

水道における化学物質の毒性、  
挙動及び低減化に関する研究

報 告 書

平成 10 年度

# 水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究

(平成10年度、順不同、敬称略)

主任研究者	眞柄 泰基	北海道大学大学院工学研究科
分担研究者	国包 章一	国立公衆衛生院水道工学部
	相澤 貴子	国立公衆衛生院水道工学部
	安藤 正典	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
	長谷川隆一	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
	西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
	梶野 勝司	大阪市水道局
	伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科

## 農薬分科会

相澤 貴子	国立公衆衛生院水道工学部
安藤 正典	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
埴岡 伸光	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
小笹 泰	大阪市水道局水質試験所
大久保勉	八戸圏域水道企業団
渡部 高弘	仙台市水道局
森屋 一彦	佐久水道企業団
真木 俊夫	東京都立衛生研究所
中川 順一	東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科
間宮 義重	神奈川県内広域水道企業団
村井 伸顕	奈良県水道局桜井浄水場水質課
北川 豊明	埼玉県企業局水道部水道施設課

## マイクロキスティン分科会

国包 章一	国立公衆衛生院水道工学部
北澤 弘美	国立公衆衛生院水道工学部
伊藤 雅喜	国立公衆衛生院水道工学部
神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
中澤 裕之	星薬科大学薬品分析化学教室
辻 清美	神奈川県衛生研究所生活環境部環境化学科
近藤 文雄	愛知県衛生研究所生物部生化学科

## 1, 4-ジオキサン分科会

安藤 正典	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
安部 明美	神奈川県環境科学センター水質環境部
大澤 英治	川崎市水道局浄水部水質課
真久 治	埼玉県南水道企業団水質検査所
汐崎 淳	阪神水道企業団水質試験所
原口 公子	北九州市水道局水質試験所
島垣 純	東京都水道局水質センター企画調査課
寺嶋 勝彦	大阪市水道局工務部水質試験所
川地 利明	北千葉広域水道企業団水質センター

非イオン界面活性剤分科会

安藤 正典	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
相澤 貴子	国立公衆衛生院水道工学部
島垣 純	東京都水道局水質センター企画調整課
寺嶋 勝彦	大阪市水道局工務部水質試験所
川地 利明	北千葉広域水道企業団水質センター
真久 治	埼玉県南水道企業団水質検査所
田畑 彰久	北海道大学大学院工学研究科

有機化合物一斉測定方法分科会

安藤 正典	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
中川 順一	東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科
加藤 信弥	仙台市水道局給水部水質検査課
宇田川富男	東京都水道局水質センター検査課
沖 恒二	横浜市水道局浄水部水質試験所
蜂屋 滋	千葉県水道局水質センター調査班
寺嶋 勝彦	大阪市水道局工務部水質試験所
伊藤 保	大阪府水道部水質管理センター
中野 淑雄	福岡地区水道企業団水質センター

アンチモン等有害金属分科会 (アンチモン、ニッケル、モリブデン)

眞柄 泰基	北海道大学大学院工学研究科
国包 章一	国立公衆衛生院水道工学部
北澤 弘美	国立公衆衛生院水道工学部
林 広宣	国立公衆衛生院水道工学部
亀井 翼	北海道大学大学院工学研究科
幸喜 稔	沖縄県企業局水質管理事務所
庄司 明	北千葉広域水道企業団水質センター
森島 信雄	愛知県水質試験所
高坂 恒	札幌市水道局工務部

ハロ酢酸等親水性消毒副生成物分科会

相澤 貴子	国立公衆衛生院水道工学部
幸喜 稔	沖縄県企業局水質管理事務所
浅野 雄三	奈良県水道局桜井浄水場水質第二係
松本 尚久	福岡県南広域水道企業団
服部 和夫	大阪府水道部水質管理センター
佐々木 隆	阪神水道企業団建設部建設課
伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科
浅見 真理	国立公衆衛生院水道工学部
梶野 勝司	大阪市水道局

毒性評価分科会

長谷川隆一	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科
廣瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
西川 秋佳	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
鈴木 幸子	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
紅林 秀雄	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター
能美 健彦	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター

## 目次

### ○未規制又は未監視の化学物質の存在状況等に係わる研究

I. グリホサート等の農薬の水系における挙動及び水道における存在状況調査	
1. はじめに	1
2. 農薬の測定法	13
3. 実態調査結果	15
4. 結論	74
II. ミクロキスティンの水系における挙動及び水道における存在状況調査	
1. 水道原水・浄水中の濃度の実態調査	76
2. Microcystin のオゾン処理による分解と分解生成物の毒性	85
3. 培養ラット肝細胞によるオゾン処理 microcystin-LR 溶液の生物評価	91
III. 1, 4-ジオキサンの水道における存在状況調査	
1. はじめに	99
2. 測定方法の検討	99
3. 結果及び考察	102
4. まとめ	119
IV. 非イオン界面活性剤の発泡性に関する調査	
1. はじめに	120
2. 実験方法	120
3. 結果及び考察	122
4. まとめ	141
5. 今後の課題	141
V. 有機化学物質の一斉分析法の開発に関する調査	
1. ペンタゾン、2,4-D、トリクロピル	143
2. メタラキシル、ジチオピル、シアナジン、ピリプチカルブ、 トリクロピルプトキシエチル、カルボフラン、テルプチラジン	150
3. カルボフラン	153
○浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係わる研究	
VI. 重金属等の無機物質の凝集処理過程における挙動解明調査	
1. 有害金属に関する性状等	171
2. 水道水源における存在状況	186
3. 有害金属の除去性	191
VII. 塩素処理、オゾン処理等消毒処理により生成される副生成物調査	
1. はじめに	262
2. ハロ酢酸・抱水クロラールに関する基準とその根拠	262
3. ハロ酢酸・抱水クロラールの生成機構、影響因子	297

4. ハロ酢酸・抱水クロラールの検出状況	315
5. 浄水過程における消毒副生成物及びその生成能の挙動	335
6. まとめ	349

○毒性情報が不足している物質の毒性評価に係わる文献調査

VIII. 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係わる文献調査

1. アンチモン	351
2. ジオキサン	357
3. ジクロロ酢酸	361
4. ニッケル	367
5. ホルムアルデヒド	372
6. 抱水クロラール	377

水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究

主任研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授

研究要旨 本研究においては、これらの事項を課題として、10年度は主に水質管理専門委員会で調査研究の実施が指摘された次の事項を中心に研究を実施した。

- (1) 未規制又は未監視の化学物質の存在状況等に係る研究では、①グリホサート等の農薬、ミクロキスティンの水系における挙動及び水道における存在状況の把握、②非イオン界面活性剤等に由来する1,4-ジオキサン水道における存在状況の把握、③非イオン界面活性剤の発泡性に関する水道における限界濃度の定量、④有機化学物質の包括的一斉分析手法の開発
- (2) 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究では、①重金属等無機物質の凝集処理過程における挙動解明、②塩素処理、オゾン処理等消毒処理により生成される高分子有機塩素化合物等の生成機構の解明
- (3) 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係る研究では①毒性情報が不足している物質の暴露評価、②毒性情報が不足している物質の毒性試験に係る文献調査及び評価

その結果の概要は次のようである。

- (1) 未規制又は未監視の化学物質の存在状況等に係る研究結果は次のようである。使用量が多い農薬類は水道原水中からも検出される頻度が高いものとそうでないものがあることが明らかとなった。また、地下水から検出されるものがあったが、農薬類はオゾン処理や活性炭処理をすることにより低減化されることが明らかとなった。らん藻類が生産する有毒なミクロキスティンは水道原水中に存在するものの浄水からは検出されなかった。また、ミクロキスティンは発ガンプロモーターとしての特性をゆうするの、オゾン処理によりプロモーター特性はなくなるとともに遺伝障害性もなくなることが明らかとなった。1,4-ジオキサンの分析方法を開発するとともに、この試験法方を用いて水道水源である地下水や表流水中を調査したところ多くの水道で存在することが明らかとなった。非イオン界面活性剤は陰イオン界面活性剤より発泡性が高く、0.05mg/lのような低濃度で発泡することが明らかとなったが、非イオン界面活性剤による差異が認められた。11種類の農薬類の一斉分析法を開発した。
- (2) 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に関する研究結果は次のようである。ニッケル、アンチモン、モリブデンの凝集沈澱ろ過による除去性を調べたところ、アルミ系凝集剤に比べ鉄系凝集剤の方が除去性が高い。しかし、ニッケルの除去性は高いものの、アンチモン及びモリブデンの除去には限界があることが明らかとなった。塩素処理、オゾン処理副生成物として、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラールはオゾン処理と活性炭処理を行えば、水道水質基準監視項目の指針値を満たすまで低減化できることが明らかとなった。しかし、水道原水に臭素イオンが存在すると臭素化物が生成するとともに、その濃度が増加することが明らかとなった。
- (3) 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係る研究では、水道水質基準等の見直しの対象となった、アンチモン、ジオキサン、ジクロロ酢酸、ニッケル、ホルムアルデヒド、抱水クロラー

ルについて、過去 10 年間を中心に毒性情報の整理、評価およびTDIの算出案を提示した。

## A 研究目的

2003 年のWHO飲料水水質ガイドラインの全面改訂に対応し、我が国の水道水質に関する基準も全面的に見直す必要が生ずると考えられ、このため、未規制、未監視の化学物質の水道における存在状況の把握、浄水処理における除去・生成・制御機構の理論的解明、毒性情報の収集・評価といった化学物質に関する科学的情報、知見が必要となる。

WHOガイドラインは 2003 年の全面改訂までの間も逐次改訂され、1998 年の一部改訂（追補の刊行）に対応した我が国の水道水質に関する基準の見直しに必要となる科学的情報については、主任研究者が平成 9 年度厚生科学研究費補助金の交付を受けて実施した「WHO飲料水水質ガイドライン改訂に対応するための化学物質等に関する研究」により得られ、厚生省の生活環境審議会水道部会水質管理専門委員会での検討に活用されたところであるが、同委員会において一部の物質に関しては引き続き調査研究が必要とされたところである。

そこで、本研究においては、これらの事項を課題として、10 年度は主に水質管理専門委員会で調査研究の実施が指摘された次の事項を中心に研究を実施した。

- (4) 未規制又は未監視の化学物質の存在状況等に係る研究では、①グリホサート

等の農薬、ミクロキスティンの水系における挙動及び水道における存在状況の把握、②非イオン界面活性剤等に由来する 1,4-ジオキサンの水道における存在状況の把握、③非イオン界面活性剤の発泡性に関する水道における限界濃度の定量、④有機化学物質の包括的一斉分析手法の開発

- (5) 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究では、①重金属等無機物質の凝集処理過程における挙動解明、②塩素処理、オゾン処理等消毒処理により生成される有機塩素化合物等の生成機構の解明
- (6) 毒性情報が不足している物質の毒性試験に係る文献調査及び評価

## B 研究方法

本研究を実施するため、主任研究者に加えて下記の分担研究者からなる研究委員会設置した。

分担研究者

国包 章一 国立公衆衛生院 水道工学部 部長

相澤 貴子 国立公衆衛生院水道工学部 水質管理室長

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 部長

長谷川隆一 国立医薬品食品衛生研究所 安全性生物試験研究センター総合評価研究室長

西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部 第3室長

梶野 勝司 大阪市水道局 技術開発担当部長

伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科 助教



授

また、この研究委員会に都道府県研究機関および水道事業体に所属する研究者及び技術者を研究協力者として参加させ、全国レベルでの実態調査等をおこなった。

### C. 研究結果

(1) 未規制又は未監視の化学物質の存在状況等に係る研究では、①グリホサート等の農薬、ミクロキスティンの水系における挙動及び水道における存在状況の把握、②1,4-ジオキサンの水道における存在状況の把握、③非イオン界面活性剤の発泡性に関する水道における限界濃度の定量、④有機化学物質の包括的一斉分析手法の開発をおこなった。

(2) 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究では、①重金属等無機物質の凝集処理過程における挙動解明、②塩素処理、オゾン処理等消毒処理により生成される副生成物調査について実施した。

(3) 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係る文献調査及び評価をおこなった。

これらの成果の詳細は、別添「水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究報告書」として提出した。

### D. 考察

(1) 未規制又は未監視の化学物質の存在状況等に係る研究

(1-1) グリホサート等の農薬の水系における挙動及び水道における存在状況調査

本研究では監視項目に追加された農薬 4 種類、ゴルフ場使用農薬に追加指定された 4 農薬、WHO飲料水水質ガイドラインで検討された 3 農薬の合計 11 農薬を調査の対象とした。調査を実施した 6 水道事業体の水源流域における農薬使用量調査ではグリホサート、ベンタゾン、カルボフラン、ピリブチカルブ、ジクアット、アセ

フェートの使用量が多く、トリクロピル、シアナジン、ジオチオピルの使用量は少ない傾向にあった。これらのうち、ベンタゾン、カルボフラン、トリクロピル、2-4Dとピリブチカルブの検出頻度が高かったが、使用量が多いにも拘わらずグリホサート、ジクワットやアセフェートの検出頻度は低かった。

ベンタゾン、カルボフラン、2,4-D、トリクロピルは塩素処理と凝集沈殿処理で殆ど除去できず、最大の除去率を示したトリクロピルでも最大 30%であった。しかし、粉末活性炭処理やオゾン・活性炭ろ過により殆ど除去出来ることを明らかにした。なお、地下水からベンタゾンが継続的に検出された例があった。地下水から継続的に農薬類が検出されることについての報告は非常に少ないので、これについてはその原因を地下水文とあわせて調査する必要がある。

(1-2) ミクロキスティンの水系における挙動及び水道における存在状況調査

富栄養化が進みミクロキスティスの発生が認められる湖沼・貯水池を水源とする水道における藻類毒ミクロキスティンの調査を行った。対象はミクロキスティン—LR,RR,YR およびミクロキスティス細胞数である。水道原水 121 検体中 16 検体からミクロキスティスが検出され、ミクロキスティン—LR は 0.1-1.1 $\mu\text{g/l}$ 、ミクロキスティン—RR は 0.1-1.1 $\mu\text{g/l}$ 、ミクロキスティン—YR は 0.1-0.6 $\mu\text{g/l}$  の濃度範囲であったが、ミクロキスティス細胞数との間に有為な関係は認められなかった。なお、浄水からは全て検出されなかった。ミクロキスティンはオゾン処理によって容易に酸化分解され、酸化副生成物としてアミノ酸由来の mmpb を生成するが、オゾン処理により変異原性は認められなかった。また、培養肝細胞を用いたバイオアッセイを行ったところ、ミクロキスティン—LRは発ガンプロモータとして作用する可能性があることが認められたが、オゾン処理によりその特性は実質的に消滅すること

が明らかになった。

#### (1-3) 1、4 ジオキサンの水道における存在状況調査

本研究ではトリクロロエチレン等有機塩素系溶剤の安定剤として利用されていたことやポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の製造工程で副成する 1、4 ジオキサンを対象とした。水試料中の 1、4 ジオキサンをシリカ系固相カートリッジと活性炭カートリッジを用いる固相抽出し、GC/MSで測定する方法を開発した。この試験方法の定量限界は  $0.1\mu\text{g/l}$  である。この試験法をもちいて 4 水道事業体で調査したところ、水道原水である地下水から  $0.1\text{-}13\mu\text{g/l}$ 、また表流水から  $0.1\text{-}2.1\mu\text{g/l}$  の 1、4 ジオキサンが検出された。このジオキサン濃度と陰イオン界面活性剤や 1、1、1 トリクロロエタンや TOC 濃度との関係は明らかでなかった。

#### (1-4) 非イオン界面活性剤の発泡性に関する調査

非イオン界面活性剤の使用量は、陰イオン界面活性剤のそれと同等以上に使用されるに至っており、非イオン界面活性剤が原因で水道水の発泡障害が発生したことがある。このようなことから、非イオン界面活性剤の試験方法及び発泡性に関する調査を行った。4-(ピリジアルアゾ)-レゾルシノール比色法は  $0.02\text{mg/l}$  の定量限界で非イオン界面活性剤を測定することが出来るが、非イオン界面活性剤のエトキシ基の付加モル数によって発色の程度が違うという特性を有している。そのため、水道原水や水道水を測定対象とするに当たっては、そこに存在している非イオン界面活性剤の構造に注意を払う必要があることが明らかとなった。

発泡性の試験方法として工業用界面活性剤の試験方法であるロスマイルス法は水道の発泡性試験にも適用できることが明らかとなった。この試験方法を用いて各種非イオン界面活性剤の発泡性試験を行った。その結果、非イオン界面

活性剤の発泡限度は  $0.05\text{-}0.1\text{mg/l}$ 、陰イオン界面活性剤のそれは  $0.3\text{-}5\text{mg/l}$  であり、陰イオン界面活性剤より非イオン界面活性剤の方が発泡性が高いことが明らかとなった。また、非イオン界面活性剤の種類によって発泡性や泡の安定度に差異があることも明らかとなった。水道水における発泡性に関係する水温、硬度や非イオン界面活性剤の種類による差異を明らかにするとともに、水道原水や水道水には非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤とが共存していることから、それらによる相加性、相乗性についての検討がさらに必要である。

#### (1-5) 有機化学物質の一斉分析法の開発に関する調査

本調査では農薬類の一斉分析法について調査した。ベンタゾン、2,4D及びトリクロピルを固相で抽出したのち、ジアゾメタンで誘導化してGC/MSで測定する方法を確立した。この方法の定量限界値はベンタゾン  $0.01\mu\text{g/l}$ 、2,4-D及びトリクロピルで  $0.02\mu\text{g/l}$  はである。また、メタラキシル、ジチオピル、シアナジン、ピリプチカルブ、トリクロピルブトキシエチル、カルボフランおよびテルブチラジンを固相抽出したのちGC/MS法で測定する方法を検討した。その結果、カルボフランがGC測定の際に一部熱分解することが明らかとなったが、それ以外の農薬は定量下限値を  $0.01\text{-}0.2\mu\text{g/l}$  まで確保出来る試験法を確立した。カルボフランについては、固相抽出HPLC法を採用することによって類似の化学構造を有するNメチルカルバメート系農薬 11 種類も同時に測定できる試験方法を確立した。

#### (2) 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究

##### (2-1) 重金属等の無機物質の凝集処理過程における挙動解明調査

本調査ではアンチモン、モリブデンおよびニッケルを対象として調査を実施した。

水道水質管理計画等に基づき、水道事業体では監視項目の調査を実施しており、それらの結果を解析したところ平成 6~8 年度の全国の水質検査結果から水道原水において指針値の 10%以上の値で検出された割合は、ニッケルが 15.2%、アンチモンが 7.2%、モリブデンは 1.0%であり、同様に浄水において検出された割合は、ニッケルが 11.4%、アンチモンが 9.6%、モリブデンは 1.0%であった。さらに原水において指針値の 100%を超過して検出された割合は、ニッケルが 0.6%、アンチモンが 0.6%、モリブデンは 0.0%であり、同様に浄水において検出された割合は、ニッケルが 0.7%、アンチモンが 1.1%、モリブデンは 0.0%であった。

ニッケルおよびアンチモンは、浄水、原水いずれにおいても「水質基準として検討すべき」とされている「最大値が指針値の 50%を超え、かつ評価値の 10%を超えるものの検出率が数%のレベル」となっていることが明らかとなった。なお、個々の事業体の調査では、高濃度検出の原因として、地質由来、工場排水による汚染が多く挙げられているが、不明のものも多く今後も引き続き調査が必要であるものと考えられる。

アンチモンを含む水道原水とアンチモンを含まない原水にアンチモン化合物を添加した試料を調整し、塩化第二鉄およびポリ塩化アルミニウム (PAC) を凝集剤として用いてジャーテストを種々の条件でおこない、アンチモンの処理性を調査した。その結果、凝集 pH による溶存態への影響調査では、pH や塩素処理の有無に係わらず溶存態アンチモンの残存率が高い。塩化第二鉄と PAC の凝集剤によりアンチモンの除去率を比較すると全ての条件で塩化第二鉄の除去率が高かったが、一般的な凝集条件での除去率は最大 60%程度と低い。塩素処理を凝集操作に先立って実施するとアンチモンの除去率は高くなる傾向があったものの、アンチモンを含む原水ではその効果は認められなかった。ア

ンチモンの形態による差異を三酸化アンチモンと三塩化アンチモンとで比較したが差異は認められなかった。これらの結果からアンチモンは凝集沈澱操作によって除去しにくい無機金属であることが明らかとなったことから、次年度以降さらに検討をする必要がある。

ニッケルについてもアンチモンと同様に水道原水に塩化ニッケルを添加した試料を調整しジャーテストによりその除去性を調べた。ニッケルの挙動は pH に影響され、特に高 pH では水酸化物が生成し溶存態の濃度が減少する。PAC および塩化第二鉄を用いる凝集処理によりニッケルは 80-85% の除去率を得ることが明らかとなった。しかし、PAC での凝集では pH 8 以上になると、塩化第二鉄では低 pH で除去性が低下することが明らかとなった。なお、塩素処理による除去率への影響は認められなかった。

モリブデンについても水道原水にモリブデン酸ナトリウムを添加した試料を調整し、ジャーテストによりその除去性を調べた。モリブデンは低濃度の場合除去率は 75%程度であったが、高濃度になるとその除去率は 50%程度であった。特に、pH はモリブデンの除去率に大きく影響し、酸性域での凝集効果が高いことが明らかとなった。塩化第二鉄は PAC に比べて除去効果が高いことが明らかとなった。凝集操作に先立ち塩素処理を行うと、除去率が高まることが明らかになった。

#### (2-2) 塩素処理、オゾン処理等消毒処理により生成される副生成物調査

本研究では、ハロ酢酸類、抱水クロラール及びハロアセトニトリルを対象とし、これらと他の副生成物であるトリハロメタンと関連付けながら研究を行った。水道事業体で測定されたデータを解析したところ、ジクロロ酢酸が監視項目の新指針値の 80%値である  $16\mu\text{g}/\text{l}$  を 2.3% のデータが超過していた。

5 個所の水道事業体での給水栓水の調査を行

ったところ、トリハロメタンは最大値が  $61\mu\text{g}/\text{l}$  であったものの、ジクロロ酢酸は、特に給水栓までの到達時間が長くなるとその濃度が高くなり、最大  $26\mu\text{g}/\text{l}$  と指針値を超過する例も見られた。ハロ酢酸やハロアセトニトリルは原水中に臭素イオンが存在すると臭素化物が生成し、しかもその濃度が高くなることが明らかとなった。

凝集沈澱砂ろ過処理に粉末活性炭を添加する処理での研究の対象として副生成物の低減効果は低い、オゾンと粒状活性炭を付加した高度浄水処理での低減効果が高くなる傾向が認められた。オゾンや活性炭の処理条件によりその低減効果が異なることから継続して研究が必要である。

(3) 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係る文献調査

水道水質基準等の見直しの対象となった、アンチモン、ジオキサン、ジクロロ酢酸、ニッケル、ホルムアルデヒド、抱水クロラールについ

て、過去 10 年間を中心に毒性情報の整理、評価およびTDIの算出案を提示した。

#### E. 結論

WHO飲料水ガイドラインの改訂及び水道法に定める水質基準の見直しに際して生活環境審議会水道部会水質管理専門委員会で 10 年度に調査を要すると指摘された事項については、水道における毒性、挙動及び低減化に関する知見を得ることが出来た。

しかし、幾つかの化学物質については継続して調査を必要とすることが明らかになったので、平成 11 年度以降継続して調査を行うこととしている。また、WHOが 2003 年の全面改訂を予定していることから、既存の水道水質基準に定められている項目ばかりでなく、新規物質についても調査を開始することとしている。

#### F. 研究発表

なし。

# 未規制又は未監視の化学物質の存在 状況等に係わる研究

# I. グリホサート等の農薬の水系における挙動及び水道における存在状況調査

## 1. はじめに

我が国では現在約 500 種類の農薬が使用されており、その使用量は年間約 50 万 t に及んでいる。そのため水道水源では低濃度レベルではあるが、多種類の農薬が検出されており、水道水から検出されるケースも出ている。

現行の水道水質基準の健康に関連する項目は、毒性情報や暴露評価から評価値を設定し、評価値の一定レベル以上の値を超えて検出される物質の中から、使用量、用途、毒性に関する化学的知見等を総合的に判断し、重要と判断された物質に対して「基準項目」を適用することになっており、農薬では 1,3-ジクロロプロペンなど 4 種類に対して基準値が設定されている。

また、健康に関連する項目のうち、現状の検出状況では基準項目として扱う必要はないが、水道水の安全性を確保する上で今後の動向を把握しておく必要のある物質を「監視項目」とし、農薬ではイソキサチオンなど 11 種類に対して指針値が設定されている。さらに、主としてゴルフ場で使用される農薬に対しては、環境庁から「ゴルフ場で使用される農薬に対する水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針」が出されており、厚生省では「ゴルフ場使用農薬に係わる水道水の水質目標」としてイソフェンホスなど 22 種類について水質目標値を示している。

また、1998 年の WHO 飲料水水質ガイドラインの補遺においては、毒性評価の見直しが行われ、我が国の農薬取締法の登録農薬であるベンタゾンなど 6 種類の農薬に対して新たにガイドライン値が示された。

環境庁は 1998 年に「ゴルフ場で使用される農薬に対する水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針」として新たにアセフェートなど 5 種類の農薬に対して水質目標を追加している。

これを受けて厚生省では「水道水質に関する基準の見直しに関する基本的考え方」に基づき、ベンタゾン、カルボフラン、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸及びトリクロピルを監視項目に追加し、アセフェート、メタラキシル、ジチオピル及びピリプチカルブに対して新たにゴルフ場使用農薬として水質目標値を設定し、シアナジン、ジクワット、グリホサートに対しては水道に関する基準を設定しないことを決定している（表-1）。

### 1.1 実態調査の目的

平成 9 年度「WHO 飲料水水質ガイドライン改正に対応するための化学物質等に関する研究」農薬分科会では、上記の基準項目、監視項目、ゴルフ場使用農薬と水源水域で未規制ではあるが使用量の多い農薬について、環境水、水道原水、浄水を対象に使用量調査と検出実態調査を実施した。また、調査対象農薬の処理技術と浄水処理過程における動態、塩素などによる分解性に関する情報整理を行った。さらに、新たに WHO 飲料水水質ガイドライン値が設定され、監視項目に追加された 6 農薬とゴルフ場使用農薬として追加され

た 5 農薬についてはモニタリングに適用できる試験法が確立されていなかったことから、新たな系統分析法を検討した。

平成 10 年度は確立した系統分析法の問題点を整理すると共に、主として監視項目とゴルフ場使用農薬に新たに追加された農薬について、地域の農薬使用量と農薬検出濃度の関係、各農薬の使用時期と検出時期の関係、全国農薬検出状況、浄水処理過程における農薬の除去性などについて情報を収集する目的から、16 水道事業体、33 カ所の浄水場において実態調査を行うこととした。

## 1.2 対象農薬のプロフィール

### 1.2.1 新たに監視項目として追加された農薬

#### 1) ベンタゾン (除草剤)

##### (1) 基準等

日本 監視項目 指針値：0.2 mg/L

・食品衛生法による食品規格設定の際の評価、WHO の評価及び内外の知見を踏まえ、ADI 0.09mg/kg/day から指針値を設定 (水摂取量 1 日 2L、体重 50kg、寄与率 10%)

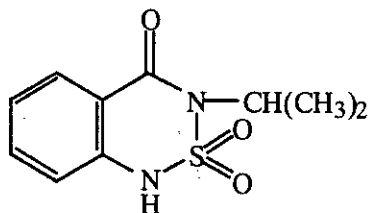
WHO 飲料水水質ガイドライン(1993 年) ガイドライン値：0.03mg/L

WHO 飲料水水質ガイドライン(1998 年) ガイドライン値：0.3mg/L

1998 年の変更は、水の寄与率を 1% から 10% に変更したためである。

##### (2) 構造、用途、使用量等

###### 構造



- ・日本では穀類、水稻、豆類、野菜を適用対象としている。
- ・原体量 (原体使用量 + 原体輸入量) は平成 8 年 491t
- ・水田における使用時期：移植後 15～35 日
- ・水への溶解度：500mg/L (20℃)

##### (3) 毒性評価

WHO (1993、1998)

- ・ラットを用いた 2 年間の試験で、40mg/kg/day で血液学的な影響が認められたことから、NOAEL 10mg/kg/day、不確実係数 100 (種内差及び種間差) から TDI は 0.1mg/kg/day。
- ・ベンタゾンによる人への健康影響に関する報告はない。

日本

•食品衛生法による食品規格設定の際の評価（1993） ADI：0.09mg/kg/day

## 2) カルボフラン（除草剤）

### (1) 基準等

日本 監視項目 指針値：0.005mg/L

•WHO における評価及び内外の知見を踏まえ、TDI 0.002mg/kg/day から評価値は 0.005mg（水摂取量 1 日/2L、体重 50kg、寄与率 10%）。

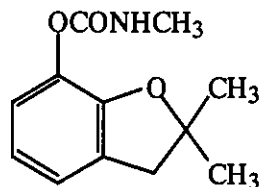
•調査の結果、最大値データが評価値の数%レベル以上であり、かつ評価値の 1%を超えるものが数%レベルであることから監視項目とした。

WHO 飲料水水質ガイドライン（1993） ガイドライン値：0.005mg/L

WHO 飲料水水質ガイドライン（1998） ガイドライン値：0.007mg/L

### (2) 構造、用途、使用量等

#### 構造



•日本で農薬としての登録のあるフルチオカルブ（殺虫剤）、ベンチオカルブ（殺虫剤）、カルボスルファン（殺虫剤）の代謝物。

•農薬原体量等（平成 8 年度）

•フルチオカルブ出荷量：フルチオカルブ粒剤（フルチオカルブ 2.5%） 31.7t

フルチオカルブ粒剤（フルチオカルブ 5%） 4t

•ベンチオカルブ原体量（原体生産量－原体輸出量）：350t

•カルボスルファン原体輸入量：101t

•水田における使用時期

フルチオカルブ：移植前 3 日～移植当日

ベンチオカルブ：移植前 3 日～移植前当日

カルボスルファン：移植前 3 日～移植当日

•水への溶解度：350mg/L（25℃）

•オクタノール/水分配係数の Log 値：1.6～2.3

### (3) 毒性評価

WHO（1993）

•ヒトへ経口投与（0.05、0.1mg/kg/day）したとき、高用量（0.1mg/kg/day）でコリンエステ



ラーゼ阻害が認められたことから、NOAEL 0.05mg/kg/day。不確実係数 30（種内差 10 及び鋭敏な量反応曲線から 3）から TDI は 0.00167mg/kg/day。

WHO (1998)

•JMPR は WHO (1993) の毒性評価を見直し、イヌを用いた 4 週間の混餌投与による短期毒性試験から NOAEL は 0.22mg/kg/day。不確実係数 100（種内差及び種間差）から TDI は 0.002mg/kg/day。

•ヒトへの影響としては、コーヒープランテーションで働く 3 人の女性での急性毒性症例報告において吐き気、嘔吐、倦怠、流涎が認められるが、コリンエステラーゼ活性は測定されていない。

### 3) 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D) (除草剤)

#### (1) 基準等

日本 監視項目 指針値：0.03mg/L

•WHO における評価が農薬取締法による登録の際の評価よりも近年の知見をもとに行われていることから、WHO の評価及び内外の知見を踏まえ、TDI 0.01mg/kg/day から指針値は 0.03mg/L（水摂取量 1 日 2L、体重 50kg、寄与率 10%）。

•調査結果の有効な最大値データが評価値の数%レベル以上であり、かつ、評価値の 1%を超えるものが数%レベルであることから監視項目とした。

WHO (1993) : 0.03mg/L

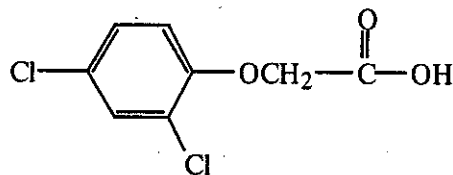
WHO (1998) : 0.03mg/L

USEPA 安全飲料水法 MCLG : 0.07mg/L

MCL : 0.07mg/L

#### (2) 構造、用途、使用量等

##### 構造



- 農薬取締法における登録名は 2,4-PA。
- 日本では、米を適用対象としている。
- 平成 8 年における原体量（原体生産量+原体輸入量）は 628t。
- 水田における使用時期：有効分げつ終止期～幼穂形成始期
- 水への溶解度：311mg/L（pH 1、25℃）
- オクタノール/水分配係数の Log 値：2.58～2.83

### (3)毒性評価

WHO (1993)

- ラットとマウスを用いた2年間にわたる試験で、腎臓への影響のNOAELは1mg/kg/day。不確実係数100(種間差及び種内差)からTDIは、0.01mg/kg/day。
- イヌを用いた1年間の試験及びラットを用いた2年間の慢性毒性/発がん性試験よりNOAELは1mg/kg/day。不確実係数100(種間差及び種内差)からTDIは0.01mg/kg/day。
- ヒトへの健康影響に関して、現在のところ利用可能な文献情報はない。

### 4) トリクロピル (除草剤)

#### (1)基準等

日本 監視項目 指針値：0.006mg/L

- ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針の設定の際の評価を採用。

(参考：平成9年4月 環境庁)

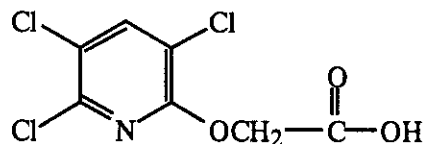
- ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針：0.06mg/L
- 長期毒性試験の結果による評価値は0.006mg/L(水摂取量1日2L、体重50kg、寄与率10%)。
- 調査結果の有効な最大値データが評価値の数%レベルであり、かつ、評価値の1%を超えるものが平成10年度原水で数%であることから監視項目とした。

WHO (1998) : なし

USEPA : なし

#### (2)構造、用途、使用量等

構造



- 日本では、広葉雑草等を適用対象としている。
- 平成8年度における原体輸入量は9t、製剤輸入量は30t。
- 水田における使用はない。
- 水への溶解度：1.6g/L (25℃)
- オクタノール/水分配係数のLog値：-0.04

#### (3)毒性評価

- 長期毒性試験の結果に基づき評価値を算出

## 1.2.2 新たにゴルフ場使用農薬として水質目標値を設定した農薬

### 1) アセフェート (殺虫剤)

#### (1) 基準等

日本 水質目標値：0.08mg/L

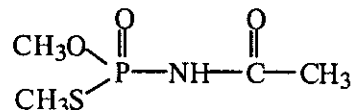
- 食品衛生法による食品規格設定の際の評価を踏まえ、ADI 0.03mg/kg/day から評価値は0.08mg/L (水摂取量 1日 2L、体重 50kg、寄与率 10%)。
- これまでの測定結果では定量下限値以下であり、評価値に対して十分低いですが、地域の特殊性により農薬散布による汚染懸念される場合もあることが想定されるので、ゴルフ場使用農薬にかかる水道水の水質目標として追加した。

(参考)

- ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針：0.8mg/L (平成9年4月 環境庁)
- WHO 飲料水水質ガイドライン (1998) : なし
- USEPA 安全飲料水法 MCL : 設定されていない

#### (2) 構造、用途、使用量等

構造



- 日本では、吸汁性、食害性の害虫を適用害虫としている。
- 平成8年度における原体輸入量は910t。
- 水田における使用はない。
- 水への溶解度：790g/L (20℃)
- オクタノール/水分配係数の Log 値：-1.26

#### (3) 毒性評価

- 食品衛生法による食品規格設定の際の毒性評価 (1993) ADI : 0.03mg/kg/day

### 2) メタラキシル (殺虫剤)

#### (1) 基準等

日本 水質目標値：0.05mg/L

- 農薬取締法による登録の際の評価を踏まえ、ADI 0.019mg/kg/day から評価値は0.05mg/L (水摂取量 1日 2L、体重 50 kg、寄与率 10%)。
- これまでの測定結果では評価値の 1%以下であるが、地域の特殊性により農薬散布による汚染懸念される場合もあることが想定されるので、ゴルフ場使用農薬にかかる水道水の水質目標として追加した。

(参考)

•ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針：0.5mg/L

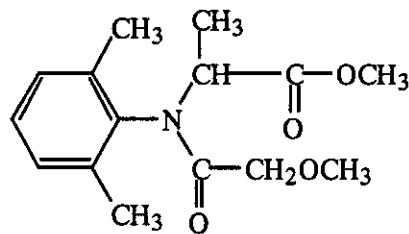
(平成9年4月 環境庁)

WHO 飲料水水質ガイドライン (1998) : なし

USEPA 安全飲料水法 MCL : 設定されていない

## (2)構造、用途、使用量等

### 構造



- 日本では、イネの黄化萎縮病の他ピシウム菌、ベト病等を適用対象としている。
- 平成8年度における原体輸入量は38t、製剤輸入量は20t。
- 水田における使用時期：発生後なるべく早い時期、常発地帯では移植後2~3週間後
- 水への溶解度：8.4g/L (22℃)
- オクタノール/水分配係数のLog 値：1.75 (純水、25℃)

## (3)毒性評価

•食品衛生法による食品規格設定の際の毒性評価 (1989) ADI : 0.019mg/kg/day

### 3) ジチオピル (除草剤)

#### (1)基準等

日本 水質目標値：0.008mg/L

- 農薬取締法による登録の際の評価を踏まえ、ADI 0.031mg/kg/day から評価値は0.08mg/L (水摂取量1日2L、体重50kg、寄与率10%)。
- これまでの測定結果では評価値の1%以下であるが、地域の特殊性により農薬散布による汚染が懸念される場合もあるので、ゴルフ場使用農薬に係わる水道水の水質目標として追加する。

(参考)

•ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針：0.08mg/L

(平成9年4月 環境庁)

WHO 飲料水水質ガイドライン (1998) : なし

USEPA 安全飲料水法 MCL : 設定されていない