

では6種類の農薬が検出され、検出指標値は、0.05であった。

新井田川では、11種類の農薬が検出されイソプロチオランの濃度が4.44μg/Lと高かった他には2河川と同じ傾向であるが殺虫剤は検出されていない。

3河川での検出時期はベンタゾンを除き、除草剤では5~7月、殺菌剤では7~8月、殺虫剤は8月頃に検出され、使用されている農薬に違いはあるもののほぼ一致しており、主に水稲用農薬が検出されている。殺虫剤は奥入瀬川に比べて馬淵川、新井田川では検出率が低い傾向にあり、その年の天候状態に左右されるためなのか検出されない年度もあった。なお18年度は、昨年度に検出されなかった殺虫剤が検出されていた。

また、平成16年度から平成18年度までの最大検出指標値とその検出日を見ると新井田川を除き、2河川ともに5月下旬から6月中旬までの水稲用除草剤の検出時期に集中している。

当企業団では平成17年度から農薬除去の目的だけではなく通年で白山浄水場、根城浄水場、奥入瀬浄水場で粉末活性炭処理を実施している。粉末活性炭の注入率は、農薬散布時期を除き最低注入率を5mg/Lと定めているが、突発的な油流出事故等の臭気対策、原水の泥臭及び生ぐさ臭が発生した場合も想定しているため原水での農薬検出量と必ずしも一致していない。

これまでの実態調査や各種調査研究から、当地域で検出される農薬は種類も多く、ほとんどが水田から流出していることが知られている。また、おおよその検出時期の傾向も分かっており粉末活性炭注入もその時期に合わせて行っていたが、平成17年度から農薬除去だけではなく臭気対策等も含めて通年で注入することとなった。

当企業団の3年間の検出状況は、主に水稲用

農薬の除草剤が多く検出されていることである。特にベンタゾンの検出率が、他の農薬と比べて高かった。

殺虫剤は、検出率が低く不検出の年度もあったが2河川から18年度は検出されていた。

殺菌剤では、ピロキロンが馬淵川と新井田川で、フサライドは奥入瀬川だけで検出されたこと、また新井田川でイソプロチオランが長期にわたって検出されている。これは、流域での選択性の強い使用状況と考えられる。

今まで平成16年度よりプライオリティリストを作成して測定農薬を選定し、3年間で65種の農薬を測定してきた。その結果、原水で19種、浄水では6種の農薬が検出された。その中には、たとえプライオリティリストの上位にランクされた農薬でも必ずしも検出されていない。プライオリティリストは、農薬要覧の青森県内における出荷量を基に作成しているため、当企業団の3河川で主として使用されている農薬の種類と合致していない点もある。そこで、流域で使用されている農薬の調査を行い果樹、野菜用も含めて全ての情報収集を行う必要がある。しかし、農協の数が多く困難な面もあるので主に水稲用に絞り込んで今後、継続して測定したい。また、浄水においては粉末活性炭注入率を効率的に設定する必要があり今後の課題と言える。

仙台市水道局の水源域での農薬出荷量を表-1~3にそれぞれ過去3年間(平成15~17年度)の殺虫剤、殺菌剤、除草剤の出荷量を示す(表中色付けしてある項目は過去3年間すべて上位10種に入っている農薬である。表-4に仙台市の水源流域で使用されている農薬(農協調べ)を示したが、農薬要覧による宮城県内の使用農薬と水源流域での調査による使用農薬は概ね一致しているが、水源流域での調査において特徴的なのは、殺菌剤ではダゾメット、フェ

表-5 調査対象浄水場の概要

浄水場名	原水の種類	給水能力 (m ³ /日)	平成16年度 平均給水量 (m ³ /日)	浄水処理方法	沈澱池	ろ過池
福岡浄水場	北田ダム放流水 宮床ダム貯留水	60,600	30,783	薬品沈澱 急速ろ過方式	横流式沈澱池 (傾斜板付)	自然平衡形 アンフラサイトと砂の 複層ろ過
富田浄水場	名取川表流水 釜房ダム放流水	47,900	15,283	薬品沈澱 急速ろ過方式	横流式沈澱池 (傾斜板付)	自然平衡形 砂単層ろ過
茂庭浄水場	釜房ダム貯留水	190,500	122,851	薬品沈澱 急速ろ過方式	高速凝集沈澱池 (傾斜板付)	重力式 アンフラサイトと砂 の複層ろ過

ノキサニルがあまり使用されておらず換わりにポリカーバメートが使用されていること、除草剤ではリニュロン、ジメテナミドなどが使用されていることである。リニュロン、ジメテナミドは水質管理目標設定項目ではないが、今後分析法を調査し、実態調査を行っていききたい。

3年間での調査対象としたのは、富田浄水場と福岡浄水場そして茂庭浄水場である。16、17年度は富田浄水場と福岡浄水場を対象としたが、18年度に富田浄水場が休止となったため18年度は茂庭浄水場を調査対象とした。富田浄水場と福岡浄水場は河川表流水を原水としている。一方、茂庭浄水場はダム貯留水を原水としている。いずれの上流域にも水田や畑があり、さらに富田浄水場の上流域にはゴルフ場も存在する。以下に各浄水場の概要を示す。なお、富田浄水場では平成16年度、調査期間中全期間粒状活性炭槽を稼働させていた。

の中でも、5月と7月が高い値となっており、5月は除草剤、7月は殺菌剤の影響と考えられた。5月の除草剤は塩素による分解のため浄水にあまり影響しないが7月の殺菌剤は塩素による分解がほとんどないため浄水でΣ値の減少率は小さいと考えられた。

東京都水道局の水道水源はその殆どが河川表流水で、関東一円に及んでいる。これらの流域には、水田、畑、ゴルフ場などが多く、使用されている農薬も多種多様である。そこで、水源の約8割を占める利根川・荒川水系の流域である3県(栃木、群馬、埼玉県)の農薬出荷量の推移を調査した。

平成16農薬年度(以下、年度)から18年度に出荷された殺虫剤、殺菌剤及び除草剤をあわせた総出荷量(原体)の推移は、6,409~6,643tとほぼ横ばいであった。殺虫剤は、平成16年度に対し17、18年度は、それぞれ33%、31%増加したが、殺菌剤は22%、14%、除草剤は21%、

表-6 3年間の調査で検出された農薬の最大値と検出率

No	農薬名	用途	原水		浄水(配水)	
			検出率 %	検出最大値 $\mu\text{g/L}$	検出率 %	検出最大値 $\mu\text{g/L}$
2	シマジン (CAT)	除草剤	7.7	0.02		
3	チオベンカルブ	除草剤	30.8	0.03		
8	イソプロチオラン	殺菌・殺虫剤	53.8	1.02		
12	フェノピカルブ (BPMC)	殺虫剤	3.8	0.04	7.7	0.02
17	ベンタゾン	除草剤	50.0	4.39	23.1	3.5
32	フルトラニル	殺菌剤	7.7	0.03	3.8	0.02
38	テルブカルブ (MBPMC)	除草剤	3.8	0.01		
50	ピロキロン	殺菌剤	80.8	2.37	65.4	2.41
51	フサライド	殺菌剤	7.7	0.01	7.7	0.02
52	メフェナセット	除草剤	19.2	0.04	11.5	0.07
53	プレチラクロール	除草剤	46.2	0.52	23.1	0.32
56	テニルクロール	除草剤	7.7	0.02		
59	プロモブチド	除草剤	88.5	1.20	73.1	1.6
60	モリネート	除草剤	57.7	1.20		
77	シメトリン	除草剤	76.9	0.28	11.5	0.8
82	プロベナゾール	殺菌剤	26.9	0.50	11.5	0.3
87	トリシクラゾール	殺菌剤	11.5	1.03		
89	ジメタメトリン	除草剤	3.8	0.01		
101	カフエンストロール	除草剤	30.8	0.05	15.4	0.05

この3年間行ってきた実態調査において、検出された農薬を表-6に示す。検出された農薬は19種類であり、この中で検出濃度が比較的高かったのが、ベンタゾンとピロキロンである。それぞれの最大検出濃度は4.39 $\mu\text{g/L}$ 、2.41 $\mu\text{g/L}$ であった。また検出率が高いのは、プロモブチド、ピロキロンで原水では80%以上、浄水でも60%以上の検出率であった。その他の農薬では原水ではモリネート、シメトリン、浄水ではベンタゾン、プレチラクロールの検出率が高かった。

福岡浄水場原・浄水の過去3年間のΣ値(農薬iの検出値/農薬iの評価値)を見てみると(図-1~2)、原水で最大で0.3程度、浄水では0.05程度であり問題ないものと思われる。そ

25%と減少していた。各農薬を種類別にみると、殺虫剤では上位6種類(クロロピクリン、D-D、マシン油、MEP、ダイアジノン、アセフェート)の順位には変動がなかった。このうちクロロピクリンが3ヶ年とも最も多く、平成16年度に比べ17、18年度は50%程度増加、次いでD-Dが同様に30%程度増加していた。殺菌剤では、上位6種類(硫酸銅、ダメゾット、マンネブ、石灰硫黄合剤、炭酸カルシウム、臭化メチル)が3年連続して上位を占めているが、マンネブは、16年度に比べ17、18年度は30~50%程度減少し、臭化メチルが約20%上昇していた。除草剤では、グリホサートアンモニウム塩、グリホサートイソプロピルアミン塩、塩素酸ナトリウム塩、シアン酸ナトリウム塩が3年連続で上位を占め

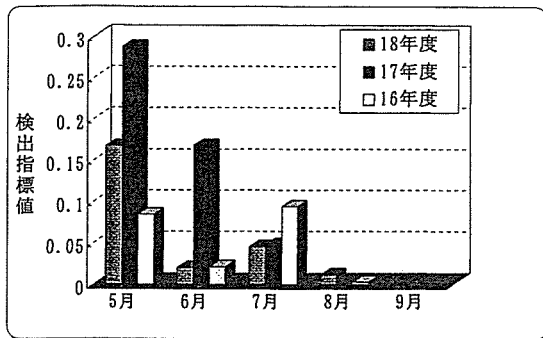


図-1 過去3年間の福岡原水における検出指標値

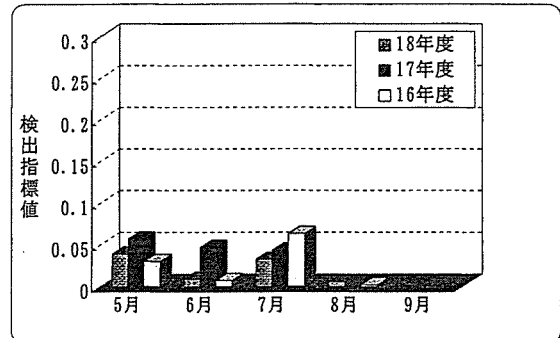


図-2 過去3年間の福岡浄水における検出指標値

ていた。

水源河川 2 箇所(入間川(荒川支川)；出丸橋(16 年度)、上江橋(17, 18 年度)及び中川(中川取水口))と表流水系の浄水場 8 箇所の原水・浄水について平成 16~18 年の 5~8 月の間毎月 1 回の頻度で農薬の実態調査を行った。測定農薬は、3 県の出荷量、ADI、Kow、分解性及び検出状況をスコア化し、一定の条件を満足する農薬を選出した。16 年度は 65 項目、17 年度は 66 項目、18 年度は 64 項目となった。

(1) 水源河川

入間川、中川の両地点とも延べ検出種類数は、それぞれ 21~28, 22~29 種類へと増加していた。両地点では延べ 36 種類の農薬が検出した。検出延べ数を比較すると中川取水口は 172 回で、入間川より 30%程度多かった。最大検出濃度は、中川ではプロモプチド 0.0064mg/L(目標値の 16%)、プレチラクロール 0.0032 mg/L(同 8%)、ダイムロン、ベンタゾン、イプロベンホス、入間川ではプロモプチド 0.0025mg/L(同 6.3%)、モリネートの順であった。検出率についてみると、中川では、プロモプチド、モリネートが 92%で最も高く、次いでフェニトロチオン、ベンタゾン、メフェナセット、フェンチオン、エスプロカルブが 83%、シマジン、イプロベンホス、シメトリンが 75%であった。入間川では、シメトリンの 75%が最も高く、次いでシマジン、メフェナセット、フェンチオンの 67%であった。中川は、入間川に比較して濃度、検出率とも高い状況にある。

農薬毎の推移で特徴的なのは、16 年度には検出され 17 年度以降検出されていない農薬として、プロペナゾール(入間川・中川)、ピリダフェンチオン(中川)が、また、18 年度になって初めて検出された農薬は、トリクロピル、トリクロルホン、ダラボン、ジウロン、ベンフラカルブ(入間川・中川)、D-D(入間川)、カルパミド(中川)であった。なお、これらの農薬は全て 16~18 年度に測定している農薬である。

(2) 浄水場原水、浄水

原水で検出した農薬は、3 ヶ年を通じて毎年 21~23 種類で、延べでは 28 種類の農薬が検出された。一方、浄水では、毎年 6~9 種類で、延べ 11 種類の農薬が検出された。検出延べ数は、原水では毎年 100 回程度検出していた(延べ検出率 12%)。しかし、浄水では 16 年度の 28 回(延べ検出率 3.6%)から 18 年度には 38 回(同 4.9%)と大幅に増加した。これは、消毒副生成物として生成したダラボンによるものである。

水系別に検出された農薬の種類数を見ると、多摩川や相模川水系の浄水場では原水、浄水でいずれも 4 種類程度と僅かであったが、利根川・荒川水系では、原水で 28 種類、浄水では 11 種類が検出された。

原水で検出濃度が最も高い値を示した農薬は、ベンタゾンの 0.0009mg/L で、次いでプロモプチドの 0.0007mg/L、イプロベンホスの 0.00061 mg/L であった。また、指標値の最大が 0.05 を超えたのは、イプロベンホスの 0.076、モリネートの 0.072 であった。

浄水において、検出濃度が最も高い値を示したのは、ダラボンの 0.0005mg/L で、次いでプロモプチドの 0.0004mg/L であった。指標値の最大が 0.01 を超えたのは、メフェナセット 0.012、プロモプチド 0.010 であった。農薬毎の検出率でみると、ダラボンの 40%が最も高く、メフェナセット 14%、ジクロロボス 10%の順であった。

特徴的な傾向があった農薬をみると、16 年度で検出され 17 年度以降検出していないのは、原水ではピリダフェンチオン、エクロメゾール、ベンフラカルブ、浄水ではシマジン、2,4-D、プレチラクロールであった。18 年度になって初めて検出された農薬は、原水でダラボン、浄水でトリクロルホンである。

検出指標値(Σ 値)が最も高い値を示したのは、原水では、16 年 6 月の三園浄水場での 0.20

で、次いで18年7月の朝霞浄水場の0.18、17年6月の朝霞及び7月の金町浄水場の0.16であった。浄水では、高度処理施設が稼働していない三園浄水場のΣ値が高く、18年7月0.024、8月0.021であった。

有機リン系農薬のうち、オキシソンの標準品が市販されている農薬について測定した。その結果、16年度にイソキサチオン-OXONが中川で5月に0.0019mg/L、7月に0.00017 mg/L 検出したほか、金町原水でも7月に0.00014 mg/L が検出した。浄水ではダイアジノン-OXON が0.00001~0.00003 mg/L の範囲で検出した。17年度には全て不検出であったが、18年度には、イソキサチオン-OXON が7月に入間川で0.00003 mg/L、中川で0.00005 mg/L、利根川・荒川水系の原水で0.00003~0.00006mg/L の範囲で検出した。

(3) 消毒副生成物としてのダラボン

ダラボンの塩素消毒による生成状況及び関連要因などについて調査を行い、以下の知見を得た。①ダラボンの生成能は水系により差があり、ダラボン生成能の高い利根川・荒川水系と江戸川水系では、ハロ酢酸類の生成能も高かった。②ダラボンは、ハロ酢酸類と同様に塩素添加により生成し、静置温度が高いほど、静置時間が長いほど、ダラボンの濃度は高くなった。pH5.0から9.0の範囲では、pHの違いによって生成能が若干増減した。フミン酸及びフルボ酸がダラボンの生成に与える影響は、少なかった。③高度浄水処理の工程水では、ダラボンは不検出であった。また、光度ろ過水にはダラボン生成能は無かった。④生成したダラボンの濃度は、農薬類の目標値の1/100以下と低かった。

神奈川県内広域水道企業団は神奈川県西部を流れる酒匂川と中央を流れる相模川を水源としている。両河川とも流域には水田、畑地等が広く分布し、流域で農薬が使用される時期に原水で農薬が検出される。

平成16年度~18年度における農薬調査では、各年度において98~103種類の農薬を測定し、原水では34~39種類の農薬が検出され(検出率33.0~37.9%)、水系別の検出農薬種類数は酒匂川系が30~36種、相模川系が26~29種であった。浄水では11~15種類の農薬が検出され(検出率11.2~14.6%)、水系別の検出農薬種類数は酒匂川系が7~14種、相模川系が7~9種であった。河川水では34~38種類の農薬が検出され(検出率33.0~36.9%)、水系別の検出農薬種類数は酒匂川系が29~34種、相模川系が28~29種であった。

第一群農薬は81~88種を測定し、原水では

29~33種、浄水で10~13種、河川水で27~33種が検出された。第二群は2または3種測定し、原水で平成18年度に1種が検出された。第三群は4種測定し、原水で2~4種、浄水で平成17年度及び18年度に1種、河川水で2~4種検出された。

酒匂川系原水(飯泉導水管、西長沢浄水場着水井)と相模川系原水(社家吸水井)では、5~8月に集中し108種類の農薬について、測定農薬により46~248回測定し、46種類の農薬が検出された。殺虫剤はBPMC、ダイアジノン、DEP、MEPなど11種類が0.67~0.01µg/Lの最大濃度範囲で検出された。殺菌剤はフルトラニル、プロシミドン、MBCなど11種類が0.32~0.02µg/Lの最大濃度範囲で検出された。除草剤はベンタゾン、チオベンカルブ、プロモブチド、プレチラクロール、メフェナセットなど24種類が4.7~0.01µg/Lの最大濃度範囲で検出された。検出率が高かった農薬はベンタゾン(80%)、ダイムロン(60%)、プロモブチド(56%)、チオベンカルブ(51%)、シメトリン(48%)であった。最大個別農薬評価値(測定期間中の最大濃度÷目標値)が0.1を超えて検出された農薬はMPPスルホキシド(0.14:原体に換算したのち算出)、MEP(0.10)及びCNP(0.10)の3種類であった。

酒匂川系浄水場浄水(伊勢原、相模原、西長沢)及び相模川系浄水場浄水(綾瀬)では、原水と同期間及び同種類の農薬を21~91回測定し、19種類の農薬が検出された。殺虫剤はBPMC、ダイアジノンオキシソ、カルボフランなど6種類が0.14~0.01µg/Lの最大濃度範囲で検出された。殺菌剤はフルトラニルとカルプロパミドの2種類が0.20~0.02µg/Lの最大濃度範囲で検出された。除草剤はベンタゾン、メフェナセット、プロモブチド、プレチラクロールなど11種類が3.6~0.01µg/Lの最大濃度範囲で検出された。最大個別農薬評価値が高かった農薬はメフェナセット(0.08)、ダイアジノンオキシソ(0.03:原体に換算したのち算出)、MEPオキシソ(0.02:原体に換算したのち算出)であった。

酒匂川系の3河川(酒匂川、狩川、金瀬川)と相模川系の4河川(相模川、中津川、小鮎川、貫抜川)では、原水と同期間、同種類の農薬を28~146回測定し、48種類の農薬が検出された。殺虫剤はMEP、ダイアジノン、BPMC、DEPなど13種類が3.0~0.01µg/Lの最大濃度範囲で検出された。殺菌剤はフルトラニル、イソプロチオラン、アゾキシストロピンなど10種類が1.2~0.02µg/Lの最大濃度範囲で検出された。除

表-7 使用別農薬出荷量上位50位合計量の経年変化 (t)

	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度
除草剤	454	499	488	564	555	591
殺菌剤	689	610	533	429	460	342
殺虫剤	584	553	546	367	425	429

草剤はベンタゾン、チオベンカルブ、メフェナセット、プロモブチドなど 25 種類が 3.7～0.01 μg/L の最大濃度範囲で検出された。検出率が高かった農薬はベンタゾン(71%)、プロモブチド(49%)、ダイムロン(45%)、シメトリン(35%)であった。個別農薬評価値が高かった農薬は MEP(1.00)、MPP スルホキシド(0.76)、MPP(0.73)であった。

原水で検出されたが、浄水で検出されなかった主な農薬は、チオベンカルブ、エスプロカルブ、MBC、ペンスルフロンメチル、イマゾスルフロン、ジメタメトリン、ダイアジノンなどであった。一方、相模川原水より酒匂川系原水の検出率の方が高い農薬は、ダイアジノン、カルボフラン、テルブカルブ、ジメタメトリンであった。相模川系原水の方が検出率の高い農薬はフェノブカルブとカルプロパミドであった。イソプロチオランと MPP スルホキシドは酒匂川系原水で検出されたが、相模川系原水では検出されなかった。チオベンカルブ、ダイアジノン、MEP、プロモブチド及びプレチラクロールは相模川に比べ酒匂川で高濃度に検出された。

殺虫剤のダイアジノンは相模川系に比べ酒匂川系で高濃度に検出され、7月上旬に濃度ピークがあった。殺菌剤のフルトラニル及びMBCが両系統の河川及び原水で検出頻度が高かった。除草剤は主に水田で用いられるものが検出され、プレチラクロールとメフェナセットは6月上旬に濃度ピークがあり、チオベンカルブとシメトリンは6月中旬から下旬に濃度ピークがあった。全体的に酒匂川の方が相模川に比べて検出時期が早い傾向にあった。

導水経路での活性炭の長時間接触効果を期待した注入設備を当企業団の酒匂川系の飯泉ポンプ場-伊勢原浄水場間導水路の横道地点に設置し、平成17年4月より運用を開始した。横道地点から伊勢原浄水場までの水の到達時間は通常処理時で約3時間であり、相模原浄水場までは約6.5時間かかる。活性炭の長時間接触による農薬除去効果について平成17年5月30日～6月8日(10日間)に調査を行った。調査農薬は、平成17年度測定対象農薬(103種類)のうちGC/MS及びLC/MS一斉分析が可能な102

種類とした。調査期間中検出された農薬は22種類であった。横道地点で粉末活性炭1mg/L注入した場合で最も除去率が高かった農薬はチオベンカルブ(飯泉での検出濃度0.23 μg/L～0.70 μg/L)で調査期間中の平均除去率は、接触時間3時間で65.3%、接触時間6.5時間で80.2%であった。続いて、メフェナセット(飯泉での検出濃度0.22 μg/L～0.61 μg/L)が、それぞれ62.0%、77.5%であった。最も除去率が低かった農薬は、ベンタゾン(飯泉での検出濃度0.08 μg/L～0.20 μg/L)で、それぞれ19.5%、27.8%であった。検出指標値(原水中での値0.085～0.186)の除去率は、接触時間約3時間で51.4%、接触時間約6.5時間で66.2%であった。一方、浄水場で粉末活性炭10mg/L注入されたときのメフェナセットの実績除去率が74%であったことから、活性炭の長時間接触は農薬の除去に関して効果的であることを確認した。

また、実施設調査と同注入率、同接触時間の条件で、102種類の農薬標準物質を原水及び超純水にそれぞれ1 μg/Lずつ添加して実験を行った。3時間接触と6.5時間接触による原水での除去率の差は、実施設とは異なり統計的に有意ではなかった。これは、室内実験では原水中のトータルの農薬濃度が102 μg/Lとなったため3時間接触でほぼ吸着平衡となったことが原因ではないかと考えられる。また、原水添加サンプルと超純水添加サンプルの比較において、粉末活性炭1mg/L、6.5時間接触による平均除去率が原水で27%、超純水では69%であったことから、原水中の共存物質の影響が大きいことが確認された。なお、今回の実験では、各農薬の物理化学的特性(分子量及びLogKow)と除去率の明確な関係は見出せなかった。

横浜市水道局では、農薬散布時期に農薬の検出実績が多い相模川下流域及び小雀浄水場の平成16～18年度の実態調査結果を報告する。

測定農薬は、神奈川県における農薬出荷量に基づくプライオリティリストを作成し、前年度の農薬検出状況を考慮して、第1群から選定した。またその酸化物のうち測定可能なものについても測定した。測定対象農薬は84(16年度)、

88(17年度)、91(18年度)種類、酸化物は8(16、17年度)、12(18年度)とした。

調査地点は、相模川(高田橋、座架依橋相模大橋、寒川取水口、鳩川、小鮎川、玉川)、小雀浄水場(原水、浄水)で、調査期間は原則農薬散布時期の4月から9月までとし、検出状況に応じて延長した。調査頻度は月1回で、16、17年度の小雀浄水場(原水、浄水)は週1回実施した。

16~18年度の検出農薬は54種類(除草剤25種類、殺虫剤17種類、殺菌剤12種類)、酸化物は5種類で、そのうち浄水場原水から28種類(除草剤14種類、殺虫剤10種類、殺菌剤4種類)、酸化物は2種類、浄水から20種類(除草剤10種類、殺虫剤6種類、殺菌剤4種類)、酸化物は3種類検出された。

年度別の測定対象農薬の検出状況と検出率を見ると、16年度の検出農薬は38種類(除草剤20種類、殺虫剤11種類、殺菌剤7種類)、酸化物は2種類で、検出率32%であった。そのうち浄水場原水から13種類(除草剤9種類、殺虫剤3種類、殺菌剤1種類)、浄水から5種類(除草剤4種類、殺菌剤1種類)検出され、測定対象農薬の検出率は原水で11%、浄水で4%であった。

17年度の検出農薬は34種類(除草剤15種類、殺虫剤11種類、殺菌剤8種類)、酸化物は2種類で、検出率30%であった。そのうち浄水場原水から21種類(除草剤10種類、殺虫剤7種類、殺菌剤4種類)、酸化物1種類、浄水から14種類(除草剤5種類、殺虫剤6種類、殺菌剤3種類)検出され、測定対象農薬の検出率は原水で18%、浄水で12%であった。

18年度の検出農薬は32種類(除草剤17種類、殺虫剤10種類、殺菌剤5種類)、酸化物は3種類で、検出率29%であった。そのうち浄水場原水から19種類(除草剤12種類、殺虫剤4種類、殺菌剤3種類)、酸化物1種類、浄水から13種類(除草剤10種類、殺虫剤1種類、殺菌剤2種類)検出され、測定対象農薬の検出率は原水で17%、浄水で12%であった。

16~18年度の調査結果から、測定対象農薬の検出には、わずかに減少傾向が見られる。浄水における農薬の検出状況は、浄水場原水の概ね2/3であった。

16~18年度の各農薬類の検出状況については、最高濃度が検出された農薬は17年度に検出されたプロモプチド($2.2\mu\text{g/L}$)であった。ダイムロン、チオベンカルブ、ジウロン、シメトリン、エスプロカルブは $1\mu\text{g/L}$ 以上検出された。そのうち浄水場原水では17年度に検出さ

れたチオベンカルブ($1.0\mu\text{g/L}$)であり、ベンタゾン、フェノブカルブ、ダイムロン、シメトリン、クロロネブは $0.5\mu\text{g/L}$ 以上検出され、浄水も17年度に検出されたフェノブカルブ($0.65\mu\text{g/L}$)であり、プロモプチド、フルトラニル、メフェナセット、ベンタゾンは $0.3\mu\text{g/L}$ 以上検出された。なお、16年度に検出された最高濃度はダイムロン($1.5\mu\text{g/L}$)で、そのうち浄水場原水もダイムロン($0.57\mu\text{g/L}$)で、浄水ではプロモプチド($0.49\mu\text{g/L}$)であり、18年度はジウロン($1.5\mu\text{g/L}$)で、浄水場原水ではフルトラニル($0.42\mu\text{g/L}$)で、浄水ではベンタゾン($0.64\mu\text{g/L}$)であった。

16~18年度の神奈川県出荷量スコアに変動がほとんどなく、18年度測定対象農薬の16~18年度の農薬検出状況を見ると、出荷量が10t以上のスコア5(3種類)のグラポン、1,3ジクロロプロベンの2種類、出荷量1t以上のスコア4(25種類)のジクワット、アセフェート、ポリカーバメート、トリクロロホン、メチダチオン、アシュラム、チオジカルブ、ホセチル、クロルタロニル、チオファネートメチル、トリクロホスメチルの11種類は、平成16~18年度農薬実態調査では検出されなかった。浄水場の検出状況は、上記農薬に加えてスコア5のジウロン、スコア4のメコプロップ、メソミル、ダイアジノン、ペンシクロン、メプロニルが検出されなかった。

第1群農薬について、出荷量0.01t未満のスコア1の農薬のうち検出されていないピリプロキシフェン、ベンスリド、ベンフルラリン、オキシニ銅、メチルダイムロン、ピペロホス、アニロホス、フラザフルスロン、エクロメゾール、ピリダフェンチオンについては、測定対象農薬から除外可能な農薬と考える。

失効農薬のクロルニトロフェン、テレブカルブ、ジメピペレートについてみると、ジメピペレートは検出されていない。これまで検出されていないクロルニトロフェンは、18年度に相模川から最高 $0.045\mu\text{g/L}$ 検出され、第1群(101農薬)からの減が予定されているテレブカルブは、16、17年度相模川で最高 $0.05\mu\text{g/L}$ 検出されたが、いずれも浄水場では検出されていない。

用途別農薬検出状況は、除草剤、殺虫剤及び殺菌剤など用途別に散布時期が定まっており、種類数、使用量ともに除草剤が多く、その年の気象条件(気温、降水量)により、若干変動しているが、例年通りの農薬検出パターンで検出されている。相模川最下流にある寒川取水口の検

出状況を見ると、除草剤は、5月頃から使用され、6月は使用量が最大となり8月頃まで使用されている。殺虫剤は、除草剤散布後に使用され、7月頃が多く使用されている。殺菌剤は、殺虫剤の散布時期あるいは散布後に使用され8月頃が多く使用されている。

17年度の殺虫剤、殺菌剤の検出状況に特異な傾向が見られ、浄水場原水の週1回の検出状況を見ると、除草剤散布時期に殺虫剤も散布され、殺菌剤が農薬散布時期を通して検出され12月まで検出されていた。農薬散布時期については、気象条件の影響の大きいことが窺えた。

浄水場の用途別農薬の検出状況は、年度別の検出ピークの違いと検出農薬数の減少はあるが、相模川本川と同様の検出状況であった。

16～18年度に検出された酸化物は、プロモプチドデプロモ、フェンチオンスルホン、フェニトロチオンオキソン、ダイアジノンオキソン、マラソンオキソンであった。このうち浄水場原水ではプロモプチドデプロモ、フェンチオンスルホンで、浄水ではプロモプチドデプロモ、フェニトロチオンオキソン、ダイアジノンオキソンが検出された。なお、ダイアジノンオキソンが検出された浄水ではダイアジノンは不検出で、相模川で検出されていた。

16～18年度実態調査の検出指標値(Σ値)の最高値は、18年度の0.54であった。年度別の検出指標値を見ると、16年度0.20、17年度0.38と年々増加している。浄水場原水についてみると、16年度0.12、17年度0.22、18年度0.08、

除草剤は年々増加傾向であるが、殺菌剤が50%、殺虫剤で44%が減少していた。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。また、気象状況によっても使用量は増減すると思われる。平成9年度から18年度までの農薬の検出率について、図-3に示す。独自項目の導入やプライオリティーリストにより項目選択を行った結果、検出率は10%から40%程度になった。また、プライオリティーリ

浄水でみると16年度0.06、17年度0.14、18年度0.06であった。浄水場の検出指標値の傾向を見ると18年度の相模川の検出指標値だけが高くなっている。この原因は、クロルニトロフェンの定量下限値(0.02μg/L)は目標値(0.1μg/L)の20%であり、検出された場合は最小でも検出指標値が0.2増加する。このクロルニトロフェンが最高で0.05μg/L検出されたためである。

新潟市水道局は信濃川・阿賀野川の最下流部に位置し、上流には全国でも有数な平野があり、農業の盛んな地域が多くあること、また、農業について市民の関心が非常に高いことから、厳しい管理目標値を設定し、質の高い水処理と密度の高い水質検査を行うこととした。

平成17年3月に大規模な広域合併がなされ、河川として中ノ口川、西川が追加され4河川、管理する浄水場も12となり、農業に関する水質検査は水質基準に準ずる検査と位置づけ、自己検査を行うこととした。合併後の全ての浄水場において、新潟市が独自に定めた、厳しい管理目標値(比の総和が国の定める目標値の1/10以内)を達成するため、春期に全12浄水場で活性炭処理を実施した。

新潟県内の農業実態調査として、平成13年度から平成18年度の農薬出荷量について、除草剤、殺菌剤及び殺虫剤別に比較を行った。過去6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-7に示す。

スト導入による効果は①各河川検出農薬の実態の把握、②測定項目数減少による測定処理の迅速化、③測定回数の増加、④浄水処理対応への迅速化等が考えられ、プライオリティーリストの導入は有効な方法ではないかと思われる。

(1) 信濃川水系

平成16年度から18年度の信濃川原水と青山浄水の検出結果「比の総和」を図-4に示す。

検出された農薬は原水で14種類(除草剤11種、殺菌剤3種)、浄水で9種類(除草剤8種、

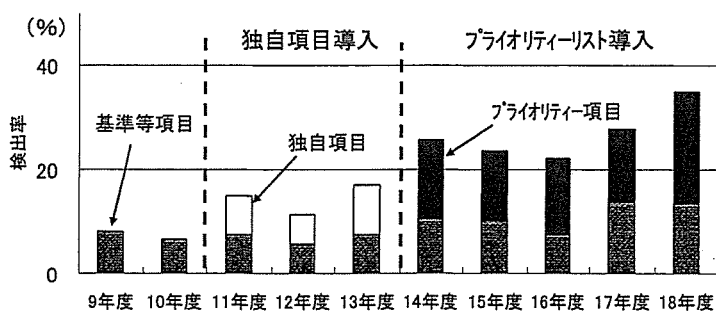
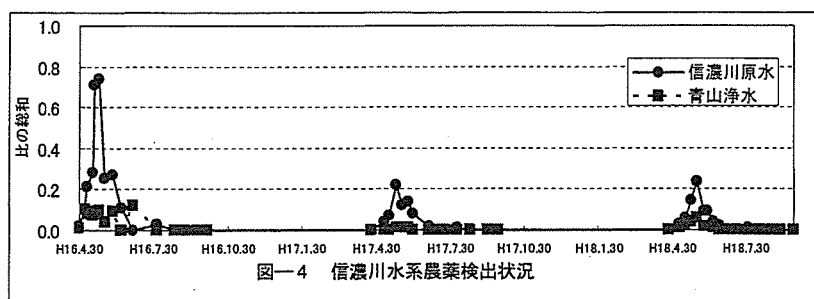
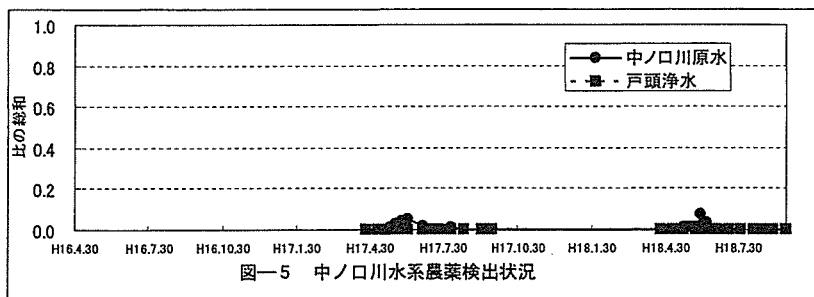


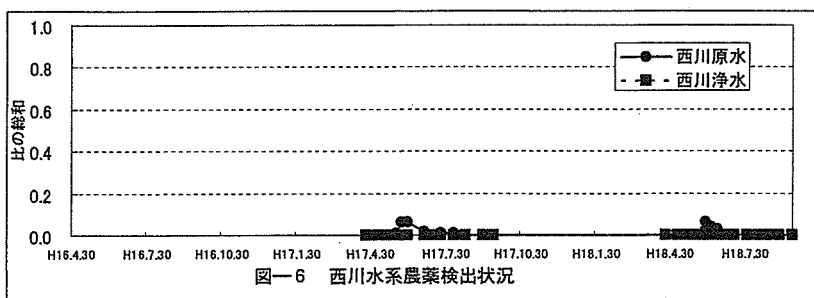
図-3 プライオリティーリストを用いた農薬の検出率



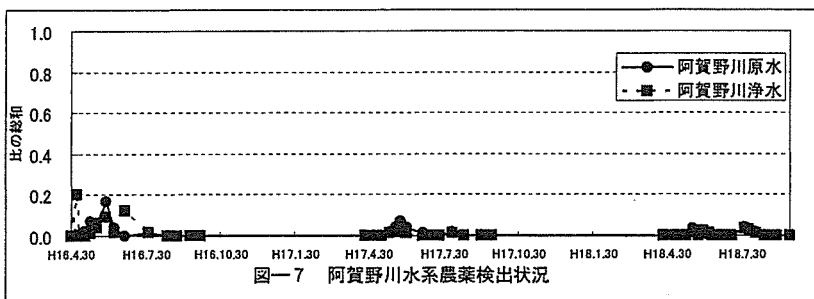
図一四 信濃川水系農薬検出状況



図一五 中ノ口川水系農薬検出状況



図一六 西川水系農薬検出状況



図一七 阿賀野川水系農薬検出状況

殺菌剤1種)が検出され、「比の総和」の最高値は原水で0.75、浄水で0.10であった。

(2) 中ノ口川水系

平成16年度から18年度の中ノ口川原水と戸頭浄水の検出結果「比の総和」を図一5に示す。

検出された農薬は原水で5種類(除草剤5種)、浄水で1種類(除草剤1種)が検出され、「比の総和」の最高値は原水で0.07、浄水で0.01であった。

(3) 西川水系

平成16年度から18年度の西川原水と西川浄水の検出結果「比の総和」を図一6に示す。

検出された農薬は原水で5種類(除草剤5種)、浄水で1種類(除草剤1種)が検出され、「比の

総和」の最高値は原水で0.06、浄水で0.01であった。

(4) 阿賀野川水系

平成16年度から18年度の阿賀野川原水と阿賀野川浄水の検出結果「比の総和」を図一7に示す。

検出された農薬は原水で9種類(除草剤8種、殺菌剤1種)、浄水で8種類(除草剤6種、殺菌剤2種)が検出され、「比の総和」の最高値は原水で0.16、浄水で0.20であった。

信濃川水系の検出状況は原水で16年度は17、18年度に比べ「比の総和」で3倍程度高い状態であった。これは16年度が他年度の同時期に比べ、降水量が4倍程度であったこと

が影響していると思われる。

- ・ 中ノ口川水系は排水路等(鷺の木大通川)が整備されており中ノ口川の検出は少なかった。
- ・ 西川水系は直接日本海に農業排水を放流する排水路が整備されており西川の検出は少なかった。
- ・ 阿賀野川水系の検出状況は原水で16年度は17、18年度に比べ「比の総和」で2倍程度高い状態であった。これは16年度が他年度の同時期に比べ、降水量が4倍程度であったことが影響していると思われる。また、18年度の夏期は7月末まで低温長雨が続いて殺菌剤が昨年に比べ3倍程度検出された。
- ・ ジクワットは原水での検出が無く、浄水で検出されており、ジクワットの測定方法が課題となったため18年度から検討を行っている。
- ・ 粉末活性炭による除去は、農薬の種類によって大きく異なっているため、検出状況に合わせた注入量を検討する必要がある。
- ・ 農薬流入の留意河川の鷺の木大通川は検出農薬等から、信濃川水系に殆ど影響がないことがわかった。
- ・ 河川によって検出時期が異なるため平成19年度は原水の検出状況を見ながら粉末活性炭の注入を行うことにしている。

大阪市水道局が水源としている淀川の上流に位置し、木津川の影響を比較的大きく受ける豊野浄水場と、最下流側に位置する柴島浄水場を代表として調査対象とした。

平成16年度から18年度の3カ年で、これら浄水場の原水、浄水について4月末から9月初旬の間、農薬使用時期を中心に柴島浄水場において合計107回、豊野浄水場において合計36回の測定を行った。

これまでの実態調査では、水稲用で湛水散布

される農薬が主として検出されている。そのため、これらを優先測定項目とした上で、さらにGC/MS、LC/MSによる一斉分析により同時に測定可能な項目を含めた92項目とオキソソ体等代謝物・プロチオホスの17項目を実態調査対象とした。

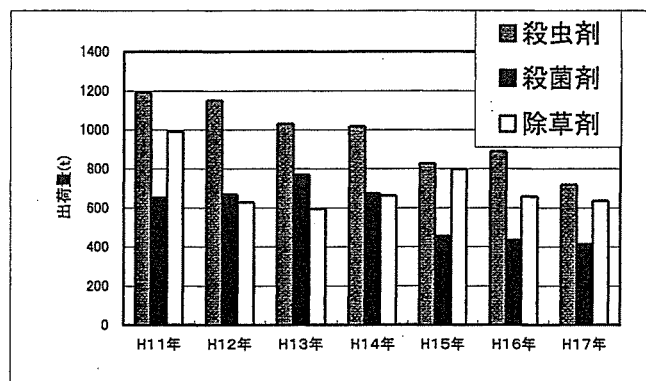
平成15年、16年及び17年度に淀川水系に関係する5府県(滋賀、京都、大阪、三重、奈良)合計の農薬出荷量で上位にくる項目は、概ね全国合計によるものと類似していた。また、過去7年間の変動(図一8)については、出荷量自体が全体的に減少する傾向となっている。また、突出して増加・減少傾向にある項目は認められなかった。

このように比較的広大な集水域を持つ淀川水系における農薬の使用状況は、全国平均に近い構成となっており、ここ数年の期間内では大きな変化は認められない。

原水中から検出された農薬は、実態調査を行った3カ年では柴島浄水場で24~30項目であり、豊野浄水場では25~27項目であった。これらの内、水稲用で湛水散布される農薬が柴島、豊野ともに大部分を占めていた。また、残りの農薬は非農用地でも利用される除草剤と殺虫剤であった。

柴島浄水場での推移については、濃度、時期ともに3カ年で同様の傾向を示しており、経年的な変化は大きなものではないと考えられた。また、水稲栽培による農薬使用時期と農薬濃度の変化時期は概ね符合していた。

3カ年の実態調査における原水での検出指標値の最大は、柴島浄水場で0.19(H16、6/13)、豊野浄水場で0.28(H18、6/10)であり、除草剤のメフェナセット、プロモプチド、カフェンストロールなどが大きく寄与していた。柴島浄水場原水の検出指標値は3カ年で減少する傾向



図一8 淀川水系5府県(滋賀、京都、大阪、三重、奈良)合計の農薬出荷量(上位50品目)の推移

が認められた。また、水稲用で湛水散布される農薬の寄与が大きいことが分かった。

オキシノン体10種類を含む16種類の代謝分解物とプロチオホス(有機りん系殺虫剤)の実態調査結果では、プロモブチドデプロモ及びベンゾエピン硫酸塩、フェンチオンスルホキシドの3項目が検出された。いずれも検出濃度は低く、検出回数も少ないが、フェンチオンスルホキシドのように分解前の農薬の目標値が低い(1 μg/L)ものは、その影響が大きく評価される可能性がある。

水質管理目標設定項目の農薬類として提示される101項目について、水質の安全性が十分確保でき、かつ効率的な監視を行うため、重点的に監視すべき農薬の選定方法を検討した。すなわち、農薬類の河川への流出が各農薬特有の動向を示していると考え、農薬の流出傾向に影響を与える因子として、水環境中における安定性、物性値、出荷量、用途を用い、平成16年度の実態調査で実際に定量下限値以上の検出事例があった農薬との関連性を明らかにすることで、重要監視対象農薬の選定を試みた。

検討の結果、表—8に示すように、農薬が原奈良県水道局の平成16～18年度の実態調査で河川水或いは浄水場で検出されたものは、1群測定98種中51種、2群測定5種中2種、3群測定16種中5種の計58種(他に酸化物5種)であった。

1) 室生ダム流入河川水の検出状況

- ・高倉橋では計62種(殺虫剤13, 殺菌剤16, 除草剤31, その他2)を検出した。
- ・検出頻度が80%以上と高かった農薬はベンタゾン、ピロキロン、カルプロパミド、プロモブチドデプロモの4種であった。
- ・高濃度(1・g/L以上)で検出された農薬は殺菌剤ではピロキロン、IBP、除草剤では、

水中に検出される可能性を有すると判断される選定評価基準を設定することができた。

まず、安定性評価で、著しく分解するものは選定対象からはずすこととし、残存率が10%以上を選定評価基準とした。物性値のLogPow、水溶解度についても比較検討で求めた検出農薬と未検出農薬との限界値を採用した。出荷量については、出荷されているものであれば全て対象とし、さらに用途については、分類と使用対象作物によって検出割合に明らかな差があり、非水稲用は出荷量割合から考慮しても、検出割合が非常に低い値となっていることから、非水稲用は、河川への流出度が低いことが考えられ、選定評価基準を決定した。

得られた選定評価基準を水質管理目標設定項目に示された101項目に適用したところ、測定項目数が44項目となり、分析法数を2法に絞り込むことができた。またジクワット、イミノクタジン三酢酸塩、ポリカーバメートは現在測定法が未確立であるが、検出の可能性が低いという結果となった。

プロモブチド、チオベンカルブ、ベンタゾン、メフェナセット、ダイムロン、プロモブチドデプロモ、ペンスルフロンメチル、グリホサートの8種であった。

- ・最大検出指標値は、0.92でMPP-スルホキシドとIBPが大きな割合を占めていた。なお、個別農薬最大検出指標値が0.10以上で検出されたものはMPP-スルホキシド(0.42)、IBP(0.30)、メフェナセット(0.20)、プロモブチド(0.20)、チオベンカルブ(0.16)、ピロキロン(0.14)、MEP(0.10)の7種であった。0.01以上で検出されたものは計29種であった。

表—8 選定評価項目及びその選定評価基準について

選定No.	選定評価項目	選定評価基準
1	安定性評価 原水添加	10%以上の残存率を有すること
2	安定性評価 UV照射	10%以上の残存率を有すること
3	物性値 (LogPow)	5以下であること
4	物性値 (水溶解度)	1.0mg/L以上であること
5	出荷量	出荷履歴があること
6	用途	水稲用のみ及び水稲用等で用いられること

2) 桜井浄水場原水の検出状況

- ・原水では47種(殺虫剤10, 殺菌剤12, 除草剤24)の農薬が検出された。
- ・検出頻度の高い農薬は、ベンタゾン、ピロキロン、カルプロパミドが80%以上の頻度で検出された。
- ・検出濃度が高かった農薬は殺菌剤のピロキロン1.9・g/L、IBP 0.91・g/L、除草剤では、プロモブチド1.1・g/L、チオベンカルブ0.65・g/L、メフェナセット0.53・g/L、グリホサート0.50・g/L、プロモブチドデプロモ0.42・g/L、ベンタゾン0.33・g/Lであった。
- ・検出指標値の最大値は0.26であった。個別農薬の最大値はMPP-スルホキシド(0.12)、IBP(0.11)、ピロキロン(0.05)、チオベンカルブ、ダイアジノン及びプロモブチド(0.03)の7種で比較的大きな数値を示した。

3) 活性炭処理水の検出状況(6月~10月)

- ・処理水では17種(殺虫剤3, 殺菌剤3, 除草剤11)の農薬を検出した。
- ・検出率の高い農薬はベンタゾン、ピロキロン、プロモブチド、プロモブチドデプロモ、BPMC、IBP、カルプロパミドであった。活性炭による除去率はベンタゾンが最も低く、次いでプロモブチド、プロモブチドデプロモ、BPMCの順であった。
- ・0.1・g/L以上で検出された農薬はピロキロン、ベンタゾン、プロモブチド、プロモブチドデプロモ、BPMCの5種であった。検出指標値は、最大で0.02と粉末活性炭処理による低減効果が見られた。

4) 桜井浄水場浄水の検出状況

- ・浄水で18種(殺虫剤2, 殺菌剤6, 除草剤10)検出されたが、6月~10月の粉末活性炭処理期間中は、ベンタゾン、ピロキロン、プロモブチド、プロモブチドデプロモ、メコプロップ、ペノミル、BPMCの7種のみ検出された。なお、ダラポンは消毒副生成物として生成していた。
- ・検出指標値は最大で0.03であり、特に活性炭処理期間中は0.01未満と大きな低減効果が現れている。

今後、監視すべき農薬を農薬使用量、検出実績及びプライオリティーリストから検討した。

1) 農薬使用量及び検出実績

県内あるいは、流域出荷量で用途別に上位20位に入っている農薬及び3年間の検出

実績を考慮して1群71種(未測定3)、2群16種(未測定11)、3群ほか10種(未測定5)の計97種(測定78種及び未測定19種)の農薬が選択された。

2) 流域農薬プライオリティーリスト

プライオリティーリスト上位50種は1群29種(未測定2)、2群14種(未測定9)、3群4種(未測定3)、その他3種(未測定3)の構成であった。この50種を上記選択農薬と照合すると45種は含まれており残り5種を追加すると、計102種(測定79種、未測定23種)となった。

主な未測定農薬として1群でジクワット、ポリカーバメイト、2群でダゾメット、パラコート、ジネブ、キノクラミン、マンゼブが上位にランクし、3群で上位のものはなかった。

広島市水道局における農薬実態調査を行っている緑井、高陽浄水場は、一級河川太田川と江の川水系土師ダム貯水池の分水を水源としており、流域面積の8割は森林部分が占めている。稲作時期は、市街地から水源上流部の山間部に至る間の気温差が大きいため、2週間程度異なる特徴がある。

また、夏期には、土師ダム貯水池においてかび臭が発生し、両浄水場とも分水の影響を受ける時間帯に粉末活性炭処理を実施している。

平成16年~18年度の農薬出荷量は、広島県水質管理計画に基づいて行い、流域農協より4月~10月における稲作や特産物に使用された農薬販売量の提供を受け、殺虫剤6~7t、殺菌剤が8~16t、除草剤が10~20tであった。毎年、販売量の上位にあった農薬は、殺虫剤ではBPMC、MEP、殺菌剤ではプロバナゾール、フサライド、除草剤ではベンチオカルブがあった。また、殺菌剤のピロキロンは17年度から増加しており、販売量が多いことから17年度より実態調査に加えた殺虫剤のXMCは、18年度の販売量が減少していた。

平成16年~18年度の実態調査は、主要水源である太田川の高瀬堰より取水している緑井浄水場及び高陽浄水場の原水及び浄水において5月~10月の間、月2回の頻度で水質管理目標設定項目(1群)98農薬、流域販売量の多いXMC(17、18年度)、フェンチオンのスルホキシド体、スルホン体及びそれらのオキソン体(18年度)を行った。

16年度~18年度に検出された農薬は、原水では24種、浄水では18種であった。そのうち、毎年、20%以上検出率のあった農薬は、原水では、殺虫剤のBPMC、殺菌剤のメプロニル、ピロキロン、トリシクラゾール、除草剤のベンタゾン、メフェナセット、プレチラクロール、浄

水では、殺虫剤の BPMC、殺菌剤のトリシクラゾール、除草剤のベンタゾン、メフェナセット、プレチラクロールがあった。そのほとんどは、稲作用に多量に販売(使用)されるもので、稲作暦で散布時期を予測可能である。また、17年度から、実態調査に加えた XMC は、17、18年度とも検出された。18年度に実態調査したフェンチオンのスルホキシド体、スルホン体及びそれらのオキシソン体は、全て検出しなかった。

16年度～18年度の3年間におけるΣ値は、原水の最高値は、0.025(17年7月下旬、18年6月上旬及び下旬)、浄水の最高値は、0.012(17年8月下旬、18年5月下旬)であった。

3年間におけるΣ値の最高値が、毎年、同時期となっていない。また、特定の農薬によってΣ値が高くなっていなかった。なお、XMCの仮の目標値は、以下のとおり算出し、 $9\mu\text{g/L}$ とした。

$\text{XMC ADI} = 0.0034\text{mg/kg/日}$ (農薬毒性の辞典改訂版より) 仮の目標値 $9\mu\text{g/L} = \text{ADI} \times 50 \times 0.1 / 2$ で算出

流域における原体出荷量は、全国出荷量の1/1000程度であることから、農薬分科会で示されている測定優先度(出荷量、ADI、Kow、分解性の4種スコア、出荷量は流域販売量の比から1/1000補正)と原水検出農薬を照らし合わせた。その結果、16年度はスコア13以上が13種、スコア12～10が5種、17年度はスコア13以上が13種、スコア12～10が6種、18年度はスコア13以上が11種、スコア12～10が8種であった。なお、18年度のスコア13以上の農薬は、1群(水質管理目標設定項目)34種、2群12種、3群12種、その他11種であった。

上流域販売量調査で販売量の多かった XMC、ダゾメットの検査方法等の調査を行った。

XMC は、固相抽出(PS-2)-GC/MS による一斉分析法(定量下限値 $0.01\mu\text{g/L}$)と同一条件で検査できた。また、懸濁物質への吸着、塩素分解性を確認するため、標準液 $0.1\mu\text{g}$ を精製水、原水、浄水の各1Lに添加し、4時間静置した後、回収試験を行った。その結果、各試料ともほぼ100%回収され、原水の懸濁物質への吸着、浄水での塩素分解がないことが認められたことから、17年度より実態調査に加えた。ダゾメット及びその分解物のイソチオシアン酸メチルは、固相抽出(PS-2、C18、AC、Oasis HLB)での回収が得られなかったことから、分解物のイソチオシアン酸メチルを HS-GC/MS 法により検討し、1,3-ジクロロプロペンと同一条件(定量下限値 $0.1\mu\text{g/L}$)で検査可能となったが、実態調査まで至らなかった。また、フェンチオン

の反応生成物を固相抽出-LC/MS 法(定量下限値 MPP スルホキシド、MPP オキシソン、MPP オキシソンスルホキシド及び MPP オキシソンスルホン $0.001\mu\text{g/L}$ 、MPP スルホン $0.005\mu\text{g/L}$)により検査可能となったことから18年度に実態調査した。

18年度の販売量を用いたプライオリティリストでは、スコア15以上農薬が、1群6種、2群4種、3群1種あり、これら農薬について散布状況、環境での挙動及び検査方法の調査が必要と思われる。また、1群農薬のジクワット、イミノクタジン酢酸塩及びポリカーバメイトは、18年度の HPLC 代替に伴い測定可能となったことから、19年度より実態調査を行う。

福岡県南広域水道企業団での平成16～18年度の3ヵ年における原水及び浄水中の検出状況を別表に示した。実態調査の対象とした農薬類は、水質基準等の規制農薬に加え筑後川流域で使用された農薬等である。測定回数は、原水及び浄水で各341回(一部の農薬(LC-MS 対象等)は28～157回)の測定であった。

(1) 原水における農薬の検出状況

降雨と農薬の河川への流出状況との間には密接な関係があるが、水田の水管理により、その関連も大きく影響を受けることが推測される。

過去3ヵ年における原水中の農薬の検出率は、ベンタゾン(93%)、イソプロチオラン(68%)及びトリシクラゾール(64%)の検出率が特に高い数値を示した。次いで、除草剤のダイムロン、プロモブチド、ペンスルフロンメチル、フェノブカルブ、フルトラニル、プレチラクロールが32%～45%と高く、その他の20%を超えた農薬はイプロベンホス、メフェナセット、イソプロカルブ、プロロフェジン、エスプロカルブ、ピロキロンの6種類であった。また、検出濃度として比較的高い濃度を示した農薬は、ダイムロン($3.25\mu\text{g/l}$)、ピリブチカルブ($2.32\mu\text{g/l}$)、MPP($1.92\mu\text{g/l}$)であり、その他で $1\mu\text{g/l}$ 以上検出された農薬はIBP、フルトラニル及びカフエンストロールであった。

農薬の分解物であるダイアジノン-オキシソン、MBP-オキシソン、MBC 及びプロモブチド脱臭素体も微量検出された。また、平成17年度に高い濃度で検出された MPP (最大 $1.92\mu\text{g/L}$) は、平成18年度には検出されなかったが、MPP スルホキシドとして最大 $0.08\mu\text{g/L}$ 検出された。

各年度における原水中の農薬総量の最高は、平成16年度が $6.6\mu\text{g/l}$ 、平成17年度が $4.0\mu\text{g/l}$ 、平成18年度が $4.3\mu\text{g/l}$ であった。また、検出指標Σ値(DI: 検出値と目標値の比

表一 9 原水及び浄水における農薬検出状況 (平成16~18年度)

農薬名	原水						浄水					
	試料数	検出数	検出率 %	最大 $\mu\text{g/L}$	最小 $\mu\text{g/L}$	平均 $\mu\text{g/L}$	試料数	検出数	検出率 %	最大 $\mu\text{g/L}$	最小 $\mu\text{g/L}$	平均 $\mu\text{g/L}$
シマジン(CAT)	341	3	0.9	0.02	0.01	0.01	341	1	0.3	0.02	0.00	0.00
テオベンカルブ	341	22	6.5	0.12	0.01	0.05	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
ダイアジノン	341	38	11.1	0.04	0.01	0.02	341	1	0.3	0.01	0.01	0.01
フェントロチオン(MEP)	341	36	10.6	0.14	0.01	0.03	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
イソプロチオラン(IPT)	341	231	67.7	0.34	0.01	0.07	341	10	2.9	0.02	0.01	0.01
ジクロロボス(DDVP)	341	2	0.6	0.03	0.01	0.02	341	9	2.6	0.04	0.01	0.02
フェノブカルブ(BPMC)	341	119	34.9	0.26	0.01	0.05	341	63	18.5	0.23	0.01	0.03
イプロベンホス(IPP)	341	101	29.6	1.31	0.01	0.17	341	21	6.2	0.07	0.01	0.03
ベнтаゾン	28	26	92.9	0.34	0.01	0.11	28	28	100.0	0.21	0.01	0.05
ピリダフェンチオン	341	5	1.5	0.03	0.01	0.02	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
フルトラニル	341	117	34.3	1.52	0.01	0.23	341	67	19.6	0.13	0.01	0.03
ベンシクロン	341	67	19.6	0.78	0.01	0.12	341	8	2.3	0.04	0.01	0.03
メタラキシル	341	34	10.0	0.05	0.01	0.02	341	9	2.6	0.02	0.01	0.02
メブロンル	341	2	0.6	0.02	0.01	0.02	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
ピリプチカルブ	341	36	10.6	2.32	0.01	0.34	341	2	0.6	0.39	0.27	0.33
エディフェンホス(EDDP)	341	26	7.6	0.97	0.01	0.07	341	5	1.5	0.11	0.01	0.03
ピロキロン	341	73	21.4	0.07	0.01	0.02	341	18	5.3	0.07	0.01	0.02
フサライド	341	14	4.1	0.06	0.01	0.03	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
メフェナセツ	341	99	29.0	0.90	0.01	0.14	341	14	4.1	0.07	0.01	0.03
プレチラクロール	341	108	31.7	0.46	0.01	0.08	341	46	13.5	0.08	0.01	0.03
イソプロカルブ(MIPC)	341	86	25.2	0.04	0.01	0.02	341	10	2.9	0.03	0.01	0.01
テルニクロール	341	68	19.9	0.36	0.01	0.10	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
プロモブチド	341	130	38.1	0.69	0.01	0.10	341	89	26.1	0.15	0.01	0.03
モリネート	341	11	3.2	0.04	0.01	0.02	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
ブプロフェジン	341	87	25.5	0.29	0.01	0.08	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
エスプロカーブ	341	75	22.0	0.19	0.01	0.04	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
ダイムロン	157	70	44.6	3.25	0.03	0.41	157	0	0.0	0.00	0.00	0.00
ベンスルフロメチル	28	10	35.7	0.17	0.02	0.08	28	2	7.1	0.10	0.05	0.08
トリシクラゾール	28	18	64.3	0.12	0.01	0.05	28	15	53.6	0.11	0.01	0.03
ジメタメリン	341	19	5.6	0.07	0.01	0.02	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
カフェンストール	341	52	15.2	1.45	0.01	0.11	341	4	1.2	0.02	0.01	0.02
ピリミノバックメチル	341	22	6.5	0.08	0.01	0.03	341	0	0.0	0.00	0.00	0.00
ダイアジノンオキシソ	341	3	0.9	0.03	0.01	0.02	341	11	3.2	0.04	0.01	0.02
フェントロチオンオキシソ	341	2	0.6	0.15	0.02	0.09	341	14	4.1	0.16	0.02	0.06
プロモブチドデプロモ	341	19	5.6	0.02	0.01	0.01	341	3	0.9	0.02	0.01	0.01
MPP	341	21	6.2	1.92	0.01	0.13	341	5	1.5	0.04	0.01	0.02
MPPスルホキシド	88	4	4.5	0.08	0.02	0.04	88	0	0.0	0.00	0.00	0.00
カルベンダジム(MBC)	28	5	17.9	0.21	0.01	0.06	28	2	7.1	0.02	0.01	0.02
オキサジクロメホン	341	3	0.9	0.03	0.01	0.02	341	1	0.3	0.07	0.07	0.07

の総和)の最高は、平成16年度が0.29、平成17年度が1.93 $\mu\text{g/l}$ (MPPの検出の影響のため)、平成18年度が0.24 $\mu\text{g/l}$ であった。

(2) 浄水における農薬の検出状況(粉末活性炭処理及び塩素処理後の状況)

過去3カ年において、浄水中で最も検出率が高かった農薬は、除草剤ベントゾン(100%)であり、次いで、トリシクラゾール(54%)、プロモブチド(26%)、フルトラニル(20%)、BPMC(19%)、プレチラクロール(14%)が比較的高い検出率を示した。

また、検出濃度を示した農薬として、ピリプチカルブ、フェノブカルブ、ベントゾンが各々0.39 $\mu\text{g/l}$ 、0.23 $\mu\text{g/l}$ 、0.21 $\mu\text{g/l}$ と比較的高い数値を示した。塩素処理による分解生成物は、ダイアジノンオキシソ(最大0.04 $\mu\text{g/l}$)とMEPオキシソ(最大0.16 $\mu\text{g/l}$)が検出され、MPPスルホキシドは検出されなかった。

各年度における浄水の農薬総量の最高は、平成16年度が0.18 $\mu\text{g/l}$ 、平成17年度が0.28 $\mu\text{g/l}$ 、平成18年度が0.59 $\mu\text{g/l}$ であった。また、検出指標 Σ 値(DI:検出値と目標値の比

の総和)の最高は、平成16年度が0.027、平成17年度が0.046 $\mu\text{g/l}$ (MPPの影響)、平成18年度が0.055 $\mu\text{g/l}$ (MEP-材の影響)であった。

(1) 浄水処理に反映させるための農薬測定は迅速性を優先させる必要があるため、流域で使用されている農薬(その内、固相抽出-GC/MS一斉分析で測定可能な農薬)に限定し、これまでの活性炭注入の指標となる総量による農薬管理を継続していく。

(2) 水質管理目標設定項目(101農薬)以外の農薬であっても、流域で使用される農薬や過去に検出例のある農薬は測定する。また、農薬監視プライオリティーリストの上位農薬については、測定法を確認しながら測定対象に加えていく。

沖縄県企業局では平成16から18年度は、金武ダム及び天願川における農薬実態調査を行った。また、沖縄県内における農薬出荷量から算定したプライオリティーリストと、実態調査結果の比較を行った。

表一10に平成15~17農薬年度の沖縄県における、殺虫剤、殺菌剤及び除草剤の原体出荷

表-10 沖縄県における農薬原体出荷量

	平成15農業年度	平成16農業年度	平成17農業年度
殺虫剤 (t,kL)	148.1	164.0	153.0
殺菌剤 (t,kL)	55.9	47.8	58.8
除草剤 (t,kL)	70.6	63.3	69.0

量の推移を示した。表に示すように、種類別の出荷量に大きな変化はなかった。

殺虫剤ではエチルチオメトン、フェントロチオン、フェノブカルブ、プロチオホスが、殺菌剤ではマンゼブ、マンネブ、ダゾメットが、除草剤ではグリホサート、ジウロン、2,4-Dが多く出荷された。これら出荷量の多い農薬は、主にサトウキビ、パイナップル、菊栽培で使用される農薬であった。

表-10 沖縄県における農薬原体出荷量

平成17、18年度に、金武ダム及び天願川の取水地点において水質管理目標設定項目の農薬を中心に実態調査を行った。

ベノミル(目標値 20 µg/l)は金武ダムでは平成17、18年度ともに4回の測定中4回、天願川では平成17年度は4回の測定中4回、平成18年度は13回の測定中10回と高い頻度で検出され、最大濃度は金武ダムで0.24 µg/l、天願川で0.13 µg/lであった。

金武ダムにおいて、アセフェート(目標値 80 µg/l)が2.4 µg/l 検出されたことがある他、メタラキシル(目標値 50 µg/l)やアゾキシストロピン(目標値 500 µg/l)も検出されたが目標値の1/100未満と低濃度であった。

天願川では、メソミル(目標値 20 µg/l)の検出頻度が高く最大0.89 µg/l 検出された他、カルバリル(目標値 50 µg/l)が1.6 µg/l、カルボフラン(目標値 5 µg/l)が0.07 µg/l、メチダチオン(目標値 4 µg/l)が0.06 µg/l と目標値の1/100以上検出されることがあった。

沖縄県植物防疫協会の資料によると、検出頻度の高いベノミルは菊栽培で使用される農薬リストに示されている。また、集水域の土地利用状況は、金武ダムにおいては農地の73%、天願川においては農地の31%が園芸(主に菊栽培)に利用されている。さらに、園芸に利用されている土地は、河川の支流沿いやダムに注ぐ水路沿いに点在している。以上のことから、両河川で検出頻度の高いベノミルは菊栽培で使用している農薬に起因していることが考えられた。

平成17年度に行った天願川の実態調査では、菊栽培で使用されたと示唆される農薬が高い頻度で検出された。そこで、平成18年度は天願川において、降雨後の農薬検出状況を確認するために、降雨影響により河川水量が増加したときの河川水について農薬の実態調査を行った。

降雨後、カルボフランが0.07 µg/l、カルバリルが1.6 µg/l とそれぞれ一回検出された。また、通常0.00~0.04 µg/l程度のメソミルが、降雨後0.89 µg/l 検出された。ベノミルは13回の測定中10回検出と高い頻度で検出されたが、降雨影響は見られなかった。その他については、降雨影響で検出又は増加したと思われる農薬はなかった。

平成16から18年にかけて金武ダム及び天願川で検出された農薬は、沖縄県プライオリティリストのスコア13のメチダチオンやアセフェート、スコア12のメソミルが検出された。その他は、スコア11以下の農薬であった。

(2)モデル地域を対象とした監視農薬プライオリティリストの妥当性の検討

はじめに、fugacity modelの使用を前提として農薬の散布と流出のモデル化を行い、次の2つの条件を設定した。①農薬の流出しやすさを平衡時における農薬の水相への存在しやすさにとらえる。②農薬の散布環境を「水田型」と「畑地型」に区分する。これにより、散布環境中の農薬量をフガシティ容量・媒体相厚積の比により各相へ配分し、水相分配量を流出量とした。

このモデルをもとに、101農薬とPRTR対象農薬を対象に、施用情報として希釈倍率、散布回数、散布液量をデータ化し、水田型を水相と土壌相と大気相の三相構成、畑地型を土壌相と大気相の二相構成の環境として、fugacity model level Iを適用して年間の流出負荷の推定を行った。その結果、水田農薬については流域ごとの流出負荷の寄与を把握できることを確認したが、畑地のみで使用される農薬については畑地土壌からの流出分が計算されないこ

とが影響し、流域別流出量及び RRI 値から評価したプライオリティには水域による違いは見られなかった。

そこで、畑地について降雨時流出に寄与する有効土壌水相厚を設定し、畑地土壌からの流出を算出するとともに、流出後の河川中での分解過程として生分解を見込んだ fugacity model level II の適用を行うため、モデルの変更を行った。また、年間の流出負荷のほかに、農薬の散布時期に合わせ、3~11月を4期に分けた時期別流出負荷が算出できるようにした。時期別の流出負荷は、製剤の施用情報として「適用病害(除草剤以外)または使用時期区分(除草剤)」を新たにデータ化し、これを散布時期と対応させることにより算出することとした。

対象農薬を249種に拡大して変更後の推計法により流域別流出量を推定した結果、畑地のみで使用される農薬についても散布状況に応じて流出負荷が算出でき、流域別流出量及び RRI 値から評価したプライオリティにも流域による違いが反映されることを確認した。年間の流域別流出量をモニタリングの実測データと比較したところ、流域別流出量が多い農薬ほど流出が確認される割合が高くなる傾向が認められたことから、流域別流出量は農薬の流出しやすさを表す指標として利用できると考えられた。また、時期別の流域別流出量を比較したところ、両水域で最大流出期がずれる農薬(ホセチル等)や流出パターンが逆の傾向を示す農薬(マンネブ等)の存在が確認された。これらの情報は、モニタリングの時期を決定する際の基礎情報として利用できるものと考えられた。

この推計法で相模川と酒匂川の年間流出量を算出すると、グリホサートやパラコートなどイオン性農薬のプライオリティが高くなったが、これらは土壌吸着性が大きく、流出負荷が過大評価されている可能性が考えられた。その原因として土壌分配量の見積もり法に誤差があると考えられたため、土壌に関する3種の変数の設定方法を見直した。すなわち、イオン性農薬の土壌吸着定数の算出方法をオクタノール/水分配係数にかえて有機炭素吸着定数を用いて算出するとともに、土壌固相率及び土壌粒子比重の設定値を変更し、推計法の最適化を行った。

その結果、これまで過大評価されていたイオン性農薬の流出量が小さくなり、これらについては農薬の性状から推定される流出傾向に一致する流域別流出量が得られた。なお、この変更を行っても土壌分解性の大きな農薬につい

ては、依然として指標値と実際の流出傾向との間に乖離が残る。これは、土壌分解係数を適切に見積もることができる推計式がないため、土壌分解過程を fugacity model に組み込んでいないことに起因している。そのため、ダゾメット等の土壌分解性の大きな農薬については、計算した指標値に表示を付すこととした。

上記の推計法を用いて次年度予測法の検討を行ったところ、過去5年分の流出量をもとに算出したトレンド推定値より、直近の出荷量から推定した前年度値の方が当年度の実測値とよく一致し、次年度予測値として適当であることが分かった。2005年度の RRI 値から2006年度のプライオリティを評価したところ、土壌分解性の大きな農薬を除外すると、RRI が最も高い農薬は相模川ではプロピネブ、酒匂川ではマンネブであった。また、上位20位までの農薬の半数はモニタリングの対象外であった。この評価結果をプライオリティリストと比較したところ、イミノクタジン酢酸塩、マンネブなど7種の農薬については、スコア値が過小評価されている可能性が考えられた。この推計法を汎用化するため、推計式の電子ファイル化を行った。利用者の利便性を考慮すると、基礎データ入力から結果表示までの一連の操作はリレーショナルデータベース上で管理する形式が適当と考えられたため、市販のデータベースソフトウェアを用いて神奈川県域の電子ファイルを試作し、処理の簡略化が実現できることを確認した。土地面積データを入れ替えれば、他県域への拡張が可能であると考えられる。

(3) 監視農薬選定のための農薬流出解析モデルの構築

H16年度は、1999(H11)~2002(H14)年の各年度のデータを用いて、同じ年度の河川中農薬濃度予測シミュレーションを行った。その結果、モデルシミュレーションにより河川水中濃度の時間変化の幅を予測することができた。除草剤チオベンカルブの結果では、実測値が予測値の幅の中にほぼ収まっており、シミュレーションの成功例を示すことができた。農薬濃度は、散布量・散布場所・散布時期(同一原体であっても商品によって異なる)や降雨などによって増減するが、シミュレーションはこれをほぼ忠実に予測していた。この理由は流域内の実使用量、散布時期などの推定値が正しかったことに加え、「Pesticide Manual」に記載の水溶解度、土壌吸着平衡定数、半減期の実測値を使用できたためと思われる。逆にこれらの値に、EPI Suite 等の何らかの方法によって得られた推定値を用いた場合は、シミュレーション予測の

誤差が大きくなると思われた。予測濃度に基づく農薬のランキングはおおむね観測結果と一致していた。

H17年度においては、過去の農薬出荷量と気象・水文データを用いて2005年度の予測を行った。河川中農薬濃度の予測値と実観測濃度を比較すると、実際には農薬は5、6月より検出されているのに予測では6、7月から農薬濃度が上昇する結果となった。これは実際の農薬散布が予想よりも早かったためと考えられた。一方、予測値において農薬が検出され始めた6月中旬以降、観測値は予測値の範囲内に収まっていた。このことから、農薬の散布時期を正確に設定することで、濃度レベル・ピーク検出時期ともにモデルシミュレーションにより予測可能であると考えられた。農薬が高頻度で検出される6、7月における濃度観測日の観測値の平均濃度と、同期間・同日における予測値の平均濃度を予測値の大きい順に並べ比較したところ、総じて予測値が観測値を下回った。これは予測による農薬出荷量が実際よりも過小評価されていることに起因しているものと推測された。また、予測値と観測値のランキングも良く一致しているとは言えず、農薬出荷量と農薬散布時期の将来予測法についてさらに改良を加える必要があると考えられた。

H18年度ではモデルの改良を行った。H17年度のモデルシミュレーション結果では、主に以下の2つの欠点があった。(1) 予測よりも早く農薬が観測されていた、(2) 農薬の種類に対する観測濃度と予測濃度のランキングの順位があまり一致していなかった。モデルの改良によって、(1)については、河川中での農薬検出開始時期に関する観測値と予測値のずれが大幅に減少した。この理由としては、作付け面積の小さい、早い時期に田植えの行われる水稻の生産もモデルに組み込んだためだと考えられた。また(2)については、農薬出荷量の予測方法を過去出荷量からの回帰分析による推定から指数平滑化による推定に変更した結果、予測値と観測値の濃度ランキングの一致の度合いが高まった。ただし、一致の程度は半分程度であり、農薬の将来予測法についてはさらなる改良を加える必要があると考えられた。

(4) 農薬類の分析方法の検討と実態調査

平成15年度の水質基準の見直しの際に水質管理目標設定項目に新たに追加された、ウレア系、スルホニルウレア系農薬および有機りん系農薬とそのオキシソンの合計20種の存在実態を平成16年度に調査した結果、原水および浄水ともにダイムロン(もしくはメチルダイムロ

ン)が最も高い濃度で検出された(最大値: 0.99 g/L)。原水ではイソフェンホス(検出率: 38%)、ダイアジノン(8.9%)、ジウロン(2%)が目標値の1%を超えて検出されたが、浄水ではジウロンのみが目標値の0.3%が検出され、その他の農薬類は0.1%未満であった。ジウロンは、水道原水からの検出率が高く、浄水からも低濃度ながら検出する頻度が高いことから、浄水処理により除去することが難しいと推測され、浄水工程において挙動に注意を払う必要の高い農薬の一つであることを明らかとした。有機りん系のオキシソンの体は、水道原水および浄水からの検出頻度および濃度は低いながら、検出することがあるため、健康影響を考慮して浄水工程において把握に努めることが重要であることが明らかとなった。

H17年度は、MPP、MPPスルホキシド、MPPスルホン、MPPオキシソン、MPPオキシソンスルホキシド及びMPPオキシソンスルホンについて、LC/MSおよびGC/MSによる分析方法を確立した。H18年度は、水質管理目標設定項目に含まれる有機りん系農薬のピリダフェンチオン、ベンズリド、メチダチオン、アニロホス、ジメトエート、マラチオン、フェントエート、ジスルフォトンおよびピペロホス9種についてLC/MS法による分析方法を確立し、これまでに提示されていたGC/MS法に加えて分析方法の選択肢を増やした。さらに、水質管理目標設定項目に含まれていない有機りん系農薬のシアノホス、ピリミホスメチル、ジクロフェンチオン、クロルピリホスメチル、プロバホス、モノクロトホス、テトラクロルピンホスおよびホスチアゼート8種についてGC/MS法およびLC/MS法による分析方法を確立し、有機りん系農薬の分析方法の充実を図った。

(5) 有機りん系農薬の塩素処理における挙動とコリンエステラーゼ(ChE)阻害活性評価
塩素存在下における有機りん系農薬の挙動を検討し、オキシソンの生成の有無を明確にし、定性分析法を確立した。オキシソンの標準物質の入手が可能な農薬については、定量分析法を確立し、総農薬評価手法としてオキシソンの存在量を原体にあわせて評価することを提案した。有機りん系農薬のひとつであるフェンチオン(MPP)では、環境中で速やかにMPPスルホキシドに変化すること、塩素存在下ではMPPスルホキシドおよびMPPスルホンの酸化物が生成するとともに、MPPを含む3種のそれぞれのオキシソン体を生成することを明らかとした。環境中でMPPの他に、MPPスルホキシドおよびMPPスルホンの酸化物が検出される機構を明らか

とした。

また、コリンエステラーゼ (ChE) を用いた短時間で結果が得られ、容易な *in vitro* 評価系を構築し、有機りん系農薬のオキソン体および原体の ChE 阻害活性を指標とした生体影響評価法を確立した。P=O 構造を有する原体は、それ自体で ChE 阻害活性を示した。一方、P=S 構造を有する原体はほとんど ChE 阻害活性を示さなかった。しかし、それらのオキソン体は阻害活性を示した。中でも、含窒素複素環チオノリン酸エステル型のクロルピリホス、イソキサチオンおよびダイアジノンのオキソン体の ChE 阻害活性は高かった。同様の構造を有するクロルオイリホスメチル、ピリダフェンチオン、ピリミホスメチルなどについても、強い ChE 阻害活性が示唆される結果が得られ、ChE 阻害活性と構造に相関性が認められることを確認した。また、ChE 阻害活性の強弱にかかわらず、複数のオキソン体が共存すると相加的な複合影響が認められ、作用が同一の農薬に関しては個々の農薬の把握だけではなく、作用機構を考慮した総括評価も重要であることを明確にした。MPP については、MPP、MPP スルホキシドおよび MPP スルホンの酸化物は ChE 阻害活性を示さなかったが、オキソン体に関して MPP オキソン、MPP オキソンスルホキシド、MPP オキソンスルホンと酸化が進むに従い ChE 阻害活性が増強することを明らかとした。

(6) 塩素処理による有機りん系農薬のオキソン体への変換機構および塩素反応生成物の毒性評価

ダイアジノンの塩素反応性は、ダイアジノン濃度の影響は見られなかったことから、ダイアジノン濃度に対して 1 次であることがわかった。また、塩素濃度が同じ場合は pH については低いほど、塩素濃度については高いほど、反応は速やかであった。また、次亜塩素酸濃度と反応速度定数の関係から、反応は pH7.2 および 8.5 では中性反応が主であること、一方、pH5.9 では酸触媒反応の寄与が大きいことが示された。オキソン体への変換率は、ダイアジノン濃度、塩素濃度、pH によらず 72~82%であったことから、主たる反応生成物は、オキソン体であることがわかった。P=S 型有機りん系農薬 10 種と塩素の反応速度定数は、アミデート型、EPN、ジチオ型、チオノ型の順に高く、それぞれ $2.1 \times 10^4 \sim 7.8 \times 10^4$ 、 1.4×10^3 、 2.4×10^2 、 $4.1 \times 10 \sim 3.1 \times 10^2$ 1/M/s の範囲であった。オキソン体への変換率は、アミデート型を除く 8 種の場合、72~103%と高かったが、アミデート型については約 50%と低かった。このとき、ア

ミデート型 2 種については、オキソン体への変換と、P-O-アリール結合が切断されたことによるフェノール性化合物の生成が 50%ずつであることがわかった。オキソン体の塩素反応性は、塩素濃度 0.90~1.0 mg/L で検討したところ、24 時間後において、イソキサチオンオキソン、ダイアジノンオキソン、EPN オキシソンの 3 種は、塩素無添加の場合と比較して約 20~30%分解していた。一方、他の 7 種については、塩素無添加の場合と比較してほとんど変化していなかった。このことから、検討した 10 種のオキソンを、通常の塩素処理で想定される濃度で処理した場合、生成したオキソン体の約 60%以上が 24 時間後も残存することが明らかとなった。

ブタミホスおよびブタミホスオキソンは TA100 および YG1026 株に対して、5-メチル-2-ニトロフェノールは全ての株に対して、S9mix 添加・無添加のいずれの条件でも変異原性は認められなかった。一方、5-メチル-2-ニトロフェノールの塩素反応生成物である 4-クロロ-5-メチル-2-ニトロフェノールは、S9mix 添加条件において、TA100、YG1026 および YG1029 株に対し変異原性を示し、その強さはそれぞれ 1,200、1,400 および 7,600 rev./mg であった。これらの結果から、ブタミホスの塩素処理副生成物は S9mix および *o*-アセチルアミノ転移酵素によって活性化される塩基対置換型の変異原性を示すことが示唆された。

(7) 活性炭に吸着した有機りん系農薬の塩素処理による脱着と反応物の生成

H16 年度に確立した分析方法を用いて、H17 年度は塩素処理によりオキソン体を生成する農薬を PAC に吸着させた後に塩素処理を行い、その挙動を調べた結果、以下の知見が得られた。(1) 塩素処理後に農薬の原体ではなく、オキソン体が水相において検出された。PAC からの脱着と考えられた。(2) この脱着現象に対しては、PAC 表面に吸着している農薬原体がオキソン体化され、その後吸着サイトが塩素により酸化されてオキソン体の状態で脱着してくるというメカニズムが推定された。(3) 塩素処理により脱着したオキソン体は、時間が経つにつれて PAC に再吸着されるために次第に濃度が減少していった。

H18 年度においては、酸化処理によりさらに複雑な副生成物を生成する MPP について、検討を行った。PAC 吸着処理を伴わない単独の塩素処理によって、MPP は MPP スルホキシド、MPP オキソンスルホキシド、MPP オキソンスルホンの順に変化していることが示された。

次に、MPP を吸着をさせた処理水に対し塩素処理を行った。その結果、MPP の形では脱着せず、分解物(MPP スルホキシド、MPP オキシンスルホキシド、MPP オキシンスルホン)の状態で見つかった。ただし塩素処理だけの場合と異なり、MPP スルホキシドの状態での脱着は少なく、MPP スルホキシドよりも酸化状態が進んだ MPP オキシンスルホンが比較的短時間で検出された。さらに、塩素処理 5 分後に PAC あるいは塩素の除去を行い、その後の MPP およびその分解物の挙動について検討した。PAC を除去した場合、PAC を除去しなかった場合に比べて、MPP オキシンスルホキシド濃度の減少が遅かった。また、酸化状態が進んだ MPP オキシンスルホンが経時的に増加した。

一方、塩素を除去した場合、MPP オキシンスルホキシド濃度の減少が速やかであった。これらの結果から、一度脱着した MPP オキシンスルホキシドは、塩素によりさらに分解する割合が小さく、PAC に再度吸着していく割合が大きいたことが示唆された。このことは、H17 年度のオ

キシソン体と同様であった。

(8) 農薬類の処理性と実態調査結果との関連性の検討

塩素による農薬類分解性について文献調査したところ(茨城県企業局水質管理センター：塩素による農薬類分解性及び粉末活性炭による農薬類除去性の評価報告書、平成18年3月)、分解率の傾向から表-11のように分類された。GC/MS 測定農薬類は塩素でオキシソン体に変換する農薬など分解されやすい農薬と分解されない農薬に二極化した。一方、LC/MS 測定農薬類は塩素で分解されないものが約半数と多かった。

粉末活性炭(PAC)による農薬類除去性調査について、除去率の傾向から表-12のように分類した。殆どの農薬がPACで除去された。水への溶解度が250mg/Lを超える農薬、水/オクタノール分配係数が3(logPow)未満の農薬、分子量が260未満の農薬で、PACによる除去が難しい傾向が見られた。

塩素処理で分解されにくく、かつPAC処理で

表-11 塩素による分解率における調査対象農薬類の分類

処理の種類	大分類	添加農薬類濃度の影響	小分類	内容	例
塩素	A	影響無し	A-1	分解率 \geq 70%	モリネト
			A-2	70% $>$ 分解率 \geq 30%	ブプロピジン
			A-3	30% $>$ 分解率 \geq 0%	メフェソット
	B	影響有り	B-1	Σ 5における分解率 \geq 70%	トルクロホメチル
			B-2	70% $>$ Σ 5における分解率 \geq 30%	フラザスルホン
			B-3	30% $>$ Σ 5における分解率 \geq 0%	ナプロホキシド

表-12 PACによる除去率における調査対象農薬類の分類

処理の種類	大分類	PAC濃度の影響	小分類	内容	例
PAC	C	影響無し	C-1	除去率 \geq 70%	メフェソット
			C-2	70% $>$ 除去率 \geq 30%	無し
			C-3	30% $>$ 除去率 \geq 0%	メシロ
	D	影響有り	D-1	PAC 5mg/Lにおける除去率 \geq 70% (Σ 2.5)	モリネト
			D-2	70% $>$ PAC 5mg/Lにおける除去率 \geq 30% (Σ 2.5)	イプロカルフ
			D-3	30% $>$ PAC5mg/Lにおける除去率 \geq 0% (Σ 2.5)	ジメトト

も除去されにくいと分類された農薬について、GC/MS 測定農薬で 1 項目、LC/MS 測定農薬で 6 項目あった。これらのうち、3 項目が茨城県企業局の取水原水において検出指標値 0.01 以上で検出されたが、浄水では不検出であった。

農薬類の塩素処理性、PAC 処理性についての既存の情報と、農薬類実態調査結果の比較を行ったところ、PAC 除去されにくく、かつ、塩素処理により分解しにくい農薬は 7 種類(カルボフラン(カルボスルファン代謝物)およびベンフラカルブを 2 種と数える)であったが、そのうち、4 種類は浄水検出率 1%以上の農薬であった。また、PAC 除去はされやすいが、塩素処理により分解しにくい農薬 41 項目中では、17 種類が浄水検出率 1%以上の農薬であった。

PAC 除去されやすく塩素処理により分解されやすい 38 農薬中では、浄水検出率 1%以上の農薬は 7 種類であったが、この分類には、塩素処理により速やかにオキソン体に変化する有機りん系農薬も含まれているため、オキソン体も含めた解析では項目数が変化する可能性があり、注意が必要であると考えられた。なお、オキソン体については、既存研究により活性炭処理性は高いと考えられるが、今後全国調査のデータを集計する際は、オキソン体の結果についても考察を行う必要がある。

E. 結論

(1) 農薬類の実態調査

平成 15 農薬年度から 3 ヶ年の農薬製剤総出荷量は、29.0 万 t、28.3 万 t、27.5 万 t とこれまでと同様の減少傾向を示し、また、平成 17 農薬年度における農薬原体出荷量は約 7 万 t であった。登録農薬原体数はこれまで増加傾向を示していたが、平成 15 年の 556 種をピークに減少し、平成 18 年 9 月現在 529 種であった。

全国 11 水道事業体の農薬実態調査において検出された農薬は、原水では平成 16 年が最も多く 98 種、平成 18 年が最も少なく 74 種、浄水では平成 18 年が最も多く 48 種、平成 16 年が最も少なく 31 種で、原水の約半分程度の農薬が浄水でも検出されていた。検出率は原水では概ね 8%、浄水では概ね 2%程度であり、検出される農薬の大半は 101 農薬であった。Σ 値については、河川水及び原水では Σ 値が 1 を超えた事例が 2 度あったが、浄水では最大 0.2 であった。全体の傾向として、河川水および原水における Σ 値は、年次の経過にともなって高くまる傾向を示したが、浄水における Σ 値は、年次の経過にともなって低くなる傾向を示した。

101 農薬を対象に、検出率と最大個別農薬評価値を用いて、監視農薬プライオリティーの考えに基づきスコアリングによる評価を試みたところ、監視の必要性が高い農薬としてピロキロン、プロモプチド、イプロベンホス、メフェナセット、プレチラクロール、カフェンストール、フェノブカルブ、トリシクラゾール、2,4-D、ベンタゾンが該当した。また、これらの農薬以外にも、浄水処理過程において分解物に変化して検出されている農薬(特に MPP)についても、分解物を考慮して監視を行う必要があると考えられた。一方、今後監視の必要性が特に低いと考えられる農薬としては、ピペロホス、ピリプロキシフェン、プロピコナゾールなど 9 農薬が該当した。

(2) モデル地域を対象とした監視農薬プライオリティーリストの妥当性の検討

- ① 対象農薬は、水道法の第一～第三群農薬及び化学物質管理促進法の指定化学物質のうち農薬であるもの、計 249 種とする。
- ② 農薬の散布環境を「水田型」と「畑地型」の二種のモデル環境に当てはめる。
- ③ 製剤の出荷量、施用方法及び作付面積等の情報から流域別散布量を算出する。
- ④ 流域別散布量に fugacity model level II を適用し、大気、水及び土壌中の三媒体中の農薬存在量を算出し、水中に存在する農薬量を流出量とみなす。
- ⑤ 畑地型の農薬流出は、降水量 1mm 以上の降雨時に発生するとみなす。
- ⑥ 分解過程として水中における微生物分解のみを考慮する。
- ⑦ 流出計算に使用する土壌吸着定数は、イオン性農薬については有機炭素吸着定数、イオン性農薬以外の農薬についてはオクタノール/水分配係数から推定する。
- ⑧ 指標値として、流域別流出量及び ADI で重み付けした流出量である流出リスク指標 (RRI 値) を「3-4 月」、「5-6 月」、「7-8 月」及び「9-11 月」の 4 期にわたり算出する。

算出する 2 種の指標値は、農薬の流出負荷の寄与の推定に利用できると考えられる。指標値の算出に必要な基礎データと推計式は、神奈川県域について電子ファイル化し、他県域についても拡張可能であることを確認した。

(3) 監視農薬選定のための農薬流出解析モデルの構築

構築したモデルは、1999 (H11)～2002 (H14) 年の各年度のデータを用いて、同じ年度の河川中農薬濃度予測シミュレーションを行う場合には、流域内の実使用量、散布時期などの推定

値が正しかったことに加え、「Pesticide Manual」に記載の水溶解度、土壌吸着平衡定数、半減期の実測値を使用できたことから、河川水中濃度の時間変化の幅を予測することができた。一方、過去の農薬出荷量と気象・水文データを用いて、2005年度の予測を、濃度レベル・ピーク検出時期ともに行う場合には、農薬の散布時期を正確に設定する必要があることが示された。モデルに、作付け面積の小さい、早い時期に田植えの行われる水稻の生産を組み込み、また、農薬出荷量の予測方法を過去出荷量からの回帰分析による推定から指数平滑化による推定に変更することで、予測値と観測値の濃度ランキングの一致の度合いが高まった。

(4) 農薬類の分析方法の検討と実態調査

ウレア系、スルホニルウレア系農薬および有機りん系農薬とそのオキシソンの合計 20 種の存在実態を調査した結果、原水および浄水ともにダイムロン(もしくはメチルダイムロン)が最も高い濃度で検出された。原水ではイソフェンホス、ダイアジノン、ジウロンが目標値の 1%を超えて検出されたが、浄水ではジウロンのみが目標値の 0.3%が検出された。有機りん系のオキシソン体は、水道原水および浄水からの検出頻度および濃度は低いながら、検出することがあるため、健康影響を考慮して浄水工程において把握に努めることが重要であることが明らかとなった。

第一群、二群、三群に指定されている有機りん系農薬について、GC/MS 法および LC/MS 法による分析法を確立し、有機りん系農薬の分析方法の充実を図った。

(5) 有機りん系農薬の塩素処理における挙動とコリンエステラーゼ(ChE)阻害活性評価

塩素存在下における有機りん系農薬の挙動を検討し、オキシソンの生成の有無を明確にした。特に MPP については、環境中で速やかに MPP スルホキシドに変化すること、塩素存在下では MPP スルホキシドおよび MPP スルホンの酸化物が生成するとともに、MPP を含む 3 種のそれぞれのオキシソン体を生成することを明らかとした。

コリンエステラーゼ(ChE)を用いた短時間で結果が得られ、容易な *in vitro* 評価系を構築し、有機りん系農薬のオキシソン体および原体の ChE 阻害活性を指標とした生体影響評価法を確立した。P=O 構造を有する原体は、それ自体で ChE 阻害活性を示した。一方、P=S 構造を有する原体はほとんど ChE 阻害活性を示さなかったが、それらのオキシソン体は阻害活性を示した。中でも、含窒素複素環チオノリン酸エステ

ル型のオキシソン体の ChE 阻害活性は高かった。また、ChE 阻害活性の強弱にかかわらず、複数のオキシソン体が共存すると相加的な複合影響が認められ、作用が同一の農薬に関しては個々の農薬の把握だけではなく、作用機構を考慮した総括評価も重要であることを明確にした。MPP とその分解物のオキシソン体の ChE 阻害活性は、MPP オキシソン、MPP オキシソンスルホキシド、MPP オキシソンスルホンと、酸化が進んだ順に高かった。

(6) 塩素処理による有機りん系農薬のオキシソン体への変換機構および塩素反応生成物の毒性評価

P=S 結合を有する有機りん系農薬 10 種について検討したところ、物質やグループによって反応性に違いがあるものの、いずれの物質についても、塩素処理によって速やかに反応することがわかった。このとき、アミデート型以外のは、そのほとんどがオキシソン体へと変換していること、アミデート型については、オキシソン体への変換とフェノール性化合物の生成が同程度で生じることがわかった。また、オキシソン体の塩素反応性は、イソキサチオン、EPN、ダイアジノンは塩素と反応するものの、その速度は、元の農薬よりは非常に遅いこと、残り 7 種については塩素反応性が非常に低いことが示された。これらの結果から、今回検討した有機りん系農薬は、浄水過程の塩素濃度では速やかに反応し、ほとんどはオキシソン体に変換すること、そして生成したオキシソン体は 24 時間後もほとんど分解せず、他の浄水過程において除去が行われない場合、原水中の濃度が概ねオキシソン体濃度として維持されたまま、水道末端まで到達する可能性があることが示された。また、オキシソン体以外の塩素処理反応生成物が認められたアミデート型のうちブタミホスについて、塩素処理反応生成物の変異原性を検討したところ、フェノール性化合物の塩素化物には、S9 mix 存在下で変異原性を示すことがわかった。

(7) 活性炭に吸着した有機りん系農薬の塩素処理による脱着と反応物の生成

P=S 型有機りん系農薬について、PAC 処理後に塩素処理を行ったところ、PAC からの脱着により水相からオキシソン体が検出され検出された。この脱着現象は、PAC 表面に吸着している農薬原体がオキシソン体化され、その後吸着サイトが塩素により酸化されてオキシソン体の状態で脱着してくるというメカニズムが推定された。また、塩素処理により脱着したオキシソン体は、時間が経つにつれて PAC に再吸着され、次