

#### 4. モデル地域における農薬の動態調査

##### 4.1 はじめに

農薬は作物の保護を目的に使用されているため、その使用場所は畑や水田等に限られている。しかし、農薬は開放系で使用されることも多く、公共水域への流出を完全に防ぐことは難しいため、低濃度であるが一部の農薬は公共水域に流出している。特に、水田は水を介して河川等公共水域とつながっているため、水田で使用される農薬は畑地で使用される農薬よりも河川に流出しやすくその流出が懸念されている。なかでも、除草剤は直接田面水に施用するので公共水域への流出が特に懸念されている。

H14 年度は茨城県企業局及び新治浄水場の協力を得て、茨城県県南部桜川流域の水田より流出した除草剤の水田地帯から水道原水に至る動態を調査した。

##### 4.2 調査の概要

###### 4.2.1 調査地点

調査地点を図 4.2.1 に示す。桜川及び逆川流域では、河川水と霞ヶ浦用水を混合し稲作が行われている。霞ヶ浦用水の受益地域は7市12町3村に渡り（土浦市・結城市・下妻市・水海道市・つくば市・笠間市・岩井市・八郷町・新治村・真壁町・明野町・大和村・協和町・関城町・石下町・八千代町・千代川村・境町・猿島町・三和町・岩瀬町・友部町）、その受益面積は水田 10,930ha、畑 8,720ha、計 19,650ha である。

霞ヶ浦用水は霞ヶ浦町牛渡にある水資源開発公団の霞ヶ浦揚水機場からポンプで汲み上げられ、道路などの下はパイプラインで、筑波山はトンネルで抜けて茨城県南西部で生活する人々の農業用水、水道用水、工業用水として利用されている。

サンプリングは 4 地点（①：逆川（ふたつ橋）：水田地帯、②：桜川（君島橋）：水田地帯、③：桜川（におい橋）：市街地（霞ヶ浦河口付近）、④：新治浄水場（原水）及び

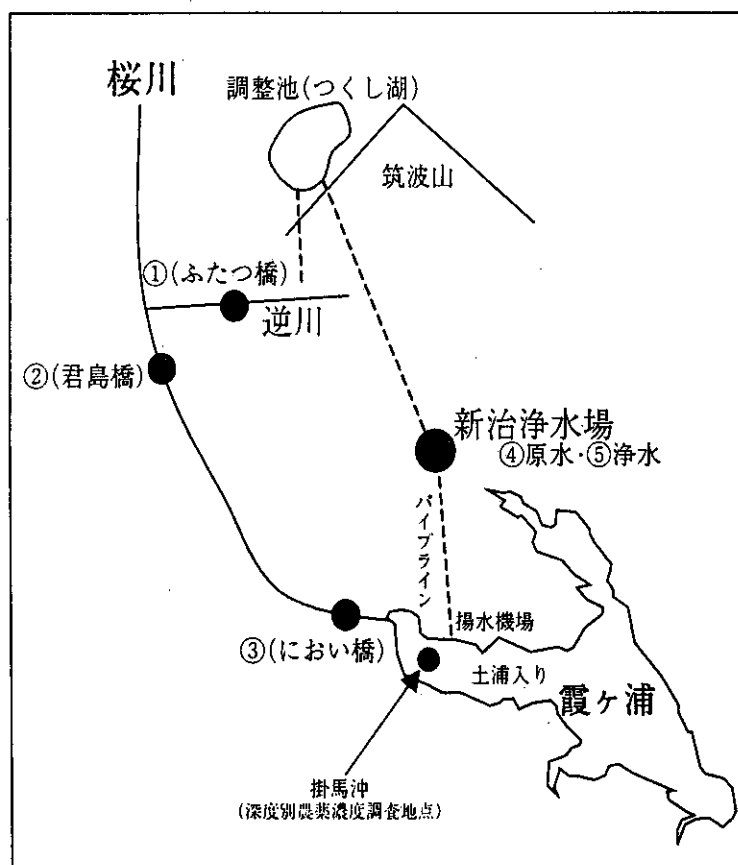


図 4.2.1 サンプリング地点

(浄水))とした。また、今年度は霞ヶ浦の土浦入(掛馬沖)において湖水中における除草剤の垂直濃度分布も調査した。

#### 4.2.2 調査期間

農薬濃度の測定は2002年4月22日より8月19日まで、4・5・6月は7日間隔、7・8月は14日間隔で実施した。湖水中における除草剤の垂直分布は5月22日に調査した。

#### 4.2.3 調査対象除草剤

茨城県における出荷量を考慮し、調査対象除草剤は以下の17種とした。

(GC(FTD)分析)

エスプロカルブ・オキサジクロメホン・カフェンストロール・ジメタメトリン・シメトリン・ジメピペレート・ピリブチカルブ・ピリミノバックメチル・プレチラクロール・ベンチオカーブ・ペントキサゾン・メフェナセット・モリネート

(LC/MS/MS分析)

イマズスルフロン・ダイムロン・ピラゾスルフロンエチル・ベンスルフロンメチル

湖水中の除草剤濃度の垂直分布調査は8種の除草剤(エスプロカルブ・カフェンストロール・シメトリン・ジメタメトリン・ジメピペレート・プレチラクロール・メフェナセット・モリネート)の濃度を分析することにより行った。

#### 4.3 検出結果

桜川中流域(君島橋)及び下流域(におい橋)では、17種類の除草剤すべてが検出された。桜川の支流である逆川ではモリネート及びベンチオカーブを除く15種類が検出された。図4.3.1に各地点における水田用除草剤濃度(総量)の季節変動を示す。新治浄水場原水からは低濃度ではあるが13種類(エスプロカルブ・オキサジクロメホン・カフェンストロール・ジメタメトリン・シメトリン・プレチラクロール・ペントキサゾン・メフェナセット・モリネート・イマズスルフロン・ダイムロン・ピラゾスルフロンエチル・ベンスルフロンメチル)の除草剤が検出されたものの、浄水からはいずれの除草剤も検出されなかった。表4.3.1に各地点における最高検出濃度及びその検出日を示す。桜川における除草剤の濃度差は中流域から下流域まで小さく、ほぼ同程度の濃度で検出された。新治浄水場原水で検出された除草剤は、桜川下流域における濃度より10~400倍(総量では約40倍)程度低い値であった。桜川ではいずれの除草剤も検出ピークは5月中ピークであった。

霞ヶ浦湖水中における除草剤の垂直濃度分布を8種で調査した結果、河川から流入した除草剤は速やかに混合し、霞ヶ浦湖水の深度別の除草剤の濃度差は小さいことが明らかになった(図4.3.2)。

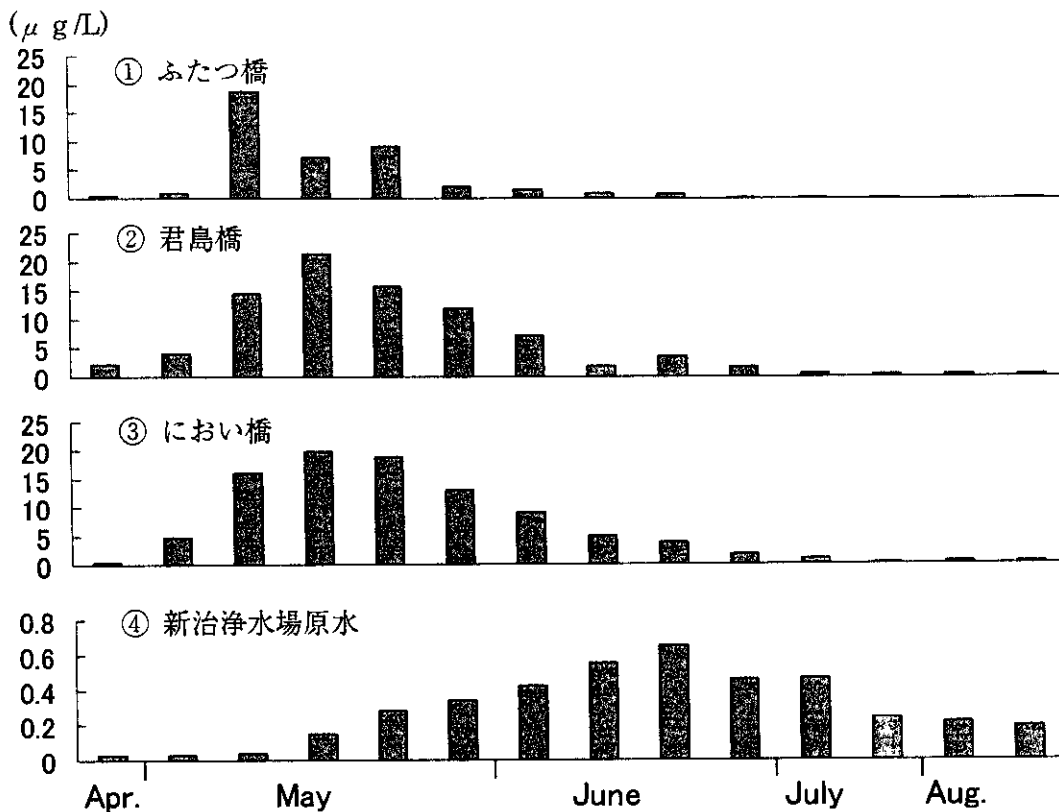


図 4.3.1 各地点における水田用除草剤濃度の季節変動(17種総量)

表 4.3.1 最高検出濃度(μg/L)とその検出日

除草剤名	検出下限 (μg/L)	逆川(ふたつ橋)		桜川(君島橋)		桜川(におい橋)		原水		浄水	
		最高値	検出日	最高値	検出日	最高値	検出日	最高値	検出日	最高値	検出日
ダイムロン	0.02	9.1	5/8	8.8	5/14	9.2	5/20	0.38	6/17	N.D.	-
メフェナセット	0.02	1.2	5/8	3.7	5/14	2.7	5/14	0.089	6/10	N.D.	-
モリネート	0.03	N.D.	-	3	6/3	3.6	6/3	0.0092	6/17	N.D.	-
カフェンストール	0.02	1.2	5/8	1.7	5/14	1.3	5/14	0.030	5/27	N.D.	-
エスプロカルブ	0.02	0.96	5/14	1.6	5/14	1.2	5/20	0.030	6/3	N.D.	-
プレチラクロール	0.04	1.1	5/8	1.4	5/14	1.4	5/14	0.038	5/27	N.D.	-
シメトリン	0.007	0.31	5/20	1.2	5/27	1.6	5/27	0.025	7/8	N.D.	-
イマズスルフロン	0.03	0.99	5/8	1.1	5/14	1.2	5/14	0.057	6/10	N.D.	-
ベンスルフロンメチル	0.01	1.2	5/8	0.82	5/14	0.78	5/14	0.041	6/17	N.D.	-
ピリブチカルブ	0.02	1.4	5/8	0.68	5/8	0.54	5/8	N.D.	-	N.D.	-
ピラズスルフロンエチル	0.01	0.53	5/8	0.39	5/14	0.35	5/20	0.012	6/17	N.D.	-
ベンチオカーブ	0.04	N.D.	-	0.23	5/27	0.53	5/20	N.D.	-	N.D.	-
ジメタメトリン	0.009	0.19	5/8	0.17	5/20	0.18	5/20	0.011	6/17	N.D.	-
ペントキサゾン	0.06	0.1	5/20	0.16	5/20	0.18	5/8	0.014	6/17	N.D.	-
ジメピベレート	0.02	0.084	5/8	0.15	5/14	0.15	5/14	N.D.	-	N.D.	-
ピリミノバックメチル(E体)	0.03	0.37	5/8	0.12	5/8	0.098	5/14	N.D.	-	N.D.	-
オキサジクロメホン	0.02	0.11	5/8	0.11	5/27	0.15	5/8	0.04	6/3	N.D.	-

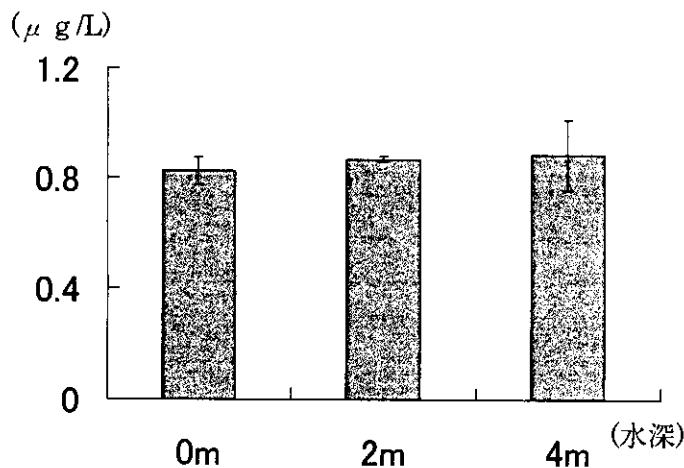


図 4.3.2 霞ヶ浦掛馬沖における水深別除草剤濃度  
(8種総量,  $\mu\text{g/L}$ ) (2002.5.22)

#### 4.4 まとめ

近年の水稲栽培における除草剤の施用は、田植え直前から田植え後2週間以内に1回散布するのが一般的である。桜川流域では、毎年4月下旬から5月上旬に田植えが行われているため、桜川流域で施用された水田用除草剤は、桜川において施用直後から検出され始め、2~3週間後(5月中旬)にその検出ピークをむかえる。桜川は中流域から上流域まで一様に水田で囲まれているため、除草剤の濃度変化は中流域から下流域まで小さく、ほぼ同程度の濃度で検出される。除草剤の濃度は桜川から霞ヶ浦に入ると希釈され急激に低下する。そのため霞ヶ浦の水をポンプアップして利用している新治浄水場の原水中には、河川水中濃度と比較すると除草剤はごく低濃度しか存在しなかった。なお、新治浄水場原水における水田用除草剤の検出ピークは6月であり、桜川下流域の検出ピークから2~4週間後であった。また、新治浄水場では浄水処理の際活性炭ろ過を行っているため、今回調査した除草剤のすべては浄水中で検出はされなかった。

## 5. 河川水中農薬最高濃度の推計

### 5.1 はじめに

前年度の報告で水田使用農薬の田面水中と河川水中の最高濃度を簡単なモデルで表せることを、実際の観測データと比較することで示した。今年度は、このモデルを用いて統計値から農薬の河川水中での最高濃度の推計手法について検討を行った。

### 5.2 推計方法

対象農薬を 432 種類とし、平成 12 農薬年度の全国と福岡県を対象として算定した。まず、製剤別出荷量<sup>1)</sup>と製剤別使用分野別比率<sup>2)</sup>を用いて、製剤別出荷量を水田と水田以外の 2 区分に分けた。製剤別使用分野別比率では、水田以外の区分は、果樹、野菜畑作、その他に分けられているが、それらの使用実態や農薬の流出率に関して不明な部分が多いので、水田以外としてひとまとめにした。次に、水田と水田以外の製剤別出荷量と製剤別の有効成分比率を用いて、農薬別出荷量を算定した。この出荷量を散布量と等しいとし、さらに、農薬は一度に全てが散布されと仮定し、Fugacity モデルのレベル 1<sup>3),4)</sup>を用いて、水田は大気・土壌・田面水に、水田以外は大気・土壌に分配した。各相の高さは、大気 5 m、田面水 0.05m、土壌 0.005mと仮定し、水田では田面水、水田以外では土壌相の農薬量を求めた。なお、農薬の分解は生じないとして計算を行っている。

河川水中の最高濃度は、全国と福岡県をそれぞれ一つの流域と見なしてその下流端の河川水中の最高濃度を求める手法を用いた。水田においては、全国、福岡県の水田面積を用いて、田面水の水深を 0.05m として田面水の農薬量から田面水の濃度を求めた。水の流出率は、土地利用区分によらず一定と仮定することで、田面水の濃度と流域内の水田面積の比率の積として下流端での最高濃度を求めた。水田以外の区分については、土壌相に分配された農薬量から水田の土壌と田面水の分配比を用いて水相への移行量を求め、流出率を水田の 1/10 と 1/100 の場合について推計した。

### 5.3 推計結果

対象 432 種類のうち、実際に全国で出荷されている農薬は 289 種類であった。このうち、水田のみに使用される農薬が 45 種類、水田以外にのみ使用される農薬が 177 種類、両方で使用される農薬が 67 種類であった。水田に使用される農薬で、大気への分配が 1% 以上の農薬はイソプロチオラン、ブタミホス、ジクロベニル、モリネートの 4 種類であり、このうち 10% 以上はイソプロチオランのみであった。水田に散布される農薬は、大気に移行するものは少なく、田面水と土壌に分配される農薬が多い。一方、水田以外に散布される

農業では、大気への分配が1%以上の農薬が22種類であり、10%以上が10種類であった。このうち、80%以上はバルフェンブロックス、D-D、酸化フェンブタンスズの3種類であった。

表5.2.1には推定結果の最高濃度の上位10農薬とその推定濃度について示す。なお、カルプルパミドについては、ヘンリー定数等の値がなかったため、すべてか水田に移行することとして計算した。推定値の濃度は最も高いもので40 $\mu$ g/L程度であり、オーダーとしては実態に近い値が算出されているのではないかと考えられる。今回は、全国と福岡のみに適用したが、順位等は大きく異なっており、地域差があることが裏付けられた。種類別では殺菌剤が多く、上位10農薬のうち全国で5種類、福岡県で6種類であった。ただし、殺菌剤や殺虫剤は数回に分けて散布されることが多く、実際にはこの濃度より低くなることも予想される。

表5.2.2には、水田以外の最高濃度の推計結果を水田の場合と同様に示した。種類別では使用量の多い植物成長調節剤が7種類と多数を占めた。また、水田以外については、品目別分類表では、果樹、野菜畑作、その他、分類なしに区分される比率をまとめたが、果樹と野菜畑作とでは散布時期などは当然異なっているし、同じ農薬が複数回散布される等、その使用実態は複雑である。流出率を水田の1/100として、ほぼ水田に使用される農薬と同程度のオーダーになった。しかし、水田以外の農薬の最高濃度を推計するには、流出実態調査が不十分であり今後の課題となるが、ここでは一つの指標として計算結果を示した。

ADIとの比較のために、ADI(mg/kg/day)を標準体重50kg、飲料水寄与率0.1、一日当たり摂取量2L/dayを用いて単位を $\mu$ g/Lに換算した。この値で、最高濃度を除した比について、水田農薬については表5.2.3に、水田以外の農薬は流出率が1/100の場合について表5.4にそれぞれ上位10農薬を示した。値が1を超えている場合は、最高濃度( $\mu$ g/L)がADI( $\mu$ g/L)を越えていることを表している。ADIの小さい農薬の値が大きくなるため、最高濃度の上位10種類とは異なった農薬が上位を占めている。また、その地域に特異的に使用されている農薬があるため、流域面積が小さい福岡県の値が全国に比べて高くなっている。このことから、全国の値よりも流域面積が小さくなる各都道府県や各河川の流域の値のほうが高くなることが予想される。なお、ADIに対する比が0.1以上の農薬は、全国で31種類、福岡県で28種類であった。水田以外の農薬については、ADIの値が大きい農薬が多いため、表5.2.4に示した値は、表5.2.3に示した水田よりも小さな値になっている。また、最高濃度では上位に7種類入っていた植物成長剤は1種類となった。

流域で多種類の農薬が少量ずつ用いられると、最高濃度は低くなり、最高濃度のADIに対する比は小さくなる。ここでは、個々の農薬について示したが、例えば初期除草剤など散布時期が同一の農薬を積算した値も重要であろうと考えられる。

#### 5.4 おわりに

今回は、全国と福岡県のみについて推計したが、各都道府県や水道局の取水地点の流域においても同様の推計を行うことができ、測定対象農薬のスクリーニングに用いることができると考えている。

#### 参考文献

- 1) 農林水産省生産局生産資材課・植物防疫課監修(2001)農薬要覧・2001-, 日本植物防疫協会
- 2) 農薬工業会(2001)平成 12 農薬年度品目別分類表
- 3) Mackey,D. and Paterson,S.(1981)Calculating fugacity, *Environment Science & Technology*, 15,1006-1014.
- 4) 金沢純(1990)農薬の環境中分布の数式モデルによる予測,植物防疫,44,27-32.

表 5.2.1 水田使用農薬の河川水中最高濃度の推計結果(上位 10 種類)

順位	全国水田	種類	$\mu\text{g/L}$	福岡水田	種類	$\mu\text{g/L}$
1	プロベナゾール	殺菌剤	39	トリシクラゾール	殺菌剤	41
2	ピロキロン	殺菌剤	13	フェリムゾン	殺菌剤	28
3	カルタップ	殺虫剤	12	ピロキロン	殺菌剤	27
4	イソプロチオラン	殺菌剤	10	メフェナセット	除草剤	25
5	モリネート	除草剤	10	カルタップ	殺虫剤	19
6	ベンチオカーブ	除草剤	10	プロベナゾール	殺菌剤	17
7	トリシクラゾール	殺菌剤	10	ベンチオカーブ	除草剤	16
8	プレチラクロール	除草剤	9	カルプルパミド	殺菌剤	15
9	フサライド	殺菌剤	9	ダイムロン	除草剤	14
10	メフェナセット	除草剤	9	イソプロチオラン	殺菌剤	12

表 5.2.2 水田以外使用農薬の最高濃度の推計結果(上位 10 種類)

順位	全国水田以外	種類	$\mu\text{g/L}$	
			1/10	1/100
1	マレイン酸ヒドラジド	植物成長調節剤	469	47
2	クロルメコート	植物成長調節剤	49	5
3	ダミノジッド	植物成長調節剤	36	4
4	ジベレリン	植物成長調節剤	32	3
5	イナベンフィド	植物成長調節剤	28	3
6	アセフェート	殺虫剤	21	2
7	メピコートクロリド	植物成長調整剤	21	2
8	ダゾメット	殺菌剤	15	2
9	エチクロゼート	植物成長調節剤	13	1
10	マンゼブ	殺菌剤	7	1

順位	福岡水田以外	種類	$\mu\text{g/L}$	
			1/10	1/100
1	マレイン酸ヒドラジド	植物成長調節剤	426	43
2	ジベレリン	植物成長調節剤	179	18
3	ダミノジッド	植物成長調節剤	150	15
4	メピコートクロリド	植物成長調整剤	141	14
5	エチクロゼート	植物成長調節剤	62	6
6	アセフェート	殺虫剤	47	5
7	ダゾメット	殺菌剤	38	4
8	エテホン	植物成長調節剤	23	2
9	マンゼブ	殺菌剤	22	2
10	クロルメコート	植物成長調節剤	17	2



表 5.2.3 水田使用農薬の ADI に対する比の推計結果(上位 10 種類)

順位	全国水田	種類	ADI に対 する比	福岡水田	種類	ADI に対 する比
1	ダイアジノン	殺虫剤	1.1	フィプロニル	殺虫剤	5.9
2	メフェナセット	除草剤	1.0	メフェナセット	除草剤	2.8
3	フィプロニル	殺虫剤	1.0	エチルチオメトン	殺虫剤	2.5
4	エチルチオメトン	殺虫剤	1.0	フェリムゾン	殺菌剤	1.7
5	プロバナゾール	殺菌剤	0.8	ダイアジノン	殺虫剤	1.6
6	ジメピペレート	除草剤	0.7	クロルピリホスメチル	殺虫剤	0.8
7	ACN	除草剤	0.7	カフェンストロール	除草剤	0.7
8	ピリダフェンチオン	殺虫剤	0.5	ピロキロン	殺菌剤	0.7
9	フェリムゾン	殺菌剤	0.5	ベンチオカーブ	除草剤	0.7
10	ベンチオカーブ	除草剤	0.4	ジクワット	除草剤	0.7

表 5.2.4 水田以外使用農薬の ADI に対する比の推計結果(上位 10 種類)

順位	全国水田以外	種類	ADI に対 する比	福岡水田以外	種類	ADI に対 する比
1	ダゾメット	殺菌剤	0.21	ダゾメット	殺菌剤	0.61
2	マンゼブ	殺菌剤	0.04	マンゼブ	殺菌剤	0.14
3	クロルメコート	植物成長	0.04	メチダチオン (DMTP)	殺虫剤	0.11
4	ジクロルボス (DDVP)	殺虫剤	0.04	ジクロルボス (DDVP)	殺虫剤	0.09
5	メチダチオン (DMTP)	殺虫剤	0.03	アセフェート	殺虫剤	0.06
6	ジクワット	除草剤	0.03	ジクワット	除草剤	0.06
7	アセフェート	殺虫剤	0.03	ジベレリン	植物成長	0.05
8	プロフェノホス	殺虫剤	0.03	エチルチオメトン	殺虫剤	0.05
9	ダイアジノン	殺虫剤	0.02	パラコート	除草剤	0.04
10	キナルホス	殺虫剤	0.02	クロルピリホスメチル	殺虫剤	0.03

## 6. 農薬の処理性に関する検討

### 6.1 はじめに

これまでの研究で水道水源における農薬の監視プライオリティーの考え方を示し、プライオリティーの高い農薬、実態が十分把握されていない農薬については分析法の確立を行ってきた。しかし、実際に浄水において残留農薬を評価する際には毒性、流出性等の情報だけでなく各農薬の処理性についても検討を行い、浄水処理過程における除去性も考慮した農薬監視プライオリティーリストを示すことが必要である。そこで、本年度は浄水処理において最も汎用性が高く、迅速な対応が可能である活性炭処理性について評価を行った。

### 6.2 活性炭処理性の評価法

これまで農薬の処理性に関する研究は様々な研究機関で行われてきた。しかし、それらの研究は必ずしも同一の条件でも処理性を評価したものではなく、本研究のような考えに従って、各農薬の処理性を監視プライオリティーの一つのパラメーターとして評価する際には、必ずしも十分なデータが示されているとは言えない。そこで我々は、これまでの農薬に関する同様の条件における活性炭処理性のデータを収拾すると共に各農薬の活性炭処理性を評価するための活性炭吸着試験を行った。

実験は回分式で行い、密栓可能なガラス容器に pH 7、1mM リン酸緩衝溶液下で初期濃度 500 $\mu$ g/L となるよう添加後、比表面積約 1320m<sup>2</sup>/g の木炭系粉末活性炭（和光純薬製）を添加し、20 $^{\circ}$ C の条件で攪拌した。吸着時間は 24hr とし、攪拌後、0.45 $\mu$ m メンブレンフィルターで濾過し、所定の前処理を行った上で残留濃度を測定し、吸着等温線を求めた。

各農薬の処理性は、フロイントリッヒ型の吸着等温式における各パラメーター（1/n, log k）とこれらから求めた農薬を 90%除去するのに必要な活性炭注入率(90%添加率)を用いて評価した。

また、これまでの農薬に関する研究における活性炭処理性に関する実験データを整理したところ、ほぼ同条件でベンタゾン、ヒメキサゾール、イミダクロプリド、リニュロン、チオファネートメチル、カルバリル、メソミル、メコプロップ、PCP、MCPB、ジノセブ、イマザリルについて、フロイトリッヒ型の吸着等温線における k および 1/n の値を得ることができた。

### 6.3 各農薬原体の活性炭処理性

活性炭処理性の評価に当たっては、LC/MS のよる分析法の検討対象とした農薬のうち、毒性が高く特にその処理性の評価が急がれる有機リン系農薬について、迅速かつ簡便な分析が可能である SPME-GC/MS により分析法の検討を行った。活性炭処理性の評価に十分な分析法が確立できた有機リン系農薬について、活性炭処理性の評価を行った。

活性炭処理性の評価を行う予備実験として、多種類の農薬を一斉に評価する際の影響に

ついて検討を行った。一例として、有機リン系農薬およびそのオキソン体単独の場合と原体とオキソン体が共存した場合についてそれぞれ吸着等温線を求め検討した。その結果、環境試料に認められるような、競合吸着は認められなかったが、それぞれを単独で評価する場合とは違いが認められ(図6. 3. 1)、今回のように個々の農薬の処理性について、監視プライオリティーのパラメーターとして用いる前提で検討を行う場合には適切ではなく、それぞれに処理性について単独で評価が必要で有ることが明らかとなった。

これまでに得られた各農薬の吸着等温線の各パラメーターを表6. 3. 1に示す。この結果を見ると、毒性が比較的高く、浄水処理過程においてオキソン体が生成することから、そのプライオリティーが高いと予想された有機リン系の農薬は、オキソン体も含めて90%添加率は小さく、通常の活性炭処理に於いて十分な除去が可能であることが示された。逆に、ヒメキサゾール、イミダクロプリド、カルバリル、メソミル、PCP、ジノセブの90%除去率は大きく浄水処理過程においてたとえ活性対処理を行ったとしても、十分な除去が期待できないことが明らかとなった。また、各農薬のEPI Suiteを用いて求めたKowと90%除去率を見てみると、ヒメキサゾールやMCPBのようにKowから考えると活性炭処理性が非常に悪い農薬が存在することも明らかとなり、これまで報告されているような活性炭処理性とKowの関係に当てはまらないような農薬も存在することが示された。そのため、今後、今年度の研究において分析法が確立された農薬のついて活性炭処理性を行い、より多くの農薬のついてデータを蓄積することで、活性炭処理性を一つのパラメーターとして組み入れた監視農薬プライオリティーリストを提唱したいと考える。また、活性炭処理性のみならず一定条件下での塩素処理性、オゾン処理性等の浄水処理技術を用いた際の処理特性についても検討を行い、プライオリティーリストを提案すると共に浄水処理特性の観点から農薬の評価、規制を行っていく必要があると考える。

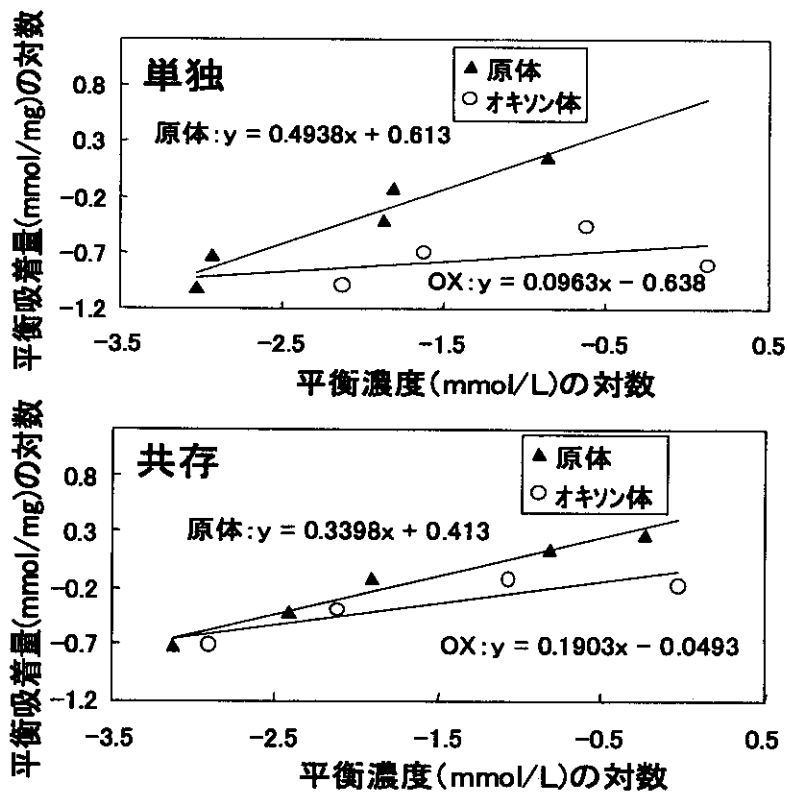


図6. 3. 1 EPNの原体及びオキシソソ体の吸着等温線

農薬名	log Kow	1/n	log k (mg/L)	90%添加率*
EPN	4.47	0.34	2.07	1.0
ダイアジノン	3.86	0.47	1.63	1.6
フェニトロチオン	3.30	0.34	1.58	3.2
イソキサチオン	3.90	0.35	1.54	3.3
EPN-オキシソソ	2.71	0.19	1.96	2.3
ダイアジノン-オキシソソ	2.10	0.26	1.69	3.3
フェニトロチオン-オキシソソ	1.53	0.26	1.58	4.3
イソキサチオン-オキシソソ	2.13	0.30	2.43	0.5
ペンタゾン	1.67	0.10	0.77	51.9
ヒメキサゾール	1.03	0.96	-1.82	688.5
イミダクロプリド	0.56	0.32	1.08	10.6
リニューロン	2.91	0.22	1.54	5.5
チオファネートメチル	1.10	0.32	1.40	5.1
カルパリル	2.35	0.35	1.04	10.2
メソミル	0.61	0.44	0.01	78.3
メコプロップ	2.94	0.10	0.88	40.5
PCP	4.74	0.31	1.15	9.3
MCPB	3.50	0.26	0.11	124.9
ジノセブ	3.67	0.20	1.23	12.2
イマザリル	4.10	0.32	1.54	3.8
アニロホス	2.82	0.25	2.34	0.8
キナルホス	3.04	0.30	1.95	1.5
クロロピリホスメチル	3.68	0.44	1.68	1.7
シアノホス	2.48	0.47	1.38	2.9
プロフェノホス	4.82	0.34	2.36	0.5
プロチオホス	5.69	0.52	1.99	0.6
ビベロホス	4.23	0.94	0.96	1.3

\*: 吸着等温線から求めた試験物質を90%除去するのに必要な活性炭添加量(mg/L)

表6. 3. 1 各農薬原体のKow及びフロイントリッヒ型吸着等温線におけるパラメーター

## 7. まとめ

本年度、農薬分科会において以下のような成果が得られた。

- 1) 全国 12 事業体の農薬検出実態調査結果を集計した結果、原水では農薬 58 種、酸化物 4 種、浄水で農薬 35 種、酸化物 3 種が検出された。

基準項目ではチオベンカルブとシマジンが検出され、チオベンカルブの検出率が最も高く 14.4%で、最高濃度は  $1.9 \mu\text{g/l}$  であった。チウラムおよび 1,3-ジクロロプロパン(D-D)の 2 農薬は昨年に引き続き 6 年間不検出であった。監視項目では、15 農薬の内 12 種が検出され、ダイアジノン、イソプロチオラン、フェノブカルブ、イプロベンホス、ベンタゾンおよびカルボフランの 6 種の農薬が検出率 10%を超えていた。特にベンタゾンは検出率 64.8%、最高濃度  $1.46 \mu\text{g/l}$  と高い値を示した。イプロベンホスは最高濃度  $2.8 \mu\text{g/l}$  と基準及び監視項目の中で最も高い値を示した。ゴルフ場使用農薬では、対象農薬が 33 種となり、検出された農薬数は 17 種で昨年の 13 種より多くなった。このうち浄水中からは、フルトラニル、ペンシクロン、メタラキシル、メプロニルおよびメコプロップ(MCPP)、クロロネブ、ペンディメタリンの 7 種類が検出され、昨年度のフルトラニル、テルブカルブの 2 種類より増加した。原水では検出率はフルトラニルの 24.3%が最も高く、検出最高濃度はアセフェートの  $1.6 \mu\text{g/l}$ 、浄水ではフルトラニルの  $0.38 \mu\text{g/l}$  が最も高い値を示した。それ以外に内分泌攪乱物質関連農薬として、カルバリル(NAC)、アラクロールの 2 種が検出され、カルバリルは浄水でも検出された。WHO 関連農薬としては 4 種が検出され、ダイムロンの検出率が最も高く 16.3%を示し、最高濃度も  $3.98 \mu\text{g/l}$  であった。これら以外に規制が設定されていない農薬として、原水から 22 種が検出された。検出率が高いものとしてカルプロパミド 50.0%、ピロキロン 41.3%、トリシクラゾール 40.2%、プロモブチド 34.9%、ジメタメトリン 25%、プレチラクロール 22.6%、メフェナセット 23.8%、ジウロン 21.7%、最高濃度としてピロキロン  $2.82 \mu\text{g/l}$ 、メフェナセット  $2.0 \mu\text{g/l}$ 、プロモブチド  $1.41 \mu\text{g/l}$  が挙げられる。一方、浄水からは 13 種が検出され、高い検出率を示した農薬としてはカルプロパミド 46.7%、ジウロン 34.6%、プロモブチド 22.9%、プレチラクロール 16.5%の 4 種が挙げられる。その他に農薬の酸化物であるプロモブチド-デブプロモが原水および浄水から検出され、MPP-スルホキシドが原水から検出された。

地域ごとに結果を見ると、農薬の検出実態にはこれまで通り地域差が認められ、今後とも未監視農薬も含め幅広い調査を行う必要があることが示された。

- 2) 農薬の物性、毒性情報を整理するにあたり、構造式から物性情報を計算するソフトウェアを用いることで、日本で農薬原体登録のある約 8 割の農薬の物性情報を得ることができた。
- 3) 農薬監視プライオリティーリストの新たな考え方として、各パラメータをスコア化し、その総計をプライオリティーリストの評価値とすることについて検討を試みた。その

結果、本法での評価値とこれまでの評価値（生産量/ADI/Kow）とを比較した場合、プライオリティーが高いと考えられる農薬に大きな違いは認められなかった。本手法は簡便であり、今後必要に応じてパラメータを加えることも可能であり、農薬の生産状況、適用地域によって柔軟な対応が可能な評価法である。今後、各パラメータの重み付けを検討する等の課題は残されているが、農薬の監視プライオリティーを評価する手法として可能性が示された。

- 4) 農薬監視プライオリティーリストと全国の水道事業者における農薬実態調査検出実態を比較した結果、プライオリティーと検出実態が見合う農薬も認められたが、多くの農薬は十分な分析法が確立されておらず、十分な実態の把握ができていないことが明らかになった。
- 5) プライオリティーが高く、分析法が確立されていない農薬について、前処理法、LC/MSによる一斉分析を考慮したグループ化による検討を行った結果、多くの農薬についてLC/MSによる分析の可能性が示され、今後、水道水源における農薬に監視においてLC/MSの果たす役割はより大きいものとなると考えられた。
- 6) モデル地域において農薬の使用量および検出実態を調査することで、河川中において農薬の検出の時間的、空間的な変動を明らかにすることができた。
- 7) モデルを用いた河川及び田面における農薬の最高濃度の予測を行った結果田面における最高濃度のついては十分な成果が得られ、今後の農薬に監視において重要な情報が示された。河川中の最高濃度に関しては、流出率等の把握が不十分であり今後の更に調査を行い、精度の向上を図る必要がある。
- 8) 農薬の活性炭処理特性について評価およびこれまでの情報の整理を行った結果、有機リン系農薬に関しては、オキソン体も含め十分な処理が見込め、活性炭処理性を考慮して監視プライオリティーを評価する場合には、そのプライオリティーは低くなることが予想された。一方、Kow に比べると極端に処理性の悪い農薬の存在しており、今後、個々の農薬についてより幅広い情報を収集し、監視プライオリティーリストに反映させる必要がある。

## II. 重金属分科会 報告書





WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究

— 重金属分科会 —

主任研究者 眞柄泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授  
分担研究者 伊藤雅喜 国立保健医療科学院 水道工学部 水道計画室長  
分担研究者 国包章一 国立保健医療科学院 水道工学部 部長

研究要旨

NF 膜を用いたアンチモン等の除去パイロットプラント実験においては、小型実験プラントにおいて実験を行った結果、どの実験条件においてもアンチモン除去率はほぼ 99%以上となり、また小型プラントの結果を大型装置へと適用したシミュレーション結果でも同様に良好なアンチモン除去性能が示された。よって、今後はアンチモンを含む無機物質の除去率および長期運転性能試験を大規模実験プラントにおいて実施する。

食品中の重金属摂取量については、マイクロウェーブによる食品の分解前処理を行い ICP/MS を用いて測定を行う方法について、標準試料を用いて検討を行った。その結果、一部の金属を除き、回収率の目標値として示された±40%は概ね達成され、本分解法によって、食品中の重金属の測定が行えることが確認された。

塩ビ管等からの有機スズ化合物の溶出・毒性に関する研究においては、第一に対象 8 物質の分析法を検討した。その結果、サロゲート物質を使用することにより、誘導化-SPME (ヘッドスペース) -GC/MS で分析可能となった。有機スズ系安定剤の種類・添加濃度が既知の「モデル管」を用いた浸出試験を行った結果、安定剤の添加濃度と比較的整合性のある結果が得られた。しかしながらジメチル系の安定剤を使用しているのに、モノメチルスズのみ検出される結果となった。市販の塩ビ管の浸出試験では、メチル系単独あるいはメチル系とオクチル系を混合した安定剤が使用されていることが明らかになった。また、塩ビ製傾斜板及び傾斜管から、ジ及びモノブチルスズが検出され、管には使用されていないジブチルスズ系の安定剤が使用されていることが確認された。

最後に、GIS を用いて昨年度実施した北海道の地下水を水源とする簡易水道原水の測定結果について、測定項目ごとの市町村別地下水水質マップを作成した。また、水道統計のデータを利用して、全国市町村別の健康に関する浄水水質マップを作成した。その結果、水質データを地図上で表示することにより、水質データを地理的に容易に理解することが可能となった。また、水道統計を用いて各市町村別の水質を地図上で表現する場合は、水道統計のデータ様式は GIS を用いて解析を行うことに適していないことが明らかになった。将来的に水道統計と GIS を連携させる場合には、GIS に適した水道統計データのあり方、また逆に水道統計データを有効に利用する GIS のあり方ということについて検討を加える必要がある。

## A. 研究目的

本研究ではWHO飲料水水質ガイドラインで検討対象とされたアンチモン、ウラン、スズ等の重金属等無機物質の原水・浄水処理過程・浄水中での存在量の確認や有機金属類の測定方法の開発およびそれらの新しい除去技術について調査検討をおこなうことを目的とする。

## B. 研究方法

本研究を実施するため水道事業者等の研究協力者を含めた分科会を作成し、研究を実施した。平成14年度は水道に関連する重金属等無機物質に対する調査・研究課題として次の4つのテーマを設定し、下記の通り実施した。

### 1) NF膜を用いたアンチモン等の除去パイロットプラント実験に関する研究

これまでの研究により、アンチモンは凝集沈殿砂ろ過、活性炭処理などの水処理方法ではアンチモンは十分に除去されず、低圧逆浸透膜法のみがアンチモンを除去できることが明らかとなっている。そこで、昨年度よりO県Kダムにナノろ過(NF)膜実験プラントを設置し、ダム水を原水として処理実験を行っている。

本年度は、循環式の小型実験装置を用いて、実施設で用いられるツリー型配列の流れ状況、透過水濃度、回収率等について検討を行った。実験プラントはダム水を前処理するため浸漬型吸引式MF濾過装置とNF膜濾過装置から成っている。MF濾過装置は有機高分子系中空糸膜（公称孔径0.1 $\mu$ m）を用い、処理能力は30m<sup>3</sup>/日である。NF膜濾過装置はスパイラル型架橋ポリアミド系複合膜（NaCl除去率55%）を使用し、4インチモジュール2本を備え、処

理能力は15m<sup>3</sup>/日である。実験プラントの運転監視項目としては圧力、流量、フラックス及び電気伝導率を選定し、水質試験は週1回を基本として行うこととした。測定項目は水温、pH、導電率、色度、SDIの一般項目、アンチモン、カルシウム、マグネシウム、塩素イオン、硫酸イオン、溶性珪酸、ナトリウム及びカリウムの無機物質、TOC、E260、有機物などを測定することとした。

### 2) 陰膳を用いた食品中の重金属摂取量に関する研究

水質基準の設定に当たって、水道水からの摂取量を一日耐用摂取量(TDI)の10%とすることを原則としている。しかし、ホウ素やアンチモン等無機物質の一部は通常の急速ろ過システムでは除去が不可能である。そのため、食品からの摂取量がTDIに比べて低いことが明らかとなれば、水道水からの摂取量をTDIの10%より高い割合に設定し、基準値などを改訂することができる。すなわち、基準値を高い濃度で設定できることになる。このようなことから、環境省が実施した化学物質曝露量調査で得られた陰膳資料の一部を分譲されたので、食品からの摂取量調査を実施することとした。

昨年度までに陰膳資料の前処理及び分析方法について、主に文献による検討を行ってきた。その結果、前処理法としてマイクロウェーブ法が、また、前処理後の資料については誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS)による一斉分析法が有効な方法であることが示された。本年度は食品の標準試料を用い、上記に示した測定方法の妥当性について検討を行った。

### 3) 塩ビ管等からの有機スズ化合物の溶出・毒性に関する研究

水道用硬質塩化ビニル製品は塩化ビニル樹脂を加熱成形する過程で熱安定剤を必要とし、有機金属化合物が用いられている。その中で有機スズ系安定剤は現在広く使用されており、それらが水道水へ溶出することが昨年度までの研究で明らかとなっている。本年度は、昨年度に引き続き、水中の有機スズ化合物の分析法の確立に向けた検討を行った。

また、昨年度の塩ビ管製造企業に対する聞き取り調査の結果として、硬質塩化ビニル管の他、浄水処理における沈降促進装置として利用されている傾斜板、傾斜管の塩化ビニル材料の製造にも有機スズ化合物あるいはカルシン(Zn-Ca)が使用されていることが明らかとなった。しかし、これら安定剤の種類や添加率はそれぞれの企業の知的所有権の範疇にあり、定型的に評価できるものではなかった。そこで本年度は、メーカーの協力で製作された、安定剤の種類及び添加濃度既知の「モデル管」及び市販の水道用塩ビ管の浸出試験を行った。また、塩化ビニル製傾斜板・傾斜管、架橋ポリエチレン管の浸出試験なども実施した。有機スズ化合物の毒性情報の収集・整理についても引き続き実施した。

### 4) 金属類の存在状況調査と GIS による水質の視覚的表現に関する研究

平成 13 年度に行った、北海道の浅井戸・深井戸及び湧水を水源とする簡易水道の原水約 350 ヶ所の測定結果について、GIS ソフトウェアを用いて測定項目ごとの市町村別地下水水質マップを作成した。

また、水道統計<sup>2)</sup>、<sup>3)</sup>のデータを利用し

て、全国市町村別の健康に関する浄水水質マップを作成した。作成方法は、まず水道水質基準の健康に関連する項目のうち一般細菌・大腸菌群・シアンを除く 26 の項目について、各浄水場の基準値比率、すなわち(浄水中濃度) / (水質基準値)を計算した。その際、複数の浄水場から給水を受けている市町村は、一日平均処理水量により加重平均を求め当該市町村の代表基準値比率とした。最終的にこれら 26 項目の基準値比率の平均値をその市町村における代表値とし、GIS によって地図上に表示した。

### C. 研究結果及び考察

#### 1) NF 膜を用いたアンチモン等の除去パイロットプラント実験に関する研究

まず、NF 膜ろ過装置の各エレメントにおいて膜面流速 10L/min、20L/min を二段階に、装置条件が許す限り 4～6 段階にエレメント回収率を変化させた結果、供給水平均濃度 20 $\mu$ g/L であったが、どの場合においてもアンチモン除去率はほぼ 99%以上であり、良好なアンチモン除去の様子が伺えた。

次に二段直列エレメントにおいてエレメント回収率 19%、22.5%、26%、装置条件が許す限りシステム回収率 4～5 段階に変化させた結果、どの場合においてもアンチモン除去率は前段、後段ともにほぼ 99%以上であり、良好なアンチモン除去の様子が伺えた。

これらの実験結果を受けて、1 モジュール 6 エレメントの NF 膜 3-2-1 型ツリー配列を想定し、原水アンチモン濃度を 10 $\mu$ g/L とし最終的に得られる累積濾過水濃度をシミュレーションした結果、エレメント回収率一定として想定した場合では得られる水質が 0.27 $\mu$ g/L 以下という結果となり、エ

レメント回収率を変動するとして想定した場合では得られる水質が 0.30 $\mu\text{g/L}$  以下という結果となり、この結果より現在のアンチモン暫定監視項目 2 $\mu\text{g/L}$  以下を容易に達成可能であることが示された。

以上のように、小型実験プラントにおいて有効なアンチモン除去効果が得られたことから、次年度以降に大規模な実験プラントにおいて金属類をはじめとする無機物質の除去性や長期運転性能評価などの実験を実施する予定である。

## 2) 陰膳を用いた食品中の重金属摂取量に関する研究

食品中の重金属の分析に関し、標準試料を用い測定方法の妥当性について検討した。標準試料は、Standard Reference Material 1548a (National Institute of Standard & Technology, USA)、ARC/CL Total Diet reference material (HDP) (Agricultural Research Centre of Finland) 及び Simulated diet D Reference material (National Food Administration, Sweden)の3種類を用いた。

マイクロウェーブによる分解は、試料 0.25~0.50g を正確に秤量したのち、分解用石英ベセルに移し、conc.硝酸 5mL を加え、マイクロウェーブにより出力 1000W で 20 分間分解した。その後冷却し、圧力開放したのち残査がある場合はろ過し、精製水で全量を 100mL として重金属濃度測定用検液とした。濃度の測定には ICP/MS を用い、内部標準物質には、Be, Te, Co, In, Tl, Y を用いた。

いずれか 3 種類の標準物質に認証値が示されている項目は As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Zn, の 13 種類であり、参考値または情報値のみが示されている項

目は、B, Sb であった。また、いずれの値も示されていないのは、U, V であった。認証値、参考値または情報値が示されている項目の回収率は、一部の金属を除き 53.4%~164.7%で、Baxter<sup>1)</sup> が示した回収率の目標値である $\pm 40\%$ は概ね達成されており、本分解法により食品中の重金属の測定が行えることが確認された。一方、Pb には高い汚染(コンタミネーション)が認められ、B, Ni, Mn のブランク値が高かったことから、これらの項目について、汚染の防止とブランク値の低減について検討する必要がある。また、Fe は ICP/MS 測定法固有の問題である ArO による干渉が認められた。

## 3) 塩ビ管等からの有機スズ化合物の溶出・毒性に関する研究

### 3-1) 有機スズ化合物の分析法の確立

対象 8 物質(メチル・ブチル・フェニル及びオクチルスズのそれぞれのモノ体とジ体)の分析法の検討をした。サロゲート物質を使用することにより誘導化-SPME(ヘッドスペース)-GC/MS 法で分析可能となった。定量下限値はジメチルスズは 0.1  $\mu\text{g/L}$ 、他の 7 有機スズ化合物は 0.01  $\mu\text{g/L}$  である。

SPME 法とは別に、溶媒抽出法での検討も行った。この方法では、メチル系スズ化合物は濃縮操作で気散することから、微量分析には不適である。しかし、他の有機スズ化合物は濃縮率を上げることにより、SPME 法と同レベルの定量下限値での分析は可能であった。また、フタル酸エステルの分析法と同様に濃縮操作を省く方法及び固層抽出法についても、検討中であるが実用化には至っていない。

### 3-2) 「モデル管」及び市販の水道用塩ビ