

れている101種類の農薬を中心とした実態調査を行うとともに、検査対象プライオリティーリストの改編を合理的に行うことのできるデータベースを確立する。

また、有機りん系農薬について、塩素処理やオゾン処理によって生成するオキソン体は遅発性神経毒性を有するとの報告が最近なされたことから、オキソン体が入手可能なものについては分析法を確立し、その存在状況について調査を行うとともに、有機りん系農薬についてのリスク評価を行い、水質基準に追加すべきかどうかについて明らかにする。

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) 農薬類の実態調査

農薬分科会に参加している全国11水道事業体において、農薬使用量調査等により測定優先度が高いと考えられる農薬類を選定し、実態調査を行った。そして、調査結果及び検出指標値(各農薬類の目標値で除した農薬類検出値の総和)の集計を行い、存在状況等についての把握を行った。

2) モデル地域を対象とした監視農薬プライオリティーリストの妥当性の検討

101農薬を含む249種の農薬について、出荷量、施用方法、作付面積等の情報から流域別散布量を算出するとともに、fugacity model level IIを適用し、農薬流出負荷の指標として流域別の流出量及び流出リスク指標(RRI値)を相模川及び酒匂川を対象に算出した。推計に用いる変数の設定方法を見直し、推計式の最適化を行うとともに、過去データを用いた指標値の次年度予測値に関する妥当性を実測値と比較して検討した。さらに、2006年度の農薬のプライオリティーを評価し、既存のプライオリティーリストとの比較を行った。また、推計法を汎用化するため、神奈川県域を対象に推計式の電子ファイル化について検討し、試作を行った。

3) 監視農薬選定のための農薬流出解析モデルの構築

昨年度までに行ってきた農薬流出モデルの改良を本年度は行った。昨年度と同様に、対象流域は筑後川で、2004年以前までに入手可能な公開データを入力値として、2005年の河川水農薬濃度の予測を行った。昨年度の流出モデルとの改良点は主に、(1)農薬出荷量予測方法に指数平滑化を導入したこと、(2)農薬散布時期の推定に関して、生産量の少ないイネ品種に対する散布も考慮に加えたこと(3)各農家の畔の高さについても不確実性を考慮したことである。

4) 農薬類の分析方法の検討

第1群の有機りん系農薬のうちP=S型9種(ピリダフェンチオン、ベンスリド(SAP)、メチダチオン(DMTP)、アニロホス、ジメトエート、マラチオン、フェントエート(PAP)、ジスルフォトン、ピペロホス)および第2群、第3群の有機りん系農薬8種(シアノホス(CYAP)、ピリミホスメチル、ジクロフェンチオン(ECP)、クロルピリホスメチル、プロバホス、モノクロトホス、テトラクロルピホス(CVMP)、ホスチアゼート)の計17種について、GC/MS法、LC/MS法による分析方法の検討を行った。また、イオン性農薬である、ジクワットおよびバラコートについて、LC/MS法による分析方法を検討した。

5) 有機りん系農薬の塩素処理による反応生成物の挙動とその毒性評価

3)で分析方法の検討を行った有機りん系17種を対象に、塩素処理によるオキソン体の生成の有無について検討した。また、塩素処理試料を濃縮し、そのコリンエステラーゼ(ChE)活性阻害能の評価、および乳酸脱水素酵素(LDH)活性を指標とした細胞阻害性の評価を行った。

6) ブタミホスの塩素処理生成物の変異原性評価

P=S結合を有する有機りん系農薬のうち、塩素処理におけるオキソン体への変換反応とフェノール性化合物(5-メチル-2-ニトロフェノール)の生成反応が約50%ずつであったブタミホスを対象に、ブタミホスおよびその塩素処理生成物の変異原性試験を行った。変異原性試験は、Ames試験を採用し、サルモネラ菌 TA98、TA100、YG1026 およ

び YG1029 を用い、ラット肝 S9mix 添加・無添加の条件で評価した。

7) 活性炭に吸着させたフェンチオンの塩素処理による脱着と反応物の生成

P=S 型有機りん系農薬であるフェンチオン(MPP)について、粉末活性炭(PAC)処理によって吸着させた後に塩素処理を行った場合の、MPP およびその分解物(MPP スルホキシド、MPP スルホン、MPP オキシンスルホキシド、MPP オキシンスルホン)の挙動について検討を行った。このとき、PAC 処理を行わない場合についても検討し、PAC 処理の有無による MPP およびその分解物の塩素処理による挙動の比較も行った。

8) 農薬類の処理性と実態調査結果との関連性の検討

農薬類の塩素処理性、PAC 処理性についての既存の情報収集を行い、農薬分科会に参加している全国 11 水道事業体における過去 3 年間の実態調査結果と比較し、関連性について検討した。

C. 研究結果及びD. 考察

1) 農薬類の実態調査

平成 16 農薬年度の農薬製剤総出荷量は 27.5 万 t、農薬原体量では約 7 万 t と、前年度までと同様に、総出荷量は減少傾向にあった。一方、平成 18 年 9 月現在、農薬原体としての登録数は 529 種で、使用量と同様に減少傾向にあった。

農薬分科会に参加している全国 11 水道事業体の平成 18 年度の農薬類実態調査の結果では、独自に設定した監視農薬プライオリティーリストに基づき測定した農薬数はのべ 158 種で、そのうち検出され農薬数は、河川水で 70 種、原水で 74 種、浄水で 45 種であった。昨年度の結果と比較すると、原水ではほぼ 20 種程度減少していたが、浄水は同数であった。

検出濃度に関しては、河川水ではプロモブチドが 11 µg/L と最も高濃度で検出され、次いでプレチラクロールが 7.2 µg/L を示した。また、原水で最も高濃度で検出された農薬はプロモブチドで 3.46 µg/L であったが、これ以外に最高濃度が 1 µg/L を超えた農薬

は 8 種で、昨年と比べて減少する傾向にあった。一方、浄水ではピロキロンとプロモブチドが最高濃度で 1.5 µg/L を示したが、昨年最も検出濃度の高かったベンタゾンは 0.61 µg/L とそれ程高い値を示さなかった。

また、個別農薬評価値に関しては、河川水において最大値でプロモブチドが 1.08 と高い値を示し、チオベンカルブ、プレチラクロール、モリネートが 0.5 以上の値を示した。これら以外にも 10 種の農薬が 0.1 以上を示した。原水ではエディフェンフォスが最高値で 0.16 を示し、これ以外に 5 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。一方、浄水では最高値がフェニトロチオンオキソンで 0.05 を示し、0.01 を超えた農薬は 13 種であった。

検出指標値に関しては一部の河川水で 1 を超えた他、0.5 を超える事例も数件認められ、例年に比べ高い傾向が認められた。また、浄水の検出指標値は最高でも 0.06 であった。

全体の傾向としては、これまでの調査結果の解析や散布情報の入手結果を反映して、監視農薬の選定がより効率化され、かつ調査時期の設定が最適化されたことで、原水の検出率や測定農薬に占める検出農薬の割合などが高くなったと判断された。また、一部の事業体では水源や原水で高濃度の農薬が検出され、検出指標値も高い値を示すことはあったが、農薬に関する情報の入手と解析を充実することで、農薬検出時に PAC を注入する対策をとるなど、浄水処理工程の水質管理がより徹底して行われるようになり、その結果として浄水の個別農薬評価値はこれまでの調査結果と比べても同等もしくは低い値を示すようになったと判断された。

なお、各水道事業体で行っている特長的な農薬対策としては、以下のことが挙げられた。①原水、浄水に加えて、原水河川、ダム、原水河川に影響をおよぼすと考えられる河川水等の水源も調査する。②農薬使用量が高い 4(5)~9(10)月における測定頻度を高くする。③プライオリティーリストの作成に当たり、当該地域・流域の農薬出荷

量を入手・活用するが、流域で検討する場合、上流域の府県の農薬出荷量も活用する。④稲作用農薬は、他の作物に比べて、公共用水域に流出する可能性が高く、水道原水への影響が最も大きいと考えられるため、当年度使用予定の流域における稲作ごよみ(JAより入手)を整理し、監視農薬選定の資料とする。⑤水道事業体で、独自の管理目標値(国の定める検出指標値の1/10以下とする、浄水中の農薬総量を0.4 µg/L以下とする等)を設定し、それにしたがってPAC処理を実施する。⑥農薬使用頻度が高い時期にはPAC注入率を高くする。⑦PAC注入時には、原水、PAC処理水、浄水中の農薬類を測定する。⑧原水で検出された農薬の総量を指標として、その総農薬濃度レベルごとにPAC注入率を設定する。

2)モデル地域を対象とした監視農薬プライオリティリストの妥当性の検討

昨年度までの推計式は、土壌分配量の見積もり法に誤差があると考えられたため、一部の農薬の土壌吸着定数をKocから推計するなど、土壌に関する3種の変数の設定方法を変更した。その結果、これまで過大評価されていたイオン性農薬の流出量が小さくなった。この推計式を用いて次年度予測法の検討を行ったところ、過去5年分の流出量をもとに算出したトレンド推定値より、直近の出荷量から推定した前年度値の方が当年度の実測値とよく一致し、次年度予測値として適当であることが分かった。2005年度の流出リスク指標(RRI値)を求め、2006年度のプライオリティを評価したところ、土壌分解性の大きな農薬を除外すると、RRI値が最も高い農薬は相模川ではプロピネブ、酒匂川ではマンネブであった。また、上位20位までの農薬の半数はモニタリングの対象外であった。この評価結果をプライオリティリストと比較したところ、イミノクタジン酢酸塩、マンネブなど7種の農薬については、スコア値が過小評価されている可能性があると考えられた。この推計法を汎用化するため、神奈川県域について推計式の電子ファイル化を行い、処理の簡略化が実現できることを確認した。土地

面積データを入れ替えれば、他県域への拡張が可能であると考えられる。

3)監視農薬選定のための農薬流出解析モデルの構築

昨年度のモデルシミュレーション結果においては、以下の2つの欠点があった。(1)予測よりも早く農薬が観測された、(2)農薬の種類に対する観測濃度と予測濃度のランキングの順位があまり一致していなかった。今年度行ったモデルの改良によって、(1)については、河川中での農薬検出開始時期に関する観測値と予測値のずれが大幅に減少した。この理由としては、作付け面積の小さい、早い時期に田植えの行われる水稻の生産もモデルに組み込んだためだと考えられた。また(2)については、農薬出荷量の予測方法を過去出荷量からの回帰分析による推定から、指数平滑化による推定に変更した結果、予測値と観測値の濃度ランキングの一致の度合いが高まった。ただし、一致の程度は半分程度であり、農薬の将来予測法についてはさらなる改良を加える必要がある。

4)農薬類の分析方法の検討

有機りん系農薬17種のうち、SAPはLC/MS法により、それ以外はGC/MS法により分析を行った。このとき、17種の検出下限は0.5~20 µg/Lの範囲にあった。プロパホス、モノクロトホス、CVMP、ホスチアゼートを除く13種について添加回収試験を行ったところ、回収率は全体で76.8~105.0%、そのうち10種は93%以上であり、良好な結果が得られた。

ジクワットおよびパラコートはLC/MS-APPI法による定量下限はそれぞれいずれも0.05 µg/Lであった。

5)有機りん系農薬の塩素処理による反応生成物の挙動とその毒性評価

第1群のP=S型有機りん系農薬9種について、9種混合系で塩素処理における挙動を検討したところ、塩素濃度1 mg/Lで全ての農薬が30分以内に分解した。このとき、ピリダフェンチオン、DMTP、アニロホス、PAPについてはオキソン体の生成が、SAPについてはオキソン体以外の生成が認めら

れた。また、第2群、第3群に指定されているP=S型有機りん系農薬4種について、4種混合系で塩素濃度1mg/Lで塩素処理したところ、速やかに分解し、ピリホスメチルおよびクロロピリホスメチルについてはオキソン体の生成を確認した。

対象とした17種の有機りん系農薬について、ChE活性阻害を評価したところ、P=S型有機りん系農薬はChE活性阻害をほとんど示さないものが多かった。P=S型有機りん系農薬のうち6種を対象に、塩素処理にともなうChE活性阻害の変化を検討したところ、DMTP、PAPおよびSAPについては変化なかったが、ピリダフェンチオン、ピリホスメチルおよびクロロピリホスメチルについては塩素処理によってChE活性阻害は増加した。さらに、これら6種について、LDH活性を指標とした細胞阻害性に対する塩素処理の影響について評価したところ、コントロールと比較して変化がなく、塩素反応生成物による細胞阻害への影響は認められなかった。

6) ブタミホスの塩素処理生成物の変異原性評価

ブタミホスおよびブタミホスオキソンはTA100およびYG1026株に対して、5-メチル-2-ニトロフェノールは全ての株に対して、S9mix添加・無添加のいずれの条件でも変異原性は認められなかった。一方、5-メチル-2-ニトロフェノールの塩素反応生成物である4-クロロ-5-メチル-2-ニトロフェノールは、S9mix添加条件において、TA100、YG1026およびYG1029株に対し変異原性を示し、その強さはそれぞれ1,200、1,400および7,600 rev./mgであった。これらの結果から、ブタミホスの塩素処理副生成物はS9mixおよびo-アセチルアミノ転移酵素によって活性化される塩基対置換型の変異原性を示すことが示唆された。

7) 活性炭に吸着させたフェンチオンの塩素処理による脱着と反応物の生成

PAC吸着処理を伴わない単独の塩素処理によって、MPPはMPPスルホキシド、MPPオキシンスルホキシド、MPPオキシンスルホンの順に変化していることが示された。

次に、MPPに対し90分間のPAC吸着を行った処理水に対し塩素処理を行った。その結果、MPPの形では脱着せず、分解物(MPPスルホキシド、MPPオキシンスルホキシド、MPPオキシンスルホン)の状態为数%が脱着した。ただし、塩素処理だけの場合と異なり、MPPスルホキシドの状態での脱着は少なく、MPPスルホキシドよりも酸化状態が進んだMPPオキシンスルホンが比較的短時間で検出された。さらに、塩素処理5分後にPACあるいは塩素の除去を行い、その後のMPPおよびその分解物の挙動について検討した。PACを除去した場合、PACを除去しなかった場合に比べて、MPPオキシンスルホキシド濃度の減少が遅かった。また、酸化状態が進んだMPPオキシンスルホンが経時的に増加した。

一方、塩素を除去した場合、MPPオキシンスルホキシド濃度の減少が速やかであった。これらの結果から、一度脱着したMPPオキシンスルホキシドは、塩素によりさらに分解する割合が小さく、PACに再度吸着していく割合が大きいことが示唆された。

8) 農薬類の処理性と実態調査結果との関連性の検討

農薬類の塩素処理性、PAC処理性についての既存の情報と、農薬類実態調査結果の比較を行ったところ、PAC除去されにくく、かつ、塩素処理により分解しにくい農薬は7種類(カルボフラン(カルボスルファン代謝物)およびベンフラカルブを2種と数える)であったが、そのうち、4種類は浄水検出率1%以上の農薬であった。また、PAC除去はされやすいが、塩素処理により分解しにくい農薬41項目中では、17種類が浄水検出率1%以上の農薬であった。

活性炭除去されやすく塩素処理により分解されやすい38農薬中では、浄水検出率1%以上の農薬は7種類であったが、この分類には、塩素処理により速やかにオキソン体に変化する有機りん系農薬も含まれているため、オキソン体も含めた解析では項目数が変化する可能性があり、注意が必要であると考えられた。

E. 結論

平成16農薬年度の農薬製剤総出荷量は27.5万t、農薬原体量では約7万tと、前年

度までと同様に、総出荷量は減少傾向にあった。一方、平成 18 年 9 月現在、農薬原体としての登録数は 529 種で、使用量と同様に減少傾向にあった。

農薬分科会に参加している全国 11 水道事業体の平成 18 年度の農薬類実態調査の結果では、独自に設定した監視農薬プライオリティーリストに基づき測定した農薬数はのべ 158 種で、そのうち検出され農薬数は、河川水で 70 種、原水で 74 種、浄水で 45 種であった。昨年度の結果と比較すると、原水ではほぼ 20 種程度減少していたが、浄水は同数であった。

検出濃度は、河川水および原水中から最高濃度で検出された農薬は、いずれもプロモブチドであり、濃度はそれぞれ 11 および 7.2 $\mu\text{g/L}$ であった。一方、浄水の場合、最高濃度で検出された農薬はピロキロンとプロモブチドで、このときの濃度は 1.5 $\mu\text{g/L}$ であった。個別農薬評価値は、河川水の場合、最高値はプロモブチドの 1.08 で、この他チオベンカルブ、プレチラクロール、モリネートが 0.5 以上の値を示した。原水の場合、最高値はエディフェンフォスの 0.16 で、この他 5 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。一方、浄水の場合、最高値はフェントロチオンオキシソンの 0.05、この他 13 種の農薬が 0.01 以上の値を示した。検出指標値は、一部の河川水で 1 を超え、0.5 を超過する事例も数件認められ例年同様の傾向を示したが、浄水処理後の浄水の場合は最高でも 0.06 であった。

全体の傾向としては、昨年までの調査結果を反映し、監視農薬の選定がより効率的に行われるようになった結果、原水から検出率や測定農薬に占める検出農薬の割合等が増加した。また、一部の事業体では水源や原水で高濃度の農薬が検出され、検出指標値も高い値を示すことはあったが、浄水での個別農薬評価値はこれまでの調査結果と比べても同等もしくは低い値を示していた。これは、水道事業体において農薬散布情報の入手と過去の測定データの解析により監視対象農薬の選定が適正となり、農薬検出時における粉末活性炭の注入等、浄水処理

工程で残留農薬に対する水質管理がより徹底して行われるようになったと判断された。

農薬の流域への流出量と ADI を考慮した流出リスク指標(RRI 値)を推定するモデルについて、実際の流出傾向との整合性を高めるため、土壌吸着定数等の変数の設定方法を見直した。変更後の推計法により次年度予測の検討を行ったところ、直近の出荷量をもとに推定した流出量が次年度予測値としてそのまま利用できることを確認した。2005 年度出荷量に基づく RRI 値を用いて 2006 年度における相模川と酒匂川のプライオリティを評価したところ、上位 20 種にリストアップされた農薬の半数が測定対象外農薬であった。また、プライオリティーリストのスコア値は、概ね RRI 値と整合していたが、マンネブなど一部の農薬についてはスコア値が過小評価されている可能性が考えられた。

監視農薬選定のための農薬流出解析モデルの構築に関しては、昨年度と同様の筑後川流域を対象にして、(1)農薬出荷量予測手法、(2)農薬散布時期推定方法、(3)各水田における畔(あぜ)の高さに関する不確実性の 3 点についてモデルの改良を行った。その結果、昨年度よりも予測濃度と観測濃度との間の適合性が良くなった。特に、河川における農薬検出開始時期が観測と予測で一致するようになった。また、農薬濃度の種類別ランキングが昨年度より一致するようになった。

17 種の有機りん系農薬について、LC/MS 法、GC/MS 法により分析方法の検討を行ったところ、これらの検出下限は 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ の範囲にあった。また、ジクワット、パラコートについて、LC/MS-APPI 法により分析方法の検討を行ったところ、これらの定量下限は 0.05 $\mu\text{g/L}$ であった。

分析方法を検討した 17 種の有機りん系農薬のうち、第 1 群の P=S 型 9 種について、9 種混合系で塩素処理における挙動を検討したところ、塩素濃度 1 mg/L で全ての農薬が 30 分以内に分解し、このとき、ピリダフェンチオン、DMTP、アニロホス、PAP についてはオキシソンの生成が、SAP につい

てはオキソン体以外の生成が認められた。同様に、第2群、第3群のP=S型4種について、4種混合系で添加塩素濃度1 mg/Lで塩素処理したところ、速やかに分解し、ピリホスメチルおよびクロルピリホスメチルについてはオキソン体の生成を確認した。17種の有機りん系農薬について、ChE活性阻害を評価したところ、P=S型有機りん系農薬はChE活性阻害をほとんど示さないものが多かったが、そのうち6種を対象に、塩素処理にともなうChE活性阻害の変化を検討したところ、DMTP、PAPおよびSAPについては変化はなかったが、ピリダフェンチオン、ピリミホスメチルおよびクロルピリホスメチルについてはChE活性阻害は増加した。さらに、これら6種について、LDH活性を指標とした細胞阻害性に対する塩素処理の影響について評価したところ、コントロールと比較して変化がなく、塩素反応生成物による細胞阻害への影響は認められなかった。

ブタミホスおよびその塩素処理反応生成物について、Ames試験を用いた変異原性評価を行ったところ、ブタミホスおよびブタミホスオキソンはTA100およびYG1026株に対して、5-メチル-2-ニトロフェノールは全ての株に対して、S9mix添加・無添加のいずれの条件でも変異原性は認められなかった。一方、5-メチル-2-ニトロフェノールの塩素反応生成物である4-クロロ-5-メチル-2-ニトロフェノールは、S9mix添加条件において、TA100、YG1026およびYG1029株に対し変異原性を示した。これらの結果から、ブタミホスの塩素処理副生成物はS9mixおよび α -アセチルアミノ転移酵素によって活性化される塩基対置換型の変異原性を示すことが示唆された。

フェンチオン(MPP)を90分間の粉末活性炭(PAC)吸着処理を行った処理水に塩素処理を行ったところ、MPPの形では脱着せず、分解物(MPPスルホキシド、MPPオキソンスルホキシド、MPPオキソンスルホン)の状態では数%が脱着した。ただし、塩素処理単独の場合と異なり、MPPスルホキシドの状態での脱着は少なく、より酸化状態が進ん

だMPPオキソンスルホンが比較的短時間で検出された。さらに、塩素処理5分後に、PACあるいは塩素の除去を行ったところ、前者の場合、PACを除去しなかった場合に比べて、MPPオキソンスルホキシド濃度の減少が遅く、一方、後者の場合、MPPオキソンスルホキシド濃度の減少が速やかであった。これらの結果から、一度脱着したMPPオキソンスルホキシドは、塩素によりさらに分解する割合が小さく、PACに再度吸着していく割合が大きいことが示唆された。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Matsui, Y., Narita, K., Inoue, T. and Matsushita, T., Screening level analysis for monitoring pesticide in river water using a hydrological diffuse pollution model with limited input data, *Water Sci. & Tech.*, **53**(10), pp.173-81, 2006.
- 2) Matsui, Y., Narita, K., Inoue, T. and Matsushita, T.: Investigation rice-farming pesticide concentrations in river water using a basin-scale runoff model with uncertain inputs, *Transactions of the ASABE*, **49**(6), pp.1723-1735, 2006.
- 3) Tahara, M., Kubota, R., Nakazawa, H., Tokunaga, H. and Nishimura, T.: Analysis of active oxon forms of nine organophosphorus pesticides in water samples using gas chromatography with mass spectrometric detection, *J. Health Science*, **52**(3), pp.313-319, 2006.
- 4) 池貝隆宏：流域の環境負荷評価のための農薬流出推定, *環境情報科学論文集*, **20**, 31~36, 2006.
- 5) 鴨志田公洋, 小坂浩司, 浅見真理, 相澤貴子：塩素処理における有機りん系農薬の類型別反応性とオキソン体への変換について, *水環境学会誌*. (掲載予定)

2. 学会発表

- 1) Matsui, Y., Narita, K., Inoue, T. and Matsushita, T.: Screening level analysis for monitoring pesticide in river water using a hydrological diffuse pollution model with limited input data, *10th International Specialised Conference on Watershed and Riverbasin Management*, Calgary, Canada, 2005.
 - 2) Matsui, Y., Narita, K., Inoue, T. and Matsushita, T.: Precise data sets on farming and pesticide properties verify a diffuse pollution hydrological model for predicting pesticide concentration, *10th International Specialized Conference on Diffuse Pollution and Sustainable Basin Management*, Istanbul, Turkey, 2006. 31) 村田恵呉, 佐藤和男, 柳川茂, 関根広行, 笠原典秀, 藤巻志津恵: 導水路活性炭の効果, *第57回全国水道研究発表会講演集*, 長崎, pp.280~281, 2006.
 - 3) 土田佳幸, 成田健太郎, 松井佳彦, 大野浩一: モデルシミュレーションによる監視農薬の選定, *第57回全国水道研究発表会講演集*, 長崎 pp.564~565, 2006.
 - 4) 鎌田素之, 相澤貴子, 西村哲治, 浅見真理: 農薬実態調査に基づく今後の農薬監視のあり方, *第57回水道研究発表会講演集*, 長崎, pp.566~567, 2006.
 - 5) 荒井活人, 森美由紀, 大津光一, 細田憲男, 染谷暁子, 大原憲司: ダラポン(農薬)の消毒副生成物としての検出, *第57回全国水道研究発表会講演集*, 長崎, pp.580~581, 2006.
 - 6) 鴨志田公洋, 小坂浩司, 浅見真理, 相澤貴子: 有機りん系農薬およびそのオキソン体の塩素反応性, *第57回全国水道研究発表会講演集*, 長崎, pp.584~585, 2006.
 - 7) 西村哲治, 菊池修一, 宇田川富男, 高須豊, 渡部祐介, 宮田雅典, 奥野雅司, 橋渡健児, 安恒実, 安藤正典: 水質管理目標設定項目の検査方法の改正ー農薬類ー, *第57回全国水道研究発表会講演集*, 長崎, pp.632~633, 2006.
 - 8) 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 長岡恵, 徳永祐司, 西村哲治: フェンチオンの環境動態に伴うコリンエステラーゼ活性阻害の増強, *第57回全国水道研究発表会講演集*, 長崎, pp.684~685, 2006.
 - 9) 鎌田素之, 相澤貴子, 眞柄泰基: 水道水源における農薬の監視手法に関する検討, *関東学院大学工学部研究報告*, **50**(1), pp.59~64, 2006.
 - 10) 酒井紳, 佐藤和男, 大谷喜一郎: 導水路内における粉末活性炭の吸着能力: 農薬除去に関する事例, *第7回水道技術国際シンポジウム講演集*, pp.683~684, 2006.
 - 11) 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 徳永祐司, 西村哲治: コリンエステラーゼ活性阻害の強い構造特性, *フォーラム2006 衛生薬学・環境トキシコロジー講演要旨集*, p201, 2006.
 - 12) 遠藤治, 鴨志田公洋, 小坂浩司, 浅見真理, 相澤貴子, 鈴木元: プタミホスの塩素処理副生成物の変異原性, *日本環境変異原学会第35回大会プログラム・要旨集*, 堺, p105, 2006.
 - 13) 川嶋彩夏, 田原麻衣子, 久保田領志, 徳永祐司, 西村哲治: 有機リン系農薬の塩素処理とその反応試料抽出物の影響評価, *第41回日本水環境学会年会講演集*, 大阪, 2007. (発表予定)
 - 14) 川崎寛子, 田原麻衣子, 久保田領志, 徳永祐司, 西村哲治: LC/MS法によるカーバメート系農薬の分析法の確立と浄水工程における除去性の評価, *第41回日本水環境学会年会講演集*, 大阪, 2007. (発表予定)
 - 15) 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 徳永祐司, 西村哲治: チオノ型有機リン系農薬 24種の塩素浄水処理における有害リスクに関する知見, *日本薬学会第127年会要旨集*, 2007. (発表予定)
 - 16) 相澤貴子, 鎌田素之, 西村哲治, 浅見真理, 小坂浩司: 検出実態を反映した農薬監視体制の提案, *第58回水道研究発表会講演集*, 釧路, 2007. (発表予定)
- H. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

- 1. 特許取得
なし
- 2. 実用新案登録

- なし
- 3. その他
なし

最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究

水道水質管理分科会

主任研究者 北海道大学創成科学共同研究機構 眞柄泰基

分担研究者 国立保健医療科学院 国包章一

社団法人日本水道協会 西野二郎

研究要旨

WHO による「水安全計画」のわが国の水道への導入手法、水道水中の鉛に関する基準超過状況やより適切な試料採取方法、及び、水道水のカルキ臭の原因物質とその制御方法につき検討した。「水安全計画」に関しては、東京都水道局、横浜市水道局、大阪市水道局、大阪府水道部、大阪市水道局及び神戸市水道局において引き続きケーススタディーを実施した。これらのうち多くの水道事業体では、すでに試行の範囲を超えてその成果を実務に導入しつつあり、「水安全計画」が水道水質管理に有用であることが示された。また、これらの成果を踏まえて、都市水道における「水安全計画」導入のためのガイダンスを取りまとめた。給水栓水の鉛については、東京都が設置している調査用鉛管などを用いた実験により、他の条件が同じであれば、15分滞留水は流水の2倍程度の高い濃度となることが示された。しかし、試料採取方法が流水から15分滞留水に変更された平成16年度以降に、鉛濃度測定値の基準超過が特に際だっているわけではなかった。水道事業体では定期水質検査地点を選ぶ際に、鉛管を使用している箇所を避けたり、15分滞留水でなく流水を採取したりしている傾向がアンケート調査で伺われたが、今後はこのようなことがないよう指導の徹底を図る必要がある。また、15分滞留水を採取する方法は十分に適切であると考えられた。水道水のカルキ臭の主な原因物質は、塩素とアンモニアの反応によって生成されるトリクロロミンであることが明らかとなった。トリクロロミンの生成には、アンモニアなどが原水中に存在することのほか、温度や塩素の添加率と添加方法などが関係するのではないかと推定された。トリクロロミンの生成を抑制するためには、まずブレイクポイントまで前塩素を注入してアンモニアを除去し、その後で改めて塩素を注入する二段塩素処理が有効であると考えられた。

A. 研究目的

本研究では、安全で快適な水道水の安定した供給を図るために必要な、水道における水質管理の適切なあり方につき明らかにすることを目的とした。平成16年9月に公表されたWHO飲料水水質ガイドライン第3版¹⁾では、食品分野等におけるHACCPの考え方を新たに取り入れた「水安全

計画」を、各水道事業体が作成するよう勧告しており、わが国におけるその円滑な導入手法につき検討した。また、平成14年の水道水質基準改正により鉛の水質基準が0.05mg/Lから0.01mg/Lに強化され、さらに平成16年の水道水質基準の全面改正に伴い、鉛についての水質検査試料の採取方法が、流水を採取する方法から15分間滞留水

を 5L 採取する方法に改められたことから、鉛についての基準超過状況やより適切な試料採取方法につき検討した。このほか、水道水に関する利用者の苦情の多くはカルキ臭であることから、カルキ臭の発生メカニズムとその低減化手法についても検討した。

B. 研究方法

1. 「水安全計画」のわが国への導入に関する研究

1. 1 「水安全計画」の試験的導入に関するケーススタディー

「水安全計画」をわが国の水道に導入する上での課題を抽出して、その解決の方向性につき検討するため、東京都水道局、横浜市水道局、大阪府水道部、大阪市水道局及び神戸市水道局の協力のもとに、これらの各水道事業体において「水安全計画」の試験的導入に関するケーススタディーを、昨年度までに引き続いて実施した。

「水安全計画」は、単に水質管理だけでなく、水道のあらゆる分野における実務のあり方と深く関わりがある。一般にわが国の水道事業体では、「水安全計画」に盛り込むべきであるとされている事項のうちその大半について、水道法に基づく厚生労働省による規制のもとで、系統的とは言えないまでも、すでに何らかの形で取り組みが行われている。また、水道の水源から給水栓に至るまでのシステムや、潜在的な危害因子とその重大さは、個々の水道事業体ごとに著しく異なっている。そのため、上記の各事業体におけるこのケーススタディーでは、各事業体の実情に合わせて自主的な検討を行うようにした。

1. 2 都市水道における「水安全計画」導入のためのガイダンス

上記の 5 水道事業体におけるケーススタディーを通して得られた経験と教訓を踏まえて、今後、都市水道において「水安全計画」を策定する際に考慮すべき事項につき、以下の各項目に分けて整理した。

①全般

②チーム編成及び事前準備

③水道システムの把握

④危害評価、管理措置、管理基準、監視方法の設定

⑤是正措置、対応方法の設定

⑥記録と保管方法の設定

⑦妥当性の確認と検証

2. 給水栓水中の鉛濃度測定手法に関する研究

2. 1 全国の主な水道事業体における鉛に関する定期水質検査の現状

厚生労働大臣認可の 405 水道事業体を対象としてアンケート調査を実施し、定期水質検査における給水栓水の鉛濃度の測定結果、並びに、試料採取方法などにつき調査した。

2. 2 流水と滞留水による鉛濃度の違いに関する検討

東京都水道局が給水末端に鉛管を 1~6m 布設して鉛溶出濃度につき調査している 8 地点を対象に、前年度より継続して 2~4 月に 1 回程度の頻度で、給水栓水中の鉛濃度を、毎回、流水の場合と公定法による 15 分滞留水の場合に分けて調査した。

2. 3 鉛管延長及び水温が鉛濃度に及ぼす影響に関する検討

大阪市水道局が平成 14~18 年度（但し、平成 18 年度は 11 月 30 日まで）に、鉛管使用者等からの依頼に基づき、給水栓水中の鉛濃度を調査した結果につき整理した。

3. カルキ臭の発生メカニズムとその発生抑制手法に関する研究

3. 1 全国の水道におけるカルキ臭の発生実態並びにその水道原水中のアンモニア態窒素濃度との関係に関する検討

全国の水道における原水中のアンモニア態窒素濃度の実態につき、水道統計に基づいて整理するとともに、アンモニア態窒素濃度が 0.4mg/l を超える水道事業体のすべてと、これ以下の無作為に抽出した水道事業体を対象として、カルキ臭に

よる苦情の発生状況につきアンケート調査を行った。

3. 2 カルキ臭の原因物質に関する検討

クロラミン類（モノクロラミン、ジクロラミン及びトリクロラミン）のうちいずれか1つをできるだけ単独で含む水を調製し、これを供試水として被験者15人を対象に官能試験を行った。

3. 3 トリクロラミンの生成抑制手法に関する検討

東京都水道局の金町、東村山、三郷、朝霞及び三園浄水場における浄水中のトリクロラミンの濃度と浄水処理方式との関係などにつき、主として過去の実績データに基づいて整理した。

C. 研究結果及び考察

1. 「水安全計画」のわが国への導入に関する研究

1. 1 「水安全計画」の試験的導入に関するケーススタディー

各調査対象水道事業体におけるケーススタディーの実施経過及び結果は、以下のとおりである。

1. 1. 1 東京都水道局

東京都水道局では昨年度までに引き続き三郷浄水場の系統を対象として、これまで行っている水源管理、浄水管理、送配水・給水管理、水質管理を体系的に整理し、HACCPの考え方を加えて、水源から蛇口に至るまでの包括的な水質管理のための「水安全計画」を策定した。例えば三郷浄水場の簡易フローと想定される危害は、図-1に示すとおりである。東京都水道局では、この三郷浄水場系統を対象とした「水安全計画」を、平成19年度から実際の業務に反映させる予定である。また、その他の浄水場の系統についても平成19年度中に「水安全計画」を策定し、平成20年度から東京都水道局全体での「水安全計画」の運用を開始する予定である。東京都水道局では、「水安全計画」の策定により、水道水質の安全性の向上、技術力の維持・向上、利用者に対する信頼性の向上を目指している。

1. 1. 2 横浜市水道局

横浜市水道局では昨年度までに引き続き小雀浄水場の系統を対象として、図-2に示すような作業フローにより、水道水質管理におけるHACCP手法の適用に関する検討を行った。HACCP手法の適用により、水質管理のより一層の効率化、水質管理体制の整備、及び、説明責任の向上に資することが期待されている。さらに、他の浄水場系統についても、小雀浄水場系統の結果を参考としてケーススタディーに着手した。横浜市水道局では、「水安全計画」の策定にあたって水質だけでなく水量・水圧も考慮に入れて、水源から蛇口までのあらゆるリスクを洗い出して評価し、その優先順位を明らかにして、今後の事業計画を推進する上で活用するとともに、PDCAサイクルによる継続的な改善により、より高度な品質管理に繋げて行くことが期待されている。

1. 1. 3 大阪府水道部

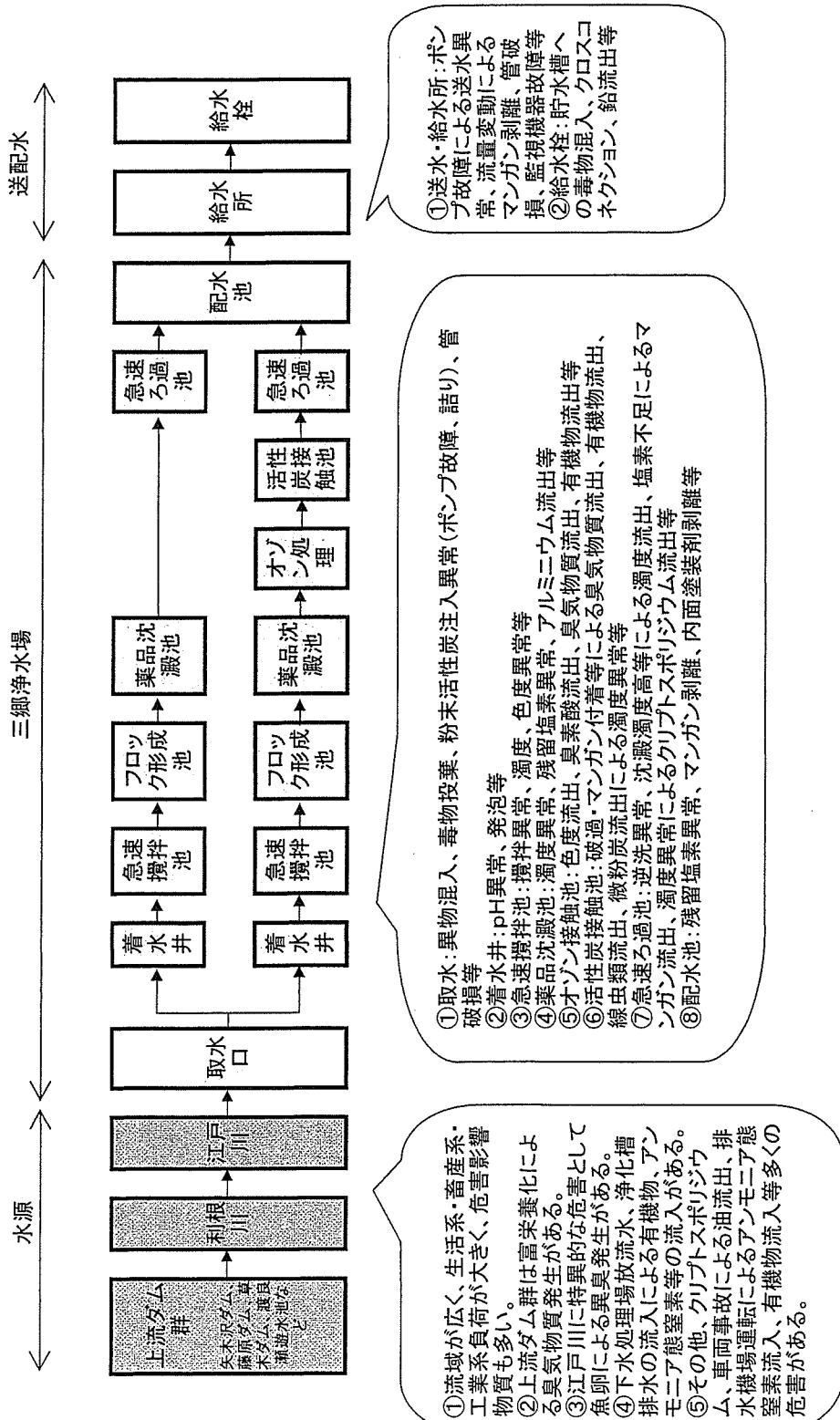
大阪府水道部は用水供給事業者であることから、受水事業体への水道水の受け渡し地点（分岐地点）までを対象範囲として「水安全計画」を作成することとし、平成19年度の計画完成を目標に、平成18年度は村野、庭窪及び三島浄水場を対象として危害因子の抽出を行った。大阪府水道部においては、従来、施設整備、適切な運転管理、及び、定期的な水質検査によって水道水の安全性が確保されているが、これに加えてリスク管理の考え方を新たに導入することにより、受水事業体へ安全な水の供給がより確実に保証されることになると見込まれている。また、支援プログラムとしてすでに作成され、実際に使用されている、危機管理、運転管理等に関する多数のマニュアルを系統化することができるので、異常時、事故時等の対応が迅速化されることが期待されている。

1. 1. 4 大阪市水道局

大阪市水道局では、「水安全計画」の策定に関する実質的な検討を昨年度までにすでに終えており、本年度はその既存の水質管理システムにおける位置づけの再確認を行った。

1. 1. 5 神戸市水道局

神戸市水道局では、昨年度までに引き続いて、



図一 三郷浄水場の簡易フローと危害（東京都水道局）

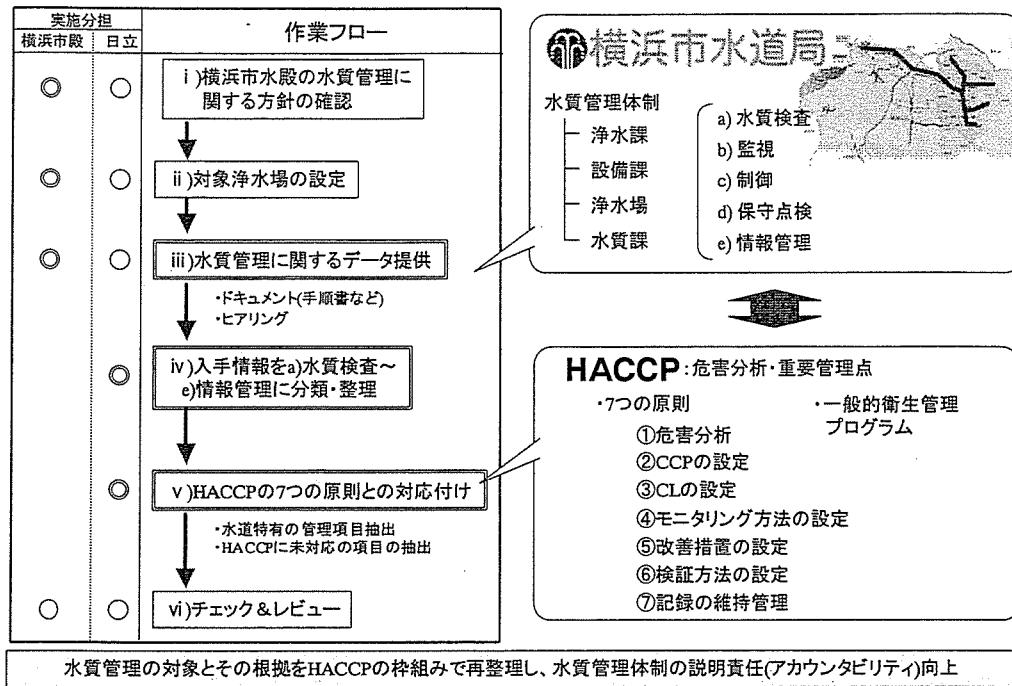


図-2 現行の水質管理体制へのHACCP手法適用の検討フロー(横浜市水道局)

千苅浄水場の系統を対象に水安全マネジメントマニュアル及び水安全計画書を作成した。水安全マネジメントマニュアルは、PCDA (Plan-Check-Do-Act) サイクルで継続的改善が可能なシステムとし、ISO9001を参考に作成した。水安全マネジメントシステムの概要は、図-3に示すとおりである。また、水安全計画書は、日本水道協会による「平成17年度水安全計画策定ガイドライン作成調査報告書(ケーススタディ)²⁾」を参考に作成した。これらはすでに実務に反映されており、このことにより下記のような効果がすでに得られているか、又は、得られることが期待されている。

- ①水道水質管理に関する現行システムの妥当性が確認できた。
- ②文書・記録類の管理が明確化されることによって、水道利用者への説明責任のツールとして活用できるので、水道に対する信頼が高まる。
- ③「水安全計画」を策定・実施することにより、問題点や検討すべき点が明確になり、例えば、水源の水質保全、水道施設のテロ対策など、

投資の優先順位が明らかになる。

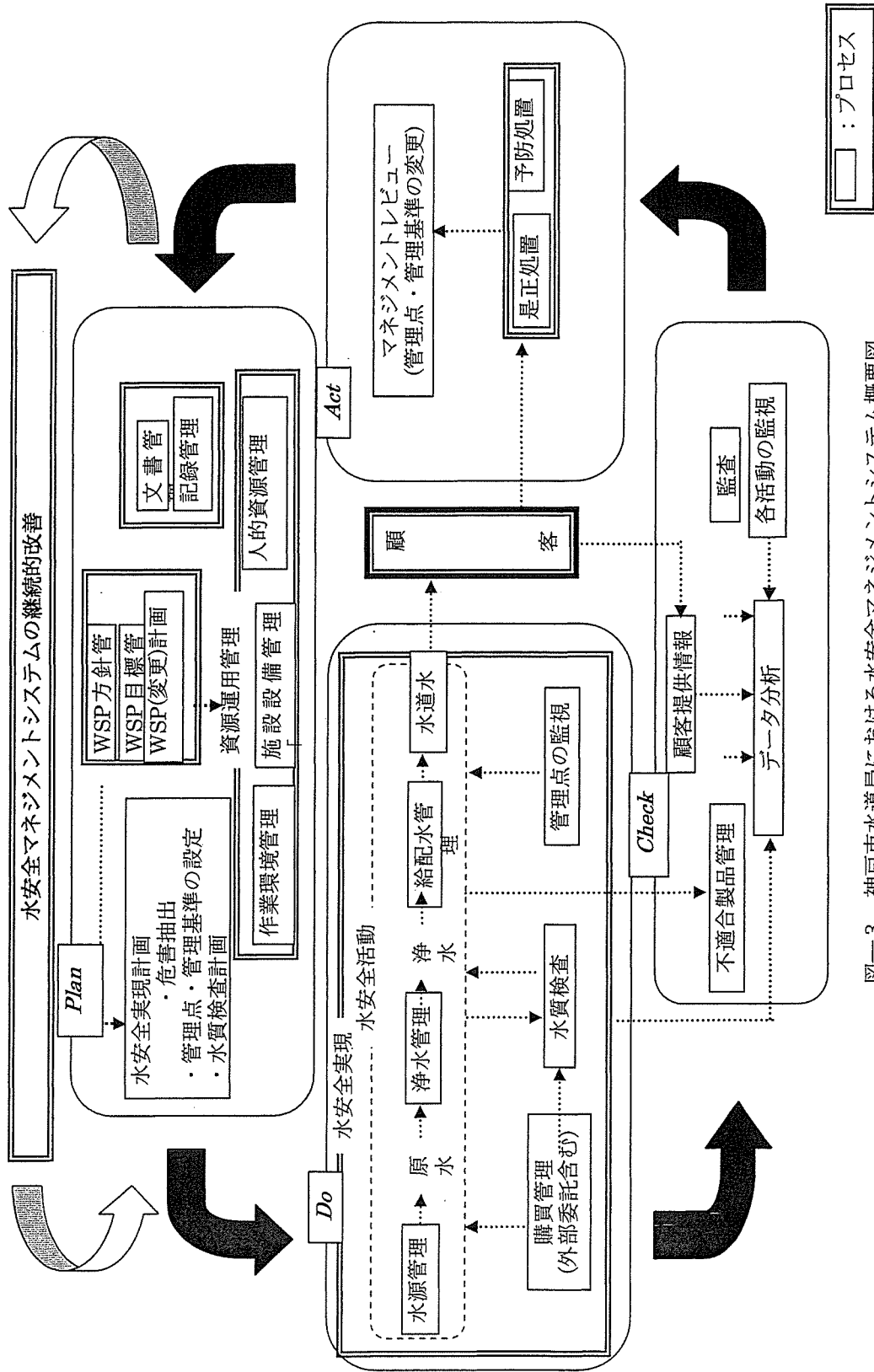
- ④水源から給水栓までを通した水道システムの潜在的な危害が文書化され、その情報を関係者が共有することができる。また、職員研修資料として活用するなど、技術の継承に資することができる。

1. 2 都市水道における「水安全計画」導入のためのガイダンス

上記の5水道事業体におけるケーススタディーを通して得られた経験と教訓を踏まえて、都市水道において「水安全計画」を策定する際に考慮すべき事項を取りまとめると、以下のとおりである。これらは、今後、「水安全計画」策定のための指針などを作成する上で、参考となることが期待される。

1. 2. 1 全般

WHO 飲料水水質ガイドライン¹⁾ などにおける「水安全計画」についてのガイダンスは、開発途上国なども視野に入れてあらゆる形態の飲料水供給に適用できるように作成されたものであり、これをそのまま日本の水道事業体に導入することは現実的ではない。そのため、わが国の



図一3 神戸市水道局における水安全マネジメントシステム概要図

水道事業体の実情に即した整理が必要である。また、既存の計画やマニュアル（例えば、地域水道ビジョン、水質検査計画、水道維持管理指針、ISO9001 品質管理システムなど）との間で齟齬が生じないように、これらとの相互関係につき十分に配慮する必要がある。

「水安全計画」策定の対象範囲は、本来、水源から給水栓までの全工程とすべきである。その場合、水源施設や貯水槽以下など、水道事業体の管理下でない施設も対象範囲として含まれることになる。これらについては、それぞれの管理主体と水道事業体の責任及び役割分担に応じて、個々の管理主体との情報伝達方法などを含め、当該水道事業体として求められる事項につき「水安全計画」に盛り込むことが必要である。水道用水供給事業体における受水事業体との関係についても同様である。

1. 2. 2 チーム編成及び事前準備

「水安全計画」は水源から給水栓までの全工程を対象とすべきであることから、その策定のためのチーム編成にあたっては、浄水処理や水質管理の担当者だけでなく、計画、配水、給水などの担当者も含め、幅広い関係者が参画するようにすべきである。また、全体を統括する部署を明確にするとともに、当面の計画策定だけでなく、実際の運用、さらには見直しまでを見通した上で、これに取り組むための体制を整備しておくことが重要である。

1. 2. 3 水道システムの把握

水源から給水栓までの水道システムについて、危害分析を始め、重要管理点及び管理基準の設定など、「水安全計画」の策定にあたって必要な全ての入手可能な関連情報を収集・整理する。このとき、全体像をわかりやすく整理するためにフローシートをできるだけ活用すると良い。フローシートとしては、水道施設全体に関するもののほか、取水地点から浄水場までの流達時間、浄水場内の流達時間、配水池までの平均流達時間、配水池滞留時間を整理したものなどが考えられる。また、薬品注入点や、自動連続監視装置の種類と設置地

点、水質検査計画に基づく採水地点などの情報を含めた詳細なフローシートも、必要に応じて作成すると良い。これらのフローシートは、現地確認を行いながら作成する必要がある。

水道システムに関する情報の収集、とりわけ水源情報の収集は、多くの場合大変な作業となることが予想される。水源情報の収集・整理は流域の水道事業体が協力して行い、得られた情報を関連するすべての水道事業体が共有することによって、作業の効率化と充実した内容の「水安全計画」の策定が期待される。化学物質排出把握管理促進法に基づく PRTR 制度の情報を活用することも重要である。

1. 2. 4 危害評価、管理措置、管理基準、監視方法の設定

危害の評価などにおいては、その対象範囲の見極めが一般に問題となる。「水安全計画」で対象とすべき危害としては、水質に関係するものはすべて含むこととするが、それ以外の危害、すなわち例えば水量だけに関係するものなどは原則として除外して良い。また、危害因子としては、水質基準項目などを参考にすると良いが、国による規制などの対象となっていないものであっても、当該水道の原水水質に関して特に問題となるようなものは、積極的に取り上げるようにする必要がある。危害分析の具体的な手順と、これに必要な情報・データの種類も整理しておくこと、そのあとの作業が容易である。例えば、危害を、自然条件によるもの、社会条件によるもの、及び、人為的な要因によるものなどに分類するのも、わかりやすく整理するための一つの方法である。危害ごとに管理措置などをまとめると情報量が多くなりすぎることもあるので、見やすくまとめるための工夫が必要である。監視方法は、危害レベルに応じて適切に設定することが重要である。

1. 2. 5 是正措置、対応方法の設定

管理基準を逸脱した場合の対応方法及び是正措置について、「水安全計画」の中で明確にしておく必要があるが、それ以前のこととして、管理基準から逸脱しないようにするための方法を前

表-1 全国の水道事業体の定期水質検査における鉛濃度測定結果

平成16年度以降(15分滞留)

| No | 管延長 | pH | 水温 | 件数 | 最高値 (mg/L) | 平均値 (mg/L) | 不検出 件数 | 不検出 (%) |
|-----|----------------|----------------|------------|------|---------------|---------------|-----------|------------|
| 1 | 5 m未満 | 7.0以上 7.5未満 | 10℃未満 | 49 | 0.004 | 0.0009 | 27 | 55 |
| 2 | | | 10℃以上20℃未満 | 154 | 0.009 | 0.0016 | 63 | 41 |
| 3 | | | 20℃以上 | 143 | 0.011 | 0.0019 | 62 | 43 |
| 4 | | 7.5以上 8.0未満 | 10℃未満 | 63 | 0.005 | 0.0007 | 36 | 57 |
| 5 | | | 10℃以上20℃未満 | 219 | 0.009 | 0.0017 | 89 | 41 |
| 6 | | | 20℃以上 | 275 | 0.010 | 0.0021 | 107 | 39 |
| 7 | 5 m以上 10m未満 | 7.0以上 7.5未満 | 10℃未満 | 16 | 0.003 | 0.0007 | 8 | 50 |
| 8 | | | 10℃以上20℃未満 | 39 | 0.004 | 0.0006 | 25 | 64 |
| 9 | | | 20℃以上 | 33 | 0.009 | 0.0014 | 18 | 55 |
| 10 | | 7.5以上 8.0未満 | 10℃未満 | 9 | 0.002 | 0.0007 | 5 | 56 |
| 11 | | | 10℃以上20℃未満 | 67 | 0.006 | 0.0010 | 33 | 49 |
| 12 | | | 20℃以上 | 102 | 0.007 | 0.0015 | 47 | 46 |
| 全 体 | | | | 1169 | 0.011 | 0.0012 | 520 | 50 |

もって検討し、そのための措置を施しておくことが重要である。それでも万一逸脱が判明した場合には、逸脱の原因を究明して是正処置を施すとともに、再発防止策について検討する必要がある。あらかじめ想定される逸脱に関しては、現場と十分に調整した上で、プロセスの操作方法などを含めて、その対応方法を標準作業手順書として準備しておくが良い。管理基準からの逸脱以外の異常事態が起こった場合の対応方法についてもあらかじめ検討し、その記録及び報告の方法についても検討しておくことが望ましい。

1. 2. 6 記録と保管方法の設定

運転管理の推移と監視結果などを記録し、その記録を適切に保管することによって、技術の伝承を図り、過去の教訓に学ぶことが可能となる。また、運転管理及び監視に関する記録は、常に安全な水が供給されていることについての水道利用者に対する説明の根拠となるものであり、逸脱が生じた場合の原因の究明、逸脱や異常・緊急事態への対応の適切さの評価などにおいても欠かせないものである。記録の保管にあたっては、文書の識別方法と相互関係、制定・廃棄の手続き、閲覧・配布・周知について定めておく必要がある。

なお、工程管理に用いるデータは、長期間保

管できるようなシステムになっていない場合がある。どの程度のデータが必要なのかを検討した上で、維持管理指針などとの整合を考慮しつつ記録・保管する必要がある。

1. 2. 7 妥当性の確認と検証

「水安全計画」の妥当性について確認するとともに、「水安全計画」や水道システムが安全な水を供給するために適切であったかについて検証する。妥当性の確認の対象や方法を適切に設定する必要がある。

2. 給水栓水中の鉛濃度測定手法に関する研究

2. 1 全国の主な水道事業体における鉛に関する定期水質検査の現状

アンケート調査対象とした厚生労働大臣認可の405水道事業体のうち、332事業体から回答を得た。これらの事業体における鉛濃度の測定結果を、鉛管延長、pH及び水温により区分して整理した結果を表-1に示す。試料採取方法が流水から15分滞留水に変更された平成16年度以降において、基準値0.01mg/lを超過したケースは4件で、その最大値は0.015mg/lであった。基準値を超過したケースについては、それぞれ、布設替え(1件)、浄水でのpHコントロール(1件)、飲用注

意（2件）の対策が講じられていた。また、水温が高くなるほど鉛濃度が高くなる傾向が認めら

表-2 流水と滞留水による鉛濃度の違いに関する調査結果

| 調査地点No.1 | 試験項目/月日 | H16.5.11 | H16.9.7 | H16.12.7 | H17.4.5 | H17.2.1 | H17.5.10 | H17.9.6 | H17.12.6 | H18.2.14 | H18.5.9 | H18.9.12 | 平均値 | 最大値 | 最小値 | 測定回数 | | |
|---------------------------------|-------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|--|--|---------------------------------|-------------------|-------|----|
| 調査地点No.1 延長: 6 m (口径13mm) | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.012 | 0.005 | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.006 | 0.010 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.004 | 0.006 | 0.012 | 0.003 | 11 | | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.003 | 0.006 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | 0.002 | 11 | |
| | 水温(°C) | 17.4 | 26.8 | 12.6 | 18.1 | 7.8 | 7.8 | 25.7 | 9.7 | 6.8 | 17.0 | 25.2 | 15.9 | 26.8 | 6.8 | 11 | | |
| | pH値 | 7.6 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.5 | 7.5 | 7.6 | 7.6 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.6 | 7.4 | 11 | | |
| | 滞留時間(分) | 0.6 | 0.9 | 0.6 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.9 | 0.5 | 11 | | |
| 調査地点No.2 延長: 6 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.5.19 | H16.7.7 | H16.9.18 | H16.10.8 | H16.12.8 | H17.2.2 | H17.5.18 | H17.9.6 | H18.2.14 | H18.5.16 | H18.9.12 | H18.7.5 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.014 | 0.049 | 0.016 | 0.014 | 0.012 | 0.008 | 0.011 | 0.021 | 0.016 | 0.010 | 0.010 | 0.021 | 0.017 | 0.049 | 0.008 | 12 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.000 | 0.008 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.000 | 0.009 | 0.022 | 0.010 | 0.007 | 0.005 | 0.008 | 0.007 | 0.022 | 0.000 | 11 | |
| | 水温(°C) | 18.2 | 27.5 | 25.2 | 20.0 | 12.2 | 7.8 | 17.1 | 22.7 | 21.1 | 9.8 | 19.4 | 23.6 | 18.2 | 27.5 | 6.8 | 12 | |
| | pH値 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.4 | 7.5 | 7.4 | 7.4 | 7.5 | 7.7 | 7.5 | 7.7 | 7.8 | 7.6 | 7.8 | 7.4 | 12 | |
| 調査地点No.3 延長: 3 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.5.8 | H16.9.7 | H16.11.16 | H17.1.11 | H17.3.8 | H17.6.14 | H17.9.13 | H17.9.13 | H17.11.11 | H18.2.14 | H18.6.13 | H18.9.5 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.010 | 0.009 | 0.005 | 0.004 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.000 | 0.006 | 0.006 | 0.010 | 0.000 | 11 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.006 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | 0.000 | 11 | |
| | 水温(°C) | 22.3 | 23.6 | 15.4 | 5.9 | 8.3 | 22.7 | 22.9 | 13.8 | 6.2 | 18.0 | 25.8 | 16.8 | 25.8 | 5.9 | 11 | | |
| | pH値 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.3 | 7.3 | 7.6 | 7.7 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.7 | 7.5 | 7.7 | 7.3 | 11 | | |
| 調査地点No.4 延長: 3 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.5.18 | H16.9.7 | H16.12.7 | H17.1.5 | H17.3.1 | H17.5.17 | H17.9.6 | H17.12.6 | H18.3.7 | H18.5.16 | H18.9.12 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.006 | 0.008 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.005 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.015 | 0.005 | 0.015 | 0.002 | 11 | | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.004 | 0.004 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.009 | 0.003 | 0.003 | 0.008 | 0.000 | 11 | |
| | 水温(°C) | 18.1 | 23.4 | 10.7 | 7.4 | 7.6 | 16.8 | 24.1 | 8.0 | 9.1 | 14.7 | 24.8 | 15.0 | 24.8 | 7.4 | 11 | | |
| | pH値 | 7.4 | 7.6 | 7.4 | 7.3 | 7.4 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.6 | 7.3 | 11 | | |
| 調査地点No.5 延長: 1 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.6.9 | H16.9.14 | H16.10.13 | H16.12.15 | H17.2.9 | H17.5.15 | H17.9.14 | H17.12.14 | H18.2.15 | H18.6.14 | H18.9.6 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.008 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.008 | 0.001 | 11 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.001 | 0.004 | 0.000 | 11 | | |
| | 水温(°C) | 21.2 | 24.0 | 19.9 | 12.3 | 7.5 | 22.3 | 23.6 | 10.3 | 7.6 | 19.0 | 25.1 | 17.5 | 25.1 | 7.5 | 11 | | |
| | pH値 | 7.5 | 7.7 | 7.4 | 7.3 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.5 | 7.7 | 7.3 | 11 | | |
| 調査地点No.6 延長: 1 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.4.13 | H16.7.13 | H16.10.5 | H16.12.14 | H17.2.8 | H17.5.15 | H17.9.12 | H17.12.12 | H17.10.18 | H18.2.14 | H18.4.11 | H18.7.11 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.006 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.006 | 0.001 | 12 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | なし | なし | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.000 | 10 | |
| | 水温(°C) | 14.2 | 25.6 | 23.7 | 17.6 | 10.7 | 6.9 | 13.7 | 21.7 | 20.6 | 6.6 | 11.5 | 23.2 | 16.3 | 25.6 | 6.6 | 12 | |
| | pH値 | 7.5 | 7.6 | 7.6 | 7.5 | 7.5 | 7.4 | 7.4 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.5 | 7.2 | 7.5 | 7.6 | 7.2 | 12 | |
| 調査地点No.7 延長: 1 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.6.2 | H16.8.11 | H16.12.8 | H17.2.2 | H17.3.5 | H17.6.15 | H17.9.13 | H17.8.10 | H17.11.18 | H18.2.14 | H18.6.14 | H18.9.2 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.005 | 0.002 | 12 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.000 | 12 |
| | 水温(°C) | 21.4 | 26.2 | 24.5 | 13.1 | 7.8 | 5.3 | 21.3 | 26.0 | 10.8 | 6.0 | 18.9 | 27.9 | 17.9 | 28.2 | 6.0 | 12 | |
| | pH値 | 7.4 | 7.3 | 7.3 | 7.4 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.3 | 7.6 | 7.4 | 7.6 | 7.3 | 12 | |
| 調査地点No.8 延長: 1 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.5.9 | H16.8.4 | H16.9.14 | H16.11.17 | H16.12.15 | H17.2.9 | H17.5.15 | H17.8.3 | H17.11.18 | H18.2.14 | H18.6.14 | H18.9.2 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.003 | 0.004 | 0.012 | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.002 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.012 | 0.000 | 12 |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.002 | 0.003 | 0.005 | 0.005 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.005 | 0.000 | 12 |
| | 水温(°C) | 22.6 | 28.4 | 25.8 | 16.6 | 12.0 | 7.5 | 22.8 | 27.7 | 15.6 | 7.0 | 18.5 | 24.2 | 19.1 | 28.4 | 7.0 | 12 | |
| | pH値 | 7.4 | 7.5 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.4 | 7.3 | 7.3 | 7.4 | 7.4 | 7.3 | 7.6 | 7.4 | 7.6 | 7.3 | 12 |
| 調査地点No.9 延長: 1 m (口径13mm) | 試験項目/月日 | H16.5.9 | H16.9.7 | H16.11.16 | H17.1.11 | H17.3.8 | H17.6.14 | H17.9.13 | H17.9.13 | H17.11.11 | H18.2.14 | H18.6.13 | H18.9.5 | 平均値 <td>最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td></td> | 最大値 <td>最小値 <td>測定回数</td> </td> | 最小値 <td>測定回数</td> | 測定回数 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) | 0.010 | 0.009 | 0.005 | 0.004 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.004 | 0.004 | 0.003 | 0.000 | 0.006 | 0.006 | 0.010 | 0.000 | 11 | |
| | 鉛及びその化合物(mg/L) 流水 | 0.006 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.006 | 0.000 | 11 | |
| | 水温(°C) | 22.3 | 23.6 | 15.4 | 5.9 | 8.3 | 22.7 | 22.9 | 13.8 | 6.2 | 18.0 | 25.8 | 16.8 | 25.8 | 5.9 | 11 | | |
| | pH値 | 7.6 | 7.6 | 7.6 | 7.3 | 7.3 | 7.6 | 7.7 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.7 | 7.5 | 7.7 | 7.3 | 11 | | |

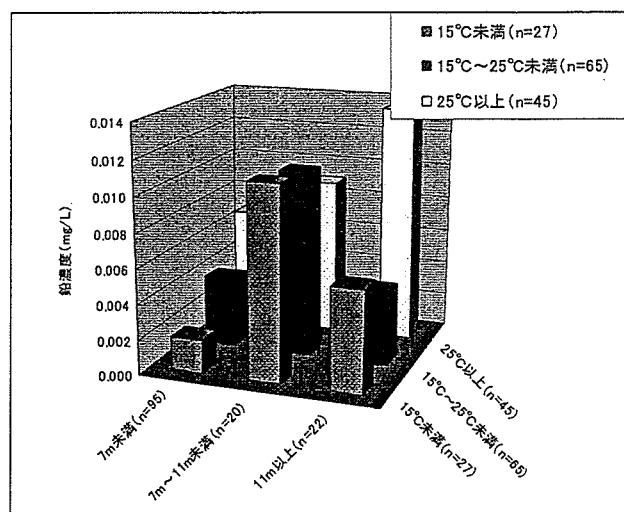


図-4 大阪市の市内給水栓における鉛濃度
(平成16~18年度=15分滞留水の場合、データはグループごとの平均値)

れたが、鉛管延長や pH の影響は明確ではなかった。ちなみに、鉛管延長は 0.3~82.0m (平均 6.2m) であった。

なお、別途行われた鉛管布設状況調査では「鉛管使用無し」が 17%であったにもかかわらず、本アンケート調査では、定期水質検査地点に鉛管使用箇所を含めていない事業者が 233 (70%) と多くあった。また、これとは別に、公定法に従って 15 分滞留水を採取している事業者は 137 (41%) にとどまっていた。これらのことから、鉛濃度の検査においては、国による規制が必ずしも十分に守られていないことが明らかであり、今後その徹底を図る必要があると考えられる。

2. 2 流水と滞留水による鉛濃度の違いに関する検討

本年度を含めて調査開始当初からのすべての調査結果は表-2 に示すとおりであり、流水の場合には平均 0.001~0.007mg/l、最大 0.002~0.022mg/l、15 分滞留水の場合には平均 0.003~0.017mg/l、最大 0.005~0.049mg/l で、いずれの調査地点においても滞留水が流水の 2 倍程度と、両者間で鉛濃度に明確な違いが認められた。

なお、上記の調査では、15 分滞留水の場合に、鉛管延長が長いほど、また、水温が高いほど鉛濃

度が高いことも認められたが、時系列的な鉛濃度の変化について特定の傾向は認められなかった。

2. 3 鉛管延長及び水温が鉛濃度に及ぼす影響に関する検討

本年度分を加えた平成 16 年度以降の 15 分滞留水による調査においては、図-4 に示すように、鉛濃度と鉛管延長及び水温との間に明確な関係は認められなかった。平成 14~15 年度の流水による調査においては、鉛管延長が長いほど、また、水温が高いほど鉛濃度が高くなる傾向が認められており、このような採水方法変更前後における調査結果の違いの原因についてはまだよくわからないが、変更後の調査件数が非常に限られていることが関係しているのではないかと推察される。今後も測定した結果を随時加えてデータ数を増やすことが必要と考えられる。

3. カルキ臭の発生メカニズムとその発生抑制手法に関する研究

3. 1 全国の水道におけるカルキ臭の発生実態並びにその水道原水中のアンモニア態窒素濃度との関係に関する検討

平成 16 年度の水道統計から、原水アンモニア濃度の年間最大値が 0.4mg/l 以上であった水源は 141 ヶ所 (地下水 102 ヶ所、表流水 39 ヶ所) で、

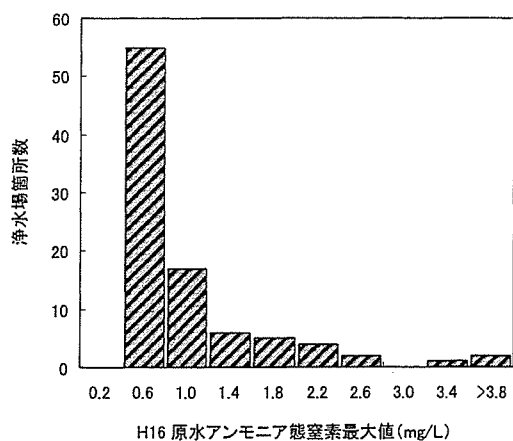


図-5 水道原水中のアンモニア態窒素濃度最大値の分布
(平成16年度データ、年間最大値、アンモニア態窒素濃度が0.4mg/l以上の場合のみ)

その濃度別分布は図-5に示すとおりである。また、これらのうち最大濃度は8.0mg/lで、深井戸を水源とするものであった。

アンケート調査は、上記の水道事業者を含め184事業者を対象として実施し、そのうち146事業者から回答を得た(有効回答率79.3%)。このアンケートでは、平成17年度の水質をもとに、原水アンモニア態窒素濃度、水温、TOC、塩素添加率及びカルキ臭による苦情の有無についてたずねた。

カルキ臭による苦情の有無については、回答があった137事業者のうち95事業(69.3%)で苦情ありとの回答が寄せられた。地域別に見ると、表-3に示すように、水温の高い九州・沖縄地方や大都市圏でカルキ臭による苦情ありの場合が多く、水温の低い東北や北海道ではカルキ臭による苦情が比較的少ないことが明らかとなった。

カルキ臭の発生を季節別に見ると、全国的には7月～9月の夏場が多く、これは水温の上昇によるのではないかと考えられる。高度浄水処理を導入している東京や千葉では、他の地域で見られるような夏季のカルキ臭は抑えられているが、冬季を含めてカルキ臭が発生していた。水温の低下する冬季はアンモニア濃度が上昇するとともに、

生物活性炭の硝化機能が低下することが、その原因ではないかと考えられる。北海道では融雪期の3～5月に臭気が発生する傾向が見られた。これは、雪解けとともにアンモニアを含んだ雪解け水が大量に水道原水に混入するためであると考えられている。新潟県においても3～4月にカルキ臭が発生しており、北海道と同様な原因が推定される。

また、原水のアンモニア態窒素濃度とカルキ臭の発生との関係につき検討した結果、両者の間には明確な関係が認められず、アンモニア態窒素濃度が0.01mg/lと極めて低濃度の場合でも、カルキ臭が発生していた。

3. 2 カルキ臭の原因物質に関する検討

カルキ臭の官能試験のために調製した供試水についてクロラミン類の濃度を測定した結果は、表-4に示すとおりである。これに対して、官能試験の結果は表-5に示すとおりで、モノクロラミン、ジクロラミンは比較的高濃度でにおいを感じる人が多かったが、トリクロラミンは低濃度で被験者全員がにおいを感じていた。この結果から、遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンの中では、トリクロラミンのにおいが最も強いことがわかった。

一方、クロラミン類には有機クロラミンもある。有機クロラミンはジクロラミンとして測定される。水道水からはジクロラミンが検出されることがあるが、遊離塩素が残るまで塩素注入した水道水で一定時間が経過すると、水道水中にはアンモニアに由来するモノクロラミン、ジクロラミンは存在しなくなる。したがって、遊離塩素を含む水道水で検出されるジクロラミンは、有機クロラミンであると考えられる。オゾン処理と生物活性炭処理を行った高度浄水処理水でも、ジクロラミン(実際は有機クロラミンと考えられる)が検出されることがあるが、その際に不快な臭気を感じる人はほとんどいない。

以上のことから、カルキ臭の最大の原因はトリクロラミンであると推定された。

また、参考までに、東京都において市販のミネ