

I. 評価対象農薬の概要

1. 用途

除草剤

2. 有効成分の一般名

和名：ピリブチカルブ

英名：pyributicarb (ISO 名)

3. 化学名

IUPAC

和名：O-3-tert-ブチルフェニル=6-メトキシ-2-ピリジル(メチル)
チオカルバマート

英名：O-3-tert-butylphenyl 6-methoxy-2-pyridyl(methyl)
thiocarbamate

CAS (No.88678-67-5)

和名：O-[3-(1,1-ジメチルエチル)フェニル](6-メトキシ-2-ピリジニル)
=メチルカルバモチオエート

英名：O-[3-(1,1-dimethyletyl)phenyl](6-methoxy-2-pyridinyl)
=methylcarbamoithioate

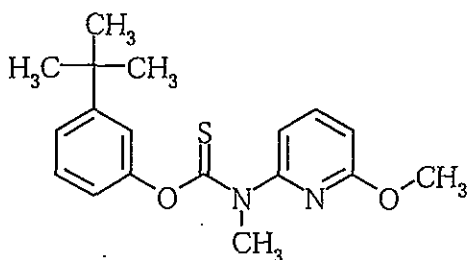
4. 分子式

$C_{18}H_{22}N_2O_2S$

5. 分子量

330.44

6. 構造式



7. 開発の経緯

ピリブチカルブは 1982 年に東ソー株式会社により開発されたチオカーバマート系除草剤であり、ノビエ、タマガヤツリ等の水田一年生雑草の生育を強く阻害する。雑草に対する詳しい作用機構は未解明であるが、植物体内の物質転流阻害あるいは老化促進等の作用が考えられている。日本では 1989 年に水稲への登録がなされている。諸外国では韓国で登録されている。今回、魚介類への残留基準値の設定が申請されている。

II. 安全性に係る試験の概要

各種運命試験（II. 1~4）は、ピリブチカルブのピリジン環の2位及び6位の炭素を¹⁴Cで標識したもの（[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ）及びベンゼン環を¹⁴Cで均一に標識したもの（[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ）を用いて実施された。放射能濃度及び代謝物濃度は特に断りがない場合、ピリブチカルブに換算した。代謝物/分解物略称及び検査値等略称は別紙1及び2に示されている。

1. 動物体内運命試験

(1) 血中濃度推移

Wistar ラット（一群雌雄各5匹）に[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを低用量（2 mg/kg 体重）または高用量（115 mg/kg 体重）で単回経口投与し、血中濃度推移について検討された。

血液及び血漿中放射能濃度推移は表1に示されている。

単回経口投与後の血液の最高濃度到達時間（ T_{max} ）は、低用量で4時間、高用量で12~24時間であり、最高濃度（ C_{max} ）は低用量投与群で0.222~0.546 µg/mL、高用量投与群で5.21~11.9 µg/mLであった。α相における推定半減期（ $T_{1/2}$ ）は低用量で7.78~10.2時間（投与後12時間）、高用量で30.7~37.6時間（投与後48時間）であり、性差は認められなかった。高用量群の T_{max} に遅れが認められたが、これは投与量増加に伴う吸収の遅れと推察された。両標識体とも、血液と血漿の T_{max} と C_{max} は、各投与量群の雌雄においてほぼ同じであった。（参照8）

表1 血液及び血漿中放射能濃度推移

試料	投与量	低用量				高用量			
	標識体	[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ		[ben- ¹⁴ C]ピリブチカルブ		[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ		[ben- ¹⁴ C]ピリブチカルブ	
	性別	雄	雌	雄	雌	雄	雌	雄	雌
血液	T_{max} (時間)	4	4	4	4	12	12	24	24
	C_{max} (µg/mL)	0.297	0.372	0.546	0.222	8.94	11.9	8.24	5.21
	$T_{1/2}$ (時間)	(α相)	7.78	10.2	3.01	4.86	30.7	37.6	—
(β相)		101	113	122	110	151	142	119	133
血漿	T_{max} (時間)	4	4	4	4	8	8	24	8
	C_{max} (µg/mL)	0.296	0.334	0.889	0.304	9.87	11.0	10.8	4.98

(2) 排泄（単回経口）

Wistar ラット（一群雌雄各5匹）に[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを低用量または高用量で単回経口投与し、排泄試験が実施された。投与後168時間の尿及び糞を経時的に採取し、放射能濃度を測定した。

投与後 168 時間の尿及び糞中排泄率は表 2 に示されている。

[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブを雌雄ラットに低用量で経口投与した際、体外への排泄は 48 時間後までにほぼ完了し、投与後 168 時間の尿中排泄は総投与放射能 (TAR) の 49.7~67.0%、糞中排泄は 31.5~49.5%TAR、体内残留は 1% TAR 以下であった。低・高用量投与群とも雌雄の排泄率に顕著な相違は認められなかった。

[ben-¹⁴C]ピリブチカルブの排泄は[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ投与群よりも速く、24 時間後までにほぼ完了し、投与後 168 時間の尿中排泄は投与量の 74.0~82.3%TAR、糞中排泄は 16.9~22.5%TAR、体内残留は 1%TAR 以下であった。低用量及び高用量投与群とも雌雄の排泄率に顕著な相違は認められなかった。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ投与群は、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ投与群に比べ尿中排泄率が高かった。両標識体投与群間に認められた排泄パターンの相違は、それぞれの標識体に由来する代謝物が異なることに起因するものと考えられた。(参照 8)

表 2 投与後 168 時間の尿及び糞中排泄率 (%TAR)

投与量	低用量				高用量			
	雄		雌		雄		雌	
性別								
試料	尿	糞	尿	糞	尿	糞	尿	糞
[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ	61.2	36.2	67.0	31.5	49.7	49.5	51.2	48.9
[ben- ¹⁴ C]ピリブチカルブ	82.3	16.9	82.2	16.9	74.0	22.5	75.0	21.2

(3) 胆汁中排泄

胆管カニューレションした Wistar ラット (一群雄各 5 匹) に[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブを低用量で単回経口投与し、投与後 48 時間の胆汁、尿及び糞を経時的に採取し、胆汁中排泄試験が実施された。

投与後 48 時間の胆汁、尿及び糞中排泄率は表 3 に示されている。

投与後 48 時間の胆汁中排泄は 26.2%TAR であり、尿、胆汁、消化管内容物の合計は 70.7%TAR であった。胆汁中排泄物は腸管から再吸収をうけ、腸肝循環しているものと考えられた。(参照 8)

表 3 投与後 48 時間の胆汁、尿及び糞中排泄率 (%TAR)

標識体	胆汁	尿	糞	消化管内容物
[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ	26.2	36.3	27.3	8.2

(4) 体内分布

Wistar ラット (一群雌雄各 5 匹) に[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは

[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを低用量で単回経口投与し、投与後 168 時間まで経時的に動物をと殺し、体内分布試験が実施された。

主要組織における残留放射能濃度は表 4 に示されている。

いずれの投与群においても、投与 4 時間後では、小腸及び胃を除くと腎臓、肝臓及び褐色脂肪での放射能濃度が高かった。他の組織は血漿と同程度かそれよりも低い濃度を示した。その後、いずれの組織も経時的に減少し、投与 168 時間後では、血液、肝臓、白色脂肪、腎臓及び脾臓に、0.01~0.07 µg/g であり、その他の組織では 0.01 µg/g 以下あるいは検出限界未満であった。両標識体とも、雌雄で顕著な相違は認められなかった。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ投与群では[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ投与群と比較して、雄の投与 4 時間後で血液中の濃度が高い傾向を示したが、他の組織には顕著な相違は認められなかった。また、投与 8 時間以後の消失が[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブより速い傾向が認められた。(参照 8)

表 4 主要組織における残留放射能濃度(µg/g)*

標識体	性別	T _{max} 付近 (4 時間後)	最終試料採取時間 (168 時間後)
[pyr- ¹⁴ C] ピリブチカルブ	雄	小腸(3.41), 腎臓(1.75), 肝臓(1.54), 胃(1.11), 褐色脂肪(0.62), 血漿(0.40), 血液(0.31)	肝臓(0.05), 血液(0.04), 腎臓(0.02), その他(0.01 以下)
	雌	小腸(2.09), 腎臓(1.64), 肝臓(1.08), 胃(0.91), 褐色脂肪(0.54), 血漿(0.39), 血液(0.35)	血液(0.07), 肝臓(0.06), 腎臓(0.03), 白色脂肪(0.02), 肺(0.02), その他(0.01 以下)
[ben- ¹⁴ C] ピリブチカルブ	雄	腎臓(2.30), 小腸(2.07), 肝臓(1.71), 胃(0.94), 血漿(0.78), 褐色脂肪(0.52), 血液(0.52)	白色脂肪(0.03), 血液(0.02), 肝臓(0.01), その他検出限界以下
	雌	小腸(2.07), 腎臓(1.70), 肝臓(0.99), 胃(0.83), 褐色脂肪(0.66), 白色脂肪(0.37), 血漿(0.33), 副腎(0.30), 血液(0.25),	白色脂肪(0.04), 血液(0.02), 肝臓(0.01), 脾臓(0.01), その他検出限界以下

*: 血液及び血漿中濃度はµg/mL

(5) 反復投与後の分布・代謝・排泄

Wistar ラット (一群雌雄各 5 匹) に[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブを低用量で 21 日間反復強制経口投与し、毎回投与 24 時間後及び 21 回 (最終) 投与後 0~168 時間まで、定期的に採取した試料を用いて薬物動態が検討された。

最終投与後の血中放射能濃度推移は表 5、反復投与後 168 時間までの尿及び糞中排泄率は表 6、反復投与後の主要組織における残留放射能濃度は表 7 に示されている。

毎回投与 24 時間後における血中濃度は投与回数に伴い上昇し、20 回投与後に雄で 1 回投与後の血中濃度の 8 倍、雌で 9 倍を示してほぼ定常状態に達した。21 回投与後の血中濃度は投与 2 時間後に最高濃度を示した。その後 12 時間までの $T_{1/2}$ が雄 33.4 時間、雌 28.0 時間、24 時間から 168 時間までの $T_{1/2}$ が雄 236 時間、雌 203 時間で消失した。雌では毎回投与 24 時間後における血中濃度が雄の 1.2~1.5 倍の濃度で推移し、21 回投与後の血中濃度は雄の 1.3~1.5 倍の濃度を示したが、 $T_{1/2}$ には顕著な相違は認められなかった。

反復投与期間中の尿、糞への排泄率は、雄で 3 回以後、雌で 6 回以後ほぼ一定で、単回投与時と同様に尿中が主要排泄経路であった。

最終投与 24 時間後における組織中濃度は、雌雄ともに視神経で高く、血漿中濃度の 19 (雌)~29 (雄) 倍であった。最終投与 600 時間後では脾臓及び血液が他の組織に比して高かった。雌雄間に顕著な相違は認められなかった。(参照 8)

表 5 最終投与後の血中放射能濃度推移

性別	雄	雌
T_{max} (時間)	2	2
C_{max} ($\mu\text{g/mL}$)	1.04	1.43
$T_{1/2}$ (時間)(投与 2~12 時間後)	33.4	28.0
$T_{1/2}$ (時間)(投与 24~168 時間後)	236	203

表 6 反復投与後 168 時間までの尿及び糞中排泄率(%TAR)

標識体	投与量 (mg/kg 体重)	性別	尿	糞
[pyr- ^{14}C]ピリプチカルブ	2	雄	64.6	37.0
		雌	62.6	32.9

表 7 反復投与後の主要組織における残留放射能濃度($\mu\text{g/g}$)

標識体	性別	24 時間後	600 時間後
[pyr- ^{14}C]ピリプチカルブ	雄	視神経(5.0), 肝臓(1.18), 白色脂肪(1.01), 血液(0.84), 腎臓(0.55), 褐色脂肪(0.33), 皮膚(0.31), 大腸(0.30), 脾臓(0.29), 肺(0.28), 小腸(0.28), 坐骨神経(0.19), 血漿(0.17)	血液(0.16), 脾臓(0.16), その他(0.1未満)
	雌	視神経(4.34), 肝臓(1.40), 血液(1.26), 白色脂肪(0.87), 腎臓(0.78), 脾臓(0.49), 甲状腺(0.42), 肺(0.39), 褐色脂肪(0.30), 皮膚(0.30), 卵巣(0.25), 外涙腺(0.23), 大腸(0.23), 副腎(0.23), 血漿(0.23)	脾臓(0.23), 血液(0.18), その他(0.1未満)

(6) 代謝物同定・定量

Wistar ラット（一群雌雄各 3 匹）に [pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは [ben-¹⁴C-ピリブチカルブ]を低用量で単回経口投与 [1. (2)] または [pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ低用量で 21 回（1 回/日、21 日間）連続投与後、0~24 時間後 [1. (5)] の尿及び糞、雄ラットに [pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ単回投与後 0~24 時間後の胆汁 [1. (3)]、また、Wistar ラット（一群雌雄各 3 匹）に [pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ及び [ben-¹⁴C]ピリブチカルブを低用量で単回経口投与後 8 時間までの血漿と投与 4 時間後の肝臓及び腎臓 [1. (2) 及び (4)] を用いて、代謝物同定・定量試験が実施された。

尿、糞、胆汁、血漿、腎臓及び肝臓中における代謝物は表 8 に示されている。

投与 4 時間後の肝臓には未変化体が認められたが、(0.1~0.2%TAR)、血漿中にはいずれの時間においても未変化体は認められなかった。このことから、消化管から吸収されたピリブチカルブは肝臓で代謝を受け、尿及び胆汁を介して排泄されるものと考えられた。一方、糞中には未吸収のピリブチカルブに由来すると考えられる未変化体 (1.7~6.2%TAR) が認められた。

尿中の主要代謝物として、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ投与群では F が、[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ投与群では B、C 及び D の他、未同定代謝物として MB-2、MB-3 等が検出された。糞中では、B 及び E を始めとする種々の代謝物が検出された他、胆汁、血漿、腎臓及び肝臓からも数種類の代謝物が低濃度ながら検出された。

ラットに投与されたピリブチカルブの主要代謝経路は、チオカーバメート部位の加水分解とそれに引き続くグルタチオン抱合、システイン抱合体の生成及び縮合（閉環によるチアゾリン環形成）による F の生成、同部位の加水分解による 3-*tert*-ブチルフェノール (B) の生成に引き続き、*tert*-ブチルフェノールの酸化による C 及び E の生成であると考えられた。（参照 8、9）

表 8 尿、糞、胆汁、血漿、腎臓及び肝臓中における代謝物(%TAR)

標識体	投与量・投与条件	性別	試料	ピリブチカルブ	代謝物
[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ	低用量・単回投与	雄	尿	—	F(24.9), H(9.2), MP9(4.7), MP1(3.8), MP8(2.6), G(1.9), MP5(1.5), MP4(1.3)
			糞	5.2	E(1.9), MP8(1.7), F(1.5), H(1.3), MP5(1.1), MP7(1.1), MP3(1.0), MP2(0.8), MP17(0.8), MP4(0.6)
			胆汁	—	MP3(4.4), F(3.0), H(1.6), MP8(0.9), MP7(0.8), MP6(0.5), MP13(0.5), MP14(0.5)

			血漿	—	MP8(0.1), H(0.1)		
			腎臓	—	MP8(0.3), H(0.1), MP5(0.04)		
			肝臓	0.1	H(0.3), MP8(0.2), E(0.1), F(0.1), MP17(0.1)		
		雌	尿	—	F(29.1), H(7.7), G(2.9), MP1(2.9), MP8(2.9), MP9(2.7), MP4(1.6), MP5(1.0),		
			糞	4.0	E(2.5), MP8(2.2), H(0.7), MP2(0.7), MP7(0.9), MP5(0.7), F(0.6), MP3(0.6), MP4(0.5), MP17(1.1)		
			血漿	—	MP8(0.1), H(0.1)		
			腎臓	—	MP8(0.2), H(0.1), MP5(0.04)		
			肝臓	0.1	E(0.04*), H(0.2), F(0.1), MP8(0.1),		
			雄	尿	—	F(34.7), H(6.4), MP1(3.7), MP8(2.9), MP9(2.8), G(1.3), MP5(1.3), MP4(0.9)	
				糞	1.7	MP8(4.4), E(2.9), MP5(2.4), F(1.5), H(1.2), MP7(1.2), MP17(1.2), MP4(0.8), MP3(0.7), MP2(0.6)	
		尿		—	F(27.4), H(4.8), MP1(3.2), MP8(2.5), G(2.0), MP4(1.6), MP9(1.2), MP5(1.1)		
		糞		6.1	E(2.5), MP8(2.5), MP17(2.0), MP5(1.0), MP2(0.8), MP7(0.8), F(0.7), H(0.7), MP4(0.7), MP3(0.5)		
		[ben- ¹⁴ C] ピリブチ カルブ	低用量・ 単回投与	雄	尿	—	C(45.4)**, MB3(38.6), MB2(22.4), D(15.1)**, MB1(7.3), B(5.9)**, MB4(1.5)
					糞	3.0	B(3.1), E(2.6), C(1.0), D(0.9), FB1(0.6)
血漿	—				MB4(0.7), MB3(0.5), MB2(0.3), MB1(0.05), D(0.04)		
腎臓	—				MB3(0.3), MB4(0.2), MB2(0.1), MB1(0.04)		
肝臓	0.2				B(0.7), MB3(0.4), MB4(0.3), C(0.2), D(0.2), MB1(0.1),		
雌	尿			—	C(46.0)**, MB3(40.4), B(15.2)**, MB4(7.5), UB1(6.7), D(3.7)**,		
	糞			6.2	E(2.2), B(1.8), C(0.3), D(0.2), FB1(0.2)		
	血漿			—	MB4(0.3), MB3(0.1), D(0.04), MB2(0.02)		
	腎臓			—	MB4(0.3), MB3(0.2), B(0.1), D(0.02)		
	肝臓			0.2	B(0.4), D(0.2), MB3(0.2), MB4(0.2), C(0.1), MB1(0.1)		

- ・MP、MB、UB 及び FB はいずれも未同定代謝物
- ：検出限界未満
- *：2 匹の平均
- **：β-グルクロニダーゼ処理後の値。その他の尿及び胆汁中代謝物の値は処理前の値。
- ・血漿中代謝物はいずれも投与 4 時間後の値

(7) 血球中代謝物分析

反復投与後の組織分布の試験[1. (5)]において、血液中の放射能の消失が、単回投与に比べて緩慢であった。最終投与 168 時間後に血漿中には放射能は検出されなかったことから、血中からの消失の遅れは、血球に移行した放射能によるものと考え、同試験の最終投与 168 時間後の血液から分離した赤血球中の放射能を分析した。

血球を内容物と膜に分け、放射能を測定した結果、内容物に 98.0%が認められた。この有機溶媒抽出後残渣に、92.3%の放射能が認められたことから、存在形態として赤血球中蛋白質との結合が考えられた。(参照 10)

(8) 胎盤通過性試験

Wistar ラット（一群雌各 5 匹）の妊娠 12 または 18 日に[pyr-¹⁴C]ピリプチカルブを低用量で単回強制経口投与し、投与 4 及び 24 時間後にと殺し採取した組織/器官中の放射能を分析した。

主要組織における残留放射能濃度は表 9 に示されている。

妊娠 12 及び 18 日ともに胚/胎児 1 匹当たりの移行率は 0.01%TAR だったことから、ピリプチカルブまたはその代謝物の胚/胎児への移行性は低いと考えられた。(参照 8)・

表 9 主要組織における残留放射能濃度(μg/g)

妊娠 日数	4 時間後	24 時間後
12 日	腎臓(1.39), 肝臓(1.02), 血漿(0.30), 血液(0.29)	肝臓(0.32), 腎臓(0.17), 血液(0.15), 血漿(0.08), 肺(0.08)
	胎盤(0.09), 羊水(0.03), 胚(ND)	胎盤(0.05), 羊水(0.02), 胚(0.02)
18 日	腎臓(0.89), 肝臓(0.77), 乳腺(0.33), 血漿(0.25), 血液(0.23)	肝臓(0.40), 腎臓(0.25), 乳腺(0.20), 血液(0.16), 肺(0.11), 卵巣(0.09), 血漿(0.07)
	胎児肝臓(0.06), 胎児血液(0.05), 胎児腎臓(0.05), 胎児(0.04), 胎児肺(0.04)	胎児血液(0.05), 胎児消化管(0.05), 胎児(0.04), 胎児肝臓(0.04), 胎児腎臓(0.04)

ND：検出限界以下

2. 植物体内運命試験

(1) 水稻における吸収移行性試験

[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを用いて、水稻（品種：初星）の水耕処理及び土耕処理における吸収移行性試験が実施された。

水耕処理①：[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ 0.2 µg/mL または 2 µg/mL を含む水耕液に 3~4 葉期の水稻根部を浸漬し、ピリブチカルブの吸収移行性を 4 日間観察した。処理 2 及び 6 時間後、1 及び 4 日後に稲体を採取し、茎葉部と根部に分けて検体とした。

水耕処理②：[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ 2 µg/mL を含む水耕液に 3~4 葉期の水稻を浸漬し、ピリブチカルブの吸収移行性を 4 日間観察した。それぞれ根部のみの浸漬（根部処理区）及び茎葉基部（根部より上位約 1cm）までの浸漬（根部・茎葉基部処理区）を行った。処理 2 及び 6 時間後、1 及び 4 日後に稲体を採取し、茎葉部（基部、上部）及び根部に分けて検体とした。また、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ 1 µg/mL を含む水耕液に 3~4 葉期の水稻根部を 48 時間浸漬した後、茎葉部を採取して検体とし、代謝物を推定した。

土耕処理：3~4 葉期の水稻を移植した土壤に [pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは [ben-¹⁴C]ピリブチカルブ 2 µg/mL を含む水を加え、ピリブチカルブの吸収移行性を 4 日間観察した。処理 2 及び 6 時間後、1 及び 4 日後に稲体を採取し、茎葉基部、茎葉上部及び根部に分けて検体とした。また土耕処理した水稻の茎葉部における代謝物の同定も実施した。

水耕処理①における放射能分布は表 10 に示されている。茎葉部及び根部への放射能の吸収、移行量には濃度依存性と経時的な増加が認められた。

表 10 水耕試験①における放射能分布(mg/kg)

標識体	[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ			
	0.2 µg/mL		2 µg/mL	
部位	茎葉部	根部	茎葉部	根部
処理 2 時間後	0.05	9.29	0.37	44.2
4 日後	0.94	32.9	5.80	127

水耕処理②における放射能分布は表 11 に示されている。標識体、処理法にかかわらず、植物体各部位への吸収、移行は経時的に増加した。処理 4 日後の茎葉部には、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理においては親化合物が存在したが、他に確認された代謝物はなかった。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理においては親化合物の他、代謝物 B、C、I、J 及び K が存在した。

表 11 水耕試験②における放射能分布(mg/kg)

標識体	[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ				
処理区	根部処理区		根部・茎葉基部処理区		
部位	茎葉基部	根部	茎葉上部	茎葉基部	根部
処理 2 時間後	0.37	44.2	0.24	42.2	82.5
処理 4 日後	5.80	127	13.0	78.2	288
標識体	[ben- ¹⁴ C]ピリブチカルブ				
処理区	根部処理区		根部・茎葉基部処理区		
部位	茎葉基部	根部	茎葉上部	茎葉基部	根部
処理 2 時間後	1.2	66.2	0.40	59.0	71.4
処理 4 日後	7.97	315	3.05	71.3	358

土耕処理における放射能分布は表 12 に示されている。両標識体とも、各部位への吸収、移行は経時的に増加した。処理 4 日後の水稻茎葉部には、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理においては親化合物 5.30 mg/kg (茎葉中全残留放射能 (TRR) の 67.4%) と 6 種類の未同定代謝物が存在した (0.5~2.3%TRR)。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理においては親化合物 6.80 mg/kg (75.4%TRR) の他、代謝物 B、C、I、J 及び 1 種類の未同定代謝物が存在した (1.1~5.4%TRR)。(参照 11、12)

表 12 土耕処理における放射能分布(mg/kg)

標識体	[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ			[ben- ¹⁴ C]ピリブチカルブ		
部位	茎葉上部	茎葉基部	根部	茎葉上部	茎葉基部	根部
処理 2 時間後	0.57	88.3	10.1	0.77	31.5	12.3
処理 4 日後	7.87	60.4	73.4	9.02	74.1	76.2

(2) 水稻における植物体内運命試験

3~4 葉期の水稻 (品種: 初星) を 1/2,000 のワグネルポットに移植した後、表面水を除き、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ及び[ben-¹⁴C]ピリブチカルブの 2 µg/mL 水溶液を約 600 g ai/ha となるように処理し、処理 30 及び 110 日後 (収穫期) に検体を採取して、植物体内運命試験が実施された。水稻は温室内で栽培した。

水稻試料中における放射能分布は表 13 に示されている。水稻全体での放射能濃度は、両標識体処理区ともに経時的に減少した。

[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理 30 日後の茎葉部の残留放射能の化学形態は、不溶性成分が 56.2%TRR を占めた。また、TLC 分析から、親化合物が 2.4%TRR (0.029 mg/kg)、複数の未同定代謝物 (非抱合体) が 7.2%TRR 及び原点物質 (約 25%TRR) が認められた。また、収穫期には不溶性成分が

56.8%TRR を占めた他に TLC 分析から、複数の未同定代謝物 (9.2%TRR) 及び原点物質 (21.5%TRR) が認められた。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理 30 日後の茎葉部の抽出画分 (53.0%TRR) から親化合物が 3.8%TRR (0.071 mg/kg) の他、代謝物 B 及び C が 1.8 及び 3.1%TRR 認められた。その他大部分は極性代謝物及び非抽出画分 (47.0%TRR) であった。[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区及び[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区の収穫期の茎葉部には親化合物は認められなかったが、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区から 1.6~5.3%TRR の 3 個の未同定代謝物及び[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区から代謝物 B (1.1%TRR) 及び C (4.5%TRR) が認められた。その他大部分が極性代謝物及び不溶性成分であった。

両標識体処理区において、収穫期の玄米中放射能の大部分はでんぷんとして存在しており、ピリブチカルブは分解された後、生体内物質代謝経路に取り込まれ、植物構成成分に変換されたものと考えられた。(参照 11~13)

表 13 水稲試料中における放射能分布(mg/kg)

標識体	[pyr- ¹⁴ C]ピリブチカルブ							
	総残留放射能	根部	茎葉基部	茎葉上部	止め葉	稲わら	もみ殻	玄米
処理 30 日後	1.99(0.40)	1.78	3.80	1.20	/	2.14	/	/
収穫期	0.86(2.14)	1.72	1.61	0.78	0.66	0.94	0.15	0.14
標識体	[ben- ¹⁴ C]ピリブチカルブ							
	総残留放射能	根部	茎葉基部	茎葉上部	止め葉	稲わら	もみ殻	玄米
処理 30 日後	3.54(0.82)	3.27	6.33	1.88	/	3.80	/	/
収穫期	0.80(2.05)	1.95	1.45	0.59	0.25	0.73	0.1	0.12

注) ()内は%TAR 斜線：試料採取せず

3. 好氣的土壤中運命試験

(1) 好氣的湛水土壤中運命試験

[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを銹質・埴壤土 (山口) 及び火山灰・軽埴土 (茨城) に乾土当たり 4 mg/kg となるように添加し、30℃、暗条件で 18 週間インキュベートし、好氣的湛水条件下における土壤中運命試験が実施された。

土壌より抽出された放射能は経時的に減少し、処理 18 週後に茨城土壌で 43.7~44.4%TAR、山口土壌で 73.0~78.9%TAR となった。試験終了時の累積 CO₂ 発生量は茨城土壌で 14.2~20.2%TAR、山口土壌で 5.2~6.2%TAR であった。

親化合物は処理 2 週後には 40.8~61.5%TAR 存在したが、処理 18 週後には

茨城土壌で 10.7~11.2%TAR、山口土壌で 1.9~5.2%TAR であった。分解物は、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では両土壌で分解物 E が存在し、最大値は 20.2~68.3%TAR であった。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では両土壌で分解物 B 及び E が存在し、B は最大で 7.7~16.7%TAR、E は最大で 25.0~66.1%TAR であった。

ピリブチカルブの湛水条件における推定半減期は茨城土壌で 43.6~45.4 日、山口土壌で 12.2~12.5 日と算出された。(参照 14)

(2) 好氣的畑地土壌中運命試験

[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを鉍質・埴壤土(山口)及び火山灰・埴壤土(茨城)に乾土当たり 4 mg/kg となるように添加し、30℃、暗条件で 12 週間インキュベートし、好氣的畑地条件下における土壌中運命試験が実施された。

土壌より抽出された放射能は処理 1 週後の 63.9~76.9%TAR から処理 12 週後に茨城土壌で 16.8%TAR、山口土壌で 14.6~14.8%TAR まで減少した。非抽出性放射能及び CO₂ の発生量は徐々に増加し、試験終了時の CO₂ 発生量は、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では茨城土壌で 22.8 %TAR、山口土壌で 27.9%TAR、[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では茨城土壌で 49.9 %TAR、山口土壌で 53.4%TAR に達した。

親化合物は経時的に減少し、処理 12 週後には茨城土壌で 9.2~12.9 %TAR、山口土壌で 8.2~9.3%TAR であった。分解物は、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では分解物 E が存在したが、両土壌でいずれの時期も 0.7%TAR 以下であった。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では両土壌で分解物 B 及び E が存在したが、いずれも 0.9%TAR 以下であった。

ピリブチカルブの畑地条件における推定半減期は茨城土壌で 15.6~16.4 日、山口土壌で 13.3~13.4 日と算出された。(参照 15)

(3) 嫌氣的土壌中運命試験

[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブまたは[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを鉍質・埴壤土(山口)及び火山灰・軽埴土(茨城)に乾土当たり 4 mg/kg となるように添加し、30℃、暗条件で 18 週間インキュベートし、嫌氣的湛水条件下における土壌中運命試験が実施された。

土壌より抽出された放射能は処理 2 週後では 85.7~93.7%TAR であったが、処理 18 週後に[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では茨城土壌及び山口土壌でそれぞれ 68.7 及び 67.4%TAR、[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では茨城土壌及び山口土壌でそれぞれ 81.8 及び 78.4%TAR であった。標識位置、土性に関わらず CO₂ の発生は認められなかった。

処理 18 週後には親化合物は茨城土壌で 13.9~18.1%TAR、山口土壌で 7.3~11.2%TAR であった。分解物は、[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では分解物

E が存在し、最大値が 36.8~66.7%TAR であった。[ben-¹⁴C]ピリブチカルブ処理区では両土壤で分解物 B 及び E が存在し、それぞれ最大値が 8.0~12.2 及び 47.4~74.7%TAR であった。

ピリブチカルブの嫌氣的湛水条件における推定半減期は茨城土壤で 44.6~46.1 日、山口土壤で 15.6~16.5 日と算出された。(参照 16)

(4) 土壤吸着試験

5 種類の国内土壤 [火山灰・軽埴土 (茨城)、火山灰・シルト質埴壤土 (茨城)、洪積・埴壤土 (大阪)、中粗粒黄色土大代統・砂質埴壤土 (岡山) 及び灰色低地土・砂壤土 (宮崎)] を用いた土壤吸着試験が実施された。

Freundlich の吸着係数 K_{ads} は 48.9~351、有機炭素含有率により補正した吸着係数 K_{oc} は 1,430~8,530 であり、ピリブチカルブの土壤吸着性は高く、土壤中での移動性は極めて小さいと考えられた。(参照 17)

(5) 土壤溶脱性試験

2 種類の国内土壤 [砂壤土 (山口)、埴壤土 (茨城)] を充填したカラム (内径 10 cm × 31 cm) に [pyr-¹⁴C]ピリブチカルブを 886 µg (1 kg ai/ha に相当) 添加し、4L の蒸留水を 200 mL/日の割合で滴下して土壤溶脱性試験が実施された。

山口土壤では 93.8%TAR が処理部に留まり、溶出液中には 1%TAR の放射能が検出された。茨城土壤では処理部に検出された放射能は 103%TAR であり、溶出液中の放射能は検出限界未満であった。(参照 18)

4. 水中運命試験

(1) 加水分解試験

物理化学的性状試験結果から、pH 4、7 及び 9 の 25°C におけるピリブチカルブの加水分解半減期は 1 年以上であったため、加水分解試験を省略した。

(2) 水中光分解試験 (蒸留水及びアセトン水)

[pyr-¹⁴C]ピリブチカルブを蒸留水及び 2%アセトン水に 0.2 µg/mL の用量で添加し、自然太陽光下で 28 日間照射して水中光分解試験が実施された。

太陽光下において蒸留水中のピリブチカルブは速やかに減衰し、推定半減期は 2 日であった。2%アセトン水溶液中では分解速度が更に加速され、推定半減期は約 1 日で 7 日後には検出されなかった。ピリブチカルブは暗所条件での蒸留水中は、安定であり、28 日後で約 1~2%の分解であった。(参照 19)

(3) 水中光分解試験 (蒸留水及び自然水) ①

[ben-¹⁴C]ピリブチカルブを滅菌蒸留水 (pH 6.30) 及び滅菌自然水 (神奈川県酒匂川、pH 8.07) に 0.061 (滅菌自然水) または 0.060 (滅菌蒸留水)