

表 2 河川水試料への適用結果

採水河川	顕微鏡観察法 (oocysts/10L)		Universal QProbe RT-PCR 法 (oocysts/10L)	RT-LAMP 法
	確定*1	推定*2		
利根川	0	0	2.3	+
利根川	4	4	4.2	+
利根川一次支川	0	0	-	-
利根川一次支川	4	12	30.8	+
利根川二次支川	2	14	7.4	+
利根川二次支川	4	30	37.4	+
利根川二次支川	6	40	76.5	+

表 3 地域別のクリプトスポリジウム等検出状況

	クリプトスポリジウム			ジアルジア		
	原水試験 実施事業体数	検出事業体数	検出事業体率 (%)	原水試験 実施事業体数	検出事業体数	検出事業体率 (%)
北海道	17	7	41	13	0	0
東北	32	1	3	26	4	15
北関東	18	0	0	10	0	0
南関東	24	7	29	15	7	47
中部	34	2	6	25	1	4
近畿	49	3	6	32	3	9
中国四国	18	0	0	16	1	6
九州沖縄	17	2	12	14	1	7
全国	209	22	11	151	17	11

*南関東は、千葉、東京、神奈川

*平成20年度データを基本に集計

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 京都大学大学院工学研究科 教授
研究分担者 浅見真理 国立保健医療科学院水道工学部 水質管理室長

研究要旨

消毒副生成物の飲用寄与率について、実態調査に基づき推定を行った。その結果、トリハロメタン4種と一部のハロ酢酸については現行の飲用寄与率のデフォルト値(20%)よりも低い値が適切であることを示した。また、ハロアセトニトリルについては、20%よりも高い値の方が適切であることを示し、具体的な案を提示した。塩素酸と過塩素酸について TD 調査試料を利用して経口摂取における飲用水の寄与に関する検討を行ったところ、塩素酸の場合、水道水の寄与率が 50~80%程度と高く、また、食品からの摂取量の中でも水道水由来の塩素酸を有するもの(米類の炊飯調理等)と考えられる食品群もあった。一方、過塩素酸の一日摂取量の推定値は、6地点で 2.9~84 µg/day の範囲であり、摂取量のうち食品の寄与率が水道水の寄与率と比べ高かった(水道水の寄与率は最大 22%)。N-ニトロソジメチルアミン(NDMA)等ニトロソアミン化合物の実態調査では、原水、オゾン処理水、浄水から NDMA、N-ニトロソピロリジン(NPyr)、N-ニトロソモルフォリン(NMor)が検出され、その挙動は個別の物質により異なると推定された。また、水系により生成特性が異なると考えられ特定の前駆体排出源の存在が示唆された。臭素酸イオンについては、酸注入にともなう臭気物質の低減効率の低下率を推定した。また、低オゾン注入率時のユスリカ対策についても知見を取りまとめた。抱水クロラール等について実態調査をおこなった結果、最大で水質管理目標値(0.02 mg/L)の 60%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、ハロアセトニトリル(HANs)、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。

特に今年度は浴室空気および食品中のハロアセトニトリル濃度の調査を行い複数経路を考慮した曝露量評価を行った。あわせて過去3年間に蓄積した知見をもとに、トリハロメタン(THMs)、ハロ酢酸(HAAs)、ハロアセトニトリル(HANs)の飲用寄与率を推定した。また、塩素酸、過塩素酸について、トータルダイエットスタディ(TDS)を行い、経口摂取における飲用寄与率について推定を行った。また、牛乳を主原料として作成され、一般的に水道水を用いて調製される粉ミルクについて試買調査を行った。

加えて、N-ニトロソ化合物については、利根川中流域において NDMA 濃度が比較的高い傾向にあった H 川流域の NDMA 排出源探索を行った。また、クロラミン処理による NDMA の生成能の評価について検討を行った。さらに、淀川水系、利根川水系で実態調査を継続した。

臭素酸イオンについては、酸注入の効果・影

響とユスリカ対策に関する知見を取りまとめた。

また、複数の事業体において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おいて調査をおこない、既存指標との比較などを行った。

B. 調査方法

1. 複数経路を考慮した消毒副生成物の曝露量と飲用寄与率の評価

水道水および浴室空気試料を京都市(急速ろ過を中心とした従来処理)および大阪府(高度処理)の一般住居 50軒から採取した。このうち、浴室中の HANs の空気中濃度を加熱脱離-GC/MS 法を用いて測定した。あわせて、水道水および食品中の HANs 濃度を測定した。食品中濃度については、食品試料はマーケットバスケット方式(2009年8月から9月に京都市内で購入)に従い入手し、一般の摂取状況に合わせた調理を行った上で、試料に含まれる濃度を測定した。調査は京都大学と国立医薬品食品衛生研究所が担当した。また、より合理的な消毒副生成物の吸収量評価のための基礎資料として模擬血液を用いた血液-空気間の分配係数を実験的に検討した。

2. 塩素酸および過塩素酸の実態調査

2.1 食品中の塩素酸・過塩素酸の経口摂取における飲用水の寄与に関する検討

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。粉ミルク試料については、4社のメーカーのうち、8種の試料について試買試験を行った。

水試料は前処理なしで、食品試料については前処理を行った。塩素酸濃度は、食品試料については、標準添加法により測定した。過塩素酸濃度は $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸ナトリウム(Cambridge Isotope Laboratories)を内部標準とした、内部標準法により測定した。食品試料については浸出水 20mL(精製水:アセトニトリルの混合溶液(1:1v/v))で抽出し、予めメタノールと精製水で前処理したカートリッジ(SepPak C18 1g/6mL, Waters製)に通液し、濾過したものを試料とした。粉ミルク中の塩素酸、過塩素酸は、精製水 10mLを加え溶解後、1%酢酸溶液 10mLを添加後よく攪拌、さらにアセトニトリルを 20mL添加し攪拌・ろ過後 C18 カートリッジに通液し溶出液を試料とした。塩素酸、過塩素酸濃度は、IC-MS/MS法により測定した。ICは、Dionex製 ICS-2000を使用した。MS/MSは Applied Biosystems製 API 3200QTrapを使用した。

3. *N*-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査

3.1 国立保健医療科学院における検討

試料は、2009年7月7日と7月16日に採水し、そのいずれにおいても晴天であった。分析にあたっては、採水日にろ過した採水試料 500mLに炭酸水素ナトリウム(pH8に調製)と NDMA- d_6 を 200 μL 添加し、Sep-Pak AC-2 カートリッジ(Waters)で抽出、純窒素(G3)で乾燥させた。そして抽出・乾燥させた AC-2 カートリッジを Sep-Pak Florisil カートリッジ(Waters)を介してジクロロメタン/ジエチルエーテル混合液(1:1)で溶出、純窒素(G3)で乾固直前まで減容させた。その後ジクロロメタンで 200 μL に定容し、バイアルで冷蔵保管した。前処理を行った試料の分析は LC/MS/MS(LC:Acquity UPLC システム, MS/MS:TQD タンデム四重極質量分析計(共に Waters))で行い、移動相は A 液: 10mM 重炭酸アンモニウム水溶液および B 液: アセトニトリルを使用した。ここで、前処理では Gradient A10(millipore)で精製した超純水を用い、NDMA および NDMA- d_6 はそれぞれ Supelco, C/D/N Isotopes から購入した試薬を用いた。検出下限値は 1.0ng/L であった。

クロラミン処理においては Mitch らの方法¹⁾を参考に、試料水量を 200mL、クロラミン濃度を Cl_2 として約 2mM(140mg/L)になるように添加し、20°Cで 240 時間暗所に静置した後に上記

前処理を行い NDMA-FP(NH_2Cl)を測定した。

さらに前報と同様のクロラミン添加法²⁾(以下、今野らの方法: 24 時間暗所で NH_2Cl と接触させた後の残留結合塩素濃度を $3.0\pm 0.5\text{mg/L}$ とする)を用いて、Mitch らの方法による NDMA-FP(NH_2Cl)の値と比較した。

3.2 大阪市による調査

大阪市では、砂ろ過処理の前後にオゾン処理を行う高度浄水処理を採用している。今回は、淀川右岸に位置している柴島浄水場の処理過程について 2008年9月4日~2009年6月24日(n=9)に採水し、調査した。また、本市の水道水源及び排出源調査として、淀川を構成する三川である木津川・宇治川並びに桂川における三川合流点付近、及びこれらの上流に位置する下水処理場放流水及び工場排水について 2008年12月17日に採水し、調査した。分析には固相抽出を用いて濃縮操作を行った後 LC-MS/MS 法により 10 種類の *N*-ニトロソアミン化合物を測定した。

オゾン処理実験では、オゾン発生装置 WAT-08(ラウンドサイエンス社製)を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。オゾン注入率を 1.0mg/L/分とし、河川水または下水処理場放流水 1L を用いて 20°Cで 5 分間オゾン処理を行った。オゾン処理時、pH 調整は行っていない。反応終了後に残存した溶存オゾンは、5%チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いてただちに除去した。

また、砂カラムによる NDMA 除去処理実験を行った。*N*-ニトロソアミン化合物は、砂ろ過処理及び GAC 処理により除去することができるが、ろ過砂は物理吸着点を持たないため、砂層内の微生物による分解除去の寄与が大きいと推測される。このため、カラム試験を行いその除去性を比較した。ろ材は実際池で使用しているろ過砂を採取して用いた。試料水は通水を開始してから 1 時間以上経過した後採水し、前処理後分析に供した。

3.3 東京都水道局による調査

金町浄水場において浄水処理工程における NDMA の挙動を調査した。さらに、浄水処理後の送水過程で NDMA が増加するかについて浄水中の遊離・結合塩素量を調整した室内実験を実施したので結果を報告する。分析には、固相抽出と UPLC-MS/MS 法を用いた。

3.4 阪神水道企業団による調査

浄水プロセス内の NDMA の挙動を調査した。分析には GC-MS(CI)を用いた。

4. 臭素酸イオン

村野浄水場において、酸注入の効果について検討した。あわせて、ユスリカ対策のためのオゾン処理制御条件について、運用方法とその効果の整理を行った。

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. 消毒副生成物の曝露量調査と寄与率の推定 (京都大学及び国立医薬品食品衛生研究所)

1.1 測定結果

1.1.1 水道水の HANs

ジクロロアセトニトリル (DCAN) は 50 件中 23 軒、ブロモクロロアセトニトリル (BCAN) は 29 軒、ジブロモアセトニトリル (DBAN) は 18 軒から検出された。また、入浴の湯と水道水中の物質濃度に大きな差異が見られなかった。

1.1.2 浴室空気中の HANs

HANs の場合のうち、浴室中空気から最も検出頻度が高かったのは DCAN (0~1.81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) で、ついで BCAN (0~1.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) と DBAN (0~0.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の順であった。

1.1.3 食品中の HANs

HANs はすべての食品サンプルから検出されなかった。食品は、主要な HANs の曝露ルートではないと推定された。

1.2 曝露量および寄与率評価の結果

1.1 の結果と昨年度までの結果から、水道水の消毒副生成物である THMs, HAAs および HANs について、ヒトは飲用をはじめ、複数経路でこれらの物質に曝露され、またその各経路の寄与は物質により異なると推定される。以下ではこれらの知見をもとにトリハロメタン (THMs), ハロ酢酸 (HAAs) およびハロアセトニトリル (HANs) を対象物質として、複数経路の曝露量を評価を行い、実際の曝露状況に即した飲用寄与率の試算を試みた。評価は実測値と以下の式、文献値を用いて行った³⁾。

・水道水の飲用による曝露

曝露量 ($\mu\text{g}/\text{day}$) = 水道水中濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$) \times 一日あたりの水道水摂取量 (L/day)

・食品の摂取による曝露

曝露量 ($\mu\text{g}/\text{day}$) = Σ (各食品項目中濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) \times 一日あたりの食品摂取量 (kg/day))

・吸入による曝露

曝露量 ($\mu\text{g}/\text{day}$) = Σ (各室内空气中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) \times 呼吸率 (m^3/day) \times 各室内環境の滞在時間 (day))

・経皮膚による曝露

曝露量 ($\mu\text{g}/\text{day}$) =

$$2 \times A \times K_p \times C \times \sqrt{\frac{6 \times \tau_{event} \times t_{event}}{\pi}}$$

A = 体表面積 (cm^2)

K_p = 透過係数 (cm/hour)

C = 水道水中濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)

τ_{event} = 皮膚透過の遅延時間 (hour)

t_{event} = 曝露時間 (hour)

水道水中、食品中 (水道水で調理) および空气中物質濃度は実測値を用いた。一日あたりの水道水摂取量、食品摂取量、呼吸率、浴室・台所 (実測値) を除いた居室または屋外の滞在時間は文献値を用いた^{4,5)}。経皮膚曝露は、DuBois 式で算出した体表面積の 100% が浴槽水あるいはシャワー水に浸かっているものとし、各物質の透過係数および皮膚透過の遅延時間は文献値を用いた⁶⁾。なお、これらの評価では、体内吸収率を 1 と仮定していることに注意されたい。

1.2.1 曝露量

THMs の場合では、飲用、吸入、経皮膚曝露量がほぼ同水準であり、食品経由の経口曝露量がやや低い結果となった。いずれの曝露経路でも TCM は最も曝露量が高く (総曝露量の平均値は 43.4 $\mu\text{g}/\text{day}$)、次いで BDCM (24.3 $\mu\text{g}/\text{day}$)、DBCМ (12.3 $\mu\text{g}/\text{day}$) と TBM (0.98 $\mu\text{g}/\text{day}$) であった。飲用経路以外に吸入、経皮膚または食品といった重要な曝露経路が確認できた。

HAAs については、飲用または経食品といった経口曝露が最も重要であることが判明した。それに較べて、吸入・経皮膚との二経路はほぼ無視できる程度の曝露量であった。THMs に比較して、HAAs のヒトへの曝露シナリオが異なることが分かった。同じ DBPs でも、物質の物理・化学特性を重視して曝露評価を行うべきであることが指摘できる。また、9 種類の HAAs のうち、DCA と TCA の総曝露量の中央値 (30, 29.4 $\mu\text{g}/\text{day}$) は最も高く、次いで BDCA (4.65 $\mu\text{g}/\text{day}$)、BCA (3.97 $\mu\text{g}/\text{day}$)、DBA (2.37 $\mu\text{g}/\text{day}$)、DBCА (1.62 $\mu\text{g}/\text{day}$) であった。

HANs の場合は、飲用曝露量は吸入より圧倒的高かったものの、総曝露量は THMs や HAAs ほど高くなかった。DCAN の総曝露量が最も高く (中央値 1.77 $\mu\text{g}/\text{day}$)、次いで BCAN (1.64 $\mu\text{g}/\text{day}$) と DBAN (0.7 $\mu\text{g}/\text{day}$) であった。

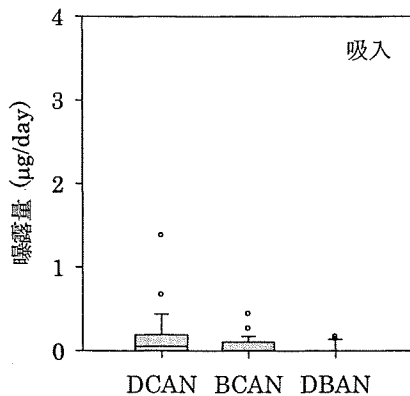
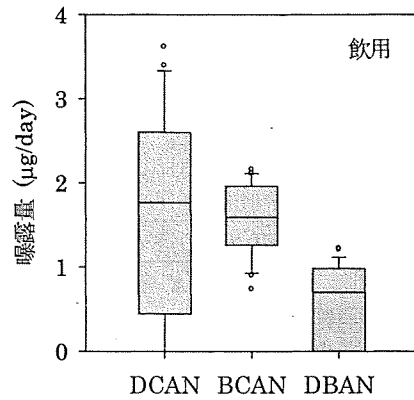


図1 HANsの暴露量

1.2.2 各DBPsの飲用寄与率の試算

各DBPsの飲用寄与率を現行の定義(図2)に従って算出した。THMsの場合、いずれの物質の飲用寄与率の中央値は現行水質基準設定上に用いられる0.2付近であった(図3)(TCM 0.18, BDCM 0.32, DBCM 0.23, TBM 0.08)。試算した飲用寄与率では59人の被験者中に33人(TCM)、4人(BDCM)、20人(DBCM)、32人(TBM)が0.2以下であったため、飲用寄与率の値を適切に調整する必要があるといえる。ここでは、各被験者に対応する飲用寄与率の度数分布を対数正規分布へのあてはめを試みた。その結果を図4に示した。あてはめの適切さは視覚判断、カイ二乗またはKolmogorov-Smirnov検定の結果によって判定した。視覚判断では、TCM, BDCM, DBCMの飲用寄与率是对数正規分布に従う可能性が高いことがわかった。

また、検定の結果は、TCM, BDCM, DBCM, TBMの飲用寄与率は正規分布ではない一方、局所的な不適合(低・高寄与率側)で対数正規分布に従わない可能性もあるというものであった。本研究では、以下これら三物質の飲用寄与率是对数正規分布に従うと仮説をした上で議論した。TCMとDBCMの場合、現行の飲用寄与率0.2に対応する累積確率は0.5付近であったが、5ないし10パーセント値に対応する飲用寄与率が望ましいとすると0.1が妥当であると考えら

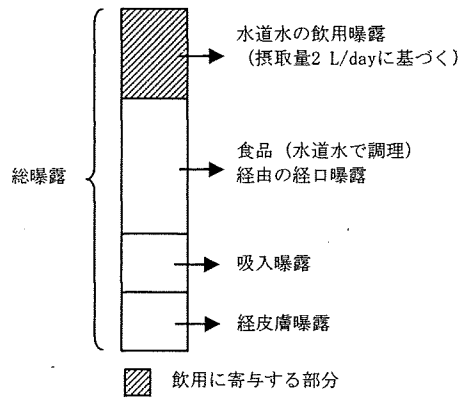


図2 現行の飲用寄与率の定義

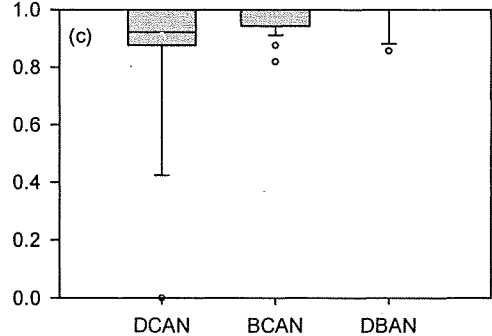
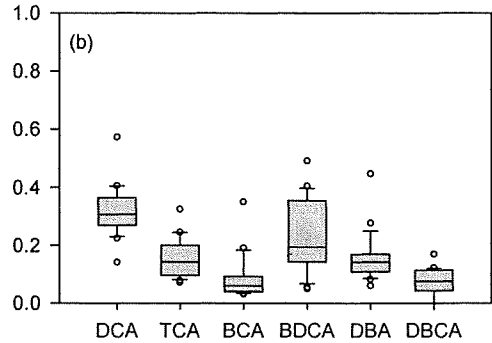
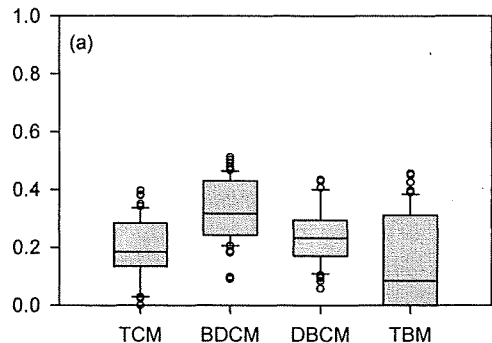


図3 飲用寄与率の分布の比較(現行の定義)

れた。BDCMについては、飲用寄与率0.2に対応する累積確率は10パーセント付近のため、維持が望ましいといえる。TBMに関しては、飲用寄与率の中央値が0.1付近となったため、飲用寄与率0.1あるいはそれ以下が妥当であると考えられた。

HAAsの場合、飲用寄与率の中央値は0.31(DCA), 0.14(TCA), 0.06(BCA), 0.19(BDCA), 0.14(DBA), 0.08(DBCA)で(図3(b)),

DCA 以外はいずれも 0.2 以下であった。これらの物質の水質基準値設定上により小さい値を寄与率として用いることが望ましい。THMs と同様に、これら化合物の飲用寄与率が対数正規分布に従うと仮定し、TCA, BDCA, DBA の場合は、5 ないし 10 パーセンタイル値に相当する値として飲用寄与率 0.1 が妥当であるとの結論を得た。DBCA, BCA の場合は飲用寄与率 0.05 が、DCA については、現行の飲用寄与率 0.2 が 6 パーセンタイル値に相当するため、妥当であると推定された。

HANs の場合、飲用寄与率はすべて 1 付近であった (DCAN 0.92, BCAN1, DBAN 1)。このような場合については、WHO が提唱している飲用寄与率 0.8 を基準値設定の際に採用すべきと考えられた。ただし、HANs については、経

皮膚暴露に関するパラメーターが不明のため、この経路が評価に含まれていない点に注意されたい。軽皮膚暴露を含めた評価は今後の課題としたい。

また、水道水を調理水としての間接摂取量を考慮し、水道水の摂取に注目し、THMs と HAAs に対する定義の異なる飲用寄与率を試算した (図 6)。

その結果、この方法で求めた飲用寄与率は、TCM (0.13-0.49), BDCM (0.07-0.6), DBCM (0.12-0.95), TBM (0.00-0.95) であった。TCM, BDCM, TBM の 3 種については、前述の方法により小さい飲用寄与率が得られたため、安全側という観点からは従来の飲用寄与率に基づいた基準値設定方法が望ましいと考えられた。

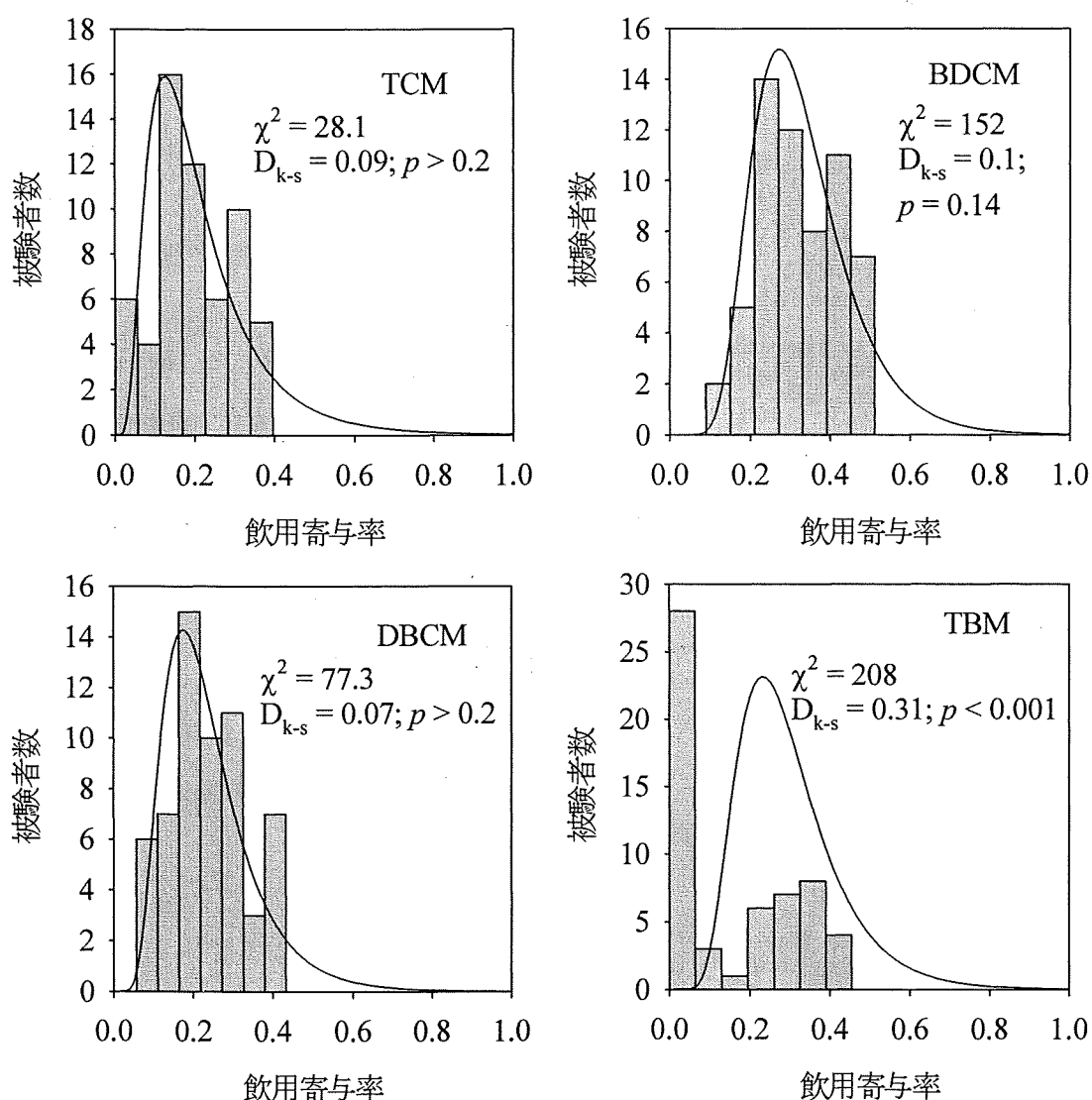


図 4 THMs 飲用寄与率の度数分布の対数正規分布へのあてはめ

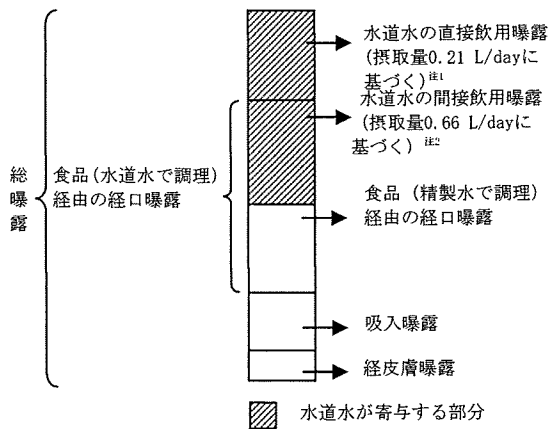


図 6 水道水の間接摂取を考慮した飲用寄与率の概念図 (注1 文献値⁷⁾, 注2 本研究で調査した代表食品の吸水量合計)

BDCM に関しては、従来の方法で算出した飲用寄与率が約 0.2 であったのに対して、この方法を用いた場合、同様に対数正規分布に従うと仮定して、5 ないし 10 パーセント値に相当する値として飲用寄与率 0.1 が得られた。これら 2 つの試算結果から、より安全側の値として飲用寄与率 0.1 が提案できる。また、この方法から得られた HAAs の飲用寄与率はいずれもの物質でも 0.4 よりも大きい値であった。

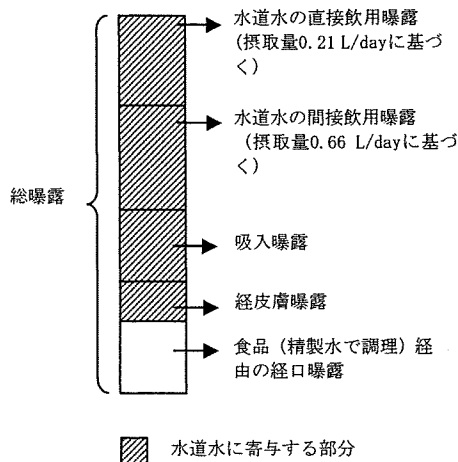


図 7 飲用当量アプローチでの水道水寄与率の概念図

さらに、THMs と HAAs に対して、WHO により提唱された飲用当量アプローチにより算出した水道水寄与率に基づいた評価方法も併せて検討を行った。その結果、水道水寄与率は TCM (0.75 - 0.94), BDCM (0.74 - 0.98), DBCM (0.94 - 0.99), TBM (1) であり、DCA (0.45 - 0.53), TCA (0.94 - 0.95), BCA (1), BDCA (1), DBA (0.69 - 0.82), DBCA (0 - 0.85) であることがわかった。

1.3 血液-気相分配係数について

1.2 までの検討では、体内吸収率を 1 と仮定しているが、より正確な消毒副生成物のリスク評価を行うには気相から血液への分配係数や移行速度を考慮する必要がある。ここでは、その第 1 段階として、模擬血液と空気の分配係数を水と空気の分配係数 (ヘンリー定数) と比較した。その結果、クロロホルムとジクロロアセトニトリルについて水への分配係数よりも模擬血液への分配係数の方が大きいことが明らかとなった。また、ジクロロアセトニトリルの方が液相への分配係数が高いこともわかった。

2. 塩素酸および過塩素酸の経口摂取における飲用水の寄与に関する検討

2.1 測定結果

2.1.1 水試料中の塩素酸・過塩素酸濃度測定結果

A~F 地点における水道水中の塩素酸濃度は、45.2~130 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。また、過塩素酸濃度は D 地点を除く各地点では 0.05~0.21 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。D 地点のみ 2.20 $\mu\text{g/L}$ と、他地点と比べて高かった。

2.1.2 食品試料中の塩素酸・過塩素酸濃度測定結果

食品試料中の測定濃度は、各試料、湿重量 1g 当たりの濃度として換算した (表 1)。

表 1 食品試料中の塩素酸・過塩素酸濃度測定結果

食品群	塩素酸 (ng/g)					
	A	B	C	D	E	F
1 米	0.3	8	28	91	60	60
2 雑穀・芋	30	110	60	80	90	50
3 砂糖・菓子	10	40	30	150	40	30
4 油脂	6	2	2	5	4	1
5 豆・豆加工品	81	140	106	90	70	100
6 果実	11	44	14	8	28	1.6
7 有食野菜	3.2	5	22	37	31	14
8 野菜海藻	11	9	24	30	60	60
9 嗜好飲料*	71	18	26	61	57	46
10 魚介類	55	50	187	70	390	920
11 肉・卵	31	130	240	70	90	120
12 乳・乳製品	51	90	33	70	140	70
13 調味料その他	70	60	30	50	40	80

*食品群の定量下限値 0.2~10ng/g, RSD 40%(n=2:一部の食品群による)

食品群	過塩素酸 (ng/g)					
	A	B	C	D	E	F
1 米	0.2	1.3	0.5	2.1	0.4	0.2
2 雑穀・芋	2.8	28	7.6	11	15	2.8
3 砂糖・菓子	1.3	2.5	1.9	5.3	27	2.2
4 油脂	0.2	0.3	0.2	0.1	0.4	0.1
5 豆・豆加工品	0.7	1.5	0.7	1.1	0.7	0.6
6 果実	1.6	0.5	8.3	2.6	0.7	1.9
7 有食野菜	1.7	110	6.3	21	2.0	1.5
8 野菜海藻	2.7	350	1.8	25	1.1	1.6
9 嗜好飲料*	0.2	0.27	0.2	1.7	0.13	0.36
10 魚介類	1.7	1.3	3.2	23	2.3	1.6
11 肉・卵	4.0	1.2	1.3	3.3	0.6	1.2
12 乳・乳製品	4.5	5.2	5.8	7.0	8.4	5.8
13 調味料その他	1.6	5.0	1.1	7.1	3.3	1.3

*食品群の定量下限値 0.05~0.2ng/g, RSD 10%(n=2:一部の食品群による)

米類では、精製水調理した A・B 地点において 0.30~8.0ng/g と低く、その他は 28~91ng/g であった。

また、豆・豆加工品類については 70~140ng/g と比較的高く、その内訳は、豆腐など、食品加

工の工程で水道水が用いられている食品が含まれている。
過塩素酸濃度は、塩素酸濃度に比べ全体的に低かった。

2.3.3 塩素酸・過塩素酸の水道水寄与率の算出

国民栄養調査に基づいた各群の一日摂取量に測定濃度を乗じ、食品中の塩素酸、過塩素酸一日摂取量を計算した(図8)。

各地点における食品中一日摂取量合計は塩素酸の場合、79~190 $\mu\text{g/day}$ の範囲であった。

米類の場合、A、B地点に比べ、C~F地点で9.6~30 $\mu\text{g/day}$ と摂取量が高く、これは調理に水道水を使用したことによる影響であると推察された。嗜好飲料は、16~45 $\mu\text{g/day}$ と全地点を通じて比較的高い摂取量を示した(2.3.6参照)。

各地点における過塩素酸の一日摂取量の合計は、2.7~83 $\mu\text{g/day}$ の範囲であった。塩素酸に比べ、調査地点によって一日摂取量に大きく差があった。

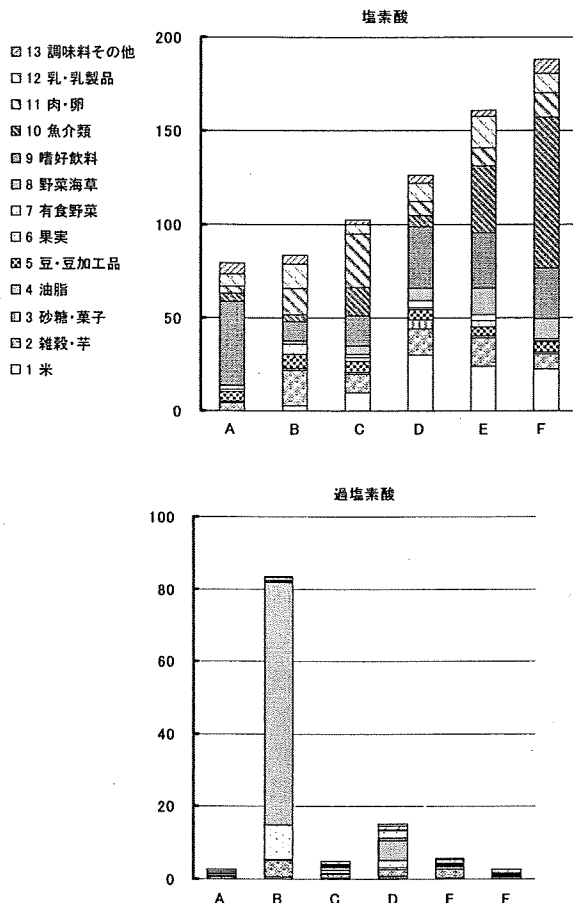


図8 塩素酸及び過塩素酸の一日摂取量(単位、 $\mu\text{g/day}$)

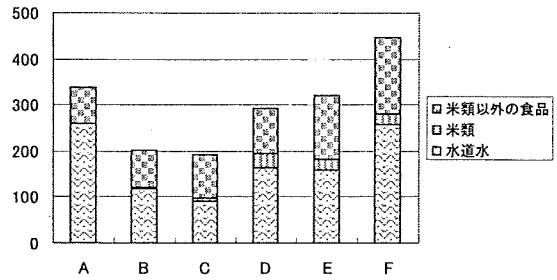


図9 食品中(米類及びそれ以外)と水道水中の塩素酸の一日摂取量(μg)

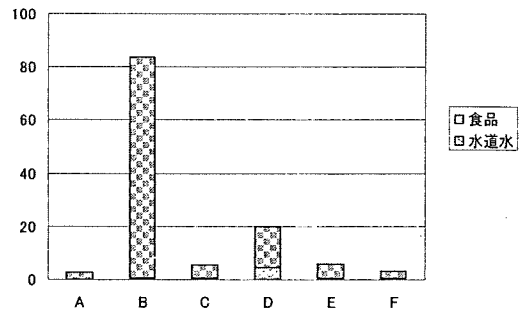


図10 食品中と水道水中の過塩素酸の一日摂取量(μg)

図9,10に水道水、及び食品中摂取量を合計した塩素酸、過塩素酸の一日摂取量を示す。水道水の一摂取量は2Lとした。塩素酸の一日摂取量は、6地点で192~446 $\mu\text{g/day}$ の範囲であった。各地点一日摂取量のうち、水道水からの摂取量における割合は、46.9~76.7%の範囲であったが、C~F地点において米類の調理に水道水を用いたことから、この摂取量を水道水中摂取量に加算すると、その範囲は、51.7~76.7%と平均して約7%水道水中からの寄与率が上昇した。塩素酸の一日摂取量の合計は、体重50kgの成人の耐容一日摂取量1500 $\mu\text{g/day}$ に対して、13~30%と下回る結果となった。

過塩素酸の一日摂取量は、6地点で2.93~83.9 $\mu\text{g/day}$ の範囲であった。過塩素酸摂取量の場合、調査地点によって摂取量に差が見られた。B地点では、食品中摂取量が特異的に高く、その他の地点ではD地点が水道水中摂取量が他に比べ高かった。全地点において、一日摂取量のうち食品中摂取量の割合が水道水中と比べ高かった。体重50kgの成人における参照用量35 $\mu\text{g/day}$ に対して5地点は8.4~56%と下回ったが、1地点において上まわる結果となった。

2.3.5 米類の調理試験

調査地点6地点のうち、2地点において精製水調理を行っていた。測定結果より、塩素酸濃度において水道水調理を行ったものが精製水調理の2地点よりも摂取量が高いという結果であつ

た。これは、調理に用いた水道水中に含まれる塩素酸の影響があることを示唆している。水道水調理の4地点のうち、3地点では、水道水中の塩素酸濃度に比例して米類中の塩素酸濃度も増減していた。

また、実験室内において、精製水、水道水を用いた米の調理試験を行ったところ、精製水にて炊飯した試料からは、塩素酸・過塩素酸共に定量下限値以下であった。炊飯に用いた水道水からの寄与が100%と仮定した場合の塩素酸推定濃度と実際の測定濃度とを比較したところ、その値はほぼ一致した。これらより、食品中摂取量のうち、炊飯や煮るなどの調理をした場合、少なからず水道水の影響を受けているものと考えられる。

2.3.6 嗜好飲料中の塩素酸濃度

食品中の塩素酸一日摂取量のうち、嗜好飲料の摂取量は $9.9\sim 45\mu\text{g/day}$ と比較的高い摂取量を示している。嗜好飲料中には、酒類、お茶、インスタントコーヒー、清涼飲料水などが含まれている。中でもお茶や清涼飲料水に代表されるペットボトル飲料は一日摂取量中の割合も高い。近年、清涼飲料水の消費量は増加傾向にある⁸⁾。水道水質基準は毎日2Lを摂取しても健康影響がないことを目標にしているが、ボトル水中からも製造工程の原水に水道水を使用した、あるいは工程中に行われた何らかの要因で(例えば消毒洗浄等)塩素酸濃度の高いものが検出されていることがあり、注意が必要である。

2.3.7 粉ミルク中の塩素酸・過塩素酸濃度

主要な4社より8試料を試買し、試験した。うちⅦのみイオン飲料であった。各試料中の測定濃度は試料粉末、乾重量1g当たりの濃度として換算した。塩素酸の測定濃度では、Ⅷが 1400ng/dry-g と一番高く、次いでⅥの 810ng/dry-g であった。一日摂取量については、まず、測定濃度に1回のミルク調整量を乗じ、一日摂取量を 0.75L 換算で求めた。塩素酸一日摂取量に関しては、各試料 $6.1\sim 150\mu\text{g/day}$ の範囲であった。過塩素酸濃度については、測定濃度はⅠの 22ng/dry-g が高く、次にⅡとⅧの 10ng/dry-g が高かった。一日摂取量は、塩素酸と同様に換算し、各試料 $0.02\sim 2.3\mu\text{g/day}$ の範囲であった。

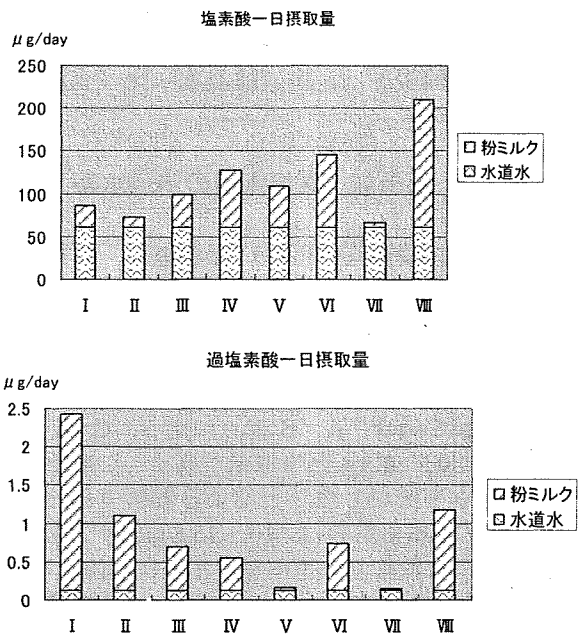


図11 粉ミルク中の塩素酸・過塩素酸摂取量推定(摂取量調査の水道水の中央値を用いた場合)

以上の結果から、仮にTDS試料の水道水の測定濃度より中央値を算出し、この値にて調整したと仮定すると塩素酸・過塩素酸の摂取量は図11のようになった。塩素酸の一日摂取量は $67\sim 210\mu\text{g/day}$ の範囲であった。体重5kgの乳幼児のTDI値 $150\mu\text{g/day}$ と比較すると若干高くなる試料もあった。一方、過塩素酸の一日摂取量は、 $0.15\sim 2.43\mu\text{g/day}$ の範囲であった。塩素酸摂取量の高い試料と過塩素酸の高い試料とは相関が見られなかった。体重5kgの乳幼児のRfD値 $3.5\mu\text{g/day}$ と比較するといずれも低い値であったが、仮に水道水中の摂取量の高いD地点で換算するとRfD値を超える試料も見られる(但し、試料によっては体重約8.5kg以上を対象としたものもあり、一日摂取量も乳幼児の発達に応じて変化する。)

3. ニトロソアミン類に関する実態調査

3.1 保健医療科学院による検討

3.1.1 NDMA 排出源探索

2009年7月7日にH川流域(図12)から採水し、その試料のNDMA濃度を測定した結果を図13に示す。(対数軸であることに注意)

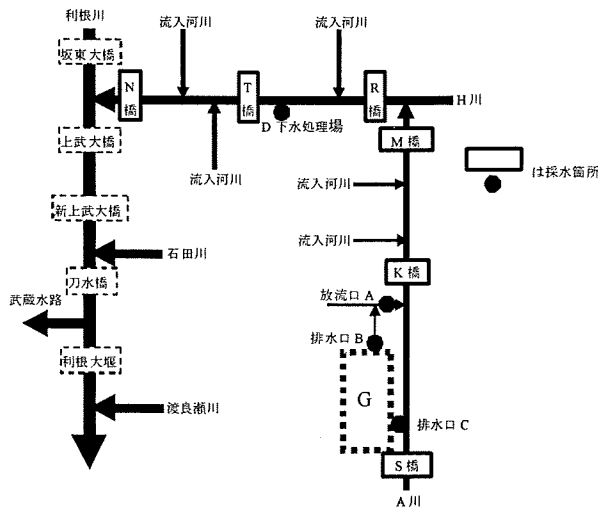


図 12 採水地点の位置関係

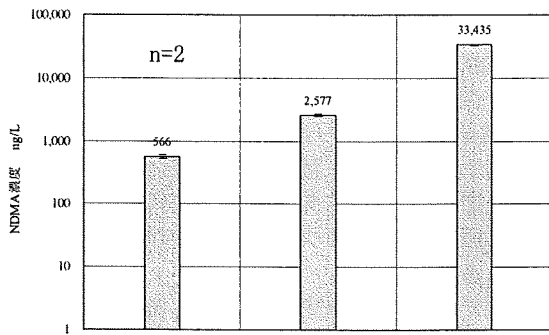


図 13 7月7日採水地点とNDMA濃度

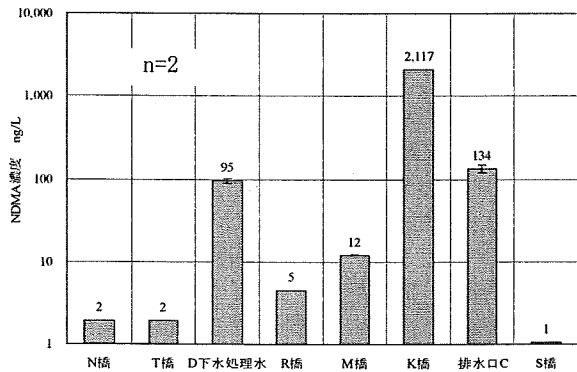


図 14 7月16日採水地点とNDMA濃度

河川のNDMA濃度はK橋を最高値として、下流のN橋まで減少する傾向を示すが、S橋の濃度は1ng/L、排水口Cの濃度はやや高い約130ng/Lで、この下流直下のK橋のNDMA濃度約2,100ng/Lと照合すると排出源は畜産関係のG工場付近であると推測された。

また、D下水処理水は95ng/Lの比較的高いNDMA濃度を示した。この下水処理場は活性汚泥法と塩素消毒を行っている。

G工場の周囲を調査した結果、排水口Cの他に農業用排水路に排水しているG排水処理施設

の排水口Bを確認した。2009年7月16日にその排水処理施設付近の採水、試料の分析をしたところ、図14に示すような高濃度のNDMAが検出された。

排水口Bから下流のK橋まで減少する傾向が観察され、7月16日に採水したK橋河川水のNDMA濃度は7月7日の同採水結果と比較すると約1/4で、NDMA濃度の変動が観察されることから人為的な汚染が示唆された。そして、排水口Bからは30,000ng/Lを超過する高濃度のNDMAが検出され、今回の探索におけるNDMAの排出源と特定された。

排水口Bからは約700~1,000m³/day排水され、農業用排水路へ放流されているが、約23~33g/dayのNDMAが排出されていると計算できる。この排水口Bの特徴は表4.1に示すように、アンモニア、硝酸、亜硝酸がいずれも非常に高い。よって元の窒素成分が非常に高濃度であることがNDMA生成に関与している可能性がある。

3.1.2 NDMA-FP(NH₂Cl)

Mitchらの方法¹⁾(約2mM, 140mg/L as Cl, 接触時間240時間)および今野らの方法²⁾(NH₂Clと接触後の残留結合塩素濃度3.0±0.5mg/L, 接触時間24時間)でクロラミンを添加した場合のD下水処理水、K橋、排水口C、排水口BにおけるNDMA-FP(NH₂Cl)を図15に示す。

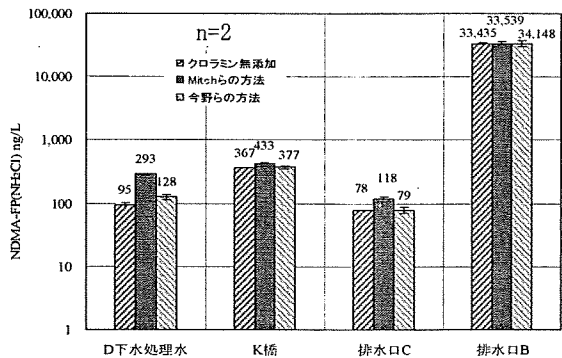


図 15 クロラミン添加によるNDMA-FP(NH₂)

Mitchらの方法でD下水処理水、K橋、排水口C、排水口Bの試料にクロラミンを添加・反応させるとそれぞれ、NDMA-FP(NH₂Cl)は約208%、約18%、約52%、約3%増加した。また、排水口Bを除いた試料では、Mitchらの方法のNDMA-FP(NH₂Cl)が今野らの方法でのそれよりも値が高い。これは、Mitchらの方法がクロラミン濃度と反応時間を多く設定し、全NDMA前駆物質を評価しているのに対し、今野らの方法は実際の浄水処理を想定し、比較的短時間でNDMAに変換されやすい前駆物質の評価に重点

を置いているためである。

前報⁹⁾では、淀川水域の一部においてクロラミン処理を行うと NDMA-FP が約 8 倍増加したという報告がされているが、本調査の G 排水処理施設排水の NDMA-FP の増分は誤差の範囲内で、クロラミン処理で NDMA は生成されなかった。この G 排水処理施設排水には、元々 NDMA 前駆物質が存在していないか、あるいは、既にほぼ全ての NDMA 前駆物質が NDMA に変換されて放流されていたと考えられる。

G 排水処理施設は活性汚泥法と塩素処理設備を保有しているが、G 排水処理施設の試料の塩素酸を測定したところ $<0.05 \mu\text{g/L}$ の定量下限値未満であった。よって実際は G 排水処理施設では塩素処理やクロラミン処理を行っていないと考えられる。

さらに、クロラミンによる NDMA の生成速度は非常に遅いため、G 排水処理施設の処理時間や処理体系では NDMA は生成されにくく、G 施設で生成された NDMA は消毒による副生成物とは考えにくい。また、精肉加工食品から NDMA が検出された報告¹³⁾もあるため、おそらく何らかの畜産関係の加工処理から NDMA が生成されていると推察される。

一方、D 下水処理場処理水を Mitch らの方法でクロラミン添加すると NDMA 濃度は約 2 倍に増加し、今野らの方法では約 35% 増加した。今野らの調査の場合と同様、H 川流域においても、下水処理場の放流水中には、NDMA 前駆物質が存在し、その前駆物質は、Mitch らの方法による方が NDMA を生成しやすいことが示された。

3.2 大阪市による調査

3.2.1 浄水プロセス中の挙動

NDMA, NPyr, NMor が、原水、中オゾン処理水、及び浄水から検出された。NDEA も調査期間を通じて 1 回検出されたが、ごく微量であった。

原水中の NDMA 濃度は全調査において $<1.0 \text{ng/L} \sim 12.4 \text{ng/L}$ 、NMor 濃度は $<0.2 \text{ng/L} \sim 2.1 \text{ng/L}$ であった。NPyr は $<2.0 \text{ng/L} \sim 63.0 \text{ng/L}$ と日による濃度の変動幅が最も大きかった。中オゾン処理水において NDMA 及び NPyr 濃度は増加するとともに変動幅はさらに大きくなり、NDMA で $2.7 \text{ng/L} \sim 63.8 \text{ng/L}$ 、NPyr は $10.1 \text{ng/L} \sim 85.4 \text{ng/L}$ となった。浄水中に検出された NDMA は $<1.0 \text{ng/L} \sim 3.8 \text{ng/L}$ と浄水処理によって検出濃度が低減、平準化されたのに対し、NPyr は $<2.0 \text{ng/L} \sim 41.5 \text{ng/L}$ と濃度の変動が大きかった。NMor については処理過程を通じて 1ng/L 以下とごく微量であり、中オゾン処理による生成はみられなかった。淀川水系の N-ニトロソアミン化合物はその排出源が下水処理場放流

水及び工場排水が主であることから、排出量が日時によって大きく変動していることが予想される。

また、原水から検出される排出源由来の NDMA 及び NPyr よりも、中オゾン処理水で検出される量、すなわちオゾン処理前駆物質の方が常に高濃度であり、浄水処理への負荷量は前駆物質の方が大きいことがわかる。

3.2.2 水源の調査及びオゾン処理実験

2008 年 12 月 17 日に採水した淀川上流三川の河川水と同じ日の事業所排水についてバッチ式によるオゾン処理を行い、前後の NDMA 及び NPyr 濃度を比較した。その他の N-ニトロソアミン化合物の検出濃度は微量であった。オゾン処理前の NDMA 負荷量、NPyr 負荷量、及びオゾン処理後の前駆物質負荷量は、各事業所排水の年平均排水量とオゾン処理前後の NDMA 及び NPyr の測定値とを乗じて算出した。これを全ての地点で合算し、淀川への負荷量を算出した。これを当日の淀川流量で除して、淀川における NDMA 及び NPyr の事業所排水由来の推定濃度を算出した。なお、淀川におけるオゾン処理前後の測定値は、2008 年 12 月 18 日における柴島浄水場原水及び中オゾン処理水の測定値を使用している。

桂川では 2 箇所にて採水したが、宮前橋は下流の C 処理場の放流水を含まず、これよりも下流の天王山大橋で採水した場合は C 処理場放流水の影響を受ける。C 処理場は、淀川水系における NDMA オゾン処理前駆物質負荷量の半分以上を占めると報告されているため、このような比較をしている。桂川天王山大橋において、オゾン処理を行わない場合は C 処理場放流水の流入前後で NDMA 濃度に大きな変化はない。しかし、オゾン処理を行うと C 処理場放流水の流入により $30.8 \text{ng/L} \rightarrow 85.8 \text{ng/L}$ と NDMA 濃度が大幅に増加する。これに比べて NPyr は C 処理場放流水の流入によりオゾン処理前で $19.4 \text{ng/L} \rightarrow 28.3 \text{ng/L}$ 、オゾン処理後で $56.3 \text{ng/L} \rightarrow 66.6 \text{ng/L}$ と濃度増加は少なく、N-ニトロソアミン化合物ごとの排出傾向は必ずしも一致しないことがわかる。これは、木津川や宇治川では NDMA のオゾン処理前駆物質量は小さいが、NPyr 前駆物質の負荷量が比較的大きいことからいえる。

オゾン処理前は A 処理場放流水中の NDMA の寄与が大きく、柴島浄水場原水に存在する NDMA 量の 50% 以上が A 処理場の寄与である。しかし、オゾン処理後は C 処理場放流水中の NDMA 濃度が大きく増え、前駆物質量のうちの 50% 以上が C 処理場放流水の寄与である。NPyr 前駆物質の排出源は NDMA のそれとは異なり、オゾン処理の有無に関わらず工場 E の排水の寄

与が大きい。オゾン処理による生成量も NDMA とは異なる挙動を示している。オゾン処理の有無によらず木津川における事業所排水からの NDMA 及び NPyr の負荷はほとんどないことがみてとれる。しかし、木津川河川水の NPyr 濃度は、オゾン処理前後とも事業所排水から予想される値よりもはるかに高いものとなっている。今回調査した事業所排水以外にも排出源があることが予想され、今後調査を進める予定である。

事業所排水の測定値から算出した淀川の N-ニトロソアミン負荷量ならびのその前駆物質負荷量は、淀川における柴島浄水場原水（オゾン処理前）及び中オゾン処理水（オゾン処理後）と比較して数値は違いますが桁は一致するなど、検出傾向は類似している。原水中に検出される NDMA 及び NPyr ならびにその前駆物質については、事業所排水の寄与が大きいことがわかった。

3.2.3 砂カラムによる除去実験

N-ニトロソアミン化合物 10 種各 100ng/L を砂カラムに添加し、水温を変化させて除去性への影響を調べた。水温 25℃では、いずれの化合物も 50%以上の除去率を示したが、5℃ではまったく除去できない化合物もあった。このことから、砂ろ過処理においては砂層内の生物作用による分解の寄与が大きいと推測される。

3.3 東京都による調査

利根川を原水とする当局の高度浄水処理では、オゾン処理工程での NDMA の顕著な増加はなかった。通常の浄水処理においても塩素添加後の凝集沈殿工程で NDMA は増加していなかった。また、両系において急速ろ過工程後に NDMA は減少していた。今回の調査では、各処理工程で NDMA の大幅な増加はなく、原水中の NDMA は浄水処理によって減少していた。

浄水処理後の NDMA の挙動を調べるため、配水池から採水した試料の遊離・結合塩素濃度を調整し経時変化を調査した。採水した試料の結合塩素濃度は 0.05mg/L・遊離塩素濃度は 0.46mg/L であった。調整後の試料は①結合塩素 0.24mg/L（遊離塩素 0.26mg/L）と②遊離塩素濃度 1.49mg/L（結合塩素濃度 0.05mg/L）であった。

その結果、①、②、未調整の浄水ともに NDMA はほとんど増加せず、消毒副生成物としての挙動は見られなかった。今回の調査では、結合塩素・遊離塩素を調整して高めた浄水中で NDMA は生成せず、浄水の NDMA 生成能は小さいと考えられた。また、トリクロラミンの低減化といった当局の施策によって、結合塩素濃度は今回の実験で調整した濃度よりも低く、送水過程において NDMA が生成する可能性は低いと考え

られた。

3.4 阪神水道企業団による調査

原水：平均値 0.7ng/L、最高値 4.0ng/L に対し、オゾン水：平均値 27.5ng/L、最高値 129ng/L という結果が得られた（比較的高い値は水温の低い時期にみられた）。また、浄水では平均値 4.6ng/L、最高値 31.8ng/L で低水温期に検出される傾向であった。冬季に NDMA が高くなる傾向がみられたが、比較的水温の高い平成 21 年 6 月および 10 月に 53.3ng/L、24.2ng/L の生成が確認されたため、日変動が大きいことも考えられる

4. 臭素酸イオンの制御

4.1 酸注入による pH 制御とユスリカ対策（大阪府）

酸処理導入によるオゾン処理への影響について検討を行い、pH を低下させることにより、カビ臭除去率は減少することを確認した。減少度は、本調査条件では、pH 1 低下により 5%程度であった。

また、低オゾン注入量時のユスリカ対策として、夏季の最大注入率変更（0.8mg/L から 1mg/L）、酸注入による溶存オゾンの維持、溶存オゾンの下限値（0.05mg/L）による制御の効果を確認した。

5. その他の消毒副生成物の生成実態と管理

大阪府、沖縄県、奈良県、北千葉広域水道企業団、川崎市、京都市で、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（0.02 mg/L）の 60%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、対応関係が不明確となることがわかった。

また、オゾン処理や活性炭処理によるこれらの物質の生成能が低減することがわかった。

さらに、活性炭注入パタン最適化により消毒副生成物の温度依存性に由来すると思われる濃度変動を抑制・平準化することができると確認した。

E. 結論

・消毒副生成物の飲用寄与率について、実態調査に基づき推定を行った。その結果、トリハロメタン 4 種と一部のハロ酢酸については現行の飲用寄与率のデフォルト値（20%）よりも低い値が適切であることを示した。また、ハロアセトニトリルについては、20%よりも高い値の方が

適切であることを示し、具体的な案を提示した。

・塩素酸と過塩素酸について TD 調査試料を利用して経口摂取における飲用水の寄与に関する検討を行ったところ、塩素酸の場合、水道水の寄与率が 50~80%程度と高く、また、食品からの摂取量の中でも水道水由来の塩素酸を有するもの(米類の炊飯調理等)と考えられる食品群もあった。一方、過塩素酸イオンの一日摂取量の推定値は、6 地点で 2.9~84 $\mu\text{g}/\text{day}$ の範囲であり、摂取量のうち食品の寄与率が水道水の寄与率と比べ高かった。

・NDMA 等ニトロソアミン化合物の実態調査では、原水、オゾン処理水、浄水から NDMA, NPyr, NMor が検出され、その挙動は個別の物質により異なると推定された。また、水系により生成特性が異なると考えられ特定の前駆体排出源の存在が示唆された。

・臭素酸イオンについては、酸注入にともなう臭気物質の低減効率の低下率を推定した。また、低オゾン注入率時のユスリカ対策についても知見を取りまとめた。

・抱水クロラール等について実態調査をおこなった結果、最大で水質管理目標値 (0.02 mg/L) の 60% の濃度が検出された。

F. 発表

1. 論文発表

柳橋泰生, 権大維, 武藤輝生, 伊藤禎彦, 神野透人, 越後信哉, 大河内由美子 気相曝露量の実態調査に基づいた水道、水中トリハロメタンの曝露量と飲用寄与率の評価, 水道協会雑誌, Vol.79, No.3 pp.3-15, 2010.

Itoh, S., Yoshimura, Y., and Okada, T., Components of estrogenic effect in chlorinated drinking water, Adv. Asian Environ. Eng., Vol.8, No.1, pp.31-38, 2009.

越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄, 谷田慎也, 琵琶湖・淀川水系における臭気物イオンの発生構造, 土木学会論文集 G, Vol. 65, No. 4, pp.218-225, 2009.

小坂浩司, 浅見真理, 今野裕介, 秋葉道宏, 利根川上・中流域における N-ニトロソジメチルアミンとその前駆物質の実態調査, 環境工学研究論文集, Vol.46, pp.233-240, 2009.

Asami, M., Kosaka, K. and Yoshida, N.,

Occurrence of chlorate and perchlorate in bottled beverages in Japan, Journal of Health Science, Vol.55, No. 4, pp.549-553, 2009.

Kosaka, K., Asami, M., Konno, Y., Oya M., and Kunikane, S., Identification of antiyellowing agents as precursors of N-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent, Environ. Sci. Technol., Vol.43, No.14, pp.5236-5241, 2009.

Asami, M., Oya M., and Kosaka, K., A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan, Sci. Total Environ., Vol.407, No. 11, pp.3540-3545, 2009.

Kamoshita, M., Kosaka, K., Asami, M., and Matsuoka, Y., Analytical method for perchlorate in water by liquid chromatography-mass spectrometry using an ion exchange column, Anal. Sci., Vol.25, pp.453-456, 2009.

Asami, M., Kosaka, K. and Kunikane, S., Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply, Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, Vol.1.58, pp.107-115, 2009.

2. 学会発表

浅見真理, 小坂浩司, 吉田伸江, 水道水及びボトル飲料の基準と塩素酸等の摂取量調査における寄与の相違, 第 12 回日本水環境学会シンポジウム講演集, 193-194, 2009.

浅見真理, 小坂浩司, 今野裕介, 秋葉道宏, 淀川流域上水・下水のオゾン処理による NDMA の生成と退色防止剤の同定及び実態調査, 第 18 回環境化学会討論会要旨集, 246-247, 2009.

吉田伸江, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, 大野浩一, 松井佳彦, 食品中の塩素酸・過塩素酸の摂取量調査, 第 60 回全国水道研究発表会講演集, 510-511, 2009.

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講演集, 432-433, 2009.

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, 第 43 回日本水環境学会年会講演集, 366, 2009.

Asami M., Kosaka K. and Fukui K., Occurrence of NDMA and its ozonation and chloramination precursors, Proc. 2009 Water Quality Technology Conference in CD-ROM, ST11-3, 2009.

Kosaka K., Asami M., Konno Y., Oya M. and Kunikane S., Identification of *N*-nitrosodimethylamine precursors on ozonation from influent of a sewage treatment plant, Proc. 19th Ozone World Congress & Exhibition in CD-ROM, Abs6-3, 2009.

G. 参考文献

- 1) Mitch W. A., Gerecke A. C.; Sedlak D. L., A.: *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater, *Water Res.*, Vol.37, pp.3733-3741, 2003.
- 2) 今野, 阪野, 垣花, 小坂, 浅見, 秋葉: 第 43 回日本水環境学会年会講演集, p366, 2009.
- 3) USEPA: Exposure Factors Handbook, 1997.
- 4) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価, Vol.2, 2003.
- 5) NHK放送文化研究所: 日本人の生活時間2000, NHK出版, 2000.
- 6) Xu, X. and Weisel, C.P.: Inhalation exposure to haloacetic acids and haloketones during showering, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.37, pp.569-576, 2003.
- 7) 矢野一好, 保坂三継, 大瀧雅寛, 田中愛, 伊予亨, 土佐光司, 市川久浩: 日本水環境学会シンポジウム講演集, 2003.
- 8) Murray C.W. et al.: *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* Vol.18, pp.571-580, 2008.
- 9) 今野, 阪野, 垣花, 小坂, 浅見, 秋葉, 第 43 回日本水環境学会年会講演集, p366, 2009.

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 (財)水道技術研究センター 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

研究要旨：

平成 20 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 26 万 t でほぼ横ばいの状況にあった。一方、登録農薬原体数は 536 種で、平成 12 年をピークに減少し、登録農薬製剤数は 4,241 種類で、10 年間で約 1,000 種減少した。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傾向にあった。

全国 13 水道事業体を対象に約 140 箇所の測定地点で実態調査を行ったところ、計 145 種の農薬が検出された。その内、検出された第一群農薬（102 農薬）は、河川水で 53 種、原水で 71 種、浄水で 33 種であった。最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬は、河川水で 5 種、原水で 10 種確認された。特にフェニトロチオン（MEP）は 33 µg/L と非常に高い値で検出されたが、これ以外の農薬の最大濃度は 10 µg/L 以下で、これまでの調査と比べると若干低い傾向にあった。浄水で 0.1 µg/L を超えた農薬は 10 種類確認され、プロモブチド、ピロキロンは共に 1.7 µg/L と特に高い濃度で検出された。

最大値個別農薬評価値は、河川水ではフェンチオン（MPP）、MEP、プロモブチドが 0.1 以上の値を示し、特に MPP は 1 以上の高い値を示すことがあった。浄水ではプロモブチド、ピロキロン、イプロベンホスが 0.04 で最も高い値を示したが、これまでの調査と比べて低い傾向にあった。

検出頻度が 25% を超過した農薬は、河川水ではベンタゾン、プロモブチド、ダイムロン、ピロキロン、ジメタメトリン、原水ではベンタゾン、プロモブチド、イソプロチオラン、シメトリン、ピロキロン、プレチラクロールであり、特にベンタゾン、プロモブチドは河川水、原水、共に検出頻度が 50% 以上と特に高い傾向にあった。浄水ではベンタゾン、プロモブチドが 30% 以上、ピロキロンは 10% を超過し、高い値を示した。過去の実態調査結果を比較すると第一群農薬の中で高頻度、高濃度で検出されるのはほぼ特定の農薬であり、また、ほとんど検出されない農薬も特定の農薬であった。

実態調査結果の解析により全国的に監視すべき農薬として挙げられたのは、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、トリクロピルであった。また、原水と浄水共通して監視の重要度が最も高い農薬は、ベンタゾン、プロモブチド、ピロキロンであった。

検出指標値（Σ 値）は、河川水では、第一群農薬を対象とした最高値は 1.70、検出されたすべての測定農薬を対象とした最高値は 5.5 であった。原水では MEP が高濃度で検出された事に起因したことで、過去の実態調査を含めて最も高い Σ 値 11.00 を記録した。また、水道事業体への聞き取り調査でも明らかなように、農薬情報の開示が進み、流域の詳細な農薬散布情報の入手が容易になり効率的な調査が行えるようになったことや、原水に農薬が

検出される時期に粉末活性炭注入で浄水処理を行う等、水質管理が徹底されるようになったこともあり、浄水の第一群農薬の最高Σ値は0.05、すべての測定農薬の最高Σ値でも0.07で、いずれも低い値であった。

農薬に対する効率的な水質監視を行うためには検出実態のない農薬の除外と必要度の高い農薬の入れ替えが必要となる。実態調査結果から第一群（102農薬）から除外する候補について解析した結果、102農薬中16農薬が該当した。実態調査を行った水道事業体に聞き取り調査を行ったところ、このうち8農薬は測定のプライオリティーが低い、一斉分析が可能である等の理由から測定はしているとの多くの回答があった。また、第一群農薬のうち10農薬は失効しているが、平成19年度水道統計資料から全国的な存在状況について見たところ、失効農薬のクロロニトルフェン（CNP）およびCNPアミノ体のみそれぞれ1件及び2件の7割を超える検出が報告されていたことから今後は失効農薬の取り扱いルールを検討しなければならないことも明らかになった。

Σ値に関しては、河川水、原水でこれまでにない高い値が確認された。第一群農薬を対象としたΣ値とすべての測定農薬を対象としたΣ値を比較すると後者の方が高くなった。これは、第一群農薬のMPPに代表されるように、Σ値の算定に農薬原体のみを測定してΣ値を算出した場合と、その分解物であるスルホン体、スルホキシド体も併せて測定し、すべての農薬としてΣ値を算出する場合とでは、分解物濃度がΣ値を増加させることが原因であった。このことから今後は農薬原体のみならず分解物の測定と毒性評価がより重要になると想定された。

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、筑後川とその周辺流域、および利根川およびその周辺流域について解析を行った。その結果、利根川水系の6都県を対象とした場合もExcelを用いた簡易的なGISとして視覚的に表示することが可能となり、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ロボス、フェントエート、など殺菌剤としてホセチル、イプロジオン、など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、ダイムロンなど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イオリティー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。

有機リン系農薬の一つであるピリミホスメチルは塩素と速やかに反応し、オキソン体と推定される反応生成物が生成することをマススペクトルにより明らかにした。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。さらに、他の反応生成物と分解物について精査し、オキソン体および分解物以外に、ピリミホスメチル、オキソン体、分解物の塩素付加体をGC/MSおよびLC/MS分析で推定した。ピリミホスメチルの塩素付加体については別途、有機合成した標品との比較によりその化学構造を決定した。ピリミホスメチル原体とその塩素付加体については

ヒト肝臓癌由来細胞株による細胞毒性を評価したところ、原体に比べ塩素化体が高い毒性を示した。

水質管理目標設定項目の第2群候補群に挙げられているダゾメット（目標値 0.006 mg/L）について、固相抽出-GC/MS 法および固相抽出-LC/MS 法を検討したが、良好な回収率を得ることができなかった。しかしながら、カルベンダジム（MBC）（目標値 0.02 mg/L）は、固相抽出-LC/MS 法により、さらに高感度な分析が可能であることが確認された。

有機リン系農薬市販標準品のうち、イソキサチオンオキソン標準品 2 ロットについて、qNMR による絶対定量を行い、SI トレーサブルな絶対純度を決定した。その結果、2 ロット間で純度値は大きく異なることが確認されたことから、農薬標準品は適切な管理・保存が行われていなければ、その標準品としての純度と品質が維持できないことを証明した。qNMR は市販農薬標準品の品質管理に応用可能であると考えられるだけでなく、各標準品について SI トレーサブルな絶対純度の測定を行うことにより、水道原水および水道水中の農薬濃度の実態調査等の分析値の室間精度および信頼性の飛躍的な向上が可能であることが示唆された。

ここ数年、全国的に出荷量が増加傾向にあるネオニコチノイド系農薬のイミダクロプリド、アセタミプリド、チアクリプリドを LC/MS を用いた分析方法を検討し、鶴見川流域において実態調査を実施した。その結果、対象としたすべての農薬の検出頻度が高いことが確認されたが、最高濃度（0.32 $\mu\text{g/L}$ ）のイミダクロプリドの個別農薬評価値でも 0.0011 と水質管理上問題となるレベルではなかった。ネオニコチノイド系農薬は塩素との反応性が低く、塩素処理ではほとんど分解されないが、活性炭処理ではいずれも良好に除去されることが示唆された。

各農薬類の粉末活性炭による除去率は、処理条件や、農薬類および共存物質の濃度が異なっているため、粉末活性炭注入率が同じでも、浄水場や調査日によって農薬類の除去率に違いが認められた。しかし、同一粉末活性炭注入率における除去率の違いはあるものの、大まかな傾向としては、粉末活性炭注入率が大きくなるにつれて、農薬類の除去率は高くなった。また、粉末活性炭による農薬類の除去性については、同一粉末活性炭注入率の場合、 $\log K_{ow}$ の大きい農薬類の方が、除去性が高い傾向が認められた。

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差異は見られない。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評

価方法があるが、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、その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。また、農薬の塩素処理反応生成物の検査法とその毒性について評価する。さらに、農薬の信頼性の高い定量分析には、定量用標準品の品質管理が特に重要である。そこで、国際単位系 (SI) トレーサビリティが証明された信頼性の高い基準分析法（絶対定量法）として定量 NMR (quantitative NMR: qNMR) の開発を行い、

市販農薬定量用標準品の絶対純度の決定と品質管理が可能であるかどうか検討する。

また、近年有機りん系農薬に替わって出荷量が増加傾向にあるネオニコチノイド系農薬の管理の重要性を判断するため河川流域においてイミダクロプリド、アセタミプリド、チアクリプリドの実態調査を行うとともに塩素処理、活性炭処理性の評価を行う。

実際の浄水場を対象に、農薬類の粉末活性炭による除去性について評価する。

B. 研究方法

本年度は以下の内容について研究を実施した。

1) 農薬類の検出実態調査、ならびに聞き取り調査

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た。調査結果は農薬検出濃度、検出頻度及び検出指標値（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。

加えて、平成19年度水道統計の集計値から、農薬類の全国的な存在状況について評価した。

また、農薬分科会に参加している水道事業体には測定農薬に関して①測定を行っている農薬の選定プロセス②測定の重要度が高いと考えている農薬と測定の重要度が低いと考えている農薬のグループ分け③高濃度、高頻度農薬名など、採水に関として①採水日②採水時の工夫③流域における農薬散布情報等の情報収集先など、結果の活用方法等に関して①実態調査結果の具体的な活用方法、②調査結果の浄水処理への反映などの項目について聞き取り調査を行い、集計結果を解析した。

2) モデル地域を対象とした流域別農薬使用量の算出に関する検討

相模川、酒匂川、利根川、筑後川、馬淵川、太田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情報を算出した。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

感度解析の際にモデルとして用いた流域は、岩手県雫石町を中心とした葛根田川流域（対象流域面積191 km²）、山梨県・神奈川県に位置する相模川流域（対象流域1,646 km²）、九州地方北部に位置する筑後川流域（対象流域1,882 km²）とした。

対象とするパラメーターは農薬の散布量、土壌中分解係数、土壌有機炭素吸着定数とし、各パラメーター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、新しいスコア表を作成した。

また、馬淵川、相模川、筑後川を対象として、新旧スコア表により算出されたスコアの値と実測値との相関性を比較することにより、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検証した。

最後に、新しいスコア表により算出されたスコアの値から河川中農薬濃度を推定して監視すべき農薬の選定を行い、実測値と比較する事により、新しいスコア表を用いた農薬の選定方法の有効性を検証した。

4) 有機りん系農薬の塩素処理反応生成物の検査法と毒性評価

農薬の塩素処理反応生成物の検査法と毒性について評価するために、そのモデル実験として、チオノ型有機りん系農薬ピリミホスメチルの塩素曝露における挙動と分解物と反応生成物のGC/MS法およびLC/MS法での測定条件を検討するとともに、各種機器分析による構造解析を行い、ヒト肝臓癌由来細胞株(HepG2)を用いた細胞毒性について評価した。また、水道水中のダゾメットおよびカルベンダジム(MBC)の分析法について検討した。さらに、qNMRによるSIトレーサブルな絶対定量法を開発し、市販農薬標準品イソキサチオンオキサソンの絶対純度の決定および品質評価に応用した。

5) ネオニコチノイド系農薬の実態と浄水処理性の評価

有機りん系農薬に替わり、出荷量が増加しているネオニコチノイド系農薬の水道水源における管理の重要性を判断するため、LC/MSによるネオニコチノイドの分析方法の検討を行い、鶴見川流域においてイミダクロプリド、アセタミプリド、チアクリプリドの実態調査を行った。また、浄水処理過程を想定した塩素処理、活性炭処理実験を行い、処理性について検討を行った。

6) 農薬類の粉末活性炭による除去性の評価

農薬分科会に参加している全国9水道事業体を対象に、実際の浄水場における農薬類の粉末活性炭による除去性について評価した。評価において、2008年度の調査結果を主に用いたが、一部の水道事業体では2005年度、2009年度の結果を用いた。

C. 研究結果及びD. 考察

1) 農薬類の実態調査

平成20農薬年度の農薬製剤総出荷量は約26万tでほぼ横ばいであった。また、登録農薬原対数は536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約140箇所の測定地点で実態調査を行ったところ、河川水で53種、原水で71種、浄水で33種、計145種の農薬が測定された。第一群農薬(102農薬)の測定データ数は、原水、浄水共に各農薬毎に約370、河川水では約70が得られた。最大検出濃度が1µg/Lを超えた農薬は、河川水で5種、原水では10種で、フェニトロチオン(MEP)は33µg/Lと非常に高い値で検出されたが、これ以外の農薬の最大濃度は10µg/L以下で、過去の調査結果と比べると若干低い傾向にあった。一方、浄水で0.1µg/Lを超えた農薬は10種類で、プロモブチド、ピロキロンは共に1.7µg/Lと特に高い濃度で検出された。

最大値個別農薬評価値は、河川水ではフェンチオン(MPP)、MEP、プロモブチドが0.1以上の値を示し、特にフェンチオンは1以上の高い値を記録した。原水では一度のデータではあるが、MEPが11とこれまで最も高い値を示し、これ以外にも10種の農薬が0.1以上の値を示した。浄水ではプロモブチド、ピロキロン、イプロベンホスが0.04で最も高い値を示したが、過去の調査結果と比べて低い値であった。

検出頻度は河川水でベンタゾン、プロモブチド、ダイムロン、ピロキロン、ジメタメトリンが25%以上と非常に高い値を示し、特にベンタゾン、プロモブチドは50%以上と特に高い値を示した。これ以外にも13農薬が10%以上の値を示した。原水ではベンタゾン、プロモブチド、イソプロチオラン、シメトリン、ピロキロン、プレチラクロールが25%以上と高い値を示し、特にベンタゾン、プロモブチドは50%以上と特に高い値を示した。これ以外にも13農薬が10%以上の値を示した。浄水ではプロモブチド、ベンタゾン、プレチラクロール、ピロキロンが10%以上の高い値を示し、特にベンタゾン、プロモブチドは30%以上と特に高い値を示した。これ以外にも13農薬が1%以上の高い値を示した。過去2年間のデータを比較しても第一群農薬の中でも高頻度、高濃度で検出されはほぼ特定の農薬

であり、また、ほとんど検出されない農薬も特定の農薬であった。

今回の調査結果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。河川水のΣ値は、第一群農薬を対象とした最高値は1.70、平均Σは0.06であったが、すべての測定農薬を対象とした最高値は5.5、平均値は0.16と共に3倍程度の違いが見られた。原水のΣ値は、過去を含めて最も高い11.00を記録した。これはMEPが高濃度で検出された事に起因した。また、第一群農薬を対象とした平均値は0.07に対して、すべての測定農薬を対象とした平均値は0.08で大きな違いはなかった。浄水のΣ値は、第一群農薬を対象とした最高値は0.05、平均値は0.007であり、すべての測定農薬の最高値は0.07、平均値は0.007となり、いずれも低い値であった。このことから水源域ならびに原水に農薬が検出された時期には適正な水質管理が行われていたと考えられる。

河川水で、第一群農薬を対象とした最高Σ値とすべての測定農薬を対象としたΣ値に大きな違いが認められた理由としては、第一群農薬のMPPに代表されるように、Σ値の算定に農薬原体のみを測定して算出した場合と、その分解物であるスルホン体、スルホキシド体も併せて測定し、すべての農薬として算出した場合とでは、分解物濃度がΣ値を増加させることが原因であった。このことから今後は農薬原体のみならず分解物の測定と毒性評価がより重要になると想定された。

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図1に示す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16農薬が該当した（表1）。実態調査を行った水道事業体に聞き取り調査を行ったところ、このうち8農薬（クロロニトルフェン（CNP）アミノ体、エトリジアゾール、ベンフルラリン、アニロホス、ピフェノックス、ピペロホス、ホセチル、ピリプロキシフェン）に関しては、一斉分析が可能である等の理由から測定はしているが、測定のプライオリティーが低く、農薬の検出実態と合致していないことが明らかになった。また、第一群農薬のうち10農薬は失効していた。

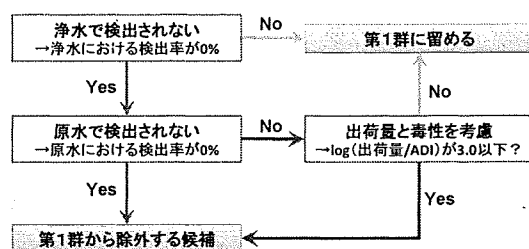


図1 第一候補群から除外する農薬の選定フロー

表1 第一候補群から除外する候補農薬

失効情報	農薬名	重要でない、測定していないと回答した事業体数
●	CNPアミノ体	8
	クロロドリフオス	6
	エトリジアゾール	9
	トリクロホスメチル	8
	ブタミホス	6
	ベンフルラリン	10
	アニロホス	10
	ジクワット	7
	エンボスルフェン	7
●	エチルチオメトン	6
●	ピフェノックス	9
	ピペロホス	9
	ホセチル	10
	ポリカーバネート	11
	プロピコナゾール	8
	ピリプロキシフェン	10

平成19年度水道統計資料から全国的な存在状況について見たところ、CNPおよびCNPアミノ体のみ、それぞれ1件及び2件の7割を超える検出が報告されていた。しかし、平成18年度の場合、CNPおよびCNPアミノ体については、追加ヒアリングにより誤記であることが判明した。

これらのことから今後は失効農薬の測定のプライオリティーを下げるなど取り扱いルールを検討する必要がある。