

平成 29 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）
 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
 分担研究報告書

化学物質・農薬に関する研究 - 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科
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
研究協力者	相澤 貴子	(公財)水道技術研究センター
	鎌田 素之	関東学院大学 理工学部理工学科
	関川 慎也	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
	浅見 真紀	茨城県企業局 水質管理センター
	水野 俊彦	千葉県水道局 水質センター調査課
	笠原 典秀	神奈川県内広域水道企業団 水質管理センター
	高橋 英司	新潟市水道局 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
	江崎 智昭	神戸市水道局 事業部水質試験所
	友永 裕一郎	広島市水道局 技術部水質管理課
	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
	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
	成田 健太郎	株式会社NJS 東部支社 東京総合事務所 水道部

研究要旨：

水道水質に関する農薬類，化学物質の管理向上に資するため，実態調査及び情報収集を行った．最新の農薬要覧 2017 に記載されている平成 28 農薬年度（平成 27 年 10 月～平成 28 年 9 月）における農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年と同様の数値であった．農薬出荷量は 1980 年代以降，減少を続けている．平成 28 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：73381t（前年比 4%減），殺菌剤：41753t（前年と同数），殺虫殺菌剤：18001t（前年比 6%減），除草剤：83001t（前年比 5%増）であり全体では前年より 4%減となっている．平成元年比では，殺虫剤 40%、殺菌剤 42%、殺虫殺菌剤 30%、除草剤 56%で，全体では 44%，10 年間の平成 18 農薬年度比では，殺虫剤 71%、殺菌剤 80%，殺虫殺菌剤 68%、除草剤 118%で，全体では 85%となっており，除草剤のみが出荷量が増加に転じているが，全体としては減少傾向に変化見られない．登録農薬原体数は新たに 8 化合物が追加され，平成 28 年 9 月現在 579 種類で，平成 16 農薬年度以降増加傾向にある．登録農薬製剤数は平成 28 年 9 月現在，殺虫剤：1088，殺菌剤：885，殺虫殺菌剤：498，除草剤：1515，合計：4314 となっており，平成元年比で 69%，平成 16 農薬年度比で 96%と減少している．内訳を見ると，殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であり，除草剤に関しては登録製剤数が増加している．

農薬実態調査は研究協力者である全国 10 水道事業者（八戸圏域水道企業団，仙台市，茨城県，千葉県，神奈川県内広域水道企業団，新潟市，奈良県，神戸市，広島市，福岡県南広域水道企業団）及び神奈川衛研において実施された農薬の測定結果をとりまとめた．

平成 29 年度の実態調査の結果，原水では 112 種類，浄水では 38 種の農薬が検出された．検出された農薬を用途別に見ると原水，浄水共に除草剤が最も多く，約半分を占めている．監視農薬のカテゴリー別に見ると，対象リスト農薬掲載農薬（以下対象農薬）が原水では

71種、浄水では22種が検出されており、原水では対象農薬の約6割が検出されている。それ以外のカテゴリーでは原水はその他農薬が17種、未分類農薬が12種、浄水でもその他農薬が5種、未分類農薬が3種検出されている。

平成29年度実態調査における検出指標値とこれまでの実態調査における検出指標値の推移を示した。平成29年度実態調査における検出指標値の最大値は、原水が1.15、浄水が0.054であった。例えば、原水2010～2015年の検出指標値の平均値は0.027であるが、2016年における平均値は0.041、2017における平均値は0.042と上昇傾向にある。また、検出指標値の最高値も2014年以降、上昇傾向にある。これはテフリルトリオンやイプフェンカルバゾンといった目標値が低い農薬を適切にモニタリングできた成果と考えられる。

個別の農薬に関しては、平成29年度の実態調査における原水、浄水の最大検出濃度上位農薬では、検出最高濃度上位20農薬がいずれも1 μ g/Lを超過し、昨年度の調査の9農薬と比べて大幅に増加した。検出最高濃度の高かった農薬の分類内訳は対象農薬が15農薬、その他農薬が3種、除外農薬が1種、分解物が1種であった。個別農薬評価値に関しては表4に示す通り、キノクラミン、テフリルトリオン、ベノミル、モリネート、ピロキロン、の5農薬が0.1以上を示した。個別農薬評価値が高かった農薬はイプフェンカルバゾンを除いて全て対象農薬であり、用途は16種が除草剤であり除草剤の寄与が高い事が分かる。また、積算値で見るとテフリルトリオン、キノクラミン、プロモブチド、イプフェンカルバゾン、ベンタゾンが1以上の値を示し、他の農薬と比べて高い事が分かる。個別農薬評価値に関しては最大値だけでなく、積算値でもイプフェンカルバゾンが上位にランクされる結果となった。浄水では検出最大濃度が1 μ g/Lを超えた農薬はプロモブチド、ピロキロン、アミノメチルリン酸の3農薬であった。アミノメチルリン酸は除草剤グリホサートの分解物であり、原水においても検出され、上位にランクされていることから今後監視の必要性が高い農薬の一つと考えられる。検出最高濃度の高かった農薬の分類内訳は対象農薬が13種、要検討農薬が1種、その他農薬が3種と分解物が2種であった。個別農薬評価値に関しては、最大値が0.01を超過した農薬に11種が該当した。この中でイプフェンカルバゾンは本年度より本格的に調査を実施した農薬であるが、原水同様、浄水でも検出され個別農薬評価値が上位にランクされた。

本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが、テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち、特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。また、アミノメチルリン酸のように農薬の分解物が上位にランクされることから水環境中における分解物の情報収集とモニタリングの必要性について今後検討する必要がある。

一般家庭等における111の給水栓水のニッケル濃度の実態調査では、滞留水の初流100mLにおいて管理目標値(0.02 mg/L以下)を超過した箇所は22件みられたが、5L以上の水を流した流水では管理目標値をほぼ満足していた。給水栓水の連続採水調査結果についてニッケルが浸出される給水栓を対象に、一晚以上経過した連続採水を行い、ニッケル濃度の挙動を調査したところ、100 mLから徐々に濃度が低下することが確認された。また、連続的に100 mLずつ採水した場合、場所により若干傾向は異なったが、500 mL以上の放流を行えば管理値目標値及び水質基準値を下回ることが示唆された。滞留水の鉛については、基準値を超過している箇所が32件見られたが、流水については全て基準値未満であった。

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。

また、近年の使用量の増加している農薬について、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を行った。

農薬以外の化学物質については、過去の事例等の情報収集を行い、検出状況に関して検討を行った。

また、WHO 飲料水水質ガイドラインの見直しに伴い、ガイドライン値の変更が予想されるニッケルについて実態を把握するため、給水栓におけるニッケルの実際の濃度の状況について実態調査を行った。特に初流(滞留)水と流水の違いについて検討を行った。

B. 研究方法

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

水道水質に関する農薬類、化学物質の管理向上に資するため、実態調査及び情報収集を行った。

2) 農薬類実態調査結果の解析

全国 10 水道事業者(八戸圏域水道企業団、仙台市、茨城県、千葉県、神奈川県内広域水道企業団、新潟市、奈良県、神戸市、広島市、福岡県南広域水道企業団)及び神奈川衛研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それぞれの事業者の判断により選定されている。分科会及び協力の水道事業者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) 各事業者による報告

それぞれの団体において実施した測定結果などについて検出状況を示し、流域の性質、出荷量、流量等について考察を行った。

4) 農薬分解物のモニタリング

神奈川県内の複数の河川においてフィプロニル(FIP)とその分解物ある FIP+O と FIP-O、ピラゾレートと DTP のモニタリングを行い、分解物のモニタリングの必要性について検討した。

5) 不検出農薬原因推定と測定指標値の改良

新農薬リストに掲載されたものの実際には不検出であった原因を推定するとともに、分

類見直しに用いられた測定指標値を改良し、農薬リストに記載されている農薬の検出のおそれを再評価した。

6) 直接注入 - LC/MS/MS 法による農薬類の一斉分析法の検討と水道水源河川の実態調査
要検討農薬類、その他農薬類を中心とした幅広い種類の農薬について、直接注入 - LC/MS/MS 法による農薬類の一斉分析法の検討を行った。また神奈川県内の水道水源となる河川及び、それらを原水とする水道水の実態調査を行った。対象農薬リスト掲載農薬類、要検討農薬類、その他の農薬類、除外農薬類に、メソトリオンやイプフェンカルバゾン、テフリルトリオン代謝物 B 等動向が注目される農薬類を加えた 210 農薬について、LC/MS/MS による一斉分析を検討した。

7) 実施した給水栓におけるニッケルの実態調査とその解析方法の概要を記すと共に、給水栓中のニッケルの検出量の動向を調べるために行った補足実験の概要について述べる。調査では、当院の職員及び研修生、家族等から全国各地の一般家庭、事業所に採水依頼を行い、各地の給水栓における検体を収集した。試料は 1 箇所の給水栓ごとに 2 通りの条件で採取することとした。

依頼の結果、全国各地の計 111 箇所の給水栓から検体を収集することができた。得られた検体は、採水条件に応じて及びとし、これら計 216 検体に対して測定を行った。採水依頼に際し、採水地点、採水箇所、給水栓の種類、設置年数、メーカー・型式、採水日、供給元の浄水場(可能であれば水温、pH)の 9(7)項目の情報を収集した。このうち、水温及び pH については、一般家庭での測定が困難であることから、測定可能である場合のみ記入をお願いすることとした。

調査結果について、以下の観点から解析を行った。

- (1) 高濃度のニッケルが検出される検体があるか
- (2) 検出濃度と設置年数との間に相関性があるか
- (3) 検出濃度が高い給水栓には何らかの共通点や傾向が見られるか

この 3 点について検討し、ニッケルの溶出

状況を調査した。

また、滞留水から順次水を流していくことにより、検出されるニッケルの量は減少していくものと予想される。このことから、給水栓内におけるニッケルの挙動を調査するために、(1)流速、(2)流量の2つの要素を段階的に変化させた場合の検出量を求めた。

また、実際の給水栓中のどの箇所から最も溶出が発生しやすいかを調べることを目的に、給水栓でよく用いられる各部品に対して浸出試験を実施した。

調査対象であるニッケル(Ni)の他、関連物質として鉛(Pb)及びクロム(Cr)に対して測定を行った。ニッケル、鉛及びクロムの測定には誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS Agilent 7500cs)を用いた。測定に使用する専用のバイアルは、一昼夜以上HNO₃溶液に浸した後に超純水で洗浄したものを使用した。

検体に対する前処理として、HNO₃を100 mLに対して1 mLの割合で添加し、その後1日以上冷蔵庫内に保管した。検査時には検体をバイアルに入れてオートサンプラー上に設置し、ICP-MSにて測定した。

実態調査においては、一般家庭及び事業所へ2種類の条件で採水を行うよう依頼した。その採水条件は次の通りである。

滞留水：6時間以上(一晩)置いた給水栓から出した最初の水

流水：と同一の給水栓から5L以上流した後の水

追加調査として、11箇所の給水栓についてはと同様に滞留した水を100mLずつ連続して600mL採水し、分析を実施した。

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

農薬要覧2017に記載されている平成28農薬年度(平成27年10月~平成28年9月)における農薬製剤出荷量は約22.8万tで昨年と同様の数値であった。農薬出荷量は1980年代以降、減少を続けている。平成28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：7338t(前年比4%減)、殺菌剤：41753t(前年と同数)、殺虫殺菌剤：18001t(前年比

6%減)、除草剤：83001t(前年比5%増)であり全体では前年より4%減となっている。平成元年比では、殺虫剤40%、殺菌剤42%、殺虫殺菌剤30%、除草剤56%で、全体では44%、10年間の平成18農薬年度比では、殺虫剤71%、殺菌剤80%、殺虫殺菌剤68%、除草剤118%で、全体では85%となっており、除草剤のみが出荷量が増加に転じているが、全体としては減少傾向に変化見られない。登録農薬原体数は新たに8化合物が追加され、平成28年9月現在579種類で、平成16農薬年度以降増加傾向にある。登録農薬製剤数は平成28年9月現在、殺虫剤：1088、殺菌剤：885、殺虫殺菌剤：498、除草剤：1515、合計：4314となっており、平成元年比で69%、平成16農薬年度比で96%と減少している。内訳を見ると、殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であり、除草剤に関しては登録製剤数が増加している。平成元年以降の用途別農薬製剤出荷量と登録農薬原体数の推移を図1に、用途別登録農薬製剤数の推移を図2に示す。

個別の農薬原体に関しては、平成28農薬年度出荷量が100t以上あった農薬原体は67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おり、水道水源において農薬として監視の必要性のある合成化学物質は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、昨年と同様であった。出荷量が多く、出荷量が増加傾向のある農薬原体の一例として、平成28農薬年度の出荷量が10t以上で前年比20%以上の農薬としてフルフェナセット(15t、前年比7.4)、ピフルブミド(12t、前年比2.1)、テトラピオン(33t、前年比2.0)の3農薬が該当した。また、平成28農薬年度の出荷量が10t以上で5年前の平成23農薬と比べて2倍以上に増加した農薬として、ジメテナミドP、チオシクロム、テトラピオン、イプロジオン、ペンチオピラド、テブチウロン、DCMU、ピリフタリド、カルブチレート、グリホサートアンモニウム塩、メタラキシルMが該当した。これらの農薬には登録後、急速に出荷量を伸ばしている新規登録農薬も含

まれており、今後の出荷動向や使用実績を注視する必要がある。一方、2012年以降15種類の農薬原体が失効している。(チアアジアジン、エクロメゾール、メスルフェンフォス、DDVP、ピアラフォス、EDDP、ポリカーバメート、シデュロン、クロロネブ、クロルピリホスメチル、MCPA ナトリウム塩一水化物、DPA、フルアジホップ、ホサロン、カルプロパミド)今年度新たにカルプロパミドが失効したが、出荷量は僅かであった。

農薬原体数は増加傾向にあり、出荷量が増え、監視の必要性が高まる農薬や失効により監視に必要性が低くなる農薬を精査して、効率的なモニタリングを行う必要がある。

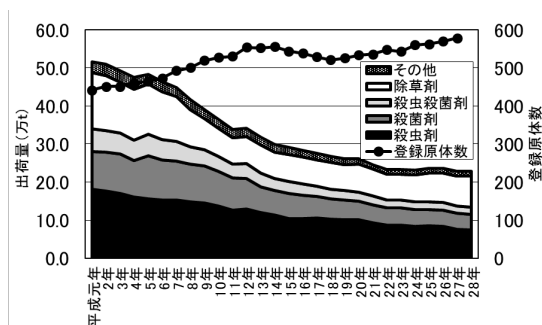


図1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

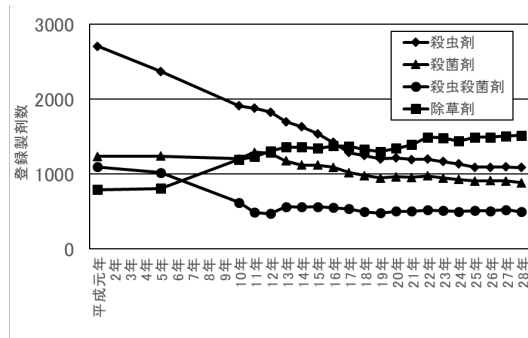


図2 用途別登録農薬製剤数の推移

2)農薬類実態調査結果の解析

農薬実態調査は研究協力者である全国10水道事業体(八戸圏域水道企業団, 仙台市, 茨城県, 千葉県, 神奈川県内広域水道企業団, 新潟市, 奈良県, 神戸市, 広島市, 福岡県南広域水道企業団)及び神奈川県において実施された農薬の測定結果をとりまとめた。

平成29年度の調査結果の概要を表1に示す。実態調査の結果、原水では112種類、浄水では38種の農薬が検出された。検出された農薬

を用途別に見ると原水、浄水共に除草剤が最も多く、約半分を占めている。監視農薬のカテゴリー別に見ると、対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が原水では71種、浄水では22種が検出されており、原水では対象農薬の約6割が検出されている。それ以外のカテゴリーでは原水はその他農薬が17種、未分類農薬が12種、浄水でもその他農薬が5種、未分類農薬が3種検出されている。

平成29年度実態調査における検出指標値とこれまでの実態調査における検出指標値の推移を図1, 2に示した。平成29年度実態調査における検出指標値の最大値は、原水が1.15、浄水が0.054であった。例えば、原水に2010~2015年の検出指標値の平均値は0.027であるが、2016年における平均値は0.041、2017における平均値は0.042と上昇傾向にある。また、検出指標値の最高値も2014年以降、上昇傾向にある。これはテフリルトリオンやイプフェンカルバゾンといった目標値が低い農薬を適切にモニタリングできた成果と考えられる。

個別農薬評価値が高かった農薬はイプフェンカルバゾンを除いて全て対象農薬であり、用途は16種が除草剤であり除草剤の寄与が高い事が分かる。また、積算値で見るとテフリルトリオン、キノクラミン、プロモブチド、イプフェンカルバゾン、ベンタゾンが1以上の値を示し、他の農薬と比べて高い事が分かる。個別農薬評価値に関しては最大値だけでなく、積算値でもイプフェンカルバゾンが上位にランクされる結果となった。浄水では検出最大濃度が1µg/Lを超えた農薬はプロモブチド、ピロキロン、アミノメチルリン酸の3農薬であった。アミノメチルリン酸は除草剤グリホサートの分解物であり、原水においても検出され、上位にランクされていることから今後監視の必要性が高い農薬の一つと考えられる。検出最高濃度の高かった農薬の分類内訳は対象農薬が13種、要検討農薬が1種、その他農薬が3種と分解物が2種であった。個別農薬評価値に関しては、最大値が0.01を超過した農薬に11種が該当した。この中でイプフェンカルバゾンは本年度より本格的に調査を実施した農薬であるが、原水同様、浄水

でも検出され個別農薬評価値が上位にランクされた。(図3.4)

本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが、テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち、特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。また、アミノメチルリン酸のように農薬の分解物が上位にランクされることから水環境中における分解物の情報収集とモニタリングの必要性について今後検討する必要がある。

表1 平成29年度全国農薬実態調査の概要

	原水	浄水	
検出農薬	231	231	
検出農薬	112	38	
用途	除草剤	56	22
	殺虫剤	29	5
	殺菌剤	22	9
	分解物	5	2
	対象	71	28
分類	要検討	7	1
	その他	17	5
	除外	5	1
	未分類	12	3
	検出濃度	ベンタゾン 9.36	ピロキロン 2.70
個別農薬評価値	キノクラミン(ACN) 0.9523	ピロキロン 0.0540	
検出数	ベンタゾン 499	ベンタゾン 121	
検出率	クロラントラニプロール 69%	オキサジアルギル 38%	
検出個別農薬評価値	テフリルトリオン 4.94	イプフェンカルバゾン 0.2834	
検出指標値	神奈川県 1.1514	仙台市 0.0540	

注1: CMTBAの目標値はテフリルトリオンの目標値を使用した

原水では検出最高濃度上位 20 農薬がいずれも 1 μ g/L を超過し、昨年度の調査の 9 農薬と比べて大幅に増加した。検出最高濃度の高かった農薬の分類内訳は対象農薬が 15 農薬、その他農薬が 3 種、除外農薬が 1 種、分解物が 1 種であった。個別農薬評価値に関しては表4に示す通り、キノクラミン、テフリルトリオン、ベノミル、モリネート、ピロキサロンの 5 農薬が 0.1 以上を示した。個別農薬評価値が高かった農薬はイプフェンカルバゾンを除いて全て対象農薬であり、用途は 16 種が除草剤であり除草剤の寄与が高い事が分かる。また、積算値で見るとテフリルトリオン、キノクラミン、プロモブチド、イプフェンカルバゾン、ベンタゾンが 1 以上の値を示し、他の農薬と比べて高い事が分かる。個別農薬評価値に関しては最大値だけでなく、積算値でもイプフェンカルバゾンが上位にランクされる結果となった。浄水では検出最大濃度が 1 μ g/L を超えた農薬はプロモブチド、ピロキ

ロン、アミノメチルリン酸の 3 農薬であった。アミノメチルリン酸は除草剤グリホサートの分解物であり、原水においても検出され、上位にランクされていることから今後監視の必要性が高い農薬の一つと考えられる。検出最高濃度の高かった農薬の分類内訳は対象農薬が 13 種、要検討農薬が 1 種、その他農薬が 3 種と分解物が 2 種であった。個別農薬評価値に関しては表5に示す通り、最大値が 0.01 を超過した農薬に 11 種が該当した。この中でイプフェンカルバゾンは本年度より本格的に調査を実施した農薬であるが、原水同様、浄水でも検出され個別農薬評価値が上位にランクされた。

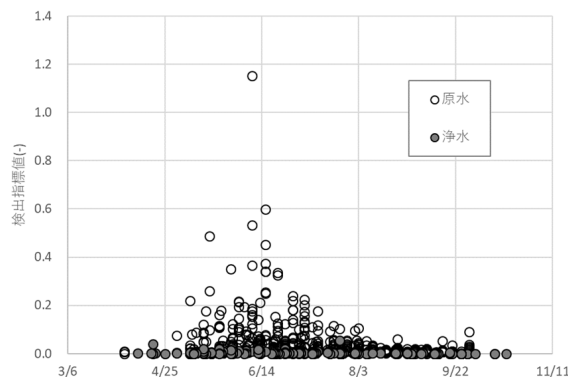


図3 H29 農薬実態調査における検出指標

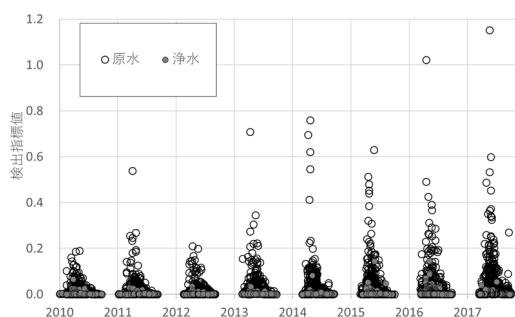


図4 過去の農薬実態調査における検出指標値の推移

八戸広域水道企業団の原水で検出された農薬類は馬淵川系で 17 種、新井田川系で 15 種であった。浄水で検出された農薬類はプロモブチド、ベンタゾン、グリホサート分解物であるアミノメチルリン酸 (AMPA) が検出され、例年と同様の検出状況であった。原水における検出指標値の最大値は馬淵川系で 0.028、新井田川系で 0.069 であった。このと

キベンタゾン、モリネート、ピロキロンによる寄与が大きかった。浄水における検出指標値は活性炭処理の効果で最大でも 0.005 と十分に低い値であった。近年出荷量が伸びてきているイプフェンカルバゾンは、馬淵川、新井田川の両原水で検出されなかった。

仙台市では、調査対象とした 87 項目中 12 項目が検出された。検出濃度が最も高かった農薬は原水、浄水ともにピロキロンであり、その濃度はそれぞれ 5.08 $\mu\text{g/L}$ 、2.70 $\mu\text{g/L}$ であった。除草剤に含まれる成分に着目し、成分毎の出荷比率を求めたところ、平成 27 年度以降テフリルトリオンを含む製剤の比率が急激に減少しているとともに、イプフェンカルバゾンを含む製剤の比率が増加していることが確認された。(図 5)

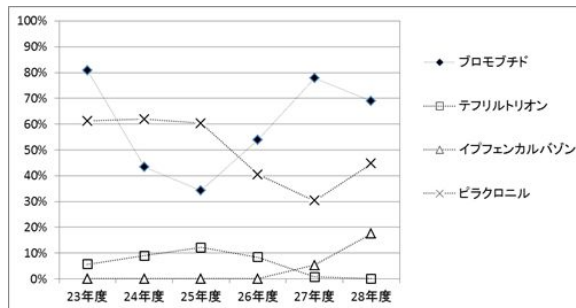


図 5 テフリルトリオンとイプフェンカルバゾンの出荷量の推移

茨城県企業局では、10 の浄水場のモニタリングを実施したところ、浄水については、河川系の 4 浄水場でプロモブチド、1 浄水場でベンタゾンが検出され、プロモブチドの最大濃度は利根川浄水場での 0.22 $\mu\text{g/L}$ であり、ベンタゾンの最大濃度は利根川浄水場での 0.3 $\mu\text{g/L}$ であった。検出指標値は、調査期間を通して全地点で 0.01 未満であった。取水原水については、全ての調査地点で農薬の検出があり、1 地点あたりの検出項目数は湖沼系で最大 5 項目、河川系で最大 17 項目となった。

千葉県水道局では、テフリルトリオンは浄水では検出されなかったが、原水では検出された。今年度の検査結果では、全ての浄水において個別農薬評価値 0.01 以上となる農薬類は検出されなかった。千葉県水道局では浄水における農薬類の合計評価値が 0.1 未満となるように管理しており、今年度も問題なく浄

水処理を行うことができた。ただし、テフリルトリオン分解物がすべての浄水場浄水で検出されたので、今後もモニタリングを続けていく必要がある。

神奈川県内広域水道企業団の測定対象 139 項目について、原水で検出されたのは 18 項目で、濃度の高かったものは、ベンタゾン (1.5 $\mu\text{g/L}$)、プロモブチド (1.0 $\mu\text{g/L}$)、フェノブカルブ (0.83 $\mu\text{g/L}$) であった。また、最大個別農薬指標値 (測定期間中の最大濃度 ÷ 目標値) が高かったのはモリネート (0.044)、キノクラミン (ACN) (0.040)、テフリルトリオン (0.030) であった。浄水で検出されたのは 5 目で、メトラクロール (0.5 $\mu\text{g/L}$)、ダラポン (0.3 $\mu\text{g/L}$)、プロモブチド (0.3 $\mu\text{g/L}$)、ベンタゾン (0.3 $\mu\text{g/L}$)、MCPA (0.2 $\mu\text{g/L}$) であった。また最大個別農薬指標値が高かった農薬は MCPA (0.040) であった。

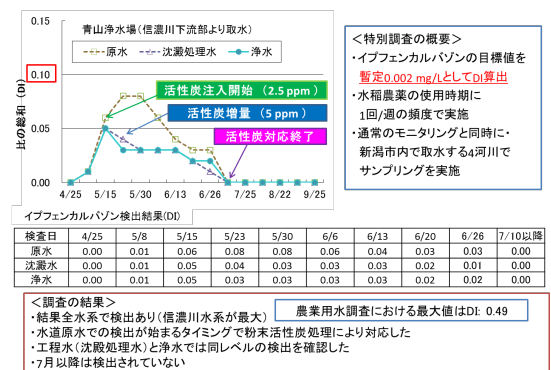


図 6 イプフェンカルバゾンの検出状況

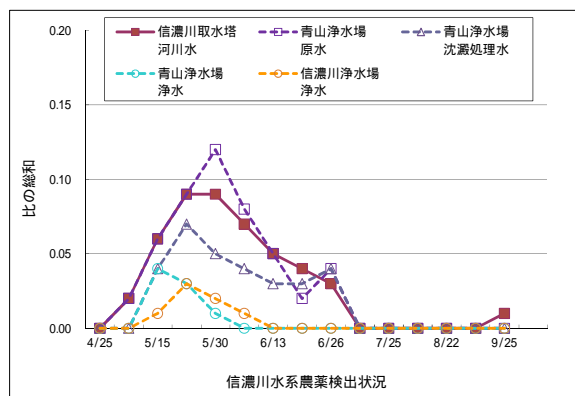


図 7 農薬の比の総和推移 (全体、イプフェンカルバゾンを除く)

新潟市内の全水系でイプフェンカルバゾ

ンを検出した。信濃川水系で高い傾向があり、粉末活性炭処理より対応した。工程水、浄水では同程度の濃度で検出されることを確認した。テフリトリオン（平成29年度4月1日より水質管理目標設定項目）は検出最大値としては前年に比べ低いが、阿賀野川では増加傾向であった。

奈良県企業局では、水源のダムへの流入河川では、38種類の農薬が検出され、メトミノストロピンおよびベンタゾンが常時検出された。最大個別評価値については、キノクラミンのみが目標値の10%を超えた。水源のダムへの流入河川では、38種類の農薬が検出され、メトミノストロピンおよびベンタゾンが常時検出された。最大個別評価値については、キノクラミンのみが目標値の10%を超えた。

神戸市では、千苅貯水池流入河川の集水区域には、田畑が広がっていることから農作業が始まる5月以降に農薬の検出が多かった。ゴルフ場散布農薬の影響も示唆された。テフリトリオンは、平成27年度から測定を開始して以降、最も多く検出され、波豆川、及び羽束川では個別農薬評価値も非常に高くなっていた。また、両河川の流域における水田において、主に6月あたりに散布されていることが示唆された。イプフェンカルバゾンは、平成29年度から測定を開始し、検出頻度が多かった。貯水池や原水では、テフリトリオンやイプフェンカルバゾンが検出されたことから、羽束川、及び波豆川から流入した両農薬が取水塔前まで到達したと推定された（図8）。

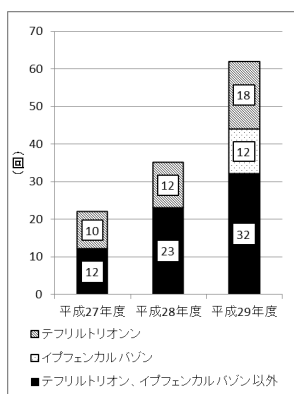


図8 検出した農薬の回数

広島市では、個別の農薬項目では、水質管理目標設定項目から原水で9農薬、浄水で7

農薬が検出された。このうち検出率が20%以上だったのは、原水ではダイムロン、トリシクラゾール、ピロキロン、プレチラクロール、ベンタゾンの5農薬、浄水ではトリシクラゾール、ピロキロン、プレチラクロール、ベンタゾンの4農薬であった。

福岡県南広域水道企業団では、例年、6月中旬から7月初旬にかけて、その年度の総量の最高濃度が検出される。平成29年度も同様な傾向を示し、除草剤検出の影響により、6/26に最高濃度が検出された。なお、6月中旬以降における降雨と農薬の河川への流出との間には密接な関係があるものの、一方で水田の水管理状況により大きく影響を受けていると考えられる。個々の農薬では、MBC(100%)、ベンタゾン(77%)、イマズスルフロン(77%)、ピラズスルフロンエチル(77%)、クロラントラニプロール(69%)、イソプロチオラン(61%)の検出率が高かった。また、検出濃度は、ピラズスルフロンエチル(2.30 μg/L)、ダイムロン(0.72 μg/L)、プロモブチド(0.53 μg/L)が特に高く検出され、除草剤は6月下旬、殺菌剤は8月中旬、殺虫剤は8月中旬に最高値が記録された（図9）。

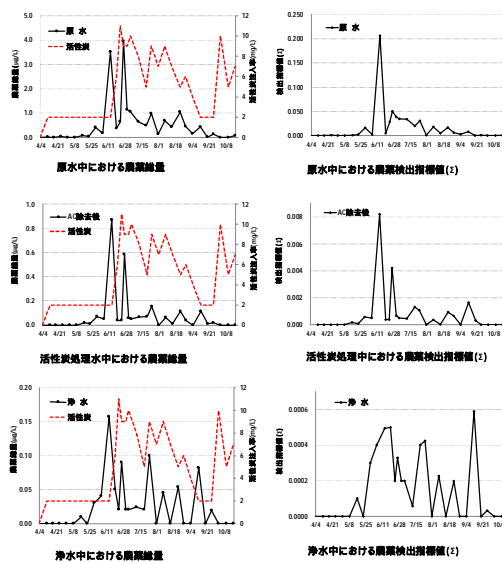


図9 処理過程における農薬総量及び農薬検出指標値の挙動（H29.4.3～10.17）

3) 農薬分解物に関する調査

FIP 及びその分解物の鈴川と渋田川におけ

る検出状況では、FIP は 5 月下旬から検出濃度が高くなり、8 月下旬まで検出されている。分解物である FIP+O、FIP-O 共に 5 月下旬から検出濃度が高くなっている。FIP-O は FIP の 5.6~40 倍の濃度で検出された。ピラゾレートとその分解物である DTP では、今回調査を行った全ての検体でピラゾレートは検出されず、DTP のみ検出された。DTP は 6 月中旬から 7 月に掛けて比較的高い検出濃度で検出された。

ピラゾレートが検出されなかったことから DTP の検出濃度レベルを他の除草剤と比較するためベンタゾン、プロモブチド、ピラクロニル、テフリルトリオンと DTP の検出濃度を図 10 に示した。DTP の検出濃度は、ベンタゾン、プロモブチドと比べると 1/100 程度、ピラクロニル、テフリルトリオンを比べると同程度の検出濃度レベル検出されていることが確認できた(図 10)。

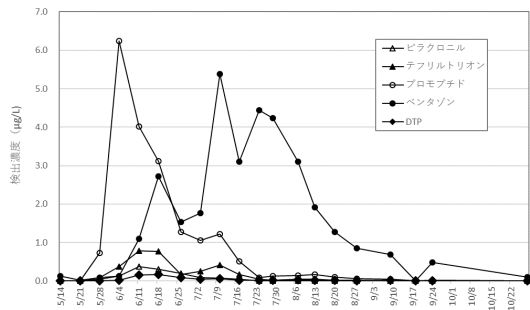


図 10 鈴川における DTP と主要な除草剤の検出状況

4) 不検出農薬原因推定と測定指標値の改良

近年出荷量を反映し、さらに畑地農薬の分解性を考慮した場合、基準線以上の検出率は 2010 年当時の 73% から 91% にまで向上し、測定指標値の改良の有効性が示された。なお、この結果に基づき、検出率がさらに改善するように、基準線を微修正した(図 11a, 11b)

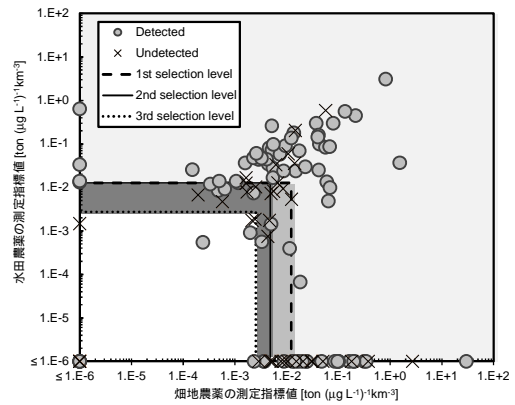


図 11a 分類見直し時の指標値(2007-2010 出荷量)

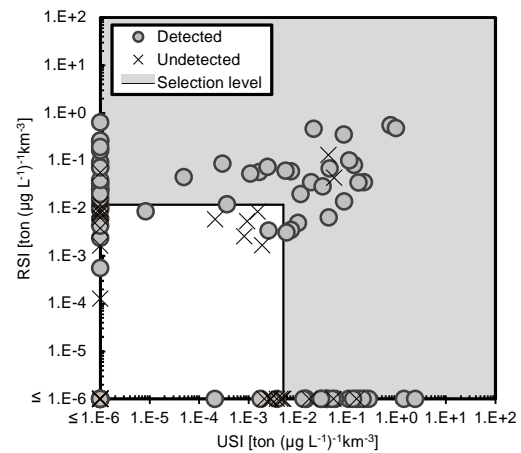


図 11b 検出のおそれを判別する基準線の再設定

5) 農薬類の一斉分析法の検討と水道水源河川の実態調査

定量下限値を $0.03 \mu\text{g/L}$ とし、妥当性を満たした農薬類 167 種類中、67 種類の農薬類等が検出された。河川水からは対象農薬リスト掲載農薬類のキノクラミン、ダイムロン、テフリルトリオン、プロモブチド、ベノミル、ベンタゾン等、要検討農薬のプロマシル、その他農薬類のピリミノバックメチル、フラメトピル、除外農薬のフルトラニル、ベンスルフロンメチル等が比較的高い濃度、検出率で検出された。特にキノクラミンは採水地点新八木間橋において水道水の目標値の 95%、テフリルトリオンは採水地点 八木間橋において目標値の 29%、ベノミルは採水地点 さくら橋において目標値の 26% の濃度で検出された(図 12)。動向が注目されるイブフェン

カルバゾンも散布時期に複数の採水地点で検出された。

河川から検出された農薬類の中には、フェノバルブ(BPMC)、プロメトリン、プレチラクロール等、農薬の登録保留基準値における環境予測濃度(PEC)を大きく上回るものが複数確認された。

キノクラミン(ACN) 除草剤[対-033]

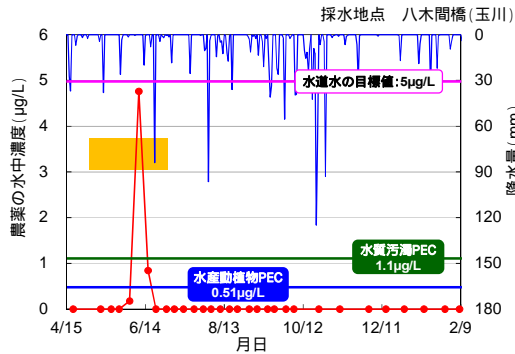


図 12 河川及び水道水の実態調査結果 (キノクラミン)

7) 給水栓におけるニッケルの実態調査

全国から収集した検体 (No.1 ~ No.111) におけるニッケル及び鉛、クロムの測定結果を図 13 に示す。また、それぞれの測定結果と設置年数との関係についても分析を行った。

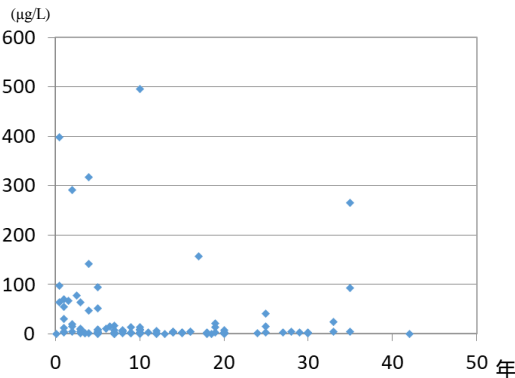


図 13 ニッケル測定結果 (設置年数順)

ニッケルの実態調査では、滞留水において管理目標値(0.02 mg/L 以下)を超過した箇所が 22 件みられたが、しばらく用いていない給水栓を除き、5 L 以上流した流水については管理目標値を満足していた。

滞留水の鉛については、基準値を超過している箇所が 32 件見られたが、流水については

全てクリアしていた。

滞留水のクロムにおいては、定量下限値である 0.001 mg/L を検出した箇所が 2 件見られているが、流水はすべて不検出となっていた。

金属類の溶出と設置年数との関係については、5 年以内の新しい給水栓から高い濃度の浸出が見られた。また、ニッケルの溶出が高い箇所は、鉛も検出される傾向が確認された。

給水栓内におけるニッケルの連続採水調査結果を次の図 14 に示す。

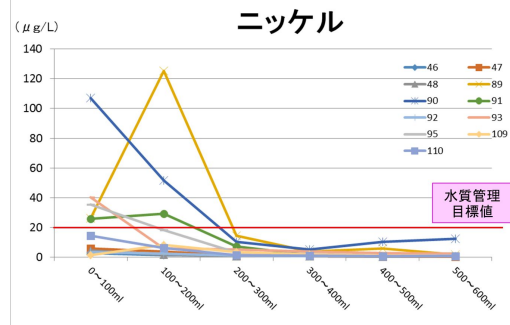


図 14 給水栓内の連続採水調査結果 (ニッケル)

初流 100mL 又は 200mL 以内には水質管理目標値以上となっているところであっても、経過途中の 3 番目以降は、水質管理目標値以下の値となっていることが分かる。

鉛についても、同様の調査を行ったところ、基準値以下であったが、濃度の減少により多くの容量が必要な給水栓も見受けられた。(図 15)

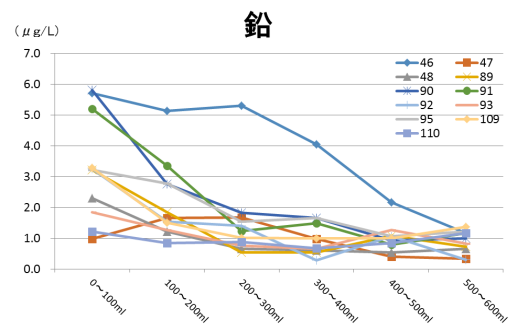


図 15 給水栓内の連続採水調査結果 (鉛)

一般家庭の給水栓ではないが、以下のように最初の滞留水 100mL から 0.001 mg/L 付近の

鉛が検出され、こちらも経過途中を見ると3番目に最大ピーク(0.18 mg/L)が見られており、5番目以降から減少した例も見られた。(図16)

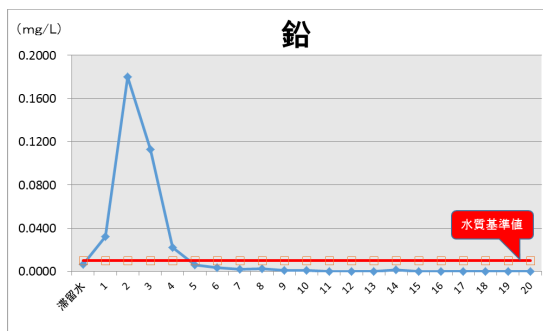


図16 ある給水栓内の連続採水調査結果 (鉛)

E. 結論

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

最新の農薬要覧 2017 に記載されている平成28農薬年度(平成27年10月~平成28年9月)における農薬製剤出荷量は約22.8万tで昨年と同様の数値であった。登録農薬原体数は新たに8化合物が追加され、平成28年9月現在579種類で、平成16農薬年度以降増加傾向にある。殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であり、除草剤に関しては登録製剤数が増加している。

2) 農薬実態調査は協力研究者である全国10水道事業体の平成29年度の実態調査の結果、原水では112種類、浄水では38種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別に見ると原水、浄水共に除草剤が最も多く、約半分を占めている。監視農薬のカテゴリー別に見ると、対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が原水では71種、浄水では22種が検出されており、原水では対象農薬の約6割が検出されている。それ以外のカテゴリーでは原水はその他農薬が17種、未分類農薬が12種、浄水でもその他農薬が5種、未分類農薬が3種検出されている。

3) 平成29年度実態調査における検出指標値の最大値は、原水が1.15、浄水が0.054であった。テフリルトリオンやイプフェンカルバ

ゾンといった目標値が低い農薬を適切にモニタリングできた成果と考えられる。

4) 個別の農薬に関しては、平成29年度の実態調査における原水、浄水の最大検出濃度上位農薬では、検出最高濃度上位20農薬がいずれも1µg/Lを超過し、昨年度の調査の9農薬と比べて大幅に増加した。検出最高濃度の高かった農薬の分類内訳は対象農薬が15農薬、その他農薬が3種、除外農薬が1種、分解物が1種であった。浄水では検出最大濃度が1µg/Lを超えた農薬はプロモブチド、ピロキロン、アミノメチルリン酸の3農薬であった。アミノメチルリン酸は除草剤グリホサートの分解物であり、原水においても検出され、上位にランクされていることから今後監視の必要性が高い農薬の一つと考えられる。

5) 本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが、テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち、特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。また、アミノメチルリン酸のように農薬の分解物が上位にランクされることから水環境中における分解物の情報収集とモニタリングの必要性について今後検討する必要がある。

6) 農薬類の一斉分析法の検討と水道水源河川の実態調査において定量下限値を0.03µg/Lとし、妥当性を満たした農薬類167種類を分析したところ、67種類の農薬類等が検出された。河川水からは対象農薬リスト掲載農薬類のキノクラミン、ダイムロン、テフリルトリオン、プロモブチド、ベノミル、ベンタゾン等、要検討農薬のプロマシル、その他農薬類のピリミノバックメチル、フラメトピル、除外農薬のフルトラニル、ベンスルフロンメチル等が比較的高い濃度、検出率で検出された。

7) ニッケルの実態調査では、滞留水において管理目標値(0.02 mg/L以下)を超過した箇所は22件みられたが、5L以上の水を流した流水では管理目標値をほぼ満足していた。給水栓水の連続採水調査結果についてニッケルが浸出される給水栓を対象に、一晚以上経過し

た連続採水を行い、ニッケル濃度の挙動を調査したところ、100 mL から徐々に濃度が低下することが確認された。また、連続的に 100 mL ずつ採水した場合、場所により若干傾向は異なったが、500 mL 以上の放流を行えば管理値目標値及び水質基準値を下回ることが示唆された。滞留水の鉛については、基準値を超過している箇所が 32 件見られたが、流水については全て基準値未満であった。

F . 研究発表

1 . 論文発表

該当なし

2 . 学会発表

佐藤 学, 仲野 富美, 上村 仁 . 「LC/MS/MS 一斉分析法を用いた神奈川県相模川流域における農薬類の実態調査」. 神奈川県衛生研究所 . 第 52 回日本水環境学会年会 . H30/3/15-17 . 年会講演集 p.213.

3. 著書

Ruth Bevan and John Fawell. Contributed by Matsui Y, Asami M, et al., Chemical Mixtures in Source Water and Drinking-Water. WHO, 2017, Geneva. ISBN 978-92-4-151237-4.

G . 知的所有権の取得状況

なし