

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）
 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究
 令和元年度 分担研究報告書

化学物質・農薬に関する研究

研究代表者	松井 佳彦	北海道大学大学院工学研究院
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
	鎌田 素之	関東学院大学理工学部理工学科
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	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
研究協力者	相澤 貴子	（公財）水道技術研究センター
	関川 慎也	八戸圏域水道企業団水質管理課
	寺嶋 誠	仙台市水道局浄水部水質検査課
	浅見 真紀	茨城県企業局水質管理センター
	吉田 岳己	千葉県企業局水道部水質センター
	藤巻志津恵	神奈川県内広域水道企業団技術部水質管理センター
	高橋 英司	新潟市水道局技術部水質管理課
	山本 徹	奈良県水道局水質管理センター
	谷口 佳二	神戸市水道局事業部水質試験所
	友永裕一郎	広島市水道局技術部水質管理課
	佐藤 卓郎	福岡県南広域水道企業団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・放射能グループ
	成田健太郎	株式会社 NJS 東部支社東京総合事務所水道部

研究要旨：

平成 30 農薬年度（平成 29 年 10 月～平成 30 年 9 月）の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で、前年度と比べて約 0.5 t 減少した。農薬の用途別農薬製剤出荷量は、殺虫剤が 73,174 t、殺菌剤が 39,287 t、殺虫殺菌剤が 16,648 t、除草剤が 81,691 t で、全体では前年度と比べて 2% の減少であった。登録農薬原体数は平成 29 年 9 月時点 591 種類、登録農薬製剤数は平成 30 年 9 月時点、殺虫剤が 1,069、殺菌剤が 888、殺虫殺菌剤が 475、除草剤が 1,526 で、合計で 4,282 であった。個別の農薬原体について見ると、平成 30 農薬年度出荷量が 100 t 以上であった農薬原体は 55 種であり、石灰窒素や消石灰等を除いた、水道水源で農薬として監視の必要性のある合成化学物質は 44 種であった。

令和元年度において、分科会に参画している全国 10 水道事業者（研究班）による農薬類の測定結果、および神奈川県衛生研究所が全国の 10 浄水場から提供を受けて分析を行った農薬類の測定結果（追加調査）を取りまとめた。研究班と追加調査の浄水場の原水、浄水での検出指標値の推移を比べると、原水では両調査の値に大きな違いは見られなかったが、浄水では研究班の調査の方が低い傾向を示した。

研究班による調査において、原水では 94 種、浄水では 23 種の農薬が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多く、約半分を占めていた。水質基準体系での農薬の分類で見ると、対象農薬リスト掲載農薬の場合、原水では 55 種、浄水では 18 種が検出され、それ以外のカテゴリーの場合、原水ではその他農薬が 6 種、未分類農薬が 5 種、浄水ではその他農薬が 4 種、未分類農薬が 9 種、検出された。値の最大値

は、原水が 1.297、浄水が 0.178 で、前年度までの調査と同程度の値であった。個別の農薬について見ると、最大検出濃度の場合、原水、浄水では、それぞれ 9、4 種の農薬が 1 µg/L を超過した。検出率の場合、原水、浄水では、それぞれ 16、4 種の農薬で 10% 以上であった。個別農薬評価値の場合、原水では、昨年度までの調査結果と同様に、テフリルトリオンがかなり高い値 (1.90) を示した。浄水では、個別農薬評価値の最大値はこれまでの調査と比べて、特に高い値ではなかった。

直接注入 - LC-MS/MS 法で、定量下限値 0.03 µg/L における妥当性を満たした農薬類 180 種類のうち、神奈川県内の浄水場の水道水源の河川水からは 35 種類、浄水からは 11 種類の農薬類が検出された。全国の 10 浄水場の実態調査では、原水からは 40 種類、浄水からは 25 種類の農薬類が検出された。原水、水道水のいずれも目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。全体的な検出傾向は平成 30 年度と同様であったが、令和元年度は降雨のない平常時、水田への農薬適用時期を狙った採取が増えたため、昨年度に比べて一部の水田使用農薬で濃度が高い傾向にあった。山形県最上川を原水とする浄水場の 1 つでは、原水からテフリルトリオンが目標値の 99% に相当する値 (1.97 µg/L) で検出され、秋田県雄物川を原水とする浄水場の 1 つでは、対象農薬リスト掲載農薬類外ではあるが、動向の注目されているクロラントラニプロールが 0.235 µg/L で検出された。

これまでに国内で登録があった 1,196 農薬のうち 1,006 農薬について、スルホン体やスルフィド体に変換される可能性のある物質を調査したところ、エチプロールが挙げられた。エチプロールを塩素処理したところ、分解物が検出され、その推定組成式は $C_{11}H_5N_4O_3F_3SCl_2$ で、エチプロールスルホンであると推察された。反応時間を変化させて塩素処理を行ったところ、エチプロールは塩素処理で速やかに分解されてエチプロールスルホンに変化すること、エチプロールスルホンは主な塩素処理分解物で、塩素の存在下でも比較的安定であり、24 時間後でもその大半が存在していることが確認された。

S9 を用いて試験管レベルでの代謝を行った後に超遠心分離処理を施し、その試料をコリンエステラーゼ活性阻害試験に供することにより、代謝を考慮した際のコリンエステラーゼ活性阻害性を評価することができる試験系を構築した。構築された試験系を用いて、ダイアジノンとそのオキソン体の毒性を評価したところ、代謝を考慮した場合は、これらの 2 つの物質の毒性が同程度であることが分かった。すなわち、現行の水道における水質管理目標設定項目での有機リン系農薬についての「原体とオキソン体を合算する」という取り扱いは、ダイアジノンについて妥当であると評価された。

活性炭による有機フッ素化合物除去について、文献調査を行った。粒状活性炭、粉末活性炭のいずれも、ペルフルオロオクタンスルホン酸、ペルフルオロオクタン酸、ペルフルオロヘキサンスルホン酸の順に除去率が高い傾向にあった。粒状活性炭の場合、初期では期待できるが、時間経過とともに除去率が低下すること、特に炭素数の小さい有機フッ素化合物において、顕著であることが示された。粉末活性炭の場合、除去率は粉末活性炭種によって異なることが示された。微粉炭は、粉末活性炭に比べて、短い接触時間で有機フッ素化合物の除去が向上することが示された。

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した。

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。

また、有機りん系農薬のコリンエステラーゼ (ChE) 活性阻害試験について、肝臓での代謝を考慮した ChE 活性阻害試験の構築を試みた。

農薬以外の化学物質では、有機フッ素化合物(PFASs)を対象に、実浄水場での適用が可能な活性炭処理による除去性の情報収集・整理を行った。

B. 研究方法

1) 農薬の出荷量に関する調査

農薬要覧 2019¹⁾に記載のある農薬製剤別出荷量情報と(独法)農林水産消費安全技術センター(FAMIC)が提供している農薬登録情報²⁾の農薬製剤別農薬原体含有率情報から、各都道府県における農薬原体出荷量の算出を行った。また、これまで研究で得られていた過去の農薬原体出荷量情報と比較し、農薬のトレンドについて調査した。

2) 全国水道事業体の農薬類実態調査結果のまとめ

分科会に参画している全国 10 水道事業体(八戸圏域水道企業団、仙台市水道局、茨城県企業局、千葉県企業局、神奈川県内広域水道企業団、新潟市水道局、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)(以下、研究班)による農薬類の測定結果、および神奈川県衛生研究所が全国の 10 浄水場(以下、追加調査)から提供を受けて分析を行った農薬類の測定結果(合わせて、以下、全国調査)を取りまとめた。

3) 各水道事業体における農薬類実態調査

研究班の 10 水道事業体において、浄水場やその水源の農薬類の実態調査を行った。

4) 全国浄水場および神奈川県内の水道水源河川の実態調査

平成 31 年 4 月下旬～令和 2 年 3 月下旬に、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 10 地点、およびそれらを原水とする水道水 1 地点について、農薬類の実態調査を行った。また、追加調査の浄水場について(図 1)、令和元年 5 月下旬～7 月上旬にかけて降雨時等に計 3 回、水道原水および浄水の実態調査を行った。追加調査の全国の 10 浄水場は、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に選定された。試料は国立保健医療科学院で過を行い、神奈川県衛生研究所において、直接注入-LC-MS/MSにより農薬類の一斉分析を行った。測定対象に

は対象農薬リスト掲載農薬(以下、対象農薬)要検討農薬、その他の農薬、除外農薬に、イプフェンカルバゾン、クロラントラニプロール、フルボキサム、スルホキサフロル、テフリルトリオン代謝物 B 等、動向が注目される農薬を加えた 209 種(異性体を含めると 214 化合物)を選定した。ただし、評価対象としたのは、そのうち妥当性を満たした 180 種とした。定量下限値は一律 0.03 $\mu\text{g/L}$ であった。



図 1 既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査採水地点

5) 農薬の分解物と未知の農薬分解物の探索
これまでに国内で登録があった 1,196 農薬のうち 1,006 農薬について、構造式と SMILES の情報を入手した。構成元素等の情報からスルホン体、スルフィド体を生成する可能性のある農薬を探索した。探索した農薬を対象に、分解物について文献調査を行った。続いて、水環境中でスルホン体、スルフィド体が生成するかどうか、塩素処理実験を行った。塩素処理後の試料を固相抽出により濃縮した後、高分解能質量分析計 LC-Q Exactive Focus (Thermo Fisher) を用い、分解物の探索を行った。

6) 代謝を考慮した ChE 活性阻害試験の構築とそれを用いた有機りん系農薬の塩素処理に伴い生成される毒性を誘発する物質の推定

ChE 活性阻害試験への代謝活性化の組み込み

薬物代謝酵素群(S9)は酵素であるため熱による失活を期待し、S9mix を加熱処理し、加熱処理後の S9mix と農薬の反応性を検討し

た。まず、サーマルサイクラーを用い、S9mix を 99℃ で 5～30 分間加熱処理した。その後、ダイアジノン水溶液に加えて 37℃ にて 20 分間インキュベートし、インキュベーション後のダイアジノンを定量した。

膜処理により、シトクロム P450 と農薬類の分離を検討した。まず、調整した S9mix を分画分子量 3,000～100,000 の膜（再生セルロース製）でろ過し、ろ液をそれぞれ採取した。このろ液をダイアジノン水溶液に添加して 37℃ にて 20 分間インキュベートし、ダイアジノンを定量した。

超遠心により、S9 と農薬の分離を検討した。まず、調整した S9mix を 192,000×g にて 1 時間遠心分離し、得られた上清をダイアジノン水溶液に加え、37℃ にて 20 分間インキュベートした。その後、ダイアジノンを定量した。次に、超遠心が試料中の農薬濃度に影響を与えないことを確認するため、ダイアジノン水溶液を同条件にて超遠心分離し、分離前後の試料中のダイアジノンを定量した。さらに、超遠心により S9mix が分離可能であることを、ChE 様活性の観点から示すため、超遠心処理後の S9mix とアセチルコリンを混合し、37℃ にて 20 分間インキュベートした後に、遊離したコリンを定量した。

代謝を考慮した ChE 活性阻害試験によるダイアジノンとオキソン体の毒性評価

50～1,200 nM で段階的に希釈をしたダイアジノンとオキソン体の水溶液を作製した。この水溶液 800 μL を、S9mix 溶液 2,000 μL と混合し、37℃ にて 20 分間プレインキュベートした。この試料 900 μL を 4℃ にて 192,000×g で 1 時間遠心分離し、S9mix を分離除去した。この上清 285 μL を 96 穴マイクロプレートのウェルに添加し、ChE（ヒト由来）を 7.5 μL（最終濃度 1,200 units/L）に加え、37℃ にて 30 分間プレインキュベートした。さらに、アセチルコリン溶液 7.5 μL（最終濃度 4,000 μM）を加え、37℃ にて 2 時間インキュベートした。その後、アセトニトリルで 10 倍希釈し、ChE の酵素反応を停止させ、試料中に遊離したコリンを LC-MS により定量した。

7) 活性炭による PFASs の除去性の調査

PFASs のうち、ペルフルオロオクタンスル

ホン酸（PFOS）、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）を対象に、粒状活性炭（GAC）、粉末活性炭（PAC）による除去性の文献調査を行った。

C. 研究結果およびD. 考察

1) 農薬類の出荷量に関する調査

図 2 に、平成元年以降の用途別農薬製剤出荷量と登録農薬原体数の推移を示す。平成 30 農薬年度（平成 29 年 10 月～平成 30 年 9 月）の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で、前年度と比べて約 0.5 t 減少した。¹⁾ 農薬の用途別農薬製剤出荷量は、殺虫剤が 73,174 t、殺菌剤が 39,287 t、殺虫殺菌剤が 16,648 t、除草剤が 81,691 t で、全体では前年度と比べて 2% の減少であった。

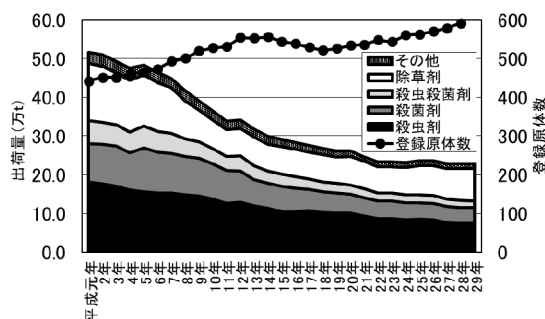


図 2 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

登録農薬原体数は平成 29 年 9 月時点 591 種類で、登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降増加を続けている。図 3 に平成元年以降の用途別登録農薬製剤数の推移を示す。登録農薬製剤数は平成 30 年 9 月時点、殺虫剤が 1,069、殺菌剤が 888、殺虫殺菌剤が 475、除草剤が 1,526 で、合計で 4,282 であった。

個別の農薬原体について見ると、平成 30 農薬年度出荷量が 100 t 以上であった農薬原体は 55 種であり、石灰窒素や消石灰等を除いた、水道水源で農薬として監視の必要性のある合成化学物質は 44 種であった。このうち、出荷量が 1,000 t 以上と特に多かった農薬原体は、D-D、クロルピクリン、グリホサートカリウム塩、グリホサートイソプロピルアミン塩、ダゾメット、マンゼブの 6 種であった。平成

30 農薬年度の出荷量が 10t 以上で、前年度比で 50% 以上出荷量が増加した農薬は 7 種が該当し、特にクロルメコートとテフリトリオンは、出荷量が 50t と全国的に見ても高い出荷量を示していた。

以上より、近年、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ると言える。したがって、出荷量が増加し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。

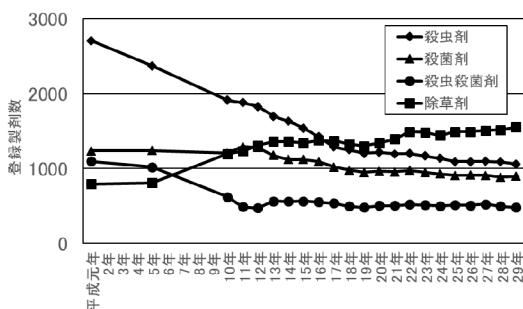


図 3 用途別登録農薬製剤数の推移

2) 全国水道事業体の農薬類実態調査結果のまとめ

表 1 に、令和元年度の研究班による農薬類の実態調査結果の概要を示す。原水では 94 種、浄水では 23 種の農薬が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多く、約半分を占めていた。水質基準体系での農薬の分類で見ると、対象農薬の場合、原水では 55 種、浄水では 18 種が検出され、それ以外のカテゴリーの場合、原水ではその他農薬が 6 種、未分類農薬が 5 種、浄水ではその他農薬が 4 種、未分類農薬が 9 種、検出された。

研究班と追加調査の浄水場の原水、浄水での値の推移を見ると、値の最大値は、原水が 1.297、浄水が 0.178 で、前年度までの調査と同程度の値であった。原水では研究班による調査と追加調査の値に大きな違いは見られなかったが（研究班による調査：1.23、追加調査：1.297）、浄水では研究班の調査の方が低い傾向を示した（研究班による調査：0.08、追加調査：0.178）。

個別の農薬に関する研究班による調査結果について見ると、最大検出濃度の場合、原水では、9 種の農薬の最大検出濃度が 1 μg/L を

超過し、未分類のメタゾスルロンと要検討農薬のペントキサゾンが含まれていた。浄水では、対象農薬である 4 種の農薬の最大検出濃度が 1 μg/L を超過していた。

表 1 令和元年度の研究班による農薬類実態調査結果の概要

	原水	浄水
測定農薬	205	134
検出農薬	94	23
用途	除草剤	41
	殺虫剤	15
	殺菌剤	16
	分解物	4
分類	対象	55
	要検討	4
	その他	6
	除外	6
	未分類	5
	未分類	9
検出濃度	ベンタゾン 7.30	ピロキロン 3.00
個別農薬評価値	テフリトリオン 0.95	ピロキロン 0.06
検出率	ベンタゾン 43%	テフリトリオン代謝物 62%
検出指標値	神戸市 1.23	新潟市 0.08

検出率の場合、原水では、16 種の農薬の検出率が 10% 以上であったが、その多くが対象農薬やその分解物で、それ以外ではイプフェンカルバゾン、ベンスルフロメチル、ジノテフランが挙げられた。浄水では、4 種の農薬の検出率が 10% を超過した。

個別農薬評価値の場合、原水では、昨年度までの調査結果と同様に、テフリトリオンがかなり高い値（1.90）を示した。それ以外にも、上位 20 位までには対象農薬が多くランクインしたが、要検討農薬のイプフェンカルバゾン、未分類のメタゾスルフロロン、フィプロニルスルホンも該当した。浄水では、農薬評価値の最大値は、これまでの調査と比べて、特に高い値ではなかったが、要検討農薬であるイプフェンカルバゾン、フィプロニル、フェンチオンの分解物が上位に挙げられた。

以上より、本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかった。しかし、イプフェンカルバゾンやメタゾスルフロロンのように、新たに調査対象となった農薬が浄水からも一定の濃度、頻度で検出され、加えて、分解物についても調査の実施により検出されることが示された。

3) 各水道事業体における農薬類実態調査

八戸圏域広域水道企業団では、白山浄水場

の原水での 値の最高値は、馬淵川系が 0.062、新井田川系が 0.041 であった。このときテフリルトリオン、ピラクロニル、プロモブチドやベンタゾンによる寄与が大きかった。浄水では、最高値は 0.004 と十分に低い値で、目標値の 1/100 を上回ることにはなかった。

仙台市水道局では、調査とした 89 農薬中 11 種が検出された。検出濃度が最も高かった農薬は原水、浄水ともにピロキロンで、それぞれ 3.61、3.04 $\mu\text{g/L}$ であった。実態調査期間中の 値の推移を見ると、原水では 5 月の福岡浄水場原水で最も高く 0.287 であり、主にテフリルトリオンの寄与によるものであった。浄水では 7 月の福岡浄水場浄水で最も高く 0.062 で、主にピロキシロンの寄与によるものであった。茂庭浄水場浄水の 値は調査期間を通じ、管理目標である 0.05 を常に下回る結果となった。

茨城県企業局では、河川系 4 浄水場、湖沼系 6 浄水場を対象に、107 種の農薬とオキソニン体について測定を行った。原水の場合、全調査地点で農薬の検出があり、1 地点あたりの検出項目数は河川系で最大 21 項目、湖沼系で最大 7 項目となった。イソプロチオラン、シメトリン、テフリルトリオン、プレチラクロール、プロモブチド、ベンタゾンの検出率が比較的高い傾向が見られた。個別指標値は、酒沼川取水場における 5 月 20 日の試験でのテフリルトリオンが最も高かった (0.95)。浄水では、河川系の 3 浄水場でプロモブチドが検出され、その最大濃度は利根川浄水場での 0.46 $\mu\text{g/L}$ であった。 値は、調査期間を通して全地点で 0.01 未満であった。

千葉県企業局では、122 種の農薬類について調査した。江戸川の矢切取水場 (ちば野菊の里浄水場、栗山浄水場原水) では、テフリルトリオンとピラクロニルの 2 種が検出され、個別農薬評価値の最大値はテフリルトリオンの 0.10 であった。印旛沼の印旛取水場 (柏井浄水場東側施設原水) からも、テフリルトリオンとピラクロニルの 2 種類が検出され、個別農薬評価値の最大値はテフリルトリオンの 0.20 であった。利根川の木下取水場 (柏井浄水場西側施設、北総浄水場原水) からは、テフリルトリオン、ピラクロニル、プロモブチ

ドの 3 種が検出され、個別農薬評価値の最大値はテフリルトリオンの 0.10 であった。高滝ダム湖の高滝取水場 (福増浄水場原水) からは、ピラクロニルとモリネートの 2 種類が検出され、個別農薬評価値の最大値はモリネートの 0.02 であった。各浄水場浄水における農薬類検出状況については、いずれも 値は 0.01 未満であった。

神奈川県内広域水道企業団では、142 農薬を測定したところ、原水で検出されたのは 13 種で、個別農薬指標値の最大値が高かったものはテフリルトリオン (0.135)、キノクラミン (0.060) であった。浄水で検出されたのは 2 種 (ダラポン、ベンタゾン) であった。 値について見ると、酒匂川系原水での最大値は 0.156、相模川系原水での最大値は 0.166 であった。一方、浄水は両水系ともに 値の最大値は 0.004 で、いずれもダラポンの検出が主な要因であった。

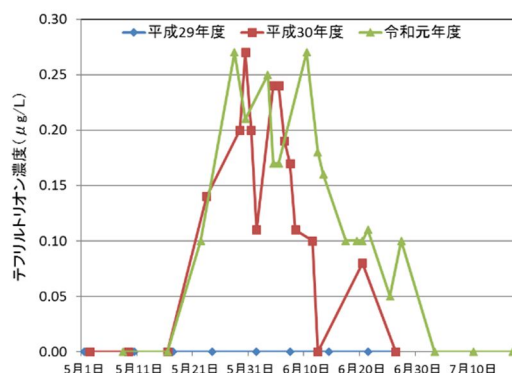


図4 テフリルトリオンの検出濃度 (酒匂川系原水)

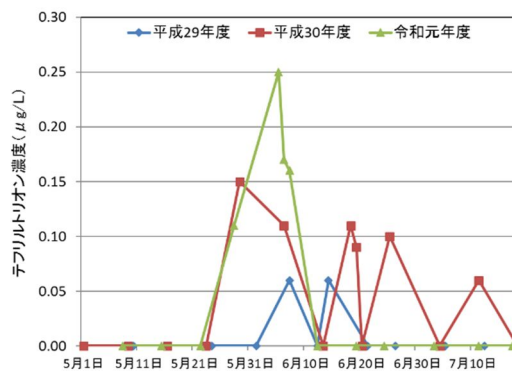


図5 テフリルトリオンの検出濃度 (相模川系原水)

原水での値上昇の要因となる農薬のうち、図4、5にそれぞれ、酒匂川系原水(飯泉)における平成29年度~令和元年度のテフリルトリオンの検出濃度を示す。酒匂川系原水では、平成29年度は不検出であったが、平成30年度と令和元年度はいずれも最大0.27 µg/L(個別農薬評価値:0.135)検出された。相模川系原水では、近年検出濃度が上昇傾向であり、令和元年度は同水系において過去最大の0.25 µg/L(個別農薬評価値:0.125)検出されたが、検出期間は前年度に比べて短かった。なお、テフリルトリオンは塩素によって分解されるため、浄水からは検出されなかった。

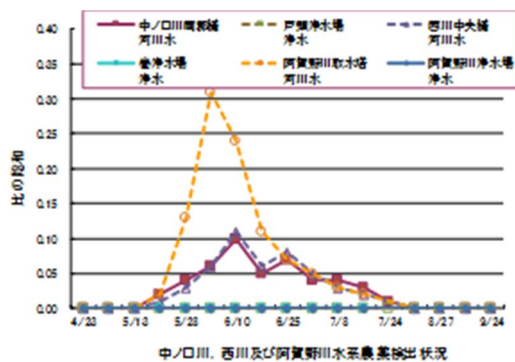


図6 テフリルトリオンの検出推移(中之口川水系、西川水系、阿賀野川水系)

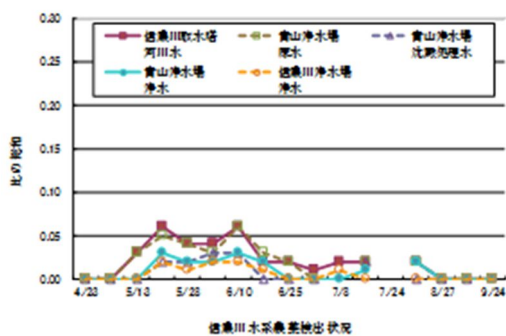


図7 イプフェンカルバゾンの検出状況(信濃川水系)

新潟市水道局では、5浄水場と水源河川を対象に、28種の農薬類について調査を行った。水源河川水や原水の場合、信濃川水系、中之口川水系、西川水系、阿賀野川水系でそれぞれ9、4、3、5種の農薬が検出された。浄水では、信濃川浄水場、青山浄水場、戸頭浄水場、巻浄水場、阿賀野川浄水場でそれぞれ3、4、

1、1、2種の農薬類が検出され、個別農薬評価値が最も高かった農薬類は青山浄水場と巻浄水場でのイプフェンカルバゾン(0.030)であった。

図6に、中之口川水系、西川水系、阿賀野川水系におけるテフリルトリオンの個別農薬評価値の推移を示す。テフリルトリオンは5月上旬から検出され、6月上旬に検出ピークが認められた。信濃川水系および阿賀野川水系ともに、テフリルトリオンは検出農薬の中でも近年は高い濃度で検出されていた。特に阿賀野川での濃度が高く、個別農薬評価値では最大0.31であった。塩素で分解するため浄水では検出されなかった。

図7に、信濃川水系におけるイプフェンカルバゾンの個別農薬評価値の推移を示す。水源河川水の場合、信濃川水系では最大0.06、他水系では最大0.04で、前年度と同程度の値で推移した。浄水の場合、信濃川水系では、最大0.03、他水系では最大0.03であった。沈殿処理水等の工程水でも浄水と同程度の検出がみられた。

奈良県水道局では、132種の農薬を測定した。桜井浄水場原水では23種の農薬が検出され、個別農薬評価値の最大値は、ジメタトリン、エンドスルファンが最も高かった(0.02)。

値の最高値は6月24日、7月22日、7月29日の0.03で、直近の5ヶ年では最も低い値であった。浄水では6種(対象農薬:5、その他:1)の農薬が検出され、昨年度の17種から大きく減少した。ベンタゾンが94%の頻度で検出されたが、その他は30%以下の頻度であった。検出濃度は総じて低く、更に原水での農薬濃度上昇期に活性炭処理を行えたため個別評価値は検出農薬全てにおいて0.01未満で、値も期間を通じて0.01未満を維持することができた。

神戸市水道局では、水源10地点、千刈浄水場の原水、浄水を対象に、114種の農薬類を測定した。調査結果から、検出回数ではフィプロニルが、個別農薬評価値ではテフリルトリオンが最も高かった。テフリルトリオンが最も高かったのは、水源での1.9 µg/L(個別農薬評価値:0.95)であった。イプフェンカルバゾンもテフリルトリオンと同時期に高頻

度で検出され、6月の水源で、最高値となる1.0 µg/L(個別農薬評価値:0.50)で検出された。フィプロニルは5月に水源において、最高値となる0.094 µg/L(個別農薬評価値:0.19)で検出された。今年度は、浄水からは農薬は検出されなかった。平成29年度~令和元年度における農薬類の検出動向について解析したところ、検出された農薬の種類は、平成28年度の12種と比較すると、平成29年度以降は増加傾向にあった(令和元年度:18種)。この3年間では、テフリルトリオンが最も多く41回検出されており、イプフェンカルバゾンは33回検出された。この2種類の農薬は、個別農薬評価値も高く、特にテフリルトリオンは、2.6と目標値を超えて検出された。なお、両物質はこの3年間で千叡貯水池取水塔前と原水で検出されており、両河川の影響を受けていると推定された。

広島県水道局では、108種の農薬類について測定した。高陽あるいは緑井浄水場の原水、浄水から、それぞれ8種、6種の農薬が検出された。検出濃度が最大となったのはベンタゾン、プロモブチドで、0.1 µg/L程度であった。個別農薬評価値が0.01以上となったのは、原水におけるテフリルトリオンのみで最大0.065であった。値について見ると、原水での最大値は、緑井浄水場(5月30日)での0.066であった。しかし、浄水では最大0.002であった。原水での値への寄与が最も高かったのはテフリルトリオンで、次いでカルボフラン、ベンタゾンであった。

福岡県南広域水道企業団では、104種の農薬について測定した。荒木浄水場の原水から56種の農薬が検出され、値の最高値は7月9日の試験の0.29(前年度:0.17)で、テフリルトリオンの影響によるものであった。また、平均では0.035(前年度:0.02)であった。浄水で濃度が高かった農薬類はテフリルトリオン代謝物Bとプロモブチドで、最高値はそれぞれ0.137、0.09 µg/Lであった。これらは検出率も高かった(テフリルトリオン代謝物B:62%)。値の最高値は9月24日の0.0043(前年度:0.0016)で、MCPA、トリクロピルの影響によるものであった。また、平均は0.0005(前年度:0.0001)であった。

4) 全国浄水場および神奈川県内の水道水源河川の実態調査

神奈川県内の浄水場の水道水源の河川水からは35種類、浄水からは11種類の農薬類が検出された。河川水からは対象農薬の2,4-D、キノクラミン、シメトリン、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、イプフェンカルバゾン、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等が比較的高い濃度、検出率で検出された。水道水においても対象農薬のフェノブカルブ、プレチラクロール、プロモブチド等が検出された。

全国の10浄水場の実態調査では(図1)、原水からは40種類、浄水からは25種類の農薬類が検出された。原水、水道水のいずれも目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。全体的な検出傾向は平成30年度と同様であったが、昨年度に比べて一部の水田使用農薬で濃度が高い傾向にあった。これは、平成30年度では、記録的な降雨で河川水位が上昇した時期に試料を採取したのが多かったのに対し、令和元年度は降雨のない平常時、水田への農薬適用時期を狙った採取が増えたことによると考えられた。また、同一河川の試料は、検出傾向も類似していた。浄水場(山形県最上川1)では、原水からテフリルトリオンが目標値の99%に相当する値(1.97 µg/L)で検出された。浄水場(秋田県雄物川1)では、対象農薬外ではあるが、動向の注目されているクロラントラニロプロールが0.235 µg/Lで検出された。浄水場(富山県常願寺川)では、原水、浄水のいずれも試料中の農薬類濃度は定量下限値未満であった。

5) 農薬の分解物と未知の農薬分解物の探索

調査対象の農薬のうち、分子内にSを含む農薬として342種が、加えてOを含む農薬として296種が該当した。更に分子内にS(=O)の構造を有する農薬は37種に絞られた。これらに農薬について構造式を確認し、酸化されることでスルホン体、還元されることでスルフィド体に変化する可能の有無について確認したところ、フィプロニル以外に該当する農薬はエチプロールであった(図8)。文献調査

の結果、水環境中で生成する可能性のあるエチプロールの分解物として、スルホン、スルフィド、デスルフィニル、(スルホン)アミドが推察された。

エチプロールの塩素処理後(10分)の試料について、LC-Q Exactive Focus で分析した。その結果、エチプロールは検出されず、 m/z が 401.0029 を示す分解物が確認された。この物質の推定組成式は $C_{11}H_5N_4O_3F_3SCl_2$ で、エチプロールスルホンであると推察された。反応時間を変化させてエチプロールスルホンの挙動を調査したところ、エチプロールとの面積比から、エチプロールは塩素処理により速やかに分解されてエチプロールスルホンに変化することが示され、エチプロールスルホンが主たる分解物であることがわかった。また、生成したエチプロールスルホンは塩素の存在下でも比較的安定であり、24 時間後でもその大半が存在していることが確認された。

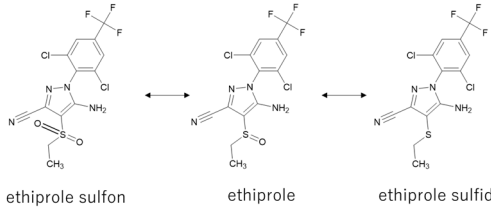


図8 エチプロールと予想される分解物の構造式

6) 代謝を考慮した ChE 活性阻害試験の構築とそれを用いた有機りん系農薬の塩素処理に伴い生成される毒性を誘発する物質の推定

ChE 活性阻害試験への代謝活性化の組み込み

S9mix とダイアジノン水溶液を混合してインキュベートすると、ダイアジノンは代謝され、インキュベーション後の試料にはダイアジノンは検出されなかった。また、99℃で加熱すると、0.5分でダイアジノン濃度が1/3程度まで低下し、その後も緩やかに減少することが分かった。以上より、加熱処理により、S9mix を失活させることはできるが、毒性を評価する対象となる農薬類も減少してしまうため、加熱処理を S9mix の失活処理として、代謝を考慮した ChE 活性阻害試験に組み込むことは難しいと判断された。

分画分子量 3,000 (3k) ~ 100,000 (100k) の膜を用いて S9mix をろ過し、ろ液とダイアジノン水溶液を混合してインキュベートしたところ、膜処理により、試料から S9mix を分離除去することができることが分かった。次に、ダイアジノン水溶液をこれらの膜でろ過し、ろ液中のダイアジノン濃度を測定したところ、いずれの膜を用いた場合でも、ダイアジノン濃度が減少することが分かった。以上より、膜処理により、試料から S9mix を分離除去することはできるが、毒性を評価する対象となる農薬類も除去されてしまうため、膜処理を S9mix の除去処理として、代謝を考慮した ChE 活性阻害試験に組み込むことは難しいと判断された。

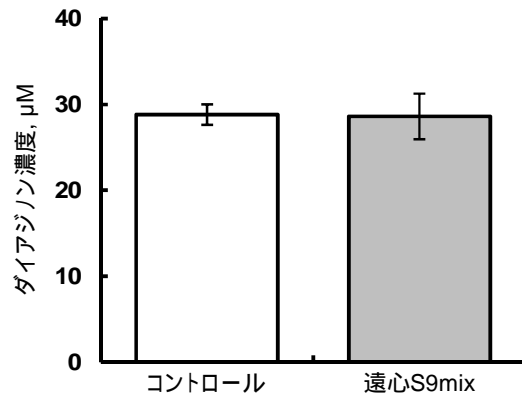


図9 ダイアジノンの代謝からみた超遠心による S9 mixの分離

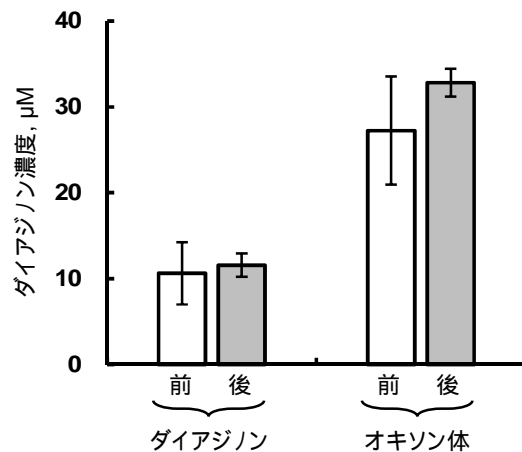


図10 超遠心前後でのダイアジノンとオキシソク体の濃度変化

S9mix を超遠心分離し、上清をダイアジノン水溶液に加えたところ、ダイアジノン濃度は減少しなかった(図9)。ダイアジノンとオキシソク体の水溶液を遠心分離したところ、超

遠心分離前後でいずれの物質も濃度が変わらなかった(図10)。すなわち、超遠心分離は、試料中のダイアジノンやオキソン体に影響を与えないことが示された。

アセチルコリンは水中で自然に加水分解し、コリンと酢酸となる。その結果、遊離されたコリンが水中にて検出された(図11、ACh)。ChEはこの反応を触媒するが、S9mixも同様にこの反応を触媒することが分かった(ACh + S9mix)。S9mixを超遠心分離すると、この反応が大きく抑制されたが(ACh + 遠心S9mix)、このときに遊離されたコリン濃度は、アセチルコリンから自然に遊離されたコリン濃度より、いくぶん高かった(ACh + 遠心S9mix > ACh)。一方、超遠心分離処理を施したS9mix中にもコリンが存在することが分かった(遠心S9mix)。ここで、アセチルコリンから自然に遊離されたコリン濃度(ACh)と、遠心分離処理を施したS9mix中に存在するコリン濃度(遠心S9mix)を加えると、遠心分離処理を施したS9mixとアセチルコリンを混合した際のコリン濃度(ACh + 遠心S9mix)に等しかった。このことは、ACh + 遠心S9mixで観察されたコリンの増加分は、遠心S9mixがもつChE様活性によるものではなく、もともと遠心S9mixに含まれていたコリンであることを意味する。すなわち、超遠心分離により、S9mixが有するChE様活性を、試料から分離除去可能であることが分かった。

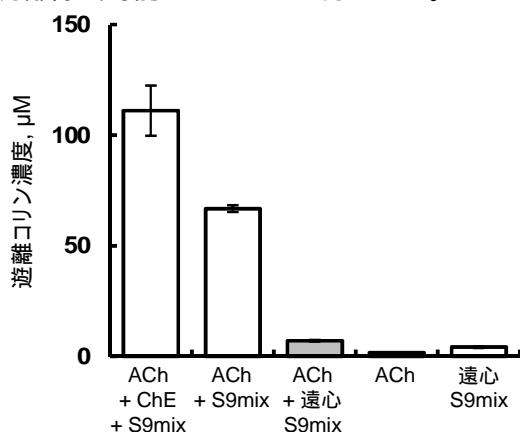


図11 ChE様活性からみた超遠心によるS9mixの分離 (ACh: アセチルコリン)

代謝を考慮した ChE 活性阻害試験によるダイアジノンとオキソン体の毒性評価
代謝を行わなかった場合、ダイアジノンは

毒性を誘発しなかったが(図12)、代謝を行うことにより、毒性が誘発されるようになった。このように、代謝により毒性が変化することから、有機リン系農薬の *in vitro* の ChE 活性阻害性評価では、代謝を考慮しない系に加え、代謝を考慮した系を行う必要があると提言できた。一方、オキソン体は、代謝の有無に関わらず毒性を誘発することが分かった。また、代謝により、毒性は低くなった。

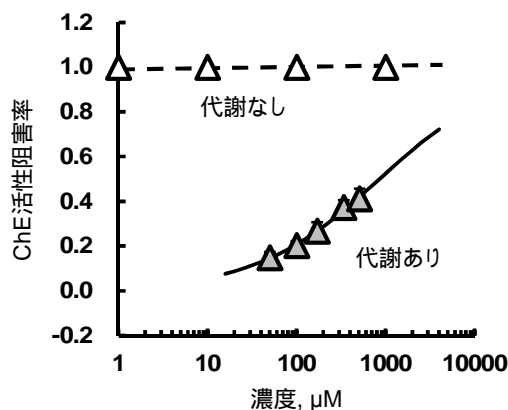


図12 代謝がダイアジノンのChE活性阻害性に与える影響

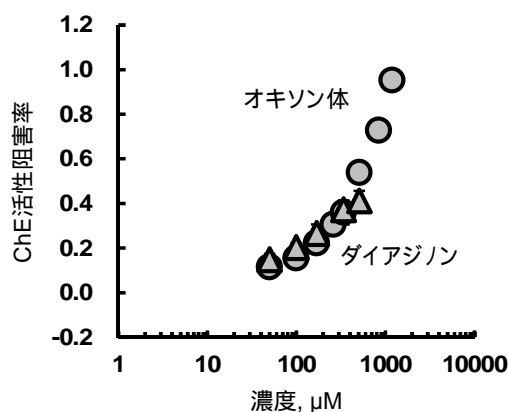


図13 代謝を考慮した際のダイアジノンとオキソン体のChE活性阻害性の比較

図13に、ダイアジノンとオキソン体の、代謝を考慮した際のChE活性阻害性を同一の図中に示す。ダイアジノン(△)とオキソン体(○)の毒性はほぼ同程度であることが分かった。すなわち、代謝を考慮した場合、現行の水道における水質管理目標設定項目での有機リン系についての「それぞれのオキソン体の濃度も測定し、それぞれの原体の濃度と、そのオキソン体それぞれの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること」なる取り

扱いは、ダイアジノンについて妥当であると評価された。

7) 活性炭による PFASs の除去性の調査

GAC 処理による PFASs の除去性の評価は、実験室実験に加えて、実浄水場、パイロットプラントの結果が報告されている³⁻⁷⁾。文献によって処理性は大きく異なるが、新規の GAC では、PFOS、PFOA、PFHxS のいずれも高い除去率が得られていた。一方、経過年数が大きい場合、除去率が低く、流入濃度よりも流出濃度の方が高い場合も認められた。また、同一の処理条件では、実浄水場の調査によっては異なる場合もあったが、概ね PFOS、PFHxS、PFOA の順に除去性は高い傾向にあった。

地下水中の 9 種の PFASs について、GAC 処理を行ったところ、破過曲線と $\text{Log } D_{\text{OW}}$ の関係から⁷⁾、疎水性相互作用が重要であることが確認された。各 PFASs の $\text{Log } D_{\text{OW}}$ と BV_{50} (流入濃度の 50% 値が破過するベッドボリューム) の関係を見たところ、カルボン酸とスルホン酸によらず、線形増加の関係が認められ、PFASs の固定吸着相への見かけの吸着能は、PFASs のオクタノールへの分配親和性に比例することが示された⁷⁾。また、4 種の GAC での PFASs の除去性を比較から、PFASs は水中では陰イオンとして存在しているため、GAC の正味表面荷電が除去性に影響していると考えられた。

地下水を原水とする浄水場での GAC 処理による PFASs の除去率の経日変化を見ると、処理開始時は、PFOS、PFOA のいずれも除去されたが、約 30,000 BV_s で PFOA の破過が現れ、その後、約 55,000 BV_s で PFOS の破過が認められた。同様の傾向は、別の浄水場に設置した GAC カラム装置による、23 種の PFASs の処理実験でも認められた⁵⁾。

PAC 処理による PFASs の除去性について調査したところ、調査した範囲では、PAC 処理の場合、実浄水場やパイロットプラントでの報告はなく、実験室実験での結果であった^{3,8,9)}。文献数は、GAC 処理に比べて少なかった。

5 種の PAC (注入率: 15 mg/L) を用いて、貯水池中 (TOC : 4.5 mg/L) の PFASs の除去

性を比較したところ、PAC 種によって除去性は異なること、同一の PAC では、PFOS、PFHxS、PFOA の順に除去率は高い傾向にあった⁸⁾。これは、GAC の場合と同様の傾向であった。また、60 分後の除去率は、PFOS は約 10~約 45%、PFOA は約 3~約 23%、PFHxS は約 5~約 25% の範囲であった (除去率は図からの読み取り)。除去率が低い場合において、60 分後より、120 分後の方が除去率が低い結果も認められたが、GAC の場合と同様に、活性炭からの脱着が推察された。微粉炭の場合 (注入率: 15 mg/L)、接触時間 15 分において、PFOS、PFOA、PFHxS の除去率は、それぞれ約 65~約 90%、約 9~約 55%、約 18~約 55% であった。同じ種類の PAC において、微粉炭にすることで、短い接触時間で、除去率が向上することが示された。

E . 結論

1) 平成 30 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で、前年度と比べて約 0.5 t 減少した。登録農薬原体数は平成 29 年 9 月時点 591 種類で、登録農薬原体数は平成 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 30 年 9 月時点、殺虫剤が 1,069、殺菌剤が 888、殺虫殺菌剤が 475、除草剤が 1,526 で、合計で 4,282 であった。

2) 令和元年度の研究班による調査と追加調査での農薬類の測定結果を比べると、原水、浄水での検出指標値の推移を比べると、原水では両調査の値に大きな違いは見られなかったが、浄水では研究班の調査の方が低い傾向を示した。

3) 令和元年度の研究班による農薬類の実態調査の結果、原水では 94 種、浄水では 23 種の農薬が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多く、約半分を占めていた。水質基準体系での農薬の分類で見ると、対象農薬の場合、原水では 55 種、浄水では 18 種が検出され、それ以外のカテゴリーの場合、原水ではその他農薬が 6 種、未分類農薬が 5 種、浄水ではその他農薬が 4 種、未分類農薬が 9 種、検出された。値の最大値は、原水が 1.297、浄水が 0.178 で、前年度までの調査と同程度の値であった。個別の農薬につ

いて見ると、最大検出濃度の場合、原水、浄水では、それぞれ9、4種の農薬が1 µg/Lを超過した。検出率の場合、原水、浄水では、それぞれ16、4種の農薬で10%以上であった。個別農薬評価値の場合、原水では、昨年度までの調査結果と同様に、テフリルトリオンがかなり高い値(1.90)を示した。浄水では、個別農薬評価値の最大値はこれまでの調査と比べて、特に高い値ではなかった。

4) 神奈川県内の浄水場の水道水源の河川水からは35種類、浄水からは11種類の農薬類が検出された。全国の10浄水場の実態調査では、原水からは40種類、浄水からは25種類の農薬類が検出された。山形県最上川を原水とする浄水場の1つでは、原水からテフリルトリオンが目標値の99%に相当する値(1.97 µg/L)で検出され、秋田県雄物川を原水とする浄水場の1つでは、対象農薬外ではあるが、動向の注目されているクロラントラニプロールが0.235 µg/Lで検出された。

5) エチプロールを塩素処理したところ、エチプロールは検出されず、分解物が検出され、LC-Q Exactive Focusによる解析結果、この物質の推定組成式は $C_{11}H_5N_4O_3F_3SCl_2$ で、エチプロールスルホンであると推察された。反応時間を変化させて検討したところ、エチプロールの主な塩素処理分解物はエチプロールスルホンで、エチプロールスルホンは塩素の存在下でも比較的安定であり、24時間後でもその大半が存在していることが確認された。

6) 代謝活性化を行った後に超遠心分離処理を施し、その試料をChE活性阻害試験に供することにより、代謝を考慮したChE活性阻害性試験を構築することができた。この試験を用いてダイアジノンとそのオキソン体の毒性を評価したところ、この2つの物質は同程度の毒性を有することが分かった。代謝を考慮した場合、現行の水道における水質管理目標設定項目での有機りん系についての「それぞれのオキソン体の濃度も測定し、それぞれの原体の濃度と、そのオキソン体それぞれの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること」なる取り扱いが、ダイアジノンについて妥当であると評価された。

7) 活性炭によるPFASs除去について、文献

調査を行った。GAC、PACのいずれも、PFOS、PFHxS、PFOAの順に除去率は高い傾向にあった。GACの場合、初期では期待できるが、時間経過とともに除去率が低下すること、特に炭素数の小さいPFASsにおいて、顕著であることが示された。PACの場合、除去率はPAC種によって異なることが示された。微粉炭は、PACに比べて、短い接触時間でPFASsの除去が向上することが示された。

F. 参考文献

- 1) (社)日本植物防疫協会. 農薬要覧 2019 年 - 平成 30 農薬年度 - . (社)日本植物防疫協会, 東京, 2019.
- 2) (独法) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC). 農薬登録情報. <http://www.acis.famic.go.jp/ddata/index.htm> (2020年4月20日時点)
- 3) 三矢律子, 染谷暁子, 細田憲男, 松崎智洋. PFOS 及び PFOA の実態調査結果と浄水処理における除去性.
- 4) 稲田康志, 林広宣, 服部晋也, 森口泰男, 宮田雅典. 有機フッ素化合物の淀川水系における動向と浄水処理過程における挙動.
- 5) McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindgren, K., Wiberg, K., Ahrens, L. Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Res.*, 2017, 120, 77-87.
- 6) Appleman, T.D., Higgins, C.P., Quiñones, O., Vanderford, B.J., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J.C., Dickenson, E.R.V. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Res.*, 51, 2014, 246-255.
- 7) Park, M., Wu, S., Lopez, I.J., Chang, J.Y., Karanfil, T., Snyder, S.A. Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics. *Water Res.*, 2020, 170, 115364. doi: 10.1016/j.watres.2019.115364.
- 8) Dudley, L.A.M.B. Removal of Perfluorinated

Compounds by Powdered Activated Carbon, Superfine Powdered Activated Carbon, and Anion Exchange Resins. Master Thesis, North Carolina State University, 2012.

- 9) Sun, M., Arevalo, E., Strynar, M., Lindstrom, A., Richardson, M., Kearns, B. Legacy and emerging perfluoroalkyl substances are important drinking water contaminants in the Cape Fear River watershed of North Carolina. Environ. Sci. Technol. Letters. DOI: 10.1021/acs.estlett.6b00398.

G . 研究発表

1 . 論文発表

なし

2 . 学会発表

- 1) 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 回環境化学討論会プログラム集. 2019, P-079 .
- 2) 森智裕, 谷口佳二, 小田琢也. フィプロニル分解物の実態調査と活性炭処理における除去効果. 令和元年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集. 2019, 821 ~ 822 .
- 3) 知見圭悟. 相模川・酒匂川の水道原水にお

ける農薬検出状況と対応. 令和元年度日本水道協会関東地方支部水質研究発表会講演集. 2019 .

- 4) 佐藤学, 仲野富美, 上村仁. 神奈川県相模川流域における農薬類の年間を通じた実態調査 第 56 回全国衛生化学技術協議会年会講演集. 2019, 206 ~ 207 .
- 5) Yoshihiko Matsui. Pesticides and Volatile Compounds in Drinking Water Quality Standard: Chemical Mixtures and Indirect Exposure Assessment, Keynote Speaker, 11th Micropol & Ecohazard Conference 2019, October 20-23, 2019, Global Convention Plaza, Seoul National University, Seoul, Korea.
- 6) 佐藤学, 上村仁, 仲野富美, 前田暢子, 吉田伸江, 浅見真理. 全国の浄水場における浄水及び原水を対象とした農薬類の実態調査. 第 54 回水環境学会年会講演集, 2020 .
- 7) 吉川祐司, 大森圭, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. 塩素処理に伴う有機リン系殺虫剤の毒性変動 ~ 代謝を考慮した ChE 活性阻害試験法の構築と適用 ~. 第 54 回日本水環境学会年会講演集, 2020 .

H . 知的所有権の取得状況

なし

