

農薬の物理的・化学的性状測定結果

(株)日曹分析センター
小田原事業所 第一研究部



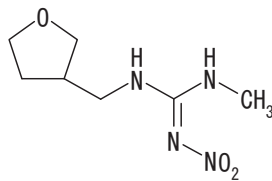
準拠したGLP規則
 「農薬の毒性及び残留性に関する試験の適正実施について」(平成11年10月1日付け)
 11農産第6283号農林水産省農産園芸局長通知、最終改正 平成20年3月31日 19消安第14968号

測定項目

物理化学的性状試験の種類	農薬名	測定温度 (°C)	測定方法	OECDテストガイドライン
蒸気圧	ジノテフラン	10・20・30	気体流動法	104
オクタノール/水 分配係数 P_{ow}	ジノテフラン	10・20・30	フラスコ振とう法	107
	フェニトロチオン	10・30	フラスコ振とう法	
水溶解度	ジノテフラン	10・30	フラスコ法	105
	フェニトロチオン	10・30	カラム溶出法	

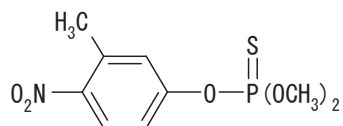
測定対象農薬1

化合物名: ジノテフラン (Dinotefuran)
 化学名: 1-Methyl-2-nitro-3-(tetrahydro-3-furylmethyl)guanidine
 分子式: $C_7H_{14}N_4O_3$
 分子量: 202.21
 CAS No.: 165252-70-0
 ロット番号: EPN6553
 NCAS検索番号: STD-1203
 純度: 100.0% (情報元: 入手先検査成績書)
 有効期限: 2015年4月
 保管状態: 褐色ガラス瓶中冷蔵で保管
 外観: 白色結晶粉末
 入手日: 2010年10月5日
 入手先: 和光純薬工業株式会社
 構造式:



測定対象農薬2

化合物名: フェントロチオン (Fenitrothion)
 化学名: *O,O*-Dimethyl *O*-4-Nitro-*m*-tolyl Phosphorothioate
 分子式: $C_9H_{12}NO_5PS$
 分子量: 277.23
 CAS No.: 122-14-5
 ロット番号: KWR2822
 NCAS検索番号: STD-1204
 純度: 99.1% (情報元: 入手先検査成績書)
 有効期限: 2012年8月
 保管状態: 褐色ガラス瓶中冷蔵で保管
 外観: 黄色澄明の液体
 入手日: 2010年10月5日
 入手先: 和光純薬工業株式会社
 構造式:



蒸気圧の測定

ジノテフランの蒸気圧

OECDテストガイドライン104: 気体流動法

測定推奨範囲 10^{-5} Pa \sim 10³Pa (0 \sim 50 $^{\circ}$ C)

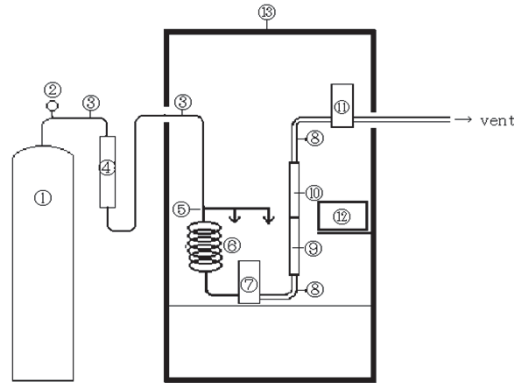
予測再現制度 \sim 50%

**ガイドライン中に記載されている測定法で
最も低い蒸気圧まで対応できる測定法**

ジノテフランの蒸気圧

OECDテストガイドライン104: 気体流動法

装置の概要



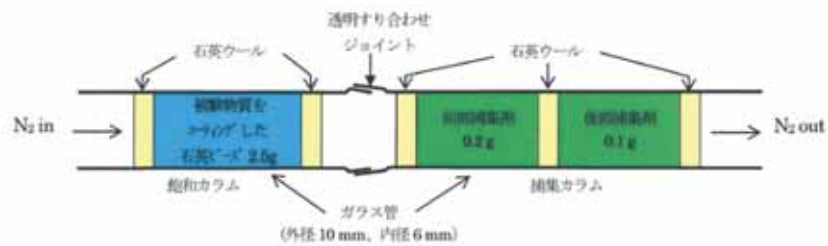
- ① N₂ガスボンベ
- ② 圧力調整弁
- ③ 銅管
- ④ ガス乾燥管
- ⑤ チューブクロス(分岐)
- ⑥ 熱交換カラム(銅管)
- ⑦ 流量計&ニードルバルブ
- ⑧ シリコンチューブ
- ⑨ 飽和カラム
- ⑩ 捕集カラム
- ⑪ 湿式ガスメーター(積算流量計)
- ⑫ サーモレコーダー
- ⑬ 恒温槽

⑤の分岐により 熱交換カラムから湿式ガスメーターまでを3連でセット

ジノテフランの蒸気圧

OECDテストガイドライン104: 気体流動法

飽和カラムおよび捕集カラムの模式図



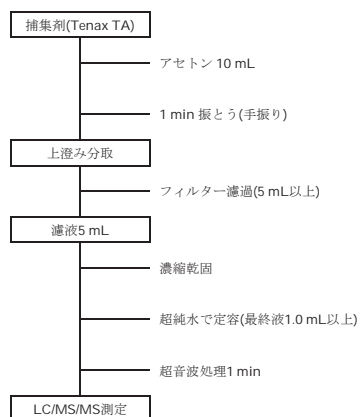
飽和カラムと捕集カラムは、専用のガラス管を用い、擦り合せて連結した。
被験物質をコーティングした石英ビーズと捕集剤の距離は可能な限り短くした。

捕集剤からジノテフランを抽出し、捕集量を確認

ジノテフランの蒸気圧

OECDテストガイドライン104: 気体流動法

捕集剤からの抽出およびLC/MS/MSへの注入までのフロー



ジノテフランの蒸気圧

OECDテストガイドライン104: 気体流動法

例) ジノテフラン 30℃

• 捕集量 (30℃、30 mL/min)

試料No.	最終液量 (mL)	希釈倍率	ピーク面積	検出濃度 (ng/mL)	捕集量* (g)
30-Front-1	5.0	2	23857	0.4434	4.434E-09
30-Front-2	5.0	2	26326	0.4904	4.904E-09
30-Front-3	5.0	2	39898	0.7488	7.488E-09
30-Back-1	2.0	2	3046	< LOQ	0
30-Back-2	2.0	2	2343	< LOQ	0
30-Back-3	2.0	2	2424	< LOQ	0

• 検量線

濃度 (ng/mL)	ピーク面積
0.1000	4132
0.5000	18452
1.000	38790
2.000	72017
5.000	185491

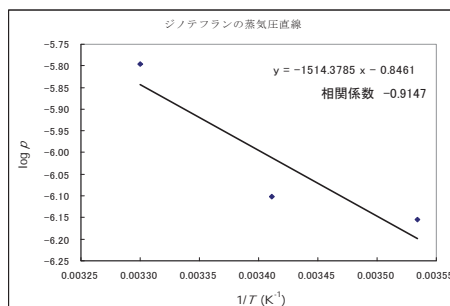
< LOQ: 定量下限未満、 *: 定量下限未満のときは、捕集量を0とした。

• 30℃でのジノテフラン蒸気圧

試料No.	総流量 (m ³)	捕集量 W (g)	T (K)	R (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	M (g · mol ⁻¹)	P			
						個別 (Pa)	平均値 (Pa)	標準偏差 (Pa)	相対標準偏差 (%)
30-1	0.04361	4.434 × 10 ⁻⁹	303.05	8.314	202.21	1.27 × 10 ⁻⁶	1.6 × 10 ⁻⁶	5.0 × 10 ⁻⁷	31
30-2	0.04320	4.904 × 10 ⁻⁹				1.41 × 10 ⁻⁶			
30-3	0.04431	7.488 × 10 ⁻⁹				2.11 × 10 ⁻⁶			

ジノテフランの蒸気圧

OECDテストガイドライン104: 気体流動法



試験温度 T		$1/T$ (K^{-1})	蒸気圧 p			$\log p$
($^{\circ}C$)	(K)		個別 (Pa)	平均値 (Pa)	相対標準偏差 (%)	
9.8	282.95	0.003534	9.07×10^{-7}	7.0×10^{-7}	30	-6.155
			7.16×10^{-7}			
			4.87×10^{-7}			
20.0	293.15	0.003411	8.81×10^{-7}	7.9×10^{-7}	29	-6.102
			9.53×10^{-7}			
			5.31×10^{-7}			
29.9	303.05	0.003300	1.27×10^{-6}	1.6×10^{-6}	31	-5.796
			1.41×10^{-6}			
			2.11×10^{-6}			

分配係数(n -オクタノール/水)の測定

ジノテフラン・フェニトロチオンの分配係数(*n*-オクタノール/水)

OECDテストガイドライン107: フラスコ振とう法

分配係数(P_{ow})の定義

2つの混ざり合わない溶媒からなる二相へ溶解した物質の平衡濃度の比
本ガイドラインにおいては、*n*-オクタノール(油)と水への分配となる。

$$P_{ow} = \frac{\text{オクタノール相中の被験物質濃度}}{\text{水相中の被験物質濃度}}$$

通常、10を底とする対数 $\log P_{ow}$ で表す。

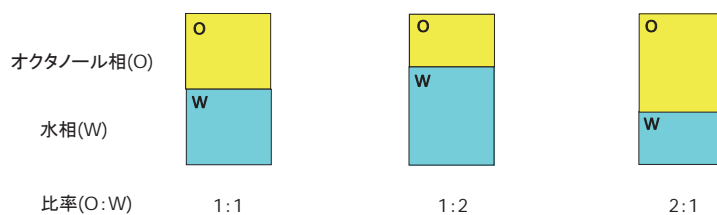
$\log P_{ow}$ 大 \Rightarrow オクタノール相に分配しやすい \Rightarrow 親油性高

$\log P_{ow}$ 小 \Rightarrow 水相に分配しやすい \Rightarrow 親水性高

ジノテフラン・フェニトロチオンの分配係数(*n*-オクタノール/水)

OECDテストガイドライン107: フラスコ振とう法

実験操作概要



振とうして被験物質を分配する

分配後の両相を分け、それぞれの相中の被験物質濃度を確認する

ジノテフランの分配係数(*n*-オクタノール/水)

OECDテストガイドライン107: フラスコ振とう法

例) ジノテフラン 10℃ 初期濃度100 mg/L

・ジノテフランの P_{ow} 値および $\log P_{ow}$ 値(10℃)

OMV ¹ 体積比	試料 No.	濃度 (mg/L)	P_{ow}				$\log P_{ow}$				
			計算値	平均	全平均	標準偏差	計算値	平均	全平均	標準偏差	最大差 ²
1/1	10-1/1-1-O	21.50	0.2714	0.2666	0.266	0.005	-0.5665	-0.5744			
	10-1/1-1-W	79.23					-0.5822				
	10-1/1-2-O	20.95	0.2617				-0.5742				
	10-1/1-2-W	80.06					-0.5637				
1/2	10-1/2-1-O	24.02	0.2665	0.2698	0.266	0.005	-0.5753	-0.5690	-0.575	0.009	0.023
	10-1/2-1-W	90.12	0.2731				-0.5862				
	10-1/2-2-O	24.12					0.2659				
	10-1/2-2-W	88.33	0.2593								
2/1	10-2/1-1-O	17.45	0.2659	0.2626	0.266	0.005	-0.5753	-0.5808	-0.575	0.009	0.023
	10-2/1-1-W	65.63					0.2659				
	10-2/1-2-O	17.46	0.2593								
	10-2/1-2-W	67.33					0.2593				

*1: オクタノール相/水相

*2: 最大 $\log P_{ow}$ 値 - 最小 $\log P_{ow}$ 値

$\log P_{ow}$ の値が±0.3以内で試験成立

フェニトロチオンの分配係数(*n*-オクタノール/水)

OECDテストガイドライン107: フラスコ振とう法

例) フェニトロチオン 10℃ 初期濃度1000 mg/L

・フェニトロチオンの P_{ow} 値および $\log P_{ow}$ 値(10℃)

OMV ¹ 体積比	試料 No.	濃度 (mg/L)	P_{ow}				$\log P_{ow}$				
			計算値	平均	全平均	標準偏差	計算値	平均	全平均	標準偏差	最大差 ²
1/1	10-1/1-1-O	1012	3249	3327	3270	90	3.512	3.522			
	10-1/1-1-W	0.3115					3404				
	10-1/1-2-O	1039	3279								
	10-1/1-2-W	0.3052					3.516				
1/2	10-1/2-1-O	1021	3266	3273	3270	90	3.496	3.508	3.52	0.01	0.04
	10-1/2-1-W	0.3126	3279				3.520				
	10-1/2-2-O	1025					3314				
	10-1/2-2-W	0.3126	3.516								
2/1	10-2/1-1-O	1014	3133	3224	3270	90	3.496	3.508	3.52	0.01	0.04
	10-2/1-1-W	0.3237					3314				
	10-2/1-2-O	1061	3314								
	10-2/1-2-W	0.3202					3.516				

*1: オクタノール相/水相

*2: 最大 $\log P_{ow}$ 値 - 最小 $\log P_{ow}$ 値

$\log P_{ow}$ の値が±0.3以内で試験成立

ジノテフランの分配係数(*n*-オクタノール/水)

OECDテストガイドライン107: フラスコ振とう法

オクタノール:水およその分配比率

3 : 7

ジノテフラン

試験温度 (°C)	試験法	P _{ow}	Log P _{ow}
10	フラスコ振とう法	0.266	-0.575
20		0.282	-0.550
30		0.313	-0.504

フェニトロチオン

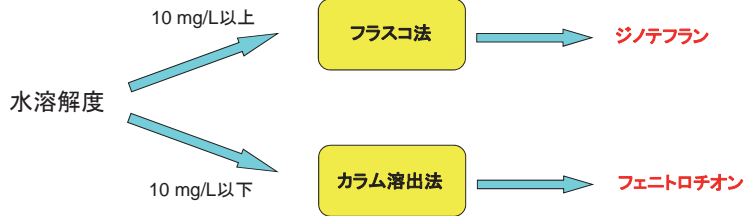
3000 : 1

試験温度 (°C)	試験法	P _{ow}	Log P _{ow}
10	フラスコ振とう法	3270	3.52
30		2600	3.41

水溶解度の測定

ジノテフラン・フェニトロチオンの水溶解度

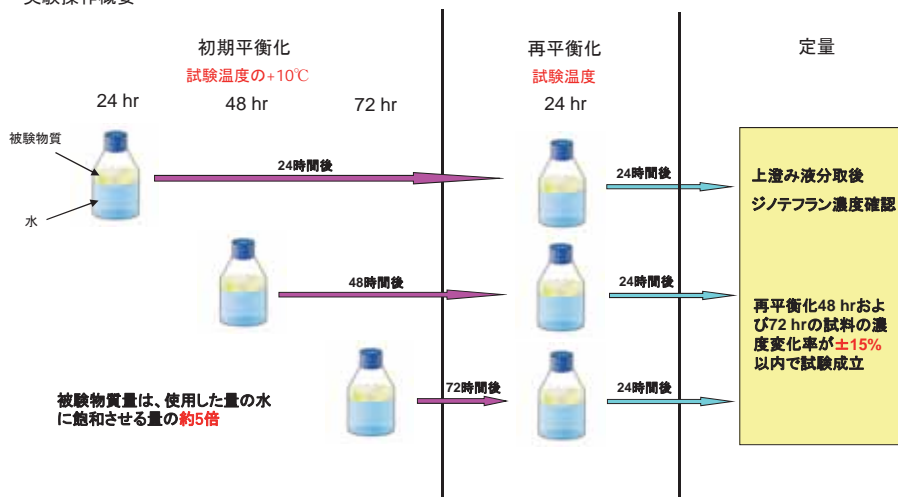
OECDテストガイドライン105



ジノテフランの水溶解度 (10°C・30°C)

OECDテストガイドライン105: フラスコ法

実験操作概要



ジノテフランの水溶解度 (10°C・30°C)

OECDテストガイドライン105: フラスコ法

例) ジノテフラン 10°C

時間	恒温槽 (20°C)				恒温槽 (10°C)			
	槽内温度 (°C)	水温 (°C)	試料名	実験	槽内温度 (°C)	水温 (°C)	試料名	実験
12/13/2010 11:30	20.0	20.0	10-24hr 10-48hr 10-72hr	初期平衡化 開始	—			
12/14/2010 11:30	20.0	20.1	10-24hr	初期平衡化 終了	9.9	10.0	10-24hr	再平衡化 開始
12/15/2010 11:30	20.2	20.1	10-48hr	初期平衡化 終了	9.9	10.0	10-48hr	再平衡化 開始
							10-24hr	再平衡化 終了
12/16/2010 11:30	20.0	20.0	10-72hr	初期平衡化 終了	9.9	10.0	10-72hr	再平衡化 開始
							10-48hr	再平衡化 終了
12/17/2010 11:30	—				9.9	10.0	10-72hr	再平衡化 終了

ジノテフランの水溶解度 (10°C・30°C)

OECDテストガイドライン105: フラスコ法

例) ジノテフラン 10°C

平衡化	試料名	ピーク面積	検出濃度 (mg/L)	希釈倍率	ジノテフラン	
					濃度 (g/L)	平均濃度 (g/L)
初期平衡化: 20°C, 24 hr + 再平衡化: 10°C, 24 hr	10-24hr-1	256465	13.61	2000	27.22	27.56
	10-24hr-2	262881	13.95	2000	27.90	
測定日: 2010年12月15日、 検量線No.1: $y = 18850.9969x - 77.1466$, $r = 1.0000$						
初期平衡化: 20°C, 48 hr + 再平衡化: 10°C, 24 hr	10-48hr-1	274661	14.76	2000	29.52	29.21
	10-48hr-2	268707	14.45	2000	28.90	
測定日: 2010年12月16日、 検量線No.2: $y = 19173.4917x - 8370.0577$, $r = 0.9999$						
初期平衡化: 20°C, 72 hr + 再平衡化: 10°C, 24 hr	10-72hr-1	276142	14.78	2000	29.56	29.82
	10-72hr-2	280836	15.04	2000	30.08	
測定日: 2010年12月17日、 検量線No.3: $y = 18230.5787x + 6636.8456$, $r = 0.9995$						

ジノテフランの水溶解度 (10°C・30°C)
 OECDテストガイドライン105: フラスコ法

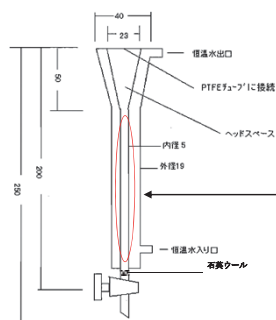
ジノテフランの水溶解度

試験温度 (°C)	試料名	平均濃度 (g/L)	溶解度 (g/L)	変化率 (%)
10	10-24hr	27.56	29.5	2.1
	10-48hr	29.21		
	10-72hr	29.82		
30	30-24hr	69.90	70.4	3.1
	30-48hr	69.37		
	30-72hr	71.50		

変化率±15%以内
 で試験成立

フェニトロチオンの水溶解度 (10°C・30°C)
 OECDテストガイドライン105: カラム溶出法

マイクロカラムの構成図

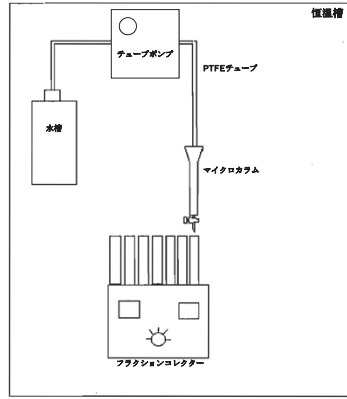


容量 約12.5 mL
 (ベッド容量 約2.5 mL)

被験物質をコーティングした石英ビーズを
 マイクロカラムに充填

フェニトロチオンの水溶解度 (10°C・30°C)
 OECDテストガイドライン105: カラム溶出法

カラム溶出法装置の概要



流速約25 mL/hrに調整し、フラクションコレクターにより連続的な溶出面分を採取(12.5 mL)

- ・ティンダル現象の有無の確認(目視)
- ・pH測定
- ・溶出面分中フェニトロチオン濃度測定

連続した5個の画分中試料濃度が±30 %以内

流速を1/2(約12.5 mL/hr)にして同様の操作を行う

2つの流速(約25 & 12.5 mL)において濃度平均値の差が±30 %以内であれば有効

有効ではなかった場合さらに流速を1/2に・・・
 endless

フェニトロチオンの水溶解度 (10°C・30°C)
 OECDテストガイドライン105: カラム溶出法

例) フェニトロチオン 10°C

$$\text{濃度変化率(\%)} = \frac{[5\text{つの連続画分それぞれの濃度}] - [5\text{つの連続画分の濃度平均値}]}{[5\text{つの連続画分の濃度平均値}]} \times 100$$

画分ID	容積*時間	ピーク面積	フェニトロチオン濃度				pH	ティンダル現象
			個別 (mg/L)	平均値 (mg/L)	変化率 (%)	標準偏差 (mg/L)		
10-F-1	12.4 mL/30 min	109056	16.13				6.93	無
10-F-2	12.4 mL/30 min	102460	15.15				6.97	無
10-F-3	12.5 mL/30 min	109867	16.25				6.83	無
10-F-4	12.3 mL/30 min	104737	15.49				6.54	無
10-F-5	12.1 mL/30 min	107678	15.92				6.95	無
10-F-6	12.1 mL/30 min	109093	16.13				6.60	無
10-F-7	12.0 mL/30 min	108290	16.01	16.2	-1.7	0.2	6.70	無
10-F-8	12.1 mL/30 min	110672	16.37		-0.4		6.79	無
10-F-9	12.1 mL/30 min	111576	16.50		-1.2		6.43	無
10-F-10	12.0 mL/30 min	112112	16.58		1.0		6.45	無
10-F-11	12.0 mL/30 min	107459	15.89		1.9		6.84	無
10-F-12								
10-F-13								
10-F-14	12.6 mL/60 min	110367	15.95				6.40	無
10-F-15	12.6 mL/60 min	110782	16.01				6.51	無
10-F-16	12.5 mL/60 min	112781	16.30				6.57	無
10-F-17	12.5 mL/60 min	111458	16.11				6.42	無
10-F-18	12.5 mL/60 min	111861	16.16				6.64	無
10-F-19	12.5 mL/60 min	113312	16.37				6.72	無
10-F-20	12.4 mL/60 min	109895	15.88	16.0	2.3	0.3	6.67	無
10-F-21	12.4 mL/60 min	112392	16.24		-0.7		6.44	無
10-F-22	12.4 mL/60 min	110306	15.94		1.5		6.42	無
10-F-23	12.4 mL/60 min	108469	15.68		-0.4		6.56	無
10-F-24	12.4 mL/60 min	113208	16.36		-2.0		6.67	無
10-F-25	12.4 mL/60 min	111660	16.14				6.13	無
10-F-26	12.4 mL/60 min	115166	16.64				6.63	無
10-F-27	12.4 mL/60 min	113599	16.41				6.49	無
10-F-4-R		109815	15.87				6.04	無
水-1							7.45	
水-2							6.11	

*: 水の密度を1.00 g/mLとして溶出液の質量を容積に換算した。

流速約25 mL/min

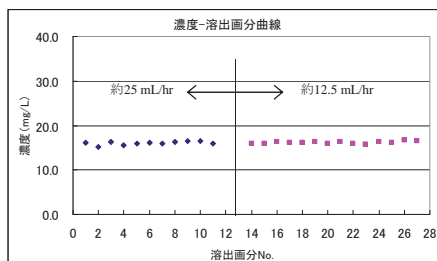
流速約12.5 mL/min

フェニトロチオンの水溶解度(10℃・30℃)

OECDテストガイドライン105:カラム溶出法

例) フェニトロチオン 10℃

濃度-溶出各分曲線



試験温度 (°C)	流速 (mL/hr)	画分ID	濃度 (mg/L)	濃度平均値 (mg/L)	濃度標準偏差 (mg/L)	溶解度 (mg/L)	流速による変化率 (%)
10	約25	10-F-5	15.92	16.2	0.2	16.1	1.2
		10-F-6	16.13				
		10-F-7	16.01				
		10-F-8	16.37				
		10-F-9	16.50				
	約12.5	10-F-19	16.37	16.0	0.3		
		10-F-20	15.88				
		10-F-21	16.24				
		10-F-22	15.94				
		10-F-23	15.68				

$$\text{流速による変化率 (\%)} = \frac{[\text{流速約25 mL/hrでの平均濃度}] - [\text{流速約12.5 mL/hrでの平均濃度}]}{[\text{流速約25 mL/hrでの平均濃度}]} \times 100$$

フェニトロチオンの水溶解度(10℃・30℃)

OECDテストガイドライン105:カラム溶出法

フェニトロチオンの水溶解度

試験温度 (°C)	試験法	水溶解度 (mg/L)
10	カラム溶出法	16.1
30		27.3

まとめ

測定結果

物理化学的性状試験の種類	農薬名	測定温度 (°C)	得られた数値
蒸気圧	ジノテフラン	10	7.0×10^{-7} Pa
		20	7.9×10^{-7} Pa
		30	1.6×10^{-6} Pa
オクタノール/水 分配係数 P_{ow}	ジノテフラン	10	$\log P_{ow} = -0.575$
		20	$\log P_{ow} = -0.550$
		30	$\log P_{ow} = -0.504$
	フェニトロチオン	10	$\log P_{ow} = 3.52$
		20	$\log P_{ow} = 3.41$
水溶解度	ジノテフラン	10	29.5 g/L
		30	70.4 g/L
	フェニトロチオン	10	16.1 mg/L
		30	27.3 mg/L