

図 15 水道原水で検出された医薬品類の高度浄水処理過程における挙動 (8月採水)

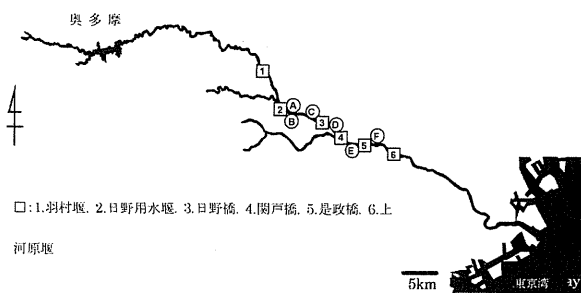


図 16 多摩川の採水地点と下水処理場

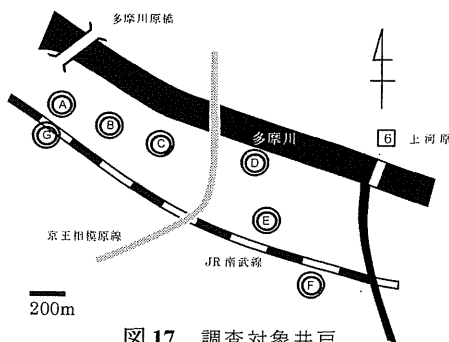


図 17 調査対象井戸

表 18 LC/MS 分析条件

Instrument	LC : AquityUPLC (Waters corp.) MS : AquityTQD (Waters corp.)
(LC)	
Column	AquityUPLC HSS T3 (1.8μm, i.d.2.1×100mm) (Waters corp.)
Column temp.	50°C
Mobile phase	A : 0.05%(v/v) Formic acid B : Acetonitrile 0min(3%B) - 1min(3%B) - 8min(97%B)- 12min(97%B)
Flow rate	0.2mL/min
Injection vol.	3μL
(MS)	
Ionization mode	ESI(positive)
Capillary voltage	3.0kV
Desolvation gas	N ₂ (600L/h)
Desolvation temp.	350°C
Cone gas	N ₂ (50L/h)
Source temp.	120°C
MRM	OP : 313>166 OC : 285>138 OP-d5 : 318>171

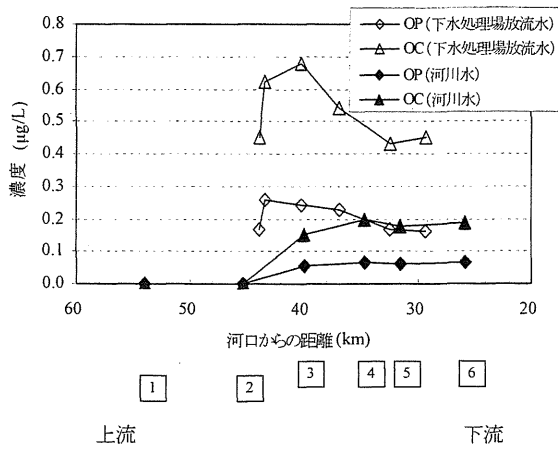


図 18 流域調査結果

表 19 浄水場における調査結果

採水日	浄水場	試料	OP	OC
2/20	A	原水	(0.001) ^a	0.080
		浄水	ND ^b	0.034
2/21	B	原水	0.002	0.010
		浄水	(0.001) ^a	0.008
2/2	C	原水	ND ^b	0.002
		浄水	ND ^b	0.002

(μg/L) ^a ()は定量下限 ^b NDは不検出

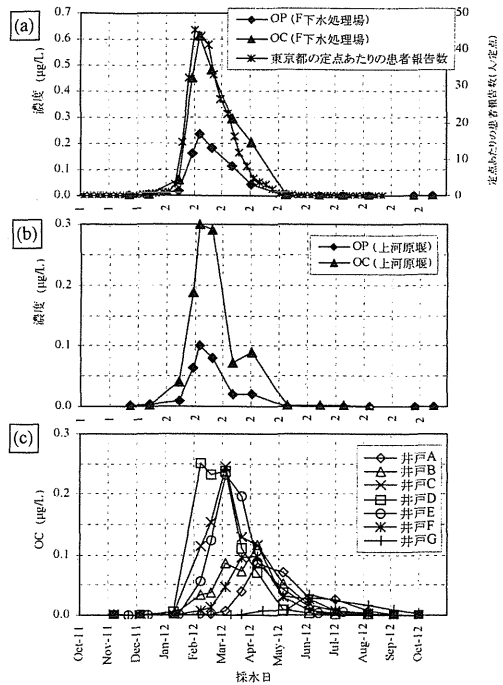


図 19 (a)下水処理場放流水, (b)河川水, (c)地下水におけるモニター結果

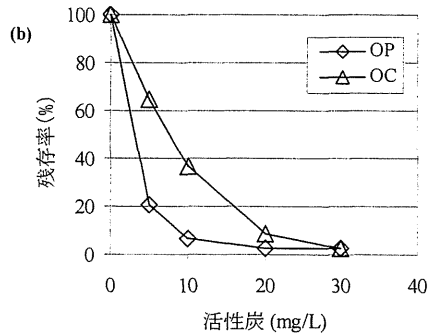
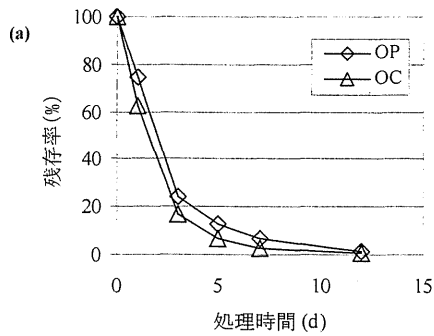


図 20 (a)塩素処理性及び (b)活性炭処理性

平成 24 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	京都大学大学院地球環境学堂 教授
研究分担者	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部
研究協力者	田中康夫	阪神水道企業団
	鎌田泰和	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
	佐藤 賢	茨城県企業局
	高橋和彦	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
	細田 耕	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	京都大学大学院地球環境学堂

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、ホルムアルデヒド、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。

ヘキサメチレンテトラミンはオゾン処理においてホルムアルデヒド以外の物質に分解され、その際には塩素処理によるホルムアルデヒド生成能もほぼ失われることを示した。メチルアミノ基を有する 3 級アミンは塩素処理によるホルムアルデヒド生成率が量論的關係に基づいた推測値と一致する物質群と、推測値よりも低いグループに分かれることを明らかにした。また、3 級以外のアミン類については生成能が低いことを確認した。

N-ニトロソアミン類については、実態調査では、冬季に NDMA の濃度が高い傾向を確認した。過去数年間淀川水系の浄水中 NDMA 濃度は減少傾向にあると考えられた。

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。基準項目等の消毒副生成物とクロロホルムの相関を示した。さらに、LC/MS によるハロ酢酸分析についてその有効性を確認した。ヨウ素系消毒副生成物として浄水中からジクロロヨードメタン等を検出したが、最大数 100 ng/L の濃度範囲であった。

A. 研究目的

平成 24 年 5 月の利根川水系での断水におけるホルムアルデヒドの前駆体であったとされるヘキサメチレンテトラミンの高度浄水プロセスでの挙動と関連物質 (アミン類) からの塩素処理によるホルムアルデヒドの生成特性について検討した。*N*-ニトロソアミン類については全国規模の実態調査の他、特定の前駆体の寄与率評価を行った。

さらに、水源における花火大会の過塩素酸イオン濃度への影響を調査した。

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。

最後に、ヨウ素系消毒副生成物の実態調査をおこなった。

B. 調査方法

1. アミン類の塩素処理によるホルムアルデヒドの生成特性と高度浄水処理におけるヘキサメチレンテトラミンの処理特性

1.1 国立保健医療科学院による調査

1.1.1 概要

HMT を含む 24 種類のアミン類を対象として

塩素処理実験を行った。21種類のアミン類については以下の9グループに分類した。

I HMT

II アルキルアミノ基のNがCとのみ結合している3級アミン

III アルキルアミノ基のNがCだけでなくNとも結合している3級アミン

IV アルキルアミノ基のNがCだけでなくSとも結合している3級アミン

V グアジニン構造を有する3級アミン

VI チオアミド構造を有する3級アミン

VII メチルピラゾール構造を有する3級アミン

VIII イソチオシアネート構造を有する3級アミン

IX アルキルオキシド構造を有する3級アミン

X 1, 2級アミン、4級アンモニウム

XI アミノ酸

1.1.2 実験条件・分析方法

対象物質濃度が2 μM、塩素濃度が2 mg/L、反応時間が24時間、反応温度が20 °C、pHが7(2 mM リン酸緩衝液)の条件で実験を行った。試験操作手順は次のとおりである。まず、アルミホイルで遮光したガラス製容器(あるいはPFA製容器)を複数準備し、それぞれに試料水を20 mL加え、撈拌子で撈拌した状態で少量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加することで反応を開始させた。次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加後、速やかに蓋をし、そのまま20秒間撈拌を行った後に、20 °Cの暗所に静置した。なお、蓋をした後のヘッドスペースはほとんどない状態である。24時間後に、次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された対象水のうちの一つについて残留塩素濃度を確認した。別のものについては、チオ硫酸ナトリウムを添加して反応を止め、ホルムアルデヒド濃度の測定を行った。また、同様の手順で対象水を作成し、ガラス製容器に加え、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加していない試料を反応開始前の試料として、ホルムアルデヒド濃度の測定を行った(溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法による。上水試験方法を参考にしているが、試料量は20 mLとした。また、誘導体化前に(1+10) HClで試料のpHを4~5に設定した後に、誘導体化を行った。)

1.2 大阪市による調査

1.2.1 概要

液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS/MS)を用いたHMTの高感度測定法と、高度浄水処理における処理性について調査した。

1.2.2 実験方法

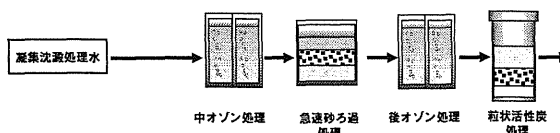
(1) ホルムアルデヒド生成能(FA-FP)

試料水に塩素として10 mg/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、1時間後に0.1%チオ硫酸ナトリウムを必要量加え、脱塩素した。この試料のFA濃度をFA-FPとした。

(2) 実験施設

高度浄水処理におけるHMTの処理性実験は、図1に示す実験施設(最適先端処理実験施設)の二つの処理系統(A系、C系)を用いて行った。なお、大阪市における処理フローは図1に示したA系と等しい。A系で使用した原水は、実際池の沈澱水で、C系で使用した原水は実際池の砂ろ過水であった。各処理過程の流入前にHMTを被害濃度の最大値程度である約200 μg/L、シリンジポンプを用いて連続注入し、処理性を調査した。また、オゾン接触塔内でのHMTの挙動を詳細に把握するため、A系の中オゾン処理塔(図2)では、採水口①~⑥でも採水した。同時に採水口⑩に溶存オゾン濃度計を接続し、30秒または60秒ごとに溶存オゾン濃度を記録した。なお、オゾン接触塔では1塔目、2塔目に同量のオゾンガス注入し、合計が設定注入率になるようにした。調査当日の運転条件について図1に示した。残留オゾンを除く必要がある試料は、0.1%チオ硫酸ナトリウム溶液を予め添加した容器に採水した。

<A系フロー>



<C系フロー>

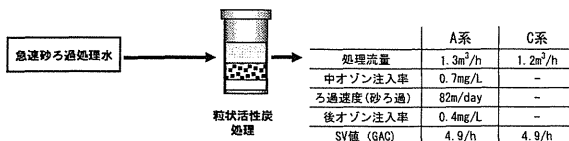


図1 最適先端処理技術実験施設の概要及び運転条件

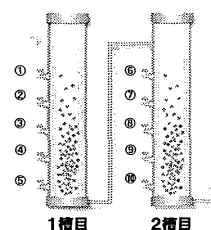


図2 中オゾン処理塔の概要

2. N-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査

2.1 阪神水道企業団による調査

2.1.1 概要

2008年10月より浄水場における実態調査を開始し、浄水処理過程における挙動や、活性炭による処理性について知見を整理した。

2.1.2 調査・実験方法

実態調査試料水中に残留塩素及び残留オゾンが含まれる場合は、チオ硫酸ナトリウムによりそれらを除き、懸濁物質を多く含む場合は、孔径1 μm のガラス繊維ろ紙にてろ過した。次に、試料水1000mLに内部標準物質のNDMA-d6が50ng/Lとなるように添加し、試料水900mLを固相抽出により1mLに濃縮後、化学イオン化法ーガスクロマトグラフ質量分析計にて測定を行った。

猪名川浄水場における粒状活性炭の維持管理は、活性炭の物理吸着能及び生物効果の処理性維持を目的として、通常1年に1回、約20%量の新炭と交換補充している。この調査では、活性炭によるNDMAの処理性について、生物処理効果の有効性を確認するため、猪名川浄水場Ⅲ系において、従来通り20%交換補充を行った活性炭槽（以下「20%交換槽」という。）と全量交換した活性炭槽（以下「全量交換槽」という。）の処理水について調査を行った。

2.2 大阪広域水道企業団による調査

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の実態調査を行った。また、粉末活性炭によるNDMA前駆物質の除去効果について検討を行った。

2.3 大阪市による調査

NDMAの経年トレンドの整理を行った。

3. 塩素酸・過塩素酸に関する実態調査（京都市）

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

4. 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、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。

5. ハロゲン化物の管理に関する検討

ジクロロヨードメタン、クロロヨード酢酸等のヨウ素系消毒副生成物および吸着性有機要素(AOI)に関する実態調査を行った。

C. 研究結果およびD. 考察

1. ホルムアルデヒドに関する調査

1.1 アミン類の塩素処理によるホルムアルデヒド生成能に関する調査（国立保健医療科学院）

1.1.1 HMT存在下におけるホルムアルデヒドの測定方法の検討

HMTは、酸性条件下でホルムアルデヒドとアンモニアに分解することが知られている。ホルムアルデヒドの測定方法の操作手順には、酸を添加する工程が含まれている（図3）。そこで、これら工程がホルムアルデヒドの測定におよぼす影響について、次の①～③の方法を比較することで評価した。

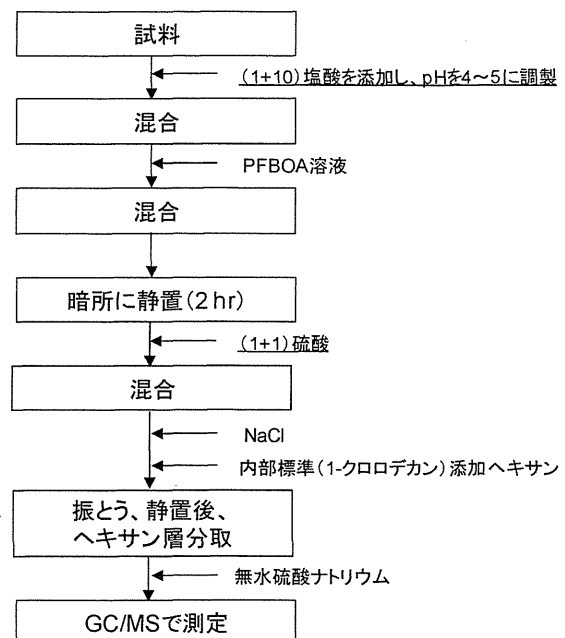


図3 ホルムアルデヒドの測定フロー

①図3の操作手順（(1+10) HCl 添加、(1+1) 硫酸添加）

②図3の操作手順で(1+10) HCl 無添加、(1+1) 硫酸添加

③図3の操作手順で(1+10) HCl 無添加、(1+1) 無硫酸添加

結果を図4に示す。酸を添加する工程の影響で、HMTが分解し、ホルムアルデヒドが生成していることがわかった。(1+1)硫酸の添加は、誘導体化後に過剰のPFBOAを分解するために行う。図4の結果は、分解前に残留したPFBOAとHMTが分解により生成したホルムアルデヒドが反応したものと考えられた。したがって、ホルムアルデヒドの生成は、PFBOAの分解とHMTの分解の両方の速度によって影響を受け

るため、図4の①、②の場合、硫酸添加の方法（攪拌しながら添加、添加して少し経ってから混合等）や試料が入っている容器の形状等の影響を受けると推測された。

なお、③HCl無添加、(1+1)無硫酸添加の場合、クロマトグラム上にPFBOA由来の大きなピークが確認された。内部標準(1-クロロデカン)とは十分分離されていたものの、そのピークエリアは検量線や①、②の場合に比べて、1.5~1.6程度に増加していた。このため、③の場合、絶対検量線で評価することとした。また、①、②、③のいずれも、20 µg/Lのホルムアルデヒドの回収率を検討した場合、それぞれ96%、95%、90%であった。

以下のホルムアルデヒド生成能評価において、HMT溶液の塩素処理後、24時間後のホルムアルデヒド濃度の測定については、①~③で変わらなかったことから、①の手順で評価した。したがって、HMTが存在している場合、上水試験方法にそった方法では、ホルムアルデヒド濃度を正しく評価できないこと、ただし、十分に塩素との反応が進んだ場合にはその影響は無いことがわかった。塩素との反応が短い場合については、検討は行っていないが、HMTが残留している可能性があること、反応初期のHMTの塩素処理生成物はHMT同様に酸性条件下でホルムアルデヒドを生成する可能性があることから、①、②より、③のように絶対検量線で評価するか、別の内部標準を用いて測定する必要があると考えられた。

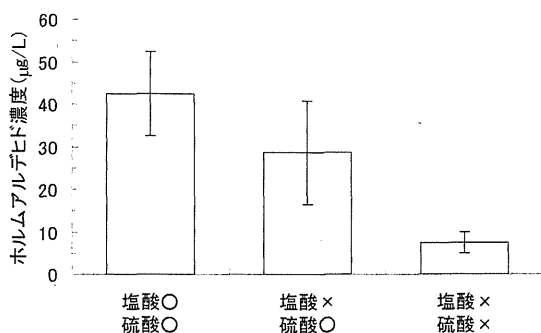


図4 HMT溶液中のホルムアルデヒド濃度の測定に対する前処理方法の比較

1.1.2 ホルムアルデヒド生成能の評価

表1に、ホルムアルデヒドの生成能の結果を示す。いずれの物質についても、塩素添加前の試料との差で表した。塩素添加前の場合、(1)で示したように、ホルムアルデヒドは、HMTの場合にはその存在が確認された。また、TMTで

は平均7 µg/Lの濃度であった。それ以外については、定量下限値未満であった。24時間後の塩素濃度は0.6~1.9 mg/Lで、ほとんどが1 mg/L以上であった。

ホルムアルデヒド生成能はHMTが最も高く約250 µg/Lであった。ホルムアルデヒド生成能が<2 µg/Lと生成能が低かったアミン類は、ジメチルジチオカルバミン酸イオン、メチルアミン、ジメチルアミン、テトラメチルアンモニウム、グリシンであった。その他のアミン類では、ホルムアルデヒド生成能は15~110 µg/Lであり、アミン類の種類により大きく異なった。

表1 アミン類のホルムアルデヒド生成能

アミン類	ホルムアルデヒド生成能		ホルムアルデヒド生成率	
	生成能* (µg/L)	CV (%)	モル生成率 (%)	CV (%)
I HMT				
ヘキサメチレンテトラミン (HMT)	260	4.8	440	4.8
II アルキルアミノ基のNがCとのみ結合している3級アミン				
トリメチルアミン (TMA)	68	5.1	110	5.1
ジメチルエチルアミン (DMEA)	39	17.6	65	18
ジエチルメチルアミン (DEMA)	26	15.2	43	15
ジメチルアミノエタノール (DMAE)	39	8.3	65	8.3
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)	110	5.6	180	5.6
N,N-ジメチルアニリン (DMAN)	47	6.4	79	6.4
1-メチルピペリジン(MPIP)	15	11.5	25	12
III アルキルアミノ基のNがCだけでなくNとも結合している3級アミン				
1,1,4,4-テトラメチル-2-トリアゼン (TMT)	96	11	160	11
1,1-ジメチルヒドラジン (DMH)	55	10	91	10
1,1-ジメチルセミカルバジド (DMSC)	53	12	89	12
2-ホルミル-1,1-ジメチルヒドラジン (FDMH)	42	14	70	14
IV アルキルアミノ基のNがCだけでなくSとも結合している3級アミン				
ジメチルスルファミド (DMS)	15	5.6	24	5.6
V グアジニンを有する3級アミン				
1,1-ジメチルグアニジン (DMGu)	36	4.1	60	4.1
1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMGu)	36	7.7	61	7.7
VI チオアミド構造を有する3級アミン				
ジメチルジチオカルバミン酸イオン (DMDC)	<2	-	<4	-
VII メチルピラゾール構造を有する3級アミン				
1-メチルピラゾール (MPY)	<2	-	<4	-
1,3,5-トリメチルピラゾール (TMPY)	<2	-	<4	-
VIII イソチオシアネート構造を有する3級アミン				
メチルイソチオシアネート (MITC)	<2	-	<4	-
IX アルキルオキシド構造を有する3級アミン				
トリメチルアミン-N-オキシド (TMNO)	<2	-	<4	-
VIII 1, 2, 4級アミン				
メチルアミン (MA)	<2	-	<4	-
ジメチルアミン (DMA)	<2	-	<4	-
テトラメチルアンモニウム (TeMA)	<2	-	<4	-
VIII アミノ酸				
グリシン (Glv)	<2	-	<4	-

表 1、図 5 に、アミン類のホルムアルデヒドへの (モル) 生成率を示す。以下に、グループごとに生成率について評価する。

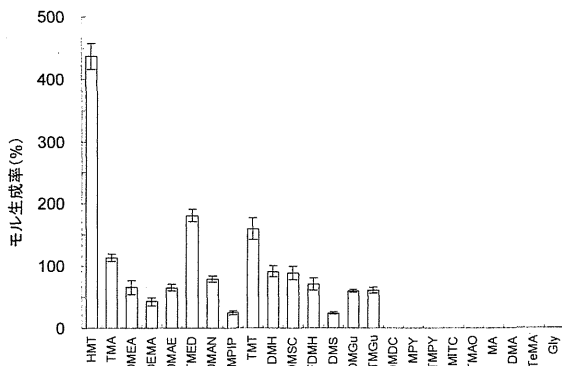


図 5 アミン類のホルムアルデヒドのモル生成率

HMT: HMT の生成率は、24 物質中最も大きく 440%であった。文献では、HMT の生成率は 175%~600%と異なる報告がされている。そこで、今回の事故以降に、本研究同様に検討している機関に聞き取りを行ったところ、塩素処理条件は異なるが、450%~600%程度であるところが多かった。しかし、生成率が 700%を超えているところもあり、また、生成率が 600%にもかかわらず、有機クロロミンの生成が示唆されているところ (炭素量から換算すると、ホルムアルデヒドとして 100%~200%程度) もあった。

1、2級アミン、4級アンモニウム、アミノ酸: メチルアミン、ジメチルアミン、テトラメチルアンモニウム、グリシンは、24 時間後のホルムアルデヒドの生成率は < 4%であった。これらは、それぞれ 1、2 級アミン、4 級アンモニウム、アミノ酸であり、このグループはホルムアルデヒドを生成しにくいことが示された (ただし、他のアルデヒド前駆物質の可能性があるアミノ酸では、アルデヒド生成率が高かったとの報告もある)。テトラメチルアンモニウムは、塩素消費量が小さかったことから、塩素との反応性が低いことが理由であると考えられた。

メチルアミン、ジメチルアミンについては、pH6、8 についても検討した。いずれの物質も、pH 6~8 で 24 時間後のホルムアルデヒドの生成率は < 4%であった。

HMT 以外の 3 級アミン: 図 6 に、HMT 以外の 3 級アミンについて、アミノメチル基当たりの生成率を示す。グループ II、III の場合、生成率は 25%~110%、70%~160%で、このときアミノメチル基当たりのホルムアルデヒド生成率は 25%~45% (平均 36%)、35%~44% (平均 41%) であった。アミノメチル基当たりの生成率は、塩

素が 3 級アミンの N と反応した後、HCl の脱離をするときに反応の選択性がないとした場合の値 (33%) と大きくは変わらなかった。したがって、本研究で用いた N-C 結合のみ、N-N 結合を有する 3 級アミンは、塩素と反応後、HCl の脱離において、選択性がなかったと考えられた。

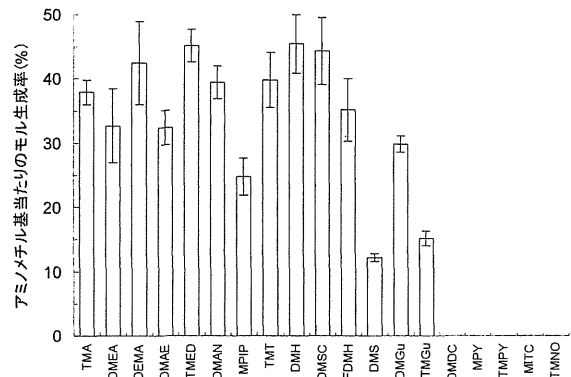


図 6 アミノメチル基当たりのホルムアルデヒド生成率

グループ IV に分類される DMS のホルムアルデヒド生成率は 24%で、アミノメチル基当たりの生成率は 12%であった。この値は、33%と比較すると若干低かった。この理由として、S 原子に隣接する 2 つの O 原子が電子吸引性であり、メチルアミノ基との反応が起こりにくかったと推測された。

グループ V に分類される 1,1-ジメチルグアニジン (DMGu)、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMGu) の場合、ホルムアルデヒドへの生成率は、それぞれ 60%、61%、アミノメチル基当たりの生成率は 30%、15%であった。DMGu の場合、33%にほぼ一致したが、TMGu については小さい値であった。この理由については、今回の検討では明らかにはできなかった。

グループ VI に分類されるジメチルジチオカルバミド酸イオン (DMDC) の場合、ホルムアルデヒド生成率は < 4%であった。アミド類である、ジメチルホルムアミドは、塩素との反応性が低いことが知られている。類似の構造を持つチオアミド類である DMDC も、メチルアミノ基が塩素との反応性が低く、反応が進まなかったためと推測された。

グループ VII に分類されるメチルピラゾール (MPY)、1,3,5-トリメチルピラゾール (TMPY) の場合も、ホルムアルデヒド生成率は < 4%であった。これらは、塩素の消費量が少なかった。メチルピラゾール類は、塩素との反応性が低い物質群であったためと考えられた。

グループ VIII に分類されるメチルイソチオシアネート (MITC) の場合、ホルムアルデヒド生成率は < 4%であった。理由の一つとして、N=C=S

構造を有しており、チオアミドと類似であったことが推測された。

グループ XI に分類されるトリメチルアミン-N-オキシド (TMNO) の場合、ホルムアルデヒド生成率は < 4% であった。4 級アンモニウムと同様に、N が極性を有しており、塩素との反応性が低かったためと推測された。

以上より、メチルアミノ基を有する 3 級アミンについて、ホルムアルデヒド生成率を示した。また、アミノメチル基当たりの生成率から、HCl の脱離の選択性の観点から評価したところ、脱離に選択性がないグループ (II, III) と、選択性によって、選択性がない場合よりも生成率が小さいグループにわかれることが示された。

1.2 高度浄水処理におけるヘキサメチレンテトラミンの処理特性 (大阪市水道局)

1.2.1 測定方法

HMT は極めて親水性が高く、逆相系の分離カラムでは保持されないため、親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) の極性相互作用により分離した。装置及び分析条件を表 2 に、本測定法により得られたクロマトグラムを図 7 に示す。

表 2 HMT 分析方法

HPLC	Surveyor MS Pump Plus (ThermoFisher Scientific)
Column	X Bridge Amide (Waters) 3.5µm 2.1mm×100mm
Mobile Phase	Acetonitrile / H ₂ O = 70 / 30 (Isocratic)
Oven Temp.	30°C
Injection Vol.	0.5µL
Flow Rate	0.2mL/min
MS	TSQ Quantum Ultra (ThermoFisher Scientific)
Ionization	ESI(+)
Vaporizer Temp.	250°C
Capillary Temp.	300°C
Sheath Gas	60µL/min
Aux Gas	20µL/min
Tube Lens Offset	68V
Skimmer Offset	10V
Collision Gas	Ar, 1.0mTorr
SRM (Collision Energy)	141.1>112.1 (15eV) 141.1>42.1 (27eV) 141.1>85.1 (18eV) 141.1>98.1 (13eV)

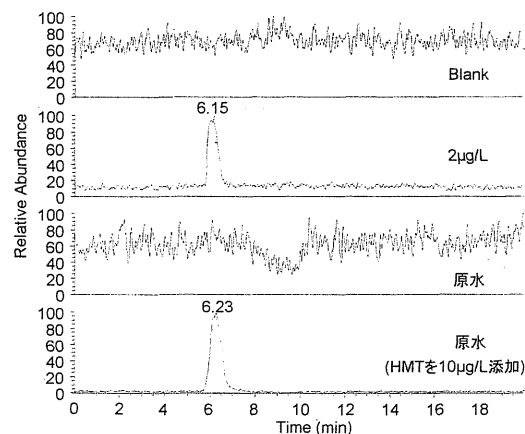


図 7 HMT の SRM クロマトグラム

原水に 10µg/L の HMT を添加した試料についての回収率は 101% (N=3, CV=0.6%) であった。図 8 における 2µg/L のピークの S/N が 12 であったことから、本測定法における定量下限値は、1.7µg/L (S/N=10) で、検出下限値は 0.5µg/L (S/N=3) とした。定量下限値をホルムアルデヒド濃度に換算すると、2.2µg/L であり、水質基準値 (80µg/L) の 30 分の 1 以下となる。

1.2.2 浄水処理性

①オゾン処理

A 系に HMT200µg/L を添加した際の、HMT、FA、FA-FP の濃度、及び減少した HMT 濃度に対応する FA 濃度 (量論生成量) を図 8 に示した。

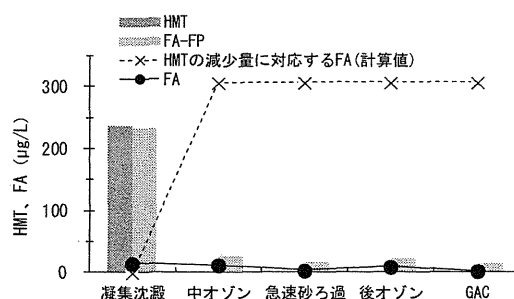


図 8 A 系における HMT、FA の

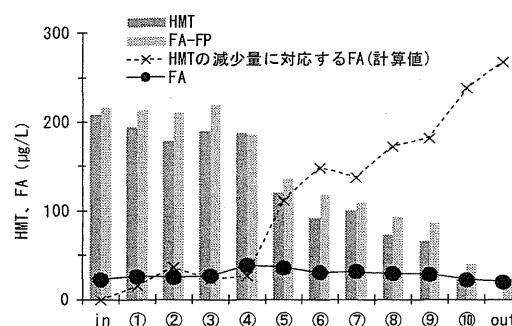


図 9 中オゾン接触塔における HMT、FA

A 系に添加した HMT は、その全量が中オゾン処理で分解しており、中オゾン処理以降では検出されなかった。HMT のオゾン処理による分解生成物が FA であった場合、300µg/L 程度生成することになるが、HMT が分解した中オゾン処理以降での FA の検出濃度は高くても 12µg/L であり、オゾン処理による HMT 分解生成物の主たる成分は FA ではないことが示された。また、各処理水の FA-FP を測定したところ、中オゾン処理以降では、FA 濃度と比較して 10~15µg/L 程度しか上昇していなかったため、HMT は、オゾン処理により FA-FP をほとんど持たない化合物に分解していることがわかった。なお、A 系の凝集沈澱処理水で FA が 15µg/L 検出されているが、添加した HMT の原液中に相当量の FA が加水分

解により生成していたことを確認しており、原液からの負荷であると考えられる。

図 9 には、中オゾン接触塔での詳細な濃度推移を示した。採水を行った際に、①～⑩までの溶存オゾン濃度を測定したが、⑩のみで 0.04mg/L 検出された。HMT の濃度は接触塔下流に向かって減少しており、オゾン注入点に近い⑤や⑩において、大きな濃度減少が認められた。さらに、溶存オゾンが検出された⑩から「out」にかけて、HMT が検出下限以下まで減少した。図 1-8 に示した実験結果と同様に、中オゾン処理塔内において、HMT 濃度の減少に伴う FA の濃度上昇は確認されなかった。なお、中オゾン処理塔⑩における HMT 注入前後での溶存オゾン濃度の変化から 200 μ g/L 程度の HMT で溶存オゾン濃度が 0.07～0.08mg/L 減少しており、これをモル比で換算すると HMT1mol あたり、オゾン約 1.1mol が消費される計算となる。

②砂ろ過及び粒状活性炭 (GAC) 処理

原水に含まれる HMT 濃度が、急激かつ大幅に上昇した場合には、オゾン処理のみでは分解しきれない場合が想定される。そのような状況を想定し、「砂ろ過-後オゾン-GAC」(A 系)、および「GAC」(C 系)に HMT が流入した場合の処理性を調査した。A 系については、中オゾン注入量を停止した以外は、①と同じ運転条件である。

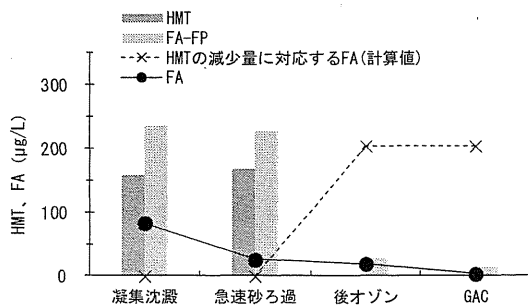


図 10 A 系における HMT, FA の挙動 (中オゾン注入率は停止)

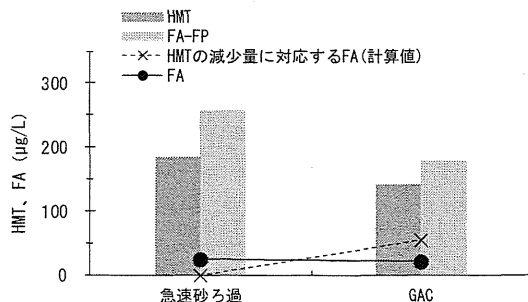


図 11 C 系における HMT, FA の挙動

図 10 に示したように、砂ろ過処理の前後で

HMT 濃度に変化は認められず、砂ろ過処理による HMT 除去は期待できない。なお、砂ろ過池を通過した HMT は、後オゾン処理で全量分解されていた。また、GAC 処理に流入した HMT 濃度の減少は 2 割程度であった (図 11)。砂ろ過による HMT の減少が認められなかったことから、生物作用による分解は期待できないため、GAC による濃度減少は物理吸着作用によるものと予想される。なお、ここで用いた C 系の GAC は使用後 3 年程度が経過しており、新炭であればより高い除去性が得られる可能性がある。

2. N-ニトロソアミン類に関する調査

2.1 阪神水道企業団による調査

図 12 に原水水温とオゾン処理水及び浄水の NDMA 濃度の推移を示す。当初、猪名川浄水場のみ実態調査を行っていたが、尼崎浄水場についても 2011 年 4 月より実態調査を開始した。なお、オゾン処理方式は、猪名川浄水場では空気原料を用いた散気管方式、尼崎浄水場では酸素原料を用いた下方注入方式となっている。猪名川浄水場のオゾン注入率は 7～9 月平均で 1.56 mg/L、1～3 月平均で 0.81 mg/L であり、オゾン注入率に係わらず、NDMA は冬期に高濃度で生成される傾向となっている。そのため、冬期に淀川の前駆物質が多くなっているものと考えられた。そして、冬期以外でも定量下限値未満になることはなく、前駆物質は常に微量ながら流入していると思われる。しかし、2011 年度では、冬期でもオゾン処理水で最高 18 ng/L と、これまでとは異なる傾向を示し、淀川への前駆物質流入状況に変化があったと考えられる。なお、オゾン処理方式の異なる尼崎浄水場についても猪名川浄水場と同様の生成状況であり、オゾン処理方式による違いは見られなかった。

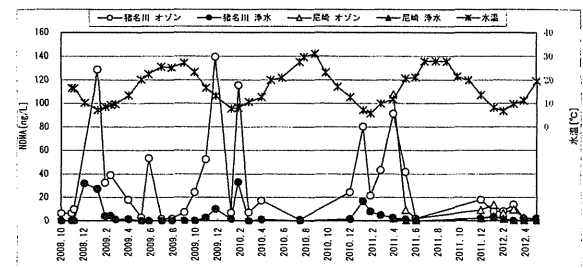


図 12 原水水温とオゾン処理水及び浄水の NDMA 濃度の推移

表 3 猪名川浄水場の活性炭交換補充に係る調査結果を示す。オゾン処理水での NDMA 濃度は 4.3ng/L と低い値であったが、通水速度 13m/h において、全量交換槽の処理水では 1.9ng/L、20%交換槽の処理水では 1.0ng/L 未満と 20%交換槽の処理性が高い結果であった。したがって NDMA の処理性は、物理吸着のみの新炭より、

生物効果を有する活性炭が有効であるといえる。

表 3 猪名川水系活性炭による処理性調査

	NDMA (ng/L)
オゾン処理水	4.3
全量交換槽 処理水	1.9
20%交換槽 処理水	1.0 未満

2.2 大阪広域水道企業団による調査

平成 22～24 年度の村野浄水場、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 の検出状況を図 13 に示す。

平成 22 年度の調査開始以来、オゾン処理水（村野浄水場、三島浄水場のデータを参照）の NDMA 濃度が減少しており、原水中の NDMA 前駆物質の濃度が減少傾向であると考えられる。

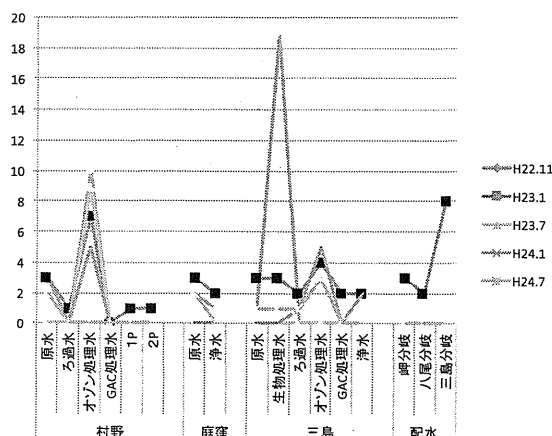


図 13 NDMA 経年トレンド (単位 : ng/L)

粉末活性炭における NDMA 前駆物質の除去効果を確認するために、NDMA 前駆物質が多く含まれていると思われる洛西浄化センターの排水について、異なる注入量で粉末活性炭処理を行い、オゾン処理を行った後のそれぞれの NDMA 濃度の増加量の数値を測定した。

本実験は、粉末活性炭処理で、粉末活性炭 50wt% を使用し、0～30ppm を段階的に検水に注入した後、1 分間の攪拌を行った。攪拌後は、すぐに 1μm のメンブレンフィルターでろ過を行い、水処理実験装置でオゾン処理した後の NDMA 濃度を測定した。

粉末活性炭注入量 0ppm の NDMA 濃度の増加量は 230ng/L であったが、粉末活性炭注入量が増加するごとに NDMA 濃度の増加量が減少し、粉末活性炭注入は NDMA 前駆物質の除去に効果があることが確認された (10, 20, 30 ppm の時の増加量はそれぞれ、157,25,14 ng/L)。

2.3 大阪市による調査

図 14 に柴島浄水場における NDMA の経年トレンドを示す。オゾン処理水中濃度が減少傾向にあることがわかる。

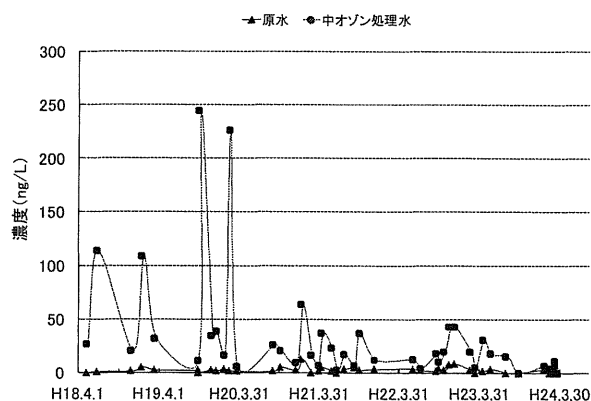


図 14 NDMA 経年トレンド (単位 : ng/L)

3. 塩素酸および過塩素酸に関する調査 (京都市上下水道局)

水源における花火大会が化塩素酸濃度に及ぼす影響について、平成 24 年に第 2 疏水取水口にて行った自動採水機を用いた調査結果を示す (図 15)。花火大会の前では過塩素酸濃度は下限値付近であるが、花火大会 (19:30～20:30) 終了後約 4 時間後から下限値を超えて検出されはじめた。約 6 時間後から急激に濃度が増加し、約 11 時間後に最高値 17.8 μg/L を検出した。このような 15 μg/L を超える状態は 4 時間続き、その後は多少の増減はあるものの、時間とともに緩やかに減少した。約 38 時間後の採水終了時には 2.2 μg/L となっていた。

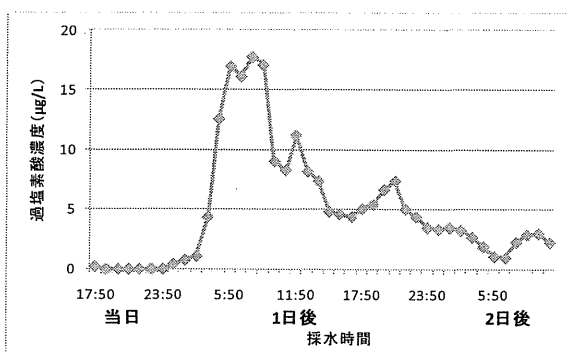


図 15 花火大会前後の過塩素酸濃度の推移

平成 22～24 年にかけて、琵琶湖花火大会による本市原水に対する過塩素酸の影響について調査を行ってきた。琵琶湖南湖での調査では、花火大会翌日から過塩素酸が定量下限値を超えて検出された。これから花火大会の影響により、琵琶湖南湖で過塩素酸が拡散したものと考えられる。蹴上取水池では、花火大会翌日から定量下限値を超えて検出され、約 6 日でその影響が

見られなくなった。過塩素酸は、粉末活性炭、凝集沈澱、急速ろ過による処理では、除去できなかった。そのため、給水で過塩素酸が検出された。24年の第2 疏水取水口では、1 時間毎に採水を行い、最高値 17.8 $\mu\text{g/L}$ を検出した。そのため、給水でも原水と同程度の過塩素酸が検出されると思われるが、要検討項目としての目標値 25 $\mu\text{g/L}$ は下回っていると予想される。

過塩素酸は水溶性で安定であるため、オゾン/生物活性炭処理でも除去できず、現状では浄水処理での除去は困難であるとされる。環境水から選択的に過塩素酸を除去する方法も報告されているが、実用化には時間がかかると思われる。今後、実用的な浄水処理における過塩素酸除去技術が開発されることが望まれる。

4. 消毒副生成物の生成実態

4.1 夏季消毒副生成物の実態調査（北千葉広域水道企業団）

今夏季の実態調査により、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ため、過去のデータもあわせてその相関について考察した。

平成 22 年度から 24 年度までの、夏季実態調査を行った全地点における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 と抱水クロラール、クロロホルムと抱水クロラール間に相関係数 $r=0.85$ 以上の高い相関が認められた。これらの相関図を図 16 から図 18 に示した。

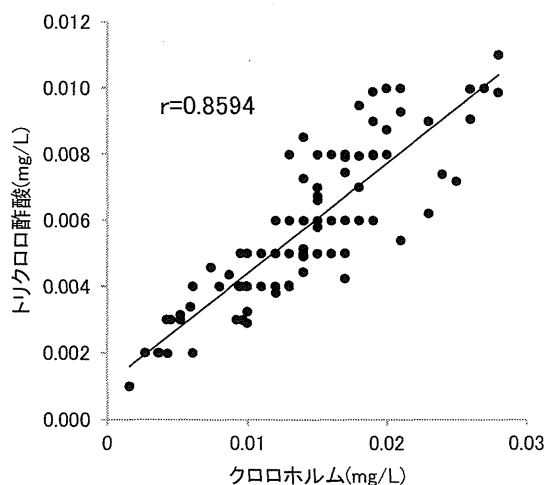


図 16 クロロホルムとトリクロロ酢酸の相関（H22～H24）

平成 22 年度から 24 年度の夏季調査期間中、浄水池から給水末端までの全調査地点において THM、トリクロロ酢酸、抱水クロラールを含めた消毒副生成物は、基準値等の 7 割以下の十分に低い濃度に制御され問題とはならなかった。

3 年間の消毒副生成物が高くなる夏季の調査結果から、浄水池において適切な THM 制御を行っていれば、トリクロロ酢酸、抱水クロラールを含めた消毒副生成物を十分制御できることが裏付けられた。

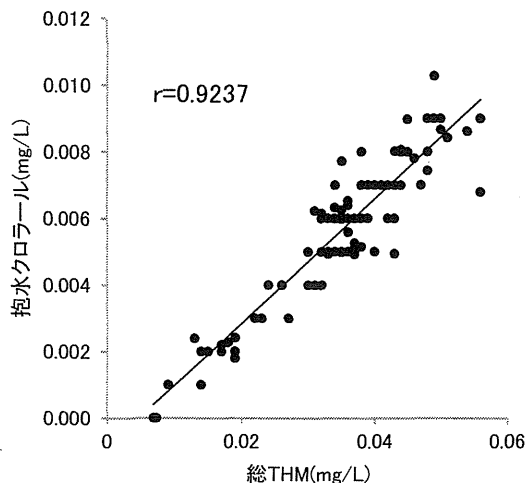


図 17 総 THM と抱水クロラールの相関（H22～H24）

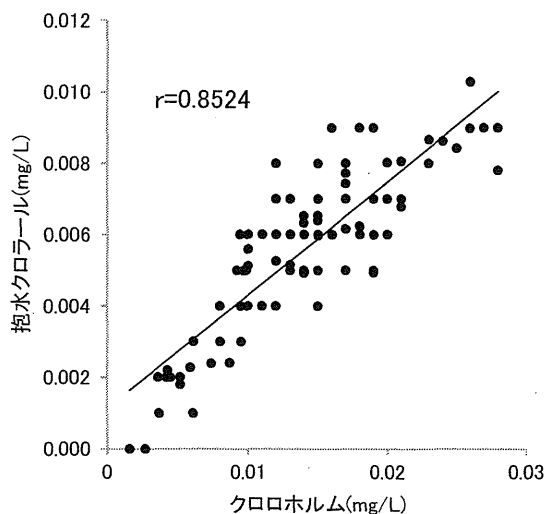


図 18 クロロホルムと抱水クロラールの相関（H22～H24）

4.2 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）

今年度の沖縄県企業局水源 8 箇所 の 6 月及び 11 月のハロ酢酸生成能を表 4 に示す。

6 月に総ハロ酢酸生成能が中部河川(天願川、比謝川、長田川)で高い値が検出され、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸が約 80%を占めていた。

表 4 沖縄県企業局水源のハロ酢酸生成能

採水日	採水場所	総ハロ酢酸	クロ酢酸	ジクロ酢酸	トリクロ酢酸	ブロモクロ酢酸	ブロモジクロ酢酸	ジブロモクロ酢酸	ブロモ酢酸	ジブロモ酢酸	トリブロモ酢酸	TOC	色度	濁度
2012/6/20	福地	0.119	0.004	0.029	0.055	<0.002	0.016	0.004	0.008	0.003	<0.002	1.9	7.7	1.6
2012/11/20	福地	0.051	<0.002	0.012	0.018	0.008	0.009	<0.002	<0.002	0.004	<0.002	1.7	4.9	1.4
2012/6/20	大保	0.096	<0.002	0.020	0.036	0.009	0.024	0.007	<0.004	<0.004	<0.004	1.9	6.2	3.2
2012/11/20	大保	0.048	<0.002	0.011	0.018	0.007	0.009	<0.002	<0.002	0.003	<0.002	1.6	5.4	1.9
2012/6/20	羽地	0.072	<0.002	0.013	0.022	0.007	0.021	0.009	<0.004	<0.004	<0.004	1.5	3.7	3.1
2012/11/20	羽地	0.032	<0.002	0.008	0.011	0.004	0.006	<0.002	<0.002	0.003	<0.002	1.2	3.1	1.9
2012/6/20	我部祖河	0.111	0.003	0.027	0.040	0.016	0.013	0.005	<0.002	0.003	0.004	1.7	11	19
2012/11/20	我部祖河	0.108	<0.002	0.044	0.036	0.018	0.007	<0.002	<0.002	0.003	<0.002	2.3	9.7	4.5
2012/6/20	天願川	0.185	0.002	0.042	0.087	0.012	0.030	0.008	<0.002	0.004	<0.002	2.7	19	20
2012/11/20	天願川	0.056	<0.002	0.009	0.014	0.008	0.015	<0.002	<0.002	0.007	0.003	1.8	3.4	7.3
2012/6/20	長田川	0.297	0.008	0.075	0.172	<0.002	0.023	0.004	0.009	0.002	0.004	3.4	26	36
2012/11/20	長田川	0.051	<0.002	0.009	0.017	0.007	0.014	<0.002	<0.002	0.004	<0.002	1.8	4.4	1.3
2012/6/20	比謝川	0.293	0.006	0.074	0.164	0.011	0.029	0.006	<0.002	0.003	<0.002	3.9	34	16
2012/11/20	比謝川	0.042	<0.002	0.006	0.010	0.007	0.014	<0.002	<0.002	0.005	<0.002	1.2	4.7	2.7

4.3 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)

平成 24 年 4 月 4 日の原水濁度上昇時に、消毒副生成物生成能や前駆物質の有機物等のモニターを行った(図 19)。濁度は 9 時頃から急上昇し、12 時頃に最高 136 度となった。この濁度上昇とともに、原水の塩素要求量や総消毒副生成物生成能 (TDBPsFP) も上昇し、最大値は塩素要求量で 0.9mg/L、TDBPsFP で 170 μg/L となった。

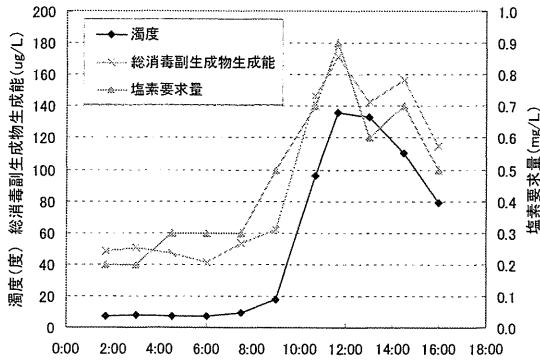


図 19 4 月 4 日の原水における消毒副生成物生成能

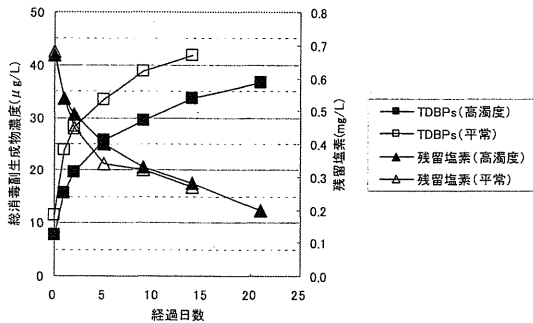


図 20 4 月 4 日の原水における消毒副生成物生成能

このときの浄水を 20℃の暗所で保存し、総消毒副生成物 (TDBPs) と残留塩素の変化をモニターした。比較対象として、4 月 11 日の濁度 9

度 (平常時) の試料を用いた (図 20)。高濁度時の浄水のほうが消毒副生成物濃度は低いという結果となった。

4.4 奈良県水道局による調査

凝集剤による消毒副生成物の低減効果 (PAC 添加) を実処理データ (H24 度の 11/12、及び 11/26) で検証した。その結果を図 21 に示す。なお、凝集剤による低減効果は、生物接触ろ過池出口から沈澱池出口までの FP の除去率で検証した。除去率の大きさば、トリクロ酢酸が一番高く、次いで、クロロホルム、ジクロ酢酸の順となっていた。また、注入率を増加させると(27→32ppm)、これら 3 物質の除去率は増加していた。

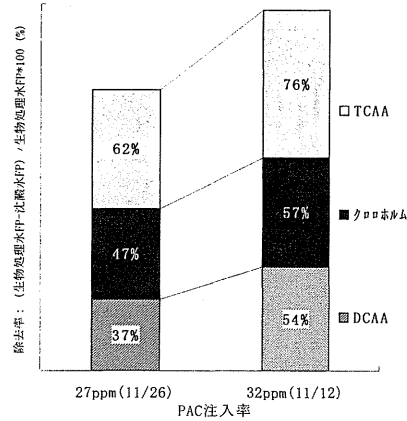


図 21 凝集剤増量による低減効果 (原水濁度 9.3 度)

ハロ酢酸類の検査方法を GCMS 法から LCMS 法へ移行させるにあたり、測定値の連続性を確保する必要があることから、8~11 月にかけての定期水質検査時に両検査方法で測定を行い、両検査方法間の測定値を比較した (但し、基準項目 3 物質について)。その結果を図 22 に示す。なお、グラフは横軸を GCMS 法、縦軸を LCMS

法の測定値とした相関グラフである。

クロロ酢酸では、検出濃度が 3µg/L 未満と低いレベルにあることから、R² 値は他の 2 物質に比べて低い値となった。ジクロロ酢酸、及びトリクロロ酢酸では、両検査方法の測定値が概ね一致していた。

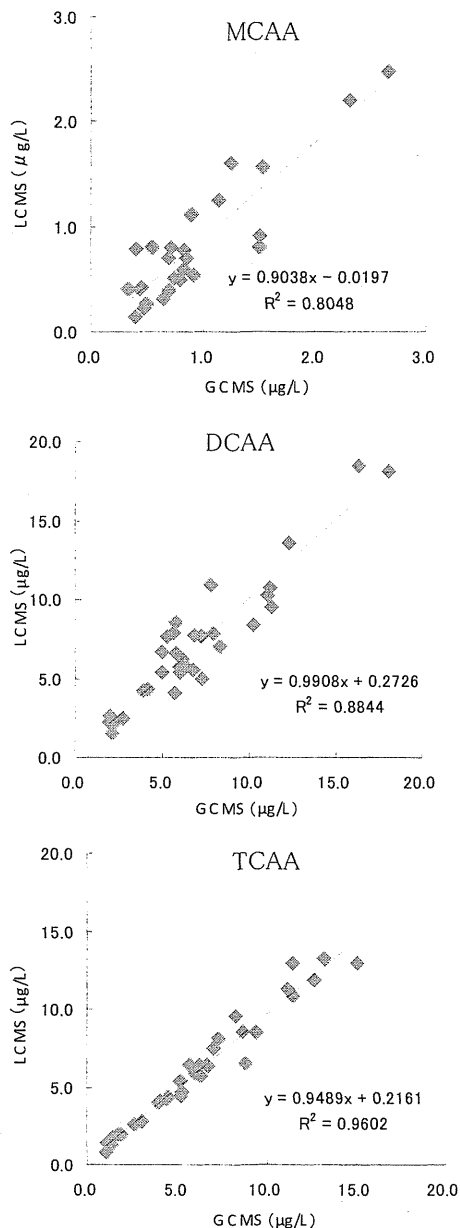


図 22 LCMS 法と GCMS 法の測定値の比較 (上: クロロ酢酸、中: ジクロロ酢酸、下: トリクロロ酢酸)

4.5 京都市上下水道局による調査

ヨウ素を含んだトリハロメタン的一种であるジクロロヨードメタンについて、測定法を検討し、京都市内における実態調査を行った。

市内給水及び琵琶湖水について、測定を行った (表 5)。琵琶湖水では定量下限を超えて検出されることはなかったが、給水ではわずかに検

出された。

表 5 給水栓中のジクロロヨードメタン (単位: µg/L)

給水	10月5日	10月12日	10月16日
蹴上	<0.1	0.2	0.2
松ヶ崎	0.2	0.2	0.2
山ノ内	0.2	0.2	0.3
新山科	0.1	0.2	0.2

5. ハロゲン化物の管理 (京都大学)

ジクロロヨードメタン(DCIM), ヨード酢酸(IAA), クロロヨード酢酸(CIAA), 吸着性有機ヨウ素(AOI), ヨウ化物イオン, ヨウ素酸イオン, ヨード造影剤であるイオパミドール(IPD)およびイオヘキソール(IHX)について、3種類の水道を測定対象として調査を行った。試料 A は表流水を原水とした急速ろ過, 試料 B は表流水 (急速ろ過) と地下水を 50%ずつブレンド, 試料 C はオゾンおよび粒状活性炭処理を含む高度浄水処理水, である。

有機ヨウ素系消毒副生成物の測定結果を図 23, 24 に示す。DCIM は A で 114~253 ng/L, B で 20~119 ng/L, C で 26 ng/L 検出された。基準項目となっているトリハロメタン類よりも一桁程度低濃度ではあるが、一定濃度で検出されることがわかった。CIAA は A で 17~27 ng/L, B では ND~18 ng/L で検出され, C では検出されなかった。また, IAA は検出されなかった。A, B より水源が下流である C の有機ヨウ素系消毒副生成物の存在量が低いのはオゾン処理で前駆物質が除去されていると考えられた。ICM, AOI, ヨウ素酸イオンの測定結果を図 25, 26, 27 に示す。なお, ヨウ化物イオンは検出されなかった。これらの結果からヨウ素酸イオンが多くの割合を占めていることがわかった。図 28 に AOI に対する各有機ヨウ素化合物の寄与を示す。原水が上流である A の水道水が 3 都市の中で最も有機ヨウ素系消毒副生成物の比率が高いことがわかった。

今回の調査結果では、原水水質よりも浄水処理方法がヨウ素系消毒副生成物の生成に影響していると考えられた。特に、オゾン処理を適用した場合には、塩素処理以前にヨウ化物イオンや有機ヨウ素の一部がヨウ素酸イオンに変換されるため、ヨウ素系消毒副生成物の濃度が低くなるものと推察された。

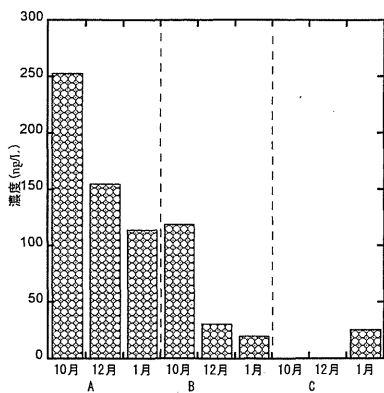


図 23 DCIM 濃度

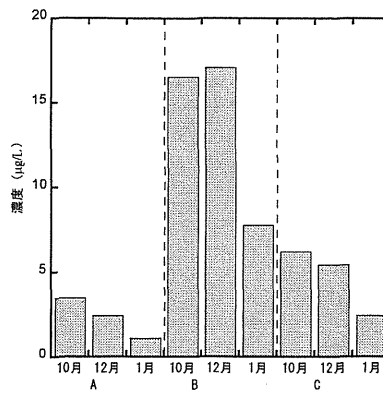


図 27 ヨウ素酸イオン濃度

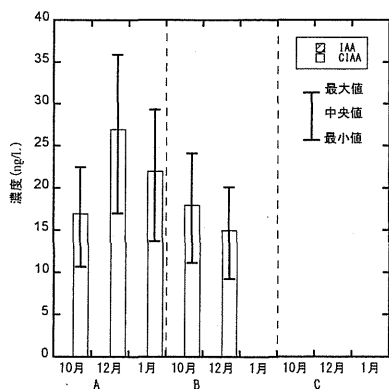


図 24 CIAA 濃度

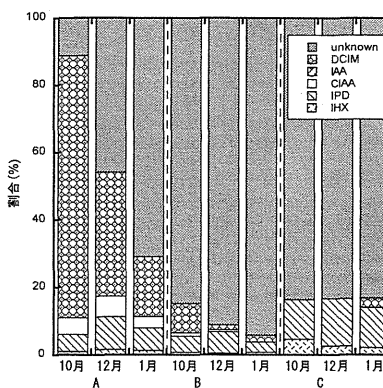


図 28 寄与率評価

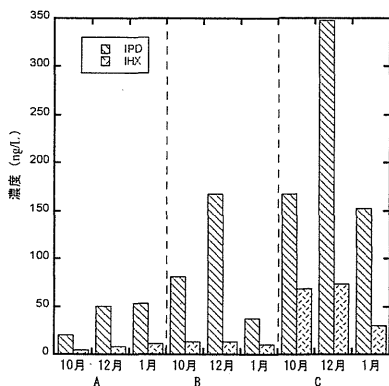


図 25 ICM 濃度

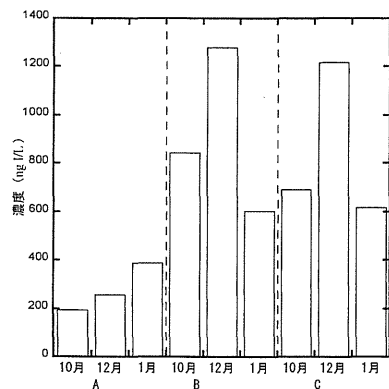


図 26 AOI 濃度

E. 結論

- ヘキサメチレンテトラミンはオゾン処理においてホルムアルデヒド以外の物質に分解され、その際には塩素処理によるホルムアルデヒド生成能もほぼ失われることを示した。
- メチルアミノ基を有する 3 級アミンは塩素処理によるホルムアルデヒド生成率が量論的關係に基づいた推測値と一致する物質群と、推測値よりも低いグループに分かれることを明らかにした。また、3 級以外のアミン類については生成能が低いことを確認した。
- N-ニトロソアミン類については、実態調査では、冬季に NDMA の濃度が高い傾向を確認した。また、過去数年間淀川水系の浄水中 NDMA 濃度は減少傾向にあると考えられた。
- 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、その影響は数日継続することがわかった。
- LC/MS によるハロ酢酸分析についてその有効性を確認した。
- ヨウ素系消毒副生成物として浄水中からジクロロヨードメタン等を検出したが、最大数 100 ng/L の濃度範囲であった。

F. 発表

1. 論文発表

Quan, D., Ryosuke Okashita, R., Yanagibashi, Y., Echigo, S., Ohkouchi, Y., Itoh, S., and Jinno, H.: Exposure to haloacetic acids via typical components of the Japanese diet and their allocations of drinking water ingestion to total exposure, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* (in press).

Jo, I., Echigo, S., and Itoh, S.: Profiles of dissolved organic matter and haloacetic acid formation potential in drinking water treatment by a comprehensive fractionation technique, *Water Sci. Technol.*, **2013**, 13(1), 89-94.

小坂浩司, 黒田啓介, 村上道夫, 吉田伸江, 浅見真理, 小熊久美子, 滝沢智, 秋葉道宏: 東京の地下水中の塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの実態調査, 土木学会論文集 G(環境), **2013**, 69 (1), 10-18.

Luilu G., Kosaka K. and Asami M.: Chlorine demands of amino acids and amino sugars in water, *J. Water Environ. Technol.*, **2012**, 10 (2), 141-154.

2. 学会発表

加々爪郁子, 細田耕: 花火大会に起因する過塩素酸の影響調査, 第63回全国水道研究発表会講演集, **2012**, 520-521.

小橋川直哉, 田中康夫, 江島英文, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 二段階塩素処理によるトリクロラミン生成の抑制効果, 第63回全国水道研究発表会講演集, **2012**, 276-277.

平成 24 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	帝京平成大学	薬学部薬学科
	浅見 真理	国立保健医療科学院	生活環境研究部 水管理研究分野
	杉本 直樹	国立医薬品食品衛生研究所	食品添加物部 第二室
研究協力者	相澤 貴子	(公財)水道技術研究センター	
	在原 潤	千葉県水道局	水質センター調査課
	泉田 翔	茨城県企業局	水質管理センター
	井上 剛	福岡県南広域水道企業団	施設部水質センター
	鎌田 素之	関東学院大学	工学部社会環境システム学科
	加登 優樹	広島市水道局	施設部水質管理課
	桐山 秀樹	奈良県水道局	桜井浄水場
	小坂 浩司	国立保健医療科学院	生活環境研究部 水管理研究分野
	小林 憲弘	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部 第三室
	田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部 第三室
	西野 真之	八戸圏域水道企業団	水質管理課
	三浦 晃一	仙台市水道局	浄水部水質検査課
	柳川 茂	神奈川県内広域水道企業団	水質管理センター
	渡辺 正秀	新潟市水道局	技術部水質課

研究要旨：

農薬の販売量および使用量は減少傾向にあるが、新しい農薬も多く登場している。水道水質に関する農薬類の分類見直しに資するため、実態調査とともに、高効率で監視農薬を選定する方法、定量分析の不確かさの評価法、新規農薬に関する検討を行った。

水道で監視すべき農薬の選定に必要な情報の整理を行うとともに、水道統計を用いて農薬測定実態を解析した。農薬分科会及び協力の 9～12 水道事業体の実態調査結果から農薬検出濃度、検出頻度及び検出指標値（ Σ 値）の集計を行った。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。新規農薬としてネオニコチノイド系農薬の調査を行った。また、定量核磁気共鳴法（qNMR）による市販標準品の純度検証、定量分析の不確かさの評価法に関する検討を行った。

水道統計をもとに、H21 年度における全国の水道事業体の農薬の検査体制について解析を行ったところ、全対象水道事業 1554 件のうち、約半数は未測定、約 650 事業が原水測定、約 400 事業が浄水測定を行っていた。測定回数は 1 回の水道事業が最も多かった。測定農薬数は、原水、浄水ともに 102 農薬を測定しているところが最も多かった。

農薬分科会及び協力 9～12 水道事業体では、原水では合計 172 種類の農薬がモニタリングされている。今年度（9 事業体）の特徴として第一～三群以外のその他の農薬の測定が増えていること（昨年 14 種から本年 22 種）が挙げられる。これらには農薬の分類見直しを控え、多くの水道事業体独自の判断に基づき新たにモニタリングを開始したことに起因する。第一群農薬（102 農薬）は原水、浄水ともに 102 種であり、今回調査対象となっただれかの水道事業体で測定が行われている。第一群農薬の検出数は原水で 52 種と昨年より 6

農薬減少し、浄水で15種と昨年より6農薬減少している。H24年度の実態調査における原水、浄水別の検出最大濃度、検出率の結果を詳しく見ると、原水において最大検出濃度が1 µg/Lを超えたブロモブチド(6.10µg/L)、ピロキロン(6.10µg/L)、ハロスルフロメチル(4.00µg/L)、ジノテフラン(3.50µg/L)、ベンタゾン(3.19µg/L)、チオファネートメチル(2.94µg/L)、ピラゾスルフロエチル(2.17µg/L)、アシュラム(1.20µg/L)の8農薬で昨年のブロモブチドとベンタゾンの2種類から増加した。浄水では0.1 µg/Lを超えた農薬はベンタゾン(2.23µg/L)、ジノテフラン(2.20µg/L)、ブロモブチド(1.90µg/L)、ピラクロニル(0.34µg/L)、プロピザミド(0.17µg/L)、2,4-D(0.17µg/L)、ピラゾスルフロエチル(0.17µg/L)の7種類であった。原水において比較的高い濃度で検出される農薬が多かった理由として、水道事業者が情報収集を行い、農薬流出のピークを的確に捉えた結果と考えられる。また、原水におけるジノテフラン、ピラゾスルフロエチル、浄水におけるジノテフラン、ピラクロニル、プロピザミド、ピラゾスルフロエチルなどこれまであまり高い濃度で検出されていなかった農薬も検出されており、測定対象農薬も適正に選定された結果と考えられる。最大値個別農薬評価値は、原水ではフェンチオンオキソン、ピロキロン、モリネートの3種の農薬が0.1以上の値を示し、浄水ではピラクロニルの0.03で最も高く、原水、浄水共に昨年とほぼ同レベルであった。7種のネオニコチノイド系農薬の実態調査の結果、鶴見川では7種が9%~16%の頻度で検出された。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た。

平成22年水道統計データや研究協力者による最新の実態調査データ、環境省PEC算定時の基準を検討し、昨年度の検討結果を踏まえて、水質管理目標設定項目の農薬新分類として対象農薬リスト掲載農薬類120、要検討農薬16、除外農薬14、その他農薬84が抽出された。

対象農薬リスト掲載農薬類への追加が予定されている農薬類について、その市販標準品の供給実態を調査した。定量核磁気共鳴法により、市販標準品24種25製品の純度値を求めた結果、その純度値は $89.2 \pm 0.3 \sim 100.1 \pm 0.6\%$ (平均±相対標準偏差)であり、市販標準品に記載の面積百分率による純度値とほぼ同等であることが確認できた。また、純度が計量学的に証明された市販標準品を定量用標準品として用いることによって、精度の高い検査法設定が可能であると考えられた。一方、標準品が入手できない、純度が低いまたは確認できない等の問題により、検査法設定自体が現状では困難であるものが明らかとなった。

測定を優先すべき農薬リスト、出荷量、測定精度の確保に関する情報提供が重要である。これまでの知見を踏まえて、農薬の監視を行う必要がある。

A. 研究目的

農薬の販売量および使用量は減少傾向にあるが、新しい農薬も多く登場している。水道水質に関する農薬類の分類見直しに資するため、実態調査とともに、高効率で監視農薬を選定する方法、定量分析の不確かさの評価法、新規農薬に関する検討を行った。

B. 研究方法

水道で監視すべき農薬の選定に必要な情報の整理を行うとともに、水道統計を用いて農薬測定実態を解析した。農薬分科会の9水道事業者の実態調査結果から農薬検出濃度、検

出頻度及び検出指標値(Σ値)の集計を行った。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。新規農薬としてネオニコチノイド系農薬の調査を行った。また、定量核磁気共鳴法(qNMR)による市販標準品の純度検証、定量分析の不確かさの評価法に関する検討を行った。

C. 研究結果及びD. 考察

我が国における農薬使用実態に関する唯一の統計情報である(社)日本植物防疫協会が出版する農薬要覧に記載されている都道府県

別農薬製剤出荷量と各農薬製剤の原体含有率から都道府県別の農薬原体出荷量の算出を行い、水道水源における監視農薬の選定の基礎資料を作成してきた。農薬要覧 2012 に記載されている農薬製剤別都道府県別出荷数量と登録農薬情報（農薬製剤に含まれる農薬原体の種類と割合）から農薬原体別都道府県別出荷量を算出した。平成 23 農薬年度（平成 22 年 10 月～平成 23 年 9 月）の農薬製剤総出荷量は約 23.2 万 t 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：67935t、殺虫剤：86184t、殺菌剤：45504t、殺虫殺菌剤：20766t であった。平成元年比で見ると、殺虫剤が約 47%、除草剤、殺菌剤は約 46%、殺虫殺菌剤約 35% と特に減少しており、全出荷量で見ても約 45% と農薬の使用量が減少していることが分かる。登録農薬原体数は平成 24 年 9 月現在、543 種であり、平成 12 年をピークに減少している。平成元年以降の用途別農薬出荷量と登録農薬数の推移を図 1 に示す。個別に農薬原体について見ると、平成 23 農薬年度の出荷量と比較して特に出荷量が増加し、全国出荷量が 50t 以上だった主要な農薬原体として、メタミトロン、メソミル、プロスルホカルブ、テフリルトリオン、メフェナセット、シアナジン、DEP、ベンゾフェナップ、モリネート、ジノテフランが挙げられる。これらの農薬のうちメソミル、メフェナセット、シアナジン、DEP、ベンゾフェナップ、モリネートは現行の第一群～第三群に掲載されている農薬である。それ以外の農薬ではメタミトロン（133t）、プロスルホカルブ（174t）、テフリルトリオン（60t）などこれまで出荷量が少なく、あまり注目されてこなかった農薬が急速に出荷量を増やしている。一方で、第一群農薬のうち平成 22 農薬年度に 185t の出荷量のあった DDVP や 11t の出荷量があった EDDP が失効し、出荷されなくなっており、これらの薬剤に代わってどのような薬剤が使われるかを含め情報を収集し、水道水源に対応した分析方法の検討や実態調査の必要性の可否を検討していく必要がある。

今年度対象とした水道事業体では、原水では合計 172 種類の農薬がモニタリングされて

いた。今年度の特徴として第一群以外の農薬の測定が増えていること（昨年 14 種から本年 22 種）が挙げられる。これらには農薬の分類見直しを控え、多くの水道事業体独自の判断に基づき新たにモニタリングを開始したことにより起因する。第一群農薬（102 農薬）は原水、浄水ともに 102 種であり、今回調査対象となっていたいずれかの水道事業体で測定が行われている。第一群農薬の検出数は原水で 52 種と昨年より 6 農薬減少し、浄水で 15 種と昨年より 6 農薬減少している。詳しく見ると、原水において最大検出濃度が 1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬は、プロモブチド（6.10 $\mu\text{g/L}$ ）、ピロキロン（6.10 $\mu\text{g/L}$ ）、ハロスルフロメチル（4.00 $\mu\text{g/L}$ ）、ジノテフラン（3.50 $\mu\text{g/L}$ ）、ベンタゾン（3.19 $\mu\text{g/L}$ ）、チオファネートメチル（2.94 $\mu\text{g/L}$ ）、ピラゾスルフロエチル（2.17 $\mu\text{g/L}$ ）、アシュラム（1.20 $\mu\text{g/L}$ ）の 8 農薬で昨年のプロモブチドとベンタゾンの 2 種類から増加した。浄水では 0.1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬はベンタゾン（2.23 $\mu\text{g/L}$ ）、ジノテフラン（2.20 $\mu\text{g/L}$ ）、プロモブチド（1.90 $\mu\text{g/L}$ ）、ピラクロニル（0.34 $\mu\text{g/L}$ ）、プロピザミド（0.17 $\mu\text{g/L}$ ）、2,4-D（0.17 $\mu\text{g/L}$ ）、ピラゾスルフロエチル（0.17 $\mu\text{g/L}$ ）の 7 種類であった。原水において比較的高い濃度で検出される農薬が多かった理由として、水道事業体が情報収集を行い、農薬流出のピークを的確に捉えた結果と考えられる。また、原水におけるジノテフラン、ピラゾスルフロエチル、浄水におけるジノテフラン、ピラクロニル、プロピザミド、ピラゾスルフロエチルなどこれまであまり高い濃度で検出されていなかった農薬も検出されており、測定対象農薬も適正に選定された結果と考えられる。最大値個別農薬評価値は、原水ではフェンチオンオキソン、ピロキロン、モリネートの 3 種の農薬が 0.1 以上の値を示し、浄水ではピラクロニルの 0.03 で最も高く、原水、浄水共に昨年とほぼ同レベルであった。

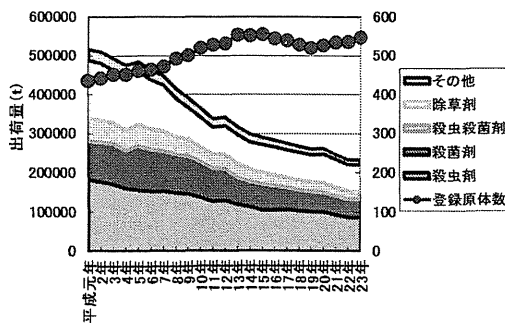


図1 農薬出荷量と登録農薬数の推移

水道統計をもとに、H21年度における全国の水道事業体の農薬の検査体制について解析を試みたところ、全対象水道事業 1554 件のうち、約半数は未測定、約 650 事業が原水測定、約 400 事業が浄水測定を行っていた。測定回数 は 1 回の水道事業が最も多かった。測定農薬数は、原水、浄水ともに 102 農薬を測定しているところが最も多かった。

農薬の検出状況を見ると、水田農薬の検出濃度が高い傾向にあった。出荷量の地域差も大きかった。

7 種のネオニコチノイド系農薬の実態調査の結果では、鶴見川で 7 種が 9%~16%の頻度で検出された。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た。

昨年度の検討結果で、監視農薬選定の指標として、「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が最も効率が良い

ことがわかった。この結果、新しい監視農薬候補として 124 (第 1 候補群：82、第 2 候補群：17、第 3 候補群：13、追加群：12) が抽出された。本年度はさらに、平成 22 年水道統計データや研究協力者による最新の実態調査データを行い、検出実態を調査、確認した。その結果、昨年度の検討で、第 2 除外基準線内に含まれていた農薬の内、新たに 6 農薬については目標値の 1%以上の濃度で検出があることが明らかとなった。さらに ADI 値の精査を行った。また、環境省 PEC 算定時に Tier2 で登録保留基準値の 10%を超えた物質及び当該農薬の普及率に鑑みて 10%を超えるおそれのある物質についても検討対象農薬に加え、これらの農薬について出荷量、水田出荷量や監視農薬選定の指標値を算出した。その結果、3 農薬が第 2 選択基準線を超過していることが判明した。分別定量が困難な農薬については ADI 値が最小の農薬にモル濃度換算しまとめた。上記の検討結果、対象農薬リスト掲載農薬、要検討農薬、除外農薬、その他農薬から構成される新分類に従って、243 農薬を表 1 のように分類した。

市販標準品のべ 53 種 69 製品の qNMR での絶対純度は 56.9%~100.1%で、メーカー表示の純度はほぼ同程度の場合と異なる場合があった。保存期間や保存状態による分解可能性も示された。標準液調製時の不確かさは、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あった。

表 1 農薬の新分類案

現行分類	見直し前	選択・除外等						見直し後分類				
		選択			除外		項目統合		対象農薬リスト掲載農薬類	要検討農薬類	その他農薬類	除外農薬類
		第2選択基準線内	出荷量 50t以上	目標値なし・予定	第2除外基準線内	1%超検出あり	統合減	統合増				
第1候補群	102	0	0	1	20	6	2	1	87	0	0	14
第2候補群	26	17	3	0	0	0	4	0	14	3	5	0
第3候補群	78	12	2	0	0	0	1	0	12	2	63	0
追加農薬類	37	15	6	12	0	0	3	0	7	11	16	0
総計	243	44	11	13	20	6	10	1	120	16	84	14

E. 結論

測定を優先すべき農薬リスト、出荷量、測定精度の確保に関する情報提供が重要である。これまでの知見を踏まえて、農薬の監視を行う必要がある。

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影響を及ぼす要因. *水道協会雑誌*. 81(5), 10-16, 2012.

2. 学会発表

- 1) 八木健太, 柳川茂, 佐藤和男: LC/MS 導入による酒匂川農薬監視体制の強化. 平成24年度日本水道協会関東地方支部水質研究発表会. 2012.
- 2) 小林憲弘: 水道水中の農薬類の試験法開発とその妥当性評価. 環境科学会 2012 年会シンポジウム. 2012.
- 3) 鎌田素之. 水道水源における農薬の検出実態. 環境科学会 2012 年会シンポジウム. 2012.
- 4) 浅見真理, 小坂浩司. 水道統計に見る農薬測定の実態と浄水処理性. 環境科学会 2012

年会シンポジウム. 2012.

- 5) 松井佳彦, 岩尾憲祐, 松下拓, 白崎伸隆, 鎌田素之. 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. 環境科学会 2012 年会. 2012.
- 6) 小林憲弘, 塚本多矩, 田原麻衣子, 久保田領志, 杉本直樹, 五十嵐良明: 水道における水質管理目標設定項目の候補農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の開発. 第 21 回環境化学討論会. 2012.
- 7) 小林憲弘, 久保田領志, 杉本直樹, 五十嵐良明: 水道水質試験法に関するアンケート調査. 第 63 回全国水道研究発表会講演集. 2012, 600-601.
- 8) 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.

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし