

表 16 東京都健康安全研究センターで検鏡を行った試料分

No	水の種類	酸解離の有無	クリプトスポリジウム				ジアルジア			
			検鏡	RT-LAMP 5μL	RT-LAMP 2μL	qRT-PCR	検鏡	LAMP 2μL	RT-LAMP 2μL	qRT-PCR
1	表流水	有	0	—	—	—	0	—	—	—
2	浄水	有	0	—	—	—	0	!	—	—
3	浄水	有	0	—	—	—	0	!	—	—
4	浄水	有	0	—	—	—	0	!	!	—
5	表流水	有	0	24.4	28.9	35.2	0	-	—	—
6	表流水	有	0	—	—	—	0	-	—	—
7	表流水	有	0	—	—	—	0	-	—	—
8	湧水	有	0	—	—	—	0	-	—	—
9	表流水	有	0	—	—	—	0	-	!	—
10	表流水	有	0	—	—	—	0	-	—	—
11	表流水	有	0	—	—	—	0	-	—	—
12	表流水	有	0	30.5	31.0	35.8	1	55.3	41.5	— 33.0
13	湧水	有	0	—	—	—	0	-	—	—
14	表流水	有	0	— 40.3	35.3 28.5	— 38.7 39.9	0	-	—	—
15	表流水	有	0	31.6	27.1	33.0	0	-	—	—
16	表流水	無	1	NT -	50.2 59.4	— —	0	44.2 -	NT 43.4	— —
17	浄水	無	0	NT	—	—	0	-	NT	—
18	浄水	無	0	NT	—	—	0	-	NT	—
19	浄水	無	0	NT	—	—	0	-	NT	—
20	表流水	無	0	NT	—	—	0	-	NT	—

NT: Not tested

!: 偽陽性判断

表 17 東京都水道局で検鏡を行った試料分

No.	クリプトスポリジウム			ジアルジア			地点名
	検鏡 ()は推定	qRT-PCR	RT-LAMP ()は95℃ +冷無し	検鏡 ()は推定	qRT-PCR	LAMP ()は95℃ +冷無し	
1	0 (0)	0	(-)	0 (0)	0	(-)	畜産施設A※上流 (吉野川)
2	0 (0)	4.7	(+)	--	--	(-)	万年橋
3	0 (0)	18.1	+ (+)	0 (0)	24.6	- (+)	万年橋
4	0 (0)	4.1	(+)	0 (0)	0	(-)	荒川大橋
5	0 (0)	59.0	(+)	0 (0)	0	(-)	植松橋
6	0 (0)	9.9	+ (-)	0 (0)	0	- (-)	農業排水路
7	0 (0)	4.1	(-)	10 (5)	0	(-)	箕田橋
8	0 (0)	10.9	+ (+)	5 (0)	500.0	+ (-)	武川排水路
9	0 (0)	6.5	+ (-)	0 (5)	0	- (-)	畜産施設A横
10	713 (100)	824.6	(+)	11 (79)	0	(-)	万年橋
11	189 (22)	483.8	(+)	0 (14)	0.00059	(+)	荒川大橋
12	15 (10)	36.3	(+)	5 (35)	0	(-)	押切橋
13	70 (20)	57.5	+ (-)	0 (30)	0	- (-)	畜産関連施設B※ 下流
14	10 (80)	45.8	+ (-)	0 (340)	0	- (-)	畜産施設A排水
15	12(14)	20.0	+ (-)	0(3)	0	- (-)	万年橋
16	3(1)	1.6	+ (-)	1(4)	0	- (-)	三郷原水
17	1(0)	9.7	+ (-)	0(0)	0	+ (-)	万年橋
18	8(3)	7.3	+ (-)	3(10)	0	- (-)	金町原水

※上流側から畜産施設 A、B が併設されている。

表 18 大阪市水道局における方法間の比較（クリプトスポリジウム）

	date	検鏡法	qRT-PCR 法	qPCR 法
A	2011/9/1	ND	ND	ND
	2011/9/28	ND	ND	ND
B	2011/9/1	ND	10	ND
	2011/9/28	ND	0.041	ND
C	2011/9/6	ND	ND	ND
	2011/9/28	ND	ND	ND

表 19 大阪市水道局における方法間の比較（ジアルジア）

	date	検鏡法	qRT-PCR 法	qPCR 法
A	2011/9/1	4	0.005	170
	2011/9/28	10	0.23	95
B	2011/9/1	26	0.035	720
	2011/9/28	ND	ND	ND
C	2011/9/6	10	0.14	30
	2011/9/28	ND	ND	ND

平成 23 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—

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院 教授
研究分担者	伊藤禎彦	京都大大学大学院地球環境学堂 教授
	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部上席主任研究官
研究協力者	田中康夫	阪神水道企業団
	吉岡浩二	奈良県水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	野本雅彦	北千葉広域水道企業団
	中嶋 淳	茨城県企業局
	保坂幸尚	東京都水道局
	小笠原和雄	大阪広域水道企業団
	與古田亨	沖縄県企業局
	稲浪文雄	京都市上下水道局
	金井正和	川崎市上下水道局
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	越後信哉	京都大学大学院

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、NDMA 前駆物質の候補として、4,4'-ヘキサメチレンビス(1,1-ジメチルセミカルバジド) (HDMS) 及び 1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレン *p*-フェニレン)ジセミカルバジド (TMDS)、ジメチルスルファミド (DMS) とトリルフルアニド代謝体 (DMST) の 4 物質を対象とした実験を行い、NDMA の生成効率は、TDMS が 63.1%でもっとも高いことを明らかにした。さらに、柴島浄水場浄水処理過程で、これら 4 物質の測定を行い、原水の NDMA- $\text{FP}(\text{O}_3)$ への影響を評価したところ、全体で 3~25%程度の説明率であり、その中で HDMS の影響が最も大きかった。あわせて、実態調査では、冬季に NDMA の濃度が高くなる傾向を確認した。

また、利根川上流の浄水場における塩素酸・過塩素酸イオン濃度の推移(地下水を原水)を調査し、過塩素酸イオン濃度については減少傾向にあること、濃度は利根川との距離に相関があることを明らかにした。また、花火大会が原水中過塩素酸イオン濃度に及ぼす影響を評価した。あわせて、トリクロロ酢酸の濃度が高い事例について、原水および処理条件の整理を行った。

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、前駆体の調査を行った。また、淀川水系におけ

る実態調査を継続した。さらに、利根川上流の浄水場における塩素酸・過塩素酸イオン濃度の推移(地下水を原水)を調査した。

また、複数の事業体においてジクロロアセトニトリル、抱水クロラールおよびハロ酢酸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、消トリクロロ酢酸の濃度が高い事例について、原水および処理条件の整理を行った。

最後に、ヨード造影剤の塩素処理生成物について構造情報の収集を行った。

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 阪神水道企業団による調査

1.1.1 概要

これまでの猪名川浄水場における実態調査において、I系ろ過水からI・II系浄水にかけてNDMA濃度が上昇する傾向がみられた。そのため、I系ろ過水の静置実験や塩素添加実験等を行ったところ、同一系統におけるろ過水から浄水では、NDMAが増加しないことがわかったが、その後の調査で猪名川浄水場のI系活性炭水とII系活性炭水の処理性に違いが見られたことから、活性炭での処理性に注視して調査を行った。

1.1.2 活性炭での処理効果の確認

表1に活性炭カラムの仕様および処理条件を示す。条件1および条件2の各カラムで処理した活性炭処理水のNDMA濃度を測定し、処理性について調査を行った。なお、通常の実施設における通水速度は、概ね11~13 m/hであることから、施設運用上の最低通水速度が9.5 m/hであることから、通水速度を条件1では13.0 m/h、条件2では9.5 m/hを目標に流量を調整して行った。分析は固相抽出/GC-MS(CI)法によった。

表1 活性炭カラムの仕様および処理条件

	条件1	条件2
方式	上向流流動層方式	
カラム内径(mm)	φ 200	
層高(mm)	2190	2180
通水速度(m/h)	13.0	9.6
展開率(%)	131	124
SV(1/h)	5.9	4.4
接触時間(min)	10.1	13.7
流量(L/min)	6.8	5.0

調査日：平成23年1月28日、調査対象水：猪名川浄水場
Ⅲ系オゾン処理水

1.2 大阪市による調査

1.2.1 概要

NDMAの前駆物質として報告のある4,4'-ヘキサメチレンビス(1,1'-ジメチルセミカルバジド)(HDMS)及び1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレンp-フェニレン)ジセミカルバジド(TMDS)ジメチルスルファミド(DMS)、トリルフルアニド代謝体(DMST)の4物質について測定を行い、その影響の評価を行った。

1.2.1 試薬

HDMS、TMDS及びDMSは東京化成工業㈱製のものを、DMSTは林純薬㈱製のものを、DMS-d6は、Tronto Research Chemicals inc製のものをを用いた。また、試料濃縮に用いる固相カラム(OASIS HLB及びSep-Pak AC2)はWaters社製のものをを用いた。

表2 測定条件

HPLC		Surveyor MS Pump Plus (ThermoFisher Scientific)					
Column		Atlantis dC18 (2.1mm x 150mm, 5 μm)					
Mobile Phase		Guard Column (2.1mm x 10mm, 5 μm)					
		A:0.1% Formic Acid B:Acetonitrile					
Gradient	測定法A			測定法B			
	Time(min)	A(%)	B(%)	Time(min)	A(%)	B(%)	
	0.00	90	10	0.00	90	10	
	1.00	90	10	1.00	90	10	
	15.00	40	60	25.00	70	30	
		15.50	10	90	30.00	10	90
Oven Temp.		40℃					
Injection Vol.		5 μL			25 μL		
Flow Rate		200 μ L/min					
MS		TSQ Quantum Ultra (ThermoFisher Scientific)					
Ionization		ESI (+)			APCI (+)		
Vaporizer Temp.		-			300℃		
Capillary Temp.		350℃			250℃		
Sheath Gas Pressure		50 μ L/min			20 μ L/min		
Aux Gas Pressure		20 μ L/min			5 μ L/min		
Source CID		10V			10V		
Collision Gas		Ar, 1.5mTorr			Ar, 0.6mTorr		
SRM(Q),SRM(I), (Collision Energy)	HDMS	289>61(22eV)		DMS	125>108(11eV)		
		289>100 (17eV)			125>44(26eV)		
	TMDS	371>106 (37eV)		DMS-d ₆	131>114(11eV)		
		371>199(27eV)			215>106(15eV)		
				DMST	215>77(38eV)		

1.2.2 オゾン処理実験

実験はバッチ式のオゾン処理を行い、オゾン発生装置WAT-08(ラウンドサイエンス社製)を用いて行った。オゾン注入率は1 mg/L/minとし所定の時間、オゾン接触させた。オゾン接触終了後に残存する溶存オゾンは、アスコルビン酸ナトリウムを用いて直ちに除去した。

1.2.3 柴島浄水場にける実態調査

採水にあたり、残留塩素や溶存オゾンがある場合には、アスコルビン酸ナトリウムをあらかじめ添加しその影響を直ちに除去した。

1.2.4 NDMA前駆物質の測定方法

試料にサロゲート(DMS-d6)を添加後、濁質を含むものについては、ガラス繊維ろ紙(1.0μm)でろ過した。試料は0.1%水酸化ナトリウム溶液でpH9に調製後に、OASIS HLBカラムとAC2カラム2つを連結させ、自動固相抽出機(ASPE799, GLサイエンス社製)を用いて濃縮を行った。ジクロロメタン 5mL、メタノール 5mL及び水 10mLでコンディショニングを行い、試料 900mLを2mL/minで通水させた。固相カラムを窒素乾燥させた後、OASIS HLBカラムについてはメタノール 7mL、AC2カラムについてはジクロロメタン 7mLで溶出させた。OASIS HLBカラムからの溶出液については、窒素吹き付けにより0.5mLまで濃縮し水を加えて最終1.0mLとした。AC2カラムからの溶出液につい

ては、窒素吹き付けにより 0.5 mL 以下となったところで精製水 100 μ L を加えよく攪拌した後、さらに窒素吹き付けを行い、水に転溶後に最終 0.5 mL にメスアップした。LC-MS/MS での測定条件は、表 2 に示す。HDMS 及び TMDS については ESI 法で、DMS 及び DMST については APCI 法で測定を行った。DMS については、サロゲートにより回収率補正を行い定量した。

2. 塩素酸・過塩素酸に関する実態調査

2.1 国立保健医療科学院による調査

2.1.1 利根川中流域の河川水中の過塩素酸の実態調査

平成 18 年 9 月より、利根大堰（利根川）、御成橋（荒川）、関宿橋（江戸川）、三国橋（渡良瀬川）で定期的に調査を行った。

2.1.2 利根川上流域の浄水場における塩素酸、過塩素酸の実態調査

平成 23 年 7 月および平成 24 年 2 月、A 浄水場、B 浄水場の原水と浄水を採取し、塩素酸、過塩素酸濃度を測定した。B 浄水場の方が A 浄水場より若干上流に位置している。A 浄水場の井戸は 15 ヶ所（A-1～A-6、A-8～A-12、A-14～A-17）、B 浄水場の井戸は 7 ヶ所（B-1～B-7）であった。ただし、B-1 については、今回の調査では採取できなかった。

2.2 京都市による調査

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. 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、茨城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。

あわせて、東京都においてはハロ酢酸が比較的高濃度で検出されて事例について原水・処理条件を整理した。

3. ハロゲン化物の管理に関する検討

ヨード造影剤のうち、イオパミドールについて塩素処理生成物の探索を行った。調査は京都大学が担当した。

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 阪神水道企業団による調査結果

表 3 に調査結果を示す。条件 1 ではオゾン処理水の NDMA 濃度 74.1ng/L に対し、活性炭カラム処理水では 9.7ng/L、除去率は 87%であった。それに対し、条件 2 では活性炭カラム処理水の NDMA 濃度は 3.1ng/L、除去率は 96%であった。これらの結果から、通水速度が遅くなる、即ち、活性炭との接触時間が長くなることで NDMA の処理性が高まることを確認できた。

表 3 活性炭カラム調査結果

	オゾン 処理水	活性炭 条件 1	活性炭 条件 2
NDMA (ng/L)	74.1	9.7	3.1
NDMA 除去 率 (%)	—	87	96
水温 (°C)	5.6	5.6	5.5

1.2 淀川水系における N-ニトロソジメチルアミン（NDMA）の前駆物質探索及び影響評価（大阪市水道局）

1.2.1 NDMA への変換効率について

NDMA 前駆物質にオゾン処理を行った場合、そのすべてが NDMA に変換されるわけではない。また、試料中に共存するイオンや金属によってもその変換効率は大きく異なることが報告されており、本調査では、柴島浄水場沈澱処理水に NDMA 前駆物質が 1 μ g/L となるように添加しオゾン処理を行い、生成した NDMA の濃度から変換効率を算出した。図 1 に 4 化合物の結果の一覧を示した。HDMS 及び TMDS についてはほぼ同様の傾向を示し、オゾン接触後 1 分後にはほぼすべてが分解していた。生成された NDMA についてもオゾン接触時間に関わらずその濃度は安定的であり、反応が瞬時に完結しているものと考えられ、その変換率はそれぞれ 8.8%、63.1%であった。DMS については、HDMS や TMDS と異なり、オゾン接触時間と分解率には高い相関が見られ、オゾン接触後 10 分後にはほぼすべてが分解していた。生成された NDMA についてもオゾン接触時間が 5 分までは直線的に増加するものの、その後は生成する量が横ばいになっていた。オゾン接触時間が 5 分後の変換率は 21.8%であった。DMST については、オゾン接触後 1 分後にはほぼすべてが分解していたにも関わらず、生成された NDMA はオゾン接触時間が増加するとともに増えていき、オゾン接触時間が 5 分後の変換率は 4.3%であった。DMST の分解物として、DMS が検出されていたことから、DMS を経由した経路から NDMA も

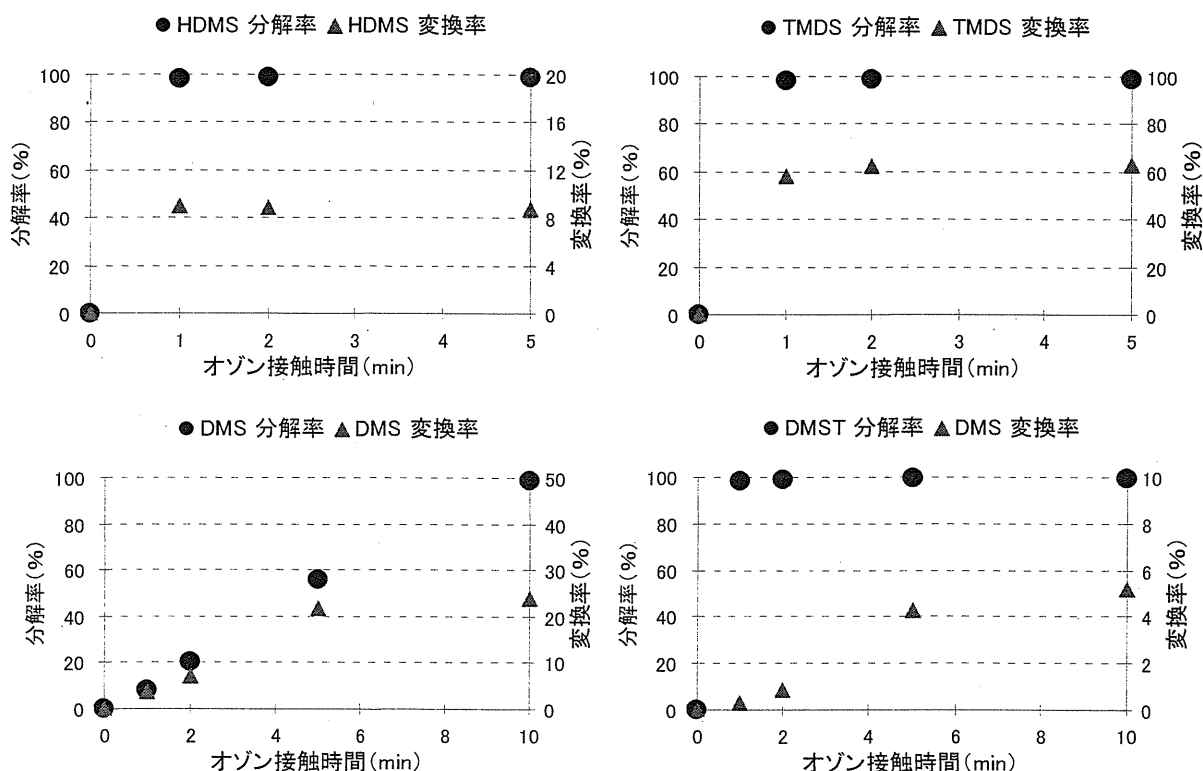


図1 オゾンによる分解性と NDMA の変換効率

生成していると考えられ、生成した NDMA がオゾン接触時間に比例して増加していくものと考えられる。

1.2.2 柴島浄水場における実態調査結果

表4に柴島浄水場高度浄水処理過程において、実態調査を行った結果を示した。HDMS 及び TMDS については平成22年12月から、DMS 及び DMST については平成23年6月から測定を始めている。HDMS は原水中に10~50ng/L程度、TMDS は1ng/L~10ng/L程度含まれていた。両者とも、中オゾン処理以降で検出されおらず、オゾン接触後瞬時に分解しているものと考えられ、前述の実験結果とも矛盾しない。DMS は、原水中に数 ng/L 程度含まれており、中オゾン処理ではすべて分解されなかったが、後オゾン処理以降ではほとんど検出されなかった。DMST については、原水中に0.1ng/L程度しか検出されなかった。これらの化合物が中オゾン処理で消費された濃度と NDMA 変換効率から、生成された NDMA 量を算出し、実際に中オゾン処理水で増えた NDMA 濃度 (NDMA-FP(O₃)) との比較を行ったところ、今回、調査対象とした4化合物で3%~25%程度を説明できる結果であった。なお、NDMA への変

換効率は、1.2.4(1)におけるオゾン接触時間が5分での変換効率を用いている。4つの化合物のうち HDMS が変換率は8.8%と低いものの検出される濃度が高く、NDMA-FP(O₃)への寄与がもっとも高い化合物であった。

1.2.3 水源における実態調査結果

表5には、NDMA 前駆物質を多く放流する下水処理場Cについて測定を行い、1.2.4(2)同様に前駆物質の影響を評価したものである。HDMS と TMDS が10ng/L~500ng/Lの濃度幅で検出されたが、NDMA 変換効率から算出される NDMA の生成量は、当日の下水処理場Cの NDMA-FP(O₃) の中の数パーセントを占めるにとどまる結果であった。また、同日に採水を行った下水処理場放流水や工場排水の中には、この下水処理場Cよりも HDMS 及び TMDS の濃度ははるかに高い地点も存在し、HDMS や TMDS が下水処理場Cから放流される NDMA 前駆物質の主たる原因である化合物とは考えにくい結果であった。

今後は、測定物質の幅をさらに広げ測定及び評価を行う。また前駆物質の持つ物性的な性質や分子量の分布などを調査する予定である。

表 4 柴島浄水場における実態調査結果

		原水	凝集沈殿 処理水	中オゾン 処理水	砂ろ過水	後オゾン 処理水	GAC処理水	浄水	NDMA 変換	NDMA 変換合計	NDMA-FP(O ₃)	説明率(%)
H22.12.14	HDMS	47.7	175	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	7.9	8.9	42.8	23.6
	TMDS	10.1	4.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0			
H23.2.21	HDMS	14.6	13.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	1.1	19.8	6.5
	TMDS	2.5	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5			
H23.3.14	HDMS	14.1	15.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	1.3	5.2	25.7
	TMDS	2.4	2.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6			
H23.4.19	HDMS	51.5	66.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.0	4.5	30.9	15.4
	TMDS	6.9	5.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.5			
H23.5.24	HDMS	32.7	21.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	1.3	17.9	8.5
	TMDS	3.5	1.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4			
H23.8.8	HDMS	7.2	4.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.5	15.3	3.1
	TMDS	1.2	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2			
	DMS	3.1	2.2	1.6	1.6	0.2	0.1	0.2	0.1			
	DMST	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.3	0.1	0.0			

単位:ng/L

※1.「NDMA変換」:各化合物が中オゾン処理水で分解された量と変換率から算出した生成するNDMA濃度
※2.「NDMA変換合計」:各日におけるNDMA変換の合計濃度
※3.「NDMA-FP(O₃)」:オゾン処理による原水のNDMA生成能
※4.「説明率」:測定を行った化合物から算出される生成するNDMA濃度のオゾン処理水で増加したNDMA濃度に対する割合

表 5 水源における実態調査結果

		下水処理場C	NDMA変換	NDMA変換合計	NDMA-FP(O ₃)	説明率(%)
H22.12.15	HDMS	567	25.6	54.2	4357	1.2
	TMDS	113	28.6			
H23.2.23	HDMS	16.7	0.8	6.1	278	2.4
	TMDS	21.3	5.4			
H23.6.22	HDMS	5.9	0.3	14.5	2371	0.6
	TMDS	52.5	13.3			
	DMS	6.7	0.9			
	DMST	1.1	0.0			
	HDMS	4.1	0.2			
H23.7.20	TMDS	80.2	20.2	21.4	2702	0.8
	DMS	7.1	1.0			
	DMST	1.2	0.0			
	HDMS	4.1	0.2			

単位:ng/L

2. 塩素酸および過塩素酸に関する調査

2.1 給水栓水及び琵琶湖水の過塩素酸濃度調査（京都市上下水道局）

平成 23 年 6 月～24 年 1 月における市内給水栓水の過塩素酸の測定結果を表 6 に示す。給水栓水においては 8 月 10 日及び 18 日に他の期間にくらべて高濃度に検出されているが、これは花火大会の影響と推定される。

2.2 利根川上・中流域での過塩素酸の実態調査（東京都水道局・国立保健医療科学院）

2.2.1 利根川中流域の河川水中の過塩素酸の実態調査

図 2 に東京都水道局による利根大堰(利根川)、御成橋（荒川）、関宿橋（江戸川）における過塩素酸濃度の推移を、図 3 に三国橋における過塩素酸濃度の推移を示す。調査を始めたころは、いずれの調査地点においても、その後に米国環境保護庁によって示された暫定保健勧告レベル（15 µg/L）を冬季に超過する場合もあった。しかし、河川水中の過塩素酸濃度は徐々に低下し、現在は、同勧告レベルを超過することはなくなった。この結果は、排出事業者による排出源対策による効果であると考えられた。

2.2.2 利根川上流域の浄水場における塩素酸、過塩素酸の実態調査

表 6 給水栓の過塩素酸濃度（ µg/L）

浄水場系統	6月15日	7月7日	8月10日	8月18日	9月6日	9月28日	10月5日	10月13日	10月26日
A	<0.2	<0.2	3.8	0.6	<0.2	<0.2	0.2	0.2	0.2
B	<0.2	<0.2	5.7	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
C	<0.2	<0.2	3.3	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	0.4	0.4
D	<0.2	<0.2	3.4	0.4	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
浄水場系統	11月1日	11月16日	11月21日	12月1日	12月8日	12月15日	12月20日	12月26日	1月5日
A	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	<0.2	0.3	0.2
B	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	0.3
C	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.4	<0.2
D	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	<0.2

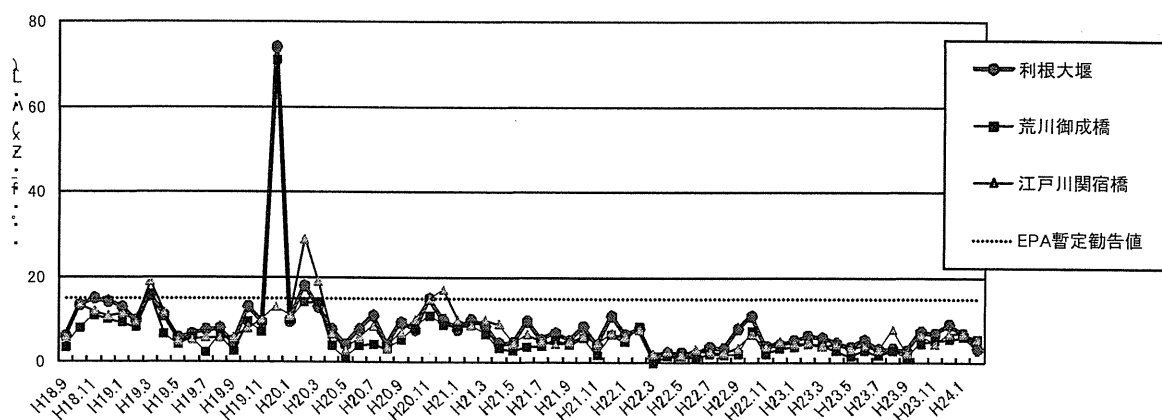


図2 利根川水系における過塩素酸濃度の推移

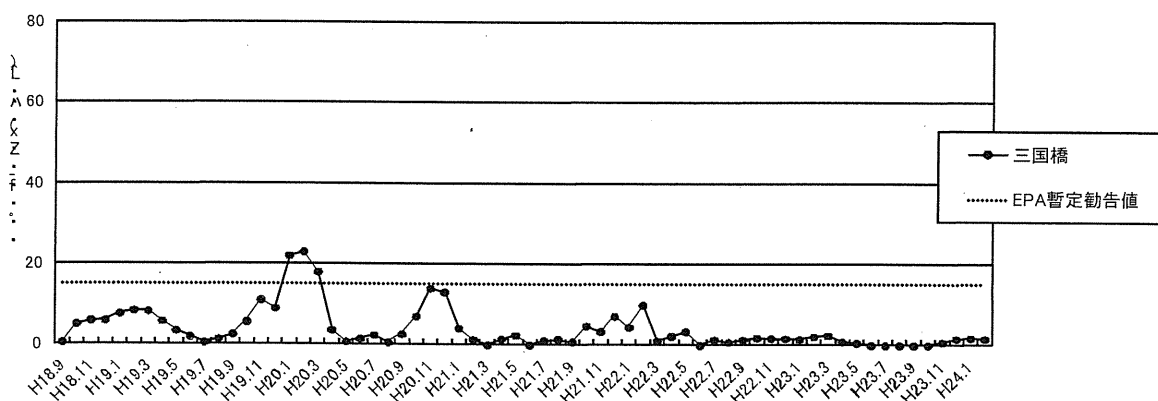


図3 渡良瀬川における過塩素酸濃度の推移

平成23年7月、平成24年2月のA浄水場の原水中の塩素酸濃度は、それぞれ3.5～46、4.4～41 $\mu\text{g/L}$ であり、浄水中の塩素酸濃度は、それぞれ65、52 $\mu\text{g/L}$ であった。B浄水場の場合、平成23年7月、平成24年2月における原水中の塩素酸濃度は、それぞれ28～78、24～93 $\mu\text{g/L}$ 、浄水中の塩素酸濃度は81、73 $\mu\text{g/L}$ であった。平成18～19年の調査結果と比較すると、いずれの浄水場においても、塩素酸濃度は、それほど大きく変わっていなかった。

平成23年7月、平成24年2月のA浄水場の原水中の過塩素酸濃度は、それぞれ0.62～13、0.79～13 $\mu\text{g/L}$ であり、浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ6.8、7.5 $\mu\text{g/L}$ であった。浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ目標値の27%、30%であったが、原水、浄水中ともに平成18～19年の調査よりは濃度が低下していた。一方、B浄水場の場合、平成23年7月、平成24年2月における原水中の過塩素酸濃度は、それぞれ7.0～17、7.5～32 $\mu\text{g/L}$ 、浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ11、20 $\mu\text{g/L}$ であった。原水中の過塩素酸濃度は、平成23年7月、平成24年2月のいずれとも過去の調査より低下している場合が多かったが、

平成23年7月と平成24年2月とを比較すると平成24年2月の方が高い傾向にあった。平成24年2月の場合、一部の原水(B-6)では、過去の調査よりも高い場合もあった。浄水中の過塩素酸濃度は、平成23年7月の場合には以前の調査と比較して濃度が低下していたが、平成24年2月の場合には以前と同程度であった。このとき、浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ目標値の44%、80%であった。これらの結果から、図2、3の結果と同様に、利根川上流域の浄水場においても、発生源対策による効果²⁾で過塩素酸濃度は低下していることが明らかとなった。ただし、冬季においては、流量低下等による影響により、地点によっては、過去と同程度の濃度で検出される場合があることが示された。図4、5にそれぞれ平成23年7月における、井戸の利根川からの距離と塩素酸、過塩素酸濃度との関係を示す。図より、塩素酸、過塩素酸濃度は、利根川からの距離と関係していると考えられた。各井戸の深さの情報もあるが、塩素酸、過塩素酸濃度との関係は認められなかった。例えば、塩素酸、過塩素酸濃度が高かったB-6は、深さ70mであるが、利根川からの距離が210mと近い位置に

ある。この理由として、利根川が塩素酸、過塩素酸の由来であり、井戸の最も深いところ以外からも井戸に水が混入しているためと推測された。この傾向は、過去の調査¹⁾と同様であった(なお、利根川との距離が過去の報告¹⁾と若干異なる場合があるが、これは水道事業者から、その後修正の情報があったためである)。

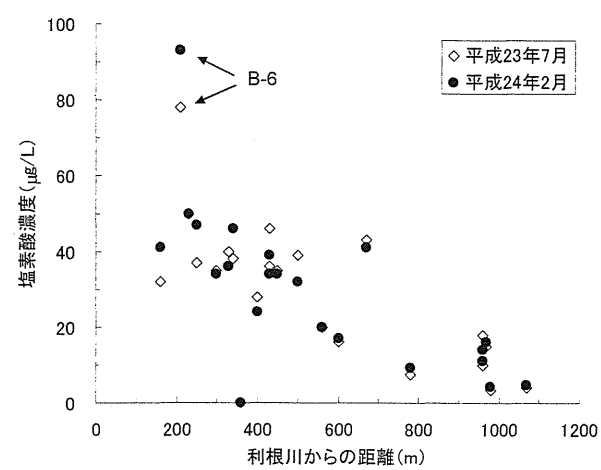


図4 利根川からの井戸の距離と塩素酸濃度の関係

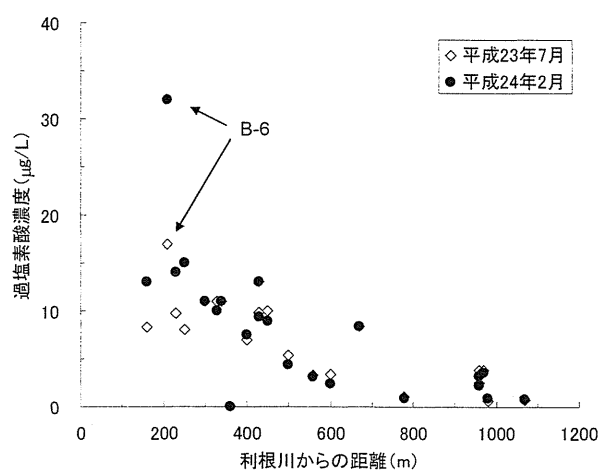


図5 利根川からの井戸の距離と過塩素酸濃度の関係

2.2.3 参考文献

1) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一: 利根川流域の浄水場における過塩素酸イオンの実態調査. 水環境学会誌, 30, 361~367, 2007.
2) 利根川・荒川水系水道事業者連絡協議会からの情報.

3. 消毒副生成物の生成実態

3.1 夏季消毒副生成物の実態調査(北千葉広域水道企業団)

THM 制御目標値として総 THM0.023mg/L, ブロモジクロロメタン0.007mg/Lを設定し,制御を行った場合の THM, トリクロロ酢酸, 抱水クロラルの各調査地点の濃度変化を図 6-8 に示す。

すべての項目で、給水末端において基準値等の 7 割以下であった。トリクロロ酢酸の基準値は、今後現行の「0.2mg/L 以下」から「0.04mg/L 以下」程度まで引き下げられることが予想されるが、給水末端において最大 0.011mg/L であり、浄水池における THM を指標とした活性炭注入制御を行っていれば問題とはならないと考えられた。

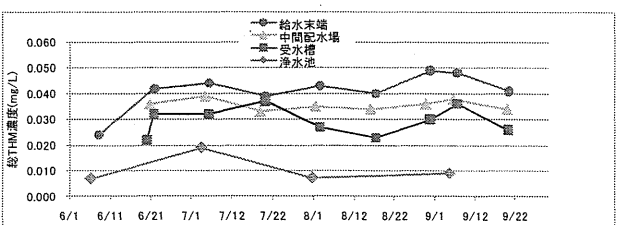


図6 THMの濃度変化

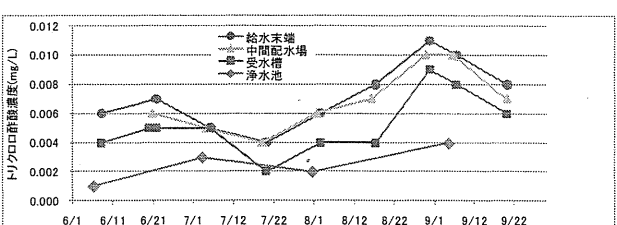


図7 トリクロロ酢酸の濃度変化

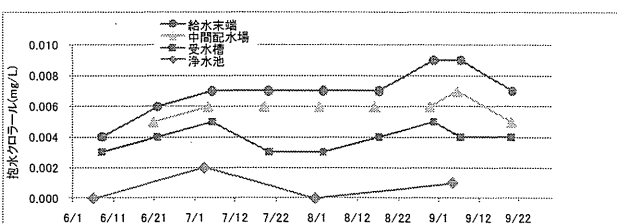


図8 抱水クロラルの濃度変化

全調査データについて、項目間相関マトリクス分析を行った結果、クロロホルムとトリクロロ酢酸、総 THM と抱水クロラル、クロロホルムと抱水クロラルの相関が高いことが分かった。いずれの両相関とも相関係数 0.9 以上の相関関係があり、浄水池の THM 制御により、十分制御できると考えられた。但し、この関係は原水の水質傾向や生成能に依存すると考えられ、利根川水系江戸川の表流水を原水としている場合に

限っての知見であると考えられた。

上述の夏季実態調査により、クロロホルムとトリクロロ酢酸の相関が高いことがわかったことから、過去のデータについてもその相関について考察した。平成 16 年 4 月から平成 23 年 12 月までの浄水池及び夏季実態調査を行った受水槽地点におけるクロロホルムとトリクロロ酢酸の濃度およびこれらの相関を検討した結果、浄水池及び受水槽においてクロロホルムとトリクロロ酢酸は十分低い濃度であり、問題とはならなかった。相関係数 r は浄水池において 0.8369、受水槽において 0.8093 と、夏季以外の消毒副生成物濃度の低い時期のデータが多いため夏季実態調査と比較すると低かったが、十分な相関関係があると考えられた。

3.2 沖縄県企業局における消毒副生成物の実態調査（沖縄県企業局）

北谷浄水場の各処理工程における消毒副生成物生成能の低減状況を調べた。生成能の定量下限値は $1 \mu\text{g/L}$ とし、それ未満は $0 \mu\text{g/L}$ とした。

各処理工程における、ハロ酢酸類生成能の低減状況を図 9 に示す（ここでは例として 8 月の調査結果を示した）。ろ過水とオゾン処理水の値は、沈澱池出口で塩素注入しているため生成したハロ酢酸類を除いた値である。

ハロ酢酸類生成能は、8 月に浄水場原水が合計値最高 $87 \mu\text{g/L}$ を示したが、処理工程ごとに減少し、その生物活性炭池で $12 \mu\text{g/L}$ と最も低い値を示した。5 月と 11 月は沈澱ろ過処理で減少したがオゾンでは増加し、生物活性炭池で減少した。3 回の調査では生物活性炭池の原水に対する除去率は平均 80% であった。

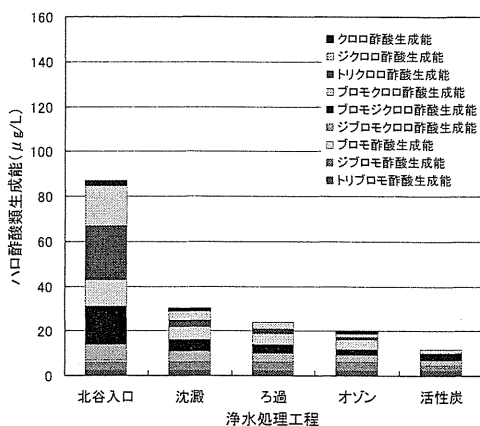


図 9 各浄水処理工程のハロ酢酸類生成能（平成 23 年 8 月）

3.3 川崎市における消毒副生成物の実態調査（川崎市上下水道局）

水源の一つである相模湖のダム放流水（浄水場原水に相当）における、比較的高濃度であった消毒副生成物濃度と TOC 濃度を図 10 に示す。TOC が高い場合に生成能が高い傾向にあった。

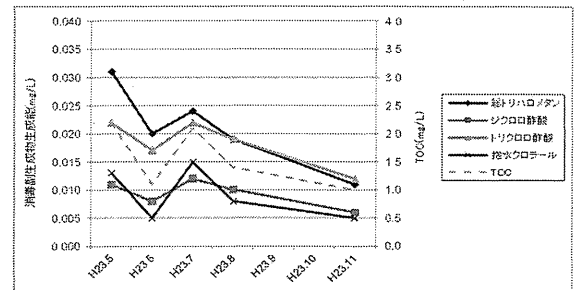


図 10 原水における消毒副生成物生成能及び TOC 濃度

また、市内給水栓において、検出濃度はジクロロ酢酸<トリクロロ酢酸となったが、原水の生成能においても同様の結果であった。期間中の各測定において、トリクロロ酢酸生成能はジクロロ酢酸生成能の 2 倍程度であった。

3.4 浄水におけるトリクロロ酢酸の濃度が比較的高い浄水所について（東京都水道局）

トリクロロ酢酸については、今後、現在の水質基準値 0.2mg/L が $1/5$ の 0.04mg/L 程度まで強化される可能性がある（食品安全委員会において合意された TDI の $6\mu\text{g/kg}$ -体重/日から、水道水の曝露割合が 20% で体重 50kg の人が 1 日 2L 飲用したとして評価値を算出した場合は、 0.03mg/L となる）。

東京都水道局においては、水道事業の一元化により平成 22 年度から移管された浄水所の給水区域において、給水栓のトリクロロ酢酸の濃度が 0.04mg/L を超えることが判明しており、現在、対応を検討しているところである。

本報告では、平成 22 年度からの原水・浄水・給水栓水の水質について、四半期ごとの検査結果から消毒副生成物の生成状況を整理する。

給水栓のトリクロロ酢酸の濃度が 0.04mg/L を超える状況となっている給水区域は、平成 20 年度までは昭和 52 年に創設された簡易水道事業の区域で、当局への一元化前の平成 21 年度については、町内の 3 事業を統合して、町が水道事業として運営していた。当該の浄水所は、谷沢の表流水を原水としており、浄水方法は緩速ろ過法である。

当該浄水所の原水は、フミン質の影響と考えられる色度が比較的高いことが特徴である。両者の相関関係は、比較強い傾向にあった。

また、データ数が少ないため断定的なことは言えないが、トリクロロ酢酸の生成は、色度や水

温が高いほど生成しやすく、ジクロロ酢酸の生成より色度・水温の影響を受けやすい傾向があることが示唆された。また、トリクロロ酢酸の生成は、色度からよりも水温からの方が影響を受けやすい傾向がみられる（図 11,12）。

さらに、トリクロロ酢酸の生成特性は、総トリハロメタンの生成特性に近似していることが示唆された。

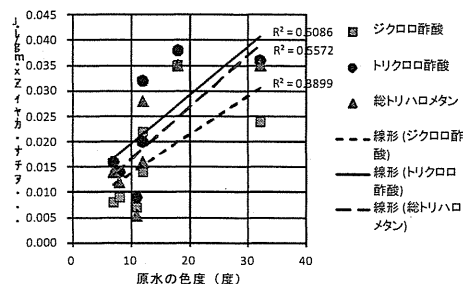


図 11 原水の色度と浄水の消毒副生成物濃度との関係

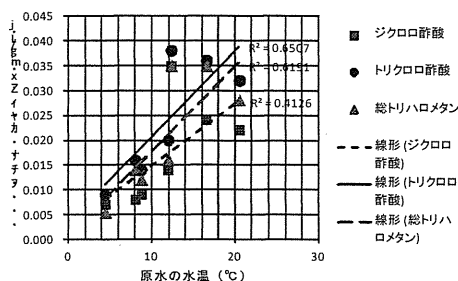


図 12 原水の水温と浄水の消毒副生成物濃度との関係

なお、東京都水道局では、現在、粒状活性炭による浄水処理の強化を中心に、対応を検討しているところである。

3.5 平成 23 年度消毒副生成物の実態報告（奈良県水道局）

消毒副生成物生成能の低減の程度をクロロホルムと比較したものを図 13 に示す。ジクロロ酢酸、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラールについては浄水処理工程に大きな変化は見られず、クロロホルム生成能の除去効果と同程度で、同じ濃度比の関係が浄水まで変わらなかった。

一方、トリクロロ酢酸生成能については粉末活性炭処理、生物接触ろ過処理の過程まではクロロホルム生成能より 1.5 倍以上高く、沈殿水で 1.1 倍に低下し、さらに浄水では 0.7 倍まで低下している。このことは、トリクロロ酢酸の前駆物質は他の消毒副生成物前駆物質と比較して凝集沈殿で除去されやすいと推測される。また、沈殿水ろ過水の生成能においても同様であることから、前駆物質の溶存性にかかわらない傾向

と思われる。なお、浄水中の濃度比が更に低下することについて、その原因は不明であった。

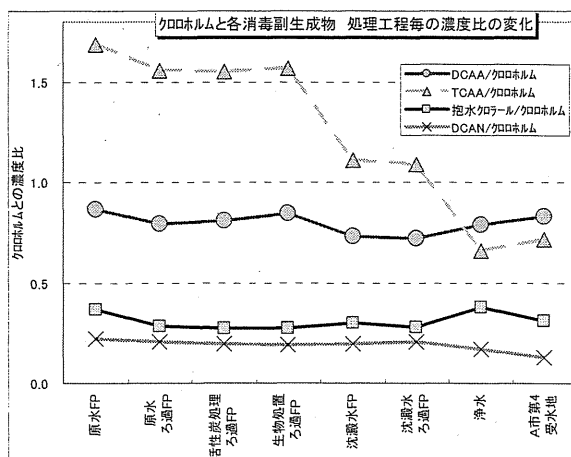


図 13 クロホルムと各消毒副生成物の処理工程による濃度比の変化

4. ハロゲン化物の管理（京都大学）

イオパミドール(IPD)と塩素の反応生成物の推定を行った。

塩素 10 mg/L と IPD 1 mg/L を 1mM のリン酸緩衝液中で 24, 48, 72 時間反応させたものを試料にした。また、反応後固相抽出(OASIS-HLB, 倍率 100 倍)を行ったものも試料とした。

まず、Negative Precursor Ion Scan で Q3 の m/z を 126.9(ヨウ化物イオン)指定して測定を行った。固相抽出を行った。IPD とは m/z および保持時間が異なるピークのうち、最も大きなピークの m/z は 777 であった。なお、IPD 自体の測定は Positive で行っているため、Positive での検出も確認を行った。72 時間反応後、固相抽出した試料を Positive Q1 Scan で測定した。最大のピークの m/z は 779 であった。次に Enhanced Product Ion Scan(EPI)で Q1 の m/z を 779 として、フラグメントイオンを測定した。この場合 IPD 自体のフラグメントと類似したものが観測された。以上のことより、IPD の塩素処理生成物のうち主要なものは、比較的安定でありなおかつ IPD 原体と類似した構造を保持していると推定された。

E. 結論

- ・ 活性炭との接触時間を延長することで NDMA の低減が可能であることを示した。
- ・ HDMS, TMDS, DMST は、オゾン接触後すぐに分解していたが、DMS についてはオゾン接触後 10 分で完全に分解していた。また、NDMA の生成効率は、TDMS が 63.1% でもっとも高かった。さらに 柴島浄水場浄

水処理過程で、これら 4 物質の測定を行い、
原水の NDMA-FP(O₃)への影響を評価した
ところ、全体で 3～25%程度の説明率であり、
その中で HDMS の影響が最も大きかった。

- ・ 利根川流域の地下水中の過塩素酸、塩素酸
イオン濃度は利根川からの距離が遠くなる
につれて減少する傾向があった。
- ・ トリクロロ酢酸が比較的高濃度で検出され
た原水では、色度や温度が高い場合に特に
高濃度で検出された。
- ・ イオパミドールの塩素処理生成物は比較的
もとの化学構造を維持していると推察され
た。

F. 発表

1. 論文発表

Kosaka K., Asami M., Takei K. and Akiba M.:
Analysis of bromate in drinking water using
liquid chromatography–tandem mass
spectrometry without sample pretreatment,
Analytical Sciences, **2011**, 27, 1091–1095.

Echigo S., Itoh S., and Niwa A.: Effects of
ion-exchange treatment on bromate formation
and oxidation efficiency during ozonation.
Water Sci. Technol. **2011**, 12(2), 187-192.

小坂浩司，廣瀬一人，浅見真理，秋葉道宏：水
道における *N*-ニトロソアミン類とその前駆物質
の実態調査，*土木学会論文集 G(環境)*，**2011**，
67 (7)，III_13–III_21.

森田悠斗，越後信哉，伊藤禎彦：ヨード造影剤
の琵琶湖・淀川水系及び塩素処理過程における
挙動，*土木学会論文集 G(環境)*，**2011**，67 (7)，
III_1–III_11.

2. 学会発表

Kosaka K., Asami M., Takei K. and Akiba M.:
Liquid chromatography coupled with tandem
mass spectrometry for bromate in drinking
water, *Proc. 7th IWA Specialized Conference
on Assessment and Control of Micropollutants/
Hazardous Substances in Water in CD-ROM*,
Sydney Australia, **2011.7.** (Poster
Presentation)

Jo I., Echigo S. and Itoh S.: Profiles of
DOM and Haloacetic Acid Formation
Potential along a Drinking Water Treatment
Plant with Ozonation and GAC Treatment by
a Comprehensive Fractionation Technique,
*Proc. 7th IWA Specialized Conference on
Assessment and Control of Micropollutants/
Hazardous Substances in Water in CD-ROM*,

Sydney Australia, **2011.7.** (Oral Presentation)

小坂浩司，浅見真理，武井佳奈子，秋葉道宏：
LC-MS/MS による水中の臭素酸イオンの測定
方法の開発，*第 20 回日本オゾン協会年次研究講
演会講演集*，千葉，**2011.6**，123–126.

廣瀬一人，中嶋淳，平野雄大，小坂浩司，浅見
真理，秋葉道宏：国内水道における *N*-ニトロソ
アミン類とそれらの結合塩素処理による生成能
の存在実態調査，*第 62 回全国水道研究発表会講
演集*，大阪，**2011.5**，604–605.

平成 23 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院 教授
研究分担者	西村哲治	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部長
	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
	浅見真理	国立保健医療科学院 生活環境研究部 上席主任研究官
研究協力者	相澤貴子	(財)水道技術研究センター 主任研究員
	在原 潤	千葉県水道局 水質センター 調査課 主査
	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 施設部 水質センター 副主幹
	加登優樹	広島市水道局 施設部水質管理課 原水検査係 主事
	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
	菊池 満	奈良県水道局 桜井浄水場 水質課長
	小坂浩司	国立保健医療科学院 生活環境研究部 主任研究官
	小林憲弘	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第3室 研究員
	田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第3室 研究員
	西野直之	八戸圏域水道企業団 水質管理課 主幹
	三浦晃一	仙台市水道局 浄水部水質検査課 水質第3係主任
	柳川 茂	神奈川県内広域水道企業団 技術部飯泉取水管理事務所 水質担当主幹
	渡辺正秀	新潟市水道局 技術部水質課 主幹

研究要旨：

平成22農薬年度の農薬製剤総出荷量は約23.3万tで前年比5.1%減であった。登録農薬原体数は平成21年12月現在、536種であった。調査対象11水道事業体の結果では、第1候補群農薬の検出数は、原水では59種、浄水では21種であった。最大検出濃度が1 µg/Lを超えた農薬は原水でプロモブチド (10.0 µg/L) とベンタゾン (4.1 µg/L) の2種類であった。浄水では0.1 µg/Lを超えた農薬は9種類で、プロモブチドが2.6 µg/Lと、これまでの調査結果同様に高い濃度で検出された。最大値個別農薬評価値は、原水ではプロモブチド、フェンチオンスルホキシド、フェンチオンの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が0.07で最も高い値を示した。検出頻度については、原水ではベンタゾン、ジノテフラン、プロモブチド、オリサストロビンが25%以上と高い値であった。浄水ではベンタゾン、ジノテフラン、プロモブチドが10%以上の高い値を示した。ジノテフラン、オリサストロビンは現行の第1候補群～第3候補群のいずれにもリストアップされていない農薬であった。農薬出荷量、水田に対する出荷量、土地面積、降水量、土壌中での吸着性・土壌と水中分解性に関するスコア値、ADIの項目を使い、全国値と地域最大値の24指標を作成し、それらを組み合わせた合計32パターンの組み合わせを用いて、いずれの指標の組み合わせを用いた場合が最も効率よく監視農薬を選定できるか検討した。その結果、「出荷量/ADI/面積」の地域最高値と「水田出荷量×10^(スコアA+スコアB-6)/ADI/面積」の地域最高値の組み合わせを用いた場合が最も効率よく監視農薬を選定できることがわかった。この結果、新しい監視農薬候補として124（現行第1候補群から82、第2候補群から17、第3候補群から13、追加群から12）が抽出された。水道水質試験における標準液調製のモデル実験を行い、標準液調製時の各段

階における不確かさの要因を検証したところ、器具操作の熟練度＞器具の許容誤差＞LC/PDA繰り返し精度＞電子天秤の許容誤差という傾向が観察された。さらに、qNMRによりブタミホス市販標準品3社3製品の絶対純度を測定した結果、90.3%、94.7%、94.8%であり、メーカー表示の純度が絶対値を示していないことが確認された。このため、多くの市販標準品製品の絶対純度においてもメーカー間差が存在し、結果として分析精度に影響を及ぼしていると可能性が示唆された。7種のネオニコチノイド系農薬について鶴見川で実態調査を行ったところ、水車橋、鴨志田橋、千代橋、恩田橋、都橋、亀の甲橋からネオニコチノイド系農薬7種が検出され、柳橋においてアセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジンの3種が検出された。検出された値はADIから推定される目標値と比較して1～2割程度であったが、これまでの調査結果と比較して高い値が検出された。琵琶湖周辺の3河川では、いずれの河川でもジノテフランとクロチアニジンが高い頻度で検出されており、特に宇曾川では比較的高い濃度が確認された。水道統計を用いて、浄水における水道事業体の検査体制について整理したところ、報告水道事業体1601のうち、1回以上農薬を測定している水道事業体数は404であった。そのうち、54%にあたる218事業体において測定回数が1回であり、また、10回以上測定している事業体は14であった。測定農薬数に対する水道事業体数の分布について見たところ、102農薬を測定している事業体数が最も多く、農薬を測定している事業体に対する割合は37%であった。一方、30農薬以下であった事業体の割合では25%であった。第1候補群の農薬のうち、測定している事業体数が最も多かった農薬はフェニトロチオンであった。

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。本研究では、農薬の選定に必要な情報の整理を行うとともに、その実態調査を行った。現在、第1候補群の農薬の選定にあたり、主に全国の農薬出荷量に着目されているが、比較的出荷量の大きい農薬が水道水源において検出されないことも多く、一方で比較的出荷量の小さい農薬の検出実績も報告されている。そこで、水道水質基準における農薬類の分類を見直しに資することを目的に、農薬の出荷量以外に、分解性などの指標にも着目し、より高効率で監視農薬を選定する方法を検討した。水道水質試験の定量分析では、試料調製から機器分析の一連の試験操作に起因して、得られる値にばらつきが生じるが、この不確かさの評価法は明確にされていない。水道水質試験の微量分析を想定した標準液調製のモデル実験として、農薬ブタミホスの定量分析を行い、標準液調製時の各段階における不確かさの要因を検証した。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。水道事業体が農薬の測定をどの程度実施し、どの農薬を測定しているか等の検査体制について整理した。

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、2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。

2) 水道原水からの検出可能性に基づく農薬類の水質基準分類見直し

現在の第1候補群(102種)、第2候補群(26種)、第3候補群農薬(78種)に加え、近年出荷量が増加傾向にあるものなど32種を含

めた 238 物質を対象に、監視すべき農薬の検討を行った。

このとき、基本となる指標としては、「出荷量（または水田出荷量）/土地面積」、または「出荷量（または水田出荷量）/年間降水量」とした。この指標をさらに ADI で除したり、スコア値のべき乗の値を掛けたりすることで、農薬の吸着性・分解性、農薬の毒性を考慮した。また、土地面積としては、国土面積を使った場合の全国的な意味の指標値と、地域の土地面積を使い 10 地域中の指標値の最大値を使うことで、全国的に検出される可能性と特定の地域によっては検出される可能性を考慮した。年間降水量についても、全国平均年間降水量と各地域の年間降水量を用いた。これらを基とした、24 の指標について評価を行った。

3) 水道水質試験の標準液調製における不確かさと定量精度に及ぼす影響

農薬ブタミホスを対象に、標準液調製の工程を 4 段階に分けて各段階における不確かさの評価を行った。

4) ネオニコチノイド系農薬の実態調査

7 種のネオニコチノイド系農薬（アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド）、クロチアニジン、ジノテフラン、チアメトキサム、ニテンピラム）を対象に、それらの分析における前処理方法の最適化と LC-MS/MS による分析条件の検討を行った。その分析法により、神奈川県鶴見川と滋賀県の瀬田川、宇曽川、平田川における実態調査を行った。

5) 農薬類の検査体制の調査

平成 21 年度版の水道統計を用いて、浄水における各水道事業体の農薬の測定回数、農薬測定数等の検査体制について整理した。

C. 研究結果及び考察

1) 農薬類の実態調査

平成 22 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 23.3 万 t で前年比 5.1%減であった。平成 23 農薬年度における農薬の用途別出荷量は用途別の農薬製剤出荷量は除草剤：68294 t、殺虫剤：86612 t、殺菌剤：45427 t、殺虫殺菌剤：20642 t であった。平成元年比で見ると、除草

剤、殺虫剤は約 48%、殺虫殺菌剤約 38%と特に減少しており、全出荷量で見ても約 48%農薬の使用量が減少していた。登録農薬原体数は平成 21 年 12 月現在、536 種であった。

対象とした全国 11 水道事業体では、今年度は、昨年度より 11 種多い 162 農薬を測定していた。第 1 候補群農薬では、原水、浄水ともに測定農薬種は 102 であり、いずれかの水道事業体で測定が行われていた。

第 1 候補群農薬の検出数は、原水では 59 種と昨年より 3 農薬増加し、浄水では 21 種と昨年より 11 農薬減少していた。最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬は原水でブロモブチド（10.0 µg/L）とベンタゾン（4.1 µg/L）の 2 種類で、昨年に比べて大きく減少した。浄水では 0.1 µg/L を超えた農薬は 9 種類で、ブロモブチドが 2.6 µg/L と、これまでの調査結果同様に高い濃度で検出された。最大値個別農薬評価値は、原水ではブロモブチド、フェンチオンスルホキシド、フェンチオンの 3 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。浄水ではブロモブチドが 0.07 で最も高い値を示した。

検出頻度については、原水ではベンタゾン、ジノテフラン、ブロモブチド、オリサストロビンが 25%以上と高い値であった。ジノテフラン、オリサストロビンは現行の第 1 候補群～第 3 候補群のいずれにもリストアップされていない農薬であった。これ以外にもピラクロニル、フェントラザミドも現行の第一群から第三群のいずれにもリストアップされていないが、比較的高い頻度で検出されていた。浄水ではベンタゾン、ジノテフラン、ブロモブチドが 10%以上の高い値を示した。ジノテフランは浄水でも比較的高い頻度で検出されていた。これ以外にも 16 農薬が 1%以上の高い値を示し、この中にはオリサストロビン、フェントラザミド、ピラクロニルが含まれていた。

2) 水道原水からの検出可能性に基づく農薬類の水質基準分類見直し

24 指標の内どの指標を用いると、検出可能性の高い農薬を効率的に選択できるかについて、全国的に測定実績の豊富な現状の第 1 候補群農薬 102 種と一部の水道事業体において検出実績のある農薬 3 種の合計 105 農薬(105

農薬)を対象に、その検出率から評価を行った。

ある農薬数を選定する場合、選択された農薬の検出率が最大となるような指標の組み合わせを求めた。指標⑦MAX[(出荷量/ADI/面積) i]($(\text{ton/year})/(\text{mg/kg/day})/\text{km}^2$)と⑪MAX[(水田出荷量 $\times 10$ (スコア Y+スコア Z-6)/ADI/面積) i]($(\text{ton/year})/(\text{mg/kg/day})/\text{km}^2$)(スコア:水田へ散布された農薬の河川への流出における土壌吸着と水・土壌中分解の定量的影響評価法として、提案した農薬スコア表に基づくスコア、i:地域名)の組み合わせは、出荷量のみを指標にした場合より検出率が高かった。また、この組み合わせは、選択農薬数を50~150の間で100段階変化させた場合、検出率が最大となる回数が最も多かった。よって、この組み合わせを用いて水道水質基準における農薬を選択することが妥当であると考えられた。

指標⑦値と⑪値をそれぞれ、x軸、y軸として、105農薬をプロットし、それぞれの設定した閾値から作成した選択基準線内に含まれる農薬数を検討した。第1選択基準線内に含まれる農薬は42で、そのすべてが実際に水道原水中から検出されていた。閾値を下げ、第2、3、4選択基準線を作ると、第1~第2選択基準線間に入る農薬の検出可能性は84.6%と高かったが、第2~第3選択基準線間の検出可能性は40.0%と低下した。したがって、第2選択基準線を用いて、監視農薬に格上げすべき農薬を選択することが妥当と考えられた(図1)。このとき、現行の第3候補群と追加群農薬の内25農薬については監視農薬へ格上げすることが妥当と考えられた。さらに、現行の第2候補群26農薬の内、17農薬についても、監視農薬へ格上げすることが妥当と考えられた。

監視農薬(現1候補群農薬)の中で検出の可能性が低い農薬について、これまでとは逆に、除外基準線を作成して選択した。この結果、監視農薬から除外すべき農薬を選定する際には、除外の効率が8割以上となる第2除外基準線を用いることが望ましいと判断され

た。このとき、第2除外基準線内に含まれる29農薬の内、実際に検出が無い20の農薬が監視農薬から除外されるべきと考えられた。これらの結果から、新しい監視農薬と現行の第1群から除外され監視農薬とはならなかった農薬を合わせると、監視農薬は124(現行第1候補群から82、第2候補群から17、第3候補群から13、追加群から12)となった。

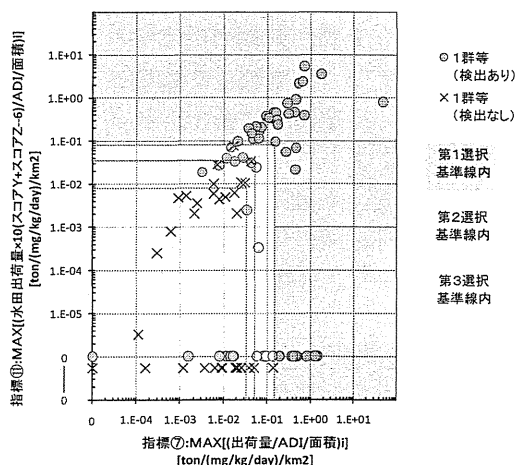


図1 105農薬の指標⑦値と指標⑪値と選択基準線

今回の選定法と従来の監視農薬(第1候補群+第2候補群農薬)の選定法との比較を行った。従来法では、国内出荷量50トンを基準としており、この場合、238農薬中100農薬が監視農薬となり、この中には検出実績のある42農薬が含まれていた。しかし、検出実績のある農薬は合計71農薬であったことから、検出実績のある農薬が監視農薬に含まれる確率は59.2%となった。一方、今回検討した方法では、この数値は90.1%(=64/71)であった。ただし、残り7農薬は出荷量約ゼロの失効農薬であることから、出荷量を基礎データとした選択法では選択不可能であるといえる。その意味ではこの90.1%は最大の効率と考えられた。

3) 水道水質試験の標準液調製における不確かさと定量精度に及ぼす影響

水道水質試験の微量分析を想定した標準液調製のモデル実験として、農薬ブタミホスの定量分析を行い、標準液調製における不確かさと定量精度に及ぼす影響を評価した。その

結果、標準液調製の一連の中で、不確かさは電子天秤、調製器具、実験者、機器分析のすべての過程に生じ、使用する調製器具によって大小はあるが、器具操作の熟練度>器具の許容誤差>LC/PDA 繰り返し精度>電子天秤の許容誤差という傾向が観察され、メスピペットの操作熟練度が大きな要因となることが明らかとなった。また、0.05 mg/L の測定結果に付随する合成標準不確かさは 1.63% となった。さらに、qNMR によりブタミホス市販標準品 3 社 3 製品の絶対純度を測定した結果、90.3%、94.7%、94.8% であり、メーカー表示の純度値が絶対値を示していないことが明らかとなった。すなわち、市販標準品製品の絶対純度にはメーカー間差が存在し、結果として分析精度に影響を及ぼしていると考えられた。

以上のことから、定量値の精度および確度を向上させるためには、分析技術者自身の技術レベルの向上だけでなく、絶対純度が明確な標準物質の供給と入手が、重要なファクターであることが明らかとなった。さらに、機器分析において、試料の注入量の変動や感度変動に伴う不確かさは、内部標準法、すなわち、内部標準物質と測定対象成分が同じ挙動を示せば、相殺され無視できると考えられているが、これまでに絶対純度を証明した内部標準物質と市販標準品を用いた詳細な実験により証明した例はない。今後、より正確な分析値を得る方法を構築するために、この点についても詳細な実験データの蓄積による不確かさの評価、理論値と実測値の検証作業を行う予定である。

4) ネオニコチノイド系農薬の実態調査

4 種の固相 (PS-2、MCX、HLB、RP-1) を用いて、回収率を検討したところ、ネオニコチノイド系農薬 7 種すべてに対して良好な結果を示したのは HLB (82.4%~112.7%) であった。また、LC-MS/MS を用いて分析方法の検討を行ったところ、いずれの農薬も定量下限値は 0.004 µg/L を確保でき、LC-MS と比べマトリクスの影響を大きく低減できた。

鶴見川では、水車橋、鴨志田橋、千代橋、恩田橋、都橋、亀の甲橋からネオニコチノイド系農薬 7 種が検出され、柳橋においてアセ

タミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジンの 3 種が検出された。最大検出濃度は、イミダクロプリドの 4.7 µg/L であった。検出率が最も高かったのは、イミダクロプリドとジノテフランの 16% であった。検出された値は ADI から推定される目標値と比較して 1~2 割程度であったが、これまでの調査結果と比較して高い値が検出された。琵琶湖周辺の 3 河川では、いずれの河川でもジノテフランとクロチアニジンが高い頻度で検出されており、特に宇曽川では比較的高い濃度が確認された (ジノテフラン: 10 µg/L、クロチアニジン: 0.21 µg/L)。

5) 農薬類の検査体制の調査

浄水における農薬測定回数に対する水道事業体数の分布について見たところ、1 回以上農薬を測定している水道事業体は、1601 中、404 であった。そのうち、54% にあたる 218 事業体において測定回数が 1 回であり、また、10 回以上測定している事業体は 14 であった。最大測定回数は、21 であった。測定農薬数に対する水道事業体数の分布について見たところ、102 農薬を測定している事業体数が最も多く、農薬を測定している事業体に対する割合は 37% であった。一方、30 農薬以下であった事業体の割合では 25% であった。

浄水における上水道事業体の給水人口と農薬測定回数の関係、上水道事業体の給水人口と測定農薬数の関係を見たところ、いずれについても、必ずしも給水人口との関連性は認められなかった。この理由として、農薬測定については、水道事業体の規模だけではなく、水源の種類、浄水処理の種類だけでなく、稲作地域かどうかといった要因も関係しているのではないかと推測された。また、用水供給の割合が 100%、または比較的割合が高い事業体については、供給元の値を参照して農薬の測定が多くない可能性も考えられた。

測定を行った水道事業体数が多かった農薬について見たところ、フェニトロチオンが最も多く、351 事業体が 1 回以上調査していた。続いて、ダイアジノン、クロロタロニル (TPN)、プレチラクロール、エトフェンプロックスを調査している事業体が多かった。一方、ダラボンを測定している事業体数が最も少なかっ

た。

D. 結論

平成 22 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 23.3 万 t で前年比 5.1% 減であった。登録農薬原体数は平成 21 年 12 月現在、536 種であった。

調査対象 11 事業体の結果では、第 1 候補群農薬の検出数は、原水では 59 種、浄水では 21 種であった。最大検出濃度が 1 µg/L を超えた農薬は原水でブロモブチド (10.0 µg/L) とベンタゾン (4.1 µg/L) の 2 種類であった。浄水では 0.1 µg/L を超えた農薬は 9 種類で、ブロモブチドが 2.6 µg/L と、これまでの調査結果同様に高い濃度で検出された。最大値個別農薬評価値は、原水ではブロモブチド、フェンチオンスルホキシド、フェンチオンの 3 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。浄水ではブロモブチドが 0.07 で最も高い値を示した。

検出頻度については、原水ではベンタゾン、ジノテフラン、ブロモブチド、オリサストロビンが 25% 以上と高い値であった。浄水ではベンタゾン、ジノテフラン、ブロモブチドが 10% 以上の高い値を示した。ジノテフラン、オリサストロビンは現行の第 1 候補群～第 3 候補群のいずれにもリストアップされていない農薬であった。

農薬出荷量、水田に対する出荷量、土地面積、降水量、土壌中での吸着性・土壌と水中分解性に関するスコア値、ADI の項目を使い、全国値と地域最大値の 24 指標を作成し、それらを組み合わせた合計 32 パターンの組み合わせを用いて、いずれの指標の組み合わせを用いた場合が最も効率よく監視農薬を選定できるか検討した。その結果、「出荷量/ADI/面積」の地域最高値と「水田出荷量×10^(スコア A+スコア B-6)/ADI/面積」の地域最高値の組み合わせを用いた場合が最も効率よく監視農薬を選定できることがわかった。この結果、新しい監視農薬候補として 124 (現行第 1 候補群から 82、第 2 候補群から 17、第 3 候補群から 13、追加群から 12) が抽出された。

水道水質試験の標準液調製時の各段階における不確かさを検証したところ、器具操作の熟練度>器具の許容誤差>LC/PDA 繰り返し

精度>電子天秤の許容誤差の順で不確かさが小さいことが確認され、標準液 0.05 mg/L の測定結果に付随する合成標準不確かさは 1.63% となった。また、qNMR によりブタミホス市販標準品 3 社 3 製品の絶対純度を測定した結果、90.3%、94.7%、94.8% であり、メーカー表示の純度が絶対値を示していないことがわかった。このため、多くの市販標準品製品の絶対純度にはメーカー間差が存在し、結果として分析精度に影響を及ぼしていることが示唆された。

7 種のネオニコチノイド系農薬について鶴見川で実態調査を行ったところ、水車橋、鴨志田橋、千代橋、恩田橋、都橋、亀の甲橋からネオニコチノイド系農薬 7 種が検出され、柳橋においてアセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジンの 3 種が検出された。検出された値は ADI から推定される目標値と比較して 1～2 割程度であったが、これまでの調査結果と比較して高い値が検出された。琵琶湖周辺の 3 河川では、いずれの河川でもジノテフランとクロチアニジンが高い頻度で検出されており、特に宇曽川では比較的高い濃度が確認された。

水道統計を用いて、浄水における水道事業体の検査体制について整理したところ、報告水道事業体 1601 のうち、1 回以上農薬を測定している水道事業体数は 404 であった。そのうち、54% にあたる 218 事業体において測定回数が 1 回であり、また、10 回以上測定している事業体は 14 であった。測定農薬数に対する水道事業体数の分布について見たところ、102 農薬を測定している事業体数が最も多く、農薬を測定している事業体に対する割合は 37% であった。一方、30 農薬以下であった事業体の割合では 25% であった。第 1 候補群の農薬のうち、測定している事業体数が最も多かった農薬はフェニトロチオンであった。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

1) Tani K., Matsui Y., Iwao K., Kamata M. and

Matsushita T.: Selecting analytical target pesticides in monitoring: sensitivity analysis and scoring. *Water Research*, 46(3), 741-749, 2012.

- 2) 田原麻衣子, 中島晋也, 杉本直樹, 有菌幸司, 西村哲治: 水道水質試験の標準液調製における不確かさと定量精度に及ぼす影響. *水道協会雑誌* (受理).

2. 学会発表

- 1) Kamata M., Asami M., Aizawa T., Matsui Y., Inoue T., Sato K., Kikuchi M., Izumita S., Sugita I., Arihara J., Nishino M., Miura K. and Watanabe M.: Trends in the detection of agricultural chemicals in the source environment of the drinking water supply in Japan. The 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2011.
- 2) Satake M., Kamata K., Tahara M., Shimizu K., Kubota R., Kobayashi N., Sugimoto N. and Nishimura T.: Chlorination of pirimiphos-methy and the cytotoxicity of the chlorinated products in HepG2 cells. The 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2011.
- 3) 鎌田素之, 直井啓, 相澤貴子, 松井佳彦: ネオニコチノイド系農薬の使用実態と浄水処理性. 第 62 回全国水道研究発表会,

618-619, 2011.

- 4) 川寄悦子, 梶田香奈, 中田俊芳, 須戸幹, 鎌田素之: ネオニコチノイド系農薬の水道水質検査法の開発とその適用. 第 46 回日本水環境学会年会講演集, 501, 2012.
- 5) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治: 新たに水道水質管理目標設定項目の検討対象となる農薬類の一斉分析法の検討. 第 48 回全国衛生化学技術協議会年会, 2011.
- 6) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治: 新たに水道水質管理目標設定項目の検討対象となる農薬類の GC/MS 一斉分析法の検討. 第 20 回環境化学討論会, 2011.

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

平成 23 年度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）

分担研究年度終了報告書

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

リスク評価に関する研究

研究分担者	広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	室長
研究分担者	平田 睦子	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	主任研究官
研究協力者	長谷川 隆一	（独）製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター	安全審査課 技術専門職員
研究協力者	鈴木俊也	東京都健康安全研究センター・環境保健部・水質環境研究科	主任研 究員
研究協力者	西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所・生活衛生化学部	部長
研究協力者	小野 敦	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	主任研究官
研究協力者	鎌田 栄一	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	再任用研究員
研究協力者	高橋 美加	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	研究員
研究協力者	松本 真理子	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	研究員
研究協力者	川村 智子	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	研究員
研究協力者	加藤 日奈	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室	研究補助員

研究要旨

本年度は 3 つの研究を行った。1) 昨年度から継続して行っている化学物質の複合暴露によるリスク評価手法に関する研究では、これまでに提案されている評価手法について、その利点や欠点を含めて整理した。評価手法の一つに、混合物その物を用いた毒性試験結果を基に評価する方法があるが、異なる暴露状況、特に高用量から低用量への外挿が困難なため、混合物中の個々の成分に関する毒性情報を基に評価を行うのが現実的である。その方法として、用量相加モデルを仮定したハザードインデックス、相対作用係数や毒性等価係数アプローチの他、反応相加を仮定したアプローチ、相互作用ハザードインデックスアプローチなど、多くの方法が提案されていた。2) WHO 飲料水水質ガイドラインで不確実係数の分割アプローチが適用されているホウ素について、最新の情報を基に確率論的アプローチを用いて算出した新規不確実係数及びその分割値の適用を試みた。種差及び個体差に関して、ラット及びヒトのホウ素クリアランスの違いと妊婦の糸球体濾過率の変動に関する実測データを用いた結果、ラットの発生毒性に関して算出された値 (0.13 mg B/kg/day) がホウ素の耐容一日摂取量として適切であると考えられた。3) 環境を介した暴露によるヒトの健康への影響が懸念される長鎖パーフルオロカルボン酸類に関して、その毒性強度が炭素鎖の長さに依存して変化する要因を明らかにすることを目的として、ラットの血清中有機フッ素化合物の濃度を測定するための分析法を開発した。予備的に perfluorooctadecanoic acid (PFOcDA) を経口投与したラットの血清中有機フッ素化合物濃度を測定した結果、PFOcDA 以外の有機フッ素化合物が検出されことから、これらの有機フッ素化合物が毒性発現に関与している可能性が示唆された。