

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）
 水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究
 令和4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
	金敷 毅	千葉県企業局水質センター
	荒井 活人	東京都水道局水質センター
	小舘 一雅	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
	金子 透	神奈川県内広域水道企業団浄水部綾瀬浄水場
	高橋 英司	新潟市水道局技術部水質管理課
	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	
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	
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管理課水質センター	
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3農薬年度の農薬製剤出荷量は約23.8万tで昨年とほぼ同じであった。登録農薬原体数は令和4年2月現在593種類であった。登録農薬製剤数は令和3年9月現在、殺虫剤が1047、殺菌剤が892、殺虫殺菌剤が408、除草剤が1633、それ以外が327で、合計は4307であった。令和4年度の研究班による農薬類の実態調査の結果、原水では95種、浄水では26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58種、浄水では18種が検出された。検出指標値の最大値は、原水が0.98、浄水が0.04であった。最大検出濃度は、原水では6農薬類が1µg/Lを超過し、浄水では8農薬類が0.1µg/Lを超過していた。本年度の実態調査では特に高い検出濃度、個別農薬評価値を示した農薬類はこれまでの調査と大きな違いは認められなかった。しかし、本年度から対象農薬リスト掲載農薬に変更されたイブフェンカルバゾンや未分類のメタゾスルフロンは、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かったことから、引き続き注視する必要があると考えられた。有機フッ素化合物の検出状況を把握すると共に、

浄水場の単一粒状活性炭（GAC）池において、GAC 入れ替え直後からの有機フッ素化合物の破過曲線を調査したところ、その鎖長が短いほど破過速度が大きかった。有機フッ素化合物の破過は水温が高いほど促進され、2種の短鎖の有機フッ素化合物は高水温時に短期間で完全に破過し脱着傾向に至った。しかし、より鎖長が長い場合、4か月のGAC運転期間に破過が進まず、水温の影響も小さかった。塩素処理に伴うジメトエートのコリンエステラーゼ（ChE）活性阻害性の変動を、代謝を考慮した系と、考慮しない系で調べたところ、代謝の有無にかかわらず、塩素処理試料はChE活性阻害性を誘発しなかった。一方、塩素処理に伴うフェントエートのChE活性阻害性の変動を、代謝を考慮しない系で調べたところ、塩素処理試料がChE活性阻害性を誘発することがわかり、誘発する毒性にはフェントエートオキソン体が寄与している可能性が示唆された。表流水中の農薬の検出可能性を推定するための機械学習モデルを開発し、その有効性を検証した。その結果、既存の推定手法に比べて、機械学習モデルは農薬の検出可能性を高い精度で評価できることがわかった。

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2022（（一社）日本植物防疫協会、2022）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/index.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、出荷量や登録原体数の現状を把握した。

2) 全国水道事業者の農薬類調査結果のまとめ

分科会に参画している全国の水道事業者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) 各水道事業者における農薬類、有機フッ素化合物の実態調査

研究班の13水道事業者において、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の河川水、それを原水とする水道水の実態調査を行った。実態調査の対象地点は13カ所を選定した。調査期間は2022年4月下旬より年11月下旬、調査頻度は1ヶ月に2回程度（秋以降は1ヶ月に1回程度）とし、各調査地点で17回の調査を行った。

5) 粒状活性炭処理による有機フッ素化合物の除去性評価

表流水を原水とするK浄水場の単一粒状活性炭（GAC）池について、GAC交換後の2022年1月から2022年5月までと2022年5月から2022年9月までの2期間に流入水および流出水を調査した。

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) 代謝を考慮したコリンエステラーゼ活性阻
害試験の構築とそれを用いた有機リン系農薬
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

10 mM のリン酸バッファー (pH 7.0) にジ
メトエート標準品を 30 μ M 程度、あるいはフ
ェントエート標準品を 8 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、
 $\phi=0.45 \mu$ 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、4~7 日の塩素処理後に消失
しない程度添加し、20 $^{\circ}$ 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を
LC/MS にて定量した。

(2) ChE 活性阻害試験

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、代謝を施したサ
ンプルは (代謝過程における不可避な希釈を
含み) 70 倍希釈、施さなかったサンプルは 200
倍希釈したのちに、ChE 活性阻害試験に供し
た。

7) 機械学習による農薬の検出可能性の推定と

影響要因の解析

農薬類の測定データや出荷量、分解・吸着
特性などに関する公表データを用いて、表流
水中の農薬の検出可能性を推定する機械学習
モデルを開発し、その有効性を既存の推定手
法 (検出可能性指標) との精度比較により評
価した。このとき、機械学習モデルには 3 手
法 (Random Forest、XGBoost および LightGBM)
を用いた。また、検出可能性に影響を与える
要因を SHAP (SHapley Additive exPlanations)
により解析した。

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 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 3
農薬年度 (令和 2 年 10 月~令和 3 年 9 月)
の農薬製剤出荷量は約 23.8 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 6.7 万 t、殺菌剤が 3.9 万 t、殺虫殺菌剤
が 1.8 万 t、除草剤が 8.9 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
71%、97% 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
ていた。

登録農薬原体数は令和 4 年 2 月現在 593 種
類であった。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 3 年 9 月現在、殺
虫剤が 1047、殺菌剤が 892、殺虫殺菌剤が 408、
除草剤が 1633、それ以外が 327 で、合計は
4307 であった。平成 30 年以降新たに殺虫剤
として 9 種、殺菌剤として 5 種、除草剤とし
て 5 種の化学物質が新たに農薬として登録さ
れていた。また、農薬要覧 2022 によると、本
年度、新たに殺虫剤であるブロフラニド、
ベンズピリモキサン、除草剤であるランコト
リオンナトリウム塩、殺菌剤であるピジフル
メトフェンについて、出荷実績が確認された。
一方、平成 30 年以降に 15 の農薬原体の登録
が失効していた。特に MPP とモリネートは
これまでの水道水源において頻繁に検出され
てきた農薬原体であり、これらの農薬が失効
したことで代替の農薬について精査し、必要
に応じてモニタリングを実施する必要がある

と考えられた。

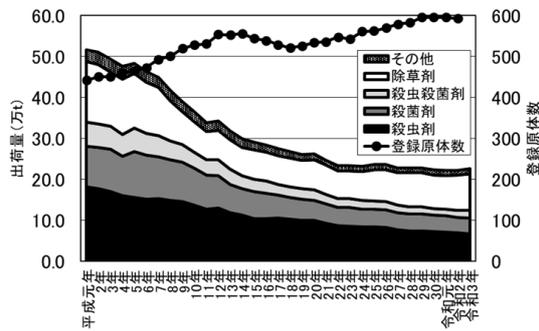


図1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

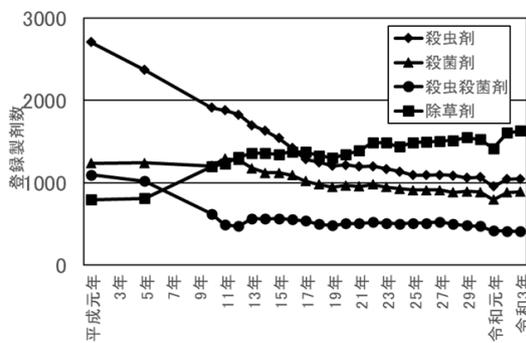


図2 用途別登録農薬製剤数の推移

2) 全国水道事業体の農薬類調査結果のまとめ

表1に、令和4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95種、浄水では26種の農薬類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58種、浄水では18種が検出された。

表1 令和4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			
検出農薬		115	95	26		
用途	除草剤	50	54	15		
	殺虫剤	28	20	6		
	殺菌剤	34	19	4		
	分解物	5	2	1		
分類	対象	67	58	18		
	要検討	8	6	1		
	その他	23	14	2		
	除外	9	8	3		
検出濃度 (µg/L)	ベンタゾン	13.73	プロモブチド	8.10	ベンタゾン	1.05
個別農薬評価値	テフリルトリオン	2.60	テフリルトリオン	0.75	プロモブチド	0.03
検出指標値		4.28		0.98		0.04

原水では6農薬類の最大検出濃度が1 µg/Lを超過していたが、いずれも対象農薬であった。浄水では8農薬類の最大検出濃度が0.1 µg/L以上であり、対象農薬以外で昨年の実態調査結果と同様に除外農薬であるフルトラニルが含まれていた。ただし、目標値は200 µg/Lと高いため、検出指標値への寄与は小さかった。最大検出濃度に関しては、除草剤であるメタゾスルフロンが、原水、浄水のいずれも上位25位以内で、存在実態と処理性等の検討する必要が高いと考えられた。

個別農薬評価値に関しては、原水ではテフリルトリオンが最も高く、ベノミル、モリネートが0.10以上の高い値を示した。これらの農薬類以外では、テフリルトリオンと同様の作用機序を持つメソトリオンが河川水、原水ともにリストアップされており、フェンキノトリオン等の同様の作用機序を持つ農薬も含めて存在実態と処理性について情報を収集する必要が高いと考えられた。

検出指標値の最大値は、原水が0.98、浄水が0.04であった。原水において、高い検出指標値のケースが散見されたが、それらのほとんどはテフリルトリオンの寄与が高い場合であった。テフリルトリオンは塩素処理により分解されCMTBAになることから、浄水において検出指標値に寄与することはないが、同様の作用機序を有する水田適用の除草剤も登録されていることから、引き続き水道水源における挙動について注視すべきと考えられた。一方、浄水における検出指標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て、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。

本年度の実態調査では特に高い検出濃度、個別農薬評価値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、本年度から対象農薬リスト掲載農薬に変更されたイプフェンカルバゾンや未分類のメタゾスルフロ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引き続き注視する必要があると考えられた。来年度以降はフェンキノトリオン、シアントラニリプロール、シメコナゾールな

どの新たに登録され、出荷量が増えている農薬の分析方法を含めた検討を行い、実態の把握に努める必要があると考えられた。

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17種、新井田川で14種の農薬類が検出された。いずれにおいてもベンタゾン、プロモブチド、テフリルトリオンの検出頻度および個別評価値が高かった。浄水からはプロモブチド、ベンタゾン、ジノテフランが検出され、例年同様の検出状況であった。原水の検出指標値の最高値は、馬淵川が0.103、新井田川が0.118であり、両河川ともに過去5年で最も高い結果となっていた。浄水の検出指標値の最高値は0.004と十分に低く、調査期間を通じて目標値の1/100未満で維持できた。有機フッ素化合物については2回とも全ての試料で定量下限値未満であった。

仙台市水道局では、114種の農薬類について調査した。調査対象農薬類のうち、10種が検出された。目標値の100分の1を超えた農薬は、原水ではアミトラズ(0.10 µg/L: 福岡浄水場原水)、テフリルトリオン(0.07 µg/L: 茂庭浄水場原水、0.17 µg/L: 福岡浄水場原水)、ピラクロニル(0.10 µg/L: 福岡浄水場原水)、ベンタゾン(3.00 µg/L: 福岡浄水場原水)、浄水ではアミトラズ(0.06 µg/L: 福岡浄水場浄水)、ピラクロニル(0.10 µg/L: 福岡浄水場浄水)であった。検出指標値について見ると、原水では6月の福岡浄水場原水が最も高く0.099であった。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5月の福岡浄水場浄水が最も高く0.027であった。主にピラクロニルの寄与によるものであった。

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った。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あった(0.75)。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、その際の検出指標値は利根川

浄水場で0.01、水戸浄水場では0.05であった(最大濃度は水戸浄水場の0.014 µg/L)。その他の期間とその他の浄水では0.01未満であった。

千葉県企業局では、127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、テフリルトリオンが検出され、最大個別農薬評価値は0.1であった。印旛沼の印旛取水場からは、プロモブチド、ピラクロニル、テフリルトリオン、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0.75であった。利根川の木下取水場からは、ピラクロニル及びテフリルトリオンの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の0.25であった。高滝ダム湖の高滝取水場からは、ピラクロニルが検出され、最大個別農薬評価値は0.01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。有機フッ素化合物については、平成19年度から令和4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。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10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。また、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、また、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9種で、除草剤が大半であったが、有機リン系殺虫剤のフェントロチオンも検出された。原水で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ものはMCPA、イプフェンカルバゾン、テフリルトリオン、ピラクロニル、フェントラザミドであった。最大個別農薬指標値が最も高かったのはテフリルトリオンで、70%であ

った。10 浄水場の原水、浄水、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 PFOS と PFOA の合計値は全ての箇所< 5 ng/L であった。一方、伏流水系の砵浄水場、砵下浄水所では、9~41 ng/L で検出された。PFHxS の場合、砵浄水場、砵下浄水所では、<5~8 ng/L で検出された。給水栓水中の PFOS と PFOA の合計値は、ほとんどの地点で <5 ng/L で、最大でも 20 ng/L であった。給水栓水の PFHxS は全ての地点で定量下限値<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 11 項目で、濃度が最も高かったものはベンタゾン (0.9 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 (0.200)、イプフェンカルバゾン (0.055) であった。浄水で検出されたのはダラポン (0.3 µg/L)、ブロモブチド (0.2 µg/L)、メトラクロール (0.1 µg/L) の 3 項目であった。有機フッ素化合物については、令和 4 年度は、PFOS、PFOA、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農薬類はテフリルトリオンで、最大個別農薬指標値は 0.13 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、ブロモブチドが検出された。信濃川の支川である中ノ口川水系、西川水系でも最も多く検出された農薬類はテフリルトリオンであり、最大個別農薬指標値は 0.07 であった。浄水からは農薬は検出されなかった。阿賀野川水系でも最も多く検出された農薬類はテフリルトリオンであり、最高値は 0.24 であった。浄水からは低濃度であるがイプフェンカルバゾンが検出された (最大個別農薬指標値 : 0.01)。

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、223 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、11 物質であった。テフリルトリオンは、最大で目標値の 63% で

検出され、浄水以外の試料での検出率は 89% 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。

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除草剤、殺虫剤等の検出がみられはじめた。6 月には多くの種類の除草剤、殺虫剤等が検出された。特にテフリルトリオンは分析を行った 7 地点すべてで検出された。しかし、その他農薬を含め、浄水での検出はなく、浄水処理により問題なく除去されていた。9 月以降は、農薬の検出地点、種類とも減少し、水源と原水でテフリルトリオンとプロピザミドが検出されたのみであった。イプフェンカルバゾンは、6 月に 6 地点で検出されたが濃度は低く、浄水での検出はなかった。有機フッ素化合物については、6 水源、4 原水、10 浄水 (受水点含む) において、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 6、6、6 ng/L であった。浄水の場合、PFOS、PFOA の合計値の最大は、千刈浄水場系、奥平野浄水場系、本山浄水場系で、それぞれ<5、7、5 ng/L であった。受水点では、PFOS、PFOA の合計の最大は、阪神水道系、兵庫県水で、それぞれ 16、6 ng/L であった。

奈良県水道局では、136 種の農薬を測定した。水源のダムへの流入河川では、46 種の農薬が検出された。個別評価値の最大値はカルボフランの 0.21、次いでキノクラミンの 0.14 であった。桜井浄水場原水では 24 種の農薬が検出された。個別評価値の最大値を示した農薬は昨年度同様、カルボフランであった (0.06)。検出指標値の最高値は 0.07 であった。浄水では 10 種の農薬が検出された。検出指標値の最大は 0.04 であった。これについてもカルボフランの検出による影響が大きかった。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。また、原水に比べ浄水の方が高い濃度を示す測定日が存在した。PFOS、PFHxS は期間を通じて検出されなかった。

広島県水道局では、7 浄水場の原水、浄水について、119 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、浄水でイプフェンカルバゾンが検出された。これらは近年、高い頻度で検出されており、その傾向は今年度も変わらなかった。個別評価値の最大は高陽、牛田浄水場原水のテフリルトリオンで 0.08 であった。検出指標値の最大は原水が 0.10、浄水が 0.03 であった。7 浄水場と水源等について 10 種の有機フッ素化合物を調査した。検出された物質数は、原水で 1 物質、浄水で 2 物質、水源等で 8 物質、全体で 8 物質であった。水源河川の一つである根谷川では、例年どおり有機フッ素化合物が多数検出され、そのうち数物質が比較的高濃度で検出されたが、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 2.89 $\mu\text{g/L}$ (前年度: 6.14 $\mu\text{g/L}$)、平均で 0.48 $\mu\text{g/L}$ (前年度: 0.62 $\mu\text{g/L}$) であった。また、検出指標値の最高値はテフリルトリオンの影響により 0.233 (前年度: 0.610) であり、平均では 0.021 (前年度: 0.034) であった。浄水における農薬総量の最高値は 0.27 $\mu\text{g/L}$ (前年度: 0.21 $\mu\text{g/L}$)、平均で 0.08 $\mu\text{g/L}$ (前年度: 0.07 $\mu\text{g/L}$) であった。検出指標値の最高値は MCPA やフルトラニルの影響により 0.0044 (前年度: 0.0036) であり、平均では 0.0008 (前年度: 0.0007) であった。

沖縄県企業局では、令和 4 年度 (令和 5 年 2 月まで) の北谷浄水場において、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 3 ng/L となった。比謝川においては、取水ポンプ場で平均 106 ng/L (PFOS 及び PFOA 合計値、以下同じ)、支流大工廻川で平均 296 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 9 ng/L と低い値であった。

4) 神奈川県内の水道水源河川の実態調査

2022 年 4 月下旬より 11 月中旬までの実態調査において、河川水からは 80 種類、水道水からは 22 種類の農薬類が検出された。河川水

で検出最大濃度が目標値の 10% を超えた高い濃度は、キノクラミンが 6/16 採水で 2.631 $\mu\text{g/L}$ 、テフリルトリオンが 6/22 採水で 0.638 $\mu\text{g/L}$ であった。水道水においては、採水地点 11 の中里公園蛇口水より、昨年までと同様に対象農薬リスト掲載農薬類の 2,4-D (2,4-PA)、プレチラクロール、プロモブチド等が検出された。また、低濃度ながらテフリルトリオン代謝物 B が検出された。

5) 粒状活性炭処理による有機フッ素化合物の除去性評価

21 種の有機フッ素化合物のうち、原水から 6 種のカルボン酸類 (PFCA ; PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA)、3 種のスルホン酸類 (PFBS、PFHxS、PFOS) が検出されたが、スルホン酸類は、処理後の濃度が定量下限値を下回っていたため、PFCA について解析を行った。

冬季 (2022 年 1 月~2022 年 5 月) には、GAC 運用開始から 2500 BV (BV : GAC 池の容積の倍率で表される処理水量 ; 30 日時点) まではすべての PFCA が定量下限値以下に除去されていた。その後、PFCA の残存率は徐々に増加し、その増加速度は鎖長が短いほど大きかった。

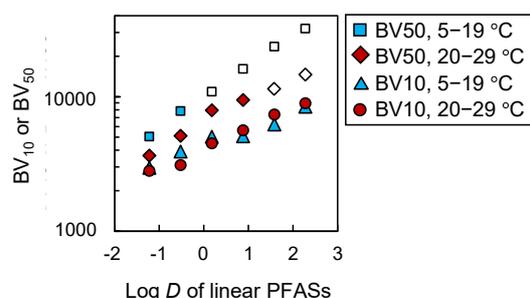


図 3 PFCA の Log D と、PFCA の BV_{10} または BV_{50} の関係 (測定値は 2022 年 1 月~2022 年 5 月 (水温 5~19 $^{\circ}\text{C}$) と 2022 年 5 月~2022 年 9 月 (20~29 $^{\circ}\text{C}$) の 2 期間に収集、白抜きプロットは外挿値、PFCA の Log D は MarvinSketch 22.11 で算出)

PFCA の 10% および 50% 破過時点の処理水量 (それぞれ BV_{10} および BV_{50}) を、10% または 50% 破過の前後の測定値から按分するか、破過曲線の最大側 2 プロットを用いて線形に

外挿することで算出した(図3)。BV₁₀とBV₅₀はいずれも、PFCAのLogDが大きい場合(鎖長が長いPFCA)において、大きい傾向にあった。しかし、水温の影響は異なっており、2種の短鎖PFCA(PFBAとPFPeA)について、BV₁₀は水温の影響を受けなかったが、BV₅₀は水温が低いときよりも高いときの方が小さかった。つまり、高水温が破過を助長させることが明らかになった。

6)代謝を考慮したコリンエステラーゼ活性阻害試験の構築とそれをを用いた有機リン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)ジメトエートについて(代謝なし)

ジメトエートは塩素と速やかに反応して30分後には消失し、一部はオキソン体へと変換された。一方で、原体のオキソン体への変換率は最大で10%程度であり、他の有機リン系農薬(ダイアジノン60%程度(Matsushita et al., 2021)、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))より小さかった。

次に、塩素処理試料のChE活性阻害性(代謝なし)を調べたところ、いずれの試料も毒性を誘発しなかった。すなわち、塩素との反応により、ジメトエートは様々な物質へと変換されると考えられるが、それらの分解物はChE活性阻害性を誘発しないことが分かった。従って、代謝を考慮しない場合、オキソン体を含むジメトエートの塩素処理生成物は、対象農薬に組み込む必要はないと判断された。

一般に、有機リン系農薬のオキソン体はChE活性阻害性を有することが知られているため、標準品に対するChE活性阻害試験を行ったところ、ジメトエートは試験を行った濃度範囲ではChE活性阻害性を有さなかったが、オキソン体は有することが分かった。塩素処理試料中のオキソン体濃度はたかだか3μM程度であり、これを200倍希釈後にChE活性阻害試験に供している。よって、ChE活性阻害試験におけるオキソン体濃度は、最大でも0.015μM程度であった。従って、用量-反応関係から判断すると、塩素処理試料中に含まれる程度の濃度では、オキソン体はChE活性阻害性を誘発しなかったと判断された。な

お、ジメトエートのオキソン体は、他の有機リン系農薬のオキソン体と比べ、ChE活性阻害性が著しく小さいことが分かった。このことも、ジメトエートのオキソン体を対象農薬に組み込む必要がないという提案を支持し得る。

(2)ジメトエートについて(代謝あり)

代謝を考慮した場合のChE活性阻害性の変動を調べるため、改めてジメトエートの塩素処理実験を行った。ジメトエートは塩素と速やかに反応して20分でほぼ消失し(図4)、一部がオキソン体へと変換された。オキソン体への変換率は10%であり、代謝なしの結果と一致した。

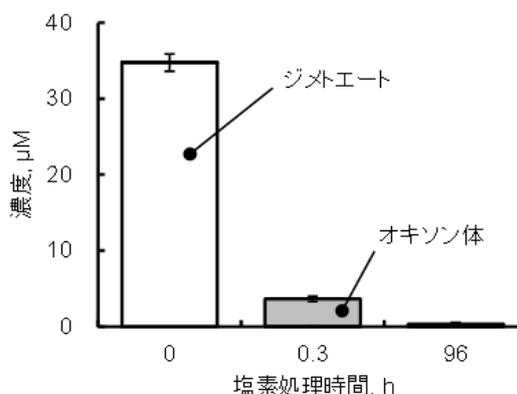


図4 塩素処理に伴うジメトエートのオキソン体への変換

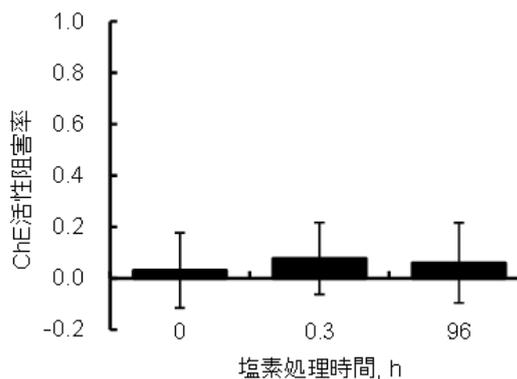


図5 塩素処理に伴うジメトエート溶液の毒性の変動(代謝あり)

そこで、代謝を考慮したChE活性阻害性試験により塩素処理試料の毒性を調べたところ、いずれの試料も毒性を誘発しなかった(図5)。すなわち、代謝を考慮した場合でも、オキシ

ン体を含むジメトエートの塩素処理生成物は、対象農薬に組み込む必要はないと判断された。

なお、代謝を考慮した ChE 活性阻害試験でもジメトエートは毒性を誘発しなかったのに対し、オキソン体は誘発した。しかしながら、代謝を考慮しなかった場合と同様に、塩素処理試料に含まれていた程度の濃度では、オキソン体は ChE 活性阻害性を誘発しなかったことが分かった。

(3) フェントエートについて (代謝なし)

フェントエートを塩素処理したところ塩素と速やかに反応し、5 分間 (0.08 h) でほぼ消失した (図なし)。塩素処理試料の ChE 活性阻害性 (代謝なし) を調べたところ、塩素処理前には誘発されなかった ChE 活性阻害性が、塩素添加後に大きく誘発され、塩素処理時間とともに減少することが分かった。すなわち、フェントエートと塩素の反応により生成された分解物の中に、ChE 活性阻害性を有するものが存在することが分かった。

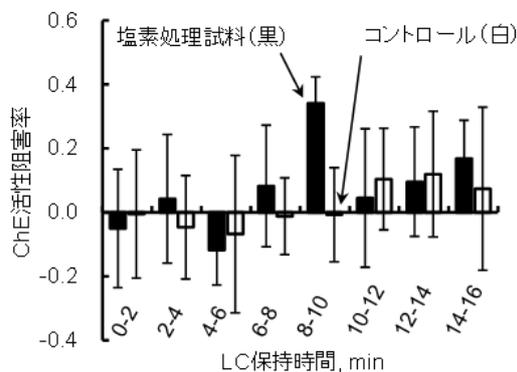


図6 フェントエート塩素処理0.08 h (5分) の試料を LC 分画した各フラクションに対する毒性試験結果 (代謝なし)

塩素処理試料を LC/MS でスキャン分析したところ、多くのピークが検出され、塩素との反応により、フェントエートが様々な物質へと変換されたことが示唆された (図なし)。そこで、どの物質が ChE 活性阻害性を有するのかを評価するため、ChE 活性阻害性が最も大きかった塩素処理時間 5 分の試料を LC により分画し、得られた各画分を ChE 活性阻害試験 (代謝なし) に供した。8 画分のうち 7 画分では、塩素処理試料とコントロール (塩素

処理試料の代わりに、塩素処理時に用いたリン酸バッファーを LC 分画したもの) の ChE 活性阻害性間に有意な差は観察されなかったが、LC 保持時間 8~12 分の画分では、塩素処理試料がコントロールより有意に大きかった ($p=0.01$) (図 6)。すなわち、塩素との反応によりフェントエートから生成された ChE 活性阻害性を有する分解物は、この画分に含まれていることが示された。

この LC 保持時間 8~12 分の画分をポジティブイオンモードにて LC/MS 分析したところ、ひとつの大きなピークが検出され (図なし)、そのピークの m/z は 305.0599 であることが分かった。この m/z を組成分析したところ、用いた装置 (Q-Exactive, Thermo Fisher Scientific) の質量精度 (± 3 ppm) に入る組成は $C_{12}H_{18}O_5PS$ (理論値 305.0607) のみであった (誤差 2.6 ppm)。従って、このピークとして検出された物質の分子式は $C_{12}H_{17}O_5PS$ であると考えられ、これはフェントエートのオキソン体の分子式と一致した。しかしながら、フェントエートのオキソン体は市販されていないため、このピークがオキソン体由来であることを標準品を用いて確定することはできなかった。現在、フェントエートオキソン体の合成を依頼しており、標準品入手後に、このピークがオキソン体由来であることを確認するとともに、塩素処理試料が誘発した ChE 活性阻害性への寄与の評価を行う予定である。

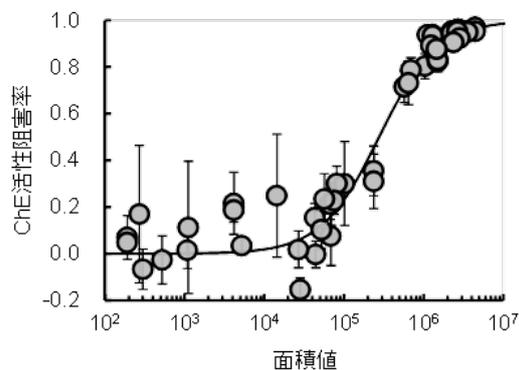


図7 フェントエートオキソン体と推察された物質の LC クロマトグラム上の面積値と毒性 (代謝なし) の関係

フェントエートオキソン体であると推察さ

れた物質は、塩素処理に伴い生成され、その後減少した。また、LC/MS のクロマトグラム上でのこのピークの面積値に対し、その試料が誘発する ChE 活性阻害性をプロットしたところ、ピーク面積と毒性の間に用量依存関係が観察された (図 7)。これらのことは、この物質が ChE 活性阻害性を誘発するとする仮説を強く支持し得た。

7) 機械学習による農薬の検出可能性の推定と影響要因の解析

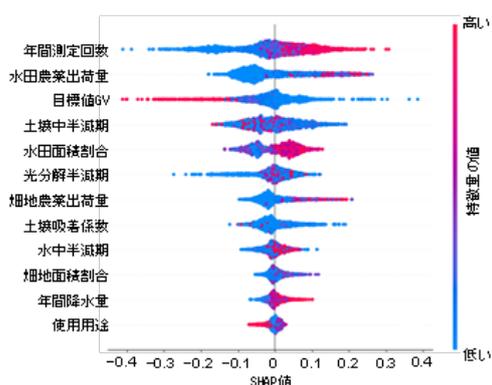


図 8 各特微量の全レコードにおける SHAP 値の分布

農薬の検出可能性について、機械学習モデルと既存の推定手法 (検出可能性指標) との精度比較を行ったところ、機械学習モデルを用いて農薬の検出可能性を高い精度で評価できることがわかった。このとき、最も優れたモデルは LightGBM 分類モデルであり、農薬の検出有無の予測精度は、再現率 0.81、適合度 0.36、F 値 0.50、PR-AUC 0.64 であった。モデルに用いた特微量のうち、年間測定回数、水田農薬出荷量、GV が推定結果を説明するための重要な因子であった (図 8)。年間測定回数、水田農薬出荷量は農薬の検出可能性と正の関係がみられ、GV は負の関係が認められた。水田農薬出荷量には閾値の存在が示唆され、それ以上 (約 1 ton) になると農薬の検出可能性が高くなることが示された。一方、土壌中半減期が約 10 日以下であれば、農薬の検出可能性は低下することがわかった。さらに、偽陰性 (実際に検出されたが不検出と予測) と判定された農薬の中には、モデルの特微量が不十分であったことが要因であったと思われるものがあり、モデルに改良の余地が

あることが示唆された。

E. 結論

1) 令和 3 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 23.8 万 t で昨年とほぼ同じであった。登録農薬原体数は令和 4 年 2 月現在 593 種類であった。登録農薬製剤数は令和 3 年 9 月現在、殺虫剤が 1047、殺菌剤が 892、殺虫殺菌剤が 408、除草剤が 1633、それ以外が 327 で、合計は 4307 であった。

2) 令和 4 年度の研究班による農薬類の実態調査の結果、原水では 95 種、浄水では 26 種の農薬類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 58 種、浄水では 18 種が検出された。検出指標値の最大値は、原水が 0.98、浄水が 0.04 であった。最大検出濃度は、原水では 6 農薬類が 1 $\mu\text{g/L}$ を超過しており、浄水では 8 農薬類が 0.1 $\mu\text{g/L}$ を超過していた。

3) 本年度の実態調査では特に高い検出濃度、個別農薬評価値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、本年度から対象農薬リスト掲載農薬に変更されたイプフェンカルバゾンや未分類のメタゾスルフロンは、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引き続き注視する必要があると考えられた。

4) 有機フッ素化合物の検出状況を把握すると共に、浄水場の単一 GAC 池において GAC 入れ替え直後からの PFCA 破過曲線を調査したところ、その鎖長が短いほど破過速度が大きかった。PFCA の破過は水温が高いほど促進され、2 種の短鎖 PFCA (PFBA と PFPeA) は高水温時に短期間 (5000~7500 BV) で完全に破過し脱着傾向に至った。しかし、より鎖長の長い PFCA では 4 か月の GAC 運転期間に破過が進まず、水温の影響も小さかった。これらのことから、PFCA の破過におよぼす水温の影響は、破過が数十%に至ってから顕著に表れるものと考えられた。

5) 塩素処理に伴うジメトエートの ChE 活性阻害性の変動を、代謝を考慮した系と、考慮しない系で調べたところ、代謝の有無にかか

ならず、塩素処理試料は ChE 活性阻害性を誘発しなかった。従って、ChE 活性阻害性の観点からは、ジメトエートオキソン体を含むジメトエートの塩素処理生成物を測定対象とする必要はないと提言され、現行の「親農薬のみ」を測定対象とするジメトエートに関する枠組みは妥当であると判断された。一方、塩素処理に伴うフェントエートの ChE 活性阻害性の変動を、代謝を考慮しない系で調べたところ、塩素処理試料が ChE 活性阻害性を誘発することが分かり、誘発する毒性にはフェントエートオキソン体が寄与している可能性が示唆された。今後、フェントエートオキソン体標準品を用いた追加試験を行い、詳細を調べる必要があると考えられた。

6) 表流水中の農薬の検出可能性を推定する機械学習モデルを開発し、その有効性を既存の推定手法（検出可能性指標）との精度比較により評価するとともに、検出可能性に影響を与える要因を SHAP により解析した。その結果、機械学習モデルを用いて農薬の検出可能性を高い精度で評価できることがわかった。また、説明変数のうち、測定頻度、水田農薬出荷量、目標値（定量下限値）の順で検出可能性に与える影響が大きいことが示唆された。

F. 参考文献

- Duirk, S. E., Desetto, L. M. and Davis, G. M. (2009) Transformation of organophosphorus pesticides in the presence of aqueous chlorine: kinetics, pathways, and structure-Activity Relationships. *Environmental Science & Technology*, 43, 2335–2340.
- Kamel, A., Byrne, C., Vigo, C., Ferrario, J., Stafford, C., Verdin, G., Siegelman, F., Knizner, S. and Hetrick, J. (2009) Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water. *Water Research*, 43, 522–534.
- Li, W., Wu, R., Duan, J., Saint, C. P. and van Leeuwen, J. (2016) Impact of prechlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts. *Water research*, 105, 1–10.

Matsushita, T., Morimoto, A., Kuriyama, T., Matsumoto, E., Matsui, Y., Shirasaki, N., Kondo, T., Takashi, H. and Kameya, T. (2018) Removals of pesticides and pesticide transformation products during drinking water treatment processes and their impact on mutagen formation potential after chlorination. *Water Research*, 138, 67–76.

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 2022. 2022.

独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC). 登録・失効農薬情報. <https://www.acis.famic.go.jp/toroku/>
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

Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T. and Shirasaki, N. (2023) Screening priority pesticides for drinking water quality regulation and monitoring by machine learning: Analysis of factors affecting detectability. *Journal of Environmental Management*, 326 (Part A), 116738.

2. 学会発表

Matsushita, T., Takeuchi, T., Kikkawa, Y., Matsui, Y. and Shirasaki, N. (2022) Development of metabolism-coupled cell-independent anti-acetylcholinesterase assay for evaluating

change in toxicity of organophosphorus insecticides during chlorination. IWA World Water Congress, Copenhagen.

中沢禎文, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理 (2023) 水源河川における有機フッ素化合物汚染とその発生源調査. 第 57 回日本水環境学会年会講演集, 169.

安藤大将, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2022) コリンエステラーゼ活性阻害試験とカラム分画の組み合わせによる農薬フェントエートの毒性を誘発する塩素処理生成物の推定. 第 29 回衛生工学シンポジウム.

松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2022) 水道にお

ける有機リン系農薬由来の消毒副生成物の管理. 第 25 回日本水環境学会シンポジウム.

小坂浩司, 吉田伸江, 中沢禎文, 浅見真理, 松井佳彦, 秋葉道宏 (2022) 浄水場での PFAS の粒状活性炭, 粉末活性炭による除去特性. 京都大学環境衛生工学研究会第 44 回シンポジウム, 環境衛生工学研究, 36 (3), 18-20.

H. 知的所有権の取得状況

なし