

## A. 研究目的

改訂水質基準の対象となった臭素酸イオン、ハロ酢酸、NDMA等の消毒副生成物のうち知見の集積が求められる物質をとりあげ、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。

特に、逐次改正の対象となる物質を優先的に取りあげて検討を行い、逐次改正に資する情報を提供することを目的として、分担研究者および水道事業体の研究協力者からなる分科会を設けて実験や調査等を行った。

## B 研究方法

### (1) 消毒副生成物の全国的な検出状況

水道水質基準に関する平成16年度の基準項目、水質管理目標設定項目、要検討項目の報告結果(厚生労働省集計-暫定値)のうち、消毒副生成物に関する項目について、国立保健医療科学院を中心に整理を行った。

### (2) オゾン処理における臭素酸イオン生成実態調査と制御技術の確立

臭素酸イオン( $\text{BrO}_3^-$ )は、新水道水質基準において新たに基準項目(0.01 mg/L)として規制が開始されており、オゾン処理を導入、あるいは導入を検討している水道事業体にとってその制御が大きな課題となっている。また、現在の基準値は0.01 mg/LであるがWHOの評価(発ガンリスク $10^{-5}$ に対応する濃度は0.002 mg/L)や我が国での評価(同0.009 mg/L)を考えれば、今後より高度な臭素酸イオンの制御の必要性が生じることも考えられる。

以上の状況をふまえ、阪神水道企業団、大阪府、大阪市、沖縄県にて注入率、溶存オゾン濃度(さらにはその併用)およびpH制御の効果を実施で評価した。また、大阪府では、実証プラントでpH低減、二酸化塩素添加の効果についても評価を行った。また、京都大学では前駆体である臭化物イオンの除去をイオン交換法により試みた。

### (3) 酸化性イオンの実態調査

実際に水道事業体で使用されている次亜塩素酸ナトリウムを収集し、保管状況、次亜塩素酸ナトリウム中の不純物として存在する酸化性イオン(臭素酸イオン( $\text{BrO}_3^-$ )、亜塩素酸イオン( $\text{ClO}_2^-$ )、塩素酸イオン( $\text{ClO}_3^-$ )等)の濃度、および有効塩素濃度を調査し、その管理実態を明らかにした。また、次亜塩素酸ナトリウムの管理方法の改善を行い、その効果の検証を行った。国立保健医療科学院、北千葉広域水道事業団、茨城県、東京都で調査を行った。さらに、国立保健医療科学院では過塩素酸イオン

( $\text{ClO}_4^-$ )の実態調査も行った。

### (4) 揮発性消毒副生成物の曝露量評価

水道水中の揮発性有機化合物の曝露経路として、水道水の飲用による経口曝露の他にも、特に入浴時における経気道的及び経皮的な曝露が大きな寄与をすると考えられている。欧米ではシャワー入浴時に水道水から揮散するトリハロメタン類(THMs)の経気道曝露に関心が持たれているが、浴槽入浴を主とする日本の生活様式に則したTHMsの曝露量については情報が限られている。そこで、本研究では室内外空気及び水道水中のTHMs濃度を実測し、得られた測定値に基づいて曝露量評価を行った。調査は、国立医薬品食品研究所と京都大学が担当した。

### (5) ニトロソジメチルアミン(NDMA)の生成実態調査

NDMA(*N*-ニトロソジメチルアミン)は、USEPAにおいては $10^{-5}$ の発がんリスクレベルが7.0 ng/Lに設定されているなど、その高い毒性が懸念されている消毒副生成物の一つである。現在我が国では、水質基準値は設定されていないが、要検討項目として取り上げられている。したがって、今後の実態調査においては信頼性が高く高感度の分析法が必要であるといえる。このため、本研究では、分析法の整備を行った上で、実態調査を行った。名古屋市と大阪市を中心に検討を行った。

### (6) その他の消毒副生成物の生成特性と制御について

ハロ酢酸その他副生成物について、主として奈良県、北千葉広域水道企業団、名古屋市、東京都において生成実態および低減化技術に関する調査を行った。また、ハロ酢酸生成に関わる溶存有機物(DOM)中の化学構造のスクリーニングを京都大学で行った。さらに、北海道大学でエストロゲン様活性低減のための塩素処理条件と消毒副生成物の生成制御のための管理指標の検討をおこなった。

### (7) ハロゲン化物の管理手法に関する検討

有機臭素系消毒副生成物や臭素酸イオンの前駆体である臭化物イオンの制御が検討されているが、水系における発生構造についても知見は少ない。本研究では、琵琶湖・淀川水系を調査対象とし、臭化物イオン濃度と臭化物イオン負荷量の調査を行った。あわせて、ヨウ素系消毒副生成物の前駆体であるヨウ化物イオンについても予備的検討を行った。また、水道水全体の有害性に関する有機臭素化合物の寄与を実際の水道原水を用いた実験により評価した。

表1 平成16年度において基準項目および水質管理目標設定項目等目標値を超過した地点

(消毒副生成物関連物質のみ、のべ件数一覧)

出典:水道統計水質基準項目調査及び水質管理目標設定項目等基準化検討調査

調査対象期間:平成16年度分結果

基準項目	調査対象地点総数				原水		浄水	
	原水	基準超過率	浄水	基準超過率	100%値超過	100%値超過	70-100%値	10-70%値
クロロ酢酸								
クロロホルム						2		
ジクロロ酢酸								
ジブロモクロロメタン								
臭素酸						20		
総トリハロメタン						1		
トリクロロ酢酸								
ブロモジクロロメタン						4		
ブロモホルム								
ホルムアルデヒド								
水質管理目標設定項目								
ジクロロアセトニトリル	238	0%	1167	0%		2	2	25
抱水クロラール	235	0%	1169	0%		3	2	205
二酸化塩素	38	0%	147	0%				2
亜塩素酸	75	0%	244	0%				1
塩素酸	71	0%	248	2%		6	4	122
残留塩素	41	0%	1175	9%		101	260	758
要検討項目								
塩化ビニル	23	0%	23	0%				
ブロモクロロ酢酸	26	0%	33	0%			1	10
ブロモジクロロ酢酸	23	0%	29	0%				
ジブロモクロロ酢酸	23	0%	30	0%				
ブロモ酢酸	30	0%	44	0%				
ジブロモ酢酸	28	0%	35	0%			2	6
トリブロモ酢酸	23	0%	30	0%				
トリクロロアセトニトリル	37	0%	50	0%				
ブロモクロロアセトニトリル	28	0%	35	0%				1
ジブロモアセトニトリル	43	0%	56	0%				
アセトアルデヒド	25	0%	33	0%				6
MX	16	0%	17	0%				
クロロピカリン	26	0%	18	0%				1
トリハロメタン生成能	201	0%	16	0%				

網掛け部分は調査対象外

### C. 結果と考察

#### (1) 消毒副生成物の全国的な検出状況

水道水質基準に関する平成16年度の基準項目、水質管理目標設定項目、要検討項目の報告結果(厚生労働省集計-暫定値)のうち、消毒副生成物に関する項目について基準値及び目標値に対する超過件数等を表1に示す。基準項目中(水道統計対象地点約6000箇所)では、

#### (2) オゾン処理における臭素酸イオン生成実態調査と制御技術の確立

##### (2.1) 実施設・実証プラントにおける調査

##### (2.1.1) 大阪府による検討

大阪府水道部では、平成16年度からオゾン管理基準を強化して臭素酸イオンの生成抑制及び有機物等の処理性について検討を実施した。

表2に示すように、村野浄水場では、平成16年度はオゾン注入率制御を行った。また、平成17年度においては、オゾン注入率・溶存オゾン併用制御を実施した。さらに、平成18年度は、溶存オゾン管理地点をオゾン接触槽出口に変更し、更なるオゾン注入量の抑制と、臭

オゾン注入の抑制による臭素酸イオンの生成抑制技術については、各浄水場の施設特性や稼働条件を考慮すれば、現段階でもほぼ完成の

臭素酸イオンが20件、その他クロロホルム、総トリハロメタン、ブロモジクロロメタンで1~4件の超過が見られている。また、水質管理目標設定項目(調査対象全2031事業体)のうち、残留塩素が目標値1mg/Lを超過した件数が101、その他塩素酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリルで2~6件の超過が見られた。

素酸イオンの生成抑制を図ることとした。庭窪浄水場、三嶋浄水場では溶存オゾン制御を実施した。

平成16~18年度の各浄水場における臭素酸イオン濃度の動向を表3に示す。オゾン注入制御により、特に村野浄水場においては、年を追う毎に着実に臭素酸イオン濃度の低減化が図ることができた。また、庭窪浄水場及び三嶋浄水場においても、浄水中の臭素酸イオン濃度を、平均値では基準の10~20%程度に、また最大値でも基準の30~40%程度に抑制することができた。なお、全体としてはオゾン管理強化前後でもGAC処理水質に大きな変化はなく、また有機物の処理性も維持されていた。

域に近づいているということが出来る。したがって、将来における臭素酸イオンの水質基準強化を見越してさらなる低減対策を講じるとす

表2 各浄水場におけるオゾン注入制御方針

	平成16年度	平成17年度	平成18年度
村野浄水場	オゾン注入率制御 1.0 mg/L (定率注入) (7~9月および12月 以降は0.8 mg/L)	オゾン注入率制御・溶存オゾン制御の併用 (最大オゾン注入率0.8 mg/Lで、 溶存オゾン濃度0.1 mg/L)	
		溶存オゾン管理地点：GAC入口	溶存オゾン管理地点：オゾン出口
庭窪浄水場	溶存オゾン制御：痕跡~0.05 mg/L (溶存オゾン管理地点：GAC入口)		
三島浄水場	溶存オゾン制御：0.05~0.1 mg/L (溶存オゾン管理地点：GAC入口)		

※水質悪化時は別途対応

表3 各浄水場における臭素酸イオン濃度の動向

	平成16年度 (n=12)		平成17年度 (n=12)		平成18年度 (n=9) 注)	
	GAC処理水	浄水	GAC処理水	浄水	GAC処理水	浄水
村野浄水場	3.3 (5.4)	3.6 (5.9)	1.7 (3.1)	1.7 (2.6)	1.3 (2.0)	1.2 (1.7)
庭窪浄水場	0.9 (3.0)	1.2 (3.0)	1.4 (3.3)	1.8 (4.5)	1.3 (3.1)	1.4 (3.1)
三島浄水場	1.2 (2.9)	1.6 (3.2)	1.6 (4.3)	1.7 (3.8)	1.5 (3.7)	1.7 (3.7)

(濃度は年間平均値、( )内は年間最高値を示す。単位：μg/L)  
注)平成18年度については、4~12月の9ヶ月間のデータをまとめたものである。

れば、もはやオゾン注入制御のみによる対策では十分な効果が得られない可能性がある。この観点から、今後においては ①オゾン制御における促進酸化法 (AOP) 等の併用 ②原水中の臭化物イオン低減対策 等による臭素酸イオン生成抑制対策が大きな課題となり、重点的に検討を進める必要があると考えられる。また、高度浄水処理実証プラント、村野浄水場実施設のいずれにおいても、酸注入実験において臭素酸イオン生成抑制効果が確認された。特に、高オゾン注入率 (1.5~2ppm) の領域において顕著な抑制効果が期待できることを明らかにした。さらに、実証プラントでは二酸化塩素併用により臭素酸イオンを70%程度削減できることを示した。

### 3.2.1.2 阪神水道企業団による検討

阪運転条件とpH低減の臭素酸イオン生成量及ばす効果について検討し、残留オゾン濃度0.25 mg/Lとした場合、接触時間を半分にした場合、60%程度の臭素酸イオン低減、pHを6.7に設定した場合50~65%の低減が期待できること、加えて、酸添加によりオゾンの自己分解が抑制でき、コスト的にも優れていることを示した。さらにオゾン送入パターンを変更することで、CT値を維持しつつ効果的に臭素酸イオン

を抑制することが可能であることを示した。また、低オゾン注入率でも、THMやアルデヒドは良好に制御されていることを確認した。

### (2.1.2) 大阪市による検討

溶存オゾン濃度計を用いたオゾン注入率制御による臭素酸イオンの抑制効果について検討した。

平成14年8月中旬での溶存オゾン濃度計導入以後、GAC水中の臭素酸イオン濃度は特に水温の高い夏季において導入以前に比べて低くなっているなど、その効果が明確に確認された(図1)。塩素消毒副生成物(トリハロメタン、アセトニトリル、ハロ酢酸の生成能)については、後オゾン注入率の変更に問わず、高度浄水処理工程において良好に処理されていることがわかった。

### (2.1.3) 沖縄県による検討

沖縄県の調査では、臭化物イオンが比較的高い(100~150 μg/L)場合、臭素酸イオン10 μg/L以下、あるいはさらに低い濃度で制御するためには、溶存オゾン濃度を0.1 mg/L未満にするとともに、オゾン注入率も0.6 mg/L程度以下に抑える必要があることを示した。これらの結果は、臭化物イオン濃度が高い場合には、注入率制御だけでなくその他の対応(オゾン処理の停止を含む)が必要である可能性を示してい

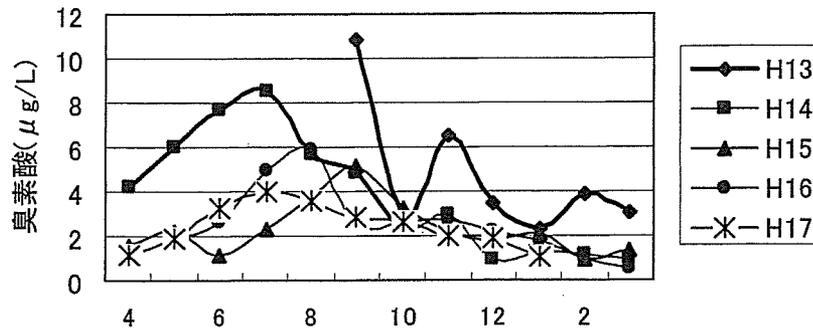


図1 庭窪浄水場GAC水中の臭素酸イオン濃度

る。また、オゾン処理の前段の中間塩素処理により生成した THM は生物活性炭で低減するため、浄水における THM は増加しないことを確認した。

### (2.2) イオン交換法による臭化物イオンの除去に関する基礎的検討 (京都大学)

回分試験において硫酸イオンに対して比較的有意な  $\text{Br}^-$  選択性を示した ( $\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108}$ ) 型のハイドロタルサイト様化合物 (HTC) を用いて連続試験を行った。また、同様の試験を市販イオン交換樹脂 DIAIOSA10A との比較を行った。その結果、HTC が通水初期において  $10 \mu\text{g/L}$  以下 (除去率 95% 以上) までの  $\text{Br}^-$  濃度の低減を示したのに対し、DIAION は  $70 \mu\text{g/L}$  程度までの低減に留まった。その一方で、HTC の  $\text{Br}^-$  濃度のプロファイルにおいて、アルカリ度の影響による顕著なクロマト効果が認められた。そこで、供試水に脱炭酸処理を施した後に、同様の連続処理を ( $\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108}$ )-HTC を用いて行ったところ、60% の  $\text{Br}^-$  除去を基準とした処理水量は大きく向上し、クロマト効果もほぼ認められなかった。このことから、HTC によるアルカリ度の低い処理水またはアルカリ度除去後の処理水

### (3) 酸化性イオンの実態調査

#### (3.1) 国立保健医療科学院による実態調査

に対する効率的な  $\text{Br}^-$  除去の可性が示された。

また市販イオン交換体との比較では、臭化物イオンの除去率が、DIAION SA10, MIEX (市販イオン交換樹脂), HTC の順に 79%, 72%, 43% という条件で、臭素酸イオンが 63-65% 抑制されることがわかった。すなわち臭化物イオンの除去率とともに、イオン性の共存物質の除去の程度も臭素酸イオンの生成量に大きく影響しているものと考えられた。

オゾン CT 値あたりの評価では、HTC による処理が、臭素酸イオンの抑制に最も有効であった。この結果は、消毒やトリハロメタン前駆体の酸化などを目的とした不飽和化合物の分解のように分子オゾンによる酸化をオゾン処理の主目的とする場合には、HTC によるイオン交換が優れた臭素酸イオン抑制法であることを示している。一方、ヒドロキシルラジカル CT あたりの評価では、HTC は Control と大きく変化がなく、逆に SA10 や MIEX の方が、臭素酸イオンの抑制には効果的であった。したがって、オゾン処理の目的が不飽和結合を持たない微量汚染物質の分解である場合には、SA10 や MIEX の方が適しているといえる。

#### (3.1.1) 臭素酸イオン

表2 各浄水場におけるオゾン注入制御方針

	平成16年度	平成17年度	平成18年度
村野浄水場	オゾン注入率制御 1.0 mg/L (定率注入) (7~9月および12月 以降は0.8 mg/L)	オゾン注入率制御・溶存オゾン制御の併用 (最大オゾン注入率0.8 mg/Lで、 溶存オゾン濃度0.1 mg/L)	
		溶存オゾン管理地点：GAC入口	溶存オゾン管理地点：オゾン出口
庭窪浄水場	溶存オゾン制御：痕跡~0.05 mg/L (溶存オゾン管理地点：GAC入口)		
三島浄水場	溶存オゾン制御：0.05~0.1 mg/L (溶存オゾン管理地点：GAC入口)		

※水質悪化時は別途対応

表3 各浄水場における臭素酸イオン濃度の動向

	平成16年度 (n=12)		平成17年度 (n=12)		平成18年度 (n=9) 注)	
	GAC処理水	浄水	GAC処理水	浄水	GAC処理水	浄水
村野浄水場	3.3 (5.4)	3.6 (5.9)	1.7 (3.1)	1.7 (2.6)	1.3 (2.0)	1.2 (1.7)
庭窪浄水場	0.9 (3.0)	1.2 (3.0)	1.4 (3.3)	1.8 (4.5)	1.3 (3.1)	1.4 (3.1)
三島浄水場	1.2 (2.9)	1.6 (3.2)	1.6 (4.3)	1.7 (3.8)	1.5 (3.7)	1.7 (3.7)

(濃度は年間平均値、( )内は年間最高値を示す。単位：μg/L)  
注)平成18年度については、4~12月の9ヶ月間のデータをまとめたものである。

国立保健医療科学院では、平成16年度に次亜塩素酸ナトリウム(28事業体から30検体入手)中の臭素酸イオン濃度について調査を行った。その結果、次亜塩素酸ナトリウム原液中の臭素酸イオン濃度は、最大値が419 mg/L、最小値が5.1 mg/L、平均値が63.8 mg/Lであり、有効塩素濃度(表示)としての注入率を10 mg/Lとした場合の臭素酸イオンは、最大値で32.2 μg/L、最小値で0.4 μg/L、平均値で4.5 μg/Lに相当した。また、実測有効塩素濃度の注入率を10 mg/Lとした場合は、最大値で105 μg/L、最小値で0.4 μg/L、平均値で8.9 μg/Lに相当し、最大値の試料では、有効塩素濃度注入率1 ppmの注入で基準値を超える濃度に達することが示された。特異的に高い2試料を除いた場合でも、最大値で8.7 μg/L、最小値で0.4 μg/L、平均値で2.7 μg/Lの臭素酸イオン濃度に相当した。特に、保存期間が長く、有効塩素濃度が著しく減少している試料において、極めて高濃度の臭素酸イオンが検出された。平成17年度も調査を継続し、濃度レベルとしては16年度よりも低いものの、有効塩素濃度と表示塩素濃度の比率が高い試料では、臭素酸イオン濃度が低い傾向が再確認された。

以上のことから、次亜塩素酸のナトリウムの

生成過程では臭素酸イオンが生成され含有されるため、製造過程においては、原料の転換等を行い、次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオン濃度の低減化に取り組むと共に、水道事業体においては、次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオン濃度に留意し、保存期間を短くし、有効塩素の低減を防止すること、また、次亜塩素酸ナトリウムの注入率を抑制して臭素酸イオンを低減化することが必要であることを示した。

### (3.1.2) 亜塩素酸・塩素酸イオン

平成17年度に行った37検体に関する調査では、亜塩素酸イオン濃度は概ね250 mg/L以下で、最大値は920 mg/L、塩素酸イオン濃度は概ね18,000 mg/L以下で、最大値は260,000 mg/Lであった。亜塩素酸イオン濃度は全般的に濃度が低い、一部の有効塩素濃度が高い試料で比較的高濃度であった。また、塩素注入率1 mg/Lあたりの亜塩素酸イオンおよび塩素酸イオン付加量を計算すると、亜塩素酸イオン付加量は概ね0.003 mg/L以下で、最大は0.029 mg/L、塩素酸イオン付加量は概ね0.20 mg/L以下で、最大は11 mg/Lであった。さらに、一部の試料について40℃に設定した暗所で11日間保存した場合、有効塩素濃度は一様に減少し、亜塩素酸イオン濃度については減少傾向に

あったものの増加した試料もみられ、塩素酸イオン濃度についてはほとんどの試料で増加した。これは、有効塩素（次亜塩素酸）が、亜塩素酸イオンそして塩素酸イオンへ移行するためであると考えられる。

以上より、塩素酸イオンは、次亜塩素酸ナトリウムから不可避免的に生成する物質であり、その制御においては、有効塩素濃度が低下する前に使用することが最も重要であると考えられる。すなわち、製造時の生成を抑制すると共に、生成から使用までの期間を短縮することが重要と考えられる。

### (3.1.3) 過塩素酸イオン

平成18年3～6月、利根川流域を対象に、IC/MS/MSを用いて過塩素酸イオン濃度の実態調査を行った。利根川上流とその支川のA川において、高濃度の過塩素酸イオンが検出され、最高濃度は、それぞれ340および2,300  $\mu\text{g/L}$ であり、これら2つの地域の近くにその発生源があると推測された。これら発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、利根川周辺およびA川周辺の場合で、それぞれ44～1,500および1,100～15,000  $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。利根川上流域における流入により、同中・下流域では、過塩素酸イオン濃度は概して10～20  $\mu\text{g/L}$ の範囲にあった。このほか、平成18年2～6月に、利根川流域の河川水を含めた原水の異なる水道水を対象に、過塩素酸イオン濃度を測定した。原水が利根川流域の河川水以外の場合、その濃度は0.16～0.87  $\mu\text{g/L}$ と低い値であった。原水が利根川流域の河川水で、取水地点が過塩素酸イオンの検出が確認された地点より上流の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、7試料については0.06～0.55  $\mu\text{g/L}$ と低い値であったが、複数の原水を混合していると考えられる6試料については12～29  $\mu\text{g/L}$ と高い値を示した。一方、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、過塩素酸イオン濃度は0.19～37  $\mu\text{g/L}$ の範囲にあり、半分の試料について10  $\mu\text{g/L}$ を超えていたことから、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

さらに、平成18年9～10月に利根川流域の42浄水場における塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの実態調査を行った。上流域・中流域で一部10  $\mu\text{g/L}$ 以上の高濃度で検出された（表4）。また、次亜塩素酸ナトリウム中の過塩素酸濃度は数100から数万  $\mu\text{g/L}$ の範囲であった（表5）。

### (3.2) 千葉広域水道企業団による実態調査

#### (3.2.1) 臭素酸イオン

購入次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオン濃度の把握を行った結果、次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオンは数～10  $\text{mg/kg}$ 程度であり、浄水処理で上乘せされる臭素酸イオンは次亜塩素酸ナトリウム10  $\text{mg/L}$ の注入時に最大0.0007、40  $\text{mg/L}$ の注入時に最大0.0027  $\text{mg/L}$ であることを示した。また、スーパー次亜（NaCl濃度1%以下）では臭素酸イオンについて充分施設基準省令を満足することがわかった。

#### (3.2.2) 塩素酸イオン

購入次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸イオン濃度は255～2,620  $\text{mg/L}$ であった。また、次亜塩素酸ナトリウムを長期保管したところ、有効塩素濃度が低下するに従い塩素酸イオン濃度が増加し、これは温度が高いほど顕著であった。また、有効塩素濃度と塩素酸濃度の関係には負の相関関係が認められ、有効塩素濃度1%あたり4434  $\text{mg}$ の塩素酸が生成することがわかった。このときの反応において、次亜塩素酸と塩素酸のモル比は2.97と、不均化反応の量論的關係から導かれる理論値の3とほぼ一致した。一方、今回の調査では、薬品移送管内での塩素酸イオン濃度は微増で、温度や移送時間の影響はほとんど見られなかった。調査月によって貯留槽出口の有効塩素濃度および塩素酸濃度が受入時と大きく異なることから、貯留槽内での貯蔵時間による影響を強く受けていると考えられた。また、次亜塩中の塩素酸が浄水に付加された場合、その影響は浄水中の塩素酸濃度の63～83%を占めており、また4～29%は由来が不明であった。以上の結果から、浄水中の塩素酸濃度を抑えるためには次亜塩の適正な管理が不可欠であり、貯蔵時間の短縮化が課題であると考えられた。

#### (3.3) 茨城県による実態調査

平成16年度に次亜塩素酸ナトリウムを消毒剤として使用している浄水場の浄水から比較的高濃度の塩素酸イオンが検出された。この対策として、純度の高い次亜塩素酸ナトリウムの

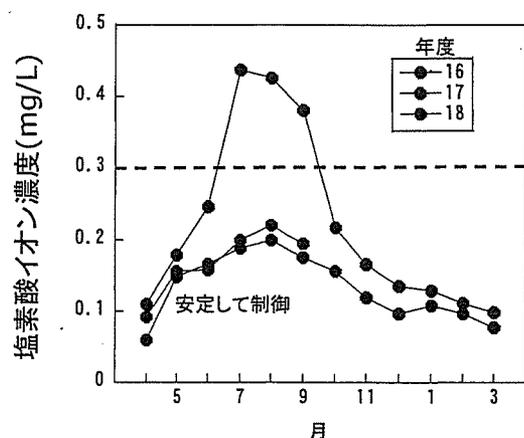


図2 塩素酸イオン濃度の改善効果

使用、保存期間の短縮、貯蔵条件の変更等を実施した。これらの対策の効果を図4に示す。平成16年度は約0.45 mg/Lまで増加した塩素酸濃度を平成17,18年度は約0.20 mg/Lと半減することができた。

#### (3.4) 東京都による実態調査

平成18年度に6ヶ月間にわたり、次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸・臭素酸イオン等の挙動を調査した。その結果、平均的な塩素注入率であっても、高温期に数10日以上保管した場合には、塩素酸イオンの増大と有効塩素濃度の減少により浄水中の塩素酸イオン濃度が目標値(0.6 mg/L)を超過しうることを示し、次亜塩素酸ナトリウムの管理の重要性を明らかにした。

#### (4) NDMA の分析方法に関する検討と実態調査

##### (4.1) 名古屋市による検討

###### (4.1.1) 分析方法

以下の分析方法を確立した：(1) 固相カラムとしてジーエルサイエンス社製 GL-Pak 活性炭 Jr. を用い、アセトン 20 mL、精製水 5 mL で洗浄。(2) NDMA-d6 を 10 ng/L となるよう添加した試料水 500 mL に、炭酸カリウム 10g を加え、混合溶解後、500 mL を固相カラムに 10 mL/分で通水。(3) カラムを精製水 5 mL で洗浄後、窒素ガスを 15 分間通気して活性炭カラムを乾燥。(4) 活性炭カラムにアセトン 5 mL をバックフラッシュ法で流し、試験管に受け、この溶出液を窒素ガス気流により 0.5 mL に濃縮。(5) この 10  $\mu$ L を PTV Large Volume 法で注入、GC/MS (PCI) ( $\text{CH}_4$ ) にて測定。

標準溶液 1 ng/mL (1000 倍濃縮時の 1 ng/L に相当) による NDMA ピークの S/N は 30 と良好な感度を示した。精製水に NDMA を 10 ng/L 添加したときの、ピーク面積値による絶対回収率は約 60%、サロゲートとして添加した NDMA-d6 とのピーク面積比による回収率は 102% であった。3.4.1.2 実態調査

平成17年度に4事業体の協力を得て、実態調査を行った。A事業体の試料からは、配水過程で NDMA が徐々に増加する可能性が示唆された(1 ng/L 以下が 1.2-1.6 ng/L 程度に増大)。B事業体では、オゾン処理水の NDMA 濃度は 5 ng/L と比較的高い値であったが、活性炭処理水、浄水場出口水は 1 ng/L 未満であり、活性炭処理は NDMA の除去に一定の効果があるものと考えられた。C事業体、D事業体では、浄水場出口水中で 1 ng/L 程度 NDMA が検出された。以上まとめると、NDMA が浄水中に存在するがその濃度レベルは 1 ng/L 程度であるというこ

とできるが、サンプル数が少なく今後も調査を継続する必要がある。また、今回の調査では、前塩素処理等での結合塩素(モノクロラミン)とジメチルアミンの反応による NDMA の生成に注目したが、顕著な生成はみられなかった。さらに、NDMA 濃度は3日経過後も全く減少せず、遊離塩素存在下でも NDMA は安定であることが判明した。

##### (4.2) 大阪市による検討

###### (4.2.1) 試料方法

以下の分析方法を確立した：(1) 試料水は、全自動固相抽出装置(GLサイエンス社製アクアトレース ASP599)を用いた固相抽出による前処理を行って濃縮。(2) 水酸化ナトリウムで pH 9 に調製した試料水 1000 mL を、アセトン 20 mL、精製水 10 mL でコンディショニングした活性炭固相カラム(Waters社製 AC2)に 10 mL/min で通水した後、精製水 10 mL で固相を洗浄し、遠心分離および窒素ガス通気により乾燥後、ジクロロメタン 7 mL で溶出。(3) 溶出液は窒素ガス吹き付けにより 0.5 mL まで(2000倍)濃縮して、これを測定試料とした。

(5) GC/MS (PCI) ( $\text{NH}_3$ ) にて分析。なお、本法の NDMA の定量下限値は 1 ng/L であった。

###### (4.2.2) 実態調査

大阪市内浄水場の原水については、4月と5月の調査では検出されなかったが、6月以降検出された。しかし、その濃度は低く、最高でも 2.0 ng/L であった。また、いずれの浄水からも NDMA は検出されなかった(1 ng/L 未満であった)。

##### (5) 揮発性消毒副生成物の曝露量評価に関する研究

###### (5.1) 国立医薬品食品衛生研究所による調査

###### (5.1.1) 調査の概要

平成17年10月~11月に12家庭(東京都6, 神奈川県4, 埼玉県1, 千葉県1)で室内外空気及び水試料のサンプリングを行った。空気のサンプリングには流速に応じて SP208-10Dual (10 mL/min 以下) または SP208-100Dual (10 mL/min~100 mL/min) を使用した。居間及び寝室の空気を 5 mL/min の流速で12時間(それぞれ 8:00~20:00, 20:00~8:00)吸引し、3.6 L の空気中の THMs を SafeLock 仕様 T0-17/1 吸着管(Carbograph 1TD/Carboxen 1000, Markes)で捕集した。屋外大気中の THMs は SafeLock 仕様 T0-17/1 吸着管に 2.5 mL/min の流速で24時間空気を吸引して捕集した。台所は在室時のみ 15 mL/min 及び 30 mL/min の流速で空気を吸引し、THMs を SafeLock 仕様 T0-17/1 吸着管で捕集した。浴室も在室時のみ 15 mL/min 及び

50 mL/min の流速で空気を吸引し、Tenax TA 吸着管 (Supelco) で THMs を捕集した。

加熱脱着-GC/MS 法による THMs の定量には Shimadzu TDTS-2010 及び Shimadzu GCMS-QP2010 を用いた。TO-17/1 吸着管あるいは Tenax TA 吸着管に Helium (60 mL/min) を通しながら 280 °C で 10 分間加熱して THMs を脱着させ、予め -15 °C に冷却したコールドトラップで再捕集した。次いでトラップ管を 280 °C に加熱して脱着した THMs をスプリット比 25 で GC に導入した。GC Column は Rtx-1 (60 m × 0.32 mm i.d., 1 μm) を使用し、40 °C - 5 °C/min - 140 °C - 20 °C/min - 250 °C の昇温分析を行った。

調査を行った 12 家庭の水道水中の各 THM (CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, CHBr<sub>3</sub>) 濃度の中央値は 5.6 μg/L, 4.3 μg/L, 2.2 μg/L, 0.3 μg/L であった。居間、寝室及び台所の空気中 THMs 濃度分布を図 3-5 に示した。中央値で比較すると台所空気中の THMs 濃度は居間あるいは寝室の濃度の 1.5~3.0 倍であり、台所での水道水使用による空気中 THMs 濃度の増加を示唆する結果が得られた。浴室空気についても THMs 濃度 (中央値) は CHCl<sub>3</sub> (17.8 μg/m<sup>3</sup>) > CHBrCl<sub>2</sub> (12.8 μg/m<sup>3</sup>) > CHBr<sub>2</sub>Cl (9.3 μg/m<sup>3</sup>) > CHBr<sub>3</sub> (1.6 μg/m<sup>3</sup>) の順であり、浴室では居間あるいは寝室と比較して 30~70 倍高濃度の THMs に暴露されていることが明らかになった。

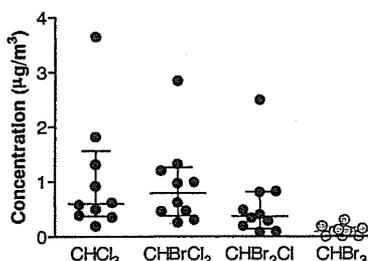


図3 台所空気中THMs濃度

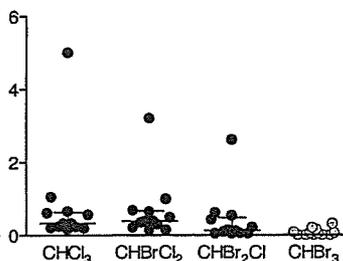


図4 寝室空気中THMs濃度

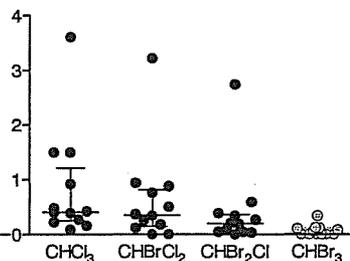


図5 居間空気中THMs濃度

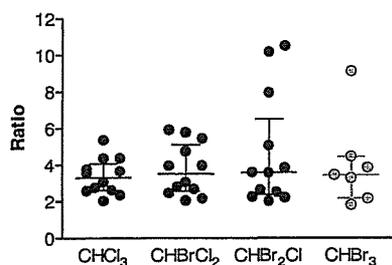


図6 浴室空気 (μg/m<sup>3</sup>) と水道水 (μg/L) の THM 濃度比

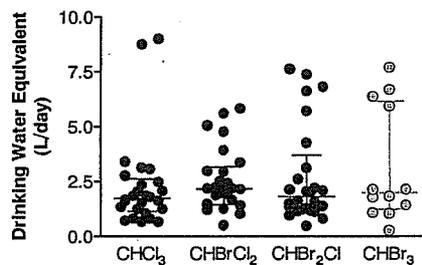


図7 THMs の経気道及び経皮暴露量 (成人)

### (5.1.2) THMs の暴露量評価

成人及び子供 (15 歳未満) の 1 日あたりの呼吸量をそれぞれ 15, 6 m<sup>3</sup> として経気道暴露量を算出した。また、居間及び寝室で 1 日あたり 8 時間を過ごすものと仮定し、台所及び浴室の在室時間はポンプ稼働時間から求めた。残りの時間については THMs 汚染のない空間で過ごしたものとして暴露量を算出した。経皮暴露に関しては入浴時の THMs 暴露のみを考慮した。DuBois 式で算出した体表面積の 80% が浴槽水あるいはシャワー水に浸っているものとし、各 THM の皮膚透過係数は Xu *et al.* (2002) の報告した値 (CHCl<sub>3</sub>, 0.16 cm/h; CHBrCl<sub>2</sub>, 0.18 cm/h; CHBr<sub>2</sub>Cl, 0.20 cm/h; CHBr<sub>3</sub>, 0.21 cm/h) を採用した。

図 6 は浴室空気中の THM 濃度 (μg/m<sup>3</sup>) と水道水中 THM 濃度 (μg/L) の比を示したものである。CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl 及び CHBr<sub>3</sub> の中央値はほとんど同一 (それぞれ 3.3, 3.5, 3.6, 3.5) であり、THMs については沸点の差異にかかわらず水道水から空気中に揮散する割合はほぼ一定値となることを示唆する結果が得られた。暴露シナリオに基づいて THMs の経気道及び経皮暴露量を算出した (図 7)。その結果、成人では 1.7 - 2.2 L の水道水を飲用した場合に相当する量の THMs を経気道及び経皮的に摂取していることが明らかになった。

### (5.2) 京都大学による調査

#### (5.2.1) 調査の概要

関西地域ののべ30軒（25家庭）の一般住居（京都府20，大阪府8，滋賀県2）を調査対象として室内外空気および水試料のサンプリングを行った。調査は2005年11月から2006年12月の間に行った。家屋構造については，木造住宅15軒，鉄骨鉄筋住宅15軒であった。生活タイプは，1人暮らし10軒，2人暮らしの家庭5軒，3人暮らしの家庭9軒，4人暮らしの家庭5軒，6人暮らしの家庭1軒であった。気中THMの分析方法は3.5.1.2と同様で，水中THMはGC/ECDにより分析を行った。曝露量評価にあたっては，文献調査（NHK放送文化研究所，2002；環境省環境保健部環境リスク評価室，2003）より平均的な日本人の生活モデル（睡眠時間など）を仮定した。なお，入浴時間・台所使用時間についてはサンプリング中の実際の値を記録し用いた。ここでは経口（飲用

空気中の濃度では，浴室内のトリハロメタン類の濃度が圧倒的に高く中央値ではクロロホルム( $\text{CHCl}_3$ )  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，ブロモジクロロメタン( $\text{CHBrCl}_2$ )  $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，ジブロモクロロメタン( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )  $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，ブロモホルム( $\text{CHBr}_3$ )  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し，他の室内ではやや台所の空气中濃度が高いが大差なく，台所でも中央値は $\text{CHCl}_3$   $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $\text{CHBrCl}_2$   $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $\text{CHBr}_2\text{Cl}$   $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ， $\text{CHBr}_3$   $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった（表6）。総トリハロメタンの浴室での中央値は  $57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，台所では  $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，居間では  $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となった（図8）。総THMと比較すると，浴室内のトリハロメタン類濃度は他の室内での濃度と比較して中央値で40倍程度高い。標準化気中濃度（気中濃度/水中濃度）を入浴時間に対してプロットした場合，気中濃度は，どの物

表6 空气中THM濃度. 単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . 表中の数字は中央値.

	浴室	居間	台所	屋外
TCM	22.20	0.49	0.76	0.22
BDCM	19.12	0.26	0.44	0.01
DBCM	11.61	0.18	0.27	0.01
TBM	1.73	0.05	0.13	0.03
TTHM	56.54	0.94	1.62	0.29

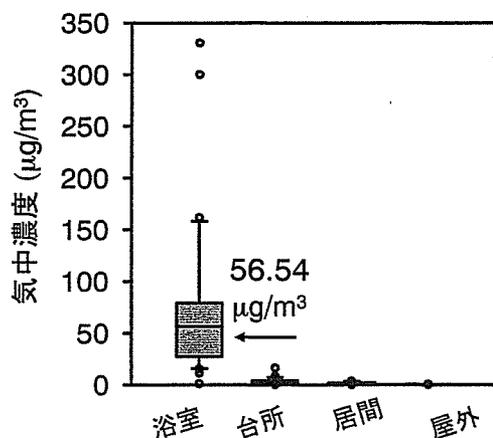


図8 気中総トリハロメタン(TTHM)濃度

のみ)，吸入，経皮の経路での曝露を考え，それぞれの摂取量の合計量を全曝露量とした。飲用及び吸入摂取量の算定には一日の水摂取量  $2 \text{ L}/\text{day}$ ，呼吸量  $15 \text{ m}^3/\text{day}$ ，いずれも吸収率は100%とした。経皮摂取量の算定にはUSEPAのモデル式を用いた(USEPA, 1997)。

#### (5.2.2) 調査結果

質に対しても，15分～20分で高く，これ以降減少する傾向にあった。これは，被験者がまずシャワーを浴び，その後退室あるいは浴槽に浸かるという入浴パターンに対応するものと考えられた。すなわち，シャワーの使用は気中濃度を顕著に高める要因であるといえる。一方，屋外でのトリハロメタン濃度は低く， $\text{CHCl}_3$  および総THMの中央値はそれぞれ  $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  お

よび0.29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。またこの結果から室内に気相中トリハロメタン類の汚染源が存在することが示唆された。さらに、各室内環境の換気条件別に分別集計し、Mann-Whitney rank sum 検定(43)を行った結果、浴室空気中のトリハロメタン類濃度は換気なしの方が有意に高いことがわかった( $p < 0.01$ )。その他の室内環境においてはいずれの場合でも有意ではなかった。このことから、体積が小さくかつ密閉な空間である浴室では、換気条件は空気中トリハロメタン類濃度に対する主要な影響要因であることを確認できた。一方他の室内環境では、空気中トリハロメタン類濃度は様々な要因から影響を受けており、換気条件の有無といった単純な要因に規定されるものではないと考え

られた。

次に曝露量評価の結果を表7にまとめる。中央値の大小関係はどの経路でも $\text{CHCl}_3 > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBr}_3$ の順になった。これは給水栓水中のトリハロメタン濃度と同じ順序であり、曝露量が給水栓中濃度から影響を受けていることを示唆している。また、吸入曝露量が、他の経路に比べて大きいことがわかる(図9)。ついで、飲用曝露、経皮曝露の順であった。吸入曝露量の各物質の中央値は、TCM 12.69  $\mu\text{g}/\text{day}$ 、BDCM 8.95  $\mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCM 4.54  $\mu\text{g}/\text{day}$ 、TBM 0.89  $\mu\text{g}/\text{day}$ 、TTHM 28.27  $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、吸入曝露量の内訳を図10(例としてTTHMの場合)に示す。浴室は各室内環境においてヒトが最も曝露されているところ

表7 各曝露経路からのTTHM曝露量. 単位は $\mu\text{g}/\text{day}$ . 表中の数字は中央値.

	飲用曝露	吸入曝露	経皮曝露
TCM	6.1	12.2	3.5
BDCM	5.6	8.8	2.8
DBCM	3.9	4.4	2.5
TBM	0.7	0.9	0.7
TTHM	17.9	27.2	8.9

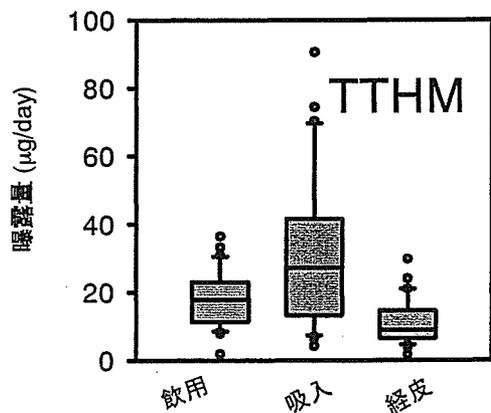


図9 TTHM曝露経路の内訳

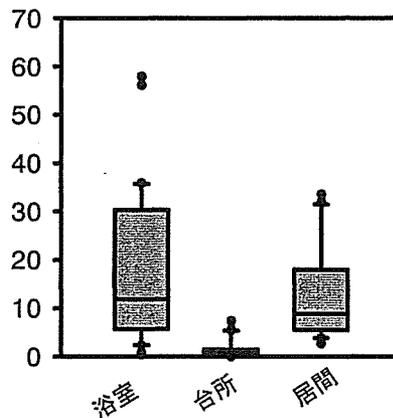


図10 TTHM吸引曝露量の内訳

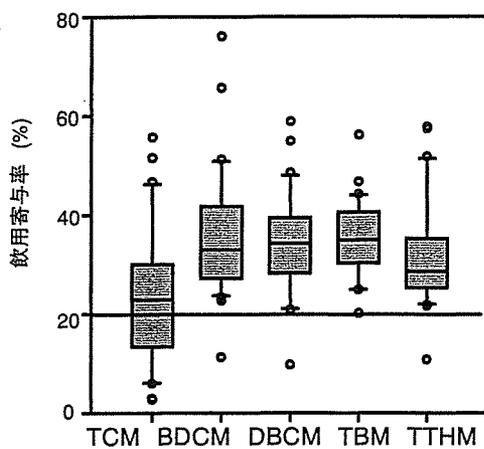


図10 飲用寄与率の試算結果

で、その次は居間であることがわかった。居間の空気中トリハロメタン類濃度は低かったが、在室時間はより長いいため、吸入曝露量は浴室に匹敵すると考えられる。

30名の被験者に対する飲用寄与率試算結果(注:食品由来の経口摂取は考慮していない)を図11に示す。中央値をみると、いずれの物質に対しても、総曝露量に占める飲用経路の曝露量の割合が現行の20%付近であった。ただし、TCMについては、約4割の被験者の飲用寄与率は20%以下であり、注意を要する。また、BDCM, DBCM, TBMについて、ほぼ現行の20%を上回る試算値が得られたが、今回考慮していない食品などによる曝露を含めた場合、飲用寄与率はさらに低下する余地がある点にも十分な考慮が必要である。さらに、重回帰分析により、各経路の曝露量および飲用寄与率に対する影響要因を検討した結果、高度浄水処理により総曝露量が低減されることが確認された。一方で、長時間入浴、換気条件不良な場合では、総曝露量が増大する傾向が認められた。飲用寄与率については高度浄水処理により大きな変動がなかったが、長時間入浴と換気条件の不良な場合では低下する傾向が認められた。

(6) その他の消毒副生成物の生成特性と制御について

#### (6.1) 奈良県による調査

ジクロロ酢酸対策技術についての検証を継続して行い、中間塩素処理、選択取水、送水時間短縮、粉末活性炭処理の安定性と有効性を示した(ジクロロ酢酸濃度の制御法として浄水池出口におけるクロロホルム管理目標値を0.010mg/Lに設定して管理。これは、受水市町村末端蛇口において水温25℃、浄水場からの到達日数を7日と仮定し、そこにおけるジクロロ酢酸濃度が基準値(0.04mg/L)の70%以下とすることを目標としている)。また浄水処理と併せて到達時間短縮による効果もあって受水地点及び町末端におけるジクロロ酢酸濃度を基準値の50%程度までに生成抑制することができたものと推定された。なお、ジクロロ酢酸以外の一部のハロ酢酸については必ずしもトリハロメタン類が適切な管理指標とならない可能性を示した。

#### (6.2) 北千葉広域水道企業団による調査

北千葉広域水道企業団では、平成16年から18年の消毒副生成物濃度が高い夏季において、中間塩素処理、粉末活性炭、原水pHの調整(凝集処理強化)を行い、プロモジクロロメタン、総トリハロメタンを指標として管理を行えば、給水栓でハロ酢酸(9種)、ハロアルデヒド(2

種)、ハロアセトニトリル(4種)、抱水クロール、クロロピクリン、TOXが水質基準値等の概ね70%以下に安定して制御できることを示した。

#### (6.3) 名古屋市による調査

平成16年度に2回MXを年2回MXの測定を3浄水場で行った。浄水中MXの濃度は1.4-2.6ng/Lの範囲であった。これは、MXの評価値0.001mg/Lの1/100以下の濃度レベルであった。

#### (6.4) 東京都による調査

浄水場及び給水栓における消毒副生成物の実態を継続して行い、トリハロメタン類(5)、ハロ酢酸類(9)、アルデヒド類(16)、ハロアセトニトリル類(6)の36項目について、トリハロメタン対策を行うことで、他の消毒副生成物の濃度も基準値等の値を十分下回ることを見いだした。

#### (6.5) 京都大学による調査

ハロ酢酸生成に関わる化学構造のスクリーニングをおこない、モノフェノール類はジフェノール類に比べてハロ酢酸生成量が多い傾向にあることがわかった。また、トリハロメタン生成能とハロ酢酸生成量との間にはある程度の相関関係が認められた。さらに、臭化物イオン濃度の増加にともなって、芳香族化合物からのハロ酢酸生成量は増大したが、脂肪族化合物からの生成量には大きな変化が認められなかった。モノハロ酢酸の生成には脂肪族が関与している可能性が示された。さらに、溶存有機物(DOM)を構成する化学構造として、ラクトン類やアミノ酸のハロ酢酸生成能についても調べた結果、一部のアミノ酸がジクロロ酢酸の前駆体としての寄与が高いことが明らかとなった。

#### (6.6) 北海道大学による調査

TOX, THMを始めとした様々な消毒副生成物の生成に関与する塩素付加反応を極力、抑制しつつ、塩素処理の酸化作用を効果的に発揮させて水道原水中の内分泌攪乱物質を低減化させるための塩素処理条件を明らかにすることと、短時間、低コストで精度良く連続的なモニタリング可能な紫外部260nmにおける吸光度(E260)を用いることにより、どの程度、TOX, THM生成能、と塩素処理による内分泌攪乱性の低減の程度を推測することが可能であるかを明らかにすることを目的に実験的検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。1. 原水中の初期物質のタイプによっては、不十分な塩素処理(低添加率、短時間の反応時間)はかえって、有害な消毒副生成物の生成量が増加することになる。2. エストロゲン様活性の低減に

は、遊離、結合塩素処理共に効果があったが、接触時間の確保が可能であれば、結合塩素処理することで、エストロゲン様活性の低減に加え、TOX, THM 生成の抑制の可能性が示された。3. 塩素を消費するような天然有機物が共存する場合であっても E2 は塩素と速やかに反応することから、塩素処理は E2 の分解に対して有効な手段であることが明らかとなった。また、塩素処理工程においてエストロゲン活性の低減と塩素処理副生成物の低減の両方の条件を満足させる迅速な指標として原水の E260 値と原水の E260 除去率が適用できる可能性が示された。4. THM, HAA の生成能は原水の E260 から迅速に推測できるので、THM, HAA の生成能などを制約条件として一時的に生成した BPA 塩素処理副生成物などを低減化させるための、反応時間の延長、塩素注入率の増加などの対応が可能と考えられる。

#### (7) ハロゲン化合物の管理手法に関する研究

##### (7.1) 臭化物イオンの発生構造に関する研究

琵琶湖流入河川流域から淀川下流までの臭化物イオン濃度をイオンクロマトグラフ(注:検出は UV 検出器にて行った)を用いて測定した。この結果、図 12 のような濃度分布となり、琵琶湖流域に対して、淀川下流の臭化物イオン濃度は 3-4 倍になることが明らかになった。すなわち、本水系の臭化物イオンの起源としては、天然由来よりも人間活動由来のものの方が多いといえることができる。

水系内の下水処理水の臭化物イオン濃度を測定した結果、12 の処理場について平均 138  $\mu\text{g/L}$ 、最大 436  $\mu\text{g/L}$ 、最小 42  $\mu\text{g/L}$  となり、河川中よりも高い濃度が検出された。さらに、下水処理場ごとに臭化物イオン濃度は違いがみられたが、分流式合流式の間に明確な差は確認できなかった。臭化物イオン濃度と晴天時日

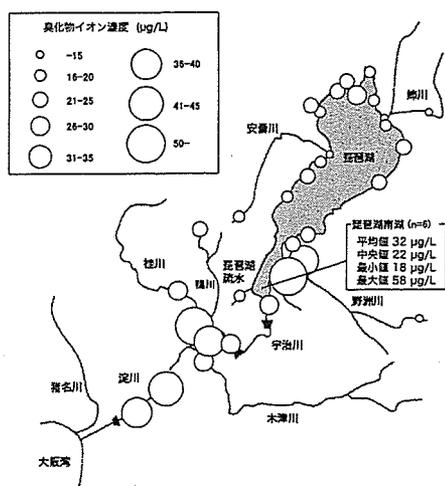


図 12 臭化物イオン濃度マップ  
(平成17年秋)

平均下水量の積から求められる臭化物イオン負荷量と比較しても、下水処理場ごとに差が見られた。このため、各処理区域の用途地域構成に注目し、1人あたりの臭化物イオン負荷量が高くなる用途地域を求めた。この結果、住居地域、商業地域、工業地域で比較して以下のような結果を得た。工業地域 > 商業地域 > 住居地域

特に、人口密度が低く、住居地域がほとんどの下水処理区域では、0.011 mg/人・日前後の安定した排出量であった。またこの住宅地域における一人あたりの排出量は、日本人の尿中臭化物濃度(Zhang *et al.*, 2001)から計算した負荷量とほぼ一致した。したがって、一般家庭からの臭化物イオンは主として食品由来と考えられた。

生活排水、営業排水、工業排水で制御可能な臭化物イオンの割合を文献から仮定し、制御が実行された場合の琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの削減量をいくつかの削減シナリオを仮定して推定した。その結果、琵琶湖・淀川水系において臭化物イオンの排出源において削減を行った場合、15%程度の削減効果があることが示された。しかしながら、この削減方法の中には、直ちに実行が困難なものも含まれる。浄水プロセス内での対応法とあわせて効率のよい臭素系消毒副生成物の制御法について整理していく必要があることが明らかとなった。また、ヨウ素系消毒副生成物の生成可能性の観点から水系内のヨウ化物イオン等のヨウ素化合物について同様の予備的検討を行ったが、下水処理場からのヨウ化物イオンの排出量は必ずしも高くないこと等、臭化物イオンとは異なる挙動を示すことがわかった。

##### (7.2) 有機臭素化合物の寄与に関する調査

試料として実際に水道原水として利用されている琵琶湖水に臭化カリウムを添加したものを、より実際の浄水処理に近い条件で生成する有機臭素化合物の有害性への寄与に関して評価を行った。その結果、有機臭素系消毒副生成物の寄与率について:琵琶湖水を塩素処理した際に生成する TOBr は、TOCl に比べて単位濃度あたりの染色体異常誘発性が 7.3 倍高く臭化物イオン濃度が原水中のレベルであっても、塩素処理を行ったときに生成する消毒副生成物の染色体異常誘発性に対する TOBr の寄与率は 35%程度と推定された。また、下流域では臭化物イオン濃度が上昇し寄与率が高くなる可能性が示された。

#### D. 結論

本研究で得られた知見のうち主なものを列

挙する。

・オゾン処理における臭素酸イオンの抑制に関しては、臭化物イオンが 50  $\mu\text{g/L}$  程度の原水に対しては、溶存オゾン・注入率制御で、オゾン処理の目的を十分に達成しつつ臭素酸イオンを低濃度に制御できることを、実施で確認した。一方、臭化物イオン濃度が高い場合には、注入率が大幅に限定され、その他の制御手法（オゾン処理の停止も含む）をとる必要性が示された。制御手法としては pH 制御や促進酸化処理、イオン交換処理が候補であると考えられた。

・次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオンの低減については、保存期間の短縮や不純物の少ない原料の使用などが重要であることが明らかとなった。また、塩素酸イオンについては、保存期間の短縮や温度管理の重要性が示された。

・高精度の過塩素酸イオンの分析法について、整備を行った。また、利根川流域および利根川を原水とする水道水中に比較的高濃度（一部 10  $\mu\text{g/L}$  以上）の過塩素酸イオンが存在することを指摘した。

・NDMA の分析法を確立するとともに、浄水中の濃度を調査し、1 ng/L 前後の NDMA が存在する可能性を示した。

・トリハロメタンの制御を行うことによりその他の塩素処理副生成物（ハロ酢酸など）も概ね制御できることを示した。

・室内空気中のトリハロメタン類の濃度を測定し、曝露量評価を行った。吸入曝露の割合が高く、特に浴室での曝露量が多いことを明らかにした。また、飲用寄与率を試算した結果（注：食品由来の経口摂取は考慮していない）と、中央値ではいずれの物質に対しても、総曝露量にしろ飲用経路の曝露量の割合が現行の 20% 付近であったが、TCM については、約 4 割の被験者の飲用寄与率は 20% 以下であり、注意を要することを示した。

・染色体異常試験で評価すると臭素系消毒副生成物の寄与は低濃度でも無視できないこと、また前駆体である臭化物イオンは人為起源であるものが多いがその発生源における制御は 15% 程度の削減効果にとどまると試算した。

#### E. 参考文献

環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価，Vol. 2，2003。

NHK 放送文化研究所：日本人の生活時間 2000，NHK 出版，2002。

U. S. EPA：Exposure factors handbook，1997。

Xu, X., Mariano, T.M., Laskin, J.D., and

Weisel, C.P.: Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and halo ketones, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, Vol.184, No. 1, pp. 19-26(8).

Zhang, Z.-W., Kawai, T., Takeuchi, A., Miyama, Y., Sakamoto, K., Watanabe, T., Matsuda-Inoguchi, N., Sinbo, S., Higashikawa, K., and Ikeda, M.: Urinary bromide levels probably dependent to intake of foods such as sea algae, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.40, pp.579-584, 2001.

#### F. 研究発表

##### 論文

1) Kosaka K., Asami M., Matsuoka Y., Kamoshita M., and Kunikane, S.: Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan, *Water Research.* (投稿中)。

2) 越後信哉, 伊藤禎彦, 夏井智毅: 染色体異常誘発性からみた浄水プロセスにおけるオゾン/塩素処理の評価, *環境工学研究論文集*, Vol.43, pp.599-604, 2006.

3) Kuwahara, M., Miura, M., Niwa, A., Echigo, S., and Itoh, S.: Bromide removal by hydrotalcite-like compounds, *Adv. Asian Environ. Eng.*, Vol.5, No.1, pp.47-52, 2006.

4) 越後信哉, ロジャー マイニーア: 浄水プロセスにおける NOM およびフェノール性化合物の臭素化反応の速度論環境システム制御学会誌, Vol. 10, No.2, pp.44-52, 2005.

5) 浅見真理: 水道水の成分と検査, *チャイルドヘルス*, Vol.8, No.7, pp.22-27, 2005.

6) 浅見真理: 水の安全管理, *チャイルドヘルス*, Vol.8, No.7, pp.29-32, 2005.

7) 越後信哉, 伊藤禎彦, 荒木俊明, 安藤良: 臭化物イオン共存下での塩素処理水の安全性評価: 有機臭素化合物の寄与率, *環境工学研究論文集*, Vol.41, pp.279-289, 2004.

8) Echigo, S., Itoh, S., Natsui, T., Araki, T., and Ando, R.: Contribution of brominated organic disinfection by-products to the mutagenicity of drinking water. *Water Sci. Technol.*, Vol.5, No.5, pp.321-328, 2004.

##### 学会発表

1) Kosaka K., Asami M., Matsuoka Y., Kamoshita M. and Kunikane S.: Occurrence of perchlorate at water treatment plants of the Tone River Basin in Japan, 233rd American Chemical Society (ACS) National Meeting,

Chicago IL, 2007.3. (発表予定)

2) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一: 利根川流域の水道における過塩素酸イオンの実態調査, 第41回日本水環境学会年会講演集, 大阪, 2007.3. (発表予定)

3) 鴨志田公洋, 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子: イオン交換カラムを用いた LC/MS による過塩素酸イオン測定法の開発, 第41回日本水環境学会年会講演集, 大阪, 2007.3. (発表予定)

4) Asami, M., Kosaka, K., and Kunikane, S.: Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite used in water supply, ASPIRE 2007 (投稿中)

5) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一: IC/MS/MS を用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査, 環境システム計測制御学会誌, 京都, Vol.11 (2/3), pp.215-218, 2006.10.

6) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡雪子, 鴨志田公洋: IC/MS/MS 法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出, 第9回日本水環境学会シンポジウム講演集, 東, pp.54-55, 2006.9.

7) Yano Y., Echigo S. and Itoh S.: Screening of chemical structures related to haloacetic acid formation in drinking water chlorination process, Proceedings of IWA World Water Congress and Exhibition, 10-14 September, Beijing, China, 2006.9.

8) 越後信哉, 伊藤禎彦, 丹羽明彦, 笹山航, 桑原昌紘, イオン交換体による臭化物イオンの選択的除去, 環境衛生工学研究, Vol.20, No.3, pp.23-26, 2006.7.

9) Echigo S., Itoh S., Miyagawa Y. and Tanida S.: Source water quality management for controlling disinfection by-products, Proceedings of JSPS-VCC Conference of Environmental Ethics and Sustainability, 15-16 June, Kuala Lumpur, Malaysia, 2006.6.

10) Ken T., Muto T., Yanagibashi Y., Itoh S., Echigo S., Ohkouchi Y., and Jinno H.: Exposure assessment of trihalomethanes in households for estimating allocation to drinking water, Proceedings of The 15th Joint KKNN Symposium on Environmental Engineering, 21-24 June, Kyoto, Japan, 2006.6.

11) 大谷真巳, 林田武志, 高橋俊介, 松岡雪子,

浅見真理, 水道用次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオンに関する調査, 第57回全国水道研究発表会講演集, pp.590-591, 2006.5.

12) 柳橋泰生, 権大維, 武藤輝生, 神野透人, 伊藤禎彦, 越後信哉, 大河内由美子: トリハロメタン類の飲用寄与率推定のため室内暴露量評価, 第57回全国水道研究発表会講演集, pp.682-683, 2006.5.

13) 宮川幸雄, 谷田慎也, 越後信哉, 伊藤禎彦: 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生構造, 第57回全国水道研究発表会講演集, pp.556-557, 2006.5.

14) 桑原昌紘, 越後信哉, 伊藤禎彦: イオン交換法による臭化物イオンの制御, 第40回日本水環境学会年会講演集, p.23, 2006.3.

15) S. Echigo, S. Itoh, T. Araki, Y. Miyagawa, and R. Ando, Importance of Controlling Brominated Disinfection By-Products in Drinking Water Treatment International Workshop on Water Management Systems for Creating Healthy Water Environment (JSCE), Tokyo, Japan, pp.43-52, 2005.1.

16) 矢野雄一, 越後信哉, 伊藤禎彦: 浄水塩素処理過程におけるハロ酢酸性に関わる化学構造のスクリーニング, 第42回環境工学研究フォーラム講演集, pp.150-152, 2005.11.

17) Simazaki, D., Asami, M., Nishimura, T., Aizawa, T., Kunikane, S., and Magara, Y.: Occurrence of bromate in raw and finished waters for drinking water supply in Japan, Proc. 13th Japan/Korea symposium on water environment 2004, pp.89-95, 2004.

18) 島崎大, 相澤貴子, 西村哲治, 安藤正典, 国包章一, 眞柄泰基: 水道原水および浄水における臭素酸イオンの実態調査, 第55回全国水道研究発表会講演集, pp.618-619, 2004.6.

特許出願

ハイドロタルサイト様化合物, 臭化物イオン交換体, 及びその利用 PCT/JP2006/301368

健康危険情報

平成18年8月, 健康危険情報として, 利根川中・下流の水道水が過塩素酸イオンで広く汚染されており, その濃度は, RfDに基づくUSEPAの飲料水等価濃度(DWEL) 24.5 µg/Lを超える場合もあることを, 国立保健医療科学院及び厚生労働省に報告。

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）  
総合分担研究報告書

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  
— 農薬分科会 —

主任研究者	眞柄泰基	北海道大学創成科学共同研究機構 特任教授
分担研究者	相澤貴子	横浜市水道局 技術顧問
	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
	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究科 教授
	浅見真理	国立保健医療科学院 水道工学部 水質管理室長

研究要旨

平成 15 農薬年度から 3 ケ年の農薬製剤総出荷量は、29.0 万 t、28.3 万 t、27.5 万 t とこれまでと同様の減少傾向を示し、また、平成 17 農薬年度における農薬原体出荷量は約 7 万 t であった。登録農薬原体数はこれまで増加傾向を示していたが、平成 15 年の 556 種をピークに減少し、平成 18 年 9 月現在 529 種であった。

全国 11 水道事業体の農薬実態調査において検出された農薬は、原水では平成 16 年が最も多く 98 種、平成 18 年が最も少なく 74 種、浄水では平成 18 年が最も多く 48 種、平成 16 年が最も少なく 31 種で、原水の約半分程度の農薬が浄水でも検出されていた。監視の必要性が高い農薬としてピロキロン、プロモブチド、イプロベンホス、メフェナセツト、プレチラクロール、カフェンストロール、フェノブカルブ、トリシクラゾール、2,4-D、ベンタゾンが該当した。

塩素存在下における有機りん系農薬の挙動を検討し、オキソン体の生成の有無を明確にした。特に MPP については、環境中で速やかに MPP スルホキシドに変化すること、塩素存在下では MPP スルホキシドおよび MPP スルホンの酸化物が生成するとともに、MPP を含む 3 種のそれぞれのオキソン体を生成することを明らかとした。

コリンエステラーゼ (ChE) を用いた短時間で結果が得られ、容易な *in vitro* 評価系を構築し、有機りん系農薬のオキソン体および原体の ChE 阻害活性を指標とした生体影響評価法を確立した。

P=S 結合を有する有機りん系農薬 10 種について検討したところ、物質やグループによって反応性に違いがあるものの、いずれの物質についても、塩素処理によって速やかに反応することがわかった。このとき、アミデート型以外のチオノ型、ジチオ型、EPN、チオロ型については、そのほとんどがオキソン体へと変換していること、アミデート型については、オキソン体への変換とフェノール性化合物の生成が同程度で生じることがわかった。

P=S 型有機りん系農薬について、PAC 処理後に塩素処理を行ったところ、PAC からの脱着により水相からオキソン体が検出され検出された。この脱着現象は、PAC 表面に吸着している農薬原体がオキソン体化され、その後吸着サイトが塩素により酸化されてオキソン体の状態で脱着してくるというメカニズムが推定された。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。

A. 研究目的

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、第一群農薬 (101 農薬) を対象に各農薬の評価値に対する総和を 1 未満とすること (総農薬方式) を目標に、水質

管理が実施されることになった。また、省令改正に伴い、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ることとなった。農薬の生産量は年々減少する傾向にあるが、一方で登録農薬原体数は増加を続けており、多様化する農薬の使用に対して、水道で

は効率的な残留農薬監視が求められている現状にある。

「水道水質基準の省令」では、農薬の測定に当たっては全国的に見ても測定の高さが第一群農薬(101 農薬)が示され、これらの農薬を中心に各水道事業体の調査が行われているが、農薬生産量の変化や流域における使用農薬の変化に対応して水道事業体独自に効率的な監視体制を確立し、その結果を今後の水質管理に繋げて行くことが求められている。

また、P=S 結合を有する有機りん系農薬は他の農薬に比べて ADI 値が小さく、毒性が強いものが多いが、水道の塩素処理やオゾン処理によってオキソン体へと変換されることが知られている。最近、このオキソン体は遅発性神経毒性を有し、その作用は農薬原体より増強されるとする報告がなされたこともあり、浄水処理プロセスで起こり得るこのような農薬の酸化物への変換の状況と存在実態を把握することは、水道水の安全確保の上で重要である。また、第一群農薬(101 農薬)については分析法が確立されているが、これら以外の第二群、第三群農薬については、分析法が十分に確立されておらず、測定の実施が困難な状況にあり、監視の必要度についても検討がなされていない。これらの農薬については分析法を検討し、測定体制が確立されたものから存在状況に関する情報を収集し、毒性、処理技術など総合的な解析結果を踏まえて監視体制を整備して行く必要がある。

農薬の使用実態は年度及び地域によって異なり、農薬の水質管理にあたっては、これを的確に把握することが課題となっている。現在、水質管理目標設定項目で現在示されている101種類の農薬を中心とした実態調査が行われているが、農薬に対する合理的な水質監視・管理を行うには、新たに必要となる農薬を含め、監視プライオリティーリストを作成するための情報データベースの充実が求められる。本研究では過去を含めて農薬使用実態調査、ならびに検出実態調査の結果を解析すると共に、農薬生産量、毒性情報、物性、測定技術、処理技術などの情報を数値化し、総合的に判断することで監視農薬プライオリティーリストを作成し、農薬検出結果との比較からその合理性を検討することとした。また、土地利用の地域性や流域の水管理が農薬の水源への流出に密接に関連することから、地域的に偏りがある農薬散布状況を反映した農薬流出状況の推定をシュミレーションモデルを用いて解析し、モデル地域を

対象として監視農薬プライオリティーリストの妥当性の検討を行うこととした。

また、塩素処理やオゾン処理によって生成する有機りん系農薬の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農薬については、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うこととした。

また、原水中に農薬が検出された場合には、水道事業体では浄水処理技術で対応することになるが、農薬の物性などに応じた適正技術の検討、ならびに処理効率を検討し、水道水の安全確保の観点から監視が重要な農薬の抽出を試みた。

## B. 研究方法

### (1) 農薬類の実態調査

農薬実態調査は、11 水道事業体における平成 16~18 年の 3 年間の実測データを河川水、原水、浄水の 3 つに分類し、測定農薬数、各農薬の最大検出濃度、平均濃度、個別農薬評価値、指針値( $\Sigma$  値)について集計を行った。各水道事業体における測定農薬は、取水域を考慮した監視農薬プライオリティーリストに基づき、調査期間は農薬散布時期を考慮して、概ね 4 月~10 月とした。また、農薬の使用量に関しては、農薬要覧(植物防疫協会編)に記載されている各農薬製剤出荷量と各農薬製剤における農薬原体含有率から農薬原体出荷量を算出し、これを農薬使用量とした。

### (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

水源や浄水場の農薬管理を適正に行うためには、同一県内でも地域的な偏りがある農薬散布状況を反映した流出状況の推定が必要となる。本課題では、河川への農薬の流出負荷を指標化する手法を提案し、神奈川県相模川及び酒匂川流域をモデル地域としてその有効性について検討した。提案する手法は、流出の可能性が高い農薬のリストアップに利用することを想定しているため、多種類の農薬を対象に比較的単純化した方法で包括的に指標値を算出できる手法の設定を目的とした。

101 農薬を含む対象農薬について、製剤の出荷量と登録内容から特定した施用情報及び市町村別作付面積とメッシュ別土地利用面積から求めた流域別作付面積をもとに流域別散布量を算出し、これに fugacity model を適用して各農薬の流域への流出負荷を推定する方法を検討した。流出負荷を評価する指標値は、流

域別流出量と ADI で重み付けした流出量である流出リスク指標(Runoff Risk Index; RRI 値)とした。これらの指標値を実測値及びプライオリティリストと比較することにより、その妥当性を検証した。

### (3) 監視農薬選定のための農薬流出解析モデルの構築

流出解析モデルは農薬原体の移動モデルとその輸送媒体である水分の移動モデルによって構成した。水と農薬原体の空間分布を表現するため、流域を 1km<sup>2</sup> のメッシュに分割し各メッシュに対し 13 個のコンパートメントを適用した。対象流域は農薬濃度の観測が 4~5 回/週と高頻度で行われている筑後川流域とした。

H16 年度は上記モデルに必要な、種々のデータの入手とそれらデータを用いたシミュレーション結果を評価した。対象農薬の流域内使用量・農作業スケジュール・流域内高精度降雨モデル用気象データ・土壌種類別の農薬分解速度などのデータ収集を行い、1999 (H11) 年~2002 (H14) 年までの各年度のデータを用いて、当該年度の河川中農薬濃度予測シミュレーションを行った。また、その結果を観測濃度と比較した。

H17 年度は、モデルシミュレーションによる濃度予測の有効性を検証するため、2004 (H16) 年以前までに入手可能な公開データを入力値として、2005 (H17) 年の河川水農薬濃度の予測を行った。シミュレーションの対象農薬原体は、福岡県、熊本県、大分県において出荷量が多く、農薬原体の物性情報が入手可能であった 11 種類の除草剤とした。シミュレーションを行う際には、降水量・気温などの水文気象データを用いた。さらに過去 10 年間(1995~2004 年)の水文気象パターンを用いて多数回シミュレーションを行うことで 2005 年の農薬原体濃度を予測した。

H18 年度では、農薬流出モデルの改良を行った。H17 年度と同様に、2004 年以前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と実態調査

H16 年度は、以前までに分析方法を確立した、ウレア系、スルホニルウレア系、有機りん系農薬およびそれら有機りん系農薬のオキソン体

20 種について、全国 12 ヶ所の水道原水と浄水を対象に実態調査を行った。H17 年度は、MPP フェンチオン(MPP)、MPP のチオメチル基が酸化された MPP スルホキシド及び MPP スルホンとそれらのオキソン体の計 6 種について分析法の確立を行った。H18 年度は、第一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、ペンスリド(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)および第二群、第三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、プロパホス、モノクロトホス、テトラクロルピンホス(CVMP)、ホスチアゼート)の計 17 種について、分析方法の検討を行った。

### (5) 有機りん系農薬の塩素処理における挙動とコリンエステラーゼ(ChE)阻害活性評価

P=S 型有機りん系農薬について、塩素処理における挙動について検討した。特に、MPP については、その分解物である MPP スルホキシドおよび MPP スルホンとそれらのオキソン体を含めて評価した。また、有機りん系農薬とそのオキソン体を対象に、コリンエステラーゼ(ChE)阻害活性の評価を行った。

### (6) 塩素処理による有機りん系農薬のオキソン体への変換機構および塩素反応生成物の毒性評価

P=S 型有機りん系農薬のうち、オキソン体が入手可及な 10 種について、塩素処理における反応速度、オキソン体(P=O 結合)への変換効率を求めた。対象とした 10 種は、類型別に表示すると、チオノ型 4 種(ダイアジノン、フェントロチオン、イソキサチオン、クロルピロホス、トリクロホスメチル)、ジチオ型 2 種(マラチオン、プロチオホス)、EPN、アミデート型 2 種(ブタミホス、イソフェンホス)である。ダイアジノンについては、塩素濃度、ダイアジノン濃度、pH の影響についても検討した。オキソン体への変換効率が低い物質については、オキソン体以外の反応生成物についても検討した。また、オキソン体の塩素反応性についても検討を行った。

P=S 結合を有する 10 種の有機りん系農薬のうち、アミデート型のブタミホスおよびイソフェンホスは、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の生成反応が約 50% ずつであった。フェノール性化合物の毒性についての報告は行われてないことから、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(ブタミホスオキソン、5-メチル-2-

ニトロフェノール、4-クロロ-5-メチル-2-ニトロフェノール)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) 活性炭に吸着した有機りん系農薬の塩素処理による脱着と反応物の生成

H16 年度は、有機りん系農薬およびそのオキシソンの LC-MS-MS による分析手法を確立した。H17 年度は、塩素処理によりオキシソン体へと変化することが知られている 4 種の有機りん系農薬(ダイアジノン、マラチオン、イソキサチオン、トルクロホスメチル)を対象に活性炭吸着および塩素処理実験を行った。具体的には、各農薬の原体を粉末活性炭(PAC)に吸着させたのち、その処理水に対して塩素処理を行い、農薬及びオキシソンの水中での挙動について検討を行った。

H18 年度は、P=S 型有機りん系農薬であるフェンチオン(MPP)について、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 オキシソンスルホキシド、MPP オキシソンスルホン)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.

### C. 結果及び考察

#### (1) 農薬類の実態調査

農薬製剤総出荷量はこれまで減少を続けてきたが、本研究において集計を行った平成 15 農薬年度から 3 ヶ年結果でも、29.0 万 t、28.3 万 t、27.5 万 t とこれまでと同様の減少傾向を示し、平成 17 農薬年度における農薬原体出荷量は約 7 万 t であった。一方、登録農薬原体数はこれまで増加傾向を示していたが、平成 15 年の 556 種をピークに減少し、平成 18 年 9 月現在 529 種であった。

全国 11 水道事業体の農薬実態調査概要は、平成 16 年以降、原水、浄水ともに約 150 種の農薬が測定されており、このうち第一群農薬については対象としたいずれかの水道事業体において測定が行われている。検出された農薬に

関しては、原水では平成 16 年が最も多く 98 種、平成 18 年が最も少なく 74 種、浄水では平成 18 年が最も多く 48 種、平成 16 年が最も少なく 31 種で、原水の約半分程度の農薬が浄水でも検出されていた。検出率は原水では概ね 8%、浄水では概ね 2%程度であり、検出される農薬の大半は第一群農薬であった。

3 ヶ年の農薬検出実態として  $\Sigma$  値に着目すると、 $\Sigma$  値が 1 を超えたケースが河川水及び原水で 2 度確認された。一方、浄水では最も高いケースでも 0.2 であった。全体の傾向として、河川水および原水における  $\Sigma$  値は、年次の経過に伴って高くなる傾向を示したが、浄水における  $\Sigma$  値は H16、17 年では、高い場合には 0.1 を超えるケースが見られるが、H18 年ではすべて測定において  $\Sigma$  値が 0.1 を下回り、年次に伴って低くなる傾向を示している。このことは、本研究開始当初は農薬のモニタリングが必ずしも的確に行われていなかったが、実態調査における結果を翌年のモニタリングに反映させることで、河川水および原水においては農薬の実態をより正確に捉えることが可能となり、浄水においては原水の状況を的確に把握した上で、活性炭処理等の適切な対応を取ることで  $\Sigma$  値を減少できたものと考えられる。

個別の農薬については 101 農薬に着目し、監視農薬プライオリティーの考えに基づきスコアリングによる評価を試みた。評価には検出率と最大個別農薬評価値を用いた。一例として原水、浄水における検出率と最大個別農薬評価値を 5 段階のスコア(0~4)で評価し、スコアの総計を指標としたところ、特にスコアが大きく監視の必要性が高い農薬としてピロキロン、プロモブチド、イプロベンホス、メフェナセット、プレチラクロール、カフェンストロール、フェノブカルブ、トリシクラゾール、2,4-D、ベンタゾンが該当し、これ以外にも 44 種の農薬が高いスコアを示した。また、これらの農薬以外にも今回の評価におけるスコア総計はそれほど大きくないが、浄水処理過程においてオキシソン体、スルホン体、スルホキシド体等の分解物に変化して検出されている農薬も実態調査から確認されている農薬もあり、これらに関しては実態調査に分解物の検出実態を考慮し、今後監視を行う必要がある。特に、フェンチオンに関しては、 $\Sigma$  値への寄与が高かったためスルホン体、スルホキシド体の酸化物に関しても、今後モニタリングの必要性が高いと考えられる。

一方、スコアの総計が小さく、今後監視の必要性が低いと考えられる農薬には 39 種が該当

し、この中でも特に、ピペロホス、ピリプロキシフェン、プロピコナゾールなど9農薬は実態調査で不検出であり、監視の必要性が特に低いと考えられた。本節では、各水道事業体における平成16~18年度の農薬類実態調査結果についてまとめた。各水道事業体では、農薬対策として、以下に示すような特長的な対策を行っている。

- (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。
- (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。
- (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・g/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。
- (6) 農薬使用頻度が高い時期には粉末活性炭(PAC)注入率を高くする。
- (7) PAC注入時には、原水、PAC処理水、浄水中の農薬類を測定。
- (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。
- (9) PACの長時間接触効果を期待し、ポンプ場-浄水場間の導水の横道地点にPAC注入設備を設置・運用。
- (10) 原水の検出指標値が高い原因がダイアジノンであったため、行政機関、農協と協力してダイアジノン低減化を検討。

a) 行政機関および農協は、流域の農業関係者に対し、ダイアジノンに代わる環境負荷の少ない箱粒剤の使用について指導

b) 行政機関、農協および水道事業体による流域の農薬共同調査

(11) 原水実態調査における検出事例と農薬類の河川への流出に影響をおよぼすと考えられる因子(水環境中における安定性、物性値、出荷量、用途)との関連性から、重要監視対象農薬の選定

方法について検討。

八戸圏域水道企業団の水源は69.6%(平成17年度)が河川表流水で占めている。このうち96.0%が岩手県を源とする馬淵川から白山・根城両浄水場で取水しており、残りの4.0%は十和田湖を源とする奥入瀬川から奥入瀬浄水場が取水している。また、近い将来水源として予定されている新井田川上流部の世増(よまさり)ダムは平成16年4月から供用開始されており、取水ポンプ場も平成18年度から着工された。この3浄水場の原水、浄水に加えて新井田川も調査対象として平成16年から平成18年の農薬使用時期の5月から9月まで2回/月の頻度で測定を行った。

平成15~17農薬年度の青森県内における殺虫剤、殺菌剤、除草剤の用途別出荷量の上位10位までの農薬原体は、ほとんど変わらず数量だけの問題であるが、出荷量はわずかながら減少傾向が見られた。殺虫剤は、クロルピクリン、マシン油が多く使用されている。殺菌剤は、マンゼブ、ジラム等第2群農薬が上位をしめている。除草剤は、塩素酸ナトリウム、ベンタゾンナトリウム塩が多く使用されている。

次に過去に3河川中で検出された農薬19種における出荷量の推移を使用区別に見ると殺虫剤、殺菌剤ともに年々減少傾向がみられ特にキャプタンにおいては著しく減少しており、過去3年間検出されていない。除草剤ではベンタゾン、プレチラクロール、プロモブチドの増加が見られる。

平成16~18年度に測定した農薬については、平成14~16農薬年度の出荷量を使用してプライオリティリストを作成し、下記の条件に当てはまる農薬を選定した。その選定条件は、下記のとおりである。

- ① プライオリティリスト4種合計スコア値13以上
- ② 4種合計スコア値13以下でも過去5年間に検出履歴があるもの
- ③ 4種合計スコア値13以下でも出荷量のスコアが4以上のもの
- ④ その他(酸化物)

これらの条件において当企業団で測定可能と考えられる農薬、主に第1群を中心に選定し測定した。なお、平成18年度に測定した農薬については、原水において実態調査に合うように絞り込んでスコア値を14とした。

馬淵川では、農薬は14種類検出され、そのほとんどが水稲用農薬である。2μg/L以上の濃度で検出された農薬はイソプロロチオラン、メフェナセットの2農薬、1μg/L以上の濃度で

表-1 過去3カ年の殺虫剤の出荷量

順位	平成17年度	使用量(t)	平成16年度	使用量(t)	平成15年度	使用量(t)
1	臭化メチル	57.13	臭化メチル	82.34	臭化メチル	91.89
2	D-D	28.69	BT(生菌)	27.20	D-D	26.63
3	マシン油	14.64	D-D	26.62	クロルピクリン	15.45
4	クロルピクリン	14.14	シラフルオフェン	15.51	MEP	14.92
5	カルタップ	8.01	クロルピクリン	15.31	マシン油	14.79
6	アセフェート	7.67	マシン油	13.22	カルタップ	7.69
7	メチルインチオシアネート	7.42	MEP	11.13	アセフェート	7.30
8	カーバム	6.65	メチルインチオシアネート	7.64	カーバム	6.90
9	MEP	5.11	アセフェート	6.61	メチルインチオシアネート	6.38
10	ジノテフラン	5.06	カーバム	6.45	ダイアジノン	4.52

表-2 過去3カ年の殺菌剤の出荷量

順位	平成17年度	使用量(t)	平成16年度	使用量(t)	平成15年度	使用量(t)
1	塩素酸ナトリウム	79.24	塩素酸ナトリウム	96.28	塩素酸ナトリウム	91.52
2	グリホサートアンモニウム塩	28.66	プレチラクロール	25.78	モリネート	29.06
3	プロモブチド	27.74	グリホサートアンモニウム塩	21.65	グリホサートアンモニウム塩	22.83
4	DBN	13.27	プロモブチド	14.08	プレチラクロール	18.74
5	グリホサートインプロピルアミン	12.14	モリネート	12.54	プロモブチド	15.78
6	ベンタゾンナトリウム塩	11.84	ダイムロン	8.36	ベンチオカーブ	14.32
7	プレチラクロール	8.44	グリホサートインプロピルアミン塩	8.22	DBN	9.09
8	クロメブロップ	6.96	ベンタゾンナトリウム塩	7.58	クロメブロップ	8.91
9	ベンチオカーブ	6.03	DBN	7.27	シメリン	6.61
10	グリホシネート	5.73	ジクワット	6.54	ベンタゾンナトリウム塩	6.30

表-3 過去3カ年の除草剤の出荷量

順位	平成17年度	使用量(t)	平成16年度	使用量(t)	平成15年度	使用量(t)
1	プロベナゾール	87.99	プロベナゾール	83.99	プロベナゾール	70.82
2	ピロキロン	41.01	ピロキロン	41.91	ピロキロン	56.54
3	ダゾメット	35.33	ダゾメット	25.99	ダゾメット	47.70
4	フェノキサニル	26.99	フェノキサニル	13.54	フサライド	16.15
5	塩基性硫酸銅	13.93	石灰硫黄合剤	12.78	フェリムゾン	15.80
6	石灰硫黄合剤	12.14	塩基性硫酸銅	12.21	石灰硫黄合剤	12.61
7	TPN	6.90	チオファネートメチル	7.33	塩基性硫酸銅	10.48
8	チオファネートメチル	6.21	フサライド	6.87	TPN	10.04
9	マンゼブ	5.63	フェリムゾン	6.80	インプロチオラン	8.53
10	硫酸銅五水塩	5.02	カルブドパミド	6.57	チオファネートメチル	8.51

表-4 過去3カ年の上位10種の出荷量の合計

	平成18年度	平成17年度	平成16年度
殺虫剤	154.5	212.0	196.5
殺菌剤	241.2	218.0	257.2
除草剤	200.0	208.3	223.2

検出された農薬はピロキロン、ベンタゾン、シメトリンの3農薬であった。なかでもベンタゾンの検出率は約90%以上と高かった。最大個別農薬評価値で0.1以上であったものはメフェナセット、カフェンストロールで3年間の検出指標値は、0.59であった。

白山浄水場浄水では5農薬が検出されており、ベンタゾン、メフェナセット、プロモブチドの濃度が高く、検出指標値は、0.05であった。根城浄水場原水は、同じ馬淵川から取水しているため白山浄水場原水と同様であるが、浄

水は処理方式、粉末活性炭の接触時間が異なるためか3農薬だけ検出され、検出最大値、検出率ともに白山浄水場浄水より若干低い。また検出指標値も0.01以下と低かった。

奥入瀬川で検出された農薬は、河川流域が水田地帯のために水稲用農薬が多く17種類にも及んだ。なかでもベンタゾン、プロモブチドの検出濃度が2.72μg/L、3.46μg/Lと高く、殺虫剤の検出数も多かった。検出傾向はプロモブチドデプロモが検出された他は馬淵川と同じで検出指標値の総和は、0.44であった。浄水