

基の酸化による HPDO の生成であると考えられる。(参照 7)

2. 植物体体内運命試験

(1) はくさい

Phe-¹⁴C-ピリダリル及び Pro-¹⁴C-ピリダリルを収穫 45 日前、31 日前、17 日前及び 3 日前の 4 回、各 224g ai/ha ではくさい（品種：Jade Pagoda 種）に散布し、最終処理 3 日後に検体として成熟したはくさい結球部及び外葉部を採取し、本剤のはくさいにおける植物体内運命試験が行われた。

総残留放射能 (TRR) は結球部で 1.116～3.163mg/kg、外葉部で 4.711～5.007mg/kg であった。成熟したはくさい結球部及び外葉部に存在した主要な ¹⁴C 残留物は未変化体であり、代謝物としては、S-1812-DP、S-1812-Ph-CH₂COOH（微量）であった。

本剤のはくさいにおける主要代謝経路は、フェニル環のプロペニルエーテルの加水分解であると考えられる。(参照 8)

(2) トマト

Phe-¹⁴C-ピリダリル及び Pro-¹⁴C-ピリダリルを収穫 78 日前（5・7 葉期）、43 日前、22 日前及び 1 日前、計 4 回、各 224g ai/ha でトマト（品種：Bush Beefsteak 種）に散布し、最終処理後 1 日目及び 7 日目に収穫した成熟トマト及び最終処理後 7 日目に採取した葉群を検体とし、本剤のトマトにおける植物体内運命試験が行われた。

トマト果実での総残留量が低いことから、放射能は散布により付着した葉群に残留し、果実への移行はほとんどないことが示された。表面洗浄を実施した場合の成熟トマト果実中の放射能残留は、最終処理後 7 日目で TRR は 0.056～0.135mg/kg であり、表面洗浄しなかった場合の TRR は 0.085～0.172mg/kg であった。

成熟トマトに存在する主要な ¹⁴C 残留物は未変化体であり、主要代謝物は S-1812-DP であり、総残留量に対し 5.5% 生成した。また、S-1812-Ph-CH₂COOH はトマトの葉群でのみ検出され、成熟した果実では検出されなかった。

本剤のトマトにおける主要代謝経路は、フェニル環のプロペニルエーテルの加水分解であると考えられる。(参照 9)

(3) イチゴ

Phe-¹⁴C-ピリダリル及び Pro-¹⁴C-ピリダリルを葉面処理及び果実処理の場合、果実形成初期に 1 回、その後 1 週間間隔で 3 回、各 200g ai/ha 相当をイチゴ（品種：宝交早生）に計 4 回塗布した。また、土壤混和処理として、1 回の処理時（果実形成初期）に 800g ai/ha 相当を土壤に添加して混和した。葉面処理及び果実処理の場合、最終処理後、1 及び 7 日目に、土壤混和処理の場合、処理後 22 及び 28 日目に採取した検体を用いて、本剤のイチゴにおける植物体内運命試験を行った。

葉面処理区及び果実処理区では、最終処理 7 日後の葉及び果実からそれぞれ 308.0～326.7mg/kg 及び 2.727～4.502mg/kg の残留放射能が認められ、その 97～99% が未変化体であった。Phe-¹⁴C-ピリダリル処理区では代謝物として S-1812-DP が葉面処理区で 6.67mg/kg、果実処理区では 0.06mg/kg 検出された。処理葉及び果実から非処理葉及び果

実への放射能の移行はほとんど認められなかつた。土壤処理区では、根部、冠部、茎葉部及び果実から微量の放射能が検出されたが、残留放射能のほとんど(78.6~94.4%)が表層土壤(0~2cm)から検出(2.1~6.5mg/kg)された。

試験結果から、未変化体及びその代謝物の土壤から植物体への移行性及び処理植物部位から他の植物部位への移行性はほとんど認められなかつた。本剤はイチゴの果実、葉及び土壤において、若干、S-1812-DP及び極性化合物が生成するものの、ほとんど代謝されないと考えられる。(参照 10)

3. 土壤中運命試験

Phe-¹⁴C-ピリダリル、Pro-¹⁴C-ピリダリル及びPyr-¹⁴C-ピリダリルを200g ai/haの用量で畑地土壤(牛久)に散布後、180日間インキュベーションし、本剤の土壤中運命試験が行われた。

抽出性放射能残留成分(ERR)は経時的に減少し、180日後では71.2~87.9%に減少した。¹⁴CO₂は経時的に増加し、180日後には13.6~25.7%生成した。非抽出性放射能残留成分(RRR)も経時的に増加し、180日後には25.1~30.3%に増加した。

分解物としてS-1812-DP、S-1812-DP-Me及びHTFPが認められたが、添加放射能量の10%を超える分解物は認められなかつた。S-1812-DP及びS-1812-DP-Meは最大で添加放射能量の8.1及び8.0%が検出された。Pyr-¹⁴C-ピリダリル特有の分解物であるHTFPは処理後61日目に添加放射能量の6.5%に達した後、減少し、180日目には3.4%であった。これらは、さらに二酸化炭素まで無機化されるか、もしくは土壤に強固に結合した。消失半減期はPyr-¹⁴C-ピリダリル、Phe-¹⁴C-ピリダリル及びPro-¹⁴C-ピリダリルのそれぞれで93.3日、174.3日及び148.2日と計算された。

本剤は土壤中でフェニル環のプロペニルエーテルの開裂及び水酸基のメトキシ化が起こり、HTFPが生成するとしている。(参照 11)

4. 加水分解試験

Pyr-¹⁴C-ピリダリルをpH 5、pH 7、pH 9の各緩衝液に濃度を約4μg/Lになるように加え、25°Cにおいて30日間インキュベーションし、本剤の水中加水分解試験が行われた。

本剤は本試験条件下では顕著な分解は認められず、加水分解に対して安定であり、pH 5、7及び9において、処理30日後本剤は処理量のそれぞれ平均96.8、96.3及び95.8%であった。加水分解半減期は、pH 5で4.0年、pH 7で3.3年、pH 9で2.9年と算出された。(参照 12)

5. 水中光分解試験

Pyr-¹⁴C-ピリダリル及びPhe-¹⁴C-ピリダリルを滅菌緩衝液(pH7)及び滅菌フミン酸水溶液(pH7)(SHW)に濃度0.004μg/mlになるように加え、25±1°Cで光照射区では光源としてキセノンランプ(300~800nm)を用い、明12時間・暗12時間の周期で30日間、本剤の水中光分解試験が行われた。また、Pro-¹⁴C-ピリダリルについても同様の条件で、pH7緩衝液で14日間、SHWで7日間試験が行われた。

北緯35度、春における自然太陽光下の半減期は、Pyr-¹⁴C-ピリダリルで9.1日(pH7)、

3.5 日 (SHW) 、 Phe-¹⁴C-ピリダリルで 8.6 日 (pH7) 、 3.8 日 (SHW) 、 Pro-¹⁴C-ピリダリルで 5.8 日 (pH7) 、 4.0 日 (SHW) と推計された。

Pyr-¹⁴C-ピリダリル及び Phe-¹⁴C-ピリダリルの緩衝液における主要な光分解反応は、 S-1812-PYP 及び HTFP への分解であり、 S-1812-DP 及び S-1812-Ph-CH₂COOH への分解で留まるのは少量であった。 Pro-¹⁴C-ピリダリルの緩衝液における主要な光分解反応は、 3,3-ジクロロプロペノール及び 3,3-ジクロロプロペン酸の生成であり、その後マロン酸も生成した。 (参照 13~14)

6. 土壌残留試験

火山灰埴壤土、未固結堆積岩埴壤土及び未固結堆物地質埴壤土を用いて、ピリダリル及び 2 種類の代謝物 (S-1812-DP、S-1812-DP-Me) を分析対象化合物とした土壤残留試験 (容器内及び圃場) が実施されている。その結果は表 1 のとおりであり、推定半減期は、ピリダリルとして 78~361 日、ピリダリルと代謝物の合量として 82~361 日以上であった。 (参照 15)

表 1 土壌残留試験成績 (推定半減期)

試験	土壌	親化合物	親化合物+代謝物
容器内試験	火山灰埴壤土	118 日	270 日
	未固結堆積岩埴壤土	361 日	361 日以上
圃場試験	未固結堆物地質埴壤土	78 日	82 日
	未固結堆積岩埴壤土	245 日	255 日

注) 代謝物 ①S-1812-DP、②S-1812-DP-Me

7. 後作物残留性試験

はくさい及びだいこんを用いて、ピリダリル及びその代謝物 S-1812-DP を分析対象化合物とした後作物残留試験が実施されている。

その結果は表 2 のとおりであり、いずれの作物においても検出限界以下であった。 (参照 16)

表 2 後作物残留性試験結果

作物名 (栽培形態)(分析部位) 実施年度	試験 圃場数	剤型	使用量 (g ai/ha)	回数 (回)	PHI (日)	残留値(mg/kg)	
						ピリダリル	S-1812-DP
はくさい (露地) (茎葉) 2001年	1	SC	200	4	140	<0.01	<0.02
だいこん (露地) (葉部) 2001年	1	SC	200	4	140	<0.01	<0.02
だいこん (露地) (根部) 2001年	1	SC	200	4	140	<0.01	<0.02

注) ai : 有効成分量、 PHI : 最終使用から収穫までの日数、 SC : フロアブル

・全てのデータが検出限界以下の場合は検出限界値の平均に < を付して記載した。

8. 作物残留試験

キャベツ、はくさい、レタス、だいこん、ねぎ、なす、トマト、ピーマン、いちご、だいず、ブロッコリー、ミニトマト及びとうがらしを用いて、ピリダリルを分析対象化合物とした作物残留試験が実施されている。その結果は別紙2のとおりであり、最高値は、150g ai/haで1回散布し、最終散布後3日目に収穫したレタスの6.77mg/kgであったが、7日目、14日目にはそれぞれ1.64mg/kg、0.40mg/kgと減衰した。また、だいこんの葉部では各使用条件で0.24~4.22mg/kgが検出されたが、根部では、ほとんど検出限界以下であり、移行性及び土壤からの吸収はほとんどないものと考えられた。

作物残留試験結果から、ピリダリル（親化合物のみ）を暴露評価対象化合物として農産物から摂取される推定摂取量を表3に示した。

なお、本推定摂取量の算定は、登録又は申請された使用方法からピリダリルが最大の残留を示す使用条件で、全ての適用作物に使用され、加工・調理による残留農薬の増減が全くないと仮定の下に行った。（参照17~18,52）

表3 食品中より摂取されるピリダリルの推定摂取量

作物	残留値 (mg/kg)	国民平均		小児 (1~6歳)		妊婦		高齢者 (65歳以上)	
		ff (g/人日)	摂取量 (μg/人日)	ff (g/人日)	摂取量 (μg/人日)	ff (g/人日)	摂取量 (μg/人日)	ff (g/人日)	摂取量 (μg/人日)
大豆	0.02	56.1	1.12	33.7	0.67	45.5	0.91	58.8	1.18
大根類 (根)	1.42	45.0	63.90	18.7	26.55	28.7	40.75	58.5	83.07
大根類 (葉)	0.01	2.2	0.02	0.5	0.01	0.9	0.01	3.4	0.03
はくさい	0.18	29.4	5.29	10.3	1.85	21.9	3.94	29.9	5.38
キャベツ	0.03	22.8	0.68	9.8	0.29	22.9	0.69	23.1	0.69
ブロッコリー	0.05	4.5	0.23	2.8	0.14	46.7	2.34	4.1	0.21
レタス	1.45	6.1	8.85	2.5	3.63	6.4	9.28	4.2	6.09
ねぎ	0.82	11.3	9.27	4.5	3.69	8.2	6.72	11.5	9.43
トマト	1.24	24.3	30.13	16.3	20.21	25.1	31.12	25.0	31.00
ピーマン	0.54	4.4	2.38	2.0	1.08	1.9	1.03	3.7	2.00
なす	0.34	4.0	1.36	0.9	0.31	3.3	1.12	5.7	1.94
とうがらし	1.78	0.2	0.36	0.1	0.18	0.1	0.18	0.3	0.53
いちご	1.33	0.3	0.40	0.4	0.53	0.1	0.13	0.3	0.40
合計			123.98		59.15		98.23		141.95

注) ・ 残留値は、申請されている使用時期・使用回数の内、最大の残留を示す試験区の平均残留値を用いた（参照 別紙2）。

- ・「ff」：平成10年~12年の国民栄養調査（参照56~58）の結果に基づく農産物摂取量 (g/人日)
- ・「摂取量」：残留値及び農産物摂取量から求めたピリダリルの推定摂取量 (μg/人日)

9. 急性毒性試験

ラットを用いた急性経口毒性試験、急性経皮毒性試験、急性吸入毒性試験が実施されて

おり、本剤の急性経口 LD₅₀ はラットの雌雄で 5,000mg/kg 体重超、経皮 LD₅₀ はラットの雌雄で 5,000mg/kg 体重超、吸入 LC₅₀ はラットの雌雄で 2.01mg/L 超であった。

(参照 19~21)

10. 眼・皮膚に対する刺激性及び皮膚感作性

ニュージーランド白色ウサギを用いた眼一次刺激性試験及び皮膚一次刺激性試験を実施したところ、眼刺激性はごく軽度であり、皮膚刺激性は認められなかった。(参照 22~23)

モルモットを用いた皮膚感作性試験 (Maximization 法) を実施したところ、紅斑及び浮腫が認められ、感作率は 80% であり、強度の皮膚感作性が認められた。(参照 24)

11. 亜急性毒性試験

(1) 90 日間亜急性毒性試験 (イヌ)

ビーグル犬 (一群雌雄各 4 匹) を用いた強制経口 [原体 : 0、10、100 及び 300mg/kg 体重/日 (1000 mg/kg 体重/日)] 投与による 90 日間亜急性毒性試験が実施された。

300mg/kg 体重投与群の雄で呼吸異常 (呼吸促迫、喘鳴、腹式呼吸、呼吸困難など) 、ヘモグロビン量及びヘマトクリット値の減少、肺動脈壁肥厚、細動脈壁肥厚、副腎束状帯皮質細胞空胞化が、雌で尿素窒素の減少、肝実重量の増加、腎体重比重量 (「体重比重量」は、以下「比重量」という。) の増加、小葉中心性肝細胞肥大が、100mg/kg 体重/日以上投与群の雌雄で肺比重量の増加が、雄で血糖値の上昇が、雌で体重増加抑制、呼吸異常、カルシウム値の減少、肺動脈壁肥厚、細動脈壁肥厚、副腎束状帯皮質細胞空胞化、小葉中間帶肝細胞空胞化、腎近位尿細管褐色色素沈着が認められた。

死亡については、1000mg/kg 体重/日投与群で投与 2、3 日目に雌雄各 1 例死亡 (以後 1000mg/kg 体重/日投与群試験は中止した) 、300mg/kg 体重/日投与群で投与 38 日目に雌 1 例死亡、100mg/kg 体重/日投与群で投与 10 日目に雌 1 例が瀕死状態 (その後回復) となつた。死因は呼吸不全と考えられた。

本試験での無毒性量は雌雄で 10mg/kg 体重/日であると考えられる。(参照 25)

(2) 90 日間亜急性毒性試験 (ラット)

SD ラット (一群雌雄各 10 匹) を用いた混餌 [原体 : 0、100、1000 及び 2000ppm (雄 : 0、5.56、56.0 及び 111.3、雌 : 0、6.45、64.0 及び 128.6mg/kg 体重/日に相当)] 投与による 90 日間亜急性毒性試験が実施された。

2000ppm 投与群の雌 1 例が肝細胞壊死のため死亡した。

2000ppm 投与群の雌雄で総コレステロールの増加、心比重量の増加、肝臓の暗調化、小葉中心性肝細胞肥大が、雄でクレアチニンホスホキナーゼの減少、アルブミン/グロブリン比の増加、肝及び腎比重量の増加が、雌で卵巣間質腺細胞の細胞質空胞化が、雌で死亡 (1 例、肝細胞壊死) 、 γ -GTP²の増加、肝細胞単細胞壊死、副腎網状帯細胞の細胞質空胞化の増加傾向 (有意差なし) が、1000ppm 以上投与群の雌雄で体重増加抑制、肺における泡沫細胞の集簇の増加傾向 (有意差なし) が、雄で摂餌量の減少、脳及び肺比重量の増加

² : 檜山値等の略称は別紙 3 を参照 (以下同じ) 。