

[原 著]

兵庫県下の水道原水および水道水中 102 農薬の実態調査 結果に基づく総農薬方式による水質評価

川元 達彦^{1*} 山崎 富夫¹ 野村 素行² 中野 武¹

Studies on Evaluation of Water Quality by Using Detection Index Value
Based on Survey of 102 Pesticides in Raw and Tap Water in Hyogo Prefecture

Tatsuhiko KAWAMOTO^{1*}, Tomio YAMASAKI¹, Motoyuki NOMURA² and Takeshi NAKANO¹

¹Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and
Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

²Public Health and Sanitation Division, Public Health Bureau, Health Welfare and
Environmental Service Department, Hyogo Prefectural Government, Kobe 650-8567, Japan

The evaluation method by using detection index value was newly introduced. The method involves taking each individual value of the pesticides detected in the water and dividing it by the target value. The sum of the values is defined as the detection index value, which is observed not to be over 1. Accordingly, the concentration of 102 pesticides in raw and tap water collected from 15 points (in June in 2004) and 3 points (from June to Nov. in 2004) in Hyogo Prefecture was measured and evaluated the water quality by the detection index value. Since the detection index value at the sampling points was low in that it was 0 – 0.10 for the raw water and 0 – 0.015 for the tap water, the safety of the drinking water was assured. In the 15 sampling points, from the raw water, 14 kinds of herbicide including Bentazone, 6 kinds of fungicide including Carpropamid, and 5 kinds of insecticide including Fipronil were detected. Fourteen kinds of pesticides detected in tap water were recognized among them from raw water. These pesticides have often been used for paddy rice farming. In the 3 sampling points, from the raw water, Bromobutide, Molinate, and Chloroneb were detected at high frequency. Pesticides that became factors to indicate a comparatively high detection index value were Fenthion, Benomyl, Carbaryl and Fipronil possessing strong toxicity. In order to protect drinking water from 102 pesticides pollution, it is important to continue monitoring pesticides, to evaluate the water quality by the detection index value, and to survey their behaviors in water treatment processes.

I はじめに

水道法水質基準の改正(2004年4月1日付施行)¹⁾に伴い、水質基準項目を補完するため水質管理目標設定項目27項目が定められた²⁾。このうち、農薬は国民

の関心が高く、優先して測定することが望ましい項目として取り上げられ、101種類の農薬について目標値が設定された。その後、水質基準の逐次改定(2008年4月1日付施行)により、殺虫剤フィプロニルが追加設定³⁾され、102農薬が規制対象となった。これらの規制の評価方法として、それぞれの農薬の検出値を目標値で除した値の総和である検出指標値が1を超えないこととする「総農薬方式」が導入された。この方式は農薬の水中濃度を個別の基準値または目標値と比較して評価する従来の方法と異なり、

¹水質環境部 ²兵庫県健康福祉部生活衛生課

*別刷請求先: 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29
兵庫県立健康環境科学研究所センター
水質環境部 川元 達彦

水中に含まれる農薬の人への影響を総合的に評価しうる新しい方法として、現在は水道分野のみに導入されている。河川等における農薬の検出報告例等は数多く見られるが⁴⁻⁷⁾、102農薬すべてについて実態調査を行い、総農薬方式により評価を行った報告は未だ見当たらない。今回、水道原水および水道水中102農薬の濃度の測定を行い、水源別による検出特性を把握するとともに、「総農薬方式」による評価を試みたので報告する。

II 材料と方法

1. 水試料

兵庫県水道水質管理計画^{8,9)}に基づく監視15地点の水道原水および水道水を対象とした。15地点の水源の種類は、湖沼水1地点(A地点)、河川水5地点(B~F地点)、伏流水1地点(G地点)、浅井戸6地点(H~M地点)、深井戸2地点(N, O地点)とした(Fig. 1)。監視15地点の採水は2004年6月22日に実施した。また、農薬が検出されやすい湖沼水(A地点)および河川水(C地点)と、河川水の影響を受けている伏流水(G地点)については、2004年7月~11月の期間、各月1回(7月27日、8月27日、9月29日、10月19日、11月26日)の採水を行った。試料水の前処理は、採水後速やかに行い、直ちに分析に供した。さらに、水質基準の逐次改定に備え、新規の規制農薬等(フィプロニル)に迅速対応するために、抽出液の一部は農薬分析を行うまで-40℃で凍結保存した。

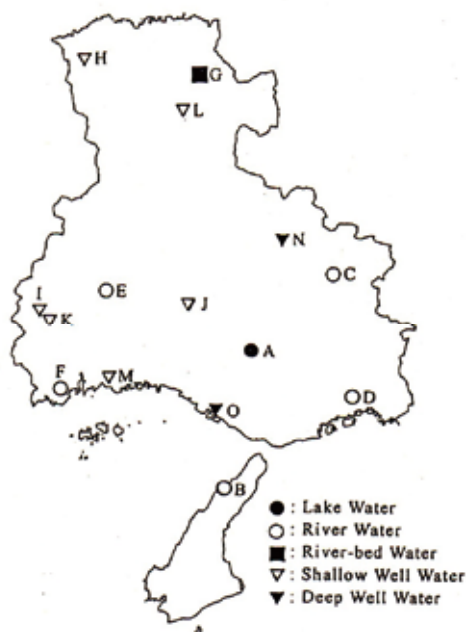


Fig.1 Sampling points in Hyogo Prefecture.

2. 測定対象農薬

測定対象とした102農薬の種類を、Table 1に示す。

3. 分析方法

1) 試薬および装置

農薬標準品はRiedel-de Haën社製、和光純薬工業社製および林純薬工業社製を用いた。ジクロロメタン、アセトニトリル、アセトン、n-ヘキサン、メタノールは残留農薬分析用をアセトニトリルはチウラム測定用を用いた。その他の試薬はいずれも和光純薬製特級を用いた。GC/MS分析の内部標準物質としてのフルオランテン-d₁₀(純度98%以上)は、ケンブリッジアイソトープ社製(Andover, USA)を用いた。塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムは和光純薬製残留農薬分析用で、500℃で5時間加熱したものを用いた。水は水道水をAuto Still(Yamato WG220)で蒸留した後、Milli-Q SP TOC(Millipore社製)で精製したものを用いた。

GC/MS装置はガスクロ注入口温度制御機能(TPI: Temperature programmable inlet)を有するイオントラップ型GC/MS(Thermo Quest社製GCQ)を用いた。また、LC/MS装置はLC部がAgilent社製のHP1100、MS部がThermo Quest社製のFinnigan AQAで構成されたものを用いた。

2) 分析方法および定量下限値

分析法は厚生労働省により示された通知法^{3,8)}に従って実施した。脂溶性農薬のシマジン、チオベンカルブ等はスチレンジビニルベンゼン共重合体のポリマー系固相カラム(PS-2, Waters社製)と活性炭カラム(AC-2, Waters社製)を用い、水溶性農薬のチウラム等はポリマー系固相カラム(HLB, Waters社製)を用いて抽出を行い、前者はジクロロメタン、後者はアセトニトリルで農薬の溶出を行い、分析を実施した。この他、水試料の前処理および機器分析の際に分解しやすいトリクロロホン¹⁰⁾、ベンフラカルブ¹¹⁾、十分な感度を得られないピペロホス¹²⁾は大容量注入-GC/MS法、イミノクタジン酢酸塩¹³⁾、ポリカーバメート¹⁴⁾、ダラポン¹⁵⁾、ホセチル¹⁵⁾については著者らが開発および改良した方法を用いて実施した。また、CNP-アミノ体¹⁵⁾はアルカリ性(pH10)下で、ジクロロメタンによる溶媒抽出後にGC/MS法で分析を実施した。また、ジクワットは鈴木ら¹⁶⁾の方法を改良して実施した。102農薬の分析方法の概略及び定量下限値をTable 1に示した。

Table 1 Limits of quantitation(LOQ) and analytical methods of 102 pesticides

No.	Pesticides	Target value ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	Analytical method
1	Thiram	20	0.2	A
2	Simazine	3	0.004	B
3	Thiobencarb	20	0.002	B
4	1,3-dichloropropene	2	0.02	C
5	Isoxathion	8	0.01	B
6	Diazinon	5	0.02	B
7	Fenitrothion	3	0.01	B
8	Isoprothiolane	40	0.003	B
9	Chlorothalonil	50	0.01	B
10	Propyzamide	50	0.005	B
11	Dichlorvos	8	0.05	B
12	Fenobucarb	30	0.01	B
13	Chlornitrofen	0.1	0.01	B
14	CNP-amino	-	0.05	B
15	Iprobenfos	8	0.003	B
16	EPN	6	0.05	B
17	Bentazone	200	0.05	A
18	Carbofuran	5	0.01	A
19	2,4-D	30	0.05	A
20	Triclopyr	6	0.06	A
21	Acephate	80	0.2	A
22	Isofenphos	1	0.01	B
23	Chlorpyrifos	30	0.05	B
24	Trichlorfon	30	0.05	B
25	Pyridaphenthion	2	0.02	B
26	Iprodione	300	0.02	B
27	Etridiazole	4	0.01	B
28	Oxine-copper	40	0.4	A
29	Captan	300	0.1	B
30	Chlorneb	50	0.02	B
31	Tolclofos-methyl	200	0.01	B
32	Flutolanil	200	0.004	B
33	Pencycuron	40	0.1	B
34	Metalaxyl	50	0.05	B
35	Mepronil	100	0.01	B
36	Asulam	200	0.5	A
37	Dithiopyr	8	0.01	B
38	Terbucarb	20	0.01	B
39	Napropamide	30	0.01	B
40	Pyributicarb	20	0.02	B
41	Butamifos	10	0.05	B
42	Bensulide	100	0.01	A
43	Benfluralin	80	0.01	B
44	Pendimethalin	100	0.01	B
45	Mecoprop	5	0.05	A
46	Methyldymron	30	0.05	B
47	Alachlor	10	0.02	B
48	Carbaryl	50	0.2	A
49	Edifenphos	6	0.05	B
50	Pyroquilon	40	0.002	B
51	Fthalide	100	0.003	B
52	Mefenacet	9	0.002	B
53	Pretilachlor	40	0.003	B
54	Isoproc carb	10	0.05	B
55	Thiophanate-methyl	300	2	A
56	Thenylchlor	200	0.02	B
57	Methidathion	4	0.01	B
58	Carpropamid	40	0.1	A
59	Bromobutide	40	0.003	B
60	Molinate	5	0.003	B
61	Procymidone	90	0.1	B
62	Anilofos	3	0.03	B
63	Atrazine	10	0.05	B
64	Dalapon	80	0.8	D
65	Dichlobenil	10	0.01	B
66	Dimethoate	50	0.01	B
67	Diquat	5	0.05	E
68	Diuron	20	0.1	A
69	Endosulfan	10	0.05	B
70	Etofenprox	80	0.05	B
71	Fenthion	1	0.003	B
72	Glyphosate	2000	20	F
73	Malathion	50	0.05	B
74	Methomyl	30	0.3	A
75	Benomyl	20	0.2	A
76	Benfuracarb	40	0.2	A
77	Simetryn	30	0.003	B
78	Dimepiperate	3	0.02	B
79	Phenthoate	4	0.04	B
80	Buprofezin	20	0.01	B
81	Ethylthiometon	4	0.04	B
82	Probenazole	50	0.5	A
83	Esprocarb	10	0.1	B
84	Dymron	800	0.02	A
85	Bifenox	200	0.1	B
86	Bensulfuron-methyl	400	0.1	A
87	Tricyclazole	80	0.8	A
88	Piperophos	0.9	0.009	B
89	Dimethametryn	20	0.01	B
90	Azoxystrobin	500	0.2	A
91	Iminoctadine triacetate	6	0.06	E
92	Fosetyl	2000	20	D
93	Polycarbamate	30	0.3	G
94	Halosulfuron-methyl	300	0.2	A
95	Flazasulfuron	30	0.1	A
96	Thiodicarb	80	0.2	A
97	Propiconazole	50	0.05	B
98	Siduron	300	1	A
99	Pyriproxyfen	200	0.01	B
100	Trifluralin	60	0.01	B
101	Cafenstrole	8	0.005	B
102	Fipronil	0.5	0.003	A, B

A: Solid phase extraction - LC/MS

B: Solid phase(No.14: liquid-liquid) extraction - GC/MS

C: Purge and trap - GC/MS

D: Large volume injection - LC/MS/MS; No.64, No.92), liquid-liquid extraction-derivatization-GC/MS(No.64)

Target value : water quality management target-setting item

E: Solid phase extraction -HILIC- LC/MS

F: HPLC-Florescence detection

G: Alkali decomposition derivatization liquid-liquid extraction - GC/MS

3) 総農薬方式

次の数式によって求めた検出指標値を用いて、水質評価を行った。

$$DI = \sum_{i=1}^{102} \frac{DVi}{GVi}$$

ここでDIは検出指標値、DViは農薬iの検出値、GViは農薬 i の目標値である (Table 1)。

4) 兵庫県下の農薬の使用状況

各調査地点の農薬の使用状況は、各地域の農業協同組合 (JA) からの農薬供給量、防除ごよみ、および

化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) 法による集計結果から把握した。

III 結果および考察

1. 監視 15 地点における実態調査

1) 農薬の検出状況

2004 年 6 月に調査を行った監視 15 地点の原水からは、分析対象とした 102 農薬のうち、25 種類の農薬が検出された。25 農薬の検出地点別の原水および水道水中濃度を Table 2 に示した。原水中から検出された農薬を用途別に分類すると、除草剤 14 種類、

Table 2 Concentration of pesticides detected in raw and tap water collected at 15 points in Hyogo Prefecture in June, 2004

Sampling point		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Pesticides	Use	Lake	Riv.	Riv.	Riv.	Riv.	Riv.	Riv.-bed	S. W.	S. W.	S. W.	S. W.	S. W.	S. W.	D. W.	D. W.
Bentazone (17)	H	R.W. T.W.	0.15	0.79 0.77		0.29 0.18	0.08	0.77 0.64		0.30					0.24	
Dymron (84)	H	R.W. T.W.	0.03	0.75	0.09	0.02	0.13			0.05				0.08		
Simetryn (77)	H	R.W. T.W.	0.005	0.021	0.157 0.004	0.006		0.021								
Diquat (67)	H	R.W. T.W.							0.2	0.3	0.3	0.2				
Pretilachlor (53)	H	R.W. T.W.	0.011 0.010	0.038 0.004						0.023						
Bromobutide (59)	H	R.W. T.W.	0.084 0.048	0.297 0.008					0.058 0.057							
Molinate (60)	H	R.W. T.W.			0.011 0.004	0.012									0.017	
Simazine (2)	H	R.W. T.W.			0.021											
Thiobencarb (3)	H	R.W. T.W.		0.063 0.032												
Propyzamide (10)	H	R.W. T.W.			0.051 0.044											
Mefenacet (52)	H	R.W. T.W.		0.107												
Piperophos (88)	H	R.W. T.W.		0.017												
Dimethametryn (89)	H	R.W. T.W.		0.021												
Cafenstrole (101)	H	R.W. T.W.		0.091 0.008												
Carpropamid (58)	F	R.W. T.W.							0.3			0.3				
Isoprothiolane (8)	F	R.W. T.W.		0.028 0.005												
Iprobenfos (15)	F	R.W. T.W.			0.026 0.005											
Flutolanil (32)	F	R.W. T.W.				0.011										
Pyroquilon (50)	F	R.W. T.W.			0.076 0.034											
Fthalide (51)	F	R.W. T.W.					0.010									
Carbaryl (48)	I	R.W. T.W.						0.8	1.1		0.9					
Fenthion (71)	I	R.W. T.W.		0.015 0.008	0.011 0.008	0.019 0.013										
Carbofuran* (18)	I	R.W. T.W.		0.05 0.01												
Dimethoate (66)	I	R.W. T.W.	0.03 0.01													
Fipronil (102)	I	R.W. T.W.	0.005	0.008	0.006	0.005	0.004		0.006	0.005	0.004					
Total concentration		R.W. T.W.	0.170 0.072	1.656 0.074	1.238 0.868	0.019 0.013	0.343 0.180	0.224 0.640	1.591 1.664	0.678 0.057	0.304	1.100	0.300	0.080	0.257	

*: Decomposition product of carbosulfan Unit: µg/L

H: Herbicide, F: Fungicide, I: Insecticide, S. W.: Shallow well, D. W.: Deep Well, R. W.: Raw Water, T. W.: Tap Water, Riv.: River
(): No. shown in Table 1

殺菌剤 6 種類, 殺虫剤 5 種類であり, 除草剤が最も多く検出された. 農薬別で, 最も検出地点が多かったのは, フィプロニル (8 地点), ベンタゾンおよびダイムロン (7 地点), 次いでシメトリン (5 地点), ジクワット (4 地点), プロモブチド, モリネート, プレチラクロール, カルバリル, フェンチオン (各 3 地点), カルプロパミド (2 地点) であり, シマジン他 14 農薬が各 1 地点から検出された. 水道水においてはベンタゾン, プロモブチド, フェンチオンが各 3 地点から, プレチラクロールが 2 地点から検出され, シメトリン他 10 農薬が各 1 地点から, 低濃度レベルで検出された. 原水から検出されたほとんどの農薬は, 兵庫県下で水稻農薬として使われている農薬¹⁷⁻¹⁹⁾であった. 今回の調査時期は 6 月下旬であり, 稲作において除草剤を中心に農薬散布がよく行われる時期¹⁷⁻¹⁹⁾で, 本結果はこのこととよく一致していた.

また, 水源別にみると深井戸 1 地点を除く 14 地点から 1 種類以上の農薬が検出された. 湖沼水からは 6 種類, 河川水からは 1~14 種類, 伏流水からは 3 種類, 浅井戸からは 1~5 種類, 深井戸からは 2 種類の農薬が検出された. 農薬の種類が 14 種類 (B 地点) 及び 10 種類 (C 地点) と比較的多く検出された地点は水田に隣接して流れる河川であり, 水田で散布された農薬が河川に流出したものと考えられた. 検出率が高いダイムロンは水溶解性が $1.7 \mu\text{g/L}^{17)}$ と低く, 土壌への吸着性が大きいにもかかわらず, 流出

が認められる理由としては, 水田からの流出形態が主に表面流出によるためであると報告されている²⁰⁾. 今回の結果でも, 湖沼水, 河川水などの表流水から主に検出されていた. 一方, 水溶解性が $2,000 \mu\text{g/L}^{17)}$, $500 \mu\text{g/L}^{17)}$ と比較的高いフィプロニル, ベンタゾンは河川水からも比較的高い濃度で検出されたが, 浅井戸等の地下水からも検出された. これらの農薬は, 比較的水溶性が高く地下への浸透性が高いものと推察される. 著者らの過去の調査結果では, 深井戸から全く検出されなかったが²¹⁾, 今回, 102 農薬に種類を増やし, 従来よりも低濃度まで測定した結果, 深井戸からも僅かに N 地点でベンタゾンとモリネート (水溶解性 $880 \mu\text{g/L}^{17)}$) が検出された.

これらの調査結果から, 監視強化の水源として地下水, 特に浅井戸はモニタリングを要する水源であることが明らかとなった.

2) 農薬総濃度と「総農薬方式」による水質評価

Fig. 2 に各地点ごとの検出農薬の総濃度と総農薬方式による検出指標値を示した. 原水における検出農薬の総濃度について, 著者らの今までの調査結果²¹⁾では河川等の表流水が浅井戸等の地下水に比べて高値を示したが, 今回の 102 農薬の測定結果では, 地点によって異なるものの, 一部の地下水から表流水に匹敵する濃度が検出された. また, 検出指標値で比較検討を行った結果, 検出された総濃度が低い浅井戸 I, J が総濃度が高い浅井戸 H と同レベルとなり,

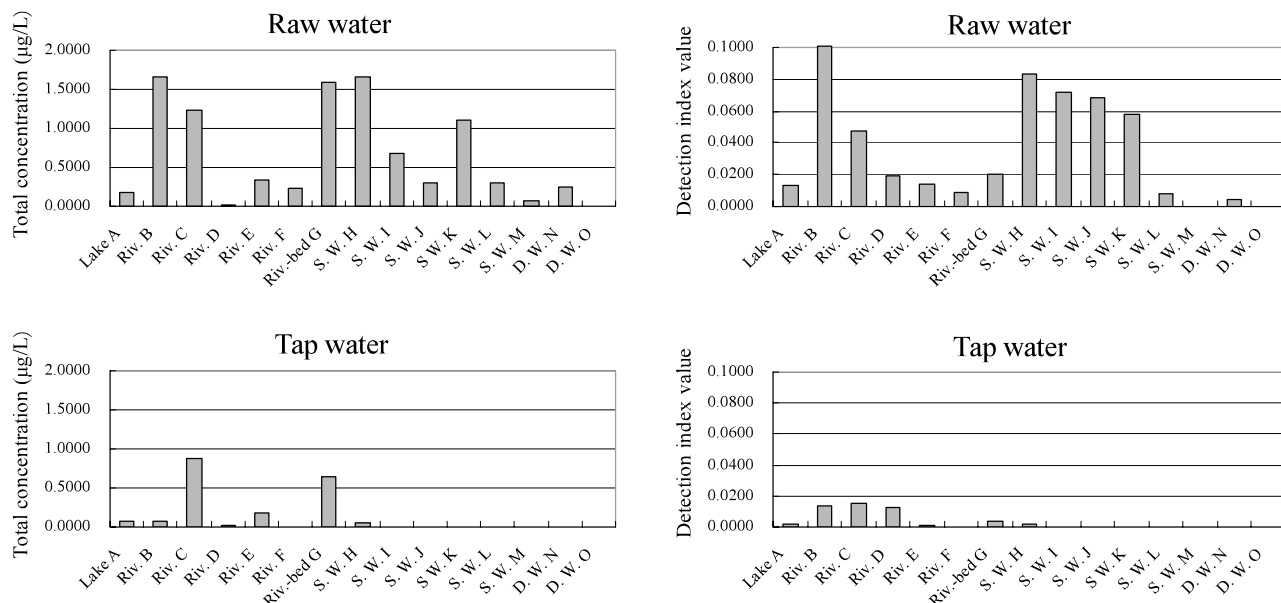


Fig.2 Comparison of total concentration and detection index value of pesticides
 Riv: River, S.W.: Shallow well, D.W.: Deep well
 A~O: Sampling points shown in Fig.1.

これらの地点の調査結果から総農薬方式による検出指標値で水質を評価する意義が明確に示された。

兵庫県における水源の種類として、地下水の数が河川水や湖沼水である表流水の約5倍²²⁾となっている。本研究結果も踏まえて、本県では浅井戸も監視強化が必要な水源のひとつとして方針⁹⁾を出している。また、日本の水道水源に占める地下水の割合は、上水道事業等(年間取水量167億m³)においては25%²³⁾、簡易水道(年間取水量3億m³)においては52%である。そのため、地下水の農薬監視は全国的にも重要であることが考えられる。

なお、今回の調査対象地点における総農薬方式による検出指標値は、原水で最高値0.10、浄水で最高値0.015を示した。これらの値は規制値1と比べて非常に低い値にあったが、原水に農薬が多く検出された地点、毒性の高い農薬が検出された地点の詳細な監視調査は今後とも重要であることが考えられた。

3) 浄水処理による農薬濃度の変化

農薬が検出された14地点の原水とその水道水について農薬濃度を比較検討した。水道水において全く検出されなかった農薬は、フィプロニル、ピペロホス、ダイムロン、ジクワット、シマジン、メフェナセット、ジメタメトリン、カルプロパミド、フルトラニル、フサライド、カルバリの11農薬、0~50%残存していた農薬はシメトリン、モリネート、カフェンストロール、イソプロチオラン、イプロベンホス、ピロキロン、カルボフラン、ジメトエートの8農薬、地点により幅があるが50%以上残存していた農薬はプロピザミド(86%)、フェンチオン(55~78%)、プロモブチド(3~100%)、チオベンカルブ(51%)、プレチラクロール(0~95%)、ベンタゾン(0~98%)であった。水中農薬の塩素処理による分解性については、135農薬の半減期を調査した奥村²⁴⁾、大戸らの報告^{25,26)}があり、上記の11農薬のうちピペロホスは塩素水中での半減期が1.8時間と報告²⁴⁾されており、今回100%除去されていた主な要因は塩素による分解であると考えられた。また、ピペロホス以外の10農薬の塩素処理室内実験(有効塩素濃度1.0mg/L, 24時間)で、完全に分解できないメフェナセット等の多くの農薬種(未発表データ)が認められたことから、浄水処理による農薬除去に凝集沈殿や活性炭処理の寄与が比較的高いものと考えられた。プロピザミドは塩素分解し難いとの報告^{24,25)}があり、今回の結果とよく一致していた。チオベンカルブは奥村の報告²⁴⁾では半減期

が86.6時間と比較的長いものに対して、30分間で消失といった異なる報告^{25,26)}もあるが、今回の結果からは比較的塩素による分解が遅いものと考えられた。一方、プロモブチドは水道水中からの検出が報告されている農薬⁵⁾であり、我々の実験(未発表データ)でも塩素処理による分解が比較的困難な農薬種であった。今回、原水で検出された農薬の浄水処理過程における詳細な挙動について、未だ十分に検討・報告されていない農薬が比較的多く存在しているため、塩素による分解だけでなく、オゾンによる酸化分解、凝集沈殿や活性炭吸着などを含めた全過程における挙動(除去性)について、今後更に詳細な研究が必要であることが考えられた。

2. 監視3地点における経月的変動調査

1) 農薬の検出状況

兵庫県における代表的な調査地点、湖沼水(A地点)、河川水(C地点)および伏流水(G地点)の3地点における6月~11月の原水および水道水中農薬濃度をTable 3に示した。A地点の原水からは延べ9農薬が検出された。最も高頻度で検出されたのはプロモブチド(0.008~0.084μg/L)で、6月に最も高く、徐々に減少しながら11月までの間、毎月検出された。次いで、フィプロニルが3回、ベンタゾンが2回検出された。C地点の原水からは延べ11農薬が検出された。最も高頻度で検出されたのはモリネート(0.004~0.011μg/L)で、6月に最も高く、徐々に減少しながら9月までの間、毎月検出された。次いで、フィプロニル及びベンタゾンが3回、シメトリン、ダイムロン、フェンチオンが各2回検出された。G地点の原水からは延べ5農薬が検出された。最も高頻度で検出されたのはクロロネブ(0.009~0.015μg/L)で、7月~9月に毎月検出された。次いで、ベンタゾンが2回検出された。

農薬の使用状況からみると、検出された農薬はすべてこれらの地域で使用されていた。プロモブチドはA地点の地域において水田除草剤として6月の田植え時期に使用されていた。モリネートはC地点の地域の中期水稲除草剤として6月に使用されていた。この地域におけるモリネートの使用密度は6.6kg/km²・年と県下96市区町の中で2番目に高い値であった^{18,19)}。G地点で検出されたクロロネブはゴルフ場のベントグラス葉腐病に梅雨終期~9月の期間に散布^{18,19)}されており、検出された時期とよく一致していた。

Table 3 Concentration of pesticides detected in raw and tap water collected at three points in Hyogo Prefecture from June to November, 2004

Pesticides	Use	22-Jun		27-Jul		27-Aug		29-Sep		19-Oct		26-Nov	
		R. W.	T. W.	R. W.	T. W.	R. W.	T. W.	R. W.	T. W.	R. W.	T. W.	R. W.	T. W.
Bromobutide(59)	H	0.084	0.048	0.057	0.038	0.038	0.018	0.046	0.033	0.010		0.008	
Bentazone(17)	H					0.05		0.07					
Benomyl(75)	F									0.4			
Point A Dimethoate(66)	I	0.03	0.01										
Dymron(84)	H	0.03											
Fenthion(71)	I					0.019	0.010						
Pretilachlor(53)	H	0.011	0.010										
Simetryn(77)	H	0.005											
Fipronil(102)	I	0.005		0.006		0.004							
Molinate(60)	H	0.011	0.004	0.008	0.005	0.004		0.004					
Bentazone(17)	H	0.79	0.77	0.37	0.31			0.05					
Simetryn(77)	H	0.157	0.004	0.008	0.004								
Dymron(84)	H	0.09		0.02									
Point C Fenthion(71)	I	0.011	0.008							0.033	0.021		
Pyroquilon(50)	F	0.076	0.034										
Propyzamide(10)	H	0.051	0.044										
Iprobenfos(15)	F	0.026	0.005										
Simazine(2)	H	0.021											
Pencycuron(33)	F			0.014	0.010								
Fipronil(102)	I	0.006		0.007		0.004							
Chloroneb(30)	F			0.012	0.007	0.009	0.009	0.015	0.009				
Point G Fenthion(71)	I					0.013	0.009						
Simetryn(77)	H	0.021											
Bentazone(17)	H	0.77	0.64			0.09							
Carbaryl(48)	I	0.8											

H: Herbicide, F: Fungicide, I: Insecticide, R. W.: Raw water, T. W.: Tap water

Unit: $\mu\text{g/L}$

(): No. shown in Table 1

2) 農薬総濃度と総農薬方式による水質評価

Fig. 3およびFig. 4に3地点の6～11月の検出農薬の総濃度と総農薬方式による検出指標値を示した。検出された各農薬の目標値が異なるため、総濃度の月変化と検出指標値の月変化のパターンは異なっていた。原水において、比較的高い検出指標値を示す要因となった農薬は、A地点の8月、C地点の6月および10月、G地点の8月においてはフェンチオンであり、A地点の10月においてはベノミルであり、G地点の6月においてはカルバリルであった。また、A地点とC地点の6月～8月の期間においてフィプロニルが検出されていたが、この追加設定された農薬の寄与も大きいことが明らかとなった。102農薬の目標値はその毒性により $0.1 \mu\text{g/L}$ ～ $2,000 \mu\text{g/L}$ に設定されているが (Table 1), フェンチオンの目標値は $1 \mu\text{g/L}$, ベノミルは $20 \mu\text{g/L}$, カルバリルは $50 \mu\text{g/L}$, フィプロニルは $0.5 \mu\text{g/L}$ であり、これらの農薬は毒性が強い部類に入っている。従って、毒性が強い農薬を含む原水の場合、総濃度として低い値であっても、検出指標値は高値を示すこととなり注意を要する。従来、個々の農薬ごとに水中濃度

を規制値と比較する方法、総濃度を比較する方法で水中農薬の汚濁評価が行われてきたが、今回の水質基準改正に伴う総農薬方式による検出指標値の導入により、総合的な毒性評価が可能となった。

また、原水に検出されたベノミル、カルバリルおよびフィプロニルは浄水処理で除去され、水道水に検出されなかったため、A地点の10月およびG地点の6月における検出指標値は著しく低下した。さらに、一過性に検出されたフェンチオンは、原水中濃度の53～73%の範囲 (Table 3, n=4) で水道水に検出され、この場合の浄水処理による除去率は高値を示さなかったことから、検出指標値の大きな減少は認められなかった。フェンチオンに関する著者らの最近の研究結果では、高度浄水処理 (オゾン+粒状活性炭処理) で完全に除去できる結果を得ることができた (未発表データ)。

水道水の安全性を確保するためには、総農薬方式による検出指標値の詳細な年内変動、経年変化を蓄積すること、浄水処理過程における分解・除去機構についても更に研究を行うことが必要であることと考えられた。

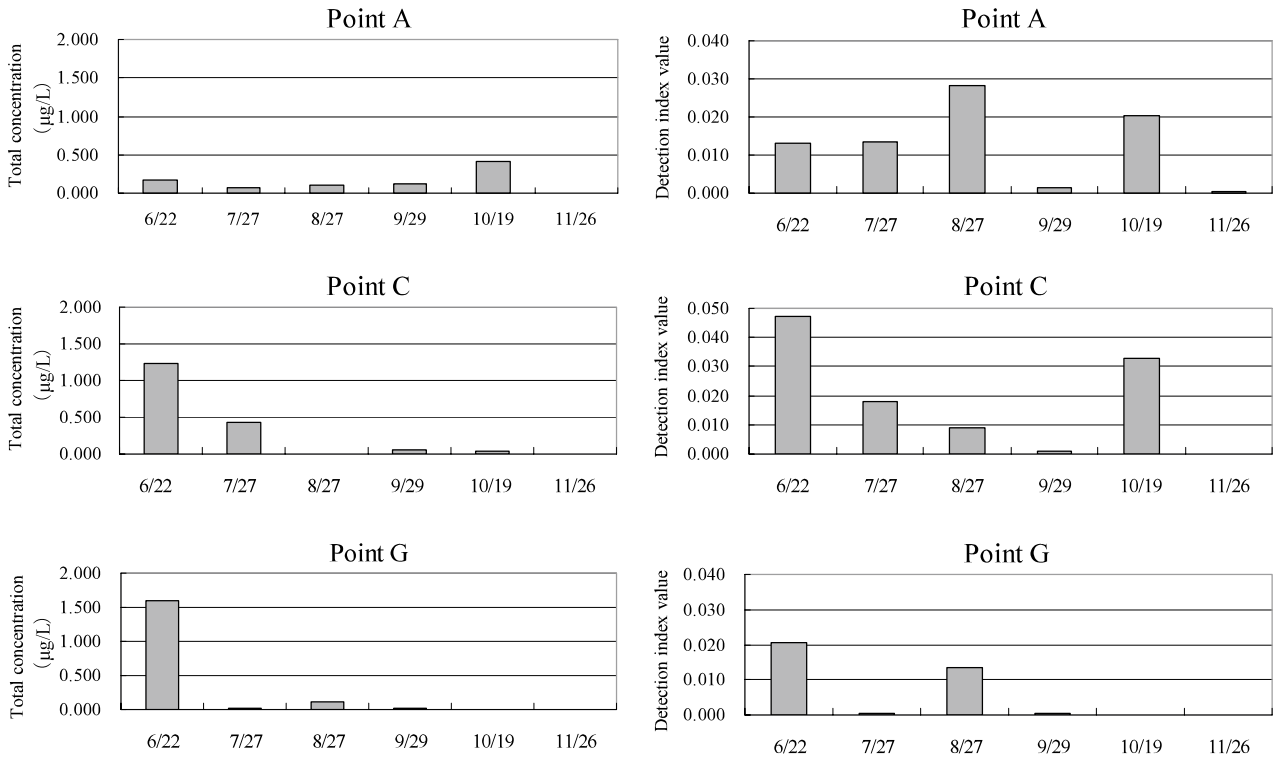


Fig.3 Comparison of total concentration and detection index value of pesticides in raw water from three sampling points

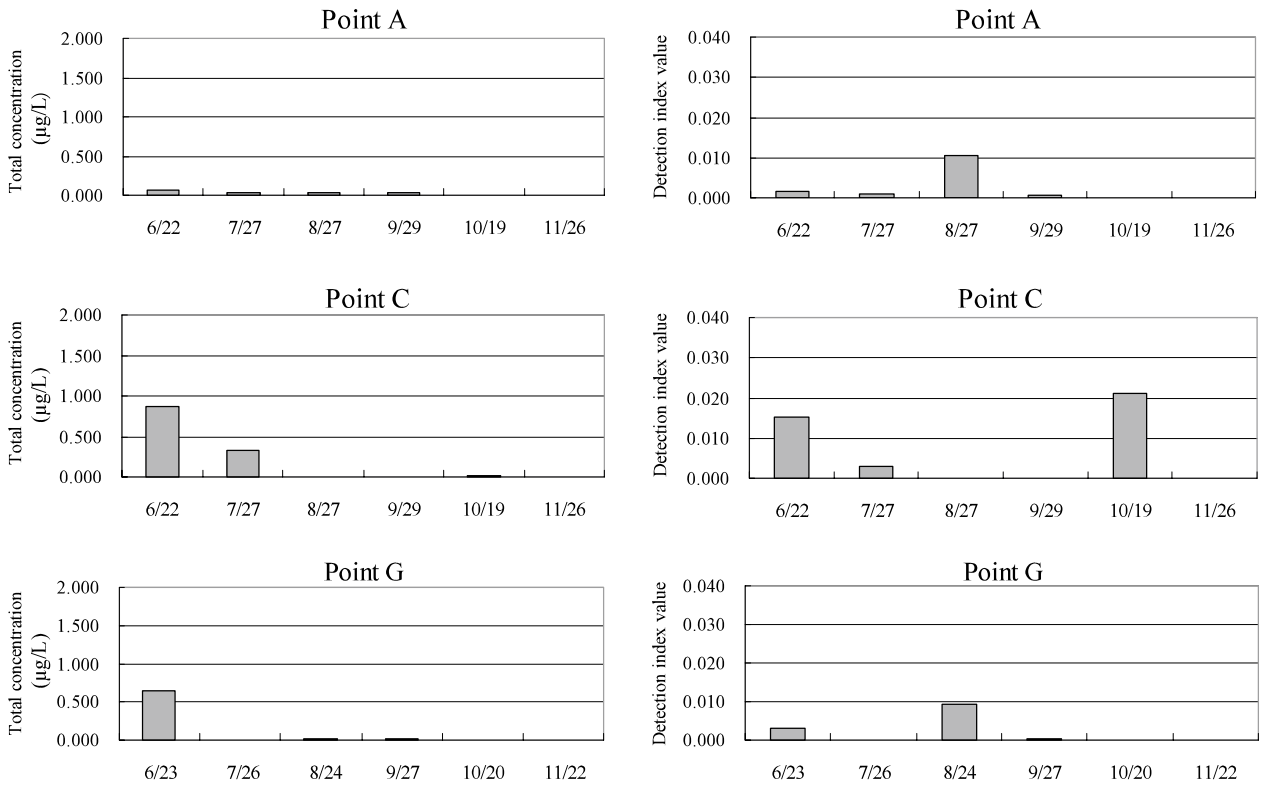


Fig.4 Comparison of total concentration and detection index value of pesticides in tap water from three sampling points

IV 要 旨

新規規制農薬を含む 102 農薬について、兵庫県下の農薬の検出実態を水源別等で比較検討し、総農薬方式による水質の評価を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 兵庫県水道水質管理計画に基づく監視15地点の102農薬を測定した結果、水道原水から25農薬、水道水から14農薬が検出された。原水で最も多く検出されたのは除草剤で、農薬散布が行われる時期をよく反映していた。
2. 水源別では河川から最も多くの農薬が検出され、また浅井戸（地下水）においても比較的多くの農薬が検出されたことから、浅井戸は河川と同様に監視強化が必要な水源であることが明らかとなった。
3. 総農薬方式（検出指標値）による水質評価の結果、検出された農薬の総濃度が低い地点と高い地点で、検出指標値が同じ結果となる場合が認められた。検出指標値を高める要因は、これらの地点では毒性の強いフェンチオン等が検出されたことに起因することが考えられた。
4. 経月的変動調査（監視3地点）の結果でも、毒性の強いフェンチオン、ベノミル、カルバリルおよびフィプロニルが検出された地点、時期に検出指標値は高いことが認められ、これらの農薬が特に監視強化の必要な農薬種であることが明らかとなった。
5. 農薬に対する水質評価の方法として、従来は個々の農薬ごとに水中濃度を規制値と比較する方法や総濃度を比較する方法で水中農薬の汚濁評価が行われてきたが、今回の総農薬方式による検出指標値の導入（総合的な毒性評価）により、毒性が強い農薬を含む原水の場合には総濃度として低値であっても検出指標値は高値を示すため特に注意を要すること、監視強化すべき水源および農薬種が判明し、本水質評価法の意義が認められた。
6. 浄水処理過程において100%除去されていた農薬は、フィプロニル、ピペロホスなど11農薬、50%～100%除去されていた農薬はシメトリンなど8農薬、50%未満の農薬はプロピザミド等6農薬であった。これらの結果から、除去率の高い農薬種と低い農薬種が判明したが、特に除去率の低い農薬種については着目して、除去対策（方法）の検討を行う必要性が考えられた。

水道水の安全性確保のため、今後も詳細な監視調査、検出指標値による水質評価や除去機構の解明等に関する研究を実施することが必要と考えられた。

謝 辞

本稿を終えるにあたり、試料水の採取にご協力をいただきました兵庫県健康福祉部生活衛生課ならびに各市町水道事業所の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 厚生労働省：「水質基準に関する省令」、2003年5月30日、厚生労働省令第101号
- 2) 厚生労働省健康局長通知：「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」2003年10月10日、健発第1010004号
- 3) 厚生労働省健康局長通知：「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正について」2007年11月15日、健発第1115003号
- 4) Suzuki, M., Yamato, Y. and Akiyama, T. : Fate of herbicide CNP in river and agricultural drainages. *Water Res.*, **12**, 771-781(1978)
- 5) 土屋悦輝, 中室克彦, 酒井康行: 水のリスクマネジメント実務指針. P51 - 57, サイエンスフォーラム, 東京 (1998)
- 6) 近藤秀治, 福山龍次, 劉愛民: 石狩川水系における農薬の多成分同時分析とその季節変動. *環境化学*, **11** (2), 253-266(2001)
- 7) 高橋保雄, 小野寺祐夫, 森田昌敏, 寺尾良保: 水道原水及び水道水中の農薬とその濃度. *環境化学*, **13** (1), 89-101(2003)
- 8) 厚生労働省健康局水道課長通知：「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」2003年10月10日、健水発第1010001号(最終改正2005年11月1日)
- 9) 兵庫県健康生活部健康局生活衛生課：「水質監視に関する計画」2004年4月1日、「兵庫県水道水質管理計画」2005年9月第2次策定
- 10) 川元達彦, 寺西清: GC/MSにおける注入口温度の制御可能なTPIオンカラム注入法を適用した水中農薬分析について. *兵庫県立衛生研究所年報*, **33**, 124-132(1998)
- 11) T. Kawamoto and N. Makihata : Development

- of a simultaneous analysis method for carbofuran and its three derivative pesticides in water by GC/MS with temperature programmable inlet on-column injection. *Anal. Sci.*, **19**, 1605-1610 (2003)
- 12) 川元達彦, 矢野美穂, 卷幡希子: 水道法水質基準改正で規制された農薬の注入口温度制御型-GC/MS法による分析, 日本分析化学会第53年会講演要旨集, P323 (2004)
- 13) T. Kawamoto, M. Yano and N. Makihata: Analytical method for determining iminotadine triacetate by LC/ESI/MS using hydrophilic interaction chromatography. *Anal. Sci.*, **22**, 489-490 (2006)
- 14) T. Kawamoto, M. Yano and N. Makihata: Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection. *J. Chromatogr. A.*, **1074**, 155-161 (2006)
- 15) 川元達彦, 山崎富夫, 中野武: 総農薬方式による水中102農薬の微量分析. 第11回日本水環境学会講演要旨集, P166-167 (2008)
- 16) 鈴木俊也, 宇佐美美穂子, 岡本寛, 永山敏廣: 東京都多摩地域における飲用の井戸水中農薬の実態調査, 水環境学会誌, **29**(10), 659-662 (2006)
- 17) 上杉康彦, 上路雅子, 腰岡政二: 最新農薬データブック第3版, P36-397, ソフトサイエンス社, 東京 (1997)
- 18) 日本植物防疫協会編: 農薬要覧-2002-, P214-377, 東京 (2002)
- 19) 兵庫県農林水産部普及教育課編: 平成14年度農作物病害虫・雑草防除指導指針, P297 (2002)
- 20) 永淵修, 海老瀬潜一, 浮田正夫, 井上隆信: 除草剤ダイムロンの水田からの流出特性, 水環境学会誌, **24**, 325-330 (2001)
- 21) 川元達彦, 卷幡希子, 辻英高, 寺西清: 兵庫県下の水源別からみた水道原水中の農薬の濃度及び検出頻度の経年的変動. *J. Health Science*, **45**, 401-411 (1999)
- 22) 兵庫県県民生活部生活衛生課: 平成12年度水道施設現況調査, (2002)
- 23) 厚生労働省健康局水道課: 平成13年度水道統計, 施設・業務編, 第84-1号, P41 (2003)
- 24) 奥村為男: 水中農薬の塩素およびオゾンによる分解について, 水環境学会誌, **15**, 62-69 (1992)
- 25) 大戸幹也, 山本敦, 松永明信, 高柳信孝, 健名智子, 斉藤行雄, 水上英一: 塩素処理水中のゴルフ場使用農薬の分解, 環境化学, **3**, 59-64 (1993)
- 26) 日本水道協会編: 上水試験方法解説編, P572-573, 東京 (2001)