

ジチオカルバメート系農薬類の目標値について

1. ジチオカルバメート系農薬類の概要

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。

ジチオカルバメート系農薬は、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。

ゴルフ場暫定指導指針農薬や水道水の水質管理目標設定項目にポリカーバメートが追加され、さらに、環境ホルモン戦略 SPEED'98 にもマンネブ、ジネブ、マンゼブ、ジラムが挙げられている。食品中の残留農薬基準では、ジネブ、ジラム、チラム（チウラム）、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンゼブ（マンコゼブ）マンネブ及びメチラムをジチオカルバメート系農薬として、二硫化炭素含量に換算したものの総和を求める基準を設定している。

ジチオカルバメート系農薬の分析方法としては、塩酸中で加熱して発生した二硫化炭素を捕集し、定量する「二硫化炭素法」やアルカリ分解で生成するジメチルジチオカーバメート（DMDC）もしくはエチレンビスジチオカーバメート（EBDC）をヨウ化メチルによりメチル化し、HPLC/UV で定量する「メチル化法」が用いられている。

2. ジチオカルバメート系農薬類の対象とする物質

検討対象農薬（第1候補群、第2候補群、第3候補群及び追加農薬類）のうち、ジチオカルバメート系農薬は、次の7物質である。

これら以外で食品残留農薬基準が定められている3物質のうち、ファーバムは S53.10.25 に、メチラム S50.3.4 にそれぞれ登録が失効しており、ニッケルビス（ジチオカーバメート）は登録の有無を確認できなかった。また、なお、いずれも出荷量の実績がないことから検討対象農薬とされていない。

現行整理番号	農薬名 CAS No.	用途	目標値 (mg/L)	標準検査法	農薬登録
1-1	チウラム	殺菌剤	0.02	別添方法 18：固相抽出－LC－MS法（ポジティブモード）	-
1-93	ポリカーバメート	殺菌剤	0.03	別添方法 13：誘導体化－HPLC法	-
2-1	マンゼブ（マンコゼブ）	殺菌剤	0.02		-
2-5	マンネブ	殺菌剤	0.01		-
2-8	ジラム	殺菌剤	0.01		-
2-14	ジネブ	殺虫剤	0.01		H17.12. 13 失効
追-13	プロピネブ	殺菌剤			-

3. ジチオカルバメート系農薬類の目標値

食品残留農薬基準と同様に総和により目標値を定めることが適当である。合計するに当たっては、食品にならって二硫化炭素に換算して行う。

ジチオカルバメート系農薬類7物質のうち6物質については、平成15年答申時に目標値が設定されており、食品安全委員会による評価は行われていない。

目標値を用いて、物質に含まれる硫黄から生成可能な二硫化炭素のモル比数及び分子量で換算した結果は次表の通りであり、最小値はジラムの評価値から求められた0.005mg/L（二硫化炭素として）であり、これをジチオカルバメート系農薬類の評価値とする。

現行整理番号	農薬名 CAS	目標値 (mg/L)*1	分子式	分子量	CS ₂ モル比 (mol/mol)	二硫化炭素換算値 (mg/L)*2
1-1	チウラム 137-26-8	0.02	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	240.43	2	0.01
1-93	ポリカーバメート 64440-88-6	0.03	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ S ₈ Zn ₂	581.57	4	0.02
2-1	マンゼブ(マンコゼブ) 8018-1-7	0.02	(C ₄ H ₆ N ₂ MnS ₄) _x (Zn) _y	265.3	2	0.01
2-5	マンネブ 12427-38-2	0.01	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄	265.3	2	0.006
2-8	ジラム 137-30-4	0.01	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	305.82	2	<u>0.005</u>
2-14	ジネブ 12122-67-7	0.01	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn	275.75	2	0.006

- (注) 1. 目標値はH15答申時に設定以降変更なし。
2. 二硫化炭素の分子量76.14を用いて換算

4. 検査法について

現時点で標準検査法が定められているのは、チウラムとポリカーバメートの2物質のみである。農薬類については、対象物質が多いことから、同時に多成分を分析できる一斉分析法の開発を進めている。

別添方法13（誘導体化－HPLC法）は、アルカリ分解で生成するジメチルジチオカーバメートもしくはエチレンビスジチオカーバメートをヨウ化メチルによりメチル化し、HPLCで分析する方法であり、現行ではポリカーバメートのみを対象としているが、所要の感度が得られる分析条件の設定を進める。

	分析対象物	ジメチルジチオカーバメート	エチレンビスジチオカーバメート	1-メチルエチレンビス（ジチオカルバミド酸メチル）
1-1	チウラム	○	×	×
1-93	ポリカーバメート	○	○	×
2-1	マンゼブ（マンコゼブ）	×	○	×
2-5	マンネブ	×	○	×
2-8	ジラム	○	×	×
2-14	ジネブ	×	○	×
追-13	プロピネブ	×	×	○

また、環境省が以前作物残留に係る登録保留基準の分析方法（廃止）では、塩化第一スズ及び塩酸分解によって発生する二硫化炭素を分析する方法が、(7)チラム及びジラムの試験法、(22)ミルネブ試験法、(63)マンコゼブ、ポリカーバメート及びプロピネブの試験法並びに(118)ジネブ及びマンネブの試験法として定められている。水道水の目標値の判定に使用できる感度であることの確認が必要である。

5. 検査結果の取扱い

水質管理目標において、農薬類は「総農薬方式」により、検査結果を各々の目標値で除したものを合計して結果の判定を行っている。

一斉分析法により検査された結果については、物質の特定が困難であることから、二硫化炭素に換算して合計した結果をジチオカルバメート系農薬類の目標値によって評価する。

一方、チウラムについては、現行の通知検査法別添方法18（固相抽出－LC－MS法（ポジティブモード））により、チウラムの同定が可能である。チウラムの濃度を固相抽出－LC－MS法により求めた場合は、総農薬方式の評価に当たっては、一斉分析法で求められたジチオカルバメート系農薬の濃度は別途求めたチウラムの濃度を差し引いて行う。