

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～5年度 総合研究報告書

－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
	岡崎 悠佳	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
	山田 恵子	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	
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	
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	
尾濱 明子	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	
兼城 貴司	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、4農薬年度の農薬製剤出荷量は約23.8万、約22.2万 t とほぼ同じであった。令和4農薬年度の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤が6.7万t、殺菌剤が3.8万t、殺虫殺菌剤が1.6万t、除草剤が9.1万tであった。登録農薬製剤数は令和4年9月で、殺虫剤が1033、殺菌剤が866、殺虫殺菌剤が352、除草剤が1609、それ以外が317で、合計は4177であった。農薬類の実態調査の結果、令和4年度は、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、令和5年度は原水では68種、浄水では35種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、いずれの年度も原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。個別農薬評価値は、原水では令和4、5年度ともにテフリルトリオンが最も高く、浄水ではそれぞれブロモブチド、クロロピクリンが最も高かった。検出

指標値の最大値は、令和4年度は原水が0.98、浄水が0.04、令和5年度は、原水では0.96、浄水では0.10であった。分科会に参加の事業者による有機フッ素化合物の調査では、浄水からPFOSとPFOAの合計値が暫定目標値の50%を超過する場合もあったが、他の浄水場の浄水と混合されて配水され、給水栓水濃度は低い値になっていた。多種の有機フッ素化合物を調査した事業者では、炭素数が少ないものが検出される傾向、炭素数の少ないものが浄水処理工程で除去されにくい傾向が認められた。水源調査では、いくつかの事業者でPFOA、PFOSあるいは合計値が50 ng/L超で検出される場合があったが、原水の取水への寄与が小さかったり、取水の抑制等で運用が行われていた。有機フッ素化合物のうち、PFCAについて単一GAC池で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。A浄水場の水源河川を調査し、PFBSの発生源は河川L、河川BとCの上流、河川Dの合計4地点に存在することが推定された。このうち、河川L、河川Dの発生源はそれぞれ廃棄物集積地点、廃棄物埋立地の可能性が考えられた。ジメトエートは、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、フェントエートは、塩素処理でフェントエートオキシソンに変換され、その変換率は60~80%と高かった。また、塩素共存下でもフェントエートオキシソンは安定して存在した。さらに、フェントエート塩素処理試料が誘発したChE活性阻害性は、フェントエートオキシソンのみで説明できた。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、同モデルにより各地域で測定を推奨する農薬類として地域別リストを作成し、各地域の測定推奨農薬として0~75農薬を選定した。2023年度時点の対象農薬類に対して格上げ対象が6農薬、格下げ対象が8農薬となり、その結果、対象農薬類を115から113農薬に更新することを提案した。第1格上げ基準のフェンキノトリオンは出荷量の増加が顕著な水田用除草剤で、10地域中6地域で優先度が高い測定推奨農薬と判定された。

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。さらに、各地域で測定を推奨する農薬類として地域別リスト作成するとともに、対象農薬類への格上げ、対象農薬類からの格下げが推奨される農薬類について、優先順位を付けて更新リストを作成した。

B. 研究方法

1) 農薬の出荷量に関する調査

農薬要覧2022、2023((一社)日本植物防疫協会、2022、2023)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
分科会参加事業者を含む全国12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

研究班参加事業体において、浄水場や水源での農薬類、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2022年度は13ヶ所、2024年度は14ヶ所を選定した。また、神奈川県内の県認可水道事業における農薬類の実態調査を行った。

5) 有機フッ素化合物の除去性と水源調査

(1) 粒状活性炭処理による除去性評価

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。

(2) 水源における発生源調査

2022年6、9、12月、2023年2、6月にA浄水場の水源河川で試料水を採取した(図1)。2022年6月は河川A、C、D、E、G、H、I、Kと水路の合流部、排水機場の前後など22地点で採取した。2022年9月は河川A、C、D、E、F、I、Jの17地点、2022年12月は河川A、Bの5地点で採取した。2023年2月は河川A、Lの5地点、2023年6月は河川A、Lの7地点で採取した。測点番号は各河川の上流から下流へ向けて割り振った。

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(PFTrDA)、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。

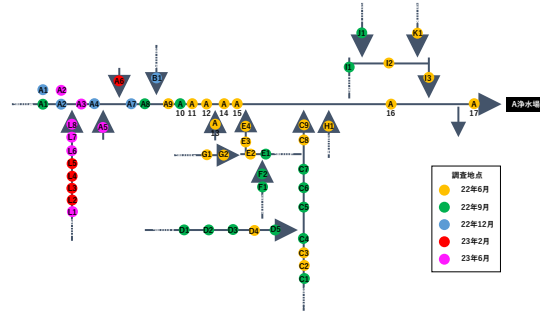


図1 A浄水場と河川A~Lの位置関係(矢印は河川を数字は測点番号を表す、測点A1とA2は2回ずつ調査)

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)にフェントエート標準品を15 μM程度、あるいはジスルホトン標準品を80 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、4~7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。これらのサンプルの毒性を後述の試験法により評価するとともに、農薬濃度をLC/MSにて測定した。

(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)を用い、試料の毒性を評価した。

7) 機械学習による農薬の検出可能性の推定、

測定を推奨する農薬類の選定、および対象農薬リスト掲載農薬類の更新に関する検討

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。機械学習モデルには3手法（Random Forest、XGBoost および LightGBM）を用いた。検出可能性に影響を与える要因を SHAP（SHapley Additive exPlanations）で解析した。

構築した機械学習モデルを用いて、農薬類の地域別（全国を10地域に分割）の検出可能性を推定し、各地域で検出の可能性が高い農薬類を、測定を推奨する農薬類として、地域別のリストを作成した。検出・不検出のデータは、水道統計（（公社）日本水道協会、2011～2020）および厚生労働科学研究化学物質・農薬分科会の実態調査データ（以下、分科会データ）から取得した

また、対象農薬類への格上げ、対象農薬類からの格下げが推奨される農薬類について、優先順位を付けて更新リストを作成した。このとき、格上げの検討対象は、要検討農薬類、その他農薬類および追加農薬類の280農薬とし、格下げ対象は2023年度時点の対象農薬類の115農薬とした。対象農薬類の設定にあたっては、モデルによる検出可能性の評価のみでなく、検出実績や目標値の設定有無、検査方法の有無など、その他の要因も考慮する必要があるが、本検討ではモデルの評価によって推奨される格上げ・格下げの提案を行うことに焦点をあてた。

格上げは、2019～2021年度の3年間において、いずれかの地域でモデルによる検出可能性が高い農薬類とし、格下げは2019～2021年度の3年間を通じてすべての地域でモデルによる検出可能性が低く、かつ、過去4年間（2019～2022年度）の検出値が目標値の1%を上回っていない農薬類とした。格上げ基準では、検出と予測した農薬が実際に検出されることを重視し適合率が100%および80%となる基準をそれぞれ第1格上げ基準、第2格上げ

基準とした。一方、格下げ基準では、不検出農薬に着目し、再現率が100%および90%となる基準をそれぞれ第1格下げ基準、第2格下げ基準とした。

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

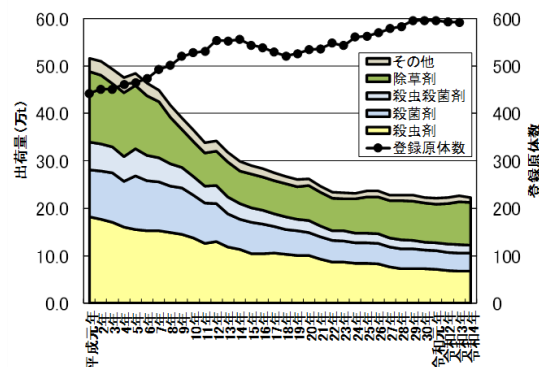


図2 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

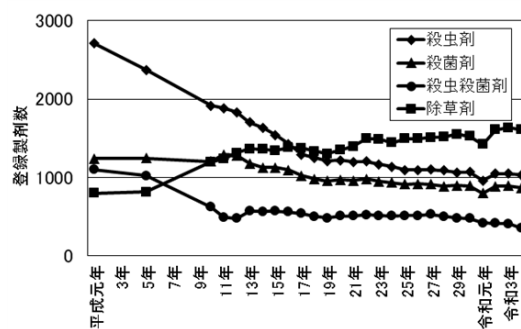


図3 用途別登録農薬製剤数の推移

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。令和3、4農薬年度の農薬製剤出荷量は約23.8万、約22.2万tとほぼ同じであった。令和4農薬年度の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤が6.7万t、殺菌剤が3.8万t、殺虫殺菌剤が1.6万t、除草剤が9.1万tであった。

令和4年2月と令和5年2月の登録農薬原体数は593、592種類であった。図3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4年9月で、殺虫剤が1033、殺菌剤が866、

殺虫殺菌剤が 352、除草剤が 1609、それ以外が 317 で、合計は 4177 であった。個別の農薬原体の出荷量のうち、水道水源において監視対象となっていない農薬類の出荷量を見たところ、イソチアニル、フェンキノトリオン、トルプロカルブ、ペンフルフェンの増加が顕著であった。

2) 全国水道事業体の農薬類調査結果のまとめ
表 1、2 に、それぞれ令和 4、5 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。

令和 4 年度の場合、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。令和 5 年度の場合、原水では 68 種、浄水では 35 種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、いずれの年度も原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。対象農薬類の検出状況は、原水では令和 4、5 年度でそれぞれ 95 種と 68 種、浄水ではそれぞれ 26 種と 35 種が検出された。

検出濃度について見ると、いずれの年度も原水ではプロモブチドが最も高い濃度で検出され、浄水では令和 4、5 年度でそれぞれベンタゾン、ブタクロールが最も高い濃度で検出された。

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	118	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

表 2 令和 5 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	72	68	35
用途			
除草剤	38	42	18
殺虫剤	14	11	8
殺菌剤	14	12	6
分解物	3	3	2
分類			
対象	42	41	21
要検討	3	4	1
その他	10	6	5
除外	5	3	2
検出濃度 (µg/L)	ベンタゾン 9.93	プロモブチド 3.50	ブタクロール 1.20
個別農薬評価値	テフリルトリオン 0.85	テフリルトリオン 0.65	クロロピクリン 0.10
検出指標値	0.79	0.96	0.10

個別農薬評価値については、原水ではいずれの年度もテフリルトリオンが最も高かった。令和 4 年度の場合、ペノミル、モリネートが 0.10 以上の高い値を示した。浄水の場合、令和 4、5 年度でそれぞれプロモブチド、クロロピクリンが最も値が高かった。

検出指標値 (Σ 値) については、原水では令和 4、5 年度でそれぞれ 0.98、0.96 が最大値であった。また、浄水では、令和 4、5 年度でそれぞれ 0.04、0.10 が最大値であった。原水で Σ 値が高いケースの多くはテフリルトリオンの寄与が高かった。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 Σ 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、浄水の Σ 値は原水に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。ただし、フェンキノトリオン、メタゾスルフロ、プロピリスルフロなどの除草剤やクロラントリニリプロール、シアントラニリプロールなどのジアミド系の殺虫剤など新しい農薬の使用が増えている可能性もある。したがって農薬製剤の使用量の変化にも着目しながら、適切に監視対象の農薬を選定し、水道水源における農薬類の農薬の実態を把握する必要があると考える。

5) 水源における有機フッ素化合物汚染と発生源調査

(1) 粒状活性炭処理による除去性評価

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、処理前で検出されたすべてのペルフルオロカルボン酸 (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。

PFCA の 10%および 50%破過時点の処理水量 (それぞれ BV10 および BV50) を算出した (図

4)。BV10 と BV50 はいずれも、PFCA の Log D が大きい場合（鎖長が長い PFCA）に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。

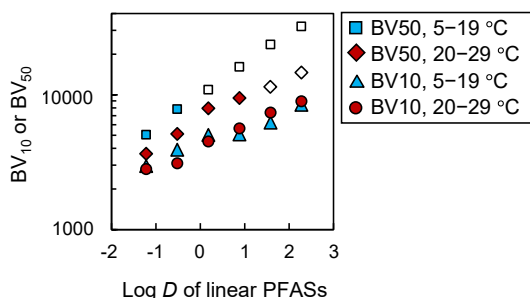


図 4 PFCA の Log D と、PFCA の BV₁₀ または BV₅₀ の関係（測定値は 2022 年 1 月～2022 年 5 月（水温 5～19 °C）と 2022 年 5 月～2022 年 9 月（20～29 °C）の 2 期間に収集、白抜きプロットは外挿値、PFCA の Log D は MarvinSketch 22.11 で算出）

(2) 水源における発生源調査

2022 年 6 月の調査では、PFBS は河川 A、C、D の上流で高濃度で検出された。河川 C が河川 A に合流する地点より下流では PFBS 濃度はやや小さかった。PFBS 負荷量は河川 A の測点 A9 と A11 が大きく、それに比べ河川 C の合流部（C9）の負荷量は 10 分の 1 以下であり、その下流では A14 から A17 に至るまで負荷量に漸増傾向が見られた（図 5）。河川 H の PFBS は比較的 low 濃度（6 ng/L）であった。

9 月に PFBS の高負荷区間の絞り込みを行った。河川 A での負荷量から、高負荷の 2 区間（A1～A8、A9～A10）が存在することが推定された（図 5）。

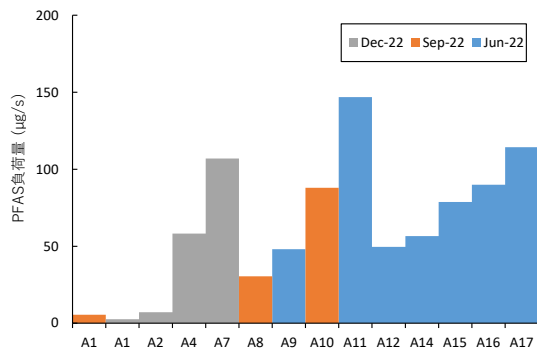


図 5 A 浄水場の水源河川の PFBS 負荷量

河川 C と河川 D では、それぞれ C1 と D2 で高濃度の PFBS（それぞれ 172、9243 ng/L）が検出されたため、上流側に高負荷区間（C1 上流、D1～D2）があることが推定された。D2 周辺には廃棄物埋立地があるため、特定には至ってはいないが発生源の可能性が考えられた。

河川 E、I はそれぞれ PFBS 濃度が最大で 133、123 ng/L であった。現地調査から、河川 E、I の高濃度 PFBS はそれぞれ分岐元である河川 C、A に由来すると推定された。

12 月に河川 A の A8 上流および河川 B について高負荷区間の絞り込みを行った。河川 A では A4 と A7 で負荷量が 58、107 µg/s（それぞれ 1.8、3.4 kg/y）と高かったことから、上流側に高負荷の 2 区間（A2～A4、A4～A7）が存在することが推定された（図 5）。さらなる調査で、負荷量の増加は、河川 L の水（その水が混入した水路等を含む）が、これら 2 区間から河川 A に流入したためとわかった。河川 L の発生源は、付近の廃棄物が集積した地点であると推察された。

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) 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、一部はオキソソ体へと変換された。一方で、原体のオキソソ体への変換率は最大で 10%程度で他の有機リン系農薬より小さかった。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。したが

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。

(2) ジメトエートについて (代謝あり)

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。すなわち、代謝を考慮した場合でも、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。

(3) フェントエートについて (代謝なし)

フェントエートの塩素処理試料の 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。

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。その結果、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 ($p = 0.01$)。

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、フェントエートのオキソン体と推測された。次に、合成したフェントエートオキソン (林純薬) を測定したところ、塩素処理試料中で確認されていたフェントエートオキソンと推定していたピークと、保持時間と MS/MS スペクトルが一致した (図なし)。

一方、フェントエートオキシソンの毒性を ChE 活性阻害試験 (代謝なし) で調べたところ、ChE 活性阻害性を有することが明らかとなった。また、フェントエートオキシソンの ChE 活性阻害性を検討したところ、既に測定対象リストに組み込まれているマラチオン、ダイアジノン、メチダチオンのオキソン体に比べて高かった (表 3)。

表 3 オキソン体の毒性の比較 (代謝なし)

	IC ₅₀ , μM
ピリダフェンチオンオキソン	0.0059
フェントエートオキソン	0.0074
マラチオンオキソン	0.024
ダイアジノンオキソン	0.075
メチダチオンオキソン	0.084
ジメトエートオキソン	14

(2) フェントエートについて (代謝あり)

フェントエートについて、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。

(3) ジスルホトンについて (代謝なし)

ジスルホトンに塩素を添加したところ、0.25 h の接触でジスルホトンはほぼ消失したが、塩素処理試料からはジスルホトンオキソンは検出されなかった (図なし)。すなわち、塩素との反応により、ジスルホトンはオキソン体以外の物質へと変換されることが分かった。次に、ジスルホトンの塩素処理に伴う ChE 活性阻害性 (代謝なし) の変動を調べたところ、塩素添加により 0.5 h までは毒性が大きく増加し、その後、緩やかに減少することが分かった。

塩素処理試料を LC/MS でスキャン分析したところ、いくつかのピークが検出され、塩素との反応により、ジスルホトン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、塩素処理時間 1 h の試料を LC により 1 分ごとに分画し、得られた 30 フラクションをそれぞれ ChE 活性阻害試験 (代謝なし) に供した。その結果、フラクション #12, #13, #16, #17 が毒性を誘発することが分かった。塩素処理初期 (≤ 1 h) では、フラクション #12 と #13 の毒性が支配的であるが、塩素処理時間が長くなるにつれてフラクション #16 と #17 の毒性が支配的になることが分かった。

精密質量分析の結果、フラクション #12 にて観察されたピーク A はジスルホトンオキソン、また、フラクション #13 にて観

察されたピーク B はジスルホトンオキソンスルホキシドの 1 塩素置換体、フラクション#16 と#17 にて観察されたピーク C はジスルホトンオキソンスルホキシドの 2 塩素置換体である可能性が示唆された。

各塩素処理時間におけるフラクション#12 中のジスルホトンオキソンスルホン濃度を測定し (図なし)、その用量反応曲線から、その濃度のジスルホトンオキソンスルホンから誘発される毒性を算出したところ、それぞれのフラクションが誘発した毒性と概ね一致した (有意水準 5% で有意差なし)。

7) 機械学習による農薬の検出可能性の推定、測定を推奨する農薬類の選定、および対象農薬リスト掲載農薬類の更新に関する検討

機械学習モデルと既存の推定手法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 分類モデルであった。モデルに用いた特徴量のうち、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。

作成した機械学習モデルを用いて、測定を推奨する農薬類の選定を行った。このとき、測定したら検出される確度が高いものを推奨する必要があると考え、適合率を用いて地域別に推奨する農薬を選定することとした。目標とする適合率を 80%、60%、50% の 3 段階に定めてランク分けし、検出可能性が高い順にランク A、ランク B およびランク C と称する。

2021 年度の農薬出荷量を用いて推定した地域別の測定推奨農薬の数量を表 4 に示す。各地域の測定推奨農薬数は関東が最大の 75 農薬であり、次いで九州が 71 農薬であった。唯一、沖縄は適合率 50% 以上の範囲に該当する農薬がなく、測定推奨農薬がゼロとなった。2023 年度時点の農薬リストに含まれていない「追加農薬」のうち、フェンキノトリオン (6: 東北、関東、北陸、東海、近畿、九州)、シアナミド (関東)、メソトリオン (関東)、イミシアホス (九州) の 4 農薬が優先度 A と判定された。

表 4 地域別の測定推奨農薬数のまとめ

優先度	北海道	東北	関東	北陸	東海	近畿	中国	四国	九州	沖縄
A 対象	1	9	28	4	3	12	4	1	18	0
対象	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
追加	0	1	3	1	1	1	0	0	2	0
小計	1	10	32	5	4	13	4	1	20	0
B 対象	2	10	18	8	9	13	9	3	23	0
対象	0	1	1	0	0	1	1	0	1	0
その他	0	1	2	0	0	0	0	0	1	0
追加	0	3	8	1	0	6	2	0	5	0
小計	2	15	29	9	9	20	12	3	30	0
C 対象	1	10	7	3	9	17	5	3	13	0
対象	0	1	1	0	0	2	0	0	1	0
その他	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0
追加	1	3	4	1	0	4	3	0	5	0
小計	2	14	14	4	9	25	8	3	21	0
合計	5	39	75	18	22	58	24	7	71	0

格上げの対象として選定された農薬を表 5 に示す。第 1 格上げ基準で選択された農薬は 1 農薬 (フェンキノトリオン) であった。フェンキノトリオンは 2018 年に登録された表流水への流出のおそれが高い水田用除草剤であり、評価値は 2022 年度に対象農薬類に格上げされたイプフェンカルバズンの目標値 2 µg/L と同オーダーの 4 µg/L である。第 2 格上げ基準では 5 農薬が選択された。そのうち 3 農薬は水田用農薬であった。

次に、格下げの対象として選定された農薬を表 6 に示す。第 1 格下げ基準で選択された農薬はゼロであった。第 2 格下げ基準では 8 農薬が選択された。モデルでは評価値や農薬出荷量、分解性が検出可能性の推定に大きな影響を与えることから (Narita et al., 2023)、これらの特徴量の大小によって検出可能性が低いと評価されたものと考えられる。

したがって、2023 年度で 115 農薬がリストアップされていた対象農薬類は 6 つ格上げ、8 つ格下げとなり、その結果、113 農薬となった。第 1 格上げ基準のフェンキノトリオンは出荷量の増加が顕著な水田用除草剤で、10 地域中 6 地域で優先度が高い測定推奨農薬と判定された。

表 5 格上げ対象農薬

選択基準	整理番号	原体名	用途	主な使用先	ADI (mg/kg/day)	評価値 (µg/L)	登録年	備考
第1	追-177	フェンキノトリオン	除草剤	水田	0.0016	4	2018	
第2	要-010	フルスルファミド	殺菌剤	畑地	0.001	2.5	1992	
第2	他-061	ピメトロジン	殺虫剤	水田	0.013	30	1998	
第2	追-060	シアナミド	成長調節剤	水田	0.002	5	2000	ADI:EFSA値
第2	追-148	イミシアホス	殺虫剤	畑地	0.0005	1.3	2010	
第2	追-150	メソトリオン	除草剤	水田	0.003	7.5	2010	

表 6 格下げ対象農薬

種別基準	整理番号	原剤名	用途	主な使用先	ADI (mg/kg/day)	評価値 (μg/L)	登録年	失効年
第2	対-001	1,3-ジクロロプロペン (D-D)	土壌消毒	畑地	0.02	50	1950	未失効
第2	対-006	アッシュラム	殺菌剤	水田	0.36	900	1972	未失効
第2	対-039	クロタロニル (TPN)	殺菌剤	畑地	0.018	50	1965	未失効
第2	対-052	ジメトエート	殺虫剤	畑地	0.002	50	1961	未失効
第2	対-059	チオジカルブ	殺虫剤	畑地	0.03	80	1988	未失効
第2	対-067	トリフルラリン	除草剤	畑地	0.024	60	1966	未失効
第2	対-106	マラチオン (マラソン)	殺虫剤	畑地	0.02	700	1953	未失効
第2	対-109	メタラキシル	殺菌剤	畑地	0.022	200	1984	未失効

E. 結論

1) 令和3、4 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 23.8 万、約 22.2 万 t とほぼ同じであった。令和4 農薬年度の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤が 6.7 万 t、殺菌剤が 3.8 万 t、殺虫殺菌剤が 1.6 万 t、除草剤が 9.1 万 t であった。登録農薬製剤数は令和4 年9 月で、殺虫剤が 1033、殺菌剤が 866、殺虫殺菌剤が 352、除草剤が 1609、それ以外が 317 で、合計は 4177 であった。

2) 農薬類の実態調査の結果、令和4 年度は、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、令和5 年度は原水では 68 種、浄水では 35 種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、いずれの年度も原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。個別農薬評価値は、原水では令和4、5 年度ともにテフリトリオンが最も高く、浄水ではそれぞれプロモブチド、クロロピクリンが最も高かった。Σ 値の最大値は、令和4 年度は原水が 0.98、浄水が 0.04、令和5 年度は、原水では 0.96、浄水では 0.10 であった。

3) 分科会に参加の事業者による有機フッ素化合物の調査では、浄水から PFOS と PFOA の合計値が暫定目標値の 50% を超過する場合もあったが、他の浄水場の浄水と混合されて配水され、給水栓水濃度は低い値になっていた。多種の有機フッ素化合物を調査した事業者では、炭素数が少ないものが検出される傾向、炭素数の少ないものが浄水処理工程で除去されにくい傾向が認められた。水源調査では、いくつかの事業者で PFOA、PFOS あるいは合計値が 50 ng/L 超で検出される場合があったが、原水の取水への寄与が小さかったり、取水の抑制等で運用が行われていた。

4) 有機フッ素化合物のうち、PFCA について単一 GAC 池で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。

5) A 浄水場の水源河川を調査し、PFBS の発生源は河川 L、河川 B と C の上流、河川 D の合計 4 地点に存在することが推定された。このうち、河川 L、河川 D の発生源はそれぞれ廃棄物集積地点、廃棄物埋立地の可能性が考えられた。

6) ジメトエートは、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、フェントエートは、塩素処理でフェントエートオキソンに変換され、その変換率は 60~80% と高かった。また、塩素共存下でもフェントエートオキソンは安定して存在した。さらに、フェントエート塩素処理試料が誘発した ChE 活性阻害性は、フェントエートオキシソンのみで説明できた。

7) 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、同モデルにより各地域で測定を推奨する農薬類として地域別リストを作成し、各地域の測定推奨農薬として 0~75 農薬を選定した。2023 年度時点の対象農薬類に対して格上げ対象が 6 農薬、格下げ対象が 8 農薬となり、その結果、対象農薬類を 115 から 113 農薬に更新することを提案した。第 1 格上げ基準のフェンキノトリオンは出荷量の増加が顕著な水田用除草剤で、10 地域中 6 地域で優先度が高い測定推奨農薬と判定された。

F. 参考文献

- Matsushita, T., Fujita, Y., Omori, K., Huang, Y., Matsui, Y., 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*, 261, 127743, 2020.
- Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y., 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*, 34, 2070–2078, 2021.

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

(一社) 日本植物防疫協会. 農薬要覧 2022～2023. 2022～2023.

(公社) 日本水道協会. 水道統計 (水質編) 平成 21～令和 2 年度. 東京, 2011～2022.

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. 農業資材審議会農薬分科会審議資料.

<https://www.maff.go.jp/j/council/sizai/index.html>

G. 研究発表

1. 論文発表

Nakazawa, Y., Kosaka, K., Yoshida, N., Asami, M., Matsui, Y. Maximum desorption of perfluoroalkyl substances adsorbed on granular activated carbon used in full-scale drinking water treatment plants. *Water Research*, 254, 121396, 2024.

Nakazawa, Y., Kosaka, K., Yoshida, N., Asami, M., Matsui, Y. Long-term removal of perfluoroalkyl substances via activated carbon process for general advanced treatment purposes. *Water Research*, 2023, 245, 120559.

Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N. 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, 2023.

2. 解説・総説

小坂浩司. 水道における化学物質に関する最近の話題. *保健医療科学*, 72 (3), 203–211, 2023.

3. 学会発表

Ando, D., Matsushita, T., Matsui Y., Shirasaki, N. Evaluating toxicity of phenthoate during chlorination and identifying toxic transformation products generated by reaction with free chlorine. 9th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition 2023, 2023.

Nakazawa, Y., Kosaka, K., Asami, M., Matsui, Y. Desorption of perfluoroalkyl substances from granular activated carbon used at a full-scale drinking water treatment plant. 12th Congress of the Asia Pacific Initiative on Reproduction (ASPIRE 2023), 2023.

Matsushita, T., Takeuchi, T., Kikkawa, Y., Matsui, Y., Shirasaki, N. Development of metabolism-coupled cell-independent anti-acetylcholinesterase assay for evaluating change in toxicity of organophosphorus insecticides during chlorination. IWA World Water Congress, Copenhagen, 2022.

安藤大将, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. 毒性を誘発する農薬ジスルホトンの塩素処理生成物: LC を用いた分画と精密質量分析による推定. 第 58 回日本水環境学会年会, 2024.

平田蒼太郎, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆.

カーバメイト系農薬メソミルの塩素処理に伴う毒性の変動に寄与する分解生成物の推定. 第 58 回日本水環境学会年会, 2024. 中沢禎文, 小坂浩司, 浅見真理, 松井佳彦.

- 有機フッ素化合物の粒状活性炭からの脱着速度と水質の影響. 第 58 回日本水環境学会年会講演集, 128, 2024.
- 平田蒼太郎, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆.
塩素処理に伴うカーバメイト系農薬メソミルのコリンエステラーゼ活性阻害性の変動. 第 30 回衛生工学シンポジウム, 2023.
- 中沢禎文, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理.
ペルフルオロオクタン酸とペルフルオロオクタンスルホン酸の分岐鎖の分別定量による水道水源の調査. 第 60 回環境工学研究フォーラム講演集, 2023.
- 中沢禎文, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理.
粒状活性炭処理における有機フッ素化合物の破過におよぼす水質の影響. 令和 5 年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 336-337, 2023.
- 中沢禎文, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理.
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, 2023.
- 安藤大将, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆.
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, 2022.
- 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. 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, 2022.
- 小坂浩司, 吉田伸江, 中沢禎文, 浅見真理, 松井佳彦, 秋葉道宏. 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, 2022.

H. 知的所有権の取得状況

なし

