

### 3.3.2 農薬類の分析プライオリティリスト(平成 14 年度分析用)について

平成 14 年度の農薬を測定するにあたって、平成 12 年度（農薬年度）の宮城県における出荷量と ADI の値から農薬のプライオリティリスト（出荷量/ADI）を作成した。上位 20 位までを表 3.3.2 に示す。このリストの中から測定法が確認されている、モリネート、プロベナゾール、ピロキロン、メフェナセット、エスプロカルブ、DBN、プレチラクロールを選び、昨年度に実態調査で測定した項目（基準項目、監視項目、ゴルフ場使用農薬）に加えて、今年度新たに実態調査を行うこととした。

表3.3.2 農薬類の分析プライオリティリスト (上位20位)

順位	原体名	種別	出荷量(t) 12年度	ADI (mg/kg)	出荷量(t)/ADI	水溶解度 (mg/L or ppm)
1	ダゾメット	殺菌	46.844	0.0025	18737.6	A 3000
2	モリネート	除草	17.125	0.0021	8154.8	B 900
3	プロベナゾール	殺菌	133.067	0.02	6653.4	B 150
4	ピロキロン	殺菌	69.308	0.015	4620.5	A 4000
5	メフェナセット	除草	13.219	0.0036	3671.8	C 4
6	エスプロカルブ	除草	16.858	0.005	3371.6	C 4.9
7	エチルチオメトン	殺虫	4.857	0.0015	3238.0	B 25
8	ジクワット	除草	6.031	0.0019	3174.2	A 700000
9	ダイアジノン	殺虫	5.645	0.002	2822.5	B 60
10	フィプロニル	殺虫	0.525	0.0002	2623.0	C 2.4
11	ベンチオカーブ	除草	22.302	0.009	2478.0	B 30
12	メチルイソチオシアネート	殺虫	5.400	0.0025	2160.0	A 8200
13	パラコート	除草	4.265	0.002	2132.5	A 620000
14	DBN	除草	7.534	0.004	1883.4	B 14.6
15	ACN	除草	3.864	0.0021	1840.0	D 0
16	DMTP	殺虫	2.148	0.0015	1432.0	B 200
17	DDVP	殺虫	4.598	0.0033	1393.3	A 18000
18	チウラム	殺菌	2.907	0.0023	1263.9	B 18
19	イソプロチオラン	殺菌	19.592	0.016	1224.5	B 54
20	BPMC	殺虫	14.108	0.012	1175.7	B 420

### 3.3.3 実態調査結果

基準項目（4 項目）、監視項目（15 項目）、ゴルフ場使用農薬（26 項目）及びプライオリティリストの上位にあるモリネート、プロベナゾール、ピロキロン、メフェナセット、エスプロカルブ、DBN、プレチラクロールについて、5 月～7 月、10 月に月 1 回の頻度で調査を行った。また、環境省新規ゴルフ場使用農薬項目として、5 月からプロピコナゾール（GC/MS）、チオジカルブ（HPLC 及び LC/MS）、測定法が確認されたフラザスルフロン、シデユロン、アゾキシストロピン、ハロスルフロンメチルを 7 月から調査項目に加えた。検出された項目の測定結果は、表 3. 3. 3（富田浄水場）、表 3. 3. 4（福岡浄水場）のとおりである。

測定結果の概要は以下のとおりである。

基準項目（4 項目）については、すべて不検出であった。

監視項目（15 項目）では、富田浄水場及び福岡浄水場の原水から、イソプロチオランが、

6月(富田)、7月(富田、福岡)に検出され、また毎年長期間検出されているベンタゾン  
は、10月の福岡浄水以外すべてで検出されている。イソプロチオラン(指針値40 $\mu$ g/L)  
の検出値は、最大1.13 $\mu$ g/L(7月22日:福岡原水)であり、ベンタゾン(指針値200 $\mu$ g/L)  
の検出値は、最大で0.32 $\mu$ g/L(6月24日:福岡原水)であった。

ゴルフ場使用農薬ではMCPが富田浄水場浄水において5月に検出された。MCPの検出値  
は、最大で0.05 $\mu$ g/L(5月22日:富田浄水)であった。

その他の項目(プライオリティリスト項目及び環境省新規ゴルフ場使用農薬項目)では、  
除草剤のプライオリティリスト(出荷量/ADI)上位である、モリネート(最大、0.47 $\mu$ g/L、  
5月22日:富田原水)メフェナセット(最大、0.16 $\mu$ g/L、5月22日:福岡原水)、プレチ  
ラクロール(最大、0.93 $\mu$ g/L、5月22日:富田原水)が検出された。6月には、殺菌剤の  
プライオリティリスト上位のいもち病防除剤であるプロベナゾール(最大、0.91 $\mu$ g/L、6  
月24日:富田原水)、7月にはいもち病防除剤ピロキロン(最大、2.82 $\mu$ g/L、7月22日:  
富田原水)が高濃度で検出されている。一方、環境省新規ゴルフ場使用農薬項目はすべて  
不検出であった。

表3.3.3 農薬実態調査結果集計表(検出分)

水道事業体名: 仙台市水道局(富田浄水場)

農薬名	農薬種別	分析法	定量下限値 ( $\mu$ g/L)	原水						浄水							
				検出数	試料数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出値合計	検出平均値	検出数	試料数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出値合計	検出平均値
イソプロチオラン	監視B	SPE-GC/MS	0.05	2	4	50.0	0.22	<0.05	0.30	0.150	0	4	0.0	<0.05			
ベンタゾン	監視H	SPE-der-GC/MS	0.01	4	4	100.0	0.07	0.02	0.15	0.038	4	4	100.0	0.09	0.01	0.17	0.043
メコプロップ(MCP)	ゴルフH	SPE-der-GC/MS	0.05	0	4	0.0	<0.05				1	4	25.0	0.05	<0.05	0.05	0.050
モリネート	WHO-H	SPE-GC/MS	0.05	2	4	50.0	0.47	<0.05	0.70	0.350	0	4	0.0	<0.05			
ピロキロン	その他B	SPE-GC/MS	0.05	2	4	50.0	2.82	<0.05	2.90	1.450	2	4	50.0	2.55	<0.05	2.64	1.320
プレチラクロール	その他H	SPE-GC/MS	0.05	2	4	50.0	0.93	<0.05	0.98	0.490	1	4	25.0	0.44	<0.05	0.44	0.440
プロベナゾール	その他H	SPE-GC/MS	0.05	1	4	25.0	0.91	<0.05	0.91	0.910	1	4	25.0	0.36	<0.05	0.36	0.360
メフェナセット	その他H	SPE-GC/MS	0.05	1	4	25.0	0.07	<0.05	0.07	0.070	1	4	25.0	0.07	<0.05	0.07	0.070

表3.3.4 農薬実態調査結果集計表(検出分)

水道事業体名: 仙台市水道局(福岡浄水場)

農薬名	農薬種別	分析法	定量下限値 ( $\mu$ g/L)	原水						浄水							
				検出数	試料数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出値合計	検出平均値	検出数	試料数	検出率	検出最大値	検出最小値	検出値合計	検出平均値
イソプロチオラン	監視B	SPE-GC/MS	0.05	1	4	25.0	1.13	<0.05	1.13	1.130	0	4	0.0	<0.05			
ベンタゾン	監視H	SPE-der-GC/MS	0.01	4	4	100.0	0.32	0.04	0.49	0.123	3	4	75.0	0.20	<0.01	0.32	0.107
モリネート	WHO-H	SPE-GC/MS	0.05	2	4	50.0	0.06	<0.05	0.12	0.060	0	4	0.0	<0.05			
ピロキロン	その他B	SPE-GC/MS	0.05	1	4	25.0	0.32	<0.05	0.32	0.320	1	4	25.0	0.45	<0.05	0.45	0.450
プレチラクロール	その他H	SPE-GC/MS	0.05	1	4	25.0	0.21	<0.05	0.21	0.210	1	4	25.0	0.18	<0.05	0.18	0.180
プロベナゾール	その他H	SPE-GC/MS	0.05	1	4	25.0	0.37	<0.05	0.37	0.370	1	4	25.0	0.20	<0.05	0.20	0.200
メフェナセット	その他H	SPE-GC/MS	0.05	1	4	25.0	0.16	<0.05	0.16	0.160	1	4	25.0	0.15	<0.05	0.15	0.150

< 凡例 基準: 基準項目, 監視: 監視項目, ゴルフ: ゴルフ場使用農薬, 環水: 環境ホルモン農薬, WHO: WHOラット農薬, その他: その他農薬

P: 殺菌剤, B: 殺菌剤, H: 除草剤, 他: それ以外

P&T-GC/MS: ペンタドトップGC/MS法, SPE-GC/MS: 固相抽出GC/MS法, SPE-der-GC/MS: 固相抽出誘導体化GC/MS法

SPE-HPLC: 固相抽出HPLC法, SPE-der.HPLC: 固相抽出誘導体化HPLC法, SPE-LC/MS: 固相抽出LC/MS法

イソプロチオラン及びモリネートは、塩素で分解されるので浄水からは検出されていないが、ベンタゾン及びMCP、メフェナセット、プレチラクロール、プロベナゾール、ピロキロンは、浄水からも検出されている。原水と浄水の採水時間は、各浄水場での処理時間を考慮したものではないので、一概に比較はできないが、あまり除去・分解されていない。

今後は処理時間を考慮した採水を行う必要がある。

### 3.3.4 ADI 値を用いたリスクの評価

検出農薬のリスクを評価するため ADI 値から体重 50 kg の成人に対する暫定最大許容摂取量 (PMADI) を求め、各農薬の 5 月から 10 月の測定時における検出値と、最大検出値を用い 2L/日の水を摂取した場合の農薬ごとの ADI 値に対する比率の合計 (寄与率) を各浄水場ごとに計算した (MCPPI は ADI が設定されていないことから計算から除外してある)。その結果を表 3. 3. 5 に示す。富田浄水場原水では 5 月の 1.22% が最高であり、浄水においては 7 月が最高で 0.7% であった。一方福岡浄水場原水における最大値は 0.37% であり、浄水においては最高で 0.22% であった。浄水での最大検出値を用いた寄与率は、富田浄水の 1.06% であり、暫定最大許容摂取量の 10% を飲料水からとすると、最大値でも 1/10 程度であった。

表3.3.5 検出農薬のADI寄与率(%)

	5月	6月	7月	10月	最大
富田原水	1.22	0.68	0.81	0.01未満	2.21
富田浄水	0.20	0.10	0.70	0.01未満	1.06
福岡原水	0.35	0.20	0.37	0.01未満	0.80
福岡浄水	0.22	0.05	0.12	0.01未満	0.38

表3.3.6 平成15年度分析用農薬類プライオリティリスト

順位	原体名	種別	出荷量(t) 13農薬年度	ADI (mg/kg)	出荷量(t)/ADI	12農薬年度順位
1	ダゾメット	殺菌	31.164	0.0025	12466	1
2	モリネート	除草	22.851	0.0021	10881	2
3	プロバナゾール	殺菌	129.258	0.02	6463	3
4	フィプロニル	殺虫	0.890	0.0002	4452	10
5	メフェナセト	除草	13.869	0.0036	3853	5
6	エチルチオメトン	殺虫	4.168	0.0015	2779	7
7	ジクワット	除草	5.057	0.0019	2662	8
8	ベンチオカーブ	除草	22.742	0.009	2527	11
9	メチルイソチオシアネート	殺虫殺菌	6.000	0.0025	2400	12
10	ダイアジノン	殺虫	4.768	0.002	2384	9
11	DBN	除草	8.018	0.004	2004	14
12	ピロキロン	殺菌	28.623	0.015	1908	4
13	ピラゾキシフェン	除草	2.862	0.0015	1908	30
14	チウラム	殺菌忌避	4.347	0.0023	1890	18
15	パラコート	除草	3.505	0.002	1753	13
16	DMTP	殺虫	2.352	0.0015	1568	16
17	ピリダフェンチオン	殺虫	1.271	0.00085	1495	25
18	エスプロカルブ	除草	6.965	0.005	1393	6
19	ACN	除草	2.607	0.0021	1241	15
20	BPMC	殺虫	14.693	0.012	1224	20

### 3.3.5 まとめ

今回の調査結果では、農薬類の分析プライオリティリスト(平成 14 年度分析用)の上位項目を測定したこともあり、昨年度より検出農薬が増えた。プライオリティリスト上位項目であるモリネート(最大、 $0.47\mu\text{g/L}$ )、メフェナセット(最大、 $0.16\mu\text{g/L}$ )、プレチラクロール(最大、 $0.93\mu\text{g/L}$ )、プロベナゾール(最大、 $0.91\mu\text{g/L}$ )、ピロキロン(最大、 $2.82\mu\text{g/L}$ )が高濃度で検出されている。

また、例年検出されるイソプロチオランは、ここ 5 年間で県内における殺菌剤出荷量の上位にあり(平成 13 年度 6 位)、ベンタゾンについてもここ 5 年間、県内における除草剤出荷量で 6~20 位付近にあること、さらにこれらの農薬の水溶解度も比較的高いことから検出されたものと思われる。

検出時期については、イソプロチオラン(散布時期は7月中旬がピーク)は、6月から7月にかけて、ベンタゾン(散布時期は移植後 15~35 日頃)は6月に高い検出値を示し、モリネート(散布時期は田植え直後~1ヶ月)、メフェナセット(散布時期は移植後 3~10 日)、プレチラクロール(散布時期は移植後 10 日前後)、プロベナゾール(葉イモチ用)、ピロキロン(穂イモチ用)も検出月と散布時期と符合する。

最後に、平成 13 農薬年度の出荷量を ADI 値で除した値の大きい上位 20 種を、平成 15 年度分析用プライオリティリストとして表 3. 3. 6 に示す。来年度は、ここに示したリストの上位でかつ水溶性の高いものを優先的に調査していく必要がある。

### 3.4 新潟市水道局における農薬実態調査

#### 3.4.1 はじめに

新潟市は長野県から新潟県を北流する信濃川、福島県から新潟県を北流する阿賀野川の二大一級河川に恵まれ、全国でも有名な穀倉地帯である。

利水状況は豊富な流量を利用して古くから電源開発が行われており、大部分が発電用水と農業用水に利用されている。

今年度の農薬調査は地域特性を考えたプライオリティリストの項目を散布時期に合わせて、調査することとした。

#### 3.4.2 農薬使用量実態調査

新潟県内の農薬実態調査として、平成10年度から平成14年度の5年間の農薬出荷量について、殺菌剤、殺虫剤及び除草剤別に比較を行った。

殺菌剤は、プロパナゾール、フザイト、イプロチオラン、TPN、キン銅（10位以内）等、測定18項目中16項目が50位以内に入っている。出荷量の上位を見てみると、ほとんどの農薬が昨年より減少傾向であった。

殺虫剤は、D-D、MEP、DEP、ダイズゾン（10位以内）等、測定14項目中11項目が50位以内に入っている。出荷量の上位を見てみると、ほとんどの農薬が横ばいかやや減少傾向であった。

除草剤は、メネセット、プレチラコール、チベンカルブ、エプロカルブ、ペンタゾン（10位以内）等、測定26項目17項目が50位以内に入っている。出荷量の上位を見てみると、メネセット、チベンカルブ、エプロカルブがやや増加傾向である。その他の農薬は横ばいかやや減少傾向であった。

過去5年間の各農薬出荷量上位50位の合計量についての経年変化を表4-1に示す。除草剤・殺虫剤は横ばい状態であるが、殺菌剤の減少幅は昨年に比べて大きく約25%の減少であった。また、5年前に比べると殺虫剤で15%、殺菌剤で40%、除草剤で30%が減少している。これは、少量で効き目の強い農薬の開発や減反、農作物の無農薬化傾向などが進んでいるものと

考えられる。

表3.4.1 各年度上位50位農薬使用量の変化 (t)

	平成10年度	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度
殺虫剤	629	580	553	541	530
殺菌剤	839	739	716	636	486
除草剤	554	480	450	393	396

表3. 4. 2 新潟市水道局 平成14年度 プライオリティリスト

殺菌剤		殺虫剤		除草剤	
1	*タンメット	独自	1 *クロルピクリン	独自	1 *ダイムロン
2	フロベナゾール	独自	2 MEP	監視・ゴルフ・航空	2 メフェナセット
3	フサライド	独自	3 D-D	基準	3 *グリホサートイソプロピルアミン塩
4	イソプロチオラン	監視・ゴルフ・独自	4 *カルタップ	独自	4 プレチラクロール
5	*フェリムゾン	独自	5 アセフェート	ゴルフ	5 ベンチオカローブ
6	TPN	監視・ゴルフ	6 タイアジン	監視・ゴルフ	6 *エスプロカルブ
7	オキシジン銅	ゴルフ	7 DEP	ゴルフ	7 ペンタゾン
8	キャブタン	ゴルフ	8 *シラフルオフェン	独自・航空	8 *モリネート
9	*トリシクラゾール	独自・航空	9 BPMC	監視・独自	9 2, 4-PA
10	メプロニル	ゴルフ	10 *エトフェンプロックス	新ゴルフ・独自・航空	10 *トリフルラリン
11	チウラム	基準・ゴルフ	11 DDVP	監視	11 ビフェノックス
12	EDDP	独自	12 イソキサチオン	監視・ゴルフ	12 シメトリン
13	フルトラニル	ゴルフ	13 *プロフロフェジン	独自・航空	13 ペンテイメタリン
14	*ミノキサリル酸塩	新ゴルフ	14 ピリダフェンチオン	ゴルフ	14 プロモブチド
15	*ポリカーバメート	新ゴルフ	15 *チオジカルブ	新ゴルフ	15 アシユラム
16	トルクロホスメチル	ゴルフ	16 クロルピリホス	ゴルフ	16 ピリプロチカルブ
17	イプロジオン	ゴルフ	17 EPN	監視	17 MCPP
18	ペンシクロン	ゴルフ	18 カルボフラン	監視	18 ブタミホス
19	*ホセチル	新ゴルフ	19 イソフェンホス	ゴルフ	19 シマジン
20	IBP	監視			20 SAP
21	*イミノクタジン酢酸塩	新ゴルフ			21 トリクロピル
22	メタラキシル	ゴルフ			22 *シデユロン
23	クロロネブ	ゴルフ			23 *フラザスルフロロン
24	*アゾキシストロビン	新ゴルフ・独自・航空			24 *ハロスルフロロンメチル
25	*プロピコナゾール	新ゴルフ			25 プロピザミド
26	エトリジアゾール	ゴルフ			26 CNP
					27 MBPMC
					28 ナプロパミド
					29 ペンフルラリン
					30 メチルダイムロン
					31 ジチオピル

\*: 分析未経験農薬

区分欄内訳

基準: 水質基準項目

監視: 監視項目

ゴルフ: 暫定指導指針項目

新ゴルフ: 追加された暫定指導指針項目

独自: 独自調査項目

航空: 航空防除農薬



表3.4.4 新潟市水道局 平成15年度 プライオリティリスト

除草剤

原剤名	測定	出荷量	出荷/ADI	出/ADI/kow	原剤名	測定	出荷量	出荷/ADI	出/ADI/kow	原剤名	測定	出荷量	出荷/ADI	出/ADI/kow
1 ジョウゴ	◎	34,746	2	9651736	1	2412934	3	MEP	◎	63,298	3	12659540	1	904253
2 ジョウゴ	△	12,469	10	6562526	2	9	51	ダイアジン	◎	15,217	9	7608500	2	126808
3 ジョウゴ	◎	11,352	11	5405714	3	6006	22	エチルチオホス	×	10,935	12	7290000	3	291600
4 ジョウゴ	△	5,330	20	5330000	4	266500	11	フイロニル	△	1,312	28	6562000	4	2734167
5 ジョウゴ	△	8,825	14	4312500	5	7	32	MPP	×	3,172	22	6344040	5	1510486
6 DCMU	×	24,603	7	3938400	6	108143	13	イタチチオホス	◎	5,641	17	1880367	6	989667
7 ベンゾエナップ	△	5,284	21	3522667	7	27097436	1	ピリダフェンチオン	×	1,468	27	1727059	7	17271
8 グルホネート	○	33,011	3	3301050	8	2	55	DDVP	◎	5,585	18	1692424	8	94
9 エスプロカルブ	◎	15,193	8	3038600	9	620122	7	DEP	◎	13,749	11	1374900	9	11
10 ベンチオカーブ	◎	26,293	4	2622556	10	97752	15	PAP	×	1,590	26	1059667	10	105967
11 プロチアロール	◎	24,939	6	1662567	11	33251	20	ベノミル	△	9,210	14	1023333	11	332874
12 ビラゾレート	△	3,026	27	1513000	12	27017857	2	プロチオホス	△	1,287	30	858000	12	12257143
13 ビベロホス	△	0,432	51	1198889	13	47956	18	CYAP	×	0,839	37	639000	13	18239
14 ビラゾキシフェン	×	1,695	40	1130000	14	1256	32	ピラクロホス	×	0,880	40	680000	14	20606
15 MCPP	◎	1,500	42	750000	15	1022	35	SPMC	◎	6,612	16	550958	15	1312
16 エキソPA	◎	7,110	15	711020	16	31	47	DMTP	×	0,816	38	544000	16	2720
17 ACN	△	1,452	43	691429	17	0	64	EPN	◎	0,944	35	410217	17	445888
18 DBN	×	2,726	30	681525	18	46880	19	カルボスルファン	◎	0,779	39	389500	18	1298333
19 シメトリン	◎	5,520	18	501818	19	1255	33	アセエート	◎	10,360	13	345333	19	0,44
20 アラクロール	×	2,236	35	447200	20	2826	30	メソミル	×	3,865	19	317160	20	5,48
21 シメジン	◎	0,562	47	432308	21	69727	17	カルタップ	○	28,184	6	281843	21	1,41
22 シアナジン	×	0,189	58	377000	22	2205	31	エトフェンプロックス	○	7,515	15	250497	22	250496667
23 リニエロン	×	2,598	33	336117	23	5268	23	ペンフラカルブ	△	3,538	20	235867	23	30474
24 ビリヂナロール	◎	2,189	37	291920	24	912250	5	カーハムナトリウム塩	△	1,170	33	158000	24	0,22
25 ビフェノックス	◎	4,376	23	291733	25	833524	6	シラフルオフェン	○	14,842	10	134923	25	134922727
26 クミルロン	×	2,810	29	280980	26	280980	10	マラソン	×	2,420	23	121000	26	834
27 ビリヂナロール	×	6,741	16	280892	27	1271003	4	クロロピリホス	◎	1,176	32	117600	27	84000
28 ジメタトリン	×	1,296	44	259240	28	5185	25	メチルイソチオシア	△	0,280	51	112000	28	13,66
29 プロキメタトリン	◎	4,351	24	255941	29	72300	16	NAC	△	1,546	24	82300	29	686
30 アルアミン塩	×	25,166	5	167773	30	0,160	80	シクロプロピリン	×	0,188	58	56970	30	626041
31 ベンチオン	◎	14,210	9	157889	32	277	38							
32 ジメタトリン	◎	37,324	1	124415	33	103679	14							

◎ 測定実施項目  
 ○ 測定項目で検出されないもの  
 △ 分析方法が確立しない、測定を実施  
 × 測定不可





g/l 注入しており、その間、農薬の検出はなかった。

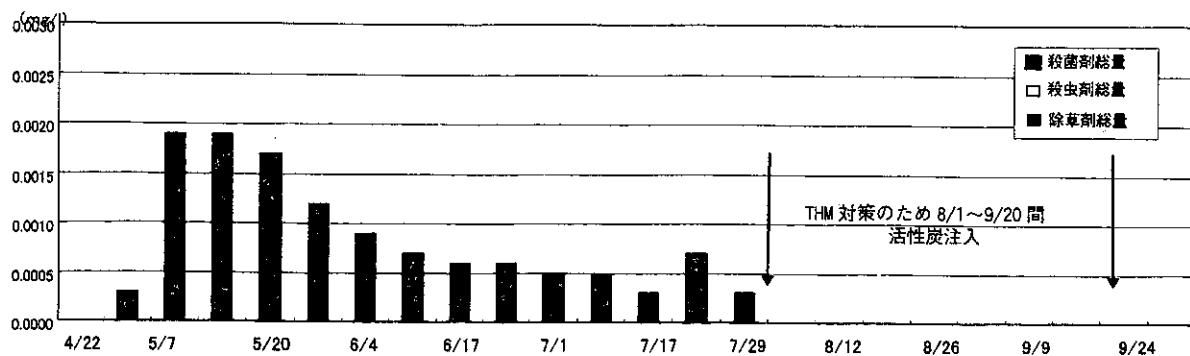


図 3.4.2 青山浄水農薬検出状況

### 阿賀野川原水

阿賀野川原水で検出された農薬は除草剤 5 項目、殺菌剤 1 項目の 6 項目であった。除草剤が初夏まで検出されていた。信濃川に比べ、一ヶ月くらい遅い検出時期であった。これは新潟県内でも地域差が認められたものと思われる。

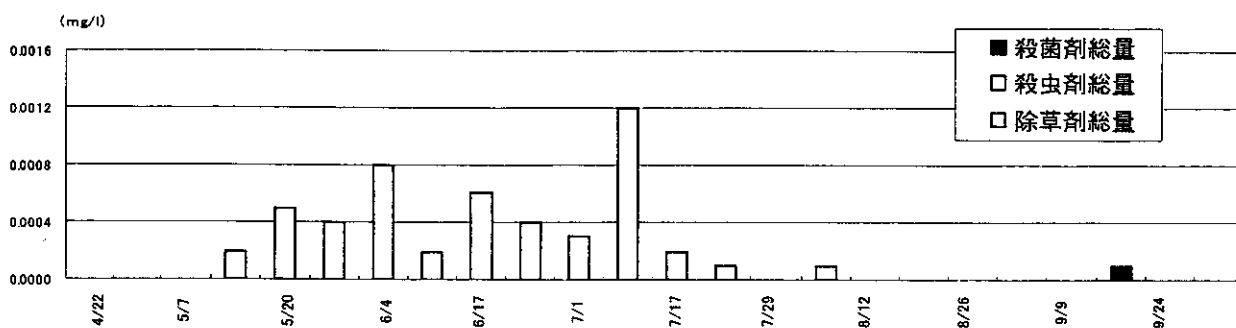


図3.4.3 阿賀野川原水農薬検出状況

### 阿賀野川浄水

阿賀野川浄水で検出された農薬は除草剤 3 項目、殺菌剤 1 項目の 4 項目であった。検出量は原水と同じように推移していた。検出期間も同様に検出された。

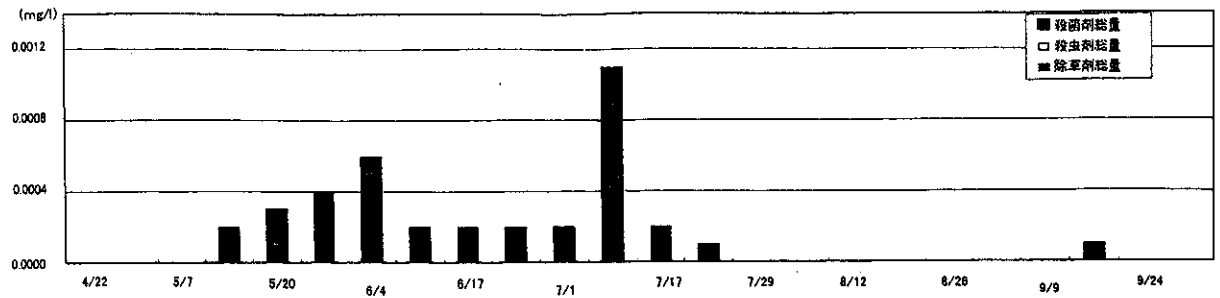


図 3.4.4 阿賀野川浄水農薬検出状況

### 3.4.3.4 ADI 値を用いたリスク評価

検出農薬のリスクを評価するため ADI 値と最大検出値を用い、体重 50 kg の成人に対する許容摂取量を求め、2L/日の水を摂取した場合の各農薬の ADI 値に対する寄与率の合計を求めた。

水系ごとの寄与率の合計変化を図 3.4.5、図 3.4.6 に示す。

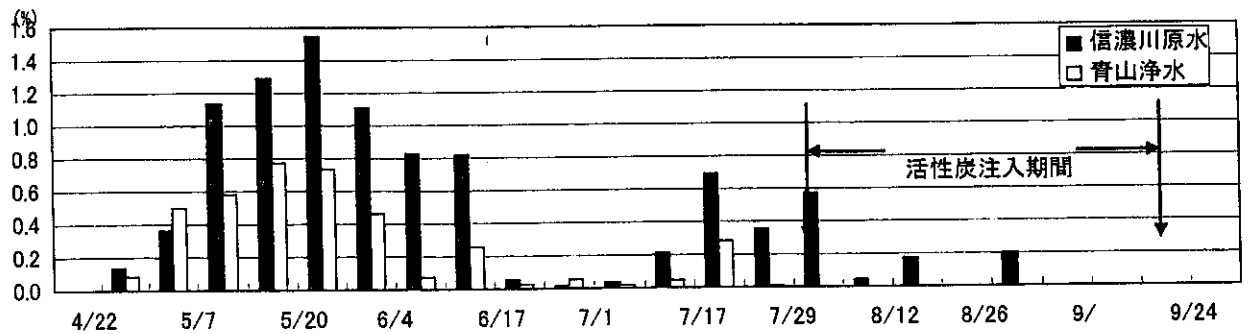


図 3.4.5 信濃川水系の検出農薬の累加 ADI 寄与率

9

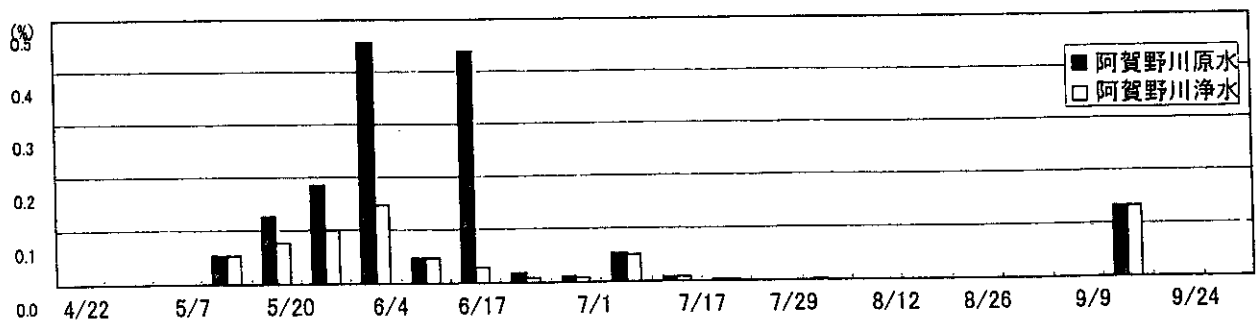


図 3.4.6 阿賀野川水系の検出農薬の累加 ADI 寄与率

その結果、最大値で信濃川原水は 1.55%、青山浄水は 0.73%、阿賀野川原水は 0.46%、阿賀野川浄水は 0.15%であった。ADI 値の水配分率を 10%とした場合、その値をかなり下回っていた。しかし、使用量が多く、またADI 値が低くて、測定方法が確立されていない農薬が多いため、今後はこの寄与率が高くなることが予想される。

#### 3.4.4 平成 15 年度のプライオリティリスト

15 年度の実態調査は地域特性を生かし、使用量の多いもの、ADI 値や溶解度を考慮したものを作成し、基準や監視やゴルフ場農薬であっても、使用量の少ないものをリストから削除し、14 年度と同じ頻度で測定を行う予定にしている。また、測定していない項目でも測定方法が分かり次第、測定を行うことにしている。(表 3.4.3 (別紙))

#### 3.4.5 まとめ

- ・ 今年度の農薬測定は地域特性を考え、使用量の多いものにADI 値や溶解度を考慮したプライオリティリスト及び散布時期にあわせて、週一回の頻度で測定を実施したため、13 年度に比べ、多くの種類の農薬が検出された。
- ・ 除草剤については、4 月から 9 月の長期間の検出が見られていることから、15 年度は、農薬の散布時期や流出特性などを確認しながら測定項目を決定しなければならない。
- ・ 13 年度は多数の農薬が低濃度で長期間検出されており、ADI に基づく総検出農薬累加寄与率の考えが必要になっている。
- ・ 河川によって、検出期間や検出農薬の種類が異なっており、地域特性を考慮する意義があることを再認識した。

### 3.5 東京都水道局における農薬実態調査

#### 3.5.1 平成14年度農薬出荷量調査

東京都はその水源の3/4を、利根川、荒川、江戸川に依存している。水は群馬、栃木、埼玉3県の水田地帯を流下し、浄水場で取水される。平成14年度に、3県に出荷された殺虫剤、殺菌剤及び除草剤の出荷量をまとめた。表3.5.1及び図3.5.1、図3.5.2に上位15種類の農薬を示す。なお、細菌や動物を使用した生物農薬は除いてある。

表-1 平成14年度農薬出荷量(栃木、群馬、埼玉合計)

	除草剤		殺虫剤		殺菌剤	
	農薬名	出荷量(t)	農薬名	出荷量(t)	農薬名	出荷量(t)
1	塩素酸ナトリウム	191.7	クロルピクリン	1299.2	硫酸銅	622.1
2	メフェナセト	69.0	D-D(1,3-ジクロロプロパン)	948.7	ダゾメット	334.5
3	グルホシネート	49.5	臭化メチル	355.8	石灰硫黄	115.0
4	グリホサートイソプロピルアミン塩	48.7	マシン油	108.4	マンゼブ	50.8
5	ダイムロン	48.5	MEP(フェント呼オン)	90.7	シプロコナゾール	47.9
6	ベンチオカーブ	44.3	アセフェート	62.1	プロベナゾール	43.8
7	ジクワット	38.2	メチルイソチオシアネート	55.8	キャプタン	38.5
8	DCMU	35.5	DEP(トリクロロホン)	48.7	TPN(クロタロニル)	38.5
9	トリフルラリン	31.1	ダイアジノン	44.3	チオファネートメチル	33.1
10	モリネート	29.9	エチルチオメトン	34.1	オキシニル	32.4
11	パラコート	23.2	DDVP(ジクロロホス)	32.9	イソプロチオラン	26.5
12	プレチラクロール	22.6	メソミル	30.1	チウラム	21.8
13	ペンタゾン	20.4	マラソン	25.6	トルクロホスメチル	19.1
14	エスプロカルブ	20.4	ベノミル	22.7	IBP(イプロベンホス)	17.7
15	MCPP(メプロップ)	18.8	カルタップ	19.7	硫黄	16.4

生物製剤は除く  
は測定中の農薬を示す。

#### 殺虫剤

出荷量100トン以上である上位4種類(クロルピクリン、D-D、臭化メチル、マシン油)の合計は2712トンで、15位までの合計量の89%を占める。平成10年度以降同様の傾向である。これら殺虫剤の内11種類を測定している。

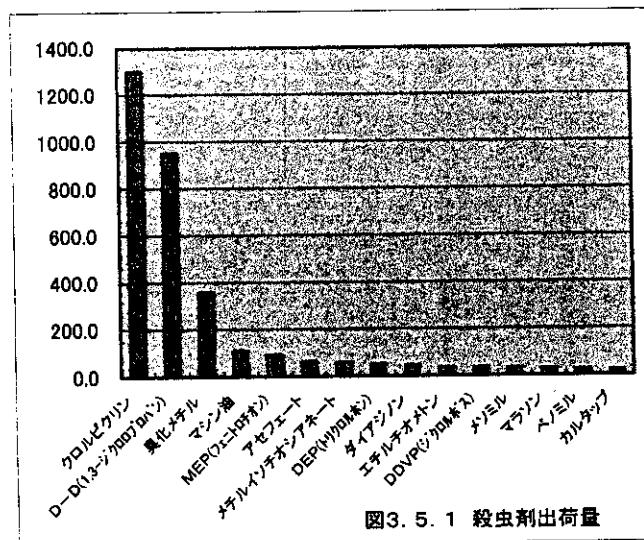


図3.5.1 殺虫剤出荷量

#### 殺菌剤

上位3種類(硫酸銅、ダゾメット、石灰硫黄)の出荷量(合計1071トン)は、15位までの合計量の73%である。殺菌剤では硫酸銅、石灰硫黄、硫黄などの無機系農薬の使用量が多い。これらの内、キャプタン等8種類を測定している。

### 除草剤

殺虫剤や殺菌剤に比較して多くの種類が出荷されており、100 トン以上の出荷実績のある農薬は塩素酸ナトリウム(191トン)だけである。これは15位までの合計量の28%である。塩素酸ナトリウムは過去5年間ほぼ同量が出荷されているのに対し、グリホサ-ト及びグリホサ-トイソプロピルアミン塩の出荷量は平成13年度から1/5程度に減少している。

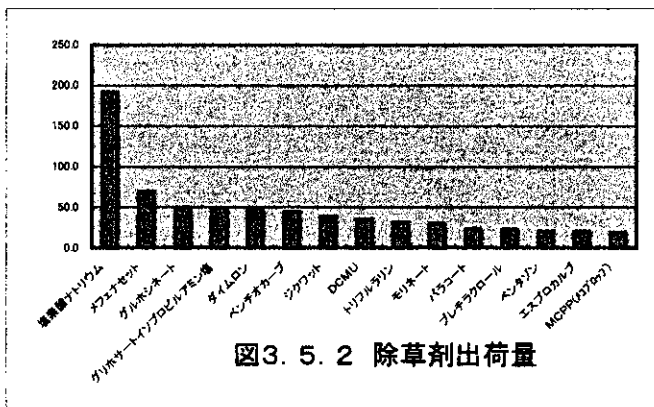


図3.5.2 除草剤出荷量

### 3.5.2 農薬検出実態

東京都では農薬散布時期に当たる5~8月にかけて、水源河川(荒川水系入間川(出丸橋)、中川水系中川(矢口)の2箇所)及び11浄水場12系列の原水・浄水について、毎月1回の測定を行っている(一部の浄水場については11,2月も測定)。測定物質は水質基準等に定められている農薬の他、水田で使用される農薬を中心に計83物質(この他にオキソソ体10物質)である。

#### 3.5.2.1 水源河川

検出状況は例年同様で、入間川(出丸橋)では延べ14物質(除草剤9・殺虫剤2・殺菌剤3)、中川(矢口)では延べ19物質(除草剤10・殺虫剤6・殺菌剤3)を検出した。月別では6・7月に検出数が多く、その中でも除草剤の検出割合が高かった(図3.5.3、図3.5.4)。

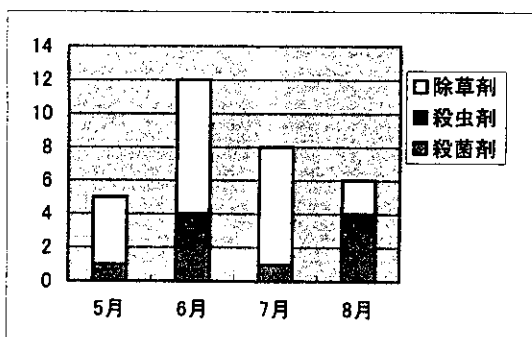


図3.5.3 入間川での月別検出数 (出丸橋)

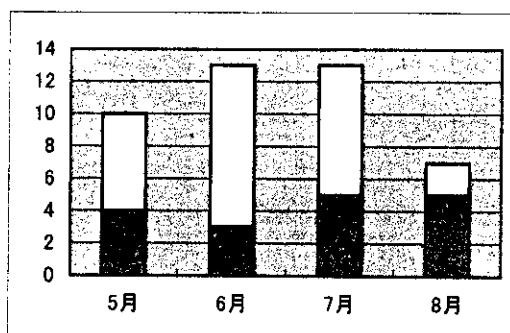


図3.5.4 中川(矢口)での月別検出数

水源河川で毎月検出された農薬は入間川では1物質もなく、中川では3物質(イプロヘン、ベンチガ-ン、2,4-D)であった。基準値等の1/10を超えて検出した物質は、4物質(ベンチカ-ブ、ネリネ-ト、メチアセト、イプロヘン)であったが、最高でも基準値等の4/10(ネリネ-ト)であった(表3.5.

2)。

表3.5.2 基準値等の1/10以上検出された物質 単位:  $\mu\text{g/L}$

物質名	採水日	地点	検出濃度	基準値等	
ベンチオカーブ	6月5日	出丸橋	2.0	20	基準項目
モリネート		出丸橋	2.0	5	公共用水域における 評価指針 値(環境省)
		矢口	1.2		
メフェナセット		出丸橋	2.2	9	
	矢口	0.9			
イプロベンホス	7月3日	矢口	0.9	8	監視項目

### 3.5.2.2 浄水場原水・浄水

検出実態を表3.5.3に示す(11月現在)。

原水では15物質が検出された。検出回数の最も多い農薬はベンタゾンで、検出率は29.8%であった。ついで、プロモブチド(19.1%)、メフェナセット(14.9%)、2,4-D(12.8%)、モリネート(12.8%)の順であった。最大検出濃度は、プロモブチド  $0.9\mu\text{g/L}$ 、メフェナセット  $0.7\mu\text{g/L}$ 、イプロベンホス  $0.6\mu\text{g/L}$  等であり、基準値等に対する割合はモリネート、メフェナセット、イプロベンホスがそれぞれ約8%で、原水、浄水とも基準値等の1/10を超えた物質は無かった。

浄水では9物質が検出され、プロモブチド(14.9%)、ベンタゾン(8.5%)の検出率が高かった。最大検出濃度はプロモブチドの  $0.4\mu\text{g/L}$ 、イプロベンホス  $0.3\mu\text{g/L}$  等であり、基準値等に対する割合はイプロベンホスの3.8%が比較的高かった。

表3.5.3 原水・浄水での検出実態(平成14年度) 単位:  $\mu\text{g/L}$

分類	項目	浄水場原水		浄水場浄水		基準値等
		濃度範囲	検出回数	濃度範囲	検出回数	
基準	ベンチオカーブ	0.1~0.2	5			20
監視	ダイアジノン	0.1~0.2	3	0.1	2	5
	イソプロチオラン	0.1~0.2	3			40
	フェノブカルブ	0.1~0.2	3	0.1	1	30
	イプロベンホス	0.1~0.6	5	0.3	1	8
	ベンタゾン	0.02~0.26	14	0.01~0.10	4	200
	2,4-D	0.02~0.09	6	0.04~0.06	3	30
	ゴルフ場	フルトラニル	0.2	2		
	ピリプチカルブ	0.02~0.05	4			20
その他	フェンチオン			0.1	2	
	モリネート	0.1~0.4	6			5**
	ピリプロキシフェン	0.02~0.06	4	0.04	1	
	プロモブチド	0.2~0.9	9	0.1~0.4	7	40**
	プレチラクロール	0.1	1			40**
	シメリン	0.2	1			60**
	メフェナセット	0.1~0.7	7	0.3	1	9**
検出回数合計			73	22		

### 3. 5. 3 環境省新規ゴルフ場使用農薬等の分析法

平成 13 年 12 月 28 日に環境省が「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」に追加設定した 10 農薬のうち、以下の農薬について分析法を検討した。  
 検討農薬：エトフェンプロックス・チオジカルブ・アゾキシストロビン・プロピコナゾール・シデュロン・ハロスルフロンメチル・フサスルフロン

#### 3. 5. 3. 1 GC/MS 法(エトフェンプロックス・プロピコナゾール)

前処理：あらかじめ、ジクロロメタン、メタノール、精製水で活性化した固相 PS2 に検水 500mL(残留塩素はアスコルビン酸で除去、濁質はガラスフィルタ-ろ過)を 10~15mL/分で通水し、吸引乾燥後ジクロロメタン 3mL で溶出し、濃縮して最終液量を 0.5mL とした。

GC/MS 条件：エトフェンプロックスのリテンションタイムが 48 分と遅かったため、昇温速度を速めた。

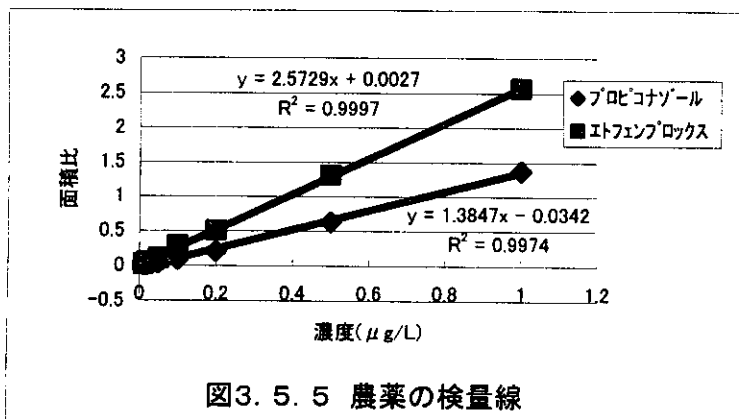
装置：HP6890 Series/5973 カラム：DB-5MS 長さ 30m× 内径 250 $\mu$ m×膜厚 0.25 $\mu$ m

昇温条件：70 $^{\circ}$ C(1 分)——(25 $^{\circ}$ C/分)——180 $^{\circ}$ C(2 $^{\circ}$ C/分)——210 $^{\circ}$ C——  
 (40 $^{\circ}$ C/分)——260 $^{\circ}$ C——(25 $^{\circ}$ C/分)——290 $^{\circ}$ C(8 分)

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

表 3. 5. 4 2 農薬の定量・定性イオン

	定量イオン	定性イオン
プロピコナゾール	173	259
エトフェンプロックス	163	135



結果：超純水添加試験では、0.01~1.0 $\mu$ g/L の範囲で  $r^2=0.997\sim0.999$  と良好な直線性を示した(図 3. 5. 5)。変動係数は、プロピコナゾールは 0.02~1.0 $\mu$ g/L の範囲で、エトフェンプロックスは 0.05~1.0 $\mu$ g/L の範囲で 20% 以下であった。回収率は、プロピコナゾールは概ね良好であったが、エトフェンプロックスでは 29.5~37.4% と全体に低かった(表 3. 5. 5)。



表3. 5. 5 添加回収試験結果

		濃度 $\mu\text{g/L}$	0.01	0.02	0.05
プロピコナゾール	超純水	変動係数	28.1	12.1	4.2
		回収率	110.2	93.6	68.8
	浄水	変動係数			2.6
		回収率			135
	原水	変動係数			5.8
		回収率			134
イトフェンプロックス	超純水	変動係数	25.3	21.4	10.1
		回収率	33.5	37.4	31.2
	浄水	変動係数			5.3
		回収率			52.7
	原水	変動係数			4.7
		回収率			64.0

注：超純水添加の結果は前報を再度記入(n= 空欄は試験せず)。

### 3. 5. 3. 2 HPLC 法(チオジカルブ・アゾキストロピン・プロピコナゾール・シテュロン・ハロスルフロンメチル・フラザスルフロン)

前処理：HPLC 一斉分析法(検水 500mL、PS2 で濃縮、アセトニトリル溶出、最終液量 0.5mL)。

LC 条件：

装置：HP1100 カラム：Inertsil ODS-3V(長さ 250mm×内径 4.6mm×粒子径 5 $\mu\text{m}$ )

溶離液：アセトニトリル/50mmol KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>=45 /55 流 速：1mL/分

注入量：30 $\mu\text{L}$

検出波長：230nm(アゾキストロピン・プロピコナゾール)、

240nm(チオジカルブ・シテュロン・ハロスルフロンメチル・フラザスルフロン)

結果：本条件では 6 物質が 7.8～42 分の間で分離していた。しかし、残留塩素除去後に添加した浄水ではフラザスルフロンがほとんど回収できない状況であった。その他の農薬の超純水、浄水添加時の変動係数、回収率を表 3. 5. 6, 3. 5. 7 に示す(n=3)。変動係数は、0.5～5.0 $\mu\text{g/L}$  の範囲で 5 農薬とも 12.5%以下と良好であった。回収率は、ハロスルフロンメチルの浄水での回収率が 70.0～84.1%と全体的に低かったのを除くと、1.0～5.0 $\mu\text{g/L}$  の範囲内では良好であった。それぞれの直線性も、 $r^2 \geq 0.997$  と良好であった。以上の結果から、定量下限値は 0.5 $\mu\text{g/L}$ (シテュロン、アゾキストロピン)～1.0 $\mu\text{g/L}$ (チオジカルブ、ハロスルフロンメチル、プロピコナゾール)が妥当である。

表3.5.6 超純水添加回収試験

n=3

	濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
チオジカルブ	変動係数	1.2	3.4	2.6	2.2	3.0
	回収率	98.1	102.5	100.9	98.8	98.5
シデュロン	変動係数	2.2	3.2	2.6	2.5	2.6
	回収率	97.4	102.7	98.7	96.0	96.0
ハロスルフロンメチル	変動係数	0.1	3.8	2.3	2.8	2.6
	回収率	<b>134.1</b>	108.8	106.9	105.1	101.2
アゾキシストロビン	変動係数	2.3	5.5	3.1	2.1	2.8
	回収率	100.0	91.9	95.7	95.2	95.2
プロピコナゾール	変動係数	4.0	10.0	3.2	2.0	5.0
	回収率	<b>136.6</b>	89.8	102.8	97.8	94.4

表3.5.7 浄水添加回収試験

n=3

	濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
チオジカルブ	変動係数	0.9	1.5	4.0	3.2	4.1
	回収率	<b>135.6</b>	115.2	99.9	96.6	91.3
シデュロン	変動係数	1.1	1.2	5.1	2.7	3.7
	回収率	96.7	98.5	95.5	95.8	96.9
ハロスルフロンメチル	変動係数	1.7	2.3	4.3	3.7	2.5
	回収率	84.1	<b>70.0</b>	<b>74.2</b>	<b>78.2</b>	81.6
アゾキシストロビン	変動係数	0.9	1.1	5.6	2.8	3.4
	回収率	104.7	92.8	93.7	95.3	94.2
プロピコナゾール	変動係数	5.4	12.5	3.9	3.6	3.9
	回収率	<b>140.0</b>	81.8	103.7	99.3	98.1

### 3.5.3.3 HPLC/MS法(チオジカルブ・アゾキシストロビン・プロピコナゾール・シデュロン・ハロスルフロンメチル・フラザスルフロン)

ゴルフ場使用農薬として新規に追加された、チオジカルブ、シデュロン、ハロスルフロンメチル、アゾキシストロビン、プロピコナゾール、フラザスルフロンの6物質について高速液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS)を用いた一斉分析を検討した。

#### 測定条件の設定

##### MS条件及びモニタリングイオンの選定

MS条件は100 $\mu\text{g/L}$ の標準溶液をシリンジポンプを用いてMS部に直接導入し、イオン化部の各種電圧、電流、ガス流量、温度を連続的に変化させて、最大感度を得られる値を選択した。モニタリングイオンは、各物質をMSscanモードで測定したところ、(M+H)<sup>+</sup>及び(M+Na)<sup>+</sup>の擬分子イオンが基準ピークとして得られたため、それらをモニタリングイオンとして選択した。なお、イオン化法にはESI法を採用した。下記に各物質のモニタリングイオンを示す。

チンジカルブ m/z=377	シテュロン m/z=255	ハロスルフロメチル m/z=457
アゾキシストロピン m/z=426	プロピコナゾール m/z=364	フラサスルフロン m/z=430

## カラム及び LC 条件の選択

移動相溶媒として、メタノール-超純水(0.2%蟻酸混合水)混合系とアセトニトリル-超純水(0.2%蟻酸混合水)混合系を比較した。アセトニトリル-超純水系は検出感度がメタノール-超純水系に比べ低く低濃度域での測定が難しいため、メタノール-超純水系を用いることにした。移動相の混合比は、ODS 系カラムを用いてメタノール/超純水=9/1, 8/2, 7/3(以上グラジエント無し), 5/5→9/1(10分)の条件で比較した。グラジエント無しでは溶媒の混合比が高いほどピーク幅がシャープになり感度は上昇するが、物質及び夾雑成分間の分離が悪くなる傾向があった。一方、グラジエントを行った 5/5→9/1(10分)では、グラジエント無しと比較して若干感度は低下するものの夾雑成分との分離は良くなるため、移動相の混合比は、メタノール/超純水(0.2%蟻酸混合水)=5/5→9/1(10分)のグラジエントとした。測定カラムは ODS 系カラム及びボリマ系カラムについて検討した結果、ODS 系カラムではシテュロンのピークトップが2つに分離するが、感度及び夾雑成分との分離がボリマ系カラムと比較して良いため、今回は ODS 系カラム(Inertsil ODS-3 長さ 150mm×内径 2.1mm)を使用した。

## 直打ち測定の再現性と検量線

### 直打ち測定の再現性

連続測定における装置の安定性を確認するため、100 µg/L(シテュロン、プロピコナゾールは他の4物質と比較して検出感度が低いため 1000 µg/L)の標準溶液(メタノール溶液)を20回連続測定(所要時間:約10時間)した。変動係数は、全ての物質で2.5%以下と良好な結果が得られた。

### 直打ち検量線

10, 30, 50, 100, 200 µg/L(シテュロン、プロピコナゾールは各10倍濃度)の標準溶液を測定し、直打ち検量線の直線性を確認した。チンジカルブ、ハロスルフロメチル、アゾキシストロピン、フラサスルフロンは、10~200 µg/Lの濃度範囲で、相関係数0.99以上の良好な直線が得られた。シテュロン、プロピコナゾールでは、100~500 µg/Lまでの濃度範囲で、相関係数0.99以上の良好な直線が得られたが、それ以上の濃度では検量線の傾きが寝てしまう傾向があった。チンジカルブ、ハロスルフロメチル、アゾキシストロピン、フラサスルフロンでは10 µg/L、シテュロン、プロピコナゾールでは100 µg/Lの標準液で、十分にシャープなピークが得られた。

## 前処理の検討

固相カートリッジ、EDTAの添加の有無について検討した。

### 固相カートリッジの検討

5種類の固相カートリッジ(PS-2, tC-18, AC-2, CPS-800, Silica)について検討した。精製水500mlに各物質を100ng/Lとなるように添加し、10ml/minの流速で各固相カートリッジに通水し、メタノール3mlで溶出させた。AC-2では全ての物質でピークが不検出であり、Silicaでもアゾキシストロピン、チンジカルブ以外は不検出であった。PS-2, tC-18, CPS-800では夾雑成分の影響があるものの全ての物質でピークが検出できた。つぎに、ピークが検出できたPS-2, tC-18, CPS-800について、精製水と同様に浄水500mlに各物質を100ng/Lとなるように添加し、10ml/minの流速で各固相カートリッジに通水し、メタノール3mlで溶出させた。全ての固相カートリッジでフラサスルフロン以外のピークが検出できた。そのうちピーク面積値が最大であったのは、各物質ともtC-18カートリッジであった。表3.5.8に示す。

表3. 5. 8 固相の違いによる各農薬のピーク面積値(各物質100ng/L添加)

	チオシカルブ	シテュロン	ハロスルフロンのチル	アジキシトロピン	フロヒコナゾール	フラサスルフロ
tC-18	4326211	5810562	1199285	7160401	406776	
PS-2	4114344	4516947	471218	6126019	236353	
CPS-800	3995527	4464324	1122293	5177650	193976	*151825

\*CPS-800はフラサスルフロがEDTA無添加の状態では添加後の面積値の1/10程度検出される。

表3. 5. 9 EDTA添加量とフラサスルフロンの面積値

添加量(g)	面積値
0.0	0
0.1	606551
0.5	473066
1.0	416245
2.0	354241

#### EDTAの添加の有無についての検討

固相カートリッジの検討の結果、PS-2、tC-18、CPS-800カートリッジを用いることでフラサスルフロ以外の5物質について検出できることがわかった。しかし、フラサスルフロを測定する必要があるため、原因についての検討を行った。フラサスルフロが検出できない原因は金属による妨害と考えEDTAを添加する事とした。浄水に各物質を100ng/Lとなるように添加した後、EDTAの有無による変化を比較した。その結果、EDTAを添加することによりフラサスルフロを検出できることがわかった。つぎに、添加EDTA量を0.0、0.1、0.5、1.0、2.0g/500mLと変えて添加し、EDTAの添加量による差を比較したところ、添加量を多くすると感度が低下する傾向があるため、最小量の0.1g添加とした。表3. 5. 9に示す。

以上のことから、固相カートリッジは各物質のピーク面積値が最大であったtC-18カートリッジを使用することとした。また、フラサスルフロを測定するためにEDTAを0.1g添加することとした。

#### 処理フロー

以上の結果を考慮した処理フローを図3. 5. 6に示す。

使用カートリッジ WATERS 社製 Sep-pak Plus
固相カートリッジの活性化 メタノール及び超純水各5ml/個(2ml/min)
試料 500ml (原水は Whatman GF/D 及び GF/F ろ過、浄水はアスコルビン酸添加) ↓←EDTA 約0.1g 添加
試料を10ml/minで固相に通水
超純水3ml/minで固相の洗浄
窒素乾燥(エリューションポンプで約15min)
メタノール約3mlで溶出
窒素気流で0.5mlまで濃縮(濃縮倍率1000倍) 温度約30℃
LC/MSで測定
図3. 5. 6 新規農薬処理フロー