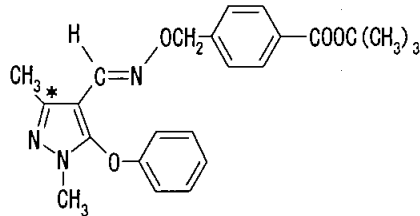


本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

8) [ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを用いた屋外でのミカンにおける代謝試験  
-極性代謝物の分析-

(資料 No.M-19)

供試標識化合物 :



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 : *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試植物 : 温州ミカン(*Citrus unshiu*)

方法 :

分析用試料 : 屋外でのミカンにおける代謝試験(資料 No.M-14)において採取した葉および果皮を用いた。

放射能の抽出 : 破碎した葉および果皮を で抽出し、薄層クロマトグラフィーに付して原点に留まる放射能を集めた。

酵素との反応 : 得られた原点の放射能を0.2M酢酸緩衝液(pH 5.0)に溶解し、 $\beta$ -グルコシダーゼ(Almond)あるいはセルラーゼ(*Penicillium funiculosum*)各々600 unitを加え、37°Cで18時間反応後、 で抽出し、水層を塩酸でpH1~2に調節後、再び で抽出した。 抽出液を合わせて生成物の分析に供した。

生成物の分析 :

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

結果

酵素反応液の抽出：

[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを散布後 14、28 および 137 日の葉および果皮抽出物の TLC 原点の放射能を酵素と反応させ、反応後に抽出された放射能および水層に残った放射能の濃度を下表に示した。

137 日後の葉では、β-グルコシダーゼおよびセルラーゼとの反応により、で抽出される放射能は増加し、それぞれ 0.37 および 0.52 ppm であった。果皮でも、酵素反応後、層に抽出される放射能が増加し、137 日においては 0.08 および 0.09 ppm であった。

試料		残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)					
		葉			果皮		
		酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ
14日	層	0.25 (11)	0.24 (11)	0.30 (13)	0.04 (9)	0.04 (9)	0.04 (9)
	水層	0.16 (7)	0.17 (7)	0.11 (5)	0.03 (6)	0.03 (6)	0.03 (6)
	原点の放射能	0.41 (18)			0.07 (15)		
28日	層	0.19 (11)	0.20 (11)	0.33 (19)	0.03 (6)	0.04 (8)	0.05 (10)
	水層	0.26 (14)	0.25 (14)	0.12 (7)	0.03 (6)	0.02 (4)	0.01 (2)
	原点の放射能	0.45 (25)			0.06 (12)		
137日	層	0.14 (10)	0.37 (27)	0.52 (38)	0.04 (11)	0.08 (22)	0.09 (25)
	水層	0.41 (30)	0.18 (13)	0.03 (2)	0.06 (17)	0.02 (6)	0.01 (3)
	原点の放射能	0.55 (40)			0.10 (28)		

( )内の値は、試料中総放射能に対する割合(%) [資料中の値から申請者が算出した。]

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

葉における生成物の分析；

[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを散布後 14、28 および 137 日の葉抽出物の TLC 原点の放射能を β-グルコシダーゼあるいはセルラーゼと反応させた後、  
層に抽出された生成物の分析結果を下表に示した。

β-グルコシダーゼによる反応の生成物のうち比較的多かったのは Cp-10 および Cp-7 であり、137 日におけるそれぞれの濃度は および ppm であった。また Cp-3 が、 (U)に一致した。

セルラーゼとの反応においても Cp-10 および Cp-7 が比較的多かった。137 日後において Cp-3(U)および Cp-9 は、セルラーゼとの反応により ppm 生成した。

生成物	葉における残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)								
	14日			28日			137日		
	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ
フェンピロキシメート	<0.01	nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	nd	<0.01
Cp-1									
Cp-2									
Cp-3(U)									
Cp-4									
Cp-5									
Cp-6									
Cp-7									
Cp-8									
Cp-9									
Cp-10									
その他									
原点									

a : ( )内の値は、試料中残留総放射能に対する割合(%) (資料中の値から申請者が算出した。)

nd: 検出されず、<0.01 : trace

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

果皮における生成物の分析：

[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを散布後 14、28 および 137 日の果皮抽出物の TLC 原点の放射能を β-グルコシダーゼあるいはセルラーゼと反応させた後、 に抽出された生成物の分析結果を下表に示した。

両酵素処理において葉の場合と殆ど同じ生成物が認められた。その中では Cp-10 が多く、137 日における β-グルコシダーゼとの反応では ppm、セルラーゼとの反応では ppm 検出された。

生成物	果皮における残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)								
	14 日			28 日			137 日		
	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ
フェンピロキシメート	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01 (3)	0.01 (3)	0.01 (3)
Cp-1									
Cp-2									
Cp-3(U)									
Cp-4									
Cp-5									
Cp-6									
Cp-7									
Cp-8									
Cp-9									
Cp-10									
その他									
原点									

a : ( )内の値は、試料中総放射能に対する割合(%) (資料中の値から申請者が算出した。)

nd: 検出されず、 <0.01: trace

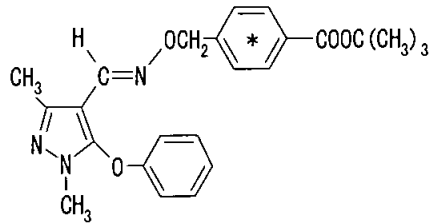
結論 : 屋外のミカンにおける[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの極性代謝物には (U)および構造未知の Cp-1~Cp-10 をアグリコンとする、グルコースあるいは他の糖抱合体が量的には僅かだが、存在するものと推定された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

9) [ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを用いたミカンにおける代謝試験  
-極性代謝物の分析-

(資料 No.M-20)

供試標識化合物 :



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 : *tert*-ブチル-(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノキシ)-*p*-[ベンゼン環-<sup>14</sup>C]-トルアート (以下[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試植物 : 温州ミカン(*Citrus unshiu*)

方法 :

分析用試料 : ミカンにおける代謝試験(資料 No.M-16)において採取した、散布 98 日後の葉および果皮を使用した。

放射能抽出 : 細断した葉および果皮を抽出し、薄層クロマトグラフィーに付して原点に留まる放射能を集めた。

酵素との反応 : 得られた原点の放射能を 0.2M 酢酸緩衝液(pH 5.0)に溶解し、 $\beta$ -グルコシダーゼ(Almond)あるいはセルラーゼ(*Penicillium funiculosum*)各々 600 unit を加え、37°C で 18 時間反応後、抽出し、水層を塩酸で pH1~2 に調節後再び抽出した。抽出液を合わせて生成物の分析に供した。

生成物の分析 :

結果

酵素反応液の抽出：

[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート散布後 98 日の葉および果皮抽出物の TLC 原点の放射能を、酵素と反応させ、反応後に抽出された放射能および水層に残った放射能の濃度を下表に示した。

試料		放射能濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)		
		酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ
葉	層	0.05 (6) <sup>a</sup>	0.10 (12)	0.06 (7)
	水層	0.13 (15)	0.08 (9)	0.12 (14)
	原点の放射能	0.18 (21)		
果皮	層	0.009 (4)	0.014 (6)	0.007 (3)
	水層	0.011 (6)	0.006 (4)	0.013 (7)
	原点の放射能	0.02 (10)		

a : ( ) 内の値は、試料中総放射能に対する割合(%) (資料中の値から申請者が算した。)

葉および果実外皮において、β-グルコシダーゼとの反応により、層に抽出される放射能が増加し、それぞれ 0.10 および 0.014 ppm であった。

生成物の分析 ; 葉および果実外皮抽出物の TLC 原点放射能を β-グルコシダーゼあるいはセルラーゼと反応させた後、に抽出された生成物の分析結果を次頁の表に示した。

葉では、β-グルコシダーゼとの反応による生成物のうち比較的多かったのは Cb-4、Cb-1 および Cb-9 であり、それぞれ、 および ppm であった。セルラーゼとの反応では Cb-9 が ppm 生成したが、その他は検出限界未満(<0.01 ppm)であった。果皮では、β-グルコシダーゼおよびセルラーゼとの反応後検出されたスポットは葉に比べると少なく、その濃度はいずれも検出限界未満(<0.01 ppm)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日本農薬株式会社にある。

生成物	残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)					
	葉			果皮		
	酵素 無添加	$\beta$ -グルコシ ダーゼ	セルラーゼ	酵素 無添加	$\beta$ -グルコシ ダーゼ	セルラーゼ
フェンピロキシメート	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cb-1						
Cb-2						
Cb-3						
Cb-4						
Cb-5						
Cb-6						
Cb-7						
Cb-8						
Cb-9						
Cb-10						
その他						
原点						

a : ( )内の値は、試料中総放射能に対する割合(%) (資料中の値から申請者が算出した。)

nd: 検出されず、<0.01 : trace

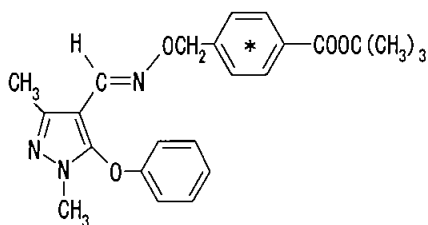
結論

: ミカンにおける[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの極性代謝物として、Cb-1～Cb-10をアグリコンとする、グルコースあるいは他の糖抱合体が存在するものと推定された。葉においては、Cb-1、Cb-4およびCb-9が ppmと僅かに認められたが、その他の生成物は検出限界未満(<0.01 ppm)であった。果皮においては、いずれの生成物も検出限界未満であった。

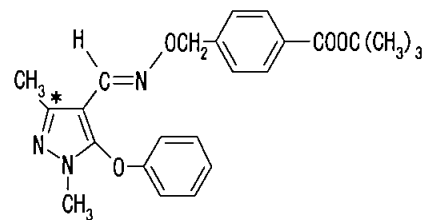
10) フェンピロキシメートの茶における代謝—極性代謝物の分析—

(資料 No.M-21)

供試標識化合物 :



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 :

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-[ベンゼン環-<sup>14</sup>C]-トルアート (以下[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試植物 : 茶樹 (*Thea sinensis* L, cultivar, yabukita)

方法 :

分析用試料 : チャにおける代謝試験(資料 No.M-17)において採取した散布 28 日後の葉を用いた。

放射能の抽出 : 破碎した葉を で抽出し、薄層クロマトグラフィーに付して原点に留まる放射能を集めた。

酵素との反応 : 得られた原点の放射能を 0.2M 酢酸緩衝液(pH 5.0)に溶解し、 $\beta$ -グルコシダーゼ(Almond)あるいはセルラーゼ(*Penicillium funiculosum*)各々 600 unit を加え、37°Cで 18 時間反応後、 で抽出し、水層を塩酸で pH1~2 に調節後再び で抽出した。 層を合わせて生成物の分析に供した。

生成物の分析 :



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

結果

1) [ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

酵素反応液の抽出:

[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート散布後 28 日の試料抽出物の TLC 原点の放射能を酵素と反応させ、反応後 〇〇〇〇に抽出された放射能および水層に残った放射能の濃度を下表に示した。

試料	残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)		
	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ
層	0.37 (14) <sup>a</sup>	0.61 (22)	0.59 (22)
水層	0.53 (19)	0.29 (11)	0.31 (11)
原点の放射能	0.90 (33)		

a : ( )内の値は、試料中残留総放射能に対する割合(%)  
(資料中の値から申請者が算出した。)

β-グルコシダーゼおよびセルラーゼとの反応後、〇〇〇〇層に抽出される放射能が増加し、それぞれ 0.61 および 0.59 ppm であった。

生成物の分析 ; TLC 原点放射能をβ-グルコシダーゼあるいはセルラーゼと反応させた後、抽出された生成物の分析結果を下表に示した。

生成物	残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)		
	酵素無添加	β-グルコシダーゼ	セルラーゼ
フェンピロキシメート	0.06 (2) <sup>a</sup>	<0.01	0.01 (<1)
Tp-1			
Tp-2			
Tp-3			
Tp-4(U)			
Tp-5			
Tp-6			
Tp-7			
Tp-8			
その他			
原点			

a : ( )内の値は、試料中残留総放射能に対する割合(%) (資料中の値から申請者が算出した。)

nd: 検出されず、<0.01: trace

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

$\beta$ -グルコシダーゼとの反応による生成物のうち比較的多かったのはTp-7およびTp-8であり、それぞれ および ppmであった。Tp-4は (U)に一致した。セルラーゼとの反応では、Tp-1 およびTp-2が検出されたが、僅かであった。

## 2) [ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

酵素反応液の抽出；

[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート散布後 28 日の試料抽出物の TLC 原点の放射能を酵素と反応させ、反応後 に抽出された放射能および水層に残った放射能の濃度を下表に示した。

試料	残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)		
	酵素無添加	$\beta$ -グルコシダーゼ	セルラーゼ
層	0.25 (12) <sup>a</sup>	0.29 (15)	0.29 (15)
水層	0.19(10)	0.15 (7)	0.15 (7)
原点の放射能	0.44 (22)		

a : ( )内の値は、試料中残留総放射能に対する割合(%)  
(資料中の値から申請者が算出した。)

$\beta$ -グルコシダーゼおよびセルラーゼとの反応により、 に抽出される放射能は僅かに増加し、いずれも ppmであった。

生成物の分析 ;  $\beta$ -グルコシダーゼあるいはセルラーゼとの反応後、 に抽出された生成物の分析結果を下表に示した。

生成物	残留濃度(フェンピロキシメート当量 ppm)		
	酵素無添加	$\beta$ -グルコシダーゼ	セルラーゼ
フェンピロキシメート	0.05 (3)	<0.01	0.01 (<1)
Tb-1			
Tb-2			
Tb-3			
Tb-4			
Tb-5			
Tb-6			
Tb-7			
Tb-8			
その他			
原点			

a : ( )内の値は、試料中残留総放射能に対する割合(%) (資料中の値から申請者が算出した。)

nd: 検出されず、 <0.01: trace

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

$\beta$ -グルコシダーゼとの反応による生成物のうち比較的多かったのは Tb-1、Tb-5 および Tb-8 であり、それぞれ および ppm であった。セルラーゼとの反応では Tb-1、Tb-8 および Tb-2 が比較的多く検出された。

結論 : [ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメート処理のチャの葉において、代謝物 U、構造未知の Tp-1~Tp-3 および Tp-5~Tp-8 をアグリコンとするグルコースあるいは他の糖抱合体が、[ベンジル- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメート処理のチャの葉においては、構造未知の Tb-1~Tb-8 をアグリコンとするグルコースあるいは他の糖抱合体が存在すると推定された。これらの抱合体の濃度はいずれも ppm 以下であった。

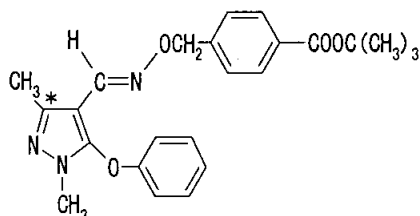
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

11) [ピラゾール-<sup>14</sup>C] フェンピロキシメート用いたりんごにおける代謝試験

(資料 No. M-29)

供試標識化合物:

化学構造:



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート \*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名:

tert-ブチル=(E)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレン  
アミノ-オキシ)-p-トルアート

供試植物: りんご(品種 Jonathan Watson )

屋外圃場の処理区、対照区ともに、樹高約 1.5m、処理用 2 本(区画 A、6m<sup>2</sup>)、対照用 1 本(区画 B、6m<sup>2</sup>)のりんご樹を使用した。試験期間中は施肥なしで生育させた。

試験方法:

- ① 散布液の調製: フェンピロキシメート 4.234mCi(34.75mg)を含むアセトン 5.0mL 溶液を調製し、一定分量(2.15ml)を白試料(676mg)と混合して製剤化し、蒸留水で 250ml の容量にして、散布液を調製した。調製した散布液の被験物質濃度は 69.4 mg/L であった。
- ② 施用方法: 最大慣行量 7.5 g a.i./100 l(施用率 500 L/ha/m 樹高)で樹冠散布を目標値とし、散布液の実測値で補正し、556 L/ha/m 樹高の割合でりんご樹に 1 回施用した。施用はりんご樹 2 本に行った。
- ③ 試料の採取: 施用したりんご樹から離れて位置するりんご樹 1 本を対照区とした。処理 0、7、14、28 および 57 日後に、葉および果実試料の採取を行った。57 日後はりんごの成熟期に相当する。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

- ④ 放射能の測定：植物体の採取部位のサンプルを で洗浄し、液体シンチレーション・カウンティング(LSC)で放射能を測定した。その後、当該サンプルをホモジナイズした。ホモジナイズした果実は遠心分離を行い、続いて果汁を布で濾すことにより、果汁と固形物(繊維および種)に分離した。ホモジナイズした試料は、
- でそれぞれ抽出した後、ソックスレー装置による 抽出を行ない LSC 測定した。果汁は残留放射能が低レベルのため直接燃焼試験に供した。抽出後の固体残渣は、燃焼法により非抽出性の放射能を求めた。各抽出物をまとめ、 による分配を行い、LSC 測定し、放射性画分の特徴づけを行うため、薄層クロマトグラフィー(TLC)による基準物質とのクロマトグラフィーを行った。

#### 試験結果：

- ① 分布：果実および葉における  $^{14}\text{C}$  残留放射能を表1に示す。

葉： 0 から 28 日後において、洗浄液中の  $^{14}\text{C}$  残留量は 9.573 mg フェンピロキシメート当量/kg(0 日後)から 1.755 mg フェンピロキシメート当量/kg(28 日)であった。これに対して、洗浄後の葉の  $^{14}\text{C}$  残留量は、この間 0.757 mg フェンピロキシメート当量/kg から 0.878 mg フェンピロキシメート当量/kg で推移した。28 日後までは、洗浄液の方が洗浄後の葉より残留量は多かったが、57 日後までに逆転し、57 日後では 0.488 mg フェンピロキシメート当量/kg が葉内に残留し、洗浄液からは 0.024 mg フェンピロキシメート当量/kg であった。抽出物の 分配後に水相に残留する放射能は 57 日後において抽出物の 11.9%(0.054mg フェンピロキシメート当量/kg)を占めた。

果実：0 から 28 日後において、洗浄液中の  $^{14}\text{C}$  残留量は果実内より多く、それぞれ 0 日後が 0.122 mg フェンピロキシメート当量/kg と 0.006 mg フェンピロキシメート当量/kg、28 日後が 0.042 mg フェンピロキシメート当量/kg と 0.020 mg フェンピロキシメート当量/kg であった。葉の場合と同様に 57 日後までに逆転し、57 日後においては、果実内は 0.031 mg フェンピロキシメート当量/kg であったのに対して、洗浄液は 0.001 mg フェンピロキシメート当量/kg 未満であった。果実内の  $^{14}\text{C}$  残留物は経時的に増加した。抽出物の 分配後に水相に残留する放射能は 57 日後において抽出物の 17.3% (0.005mg フェンピロキシメート当量/kg)を占めた。

- ② 代謝物：葉および果実における代謝物分析結果を表 2 および表 3 に示す。

葉：

洗浄液：0 から 28 日後において、主な代謝物は、フェンピロキシメート(A)および Z-異性体(B)であり、フェンピロキシメートは 9.171 mg/kg から 1.304 mg/kg に、Z-異性体(B)は、 mg フェンピロキシメート当量/kg から mg フェンピロキシメート当量/kg に減少した。両代謝物は 57 日後には検出されなかった。2 種類の未同定分画 WL3 ( mg フェンピロキシメート当量/kg)と WL4( mg フェンピロキシメート当量/kg) が 57 日後に検出された。当該分画は 28 日後にすでに確認されており、WL4 は 7 日後にも検出された。それ以外に 2 種類の未同定分画が認められた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

**葉内:** 洗淨液と同様に、主な代謝物は、フェンピロキシメート(A)および Z-異性体(B)であり、フェンピロキシメート(A)は 0 日後の 0.703 mg/kg から、57 日後の 0.221 mg/kg に減少した。Z-異性体(B)については、0 日後における mg フェンピロキシメート当量/kg から、28 日後の mg フェンピロキシメート当量/kg に増加したがその後は減少に転じ、57 日後では mg フェンピロキシメート当量/kg となった。3 種類の未同定分画 OL3~OL5 が 7 日後から 57 日後まで検出された。OL3 と OL4 は Z-異性体(B)と同じパターンを示し、最高濃度は 28 日後にみられた(OL3 が mg フェンピロキシメート当量/kg、OL4 が mg フェンピロキシメート当量/kg)。OL5 は 7 日後が最高濃度( mg フェンピロキシメート当量/kg)であり経時的に減少した。その他の未同定分画 OL6 が、0 日後に検出された( mg/kg)。

**果実:**

**洗淨液:** 0 から 28 日後において、主な代謝物はフェンピロキシメート(A)および Z-異性体(B)であり、フェンピロキシメート(A)は 0.115 mg/kg から 0.035 mg/kg に減少した。Z-異性体(B)は mg フェンピロキシメート当量/kg と mg フェンピロキシメート当量/kg の範囲であった。57 日後には、両代謝物とも検出されなかった。3 種類の未同定分画が検出されたが、いずれも mg フェンピロキシメート当量/kg 未満であった。  
**果実内:** いずれの試料採取日でも、フェンピロキシメート(A)が主要代謝物であり、その残留濃度は 0 日後の 0.004 mg/kg から 57 日後の 0.015 mg/kg の範囲であった。フェンピロキシメート(A)の消退は洗淨液や葉で観察されたパターンとは対照的に、わずかながら増加した。Z-異性体(B)も増加傾向を示し、0 日後の mg フェンピロキシメート当量/kg 未満から 57 日後は mg フェンピロキシメート当量/kg となった。7 種類の未同定分画(OAC3~OAC7)が様々な試料採取日に検出されたが、いずれも mg フェンピロキシメート当量/kg 以下にとどまった。

各未同定分画は、異なる抽出物において以下の通りに類似のクロマトグラフ上の挙動を示した。

WL3 = WA3 = OL3 = OAC3

WL4 = WA4 = OL5 = OAC6

WL5 = WA5 = OL6 = OAC9

以上の結果より、フェンピロキシメートは葉および果実において経時的に減少したものの、主要放射性画分として試験期間を通じて存在した。Z-異性体(B)はすべての代謝性画分の中で最も高い放射能を示した。果実では、代謝性画分および非同定放射能(水相、果汁、非抽出性)とも mg/kg 未満であり、収穫日に果実内に存在する残留放射能は、極めて微量であると結論づけられた。部位別の  $^{14}\text{C}$  残留放射能の概要を表 4 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日本農薬株式会社にある。

表 1 葉および果実における <sup>14</sup>C 残留放射能

	放射能濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg 葉あるいは果実新鮮重量)									
	処理 0 日後		処理 7 日後		処理 14 日後		処理 28 日後		処理 57 日後	
	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
<b>葉</b>										
洗浄液	9.573	92.7	4.134	79.2	1.152	63.7	1.755	66.7	0.024	4.7
葉内*	0.757	7.3	1.085	20.8	0.657	36.3	0.878	33.3	0.488	95.3
<b>果実</b>										
洗浄液	0.122	95.5	0.094	86.9	0.064	79.6	0.042	68.2	<0.001	1.0
果実内	0.006	4.5	0.014	13.1	0.017	20.4	0.020	31.8	0.031	99.0
果汁	0.001	-	0.001	-	0.001	-	0.002	-	0.003	-
固形物*	0.005	-	0.013	-	0.015	-	0.018	-	0.028	-

\*: 抽出画分と固体残渣中放射能の合計

表 2 葉における代謝物分析結果:

代謝物	記号	放射能濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg 葉新鮮重量)									
		処理 0 日後		処理 7 日後		処理 14 日後		処理 28 日後		処理 57 日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
洗浄液											
フェンピロキシメート	A	9.171	95.8	3.568	86.3	0.768	66.7	1.304	74.3	0.000	0.0
Z-異性体	B										
未同定分画	WL3										
	WL4										
	WL5										
	WL6										
合計		9.573	100.0	4.134	100.0	1.152	100.0	1.755	100.0	0.024	100.0
有機溶媒可溶性画分*											
フェンピロキシメート	A	0.705	93.6	0.670	69.5	0.307	56.4	0.263	40.5	0.221	54.9
Z-異性体	B										
未同定分画	OL3										
	OL4										
	OL5										
	OL6										
合計		0.751	100.0	0.964	100.0	0.544	100.0	0.649	100.0	0.403	100.0

\*: 分配後の有機相中代謝物

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

表3 果実における代謝物分析結果:

代謝物	記号	放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg 果実新鮮重量)									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
洗浄液											
フェンピロキシメート	A	0.115	94.1	0.087	93.0	0.054	84.1	0.035	82.4	0.000	0.0
Z-異性体	B										
未同定分画	WA3										
	WA4										
	WA5										
合計		0.122	100.0	0.094	100.0	0.064	100.0	0.042	100.0	<0.001	100.0
有機溶媒可溶性画分*											
フェンピロキシメート	A	0.004	82.4	0.007	63.1	0.008	65.8	0.008	55.9	0.015	68.1
Z-異性体	B										
未同定分画	OAC3										
	OAC4										
	OAC5										
	OAC6										
	OAC7										
	OAC8										
	OAC9										
合計		0.005	100.0	0.011	100.0	0.013	100.0	0.025	100.0	0.022	100.0

\*: 分配後の有機相中代謝物



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

表4 りんごの葉および果実内の<sup>14</sup>C 残留放射能の概要:

葉	代謝物	記号	放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg 果実の新鮮重量)				
			処理0日後	処理7日後	処理14日後	処理28日後	処理57日後
	洗浄液および抽出物						
	フェンピロキシメート	A	9.875 (95.6)	4.238 (81.2)	1.075 (59.4)	1.567 (59.5)	0.221 (43.2)
	Z-異性体	B					
	未同定分画	1*					
		2					
		3					
		4					
		5					
		6					
		7					
		8					
		9					
	水相		0.005 (0.0)	0.084 (1.6)	0.078 (4.3)	0.162 (6.2)	0.054 (10.5)
	非抽出性		0.001 (0.0)	0.037 (0.7)	0.035 (1.9)	0.068 (2.6)	0.031 (6.1)
	合計		10.331	5.220	1.809	2.634	0.512

果実	代謝物	記号	放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg 果実の新鮮重量)				
			処理0日後	処理7日後	処理14日後	処理28日後	処理57日後
	合計		0.128	0.108	0.081	0.061	0.032
	洗浄液および抽出物						
	フェンピロキシメート	A	0.119 (93.0)	0.094 (87.0)	0.062 (76.5)	0.043 (70.5)	0.013 (40.6)
	Z-異性体	B					
	未同定分画	1*					
		2					
		3					
		4					
		5					
		6					
		7					
		8					
		9					
	水相		-	0.002 (1.9)	0.003 (3.7)	0.003 (4.9)	0.005 (15.6)
	果汁		0.001 (0.8)	0.001 (0.9)	0.001 (1.2)	0.002 (3.3)	0.003 (9.4)
	非抽出性		-	-	-	0.001 (1.6)	0.001 (3.1)
	合計		0.128	0.108	0.081	0.061	0.032

\* 未同定分画-1:WA3/OAC3/WL3/OL3、未同定分画-2:WA4/OAC6/WL4/OL5、  
未同定分画-3:WA5/OAC9/WL5/OL6、未同定分画-4:WL6、未同定分画-5:OL4、  
未同定分画-6:OAC4、未同定分画-7:OAC5、未同定分画-8:OAC7、  
未同定分画-9:OAC8

\*\* 検出できないか、0.001mg フェンピロキシメート当量/kg 葉または果実(新鮮重量)未満

注:( )内は%TRR 申請者算出

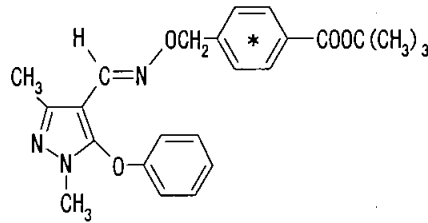
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

12) [ベンジル-<sup>14</sup>C] フェンピロキシメートを用いたりんごにおける代謝試験

(資料 No. M-30)

供試標識化合物:

化学構造:



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート      \*: <sup>14</sup>C 標識位置

化学名:

tert-ブチル=(E)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレン  
アミノ-オキシ)-p-トルアート

供試植物: りんご(品種 Jonathan Watson )

屋外圃場の処理区、対照区ともに、樹高約 1.5m、処理用 2 本(区画 A、6m<sup>2</sup>)、対照用 1 本(区画 B、6m<sup>2</sup>)のりんご樹を使用した。試験期間中は施肥なしで生育させた。

試験方法:

- ① 散布液の調製: フェンピロキシメート 3.857mCi(34.73mg)を含むアセトン 5.0mL溶液を調製し、一定分量(2.48ml)を白試料(676mg)と混合して製剤化し、蒸留水で 250ml の容量にして、散布液を調製した。調製した散布液の被験物質濃度は 69.3 mg/L であった。
- ② 施用方法: 最大慣行量 7.5 g a.i./100 l(施用率 500 L/ha/m 樹高)で樹冠散布を目標値とし、散布液の実測値で補正し、556 L/ha/m 樹高の割合でりんご樹に1回施用した。施用はりんご樹 2 本に行った。
- ③ 試料の採取: 施用したりんご樹から離れて位置するりんご樹 1 本を対照区とした。処理 0、7、14、28 および 57 日後に、葉および果実試料の採取を行った。57 日後はりんごの成熟期に相当する。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

- ④ 放射能の測定: 植物体の採取部位のサンプルを で洗浄し、液体シンチレーション・カウンティング(LSC)で放射能を測定した。その後、当該サンプルをホモジナイズした。ホモジナイズした果実は遠心分離を行い、続いて果汁を布で濾すことにより、果汁と固形物(繊維および種)に分離した。ホモジナイズした試料は、 でそれぞれ抽出した後、ソックスレー装置による抽出を行ない LSC 測定した。果汁は残留放射能が低レベルのため直接燃焼試験に供した。抽出後の固体残渣は、燃焼法により非抽出性の放射能を求めた。各抽出物をまとめ、 による分配を行い、LSC 測定し、放射性画分の特徴づけを行うため、薄層クロマトグラフィー(TLC)による基準物質とのクロマトグラフィーを行った。

#### 試験結果:

- ① 分布: 果実および葉における  $^{14}\text{C}$  残留放射能を表1に示す。

葉: 0 から 28 日後においては、洗浄液中の  $^{14}\text{C}$  残留量は 11.562 mg フェンピロキシメート当量/kg から 1.652 mg フェンピロキシメート当量/kg であった。これに対して、洗浄後の葉の残留放射能は、この間 0.650 mg フェンピロキシメート当量/kg から 0.755 mg フェンピロキシメート当量/kg で推移し、洗浄液の方が洗浄後の葉より残留量は多かったが、57 日後までに逆転し、57 日後では 0.613 mg フェンピロキシメート当量/kg が葉内に残留したが、洗浄液から検出されたのは 0.015 mg フェンピロキシメート当量/kg であった。抽出物の 分配後に水相に残留する放射能は 57 日後において抽出物の 8.4% (0.049 mg フェンピロキシメート当量/kg) を占めた。

果実: 0 から 28 日後においては、洗浄液中の  $^{14}\text{C}$  残留量は 0.113 mg フェンピロキシメート当量/kg から 0.050 mg フェンピロキシメート当量/kg であった。これに対して、洗浄後の果実の残留放射能は、この間 0.007 mg フェンピロキシメート当量/kg から 0.025 mg フェンピロキシメート当量/kg で推移し、洗浄液の方が洗浄後の果実より残留量は多かった。葉の場合と同様に 57 日後までに逆転した。57 日後においては、果実内の残留放射能は 0.036 mg フェンピロキシメート当量/kg であったが、洗浄液は 0.001 mg フェンピロキシメート当量/kg 未満であった。果実内の  $^{14}\text{C}$  残留物は経時的に増加した。抽出物の 分配後に水相に残留する放射能は 57 日後において抽出物の 22.1% (0.007 mg フェンピロキシメート当量/kg) を占めた。

- ② 代謝物: 葉および果実における代謝物分析結果を表 2 および表 3 に示す。

葉:

洗浄液: 0 から 28 日後において、主な代謝物はフェンピロキシメート(A)および Z-異性体(B)であり、フェンピロキシメート(A)は 10.787 mg/kg から 1.052 mg/kg に減少し、Z-異性体(B)は mg フェンピロキシメート当量/kg から mg フェンピロキシメート当量/kg と、一定濃度で推移した。両代謝物は 57 日後には検出されなかった。未同定分画 WL3( mg フェンピロキシメート当量/kg) が 57 日後に検出された唯一の分画で

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

あった。その他に2種類の未同定分画が認められた。

葉内: 洗浄液と同様に、主な代謝物は、フェンピロキシメート(A)および Z-異性体(B)であり、フェンピロキシメート(A)は、0日後の 0.584 mg/kg から、57日後の 0.219 mg/kg に減少した。Z-異性体(B)については、0日後における mg フェンピロキシメート当量/kg から、57日後の mg フェンピロキシメート当量/kg に増加した。2種類の未同定分画 OL3 と OL4 が 14 から 57 日後まで検出された。最高濃度は 28 日後にみられた(OL3 が mg フェンピロキシメート当量/kg、OL4 が mg フェンピロキシメート当量/kg)。3種類の未同定分画(OL5、OL7、OL8)が、7 から 57 日後まで検出された。OL7 は 28 日後に mg フェンピロキシメート当量/kg で最高濃度に達した。OL5 と OL8 はほぼ同じ濃度に留まり、57 日後において、それぞれ mg フェンピロキシメート当量/kg および mg フェンピロキシメート当量/kg であった。その他の未同定分画 OL6 が 0 日後に検出された( mg フェンピロキシメート当量/kg)。

果実:

洗浄液: 0 から 28 日後において、主な代謝物はフェンピロキシメート(A)および Z-異性体(B)であり、フェンピロキシメート(A)は 0.104 mg/kg から 0.041 mg/kg に減少した。Z-異性体(B)は mg フェンピロキシメート当量/kg と mg フェンピロキシメート当量/kg の範囲であった。57 日後には、両代謝物とも検出されなかった。2種類の未同定分画が認められた。WA3 は 57 日後に mg フェンピロキシメート当量/kg、WA4 は 0~28 日後に検出されたが、 mg フェンピロキシメート当量/kg 未満であった。

果実内: いずれの試料採取日でも、フェンピロキシメート(A)が主要代謝物であり、その残留濃度は 0 日後の 0.005 mg/kg から 57 日後の 0.017 mg/kg の範囲であった。フェンピロキシメート(A)の消退は洗浄液や葉で観察されたパターンとは対照的に、わずかながら増加した。Z-異性体(B)も増加傾向を示し、0 日後の mg フェンピロキシメート当量/kg 未満から 57 日後は mg フェンピロキシメート当量/kg となった。3種類の未同定分画(OAC3~OAC5)が様々な試料採取日に検出されたが、いずれも mg フェンピロキシメート当量/kg 以下にとどまった。

各未同定分画は、異なる抽出物において以下の通りに類似のクロマトグラフ上の挙動を示した。

WL3 = WA3 = OAC3

WL4 = WA4 = OL5 = OAC4

WL5 = OL6

以上の結果より、フェンピロキシメートは葉および果実において経時的に減少したものの、主要放射性画分として試験期間を通じて存在した。Z-異性体(B)はすべての代謝性画分の中で最も高い放射能を示した。果実では、代謝性画分(Z-異性体を除く)および非同定放射能(水相、果汁、非抽出性)

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

とも mg フェンピロキシメート当量/kg 未満であり、収穫日に果実内に存在する残留放射能は、極めて微量であると結論づけられた。部位別の  $^{14}\text{C}$  残留放射能の概要を表 4 に示す。

表 1 葉および果実における  $^{14}\text{C}$  残留放射能

	放射能濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg 葉あるいは果実新鮮重量)									
	処理 0 日後		処理 7 日後		処理 14 日後		処理 28 日後		処理 57 日後	
	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
<b>葉</b>										
洗浄液	11.562	94.7	5.681	84.6	1.957	76.0	1.652	68.6	0.015	2.4
葉内*	0.650	5.3	1.037	13.4	0.618	24.0	0.755	31.4	0.613	97.6
<b>果実</b>										
洗浄液	0.113	94.0	0.120	85.2	0.083	75.8	0.050	67.0	<0.001	1.3
果実内	0.007	6.0	0.021	14.8	0.026	24.2	0.023	33.0	0.036	98.7
果汁	<0.001	-	<0.001	-	0.001	-	0.001	-	0.002	-
固形物*	0.007	-	0.020	-	0.025	-	0.024	-	0.034	-

\*: 抽出画分と固体残渣中放射能の合計

表 2 葉における代謝物分析結果:

代謝物	記号	放射能濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg 葉新鮮重量)									
		処理 0 日後		処理 7 日後		処理 14 日後		処理 28 日後		処理 57 日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
洗浄液											
フェンピロキシメート	A	10.787	93.3	4.602	81.0	1.536	78.5	1.052	63.7	0.000	0.0
Z-異性体	B										
未同定分画	WL3										
	WL4										
	WL5										
合計		11.562	100.0	5.681	100.0	1.957	100.0	1.652	100.0	0.015	100.0
有機溶媒可溶性画分*											
フェンピロキシメート	A	0.584	92.2	0.708	72.0	0.279	51.5	0.232	38.4	0.219	41.3
Z-異性体	B										
未同定分画	OL3										
	OL4										
	OL5										
	OL6										
	OL7										
	OL8										
合計		0.633	100.0	0.983	100.0	0.542	100.0	0.603	100.0	0.531	100.0

\*: 分配後の有機相中代謝物

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

表 3 果実における代謝物分析結果:

代謝物	記号	放射能濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg 果実新鮮重量)									
		処理 0 日後		処理 7 日後		処理 14 日後		処理 28 日後		処理 57 日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
洗淨液											
フェンピロキシメート	A	0.104	92.2	0.103	86.2	0.072	87.0	0.041	81.5	0.000	0.0
Z-異性体	B										
未同定分画	WA3										
	WA4										
合計		0.113	100.0	0.120	100.0	0.083	100.0	0.050	100.0	0.001	100.0
有機溶媒可溶性画分*											
フェンピロキシメート	A	0.005	90.0	0.10	65.0	0.014	69.2	0.012	62.7	0.017	68.4
Z-異性体	B										
未同定分画	OAC3										
	OAC4										
	OAC5										
合計		0.005	100.0	0.016	100.0	0.020	100.0	0.020	100.0	0.025	100.0

\*: 分配後の有機相中代謝物

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

表 4 りんごの葉および果実内の <sup>14</sup>C 残留放射能の概要:

葉		濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg 葉の新鮮重量)				
		処理 0 日後	処理 7 日後	処理 14 日後	処理 28 日後	処理 57 日後
代謝物	記号					
洗浄液および抽出物						
フェンピロキシメート	A	11.371 (93.1)	5.310 (79.0)	1.815 (70.5)	1.284 (53.3)	0.219 (34.9)
Z-異性体	B					
未同定分画-	1*					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
	7					
	8					
水相		0.016 (0.1)	0.026 (0.4)	0.034 (1.3)	0.069 (2.9)	0.049 (7.8)
非抽出性		0.001 (0.0)	0.028 (0.4)	0.042 (1.6)	0.082 (3.4)	0.033 (5.3)
合計		12.212	6.718	2.575	2.407	0.628

果実		濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg 果実の新鮮重量)				
		処理 0 日後	処理 7 日後	処理 14 日後	処理 28 日後	処理 57 日後
画分	記号					
洗浄液および抽出物						
フェンピロキシメート	A	0.109 (90.8)	0.113 (80.7)	0.086 (78.2)	0.053 (70.7)	0.017 (47.2)
Z-異性体	B					
未同定分画-	1*					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
	7					
	8					
水相		0.002 (1.7)	0.004 (2.9)	0.004 (3.6)	0.003 (4.0)	0.007 (19.4)
果汁		-	-	0.001 (0.9)	0.001 (1.3)	0.002 (5.6)
非抽出性		-	-	0.001 (0.9)	0.001 (1.3)	0.002 (5.6)
合計		0.120	0.140	0.110	0.075	0.036

\* 未同定分画-1:WA3/OAC3/WL3、未同定分画-2:WA4/OAC4/WL4/OL5  
未同定分画-3:WL5/OL6、未同定分画-4:OL3、未同定分画-5:OL4  
未同定分画-6:OL7、未同定分画-7:OL8、未同定分画-8:OAC5

\*\* 検出できないか、0.001mg フェンピロキシメート当量/kg 葉または果実(新鮮重量)未満

注:( )内は%TRR 申請者算出

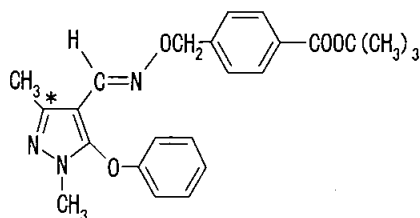
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

13) [ピラゾール-<sup>14</sup>C] フェンピロキシメートを用いたぶどうにおける代謝試験

(資料 No. M-31)

供試標識化合物

化学構造



[ピラゾール-<sup>14</sup>C] フェンピロキシメート \*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名

: *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試植物: ぶどう(品種 Mueller Thurgauer, リースリング種)

Lausen/バーゼル市、スイス地域にある一般的な圃場から選択

樹高は処理用、対照区ともに約 1.5m、屋外圃場に処理用2本(区画 A、4.8m<sup>2</sup>)、対照用2本(区画 B、4.8m<sup>2</sup>)を植樹し、A・B間の距離は15m。被験物質の拡散による損失を防御するため、圃場は平坦な場所を選択し、フェンスで囲んだ。試験期間中にぶどう樹に生じた新たな葉や枝は処分せずそのままとした。自然落下した果実は試験に使用しなかった。試験期間中は施肥なしで生育させた。処理は1回とし、分析対象はぶどうの葉および果房とした。

試験方法:

①処理原液の調製

フェンピロキシメート 4.234 mCi を含む 53 mL を 100  $\mu$ L に濃縮後、アセトン 5.0mL に溶解し、原液とした。この原液には被験物質が 27.96mg 含まれる。実際の圃場における施用目標量は 27.0 mg(有効成分量)であり、原液は若干高い濃度になった。

②処理方法 : 原液を製剤化し、散布液 250mL を調製した(被験物質含量は 27.96 mg)。処理量は最



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

大慣行量 7.5 g a.i./100L で一回処理した。散布液量は 125mL/ぶどう樹とした。区画 A をプラスチック製シートで覆い飛散防止してから、マニュアル式噴霧器で樹冠散布した。施用後、使用器具に付着した放射能を測定し、実際の施用量 27.71mg を算出した。ぶどうの葉および果房は所定の採取日に採取し、分析した。放射能測定は LSC、同定および定量分析は TLC で行った。

③施用時期および収穫時期:

処理区	処理後の日数	果樹当たり葉数	果樹当たり果房数
	0 日	10	5
	7 日	14	5
	14 日	14	5
	28 日	14	4
	57 日	14	残り
対照区	0 日	測定せず	測定せず
	57 日	14	残り

試験結果:

① 放射能濃度分布: 葉および果房における放射能分布測定結果を表 1 に示す。

葉の総残留放射能(洗浄液+抽出物とそれに続く燃焼物)は高濃度で、処理 0 日の 6.234 mg フェンピロキシメート当量/kg から、処理 57 日(収穫日)の 0.971 mg フェンピロキシメート当量/kg の範囲で推移した。

処理 0 日から処理 57 日まで洗浄液で得られた放射能は、得られた総放射能に対して占める割合が大きかったが(処理 0 日の 5.626 mg フェンピロキシメート当量/kg (90.2%)から処理 57 日の 0.348 mg フェンピロキシメート当量/kg(35.9%))、残留放射能濃度は経時的に減少した。

葉内に浸透した残留放射能は変動し、処理直後の 0.609 mg フェンピロキシメート当量/kg から処理 28 日の 1.056 mg フェンピロキシメート当量/kg に増加し、その後は減少に転じて、処理 57 日(収穫日)は 0.623 mg フェンピロキシメート当量/kg となった。

果房の総残留放射能(洗浄液+抽出物とそれに続く燃焼物)は、明らかに葉より低く、処理 0 日における 0.097 mg フェンピロキシメート当量/kg から収穫日の 0.081mg フェンピロキシメート当量/kg まで推移した。処理 7 日(0.195 mg フェンピロキシメート当量/kg)を除き、処理 0 日~57 日までほぼ一定であった。

洗浄により果房の表面放射能を測定した後、果房を果柄と果実に分離し、さらに果実をホモジナイズして固形物と果汁に分離した。洗浄液から検出された放射能は、処理 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日本農薬株式会社にある。

日の 0.088 mg フェンピロキシメート当量/kg から、処理 7 日の 0.136 mg フェンピロキシメート当量/kg に増加し、その後は減少に転じて、収穫日(処理 57 日)は 0.032 mg フェンピロキシメート当量/kg であった。

固形物の放射能濃度は経時的に若干増加し、処理 0 日の 0.007 mg フェンピロキシメート当量/kg から処理 7 日の 0.043 mg フェンピロキシメート当量/kg に達した後、収穫日の 0.038 mg フェンピロキシメート当量/kg までほぼ一定で推移した。

果柄内の放射能は果実よりかなり低いものの、果実と同じパターンを示した。すなわち、処理 0 日の 0.002 mg フェンピロキシメート当量/kg から、収穫日は 0.012 mg フェンピロキシメート当量/kg に増加した。

表1 葉および果房における残留放射能濃度

		放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg葉 or 果房新鮮重量)									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
葉	洗浄液	5.626	90.2	3.582	81.2	2.13	73.0	1.874	64.0	0.348	35.9
	葉内	0.609	9.8	0.831	19.8	0.787	27.0	1.056	36.0	0.623	64.1
	抽出画分	0.601		0.612		0.458		0.576		0.454	
	非抽出画分	0.007		0.218		0.329		0.476		0.169	
	合計	6.234	100.0	4.413	100.0	2.917	100.0	2.930	100.0	0.971	100.0
果房	洗浄液	0.088	90.8	0.136	69.5	0.055	53.5	0.022	44	0.032	39.4
	果実	0.007	7.4	0.043	22.1	0.034	33	0.020	38.6	0.038	46.4
	固形物*	0.007		0.040		0.031		0.017		0.032	
	果汁	<0.001		0.005		0.005		0.004		0.007	
	果柄	0.002	1.8	0.016	8.4	0.014	13.4	0.009	17.4	0.012	14.2
	合計	0.097	100.0	0.195	100.0	0.102	100.0	0.051	100.0	0.081	100.0

\*: 有機溶媒抽出性画分と固体残渣中放射能の合計

② 代謝物分析: 葉および果房における代謝物分析結果を表 2 および 3 に示す。

[葉]: 処理 0 日後および 57 日後の葉の洗浄液から検出された主な代謝物は、フェンピロキシメート(A)が 5.232 mg/kg および 0.187 mg/kg、Z-異性体(B)が mg フェンピロキシメート当量/kg および mg フェンピロキシメート当量/kg で、それぞれ経時的に減少した。その他3種の未同定分画が存在した。葉内についても同様にフェンピロキシメート(A)が検出され、処理 0 日で 0.518 mg/kg、処理 57 日後で 0.139 mg/kg であった。Z-異性体も検出され、処理 0 日で mg フェンピロキシメート当量/kg、処理 57 日後で mg フェンピロキシメート当量/kg であった。その他7種の未同定分画も検出された。

[果房]: 果房は表面の放射能測定後、果柄と果実に分離し、さらに果実を果汁と固形物に分離して測定した。果汁中の放射能は全期間に渡り 0.010 mg フェンピロキシメート当量/kg 未満であったため、抽出試験は実施しなかった。果実内ではフェンピロキシメート(A)が常に検出され、処理 0 日目 0.007 mg/kg から処理 7 日後には 0.016 mg/kg に増加したが、処理 57 日目では 0.015 mg/kg となり 7 日後以降一定の水準で推移した。果柄から検出された主な代謝物も未変化のフェンピロキシメートであった。果房に対する果柄の寄与は微小であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

各未同定分画は、異なる抽出物において以下の通りに類似のクロマトグラフ上の挙動を示した。

WL3 = WG2 = OL3 = J1 = OS3  
 WL4 = OL6 = OS7  
 WL5 = WG3 = OL7 = OGC4  
 OL4 = OS5  
 OL5 = OGC3 = OS6  
 OL8 = OGC5  
 OL9 = OS10  
 OGC6 = OS8

表2 ぶどう葉中の代謝物分析

		放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg葉新鮮重量)									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
洗浄液											
フェンピロキシメート	A	5.232	93.0	2.787	77.8	1.414	66.4	1.362	72.7	0.187	53.7
Z-異性体	B										
未同定分画	WL3										
	WL4										
	WL5										
合計		5.626	100.0	3.582	100.0	2.130	100.0	1.874	100.0	0.348	100.0
有機溶媒可溶性画分											
フェンピロキシメート	A	0.518	90.4	0.365	66.8	0.139	40.7	0.113	36.9	0.139	44.0
Z-異性体	B										
未同定分画	OL3										
	OL4										
	OL5										
	OL6										
	OL7										
	OL8										
	OL9										
合計		0.573	100.0	0.547	100.0	0.342	100.0	0.305	100.0	0.317	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日本農薬株式会社にある。

表3 ぶどう果房中の代謝物分析

		放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg果房 or 果柄新鮮重量)									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
洗淨液											
フェンピロキシメート	A	0.088	100.0	0.123	90.4	0.047	85.7	0.019	86.5	0.015	46.1
未同定分画	WG2										
	WG3										
合計		0.088	100.0	0.136	100.0	0.055	100.0	0.022	100.0	0.032	100.0
有機溶媒可溶性画分(果実)											
フェンピロキシメート	A	0.007	100.0	0.016	69.6	0.019	77.3	0.009	73.8	0.015	65.1
Z-異性体	B										3
未同定分画	OGC										
	OGC										
	OGC										
	OGC										
合計		0.007	100.0	0.023	100.0	0.025	100.0	0.013	100.0	0.024	100.0
有機溶媒可溶性画分(果柄)											
フェンピロキシメート	A	0.016	100.0	0.039	37.2	0.038	39.2	0.017	32.2	0.031	34.6
Z-異性体	B										
未同分画	OS3										
	OS4										
	OS5										
	OS6										
	OS7										
	OS8										
	OS9										
	OS10										
合計		0.016	100.0	0.106	100.0	0.098	100.0	0.052	100.0	0.090	100.0

本試験の結果として、代謝物分析の概要を表4に示した。フェンピロキシメートは葉内および果房内で経時的に減少したものの、主要放射性画分として全試験期間を通じて検出された。Z異性体は葉内で経時的に減少したが、果房内ではほぼ一定の水準で推移した。葉では未同定分画(1~7)が時々突出することもあったが、未同定分画4と5を除く残りはすべて収穫日まで減少した。果房では、未同定分画3と水相が mg フェンピロキシメート当量/kg 果房をわずかに上回ったが、それ以外の未同定分画および果汁、さらに非抽出性放射能は mg フェンピロキシメート当量/kg 以下であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

表4 ぶどうの葉および果房内の代謝物分析概要

葉	代謝物	記号	放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg葉新鮮重量) [% of TRR]									
			処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
			mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
	フェンピロキシメート	A	5.750	92.2%	3.125	70.8%	1.553	53.2%	1.475	50.3%	0.326	33.6%
	Z-異性体	B										
	未同定分画-1*											
		2										
		3										
		4										
		5										
		6										
		7										
		8										
		9										
		10										
	水相		0.028	0.4%	0.066	1.5%	0.116	4.0%	0.273	9.3%	0.137	14.1%
	非抽出性		0.007	0.1%	0.218	4.9%	0.329	11.3%	0.478	16.3%	0.169	17.4%
	合計		6.234	100.0%	4.413	100.0%	2.917	100.0%	2.93	100.0%	0.971	100.0%

果房	代謝物	記号	放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg果房新鮮重量) [% of TRR]									
			処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
			mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
	フェンピロキシメート	A	0.096	99.0%	0.140	71.8%	0.067	65.7%	0.028	54.9%	0.031	38.3%
	Z-異性体	B										
	未同定分画-1*											
		2										
		3										
		4										
		5										
		6										
		7										
		8										
		9										
		10										
	水相		0.001	1.0%	0.014	7.2%	0.011	10.8%	0.008	15.7%	0.010	12.3%
	果汁		-		0.005	2.6%	0.005	4.9%	0.004	7.8%	0.007***	8.6%
	非抽出性		-		0.004	2.1%	0.004	3.9%	0.003	5.9%	0.006	7.4%
	合計		0.097	100.0%	0.195	100.0%	0.102	100.0%	0.051	100.0%	0.081	100.0%

\* 未同定分画-1:WG2/OS3/OL3、未同定分画-2:OS7/WL4/OL6、未同定分画-3:WG3/OGC4/WL5/OL7  
未同定分画-4:OS5/OL4、未同定分画-5:OGC3/OS6/OL6、未同定分画-6:OGC5/OL8  
未同定分画-7:OS10/OL9、未同定分画-8:OGC6/OS8、未同定分画-9:OS9

\*\* 検出できないか、0.001mgフェンピロキシメート相当量/kg葉または果房(新鮮重量)未満

\*\*\* 放射能のほとんどが未同定分画-1と同じRf値を示す

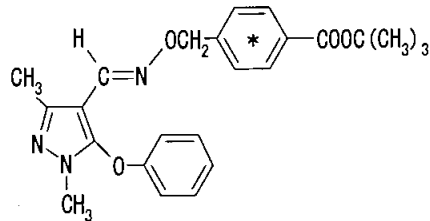
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

14) [ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを用いたぶどうにおける代謝試験

(資料 No. M-32)

供試標識化合物

化学構造



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート \*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名

: *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-[ベンゼン環-<sup>14</sup>C]-トルアート (以下[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試植物: ぶどう(品種 Mueller Thurgauer, リースリング種)

Lausen/バーゼル市、スイス地域にある一般的な圃場から選択)

樹高は処理用、対照区ともに約 1.5m、屋外圃場に処理用 2 本(区画 A、4.8m<sup>2</sup>)、対照用 2 本(区画 B、4.8m<sup>2</sup>)を植樹し、A・B 間の距離は 15m。被験物質の拡散による損失を防御するため、圃場は平坦な場所を選択し、フェンスで囲んだ。試験期間中にぶどう樹に生じた新たな葉や枝は処分せずそのままとした。自然落下した果実は試験に使用しなかった。試験機関中は施肥なしで生育させた。処理は 1 回とし、分析対象はぶどうの葉および果房とした。

試験方法:

① 処理原液の調製

フェンピロキシメート 3.857 mCi を含む 60 mL を 100  $\mu$ L に濃縮後、アセトン 5.0mL に溶解し、原液とした。この原液には被験物質が 28.6mg 含まれる。実際の圃場における施用目標量は 27.0mg(有効成分量)であり、原液は若干高い濃度になった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

- ② 処理方法：原液を製剤化し、散布液 250mLを調製した(被験物質含量は 27.9mg)。処理量は最大慣行量 7.5 g a.i./100L で一回処理した。散布液量は 125mL/ぶどう樹とした。区画 A をプラスチック製シートで覆い飛散防止してから、マニュアル式噴霧器で樹冠散布した。施用後、使用器具に付着した放射能を測定し、実際の施用量 27.31mg を算出した。ぶどうの葉および果房は所定の採取日に採取し、分析した。放射能測定は LSC、同定および定量分析は TLC で行った。

- ③ 施用時期および収穫時期：

処理区	処理後の日数	果樹当たり葉数	果樹当たり果房数
	0 日	10	5
	7 日	14	5
	14 日	14	5
	28 日	14	4
	57 日	14	残り
対照区	0 日	測定せず	測定せず
	57 日	測定せず	残り

試験結果：

- ① 放射能濃度分布；葉および果房における放射能分布を表1に示す。

葉の総残留放射能(洗浄液+抽出物とそれに続く燃焼物)は高濃度で、処理 0 日の 7.492 mg フェンピロキシメート当量/kg から、処理 57 日(収穫日)の 1.158 mg フェンピロキシメート当量/kg の範囲で推移した。

処理 0 日から処理 57 日まで洗浄液で得られた放射能は、得られた総放射能に対して占める割合が大きかったが(処理 0 日の 6.607 mg フェンピロキシメート当量/kg(88.2%)から処理 57 日の 0.783 mg フェンピロキシメート当量/kg(67.6%))、残留放射能濃度は経時的に減少した。

葉内に浸透した残留放射能濃度は変動し処理 28 日の 1.145 mg フェンピロキシメート当量/kg から処理 57 日(収穫日)の 0.375 mg フェンピロキシメート当量/kg の範囲であった。収穫日の残留放射能濃度は処理日(0.0885 mg フェンピロキシメート当量/kg)より低かった。

果房の総残留放射能(洗浄液+抽出物とそれに続く燃焼物)は、明らかに葉より低く、処理 0 日における 0.086 mg フェンピロキシメート当量/kg から収穫日の 0.060 mg フェンピロキシメート当量/kg で推移した。処理 7 日(0.144 mg フェンピロキシメート当量/kg)を除き、処理 0~57 日までほぼ一定であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

果房の表面放射能を測定した後、果房を果柄と果実に分離し、さらに果実をホモジナイズして固形物と果汁に分離した。洗浄液から検出された放射能は葉の洗浄液と同じパターンを辿ったが、濃度は大幅に低く、処理0日は0.073 mg フェンピロキシメート当量/kgで、収穫日(処理57日)は0.021 mg フェンピロキシメート当量/kgであった。

固形物の放射能濃度は経時的に若干増加し、処理0日の0.011 mg フェンピロキシメート当量/kgから処理7日の0.034 mg フェンピロキシメート当量/kgに達した後、収穫日の0.032 mg フェンピロキシメート当量/kgまでほぼ一定で推移した。

果柄内の放射能は果実よりかなり低いものの、果実と同じパターンを示した。すなわち、処理0日の0.002 mg フェンピロキシメート当量/kgから、収穫日は0.007 mg フェンピロキシメート当量/kgに増加した。

表1 葉および果房における残留放射能

		放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg葉 or 果房新鮮重量)									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
葉	洗浄液	6.607	88.2	3.030	74.3	2.279	79.4	1.323	53.6	0.783	67.6
	葉内	0.885	11.8	1.050	25.7	0.592	20.6	1.145	46.4	0.375	32.4
	抽出画分	0.881		1.017		0.564		1.094		0.311	
	非抽出画分	0.004		0.033		0.028		0.051		0.064	
	合計	7.492	100.0	4.080	100.0	2.872	100.0	2.467	100.0	1.158	100.0
果房	洗浄液	0.073	84.9	0.101	70.1	0.038	50.8	0.037	43.0	0.021	35.5
	果実	0.011	13.1	0.034	23.8	0.031	41.3	0.040	46.2	0.032	53.3
	固形物*	0.011		0.032		0.028		0.036		0.028	
	果汁	<0.001		0.004		0.005		0.006		0.005	
	果柄	0.002	2.1	0.009	6.2	0.006	7.9	0.009	10.7	0.007	11.2
	合計	0.086	100.0	0.144	100.0	0.075	100.0	0.087	100.0	0.060	100.0

\*: 有機溶媒抽出性画分と固体残渣中放射能の合計

② 代謝物分析: 葉および果房における代謝物分析結果を表2および3に示す。

[葉]: 処理0日後、および57日後の葉の洗浄液から検出された主な代謝物はフェンピロキシメート(A)が6.211mg/kgおよび0.607 mg/kg、Z異性体(B)が mg フェンピロキシメート当量/kg および mg フェンピロキシメート当量/kgで、それぞれ減少した。その他4種の未同定分画も存在した。葉内についても同様にフェンピロキシメート(A)が検出され、処理0日で0.808 mg/kg、処理57日後で0.036 mg/kgであった。Z-異性体も検出され、処理0日で mg フェンピロキシメート当量/kg、処理57日後で mg フェンピロキシメート当量/kgであった。その他7種の未同定分画も検出された。

[果房]: 果房は表面の放射能測定後、果柄と果実に分離し、さらに果実を果汁と固形物に分離して測定した。果汁中の放射能は全期間に渡り0.010 mg フェンピロキシメート当量/kg未満であったため、抽出試験は実施しなかった。固形物についてはフェンピロキシメート(A)が常に検出され、処理0日目で0.011 mg/kg、処理57日目では0.022 mg/kgであった。果柄は全ての期間中0.010 mg フェンピロキシメート当量/kg未満であり、検出された主な代謝物は未変化のフェンピロキシメートであった。果房に対する果柄の寄与は微小であった。



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

各未同定分画は、異なる抽出物において以下の通りに類似のクロマトグラフ上の挙動を示した。

WL3=WG3=OL3=OGC3=OS3

WL4=WG4=OL7=OGC5=OS6

WL5=WG5= OS7

WL6= OL9=OGC7=OS8

OL6=OGC4=OS4

表2 ぶどう葉中の代謝物分析

代謝物	記号	放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg葉新鮮重量)									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
洗浄液											
フェンピロキシメート	A	6.211	94.0	2.515	83.0	1.780	78.1	1.143	86.4	0.607	77.5
Z-異性体	B										
未同定分画	WL3										
	WL4										
	WL5										
	WL6										
合計		6.607	100.0	3.030	100.0	2.279	100.0	1.323	100.0	0.783	100.0
有機溶媒可溶性画分											
フェンピロキシメート	A	0.808	92.3	0.428	68.5	0.164	51.0	0.349	60.4	0.036	27.9
Z-異性体	B										
未同定分画	OL3										
	OL4										
	OL5										
	OL6										
	OL7										
	OL8										
	OL9										
合計		0.875	100.0	0.625	100.0	0.322	100.0	0.578	100.0	0.129	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日本農薬株式会社にある。

表3 ぶどう果房中の代謝物分析

代謝物	記号	放射能濃度 (mg フェンピロキシメート当量/kg果房 or 果柄新鮮重量)									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
		mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
フェンピロキシメート	A	0.069	95.2	0.085	84.2	0.031	82.0	0.029	77.9	0.012	56.6
Z-異性体	B										
未同定分画	WG3										
	WG4										
	WG5										
合計		0.073	100.0	0.101	100.0	0.038	100.0	0.037	100.0	0.021	100.0
有機溶媒可溶性画分(果実)											
フェンピロキシメート	A	0.010*	94.7	0.021	74.9	0.017	71.8	0.022	70.0	0.014	62.7
Z-異性体	B										
未同定分画	OGC3										
	OGC4										
	OGC5										
	OGC6										
	OGC7										
	OGC8										
合計		0.011	100.0	0.028	100.0	0.024	100.0	0.031	100.0	0.022	100.0
有機溶媒可溶性画分(果柄)											
フェンピロキシメート	A	0.014	88.0	0.084	66.5	0.038	44.7	0.064	46.4	0.037	53.9
Z-異性体	B										
未同定分画	OS3										
	OS4										
	OS5										
	OS6										
	OS7										
	OS8										
合計		0.016	100.0	0.126	100.0	0.084	100.0	0.139	100.0	0.069	100.0

\* フェンピロキシメートとZ-異性体の合計、大部分はフェンピロキシメート。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

本試験の結果として、代謝物分析の概要を表4に示した。フェンピロキシメートは葉内および果房内で経時的に減少したものの、主要放射性画分として全試験期間を通じて検出された。Z-異性体は葉内で経時的に減少したが、果房内ではほぼ一定の水準で推移した。葉では未同定分画(1~5)が時々突出することもあったが、未同定分画3を除く残りはすべて収穫日まで減少した。果房では、未同定分画も特定された放射能(水相、果汁、非抽出性)も mg フェンピロキシメート当量/kg 果房以下であった。このため、収穫日に果房に残った残留放射能はごくわずかであると結論づけられる。

表4 ぶどうの葉および果房内の代謝物分析の概要

葉		放射能濃度(mg フェンピロキシメート当量/kg葉新鮮重量)[% of TRR]									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
代謝物	記号	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
フェンピロキシメート	A	7.019	93.7%	2.943	72.1%	1.944	67.7%	1.492	60.5%	0.643	55.5%
Z-異性体	B										
未同定分画-1*											
	2										
	3										
	4										
	5										
	6										
	7										
	8										
	9										
	10										
水相		0.006	0.1%	0.392	9.6%	0.242	8.4%	0.515	20.9%	0.182	15.7%
非抽出性		0.004	0.1%	0.033	0.8%	0.028	1.0%	0.051	2.1%	0.064	5.5%
合計		7.492	100.0%	4.080	100.0%	2.872	100.0%	2.467	100.0%	1.158	100.0%

果房		放射能濃度(mg フェンピロキシメートeq./kg果房新鮮重量)[% of TRR]									
		処理0日後		処理7日後		処理14日後		処理28日後		処理57日後	
代謝物	記号	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)	mg/kg	(%)
フェンピロキシメート	A	0.079	91.9%	0.109	75.7%	0.049	65.3%	0.053	60.9%	0.027	45.0%
Z-異性体	B										
未同定分画-1*											
	2										
	3										
	4										
	5										
	6										
	7										
	8										
	9										
	10										
水相		0.001	1.2%	0.005	3.5%	0.005	6.7%	0.007	8.0%	0.006	10.0%
果汁		-		0.004	2.8%	0.005	6.7%	0.006	6.9%	0.005***	8.3%
非抽出性		-		0.001	0.7%	0.001	1.3%	0.002	2.3%	0.002	3.3%
合計		0.086	100.0%	0.144	100.0%	0.075	100.0%	0.087	100.0%	0.06	100.0%

\* 未同定分画-1: WG3/OGC3/OS3/WL3/OL3、未同定分画-2: WG4/OGC5/OS6/WL4/OL7  
 未同定分画-3: WG5/OS7/WL5、未同定分画-4: OGC7/OS8/WL6/OL9  
 未同定分画-5: OGC4/OS4/OL6、未同定分画-6: OGC6、未同定分画-7: OGC8  
 未同定分画-8: OL4、未同定分画-9: OL5、未同定分画-10: OL8

\*\* 検出できないか、0.001mgフェンピロキシメート/kg葉または果房(新鮮重量)未満

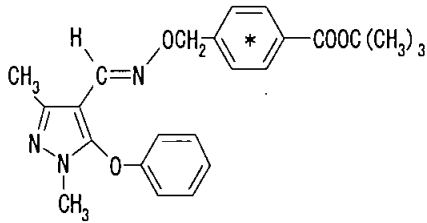
\*\*\* 放射能のほとんどが未同定分画-1と同じRf値を示す

15) フェンピロキシメートのサイインゲンにおける代謝試験

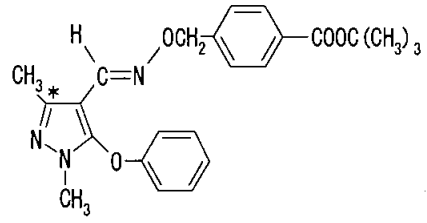
(資料 No. M-33)

供試標識化合物

化学構造 :



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 : *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-[ベンゼン環-<sup>14</sup>C]-トルアート (以下[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試植物: サインゲン(品種 *Phaseolus vulgaris*)

屋外圃場において対照区(区画1)、ピラゾール環処理区(区画2)、ベンジル環処理区(区画3)にサインゲンを植えた。各区画面積は1m<sup>2</sup>、サインゲンは4列とした。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

試験方法：

1) 処理液の調製：

[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートは非標識体に希釈し、ブランクの製剤を添加し、水性懸濁液として製剤化した(比活性 3.32 MBq/mg)。[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートは希釈せずに水性懸濁液として製剤化した(比活性 0.853 MBq/mg)。施用目標量は 10.2 mg/m<sup>2</sup>(102 g/ha)であった。実際の施用率は目標値をわずかに上回り、[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートが 10.4 mg/m<sup>2</sup>、[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートが 10.5 mg/m<sup>2</sup>であった。

2) 処理方法：

フェンピロキシメート製剤は PTRL から自動車です試験圃場に搬送した。圃場到着後、当該製剤を外気温で 15 分間攪拌し、手動散布機でサヤインゲンの地上部分に施用した。

3) 施用時期および収穫時期：

施用日は 〃。収穫は1週間後に1回行った。

収穫 No.	収穫前間隔	サンプル
		サヤインゲン (非処理対照区)
		葉および茎葉部 (非処理対照区)
第 1 回収穫	施用後 7 日目	サヤインゲン ([ピラゾール- <sup>14</sup> C]フェンピロキシメート)
		葉および茎葉部 ([ピラゾール- <sup>14</sup> C]フェンピロキシメート)
		サヤインゲン ([ベンジル- <sup>14</sup> C]フェンピロキシメート)
		葉および茎葉部 ([ベンジル- <sup>14</sup> C]フェンピロキシメート)

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

試験結果：放射性残留物の測定および特徴づけは、液体シンチレーション・カウンティング(LSC)、TLC および HPLC で実施した。

① 放射能濃度分布

収穫日の残留総放射能濃度を表1に示す。

表1 サヤインゲン中の総放射能濃度

画分	[ピラゾール- <sup>14</sup> C]		[ベンジル- <sup>14</sup> C]	
	残留濃度(ppm) <sup>a</sup>	% of TRR <sup>b</sup>	残留濃度(ppm)	% of TRR
抽出画分	0.123	99.2%	0.106	99.1%
抽出残渣	0.001	0.8%	0.001	0.9%
合計	0.124	100.0%	0.107	100.0%

a : フェンピロキシメート当量 ppm

b : 残留総放射能に対する割合(%)

② 代謝物分析

葉および茎葉部はヒトの食用あるいは動物飼料ではないため、葉および茎葉部サンプルの特徴づけは実施しなかった。サヤインゲンにおける代謝物分析結果を表2に示す。

表2 サヤインゲン中の代謝物分析

代謝物	記号	[ピラゾール- <sup>14</sup> C]		[ベンジル- <sup>14</sup> C]	
		残留濃度(ppm) <sup>a</sup>	(%) <sup>b</sup>	残留濃度(ppm)	(%)
フェンピロキシメート	A	0.106	85.5%	0.095	88.8%
Z-異性体	B				
未同定 1					
未同定 2					
未同定 3					
未同定 4 <sup>d</sup>					
合計		0.124	99.9%	0.106	99.1%

a : フェンピロキシメート当量 ppm

b : 残留総放射能に対する割合(%)

c : not detected

d : 11種類の未同定代謝物の合計

結論:

施用後 7 日目に収穫したサヤインゲンにおける残留総放射能濃度はフェンピロキシメート当量として0.11~0.12 ppmであった。残留放射能は容易に抽出され(> 99%)、フェンピロキシメート(A)と Z-異性体(B)が主に検出された。Z-異性体(B)はフェンピロキシメートから光化学的に生成されることが既に分かっている。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農業株式会社にある。

## 植物体中における体謝・分解経路

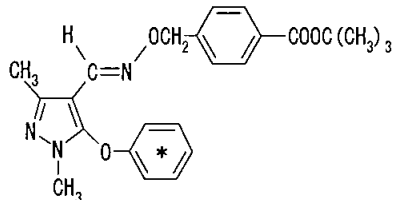
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

### 3. 土壌中運命に関する試験

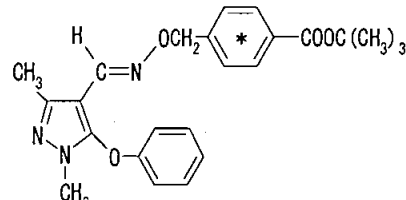
#### 1) [<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壌中代謝分解の比較

(資料 No.M-22)

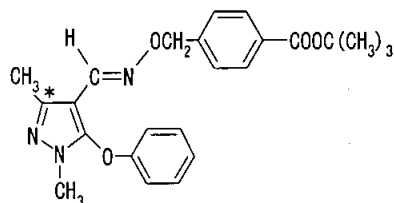
供試標識化合物 :



[フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名

: *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-[フェニル環-<sup>14</sup>C(U)]-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-[ベンゼン環-<sup>14</sup>C]-トルアート (以下[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

供試土壌 : 愛媛土壌を用いた。供試した土壌の特性を下表に示した。

成因	土性	粗砂(%)	微砂(%)	粘土(%)	有機物(%)	pH	C.E.C. <sup>a)</sup>	最大保水量(%)
洪積	砂土	90.0	5.3	4.7	0.58	5.8	13.4	24.3

a): 陽イオン交換容量(meq/100 g)

方法 :

a) [フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壌中代謝分解

処理 : 2 mm のふるいを通した土壌 25 g(乾土あたり)を共栓付きガラスビンに入れ、これに[フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート(最終濃度 0.12 ppm、0.035  $\mu$  Ci)を添加した。処理後揮散性放射能を捕集するため、ポリウレタンフォーム、Ascarite および Drierite を詰めたトラップを装着し、25°C暗黒下でインキュベートした。

試料の採取 : 処理直後、14 および 28 日後に土壌を取り出し、分析に供した。

放射能の抽出および測定: 土壌中放射能を抽出した。抽出液を濃縮後、で抽出し、放射能の測定と代謝分解物の分析に供した。抽出後の残渣は風乾し、放射能を自動試料燃焼装置で <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>とし、Oxisorb-CO<sub>2</sub>に吸収させ、液体シンチレーションカウンター(LSC)で測定した。Ascarite に捕集された <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>は濃硫酸で遊離させ、メタノール/エタノールアミン(3:1)に吸収させ、LSC で放射能を測定した。ポリウレタンフォームに捕集された放射能はメタノールで抽出し、LSC で放射能を測定した。

代謝分解物の分析:

b) 3種の [<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壌中代謝分解

処理 : 2 mm のふるいを通した土壌 25 g(乾土あたり)を共栓付きガラスビンに入れ、これに[フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート(2.8 ppm、0.81  $\mu$  Ci)、[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート(3.2 ppm、2.03  $\mu$  Ci)あるいは[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート(0.13 ppm、0.18  $\mu$  Ci)あるいは 1.3 ppm、1.78  $\mu$  Ci)を添加した。処理後揮散性放射能を捕集するため、ポリウレタンフォーム、Ascarite および Drierite を詰めたトラップを装着し、25°C、暗黒下でインキュベートした。

試料の採取 : 処理 14 日後に土壌を取り出し、放射能の抽出および測定に供した。

放射能の抽出および測定: 土壌中放射能は抽出した。抽出液は濃縮後、で抽出し、LSC による放射能の測定と代謝分解物の分析に供した。抽出後の残渣は風乾後、放射能を燃焼法で <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>とし、Oxisorb-CO<sub>2</sub>に吸収させ、LSC で測定した。Ascarite に捕集された <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>は濃硫酸で遊離させ、メタノール

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

ール/エタノールアミン(3:1)に吸収させ、LSCで放射能を測定した。ポリウレタンフォームに捕集された放射能はメタノールで抽出し、測定した。

代謝分解物の分析:

結果

a) [フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壤中代謝分解

放射能の推移 ; [フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを添加した土壤中放射能の推移を下表に示した。

画分	添加放射能に対する割合(%)		
	0日	14日	28日
抽出性放射能	96.0	60.7	29.5
層	96.0	58.5	29.2
(フェンピロキシメート)	(95.0)	(39.4)	(21.8)
水層	<1.0	2.2	0.3
非抽出性放射能	—	40.7	42.1
揮散性放射能	—	5.1	11.3
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	—	5.1	11.3
ポリウレタンフォーム	—	<2.0	<2.0
合計	96.0	106.5	82.9

抽出性放射能は経時的に減少し(添加直後で96.0%、28日後で29.5%)、<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>が増加した(28日後で11.3%)。フェンピロキシメートは速やかに減少し、28日後では21.8%となった。フェンピロキシメートの半減期は13.2日と計算された。

b) [<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壤中代謝分解

放射能の抽出 ; [<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの添加14日後の土壤中放射能の抽出結果を次表に示した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

被験物質および 処理濃度  画分	添加放射能に対する割合(%)			
	[フェニル- <sup>14</sup> C]	[ベンジル- <sup>14</sup> C]	[ピラゾール- <sup>14</sup> C]	
	2.8 ppm	3.2 ppm	0.13 ppm	1.3 ppm
抽出性放射能	87.3	56.9	66.8	72.0
層	86.9	56.5	66.8	71.9
水層	0.4	0.4	<0.1	0.1
非抽出性放射能	2.4	13.6	30.8	27.3
揮散性放射能	1.0	17.0	0.2	2.4
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	1.0	17.0	0.2	2.4
ポリウレタンフォーム	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
合計	90.7	87.5	97.8	101.7

14日後の抽出性放射能は[フェニル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートで87.3%、[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートで56.9%、そして[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの0.13および1.3ppm添加で、それぞれ66.8および72.0%であった。  
<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>の発生は[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートにおいて最も多かった。

代謝分解物の分析;

抽出物中の代謝分解物を同定し、定量した結果を下表に示した。

代謝分解物	記号	添加放射能に対する割合(%)			
		[フェニル- <sup>14</sup> C]	[ベンジル- <sup>14</sup> C]	[ピラゾール- <sup>14</sup> C]	
		2.8 ppm	3.2 ppm	0.13 ppm	1.3 ppm
フェンピロキシメート	A	69.7	47.6	34.9	45.2
Z-異性体	B				
	D				
	G				
	I				
	L				
	M				
	N				
その他					
原点物質					

\* : Lに含めた、nd:検出されず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

14日後の土壤の抽出液中にはフェンピロキシメートが添加放射能の34%~69.7%検出された。主要な分解物は[フェニル- $^{14}\text{C}$ ]および[ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートでは、(D)、(I)および(L)であり、両ラベルで代謝分解物のパターンに差はなかった。[ベンジル- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートではDが主要代謝物であり、[フェニル- $^{14}\text{C}$ ]および[ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]標識体と同レベル検出された。

結論

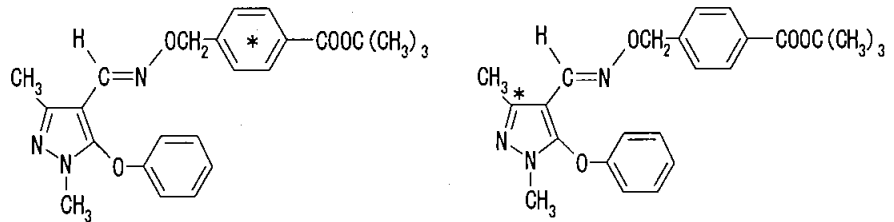
: 畑地状態の愛媛土壌において、[フェニル- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートは半減期13.2日で代謝分解され、 $^{14}\text{CO}_2$ が生成した。[ベンジル- $^{14}\text{C}$ ]および[ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートからも $^{14}\text{CO}_2$ が生成した。主な代謝分解物は、(D)、(I)および(L)であり、その他に4種の代謝分解物が同定された。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

2) [ベンジル-<sup>14</sup>C]および[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壌代謝分解試験

(資料 No.M-23)

供試標識化合物 :



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート      [ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート  
\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 : *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-[ベンゼン環-<sup>14</sup>C]-トルアート (以下[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試土壌 : 愛媛土壌および神奈川土壌を用いた。供試した土壌の特性は下表に示した。

由来	成因	土性	粗砂 (%)	微砂 (%)	粘土 (%)	有機物 (%)	pH	C.E.C. <sup>a)</sup>	最大保水量 (%)
愛媛	洪積	砂土	90.0	5.3	4.7	0.58	5.8	13.4	24.3
神奈川	火山灰	壤土	61.2	28.8	10.0	2.52	5.5	45.8	61.8

<sup>a)</sup>陽イオン交換容量(meq/100g)

方法 :

a) [<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壌中代謝分解

処理 : 2 mm のふるいを通した土壌 25g(乾土あたり)を共栓付きガラスビンに入れ、これに[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート(2.12 ppm、1.33  $\mu$  Ci)あるいは[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート(最終濃度 1.30 ppm、1.78  $\mu$  Ci)を添加した。処理後揮散性放射能を捕集するため、ポリウレタンフォーム、Ascarite および Drierite を詰めたトラップを装着し、25°C、暗黒下でインキュベートした。

試料の採取 : [ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを添加した場合は処理 0、7、28 および 112 日後に土壌を取り出し、分析に供した。[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

を添加した場合は処理 0、7、14、28、56、84 および 112 日後に土壌を取り出し、分析に供した。

放射能の抽出および測定； 土壌中放射能は で抽出し、さらに で3回抽出した。抽出液は濃縮後、pH7 次いで pH2 で で抽出し、濃縮後、液体シンチレーションカウンター(LSC)で放射能を測定し、代謝分解物の分析に供した。抽出後の残渣は風乾し、放射能を自動試料燃焼装置で  $^{14}\text{CO}_2$  とし、Oxisorb- $\text{CO}_2$  に吸収させ、LSC で測定した。Ascarite に捕集された  $^{14}\text{CO}_2$  は硫酸で遊離させ、メタノール/エタノールアミン(3:1)に吸収させ、LSC で放射能を測定した。ポリウレタンフォームに捕集された放射能はメタノールで抽出し、LSC で測定した。

代謝分解物の分析； 抽出物を想定代謝物標品との二次元 co-薄層クロマトグラフィー/オートラジオグラフィー(TLC/ARG)に供し、代謝分解物を同定した。代謝分解物は、ARG で検出された黒化スポットに対応する部分のシリカゲルをかき取り、LSC で放射能を測定し、定量した。

#### b) 滅菌土壌におけるフェンピロキシメートの土壌代謝分解

処理 ; 2 mm のふるいを通した土壌 25g(乾土あたり)を共栓付きガラスビンに入れた後、オートクレーブを用いて 1 気圧、120°Cにて 30 分処理を 2 回繰り返した。これに[ベンジル- $^{14}\text{C}$ ]あるいは[ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートを上記と同濃度添加し、同様にインキュベートした。

試料の採取 ; 処理 112 日後に土壌を取り出し、分析に供した。

放射能の抽出および測定； 土壌、Ascarite およびポリウレタンフォーム中の放射能は上記と同様に抽出、測定した。

代謝分解物の分析；

#### c) 非抽出性放射能の分析

放射能の抽出および測定； [ベンジル- $^{14}\text{C}$ ]あるいは[ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートを添加し 112 日後の土壌抽出残渣を用いた。残渣に を加え、 抽出した。これを濾過して残渣(フミン)と抽出液に分けた。残渣は風乾後、燃焼法で放射能を  $^{14}\text{CO}_2$  とし、LSC で測定した。抽出溶液は、 を添加して pH2 に調節し、遠心により上清と沈渣(フミン酸)に分けた。沈渣はさらに に溶解後、一部を放射能の測定に用いた。上清は pH 7 次いで pH 2 に調節してそれぞれ で抽出し、 層(その他)および水層(フルボ酸)に分け、それぞれの一部を放射能の測定に用いた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

結果

a) [ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壌代謝分解

放射能の推移 ; [ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを土壌に添加した後の放射能の推移を下表に示した。

愛媛土壌

画分	添加放射能に対する割合(%)			
	0日	7日	28日	112日
抽出性放射能	97.8	88.8	93.4	28.7
層	97.8	88.7	93.2	28.7
水層	<0.1	0.1	0.2	<0.1
非抽出性放射能	<0.1	2.2	8.0	21.3
揮散性放射能	—	2.4	11.2	64.5
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	—	2.4	11.2	64.5
ポリウレタンフォーム	—	<0.1	<0.1	<0.1
合計	97.8	93.4	112.6	114.5

— : 測定せず

神奈川土壌

画分	添加放射能に対する割合(%)			
	0日	7日	28日	112日
抽出性放射能	95.2	93.3	61.5	14.1
層	95.1	93.2	60.7	13.5
水層	0.1	0.1	0.8	0.6
非抽出性放射能	3.5	10.0	30.7	41.5
揮散性放射能	—	1.7	6.6	51.2
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	—	1.7	6.6	51.2
ポリウレタンフォーム	—	<0.1	<0.1	<0.1
合計	98.7	105.0	98.8	106.8

— : 測定せず

抽出性放射能は添加直後には 97.8%(愛媛土壌)および 95.2%(神奈川土壌)であったが、112 日後には 28.7%(愛媛)および 14.1%(神奈川)まで減少した。非抽出性放射能の割合は経過時間とともに徐々に増加し 112 日後には添加放射能の 21.3%(愛媛)および 41.5%(神奈川)であった。112 日後に最も大きな割合を占めたのは <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> で、64.5%(愛媛)および 51.2%(神奈川)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日本農薬株式会社にある。

代謝分解物の分析：抽出性放射能を二次元 TLC/ARG で分析した結果を下表に示した。

愛媛土壌

代謝分解物	記号	添加放射能に対する割合(%)			
		0日	7日	28日	112日
フェンピロキシメート	A	95.5	81.5	82.6	20.1
Z-異性体	B				
	C				
	D				
	M				
	P				
	Q				
	R				
	S				
	T				
	U				
その他					
原点物質					

nd: 検出されず



神奈川土壌

代謝分解物	記号	添加放射能に対する割合(%)			
		0日	7日	28日	112日
フェンピロキシメート	A	92.2	89.8	54.5	10.9
Z-異性体	B				
	C				
	D				
	M				
	P				
	Q				
	R				
	S				
	T				
	U				
その他					
原点物質					

nd:検出されず、<0.1 :trace

フェンピロキシメートは添加直後には添加放射能の 95.5%(愛媛)および 92.2%(神奈川)であったが、添加 112 日後には 20.1%(愛媛)および 10.9%(神奈川)まで減少した。フェンピロキシメートの半減期は 49.7 日(愛媛)および 35.6 日(神奈川)であった。主な代謝分解物として 28 日後には D が % (愛媛)および % (神奈川)検出された。その他に 6 種の代謝物 B、C、M、Q、T および U が検出された。

b) [ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの土壌代謝分解

放射能の推移 ; [ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを土壌に添加した後の放射能の推移と抽出性代謝分解物を調べ、次表に示した。

抽出性放射能は添加直後には 102.8%(愛媛土壌)および 103.0%(神奈川土壌)であったが、112 日後には 31.1%(愛媛)および 13.6%(神奈川)まで減少した。非抽出性放射能の割合は経時的に増加し、112 日後には、添加放射能の 46.0%(愛媛)および 58.3%(神奈川)となった。

<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>も経過時間とともに徐々に増加し 112 日後では 17.1%(愛媛)および 16.8%(神奈川)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日本農薬株式会社にある。

愛媛土壌

画分	添加放射能に対する割合(%)						
	0日	7日	14日	28日	56日	84日	112日
抽出性放射能	102.8	98.7	96.6	81.3	58.0	39.0	31.1
層	102.8	98.6	96.4	80.8	57.0	37.9	30.0
水層	<0.1	0.1	0.2	0.5	1.0	1.1	1.1
非抽出性放射能	<0.1	1.1	3.6	13.7	25.3	31.9	46.0
揮散性放射能	—	0.2	0.6	2.6	8.4	10.8	17.4
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	—	0.2	0.6	2.5	8.2	10.6	17.1
ポリウレタンフォーム	—	<0.1	<0.1	0.1	0.2	0.2	0.3
合計	102.8	100.0	100.8	97.6	91.7	81.7	94.5

—:測定せず

神奈川土壌

画分	添加放射能に対する割合(%)						
	0日	7日	14日	28日	56日	84日	112日
抽出性放射能	103.0	92.7	86.7	75.4	33.0	16.4	13.6
層	103.0	92.7	86.7	75.1	32.5	16.0	13.4
水層	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.5	0.4	0.2
非抽出性放射能	<0.1	11.8	16.6	—	55.2	56.4	58.3
揮散性放射能	—	0.3	0.7	2.0	7.9	14.3	16.9
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	—	0.3	0.7	1.9	7.8	14.3	16.8
ポリウレタンフォーム	—	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1
合計	103.0	104.8	104.0	—	96.1	87.1	88.8

—:測定せず

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

代謝分解物の分析；抽出性放射能を二次元 TLC/ARG で分析した結果を下表に示した。

愛媛土壌

代謝分解物	記号	添加放射能に対する割合(%)						
		0日	7日	14日	28日	56日	84日	112日
フェンピロキシメート	A	101.8	88.7	77.4	51.5	33.5	17.7	10.7
Z-異性体	B							
	C							
	D							
	G							
	I							
	J							
	L							
	M							
	N							
	T							
	U							
その他								
原点物質								

nd: 検出されず、<0.1 :trace

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

神奈川土壌

代謝分解物	記号	添加放射能に対する(%)						
		0日	7日	14日	28日	56日	84日	112日
フェンピロキシメート	A	101.1	81.0	64.5	51.4	16.9	7.9	6.6
Z-異性体	B							
	C							
	D							
	G							
	I							
	J							
	L							
	M							
	N							
	T							
	U							
その他								
原点物質								

nd:検出されず、<0.1 :trace

フェンピロキシメートは添加直後には添加放射能の 101.8%(愛媛)および 101.1%(神奈川)であったが、添加 112 日後には 10.7%(愛媛)および 6.6%(神奈川)まで減少した。この時フェンピロキシメートの半減期を求めると 34.3 日(愛媛)および 26.3 日(神奈川)と計算された。主な代謝分解物として 28 日後には

(D)が %(愛媛)および %(神奈川)、 (I)が %(愛媛)および %(神奈川)、 (L)が、 %(愛媛)および %(神奈川)検出された。その他に 8 種の代謝物(B、C、G、J、M、N、T および U)が検出された。

c) 滅菌土壌におけるフェンピロキシメートの土壌代謝分解

放射能の推移 ; 滅菌土壌に[ベンジル-<sup>14</sup>C]および[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを添加し、112 日後の土壌中から抽出し、その結果を次表に示した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

画分	添加放射能に対する割合(%)			
	[ベンジル- <sup>14</sup> C]		[ピラゾール- <sup>14</sup> C]	
	愛媛	神奈川	愛媛	神奈川
抽出性放射能	102.4	98.1	104.8	100.3
層	101.9	98.1	104.8	99.9
水層	0.5	<0.1	<0.1	0.4
非抽出性放射能	1.2	3.0	0.6	2.1
揮散性放射能	<0.1	0.3	0.3	<0.1
<sup>14</sup> CO <sub>2</sub>	<0.1	0.3	0.3	<0.1
ポリウレタンフォーム	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
合計	103.6	101.4	105.7	102.4

112 日後においても抽出性放射能は、[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート添加土壌において 102.4%および 98.1%、[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート添加土壌において 104.8%(愛媛)および 100.3%(神奈川)が検出され、殆ど減少しなかった。いずれにおいても非抽出性放射能の割合は小さく、<sup>14</sup>CO<sub>2</sub> の発生は極めて少ないか殆どなかった。

代謝分解物の分析：112 日後の抽出性放射能を二次元 TLC/ARG で分析した結果を下表に示した。

代謝分解物	記号	添加放射能に対する割合(%)			
		[ベンジル- <sup>14</sup> C]		[ピラゾール- <sup>14</sup> C]	
		愛媛	神奈川	愛媛	神奈川
フェンピロキシメート	A	97.9	95.3	98.3	94.2
Z-異性体	B				
	D				
	G				
	I				
	L				
	M				
	N				
その他					
原点物質					

nd:検出されず、<0.1 :trace

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

フェンピロキシメートは94.2～98.3%検出された。滅菌土壌において分解は殆ど起こらなかった。代謝分解物としてB、D、G、I、L、MおよびNが検出された。主な代謝分解物はBであり、神奈川土壌では %検出された。その他の代謝分解物はいずれも %以下であった。

非抽出性放射能の分析：112日後における土壌中の非溶媒抽出性放射能についての分画を行ない、下表に示した。画分は腐食化の強い土壌有機物の順に並べた。

画分	添加した放射能に対する割合(%)			
	[ベンジル- <sup>14</sup> C]		[ピラゾール- <sup>14</sup> C]	
	愛媛	神奈川	愛媛	神奈川
フミン酸	1.8	2.3	9.9	25.1
フミン	11.3	23.1	21.2	24.5
フルボ酸	6.5	8.4	8.9	5.3
その他	1.8	7.7	6.0	3.5
合計	21.4	41.5	46.0	58.3

[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート添加の愛媛土壌においてはフミン画分に含まれる放射能が21.2%と最も多かった。神奈川土壌においてはフミン酸画分に25.1%およびフミン画分に24.5%検出された。[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを添加した場合はフミン画分に11.3%(愛媛)および23.1%(神奈川)と最も多くの放射能が検出された。

#### 結論

： [ベンジル-<sup>14</sup>C]および[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートを用いて、畑地状態の土壌での代謝分解を調べた。フェンピロキシメートは半減期が26.3日～49.7日で減少し、<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>および非抽出性放射能に代謝分解された。特に[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの場合は112日後の<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>が添加放射能の51.2%に達した。主な代謝分解物は (D)、 (I)および (L)であった。非抽出性放射能は[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートでは主にフミン酸とフミン画分に、[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートではフミン画分に存在した。滅菌土壌では、112日後においても殆どがフェンピロキシメートとして存在し、分解されなかった。この様に、フェンピロキシメートは土壌中で速やかに代謝分解され、最終的に<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>まで無機化されることが明らかとなった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

3) フェンピロキシメートの好氣的湛水土壤中運命試験

試験省略

試験省略理由 :

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

4) フェンピロキシメートの嫌氣的土壤中運命試験

試験省略

試験省略理由 :



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

土壌中における体謝・分解経路

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

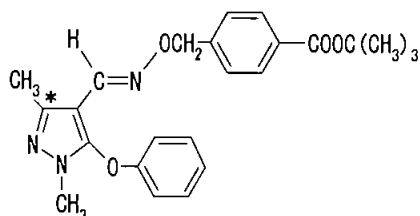
#### 4. 水中運命に関する試験

##### 4.1 加水分解運命試験

##### 1) 加水分解試験/加水分解運命試験

(資料 No.M-25)

供試標識化合物 :



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 : *tert*-ブチル-(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試水溶液 : 0.01M 酢酸緩衝液(pH 5.0)、0.01M リン酸ナトリウム緩衝液(pH 7.0)および0.01M ホウ酸緩衝液(pH 9.0)をろ過滅菌した。

方法 :

試験溶液 : [ピラゾール-<sup>14</sup>C]-フェンピロキシメートのアセトニトリル溶液 1 mL を上記の緩衝液 100 mL に添加し、フェンピロキシメート濃度 9.5  $\mu$ g/L 試験液を調製した(アセトニトリル濃度 0.99%, v/v)。

分解期間 : 30 日間

試験温度 : 25°C

分析方法 :

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

半減期の算出 : 添加放射能に対する母化合物の残存率の対数変換値を培養時間に対して最小二乗法により回帰し、得られた反応速度定数から半減期を算出した。

結果 : 全ての試料において処理放射能の 90.4%から 99.7%が回収された。また、この良好なマスバランス結果から、揮発性分解物の生成がないことが示された。HPLC 分析結果を下表に示す。

25°C、30 日後のフェンピロキシメートの残存率は、pH 5.0、pH 7.0、pH 9.0 でそれぞれ 88.47%、92.45%、91.52%であった。加水分解物反応物として、pH 5.0、pH 9.0 では Z-異性体および を、pH 7.0 では、のみを検出した。フェンピロキシメートおよび分解生成物の存在は TLC 分析によっても確認された。

pH 5	記号	HPLC 注入放射能に対する割合 (%)							
		サンプリング(日)							
		0	1	2	4	7	14	21	30
フェンピロキシメート		100	100	100	98.46	97.79	95.85	93.91	88.47
Z-異性体*	B								
	D								

\*)2 連の平均値、申請者が算出

pH 7	記号	HPLC 注入放射能に対する割合 (%)							
		サンプリング(日)							
		0	1	2	4	7	14	21	30
フェンピロキシメート		100	100	100	100	100	95.67	93.33	92.45
Z-異性体*	B								
	D								

\*)2 連の平均値、申請者が算出

pH 9	記号	HPLC 注入放射能に対する割合 (%)							
		サンプリング(日)							
		0	1	2	4	7	14	21	30
フェンピロキシメート		100	97.10	100	93.75	96.66	95.14	88.63	91.52
Z-異性体*	B								
	D								

\*)2 連の平均値、申請者が算出

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

半減期 ; フェンピロキシメートの半減期は下表の通りであった。

pH	半減期(日)
5.0	180
7.0	226
9.0	221

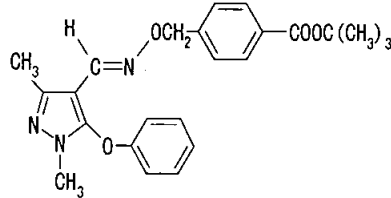
以上の結果から、フェンピロキシメートは pH 5.0、pH 7.0、pH 9.0 および 25°C の条件下、緩やかに加水分解され、その半減期は 180～226 日であった。加水分解反応物としては、Z-異性体(B)および (D)を認めた。これらの分解物から推定されるフェンピロキシメートの水中加水分解経路を 418 頁に示す。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

[参考-1] フェンピロキシメートの加水分解性試験

(資料 No.M-24-(3))

供試化合物



フェンピロキシメート

化学名

: *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート

純度

:

供試水

: 0.05M Clark-Lubs 緩衝液(pH4、7、9)

方法

: 各緩衝液 50mL を 100mL のメスフラスコに取り、フェンピロキシメート 10ppm メタノール溶液を 2.5mL 加え混合後、25°Cの水浴中に静置した(フェンピロキシメートの水中濃度は約 0.5ppm となる)。10 日後メタノールで 100mL に定容し、HPLC 法で分析した。各緩衝液ごとに 2 連で行った。

結果

:

加水分解性 : 分析結果を下表に示す。

	pH4.0	pH7.1	pH9.1
残存率(%)	97.21	100.79	100.40

以上の結果から pH 4、7、9 においてフェンピロキシメートは、25°C、10 日間安定であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農業株式会社にある。

## 加水分解における推定分解経路

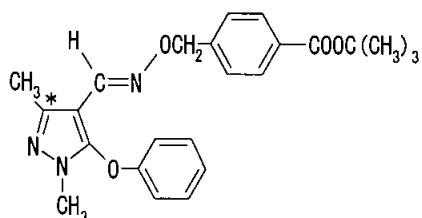
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

## 4.2 水中光分解運命試験

### 1) 水中光分解運命試験

(資料 No.M-26)

供試標識化合物 :



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 : *tert*-ブチル-(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試水 : 供試水として、日本農薬株式会社 総合研究所(大阪府河内長野市小山田町345)敷地内の井戸より採取した地下水を用いた( )日採水)。採取した地下水は供試までの期間、変性を防ぐためメンブレンフィルターにて濾過滅菌処理後に冷蔵保存した。供試水の水質を下表に示す。

測定項目	測定結果 <sup>1)</sup>
pH	7.69 (24.5°C)
溶存酸素量	8.02 mg/L (24.8°C)
電気伝導度	0.241 mS/cm (24.6°C)
蒸発残留物量	145 mg/L
吸光度 <sup>2)</sup>	< 0.01

1) カッコ内は測定時水温

2) 200-800 nm におけるスペクトル測定結果

光源 : キセノンアークランプ(波長 290 nm 以下の紫外線吸収フィルター使用)。

光強度 : 平均 544 W/m<sup>2</sup>(波長範囲;300 - 800 nm)であり、2 日間における積算光照射量は太陽光(98.9 W/m<sup>2</sup>)に換算し 11.3 日。

方法 :

供試水の滅菌 : 細孔径 0.22  $\mu$ m のセルロースアセテートメンブレンフィルターにて濾過滅菌し使用した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

- 試験溶液 ; アセトニトリルに溶解した[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの 15 μL を供試水 30 mL に添加して、最終フェンピロキシメート濃度を 0.0075 mg/L (アセトニトリル終濃度: 0.05% v/v) となる試験溶液を調製した。
- 温度 ; 試験容器は試験期間を通じて 25 ± 2°C に維持した。
- 光照射 ; 試験溶液をガラス製容器に入れ、石英ガラス板で上部を密封したものを 25°C の恒温槽中に静置し、石英ガラス面を垂直に光照射した。
- 照射時間 ; 照射時間は、0、1、3、6、9、24 および 48 時間とし、遮光区については試験容器全体をアルミ箔で覆い照射試料と同条件で 48 時間保持した。
- 分析 ;

半減期の算出 ; 添加放射エネルギーに対する母化合物の残存率の対数変換値を光照射時間に対して最小二乗法により回帰し、得られた反応速度定数から半減期を算出した。

#### 結果

水中光分解 ; 試験系からの放射能の回収率は、照射開始時点では 102.2% が抽出液から回収されたが、照射に伴い抽出性放射能は次第に減少し 48 時間後には 86.3% となり、水層に 15.5% が残存した。試験系からの総回収率は 98.0 ~ 102.2% であり、反応過程における放射能の損失は認めなかった。自然水中における[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメートの分解を次頁表に示す。自然水中のフェンピロキシメートは、人工太陽光の照射下で速やかに減衰し、48 時間後(太陽光換算で 11.3 日)では添加放射能の 14.9% となった。分解物としては Z-異性体が経時的に増加して照射 24 時間後には添加放射能の % に達し、その後減少して 48 時間後には % となった。更なる分解生成物としては、

の生成量が照射に伴って増加した。遮光区では添加放射能の 97.9% がフェンピロキシメートとして回収され顕著な分解物の生成は認めなかった。

光分解半減期 ; 光照射下(24 時間後まで)における自然水中フェンピロキシメートの消失速度定数(k)は 0.063/時であり、DT<sub>50</sub>は 0.5 日(東京 4-6 月換算 2.6 日)と算出され、減衰は極めて速やかであった。

照射 24 時間後以降のフェンピロキシメートの消失速度は低下したが、これは Z-異性体への異性化が可逆的であり、Z-異性体からフェンピロキシメートへの変換が存在することを示唆した。



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

画分	分解物	記号	分解物量(処理放射エネルギーに対する割合：%)							
			照射時間(時)							
			0	1	3	6	9	24	48	48 遮光区
層			102.2	99.0	98.2	98.6	98.0	91.2	86.3	98.9
	フェンピロキシメート	A	101.5	88.5	72.0	62.3	47.5	21.2	14.9	97.9
	Z-異性体	B								
		D								
		E								
		G								
		I								
		L								
		N								
	others									
水層			0.0	0.8	0.3	1.0	1.8	6.8	15.5 <sup>B</sup>	0.8
合計			102.2	99.8	98.5	99.6	99.8	98.0	101.8	99.7

A - : 検出せず。

B : 複数の分解生成物の合計(単一で10%を越えない)。

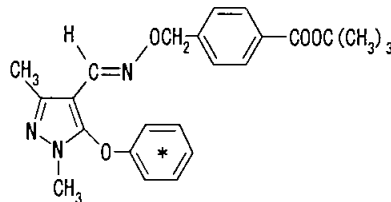
フェンピロキシメートは光照射下において、速やかに減衰し、その主要な経路は Z-異性体への異性化であった。その他に、フェンピロキシメートに Z-異性体を含めた総計は 48 時間までに 75.3%まで減衰し、一方で および水層中に残存する高極性代謝物が生成した。以上の結果から、本化合物は速やかに異性化を受ける他、直接あるいは Z-異性体を介して、さらに複数の化合物へ分解を受けるものと考えられた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

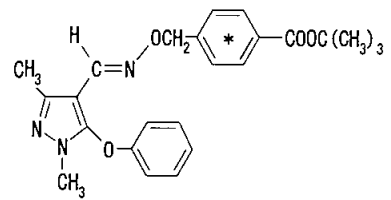
[参考-1] 水溶液中での光分解

(資料 No.M-24)

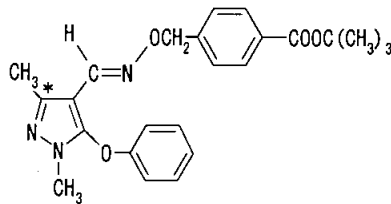
供試標識化合物 :



[フェニル-<sup>14</sup>C]フェンプロキシメート



[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンプロキシメート



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンプロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 :

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-[フェニル環-<sup>14</sup>C(U)]-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[フェニル-<sup>14</sup>C]フェンプロキシメート)

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-[ベンゼン環-<sup>14</sup>C]-トルアート (以下[ベンジル-<sup>14</sup>C]フェンプロキシメート)

*tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンプロキシメート)

供試水 : 蒸留水を用いた。

方法 :

処理 : 3種の[<sup>14</sup>C]フェンプロキシメートの10 ppb蒸留水溶液をそれぞれ調製した。それぞれの水溶液100 mLをガラス容器に入れ、25°Cの水槽に静置し、キセノンランプで光照射(光強度:85.8 W/m<sup>2</sup>、290~800 nm)した。[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンプロキシメートについては、別に2%アセトン添加区を設けた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

試料の摂取 ; 照射 0、1、3 および 6 時間後に各試料を採取し、分析に供した。

放射能の抽出および測定; 試料中放射能を で抽出した。抽出液を濃縮後、  
に溶解し、放射能の測定と分解物の分析に供した。抽出後の水層は、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。

分解物の分析 ;

結果 :

分解物の分析 ; 照射 6 時間後の 抽出液中分解物の同定、定量した結果を下表に  
示した。

分解物	記号	添加放射能に対する割合(%)			
		[フェニル- <sup>14</sup> C]	[ベンジル- <sup>14</sup> C]	[ピラゾール- <sup>14</sup> C]	
					アセトン添 加区
フェンピロキシメート	A	37.0	27.1	30.0	25.5
Z-異性体	B				
	D				
	E				
	G				
	N				
	P				
その他					
合計		101.0	95.2	85.2	90.8

nd:検出されず

照射 6 時間後の主な分解物は Z-異性体(B)であり、添加放射能の %を  
占めた。次いで、 (D)、 (E)および  
が比較的多く検出され、その他に 2 種の分解物が同定された。光増感剤  
アセトン添加区では、分解が速く進む傾向であった。

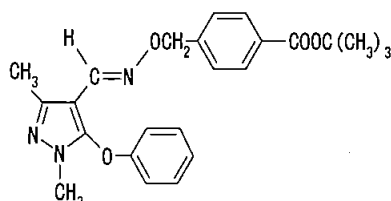
結論 : 水溶液中のフェンピロキシメートはキセノンランプ光照射により半減期約 3 時  
間で分解された。主な分解経路は Z-異性体への異性化および  
であった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

[参考-2] フェンピロキシメートの自然水中における光分解性試験

(資料 No.M-24-(2))

供試化合物



フェンピロキシメート

化学名 : *tert*-ブチル(=E)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート

純度

供試水 : 自然水(池水)採取場所 まさんだ池/河内長野市小山田町

使用前にメンブランフィルター(0.45  $\mu$ m)で濾過し、窒素ガスを5分間通気した。

光源 : キセノン-アークランプ、フィルター(280 nm 以下カット)を使用した。

光量 : 23.6~25.8 W/m<sup>2</sup>(280~500nm)

方法

試験溶液 : 被験物質のアセトニトリル溶液(10.09 mg/L)1 mLを供試水に加え、1000 mLに定容し0.01 mg/Lの試験溶液を調製した(アセトニトリル濃度は0.1%)。

光照射 : 試験溶液を石英ガラス試験管にとり、密栓をし、25°Cの槽内に静置し、光照射した。対照として試験管をアルミホイルで覆った遮光区を設けた。

照射時間 : 24時間照射した。

分析

半減期の算出 : 添加量に対する残存率および照射時間を用いて最小二乗法により光分解速度定数を求め、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日本農薬株式会社にある。

結果 :

分析結果 ; 分析結果を下表に示す。

試験区	水中光分解性(残存率%)					
	照射時間(時間)					
	0	1	3	5	8	24
照射区	100	75.6	61.0	56.1	40.5	20.9
遮光区	100	73.8	85.9	89.1	84.5	90.9

半減期 ; 光分解速度定数と半減期を下表に示す。

光分解速度定数(hr <sup>-1</sup> )	半減期(時間)
0.0592	11.7

光分解物の分析; 光分解物(フェンピロキシメートZ異性体)の分析結果を下表に示す。

分析	試験区	フェンピロキシメートZ異性体の水中光分解性(濃度: μg/L)					
		照射時間(時間)					
		0	1	3	5	8	24
Z体 <sup>1)</sup>	照射区	0.00	0.00	1.31	2.38	3.66	5.28
	遮光区	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E体 <sup>2)</sup> +Z体	照射区	8.82	6.67	6.69	7.33	7.23	7.12
	遮光区	8.82	6.51	7.58	7.86	7.45	8.02

1) フェンピロキシメートZ異性体

2) フェンピロキシメート

以上の結果からフェンピロキシメートは速やかに光分解し、25°Cにおける自然水中での半減期は 11.7 時間(23.6~25.8 W/m<sup>2</sup>; 280~500 nm)と算出された。また、フェンピロキシメートの光分解に伴いフェンピロキシメートZ異性体が経時的に増加した。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

## 自然水中における光分解経路

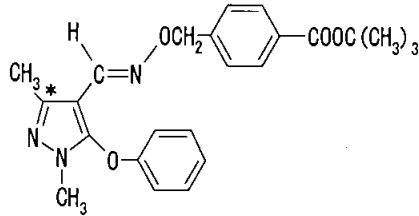
本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

5. 土壌吸着性試験

1) 土壌吸着試験

(資料 No.M-24-(4))

供試標識化合物 :



[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート

\*:<sup>14</sup>C 標識位置

化学名 : *tert*-ブチル=(*E*)- $\alpha$ -(1,3-ジメチル-5-フェノキシ-[3-<sup>14</sup>C]-ピラゾール-4-イルメチレンアミノオキシ)-*p*-トルアート (以下[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート)

供試土壌 : 土壌の特性を下表に示す。

項目	愛媛土壌	大阪土壌	神奈川土壌	青森土壌
採取場所	愛媛県立果樹試験場 (愛媛県松山市)	日本農薬株 生物研究所 (大阪府河内長野市)	神奈川県園芸試験場 根府川分場 (神奈川県小田原市)	青森県りんご試験場 (青森県黒石市)
成因	洪積	洪積	火山灰	火山灰
土性	砂土	埴壤土	壤土	砂壤土
砂 (%)	92.5	54.3	61.2	73.5
シルト (%)	5.5	28.7	28.8	16.0
粘土 (%)	2.0	17.0	10.0	10.5
有機物含量 (%)	0.43	2.86	4.34	14.8
全窒素 (%)	0.04	0.14	0.21	0.40
全炭素 (%)	0.25	1.66	2.52	8.59
塩基置換容量 (meq/100g)	8.43	10.8	25.8	17.0
pH(土:H <sub>2</sub> O=1:1)	5.8	6.0	5.5	6.3
pH(土:1N KCl=1:1)	3.5	5.4	5.0	5.8

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

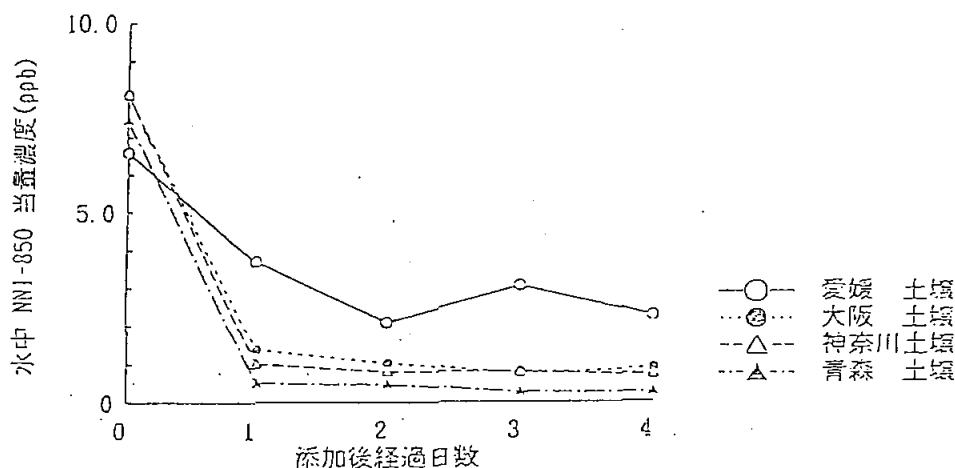
方法 :

供試土壌 ; 2 mm メッシュのふるいにかけて、オートクレーブで滅菌した。

試験溶液 ; 1、2、5、10 ppb に調製した[ピラゾール-<sup>14</sup>C]フェンピロキシメート/0.01M CaCl<sub>2</sub> 溶液

土壌:水比の設定根拠; フェンピロキシメートは水溶解度が小さく、スクリーニング試験の結果から吸着定数が大きくなると考えられたため、ガイドライン条件(土壌/水=1/5)から土壌/水=1/100 に変更した。

平衡化時間の検討; 遠沈管に乾土 0.5 g 相当の土壌を量り取り、10 ppb 試験溶液 50mL を加え、25°C で 1、2、3、4 日間振とうした。吸着平衡に達する時間は愛媛、青森土壌では 2 日、大阪、神奈川土壌では 3 日であった(下図)。



物質収支の検討; 10ppb 試験溶液を用い検討した。愛媛、神奈川土壌で回収率はそれぞれ 125%、104%であった(下表)。

		愛媛土壌(dpm)	神奈川土壌(dpm)
(a)添加した放射能		39,500	48,700
(b)上清	No.1	16,600	4,960
抽出性放射能	No.2	13,500	3,520
(c)上清	No.1	<30	<30
非抽出性放射能	No.2	<30	<30
(d)沈渣	No.1	40,500	60,300
抽出性放射能	No.2	27,000	30,600
(e)沈渣	No.1	436	809
非抽出性放射能	No.2	<30	687
全回収量	No.1	57,500	66,100
	No.2	40,500	34,800
回収率(%)	No.1	146	136
	No.2	103	71.5
	平均	125	104

吸着操作 ; 遠沈管に乾土 0.5 g 相当の土壌を量り取り、試験溶液 50 mL を加え、25°C で 4 日間振とうした。振とう後遠心分離し上清と沈渣に分け上清について放射能量を測定した。



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

分析 ;

結果 :

土壌吸着係数 ; フロインドリツヒの吸着等温式から土壌吸着係数を求めた。

供試土壌	1/n	$K_F^{ads}$	r	OC(%)	$K_F^{ads}_{oc}$
愛媛土壌	1.07	229	0.995	0.25	91600
大阪土壌	0.971	1230	0.998	1.66	74100
神奈川土壌	1.04	1260	0.999	2.52	50000
青森土壌	1.02	3800	0.999	8.59	44200

1/n,  $K_F^{ads}$ , r : フロインドリツヒの吸着等温式による定数項と相関係数

OC(%) : 土壌中の有機炭素含有率

$K_F^{ads}$  : K 値を各土壌の OC で割り求めた有機炭素吸着係数

愛媛、大阪、神奈川、青森 4 種土壌におけるフェンピロキシメートの土壌吸着係数を測定した結果  $K_F^{ads}$  及び  $K_F^{ads}_{oc}$  はそれぞれ 229~3,800 及び 44,200~91,600 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日本農薬株式会社にある。

[参考-1] 土壤中移行性

(資料 No.M-30)

要旨

フェンピロキシメートの土壤移行性を、有機物含量及び土性の異なる4種の土壤(愛媛、大阪、神奈川及び青森)を用いて土壤薄層クロマトグラフィーにより調べた。比較対照化合物として用いた2,4-Dの移行性は Hellingら(1968)の基準に従えば、神奈川及び青森の火山灰土壤で moderately mobile、愛媛及び大阪の洪積土壤で mobile と判定された。

この条件下で、愛媛、大阪、神奈川及び青森土壤におけるフェンピロキシメートの Rf 値はそれぞれ 0.00、0.00、0.09 及び 0.00 であり、土壤種にかかわらず移行性は immobile と判定された。

フェンピロキシメート及び2,4-Dの土壤TLC

化合物	塗布量 ( $\mu$ g/spot)	Rf*			
		土壤**			
		愛媛	大阪	神奈川	青森
フェンピロキシメート	0.041	0.00	0.00	0.08	0.00
	0.082	0.00	0.00	0.08	0.00
	0.41	0.00	0.00	0.10	0.00
	mean	0.00	0.00	0.09	0.00
	class	1	1	1	1
2,4-D	0.056	0.78	0.65	0.35	0.48
	0.56	0.89	0.71	0.39	0.53
	mean	0.84	0.68	0.37	0.50
	class	4	4	3	3

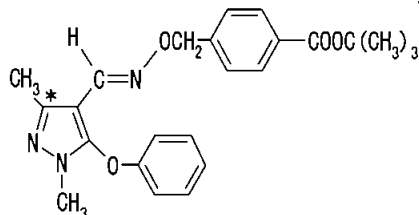
\*: 2連の平均値、 \*\*:成因、土性等は、資料 No. M-24-(4)に同じ

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

## 6. 魚類濃縮性試験

(物理化学的性状試験成績資料No. 17)

供試標識化合物:



[ピラゾール環-<sup>14</sup>C]-フェンピロキシメート

供試生物: ブルーギルサンフィッシュ(学名 *Lepomis macrochirus* Rafinesque)

体重	体長
平均±標準偏差	平均±標準偏差
2.085 ± 0.813 g	5.1 ± 0.596 cm

方 法:

暴露条件;流水式(約 10 回換水/日)

試験期間;取込 14 日間、排泄 22 日間

試験濃度区;0.1 µg/L 被験物質暴露区および溶媒対照区が設定された。被験物質の濃度は、被験物質のニジマスの急性 LC50 値および分析上の検出限界に基づき設定された。

試験水の調製;所定量の被験物質を溶解助剤ジメチルホルムアミドに溶解し、ストック溶液を調製した。これらのストックおよび希釈水(フィルターろ過した井戸水)を混合し所定濃度の試験水を 110L 容ガラス製試験水槽へ供給した。

環境条件;收容密度は、試験開始時 0.43g/L であり、換水量に基づき 0.43g/L/日に維持された。溶存酸素、水温、pH、電気伝導度が試験期間を通じて適宜測定した。

魚の生死および症状;生死および行動を観察した。

魚体中の脂質含量;取込開始時、排泄終了時の各時点において測定された。

魚体中および試験水中の総放射能濃度;取込開始後 0、1、3、7、10、14 日目および排泄開始後 1、3、7、10、14、21、22 日目の各時点において、対照区、被験物質暴露区から魚試料および試験水の試料を採取した。魚体は可食部と非可食部に分割後、燃焼法により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。

魚体中の代謝物分析;取込 10 および 14 日目の各時点において、被験物質暴露区からの採取した魚試料を可食部と非可食部に分割後、  
で魚体中の残留物を抽出した。標準物質との CO-HPLC で同定後、定量した。また、CO-TLC により確認を行った。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

結果:

(1) 魚体中および試験水中の総放射能濃度

取込 7、10、14 日目の魚全体 BCF は 20% 変動の範囲内であり、定常状態と考えられた。数理モデルによる解析 (BIOFAC) の結果、BCF は 1842 倍と算定された。

試験日	総放射能濃度(フェンピロキシメート当量、 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )						
	試験水 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	可食部		全体		非可食部	
		$\mu\text{g}/\text{kg}$	BCF	$\mu\text{g}/\text{kg}$	BCF	$\mu\text{g}/\text{kg}$	BCF
取込期間							
0	0.130	N.D. <sup>a</sup>	N.D.	0.00 <sup>b</sup>	N.D.	N.D.	N.D.
1	0.113	20.5	181	41.5	367	67.1	598
3	0.126	43.2	344	112.0	893	165.1	1316
7	0.119	54.2	456	171.8	1443	218.2	1834
10	0.117	54.9	471	149.9	1286	242.4	2080
14	0.115	75.3	656	183.9	1601	315.4	2746
排泄期間							
1	0.022	52.8	N.D.	143.7	N.D.	298.6	N.D.
3	0.000	40.7	N.D.	98.9	N.D.	189.4	N.D.
7	0.000	23.2	N.D.	62.8	N.D.	114.8	N.D.
10	0.000	15.8	N.D.	43.1	N.D.	88.2	N.D.
14	0.000	13.7	N.D.	42.4	N.D.	78.0	N.D.
21	0.000	6.3	N.D.	16.9	N.D.	35.1	N.D.
22	0.000	5.2	N.D.	14.1	N.D.	29.0	N.D.
取込速度定数 ( $K_u$ ):		302.0 $\pm$ 18.1 L/kg Day <sup>-1</sup>					
排泄速度定数 ( $K_c$ ):		0.164 $\pm$ 0.02 Day <sup>-1</sup>					
排泄半減期 ( $t_{1/2}$ ):		4.2 $\pm$ 0.5 Days					
90%定常状態到達時間:		14.0 $\pm$ 1.7 Days					
生物学的濃縮係数(BCF):		1842 $\pm$ 254					

a: 未測定、b: 試験水槽に魚を投入する直前に試料採取した。

取込 10 および 14 日目に採取した被験物質暴露区の魚体について、未変化のフェンピロキシメートおよび代謝物の分析結果を次表(次頁)に示す。

魚体中の総残留放射能について未変化体フェンピロキシメートが占める割合(%)は、可食部で 80.0~80.5%、非可食部で 71.9~76.1%であり、主残留物であった。その他、魚体中代謝物として、Z-異性体(B)、(D)、(I)が僅かに認められた。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

	試験日	有機溶媒抽出性放射能		フェンピロ キシメート	Z-異性 体(B)	(D)	(I)
		ppm	総放射能に 対する割合%				
可食部	取込 10 日	0.076	99.6	80.5			
	取込 14 日	0.079	99.6	80.0			
非可食部	取込 10 日	0.268	99.4	71.9			
	取込 14 日	0.323	99.5	76.1			

(2) 観察および測定

すべての試験区の供試魚において試験期間を通じて有意な死亡および異常は観察されなかった。溶存酸素濃度は飽和溶存酸素濃度の 69~98%であった。水温は 20.8~23.4°C、pH は 6.9~7.7 であった。試験期間を通じて電気伝導度は 250~270  $\mu\text{mhos/cm}$  であった。

(3) 脂質含量

試験開始時および終了時の平均値はそれぞれ 9.2%および 9.4%であった。

## 代謝分解試験のまとめ

フェンピロキシメートの動物、植物、土壌および水中における代謝分解試験のまとめは下記の通りで、想定代謝経路および代謝分解物の分布については、それぞれ 436 頁の図および 437~442 頁の表に示した。

### 1. 動物での代謝

3 種の標識体を用いたラットでの代謝試験の結果、低用量の  $^{14}\text{C}$ -フェンピロキシメートを経口投与した場合、168 時間後までに投与放射能の 93%以上が排泄された。高用量の場合、168 時間までに投与放射能の 92%以上が排泄された。標識体、投与量および雌雄に関わらず、主排泄経路は糞であった。また、投与 168 時間後の残留放射能は両投与群とも低く、特定の臓器および組織への放射能の滞留は認められなかった。

糞、尿および胆汁中の代謝物分析の結果、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K、L、M、N、O、P、Q、R、S、V および X の 20 代謝物が検出された。このことより、フェンピロキシメートはラット体内で

を受けることが明らかとなった。

糞中の主な代謝物は D、E、F、G、L、Q および X、尿中は S、I および V、胆汁中は D、E、F および X であった。C、D、I、J、K および O は遊離および抱合体として存在した。

### 2. 植物での代謝

ミカンに散布した場合、葉での  $^{14}\text{C}$ -フェンピロキシメートは半減期 8.8(屋外)~18.2(温室)日で減少した。代謝物として B、C、D、G、I、J、L、M、N、O、P、R、T および U の 14 化合物が検出された。主な代謝物は B および M であった。果皮においては、半減期 38.4 日で、代謝物は葉と同じであった。また、果肉への放射能の移行は極めてわずかであった。

茶に散布した場合、 $^{14}\text{C}$ -フェンピロキシメートは半減期 5.7~6.6 日で減少した。ミカンの場合と同様に代謝物は 14 化合物検出され、主な代謝物は B および M であった。キュウリでの吸収移行を水耕液に  $^{14}\text{C}$ -フェンピロキシメートを添加して調べた結果、7 あるいは 14 日後、莖葉部で僅かに放射能が検出された(添加放射能の 0.1 あるいは 0.8%)。キュウリあるいはミカンの莖葉に塗布した場合、放射能の他部位への移行は、28 日後においても認められなかった。

この結果、 $^{14}\text{C}$ -フェンピロキシメートの体内移行は僅かで、無視できる程度であった。

### 3. 土壌での代謝分解

畑地状態の火山灰壤土あるいは洪積砂土に[ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートを添加し、遮光下で代謝分解を調べた結果、フェンピロキシメートはそれぞれの土壌で 34 および 26 日の半減期で減衰し、112 日後には添加放射能の 17.1 あるいは 16.8%が  $^{14}\text{CO}_2$ として検出された。代謝物として B、C、D、G、I、J、L、M、N、T および U の 11 化合物が生成し、主な代謝物は D、I および L であった。[ベンジル- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートを添加した場合もフェンピロキシメートは、半減期 50 および 36 日で減

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

衰した。

[ピラゾール- $^{14}\text{C}$ ]フェンピロキシメートに比べ  $^{14}\text{CO}_2$  の発生が多く、112 日後では添加放射能の 64.5 および 51.2%に達した。滅菌土壌では 112 日後においても殆どがフェンピロキシメートとして存在したことから、土壌中での分解は土壌微生物によると考えられた。

#### 4. 加水分解試験

pH5、7、9 においてフェンピロキシメートは、25°Cで緩やかに加水分解され、その半減期は 180~226 日であった。加水分解反応物としては B および D が生成した。

#### 5. 水中光分解

フェンピロキシメートを 7.5  $\mu\text{g/L}$  の濃度で自然水中に溶解し、キセノン-アークランプ照射により水中光分解反応を行なった。フェンピロキシメートは太陽光(東京 4-6 月)換算で、2.6 日で半減し、減衰は極めて速やかであった。水中光分解による主たる分解生成物は、B、G、L、N であった。

以上述べたように、フェンピロキシメートは動物、植物、土壌および水中において容易に代謝分解され、数多くの代謝物が生成した。代謝物は動物、植物および土壌に共通したものが多く、主要な代謝経路は同一と考えられた。水中光分解物もこれらと共通したものであった。

本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

動植物土壌及び水中における体謝・分解経路



本資料に記載された情報に係る権利及び内容の責任は日本農薬株式会社にある。

<代謝分解の概要>その1: 動物代謝関連-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日本農薬株式会社にある。

## ＜代謝分解の概要＞その2: 動物代謝関連-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日本農薬株式会社にある。

### <代謝分解の概要>その3:植物代謝関連-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日本農薬株式会社にある。

#### <代謝分解の概要>その4:植物代謝関連-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日本農薬株式会社にある。

<代謝分解の概要>その5: 土壌代謝関連-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日本農薬株式会社にある。

<代謝分解の概要>その5:水中運命関連-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日本農薬株式会社にある。

## フェンピロキシメートの開発年表