

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3年度 分担研究報告書

－化学物質・農薬分科会－

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
	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
	神谷 航一	茨城県企業局水質管理センター
	木下 英二	千葉県企業局水質センター
	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
	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
平林 達也	大阪市水道局工務部水質試験所	
山口 敏彦	神戸市水道局事業部水質試験所	
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	
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：

令和2農薬年度の農薬製剤出荷量は約22.3万tで昨年とほぼ同じであった。登録農薬原体数は令和2年9月現在596種類で、登録農薬原体数は平成16農薬年度以降、増加が続いている。登録農薬製剤数は令和2年9月現在、殺虫剤が1046、殺菌剤が885、殺虫殺菌剤が413、除草剤が1606で、合計は4275（前年比416件増）と大きく増加し、一昨年と同程度となっている。

令和3年度の研究班による農薬類の実態調査の結果、原水では81種、浄水では36種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。対象農薬リスト掲載農薬は、原水では54種、浄水では21種が検出された。Σ値の最大値は、原水が1.00、浄水が0.06であった。最大検出濃度は、原水では5農薬が1μg/Lを超過しており、浄水では8農薬が0.1μg/Lを超過していた。検出率は、原水では5農薬の検出率が20%を超過した。浄水では2,4-DBが63%と高い値を示したが、調査を実施した1事業体で測定数も16回であることから今後、更なる調査が必要である。個別農薬評価値は、原水ではテフリルトリオンが0.80と高い値を示し、それ以外で2農薬

が 0.1 を超えていた。浄水では 6 農薬が 0.01 を超えていた。

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。イプフェンカルバゾン は浄水においても比較的高い濃度、頻度で検出され、検出指標値への寄与も大きいことから対象農薬リスト掲載農薬に変更されることとなっており、水道水源においてリスクが高い農薬が、速やかに分類変更が行われたことはこれまでの実態調査結果の成果と言える。

21 種の有機フッ素化合物の全国の浄水場の実態調査を行ったところ、一部の有機フッ素化合物は比較的高い割合で検出されたが、PFOS と PFOA の合計は目標値を超える場合は無かった。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。

代謝を考慮した ChE 活性阻害試験と、代謝を考慮しない ChE 活性阻害試験を組み合わせ、有機リン系農薬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。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べきであると提言された。

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、有機フッ素化合物 (PFASs) を対象に、水源や浄水場での実態調査を行った。有機リン系農薬について、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) 活性阻害試験を行った。

B. 研究方法

1) 農薬の出荷量に関する調査

農薬要覧 2021 ((一社) 日本植物防疫協会、2021) 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 (<http://www.acis.famic.go.jp/ddata/index.htm>) 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、農林水産省が提供している農薬登録情報 (https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sinsa/inde

x.html) と FAMIC が提供して失効農薬情報から新規登録された農薬と農薬登録が失効した農薬についても取りまとめた。

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) 各水道事業体における農薬類、有機フッ素化合物の実態調査

研究班の 13 水道事業体において、浄水場やその水源の農薬類、有機フッ素化合物の実態調査を行った。

4) 神奈川県内の水道水源河川の実態調査

直接注入-LC/MS/MS 法を用い、神奈川県内の主要な水道水源河川である相模川と酒匂川について農薬類の実態調査を行った。酒匂川については本年度より新たに調査対象に追加した。

5) 全国の浄水場における PFASs の実態調査

昨年度に実施した 2021 年 1 月に続き 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 PAC 処理、F 浄水場は

GAC 処理、P、W 浄水場はオゾン/生物活性炭 (O₃/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、O₃) は、アスコルビン酸ナトリウムで除去した。

対象物質は、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ン酸 (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)] とした。

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

(1) バッチ式塩素処理実験

ピリダフェンチオン標準品を、10 mM のリン酸バッファー (pH 7.0) に 18 μM 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, φ=0.45 μm) 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、4 日の塩素処理後に消失しない程度添加し、20 °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。これらのサンプルに対し、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、サンプル内の農薬原体とオキソン体の濃度を 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。なお、代謝は以下の通り行った。800 μL のサンプルに 2,000 μL の S9 mix (薬物代謝酵素を含む S9 と補酵素を溶解したバッファー) を添加し、37 °C にて 20 分間プレインキュベーションすることにより、薬物代謝酵素による代謝を行った。代謝後の試料のうち 900 μL を直ちに 4 °C にて 19,200×g で 60 分間遠心分離し、サンプルから薬物代謝酵素を分離した。得られた上澄みを、後述の ChE 活性阻害試験に供するとともに、サンプル内の農薬原体とオキソン体の濃度を LC/MS にて定量した。

(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。代謝を施したサンプルは 20 倍希釈、施さなかったサンプルは 250 倍希釈し、希釈後サンプルの 280 μL を、96 穴マイクロプレートに注ぎ入れた。全てのサンプルは少なくとも 3 つ用意した。ここに 10 μL の ChE 溶液を添加し、37 °C にて 30 分間プレインキュベーションした (この間に、ChE の阻害が期待される)。ここに、10 μL のアセチルコリン (ACh) 溶液を添加し、37 °C にて 60 分間インキュベーションした (この間に、阻害されなかった ChE により、ACh が加水分解され、コリン (Ch) の遊離が期待される)。インキュベーション後のサンプルの 100 μL に 100 μL のアセトニトリルを添加することにより ChE の酵素活性を停止させた後、サンプル中の遊離 Ch 濃度を LC/MS にて定量した。希釈サンプルの代わりにリン酸バッファーを用いたコントロールと、希釈サンプルと ChE 溶液の代わりにリン酸バッファーを用いた blanks も用意した。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

シクの Ch 濃度である。

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1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。令和2農薬年度（令和元年10月～令和2年9月）の農薬製剤出荷量は約22.3万tで昨年とほぼ同じであった。用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤が6.9万t、殺菌剤が3.8万t、殺虫殺菌剤が1.7万t、除草剤が8.6万tであった。20年前、10年前と比べると、それぞれ全体では60、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いる。

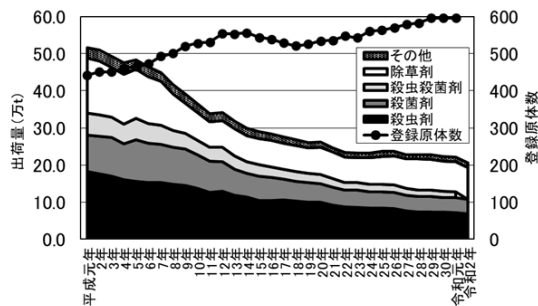


図1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

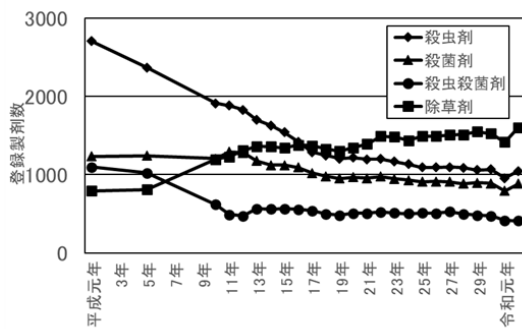


図2 用途別登録農薬製剤数の推移

登録農薬原体数は令和2年9月現在596種類で、登録農薬原体数は平成16農薬年度以降、増加が続いている。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。登録農薬製剤数は令和2年9月現在、殺虫剤が1046、殺菌剤が885、殺虫殺菌剤が413、除草剤が1606で、合計は4275

（前年比416件増）と大きく増加し、一昨年と同程度となっている。

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種は水稲適用農薬である。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。

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において公開されている

（https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05_00003.html）。

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3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81種、浄水では36種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。対象農薬リスト掲載農薬は、原水では54種、浄水では21種が検出された。

原水では5農薬の最大検出濃度が1μg/Lを超過しており、対象農薬以外ではその他農薬のジノテフラン、イマズスルフロン、除外農薬のフルトラニル、ベンスルフロンメチルが含まれていた。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と同程度の濃度で検出されていた。浄水では8農薬の最大検出濃度が0.1μg/Lを超過しており、対象農薬以外でフルトラニルが含まれていた。

検出率に関しては原水では5農薬の検出率が20%を超過しており高い頻度で検出されていた。浄水では2,4-DBが63%と高い値を示したが、調査を実施した1事業体であり測定数も16回であることから今後、更なる調査が必要である。検出率が10%を超えた農薬は2,4-DB以外にテフリルトリオン代謝物

(CMTBA)、プロモブチド、ベンタゾンが該当し、これまでの調査と大きな変化はなかった。

個別農薬評価値に関しては、原水でテフリルトリオンが0.80と高い値を示し、それ以外の農薬で0.1を超えた農薬はモリネート、イプフェンカルバゾンであった。浄水で0.01を超えた農薬はプロモブチド、ピラクロニル、イプフェンカルバゾン、トリクロピル、プレチラクロール、アミトラズの6農薬であった。イプフェンカルバゾンは浄水でも比較的高い頻度で高い個別農薬評価値を示していた。

検出指標値(Σ値)の最大値は、原水が1.00、浄水が0.06であった。原水において高いΣ値が検出されるケースではほとんどがテフリルトリオンによるものであり、それ以外のケースではいずれも0.5を下回っていた。また、浄水におけるΣ値もこれまでと比べて低い値で推移しており、調査対象の事業体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ていることも要因と考えられた。

表1 令和3年度の研究班による農薬類実態調査結果の概要

	河川水	原水	浄水	
測定農薬	233		246	243
検出農薬	87		81	36
用途	除草剤	44	47	19
	殺虫剤	17	17	6
	殺菌剤	21	15	8
	分解物	4	2	2
	対象	53	54	21
分類	要検討	3	4	1
	その他	14	7	7
	除外	7	6	3
検出濃度	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 1.72	テフリルトリオン 0.80	プロモブチド 0.02	
検出率(%)	プロマンル 83%	テフリルトリオン 47%	2,4-DB 63%	
検出指標値	1.97	1.00		0.06

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が、イプフェンカルバゾンは浄水においても比較的高い濃度、頻度で検出され、検出指標値への寄与も大きいことから対象農薬リスト掲載農薬に変更されることとなっており、水道水源においてリスクが高い農薬が、速やかに分類変更が行われたことはこれまでの実態調査結果の成果と言える。

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、白山浄水場の馬淵川系原水、新井田川系原水、白山浄水場浄水について、73種の農薬類を調査した。原水では馬淵川で16種、新井田川で13種の農薬類が検出された。浄水からは4種が検出された。検出頻度の高い農薬類は、原水・浄水ともにベンタゾン、プロモブチドであった。浄水からはその他にプレチラクロール、ジノテフランが検出された。目標値の1/100を上回った農薬類(最大個別評価値0.01以上)は、馬淵川原水ではシアノホス(0.0133)、テフリルトリオン(0.0300)、新井田川原水ではテフリルトリオン(0.0300)であった。浄水で目標値の1/100を上回る農薬類は無かった。有機フッ素化合物は年1回の検査を行ったが、すべて1ng/L未満であった。

仙台市水道局では、89種の農薬類について調査した。調査対象農薬類のうち、11種が検出された。最大個別農薬指標値が0.01を超えた農薬は、原水がピラクロニル(0.12 μg/L:福岡浄水場原水)、テフリルトリオン(0.05 μg/L:茂庭浄水場原水、0.55 μg/L:福岡浄水場原水)であり、浄水がプレチラクロール(0.76 μg/L:福岡浄水場浄水)、プロモブチド(1.08 μg/L:福岡浄水場浄水)、ピラクロニル(0.20 μg/L:福岡浄水場浄水)であった。

茨城県企業局では、10浄水場を対象に、110種の農薬について測定を行った。取水原水については、全ての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18項目、湖沼系で最大7項目であり、検出頻度が比較的高い項目は、カルボフラン、テフリルトリオン、プロモブチドであった。最大の個別指標値を示した農薬はテフリルトリオンで、その値は5月10日の0.80であった。浄水で目標値の1/100を超えて検出された項目はカルボフランのみで、5月に利根川浄水場(上旬及び下旬の2回)と水戸浄水場で計3回検出され、その際の検出指標値は利根川浄水場でそれぞれ0.01、水戸浄水場では0.03であった。

千葉県企業局では、128種の農薬類について調査した。江戸川の矢切取水場からは、テフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンの2種類が検出され、最大個別農薬評価値はテ

フリルトリオンは0.1であった。印旛沼の印旛取水場からは、ベンタゾン、MCPA、ピラクロニル、テフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンの5種類が検出され、最大個別農薬評価値はテフリルトリオンの0.45であった。利根川の本下取水場からは、プロモブチド、ピラクロニル、テフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンの4種類が検出され、最大個別農薬評価値はテフリルトリオンの0.2であった。高滝ダム湖の高滝取水場からは、イプフェンカルバゾンが検出され、最大個別農薬評価値は0.1であった。なお、各浄水場浄水における農薬類検出状況は、いずれも最大個別農薬評価値0.01未満であった。

千葉県企業局では、平成19年度から令和3年度までの各浄水場の原水・浄水におけるPFOS、PFOAの検出状況は、全て水質管理目標値を下回っていた。また、浄水処理によるPFOA、PFOSの除去性は、浄水場ごとに差がみられ、各浄水場の処理方法及び処理条件の違いによるものと考えられた。また、令和3年度に有機フッ素化合物21項目の実態調査を行った結果、浄水場の原水から9項目、浄水からは8項目が検出され、いずれも測定対象とした有機フッ素化合物のうち低炭素数のものが検出される傾向がみられた。浄水処理工程における除去性は、PFOS・PFOAと同様の傾向を示し、炭素数の少ないものが除去されにくい傾向がみられた。

東京都水道局では、利根川・荒川水系、多摩川水系、相模川水系の8浄水場の原水、浄水について、84種の農薬類の調査を行った。検出された農薬は5種で、全て除草剤であった。検出された農薬のうち、個別農薬評価値が1%を超えて検出されたのはテフリルトリオン、ピラクロニル及びモリネートであった。その中で、評価値が最も高かったのはテフリルトリオンで、朝霞浄水場原水では6月に20%を超えた。しかし、今年度の検出濃度は、ほとんどの農薬で過去10年間の最大値よりも低く、検出濃度としては概ね例年と同じであった。

東京都水道局の11浄水場原水、浄水及び給水で有機フッ素化合物の調査を行ったところ、表流水系の浄水場では、原水、浄水ともに全

ての箇所では<5 ng/Lであった。一方、伏流水系の砧浄水場及び砧下浄水所では、10~35 ng/Lで検出された。原水、浄水のPFHxSの合計値の検出濃度は、砧浄水場及び砧下浄水所では、<5~9 ng/Lで検出された。給水栓水のPFOSとPFOAの合計値の検出濃度は、ほとんどの地点で<5 ng/Lで、最大でも17 ng/Lであった。給水栓水のPFHxSはすべての地点で<5 ng/Lであった。

神奈川県内広域水道企業団では、水源、原水、浄水について、144種の農薬類を測定した。原水で検出されたのは15項目で、濃度が最も高かったものはプロモブチド及びベンタゾン(両物質とも1.4 µg/L)であった。また、最大個別農薬指標値が高かったものはテフリルトリオン(0.145)、キノクラミン(0.060)であった。浄水で検出されたのはダラポン(0.3 µg/L)、プロモブチド(0.2 µg/L)、ベンタゾン(0.1 µg/L)の3項目であった。平成29年度から令和3年度の各年度の有機フッ素化合物の最大濃度を見たところ、令和2年度は、社家吸水井においてPFOSが31 ng/L検出されたが、令和3年度は、PFOS、PFOA及びPFHxSいずれも検出されなかった。

新潟市水道局では、6浄水場と水源河川を対象に、30種の農薬類について調査を行った。信濃川水系では最も多く検出された除草剤テフリルトリオンは、最大個別農薬指標値は5月31日と6月7日の0.13であった。また、令和2年度よりプライオリティリストに加えたイプフェンカルバゾンは5月から6月まで原水で7回検出し、農薬比の最高値は5月31日の0.04であった。浄水からはピラクロニル、イプフェンカルバゾン、プロモブチドが検出された。信濃川の支川である中ノロ川水系、西川水系では5月の中旬に検出が始まり、8月以降は検出されなくなった。最も多く検出された除草剤はテフリルトリオンであり、原水で5月から7月まで9回検出し最大個別農薬指標値は6月28日の0.07であった。浄水からは農薬は検出されなかった。阿賀野川水系では最も多く検出された除草剤はテフリルトリオンであり、最高値は6月7日の0.24であった。Σ値の最高値は6月7日の0.29であった。

大阪市水道局では、淀川本川8地点、淀川支川5地点、柴島浄水場、庭窪浄水場、豊野浄水場の各原水と浄水について、114種の農薬類と酸化物等を測定した。今年度の農薬調査で、原水、水源調査において目標値の1%を超過して検出した農薬は、13物質であった。テフリルトリオンは、最大で目標値の21%検出され、浄水以外の試料での検出率は75%であった。浄水で目標値の1%を超過して検出した農薬はなかった。

奈良県水道局では、137種の農薬を測定した。水源のダムへの流入河川では、39種類の農薬が検出され、昨年同様ベンタゾンが常時検出された他、メトミノストロビン、ダイムロン、ピロキロン、ジノテフランが高頻度で検出された。最大個別評価値についてはカルボフランが0.27と非常に高い値を示した。河川で常時検出されたベンタゾンが原水でも常時検出された。検出指標値は0.10が最高値で例年に比べ高い値となった。桜井浄水場浄水では活性炭注入開始前の5月にカルボフランが検出されたことで、 Σ 値は過去最高となる0.08を記録した。活性炭注入開始後は例年通り低い値で推移した。PFOAは、期間を通じて原水及び浄水から常時検出され、濃度は例年並みであった。PFOS及びPFHxSは期間を通じて検出されなかった。

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。4月は、農薬類の検出はなかったが、5月から水源においてピラクロニル、テフリルトリオン、イプフェンカルバゾンといった除草剤の検出が見られはじめ、6月には水源でテフリルトリオンが0.0034mg/L(目標値の1.70倍)検出された。また、テフリルトリオンは他の調査地点でも検出され、検出濃度は目標値の0.12倍から0.42倍の範囲であった。7月にもテフリルトリオンは水源や原水で検出され、検出濃度は目標値の0.05倍から0.15倍の範囲であった。9月は水源でMCPAが0.00005mg/L(目標値の0.01倍)検出されるのみであった。10月と2月は農薬類の検出はなかった。

神戸市水道局では、6水源、4原水、11浄水(受水点含む)について、PFOS、PFOAを

測定した。原水の場合、PFOS、PFOAの合計値の最大は、奥平野浄水場系(布引貯水池)、奥平野浄水場系(布引貯水池及び地下水の混合原水)、本山浄水場系(住吉川)で、それぞれ5、6、6ng/Lであった。浄水の場合、PFOS、PFOAの合計値の最大は、奥平野浄水場系(布引貯水池)、奥平野浄水場系(布引貯水池及び地下水の混合原水)、本山浄水場系(住吉川)で、それぞれ7、5、5ng/Lであった。受水点では、PFOS、PFOAの合計の最大は、阪神水道系(琵琶湖・淀川水系)、兵庫県水(三田系)、兵庫県水(神出系)で、それぞれ15、9、8ng/Lであった。

広島県水道局では、高陽・緑井浄水場の原水、浄水について、107種の農薬類を調査した。原水でテフリルトリオン、イプフェンカルバゾンが、浄水でカルボフラン、トリクロピル、イプフェンカルバゾンが検出され、大部分が除草剤であった。個別評価値の最大は高陽浄水場原水のテフリルトリオンで0.13であった。 Σ 値の最大は原水で0.15、浄水で0.03であった。10種の有機フッ素化合物を調査したところ、原水で2物質、浄水で4物質、水源等で7物質が検出され、全体では延べ8物質が検出された。浄水において、PFOSとPFOAの合計は全て<5ng/L未満であった。水源河川の一つである根谷川ではPFOAが比較的高濃度(16.7ng/L)で検出されたが、取水に対する流量比が低いため原水では検出されなかった。

福岡県南広域水道企業団では、105種の農薬について測定した。荒木浄水場の原水における農薬総量の最高値は6.14 μ g/L、平均で0.62 μ g/Lであった。 Σ 値の最高値はテフリルトリオン(除草剤)の影響により0.610、平均では0.034であった。浄水における農薬総量の最高値は0.21 μ g/L、平均で0.07 μ g/Lであった。また、 Σ 値の最高値は除草剤であるピラクロニルやプロモブチドの影響により0.0036であり、平均では0.0007であった。

沖縄県企業局では、令和3年度の北谷浄水場では、中部河川からの取水を抑制し北部地域のダムからの取水を主とする水運用を長期的に実施できたため、北谷浄水場でのPFOS及びPFOA合計値は平均12ng/Lとなった。

比謝川においては、PFOS 及び PFOA 合計値は、取水ポンプ場で平均 142 ng/L、支流大工廻川で平均 410 ng/L、大工廻川流入前の地点 2 で平均 25 ng/L となった。長田川では平均 33 ng/L と低い値となったが、下流で比謝川と接続していることから、河川流量の低下時には比謝川の水が回り込み、最大値は 256 ng/L が確認された。

4) 神奈川県内の水道水源河川の実態調査

2021 年 4 月下旬より 12 月下旬までの実態調査において、相模川の原水からは 77 種類、水道水からは 21 種類の農薬類が検出された。水道水においては、昨年までと同様対象農薬リスト掲載農薬類のフェノブカルブ、プレチラクロール、プロモブチド等が検出された。これに加えて、低濃度ではあるが 2,4-D の検出率が高く 4 月から 9 月にかけて継続して検出された。

5) 全国の浄水場における PFASs の実態調査

2021 年 7 月の 23 浄水場での PFAS の実態調査結果を見ると原水および浄水から 9 種 (PFBS、PFHxS、PFOS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA) が検出された。スルホン酸類よりカルボン酸類の方が検出率、濃度とも高かった。検出された PFAS 種類と検出率の傾向は 2021 年 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。ま

た、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。

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

(1) ピリダフェンチオンとオキソンの ChE 活性阻害性

図 3a にピリダフェンチオン標準品に対する ChE 活性阻害試験の結果を示す。ピリダフェンチオンは、代謝を考慮しない場合、3.5 μ M 以上の用量にて用量依存的に毒性を誘発

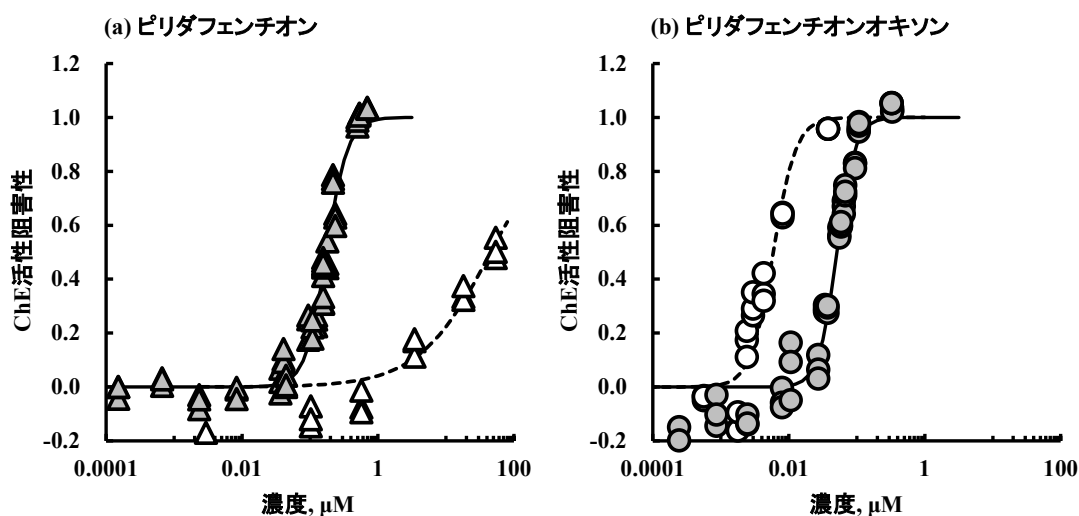


図 3 ピリダフェンチオン(a)とピリダフェンチオンオキソン(b)の ChE 活性阻害性 (白: 直接毒性 (代謝なし)、グレイ: 間接毒性 (代謝あり)。間接毒性での濃度 (横軸) は、代謝前の試料中での濃度である)

することが分かった（白丸）。また、50%阻害濃度（IC₅₀）は 45 μM と算定された。この値は、同じ手法（質量分析ベースの ChE 活性阻害試験）で得られた（Matsushita et al., 2020）マラチオン（20 μM）と同程度であり、メチダチオン（23,000 μM）やダイアジノン（120,000 μM）より著しく小さかった。一方、代謝を施した後に ChE 活性阻害性試験に供すると、0.09 μM 以上の用量にて用量依存的に毒性が誘発され（グレイ丸）、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。

一方、ピリダフェン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（図 3b 白三角）、IC₅₀ は 0.0059 μM と計算された。これは、同じ手法（質量分析ベースの ChE 活性阻害試験）で得られた（Matsushita et al., 2020）マラチオンオキソン（0.024 μM）、メチダチオンオキソン（0.084 μM）、ダイアジノンオキソン（0.075 μM）より 1 ケタ小さい値であった。すなわち、ピリダフェンチオンオキソンは、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（グレイ三角）、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。すなわち、ピリダフェンチオンオキソンは代謝を受けることにより毒性が 1 ケタ程度小さくなることが分かった。

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（図 4）。ここで観察された遊離塩素との高い反応性は、既存文献におけるマラチオンやメチダチオン（Matsushita et al., 2020）、ダイアジノン（Matsushita et al., 2021）と同じ傾向であった。一方、15 分間の遊離塩素との反応によ

り、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。

この値は、他の有機リン系農薬であるマラチオン（60%程度、Matsushita et al., 2020）、メチダチオン（30%程度、Matsushita et al., 2020）、ダイアジノン（60%程度、Matsushita et al., 2021）よりも小さかった。さらに塩素処理時間を 4 日まで延長すると、ピリダフェンチオンオキソン濃度は大きく減少した。オキソン体の塩素との反応による減少は、他の有機リン系農薬（Matsushita et al., 2020 ; 2021）と同じ傾向であった。

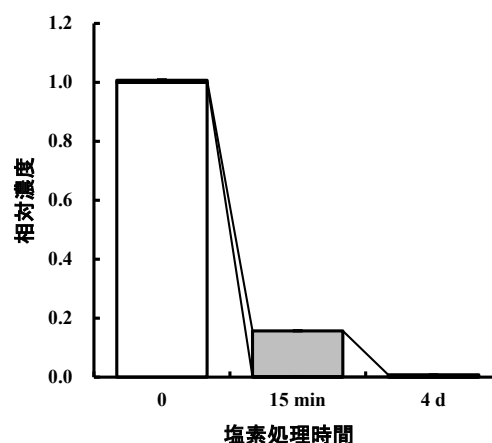


図 4 塩素処理に伴うピリダフェンチオン（白）とピリダフェンチオンオキソン（グレイ）の相対濃度（処理前のピリダフェンチオン濃度を 1.0 とする変化。処理前のダイアジノン濃度：18 μM）

(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（図 5a）。すなわち、塩素処理によりピリダフェンチオンから生成された塩素処理生成物の中に、直接毒性を誘発する物質があることが分かった。また、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（すなわち、代謝すると ChE 活性を阻害するようになった）

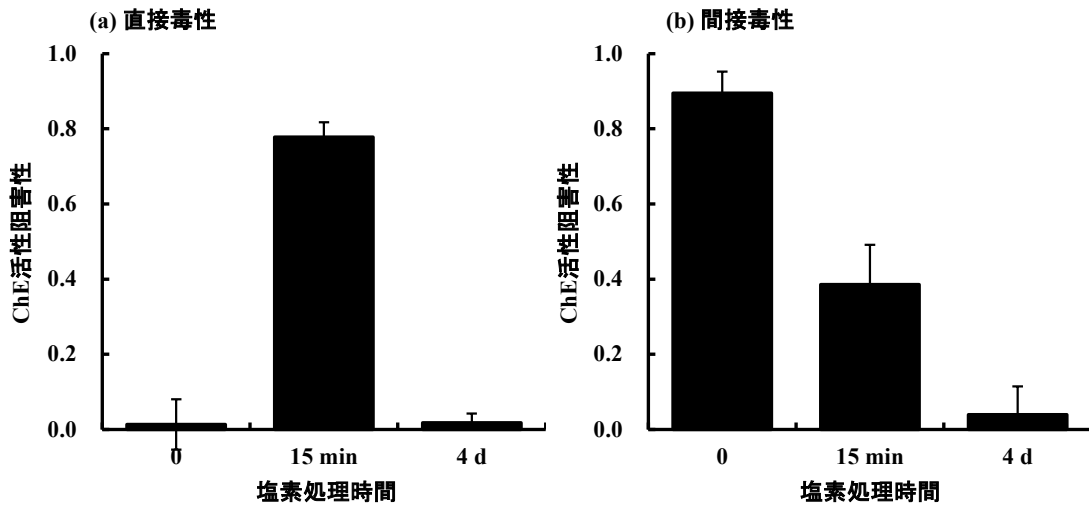


図5 塩素処理に伴うピリダフェンチオン溶液の直接毒性(a)と間接毒性(b)の変動(但し、直接毒性は塩素処理試料を250倍希釈して、間接毒性は75倍希釈してChE活性阻害試験に供した)

が、塩素処理に伴い間接毒性は減少した(図5b)。

(4) 毒性に寄与する塩素処理生成物の推定

図3の用量-反応関係と図4の濃度変化を用い、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、観察された塩素処理試料の毒性と比較した(図6)。このようにして算定した直接毒性は、観察された直接毒性と概ね一致した(図6a)。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(図6b)。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。以上より、代謝の有無に関わらず、塩素処理前後の試料の毒性は、ピリダフェンチオンとそのオキソン体で説明できることが示された。従

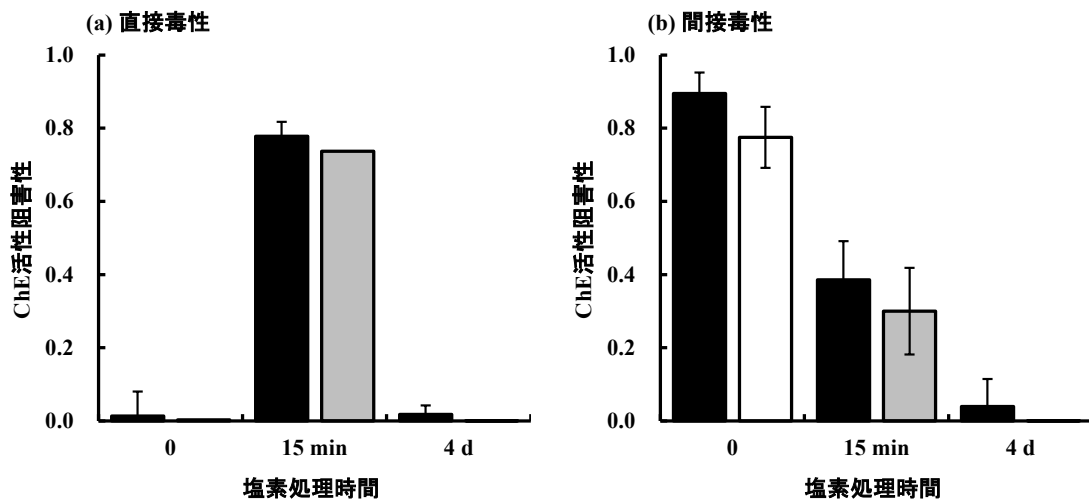


図6 ピリダフェンチオン溶液の塩素処理サンプルで観察されたChE活性阻害性(黒)と、そのサンプルに含まれるピリダフェンチオン(白)あるいはピリダフェンチオンオキソン濃度(グレイ)から期待されるChE活性阻害性の比較(エラーバーは、2回(直接毒性)あるいは3回(間接毒性)のChE阻害性試験における標準偏差を示す)

って、ピリダフェンチオンについては原体に加え、オキソン体も測定対象とするべきであると提言された。

E. 結論

1) 令和2 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で昨年とほぼ同じであった。登録農薬原体数は令和2 年9 月現在 596 種類で、登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降、増加が続いている。登録農薬製剤数は令和2 年9 月現在、殺虫剤が 1046、殺菌剤が 885、殺虫殺菌剤が 413、除草剤が 1606 で、合計は 4275 (前年比 416 件増) と大きく増加し、一昨年と同程度となっている。

2) 令和3 年度の研究班による農薬類の実態調査の結果、原水では 81 種、浄水では 36 種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。対象農薬リスト掲載農薬は、原水では 54 種、浄水では 21 種が検出された。Σ 値の最大値は、原水が 1.00、浄水が 0.06 であった。最大検出濃度は、原水では 5 農薬が 1 μg/L を超過しており、浄水では 8 農薬が 0.1 μg/L を超過していた。検出率は、原水では 5 農薬の検出率が 20% を超過した。浄水では 2,4-DB が 63% と高い値を示したが、調査を実施した 1 事業体で測定数も 16 回であることから今後、更なる調査が必要である。個別農薬評価値は、原水ではテフリルトリオンが 0.80 と高い値を示し、それ以外で 2 農薬が 0.1 を超えていた。浄水では 6 農薬が 0.01 を超えていた。

3) 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。イプフェンカルバゾンは浄水においても比較的高い濃度、頻度で検出され、検出指標値への寄与も大きいことから対象農薬リスト掲載農薬に変更されることとなっており、水道水源においてリスクが高い農薬が、速やかに分類変更が行われたことはこれまでの実態調査結果の成果と言える。

4) 21 種の有機フッ素化合物の全国の浄水場の実態調査を行ったところ、一部の有機フッ素化合物は比較的高い割合で検出されたが、PFOS と PFOA の合計は目標値を超える場合

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。

5) 代謝を考慮しない 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、ピリダフェンチオンの塩素処理に伴う毒性変動を調べた結果、ピリダフェンチオンについては原体に加え、オキソン体も測定対象とするべきであると提言された。

F. 参考文献

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

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

(一社)日本植物防疫協会. 農薬要覧 2021 年—令和元年農薬年度—. (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_00003.html

(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>

農林水産省. 農薬の審査報告書.

https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sinsa/index.html

G. 研究発表

1. 論文発表

Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y.

and Shirasaki, N. (2021) A metabolism-coupled cell-independent acetylcholinesterase activity assay for evaluation of the effects of chlorination on diazinon toxicity, *Chemical Research in Toxicology*, 34, 2070–2078.

2. 学会発表

安藤大将, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆
(2022) 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.

松下拓 (2021) 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.

H. 知的所有権の取得状況

なし