

（改正後全文）

飲用井戸等衛生対策要領の留意事項について

（昭和62年1月29日）

（衛水第13号）

（厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課長通知）

近年、多種類にわたる有害物質等による地下水汚染の拡大や小規模受水槽を持つ施設の不適切な管理等がみられ、飲用水の衛生確保に支障をきたすことが危惧されることにかんがみ、昭和62年1月29日衛水第12号厚生省生活衛生局長通知により、飲用に供する井戸等及び水道法等の規制対象とならない水道の衛生確保対策が指示されたところであるが、なお、下記事項に留意の上、その実施及び指導に遺憾なきを期されたい。

記

1. 実施主体

飲用井戸等衛生対策要領(以下「要領」という。)に基づく対策は、原則として、水道法に基づく簡易専用水道に係る権限と同様、都道府県、保健所を設置する市又は特別区が管下市町村の協力を得て実施するものとしたこと。ただし、都道府県にあつては、管下市町村において既に条例等に基づき対策が行われている場合、対策を実施するための体制が十分整備される場合等、市町村において対策を実施する方がより適切であると判断される場合にあつては、当該市町村と協議し、合意の上で、市町村において都道府県と連携を図りつつ実施しても差し支えないこと。

2. 対象施設

- (1) 一般飲用井戸及び業務用飲用井戸には、地下水を利用する井戸のほか、表流水及び湧水を水源として利用する施設を含み、要領に基づく対策にはなじまない天水を利用する施設は含まないものであること。
- (2) 業務用飲用井戸のうち、旅館及び公衆浴場に設置されている施設については、別途指示がなされる予定であるので、要領の対象としないこと。

3. 衛生確保対策

- (1) 都道府県等は、早急に体制を整備し、要領に基づく対策を実施する必要があるが、貴管下の地下水汚染の状況、小規模受水槽水道に対する規制、指導の実施状況等を勘案し、優先順位の高いものから段階的に実施しても差し支えないこと。
- (2) 飲用井戸等の管理については、設置者等に対し、みだりに人畜が当該施設及びその周辺に立ち入つて水が汚染されるのを防止するため、必要に応じ、当該施設にかぎをかけ、さくを設ける等適切な措置を講ずるよう指導すること。

また、一般飲用井戸及び業務用飲用井戸の給水開始前の水質検査については、

参考資料3：飲用井戸等衛生対策要領の留意事項について（改訂後全文）（健発第1115002号）

塩素酸、クロロ酢酸、クロロホルム、ジクロロ酢酸、ジブロモクロロメタン、臭素酸、総トリハロメタン、トリクロロ酢酸、ブロモジクロロメタン、プロモホルム及びホルムアルデヒド（以下「消毒副生成物」という。）を除き（ただし、当該飲用井戸周辺の地下水等よりこれらの物質が検出されている場合を除く。）、水質基準の定められている全項目（ただし、水源が湖沼等水が停滞しやすい表流水でない場合は、(4*S*, 4*a S*, 8*a R*)-オクタヒドロ-4, 8*a*-ジメチルナフタレン-4*a* (2*H*)-オール（別名ジェオスミン）及び1, 2, 7, 7-テトラメチルピシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン-2-オール（別名2-メチルイソボルネオール）の検査を省略することができる。）について検査を受けることとし、消毒を行っている場合にあつては、消毒の効果及び消毒副生成物についても検査を行うよう指導すること。

- (3) 汚染が判明した場合、設置者等は、直ちに都道府県等の保健所又は市町村へ連絡し、指示を受けることとしているが、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等に代表される有機溶剤その他有害物質に係る水質検査の結果、水質基準以下であつても検出された場合には、連絡をとるよう設置者等を指導されたいこと。
- (4) 汚染された飲用井戸等に対する措置に関して、汚染物質の使用及び処分については、関係行政機関によりその適正化の指導等がなされているところであり、これらに基づき適切な措置が講じられるよう担当部局との調整に努められたいこと。

なお、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等に代表される有機溶剤等により家庭用井戸が汚染された水道未普及地域において、早急に水道施設を整備し、安全な飲料水を確保する必要性から、簡易水道の補助制度に特例措置を設けているので、本制度も活用の上、管下の水道の布設、普及に努められたいこと。

分担研究報告書 4

飲料水に係る健康危機に関する化学物質の基礎的情報
および健康影響情報の整理

分担研究者 西村 哲治

飲料水に係る健康危機に関する化学物質の基礎的情報 および健康影響情報の整理

分担研究者： 西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部第三室長

A. 研究目的

高い普及率に達したわが国の水道においては、産業活動の際に発生する人為的汚染事故、浄水工程における人為的不注意事故、地震などの自然災害、テロ行為など予測不能な要因が原因となり、水道水を通じて国民の生命、健康の安全および社会活動が脅かされる事態が生じる恐れがある。また、水道法の適用外の飲用井戸や簡易水道、専用水道において発生する水質事故による利用者の健康被害が懸念される。これらのことを背景として、水道水を起因とする健康被害を未然に防止するため、水源から給水栓までの水道システム全体を通じた潜在的な危害因子の同定と健康被害が発生する危険性に関して、水安全計画を構築して、総合的に取り組むことが提案されている。

本研究では、水道水等飲料水の有害化学物質を起因とする国民の健康の安全を脅かす事態の予防、拡大防止などの危機管理の適正化を図る手法の開発を行うことを目的として、突発的水質事故対応システムの構築、小規模水道、未規制水道および給水施設の適正管理技術の向上に有効に寄与する基礎情報の整理をすすめる。

本年度は、昨年度に引き続き、過去に発生した水道水に関する有害化学物質を原因とする異常報告事例を整理し、これらの危害因子となる可能性の高い化学物質についてのデータベース構築をすすめた。さらに、複合的に作用する物質群に関する潜在的な健康危機管理対策の一例として、水道水の安全性への迅速な評価および緊急時対応のために我々が開発した有機リン系農薬の総括評価手法を適用し、有機リン系農薬の挙動把握手法および水質管理上優先すべき有機リン系農薬の有害影響評価に関する検討を行った。

B. 研究方法

B-1 化学物質のデータベース構築

国立医薬品食品衛生研究所のホームページからの化学物質とその有害影響に関する検索サイト、国際化学物質安全性カード (ICSC)、急性中毒処置の手引 ((財)日本中毒情報センター編集) 等の情報集および報文を収集・利用して、情報の整理を行った。

B-2 化学物質による健康危機に及ぶ可能性のある報告事例

平成16年度および平成18年度に報告された事例から整理を行った。

B-3 有機リン系農薬およびそのオキソン体の潜在的健康危機評価

我々が確立した *in vitro* 評価法を用いて、有機リン系農薬およびそれらの酸化物であるオキソン体について、急性毒性の指標であるアセチルコリンエステラーゼ (以下 ChE と省略) 活性の阻害率を指標として評価した。基質とするヨウ化 5-メチル-2-テノイルチオコリンを ChE と反応させてチオコリンを遊離させ、生成したチオコリンが発色液とする 5, 5-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)と反応して呈する黄色の 405 nm の吸光度を測定した。評価は、ChE に被験物質を曝露し、ChE 活性を阻害する割合をブランクにおける ChE 活性 (100%) に対する相対%で活性阻害強度として表した。原体とオキソン体のリスク評価は、それぞれの原体における測定上の目安とされている目標値の 1/100 の濃度と ChE20%阻害濃度より数値化し、両者を比較した。ChE 活性の阻害は阻害度が高い農薬ほど低濃度に対する変化が大きく、50%阻害濃度では農薬ごとの差が小さくなること、阻害活性の低い農薬は 50%阻害濃度が求められないこと、環境水中の実際の農薬存在濃度は低く、検討を行う上で実態に近い濃度で評価することが望ましい等の観点から、ChE 阻害の評価には 20%阻害濃度を用いた。

C. 結果及び考察

C-1 化学物質のデータベース構築

水道水において健康危機被害を生じる恐れのある有害化学物質について、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態 (標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性 (凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過) 検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

例えば、メフェナセットでは、適用「除草剤」、CAS 番号「73250-68-7」、PRTR 区分「一種指定」、化学式「 $C_{16}H_{14}N_2O_2S$ 」、分子量「298.36」、水溶解度「0.004g/L」、水分解性「安定」、光分解性「安定」、行政区分「劇毒物の指定なし」、用途および予想汚染源「水田用除草剤」、ADI/TDI「0.007mg/kg/日」、発がん性「報告なし」、ヒトへの曝露における健康影響濃度「悪心、嘔吐、腹痛、下痢、メトヘモグロビン血症、めまい、耳鳴り、見当識障害、精神錯乱、運動失調、重症で昏睡、尿細管障害、刺激症状」、体内動態・標的臓器「経口、経皮、経気道により吸収」、中毒症状「メトヘモグロビン血症」、中毒に対する処置「ミルク、油脂を摂取しない。催吐、胃の洗浄の後、吸収剤と塩類下剤の投与。付着部は十分に洗浄」、LD50「5g/kg 以上 (マウス、ラット)」、水道における処理性「ろ過; GF/B ろ紙は通過、オゾン処理; オゾン単独処理よりも紫外線照射を組み合わせた方が除去率は高い。ほぼ除去できる、粉末活性炭処理・粒状活性炭処理; ほぼ 100%吸着する」検出法「ガスクロマトグラフィー/質量分析法」等の情報を整理した。

C-2 化学物質による健康危機に及ぶ可能性のある報告事例

平成16年度では、以下の事例が発生し、報告されている。

- 1) 原水の水質検査によりヒ素が検出された事例が、3例報告されている。一例では、原因は不明であるが、該当する専用水道を廃止することで対応している。他の一例では、環境基準を超えた排水が原水とする河川に流出したことが原因であった。取水を停止し、予備地下水源からの取水に切り替えることで対応が取られている。測定を行った結果、0.005mg/L未満であったことよりヒ素は流下したものとして判断し、取水を再開する措置をとっている。さらに別の一例は、水源とする深井戸からの地下水においてヒ素が若干超過した事例であり、自然由来の混入が原因として考えられた。緊急的に他の浄水場の浄水と混合して使用し、恒常的にはヒ素除去装置を設置することで対応がとられている。
- 2) 原水として井戸水が使用されている地域の工場跡地から、トリクロロエチレンによる土壌汚染が報告されたが、飲用井戸水を検査した結果、基準値未満であったことから使用を継続した事例が報告されている。

また、原水である深井戸の地下水からテトラクロロエチレンが検出された事例が報告されている。原因は不明であるが、該当する井戸からの取水を停止する対応がとられている。
- 3) 基準超過の臭素酸が検出された事例が6件報告されている。高濃度の臭素酸を含む品質の悪い次亜塩素酸ナトリウムを使用したことが原因と考えられる。一例では、飲用禁止の用途制限を実施し、飲料水を個別に給水配布を実施することで当面の対応がとられた。その後、新しい次亜塩素酸ナトリウムに切り替え、臭素酸濃度の基準値未満であることを確認後、配水が実施された。その他の事例も、品質の劣化したもしくは低品質の次亜塩素酸ナトリウムを消毒用薬剤として使用したことが原因と考えられ、新しい薬剤に変更することで対応がとられている。
- 4) 浄水からベンゼンが水質基準を超過して検出した事例が報告されている。飲用停止の用途制限が実施され、飲用水の応急給水または飲用井戸を使用する対応がとられた。原因は不明であった。異臭味は浄水のみから感知されたことから、ベンゼンまたはベンゼン以外の物質と塩素が反応して生成した物質が臭気の原因物質となったと推測された。

浄水からジクロロメタンが基準値を超えて検出された事例が報告されている。浄水場内の塗装工事等で使用していた剥離剤の主成分であるジクロロメタンが浄水場の配水池で混入したことが原因と考えられた。飲用する場合は、必ず煮沸するようとの広報がなされた。舗装工事の作業現場の喚起強化と剥離した塗装膜片の撤去粉末活性炭の注入で対応がとられた。
- 5) 重機の燃料が誤って河川に流出した事例が報告されている。取水口で油膜を検出したため、取水停止を実施し、オイルマットを散布する対応がとられた。予備取水口からの取

水を一時実施し、水質検査を行いながら取口を再開した。給水には影響を与えなかった。

他に隣接する工場のタンクから灯油が漏洩して水源とする深井戸の地下水に混入した結果、浄水場の排泥池に混入し、返送水により異臭が発生したことから苦情がよせられている。健康被害には至らなかった。また廃油タンクのバルブの閉め方が不十分であったため、水源となる河川に流出した事例があり、油の除去作業で対応がとられた。

水源とする河川への油の不法投棄が原因として考えられる、トルエンの検出事例がある。取水停止を実施し、飲用停止を広報した後、給水停止が行われた。応急給水から増量して受水して対応がとられた。配水管洗浄および浄水場洗浄後、粉末活性炭を投じて浄水処理を再開した。健康被害には至らなかった。

- 6) 浄水でトルエンによると考えられる異臭が発生した事例報告がある。園内の給水栓水においてのみ感知されていた。原因は不明であるが、3ヶ月前程に施設の改修工事が行われており、その際の給水装置設置工事の不備が原因の可能性が示唆されている。翌日は非常用水で飲料水を供給することで対応し、直ちに園内の仮配管工事を実施して通常の給水が再開された。

表流水を原水とする浄水で異臭が発生し、ナフタレンが検出された事例が報告されている。発生原因は不明である。一部給水を停止した後、浄水場の操業を停止し、浄水場の洗浄が実施された。別の浄水場からの給水系統に切り替える対応を行っている。配水系統の排水を行い、その後の対応が取られている。

- 7) 浄水に浄水処理に用いている粉末活性炭が混入して濁り水が発生した事例がある。事故を直ちに関連部局に連絡し、幹線排水管内の水が排水された。翌日、住民に広報し、給水車による応急給水が実施されている。6日後、同事業体で活性炭の混入と赤水が発生した。先の事故の際、配水池を洗浄しなかったため、残存していた粉末活性炭が流出したことが原因と考えられる。また、配管の洗浄作業に伴い赤水が発生した。広報車による広報活動を行うとともに給水車による応急給水が実施されている。
- 8) 濁度超過の事例が3件報告されている。一例は、集中豪雨により、原水濁度が上昇し、浄水処理に支障が生じ、浄水濁度が超過したことが原因と考えられる。通常、凝集剤注入は自動制御で行われているが、能力の限界を超えたために手動に切り替えられた。クリプトスポリジウムの対応のための濁度管理は徹底して行うように指示が出されている。配水している各受水団体に給水制限を要請するとともに、送水制限を実施して対応がとられた。
- 9) 深井戸の原水において、定期水質検査により水銀が水質基準値を超過して検出した事例が報告されている。原因は不明であった。給水が停止され、給水車による給水を実施するとともに、仮配管を用いて通常給水の措置がとられた。
- 10) 伏流水を水源とする原水から、1,4-ジオキサンが水質基準値を超過して検出した事例が報告されている。上流の産業廃棄物最終処分場から高濃度の1,4-ジオキサンが排出されていることが原因として考えられた。伏流水を水源とする井戸水からの取水を停止す

ることで水質基準値以下になった。

- 11) 井戸水を原水とする専用水道において、定期水質検査によりヒ素、マンガンが若干の水質基準値を超過した事例が報告されている。原因は不明であるが、自然由来の可能性が考えられた。該当井戸の使用を禁止し、上水道に切り替える対応策がとられた。
- 12) 小規模貯水槽水道において、浄水からアセフェートが検出された事例が報告されている。マンションの貯水槽に殺虫剤が混入したと考えられ、飲用禁止の措置がとられた。24戸が受水していたが、健康被害は報告されていない。
平成18年度では、以下の事例が発生し、報告されている。
- 13) 伏流水を水源とする浅井戸を原水とする浄水から1,4-ジオキサンが水質基準値よりも高い濃度で検出された事例が報告されている。該当する井戸の取水を停止する措置が取られている。浄水場井戸の上流にあるし尿処理施設の各処理段階で、高濃度の1,4-ジオキサンが検出されていた。この処理施設の放流管敷設替え工事中の事故で高濃度の1,4-ジオキサンを含む処理水を放出していた。このことから、流水した高濃度の1,4-ジオキサンを含む放出水が取水ポイントの地下水に浸透したことが原因と推測された。
- 14) 下水道工事による配水管破損事故にともなう水圧変化が原因となり、管内鏝等が流出し、配水（浄水）の鏝などによる濁水が発生した事例が報告されている。この事例では、バイパス管を敷設していたため、事故発生後直ちにバイパス管配水に切り替えたために断減水の発生はなかった。広報車による広報と、給水車による応急給水が行われた。
- 15) 廃棄物最終処分場の地下水観測井戸水より環境基準値をこえるダイオキシンが検出された事例が報告されている。この地下水を原水とする簡易水道でダイオキシンの検出が認められたため、取水口の4箇所中3箇所からの取水を停止し、給水車による応急給水をするとともに、別の上水道からバイパス給水が行われている。また、表流水を原水として緊急取水の措置が取られている。
- 16) 平成15年にも発生事例のある深井戸地下水の原水から、ホウ素が基準値を超えて検出された報告がある。
- 17) 水道水から灯油臭の異臭を検出した事例が報告されている。給水を停止し、防災放送と広報車で広報し、給水車で応急給水が行われた。苦情がよせられる前に感知し、対応をとったことから、苦情の連絡はなかった。原因は不明であった。2日後には異臭は消失した。また、断水したために赤水が給水直後に発生した。
- 18) 表流水を水源とする上水道で、明確な原因は不明であるが、急激な雪解けによる増水が起こり、沈殿池、ろ過池で濁度の上昇が発生し、濁度の高い水道水を給水した事例が報告されている。給水停止は行われなかったが、「飲用の場合は煮沸すること」の内容を広報活動で周知が行われている。配水池を洗浄し、直ちに濁度は低下したが、2日後に安全宣言が出された。
- 19) 給水栓水で、ベンゼン1.9mg/L（基準値0.01mg/L；以下同様）、キシレン0.51mg/L（0.4mg/L）、トルエン0.2mg/L（0.2mg/L）が検出されたため、給水栓の使用を停止した対応

がとられた事例が報告されている。原因は近くでナフサの漏洩事故があったことから、ポリエチレン製給水管（公園内）に浸透したと推測された。該当物質が検出されるにいたった経緯については不明であった。

- 20) 浅井戸と深井戸を水源とする簡易水道で、基準値を超えるマンガンが検出された事例が報告されている。応急措置として浄水場からの送水を停止し、隣接の浄水場からの給水に切り替えて対応している。断水はなかった。また、仮設のマンガン除去装置を設置して対策をとることとしている。
- 21) 原水水源に農薬を投入すると脅迫状が送られてきたため、原水の水質検査を実施し、検査結果が出るまで取水停止の措置がとられた事例が報告されている。検査に異常なく、被害はなかった。
- 22) 飲用井戸を専用水道として設置するために事前の地下水の水質検査を実施した結果、トリクロロエチレンが基準値を超えて検出された事例が報告されている。周辺の飲用井戸水では異常は認められなかった。
- 23) 地下水を水源とする簡易水道で、原水からウランが目標値の濃度で検出された事例が報告されている。1年前の測定においても同様に目標値の濃度が検出されていた。監視を継続して行うとともに、浄水処理方法を検討することとされている。
- 24) 送水ポンプの撤去作業にともない、送水管内の流速の急激な変化と作業の衝撃が原因となって、鉄、マンガン、色度、濁度の異常による赤水が発生した事例が報告されている。
- 25) 浅井戸の地下水を水源とする塩素消毒のみを実施する飲用水で、塩素注入装置の故障が原因で塩素注入の事故が発生した事例が報告されている。飲用停止の措置がとられた。
- 26) 飲用井戸水からヒ素が検出され、飲用停止の措置がとられた事例が報告されている。周辺の飲用井戸水の検査が呼びかけられ、248 戸中 145 戸が水質検査を実施し、うち 7 戸からヒ素を検出した。水道水非普及地区で、水道の布施の予定はない地域である。ヒ素を検出した井戸にはヒ素除去装置を斡旋することで対応がとられた。
- 27) 塩素消毒のみの湧水を水源とする浄水の配水末端で、残留塩素が検出されていない事例が報告されている。飲用停止の措置がなされた。
- 28) 浄水に泥の混入が認められた事例が報告されている。赤水の苦情により、状況が把握された。当日の消火栓のメンテナンスを実施していたことが原因と推測されたが、明確な原因は不明である。翌日も赤水の苦情があり、飲用停止の措置を行い、水抜きを実施して対応がとられた。この事例では、対応の遅さと広報の不充分さがあり、直接健康被害には至らないながら、危機管理体制の不徹底が見られた。
- 29) 工業用水道との長期間におよぶクロスコネクションがあった事例が報告されている。
- 30) 飲用井戸から有機塩素系農薬が検出され、飲用停止の措置がとられた事例が報告されている。半径 200m 以内の井戸の水道検査を行ったが異常は認められなかった。原因は不明である。別の事例で、PHP と HCH が地下水「深井戸」から検出され、取水停止の

措置がとられた。工場内にある井戸水からは検出されたものの、水道用水源周辺井戸からはほとんど不検出であった。

- 31) 次亜塩素系ナトリウム搬入時、バルブ操作を誤り、河川に流出させ、魚が死んだ事例が報告されている。
- 32) 飲料水供給施設の地下水から目標値を超えたウランが検出された事例が報告されている。逆浸透膜を設置し、目標値以下となるように調整して給水することで対応がとられた。
- 33) 井戸水（地下水）を水源とする施設で、四塩化炭素が基準値を超えて検出された事例が報告されている。水道施設の施設が故意に破壊されて、次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵タンクに異物が投入されていたことが原因と考えられた。
- 34) 貯水槽に異物が発見され、停用停止の措置がとられた事例が報告されている。
- 35) 表流水を水源とする浄水で基準値を超えた臭素酸が検出された事例が報告されている。飲用停止の措置がとられ、直ちに給水も停止して応急給水が実施された。次亜塩素酸ナトリウムの注入量を調整することで対応がとられた。

C-3 有機リン系農薬およびそのオキソン体の潜在的な健康危機評価

有機リン系農薬のヒトへの主要な急性毒性は、ChE 阻害作用として発現されることが知られている。有機リン系農薬のチオノ型「P=S」は、浄水工程で塩素やオゾンによる酸化反応を受けてオキソン型「P=O」に変化する。オキソン体は、活性型として、ChE 阻害作用が増強される。そのため、水道浄水処理でのオキソン体の生成挙動と健康への影響が懸念される。しかし、水道水質基準の水質管理目標設定項目 101 農薬および検討対象農薬第 2 候補群、第 3 候補群のチオノ型有機リン系農薬のうち、標準品としてチオノ型原体およびそのオキソン体の両方が市販されている農薬は 10 種のみで（平成 19 年 6 月現在）、それ以外のオキソン体は市販されていないため、評価は明確に行われていない。そこで、本研究ではオキソン体が市販されていない 14 種のチオノ型有機リン系農薬において塩素処理を行い、反応生成物が ChE 活性に及ぼす影響を我々が確立した *in vitro* 評価系を用いて評価した。さらに、オキソン体が入手可能な 10 種において ChE 活性を測定し、ChE 阻害と水道水質基準の水質管理目標設定項目に示されている目標値を用いたリスク評価を行った。

オキソン体が市販されていない 14 種のチオノ型原体における ChE 活性に対する阻害を検討した。8 種においては ChE 阻害活性をほとんど示さなかったが、その他 6 種は原体のチオノ型「P=S」の構造においても ChE 阻害活性を示し、ピリダフェンチオンおよび PAP は 10 mg/L の反応液濃度で約 50% の最大阻害が認められた。ピペロホス、ECP、アニロホスおよびクロルピリホスメチルの 4 種は、10 mg/L の反応液濃度でほぼ完全に ChE の活性を阻害した。

これら 14 種のチオノ型原体は、塩素と速やかに反応し、塩素反応時間 5 分でほとんど

原体は検出できなくなり、別の物質の生成が認められた。一方、ChE 阻害活性は最高レベルに達した。塩素反応後、固相カートリッジで抽出および濃縮した試料に含まれる塩素反応生成混合物における ChE 阻害活性を検討した結果、ピリダフェンチオン、ピリミホスメチル、クロルピリホスメチルおよびホキシムの 4 農薬では、塩素反応に伴う ChE 活性の阻害増強がみられた。

オキソン体標準品が市販されている 10 種の農薬は塩素と反応することで、速やかに主生成物としてオキソン体に変化した。これら 10 種については、反応前である原体と生成物であるオキソン体の標準品を用いて ChE 活性を測定し、ChE 20%阻害濃度をそれぞれ求めた。MPP に関しては、塩素反応により主反応として MPP→MPP スルホキシド→MPP オキソンスルホンと反応するため、MPP の反応生成物は MPP オキソンスルホンとして算出した。検討の結果、イソフェンホスを除く 9 種は原体からオキソン体に変化することで有害作用の増大が見られた。リスクはクロルピリホスが最も高く、原体とオキソン体のリスクを比較すると、オキソン体は原体の約 2300 倍の作用があることがわかった。クロルピリホス、イソキサチオン、MPP およびダイアジノンの 4 種については、作用が 200 倍以上と特に高かった。

—P—O—C=N—の構造を有する有機リン系農薬は特に ChE 活性阻害が強く表れ、それぞれの構造と阻害能に有意な関係が認められた。

2 種および 3 種の有機リン系農薬が複数共存することにより、阻害作用に相加性があることが明らかとなった。

D. 考察

平成 16 年度の事例をまとめると、自然由来の原因とされる事例が 7 件、事故が原因とされる事例が 9 件、不可避な脅迫などによる原因が 1 件、水道事業体で改善される事例が 7 件あった。平成 16 年度の事例をまとめると、自然由来の原因とされる事例が 6 件、事故が原因とされる事例が 8 件、不可避な脅迫などによる原因が 1 件、水道事業体で改善される事例が 8 件あった。ウランやマンガンなどの自然由来の原因は常時健康危機に至る可能性を含むことより、管理体制の中に対応策を考慮に入れておくことが必要である。また、事故や故意による人為的原因は予期できず、対応が困難ではあるが、事例を判例として対応マニュアルを充実することが求められる。事業体で対応策が直接取れる事例については、具体的な例として発生防止の対策をとり、日常業務の中で管理体制の充実を企てる必要がある。

危害因子の評価をおこなう中で、水中のアクリロニトリル、1, 2-エポキシプロパンおよびイプシロン-カプロラクタムによるリスクが想定され、現時点での確に測定できる分析方法が定まっていないことから、それらの分析方法を確立することとした。アクリロニトリルは、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析計のトラップモード「ダイナミック方式」、もしくは 1000 倍濃縮試料による DB-WAX カラムを用いた固相抽出-ガスクロ

マトグラフ/質量分析計を用いた分析方法の適用の可能性を検討する。

オキソン体の市販されていない14種のチオノ型原体におけるChE活性に対する阻害については、8種においてはChE阻害活性をほとんど示さなかったが、その他6種は原体のチオノ型「P=S」の構造においてもChE阻害活性を示した。これらの14種のチオノ型原体は塩素と速やかに反応し、ChE活性を阻害する物質が生成することが認められた。急性毒性評価に関しては、原体で阻害活性があり反応により阻害がさらに増強したピリダフェンチオン、クロルピリホスメチルおよびホキシムについては、原体と反応生成物両者の把握が必要であることが明らかとなった。原体に関してChE阻害活性は認められないが、反応により阻害作用が新たにみられたピリミホスメチルについては原体よりもむしろ反応生成物の把握に重点を置く必要があると考えられる。また、原体でChE阻害活性が見られ、反応前後でChE阻害活性に大きな変化のなかったアニロホスやPAPは原体および生成物の相加量の把握が必要である。阻害活性がみられず、塩素反応後もChE阻害活性が認められなかった農薬に関しては、ChE活性による急性毒性の評価および対応の優先順位は下位と考えることができる。このように、塩素反応前後のChE阻害活性を比較することにより、急性毒性におけるそれぞれの農薬の評価対象物質の違いが明らかとなった。

原体のチオノ型「P=S」の構造においても作用の強かった4農薬に加え、反応生成混合物においてChE阻害活性が増強されたピリダフェンチオン、ピリミホスメチル、クロルピリホスメチルおよびホキシムに関しても、有害リスクが高い農薬であると示唆される。ピリダフェンチオンは平成19年2月に失効になっているものの、浄水から検出する恐れがあり、現在「平成19年8月」も水道水質基準の水質管理目標設定項目の101種農薬に含まれているため、4つの中でも特に優先した評価が求められる。ピリミホスメチル、クロルピリホスメチルおよびホキシムに関しては、国内出荷量が少ないため、今後の検討対象農薬リストである第3候補群に分類されているが、優先して使用実態の地域性や検出事例を精査し、検討を行うことが必要である。

オキソン体標準品が市販されている10種の農薬は塩素と反応することで、速やかに主反応生成物としてオキソン体が生成した。リスクはクロルピリホスが最も高く、原体とオキソン体のリスクを比較すると、オキソン体は原体の約2300倍の作用があることがわかった。クロルピリホス、イソキサチオン、MPPおよびダイアジノンの4種については、作用が200倍以上と特に高かった。つまり、浄水中の農薬を原体量のみで評価すると検出指標値が1を下回っても、有害作用の強い生成物が浄水に存在する恐れがあり、安全性を十分に保証できていないこともあることに注意すべきである。特に、有機リン系農薬の場合にはオキソン体の評価も考慮しなければいけないことが本検討でも明らかになった。

検討対象の有機リン系農薬の中で、塩素と速やかに反応し、反応生成混合物においてChE阻害活性が増強された農薬に関しては、浄水工程における反応生成物の有害リスクが高いと考えられ、原体の有害性に加えて、反応生成物の評価が必要であると示唆された。つまり、水質管理において、浄水工程での挙動把握および有害影響評価の優先性が高く、生成

物の同定・定量による個々の評価が課題である農薬と考えられる。使用実態に地域性や季節変動等の考慮すべき要因を有する農薬に対して、水道水の安全性を迅速に評価していくには有害影響の強い農薬について優先的に対応していかなければならない。本研究において、リスクの数値化により、検討項目およびそれぞれの農薬における測定対象物質を検討する手法を提案し、24種の有機リン系農薬を考察した結果を示した。本研究は、広く使用されている有機リン系農薬について、使用実態を含めて生体有害影響を総合的に評価し、農薬の水質管理における検査項目の優先順位の検討および選定農薬の更新への提案に対する有益な情報を提供するものである。

E. 結論

水道水において健康危機被害を生じる恐れのある有害化学物質に関する物性、汚染源、健康影響、浄水工程における処理性、分析方法などの収集した情報を整理し、データベース構築をすすめた。

現在、有害影響評価は個々の物質に対して行われており、作用点が共通の物質群についての総括影響評価は行われていない。ヒトへの健康影響を評価する場合、共存する物質の複合作用の評価を考慮することは潜在的な健康危機を回避するためには重要なことである。この目的で、われわれが確立した *in vitro* 評価系を用いて35種の有機リン系農薬とそれらのオキソン体のコリンエステラーゼの阻害活性を評価した。

その結果、構造と阻害活性に有意な関係が認められ、共存による相加的阻害作用が認められた。すべてのチオノ型有機リン系農薬は塩素と速やかに反応し、その中で反応生成物のChE阻害活性が増強された農薬は急性有害リスクが高いと考えられ、原体とともに評価する必要性が明らかとなった。また、反応前後のChE阻害活性を比較し、それぞれの農薬の急性毒性に対する評価対象物質が明確となった。

さらに、ChE阻害活性と水道水質基準の目標値を用いてリスク評価を行った。目標値は一日許容摂取量「ADI」や飲用する水の寄与を考慮して算出され、ADIは原体自体の有害影響と、体内で酸化されてオキソン体に変化した後発現する有害影響を合わせて評価されている。従って、反応生成物のオキソン体を評価に加えることが重要であることが認識されていたが、これまでその手法が示されていなかった。本報告で示した手法により、有機リン系農薬の塩素反応による反応前後およびそれぞれの物質における水からヒトへのChE活性阻害を指標とした急性有害リスクの相対評価が可能となった。これらの結果より、塩素反応生成物の有害影響の違いを数値化することでリスクを明瞭に表現でき、比較することができた。

本研究により、水質管理における有機リン系農薬の浄水工程での挙動把握および有害影響評価の優先順位を明示でき、複合的に作用する物質群に関する潜在的な健康危機管理の考え方を示すことができた。また、使用実態を含めた総括的評価を行い、水道水の安全性への迅速な評価および緊急時対応のための手法の一つとして、有機リン系農薬に対する適用

可能性のあるモニタリング手法を提案することができ、有益な手法となると示唆された。

F. 健康危険情報

該当なし

G. 研究発表

著書・総説

1. Tahara, M., Kubota, R., Nakazawa, H., Tokunaga, H., Nishimura, T. : The behaviour and cholinesterase inhibitory activity of fenthion and its products by light and chlorination. J. Water Suppl. Tech. (in press)
2. 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 徳永裕司, 西村哲治 : 塩素反応生成物を含めた有機リン系農薬のための水道水の安全性評価, 用水と排水 (印刷中)

口頭発表

1. Nishimura, T., Tahara, M., Kubota, R., Shimizu, K., Akiba, M., Tokunaga, H. : The relationship of structures and cholinesterase inhibitory activities of the activated form of organo-phosphorous pesticides. The IXth International Meeting on Cholinesterases, (2007.5)
2. 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 徳永祐司, 西村哲治 : 塩素暴露によるチオノ型有機リン系農薬の反応生成物を含めた評価の水質管理への応用, 第 58 回全国水道研究発表会, p534-535 (2007.5)
3. 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 回全国水道研究発表会, p538-539 (2007.5)
4. Nishimura, T., Tahara, M., Kubota, R., Shimizu, K., Magara, Y., Tokunaga, H. : Behavior of organophosphorus pesticides after chlorination treatment effect of its products on cholinesterase activity. 2nd IWA-Aspire Conference and Exhibition No.009 (2007.10)
5. 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 徳永祐司, 西村哲治 : 水質管理に向けた ChE 阻害物質の総合的評価の考え方について. 第 44 回全国衛生化学技術協議会年会 p149-150 (2007.11)
6. 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 徳永祐司, 西村哲治 : ピリダフェンチオンの塩素処理によるオキソン体の生成. 日本薬学会第 128 年会 (2008.3)

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

該当なし

飲料水に係る健康危機に関する未規制化学物質の
情報の整理

主任研究者 秋葉 道宏
分担研究者 島崎 大、山田 俊郎

飲料水に係る健康危機に関する未規制化学物質の情報の整理

主任研究者： 秋葉 道宏 国立保健医療科学院水道工学部施設工学室長
分担研究者： 島崎 大 国立保健医療科学院水道工学部
生活適正技術開発主任研究官
山田 俊郎 国立保健医療科学院水道工学部主任研究官

A. 研究目的

現行の水質基準に関する省令（平成 15 年 5 月 30 日 厚生労働省令第 101 号）においては、水質基準 50 項目に加えて、水道水質管理上留意すべき項目として水質管理目標設定項目 27 項目、また、今後さらに情報を収集すべき項目として要検討項目 40 項目が示されており、逐次改正方式により、最新の科学的知見等に鑑みた更新作業が随時行われている。しかしながら、このような水質基準等の検討に含まれない様々な化学物質（以下、未規制化学物質）が日常的に生産活動等に使用され、また、水道水源を含めた公共水域等に排出されている状況にあるため、水道水源における突発的な流出事故への対応など、水道事業の危機管理に資する観点から、このような未規制化学物質のうち、特に水道水源における監視優先度の高い物質を中心に、浄水処理による除去性等の情報について整理した上、水道事業者等への情報発信を行うことが求められる。ここでは、既往の学術文献および公開データベース等の情報収集により、水道水源において監視優先度の高い未規制化学物質の抽出と評価、および、それらの水処理等による除去性について情報整理を行った。

B. 研究方法

B-1 未規制化学物質の抽出および水道における監視優先度の評価

未規制化学物質として、国内における水道関連以外の基準、規制、監視および調査の対象となっている化学物質、また U. S. EPA の汚染物質候補リスト (CCL) の第二回改訂版 (CCL2) に挙げられている化学物質を対象とした。化学物質の延べ数は 1,805 物質である。各基準および監視等の名称や物質数を表 1 に示す。重複している物質 (309)、農薬 (199)、すでに水質基準項目等に含まれる物質 (117) は除外し、498 物質を初期候補とした。

水道水源等での汚染事故を想定した監視優先度を定量評価するための評価項目として、①国内での生産量・輸入量、②排出量、③急性毒性（ラットまたはマウスによる動物実験での試験期間内半数致死量 LD50 値）、④発がん性（国外の研究機関で行われたもの）、⑤オクタノール/水分配係数 (Kow または Pow) を設定した。各評価項目の情報を各化学物質について収集し、表 2 に示す区分でスコア化し、合計値の順にソートしてリストを作成した。

表1 水道関連以外の法令等における基準、規制、監視および調査対象の化学物質数

管轄	基準・監視等の名称	物質数
経済産業省 環境省 厚生労働省	化学物質審査規制法(化審法) 第一種特定化学物質	15
	〃 第二種特定化学物質	23
	〃 第一種監視化学物質	25
	〃 第二種監視化学物質	861
	〃 第三種監視化学物質	51
	化学物質排出把握管理促進法(化管法)PRTR 制度(化学物質排出移動量届出制度)	354
	〃 MSDS 制度(化学物質等安全データシート) ^{※1}	435
環境省 水・大気環境局	人の健康の保護に関する環境基準	26
	水質汚濁に係る要監視項目	27
	水環境保全に向けた取組のための要調査項目	300
米国環境保護庁	汚染物質候補リスト(CCL2 の化学物質)	42
合計 ^{※2}		1,805

※1:MSDS 制度対象物質は、PRTR 制度の 354 物質を含む。

※2:合計数は、MSDS 制度内の PRTR 制度重複物質(354 物質)を除く。

表2 未規制化学物質の優先度評価項目におけるスコア区分

スコア	①生産・輸入量	②排出量	③急性毒性		④発がん性 [※]			⑤log Kow (log Pow)
			ラット	マウス	EU	EPA	IARC	
5	1,000,000t 以上	1,000t 以上	10mg/kg 以下		1	A	1	0 未満
4	100,000t~1,000,000t	100t~1,000t	10~100mg/kg		—	B1	2A	0~2
3	10,000t~100,000t	10t~100t	100~1000mg/kg		2	B2	2B	2~4
2	1,000t~10,000t	1t~10t	1000~3160mg/kg		—	C	3	4~6
1	1,000t 未満	1t 未満	3160mg/kg 以上		3	D	4	6 以上
0	N.D.	N.D.	N.D.		N.D.	E・N.D.	N.D.	N.D.

B-2 未規制化学物質の水処理による除去性に関する文献調査

前項における監視優先度の高い未規制化学物質の上位 20 物質を対象として、浄水処理等の水処理による除去性に関する文献調査を実施した。文献データベースとして JST 文献検索サービス (JDreamII : JSTPlus (科学技術全分野 1981~)) および国立情報学研究所論文情報ナビゲータを利用した。文献検索のキーワードとして各「物質名」、「除去」、「分解」、「処理」とし、文献資料名は「水」または「water」、文献の言語は日本語および英語とした。また、文献が全くヒットしないものについては、資料名の代わりにキーワードで「浄水」を追加して再検索した。各検索システムでヒットした文献の抄録等の情報を参考に文献を選定し、原文を入手して水処理による除去性に関する情報を抽出した。

C. 結果及び考察

C-1 未規制化学物質の抽出および水道における監視優先度の評価

水道水源での監視優先度に関する評価項目として設定した、①国内での生産量・輸入量、②排出量、③急性毒性（ラットまたはマウスによる動物実験での試験期間内半数致死量 LD₅₀ 値）、④発がん性（国外の研究機関で行われたもの）、⑤オクタノール/水分配係数 (K_{ow} または P_{ow}) を各化学物質について収集し、表 2 に示す区分でスコア化し、合計値の順に配置した。上位 51 物質を別紙 1 に示す。

C-2 未規制化学物質の水処理による除去性に関する文献調査

別紙 1 のうち上位 20 物質（表 3）を対象として、浄水処理等の水処理による除去性に関する文献調査を実施した。調査対象物質 20 物質のうち 9 物質について水処理に関連する文献があり、文献数は 13 本であった。そのうち、複数の物質が含まれる文献が 2 本あった。調査結果の一覧を表 4 に示す。浄水処理を想定した各研究において、除去可能とされた物質は、グリオキサール、モノエタノールアミン、エチレンジアミンの 3 物質のみであった。浄水処理を想定していないが、排水処理等において除去可能と考えられる物質は、アニリン、チオ尿素、*o*-トルイジン、ピリジン、メタクリル酸メチル、*p*-ジクロロベンゼンの 6 物質であった。なお、グリオキサールは、オゾン処理の副生成物として浄水処理過程で生成する可能性が示されていた。

一方、文献検索において全く該当しなかったものは 11 物質であった。とりわけ、最上位に位置しているアクリロニトリル、1,2-エポキシプロパン、 ϵ -カプロラクタムの 3 物質に関する文献は、今回検索を行った範囲内では見受けられなかった。

表 3 文献調査の対象物質

No.	日本語名	分子式	No.	日本語名	分子式
1	アクリロニトリル	C ₃ H ₃ N	11	<i>o</i> -トルイジン	C ₇ H ₉ N
2	1,2-エポキシプロパン	C ₃ H ₆ O	12	ピリジン	C ₅ H ₅ N
3	ϵ -カプロラクタム	C ₆ H ₁₁ NO	13	<i>m</i> -フェニレンジアミン	C ₆ H ₈ N ₂
4	アニリン	C ₆ H ₇ N	14	アセトニトリル	C ₂ H ₃ N
5	N,N-ジメチルホルムアミド	C ₃ H ₇ NO	15	メタクリル酸メチル	C ₅ H ₈ O ₂
6	アクロレイン	C ₃ H ₄ O	16	モノエタノールアミン	C ₂ H ₇ NO
7	アリルアルコール	C ₃ H ₆ O	17	N-(2-アミノエチル)-1,2-エタンジアミン	C ₄ H ₁₃ N ₃
8	グリオキサール	C ₂ H ₂ O ₂	18	2-メルカプトベンゾチアゾール	C ₂ H ₇ NO
9	エチレングリコール	C ₂ H ₆ O ₂	19	エチレンジアミン	C ₂ H ₈ N ₂
10	チオ尿素	CH ₄ N ₂ S	20	<i>p</i> -ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂

表4 文献調査結果一覧

No	日本語名	文献調査		No	日本語名	文献調査	
		処理方法	除去性			処理方法	除去性
1	アクリロニトリル	—	—	13	m-フェニレンジアミン	—	—
2	1,2-エポキシプロパン	—	—	14	アセトニトリル	—	—
3	ϵ -カプロラクタム	—	—	15	メタクリル酸メチル	活性汚泥	△
4	アニリン	粉末活性炭+微生物分解	△			粉末活性炭	△
		オゾン処理	△			流動床生物学的活性炭	△
		粒状活性炭	△	16	モノエタノールアミン	微生物分解	○
5	N,N-ジメチルホルムアミド	—	凝集+膜処理			○	
6	アクロレイン	—	オゾン処理			○	
7	アリルアルコール	—	塩素滅菌			×	
8	グリオキサール	粒状活性炭+砂ろ過	○	17	N-(2-アミノエチル)-1,2-エタンジアミン	—	—
		アンスラサイト+砂ろ過				—	—
		生物ろ過	○	18	2-メルカプトベンゾチアゾール	—	—
		オゾン処理	×			—	—
	粒状活性炭	×	19	エチレンジアミン	微生物分解	○	
9	エチレングリコール	—			凝集+膜処理	○	
10	チオ尿素	鉄化合物の添加			△	オゾン処理	○
11	o-トルイジン	粒状活性炭			△	塩素滅菌	×
12	ピリジン	粉末活性炭	△	20	p-ジクロロベンゼン	粉末活性炭	△
		オゾン処理	△			—	—

※「—」は、関連する文献がなかったことを示す。

※除去性については、次の通り分類した。

○:浄水処理を目的とした研究に関する文献において、除去可能とされている。

△:除去可能と考えられるが、浄水処理を目的とした研究に関する文献はなかった。

×:浄水処理を目的とした研究に関する文献において、除去性がない、あるいは除去され難いとされている。

D. 結論

水質基準等に含まれない未規制化学物質を対象として、水道水源において監視優先度の高い未規制化学物質の抽出、および、それらの毒性や浄水処理による除去性の知見の入手性につき情報整理を行い、初期候補である498物質の中から51物質を抽出した。その内の上位20物質について水処理による除去性に関する既往の文献調査を行ったところ、9物質について水処理に関連する文献が存在したが、浄水処理を想定した実験条件下で除去可能とされたものは3物質のみであった。一方、他の11物質は全く文献がヒットせず、特に最も上位に位置しているアクリロニトリル、1,2-エポキシプロパン、 ϵ -カプロラクタムの3物質に関する文献が今回検索を行った範囲内では見受けられなかったため、今後、さらに検索範囲を広げた文献調査や、また、浄水処理での除去性に関する室内実験の実施など、さらなる情報収集に努めることが必要と考えられる。

E. 参考文献

- 1) 福原知子, 中野重和, 水中微量有機物質の微生物分解に及ぼす活性炭の効果, 水環境学会誌, 20(1), 36-42:1997
- 2) 中室克彦, 佐谷戸安好, 入口政信, 林美恵子, アニリンの無機窒素化合物共存下におけ

- るオゾン反応生成物の生成動態, 水環境学会誌, 19(5), 397-404:1996
- 3) 小田広和, 板屋宏明, 三原久和, 活性炭の置換吸着現象に及ぼす諸因子に関する研究, 水処理技術, 37(7), 343-349:1996
 - 4) Liu X, Huck P M, Slawson R M, Factors Affecting Drinking Water Biofiltration, J Am Water Works Assoc, 93(12), 90-101:2001
 - 5) Melin E S, Odegaard H, Water Research, 34(18), 4464-4476:2000
 - 6) Gracia R, Araguees J L, Ovelheiro J L, Mn(II)-catalyzed ozonation of raw Ebro river water and its ozonation by-products, Water Research, 32(1), 57-62: 1998
 - 7) 上野仁, 中室克彦, 佐谷戸安好, オゾン処理生成物としてのグリオキサール誘導体の代謝分解性 ラット肝細胞に対する DNA 損傷性および浄水処理過程における消長, 水環境学会誌, 18(12), 961-968:1995
 - 8) Sharma V K, Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment, Water Sci Technol, 49(4), 69-74: 2004
 - 9) 福地賢治, 山下藤洋, 平山丈二, 荒井康彦, 活性炭による有機化合物多成分水溶液の吸着平衡, 環境技術, 10(4), 297-303:1981
 - 10) R.Andreozzi,A.Insolva,V.Caprio and M.G.D' Amore, Ozonation of pyridine in aqueous solution:Mechanistic and kinetic aspects, Water Research, 25(6), 655-659:1991
 - 11) Torrens K D, Musterman J L, Mare K A C, Proceedings of the Mid-Atlantic Industrial and Hazardous, Waste Conference, 28, 253-261:1996
 - 12) Jörg Pietsch, Frank Sacher, Wido Schmidt and Heinz-Jürgen Brauch, Polar nitrogen compounds and their behaviour in the drinking water treatment process, Water Research, 35(15), 3537-3544:2001
 - 13) Edward H. Smith, Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon, Water Research, 25(2), 125-134:1991

F. 健康危険情報

該当なし

G. 研究発表

該当なし

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

該当なし