

1. 要検討及びその他農薬類の高度浄水処理性

藪内 宣博
 外山 義隆
 吉村 誠司
 北本 靖子

1. はじめに

現在の水道水質基準において、農薬類は対象農薬リスト掲載農薬（以下、リスト農薬）として水質管理目標設定項目に位置付けられている。リストに掲載されていない農薬は検出されるおそれの程度によって要検討農薬類、その他農薬類として分類されている。平成 25 年 3 月に農薬類の分類見直しが厚生労働省により行われた。この見直しによりリスト農薬、要検討及びその他農薬類が大幅に変更された。要検討及びその他農薬類は水質基準項目を頂点とする階層においては水質管理目標設定項目（リスト農薬）よりも下位に位置するが、検出実態など新たな分類見直しにより、リスト農薬に追加される物質もある。また、ミツバチや赤トンボ激減の主因と疑われるネオニコチノイド系農薬もリストアップされている。これらの物質は淀川水系でも出荷されていることからその浄水処理性を把握しておくことは重要である。本市においてはリスト農薬の高度浄水処理性について調査しており、オゾンと粒状活性炭（以下、GAC）の組み合わせにより除去可能であることを報告している¹⁾。しかし要検討及びその他農薬類の処理性についての知見はほとんど存在しない。今回、本市において直接注入 LC-MS/MS 法で測定が可能となった 48 物質について、オゾンおよび GAC による処理性を調査し、明らかにできたので報告する。

2. 調査方法

2. 1 標準溶液

吉村らの報告²⁾における LC-MS/MS 法（A 法）と同様のものを用いた。

2. 2 対象農薬と測定条件

対象とした農薬及び分析条件を附表-1 に示す。分析条件については吉村らの報告²⁾における LC-MS/MS 法（A 法）に従った。濁質分のある試料については濁質分を除去するために 10mL ガラス製遠沈管に試料（濃度が 5%となるようにメタノール（和光純薬工業製 LC-MS 用）を加えたもの）を 3000rpm で 10 分間遠心分離したものを測定した。定量下限値は妥当性評価ガイドライン³⁾に従って求めた。

2. 3 実態調査

2. 3. 1 水源における実態調査

図-1 に示す淀川本川及び支川の表流水を淀川本川は平成 26 年 4 月、7 月、10 月に、淀川支川は平成 26 年 3 月、5 月に各 1 回採水し、調査対象の農薬の濃度を測定した。



図-1 淀川本川、支川における実態調査地点

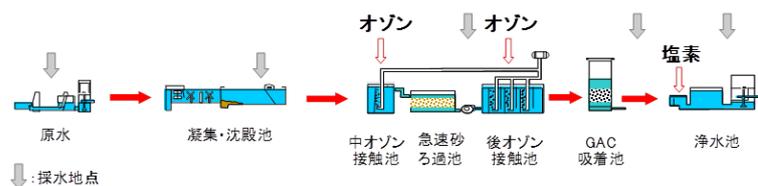


図-2 本市柴島浄水場浄水処理フロー

2. 3. 2 柴島浄水場処理過程における実態調査

図-2 に示す本市柴島浄水場の原水、凝集沈殿処理水、急速砂ろ過処理水、GAC 吸着処理水、浄水について平成 25 年 11 月～平成 26 年 10 月について月 1～2 回採水し、調査対象の農薬の濃度を測定した。

2. 4 各処理性評価

2. 4. 1 オゾン処理実験

オゾン発生装置 WAT-08（ラウンドサイエンス社製）を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。砂ろ過処理水（水温 24℃）に農薬類標準溶液を各成分濃度が 10 μg/L となるよう添加した試料 1L に、オゾンガスを注入率 0.25mg-O₃/L・min で接触させた。処理時間が 0、1、3、5、8、10、15、20、30、45、60 分後に採水し、直ちにアスコルビン酸を添加して試料中の残留オゾンを分解した後、分析を行った。試料は農薬標準液を混合したものを作成し、実験を行った。

2. 4. 2 GAC 処理実験

直径 5cm、長さ 90cm のガラス製円筒形カラムに本市柴島浄水場で約 5 年使用後の GAC（以下、旧炭）または未使用の GAC（以下、新炭）（石炭系、水蒸気賦活、有効径 0.6mm）を層厚 20cm となるよう充填したものを実験に用いた。砂ろ過処理水（高水温期の水温 26℃、低水温期の水温 8℃、新炭実験時の水温 23℃）に農薬類を各成分濃度が約 1.25 μg/L となるよう添加し、GAC を充填したカラムに流量 45mL/min（空間速度 SV は 7/h）で 30 分以上通水後採水し、分析を行った。本実験で使用した旧炭は、アンモニア態素除去率として 26℃において 100%、8℃において 86%であり、低水温の実験条件においても GAC 層内の生物処理能は一定有していたと考えられた。

2. 4. 3 各処理性の評価方法

オゾン処理における除去率の計算は（初期濃度-各時間の濃度）/初期濃度×100（%）で求めた。80%以上を「分解した」、20%未満のものを「分解しなかった」と定義した。また、GAC 処理については（流入濃度-流出濃度）/流入濃度×100（%）で求めた。80%以上を「除去できた」、20%未満のものを「除去できなかった」と定義した。

3. 結果および考察

3. 1 実態調査の結果

3. 1. 1 淀川本川における実態調査

淀川本川における実態調査の結果を表-1 に示す。要検討農薬であるイミダクロプリドが 8カ所すべてで 1～2 回検出された。その他農薬であるジノテフランについては木津川で 1 回検出された。検出された 2 物質の濃度は目標値の 1/100 以下であった。イミダクロプリド、ジノテフラン以外の農薬については検出されなかった。

3. 1. 2 淀川支川における実態調査

淀川支川における実態調査の結果を表-2 に示す。要検討農薬であるプロマシルが 6カ所すべてで 1～2 回検出された。その他農薬であるジノテフランについては放生川で 1 回、チフルザミドについては穂谷川、芥川で 1 回ずつ検出され、穂谷川で目標値の 1/100 を超過していた。プロマシル、ジノテフラン、チフルザミド以外の農薬については検出されなかった。

表-1 淀川本川における検出回数

（カッコ内は最高濃度）

化合物名	イミダクロプリド	ジノテフラン
定量下限値 (μg/L)	0.05	0.025
目標値1/100 (μg/L)	1	6
①	1(0.157)	0
②	2(0.221)	1(0.027)
③	2(0.202)	0
④	1(0.230)	0
⑤	2(0.215)	0
⑥	2(0.230)	0
⑦	2(0.153)	0
⑧	2(0.075)	0

表-2 淀川支川における検出回数

（カッコ内は最高濃度）

化合物名	プロマシル	ジノテフラン	チフルザミド
定量下限値 (μg/L)	0.05	0.025	0.1
目標値1/100 (μg/L)	0.5*	6	0.4
⑨	1(0.051)	1(0.05)	0
⑩	2(0.160)	0	1(0.933)
⑪	2(0.321)	0	0
⑫	1(0.412)	0	0
⑬	1(0.265)	0	0
⑭	1(0.059)	0	1(0.116)

※平成29年4月1日以降の目標値

3. 1. 3 柴島浄水場処理過程における実態調査

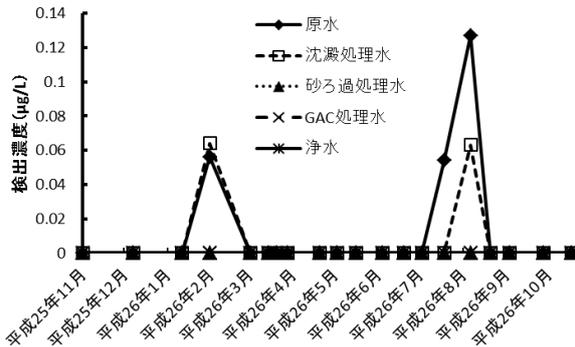


図-3 浄水処理過程における
イミダクロプリドの検出状況

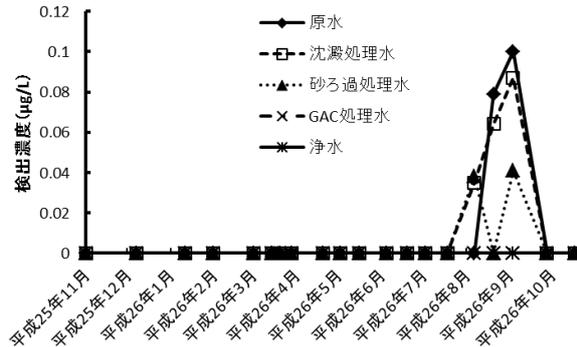


図-4 浄水処理過程における
ジノテフランの検出状況

柴島浄水場処理過程における実態調査の結果を図-3、4に示す。イミダクロプリド、ジノテフラン以外の農薬については検出されなかった。イミダクロプリドは2月、7月、8月に原水、沈澱処理水で検出されたが、砂ろ過処理水以降では検出されなかった。ジノテフランは8月、9月に原水、沈澱処理水、砂ろ過処理水で検出された。GAC処理以降では検出されなかった。イミダクロプリド、ジノテフランは、水稻および野菜、果樹の栽培に使用される殺虫剤で、収穫直前まで散布されることから⁴⁾、季節を問わず、通年で使用されていると考えられた。

3. 2 各処理性の結果

3. 2. 1 オゾン処理実験の結果

オゾン処理実験は残留オゾン濃度と接触時間の積からなる値（以下、CT値という。単位は $\text{mg}\cdot\text{O}_3\cdot\text{min}/\text{L}$ ）を指標として、本市の後オゾン処理における制御目標である $\text{CT}=2.5$ で実験結果を評価した。 $\text{CT}=2.5$ における除去率は、各物質の残存率の対数とCT値に直線関係があることから、近似式を用いて $\text{CT}=2.5$ における残存率に換算し、そこから除去率を求めた。また、オゾン処理を強化する場合を想定して $\text{CT}=5.0$ における除去率も近似式から換算した。附表-1には $\text{CT}=2.5$ 及び $\text{CT}=5.0$ の実験結果を示す。 $\text{CT}=2.5$ において要検討農薬については5物質中1物質が完全に分解されたが、3物質はほとんど分解されなかった。その他農薬については43物質中14物質が分解され、22物質が分解されなかった。オゾン $\text{CT}=5.0$ に強化した場合、要検討農薬については若干除去率が向上したが、 $\text{CT}=2.5$ の場合と同様であった。その他農薬については15物質が分解され、13物質が分解されなかった。このことから、オゾン処理の強化により除去率が向上する物質はあるものの調査対象農薬にはオゾン処理単独では分解されにくい物質が多く存在することが確認された。

農薬のオゾンとの反応性は、分子構造や塩素置換の有無（あるいは塩素置換数）などから推測可能であり、一般的に、塩素置換数が増えるとオゾンとの反応性が低下する⁵⁾ことが知られている。またオゾンによって酸化される有機物としては不飽和結合をもつオレフィン、アセチレン系の化合物、芳香環単環・多環化合物、炭素-窒素の二重結合をもつ化合物、アルコール・エーテル・アルデヒドなどの酸素を含む化合物、アミン・硫化物などの求核性の高い物質が知られている⁶⁾。そこで、構造中に不飽和結合をもつオレフィン、炭素-窒素の二重結合、アミン・硫化物をもつネオニコチノイド系農薬の分解性について評価した。

ネオニコチノイド系農薬については、ニテンピラムが完全に分解し、クロチアニジンについては一定量（32～54%）分解できたが、その他の5物質についてはオゾン $\text{CT}=5.0$ に強化してもほとんど分解できなかった。ニテンピラムは不飽和結合をもつオレフィン（炭素-炭素の二重結合）を有することから分解できたと考えられる。このことからネオニコチノイド骨格はオゾンに対して安定であると考えられる。

3. 2. 2 GAC処理実験の結果

GAC処理実験結果を附表-1に示す。要検討農薬は水温やGACの使用年数に関係なく、除去可能であった。その他農薬については高水温期の旧炭により除去された。新炭においては42物質をほぼ完全に除去できたが、シラフルオフェンの除去率はやや低かった（75%）。低水温期の旧炭においては37物質が除去され6

物質が一定量除去された。一部の農薬は年間を通じて散布されるが⁷⁾、GAC 処理は水温によらず農薬類を除去できるため、調査対象農薬に有効であると考えられる。旧炭の水温の違いによる除去率の差は、高水温期の方が低水温期に比べて除去率が高くなった。このことから水溶解度の高い物質は活性炭の GAC 層内の生物処理能（吸着された生分解性の物質を分解除去する能力）、または、これに伴う物理吸着能の再生能力（微生物再生⁸⁾）により、吸着サイトが確保されて、除去されていると考えられた。生物処理能が高水温期により強く働いていることが理由として考えられる。

3. 3 オゾン処理と GAC 処理を組み合わせた場合の処理性

附表-1のオゾン処理と GAC 処理の結果から両処理を組み合わせた場合の処理性について考察した。オゾン CT=2.5と新炭または高水温期の経年炭の組み合わせでは、調査の対象とした農薬はほぼ全て除去可能であったが、オゾンと低水温期の経年炭の組み合わせでは、オキサミル、フルアジホップについては66、74%の除去率であった。オゾンを CT=5.0に強化しても上記2物質の除去率は69、79%とほとんど向上しなかった。上記2物質の除去率は他の物質よりも若干低いが水源に由来する農薬のリスクを高度浄水処理により効果的に低減しうることが確認できた。

4. まとめ

- 1) 淀川本川、支川及び柴島浄水場処理過程で実態調査を行った結果、本川においてはイミダクロプリド、ジノテフランが検出されたが、いずれも目標値の 1/100 以下であった。支川においてはブロマシル、ジノテフラン、チフルザミドが検出された。チフルザミドについては目標値の 1/100 を超えて検出された。浄水処理過程においてイミダクロプリド、ジノテフランが検出された。このことから淀川本川、支川、本市原水に上記の要検討及びその他農薬が含まれることが確認された。またイミダクロプリドは冬期においても流入する可能性があることが示唆された。
- 2) オゾン処理実験を行った結果、CT=2.5 においては、要検討農薬については 5 物質中 1 物質が完全に分解されたが、3 物質については分解されなかった。その他農薬については、43 物質中 14 物質が分解され、22 物質が分解されなかった。オゾン処理を強化すると除去率が向上する物質が認められたが、一方でオゾン処理単独では分解されにくい物質も多く存在した。
- 3) 要検討農薬は水温や GAC の使用年数によらず、ほぼ全て GAC 処理により除去可能であった。その他農薬については旧炭の高水温期においては除去された。新炭においては 42 物質を除去できたものの、シラフルオフエンの除去率はやや低かった。旧炭の低水温期においては 37 物質が除去され 6 物質の除去率がやや低かった。なお、一部の農薬は年間を通じて散布されることも知られているが、処理水温によらず低減できる GAC 処理は調査対象農薬に有効であると考えられる。
- 4) オゾンと新炭または高水温期の経年炭の組み合わせでは、調査の対象とした農薬はほぼ全て除去可能であり、水源に由来する農薬のリスクを高度浄水処理により効果的に低減しうることが確認できた。しかし、オゾンと低水温期の経年炭の組み合わせでは、オキサミル、フルアジホップについては 70%前後の除去率であった。

5. 参考文献

- 1) 簗内宣博、吉村誠司、平林達也、北本靖子：対象農薬リスト掲載農薬類の浄水処理性、水道協会雑誌、第 87 巻、第 6 号、pp.1-13、2018
- 2) 吉村誠司、田中航也、平林達也：直接注入 LC-MS/MS 法を活用した対象農薬リスト掲載農薬類の効率的な分析手法、水道協会雑誌、第 85 巻、第 6 号、pp.1-13、2016
- 3) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの一部改定について、平成 29 年 10 月 18 日付薬生水発 1018 第 4 号厚生労働省医薬・生活衛生局水道課長通知
- 4) 独立行政法人農林水産消費安全センター (FAMIC)：農薬抄録及び農薬評価書等、<http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/index.htm>
- 5) OH ラジカル類の生成と応用技術、NTS、pp.231-262、2008
- 6) オゾン利用による水の蘇生技術、サンユー書房、pp.1~137、1997

- 7) 農山漁村文化協会：農薬・防除便覧、2012
- 8) 立本英機、安部郁夫：活性炭の応用技術、テクノシステム、pp.183-192、2000

附表-1 分析条件、オゾン及びGACによる処理性並びに高度浄水処理性評価

通知 番号	農薬名	分子式	構造上の分類	分析条件				オゾン処理			GAC処理			高度浄水処理としての評価				
				m/z	イオン化 モード P:ポジティブ N:ネガティブ	定量 下限値 (μg/L)	目標値 (mg/L)	CT2.5	CT5.0	新炭	旧炭		オゾンCT2.5		オゾンCT5.0			
											26℃	8℃	新炭	+		+		
														旧炭	新炭	旧炭	新炭	
26℃	8℃	26℃	8℃	26℃	8℃													
要検討農薬																		
1	アセタミプリド	C10H11ClN4	ネオニコチノイド系	223.1>126.2	P	0.025	0.2	4	6	100	100	97	100	100	98	100	100	98
2	イミダクロプリド	C9H10ClN5O2	ネオニコチノイド系	256.1>175.1	P	0.05	0.1	7	17	100	100	96	100	100	97	100	100	97
5	テブコナゾール	C16H22ClN3O	トリアゾール系	308.1>70.1	P	0.025	0.07	4	12	100	100	99	100	100	99	100	100	99
10	フルスルファミド	C13H7Cl2F3N2O4S	アミド系	412.9>170.7	N	0.1	—	27	49	100	100	99	100	100	100	100	100	100
11	プロマシシ	C9H13BrN2O2	ダイアジノン系	261.1>205.1	P	0.05	0.05	100	100	100	99	81	100	100	100	100	100	100
その他農薬																		
5	アシベンゾラズメチル	C8H6N2OS2	ベンゾチアジアゾール系	211.0>136.1	P	0.5	0.1	9	23	100	100	99	100	100	99	100	100	99
8	アモリン	C9H17N5S	トリアジン系	228.0>186.1	P	0.01	0.2	100	100	100	100	96	100	100	100	100	100	100
9	イナベンゾイド	C19H15ClN2O2	ピリジン系	337.1>121.8	N	0.05	0.3	26	44	100	100	100	100	100	100	100	100	100
12	エトキシスルフロ	C15H18N4O7S	スルホニルウレア系	399.0>261.1	P	0.01	0.1	92	100	100	100	97	100	100	100	100	100	100
13	エトベンザノド	C16H15ClN3O3	酸アミド系	340.1>121.0	P	0.05	0.1	13	26	100	100	100	100	100	100	100	100	100
15	オキサジアルギル	C15H14Cl2N2O3	ダイアゾール系	358.1>341.2	P	0.1	0.02	39	67	97	100	96	98	100	98	99	100	99
16	オキサミル	C7H13N3O3S	カーバメート系	237.0>72.0	P	0.005	0.05	9	16	100	90	63	100	91	66	100	91	69
18	キサロホップエチル	C19H17ClN2O4	フェノキシ酸系	373.1>299.2	P	0.025	0.02	10	24	100	100	100	100	100	100	100	100	100
19	クロチアジニ	C6H8ClN5O2S	ネオニコチノイド系	250.0>169.1	P	0.05	0.2	32	54	100	99	97	100	100	98	100	100	99
20	クロマフェンジド	C24H30N2O3	ジアシル-ヒドラジン系	395.2>175.1	P	0.01	0.7	56	83	100	100	91	100	100	96	100	100	98
26	ジクロメジン	C11H8N2Cl2	ヘテロ系	255.0>89.1	P	0.5	0.05	100	100	100	99	99	100	100	100	100	100	100
27	ジクロロプロップ	C9H8Cl2O3	クロロフェノキシ系	232.9>160.9	N	0.1	0.09	11	18	99	99	79	99	99	81	99	99	83
29	シノスルフロ	C15H19N5O7S	スルホニルウレア系	414.0>183.0	P	0.005	0.2	9	22	100	100	85	100	100	87	100	100	88
30	ジノテフラン	C7H14N4O3	ネオニコチノイド系	203.1>129.1	P	0.025	0.6	8	16	100	80	85	100	82	86	100	84	87
31	ジフェノコナゾール	C19H17Cl2N3O3	トリアゾール系	406.0>251.2	P	0.025	0.02	12	24	100	100	100	100	100	100	100	100	100
33	ジフルベンズロン	C14H9ClF2N3O	ベンゾイルウレア系	311.1>158.1	P	0.05	0.03	5	24	100	100	100	100	100	100	100	100	100
34	シプロコナゾール	C15H18ClN3O	トリアゾール系	292.2>125.3	P	0.1	0.02	0	0	100	100	94	100	100	94	100	100	94
35	シプロジニル	C14H15N3	アニリルピリジン系	226.1>93.2	P	0.05	0.07	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
37	シメコナゾール	C14H20FN3OSi	トリアゾール系	294.1>70.1	P	0.01	0.02	6	13	100	100	93	100	100	94	100	100	94
39	シラフルオフェン	C25H29F2O2Si	ピレスロイド系	426.1>287.2	P	0.1	0.3	44	70	75	85	73	86	91	85	92	95	92
43	チアクロプリド	C10H9ClN4S	ネオニコチノイド系	253.0>126.1	P	0.01	—	0	1	100	100	99	100	100	99	100	100	99
44	チアトキサム	C8H10ClN5O3S	ネオニコチノイド系	292.0>211.2	P	0.025	0.05	3	4	100	98	93	100	98	93	100	98	93
46	チフルザミド	C13H6Br2F6N2O2S	酸アミド系	526.8>124.7	N	0.1	0.04	18	33	100	99	95	100	99	96	100	99	97
48	CVMP(テトラクロロピホス)	C10H9Cl4O4P	有機リン系	366.8>127.0	P	0.05	0.01	0	3	100	100	99	100	100	99	100	100	99
49	テトラコナゾール	C13H11Cl2F4N3O	トリアゾール系	372.0>159.0	P	0.025	—	6	12	100	100	99	100	100	99	100	100	99
50	テブフェンジド	C22H28N2O2	ジアシル-ヒドラジン系	351.1>149.1	N	0.025	0.04	15	25	100	100	89	100	100	90	100	100	91
51	トリネキサバクエチル	C13H16O5	シクロヘキサジジオン系	253.1>69.1	P	0.05	0.01	100	100	100	96	64	100	100	100	100	100	100
52	トリフルミゾール	C15H15ClF3N3O	イミダゾール系	346.1>278.1	P	0.01	0.04	100	100	100	100	99	100	100	100	100	100	100
54	ナブアロニド	C19H17NO2	アニリド系	292.1>171.3	P	0.025	0.02	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
55	ニテンピラム	C11H15ClN4O2	ネオニコチノイド系	271.1>126.3	P	0.05	1.3	100	100	100	99	81	100	100	100	100	100	100
59	ピメトロジン	C10H11N5O	ピリジン アゾメチン系	218.0>105.1	P	0.01	0.03	96	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
60	ピラゾスルフロエチル	C14H18N6O7S	スルホニルウレア系	415.0>182.0	P	0.005	0.1	92	100	100	100	83	100	100	99	100	100	100
61	ピリミノバクメチル	C17H19N3O6	ピリミジールオキシ安息香酸系	362.1>330.2	P	0.025	0.05	6	18	100	100	97	100	100	97	100	100	97
62	ピリミホスメチル	C11H20N3O3PS	有機リン系	306.1>108.1	P	0.05	0.06	100	100	100	100	99	100	100	100	100	100	100
67	フラメビル	C17H20ClN3O2	酸アミド系	334.1>157.3	P	0.1	0.02	28	46	100	100	97	100	100	98	100	100	98
68	フルアジホップ	C15H12F3NO4	フェノキシ酸系	328.0>282.2	P	0.05	0.03	17	34	99	98	69	99	99	74	99	99	79
69	プロバニル	C9H9Cl2NO	アニリド系	215.9>159.9	N	0.1	0.04	9	16	100	100	100	100	100	100	100	100	100
74	プロメトリン	C10H19N5S	トリアジン系	242.1>158.2	P	0.01	0.06	100	100	100	100	92	100	100	100	100	100	100
77	ペンダイオカルブ	C11H13NO4	カーバメート系	224.0>167.1	P	0.025	0.009	95	100	100	99	84	100	100	99	100	100	100
78	ホキシム	C12H15N2O3PS	有機リン系	298.9>77.1	P	0.025	0.003	24	44	100	100	100	100	100	100	100	100	100
79	ホスカリド	C18H12Cl2N2O	酸アミド系	343.0>307.2	P	0.05	0.1	7	18	100	100	100	100	100	100	100	100	100
83	モノクロトホス	C7H14NO5P	有機リン系	224.0>193.0	P	0.2	0.002	91	99	100	96	78	100	100	98	100	100	100
84	リニユロン	C9H10Cl2N2O2	ウレア系	249.0>160.0	P	0.1	0.02	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100

■ : 精製水添加試料で評価した定量下限値