

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

-誘導体化-GC/MS 法-

研究分担者	高木総吉	大阪府立公衆衛生研究所	衛生化学部生活環境課
研究協力者	小泉義彦	大阪府立公衆衛生研究所	衛生化学部生活環境課
	吉田 仁	大阪府立公衆衛生研究所	衛生化学部生活環境課

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そのまま GC/MS で測定することはできないが，誘導体化物を GC/MS で測定することができる。そこで本研究では，ジチオカルバメート系農薬をヨウ化メチルでメチル化し，誘導体化物を GC/MS を用いて測定する方法を検討した。

誘導体化物の GC/MS 測定条件を検討した結果，高極性カラムを用いると良好なピーク形状と分離が得られた。

前処理条件を検討した結果，誘導体化前にアルカリ分解をした場合，ジネブ，チウラム，プロピネブ，ポリカーバメート，マンゼブ及びマンネブにおいて誘導体化率が減少することがわかった。また，窒素吹き付けによる濃縮時に，キーパーとしてトリエチレングリコールを添加すると，抽出液を効率よく 10 倍濃縮できることがわかった。

7 種類の農薬の妥当性評価を水道水と河川水を用いて実施した。目標値（プロピネブは ADI より算出）の 1/10 添加濃度において，真度の目標（70～120%）と，併行精度の目標（< 25%）を満たした。また，プロピネブは，目標値の 1/100 添加濃度において，真度の目標（70～120%）と，併行精度の目標（< 30%）を満たした。

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，ヨウ化メチルで誘導体化後，誘導体化物を GC/MS により測定することで，目標値の 1/10 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。対象とするジラム，ジネブ，チウラム，プロピネブ，ポリカーバメート，マンゼブ及びマンネブの 7 種類の農薬は，いずれもポリカーバメートの分析方法の一つである溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法による分析が可能であると考えられたため，一斉分析が適用できるか検討した。

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，使用量が多い農薬である（社団法人日本植物防疫協会，2011）。ジチオカルバメート系農薬は，ジチオカルバミン酸イオン（ NH_2CS_2^- ）及びその 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，重合体も含まれる。ジチオカルバメート系農薬で，本研究での検討対象農薬は，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）及びマンネブの 7 物質である。各農薬の基本的情報を表 1～7 に示した（社団法人日本植物防疫協会，2011）。

表 1. ジネブの基本的情報

化学名	Zinc ethylenbis (dithiocarbamate) (polymeric)
分子式	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_4\text{Zn}$
分子量	275.76
CAS NO.	12122-67-7
外観・臭気	-
融点	157（分解）
沸点	-
蒸気圧	-
水溶解度	10 mg/L
土壌吸着係数	-
オクタノール/水分配係数	-
加水分解性（半減期）	-
水中光分解性（半減期）	-

表 2. ジラムの基本的情報

化学名	zinc bis (dimethyldithiocarbamate)
分子式	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn
分子量	305.8
CAS NO.	137-30-4
外観・臭気	白色粉末，無臭
融点	252.0 ~ 254.0
沸点	-
蒸気圧	< 1 × 10 ⁻³ mPa
水溶解度	0.033 g/L (20)
土壌吸着係数	-
オクタノール/水分配係数	log Pow = 1.23 (20)
加水分解性 (半減期)	1 年以上 (pH5), 約 350 日 (pH7), 約 17 日 (pH9)
水中光分解性 (半減期)	-

表 3. チウラムの基本的情報

化学名	bis (dimethylthiocarbamoyl) disulfide, tetramethylthiuram disulfide
分子式	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄
分子量	240.4
CAS NO.	137-26-8
外観・臭気	白色結晶性粉末，無臭
融点	154.8 ~ 157.9
沸点	-
蒸気圧	2.3 mPa (25)
水溶解度	0.01 g/L (20)
土壌吸着係数	測定不能
オクタノール/水分配係数	log Pow = 1.79 (pH6.3, 25)
加水分解性 (半減期)	1 年以上 (pH5), 約 82 日 (pH7), 約 12 日 (pH9)
水中光分解性 (半減期)	-

表 4. プロピネブの基本的情報

化学名	polymeric zinc propylenebis (dithiocarbamate)
分子式	(C ₅ H ₈ N ₂ S ₄ Zn) _n
分子量	(289.8) _n
CAS NO.	12071-83-9(モノマー), 9016-72-2(ホモポリマー)
外観・臭気	白色結晶性個体, 無臭
融点	150 以上で分解
沸点	測定不能
蒸気圧	< 1.6 × 10 ⁻⁴ Pa (25)
水溶解度	0.01 g/L (20)
土壌吸着係数	測定不能
オクタノール/水分配係数	log Pow = -0.26 (20)
加水分解性 (半減期)	1 日 (pH4), 約 1 日 (pH7), > 2~5 日 (pH9)
水中光分解性 (半減期)	-

表 5. ポリカーバメートの基本的情報

化学名	bis (dimethyldithiocarbamoyl) zinc ethylene bis (dithiocarbamate)
分子式	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ S ₈ Zn ₂
分子量	581.5
CAS NO.	64440-88-6
外観・臭気	類白色粉末, かすかな硫黄臭
融点	185 (分解)
沸点	-
蒸気圧	-
水溶解度	5.05 mg/L (20)
土壌吸着係数	測定不能
オクタノール/水分配係数	log Pow = 1.52 (pH6.9, 22)
加水分解性 (半減期)	240 日 (pH5), 42 日 (pH7), 6 日 (pH9)
水中光分解性 (半減期)	約 11 日 (pH7.5, 25)

表 6. マンゼブ (マンコゼブ) 基本的情報

化学名	manganese ethylenebis (dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt
分子式	$(C_4H_6N_2S_4Mn)_x \cdot (C_4H_6N_2S_4Zn)_y$
分子量	265.3
CAS NO.	8018-01-7
外観・臭気	類白色粉末, かすかな硫黄臭
融点	190 (分解)
沸点	-
蒸気圧	$< 1.33 \times 10^{-2}$ mPa (20)
水溶解度	6 ± 3 mg/L (25)
土壌吸着係数	測定不能
オクタノール/水分配係数	$\log Pow = 1.20$ (20)
密度	-
加水分解性 (半減期)	30.6 時間 (pH5), 54.6 時間 (pH7), 15.9 時間 (pH9)
水中光分解性 (半減期)	分解速く半減期測定不能

表 7. マンネブの基本的情報

化学名	manganese ethylenebis (dithiocarbamate) (polymeric)
分子式	$(C_4H_6MnN_2S_4)_n$
分子量	$(265.3)_n$
CAS NO.	12427-38-2
外観・臭気	淡黄色粉末, かすかな硫黄臭
融点	測定不能 (130 で分解)
沸点	測定不能
蒸気圧	測定不能
水溶解度	251 mg/L (20)
土壌吸着係数	測定不能
オクタノール/水分配係数	$\log Pow = 1.53$ (pH7.5, 20)
密度	-
加水分解性 (半減期)	30 時間 (pH5), 32 時間 (pH7), 18 時間 (pH9)
水中光分解性 (半減期)	2 時間 (25)

2. 標準品・試薬

(1) 精製水

(2) ヘキサン

和光純薬工業 (株) 製の残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) の規格品を使用した。

(3) ジクロロメタン

和光純薬工業（株）製の残留農薬・PCB 試験用（5000 倍濃縮）の規格品を使用した。

(4) アセトン

和光純薬工業（株）製の残留農薬・PCB 試験用（5000 倍濃縮）の規格品を使用した。

(5) ジメチルスルホキシド(DMSO)

和光純薬工業（株）製の特級品を使用した。

(6) トリエチレングリコール（3,6-ジオキサ-1,8-オクタジオール）

和光純薬工業（株）製の 1 級品を使用した。

(7) L(+)-アスコルビン酸ナトリウム

和光純薬工業（株）製の特級品を使用した。

(8) L-システイン塩酸塩一水和物

和光純薬工業（株）製の特級品を使用した。

(9) エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム塩・三水和物

同仁化学研究所社製の製品を使用した。

(10) 硫酸水素テトラブチルアンモニウム

和光純薬工業（株）製の特級品を使用した。

(11) 50%(W/V)水酸化ナトリウム溶液

和光純薬工業（株）製の特級品を使用した。

(12) ヨードメタン（よう化メチル）

和光純薬工業（株）製の特級品を使用した。

(13) 硫酸ナトリウム（無水）

和光純薬工業（株）製の残留農薬・PCB 試験用の規格品を使用した。

(14) ジネブ

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。

(15) ジラム

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。

(16) チウラム

和光純薬工業（株）製の TraceSure の規格品を使用した。

(17) プロピネブ

Dr. Ehrenstorfer GmbH 社製の製品を使用した。

(18) ポリカーバメート

関東化学（株）製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(19) マンゼブ

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。

(20) マンネブ

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。

(21) ジメチルジチオカルバミン酸メチル（DMDC-Me）

和光純薬工業（株）製の TraceSure の規格品を使用した。

(22) エチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル（EBDC-Me）

林純薬工業（株）製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(23) プロピレンビスジチオカルバメートジメチル（PBDC-Me）

林純薬工業（株）製の残留農薬試験用の規格品を使用した。

(24) アントラセン-d₁₀

和光純薬工業（株）製の製品を使用した。

3. 試薬の調製

3.1. 標準原液の調製

チウラム，ポリカーバメート，マンゼブ，マンネブ，ジネブ及びプロピネブは，10 mg を採り，DMSO で 20 mL に定容した。また，ジラムは 10 mg を採り，アセトンで 100 mL に定容した。

3.2. 前処理用試薬の調製

(1) 1mol/L EDTA 溶液

エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム塩・三水和物 412.3 g を精製水 800 mL に懸濁し，50 w/v% 水酸化ナトリウム溶液で pH 9.4 に調整した後，精製水で 1000 mL に定容した。

(2) 2.5 mol/L L-システイン溶液

L-システイン塩酸塩・一水和物 78.8 g を精製水に溶解し，200 mL に定容した．

(3) 0.4 mol/L 硫酸水素テトラブチルアンモニウム溶液

硫酸水素テトラブチルアンモニウム 27.2 g を精製水に溶解し，200 mL に定容した．

(4) 内部標準原液

アントラセン-d₁₀ 5 mg を採り，アセトンで 10 mL に定容した．

(5) 内部標準溶液

内部標準原液を 0.5 mL 採り，アセトンで 10 mL に定容した．これを 0.5 mL 採り，ジクロロメタン及びヘキサン混液（75：25）で 50 mL に定容した．

(6) 0.1 mol/L よう化メチル含有ジクロロメタン及びヘキサン混液（75：25）

よう化メチル 1.25 mL 及び内部標準溶液 4 mL を採り，ジクロロメタン及びヘキサン混液（75：25）で 200 mL に定容した．

4. 分析方法

ジチオカーバメート系農薬の分析方法は溶媒抽出-誘導体化-GC/MS 法とした．すなわち，水中で金属が外れた各農薬を硫酸水素テトラブチルアンモニウムをイオンペアとしてジクロロメタン及びヘキサン混液で抽出し，ヨウ化メチルでメチル化して誘導体化物を GC/MS で測定する方法とした．メチル化により，ジラム，チウラム及びポリカーバメートからは DMDC-Me が，ジネブ，ポリカーバメート，マンゼブ及びマンネブからは EBDC-Me が，プロピネブからは PBDC-Me が生成される．各農薬がメチル化された際の誘導体化物とモル比を表 8 に示した．

試料量は 100 mL とし，残留塩素が存在する時はアスコルビン酸ナトリウムを添加して消去した．2.5 mol/L L-システイン溶液 5 mL と 1 mol/L EDTA 溶液 10 mL 及び 0.4 mol/L 硫酸水素テトラブチルアンモニウム溶液 5 mL を加えた後，50 v/v% 水酸化ナトリウム溶液で pH 値を 7.5 に調整した．0.1 mol/L よう化メチル含有ジクロロメタン及びヘキサン混液（75：25）5 mL を加え，振盪機を用いて 10 分間激しく振り混ぜ，1 時間静置後，有機溶媒層を分取した．水層には，新たにジクロロメタン及びヘキサン混液（45：55）5 mL を加え，10～20 秒間振り混ぜ，10 分間静置後，有機溶媒層を先の有機溶媒層に合わせた．分取した有機溶媒層に水が存在していた場合は，1000 rpm で 10 分間遠心分離を行い，分離した水層を取り除いた．ジクロロメタン及びヘキサン混液（45：55）を加えて 10 mL にした後，硫酸ナトリウム（無水）を加えて振盪し静置した．上澄み液 5 mL にキパーを 5 μL 添加して，窒素ガスを緩やかに吹き付けて 0.5 mL とし，これを試験溶液とした．分析

方法の概略を図 1 に示した。

表 8. 各農薬 1 モルから生成する物質

農薬名	生成物	生成モル数
チウラム	DMDC-Me	2
ポリカーバメート	DMDC-Me	2
	EBDC-Me	1
マンゼブ	EBDC-Me	1
マンネブ	EBDC-Me	1
ジラム	DMDC-Me	2
ジネブ	EBDC-Me	1
プロピネブ	PBDC-Me	1

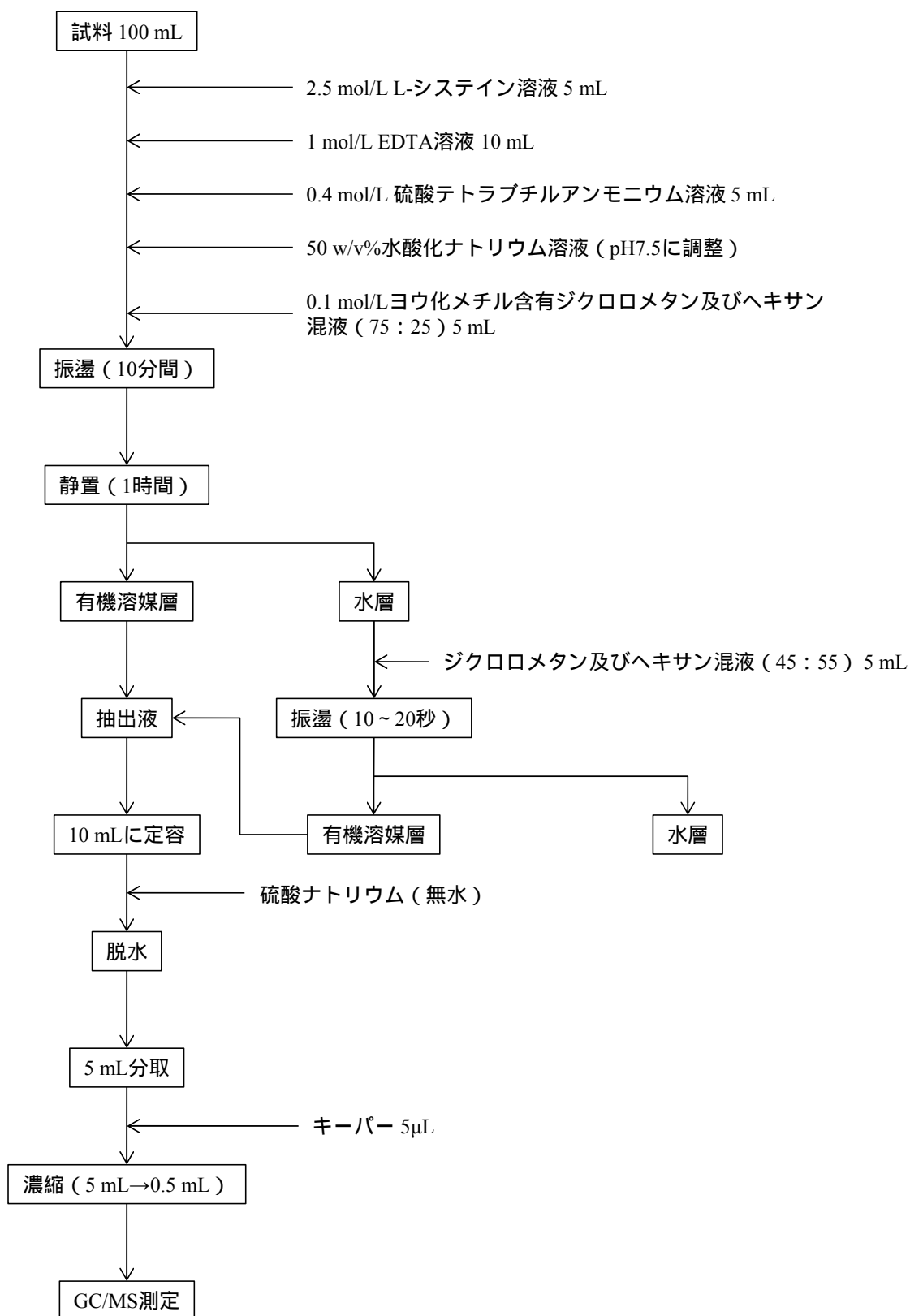


図 1. 分析方法の概略

5. 分析条件の最適化

5-1. GC カラムの検討

誘導体化物の分離カラムは微極性及び高極性カラムの2種類を検討した。表9に検討に用いたキャピラリーカラムを示した。また、GC/MSの測定条件を表10に示した。

表9. 検討したキャピラリーカラム

極性	名称	規格	液相
微極性	DB-5ms (アジレント)	30m×0.25mm×0.25μm	95%ポリメチルシリルシロキサン
高極性	VF-23ms (アジレント)	30m×0.25mm×0.25μm	高シアノプロピルフェニルジメチルポリシロキサン

表10. GC/MS 測定条件

GC 装置条件			
機種	7890N (アジレント)		
注入口温度	200		
昇温条件	60 (5min)	20 /min	130 (0min)
		30 /min	250 (5min)
注入量	2 μL		
MS 装置条件			
機種	JMS-Q1050GC (日本電子)		
イオン化室温度	230		
イオン化電圧	70 eV		
イオン化法	EI 法		
モニターイオン (m/z)	DMDC-Me : 135 (定量イオン), 88 (確認イオン) EBDC-Me : 114 (定量イオン), 72 (確認イオン) PBDC-Me : 158 (定量イオン), 86 (確認イオン) アントラセン-d ₁₀ (内部標準物質): 188		

5-2. 窒素吹き付けによる濃縮の検討

誘導体化物が抽出液を濃縮した時に揮散し、回収率が低下する可能性が考えられた。これはポリエチレングリコールをキーパーとして添加することで防ぐことが可能であると考えられた。そこで、本分析に最適なキーパーの検討を行った。キーパーとして、表11に示した物質を検討した。

DMDC-Me、EBDC-Me及びPBDC-Me各0.005 mg/L混合標準溶液10 mLに対し、1000 mg/Lに調製したキーパーのアセトン溶液を10 μL添加した。窒素ガスを毎分2Lの流量で吹き付け、ドライヤーの冷風を当てながら10倍まで濃縮した。濃縮後、シリンジスパイクとして4-クロロフェニル-フェニル-d₅-エーテルを一定量添加し、GC/MSで分析した。

表 11. 検討したキーパー

化合物名	分子量 (M)
ジエチレングリコール	106.12
トリエチレングリコール	150.17
テトラエチレングリコール	194.23
ポリエチレングリコール 200	180~220 (平均)
ポリエチレングリコール 300	300 (平均)
ポリエチレングリコール 400	360~400 (平均)
ポリエチレングリコール 600	560~640 (平均)

5-3. 誘導体化率の検討

チウラム，ポリカーバメート，マンゼブ，マンネブ，ジラム，ジネブ及びポリカーバメートを添加した試料をヨウ化メチルで誘導体化し，各誘導体化物を定量して各農薬の誘導体化率を調べた。試料は精製水，水道水及び河川水 100 mL とし，各農薬は 0.01mg/L になるように添加した。定量は各誘導体化物の標準溶液を用いて検量線を作製して行った。誘導体化率は DMDC-Me，EBDC-Me 及び PBDC-Me の生成量を理論値（表 8）と比較して算出した。

5-4. アルカリ分解の検討

ポリカーバメートの標準検査法では誘導体化の前にアルカリ分解を行うことになっている（厚生労働省，2003）。しかし，マンネブとマンゼブは pH9 での加水分解半減期がそれぞれ 18 時間と 15.9 時間になっており（社団法人日本植物防疫協会，2011），非常に不安定であることが考えられた。そこで EBDC-Me が生成されるマンネブ，マンゼブ，ジネブ及びポリカーバメートについて，水道水を試料として pH9，10 および 11 でアルカリ分解を行った後，5-3 と同様に操作し，誘導体化率からアルカリ分解に最適な pH を調べた。また，7 種類の農薬について，得られた最適 pH でアルカリ分解した場合と，アルカリ分解なしの場合で誘導体化率を比較し，アルカリ分解の有効性を調べた。

5-5. 分析精度の確認

最適化された分析方法の精度を確認するために，実試料に各農薬を目標値の 1/10 または 1/100 になるように添加し，真度と併行精度を求めた（厚生労働省，2012）。実試料は当所に給水されている水道水と淀川河川水を使用した。プロピネブの目標値は現在設定されていないため，ADI (0.007 mg/kg-body weight/day) (国立医薬品食品衛生研究所，2014) を用いて，体重 50 kg の人が一日 2 L 水道水を飲むと，水道水の寄与率 10% として算出された 0.02 mg/L とした。

検量線作成用の標準系列は水道水または河川水に標準溶液を段階的に添加し，試験試料と同様に操作したものをを使用した。

C. 研究結果及び考察

1-1. モニターイオン

誘導体化物の標準溶液を GC/MS 測定した時のマススペクトルを図 2 に示した。DMDC-Me からは $m/z = 88, 135$, EBDC-Me からは $m/z = 72, 144$, PBDC-Me からは $m/z = 86, 158$ のイオンが強く確認された。それぞれ m/z の大きい方から定量イオン、確認イオンをとした。

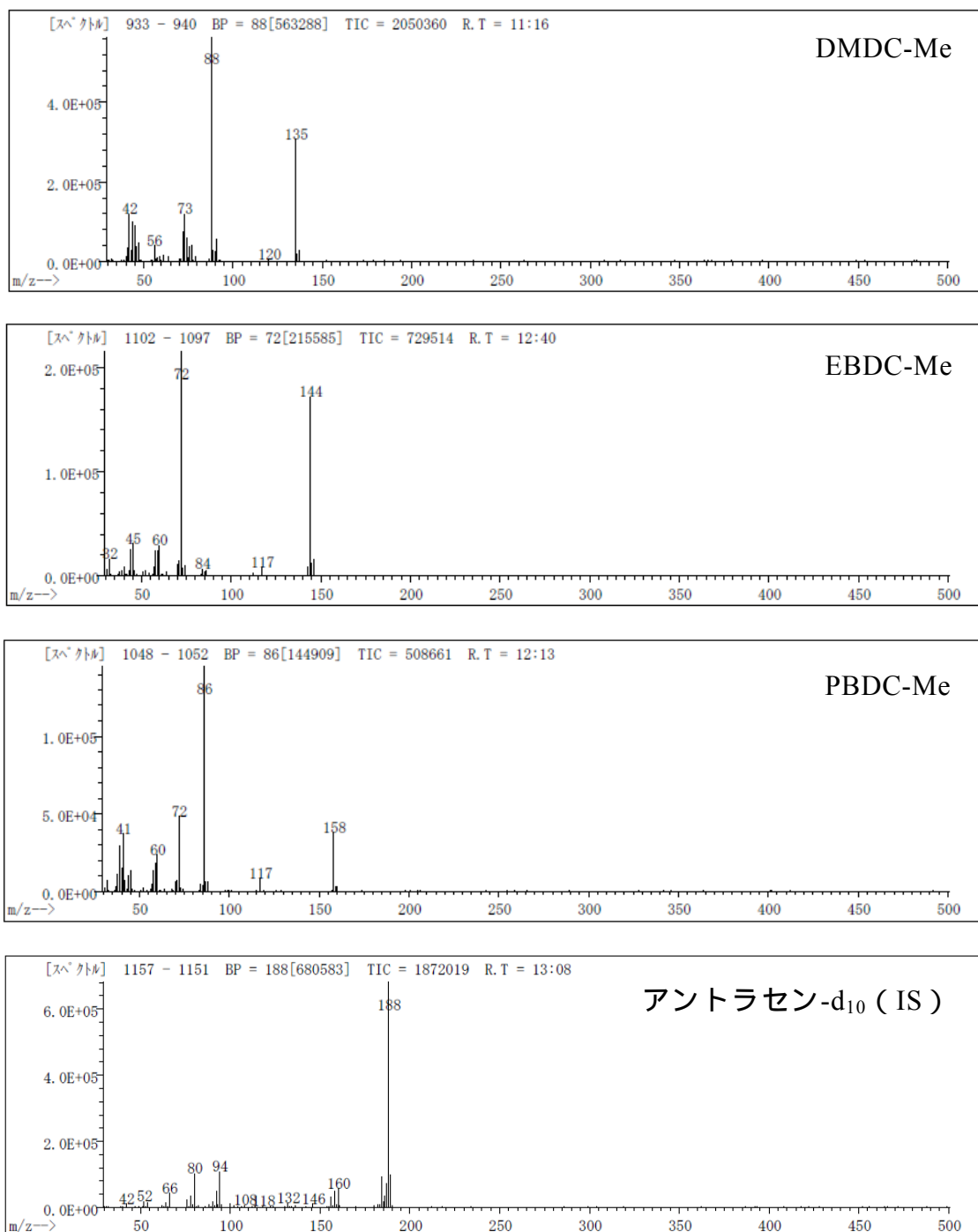
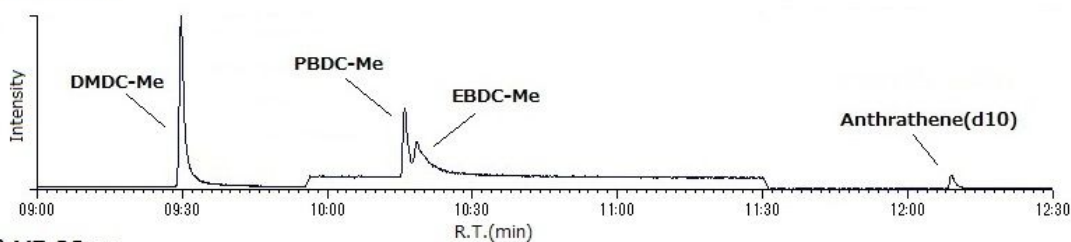


図 2. 各誘導体化物のマススペクトル

1-2. 分析カラム

図 3 に 2 種類のキャピラリーカラムを用いた場合のクロマトグラムを示した。微極性カラムである DB-5ms では、DMDC-Me、EBDC-Me 及び PBDC-Me 全般にピークがブロードであり、EBDC-Me 及び PBDC-Me の保持時間が近く完全に分離しなかった。一方、高極性カラムである VF-23ms では、ピーク形状及び分離も良好であった。以上のことから、高極性カラム (VF-23ms) が適すると考えられた。

(1) DB-5ms



(2) VF-23ms

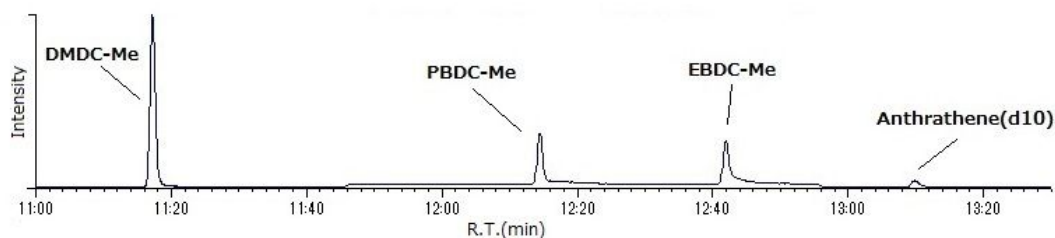


図 3. クロマトグラム (SIM)

上段：DB-5MS，下段：VF-23MS，濃度：0.05 mg/L

1-2. キーパーの検討

キーパーを添加せずに 10 倍濃縮すると残存率は DMDC-Me で約 90%であったが、EBDC-Me で約 40%、PBDC-Me で約 60%であり、そのまま濃縮した場合、2 種類の誘導体化物は揮散することが明らかとなった (図 4)。一方、キーパーを添加した場合には、全ての誘導体化物で残存率は 80%以上あり、いずれのキーパーも揮散を防ぐ効果が認められた。検討したキーパーの中では、トリエチレングリコールを使用した場合、全ての誘導体化物で 90%以上残存し、一番効果が高かった。これらのことから、トリエチレングリコールをキーパーとして添加し、窒素吹き付けにより 10 倍濃縮するが可能であった。

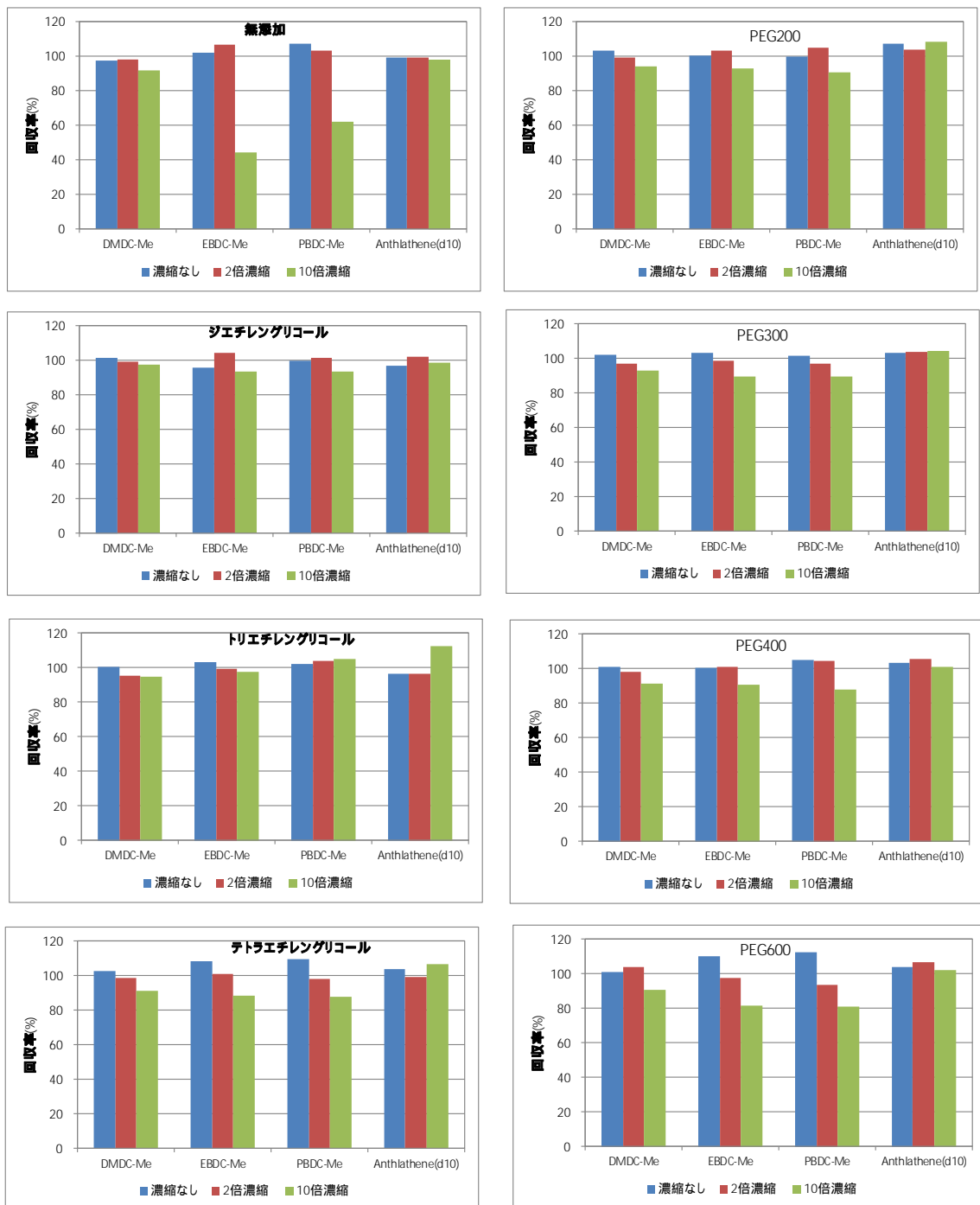


図 4. 窒素吹き付け濃縮におけるキーパーの効果

1-4. 誘導体化率

各農薬の誘導体化率を表 12 に示した。誘導体化率は 0.7 ~ 57.8% であり、全般に悪いことがわかった。特に、マンゼブとマンネブについては誘導体化率約 1% と非常に低い結果となった。このことから、検量線用の標準物質として市販の誘導体化体物を使用した場合、正確な定量値が求められないことがわかった。したがっ

て、水試料に農薬標準液を段階的に添加し、試料同様に前処理したものを検量線作成用の標準系列とする必要があることがわかった。

また、ポリカーバメート及びジラムでは、精製水に添加したものは、水道水及び河川水に添加したものに比べて非常に悪い誘導体化率であった。水道水と河川水では同等の誘導体化率であることから有機物の影響ではなく、イオン成分の影響が考えられた。ジチオカルバメート系農薬は、有機層に抽出するために、イオンペア試薬（硫酸水素テトラブチルアンモニウム）を添加する。イオン成分はこの抽出段階に影響するものと推察された。このことから、検量線作成に用いる水には、精製水ではなく、水道水が適することがわかった。

表 12. 各農薬の誘導体化率

農薬名	誘導体化物	誘導体化率 (%)		
		精製水	水道水	河川水
ジネブ	EBDC-Me	22.1	14.6	22.1
ジラム	DMDC-Me	7.3	57.3	49.5
チウラム	DMDC-Me	33.9	42.0	51.6
ポリカーバメート	DMDC-Me	5.4	51.4	41.8
	EBDC-Me	51.2	53.0	44.2
プロピネブ	PBDC-Me	45.5	27.8	39.9
マンゼブ	EBDC-Me	0.7	0.8	1.3
マンネブ	EBDC-Me	0.7	0.8	1.1

(n = 3)

1-5. アルカリ分解の検討

pH9, 10 及び 11 でアルカリ分解を行った場合の誘導体化率を表 13 に示した。誘導体化率は 16.2 ~ 27.7% であり、検討した pH のうち、マンゼブ、マンネブ及びジネブでは pH10 が最も適していた。以上のことから、アルカリ分解の最適 pH は 10 とした。

表 13. アルカリ分解を行った場合の誘導体化率

農薬名	誘導体化率 (%)		
	pH9	pH10	pH11
ジネブ	17.7±1.2	18.5±0.4	16.2±1.7
ポリカーバメート*	27.1±1.6	27.7±0.7	17.4±15.1
マンゼブ	16.3±0.6	17.5±2.1	16.4±2.0
マンネブ	17.3±0.2	20.4±2.4	17.1±1.4

平均値±標準偏差 (n=3)

* : EBDC-Me で算出

pH10でアルカリ分解した時とアルカリ分解しなかった時の誘導体化率の違いを表14に示した。ジラムはアルカリ分解をした方が高い誘導体化率が得られたが、他の農薬ではアルカリ分解を行わない方が誘導体化率は高かった。アルカリ分解は金属部分で分子を加水分解するために行うが、ジラム以外の農薬では、それ以上の分解が生じると考えられた。水質試料を一斉分析する場合、アルカリ分解はしない方がよいことがわかった。

表 14. アルカリ分解の有無による誘導体化率の違い

アルカリ分解	誘導体化率 (%)					
	DMDC-Me		EBDC-Me		PBDC-Me	
	有	無	有	無	有	無
ジネブ			19.7±0.8	40.8±0.3		
ジラム	100.0±4.7	35.2±1.6				
チウラム	57.0±1.5	90.0±2.9				
プロピネブ					33.7±3.4	53.7±7.7
ポリカーバメート	32.4±1.5	68.2±1.5	41.5±1.4	48.4±1.9		
マンゼブ			9.4±0.1	13.5±0.1		
マンネブ			9.5±0.3	14.8±0.4		

平均値±標準偏差 (n=3)

1-6. 分析精度の確認

水道水及び河川水に目標値の 1/100 及び 1/10 になるように農薬を添加した時の妥当性評価の結果をそれぞれ表 15, 16 に示した。

目標値の 1/10 を添加した場合、妥当性試験のガイドライン(厚生労働省, 2012)に示された目標である『真度: 70~120(%), 併行精度(RSD%): <25』で評価すると、すべての農薬で基準を満たし、精度よく定量できることがわかった。

しかし、目標値の 1/100 を添加した場合、妥当性試験ガイドラインに示された精度の目標である『真度: 70~120(%), 併行精度(RSD%): <30』で評価すると、プロピネブ以外は目標を満たせず、本分析方法である誘導体化-GC/MS 法では目標値の 1/100 を精度よく定量することはできなかった。

表 15. 妥当性評価の結果（目標値の 1/10）

農 薬 名	添加濃度 (mg/L)	水道水		河川水	
		真度 (%)	RSD (%)	真度 (%)	RSD (%)
ジネブ	0.001	111.5	13.0	116.3	18.0
ジラム	0.001	81.9	21.4	96.8	9.31
チウラム	0.002	101.8	19.2	105.1	13.4
プロピネブ	0.002	103.2	9.5	108.8	2.4
ポリカーバメート	0.003	114.7	18.5	103.8	18.0
マンゼブ	0.002	92.5	6.6	100.3	11.6
マンネブ	0.001	71.8	8.9	91.0	19.1

(n=5)

表 16. 妥当性評価の結果（目標値の 1/100）

農 薬 名	添加濃度 (mg/L)	水道水		河川水	
		真度 (%)	RSD (%)	真度 (%)	RSD (%)
ジネブ	0.0001	56.1	33.7	98.0	20.5
ジラム	0.0001	124.3	74.7	96.4	148.5
チウラム	0.0002	150.9	66.5	72.8	35.0
プロピネブ	0.0002	80.7	12.3	107.4	24.0
ポリカーバメート	0.0003	102.1	108.9	11.3	667.2
マンゼブ	0.0002	96.5	36.3	107.0	30.4
マンネブ	0.0001	106.1	50.9	127.8	16.1

(n=5)

1-7. 目標値への換算

本分析法は複数の農薬から同一の誘導体化物が生成されるため、誘導体化物から各農薬を区別することはできない。しかし、3つのグループ（DMDC-Meグループ：ジラム，チウラムおよびポリカーバメート，EBDC-Meグループ：ジネブ、ポリカーバメート，マンゼブ及びマンネブ，PBDC-Meグループ：プロピネブ）の区別することは可能である。したがって、定量値を評価はグループ毎に目標値の低い農薬に換算して評価することが安全であると考えられる。すなわち、DMDC-Meはジラムとして、EBDC-Meはマンネブ（ジネブと同じ目標値だが、マンネブの誘導体化率の方が低いため）、PBDC-Meはプロピネブとして定量し、評価することを提案する。

また、水道におけるジチオカーバメート系農薬の目標値は二硫化炭素（CS₂）として設定されているため、得られた定量値をCS₂に換算するためには次のように行う。まずジラム，マンネブ及びプロピネブの濃度を次の式から誘導体化物の濃

度に換算する。

$$\begin{aligned} \text{DMDC-Me (mg/L)} &= \text{ジラム (mg/L)} \times 0.88 \\ \text{EBDC-Me (mg/L)} &= \text{マンネブ (mg/L)} \times 0.94 \\ \text{PBDC-Me (mg/L)} &= \text{プロピネブ (mg/L)} \times 0.88 \end{aligned}$$

そして、誘導体化物の濃度から次の式を用いて CS₂ 濃度に換算する。

$$\text{CS}_2 \text{ (mg/L)} = \text{DMDC-Me (mg/L)} \times 0.56 + \text{EBDC-Me (mg/L)} \times 0.63 + \text{PBDC-Me (mg/L)} \times 0.60$$

D. 結論

ジチオカルバメート系農薬の分析に溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法による一斉分析が適用できるか検討した。前処理条件の検討の結果、キパーとしてトリエチレングリコールを添加すると、窒素吹き付けにより 10 倍濃縮できることがわかった。また、アルカリ分解を行わない方が、誘導体化率が高いことがわかった。水道水及び河川水に各農薬の目標値の 1/10 および 1/100 となるように標準溶液を添加した試料を用いて、農薬ごとに 5 回の繰り返し試験を実施したところ、ジネブ、ジラム、チウラム、ポリカーバメート、マンゼブ及びマンネブにおいては、目標値の 1/10 に相当する濃度で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 (< 25%) が得られた。プロピネブにおいては、目標値の 1/100 に相当する濃度で回収率 (70 ~ 120%) と併行精度 (< 30%) の目標を満たす結果が得られた。

本法で測定する DMDC-Me は目標値の最も小さいジラム、EBDC-Me はマンネブ、PBDC-Me はプロピネブとして定量し、換算式でジチオカルバメート系農薬の CS₂ としての濃度を算出することができた。

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

社団法人日本植物防疫協会 (2011) 農薬ハンドブック 2011 年版 .

厚生労働省健康局水道課 (2003) 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並びに水道水質管理における留意事項について . 別添 4 健水発第 1010001 号 (平成 15 年 10 月 10 日) .

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

国立医薬品食品衛生研究所データベース (2014) .