

NV-VLPs はこれらの大腸菌ファージと比べて表面荷電の絶対値が小さいことが示された。

豊平川河川水 400 mL に、NV-VLPs を 10^{11} NV-VLPs/mL になるように添加し、さらに大腸菌ファージ Q β と MS2 を 10^8 PFU/mL となるよう添加した。この原水を攪拌翼によって G 値 200 s^{-1} にて攪拌しながら、上記の凝集剤を添加した。適宜 HCl または NaOH を添加し、反応系の pH を 6.8 に調整しつつ 2 分間急速攪拌を行った。急速攪拌後、28 分間緩速攪拌を行った。その後、20 分間静置

することで沈殿処理を行った。処理前サンプルと、急速攪拌後、緩速攪拌後、静置後の試料を採取し、NV-VLPs および Q β と MS2 の濃度を測定した。また、凝集沈殿処理後の上澄み水 350 mL を形成されたフロックの混入を防ぎつつ採取した。これを攪拌しつつ、砂ろ過カラムへ通水（定流量 4.2 mL/min ）した。原水および通水後の急速砂ろ過処理水を経時的（15, 30 min）にサンプリングを行い、NV-VLPs および Q β と MS2 の濃度を測定した。なお、大腸菌ファージの測定は RT-PCR 法によった。

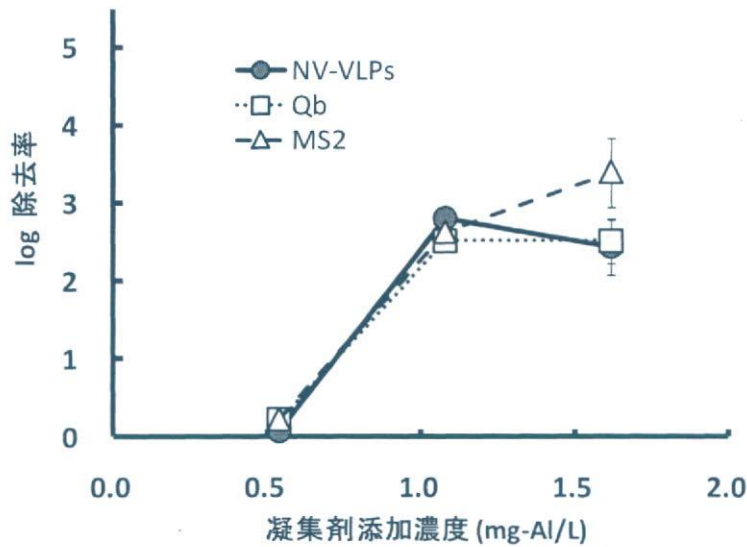


図 14 PACl を用いた凝集沈殿砂ろ過処理実験における NV-VLPs, Q β , MS2 の除去率

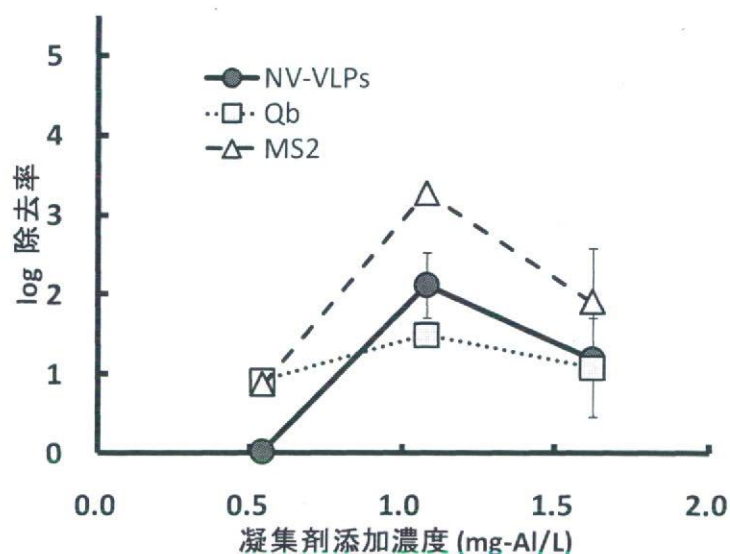


図 15 硫酸バンドを用いた凝集沈殿砂ろ過処理実験における NV-VLPs, Qb, MS2 の除去率

PACI を用いた場合の凝集沈殿砂ろ過処理実験においては PACI 添加濃度が 0.54 mg-Al/L の条件では NV-VLPs の除去はほとんど期待できないものであった。添加濃度を 1.08 mg-Al/L 以上とすると 2.5~3 log 程度の除去率が得られた。大腸菌ファージ Qb と MS2 もほぼ同じ挙動を示し、PACI 添加濃度が 1.08 mg-Al/L 以上の添加で 2.5~3.5 log 程度除去された(図 14)。本研究ではウイルスの不活化の議論はできないが、少なくとも「ウイルス粒子」がどの程度除去可能であるかを示している。

硫酸バンドによる凝集沈殿砂ろ過処理実験では、添加濃度 0.54 mg-Al/L では NV-VLPs はほとんど除去されず、添加濃度を 1.08 mg-Al/L 以上に設定すると 1.5~2 log 程度の除去率が得られた。

一方、同時に添加した大腸菌ファージ Qb と MS2 は、硫酸バンド添加濃度が 0.54 mg-Al/L でも 1 log 程度の除去が確認された。その後、Qb は NV-VLPs に近い挙動を示したのに対し、MS2 は 2~3 log 程度の除去が期待された。但し、凝集剤添加濃度 1.08 mg-Al/L における大腸菌ファージの除

去実験は 1 回のみでの施行であり、現段階ではその再現性に疑問が残ることを付記する。以上のことより、硫酸バンドを用いた凝集沈殿砂ろ過は > 1.08 mg-Al/L においてヒトノロウイルスを 1.5~2 log 程度除去が可能であったが、大腸菌ファージ MS2 よりいくぶん小さくなる傾向が観察された。

中間結果報告であるが、塩化第二鉄を用いた処理では、2.23 mg-Fe/L (= 40 μ mol/L = 1.08 mg-Al/L) における実験のみが終了しており、NV-VLPs と 2 種の大腸菌ファージの除去率はいずれも 0.5 log 程度であった。

それぞれの凝集剤添加濃度が 40 μ mol/L (1.08 mg-Al/L, 2.23 mg-Fe/L) における除去率を比較すると、ウイルスの除去率はおおむね PACI > 硫酸バンド > 塩化第二鉄の順番であった(図 16)。但し、塩化第二鉄による凝集処理も、他のアルミニウム系凝集剤と同じ条件である pH=6.8 にて行っており、塩化第二鉄の凝集至適 pH はこれより低いものとされており、pH 調節により除去率が増加する可能性が十分考えられる。

また、NV-VLPs の除去率は、何れの凝集

剤を用いた場合でも、大腸菌ファージ Q β の除去率と近かった。凝集沈殿砂ろ過処理では、大腸菌ファージ Q β がヒトノロウイルスの代

替指標になりうる可能性があるとして唆された。

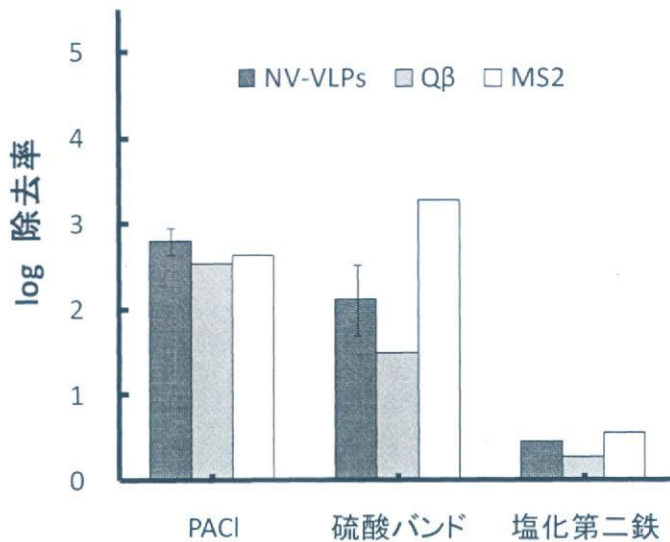


図 16 凝集沈殿砂ろ過処理実験における NV-VLPs, Q β , MS2 除去率の凝集剤間での比較 (40 μ mol/L)

4.2. ノロウイルスの塩素耐性に関する研究
 近年確立されたマウスノロウイルスを用いてヒトノロウイルスの塩素剤に対する感受性を推定した。マウスノロウイルスは分類上もヒトノロウイルスに近縁で、糞-口感染により伝播する点も類似する。本ウイルスの決定的な利点は培養が可能な点で、RAW264.7 細胞を用いたブラック形成試験でウイルスの感染力価測定が可能である。
 本研究ではマウスノロウイルス、ポリオウイルス1型、及びヒトノロウイルスを用いて塩素処理後のPCR増複性(遺伝子の構造的変性)の比較、およびマウスノロウイルス、ポリオウイルス1型の生残率の類似性からヒトノロウイルスの塩素感受性を類推した。

塩素処理(Ct 値)に伴うウイルスの生残率の変化をマウスノロウイルスとポリオウイルス1

を比較すると、きわめて類似していることが示される(図 17)。すなわち、両ウイルスに対し塩素消毒は同様な不活化活性を有することが示唆される。また、ウイルスの不活化に要したCt値の比較からマウスノロウイルスはポリオウイルスに比べて塩素感受性が高いことが示された(図 18)。すなわち、同一 Ct 値におけるマウスノロウイルスとポリオウイルス1の生残率を比較すると、常にマウスノロウイルスの方が生残率が低く、4log(99.99%)以上の不活化に要する Ct 値はマウスノロウイルスで3mg/L \cdot minの塩素消毒が要求されるが、ポリオウイルス1では5mg/L \cdot minが必要であった。

さらに、遊離残量塩素の存在下でマウスノロウイルスおよびヒトノロウイルスの遺伝子の残存率をPCR法で比較すると、両者はほぼ同じ傾向が示された(図 19)。このことから、

両者の塩素耐性は同程度と推定される。これらのことより、ヒトノロウイルスも3mg/L・minの遊離塩素消毒により4 log 以上不活化することが期待される。実務的には0.1mg/L

以上の遊離塩素濃度(水道法)を保った配水システムにおいては30分間の接触で4 log 以上のヒトノロウイルスの不活化が期待できるものと推測される。

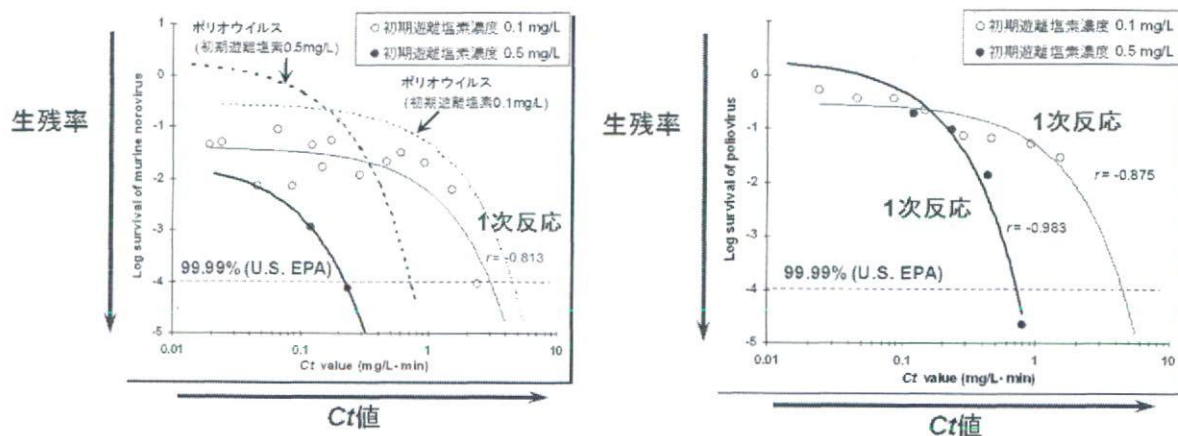


図 17 Ct 値とウイルスの生残率との関係

a : ポリオウイルス 1 の生残率曲線、b : マウスノロウイルスの生残率曲線

図 18 HuNoVとMNVの残存率の関係

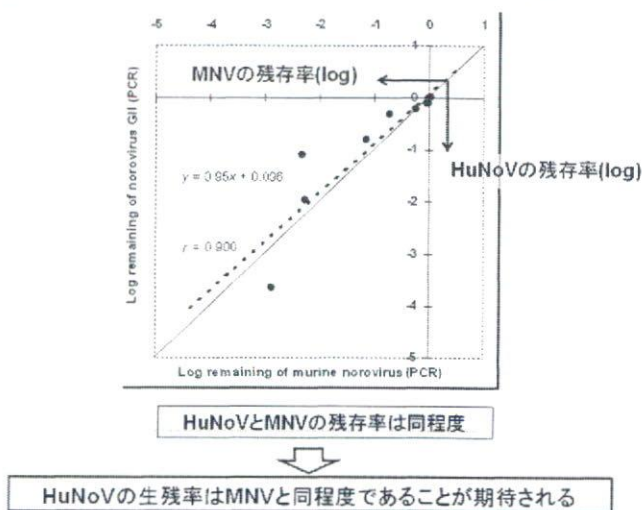
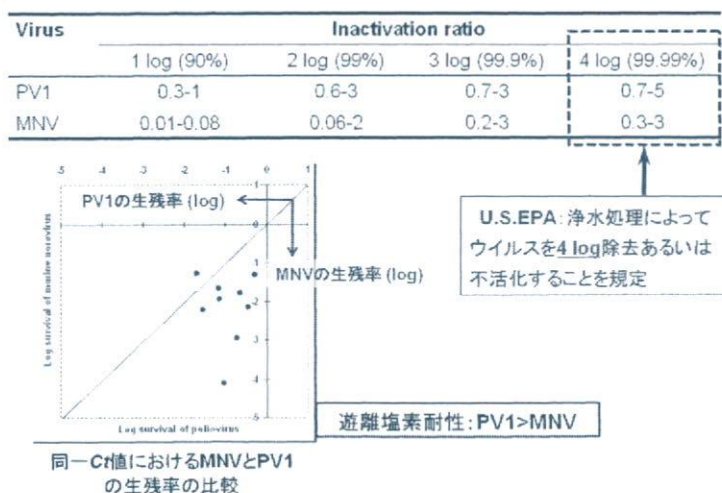


図 19 ウイルス不活化のために要したC値



D. 研究発表

1) 論文発表

1. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Urasaki, T. and Ohno, K., Comparison of behaviors of two surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophages Q β and MS2, during the aluminum coagulation process, Water Research, accepted.
2. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M. and Ohno, K., Comparison of removal performance of two surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophage Q β and MS2, in a coagulation-ceramic microfiltration system, Journal of Membrane Science, accepted.
3. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Ohno, K., Effects of reversible and irreversible membrane fouling on virus removal by a coagulation-microfiltration system,

Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 57 (7), 501-506, 2008.

4. 百田隆祥、小島禎、池戸正成、泉山信司、遠藤卓郎 LAMP法 (Loop-mediated Isothermal Amplification)を用いたクリプトスポリジウムおよびジアルジアの高感度迅速検出 投稿中
5. 猪又明子、泉山信司、八木田健司、遠藤卓郎 LAMP法 (Loop-mediated Isothermal Amplification)を用いた磁気ビーズ法分離後のクリプトスポリジウム検出 投稿準備中
6. Kuroki T, Izumiyama S, Yagita K, Une Y, Hayashidani H, Kuro-o M, Mori A, Moriguchi H, Toriba M, Ishibashi T, Endo T. Occurrence of Cryptosporidium sp. in snakes in Japan. Parasitol Res. 2008 Sep;103(4):801-5.
7. 高木 正明, 鳥海 宏, 遠藤 卓郎, 山本 徳栄, 黒木 俊郎 プール水を介したクリプトスポリジウム症集団発生

2) 学会発表

1. 白崎伸隆, 浦崎稔史, 小泓誠, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, ノロウイルス外套タンパク(NV-VLPs)を用いたノロウイルスの浄水処理性評価, 151-153, 第 45 回環境工学研究フォーラム, 大阪, 2008/11/28-30.
 2. 浦崎稔史, 白崎伸隆, 小泓誠, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, 浄水処理過程におけるバクテリオファージの処理性比較, 第 16 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2008/11/13-14.
 3. 浦崎稔史, 白崎伸隆, 小泓誠, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, 浄水処理におけるバクテリオファージの処理性の違い, 第 59 回全国水道研究発表会, 仙台, 2008/5/23-25.
 4. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M., Urasaki, T. and Ohno, K., Coagulation-ceramic microfiltration hybrid system effectively removes virus that is difficult to remove in conventional coagulation-sedimentation-sand filtration process, Proceedings of ICOM2008, Honolulu, Hawaii USA, 12-18 July 2008.
 5. Shirasaki, N., Kobuke, M., Urasaki, T., Matsushita, T., Matsui, Y., and Ohno, K., Difference in behaviors of two indicator bacteriophages for waterborne pathogenic viruses during drinking water treatment process, and their effective removals by using coagulation-ceramic microfiltration hybrid system, Proceedings of IWA Regional Conference-Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment, Moscow, Russia, 2-4 June 2008.
 6. 猪又明子, 保坂三継, 泉山信司, 百田隆祥, 大谷喜一郎, 遠藤卓郎 環境水中の原虫類検出を目的とした LAMP 法の検討 第 59 回全国水道研究発表会(平成 20 年 5 月、宮城県仙台市)
 7. 泉山 信司, 大内 一敏, 遠藤 卓郎 粉体ろ過によるクリプトスポリジウム濃縮保存法の開発 第 59 回全国水道研究発表会(平成 20 年 5 月、宮城県仙台市)
 8. 百田隆祥, 小島禎, 泉山信司, 遠藤卓郎 LAMP 法 (Loop-mediated Isothermal Amplification)を用いたクリプトスポリジウムおよびジアルジアの高感度迅速検出 第 43 回日本水環境学会年会(平成 21 年 3 月、山口県山口市) 発表予定
 9. 泉山信司, 遠藤卓郎 酸溶解性ケーキろ過によるクリプトスポリジウム濃縮法の開発 第 8 回環境技術学会研究発表大会(平成 20 年、9 月、大阪市)
- E. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)
なし
- F. その他
なし

平成 20 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

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—

研究代表者 松井 佳彦 北海道大学大学院工学研究科 教授
研究分担者 伊藤 禎彦 京都大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
研究協力者 神野 透人 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部
宇田川富男 東京都水道局水質センター検査課
野本 雅彦 北千葉広域水道企業団技術部水質課
石山 陽一 茨城県企業局水質管理センター
三輪 雅幸 大阪市水道局工務部水質試験所
桂野龍太郎 大阪府水道部水質管理センター企画調査課
勢川 利治 京都市上下水道局水質管理センター水質第1課
厩橋 哲也 阪神水道企業団管理部水質試験所
菊池 満 奈良県水道局桜井浄水場水質課
塩川 敦司 沖縄県企業局水質管理事務所
竹本 顕彦 川崎市水道局工務部水質課
越後 信哉 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻

研究要旨

下水流入水からオゾン処理による NDMA 前駆物質として HDMS と TMDS の 2 物質を同定した。河川（原水）の NDMA 生成能を調査したところ、遊離塩素処理での NDMA 生成能は見られなかったが、原水の水質によっては結合塩素処理によって NDMA が生成することが分かった。高度処理施設における NDMA 等ニトロソアミン化合物の夏期実態調査では、原水には NDMA 及び NMor が検出され、NPyr は NDMA と同様に中オゾン処理により増加した。浄水からは、いずれの物質も検出されなかった。塩素酸イオンと過塩素酸イオンの食品からの摂取量調査を行ったところ、それぞれの耐受一日摂取量(TDI)より低い値であった。ジハロアセトニトリルの曝露量評価を行い、気相経由の曝露量について初の試算を行った。食品由来のハロ酢酸の曝露量評価において調理に用いる水道水中のハロ酢酸濃度の影響が無視できないことを示した。臭素酸イオンの抑制に関して、酸注入・CT 値による制御の効果について検証を行った。抱水クロラールおよびジクロロアセトニトリルの実態調査では、それぞれ最大で水質管理目標値改正案の 50%および 35%の濃度が検出された。

A. 研究目的

塩素およびオゾン処理副生成物のうち臭素酸イオン、NDMA (N-ニトロソジメチルアミン)、ハロ酢酸、塩素酸イオン、ハロアセトニトリル、抱水クロラール等を対象に、生成実態、制御技術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 NDMA の生成実態調査、ハロアセトニトリルおよびハロ酢酸の複数経路を考慮した曝露量評価、ジクロロアセトニトリルおよび抱水クロラールの生成実態に力点を置いて調査を進めた。

B. 調査方法

1. 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、下水処理水中に含まれる NDMA 前駆体の調査と、複数流域での実態調査を行った。

前駆体調査では K 下水処理場の流入水を 2008 年 3 月に採取した。試料はろ過後、PS-2 カートリッジ (500 mg, Waters) を用いた固相抽出法により濃縮し、HPLC により分画を行った。この後、各試料 1L 中 800 mL を水温：20 °C、オゾンガス濃度：5 mg/L、ガス流量：0.5 L/分、処理時間：10 分の条件で半回分式オゾン処理

を行った後、NDMAを測定した（NDMA-FP(O₃)）。次に、その中でNDMA-FP(O₃)の値が高かった分画について、1分ごとの分画から5 mLずつ採り、1 Lに定容後、同様の条件で半回分式オゾン処理を行い、LC/MS/MSによりNDMA濃度を測定した。また、NDMA前駆物質の存在が確認された分画についてUPLC/MS/MSにより前駆物質の同定を行った。さらに同定した物質からのNDMAの生成確認と寄与率の評価を行った。

また、2008年5、8及び11月に利根川中流域8ヶ所の河川水（地点A～H）を、2008年9～10月に主たる水系を含む全国10ヶ所の水道における原水（水域a～j）を、さらに2008年11月に利根川上流域8ヶ所の河川水を採取し、NDMA濃度および生成能の調査を行った。

大阪市による調査では、LC-MS/MS法を用いることでNDMA及びN-ニトロソアミン類計10物質のng/Lレベルの定量を可能とし、この方法を用いて浄水処理過程及び水源の実態調査を行った。なお、試料濃縮においては、シリンジ型のC18固相カラムの下に活性炭カラムAC-2を2個連結させた。

2. 塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの実態調査

2.1 食品中の塩素酸・過塩素酸イオンの摂取量調査

国立保健医療科学院にて食品中の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。2008年6～10月、全国6カ所(A～F地点)よりそれぞれマーケット・バスケット方式によって購入・調製した食品を調査試料とした。分析はIC-MS/MSにより行った。

2.2 実プロセス塩素酸イオンの挙動調査

保管状態や温度条件などと塩素酸イオンの生成条件などについて、京都市などで検討を行った。

3. 揮発性消毒副生成物の曝露量評価

3.1 ハロアセトニトリル

国立医薬品食品衛生研究所では、東京都、神奈川県及び埼玉県の一般家庭12世帯で水道水、浴槽水及び浴室空気中のジハロアセトニトリル類濃度を測定し、曝露量評価を実施した。空気中のジハロアセトニトリルの分析には、加熱脱離-GC/MS法を用いた。

3.2 食品経由のハロ酢酸曝露量評価における調理時の水道水の影響

マーケットバスケット方式により、2008年8月に京都市内で17食品群の121種類の食品を無作為に購入した。このうち、液体食品については一般的な摂取状況に合わせてそのまま混合した。固体食品は水道水と精製水でそれぞれ同様に調理をした後、フードプロセッサーにより粉砕し、各食品の摂取量の比率に応じて食品群ごとに混合した。試料中のハロ酢酸を酸性メタノール法により、メチルエステル化した後にGC/MSにより定量した。調査は京都大学が担当した。

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酸注入、CTによる制御の効果を実施設等で評価した。

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. NDMAの生成特性と実態調査

1.1 オゾン処理によるNDMA前駆物質の同定 (国立保健医療科学院)

5分ごとの分画についてNDMA-FP(O₃)を測定した結果、10.5-15.5 minの分画で13 ng/L、15.5-20.5 minの分画で29 ng/L、その他の分画では<5.0 ng/Lであった。10.5-20.5 minの分画について、1分ごとにNDMA-FP(O₃)を測定した結果、13.5-14.5 min(分画A)と15.5-16.5 min(分画B)の分画でそれぞれ13 ng/L、34 ng/Lとなったためこれら2分画に着目した。まず、分画AについてUPLC/MS/MSにて確認された複数のピークの中で、検出された質量数についてジメチルセミカルバジド構造を有する物質をデータベース等で検索した結果、HDMSが条件に合致した。分画AとHDMS標準物質を比較すると、分画中のピークと保持時間が同一であり、MS/MSスペクトルを測定すると両者が一致したため、分画A中にHDMSが存在することが分かった(図1)。分画Bについても同様の作業を行い、ジメチルセミカルバジドを有する物質であるTMDSが分画B中に存在することが分かった。HDMSとTMDSはいずれも繊維の黄変色(退色)防止剤として年間それぞれ100 t、150 t生産されている物質

であり、今回の A 下水処理場流入水中にそれぞれ 2.0 µg/L と 4.5 µg/L 検出された。

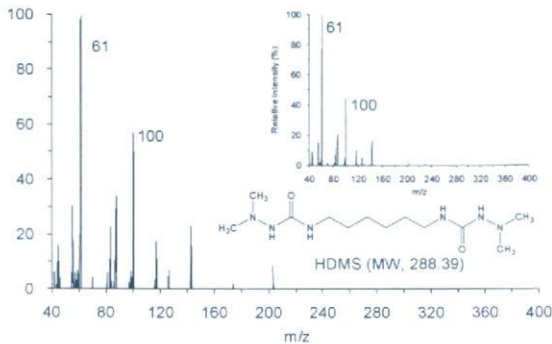


図 1 分画 A 中のピークと試薬 HDMS の MS/MS スペクトル(右上)

同定した HDMS と TMDS の 2 物質について、オゾン処理による NDMA の変換率を測定したところ、それぞれ 10%、27%であった。この変換率を用いて分画中での寄与率を算出すると 10.5-15.5 min と 15.5-20.5 min の分画でそれぞれ 58%、99%、10.5-20.5 min での総寄与率は 86%であった。

次に、K 下水処理場流入水について半回分式オゾン処理を行い、NDMA と NDMA 前駆物質の濃度を測定した結果を図 2 に示す。測定結果の値と求めた NDMA 変換率を用いて、下水流入水中での寄与率を算出すると、HDMS : 2.3 ~ 3.5%、TMDS : 12~16%、合計 : 14~20% (平均 : 17%) であった。

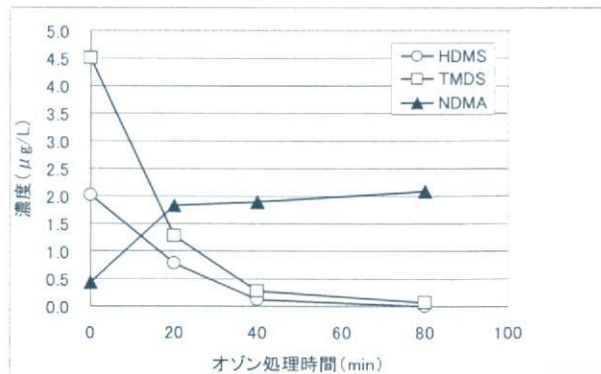


図 2 オゾン処理による NDMA と NDMA 前駆物質濃度の経時変化

3.2 利根川流域及び国内水道原水における NDMA とその生成能

(国立保健医療科学院)

2008 年 5、8 及び 11 月に採水した地点 A~H の NDMA 及び生成能の濃度を表 1 に示す。5 月採水の NDMA、NDMA-FP(Cl₂)濃度はそれぞれ <1.0~2.2 ng/L、<1.0~2.0 ng/L であり、遊離

塩素による NDMA 生成能は見られなかった。そこで、8 月と 11 月の試料では NDMA 及び NDMA-FP(NH₂Cl)濃度を測定した。NDMA-FP(NH₂Cl)濃度は 8 月、11 月の試料でそれぞれ 7.2~11 ng/L、6.5~17 ng/L であり、A~H の全ての地点で結合塩素による NDMA 生成能が確認された。

表 1 利根川中流域の NDMA とその生成能(単位:ng/L)

地点	5月		8月		11月	
	NDMA	NDMA-FP(Cl ₂)	NDMA	NDMA-FP(NH ₂ Cl)	NDMA	NDMA-FP(NH ₂ Cl)
A	<1.0	1.4	2.4	7.5	<1.0	15
B	<1.0	<1.0	2.1	8.1	<1.0	8.7
C	1.3	1.0	1.8	11	2.1	16
D	<1.0	1.1	2.5	9.4	1.8	9.9
E	1.1	1.3	3.4	7.2	1.1	12
F	2.2	1.1	2.7	7.3	<1.0	6.5
G	1.6	1.1	1.8	7.8	<1.0	17
H	1.1	2.0	2.8	11	1.5	15

次に、水域 a~j における NDMA、NDMA-FP(NH₂Cl)濃度を図 3 に示す。NDMA-FP(NH₂Cl)濃度は水域 a~e では<1.0~3.1ng/L と低濃度であったが、利根川中流(f)、下流(g)及び淀川(h~j)では 7.2~8.9ng/L と高濃度であり、原水の水質が結合塩素処理による NDMA の生成に寄与していることが分かった。

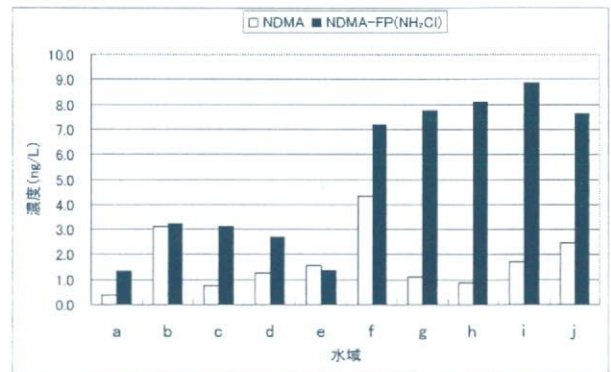


図 3 全国 10ヶ所の水道原水における NDMA、NDMA-FP(NH₂Cl)濃度

また、利根川上流(e)での NDMA-FP(NH₂Cl)濃度は 1.4 ng/L であり、水域 f 及び g との間に濃度差が見られたことから、2008 年 11 月に利根川上流域 8ヶ所の河川水を採取し、NDMA-FP(NH₂Cl)濃度を測定した(図 7)。下流にいくに従って NDMA-FP(NH₂Cl)濃度が増加する傾向が見られ、特に中央大橋と五料橋の間で顕著な増加が見られた。

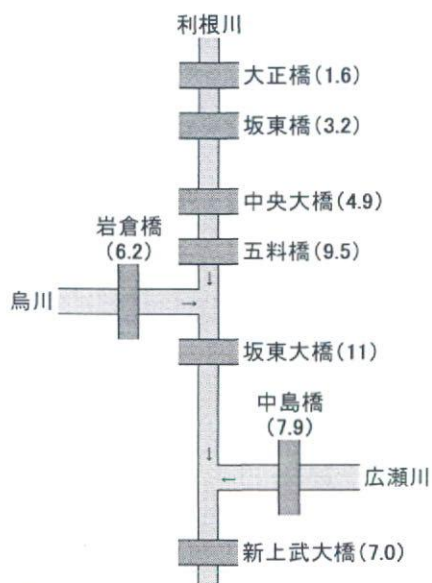


図4 利根川上流域におけるNDMA-FP(NH₂Cl)濃度 (単位:ng/L)

日本では結合塩素処理を実施している浄水場はほとんどないが、昨年度の調査でアンモニア存在下における前塩素注入によってNDMA濃度が増加した事例が報告されており、これは意図せずに結合塩素が生成していた影響と考えられるため、今後もさらなる調査が必要である。

3.3 ニトロソアミン類に関する実態調査 (大阪市)

表4に平成20年9月4日に採水した柴島浄水場処理過程の実態調査結果を示した。

NDMA以外にNMorが検出され、いずれも原水に検出される量はわずかであった。NPyrはNDMAと同様に中オゾン処理による生成がみられ、砂ろ過処理により除去され以後の生成はみられなかった。

表4 柴島浄水場処理過程調査結果 (単位:ng/L)

化合物名	原水	凝集比較処理水	中オゾン処理水	砂ろ過処理水	後オゾン処理水	GAC処理水	浄水
NDMA	1.2	1.0	26	2.2	1.1	<1	<1
NMor	2.1	2.2	1.5	<1	<1	<1	<1
NMEA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NPyr	<3	<3	10	<3	<3	<3	<3
NDEA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NPip	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
NDPA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NDnBA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NDiBA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NDPhA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

表5に平成20年9月9日に採水した淀川上流三川及び柴島浄水場原水の、表6に平成20年9月24日に採水した淀川上流の下水処理場放流水及び工場排水の調査結果を示した。なお、下水処理場放流水及び工場排水については、必要に応じて試料水を希釈して前処理を行ったため、定量下限値が試料水によって異なっている。

表5 淀川本川調査結果 (単位:ng/L)

地点/ 化合物名	1 (桂川)	2 (宇治川)	3 (木津川)	柴島浄水場 原水
NDMA	1.0	4.4	<1	1.2
NMor	15	<1	<1	<1
NMEA	<1	<1	<1	<1
NPyr	41	5.0	<3	<3
NDEA	<1	<1	<1	<1
NPip	<3	<3	<3	<3
NDPA	<1	<1	<1	<1
NDnBA	<1	<1	<1	<1
NDiBA	<1	<1	<1	<1
NDPhA	<10	<10	<10	<10

表6 事業所排水調査結果 (単位:ng/L)

事業所/ 化合物名	A	B (桂川)	B (西高瀬川)	C	D
NDMA	186	965	181	84	19
NMor	<5	96	16	114	<2
NMEA	<5	<2	<2	<10	<2
NPyr	<15	<6	<6	100	27
NDEA	<5	<2	<2	108	16
NPip	<15	<6	<6	<30	<6
NDPA	<5	<2	<2	<10	<2
NDnBA	13	<2	<2	<10	<2
NDiBA	14	<2	<2	<10	<2
NDPhA	<50	30	22	<20	<20

	E	F	G	H	I	J
5	12	65	90	17	51	
<2	<2	<2	<2	<2	<5	
<2	<2	<2	<2	<2	<5	
57	<3	58	<3	22	<15	
<2	35	<2	<3	<4	<5	
<6	<6	<6	<6	<6	<15	
<2	<2	<2	<2	<2	<5	
<2	<2	<2	<2	<2	<5	
<2	<2	<2	<2	<2	<5	
<20	<20	<20	<20	<20	<50	

すべての地点からNDMAが検出され、NMor、NPyr、NDEA、NDnBA、NDiBA及びNDPhAが一部の河川水及び下水処理場放流水から検出された。

2. 過塩素酸・塩素酸イオンについて

2.1 食品中濃度摂取量について

(国立保健医療科学院)

表7に、A、B地点における、各食品群および水道水の塩素酸、過塩素酸濃度を示す(4、9、12、13群は除く)。B地点で調理に用いた精製水、およびトラベルプランク中の塩素酸、過塩素酸濃度は、いずれも検量線の定量下限値以下であった。

表7 塩素酸・過塩素酸の測定結果

食品群	塩素酸 (ng/g)		過塩素酸 (ng/g)	
	A地点	B地点	A地点	B地点
1 米	28	<1.0	0.46	0.40
2 雑穀・芋	57	28	7.6	2.8
3 砂糖・菓子	35	14	1.9	1.3
5 豆・豆加工品	110	81	0.65	0.7
6 果実	14	11	8.3	1.6
7 有食野菜	22	3.2	6.3	1.7
8 野菜海藻	24	11	1.8	2.7
10 魚介類	190	55	3.2	1.7
11 肉・卵	240	31	1.3	4.0
14 水道水*	45	130	0.16	0.04

食品群中の塩素酸濃度は、 $<1.0\sim 240\text{ ng/g}$ の範囲であった。食品群別に見ると、A地点では6群が、B地点では1群が低く、A地点で11群が、B地点で5群が高かった。A地点、B地点で比較すると、全般にB地点の方が低かった。これは調理に使用した水が精製水であることが一因と考えられる。1群においてその差は顕著であった。

過塩素酸濃度は、全ての食品群において、塩素酸に比べて低く、その範囲は $0.40\sim 8.3\text{ ng/g}$ であった。食品群別に見ると、A地点及びB地点で共に1群が低くA地点で6群が、B地点で11群が高い値を示した。A地点、B地点との比較では塩素酸同様概してA地点の方が高い値を示していたが、その差は塩素酸に比べて小さく、一因として、水道水中の過塩素酸濃度が低かったことが考えられた。B地点の方が高い食品群もあった。

図1に塩素酸、過塩素酸の一日摂取量を示す。摂取量は、表1の各食品群の値に、各群の一日摂取量を乗じて算出した。水道水の場合、A、B地点における摂取量、250 mLと水道水質基準等の算出で一般的に使われる摂取量、2Lとしたときの値を示した。塩素酸の場合、水道水からの一日摂取量を250 mLで計算したとき、未測定群はあるものの、A地点では食品中からの摂取量が高く、B地点では低かった。B地点では調理に精製水を使用したためと考えられた。水道水の摂取量が2Lの場合、塩素酸は、両地点で水道水中からの摂取量の方が高かった。過塩素酸は、ここに示した範囲内では、両地点とも、食品からの摂取量の方が高かったが、地域によって濃度の差が見られる場合があった。また、塩素酸の耐容一日摂取量(TDI)は、 $30\text{ }\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{日})$ 、過塩素酸の参照用量(RfD)は、 $0.7\text{ }\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{日})$ であるが、図5の結果を体重50kgで除した値はそれより低い値であった。

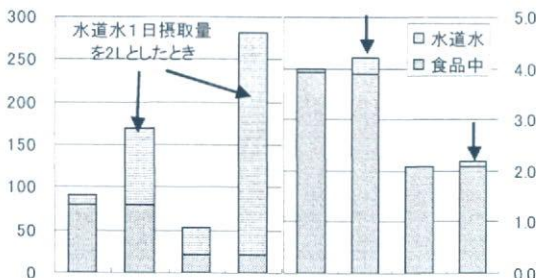


図5 塩素酸・過塩素酸の一日摂取量(単位: μg)

2.2 塩素酸イオンの生成状況および管理手法

について

表8に京都市における塩素酸イオンの生成状況を示す。A浄水場が他浄水場よりも高い傾向にあるが、これは次亜塩の納入サイクルが長いと考えられ現在その検証が行われている。また、季節変動を見ると夏季に濃度が上昇すること、希釈により生成速度を抑制できることを確認した。

表8 塩素酸イオン生成状況(京都市)

	年度	塩素酸(mg/L)		
		最高値	最低値	平均値
A浄水場	H16	0.15	0.07	0.11
	H17	0.11	0.06未満	0.07
	H18	0.11	0.06未満	0.07
	H19	0.11	0.06	0.08
B浄水場	H16	0.09	0.06未満	0.06未満
	H17	0.07	0.06未満	0.06未満
	H18	0.08	0.06未満	0.06未満
	H19	0.08	0.06未満	0.06未満
C浄水場	H16	0.11	0.06未満	0.07
	H17	0.10	0.06未満	0.06未満
	H18	0.09	0.06未満	0.06未満
	H19	0.08	0.06未満	0.06未満
D浄水場	H16	0.11	0.06未満	0.06
	H17	0.07	0.06未満	0.06未満
	H18	0.08	0.06未満	0.06未満
	H19	0.06未満	0.06未満	0.06未満

3. 揮発性消毒副生成物の曝露量評価

3.1 アセトニトリル (国立医薬品食品衛生研究所)

図6に浴室空気内のジハロアセトニトリルの測定結果を示す。中央値としてはジクロロアセトニトリルが高かったが、他のジハロアセトニトリルが検出されるケースがあった。また、トリハロメタン濃度と比べると約1桁低い濃度であった。またアセトニトリルの方が水中濃度と気中濃度の差が大きく、トリハロメタンの方が空気中に移行しやすいと考えられた。

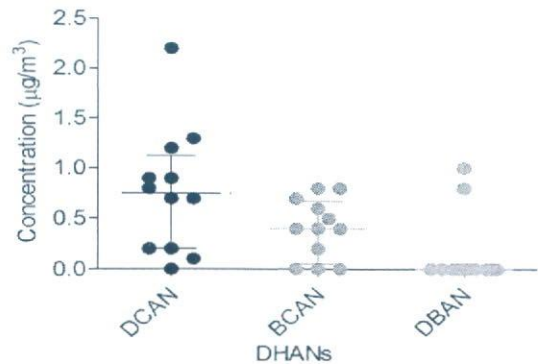


図6 浴室空気中のジハロアセトニトリル濃度

次に、空気中濃度および水中濃度から曝露量評価をおこなった。経口暴露は1日2Lの水道水を摂取、経気道暴露は1日の呼吸量及び入浴時間をそれぞれ 20 m^3 、0.42時間、経皮暴露は浴槽に浸かる体表面積及び時間をそれぞれ

れ 1.44 m², 0.15 時間と仮定して見積もった。また、ジハロアセトニトリル類の皮膚透過係数は Dermwin v1.43 で算出した推定値を用いた。結果は、調査を行った 12 家庭の中央値を示した (表 9)。TBM を除けば、トリハロメタンよりも経口曝露の割合が高いとい傾向があった。

表 9 一般家庭におけるジハロアセトニトリル類の曝露評価

DBPs	経口	経気道	経皮
	($\mu\text{g}/\text{day}$) - 水道水 -	($\mu\text{g}/\text{day}$) - 浴室空気 -	($\mu\text{g}/\text{day}$) - 浴槽水 -
TCM	11.2	4.5	2.3
BCDCM	6.4	3.7	1.4
DBCM	2.5	1.2	0.5
TBM	1.4	0.1	0.1
DCAN	1.7	0.3	-
BCAN	1.6	0.2	-
DBAN	2.7	-	-

3.2 食品経由のハロ酢酸曝露量評価における調理に用いる水道水の影響 (京都大学)

水道水で調理した試料では昨年度と同様に、DCAA と TCAA の検出頻度が高く、藻類からは高濃度の TCAA が検出された。さらに嗜好飲料類と調味料類からも比較的高濃度の DCAA と TCAA が検出された。また、比較的高毒性の高いとされている MBAA も高濃度で藻類から検出された。

水道水と精製水で調理した場合のハロ酢酸濃度を比較したところ、イモ類 (BCAA)、豆類 (DBCA) 以外の全ての群において、水道水で調理した場合の濃度が精製水で調理した場合より約 2~3 倍高かった。調理に用いる水道水中のハロ酢酸の寄与が少なからずあることがわかる。

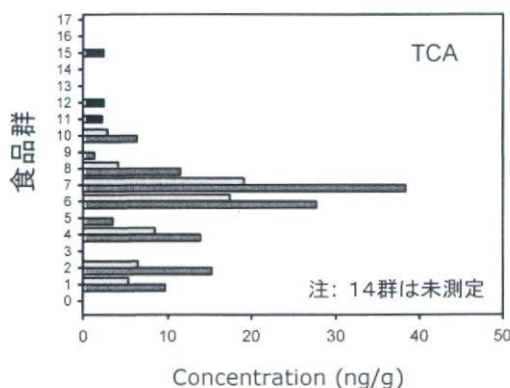
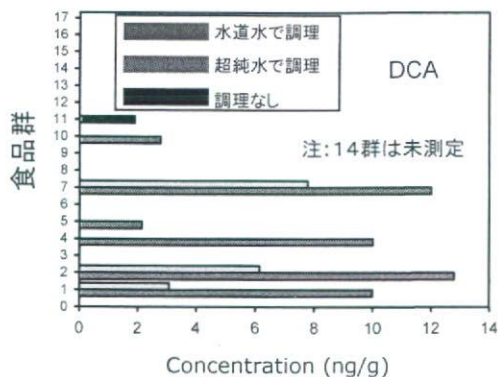


図 7 食品中ハロ酢酸濃度におよぼす調理に用いる水の影響

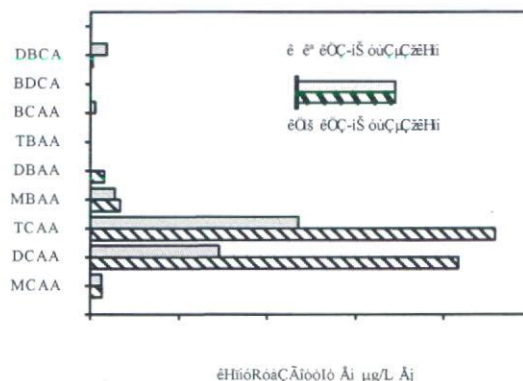


図 8 食品由来ハロ酢酸曝露量におよぼす調理に用いる水の影響

次に各食品群の摂取量を設定し、曝露量を合算した (図 8)。全体的に見ると、水道水で調理した場合の曝露量が高かった。このことから、ハロ酢酸の主な曝露経路であるとされる食品経由の曝露量について、従来の方法では過大評価されている可能性があることがわかった。

5. 臭素酸イオンの制御

5.1 酸注入による pH 制御 (大阪府)

村野浄水場平面 W 系ろ過水を採用し、純水で希釈、有機物量を村野浄水場における臭素酸イオンの最大生成条件 (E260 : 0.054, 村野浄水場における過去 10 年間の最小値) に調整した上で、酸注入の効果を調査した結果を図 9 に示す。

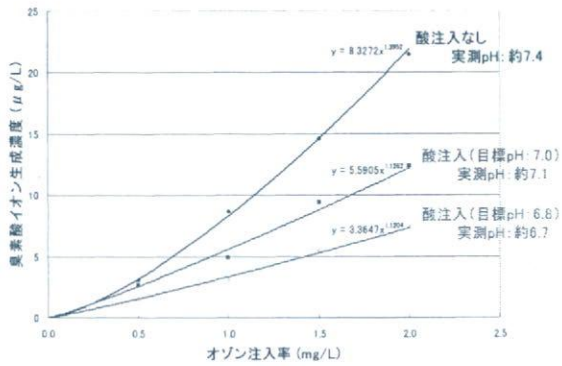


図9 食品中ハロ酢酸濃度におよぼす調理に用いる水の影響

この結果から、例えば水質基準の70%値に相当する臭素酸イオン濃度(7 μg/L)に対するオゾン限界注入率を求めると、酸注入なし(pH約7.4)の場合はオゾン限界注入率が0.89 mg/Lとなったのに対して、酸注入によりpHを約7.1にした場合は1.22 mg/L(約1.4倍)、pHを約6.7にした場合は1.92 mg/L(約2.2倍)となり、オゾン処理プロセスにおける酸処理によってオゾン限界注入率をかなり引き上げることが可能であることを示す結果が得られた。

異常水質への対応のためオゾン注入を増量する必要がある場合にも、臭素酸が基準値を超過する恐れがあるためオゾン注入の増量には限界がある。しかし酸注入によりオゾン処理プロセスのpHを下げれば、臭素酸イオン濃度を抑制しながらオゾン注入率の上限をより高くすることができ、この点でも酸処理は有効といえる。

ただし、実施設における評価では、必ずしも酸注入が有効でない場合もあることがわかった。

4.2 阪神水道企業団による検討

猪名川浄水場では簡易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確認した(図8)。

5. その他の消毒副生成物の生成実態と管理

奈良県、北千葉広域水道企業団、川崎市、大阪府等で、改正案が出されているジクロロアセトニトリルおよび抱水クロラールを中心に生成実態について調査した。その結果、抱

水クロラールについてはクロロホルムと概ね良好な相関があり、最大で水質管理目標値改正案(0.02 mg/L)の50%の濃度が検出された。一方、ジクロロアセトニトリルについても概ねクロロホルム濃度と相関があったが、配水距離(時間)が長くなる場合、対応関係が変化することがわかった。ジクロロアセトニトリルは最大で改正案の35%にあたる値が検出された。

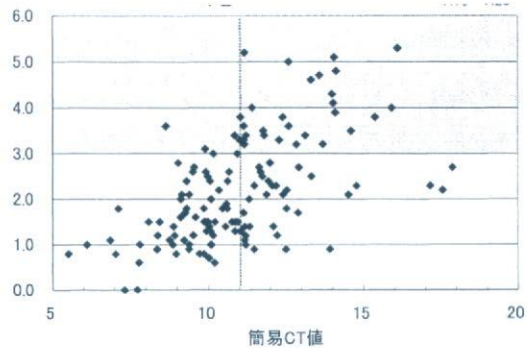


図8 簡易CT値と臭素酸イオン濃度の関係(縦軸は臭素酸イオン濃度(μg/L), H15-H20)

E. 結論

- 下水流入水からオゾン処理によるNDMA前駆物質としてHDMSとTMDSの2物質を同定し、オゾン処理によるNDMAの変換率はそれぞれ10%、27%であった。また、下水流入水中での寄与率はHDMS:2.3~3.5%、TMDS:12~16%、合計:14~20%(平均:17%)であった。
- 河川(原水)中のNDMA濃度と塩素処理によるNDMA生成能を調査したところ、遊離塩素処理でのNDMA生成能は見られなかったが、原水の水質によっては結合塩素処理によってNDMAが生成することが分かった。
- NDMA等ニトロソアミン化合物の高度浄水処理過程及び水源での夏期実態調査を行った。原水にはNDMA及びNMorが検出され、NPyrはNDMAと同様に中オゾン処理により増加した。浄水からは、いずれの物質も検出されなかった。
- 塩素酸イオンと過塩素酸イオンの食品からの摂取量調査を行った結果、それぞれの耐容一日摂取量(TDI)より低い値であった。
- ジクロロアセトニトリルの曝露量評価を行い、気相経路の曝露量について初の試算を行った。
- 食品由来のハロ酢酸の曝露量評価において調理に用いる水道水中のハロ酢酸濃度の影響が無視できないことを示した。

- ・臭素酸イオンの抑制に関して、酸注入・CT値による制御の効果について検証を行った。
- ・抱水クロラールおよびジクロロアセトニトリルは概ねクロロホルム濃度と相関があるが、ジクロロアセトニトリルについては配水に時間を要する場合、分解反応が関与している可能性がある。実態調査では、それぞれ、最大で水質管理目標値改正案の50%および35%の濃度が検出された。

F. 発表

<論文>

- ・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, pp.7-22, 2008.
- ・Masami Oya, Koji Kosaka, Mari Asami and Shoichi Kunikane, Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds, *Chemosphere*, Vol.73, pp.1724-1730, 2008.
- ・Asami M, Kosaka K, and Kunikane S, Bromate, Chlorate, Chlorite and Perchlorate in Sodium Hypochlorite Solution Used in Water Supply, *J. Water Supply: Research and Technology AQUA*, Vol.58, No.2, pp.107-115, 2009.
- ・Asami M, Oya M and Kosaka K, A Nationwide Survey of NDMA in Raw and Drinking Water in Japan, *Science of the Total Environment*, Vol.407, pp.3540-3545, 2009
- ・Echigo, S., Itoh, S., and Ando, R.: Contribution of organic bromines to the genotoxicity of chlorinated water. In T. Kranifil, S. W. Krasner, P. Westerhoff, and Y. Xie (Eds.), *Disinfection By-Products in Drinking Water: Occurrence, Formation, Health Effects, and Control* (pp. 65-79). Washington, DC: American Chemical Society, 2008.
- ・伊藤禎彦, 権大維, 武藤輝生, 岡下亮介, 越後信哉, 大河内由美子: 複数経路の曝露を考慮したハロ酢酸の曝露量評価, 環境工学研究論文集, Vol.45, pp.553-561, 2008.

<著書・総説>

- ・浅見真理, 水道水源および消毒剤中のハロゲン酸の存在状況と動向, 水環境学会誌, Vol.31, No.9, pp.508-513, 2008.
- ・伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 325p., 2008.

- ・伊藤禎彦: 消毒副生成物に関する国内外の研究動向, 水環境学会誌, Vol.31, No.9, pp.502-507, 2008.

<学会発表>

- ・小坂浩司, 大谷真巳, 浅見真理, 国包章一, 高度浄水処理工程および下水処理工程におけるNDMAとオゾン処理によるNDMA生成能, オゾン協会第18回年次研究講演会, p.21, 2008.5, 東京.
- ・大谷真巳, 小坂浩司, 浅見真理, 国包章一, 染色関連物質のオゾン処理によるNDMAの生成, オゾン協会第18回年次研究講演会, 2008.5, 東京.
- ・大谷真巳, 小坂浩司, 浅見真理, 国包章一, 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, 第59回全国水道研究発表会 p.542-543, 2008.5, 仙台.
- ・関川慎也, 浅見真理, 小坂浩司, 吉田伸江, 杉野秀治, 塚田貴文, 水道水保存による塩素酸・過塩素酸の挙動と市販飲料における実態調査, 第59回全国水道研究発表会 p.544-545, 2008.5, 仙台.
- ・浅見真理, 大谷真巳, 小坂浩司, LC/MS/MSを用いたニトロソジメチルアミン(NDMA)の分析方法と水源実態調査, 第17回環境化学討論会, pp.198-199, 2008.6, 神戸.
- ・今野裕介, 阪野正明, 垣花久好, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, 利根川流域及び国内水道原水におけるNDMAとその生成能, 水環境学会, 2009.3, 山口.
- ・今野裕介, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, オゾン処理によるNDMA前駆物質の同定—下水処理流入水からの退色防止剤検出—, 第60回全国水道研究発表会, 埼玉(予定)
- ・伊藤禎彦, 権大維, 武藤輝生, 岡下亮介, 越後信哉, 大河内由美子, ハロ酢酸の食品経由の曝露量評価, 第59回全国水道研究発表会講演集, pp.538-539, 2008.5, 仙台.
- ・徐育子, 越後信哉, 伊藤禎彦, 古澤彰太, ハロ酢酸生成能からみた親水性溶存有機物の重要性, 第59回全国水道研究発表会講演集, pp.534-535, 2008.5, 仙台.
- ・谷田慎也, 越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄, 琵琶湖・淀川水系における消毒副生成物の前駆体としてのヨウ素の形態別分布, 第59回全国水道研究発表会講演集, pp.536-537, 2008.5, 仙台.

平成 20 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

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－

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究科 教授
研究分担者	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 環境衛生化学部長
	浅見真理	国立保健医療科学院 水道工学部 水質管理室長
研究協力者	眞柄泰基	北海道大学環境ナノ・バイオ工学研究センター 客員教授
	井上 剛	福岡県南広域水道企業団水質センター
	鎌田 素之	関東学院大学工学部社会環境システム学科
	小坂 浩司	国立保健医療科学院水道工学部
	櫻井 智子	茨城県企業局 水質管理センター
	佐藤 和男	神奈川県内広域水道企業団 技術部 水質管理課
	杉田 育生	広島市水道局 施設部水質管理課 浄水管理係
	坪倉 隆	千葉県水道局水質センター調査課
	細越 克敏	八戸圏域水道企業団 水質管理室
	前田 年宏	奈良県水道局 桜井浄水場
	三浦 晃一	仙台市水道局 給水部水質検査課
	渡辺 正秀	新潟市水道局 技術部水質課
	田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第三室
	久保 善哉	厚生労働省健康局水道課
	清宮 佳幸	厚生労働省健康局水道課

研究要旨：

平成 18 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 26.1 万 t で、原体換算では約 5.7 万 t で初めて 6 万 t を下回った。また、登録農薬原対数は 530 種で、平成 12 年をピークに減少し、登録農薬製剤数も 10 年間で約 1,000 種減少し、4,241 種類となった。環境への負荷に関しては、各農薬原体の出荷量を ADI で除した値を算出したところ、総出荷量の減少と同様に減少する傾向が示され、徐々に減少している傾向にあることが示された。

全国 13 水道事業体を対象に 146 箇所の測定地点で実態調査を行ったところ、計 143 種の農薬が測定され、河川水で 54 種、原水で 84 種、浄水で 44 種の農薬が検出された。最大検出濃度が 1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬が河川水で 8 種、原水で 14 種確認され、シメトリン、イミノクタジン三酢酸塩は 10 $\mu\text{g/L}$ を超える値で検出された。浄水では 0.1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬は 19 種類確認され、ピロキロンが特に高い値を示した。最大値個別農薬評価値は、河川水ではフェンチオンスルホキシド、フェンチオンが、原水ではイミノクタジン三酢酸塩とモリネートが高い値を示した。検出頻度は河川水でイミダクロプリド、ベンタゾン、ベンタゾ、クロロネブが 50%以上と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、イソプロチオラン、ダイムロン、メフェナセット、プレチラクロール、ベンスルフロメチル、モリネート、トリシクラゾールが 20%以上の高い値を示し、浄水ではベンタゾン、プロモブチド、プレチラクロール、プロモブチドデプロモ、トリシクラゾールが 10%以上の高い値を示した。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 度認められ、原水では 0.5 を超えるケースが 7 度認められた。河川水、原水ではこれまでの実態調査結果と比較しても特に高い値が認められたが、フェンチオンおよびその酸

化物やモリネート、イミノクタジン三酢酸塩等、特定の農薬の寄与が大きかった。浄水では最大で0.12であった。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、プロモブチド、モリネート、イミノクタジン三酢酸塩、メフェナセット、プレチラクロール、シメトリン、カフェンストロール、スプロカーブ、浄水ではベンタゾン、プロモブチド、フェノブカルブ、ピロキロン、トリクロピルが挙げられる。特に、ベンタゾン、プロモブチド、ピロキロン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である。

また、効率的な農薬管理を行うため、実態調査結果に基づき第一群(102農薬)から除外する候補について①浄水で検出されない(浄水における検出率が0%)、②原水で検出されない(原水における検出率が0%)の2つの条件を設定したところ102農薬中27農薬が該当した。今後、過去の調査結果や水道統計データ等の情報を用い、個別の事業体後との検討もを行い、系統化された選定方法を確立し、その内容を検証する必要がある。

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として、福岡、佐賀、熊本、大分の4県を対象として筑後川とその周辺流域および東京、千葉、埼玉、群馬、栃木、茨城の6都県を対象として利根川およびその周辺流域についての解析を行った。結果、利根川水系の6都県を対象とした場合もExcelを用いて簡易的なGISとして視覚的に表示することが可能であり、同様の方法で全国に適用できることが示された。また、農薬用途別に流域ごとの使用量を算出した結果、筑後川では、殺虫剤としてジクロルボス、フェントエート、フェントロチオン、DCIP、殺菌剤としてホセチル、イプロジオン、塩基性塩化銅、メプロニル、フルトラニル、除草剤として塩素酸ナトリウム、グリホサート、グルホシネート、ダイムロン、ACNの使用量が多いことが示された。また、ソフトを用いて農薬の物性情報の算出とデータベース化を行ったことから、今後、使用量と物性情報を活用し、より詳細な監視農薬の選定が可能になると考える。

詳細な入力データが得られている地域を対象として、農薬流出解析モデルを用いて河川中農薬濃度の感度解析を行い、その結果をもとに農薬濃度監視プラオリティリスト作成のためのスコア表を改良した。感度解析の結果、農薬の散布量が河川中農薬濃度に最も大きく影響を与えており、その次に農薬の土壌に対する吸着性、その次に分解性という順に影響力が小さくなる結果となった。

感度解析結果に基づいて改良されたスコア表を用いて、スコア値と河川の農薬検出率や河川中平均濃度との相関性を評価した結果、これまでのスコア表を用いた場合に比べて相関性が向上したことから、モデルシミュレーションの感度解析に基づいた新しいスコア表の有効性が示された。

有機りん系農薬の一つであるピリミホスメチルについて、塩素曝露における挙動について検討し、塩素と速やかに反応し、マススペクトルによりオキソン体と推定される反応生成物が生成することを明らかにした。ピリミホスメチルおよび反応生成物であるオキソン体の固相抽出-GC/MS法による十分な感度と精度を備えた分析法(定量限界値が10 µg/L)を作成した。クロルピリホスメチルオキシソンの急性毒性の発現の指標であるChE阻害活性は非常に強く、20%阻害濃度は0.0022 mg/Lとなり、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(0.0011 mg/L)、イソキサチオンオキソン(0.0013 mg/L)、ダイアジノンオキソン(0.0089 mg/L)などと同程度であることが明らかとなった。ピリミホスメチルの塩素反応生成物中にChE活性阻害物質が含まれており、オキソン体が生成していることが示唆された。河川水中には、年間を通じてChE活性を阻害する物質が含まれていることが明らかとなった。GC/MSによる測定対象農薬の分析の結果、MPPおよびカルボフランの存在が推定され、最大推定濃度はそれぞれ0.12、0.55 mg/Lであった。ニコチン性アセチルコリン受容体に結合して神経を興奮させ続けることにより有害作用を示

すネオニコチノイド系農薬であるイミダクロプリドおよびアセタミプリドについては、ChE阻害活性を示さなかった。

ブタミホスの塩素処理生成物である5M2NPの異性体(2M5NP)とその関連物質について、変異原性を評価した結果、5M2NPの場合と同様、塩素化することで変異原性は増加した。2M5NPの塩素処理を行い、その抽出物を、YG1029株を用いてAmes試験したところ、変異原性は反応初期において増加したが、反応が進むと低下した。通常の浄水処理で想定される塩素濃度で6C2M5NPを塩素処理した結果、24時間後では、2M5NPは、2塩素化物、あるいは2塩素化物がさらに分解した物質として存在していることが示された。

A. 研究目的

近年、農薬の販売量および使用量は減少傾向にある。しかし、登録農薬製剤数や登録農薬原体数に大きな変化はない。使用される農薬は年度および地域によって大きく異なることから、農薬の使用状況を適切に把握し、管理を行うことが重要である。現在、農薬の水質管理にあたっては、水質管理目標設定項目で示されている102農薬を中心に実態調査が行われているが、実態調査における検出実態を踏まえて、検査対象農薬を合理的に選定する手法について検討を行うと共に、選定に必要な情報の整理を行う。

農薬の流出性や危険性を評価するに際し、散布量や生分解性、吸着性、毒性をランク付けしたスコア表を用いて危険性を算出するスコア値法による評価があるが、モデルシミュレーションによる感度解析に基づきより精度の高いスコア表を作成し、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に寄与する事を目指す。

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、有機りん系農薬およびオキソン体が入手可能な場合はオキソン体についても分析法を確立し、それら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水道事業体を対象に、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。また、より効率的な農薬管理を行うため検出実態に基づき、第一群(102農薬)から除外する農薬についての検討を行った。

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

相模川及び酒匂川に加え、利根川、筑後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流域別農薬使用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。さら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量を算出した。この際、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。加えて本年度は農薬製剤を用途ご

とに分類し、用途別の農薬原体使用量の算出を行った。

3) 感度解析に基づいたスコア表の作成と評価

感度解析には、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、除草剤であるプレチラクロールと、殺菌剤であるイソプロチオランとした。対象とするパラメータは農薬の散布量、土壌中分解係数、土壌有機炭素吸着定数とし、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に基づいて、それらのパラメーターが農薬の河川中濃度へ及ぼす影響を評価し、散布量、生分解性、LogK_{ow}のスコア値表を改良した。また、筑後川の農薬観測値と農薬出荷量を基に、河川の農薬検出率や河川中平均農薬濃度と新旧スコア値との相関性を比較し、モデルシミュレーションの感度解析に基づいた新しいスコア表の有効性を評価した。

4) 有機りん系農薬の分析方法の設定と生物影響評価

チオノ型有機りん系農薬の一つであるピリミホスメチルについて、塩素曝露における挙動と反応生成物の GC/MS 法での測定条件を検討した。ピリミホスメチルの塩素処理水の抽出物、クロルピリホスメチルオキソン、ネオニコチノイド系農薬であるイミダクロプリドおよびアセタミプリドについて、コリンエステラーゼ活性(ChE)阻害の評価を行った。さらに、埼玉県羽生市から東京都江戸川区を流れる中川を対象に、2007年12月~2008年12月、月2回午前中に採水を行い、固相抽出した後の抽出物中の ChE 活性阻害の評価を行うとともに、抽出物中の農薬類の測定を行った。

5) プタミホスの塩素処理生成物とその関連物質の変異原性評価

P=S 結合を有する有機りん系農薬であるプタミホスのオキ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(5M2NP))の異性体である 2-メチル-2-ニトロフェノール(2M5NP)とその関連物質の変

異原性について、Ames 試験で評価した。また、2M5NP の塩素処理を行い、変異原性の変化について検討した。さらに、実際の浄水処理を想定した濃度で 2M5NP の塩素処理を行い、2M5NP とその分解物の挙動について検討を行った。

C. 研究結果及びD. 考察

1) 農薬類の実態調査

平成 18 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 26.1 万 t で、原体換算では約 5.7 万 t で初めて 6 万 t を下回った。また、登録農薬原対数は 530 種で平成 12 年をピークに減少し、登録農薬製剤数も 10 年間で約 1,000 種減少し、4,241 種類となった。毒性を考慮して農薬が環境に与える負荷を評価するため、各農薬原体の出荷量を ADI で除した値を算出したところ、総出荷量の減少と同様に減少する傾向があり、農薬の環境への負荷は徐々に減少している傾向にあることが示された。

今回実態調査の対象となった全国 13 水道事業体では、146 箇所の測定地点で計 143 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において 54 種、原水において 84 種、浄水において 44 種となり、昨年とほぼ同数であった。検出濃度に関しては、河川水において最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬は 8 種確認され、ピロキロン(4.30 µg/L)、プロモブチド(4.26 µg/L)、フェンチオンスルホキシド(3.20 µg/L)、ベンタゾン(2.08 µg/L)、イプロベンホス(2.00 µg/L)の 5 農薬は最大検出濃度が 2 µg/L 以上と特に高い値を示した。プロモブチド、フェンチオンスルホキシド、イプロベンホスに関しては昨年も最大検出濃度が 2 µg/L を超えていた。原水において最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬は 14 種確認され、シメトリン(12.40 µg/L)、イミノクタジン三酢酸塩(10.00 µg/L)、プロモブチド(9.40 µg/L)、プレチラクロール(8.99 µg/L)、ベンタゾン(4.00 µg/L)、モリネート(3.60 µg/L)、ピロキロン(3.40 µg/L)、イソプロチオラン(2.70 µg/L)、アゾキシストロビン(2.33 µg/L)、エスプロカーブ(2.10 µg/L) が 2 µg/L 以上の特に高い値を示し、昨年(最高濃

度;プロモブチド 4.10 µg/L)と比べても高い濃度が確認された。浄水においては0.1 µg/Lを超えた農薬は昨年より7種類増加し、19種類確認され、ピロキロン(4.30 µg/L)が特に高い値を示した。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3.20と非常に高い値と示し、フェンチオンも1.00と昨年と同様に高い値を示した。これ以外の農薬は0.25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。原水においてはイミノクタジン三酢酸塩とモリネートがそれぞれ1.67と0.72と特に高い値を示し、これ以外にシメトリン、プロモブチド、プレチラクロール、エスプロカーブ、イソフェンホスオキソン、カフェンストロール、フェンチオンスルホキシド、フェンチオン、メフェナセット、フェニトロチオンが0.1を超える値を示した。浄水ではプロモブチドが0.12と特に高い値を示し、これ以外にトリクロピル、フェノブカルブ、プロモブチド、カフェンストロール、イソキサチオンオキソン、イプロベンホス、フェニトロチオンオキソン、メフェナセット、カルボフラン、ダイアジノンオキソン、ジクロベニル、メコプロップの12農薬が0.01を上回り、昨年と比較しても高い値を示した。検出頻度で見ると、河川水ではイミダクロプリド(78.8%)、ベンタゾン(68.5%)、ベンタゾン(51.7%)、クロロネブ(50.0%)が50%以上と特に高い値を示し、原水ではプロモブチド(43.4%)、ベンタゾン(39.8%)、イミダクロプリド(32.7%)、イソプロチオラン(25.5%)、ダイムロン(24.7%)、メフェナセット(23.9%)、プレチラクロール(23.5%)、ベンスルフロンメチル(22.9%)、モリネート(21.8%)、トリシクラゾール(20.5%)が20%以上の高い値を示した。浄水ではベンタゾン(29.0%)、プロモブチド(22.5%)、プレチラクロール(12.4%)、プロモブチドデブプロモ(12.4%)、トリシクラゾール(11.9%)が10%以上の特に高い値を示した。

測定毎の検出指標値に関しては、河川水において4.42、4.11、1.09と1を超えるケースが3度認められた。これら以外に原水で

は0.5を超えるケースが7度認められ、うち2度は1.80と1.48と1を超える値を示した。河川水、原水においてはこれまでの実態調査結果と比較しても特に高い値が認められたが、フェンチオンおよびその酸化物やモリネート、イミノクタジン三酢酸塩等特定の農薬の寄与が大きかった。浄水では最大で0.12を示し、これにはピロキロンによるものであった。これ以外にも0.02を上回るケースが17回確認された。昨年までの実態調査の傾向として、河川水、原水では高い検出指標値が検出されるが、浄水における検出指標値は年々低下する傾向にあったが、本年度の調査では過去3年の調査と比べて浄水でも高い値が認められた事から浄水処理工程で粉末活性炭注入を行うなど、原水水質を的確に把握した適正な水質管理が求められる。

今回の実態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、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)としてモリネート、イミノクタジン三酢酸塩、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)としてメフェナセット、プレチラクロール、シメトリン、カフェンストロール、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)としてエスプロカーブが挙げられる。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、プロモブチド、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)としてフェノブカルブ、ピロキロン、トリクロピルが挙げられる。特に、ベンタゾン、プロモブチド、ピロキロンは原水と浄水でリストアップされることから特に監視の重要度が高い農薬である。これ以外にモリネートは、昨年度、相模川流域における検出指標値の上昇に大きく寄与していたが、本年度は全く検出されず、検出指標値が大きく低下した。他の流域においては依然としてモリネ

ートが検出され、検出指標値に大きく寄与していることから、代替農薬の調査も含め、引き続き注視する必要がある。フェンチオンおよびその酸化物はこれまで同様高い値を示したが、今年度の調査ではこれまでで最も高い個別農薬評価値が確認された。また、ピロキロンもこれまでと比べ高い値を示したことから今後注意して監視する必要がある。

次に、より効率的な農薬管理を行うため、実態調査結果に基づき第一群(102 農薬)の入れ替えについて検討を行った。除外する候補の条件として、①浄水で検出されない(浄水における検出率が 0%)、②原水で検出されない(原水における検出率が 0%)の 2 つの条件を定めた。①と②の条件を満たす農薬原体と①は満たすが、②を満たさない農薬に関しては、更に出荷量と毒性を考慮し、③出荷量を目標値で除した値の対数が 3.0 以下であるという条件を設定した。本年度の実態調査結果にこれらの条件を適用すると①の条件に合致する農薬が 102 農薬中 30 農薬、更に②の条件に合致する農薬が 30 農薬中 27 農薬であった。また、①の条件は満たすが②の条件を満たさなかった 3 農薬に関しては、いずれも出荷量が多く、③の条件を満たさなかった。今回は 13 事業体のデータをすべてまとめて検討を行ったが、過去の調査結果や水道統計データ等の情報を用い、個別の事業体後との検討も行い、系統化された選定方法を確立し、その内容を検証する必要がある。

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

本年度の検討では対象都道府県が 3 つ以上の流域が大きな河川に適用できることと農薬を用途によって分類することを念頭に検討を行った。使用したデータはこれまで同様、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 として視覚的に表示した。対象地域は、福岡、佐賀、熊本、大分の 4 県を対象として筑後川とその周辺流域および東京、千葉、埼玉、群馬、栃木、茨城の 6 都県を対象として利根川およびその周辺流域についての解析を行った。

結果、利根川水系の 6 都県を対象とした場合も Excel を用いて簡易的な GIS として視覚的に表示することが可能であった。また、農薬用途別に流域ごとの使用量を算出したところ、例えば筑後川では、殺虫剤としてジクロロボス、フェントエート、フェントロチオン、DCIP、殺菌剤としてホセチル、イプロジオン、塩基性塩化銅、メプロニル、フルトラニル、除草剤として塩素酸ナトリウム、グリホサート、グルホシネート、ダイムロン、ACN の使用量が多いことが示された。これらの数値はその流域で使用された量として算出しているため必ずしも実態調査の検出濃度とは合致しない。今回は併せて EPISuite を用いて農薬の物性情報の算出とデータベース化を行った。今後、これらの情報を活用し、より詳細な監視農薬の選定が可能になると考える。

3) 感度解析に基づいたスコア表の作成と評価

モデルシミュレーションの感度解析に基づいた新しいスコア表を用いた結果、スコア値と河川の農薬検出率との相関性は向上した。特に、検出率が 20%~80%の農薬に関してスコア値のばらつきが小さく、相関性の向上が見られた。しかしながら、実際の検出率の低い農薬については、スコア値のばらつきが大きい結果となった。特に、対象流域に大量に出荷されそのためスコア値が高く評価された農薬の中で、検出率が低い農薬の存在し、そのことが相関性を下げる結果となった。

河川中平均濃度とスコア値との相関についても、新しいスコア表を用いた結果、相関性が向上した。しかしながら、検出率との相関の場合と同様に、対象流域に大量に出荷されているにも関わらず非常に低濃度で検出される農薬の存在が、相関性を下げ