

30. 水道原水中農薬類の実態把握及び

各種浄水処理法における除去・低減化策に関する研究

- 川元 達彦、畑中久勝（兵庫県立健康生活科学研究所）
越前 昌己（兵庫県健康福祉部健康局生活衛生課）

【研究目的】

農薬類 130 物質について分析のグループ化を行い、系統的に測定する多成分一斉分析法を開発し、水道原水（主要河川、湖沼、地下水）、水道水、各工程水を試料として、兵庫県下の水道原水中農薬類の実態を把握すると同時に、オゾン、塩素処理や粒状活性炭処理等の各種浄水処理法による分解や除去機構を解明することを目的とした。更に、水道水で農薬が検出された場合には、飲用に伴うヒトへの摂取量を推定し、健康リスク評価について考察を行うとともに除去対策方法の検討を行い、安全・安心対策へ繋げることにした。

【研究の必要性】

平成 25 年 4 月、厚生労働省は浄水から検出される可能性のある農薬、社会的な要請がある 120 農薬をリストアップした。農薬は生理活性を有することから、ヒトや生態系への影響が懸念されるものの、分析法が一部、十分に確立されていない農薬や実態が解明されていない農薬も含まれている。日本における農薬の生産・流通量は多く、水質監視は重要と考えられる。しかしながら、近年、水道原水及び水道水中農薬類に関する調査研究がなされているものの、未だ十分な成果は得られていない側面もある。地域における水道の安全対策は、各自治体（大規模水道は国所管）に委ねられていることから、早期に農薬類の実態把握や除去対策を講ずる必要性があるものと考えられる。

本研究では、ヒトへの農薬の摂取経路のひとつとして水道水に焦点を当て、科学的なデータに基づくアプローチから地域住民の健康に役立つ研究として企画した。また、本研究の実施にあたっては、農薬類 130 物質※)について分析のグループ化を行い、系統的に測定する多成分一斉分析法を開発し、水道原水、水道水、各工程水を試料として、兵庫県下の水道原水中農薬類の実態を把握すると同時に、凝集沈殿、オゾン処理、塩素処理や粒状活性炭処理等の各種浄水処理法における分解・除去機構を解明することとした。更に、水道水で農薬が検出された場合には、飲用に伴うヒトへの摂取量を推定し、健康リスク評価について考察を行うとともに除去対策方法の検討を行い、安全・安心対策へ繋げることにした。

【研究計画】

1. 水道原水において優先して実態把握を行う農薬類の選定※)

水道水質管理目標設定の120農薬に加えて、1)生産量が比較的多い 2)水中で比較的安定である 3)河川水等で検出例があるなど、水質管理目標未設定10農薬(平成28年度研究計画策定の時点)を、以下にリストアップした。

① 水質管理目標設定項目:120農薬

② テフリルトリオンなど水質管理目標未設定農薬(平成28年度研究計画策定の時点)として、10農薬(テフリルトリオン、ジノテフラン、ホサロン、ピリミホスーメチル、アメトリン、プロポキサール、テブコナゾール、トリフルミゾール、フラチオカルブ、プロパホス)を選定した。

上記の合計130農薬を測定対象とした。

2. 農薬類の系統的かつ高感度多成分一斉分析法の検討

厚生労働省が水質管理目標設定項目としてリストアップした120農薬については、厚生労働省通知法に準じて実施した。

なお、平成25年に標準検査法が示されなかった農薬類については、当研究所が参画した平成25年度厚生労働科学研究成果報告書、衛生試験法・注解等を参考に分析法を確立して実施した(最終的には厚生労働省通知法、衛生試験法・注解等に採用・掲載)。

具体的には、水質管理目標設定項目の農薬類のうち、カルタップについては、水中で速やかに分解してネライストキシンに変化するため、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(又は液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法)により、上記の2物質を同時分析した。

グルホシネートについては、誘導体化-固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法、ジチオカルバメート系農薬については、誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(又はパージ&トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法による二硫化炭素分析)、ダゾメット及び分解物については、固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法(又はパージ&トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法)、イミノクタジン、ジクワット、パラコートについては、固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法、ピラクロニルについては、液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法、プロチオホス(プロチオホス オキソン体を含む)については、固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法、メタム(カーバム)については、パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法、フェリムゾンについては、液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法とした。

更にジチアノンについては、分解速度が速いため、個別分析法として液体クロマトグラフ-質量分析法とした。

一方、水質管理目標未設定項目の農薬類として、テフリルトリオン(平成29年4月1日付けで水質管理目標設定項目の農薬類の一つとして設定:図1に構造式を図示)及びジノ

テフランについては、液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法とした。また、ホサロン、ピリミホス-メチル、アメトリン、プロポキサール、テブコナゾール、トリフルミゾール、フラチオカルブ及びプロパホスについては、固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法により実施した。

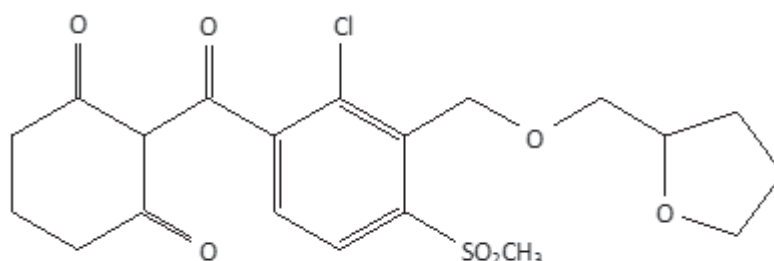


図 1. テフリトリオンの構造式

3. 水道水源種別による農薬類の実態調査：

水試料は、以下に示す各対象 9 地点から採水し、氷冷下 (4℃) で当研究所に搬入した後、前処理操作を実施し、分析に供した。なお、速やかに分析が実施できない場合には、前処理操作後の抽出試料を冷凍庫 (-40℃) に保管した。

- 1) 水源の種別及び測定頻度：調査を実施した水源の種別は、兵庫県下の主要な水道水源 9 地点 (河川水 4 地点、浅井戸 3 地点、湖沼水 1 地点、伏流水 1 地点) とし、測定頻度は農薬散布が頻繁に行われる月を中心として、年 2 回 (6 月、10 月) とした。
- 2) 採水時期：平成 27 年 6 月～平成 29 年 6 月 (45 検体)

4. 水道原水で検出された農薬類の各種浄水処理工程における挙動

水道原水で検出された農薬類については、凝集沈殿処理水、オゾン・活性炭処理水、急速ろ過水、浄水の各工程水を採取した。そして、浄水処理の各工程で農薬の測定を行って、除去機構の検討を行った。また、浄水場が行っている現行の浄水処理工程で除去が困難な農薬が認められた場合には、リスク評価を行い、年間摂取量を推定した。

【実施内容・結果】

1) 農薬類の系統的かつ高感度多成分一斉分析法の確立

厚生労働省通知法及び著者らが開発した分析方法に従って実施した。分析方法を大別すると、脂溶性農薬類については、固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法、誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法、パーティ&トラップ-ガスクロマトグラフ-質量分析法等で実施した。また、水溶性農薬類については、液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法、誘導体化-固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法、固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法等で実施した。更に、

光分解しやすいジチアノンについては、個別分析で液体クロマトグラフ-質量分析法とした。

2) 水源種別による農薬類の検出実態

① 水道原水における農薬類の検出

農薬類の実態調査期間において、水道原水としての河川水、湖沼水、浅井戸から、様々な農薬が検出された。一方、伏流水から農薬は検出されなかった。

具体的な農薬の種類と検出濃度レベルとして、プレチラクロール (N. D. ~0.00095mg/L、目標値 0.05mg/L)、ブロモブチド (N. D. ~0.0021mg/L、目標値 0.1mg/L)、イソプロチオラン (N. D. ~0.00007mg/L、目標値 0.3mg/L)、フィプロニル (N. D. ~0.000154mg/L、目標値 0.0005mg/L)、ピラクロニル (N. D. ~0.0001mg/L、目標値 0.01mg/L)、ピロキロン (N. D. ~0.00006mg/L、0.05mg/L)、ジメタメトリン (N. D. ~0.00002mg/L、目標値 0.02mg/L)、シメトリン (N. D. ~0.00002mg/L、目標値 0.03mg/L)、カルボフラン (N. D. ~0.00012mg/L、目標値 0.005mg/L) が検出された。一方、平成 29 年 4 月 1 日付けで新規設定された農薬テフリトリオン (N. D. ~0.00033mg/L、目標値 0.002mg/L) が検出された。

これらの検出濃度レベルは各農薬の目標値と比べて低濃度レベルにあり、また総農薬方式で計算した検出指標値 (DI 値: 目標値 1 以下) から直ちに問題となるレベルではなかった。しかし、数多くの農薬類が検出されている実態調査結果から、今後も継続した水質監視調査は重要と考えられた。

② 高度浄水処理過程における農薬類の挙動

水中農薬が比較的多く検出された時期 (平成 27 年 6 月 8 日、平成 28 年 6 月 7 日、平成 29 年 6 月 13 日) の各工程水 (原水、凝集沈殿処理水、オゾン・活性炭処理水、急速ろ過水、浄水) について農薬濃度を測定した。原水からは、上記の①の濃度レベルで、プレチラクロール、ブロモブチド、イソプロチオラン、フィプロニル、ピラクロニル、ピロキロン、ジメタメトリン、シメトリン、カルボフラン、テフリトリオンの 10 農薬が検出され、凝集沈殿処理水で濃度変化は殆ど認められなかった (図 2 に代表的農薬類を図示)。

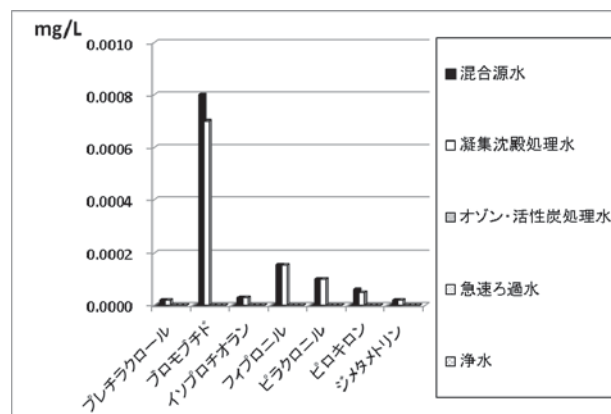


図 2 高度浄水処理過程における農薬類の除去挙動

しかし、オゾン・活性炭処理水、急速ろ過水、浄水で農薬は全く検出されなかった。また、他の採水時期においても同様の結果であった。

以上、水道原水で検出された農薬類は、オゾン（酸化分解）及び活性炭処理（物理吸着）で完全に除去可能であることが明らかとなった。

【まとめ・今後の課題】

1. 厚生労働省が定めた水質管理目標設定 120 農薬類及び未規制農薬類について、系統的かつ高感度多成分一斉分析法を確立して、水道原水としての河川水、湖沼水、浅井戸、伏流水等の実態調査を行った。
2. その結果、10 種類（プレチラクロール、プロモブチド、イソプロチオラン、フィプロニル、ピラクロニル、ピロキロン、ジメタメトリン、シメトリン、カルボフラン、テフリトリオン）の農薬類が検出された。このうち、テフリトリオンは、平成 29 年 4 月 1 日付けで新規設定された農薬であった。
3. また、検出された農薬類の濃度レベルは各農薬の目標値と比較して低濃度レベルにあり、また総農薬方式で計算した検出指標値（DI 値：目標値 1 以下）からも直ちに問題となる濃度レベルではなかった。
4. 検出農薬類について、高度浄水処理過程における挙動を調査した結果、オゾン処理及び活性炭処理によって完全に除去可能であることが明らかとなった。
5. 本研究の実態調査結果から、数多くの農薬類が水道原水から検出されたことから、今後も継続した水質調査が重要と考えられた。

【経費使途明細】

使 途	金 額
1. フィールド調査費（試料採取瓶・保存容器等の購入費）	139,988 円
2. 試薬・溶媒購入費（農薬抽出用有機溶剤等）	51,796 円
3. 分析対象混合標準品等購入費（農薬標準品）	14,256 円
4. 分析機器メンテナンス費（修理代）	91,692 円
5. 報告書作成費（A4 用紙：データ解析結果、報告書等）	2,268 円
合 計	300,000 円
大同生命厚生事業団助成金	300,000 円