



Title	表流水における農薬の検出可能性の推定
Author(s)	成田, 健太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15234号
Issue Date	2022-12-26
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15234
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87760
Type	doctoral thesis
File Information	Kentaro_Narita.pdf



博士論文

表流水における農薬の検出可能性の推定

Estimating the Detectability of Pesticides in Surface Water

2022 年 12 月

北海道大学大学院工学院 環境創生工学専攻

成田 健太郎

Kentaro NARITA

【目 次】

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 農薬の役割と使用状況	1
1.1.2 表流水における農薬の検出状況	3
1.1.3 水道水質における農薬規制の状況	4
1.1.4 検出可能性が高い農薬を選定することの必要性	7
1.2 農薬選定に関する既往研究と本研究の位置付け	9
1.2.1 本節の目的	9
1.2.2 モニタリングデータに基づくリスク評価	9
1.2.3 環境動態モデルによる農薬濃度の予測	10
1.2.4 リスクスコア法によるリスク評価	10
1.2.5 本研究の位置付け	11
1.3 本研究の目的	13
1.4 本論文の構成	13
本章の参考文献	15
第 2 章 検出可能性指標の提案と対象農薬リストの改定への適用	21
2.1 はじめに	21
2.2 データおよび方法	22
2.2.1 検出可能性指標	22
2.2.2 検討対象農薬	27
2.2.3 指標値算出のためのデータ	28
2.3 結果および考察	29
2.3.1 検出可能性指標の選定	29
2.3.2 対象農薬リストに追加する農薬の選択	31
2.3.3 対象農薬リストから除外する農薬の選択	33
2.4 まとめ	35
本章の参考文献	36
第 3 章 検出可能性指標の妥当性の追跡検証と改良	38
3.1 はじめに	38
3.2 データおよび方法	39
3.2.1 農薬の測定データと測定方法	39
3.2.2 検出可能性指標	42
3.2.3 指標値算出のためのデータ	42
3.2.4 データの分析方法	43

3.3	結果および考察.....	44
3.3.1	検出可能性指標により選択された農薬の検出状況.....	44
3.3.2	不検出であった農薬の要因分析.....	46
3.3.3	検出可能性指標の改良.....	48
3.3.4	地域版対象農薬リストの作成.....	53
3.4	まとめ	62
	本章の参考文献	63
第 4 章	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	66
4.1	はじめに	66
4.2	データおよび方法.....	68
4.2.1	研究手順の概要.....	68
4.2.2	農薬の検出データ.....	69
4.2.3	特徴量に用いたデータ.....	69
4.3	機械学習を用いた推定モデル.....	72
4.3.1	機械学習モデル.....	72
4.3.2	モデルの構築方法.....	76
4.3.3	評価指標.....	76
4.3.4	SHAP による特徴量の要因解析	78
4.3.5	検出可能性指標との比較.....	79
4.4	結果および考察.....	80
4.4.1	機械学習モデルの評価.....	80
4.4.2	LGBc における特徴量の重要度	83
4.4.3	特徴量の寄与度の分析.....	84
4.4.4	特徴量が推定結果に及ぼす影響の要因解析.....	87
4.5	まとめ	92
	本章の参考文献	93
第 5 章	結論	97
5.1	本研究で得られた知見.....	97
5.2	本研究の課題と今後の展望.....	99
	本研究に関連する学術論文	100
	謝 辞	101

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 農薬の役割と使用状況

農薬は農作物の病害虫に対する防除や成長促進などを目的に使用され、農産物の安定的な生産に重要な役割を果たしており、現代農業に不可欠なものである[1]。農薬の登録は各国の農薬登録機関によって行われており、日本で使用される農薬は、農薬の品質保持と向上、さらには残留性の高い農薬による農作物、水および土壌などの汚染の防止の観点から、農薬取締法によって登録が義務付けられている。日本では 2022 年 4 月時点で約 600 種類の農薬の有効成分（以下、注釈のない限り農薬とは有効成分をいう）が登録されている[2]。

Fig. 1-1 には、1990 年から 2020 年までの期間における世界の農薬の年間使用量を示した[3]。農薬の年間使用量は過去 30 年間に於いて 1.5 倍程度に増加しており、直近 10 年間はほぼ横ばいであるものの、年間で約 260 万トンが使用されている。Fig. 1-2 には、1963 年から 2016 年までの日本における農薬の出荷量の推移を示した[4]。農薬の出荷量は、1986 年まで継続的に増加し、最大 7 万トンに達している。1986 年以降の 20 年間は殺虫剤の出荷量が大きく減少したことにより、農薬の出荷量自体が 7 万トンから 4 万トン程度まで減少している。一方、殺菌剤や除草剤の出荷量は 1980 年代から大きな増減がみられず、全体の出荷量も 2010 年から 2016 年の間ではほぼ横ばいで推移している。また、日本は温暖湿潤な気候であるがゆえに、病害虫が発生しやすく農作物が被害を受けやすい環境にあるため[5]、欧米諸国やアジアの主要国に比べて農地の単位面積当たりの農薬使用量が多い (Fig. 1-3) [3]。

このように、農薬の使用量は世界や日本国内において安定しているが、その一方で農薬の種類は増え続けている[6]。さらに将来における世界的な人口増加による食料需要の増加が見込まれている中で[7]、農薬の役割は一層高まっていくものと考えられる。

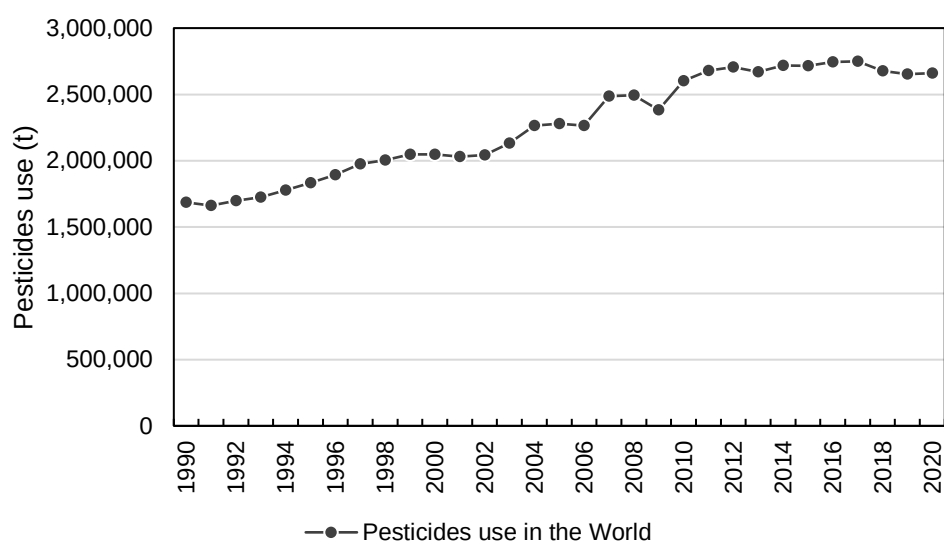


Fig. 1-1 Changes in pesticides (active ingredient) use in the World from year 1990 to 2020[3].

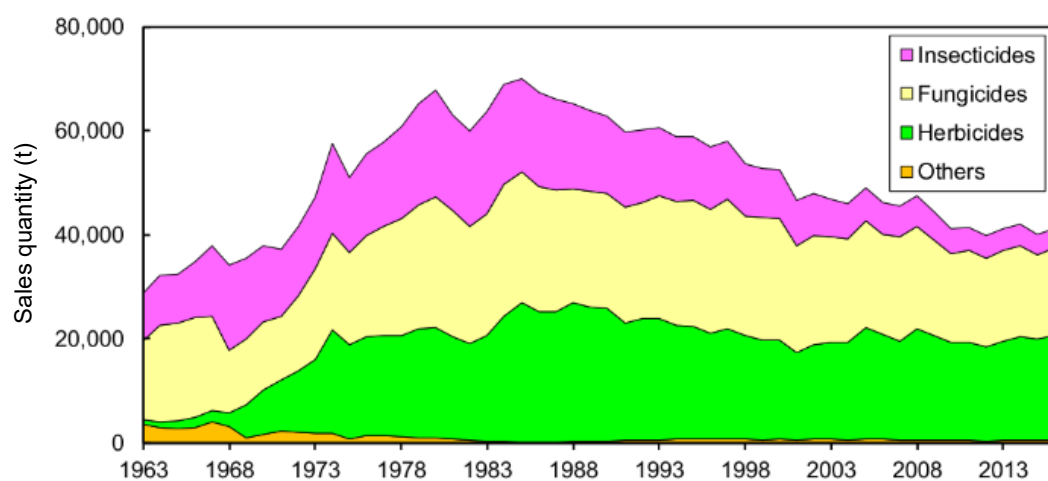


Fig. 1-2 Changes in pesticide (active ingredient) sales quantities in Japan during 1963-2016.

[Based on Kamata et al., 2020] [4].

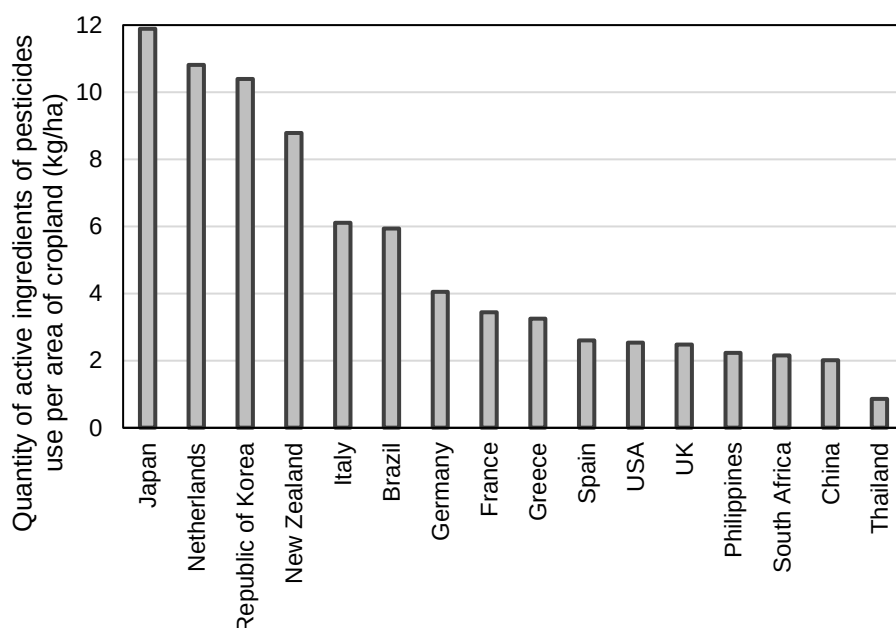


Fig. 1-3 Quantity of pesticide (active ingredient) use per area of cropland in 2020[3].

1.1.2 表流水における農薬の検出状況

農地からの農薬の流出とそれに伴う環境汚染は、ヒトの健康と生態系の両面で悪影響をおよぼす可能性がある[8]。特に農薬が不適切に使用された場合は、人為的かつ意図的に環境中に放出された有害な化学物質となる[9–11]。

農薬は自然環境系に隣接した水田や畑地などの農地に使用されることが多く、河川や湖沼などをはじめとする表流水などの水系に流入することがある[12–15]。農地に散布された農薬は、大気中への蒸発や太陽光による光分解などで減少するが、その多くが土壌中や田面水などの水中に移行する。土壌中では微生物の作用などによって分解が生じ、一部は土壌粒子に吸着される。水中においては、加水分解性が大きい農薬の分解が生じる。農地におけるこれらの作用を経て、農薬は排水や降雨に伴う流出、散布時の飛散などによって水系に流入する[16]。その結果、表流水では多様な農薬が検出されている[17–20]。日本を含むアジア地域ではイネの水稻栽培が盛んであるが、水田は灌漑のための用排水路に接続されており、水田に施用された農薬は容易に水系へ流出する。そのため、流域内に水田を有する河川では多くの農薬の検出事例が報告されている[4, 18, 19, 21–23]。

農薬は用途（殺虫、殺菌、除草、植物成長調整など）や有効成分が選択する防除対象によって、使用時期や使用量、使用回数が異なる[24]。そのため、表流水で検出される農薬は流域や測定地点によって検出される農薬の種類や濃度が変化し、時間的変動の特徴も様々である[25, 26]。農薬の表流水への流出には、農作業や農薬散布作業、水田における水管理などの人為的活動も影響するため[27]、表流水中における農薬の存在状況や濃度の把握をより一層、困難なものとしている。河川やダム、湖沼などの表流水は水道の水源として利用される

ため、農薬による水道水由来のヒトへの健康影響を考えるうえでは、表流水における農薬の汚染状況を把握、監視していくことが重要である。

1.1.3 水道水質における農薬規制の状況

水道における農薬の規制は、各国政府機関や非政府組織における水道水質のガイドラインや水質基準が国や地域ごとに個別に設定されている。本項では世界の主な機関が定める水道水質における農薬の規制状況を示すとともに、日本の水道水質における農薬の位置付けおよび基準の考え方を述べる。

1) 世界保健機関

WHO（世界保健機関）では、飲料水水質ガイドライン（The Guidelines for drinking-water quality: GDWQ）第 4 版において農薬のガイドライン値が定められている[28]。農業に使用され、飲料水において健康上重要な農薬として 32 種類、公衆衛生上の目的で以前に水に使用され、かつ飲料水において健康上重要な農薬として 1 種類の計 33 種類の農薬のガイドライン値が示されている（Table 1-1）。水道水中に存在するおそれがない、または存在しても健康影響となる濃度よりずっと低いことを理由として、ガイドライン値が設定されていない 39 種類の農薬も掲載されているが[28]、この中には日本において測定対象となっている農薬もある。

2) アメリカ環境保護庁

USEPA（アメリカ環境保護庁）では、公共水道に適用される法的強制力のある第一種飲料水規則（The National Primary Drinking Water Regulations: NPDWR）において 21 種類の農薬をリストアップしている（Table 1-2）[29]。USEPA は未規制汚染物質モニタリングプログラムにおいて、飲料水中に存在すると疑われるが健康に基づく基準が設定されていない汚染物質のデータを収集しており、第一種飲料水規則に記載されている化学汚染物質についても定期的に見直しが行われるようなスキームが定められている[30]。

3) 欧州連合

EU（欧州連合）の飲料水指令（Water Framework Directive: WFD）では農薬の水道水中の許容濃度を個別農薬で $0.1\mu\text{g/L}$ 、合計で $0.5\mu\text{g/L}$ として規制している[31]。しかし、対象となる農薬は飲料水指令で明示されておらず、水道事業者は水源にどの農薬が存在する可能性が高いかを判断して測定する農薬を選択しなければならない。

Table 1-1 Guideline values for pesticides in GDWQ [28].

Pesticides used in agriculture	Guideline value (mg/L)	Remarks
1 Alachlor	0.02	
2 Aldicarb	0.01	Applies to aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone
3 Aldrin and dieldrin	0.00003	For combined aldrin plus dieldrin
4 Atrazine and its chloro-striazine metabolites	0.1	
5 Carbofuran	0.07	
6 Chlordane	0.0002	
7 Chlorotoluron	0.03	
8 Chlorpyrifos	0.03	
9 Cyanazine	0.0006	
10 2,4-D	0.03	Applies to free acid
11 2,4-DB	0.09	
12 1,2-Dibromo-3-chloropropane	0.001	
13 1,2-Dibromoethane	0.0004 (P)	provisional guideline value because of uncertainties in the health database
14 1,2-Dichloropropane	0.04 (P)	provisional guideline value because of uncertainties in the health database
15 1,3-Dichloropropene	0.02	
16 Dichlorprop	0.1	
17 Dimethoate	0.006	
18 Endrin	0.0006	
19 Fenoprop	0.009	
20 Hydroxyatrazine	0.2	Atrazine metabolite
21 Isoproturon	0.009	
22 Lindane	0.002	
23 MCPA	0.002	
24 Mecoprop	0.01	
25 Methoxychlor	0.02	
26 Metolachlor	0.01	
27 Molinate	0.006	
28 Pendimethalin	0.02	
29 Simazine	0.002	
30 2,4,5-T	0.009	
31 Terbutylazine	0.007	
32 Trifluralin	0.02	
Pesticides previously used for public health purposes	Guideline value (mg/L)	Remarks
1 DDT and metabolites	0.001	

P, provisional guideline value because of uncertainties in the health database

Table 1-2 Standard values for pesticides in NPDWR [29].

Contaminant	MCL ^{a)} (mg/L)	Potential Health Effects from Long-Term Exposure Above the MCL (unless specified as short-term)	Sources of Contaminant in Drinking Water
Alachlor	0.002	Eye, liver, kidney or spleen problems; anemia; increased risk of cancer	Runoff from herbicide used on row crops
Atrazine	0.003	Cardiovascular system or reproductive problems	Runoff from herbicide used on row crops
Carbofuran	0.04	Problems with blood, nervous system, or reproductive system	Leaching of soil fumigant used on rice and alfalfa
Chlordane	0.002	Liver or nervous system problems; increased risk of cancer	Residue of banned termiticide
2,4-D	0.07	Kidney, liver, or adrenal gland problems	Runoff from herbicide used on row crops
Dalapon	0.2	Minor kidney changes	Runoff from herbicide used on rights of way
1,2-Dibromo-3- chloropropane (DBCP)	0.0002	Reproductive difficulties; increased risk of cancer	Runoff/leaching from soil fumigant used on soybeans, cotton, pineapples, and orchards
Dinoseb	0.007	Reproductive difficulties	Runoff from herbicide used on soybeans and vegetables
Diquat	0.02	Cataracts	Runoff from herbicide use
Endothall	0.1	Stomach and intestinal problems	Runoff from herbicide use
Endrin	0.002	Liver problems	Residue of banned insecticide
Glyphosate	0.7	Kidney problems; reproductive difficulties	Runoff from herbicide use
Heptachlor	0.0004	Liver damage; increased risk of cancer	Residue of banned termiticide
Heptachlor epoxide	0.0002	Liver damage; increased risk of cancer	Breakdown of heptachlor
Lindane	0.0002	Liver or kidney problems	Runoff/leaching from insecticide used on cattle, lumber, gardens
Methoxychlor	0.04	Reproductive difficulties	Runoff/leaching from insecticide used on fruits, vegetables, alfalfa, livestock
Oxamyl (Vydate)	0.2	Slight nervous system effects	Runoff/leaching from insecticide used on apples, potatoes, and tomatoes
Picloram	0.5	Liver problems	Herbicide runoff
Simazine	0.004	Problems with blood	Herbicide runoff
Toxaphene	0.003	Kidney, liver, or thyroid problems; increased risk of cancer	Runoff/leaching from insecticide used on cotton and cattle
2,4,5-TP (Silvex)	0.05	Liver problems	Residue of banned herbicide

a) MCL: Maximum Contaminant Level - The highest level of a contaminant that is allowed in drinking water.
MCLs are enforceable standards.

4) 日本

日本では、水道法第4条で規定される「水質基準に関する省令」に基づき水道の水質基準が定められているが、2003年度以降、農薬は水質基準項目に含まれていない[32]。農薬は2003年度の水質基準の改正において「農薬類」として水質管理目標設定項目に区分され、監視優先度が高い第1候補群（以下、旧対象農薬リスト）に101種類（2008年度に102種類に変更）、第2候補群に27種類（2008年度に26種類に変更）、第3候補群に78種類の計206種類が設定された[33]。2013年度には農薬類の分類見直しや新規農薬の追加が行われた

(対象農薬リスト掲載農薬類：120 種類，要検討農薬類：16 種類，その他農薬類：84 種類，除外農薬類：14 種類の計 234 種類) [34]。2022 年度時点では 206 種類の農薬が選定されており，このうち 115 種類が対象農薬リスト掲載農薬類（以下，対象農薬リスト）として優先的に測定すべき農薬に設定されている[32]。

水質管理目標設定項目は「水道水中での検出の可能性があるなど，水質管理上留意すべき項目」と定義され，基準値の代わりに目標値が定められている。水質管理目標設定項目は測定の義務付けがないものの[32]，農薬類は国民の関心が高いことを理由に優先的に水質検査を行うことが望ましいとされている[33]。農薬類では，複数の農薬に暴露された場合の総合的なリスクを評価する目的で，ハザードインデックス[35, 36]の概念を導入した総農薬方式が用いられており， DI 値が目標値として定められている[37]。 DI 値は式(1.1)のように定義される[33]。

$$DI = \sum_i \frac{DV_i}{GV_i} \quad (1.1)$$

ここで， DI は検出指標値， DV_i は農薬 i の検出値， GV_i は農薬 i の目標値で農薬の許容一日摂取量（ADI: Acceptable Daily Intake）から決定されている。農薬の測定は水質基準に準じた分析方法により実施されており，定量下限値は各 GV_i の 1%に等しい[38]。農薬類は，定量下限値以上の各農薬の検出値を目標値で除した値の総和（ DI ）が 1.0 以下であることを目標値としている。検出指標値は浄水処理のための管理指標であり，浄水中の農薬類の検出指標値が 1.0 を超えた場合には，水道事業者は活性炭処理の追加など浄水処理の対応を検討する必要がある[33]。水道事業者の多くは，農薬の有無や粉末活性炭注入などの浄水処理の必要性を判断するために，浄水だけでなく原水中の農薬も測定している。

1.1.4 検出可能性が高い農薬を選定することの必要性

前項（1.1.3 項）で述べたとおり，各国政府機関や非政府機関の規制では多数の農薬が規制対象となっている。WHO のガイドラインや USEPA の第一種飲料水規則では，水道水において注意する農薬が 30 種類程度に絞られているが，定期的な見直しが行われるため，規制すべき農薬を合理的に選定する必要がある。EU では測定すべき農薬が設定されておらず，水道事業者等の監視機関がモニタリングすべき農薬を抽出（スクリーニング）する必要がある。他方，EU の飲料水指令における農薬の基準を見直し，WHO のガイドライン値のように毒性に応じて農薬ごとの基準値を定めることに対する議論もあり[39]，その場合には規制すべき農薬の選定が必要となる。

日本では，1.1.3 項 4) で述べたとおり，2003 年度の水質基準改正において，約 550 種類の登録農薬や一部の失効農薬などから，日本の規制当局である厚生労働省が主要な農薬群として 101 種類（2008 年度に 102 種類に変更）の農薬を選定し，旧対象農薬リストに掲載

した[33]。この改定では、農薬の年間出荷量と ADI 値のみに基づいて優先順位付けを行い、旧対象農薬リストに掲載する農薬を選定していた[33]。当時は水道水源における農薬の存在に関する測定実績が限られており、特に未規制であった農薬が多かったため、限られたデータのみで検討せざるを得なかった状況にあったと推察される。選定された 102 種類の農薬は、各 GV_i の 1%以上の濃度で水源に存在すると考えられていたが、農薬出荷量と ADI 値の大小のみで決められており、その科学的根拠は必ずしも十分でない。一方、毎年のように新しい農薬が開発され、農地に散布される農薬使用量も常に変化している状況である。そのため、厚生労働省は対象農薬リストの定期的な見直しのために、水道水で検出される可能性が高い農薬の測定データを継続的に収集している[40–42]。

水道事業者は、対象農薬リストを参考にしつつ、地域の実情を考慮して検出可能性の高い農薬を適切に選択して水質検査を行うことが求められている[37]。しかし、農薬は法的拘束力のある水質基準に含まれていないために測定義務がなく、また農薬は対象農薬リストだけでも 100 種類以上と種類が多く測定にコストがかかるため、原水や浄水中の農薬濃度を測定している水道事業者は 4 割程度にとどまっている[43]。さらに、農薬濃度の季節変動が大きいにもかかわらず[19,20,22]、測定している水道事業者の多くは年 1 回しか農薬濃度を測定せず、また対象農薬リストから検出の可能性が高い農薬を選択せずにリスト上の農薬すべてを測定している[43]。このことは、水道事業者の農薬測定計画は、必ずしも水源における農薬の存在実態を十分に把握した上で立案されたものではないことを示唆している。一方、水質基準や水質管理目標設定項目は逐次改正方式により定期的に更新され[44]、農薬類はほぼ毎年、新規項目の追加や分類の変更、目標値の設定・変更が行われている[45]。この際、規制当局には対象農薬リストにどの農薬を追加し、どの農薬を削除するかについて合理的な判断が求められている。また、水道事業者は、水道法施行規則で求められている水質検査計画の年度更新[46]に合わせて農薬測定計画を見直しており、対象農薬リストに新たに追加された農薬や流域で新たに使用される農薬の検出可能性を評価し、検査対象に含めるかどうかの判断を行う必要がある。

このように、規制当局における規制対象農薬の選定作業や水道事業者における農薬測定計画の策定など、規制側・水道事業者側の双方で、表流水中における農薬の検出可能性を推定するための合理的で効果的な方法が求められている。

1.2 農薬選定に関する既往研究と本研究の位置付け

1.2.1 本節の目的

これまで農薬の規制項目の設定やモニタリングのためのスクリーニングを目的として、農薬の毒性や環境中の動態等を考慮した、表流水における農薬のリスクや濃度を予測するための種々の手法が開発されてきた。これらの手法はその方法論の違いによって、モニタリングデータに基づくリスク評価、環境動態モデルによる予測、環境中におけるヒトの健康や水生生物等へのリスクをランキング化・スコア化して定量化する方法（以下、リスクスコア法）に分けることができる。

本節はこれらの方法に関する既往研究を整理するとともに、本研究の位置付けを明らかにすることを目的とした。

1.2.2 モニタリングデータに基づくリスク評価

農薬による表流水の汚染状況を把握するためには、環境中の濃度を知る必要がある。これらの値は定期的または集中的なモニタリングを実施し、表流水をサンプリングして分析測定を行うことで取得することができる。

Papadakis ら[47]は北ギリシャの主要な表流水において測定された農薬濃度を用いて農薬による汚染状況を調査している。さらに、測定した農薬濃度に基づきハザード指数（HQ: Hazard Quotient）やリスク指数（RQ: Risk Quotient）を算定し、ヒトの健康や水生生物に対してリスクが高い農薬を明らかにしている。Carazo-Rojas ら[48]は、コスタリカの特定の河川流域で実施された広範囲で継続的なモニタリングの農薬濃度データに基づき、リスク指数と毒性単位（TU: Toxic Unit）を算定して水生生物に対するリスクを評価している。さらに、モニタリング地点ごとに農薬によるリスクをスコア化して、スコアが高い地点をランキングし、汚染源の把握や高リスク地点の評価に用いている。Di Guardo ら[49]は、イタリアのロンバルディア州における表流水水域を対象に 6 年間にわたり定期的に測定された除草剤グリホサートの濃度データを用いて、各モニタリング地点における時系列的な汚染傾向を分析するとともに、モニタリング地点ごとの相対的なリスクレベルを評価し、潜在的に脆弱な水域の特定を試みている。リスク評価にはリスク指数をベースとした手法が用いられている。

このように、モニタリングデータに基づく表流水における農薬のリスク評価では、測定された農薬濃度を一次情報として、リスク指数やスコアに換算してヒトの健康や生態系に対するリスクを定量化する方法が用いられている。また、リスク評価の結果をもとに、規制対象とすべき農薬やモニタリングすべき農薬の選定[47, 48, 50–52]、ハイリスクなモニタリング地点の抽出[48, 49, 53]に利用されている。モニタリングデータに基づく方法は、実際の農薬曝露の状況を把握できる利点がある一方で、多種の農薬を高頻度でモニタリングする必

要があるなど、モニタリングを実施する機関の労力、コスト面での負担が大きく、データの蓄積のために多大な時間を要する。

1.2.3 環境動態モデルによる農薬濃度の予測

表流水における農薬濃度の把握は、従来、モニタリングによって行われてきたが、GIS (Geographic Information System) の発展に伴い、環境動態モデルを用いた手法が開発されてきている[54]。

Boulangé ら[55]は、河川流域の水理解析モデルである SWAT (Soil & Water Assessment Tool) と水田からの農薬の流出解析モデルである PCPF-1 (Plot scale model simulating pesticide fate and transport in rice paddies) を組み合わせて、日本の桜川流域 (345 km²) において除草剤メフエナセットの河川水中濃度の時系列シミュレーションを試みている。シミュレーションで得られた予測濃度と測定データの濃度を比較し、ピーク濃度の出現を再現できたとしている。Matsui ら[56]は日本の葛根田川流域 (191 km²) を対象に、流域を 1km×1km にグリッド分割して各グリッドを水田や河床、河川水などの 12 のコンパートメントモデルで構成し、水田における農薬の動態や河川水中への流出を解析している。さらに、農作業に関するトレーサビリティデータを用いることで、農薬の散布量や散布時期、水田の水管理などの入力データの不確実性を低減し、農薬濃度の時系列変動やピーク濃度をよく再現できたとしている。Pullan ら[57]は英国の大小複数の水源流域を対象に、表流水における農薬濃度の予測モデル (IMPT: Integrated Model for Pesticide Transport) を開発し、農薬濃度のモニタリング結果と比較してモデルの妥当性を検証している。モデルは実測の農薬濃度をよく再現できおり、このモデルを用いて水道水源における農薬曝露を迅速に予測し、戦略的リスク評価を支援することができるとしている。

環境動態モデルでは、流域スケールで精緻なモデルを作成し、大量の入力データを整備する労力が必要であるが、表流水における農薬のピーク濃度や出現時期を一定の精度で予測することが可能である[55–60]。

1.2.4 リスクスコア法によるリスク評価

リスクスコア法は、入手可能な農薬の分解性、毒性、使用量等の情報を直接、または別の指標に変換し、数値化してランク付けを行い、そのランクに応じたスコアを与え、その合計スコアにより農薬リスクの優先順位付けを行う方法である。リスク評価の結果は、ヒトの健康リスクや生態系への影響評価、流域におけるモニタリングプログラムで対象とする農薬の優先順位付けや選定を支援するために用いられている[61–65]。

Juraske ら[63]は、農業に使用される環境負荷の高い農薬のスクリーニングと同定を行うための分析ツール PestScreen を開発している。PestScreen は農薬の毒性、環境中運命および曝露特性を指標値に換算してランク付け・点数化し、最終的に農薬散布量と組み合わせてリス

クスコア (PestScore) を算出している。Dabrowski ら[64]は、南アフリカにおける農薬による水源汚染とそれに伴う健康影響を背景に、農薬のモニタリングの優先順位付けを行うために 4 つの指標を組み合わせたリスクスコア法を提案している。指標には農薬使用量指数、毒性ポテンシャル、曝露ポテンシャル、ハザードポテンシャル (毒性ポテンシャルと曝露ポテンシャルの乗算) が用いられている。Casado-Martinez ら[65]は、スイスの河川の底質を対象に、農薬を含む微量化学汚染物質のモニタリングの優先順位付けを行うためのリスク評価を行っている。曝露スコア、ハザードスコアおよびリスクスコアの 3 つのスコアから加算法で最終スコアを算定し、これに基づき優先順位付けを行っている。

以上のとおり、リスクスコア法は比較的簡便に農薬のリスク評価を行うことができるため、様々な目的と方法論で開発されている。言い換えれば、ランク付けの方法やランクごとのスコアの設定、総合値の算出方法などは統一されておらず、リスクスコア法の使用目的に応じて、専門家がその都度、定性的あるいは半定量的に設定している状況にある[10]。

1.2.5 本研究の位置付け

前節 (1.1 節) で述べたとおり、規制対象農薬やモニタリング対象農薬の選定に資するため、表流水中における農薬の検出可能性を合理的・効果的に推定する手法が求められている。表流水における規制対象農薬やモニタリング対象農薬を選定するためには、すでに規制対象となっている多数の農薬に加えて、規制対象外の未規制農薬や今後開発されて農薬登録がなされる未知の農薬を検討対象に含めることができる方法論が求められる。

既往研究として整理したモニタリングデータに基づくリスク評価法 (1.2.2 項) は、農薬による実際の汚染状況を反映した結果を得ることができ、測定結果はデータソースに依存せず、誰もが同じデータを使用することができる。しかし、すべての農薬について測定データを容易に入手できるわけではない。水道事業者等のモニタリング機関が行う定期的なモニタリングは、一般的に水質基準やガイドラインで規制されている農薬を対象としている。そのため、表流水中での存在実態が未知ではあるが潜在的に検出される可能性がある農薬をスクリーニングする場合、リスク管理の目的に反して、新たにモニタリング対象とすべき農薬を見逃す可能性がある[61, 66]。また、新たに登録された農薬の検査方法は開発されるまでに時間がかかる場合があり、モニタリングデータの蓄積に相当の時間を要する可能性がある。

環境動態モデルにより表流水中の農薬濃度を予測する方法 (1.2.3 項) は、特定の地域や河川における時空間的な農薬濃度を予測することができ、それに基づく検出可能性や環境リスクを絶対的に評価できる。ただし、環境動態モデルを用いて農薬濃度を予測するためには、解析対象とする河川の流域特性のデータを高解像度で入手し、それを用いて詳細なモデルを構築・実行する必要がある。モデル解析の精度はモデルへの入力データの不確実性に大きく影響を受ける[67–69]。農薬は農作業や病虫害の発生などに応じて定期または不定期に流域内で使用されるが、これらの行動履歴を把握し、農薬の使用量や使用時期を正確にデー

タ化することは極めて困難である[56]。また、農薬の環境中における運命は半減期や土壌吸着係数で表現され、一般に文献値が参照されるが、その値は分析環境によって大きなバラつきを有している[70, 71]。さらに、モデルの精度評価やキャリブレーションを行うためには、事前に高頻度で空間的に密な測定データを取得する必要がある。そのため、モデル領域が極めて大きい全国レベルを対象とするような規制農薬の選定や未測定農薬による汚染状況の簡易な事前予測などには適していない[72]。

リスクスコア法（1.2.4 項）は、公表データを用いて比較的容易に農薬のリスクや検出可能性を推定でき、それにより農薬のランク付けが行えるため、規制農薬の選定やモニタリング対象農薬の選択など、多数の農薬をスクリーニングする場合に威力を発揮する[64, 72]。未規制農薬や新たに開発された農薬であっても、すでに農薬登録機関で登録されている場合、毒性や分解性などの農薬特性データは登録機関から公表される[例えば 73, 74]。また、農地への使用が開始されれば出荷量データも入手できるため、リスクスコア法では規制されている農薬と同じ枠組みで、未規制農薬などの未知の農薬をランク付けできる[75–78]。

以上のことから、本研究ではリスクスコア法概念をもとに、農薬の検出可能性を推定するための手法を検討することとした。ただし、1.2.4 項で述べたとおり、リスクスコア法ではランキングにおけるランク区分の閾値（境界線）の設定方法に合理的な決め方がなく、ランキング自体が農薬間の相対的なリスク評価に留まっている[64, 65]。さらに、スコア（指標）の設定や総合スコアの結果に基づく優先順位付けの基準も統一的な方法が定められていない。本研究ではこれらの課題も踏まえて検討を行うこととした。

1.3 本研究の目的

本論文では、本研究の背景（1.1 節）や既往研究の取り組み（1.2 節）を踏まえ、主要な水道水源であり、農薬による汚染のおそれがある表流水を対象に、流域内で使用される農薬が表流水から検出される可能性を推定することを目的として、次の研究を行った。

- ① 表流水から農薬が検出される可能性を推定するための指標（検出可能性指標）を提案した。さらに、提案手法を用いて、対象農薬リストに掲載すべき農薬の選定を検討した。
- ② 検出可能性指標に代わる新たな推定方法として、機械学習モデルの適用を検討した。さらに、機械学習モデルによる推定結果を解析し、検出可能性に寄与する主な要因を特定するとともに、その特徴を分析した。

1.4 本論文の構成

本論文は、第 1 章「序論」、第 2 章「検出可能性指標の提案と対象農薬リストの改定への適用」、第 3 章「検出可能性指標の妥当性の追跡検証と改良」、第 4 章「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」、第 5 章「結論」によって構成される。以下に各章の検討内容を要約する。

第 1 章では、本研究の背景、既往の関連研究との関係、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

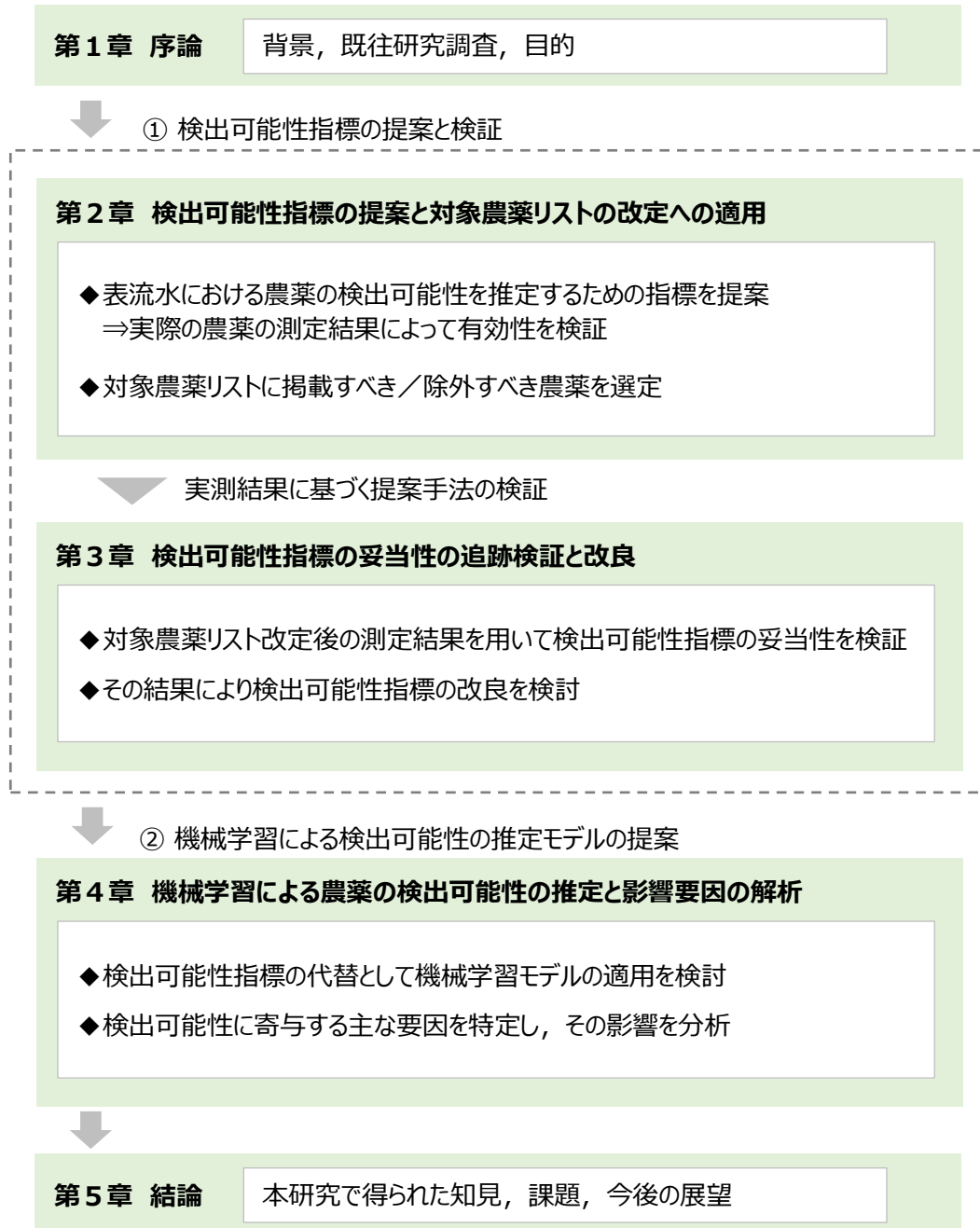
第 2 章では、表流水における農薬の検出可能性を推定するための指標（検出可能性指標）を提案し、実際の農薬の測定結果によって有効性を検証した。さらに、検出可能性指標を用いて対象農薬リストに掲載すべき農薬、または除外すべき農薬の選定に適用した。

第 3 章では、対象農薬リスト改定後の 2013 年度から 2015 年度の全国の水道事業体における測定結果を用いて検出可能性指標の妥当性を評価した。さらに、その結果を踏まえて検出可能性指標の改良を試みた。

第 4 章では、検出可能性の推定精度のさらなる向上を目指し、検出可能性指標に代わる新たな推定方法として機械学習モデルの適用を検討した。さらに、機械学習モデルの推定結果に解釈性を与える手法を適用し、検出可能性に寄与する主な要因を特定するとともに、その特徴を分析した。

第 5 章では、本研究で得られた知見と今後の課題を示した。

本論文の構成



本章の参考文献

- [1] 農林水産省, 2022. 農薬コーナー. <https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/>.
- [2] FAMIC (農林水産消費安全技術センター), 2022. 登録・失効農薬情報. <http://www.acis.famic.go.jp/toroku/index.htm>.
- [3] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), 2022. Pesticides use data in FAOSTAT. <https://www.fao.org/faostat/en/#home>.
- [4] Kamata, M., Matsui, Y., Asami, M., 2020. National trends in pesticides in drinking water and water sources in Japan. *Sci. Total Environ.* 744, 140930.
- [5] 農林水産省, 2022. 農薬に関するよくある質問. https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_info/attach/pdf/index-1.pdf.
- [6] Popp, J., Pető, K., Nagy, J., 2013. Pesticide productivity and food security. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 33, 243–255.
- [7] 農林水産省, 2019. 2050 年における世界の食料需給見通し. https://www.maff.go.jp/j/zyukyu/jki/j_zyukyu_mitosi/attach/pdf/index-12.pdf.
- [8] Capri E, Karpouzas D. Pesticide risk assessment in rice paddies: theory and practice. Amsterdam: Elsevier Science; 2007255.
- [9] de O. Gomes, H., Menezes, J.M.C., da Costa, J.G.M., Coutinho, H.D.M., Teixeira, R.N.P., do Nascimento, R.F., 2020. A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 197, 110627.
- [10] Vryzas, Z., Ramwell, C., Sans, C., 2020. Pesticide prioritization approaches and limitations in environmental monitoring studies: From Europe to Latin America and the Caribbean. *Environ. Int.* 143, 105917.
- [11] Md Meftaul, I., Venkateswarlu, K., Dharmarajan, R., Annamalai, P., Megharaj, M., 2020. Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. *Sci. Total Environ.* 711, 134612.
- [12] Kamata, M., Asami, M., Matsui, Y., 2017. Presence of the B-triketone herbicide tefuryltrione in drinking water sources and its degradation product in drinking waters. *Chemosphere* 178, 333–339.
- [13] Jin, X., Liu, Y., Qiao, X., Guo, R., Liu, C., Wang, X., Zhao, X., 2019. Risk assessment of organochlorine pesticides in drinking water source of the Yangtze River. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 182, 109390.
- [14] Sjerps, R.M.A., Kooij, P.J.F., van Loon, A., Van Wezel, A.P., 2019. Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources. *Chemosphere* 235, 510–518.
- [15] Panis, C., Zanetti Pessôa Candioto, L., Carla Gaboardi, S., Gurzenda, S., Cruz, J., Castro, M., Lemos, B., 2022. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. *Environ. Int.* 165, 107321.

- [16] Verro, R., Finizio, A., Otto, S., Vighi, M., 2009. Predicting Pesticide Environmental Risk in Intensive Agricultural Areas. II: Screening Level Risk Assessment of Complex Mixtures in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 43, 530–537.
- [17] Sudo, M., Kunimatsu, T., Okubo, T., 2002. Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan). *Water Res.* 36, 315–329.
- [18] Watanabe, H., Nguyen, S., Vu, S.H., Phong, T., Ishihara, S., Takagi, K., et al., 2007. Pesticide exposure assessment in rice paddy areas: a Japanese perspective. In: Capri, E., Karpouzias, D.G. (Eds.), *Pesticide Risk Assessment in Rice Paddies: Theory and Practice*. Elsevier, pp. 167–214.
- [19] Nakano, Y., Miyazaki, A., Yoshida, T., Ono, K., Inoue, T., 2004. A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region – 1: Field survey of pesticide runoff in the Kozakura River, Japan. *Water Res.* 38, 3017–3022.
- [20] Taylor, A.C., Mills, G.A., Gravell, A., Kerwick, M., Fones, G.R., 2021. Passive sampling with suspect screening of polar pesticides and multivariate analysis in river catchments: Informing environmental risk assessments and designing future monitoring programmes. *Sci. Total Environ.* 787, 147519.
- [21] Comoretto, L., Arfib, B., Chiron, S., 2007. Pesticides in the Rhône river delta (France): Basic data for a field-based exposure assessment. *Sci. Total Environ.* 380, 124–132.
- [22] Phong, T.K., Inoue, T., Yoshino, K., Hiramatsu, K., Nhung, D.T.T., 2012. Temporal trend of pesticide concentrations in the Chikugo River (Japan) with changes in environmental regulation and field infrastructure. *Agric. Water Manag.* 113, 96–104.
- [23] Jayasiri, M.M.J.G.C.N., Yadav, S., Dayawansa, N.D.K., Propper, C.R., Kumar, V., Singleton, G.R., 2022. Spatio-temporal analysis of water quality for pesticides and other agricultural pollutants in Deduru Oya river basin of Sri Lanka. *J. Clean. Prod.* 330, 129897.
- [24] 日本植物防除協会, 2016. 農薬ハンドブック 2016 年版. 日本植物防除協会, 東京.
- [25] Ouyang, W., Cai, G., Tysklind, M., Yang, W., Hao, F., Liu, H., 2017. Temporal-spatial patterns of three types of pesticide loadings in a middle-high latitude agricultural watershed. *Water Res.* 122, 377–386.
- [26] Mac Loughlin, T.M., Peluso, M.L., Marino, D.J.G., 2022. Evaluation of pesticide pollution in the Gualaguay Basin: An extensive agriculture area in Argentina. *Sci. Total Environ.* 851, 158142.
- [27] Watanabe, H., Nguyen, M.H.T., Souphasay, K., Vu, S.H., Phong, T.K., Tournebize, J., Ishihara, S., 2007. Effect of water management practice on pesticide behavior in paddy water. *Agric. Water Manag.* 88, 132–140.
- [28] WHO (World Health Organization), 2011. Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition. WHO, Geneva, Switzerland.
- [29] USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2022. National Primary Drinking Water Regulations. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary->

- drinking-water-regulations.
- [30] USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2022. Monitoring Unregulated Contaminants in Drinking Water. <https://www.epa.gov/dwucmr>.
- [31] EU (European Union), 2020. EU Drinking Water Directive (Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption).
- [32] 厚生労働省, 2022. 水質基準項目と基準値 (51 項目) . <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html#02>.
- [33] 厚生科学審議会, 2003. 水質基準の見直し等について (答申) .
- [34] 厚生労働省, 2014. 農薬類の分類見直しについて (案) . <https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002l62l-att/2r9852000002l66w.pdf>.
- [35] Reffstrup, T.K., Larsen, J.C., Meyer, O., 2010. Risk assessment of mixtures of pesticides. Current approaches and future strategies. Regul. Toxicol. Pharmacol. 56, 174–192.
- [36] World Health Organization, 2017. Chemical mixtures in source water and drinking-water. WHO, Geneva, Switzerland.
- [37] 厚生労働省, 2003. 農薬の考え方について. <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05.html>.
- [38] 厚生労働省, 2022. 別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法 (平成 15 年 10 月 10 日付 健水発第 1010001 号, 最終改正令和 4 年 3 月 31 日) .
- [39] Dolan, T., Howsam, P., Parsons, D.J., Whelan, M.J., 2013. Is the EU drinking water directive standard for pesticides in drinking water consistent with the precautionary principle? Environ. Sci. Technol. 47, 4999–5006.
- [40] 松井佳彦, 2022. 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 (19 LA1005) 研究報告書, 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, 厚生労働省.
- [41] 松井佳彦, 2019. 水道水質の評価及び管理に関する総合研究 (H28-健危-一般-005) 研究報告書, 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, 厚生労働省.
- [42] 松井佳彦, 2016. 水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究 (H25-健危-一般-007) 平成 27(2015)年度 研究報告書, 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, 厚生労働省.
- [43] 小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏, 2017. 全国の水道事業を対象とした農薬の測定計画と検出状況の関連解析. 水環境学会誌 40 (3), 125–133.
- [44] 厚生労働省, 2022. 水道水質基準の逐次改正. <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html>.
- [45] 厚生労働省, 2022. 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」の一部改正における留意事項について (薬生水発 0331 第 1 号令和 4 年 3 月 31

- 日) .
- [46] 厚生労働省, 2022. 水道法施行規則 (昭和 32 年厚生省令第 45 号, 最終改正令和 4 年 3 月 14 日) .
- [47] Papadakis, E.N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Makris, K.C., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2015. A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 116, 1–9.
- [48] Carazo-Rojas, E., Pérez-Rojas, G., Pérez-Villanueva, M., Chinchilla-Soto, C., Chin-Pampillo, J.S., Aguilar-Mora, P., Alpizar-Marín, M., Masís-Mora, M., Rodríguez-Rodríguez, C.E., Vryzas, Z., 2018. Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. *Environ. Pollut.* 241, 800–809.
- [49] Di Guardo, A., Finizio, A., 2018. A new methodology to identify surface water bodies at risk by using pesticide monitoring data: The glyphosate case study in Lombardy Region (Italy). *Sci. Total Environ.* 610–611, 421–429.
- [50] Kuzmanović, M., Ginebreda, A., Petrović, M., Barceló, D., 2015. Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *Sci. Total Environ.* 503–504, 289–299.
- [51] Tsaoulas, A., Papadakis, E.N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2016. Environmental and human risk hierarchy of pesticides: A prioritization method, based on monitoring, hazard assessment and environmental fate. *Environ. Int.* 91, 78–93.
- [52] Tsaoulas, A., Papadakis, E.N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2019. Assessment and management of pesticide pollution at a river basin level part I: Aquatic ecotoxicological quality indices. *Sci. Total Environ.* 653, 1597–1611.
- [53] Iturburu, F.G., Calderon, G., Amé, M.V., Menone, M.L., 2019. Ecological Risk Assessment (ERA) of pesticides from freshwater ecosystems in the Pampas region of Argentina: Legacy and current use chemicals contribution. *Sci. Total Environ.* 691, 476–482.
- [54] Holvoet, K.M.A., Seuntjens, P., Vanrolleghem, P.A., 2007. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecol. Modell.* 209, 53–64.
- [55] Boulange, J., Watanabe, H., Inao, K., Iwafune, T., Zhang, M., Luo, Y., Arnold, J., 2014. Development and validation of a basin scale model PCPF-1@SWAT for simulating fate and transport of rice pesticides. *J. Hydrol.* 517, 146–156.
- [56] Matsui Y., Narita K., Inoue T., Matsushita T., 2007. Using precise data set on farming and pesticide properties to verify a diffuse pollution hydrological model for predicting pesticide concentration. *Wat. Sci. Tech.* 56(1), 71–80.
- [57] Pullan, S.P., Whelan, M.J., Rettino, J., Filby, K., Eyre, S., Holman, I.P., 2016. Development and application of a catchment scale pesticide fate and transport model for use in drinking water risk assessment. *Sci. Total Environ.* 563–564, 434–447.

- [58] Imaizumi, Y., Suzuki, N., Shiraishi, F., Nakajima, D., Serizawa, S., Sakurai, T., Shiraishi, H., 2018. Development and validation of a simulation method, PeCHREM, for evaluating spatio-temporal concentration changes of paddy herbicides in rivers. *Environ. Sci. Process. Impacts* 20, 120–132.
- [59] Bannwarth, M.A., Sangchan, W., Hugenschmidt, C., Lamers, M., Ingwersen, J., Ziegler, A.D., Streck, T., 2014. Pesticide transport simulation in a tropical catchment by SWAT. *Environ. Pollut.* 191, 70–79.
- [60] Matsui, Y., Narita, K., Inoue, T., Matsushita, T., 2006. Screening level analysis for monitoring pesticide in river water using a hydrological diffuse pollution model with limited input data, *Wat. Sci. Tech.* 53(10), 173–181.
- [61] Bu, Q., Wang, D., Wang, Z., 2013. Review of Screening Systems for Prioritizing Chemical Substances. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 1011–1041.
- [62] Harmon O’Driscoll, J., Siggins, A., Healy, M.G., McGinley, J., Mellander, P.E., Morrison, L., Ryan, P.C., 2022. A risk ranking of pesticides in Irish drinking water considering chronic health effects. *Sci. Total Environ.* 829, 154532.
- [63] Juraske, R., Antón, A., Castells, F., Huijbregts, M.A.J., 2007. PestScreen: a screening approach for scoring and ranking pesticides by their environmental and toxicological concern. *Environ. Int.* 33, 886–93.
- [64] Dabrowski, J.M., Shadung, J.M., Wepener, V., 2014. Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects. *Environ. Int.* 62, 31–40.
- [65] Casado-Martinez, M. del C., Wildi, M., Ferrari, B.J.D., Werner, I., 2018. Prioritization of substances for national ambient monitoring of sediment in Switzerland. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 3127–3138.
- [66] Guillén, D., Ginebreda, A., Farré, M., Darbra, R.M., Petrovic, M., Gros, M., Barceló, D., 2012. Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective. *Sci. Total Environ.* 440, 236–252.
- [67] Verro, R., Finizio, A., Otto, S., Vighi, M., 2009. Predicting Pesticide Environmental Risk in Intensive Agricultural Areas. I: Screening Level Risk Assessment of Individual Chemicals in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 43, 522–529.
- [68] Gassmann, M., Khodorkovsky, M., Friedler, E., Dubowski, Y., Olsson, O., 2014. Uncertainty in the river export modelling of pesticides and transformation products. *Environ. Model. Softw.* 51, 35–44.
- [69] Lammoglia, S.K., Brun, F., Quemar, T., Moeys, J., Barriuso, E., Gabrielle, B., Mamy, L., 2018. Modelling pesticides leaching in cropping systems: Effect of uncertainties in climate, agricultural practices, soil and pesticide properties. *Environ. Model. Softw.* 109, 342–352.

- [70] Jarvis, N., 2016. Extended sorption partitioning models for pesticide leaching risk assessments: Can we improve upon the K_{oc} concept? *Sci. Total Environ.* 539, 294–303.
- [71] Greskowiak, J., Hamann, E., Burke, V., Massmann, G., 2017. The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater – A compilation of literature values for 82 substances.
- [72] Johnson, A.C., Ternes, T., Williams, R.J., Sumpter, J.P., 2008. Assessing the concentrations of polar organic microcontaminants from point sources in the aquatic environment: Measure or model? *Environ. Sci. Technol.* 42, 5390–5399.
- [73] 農林水産省, 2022. 農薬登録情報提供システム. <https://pesticide.maff.go.jp/>.
- [74] 農林水産省, 2021. 農薬の審査報告書. https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sinsa/index.html.
- [75] Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., Parsons, S.A., Thomas, M.R., 2006. Prioritization of Pesticide Environmental Transformation Products in Drinking Water Supplies. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7283–7289.
- [76] Kortenkamp, A., Faust, M., Backhaus, T., Altenburger, R., Scholze, M., Müller, C., Ermler, S., Posthuma, L., Brack, W., 2019. Mixture risks threaten water quality: the European Collaborative Project SOLUTIONS recommends changes to the WFD and better coordination across all pieces of European chemicals legislation to improve protection from exposure of the aquatic environment to multiple pollutants. *Environ. Sci. Eur.* 31, 69.
- [77] USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2001. The Role of Screening-Level Risk Assessments and Refining Contaminants of Concern in Baseline Ecological Risk Assessments. <https://www.epa.gov/risk/role-screening-level-risk-assessments-and-refining-contaminants-concern-baseline-ecological>.
- [78] USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2022. Risk-Screening Environmental Indicators (RSEI) Model. <https://www.epa.gov/rsei>.

第 2 章 検出可能性指標の提案と対象農薬リストの改定への適用

2.1 はじめに

第 1 章で述べたとおり，日本において農薬は法的な強制性がある水道水質基準に設定されていないが，「農薬類」として水質管理目標設定項目に区分され[1]，国民の関心が高いことを理由に優先的に水質検査を行うことが望ましいとされている[2]。

2003 年度の水質基準改正において，日本の規制当局である厚生労働省は約 550 の登録農薬や一部の失効農薬などから，主要な農薬群として 101 種類（2008 年度に 102 種類に変更）の農薬を選定し，旧対象農薬リストを作成した[2]。この改定では，農薬の年間出荷量と ADI 値のみに基づいて優先順位付けを行っていたが[2]，当時は水道水源における農薬の存在に関する測定実績が限られていたという事情がある。一方，毎年，多くの農薬が新しく開発され，農地に散布される農薬も常に変化している状況である。2003 年度の改正以降，水道事業者は水質管理を目的として農薬類の測定を自らが作成した水質検査計画に基づき実施しており，規制当局は対象農薬リストの見直しのために測定データを継続的に収集している。水質基準や水質管理目標設定項目は逐次改正方式[3]により定期的に更新され，農薬類はほぼ毎年，新規項目の追加や分類の変更，目標値の設定・変更が行われている[4]。この際，規制当局には対象農薬リストにどの農薬を追加し，どの農薬を除外するかについて合理的な判断が求められる。

本研究では，1.2.5 項で述べたとおり，規制対象農薬の選定手法を検討するにあたってリスクスコア法の方法論を参考にする事とした。ただし，リスクスコア法ではランキングにおけるランク区分の閾値（境界線）の設定方法に合理的な決め方がなく，ランキング自体が農薬間の相対的なリスク評価に留まっている[5,6]。さらに，スコア（指標）の設定や総合スコアの結果を踏まえた優先順位付けの方法も統一的な定めがない。

そこで本章では，表流水における農薬の検出可能性を推定するために，既往のリスクスコア法を発展させた検出可能性指標[7]を提案し，実際の農薬の測定結果によって有効性を検証した。さらに，検出可能性指標を用いて対象農薬リストに掲載すべき農薬，または除外すべき農薬を選定し，旧対象農薬リストの改定を検討することを目的とした。

2.2 データおよび方法

2.2.1 検出可能性指標

本研究では、農薬が表流水中で検出される可能性を評価するための指標を検討した。本論文ではこの指標を「検出可能性指標」と呼び、説明変数の組み合わせなどを変更した Table 2-1 に示す 24 種類の指標を作成して有効性を検証した。指標 A1 については、表流水中における農薬の検出の可能性がその農薬の年間出荷量に比例するという仮定に基づき設定した。また、農薬の定量下限値は GV_i の 1% であるため[8]、 GV_i が小さい農薬ほど、検出される可能性が高まる。そのため、指標 A1 を GV_i で除した指標 A2 を設定した。 GV_i が設定されていない農薬については 1 日に飲用する水の量を 2L、人の平均体重を 50kg と仮定して、1 日当たりの摂取量である許容一日摂取量 (ADI: Acceptable Daily Intake) の 10% を水道水由来の暴露と割り当てて算出した[2]。算出式は次のとおりである。

$$\text{目標値 } GV = (\text{ADI}) \times (50\text{kg} : \text{平均体重}) \div (2\text{L} : \text{一日の飲用量}) \times (0.1 : \text{割当 } 10\%)$$

水稻栽培では作付け中に大量の水を必要とする。栽培時における水管理では、灌漑用水路によって用水を水田に引き込み、落水時には排水路から河川等へ排水する。そのため、水田に施用された農薬（以下、水田農薬）は高い確率で河川水へ流入する[9]。Fig. 2-1 に示すように、水田で使用される農薬の河川水中での濃度は、水田以外の小麦、トウモロコシ、野菜、果樹園などの畑地に使用される農薬（以下、畑地農薬）の濃度に比べて高い。したがって、水田農薬は畑地農薬よりも表流水を汚染する可能性が高く、かつ畑地農薬であっても表流水から検出される可能性は否定できない。このような傾向を考慮し、指標 A1 と A2 を畑地農薬用、水田農薬用に特化して修正し、それぞれ指標 A3 と A4、指標 A5 と A6 とした。

農薬の表流水への流出は、農薬の土壌への吸着量 (K_{oc} : 土壌の有機炭素含有率で補正した吸着係数) と土壌中および水中での分解性 (半減期) に影響される。Tani らは農薬の河川水中流出解析モデルを用いて水田農薬の吸着・分解性 (K_{oc} , 土壌中半減期および水中半減期) を変数とした感度解析を行い、河川水中の農薬濃度の対数に比例する農薬の吸着・分解性に関するスコア値を定義し、これらをスコア表として提案した[10, 11]。指標 A7 と A8 はそれぞれ指標 A5 と A6 に対応し、土壌吸着と半減期の影響を考慮したスコアを組み込んで修正したものである。なお、畑地農薬についてはスコア表が作成されていないため、農薬の吸着・分解性の影響を反映した指標は設定しなかった。

農薬の使用実態は地域によって異なる。例えば、日本で販売されているフェノブカルブの約 43% は九州地方で、フェントエートは北海道で 34%、東北地方で 23% 販売されていた (Fig. 2-2)。これらの農薬は全国的な出荷量が多くなくとも、特定の地域の表流水で高濃度に検出される可能性がある。しかし、指標 A1 から A8 では全国の総出荷量を用いており、地域差が反映されていない。そこで、日本を流域に基づく 10 の地域に分割し (Fig. 2-3)、それぞ

れの地域への農薬出荷量に基づき A1 から A8 の指標を設定することにした。例えば、B1 は A1 の地域版であり、10 地域の値のうち、 $(\text{出荷量}) / (\text{地域面積})$ の値が最大となるものを B1 の指標値とする。C1 から C8 は B1 から B8 をそれぞれ改変したもので、希釈効果を考慮して地域の土地面積を地域の降水量に置き換えた指標である。

Table 2-1 Indicators for estimating the detectability of pesticides.

Indicator	Definition	Unit
A1	(Quantity of sales)/(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A2	[(Quantity of sales)/GV _i]/(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
A3	(Quantity of sales for upland field)/(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A4	[(Quantity of sales for upland field)/GV _i]/(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
A5	(Quantity of sales for rice-farming)/(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A6	[(Quantity of sales for rice-farming)/GV _i]/(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
A7	(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6) /(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A8	[(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6) /GV _i]/(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B1	Max [(Quantity of sales)/(regional land area)] _i	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B2	Max {[(Quantity of sales)/GV _i]/(regional land area)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B3	Max [(Quantity of sales for upland field)/(regional land area)] _i	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B4	Max {[(Quantity of sales for upland field)/GV _i]/(regional land area)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B5	Max [(Quantity of sales for rice-farming)/(regional land area)] _i	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B6	Max {[(Quantity of sales for rice-farming)/GV _i]/(regional land area)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B7	Max [(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6) /(regional land area)] _i	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B8	Max {[(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6) /GV _i]/(regional land area)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
C1	Max [(Quantity of sales)/(regional precipitation)] _i	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C2	Max {[(Quantity of sales)/GV _i]/(regional precipitation)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C3	Max [(Quantity of sales for upland field)/(regional precipitation)] _i	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C4	Max {[(Quantity of sales for upland field)/GV _i]/(regional precipitation)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C5	Max [(Quantity of sales for rice-farming)/(regional precipitation)] _i	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C6	Max {[(Quantity of sales for rice-farming)/GV _i]/(regional precipitation)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C7	Max [(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6) /(regional precipitation)] _i	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C8	Max {[(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6) /GV _i]/(regional precipitation)} _i	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹

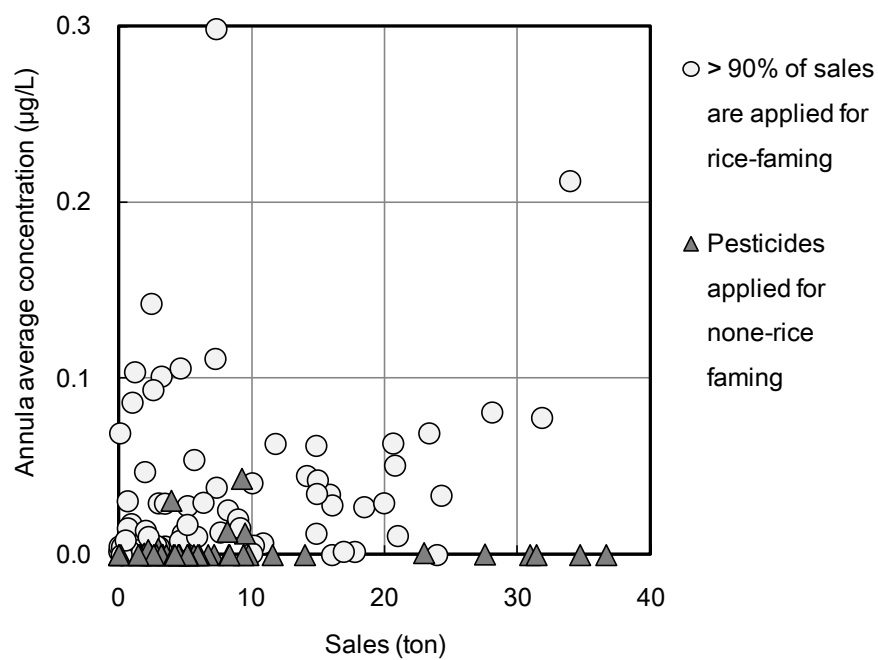


Fig. 2-1 Annual average pesticide concentrations vs annaual sales in Chikugo river basin in the year 2004-2007.

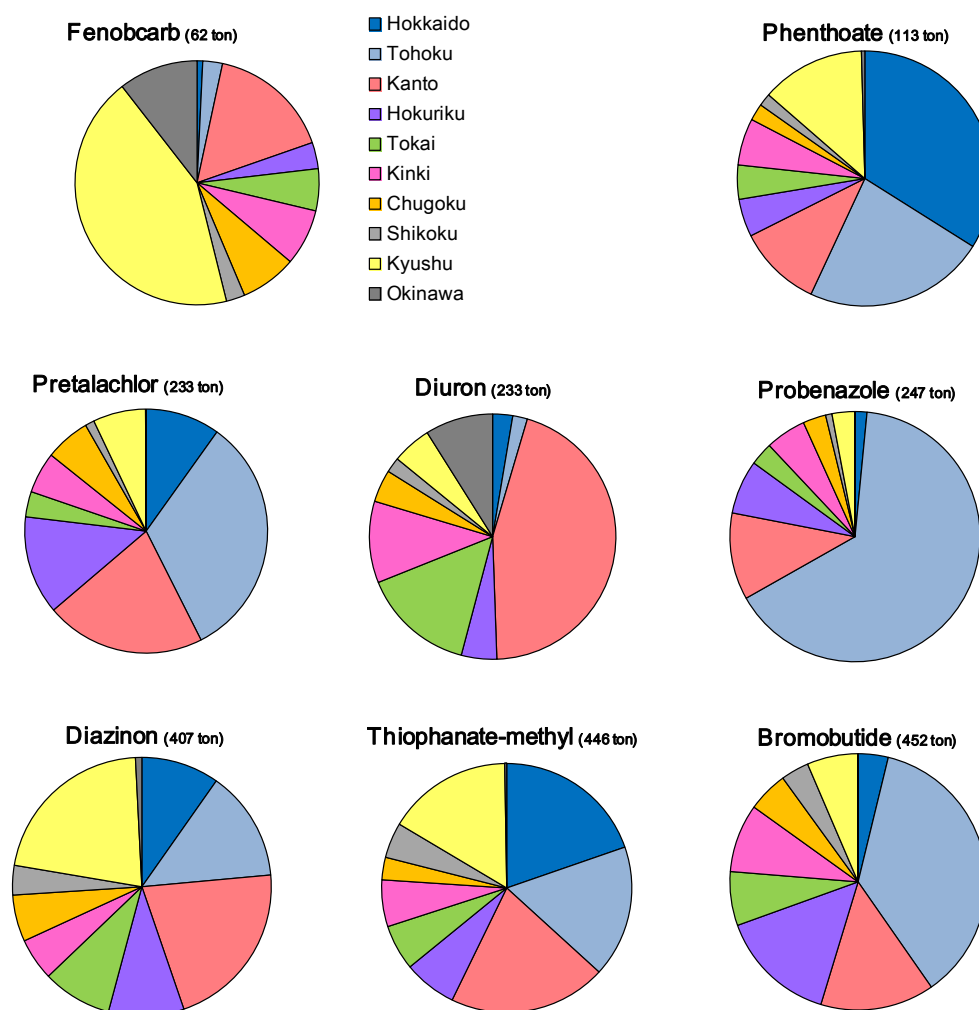


Fig. 2-2 Pesticide sales by regions in the year 2008.

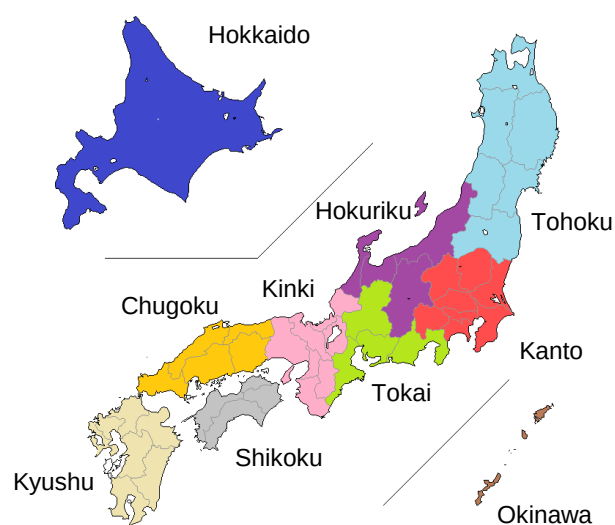


Fig. 2-3 Japan's land area is divided into 10 regions.

2.2.2 検討対象農薬

2011 年度の時点で、日本における農薬の登録数は約 530 種類であった。水質管理目標設定項目の農薬類の旧対象農薬リスト（第 1 群）には 102 種類の農薬が掲載されていた。また、第 2 群には 26 種類、第 3 群には 77 種類の農薬が掲げられていた（Table 2-2）。これらの農薬に加え、①「ゴルフ場で使用される農薬の水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」[12]に掲載されている農薬、②日本の調査研究[13]で調査された農薬、③出荷量[14]と出荷量/ADI が上位 30 位の除草剤、殺虫剤、殺菌剤から 31 種類の農薬を選択した。これにより、調査対象の農薬の総数は 236 種類となった。表流水の農薬濃度は浄水場の原水の検査結果として 2007–2010 年度の水道統計[15]から入手した。この統計に含まれていないデータは、高頻度に測定している 9 つの水道事業者（八戸圏域水道企業団、仙台市水道局、茨城県企業局、千葉県水道局（当時）、神奈川県内広域水道企業団、新潟市水道局、奈良県水道局、広島市水道局、福岡県南広域水道企業団）から入手した[13]。農薬の検出・不検出を判断する上で重要と思われるデータについては、メールによる問い合わせの後、データの事務的なミス（水道事業者が報告する際の入力ミスなど）を修正した。また、少数の水道事業者で検出された農薬の濃度が定量下限値と全く同じであった場合など、誤記入が疑われる重要なデータについては、水道事業者に問い合わせを行い、必要に応じて修正した。

旧対象農薬リストの 102 種類の農薬の濃度は、日本国内の 404 の水道事業者が測定していた。102 種類の農薬のうち、78 種類の農薬は GV_i の 1%以上の濃度で検出されていた。残りの 24 種類の農薬は GV_i の 1%未満の濃度で検出されていたか、検出下限値未満で検出されなかった（水道統計ではデータが記載されておらず、どちらか不明）。水質管理目標設定項目における DI 値の評価には、 GV_i の 1%以上の農薬濃度の定量が定められているため[8]、この 24 種類の農薬は有意な濃度で検出されなかった農薬（以下、不検出農薬：Undetected pesticides）として扱われた。また、9 つの水道事業者は第 2 群、第 3 群の一部の農薬の濃度を測定しており、その中から 3 つの農薬が検出されたと報告していた[13]。これらも合わせ、最終的に調査対象の 236 種類の農薬のうち、81 種類の農薬（以下、検出農薬：Detected pesticides）が検出されていた。検出農薬と不検出農薬をあわせた 105 種類を指標農薬（Index pesticides）と定義した。残りの 131 種類は、水道原水において測定されておらず、測定データが得られなかった農薬（以下、未測定農薬）である。

Table 2-2 Pesticides included in this study.

Designation	Category	No. in primary group	No. in secondary group	No. in tertiary group	No. of others	Total no.	
Detected pesticides	Detected in 2008–2011	78	1	2	0	81	105 (used as index pesticides)
Undetected pesticides	Measured but not detected in 2008–2011	24	0	0	0	24	
Unmeasured pesticides	No data or insufficient data	0	25	75	31	131	
Total no.		102	26	77	31	236	

2.2.3 指標値算出のためのデータ

農薬の出荷量データは次の手順で作成した。農薬要覧[14]から農薬製剤の都道府県別の年間出荷量を入力し、2007 年度から 2010 年度の平均値を算出した。このデータから、製剤ラベルに記載されている用途[16]を参考に、水稻用に販売されている農薬の数量を推定した。複数の作物に使用できる農薬については、水稻を含む作物の作付面積[17]および標準散布量[16]から水田での使用割合を推定し、水田での農薬散布量を算出した。農薬の総出荷量から水田農薬の出荷量を差し引くことで、畑地農薬の出荷量を算出した。

農薬の有効成分量に換算した数量は、製剤ベースの有効成分含有率から算出した[16, 18, 19]。ADI 値は農薬等 ADI 関連データベース[20]から取得した。年間降水量については 1976 年度から 2005 年度までの平均値を用いた[21]。スコア値[11]の算定に用いる農薬の K_{oc} 、土壌中半減期および水中半減期は文献から入手した[22–24]。

2.3 結果および考察

2.3.1 検出可能性指標の選定

236 種類の農薬を各指標で数値化（スコア化）し、その指標値によって農薬の順位付けを行った。農薬の検出可能性を推定する「良い指標」とは、検出された農薬は高いスコアが与えられるが、不検出の農薬は低いスコアが与えられ、実際に検出される農薬が上位にランクされるような指標である。提案した指標が農薬の選定に適しているかどうかの判断は、各指標の検出率で行い、検出率が高いものを良い指標とした。検出率（Detection rate）は式(2.1)のとおり定義した。

$$\text{Detection rate} = \frac{\text{The number of detected pesticides in the selected pesticides}}{\text{The number of index pesticides in the selected pesticides}} \quad (2.1)$$

ここで、2.2.2 項で述べた 105 種類の農薬（検出 81，不検出 24，Table 2-2 参照）を式中の指標農薬（Index pesticides）とし、検出可能性指標で選択した農薬を選択農薬（Selected pesticides）とした。

指標 A1 によって 236 種類の農薬を順位付けし、A1 の指標値が高い 50 種類の農薬を選択した場合、その中で指標農薬の数は 35 種類、検出農薬の数は 28 種類であった（検出率＝28/35＝80%）。選択農薬の数が増えるにつれて、多少の増減はあるものの、検出率はわずかに低下した（Fig. 2-4 の灰色の破線）。A2 による検出率は A1 による検出率に比べて高かったが、農薬の検出/不検出は対象となる農薬の GV_i に依存するため、当然の結果といえる。

指標 A5 から A8（および B5 から B8 など）は表流水へ流出する可能性が高い水田農薬のみを対象としている。さらに、指標 A7 と A8（および B7 と B8 など）は農薬の吸着・分解性を考慮している。したがって、A5 から A8 は A1，A2 よりも良好な検出率を示すことが期待できる。しかし、A5 から A8 は畑地農薬の選択に用いることはできない。そこで、A5 から A8 を A1 から A4 と組み合わせて使用することにした。例えば A4 と A6 の組み合わせ（以下、A4A6）で 50 種類の農薬を選別する場合、まず A6 で水田農薬について一定数の農薬を選択し、A4 で畑地農薬を選択した。この場合、検出率は 1 回目と 2 回目の選択数に依存することとなる。例えば、A4A6 で 50 種類の農薬を選択した場合、A6 で 49 種類、A4 で 1 種類を選択したときに検出率が最大になったとする。このような最大の検出率を、所定の総選択農薬数（例えば 50 種類）において、各指標の組み合わせで一意に決まる検出率と定義し、この最大の検出率を単に検出率と呼ぶことにする。A4A6 の検出率は選択農薬の数に依存している（灰色の実線，Fig. 2-4）。選択農薬が 82 種類以下の場合には検出率が 100%であり、選択農薬の数が増えるにつれて徐々に低下した。全体として、A4A6 による検出率は A2 による検出率よりも高く、農薬を水田用と畑地用に分け、2 つの指標を組み合わせる使用することの有効性が示された。

C4C8 は、Fig. 2-4 に示した 4 つの指標のうち、農薬の選択数が 50 から 150 種類のときに最も高い検出率を示していた。91 種類の農薬を選択するまでは 100%の検出率だが、その時点から農薬の選択数が増えるにつれて徐々に検出率が低下し始めた。

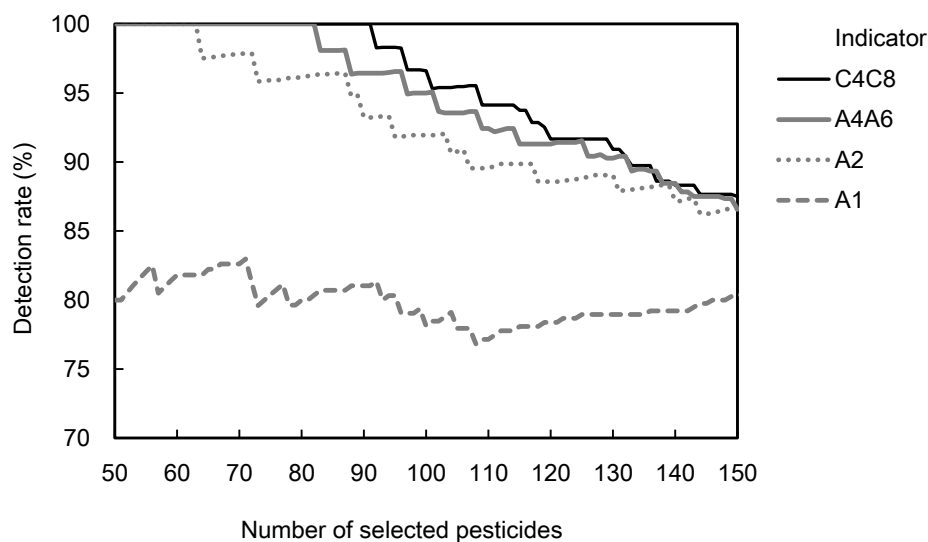


Fig. 2-4 Variation of detection rate with number of selected pesticides.

上述のとおり、水田農薬の指標（5-8 シリーズ）と、その他の指標（1-4 シリーズ）を組み合わせた場合に検出効率が高まることがわかったため、各指標の組み合わせを評価することにした。評価した指標の組み合わせは、全国の農薬出荷量に基づく指標の組み合わせ $[(A1-A4) \times (A5-A8)]$ が 16 通り、地域毎の農薬出荷量に基づく指標の組み合わせ $[(B1-B4) \times (B5-B8)]$ が 16 通り、地域毎の農薬出荷量と降水量に基づく指標の組み合わせ $[(C1-C4) \times (C5-C8)]$ が 16 通りの計 48 通りとした。指標の優劣の評価では、それぞれの組合せ指標によって 50 から 150 種類まで 1 種類ずつ増やしながら 101 回の農薬選択を行い、各回において最も検出率が高い指標に 1 ポイントずつを与え（同率の場合はすべての指標にポイントを与える）、ポイントの合計値を算出した。

48 通りの組合せ指標のうち、C4C8 は選択された農薬の数が 50 から 150 種類のときに 82 回（ポイント）、最も高い検出率を示した（Table 2-3）。また、B4B8 は 78 回と次に高い回数（ポイント）を示した。全体として、B シリーズと C シリーズの指標は、A シリーズの指標よりも検出率が高いことがわかった。この結果は、農薬出荷量の地域差を考慮して検出可能性を推定することの重要性を示している。C シリーズの指標は B シリーズよりも全体的にやや良好で、この結果は、降水が農薬の流出を引き起こすだけでなく、農薬濃度に対して希釈効果を持つことを示唆している。また、8 シリーズ（A8 など）は 6 シリーズ（A6 など）に比べて検出率がやや高く、8 シリーズの指標に分解性や土壌吸着性などの農薬の特性を取り入れることが農薬のスクリーニングに一定の役割を果たすことが分かった。これらの結

果を踏まえ、対象農薬リストに掲載する農薬の選定には、指標 C4C8 を使用することとした。

Table 2-3 Number of times (points) maximum (including ties) detection rate was recorded.

A series	A5	A6	A7	A8	B series	B5	B6	B7	B8	C series	C5	C6	C7	C8
A1	0	7	0	16	B1	0	12	0	3	C1	0	12	0	9
A2	24	42	23	48	B2	39	67	36	67	C2	40	63	34	74
A3	0	8	0	17	B3	0	13	0	4	C3	0	13	0	10
A4	4	45	7	53	B4	19	76	20	<u>78</u>	C4	20	76	20	<u>82</u>

2.3.2 対象農薬リストに追加する農薬の選択

前項（2.3.1 項）で示したとおり、C4C8 の組合せ指標で検出可能性が高い上位 91 種類の農薬を選択した場合、検出率は 100%であった（Fig. 2-4）。91 種類の農薬の中には 56 種類の指標農薬が含まれており、そのすべてが検出された農薬であった（Fig. 2-5）。このときの検出可能性指標の値を閾値として、第 1 選択レベルと呼ぶこととした。さらに約 10 種類の指標農薬を追加して、段階的に選択レベルを変え、検出率を計算した。指標農薬を 11 種類追加した 108 種類を選択した場合、検出率は 95.5%に低下した。このときの検出可能性指標の値を閾値として、第 2 選択レベルに設定した。追加した 11 種類の指標農薬のうち、8 種類の農薬が検出された（指標農薬 11 種類の検出率 72.7%）。また、143 種類の農薬を選択した場合（追加された指標農薬 10 農薬を含む、第 3 選択レベル）、指標農薬 10 種類のうち検出された農薬は 4 種類（検出率 40%）にとどまった。つまり、第 2 選択レベルよりも検出率が大幅に低下した。また、12 種類の指標農薬を追加した場合（第 4 選択レベル）でも、検出率は 41.7%と低いままだった。これらの結果から、第 2 選択レベルが農薬の検出可能性を判断するための妥当な閾値であると判断した。

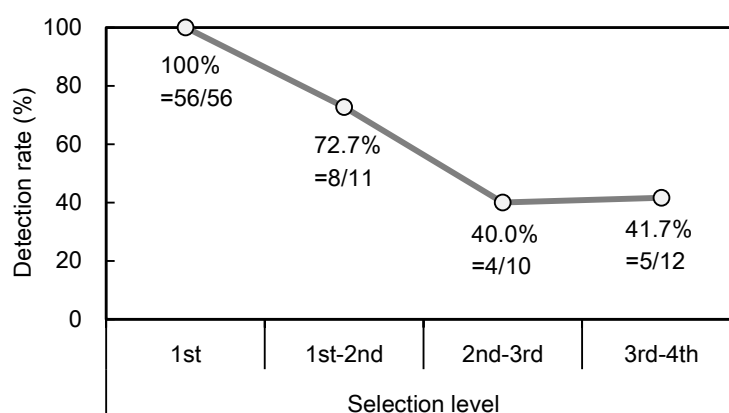


Fig. 2-5 Variation of detection rate with selection level.

指標となる農薬の C8 vs C4 の散布図 (Fig. 2-6) をみると、第 1 選択レベルではすべての不検出の農薬が判別されるとともに、第 2 選択レベルでは 3 種類を除くすべての不検出農薬が判別され、不検出農薬が左下に密集していることがわかる。未測定農薬の C8 vs C4 の散布図 (Fig. 2-7) を見ると、35 種類の未測定農薬が第 1 選択レベルの右側または上側に位置していた。このエリアの指標農薬はすべて検出されていたので、同じエリアにあるこの 35 種類の未測定農薬は、測定すれば検出される可能性が高いと考えられた。また、第 1 選択レベルと第 2 選択レベルの間に 9 種類の未測定農薬が位置していた。第 2 選択レベルでの検出率が 72.7%であったことから、これら 9 種類の未測定農薬は、測定すれば同様に高い確率で検出されると考えられた。したがって、131 種類の未測定農薬のうち 44 種類 (= 35 + 9) は、改定後の対象農薬リストに追加すべき農薬であることが示唆された。

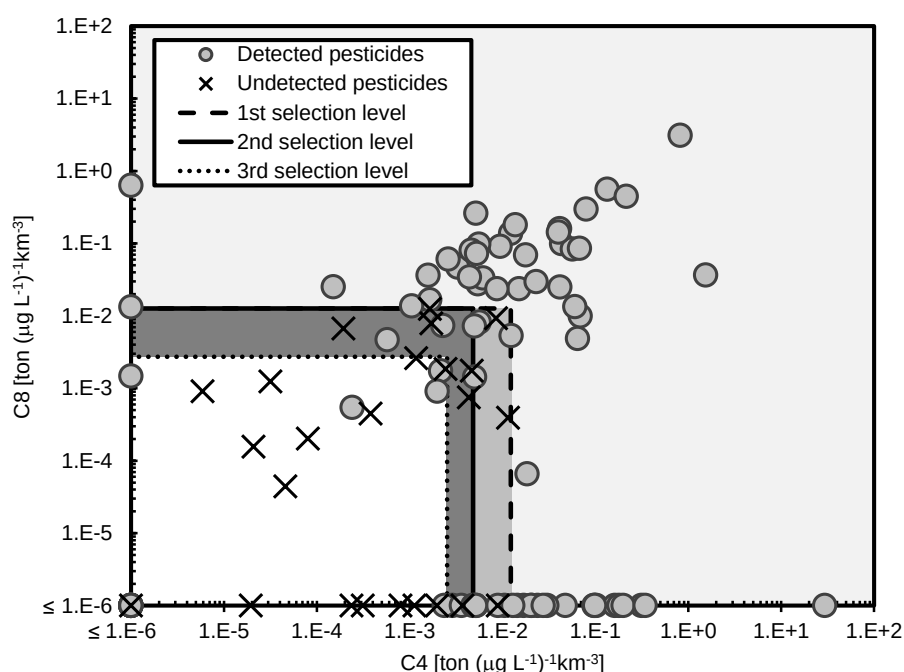


Fig. 2-6 Scatter plot of C8 versus C4 for the index pesticides.

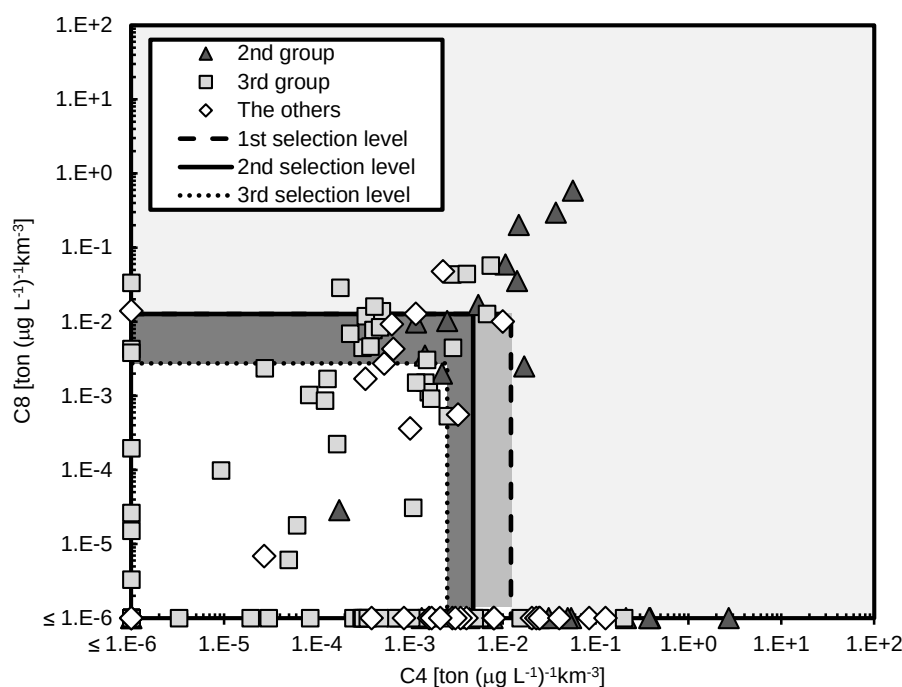


Fig. 2-7 Scatter plot of C8 versus C4 for the unmeasured pesticides.

2.3.3 対象農薬リストから除外する農薬の選択

2.3.1 項で C4C8 を最良の組み合わせとして選択したのは、この組み合わせが検出率を最大にできるためであり、これは不検出農薬の検出率を最小にすることと等しい。すなわち、不検出率を最大にすることと同義である。旧対象農薬リストから除外する農薬を選択するため、式(2.2)に不検出率を定義した。

$$\text{Undetection rate} = \frac{\text{The number of undetected pesticides in the unselected pesticides}}{\text{The number of index pesticides in the unselected pesticides}} \quad (2.2)$$

前項 (2.3.2 項) と同様に C4C8 を用いて、旧対象農薬リストから除外すべき農薬を不検出率に基づき選択した。105 種類の指標農薬のうち、8 種類の検出された農薬については、出荷記録がなく、農薬登録が失効した農薬である (Table 2-2)。これらの農薬が検出された理由は不明であるが、統計データが間違っている可能性や、残留性が極めて高く環境中に長期にわたり残存している農薬の可能性がある。農薬の出荷量を基にした提案指標 (C4C8) では、これら 8 種類の農薬の検出の可能性を評価することができない。これらを計算から除外した場合、Fig. 2-9 の破線の左側 (第 1 除外レベル) では、不検出率は 100% (Fig. 2-8) であった。第 1 除外レベルに含まれる 11 種類の農薬は、すべて不検出の農薬であった。その後、約 10 種類の除外候補農薬を追加し、段階的に除外レベルを変更した。第 2 除外レベルまでは、さらに 9 種類の農薬が除外候補として抽出され、そのうちの 6 種類が実際に不検出で

あった（不検出率 66.7%）。さらに閾値を下げたところ（第 3 除外レベル），不検出率は 40.0% に減少した。第 2，第 3 除外レベルでは，不検出農薬と検出農薬が混在していた。第 2 除外レベルを除外のための閾値とすると，17 種類の不検出農薬は検出の可能性が極めて低く，検出実績もないため旧対象農薬リストから除外すべきと考えられた。

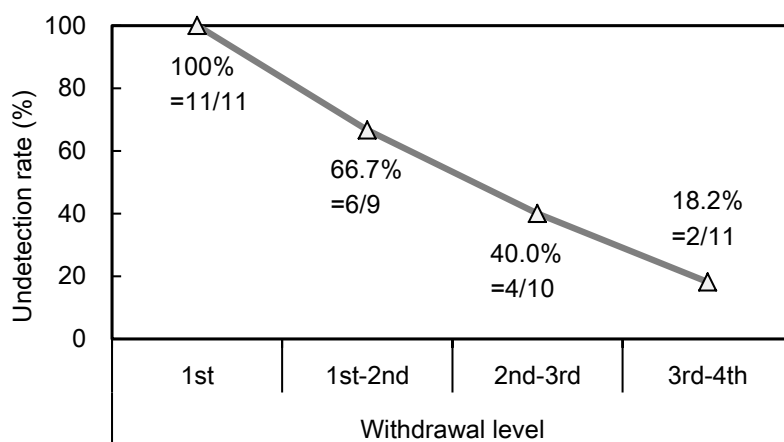


Fig. 2-8 Variation of undetection rate with withdrawal level.

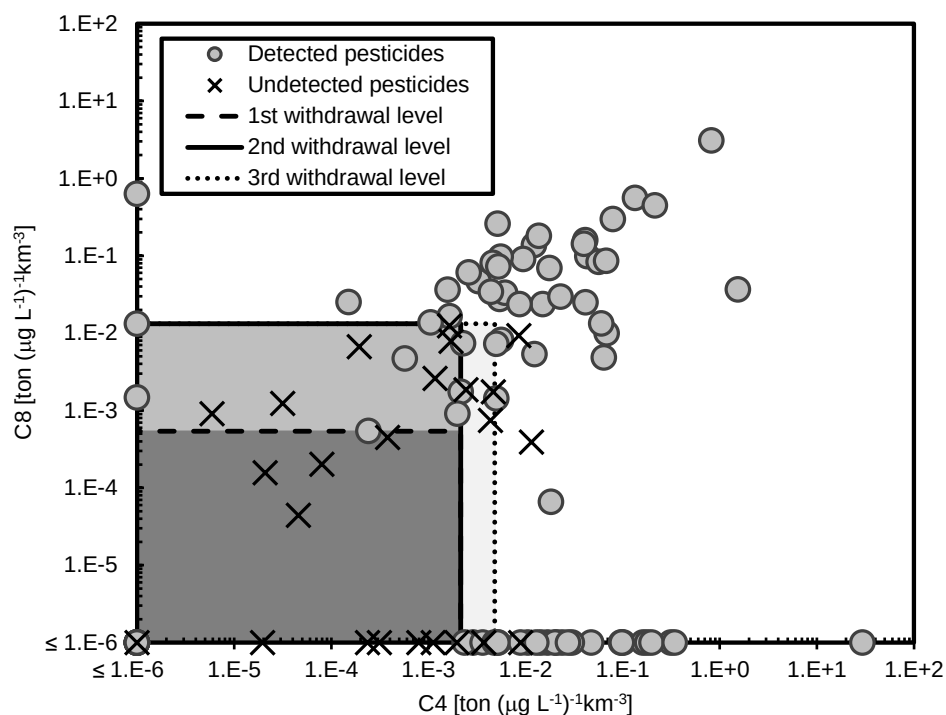


Fig. 2-9 Scatter plot of C8 versus C4 for the pesticides in the primary group.

2.4 まとめ

表流水において測定した場合に検出される可能性が高い農薬を効率的に選択するために、24 種類の検出可能性指標を作成し、(2.1)式で定義される検出率を用いて検証した。その結果、指標 C4 と C8 の組み合わせが検出率を最大化し、検出可能性の高い農薬を選択するのに最適な指標であることが示された。この結果は、水田・畑地における地域別の農薬出荷量、 GV_i 、スコア値で定量化した水田農薬の分解・吸着特性、年間降水量が検出可能性を推定するための重要な変数であることを示唆している。この検出可能性指標（C4C8）を水質管理目標設定項目の農薬類の旧対象農薬リストの改定に適用した。その結果、旧対象農薬リストは 44 種類の農薬（検出率 72%以上）を追加し、17 種類の農薬を除外して改定すべきであると考えられた。

なお、この成果は実際に 2013 年度の対象農薬リスト（対象農薬リスト掲載農薬類）に掲載する農薬の改定に利用された[25]。

本章の参考文献

- [1] 厚生労働省, 2022. 水質基準項目と基準値 (51 項目) . <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html#02>.
- [2] 厚生科学審議会, 2003. 水質基準の見直し等について (答申) .
- [3] 厚生労働省, 2022. 水道水質基準の逐次改正. <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html>.
- [4] 厚生労働省, 2022. 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」の一部改正における留意事項について (薬生水発 0331 第 1 号令和 4 年 3 月 31 日) .
- [5] Dabrowski, J.M., Shadung, J.M., Wepener, V., 2014. Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects. *Environ. Int.* 62, 31–40.
- [6] Casado-Martinez, M. del C., Wildi, M., Ferrari, B.J.D., Werner, I., 2018. Prioritization of substances for national ambient monitoring of sediment in Switzerland. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 3127–3138.
- [7] Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2014. Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking. *Environ. Int.* 63, 114–120.
- [8] 厚生労働省, 2022. 別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法 (平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号, 最終改正令和 4 年 3 月 31 日) .
- [9] Matsui Y., Itoshiro S., Buma M., Hosogoe K., Yuasa A., Shinoda S., Matsushita T., Inoue T., 2002. Predicting pesticide concentrations in river water by hydrologically calibrated basin-scale runoff model. *Wat. Sci. Tech.* 45(9), 141–148.
- [10] Tani K., Matsui Y., Narita K., Ohno K., Matsushita T., 2010. Sensitivity analysis using a diffuse pollution hydrologic model to assess factors affecting pesticide concentrations in river water. *Wat. Sci. Tech.* 62(11), 2579–2589.
- [11] Tani K., Matsui Y., Iwao K., Kamata M., Matsushita T., 2012. Selecting analytical target pesticides in monitoring: sensitivity analysis and scoring. *Water Res.* 46(3), 741–749.
- [12] 環境省, 2010. ゴルフ場で使用される農薬の水質汚濁の防止に係る暫定指導指針.
- [13] 松井佳彦, 2011. 水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究 (H22-健康・一般-006) 平成 22(2010)年度 研究報告書.
- [14] 日本植物防疫協会, 2008–2011. 農薬要覧 2007–2010. 東京, 日本.
- [15] 日本水道協会, 平成 21–24 年度. 水道統計 (水質編) 平成 19–22 年度. 第 90–93 号. 東京, 日本.
- [16] FAMIC (農林水産消費安全技術センター) , 2011. 農薬登録情報ダウンロード. <http://w>

- ww.acis.famic.go.jp/ddownload/.
- [17] 農林水産省, 2011. 作物統計 (各作物の作付面積) . <https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/index.html>.
- [18] Matsui Y., Narita K., Inoue T., Matsushita T., 2006. Investigating rice-farming pesticide concentrations in river water using a basin-scale runoff model with uncertain inputs. *Trans ASABE*. 49(6), 1723–1735.
- [19] Kamata M., Aizawa T., Ikegai T., Magara Y., 2008. Estimation of pesticide runoff to evaluate the monitoring priority of pesticide on water quality management. *Proceedings 7th IWA World Water Congress*, Vienna, Austria, CD-ROM.
- [20] 国立医薬品食品衛生研究所, 2011. 農薬等 ADI 関連情報データベース. http://www.nihs.go.jp/hse/food-info/pest_res/index.html.
- [21] 国土交通省, 2011. 平成 23 年版日本の水資源. https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/tochimizushigen_mizsei_tk2_000002.html.
- [22] Tomlin C.D.S., 2006. *The e-Pesticide Manual*, Version 4.0. The British Crop Production Council, Surray, UK.
- [23] 食品安全委員会, 2011. 食品安全総合情報システム 評価書一覧 (農薬) . <https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/list?itemCategory=001>.
- [24] 環境省, 2011. 水質汚濁に係る農薬登録基準 基準値. https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku_kijun/kijun.html.
- [25] 厚生労働省, 2014. 農薬類の分類見直しについて (案) . <https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002l62l-att/2r9852000002l66w.pdf>.

第 3 章 検出可能性指標の妥当性の追跡検証と改良

3.1 はじめに

第 2 章では、水道水源となる表流水で検出される可能性が高い農薬をスクリーニングするための方法として、検出可能性指標を提案した。水田用と畑地用の 2 つの検出可能性指標を組み合わせて、2013 年度の水質管理目標設定項目の農薬類の改定に向けて対象農薬リストに掲載すべき新規農薬を選定した。しかし、選定した新規農薬を新たに掲載したことが妥当であったか否かについては検証されていない。農薬類の改定後、多くの水道事業者がこれらの農薬のモニタリングを開始し、測定データが蓄積されてきたため、追跡検証を行うための環境が整ってきた。

検出可能性指標を含めたモニタリングデータに拠らないモデルベースのリスクスコア法(1.2.4 項)は、測定データの蓄積が不十分な場合に、優先的に規制・監視すべき微量汚染化学物質を特定するための重要なスクリーニングツールとなる[1, 2]。スコアやランキングを用いたリスク評価は、より広範囲の農薬を含む化学物質を対象とすることができ、環境中に潜在的に存在する新たな化学物質を特定できる可能性が高い。ヒトの健康や生態系へのリスクが高い農薬を優先的に選定するために、多くのリスクスコア法が提案されており[3-8]、これらの手法のいくつかは、農薬の分解代謝物を対象に拡張されている[9]。一部の手法は検出可能性指標と同様に、化学物質の規制手続きやモニタリングプログラムに適用されている[10, 11]。しかし、農薬の規制やモニタリング計画に適用することを目的としたリスクスコア法において、その妥当性を追跡的に検証した事例はこれまで報告されていない。

そこで本章では、対象農薬リスト改定後の 2013 年度から 2015 年度の全国の水道事業体における農薬の測定結果を用いて検出可能性指標の妥当性を評価した。水道原水における農薬の測定データを分析し、対象農薬リストに掲載された農薬が適切なモニタリング対象として選択されたかどうかを検証し、選択された農薬の検出率が必ずしも高くない理由を考察した。最後に、改良した検出可能性指標を提案し、それを用いて全国的・地域的に検出の可能性が高い農薬の選定を試みた。

3.2 データおよび方法

3.2.1 農薬の測定データと測定方法

本章で対象とした 120 種類の農薬を Table 3-1 に示す。これらは水質管理目標設定項目の農薬リスト掲載農薬類（以下、対象農薬リスト）に掲げられている農薬で、第 2 章の検討結果の成果が反映され 2013 年度に改定されたものである。その内訳は、除草剤 56 種類、殺虫剤 34 種類、殺菌剤 28 種類、殺虫剤と殺菌剤の組み合わせ 1 種類、土壌燻蒸剤 1 種類である。2012 年度まで農薬類として掲げられていた旧対象農薬リスト（旧 1 群）は、102 種類の農薬で構成されていた。対象農薬リストの 120 種類の農薬のうち、87 種類は旧対象農薬リストに掲載されていた農薬であり、残りの 33 種類は 2013 年度の改定に際して追加された農薬である。

本研究では、2013 年 4 月に新たな対象農薬リストが公表された後の 2013 年度および 2014 年度に浄水場に流入する原水に含まれる、これら 120 種類の農薬の濃度データを、全国の水道事業者が実施した水質検査の結果をまとめた水道統計[12]から入手した（Table 3-1）。2014 年度には、日本の約 1,400 の水道事業者のうち、614 の水道事業者が原水中の農薬を測定していた[13]。また、原水中の農薬を高頻度に測定している 10 の水道事業者（八戸圏域水道企業団、仙台市水道局、茨城県企業局、千葉県水道局（当時）、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）から 2015 年度のデータを入手した[14]。各水道事業者では、年に 0–13 回、原水をサンプリングして農薬濃度を測定していた。

120 種類の農薬には公定の分析法が定められており、81 種類はガスクロマトグラフ質量分析法を用いて、39 種類は液体クロマトグラフ質量分析法を用いて測定されていた[15]。ここで、農薬の「検出」とは、各農薬に定められている目標値（*GV*）の 1%以上の濃度でその農薬が検出された場合をいい、「不検出」とは 1%未満で検出されたか、まったく検出されなかった場合をいう。これは、各農薬の定量下限値が *GV* の 1%に設定されているためである[15]。

Table 3-1 Pesticides in the new Primary List of the Japanese Drinking Water Quality

Guidelines.

Name of pesticide	Use	Number of water supply authorities monitoring this pesticide	Number of examinations per authority per year ^a	GV^b (μg/L)	Maximum DV (μg/L)	mDI^c	Included in the old Primary List	Selected based on risk predictors (RPs)/or for other reasons (OTH)	Examination methods
1,3-Dichloropropene	Soil fumigant	389	7	50	0.5	0.01	Y	RP	GC-MS
2,4-PA	Herbicide	377	6	30	1.2	0.04	Y	RP	GC-MS
Acephate	Insecticide	412	6	6	0.84	0.14	Y	RP	LC-MS (P)
Alachlor	Herbicide	366	7	30	0.6	0.02	Y	RP	GC-MS
Asulam	Herbicide	377	5	200	2.0	0.01	Y	RP	LC-MS (P)
Atrazine	Herbicide	354	6	10	8.2	0.82	Y	RP	GC-MS
Benfuracarb	Insecticide	353	5	40	9.2	0.23	Y	RP	LC-MS (P)
Bentazone	Herbicide	434	6	200	10	0.05	Y	RP	LC-MS (N)
Benthiocarb	Herbicide	392	7	20	4.0	0.20	Y	RP	GC-MS
Bromobutide	Herbicide	451	6	100	160	1.60	Y	RP	GC-MS
Buprofezin	Insecticide	383	6	20	2.0	0.10	Y	RP	GC-MS
Cafenstrole	Herbicide	429	6	8	2.96	0.37	Y	RP	GC-MS
Carbofuran	Insecticide	350	5	5	0.50	0.10	Y	RP	LC-MS (P)
Chlorpyrifos	Insecticide	389	6	3	0.09	0.03	Y	RP	GC-MS
Diazinon	Insecticide	458	6	5	0.15	0.03	Y	RP	GC-MS
Dichlobenil	Herbicide	364	7	10	0.5	0.05	Y	RP	GC-MS
Dichlorvos	Insecticide	403	6	8	0.16	0.02	Y	RP	GC-MS
Dimethametryn	Herbicide	399	6	20	0.4	0.02	Y	RP	GC-MS
Diquat monohydrate	Herbicide	343	5	5	4.0	0.80	Y	RP	LC-MS
Dithiocarbamate pesticides	Insect-fungicide	131	4	5	1.0	0.20	Y	RP	GC-MS
Diuron	Herbicide	342	6	20	0.2	0.01	Y	RP	LC-MS (P)
EPN	Insecticide	374	6	4	0.12	0.03	Y	RP	GC-MS
Esprocarb	Herbicide	395	6	30	2.1	0.07	Y	RP	GC-MS
Ethylthiometon	Insecticide	380	7	4	0.12	0.03	Y	RP	GC-MS
Fenitrothion	Insecticide	495	6	3	0.45	0.15	Y	RP	GC-MS
Fenobucarb	Insecticide	426	6	30	1.5	0.05	Y	RP	GC-MS
Fenthion	Insecticide	379	6	6	1.92	0.32	Y	RP	GC-MS
Fipronil	Insecticide	399	6	0.5	0.16	0.31	Y	RP	LC-MS (N)
Glyphosate	Herbicide	387	5	2000	60	0.03	Y	RP	LC-MS
Iminoctadine-albesilate	Fungicide	318	5	6	4.98	0.83	Y	RP	LC-MS
Iprobenfos	Fungicide	381	7	90	1.8	0.02	Y	RP	GC-MS
Isoxathion	Insecticide	408	6	8	0.48	0.06	Y	RP	GC-MS
Malathion	Insecticide	400	7	50	0.5	0.01	Y	RP	GC-MS
Mefenacet	Herbicide	433	6	20	2.4	0.12	Y	RP	GC-MS
Methidathion	Insecticide	402	7	4	1.0	0.25	Y	RP	GC-MS
Methomyl	Insecticide	376	6	30	2.1	0.07	Y	RP	LC-MS (P)
Molinat	Herbicide	404	7	5	4.3	0.86	Y	RP	GC-MS
Oxine-copper	Fungicide	350	6	30	0.6	0.02	Y	RP	LC-MS (P)
Pencycuron	Fungicide	405	6	100	1	0.01	Y	RP	GC-MS
Phenthoate	Insecticide	377	6	7	0.49	0.07	Y	RP	GC-MS
Pretilachlor	Herbicide	438	6	50	1.5	0.03	Y	RP	GC-MS
Probenazole	Fungicide	417	5	50	19.5	0.39	Y	RP	LC-MS (P)
Pyributicarb	Herbicide	385	6	20	0.6	0.03	Y	RP	GC-MS
Pyroquilon	Fungicide	410	6	40	7.2	0.18	Y	RP	GC-MS
Simazine	Herbicide	389	6	3	0.15	0.05	Y	RP	GC-MS
Simetryn	Herbicide	403	7	30	1.5	0.05	Y	RP	GC-MS
Thiram	Fungicide	386	6	20	4.2	0.21	Y	RP	LC-MS (P)
Trichlorphon	Insecticide	379	6	5	0.35	0.07	Y	RP	GC-MS
Triclopyr	Herbicide	357	6	6	0.12	0.02	Y	RP	GC-MS
Benomyl ^d	Fungicide	383	5	20	N.D.	N.D.	Y	RP	LC-MS (P)
Bethrodine	Herbicide	347	6	10	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Butamifos	Herbicide	372	6	20	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Carbaryl	Insecticide	364	6	50	N.D.	N.D.	Y	RP	LC-MS (P)
Chlorothalonil	Fungicide	451	6	50	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Dithiopyr	Herbicide	351	6	9	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Edifenphos	Fungicide	364	6	6	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Etridiazole	Fungicide	346	6	4	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Fthalide	Fungicide	432	6	100	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Isoprocarb	Insecticide	335	6	10	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Mecoprop	Herbicide	371	6	50	N.D.	N.D.	Y	RP	LC-MS (N)
Napropamide	Herbicide	343	6	30	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Propiconazol	Fungicide	354	6	50	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS
Trifluralin	Herbicide	392	7	60	N.D.	N.D.	Y	RP	GC-MS

Table 3-1 (Continued)

Name of pesticide	Use	Number of water supply authorities monitoring this pesticide	Number of examinations per authority per year ^a	GV^b ($\mu\text{g/L}$)	Maximum DV ($\mu\text{g/L}$)	mDI^c	Included in the old Primary List	Selected based on risk predictors (RPs)/or for other reasons (OTH)	Examination methods
Anilofos	Herbicide	327	6	3	0.57	0.19	Y	OTH	GC-MS
Captan	Fungicide	399	6	300	75	0.25	Y	OTH	GC-MS
Chlormitrofen	Herbicide	327	6	0.1	0.06	0.60	Y	OTH	GC-MS
Dalapon	Herbicide	298	5	80	12	0.15	Y	OTH	LC-MS (N)
Endosulfan	Insecticide	328	6	10	0.3	0.03	Y	OTH	GC-MS
Isofenphos	Insecticide	341	6	1	0.05	0.05	Y	OTH	GC-MS
Piperophos	Herbicide	321	6	0.9	0.06	0.07	Y	OTH	GC-MS
Procymidon	Fungicide	352	6	90	0.9	0.01	Y	OTH	GC-MS
Pyridaphenthion	Insecticide	342	6	2	0.64	0.32	Y	OTH	GC-MS
Tricyclazole	Fungicide	382	6	80	2.4	0.03	Y	OTH	LC-MS (P)
Carpropamid	Fungicide	338	6	40	N.D.	N.D.	Y	OTH	LC-MS (P)
Dimepiperate	Herbicide	332	6	3	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Dimethoate	Insecticide	368	6	50	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Dymron	Herbicide	415	6	800	N.D.	N.D.	Y	OTH	LC-MS (P)
Etofenprox	Insecticide	450	6	80	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Isoprothiolane	Fungicide	416	6	300	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Mepronil	Fungicide	396	6	100	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Metalaxyl	Fungicide	422	6	60	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Methyldymron	Herbicide	343	6	30	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Pendimethalin	Herbicide	407	6	300	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Propyzamide	Herbicide	371	6	50	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Terbucarb	Herbicide	332	6	20	N.D.	N.D.	Y	OTH	GC-MS
Thiodicarb	Insecticide	343	6	80	N.D.	N.D.	Y	OTH	LC-MS (P)
Thiophanate methyl	Fungicide	396	6	300	N.D.	N.D.	Y	OTH	LC-MS (P)
Benfuresate	Herbicide	232	7	70	0.7	0.01	N	RP	GC-MS
Benzofenap	Herbicide	223	6	4	0.2	0.05	N	RP	LC-MS (P)
Butachlor	Herbicide	244	7	30	2.1	0.07	N	RP	GC-MS
Cadusafos	Insecticide	230	6	0.6	0.02	0.04	N	RP	GC-MS
Clomeprop	Herbicide	250	6	20	5.0	0.25	N	RP	LC-MS (P)
Cyanazine	Herbicide	232	7	4	0.28	0.07	N	RP	GC-MS
Fentrazamide	Herbicide	237	6	10	1.0	0.10	N	RP	LC-MS (P)
Ferimzone	Fungicide	136	4	50	3.0	0.06	N	RP	LC-MS (P)
Fluazinam	Fungicide	221	6	30	0.6	0.02	N	RP	LC-MS (N)
Fosthiazate	Insecticide	229	7	3	0.03	0.01	N	RP	GC-MS
MCP	Herbicide	229	6	5	0.45	0.09	N	RP	LC-MS (N)
Metominostrobin	Fungicide	247	7	40	3.2	0.08	N	RP	GC-MS
Orysastrobin	Fungicide	248	7	100	2	0.02	N	RP	GC-MS
Oxaziclomefone	Herbicide	255	6	20	1.0	0.05	N	RP	LC-MS (P)
Pyrazoxyfen	Herbicide	210	6	4	0.04	0.01	N	RP	GC-MS
Quinoclamine	Herbicide	234	7	5	0.2	0.04	N	RP	GC-MS
Amitraz	Insecticide	207	5	6	N.D.	N.D.	N	RP	LC-MS (P)
Carbam sodium	Insecticide	117	4	10	N.D.	N.D.	N	RP	GC-MS
Cyanophos	Insecticide	225	7	3	N.D.	N.D.	N	RP	GC-MS
Cyhalofop butyl	Herbicide	251	6	6	N.D.	N.D.	N	RP	GC-MS
Dazomet	Fungicide	127	4	6	N.D.	N.D.	N	RP	GC-MS
Dithianon	Fungicide	119	4	30	N.D.	N.D.	N	RP	LC-MS
Glufosinate	Herbicide	152	4	20	N.D.	N.D.	N	RP	LC-MS
Metribuzin	Herbicide	229	7	30	N.D.	N.D.	N	RP	GC-MS
Paraquat	Herbicide	134	4	5	N.D.	N.D.	N	RP	LC-MS
Prothiofos	Insecticide	128	4	4	N.D.	N.D.	N	RP	GC-MS
Pyrazolynate	Herbicide	225	6	20	N.D.	N.D.	N	RP	LC-MS (P)
Benzobicyclon	Herbicide	240	5	90	4.5	0.05	N	OTH	LC-MS (P)
Cumyluron	Herbicide	231	7	30	1.2	0.04	N	OTH	GC-MS
Indanofan	Herbicide	230	7	9	0.09	0.01	N	OTH	GC-MS
Pyraclonil	Herbicide	144	4	10	0.8	0.08	N	OTH	LC-MS (P)
Tiadinil	Fungicide	223	6	100	1	0.01	N	OTH	LC-MS (N)
Cartap	Insecticide	132	4	300	N.D.	N.D.	N	OTH	LC-MS (P)

a Number of pesticide examinations per year per water supply utility.

b Guideline Value.

c Maximum DV_i/GV_i values for raw water. N.D. denotes no detection.

d Benomyl, the active ingredient, was determined to be undetectable because the metabolite was measured instead of the active ingredient.

3.2.2 検出可能性指標

農薬の検出可能性の推定に用いた検出可能性指標の詳細は 2.2.1 項に述べているが、本項においても簡単に説明する。検出可能性指標には、水田農薬用と畑地農薬用の 2 種類の指標がある。水田農薬の流出率は畑地農薬に比べて特に高いため[16, 17]、水田農薬に着目した指標を設定している。農薬の点源汚染は、日本ではその影響が大きくないため、想定していない[18]。また、農薬の表流水への流出は、農薬散布時の飛散（ドリフト）などの他の要因にも影響されるが、これらの要因は検出可能性指標では考慮していない。畑地農薬の検出可能性指標は、農薬出荷量、農薬の目標値 GV 、年間降水量を説明変数としており、水田農薬の検出可能性指標は、畑地農薬と同じ変数に加えて農薬の分解・吸着特性を反映したスコア値に基づいている。畑地農薬の検出可能性指標に分解・吸着特性が反映されていない理由は、適切な定量的評価が行われていないためである。検出可能性指標の算定式は式(3.1)から(3.4)に示すとおりである。

$$URI_i = \text{MAX}(u_{i,1}, u_{i,2}, \dots, u_{i,10}) \quad (3.1)$$

$$u_{i,j} = \frac{(\text{Sales quantity for dry fields})_j}{(GV_i)(\text{Annual precipitation})_j} \quad (3.2)$$

$$PRI_i = \text{MAX}(p_{i,1}, p_{i,2}, \dots, p_{i,10}) \quad (3.3)$$

$$p_{i,j} = \frac{(\text{Sales quantity for paddy fields})_j}{(GV_i)(\text{Annual precipitation})_j} \times 10^{(\text{Score } Y_i + \text{Score } Z_i)} \quad (3.4)$$

ここで、 URI_i は畑地に施用された農薬 i の検出可能性指標であり、第 2 章では C4 と表記されている。 PRI_i は水田に施用された農薬 i の検出可能性指標であり、第 2 章では C8 と表記されている。日本の国土を 10 の地域に分け、地域 j について、農薬 i の u_{ij} と p_{ij} を算出した。 $\text{Score } Y$ は農薬の土壌中分解性や吸着性を表すパラメータで、 $\text{Score } Z$ は加水分解性を表すパラメータである。 URI_i または PRI_i のいずれかの値が、農薬の検出・不検出の測定結果に基づき定めた検出と不検出を判別するための閾値（以下、検出閾値）よりも大きい場合、その農薬は検出の可能性が高いと判断され、2013 年度に改定された対象農薬リストに追加された[19]。

3.2.3 指標値算出のためのデータ

本研究で URI_i と PRI_i の値を算出するために使用したデータは、以下の公開情報から得たものである。農薬要覧[20]からは、各地域における農薬製剤の年間出荷量を入手した。出荷量データから、各地域の農地に散布された有効成分量を 2.2.3 項に示した方法で算出した。対象農薬リストに掲載された農薬の GV は厚生労働省通知[21]から取得した。年間降水量には、政府統計[22]から得られた 2005–2014 度の 10 年間の平均降水量データを用いた。有機

炭素含有率で補正した土壌吸着係数 (K_{oc}) と、土壌中、水中、光分解での半減期を文献[23–26]から取得し、式(3.4)の *Score Y* と *Score Z* の算出に使用した[27]。文献に K_{oc} の報告がない場合は EPI Suite の KOCWIN[28]を用いて推定した。

3.2.4 データの分析方法

回帰分析には統計分析ソフト R[29]を用いた。決定係数 (R^2) は $1 - SS_{reg}/SS_{tot}$ として求めた。ここで、 SS_{reg} は回帰線の周りの残差の二乗和、 SS_{tot} は平均値を表す水平線の周りの残差の二乗和から求めた。切片を 0 とした回帰線の場合の R^2 の算定は、R を使わずに Microsoft excel を使って計算した[30]。

3.3 結果および考察

3.3.1 検出可能性指標により選択された農薬の検出状況

2013 年 4 月に新たな対象農薬リストが公表され、全国の水道事業者ではリストに掲載された 120 種類の農薬のモニタリングを開始した。120 種類の農薬のうち、2013 年度から 2015 年度にかけて 80 種類（検出率=67%）の農薬が検出された（Fig. 3-1）。対象農薬リストに新たに追加された 33 種類の農薬は、21 種類が検出された（検出率=64%）。残りの 87 種類の農薬では、59 種類が検出された（検出率=68%）。対象農薬リストに掲載された農薬と、旧対象農薬リスト（旧 1 群）から継続的に掲載されている農薬の間で、検出率に有意な差はなかった（ p 値=0.83）。

2.3 節の結果を踏まえて旧対象農薬リストが改定された結果、120 種類の農薬のうち 90 種類は潜在的な検出の可能性が高いことが明らかとなっていた[19]。この 90 種類の農薬に注目すると、65 種類（検出率=72%）が実際に検出されていた（Fig. 3-1 A）。検出された主な農薬は、プロモブチド、モリネート、イミノクタジンであった（Table 3-1）。残りの 30 種類の農薬は、規制当局（厚生労働省）の行政判断により、検出実績があること、あるいは指標値が十分に小さくないために除外対象から外され、2013 年度の対象農薬リストに残された農薬である。この 30 種類の農薬のうち、15 種類の農薬が検出された（検出率=50%）。このように、検出可能性指標に基づいて選択された 90 種類の農薬の検出率は、残りの 30 種類の農薬の検出率よりも有意に高かった（ p 値=0.047）。120 種類の農薬のうち、40 種類は測定されていたものの、すべての水道事業者において検出されなかった（不検出率=33%）。不検出率 33%は、対象農薬リストでモニタリングが実施される前の 2007 年度から 2010 年度の間の不検出率（23%）よりも高かった[19]。

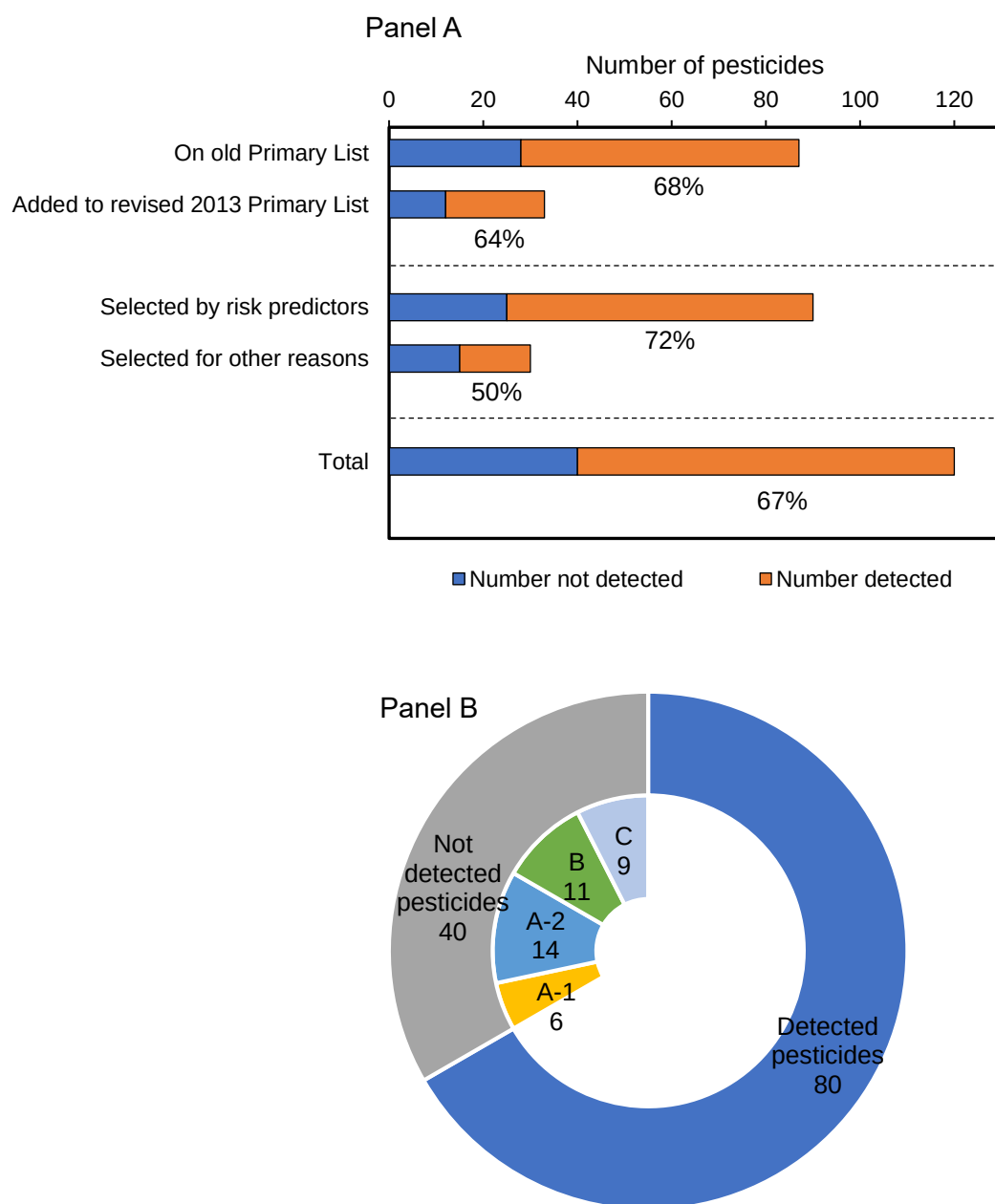


Fig. 3-1 Number and rate of detection of pesticides in the new Primary List (Panel A) and a breakdown by the cause of non-detection (Panel B) (fiscal years 2013–2015). A-1: low sales volume (selected by the old detectability indicator), A-2: low sales volume (not selected by the old detectability indicator, but selected by the regulator), B: pesticides with a half-life of <2 days, C: reason for non-detection unclear.

3.3.2 不検出であった農薬の要因分析

第 2 章において提案した検出可能性指標は、モニタリングデータと比較した前項 (3.3.1) において有効であることが示されたが、検出率は 7 割程度であり、さらなる改善の余地がある。そのため、不検出であった農薬の特徴を分析し、検出可能性指標の改良方法を検討することとした。

2013–2015 年度に測定された対象農薬リストに含まれる 120 農薬のうち、不検出であった 40 農薬を Table 3-2 に示した。対象農薬リストを作成するために用いられた検出可能性指標 (URI_i および PRI_i) は、いずれも説明変数に農薬出荷量が含まれている。しかし、2013 年に対象農薬リストに追加された農薬は、2007–2010 年度の農薬出荷量に基づいて算出された指標値によって選定されている。そのため、2007–2010 年度から 2013–2015 年度にかけて農薬の出荷量が大きく減少していた場合、これらの農薬が検出される可能性は低くなる。検出されなかった 40 種類の農薬のうち、半数の 20 種類については、2007–2010 年度に比べて 2013–2015 年度の出荷量が少ないか、2007–2010 年度から 2013–2015 年度までの間に出荷量が少ないままだった (Table 3-2 のカテゴリー A および Fig. 3-1 B)。カテゴリー A-1 の 6 つの農薬については、この二つの期間に出荷量が減少しており、2013–2015 年度の出荷量を基に URI_i および PRI_i の指標値を再計算したところ、対象農薬リストから除外するのに十分な低い数値に変化していた。したがって、これらの農薬が検出されなかった理由は、出荷量の減少にあると考えられた。出荷量は年度ごとに変化する可能性があるため、正確な検出可能性の評価のためには定期的に出荷量を見直して指標値を再計算する必要がある。20 種類の農薬のうち、残りの 14 種類 (Table 3-2 のカテゴリー A-2) については、2007–2010 年度と 2013–2015 年度の両方の期間で出荷量が少なく、両期間ともに検出の可能性が低いことが分かった。これらの農薬は、対象農薬リストの改定時に除外するほど指標値が低くなかったため、2013 年度の対象農薬リストに残されたものである。

農薬の出荷量の変化に加えて、分解性も検出されない原因の一つと考えられた。不検出の 40 種類の農薬の中には、環境中における半減期の短いものがある。カテゴリー A (Table 3-2) の農薬を除くと、土壌中、水中および光分解での半減期が 2 日未満の農薬が 11 種類あった (Table 3-2 のカテゴリー B)。したがって、これら 11 種類の農薬が検出されなかったのは、農地に散布された後に分解されたためと考えられた。これらの農薬のうち 10 種類は畑地に散布されており、畑地農薬の検出可能性指標である URI_i には分解性を表す説明変数が含まれていないことから、検出可能性を過大に見積もっていた可能性がある。11 種類のうち残った 1 種類の農薬 (ピラゾリネート) は水田農薬であったが、水田農薬の検出可能性指標である PRI_i には分解性を表す変数が含まれている [27, 31]。旧対象農薬リストの改定を検討していた時点では、ピラゾリネートの分解性は不明であり、非分解性として扱っていた。その後、ピラゾリネートの分解性が判明した [32]。その半減期を用いて PRI_i 値を再計算したところ、ピラゾリネートの指標値は低下し、検出される可能性が低い農薬に該当した。このように、検出されなかった 40 種類の農薬のうち 31 種類については、検出されなかった理由を

第 3 章

特定することができた。しかし、残りの 9 つの農薬 (Table 3-1 のカテゴリーC) については、検出されなかった明確な理由を特定することができなかった。ただし、グルホシネートのよ
うに環境中において非常に安定した農薬の場合は、出荷量が減少したとしても土壌中に残
存した物質が表流水に流出して検出される可能性がある。また、モニタリングの頻度が高け
れば検出されていた可能性もあると考えられた。

Table 3-2 Pesticides in the revised 2013 Primary List that were not detected and their characteristics.

Category	Use	Pesticide name	Old Primary List	Half- life in soil (days)	Half- life in water (days)	Half- life in sunligh t (days)	Sales in 2013–2015 (t/year)	Percentage of sales for dry field application (%)	Percentage of sales for rice paddy application (%)	Suggestion by indicator value based on sales 2007–2010	Suggestion by indicator value based on sales 2013–2015
A-1 (6)	Fungicide	Edifenphos	Listed	194	ND	ND	0	0	0	SU & SP	NS
		Etridiazole	Listed	7.0	103	ND	0	0	0	SU	NS
		Fthalide	Listed	200	2.8	0.6	146	0	100	SU	NS
	Herbicide	Bethrodine	Listed	32	Stable	0.2	4	100	0	SU	NS
		Dithiopyr	Listed	947	Stable	37	5	100	0	SU	NS
	Insecticide	Isoproc carb	Listed	12	353	41	0	0	0	SP	NS
A-2 (14)	Fungicide	Carpropamid	Listed	170	Stable	167	0	0	0	NS	NS
		Isoprothiolane	Listed	66	Stable	Stable	90	4	96	NS	NS
		Mepronil	Listed	44	Stable	6.6	30	50	50	NS	NS
		Metalaxyl	Listed	38	Stable	100	26	59	41	NS	NS
		Thiophanate methyl	Listed	25	41	0.7	390	93	7	NS	NS
	Herbicide	Dimepiperate	Listed	7.0	ND	ND	0	0	0	NS	NS
		Dymron	Listed	50	Stable	3.3	244	0	100	NS	NS
		Methyldymron	Listed	175	ND	ND	0	0	0	NS	NS
		Pendimethalin	Listed	239	Stable	3.8	131	100	0	NS	NS
		Propyzamide	Listed	30	42	174	24	100	0	NS	NS
		Terbucarb	Listed	146	ND	ND	0	0	0	NS	NS
		Dimethoate	Listed	3.1	68	144	30	100	0	NS	NS
	Insecticide	Etofenprox	Listed	11	Stable	2.0	93	48	52	NS	NS
		Thiodicarb	Listed	5.5	32	16	35	100	0	NS	NS
B (11)	Fungicide	Benomyl	Listed	0.44	0.06	ND	106	65	35	SU	SU
		Chlorothalonil	Listed	14	Stable	0.1	300	90	10	SU	SU
		Dazomet	Not listed	1.0	0.1	0.3	2,999	100	0	SU	SU
		Dithianon	Not listed	13	0.6	0.1	71	100	0	SU	SU
	Herbicide	Butamifos	Listed	17	Stable	0.1	30	92	8	SU	SU
		Metribuzin	Not listed	45	Stable	0.3	33	100	0	SU & SP	SU
		Pyrazolynate	Not listed	9.0	0.7	0.04	198	0	100	SU & SP	NS
		Trifluralin	Listed	115	14	1.1	154	78	22	SU	SU
	Insecticide	Amitraz	Not listed	0.5	0.9	5.1	8	100	0	SU	SU
		Carbam sodium	Not listed	212	0.1	ND	250	100	0	SU	SU
		Carbaryl	Listed	14	12	1.7	57	100	0	SU	SU

Table 3-2 (Continued)

Category	Use	Pesticide name	Old Primary List	Half- life in soil (days)	Half- life in water (days)	Half- life in sunlight (days)	Sales in 2013–2015 (t/year)	Percentage of sales for dry field application (%)	Percentage of sales for rice paddy application (%)	Suggestion by indicator value based on sales 2007–2010	Suggestion by indicator value based on sales 2013–2015
C	Fungicide	Propiconazole	Listed	50	Stable	58	29	100	0	SU	SU
(9)	Herbicide	Cyhalofop butyl	Not listed	0.3	97	5.3	62	0	100	SU & SP	SP
		Glufosinate	Not listed	5.7	Stable	1187	355	53	47	SU & SP	SU & SP
		Mecoprop	Listed	10	31	3.2	115	100	0	SU	SU
		Napropamide	Listed	89	ND	ND	8	100	0	SU	SU
		Paraquat	Not listed	7.0	30	ND	88	61	39	SU & SP	SU & SP
	Insecticide	Cartap	Not listed	3.0	ND	0.2	149	38	62	NS	NS
		Cyanophos	Not listed	196	ND	ND	36	100	0	SU	SU
		Prothiofos	Not listed	45	234	17	60	100	0	SU	SU

Category A: Low sales volume

A-1: Selected by the old detectability indicator

A-2: Not selected by the old detectability indicator (selected by committee)

Category B: Pesticides with a half-life of <2 days

Category C: Reason for non-detection unclear

ND: No data

NS: Not selected

SU: Selected by URI_i SP: Selected by PRI_i

3.3.3 検出可能性指標の改良

1) 畑地農薬の指標の改良

分解性の高い畑地農薬が不検出であったことから、畑地農薬でも分解性を考慮することで、検出可能性の推定精度を高めることができると考えられた。そこで、畑地農薬の検出可能性指標 URI_i に農薬の分解性に関する説明変数を導入するために、畑地に散布された農薬の分解性と流出との関係を調べた先行研究を調査した[33, 34]。本研究では、畑地に施用された農薬が表流水に流出する動態を定量化した $SWMI$ (Surface Water Mobility Index) を提案した Chen らの研究[35]に着目した。 $SWMI$ (式(3.5)) は農薬の土壌吸着係数と土壌中の半減期をパラメータの一部として用い、表流水中の農薬の濃度を予測するものである。

$$SWMI = \exp\left(-\frac{3.466}{HLS}\right) \cdot \frac{(1 + 0.00026 \cdot K_{oc})}{(1 + 0.00348 \cdot K_{oc})} \quad (3.5)$$

ここで、 K_{oc} は土壌中の有機炭素含有率で補正した土壌吸着係数 (L/kg)、 HLS は土壌中の半減期 (d) を表す。

Chen らは、さまざまな規模の流域に $SWMI$ を適用し、その値が農薬の相対濃度（農薬散布量あたりの濃度）とよく相関していることを明らかにした[35]。これは、農薬出荷量および流域面積から、畑地農薬の流出可能性を予測できることを示しており、本研究で提案した検出可能性指標に数値的に組み込むことができるため、 $SWMI$ の適用性を検討した。日本の

10 地域に *SWMI* を適用したところ、*SWMI* の値と畑地農薬の相対濃度には相関が見られなかった ($R^2=0.027$ (関東), 0.044 (九州), Fig. 3-2)。したがって、*SWMI* では、土壌吸着係数や土壌中の半減期が表流水中の農薬濃度に及ぼす影響を定量的に評価できないと考えられた。Chen らが *SWMI* の検証に用いた対象流域は、いずれも単一の河川流域であり、最大のもので本研究の対象地域 (日本の 10 地域) の約 1 から 5 倍の大きさであった。一方、本研究の対象地域は、多くの河川流域からなる地域である。また、流域面積当たりの農薬出荷量は、本研究で用いた値よりも一桁大きいものだった。さらに、Chen らの研究では、*SWMI* は平均ピーク農薬濃度とよく相関していたが、本研究の目的は検出・不検出を分類することである。このような手法の違いが、*SWMI* が農薬の分解速度に起因する畑地農薬の不検出を正確に説明できない理由と考えられた。

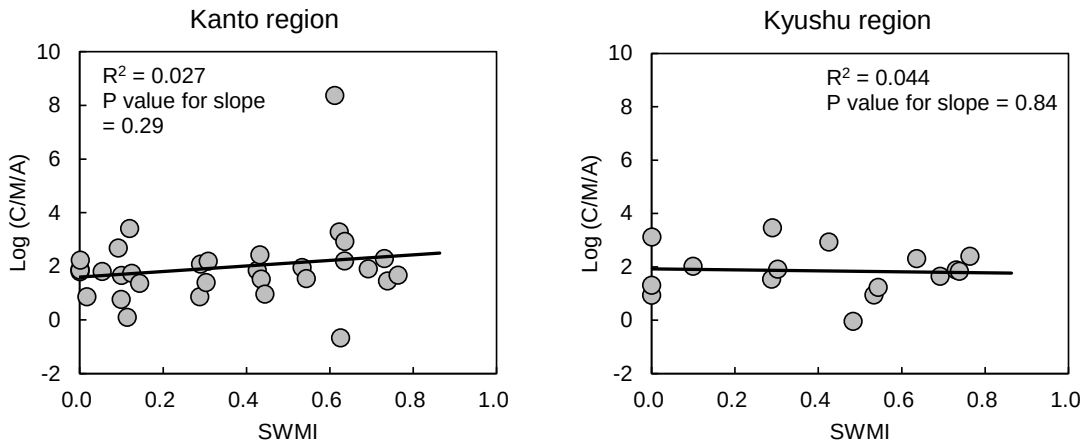


Fig. 3-2 Plots of relative pesticide concentrations against *SWMI* values (Kanto and Kyushu regions are shown as examples).

そこで、土壌中や水中などの環境中に農薬が存在する場合、最小半減期 (m_{HL}) が農薬の環境中運命の支配的な要因であると仮定し、検出された農薬と検出されなかった農薬を二次元平面上にプロットし、X 軸に m_{HL} の値、Y 軸に URI_i の値をとった (Fig. 3-3)。検出された農薬はすべて、 URI_i 値が大きく m_{HL} 値が 1.7 日以上という特性を有していた。そこで、畑地に散布された農薬の検出可能性を推定するために、式(3.1), (3.2)をそれぞれ式(3.6), (3.7)に示す指標 $URIM_i$ に変更した。

$$URIM_i = \text{Max}(um_{i,1}, um_{i,2}, \dots, um_{i,10}) \quad (3.6)$$

$$um_{i,j} = \frac{(\text{Sales quantity for dry fields})_j}{(GV_i)(\text{Annual precipitation})_j} \times u(m_{HL} - 1.7 \text{ d}) \quad (3.7)$$

ここで、 $u(m_{HL}-1.7\text{ d})$ はステップ関数で、 $(m_{HL}-1.7\text{ d})$ が負の場合は $u=0$ 、正の場合は $u=1$ とし、 m_H は土壌中、水中、光分解の半減期の最小値とする。 i は地域（10 地域）を示す。

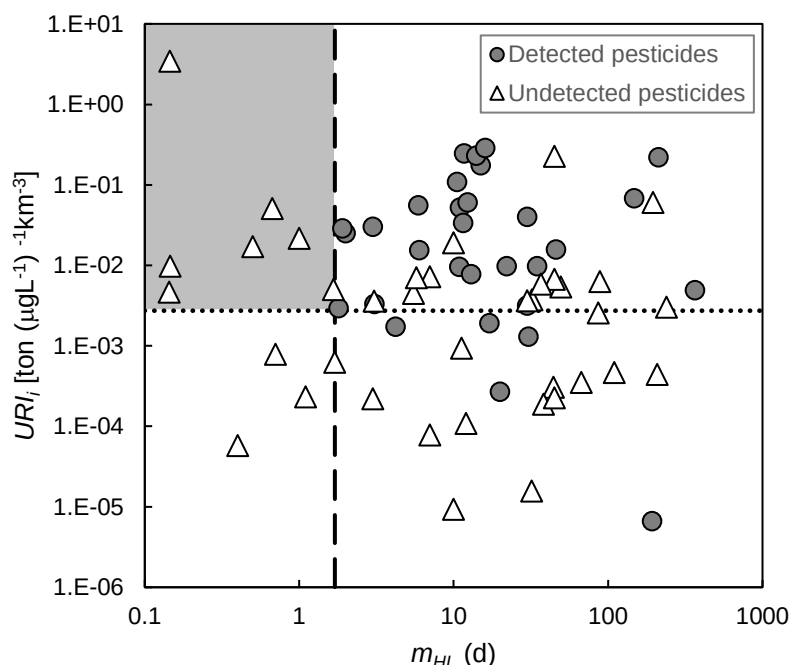


Fig. 3-3 Scatter plot of URI_i values versus m_{HL} values of the detected (closed circles) and not detected (open triangles) pesticides. Dotted line indicates the threshold level of the old detectability indicator for upland-field pesticides; Dashed line indicates m_{HL} of 1.7 d.

2) 改良版の検出可能性指標の有効性

2013–2015 年度に検出されなかった 40 種類の農薬のうち、20 種類は出荷量が少ない、あるいは減少していたために検出されなかった。そこで、2013 年度から 2015 年度の出荷量データを用いて URI_i と PRI_i を再計算し、 $URIM_i$ が URI_i よりも農薬の検出可能性を推定できるかを検証した。Table 3-3 と Fig. 3-4 に示すように、 URI_i と PRI_i に 2007–2010 年度の農薬出荷量データを用いた場合、90 種類の農薬の検出可能性が高いと推定された。90 種類の農薬のうち、65 種類が 2013–2015 年度に実際に検出された。 URI_i および PRI_i と 2013–2015 年度の農薬出荷データを使用した場合、79 種類の農薬の検出可能性が高いと推定され、検出率は 78% (62/79) に向上した。しかし、検出された 3 種類の農薬が出荷量の減少により指標値が低下して検出可能性が低いと評価され、抽出された農薬の数は 90 種類から 79 種類に減少したことに留意する必要がある。 URI_i の代わりに PRI_i と $URIM_i$ を使うと、検出率が 88% に向上し、農薬の検出をより正確に推定できるようになった。ここでも、検出された 3 種類の農薬が外れ、抽出された農薬の数が 79 から 67 に減少したことに注意する必要がある。さ

らに，2.3.2 項で検討した潜在的な検出閾値を最適化したところ，検出率は 91%とさらに向上した（Table 3-3; Fig. 3-5）。改良した検出可能性指標による検出率 91%は，第 2 章で検討した指標をベースに出荷量のみを更新した指標（Table 3-3 の(2)）で得られた 78%よりもはるかに高く，新しい指標によって推定精度が向上したことを示している。

Table 3-3 Detection rate with the improved detectability indicators.

Detectability indicators	Number of selected pesticides	Number of pesticides detected in 2013–2015	Detection rate
(1) URI_i , PRI_i and 2007–2010 pesticide sales	90	65	72%
(2) URI_i , PRI_i and 2013–2015 pesticide sales	79	62	78%
(3) $URIM_i$, PRI_i and 2013–2015 pesticide sales	67	59	88%
(4) Detection threshold optimized	66	60	91%

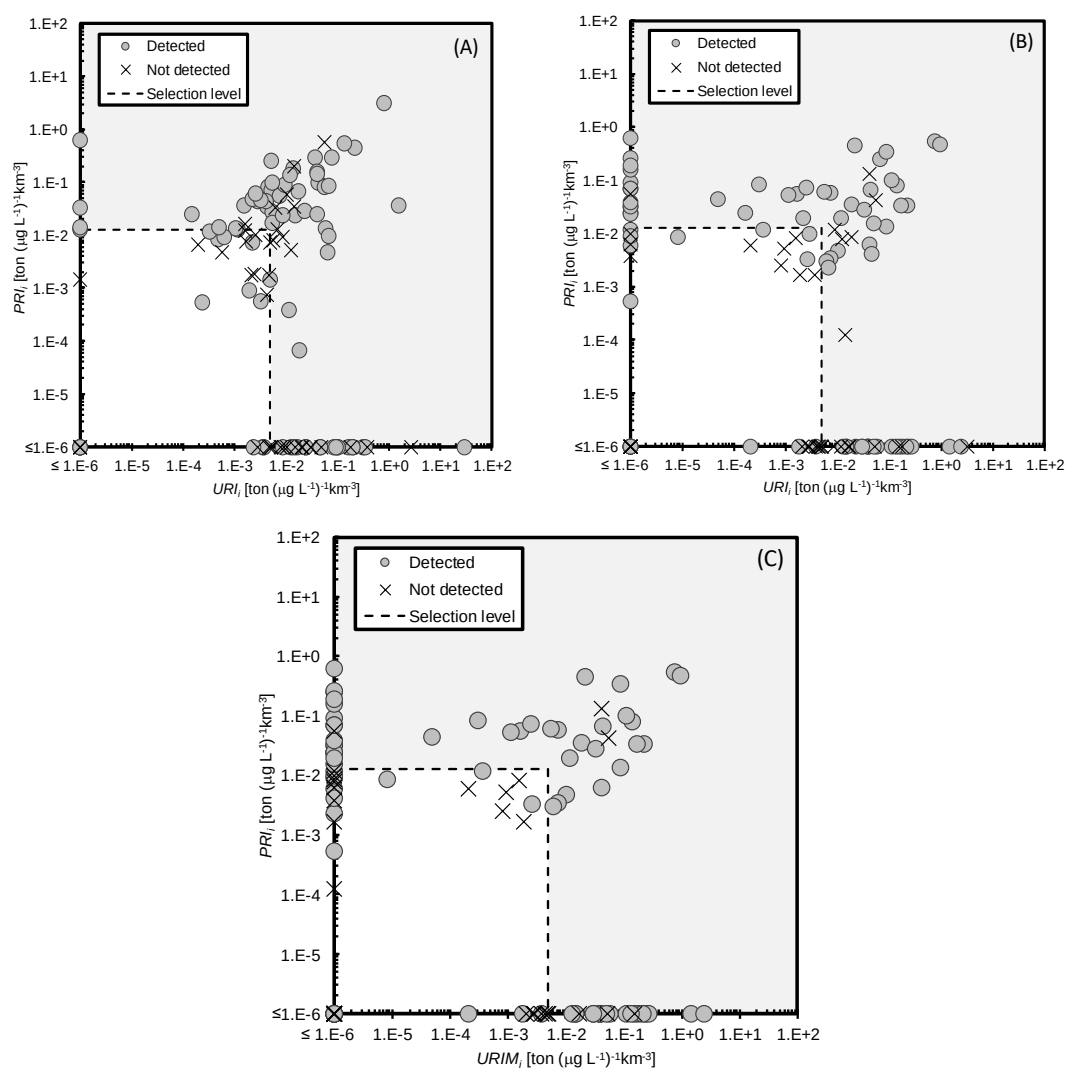


Fig. 3-4 Scatter plot of PRI_i versus URI_i ($URIM_i$) for the 2013 Primary List pesticides. (A) The old detective indicators (average pesticide sales quantity for 2007–2010). (B) Pesticide sales quantity updated to 2013–2015. (C) Pesticide sales quantity for 2013–2015 combined with the new detective indicators for upland-field pesticides, $URIM_i$.

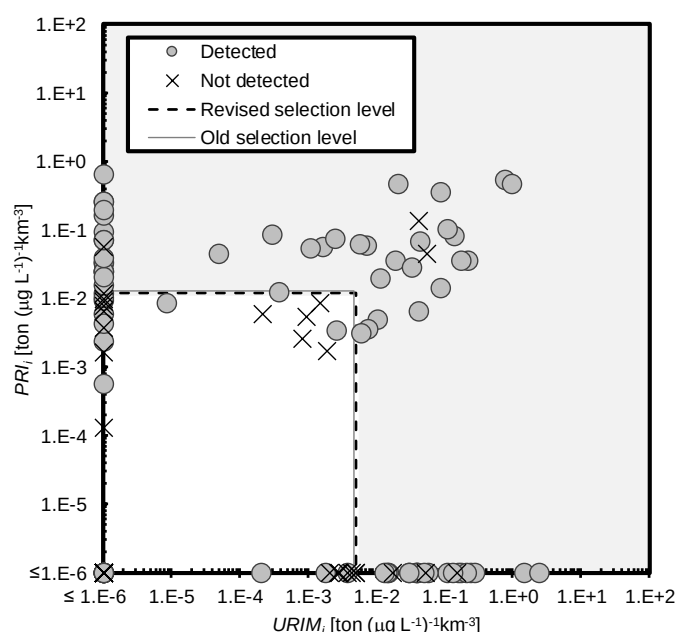


Fig. 3-5 Setting of the new selection level for the new detective indicators.

3.3.4 地域版対象農薬リストの作成

1) 地域の農薬出荷量と検出された農薬

気候や地形などの地域特性によって生産される主な作物が異なるため、農薬の種類や使用量も地域によって異なる。Fig. 3-6 に示すように、全国出荷量と地域別出荷量の相関性を示す決定係数 (R^2) は、0.18 (北海道) から 0.90 (東海) と大きく異なり、地域によって使用される農薬が多様であることを示している。したがって、検出の可能性が高い農薬も地域によって異なると予想された。2013 年度の対象農薬リストに掲載された 120 種類の農薬は、すべての地域でモニタリングされたが、検出された数は 6–51 種類であった (Table 3-4)。なお、沖縄地域では 2013–2014 年度の水道統計において表流水における農薬の検出がなかったため、本項では沖縄を除く 9 つの地域で議論した。

すべての地域で検出された農薬はなく、すべての検出された農薬は一部の地域でのみ検出されていた (Fig. 3-7)。9 地域中 8 地域で検出された農薬は、カフェンストロール、プロモブチド、フィプロニル、フェントロチオンの 4 種類であった。検出された 80 種類の農薬のうち、5 つ以上の地域で検出されたのは 13 種類 (16%) で、67 種類 (84%) は半分以下の地域でしか検出されなかった (Fig. 3-8)。ある地域で検出された農薬のうち、別の地域でも検出されていた農薬の割合を重複検出率と定義し、地域ごとの重複検出率を算定した (Table 3-5)。たとえば、北海道では 11 種類の農薬が検出され、そのうち 4 種類が東北で検出されたので、北海道からみた東北との重複検出率は 36% (4/11) であった。重複検出率は 0% から 95% の範囲で、各地域の平均値は 30% から 63% の範囲であった。これらのデータは、検出可能性の高い農薬が地域ごとに異なることを明確に示していた。

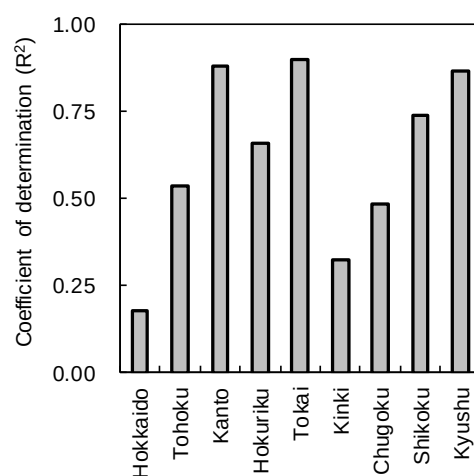


Fig. 3-6 Coefficient of determination (R^2) between national and regional pesticide sales quantities in Japan. R^2 values were determined for the regression lines with an intercept of zero.

Table 3-4 Detection rate in each region.

Region	Regional area (km ²)	Monitored pesticides	Detected pesticides
Hokkaido	78,421	120	11
Tohoku	66,927	120	30
Kanto	36,891	120	51
Hokuriku	34,579	120	21
Tokai	29,344	120	11
Kinki	31,533	120	37
Chugoku	31,921	120	19
Shikoku	18,806	120	6
Kyushu	42,192	120	32

第 3 章

Use	Name	Hokkai- do	To- hoku	Kanto	Hoku- riku	Tokai	Kinki	Chu- goku	Shi- koku	Kyu- shu	#
Herbicide	Dalapon										1
	2,4-PA										1
	MCP										4
	Asulam										1
	Atrazine										2
	Anilofos										1
	Alachlor										1
	Indanofan										2
	Esprocarb										2
	Oxazicomefone										3
	Cafenstrole										8
	Quinoclamine										4
	Cumyluron										3
	Glyphosate										1
	Glufosinate										0
	Clomeprop										1
	Chlornitrofen										1
	Cyanazine										5
	Diuron										1
	Dichlobenil										2
	Diquat monohydrate										2
	Dithiopyr										0
	Cyhalofop butyl										0
	Simazine										3
	Dimethametryn										4
	Simetryn										2
	Dimepiperate										0
	Dymron										0
	Benthiocarb										3
	Terbucarb										0
	Triclopyr										2
	Trifluralin										0
	Napropamide										0
	Paraquat										0
	Piperophos										1
	Pyraclonil										5
	Pyrazoxyfen										2
	pyrazolynate										0
	Pyributicarb										1
	Fentrazamide										5
	Butachlor										6
	Butamifos										0
	Pretilachlor										6
	Propyzamide										0
	Bromobutide										8
	Benzobicyclon										1
	Benzofenap										4
	Bentazone										4
	Pendimethalin										0
	Bethrodine										0
	Benfuresate										2
	Mecoprop										0
	Methyldymron										0
	Metribuzin										0
	Mefenacet										7
	Molinate										6
Insect - fungicide	Dithiocarbamate pesticides										1
Soil fumigant	1,3-Dichloropropene										1

Fig. 3-7 Detection of pesticides by region (FYs 2013–2015).

第 3 章

Use	Name	Hokkai- do	To- hoku	Kanto	Hoku- riku	Tokai	Kinki	Chu- goku	Shi- koku	Kyu- shu	#
Insecticide	EPN										2
	Acephate										2
	Amitraz										0
	Isoxathion										3
	Isofenphos										3
	Isoprocab										0
	Etofenprox										0
	Endosulfan										1
	Cadusafos										3
	Cartap										0
	Carbaryl										0
	Carbofuran										5
	Chlorpyrifos										3
	Cyanophos										0
	Dichlorvos										1
	Ethylthiometon										1
	Dimethoate										0
	Diazinon										4
	Thiodicarb										0
	Trichlorphon										1
	Pyridaphenthion										1
	Fipronil										8
	Fenitrothion										8
	Fenobucarb										3
	Fenthion										3
	Phenthoate										1
	Buprofezin										3
	Prothiofos										0
	Benfuracarb										2
	Fosthiazate										1
	Malathion										1
	Methomyl										3
	Carbam sodium										0
	Methidathion										2
Fungicide	Isoprothiolane										0
	Iprobenfos										3
	Iminoctadine-albesilate										2
	Edifenphos										0
	Etridiazole										0
	Oxine-copper										1
	Orysastrobil										2
	Carpropamid										0
	Captan										1
	Chlorothalonil										0
	Dithianon										0
	Dazomet										0
	Tiadinil										2
	Thiram										3
	Thiophanate methyl										0
	Tricyclazole										2
	Pyroquilon										7
	Ferimzone										2
	Fthalide										0
	Fluazinam										1
	Procymidon										1
	Propiconazol										0
	Probenazole										1
	Benomyl										0
	Pencycuron										1
	Metalaxyl										0
	Metominostrobil										4
	Mepronil										0

Detected Undetected

Fig. 3-7 (Continued)

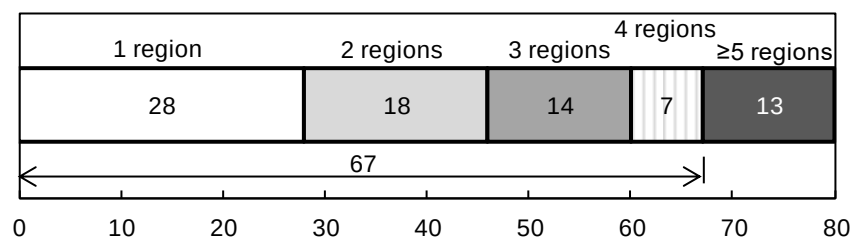


Fig. 3-8 Number of pesticides detected in single and multiple regions.

Table 3-5 Overlap detection rate (%) between regions. The vertical axis represents the denominator, and the horizontal axis represents the numerator.

Region	Pesticides detected		A	B	C	D	E	F	G	H	I	Avg.
Hokkaido	11	A		36	45	45	0	55	36	9	55	35
Tohoku	30	B	13		80	37	27	60	53	13	57	43
Kanto	51	C	10	47		27	16	49	35	10	43	30
Hokuriku	21	D	24	52	67		29	62	38	19	48	42
Tokai	11	E	0	73	73	55		64	55	27	45	49
Kinki	37	F	16	49	68	35	19		41	11	51	36
Chugoku	19	G	21	84	95	42	32	79		26	58	55
Shikoku	6	H	17	67	83	67	50	67	83		67	63
Kyushu	32	I	19	53	69	31	16	59	34	13		37

2) 地域別対象農薬リスト

検出される可能性のある農薬は地域によって異なるため、モニタリングすべき農薬も水道事業者によって異なる。水質管理目標設定項目は全国共通の 1 つの対象農薬リストを提示し、各水道事業者はそのリストから農薬を選択してモニタリングする必要がある[21]。しかし、実際には、多くの水道事業者がリストアップされたすべての農薬を測定している[13]。そこで、地域におけるモニタリングの効率化を図るために、地域版の対象農薬リスト（以下、地域版対象農薬リスト）を作成し、その有用性を検証した。地域版対象農薬リストを作成するために、地域別の検出可能性指標を算出し、修正した検出閾値（3.3.3 項）に基づいて各地域で検出の可能性が高い農薬を選定した（Fig. 3-9）。各地域で選定された農薬は 30–62 種類で、それぞれの地域版対象農薬リストは対象農薬リストに掲載されている 120 種類の半分程度以下であった。さらに、地域版のリストに含まれる農薬は、改良された検出可能性指標によって全国的に選択された数である 66 種類にも満たなかった（Table 3-3）。

対象農薬リストに含まれる 120 種類の農薬のうち、5%から 43%が各地域で検出された（Fig. 3-10）。改良された検出可能性指標によって全国的に選択された 66 種類の農薬（Table 3-3）のうち、地域別の検出率は 9%から 64%の範囲であった。また、地域ごとに選定された

農薬の検出率は 18%から 65%と高い。さらに、検出された農薬はすべて地域版対象農薬リストに含まれていた。しかし、検出された農薬が少なかったり、非選択の農薬が検出されたり、地域版対象農薬リストを用いても、なお検出された農薬が少なかったりした地域がある。これは、農薬の出荷量データが不足しているためと思われた。地域版対象農薬リストは、地域ごとの農薬出荷量を用いて算出した指標値に基づいて作成した。しかし、農薬は流通経路が複雑なため、必ずしも出荷された地域で使用されるとは限らず、その結果、地域の出荷量データに正しく記録されないことがある。より多くの測定データをもとに、検出の可能性がある検出閾値を地域ごとに最適化すれば、モニタリングのための農薬の選定が改善される可能性がある。全体として、地域版対象農薬リストの使用による検出率の向上は、地域版対象農薬リストが検出の可能性の高い農薬をより正確に選択し、農薬モニタリングの効率性を向上できることを示唆しており、水道事業者が農薬を効率的に選択するためには地域版対象農薬リストの使用が有効であると考えられた。

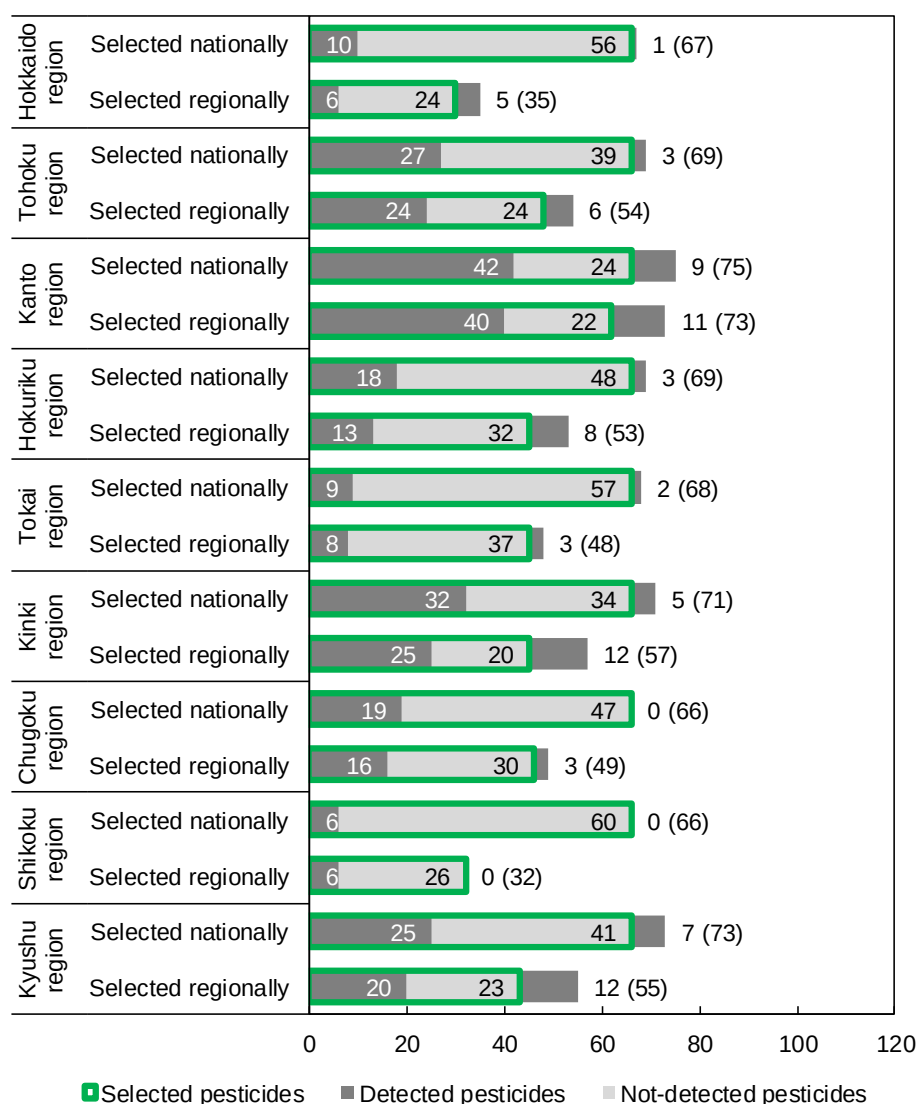


Fig. 3-9 Numbers of pesticides selected/not selected nationally/regionally and pesticides detected regionally. The numbers in parentheses indicate subtotals. Green boxes: pesticides selected using the detective indicators. Dark gray bars: detected pesticides. Dark gray bars in green boxes: pesticides that were both selected and detected. Light gray bars in green boxes: pesticides selected by the risk predictors but not detected. Dark gray bars with no borders: pesticides that were not selected but were detected.

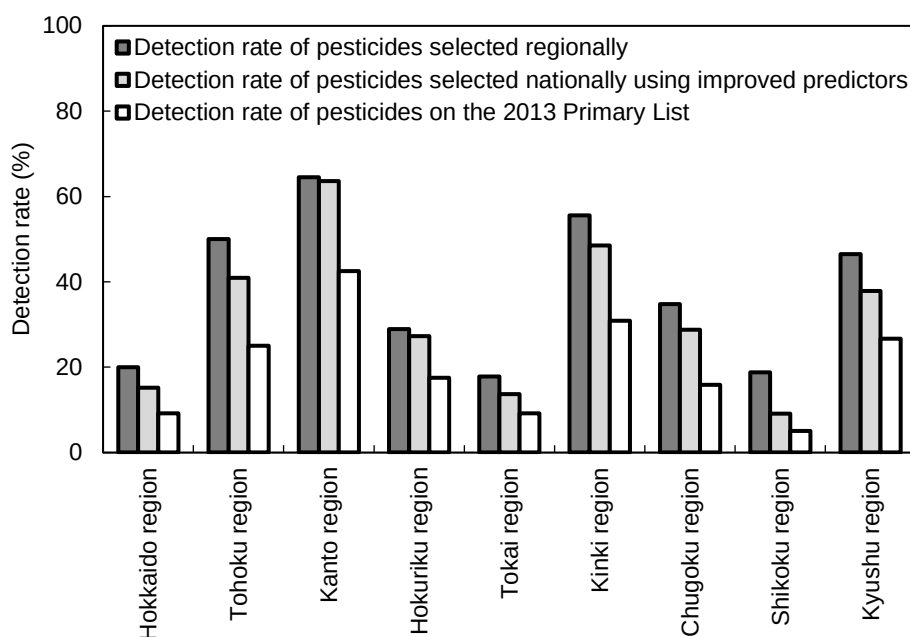


Fig. 3-10 Comparison of detection rates between the Regional Primary Lists and the national Primary List.

3) 地域版対象農薬リストの改善点の検討

地域版対象農薬リストは、全国の対象農薬リストに比べて検出率が高いものの、実用性の観点からは十分な検出率といいがたい。実際に、関東と近畿を除く7つの地域では、検出率が50%未満、すなわちリストに含まれる農薬の半分以上が検出されなかった。そこで、検出率の低さの原因を調べるために回帰分析を行い、流域面積、降水量、農薬の年間測定回数のいずれかに関連があるかどうかを調べた。流域面積と年間降水量はいずれも検出率と相関していなかった ($R^2=0.0022$, 0.0083 ; Fig. 3-11 A, B)。一方、年間測定回数は検出率と強い相関がみられた ($R^2=0.71$) (Fig. 3-11 C)。検出率が50%以上の2つの地域では実際に年間測定回数が最も多かったが、検出率が30%未満の地域では年間測定回数が100回/年以下であった。表流水中の農薬濃度は農薬の散布時期や水系への流出作用である降水パターンや水田の水管理操作によっても変動する。年間測定回数が少ない場合は、農薬がある時期に表流水中に高濃度で存在していたとしても、測定によってピークをとらえることができず、表流水中に存在しないと判断されてしまう可能性がある。年間測定回数が多ければ、存在実態をより高密度に把握することができ、農薬が検出される可能性も高まると考えられる。

近年、浅見らは、水道事業者が監視していない地域の原水をサンプリングして、対象農薬リストの掲載農薬などを測定し、実際に農薬を検出したと報告している[36]。このことから、一部の地域でみられた低い検出率は、モニタリングの頻度が低い（測定回数が少ない）ことに起因する可能性が示唆された。

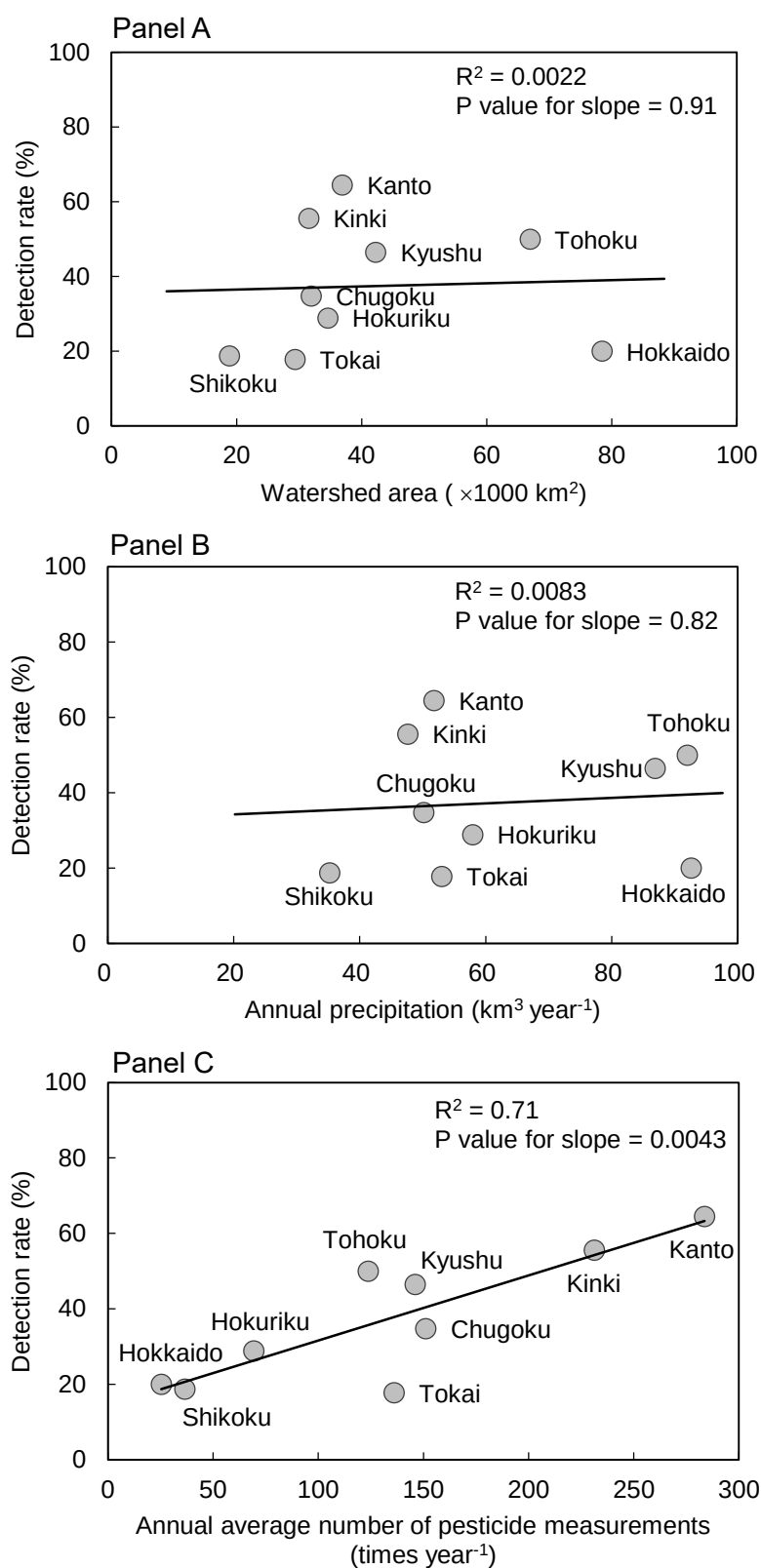


Fig. 3-11 Regression analyses of detection rate against watershed area (Panel A) / annual precipitation (Panel B) / frequency of pesticide monitoring (Panel C).

3.4 まとめ

2013 年度の対象農薬リストに掲載された 120 種類の農薬のうち、80 種類が水道水の原水である表流水から検出された。リストに掲載された農薬のうち、検出可能性指標で検出の可能性が高いと推定されていた農薬の検出率は 72%であり、その他の理由でリストに掲載された農薬の検出率 (50%) に対して有意な差 (p 値=0.047) がみられた。このことから、第 2 章で提案した検出可能性指標は、検出可能性が高い農薬を選定するための有効な方法であると考えられた。また、検出可能性の高い農薬は、出荷量、GV、分解・吸着特性、降水量を変数とした指標を用いて推定できることがわかった。

検出されなかった 40 種類の農薬のうち、20 種類は出荷量が少ないか、減少していた。出荷量を更新した検出可能性指標を用いて検出可能性を再評価したところ、20 種類のうち 10 種類は検出可能性が小さいことがわかり、実際に検出されなかった理由と考えられた。残りの 20 種類の農薬のうち、10 種類は検出可能性指標 (URI_i) で農薬の分解性を考慮していない畑地農薬であった。最新の出荷量データを用いて検出可能性指標を更新し、分解性を考慮して URI_i を修正したところ、検出率は 73%から 88%に向上した。また、検出閾値を最適化したところ、検出可能性が高いと判断された農薬の検出率が 91%に向上した。

農薬の出荷量と検出された農薬は地域によって異なる。全国の対象農薬リストには 120 種類の農薬が含まれているが、各地域で検出された農薬は 5%から 43%に過ぎなかった。対象農薬リストに代わって地域別の対象農薬リストを作成して使用することで、検出率は向上したが、地域ごとに 18%から 65%と依然として低い水準にとどまった。検出率が低い地域では年間測定回数が少ないことから、検出可能性の評価にはモニタリング頻度が重要な因子になる可能性が示唆された。

本章の参考文献

- [1] Swanson, M.B., Davis, G.A., Kincaid, L.E., Schultz, T.W., Bartmess, J.E., Jones, S.L., George, E. Lou, 1997. A screening method for ranking and scoring chemicals by potential human health and environmental impacts. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 372–383.
- [2] Kools, S.A.E., Boxall, A.B.A., Moltmann, J.F., Bryning, G., Koschorreck, J., Knacker, T., 2008. A ranking of European veterinary medicines based on environmental risks. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 4, 399–408.
- [3] Bu, Q., Wang, D., Wang, Z., 2013. Review of Screening Systems for Prioritizing Chemical Substances. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 1011–1041.
- [4] Juraske, R., Antón, A., Castells, F., Huijbregts, M.A.J., 2007. PestScreen: a screening approach for scoring and ranking pesticides by their environmental and toxicological concern. *Environ. Int.* 33, 886–93.
- [5] Daginnus, K., Gottardo, S., Payá-Pérez, A., Whitehouse, P., Wilkinson, H., Zaldivar, J.-M., 2011. A Model-Based Prioritisation Exercise for the European Water Framework Directive. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8, 435–455.
- [6] Dabrowski, J.M., Shadung, J.M., Wepener, V., 2014. Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects. *Environ. Int.* 62, 31–40.
- [7] Casado-Martinez, M. del C., Wildi, M., Ferrari, B.J.D., Werner, I., 2018. Prioritization of substances for national ambient monitoring of sediment in Switzerland. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 3127–3138.
- [8] Harmon O’Driscoll, J., Siggins, A., Healy, M.G., McGinley, J., Mellander, P.E., Morrison, L., Ryan, P.C., 2022. A risk ranking of pesticides in Irish drinking water considering chronic health effects. *Sci. Total Environ.* 829, 154532.
- [9] Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., Parsons, S.A., Thomas, M.R., 2006. Prioritization of Pesticide Environmental Transformation Products in Drinking Water Supplies. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7283–7289.
- [10] USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2001. The Role of Screening-Level Risk Assessments and Refining Contaminants of Concern in Baseline Ecological Risk Assessments. <https://www.epa.gov/risk/role-screening-level-risk-assessments-and-refining-contaminants-concern-baseline-ecological>.
- [11] USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2022. Risk-Screening Environmental Indicators (RSEI) Model. <https://www.epa.gov/rsei>.
- [12] 日本水道協会, 2015–2016. 水道統計（水質編）平成 25–26 年度. 第 96–97 号. 東京, 日本.

- [13] 小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏, 2017. 全国の水道事業を対象とした農薬の測定計画と検出状況の関連解析. 水環境学会誌 40(3), 125–133.
- [14] 松井佳彦, 2016. 水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究 (H25-健危-一般-007) 平成 27(2015)年度 研究報告書, 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, 厚生労働省.
- [15] 厚生労働省, 2013. 別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法 (平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号, 平成 25 年 3 月 28 日) .
- [16] Kamata, M., Matsui, Y., Asami, M., 2020. National trends in pesticides in drinking water and water sources in Japan. *Sci. Total Environ.* 744, 140930.
- [17] Watanabe, H., Nguyen, S., Vu, S.H., Phong, T., Ishihara, S., Takagi, K., et al., 2007. Pesticide exposure assessment in rice paddy areas: a Japanese perspective. In: Capri, E., Karpouzas, D.G. (Eds.), *Pesticide Risk Assessment in Rice Paddies: Theory and Practice*. Elsevier, pp. 167–214.
- [18] Matsui, Y., Narita, K., Inoue, T., Matsushita, T., 2006. Investigating rice-farming pesticide concentrations in river water using a basin-scale runoff model with uncertain inputs. *Trans. ASABE* 49, 1723–1736.
- [19] Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2014. Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking. *Environ. Int.* 63, 114–120.
- [20] 日本植物防疫協会, 2014–2016. 農薬要覧 2013–2015. 東京, 日本.
- [21] 厚生労働省, 2013. 別添 2 農薬類 (水質管理目標設定項目 15) の対象農薬リスト (平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010004 号, 平成 25 年 3 月 28 日) .
- [22] 総務省統計局, 2017. 統計でみる都道府県・市区町村のすがた 降水量 (年間) , 2005–2014 年度. <https://www.e-stat.go.jp/regional-statistics/ssdsview>.
- [23] 内閣府食品安全委員会, 2017. 食品安全総合情報システム 評価書一覧 (農薬) . <https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/list?itemCategory=001>.
- [24] 環境省, 2017. 水質汚濁に係る農薬登録基準 基準値. https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku_kijun/kijun.html.
- [25] 農林水産省, 2017. 農薬の審査報告書. https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sinsa/index.html.
- [26] Tomlin C.D.S., 2006. *The e-Pesticide Manual, Version 4.0*. The British Crop Production Council, Surry, UK.
- [27] Tani K., Matsui Y., Iwao K., Kamata M., Matsushita T., 2012. Selecting analytical target pesticides in monitoring: sensitivity analysis and scoring. *Water Res.* 46(3), 741–749.
- [28] USEPA, 2012. Estimation Program Interface (EPI) Suite. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>.
- [29] R Core Team, 2019. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.

- [30] Motulsky H., Christopoulos A., 2004. *Fitting Models to Biological Data Using Linear and Nonlinear Regression: A Practical Guide to Curve Fitting*: Oxford University Press.
- [31] Tani K., Matsui Y., Narita K., Ohno K., Matsushita T., 2010. Sensitivity analysis using a diffuse pollution hydrologic model to assess factors affecting pesticide concentrations in river water. *Wat. Sci. Tech.* 62(11), 2579–2589.
- [32] 環境省, 2016. 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料ピラゾリネート（ピラゾレート）. <https://www.env.go.jp/content/900544269.pdf>.
- [33] Daginnus, K., Gottardo, S., Payá-Pérez, A., Whitehouse, P., Wilkinson, H., Zaldívar, J.-M., 2011. A Model-Based Prioritisation Exercise for the European Water Framework Directive. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8, 435–455.
- [34] Dabrowski, J.M., Balderacchi, M., 2013. Development and field validation of an indicator to assess the relative mobility and risk of pesticides in the Lourens River catchment, South Africa. *Chemosphere* 93, 2433–2443.
- [35] Chen, W., Hertl, P., Chen, S., Tierney, D., 2002. A pesticide surface water mobility index and its relationship with concentrations in agricultural drainage watersheds. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 298–308.
- [36] 浅見真理, 鎌田素之, 松井佳彦, 2020. 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（19LA1005）令和元年度(2019)年度 研究報告書, 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, 厚生労働省.

第 4 章 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

4.1 はじめに

第 3 章では、第 2 章で提案した検出可能性指標に基づき作成された対象農薬リストの妥当性を評価し、検出可能性指標の有効性を実証した。しかしながら、検出可能性の推定精度に改善の余地がみられ、検出可能性がモニタリング頻度に依存している可能性が示唆されるなど、推定手法の見直しが必要と考えられた。

農薬の環境中のリスク評価に用いられる既往のリスクスコア法は、種々のモデルが提案され、実際の規制やモニタリング計画に用いられているが、モニタリング頻度を説明変数に組み込んでいる手法はみられない[1–4]。また、本研究で提案した検出可能性指標[5, 6]を含め、既往の手法はいずれもスコアの総合値や指標値を乗法モデルまたは加法モデルの簡易的な算術方法によって算出している。機械学習は、過去の実績（実測データ）に基づき、目的変数と説明変数の関係をノンパラメトリックモデルで構築するため、今日の機械学習の発展を踏まえると、複雑で難解な農薬の流出を予測するためのより優れたモデルを構築できる可能性がある[7]。水環境分野では、水道原水中の有機物濃度、環境中の未測定地点における有機フッ素化合物やヒ素の濃度の予測手法として機械学習モデルの適用が検討されている[8–10]。農薬に着目した研究では、地下水中の農薬濃度の空間分布を予測するものや河川水中の農薬濃度の時系列変化を予測するものがある[11, 12]。しかし、未測定農薬を含め、規制やモニタリングすべき検出可能性の高い農薬の選定を目的とした研究は、ニーズが高いにもかかわらず実施されていない。また、機械学習はモデル構造がブラックボックスであるため、予測結果を論理的に解釈することが難しいが[13]、規制当局や水道事業者に広く活用されるためには説明可能性を確保することが重要である。一方、近年、機械学習モデルにおいて、目的変数に対する説明変数の寄与度を定量化する手法が開発され[14, 15]、予測結果の解釈可能性を向上させる試みがなされている[16, 17]。

そこで本章では、規制当局や水道事業者が農薬の規制やモニタリングを計画する際に、規制・測定対象とする農薬の選定や測定頻度を検討するための参考情報を提供することを目的に、以下の検討を行った。

- 1) 河川における農薬の検出可能性を推定する機械学習モデルを提案し、検出可能性指標と

の比較によりその有効性を評価した。

- 2) 農薬の検出可能性に寄与する主な要因を特定し，その特徴を明らかにした。

4.2 データおよび方法

4.2.1 研究手順の概要

本章における研究手順を Fig. 4-1 に示す。機械学習モデルを用いた表流水中の農薬の検出可能性を推定するにあたり、検討を大きく 3 つの段階に分けた。はじめに、モデルの訓練 (Training)、検証 (Validation) およびテスト (Testing) に用いるデータを収集して整理した。本研究では機械学習における教師ありモデルを用いるため、モデルの訓練・検証に用いるデータとモデルのテストに用いるデータに分ける必要がある。モデルとしては 3 つのモデルアルゴリズムについて、分類モデルと回帰モデルを設定することで計 6 つのモデルを構築した。これらのモデルに訓練・検証データを与えて学習させ、テストデータによって農薬の検出可能性の推定結果を評価した。評価指標に基づき 6 つのモデルの性能比較を行ったうえで最適なモデルを選択し、推定結果に大きく貢献する説明変数を特定した。

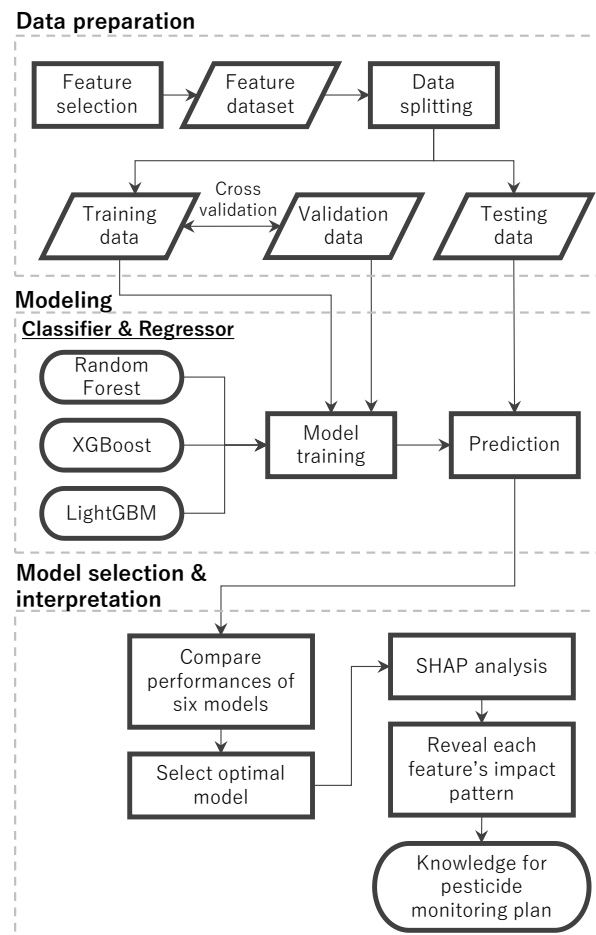


Fig. 4-1 Procedures for this study.

4.2.2 農薬の検出データ

機械学習モデルにおいて、分類モデルでは検出・不検出の二値変数を、回帰モデルでは農薬濃度を目的変数とした。検出・不検出や農薬濃度のデータは、水道統計[18]から取得した。水道統計[18]には全国の水道事業者の浄水場における原水（主に表流水）・浄水の農薬リスト掲載農薬（2012 年度までは第 1 群，以下，対象農薬リスト）の農薬濃度（最低・平均・最高）が記録されており，本研究では 2009 年度から 2018 年度までの 10 年間の原水中の最高濃度のデータを使用した。対象農薬リストの数は 102 から 123 種類で，年々微増していた。また，1.1.3 項 4) に示した総農薬方式で求められている定量下限値は農薬ごとに異なり，それぞれの農薬ごとの個別目標値（以下， GV ）の 1%である[19]。このため，例えば GV が $1\mu\text{g/L}$ で，分析後の測定値が $0.005\mu\text{g/L}$ である場合，測定値が GV の 1%値よりも低いことから，検出値（以下， DV ）は「 $0.01\mu\text{g/L}$ 未満」となり， DV を GV で除した検出評価値（以下， DI ）の総和には算入されない。そこで，分類モデルに用いる検出データにおいては， GV の 1%以上の濃度が検出された場合に「検出」と判定し， GV の 1%未満の場合は「不検出」と判定し，二値変数として取り扱うことにした。要求される定量下限値は GV ，農薬によって統一されているため，検出・不検出の判定基準は農薬の検査方法，検査を行った水質検査機関に依存せず， GV の 1%で統一されている。また， GV は逐次改正によって年度ごとに見直されることがあるため[20]，測定年度における GV を用いて定量下限値を設定し，それぞれの年度で検出の有無を判定した。なお，水道統計の農薬類のデータには誤記入の記録が含まれている可能性があり，小坂ら[21]の方法を参考に誤記入を修正して用いた。目的変数として用いるデータは，これまでの検討（2.2，3.2 節）と同様に，全国を 10 地域に分割し，各地域の水道事業体で検出されている場合は当該地域で検出されたと扱い，各地域の水道事業体で検出された最高濃度を当該地域の農薬濃度として扱った。

モデルの訓練・検証・テストに用いた目的変数のデータセットは，10,620 レコード＝10 年（2009–2018 年度）×10 地域×年間測定農薬種類数（101–123）である。このうち，はじめの 8 年間分（2009–2016 年度）の 8,240 レコードをモデルの訓練・検証に使用した。残りの 2 年間分（2017，2018 年度）の 2,380 レコードは，先行研究[22, 23]を参考にモデルのテストに用いた。10,620 レコードのうち，12%（1,303 レコード）が検出，88%（9,317 レコード）が不検出であり，本研究に用いるデータは不均衡データであると考えられた。このことを念頭におき，推定結果の解釈と評価を行った。

4.2.3 特徴量に用いたデータ

農薬の検出可能性を推定するための機械学習モデルの特徴量（説明変数）として，流域における農薬の使用量，国土面積に対する農地面積の割合，降水量，農薬の分解性，農薬の土壌吸着性，農薬の毒性，農薬の測定回数および使用用途を用いた（Table 4-1）。

農薬使用量，農地面積，降水量，農薬の分解・吸着性は，表流水中の農薬濃度を決定する

大きな要因であることが知られている[24, 25]。実際に農地に散布された農薬の量を推定することが望ましいが、膨大な数の農家の農作業実態から農薬の使用量を把握することは困難である[26]。そこで、これまでの検討（2.2, 3.2 節）と同様に、農薬要覧[27]に記載されている各年度の都道府県別の農薬出荷量をその年度の使用量と仮定し、その値を地域ごとに集計して農薬の使用量とした。地域によって栽培される作物が異なり、用途別の農薬出荷量も異なるため、農薬の用途（使用目的）が推定結果に影響を与える可能性がある。そこで、農薬の使用目的をカテゴリーデータとして特徴量に追加した。また、農林業センサス[28]の作付面積を用いて、作物別作付面積と作物別の標準農薬使用量から、総農薬出荷量を水稻栽培の水田における使用量（水田農薬出荷量）と畑地（水稻栽培の水田以外の畑）における使用量（畑地農薬出荷量）に分けた。

農薬の測定では、前項（4.2.2）で述べたとおり GV によって必要な定量下限値が定められており、毒性が高く GV が低い農薬は、 GV が高い農薬に比べて低い濃度域まで測定される。一方、 GV が大きい農薬は、要求される定量下限レベルが高く、実際に定量されたとしても、その濃度が GV の 1% 以下であれば、統計データ上では「不検出」として扱われる。このことから、農薬の検出・不検出を推定する際の特徴値として GV を用いた。 GV は ADI を変数として算定されているため（2.2.1 項）、 GV を用いることは農薬の毒性をモデルに反映していることを意味する。

年間降水量データは、都道府県別の年間降水量データ[29]を地域別に集計して用いた。農薬の分解性には土壌中半減期、水中半減期、光分解半減期を、土壌吸着性には有機炭素含有率で補正した土壌吸着係数（ K_{oc} ）を用いた。これらは基本的に文献値から求めた[30–33]。各文献で異なる値が示されている場合は、その平均値を用いた。文献に記載のない土壌中半減期および K_{oc} については、EPI Suite の KOCWIN [34]による推定値を用いた。3 つの種類の半減期のうち数値が不明（欠損値）であるものについては、数値を取得できた他の種類の半減期の数値で代用した。たとえば、光分解半減期が不明の場合は、土壌中半減期と水中半減期の平均値を光分解半減期の数値とした。第 3 章において、農薬のモニタリング頻度が検出可能性に影響をおよぼすことが示唆されたため、特徴量には農薬の年間測定回数を含めることとした。各農薬の年間測定回数は、水道統計[18]から地域内のすべての水道事業者における年間測定回数の総和として算定した。

Table 4-1 Features (explanatory variables) in the machine learning models.

	Abbreviation	Data types	Units
Sales quantity for paddy fields	Papp	Value	ton / year
Sales quantity for dry fields	Dapp	Value	ton / year
Half-lives in soil	HLS	Value	Day
Half-lives in water	HLW	Value	Day
Half-lives in sunlight	HLWL	Value	Day
The soil adsorption coefficient normalized by the organic-carbon content	Koc	Value	L / kg
Guideline value	GV	Value	μg / L
Annual precipitation	Preci	Value	km ³ / year
Ratio of paddy area to land area in the region	Par	Value	dimensionless
Ratio of dry area to land area in the region	Dar	Value	dimensionless
Number of annual pesticide measurements	Nmeas	Value	times / year
Applications (herbicide, fungicide, insecticide or soil fumigant)	Use	Category	—

4.3 機械学習を用いた推定モデル

4.3.1 機械学習モデル

1) 本研究で使用する機械学習モデル

機械学習モデルには、Random Forest[35]（以下、RF）、XGBoost[36]（以下、XGB）および LightGBM[37]（以下、LGB）の 3 手法を用いた。機械学習モデルは、目的変数を検出・不検出の二値とする分類モデルと、目的変数を農薬濃度とする回帰モデルの 2 つのパターンで構築した。分類モデルでは 0（不検出）から 1（検出）の間の値をとる確率値を出力するため、出力に閾値を設けて検出・不検出を判定する。本研究では通常用いられる 0.5 を閾値として採用し、0.5 以上で検出と判定した。回帰モデルでは農薬濃度が出力されるため、総農薬方式に則って GV の 1% 以上を検出、1% 未満を不検出とした。機械学習モデルは Python3.8 でプログラムを構築し、RF はライブラリ `schikit-learn` (Ver. 1.0.1) から、XGB、LGB はそれぞれライブラリ `xgboost` (Ver. 1.5.0)、`lightgbm` (Ver. 3.3.1) から実装した。

以下に採用したモデルの概要を述べる。

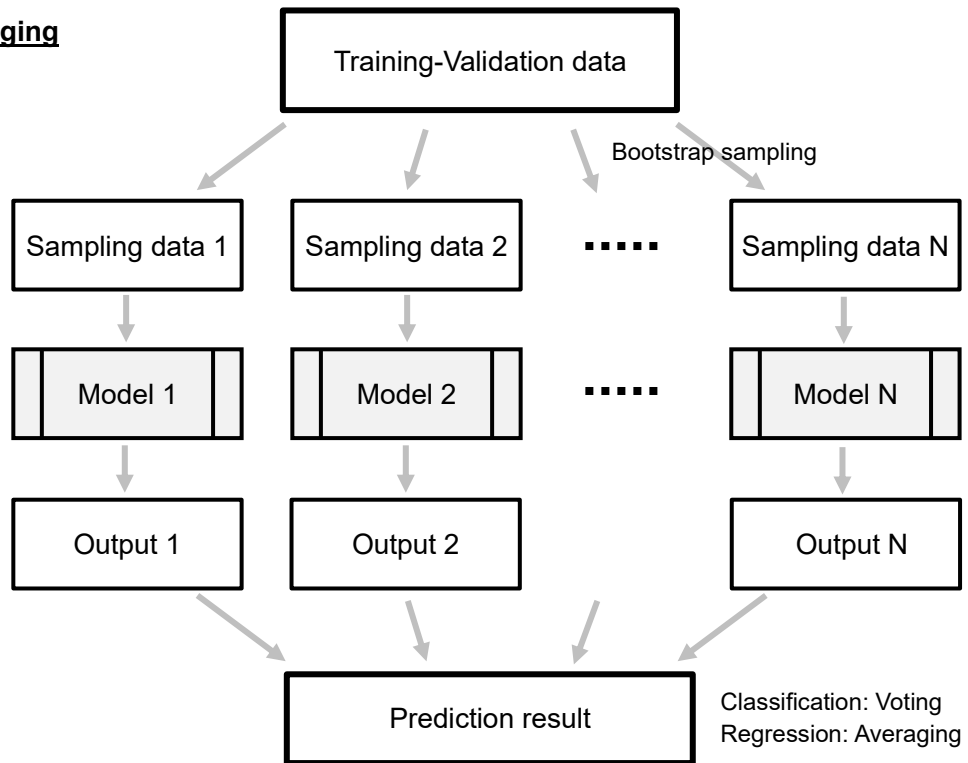
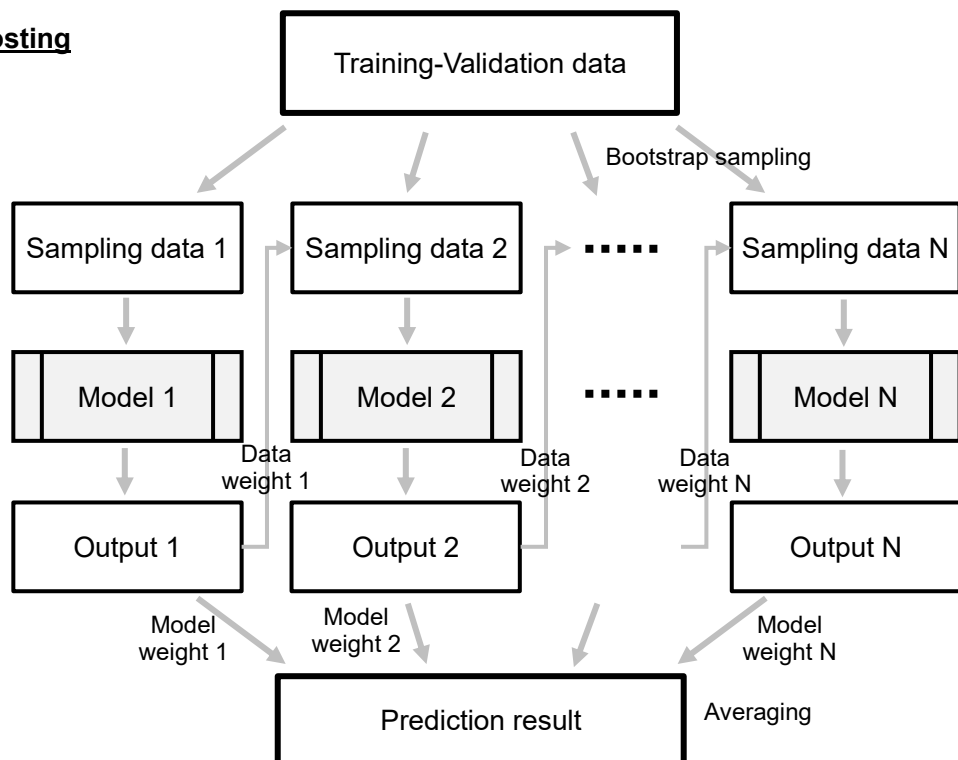
2) アンサンブル学習

RF、XGB および LGB は複数の決定木を組み合わせることでより精度の高いモデルを構築するアンサンブル学習法に位置付けられる。アンサンブル学習とは、複数のモデルを使用した集団学習によってモデルのバイアス（偏り: Bias）やバリエーション（ばらつき: Variance）を小さく抑えて精度を向上させる方法である。バイアスとは予測値と正解値とのずれ（Bias error）をいい、モデルが十分な学習をできていない状態（学習不足）を表す。バリエーションとは予測値の広がり（Variance error）をいい、モデルが学習データに過剰適合している状態（過学習）を表す。アンサンブル学習の基本的な考え方は、異なるモデルを複数作成してその結果を集約し、分類モデルでは「多数決」または「平均値」で、回帰モデルでは「平均値」などで予測値を決定することで、バイアスやバリエーションを低減させることにある。

アンサンブル学習では複数のモデルの結果を使用するが、それぞれのモデルが完全に同じ構造である場合は予測値もすべて同じとなり予測精度は向上しない。そのため、モデルには多様性が求められ、この多様性の確保のためにモデルの生成においてバギング (Bagging) やブースティング (Boosting) などの手法が用いられている。

Fig. 4-2 にバギングとブースティングを用いたアンサンブル学習の流れを示す。バギングはモデルのバリエーションを小さくする特徴があり、ブートストラップ法 (Bootstrap sampling: 復元抽出) によって学習データからサンプリングされた複数の学習データセットを生成し、複数のモデル（弱学習器）でアンサンブルする方法である。サンプリングされた複数のデータセットはそれぞれ内容が異なるため、作成されるモデルも多様であり、それらの出力を集約することで各モデルの予測値のばらつきを小さくする。ブースティングはモデルのバイアスを小さくする特徴があり、バギングと同様にサンプリングによって複数の学習データ

セットを生成するが、モデルを 1 つずつ順番に作成し、誤予測したデータを優先的に当てるように次のデータセットを重み付け調整して次のモデルの学習に反映する。これを繰り返して段階的にモデルを改良作成してアンサンブルする方法である。最初に作ったモデルが元となり、そのモデルに対して修正処理を行い直列的にモデルを作成するため、モデルの偏りが小さくなる。モデルの作成が直列処理であるため、バギングのような並列処理ができず、計算に時間を要する。

Bagging**Boosting****Fig. 4-2 Process flow of ensemble learning with Bagging and Boosting.**

3) Random Forest

RF は決定木とバギングを用いた機械学習モデルである[35]。RF の特徴として、ブートストラップ法によって学習データをランダムにサンプリングするだけでなく、決定木（弱学習器）の学習に使用する特徴量もランダムに選択するため、通常のパギングに比べてさらに多様な学習データを用いたモデルが作成できる。

RF は 2001 年に発表されたアルゴリズムで水環境分野においても適用例が多く、地下水における化学物質濃度[38]や表流水水質[39]の予測などに用いられており、機械学習の代表的な一手法である[8]。

4) XGBoost

XGB は勾配ブースティング決定木（Gradient Boosting Decision Tree: GBDT）をベースとしたアルゴリズムである[36]。GBDT は決定木とブースティングを組み合わせたモデルであり、損失関数（予測値と正解値との誤差の大きさを計算するための関数）の解法に勾配降下法を用いている。XGB は GBDT をベースとして主に次の 2 点を改良している[36]。1 点目は、損失関数の収束速度・精度を向上させることを目的として、勾配降下法の代わりにニュートン法を使用していることである。もう 1 点は、XGB が損失関数に正則化項（モデルの複雑さにペナルティを与えるパラメータ）を追加することで決定木が複雑になり過ぎないように制御していることにある。これにより、決定木の過学習の可能性を低減している。

XGB は 2014 年に発表されたアルゴリズムで、環境分野では化学物質による土壌汚染の健康リスク評価[40]や海水浴場での大腸菌濃度予測[41]などに適用された事例がある。

5) LightGBM

LGB は XGB と同様に、GBDT をベースとしたアルゴリズムである[37]。GBDT に対する主な改良点は、GOSS（Gradient-based One-Sided Sample）と EFB（Exclusive Feature Bundling）の導入である[37]。これら 2 つの機能によって、精度や効率を大きく損なうことなく、弱学習器に用いるサンプルデータのサイズと特徴量を削減することができる。GOSS は、勾配が小さい（誤差が小さく、すでに学習済みである）データをランダムサンプリングし、勾配が大きい（誤差が大きく、学習の余地がある）ものを残すことで、サンプルサイズを小さくするサンプリング方法である。EFB は疎な特徴量を密な特徴量に束ねる（集約する）ことで、特徴量を削減して計算効率を向上させる方法である。

LGB は 2016 年に発表されたアルゴリズムで、モデル選択にあたり XGB とあわせて用いられることが多い[40, 41]。

6) XGB と LGB の主な違い

XGB と LGB の主な違いは、決定木の成長戦略にある。XGB はレベルワイズ（深さ優先）戦略、LGB はリーフワイズ（幅優先）戦略を用いている。レベルワイズ戦略は、決定木の葉

のノードを無差別に分割し、各レベルで木の深さを増加させる戦略である。これに対し、リーフワイズ戦略は、すべてのリーフノードの中で最も損失を減らすことができるリーフノードを分割するものである。LGB はリーフワイズ戦略や前述の EFB の導入により、XGB に比べて計算速度が速いといわれている[37]。

4.3.2 モデルの構築方法

モデルの学習にあたっては、過学習の防止を目的に K-分割交差検証法（K-fold cross validation）を用いて、検証の精度が最も高いモデルを採用する方針とした。K-分割交差検証法は、データを K 個に分割し、 $(K-1)$ 個で学習を行ったのち、残りの 1 個で検証を行う操作を K 回繰り返す手法であり、本研究では $K=5$ とした。機械学習モデルのハイパーパラメータはグリッドサーチやライブラリ Optuna（Ver. 2.10.0）を用いた予備解析によって決定した。

本研究で用いる目的変数データは、「検出」のデータ数が「不検出」のデータ数より大幅に少ないため、不均衡データと考えられた。このような不均衡データの場合にはサンプル数の少ない目的変数（本研究では「検出」）の予測精度が著しく低下することが知られている[42]。不均衡問題の解決方法は種々の方法が提案されているが、その中で、本研究の分類モデルではアンダーサンプリング、回帰モデルでは重み付け評価法を採用することで不均衡問題に対処することとした。アンダーサンプリングとは少数クラスのデータ数に応じて、多数クラスのデータから学習に用いるデータをランダムにサンプリングしてデータ量を削減する方法である。本研究では少数クラス（検出）と多数クラス（不検出）の比率を 1 : 1.25 とし、ライブラリ Imbalanced-learn（Ver. 0.8.1）で実装した。重み付け評価法は、目的変数の予測誤差の評価において少数データ（濃度が GV の 1%以上のデータ）に重みを与えることで、少数データを重視して学習させる方法である。本研究では各ライブラリに搭載されている sample_weight 機能などを用い、GV の濃度が 1%以上の検出データ（1,303）と 1%未満の不検出データ（9,317）の比（7.15）を重みとして設定した。

4.3.3 評価指標

分類モデルの予測結果は検出（陽性）と不検出（陰性）であるのに対し、回帰モデルでは農薬濃度が出力されるので、総農薬方式に則って予測濃度と GV との比が 0.01 以上の場合を「検出」、0.01 未満の場合を「不検出」とした。これにより、予測結果は真陽性（以下、TP: True Positive）、偽陽性（以下、FP: False Positive）、真陰性（以下、TN: True Negative）および偽陰性（以下、FN: False Negative）の 4 つのカテゴリに分類することができる。

代表的なモデルの評価指標である Accuracy（以下、正答率）は、正しい予測の数（TP+TN）を予測の総数（TP+FP+TN+FN）で割った比率として定義される。正答率は、陽性クラスと陰性クラスの数ほぼ等しい場合にモデルの評価指標として有効だが、本研究で対

象とするような不均衡データの場合、データセット内の支配的なクラスに対する精度を高くすればモデルが全体的に高い精度を得るという誤解を招く結果となる。つまり、検出が 10%、不検出が 90% のデータセットの場合、すべてを「不検出」と予測しても正答率は 90% となるが、「検出」に関する正解はゼロである。本研究のモデルの目的は、潜在的に検出可能性が高い農薬を「検出」として正確に推定することであるため、陽性クラス (TP, FP, FN) に着目した指標である Recall (以下, 再現率), Precision (以下, 適合率) および F-measure (以下, F 値) を用いることとした。各指標の定義は式(4.1)から(4.3)に示すとおりである。

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN} \quad (4.1)$$

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP} \quad (4.2)$$

$$F\text{-measure} = \frac{2Precision \times Recall}{Precision + Recall} \quad (4.3)$$

再現率は、実際に検出されたもののうち、正しく検出と推定できたものの割合を表す。本研究の場合、再現率が低いモデルは、農薬が検出される可能性を見逃すこととなるため、再現率は極めて重要な評価指標である。適合率は、陽性 (検出) と推定したもののうち、実際に陽性 (検出) であるものの割合を表す。適合率の低いモデルでは偽陽性が多い、すなわち本研究では検出可能性がない農薬も検出可能性ありと判定されることになり、モニタリング対象の農薬をスクリーニングするという目的に焦点あてると、モデルによる推定の有効性が低いことを示す指標になる。ただし、再現率と適合率はトレードオフの関係にあるため、両者の調和平均であり、総合的な評価指標である F 値も用いることとした。

分類モデルの場合にはモデル出力 (0-1 の値) に対して一定の閾値 (4.3.1 項に示したとおり、本研究では 0.5 以上) を設定して検出・不検出を判定する。一方、モデルの分類性能を評価する場合、閾値を変化させて分類性能を確認するために ROC 曲線 (Receiver Operating Characteristic curve) や PR 曲線 (Precision-Recall curve) が用いられることがある。PR 曲線は再現率と適合率を二軸にプロットしたものであり、ROC 曲線に比べて不均衡データへの適用性が高いといわれている[43]。そこで、分類モデルの評価に PR 曲線による評価を含めることにした。PR 曲線によるモデルの定量評価には、PR 曲線が囲む曲線下の面積を表す PR-AUC (Fig. 4-3) を用いた。

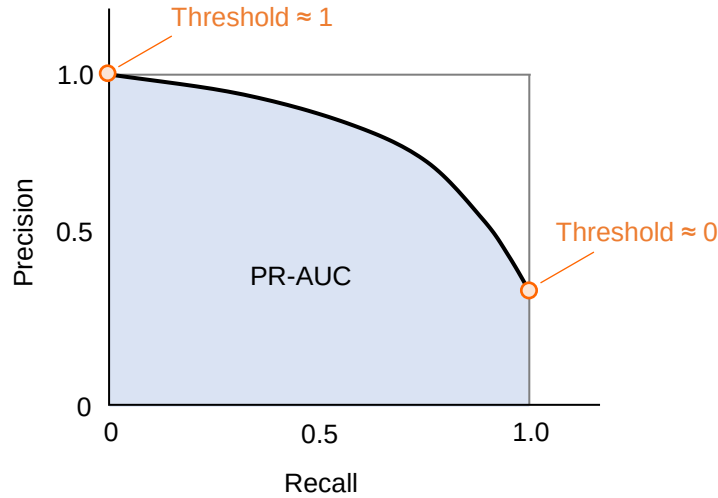


Fig. 4-3 The area under the precision-recall curve.

4.3.4 SHAP による特徴量の要因解析

1) 機械学習モデルに対する解釈性の導入

本研究で用いた決定木をベースとした機械学習モデルでは、モデルの学習過程において採用された特徴量の回数などをもとにして特徴量の重要度（以下、特徴量重要度）を算定できるが、特徴量重要度ではモデル出力に対する特徴量の影響度を定量的に評価することが難しい[44]。また、特徴量間に多重共線性がある場合、その特徴量の特徴量重要度はそのほかの特徴量の特徴量重要度に比べて、重要度が相対的に低下することが知られている[13]。そのため本研究では、解釈可能な機械学習（Interpretable machine learning）の手法の一つであり、環境分野[17, 45]でも実装されている SHAP（SHapley Additive exPlanations）[15]を用いて、予測値に対する各特徴の感度を分析した。SHAP は一つの予測値に対して、複数ある特徴量がどの程度寄与したかを SHAP 値として定量化する手法であり、ある特徴量を予測値から除外した場合の予測値の変化量を定量化した数値である[15]。SHAP 値は正の値も負の値も取ることができる。SHAP 値はライブラリ shap (Ver.0.40.0) の Tree SHAP[46]を用いて算出した。

2) 特徴量の要因解析

本研究における SHAP を用いた特徴量の要因解析の概念図を Fig. 4-4 に示す。モデルのテストに用いた 2,380 個のレコードに対して 12 種類の特徴量が与えられているので、 $2,380 \times 12$ 個のデータが SHAP 値として得られる。あるレコードの 12 個の SHAP 値の和が、そのレコードの予測値（目的変数）の全レコードの予測値の平均（Base value）からの偏差に相当する。各特徴量の重要度は、モデル内の全特徴量の寄与度を SHAP 値の絶対値の平均値として算出することで解釈した。

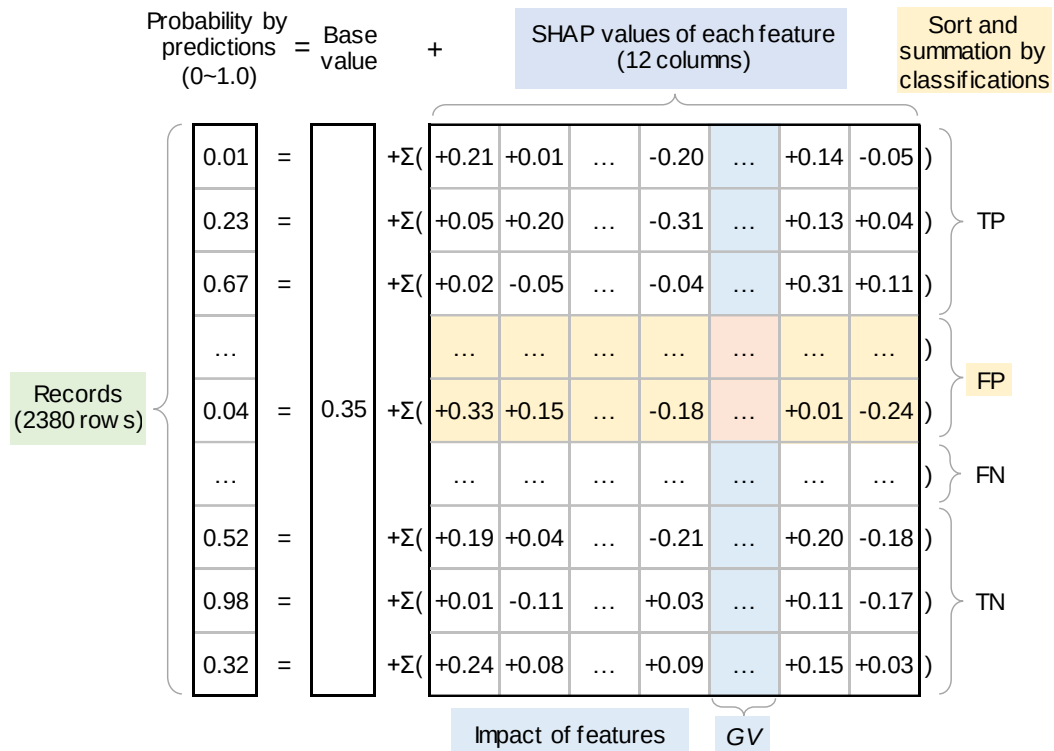


Fig. 4-4 Concept of factor analysis by the SHAP method.

4.3.5 検出可能性指標との比較

機械学習モデルによる農薬の検出可能性の推定結果の有効性は、既往の方法による推定結果をベンチマークとして評価する。既往の方法には、本研究で提案した検出可能性指標を用いることとし、第 3 章で農薬の実測結果を踏まえて改良した指標（*URIM*, *PRI*）を用いた。

4.4 結果および考察

4.4.1 機械学習モデルの評価

1) 最良モデルの選定

6つの機械学習モデル（[RF・XGB・LGB] × [分類モデル・回帰モデル]）について、訓練・検証データ（2009–2016年度の検出データおよび特徴量データ）を用いてモデルの学習を行い、農薬の検出可能性（分類モデルでは検出・不検出、回帰モデルでは農薬濃度）を推定するためのモデルを構築した。それぞれのモデルにテストデータ（2017, 2018年度の特徴量データ）を与えて農薬の検出・不検出を推定し、得られた結果とテストデータの目的変数（実際の測定結果）を組み合わせる混合行列（TP, FP, TN, FN）を算出し、4.3.3項に示した評価指標によってモデルを比較評価した。そのうえで、農薬の検出可能性を推定するための最良となるモデルを選定した。

各モデルの評価結果を Table 4-2 に示す。分類モデルのうち、再現率は LGBc が 0.81 で最も高く、RFc が 0.79, XGBc が 0.78 と続いた。適合率は再現率とトレードオフの関係にあるため、再現率が最も高かった LGBc が 0.36 で最も低く、RFc・XGBc がそれよりやや高かった。ただし、その差はわずかであった。再現率と適合率の調和平均である F 値は、RFc が 0.52 と最大であったが、他の 2 つのモデルとの差はわずかであった。回帰モデルでは、再現率は分類モデルと同様に LGBr (0.85), RFr (0.81), XGBr (0.62) の順に大きくなった。適合率は、XGBr (0.42), RFr (0.32), LGBr (0.19) となり、再現率と逆の順位であった。F 値は XGBr (0.50), RFr (0.46), LGBr (0.31) の順であった。分類モデルに比べて、回帰モデルはモデル間の評価指標の値の差が大きいことがわかる。機械学習モデルはモデル構造がブラックボックスであるため、モデルの予測性能のばらつきの明確な原因を調査することは困難である。しかし、今回使用した検出データは陰性（不検出）クラスに偏った不均衡データであったため、その対策はしたもの、不均衡データの影響を完全に排除できなかったことが原因の一つとして考えられる。

分類モデルと回帰モデルの再現率を比較すると、RF と LGB では回帰モデルが分類モデルを上回ったが、XGB では分類モデルの方が上回った。さらに、適合率と F 値については、分類モデルの方が高かった。これらの結果から、モデルの総合的な有効性を評価した場合、検出・不検出を直接的に目的変数とする分類モデルが、濃度を予測する回帰モデルよりも全般的に優れていると評価された。つまり、ある農薬がある濃度で検出されるか否かを予測する場合、農薬の濃度よりも検出・不検出を直接予測の方が妥当であることが示唆された。

Fig. 4-5 は分類モデルの推定結果の PR 曲線と PR-AUC を示している。PR-AUC はモデルの分類性能を数値化したもので、LGBc (0.64) が 3 つの分類モデルの中で最も優れていた。以上をまとめると、本研究で構築したモデルのうち、再現率や PR-AUC が最も高く、適合率と F 値が中位であった LGBc (LGB 分類モデル) が、農薬の検出可能性を推定するためのスクリーニングモデルとして最も優れていると考えられた。

Table 4-2 Comparison of prediction performance among the machine learning models. RF, XGB, and LGB denote Random Forest, XGBoost, and LightGBM, respectively. c denotes the classification model, and r denotes the regression model.

Metrics	Classification model			Regression model		
	RFc	XGBc	LGBc	RFr	XGBr	LGBr
Recall	0.79	0.78	0.81	0.81	0.62	0.85
Precision	0.39	0.37	0.36	0.32	0.42	0.19
F-measure	0.52	0.50	0.50	0.46	0.50	0.31

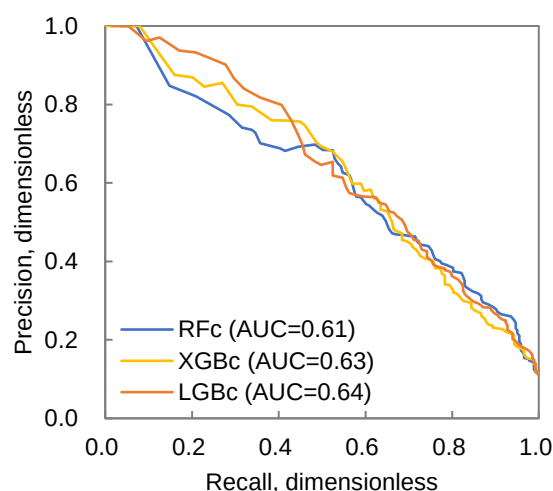


Fig. 4-5 PR curves of the machine learning models for pesticide detection. RFc, XGBc, and LGBc denote the classification models of Random Forest, XGBoost, and LightGBM, respectively.

2) 特徴量選択の妥当性と機械学習モデルの有効性

最良の機械学習モデルとして評価した LGBc (LGB 分類モデル) を対象に、特徴量選択の妥当性を評価した。さらに、LGBc の有効性を従来の検出可能性指標の結果と比較した。検出可能性指標は、説明変数である農薬出荷量、毒性、分解・吸着特性、降水量を乗法モデルで表現したものである。これらの説明変数は、リスクスコア法を用いた農薬の健康リスク評価に関する他の研究でも用いられており[1, 4]、特徴量として用いることの妥当性は高い。ここでは、同一条件下でのモデル性能を比較するために、検出可能性指標で用いた特徴量と同じ特徴量(年間測定回数 (Nmeas), 水田面積割合 (Par), 畑地面積割合 (Dar), 使用量 (Use) を除く)を用いて機械学習モデル (LGBc) を再構築した。Nmeas のみを除外して構築したモデルを LGBc_{e1} と呼び、Nmeas, Par, Dar, Use を除外して構築したモデルを LGBc_{e2} と呼ぶ。また、テスト時に年間の測定回数 (Nmeas) を不明とし、Nmeas が農薬の検出可能性にどの程度影響するかを確認するために、以下の仮定をおいて推定結果を得た。すなわち、測定年度 (2017–2018 年度) の Nmeas は、1) 各農薬の前年度 2016 年度の年間測定回数と同じ

(LGBc_{p1}), 2) 全農薬の Nmeas は全年度 (2009–2016 年度, 訓練・検証データ) の年間測定回数の平均値 (128 回/農薬/年) と一様に同じ (LGBc_{p2}) としたものである。

Table 4-3 は, 各 LGBc モデルと検出可能性指標で推定した再現率, 適合率, F 値, PR-AUC を示したものである。農薬のスクリーニングに重要な指標である再現率は, Nmeas を用いた LGBc で 0.81 と最も高かった。直近の過去データを Nmeas として用いた LGBc_{p1} は, 実際の Nmeas を用いた LGBc よりも再現が低く (0.78), また, LGBc_{p2} の再現率は 0.76 とさらに低い値であった。このことから, Nmeas (年間測定回数) を特徴量に含めることで, 検出可能性の高い農薬の見落とし (偽陰性) をある程度減らすことができ, 推定精度を確保するためには, 特徴量の一つである年間測定回数に正確さが求められることが示唆された。LGBc_{e2} の再現率は 0.78 で LGBc_{e1} と同程度であり, Par, Dar, Use の削減は農薬の検出可能性の推定精度を向上させなかった。LGBc と比較して, LGBc_{e2} では Nmeas が特徴量から除外されたため, 再現率は低くなったが, 適合率, F 値, PR-AUC が若干向上した。また, Nmeas は再現率の向上に寄与したが, F 値, PR-AUC への影響は限定的であった。

検出可能性指標を用いた推定結果は, 再現率, 適合率, F 値がそれぞれ 0.76, 0.28, 0.41 であり, 検出可能性指標と同じ説明変数 (特徴量) を用いて構築した LGBc_{e2} の推定精度 (それぞれ 0.78, 0.37, 0.50) より低く, 推定精度全般において機械学習モデルの方が優れていた。検出可能性指標はリスクスコア法による農薬規制・監視のスクリーニングに関する先行研究[1–4]と同様に, 複数の説明変数を単純な乗法モデルで組み合わせて表現している。一方, 機械学習は, 説明変数 (特徴量) と目的変数の関係が明示的に定義されていないノンパラメトリックモデルである[37]。機械学習モデルでは, 複数の特徴量と目的変数との間に線形・非線形を問わず複雑な関係がモデルに組み込まれ, 特徴量間の相互作用も反映できるため, 従来の加法モデルや乗法モデルでは表現できなかった, 検出可能性を推定する複雑な関係の再現性が高くなったと考えられた。

以上のことから, 機械学習モデルの優位性は, 検出可能性指標よりもモデル構造自体に優位性があるためと考えられた。機械学習モデルは, 農薬の流出過程を精緻にモデル化する必要がなく, かつ従来の検出可能性指標に比べて優れた分類性能を有しており, 表流水中の農薬の検出可能性を推定するための有効な手法であると考えられた。

Table 4-3 Comparison of the prediction performance among LGBc, two types of modified LGBc models, and the detectability indicator method.

Metrics	LGBc	LGBc _{p1}	LGBc _{p2}	LGBc _{e1}	LGBc _{e2}	Detectability Indicator
Recall	0.81	0.78	0.76	0.78	0.78	0.76
Precision	0.36	0.36	0.38	0.38	0.37	0.28
F-measure	0.50	0.49	0.50	0.51	0.50	0.41
PR-AUC	0.64	0.61	0.61	0.64	0.66	N/A

4.4.2 LGBc における特徴量の重要度

LGBc モデルの推定結果を解釈するために、SHAP 値を算出した。各特徴量の総合的な重要度は、SHAP 値の絶対値の平均値（以下、SHAP 特徴量重要度）で評価した。SHAP 特徴量重要度が大きいほど、モデル出力に与える影響が大きいと考えることができる。

Fig. 4-6 A に示すように、Nmeas（年間測定回数）、Papp（水田農薬出荷量）、GV は SHAP 特徴量重要度が大きく、モデル出力への寄与度が高い上位 3 つの特徴量にあげられた。次いで、HLS（土壌中半減期）、Par（地域の水田面積と土地面積の比）、HLWP（水中半減期）が重要な特徴量であることが示された。RFc モデル、XGBc モデルの結果も、上位 3 つの特徴量は LGBc モデルと順位も含めて同じであり（Fig. 4-7）、この 3 つの特徴量はモデルアルゴリズムによらず推定に重要であることがわかる。特に、Papp が推定に対して重要な要因となっていることは、水田に散布された農薬は畑地に散布された農薬よりも表流水に流出しやすいというこれまでの知見に一致する[47, 48]。

Fig. 4-6 B は、各特徴量の各レコードの SHAP 値の分布を特徴量の大きさとともに示したものである。上位 3 つの特徴量のうち、Nmeas と GV は正負の両方向の SHAP 値が広く分布しているが、特徴量の大きさと SHAP 値の正負との関係は明確である。このことから、年間測定回数と GV は、それぞれ値の大小によって検出可能性の向上または低下に寄与していることが示唆された。一方、Papp では、SHAP 値の正の広がり大きい、負の広がり小さいことがわかった。これは、水田農薬出荷量が少ない農薬では、出荷量の減少が予測値の減少に大きな影響を及ぼさないが、水田農薬出荷量が多い農薬では、出荷量が多いほど検出されやすく、検出可能性を高める方向に選択的に作用していることを示唆している。Dapp（畑地農薬出荷量）の SHAP 値の分布は Papp と同様の傾向を示したが、その広がり Papp よりも狭く、特徴量の大きさによる SHAP 値の変化も小さい。そのため、Dapp は Papp に比べての検出可能性へ与える影響が小さいと考えられた。本研究では、農薬出荷量の影響は非線形的で、農薬出荷量の大きさによってその影響度合いが変化することが示された。

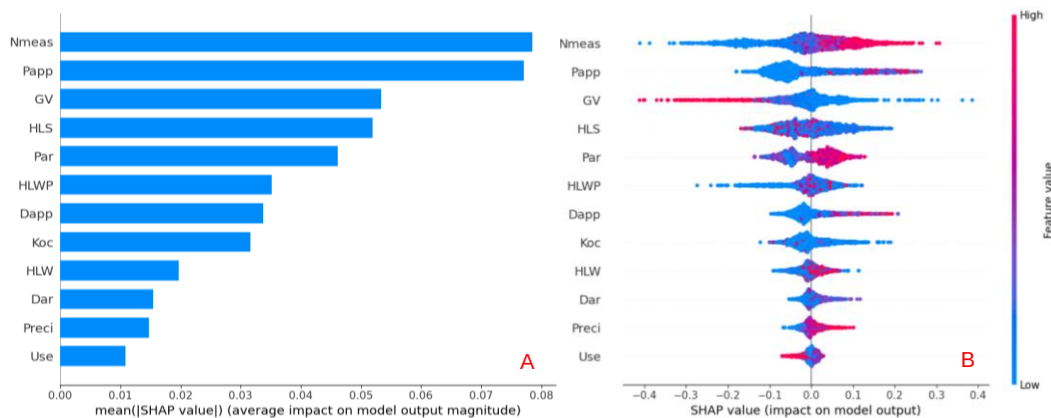


Fig. 4-6 Importance and contributions of features to the LGBc model prediction: (A) each feature's mean absolute SHAP value over all of the records, and (B) the distribution of SHAP values for all records for each feature. The color of the SHAP value is dependent on the feature value (the greater the feature value, the redder the plot).

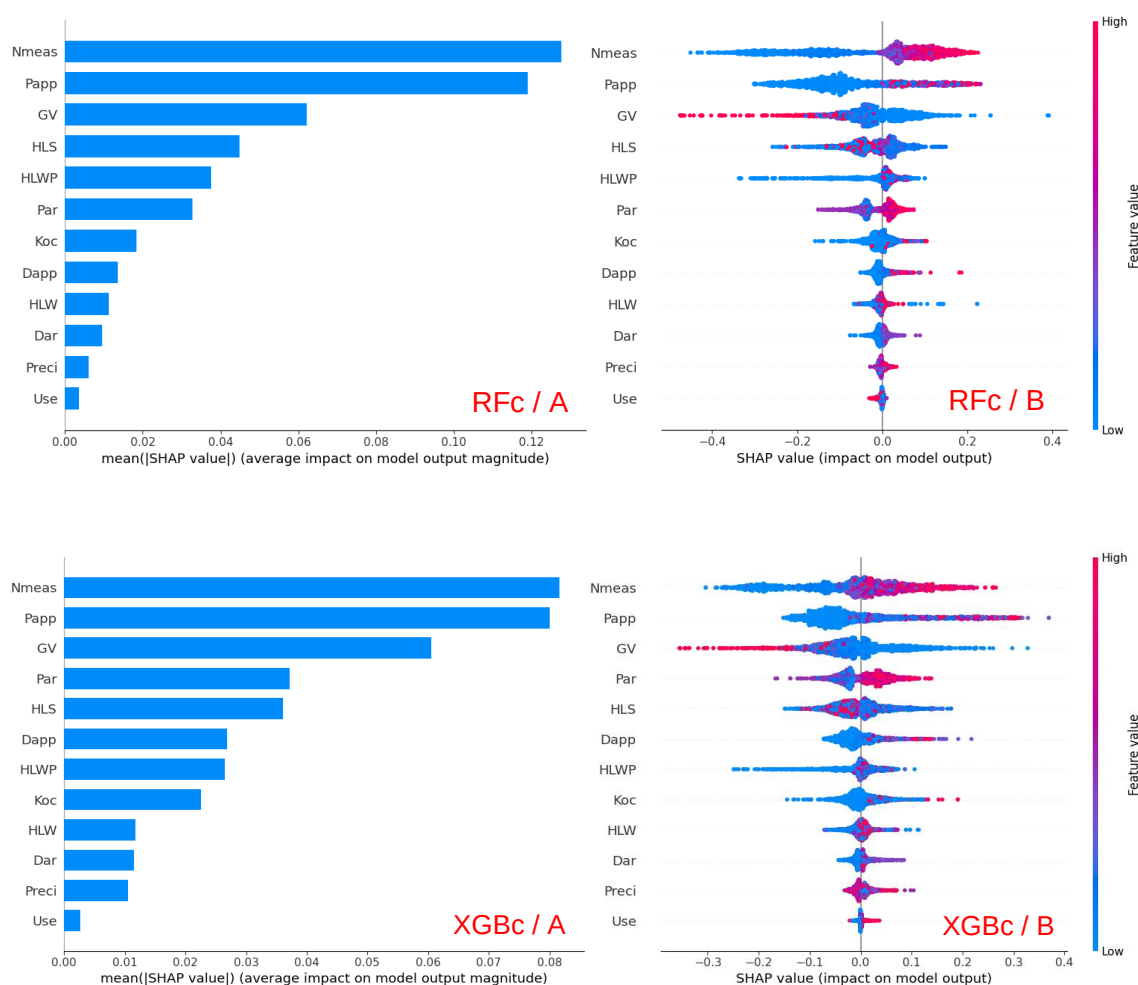


Fig. 4-7 Importance and contributions of features to the RFc (upper panel) and XGBc (lower panel) model prediction: (A) each feature's mean absolute SHAP values over all records and (B) the distribution of all records' SHAP values, with the SHAP value dots' color dependent on the feature values (the greater the feature value, the redder the plot).

4.4.3 特徴量の寄与度の分析

SHAP 値の平均値が上位 4 位までの特徴量 (Nmeas, Papp, GV, HLS) について, SHAP 従属プロット[15]を用いて, 特徴量の変化がモデルの予測に与える影響を可視化した (Fig. 4-8)。SHAP 従属プロットはある特徴量の各レコードの特徴量の値を X 軸に, SHAP 値を Y 軸にプロットしたものである。特徴量の値が同程度でも SHAP 値がばらついており, 他の特徴量による相互作用の影響があることがわかる。相互作用の影響は別の特徴量によってプロットを着色することで示している。

Fig. 4-8 は Nmeas (年間測定回数) の SHAP 従属プロットで, A1, A2 および A3 はそれぞれ Papp, GV, HLS との相互作用を反映したものである。Nmeas の SHAP 値は, 年間 100 回

以上測定した農薬で概ね正の範囲にあり、この範囲では年間の農薬測定回数が多いほど農薬の検出可能性が高まることを示している。実際、農薬の検出可能性は年間の測定回数に影響されることが指摘されており[6, 21], SHAP による解釈結果と一致する。農薬出荷量が極端に少ない場合や GV が大きい場合は、表流水中に農薬が存在しないか、存在しても GV の 1% (定量下限値) 未満の濃度であり、年間の測定回数を増やしても検出の可能性が高まらないと考えられた。

Fig. 4-8 B1, B2 および B3 は、Papp (水田農薬出荷量) の SHAP 従属プロットで、農薬出荷量が約 1ton/年以上では Papp の SHAP 値は正の値をとるが、Papp に対する SHAP 値の分散が大きいことがわかる。この傾向は、Fig. 4-9 に示した Dapp (畑地農薬出荷量) でもみられた。これは、農薬出荷量が一定量 (今回の対象では 1ton/年程度) を超えると、農薬の検出可能性が高まるが、その寄与度は他の特徴量に影響されることを示している。従来の農薬濃度予測や水系曝露リスクなどの定量化手法では、流域の農薬出荷量は線形あるいは比例的に作用すると考えられているが[1, 5, 49], 本研究の機械学習モデルからは、他の特徴量の影響を受けるため、単純な線形あるいは比例関係にはならないことが示された。

Fig. 4-8 C1, C2 および C3 は、GV の SHAP 従属プロットである。この図から、SHAP 値の垂直方向のばらつきが小さく、GV の増加とともに単調に減少しているため、他の特徴量との相互作用が小さく、検出可能性とは明らかに負の関係であることがわかる。Nmeas との相互作用に着目すると、Nmeas が高い場合、GV<10 μ g/L の範囲で GV の SHAP 値が増加する傾向がみられた。GV が小さい農薬は定量下限値が設定されており、実際に測定すれば低濃度でも検出される可能性が高い。したがって、年間の測定回数を増やすことで、表流水中に農薬が存在するタイミングでサンプリングすることができ、検査によって検出される可能性が高まることを示唆している。

Fig. 4-8 D1, D2 および D3 は、HLS (土壌中半減期) の SHAP 従属プロットで、HLS が約 10 日以下の場合に SHAP 値は概ね負の範囲にあった。Valcke ら[50]は、健康リスクの高い農薬を選定するために提案した環境運命スコア (TEKP: Toxic/Environmental Kinetic Potential) において、土壌中での半減期が 15 日以下の農薬を 5 段階中で最も低く評価し、環境中の暴露リスクが小さいと推定している。Chen ら[49]は、農薬の表流水への流出可能性を示す指標 (SWMI: Surface Water Mobility Index) を提案しているが、土壌中半減期が 10 日未満の場合、SWMI に対する土壌中半減期の負の影響が支配的になるように定義している。SHAP 従属プロット (Fig. 4-8) では、HLS が約 10 日以下の場合に農薬の検出可能性が低下しており、既存のリスクスコア手法と同様の傾向を示している。HLS が 10 日を超える範囲では、他の特徴量との相互作用により、SHAP 値がプラスまたはマイナスに分散していた。HLS と SHAP 値の間に明確な傾向はなく、残留性が高いほど検出可能性が高くなる傾向は見られなかった。地下水中の農薬濃度は難分解性の影響を大きく受けると考えられるが[51, 52], 本研究では農地から水質検査地点までの流達時間が短い表流水を対象としており、一定以上の半減期では農薬の検出可能性を高めることに直接寄与しないと考えられた。

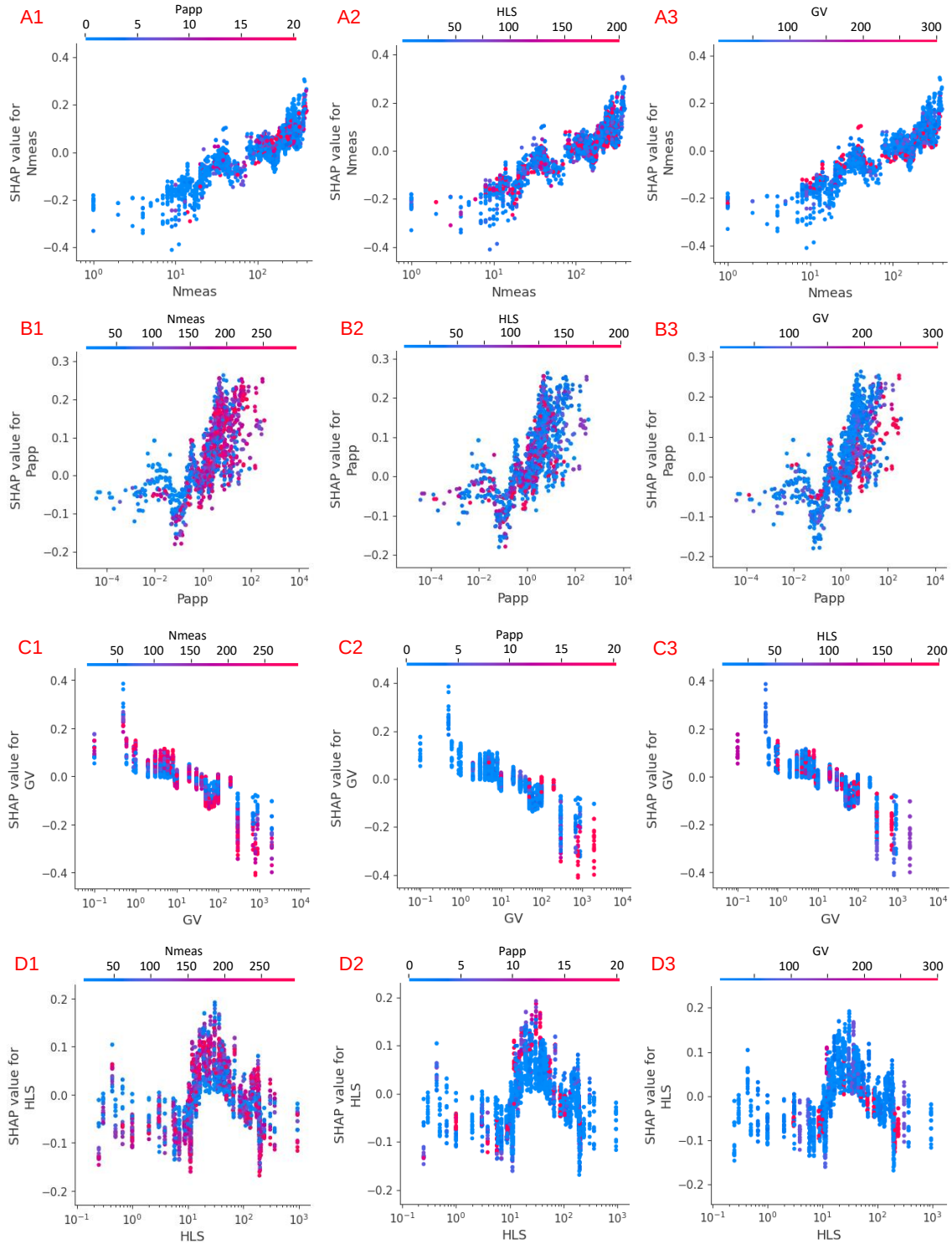


Fig. 4-8 SHAP dependence plots of the top four features for the probability of pesticide detection. Panel A1, A2, and A3 are the SHAP dependence plots of Nmeas and they are colored dependent on Papp, GV, and HLS, respectively, to show the influences of Papp, GV, and HLS on the SHAP value of Nmeas. Panel B, C and D series are expressed in the same way as Panel A.

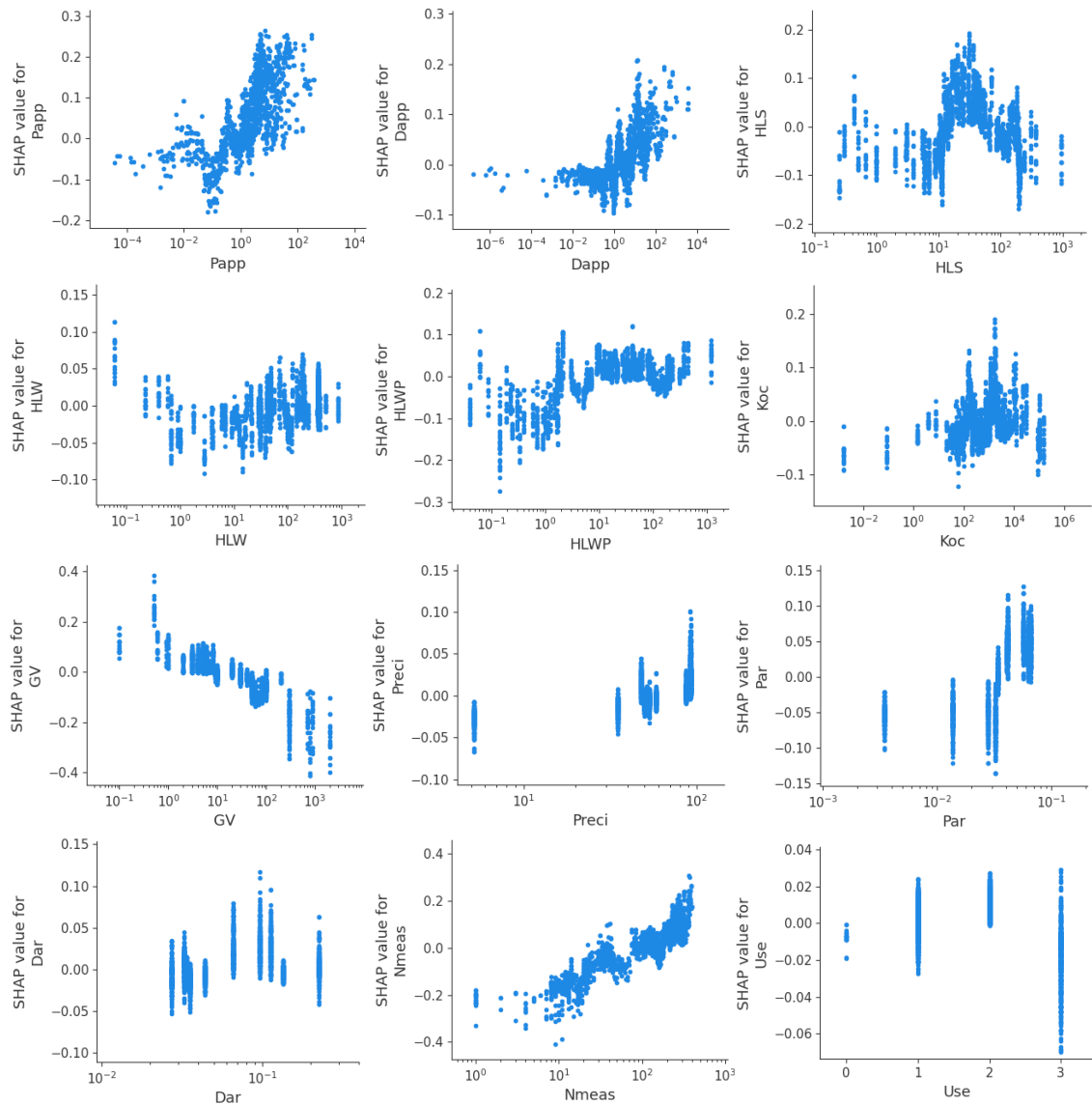


Fig. 4-9 SHAP dependence plots of all the features for the probability of pesticide detection.

4.4.4 特徴量が推定結果に及ぼす影響の要因解析

LGBc による推定結果に対して、真偽判定 (TP, FP, FN, TN) の結果ごとに各特徴量の SHAP 値の平均値を算定し、真偽判定の結果に影響を与える要因を調べた (Fig. 4-10)。

TP と FP に関する SHAP 値の平均に対して支配的な特徴量は、Fig. 4-6 に示した SHAP 特徴量重要度と同じ傾向にある。これらの特徴量は、Nmeas (年間測定回数)、Papp (水田農薬出荷量)、GV の順で寄与度が高かった。Nmeas の SHAP 値全体に対する寄与率は、TP で 35%、FP で 37%であり、その差は大きくない。Nmeas は TP と FP に等しく寄与していることから、Nmeas は TP と FP の判別にはほとんど寄与していないと考えられる。この解釈は、4.4.2 項で述べたように特徴量から Nmeas を削除しても TP と FP の値で定義される適合率があまり減少しないことと一致する。

Papp と Nmeas は TN の推定におおむね等しく寄与した。また、GV も他の特徴量と比較して高い寄与を示した。これら 3 つの特徴量の寄与度は全体の 74%を占め、分解性や吸着性といった農薬固有の特性に関わらず、検出可能性の低い農薬は Nmeas, Papp および GV でおおむね説明できることが示唆された。また、FN は他の項目 (TP, FP, TN) とは傾向が異なり、GV が検出可能性にプラスに寄与し、Nmeas の寄与は非常に小さかった。分解性 (HLWP, HLS, HLW) は SHAP 値のマイナスの累計のうち 76%を占め、Papp もわずかに負の方向に寄与していた。全体として、各特徴量は TP, TN, FP, FN に対してそれぞれ異なる作用を示していた。

FN に判別された農薬は、水田への農薬出荷量が少ない農薬、年間の測定頻度が低い農薬、分解性が高い農薬が多く (Table 4-4)、特徴量に基づく不検出の判定自体は妥当と考えられ、FN の理由はモデルの学習に用いた情報が不十分だったためと思われた。例えば、農薬測定が行われた年よりも前に農薬登録が失効し、販売されていないはずの農薬 (ピリダフェンチオン、テルブカルブ) は、特徴量として出荷量 (Papp, Dapp) がゼロであり、検出可能性が低いと考えるのが妥当である。しかし実際には検出されているため FN と判別されている。加水分解性の高いダゾメットについては、水質検査の際に分解代謝物 (メチルイソチオシアネート) として測定して検出の有無を判断している[19]。本研究では、分解性が高いほど検出可能性が低くなることを想定してモデルの特徴量に用いているため、代謝物として検出される農薬はモデル上、検出可能性が低く推定される可能性が高いと考えられた。

本研究の機械学習モデルには、登録失効や代謝物の存在を説明できる特徴量が含まれておらず、これらの農薬の検出可能性を推定するための特徴量が不足しているといえる。本研究では、農薬原体の検出可能性を推定しているため、各農薬の環境中での存在状態が原体か、代謝物かを精査した上で特徴量のデータベースを作成すれば、モデルの改善が見込まれる。さらに、モデル出力の精度は、特徴量である入力データの不確実性[53]に影響される[26, 54]。本研究では、地域レベルの農薬出荷量や農地面積などの利用可能なデータのみを用いており、農薬濃度の測定地点 (モニタリング地点) を流末とした実際の流域の農薬出荷量や農地面積はモデルの特徴量として使用していないため、これらのデータの不確実性が判定結果に影響したとも考えられる。この点から、農薬の検出可能性を推定するための特徴量をさらに充実させることで、推定精度を向上させることができると考えられた。

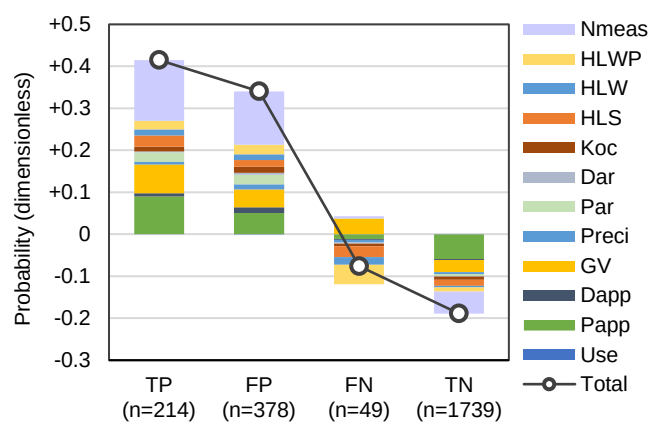


Fig. 4-10 Accumulation of the mean SHAP value of each feature amount for the TP, FP, FN and TN. 'n' shows the number of records for each feature.

第 4 章

Table 4-4 Records of pesticides determined to be falsely predicted as undetectable (FN).

Fiscal year	Number in the List	Pesticide name	Region	Detection probability value (Range=0–1.0)	Use	Papp (tonne/year)	Dapp (tonne/year)	GV (μg/L)	Preci (km ³ /year)	Par (dimensionless)	Dar (dimensionless)	Koc (L/kg)	HLS (day)	HLW (day)	HLWP (day)	Nmeas (times/year)
2018	112	Methidathion	Kanto	0.495	Insecticide	0.0	9.7	4	52	0.066	0.096	4.8E+2	1.1E+1	4.8E+1	2.2E+1	315
2018	058	Dazomet	Tohoku	0.478	Fungicide	0.0	294.1	10	92	0.057	0.066	3.5E+1	3.0E-1	2.0E+1	8.2E+1	191
2018	089	Buprofezin	Kanto	0.448	Insecticide	1.3	3.6	20	52	0.066	0.096	2.2E+3	1.3E+2	3.8E+2	3.2E+1	232
2018	066	Triclopyr	Kanto	0.439	Herbicide	0.0	4.6	6	52	0.066	0.096	8.5E+1	4.6E+1	4.6E+1	4.6E+1	301
2017	112	Methomyl	Kinki	0.433	Insecticide	0.0	3.9	30	48	0.042	0.033	4.7E+1	6.0E+0	1.6E+2	4.8E+1	276
2018	081	Fenobucarb	Chugoku	0.431	Insecticide	1.7	0.0	30	50	0.034	0.027	2.3E+2	1.0E+1	1.0E+1	1.0E+1	244
2017	109	Fosthiazate	Kanto	0.430	Insecticide	0.0	28.2	3	52	0.066	0.096	5.0E+1	1.3E+1	1.0E+2	1.4E+1	306
2018	093	Prothiofos	Kanto	0.424	Insecticide	0.0	5.0	4	52	0.066	0.096	1.0E+5	4.5E+1	2.3E+2	1.7E+1	194
2017	095	Prothiofos	Kanto	0.422	Insecticide	0.0	5.8	4	52	0.066	0.096	1.0E+5	4.5E+1	2.3E+2	1.7E+1	195
2018	064	Tefuryltrione	Tokai	0.420	Herbicide	5.3	0.0	2	53	0.032	0.044	3.6E+2	1.5E+1	2.1E+1	2.1E+1	82
2017	060	Dazomet	Tokai	0.420	Fungicide	0.0	334.4	10	53	0.032	0.044	3.5E+1	3.0E-1	2.0E+1	8.2E+1	39
2018	040	Chlorpyrifos	Kanto	0.398	Insecticide	0.0	20.0	3	52	0.066	0.096	4.3E+3	1.1E+1	7.2E+1	3.4E+1	375
2018	040	Chlorpyrifos	Kinki	0.372	Insecticide	0.0	3.0	3	48	0.042	0.033	4.3E+3	1.1E+1	7.2E+1	3.4E+1	277
2017	078	Pyridaphenthion	Kanto	0.370	Insecticide	0.0	0.0	2	52	0.066	0.096	3.8E+2	2.1E+1	4.6E+1	2.1E+1	275
2017	037	Glufosinate	Shikoku	0.368	Herbicide	4.9	5.8	20	35	0.028	0.034	2.8E+2	5.7E+0	3.7E+2	1.2E+3	34
2017	042	Cyanazine	Kyushu	0.364	Herbicide	0.0	1.5	4	87	0.040	0.113	1.1E+2	1.4E+1	1.5E+2	2.3E+2	160
2018	003	2,4-PA	Kyushu	0.356	Herbicide	7.7	11.3	20	87	0.040	0.113	5.8E+1	7.0E+0	7.0E+0	7.0E+0	194
2018	049	Dithiocarbamate pesticides	Tokai	0.351	Insecticidal fungicide	0.3	66.0	5	53	0.032	0.044	6.8E+2	1.0E+2	1.0E+2	1.0E+2	80
2018	056	Diazinon	Hokuriku	0.340	Insecticide	0.0	30.5	3	58	0.062	0.035	2.2E+3	1.6E+1	1.6E+1	1.6E+1	159
2017	050	Dithiocarbamate pesticides	Tokai	0.337	Insecticidal fungicide	0.3	58.3	5	53	0.032	0.044	6.8E+2	1.0E+2	1.0E+2	1.0E+2	82
2017	040	Chlorpyrifos	Kinki	0.335	Insecticide	0.0	3.3	3	48	0.042	0.033	4.3E+3	1.1E+1	7.2E+1	3.4E+1	288
2018	058	Dazomet	Tokai	0.308	Fungicide	0.0	302.2	10	53	0.032	0.044	3.5E+1	3.0E-1	2.0E+1	8.2E+1	70
2018	064	Tefuryltrione	Chugoku	0.291	Herbicide	7.2	0.0	2	50	0.034	0.027	3.6E+2	1.5E+1	2.1E+1	2.1E+1	63
2017	066	Tefuryltrione	Chugoku	0.282	Herbicide	5.5	0.0	2	50	0.034	0.027	3.6E+2	1.5E+1	2.1E+1	2.1E+1	67

第 4 章

Table 4-4 (Continued)

Fiscal year	Number in the List	Pesticide name	Region	Detection probability value (Range=0–1.0)	Use	Papp (tonne/year)	Dapp (tonne/year)	GV (μg/L)	Preci (km ³ /year)	Par (dimensionless)	Dar (dimensionless)	Koc (L/kg)	HLS (day)	HLW (day)	HLWP (day)	Nmeas (times/year)
2018	067	Trichlorphon	Chugoku	0.275	Insecticide	0.0	0.9	5	50	0.034	0.027	7.9E+0	1.5E+2	1.5E+2	1.5E+2	125
2018	037	Glufosinate	Chugoku	0.262	Herbicide	6.5	3.7	20	50	0.034	0.027	2.8E+2	5.7E+0	3.7E+2	1.2E+3	66
2018	042	Cyanazine	Tokai	0.244	Herbicide	0.0	2.4	1	53	0.032	0.044	1.1E+2	1.4E+1	1.5E+2	2.3E+2	104
2018	014	Isoproc carb	Chugoku	0.232	Insecticide	0.0	0.0	10	50	0.034	0.027	3.5E+1	1.2E+1	3.5E+2	4.1E+1	232
2018	051	Cyhalofop butyl	Hokuriku	0.224	Herbicide	6.9	0.0	6	58	0.062	0.035	2.2E+2	2.5E-1	9.7E+1	5.3E+0	120
2017	052	Cyhalofop butyl	Hokuriku	0.224	Herbicide	7.2	0.0	6	58	0.062	0.035	2.2E+2	2.5E-1	9.7E+1	5.3E+0	126
2017	067	Terbucarb	Kanto	0.223	Herbicide	0.0	0.0	20	52	0.066	0.096	5.6E+3	1.5E+2	1.5E+2	1.5E+2	219
2018	048	Disulfoton (Ethylthiometon)	Kanto	0.217	Insecticide	0.0	0.0	4	52	0.066	0.096	2.1E+2	2.0E+2	3.0E+1	1.5E+0	315
2018	048	Disulfoton (Ethylthiometon)	Kinki	0.197	Insecticide	0.0	0.0	4	48	0.042	0.033	2.1E+2	2.0E+2	3.0E+1	1.5E+0	277
2018	088	Butamifos	Kanto	0.194	Herbicide	1.0	11.9	20	52	0.066	0.096	2.1E+3	1.7E+1	3.7E+2	1.4E-1	318
2017	010	Amitraz	Kyushu	0.181	Insecticide	0.0	1.3	6	87	0.040	0.113	8.0E+3	5.0E-1	9.2E-1	5.1E+0	89
2017	066	Tefuryltrione	Tokai	0.171	Herbicide	4.3	0.0	2	53	0.032	0.044	3.6E+2	1.5E+1	2.1E+1	2.1E+1	43
2017	012	Isoxathion	Shikoku	0.168	Insecticide	0.0	0.8	8	35	0.028	0.034	3.1E+4	1.9E+1	4.8E+1	1.9E+0	40
2017	069	Trichlorphon	Shikoku	0.167	Insecticide	0.0	0.7	5	35	0.028	0.034	7.9E+0	1.5E+2	1.5E+2	1.5E+2	38
2018	067	Trichlorphon	Shikoku	0.167	Insecticide	0.0	0.6	5	35	0.028	0.034	7.9E+0	1.5E+2	1.5E+2	1.5E+2	38
2017	062	Thiram	Hokkaido	0.159	Fungicide	0.2	12.9	20	93	0.014	0.225	6.8E+2	1.9E+2	3.7E+2	1.9E+2	24
2018	071	Paraquat	Chugoku	0.143	Herbicide	1.5	1.2	5	50	0.034	0.027	8.8E-2	7.0E+0	3.0E+1	7.0E+0	39
2018	052	Simazine	Shikoku	0.132	Herbicide	0.0	0.1	3	35	0.028	0.034	9.0E+1	4.9E+1	2.8E+1	1.2E+1	36
2018	084	Phenthoate	Kinki	0.132	Insecticide	0.7	2.5	7	48	0.042	0.033	6.4E+2	1.0E+0	1.0E+0	1.0E+0	284
2018	027	Cadusafos	Shikoku	0.123	Insecticide	0.0	0.8	0.6	35	0.028	0.034	2.4E+2	2.5E+1	3.7E+2	1.5E+1	33
2017	073	Paraquat	Chugoku	0.090	Herbicide	1.8	1.3	5	50	0.034	0.027	8.8E-2	7.0E+0	3.0E+1	7.0E+0	43
2018	018	Indanofan	Chugoku	0.074	Herbicide	0.2	0.0	9	50	0.034	0.027	6.3E+2	1.1E+1	1.0E+2	1.2E+1	166
2017	005	MCP	Okinawa	0.027	Herbicide	0.0	0.0	5	5	0.003	0.135	1.6E+2	3.1E+0	1.7E+1	6.3E+0	8
2018	093	Prothiofos	Okinawa	0.010	Insecticide	0.0	2.6	4	5	0.003	0.135	1.0E+5	4.5E+1	2.3E+2	1.7E+1	9
2017	066	Tefuryltrione	Shikoku	0.009	Herbicide	1.9	0.0	2	35	0.028	0.034	3.6E+2	1.5E+1	2.1E+1	2.1E+1	4

4.5 まとめ

本章では、農薬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。本章の主な結論は以下のとおりである。

- ・ 決定木ベースの機械学習モデルである RF, XGB, LGB について分類モデルと回帰モデルを構築し、6 つのモデルの推定精度を比較・評価した。全体として、分類モデルは回帰モデルよりも農薬の検出可能性を推定する上で優れていることが示された。分類モデルのうち、LGB は再現性 0.81, 適合度 0.36, F 値 0.50, PR-AUC 0.64 であり、最も優れたモデルであった。
- ・ 検出可能性指標による推定に比べ、機械学習モデルは全ての評価指標において優れていた。機械学習モデルの分類性能の優位性は、モデルに含まれる説明変数の数が多いだけでなく、モデルの構造自体が農薬の複雑かつ非線形な流出過程を再現することに優れているためと考えられた。
- ・ 年間測定回数、水田農薬出荷量、GV はモデルの推定結果を説明するための重要な特徴量であった。一方、畑地農薬出荷量は水田農薬出荷量に比べて検出可能性への影響が小さかった。
- ・ 特徴量としての年間測定回数の値が不正確な場合や、年間測定回数を特徴量から除外したモデルでは、再現性が低下した。年間測定回数を特徴量として含めることで、FN（検出可能性の高い農薬の見落とし）を減らすことができた。
- ・ 予測値（農薬の検出可能性）は、年間測定回数、水田農薬出荷量、畑地農薬出荷量と正の関係がみられ、GV と負の関係がみられた。また、農薬出荷量には閾値の存在が示唆され、それ以上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、HLS 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。
- ・ FN と判定された農薬の中には、モデルの特徴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。

全体として、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。機械学習モデルは、既存のリスクスコア法では表現できない特徴量と農薬の検出・非検出との間の非線形で複雑な関係を表現することができる。機械学習モデルを複雑で未知のプロセスの予測モデルとして用いる場合、ブラックボックス性が問題となるが、本研究では SHAP を用いて、モデルの特徴量の値が推定結果にどのような影響を与えるかをある程度明らかにすることができた。

本章の参考文献

- [1] Dabrowski, J.M., Shadung, J.M., Wepener, V., 2014. Prioritizing agricultural pesticides used in South Africa based on their environmental mobility and potential human health effects. *Environ. Int.* 62, 31–40.
- [2] Tsaboula, A., Papadakis, E.N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2019. Assessment and management of pesticide pollution at a river basin level part I: Aquatic ecotoxicological quality indices. *Sci. Total Environ.* 653, 1597–1611.
- [3] Tsaboula, A., Menexes, G., Papadakis, E.N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2019. Assessment and management of pesticide pollution at a river basin level part II: Optimization of pesticide monitoring networks on surface aquatic ecosystems by data analysis methods. *Sci. Total Environ.* 653, 1612–1622.
- [4] Harmon O'Driscoll, J., Siggins, A., Healy, M.G., McGinley, J., Mellander, P.E., Morrison, L., Ryan, P.C., 2022. A risk ranking of pesticides in Irish drinking water considering chronic health effects. *Sci. Total Environ.* 829, 154532.
- [5] Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2014. Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking. *Environ. Int.* 63, 114–120.
- [6] Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2021. Selection of priority pesticides in Japanese drinking water quality regulation: Validity, limitations, and evolution of a risk prediction method. *Sci. Total Environ.* 751, 141636.
- [7] Liu, Y., Yu, J., Sun, H., Li, T., He, X., Lin, Z., 2022. Screening and prioritizing substances in groundwater in the Beijing–Tianjin–Hebei region of the North China Plain based on exposure and hazard assessments. *J. Hazard. Mater.* 423, 127142.
- [8] Huang, R., Ma, C., Ma, J., Huangfu, X., He, Q., 2021. Machine learning in natural and engineered water systems. *Water Res.* 205, 117666.
- [9] George, S., Dixit, A., 2021. A machine learning approach for prioritizing groundwater testing for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *J. Environ. Manage.* 295, 113359.
- [10] Mohammadi, M., Naghibi, S.A., Motevalli, A., Hashemi, H., 2022. Human-induced arsenic pollution modeling in surface waters - An integrated approach using machine learning algorithms and environmental factors. *J. Environ. Manage.* 305, 114347.
- [11] Bedi, S., Samal, A., Ray, C., Snow, D., 2020. Comparative evaluation of machine learning models for groundwater quality assessment. *Environ. Monit. Assess.* 192, 776.
- [12] Yun, D., Abbas, A., Jeon, J., Ligaray, M., Baek, S.S., Cho, K.H., 2021. Developing a deep learning model for the simulation of micro-pollutants in a watershed. *J. Clean. Prod.* 300, 126858.
- [13] Molnar, C., 2022. Interpretable Machine Learning – A Guide for Making Black Box Models

- Explainable. <https://hacarus.github.io/interpretable-ml-book-ja/>.
- [14] Ribeiro, M.T., Singh, S., Guestrin, C., 2016. “Why Should I Trust You?” Explaining the Predictions of Any Classifier. *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 1135–1144.
 - [15] Lundberg, S.M. and Lee, S., 2017. A unified approach to interpreting model predictions. In *Advances in Neural Information Processing Systems* 30, 4765–4774. Curran Associates, Inc.
 - [16] Stojić, A., Stanić, N., Vuković, G., Stanišić, S., Perišić, M., Šoštarić, A., Lazić, L., 2019. Explainable extreme gradient boosting tree-based prediction of toluene, ethylbenzene and xylene wet deposition. *Sci. Total Environ.* 653, 140–147.
 - [17] Zhang, Z., Huang, J., Duan, S., Huang, Y., Cai, J., Bian, J., 2022. Use of interpretable machine learning to identify the factors influencing the nonlinear linkage between land use and river water quality in the Chesapeake Bay watershed. *Ecol. Indic.* 140, 108977.
 - [18] 日本水道協会, 2011–2020. 水道統計（水質編）平成 21–30 年度. 第 96–97 号. 東京, 日本.
 - [19] 厚生労働省, 2013. 別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法（平成 15 年 10 月 10 日付 健水発第 1010001 号, 最終改正令和 4 年 3 月 31 日）.
 - [20] 厚生労働省, 2022. 水道水質基準の逐次改正. <https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html>.
 - [21] 小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏, 2017. 全国の水道事業を対象とした農薬の測定計画と検出状況の関連解析. *水環境学会誌* 40(3), 125–133.
 - [22] Jeong, M., Hoon, D., Wook, S., Kim, K., Kim, S., Oa, S., Kim, G., Park, Y., Rae, D., Lee, M., Kang, J., 2022. Identifying the acute toxicity of contaminated sediments using machine learning models. *Environ. Pollut.* 312, 120086.
 - [23] Li, L., Qiao, J., Yu, G., Wang, L., Li, H.Y., Liao, C., Zhu, Z., 2022. Interpretable tree-based ensemble model for predicting beach water quality. *Water Res.* 211, 118078.
 - [24] Tani K., Matsui Y., Narita K., Ohno K., Matsushita T., 2010. Sensitivity analysis using a diffuse pollution hydrologic model to assess factors affecting pesticide concentrations in river water. *Wat. Sci. Tech.* 62(11), 2579–2589.
 - [25] Pullan, S.P., Whelan, M.J., Rettino, J., Filby, K., Eyre, S., Holman, I.P., 2016. Development and application of a catchment scale pesticide fate and transport model for use in drinking water risk assessment. *Sci. Total Environ.* 563–564, 434–447.
 - [26] Matsui, Y., Narita, K., Inoue, T., Matsushita, T., 2007. Using precise data sets on farming and pesticide properties to verify a diffuse pollution hydrological model for predicting pesticide concentration. *Water Science and Technology* 56, 71–80.
 - [27] 日本植物防疫協会, 2010–2019. 農薬要覧（平成 21–30 農薬年度）. 日本植物防疫協会, 東京, 日本.

- [28] 総務省統計局, 2015. 2015 年農林業センサス. <https://www.e-stat.go.jp/stat-search?page=1&toukei=00500209>.
- [29] 総務省統計局, 2022. 統計でみる都道府県・市区町村のすがた 降水量（年間）, 2011–2020 年度. <https://www.e-stat.go.jp/regional-statistics/ssdsview>.
- [30] Tomlin C.D.S., 2006. The e-Pesticide Manual, Version 4.0. The British Crop Production Council, Surrey, UK.
- [31] 内閣府食品安全委員会, 2017. 食品安全総合情報システム 評価書一覧（農薬）. <https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/list?itemCategory=001>.
- [32] 環境省, 2017. 水質汚濁に係る農薬登録基準. https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku_kijun/kijun.html.
- [33] 農林水産省, 2017. 農薬の審査報告書. https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sinsa/index.html.
- [34] USEPA, 2022. Estimation Program Interface (EPI) Suite: USEPA. <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>.
- [35] Breiman, L., 2001. Random Forests, Machine Learning, 45, 5–32.
- [36] Chen, T. and Guestrin, C., 2016. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System, arXiv:1603.02754.
- [37] Ke, G., Meng, Q., Finley, T., Wang, T., Chen, W., Ma, W., Ye, Q., Liu, T., 2017. LightGBM: A Highly Efficient Gradient Boosting Decision Tree, Advances in Neural Information Processing Systems 30 (NIPS 2017).
- [38] George, S., Dixit, A., 2021. A machine learning approach for prioritizing groundwater testing for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). Journal of Environmental Management 295, 113359.
- [39] Chen, K., Chen, H., Zhou, C., Huang, Y., Qi, X., Shen, R., Liu, F., Zuo, M., Zou, X., Wang, J., Zhang, Y., Chen, D., Chen, X., Deng, Y., Ren, H., 2020. Comparative analysis of surface water quality prediction performance and identification of key water parameters using different machine learning models based on big data. Water Res. 171, 115454.
- [40] Wang, M., Li, X., Lei, M., Duan, L., Chen, H., 2022. Human health risk identification of petrochemical sites based on extreme gradient boosting. Ecotoxicology and Environmental Safety 233, 113332.
- [41] Li, L., Qiao, J., Yu, G., Wang, L., Li, H.Y., Liao, C., Zhu, Z., 2022. Interpretable tree-based ensemble model for predicting beach water quality. Water Res. 211, 118078.
- [42] Haixiang, G., Yijing, L., Shang, J., Mingyun, G., Yuanyue, H., Bing, G., 2017. Learning from class-imbalanced data: Review of methods and applications. Expert Systems with Applications 73, 220–239.
- [43] Saito, T., Rehmsmeier, M., 2015. The precision-recall plot is more informative than the ROC plot when evaluating binary classifiers on imbalanced datasets. PLoS One 10, 1–21.
- [44] Strobl, C., Boulesteix, A.L., Zeileis, A., Hothorn, T., 2007. Bias in random forest variable importance measures: Illustrations, sources and a solution. BMC Bioinformatics 8.

- [45] Wang, R., Kim, J.H., Li, M.H., 2021. Predicting stream water quality under different urban development pattern scenarios with an interpretable machine learning approach. *Sci. Total Environ.* 761, 144057.
- [46] Lundberg, S.M., Erion, G.G., Lee, S., 2018. Consistent Individualized Feature Attribution for Tree Ensembles, arXiv:1802.03888.
- [47] Kamata, M., Matsui, Y., Asami, M., 2020. National trends in pesticides in drinking water and water sources in Japan. *Sci. Total Environ.* 744, 140930.
- [48] Watanabe, H., Nguyen, S., Vu, S.H., Phong, T., Ishihara, S., Takagi, K., et al., 2007. Pesticide exposure assessment in rice paddy areas: a Japanese perspective. In: Capri, E., Karpouzas, D.G. (Eds.), *Pesticide Risk Assessment in Rice Paddies: Theory and Practice*. Elsevier, pp. 167–214.
- [49] Chen, W., Hertl, P., Chen, S., Tierney, D., 2002. A pesticide surface water mobility index and its relationship with concentrations in agricultural drainage watersheds. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 298–308.
- [50] Valcke, M., Chaverri, F., Monge, P., Bravo, V., Mergler, D., Partanen, T., Wesseling, C., 2005. Pesticide prioritization for a case-control study on childhood leukemia in Costa Rica: A simple stepwise approach. *Environ. Res.* 97, 335–347.
- [51] Sinclair, C.J., Boxall, A.B.A., Parsons, S.A., Thomas, M.R., 2006. Prioritization of Pesticide Environmental Transformation Products in Drinking Water Supplies. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7283–7289.
- [52] Yang, Y., Lian, X.Y., Jiang, Y.H., Xi, B.D., He, X.S., 2017. Risk-based prioritization method for the classification of groundwater pesticide pollution from agricultural regions. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 13, 1052–1059.
- [53] Greskowiak, J., Hamann, E., Burke, V., Massmann, G., 2017. The uncertainty of biodegradation rate constants of emerging organic compounds in soil and groundwater – A compilation of literature values for 82 substances. *Water Res.* 126, 122–133.
- [54] Ullucci, S., Menaballi, L., Di Giorgi, S., Luini, M., Riva, C., Schlitt, C., Clementi, E., Azimonti, G., 2022. Pesticides groundwater modelling relies on input data characterised by a high intrinsic variability: Is the resulting risk for groundwater credible? *Sci. Total Environ.* 839, 156314.

第 5 章 結論

5.1 本研究で得られた知見

本研究では主たる水道水源である表流水を対象として、農薬が検出される可能性を推定するための手法を提案して有効性を検証するとともに、検出可能性に寄与する主な要因を特定し、その特徴を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、本論文の序論として本研究の背景、農薬選定に関する既往研究と本研究の位置付け、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、検出可能性を推定するための指標（以下、検出可能性指標）を検討し、対象農薬リストに掲載すべき農薬の候補選定に適用した。検出可能性指標は、農薬出荷量、水田農薬の分解性/吸着性、農薬濃度のガイドライン値（*GI*）および降水量を説明変数として乗法モデルで表現し、水田農薬と畑地農薬それぞれの指標を地域性も考慮して作成した。この検出可能性指標を用いて、236 種類の農薬を対象に、対象農薬リストの候補に含めるか、あるいは除外すべきかを検討したところ、44 種類の未測定農薬を含む 108 種類が検出される可能性が高い農薬として選択された一方、既存の旧対象農薬リストに掲載されている農薬のうち、17 種類の農薬は検出指標値がきわめて小さく、かつ実際に検出されておらず、対象農薬リストから除外すべきであると考えられた。なお、この成果は実際に 2013 年の日本の対象農薬リストに掲載する農薬の改定に利用された。

第 3 章では、旧対象農薬リストの改定後の 2013 年度から 2015 年度の全国の水道事業体における測定結果を用いて検出可能性指標の妥当性を評価するとともに、指標の改良を検討した。その結果、検出可能性指標によって対象農薬リストに掲載された農薬は、実際に表流水において検出されやすいことがわかった。一方、不検出であった農薬の特徴を調べたところ、出荷量の時系列変化や検出可能性指標で考慮していない畑地農薬の分解性が、検出可能性を正確に推定できない要因であると考えられた。これらを踏まえ指標を改良したところ、その精度が飛躍的に向上した。また、地域別に算出した検出可能性指標と各地域における検出率の関係を分析したところ、多くの地域で検出可能性ありと判定された農薬の半数以上が検出されていなかった。この原因として、農薬の測定回数と検出率との間に強い相関があることを見いだした。このため、一部の地域でみられた低い検出率は、モニタリングの頻度が低いことを一因としている可能性が示唆された。

第 4 章では、検出可能性の推定精度のさらなる向上を目指して機械学習モデルの適用に

について検討した。機械学習モデルの特徴量（説明変数）には検出可能性指標の説明変数項目のほか、農薬の年間測定回数（モニタリングの頻度）や農地面積比率、使用用途を加えた。機械学習モデルには Random Forest（RF）、XGBoost（XGB）および LightGBM（LGB）を用い、それぞれ検出/不検出を推定する分類モデル、農薬濃度を推定する回帰モデルの計 6 モデルを構築して精度を検証した。その結果、LGB 分類モデルが最良なモデルで、その精度は検出可能性指標を上回った。機械学習モデルの推定結果に解釈性を与える SHAP 手法を用いて、特徴量が検出可能性に与える影響を解析したところ、年間測定回数、水田農薬出荷量、GV および土壌中半減期が検出可能性へ影響を与える上位の因子であることがわかった。さらに、検出可能性が低いと推定されたが実際には検出されていた農薬の特徴を調べたところ、特徴量の不足が推定精度の低下要因であると考えられた。

第 5 章では、本研究で得られた結論、今後の課題と展望について述べた。

以上をまとめると、本研究では、提案した検出可能性指標が表流水における農薬の検出可能性を推定できること、機械学習モデルの適用によってその精度をさらに高めることができるが、特徴量の選択に改善の余地があることを明らかにした。

5.2 本研究の課題と今後の展望

本研究では、水道水質基準等における規制対象農薬の選定や水道事業者における農薬測定計画の策定を援用するために、表流水中の農薬の検出可能性を推定するための指標を提案するとともに、機械学習モデルによる推定精度の向上を目指した。

本研究で提案した機械学習を適用した検出可能性の推定モデルについて、今後の課題を以下に示す。

- ・ 農薬出荷量は検出可能性に正の影響を与えるが、その影響は単純な比例関係になく、影響の閾値の存在が示唆され、物理的解釈の分析を行う必要がある。
- ・ 農薬の半減期や土壌吸着係数は試験条件によって報告されている数値にバラつきがあるが、本研究では簡便性のためにそれらの平均値を用いており、データの不確実性を考慮していない。分解性や吸着性などの不確実性がモデル予測に与える影響についても評価が必要である。
- ・ 本研究では既往の農薬リスク評価方法に基づいて主に農薬の流出に関わる物理的特性を特徴量として選択したが、モニタリング側の特徴（採水時期、採水地点、採水時の天候など）も農薬の検出可能性に影響を与えると考えられ、これらのデータのモデルへの反映方法を検討する必要がある。
- ・ 農薬登録が失効した農薬や分解代謝物として環境中に存在する農薬は、本研究で提案したモデルにおいて検出可能性を推定できない。これらを識別できる特徴量の検討と追加が必要である。

日本では、水道統計や農薬出荷量等の公開データは毎年、新たなデータが公表されるため、モデルの学習データを蓄積して定期的にモデルを更新することで、モデルの推定精度をさらに向上させることも可能であると考えられる。本研究の成果を通して、農薬の水質基準を策定する規制当局や水質管理を行う水道事業者が、効率的・効果的に農薬を選定できる環境が構築されることを期待する。

本研究に関連する学術論文

1) 学位論文に関する学術論文

Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2014. Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking. *Environment International* 63, 114–120.

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

Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T., 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, 116738.

2) その他の学術論文

Matsui, Y., **Narita, K.**, Inoue, T., Matsushita, T., 2006. Investigating rice-farming pesticide concentrations in river water using a basin-scale runoff model with uncertain inputs. *Transactions of the ASABE* 49, 1723–1736.

Matsui, Y., **Narita, K.**, Inoue, T., Matsushita, T., 2006. Screening level analysis for monitoring pesticide in river water using a hydrological diffuse pollution model with limited input data, *Water Science and Technology* 53, 173–181.

Matsui, Y., **Narita, K.**, Inoue, T., Matsushita, T., 2007. Using precise data sets on farming and pesticide properties to verify a diffuse pollution hydrological model for predicting pesticide concentration, *Water Science and Technology* 56, 71–80.

Tani, K., Matsui, Y., **Narita, K.**, Ohno, K., Matsushita, T., 2010. Sensitivity analysis using a diffuse pollution hydrologic model to assess factors affecting pesticide concentrations in river water. *Water Science and Technology* 62, 2579–2589.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、松井佳彦 教授（北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門）には、社会人博士後期課程において研究の機会を与えていただくとともに、長年にわたり終始懇切なるご指導を賜りました。筆者が東京で勤務していたことから、先生が東京に出張される機会に打ち合わせいただくなど、格別のご配慮を賜りました。なかなか研究が進まない中、常に気にかけていただき、終始激励をいただいて何とか最後まで本論文を書き上げることができました。心より感謝の意を表するとともに、厚くお礼申し上げます。

石井一英 教授（北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門）、佐藤久 教授（北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門）には本論文の審査にあたり、有益なご助言をいただいたことに深く感謝致します。

松下拓 准教授（北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門）、白崎伸隆 准教授（北海道大学大学院工学研究院環境創生工学部門）には、投稿論文の作成にあたり貴重で的確なご指導、ご助言をいただいたことに深く感謝致します。

環境リスク工学研究室秘書の鄭米芝氏には学位論文申請の各種手続きにおいてお力添えをいただいたことに感謝致します。環境リスク工学研究室博士後期課程の齋藤俊氏には口頭試問および公聴会の準備においてご協力いただいたことに感謝致します。

筆者が所属する株式会社 NJS の皆さまには、博士後期課程への入学と博士論文の執筆にご理解とご協力をいただいたことに感謝致します。

最後に、博士後期課程への入学と博士論文の執筆に時間を割くことに理解を示し、心身ともに多大な苦勞をかけたにもかかわらずいつも支えてくれた妻、いつも応援してくれた長男、長女、両親に心より感謝します。