

平成 28～30 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  
総括研究報告書

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・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
	浅見 真紀・川上 夏紀	茨城県企業局 水質管理センター
	水野 俊彦・渡部 祐介	千葉県水道局 水質センター調査課
	笠原 典秀・河村 裕之	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・江崎 智昭	神戸市水道局事業部水質試験所
	友永 裕一郎・三枝 慎一郎	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 G
	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。

平成 28～30 年度におけ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）、神奈川県衛生研究所及び国立保健医療科学院が実施した結果をとりまとめた。3 年間の調査を通じて原水では 154 種類、浄水では 93 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かった。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 92 種、浄水では 53 種が検出されており、原水では対象農薬の約 77%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 30 種、未分類農薬が 20 種、浄水ではその他農薬が 21 種検出されていた。

平成 28～30 年度の実態調査における検出指標値の推移をみると、平成 28～30 年度実態調査における検出指標値の最大値は、河川水・原水が 1.80、浄水が 0.010 であった。河川水・原水の 2010～2017 年の検出指標値の平均値は 0.031、前回の研究期間で 2013～2015 年の検出指標値の平均値は 0.033 であったが、今回の調査期間における検出指標値の平均値は 0.053、2018 年における平均値は 0.077 とこれまでと比べて高い値を示した。これは目標値が低い農薬が実際に使われ、それらを適切にモニタリングし、検出された結果と考えられる。

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。

水道においては、農薬は水源での分解や浄水処理における塩素化、分解の影響を考慮する必要がある。テフリルトリオンの農薬分解物については環境中や浄水処理の塩素処理によりほぼ等量の CMTBA に変化するが、CMTBA はトリケトン構造を有しないため、個別農薬評価値への算入は必要ないと考えられた。ただし、その他にも分解物の検討が必要な農薬があると考えられた。フィプロニルとその分解物について神奈川県内の 5 河川で実態を調査したところ、いずれの河川からもフィプロニルとその分解物であるフィプロニルスルフィドとフィプロニルスルフォンが検出された。フィプロニルスルフィドの検出濃度はフィプロニルの検出濃度の概ね 4 割程度であり、フィプロニルスルフォンの検出濃度はフィプロニルの検出濃度の概ね 2～3 倍であった。また、ピラゾレートは分解物のみが環境中から検出された。殺虫剤であるフィプロニルと除草剤であるピラゾレートとそれらの分解物について調査を実施したが、フィプロニルとピラゾレート共に農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示された。今後も分解物に注意する必要がある。

直接注入 - LC/MS/MS 法において、定量下限値 0.03 $\mu\text{g/L}$  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ナバックメチル、フラメピル、除外農薬のフルトラニル、ベンスルフロ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 1.76 $\mu\text{g/L}$  の濃度で検出された（採水日は H30.8.22）。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では、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 $\mu$ 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異なる傾向がみられた。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。

アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて、原水、浄水の存在状況調査を実施した。化学物質・農薬分科会の 10 事業体及び 2 協力事業体(大阪市水道局、埼玉県企業局)に原水及び浄水の採水依頼を行い、検出状況を調査した。分析の結果、アクリロニトリルは、いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった。浄水試料では、C 浄水場の浄水、F 浄水場の浄水及び S 浄水場の浄水で検出された。値はいずれも 0.00002(mg/L)であった。酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった。

給水栓におけるニッケルの実態調査では、111 件の給水栓調査を実施したところ、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、5 L 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。

## 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)及び神奈川県衛生研究所、国立保健医療科学院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。各水道事業体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体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( $\Sigma$ 値)の集計を行った。

### 3)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。

### 4)対象農薬の見直しに関する検討

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。

#### 5) 一斉分析による実態調査

直接注入-LC/MS/MS法を用いて農薬類の実態調査を行った。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農薬を選定した。定量下限値は一律0.03μg/Lとした。

6) 検出が懸念される化学物質のうち、アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて、実態調査を行った。

7) 給水栓からの浸出が懸念されるニッケル、鉛、クロムについて詳細な浸出状況を把握する実態調査を実施した。

### 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<sup>1)</sup>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。

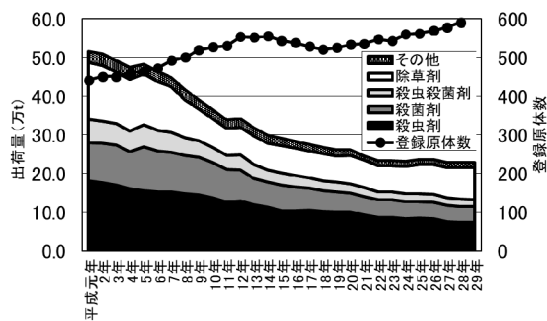


図1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

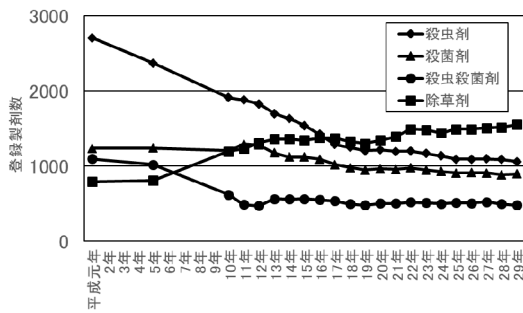


図2 用途別登録農薬製剤数の推移

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、プロピリスルフロソ、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ズルホン、フルピラジフロソ、ピフルピミドの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、オキサチアブオリン、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、オキサチアブオリン、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

平成28~30年度の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)S河川水及び全国の11浄水場から提供を受けて分析を行った測定結果をとりまとめた。結果を図3、表1に示す。また過去9年間にわたる調査との比較を図4に示す。

3年間の調査を通じて河川水・原水では154種類、浄水では93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河川水・原水、浄水すべてで除草剤が最も多かった。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)が河川水・原水では92種、浄水では53種が検出されており、原水では対象農薬の約77%が検出されている。それ以外のカテゴリーでは河川水・原水はその他農薬が30種、未分類農薬が20種、浄水ではその他農薬が21種検出されていた。

平成28~30年度の実態調査における検出指標値の推移をみると、平成28~30年度実態調査における検出指標値の最大値は、河川水・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、前回の研究期間で2013~2015年の検出指標値の平均値は0.033であったが、今回の調査

期間における検出指標値の平均値は 0.053，2018 年における平均値は 0.077 とこれまでと比べて高い値を示した．これは目標値が低い農薬が実際に使われ，それらを適切にモニタリングし，検出された結果と考えられる．

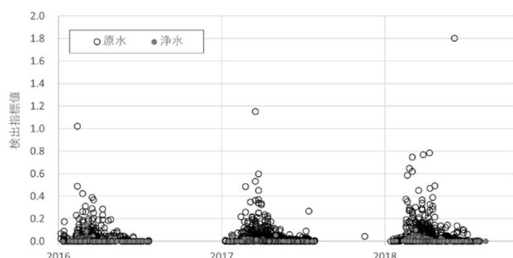


図3 平成 28～30 年度全国 10 事業体と神奈川衛研農薬実態調査における検出指標値

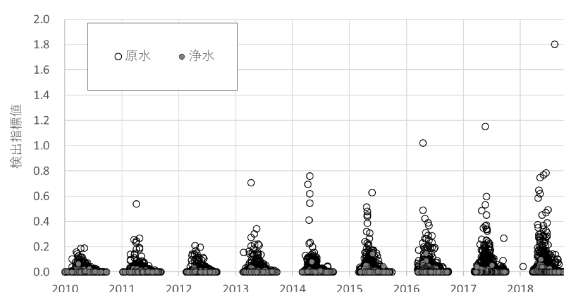


図4 平成 28～30 年度全国 10 事業体と神奈川衛研全国農薬実態調査における検出指標値の推移

表 1 平成 28～30 年度全国 10 事業体と神奈川衛研全国農薬実態調査の概要

		原水	浄水	
測定農薬		250	248	
検出農薬		154	93	
用途	除草剤	69	42	
	殺虫剤	41	21	
	殺菌剤	34	22	
	分解物	11	7	
分類	対象	92	53	
	要検討	7	6	
	その他	30	21	
	除外	8	5	
	未分類	20	2	
検出濃度	ベンタゾン	9.36	プロモブチド	2.81
個別農薬評価値	メタミドホス	1.78	ピロキロン	0.05
検出率	ベンタゾン	54%	オキサジアルギル	36%
検出指標値	神奈川県	1.80	新潟市	0.10

### 3) 農薬分解物に関する調査

これまでの研究より検出指標値に対する寄

与は目標値が低い，すなわち ADI が低い農薬が大きい農薬が重要である事が分かってきた．表 2 に ADI が低い農薬を示す．具体的には，水稻適用の除草剤であるテフリルトリオンは ADI が 0.0008mg/kg/day と現在，登録されている除草剤の中で最も低く，これまでの調査より検出指標値への寄与が極めて高かったことが明らかとなっている．テフリルトリオンは環境中や浄水処理の塩素処理によりほぼ等量の CMTBA に変化するが，CMTBA はトリケトン構造を有しないため，個別農薬評価値への算入は必要なかった．2012 年以降に登録された農薬の中で最も ADI が低く，水稻適用除草剤であるイプフェンカルバゾンについて分析方法の検討を試み，実態調査を実施した．

農薬の分解物とモニタリングの必要性を検討した．具体的な殺虫剤である FIP と除草剤あるピラゾレートに着目した．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，ダニの駆除剤としても使用されている．2017 年には 40 カ国で使用が禁止されている鶏卵から検出されたことは記憶に新しい．FIP の環境中における分解物として FIP スルフォン（以下 FIP+O），FIP ルスルフィド（以下 FIP-O），FIP デスルフィニルなどの検出事例が海外で報告 1)されている．我が国では FIP は対象リスト掲載農薬となっているが，FIP の分解物のモニタリングは行われていない．また，ピラゾレートは 1979 年に日本で登録された比較的古い除草剤であるが，現在も年間 300t 近い出荷量があり，全国で広く使用されている．ピラゾレートは加水分解され，脱トシル体である DTP へ変化することで除草活性を示すが，FIP 同様，分解物である DTP のモニタリングは行われていない．このような背景を踏まえ，本研究では神奈川県内の複数の河川において 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（図 5）．

分析方法はこれまで農薬の一斉分析に適用してきた図 6 に示す前処理と表 3 に示す LC/MS-MS の分析条件で実施し，対象物質の

回収率が 80%以上であることを確認した。調査は 2016 年の 5 月～2018 年 10 月の期間に神奈川県内の鶴見川水系、相模川水系、金目川水系の河川で実施した。

2016 年に神奈川県内の 5 河川でイプフェンカルバゾンの実態調査を実施したところ、調査を実施したいずれの河川からもイプフェンカルバゾンが検出され、最大検出濃度は 0.025 $\mu$ g/L であった。結果を図 7 に示す。ADI から算出したイプフェンカルバゾンの目標値は 2.5 $\mu$ g/L であり、今回の調査における最大個別農薬評価値は 0.001 であった。検出実態と出荷量の関係を明らかにするため農薬要覧より算出したテフリルトリオンとイプフェンカルバゾンの全国出荷量の推移を図 8 に、テフリルトリオンとイプフェンカルバゾンの H27 農薬年度における都道府県別出荷量を図 9 に示す。イプフェンカルバゾンは平成 25 年に登録されたが、出荷量が急増しており、テフリルトリオンとほぼ同じ出荷量となっている。一方、今回調査を実施した神奈川県における出荷量は 0.1 未満とわずかであるが、調査を実施したいずれの河川からもイプフェンカルバゾンが検出されている。イプフェンカルバゾンの出荷は増加することが予想されるが、新潟県のように既に出荷量が 10t を超える地域もあるためこれらの地域の検出実態を把握する必要があると考える。

フィプロニルに関しては 2017 年は金目川水系の鈴川と渋田川で、2018 年は金目川水系の鈴川と渋田川に加え、鶴見川水系で調査を実施した。2017 年に実施した鈴川と渋田川における検出状況を図 10 と図 11 に示す。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 と同程度検出濃度であるが、FIP-O は検出濃度が 1 オーダー高いことが分かる。鈴川では FIP の検出濃度が最も高かったのは 6/26 であり、その後、徐々に検出濃度が低下しているが、FIP+O は 6/26 以降も FIP と比べて高い検出濃度で継続的に検出されている。FIP-O も FIP+O と同様に FIP の検出濃度が低下した後も FIP と比べて高い検出濃度で継続的に検出されている。FIP-O の検

出濃度が最も高かったのは 8/28 であり、FIP-O の検出濃度は FIP の約 40 倍であった。FIP の検出濃度が比較的高い 6～7 月における FIP、FIP-O、FIP+O 検出濃度の和は FIP の検出濃度の 5.6～9.3 倍であった。渋田川では FIP は鈴川と同様の傾向を示したが、FIP-O と FIP+O は 7/3 に最も高い検出濃度を示した。それ以降の 2 種分解物の検出傾向は鈴川と同様であり、9 月の測定における FIP-O の検出濃度は FIP の検出濃度の 30 倍以上であった。2018 年に実施した鈴川と渋田川と鶴見川水系における検出状況を図 12 と図 13 に示す。FIP は鈴川では 2017 年と同様に 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 と同程度であった。一方、鶴見川水系では下之宮橋と同程度検出濃度で 6 月～10 月に FIP が検出されているが、FIP-O はほとんど検出されなかった。採水を実施した落合橋、柳橋の上流に下水処理場があり下水処理水の影響を受けているが、その上流および湧水である都橋、本町田清水児童公園、滝ノ沢源流公園では FIP が検出されていないことから、下水処理水に由来する事が示唆された。

次のピラゾレートとその分解物である DTP の 2017 年における鈴川と渋田川における検出状況を図 14 と図 15 に示す。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、その後、検出濃度は低下するが、本調査で最後の測定である 10/28 まで継続的に検出されていた。今回は殺虫剤である FIP と除草剤あるピラゾレートとそれらの分解物について調査を実施したが、いずれの物質も農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示されたことから、これらの農薬に関しては分解物を含めた評価が必要であり、加えて、農薬の分解物に関する情報収集が必要と考える。

表2 2010年以降に登録された農薬のADI

殺虫剤			除草剤			殺菌剤		
農薬名	登録年月日	ADI (mg/kg/day)	農薬名	登録年月日	ADI (mg/kg/day)	農薬名	登録年月日	ADI (mg/kg/day)
			プロピリスルフロ	2010年12月	0.011			
スピロテトラマト	2012年12月	0.12				ビリベンカルブ	2012年8月	0.039
アバメクテン	2013年2月	0.0006	メタゾスルフロ	2013年2月	0.027	フルチアニル	2013年2月	2.4
			トブラメゾン	2013年6月 -		テブフロキン	2013年3月	0.041
			ヘキサジノン	2013年6月	0.049	フルキサピロキサド	2013年6月	0.021
			イプフェンカルバゾン	2013年8月	0.00099	フェンピラザミン	2013年7月	0.12
						フルオピラム	2013年7月	0.012
						エタボキサム	2013年8月	0.05
						ピリオフェノン	2013年10月	0.091
						ペンフルフェン	2013年10月	0.02
シアントラニリプロール	2014年5月	0.0096	フェノキサスルホン	2014年5月	0.17	アメトクトラジン	2014年4月	2.7
			ピロキサスルホン	2014年7月 -				
			フルフェナセット	2014年11月	0.011			
ピフルブミド	2015年2月	0.0073				トルブロカルブ	2015年9月	0.2
フルピラジフロ	2015年12月	0.031				マンデストロピン	2015年9月	0.19
			トリアファモン	2016年4月	0.019	オキサチアピプロリン	2016年4月	3.4
			メチオゾリン	2016年7月 -		ピコキシストロピン	2016年6月	0.046
			アミカルバゾン	2016年11月 -		フルオキサストロピン	2016年11月	0.015
			トルピラレート	2016年11月 -				
フルエンズルホン	2017年4月	0.014	エトフメセート	2017年2月	0.3	ピカルブトラゾクス	2017年1月	0.023
シクラニリプロール	2017年12月	0.012				イソピラザム	2017年2月	0.055
スルホキサフロ	2017年12月	0.042				トリチコナゾール	2017年4月 -	
						イソフェタミド	2017年11月	0.053
						ピラジフルミド	2017年11月	0.021
フロメトキン	2018年3月	0.008	フェンキノトリオン	2018年2月	0.0016	ホルベット	2018年3月	0.1

表3 LC/MS-MS の分析条件

【LC条件】

装置 : ACQUITY UPLC SYSTEM(waters社製)  
 カラム : ACQUITY UPLC C18 HSS T3  
 (2.1 × 100mm, 1.8μm)  
 移動相 : A液 0.1%ギ酸  
 : B液 メタノール  
 グラジエント条件(A液):  
 95%(0min)→55%(1min)→15%(1min)→  
 5%(8min)→0%(1min)  
 注入量 : 5μL  
 カラム温度 : 40°C

【MS/MS条件】

装置 : AB SCIEX QTRAP 5500 (AB SCIEX社製)  
 イオン化法 : ESI(+,-)  
 Curtain Gas : 40 psi  
 Collision Gas : 10 psi  
 IonSpray Voltage: 5000 V  
 Temperature : 350°C  
 Ion Source Gas1 : 70 psi  
 Ion Source Gas2 : 60 psi



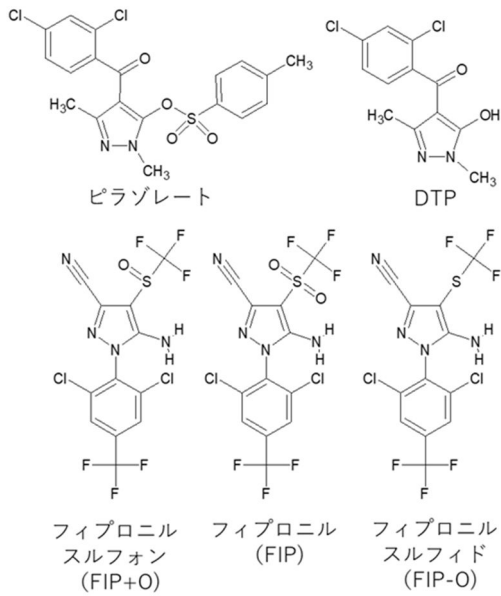


図5 分解物の調査対象農薬とその分解物の構造

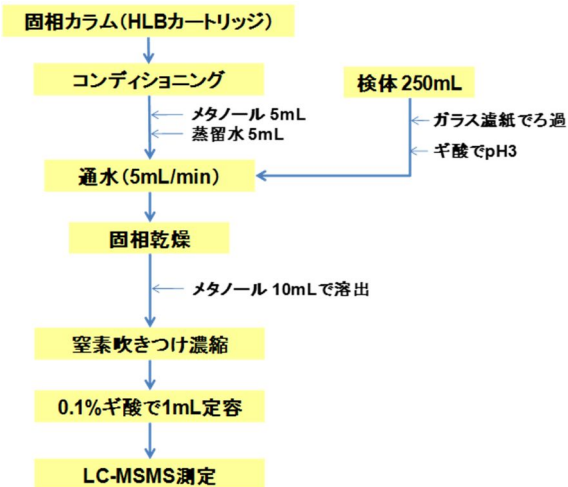


図6 前処理方法のフロー

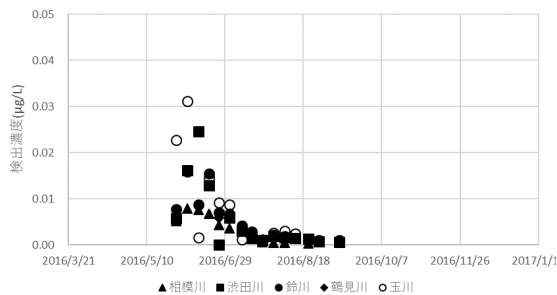


図7 神奈川県内河川におけるイプフェンカルバゾンの検出濃度

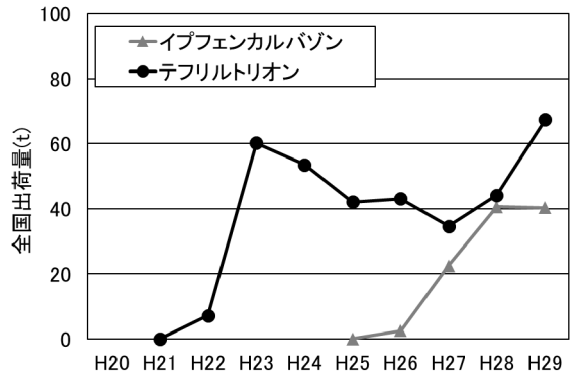


図8 神奈川県内河川におけるイプフェンカルバゾンの検出濃度

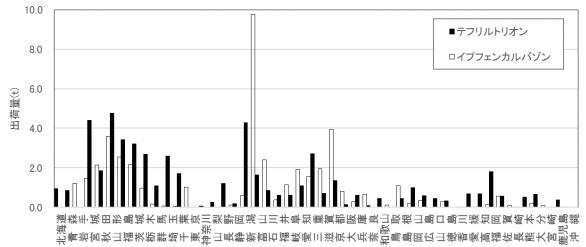


図9 各都道府県のテフルトリオンとイプフェンカルバゾンの出荷量 (H27 農薬年度)

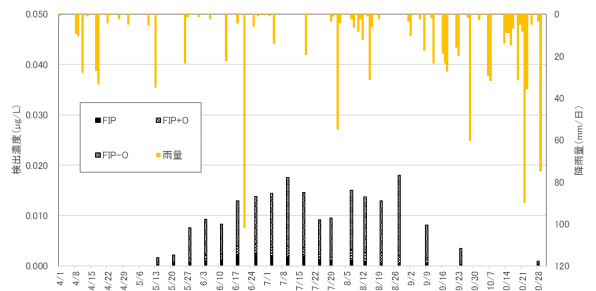


図10 鈴川におけるFIP及びその分解物の検出状況

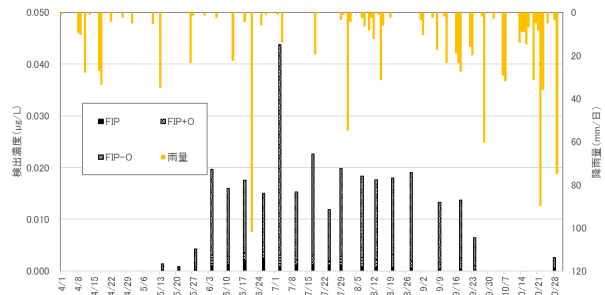


図11 浜田川におけるFIP及びその分解物の検出状況

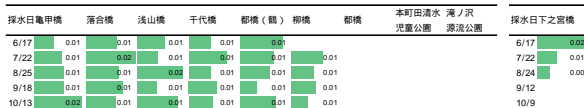


図 12 FIP の分解物の検出状況



図 13 FIP-O の検出状況

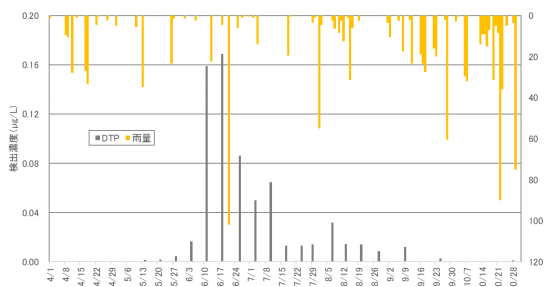


図 14 鈴川におけるピラゾレート及びその分解物の検出状況

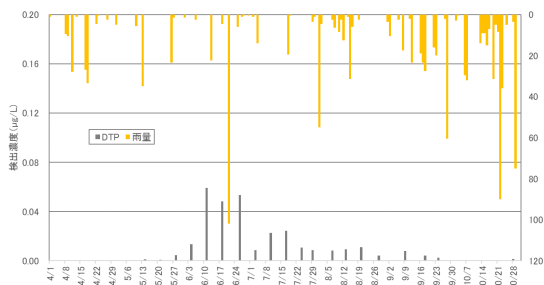


図 15 浜田川におけるピラゾレート及びその分解物の検出状況

#### 4) 対象農薬の見直しに関する検討

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 4 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りの変化がなく、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 4 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	メタゾスルフロン	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、トリクロルホンがあった。

#### 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、河川水・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、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。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16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、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。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16 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

フロメチル、フラザスルフロ、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。

6) アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて、原水、浄水の存在状況調査を実施した。化学物質・農薬分科会の10事業体(八戸圏域水道企業団、仙台市水道局、新潟市水道局、茨城県企業局、千葉県水道局、神奈川県内広域水道企業団、奈良県水道局、神戸市水道局、広島市水道局、福岡県南広域水道企業団)及び2協力事業体(大阪市水道局、埼玉県企業局)に原水及び浄水の採水依頼を行い、検出状況を調査した。分析の結果、アクリロニトリルは、いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった。浄水試料では、C 浄水場の浄水、F 浄水場の浄水及びS 浄水場の浄水で検出された。値はいずれも $0.00002(\text{mg/L})$ であった。

アクリロニトリルは全ての検体において不検出( $<0.00002\text{mg/L}$ )であった。ただし、C 浄水場については、ろ過池前は定量下限値未満であるが、参考値にすると $0.00001\text{mg/L}$ 相当検出された。酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった。

#### 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17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。

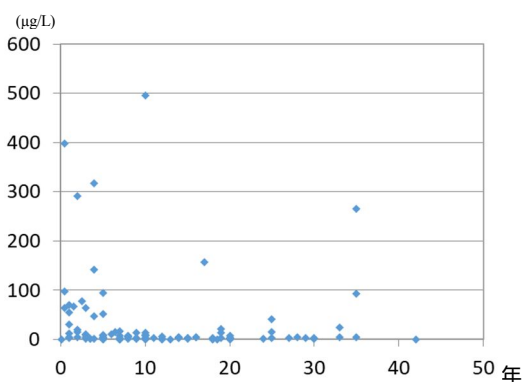


図 17 ニッケル測定結果（設置年数順）

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 18 に示す。

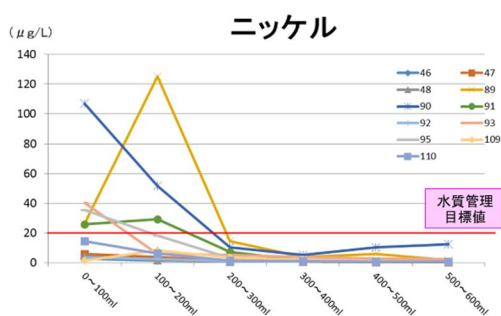


図 18 給水栓内の連続採水調査結果（ニッケル）

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 19）

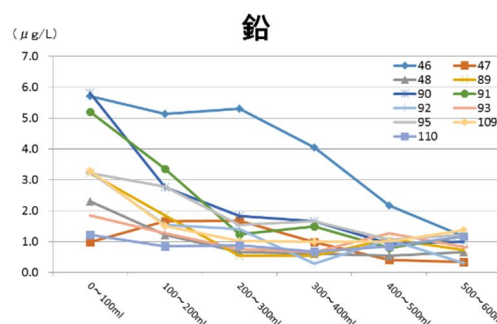


図 19 給水栓内の連続採水調査結果（鉛）

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、こちらを経過途中を見ると 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 20）

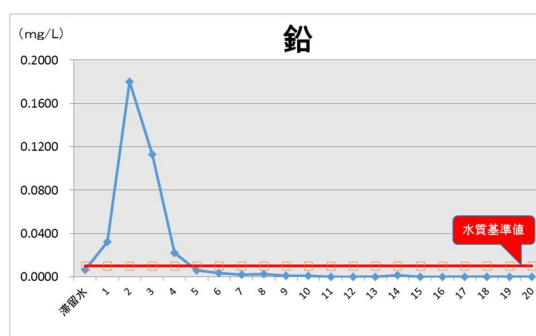


図 20 ある給水栓内の連続採水調査結果（鉛）

## E. 結論

### 1) 農薬の使用量推移等に関する検討

農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。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) 平成 28～30 年度における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が実施した結果をとりまとめた．3年間の調査を通じて河川水・原水では154種類，浄水では93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河川水，原水，浄水すべてで除草剤が最も多かった．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92種，浄水では53種が検出されており，原水では対象農薬の約77%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30種，未分類農薬が20種，浄水ではその他農薬が21種検出されていた．

3) 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．また，農薬の分解物も検出されることから

また，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）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，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された．殺虫剤であるフィプロニルと除草剤であるピラゾレートとそれらの分解物について調査を実施したが，フィプロニル，ピラゾレートのいずれも農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示された．今後も水環境中や浄水処理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検討する必要がある．

4) 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．

5) 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，テフリトリオンが採水地点山形県最上川地域で1 $\mu$ 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異なる傾向がみられた．

6) アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて，原水，浄水の存在状況調査を実施した．化学物質・農薬分科会の10事業体及び2協力事業体（大阪市水道局，埼玉県企業局）に原水及び浄水の採水依頼を行い，検出状況を調査した．分析の結果，アクリロニトリルは，いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった．浄水試料では，C浄水場の浄水，F浄水場の浄水及びS浄水場の浄水で検出された．値はいずれも0.00002(mg/L)であった．アクリロニトリルは全ての検体において不検出(<0.00002mg/L)であった．ただし，C浄水場については，ろ過池前は定量下限値未満であるが，参考値にすると0.00001mg/L相当検出された．酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった．今後もこのようなデータの少ない化学物質についても情報を収集する必要がある．

7) 給水栓におけるニッケルの実態調査では，111件の給水栓調査を実施したところ，滞留水において管理目標値(0.02mg/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，100mL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100mLずつ採水した場合，場所により若干傾向は異なったが，500mL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

1) Kamata M, Asami M, Matsui Y. Presence of the  $\beta$ -Triketone Herbicide Tefuryltrione in Drinking Water Sources and its Degradation Product in Drinking Waters, *Chemosphere*. 2017; 178: 333-339.

2) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之. 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査. *水環境学会誌*. 2016; 39: 153-62.

3) 小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏. 全国の水道事業を対象とした農薬類の測定計画と検出状況の関連解析. *水環境学会誌*. 2017; 40(3): 125-133.

### 2. 学会発表

1) 浅見真理, 水道水・環境水中の無機物質と今後の動向, 日本分析化学会第 76 回分析化学討論会. C2001; 2016.5.29; 岐阜.

2) 浅見真理, 小坂浩司, 菅原玲, 松井佳彦. 水質汚染の可能性のある化学物質の基本情報, 環境中の検出状況に関するデータベース作成. 平成 28 年度全国会議(水道研究発表会); 2016.11; 京都. 同講演集. p.790-791.

3) 鎌田素之, 浅見真理, 松井佳彦. 水道原水および浄水における農薬類の検出実態. 平成 28 年度全国会議(水道研究発表会); 2016.11; 京都. 同講演集. p.690-691.

4) 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

5) 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

6) 中村優志, 古橋嘉一, 佐々木優樹, 浅見真理, 秋葉道宏, 松井佳彦. 給水栓のニッケル浸出試験の結果の解析. 平成 30 年度全国会議(水道研究発表会)講演集. 2018.10.23-25; 福岡. p.640-1.

7) 佐々木優樹, 古橋嘉一, 中村優志, 前田暢子, 浅見真理, 秋葉道宏. 給水栓におけるニッケルの実態調査. 平成 30 年度全国会議(水道研究発表会)講演集. 2018.10.23-25; 福岡. p.782-3.

8) 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)

### 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

### 備考：参考文献

1) Rebecca L. McMahan, Mark J. Strynar, Larry McMillan, Eugene DeRose, Andrew B. Lindstrom, Comparison of fipronil sources in North Carolina surface water and identification of a novel fipronil transformation product in recycled wastewater, *Science of The Total Environment*, Volumes 569–570, 1 November 2016, Pages 880-887