

と 0.1 が妥当であるとの結論を得た。DBC, 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 パーセント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, DBCM, TBM の 3 種については, 前述の方法で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。

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 パーセントイル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。

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

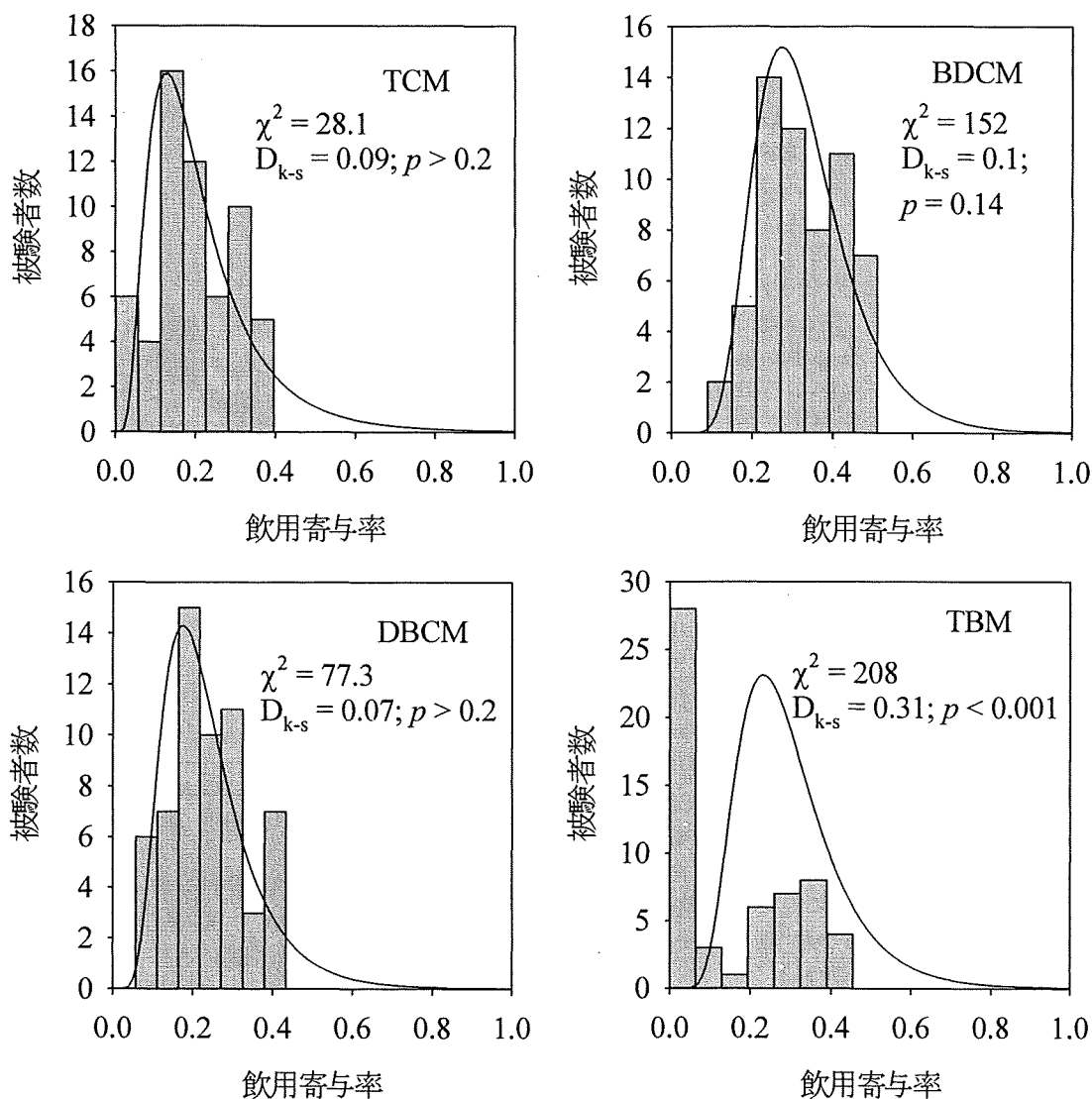


図 5 THMs 飲用寄与率の度数分布の対数正規分布へのあてはめ

- 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。

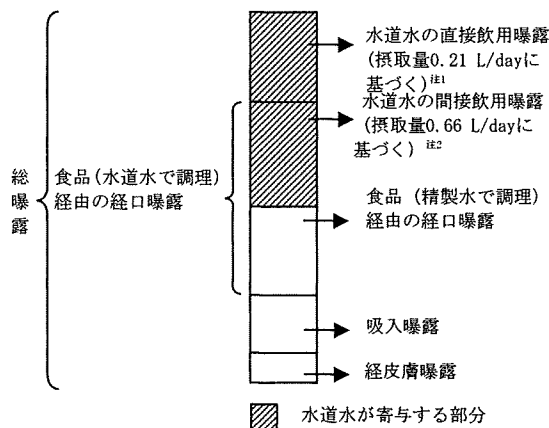


図 6 水道水の間接摂取を考慮した飲用寄与率の概念図 (注1 文献値<sup>7)</sup>, 注2 本研究で調査した代表食品の吸水量合計)

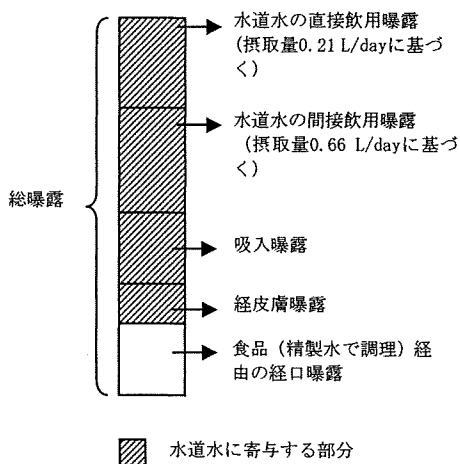


図 7 飲用当量アプローチでの水道水寄与率の概念図

なお、ここまでの議論は平均的な曝露シナリオによるものであるが、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も無視できないことを示した。

### 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大きいこともわかった。

## 2. 食品中の塩素酸・過塩素酸の摂取量調査

### 2.1 水道水の保存による塩素酸・過塩素酸の生成

塩素酸の初期濃度は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濃度は、塩素酸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が検出され、その濃度範囲は25~120 $\mu\text{g/L}$ であった(図8)。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。各種市販飲料中の過塩素酸濃度を図9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濃度の地域による違いは特に認められなかった。

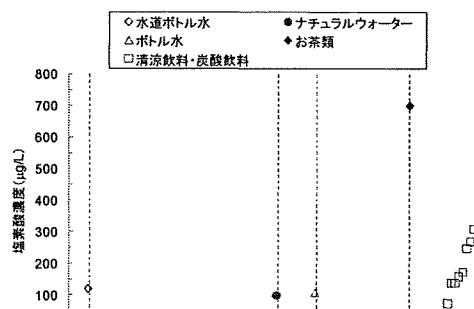


図 8 市販飲料中の塩素酸濃度

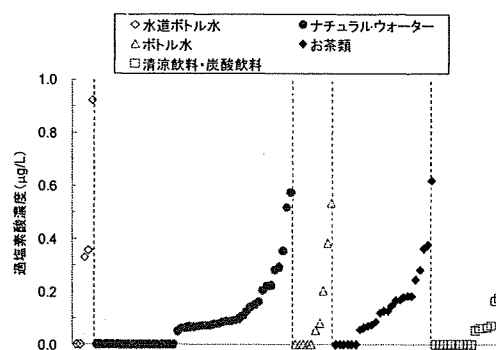


図 9 市販飲料中の過塩素酸濃度

また、水道ボトル水以外の市販飲料中のうち、塩素酸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 塩素酸の生成状況および管理手法について

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、目標貯蔵量見直しの効果があったと考えられた。

表1 塩素酸生成状況(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

表1に京都市における塩素酸の生成状況を示す。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。

### 2.4 塩素酸・過塩素酸の経口摂取における飲料水の寄与

#### 2.4.1 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 μg/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 μg/Lの範囲であった。D地点のみ2.20 μg/Lと、他地点と比べて高かった。

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

表2 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 0.2~10 ng/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 0.05~0.2 ng/g, RSD 10%(n=2:一部の食品群による)

また、豆・豆加工品類については70~140 ng/gと比較的高く、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。

#### 2.4.3 食品中の塩素酸・過塩素酸一日摂取量

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10)。

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 μg/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 μg/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 μg/dayと全地点を通じて比較的高い摂取量を示した。

各地点における過塩素酸の一日摂取量の合計は、2.7~83 μg/dayの範囲であった(2.4.5参照)。各地点で比較した場合、B地点で最も摂取量は高く、中でも野菜海藻類が高かった。地点別では次いでD地点が高かった。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11,12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。水道水の一日摂取量は2Lとした。塩素酸の一日摂取量は、6地点で192~446 μg/dayの範囲であ

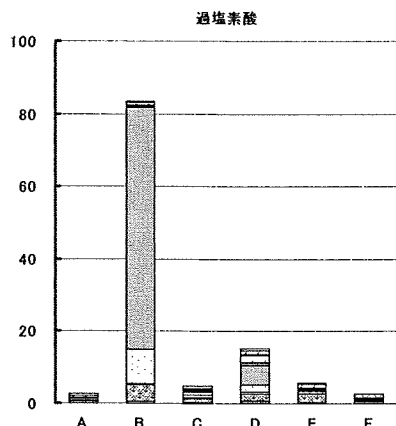
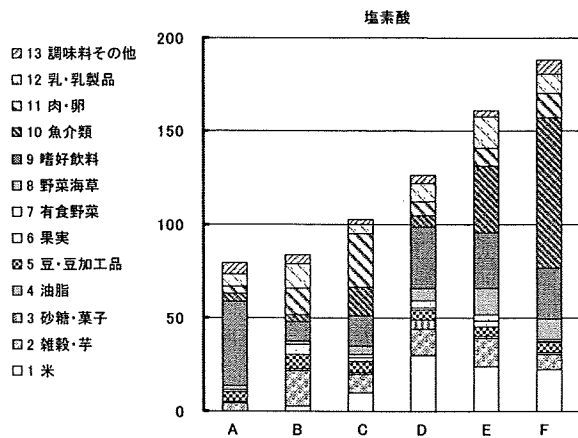


図 10 塩素酸及び過塩素酸の一日摂取量 (単位,  $\mu\text{g}/\text{day}$ )

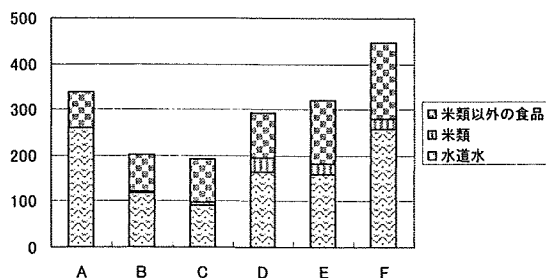


図 11 食品中 (米類及びそれ以外) と水道水中の塩素酸の一日摂取量 ( $\mu\text{g}$ )

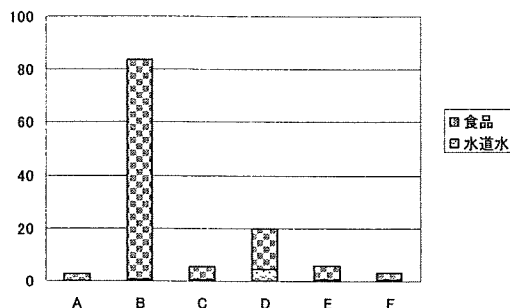


図 12 食品中と水道水中の過塩素酸の一日摂取量 ( $\mu\text{g}$ )

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 $1500\mu\text{g}/\text{day}$ 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  $\mu\text{g}/\text{day}$ 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 $35\mu\text{g}/\text{day}$ 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。

#### 2.4.4 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った。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。

#### 2.4.5 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9.9～45  $\mu\text{g}/\text{day}$ 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<sup>8)</sup>。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。

#### 2.4.6 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6.1~150 $\mu$ 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0.02~2.3 $\mu$ g/dayの範囲であった。

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13のようになった。塩素酸の一日摂取量は67~210 $\mu$ g/dayの範囲であった。体重5kgの乳幼児のTDI値150 $\mu$ 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、0.15~2.43 $\mu$ 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 $\mu$ 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。)

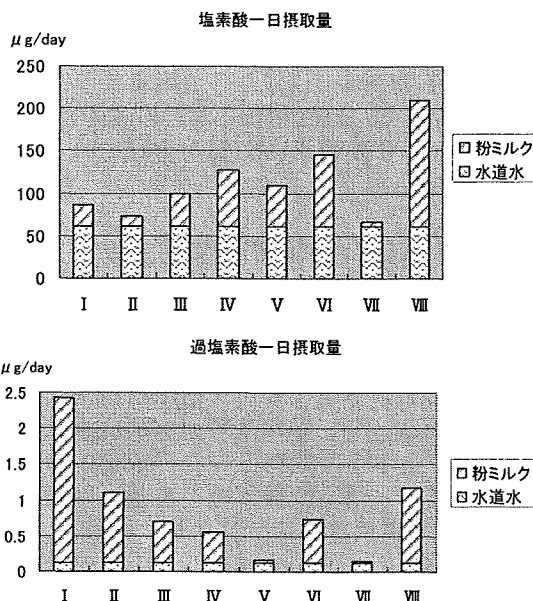


図13 粉ミルク中の塩素酸・過塩素酸摂取量推定(摂取量調査の水道水の中央値を用いた場合)

### 3. N-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 原水・浄水中NDMA濃度

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3)、原水、浄水中ともに10<sup>-5</sup>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3 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。

##### 3.1.2 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

高度浄水処理工程におけるNDMAの測定結果を表4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。A川上流支流における表流水および下水処理放流水中のNDMAおよびNDMA生成能(NDMA-FP(O<sub>3</sub>))を表7に示す。(NDMA-FP(O<sub>3</sub>))は予備実験に基づき試料水量:1L、水温:20℃、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(O<sub>3</sub>)は24～280 ng/Lの範囲で, NDMA濃度はSP1, NDMA-FP(O<sub>3</sub>)はSP1およびSP2-2で特に高い値を示した。

表4 高度浄水処理工程におけるNDMAの挙動

浄水場	NDMA濃度(ng/L)					浄水場出口水	オゾン注入率(mg/L)	備考
	原水	オゾン処理流入水	オゾン処理出水	活性炭流出水	活性炭流出水			
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	

表5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(O<sub>3</sub>)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(O<sub>3</sub>)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(O<sub>3</sub>)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5 河川水, 下水処理放流水中のNDMA, NDMA-FP(O<sub>3</sub>)

河川	地点	濃度(ng/L)		日負荷量(g/日)	
		NDMA	-FP(O <sub>3</sub> )	NDMA	-FP(O <sub>3</sub> )
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	96
C	SP3	20	37	-	-
	SP4	24	30	-	-

### 3.1.3 利根川流域及び国内水道原水におけるNDMAとその生成能

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6に示す。5月採水のNDMA, NDMA-FP(Cl<sub>2</sub>)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(NH<sub>2</sub>Cl)濃度を測定した。NDMA-FP(NH<sub>2</sub>Cl)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 <sub>2</sub> )	NDMA	NDMA-FP(NH <sub>2</sub> Cl)	NDMA	NDMA-FP(NH <sub>2</sub> 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(NH<sub>2</sub>Cl)濃度を図14に示す。NDMA-FP(NH<sub>2</sub>Cl)濃度は水域a～eでは<1.0～3.1 ng/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7.2～8.9 ng/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。

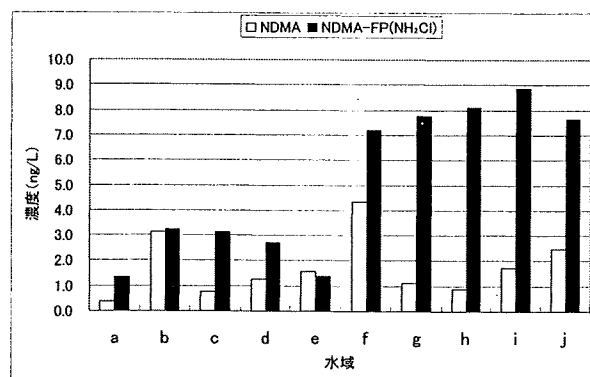


図14 全国10ヶ所の水道原水におけるNDMA, NDMA-FP(NH<sub>2</sub>Cl)濃度

また, 利根川上流(e)でのNDMA-FP(NH<sub>2</sub>Cl)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(NH<sub>2</sub>Cl)濃度を測定した(図15)。下流に行くに従ってNDMA-FP(NH<sub>2</sub>Cl)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。

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。

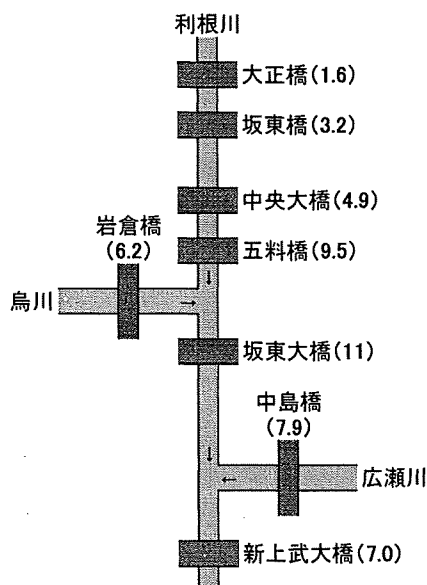


図 15 利根川上流域における NDMA- $\text{FP}(\text{NH}_2\text{Cl})$ 濃度(単位:ng/L)

### 3.1.4 オゾン処理によるNDMA前駆物質の同定

5分ごとの分画について NDMA- $\text{FP}(\text{O}_3)$ 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- $\text{FP}(\text{O}_3)$ 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 16)。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 100t、150t 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  $\mu\text{g/L}$  と 4.5  $\mu\text{g/L}$  検出された。

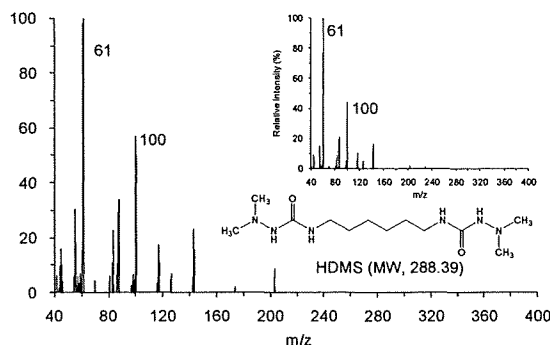


図 16 分画 A 中のピークと試薬 HDMS の MS/MS スペクトル(右上)

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 17 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。

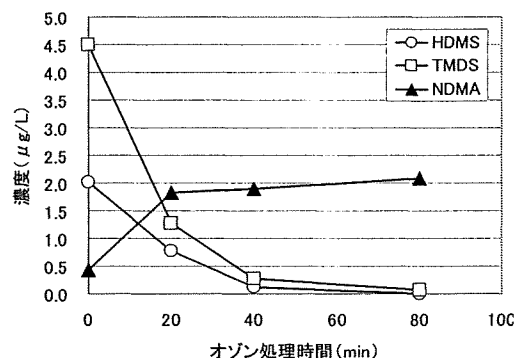


図 17 オゾン処理による NDMA と NDMA 前駆物質濃度の経時変化

### 3.1.5 NDMA 排出源探索

2009年7月7日に H 川流域 (図 18) から採水し、その試料の NDMA 濃度を測定した結果を図 19 に示す。(対数軸であることを注意)

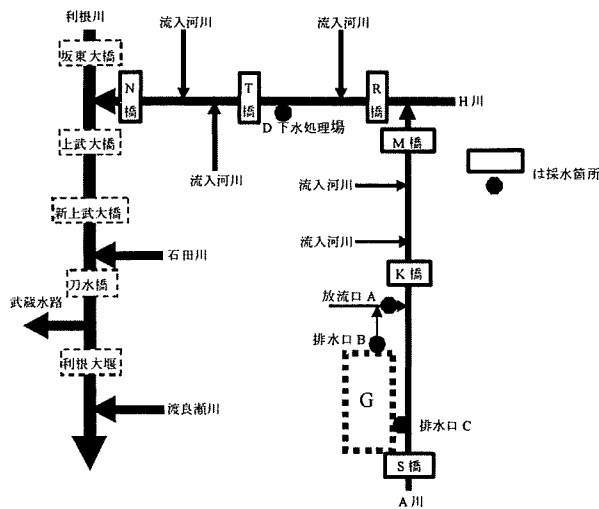


図 18 採水地点の位置関係

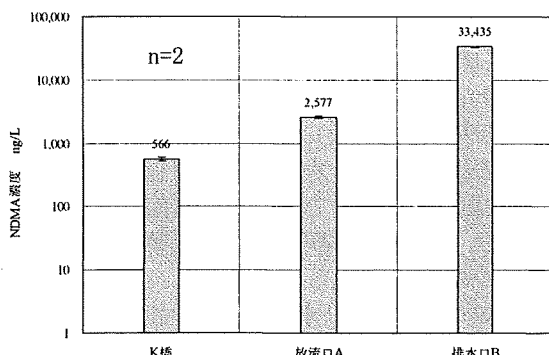


図 19 7月7日採水地点とNDMA濃度

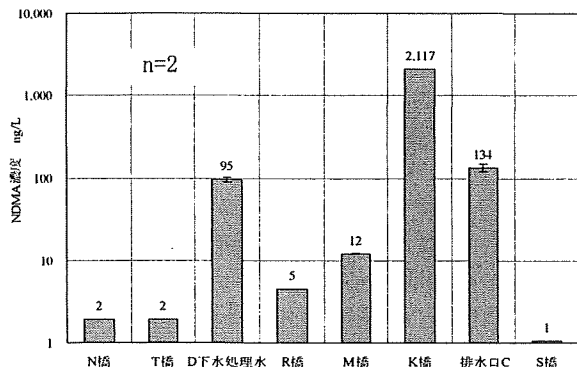


図 20 7月16日採水地点とNDMA濃度

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20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700~1,000m<sup>3</sup>/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は、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。

### 3.1.6 NDMA-FP(NH<sub>2</sub>Cl)

Mitchらの方法<sup>1)</sup>(約2mM, 140mg/L as Cl, 接触時間240時間)および今野らの方法<sup>2)</sup>(NH<sub>2</sub>Cl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(NH<sub>2</sub>Cl)を図21に示す。

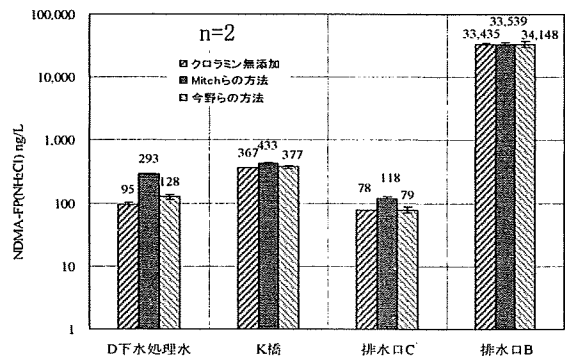


図 21 クロラミン添加によるNDMA-FP(NH<sub>2</sub>Cl)

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(NH<sub>2</sub>Cl)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(NH<sub>2</sub>Cl)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<sup>9)</sup>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 μg/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<sup>10)</sup>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。

### 3.3 大阪市による調査

#### 3.3.1 浄水処理過程における NDMA 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 6 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 6 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 浄水プロセス中の N-ニトロソアミン(10 種)の挙動

表 7 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 7 柴島浄水場処理過程調査結果 (単位: ng/L)

化合物名	原水	凝集沈殿 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
NDBA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NDBA	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
NDBA	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

表 8 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 9 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 8 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 9 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。

平成 21 年度も引き続き調査を行い、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 < 1.0ng/L~12.4ng/L、NMor 濃度は < 0.2ng/L~2.1ng/L であった。NPyr は < 2.0ng/L~63.0ng/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 ng/L~63.8 ng/L、NPyr は 10.1 ng/L~85.4 ng/L となった。浄水中に検出された NDMA は < 1.0ng/L~3.8ng/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 < 2.0ng/L~41.5ng/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。

### 3.3.3 NDMA に関する水源調査

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。

### 3.3.4 NDMA 以外の N-ニトロソアミン化合物を含めた水源の調査及びオゾン処理実験

平成 20 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 30.8ng/L→85.8ng/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 19.4ng/L→28.3ng/L, オゾン処理後で 56.3ng/L→66.6ng/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う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。

### 3.3.5 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。

### 3.4 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。

### 3.5 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, 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 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 22)。

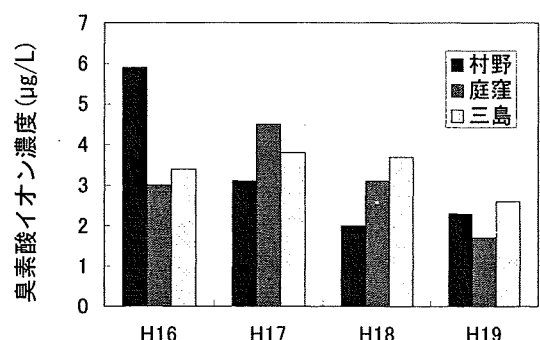


図 22 大阪府各浄水場における臭素酸イオン対策の効果(年間最大値)

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働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の際に於ける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)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いうことができる。

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。

さらに、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 23 に示す。

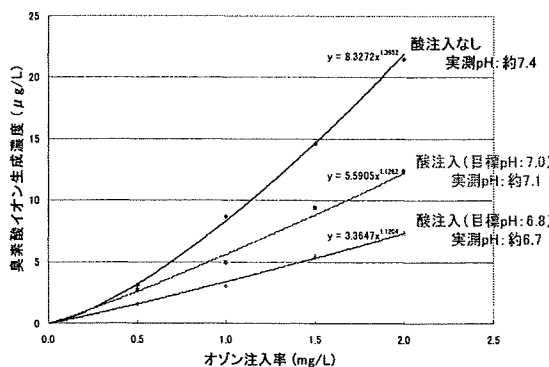


図 23 酸注入による臭素酸イオンの制御効果

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もわかった。

平成 21 年度には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 単位低下により 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。

#### 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 24)。

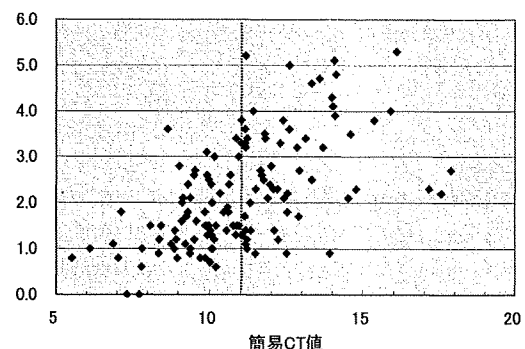


図 24 簡易 CT 値と臭素酸イオン濃度の関係(縦軸は臭素酸イオン濃度 (μg/L), H15-H20)

## 5. その他の消毒副生成物の生成実態と管理

奈良県、東京都、京都市、茨城県、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と未規制のハロ酢酸を中心に生成実態について調査した。

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romクロロ酢酸 (最大 0.004 mg/L) およびブromジクロロ酢酸 (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低い水準を維持できることを示した。

調査結果を総合した結果、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目標値の 35% にあたる値が検出された。

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、活性炭注入パタンの最適化により消毒副生成物の温度依存性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ことを確認した。

## 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。

・塩素酸と過塩素酸の経口摂取における飲料水の寄与について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  $\mu\text{g}/\text{day}$  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 10 種のニトロソアミン類のうち、NDMA, NMor, NPyr が原水やオゾン処理水等から検出され、NDMA は WHO 飲料水水質ガイドライン値の 1/10 を超える場合もあった。オゾン処理における NDMA 前駆物質の一部として、黄ばみ防止剤を同定した。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。

・臭素酸イオンの抑制に関する注入率・溶存オゾン濃度制御併用の効果とその限界を示した上で、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行った結果、抱水クロラールは最大で水質管理目標値の 60%、ジクロロアセトニトリルは 35% の濃度が検出された。また TCM などを制御指標とした未規制消毒副生成物の制御の有効性を示した。

## 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.58, pp.107-115, 2009.

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.

Oya, M., Kosaka, K., Asami, M. and Kunikane, S., Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds, *Chemosphere*, Vol.73, pp.1724-1730, 2008.

Echigo, S., Itoh, S., and Ando, R., Contribution of organic bromines to the genotoxicity of chlorinated water, *Kranifil*, T., Krasner, S. W., Westerhoff, P. and Xie, Y., *Disinfection By-Products in Drinking Water: Occurrence, Formation, Health Effects, and Control*, American Chemical Society Washington, DC, pp.65-79, 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.

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, 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

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, *Adv. Asian Environ. Eng.*, 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.

## 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.

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, 21, 2008.

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.

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, 542-543, 2008.

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, 544-545, 2008.

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, 198-199, 2008.

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, 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, 2009.

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, 538-539, 2008.

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, 534-535, 2008.

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, 536-537, 2008.

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.

## 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.* **2003**, *37*, 3733-3741.
- 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, 2009 年 3 月, p366
  - 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 halo ketones 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.
  - 10) Wilczak, A., Assadi-Rad, A., Lai, H. H., Hoover, L. L., Smith, J. F., Berger, R., Rodigari, F., Beland, J. W., Lazzelle, L. J., Kincannon, E. G., Baker, H., Heaney, C. T.: Formation of NDMA in chloraminated water coagulated with dadmac cationic polymer. *J. Am. Water Works Assoc.*, September, pp.94-106, 2003.



厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）  
総合分担研究報告書

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 (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 18～20 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、登録農薬原体数は平成 20 農薬年度に 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。環境への負荷を、各農薬原体出荷量を ADI で除した値として算出したところ、総出荷量の減少と同様に減少傾向にあった。

平成 19～21 年度の 3 ヶ年に亘り、全国 13 水道事業体で約 140 箇所の測定地点で実態調査を行った結果、計 143 種の農薬が検出された。第一群農薬(102 農薬)は河川水では 54 種、原水では 84 種、浄水では 52 種が検出された。最大検出濃度が 1  $\mu\text{g/L}$  を超過した農薬は、河川水で 5 種、原水で 21 種確認され、特に高い濃度で検出された農薬はフェニトロチオン(MEP)、シメトリン、イミノクタジン三酢酸塩が 10  $\mu\text{g/L}$  を超過していた。浄水で 0.1  $\mu\text{g/L}$  を超えた農薬は 21 種類確認され、特にピロキロン、グリホサートは 1  $\mu\text{g/L}$  を超える濃度で検出されるケースもあった。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 以上の値となるケースがあった。原水では、MEP、イミノクタジン三酢酸塩が 1 以上の値を記録し、これ以外にも 12 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。浄水ではピロキロンが唯一 0.1 以上の値を示した。農薬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%以上と高い値を示し、原水ではベンタゾン、プロモブチド、イソプロチオラン(IPT)、ピロキロンなどが 25%以上と高い値を示した。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た。検出指標値は、河川水および原水において 1 を上回るケースが何度か認められ、最高値は 11 を記録した。河川水、原水では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、特定の農薬が検出指標値へ寄与する割合が大きいことが明らかになった。一方で、浄水の検出指標値は減少傾向にあり、殆どが 0.1 を下回る値であった。このことは、農薬監視の精度向上により、河川水や原水では農薬が高濃度、高頻度で検出されるが、その実態を踏まえ、活性炭注入等、適正な対策を実施することで農薬が適正に管理されたと考えられた。

3 年間に亘る実態調査の結果から全国的に見て監視の重要度の高い農薬は、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た。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たことから双方で監視の重要度が高いことが明らかになった。

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農薬(102 農薬)から除外する候補について 2 つの条件を設定し、選定したところ 102 農薬中 16 農薬が該当した。また、第一群農薬のうち 10 農薬は失効していたことから、今後は失効農薬を含め、検出実

態のない農薬について測定プライオリティーを下げるなど取り扱いルールを策定する必要があることが明らかになった。

効率的な農薬監視方法について13水道事業者への聞き取り調査した結果、測定農薬の選定や農薬が検出された時の浄水処理への反映、水源域における散布情報の収集や関係機関への測定データの情報提供など多項目で工夫していることが明らかになった。

水道統計資料から、農薬類の全国的な存在状況について見たところ、平成17年度の場合、目標値に対する検出値の比が7割を超えた農薬類は、クロロニトルフェン(CNP)、CNPアミノ体、エンドスルファン、イミノクタジン三酢酸塩であった。平成18年度は、CNP、ピロキロン、プロモブチド、MPP、イミノクタジン三酢酸塩、カフェンストロールの目標値の7割を超える検出がそれぞれ1~2件報告された。平成19年度は、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。

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、神奈川県、静岡県、山梨県の3県を対象として相模川、酒匂川水系、福岡、佐賀、熊本、大分の4県を対象として筑後川水系、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水系、広島県を対象として太田川水系、青森県、岩手県を対象として馬淵川水系などについて解析を行った。その結果、利根川水系のように6都県にわたる広い流域を対象とした場合でも、確立した手法を用いて流域別の農薬原体出荷量を算出すると共に、簡易的なGISとして視覚的に表示することが可能であり、同様の方法で全国すべての流域に適用できることが示された。農薬用途別に流域ごとの使用量を算出した結果、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、MEP、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、今後は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た。

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。

有機りん系農薬の分解物である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、ピリミホスメチルは固相抽出-GC/MS法あるいはLC/MS法により測定可能となった。また、ピリダフェンチオン、クロルピリホス、ピリミホスメチルは、いずれも塩素によって速やかに反応し、主要な塩素処理生成物としてオキソン体に変換すると推定された。また、ピリミホスメチルの塩素付加体、オキソン体、オキソン体の塩素付加体の生成がGC/MSおよびLC/MS分析により推定された。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。クロルピリホスメチルオキシソンのコリンエステラーゼ(ChE)阻害活性は非常に強く、他の有機りん系農薬のオキソン体であるクロルピリホスオキソン、イソキサチオンオキソン、ダイアジノンオキソンなどと同程度であった。ピリミホスメチル原体とその塩素付加体については、原体に比べ塩素化体が高い細胞毒性を示すことも明らかになった。また、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も明らかとなった。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。

有機りん系農薬市販標準品のうち、イソキサチオンオキシソーン標準品 2 ロットについて、qNMR による絶対定量を行い、SI トレースャブルな絶対純度を決定した結果、2 ロット間で純度値は大きく異なったことから、農薬標準品の管理・保存は適切に行わなければ、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 トレースャ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を用いて分析方法を検討し、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であり、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。

ブタミホスのオキシソー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 (5M2NP) 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 (4C5M2NP)) 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 (2A4C5MP) 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2A4C5MP は主要な代謝物ではなかった。また、5M2NPの異性体 (2-メチル-5-ニトロフェノール (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。

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、有機りん系農薬の有害影響評価を行う。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、チアクリプリドの検出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

平成 19～21 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

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に、検出実態に基づき第一群農薬(102 農薬)から除外する農薬についての検討を行った。

また、平成 21 年度には農薬分科会に参加している水道事業体を対象に、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、採水に關して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。

平成 17～19 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。

### 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、酒匂川、利根川、筑後川の各水系に加え、農薬実態調査が行われている広島県の太田川、青森県の馬淵川、新潟県の信濃川、阿賀野川、宮城県の名取川を対象に農薬製剤の使用情報を考慮した流域別農薬原体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 km<sup>2</sup>)、山梨県・神奈川県に位置する相模川流域(対象流域 1,646 km<sup>2</sup>)、九州地方北部に位置する筑後川流域(対象流域