

令和元～3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）
 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
 総括研究報告書

化学物質・農薬に関する研究 ー化学物質・農薬分科会ー

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
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
研究協力者	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
	相澤 貴子	関東学院大学工学総合研究所
	鎌田 素之	関東学院大学理工学部理工学科
	中沢 禎文	国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域
	関川 慎也	八戸圏域水道企業団水質管理課
	上條 宏滋	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管理課
	浅見 真紀	茨城県企業局水質管理センター
	神谷 航一	茨城県企業局水質管理センター
	吉田 岳己	千葉県企業局水質センター
	木下 英二	千葉県企業局水質センター
	今井 美江	東京都水道局水質センター
	広木 孝行	東京都水道局水質センター
	藤巻志津恵	神奈川県内広域水道企業団浄水部西長沢浄水場
	金子 透	神奈川県内広域水道企業団浄水部広域水質管理センター
	高橋 英司	新潟市水道局技術部水質管理課
	宮田 雅典	大阪市水道局工務部水質試験所
	平林 達也	大阪市水道局工務部水質試験所
	谷口 佳二	神戸市水道局事業部水質試験所
山口 敏彦	神戸市水道局事業部水質試験所	
山本 徹	奈良県水道局広域水道センター水質管理センター	
高林 泰斗	奈良県水道局広域水道センター水質管理センター	
友永裕一郎	広島市水道局技術部水質管理課	
吉野 泰盛	広島市水道局技術部水質管理課	
木村 英雄	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施設部浄水場水質センター	
小島 健司	沖縄県企業局水質管理事務所	
仲宗根卓志	沖縄県企業局水質管理事務所	
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 年～令和 2 農薬年度の農薬製剤出荷量は 22.3 万 t、22.2 万 t、22.3 万 t とほぼ同じであった。用途別出荷量は、除草剤は増加に転じているがそれ以外はこれまで通り減少傾向にあった。原体数は令和 2 年 9 月現在 596 種類で、農薬原体の出荷量が減少傾

向にあるが登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降、増加してきたが平成 30 農薬年度以降、増減がなかった。農薬製剤の登録農薬製剤数は令和 2 年 9 月現在、4275 となっており、平成元農薬年度に登録製剤数が大きく減少したが、令和 2 農薬年度にはほぼ平成 30 農薬年度の水準に戻っていた。個別の農薬についてみると令和 2 農薬年度において出荷量が 100 t 以上の農薬原体は 44 種類あった。平成 30 年以降新たに 22 種の化学物質が新たに農薬として登録されており、このうち 12 種は水稻適用農薬であった。一方、平成 30 年以降、12 種が農薬登録を抹消されていた。

令和元年度～3 年度の農薬類実態調査の結果、河川水では 111 種類、原水では 108 種類、浄水では 48 種類の農薬および分解物が検出された。検出された農薬の使用用途は除草剤が約半分を占めていた。検出された農薬のうち、対象リスト農薬掲載農薬は、河川水では 63 種、原水では 67 種、浄水では 29 種であった。

農薬類の検出濃度は、河川水、原水ではそれぞれ 15、8 農薬の最大検出濃度が 1 µg/L を超過し、浄水では 13 農薬の最大検出濃度が 0.1 µg/L を超過していた。個別農薬評価値は、河川水では特にテフリトリオンが高い値を示し、それ以外ではイプフェンカルバゾン等が高い値を示した。原水ではモリネートも高い値を示した。浄水では、15 農薬の最大個別農薬評価値が 0.1 を超えていた。検出指標値（Σ 値）の推移を見ると、これまでの調査と比べて、特に河川水で非常に高い Σ 値が検出され、また、原水では比較的高い Σ 値が検出される頻度が増えているが、浄水の Σ 値は低い値で推移していた。したがって、原水では適切なモニタリングが、浄水ではこれまでの農薬の検出実施を踏まえ活性炭の注入など適切な対応を講じられた結果と考えられた。

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。

水道事業の農薬類の測定実施の有無は、2009 年度と 2017 年度で大きくは変わらなかった。農薬類の検査体制は、測定回数が少ない方が委託の割合が高く、測定回数が多い場合に自己検査の割合が増える傾向にあった。測定農薬類数と 1 試料あたりの検査料金には、必ずしも関連は認められなかった。

代謝を考慮した ChE 活性阻害試験と、従来の代謝を考慮しない ChE 活性阻害試験を組み合わせ、3 つの有機りん系農薬（ダイアジノン、メチダチオン、ピリダフェンチオン）の塩素処理に伴う毒性変動と、毒性に寄与する物質を調べたところ、代謝の有無に関わらず、塩素処理試料の ChE 活性阻害性は、原体とオキソン体のみで説明ができることが分かった。このことから水質管理目標設定項目における対象農薬のメチダチオンとピリダフェンチオンについてはオキソン体も測定対象とすることが提言された。

23 浄水場での PFASs の実態調査の結果、原水からは 18 種中 9 種が検出され、浄水からは 21 種中 9 種が検出された。原水、浄水ともに PFOA の濃度が最も高かったが、PFOA と PFOS の合計は、最大値のいずれも目標値（50 ng/L）を超える試料は無かった。粉末活性炭処理では、PFAS の除去率は PFAS の Log D と関連があり、Log D が大きい（疎水性が高い）ほど除去率が高く、Log D が小さい（親水性が高い）ほど除去率が低かった。

重金属に関連して、給水栓水調査結果の解析と食品安全委員会における鉛の評価、給水装置浸出試験等の情報収集を行った。通常使われている家庭等の蛇口のごく初流水で鉛の基準値を

超過する場合があります、過去の試買試験の解析により青銅製の蛇口からの溶出が多いことが分かった。また樹脂を材質とする給水栓の浸出性能試験で鉛が検出される場合やニッケルの水質管理目標設定項目目標値の 1/10 を超過する事例があることなどが分かった。今後も給水栓からの試料水の採水方法に関する検討等が必要である。

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、農薬類の検査体制について、水道統計を用いた解析、アンケート調査を行った。有機りん系農薬について、代謝を考慮した場合としない場合のコリンエステラーゼ (ChE) 活性阻害試験を行い、毒性 (ChE 活性阻害性) に寄与する分解物の特定を試みた。農薬以外の化学物質では、有機フッ素化合物 (PFASs) を対象に、全国の浄水場での実態調査を行った。

重金属に関連して、現状の把握と鉛ばく露低減のための取組について調査結果の解析と情報収集を行った。

B. 研究方法

1) 農薬の出荷量に関する調査

農薬要覧 2019~2021 ((一社) 日本植物防疫協会) に記載のある農薬製剤別出荷量情報と (独) 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の農薬製剤別農薬原体含有率情報 (<http://www.acis.famic.go.jp/ddata/index.htm>) から、水道で監視すべき農薬の選定に必要な情報の整理を行った。

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の水道事業体と神奈川県衛生研究所による農薬類の測定結果を取りまとめた。

3) 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。

4) 農薬類の検査体制の評価

水道統計により、2017 年度の農薬類の測定回数や測定農薬類数を解析した。その結果を踏まえ、2017 年度に農薬類を調査していた大臣認可の水道事業を対象に、2020 年度の農薬類の検査体制についてアンケート調査を行った。

5) 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

(1) バッチ式塩素処理実験

ダイアジノンメチダチオン、ピリダフェンチオン標準品を、10 mM のりん酸バッファー (pH 7.0) に 30~40 μ M 程度になるように添加した。これらを、マグネティックスターラーにてひと晩攪拌した後にろ過 (PTFE、 $\phi=0.45 \mu\text{m}$) し、未溶解の農薬を除去することにより試料を調整した。ここに、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、20 $^{\circ}\text{C}$ 暗所にて塩素処理を行った。塩素処理過程にて経時的にサンプルを採取し、亜硫酸ナトリウムにて残留塩素を消去した。これらに代謝活性化を施した後、あるいは代謝活性化を施さずに、ChE 活性阻害試験に供して毒性を評価するとともに、農薬原体とオキソンの濃度を LC/MS にて定量した。

(2) 代謝活性化

本研究では、従来の質量分析ベースの ChE 活性阻害試験 (Matsushita et al., 2020) に加え、代謝を組み込んだ ChE 活性阻害試験

(Matsushita et al., 2021) を行い、塩素処理試料の毒性を評価した。

(3) ChE 活性阻害試験

Matsushita et al. (2020) の手法に微修正を加えた *in vitro* 細胞非依存 ChE 活性阻害試験を行った。前処理後のサンプルの ChE 阻害性を、以下の式により算出した。

$$AAA = \frac{Ch_c - Ch_s}{Ch_c - Ch_b} \quad (1)$$

但し、AAA:ChE 活性阻害性 (anti-acetylcholine activity)、 Ch_c : コントロールのコリン (Ch) 濃度、 Ch_s : サンプルの Ch 濃度、 Ch_b : ブランクの Ch 濃度である。

6) 浄水場における PFASs の実態調査

2021 年 1 月、7 月に全国 23 浄水場 (A~W) の原水と浄水を採取した。C および P 浄水場は、異なる 2 原水のそれぞれについて採取した。D、F、I、L、O、P、Q、W 浄水場では、工程水も採取し、単位浄水プロセスでの除去性を見た。すなわち、D、I、L 浄水場は粉末活性炭処理、F 浄水場は GAC 処理、P、W 浄水場はオゾン/生物活性炭 (O_3 /BAC) 処理、O 浄水場は膜処理、および O、Q 浄水場は生物処理の評価を行った。試料中の残留酸化剤 (塩素、 O_3) は、アスコルビン酸ナトリウムで除去した。21 種の PFASs [ペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS)、ペルフルオロペンタンスルホン酸 (PFPeS)、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)、ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS)、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロノナンスルホン酸 (PFNS)、ペルフルオロデカンスルホン酸 (PFDS)、ペルフルオロドデカンスルホン酸 (PFDoS)、ペルフルオロブタン酸 (PFBA)、ペルフルオロペンタン酸 (PFPeA)、ペルフルオロヘキサ酸 (PFHxA)、ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)、ペルフルオロノナン酸 (PFNA)、ペルフルオロデカン酸 (PFDA)、ペルフルオロウンデカン酸 (PFUDA)、ペルフルオロドデカン酸 (PFDoA)、ペルフルオロトリドデカン酸 (PFTTrDA)、ペルフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA)、ペルフルオロヘキサデカン酸 (PFHxDA)、ペルフルオロオクタデカン酸 (PFODA)] の調査を行った。3 物質

(PFDoS、PFHxDA、PFODA) は、原水の回収率試験の真度と回収率が低かったため、浄水のみを対象とした。23 浄水場のうち、1 浄水場は 2 種の原水について調査した。

7) 鉛に関する調査

重金属に関連して、2021 年 6 月に発表された食品安全委員会における鉛の評価においては、鉛へのばく露はできるだけ少ないことが望ましく、今後も、鉛ばく露低減のための取組が必要であるとされた。しかし、鉛製給水管の残存延長は、2020 年 3 月現在、未だに 4,000km を超えており、本研究では、給水栓水調査結果の解析と給水装置浸出試験等の情報収集と解析を行った。

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

農薬要覧 2019~2021 によると平成 30 年~令和 2 農薬年度 (平成 29 年 10 月~令和 2 年 9 月) の農薬製剤出荷量は 22.3 万 t、22.2 万 t、22.3 万 t とほぼ同じであった。平成 29 農薬年度と令和 2 農薬年度の用途別出荷量は殺虫剤が 7.3 万 t から 6.9 万 t に、殺菌剤が 3.9 万 t から 3.8 万 t に、殺虫殺菌剤が 1.7 万 t から 1.7 万 t に、除草剤は 8.2 万 t から 8.6 万 t となり、除草剤は増加に転じているがそれ以外はこれまで通り減少傾向にある。20 年前の平成 12 農薬年度と令和 2 農薬年度の出荷量は殺虫剤 53%、殺菌剤 48%、殺虫殺菌剤 44%、除草剤 119% で、全体では 65%、10 年前の平成 22 農薬年度と比べると殺虫剤 80%、殺菌剤 84%、殺虫殺菌剤 82%、除草剤 124% で、全体では 95% となっており、農薬出荷量の減少傾向は続いているが減少割合は小さくなってきており、除草剤に関しては増加の傾向にある。登録農薬原体数は令和 2 年 9 月現在 596 種類で、農薬原体の出荷量が減少傾向にあるが登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降、増加してきたが平成 30 農薬年度以降、増減がない。

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図 1 に示す。農薬製剤の登録農薬製剤数は令和 2 年 9 月現在、殺虫剤: 1046、殺菌剤: 885、殺虫殺菌剤: 413、除草剤: 1606、合計: 4275 となっており、平成元農薬年度に登録製剤数が大きく減少した

が、令和 2 農薬年度にはほぼ平成 30 農薬年度の水準に戻っている。用途別登録農薬製剤数の推移を図 2 に示す。個別の農薬についてみると令和 2 農薬年度において出荷量が 100 t 以上の農薬原体は 44 種類あり、D-D、クロロピクリン、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 種は出荷量が 1000 t 以上であった。平成 30 農薬年度と比べて令和 2 農薬年度の出荷量の増加が顕著な農薬としてスルホキサフロル (5.4t→16.3t)、トルプロカルブ (9.5t→28.1t)、フルオピラム (9.4t→25.8t)、アミカルバゾン (4.7t→12.3t)、シアントラニリプロール (16.5t→25.1t) が挙げられ、減少が顕著な農薬としてメフェナセット (60.7t→22.9t)、ピメトロジン (49.8t→18.0t) が挙げられた。

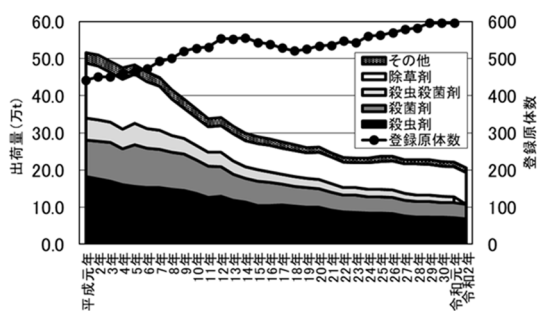


図 1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

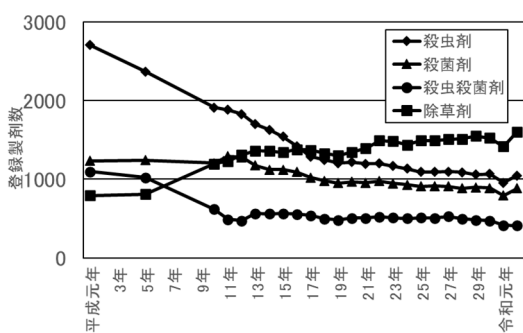


図 2 用途別登録農薬製剤数の推移

平成 30 年以降新たに殺虫剤として 9 種、殺菌剤として 8 種、除草剤として 5 種、計 22 種の化学物質が新たに農薬として登録されており、このうち 12 種は水稻適用農薬である。一方、平成 30 年以降、殺虫剤 8 種、殺菌剤 5

種、除草剤 2 種の化学物質が農薬登録を抹消されている。水道水源における調査で高い濃度、頻度で検出実績のある農薬は MPP、オリサストロビン以降抹消されていない。

農薬の分解経路と分解物の整理は主に水稻適用のある除草剤 10 種と殺虫剤 3 種を対象に整理を行い、分解物に関しては ChempSpider (Royal Society of Chemistry) や EPISuite (USEPA) を用いて物性情報を算出した。ピロキサスルホンの場合、環境中で 11 種の分解物が生じ、特に分解物 M-1 は生成量も多く、分解性も低いことから注視すべき分解物であることが示唆された。これ以外にもシクロピリモレート分解物 B、トリアファモンの分解物 M-1、プロパニルの分解物 A、スルホキサフロルの分解物 B の分解性が低く、水環境中において検出される可能性の高い分解物であると推察された。今後、これらの分解物の分析方法、毒性、浄水処理性等を精査していく必要があると考える。農薬の分解経路に関する知見は Metabolic Pathways of Agrochemicals (1999) に詳細にまとめられているが、以降、このような情報について詳細にまとめた書籍等はなく、新しい農薬についてこのような情報を蓄積する必要性は高いと考える。

なお、昨年度の対象農薬リスト掲載農薬と要検討農薬の都道府県別および地域ブロック別の出荷量および出荷量を目標値で除した値については厚生労働省 医薬・生活衛生局 水道課 HP (https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/kenkou/suido/index.html) において公開されている。

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～3 年度の農薬類実態調査における検出農薬の概要を示す。河川水では 111 種類、原水では 108 種類、浄水では 48 種類の農薬および分解物が検出された。検出された農薬の使用用途は除草剤が河川水で 51 種、原水では 56 種、浄水では 26 種と最も多く、約半分を占めていた。検出された農薬の監視農薬のカテゴリーは対象リスト農薬掲載農薬 (以下対象農薬) が河川水では 63 種、原水では 67 種、浄水では 29 種と検出農薬の約 6 割が対象農薬であった。検出された農薬

のうち検出濃度、個別農薬評価値が高かった農薬類を表2～7に示す。

表1 令和元年度～3年度の農薬類実態調査における検出農薬の概要

	河川水	原水	浄水	
検出農薬	111	108		48
用途	除草剤	51	56	26
	殺虫剤	26	24	6
	殺菌剤	24	22	12
	分解物	9	6	3
分類	対象	63	67	29
	要検討	7	7	2
	その他	19	13	8
	除外	8	6	3
検出濃度 (ng/L)	ベンタゾン 12.55	プロモブチド 7.70	プロモブチド 2.00	
個別農薬評価値	テフリルトリオン 2.25	テフリルトリオン 0.80	クロロニトロフェン 0.06	
検出率 (%)	フラメトビル 70%	ピラクロニル 85%	CMTBA 66%	
検出指標値	3.17	1.00		0.06

検出濃度に関しては、河川水、原水ではそれぞれ15、8農薬の最大検出濃度が1 μg/Lを超過していた。河川水、原水ともに上位にランクしたプロモブチド、ベンタゾン、テフリルトリオンはこれまで同様に高い濃度で検出されていた。浄水では13農薬の最大検出濃度が0.1 μg/Lを超過していた。このうち、ジノテフランは出荷量も多く、原水を含めてこれまでも継続的に検出されており、毒性の評価に見直しによっては監視の必要性の高い農薬となる可能性もあると考えられた。

個別農薬評価値は、河川水では特にテフリルトリオンが高い値を示しており、検出指標値の対する寄与も特に高かった。それ以外では河川水で要検討農薬であるイプフェンカルバゾンが高い値を示し、キノクラミン (ACN)、ピラクロニル、フェノブカルブ (BPMC)、ベンゾフェナップも最大個別農薬評価値が0.1以上を示した。原水ではモリネートも高い値を示した。上位にランクされた農薬はいずれも目標値の低い除草剤であり、今後も新規登録される目標値の低い、水稻に適用のあるに注視する必要がある。浄水では、15農薬の最大個別農薬評価値が0.1を超えていた。このうち、イプフェンカルバゾン、イソフェンホスオキソンを除いては全て対象農薬であり、イプフェンカルバゾンも令和4年4月から対象農薬となることから、検出指標値への寄与の高い農薬は適切にモニタリングされていると考えられた。

令和元年から令和3年度農薬実態調査における検出指標値(Σ値)の推移を図3に示す。

河川水ではΣ値が1を超えるケースが5回確認されたが、いずれもテフリルトリオンが高濃度で検出された場合であった。また、原水の最高値は0.997であり、Σ値が0.5を超えるケースが12回確認され、いずれもテフリルトリオンが高濃度で検出された場合であった。浄水におけるΣ値の最高値は0.055で、0.1を超えるケースが16回確認された。

3カ年の調査結果を見ると、これまでの調査と比べて、特に河川水で非常に高いΣ値が検出され、また、原水では比較的高いΣ値が検出される頻度が増えているが、浄水のΣ値は低い値で推移していた。したがって、原水では適切なモニタリングが、浄水ではこれまでの農薬の検出実施を踏まえ活性炭の注入など適切な対応を講じられた結果と考えられた。

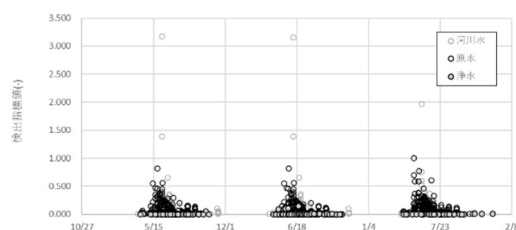


図3 令和元年～3年度の農薬実態調査における検出指標値の推移

3) 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性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。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

表2 令和元年度～3年度の農薬実態調査における最高検出濃度上位農薬（河川水）

農薬名	分類	用途	目標値	測定数	検出数	検出率	最大検出濃度 (µg/L)	最大個別農薬評価値
1	ベンタゾン	対象 除草剤	200	1241	355	29%	12.55	0.06
2	プロモブチド	対象 除草剤	100	603	242	40%	6.81	0.07
3	テフルトリオン	対象 除草剤	2	825	196	24%	4.50	2.25
4	フェノブカルブ (BPMC)	対象 殺虫剤	30	223	44	20%	4.40	0.15
5	アミノメチルリン酸 (AMPA)	分解物	2000	143	12	8%	2.11	0.00
6	ブタクロール	対象 除草剤	30	172	43	25%	2.10	0.07
7	ジノテフラン	その他 殺虫剤	600	520	75	14%	1.90	0.00
8	ピロキロン	対象 殺菌剤	50	698	74	11%	1.70	0.03
9	パノミル	対象 殺菌剤	20	255	114	45%	1.66	0.08
10	ピラクロニル	対象 除草剤	10	530	111	21%	1.50	0.15
11	イブフェンカルバゾン	要検討 除草剤	2	525	121	23%	1.38	0.69
12	グリホサート	対象 除草剤	2000	272	12	4%	1.30	0.00
13	プレチラクロール	対象 除草剤	50	310	100	32%	1.30	0.03
14	メトミノストロピン	対象 殺菌剤	40	114	78	68%	1.20	0.03
15	プロピザミド	対象 除草剤	50	184	9	5%	1.12	0.02
16	キノクラミン (ACN)	対象 除草剤	5	417	56	13%	0.85	0.17
17	ダイムロン	対象 除草剤	800	427	195	46%	0.79	0.00
18	イプロベンホス (IBP)	対象 殺菌剤	90	519	4	1%	0.63	0.01
19	ピリミノバックメチル	その他 除草剤	50	253	74	29%	0.55	0.01
20	プロマシル	要検討 除草剤	50	862	238	28%	0.52	0.01

表3 令和元年度～3年度の農薬実態調査における最高検出濃度上位農薬（原水）

農薬名	分類	用途	目標値	測定数	検出数	検出率	最大検出濃度 (µg/L)	最大個別農薬評価値
1	プロモブチド	対象 除草剤	100	573	407	71%	7.70	0.08
2	ベンタゾン	対象 除草剤	200	1022	324	32%	3.00	0.02
3	メタゾスルフロン	除草剤		433	11	3%	2.69	
4	テフルトリオン	対象 除草剤	2	862	458	53%	1.60	0.80
5	パノミル	対象 殺菌剤	20	144	74	51%	1.50	0.08
6	モリネート	対象 除草剤	5	602	52	9%	1.30	0.26
7	ダイムロン	対象 除草剤	800	704	168	24%	1.10	0.00
8	グリホサート	対象 除草剤	2000	413	3	1%	1.00	0.00
9	ピロキロン	対象 殺菌剤	50	172	142	83%	0.98	0.02
10	ブタクロール	対象 除草剤	30	532	46	9%	0.90	0.03
11	シメトリン	対象 除草剤	30	84	54	64%	0.82	0.03
12	フルトラニル	除外 殺菌剤	200	478	32	7%	0.73	0.00
13	クミルロン	対象 除草剤	30	436	6	1%	0.70	0.02
14	ピラクロニル	対象 除草剤	10	190	162	85%	0.70	0.07
15	プレチラクロール	対象 除草剤	50	161	131	81%	0.68	0.01
16	キノクラミン (ACN)	対象 除草剤	5	48	35	73%	0.63	0.13
17	イマズスルフロン	その他 除草剤	200	298	22	7%	0.58	0.00
18	メトミノストロピン	対象 殺菌剤	40	172	78	45%	0.51	0.01
19	ジノテフラン	その他 殺虫剤	600	278	112	40%	0.50	0.00
20	イソプロチオラン (IPT)	対象 殺菌剤	300	204	118	58%	0.40	0.00

表4 令和元年度～3年度の農薬実態調査における最高検出濃度上位農薬（浄水）

農薬名	分類	用途	目標値	測定数	検出数	検出率	最大検出濃度 (µg/L)	最大個別農薬評価値
1	プロモブチド	対象 除草剤	100	685	163	24%	2.00	0.02
2	プレチラクロール	対象 除草剤	50	646	36	6%	0.76	0.02
3	ブタクロール	対象 除草剤	30	566	10	2%	0.60	0.02
4	ベンタゾン	対象 除草剤	200	588	151	26%	0.50	0.00
5	ピロキロン	対象 殺菌剤	50	636	12	2%	0.33	0.01
6	ダラボン (DPA)	対象 除草剤	80	319	11	3%	0.30	0.00
7	カルベンダジム (MBC)	殺菌剤		154	16	10%	0.20	
8	ジノテフラン	その他 殺虫剤	600	310	36	12%	0.20	0.00
9	ピラクロニル	対象 除草剤	10	434	20	5%	0.20	0.02
10	フェントラザミド	対象 除草剤	10	505	3	1%	0.20	0.02
11	フルトラニル	除外 殺菌剤	200	364	12	3%	0.14	0.00
12	CMTBA	分解物		29	19	66%	0.14	
13	トリクロピル	対象 除草剤	6	316	7	2%	0.11	0.02
14	シプロジニル	その他 殺菌剤	0	35	1	3%	0.08	
15	アミトラズ	対象 殺虫剤	6	189	3	2%	0.07	0.01
16	プロモブチドデブプロモ	酸化物	100	403	7	2%	0.07	0.00
17	ペンゾピシクロン	対象 除草剤	90	288	10	3%	0.07	0.00
18	シハロホップチル	対象 除草剤	6	486	2	0%	0.06	0.01
19	メタゾスルフロン	除草剤		13	4	31%	0.06	
20	カフェンストール	対象 除草剤	8	626	8	1%	0.05	0.01

表5 令和元年度～3年度の農薬実態調査における最高個別農薬評価値上位農薬（河川水）

農薬名	分類	用途	目標値	測定数	検出数	検出率	最大検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	最大個別 農薬評価値
1 テフリルトリオン	対象	除草剤	2	825	196	24%	4.50	2.25
2 イブフェンカルバゾン	要検討	除草剤	2	525	121	23%	1.38	0.69
3 キノクラミン (ACN)	対象	除草剤	5	417	56	13%	0.85	0.17
4 ビラクロニル	対象	除草剤	10	530	111	21%	1.50	0.15
5 フェノブカルブ (BPMC)	対象	殺虫剤	30	223	44	20%	4.40	0.15
6 ベンゾフェナップ	対象	除草剤	5	280	24	9%	0.50	0.10
7 ベノミル	対象	殺菌剤	20	255	114	45%	1.66	0.08
8 トリクロピル	対象	除草剤	6	397	38	10%	0.47	0.08
9 ブタクロール	対象	除草剤	30	172	43	25%	2.10	0.07
10 プロモブチド	対象	除草剤	100	603	242	40%	6.81	0.07
11 ペンタゾン	対象	除草剤	200	1241	355	29%	12.55	0.06
12 カルボフラン	対象	除草剤	3	605	48	8%	0.11	0.04
13 フィプロニル	対象	殺虫剤	0.5	614	32	5%	0.02	0.04
14 ビロキロン	対象	殺菌剤	50	698	74	11%	1.70	0.03
15 シアノホス (CYAP)	対象	殺虫剤	3	362	1	0%	0.10	0.03
16 フェンチオンスルホキシド		酸化物	3	611	1	0%	0.10	0.03
17 メトミノストロピン	対象	殺菌剤	40	114	78	68%	1.20	0.03
18 メコプロップ (MCP)	対象	除草剤	5	398	37	9%	0.15	0.03
19 フェントラザミド	対象	除草剤	10	332	34	10%	0.28	0.03
20 プレチラクロール	対象	除草剤	50	310	100	32%	1.30	0.03

表6 令和元年度～3年度の農薬実態調査における最高個別農薬評価値上位農薬（原水）

農薬名	分類	用途	目標値	測定数	検出数	検出率	最大検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	最大個別 農薬評価値
1 テフリルトリオン	対象	除草剤	2	862	458	53%	1.60	0.80
2 モリネート	対象	除草剤	5	602	52	9%	1.30	0.26
3 キノクラミン (ACN)	対象	除草剤	5	48	35	73%	0.63	0.13
4 イブフェンカルバゾン	要検討	除草剤	2	200	114	57%	0.20	0.10
5 プロモブチド	対象	除草剤	100	573	407	71%	7.70	0.08
6 ベノミル	対象	殺菌剤	20	144	74	51%	1.50	0.08
7 ビラクロニル	対象	除草剤	10	190	162	85%	0.70	0.07
8 クロロニトロフェン (CNP)	対象	除草剤	0.1	384	6	2%	0.01	0.07
9 カルボフラン	対象	除草剤	3	594	56	9%	0.18	0.06
10 シマジン (CAT)	対象	除草剤	3	56	8	14%	0.16	0.05
11 フィプロニル	対象	殺虫剤	0.5	318	14	4%	0.02	0.04
12 カズサホス	対象	殺虫剤	0.6	190	2	1%	0.02	0.03
13 ブタクロール	対象	除草剤	30	532	46	9%	0.90	0.03
14 フェントラザミド	対象	除草剤	10	243	29	12%	0.30	0.03
15 シメトリン	対象	除草剤	30	84	54	64%	0.82	0.03
16 エトリジアゾール (エクロメゾール)	除外	殺菌剤	4	383	1	0%	0.10	0.03
17 カフェンストロール	対象	除草剤	8	211	39	18%	0.19	0.02
18 クミルロン	対象	除草剤	30	436	6	1%	0.70	0.02
19 ビロキロン	対象	殺菌剤	50	172	142	83%	0.98	0.02
20 トリクロピル	対象	除草剤	6	835	3	0%	0.10	0.02

表7 令和元年～3年度の農薬実態調査における最高個別農薬評価値上位農薬（浄水）

農薬名	分類	用途	目標値	測定数	検出数	検出率	最大検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	最大個別 農薬評価値
1 クロロニトロフェン (CNP)	対象	除草剤	0.1	440	12	3%	0.01	0.06
2 プロモブチド	対象	除草剤	100	685	163	24%	2.00	0.02
3 ブタクロール	対象	除草剤	30	566	10	2%	0.60	0.02
4 ビラクロニル	対象	除草剤	10	434	20	5%	0.20	0.02
5 フェントラザミド	対象	除草剤	10	505	3	1%	0.20	0.02
6 イブフェンカルバゾン	要検討	除草剤	2	416	24	6%	0.04	0.02
7 イソフェンホスオキソン		酸化物	1	438	4	1%	0.02	0.02
8 トリクロピル	対象	除草剤	6	316	7	2%	0.11	0.02
9 ビベロホス	対象	除草剤	0.9	450	4	1%	0.02	0.02
10 プレチラクロール	対象	除草剤	50	646	36	6%	0.76	0.02
11 アミトラズ	対象	殺虫剤	6	189	3	2%	0.07	0.01
12 シハロホップブチル	対象	除草剤	6	486	2	0%	0.06	0.01
13 カルボフラン	対象	除草剤	3	407	7	2%	0.02	0.01
14 ビロキロン	対象	殺菌剤	50	636	12	2%	0.33	0.01
15 カフェンストロール	対象	除草剤	8	626	8	1%	0.05	0.01
16 ペンフルラリン (ベスロジン)	対象	除草剤	10	450	2	0%	0.04	0.00
17 ベンゾフェナップ	対象	除草剤	5	292	2	1%	0.02	0.00
18 グラボン (DPA)	対象	除草剤	80	319	11	3%	0.30	0.00
19 エトリジアゾール (エクロメゾール)	除外	殺菌剤	4	298	4	1%	0.01	0.00
20 ペンタゾン	対象	除草剤	200	588	151	26%	0.5	0.00

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。

4) 農薬類の検査体制の評価

2017 年度において、原水、浄水を測定した水道事業の割合はそれぞれ 44%と 29%、原水、浄水のいずれかで農薬類を測定した水道事業は 55%であった。2009 年度と 2017 年度では、水道事業数や対象農薬数は異なるが、検査状況は変わっていないことが示された。2017 年度において、測定回数が 1 回である水道事業が最も多く 358 であった。原水で、測定回数が年 1 回の水道事業のうち、20%が全項目を測定していた。また、浄水でも測定回数が年 1 回の水道事業が最も多かった。

農薬類の検査実施機関についてアンケートしたところ、回答のあった 202 水道事業のうち、91 水道事業で農薬類の自己検査を行っていた（そのうち、34 は他の選択肢も回答）。2 水道事業では、農薬類の測定は行っていなかった。2017 年度の情報を元に、2020 年度の状況を調査したためであった。農薬類の測定回数と検査体制の関係を見たところ、測定回数が少ない方が、20 条分析機関への委託の割合が高く、測定回数が増えるにつれて自己検査の割合が高いことが示された。

20 条分析機関に委託していると回答した水道事業のうち（複数回答であった場合を含む）、1 回あたりの検査料金の回答があった機関は 120 であった。原水または浄水の料金として回答した機関はその値を、原水と浄水の料金を回答した機関は、その半分の料金を採用し、1 試料あたりの料金として評価したところ、測定農薬類数は異なるが、10,875～1,126,800 円の範囲であった。測定農薬数と 1 試料あたりの検査料金の関係について見たところ、両者の間に関連性は認められず、検査

料金は必ずしも測定農薬類数に依存しないと考えられた。

5) 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

(1) ダイアジノンについての検討

①ダイアジノンとオキソン体の ChE 活性阻害性

ダイアジノン原体は、代謝を考慮しない ChE 活性阻害性試験では毒性を誘発しなかったが、代謝を施した後に ChE 活性阻害性試験に供すると、用量依存的に毒性が誘発された。一方、ダイアジノンのオキソン体は、代謝を考慮しない ChE 活性阻害性試験にて毒性を誘発した。このように、代謝により、ダイアジノンの毒性は大きく増加し、オキソン体の毒性はいくぶん減少した。すなわち、従来の、代謝を考慮しない *in vitro* の細胞非依存性 ChE 活性阻害試験でのみ毒性を評価することは不十分であり、代謝を考慮した毒性試験も行い、その結果を総合して毒性評価をすることが重要であると提言された。

今後、本研究では、代謝を施した後に ChE 活性阻害試験を行った際に誘発された毒性を「間接毒性」、代謝を施さずに ChE 活性阻害試験を行った際に誘発された毒性を「直接毒性」と呼ぶ。

②塩素処理に伴う毒性変動

②-1 直接毒性

ダイアジノンは塩素と速やかに反応し、10 分の接触時間で完全に消失し、一部はオキソン体へと変換された。

ダイアジノン水溶液は、塩素処理前には、直接毒性を誘発しなかったが、塩素添加後は、誘発するようになった。オキソン体は直接毒性を誘発することが示されているため、塩素処理試料で誘発された直接毒性に寄与する可能性が高いと推察された。しかし、ダイアジノンのオキソン体の変換率は最大 0.63 であり、少なくとも残りの 0.37 は、他の分解物へと変換されたと判断された。

②-2 間接毒性

直接毒性とは異なり、塩素処理前のダイアジノン水溶液は、間接毒性を誘発した。この間接毒性は、ダイアジノン由来であると推察

された。また、塩素処理に伴い、誘発された間接毒性は緩やかに減少したため、少なくともダイアジノンの一部は、塩素処理により、間接毒性を誘発する分解物へと変換されることがわかった。

③塩素処理試料が誘発した毒性に寄与する分解物の推定

塩素処理前試料に含まれるダイアジノン濃度では、直接毒性が誘発されないと算定された。次に、いずれの塩素処理試料についても、塩素処理試料にて観察された直接毒性と、試料中のオキソン体濃度から算出した直接毒性が概ね一致した。塩素前試料にて誘発された間接毒性は、試料中のダイアジノン濃度から算定した値と概ね一致し、塩素前試料が誘発する間接毒性は、ダイアジノンのみで説明できることがわかった。

以上より、塩素処理前後のダイアジノン水溶液が誘発する直接毒性も間接毒性も、試料中のダイアジノンとオキソン体でのみ説明することができ、オキソン体以外の分解物は毒性に寄与しないことがわかった。したがって、現行の水質管理目標設定項目の農薬類におけるダイアジノンの取り扱い、「オキソン体の濃度も測定し、原体の濃度と、オキソン体濃度を原体に換算した濃度を合計して算出する」という方法は妥当で、オキソン体以外の分解物を測定する必要はないと判断された。

④代謝により生成された間接毒性に寄与する代謝物の推定

ダイアジノン標準品とオキソン体標準品に代謝を施した試料を LC/MS (ポジティブイオンモード) に供し、トータルイオンクロマトグラムを比較した。いずれの試料にも、いくつかのピークが確認されたが、コントロール (りん酸バッファーと S9mix を混合し、インキュベーションしたもの) には存在せず、ダイアジノンとオキソン体の代謝後サンプルにのみ共通して存在したピークが2つあることがわかった。このうち、一方は IMP (LC 保持時間7分頃のピーク#1) であった。

一方、LC 保持時間9分頃のピーク#2 では、ダイアジノンとオキソン体の代謝後サンプルにおけるピーク#2 の面積値と、これらの試料の毒性の間に相関があり、また、ダイアジノ

ンとオキソン体で同一曲線に乗ることがわかった。さらに、代謝後の塩素処理試料中のピーク#2 の面積値とこの図から、塩素処理試料中にてピーク#2 として検出された代謝物が誘発すると期待される毒性を算出し、それらを塩素処理試料にて観察された間接毒性と比較したところ、いずれの試料も概ね一致することがわかった。以上より、ピーク#2 として検出された代謝物が、毒性を誘発する可能性が高いと判断された。

この物質の推定を試みた。精密質量の結果から、ベンゼン環が開裂しないとの仮定の下、オキソン体に酸素原子が1個付加された構造として、6種の構造が考えられた。次に、異なる衝突エネルギーによる MS/MS 分析と得られたマススペクトルの2種のフラグメント解析ソフトウェアによる解析により、4種に絞ることができた。さらに、CYP による代謝部位を予測する4つの異なる *in silico* ツールを用いて解析したところ、6-(hydroxymethyl)-2-(propan-2-yl) pyrimidin-4-yl phosphate あるいは diethyl 2-(2-hydroxypropan-2-yl)-6-methyl pyrimidin-4-yl phosphate である可能性が高いと推察された。なお、これらの物質は生体内での代謝後に生成される物質であり、(おそらく) 水道水中には存在しないと考えられるため、水質管理目標設定項目における対象農薬 (の分解物) に追加する必要はないと判断された。

(2) メチダチオンについての検討

①メチダチオンとオキソン体の ChE 活性阻害性

メチダチオン原体は、代謝を考慮しない ChE 活性阻害性試験では毒性を誘発しなかったが、代謝を施した後に ChE 活性阻害性試験に供すると、用量依存的に毒性が誘発された。一方、メチダチオンのオキソン体は、代謝を考慮しない ChE 活性阻害性試験にて毒性を誘発した。代謝を施してもオキソン体は毒性を誘発したが、代謝なしと比較すると、その毒性はいくぶん減少した。

②塩素処理に伴う間接毒性の変動

メチダチオンは塩素と速やかに反応し、20分の接触時間で完全に消失し、これにともない、オキソン体が生成されたが、その後の塩

素処理の延長（4日間）により減少した。

(3) ピリダフェンチオンについての検討

①ピリダフェンチオンとオキソン体の ChE 活性阻害性

ピリダフェンチオンは、代謝を考慮しない場合、50%阻害濃度 (IC50) は 45 μM と算定された。一方、代謝を施した後に ChE 活性阻害性試験に供すると、IC50 は 0.17 μM と算定された。すなわち、ピリダフェンチオンは代謝を受けることにより毒性が大きく増加し、260 倍程度 (=45/0.17) となることが分かった。

ピリダフェンチオンのオキソン体は、マラチオンオキソン、メチダチオンオキソン、ダイアジノンオキソンこれらのオキソン体より毒性が 10 倍程度高いことが分かった。また、代謝を施してもオキソン体は毒性を誘発したが、代謝なしと比較すると、その毒性は減少し、IC50 は 0.051 μM となった。

今後、本研究では、代謝を施した後に ChE 活性阻害試験を行った際に誘発された毒性を「間接毒性」、代謝を施さずに ChE 活性阻害試験を行った際に誘発された毒性を「直接毒性」と呼ぶ。

②塩素処理によるピリダフェンチオンの分解

ピリダフェンチオン水溶液を塩素を添加すると、15 分でピリダフェンチオンは消失した。このとき、ピリダフェンチオンの一部はオキソン体へと変換された。ピリダフェンチオンのオキソン体への変換率は 20%程度であった。

③ピリダフェンチオンの塩素処理に伴う ChE 活性阻害性の変動

塩素処理前のピリダフェンチオン水溶液は直接毒性を誘発しなかったが、15 分間の塩素処理により、直接毒性が大きく増加した。塩素処理時間を 4 日まで延長すると、直接毒性はほぼ消失した。一方、塩素処理前のピリダフェンチオン水溶液は、間接毒性を誘発したが、塩素処理に伴い間接毒性は減少した。

④毒性に寄与する塩素処理生成物の推定

用量-反応関係と濃度変化を用い、各塩素処理試料中に含まれていたピリダフェンチオンとオキソン体が誘発するであろう毒性を計算したところ、観察された直接毒性と概ね一致した。すなわち、塩素処理 15 分試料が誘発

した高い毒性は、塩素処理試料に含まれていたオキソン体由来であることが分かった。一方、算定した間接毒性も、観察された間接毒性と概ね一致した。すなわち、塩素処理前試料と塩素処理試料が誘発した毒性は、ピリダフェンチオンあるいはオキソン体由来であることが分かった。

6) 全国の浄水場における PFASs の実態調査

2021 年 1 月の 23 浄水場での PFASs の実態調査の結果、原水からは 18 種中 9 種が検出され、浄水からは 21 種中 9 種が検出された。PFBA、PFPeA、PFHxA、PFOA の 4 種は原水あるいは浄水での検出率が 50%以上であった。原水、浄水ともに PFOA の濃度が最も高かった（それぞれ 39.6、14.6 ng/L）。しかし、PFOA と PFOS の合計は、最大値は原水、浄水でそれぞれ 41.5、14.6 ng/L で、目標値 (50 ng/L) を超える試料は無かった。2021 年 7 月では、1 月と同様であり、年間変動はほとんどないものと考えられた。同様に PFOA と PFOS の合計値の最大値が目標値を超える試料もなかった。2021 年 7 月のみ、P 浄水場で地下水（原水）を測定しており、この試料ではスルホン酸類の 2 種 (PFHxS、PFOS) の濃度が高かった（それぞれ 15.8、21.9 ng/L）。ただし、当該浄水場ではカルボン酸類の濃度が低く、PFOA と PFOS の合計が目標値を超えることはなかった。

粉末活性炭による PFAS の除去性について見ると、PFAS 除去率は、鎖長が長いほど高く、鎖長が短いほど低い傾向があった。このことから、短鎖 PFAS は長鎖 PFAS と比べて除去が困難であると言える。イオン性物質の親疎水性の指標である Log D と I 浄水場における PFAS 除去率との関係に着目すると疎水性が高いほど除去されやすい結果となった。除去率最大の PFNA では 40~100%、除去率最小の PFBA では 2~13%であった。

7) 鉛に関する調査

通常使われている家庭等の蛇口の初流水（6 時間以上の滞留水）100 mL の約 3 割で鉛の基準値を超過する場合があった。また、過去の試買試験の解析により青銅製の蛇口からの溶出が多いことが分かった。また樹脂を材質とする給水栓の浸出性能試験で鉛が検出される

場合やニッケルの水質管理目標設定項目目標値の 1/10 を超過する事例があることなどが分かった。今後も給水栓からの試料水の採水方法に関する検討等が必要である。

E. 結論

1) 平成 30 年～令和 2 農薬年度の農薬製剤出荷量は 22.3 万 t、22.2 万 t、22.3 万 t とほぼ同じであった。用途別出荷量は、除草剤は増加に転じているがそれ以外はこれまで通り減少傾向にあった。原体数は令和 2 年 9 月現在 596 種類で、農薬原体の出荷量が減少傾向にあるが登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降、増加してきたが平成 30 農薬年度以降、増減がなかった。

2) 農薬製剤の登録農薬製剤数は令和 2 年 9 月現在、4275 となっており、平成元農薬年度に登録製剤数が大きく減少したが、令和 2 農薬年度にはほぼ平成 30 農薬年度の水準に戻っていた。個別の農薬についてみると令和 2 農薬年度において出荷量が 100 t 以上の農薬原体は 44 種類あった。平成 30 年以降新たに 22 種の化学物質が新たに農薬として登録されており、このうち 12 種は水稻適用農薬であった。一方、平成 30 年以降、12 種が農薬登録を抹消されていた。

3) 令和元年度～3 年度の農薬類実態調査の結果、河川水では 111 種類、原水では 108 種類、浄水では 48 種類の農薬および分解物が検出された。検出された農薬の使用用途は除草剤が約半分を占めていた。検出された農薬のうち、対象リスト農薬掲載農薬は、河川水では 63 種、原水では 67 種、浄水では 29 種であった。

4) 農薬類の検出濃度は、河川水、原水ではそれぞれ 15、8 農薬の最大検出濃度が 1 $\mu\text{g/L}$ を超過し、浄水では 13 農薬の最大検出濃度が 0.1 $\mu\text{g/L}$ を超過していた。個別農薬評価値は、河川水では特にテフリトリオンが高い値を示し、それ以外ではイプフェンカルバゾン等が高い値を示した。原水ではモリネートも高い値を示した。浄水では、15 農薬の最大個別農薬評価値が 0.1 を超えていた。 Σ 値の推移を見ると、これまでの調査と比べて、特に河川水で非常に高い Σ 値が検出され、また、原

水では比較的高い Σ 値が検出される頻度が増えているが、浄水の Σ 値は低い値で推移していた。したがって、原水では適切なモニタリングが、浄水ではこれまでの農薬の検出実施を踏まえ活性炭の注入など適切な対応を講じられた結果と考えられた。

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 $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{F}_3\text{S}\text{Cl}_2$ 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) 水道事業の農薬類の測定実施の有無は、2009 年度と 2017 年度で大きくは変わらなかった。農薬類の検査体制は、測定回数が少ない方が委託の割合が高く、測定回数が多い場合に自己検査の割合が増える傾向にあった。測定農薬類数と 1 試料あたりの検査料金には、必ずしも関連は認められなかった。

7) ChE 阻害試験と代謝を考慮した ChE 活性阻害試験を組み合わせた評価の結果、現行の水質管理目標設定項目におけるダイアジノンの取り扱いが妥当であり、オキソン体以外の分解物を測定項目に組み込む必要はないと提言された。メチダチオンとピリダフェンチオンについてはそれらのオキソン体も測定項目に組み込む必要があると提言された。

8) 23 浄水場での PFASs の実態調査の結果、原水からは 18 種中 9 種が検出され、浄水からは 21 種中 9 種が検出された。原水、浄水ともに PFOA の濃度が最も高かったが、PFOA と PFOS の合計は、最大値のいずれも目標値 (50 ng/L) を超える試料は無かった。粉末活性炭処理では、PFAS の除去率は PFAS の Log D と関連があり、Log D が大きい (疎水性が高い) ほど除去率が高く、Log D が小さい (親水性が高い) ほど除去率が低かった。

9) 通常使われている家庭等の蛇口の初流水で鉛濃度が高い場合があり、また、青銅製の蛇口からの溶出が多いことが分かった。樹脂を材質とする給水栓の浸出性能試験で、鉛やニ

ツケルが検出される場合がある。今後も給水栓からの試料水の採水方法に関する検討等が必要である。

F. 参考文献

Matsushita, T., Fujita, Y., Omori, K., Huang, Y., Matsui, Y. and Shirasaki, N. Effect of chlorination on anti-acetylcholinesterase activity of organophosphorus insecticide solutions and contributions of the parent insecticides and their oxons to the activity. *Chemosphere*, 2020, 261, 127743.

Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y. and Shirasaki, N. A metabolism-coupled cell-independent acetylcholin-esterase activity assay for evaluation of the effects of chlorination on diazinon toxicity. *Chemical Research in Toxicology*, 2021, 34, 2070–2078.

Roberts, T.R. and Hutson, D.H. *Metabolic Pathways of Agrochemicals*. Royal Society of Chemistry, 1999.

Royal Society of Chemistry. ChemSpider Search and share chemistry. <http://www.chemspider.com/>

USEPA. EPI Suite -Estimation Program Interface. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suitetm-estimation-program-interface>

(一社) 日本植物防疫協会. 農薬要覧 2019 年—平成 30 農薬年度—. (一社) 日本植物防疫協会, 東京, 2019.

(一社) 日本植物防疫協会. 農薬要覧 2020 年—令和元年農薬年度—. (一社) 日本植物防疫協会, 東京, 2020.

(一社) 日本植物防疫協会. 農薬要覧 2021 年—令和 2 年農薬年度—. (一社) 日本植物防疫協会, 東京, 2021.

厚生労働省医薬・生活衛生局水道課. 都道府県別・地域ブロック別の農薬原体出荷量等について.

https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05_0003.html

国立保健医療科学院. IV 活動報告／研究業績目録 4. 生活環境研究部. 保健医療科学. 2021, 70 (増刊号), 52–72.

<https://www.niph.go.jp/journal/data/70-sp/202170sp0004.pdf>

(独) 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> 内閣府食品安全委員会鉛ワーキンググループ. 評価書「鉛」. 2021.

<https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20210629388>

G. 研究発表

1. 論文発表

Asami, M., Furuhashi, Y., Nakamura, Y., Sasaki, Y., Adachi, Y., Maeda, N. and Matsui, Y. A field survey on elution of lead and nickel from taps used in homes and analysis of product test results. *Science of the Total Environment*, 2021, 771, 144979.

Kamata, M., Matsui, Y., and Asami, M. National trends in pesticides in drinking water and water sources in Japan. *Science of the Total Environment*, 2020, 744, 140930.

Matsushita, T., Fujita, Y., Omori, K., Huang, Y., Matsui, Y. and Shirasaki, N. Effect of chlorination on anti-acetylcholinesterase activity of organophosphorus insecticide solutions and contributions of the parent insecticides and their oxons to the activity. *Chemosphere*, 2020, 261, 127743.

Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y. and Shirasaki, N. A metabolism-coupled cell-independent acetylcholinesterase activity assay for evaluation of the effects of chlorination on diazinon toxicity. *Chemical Research in Toxicology*, 2021, 34, 2070–2078.

Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T. and Shirasaki, N. Selection of priority pesticides in Japanese drinking water quality regulation: validity, limitations, and evolution of a risk prediction method. *Science of the Total Environment*, 2021, 751, 141636.

森智裕, 谷口佳二, 小田琢也. フィプロニルとその分解物の水源実態調査及び浄水処理における反応性. *水道協会雑誌*. 2021,

90 (3) , 2-10.

2. 学会発表

安藤大将, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. 塩素処理による農薬フェントエートの ChE 活性阻害性の変化と阻害に寄与する生成物の推定. 第 56 回日本水環境学会年会, 2022.

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.

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.

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.

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.

松下拓. 毒性からみた水道における有機リン系農薬管理枠組みの妥当性評価. 第 58 回環境工学研究フォーラム, 2021.

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.

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