽出された¹⁴Cの各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹⁾		
	いんげんまめ	とまと	にんじん
初期投与量	55,480		
クロロフィル	10	7	—
カロチン	45	92	86
β-カロチン	12	18	26
他 の 色 素	185	318	176
脂 質	165	143	240
キサントフィル	10	46	22
未同定化合物	1,386	1,064	1,640

標識1,3-ジクロルプロベン投与24時間後に酸性エーテルで抽出された¹⁴Cの各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹⁾		
	いんげんまめ	とまと	にんじん
初期投与量	52,400		
クロロフィル	26	14	11
カロチン	286	524	178
他 の 色 素	146	182	112
キサントフィル	124	48	—
脂 質	213	271	187
陰イオン酸	4,836	2,765	1,648
未同定化合物	1,642	1,983	1,214

¹⁾ 最低 n = 4 の平均値

標識1, 3-ジクロルプロベン投与24時間後に塩基性エーテルで抽出された
¹⁴Cの各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹¹⁾		
	いんげんまめ	とまと	にんじん
初期投与量	49,100		
クロロフィル	10	—	—
カラチン	164	125	186
他の色素	108	216	87
キサントフィル	38	41	—
脂 質	58	47	112
けん化性脂質	62	71	246
陰イオン酸	1,864	1,346	847
未同定化合物	763	428	596

標識1, 3-ジクロルプロベン投与24時間後、80%エタノールで抽出され
た¹⁴Cの各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹¹⁾		
	いんげんまめ	とまと	にんじん
初期投与量	16,400		
陰イオン酸			
-クエン酸	175	108	136
-コハク酸	87	165	114
-フマル酸	64	96	83
-リンゴ酸	73	76	64
α -ケトグルカル酸	62	116	95
未同定化合物	483	336	274
陽イオシン			
-アラニン	92	84	74
アスパラギン酸	65	136	62
グルタミン酸	59	48	41
セリシン	22	37	31
未同定化合物	183	216	143
中性化合物			
-グルコール	562	492	381
-ショ糖	1,096	957	857
未同定化合物	573	635	721

¹¹⁾ n = 4 の平均値

にんじんに標識1,3-ジクロルプロペンを投与し、生育期（6カ月）後に抽出された放射能の各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹¹			
	中性エーテル	酸性エーテル	塩基性エーテル	80%エタノール
初期投与量	61,500			
クロロフィル	13	17	14	—
カラチン	46	54	43	—
他の色素	36	26	37	—
脂 質	37	58	40	—
ケン化性脂質	—	—	—	—
陰イオン酸	—	142	—	—
－クエン酸	—	—	—	10
－未同定化合物	86	208	162	—
陽イオン	—	—	106	—
－未同定化合物	—	—	—	176
中性化合物	—	—	—	—
－グルコール	—	—	—	11
－シヨ糖	—	—	—	384
－未同定化合物	—	—	—	467
非可溶性物質	174	—	—	238
砂 中 残 留	646	—	—	—

¹¹ n = 4 の平均値

標識3-クロルアリルアルコール投与24時間後、エーテルで抽出された放射能の各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹⁾		
	いんげんまめ	とまと	にんじん
初期投与量	26,500		
中 性 エ ー テ ル			
-クロロフィル	—	—	—
-カ ロ チ ン	87	32	67
-他 の 色 素	106	96	138
-脂 質	66	52	84
-キサントフィル	13	18	21
-未同定化合物	243	264	462
酸 性 エ ー テ ル			
-クロロフィル	—	—	—
-カ ロ チ ン	36	45	173
-他 の 色 素	84	73	65
-脂 質	47	38	82
-キサントフィル	10	—	—
-陰イオン酸	783	935	892
-未同定化合物	421	368	511
塩 基 性 エ ー テ ル			
-クロロフィル	5	—	—
-カ ロ チ ン	52	40	97
-他 の 色 素	75	113	97
-脂 質	46	52	108
-ケン化脂質	31	30	47
-陽イオン酸	924	1,034	742
-未同定化合物	684	597	682

¹⁾ n = 4 の平均値

標識¹⁴C-クロルアリルアルコール投与24時間後、80%エタノールで抽出された¹⁴Cの各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹⁾		
	いんげんまめ	とまと	にんじん
初期投与量	26,500		
陰イオント酸			
-クエン酸	182	172	183
-コハク酸	136	114	146
-フマル酸	83	102	86
-リンゴ酸	108	93	74
- α -ケトグルタル酸	65	46	57
-未同定化合物	347	474	392
陽イオント			
-アラニン	43	37	46
-アスパラギン酸	26	12	22
-グルタミン酸	52	68	43
-セリシン	13	18	—
-グリシン	64	43	17
中性化合物			
-グルコール	435	341	298
-シヨ糖	966	810	1,065
-未同定化合物	608	496	308

¹⁾ n = 4 の平均値

にんじんに標識3-クロルアリルアルコール投与し、生育期（6ヶ月）後に抽出された放射能の各分画における分布

分 画	計数率 (dpm) ¹⁾			
	中性エーテル	酸性エーテル	塩基性エーテル	80%エタノール
初期投与量	61,500			
クロロフィル	—	—	—	—
カラチン	81	73	56	—
β-カラチン	11	—	—	—
他の色素	8	24	31	—
脂質	43	61	51	—
ケン化性脂質	—	—	—	—
キサントフィル	—	—	—	—
陰イオン酸	—	107	—	—
－クエン酸	—	—	—	12
－未同定化合物	—	—	—	109
陽イオン	—	—	82	—
－セリン	—	—	—	10
－未同定化合物	108	197	173	—
中性化合物	—	—	—	467
－グルコール	—	—	—	—
－シヨ糖	—	—	—	186
－未同定化合物	—	—	—	226
非可溶性物質	132	—	—	187
砂中残留	442	—	—	—

1) n = 4 の平均値

(4) 水耕栽培したいんげんまめでは、標識3-クロルアリルアルコールの吸収は18~24時間で最大となり、投与量の60~70%が24時間で吸収され、その後一定となった。

(5) いんげんまめ、とまと及びにんじんに投与された無標識1,3-ジクロルプロペン及び無標識3-クロルアリルアルコールは、急速に植物に吸収され、48時間目以降は残留しなかった。植物体内におけるジクロルプロペン及びクロルアリルアルコールの半減期はそれぞれ1.48時間及び4.36時間であった。

1,3-ジクロルプロペンは、3-クロルアリルアルコールを経て、3-クロルアリルアルコール酸、更に3-クロル-1-プロパノールへ移行し、72時間目以降は植物体内に残留しなかった。

シス異性体及びトランス異性体の植物体内における残留濃度はわずかに異なり、シス異性体の方がトランス異性体よりも速く低下する傾向が

みられた。

以下に各植物における1,3-ジクロルプロペン及び3-クロルアリルアルコールの移行の経時変化について記す。

無標識1,3-ジクロルプロペンを投与したいんげんまめにおける親化合物の移行の経時変化

時 間	濃 度 (ng/mg 濡 重)				
	c-1, 3-DCPE ^{a)}	t-1, 3-DCPE ^{b)}	c-3-CAA ^{c)}	t-3-CAA ^{d)}	t-3-CAcrylic ^{e)}
0	—	—	—	—	—
0.05	2.68±0.52	1.40±0.40	—	—	—
1	3.65±0.70	3.06±0.25	—	—	—
2	5.34±1.10	3.80±0.34	0.58 ±0.26	0.51 ±0.16	—
4	1.50±0.15	1.62±0.06	1.87 ±0.40	2.84 ±0.47	—
8	0.87±0.08	0.60±0.12	2.36 ±0.74	3.20 ±0.53	—
16	0.10±0.02	0.34±0.08	1.15 ±0.37	1.73 ±0.46	—
24	0.08±0.00	0.18±0.05	0.12 ±0.05	0.46 ±0.16	—
48	—	—	—	—	—
72	—	—	—	—	—
96	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—

無標識1,3-ジクロルプロペンを投与したとまとにおける親化合物の移行の経時変化

時 間	濃 度 (ng/mg 濡 重)				
	c-1, 3-DCPE ^{a)}	t-1, 3-DCPE ^{b)}	c-3-CAA ^{c)}	t-3-CAA ^{d)}	t-3-CAcrylic ^{e)}
0	—	—	—	—	—
0.05	—	—	—	—	—
1	1.20±0.11	0.35±0.06	—	—	—
2	1.42±0.56	0.90±0.20	—	—	—
4	1.50±1.30	0.55±0.24	—	—	—
8	0.27±0.00	0.16±0.20	0.84±0.30	0.17±0.02	—
16	0.07±0.01	0.04±0.02	0.73±0.40	0.14±0.06	—
24	0.02±0.00	0.01±0.00	0.24±0.08	0.10±0.06	—
48	—	—	—	—	—
72	—	—	—	—	—
96	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—

^{a)} c-1, 3-DCPE : シス-1,3-ジクロルプロペン

^{b)} t-1, 3-DCPE : トランス-1,3-ジクロルプロペン

^{c)} c-3-CAA : シス-3-クロルアリルアルコール

^{d)} t-3-CAA : トランス-3-クロルアリルアルコール (TPA 派生物)

^{e)} t-3-CAcrylic : トランス-3-クロルアリル酸 (TMS エステル)

無標識1, 3-ジクロルプロペンを投与したいんげんまめにおける親化合物の移行の経時変化

時 間	濃 度 (ng/mg 濡 重)				
	c-1, 3-DCPE ^{a)}	t-1, 3-DCPE ^{b)}	c-3-CAA ^{c)}	t-3-CAA ^{d)}	t-3-CAcyl ^{e)}
0	—	—	—	—	—
0.05	—	—	—	—	—
1	2.95±0.24	2.65±0.10	—	—	—
2	13.60±1.5	8.20±1.32	2.84±0.46	1.75±0.80	—
4	6.56±1.40	4.35±1.51	6.46±2.18	5.86±1.62	—
8	1.19±0.24	3.46±1.96	8.16±1.32	8.90±2.30	—
16	—	1.40±0.10	3.85±0.54	5.15±1.80	—
24	—	0.85±0.04	2.46±0.80	4.05±1.20	—
48	—	0.70±0.05	0.51±0.20	1.25±0.04	—
72	—	—	—	—	—
96	—	—	—	—	—

無標識3-クロルアリルアルコールを投与したいんげんまめにおける親化合物の移行の経時変化

時 間	濃 度 (ng/mg 濡 重)			
	c-3-CAA ^{a)}	t-3-CAA ^{b)}	t-3-CAcyl ^{c)}	3-C-1-P ^{d)}
0	—	—	—	—
0.05	—	—	—	—
1	8.3±1.6	6.20±1.9	—	—
2	14.1±2.7	11.69±3.4	1.84±0.7	—
4	32.4±3.8	27.40±2.6	6.41±1.1	4.5±1.3
8	13.0±2.7	11.20±3.1	8.5±2.4	7.1±2.1
16	2.6±0.82	6.36±1.2	7.2±2.1	3.4±1.2
24	0.18±0.10	3.10±0.74	4.1±1.0	1.40±0.8
48	—	1.3±0.26	1.8±0.4	0.8±0.2
72	—	—	—	—
96	—	—	—	—

^{a)} c-1, 3-DCPB : シス-1, 3-ジクロルプロペン

^{b)} t-1, 3-DCPB : トランス-1, 3-ジクロルプロペン

^{c)} c-3-CAA : シス-3-クロルアリルアルコール

^{d)} t-3-CAA : トランス-3-クロルアリルアルコール (TPA 派生物)

^{e)} t-3-CAcyl : トランス-3-クロルアクリル酸 (TMS エステル)

^{f)} t-3-CAcyl : トランス-クロルエクリル (TPA 派生物)

^{g)} 3-C-1-P : 3-クロル-1-プロパルール (TMS エステル)

無標識3-クロルアリルアルコールを投与したとまとにおける
親化合物の移行の経時変化

時 間	濃 度 (ng/mg 濃 重)			
	c-3-CAA ^{a)}	t-3-CAA ^{b)}	t-3-CAcyrl ^{c)}	3-C-1-P ^{d)}
0	—	—	—	—
0.05	—	—	—	—
1	16.4 ± 1.6	13.7 ± 2.6	—	—
2	24.6 ± 2.3	22.1 ± 3.5	1.2 ± 0.34	—
4	41.2 ± 4.5	37.45 ± 3.2	6.5 ± 1.92	1.6 ± 0.24
8	11.2 ± 3.2	18.2 ± 2.7	8.5 ± 1.34	2.3 ± 0.41
16	2.5 ± 0.82	4.2 ± 1.2	7.2 ± 1.83	2.6 ± 1.20
24	0.8 ± 0.08	1.4 ± 0.24	4.1 ± 0.64	1.9 ± 0.73
48	—	—	—	0.4 ± 0.18
72	—	—	—	—
96	—	—	—	—

無標識3-クロルアリルアルコールを投与したにんじんにおける親化合物の移行の経時変化

時 間	濃 度 (ng/mg 濃 重)			
	c-3-CAA ^{a)}	t-3-CAA ^{b)}	t-3-CAcyrl ^{c)}	3-C-1-P ^{d)}
0	—	—	—	—
0.05	—	—	—	—
1	16.1 ± 1.8	13.2 ± 2.1	2.6 ± 0.7	—
2	32.1 ± 3.6	42.5 ± 3.8	9.3 ± 1.2	1.8 ± 0.2
4	25.2 ± 2.2	27.3 ± 1.9	12.4 ± 1.0	6.4 ± 1.1
8	11.2 ± 2.4	14.1 ± 1.2	13.3 ± 2.2	4.7 ± 0.4
16	3.6 ± 0.73	7.5 ± 0.18	7.2 ± 1.0	2.5 ± 0.36
24	0.6 ± 0.2	5.0 ± 0.72	3.4 ± 0.7	2.1 ± 0.56
48	—	2.3 ± 0.92	1.6 ± 0.4	1.2 ± 0.62
72	—	—	—	0.62 ± 0.40
96	—	—	—	—

^{a)} c-3-CAA : シス-3-クロルアリルアルコール

^{b)} t-3-CAA : トランス-3-クロルアリルアルコール

^{c)} t-3-CAcyrl : トランス-クロルアクリル (TRA 派生物)

^{d)} 3-C-1-P : 3-クロル-1-プロパルール (TMS エステル)

III. 標識シスー及びトランスー1, 3-ジクロルプロペンと標識1, 2-ジクロルプロパンの土壤中における代謝実験

(資料No. M参-3)

試験機関

報告書作成年 1975年*

供試標識化合物： シスー1, 3-ジクロル [] プロペン

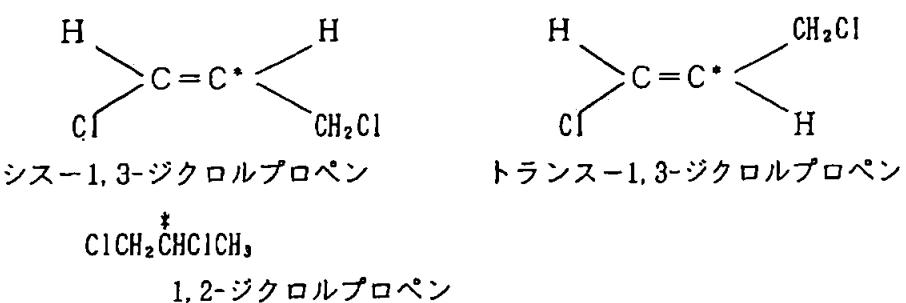
比放射能 11.2mCi/g, 放射化学的純度 99%以上

トランスー1, 3-ジクロル [] プロペン

比放射能 11.2mCi/g, 放射化学的純度 99%以上

1, 2-ジクロル [] プロパン

比放射能 8.0mCi/g, 放射化学的純度 99%以上



供試土壤： イーストアングリアの砂壤土（有機物含量 2 %）

ケントの壤土（有機物含量 7 %）

方 法：

○ 試料調整； (1) 各土壤50gを 250mℓ フラスコに入れ、アセトン(1~2mℓ)に溶解した標識シスー1, 3-ジクロルプロペン(3.7mg)、標識トランスー1, 3-ジクロルプロペン(2.3mg)及び標識1, 2-ジクロルプロパン(3.5mg)の混合液を投与し、直ちにフラスコを密封し、暗所に常温(20~22°C)に置いた。

* Pestic. Sci. 7, 325~335(1976)

The Degradation of (Z)-and (E)-1, 3-Dichloropropenes and 1, 2-Dichloropropane in Soilより引用。

- (2) 砂壌土50gをフラスコに入れ、標識シス-1,3-ジクロルプロペン、標識トランス-1,3-ジクロルプロペン及び標識1,2-ジクロルプロパンを別々に40 μ gずつ投与し、フラスコを1時間密封した後、一連の3つの集気装置に連結し、3日間インキュベートした。集気装置は最初の2つには-10°Cのアセトン、3番目には $^{14}\text{CO}_2$ を捕集するために塩基性液体シンチレーターを加えた。
- (3) 砂壌土をふたのないガラス容器(直径10cm、深さ20cm)に3cmずつ加え、アセトン(1~2mL)に溶解した標識シス-1,3-ジクロルプロペソ(3.7mg)、標識トランス-1,3-ジクロルプロベン(2.3mg)及び標識1,2-ジクロルプロパン(7.0mg)を別々に投与した後、その上に未処理土壌を12cm加え、水分を15%に保ち、屋外に置き、投与後10日目及び6カ月目に検査した。
- (4) 砂壌土を直径22cmのプラスチック容器に20cmの深さまで入れ、標識-1,3-ジクロルプロベン(18.5mg)、標識トランス-1,3-ジクロルプロベン(13.0mg)及び標識1,2-ジクロルプロパン(21.3mg)の混合液をガラス管15cmの深さまでさし込んで投与し、土を加え穴をふさぎ6ヶ月間屋外に置いた。その後じゃがいもを植え、収穫時、土壤及び塊茎を検査した。

分 析： 土壌はアセトン又は水で抽出した。

抽出された土壤は水又はメタノール／水(1:1 v/v)を用いて80°Cで再抽出し、いくつかの試料については0.5~2%水酸化ナトリウム溶液を用いて70~80°Cで最終的に抽出した。また、じゃがいもの塊茎はアセトンを用いて抽出した。抽出液は液体シンチレーションカウンターを用いて測定し、抽出後の土壤及び植物は燃焼により発生した $^{14}\text{CO}_2$ を捕集して液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。

続いて揮発の少ない分解産物の測定のためアセトン抽出液を水で希釈し、石油蒸留液(petroleum spirit)を加え水層に酢酸エチル又はジエチルエーテルを加えpH 2に調整した。有機溶媒層は、GLC(放射能検出器及びBCD)を用いて分析した。更に水層及び有機溶媒層はTLCで分析した。

結 果： (1) シス-及びトランス-1,3-ジクロルプロベンの間に分解経路のはっきりした違いは認められず、また、土壤による分解産物の違いも認められなかった。砂壌土における1,3-ジクロルプロベンの半減期は3~4週間で、主な分解産物は3-クロルアリルアルコールであり、少量の3-クロルアクリル酸が存在した。またこれらのアルコールの一部は土壤と強く吸着し

た。

下表に密封容器中の各土壤におけるシスー及びトランス1,3-ジクロルプロペンの分解について記す。

密封したガラス容器中の各土壤におけるシスー1,3-ジクロルプロペンの分解

土 壤	¹⁴ C (%)					
	砂 壤 土			壤 土		
週	4	8	12	20	12	20
抽 出	アセトン ¹⁾	アセトン ¹⁾	アセトン ¹⁾	水	アセトン ¹⁾	アセトン ¹⁾
シスー1,3ジクロルプロペン	42	29	19	5	10	3
シスー3-クロルアリルアルコール	20	23	29	26	15	3
シスー3-クロルアクリル酸	2	3	3	2	2	2
未同定化合物 I A	2	3	0	0	0	0
未同定化合物 I B	1	5	4	4	5	17
抽 出	0.5 ~ 5% NaOH					
シスー3-クロルアリルアルコール		4		2		5
シスー3-クロルアクリル酸		3		2		5
未同定化合物 I B		7		28		38
非抽出放射能	16	6	15	20	53	18
全 回 収 率	83	83	70	89	85	91

密封したガラス容器中の各土壤におけるトランスー1,3-ジクロルプロペンの分解

土 壤	¹⁴ C (%)					
	砂 壤 土			壤 土		
週	4	8	12	20	12	20
抽 出	アセトン ¹⁾	アセトン ¹⁾	アセトン ¹⁾	水	アセトン ¹⁾	アセトン ¹⁾
シスー1,3ジクロルプロベン	47	33	18	4	22	14
シスー3-クロルアリルアルコール	23	20	25	15	9	4
シスー3-クロルアクリル酸	4	4	3	3	3	3
未同定化合物 I A	<1	3	0	0	0	0
未同定化合物 I B	4	11	4	7	7	18
抽 出	0.5 ~ 5% NaOH					
シスー3-クロルアリルアルコール		5		5		4
シスー3-クロルアクリル酸		3		5		3
未同定化合物 I B		14		22		32
非抽出放射能	24	8	24	16	55	15
全 回 収 率	102	101	74	77	96	93

1) アセトンで抽出し、更にメタノール／水(1:1 v/v)で抽出

(2) 密封した容器中の各土壤における1,2-ジクロルプロパンの分解について下表に記す。これにより1,2-ジクロルプロパンの分解はごく微量にしか起こらない。

土 壤	¹⁴ C (%)					
	砂 壤 土			壤 土		
週	4	8	12	80	12	20
1, 2-ジクロルプロパン ¹⁾	88	82	80	73	74	71
全 分 解 産 物 ¹⁾	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
非 抽 出 放 射 能 ¹⁾	0.6	0.4	0.3	1.0	3.0	4.0
全 回 収 率 ¹⁾	89	82	80	74	77	75

1) アセトンで抽出し、80°Cの水で16時間抽出した。

(3) 閉鎖ガラス系での各土壤における揮発性物質の性状について下表に記す。

時 間	¹⁴ C (%)					
	シス-1, 3-ジクロルプロペン		トラン-1, 3-ジクロルプロペン		1, 2-ジクロロプロパン	
	アセントラップ	塩基性 シンチレーター	アセントラップ	塩基性 シンチレーター	アセントラップ	塩基性 シンチレーター
1	92	<0.1	93	<0.1	92	<0.1
18	1.3	0.1	2.0	0.1	1.0	<0.1
54	0.1	0.8	0.1	0.4	0.1	<0.1
72	<0.1	0.3	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
土壤残留放射能	0.3		0.3		<0.1	
全 回 収 率	94.6		95.7		92.0	

これより、投与後3時間以内では、¹⁴CO₂の発生は1%以下であり、1,3-ジクロルプロペンの大部分は未変化のまま揮発により消失した。

また、1,2-ジクロルプロパンの消失経路は揮発であった。

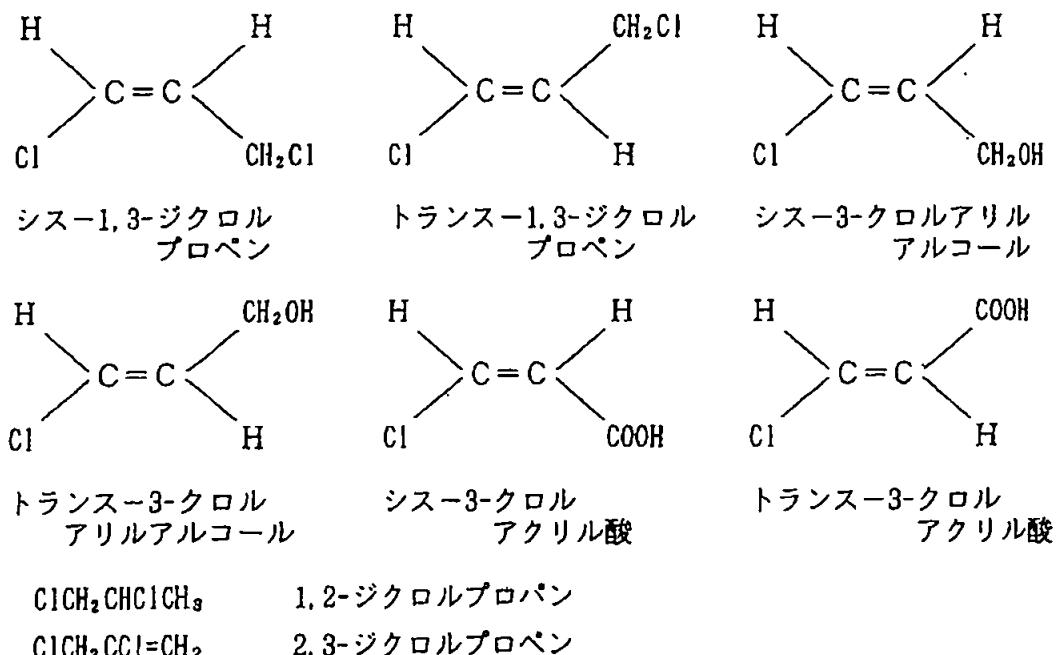
(4) 屋外に置いたふたのないガラス容器中の土壤において、1,3-ジクロルプロペンは揮発によって消失したが、密封容器中でみられた化合物への分解も起こった。1,2-ジクロルプロパンは揮発により消失し、10日目には投与時の1%未満となった。

(5) 各親化合物を投与して6カ月後にじゃがいもを栽培した際、収穫時土壤中の残留放射能は投与時の5%であったが、じゃがいも塊茎中にはごく微量(0.007mg/kg)しか残留しなかった。

試験機関

報告書作成年 1973年*

供試化合物： シスー及びトランスー1,3-ジクロロプロペング
シスー及びトランスー3-クロロアリルアルコール
シスー及びトランスー3-クロロアクリル酸
1,2-ジクロロプロパン、2,3-ジクロロプロペング



供試土壤： オランダ東部地方の砂土、海洋粘土地域の粘土及びリンブルグのローム性河
床土

方 法： (1) テフロンコーティングガラス製ストッパー付フラスコ中のクエン酸リン
酸緩衝液(pH5.5及び7.5)に皮下注射器を用いてジクロロ化合物を投与し、
2, 15, 20あるいは29°Cに保持した。所定の時点で溶液をDean and Stark
装置に移しキシレン10mlを加え、30分間蒸留してキシレンを取り出し、
その一部を無水硫酸ナトリウム層で乾燥後、ECD-GCを用いて分析した。

* Agro.-Ecosystems, 1, 193-204(1974)

Degradation of 1,3-Dichloropropenes in the Soilより引用

(2) 各土壤50g(乾燥土相当)を500mlフラスコに入れ、一定温度に達した

後、各供試化合物を皮下注射器を用いて投与し、直ちに密封した。ジクロル化合物の分析では、キシレン10ml及び水 100mlを加え、直ちに密封し、しばらくの間振とうし、Dean and Stark装置に移し同様に蒸留して、ECD-GCを用いて分析した。

クロルアリルアルコールの分析では、土壤を 250mlの二又丸底フラスコに移し、0.2N H₂SO₄ 100ml及び固体パラフィンワックス（消泡剤）を加え、攪拌後、125mlの蒸留物を得るまで蒸留した。蒸留中のその半分の時点で5N NaOH 16mlを加え蒸留物をFID-GCを用いて分析した。

更に、土壤中のCl⁻遊離量を蒸留後の残存する土壤懸濁液から分離した水層を電位差滴定法より定量した。

結果： (1) 砂土中での1,3-ジクロルプロペンの消失速度は15~20°Cの密閉容器中で2~3.5%/日であり、平均半減期は24日であった。粘土中での消失速度は、多くの場合かなり高く、20°Cで約25%/日であった。またシス体及びトランス体による顕著な差はなかった。

- (2) 1,3-ジクロルプロペンの加水分解物と考えられる3-クロルアリルアルコールは、15°Cの土壤中で速やかに生物による分解を受けた。シス体の分解速度はトランス体よりも遅く、粘土における平均半減期はシス体で約2日、トランス体で1日以下であった。
- (3) Cl⁻の遊離速度は、最初のうち速く、続いて約3%/週に低下する。

III. シス及びトランス-1,3-ジクロルプロペンを用いた湿润土壤中の代謝加水分解試験
(資料No. M参-5)

試験期間：
報告書作成年： 1966年

供試化合物： シス及びトランス-1,3-ジクロルプロペン (1,3-D)

方 法： (1) 代謝物の同定

10^{-2} モルのシス-1,3-D及びトランス-1,3-D水溶液をそれぞれ300ccの土壤に混合放置後、代謝物をエーテル抽出し、脱水、ヘキサン転溶し、赤外分光分析法及びガスクロ分析法で代謝物の同定を行った。

(2) 加水分解に対する土壤の影響

pH 6.9及び7.5に調整したシス-1,3-D 10^{-2} モル水溶液及び同水溶液に土壤を水溶液量の1/2, 1, 2, 3倍量混合したものを用意し、経日的(1~4日)に水中に遊離される塩素濃度を電位差計で測定し、加水分解に対する土壤の影響を調べた。

結果： (1) シス-1,3-D及びトランス-1,3-Dとも脱塩素化されシス-3-クロルアリルアルコール及びトランス-3-クロルアリルアルコールに代謝された。

(2) 水量の1/2倍及び3倍量の土壤を加えた混合液は、水溶液のみの場合と比べ1.4倍及び3倍の速さで加水分解が進み、3-クロルアリルアルコールに代謝された。

III. 土壌バクテリアによる1,3-ジクロルプロペン代謝物シス及びトランス-3-クロルアリルアルコールの代謝試験

(資料No. M参-6)

試験期間:

報告書作成年: 1971年

供試標識化合物: シス及びトランス-3-クロルアリルアルコール1,2,3-¹⁴C (3-CA)

方 法: (1) 炭酸ガス及び塩素の発生

シス-3-CA の脱塩素化を起こす土壤細菌Pseudomonas を土壤より単離、精製、培養後、培養液にシス-3-CA を加え経時的に炭酸ガス及び塩素の発生量調べた。同様な試験トランス-3-CA、シス及びトランス-3-クロルアクリル酸(3-CAcrylic)についても行った。

(2) 代謝物同定

培養液にシス-3-CA を加え、6時間放置後、代謝物の分離、同定を行った。

結果: (1) シス-3-CA の消費速度は、塩素の発生速度よりも速かった。4時間目の炭素ガス発生率は塩素発生率の約3倍であり、シス-3-CA の消費率とほぼ同等であった。このことは、シス-3-CA の脱塩素化反応の過程に塩素化された中間物質が存在することを示している。

トランス-3-CA、シス及びトランス-3-CAcrylic についても同様の脱塩素化が認められた。シス-3-CA の脱塩素化速度はシス-3-CAcrylic よりも早かったが、これは後者の細菌に対する毒性によるものと考えられた。

(2) シス-3-CA は、まずシス-3-CAryl になり、脱塩素化されついでフォルミル酢酸(FA)になり、さらに炭酸ガスへと代謝される。

トランス-3-CA の場合も同様な経路を経て塩素と炭酸ガスへと代謝される。3-CAは3-CAryl へ代謝される場合、各異性体はそのままが維持されるが、次の段階で異性体がなくなりシス及びトランス-3-CAryl はFAとなる。