

表 11 相模川水系における遺伝子検出法を用いた原虫調査

	採水場所	採水日	検水量 (L)	クリプトスポリジウム			ジアルジア		
				検鏡法 (個)	遺伝子検出法		検鏡法 (個)	遺伝子検出法	
					(個相当)	(コピー)		(個相当)	(コピー)
相模川 本川	相模川座架依橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.11.20	5	0	ND	ND	0	ND	ND
支川	鳩川さくら橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.11.20	5	0	0.51	9,200	0	ND	ND
	中津川第一鮎津橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	1	ND	ND
		2014.8.21	5	0	0.83	15,000	0	ND	ND
		2014.11.20	5	3	13	240,000	0	ND	ND
		2015.1.22	5	1	8.9	160,000	4	ND	ND
		2015.2.17	5	3	39	700,000	0	ND	ND
	小鮎川第二鮎津橋	2014.5.29	5	0	0.061	1,100	0	ND	ND
		2014.8.21	5	0	0.32	5,700	0	ND	ND
		2014.11.20	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.12.17*	10	8	7.8	140,000	1	ND	ND
		2015.1.22	5	4	11	200,000	0	ND	ND
		2015.2.17	5	7	0.12	2,200	0	ND	ND
	貫抜川境橋	2014.5.29	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.11.20	2.5	0	0.27	4,900	1	ND	ND
	玉川酒井橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.11.20	5	0	0.72	13,000	0	ND	ND
	永池川平泉橋	2014.5.29	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.8.21	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND
		2014.11.20	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND
	相模川 本川	寒川取水堰	2014.4.21*	10	2	2.2	40,000	0	ND
2014.5.29			5	0	ND	ND	0	ND	ND
2014.7.14*			10	0	0.78	14,000	0	ND	ND
2014.8.21			5	0	ND	ND	0	ND	ND
2014.10.20*			10	0	3.1	56,000	0	ND	ND
2014.11.20			5	0	ND	ND	0	ND	ND
畜舎下流	蟹淵排水路	2014.12.17*	10	188	3.6	65,000	13	ND	ND
		2015.1.22	2.5	55	2.2	39,000	19	ND	ND
		2015.2.17	2.5	42	1.8	32,000	0	ND	ND

\*印は検鏡法と遺伝子法の試料を採水時から別々に分けた。無印は免疫磁性体粒子法による分離後に試料を分けた。「ND」は検出限界未満のことで、対象の遺伝子が増幅しなかったことを示す。

表 12 表 11 において検出されたクリプトスポリジウムの遺伝子型

採水日	鳩川さくら橋	中津川第一鮎津橋	小鮎川第二鮎津橋	貫抜川境橋	玉川酒井橋	寒川取水堰	蟹淵排水路
2014.4.21						<i>C. suis</i>	
2014.5.29			<i>C. andersoni</i>				
2014.7.14						<i>C. suis</i>	
2014.8.21		<i>C. suis</i>	<i>C. sp. ①</i>				
2014.10.20						<i>C. suis</i>	
2014.11.20	<i>C. sp. ②</i>	<i>C. suis</i>		<i>C. sp. ②</i>	<i>C. sp. ③</i>		
2014.12.17			<i>C. suis</i>				<i>C. suis</i>
2015.1.13						<i>C. suis</i>	
2015.1.22		<i>C. suis</i>	<i>C. suis</i>				<i>C. suis</i>
2015.2.17		<i>C. suis</i>	<i>C. suis</i>				<i>C. suis</i>

※ *C. sp. ①* : ヘビから分離 *C. sp. ②* : カモから分離 *C. sp. ③* : 上海の下水から分離

表 13 X 浄水場の通常運転時の不活化効果

		計算条件			計算結果		
		水温 5.8°C			対象	クリプトス ポリジウム	ジアルジア
		溶存 O <sub>3</sub> (mg/L)	HDT (min.)	C* (mg/L)			
					$k_{10}$	0.068124	1.571291
接 触 槽	流入水	N.D.	---	---	-log(I/I <sub>0</sub> )	---	---
	1 段目出口	N.D.	4	0.000		---	0.00
	2 段目出口	0.05	4	0.025		---	0.13
	3 段目出口	0.11	4	0.055		0.01	0.25
	滞留槽出口	0.09	10	0.090		0.06	0.63
合計		---	---	---		0.07	1.01

表 14 X 浄水場のオゾン注入強化時の不活化効果

		計算条件			計算結果		
		水温 5.4°C			対象	クリプトス ポリジウム	ジアルジア
		溶存 O <sub>3</sub> (mg/L)	HDT (min.)	C* (mg/L)			
					$k_{10}$	0.065633	1.526999
接 触 槽	流入水	N.D.	---	---	-log(I/I <sub>0</sub> )	---	---
	1 段目出口	0.32	4	0.160		---	0.51
	2 段目出口	0.60	4	0.300		0.07	0.72
	3 段目出口	1.01	4	0.505		0.12	0.91
	滞留槽出口	0.89	10	0.890		0.37	1.51
合計		---	---	---		0.56	3.65

表 15 X 浄水場の過去のオゾン注入強化時における不活化効果

		計算条件			計算結果		
		水温 5°C			対象	クリプトス ポリジウム	ジアルジア
		溶存 O <sub>3</sub> (mg/L)	HDT (min.)	C* (mg/L)			
					$k_{10}$	0.063234	1.483956
接 触 槽	流入水	N.D.	---	---	-log(I/I <sub>0</sub> )	---	---
	1 段目出口	N.D.	4	0.000		---	0.00
	2 段目出口	0.13	4	0.065		---	0.28
	3 段目出口	0.25	4	0.125		0.03	0.43
	滞留槽出口	0.21	10	0.210		0.12	0.91
合計		---	---	---		0.15	1.62

注 採水は平成 25 年 2 月 21 日。オゾン注入率目標値 0.7mg/L で制御している。

表 16 Y 浄水場の過去の不活化効果（冬季）

		計算条件			計算結果		
		水温 5°C			対象	クリプトス ポリジウム	ジアルジア
		溶存 O <sub>3</sub> (mg/L)	HDT (min.)	C* (mg/L)			
					<i>k<sub>10</sub></i>	0.063234	1.483956
接 触 槽	流入水	N.D.	---	---	-log(I/I <sub>0</sub> )	---	---
	1 段目出口	N.D.	4	0.000		---	0.00
	2 段目出口	0.01	4	0.005		---	0.03
	3 段目出口	0.07	4	0.035		0.01	0.17
	滞留槽出口	0.05	7	0.050		0.02	0.34
合計		---	---	---	0.03	0.54	

注 採水は平成 21 年 2 月 19 日。

表 17 Y 浄水場の過去の不活化効果（夏季）

		計算条件			計算結果		
		水温 28°C			対象	クリプトス ポリジウム	ジアルジア
		溶存 O <sub>3</sub> (mg/L)	HDT (min.)	C* (mg/L)			
					<i>k<sub>10</sub></i>	0.538137	7.681560
接 触 槽	流入水	N.D.	---	---	-log(I/I <sub>0</sub> )	---	---
	1 段目出口	N.D.	4	0.000		---	0.00
	2 段目出口	0.02	4	0.010		---	0.23
	3 段目出口	0.06	4	0.030		0.06	0.49
	滞留槽出口	0.02	7	0.020		0.07	0.54
合計		---	---	---	0.13	1.26	

注 採水は平成 21 年 8 月 28 日。

表 18 水道蛇口による集団感染（疑い含む）

Cryptosporidium			
Month / year	Location / country	Est. cases	Susp. cause
Aug 2001	Nuernberg / Germany	201	Potentially tap water during field exercise among military recruits
Aug-Nov 2004	Bergen / Norway	133	Additive during large giardiasis outbreak Public rinking water supply contaminated by sewage or animal waste
Sep 2005	Western Turkey	191	following heavy rainfall Cyclospora co-infection
Sep-Dec 2005	North-west Wales	218	Public water supply (the absence of effective treatment to remove Cryptosporidium oocysts at the water treatment works)
Feb 2007	City and county of Galway / Ireland	182	Public water supply using Lough Corrib (a large lake) Heavy precipitation of histic proportions and the water source reaching the highest level on record
Nov 2010	Ostersund / Sweden	10000	Contaminated water supply

Giardia			
Month / year	Location / country	Est. cases	Susp. cause
May-Sep 2004	Ohio / USA	3-1450	Sewage contaminated groundwater
Aug-Oct 2004	Bergen / Norway	2500	Leaking sewage pipes and insufficient water treatment
Oct 2005	Izmir / Turkey	196	Faecal contamination in public water supply

Toxoplasma			
Month / year	Location / country	Est. cases	Susp. cause
Aug 2004-Jul 2005	Coimbatore City / India	249	T. gondii (ocular) / probably contaminated supplying water after heavy rainfall

Baldursson S, Karanis P. Waterborne transmission of protozoan parasites: review of worldwide outbreaks - an update 2004-2010. Water Res. 2011 Dec 15;45(20):6603-14.  
 より、100 人を超える、かつ、蛇口あるいは水道が疑われるものを抜粋

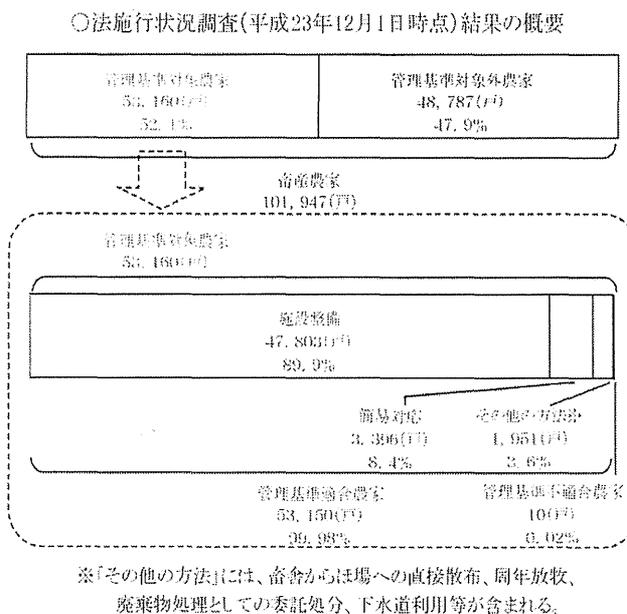


図 23 家畜排せつ物法の施行状況 (http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kankyotaisakut\_mondai/04\_zyokyo/index.html より)

表 19 全国 30 箇所の原水検査 (H23, 24 年度、当該研究)

試料No.	クリプトスポリジウム			ジアルジア		
	顕微鏡 (oocysts/5L)	qPCR (oocysts/5L)	RT-LAMP (Tt値, min)	顕微鏡 (cysts/5L)	qPCR (cysts/5L)	LAMP (Tt値, min)
1	5	0.32	47	-	-	-
2	1	-	-	-	-	-
3	1	0.15	33	-	-	-
4	-	0.36	39	-	0.28	39
5	2	-	-	-	2.2	-
6	2	0.02	33	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	2	-	-	1	-	-
9	2	1.1	27	3	-	-
10	2	-	-	-	-	-
11	10	-	-	1	14	55
12	222	0.11	33	5	-	-
13	2	0.89	30	3	11	37
14	-	-	-	-	3.8	39
15	1	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	-	1.1	31	-	0.82	53
19	-	3.2	29	5	0.97	39
20	-	-	-	3	3.2	57
21	23	1.3	39	2	-	-
22	-	1.2	30	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-
27	33	6	33	-	-	-
28	1	3.4	29	3	-	-
29	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-

表 20 水道クリプト等検出対応一覧

(厚生労働省水道課調べ、<http://www.env.go.jp/council/09water/y090-34/ref02.pdf> より)

年度	件数	都道府県 市町村	種別	浄水処理	長期的対応	備 考
平成8年度	1	埼玉県 越生町	上水道	急速ろ過処理	膜ろ過施設設置	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 住民 14,000 人のうち 8,800 人が感染
平成9年度	2	鳥取県 鳥取市	簡易水道	塩素処理のみ	上水道事業に併合	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		兵庫県 山崎町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成10年度	2	福井県 永平寺町	簡易水道	急速ろ過処理	浄水処理管理強化	原水及び浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		兵庫県 夢前町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成11年度	1	山形県 朝日村	上水道	塩素処理のみ	広域用水供給事業から受水	浄水からクリプトスポリジウム及びジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成12年度	3	青森県 三戸町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		沖縄県 名護市	小規模 水道	簡易ろ過及び 塩素処理	上水道事業に併合	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		岩手県 平泉町	簡易水道	塩素処理のみ	水源変更、急速ろ過施設設 置	浄水からジアルジア検出。 感染症患者なし。
平成13年度	5	愛媛県 今治市	上水道	塩素処理のみ	当該水源は使用中止	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		岩手県 釜石市	簡易水道	急速ろ過処理	浄水処理管理強化	原水及び浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		兵庫県 山崎町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		鹿児島県 財部町	上水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置予定	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		愛媛県 北条市	上水道	急速ろ過、活 性炭処理	ろ材入替、浄水処理管理強 化を予定	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成14年度	1	山形県 新庄市	簡易水道	塩素処理のみ	応急対策として膜処理装置 設置、長期的には上水道事 業と統合予定	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成15年度	2	大分県 別府市	上水道	塩素処理のみ	当該水源は使用中止	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		山形県 米沢市	小規模 水道	塩素処理のみ	応急対策として膜ろ過施設 設置、長期的には水源変更	浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成16年度	1	兵庫県 宝塚市	上水道	急速ろ過処理	安全確認途の間飲用制限、 浄水処理管理強化を実施	原水及び浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成17年度	0	該当なし				
平成18年度	1	大阪府 能勢町	簡易水道	急速ろ過	濁度計を設置し常時濁度管 理を徹底	原水及び浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成19年度	2	富山県 富山市	簡易水道	塩素処理のみ	上水道事業に併合	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		富山県 高岡市	簡易水道	急速ろ過（濁 度管理不可）	紫外線処理施設設置予定	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成20年度	1	山形県 村山市	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成21年度	0	該当なし				
平成22年度	2	富山県 南砺市	専用水道	塩素処理のみ	紫外線処理施設の設置ある いは隣接簡易水道への切り 替え	原水からジアルジア検出。 感染症患者なし。
		千葉県 成田市	小規模貯 水水道	—	貯水槽を更新	給水栓水からクリプトスポリジウム及びジアルジア を検出。小規模貯水水道の利用者 43 人のうち 28 人が体調不良、1 人がジアルジアに感染
平成23年度	1	長野県 伊那市	簡易水道	急速ろ過		原水及び浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成24年度	1	群馬県	用水供給	急速ろ過		浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
計	26					

※ 原水からクリプトスポリジウム等が検出された場合で「対策指針」に基づく対策が講じられていない施設の事例を含む

- かつて、ろ過なし、消毒なしで、コレラ流行などあった  
↓
- ろ過導入、一般細菌数を下げた（病原体汚染を減らした）  
↓
- 塩素消毒で、細菌ウイルスをほぼ不活化した  
↓
- 濁度基準、紫外線照射や膜ろ過で、耐塩素性病原微生物を対策しつつある

図 24 水道の微生物対策の歴史的経緯

表 21 集団感染事例の感染者数を 1 人未満に抑えるのに必要なバリア

	事例		
	越生町	スウェーデン	ミルウォーキー
発症者数(人数)	8,812	27,000	400,000
同、対数表記(Log)	3.9	4.4	5.6
発症者を 1 人未満に抑えるために、 求められる除去性能(Log)	>3.9	>4.4	>5.6
患者が 10 日で集積したとする場合(Log)	>2.9	>3.4	>4.6

## Yoshihiko Matsui

差出人: Karl Linden <Karl.Linden@colorado.edu>  
送信日時: 2016年4月18日月曜日 21:36  
宛先: Sobsey, Mark D.; Cunliffe, David (Health);  
Ana.Maria.de.Roda.Husman@rivm.nl; eridir@nus.edu.sg;  
john.fawell@johnfawell.co.uk; paul.hunter@uea.ac.uk; asami@nipg.go.jp;  
matsui@eng.hokudai.ac.jp; matsui@coral.plala.or.jp;  
ohanian.edward@epa.gov; michele.giddings@hc-sc.gc.ca; snyders2  
@email.arizona.edu; Medema, Gertjan; Philip Callan; Joe Brown;  
WOO\_Chee\_Hoe@pub.gov.sg; Masaki SAGEHASHI; Joesph Cotruvo; Kumiko  
Oguma; Oshida.Phil@epa.gov; choon\_nam\_ong@nuhs.edu.sg  
C C: McKEOWN, Rory Moses; DE FRANCE, Jennifer  
件名: WHO Request to provide opinion and feedback on Literature Review  
methodology  
添付ファイル: WHO LRV Review of work to date 4-2016.pdf; Tables from GDWQ4ed for  
Revision.pdf; Questions for WHO Experts on Lit review.docx; 無題の添付ファイル  
00062.txt

Dear WHO Drinking Water Quality Experts

As you know the WHO is looking toward updating the 4th edition GDWQ Tables 7.7 (Reductions of bacteria, viruses and protozoa achieved by water treatment technologies at drinking-water treatment plants for large communities) and 7.8 (Reductions of bacteria, viruses and protozoa achieved by household water treatment technologies) as well as A5.1-5.4 (Treatment performance for naturally occurring chemicals for which guideline values have been established; Treatment performance for chemicals from industrial sources and human dwellings for which guideline values have been established; Treatment performance for chemicals from agricultural activities for which guidelines have been established; and Treatment performance for pesticides used in water for public health for which guideline values have been established). Initial steps have been made toward updating the treatment tables by Japan NIPH and Singapore PUB/NUS and this initial work has brought up a number of interesting questions that WHO has to address in the final development of this information. Thank you for your willingness to work with WHO to create a relevant product outcome for use worldwide.

Attached to this package is the following information

- 1) Existing tables 7.7, 7.8, A5.1-A5.4 from 4th edition of GDWQ
- 2) Powerpoint slides summarizing the work done to date on the literature review update
- 3) Set of questions for you to respond to (word document to send back to me when done)

WHO is hosting an intern this coming summer to work on collecting literature and to be most effective, a clear directive is needed on methods to use for database searching and compiling of literature and the data contained in those literature.

I need your help and opinion to make this work as relevant as possible. Attached are some ideas and points to consider in the document Questions for WHO Experts on Lit Review. Please spend some time responding to each of the items noted in the Questions column after reading through the rest of this letter. Fill in your responses in the right hand side column. There are 22 individual questions.

General thoughts. Some of the points that came up in the previous reviews include:

A. Proper determination of the LRVs will depend upon professional judgment. Once information is gathered it is essential that expert peer-reviewers weigh in on LRVs based on all the available evidence. Datasets are rarely so clear and judgments need to be made weighing multiple factors of experimental conditions, microbe state, bench vs pilot, care in experimental details, calculation of CT, microbial data set robustness, uncertainty analysis, etc.

B. The WHO LRVs must provide a conservative one-stop shop for users. It should be for those that will not have ability/expertise to adapt their treatments to reflect optimum conditions.

a. Example: Chlorination effectiveness at higher pH is conservative vs providing specifics of chlorine at different pH values and using a lower CT at lower pH values.

b. Example: UV doses for LP UV are conservative when use of MP UV could provide better inactivation but dose calculations are complex.

C. One possibility is to only use very high quality publications. Need to be able to judge these as high quality. They need to have the complete information on treatment conditions and analysis of microbes. We could find these very few quality pubs and rely on them most heavily for their data on LRVs. Use other papers as reference points but don't be afraid to throw them out based on technical grounds.

The attached set of questions attached is focused on how we perform the literature review and the types of data that are gathered. In future correspondences, we would like to engage you in how we interpret the data gathered into an understandable and scientifically justifiable format.

Thanks for your help and contribution. I will compile the information you provide and use it to develop the final guidance for the conduct of the literature review and data collection, in preparation for generating the revised and updated tables from these data.

In the attached file, please fill in your responses to each question in as long or short of a response you are able. Please try and opinion on each question. Most of them require fairly short responses.

Provide additional information and references at the bottom of the form, as needed.

Please respond in one week, by Monday April 25, 2016

I am happy to field any questions as you review these materials. Please send along to me at karl.linden@colorado.edu

If you need some more time due to travel or vacation, then just let me know so I will wait for your responses.

Thanks and Best Regards,

Karl Linden

平成 25～27 年度厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）  
分担研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究  
－化学物質・農薬分科会－

研究代表者	松井 佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	浅見 真理	国立保健医療科学院 生活環境研究部 水管理研究領域
	西村 哲治	帝京平成大学 薬学部薬学科
研究協力者	相澤 貴子	(公財) 水道技術研究センター
	渡部 祐介・田中 宏憲	千葉県水道局 水質センター調査課
	井上 剛	福岡県南広域水道企業団 施設部浄水場水質センター
	江崎 智昭	神戸市水道局 事業部水質試験所
	鎌田 素之	関東学院大学 理工学部理工学科
	三枝 慎一郎	広島市水道局 技術部水質管理課
	桐山 秀樹	奈良県水道局 広域水道センター 水質管理センター
	小坂 浩司	国立保健医療科学院 生活環境研究部 水管理研究領域
	佐藤 学	神奈川県衛生研究所 理化学部生活化学・放射能グループ
	川上 夏紀・中村 美早紀	茨城県企業局 水質管理センター
	西野 真之	八戸圏域水道企業団 水質管理課
	三浦 晃一	仙台市水道局 浄水部水質検査課
	高橋 英司	新潟市水道局 技術部水質管理課
	河村 裕之	神奈川県内広域水道企業団 水質管理センター

研究要旨：

登録農薬原体数は平成 27 年 9 月現在 570 種類で、平成 16 農薬年度以降増加傾向にあり、平成 24 年 9 月から 37 原体増えている。10 年前と比べると除草剤は増加傾向にある。平成 26 農薬年度における農薬の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤：83,162t、殺菌剤：43,238t、殺虫殺菌剤：19,844t、除草剤：77,406t であった。登録農薬原体数が増えていることから FAMIC の農薬登録情報より 2007 年以降に我が国で新たに登録された農薬原体を抽出し 2009 年以降除草剤で、2013 年以降殺菌剤で、多くの新規農薬原体が登録されている。出荷量に関しては、除草剤であるプロスルホカルブとピラクロニルの出荷量が劇的に増えており、S-メトラクロール、テフリトリオンのお荷量も増加の伸びが大きい。殺菌剤ではイソシアニル、殺虫剤ではクロラントラニプロールのお荷量が伸びており、これらの農薬類に関して水道水源となる流域における使用状況を踏まえ、監視の必要性について検討する必要がある。出荷量が多く、増加傾向のある農薬原体（平成 26 農薬年度のお荷量が 50t 以上、平成 21 農薬年度比で 20%以上増加した農薬）として 13 農薬（ピラクロニル、プロパモカルブ塩酸塩、シアナジン、アラクロール、アトラジン、カーバムナトリウム塩、フェンメディファム、テブコナゾール、シハロホップブチル、ジラム、ピラゾレート、2,4-PA ジメチルアミン、プロマシル）が該当し、特に除草剤であるピラクロニルは平成 26 農薬年度のお荷量が 135t、平成 21 農薬年度比で 8 倍以上にお荷量が増えている。殺虫剤であるクロラントラニプロールは平成 21 農薬年度に販売が開始され、平成 26 農薬年度のお荷量が 44 t と急速に普及した浸透性殺虫剤である。

農薬の物性および毒性等のトレンドを明らかにするため昭和 62 年～平成 25 年度までの農薬製剤出荷量と各農薬製剤の農薬原体含有率から農薬原体出荷量を算出し、物性情報

との関係について考察した。出荷されている農薬の Kow が低い、すなわち水に溶解しやすい農薬の割合が増える傾向にあり、特に、除草剤でその傾向が顕著であり、殺菌剤でも Kow の低い農薬の割合が増えている。出荷されている農薬類全体では調査対象期間において ADI 別出荷量は大きく変化していないが、殺虫剤、殺菌剤では ADI が高い農薬の出荷量が減少し、ADI が低い農薬の割合が増加している。除草剤では ADI が高い農薬の割合が増えている。また、農薬製剤に含まれる農薬原体数に関しては、殺虫剤、殺菌剤、殺虫殺菌剤は 1 もしくは 2 種の農薬原体を含む農薬製剤が主であるが、除草剤は 3、4 種類の農薬原体を含む製剤の数が増加しており、より多機能な除草剤が増えていることが示唆された。

平成 25～27 年度は全国 14 水道事業体（八戸圏域水道企業団、仙台市、茨城県、千葉県、東京都、埼玉県、神奈川県、神奈川県内広域水道企業団、新潟市、奈良県、大阪市、神戸市、広島市、福岡県南広域水道企業団）で実施された農薬実態調査結果を集計し、検出された農薬についてとりまとめた。河川水で 74 種、原水 101 種、浄水 60 種の農薬が検出された。監視農薬のカテゴリーでは河川水では対象農薬リスト掲載農薬（以下対象農薬）が 54 種、原水では 72 種、浄水では 42 種が該当し、農薬の用途別では除草剤が最も多く、河川水で 38 種、原水は 51 種、浄水は 30 種であった。検出指標値に関しては最大で河川水が 0.63、原水が 0.76、浄水が 0.14 であった。

平成 25～27 年度は原水では、検出最大濃度が  $1\mu\text{g/L}$  を超えた農薬は 19 種類（プロモブチド、チウラム、ハロスルフロンメチル、グリホサート、ピラゾスルフロンエチル、モリネート、ベンタゾン、ピロキロン、ダイムロン、ジノテフラン、シメトリン、メトミノストロビン、アミノメチルリン酸（AMPA）、プレチラクロール、イソキサチオンオキシソン、フルトラニル、イマゾスルフロン、イプロベンホス（IBP）、クミルロン）であり、このうちメトミノストロビン、クミルロン、MCPA は農薬分類の見直しで対象農薬に加わった農薬である。

浄水では、検出最大濃度が  $0.2\mu\text{g/L}$  を超えた農薬が 14 種類（プロモブチド、ダラボン、アミノメチルリン酸、ベンタゾン、メトミノストロビン、ピロキロン、フェニトロチオン、ブタクロール、プレチラクロール、ピラゾスルフロンエチル、ピラクロニル、プロモブチドデプロモ、フルトラニル、ジノテフラン）であり、メトミノストロビン、ブタクロール、ピラゾスルフロンエチル、ピラクロニル、クミルロンは新たに対象農薬に加えられた農薬であった。

水稻適用農薬であるテフリルトリオンは、他の農薬と比べ高い濃度で検出されており、加えて ADI から算出した目標値（ $2\mu\text{g/L}$ ）を用いると他の農薬と比べてもかなり高い個別農薬評価値を示している。また、河川水、原水だけでなく、活性炭処理水等の工程水からも原水と同程度の濃度レベルで検出されており、通常の粉末活性炭の添加量では十分に除去されないことが示された。また、最近の調査では、浄水からテフリルトリオンは検出されなかった。

テフリルトリンを塩素処理した結果、分子式として  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClO}_6\text{S}$  を持つ物質が生成することが示唆され、この物質は農薬評価書にテフリルトリオンの分解物 B として報告のある 2-chloro-4-methyl-3-[(tetrahydro furan-2-yl-methoxy) methyl] benzoic acid（以下分解物 B）であった。テフリルトリオンは水田で使用される 4 月後半から 6 月にかけて、他の農薬と比べても比較的高い濃度で検出され、ADI が低いことから個別農薬評価値が高く、水道水源における監視の必要性が特に高い事が示された。また、テフリルトリオンは水環境中で分解し、分解物 B を生成するが、その量が僅かであり、浄水処理の塩素処理によってほぼ全てが分解物 B に変化することが確認された。加えて、通常の粉末活性炭処理ではテフリルトリオンの十分な除去は期待できず、塩素処理によって生成した分解物 B が一定の濃度で蛇口水から検出されることが確認された。

全国を10地域及び都道府県に分けて、検出可能性指標値に基づいて、検出のおそれのある農薬を地域または都道府県ごとに選定し、地域スケールによる有効性の違いを検討した。その結果、地域別に傾向が異なり、地域別に分類した方が、検出率が高いことが明らかとなった。また、検出率は農薬の測定回数と相関性があることが明らかとなった。また、基準改正後の農薬測定結果を用いて都道府県別の農薬測定リストを検証した結果、リストに掲載された農薬の多くが実際に検出されており、その妥当性が示された。

アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム、チアメトキサム、ジノテフラン、クロチアニジンの塩素処理生成物抽出物のPC12細胞に対する結果では、細胞致死作用を及ぼす恐れはみられなかった。一方、神経系に分化したPC12細胞に対する結果では、ジノテフランおよびクロチアニジンの原体及び塩素処理生成物抽出物においては、一部の曝露条件で細胞致死毒性を示す恐れが示された。テフリルトリオンとメソトリオン及びそれらの塩素処理生成抽出物は、細胞致死毒性、細胞膜傷害による致死毒性を示すことはないと判定された。

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行ない、水源の情報収集や事故防止対策を図るべき物質として、ヘキサメチレンテトラミン、臭化物等の消毒副生成物前駆物質に加え、シクロヘキシルアミン、3,5-ジメチルピラゾール、フェノール類、硫酸アミド等塩素との反応性が高く、分解物や異臭の原因となる物質、塩素酸・過塩素酸などの陰イオン、界面活性剤・油等活性炭に吸着しやすい物質が、浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

水中の化学物質の検出状況を調査したところ、水道水の水質基準項目に関して浄水で、ヒ素、フッ素、ホウ素、塩素酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸で、検出濃度と基準値の比の中央値が1/10を超えており、ホウ素については1を超えている値がある。水質管理目標設定項目については、ウランと抱水クロラルにおいて検出濃度と目標値の比の中央値が1/10を超えており、ウランについては目標値を超えている場合がある。要検討項目については、環境水において、モリブデン、エピクロロヒドリン、塩化ビニルにおいて検出濃度と目標値の比の中央値が1/10を超えており、注意が必要である。また、仮の評価値を用いた評価では、4点であるもののヒドラジンにおいて検出濃度が仮の評価値に近い地点があった。

ヘキサメチレンテトラミンの最大濃度は、検出濃度と仮の評価値の比が1以上を示しており、検出濃度が高い場合がある物質であった。トリメチルアミンについても検出事例があった。

PRTR対象物質については、あくまでも仮の評価値との比であるが、1,2-エポキシプロパン（酸化プロピレン）の検出濃度と仮の評価値の比が高く75%値が1を超えていた。また、アクリロニトリル、コバルトについても検出濃度と仮の評価値の比が1/10を超える場合があった。

#### A. 研究目的

水道水源で使用される化学物質・農薬の状況を把握し、水道の水質管理の向上に資するため、実態調査を実施し、検出傾向の解析を行った。特に水源となる流域に開放的に使用される化学物質として量が多い農薬について重点的に解析を行う。

水田使用の農薬と非水田使用の農薬の出荷量を算出し、それぞれの出荷量に基づく検出

可能性を表す指標を作成するとともに、より効率的な監視農薬の選定方法を検討した。

また、近年の使用量の増加しているネオニコチノイド系農薬やトリケトン農薬について、実態調査に関する検討、実態調査、浄水処理性に関する検討、様々な反応生成物を含むバイオアッセイ手法に関する検討を行った。

農薬以外の化学物質については、過去の事故事例等の情報収集を行い、検出状況に関し

で検討を行うと共に、化学物質の管理のあり方について提案を行う。

## B. 研究方法

### 1) 農薬の使用量推移等に関する検討

我が国における農薬使用実態に関する統計情報は（社）日本植物防疫協会が出版する農薬要覧にまとめられている。これまで農薬要覧の発刊後、記載されている都道府県別農薬製剤出荷量と各農薬製剤の原体含有率から都道府県別の農薬原体出荷量の算出を行い、水道水源における監視農薬の選定の基礎資料を作成してきた。

農薬要覧に記載されている農薬製剤別都道府県別出荷数量と登録農薬情報（農薬製剤に含まれる農薬原体の種類と割合）から農薬原体別都道府県別出荷量を算出した。

また、昭和62年～平成26年度までの農薬製剤出荷量と各農薬製剤の農薬原体含有率から農薬原体出荷量を算出し、物性情報との関係について考察した。具体的には、農薬要覧で原体出荷量を算出できた608農薬原体に関して、調査期間において年間10t以上の出荷量があった農薬を抽出し、NIHSが公開しているADIに関するデータベースもしくは厚生労働省が示している水道における目標値から逆算ADIが明らかになった336農薬原体について物性情報をUSEPAが公開しているEPISuiteを用いて物性情報を算出した。これらの農薬に関して、出荷量とADI、Kow、生分解の変化について調査した。

### 2) 農薬類実態調査結果の解析

分科会及び協力の14水道事業体の実態調査結果から農薬検出濃度、検出頻度及び検出指標値（Σ値）の集計を行った。

### 3) 各水道事業体における農薬実態調査の解析

農薬類の測定結果について、各地域での使用状況、土地利用状況、用途、天候等により検出状況の考察を行った。

### 4) 水道統計を用いた農薬の経年的検出状況

農薬の経年的な検出状況を把握するために、出荷量以外に、平成21～23年度の水道統計を用いて、農薬類の検出状況を解析した。値の精査が必要と考えられた場合は、電話等により聞き取りを行った。

### 5) 用途別出荷量、分解性等による検出可能性に関する検討

各農薬の検出可能性指標値の算定には、農薬出荷量、目標値GV、降水量及びスコア値を用い、水田用とそれ以外（以下、畑地農薬という）に分けて以下のとおり算定した。

・水田農薬の検出可能性指標値 (ton / (μg/L) / km<sup>3</sup>) = 水田農薬出荷量 (ton) × 10 (スコア Y + スコア Z - 6) ÷ GV (μg/L) ÷ 降水量 (km<sup>3</sup>)

・畑地農薬の検出可能性指標値 (ton / (μg/L) / km<sup>3</sup>) = 畑地農薬出荷量 (ton) ÷ GV (μg/L) ÷ 降水量 (km<sup>3</sup>)

農薬出荷量及び降水量は、流域を考慮した地域単位（全10地域）または都道府県単位で設定した。農薬の検出実績はH19～H22年度（4ヶ年）の水道統計（水質編）13)-16)及び厚生労働科学研究・農薬分科会における収集データ（旧2群、旧3群の測定結果）によった。

また、測定農薬を選定するための検出可能性指標値を用いて、河川流域を考慮した全国の10地域または都道府県ごとに検出のおそれのある農薬を抽出し、地域スケールによる有効性の違いを検討した。また、基準改正後の農薬測定結果を用いて、都道府県別リストの有効性を評価した。

### 6) 新規農薬の実態調査と浄水処理性に関する検討

神奈川県河川流域11ヶ所を対象に、ネオニコチノイド系農薬の実態調査を行い、変動等に関する考察を行った。

### 7) 新規農薬の実態調査

神奈川県主要な水源である相模川流域の10地点において、年20回ネオニコチノイド系農薬等の実態調査を行った。

### 8) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

ネオニコチノイド系殺虫剤であるアセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム、チアメトキサム、ジノテフラン、クロチアニジンについて、ラット副腎髄質褐色腫から単離して株化されたPC12細胞を用いて、細胞影響評価を行った。

### 9) 水質事故原因物質に関する検討

規制項目以外の化学物質等について、水質事故事例などの収集を行い、水質事故の原因

となった化学物質の特性等について考察を行った。

## C. 研究結果及びD. 考察

### 1) 農薬の使用量推移等に関する検討

我が国における農薬の製造量、出荷量は農林水産省が登録した各農薬メーカーからデータの提供を受け、(社)日本植物防疫協会が農薬要覧として年度毎に出版しているものが唯一の統計資料である。最新の農薬要覧 2015 に記載されている平成 26 農薬年度（平成 25 年 10 月～平成 26 年 9 月）における農薬製剤出荷量は 23.6 万 t であった。農薬の出荷量は平成元年以降、減少を続けてきたが、平成 25 農薬年度にはじめて増加に転じたが、平成 26 農薬年度とほぼ同量であった。平成 26 農薬年度における農薬の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤：83,162t、殺菌剤：43,238t、殺虫殺菌剤：19,844t、除草剤：77,406t であった。平成元年比で見ると、殺虫剤 46%、殺菌剤 44%、殺虫殺菌剤 33%、除草剤 52% であり、平成 16 農薬年度比では殺虫剤 80%、殺菌剤 70%、殺虫殺菌剤 68%、除草剤 110% となり、平成元年と比べると約 1/3～1/2 まで減少しているが、10 年前と比べると除草剤は増加傾向にある。

登録農薬原体数は平成 27 年 9 月現在 570 種類で、平成 16 農薬年度以降増加傾向にあり、平成 24 年 9 月から 37 原体増えている。平成元年以降の用途別農薬原体出荷量と登録農薬原体数の推移を図 1 に示す。登録農薬原体数が増えていることから FAMIC の農薬登録情報より 2007 年以降に我が国で新たに登録された農薬原体を抽出し、用途別に表 1 に示した。また、これらの農薬原体の平成 20 農薬年度～平成 26 農薬年度の出荷量の推移を用途別に図 2～4 に示す。2009 年以降除草剤で、2013 年以降殺菌剤で、多くの新規農薬原体が登録されていることが分かる。出荷量に関しては、除草剤であるプロスルホカルブとピラクロニルの出荷量が劇的に増えており、S-メトクロール、テフリルトリオンのお荷量も増加の伸びが大きい。殺菌剤ではイソチアニル、殺虫剤ではクロラントラニプロールのお荷量が伸びており、これらの農薬類に関して水道水源となる流域における使用状況を踏

まえ、監視の必要性について検討する必要がある。一方、2012 年以降 12 種類の農薬原体が失効している。失効農薬と失効日、過去 5 年出荷量を表 2 に示す。特に DDVP、ポリカーバメイトはかなり出荷量が多い農薬であったが失効している。これ以外の個別の農薬原体に関して、平成 26 農薬年度出荷量が 100t 以上あった農薬原体は 68 原体であったが、これには石灰窒素や消石灰等も含まれているおり、水道水源において農薬として監視すべき合成化学物質は 55 種類であった。中でも 1000t 以上と特に出荷量が多い農薬原体は D-D、クロルピクリン、ダゾメット、グリホサートカリウム塩、マンゼブ、グリホサートイソプロピルアミン塩の 6 種であり、これまでと大きく変わっていない。出荷量が多く、増加傾向のある農薬原体（平成 26 農薬年度のお荷量が 50t 以上、平成 21 農薬年度比で 20% 以上増加した農薬）として 13 農薬（ピラクロニル、プロパモカルブ塩酸塩、シアナジン、アラクロール、アトラジン、カーバムナトリウム塩、フェンメディファム、テブコナゾール、シハロホップチル、ジラム、ピラズレート、2,4-PA ジメチルアミン、プロマシル）が該当し、特に除草剤であるピラクロニルは平成 26 農薬年度のお荷量が 135t、平成 21 農薬年度比で 8 倍以上にお荷量が増えている。また、お荷量の増加が著しい農薬（平成 26 農薬年度のお荷量が 10t 以上、平成 21 農薬年度比でお荷量が倍増した農薬）として 12 農薬（クロラントラニプロール、ペンチオピラド、ピメトロジン、ピラクロニル、メタラキシル M、アミスルブロム、クロルメコート、テトラピオン、プロパモカルブ塩酸塩、エチプロール、カルブチレート、シアナジン）が該当し、特に殺虫剤であるクロラントラニプロールは平成 21 農薬年度に販売が開始され、平成 26 農薬年度のお荷量が 44 t と急速に普及した浸透性殺虫剤である。これ以外にも殺虫剤であるピメトロジン、殺菌剤であるプロパモカルブ塩酸塩、殺虫剤であるエチプロール、除草剤であるカルブチレート、シアナジンに関してはお荷量が増加していることから、今後のお荷動向や使用実績を注視する必要がある。また、お荷量の減少が著しい農

薬（5年前の平成21農薬年度の出荷量が10t以上、平成21農薬年度比で平成26農薬年度の出荷量が半分以下）として18農薬（メトラクロール、エチルチオメトン、ホサロン、DEP、ジクロシメット、レナシル、グリホサートアンモニウム塩、ピラゾスルフロリエチル、ブトルアリン、メタラキシル、DCBN、ベスロジン、シクロスルファミロン、クロメプロップ、IBP、メタアルデヒド、クレソキシムメチル、イミノクタジンアルベシル酸塩）が該当した。一例とし、メトラクロールは新しくメトラクロールSが登録されたことによりメトラクロールの出荷量が減少していた。

## 2) 農薬類実態調査結果の解析

平成25～27年度は全国14水道事業者（八戸圏域水道企業団、仙台市、茨城県、千葉県、東京都、埼玉県、神奈川県、神奈川県内広域水道企業団、新潟市、奈良県、大阪市、神戸市、広島市、福岡県南広域水道企業団）で実施された農薬実態調査結果を集計し、検出された農薬についてとりまとめた。各水道事業者の測定農薬はこれまでの測定実績に加えて、各流域での農薬の使用実績や出荷実績に基づき選定されている。

調査結果の概要を表3に示す。実態調査では、河川水で74種、原水101種、浄水60種の農薬が検出された。監視農薬のカテゴリーでは河川水では対象農薬リスト掲載農薬（以下対象農薬）が54種、原水では72種、浄水では42種が該当し、農薬の用途別では除草剤が最も多く、河川水で38種、原水は51種、浄水は30種であった。検出指標値に関しては最大で河川水が0.63、原水が0.76、浄水が0.14であった。これまでの実態調査における検出指標値の推移と平成25～27年の実態調査における検出指標値を図8、9に示す。

個別の農薬に関しては、平成25～27年度の実態調査における原水、浄水別の最大検出濃度上位農薬、最大個別農薬評価値上位農薬、積算検出濃度上位農薬、算個別農薬評価値上位農薬を表4～11示す。

原水では、検出最大濃度が1 $\mu$ g/Lを超えた農薬は19種類（プロモブチド、チウラム、ハロスルフロンメチル、グリホサート、ピラゾスルフロリエチル、モリネート、ベンタゾン、

ピロキロン、ダイムロン、ジノテフラン、シメトリン、メトミノストロビン、アミノメチルリン酸（AMPA）、プレチラクロール、イソキサチオンオキシロン、フルトラニル、イマゾスルフロロン、イプロベンホス（IBP）、クミルロン）が該当し、このうちメトミノストロビ、クミルロン、MCPAは農薬分類の見直しで対象農薬に加わった農薬である。これ以外にもブタクロールが新たに対象農薬に加わった農薬で上位にランクされた。個別農薬評価値では最大値が0.1以上を示した農薬が9種類（モリネート、テフリルトリオン、チウラム、イソキサチオンオキシロン、フェニトロチオン、フェンチオンスルホンオキシロン、フィプロニル、プロモブチド、カルボフラン（カルボスルファン代謝物））が該当した。上位にランクした農薬のうちMCPA、クミルロン、シアナジン、ピラクロニル、ピラゾスルフロリエチル、メトミノストロビは新たに対象農薬に加わった農薬である。積算検出濃度では、プロモブチド、ベンタゾン、ピロキロン、アミノメチルリン酸（AMPA）、モリネート、プレチラクロール、ダイムロン、イソプロチオラン（IPT）、シメトリン、メフェナセットが高い値を示した。積算検出濃度ではモリネート、テフリルトリオン、プロモブチド、カフェンストロール、フェニトロチオン、フィプロニル、ピロキロンが高い値を示した。

浄水では、検出最大濃度が0.2 $\mu$ g/Lを超えた農薬が14種類（プロモブチド、ダラポン、アミノメチルリン酸、ベンタゾン、メトミノストロビン、ピロキロン、フェニトロチオン、ブタクロール、プレチラクロール、ピラゾスルフロリエチル、ピラクロニル、プロモブチドデプロモ、フルトラニル、ジノテフラン）が該当し、メトミノストロビン、ブタクロール、ピラゾスルフロリエチル、ピラクロニル、クミルロンは新たに対象農薬に加えられた農薬である。個別農薬評価値が0.01を超えた農薬は13種類（フェニトロチオン、フェニトロチオンオキシロン、テフリルトリオン分解物、プロモブチド、ピラクロニル、カルボフラン、ダラポン、メトミノストロビン、カフェンストロール、ピロキロン、ブタクロール、フィプロニル）が該当し、ピラクロニル、メトミ

ノストロビン、ブタクロールが新たに対象農薬に加えられた農薬である。積算検出濃度ではプロモブチド、ベンタゾンが比較的高い値を示しており、積算個別農薬評価ではプロモブチド、フェニトロチオン、カフェンストロール、ピロキロン、ベンタゾンが比較的高い値を示した。

測定対象農薬が見直されて一定の時間が経過し、新たに対象農薬に加えられた農薬類が上位にランクされ、対象農薬の見直しの効果が認められるが、新しく登録され、出荷量も増えているテフリルトリオンは監視農薬の分類されていないが他の農薬と比べても原水におけるリスクが高いことが示された。

### 3)水道統計を用いた農薬の経年的検出状況

水道統計を用いて、全国の水道事業の農薬類の検出状況について、経年的な傾向について評価したところ、平成21～23年度の3ヶ年度については、年度によって大きな傾向の違いは認められなかった。複数年の結果を見ることで、農薬類が検出されている水道事業のうち、約1/3で毎年度農薬が検出されているが、その他は年度により必ずしも検出されていないことが分かった。検出された水道事業体が多かった農薬類は、この分科会と農薬の詳細データを提供した協力14事業体のデータとほぼ同様の検出農薬であったが、ベンタゾンはH21、H23の検出水道事業体数上位10位以内に入っていなかった。

### 4)新規農薬の実態調査とテフリルトリオンの検出実態

神奈川県内における農薬の検出数を図10に、亀甲橋における連続測定の場合の個別評価値の推移を図11に示した。神奈川県内の水稲適用の除草剤で近年出荷量が増加している農薬の一つであるテフリルトリオンの寄与が非常に多いことが分かる。農薬要覧2013（日本植物防疫協会）から算出した年間出荷量は54tであり、このうち神奈川県における出荷量は0.1tと非常に少ない。これらの結果を見ると、出荷量では新潟県、山形県、秋田県、岩手県での出荷量が多く、西日本では比較的出荷量が少なく、東日本の稲作が盛んな地域で出荷量が多い傾向が認められた。プロマシルは非農耕地適用の除草剤であり、農薬要覧

2013（日本植物防疫協会）から算出した年間出荷量は78tである。今回の調査から鶴見川流域においては降雨量と検出濃度に一定の関係が見られることから、河川敷や公園等での散布後の降雨の影響が考えられる。農薬要覧2013の都道府県別の出荷量では神奈川県における出荷量は比較的多いが、新潟県、群馬県、茨城県では調査の必要が高いと考える。プロマシルは比較的古い農薬であるため食品安全委員会が実施しているADIの審議や環境省が実施している水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の評価の対象となっていない。非農耕地適用のため使用用途が限定せれるが全国的に検出実態を把握して、対応を検討する必要があると考える。

平成27年度の成果として、これまでの農薬実態調査によって得られたテフリルトリオンの検出実態を図12に示す。テフリルトリオンは昨年度調査よりは検出濃度は低いものの、他の農薬と比べ高い濃度で検出されており、加えてADIから算出した目標値(2μg/L)を用いると他の農薬と比べてもかなり高い個別農薬評価値を示している。また、河川水、原水だけでなく、活性炭処理水等の工程水からも原水と同程度の濃度レベルで検出されており、通常の粉末活性炭の添加量では十分に除去されないことが示された。また、今年度の調査では、浄水からテフリルトリオンは検出されなかった。

テフリルトリオンの塩素処理性に関する結果、 $C_{14}H_{17}ClO_6S$ を持つ物質が生成することが示唆され、この物質は農薬評価書にテフリルトリオンの分解物Bとして報告のある2-chloro-4-methyl-3-[(tetrahydrofuran-2-yl)methoxy)methyl] benzoic acid（以下分解物B）であると推察された。分解物Bの標準品を入手できたことから、同様の分析条件で得られたMSスペクトルからテフリルトリオンを塩素処理することで分解物Bが生成されることが確認された。室内実験より、テフリルトリオンは塩素処理によりほぼ全てが分解物Bへ変化し、浄水中に存在することが推察された。

この結果に基づき、一部の水道事業体において浄水及び蛇口水中のテフリルトリオンおよび分解物Bの実態調査を行った。分解物B

の分析方法はテフリルトリオンと同様の前処理方法および LC/MS-MS による分析方法において、十分な回収率と定量性が確認されたことからテフリルトリオン及び他の農薬類との一斉分析を行い、定量した。関連する H27 年度における河川水、原水および浄水中のテフリルトリオンおよび分解物の B の調査結果を図 13 に示す。図 13 に示した通り、浄水中ではテフリルトリオンが原水及び河川水から検出される 5 月～6 月にかけて、原水中のテフリルトリオンとほぼ同じ濃度レベルで分解物 B が検出されていることが確認された。

今回の研究より、水稻適用農薬であるテフリルトリオンは水田で使用される 4 月後半から 6 月にかけて、他の農薬と比べても比較的高い濃度で検出され、ADI が低いことから個別農薬評価値が高く、水道水源における監視の必要性が特に高い事が示された。また、テフリルトリオンは水環境中で分解し、分解物 B を生成するが、その量が僅かであり、浄水処理の塩素処理によってほぼ全てが分解物 B に変化することが確認された。加えて、通常の粉末活性炭処理ではテフリルトリオンの十分な除去は期待できず、塩素処理によって生成した分解物 B が一定の濃度で蛇口水から検出されることが確認された。

このように登録からそれほど期間が経っていないにも関わらず、急速に普及する農薬が存在することから新規登録に農薬に関してはその動向を注視する必要がある。また、農薬登録の段階では塩素処理性についての評価は行われていないためテフリルトリオンの様に塩素処理により比較的安定で浄水中でも存在する物質に容易に変化することも示された。

#### 5) 相模川水系のネオニコチノイド系農薬等調査

相模川水系におけるネオニコチノイド系農薬等 10 物質 (アセタミプリド, イミダクロプリド, クロチアニジン, ジノテフラン, チアクロプリド, チアメトキサム, ニテンピラム, テブコナゾール, プロマシル, テフリルトリオン) の実態調査を行った。調査期間中、10 物質すべてが検出された。テブコナゾールは春季から夏季にかけては検出率が低く、検出されても低濃度であったが、秋季以降、冬季

に入ってから複数の河川で濃度が上昇した。テフリルトリオンは水道水の目標値に対して高い濃度で検出され、プロマシルは多くの採水地点で調査期間中継続して検出された。

塩素処理におけるネオニコチノイド農薬等の変化を図 14 に示す。ニテンピラム, テフリルトリオンはすみやか, プロマシルは緩やかに分解することが確認された。その他の 7 農薬は塩素処理の前後で濃度に大きな変化はみられなかった。

#### 6) 用途別出荷量, 分解性等による検出可能性に関する検討

水田農薬及び畑地農薬の検出可能性指標値と検出結果との関係を求め、水田, 畑地のそれぞれの検出可能性指標値に、検出有無の閾値を設け、測定基準値とした。検出効率 (「基準線以上の検出農薬数」÷「基準線以上の全農薬数」) は、地域版, 都道府県版ともに 84% (=70/83) で、両者に差はなかった。

さらに、検出可能性指標値に基づいて選定した対象農薬リスト掲載農薬類における地域ごとの測定対象農薬を求めた。120 項目の内、地域によっては半数以上が検出のおそれが低いことがわかった。各都道府県の測定対象農薬は最小 48 から最大 94 の範囲であり、さらに同一地域内であっても都道府県によって検出のおそれが高い農薬数は異なっていた。

都道府県において、検出可能性指標値の高い農薬が実際に検出されているかを確認するため、基準線以上の農薬数に対する「検出なし」の農薬数の割合 (非検出率) を都道府県ごとに算出した。このとき、基準線としては、各農薬を「検出あり」の県における最大値でプロットした検出可能性指標値と検出実績との関係図に対して、新たに検出効率が 100% となる基準線を設定した。

非検出率が 100%, すなわち、基準線以上の農薬がすべて非検出となっている県が 6 県あった (山梨, 富山, 福井, 山口, 愛媛, 熊本)。富山県では非検出率が 100% であるが、千葉県では非検出率が最小の 39% であった。富山県では、指標値が基準線以上であっても測定自体が実施されていない農薬もあったが、指標値が基準線以上の農薬の内、そのほとんどは測定実績があったが実際には検出されて

いなかった。

実際の都道府県別の検出率は、最大で62%（千葉県）にとどまり、多くの都道府県で検出率が50%を下回っていた。このうち、検出率が0%、すなわち、基準線以上の農薬がすべて非検出となっている県が6県あった（山梨、富山、福井、山口、愛媛、熊本）。

各地域または各都道府県において、検出可能性指標値の高い農薬が実際に検出されているかを確認するため、基準線以上で実際に測定された農薬数に対する「検出あり」の農薬数の割合（検出率）を地域及び都道府県ごとに算出した。このとき、基準線としては、各農薬を「検出あり」の地域または県における最大値でプロットした検出可能性指標値と検出実績との関係図に対して、検出効率（「基準線以上の検出農薬数」÷「基準線以上の全農薬数」）が100%となる基準線を設定した（図15）。

地域別の検出率は、最大で70%（関東）であり、半数の5地域で50%を超えている。一方、北陸や沖縄は30%を下回っており、地域によって検出率に差が生じている。

都道府県別の検出率は、最大で62%（千葉県）にとどまり、多くの都道府県で検出率が50%を下回っていた（図15）。このうち、検出率が0%、すなわち、基準線以上の農薬がすべて非検出となっている県が6県あった（山梨、富山、福井、山口、愛媛、熊本）。

図16に、地域別の検出率と測定回数との関係を示す。地域別では両者の間に相関がみられ（ $R=0.749$ ）、測定回数が多い地域ほど、検出率が高くなる傾向があった。

#### 7) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム、チアメトキサム、ジノテフラン、クロチアニジンの各原体の最大設定濃度の1mg/mL以下、およびそれぞれの3時間塩素処理生成物、6時間塩素処理生成物および24時間塩素処理生成物の抽出物濃度が1mg/mLに相当する濃度以下のいずれの濃度についても、本検討のPC12細胞に対する結果では、細胞致死作用を及ぼす恐れはみられなかった。一方、神経系に分化したPC12細胞に対する結果では、ジノテフランお

よびクロチアニジンの原体及び塩素処理生成物抽出物において、一部の曝露条件で細胞致死毒性を示す恐れが示された。

テフリルトリオンとメソトリオン及びそれらの塩素処理生成抽出物は、ミトコンドリアのエネルギー生成系に影響を及ぼして細胞致死毒性を及ぼす作用はないと判断した。さらに、細胞膜傷害により致死毒性を示すことはないかそのおそれは少ないと判断された。

#### 8) 水質事故事例、環境中の検出物質に関する検討

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行ない、水源の情報収集や事故防止対策を図るべき物質として、アミン系のヘキサメチレンテトラミン、塩素と反応して消毒副生成物を生成する臭化物等の消毒副生成物前駆物質に加え、アミン系のシクロヘキシルアミン、窒素環化合物の3,5-ジメチルピラゾール、フェノール類、硫酸アミド等塩素との反応性が高く、分解物や異臭の原因となる物質、塩素酸・過塩素酸などの陰イオン、界面活性剤・油等が挙がり、浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

化学物質の検出状況について検討したところ、1,2-エポキシプロパン（酸化プロピレン）、アクリロニトリル、ヘキサメチレンテトラミン、ヒドラジン等の検出濃度が仮の評価値に比べて高かった。化学物質の基礎情報と検出状況についてデータベースを作成し、インターネットで公表できるようにした。

## E. 結論

### 1) 農薬の使用量推移等に関する検討

農薬の出荷量はこれまで減少を続けてきたが、平成元年以降はじめて増加に転じた。平成元年比で見ると、殺虫剤46%、殺菌剤44%、殺虫殺菌剤34%、除草剤51%であり、前年比では殺虫剤1%、除草剤6%、全体では1%の増加となっている。登録農薬原体数は平成26年3月現在561種であり、増加傾向にある。親水性の除草剤の割合が増加していることなど、物性に着目した出荷量の傾向を把握した。

昭和62年～平成25年度までの農薬原体出荷量と、物性情報との関係について考察した

ところ、ADI 別出荷量は大きく変化していないが、殺虫剤、殺菌剤では ADI が低い農薬の割合が増加し、除草剤では ADI が高い農薬の割合が増えている。一方、Kow は低い、すなわち水に溶解しやすい農薬の割合が増えている傾向にあり、特に、除草剤でその傾向が顕著であり、殺菌剤でも Kow の低い農薬の割合が増えていることが分かった。

## 2) 農薬類実態調査結果の解析

分科会及び協力の 14 水道事業体の実態調査結果では、分解物、酸化物を含め合計 285 種類の農薬がモニタリングされ原水 83 種、浄水 34 種の農薬が検出された。測定農薬数は昨年度の 213 種類と比べ大幅に増加しているが、検出農薬数は昨年の原水 88 種、浄水 28 種と比べ大きく変化していなかった。

平成 26 年度の実態調査において、原水では、検出最大濃度が  $1\mu\text{g/L}$  を超えた農薬はプロモブチド、モリネート、グリホサート、ダイムロン、メコプロップ、ベンタゾン、プロベナゾール、シメトリン、プレチラクロール、イソキサチオンオキソン、ブタクロール、フルトラニル、イマゾスルフロン、アミノメチルリン酸の 14 農薬であった。

浄水では、検出最大濃度が  $0.1\mu\text{g/L}$  を超えた農薬はアミノメチルリン酸、プロモブチド、ベンタゾン、ダラポン(DPA)、ピロキロン、プレチラクロール、フルトラニル、テフリルトリオン、ピラクロニルの 9 農薬であった。個別農薬評価値が 0.01 を超えた農薬はテフリルトリオン、ピラクロニル、フィプロニルであった。

これまで実施されてきた農薬類実態調査結果をデータベース化し、検出されている農薬のトレンドについて検討した。2010~2014 年の実態調査における  $\Sigma$  値を評価したところ、原水における  $\Sigma$  値は年度によってばらつきがあるが、年度毎の平均値は 0.018~0.031 であり、増加傾向にあることが示された。

## 3) 各水道事業体における農薬実態調査の解析

地域により状況が異なるが、出荷量、水田やゴルフ場等の状況、散布情報、降雨との関連などに関連して農薬の濃度が高い時期にモニタリングが行われている場合が多かった。粉末活性炭の注入が行われることにより、浄

水の検出指標値が非常に低く抑えられていた。

4) 水道統計を用いた農薬の経年的検出状況  
水道統計を用いて、全国の水道事業の農薬類の検出状況について、経年的な傾向について評価したところ、農薬類が検出されている水道事業のうち、約 1/3 で毎年度農薬が検出されているが、その他は年度により必ずしも検出されていないことが分かった。

5) 全国を 10 地域及び都道府県に分けて、検出可能性指標値に基づいて、検出のおそれのある農薬を地域または都道府県ごとに選定した。その結果、都道府県別の測定農薬において、対象農薬リスト掲載農薬 120 項目の内、検出のおそれのある農薬数は 48 から 94 の範囲で、地域によって異なること、全ての農薬を測定する必要がないことが示された。

## 6) 神奈川県内における新規農薬の実態調査

神奈川県内の 11 河川で調査を実施したところ 30 種類の農薬が検出された。オリサストロビンが、11 河川および 4 回の採水のほぼすべてから検出され、検出率が 90% を超えた。テフリルトリオンの個別評価値への寄与が大きかった。

## 7) 新規農薬の実態調査と検出特性

相模川水系におけるネオニコチノイド系農薬等 10 物質(アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラム、テブコナゾール、ブロマシル、テフリルトリオン)の実態調査を行った。調査期間中、10 物質すべてが検出された。

## 8) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

神経系に分化した PC12 細胞に対する結果では、ジノテフランおよびクロチアニジンの原体及び塩素処理生成物抽出物において、一部の曝露条件で細胞致死毒性を示す恐れが示された。テフリルトリオンとメソトリオン及びそれらの塩素処理生成抽出物は、ミトコンドリアのエネルギー生成系に影響を及ぼして細胞致死毒性を及ぼす作用はないと判断された。

## 9) 水質事故原因物質に関する検討

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行ない、水源の情報収集や事故防止対策を図るべき物質として、へ

キサメチレンテトラミン，臭化物等の消毒副生成物前駆物質に加え，シクロヘキシルアミン，3,5-ジメチルピラゾール，フェノール類，硫酸アミド等塩素との反応性が高く，分解物や異臭の原因となる物質，塩素酸・過塩素酸などの陰イオン，界面活性剤・油等活性炭に吸着しやすい物質が，浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

化学物質の検出状況について検討したところ，1,2-エポキシプロパン（酸化プロピレン）等の検出濃度が仮の評価値に比べて高かった。化学物質の基礎情報と検出状況についてデータベースを作成し，インターネットで公表できるようにした。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 小坂浩司ら，水道統計を基にした水道事業者等における農薬類の測定計画の解析，土木学会論文集，Vol.69，No.7，363-374，2013.
- 2) 浅見真理．水質事故対応の現状．水道．2014; 59(4): 30-35. <査読無>
- 3) 浅見真理．水道水源汚染に注意すべき物質の管理について．水環境学会誌．38(3):84-88;2015. <査読無>
- 4) Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking, Environment International, 63, 114-120, 2014.
- 5) 浅見真理，松井佳彦．水道における化学物質・放射性物質の管理と制御．水環境学会誌．2016;39A(2):48-53. <査読無>

### 2. 学会発表

- 1) 鎌田素之，浅見真理，松井佳彦．水道における農薬検出のトレンド．平成26年度全国会議（水道研究発表会）．p.552-553. 名古屋．2014.
- 2) 佐藤 学，上村 仁，浅見真理，小坂浩司．神奈川県河川水におけるネオニコチノイ

- ド農薬等の実態調査， p.252，第51回全国衛生科学技術協議会年会講演集，大分．2014.
- 3) 佐藤 学，上村 仁，浅見真理，小坂浩司．相模川流域におけるネオニコチノイド系農薬等の実態調査， p.6. 第49回日本水環境学会年会講演集，2015.
  - 4) 久保明日香，川寄悦子，中田俊芳，井上莉沙，鎌田素之，須戸幹．新たな農薬類を対象とした水道水源などの残留実態調査． p.9. 第49回日本水環境学会年会講演集，2015.
  - 5) 井上莉沙，鎌田素之，久保明日香，川寄悦子．鶴見川における新たな農薬類の実態調査． P82，第49回日本水環境学会年会講演集，2015
  - 6) Asami M, Ohno K. Risk and crisis communication for emergencies in water management. 117-118. International Conference of Asian Environmental Chemistry (ISSN2189-0137). Bangkok, 2014.
  - 7) 成田健太郎，松井佳彦，鎌田素之，松下拓，白崎伸隆，地域特性を反映した全国の農薬測定リストの作成，平成26年度全国会議（水道研究発表会）， p.562-563，2014.
  - 8) 佐藤 学，上村 仁，小坂浩司，浅見真理，鎌田 素之，松井 佳彦．神奈川県内の河川水で検出されたネオニコチノイド系農薬等の浄水処理における挙動． p.212-213 第52回全国衛生化学技術協議会年会講演集．2015.12.3-4;静岡.
  - 9) 久保明日香，川寄悦子，中田俊芳，太田晃一，鎌田素之，須戸幹．水道水源における新たな監視対象農薬に関する検討． p.448. 第50回日本水環境学会年会講演集，2016.

### 3. 著書

なし

## G. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

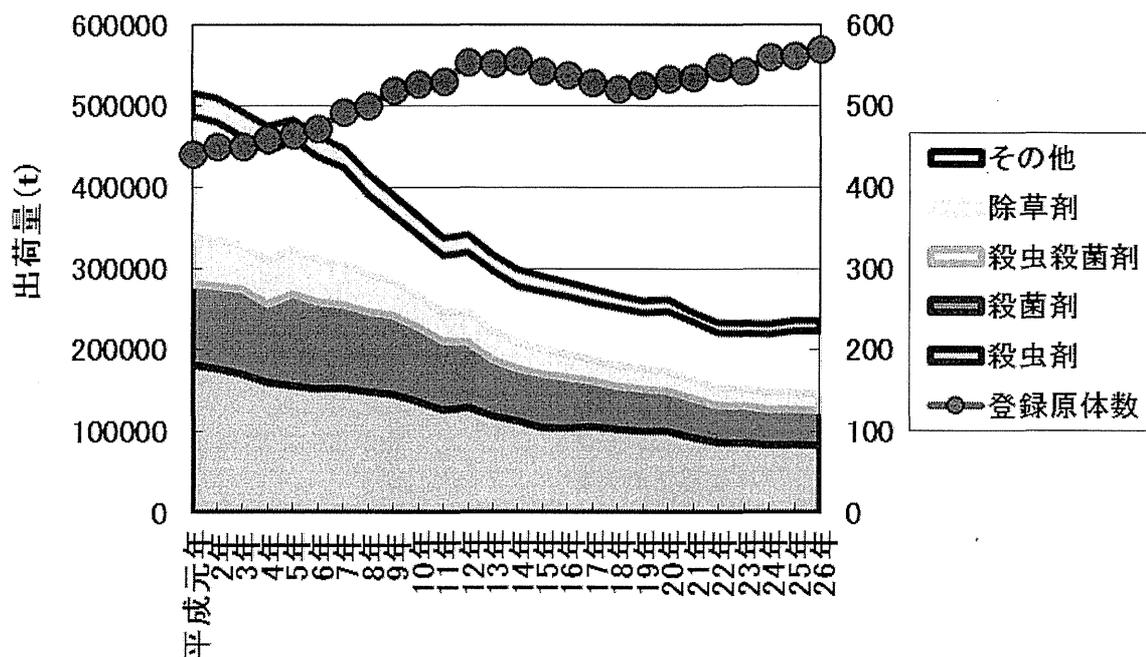


図1 農薬出荷量と登録原体数の推移

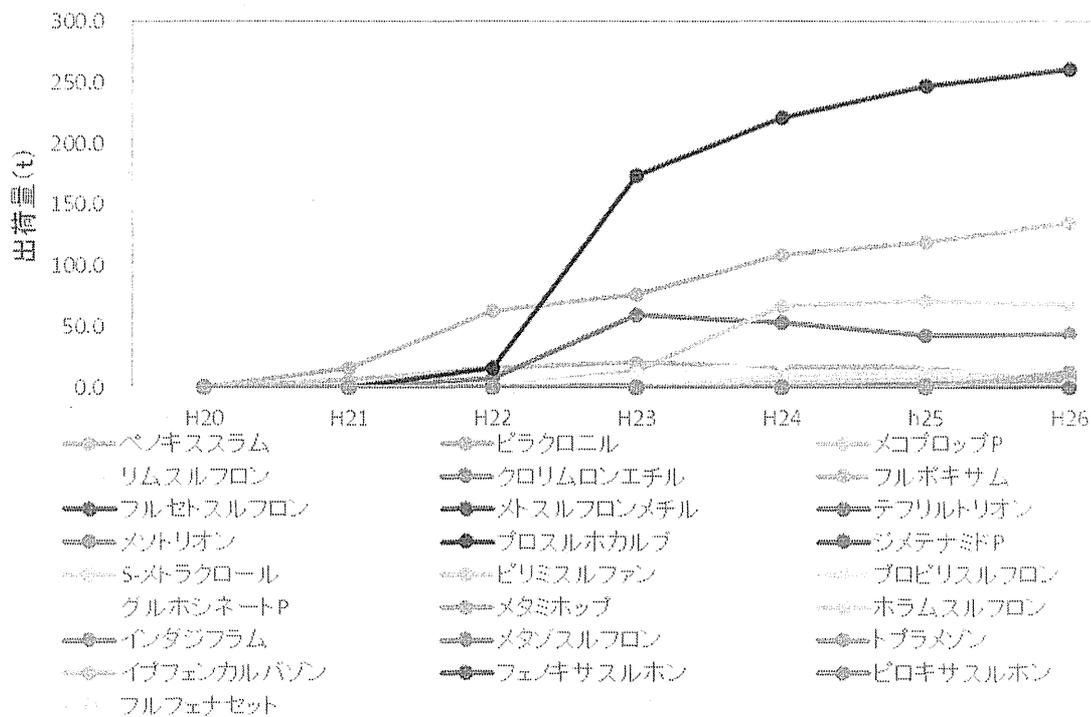


図2 新規登録除草剤の出荷量の推移