

# 水道における残留農薬の検出実態調査と今後の監視のあり方に関する研究

## 1 はじめに

我が国において農薬は殺虫剤、殺菌剤、除草剤などの用途に約 550 種類が原体として登録されており、農薬総量として年間約 33 万トンが出荷されている。農薬の使用量は年々減少する傾向にあるが、他の工業用の化学物質と異なり、工場等の閉鎖的な空間ではなく、田畑や森林といった解放的な空間で散布され、その回収や処理は困難である。そのため、水田などにおいては散布された農薬が水道水源となる水域に流出し、種々の農薬が検出され、中には浄水から検出されるケースも認められている。

これに対して現行の水道水質基準等では農薬に対して基準項目 4 項目、監視項目 15 項目、ゴルフ場使用農薬 33 項目に水質規制値が設定されている。これまでの水道における農薬の規制は、毒性情報や暴露評価から評価値を設定し、評価値の一定レベル以上の値を超え検出される農薬の中から使用量、用途、毒性に関する化学的知見を総合的に判断して、基準値が決められてきた。

しかし、昨年度の本研究を含めたこれまでの水道水源を対象とした実態調査では、農薬の検出には地域性が見られるほか、規制値が設定されている農薬の中にもまったく検出しないものや検出率が極めて低いものがある一方、未規制農薬の中にも多数の農薬が低濃度で長期間検出されているなど、他の化学物質には見られない特徴を有することが明らかになっている。また、水溶性の高い農薬ほど浄水処理による除去効率は低く、さらに塩素処理やオゾン処理による易分解性農薬に対しては分解物の毒性や処理性を考慮に入れたリスク評価も必要とされる。

本研究では農薬監視のあり方を新たな視点で見直すことを目的に、農薬の使用実態、ならびに水道原水・浄水における残留農薬の検出実態についてさらに調査を行うとともに、昨年度提案した農薬監視プライオリティリストの考え方を更に充実させるため、農薬に関する情報を収集し、新たに物性情報をソフトを用いて計算することで、新たな視点で整理することで、今後の農薬監視のあり方について検討を行うこととした。

### 1.1 研究目的

これまで、水道における農薬の規制は、農薬の生産量と毒性情報としての ADI（一日許容摂取量）を考慮して設定されてきた。これまでの実態調査の結果から、病虫害の耐性の問題から農薬使用にはトレンドがあること、水道水源を対象とした農薬の検出状況には地域性が認められること、更に検出農薬には未規制の農薬が多く含まれ、長期間にわたって検出されることも認められ、これまでの農薬の規制を検出実態に併せて見直すことが求められている。

本研究では昨年度の引き続き、基準項目、監視項目、ゴルフ場用農薬として既に規制値が設定されている農薬の他に、農薬登録基準で水質汚濁性農薬として指定されている 127

項目、2003年 WHO 飲料水水質ガイドライン改正に向けてドラフトされた11項目、環境省が環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 で内分泌攪乱性を指摘した農薬の中から我が国で使用量が多い10項目、更に農薬取締法に新規に登録された8項目を対象に各農薬の特徴と物性情報、新たな分析方法の開発、実態調査に基づく検討を行い、新たな農薬監視のあり方について検討を行った。

## 1.2 研究方法

本年度の研究は下記の項目について重点的に実施した。

- 1) 全国各地の水道水源モデル流域における農薬出荷量・散布状況調査と検出実態調査
- 2) 農薬に関する毒性、物性値等の情報収集・整理と計算ソフトを用いたこれらの算出
- 3) スコア化の手法を用いた監視農薬プライオリティーリストの検討
- 4) 前処理法を考慮したグループ化による農薬の一斉分析法の検討
- 5) モデルを用いた農薬の河川中における最大濃度の予測
- 6) モデル地域における農薬の動態調査
- 7) 活性炭処吸着試験による農薬の処理性の検討

農薬使用量調査は農薬に関する統計資料である「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)に記載されている農薬出荷量で読み替えた。「農薬要覧」を用いて調査対象農薬の最近6年間(平成8年~13年)の全国並びに調査対象とした12水道事業が所属する都道府県の農薬出荷量を殺虫剤、殺菌剤、除草剤の各用途ごとにリストアップした。また、農薬検出実態調査は、なるべく農薬の使用時期を考慮して水道水源、水道原水、処理過程、浄水について各事業対ごとに行った。

農薬の物性情報は、毒性に関してはADIを、使用量に関しては先ほどと同様「農薬要覧」を、その他の情報としてオクタノール/水分配係数(LogKow)、生分解性を表す指標、Henry定数等の情報を農薬の化学構造から算出することが可能な計算ソフトEPI Suiteを用いて算出した。

農薬監視のプライオリティーと研究の方向性を決定する際には下記の要因を考慮した。

- 1) 水道原水、浄水からの検出頻度が高い。
- 2) 我が国での使用量、生産量が多い。
- 3) ADIが低い。
- 4) 水溶解度が高く、水系への流出係数が大きい(LogKowが低い)。
- 5) 測定法が十分に確立されていない。
- 6) 浄水処理効率が低い。

また、農薬監視プライオリティーは昨年本委員会で検討した、農薬総生産量/ADI/Kowの評価値だけではなく、計算等で得られた物性情報を5段階のスコア化し、その総スコアを評価値として用いることについても検討を行った。

更に昨年度からの研究成果に基づき、これまで分析法が十分に確立していなかった農薬、昨年度の検討の結果プライオリティーが高いと考えられた農薬78種をピックアップし、これらについて前処理法を考慮したグループ化による一斉分析法の開発と回分式実験による活性炭処理性に評価を行った。

更に昨年度の研究成果を踏まえ、モデルを用いた農薬の河川中最大濃度についても検討を行った。また、サンプリングの時期等を考慮することも考慮して、より限定された地域における生産量と農薬の動態調査を行った。

## 2. 農薬監視プライオリティーリストの検討と分析法の開発

### 2.1 毒性情報の整理と物性情報の算出

農薬の毒性情報である ADI については、昨年度は原体登録のある約 550 種の農薬原体のうち 221 種について情報が得られていたが、今年度新たに 359 種について情報が得られた。農薬に関する毒性情報、物性情報は必ずしも十分な情報が公開されているとは言えない。そこで本年度新たに農薬の構造式から物性情報を算出できるソフトウェアの検討を試みた。EPI Suite(<http://esc.syrres.com/interkow/estsoft.htm>)は EPA などによって開発された物性、毒性情報の予測ソフトウェア群であり、atmospheric oxidation rates, bioconcentration factor (BCF), biodegradation probability, aquatic toxicity (LD50, LC50), Henry's law constant, aqueous hydrolysis rates (acid-, base-catalyzed), octanol-water partition coefficient (Kow), melting pt, boiling pt, vapor pressure, soil sorption coefficient (Koc), water solubility 等の算出が可能である。物性情報の算出には対象となる農薬の化学構造式を SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry System) に従い書き換え、これを各ソフトウェアに入力することで、表記された構造式から特等的なフラグメントを拾い、既存のデータと照らし合わせ物性情報・毒性情報を算出するものである。昨年度は一部にデータについて WinKow を用いたオクタノール・水分分配係数 (Kow) を算出した。今年度は対象とした 431 農薬についてオクタノール・水分分配係数

(octanol-water partition coefficient) (Kow), 水溶解度 (Water solubility), ヘンリー定数(Henry's law constant), 生分解性(Biodegradation probability)を算出した。EPI Suite によって求めた物性値に精度であるが、一例として log Kow については図 2. 1. 1 に示したように、実測値と計算値に間に  $n=12686$  に対して  $r^2=0.973$  という高い相関係数が得られている。

### 2.2 パラメーターのスコア化による農薬監視プライオリティーの検討

昨年度、農薬監視プライオリティーの評価値として、農薬の生産量、毒性データとして ADI、水系への流出のし易さとして Kow の 3 つのパラメーターを用いて農薬総生産量 /ADI/Kow が大きいもの程、監視のプライオリティーが高いとして、評価を行ってきた。農薬の用途別にプライオリティーが高かったものを表 2. 2. 1 に示す。農薬総生産量 /ADI/Kow による評価の問題点として、それぞれのパラメーターの違いが評価値に大きく反映され、対象とする農薬の順位付けは可能であるが、各農薬の示す評価値に差が示す意味については不鮮明であり、マイナスの値を示す log Kow についてもその扱いについて必ずしも十分な検討が行えたとは言えない。そこで本年度新たに、各パラメーターを一定の基準に基づきスコア化するし、そのスコアの総計を求めることで評価値とすることを検討した。評価に用いるパラメーターとして、昨年度検討に用いた生産量 (使用量)、毒性データとしての ADI、水系への流出のし易さとして Kow 以外に新たに、環境への放出後の分解を考慮したパラメーターとして生分解性について検討を行った。また、スコアは 5 段階 (1~5) で行い、スコア化の手法として 2 つの方法について試みた。まず、一つ目は各パラメータ

ーをパラメーターのプライオリティーが高い順にソートし、各パラメーターについて上位20%に属するものにはスコア5を、次の20%に属するものにはスコア4といった具合にスコア化を行う相対評価方式と、もう一方は、各パラメーターある基準によって選定した5段階のスコア表に基づき換算する絶対評価方式である。相対評価の利点として、対象とした農薬の数が少ない場合にもソートが可能という利点を持つが、その値自体の意味が不鮮明になるという欠点も有している。また、絶対評価の利点として、各スコアを一定に基準で評価できるため、得られたスコアの比較が可能であるが一方、データ数が少ない場合や各都道府県ごと、各水道事業体ごとといった際に生産量の様な絶対的でないスコアの換算の手法に問題がある。

ここでは使用量のパラメーターとしての総生産量、毒性のパラメーターとしてのADI、水系への流出にし易さのパラメーターとしてのKow、分解性にパラメーターとして生分解性(Suvey-Modelによる完全分解で評価)の4種のパラメーターを用い、絶対評価によるスコア化を検討した。スコアの換算については表2.2.2に従って行った。表2.2.2の作成にあたっては、まず生産量については国内における各農薬原体の生産量を考慮し、1000t以上のものを特に生産量が多い農薬としてスコア5を与えた。それ以下のものについては1オーダーごとにスコアを区分した。ADIについては情報が得られたADI値を考慮し、0,001以下のものを特に毒性が高い農薬とスコア5を与え、それ以上のものについては1オーダーごとにスコアを区分した。Log Kowについては農薬の示すlog Kowの分布とこれまでに報告されている分析機器による測定可能なlog Kowの値を考慮し、0以下のものを流出の可能性も高く、これまで農薬の分析に幅広く利用されているGC/MSでの測定がほぼ不可能であると判断しスコア5を与え、0~2のものについてはスコア4、2~4のものについてはスコア3を、4~6のものについてはスコア2、6以上の場合にはスコア1を与えた。また生分解性については、EPI SuiteによりSuvey-Modelにおける完全分解をパラメーターとしたが、得られる数値と完全分解に要する時間の間には表2.2.2に示したような関係が認められるため、これに基づきスコア化を行った。

上記の手法によって対象とした農薬のスコア化を行った結果、監視プライオリティーが高いと考えるられた農薬を用途ごとに表2.2.3に示す。この中で高いスコアを示した上位60位以内(対象農薬のうち上位約20%)のものについて、昨年度の全国水道事業体における水道原水における各農薬の検出頻度と比較すると、マンゼブ、ポリカーバメートをはじめとする29農薬が分析法の確立が不十分な等の理由から未測定であり、その検出状況が把握されていない。また、19農薬が原水から検出されており、スコアの高い農薬については高い頻度で検出される傾向が認められた。

しかし、これまでの研究から農薬利用のトレンド変化は早く、数年後には測定対象とした農薬が全く使われないケースも多々認められる。そのため監視農薬を選定する際には、物質の固有のパラメーターであるADI、Kow、生分解定数等により評価し、監視プライオリティーが高い農薬について更に各地域における生産量、使用形態を考慮し、農薬の監視を

行うことがより実用的であると考え。そのためここでは新たに物性情報である ADI, Kow, 生分解定数の3種のパラメーターについてスコア化を行った結果を表2. 2. 4に示す。この結果を見ると、生産量を加えた4種のパラメーターによって評価した際には上位にランクされなかった農薬が約半数を占め、潜在的なプライオリティーは有しているが、生産量が少ないために上位にランクされなかったことを示しており、今後各地位における農薬の使用形態や使用量を考慮して更に検討を加える必要がある。

### 2. 3 前処理法を考慮したグループ化による農薬の一斉分析法の検討

スコア化による農薬監視プライオリティーリストの結果と昨年度の全国水道事業体による検出実態調査を行った結果、プライオリティーが上位にランクされる農薬について十分な分析法が確立されておらず、これらの農薬の水道水源における挙動やリスクについて明らかにできていない。昨年度、我々は国内で登録のある農薬原体についてプライオリティーと共に個々の農薬の分析法についても整理を行ってきた。本項では、昨年度の整理の結果、GC/MSによる多成分一斉分析等の簡便かつ迅速な分析法が示されなかった農薬、昨年度のプライオリティーリスト（評価値：農薬総生産量/ADI/Kow）において上位にランクされた農薬、国内において生産量が多い農薬、今年度スコア化によるプライオリティーリストにおいて上位にランクされた農薬及び公定法の確立が急がれる新規ゴルフ場農薬を対象に農薬の構造上の特長からグループ化を行い、前処理法及び一斉分析法の検討を行った。対象としたのは78種の農薬でこれらの農薬をジチオカーバメート系（7種）、塩基性（16種）、有機リン系（11種）、カーバメート系（13種）、四級アンモニウム系（2種）、イオン交換系（3種）、ウレア系（6種）、その他（20種）の8つのグループに分類し（表2. 3. 1）、LC/MSによる分析法の検討を行った。分析の検討結果及び条件は2. 4～2. 10に示す。

検討の結果、多くの農薬についてLC/MSでイオン化条件の検討を行え、可能性が示された。しかし、監視プライオリティーリストにおいて上位にランクされる農薬が多く含まれるジチオカーバメート系については、イオン化が困難で有り、感度の面からもその多くが環境試料への適用には困難なことが予想され、今後の更なる検討が必要である。また、一部の農薬では、前処理法について既存の報告を整理すると共に添加回収実験を行い回収率の検討を行った結果、既存の固相を用いることで濃縮が可能であり、特に新規ゴルフ場農薬が多く含まれるウレア系農薬群では、環境試料での定量が可能であることが示された。

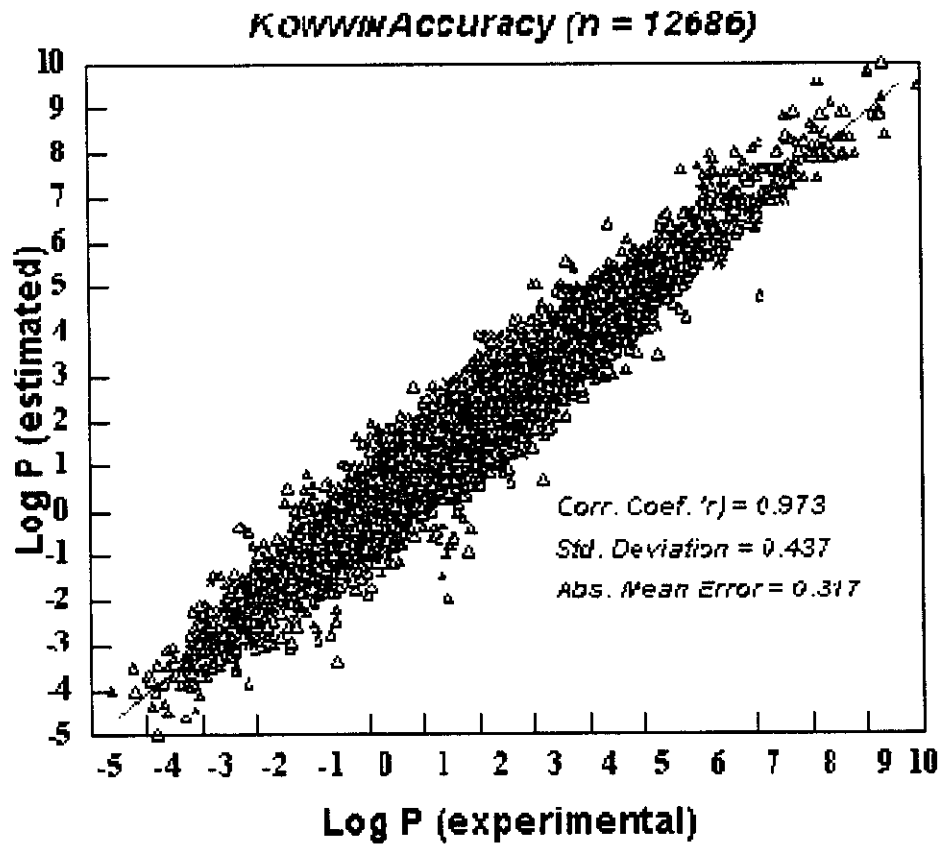


図2. 1. 1 WinKowによって求めたLog Pと実測のLog Pの関係

表2.2.1 評価値として総計/ADI/Kowを用いた場合のプライオリティー上位農薬

(使用用途別)

順位	殺虫剤			殺菌剤			除草剤		
	原体名	総計 /ADI/Kow	*	原体名	総計 /ADI/Kow	*	原体名	総計 /ADI/Kow	*
1	カーバムナトリウム塩	3588412	低	ホセチル	1641268		グルホシネート	299065236	中
2	アセフェート	179869		マンゼブ	128276	高	ジクワット	123854602	中
3	カルタップ	39195		ジネブ	62742	高	パラコート	53122182	中
4	モノクロトホス	12851		ダゾメット	45971	高	ナプロアニリド	1039929	
5	DEP(トリクロロホス)	9873		マンネブ	31874	高	グリホサートNH4	624200	中
6	メチルイソチオシアネート	7957	高	ジラム	3914	高	グリホサートNa	56533	中
7	メソミル	4825		チウラム	2813	高	アシュラム	3855	
8	DDVP(ジクロロポス)	4760		プロベナゾール	2175		シマジン	327	
9	オキサミル	2532	中	ヒメキサゾール	763	高	ACN(キノクラミン)	294	
10	DMTP(メチダチオン)	1466	高	ピロキロン	498		PAC(クロリダゾン)	102	
11	バミドチオン	1312		オキシリニク酸	253		DCMU(ジウロン)	90	中
12	ホスチアゼート	1082	高	チオファネートメチル	175		シアナジン	73	
13	ジメトエート	629		ベノミル	146		モリネート	70	
14	イミダクロプリド	401		プロピネブ	117	高	メフェナゼット	69	
15	CYAP(シアノホス)	163	高	オキシ銅	115		DBN(ジクロベニル)	47	
16	BRP(ナレド)	156	高	トリシランゾール	92		アトラジン	31	
17	チオシクラム	79		シプロコナゾール	85	高	メトリブジン	30	高
18	チオジカルブ	66		イミノクタジン酢酸塩	85		プロマシル	25	中
19	ピリダフェンチオン	51		トリフルミゾール	70	高	カフェンストロール	22	
20	NAC(カルバリン)	48		メタラキシル	55		シクロスルファミロン	20	

基準 監視 ゴルフ場 EDCs 水濁

\*:使用形態及び流出性を考慮した際の水道水源への流出に可能性



表2.2.2 各パラメータとスコアの関係

	5	4	3	2	1
総生産量	~1000	1000~100	100~10	10~1	1~
ADI	~0.001	0.001~0.01	0.01~0.1	0.1~1	1~
Log Kow	~0	0~2	2~4	4~6	6~
生分解性	~1 (longer)	1~2 (months)	2~3 (weeks)	3~4 (days)	5~ (hours)

表2. 2. 3 用途別プライオリティー上位農薬(総生産量, ADI, Log Kow, 生分解性)

除草剤		殺菌剤		スコア	原体名	スコア	原体名	スコア
原体名	スコア	原体名	スコア	原体名	スコア	原体名	スコア	スコア
ジクワット	15(4,4,3,3)	タソメット	15(4,4,3)					
パラコート	15(4,4,3,3)	マンゼブ	15(4,4,3)					
		ポリカーバメート	15(4,4,3)					
		ジネブ	15(4,4,3,3)					
		マンネブ	15(4,4,4,3)					15(4,3,5,3)
		チウラム(TMTD)	15(4,4,4,3)					15(3,4,3,5)
		ジラム	15(4,4,4,3)					15(3,4,5,3)
								15(4,4,4,3)
								15(5,4,3,3)
								15(4,4,4,3)
								15(2,5,5,3)
								15(4,3,5,3)
								14(4,4,3,3)
ベンダジン	14(4,3,4,3)	ベノミル	14(4,4,3,3)					14(4,3,4,3)
ベンチオカーブ	14(4,4,3,3)	クロルタロニル(TPN)	14(4,3,3,4)					14(4,4,3,3)
アジュラム	14(4,3,4,3)	エクロメゾール	14(3,4,3,4)					14(4,4,3,3)
イマズスルフロン	14(3,3,4,4)	エディフェンホス(EDDP)	14(4,4,3,3)					14(3,3,5,3)
シアナジン	14(2,5,3,4)	シプロコナゾール	14(4,4,3,3)					14(4,2,5,3)
ジクロベニル(DBN)	14(4,4,3,3)	フェリムゾノ	14(4,4,3,3)					14(3,5,3,3)
ジウロン(DCMU)	14(4,4,3,3)	ホセチル	14(4,2,5,3)					14(4,4,3,3)
グルホシネート	14(4,3,5,2)	アサライド	14(4,3,3,4)					14(4,5,2,3)
メフェナゼット	14(4,4,3,3)	フラメピル	14(3,4,3,4)					14(4,3,4,3)
ACN	14(3,4,4,3)	ヒメキサゾール	14(4,3,4,3)					14(4,4,4,2)
カフェンストロール	14(4,4,3,3)	イプロベンホス(IBP)	14(4,4,3,3)					14(1,5,5,3)
		ピロキロン	14(4,3,4,3)					14(4,4,3,3)
		フロベナゾール	14(5,3,3,3)					14(3,5,3,3)
		フルアジナム	14(4,3,2,5)					14(3,5,1,5)
		トリフルミンゾール	14(3,3,4,4)					14(3,4,4,3)

スコア : 4種パラメーターの総計(総生産量, ADI, Log Kow, 生分解性)

表2. 2. 4 物性情報 (Kow, ADI, 生分解性) を用いたプライオリティー上位農薬

物質名	3種スコア	スコア率	順位	物質名	3種スコア	スコア率	順位
Monocrotophos	13	0.67	16	Fensulfothion	11	0.67	16
Oxydeprofos	13	0.67	16	Fipronil	11	0.67	16
Bispyribac sodium	12	0.67	16	Flazasulfuron	11	0.67	16
Carbam sodium	12	0.67	16	Formothion	11	0.67	16
Cyanazine	12	0.67	16	Hexaflumuron	11	0.67	16
Dieldrin	12	0.67	16	Imazosulfuron	11	0.67	16
Diquat monohydrate	12	0.67	16	Mancozeb	11	0.67	16
Endosulfan	12	0.67	16	Maneb	11	0.67	16
Endrin	12	0.67	16	Methidathion	11	0.67	16
Heptachlor	12	0.67	16	Naled	11	0.67	16
Heptachlor epoxide	12	0.67	16	Nickel dimethyldithiocarbamate	11	0.67	16
Naproxamide	12	0.67	16	Oxaryl	11	0.67	16
Paraquat	12	0.67	16	Propaphos	11	0.67	16
Polycarbamate	12	0.67	16	Propyzamide	11	0.67	16
Zineb	12	0.67	16	Pyridaphenthion	11	0.67	16
Acephate	11	0.67	16	Quinalphos	11	0.67	16
Aldrin	11	0.67	16	Quinoclamine	11	0.67	16
Azimsulfuron	11	0.67	16	Tebuconazole	11	0.67	16
Cadusafos	11	0.67	16	Terbacil	11	0.67	16
Chlordane	11	0.67	16	Thifensulfuron methyl	11	0.67	16
Cinosulfuron	11	0.67	16	Thiram	11	0.67	16
Dazomet	11	0.67	16	Trichlorphon	11	0.67	16
Dichlorvos	11	0.67	16	Triflurazole	11	0.67	16
Diflufenican	11	0.67	16	Triformin	11	0.67	16
Ethoprophos	11	0.67	16	Vamidothion	11	0.67	16
Etridiazole	11	0.67	16	Ziram	11	0.67	16

□ : 生産量をパラメーターに含めた場合にもプライオリティーが高い農薬

表2.3.1 一斉分析検討における各農薬測定グループと各農薬の用途及び

監視プライオリティー順位

測定グループ	原体名	用途 F H I	プライオリティー * ** ***		
I シオオカーバーメート	1 マンゼブ		10		
	2 マンネブ		15		
	3 シラミ		17		
	4 シネブ		11		
	5 フロゼブ		42		
	6 シンゼット		13		
	7 赤リバーメート		1		
	II 塩基性	8 フェリマン		67	
		9 イミクタゾノ酢酸塩		48	
		10 フルアシナム		86	
		11 ヒメキサゾール		30	
		12 オキリニク酸		36	
		13 トリクランニール		45	
		14 トリフルニール		51	
		15 シプロコナゾール		47	
		16 フイロニル		78	
		17 イミダクロプリド		33	
18 カエンストロール			72		
19 ヒラズレート			149		
20 ベンゾフェナゾ			124		
21 PAC(クロリダゾ)			44		
22 トラリジン			66		
23 シロホルムアミド			74		
III 有難リン		24 DMTP(メチルチオ)		37	
	25 キナルホス		91		
	26 ホスチアゼート		59		
	27 クロルピリホスメチル		112		
	28 CYAP(シアノホス)		38		
	29 プロチオホス		169		
	30 BRP(ナルド)		39		
	31 ピクロホス		108		
	32 シメレート		31		
	33 アセフェート		99		
	34 プロフェノホス		99		
	35 アーロホス		99		
	36 ハミシチオン		38		
	IV カーバーメート	37 メソミル		24	
		38 NAC(カルバリル)		57	
		39 ベンゾカカルブ		144	
		40 オキサミル		25	
41 オイソカルブ			54		
42 イソプロカルブ			59		
43 XMG			60		
44 ベノミル			41		
45 チオアネートメチル			37		
46 アシナム			59		
47 カーバマナトリウム塩			59		
48 チウラム			59		
49 シメベレート			93		
50 シクワット			128		
51 バスコート			170		
V 4級アンモニウム		52 セセキル		59	
		53 カルホホス		59	
	54 カルホホス		59		
	VI イオン交換	55 グイロン		181	
		56 DCMU(シクロ)		214	
		57 フラサスプロン		46	
		58 ハイドロプロンメチル		128	
		59 シュロン		59	
		60 アノキストロン		128	
		VII ウレア	61 ターバチル		104
			62 フロム		71
			63 フロム		154
			64 フロム		123
			65 フロム		128
			66 オキシノル		43
			67 オキシノル		59
			68 エトフェンプロックス		233
69 シロホプロキシル				116	
70 BPSP(クロルキット)				128	
71 カルタフ				128	
72 メトキシフェニフ			59		
73 チアクロプリド			32		
74 ヒロキロン			35		
75 ACN(キクラシ)			59		
76 メチルイソチオシアネート			59		
77 ベンタリン			83		
78 ベンチシクロ		59			

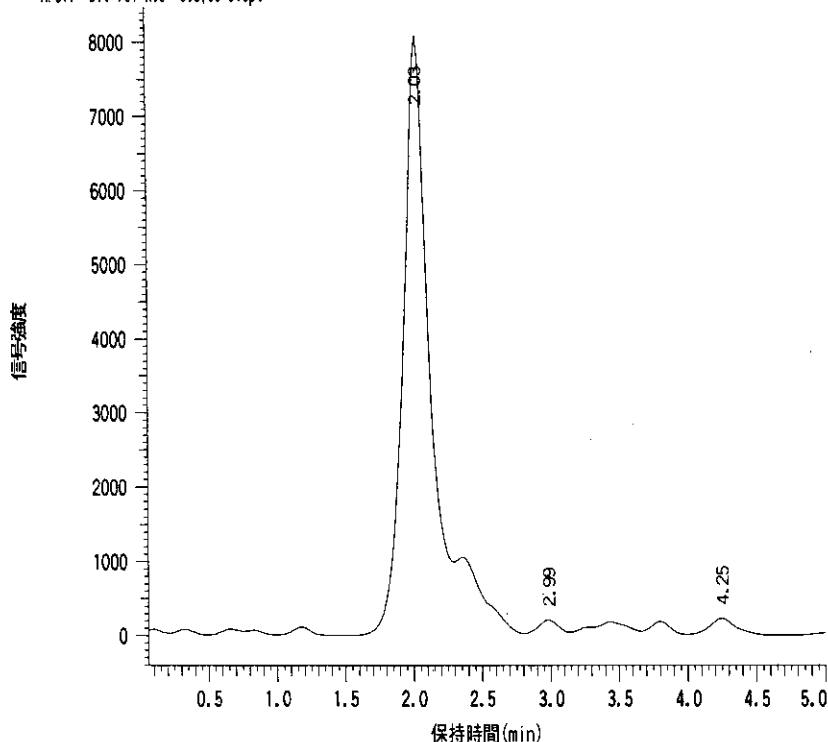
F:殺菌剤 H:除草剤 :30位以内の農薬 :60位以内の農薬

\*:総生産量/ADI/Kowを評価値とした場合, \*\*:4種パラメーター(生産量, ADI, Kow, 生分解性)のスコア化の総計を評価値とした場合, \*\*\*:3種パラメーター (ADI, Kow, 生分解性)のスコア化の総計を評価値とした場合

## 2. 4 ジチオカーバメート系農薬の検討結果

### 2. 4. 1 Mancozebの検討結果

Maneb-APCI - 1384 177 1 注入 1 Maneb 16mg/L - スタートスタン - 03/01/21 12:07 午後  
 APCI+ DV: 70V M:5 G:5.60 S:3pt

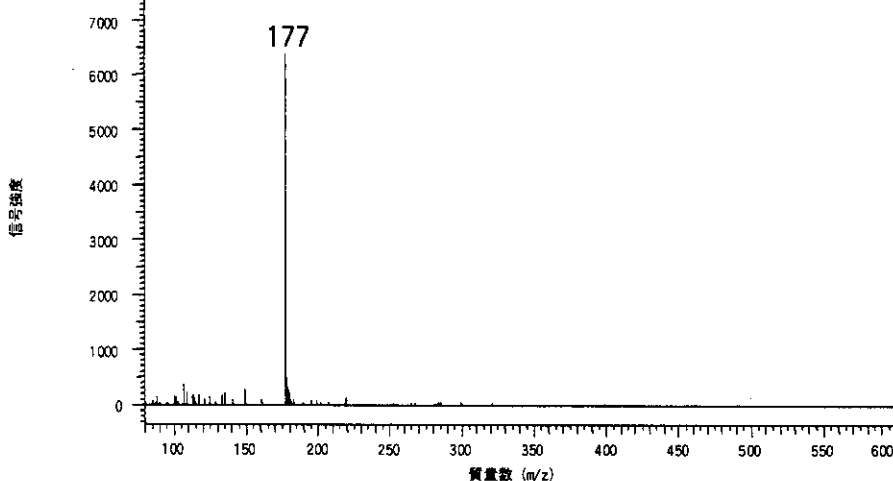


#### 測定条件

サンプル	Mancozeb 16mg/L 20 μL (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> MnN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )x(Zn)y	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	ODP-50 4.6mmIDx50mm	ドリフト電圧	70V
溶離液	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20	霧化器温度	180°C
流量	1mL/min	脱溶媒室温度	350°C
UV検出	230nm	第一細孔温度	120°C
		質量数カットオフ	35

図2. 4. 1 Mancozebのクロマトグラム

Maneb-APCI - 1383 177 1 注入 1 Maneb 13mg/L - スタートスタン - 03/01/21 11:34 午前  
 RT: 1.91\_2.07 - 1.55\_1.70 min BI: m/z 177 Int 6389 AT: 200 ms APCI+ DV: 70V



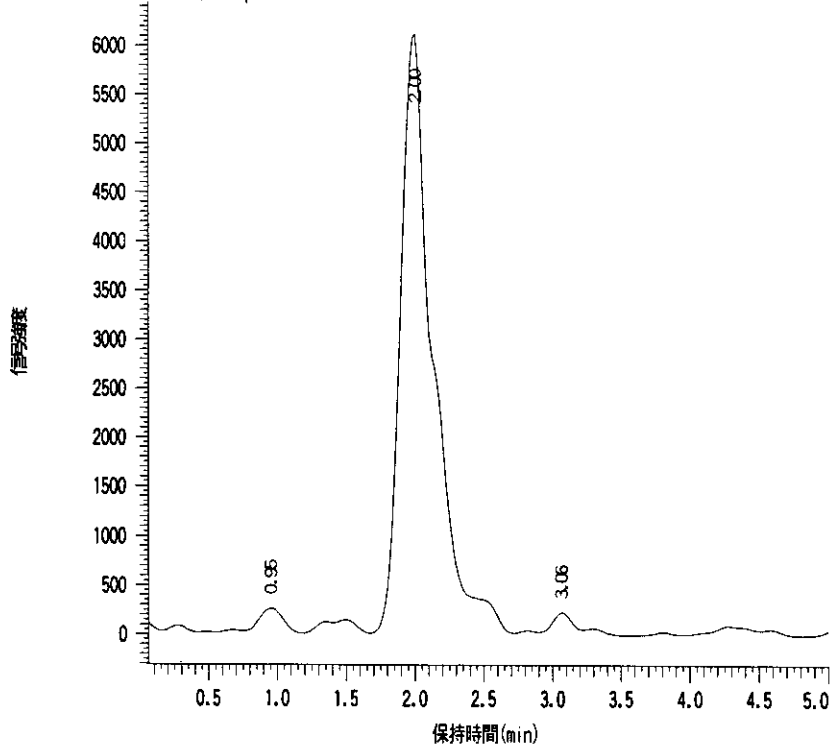
#### 測定条件

サンプル	Mancozeb 16mg/L 20 μL (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> MnN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )x(Zn)y	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	ODP-50 4.6mmIDx50mm	ドリフト電圧	70V
溶離液	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20	霧化器温度	180°C
流量	1mL/min	脱溶媒室温度	350°C
UV検出	230nm	第一細孔温度	120°C
		質量数カットオフ	35

図2. 4. 2 Mancozebのマスペクトル

## 2.4.2 Manebの検討結果

Maneb-APCI - 1383 A17# 1 注入 1 Maneb 13mg/L - スタンドスタン - 03/01/21 11:34 午前  
 APCI+ DV: 70V NI:5 G:5,60 S:3pt

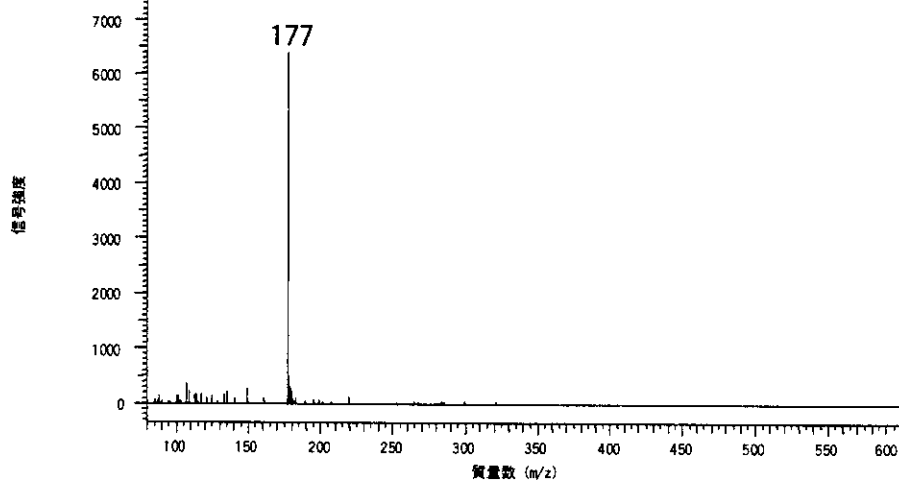


### 測定条件

サンプル	Maneb 13mg/L	20 μL	イオン源	APCI正イオン検出
	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> MnN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>x</sub>		ドリフト電圧	70V
カラム	ODP-50 4.6mmIDX50mm		霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20		脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min		第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm		質量数カットオフ	35

図2.4.3 Manebのクロマトグラム

Maneb-APCI - 1383 A17# 1 注入 1 Maneb 13mg/L - スタンドスタン - 03/01/21 11:34 午前  
 RT: 1.91\_2.07 - 1.55\_1.70 min BI: m/z 177 Int 6389 AT: 200 ms APCI+ DV: 70V



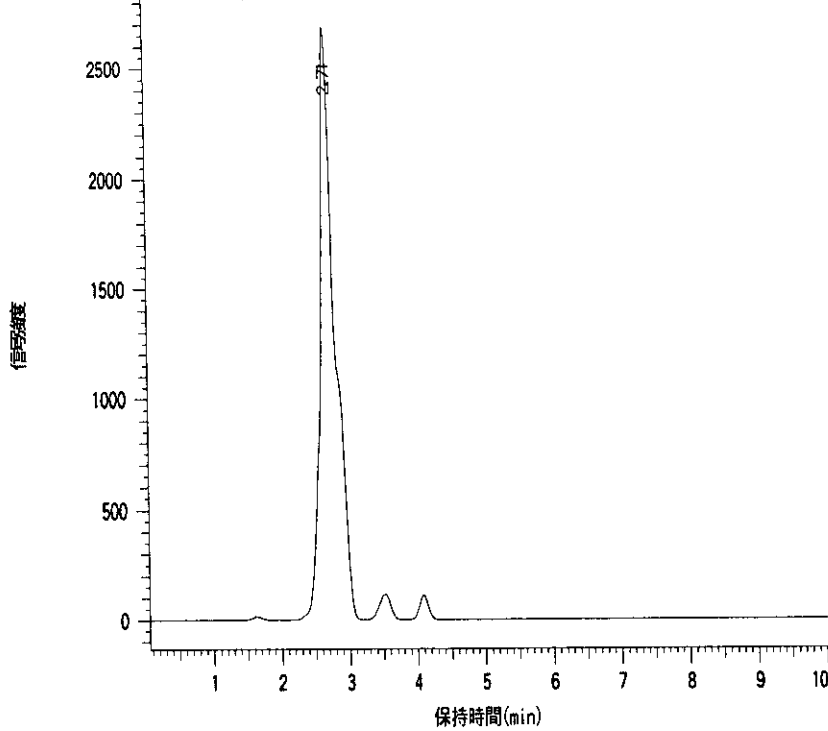
### 測定条件

サンプル	Maneb 13mg/L	20 μL	イオン源	APCI正イオン検出
	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> MnN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>x</sub>		ドリフト電圧	70V
カラム	ODP-50 4.6mmIDX50mm		霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20		脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min		第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm		質量数カットオフ	35

図2.4.4 Manebのマススペクトル

### 2. 4. 3 Ziramの検討結果

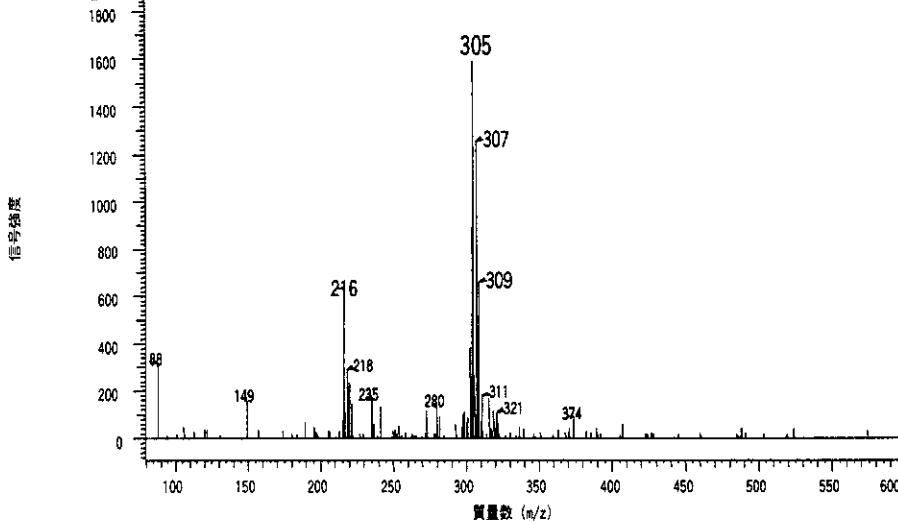
Ziram-APCI - 1388 07/1 注入 1 Ziram 50mg/L - スタンド・システム 305 - 03/01/21 02:26 午後  
 APCI+ DV: 30V N:5 G:5,60 S:3pt



測定条件			
サンプル	Ziram 50mg/L 20μL	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	C6H12N2S4Zn MW 304	ドリフト電圧	30V
溶離液	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
流量	MeOH/H2O=80/20	脱溶媒室温度	350°C
UV検出	1mL/min	第一細孔温度	120°C
	230nm	質量数カットオフ	60

### 図2. 4. 5 Ziramのクロマトグラム

Ziram-APCI - 1387 07/1 注入 1 Ziram 97mg/L - スタンド・システム - 03/01/21 02:10 午後  
 RT: 2.53, 2.87 - 4.22, 7.32 min BI: m/z 305 Int 1590 AT: 200 ms APCI+ DV: 30V

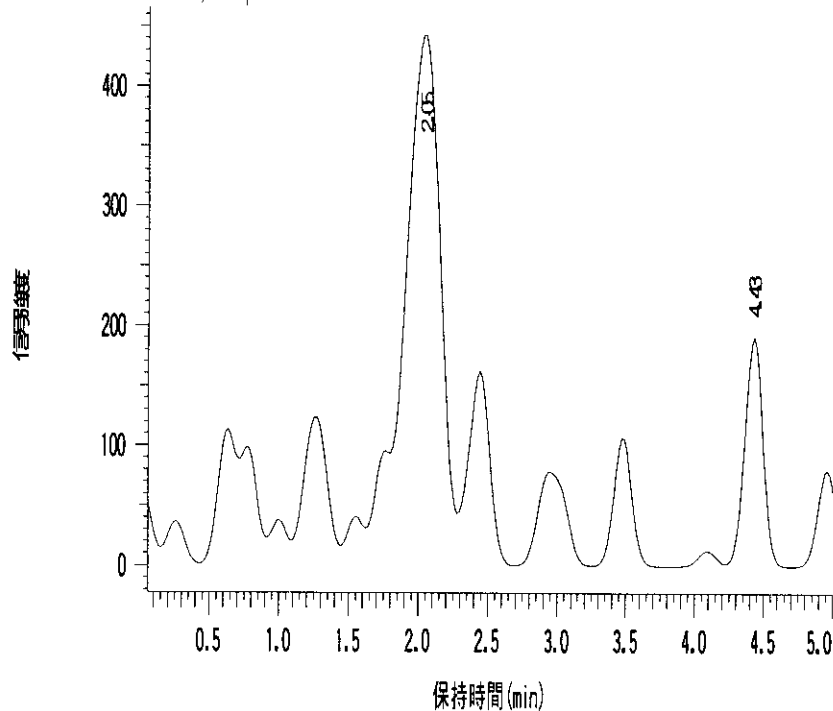


測定条件			
サンプル	Ziram 97mg/L 20μL	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	C6H12N2S4Zn MW 304	ドリフト電圧	30V
溶離液	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
流量	MeOH/H2O=80/20	脱溶媒室温度	350°C
UV検出	1mL/min	第一細孔温度	120°C
	230nm	質量数カットオフ	60

図2. 4. 6 Ziramのマスペクトル

## 2. 4. 4 Ziramの検討結果

Maneb-APCI - 1385 A'17W 1 注入 1 Zineb 34mg/L - 39'オ'ト'ス'ン 177 - 03/01/21 01:12 午後  
 APCI+ DV: 70V N:5 G:5,60 S:3pt

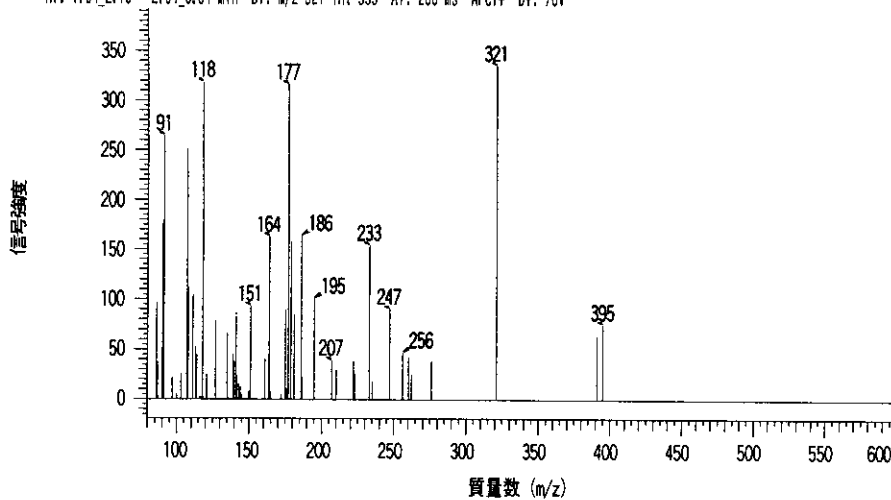


### 測定条件

サンプル	Zineb 34mg/L	20 μL	イオン源	APCI正イオン検出
	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn) <sub>x</sub>		ドリフト電圧	70V
カラム	ODP-50 4.6mmIDX50mm		霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20		脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min		第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm		質量数カットオフ	35

図2. 4. 7 Ziramのクロマトグラム

Maneb-APCI - 1385 A'17W 1 注入 1 Zineb 34mg/L - 39'オ'ト'ス'ン - 03/01/21 01:12 午後  
 RT: 1.94, 2.10 - 2.94, 3.84 min BI: m/z 321 Int 335 AT: 200 ms APCI+ DV: 70V



### 測定条件

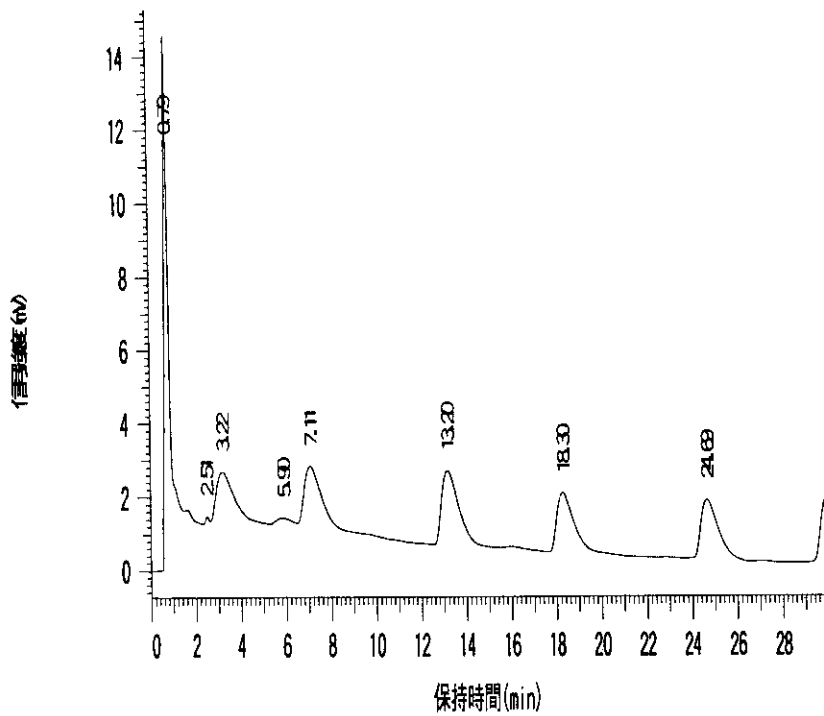
サンプル	Zineb 34mg/L	20 μL	イオン源	APCI正イオン検出
	(C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> MnN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> (Zn) <sub>y</sub>		ドリフト電圧	70V
カラム	ODP-50 4.6mmIDX50mm		霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20		脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min		第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm		質量数カットオフ	35

図2. 4. 8 Ziramのマススペクトル



## 2. 4. 5 Propinebの検討結果

7'00'初-APCI - 1394 N'イ7'1 注入 1'7'00'初 25mg/L - IFM 7'00'2 - 03/01/22 08:38 午前

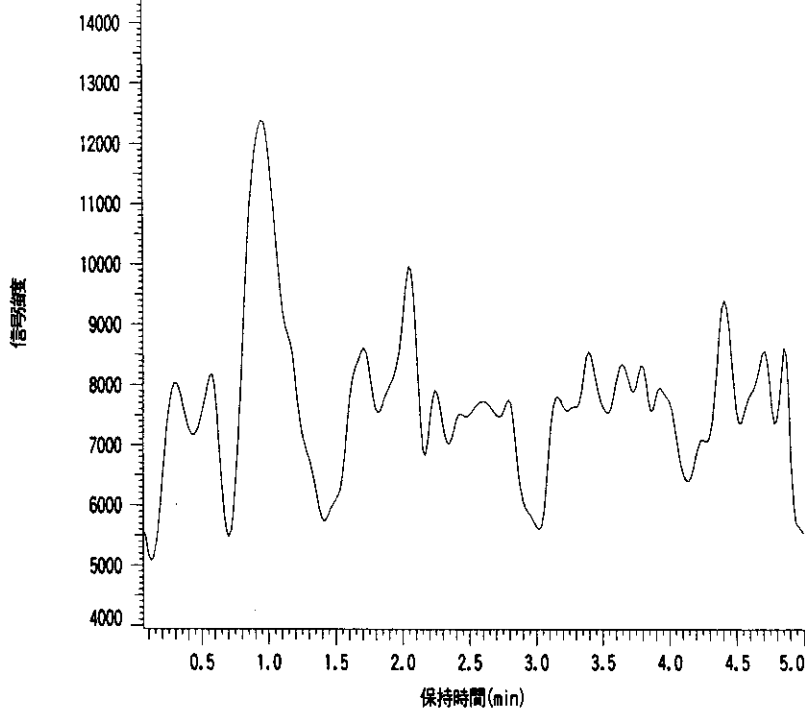


測定条件			
サンプル	Propineb 25mg/L 20 $\mu$ L (C5H8N2S4Zn)x	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	ODP-50 4.6mmIDx50mm	ドリフト電圧	70V
溶離液	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20	霧化器温度	180°C
流量	1mL/min	脱溶媒室温度	350°C
UV検出	230nm	第一細孔温度	120°C
		質量数カットオフ	35

図2. 4. 9 Propinebのクロマトグラム

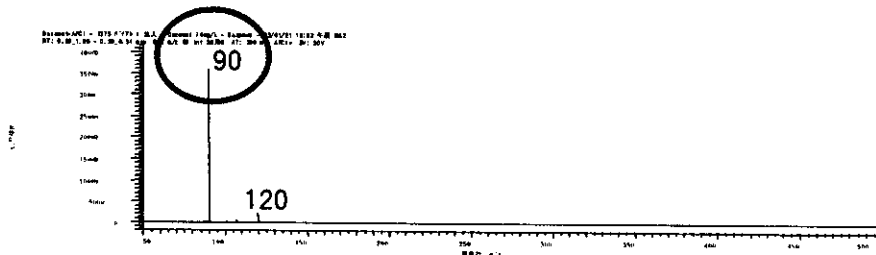
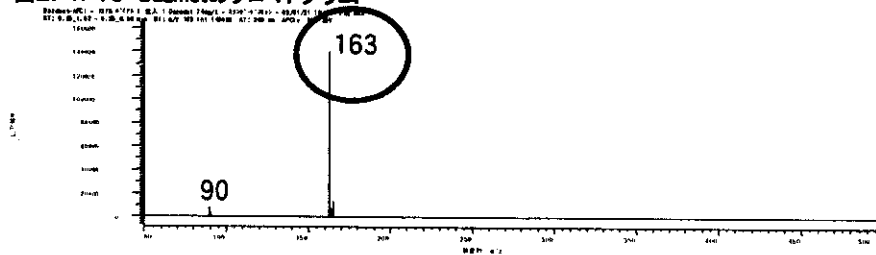
### 2. 4. 6 Dazmetの検討結果

Dazomet-APCI - 1378 N°47# 1 注入 1 Dazomet 2mg/L - 分析レポート番号 163 - 03/01/21 10:42 午前  
 APCI+ DV: 30V M:5 G:5,60 S:3pt



<b>測定条件</b>			
サンプル	Dazomet 2mg/L 20 $\mu$ L	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	C5H10N2S2 MW 162	ドリフト電圧	30V
溶離液	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
流量	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20	脱溶媒室温度	350°C
UV検出	1mL/min	第一細孔温度	120°C
	230nm	質量数カットオフ	35
		CID電圧	0.065V

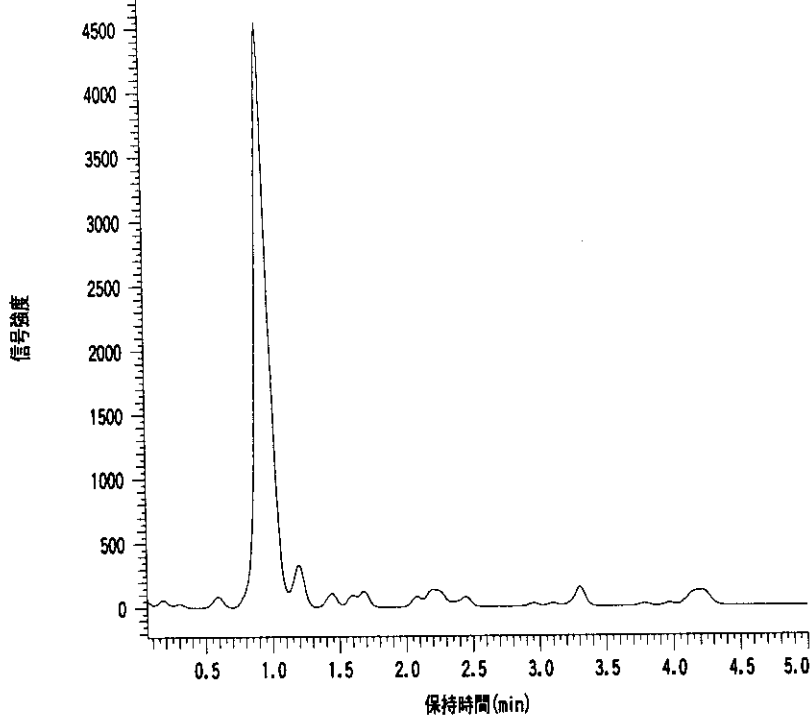
図2. 4. 10 Dazmetのクロマトグラム



<b>測定条件</b>			
サンプル	Dazomet 74mg/L 20 $\mu$ L	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	C5H10N2S2 MW 162	ドリフト電圧	30V
溶離液	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
流量	MeOH/H <sub>2</sub> O=80/20	脱溶媒室温度	350°C
UV検出	1mL/min	第一細孔温度	120°C
	230nm	質量数カットオフ	35
		CID電圧	0.065V

図2. 4. 11 Dazmetのマススペクトル

Dazomet(MS2-APCI) - 1379 n°77# 1 注入 1 Dazomet 2mg/L - Dazomet 90 - 03/01/21 10:49 午前  
 APCI+ DV: 30V G:5,60 S:3pt

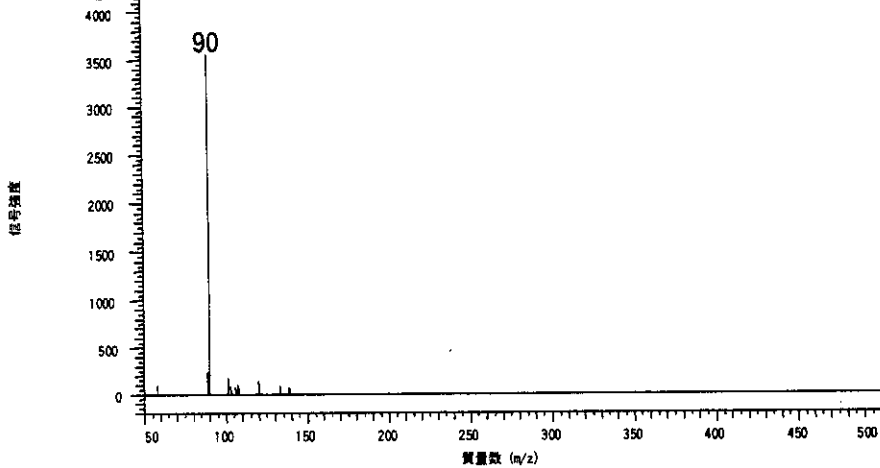


**測定条件**

サンプル	Dazomet 2mg/L 20 μL	イオン源	APCI正イオン検出
	C5H10N2S2 MW 162	ドリフト電圧	30V
カラム	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH/H2O=80/20	脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min	第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm	質量数カットオフ	35
		CID電圧	0.065V

**図2. 4. 12 Dazometのクロマトグラム**

Dazomet(MS2-APCI) - 1379 n°77# 1 注入 1 Dazomet 2mg/L - Dazomet - 03/01/21 10:49 午前  
 RT: 0.89\_1.01 - 1.43\_2.33 min BI: m/z 90 Int 3564 AT: 200 ms APCI+ DV: 30V



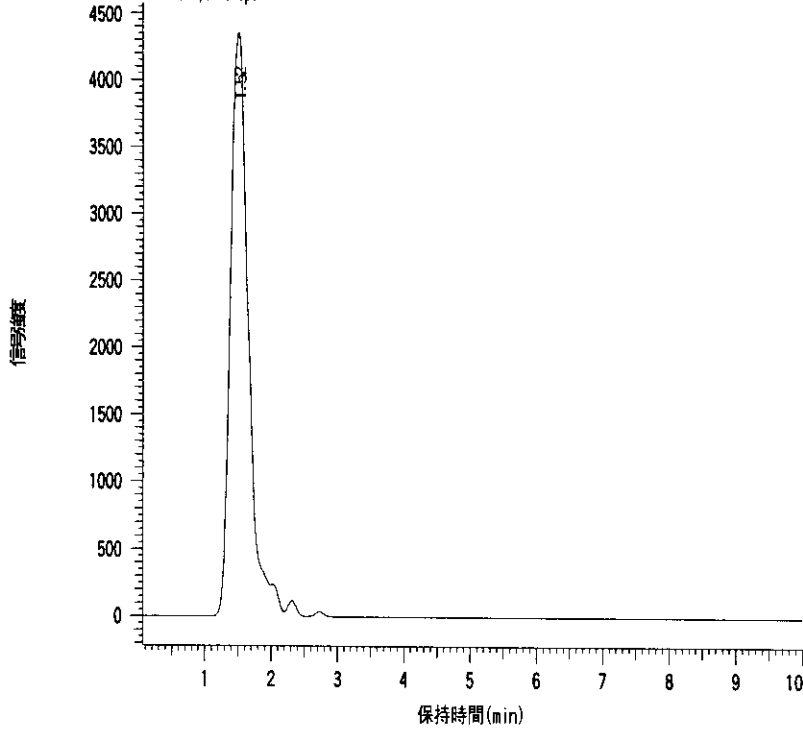
**測定条件**

サンプル	Dazomet 2mg/L 20 μL	イオン源	APCI正イオン検出
	C5H10N2S2 MW 162	ドリフト電圧	30V
カラム	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH/H2O=80/20	脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min	第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm	質量数カットオフ	35
		CID電圧	0.065V

**図2. 4. 13 Dazometのマススペクトル**

## 2. 4. 7 Polycarbamateの検討結果

ポリカーバメート-APCI - 1391 177 1 注入 1 ポリカーバメート 43mg/L - スタンド・スキャン 262 - 03/01/21 03:31 午後  
APCI+ DV: 30V N:5 G:5,60 S:3pt

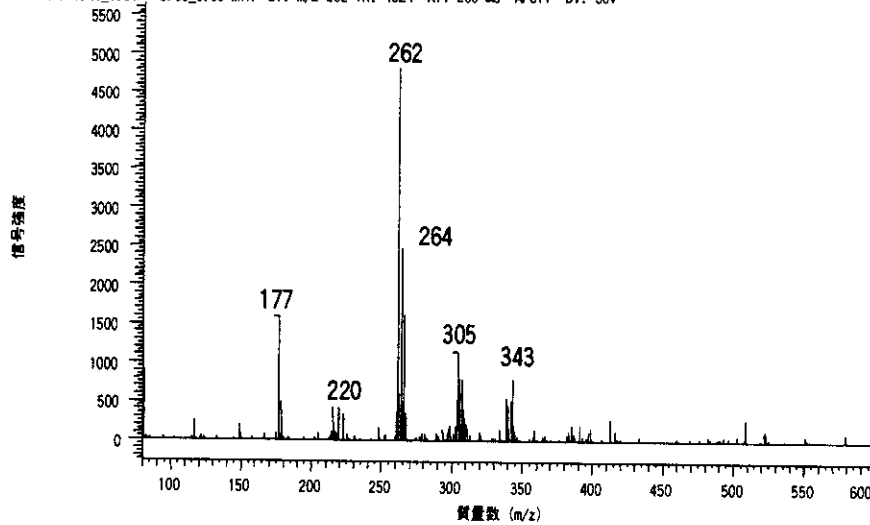


### 測定条件

サンプル	Polycarbamate 43mg 20 $\mu$ L	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	C10H18N4S8Zn2 MW 578	ドリフト電圧	30V
溶離液	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH	脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min	第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm	質量数カットオフ	60

図2. 4. 14 Polycarbamateのクロマトグラム

ポリカーバメート-APCI - 1391 177 1 注入 1 ポリカーバメート 43mg/L - スタンド・スキャン - 03/01/21 03:31 午後  
RT: 1.41\_1.61 - 0.36\_0.65 min BI: m/z 262 Int 4824 AT: 200 ms APCI+ DV: 30V



### 測定条件

サンプル	Polycarbamate 97mg/L 20 $\mu$ L	イオン源	APCI正イオン検出
カラム	C10H18N4S8Zn2 MW 578	ドリフト電圧	30V
溶離液	ODP-50 4.6mmIDX50mm	霧化器温度	180°C
溶離液	MeOH	脱溶媒室温度	350°C
流量	1mL/min	第一細孔温度	120°C
UV検出	230nm	質量数カットオフ	60

図2. 4. 15 Polycarbamateのマススペクトル