

表 4 RT-LAMP 法添加回収試験

検体名	試料水	添加オーシスト数(個/10L)	検鏡検出数個/10L	顕微鏡回収率%	RT-LAMP法(Tt値、分)	濃縮方法
2767	陰性対照、河川水	0	不検出	—	不検出	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
5081	陰性対照、河川水	0	不検出	—	不検出	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
5147-1	陰性対照、河川水	0	不検出	—	不検出	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
5147-2	陰性対照、河川水	0	不検出	—	不検出	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
5/10 BP	(磁気ビーズのみへの添加)	258	190	74%	0:22:30	—
5/26 A5-BP	(磁気ビーズのみへの添加)	64	73	114%	0:23:24	—
5/24BP	(磁気ビーズのみへの添加)	89	85	96%	0:22:36	—
9/10	排水(懸濁物多め)	65	49	75%	0:39:18	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
9/17	排水(懸濁物多め)	40	34	85%	0:29:24	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
10/20	排水(懸濁物多め)	75	37	49%	0:37:48	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
	排水(懸濁物多め)	75	40	53%	0:36:00	アセトン溶解法、セルロース混合エステル1μm
5/26 A5-25	水道水20L	64	55	86%	0:23:00	A社PTFEフィルター5μm
5/26 A5-15	水道水20L	43	26	60%	0:23:18	A社PTFEフィルター5μm
5/24 A5	蒸留水20L	89	88	99%	0:27:36	A社PTFEフィルター5μm
5/10 A5	5倍に希釈した排水	258	222	86%	0:19:48	A社PTFEフィルター5μm
12/22⑤	蒸留水	36	—	—	0:23:12	M社PTFEフィルター5μm
1/7③	蒸留水	73	—	—	0:26:12	M社PTFEフィルター5μm
1/14⑤	蒸留水	28	22	79%	0:23:30	M社PTFEフィルター5μm
1/21⑤	蒸留水	58	29	50%	0:20:24	M社PTFEフィルター5μm
1/7②	鉄が多く地下水に近い水道水	73	57	78%	0:26:24	M社PTFEフィルター5μm
5/10 M5	5倍に希釈した排水	258	204	79%	0:20:42	M社PTFEフィルター5μm
1/7①	懸濁物が多い希釈した排水	73	59	81%	0:26:42	M社PTFEフィルター5μm
12/8①	排水(懸濁物やや多め)	34	43	126%	0:23:00	M社PTFEフィルター5μm
10/15 M-5	排水(懸濁物少なめ)	61	53	87%	0:29:24	M社PTFEフィルター5μm
12/10	排水(懸濁物少なめ)	40	—	—	0:20:06	M社PTFEフィルター5μm
12/15	排水(懸濁物少なめ)	38	—	—	0:23:54	M社PTFEフィルター5μm

—：実施せず

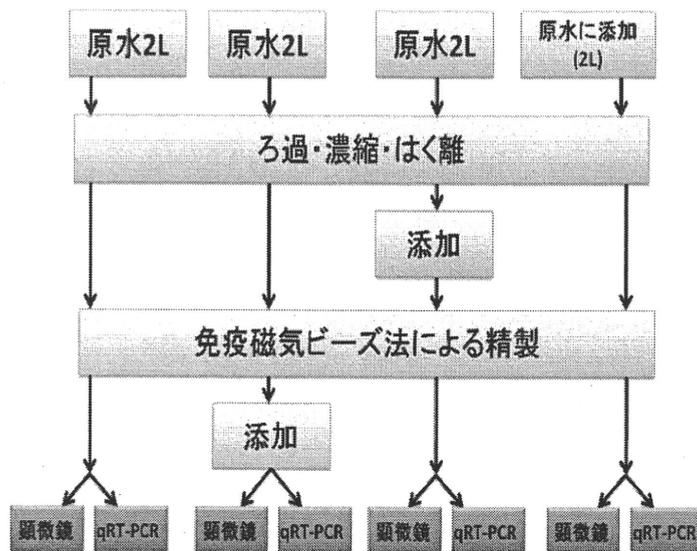


図 12 遺伝子検査法検証の添加位置

\*機関により水量(2L)は異なる

表 5 河川水等環境試料からの遺伝子検査法検出結果

No.	採水日	水の種類	水量	クリプトスポリジウム						ジアルジア						
				検鏡	LAMP法			qRT-PCR法			検鏡	LAMP法		qRT-PCR法		
					LAMP 5μL	RT- LAMP 5μL	RT- LAMP 1μL	1回目	2回目	配列決定		LAMP 5μL	RT- LAMP	1回目	2回目	配列決定
1	2008/10/7	浅井戸	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2		浅井戸	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2008/10/1	表流水	10L/3	0	-	+	+	-	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
4		表流水	10L/3	0	-	+	+	-	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
5		表流水	10L/3	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6		表流水	10L/2	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7		表流水	10L/2	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	2008/10/8	表流水	10L	0	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	2008/10/9	表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	2008/10/15	湧水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14		湧水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16		湧水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	2008/10/22	湧水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	2008/11/4	表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	2008/11/26	表流水	10L	0	-	+	- , +	+	+	Cryptosporidium	-	-	+	+	+	Giardia
25		表流水	10L	0	-	+	- , -	±	±	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
26		表流水	10L	1	-	+	+	+	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
27	2008/12/1	表流水	10L	0	-	+	+	+	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
28		表流水	10L	0	-	+	+	+	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
29		表流水	10L	1	-	+	+	+	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
30		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31		浄水	20L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	2008/12/9	浅井戸	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33		浅井戸	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35		伏流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	2008/1/8	養豚場排水	5mL	7	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37		養豚場排水	5mL	7	-	+	- , -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38		養豚場排水	5mL	7	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39		養豚場排水	5mL	7	-	+	+	-	±	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
40		養豚場排水	5mL	7	-	+	+	-	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
41	2008/2/27	表流水	5L/2	2	-	+	+	+	+	Cryptosporidium	2	-	+	+	+	Giardia
41-2		表流水	5L/2	2	-	-	+	+	+	Cryptosporidium	-	-	+	+	+	Giardia
42		表流水	5L	1	-	-	- , -	-	±	Cryptosporidium	5	-	-	+	+	Giardia
43		表流水	5L/2	4.5	-	-	+	+	+	Cryptosporidium	10	-	+	+	+	Giardia
43-2		表流水	5L/2	4.5	-	-	+	+	+	Cryptosporidium	-	-	-	+	+	Giardia
44	2008/1/8	養豚場排水	5mL	10	-	-	+	-	±	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
45		養豚場排水	5mL	10	-	-	- , +	-	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
46		養豚場排水	5mL	10	-	-	- , +	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47		養豚場排水	5mL	10	-	-	- , -	-	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
48		養豚場排水	5mL	10	-	-	+	-	+	Cryptosporidium	-	-	-	-	-	-
49	2009/1/27	表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50		表流水	10L	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



表6 河川水原虫検出結果 (クリプトスポリジウム)

地点	採水月日	検鏡結果	LAMP		RT-PCR		シーケンス結果		
			阻止剤なし	阻止剤入り	1 μl	5 μl			
クリプトスポリジウム	相模川	社家	4/6	0	-	-	-	-	
			5/6	0	-	-	-	-	
			6/1	0	-	-	-	-	
			7/1	0	-	-	-	-	
			8/2	2	-	-	-	-	
			9/1	2	-	-	(-)	-	
			11/8	0	-	-	(-)	-	
			12/1	1	-	-	(-)	-	
			12/8	0	-	-	(-)	-	
			12/28	3	+	+	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)
			1/4	0	-	-	(-)	-	
	社家右岸魚道	5/6	6.5* 6.5*	-	+	+	+	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
		6/1	0	-	-	+	-		
		7/1	3	+	+	+	+	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
		9/1	1	+	+	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
		11/8	0	-	-	(-)	-		
		12/1	21	+	+	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
		12/8	1	-	-	(-)	-		
		12/15	38	+	+	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
		12/28	25	-	-	(-)	-		
		1/4	33	-	-	(-)	-		
		中津川	5/6	1	-	-	-	-	
	7/1		6	-	-	-	-		
	9/1		2	+	-	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
	11/8		0	+	+	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
	1/4		18	-	-	(-)	-		
	小鮎川	Y養豚 <sup>1)</sup>	12/15	285	+	+	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)
		片原橋 <sup>2)</sup>	12/15	5	-	-	(-)	-	
明神橋		12/15	10	+	+	(+)	-	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
第二鮎津橋		5/6	125.5* 125.5*	+	+	+	+	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
		7/1	3	+	+	+	+	<i>C. parvum</i> (DQ898160)	
		9/1	0	+	+	(+)	-	<i>Cryptosporidium</i> sp. (AB222185)	
		11/8	1	-	-	(-)	-	<i>Cryptosporidium</i> sp. (AB222185)	
1/4	9	-	-	(-)	-				
酒匂川	飯泉	4/6	0	-	-	-	-		
		6/2	0	-	-	-	-		
		7/1	0	-	-	-	-		
		8/2	0	-	-	-	-		
		9/1	0	-	-	(-)	-		
		12/1	0	-	-	(-)	-		
		1/4	0	-	-	(-)	-		
酒匂川	6/2	0	-	-	-	-			
狩川	6/2	0	-	-	-	-			
金瀬川	6/2	0*	-	-	-	-			
	6/2	0*	-	-	-	-			

試料濃縮量は10L \*試料を2分割したもの

1):試料濃縮量500ml 2):試料濃縮量5L

LAMPの鑄型添加量は5 μl ()鑄型添加量は2 μm

表7 河川水原虫検出結果 (ジアルジア)

地点	採水月日	検鏡結果	LAMP		RT-PCR				
			阻止剤なし	阻止剤入り	1 $\mu$ l	5 $\mu$ l	シーケンス結果		
ジアルジア	相模川	社家	4/6	0	-	-	-	-	<i>G. intestinalis</i> (HQ179639)
			5/6	0	-	-	-	-	
			6/1	0	-	-	-	-	
			7/1	0	-	-	-	-	
			8/2	0	-	-	-	-	
			9/1	0	-	-	(-)	-	
			11/8	0	-	-	(-)	-	
			12/1	0	-	-	(-)	-	
			12/8	0	-	+	(+)	-	
			12/28	0	-	-	(-)	-	
			1/4	0	-	-	(-)	-	
	相模川	社家右岸魚道	4/6	1	+	-	-	-	<i>G. intestinalis</i> (AB469363)
			5/6	0*	-	-	-	-	
			6/1	0	-	+	+	+	
			7/1	0	-	-	-	-	
			9/1	0	-	-	(-)	-	
			11/8	0	-	-	(-)	-	
			12/1	0	-	-	(-)	-	
			12/8	0	-	-	(-)	-	
			12/15	0	-	-	(-)	-	
			12/28	0	-	-	(-)	-	
			1/4	2	-	-	(-)	-	
	相模川	中津川	5/6	1	-	+	+	+	<i>G. intestinalis</i> (AB469363)
			7/1	1	-	+	-	+	<i>G. intestinalis</i> (AB469363)
			9/1	0	-	-	(-)	-	
			11/8	0	-	-	(-)	-	
			1/4	0	-	-	(-)	-	
			12/15	0	-	-	(-)	-	
	相模川	Y養豚 <sup>1)</sup>	12/15	0	-	-	(-)	-	
		片原橋 <sup>2)</sup>	12/15	2	-	-	(-)	-	
		明神橋	12/15	2	-	-	(-)	-	
	相模川	小鮎川	5/6	2*	+	+	+	+	<i>G. intestinalis</i> (AB469363)
7/1			2*	+	+	+	+	<i>G. intestinalis</i> (AB469363)	
9/2			5	+	+	+	+	<i>G. intestinalis</i> (AY826207)	
11/8			0	-	-	(-)	-		
12/1			0	-	-	(-)	-		
1/4			0	-	-	(-)	-		
酒匂川	飯泉	4/6	0	-	-	-	-		
		6/2	0	-	-	-	-		
		7/1	1	-	-	-	-		
		8/1	0	-	-	-	-		
		9/2	0	-	-	(-)	-		
		12/1	0*	-	-	(-)	-		
		12/1	0*	-	-	(-)	-		
		1/4	0	-	-	(-)	-		
	酒匂川	6/2	2	-	-	+	+	<i>G. intestinalis</i> (AB469363)	
	狩川	6/2	0	+	+	+	+	<i>G. intestinalis</i> (AB469363)	
金瀬川	6/2	0*	-	-	-	+	<i>G. intestinalis</i> (AF199450)		
金瀬川	6/2	0*	-	-	-	-			

試料濃縮量は10L \*試料を2分割したもの

1)試料濃縮量500ml 2)試料濃縮量5L

LAMPの鑄型添加量は5 $\mu$ l ()鑄型添加量は2 $\mu$ m

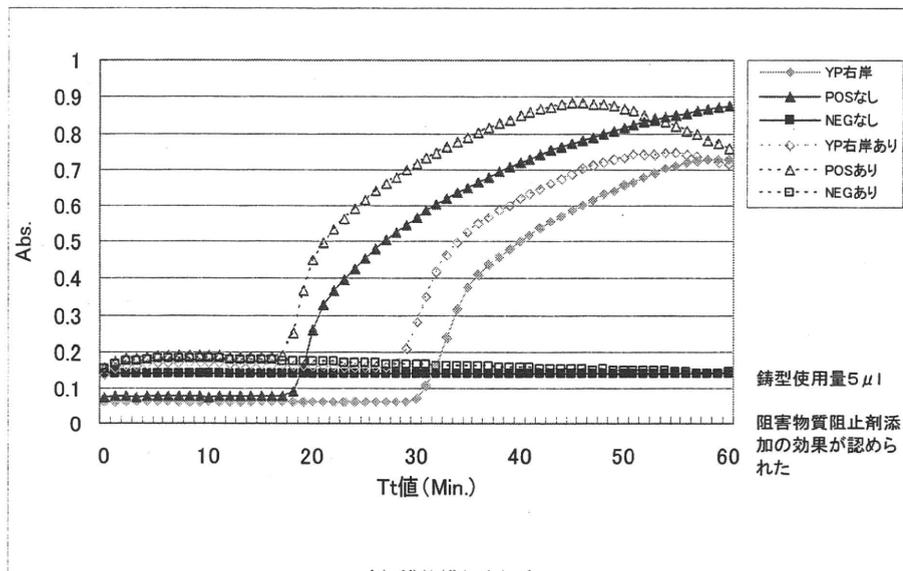


図 13 阻害物質阻止剤添加による RT-LAMP クリプトスポリジウム増幅反応の阻害の低減

表 8 荒川原虫類調査試料による比較

採水日	地点名	クリプトスポリジウム(個/2L)		ジアルジア(個/2L)	
		検鏡法	RT-PCR法	検鏡法	RT-PCR法
10/25	植松橋	1 (1)	0	0 (0)	0
	B 橋	713 (100)	824.6	11 (79)	0
	荒川大橋	189 (22)	483.8	0 (14)	0.00059
	箕田橋	1 (0)	0	0 (0)	0
	高尾橋	1 (0)	0	0 (0)	5.8
	三郷原水	0 (0)	7.5	1 (0)	0
	三園原水	2 (0)	0	0 (0)	0.27
	東村山原水	0 (0)	0	0 (0)	0
11/15	B 橋	0 (0)	18.092	0 (0)	24.572
	荒川大橋	0 (0)	4.08	0 (0)	0
	箕田橋	0 (0)	4.066	10 (5)	0
	高尾橋	0 (5)	2.9756	0 (5)	27.596

※( )は推定値

表 9 利根川試料中のクリプトスポリジウムの定量結果

試料	顕微鏡観察法 (oocysts/10L)		TaqMan RT-PCR 法 (oocysts/10L)		Universal QProbe RT-PCR 法 (oocysts/10L)		RT-LAMP 法
	確定*1	推定*2	平均値	CV*3 (%)	平均値	CV (%)	
利根川	0	2	0.44	6.6	0.23	3.7	+
利根川	0	0	9.6	3.6	1.8	5.0	+
利根川	2	2	-	-	-	-	-
利根川	4	4	15	0.71	3.4	1.2	+
利根川一次支川	0	0	-	-	-	-	-
利根川一次支川	0	0	-	-	-	-	-
利根川一次支川	2	4	1.8	4.3	1	1.3	+
利根川一次支川	4	12	40	13	25	17	+
利根川二次支川	0	0	0.22	7.6	0.12	7.8	+
利根川二次支川	2	14	34	4.3	5.9	11	+
利根川二次支川	6	10	0.048	23	0.049	24	+
利根川二次支川	4	30	40	17	30	11	+
利根川二次支川	6	16	0.48	14	0.42	6.6	+
利根川二次支川	6	40	94	14	62	3.1	+

\*1 核やその他内部構造が確認されたもの；\*2 蛍光観察によるオーシスト壁の検出のみ；

\*3 Coefficient of variation (n = 3)

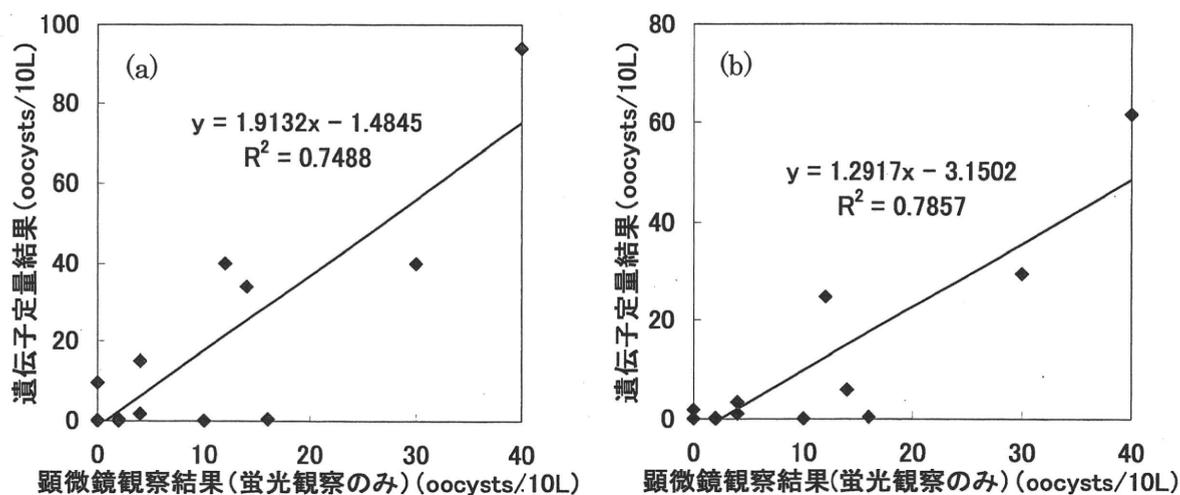


図 14 遺伝子検査法と顕微鏡観察法（推定）の定量値の比較. (a) TaqMan RT-PCR 法；(b) Universal QProbe RT-PCR 法

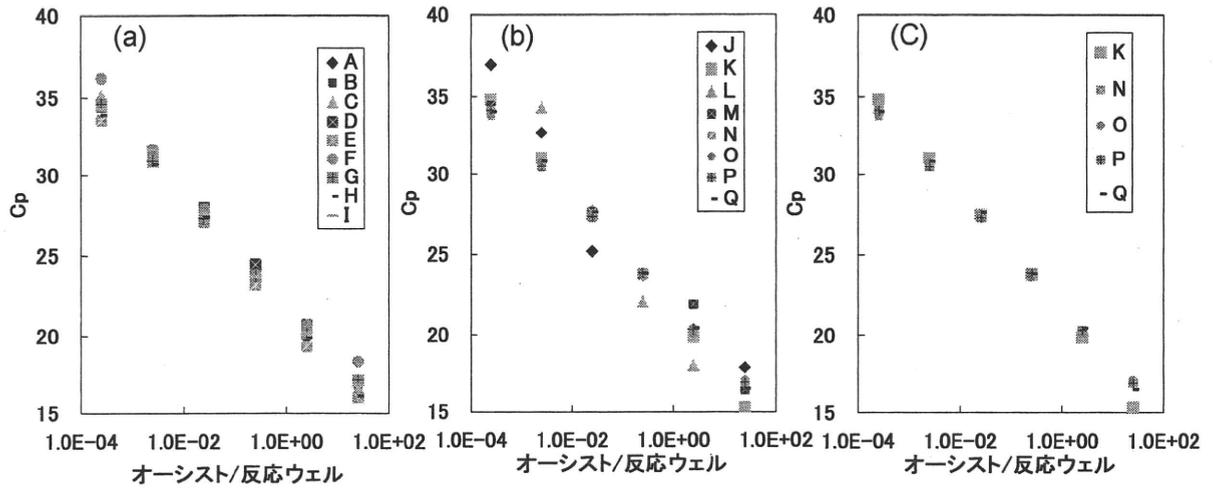


図 15 リアルタイム PCR 法における Cp 値のばらつき (検量線) (a)遺伝子検査経験者 (n = 9) ; (b)遺伝子検査未経験者 (n = 8, 1名データ欠損) ; (c)遺伝子検査未経験者のうち、検量線の直線性が高かったもの (n = 5)

## 平成 22 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

### 水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究 —消毒副生成物分科会—

主任研究者 松井佳彦 北海道大学大学院工学研究科 教授  
研究分担者 伊藤禎彦 京都大大学院地球環境学堂 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 小笠原和雄 大阪府水道部水質管理センター 試験管理課  
保坂幸尚 東京都水道局浄水部  
越後信哉 京都大学大学院地球環境学堂  
與古田亨 沖縄県企業局 水質管理事務所  
野本雅彦 北千葉広域水道企業団 技術部水質管理室  
吉岡浩二 奈良県水道局 桜井浄水場水質課  
勢川利治 京都市上下水道局技術監理室水質管理センター水質第 1 課  
金井正和 川崎市上下水道局 水管理センター 水道水質課  
中嶋 淳 茨城県企業局 水質管理センター  
厩橋哲也 阪神水道企業団 技術部水質試験所  
三輪雅幸 大阪市水道局 工務部水質試験所  
小坂浩司 国立保健医療科学院水道工学部  
河村裕之 日本水道協会 工務部水質課

#### 研究要旨

塩素およびオゾン処理副生成物のうち、NDMA (*N*-ニトロソジメチルアミン) 等の *N*-ニトロソアミン類、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラール、トリハロメタン、ハロ酢酸等を対象に、制御技術、分析技術、生成実態について、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。

*N*-ニトロソアミン類については、全国調査の結果、多くの浄水場の原水・浄水で NDMA が検出されたが、今回の調査では 1 ng/L 未満であることが多かった。また、結合塩素処理による生成能の評価では、多くの水道原水が数 ng/L の NDMA 生成能を示した。*N*-ニトロソモルホリン (NMor) は 1 箇所 1.1 ng/L で検出されそれ以外は痕跡値または不検出であり、*N*-ニトロソピロリジンは不検出であった。あわせて、淀川水系における調査では、NDMA のオゾン処理による前駆物質濃度は大きく変動しており、有機物指標とは必ずしも相関がなかった。また、原水の濃度変動は小さいものの、浄水の濃度変動は 3-19 ng/L と大きく、処理性が変動しているものと考えられた。淀川水系で検出された *N*-ニトロソアミン類は NDMA、NMor 及び *N*-ニトロソジエチルアミンの 3 物質であった。また、配水システム内でのジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリル濃度は、クロロホルムと概ね相関があった。あわせて、東京都における過去 20 年間の消毒副生成物の長期的傾向を評価し、全体として減少傾向にあることを確認した。さらに、ヨウ素系消毒副生成物の前駆体として、原水中ヨウ素の形態別調査を行い、有機態の比率が高いこと、またそのうち最大 20%程度が X 線造影剤由来であることを示した。

#### A. 研究目的

塩素およびオゾン処理副生成物のうち臭素酸イオン、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 *N*-ニトロソ化合物について、全国調査を行った。さらに、淀川水系における

実態調査を継続した。

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さらには過塩素酸イオンの生成実態に力点をおいて調査を行い、既存指標との比較などを行った。あわせて、消毒副生成物の長期トレンドについても検討した。

最後に、ヨウ素系消毒副生成物の前駆体となりうる水中のヨウ素について、琵琶湖・淀川水系において形態別の分布調査を行った。また、オゾン処理水中ヨウ素酸イオン濃度について調

査を行った。

## B. 調査方法

### 1. *N*-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査

#### 1.1 国立保健医療科学院における検討

国内でも検出される怖れの高いと考えられた *N*-ニトロソモルホリン (NMor) と *N*-ニトロソピロリジン (NPyr) の2物質も対象に含め、全国の水道における実態を調査した。調査項目は2種類に大別される。

- ① 淀川水系及び利根川水系の5箇所の高度処理浄水場の工程水
- ② 全国15箇所の浄水場の原水・浄水

*N*-ニトロソアミン類を測定する試料の前処理は、固相抽出法により行った。フローは以下のとおり：

- ①試料水 500mL に 2g/L の炭酸水素ナトリウムを添加し pH を約 8 に調整、②内部標準物質として各 50 $\mu$ g/L の NDMA-d<sub>6</sub>, NMor-d<sub>8</sub> 及び NPyr-d<sub>8</sub> を 200 $\mu$ L 添加、③濁質を含む試料はろ過（孔径 0.7 $\mu$ m のガラス繊維ろ紙 (Whatman)）、④連結させた AC-2 カートリッジ (400mg $\times$ 2, Waters) に 3~5mL/min で試料を通水、窒素ガスで乾燥、⑥10mL のジクロロメタン/ジエチルエーテル混合液 (50:50) を 2~3mL/min で通液して溶出、⑦溶出液を Florisil カートリッジ (1g, Waters) に通液、⑧窒素で乾固直前まで減容後ジクロロメタンで 200 $\mu$ L に定容し、注入試料とした。

分析装置の条件は、表1の通り。定量下限値は、NDMA 及び NMor で 1ng/L, NPyr で 3ng/L である。

表1 LC/MS/MS を用いた *N*-ニトロソアミン類の測定条件

LC/MS/MS: Acquity UPLC/TQD (Waters)  
分離カラム: BEH C18 (2.1 $\times$ 150mm, Waters)

移動相: A 液:0.1%ギ酸水溶液, B 液:アセトニトリル (B 液:20% (0min)  $\rightarrow$ 20% (1min)  $\rightarrow$ 90% (3min)  $\rightarrow$ 90% (4.5min)  $\rightarrow$ 95% (4.6min)  $\rightarrow$ 95% (6min)  $\rightarrow$ 20% (6.35min)  $\rightarrow$ 20% (8.35min))

流速: 0.2mL/min, 注入試料量: 30 $\mu$ L, イオン化法: ESI Positive,

MRM : NDMA:74.9>43.1 ,  
NDMA-d<sub>6</sub>:81>46 , NMor:117>87 ,  
NMor-d<sub>8</sub>:125>95 , NPyr:100.97>55 ,  
NPyr-d<sub>8</sub>:109>62

生成能の評価を行う場合、試料(浄水場原水, ま

たは下水処理場放流水)に、水温 20 $^{\circ}$  C, pH 7.0 の条件でモノクロラミン (NH<sub>2</sub>Cl) を添加し、24 時間反応させた後、上述の方法で測定した *N*-ニトロソアミン類濃度を結合塩素処理による生成能とした。なお、モノクロラミンは 24 時間反応後に 3.0 $\pm$ 0.5mg/L 残留するよう添加した。

### 1.2 大阪市による調査

図1に対象とした物質群を示す。

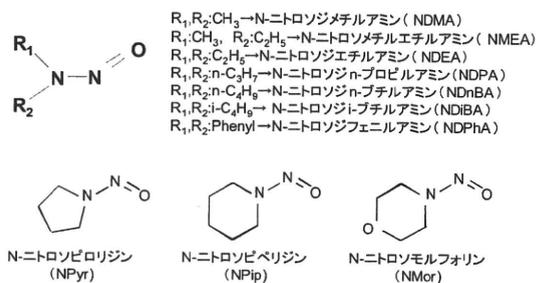


図1 対象とした物質群

#### (1) 日周変動調査

平成 22 年 8 月 24 日から 26 日にかけて、原水、中オゾン処理水及び浄水の採水箇所に連続採水器を設置し、2 時間ごとに採水を行った。なお残留オゾンはチオ硫酸ナトリウムを、残留塩素は L-アスコルビン酸ナトリウムを予め添加しておく、採水時に直ちに除去した。

#### (2) 淀川水系実態調査

図 2 に、今回調査を行った淀川水系の採水場所を示した。平成 22 年 9 月 29 日に、排出源調査として三川合流点付近及び上流に位置する下水処理場放流水及び工場排水を同日に採水した。また、水系別の調査について、桂川水系については平成 22 年 7 月 26 日に、宇治川水系については平成 22 年 8 月 31 日に、木津川水系については平成 22 年 1 月 20 日に採水を行った。また、測定については、共存物質によるイオン化障害を考慮し希釈を行って測定を行っているものもあり、試料によって定量下限値が異なっている。

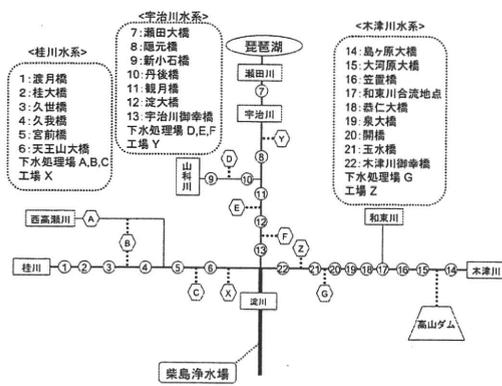


図2 採水地点

### 1.3 大阪府による調査

固相抽出法を用いた LC-MS/MS により、平成 22 年 11 月に村野浄水場、庭窪浄水場、三島浄水場およびそれぞれの送水幹線末端の岬分岐、八尾分岐、三島分岐における NDMA の挙動調査を行った。なお、定量下限値は 1ng/L である。

### 1.4 阪神水道企業団による調査

浄水中 NDMA 濃度と水温との関係について検討した。分析は固相抽出の後、GC/MS(CI)により行った。

## 2. 未規制消毒副生成物等の生成実態と低減化対策

ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラールなどの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、沖縄県、京都市、川崎市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。

あわせて、東京都においては、消毒副生成物の長期トレンドについて整理した。

また、京都市では花火大会後の原水中過塩素酸イオン濃度のモニタリングを行った。

## 3. ハロゲン化物の管理に関する検討

### 3.1 水道原水中ヨウ素の化学形態

琵琶湖淀川水系内のヨウ素の分布について形態別に調査を行い、あわせて人為由来の有機ヨウ素として主要なものと考えられるヨード造影剤の寄与についても考察を行った。

ヨウ素の化学形態として、ヨウ化物イオン(I-)および吸着性有機ヨウ素(AOI)に注目した。また、国内で主要なヨード造影剤であるイオパミドール(以下 IPD)とイオヘキソール(IHX)も分析対象としたヨウ素酸イオン(IO<sub>3</sub>)は過去の調査で低濃度であったこと、浄水プロセスで直ちに有機物に変換されにくいことから今回の測定対象からは除外した。

ヨウ化物イオンは、イオンクロマトグラフィー(システム、Shimadzu LC-VP)により分離(分析カラム：Dionex IonPac AS16 4×250 mm; ガードカラム、Dionex IonPac AS16 4×50 mm; 溶離液:35 mM NaOH)の後、紫外吸光度検出法で定量した(226 nm)。

AOI については、まず、活性炭への吸着を促進するために、試料の pH を濃硝酸で pH 2 に調節した。この試料 100 mL を 2 本直列に接続した活性炭カラムに通水した。洗浄後、TOX 燃焼炉により酸素気流中で 900° C で 10 分間活性炭を燃焼させ、AOI が燃焼して HI に変化したものをインピンジャー内の Milli-Q 水 10 mL 中に溶解し、ヨウ化物イオンとしてイオンクロマトグラフィーにより定量した。

ヨード造影剤濃度の測定は、各試料を固相抽

出により濃縮後、液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS (ZMD, Waters))で測定を行った。固相抽出カートリッジには GL サイエンス社製の InertSep Slim RP-2 を用いた。また測定には内標準法を用いた。

### 3.2 阪神水道企業団による調査

浄水プロセス内のヨウ素酸イオンの挙動を調査した。分析にはイオンクロマトグラフィーポストアラム誘導体化法を用いた。

## C. 研究結果および D. 考察

### 1. N-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査

#### 1.1 国立保健医療科学院による調査結果

(1) オゾン処理で NDMA が増加するとの知見があるため、淀川水系及び利根川水系で高度処理浄水場の工程水を調査した。

NDMA の変動は図 3 のとおり。オゾン処理で増加は見られたが、わずかな増加だった。C 浄水場の活性炭処理で NDMA が減少しなかったのは、その活性炭が生物化していないものであったことが、理由に考えられた。ただし、NDMA が減少した B 浄水場の活性炭も生物化していない。

NMor は、図 4 のとおり C 浄水場で微量確認された。一方、NPyr は検出されなかった。

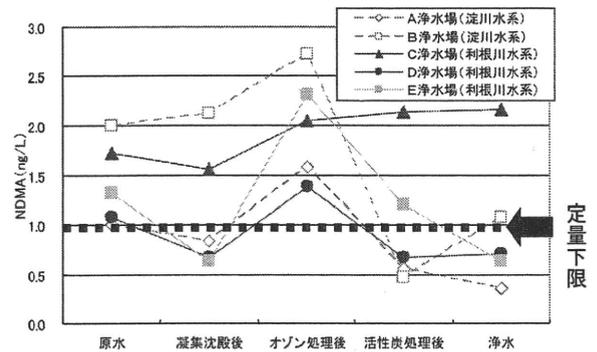


図 3 高度処理浄水処理場工程水の NDMA (7月 20日～8月6日採水、点線は定量下限を示す。以下の図も同様である。)

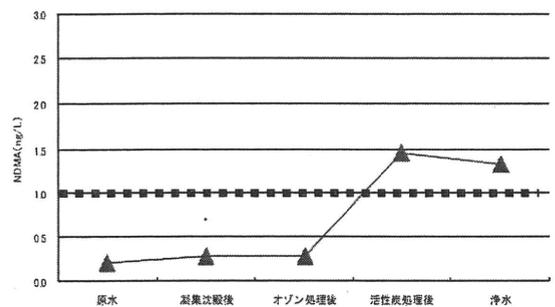


図 4 C 浄水場の NMor (7月 22日採水)

(2) 全国15浄水場の原水及び浄水について、*N*-ニトロソアミン類を調査した。F～G浄水場は北海道・東北地方、H～L浄水場は関東甲信越地方、M～Nは中部・北陸地方、O～P浄水場は近畿地方、Q～R浄水場は中国・四国地方、S～T浄水場は九州・沖縄地方である。

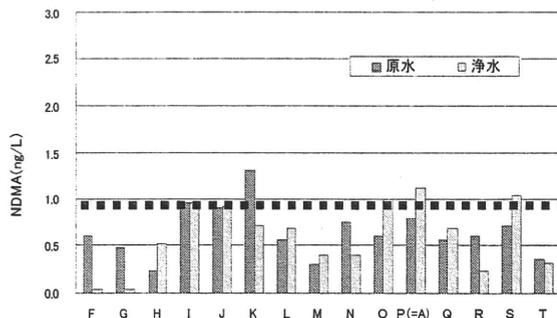


図5 15浄水場のNDMA(9月13日～10月5日採水)

NDMAについては図5のとおり。過去の調査や、上述の高度処理浄水場の調査結果と比較し、低濃度であった。

NMorは、K浄水場の浄水で1.1ng/L検出された。その他の試料については、全て定量下限を下回ったものの、普遍的にNMorの痕跡が見られた。参考に、原水中のNDMAとNMorの定量下限未満の測定結果を散布図に表示すると、図6のようになった。NPyrは全て不検出であった。

結合塩素処理によるNDMA生成能は、図7のようになった。大部分の浄水場の原水に、結合塩素処理によるNDMA前駆物質が含まれていることが示唆された。一方、結合塩素処理によるNMor生成能とNPyr生成能は、定量下限を下回った。

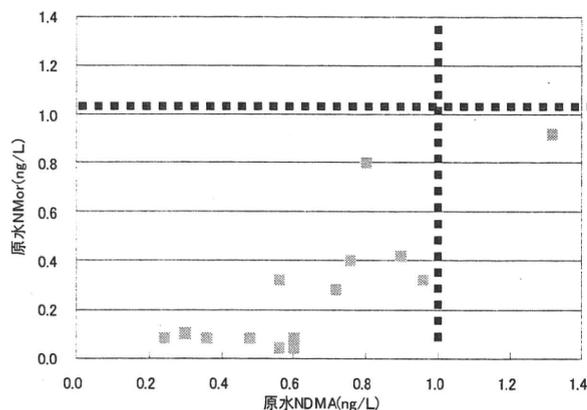


図6 15浄水場原水のNDMAとNMorの関係(9月13日～10月5日採水)

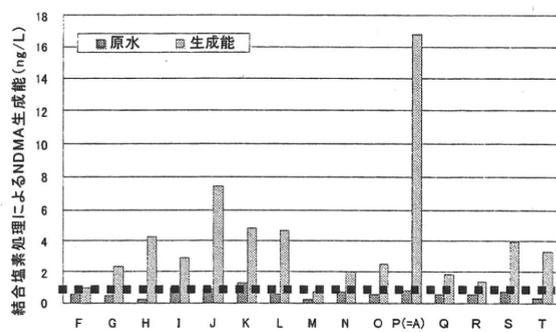


図7 15浄水場原水の結合塩素処理によるNDMA生成能(9月13日～10月5日採水)

## 1.2 大阪市による調査結果

### (1) 日周変動調査

平成22年8月24日-25日にかけて原水及び中オゾン処理水を、また8月25日-26日にかけて浄水を、2時間毎に採水を行った。原水については*N*-ニトロソアミン類、中オゾン処理水については*N*-ニトロソアミン類の前駆物質、また浄水については処理性の日周変動について評価した。なお、採水を行った前日に降雨は観測されておらず、安定的な原水水質であったと考えられる。NDMAの結果を図8に示した。NDMAについては、調査期間中に紫外線吸収強度や溶存有機炭素に代表される原水の有機物指標に大きな変化は認められなかったにもかかわらず、前駆物質の指標となる中オゾン処理水の濃度は、20ng/L-60ng/Lと大きく日周変動していた。また、原水のNDMA濃度に大きな変動は認められなかったが、浄水については、3ng/L-19ng/Lまで大きく変動しており、時間帯によって処理性に差が見られた。

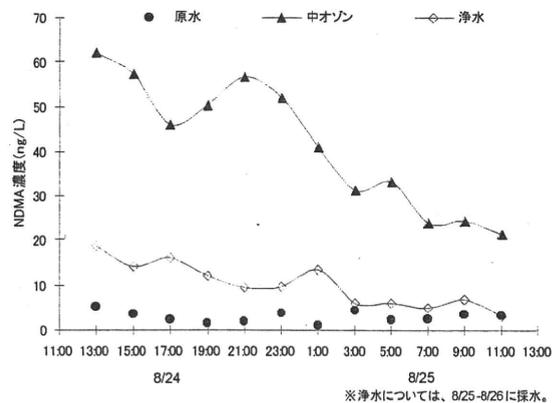


図8 NDMAの日周変動

### (2) 淀川水系別調査

#### a) 排出源調査

表2には、平成22年9月29日に採水した下水処理場放流水及び工場排水の結果を示した。なお結果は、バッチ式によるオゾン処理を行いオゾン処理前後の濃度を、今回の調査で検出さ

れた3物質 (NDMA, NMor, NDEA) についてのみ記載している。なお NPy について、測定メソッドの変更を行ってから現在のところ検出されていない。水系別推定負荷濃度は、各事業所の年間平均放流量及び当日の河川流量を用いて算出した。

表2 下水処理場放流水及び工場排水の調査結果  
(上段: オゾン処理前 下段: オゾン処理後)

採水地点		オゾン処理前									
		NDMA 測定値	NMor 測定値	NDEA 測定値	水系別推定 負荷濃度 NDMA	水系別推定 負荷濃度 NMor	水系別推定 負荷濃度 NDEA				
桂川	下水処理場	A	550	<2.0	<4.0	15	58	0.0			
		B(高瀬川)	12	<2.0	<4.0						
	B(桂川)	16	27	<4.0							
	C	18	35	<4.0							
工場	X	6.0	<2.0	<4.0							
	D	12	<2.0	100							
宇治川	下水処理場	E	16	16	<4.0	0.2	0.2	0.4			
		G	26	15	<4.0						
	工場	Y	4.7	6.6	<4.0						
	Z	26	<2.0	<4.0							
木津川	工場	Z	35	<5.0	<1.0	0.1	0.0	0.0			

単位: ng/L

採水地点		オゾン処理後									
		NDMA 測定値	NMor 測定値	NDEA 測定値	水系別推定 負荷濃度 NDMA	水系別推定 負荷濃度 NMor	水系別推定 負荷濃度 NDEA				
桂川	下水処理場	A	590	<2.0	<4.0	46	1.9	0.0			
		B(高瀬川)	31	<2.0	<4.0						
	B(桂川)	46	10	<4.0							
	C	540	7.4	<1.0							
工場	X	12	<2.0	<4.0							
	D	21	<2.0	72							
宇治川	下水処理場	E	29	<2.0	<4.0	0.4	0.0	0.3			
		F	47	3.1	<4.0						
	工場	Y	7.6	<2.0	<4.0						
	Z	17	<2.0	<4.0							
木津川	工場	Z	66	<5.0	<1.0	0.1	0.0	0.0			

単位: ng/L

表3 三川合流地点での調査結果

採水地点	オゾン処理前			オゾン処理後			
	NDMA	NMor	NDEA	NDMA	NMor	NDEA	
桂川 天王山大橋	11	3.2	<2.0	45	<1.0	<2.0	
宇治川 御幸橋	2.9	<1.0	<2.0	5.7	<1.0	<2.0	
木津川 御幸橋	3.1	<1.0	<2.0	4.4	<1.0	<2.0	
淀川	原水(予測値)	3.6	<1.0	<2.0	9.2	<1.0	<2.0
	原水(実測値)	3.9	<1.0	<2.0	7.5	<1.0	<2.0

単位: ng/L

NDMA については、すべての採水地点から検出され、下水処理場 A からの負荷が最も高く、その前駆物質については下水処理場 C からの負荷がもっとも高い結果であった。NMor について、いくつかの下水処理場放流水及び工場排水から検出されたが、河川に与える負荷としては、非常に小さいものであった。また NDEA について、下水処理場 D から 100ng/L 程度検出されたが、同様に、河川に与える負荷は非常に小さいものであった。

表3には、同日に三川合流地点付近で採水を行った河川水の結果を示した。淀川原水での予測濃度は、当日の河川流量を用いて算出した。NDMA 及びその前駆物質について検出された濃度は、表2に示す水系別負荷濃度と比較して、宇治川及び木津川で NDMA が少し高い傾向であったので、今回調査した地点以外にも汚染源があることが推定される。また、翌日に採水した淀川原水の実測値と予測値が同様の結果であったので、三川合流後に、淀川支川や環境から大きな汚染があるとは考えにくい。NMor 及び NDEA についても、三川合流後に大きな汚染源はない結果であった。

### b) 水系別実態調査

淀川を構成する三川の上流部も含めた実態調

査を行った結果について、上記と同様にオゾン処理前後についての NDMA の検出濃度を図9に示した。桂川水系について、NDMA は下水処理場からの負荷がない流域からは検出されず、宮前橋以降の下水処理場放流水からの負荷がある流域に検出された。また NDMA の前駆物質について、宮前橋(12ng/L)と天王山橋(19ng/L)の間で放流される下水処理場 C の影響を受けていることが確認できた。このことは、a)の結果と矛盾しない。宇治川水系について、上流から数 ng/L 程度検出されているが、下水処理場を含め NDMA 及びその前駆物質の大きな排出源は存在せず、宇治川水系は、桂川水系と比べ流域に存在する事業所排水からの NDMA の負荷は低いものと考えられる。丹後橋(山科川)で濃度が高くなっているのは、下水処理場 D の影響を大きく受けているためであるが、宇治川に合流した際に大きな負荷は与えていない。木津川水系についても、宇治川水系と同様に上流から数 ng/L 程度検出されているが、下水処理場を含め NDMA 及びその前駆物質の大きな排出源は存在しない結果となった。a)で、特に宇治川及び木津川において NDMA 及びその前駆物質の負荷源が下水処理場放流水及び工場排水だけでは説明がつかなかったのは、下水処理場からの汚染がない流域からこれらが検出されたことに起因する。雨水に NDMA が数 ng/L 程度しか含まれていないことや、雨水をオゾン処理した際に NDMA がほとんど生成されないことは確認しているため、これらについては、自然界に存在するものもしくは、さらに上流に汚染源があると推定される。また、淀川水系別調査において、NMor 及び NDEA の結果は、排出源調査を行った際と同じ傾向を示す結果であった。

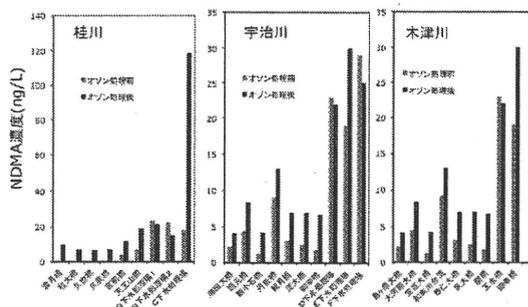


図9 オゾン処理前後の NDMA 生成量 (三川)

### (3) オゾン処理による分解特性

精製水に N-ニトロソアミン類標準液が 1µg/L となるよう調製し、接触時間を 5分と 20分の2通りでバッチ式のオゾン処理を行い、N-ニトロソアミン類がどのような挙動を示すかを調べた。図10より、20分間オゾン処理を行うことで、概ね 50%以上分解できるものと、ほとんど分解し

ないものがあることがわかった。全体的に、分子量が高く構造が複雑であるほど、オゾン処理により分解されやすい傾向であった。

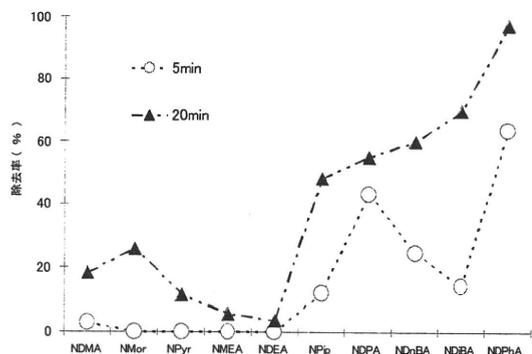


図10 N-ニトロソアミン類のオゾン処理による分解特性

### 1.3 大阪市による調査結果

村野浄水場、庭窪浄水場、三島浄水場およびそれぞれの送水幹線末端の岬分岐、八尾分岐、三島分岐における NDMA の挙動調査を行った。調査結果を表4に示す。原水では2~3ng/L存在し、オゾン処理によって10~19ng/Lまで増加するが、浄水の段階ではどの浄水場でも検出されなかった。また、いずれの送水幹線末端においても検出されず、到達時間による NDMA の上昇は見られなかった。

表4 浄水場および送水幹線における NDMA の挙動調査結果

採水地点	水温(°C)	NDMA (ng/L)	到達時間
村野原水	16.4	3	
村野ろ過水	16.4	0	
村野オゾン処理水	16.4	10	
村野GAC処理水	16.5	0	
村野1P	16.7	0	
村野2P	16.8	0	
庭窪原水	16.2	2	
庭窪浄水	17.4	0	
三島原水	16.9	2	
三島浄水	17.0	0	
岬分岐	19.1	0	約33h
八尾分岐	17.5	0	約13h
三島分岐	17.0	0	約2h

(平成22年11月8日~10日)

### 1.4 阪神水道企業団による調査結果

図11に猪名川浄水場オゾン処理水および浄水中 NDMA の経月変化を示した。冬期にオゾン水での生成量が高くなっており、この場合浄水に影響が残る可能性が高いことがわかった。

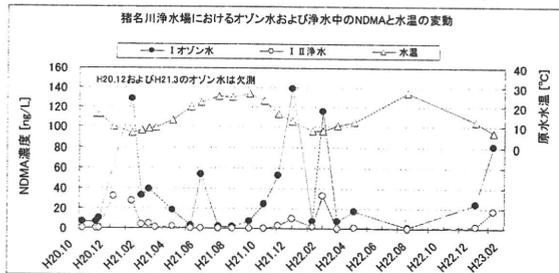


図11 猪名川浄水場のオゾン水および浄水中の NDMA と水温の変動

## 2. 未規制消毒副生成物等の生成実態と低減化対策

### 2.1 ハロ酢酸、ハロアセトニトリルおよび抱水クロラール

沖縄県、奈良県、北千葉広域水道企業団、川崎市、京都市、東京都で、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。結果の一例として、図12に桜井浄水場送水のクロロホルムと消毒副生成物の関係を示す。

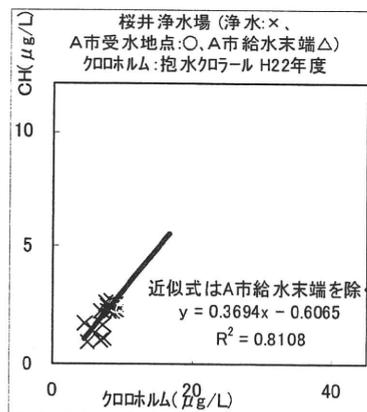
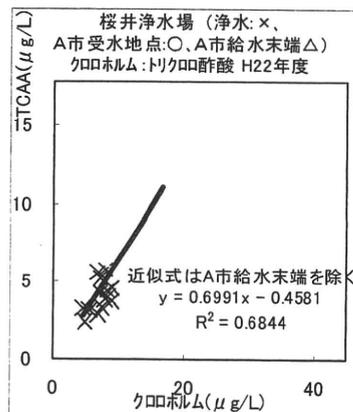
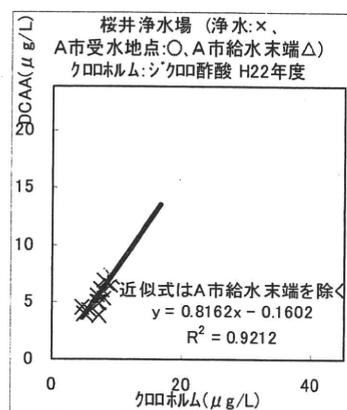


図12 桜井浄水場送水のクロロホルムと各消毒副生成物の関係 (上:ジクロロ酢酸, 中:トリクロロ酢酸, 下:抱水クロラール, 次ページ:ジクロロアセトニトリル)

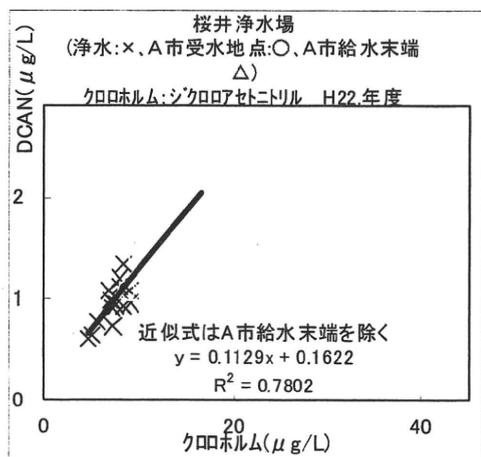


図12 (続き) 桜井浄水場送水のクロロホルムと各消毒副生成物の関係 (ジクロロアセトニトリル)

昨年までの報告内容と同様、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラールはクロロホルムとの相関関係でA市給水末端においても大きな乖離はないが、ジクロロアセトニトリルは、浄水、A市第4受水地で見られたクロロホルムとの相関関係はA市給水末端では外れている。ただし、ジクロロアセトニトリルの実測値が線形回帰による外挿値を下回することは末端ではほとんどなかった。また、図12の近似式によるトリクロロ酢酸とクロロホルムの比は2:3程度でジクロロ酢酸より低い結果となった。

## 2.2 消毒副生成物の長期トレンド (東京都)

以下に浄水中のいくつかの主要消毒副生成物濃度の経年変化を示す。概ね減少傾向であることが見て取れる。

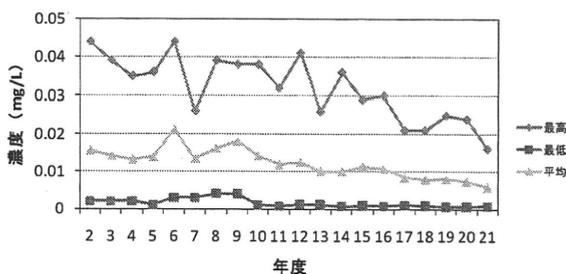


図13 総トリハロメタンの経年変化

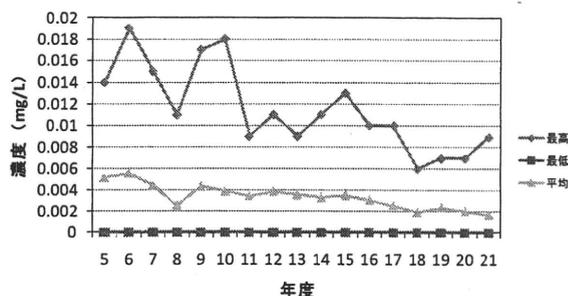


図14 ジクロロ酢酸の経年変化

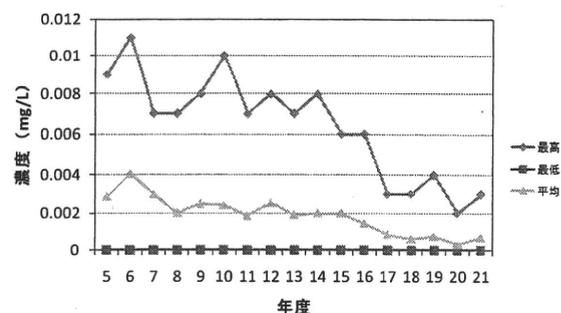


図15 抱水クロラールの経年変化

## 2.3 花火大会後の水道原水中過塩素酸イオン濃度 (京都市)

過塩素酸は火薬等に使用されているため、水源で花火大会が開催されると、その影響で原水中の過塩素酸濃度が上昇する可能性が懸念される。そのため、京都市の水源である琵琶湖(南湖)において、毎年8月に開催される花火大会の原水に対する影響を調査した。

花火大会当日から11日後までの蹴上取水池における原水中過塩素酸濃度を測定した結果、図16に示すとおり、大会直後1~3日は5μg/L程度検出されたが、その後は徐々に減少し、8日目以降は定量下限値未満となった。なお、米国環境保護庁は飲料水等価濃度として24.5μg/Lを公表しているが、それと比べても今回検出された濃度は十分に低いものであった。

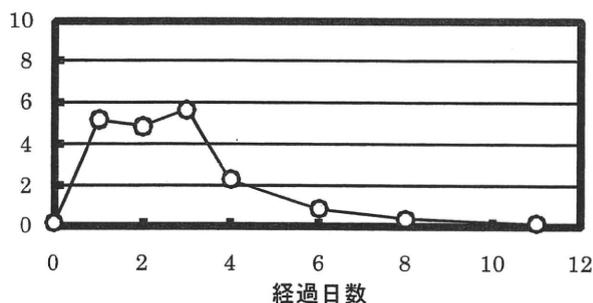


図16 花火大会後の原水中過塩素酸濃度(単位:μg/L)

## 3. ハロゲン化物の管理に関する調査

### 3.1 水道原水中ヨウ素化合物の形態別分布 (京都大学)

調査結果を表 5 に示す。琵琶湖あるいは河川水中のヨウ化物イオンは 1~2 µg/L の範囲で上流から下流での極端な変化は認められなかった。ただし、下水処理水中の濃度は 4~5 µg/L 程度であり、環境水よりは高濃度であると考えられた。また、これに対応して 3 川合流前の桂川の濃度は約 3 µg/L と他の地点よりも高い傾向にあった。

一方、AOI は上流から下流に進むに従って、濃度が上昇した。琵琶湖南湖では 2 µg/L 未満であったが、淀川（枚方）では、5 µg/L を超過していた。下水放流水や下水放流直後の桂川水では 10 µg/L 以上の比較的高濃度の AOI が検出されており、下流域での高濃度に寄与しているものと考えられた。

表 5 には、各形態の濃度に加えて、I/AOI 比が示されている。どの地点もこの比は 1 未満であり、有機態の方が比率が高いことがわかる。この結果は、2007 年度の調査結果とも一致する。遊離残留塩素を基本とする我が国の消毒条件では、ヨウ化物イオンのほとんどは無害なヨウ素酸イオンに変換されることもあり、ヨウ素系消毒副生成物の生成は限定的と考えられてきた。しかし、我々の調査結果から、有機ヨウ素化合物と消毒剤の反応による有機ヨウ素系消毒副生成物の生成の可能性もあるということがいえる。今後、原水中のより詳細な有機ヨウ素化合物の化学的描像について調査を進める必要があるといえる。

次にヨード造影剤であるが IPD、IHX いずれも源流部では低濃度であったが、流下に伴って濃度が上昇する傾向が認められた。また、下水処理水は河川水に比べて高い濃度であった。このことから都市排水の寄与が示唆された。また、薬事工業生産動態統計年報記載の使用量は IHX のほうが多いのにもかかわらず、IPD 濃度の方が IHX 濃度より高く、河川環境中等での生分解反応が関与するものと考えられた。また、河川でのヨード造影剤の寄与率は淀川で 20% 程度、下水処理水では最大 17% となり未知の AOI 構成物質の存在が指摘できる。なお、この比率は概ね流下とともに増加しており、ヨード造影剤は少なからず AOI 増加に寄与しているといえた。まとめとして、枚方地点での内訳を図 18 に示す。

表 5 ヨウ素の形態別 調査結果

水系	採水場所	ヨウ素濃度 (µg/L)				I/AOI
		I-	AOI	IPD	IHX	
安曇川	上流部	ND	ND	ND	ND	-
琵琶湖南湖	大津港	1.60	1.86	0.12	0.05	0.86
宇治川	3川合流	ND	3.38	0.80	0.30	0.00
桂川	嵐山	1.20	1.73	0.59	0.24	0.69
	3川合流	3.04	14.7	4.51	1.84	0.21
淀川	枚方	1.19	5.43	1.76	0.59	0.22
木津川	3川合流	1.83	3.39	0.35	0.27	0.54
鳥羽水環境保全センター	放流口	4.09	29.3	5.81	1.56	0.14
洛西浄化センター	放流口	5.23	46.6	10.12	6.71	0.11

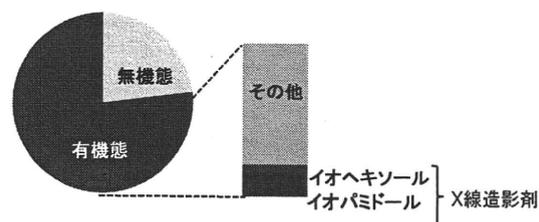


図 17 枚方地点でのヨウ素の形態の内訳

### 3.2 オゾン処理水中ヨウ素酸イオン濃度（阪神水道企業団）

図 18 にオゾン水中ヨウ素酸および原水水温の経月変化を示す。高温期に生成量が高いことがわかる。

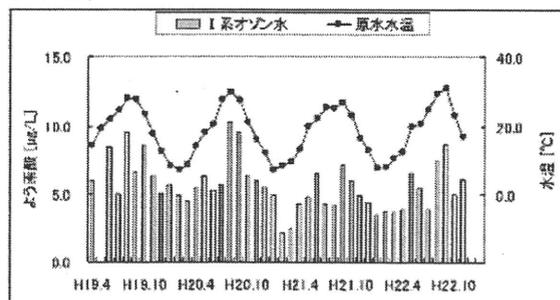


図 18 ヨウ素酸イオンの経月変化

### E. 結論

- *N*-ニトロソアミン類について、全国調査の結果、多くの浄水場の原水・浄水で NDMA が検出されたが、今回の調査では 1 ng/L 未満であることが多かった。また、結合塩素処理による生成能の評価では、多くの水道原水が数 ng/L の NDMA 生成能を示した。*N*-ニトロソモルホリン (NMor) は 1 箇所 で 1.1 ng/L で検出されそれ以外は痕跡値または不検出であり、*N*-ニトロソピロリジンは不検出であった。
- *N*-ニトロソアミン類についての淀川水系における調査では、NDMA のオゾン処理による前駆物質濃度は大きく変動しており、有機物指標とは必ずしも相関がなかった。また、原水の濃度変動は小さいものの、浄水の濃度変動は 3-19ng/L と大きく、処理性が変動しているものと考えられた。淀川水系で検出された *N*-ニトロソアミン類は NDMA、NMor 及び *N*-ニトロソジエチルアミンの 3 物質であった。
- 配水システム内でのジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリル濃度は、クロロホルムと概ね相関があった。
- 東京都における過去 20 年間の消毒副生成物の長期的傾向を評価し、全体として減少傾向にあることを確認した。

- ・ ヨウ素系消毒副生成物の前駆体として、原水中ヨウ素の形態別調査を行い、有機態の比率が高いことを示した。

## F. 発表

### 1. 論文発表

Kosaka K., Fukui K., Asami M. and Akiba M.: Source of *N*-nitrosodimethylamine in river

Phattarapattamawong, S., Echigo, S., and Itoh, S.: Simultaneous control of bromate ion and chlorinous odor in drinking water using advanced oxidation processes ( $O_3/H_2O_2$ ), *Ozone: Sci. Eng.* Vol. 33, No.2, pp. 136-142, 2011.

### 2. 著書

Kosaka K., Asami M. and Kunikane S.: Perchlorate: Origin and occurrence in drinking water, In Nriagu J. O. (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health*, volume 4, Burlington, Elsevier, pp. 371-379, 2011.

### 3. 解説・総説

小坂浩司：水中におけるオゾンの反応，*化学と教育*，Vol.59, No.2, pp.74-77, 2011.

越後信哉：水道水とオゾン，*化学と教育*，Vol.59, No.2, pp.78-81, 2011.

### 4. 学会発表

Quan, D., Yanagibashi, Y. Okashita, R., Jinno, H., Echigo, S., Itoh, S., and Ohkouchi, Y.:

waters of the upper Tone River basin in Japan, *Water Sci. Technol.*, Vol.62, No.11, 2550-2557, 2010.

Echigo, S., Itoh, S., and Niwa, A.: Effects of ion-exchange treatment on bromate formation and oxidation efficiency during ozonation. *Water Sci. Technol.* (in press).

Estimation on the Allocation-to-drinking-water of trihalomethanes, The 19th Joint KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, pp.129-139, Kyoto, Japan, 2010.

福井克人, 萱沼康夫, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏：モデル化合物のオゾン処理によるNDMAの生成特性，第61回全国水道研究発表会講演集，新潟，492-493, 2010.

Itoh, S., BGordon, B.A., Callan, P., and Bartram, J.: Regulations and perspectives on estimating total toxicity - Importance of estimating the total toxicity, PACIFICHEM 2010; 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ENVR 203 Honolulu, Hawaii, 2010.

Echigo, S., Itoh, S., Tanida, S., and Miyagawa, Y.: Speciation of iodine in the Lake Biwa-Yodo River basin as the precursors of disinfection byproducts, PACIFICHEM 2010; 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ENVR 205, Honolulu, Hawaii, 2010.

平成 22 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究  
－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	浅見真理	国立保健医療科学院 水道工学部 水質管理室長
	西村哲治	国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部長
	杉本直樹	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第3室長
研究協力者	泉田 翔	茨城県企業局 水質管理センター 技師
	井上 剛	福岡県南広域水道企業団 水質センター 副主幹
	鎌田素之	関東学院大学工学部社会環境システム学科 准教授
	小坂浩司	国立保健医療科学院水道工学部生活衛生適正技術開発主任研究官
	佐藤和男	神奈川県内広域水道企業団 技術部飯泉取水管理事務所取水係 水質担当主幹
	杉田育生	広島市水道局 施設部水質管理課 浄水管理係 主任技師
	杉本直樹	国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第三室長
	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 研究員
	在原 潤	千葉県水道局水質センター調査課 主査
	西野直之	八戸圏域水道企業団 水質管理課 主幹
	菊池 満	奈良県水道局 桜井浄水場 水質課長
	三浦晃一	仙台市水道局 浄水部水質検査課 水質第一係主任
	渡辺正秀	新潟市水道局 技術部水質課 主幹

研究要旨：

12 事業体の詳細な実態調査において今年度水道原水で検出された農薬は、80 農薬（第一群農薬 56、第二群農薬 2、第三群農薬 5、酸化物・分解物 15、その他 2）であった。検出率 10%を超える農薬が 13 農薬あった。個別農薬評価値と比較すると、モリネート、プロモブチド、エスプロカルブの 3 農薬が 0.1 を超えて検出された。今年度新たに、ピラクロニル、フェントラザミドが検出された。また、第一群以外では、イミダクロプリド、ピラゾスルフロンエチル、シアナジン、ベンゾフェナップ、イマゾスルフロンが比較的高い頻度で検出された。浄水では、38 農薬（第一群農薬 31、第三群農薬 2、酸化物・分解物 3、その他 2）が検出された。ベンタゾン、プロモブチドの検出率は 10%を超えていた。

神奈川県のある地域を対象とした検討では、農薬のうち、水田に散布される農薬が流出し検出される傾向が明らかとなった。また、水田における殺虫剤のバイジット粒剤（含有成分 MPP）の一斉散布が中止されたところ、原水の検出指標値が大幅低下した傾向が観察された。水田における農薬散布後の止水の期間が長いと農薬の流出が抑制されるため、農薬散布における水田管理の状況も検出時期に影響する可能性があることがわかった。

今後は、販売量等に地域的な偏りがある農薬、使用量が大幅に増加しているネオニコチノイド系農薬、新規にゴルフ場使用農薬に加えられた農薬なども含め、測定方法の整理を行うとともに、検出状況等を考慮した農薬の第一～三群の分類見直しに資するデータの構築を行う予定である。

モデルシミュレーションの感度解析に基づいた算出された新しいスコア表を用いて、水質管理目標設定項目に指定されている水田用の殺菌剤と除草剤の中から監視すべき農薬の選定を行い、観測データと比較した結果、新しいスコア表を用いた監視農薬の選定が比較

的有効である事が示された。水田用農薬に比べると他の用途の農薬は河川中濃度が低いことから、水田への使用割合を考慮した出荷量、さらには、新しいスコア表を用いて農薬の分解や溶解に関する物性値を考慮して流出危険度を評価する必要があることが示された。さらには、農薬出荷量は地域ごとに大きな違いがあることから、観測すべき農薬の選定は全国一律ではなく地域性を考慮すべきである。

30農薬類、41製品の標準品の純度について、qNMRとクロマトグラフ法で比較を行った結果、クロマトグラフ法による面積百分率により値付けられた試薬メーカーの成績書記載の純度は、絶対量を示しているわけではなく、言い換えれば、SIトレーサビリティが確保された絶対量を示していないことが明らかとなった。また、仮にこれらの市販農薬標準品の純度を100%としてクロマトグラフ法により検量線を作成し、定量分析を行ったとすると、得られる定量分析値は真値より5.5～43.1%の誤差を生じることになると言える。

近年、有機リン系農薬に替わり使用量が増加しているネオニコチノイド系農薬に関して国内で登録にある7種について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。また、これらの農薬の浄水処理性評価として、凝集沈殿処理、塩素処理、活性炭処理について検討を行った。ネオニコチノイド系農薬1999年～2009年度までの10年間で全国での出荷量が2.6倍増加していた。実態調査では5種の農薬が検出され、中でもイミダクロプリドの検出率は59.5%と頻繁され、検出濃度も最も高かったが、いずれの農薬も水質管理目標値と比べる検出濃度は低かった。浄水処理性に関しては、凝集沈殿処理ではいずれの農薬も除去がほとんど期待できず、塩素処理ではニテンピラム以外の農薬は処理性が悪く、処理時間24 hr時における初期濃度に対する割合が84.7%～94.7%であった。活性炭処理では、チアクロプリドは比較的良好に除去されたが、それ以外の農薬の除去性は低くことが示された。

#### 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が、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。新しい農薬も多く登場していることから、農薬の使用実態や地域性を的確に把握し、効率的な管理を行うことが求められる。これまで、農薬の水質管理は、水質管理目標設定項目で示された102農薬を中心に実態調査が行われているが、これまでの実態調査を踏まえ、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提案されている。本研究では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。また、水田と畑地や果樹園用の農薬の流出性を比較するとともに出荷農薬の地域的な偏在を調査する。

定量分析値の高精度化を目指し開発を行っている、一次標準測定法の資格を原的に有する核磁気共鳴装置 (NMR) を用いた SI にトレーサブルな定量分析法 (quantitative NMR: qNMR) により、過去の全国水道事業体の農薬実態調査において、浄水での検出率や個別評価値が高い農薬を中心に測定対象として選定し、qNMR の高い定量精度を応用して、分析精度に影響を及ぼすと考えられる市販標準品の絶対純度を測定する。

また、近年、新たな殺虫剤として出荷量が増加し、社会的な関心も高いネオニコチノイド系農薬の水質管理上の重要性を判断するため河川において実態調査を行うとともに浄水処理性の評価を行う。

#### 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

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、3 水道事業者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： $\Sigma$  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。

## 2) 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、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 1,882 km<sup>2</sup>)を対象とした。感度解析のパラメーターとしては、農薬の散布量、土壌中分解係数、土壌有機炭素吸着定数に加えて、本年度は水中分解係数を加え、水中分解係数の新スコア表を作成した。次いで、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。また、農薬要覧に記載の県別農薬出荷量のデータを整理することで、全国 8 地域における農薬原体別使用量をまとめるとともに、筑後川流域、馬淵川流域において主用途が水田とそれ以外の農薬の出荷量と農薬検出率の関係を調査した。

## 3) qNMR を用いた市販農薬標準品の絶対純度決定

30 種の農薬類標準品について、qNMR とクロマトグラフ法による純度の比較を行った。農薬類によっては、複数の試薬会社の製品を用い、41 製品(新品 23 製品、開封後冷蔵保存約 2~5 年の 18 製品)を対象とした。

## 4) ネオニコチノイド系農薬の実態と浄水処

## 理性の評価

ネオニコチノイド系農薬の出荷量の推移を明らかにすると共に出荷実績の地域性を明らかにすると共に、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 を用いて、鶴見川流域における実態調査を行った。また、浄水処理過程を想定した凝集沈殿処理、塩素処理、活性炭処理実験を行い、浄水処理性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 21 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 24.6 万 t で引き続き減少を続けている。また、農薬出荷量の地域差の関する検討としてネオニコチノイド系農薬について検討した。ネオニコチノイド系農薬の出荷量は都道府県によりそれほど大きな違いはないが、個別の原体について見ると、例えば、アセタミプリドは和歌山、静岡、山梨、長野、愛媛などで出荷量が多く、チアクロプリドは中部と九州で用量が多く、ジノテフランに関しては、米に使用することから新潟や東北などで用量が多いなどの特長が認められた。この様と同じ作用機序を有す殺虫剤であっても、使用される農薬原体は地域によって大きく異なることから、使用実態を考慮し、農薬の監視を行う必要が高いことが示された。

全国 12 水道事業者を対象に約 140 箇所の測定地点で実態調査を行ったところ、河川水で 61 種、原水で 80 種、浄水で 38 種の農薬が検出された。最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬は、河川水で 4 種、原水では 10 種あり、プロモブチドの 5.1 µg/L が最高で、過去の調査結果と比べると総じて低い値を示した。浄水で 0.1 µg/L を超えた農薬は 13 種類あり、プロモブチドが 2.5 µg/L と比較的高い濃度で検出されたが、それ以外はこれまでの調査と同様濃度レベルであった。

最大値個別農薬評価値は、河川水ではプロモブチド、メフェナセットが 0.1 以上の値を示し、原水ではモリネート、プロモブチド、エスプロカーブの 3 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、ベンタゾン、フェノブカルブ、ピリフタ