

2007.

F. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

特許取得	出願中（特許出願 2006-211340）
実用新案登録	なし
その他	なし

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究
—消毒副生成物分科会—

主任研究者 松井佳彦 北海道大学大学院工学研究科 教授
分担研究者 伊藤禎彦 京都大学大学院工学研究科 教授

研究要旨

塩素およびオゾン処理副生成物のうち、トリハロメタン、臭素酸イオン、NDMA (*N*-ニトロジメチルアミン)、ハロ酢酸、塩素酸イオン等を対象に、制御技術、分析技術、生成実態および曝露量について、水質基準の逐次改正に関する検討に重要と考えられる事項を中心に調査を行った。

複数経路を考慮した曝露量評価では、トリハロメタンについては吸入経路の寄与が大きいことを示した。また、クロロホルムの飲用寄与率は17%程度で、それ以外のトリハロメタンでは20-30%であった。加えて、水道水に由来する曝露量が80%近いあるいはそれ以上ことを示した。ハロ酢酸については、室内空气中濃度および食品中濃度を実測し、ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸では食品由来の曝露量が高く、直接飲用の寄与率は中央値でも20%を下回ることを示した。塩素酸イオンについては保管期間の短縮等による制御法の効果について検証した。また、市販飲料の一部から比較的高濃度の塩素酸イオンを検出した。NDMAについては、主たる水系を含む全国28ヶ所の水道原水中濃度(平成19年秋)は最高2.6 ng/L、浄水中濃度は最高1.6 ng/Lで 10^{-5} の生涯発がんリスク相当値よりも低かった。ただし、1月の調査では10 ng/Lの箇所も存在した。臭素酸イオンの抑制に関して、注入率・溶存オゾン濃度制御の併用処理の効果について検証を行った。さらに未規制ハロ酢酸やその他の消毒副生成物はクロロホルム等を制御指標とすることで制御できることを示した。

A. 研究目的

塩素およびオゾン処理副生成物のうち、トリハロメタン、臭素酸イオン、NDMA (*N*-ニトロジメチルアミン)、ハロ酢酸、塩素酸イオン等を対象に、制御技術、分析技術、生成実態および曝露量について、水質基準の逐次改正に関する検討に重要と考えられる事項を中心に調査を行った。

特に今年度は、トリハロメタンおよびハロ酢酸の複数経路を考慮した曝露量評価、NDMAの生成実態調査、および市販飲料中の塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの生成実態に力点をおいて調査を進めた。

B. 調査方法

1. トリハロメタンおよびハロ酢酸の曝露量評価

1.1 トリハロメタン

これまで京都大学および国立医薬品食品衛生研究所にて調査を行ってきた室内環境中のトリハロメタン濃度に関する知見と環境庁などによる食品中のトリハロメタン濃度等の文献値を統合し、トリハロメタンの曝露量の把握を試みた。

1.2 ハロ酢酸

ハロ酢酸の曝露量に関しては、トリハロメタンに比べて知見が著しく少ない。そこで、京都大学では、食品由来のハロ酢酸をマーケットバスケット方式により実測した。また、浴室を含む室内環境中

濃度についてもインピンジャー型の捕集装置を用いて実測を行った。

食品中のハロ酢酸については、厚生労働省の「国民健康・栄養調査報告」¹⁾を参考に、マーケットバスケット方式に従って、2007年11月に京都市内で17食品群より121種類の食品を無作為に購入した。購入した食品のうち、液体食品については一般的な摂取状況に合わせて混合した。固体食品は調理をした後、フードプロセッサーにより粉碎し、各食品の摂取量の比率に応じて食品群ごとに混合した。

ハロ酢酸の分析は、食品、水道水、室内空気(インピンジャーで水中に捕集後)いずれの場合も、液液抽出の後メチルエステル化を行い、GC-ECD(島津製作所製GC-14B)により定量を行った。

2. NDMAの実態調査

国立保健医療科学院および大阪市が調査を担当した。

国立保健医療科学院では、調査に先立ってLC/MS/MSによる分析方法を整備した。この後、オゾン・活性炭処理を有する国内6浄水場(P1~P6)の工程水を2007年10月に採取した。また、2007年9~10、12月、主たる水系を含む全国28ヶ所(No.1~28)の水道における原水と浄水を採取した。さらに、次に、P3, P6

の水源河川（A川）上流支川であるB川2地点の表流水（B1, B2）とその間の下水処理場2ヶ所の放流水（SP1, SP2, ただしSP2は2系列分, 以下SP2-1, SP2-2）, および同じくA川上流支川であるC川の下水処理場2ヶ所の放流水（SP3, SP4）を2007年11月に採取した。SP1では採水時にオゾン処理施設が稼働していた。

また、オゾン処理によるNDMA生成能(以下NDMA-FP(O₃))測定条件検討のため、A川表流水を2007年10月に別途採取した。これら水試料については、NDMA-FP(O₃)測定の際にオゾン処理することを考慮し、チオ硫酸ナトリウムを添加しなかった。これらの水試料は、孔径0.7μmのガラス繊維ろ紙（Whatman）でろ過した後にNDMAとNDMA-FP(O₃)の測定を行った。さらに、SP1の工程水を2007年12月に採取した。

大阪市による調査では、浄水処理過程および淀川水系の上流である宇治川・木津川・桂川の実態調査を行った。オゾン処理および塩素処理による生成についても実験的検討を行った。

3. 塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの実態調査

3.1 概要

国立保健医療科学院にて市販飲料に含まれる塩素酸イオンや過塩素酸イオン濃度について調査を行った。また、水道水の保存による塩素酸・過塩素酸の挙動調査も行った。北千葉広域水道事業団では、次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵日数が塩素酸イオン濃度に及ぼす影響について調査を行った。

3.2 水道水の保存による塩素酸・過塩素酸イオンの挙動調査

この調査では、異なる地域の水道給水栓水3検体を恒温槽内（暗所）で、20, 40℃で0, 1, 3, 7日間保存し、測定試料とした。

3.3 市販飲料中の塩素酸および過塩素酸イオン

市販飲料の実態調査においては106試料対象とした。塩素酸、過塩素酸の定量には、IC/MS/MS(IC: ICS-2000(Dionex製), MS/MS: API3200QTrap(Applied Biosystems製))を使用した。塩素酸イオンの定量下限値は、水道水、ミネラルウォーター、ボトル水の場合、お茶類の場合及び炭酸・清涼飲料の場合で、それぞれ0.05, 0.25及び1μg/Lであった。過塩素酸イオンの定量下限値は、0.05μg/Lであった。

4. 臭素酸イオン

オゾン処理における臭素酸イオン低減化については大阪府および阪神水道企業団にてオゾン注入率制御、溶存オゾン濃度制御(測定位置の変更を含む)の効果を実施設で評価した。

5. その他の消毒副生成物の生成実態と低減化対策

ハロ酢酸等その他副生成物については、東京都、北千葉広域水道企業団、奈良県において生成実態および低減化技術に関する調査検討を行った。

C. 研究結果およびD. 考察

1.1 トリハロメタン類の曝露量評価

これまでの実測調査および文献値を統合し、平均的な曝露シナリオに基づいて算出したクロロホルムの各曝露経路の割合を図1に示す(注: 家庭での入浴を想定、水泳は実施しないケース)。各経路の曝露量の数値は、基本的にはこれまでの実測値および文献値の中央値を用いた。水道水以外の食事については、マーケットバスケット方式により食材に含まれるクロロホルムの量を測定した結果を積み上げたものを用いた。

家庭において入浴を行いプールでの水泳をしない場合は、クロロホルムの総曝露量は36.2μg/dayであり、そのうち水道水に由来するものは28.8μg/dayと80%近くを占めた。また、水道水の直接飲用に由来するものは約17%であった(ここで水道水に由来するものとは①水道水の直接的な飲用, ②水道水を使用して調理した食事の摂取, ③水道水を使用した入浴時の吸入曝露, ④台所における調理時の吸入曝露, ⑤居間における吸入曝露, ⑥水道水を使用した入浴時の経皮曝露の6経路を指す)。

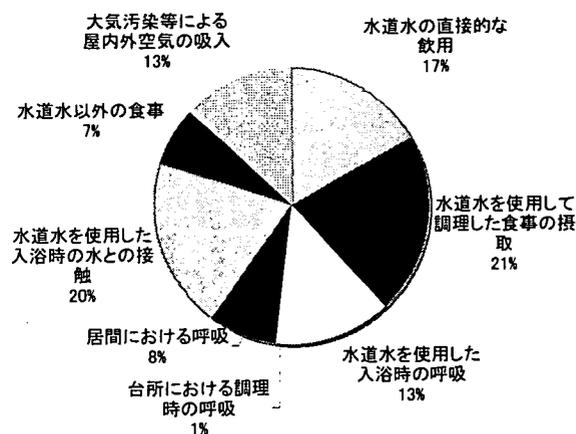


図1 クロロホルム曝露量の経路別割合

クロロホルム以外のトリハロメタンについては、データ量が少ないが可能な範囲で水道水の寄与率を推計した(表 1)。直接飲用の割合は、BDCM 29.3 %, DBCM 27.4 %, TBM 20.3 %であった。

以上の平均的な推計によると、トリハロメタンの各物質の水道水の直接飲用による曝露量の割合は20~30 %程度であるといえることができる。その一方で、80%近く、あるいはそれ以上が水道水に由来することが分かった。このことは、トリハロメタンについては、水道水の曝露量を直接飲用のみに限定して考えることは不十分で、直接飲用の3~5倍程度の影響があることを考慮し、水道水の水質管理を行うことが必要であることを意味する。

表 1 クロロホルム以外のトリハロメタンの曝露量評価のまとめ

曝露経路		BDCM	DBCM	TBM
経口	水道水の直接的な飲用	5.61 (29%)	3.88 (27%)	0.73 (20%)
経口	水道水を使用して調理した食事の摂取	0.71	0.15	0.16
吸入	水道水を使用した入浴時の呼吸	3.5	3	0.3
吸入	台所における調理時の呼吸	0.18	0.11	0.03
吸入	居間における呼吸	2.44	1.45	0.24
経皮	水道水を使用した入浴時の水との接触	5.66	4.97	1.33
小計	水道水に由来する曝露量	18.1 (94%)	13.6 (96%)	2.79 (77%)
経口	水道水以外の食事	-	-	-
吸入	大気汚染等による屋内外空気の吸入	0.21	0.21	0.42
吸入	プール水泳における呼吸	-	0.08	-
経皮	プール水泳における水との接触	0.86	0.28	0.38
吸入	銭湯での入浴時の呼吸	-	-	-
経皮	銭湯での水との接触	-	-	-
合計		19.2	14.2	3.59

注) - はデータが不足していることを示す。

上述の平均的な曝露シナリオに加えて、日常的なプールにおける水泳および循環式浴槽施設の公衆浴場の利用の影響について評価を行った(表 2)。家庭において入浴を行いプールで水泳をする場合は、クロロホルムの全体の曝露量は51.7 µg/dayであり、そのうち水道水に由来するものは28.8 µg/dayで55.7 % (水道水の直接飲用は11.8 %)であった。また、銭湯で入浴を行いプールでの水泳をしない場合は、クロロホルムの全体の曝露量は123.0 µg/dayであり、そのうち水道水に由来するものは16.9 µg/dayと13.7 % (水道水の直接飲用は4.9%)であった。さらに、銭湯において入浴を行いプールで水泳をする場合は、クロロホルムの全体の曝露量は138.5 µg/dayであり、そのうち水道水に由来するものは16.9 µg/day

で12.2 % (水道水の直接飲用は4.4%)であった。

以上の結果から、プールや銭湯の利用の有無がクロロホルムの曝露量・形態に大きく影響することが分かった。

表 2 プールの利用と入浴形態を考慮したクロロホルムの経路別曝露量

入浴形態		家庭	家庭	銭湯	銭湯
プールでの水泳		しない	する	しない	する
経口	水道水の直接的な飲用	6.09 (17%)	6.09 (12%)	6.09 (5%)	6.09 (4%)
経口	水道水を使用して調理した食事の摂取	7.5	7.5	7.5	7.5
吸入	水道水を使用した入浴時の呼吸	4.66	4.66	-	-
吸入	台所における調理時の呼吸	0.214	0.214	0.214	0.214
吸入	居間における呼吸	3.05	3.05	3.05	3.05
経皮	水道水を使用した入浴時の水との接触	7.27	7.27	-	-
小計	水道水に由来する曝露量	28.8 (80%)	28.8 (56%)	16.9 (14%)	16.9 (12%)
経口	水道水以外の食事	2.56	2.56	2.56	2.56
吸入	大気汚染等による屋内外空気の吸入	4.82	4.82	4.82	4.82
吸入	プール水泳における呼吸	-	2.51	-	2.51
経皮	プール水泳における水との接触	-	13	-	13
吸入	銭湯での入浴時の呼吸	-	-	16.6	16.6
経皮	銭湯での水との接触	-	-	82.2	82.2
合計		36.2	51.7	123	138.5

1.2 空気中のハロ酢酸濃度

関西地域の22家庭で空気中ハロ酢酸の濃度を測定した結果、中央値で見るとジクロロ酢酸では浴室空気中濃度(図2)は0.325 µg/m³、居室空気中濃度は0.012 µg/m³、屋外空気中濃度は0.014 µg/m³、トリクロロ酢酸では浴室空気中濃度は0.141 µg/m³、居室空気中濃度は0.004 µg/m³、屋外空気中濃度は0.009 µg/m³となった。

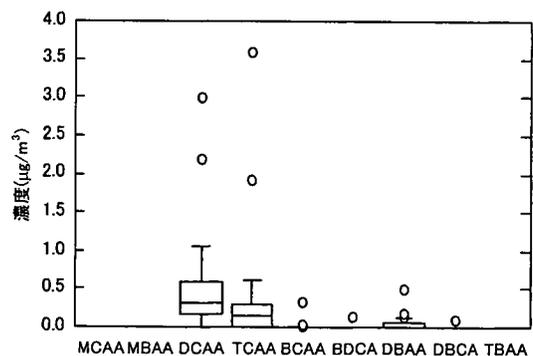


図 2 浴室空気中のハロ酢酸濃度

また、そのほかのハロ酢酸については全ての場所において中央値は検出限界以下だった。ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸に関して、

浴室空气中濃度は他の空气中濃度に比べ約 16～35 倍高い値を示しており、このことから浴室での水道水の使用が空气中ハロ酢酸濃度を増加させることが示唆された。しかし、一般住居での空气中トリハロメタン濃度と比較すると、空气中ハロ酢酸濃度は圧倒的に低いことがわかった。この原因としては、揮発性および不揮発性という物性の違いによるものと考えられ、このことは、各経路からの曝露量の割合にも影響を与えると推察される。

1.3 食品中のハロ酢酸濃度

まず、今回対象とした 17 食品群のうち、乳類（食品群 13）及び油脂類（食品群 14）に関してはどちらも抽出過程において溶媒（MTBE）と分離せず、現在の方法では抽出困難であるため、今回の調査では評価対象から除外した。その他の 15 食品群の測定結果では、藻類（食品群 9）以外の 14 群において、DCAA と TCAA 以外の 7 種類のハロ酢酸はいずれも検出されなかった（表 3）。

表 3 食品中のハロ酢酸濃度（単位：ng/g）

		MCAA	MBAA	DCAA
1群	穀類	ND	ND	12.8
2群	いも類	ND	ND	ND
3群	砂糖・甘味料類	ND	ND	6.16
4群	豆類	ND	ND	6.10
5群	種実類	ND	ND	7.87
6群	野菜類	ND	ND	41.9
7群	果実類	ND	ND	7.51
8群	きのこ類	ND	ND	46.3
9群	藻類	ND	ND	73.5
10群	魚介類	ND	ND	11.4
11群	肉類	ND	ND	39.8
12群	卵類	ND	ND	ND
15群	菓子類	ND	ND	4.09
16群	嗜好飲料類	ND	ND	20.6
17群	調味料・香辛料類	ND	ND	32.3

		TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	DBCAA	TBAA
1群		6.73	ND	ND	ND	ND	ND
2群		4.94	ND	ND	ND	ND	ND
3群		4.47	ND	ND	ND	ND	ND
4群		5.31	ND	ND	ND	ND	ND
5群		9.71	ND	ND	ND	ND	ND
6群		70.6	ND	ND	ND	ND	ND
7群		18.0	ND	ND	ND	ND	ND
8群		35.4	ND	ND	ND	ND	ND
9群		29.5	71.2	90.7	36.2	ND	ND
10群		7.45	ND	ND	ND	ND	ND
11群		6.78	ND	ND	ND	ND	ND
12群		ND	ND	ND	ND	ND	ND
15群		15.8	ND	ND	ND	ND	ND
16群		ND	ND	ND	ND	ND	ND
17群		ND	ND	ND	ND	ND	ND

一方、藻類からは、DCAA、TCAA 以外に、BCAA、BDCAA、DBAA の 3 種類のハロ酢酸も検出された。これらの結果は Reimann ら²⁾ が報告した野菜類と穀類中の TCAA 濃度分布（0.2～5.9 ng/g、1.6～4.1 ng/g）より高かった。なお、上記以外のハロ酢酸（4 種類）はすべて検出限界以下であった。

また、添加回収実験の結果、15 の食品群における回収性は概ね良好であったが、BDCAA（平均 28%）、DBAA（平均 69%）及び DBCAA（平均 9%）のように低回収率となる場合もあった。ただし相対標準偏差は良好であることから、寄与率の試算においては食品群ごとに得られた回収率によって濃度補正を行えると判断した。

1.4 ハロ酢酸の曝露量および飲用寄与率の試算

各食品群の摂取量¹⁾で重み付けを行い、食品由来の曝露量を算出した。結果を表 4 に示す。各食品群のうち、曝露量の多いものとしては、穀類（食品群 1）、野菜類（食品群 6）、嗜好飲料類（食品群 16）が挙げられた。

上記の結果と 1.2 の調査結果をあわせると、ハロ酢酸の曝露経路の内訳を推定することができる。その結果を図 3 に示す。トリハロメタンとは異なり、吸入による曝露量の割合が低いことがわかる。

表 4 食品由来のハロ酢酸曝露量（単位：μg/day）

	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCAA	DBAA	DBCAA	TBAA
1群	0.00	0.00	5.73	3.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2群	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3群	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4群	0.00	0.00	0.38	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5群	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6群	0.00	0.00	10.6	17.9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7群	0.00	0.00	0.90	2.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8群	0.00	0.00	0.69	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9群	0.00	0.00	0.95	0.38	0.92	6.63	1.13	0.00	0.00
10群	0.00	0.00	0.94	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11群	0.00	0.00	3.10	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12群	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15群	0.00	0.00	0.10	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16群	0.00	0.00	12.7	8.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17群	0.00	0.00	2.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

さらに、吸入、飲用、経皮膚および食品経路の評価結果をあわせて、飲用寄与率を試算すると、DCAA で中央値 19%、TCAA で中央値 15%という現在の飲用寄与率 20%を下回る結果となった（図 4）。また、最小値でみるとジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸の飲用寄与率は 10%を下回っており、プロモジクロロ酢

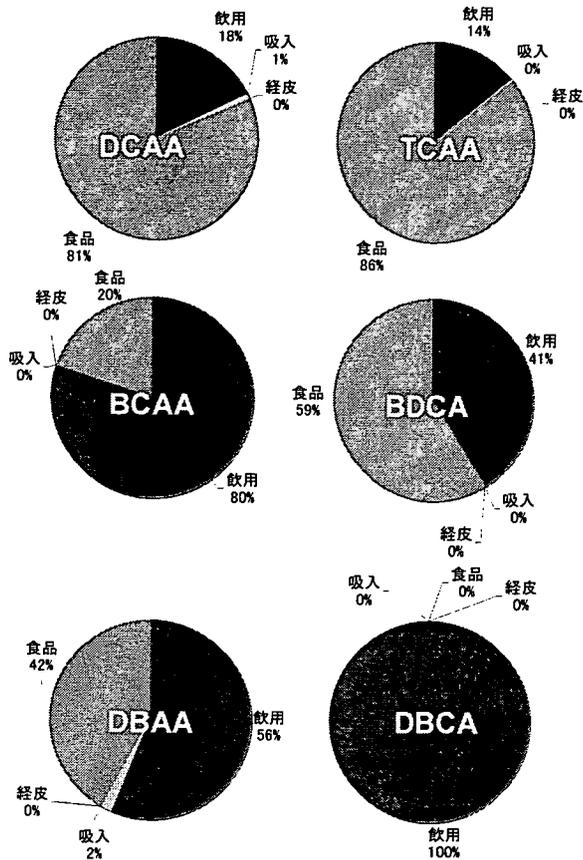


図 3 各ハロ酢酸の曝露経路の内訳(全ての経路で検出限界以下であったハロ酢酸は除外している)

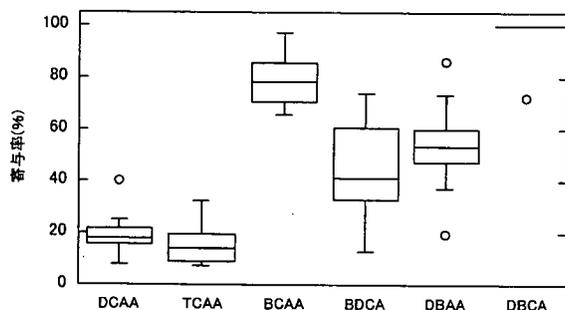


図 4 ハロ酢酸の曝露量に占める水道水直接飲用の割合

酸およびジブromo酢酸に関しても 20%を下回った。これらの値は試算値であることに注意が必要ではあるが、寄与率の見直しを示唆する結果と取らえることもできる。今後さらにデータの集積を進める必要があるといえる。

2. 塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの実態調査

2.1 水道水の保存による塩素酸・過塩素酸イオンの生成

塩素酸イオンの初期濃度は 26~140 $\mu\text{g/L}$ の間にあり、保存期間中の濃度はほぼ一定で、明確な濃度上昇は認められなかった。過塩素酸イオンの初期濃度は <0.05~7.8 $\mu\text{g/L}$ の範囲にあり、全ての試料において、残留塩素の減少によらず、過塩素酸イオン濃度の上昇は認められなかった。したがって、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、塩素酸イオン濃度と同様にほとんど変化しないものと考えられる。

2.2 市販飲料中の塩素酸・過塩素酸イオン存在量の実態調査

水道ボトル水の場合、全ての試料から塩素酸イオンが検出され、その濃度範囲は 25~120 $\mu\text{g/L}$ であった(図 5)。この結果は、水道ボトル水は塩素処理後の浄水であるためと考えられた。一方、水道ボトル水以外の場合、塩素酸濃度は、ほとんどの試料で数 $\mu\text{g/L}$ 以下であったが、幾つかの試料では、水道ボトル水中の塩素酸濃度と同程度の値を示した。

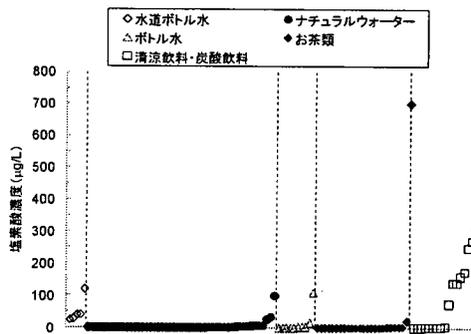


図 5 市販飲料中の塩素酸濃度

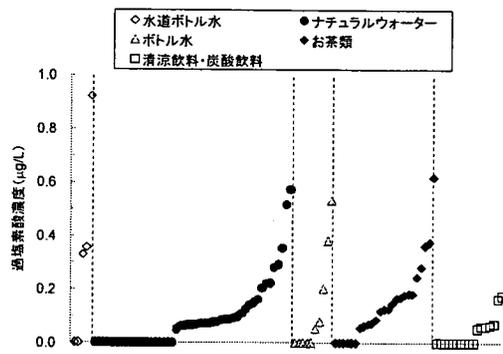


図 6 市販飲料中の過塩素酸イオン濃度

各種市販飲料中の過塩素酸濃度を図 6 に示す。全ての試料において、過塩素酸濃度は 1 $\mu\text{g/L}$ 未満と低い値であった。なお、ミネラルウォーター中の過塩素酸イオン濃度の地域に

よる違いは特に認められなかった。

また、水道ボトル水以外の市販飲料中のうち、塩素酸イオン濃度が高かった試料について、その原因を検討した結果、聞き取り調査により明らかになった範囲では、全て天然由来ではなく、水道水を利用した、あるいは次亜等の塩素化合物を使用したためであると考えられた。このため、水道水の場合と同様に、次亜等による塩素酸付加についての調査が必要であると推察された。

2.3 次亜塩素酸ナトリウム貯蔵時間低減による塩素酸イオンの削減

北千葉広域水道企業団では平成18年度は貯留槽3槽で運用していたが、平成19年度は2槽運用とし、同時に貯留目標量を15～20日分から10～17日分へと見直しを行った。その結果、平成18年度の調査では、次亜塩中の塩素酸イオンの最大値は約7000 mg/Lであったが、今回の調査においてはこれを下回り最大4715 mg/Lであった。また、貯留槽最大滞留時間は359時間、約15日間で、目標貯蔵日数10～17日間分に対し適切に制御できた。以上のことから、目標貯蔵量見直し効果があったと考えられた。

3. NDMAの実態調査

3.1 原水・浄水中濃度（国立保健医療科学院）

原水中濃度は検出下限値未満～2.6 ng/L、浄水中濃度は検出下限値未満～1.6 ng/L の範囲で(表 5)、原水、浄水中ともに 10^{-5} の生涯発がんリスクに相当するとされる 7 ng/L を下回る値であった。

表 5 原水・浄水中 NDMA 濃度

No.	NDMA(ng/L)		No.	NDMA(ng/L)	
	原水	浄水		原水	浄水
1	0.8	<0.8	15	0.9	0.9
2	<0.8	<0.8	16	1.2	0.8
3	0.9	<0.8	17	2.6	<0.8
4	0.9	1.0	18	<0.8	<0.8
5	<0.8	<0.8	19	<0.8	<0.8
6	<0.8	<0.8	20	0.8	<0.8
7	1.0	<0.8	21	0.8	<0.8
8	1.8	1.6	22	0.8	<0.8
9	1.7	<0.8	23	2.2	1.0
10	1.5	<0.8	24	1.1	<0.8
11	1.3	<0.8	25	<0.8	<0.8
12	1.5	<0.8	26	<0.8	<0.8
13	<0.8	<0.8	27	<0.8	<0.8
14	<0.8	<0.8	28	1.9	<0.8

原水と浄水の結果を比較すると、浄水中濃度は原水中濃度と同等または低い値を示した。原水中濃度は上流域の排水の影響を受けていると思われる箇所が高い傾向にあった。また No.27, 28 は原水中アンモニア態窒素濃度が高く、塩素注入率が 10 mg/L を超えていたが、浄

水中濃度はいずれも検出下限値未満であった。ただし、20年1月の調査では 10 ng/L の箇所も存在した。

3.2 高度浄水処理工程、河川および下水処理工程における NDMA とその生成能に関する調査（国立保健医療科学院）

高度浄水処理工程における NDMA の測定結果を表 6 に示す。オゾン処理により NDMA 濃度は上昇する場合と減少する場合とがみられ、P3, P6 では 15 ng/L 以上増加した。後段の活性炭処理により NDMA 濃度は減少し、それまでの工程で生成した濃度によらず検出下限値未満～2.5 ng/L の範囲であった。オゾン処理により NDMA 濃度が大幅に増加した 2 浄水場の水源河川は同一（A 川）であり、原水固有の影響等が出ている可能性があると考えられた。

表 6 高度浄水処理工程における NDMA の挙動

浄水場	NDMA濃度(ng/L)					オゾン注入率 (mg/L)	備考		
	原水	オゾン処理流入水	オゾン処理流出水	活性炭流出水	浄水場出口水				
P1	1.3	...	1.9	2.6	1.4	...	1.1	0.38	前塩素4.5 mg/L
P2	1.5	...	7	3.5	2.5	...	1.8	1.8	
P3	1.9	...	2.1	20	1.5	...		0.79	
P4	<0.8	...	<0.8	-	<0.8	...	<0.8	-	採水時O3停止
P5	1	...	0.8	1.8	<0.8	...	1	1.2	
P6	0.9	...	1.2	17	1.3	...	2.2	0.95	前塩素6.0 mg/L

A 川上流支川における表流水および下水処理放流水中の NDMA と NDMA 生成能 (NDMA-FP(O₃)) の測定結果を表 7 に示す (NDMA-FP(O₃)は予備実験に基づき試料水量:1 L、水温:20 °C、オゾンガス濃度:5 mg/L、ガス流量:0.5 L/分の条件で2.5分オゾン処理した場合の NDMA 生成量と定義)。下水処理場放流水中の NDMA 濃度は 16 ～290 ng/L、NDMA-FP(O₃) は 24～280 ng/L の範囲で、NDMA 濃度は SP1、NDMA-FP(O₃)は SP1 および SP2-2 で特に高い値を示した。表 7 には B1～B2 における採水日の流量または放流量から推定した日負荷量を記載した。B2 の負荷量は NDMA、NDMA-FP(O₃)ともに B1～SP2-2 の負荷量合計値と大きく外れていなかった。すなわち、B1 と B2 の間の NDMA と NDMA-FP(O₃)の増加分は、その間の下水処理場放流水の影響と解釈できた。また、SP1 の放流水中の NDMA 濃度は NDMA-FP(O₃)と同等であった。これは下水処理工程におけるオゾン処理の結果と考えられた。

表 7 河川水、下水処理放流水中の
NDMA, NDMA-FP (O₃)

河川	地点	濃度(ng/L)		日負荷量(g/日)	
		NDMA	-FP(O ₃)	NDMA	-FP(O ₃)
B	B1	1.2	2.4	1.2	2.3
	SP1	290	280	14	14
	SP2-1	16	24	1.6	2.4
	SP2-2	54	190	22	77
	B2	11	36	16	54
	B1~SP2-2日負荷量計				39
C	SP3	20	37	-	-
	SP4	24	30	-	-

3.3 NDMA 実態調査について (大阪市)

3.3.1 浄水処理過程における実態調査

平成 18 年 5 月から平成 19 年 9 月までに計 5 回行った柴島浄水場処理過程での実態調査の結果を表 8 に示す。原水での検出結果は<1.0~5.3 ng/L、沈水では<1.0~6.7 ng/L と原水から沈水の過程では同様の濃度で大きな変化は見られなかった。しかし、中オゾン水では、NDMA の生成が見られ、その生成量は 11.1~113.6 ng/L と調査日によっても大きな差があった。砂ろ過水ではすべて減少し 60%以上の除去が見られた。後オゾン水では、ほとんど生成は見られず砂ろ過水で残留している NDMA の維持が見られた。GAC 水ではほとんどが除去されたが微量に検出される場合もあった。浄水では、塩素による生成は見られなかった。このことから、原水中に NDMA を生成する前駆物質が存在しており、オゾン処理によって NDMA が生成されたものと考えられる。生成された NDMA は砂ろ過池で生物処理により分解されるとともに、GAC 処理で吸着または生物処理されたと推測される。

表 8 柴島浄水場 NDMA 測定結果

処理過程	H18.5.16	H18.6.27	H19.1.19	H19.3.19	H19.9.25
原水	<1.0	1.0	5.3	2.2	2.1
沈水	<1.0	2.1	6.7	3.7	3.5
中オゾン水	27.0	113.6	108.7	31.8	11.1
砂ろ過水	<1.0	13.0	42.0	3.0	4.3
後オゾン水	1.9	11.8	47.5	2.5	4.1
GAC水	<1.0	<1.0	3.8	1.1	1.7
浄水	<1.0	<1.0	1.6	<1.0	1.4

また、柴島浄水場の測定結果と比較するため庭窪浄水場および豊野浄水場も合わせて平成 18 年 5 月 16 日に実態調査を行った結果、3 浄水場とも原水、沈水で検出されなかったが、柴島系と庭窪系では中オゾン水で NDMA が 20 ng/L 程度生成していた。しかし、豊野系での生成は見られなかった。砂ろ過水では柴島系および庭窪系で NDMA が除去されており 3 浄水場とも検出はされ

なかった。後オゾン水では、柴島系で微量な検出が見られたが、これは定量下限値をわずかに上回ったことによる検出と考えられ、庭窪系と豊野系での検出は見られなかった。また、GAC 水、浄水での検出は 3 浄水場とも見られなかった。以上の結果より柴島系と庭窪系では中オゾン水で NDMA の生成が見られたが、豊野系では中オゾン水での生成が見られなかった。この原因として豊野系では取水原水に木津川由来の表流水を多く含んでおり、水質的な違いによる生成特性の異差が考えられた。同様な結果は、実験室レベルの調査でも確認され、桂川に NDMA の前駆物質が多く存在していると考えられた。

3.3.2 水源調査

宇治川、木津川、桂川の異なる水系と 3 川合流後の枚方大橋左右岸について平成 18 年 5 月から 12 月の期間に計 3 回の実態調査を行った結果、宇治川では<1.0~3.1 ng/L、木津川ですべて<1.0 ng/L、桂川で 1.1~3.4 ng/L であり各水系とも検出範囲は 4 ng/L 以下であった。木津川は低いものの、桂川と宇治川に差は少なく各河川環境の特徴は、顕著には認められなかった。なお、3 川合流後の枚方大橋では左岸で<1.0~1.9 ng/L、右岸で 1.2~2.0 ng/L と微量であった。

4. 臭素酸イオンの生成実態と制御

4.1 大阪府による検討

大阪府では、平成 16 年度以降、オゾン処理の管理強化を行ってきた。その中で、オゾン注入率と残留オゾン濃度制御の併用が臭素酸イオンの制御、および溶存オゾン濃度のモニタリング地点の変更(GAC 入り口からオゾン処理出口)が有効であることを長期間のモニタリングにより明らかにした(図 7)。

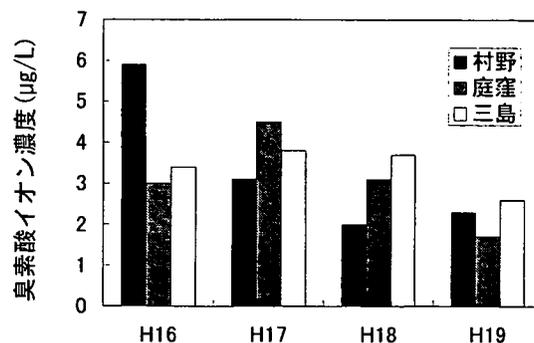


図 7 大阪府各浄水場における臭素酸イオン対策の効果 (年間最大値)

このように、各浄水場とも平成 16 年度以降逐次実施してきたオゾン管理強化により一定の臭素酸

イオン濃度低減を図ることができていると考えられるが、それぞれの浄水場における稼動および運用上の特性(例:水量変動、及びそれに伴うオゾン注入制御の追従性の問題、半量運転実施時のオゾン接触時間増加など)や施設特性(例:オゾン散気量の減少による注入設備への負荷、オゾン管理地点の変更に際しての施設構造上の制約など)、および維持管理上の問題(GACでの生物発生;次項参照)を考慮すると、オゾン管理強化による臭素酸濃度の低減はほぼ限界に近づきつつあると言えることができる。

また、村野浄水場階層系浄水施設に設置した硫酸注入設備(仮設)を用いて、酸注入実験を実施し、50%以上の臭素酸イオン低減効果が得られた。これは pH 低下に伴う、臭素酸生成反応の抑制、および上記オゾン注入量抑制の相乗効果によるものと考えられた。

加えて、臭化物イオン濃度の影響に関する室内実験を行い、現状の原水中臭化物イオン濃度(平成18年度の平均値0.04mg/L、最高値0.06mg/L)を前提とした場合、現行の臭素酸水質基準値については遵守することができるものの、将来的にもし水質基準値が強化された場合には基準の遵守が困難になることが予想され、水質基準強化にあたっては原水中の臭化物イオン濃度低減対策や新たな水処理技術の適用など、抜本的な対策を講ずることが不可欠の前提条件になると推定した。

4.2 阪神水道企業団による検討

猪名川浄水場では8月にオゾン処理水臭素酸イオンの上昇傾向が確認されたため、残留オゾン制御値を下げる対応(0.25→0.15)を行い、その効果を確認した。また、簡易CT値(オゾン接触槽から活性炭吸着槽までの各ブロックで完全混合していると仮定したCT値)との関連について検討し、簡易CT値を10-11 mg・min/Lに制御すれば概ね臭素酸イオンを3 µg/L以下に制御できることを見いだした(図8)。

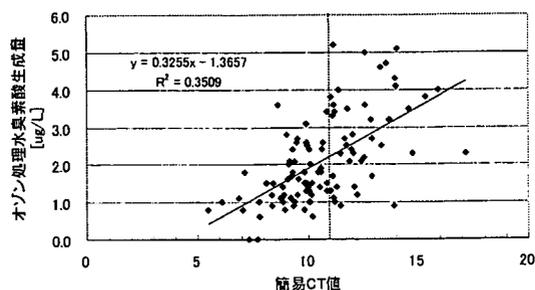


図8 CT値と臭素酸イオン濃度の関係

5. その他の消毒副生成物の生成実態と管理

奈良県では粉末活性炭によりクロロホルムを概ね0.01 mg/L以下に制御することでハロ酢酸、ハロアセトニトリル等の消毒副生成物も同水準以下に制御できることを示した。また、比較的濃度が高い未規制消毒副生成物としてはブロモクロ酢酸(最大0.004 mg/L)およびブロモジクロ酢酸(最大0.005 mg/L)があること、さらにTOXは受水池で平均0.085、最大0.11 mg/Lであることを示した。

東京都は、長期間の連続モニタリングによりトリハロメタンを制御・監視することでハロ酢酸、やアルデヒドやアセトニトリル等は十分に制御可能であることを示した。

北千葉広域水道企業団では、消毒副生成物の制御を目的にTTHMとBDCMの監視を行った。その結果、これらの管理(基準値の70%以下)を行えばその他の消毒副生成物についても基準値等よりも十分に低い水準を維持できることを示した。

E. 結論

- ・複数経路を考慮したトリハロメタンおよびハロ酢酸の曝露量評価を行った。その結果、トリハロメタンについては吸入経路の寄与が大きいことを示した。また、この結果、クロロホルムの飲用寄与率は17%程度で、それ以外のトリハロメタンでは20-30%であった。加えて、水道水に由来する曝露量が80%近いことを示した。ハロ酢酸については、室内空气中濃度および食品中濃度の実測を行い、ジクロ酢酸とトリクロ酢酸では食品由来の曝露量が高く、直接飲用の寄与率は中央値でも20%を下回ることを示した。

- ・保管期間の短縮等による塩素酸イオン制御法の効果について検証した。また、市販飲料の一部から比較的高濃度の塩素酸イオンを検出した。市販飲料中の過塩素酸イオンの濃度は低かった。

- ・主たる水系を含む全国28ヶ所の水道のNDMAの原水中濃度(平成19年秋)は最高2.6ng/L、浄水中濃度は最高1.6ng/Lで 10^{-5} の生涯発がんリスク相当値よりも低かった。ただし、1月調査では10 ng/Lの箇所も存在した。また、高度処理を行っている浄水場では、オゾン処理により、濃度が上昇する場合と減少する場合があった。この原因は原水の特性によるものと考えられた。さらに、ある種の下水処理放流水等の影響を受ける地域では、原水中あるいはオゾン処理流出水中の濃度が高くなる可能性を示した。

- ・臭素酸イオンの抑制に関して、注入率・溶

存オゾン濃度制御の併用処理の最適化の効果について検証を行った。

・未規制ハロ酢酸やその他の消毒副生成物はクロロホルムを制御指標とすることで概ね低濃度に制御できることを示した。

参考文献

- 1) 厚生労働省: 平成 16 年国民健康・栄養調査報告, 健康・栄養情報研究会編, 2004.
- 2) WHO: Trichloroacetic acid in drinking-water. Background document preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality, Geneva 2003.

F. 発表

<論文>

Quan, D., Muto, T., Yanagubashi, Y., Itoh, S., Echigo, S., Ohkouchi, Y., and Jinno, H.: Exposure assessment of trihalomethanes in households for estimating allocation to drinking water, *Advances in Asian Environmental Engineering*, Vol.6, No.1, pp.43-48, 2007.

Echigo, S., Itoh, S., and Kuwahara, M.: Bromide removal by hydrotalcite-like compounds in a continuous system, *Water Sci. Technol.*, Vol.56, No.11, pp.117-122, 2007.

越後信哉, 矢野雄一, 徐育子, 伊藤禎彦: 溶存有機物を構成する化学構造からのハロ酢酸生成特性, 環境工学研究論文集, Vol.44, pp.265-273, 2007.

Kosaka K., Asami M., Matsuoka Y., Kamoshita M. and Kunikane S.: Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan, *Water Res.*, Vol.41, No. 15, pp. 3474-3482, 2007.

小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一: 利根川流域の浄水場における過塩素酸イオンの実態調査, 水環境学会誌, Vol.30, No.7, pp.361-367, 2007.

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, 環境化学, Vol.17, No.3, pp.363-376, 2007.

浅見真理, 小坂浩司, 吉田伸江, 松岡雪子, 国包章一: 水環境, 水道水及び次亜塩素酸ナトリウム溶液における塩素酸と過塩素酸の存在状況と相互関係, 水道協会雑誌, Vol.77, No. 4, 2008 (印刷中).

Echigo, S., Itoh, S. and Ando R.: Contribution of organic to the genotoxicity of chlorinated water, In *Occurrence, Formation, Health Effects and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water* (T. Karanfil, S.W. Krasner, P. Westerhoff, Y. Xie, eds.), ACS Symposium Series, American Chemical Society (*in press*).

<事例報告>

大谷真巳, 林田武志, 高橋俊介, 松岡雪, 浅見真理: 水道用次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸に関する調査, 水道協会雑誌, Vol.76, No.8, pp.14-17, 2007.

<学会発表>

小坂浩司, 浅見真理, 仲里茂彦, 二本木秀治, 及川富士雄, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一: 浄水プロセスおよび次亜塩素酸ナトリウム溶液中の過塩素酸イオンの実態調査, 全国水道研究発表会, pp.546-547, 2007.5.

石橋健二, 東田恭明, 藤田卓也, 東出大輔, 森元俊夫, 伊佐治知明, 木村謙治, 浅見真理, 安藤正典, イオンクロマトグラフ法による塩素酸及び亜塩素酸の分析方法の検討, 全国水道研究発表会, pp.576-577, 2007.5.

宮田雅典, 西村哲治, 浅見真理, 菊池修一, 宇田川富男, 天羽孝志, 渡部祐介, 奥野雅司, 橋渡健児, 安恒実, 安藤正典: ハロ酢酸類 3 物質の LC-MS 法による分析方法の検討, 全国水道研究発表会, pp. 582-583, 2007.5.

Asami, M., Kosaka, K., Kunikane, S., Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used for water supply, Asian Pacific Regional Exhibition, International Water Association, Perth, 2007.10.

越後信哉, 伊藤禎彦, 丹羽明彦, 笹山航, 古澤彰太: 臭素酸イオンの制御法としてのイオン交換処理の評価, 全国水道研究発表会, pp.232-233, 2007.5.

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究
－農薬分科会－

主任研究者 松井佳彦 北海道大学大学院工学研究科 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

研究要旨：

平成 17 農薬年度の農薬製剤総出荷量は 26.7 万 t で、原体換算では約 6.5 万 t となり、これまで同様減少傾向にある。また、平成 19 年 12 月現在の登録農薬原対数は 524 種で平成 12 年の 566 種類をピークに減少傾向にあり、登録農薬製剤数も同様に平成 10 年から約 1,000 種減少し 4,369 種類となった。

今回実態調査の対象となった全国 13 水道事業体では、113 箇所 の測定地点で計 136 種の農薬が測定された。そのうち検出された農薬は河川水で 60 種、原水で 87 種、浄水で 47 種であった。検出濃度に関しては、河川水で最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬が 11 種、原水で 15 種検出され、ブロモブチド、フェンチオンスルホキシド、イプロベンホス、ベンタゾン、モリネート、ダイムロンは 2µg/L 以上の高い値を示した。浄水で 0.1 µg/L を超えた農薬は 12 種検出され、グリホサート、ブロモブチド、ピロキロンは 1 µg/L 以上の高い値を示した。また、最大値個別農薬評価値に関しては、河川水でフェンチオンスルホキシドが 2.80 と非常に高い値を示し、フェンチオンも 0.97 と高い値を示した。これ以外の農薬は 0.5 以下であった。今回の実態調査から全国的に特に注意が必要な農薬は、原水では、検出率が特に高いグループとしてブロモブチド、ベンタゾン、検出率が高く最大個別農薬評価値も特に高いグループとしてフェンチオンスルホキシド、モリネート、検出率が高く個別農薬評価値が高いグループとしてフェニトロチオン、イプロベンホス、メフェナセット、最大個別農薬評価値が比較的高いグループとして CNP、フェンチオンが挙げられた。浄水では検出率が特に高いグループとしてベンタゾン、検出率が高く最大個別農薬評価も高いグループとしてブロモブチド、ピロキロン、最大個別農薬評価値が比較的高いグループとしてフェニトロチオンとそのオキソン体、ダイアジノンオキソン体、メフェナセット、イプロベンホス、プレチラクロールが挙げられた。測定毎の検出指標値(Σ値)に関しては、河川水において 1 を超えるケースが 3 回認められ、原水においては 0.5 を超えるケースが 6 回認められた。これは過去に当農薬分科会が実施した調査結果と比べても高い値であった。一方、浄水においては最大で 0.06 であり、大半の測定において、0.02 を下回っていた。水道事業体では農薬検出実態を粉末活性炭注入量に反映させるなど浄水処理工程におけ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。

モデル地域を対象とした流域別農薬使用量の算出に関して、国土交通省、農林水産省等のデータベースを活用し、汎用性の高い表計算ソフトにより、計算を行い、併せて簡易 GIS として視覚的に表現することも可能となった。今回の検討で相模川、酒匂川に関して山梨県、静岡県、神奈川県土地利用情報を反映した農薬原体使用量を流域ごとに算出した結果、D-D、クロルピクリン、ダゾメット、グリホサートアンモニウム塩、マンゼブ、アセフェート、DMTP、MEP、マンネブ、メチルイソチオシアネート等が上位にランクされ、両河川において種類、順位については大きな違いは認められなかった。また、農薬原体出荷量と実態調査における検出実態と比較したところ、未測定の農薬が多く認められ、今年度の

本研究班の実態調査で検出されていない D-D が上位にランクされていることから、水系への流出、作物別の使用量を考慮し、測定農薬を検討する必要性があることが示された。

予測年度前年まで、あるいは 2 年前までのデータを使用して、農薬流出解析モデルによる河川中農薬濃度予測シミュレーションを行った。前年までのデータを用いた予測においては、農薬出荷量予測には指数平滑化を用いた。濃度予測では観測値に近い計算結果を得られ、濃度ランキングも一致していることからモデルの有効性が示された。2 年前までのデータを用いた予測においては移動平均法により濃度予測を行った。予測結果として、予測濃度は観測値との時期的なずれが多く見られた。平均濃度ランキングにおける一致は半数程度であったが、ほぼ全ての農薬で観測平均値が予測平均値の 95% 範囲内であったので、今後は農薬出荷量予測手法を再検討することで、より精度の良い予測情報を提供できる可能性があることが示唆された。

また、詳細な入力データが得られている流域において、同じ流出モデルを用いて感度解析を行った。その結果、プレチラクロールとイソプロチオランとは異なる特徴が見られた。イソプロチオランは散布時期と落水との期間が短いため流出の影響が大きく、土壌中分解係数の影響が小さい事が示された。一方、プレチラクロールは散布時期と落水との期間が長く長期間に渡って流出するため、土壌中分解係数の影響が大きいことが示された。

農薬測定法の開発として新規に対象としたピリダフェンチオン、ピリダフェンチオンオキソン、クロルピリホスメチルでは、固相抽出に GC/MS 法あるいは LC/MS 法を組み合わせることで測定可能であることが示された。また、ピリダフェンチオン、クロルピリホスは、いずれも塩素処理によって速やかに分解され、主要な塩素処理生成物はオキソン体であると考えられた。さらに、コリンエステラーゼ (ChE) 活性阻害について評価したところ、ピリダフェンチオンおよびクロルピリホスメチルのいずれも、ChE 活性阻害はわずかであったが、一方、オキソン体 (クロルピリホスメチルの場合は塩素処理後抽出物) の ChE 活性阻害は非常に強かった。これらの結果から、ピリダフェンチオンおよびクロルピリホスメチルは、これまで検討した他のチオノ型有機りん系農薬と同様に、農薬原体に加えて、塩素処理等、浄水処理工程における反応生成物についても、その挙動を監視し、制御の対象にすべきことが明らかとなった。

ブタミホスのオキソン体以外の塩素処理生成物である 5-メチル-2-ニトロフェノール (5Me2NiPh) の、さらに塩素処理後の生成物 (4-クロロ-5-メチル-2-ニトロフェノール (4Cl5Me2NiPh)) について、+S9mix による変異原性を有する代謝物の同定を試みたところ、量の点では 2-アミノ-4-クロロ-5-メチルフェノール (2A4Cl5MePh) は +S9mix による主要な代謝物であったが、変異原性の強さの点では 2A4Cl5MePh は主要な代謝物ではなかった。

A. 研究目的

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である。新たに監視が必要となる農薬の存在状況等の検討を含め、水質管理目標設定項目で現在示されている 101 種類に、平成 20 年 4 月より追加されるフィプロニルを加えた 102 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、農薬は多種多様にわたることから、モデルを用いて、優先的に監視すべき農薬の評価、あるいは優先的に監視すべき農薬の選定を目指した農薬流出解析を行う。

さらに、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なされていることから、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、有機りん系農薬のリスク評価を行う。

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

本年度は農薬分科会に参加している全国9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。併せて、4水道事業体から農薬実態調査結果の提供を受け、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； Σ 値)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流域別農薬使用量に関する検討

相模川及び酒匂川水系をモデル水域に選定し、農薬製剤の使用情報を考慮した農薬流出量について検討を行った。具体的には農薬の使用情報を流域単位で把握するために土地利用情報と流域・非集水域情を活用し、3次メッシュ単位で流域別土地利用情報を整理し、土地利用情報は32種の作物区分に対応させた。農薬原体使用量を算出するにあたっては、対象となる都道府県として山梨県、静岡県、神奈川県を選定し、この地域における作物区分別作付面積を算出した。各農薬製剤は32種の作物区分に対応する散布回数、散布液量、希釈倍率に基づき単位面積あたりの各農薬製剤の作物区分別散布量を作成した。更に農薬要覧から得た都道府県・農薬製剤別出荷量情報と農薬製剤別農薬原体含有率情報を用いることで対象地域における作物区分別農薬原体使用情報を算出した。この情報と3次メッシュ単位で流域別の土地利用情報を併せることで流域ごとの農薬原体使用量を算出した。

3) 監視農薬選定のための農薬流出解析

(a) 予測年度以前のデータを使用した河川中農薬濃度の予測

これまでに予測年度と同じ年度のデータを用いて良好な河川中濃度予測結果が得られている筑後川(流域面積 1,882 km²)を対象流域とした。本年度は、予測前年または予測2年前までに利用可能なデータを用いた河川濃度予測シミュレーションを行った。

使用するデータのうち、水文・気象データについては前年あるいは2年前までの10年間のデータセットを用いた。農薬散布量は、過去の農薬出荷量データより予測を行った。この予測手法として、指数平滑化と移動平均法について検討した。対象とする農薬原体は、流域周辺での出荷量が多く、物性情報が入手できた11種類とした。

(b) 感度解析について

岩手県雫石町を中心とした葛根田川(流域面積 191 km²)を対象流域として検討した。この流域では農家一軒一軒の農作業データ等、詳細な情報の提供を受けた。対象とする農薬は、除草剤プレチラクロールと、殺菌剤イソプロチオランとした。感度解析を行うパラメータは散布量・散布時期・水田灌漑日程・降雨時期・土壌中分解係数・水中分解係数・土壌有機炭素吸着定数・水溶解度・排水口の高さとした。各パラメータを変化させることにより得られる解析結果への影響を評価した。

4) 有機りん系農薬およびそのオキシソンの分析方法の検討と生理作用への影響

P=S 結合を有するチオノ型有機りん系農薬類のうち、塩素処理における挙動と反応生成物の健康におよぼす影響が十分把握されていないピリダフェンチオンおよびクロルピリホスメチルを対象に、原体と塩素処理生成物の同定・定量方法、コリンエステラーゼ(ChE)活性阻害への影響を検討した。分析方法については、GC/MS法に加え、LC/MS法における条件を検討した。

5) 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であるブタミホスのオキシソン体以外の塩素処理生成物(5-メチル-2-ニトロフェノール(5Me2NiPh))は、塩素処理によってさらに塩素化物へと変化するが、その一つである4-クロロ-5-メチル-2-ニトロフェノール(4Cl5Me2NiPh)は、特に+S9mixで変異原性を有したことから、4Cl5Me2NiPhのS9mixによる変異原性を有する代謝物の同定を試みた。代謝物の同定・定量は、HPLC法、LC/MS法およびGC/MS法により、変異原

性評価は Ames 試験により行った。

C. 研究結果及びD. 考察

1) 農薬類の実態調査

平成 17 農薬年度の農薬製剤総出荷量は 26.7 万 t で、原体換算では約 6.5 万 t となり、これまで同様減少傾向にある。また、平成 19 年 12 月現在の登録農薬原対数は 524 種で平成 12 年の 566 種類をピークに減少傾向にあり、登録農薬製剤数も平成 10 年のから約 1,000 種減少し、4,369 種類となった。

今回実態調査の対象となった全国 13 水道事業体では、113 箇所での測定地点で計 136 種の農薬が測定された。そのうち検出された農薬は河川水で 60 種、原水で 87 種、浄水で 47 種であった。検出濃度に関しては、河川水では最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬が 11 種検出され、プロモブチド 3.50 µg/L、フェンチオンスルホキシド 2.80 µg/L、イプロベンホス 2.00 µg/L は 2 µg/L 以上の高い値を示した。原水では 1 µg/L を超えた農薬が 15 種検出され、プロモブチド 4.10 µg/L、ベンタゾン 4.00 µg/L、ダイムロン 3.00 µg/L、モリネート 2.60 µg/L は 2 µg/L 以上の高い値を示した。浄水では 0.1 µg/L を超えた農薬が 12 種検出され、グリホサート 2.00 µg/L、プロモブチド 1.50 µg/L、ピロキロン 1.00 µg/L は 1 µg/L 以上の高い値を示した。また、最大値個別農薬評価値(最大検出濃度/評価値)に関しては、河川水においてフェンチオンスルホキシドが 2.80 と非常に高い値と示し、フェンチオンも 0.97 と高い値を示した。これ以外の農薬は 0.5 以下で、0.1 を超えた農薬はフェンチオンスルホキシドとフェンチオンを含め 8 種であった。原水においてはフェンチオンスルホキシドとモリネートがそれぞれ 0.53 と 0.52 を示し、これ以外にクロルニトロフェン、フェンチオン、イプロベンホス、メフェナセット、プロモブチド、フェニトロチオン、プロモブチドが 0.1 を超える値を示した。浄水ではプロモブチドが 0.04 と最も高い値を示し、これ以外にフェニトロチオン、フェニトロチオンオキソン、ピロキロン、ダイアジノンオキソン、メフェナセット、プレチラクロール、イプ

ロベンホスが 0.01 を上回った。検出頻度で見ると、河川水ではイミダクロプリド (75.0%)、ベンタゾン(68.1%)が 40%以上の非常に高い値を示し、原水ではプロモブチド、ベンタゾン、イミダクロプリド、ダイムロン、イソプロチオラン、ピロキロン、メフェナセット、モリネート、シメトリン、イプロベンホス、プレチラクロールが 20%以上の高い値を示した。浄水ではベンタゾン (27.0%)、プロモブチド(23.2%)、ピロキロン (15.6%)、ダラポン(10.5%)が 10%以上の高い値を示し、検出頻度が高い農薬であることがわかった。今回の調査から全国的に見て特に注意が必要な農薬として、原水では、検出率が特に高いグループ(検出率 40%以上)としてプロモブチド、ベンタゾン、検出率が高く最大個別農薬評価値も特に高いグループ(検出率 10%以上、最大個別農薬評価値 0.5 以上)としてフェンチオンスルホキシド、モリネート、検出率が高く個別農薬評価値が高いグループ(検出率 10%、最大個別農薬評価値 0.1 以上)としてフェニトロチオン、イプロベンホス、メフェナセット、最大個別農薬評価値が比較的高いグループ(最大個別農薬評価値 0.2 以上)として CNP、フェンチオンが挙げられた。浄水では検出率が特に高いグループ(検出率 20%以上)としてベンタゾン、検出率が高く最大個別農薬評価値も高いグループ(検出率 10%以上、最大個別農薬評価値 0.02 以上)としてプロモブチド、ピロキロン、最大個別農薬評価値が比較的高いグループ(最大個別農薬評価値 0.02 以上)としてフェニトロチオンとそのオキソン体、ダイアジノンオキソン体、メフェナセット、イプロベンホス、プレチラクロールが挙げられた。特に、ベンタゾン、プロモブチド、フェニトロチオン、メフェナセットは原水と浄水でリストアップされることから監視の重要度の高い農薬として評価できた。

測定毎の検出指標値に関しては、河川水において 3.97、2.11、1.05 と 1 を超えるケースが 3 度認められた。また、原水では 0.5 を超えるケースが 6 度認められ、最大で 0.71 を示した。河川水、原水ではこれまでに当

農薬分科会が実施した実態調査結果と比較して高い値が認められ、その寄与を見るとフェンチオンやその酸化物やイプロベンホスなど特定の農薬の寄与が高かった。一方、浄水では最大でも 0.06 であり、大半の測定において 0.02 を下回った。これは水源ならびに原水の農薬検出状況を反映して、浄水処理工程で粉末活性炭注入を行うなど、的確な水質管理が行われている結果によるものと判断された。今後は、監視の必要性の高い農薬の分解物や酸化物の測定頻度を上げると共に、監視の必要性に低い農薬の測定頻度を下げるなど効率的で的確な農薬監視を行う必要がある。

各水道事業体における検出傾向としては、5 月から農薬が検出されるケースが多く、この時期から重点的に測定が行われており、農業形態も考慮し月曜日に測定するケースが多かった。測定農薬の選定に関しては、主に 102 農薬を中心とし、これに県内出荷量や監視農薬プライオリティリストに関連する情報を加え選定を行っているが、独自に県や農協、ゴルフ場から情報の収集を行い、測定農薬や測定時期に反映させることで成果を挙げている事業体もあった。実態調査を通して測定が困難な農薬としては、マンゼブ、ジラム、ポリカーバメート等のジチオカーバメイト系農薬やイミノクタジン三酢酸塩、パラコート、CNP アミノ体などが挙げられた。また、農薬対策として活性炭注入に関しては、異臭味や消毒副生成物と関連して使用するケースも多いが、原水の Σ 値が 0.3 を超えた場合に添加し、 Σ 値が下降傾向を示し、0.4 を下回った時点で注入を停止するケースや時期により添加量をあらかじめ設定し、残留農薬濃度に応じて添加量を調整するケース等、測定された農薬の実態を水質管理に生かす取り組みがなされている。

2) モデル地域を対象とした流域別農薬使用量に関する検討

今回の検討では他地域への適用できること、簡便で視覚的にも表現可能できること念頭に検討を行った。使用したデータは農薬の出荷量および散布に関する情報(既に

電子データ化済み)を除いて国土交通省および農林水産省のインターネット上のデータベースを活用し、解析を行うことが可能となった。また、解析は表計算ソフト Excel (マイクロソフト社製)を用い計算を行い、得られた 3 次メッシュ情報を Excel のセルと対応させ情報に応じて書式を変更することで簡易 GIS として視覚的に表現することも可能となった。具体的に得られた成果として、相模川、酒匂川に関して山梨県、静岡県、神奈川県の土地利用情報を反映した農薬原体使用量を算出した。計算の結果使用量が上位にランクされた農薬は D-D、クロルピクリン、ダゾメット、グリホサートアンモニウム塩、マンゼブ、アセフェート、DMTP、MEP、マンネブ、メチルイソチオシアネート等で、両河川において得られた使用量には違いが認められたが種類、順位については大きな違いは認められなかった。これらの結果を実態調査における検出実態と比較したところ、未測定の農薬が多く確認された。また、今回の検討は水系への流出を考慮していないため今年度の本研究班の実態調査で検出されていない D-D などが上位にランクされており、今後作物別の使用量情報を考慮し、測定農薬を検討する必要性が示された。

3) 監視農薬選定のための農薬流出解析

(a) 予測年度以前のデータを使用した河川中農薬濃度の予測

初めに、農薬出荷量の予測手法について検討した結果、前年までの出荷量が利用できる場合は指数平滑化、2 年前までのデータしか利用できない場合は 3 年移動平均による予測が最も全体の予測誤差を小さくすることができた。

次に、前年までのデータを用いたシミュレーションの結果、予測値と観測値の時系列変化を比較すると、農薬濃度のピークが現れる時期が少しくずれていた。これは降雨パターンが実際と異なるためで、正確な降雨データを用いない場合は流出パターンを正確に予測することは難しいと考えられた。ただし、観測値の 8 割以上が予測値の 95% 範囲内であり、農薬流出のピーク時期予測

は多少ずれるものの濃度予測については正しくできていると考えられた。農薬の観測濃度平均と予測濃度平均のランキングを比較した結果、予測値と観測値の濃度ランキングはほぼ一致し、全ての農薬において観測値は予測値の95%範囲内となった。

また、2年前までのデータを用いた場合の結果であるが、予測値と観測値の時系列変化を比較した結果、前年までのデータを使用した場合と同様に、流出パターンについては正確に予測できなかった。また、予測値の95%範囲内に入っている観測値は半分程度であった。農薬平均濃度ランキングについては、前年までのデータを使用した場合よりも順位のずれが大きくなったものの、ほぼ全ての農薬で観測値が予測値の95%範囲内であった。1年前のデータを用いた出荷量予測よりも2年前のデータを用いた予測の精度が低いという結果は妥当だと考えられる。

実際には、河川中農薬濃度の予測を事前に行うためには、予測年の2年前までのデータしか利用できない。今後農薬出荷量予測をさらに精度良く行うことができれば2年前までのデータを用いた濃度予測において、より95%予測範囲の小さい、すなわち精度の良い結果を得られると考えられる。

(b) 感度解析について

除草剤プレチラクロールと殺菌剤イソプロチオランにおいて異なる特徴が示されたものとして、土壤中分解係数があった。どちらの農薬も土壤中分解係数の値を大きくすれば観測地点の河川中濃度は下がる傾向にあるが、イソプロチオランはプレチラクロールに比べると、土壤中分解係数を大きくしてもあまり濃度が下がらない事が示された。流出挙動について解析を行った結果、イソプロチオランは散布直後からの落水(水田の灌漑における排水)の影響で初期に多く流出する事が示された。散布直後の落水により河川中濃度が増大するため、土壤中分解係数の変化による濃度変化の影響が相対的に小さくなったと考えられる。これに対し、プレチラクロールは散布時期と落水との期間が離れており、長期間にわたっ

て流出するために、土壤中分解係数の影響が大きいことが示された。

4) 有機りん系農薬およびそのオキソン体の分析方法の検討と生理作用への影響

ピリダフェンチオンは、PS-2を用いた固相抽出法で良好な回収率が得られること、GC/MS法およびLC/MS法のいずれでも測定可能であるが、LC/MS法の方が高感度であった。また、ピリダフェンチオンオキソンも、ピリダフェンチオンと同様に、GC/MS法よりLC/MS法の方が高感度であった。一方、クロルピリホスメチルは、C18を用いた固相抽出法で良好な回収率が得られ、GC/MS法によって測定可能であることがわかった。

ピリダフェンチオンは塩素処理によって速やかに分解された。GC/MS法を用いて塩素処理生成物の評価を行ったところ、マススペクトルからピリダフェンチオンオキソンが主要な生成物であることがわかった。クロルピリホスメチルも、ピリダフェンチオンと同様、塩素処理により速やかに分解されることが示され、また、その主要な塩素処理生成物は、オキソン体の標準物質は入手できなかったものの、マススペクトルとそのクロマトグラムから、オキソン体であると推定された。

ピリダフェンチオンとそのオキソン体、およびクロルピリホスメチルとその塩素処理後抽出物についてChE活性阻害の評価を行った。ピリダフェンチオンの場合、ChE活性阻害はわずかであったが、オキソン体では非常に強かった。このとき、オキソン体の20%阻害濃度(IC₂₀)は1.9 µg/Lであり、これまで検討した有機りん系農薬オキソン体の中で強い作用を示したクロルピリホスオキソン(IC₂₀ 1.1 µg/L)、イソフェンホスオキソン(1.3 µg/L)、ダイアジノンオキソン(8.9 µg/L)等と同程度であった。また、クロルピリホスメチルの場合、ChE活性阻害はわずかであったが、塩素処理後抽出物のChE活性阻害は、単位重量当たりで表すと、ピリダフェンチオンオキソン体と同程度で非常に強かった。

以上の結果から、ピリダフェンチオンお

よびクロルピリホスメチルは、これまで検討した他のチオノ型有機りん系農薬と同様に、農薬原体に加えて、塩素処理等、浄水処理工程で生成される反応生成物についても、その挙動を監視し、制御の対象にすべきことが明らかとなった。

5) プタミホスの塩素処理生成物の変異原性評価

4Cl5Me2NiPh は+S9mix によって、そのほとんどがニトロ基がアミノ基へと変換した2-アミノ-4-クロロ-5-メチルフェノール(2A4Cl5MePh)へと変換することがわかった。また、量としては少ないが、LC/MS のマススペクトルから、水酸基がさらに付加した化合物の存在も推測され、さらに、マススペクトルは得られなかったが、UV 吸収を持つさらに別の化合物の存在も示唆された。一方、2A4Cl5MePh の変異原性試験を行ったところ、-S9mix で弱い変異原性は認められたが、+S9mix での 4Cl5Me2NiPh の変異原性より弱かったことから、2A4Cl5MePh は、変異原性を有する 4Cl5Me2NiPh の主要な代謝物ではないことが示された。

E. 結論

平成 17 農薬年度の農薬製剤総出荷量は 26.7 万 t で、原体換算では約 6.5 万 t となり、これまで同様減少傾向にある。また、平成 19 年 12 月現在の登録農薬原対数は 524 種で平成 12 年の 566 種類をピークに減少傾向にあり、登録農薬製剤数も同様に平成 10 年から約 1,000 種減少し 4,369 種類となった。

今回実態調査の対象となった全国 13 水道事業体では、113 箇所での測定地点で計 136 種の農薬が測定された。そのうち検出された農薬は河川水で 60 種、原水で 87 種、浄水で 47 種であった。検出濃度に関しては、河川水で最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬が 11 種、原水で 15 種検出され、プロモブチド、フェンチオンスルホキシド、イプロベンホス、ベンタゾン、モリネート、ダイムロンは 2 µg/L 以上の高い値を示した。浄水で 0.1 µg/L を超えた農薬は 12 種検出され、グリホサート、プロモブチド、ピロキロンは 1 µg/L 以上の高い値を示した。また、

最大値個別農薬評価値に関しては、河川水でフェンチオンスルホキシドが 2.80 と非常に高い値と示し、フェンチオンも 0.97 と高い値を示した。これ以外の農薬は 0.5 以下であった。今回実態調査から全国的に特に監視を必要とする農薬としては、原水では、検出率が特に高いグループとしてプロモブチド、ベンタゾン、検出率が高く最大個別農薬評価値も特に高いグループとしてフェンチオンスルホキシド、モリネート、検出率が高く個別農薬評価値が高いグループとしてフェニトロチオン、イプロベンホス、メフェナッセット、最大個別農薬評価値が比較的高いグループとして CNP、フェンチオンが挙げられた。浄水では検出率が特に高いグループとしてベンタゾン、検出率が高く最大個別農薬評価も高いグループとしてプロモブチド、ピロキロン、最大個別農薬評価値が比較的高いグループとしてフェニトロチオンとそのオキソン体、ダイアジノンオキソン体、メフェナッセット、イプロベンホス、プレチラクロールが挙げられた。測定毎の検出指標値に関しては、河川水において 1 を超えるケースが 3 回認められ、原水においては 0.5 を超えるケースが 6 回認められた。これは過去に当農薬分科会が実施した調査結果と比べても高い値であった。一方、浄水においては最大で 0.06 であり、大半の測定において、0.02 を下回っていた。水道事業体では農薬検出実態を粉末活性炭注入量に反映させるなど浄水処理工程におけ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。

モデル地域を対象とした流域別農薬使用量の算出に関して、国土交通省、農林水産省等のデータベースを活用し、汎用性の高い表計算ソフトにより、計算を行い、併せて簡易 GIS として視覚的に表現することも可能となった。今回の検討で相模川、酒匂川に関して山梨県、静岡県、神奈川県の土地利用情報を反映した農薬原体使用量を流域ごとに算出した結果、D-D、クロルピクリン、ダゾメット、グリホサートアンモニウム塩、マンゼブ、アセフェート、DMTP、MEP、マンネブ、メチルイソチオシアネー

ト等が上位にランクされ、両河川において種類、順位については大きな違いは認められなかった。また、農薬原体出荷量と実態調査における検出実態と比較したところ、未測定農薬が多く認められ、実態調査で検出されていないD-Dが上位にランクされていることから、水系への流出、作物別の使用量を考慮し、測定農薬を検討する必要性があることが示された。

予測年度前年まで、あるいは2年前までのデータを使用して、農薬流出解析モデルによる河川中農薬濃度予測シミュレーションを行った。前年までのデータを用いた予測においては、農薬出荷量予測には指数平滑化を用いた。濃度予測では観測値に近い計算結果を得られ、濃度ランキングも一致していることからモデルの有効性が示された。2年前までのデータを用いた予測においては移動平均法により濃度予測を行った。予測結果として、予測濃度は観測値との時期的なずれが多く見られた。平均濃度ランキングにおける一致は半数程度であったが、ほぼ全ての農薬で観測平均値が予測平均値の95%範囲内であったので、今後は農薬出荷量予測手法を再検討することで、より精度の良い予測情報を提供できる可能性があることが示唆された。

また、詳細な入力データが得られている流域において、同じ流出モデルを用いて感度解析を行った。その結果、プレチラクロールとイソプロチオランとは異なる特徴が見られた。イソプロチオランは散布時期と落水との期間が短いため流出の影響が大きく、土壌中分解係数の影響が小さい事が示された。一方、プレチラクロールは散布時期と落水との期間が長く長期間に渡って流出するため、土壌中分解係数の影響が大きいことが示された。

農薬測定法の開発として新規に対象としたピリダフェンチオン、ピリダフェンチオンオキソン、クロルピリホスメチルでは、固相抽出にGC/MS法あるいはLC/MS法を組み合わせることで測定可能であることが示された。また、ピリダフェンチオン、クロルピリホスは、いずれも塩素処理によって

速やかに分解され、主要な塩素処理生成物はオキソン体であると考えられた。さらに、ChE活性阻害について評価したところ、ピリダフェンチオンおよびクロルピリホスメチルのいずれも、ChE活性阻害はわずかであったが、一方、オキソン体(クロルピリホスメチルの場合は塩素処理後抽出物)のChE活性阻害は非常に強かった。これらの結果から、ピリダフェンチオンおよびクロルピリホスメチルは、これまで検討した他のチオノ型有機りん系農薬と同様に、農薬原体に加えて、塩素処理等、浄水処理工程における反応生成物についても、その挙動を監視し、制御の対象にすべきことが明らかとなった。

ブタミホスのオキソン体以外の塩素処理生成物である5Me2NiPhの、さらに塩素処理後の生成物(4Cl5Me2NiPh)について、+S9mixによる変異原性を有する代謝物の同定を試みたところ、量の点では2A4Cl5MePhは+S9mixによる主要な代謝物であったが、変異原性の強さの点では2A4Cl5MePhは主要な代謝物ではなかった。

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.: Using precise data sets on farming and pesticide properties to verify a diffuse pollution hydrological model for predicting pesticide concentration, *Water Science and Technology*, **56**(1), 71-80, 2007.
- 2) Ohno, K., Minami, T., Matsui, Y. and Magara, Y.: Effects of chlorine on organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon: Desorption and oxon formation, *Water Research*. (in press)
- 3) Tahara, M., Kubota, R., Nakazawa, H., Tokunaga, H. and Nishimura, T.: The behaviour and cholinesterase inhibitory activity of fenthion and its products by

- light and chlorination, *J. Water Suppl. Tech.* (in press)
- 4) 池貝隆広：フガシティモデルを利用した流出農薬プライオリティの評価, *環境情報科学論文集*, **21**, 585～590, 2007.
 - 5) 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)
- ## 2. 学会発表
- 1) Ohno, K., Minami, T. and Matsui, Y.: Reaction of chlorine with organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon surface, *Proc. 5th IWA specialised conference on assessment & control of micropollutants/ hazardous substances in water*, Frankfurt/Main, Germany, p.551, 2007.
 - 2) Matsui, Y., Ohno, K., Tsuchida, Y., Matsushita, T. and Narita, K.: Creation of agricultural practice data sets by exponential smoothing and Monte Carlo methods for the prediction of pesticide concentrations in river water, *Proc. 11th International Conference on Diffuse Pollution*, Belo Horizonte, Brazil, PAP0093 in CD-ROM, 2007.
 - 3) Ohno, K., Shiratori, Y., Minami, T., Matsui, Y. and Matsushita, T.: Desorption and oxon formation of organophosphorus pesticides once adsorbed on activated carbon surface as a result of contact with chlorine, *Proc. 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition*, Perth, Australia, #038, 2007.
 - 4) Matsui, Y., Tsuchida, Y., Narita, K., Ohno, K. and Matsushita, T.: Predicting pesticides concentrations in a large river basin by exponential smoothing and Monte-Carlo methods, *Proc. 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition*, Perth, Australia, #106, 2007.
 - 5) Nishimura, T., Tahara, M., Kubota, R., Shimizu, K., Akiba, M. and Tokunaga, H.: The relationship of structures and cholinesterase inhibitory activities of the activated form of organophosphorous pesticides, *The IXth International Meeting on Cholinesterases*, 2007.
 - 6) Nishimura, T., Tahara, M., Kubota, R., Shimizu, K., Magara, Y. and Tokunaga, H.: Behavior of organo-phosphorus pesticides after chlorination treatment effect of its products on cholinesterase activity, *Proc. 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition*, Perth, Australia, #009, 2007.
 - 7) Kamata, M., Aizawa, T., Asami, M. and Magara, Y.: The priority list for selecting pesticide on water quality management, *Proc. 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition*, Perth, Australia, #222, 2007.
 - 8) 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講演集*, 長崎, pp.534～535, 2007.
 - 9) 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講演集*, 長崎, pp.538～539, 2007.
 - 10) 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講演集*, pp.149～150, 2007.
 - 11) 八木健太, 津田 宏, 佐田真貴子, 佐藤和男：相模川・酒匂川の水道原水における農薬類検出状況の特徴, *日本水道協会関東地方支部水質研究発表会講演集*, 東京, pp.13～15, 2007.
 - 12) 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. (発表予定)
 - 13) 津田宏, 佐藤和男, 相模川及び酒匂川水系における水道水源中の農薬検出傾向

の特徴, 第42回日本水環境学会年会講演集, 名古屋, 2008. (発表予定)

- 14) 鎌田素之, 徳田源, 相澤貴子, 池貝隆宏: 簡易 GIS を用いた監視農薬の選定手法に関する検討, 第42回日本水環境学会年会講演集, 名古屋, 2008. (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