

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 11 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

報 告 書

平成 11 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11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水質管理室
	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総合評価研究室
	西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
	小泉 清	横浜市水道局水質試験所
	伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科

研究協力者

埴岡 伸光	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
類家 博治	八戸圏域水道企業団
高橋 清	仙台市水道局給水部水質検査課
中川 喜雄	埼玉県企業局水質管理センター
間宮 義重	神奈川県内広域水道企業団水質試験所
森屋 一彦	佐久水道企業団
吉崎 壽貴	大阪市水道局工務部水質試験所
村井 伸顕	奈良県水道局桜井浄水場水質課
井上 剛	福岡県南広域水道企業団
中川 順一	東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科
伊藤 雅喜	国立公衆衛生院水道工学部
秋葉 道宏	国立公衆衛生院水道工学部
中澤 裕之	星薬科大学
辻 清美	神奈川県衛生研究所
近藤 文雄	愛知県衛生研究所
神野 透人	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
香川 聡子	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部
大沢 英治	川崎市水道局
川地 利明	北千葉広域水道企業団
塩出 貞光	大阪市水道局水質試験所
汐崎 淳	阪神水道企業団
庄司 成敬	神奈川県環境科学センター
田畑 彰久	北海道大学大学院工学研究科
原口 公子	北九州市水道局水質試験所
眞久 治	埼玉県南水道企業団水質検査所
高木 博夫	国立環境研究所
加藤 信弥	仙台市水道局
宇田川富男	東京都水道局
沖 恒二	横浜市水道局
寺内 修	千葉県水道局
寺嶋 勝彦	大阪市水道局
伊藤 保	大阪府水道部
中野 淑雄	福岡地区水道企業団
亀井 翼	北海道大学大学院工学研究科
高坂 恒	札幌市水道局工務部
庄司 明	北千葉広域水道企業団水質センター

森島 信雄	愛知県企業庁水質試験所
林 広宣	国立公衆衛生院水道工学部
浅見 真理	国立公衆衛生院水道工学部水質管理室
佐々木 隆	阪神水道企業団建設部
松本 尚久	福岡県南広域水道企業団水質センター
浅野 雄三	奈良県水道局水質第2係
服部 和夫	大阪府水道部水質管理センター
梅原 孝史	横浜市水道局浄水部水質試験所
赤嶺 永正	沖縄県企業局水質管理事務所
島垣 純	東京都水道局水質センター企画調査課
川地 利明	北千葉広域水道企業団水質センター調査係
伊藤 睦雄	茨城県企業局水質管理センター水質管理課
小笹 泰	大阪市水道局水質試験所
広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所総合評価研究室
西川 秋佳	国立医薬品食品衛生研究所病理部
江馬 眞	国立医薬品食品衛生研究所大阪支所 生物試験部
紅林 秀雄	国立医薬品食品衛生研究所薬理部
山田 雅巳	国立医薬品食品衛生研究所変異遺伝部

目次

総括研究報告書	1
---------	---

(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

分担研究報告書	1-1
---------	-----

I. 水系における農薬の挙動及び水道における存在状態の把握に関する研究	1-15
1. はじめに	1-15
2. 農薬の分析方法	1-27
3. 実態調査結果	1-32
4. 本研究のまとめ	1-149
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の状況調査	1-154
1. 水道原水・浄水中のミクロキスティン、アナトキシン濃度の実態調査	1-154
2. Microcystin、anatoxin-a の二酸化塩素処理による分解挙動及び microcystin の分解生成物の毒性に関する研究	1-160
3. 培養ラット肝細胞による二酸化塩素処理 Microcystin-LR および-RR の生物評価	1-171
4. Anatoxin-a の毒性に関する文献調査	1-180
III. 1,4-ジオキサンの水道における存在状況調査	1-183
1. はじめに	1-183
2. 実験方法等	1-183
3. 結果	1-186
4. 結論	1-192
IV. 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	1-193
1. はじめに	1-193
2. 実験方法	1-193
3. 結果	1-196
4. 結論	1-211
V. 有機化合物（農薬）の一斉分析法の開発	1-212
1. ベンゾエピン、マラソン、マラソンオキソン、アラクロール、トリフルラリン	1-212
2. ベノミル、MBC、メソミル、カルバリル (NAC)	1-225

(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

分担研究報告書	2-1
---------	-----

I. 重金属等無機物質の凝集処理における挙動	2-8
1. 海水淡水化施設におけるホウ素濃度の実態調査	2-9
2. 河川水におけるホウ素の実態調査	2-25

3.	金武ダムにおけるⅢ価及びⅤ価アンチモンの分別定量	2-40
4.	凝集によるアンチモン除去について(Ⅱ)	2-43
5.	逆浸透膜におけるアンチモン除去に関する研究	2-54
6.	低圧逆浸透膜におけるヒ素除去に関する研究	2-58
7.	有機合成膜及び活性炭による鉛の除去法の検討	2-65
8.	浄水器による鉛の除去性(米国 Consumer Reports より)	2-69
II.	塩素処理、オゾン処理等における副生成物の生成実態及び生成機構と処理技術	2-72
1.	ハロ酢酸の検出状況	2-73
2.	アンケート調査	2-82
3.	親水性消毒副生成物の生成特性	2-91
4.	ハロ酢酸の測定方法について	2-104
5.	事業体毎の検出実態(事例研究)	2-113
6.	ハロ酢酸低減化に関する処理技術	2-131
7.	米国における規制の動向	2-150
8.	MX検出実態とその前駆物質の挙動	2-152
9.	オゾン処理副生成物の実態調査	2-160
10.	臭素酸イオン、ヨウ素酸イオンの生成因子と低減化に関する検討	2-164
11.	配水過程における指標副生成物に関する研究	2-169

(3) 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係る研究

分担研究報告書	3-1
I. 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係る研究	3-4
1. はじめに	3-5
2. 研究結果	3-5
3. 考察	3-17
4. 参照文献	3-19
5. 研究業績	3-29

総括研究報告書

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、下記の事項を課題として、11年度は主に厚生省生活環境審議会水道部会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、(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、(3) 毒性情報が不足している物質の毒性評価に係る研究をそれぞれ実施した。

その結果、(1)の課題の研究では①フェノカルブ等の農薬、マイ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を行った。(2)の課題では、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消毒副生成物の生成機構、③化学物質の塩素処理による副生成物と化学物質の変化について明らかにする事ができた。また、(3)の課題では、①毒性情報が不足している物質の暴露量評価方法や②毒性試験に係る文献調査及び評価を行った。

分担研究者氏名

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
小泉 清	横浜市水道局水質試験所所長
伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科 助教授

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でも逐次改訂され、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、主に水質管理専門委員会で調査研究の実施が指摘され、また、2003年のWHOガイドラインの改訂に対応した基準の見直しに必要となる次の事項を中心に研究を実施した。

B. 研究方法

主任研究者及び分担研究者の他、水道事業者等技術者、研究者50名の研究協力者からなる研究委員会を設置し、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フェノバルブ等の農薬、ミクロキシチ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する事ができた。

(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の生成機構など明らかにすることができた。

(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

その結果の概要は次のようである。

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、水質基準、監視項目およびゴルフ場農業に指定されている農薬に加えて内分泌攪乱性を有するとされている7種の農薬を対象とした。その結果、使用量が多い農薬の水道原水および浄水からの検出率が高いが、フェノバルブのように使用量が少ないにもかかわらず検出される農薬も認められた。また、農薬類の散布後に高濃度で検出されるものが多いが、ベンタゾンのように散布時期に関係なく常時検出される農薬がある。内分泌攪乱性を有する農薬の中ではマラチオンの検出率が高い。なお、地下水から農薬が検出されたが、今年度は検出されなかった。これは、散布時期に降雨がありそれが地下水に浸出したためではないかと推定された。なお、農薬類は活性炭による除去率が高いが、除去性が低い農薬類も存在した。

藍藻類が生成するミクロキシチン、アナトキシンについて湖沼水を水源としている5水道事業体で調査したところ今年度は藍藻類の発生量が少なかったためか原水・浄水から検出されなかった。ミクロキシチン、アナトキシンは二酸化塩素により15時間で消失することが明らかとなった。アナトキシンはミクロキシチンに比べて酸化分解が遅いことが明らかと

なった。なお、in-vitroのバイオアッセイ試験では、二酸化塩素により分解するものの、毒性等量として数%残存していることが明らかとなった。

界面活性剤の不純物として存在し、メチルクロロホルムの安定剤として利用されている1,4ジオキサンは河川水や地下水から検出された。1,4ジオキサンは下水処理水からも検出されているが、河川水で100ppbという高濃度の場合もあったが、その発生源は不明である。1,4ジオキサンは健康影響リスクを有するため、その暴露量評価を行うためのマーケットバスケット調査のプロトコールを作成するとともに、特に食品中の1,4ジオキサン分析法の基礎調査を行った。

界面活性剤の発泡特性について調査した結果、ノニオン系の洗剤は、アニオン系に比べて発泡限界は低濃度であることが明らかになるとともに、水温が高い方が発泡性が強いことが明らかとなった。なお、水道原水のようにノニオン系やアニオン系が混合すると、発泡性には相乗効果があることが明らかとなった。

内分泌攪乱性農薬の固相抽出・GC・MSによる一斉分析法を検討し、0.01ppbの定量限界で一斉分析できる方法を開発した。なお、メソミルとカルバリルはGCの注入部で熱分解するおそれがあるのでHPLCで測定することとし、蛍光検出器とUV検出器を併用することで同時測定が可能であることも明らかにした。

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、ホウ素の分析法であるクルクミン法は共存塩分の妨害を受けることを明らかにした。そこでICP/MS法が適切であることを明らかにした。全国50カ所の海水淡水化施設について設備の構成やホウ素について定期的な検査実施状況等について調査を行うとともに、原水および処理水についてホウ素の測定を行った。その結果、海水淡水化ROでのホウ素の除去率は低く、水質基準値を超えるところもあることが明らかとなった。

水道水の鉛濃度を低減させるためにpH調整を行うと、鉛管の表面に珪素の被膜が形成され鉛の溶出が抑制されることが明らかとなった。水道水中の鉛低減化のため浄水器の効果を明らかにする予備調査としてメンブレンでの除去効果を調べたが、その効果は認められなかった。浄水器で利用されているMF・UFは細孔径がより小さいことから、次年度さらに検討する。

アンチモンは鉄系凝集剤を低pHで大量の

注入率で凝集することによって除去できるが、カオリン等粘土には吸着しないことが明らかとなった。鉄系凝集剤での処理は大量の汚泥発生量があることなどから工学的には採用できないため、低圧逆浸透膜による室内回分処理実験を行いその有効性を明らかにした。

ハロ酢酸類に関する調査ではジクロロ酢酸が暫定指針値を超えたのは総検査件数の2.5%存在することが明らかとなった。また、原水に臭素塩が存在すると含臭素ハロ酢酸が生成し、特にジプロモ酢酸の検出率が高い。しかし、トリハロメタンと異なり臭素系ハロ酢酸が生成しても、全ハロ酢酸量は等モルである。ハロ酢酸類は高度浄水処理により高い低減率が認められ、凝集強化と粉末活性炭でも低減効果が認められる。塩素処理によりMXが短時間で生成することからイニシエーション活性・染色体異常が高く、トリハロメタンやハロ酢酸等は徐々に生成することから、プロモーション活性・形質転換が卓越してくることが明らかとなった。

変異原性が強いMXの生成率は1 ng/mgCであることが明らかとなった。浄水中に遊離塩素が存在すると24時間で35%に減少することが明らかとなった。

オゾンによりヨウ素酸が15-50ppb生成することが認められたが、臭素酸のようにオゾン濃度を低減するとその生成量が少なくなることはなかった。

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ではアンチモン、ヒ素、ニッケル、MX、ハロ酢酸類について毒性等について文献を収集し、それらを基に健康影響について解析した。その結果、アンチモン、ヒ素、ニッケルについては新しい知見が報告されているが、水質基準値等の根拠となる一日耐用摂取量を変更するに足るものではなく、これまでの一日耐用摂取量の確度を高めるものであった。MXについては遺伝障害性があるとして一日耐用摂取量および無いとした一日耐用摂取量をそれぞれ求め、それらをもとに水道水に存在することが望ましくない濃度を求めた。この濃度は水道水中に存在しているMX濃度の100倍以上であったことから、MXの健康影響リスクは少ないものと考えられる。

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11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12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

Hu, J., Aizawa, T. and Magara, Y.: Analysis of Pesticides in Water with Liquid Chromatography / Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Water Research*, 1999; 33(2): 417-425.

相澤貴子: LC/MS を用いた水質分析—水中残留農薬の分析を中心に—, 28 回日本環境化学会講演会予稿集, 1999; 10. 34-39.

増田修一、胡建英、相沢貴子: オクタノール—水分係数を用いた低濃度残留農薬の粉末活性炭への吸着性評価、全国水道研究発表会、宮崎, 1999;

西村和之、河本秀夫、伊藤光明、国包章一(1999): ミクロシスチンの簡易測定手法に関する研究、*水環境学会誌*, 22(3)、222-227.

神野透人、埴岡伸光、香川(田中)聡子、西村哲治、安藤正典、伊藤雅喜、北澤弘美、国包章一(1999): ラット肝細胞によるオゾン処理 Microcystin-LR の生物評価、第5回日本環境毒性学会・バイオアッセイ研究会合同研究発表会、86

中野淑雄、西村哲治、高木博夫、中川順一、加藤信弥、宇田川富男、蜂屋滋、沖恒二、寺田勝彦、伊藤保、安藤正典: HPLC を用いたマイクロキスチン測定法の検討、第50回全国水道研究発表会、1999.5.

Hanioka, H., Jinnno, H., Tanaka-Kagawa, T., Nishimura, T. and Ando, M.: In Vitro Metabolism of Chlorotriazines: Characterization of Simazine, Atrazine, and Propazine Metabolism Using Liver Microsomes from Rats Treated with Various Cytochrome P450 Inducers. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 156,195-205

(1999).

田畑彰久、亀井翼、眞柄泰基、「界面活性剤の発泡特性に関する研究」第34回水環境学会年会講演集(2000)

守田康彦、増田修一、胡建英、相沢貴子:NPEO界面活性剤の水処理性と発泡性に関する研究、全国水道研究発表会、宮崎、1999

澤田恵枝、増田修一、守田康彦、浅見真理、相沢貴子:非イオン界面活性剤(APE)の分析法について、全国水道研究発表会、宮崎、1999

相沢貴子、他:界面活性剤の水環境に及ぼす影響に関する調査、日本水環境学会、1999

Hanioka, H., Jinno, H., Chung, Y.-S., Tanaka-Kagawa, T., Nishimura, T. and Ando, M.: Inhibition of rat hepatic cytochrome P450 activities by biodegradation products of 4-tert-octylphenol ethoxylate. *Xenobiotica* 29,873-883 (1999).

埴岡伸光、神野透人、香川(田中)聡子、西村哲治、安藤正典:ラット肝シトクロムP450に対する非イオン性界面活性剤octylphenol ethoxylate生分解物の影響、日本薬学会第119年会、1999.3.

神野透人、埴岡伸光、香川(田中)聡子、西村哲治、安藤正典:ラット肝細胞の性ステロイド代謝に対する非イオン性界面活性剤octylphenol ethoxylate生分解物の影響、日本薬学会第119年会、1999.3.

姜美我、玉田真也、川崎睦夫、亀井翼、眞柄泰基「逆浸透膜におけるヒ素およびアンチモンの除去機構に関する研究。」第34回水環境学会年会講演集、405

大谷倫子、相澤貴子、他:水道水中のホウ素とその1日全摂取量への寄与、浅野孝、丹保憲仁監修、水環境の工学と再利用、北海道大図書刊行会、1999;306-320.

相澤貴子、澤田恵枝、浅見真理、野嶋義教:水中に存在するヒ素の化学形態別分離定量法と金属塩の影響、環境化学、1999;9(4):899-907.

野嶋義教、澤田恵枝、浅見真理、相沢貴子:活性アルミナ吸着法及びNF膜ろ過法を用いたヒ素除去処理-原水の水質因子による影響の評

価一、全国水道研究発表会、宮崎、1999

酒井徹志、井上嘉則、澤田恵枝、野嶋義教、浅見真理、相沢貴子、眞柄泰基:河川及び地下水中に存在するヒ素の化学形態別分離定量法及び既存定量法との比較検討、分析化学会、1999

Takahashi Y., Ogawa M., Makita N., Nojima Y., Aizawa T., Magara Y.: The Removal of Arsenic with Coagulation and New Adsorbents, The 22 World Water Congress of IWSA. 1999

Y. Sato, M. Aoki, A. Tabata, T. Kamei, Y. Magara: Environmental Risk Assessment of Hazardous Materials in Water System of Sapporo City, Japan, Pan-Asia Pacific Conference on Fluoride and Arsenic Research 公演集、26頁 Shenyang, China 1999

服部和夫、相澤貴子、眞柄泰基:実証プラントを用いた二酸化塩素の注入実験、水道協会雑誌、1999;68(8):23-31.

相澤貴子:塩素代替消毒・酸化剤としての二酸化塩素の評価、造水技術、1999;25(3):27-31.

浅見真理、相澤貴子:水中の臭素酸-毒性、生成および制御、Journal of Health Science、1999;45(6):344-355.

相澤貴子:塩素処理の現状と課題、第27回日本環境化学会講演会予稿集、1999;19-25.

雨宮潤治、小笠原英城、浅見真理、相沢貴子:光触媒によるハロ酢酸類の分解性評価について、全国水道研究発表会、宮崎、1999

Asami, M., Aizawa, T., Morioka, T. Nishijima, W., Tabata, A., Magara, Y.: Bromate Removal during transition from Granular Activated Carbon (GAC) to Biological Activated Carbon (BAC), *Water Research*, 1999; 33(12):2797-2804.

伊藤禎彦、池田大助、鳥羽裕一郎:塩素処理水における発がんイニシエーション・プロモーション活性の変化過程 第34回日本水環境学会年会講演集、p.213, 2000.3

伊藤禎彦、鳥羽裕一郎、池田大助、住友恒:NMRによる塩素処理水中の芳香族塩素化合物の定量およびその有害性の実験的考察、環境

衛生工学研究、Vol.13, No.3, pp.122-127,
1999.7.

住友恒、伊藤禎彦、山下基、池田大助：
マウス繊維芽細胞を用いる形質転換試験結果
の画像解析による評価方法、
環境衛生工学研究、Vol.12, No.3, pp.181-185,
1998.7

住友恒、伊藤禎彦：水道水の消毒と変異原性の
生成、土木学会環境工学委員会 用水・廃水の
高度処理技術に関する研究小委員会、pp.7-12,
1998.3

A. Hasegawa, A. Nishikawa, N. Kinoue and R.
Hasegawa: "3-Chloro-4-(Dichloromethyl)-5-Hydro-
xy-2(5H)-Furanone(MX):Toxicological Properties
and Risk Assessment In Drinking Water" Reviews
on Environmental Health. Vol14, No3, 103-120
(1999)

長谷川隆一、広瀬明彦、西川秋佳、紅林秀雄、
江馬真、黒川雄二「ジクロロ酢酸の毒性評価
と経口摂取による耐容一日摂取量の算定」水
環境学会誌。Vol22, No10, 821-826(1999)

(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

執筆者（順不同、敬称略）

I. 水系における農薬の挙動及び水道における存在状態の把握に関する研究

国立公衆衛生院水道工学部水質管理室	相澤 貴子
国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部	西村 哲治
	埴岡 伸光
八戸圏域水道企業団	類家 博治
仙台市水道局給水部水質検査課	高橋 清
埼玉県企業局水質管理センター	中川 喜雄
神奈川県内広域水道企業団水質試験所	間宮 義重
佐久水道企業団	森屋 一彦
大阪市水道局工務部水質試験所	吉崎 壽貴
奈良県水道局桜井浄水場水質課	村井 伸顕
福岡県南広域水道企業団	井上 剛
東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科	中川 順一

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

国立公衆衛生院水道工学部	国包 章一
	伊藤 雅喜
	秋葉 道宏
星薬科大学	中澤 裕之
神奈川県衛生研究所	辻 清美
愛知県衛生研究所	近藤 文雄
国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部	神野 透人
	香川（田中）聡子

III. 1,4-ジオキサンの水道における存在状況調査

国立公衆衛生院	相澤 貴子
川崎市水道局	大沢 英治
北千葉広域水道企業団	川地 利明
大阪市水道局水質試験所	塩出 貞光
阪神水道企業団	汐崎 淳
東京都水道局水質センター	島垣 純
神奈川県環境科学センター	庄司 成敬
北海道大学大学院工学研究科	眞柄 泰基
	田畑 彰久

北九州市水道局水質試験所	原口 公子
埼玉県南水道企業団水質検査所	真久 治
国立医薬品食品衛生研究所	安藤 正典
	西村 哲治

IV. 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

国立公衆衛生院	相澤 貴子
川崎市水道局	大沢 英治
北千葉広域水道企業団	川地 利明
大阪市水道局水質試験所	塩出 貞光
阪神水道企業団	汐崎 淳
東京都水道局水質センター	島垣 純
神奈川県環境科学センター	庄司 成敬
北海道大学大学院工学研究科	眞柄 泰基
	田畑 彰久
北九州市水道局水質試験所	原口 公子
埼玉県南水道企業団水質検査所	真久 治
国立医薬品食品衛生研究所	安藤 正典
	西村 哲治

V. 有機化合物一斉測定法の検討

国立医薬品食品衛生研究所	西村 哲治
	安藤 正典
国立環境研究所	高木 博夫
東京都立衛生研究所	中川 順一
仙台市水道局	加藤 信弥
東京都水道局	宇田川富男
横浜市水道局	沖 恒二
千葉県水道局	寺内 修
大阪市水道局	寺嶋 勝彦
大阪府水道部	伊藤 保
福岡地区水道企業団	中野 淑雄

分担研究報告書

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 ——未規制又は未監視の化学物質の存在状況等に係る研究——

主任研究者 真柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授
分担研究者 国包 章一 国立公衆衛生院 水道工学部 部長
分担研究者 相澤 貴子 国立公衆衛生院水道工学部 水質管理室長

研究要旨 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、水質基準、監視項目およびゴルフ場農薬に指定されている農薬に加えて内分泌攪乱性を有するとされている7種の農薬を対象とした。その結果、使用量が多い農薬の水道原水および浄水からの検出率が高いが、フェノバルブのように使用量が少ないにもかかわらず検出される農薬も認められた。また、農薬類の散布後に高濃度で検出されるものが多いが、ベンタゾンのように散布時期に関係なく常時検出される農薬がある。内分泌攪乱性を有する農薬の中ではマラチオンの検出率が高い。なお、地下水から農薬が検出されたが、今年度は検出されなかった。これは、散布時期に降雨がありそれが地下水に浸出したためではないかと推定された。なお、農薬類は活性炭による除去率が高いが、除去性が低い農薬類も存在した。

藍藻類が生成するマイクロキスティン、アナトキシンについて湖沼水を水源としている5水道事業体で調査したところ今年度は藍藻類の発生量が少なかったためか原水・浄水から検出されなかった。マイクロキスティン、アナトキシンは二酸化塩素により15時間で消失することが明らかとなった。アナトキシンはマイクロキスティンに比べて酸化分解が遅いことが明らかとなった。なお、in-vitroのバイオアッセイ試験では、二酸化塩素により分解するものの、毒性等量として数%残存していることが明らかとなった。

A. 研究目的

平成11年度においては、基準項目（4項目）、監視項目（15項目）、ゴルフ場使用農薬（26項目）、ならびに調査対象地域において未規制ではあるが使用量の多い農薬、さらに今年度から新たに内分泌攪乱化学物質としてリストアップされた農薬の中から使用量が多い、ベンゾエピン、マラソン、

メソミル、カルバリル、アラクロール、トリフルラリンの7項目を調査対象として調査した。

また、昨年度に引き続きマイクロキスティンとあらたにアナトキシンを対象として水道水源などにおける存在状況調査を行った。

B. 研究方法

内分泌攪乱化学物質関連農薬についてはこれまで関連する情報が整理されていなかったことから、農薬の物性、毒性などプロフィールとして文献調査結果を掲載した。

さらに、実態調査にあたっては内分泌攪乱化学物質関連農薬の分析法が確立していないことから、有機化合物一斉測定方法分科会の協力を得て、ベンゾエピン、マラソン、マラソンオキソン、カルバリル、アラクロール、トリフルラリンは固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析計を用いた一斉分析法を、ベノミル、メソミル、カルバリル(NAC)は高速液体クロマトグラフ法を用いた一斉分析法を検討、確立し実態調査に用いた。

農薬調査は8水道事業体において行い、農薬使用量調査は「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)を用いて最近の3年間(平成8年～10年)、調査対象都道府県の農薬出荷量を殺虫剤、殺菌剤、除草剤別に各出荷量上位50物質をリストアップした。また、実態調査で検出された農薬が上位50位までに入っていない場合は、その農薬の順位と使用量を調べ、追加することとした。また、調査地域の農薬使用量について、より詳細な情報が農協の販売量等から入手できた場合は、それらの情報も追加した。農薬検出実態調査は水道水源、水道原水、処理過程、浄水について、なるべく農薬の使用時期を考慮して行った。

富栄養化が進み *Microcystis*、*Anabaena* 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マイクロキスティン、アナトキシンの調査を行った。マイクロキスティンについては、5つの水源から取水している7浄水場の原水・浄水のマイクロキスティン-LR、RR、YRと *Microcystis* 細胞数

を、アナトキシンについては、3つの水源から取水している3浄水場の原水・浄水のアナトキシン-aと *Anabaena* の細胞数を調査対象とした。また、二酸化塩素によるマイクロキスティン及びアナトキシン-aの分解挙動と、マイクロキスティンの分解生成物の毒性について検討を行った。

C. 研究結果

青森県内で農薬販売量が多いものは、グリホサート、ジクワット、ピリブチカルブ、アセフェート、ベンタゾンであり、シアナジン、ジチオピルはほとんど使用されておらず、トリクロピル、2,4-Dも使用量は少なかった。

農薬検出実態調査では昨年度調査と同様にベンタゾンが調査期間を通じて原水、浄水から検出された。その他には2,4-D、ピリブチカルブ原水から検出されたが、浄水ではいずれも不検出であった。

浄水場では水道水の安全性を高めるため、農薬除去を目的とした活性炭処理を、奥入瀬浄水場では平成6年から、白山浄水場では平成7年から、根城浄水場では平成10年から実施しており、検出された農薬数は大幅に減少した。

仙台市水道局の調査結果からは、監視項目のイソプロチオランとベンタゾン以外はほとんど問題は見られなかった。イソプロチオランは、県内における殺菌剤使用量では第3～4位にあり、また、ベンタゾンについても県内における除草剤使用量で20位付近にあった。イソプロチオランは、6月から8月にかけて、ベンタゾンについては6月から7月にかけて最大検出値を示し、散布時期と符合した。

埼玉県水道局での調査結果、殺虫剤は10位以内にD-D、MEP、ダイジノ、DDVP、メシム等が、殺菌剤としてはIBP、トルコホスチル、キプロク、チラム、イプロチオン、TPN等が、除草剤にはベンダメリン、ベンチカルブ、トリフルリン等が入っていた。また、内分泌かく乱化学物質関係7農薬すべてが、用途別使用量の50位以内に入っていた。

農薬検出調査で検出頻度の多かった農薬は、殺虫剤ではダイジノ、カルバル、殺菌剤ではイプロチオン、IBP、除草剤ではベンタゾン、2,4-D、アラコールであった。麦類、野菜、花卉等の栽培の除草剤として使用されているトリフルリン(除草剤)が浄水場の原水、沈殿水、浄水ではじめて検出された。検出濃度は1 μ g/Lを超えたものはなく、又、ほとんどが指針値等の1/10以下で定量下限値を僅かに超えた程度であった。

神奈川県内で出荷量の増加傾向が著しい農薬は、除草剤のMCPB、DCMU、アシラム、DPA、2,4-D等であり、殺虫剤と殺菌剤には著しく増加した農薬はなかった。

原水及び浄水から検出した農薬は9項目(フェノブカルブ、イプロベンホス、ベンタゾン、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、フルトラニル、テルブカルブ等)で、そのうち指針値等の基準が設けられている農薬は6項目であったが、何れの項目も基準値等の10%以内であった。検出頻度の高い農薬は監視項目のベンタゾンが3回測定中何れも検出し、ゴルフ場使用農薬のテルブカルブは出荷量が50位以下であるが、7回測定中、6回検出しており、両項目とも原水及び浄水にも検出していた。

長野県佐久平における農薬の販売量調査と長野県内の販売量を調査し比較した。

県内では、殺菌剤・殺虫剤・除草剤ともに販売量上位10品目ほどは年変動が少なく下位になるほど入替わりが激しい傾向にあった。また、上位10品目の占有率は殺菌剤・殺虫剤が8割と特に伸びを示し、除草剤は82-83%を維持していた。また、殺虫剤の特徴としては、細菌製剤であるBTや天敵類を増殖させる薬剤などの生物由来のものが急増した。一方、佐久平においても長野県内と同様の傾向がみられるものの、使用品目に地域の特徴が見られた。また、検出農薬調査については、昨年度地下水から検出されたベンタゾンは、今年は販売実績が無く、不検出であった。

大阪市水道局の水道水源は琵琶湖淀川水系から取水しているため、農薬出荷量上位50品目の値は、滋賀県、京都府、大阪府及び奈良県の数値を合計したものをを用いた。したがって、実際に農薬を使用する田畑の分布を考慮すると、琵琶湖淀川水系に直接流入しない分も相当数あると思われるためやや過大な値になると推定される。

浄水場の高度浄水処理系、通常処理系の測定結果からは、原水、浄水共に基準値(又は指針値、目標値等)の10分の1を超えて検出された農薬はまったくなかった。平成11年度に淀川本川で検出された農薬は、10月に桂川宮前橋で2,4-ジクロロフェノキシ酢酸が、淀川流入支川では中流部の穂谷川でダイジノ殺虫剤が検出されたのみであった。

奈良県内農薬使用量としては、従来から水稲用として使用量の多い、MEP、BPMC(殺虫剤)、IBP、フルトラニル(殺菌剤)、ベンチオカーブ、メフェナセット(除草剤)が減少していた。使用量が増加した農薬はベンフラカルブ(殺虫剤)、ピロキロン、プロ

ベナゾール、フラメトピル（殺菌剤）、ダイムロン、ピリプチカルブ、ジメピペレート（除草剤）等であった。除草剤はボトル剤、パック剤等の作業性に優れる薬剤が増加しており、今後これらの成分農薬の増加が予想される。

室生ダム流域での水稻農薬使用量が 100 kg を超過する農薬のダム流入地点での検出濃度は、BPMC、MPP 以外は、数 ug/L 程度と高い結果となった。検出状況は、ダム流入地点で 22 種、原水で 17 種、浄水で 6 種の農薬が検出されたが、平成 10 年度よりも検出農薬数は減少していた。原水での検出濃度が高いのは、ベンフラカルブ、イソプロチオラン、IBP、フルトラニル、ピロキロン、プロメトリンであり、浄水ではピロキロンであった。

基準値等を超過して検出される農薬はないが、原水での総検出農薬濃度は 10~15 ug/L に達する時期があり、検査対象以外の農薬を考慮すれば、さらに高くなるのが危惧される。このため、原水の総農薬濃度による浄水処理対策指針が必要と考える。また、ベンタゾンは農閑期にも係わらず年間を通じて原水で検出され、河川調査でも水田の影響をうける場所で検出された。また、基準値等が設定されていないが、流域で検出濃度が高い農薬は、殺菌剤はピロキロン、殺虫剤はベンフラカルブ、除草剤はメフェナセット、ジメピペレート、プレチラクロール、シメトリンであった。さらに、基準値等の設定はないが、使用量が多いか、または増加しておりモニタリングが必要と判断された農薬は、殺菌剤がチオファネートメチル、フェリムゾン、オキシリニック酸、フラメトピル、殺虫剤がカルタップ、

モノクロトフォス、エトフェンブロックス、除草剤はダイムロン、ベンゾフェナップ、ACN、カフェンストロールテニルクロール、イマザスルフロン、ベンスルフロンメチルであった。

福岡県内では 3 ヶ年を通じて 100 トン以上出荷されたものは、殺虫剤では臭化メチル、D-D、マシン油及びクロロピクリンの 4 農薬であり、殺菌剤では、マンネブ、硫酸銅、除草剤ではグリホサートであった。内分泌かく乱化学物質関連農薬のメソミル、マラソンは 3 ヶ年で 13~19 トン出荷され、トリフルラリンは 10~17 トン、カルバリルは約 4 トン、ベノミルは約 4~7 トン、ベンゾエピンは 0.8~2.2 トン、アラクロールは 2 トン程度と比較的出荷量は多かった。また、水稻用として使用されるカルタップは 14~24 トン程度と多く出荷され、その水溶解度は 200 g/L と親水性が高いため公共用水域への流出が懸念される農薬であるが、現在の一斉分析法では分析できないため、今後の分析法の確立が望まれる。

平成 11 年度 4 月~10 月末までの期間で各処理工程において、測定対象農薬 70 種類の中で検出された農薬は、原水では殺菌剤がイソプロチオラン、IBP、フルトラニル、ペンシクロン、ピロキロン、除草剤ではプロモブチド、ベンチオカーブ、プレチラクロール、メフェナセット、エスプロカルブ、テニルクロール、殺虫剤では BPMC、ダイアジノン、ブプロフェジンなどが比較的高頻度・高濃度で検出された。

当企業団では原水中の農薬総量に基づく活性炭注入指針を定め、浄水における農薬総量が 0.4 μ g/L 以下となるように農薬を制御している。活性炭処理においては、殺

菌剤のフルトラニル、イソプロチオラン、ペンシクロン、IBP、除草剤のプロモブチド、プレチラクロール、殺虫剤のBPMC、プロフェジン等が活性炭吸着性の低い農薬として挙げられた。浄水では、さらに塩素により一部の農薬が分解するが、殺菌剤のフルトラニル、フサライド、除草剤のプロモブチド、プレチラクロール、殺虫剤のBPMCが検出された。

除草剤のベンタゾン、原水中で調査期間を通じて毎回必ず検出され、8月初旬に最高値を示した。2,4-Dは8月～9月に、ピリブチカルブは6月下旬～7月中旬にかけて検出された。これらの農薬の中で、ピリブチカルブにおいては浄水中で消失したが、ベンタゾンおよび2,4-Dについては、低減化されているものの、活性炭処理と塩素処理にもかかわらず浄水中に検出された。

Microcystis が2つの浄水場の原水中に認められたが、原水・浄水中のマイクロキスティン-LR、RR、YRは、全試料水から検出されなかった。*Anabaena* が1つの浄水場で原水中に認められたが、原水・浄水中のアナトキシン-aは、全試料水から検出されなかった。

マイクロキスティン-LR及びマイクロキスティン-RR(いずれも1 mg/L)を、初期濃度0.8 mg/Lの二酸化塩素水で処理したところ、15時間後に両者とも残存率が10%以下となった。また、マイクロキスティン濃度(0.5、1.0 mg/L)と二酸化塩素濃度(0.6、0.8、1.1 mg/L)を変化させて分解を行ったが、違いは認められなかった。アナトキシン-a(1 mg/L)を、初期濃度0.8 mg/Lの二酸化塩素水で処理したところ、約6日後に残存率が10%以下となり、マイクロキスティンと比べて

分解速度が遅いことが明らかとなった。マイクロキスティン-LR及びRR(いずれの濃度も1 mg/L)を、初期濃度0.8 mg/Lの二酸化塩素水で18時間処理した反応液中からは、マイクロキスティン-LR、RRともに検出されず、また、それらが有する急性毒性が消滅(LD₅₀; 5.0 mg/kg以上)するとともに、変異原性も認められなかった。

D. 考察

各水道事業体独自で調査した農薬と平成11年度「水道水源における有害化学物質等監視ネットワーク整備事業」で実施した全国45浄水場の監視項目、ゴルフ場使用農薬及び内分泌かく乱化学物質関連21項目についても合わせて解析の対象とした。平成11年度の調査結果をまとめると次のようになる。

調査した105農薬のうち、原水で検出されたのは45農薬で、使用区分内訳は殺虫剤14農薬、殺菌剤13農薬、除草剤18農薬であった。検出率が10%を超えた農薬は、殺虫剤: MEP(12.0%)、BPMC(19.1%); 殺菌剤: イソプロチオラン(39.0%)、IBP(15.1%)、フルトラニル(21.0%)、ピロキロン(37.9%); 除草剤: フォベンカルブ(23.3%)、ベンタゾン(60.6%)、2,4-D(10.2%)、シメトリン(13.3%)、プロメトリン(27.6%)、ジメピペレート(13.8%)の12農薬であった。

浄水では、22農薬が検出され、使用区分内訳は殺虫剤6農薬、殺菌剤7農薬、除草剤9農薬であった。検出率が10%を超えた農薬は、殺虫剤BPMC(17.0%)、殺菌剤ピロキロン(20.7%)、除草剤ベンタゾン(28.4%)であった。

原水で検出値が1 μg/Lを超えた農薬は、TPN(2.2 μg/L)、IBP(1.3 μg/L)、DEP(3 μ

g/L)、ベンゾゾロン(7.0 μg/L)、ベンゾフルカルフ(6.4 μg/L)、ピロキロン(3.9 μg/L)の6農薬で、検出平均値が1 μg/Lを超えた農薬は、TPN(2.2 μg/L)、DEP(3 μg/L)、ベンゾフルカルフ(4.6 μg/L)、ピロキロン(3.9 μg/L)の4農薬であった。浄水では、ピロキロン(3.1 μg/L)のみで、検出平均値も1.6 μg/Lであった。

基準値等がある農薬で基準値等の10%を超えて検出された農薬は、原水でシマジン(CAT)、ダイズリン、MEP、IBP、DEP及びピリダフェンチオの6農薬、浄水はMEPのみであった。

調査した105農薬のうち、61農薬が使用区分別使用量上位50位以内に入っていた。上位20以内で検出されなかった農薬は、殺虫剤：D-D、アセフェト、エチルオキサト、PAP；殺菌剤：ホシ銅、チラム；除草剤：ペンタメタリン、グリホサート、モノネト、アシュラム、ダイムロンの11農薬であった。検出されなかった理由として散布時期、散布地域、環境中での分解性等の物性、分析の定量下限値等によるものと思われる。

二酸化塩素処理によってマイクロキシテン-LRが消失した場合でも、処理前の2~7%に相当するマイクロキシテン様の活性が残存していることが明らかになった。また、マイクロキシテン-RRについては定量的な評価はできないものの、肝細胞MAP kinaseの活性化を引き起こす何らかの物質が二酸化塩素処理マイクロキシテン-RR溶液中に残存しているものと考えられる。

E. 結論

水質基準、監視項目およびゴルフ場農薬に指定されている農薬に加えて内分泌攪乱性を有するとされている7種の農薬を対象

とした。その結果、使用量が多い農薬の水道原水および浄水からの検出率が高いが、フェノブカルブのように使用量が少ないにもかかわらず検出される農薬も認められた。また、農薬類の散布後に高濃度で検出されるものがおおいが、ベンタゾンのように散布時期に関係なく常時検出される農薬がある。内分泌攪乱性を有する農薬の中ではマラチオンの検出率が高い。なお、地下水から農薬が検出されたが、今年度は検出されなかった。これは、散布時期に降雨がありそれが地下水に浸出したためではないかと推定された。なお、農薬類は活性炭による除去率が高いが、除去性が低い農薬類も存在した。

藍藻類が生成するマイクロキシテン、アナトキシンについて湖沼水を水源としている5水道事業体で調査したところ今年度は藍藻類の発生量が少なかったためか原水・浄水から検出されなかった。マイクロキシテン、アナトキシンは二酸化塩素により15時間で消失することが明らかとなった。アナトキシンはマイクロキシテンに比べて酸化分解が遅いことが明らかとなった。なお、in-vitroのバイオアッセイ試験では、二酸化塩素により分解するものの、毒性等量として数%残存していることが明らかとなった。

F. 研究発表

Hu, J., Aizawa, T. and Magara, Y. : Analysis of Pesticides in Water with Liquid Chromatography / Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, Water Research, 1999 ; 33(2) : 417-425.