

20031372

平成15年度厚生労働科学研究費補助金

がん予防等健康科学総合研究事業

WHO飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する  
水道における化学物質等に関する研究

平成15年度 総括・分担研究報告書

主任研究者 眞柄 泰基（北海道大学大学院）

平成16(2004)年3月

## 目 次

### I. 総括研究報告

- WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する化学物質等に関する研究 …………… 1  
(眞柄泰基)

### II. 分担研究報告

WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する化学物質等に関する研究

1. 農薬分科会 …………… 14  
(西村哲治、伊藤雅喜、相澤貴子)
2. 重金属分科会 …………… 24  
(眞柄泰基、伊藤雅喜、国包章一)
3. 一般有機物部会 …………… 31  
(安藤正典、秋葉道宏、西村哲治)
4. 消毒副生成物分科会 …………… 41  
(伊藤禎彦、国包章一)
5. サンプルング方法分科会 …………… 49  
(国包章一、米澤龍夫)
6. 鉛分科会 …………… 57  
(国包章一、米澤龍夫)
7. 毒性評価分科会 …………… 65  
(江馬 眞)
8. 微生物分科会 …………… 69  
(遠藤卓郎)
9. 総合評価分科会 …………… 78  
(眞柄泰基)

### III. 研究成果の刊行に関する一覧表 …………… 94

### IV. 研究成果の刊行物・別刷 …………… 99

平成 15 年度 厚生労働科学研究費補助金（がん予防等健康科学安全総合研究事業）  
総括研究報告書

WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究

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

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。

そこで、WHO ガイドライン対象物質となっているアメトリンやモリネート等の農薬やそれらの浄水過程などにおける分解物、アンチモン、ウラン、スズ等の重金属等無機物質の原水・浄水処理過程、浄水中での存在量の確認や有機物金属類、過マンガン酸カリウム消費量等に加えて生物資化性有機物質質量や臭気物質等一般有機物、WHO ガイドラインの見直しの対象となっている MX やハロ酢酸等の消毒副生成物、水質試験における試料のサンプリング箇所および箇所数の合理的な決定方法、鉛の水質基準強化のための測定法のあり方や鉛を利用している水道用資機材からの鉛溶出、WHO 飲料水ガイドラインの改訂に際して我が国が担当しているエピクロロヒドリン等化学物質の毒性評価および水質基準における化学物質と感染性微生物の規制のあり方を検討した。

分担研究者氏名

国包 章一	国立保健医療科学院 水道工学部 部長
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
遠藤 卓郎	国立感染症研究所 寄生動物部 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
米沢 龍夫	(社) 日本水道協会 工務部水質課 課長
伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科 教授
伊藤 雅喜	国立保健医療科学院 水道工学部 水道計画室長
秋葉 道宏	国立保健医療科学院 水道工学部主任研究官

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。

2003 年の WHO ガイドラインの全面改訂等に対応し、我が国においても水道水質に関する基準を全面的に見直すべきと考えられるが、そのためには農薬その他の化学物質の存在状況の包括的な把握、基準値達成のための浄水処理技術開発の基礎的知見、理論的根拠となる浄水処理過程における挙動の理論的解明、毒性情報の収集・評価を総合的に行う必要がある。また、今後、鉛

の基準値が引き下げられる予定となっているが、それに伴い測定方法の在り方の検討、鉛含有資機材からの溶出等について把握する必要が出てきた。また、カビ臭以外の水道水における異臭味被害も生じている。これらのWHOガイドライン改訂対象項目以外についても、我が国の水道水質に関して問題となる項目については、その実態把握、除去対策等について、科学的な検討を行い、水質基準の改正に資する知見を得ることを目的とする。

## 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、研究者約60名の研究協力者からなる分科会を設け、全国レベルでの実態調査等をおこなった。

分科会およびそれぞれの課題はつぎのようである。

### ①農薬分科会

WHOガイドライン対象物質となっているアメトリンやモリネート等の農薬やそれらの浄水過程などにおける分解物について、水道原水および浄水中の実態調査、浄水過程における挙動や処理について検討する。平成15年度には対策ガイドラインを作成する。

### ②重金属分科会

アンチモン、ウラン、スズ等の重金属等無機物質の原水・浄水処理過程、浄水中での存在料の確認や有機物金属類の測定方法の開発およびそれらの新しい除去技術について調査検討をおこなう。平成15年度には対策ガイドラインを作成する。

### ③一般有機物分科会

一般有機物の原水・浄水処理過程や浄水

処理過程での挙動調査を行う。特に、給配水過程における水質変化の指標として有効であると思われる生物資化性有機物質量の測定方法とその制御技術についての調査検討や臭気物質についての調査検討も行う。平成15年度には対策ガイドラインを作成する。

### ④消毒副生成物分科会

WHOガイドラインの見直しの対象となっているMXやハロ酢酸等の消毒副生成物について、水道原水および浄水中の実態調査、生成要因に関する検討、浄水処理技術など生成量抑制対策についての検討を行う。平成15年度には対策ガイドラインを作成する。

### ⑤サンプリング方法分科会

水質試験における試料のサンプリング箇所および箇所数の合理的な決定方法を水道事業者の規模・水道水源の種類等に応じて調査検討するとともに、水質基準の適合の判断への確率的判断基準を明らかにする。平成15年度には試料サンプリングガイドラインを作成する。

### ⑥鉛分科会

鉛の水質基準強化のための測定法のあり方や鉛を利用している水道用資機材からの鉛溶出について調査検討を行うとともに、鉛などの溶出防止技術について調査検討を行う。

### ⑦毒性評価分科会

WHOガイドライン改訂作業の動向を踏まえ、我が国の水道水質関連物質の毒性情報の不足している物質の抽出をおこない、調査検討を行う。

### ⑧微生物分科会

水質基準項目のうち、微生物項目につい

て検討を行うとともに、クリプトスポリジウム対策についても検討する。

#### ⑨総合評価分科会

WHO ガイドライン改訂対象項目の物質について、我が国におけるヒトの暴露状況について調査を行い、水道水経由の寄与率を検討する。また、水道水質においてトレードオフの関係にある病原性微生物防除と消毒副生成物の生成などについて、それぞれのリスク評価の方法を調査検討するとともに、合理的な水質基準の策定方法を明らかにする。

特定の個人情報や動物実験を行っていないため、倫理面への配慮は不要である。

### C. 研究結果

#### ① 農薬分科会

水源および浄水場の農薬に対する水質管理を適正に行うには、監視のあり方を独自に構築する必要があり、水道への影響度を評価するための基礎情報を収集・解析した上で監視のための評価手法を作る必要がある。本研究では農薬の水道への影響要因として農薬生産量、毒性、水処理性などの基礎情報を収集し、それを評価パラメーターに用いて5段階のスコア化を図り、その総スコアまたはスコア率を評価値として解析した上で、監視プライオリティーリストを作成した。更に、監視農薬プライオリティーリストで上位にランクされた農薬で、測定法が未確立の農薬を選定し、農薬の構造的な特長からグループ化し前処理を含めたLC/MS法の検討を行った。その結果、四級アンモニウム系、アニオン系解離性有機リン系、ウレア系農薬群等、多くの農薬についてLC/MSによる分析条件と一斉分析法が

確立できた。

#### ② 重金属分科会

アンチモンをNF膜で処理する際の実験効率を高めるため、小規模と実用規模プラントの比較実験を実施し、そのためのシュミレーションモデルを確立した。塩ビ管等の製造の際に使用される有機スズは水道水の溶出することが明らかとなった。また、ニッケルおよびアルミニウムについての実態調査を行い、とくに、アルミニウムを低減化するためのマニュアルを策定した。さらに、重金属類についての、GISを用いたリスクコミュニケーションモデルを提案することが出来た。

#### ③ 一般有機物分科会

塩化フェノールを含む供試水を実際に口に含んで感じる臭気を調べたところ、従来の鼻で感応する方法に比べ数倍から数十倍の低濃度で臭気を感じる事が明らかとなった。

TOCと過マンガン酸カリウム消費量の比較の追加調査を行った結果、昨年度までに得られた結果と同様、浄水については良い相関は見られなかった。しかし、水源と浄水場の原水のTOCと過マンガン酸カリウム消費量の相関は高いことが明らかとなった。

浄水処理における各プロセスの同化性有機炭素(AOC)は、オゾン処理で増加し、活性炭処理を含めた生物処理で減少し、消毒剤である遊離塩素処理で増加する挙動を示していた。国内の水道水は微生物増殖の潜在能を有することを否定しうるレベルではなく、さらに、配水システムでも漸増する傾向を示していたことから、残留消毒剤の重要性が明らかとなった。なお、オゾン・遊離塩素の酸化処理によるAOC増加は、非

酸化物である前駆物質が存在することを示唆し、詳細な増殖ポテンシャルの把握にはAOC前駆物質量を測定する必要があることが明らかとなった。その実用的なガイドラインとしては、DOC、UV260、蟻酸、しゅう酸、酢酸等の理化学的水質項目により迅速に算出できることを提案した。

### ③ 消毒副生成物分科会

臭素酸イオン濃度の生成状況は、平均値4~7 $\mu\text{g/L}$ であっても最高値は10 $\mu\text{g/L}$ レベルに達する場合がある。生成した臭素酸イオンは除去が困難であるが、溶存オゾン濃度の制御、pH制御、アンモニア添加などによる削減効果を把握した。また、市販および製造次亜塩素酸ナトリウム中に、臭素酸イオンが存在することが確認された。製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性があることを指摘した。

ハロ酢酸低減化技術についての「対策ガイドライン」として、その対策フローの概念図を描き、その考え方を示すとともに、水源対策、浄水処理対策、制御監視とがあることを示した。

### ④ サンプルング方法分科会

水道水等の水質検査は、特に中小の水道事業者においては、ややもすれば水質検査結果を得ること自体が目的化されてしまいがちである。しかし、水質検査を行って結果を得ることはむしろ手段であり、その結果を日常の水質管理や、将来における施設の改善等にどう結びつけて行くかが本来問われるところである。このようなことから、

水道事業者が、水道水等の定期水質検査における検査項目の選定、検査箇所を選定、検査頻度の設定等を行う際のガイドラインとなる『水質検査計画』策定のための手引書(案)を作成した。

### ⑤ 鉛分科会

鉛製給水管の実態や、今後の更新計画、その際の負担区分等について、末端給水を行っている1,866団体を対象にアンケート調査を実施したところ、鉛管の布設替えが着実に進行していることが確認できるが、なお多くの鉛管が残存していることが明らかとなった。なお、食品中、血中鉛濃度について文献調査を行うとともに、室内ダストの鉛に調査を行った。これらのことから、日本人の血中鉛濃度は、1990年の値は1980年の値に比べ有意に低い値を示していることが明らかとなった。

### ⑥ 毒性評価分科会

アクリル酸、酢酸ビニル、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、N,N-ジメチルアニリン、トリエチレンテトラミン、ヒドラジン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、アセトアルデヒドの10物質について毒性情報を収集し、整理すると共に健康影響評価値の設定が行えるかどうか検討したが、アクリル酸および酢酸ビニルについては基準値等設定が可能であるが、それ以外については今後の検討が必要であることが明らかとなった。

### ⑦ 微生物分科会

水道水中の感染性生物の試験法を検討し、水質基準での大腸菌と一般細菌の妥当性について明解にした。さらに、クリプトスポリジウムについて、その試験法をふくめて、そのリスク制御のためのマニュアルを提案

した。

#### ⑧ 総合評価分科会

WHOガイドラインの改訂の対象となった化学物質等から、わが国の水道でリスク管理が必要な項目について、それらの水道水中の存在等についての情報を基に水道水質基準の改訂を行うべき項目を提案した。

### D. 考察

#### ① 農薬分科会

農薬総出荷量は年々減少する傾向にあった。しかしながら、前年度に比べ D-D、クロルピクリン、ダイアジノン、MPP、グリホサートアンモニウム塩、ベンチオカーブ、ダイムロン、メフェナセツト、ベンタゾン等の農薬は増加傾向を示しており、農薬実態調査の実施には農薬使用量のトレンドを収集し、参考にすることが必須条件となる。農薬検出実態調査は、各水道事業体において農薬監視プライオリティーリストを作成し、なるべく農薬の使用時期を考慮して水道水源、水道原水、処理過程、浄水について実施した。その結果、検出濃度レベルは昨年度並みであったが、農薬検出数は大幅に増加し、平成 16 年度より施行される水質管理目標 101 農薬に該当する農薬は検出農薬 64 種類中で 57 農薬とその多数を占め、地域、あるいは流域単位で作成した農薬監視プライオリティーリストの有効性が示された。

今年度実態調査で農薬検出数が最も多かった水道事業体は原水で 35 種類、浄水で 22 種類であった。Σ 値の最高値は原水で 0.35、浄水で 0.1 であり、ほとんどが浄水で 0.05 以下であった。これは農薬散布時期に水道事業体が活性炭注入を行うなど、処

理対策導入の効果が現れていたためと考えられる。また、既に Σ 値を用いた農薬の水質管理指針の運用を決定している水道事業体もあり、流域で使用される農薬すべてを測定していないという理由で安全側の管理目標を設定したところが多かった。

今後、農薬監視プライオリティーリストの有効性を更に高めるには、集水域の使用農薬散布の詳細情報や今後の測定検討対象農薬群である第二群、第三群に分類される農薬を考慮したリスト作成を行う必要がある。

ソフトウェアを用いることで EPI Suite では農薬の化学構造から物性値情報を更に多く収集することができ、また、Fugacity モデルでは河川水中の農薬最高濃度の推定から水道に影響度の大きい水田使用農薬を都道府県別に推定することができた。今後はこれらの情報をクラスター分析など新たな手法を用いて解析することで、流域あるいは地域毎の農薬監視プライオリティーの要因の重み付け等が可能になると考えられる。

今回の水道水質基準の改訂では農薬出荷量と毒性 (ADI) が評価水準以上で、かつ測定可能な農薬として第一群、すなわち 101 農薬が示されたが、二群、三群すなわち測定法が確立していないために対象から外れた農薬も多かった。本研究では水道への影響度の高い、すなわち毒性が高く、かつ水処理の難易度が高い農薬を優先して化学的特性などのグループで分類し、グループ毎に農薬の LC/MS による多成分一斉測定法を確立することができた。

以上の結果、今後は水道事業体が集水域の農薬散布情報等に基づき農薬監視プライ

オリティーマスターリストを作成した上で測定農薬と測定時期を決定し、水質検査を行うことで、水道水からの農薬暴露リスクの現状把握や浄水場での水質管理の効率化を図れると考えられる。

### ② 重金属分科会

塩化ビニル官の製造に使用されている有機スズ系安定剤からメチル系、ブチル系およびオクチルスズが使用されており、低濃度で溶出するがコンデショニングにより検出限界程度まで低下することから、出荷前あるいは水道使用前での洗管が重要であると考えられる。

アンチモンなど一般的な処理では除去できない重金属類を除去できるNF膜濾過施設の実験規模を低減するための実規模プラントとベンチスケールプラントの比較実験を行い、水理的には実験規模を低減できることが明らかになった。しかし、膜ファウリングや処理機能については今後も実験が必要であると考えられる。

GISを用いた水道水質マップを作成することが出来たが、このマップをリスクコミュニケーションや陰膳方式で得られた重金属類の摂取量との関係については今後とも検討が必要であると考えられる。

### ③ 一般有機物分科会

塩化ビニルモノマー（以下塩化ビニルと省略）生成能は、原水の水質により生成の有無の違いがあることが明らかとなった。生成が認められた原水に関しても、塩化ビニルの生成量は定量下限値程度の微量であった。原水に比べ原水をろ過した水は塩化ビニルの生成量が減少することから、濁質も生成量に何らかの関与があることが分かった。

液体クロマトグラフィー/質量分析計による、フルオランテンが0.05mg/L、ベンゾ(b)フルオランテンが0.02mg/L、ベンゾ(k)フルオランテンが0.01mg/L、ベンゾ(a)ピレンが0.01mg/L、ベンゾ(ghi)ペリレンが0.001mg/L、インデノ(1,2,3-cd)ピレンが0.001mg/Lを検出下限値とする分析方法を作成した。ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテンは分離することはできなかった。ベンゾ(a)ピレンを塩素と接触させると、時間の延長とともにベンゾ(a)ピレンは減少し、一塩素化体と推測されるピークの面積値が増加することが明らかとなった。

塩化フェノールを含む供試水を実際に口に含んで感じる臭気を調べたところ、従来の鼻で感応する方法に比べ数倍から数十倍の低濃度で臭気を感じる事が明らかとなった。

TOCと過マンガン酸カリウム消費量の比較の追加調査を行った結果、昨年度までに得られた結果と同様、浄水については良い相関は見られなかった。しかし、水源と浄水場の原水のTOCと過マンガン酸カリウム消費量の相関は高いことが明らかとなった。

浄水処理における各プロセスの同化性有機炭素(AOC)は、オゾン処理で増加し、活性炭処理を含めた生物処理で減少し、消毒剤である遊離塩素処理で増加する挙動を示していた。最終処理水である浄水のAOCは0.018~0.095mg/Lの範囲で分布し、平均値は0.049mg/Lであった。日和見病原菌である緑膿菌はAOCが0.03mg/L以上で増殖することが明らかとなった。従属栄養細菌はAOCが0.01mg/Lで増殖するという報告とあわせて考慮した場合、国内の水道水は微生物



増殖の潜在能を有することを否定しうるレベルではなく、さらに、配水システムでも漸増する傾向を示していたことから、残留消毒剤の重要性が明らかとなった。なお、オゾン・遊離塩素の酸化処理による AOC 増加は、非酸化物である前駆物質が存在することを示唆し、詳細な増殖ポテンシャルの把握には AOC 前駆物質量を測定する必要があることが明らかとなった。試験操作が煩雑で長い培養時間が必要な AOC は、有機物が限定される同一原水を用いる浄水処理システムでは、DOC、UV260、蟻酸、しゅう酸、酢酸等の理化学的水質項目により迅速に算出できることが明らかとなった。

④消毒副生成物分科会 臭素酸イオン濃度の生成状況は、平均値  $4\sim 7\mu\text{g/L}$  であっても最高値は  $10\mu\text{g/L}$  レベルに達する場合がある。生成した臭素酸イオンは除去が困難であるが、溶存オゾン濃度の制御、pH 制御、アンモニア添加などによる削減効果を把握した。

市販および製造次亜塩素酸ナトリウム中には、臭素酸イオンが存在することが確認された。製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、原塩、精製塩といった臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性がある。

市販の固相カートリッジカラムによる固相抽出と LC-MS/MS または四重極型 GC/MS による測定を組み合わせた MX の分析方法について検討した。浄水および給水栓水ではいずれも  $10\text{ng/L}$  以下であり、水質基準の評価値  $0.001\text{mg/L}$  の  $1/100$  以下のレベルであ

った。また、N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の分析法を整備し、求めた浄水の NDMA 濃度は約  $5\text{ng/L}$  であった。

ハロ酢酸類等について、高度浄水処理施設を導入したところでは、その生成に対して高い抑制効果が発揮できていることが確認された。また、浄水中ジクロロ酢酸濃度が増加した場合に粉末活性炭処理を行う方法の有効性についても把握することができた。

ハロ酢酸低減化技術については、平成 10-12 年度厚生科学研究「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」の成果とも合わせ、特に「対策ガイドライン」として活用できるようこれまでの知見の取りまとめを行った。まず、対策フローの概念図を描き、その考え方を示すとともに、水源対策、浄水処理対策、制御監視とがあることを示した。浄水処理対策としては、中間塩素処理、二酸化塩素処理、クロラミン転換、残留塩素低減、凝集強化、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、オゾン・生物活性炭処理があることを示し、期待できる低減効果を示した。さらにこれらの対策を採用した事例を示した。

#### ④ サンプルング方法分科会

水道水等の水質検査は、特に中小の水道事業者においては、ややもすれば水質検査結果を得ること自体が目的化されてしまいがちである。しかし、水質検査を行って結果を得ることはむしろ手段であり、その結果を日常の水質管理や、将来における施設の改善等にどう結びつけて行くかが本来問われるところである。本手引書(案)を十分に活用して、水質検査計画の策定やその結果の評価、さらには次年度における水質

検査計画の見直し等を行うことにより、水道事業者による水質管理がより望ましい方向で展開されることが何よりも重要であると考えられる。

サンプリング頻度の妥当性を検証したところ、1月おきにこれまで試験されてきた項目では、これを6ヶ月おきよりも高いサンプリング頻度の場合、帰無仮説が有意水準 0.05 で棄却される水質項目は一つも無かった。これは、6ヶ月おきに水質調査を行えば、いずれの水質項目でも信頼できるデータを得られることを保証することを意味する。この結果から、現在、毎月行っている水質サンプリングを現状より低い調査頻度に変更しても差し支えないこととなる。

#### ⑤ 鉛分科会

水道事業者から使用済み鉛製給水管（φ13mm、20mmの2種類）6検体間で、被膜の表面と断面の構造や厚さに大きな差が認められた。この差が生じた原因には水質や使用状況（流量、流速、使用期間）等が考えられる。

13軒の住居内のフローリング部分1㎡における鉛量の最高値は、 $15.8\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、最低値は $0.10\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、平均値は $1.26\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。1ヶ所を除いて、日間の変動は少ない傾向であった。このことから、地点によって値に差はあるものの、毎日ある一定量の塵がフローリング部に溜まることがみられた。平均1日塵埃量を $1.02\sim 1.26\mu\text{g}/\text{m}^2$ とした場合、幼児の1日の呼吸量を $10\text{m}^3$ としたとき、その暴露量は $0.18\sim 0.23\mu\text{g}/\text{day}$ と算出された。ただし、周辺環境土壌のデータがないこと、床における同時に複数回の採取が実施していないため、床それ自体からの鉛か、塵埃由来かが不明

であることなどの課題があったと考えられる。

鉛管使用状況の把握及び鉛問題への対応については、使用状況調査、鉛濃度の調査を実施している事業体の割合は57.4%、53.2%であり、高い割合ではない。鉛問題の広報をしている事業体の割合は47.6%で、半数の事業体では行っていない状況である。

これら鉛問題を解決するためには、鉛問題に関する情報について、国、地方公共団体、水道事業者、水道使用者等のすべての関係者が共有して、いかに意思疎通を図るべきかを考え、いわゆるリスクコミュニケーションを如何に行うかが重要であることと考えられる。

#### ⑥ 毒性評価部会

水道水質基準の全面的な見直し作業に伴い、化学物質の基準値を設定するための毒性情報収集・整理と健康影響評価値の算定を行った中で、要検討項目のうち、アクリル酸、酢酸ビニル、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、N,N-ジメチルアニリン、トリエチレンテトラミン、ヒドラジン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、アセトアルデヒドの10物質については、水道水等の検出状況データ等は不足しているが、水道施設の技術的基準を定める省令の資機材等の基準として、溶出に関して基準が設定されている。そこで、15年度は、この10物質について、毒性情報を収集し、整理すると共に健康影響評価値の設定が行えるかどうかについての検討をおこなった。その結果、アクリル酸および酢酸ビニルに関しては、限定的ながら現状の給水装置の構造及び材質の基準で安全性が担保されることができると考えられるが、その他の8物質につ

いては、情報が不足しているか、あるいはより詳細な今後の検討が必要であると考えられる。

#### ⑦ 微生物分科会

環境中の微生物のモニタリングには大別して、直接法と間接法がある。直接法は、環境中の微生物細胞あるいは微生物由来の抽出核酸や菌体脂肪酸等を直接分析する方法で、菌体核酸を染色する顕微鏡法、指標タンパク質を用いた検出法、FISH法、メンブレンハイブリダイゼーション法、DNAチップ法、脂肪酸分析法、キノンプロファイル法等々がその例である。一方、間接法は微生物の増殖特性や核酸の特定部位を増幅して分析する方法で、例えば培養法、PCRを用いた方法がそれにあたる。一般的に、直接法は間接法に比べて感度が低い。その反面、間接法は微生物由来のシグナルを人為的に増幅しているため、バイアスが生じる。したがって、目的に応じて、各方法を選択すべきものと考えられる。

そこで、微生物群集に対するモニタリング手法として頻繁に用いられているPCR-DGGE法を、関東および関西のそれぞれ2つの浄水場でその適用を試みたところ、PCR産物のDGGEによる分離を行い、特徴ある分離パターンが得られた。関西の2つの浄水場のパターンは一致しており、同じ河川水が原水であることから一致したものと考えられた。しかし、これらのパターンは関東の浄水場では異なっており、微生物群集が河川により異なることが示された。特に、関東の河川、関西の河川との間でパターンの違いが大きいことは、距離あるいは気候の差を端的に反映しているものと考え

クリプトスポリジウム対策マニュアルを水源管理から浄水システム内の単位プロセス毎に除去効率を明らかにするとともに、紫外線照射による原虫の不活化効果についても明らかにした。これらのマニュアルが水道法22条でのクリプト対策で活用されることが望まれる。

#### ⑧ 総合評価分科会

水道法に定める水質基準はこれまで、全ての水道に遵守義務が課せられてきた。そのため、水質基準項目については、全国一律適用との考え方から、ほとんど問題がない地域にある又は適切な浄水方法を採用している水道事業者においても毎月検査が義務付けられることや、現行水質基準を補完する目的で設定されている監視項目等については通知に基づく行政指導であり、強制力がないことから一部の地域で特異的に見られる水質的な問題を見落としがちであることといった不都合が生じている。このようなことから、水質基準の改正に当たっては、水道により供給される水の質は、地域、原水の種類・質、浄水方法などにより大きく変動するという実態を考慮すべきである。このようなことから、全国的にみれば検出率は低い物質（項目）であっても、地域、原水の種類又は浄水方法により、人の健康の保護又は生活上の支障を生ずるおそれのあるものについては、すべて水質基準項目として設定している。しかし、すべての水道事業者に水質検査を義務付ける項目は基本的なものに限り、その他の項目については、各水道事業者等の状況に応じて省略することができるようにすべきである。このようなことから水質検査の適正化と透明性を確保するため、水道事業者等に対し、水

質検査項目（省略する場合にはその理由）を明示した水質検査計画を作成し、これを事前に公表することが必要である。

これらの成果を基に、水質基準の項目として現在の水質基準から9項目を廃止し、新たに13項目を追加し、合計50項目とすべきであることを提言した。

#### E. 結論

WHO飲料水ガイドラインの改訂および水道法に定める水質基準の見直しに際して必要な水道における毒性、挙動および低減化に関する科学的な知見を得ることが出来た。これらの成果を基に平成15年5月に水道水質基準が改訂されたものの、水質基準については科学的な知見の集積に伴い、逐次改訂すべきとされたことから、今後とも水道水中の化学物質等についての調査研究を継続して行わなければならない。

#### F. 研究発表

Koichi OHNO, Yuko SATO, Tasuku KAMEI, and

Yasumoto MAGARA: Behavior of Arsenic in the Water System of the Toyohira River Basin, Sapporo City, Japan, Water Resources and Water Supply in the 21<sup>st</sup> Century, pp85-94, 2003

眞柄 泰基：特集/水道水質基準見直しの全体像とそのポイント これからの水道像と水質基準のあり方、資源環境対策、Vol. 39No. 11, pp45-49, 2003

眞柄 泰基：最近の水質問題をめぐって、学際、No. 9, pp50-56, 2003

Meea Kang, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara : Comparing polyaluminium chloride and

ferric chloride for antimony removal, Water Research 37, pp4171-4179, 2003

Mio Nagai, Ohno Koichi, Hamidur Rahman, Tasuku Kamei and Yasumoto Magara: A Study on Arsenic Species and Concentration Level in Rice of Bangladesh, Proceedings Asian Waterqual 2003, IWA-Asia Pacific Regional Conference, pp285

Meea Kang, Hong Chen, Yuko Sato, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara: Rapid and economical indicator for evaluating arsenic removal with minimum aluminum residual during coagulation process, Water Research 37, pp4599-4604, 2003

越後信哉、伊藤禎彦、夏井智毅、荒木俊昭、安藤良：O<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>連続処理による副生成物の染色体異常誘発性に関する研究、第37回日本水環境学会年会講演集 38、2003

伊藤禎彦、平山修久：需要者の水道水に対するリスク認知地図に関する考察、第37回日本水環境学会年会講演集、pp225、2003

越後信哉、伊藤禎彦、夏井智毅、荒木俊昭：全有機塩素と全有機臭素の分離定量、第54回全国水道研究発表会講演集、pp558-559、2003

越後信哉、伊藤禎彦、荒木俊昭、安藤良：臭化物イオン存在下での塩素処理水の有害性、第54回全国水道研究発表会講演集、pp536-537、2003

伊藤禎彦、早坂綱幸、岡田朋之：蛍光分析による琵琶湖水と塩素処理水中フミン物質の回収性の検討、用水と廃水 Vol. 45 No. 6, pp24-28, 2003

越後信哉、伊藤禎彦、荒木俊昭、安藤良、

- 夏井智毅、ロジャー マイニーア：有機臭素系消毒副生成物の速度論と毒性評価、環境衛生工学研究 Vol. 17 No. 3、pp82-87、2003
- 越後信哉、伊藤禎彦、安藤良、荒木俊昭、夏井智毅：フミン質と次亜ハロゲン酸の反応生成物の染色体異常誘発性、環境衛生工学研究 Vol. 17 No. 3、pp88-92、2003
- 平山修久、伊藤禎彦、加川孝介：需要者の水道水に対するリスク認知構造の分析、環境衛生工学研究 Vol. 17 No. 3、pp319-324、2003
- 伊藤禎彦、仲野敦士、荒木俊昭：塩素処理水の染色体異常誘発性・形質転換誘発性の変化過程と強変異原物質 MX の指標性、水環境学会誌 Vol. 26 No. 8、pp499-505、2003
- Shinya Echigo, Sadahiko Itoh, Tomoki Natsui, Toshiaki Araki, Ryo Ando: Contribution of Brominated Organic Disinfection By-Products to the Mutagenicity of Drinking Water, Proceedings of The 4<sup>th</sup>IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water-ECOHAZARD 2003-, 3, 57/1-57/8, 2003
- Sadahiko Itoh, Atsushi Nakano, Toshiaki Araki: Change of The Toxicity of Chlorinated Drinking Water and MX as an Index, Proceedings of The 4<sup>th</sup>IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substance in Water-ECOHAZARD 2003-, 62/1-62/4, 2003
- 伊藤禎彦、村上仁士、福原勝、仲野敦士：塩素および二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の生成・低減過程、環境工学研究論文集 Vol. 40、pp201-212、2003
- 平山修久、伊藤禎彦、加川孝介：需要者特性からみた水道水に対するリスク認知構造に関する一考察、日本リスク研究学会第 16 回研究発表会講演論文集、pp199-204、2003
- Y. Matsui, T. Inoue, T. Matsushita, T. Yamada, M. Yamamoto and Y. Sumigama :Effect of uncertainties of agricultural working schedule and Monte-Carlo evaluation of the model input in basin-scale runoff model analysis of herbicides, Proceedings of IWA 7<sup>th</sup> International Conference on Diffuse Pollution & Basin Management, Dublin, Ireland, 10, pp66-73, 2003
- E. Ayano, H. Kanazawa, M. Ando and T. Nishimura, Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection. Anal. Chim. Acta, (2004)
- E. Ayano, Y. Okada, C. Sakamoto, H. Kanazawa, T. Okano, M. Ando and T. Nishimura. Novel Multi-component analysis of herbicides by high performance liquid chromatography using a column packed with thermosensitive polymers. Analytical Sci., submitted. (in press)
- Y. Matsui, T. Inoue, T. Matsushita, T. Yamada, M. Yamamoto and Y. Sumigama, Effect of uncertainties of

- agricultural working schedule and Monte-Carlo evaluation of the model input in basin-scale runoff model analysis of herbicides, Proceedings of IWA 7th International Conference on Diffuse Pollution & Basin Management, Dublin, Ireland, 10, p66-73, 2003
- 綾野絵理, 金澤秀子, 西村哲治, 安藤正典 : ウレア系農薬8種の水試料からの分離定量法の検討、第12回環境化学討論会講演要旨集、pp794-795、2003
- 綾野絵理, 岡田裕司, 坂本千賀子, 金澤秀子, 菊池明彦, 岡野光夫, 西村哲治, 安藤正典 : 温度応答性クロマトグラフィーによるスルフォニルウレア系農薬の分析、日本分析化学会第52年会講演要旨集、pp43、2003
- 西村哲治, 綾野絵理, 安藤正典 : LC/MS法およびGC/MS法による農薬の一斉分析、第40回全国衛生化学技術協議会年会講演集、pp122-123、2003
- 鎌田素之, 相澤貴子, 島崎大, 伊藤誠治, 内田秀明 : 水道水源を対象としたLC/MSによるパラコートとジクワットの分析法の開発、第12回環境化学討論会講演要旨集、pp300-301、2003
- 鎌田素之, 島崎大, 相澤貴子, 伊藤誠治, 内田秀明 : LC/MSを用いた水道水源における解離性有機リン系農薬とその分解物の一斉分析法の開発、第6回水環境学会シンポジウム講演集、pp74-75、2003
- 相澤貴子, 鎌田素之, 島崎大, 伊藤雅喜 : 水道水源における残留農薬の監視プライオリティーに関する研究、第54回全国水道研究発表会講演集、pp618-619、2003
- 鎌田素之, 島崎大, 伊藤雅喜, 相澤貴子 : 活性炭処理性を考慮した水道における残留農薬の評価、第54回全国水道研究発表会講演集、pp620-621、2003
- 宮川徹也, 安藤正典, 西村哲治, 秋葉道宏 : 水道水における同化性有機炭素の調査、第54回全国水道研究発表会講演集、pp554-555、2003
- 広瀬明彦, 江馬 眞, 鎌田栄一, 小泉睦子, 長谷川隆一 : ビスフェノールAの内分泌かく乱作用のヒトへの健康影響評価、日本食品化学学会誌10、pp1-12、2003
- Koizumi, -M; Noda, -A; Ito, -Y; Furukawa, -M; Fujii, -S; Kamata, -E; Ema, -M; Hasegawa, -R: Higher susceptibility of newborn than young rats to 3-methylphenol, J. Toxicol. Sci. 28, pp59-70, 2003
- Ema, -M; Harazono, -A; Hirose, -A; Kamata, -E: Protective effects of progesterone on implantation failure induced by dibutyltin dichloride in rats. Toxicol. Lett. 143, pp233-238, 2003
- Harazono, A. and Ema, M.: Suppression of decidual cell response induced by dibutyltin dichloride in pseudopregnant rats: as a cause of early embryonic loss. Reprod. Toxicol. 17, pp393-399, 2003
- Ema, M. and Miyawaki, E., Hirose, A., Kamata, E.: Decreased anogenital distance and increased incidence of undescended testes in fetuses of rats given monobutyl phthalate, a major metabolite of butyl benzyl phthalate., Reprod. Toxicol. 17, pp407-412, 2003

P. R. Hunter, Y. Andersson, C. H. Von  
Bonsdorff, R. M. Chalmer, E. Cifuentes,  
D. Deere, T. Endo,  
M. Kadar, T. Krogh, L. Newport, A. Prescott  
and W. Robertson: SURVEILLANCE AND  
INVESTIGATION OF CONTAMINATION  
INCIDENTS AND WATERBORNE OUTBREAKS,  
Assessing Microbial Safety Of Drinking  
Water, pp205-236, 2003

W. Koster, T. Egli, N. Ashbolt,  
K. Botzenhart, N. Burlion, T. Endo,  
P. Grimont, E. Guillot, C. Mabilat,  
L. Newport, M. Niemi, P. Payment,  
A. Prescott, P. Renaud And A. Rust :  
ANALYTICAL METHODS FOR  
MICROBIOLOGICAL WATER QUALITY TESTING,  
Assessing Microbial Safety Of Drinking  
Water, pp237-292, 2004

WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究  
－水道における残留農薬の検出実態と今後の農薬監視のあり方に関する研究－

主任研究者 眞柄泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授  
分担研究者 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  
伊藤雅喜 国立保健医療科学院 水道工学部 水質計画室長  
研究協力者 相澤貴子 横浜市水道局 技術顧問

**研究要旨:** 水道における農薬の規制は、これまで基準項目など 52 農薬に規制値が設定されていたが、平成 15 年 5 月に「水道水質基準の省令」が改正され、平成 16 年度より農薬は水質管理目標設定項目に位置付けられ、101 農薬を対象に総農薬方式で対応することになった。また、省令改正後は、測定する農薬は各水道事業者等がその地域の状況を勘案して適切に設定すべきものとしており、多種多様な農薬を対象にした選定作業は困難が予想される。水道事業者が今後、農薬に対する水源および浄水場の水質管理を適正に行うには、監視のあり方を独自に構築する必要があり、水道への影響度を評価するための基礎情報を収集・解析した上で監視のための評価手法を作る必要がある。本研究では農薬の水道への影響要因として農薬生産量、毒性、水処理性などの基礎情報を収集し、それを評価パラメーターに用いて5段階のスコア化を図り、その総スコアまたはスコア率を評価値として解析した上で監視プライオリティーリストを作成し、評価手法とする研究を行った。

平成 15 年度「農薬要覧」を用いて農薬総生産量を調査した結果、農薬生産量は前年度比で 6.6%減少しており、14 年度の農薬総生産量は 31 万トンであった。12 水道事業者が独自に作成した農薬監視プライオリティーリストに基づき実態調査した総農薬数は 150 種であり、そのうち原水からは農薬 64 種、酸化物 3 種、浄水からは農薬 39 種、酸化物 2 種が検出された。農薬実態調査結果では水質管理目標設定項目の 101 農薬に該当する農薬が 57 種検出され、農薬監視プライオリティーリストに基づく実態調査によって農薬検出率が高まる結果が得られた。農薬の水質管理目標値(Σ 値)は水道事業者間で大きく開きがあるが、農薬の散布が多い期間に原水の最高値は約 0.35 であり、浄水では活性炭注入などで対応している事業者が多いことから、おおむね 0.05 を下回る値であった。

また、農薬監視プライオリティーリストを作成する上での評価パラメーターを更に充実させる目的で農薬取締法に登録されている農薬を対象に ADI 値を収集し、化学構造式に基づき物性、毒性情報の予測ソフトウェアの EPI Suite を用いて 11 種類の情報を算出した。

各水道事業者の農薬検出実態調査による農薬検出率と農薬監視プライオリティーのスコア率の関係では、スコア率が高い農薬は検出率が高い一定の傾向が認められたが、確実性に乏しく、監視農薬プライオリティーリストの精度を更に向上させる必要があった。さらに、検出実績のある農薬群を特定する目的でプライオリティーリストの評価パラメーターを用いてクラスター分析を行った結果、水道事業者ベースでは特定のクラスターに検出率が高い群に分類することができ、今後、各パラメーターの重み付け等の検討を加えることで、使用量、物性情報から検出率が高いと予想される農薬群の予測の可能性が示された。

更に、監視農薬プライオリティーリストで上位にランクされた農薬で、測定法が未確立の農薬を選定し、農薬の構造的な特長からグループ化し、前処理を含めた LC/MS 法の検討を行った。その結果、四級アンモニウム系、アニオン系解離性有機リン系、ウレア系農薬等、多くの農薬について LC/MS による分析条件と一斉分析法が確立できた。また、新たに確立した測定法により原水、浄



水の実態調査を行った結果、パラコート、ジウロンなど水道におけるリスクの高い農薬を特定できた。

浄水場の処理工程では原水中に含まれる農薬の一部が塩素処理で分解される。浄水の農薬監視プライオリティーリストには塩素分解の影響を考慮する必要があり、反応時間と塩素分解性の関係から塩素処理性を5段階に分類し、スコア化を図り、農薬監視プライオリティーリストの評価項目に加えた。塩素分解性が低いエディフェンホス(EDDP)、クロルタロニル(TPN)、ジクロロボス(DDVP)、ピロキロン、フサライド、ベンタゾンが高いスコアを示し、塩素処理性を考慮した農薬監視プライオリティーリストの評価においてダイムロン、ビフェノックス、メコプロップ、メチルダイムロンのスコア率の上昇が大きく、逆に EPN、アシュラム、イソキサチオン、イソプロチオラン、エスプロカルブ、キナルホス、ダイアジノン、チウラム(TMTD)、ピペロホス、フェニトロチオン、プロチオホスのスコア率の減少が大きくなった。また、塩素処理性を考慮することでプライオリティーが低下すると評価された農薬の多くは有機リン系であったが、塩素処理により変化した有機リンオキシソンの毒性は原体より高くなることが知られており、今後、副生成物、分解物も含めて評価を行うために、評価法の見直しが必要である。

茨城県南部桜川流域をモデルに水田用除草剤の動態調査を行った。茨城県における出荷量上位の水田除草剤の変動は小さく、これらの除草剤の河川中濃度はこの3年間であまり変動していない結果となった。しかしながら、平年並みの出荷量であった水田用除草剤のジメピペレートは本年度不検出であり、都道府県レベルの統計で流域の使用農薬を推定することは難しい結果となった。

流域内の水田に一斉に散布され、田面水中が最大濃度になったときに、流域内の流出率は一定であるという仮定で、Fugacityモデルを用いて田面水とそこから流出する河川水中の最大濃度を推定し、実測濃度と比較した。その結果、田面水中の最大濃度を概ね予測できた。水田散布農薬4種類を対象に推定した河川水中の予測最大濃度は実測濃度より高くなったが最大で7.8倍であり、オーダーは一致した。また、全国調査の最高濃度の高い水田散布農薬59種類を対象に都道府県への出荷量が一度に全て散布されると仮定して、各都道府県別に最高濃度を推計した。都道府県別に推計した最高濃度のADIの水道評価値に対する比が上位5位に入る農薬は計24種類であり、1位となった農薬は、殺虫剤のダイアジノンが11府県と一番多く、ついで殺虫剤のフィプロニルが8県、殺菌剤のプロペナゾールが6県、除草剤のメフェナセットとジメピペレートが5県、などであった。

#### A. 研究目的

本研究の目的は、平成16年より施工される「水道水質基準」を受け、地域、あるいは流域内で年々変動する農薬の使用とそれに伴う水源域への農薬流出に対応して、水道事業者が独自に適正な農薬水質監視体制を確立すること、水質検査の効率化を図ること、ならびに水質管理目標値を設定して浄水処理で対応をとるためのツールを作成することにある。

今後、水源および浄水場で農薬に対する水質管理を適正に行うには、新たな視点で農薬監視のあり方を構築する必要があり、1)水道原水、浄水からの検出頻度が高い 2)我が国での使用量、生産量が多い 3)ADIが低い 4)水溶解度が高く、水系への流出係数が大き

い 5)測定法が確立されている 6)浄水処理効率が低いなど、水道への影響要因を評価パラメーターとして表現し、基礎情報を収集した上で、それを解析して評価手法を策定する必要がある。

本研究では農薬実態調査結果や毒性情報のADI、化学構造に基づきソフトウェアを用いて推定した物性値を評価パラメーターに用いて5段階のスコア化を図り、その総スコア、またはスコア率を評価値として農薬監視プライオリティーリスト作成の考え方を提案する。

昨年度に提案した農薬監視プライオリティーリストは全国ベースであったので、今年度は各水道事業者ベースで作成した監視農薬プライオリティーリストに基づき農薬の検出実態調

査を行い、農薬検出率とスコア率の関係から監視農薬プライオリティリストの精度を検討する。監視農薬プライオリティリストの精度向上には各パラメーターの重み付けやパラメーターの再検討、農薬の用途などを考慮する必要があると考え、農薬生産量、Kow、生分解性の3因子を用いてクラスター分析を行い、検出実績のある農薬群の特定を試みる。

また、農薬監視プライオリティリストの上位にありながら測定法が確立されていない農薬は優先的に測定法を開発する必要度が高いことから、測定の効率化を図る目的で、農薬の化学構造、性質などに基つきグループ化し、固相抽出-LC/MSによる一斉分析法の確立を試みる。

農薬検出実態調査の結果では、浄水処理過程の塩素処理で分解される農薬があり、浄水の農薬監視プライオリティリストを作成する場合は、原水のそれとは別に処理性を考慮して作成する必要がある。そこで水道原水で検出実績のある農薬を中心に塩素分解実験を行い、塩素分解性を考慮した農薬監視プライオリティリストの評価を行う。

農薬の検出は流域、あるいは地域の農薬散布と関係が深い。流域における農薬の動態を詳細に調べる目的で、農薬散布量、散布時期などの情報がある程度集積されている流域をモデルに動態を調査・解析する。

浄水の安全性の確保やモニタリングの必要な農薬を抽出するためには、流域に散布された農薬の流出により河川水中の濃度がどの程度になるかを予測することが重要である。水系に最も流出しやすいと考えられる水田散布農薬を対象に Fugacity モデルで河川水最高濃度を推計し、その最高濃度を ADI に基つき求めた水道評価値で除した比により農薬の水道への影響度を予測する。

## B. 研究方法

本年度は以下の内容について研究を実施した。

- 1) 全国各地の水道水源モデル流域における農薬出荷量・散布状況調査と検出実態調査
- 2) 農薬に関する毒性、物性値等の情報整理とソフトウェアを用いた算出

- 3) 農薬監視プライオリティリストの検討
- 4) 農薬の新規分析法の開発と実態調査
- 5) 塩素処理による農薬の分解性の検討
- 6) モデル地域における農薬の動態調査
- 7) 簡易なモデルを用いた河川水中農薬最高濃度の推計と水道への影響度評価

農薬検出実態調査は、各水道事業体において、なるべく農薬の使用時期を考慮して水道水源、水道原水、処理過程、浄水について実施した。

農薬監視プライオリティリストを作成する評価パラメーターの農薬使用量は統計資料である「農薬要覧」(日本植物防疫協会編)を用い、毒性情報である ADI は昨年に引き続き文献より検索を続けた。農薬の物性値としては水系への流出のし易さや浄水処理の難易度の指標としてのオクタノール/水分配係数(Log Kow)、水中における分解性としての生分解性、ヘンリー常数、生物濃縮係数等の11項目を化学構造に基つき EPI Suite を用いて計算し情報とした。これらの得られた情報をそれぞれのパラメーターごとに5段階のスコアに換算し、必要なパラメーターのスコア総計、またはスコア率で各農薬の監視プライオリティの順位を決定した。

昨年度の研究では全国農薬生産量ベースで農薬監視プライオリティリストを作成したが、各水道事業体において農薬監視プライオリティリストを作成する場合は農薬生産量のスコア化を事業体ベースに変更する必要がある。地域、あるいは流域の農薬使用量に関する情報を確実に得る方法には至っていないため、現時点では農薬便覧から算出した各水道事業体における対象集水都道府県における農薬原体出荷量を利用することとし、対象都道府県の生産量を全国の総生産量で除した値を、全国ベースのスコア換算表に掛ける形でスコア化を行った。

農薬監視プライオリティリストに用いた各パラメーターを評価因子にクラスター分析を行い、各パラメーターでグループ化を行った際の検出実態との関係について検討した。クラスター分析には表計算ソフトエクセルのアドインソフトである統計解析アドインを用い、農薬生産量、Kow、生分解性の3因子を用いて、クラス

ター結合手法の最長距離法、もしくはウオード法により解析した。

農薬のグループ化による前処理法及び LC/MS 分析法の検討は、昨年度および今年度検討した監視プライオリティーの上位にランクされる農薬で GC/MS による一斉分析が行われていない、もしくは適切な分析法なく、公定法の確立が急がれる農薬 74 農薬を対象とした。分析法を検討するための分類は農薬の化学構造上の特長からジチオカーバメート系(7種)、塩基性(16種)、有機リン系(11種)、カーバメート系(13種)、四級アンモニウム系(2種)、イオン交換系(3種)、ウレア系(6種)、その他(20種)の8グループとした。

塩素処理性の評価についてはこれまでの農薬監視プライオリティーリストの検討の経過を踏まえ、塩素処理性を以下の5段階に分類することとした。反応時間を4段階(15分、1時間、4時間、24時間)設定し、実際の浄水処理を考慮し、4時間後の塩素濃度をほぼ一定とし実験を行った。処理性の評価は、A:1時間以内で検出下限値以下に減少、B:1時間以内で50%以下に減少、C:4時間以内で50%以下に減少、D:24時間以内で50%以下に減少、E:24時間後も50%以上残存の5つのグループに分類した。

モデル流域の農薬検出実態調査は昨年度に引き続き茨城県南部桜川流域を対象とし水田用除草剤を対象に動態調査を行った。

流域に散布された農薬の流出により田面水と河川水中の濃度を推定し、水道への影響度を予測した。水田、畑地、樹園地によって流出過程は異なり、流出率も異なるため、水系に最も流出しやすいと考えられる水田散布農薬を対象にした。農薬の最大濃度は Fugacity モデルを用い、大気・土壌・田面水への分配を考慮し、全国とモデル地域をそれぞれ一つの流域と見なしてその下流端の河川水中の濃度を予測した。

最高濃度を精度よく算定可能な水田散布農薬 59 種類を対象に、47 都道府県別の最高濃度を推定し、その最高濃度の ADI の水道評価値に対する比を算出し、水道への影響度とした。

## C. 研究結果

### 農薬の使用実態調査

平成 15 年度「農薬要覧」を用いて農薬総生産量を調査した。平成 14 年農薬年度の農薬総生産量は 31.0 万トンで、その内訳は殺虫剤 13.5 万トン、殺菌剤 8.6 万トン、除草剤 7.3 万トンであった。前年度比では、総生産量 6.6%減、殺虫剤 8%減、殺菌剤 7%減、除草剤 4%減であった。

### 農薬の検出実態

2003 年度全国 12 事業体の農薬検出実態調査結果を集計した結果、原水、浄水共に調査農薬数は 150 種であり、原水ではそのうち農薬 64 種、酸化物 3 種、浄水では農薬 39 種、酸化物 2 種が検出された。

実態調査では原水で検出濃度が高いレベルにあった農薬は検出率が高い傾向にあり、最高濃度で示すと、現行基準項目のチオベンカルブで 0.89 $\mu\text{g/L}$ 、監視項目のイプロベンホス 2.8 $\mu\text{g/L}$ 、ベンタゾンで 2.59 $\mu\text{g/L}$ 、ゴルフ場使用農薬のフルトラニル 1 $\mu\text{g/L}$ 、WHO 関連農薬ではダイムロンの 1.3 $\mu\text{g/L}$ 、水質管理目標 101 農薬では最高濃度でプロモブチド 1.98 $\mu\text{g/L}$ 、ピロキロン 1.8 $\mu\text{g/L}$ 、メフェナセット 1.06 $\mu\text{g/L}$  であった。また、浄水で検出濃度が高レベルにあったのは、最高濃度でベンタゾン 1.2 $\mu\text{g/L}$ 、ピロキロン 1.5 $\mu\text{g/L}$ 、フェノブカルブ 0.58 $\mu\text{g/L}$ 、メフェナセット 0.47 $\mu\text{g/L}$  であり、原水とほぼ同じ濃度レベルであった。また、有機リン系のダイアジノン、フェニトロチオンは、浄水処理過程でオキシソニンに変化するため、浄水中からダイアジノン-オキシソニン、フェニトロチオン-オキシソニンが検出された。

### 農薬に関する毒性、物性値等の情報整理とソフトウエアを用いた算出

昨年度新たにパラメーターをスコア化することで検討してきたプライオリティーリストについて、EPI Suite を用い更に詳細な情報を国内で登録、使用実績のある農薬を逐次追加し、最終的には 538 原体について SMILES、CAS 番号、分子式、オクタノール水分配係数(計算値、実験値)、水溶解度(計算値、実験値)、Henry's 常数、生分解性、土壌吸着係数、解離定数、生物濃縮係数、水中からの揮散性、下水処理場における処理性、Level III Fugacity

Model における空気、水、土、底泥への移行割合を求め、これらを Excel のデータベースとした。また、毒性情報である ADI についても引き続き情報を収集し、404 原体(75%)についてデータを数値化した。

#### 農薬監視プライオリティーリストに関する検討

昨年までスコア化により作成した農薬監視プライオリティーリストは全国レベルでのプライオリティーであり、各水道事業体ベースで検討するためには生産量のスコア化を事業体ベースに変更する必要があった。農薬の使用量に関して、今年度新たに各水道事業体において様々な方法で使用量に関する情報を集める試みを行ったが、情報を確実に得るような方法の確立には至っていないため、現時点では農薬便覧における出荷量が最も有力な情報があった。したがって、各水道事業体においては対象集水都道府県における農薬原体出荷量を利用することとし、例えば大阪市において淀川水系で取水する場合、上流域にあたる滋賀県、京都府、奈良県の三府県における出荷量を使用量として用いることとした。また、スコア化にあたっては全国ベースでのスコア化に際して生産量をワンオーダーごとに区切ってスコア化したことを考慮し、対象都道府県の生産量を全国の総生産量で除した値を、全国ベースのスコア換算表に掛ける形でスコア化を行い、事業体毎に使用する農薬監視プライオリティーリスト作成の考え方を提示した。

#### 農薬の新規分析法の開発と実態調査

昨年度および今年度検討した監視プライオリティーの上位にランクされる農薬で GC/MS による一斉分析が行われていない、もしくは適切な分析法なく、公定法の確立が急がれる農薬 74 農薬を対象に、農薬の化学構造上の特長からジチオカーバメート系(7 種)、塩基性(16 種)、有機リン系(11 種)、カーバメート系(13 種)、四級アンモニウム系(2 種)、イオン交換系(3 種)、ウレア系(6 種)、その他(20 種)の 8 グループに分類し、多成分一斉分析法について検討した。

その結果、四級アンモニウム系のパラコート(PQ)、ジクワット(DQ)についてはイオン化法として APPI 法を用いることで高感度な測定が可能となり、また、陽イオン交換カラムを用い、カ

ラム先端濃縮を行うことで、良好な分離と試料の大容量直接注入による分析が可能となった。

5 月上旬から 9 月上旬にかけて各水道事業体の水道原水を測定した結果、ジクワットはすべて不検出であったが、パラコートは調査期間を通じて検出率が 10%程度であり、平均濃度は 0.114 $\mu\text{g/L}$ であった。

グリホサート、グリホシネート、ホセチルをはじめとするアニオン系解離性有機リン系農薬群は水溶性が非常に高く、測定が困難であったが、グリホシネートの分解物である 3-methylphosphinylpropionic acid (MPPA) を含め 4 物質が陰イオン交換カラムのカラム先端濃縮を行うことで良好な分離と試料の大容量直接注入による前処理、ならびにイオン化法に ESI 法を用いた LC/MS 分析法により簡便な測定が可能になった。

12 水道事業体を対象した実態調査結果ではグリホサート、グリホシネート、ホセチルの 3 農薬とも検出率は低く、平均濃度は数  $\mu\text{g/L}$  と他の農薬類と比べても特に高い値ではなかった。

新規ゴルフ場農薬が多く含まれるウレア系農薬(8 農薬)では、昨年度 LC/MS による測定法を開発したが実態調査ができなかったため、今年度は 12 水道事業体の原水、浄水を対象に実態調査を行った。その結果、水道原水における検出頻度は、不検出はフラザスルフロンの検出率が低い順位はハロスルフロンのメチル(1.5%)、シデュロン(2.5%)、ピラゾスルフロンのエチル(12.9%)、イマズスルフロンの(17.9%)、およびベンスルフロンのメチル(25.4%)で、検出率が 50%以上であったのはジウロン(55.2%)とダイムロン(52.7%)であった。農薬の使用状況資料の入手ができないため、使用状況と検出実態との関係は考察できないが、最大値が検出された時期は、主として 5 月や 6 月であり、農薬使用時期にほぼ対応していた。また、ジウロンとダイムロンは 5 月から 8 月にかけて、地域によらず長期間継続して検出された。浄水で検出されたのはベンスルフロンのメチル(1.4%)、ピラゾスルフロンのエチル(4.1%)、シデュロン(0.7%)およびダイムロン(4.1%)で、高検出率はジウロン(36.5%)であった。