

平成 25 年度厚生労働科学研究費補助金（厚生労働科学特別研究事業）
「水道水質検査における対象農薬リスト掲載農薬のうち標準検査法未設定の
農薬類の分析法開発」
分担研究報告書

ジチオカルバメート系農薬の分析法開発
-塩酸分解-HS-GC/MS法-

研究分担者	小林憲弘	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部
研究協力者	五十嵐良明	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部
	久保田領志	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部
	古川浩司	一般財団法人	三重県環境保全事業団

研究要旨

水道水質検査の対象農薬リストに掲載されているが標準検査法が未だ設定されていないジチオカルバメート系農薬（ジネブ，ジラム，チウラム，プロピネブ，ポリカーバメート，マンゼブ（マンコゼブ），およびマンネブ）の分析法を開発することを目的とした。

ジチオカルバメート系農薬はいずれも塩酸中で分解して二硫化炭素が発生する特性を持つ。そこで本研究では，ジチオカルバメート系農薬に濃塩酸を加えて加熱分解し発生した二硫化炭素を，ヘッドスペース（HS）-GC/MS を用いて測定する方法を検討した。

前処理条件の検討の結果，試料 10 mL に対して 10 μ L の塩酸添加が最適であると判断した。ただし，濃塩酸を加えると二硫化炭素のピーク付近に妨害ピークが出現し，同定の際には注意が必要であることが分かった。また，精製水を用いた試験においても二硫化炭素が発生することから，空試験における二硫化炭素濃度を確認することが必要であることが分かった。

HS-GC/MS 測定条件の最適化の結果，目標値の 1/100 の二硫化炭素濃度（0.05 μ g/L）の繰り返し測定における SN 比および併行精度は良好であった。

さらに，分析法の妥当性を評価するため，ジチオカルバメート系農薬に該当する 7 農薬を各目標値の 1/100 以下の濃度（0.1 μ g/L）となるように水道水に添加した試料を用いて 5 回の繰り返し試験を実施したところ，いずれの農薬を添加した場合も妥当性評価ガイドラインの目標を満たす回収率（70～120%）と併行精度（<30%）が得られた。

以上のことから，水道水中のジチオカルバメート系農薬の分析については，塩酸を加えて加熱分解し発生した二硫化炭素を HS-GC/MS により測定することで，目標値の 1/100 以下の濃度まで精度の高い分析が可能であることが示された。

A. 研究目的

水道水質検査の対象農薬リストに掲載されているが標準検査法が未だ設定されていないジチオカルバメート系農薬の分析法を開発することを目的とした。

ジチオカルバメート系農薬はいずれも塩酸中で分解して二硫化炭素が発生する特性を持つ。そこで本研究では、ジチオカルバメート系農薬に濃塩酸を加えて加熱分解し発生した二硫化炭素を、ヘッドスペース(HS)-GC/MSを用いて測定する方法を検討した。

また、平成25年10月から「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」が適用されたことにより(厚生労働省, 2012a), 機器分析による全ての水道水質検査において、分析精度がガイドラインで定められた目標を満たすかどうかを確認する必要がある。そこで本研究では、ガイドラインに従って、開発した分析法の妥当性を評価した。

B. 研究方法

1. 対象物質の基本的情報

ジチオカルバメート系農薬は、野菜、果樹用の殺虫・殺菌剤として広く使用されており、使用量が多い。化学的にはジチオカルバミン酸イオン NH_2CS_2 およびそのHを炭化水素基などで置換したジチオカルバメート錯体に分類され、 Zn^{2+} や Mn^{2+} を含んだ錯体であり、重合体も含まれている(厚生労働省, 2012b)。

水質管理目標設定項目におけるジチオカルバメート系農薬には、表1に示す7物質が含まれている(厚生労働省, 2013a)。そのうちプロピネブを除く6物質については、平成15年に目標値が設定されており(厚生労働省, 2003a; 2003b)、食品安全委員会による評価は行われていない。

平成25年4月に通知された農薬類の分類見直し(厚生労働省, 2013b)において、ジチオカルバメート系農薬の目標値は、食品残留農薬基準と同様に、生成する二硫化炭素に換算した値の総和として定められた(厚生労働省, 2012a; 2013a)。各物質から生成する二硫化炭素と各物質のモル比と、各物質の目標値に相当する二硫化炭素換算値は表1に示す通りであり、その最小値はジラムの目標値から求められる0.005 mg/Lであることから、これがジチオカルバメート系農薬の目標値として定められている。

表1. ジチオカルバメート系農薬の概要

農薬名	CAS No.	分子式	分子量	目標値 (mg/L)	CS ₂ モル比 (mol/mol)	CS ₂ 換算値 (mg/L)
ジネブ	12122-67-7	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn	275.8	0.01	2	0.006
ジラム	137-30-4	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	305.8	0.01	2	0.005
チウラム	137-26-8	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	240.4	0.02	2	0.01
プロピネブ	12071-83-9	C ₅ H ₈ N ₂ S ₄ Zn	289.8	未設定	2	-
ポリカーバメート	64440-88-6	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ S ₈ Zn ₂	581.6	0.03	4	0.02
マンゼブ(マンコゼブ)	8018-1-7	(C ₄ H ₆ N ₂ MnS ₄) _x (Zn) _y	265.3	0.02	2	0.01
マンネブ	12427-38-2	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄	265.3	0.01	2	0.006

2. 標準品・試薬

(1) 精製水

(2) メタノール

関東化学(株)製の残留農薬試験用(5000倍)の規格品を使用した。

(3) エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

同仁化学研究所社製の製品を使用した。

(4) アスコルビン酸ナトリウム

関東化学(株)製の特級品を使用した。

(5) L-システイン塩酸塩

和光純薬工業(株)製の特級品を使用した。

(6) 濃塩酸

和光純薬工業(株)製の特級品を使用した。

(7) 塩化ナトリウム

和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(8) 二硫化炭素

関東化学(株)製の分光分析用の規格品を使用した。

(9) フルオロベンゼン標準品

関東化学(株)製の内部標準混合原液(1 mg/mL)を使用した。
(フルオロベンゼン及び4-ブロモフルオロベンゼンを含む)

(10) ジネブ標準品

和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(11) ジラム標準品

和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(12) チウラム標準品

関東化学(株)製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(13) プロピネブ標準品

GmbH 社製の製品を使用した。

(14) ポリカーバメート標準品

Fluka 社製の製品を使用した。

(15) マンゼブ(マンコゼブ)標準品

和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(16) マンネブ標準品

和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

3. 標準液の調整

3.1. 内部標準液の調製

内部標準原液(フルオロベンゼン濃度 1000 mg/L)の 1 mL をホールピペットで 10 mL メスフラスコに採り,メタノールを加えて定容した(この溶液を内部標準液 A とする)。内部標準液 A には,フルオロベンゼンを 100 mg/L 含む。

内部標準液 A の 1 mL をホールピペットで 10 mL メスフラスコに採り,メタノールを加えて定容した(この溶液を内部標準液 B とする)。内部標準液 B には,フルオロベンゼンを 10 mg/L 含む。

3.2. 検量線用標準液の調製

二硫化炭素(比重 1.261)の 0.8 mL をマイクロピペットで 100 mL メスフラスコに採り,メタノールを加えて定容した(二硫化炭素濃度 10000 mg/L)。この原液をメタノールで順次希釈し,0.25~50 mg/L の濃度範囲の検量線用標準液を調製した(図 1)。

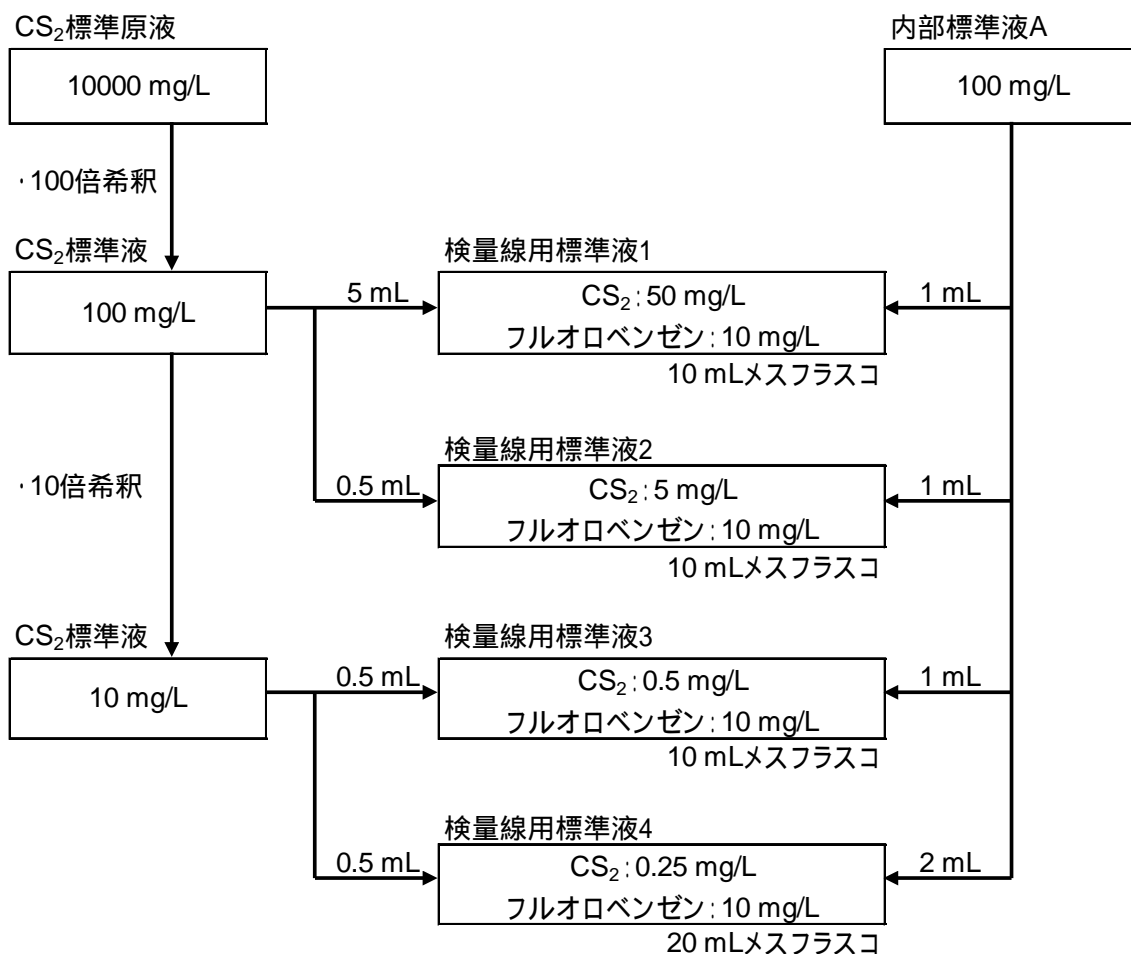


図 1. 検量線用 CS₂ 標準液の調整フロー

3.3. 添加回収試験用標準液の調製

各農薬の標準品の 1 mg を秤量して 100 mL メスフラスコに採り，5%L-システイン-5%エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 溶液で定容して 10 mg/L の標準原液を調製した。

標準原液 (10 mg/L) の 1 mL を 100 mL メスフラスコに採り，5%L-システイン-5%EDTA 溶液で定容して 0.1 mg/L の標準液を調製した。この標準液 (0.1 mg/L) の 2.5 mL を 25 mL メスフラスコに採り，5%L-システイン-5%EDTA 溶液で定容して 0.01 mg/L の標準液を調製した。

なお，5%L-システイン-5%EDTA 溶液は，L-システインの塩酸塩 2.5 g と EDTA の 2.5 g を，精製水 500 mL に溶解し，5M 水酸化ナトリウム溶液で pH を約 10 に調製したものをを用いた。

4. 分析条件の最適化

ジチオカルバメート系農薬の二硫化炭素への分解反応における最適な塩酸添加量を把握するため，ポリカーバメートを一定濃度添加した精製水を用いて検討を行った。また，HS-GC/MS による二硫化炭素の測定条件の最適化を行った。

5. 分析法の妥当性評価

開発した分析法の妥当性を評価するため、以下の手順に従って水道水を用いた添加回収試験を各農薬とも5回行い、試験結果がガイドラインの目標を満たすかどうかについて確認した。

5.1. 添加試料の調製

各農薬の標準液(0.01 mg/L)の100 µLをそれぞれ別々のヘッドスペース測定装置用の20 mLバイアルに採り、脱塩素処理をした水道水(水道水1 Lに対しアスコルビン酸ナトリウム10 mgを添加)で10 mLに定容した。この添加試料は、各農薬をそれぞれの目標値の1/100以下の濃度である0.1 µg/L含む。

なお、上記の試料調製には、三重県津市河芸町の水道水を使用した。

5.2. 試料の前処理

上記で調製した添加試料に、予め塩化ナトリウム3 gを添加した後、濃塩酸をマイクロピペットで10 µL添加し、内部標準液Bをマイクロシリンジで2 µL添加して密栓した。

次に、密栓したバイアルを予め100℃に加熱した恒温槽に入れ、1時間加熱したものを検査試料水とした。

なお、精製水を用いて上記と同様に操作したものを空試験用の試料水とした。

5.2. HS-GC/MS 測定

検査試料水および空試験用の試料水について、最適化を行ったHS-GC/MS測定条件において測定を行い、二硫化炭素と内部標準物質のフルオロベンゼンのフラグメントイオンのピーク面積の比を求め、下記の操作で作成した検量線を用いて検査試料水中の二硫化炭素濃度を求めた。

ここから空試験の二硫化炭素濃度を差し引いた後で、表2に示す換算係数を用いて検査試料水中の各農薬の濃度を算出し、添加濃度に対する割合を回収率とした。

表2. 二硫化炭素濃度から各農薬濃度への換算係数

農薬名	分子式	分子量	CS ₂ モル比 (mol/mol)	換算係数
ジネブ	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn	275.8	2	1.81
ジラム	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	305.8	2	2.01
チウラム	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	240.4	2	1.58
プロピネブ	C ₅ H ₈ N ₂ S ₄ Zn	289.8	2	1.90
ポリカーバメート	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ S ₈ Zn ₂	581.6	4	1.91
マンゼブ(マンコゼブ)	(C ₄ H ₆ N ₂ MnS ₄) _x (Zn) _y	265.3	2	1.74
マンネブ	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄	265.3	2	1.74

5.3. 検量線の作成

ヘッドスペース測定装置用の 20 mL バイアルに精製水を 10 mL 採り，3.2 で調製した検量線作成用標準液 1~4 をマイクロシリンジでそれぞれ 2 μ L 添加した．この時，各バイアル中の二硫化炭素濃度はそれぞれ 10，1.0，0.1，0.05 μ g/L となる．これを検査試料水と同様に操作して，二硫化炭素とフルオロベンゼンのフラグメントイオンのピーク面積を求め，検量線を作成した．

C. 結果と考察

1. 分析条件の最適化

1.1. 適切な塩酸添加量について

ポリカーバメートを一定量添加した試料水の前処理において，添加した濃塩酸の量と二硫化炭素およびフルオロベンゼンの強度ならびに強度比との関係を図 2 に示す．濃塩酸の添加量が 5 μ L 以上であれば，二硫化炭素の強度および二硫化炭素とフルオロベンゼンの強度比はほぼ一定の値と示したことから，濃塩酸を 5 μ L 以上添加することが必要と考えられる．

また，アスコルビン酸ナトリウムを添加した水道水に 10 μ L および 50 μ L 相当の濃塩酸を加えた場合の pH の変化を表 3 に示す．ヘッドスペース装置への負荷の低減のため，試料水の pH は 2 以上あることが望ましいことから，濃塩酸の添加量は 10 μ L 以下にする必要があると考えられる．

以上より，本分析法において，濃塩酸の適切な添加量は 10 μ L と判断された．

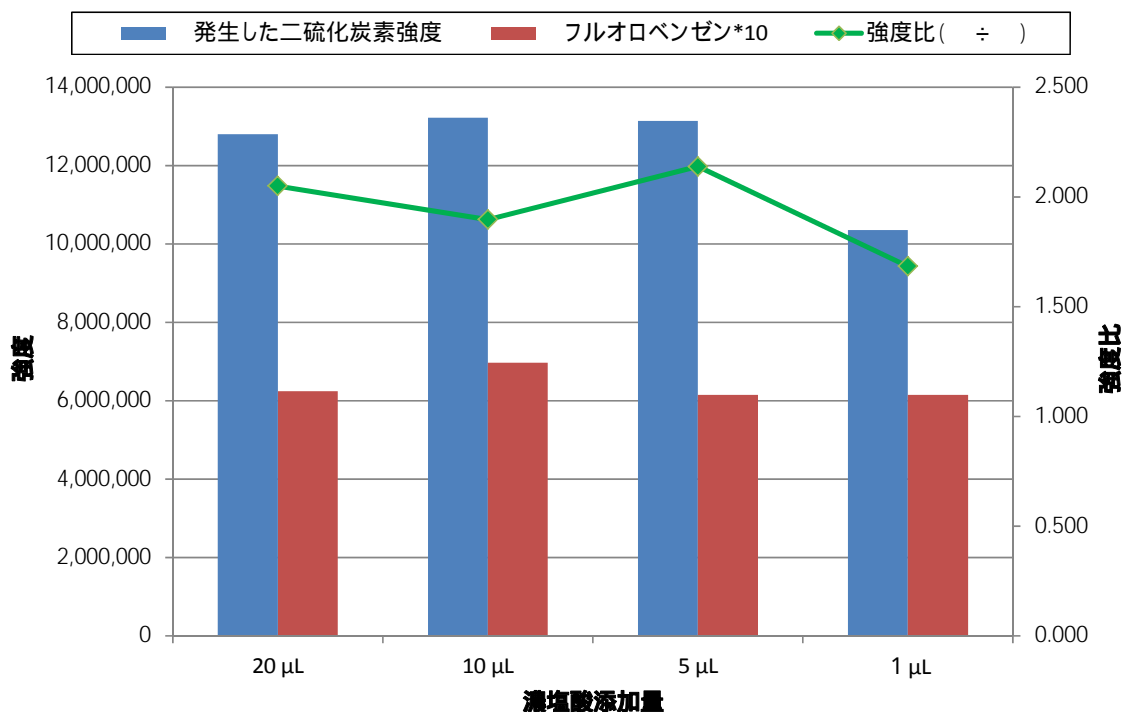


図 2. 濃塩酸の添加量と二硫化炭素の強度・強度比との関係

表 3. 濃塩酸を添加した水道水の pH 測定結果

濃塩酸の添加量	pH
水道水 100 mL に対し濃塩酸 100 μ L 添加 (本分析法では濃塩酸 10 μ L 添加に相当)	2.0
水道水 100 mL に対し濃塩酸 500 μ L 添加 (本分析法では濃塩酸 50 μ L 添加に相当)	1.3

1.2. HS-GC/MS 測定条件の最適化

分析条件の最適化により決定した HS-GC/MS 分析条件を表 4 に示す。また、二硫化炭素の SCAN 測定による MS スペクトルおよびライブラリー検索の結果を図 3 に示す。この図から、定量イオンの m/z は 76、定性イオンの m/z は 78 (あるいは 44) を選択した。

表 4. HS-GC/MS 測定条件

HS 装置条件	
機種	G1888 (アジレント)
オープン温度	50
ループ温度	100
トランスファーライン 温度	150
バイアル平衡時間	20 min
圧カタイム	0.2 min
サンプルループサイズ	3 mL
バイアル圧力	10 psi
GC/MS 装置条件	
機種	5973iGC/MS (アジレント)
注入口温度	200
注入法	スプリット法 (スプリット比 5:1)
カラム	AQUATIC-2 (60 m \times 0.25 mm \times 1.40 μ m, ジーエルサイエンス)
昇温条件	40 (15min) 15 /min 140 20 /min 250 (8min)
カラム流量	1.2 mL/min
AUX 温度	250
イオン化法	EI 法
モニターイオン (m/z)	二硫化炭素: 76 (定量イオン), 78 or 44 (確認イオン) フルオロベンゼン (内部標準物質): 96

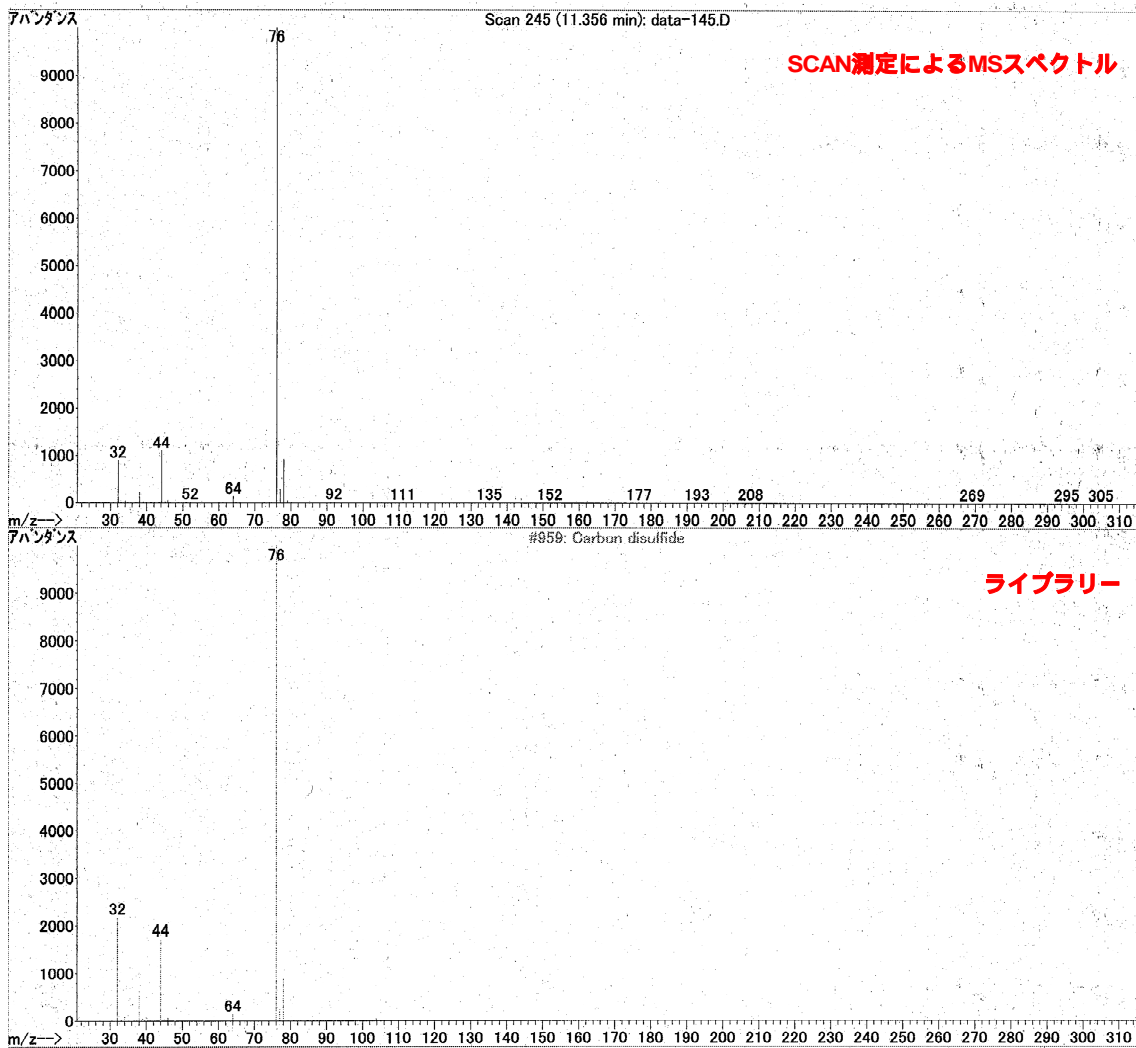


図3. 二硫化炭素のMSスペクトルとライブラリー検索結果

2. 分析法の妥当性評価

2.1. 空試験結果の評価

精製水に濃塩酸を加えた試料水のHS-GC/MS測定クロマトグラムを図4に示す。濃塩酸を加えると、二硫化炭素のピーク付近に妨害ピークが出現することがわかった。したがって、本分析法では同定の際に注意が必要である。

また、精製水に塩化ナトリウム3gと濃塩酸を加えた試料水の測定クロマトグラムを図5に示す。試料から二硫化炭素のピークが検出されたことから、本分析法の試験操作においては、ジチオカルバメート系農薬の分解以外からも二硫化炭素が発生することがわかった。したがって、本分析法では、空試験における二硫化炭素濃度を確認することが必要である。

空試験を5回繰り返し行った結果を表5に示す。空試験における二硫化炭素濃度の平均値は0.0076 µg/Lであり、ジチオカルバメート系農薬の目標値(二硫化炭素として0.005 mg/L)の1/100の濃度である0.05 µg/Lの1/3以下と良好な結果が得られた。

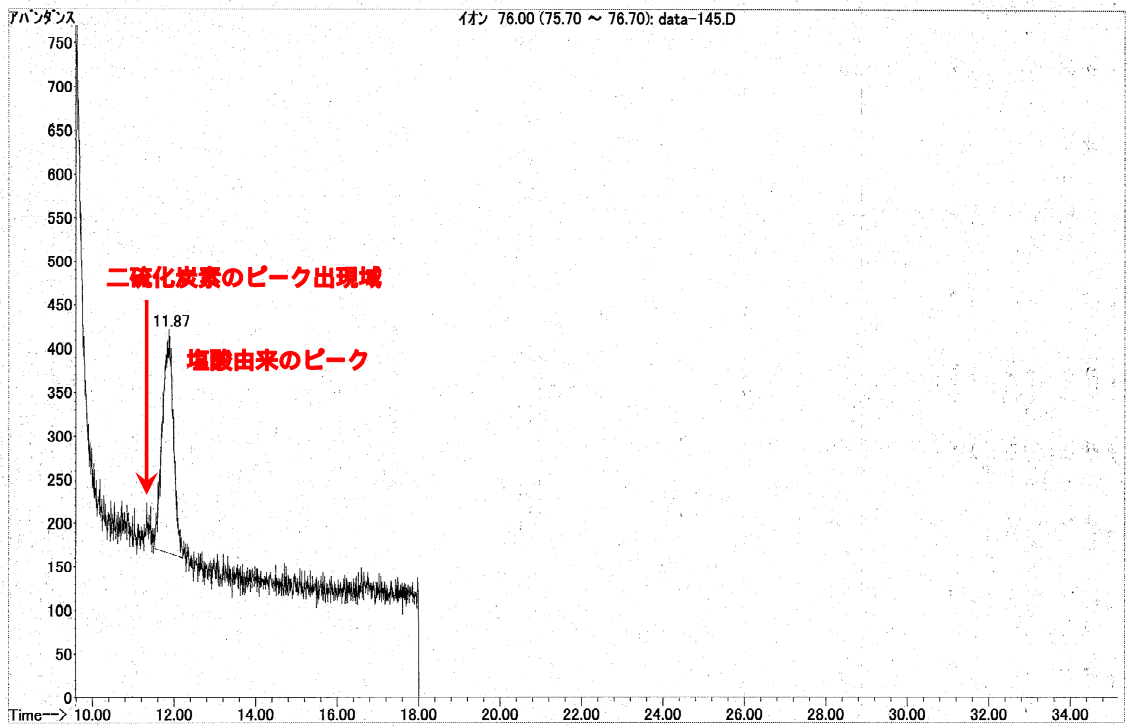


図 4. 精製水に塩酸を試料の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

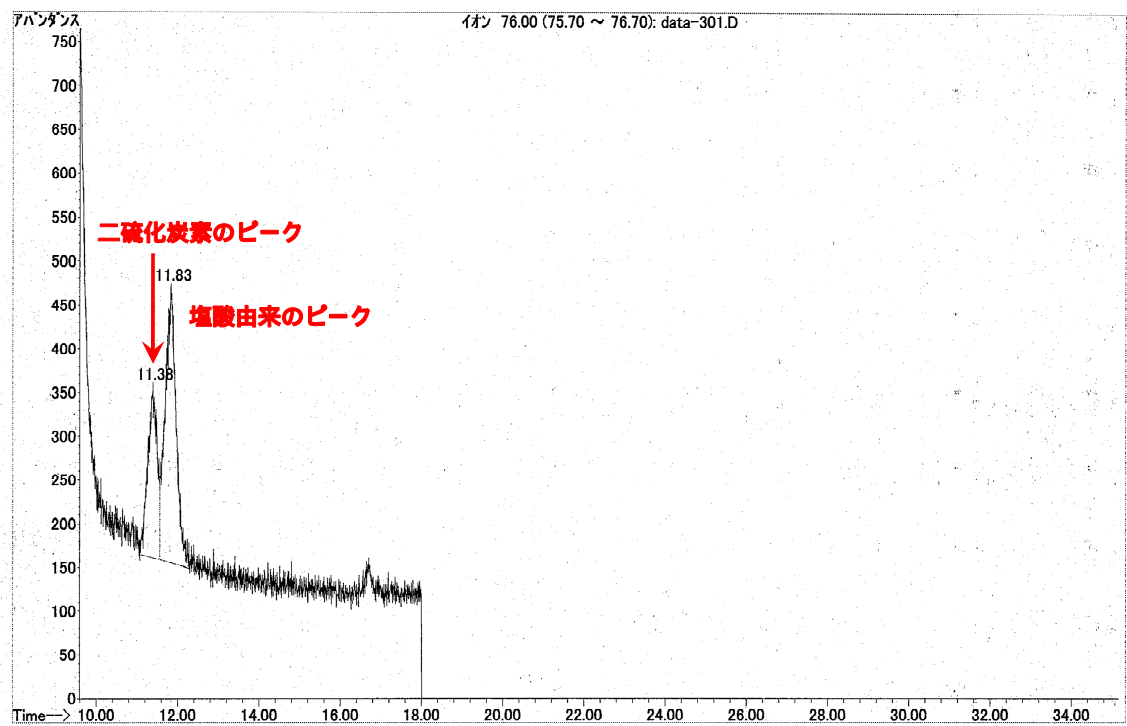


図 5. 精製水に NaCl を 3 g と塩酸を加えた試料の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

表 5. 空試験の結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD _r (%)
測定値 (μg/L)	0.006	0.009	0.008	0.007	0.008	0.0076	15

2.1. 検量線の評価

二硫化炭素検量線（濃度範囲：0.05 ~ 10 μg/L）を図 6 に示す．重相関係数 (r^2) が 0.99998 であったことから，この濃度範囲において，適切な直線性が得られたものと判断した．

また，検量線の最低濃度である 0.05 μg/L の濃度の二硫化炭素標準液を HS-GC/MS で測定したクロマトグラムを図 7 に示す．SN 比に問題はなく，5 回の繰り返し測定における併行精度 (RSD_r) は 4.0% と良好な結果が得られた．

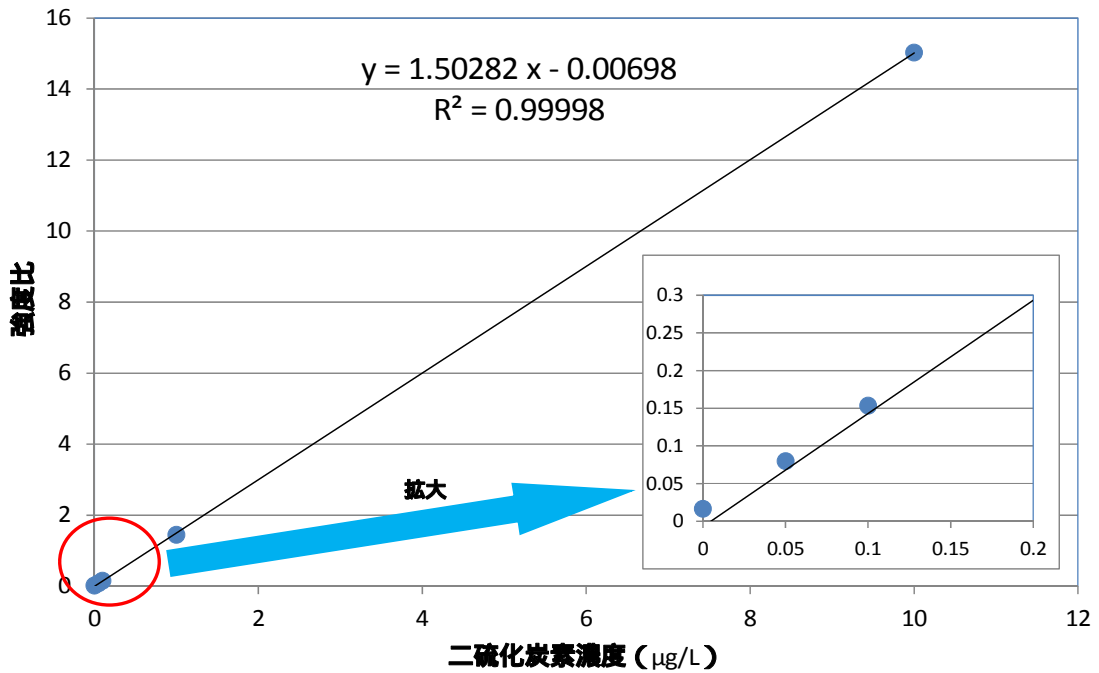


図 6. 二硫化炭素の検量線（濃度範囲 0.05 ~ 10 μg/L）

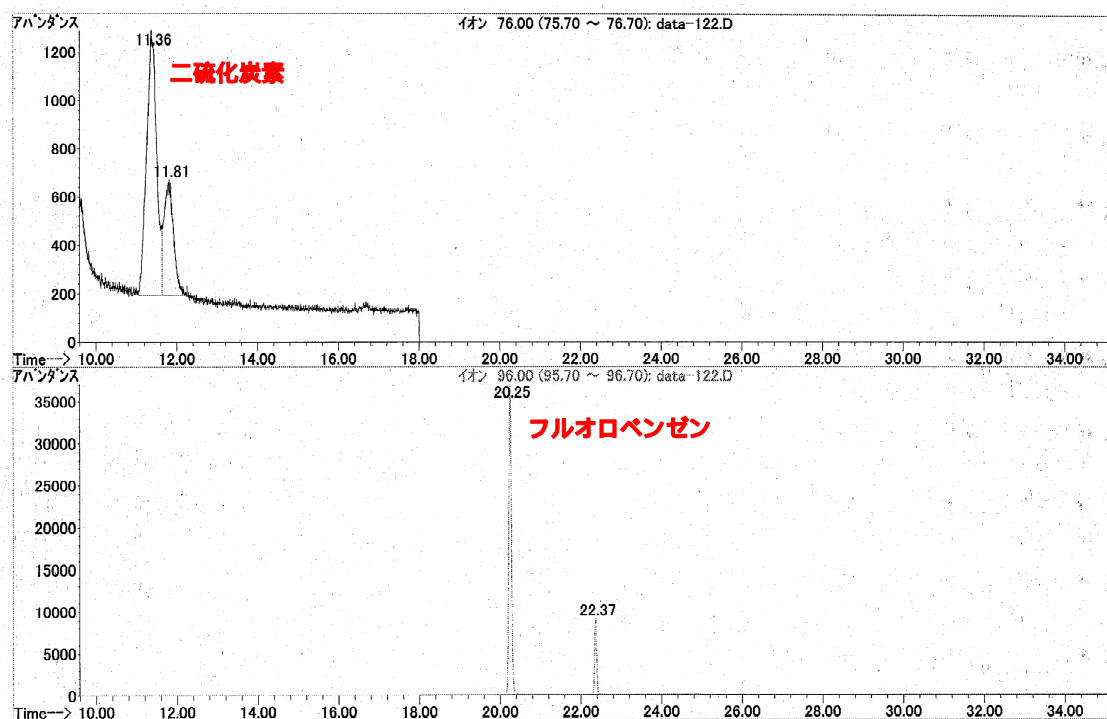


図 7. 定量下限値付近の濃度 (0.05 µg/L) の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

2.3. 水道水添加回収試験結果の評価

各農薬の水道水添加回収試験の結果をそれぞれ表 6～12 に示す。また、空試験および各農薬の添加回収試験における HS-GC/MS 測定クロマトグラムをそれぞれ図 8～15 に示す。

各農薬とも目標値の 1/100 以下の添加濃度において 5 回の繰り返し試験を実施したが、いずれの試験においても妥当性評価ガイドラインの目標を満たす回収率 (70～120%) と RSD_r (<30%) が得られた。

表 6. ジネブの水道水添加回収試験結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD_r (%)
CS ₂ 濃度 (µg/L)	0.05	0.056	0.05	0.057	0.046	0.052	
ジネブ換算濃度 (µg/L)	0.091	0.101	0.091	0.103	0.083	0.094	8.9
回収率 (%)	90.5	101.4	90.5	103.2	83.3	93.8	

表 7. ジラムの水道水添加回収試験結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD_r (%)
CS ₂ 濃度 (µg/L)	0.059	0.051	0.057	0.054	0.059	0.056	
ジラム換算濃度 (µg/L)	0.119	0.103	0.115	0.109	0.119	0.113	6.2
回収率 (%)	118.6	102.5	114.6	108.5	118.6	112.6	

表 8. チウラムの水道水添加回収試験結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD _r (%)
CS ₂ 濃度 (μg/L)	0.046	0.054	0.054	0.046	0.043	0.049	
チウラム換算濃度 (μg/L)	0.073	0.085	0.085	0.073	0.068	0.077	10.5
回収率 (%)	72.7	85.3	85.3	72.7	67.9	76.8	

表 9. プロピネブの水道水添加回収試験結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD _r (%)
CS ₂ 濃度 (μg/L)	0.040	0.055	0.051	0.051	0.059	0.051	
プロピネブ換算濃度(μg/L)	0.076	0.105	0.097	0.097	0.112	0.097	13.8
回収率 (%)	76.0	104.5	96.9	96.9	112.1	97.3	

表 10. ポリカーバメートの水道水添加回収試験結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD _r (%)
CS ₂ 濃度 (μg/L)	0.061	0.061	0.049	0.069	0.064	0.061	
ポリカーバメート換算濃度 (μg/L)	0.117	0.117	0.094	0.132	0.122	0.116	12.1
回収率 (%)	116.5	116.5	93.6	131.8	122.2	116.1	

表 11. マンゼブの水道水添加回収試験結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD _r (%)
CS ₂ 濃度 (μg/L)	0.055	0.053	0.048	0.043	0.048	0.050	
マンゼブ換算濃度 (μg/L)	0.096	0.092	0.084	0.075	0.084	0.086	9.6
回収率 (%)	95.7	92.2	83.5	74.8	83.5	86.0	

表 12. マンネブの水道水添加回収試験結果

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	RSD _r (%)
CS ₂ 濃度 (μg/L)	0.058	0.048	0.057	0.063	0.074	0.060	
マンネブ換算濃度 (μg/L)	0.101	0.084	0.099	0.110	0.129	0.104	15.9
回収率 (%)	100.9	83.5	99.2	109.6	128.8	104.4	

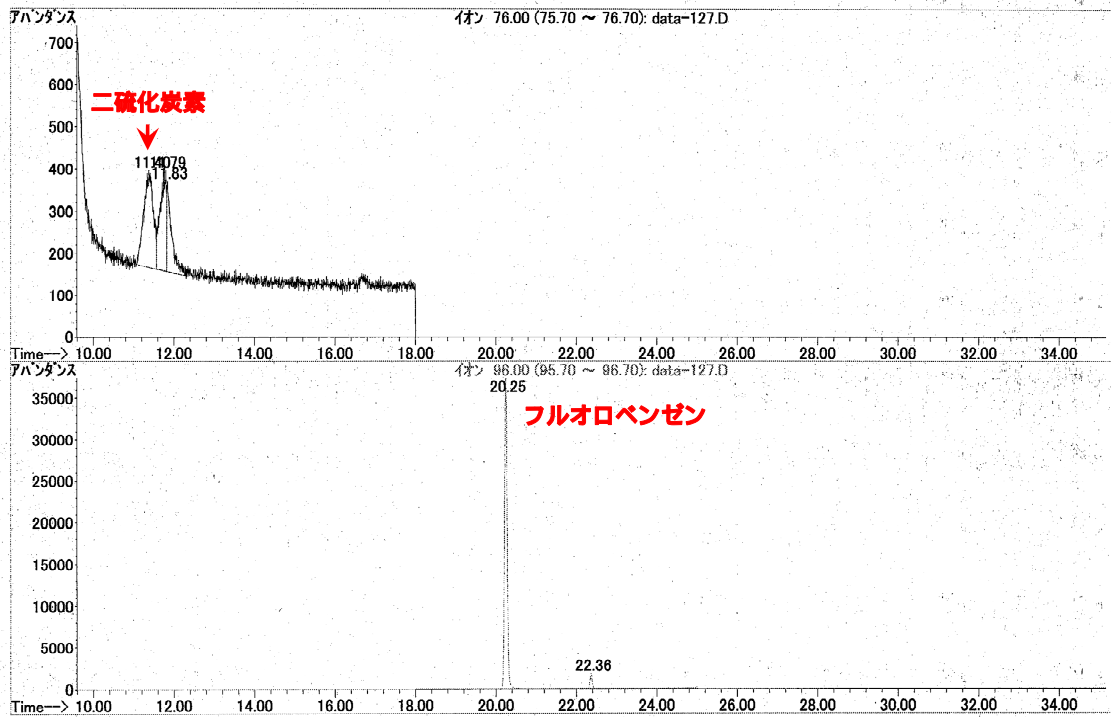


図 8. 空試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

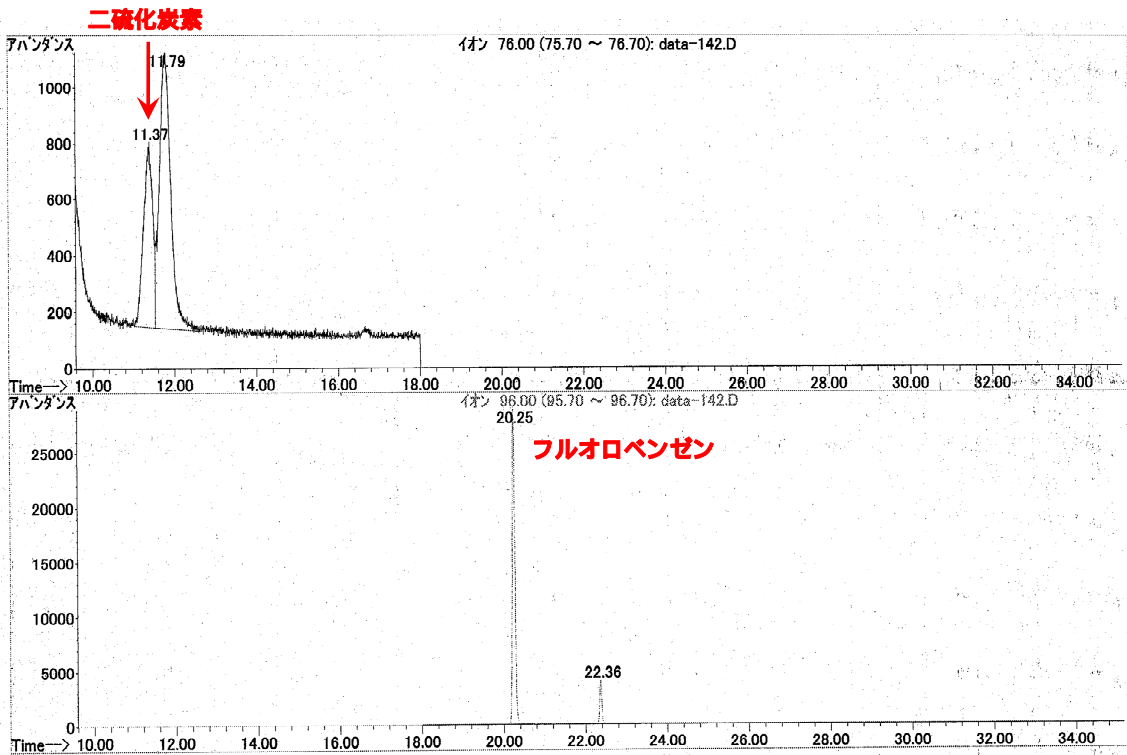


図 9. ジネプの水道水添加回収試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

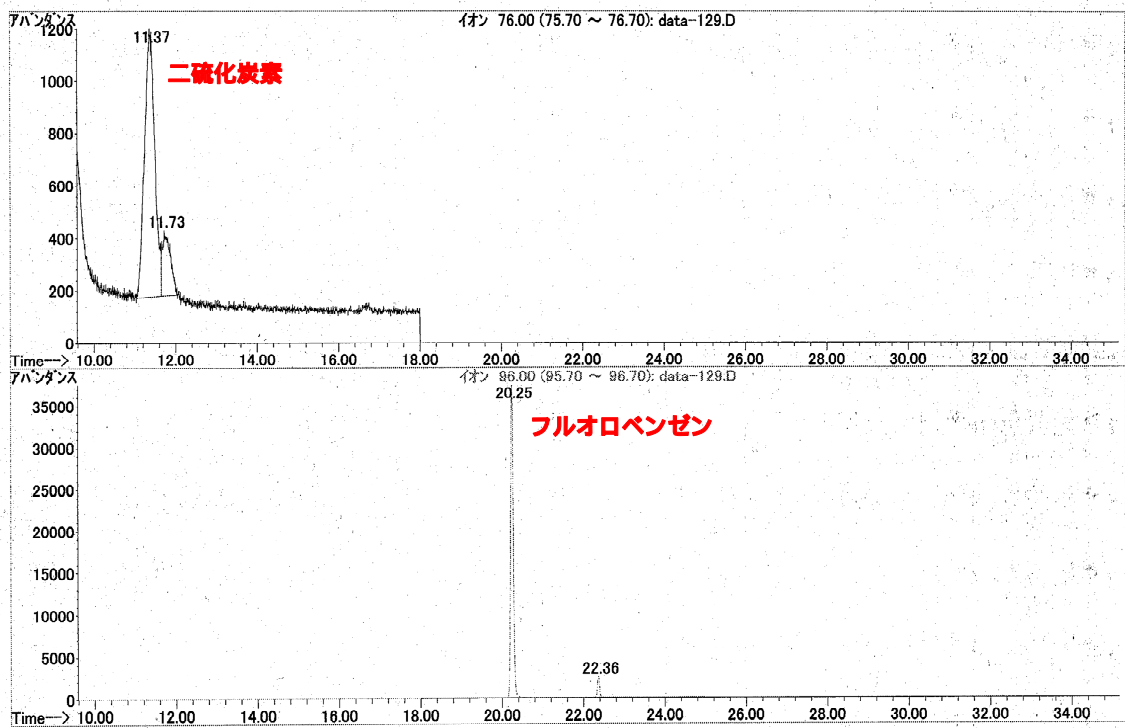


図 10. ジラムの水道水添加回収試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

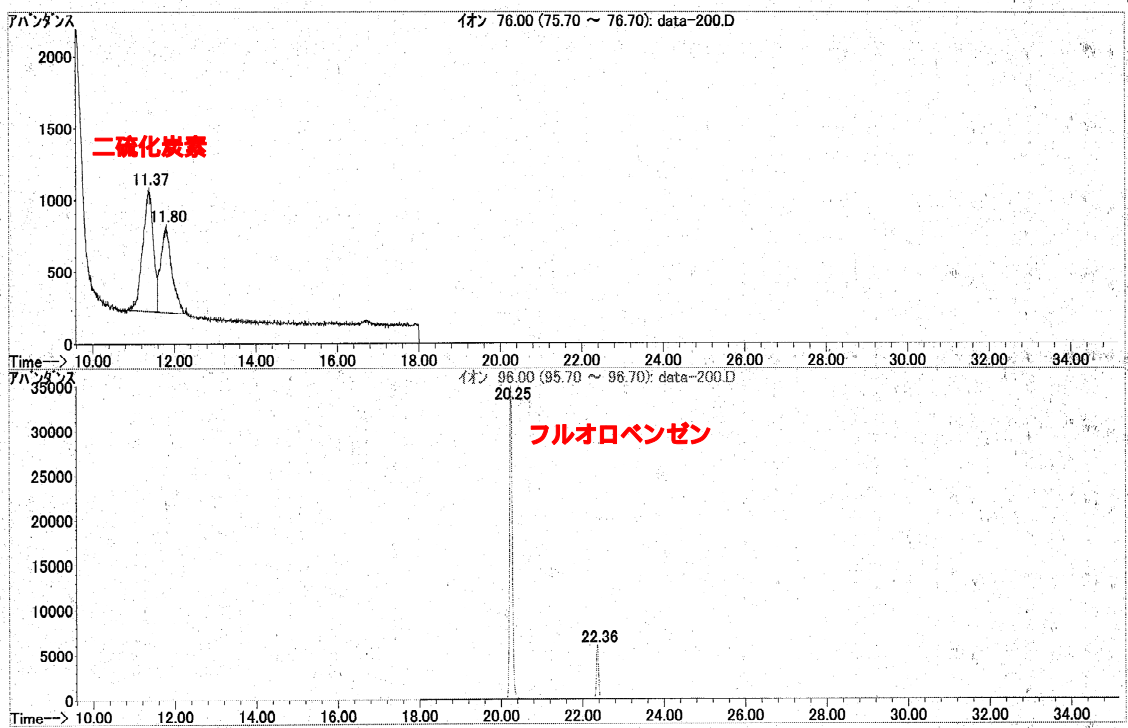


図 11. チウラムの水道水添加回収試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

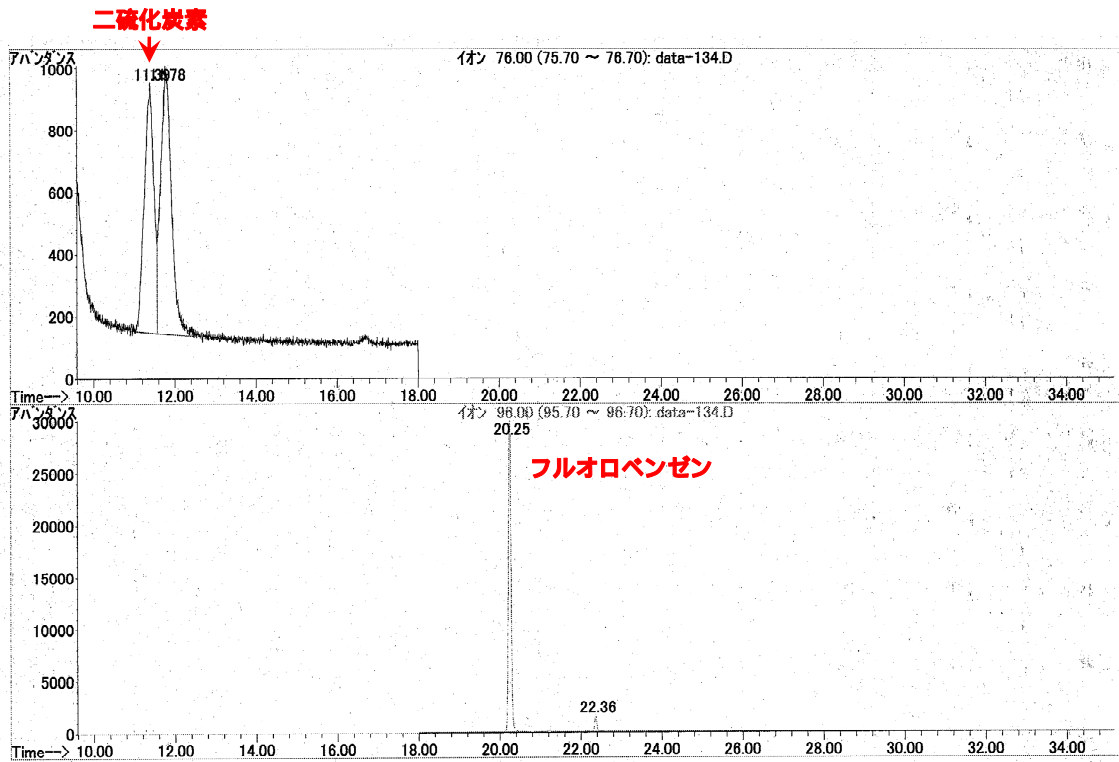


図 12. プロピレングリコールの水道水添加回収試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

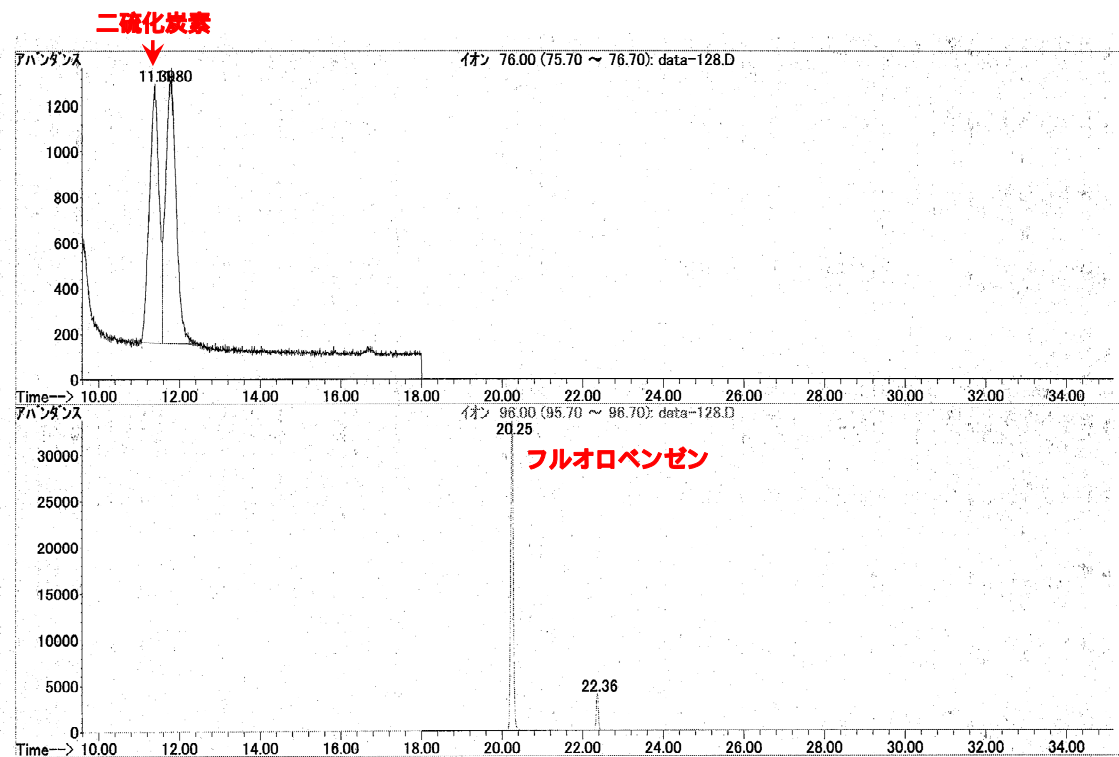


図 13. ポリカーバメートの水道水添加回収試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

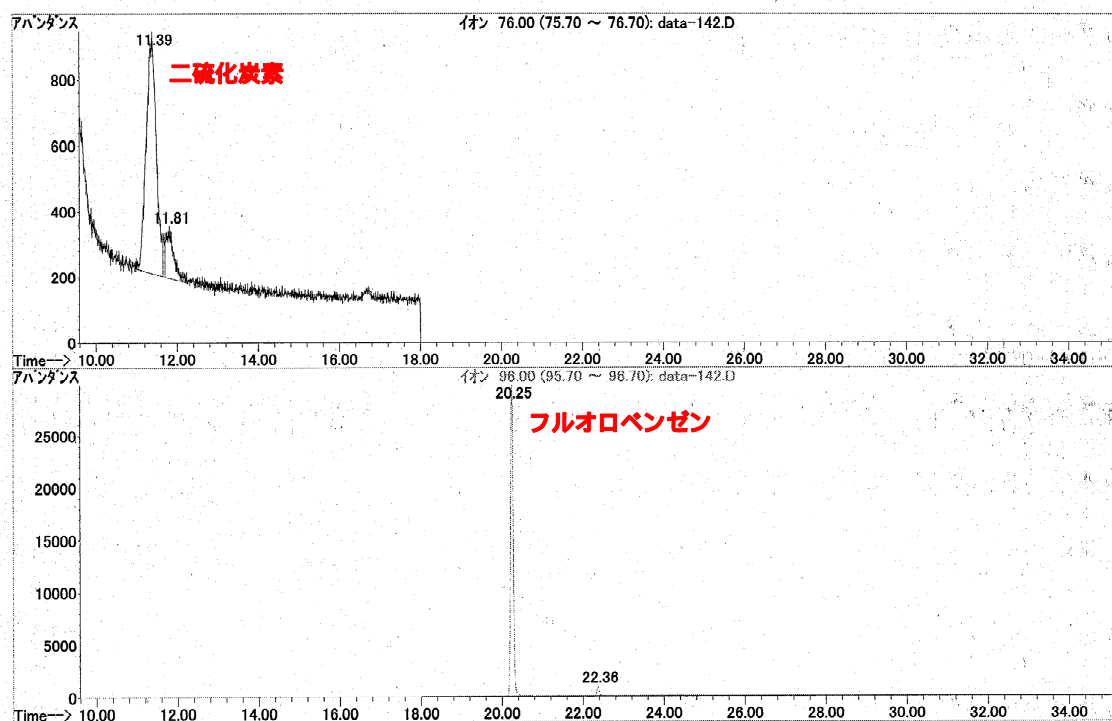


図 14. マンゼブの水道水添加回収試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

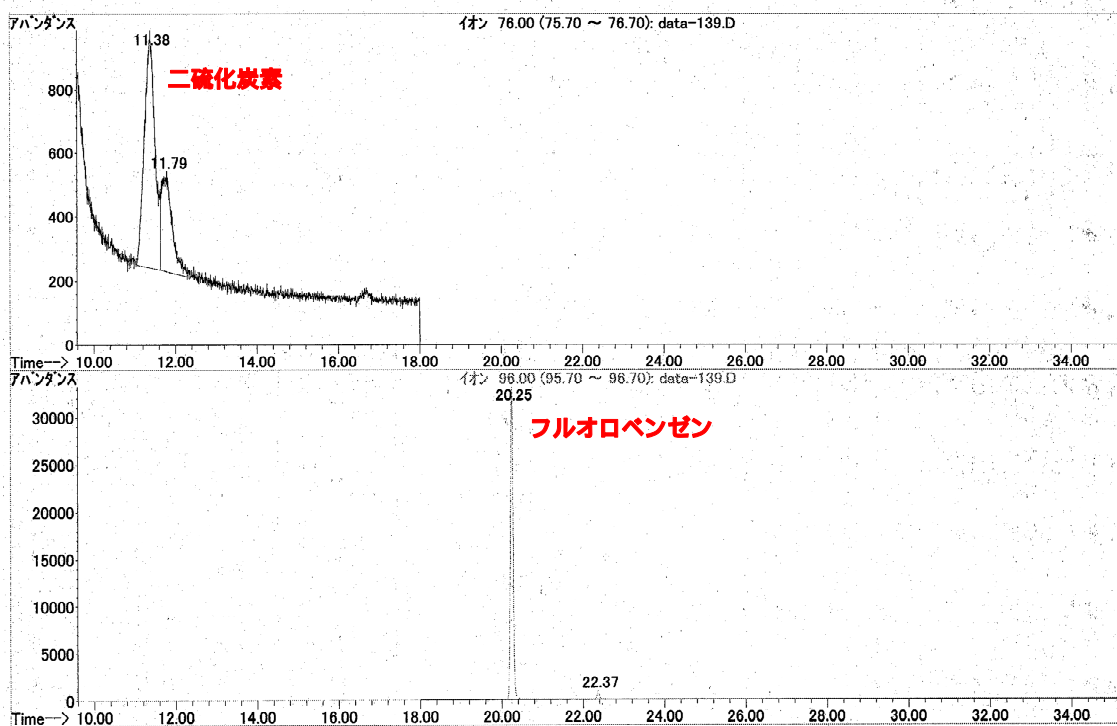


図 15. マンネブの水道水添加回収試験の HS-GC/MS 測定クロマトグラム

D. 結論

ジチオカルバメート系農薬（ジネブ、ジラム、チウラム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンゼブ（マンコゼブ）、およびマンネブ）に濃塩酸を加えて加熱分解し発生した二硫化炭素を、ヘッドスペース（HS）-GC/MS を用いて測定する方法を検討した。

前処理条件の検討の結果、試料 10 mL に対して 10 μ L の塩酸添加が最適であると判断した。ただし、濃塩酸を加えると二硫化炭素のピーク付近に妨害ピークが出現し、同定の際には注意が必要であることが分かった。また、精製水を用いた試験においても二硫化炭素が発生することから、空試験における二硫化炭素濃度を確認することが必要であることが分かった。

HS-GC/MS 測定条件の最適化の結果、目標値の 1/100 の二硫化炭素濃度（0.05 μ g/L）の繰り返し測定における SN 比および併行精度は良好であった。

さらに、分析法の妥当性を評価するため、ジチオカルバメート系農薬に該当する 7 農薬を各目標値の 1/100 以下の濃度（0.1 μ g/L）となるように水道水に添加した試料を用いて 5 回の繰り返し試験を実施したところ、いずれの農薬を添加した場合も妥当性評価ガイドラインの目標を満たす回収率（70～120%）と併行精度（<30%）が得られた。

以上のことから、水道水中のジチオカルバメート系農薬の分析については、塩酸を加えて加熱分解し発生した二硫化炭素を HS-GC/MS により測定することで、目標値の 1/100 以下の濃度まで精度の高い分析が可能であることが示された。

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

1. 特許取得

なし

2. 実用新案特許

なし

3. その他

なし

H. 参考文献

厚生労働省 (2003a) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について．別添 2 農薬類 (水質管理目標設定項目 15) の対象農薬リスト．厚生労働省健康局長通知．平成 15 年 10 月 10 日付健発第 1010004 号 (一部改正 平成 23 年 1 月 28 日健発 0128 第 2 号)．

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/suidouhou/tuuchi/dl/10.pdf>

厚生労働省 (2003b) 今後の検討対象農薬リスト．第 6 回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会 資料 3-8．

<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/02/s0203-3i.html>

厚生労働省 (2012a) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて．厚生労働省水道課長通知，健水発 0906 第 1 号，平成 24 年 9 月 6 日．

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/120906-1.pdf>

厚生労働省 (2012b) ジチオカルバメート系農薬の目標値について．平成 24 年度第 2 回水質基準逐次改正検討会．資料 2 補足 2

<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002y0iy-att/2r9852000002y0vp.pdf>

厚生労働省 (2013a) 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」の一部改正について．別添 2 農薬類 (水質管理目標設定項目 15) の対象農薬リスト．厚生労働省健康局長通知．平成 25 年 3 月 28 日付健発 0328 第 7 号．

<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/130328-kijun-bessi.pdf>

厚生労働省 (2013b) 農薬類の分類の見直しについて．厚生労働省健康局水道課長通知．平成 25 年 3 月 28 日付健水発 0328 第 4～7 号．

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/130328-3.pdf>