

## ジラムの水質モニタリングデータと当面のリスク管理措置の方向性について

## (水産動植物の被害防止に係る登録保留基準関係)(案)

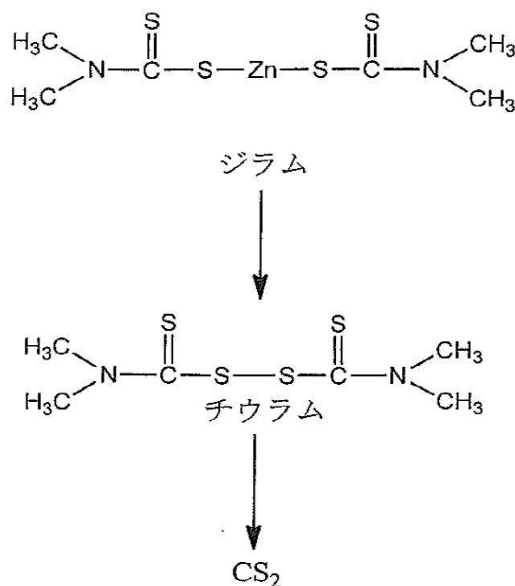
## 1. 経緯

ジラムについては、水産動植物被害防止に係る農薬登録保留基準値案(以下、「水産基準値案」という。)が $0.96 \mu\text{g/L}$ 、水産PECが $0.11 \mu\text{g/L}$ (非水田PEC<sub>Tier1</sub>)と、水産基準値案と水産PECが近接していたことから、「水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値案と環境中予測濃度(水産PEC)が近接している場合の対応について」(平成23年10月11日中央環境審議会土壤農薬部会農薬小委員会(第27回)了承)に基づき、水質モニタリング調査データ等を確認した。その結果、ジラムを対象とした水質モニタリングデータは確認できなかった。

ジラムは水中ではチウラム、最終的に二硫化炭素まで加水分解される。また、ジラムのみを対象としている分析方法がなく、ジラム等を二硫化炭素に加熱分解して測定する方法、ジラム等をメチル化して測定する方法等がある。

これらの方法により検出される農薬、測定値の評価方法について、以下のとおり整理を行い、実環境中のモニタリング調査の実施を検討することとする。

## 2. 推定加水分解経路



## 3. 分析法について

(1) ジラム等を加熱分解して二硫化炭素として測定する方法(別紙1、旧作物残留に係る登録保留基準試験法より)

試料中のジラムを塩酸で加熱分解して二硫化炭素として測定する方法である。塩酸で加熱分解する過程においてジラムの他に、ジチオカーバメート系農薬(例えば、マンネブ(マネブ)、マンゼブ(マンコゼブ)、アンバム、プロピネブ、チウラム(チラム)、ジネブ(2005年登録失効)、チアジアジン(ミルネブ)(2012年登録失効)、ポリカーバメート(2012年登録失効))等も二硫化炭素に分解されるので、これらの農薬等由来の二硫化炭素についても合わ

せて測定される。

- (2) ジラム等をメチル化してジメチルジチオカルバミン酸メチルとして測定する方法  
(別紙2、農薬等の環境残留実態調査分析法より)

試料中のジラムをヨウ化メチルでジメチルジチオカルバミン酸メチル(以下、DMDCメチルという。)にメチル化して測定する方法である。メチル化の過程において、チウラム(チラム)等についてもDMDCメチルとなるので、合わせて測定される。

#### 4. 実環境中のモニタリング調査結果の評価方法

- (1) 測定結果が全てジラム由来であると過程して、ジラムの水産基準値と比較する方法

測定結果(3.(1)の分析法は二硫化炭素の値、3.(2)の分析法はDMDCの値)が全てジラム由来であると過程して、ジラムの水産基準値と比較する。

ジチオカーバメート系農薬のうち水産基準値が設定されているものは、ジラムを含め以下の3つであり、現状ではジラムの水産基準値が最も小さい。

農薬名	水産 PEC (µg/L)	水産基準値 (µg/L)
チウラム	0.38	10
マンネブ	0.21	18
ジラム	0.11	0.96

例) 3.(2)の分析法を用いて、DMDCメチルの検出値が0.1µg/Lの場合

$$\begin{aligned} (\text{ジラムの濃度}) &= (\text{DMDCメチルの検出値}) \times (\text{ジラムへの換算係数}) \\ &= 0.1 \times 2.26 \\ &= 0.23 \end{aligned}$$

なお、二硫化炭素やDMDCメチルに分解される他のジチオカーバメート系農薬についてジラムより小さい基準値が設定された場合は、当該基準値をモニタリング結果と比較する方法を別途検討することとする。

- (2) 使用された農薬の使用割合に基づきジラムの濃度を算出し、水産基準値と比較する方法  
モニタリング調査を実施する流域における農薬の使用割合が把握出来る場合は使用実態を反映したジラムの濃度を算出し、水産基準値と比較する。

- ) 各分析法において、測定される可能性のある農薬等について、測定地点に流入すると考えられる地域における使用履歴等からジラムの使用割合を推計する。
- ) 各分析法における分析結果にジラムの使用割合を乗じてジラムの濃度を算出する。

例) 3.(2)の分析法を用いて、DMDCメチルの検出値が0.1µg/L、ジラムの普及率が10%、チウラムの普及率が5%の場合

$$\begin{aligned} (\text{ジラム由来のDMDCメチル濃度}) &= (\text{DMDCメチルの検出値}) \times (\text{ジラムの使用割合}) \\ &= 0.1 \times 10 / (10+5) \\ &= 0.067 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{ジラムの濃度}) &= (\text{ジラム由来のDMDCメチル濃度}) \times (\text{ジラムへの換算係数}) \\ &= 0.067 \times 2.26 \\ &= 0.15 \end{aligned}$$

参考) 二硫化炭素からのジラムへの換算係数 : 2.01  
DMDCメチル からのジラムへの換算係数 : 2.26

(参考)旧作物残留に係る登録保留基準試験法<sup>1</sup> より抜粋  
農薬取締法第3条第1項第4号から第7号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準を定める等の件第1号イの環境大臣の定める基準  
[昭和四八・七・二四 環告四六]

## 2 試験法

### (7) チラム及びジラムの試験法

ア 装置 炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフ及び分解吸収装置(別図)を用いる。

#### イ 試薬試液

エタノール エタノール(特級)

塩酸 塩酸(特級)

硫酸 硫酸(特級)

水酸化ナトリウム 水酸化ナトリウム(特級)

塩化第一スズ 塩化第一スズ(特級)

二硫化炭素 二硫化炭素(特級)

ポラスポリマー 気体測定用ポラスポリマー(標準網フルイ149~177 $\mu$ m)

二硫化炭素標準溶液 あらかじめ、エタノールを標線付近まで入れた50mlのメスフラスコにマイクロシリンジを用いて二硫化炭素0.05gを正確にはかりとり、標線までエタノールを加えたもの

#### ウ 試験溶液の調製

検体100g相当の試料を分解吸収装置の分解フラスコにはかりとり、塩化第一スズ5gを加える。別に第一吸収管に6.5%水酸化ナトリウム溶液15mlを、第二吸収管に硫酸15mlを、第三吸収管にエタノール10mlを入れておく。次いで流速毎分30~60mlで吸引しながら、沸騰させた直後の1.5mol/L塩酸200mlを吸気孔から注入し、分解フラスコを加熱して、その内容を緩やかに沸騰させながら45分間反応させ、発生した二硫化炭素を第三吸収管のエタノールに吸収させる。

第三吸収管を分解吸収装置からはずし、直ちに栓をして室温に戻し、その中の溶液を試験溶液とする。

#### エ ガスクロマトグラフの操作条件

充てん剤 ポラスポリマーを用いる。

分離管 内径3~4mm、長さ150~200cmのガラス管を用いる。

炎光光度型検出器のフィルター イオウ用干渉フィルター(波長394nm)を用いる。

分離管槽温度 120~140

<sup>1</sup> [http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/law\\_data/e348kk0046.htm](http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/law_data/e348kk0046.htm)

試料気化室温度 220 ~ 260

検出器温度 220 ~ 260

ガス流量 キャリヤーガスとして窒素ガスを用い、二硫化炭素が約3分で流出するように流速を調整するとともに、水素ガス及び空気の流量を至適条件になるように調整する。

感度 二硫化炭素の0.4 ngが十分確認できるように感度を調整する。

#### オ 検量線の作成

二硫化炭素標準溶液をエタノールで希釈し0.1 ~ 0.4 mg / Lのエタノール溶液を数点メスフラスコに調製し、このメスフラスコにガスクロマトグラフ注入用シリコンゴム栓をしてそれぞれ4  $\mu$  l ずつガスクロマトグラフに注入し、両対数方眼紙の縦軸にピーク高、横軸に重量をとつて二硫化炭素の検量線を作成する。

#### カ 定量試験

試験溶液から4  $\mu$  l をとり、ガスクロマトグラフに注入し、オの検量線により二硫化炭素の重量を求め、これにチラムの場合には係数1.58、ジラムの場合には係数2.01を乗じて重量に換算し、これに基づき、検体中のチラム又はジラムの濃度を算出する。

別図 吸収装置の一例

