

平成 26 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
	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
	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
	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：

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。農薬要覧 2014 に記載されている平成 25 農薬年度（平成 24 年 10 月～平成 25 年 9 月）の農薬製剤出荷量は約 23.6 万 t で昨年と比べて 2% 程度増加している。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 25 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：84,356t、殺菌剤：43,245t、殺虫殺菌剤：20,266t、除草剤：75,511t 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 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。

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ところ、出荷されている農薬類全体で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（毒性が低い）農薬の出荷量が減少し、ADI が低い（毒性が高い）農薬の割合が増加している。除草剤では ADI が高い（毒性が低い）農薬の割合が増えている。

出荷されている農薬の 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。

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ている。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 種と大きく変化していなかった。2014 年 4 月に農薬の分類見直しが行われ、1 シーズン経

過したことから分析法の検討等を踏まえ測定農薬数が増加したと考えられるが検出される農薬数は大きく変化していない。

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 μ g/L を超えた農薬はブロモブチド、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シソン、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。昨年の 7 農薬に比べ検出農薬数は増加しており、特にイソキサチオンオキシソンやアミノメチルリン酸のような分解物も検出されている。積算濃度ではブロモブチド、ベンタゾンが 20 μ g/L を超え、他の農薬と比べ特に高い値を示した。ピロキロンに関しては、検出最大濃度、積算濃度とも昨年と比べ減少している。個別農薬評価値では、モリネート、メコプロップ、テフリルトリオン、イソキサチオンオキシソン、モリネート、ブロモブチド、フィプロニルが 0.1 以上の値を示した。

浄水では、検出最大濃度が 0.1 μ g/L を超えた農薬はアミノメチルリン酸、ブロモブチド、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、ピラクロニルの 8 農薬であった。該当する農薬は異なるが昨年の調査とほぼ同数であったが、アミノメチルリン酸、フルトラニルが新しく加わった。ダラポンは、塩素処理由来であり、他の農薬と別の視点で対策を考慮する必要があるが、ブロモブチド、ベンタゾン、ピロキロン、プレチラクロールはこれまでも検出濃度と検出頻度が高い農薬である。また、積算濃度ではブロモブチド、ベンタゾン、アミノメチルリン酸、ダラポン(DPA)、ピロキロン、プレチラクロールが比較的高い値を示している。グリホサートの分解物であるアミノメチルリン酸は、浄水でも他の農薬と比べ高い濃度で検出されていることから今後も注視していく必要がある。個別農薬評価値が 0.01 を超えた農薬はピラクロニルと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 Σ 値を評価したところ、原水における Σ 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。また、多くの事業体では除草剤の寄与が高く、 Σ 値が最も高いのは多くの事業体で除草剤の影響を最も受ける 6 月下旬～7 月上旬であった。原水において過去 4 年間で個別農薬評価値の積算値に対する寄与が 1%以上の農薬はモリネート、ピロキロン、ブロモブチド、フィプロニル、カフェンストロール、ベンタゾン、メフェナセツト、ベノミル、プレチラクロールの 10 農薬で、4 カ年の調査ではこれら 10 農薬の寄与は 58～75%、平均 64%となった。事業体別に見ると寄与の高い農薬の種類は異なるが、これらの 10 農薬のいずれかが寄与の高い農薬として該当している事が分かった。10 農薬の用途はフィプロニルが殺虫剤、ピロキロン、ベノミルが殺菌剤であり、その他 7 農薬は全て除草剤であった。

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。

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性がないことが示された。

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。この中で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。最大個別農薬評価値はいずれの農薬も 1 を下回ったが、渋田川で検出されたテフリルトリオンは 0.568 と高い値を示した。調査河川別に見ると流域に水田が多い鈴川、渋田川、金目川は検出農薬数が多く、上水取水河川である相模川、酒匂川、狩川から低濃度ながら 12~17 農薬が検出された。尚、今回検出された農薬は、いずれも神奈川県内での出荷が確認されている。

鶴見川における調査では、鶴見川における実態調査では検出濃度が高かった農薬としてテブコナゾール (1.60 $\mu\text{g/L}$)、ピラズスルフロンエチル (0.63 $\mu\text{g/L}$)、アメトリン (0.51 $\mu\text{g/L}$)、検出頻度が高かった農薬としてテブコナゾール(93%)、オリサストロビン (71%)、プロマシル (57%)、最大検出濃度を水道における目標値で除した個別農薬評価値が高かった農薬としてテフリルトリオン (0.182)、キンクロラミン (0.034)、シアナジン (0.030) となった。測定毎の個別農薬評価値の合計である検出指標値の最大は 0.189 であり、その殆どが水田適用の除草剤であるテフリルトリオンに由来するものであった。また、田面水とこの田面水が流入する直下の浅山橋におけるテフリルトリオンの濃度は 0.01 $\mu\text{g/L}$ と 0.03 $\mu\text{g/L}$ となり、河川水中の濃度がテフリルトリオンを使用している田面水の濃度より高いケースが認められた。亀甲橋における連続採水では、36 回の測定で計 19 種類の農薬が検出され、一回の測定では最大 11 種の農薬が検出され、連続採水期間における検出指標値の最大は 0.040、最小は 0.004、平均は 0.012 であったが、テフリルトリオンの寄与が極めて高く、調査期間の平均で 72%、最大で 92% であった。

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。

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 1 mg/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 1 mg/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。

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。

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、検出状況に関して検討を行うと共に、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。本年度も、農薬要覧 2014 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 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。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（389 農薬原体）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) 各水道事業者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) / km³) = 水田農薬出荷量 (ton) × 10 (スコア Y + スコア Z - 6) ÷ GV (μg/L) ÷ 降水量 (km³)
・畑地農薬の検出可能性指標値 (ton / (μg/L) / km³) = 畑地農薬出荷量 (ton) ÷ GV (μg/L) ÷ 降水量 (km³)

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。

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

神奈川県河川流域の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。

また、遊離塩素初期濃度(0時間目)が 1mg/L となるように塩素水を調製し、試験対象の農薬を 5mg/L 水溶液になるように 1L の塩素水に加え、室温で、3 時間、6 時間および 24 時間と攪拌し、試料採取し、固相抽出用カートリッジに通水した。

また、ミトコンドリアの活性障害を指標とする評価も実施した。

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

農薬要覧 2014 に記載されている平成 25 農薬年度(平成 24 年 10 月～平成 25 年 9 月)の農薬製剤出荷量は約 23.6 万 t で昨年と比べて 2% 程度増加している。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 25 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：84,356t、殺菌剤：43,245t、殺虫殺菌剤：20,266t、除草剤：75,511t 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 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。

図 2 に示すように、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(毒性が低い)農薬の出荷量が減少し、ADI が低い(毒性が高い)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。

図 3 に示すように、出荷されている農薬の 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。

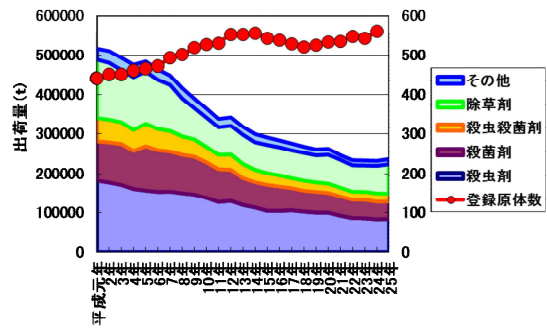


図 1 農薬出荷量と登録原体数の推移

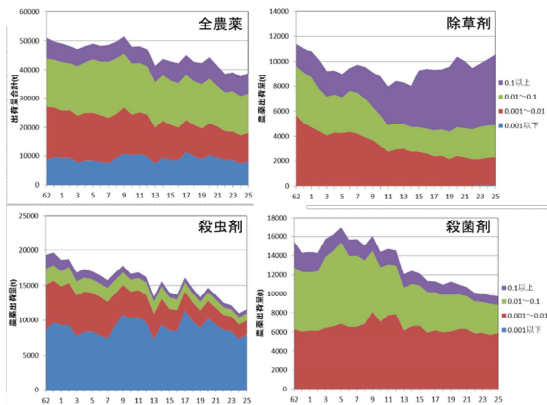


図 2 ADI 別農薬出荷量の推移

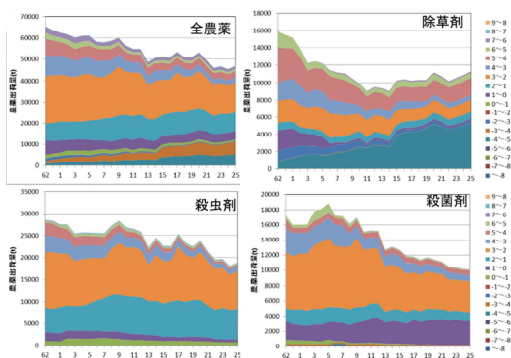


図 3 Kow 別農薬出荷量の推移

2) 農薬類実態調査結果の解析

今年度は全国 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)で行わ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。

分科会及び協力の 14 水道事業者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ている。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、検出農薬数は昨年と同数の 88 種、浄水 28 種と大きく変化していなかった。2014 年 4 月に農薬の分類見直しが行われ、1 シーズン経過したことから分析法の検討等を踏まえ測定農薬数が増加したと考えられるが検出される農薬数は大きく変化していない。

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。昨年の 7 農薬に比べ検出農薬数は増加しており、特にイソキサチオンオキソンやアミノメチルリン酸のような分解物も検出されている。積算濃度ではプロモブチド、ベンタゾンが $20\mu\text{g/L}$ を超え、他の農薬と比べ特に高い値を示した。昨年はこれにピロキロンを加えた 3 種の農薬が $20\mu\text{g/L}$ であったが、ピロキロンに関しては、検出最大濃度、積算濃度とも昨年と比べ減少している。個別農薬評価値では、モリネート、メコプロップ、テフリトリオン、イソキサチオンオキソン、モリネート、プロモブチド、フィプロニルが 0.1 以上の値を示した。

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、及びピラクロニルの 8 農薬であった。該当する農薬は異なるが昨年の調査と同数であった。アミノメチルリン酸およびフルトラニルが新しく加わった。ダラポンは、塩素処理由来であり、他の農薬と別の視点で対策を考慮する必要があるが、プロモブチド、ベンタゾン、ピロキロン、プレチラクロールはこれまでも検出濃度、頻度が高い農薬である。また、積算濃度ではプロモブチド、ベンタゾン、アミノメチルリン酸、ダラポン(DPA)、ピロキロン、プレチラクロールが比較的高い値を示している。グリホサートの分解物であるアミノメチルリン酸が浄水でも他の農薬と比べ高い濃度

で検出されていることから今後も注視していく必要がある。個別農薬評価値が 0.01 を超えた農薬はピラクロニル、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 Σ 値を評価したところ、原水における Σ 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(図 4)。また、多くの事業体では除草剤の寄与が高く、 Σ 値が最も高いのは多くの事業体で除草剤の影響を最も受ける 6 月下旬~7 月上旬であった。原水において過去 4 年間で個別農薬評価値の積算値に対する寄与が 1%以上の農薬はモリネート、ピロキロン、プロモブチド、フィプロニル、カフェンストロール、ベンタゾン、メフェナセット、ベノミル、プレチラクロールの 10 農薬で、4 カ年の調査ではこれら 10 農薬の寄与は 58~75%、平均 64%となった。事業体別に見ると寄与の高い農薬の種類は異なるが、これらの 10 農薬のいずれかが寄与の高い農薬として該当している事が分かった。10 農薬の用途はフィプロニルが殺虫剤、ピロキロン、ベノミルが殺菌剤であり、その他 7 農薬は全て除草剤であった。

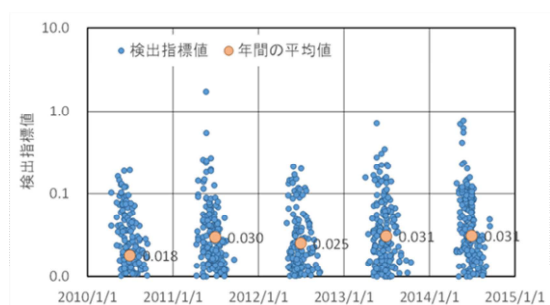


図 4 浄水における個別検出指標値の推移

3)各水道事業体における農薬実態調査の解析(八戸圏域) 両原水で 22 種の農薬類(対象リスト掲載農薬類 20 種・その他農薬類 1 種・除外農薬類 1 種)が検出された。浄水は例年の検出傾向同様、ベンタゾン、プロモブチド、プレチラクロールの 3 種が検出された。今年度の新規測定農薬類 10 種のうち、馬淵川原水

でクミルロン、シアナジン（検出率：7.1%）、新井田川原水ではシアナジン（検出率：42.9%）が検出された。浄水の最大Σ値は粉末活性炭の注入効果により0.000～0.004で推移した。

（仙台市）福岡浄水場において、活性炭注入時に着水井から沈殿池出口までのテフリトリオンの除去率（返送水等による希積分を含む）を調査した。活性炭注入率はdry換算で3mg/Lであり、取水量から算出した概算接触時間はPAC注入前で5分、PAC注入後で2時間40分であった。その結果、除去率は35～46%であり、同時に調査した他の農薬（ピラクロニル44～57%、プロモブチド51～63%）に比べて粉末活性炭によるテフリトリオンの除去性は低いことが示唆された。

（茨城県）なお、検出農薬種数とは、年間の検査で検出された農薬の種類の数である。取水原水について、河川系と湖沼系を比較した結果、検出農薬種数及び検出指標値等、河川系の方が大きかった。この要因として、霞ヶ浦の湖水による希釈の影響が考えられる。

また、浄水について、河川系と湖沼系を比較した結果、ごく微量の検出はあったものの共に全ての項目で目標値の100分の1未満であった。

（千葉県）最大個別農薬評価値が0.1以上検出されたモリネート（最高0.71）、シメトリン（最高0.41）、フェニトロチオン（最高0.17）を示す場合があった。浄水場では、異臭味対策やトリハロメタンの生成抑制等を目的として年間を通じて粉末活性炭を注入しており、農薬散布時期の5～8月の間は、全取水場において粉末活性炭最低注入率が3mg/Lであった。浄水における農薬類の合計評価値は0.1未満であった。

（神奈川広域）酒匂川系統は毎年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Σ値を上昇させる要因となり、H21年度には過去最大の0.889を示したが、H22年度以降は一斉散布が中止されMPPはほとんど検出されず、Σ値の上昇はみられなくなった。相模川系統でもΣ値には大きな変動は見られなかった。

浄水におけるΣ値は、酒匂川系・相模川系ともにH21年度以降はおおむね減少傾向であった（図5）

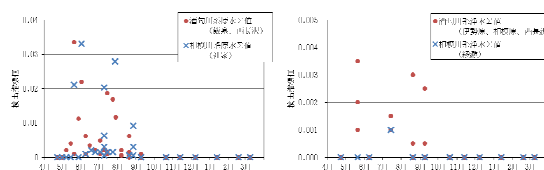


図5 酒匂川系・相模川系農薬検出指標値の推移（原水（左）・浄水（右））

（新潟市）新潟市は各水系の下流部に位置し、上流部は全国でも有数な穀倉地帯であること、また、農薬については市民の関心が非常に高いことから、より一層の安全性を確保するため、国の定めた目標値の10%の「比の総和0.1」と厳しい農薬の管理目標値を設定している。

農薬は種類によって浄水処理における除去性が異なるが、活性炭による除去が最も効果的であるため、農薬散布時期及び検出量にあわせて各浄水場で粉末活性炭注入を行っている。

農薬の比の総和（テフリトリオンを除く）推移を図6に示す。昨年度と同様に5月下旬に検出ピークを迎え、6月下旬以降はほとんど検出されなくなる。また、平成21年以降から減少しサックスの合計濃度は、平成24年より0.04～0.06で推移している。

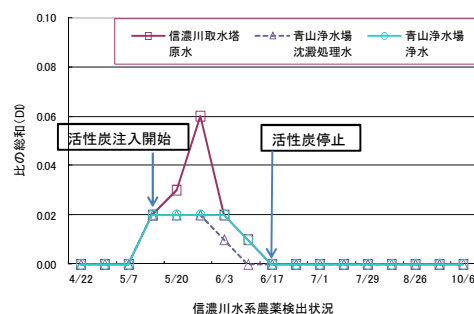


図6 信濃川水系農薬検出状況

モニタリングを行ったテフリトリオンの検出状況を図7に示す。

沈殿処理水では浄水場原水と同レベル検出されることから、凝集沈殿処理による除去は期待できず、浄水では検出されないことから塩素処理により分解されていると考えられる。

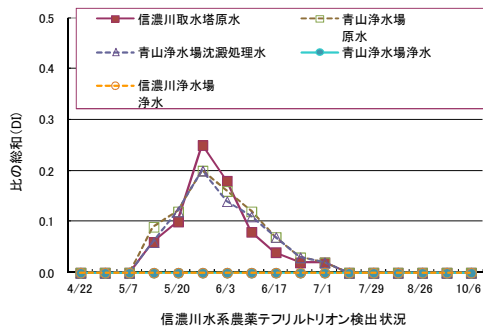


図7 信濃川水系テフリトリオン検出状況

(奈良県) 水源のダムへの流入河川では、42種類の農薬が検出され、例年通りピロキロンが高い濃度で検出された。また、今年度より検査対象に加えたメトミノストロビンが常時検出された(図8)。

粉末活性炭処理により大半の農薬は除去できたが、ベンタゾンは除去されにくく、原水で検出された際には、粉末活性炭処理水においても低濃度ながら検出された。また、メトミノストロビンは粉末活性炭による除去効果が認められるものの、注入率の低い時期には粉末活性炭処理水においても検出された。

粉末活性炭処理期間中の浄水では、メトミノストロビンおよびプロモブチドが比較的高頻度で検出された。

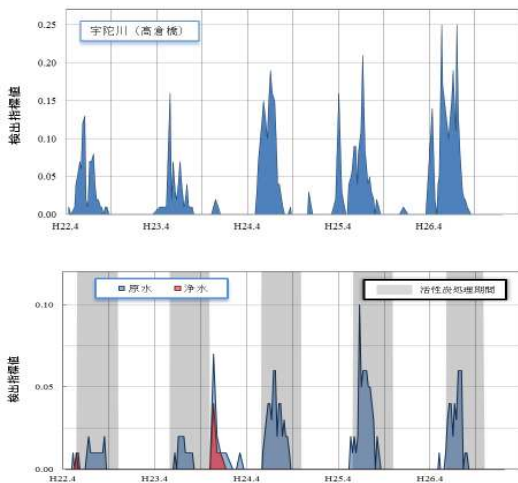


図8 流入河川、桜井浄水場原水(上)、浄水(下)での検出指標値の推移

(神戸市)ブタクロールとフェニトロチオン、プロモブチド、ピラクロニル、ダイアジノン、アトラジンが検出された。

9月にはダイアジノンが羽束川流域の複数

の調査地点で検出された。水田が分布している流域の末端の地点では目標値の14.0%と高い値が検出された。また、ゴルフ場下流でも検出された。

2月には、ゴルフ場下流でアトラジンやダイアジノンが検出された。ダイアジノンについては、平成21年度以降、ゴルフ場下流の地点でのみ検出されていたが、水田が分布している流域の末端で検出されたことから、ゴルフ場だけでなく水田でも使用されていると考えられる。

(広島市) 原水で11農薬、浄水で8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、浄水ともにトリシクラゾール、ベンタゾン、ピロキロン、カルボフラン、プレチラクロールの5農薬であった。稲作暦等から推定した散布時期と検出状況を図9に示す。独自調査では、テフリトリオンが原水で5月下旬及び6月上旬に検出され、ジノテフランが8月下旬に原水、浄水ともに検出された。

農薬分科会で示されている出荷量(全国出荷量と流域販売量の比から1/1000補正)、ADI、Kow、分解性の4種スコアから測定優先リストを作成した。リスト上位は、販売量スコア5~4であり、かつ、4種スコア合計が13以上のものを選定した。選定された農薬は、14種で対象農薬リスト掲載農薬類13種、その他農薬類1種であった。今回検出された農薬のほとんどは、販売量スコアで3以上のものであった。

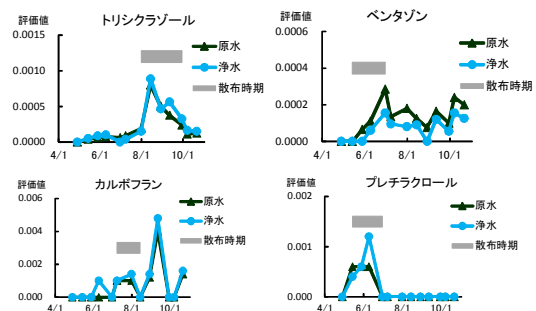


図9 高陽浄水場農薬検出状況

(福岡県南) 例年、6月下旬から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。今年度も、一部の除草剤(プロモブチ

ド)の検出の影響のため、7/2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た。個々の農薬では、ベンタゾン(85%)、イソプロチオラン(75%)、トリシクラゾール(69%)及びイマゾスルフロン(69%)の検出率が高かった。また、検出濃度は、ブロモブチド(2.10µg/l)、フルトラニル(1.05µg/L)及びイマゾスルフロン(1.00µg/L)が特に高く検出され、除草剤は7月初旬、殺菌剤・殺虫剤は8月中旬に最高値が記録された。

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、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(図10)。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。

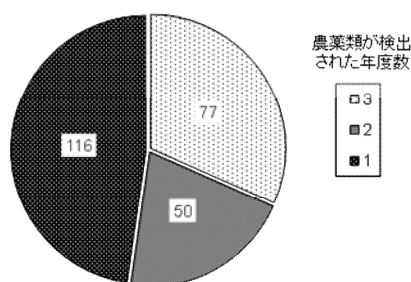


図10 H21~H23年度に農薬類を検出した水道事業数の検出年度数の内訳 (合計: 243)

5) 神奈川県内の河川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。オキサストロビンが、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。最大個別農薬評価値はいずれの農薬も1を下回ったが、渋田川で検出されたテフリルトリオンは0.568と高い値を示した。調査河川別に見ると流域に水田が多い鈴川、渋田川、金目川は検出農薬数が多く、上水取水河川である相模川、酒匂川、狩川から低濃度ながら12~17農薬が検出された。尚、今回検出された農薬は、いずれも神奈川県内での出荷が確認されている。

鶴見川における実態調査では、検出濃度が高かった農薬としてテブコナゾール(1.60µg/L)、ピラゾスルフロンエチル(0.63µg/L)、アメトリン(0.51µg/L)、検出頻度が高かった農薬としてテブコナゾール(93%)、オキサストロビン(71%)、ブロマシル(57%)、最大検出濃度を水道における目標値で除した個別農薬評価値が高かった農薬としてテフリルトリオン(0.182)、キンクロラミン(0.034)、シアナジン(0.030)となった。測定毎の個別農薬評価値の合計である検出指標値の最大は0.189であり、その殆どが水田適用の除草剤であるテフリルトリオンに寄与であった。また、田面水とこの田面水が流入する直下の浅山橋におけるテフリルトリオンの濃度は0.01µg/Lと0.03µg/Lとなり、河川水中の濃度がテフリルトリオンを使用している田面水の濃度より高いケースが認められた。亀甲橋における連続採水では、36回の測定で計19種類の農薬が検出され、一回の測定では最大11種の農薬が検出され、連続採水期間における検出指標値の最大は0.040、最小は0.004、平均は0.012であったが、テフリルトリオンの寄与が極めて高く、調査期間の平均で72%、最大で92%であった。

6) 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、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。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。(図11)

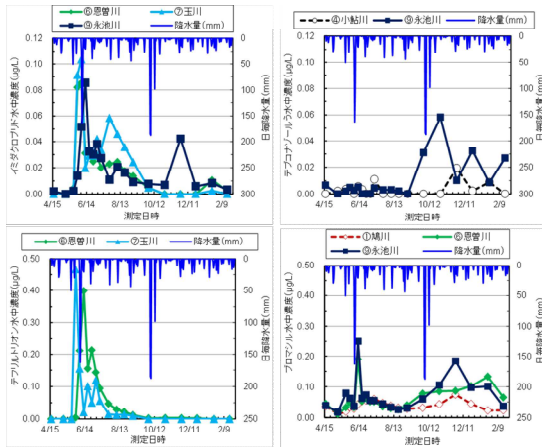


図 11 河川水中の農薬の検出状況

7)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高いことがわかった。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(図12)、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。

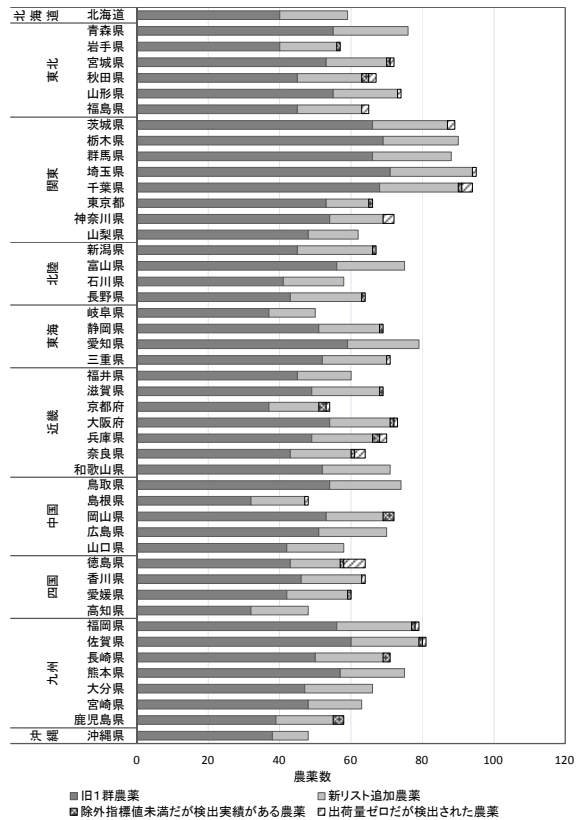


図 12 検出可能性指標値に基づいた対象農薬リスト掲載農薬類における各都道府県の測定対象農薬

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。

8)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。

9) 水質事故事例物質に関する検討

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。

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た。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1μg/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0.1μg/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、ピラクロニルの8農薬であった。個別農薬評価値が0.01を超えた農薬はピラクロニル、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Σ値を評価したところ、原水におけるΣ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、降雨との関連などと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性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。

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

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。

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、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。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 浅見真理. 水質事故対応の現状. 水道. 2014; 59(4): 30-35. <査読無>
- 2) 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>
- 3) 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.

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. 神奈川県内の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) 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.

- 6) 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.

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