

平成 30 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
	谷口 佳二	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N J S 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目的とし，最新の農薬要覧 2018 に記載されている農薬原体出荷量に関する情報の集計を行った．具体的な方法としては農薬要覧に記載のある農薬製剤別出荷量情報と FAMIC が提供している農薬登録情報のうち農薬製剤別農薬原体含有率情報から都道府県別の農薬原体出荷量の算出を行った．また，これまでに同様に方法で算出した過去の農薬原体出荷量情報と比較を行った．

農薬要覧 2018 に記載されている平成 29 農薬年度（平成 28 年 10 月～平成 29 年 9 月）の農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年とほぼ同じ量であった．農薬出荷量は 1980 年代以降，減少を続けている．平成 29 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：73340t（前年とほぼ同じ），殺菌剤：41851t（前年とほぼ同じ），殺虫殺菌剤：17543t（前年比 3% 減），除草剤：82955t（前年とほぼ同じ）であり，全体では前年とほぼ同量となっている．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%，20 年前の平成 9 農薬年度比では，殺虫剤 50%，殺菌剤 43%，殺虫殺菌剤 41%，除草剤 103% で，全体では 58%，10 年前の平成 19 農薬年度比では，殺虫剤 73%，殺菌剤 81%，殺虫殺菌剤 70%，除草剤 121% で，全体では 87% となっており，除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく，その後が増加に転じているが，全体としては減少傾向を示している．

登録農薬原体数は新たに 12 化合物が追加され，平成 29 年 9 月現在 591 種類で，平成 16 農薬年度以降増加を続けている．登録農薬製剤数は平成 29 年 9 月現在，殺虫剤：1062，殺菌剤：896，殺虫殺菌剤：481，除草剤：1551，合計：4314 となっており，いる．平成元年比で 69%，平成 17 農薬年度比 102% と減少しており，殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であるが，除草剤に関しては登録製剤数が増加しており，前年比でも 2% 増えていた．

農薬実態調査は研究協力研究者である全国 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)と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が全国の農薬データの少ない浄水場の実態調査及び神奈川県内の河川および蛇口水を測定した。河川水・原水では 109 種類,浄水では 54 種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別にみると,原水,浄水共に除草剤が最も多く,約半分を占めている。農薬の分類別では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が河川水・原水では 69 種,浄水では 34 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。それ以外の分類では原水はその他農薬が 19 種,未分類農薬が 10 種,浄水では除外農薬が 11 種,未分類農薬が 3 種検出されている。平成 30 年度実態調査における検出指標値の最大値は,原水が 1.80,浄水が 0.010 であった。原水の 2010~2017 年の検出指標値の平均値は 0.031 であったが,2018 年における平均値は 0.077 と高い値を示した。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の使用があったこと,それらを適切にモニタリングすることができた成果と考えられる。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。

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。

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,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,テフリルトリオン,プロマシル,ジウロン,カルベンダジムのモニタリングを行った。

5) 水質管理目標設定項目における対象農薬リスト掲載農薬類(120 項目)をはじめ,要検討農薬類,その他農薬類及び除外農薬類に分類された農薬が新たに掲げられた。改正に当たっては,検出のおそれのある農薬を効率的に選定するため,地域別の農薬出荷量や農薬の物性値等を考慮した測定指標値が用いられ,対象農薬リストに分類すべき農薬が選定されている。近年の農薬出荷量を用いて,現行の農薬リストに記載されている農薬等の検

出のおそれを再評価した。

6) 直接注入 - LC/MS/MS 法を用いて農薬類の実態調査を行った。平成 30 年度は神奈川県内の相模川中流～下流域の水道水源となる河川水及び、それらを原水とする水道水に加えて、これまでに農薬類の実態調査の実績が少ない地域を中心とした全国の 11 か所の浄水場について、水道原水および浄水の実態調査を行った。分析には直接注入 - LC/MS/MS による一斉分析法を用いた。測定対象には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 農薬を選定した。定量下限値は一律 0.03 µg/L とした。

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

農薬登録された農薬原体については農林水産省が各農薬メーカーから生産量、輸出入量、出荷量の提供を受け、(社)日本植物防疫協会が農薬要覧として年度毎に集計し、発行している。我が国における農薬原体の使用状況は PRTR 対象物質以外の物質については把握が困難であることから、農薬要覧から得られる都道府県別農薬原体出荷量が環境中の農薬のモニタリングを実施する際に有用な情報となる。このことから本年度も農薬要覧 2018 に記載されている農薬原体出荷量に関する情報の集計を行った。具体的な方法としては農薬要覧に記載のある農薬製剤別出荷量情報と FAMIC が提供している農薬登録情報 1)のうち農薬製剤別農薬原体含有率情報から都道府県別の農薬原体出荷量の算出を行った。また、これまでに同様に方法で算出した過去の農薬原体出荷量情報と比較を行った。

農薬要覧 2018 に記載されている平成 29 農薬年度(平成 28 年 10 月～平成 29 年 9 月)の農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年とほぼ同じ量であった。農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。平成 29 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：73340t(前年とほぼ同じ)、殺菌剤：41851t(前年とほぼ同じ)、殺虫殺菌剤：17543t(前年比

3%減)、除草剤：82955t(前年とほぼ同じ)であり、全体では前年とほぼ同量となっている。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%、20 年前の平成 9 農薬年度比では殺虫剤 50%、殺菌剤 43%、殺虫殺菌剤 41%、除草剤 103%で、全体では 58%、10 年前の平成 19 農薬年度比では殺虫剤 73%、殺菌剤 81%、殺虫殺菌剤 70%、除草剤 121%で、全体では 87%となっており、除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく、その後が増加に転じているが、全体としては減少傾向を示している。

登録農薬原体数は新たに 12 化合物が追加され、平成 29 年 9 月現在 591 種類で、平成 16 農薬年度以降増加を続けている。登録農薬製剤数は平成 29 年 9 月現在、殺虫剤：1062、殺菌剤：896、殺虫殺菌剤：481、除草剤：1551、合計：4314 となっている。平成元年比で 69%、平成 17 農薬年度比 102%と減少しており、殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であるが、除草剤に関しては登録製剤数が増加しており、前年比でも 2%増えている。平成元年以降の用途別出荷量と登録原体数の推移を図 1 に、用途別登録農薬製剤数の推移を図 2 に示す。

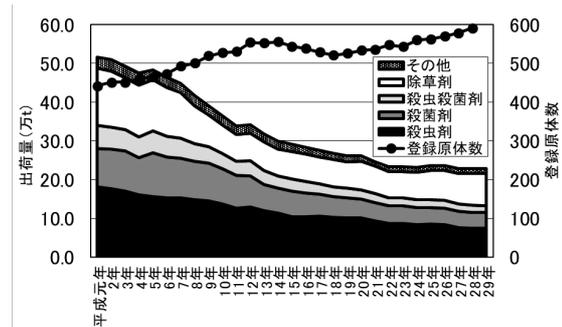


図 1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

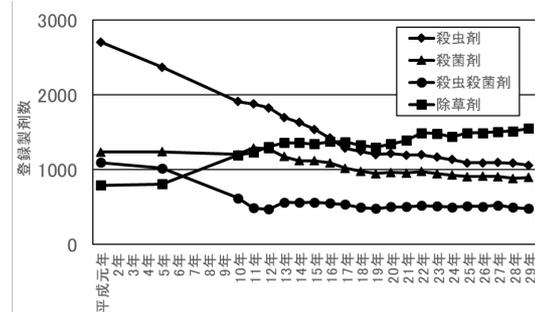


図 2 用途別登録農薬製剤数の推移

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 66 原体であったが石灰窒素や消石灰等を除いた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 53 種類であった。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、グリホサートカリウム塩、ダゾメット、マンゼブ、グリホサートイソプロピルアミン塩、プロベナゾールの 7 種であり、プロベナゾールが新たに加わった。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 29 農薬年度の出荷量が 10t 以上で前年比 20% 以上の農薬は昨年度 3 農薬だったが今年度は大幅に増加し 22 農薬となった。特に出荷量が増えた農薬はペラルゴン酸カリウム塩 (4.5t 37.7t)、メソミル (19.8t 98.5t) であり、それ以外にはフェノキサスルホン、フルポキサム、シアントラニリプロール、テブコナゾール、テフリルトリオン、MDBA カリウム塩、クロルメコート、ジメテナミド P、シメコナゾール、ペンチオピラド、プロピリスルフロロン、グルホシネート P ナトリウム塩、イミシアホス、プロピザミド、メトリブジン、ジエトフェンカルブ、トリフロキシストロビン、ジアフェンチウロン、メコプロップ P カリウム塩、ペンフルフェンが該当し、比較的新しい農薬が含まれている。また、平成 26 年以降、殺虫剤としてフルエンシルホン、フルピラジフロロン、ピフルビミドの 3 農薬が、殺菌剤としてフルオキサストロビン、ピカルブトラゾクス、イソピラザム、トリチコナゾール、オキサチアプオリン、ピコキシストロビン、マンデストロビン、トルプロカルブの 8 農薬が、除草剤としてフルオキサストロビン、ピカルブトラゾクス、イソピラザム、トリチコナゾール、オキサチアプオリン、ピコキシストロビン、マンデストロビン、トルプロカルブの 6 農薬が新たに登録されている。一方、2018 年以降インドキサカルブ MP、ケイソウ土、エンドタールニナトリウム塩、エチルチオメトン、ピテルタノールが失効しており、昨年度の出荷量が 10t 以上で今年度 30% 以上減少した農薬にはテトラピオン、フェントラザミド、セトキシジム、フルアジナム、プロチオホス、メチルオイゲノ

ール、クロメプロップ、BPPS、テブチウロン DCMU の 10 農薬が該当した。

農薬の出荷量は大きく変化していないが、農薬原体数は引き続き増加傾向にあり、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。

2) 農薬類実態調査結果の解析

農薬実態調査は研究協力研究者である全国 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) と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が全国の農薬データの少ない浄水場の実態調査及び神奈川県内の河川および蛇口水を測定した。調査結果の概要を表 1 に示す。河川水・原水では 109 種類、浄水では 54 種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別にみると、河川水、原水、浄水いずれも除草剤が最も多く、約半分を占めている。農薬の分類別では対象リスト農薬掲載農薬 (以下対象農薬) が原水では 69 種、浄水では 34 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。それ以外の分類では原水はその他農薬が 19 種、未分類農薬が 10 種、浄水では除外農薬が 11 種、未分類農薬が 3 種検出された。平成 30 年度全国 10 水道事業体実態調査と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査の検出指標値と過去の実態調査における検出指標値の推移を解析した。平成 30 年度実態調査における検出指標値の最大値は、原水が 1.80、浄水が 0.01 であった。原水の 2010~2017 年の検出指標値の平均値は 0.03 であったが、2018 年における平均値は 0.08 と高い値を示した。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ブフェンカルバゾンといった目標値が低い農薬の使用があったこと、それらを適切にモニタリングすることができた成果と考えられる。

個別の農薬に関しては、原水で検出された農薬のうち 14 農薬の最大検出濃度が $1\mu\text{g/L}$ を超過しており、分類の内訳は対象農薬が 10 農薬、その他農薬が 2 種、除外農薬が 1 種、

分解物が1種となっていた。個別農薬評価値に関しては、メダミドホス、テフリルトリオン、MCPA、モリネート、モリネート、フィプロニル、キノクラミン、チウラムの7農薬の最大値が0.1以上を示した。個別農薬評価値が高かった農薬はメタミドホスを除いて全て対象農薬であった。浄水では最大検出濃度が1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬はプロモブチド、ピロキロン、ベンタゾンの3農薬であった。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7種が該当した。メタミドホスは有機リン系の殺虫剤であり高い値を示したが1回だけの検出であったため検出された理由についての詳細は不明である。イプフェンカルバゾンは昨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。

神奈川県衛生研究所・国立保健医療科学院が実施した全国の浄水場における検出状況では高頻度で検出される農薬の種類や数値に大きな違いは見られず、これまでに実施してきた調査によって水道水源において監視の必要性やリスクの高い農薬はある程度カバーできていると考えられるが、プロマシル、メソトリオンの検出頻度が高く、個別農薬評価値でも上位にランクしていることから今後調査対象として検討する必要があると考えられる。

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。

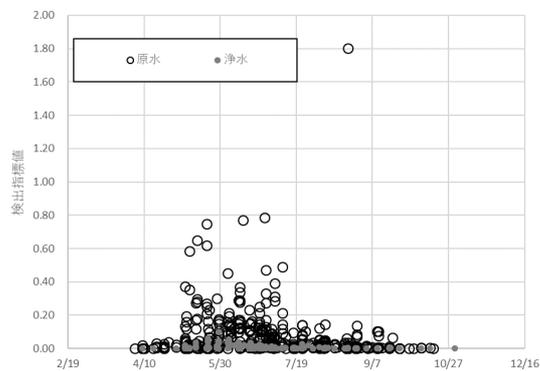


図3 平成30年度全国農薬実態調査における検出指標値

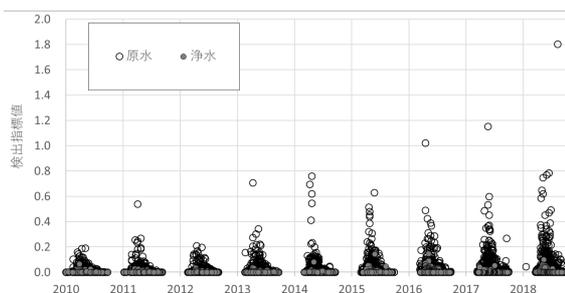


図4 全国農薬実態調査における検出指標値の推移

表1 平成30年度全国農薬実態調査の概要

		河川水、原水	浄水
測定農薬		243	240
検出農薬		109	54
用途	除草剤	53	26
	殺虫剤	28	11
	殺菌剤	22	14
	分解物	4	2
	対象	69	34
分類	要検討	4	2
	その他	19	11
	除外	7	3
	未分類	10	3
	検出濃度	ベンタゾン 7.87	プロモブチド 2.89
個別農薬評価値	メタミドホス 1.78	イプフェンカルバゾン 0.07	
検出率	クロラントラニプロール 54%	プロモブチド 39%	
検出指標値	神奈川県 1.80	新潟市 0.10	

八戸広域水道企業団の馬淵川系原水からは15種(対象農薬リスト掲載農薬類14種(うち分解物1種),その他農薬類1種)の農薬類が検出され、ピラクロニルが今年度初めて検出された。検出率が30%を超えたのはベンタゾン(67%),ダイムロン(40%),プロモブチド(40%)であった。最大検出濃度が高かった農薬類はプロモブチド(0.88 $\mu\text{g/L}$),ベンタゾン(0.74 $\mu\text{g/L}$)であった。目標値の1/100を上回った農薬類 最大個別評価値0.01以上はモリネート(0.014),ピラクロニル(0.013),テフリルトリオン(0.010)の3種であった。

粉末活性炭の通年注入を馬淵川系、新井田川系ともに行っているが、新井田川系は活性炭接触池を設置しているため馬淵川系と比べて低い注入率での運用となっている。活性炭注入は、強い降雨による増水時、河川流量減少などによる水質悪化時、異臭味対策、油類流出などの突発的な水質汚染事故発生時など、

農薬類除去以外の目的でも随時増量して対応している。そのため、必ずしも原水における農薬類の検出状況と粉末活性炭注入率は一致していないが、浄水での最高値は活性炭処理の効果もあり0.006(6月5日)と十分に低い値となっており、目標値の1/100を上回ることとはなかった。(図5)

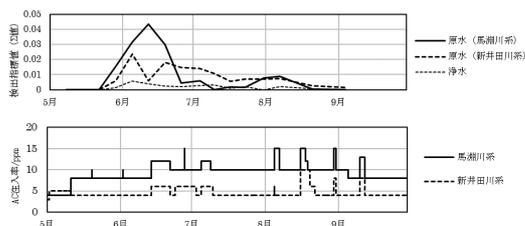


図5 検出指標値(値)の推移と粉末活性炭注入状況

仙台市では、調査対象とした84項目中9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0.95 μg/L, 1.35 μg/Lであった。

また、目標値の100分の1を超えた農薬は原水ではピロキロン(個別農薬評価値0.019)、ピラクロニル、テフリルトリオンが該当し、浄水ではピロキロン(個別農薬評価値0.027)が該当した。これらの農薬はいずれも過去に検出実績があり、水田で使用される除草剤あるいは殺菌剤がその由来と考えられる。原水では5月の福岡原水で最も高く、その値は0.049であった。値の上昇は主にテフリルトリオンの寄与に因るものであった。同様に浄水では7月の福岡浄水で最も高く、値の上昇は主にピロキサロンの寄与に因るものであった。両浄水場の浄水の値は調査期間を通じ、管理目標である0.05を常に下回る結果となった。

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、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河川系で最大20項目、湖沼系で最大6項目となった。イソプロチオラン、シメトリン、テフリルトリオン、ピロキロン、プロモブチド及びベンタゾンの検出頻度が比較的高い傾向が見られた。最大の個

別指標値を示した農薬はテフリルトリオン(5月21日の濁沼川取水場で0.50)であった。浄水については、河川系の4浄水場でプロモブチドが検出され、プロモブチドの最大濃度は利根川浄水場での0.46 μg/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。

千葉県水道局では、原水で、カフェストール、チウラム、テフリルトリオン、プロモブチド、ベンタゾン及びメフェナセット、モリネートが検出され、最大個別農薬評価値はテフリルトリオンの0.50(検出最大値1.0 μg/L)であった。また、プロマシル及びテフリルトリオン分解物が検出され、検出最大値はそれぞれ0.13 μg/L, 0.35 μg/Lであった。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。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。

神奈川県内広域水道企業団の原水で検出されたのは13項目で、濃度の高かったものは、プロモブチド(0.8 μg/L)、ベンタゾン(0.7 μg/L)、フェノカルブ(0.26 μg/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)が高かったのはテフリルトリオン(0.100)、キノクラミン(ACN)(0.040)、モリネート(0.012)であった。

浄水で検出されたのは3項目で、ダラポン(0.4 μg/L)、ベンタゾン(0.1 μg/L)、クロメプロップ(0.06 μg/L)であった。また最大個別農薬指標値が高かった農薬はダラポン(0.005)であった。河川水で検出されたのは25項目で、濃度の高かったものはベンタゾン(6.0 μg/L)、プロモブチド(1.9 μg/L)、トリクロロホン(0.9 μg/L)であった。また最大個別農薬指標値が高かった農薬はトリクロロホン(0.180)、テフリルトリオン(0.125)、キノクラミン(0.080)であった。対象農薬リスト掲載農薬類(120)以外について27項目の農薬を測定したところ、原水でベンスルフロメチル(0.15 μg/L)が検出された。河川水

ではプロマシル (0.3 $\mu\text{g/L}$), イマゾスルフロン (0.1 $\mu\text{g/L}$), クロチアニジン (0.8 $\mu\text{g/L}$), ピラズスルフロンメチル (0.1 $\mu\text{g/L}$), フルトラニル (0.3 $\mu\text{g/L}$), ベンスルフロンメチル (0.43 $\mu\text{g/L}$) の6項目が検出された。

原水の値は5月から高くなり、最高値は0.107 (5/29)であった。除草剤であるテフリルトリオンが値上昇の主な要因であった。相模川系原水の最高値は0.079(5/29)であり、除草剤であるテフリルトリオンが値上昇の主な要因であった。値が0.050を超過した事例は酒匂川系で4事例、相模川系で3事例、合計7事例であり例年と比較して多かった。図6に定期試験で測定した原水及び浄水における平成21年から平成30年11月までの過去10年間の値の推移を示す。酒匂川系統は過去においては7月中旬に金瀬川流域水田において殺虫剤のバイジット粒剤(含有成分:MPP)が一斉散布され、原水の値を上昇させる要因となり、平成21年度には過去最大の0.889を示したが(グラフは0.3までの表示)、平成22年度以降は一斉散布が行われなくなりMPPはほとんど検出されず、値の上昇は少なくなっていた。しかし、今年度はテフリルトリオンが昨年度までと比較して高濃度で検出されたため、5月下旬から6月上旬にかけて値が0.1を超過することがあり粉末活性炭注入で対応した。相模川系統の値は0.1を超過することがなかったが、5月下旬に値が0.079となり平成21年度以降最大であった。相模川流域の値は上昇傾向が見られている。近年、相模川流域で値を上昇させる農薬としては、テフリルトリオン、キノクラミン、モリネートの検出などが挙げられる。浄水における値は、酒匂川系・相模川系ともに平成21年度以降は0.050以下となっている。

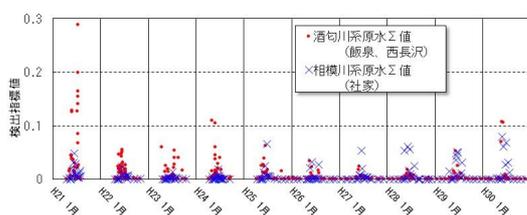


図6 原水 値の推移 (平成21~30年度)

5月下旬から6月上旬にかけて 値が0.1を超過することがあり粉末活性炭注入で対応した。相模川系統の値は0.1を超過することがなかったが、5月下旬に値が0.079となり平成21年度以降最大であった。相模川流域の値は上昇傾向が見られている。近年、相模川流域で値を上昇させる農薬としては、テフリルトリオン、キノクラミン、モリネートの検出などが挙げられる。浄水における値は、酒匂川系・相模川系ともに平成21年度以降は0.050以下となっている。

新潟市内の今年度の検出傾向としては、5月上旬の田植え時期より除草剤カフェンストロールが比較的多く、テフリルトリオンの検出が7月まで続いた。これまで検出が最も多かったプロモブチドが全体的に減少傾向にある。阿賀野川水系においてはテフリルトリオンが比較的高濃度で検出され、6月上旬に検出ピークがみられた。5月上旬より除草剤が検出され、河川水ではキノクラミン(ACN)、ブタクロール、プレチラクロール、プロモブチドが検出されている。また、西川水系、阿賀野川水系ではシハロホップブチル(検出の最大値はDIで0.05(5/29))が検出された。イブ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。テフリルトリオン(平成29年度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、41種類の農薬が検出され、ベンタゾンが80%を超える頻度で検出された。最大個別評価値については、目標値の低いフィプロニルが0.10となった。例年、河川および原水で常時検出されたメトミノストロピンが、今年度は60%前後の頻度での検出に留まった。浄水においても例年90%程度の頻度で検出されていたが、今年度は19%の頻度に留まった。浄水での検出農薬数が昨年度から倍増した。6/4には一斉に11種の農薬類が検出され、検出指標値は直近5か年で最大の0.04となった。前述のとおり、桜井浄水場では消毒副生成物対策として6月から活性炭処理を開始してお

り、当該 6/4 も活性炭処理は行っていたが、注入率の低い時期であることから、農薬類の除去効果はさほど発揮されなかったものと考えている。

神戸市水源では、流入河川の集水区域に、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。テフリルトリオンは、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 5 月末～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。また、両河川の流域における水田において、主に 5 月末～6 月あたりに散布されていることが示唆された。

貯水池や原水では、テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンを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。なお、浄水では、農薬は検出されなかった。

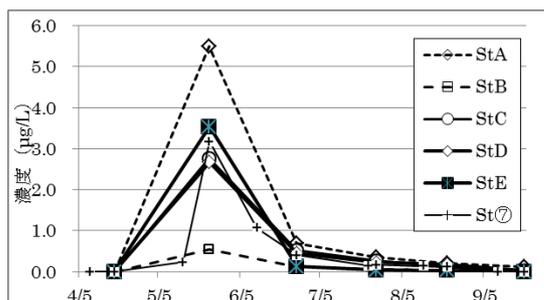


図 7 テフリルトリオンの調査結果(波豆川)

広島市では、本年度の農薬検出指標値は、原水において過去最高となる 0.18 を記録した。個別の農薬項目では、水質管理目標設定項目から原水で 15 農薬、浄水で 7 農薬が検出された。このうち指標値が 0.01 以上となったのは、原水ではテフリルトリオンで最大 0.16、次いでピラクロニル 0.01 であった。

福岡県南広域水道企業団では、原水及び浄水で各 37 回（一部の農薬（LC-MS 対象）は 13 回）の測定を行った。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 30 年度も同様な傾向を

示し、除草剤検出の影響により、6/25（昨年度：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(92%)、イソプロチオラン(62%)、プロモブチド(57%)、ベンタゾン(54%)、イマズスルフロロン(54%)、クロラントラニプロール(54%)、ピロキロン(51%)の検出率が高かった。また、検出濃度は、ピラズスルフロロンエチル(1.28 µg/L)、フルトラニル(0.80 µg/L)、プロモブチド(0.78 µg/L)、イマズスルフロロン(0.77 µg/L)が特に高く検出され、除草剤は 6 月下旬、殺菌剤は 9 月初旬、殺虫剤は 9 月初旬に最高値が記録された。

原水における農薬総量の最高値は 6/25 の 3.40 µg/L（前年度：3.96 µg/L）、平均で 0.58 µg/L（前年度：0.55 µg/L）であった。また、検出指標値（DI：検出値と目標値の比の総和）の最高値はテフリルトリオン(除草剤)の影響により、6/12 の 0.17（前年度：0.21）、平均では 0.02（前年度：0.02）であった。

平成 30 年度の活性炭注入は、0～11mg/L（実質注入期間：4/15～10/31）であり、平均注入率は約 5mg/L であった。粉末活性炭は、これまで日本水道協会規格(JWWA K113)の品質規格に適合するものを使用していたが、平成 27 年度より一層の品質確保の観点から、ABS 価を 40 以下に強化したものを使用していた。平成 30 年度からは、近年かび臭物質の吸着除去性能の向上を主な目的として開発された「高性能（高機能）粉末活性炭」を購入し、平成 30 年 6 月より実機での使用を開始した。従来炭に比べ、除去効果の定量的評価は困難であったが、前年度に比べ、当年度の活性炭使用量は約 30% 低減することができた。活性炭処理水の農薬総量の最高値は 6/12 の 1.04 µg/L（前年度：0.87 µg/L）、平均で 0.13 µg/L（前年度：0.08 µg/L）であった。平成 30 年度の浄水において最も検出率が高かった農薬は、除草剤ベンタゾン(46%)であった。次いで、検出率が高かった農薬は、プロモブチド(43%)、テフリルトリオン代謝物 B(15%)、ピロキロン(14%)であった。また、検出濃

度はテフリルトリオン代謝物B (0.17 μg/L), プロモブチド (0.12 μg/L) と比較的高い数値を示した。塩素処理によるその他の分解生成物は、平成 30 年度の浄水では検出されなかった。

浄水における農薬総量の最高値は 6/12 の 0.25 μg/L (前年度: 0.16 μg/L), 平均で 0.06 μg/L (前年度: 0.03 μg/L) であった。また, 検出指標値 (DI: 検出値と目標値の比の総和) の最高値はプロモブチド (除草剤) の影響により, 6/27 の 0.0016 (前年度: 0.0006), 平均で 0.0005 (前年度: 0.0001) であった。

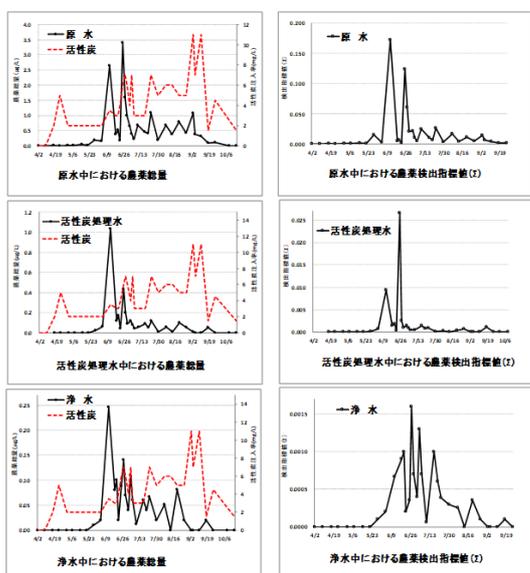


図 8 処理過程における農薬総量及び農薬検出指標値の挙動 (H30.4.2 ~ 10.16)

3) 農薬分解物に関する調査

フィプロニル (以下 FIP) は世界で広く利用されているフェニルピラゾール系殺虫剤であり, 農業用途以外にも家庭用のゴキブリ駆除剤やペット用のノミ, ダニの駆除剤, シロアリ駆除剤としても使用されている。また, ADI が低いことから検出濃度は低いが出指標値に対する寄与が比較的高い農薬である。FIP の環境中における分解物として FIP スルホン, FIP スルフィド (以下 FIP-O), FIP デスルフィニルなどの検出事例が報告されている。

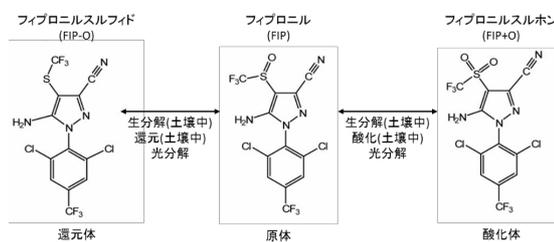


図 9 フィプロニル及びその分解物

FIP 及び FIP-O の検出状況を図 10, 図 11 に示す。FIP は鈴川では 6 月も最も高く, その後, 濃度が低下しているが, FIP-O は 8 月が最も高く濃度も FIP と同程度であり, 昨年度同様の傾向を示した。鶴見川で検出されているフィプロニルは水田地帯を流れる鈴川と同程度の濃度レベルで検出されるが農地以外の影響を受けていることが可能性が高いことが示唆され, 分解物の挙動も異なることが示された。フィプロニルに関しては水田の影響を受ける河川では分解物である FIP-O も含めた評価を行う必要があると考える。また, 都市河川であっても農薬によって農業地域を流れる河川よりも高い濃度で検出されることから河川の特徴を踏まえ, 分解物も含めてモニタリグ計画を検討する必要がある。

採水日	亀甲橋	湧合橋	浅山橋	千代橋	都橋 (橋)	柳橋	都橋	本町出清水 児童公園	滝ノ沢 源流公園	採水日下之家橋
6/17	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
7/22	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
8/25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
9/18	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
10/13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

図 10 神奈川県内河川における FIP の分解物の検出状況

採水日	亀甲橋	湧合橋	浅山橋	千代橋	都橋 (橋)	柳橋	都橋	本町出清水 児童公園	滝ノ沢 源流公園	採水日下之家橋
6/17	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
7/22	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
8/25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
9/18	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
10/13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

図 11 神奈川県内河川における FIP-O の検出状況

4) 不検出農薬原因推定と測定指標値の改良

近年の農薬出荷量を用いて, 現行の農薬リストに記載されている農薬等の検出のおそれを再評価した。検出のおそれが増加した農薬を表 2 に示す。H24-26 から H25-27 へ更新した場合, 対象農薬リスト掲載農薬類で 4 農薬,

それ以外で4農薬が抽出された。ジウロン及びイプフェンカルバゾンは、3~4地域で新たに検出される可能性が高まっていた。一方、H25-27からH26-28へ更新した場合には検出のおそれの変化がなく、前年度と同様の農薬を継続的に監視する必要性が示唆された。

表2 測定指標値の更新に伴い検出のおそれが増加した農薬

【H24-26からH25-27へ更新】

番号	原体名	地域数
対-006	アシュラム	1
対-044	ジウロン(DCMU)	3
対-045	ジクロベニル(DBN)	1
対-110	メコプロップ(MCPP)	1
他-019	クロチアニジン	1
追-003	イソチアニル	1
追-012	イプフェンカルバゾン	4
追-026	メタソスルフロン	1

【H25-27からH26-28】では変化なし

全国的に検出のおそれが低下する農薬としては、トリクロロホンがあった。

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

直接注入-LC/MS/MS法において、定量下限値0.03µg/Lにおける妥当性を満たした農薬類167種類のうち、原水からは42種類、水道水からは19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(ACN)、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、ペ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。新規農薬として動向が注目されているイプフェンカルバゾンも、水田への散布時期に複数の採水地点で検出された。

特に、メタミドホスは調査期間を通して一度のみであるが、ある地点(平泉橋)において水道水の目標値を上回る1.76µg/Lの濃度で検出された(採水日はH30.8.22)。また、キノクラミンは採水地点(平泉橋)において水道水の目標値の22%、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20%の濃度で検出された(採水日はいずれもH30.6.29)。河川から検出された農薬類の中には、キノク

ラミン(ACN)、フェノブカルブ(BPMC)、プロマシル、ベノミル等、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

神奈川県衛生研究所が国立保健医療科学院と共同で実施した、既存の農薬データが少ない全国の浄水場における実態調査地点を図12に示す。妥当性の精度を満たした農薬類167種類中、水道原水からは35種類、浄水からは27種類の農薬類が検出された。水道原水および浄水から目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。水道原水に注目すると、ジノテフラン、イプフェンカルバゾンは東北日本海側の採水地点でのみ検出される、テフリルトリオンが採水地点山形県最上川地域で1µg/L以上の高い濃度で検出されるなど、検出される農薬類には地域ごとに傾向がみられた。採水地点富山県(常願寺川)の原水は期間中を通じて農薬類の検出回数は低く、濃度も低い傾向がみられた。

浄水においては、ある地点での浄水の検体から農薬類が検出されるとき、同時期にサンプリングした同じ地点の水道原水からも同じ農薬類が検出されていた。また、水道原水からテフリルトリオンが検出された地点の浄水からは、塩素処理分解物であるテフリルトリオン代謝物B(CMTBA)が検出された。



図12 既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査採水地点

浄水においては残留塩素除去のためにチオ硫酸ナトリウムあるいはアスコルビン酸ナトリウムを添加するが、チオ硫酸ナトリウム添

加ではチジオカルブ、ベンフラカルブ等が、アスコルビン酸ナトリウム添加ではベンスルフロンメチル、フラザスルフロン、フェリムゾン等の農薬類の回収率が大きく低下することが分かっている。今回の調査では採水地点での農薬の検出状況が未知であることを考慮し、2種類の試薬を添加した検体を別々に採水して測定を行った。

ベンフラカルブの測定結果において、アスコルビン酸ナトリウム添加の浄水試料から高い濃度で検出されている一方で、同地点・同採水日のチオ硫酸ナトリウム添加の浄水試料の濃度は定量下限値未満となっていることが確認できた。

浄水の測定においては、残留塩除去試薬としてチオ硫酸ナトリウム及びアスコルビン酸ナトリウムをそれぞれ添加した試料を別個に測定することで、より正確な実態調査を行うことができる。

E. 結論

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

農薬要覧 2018 に記載されている平成 29 農薬年度(平成 28 年 10 月～平成 29 年 9 月)の農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年とほぼ同じ量であった。農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。平成 29 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：73340t(前年とほぼ同じ)、殺菌剤：41851t(前年とほぼ同じ)、殺虫殺菌剤：17543t(前年比 3%減)、除草剤：82955t(前年とほぼ同じ)であり、全体では前年とほぼ同量となっている。登録農薬原体数は新たに 12 化合物が追加され平成元年比では、殺虫剤 40%、殺菌剤 42%、殺虫殺菌剤 30%、除草剤 56%で、全体では 44%、20 年前の平成 9 農薬年度比では、殺虫剤 50%、殺菌剤 43%、殺虫殺菌剤 41%、除草剤 103%で、全体では 58%、10 年前の平成 19 農薬年度比では、殺虫剤 73%、殺菌剤 81%、殺虫殺菌剤 70%、除草剤 121%で、全体では 87%となっており、除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく、その後が増加に転じているが、全体としては減少傾向を示している。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)と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が全国の既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査及び神奈川県内の河川および蛇口水を測定した結果、原水では 119 種類、浄水では 43 種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別にみると、原水、浄水共に除草剤が最も多く、約半分を占めている。農薬の分類別では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が原水では 69 種、浄水では 34 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。それ以外の分類では原水はその他農薬が 19 種、未分類農薬が 10 種、浄水では除外農薬が 11 種、未分類農薬が 4 種検出された。

3) 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。

4) 農業用途や家庭用でよく用いられるフィプロニル(以下 FIP) についてはゴキブリ駆除剤やペット用のノミ、ダニの駆除剤、シロアリ駆除剤としても使用されている。また、ADI が低いことから検出濃度は低いが出検指標値に対する寄与が比較的高い農薬である。FIP の環境中における分解物として FIP スルフォン、FIP スルフィド(以下 FIP-O)、FIP デスルフィニルなどの検出事例が報告

5) 近年の農薬出荷量を用いて、現行の農薬リストに記載されている農薬等の検出のおそれを再評価したところ、H24-26 から H25-27 へ更新した場合、対象農薬リスト掲載農薬類で 4 農薬、それ以外で 4 農薬が抽出された。ジウロン及びイプフェンカルバゾンは、3～4 地域で新たに検出される可能性が高まっていた。一方、H25-27 から H26-28 へ更新した場合には検出のおそれの変化がなく、前年度と同様の農薬を継続的に監視する必要性が示唆された。

6) 既存の農薬データが少ない全国 11 の浄水場における実態調査を実施したところ、妥当性の精度を満たした農薬類 167 種類中、水道原水からは 35 種類、浄水からは 27 種類の農薬類が検出された。水道原水および浄水から目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。水道原水に注目すると、ジノテフラン、イプフェンカルバゾン は東北日本海側の採水地点でのみ検出される、テフリルトリオンが採水地点山形県最上川地域で $1\mu\text{g/L}$ 以上の高い濃度で検出されるなど、検出される農薬類には地域ごとに傾向がみられた。

F. 研究発表

1. 論文発表

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. 2018. 年会講演集 p.213. 3/15-17
- ・佐藤 学, 仲野 富美, 上村 仁, 前田 暢子, 浅見 真理. 全国の浄水場における農薬類の実態調査. 第 28 回環境化学討論会 (発表予定)
- ・森 智裕, 谷口佳二. フィプロニル分解物の水源河川と浄水処理工程における実態調査. 日本水道協会関西支部. 2018.11

3. 著書

なし

G. 知的所有権の取得状況

なし