

図 28 利根川からの井戸の距離と塩素酸濃度の関係

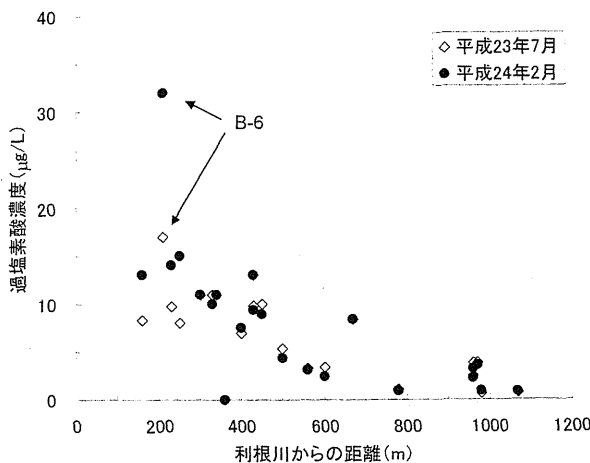


図 29 利根川からの井戸の距離と過塩素酸濃度の関係

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 28、29 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 70 m であるが、利根川からの距離が 210 m 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<sup>1)</sup>と同様であった(なお、利根川との距離が過去の報告<sup>1)</sup>と若干異なる場合があるが、これは水道事業体から、その後に修正の情報があったためである)。

## 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。

## 3.2 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 30)。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。

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 μg/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 μg/L は下回っていると予想される。

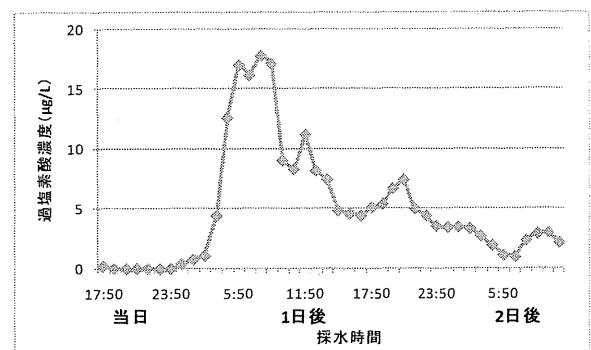


図 30 花火大会前後の過塩素酸濃度の推移

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. その他の消毒副生成物の生成実態と低減化対策

##### 4.1 ハロ酢酸、ハロアセトニトリルおよび抱水クロラールに関する実態調査

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 29 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。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ることは末端ではほとんどなかった。また、図 31 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。

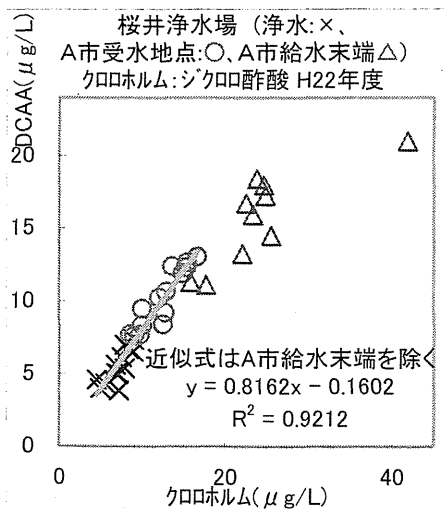


図 31 桜井浄水場送水のクロロホルムと各消毒副生成物の関係 (ジクロロ酢酸)

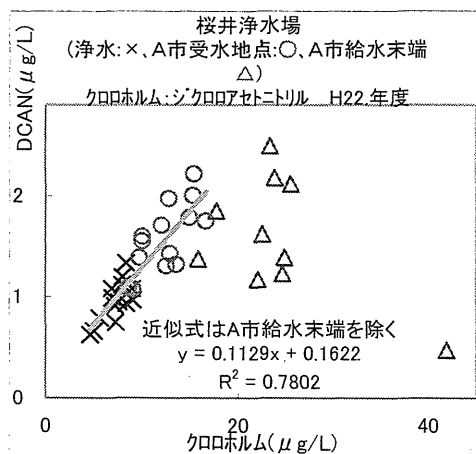
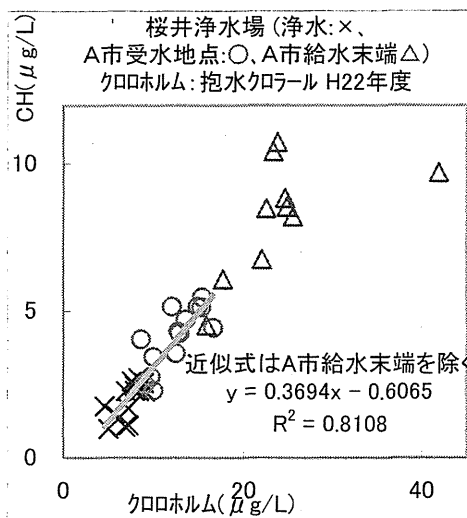
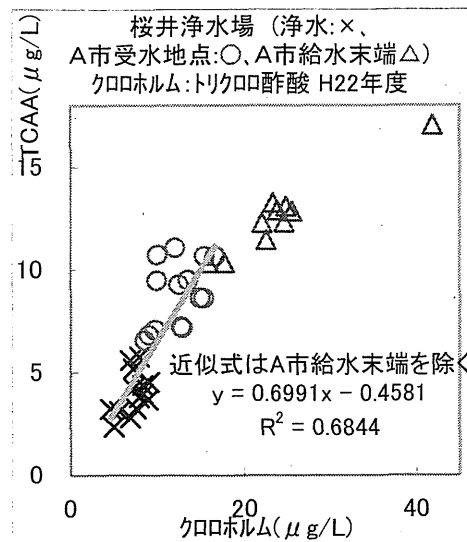


図 31 (続き) 桜井浄水場送水のクロロホルムと各消毒副生成物の関係 (上: トリクロロ酢酸、中: 抱水クロラール、下: ジクロロアセトニトリル)

#### 4.2 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。

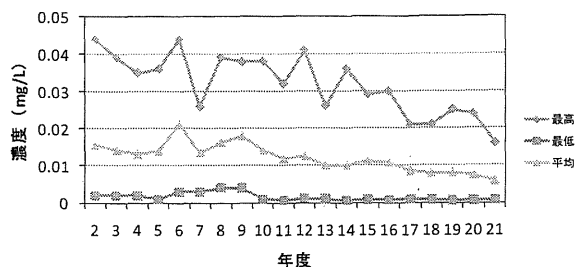


図 30(a) 総トリハロメタンの経年変化

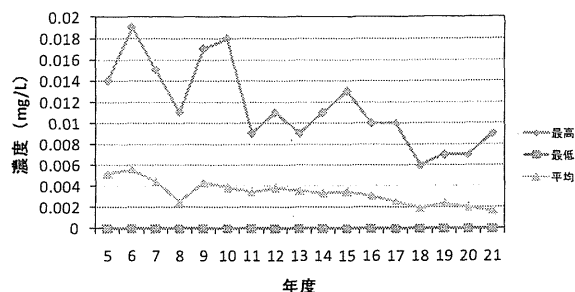


図 30(b) ジクロロ酢酸の経年変化

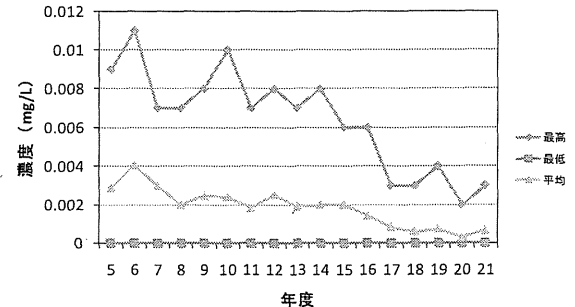


図 30(c) 抱水クロラルの経年変化

#### 4.3 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 $\mu$ 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、比較的強い傾向にあった。

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 33,34）。

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。

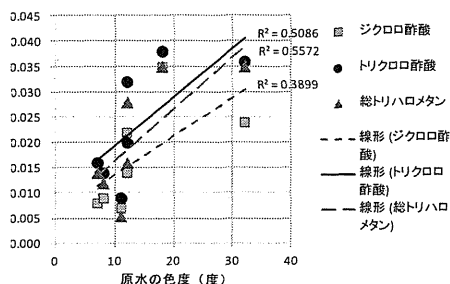


図 33 原水の色度と浄水の消毒副生成物濃度との関係（縦軸の単位:mg/L）

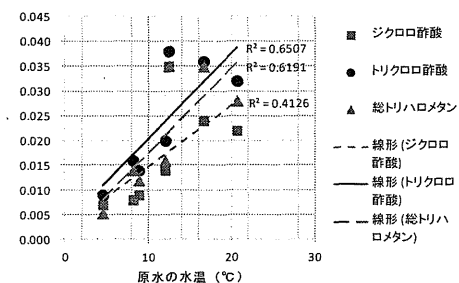


図 34 原水の水温と浄水の消毒副生成物濃度との関係（縦軸の単位:mg/L）

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。

#### 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 35、36 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 37、38、39 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割合を占めていることがわかった。図 40 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。

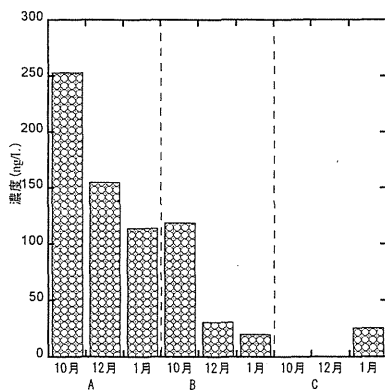


図 35 DCIM 濃度

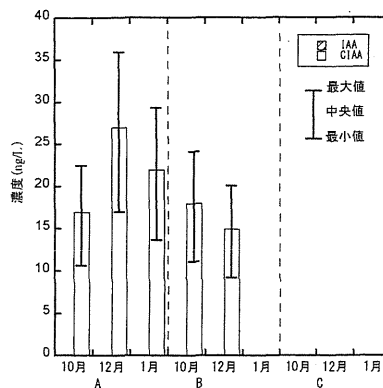


図 36 CIAA 濃度

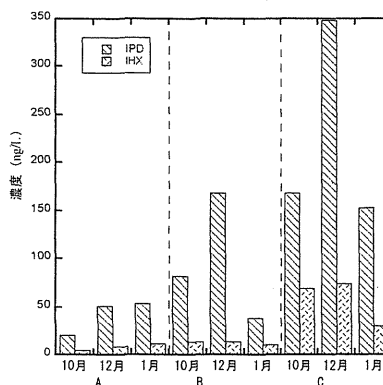


図 37 ICM 濃度

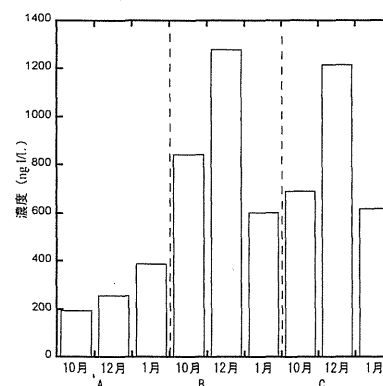


図 38 AOI 濃度

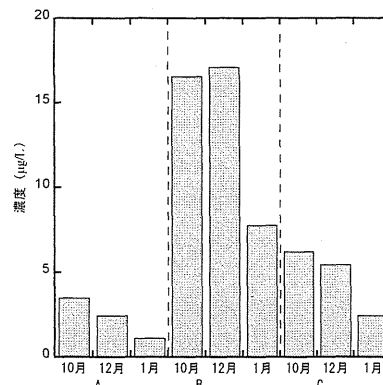


図 39 ヨウ素酸イオン濃度

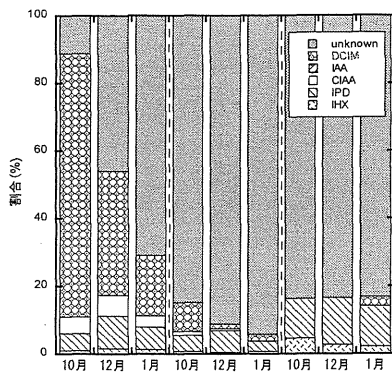


図 40 寄与率評価

## 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、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 3-19 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。
- 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(O<sub>3</sub>)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。

- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 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. 研究発表

### 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.

Kosaka K., Asami M., Takei K., and Akiba M.:

Analysis of bromate in drinking water using liquid chromatography–tandem mass spectrometry without sample pretreatment, *Anal. Sci.*, **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.

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.*, **2011**, *33*(2), 136–142.

Kosaka K., Fukui K., Asami M. and Akiba M.: Source of *N*-nitrosodimethylamine in river waters of the upper Tone River basin in Japan, *Water Sci. Technol.*, **2010**, *62*(11), 2550–2557.

## 2. 著書・総説

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.

小坂浩司: 水中におけるオゾンの反応, 化学と教育, **2011**, *59*(2), 74–77.

越後信哉: 水道水とオゾン, 化学と教育, **2011**, *59*(2), 78–81.

## 3. 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.

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**.

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**.

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, **2011**, 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, **2011**, 604–605.

細田耕, 中村暁彦, 山本愛, 勢川利治: 過塩素酸及びNDMAの実態調査, 第62回全国水道研究発表会講演集, **2011**, 602–603.

Quan, D., Yanagibashi, Y., Okashita, R., Jinno, H., Echigo, S., Itoh, S., and Ohkouchi, Y.: Estimation on the Allocation to drinking-water of trihalomethanes, The 19th Joint KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, Kyoto, Japan, **2010**, 129–139.

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, **2010**, 492–493.

船岡英彰, 徐育子, 細田耕, 勢川利治: 京都市における消毒副生成物の実態調査, 第61回全国水道研究発表会講演集, **2010**, 474–472.

細田耕, 船岡英彰, 勢川利治: 消毒副生成物の挙動に関する調査, 第61回全国水道研究発表会講演集, **2010**, 470–471.

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**.

細田耕, 中村暁彦, 三田外貴, 勢川利治: 消毒副生成物の生成特性に及ぼす金属イオンの影響,

第 54 回日本水道協会関西支部水道研究発表会, **2010**, 91-94.

中村暁彦, 三田外貴, 細田耕, 勢川利治: クロロピクリン及び過塩素酸の挙動について, 第 54 回日本水道協会関西支部水道研究発表会, **2010**, 48-51.

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

平成 22～24 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
	杉田 育生	広島市水道局	施設部水質管理課 (当時)
	桐山 秀樹	奈良県水道局	桜井浄水場
	菊池 満	奈良県水道局	桜井浄水場 (当時)
	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
	佐藤和男	神奈川県内広域水道企業団	水質管理センター (当時)
	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 ( $\Sigma$  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。

9～12 水道事業体では、3 年間にのべ 172 種類の農薬および農薬の分解物の測定が行われ、原水 (河川水含む) では年度毎にのべ 80～82 種類、浄水ではのべ 22～38 種類が検出され



た。最大検出濃度に関しては、原水（河川水含む）では、年度毎にのべ 2～12 種類の農薬が 1 $\mu$ g/L 以上であった（プロモブチド、ピロキロン、ハロスルフロンメチル、ジノテフラン、ベンタゾン、チオファネートメチル、ピラゾスルフロンエチル、アシラム、プロピコナゾール、プロシミドン、モリネート、プレチラクロール、シメトリン、エスプロカーブ、オキシシン銅）。浄水では、年度毎に 1～3 種類の農薬が 1 $\mu$ g/L 以上であった（ベンタゾン、ジノテフラン、プロモブチド）。農薬の検出状況では、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、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。

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 $\times$ 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。さらに実態調査などの結果を考慮して、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。

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。

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（ $\Sigma$  値）の集計を行った。平成 22, 23 年度は、農薬分科会の 9 事業体と横浜市水道局、埼玉県用水供給事業、東京都水道局の 3 事業体、平成 24 年度は農薬分科会の 9 事業体のご協力をいただき、合わせてデータの解析を行った。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 21～23 農薬年度はほぼ同様で、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。

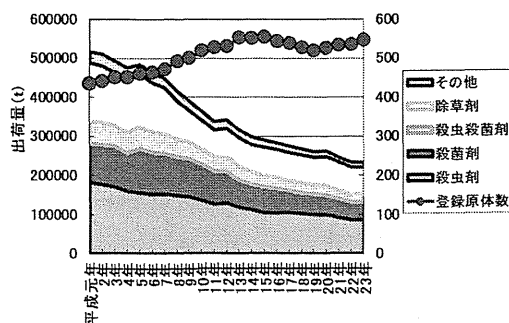


図1 農薬出荷量と登録農薬数の推移

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事業が原水の測定、約400事業が浄水の測定を行っていた。

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。

農薬分科会に参加またはデータを提供した9～12事業体では、3年間にのべ172種類の農薬および農薬の分解物の測定が行われ、原水(河川水含む)では年度毎にのべ80～82種類、浄水ではのべ22～38種類が検出された。

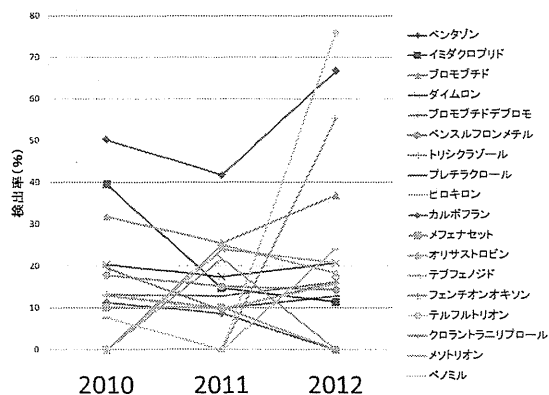


図2 原水中の検出率が高い農薬

最大検出濃度に関しては、原水(河川水含む)では、年度毎にのべ2～12種類の農薬が1μg/L以上であった(ブロモブチド、ピロキロン、ハロスルフロンメチル、ジノテフラン、ベンタゾン、チオファネートメチル、ピラゾスルフロンエチル、アシュラム、プロピコナゾール、プロシミドン、モリネート、プレチラクロール、シメトリン、エスプロカーブ、オキシソ銅)。浄水では、年度毎に1～3種類の農薬が1μg/L以上であった(ベンタゾン、ジノテフラン、ブロモブチド)。

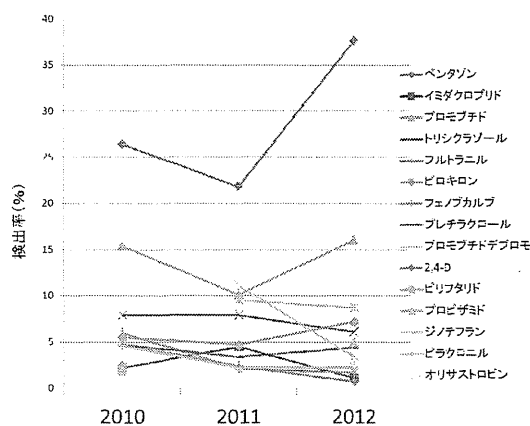
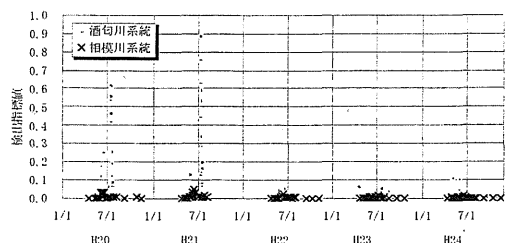


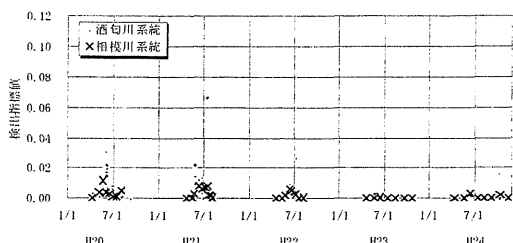
図3 浄水中の検出率が高い農薬

個別に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。

図 4(a)に原水（酒匂川系統：飯泉導水管、



(a) 原水の Σ 値の推移(H20-24)



(b) 浄水の Σ 値の推移(H20-24)

図 4 神奈川県広域水道企業団原水・浄水の検出指標値の推移

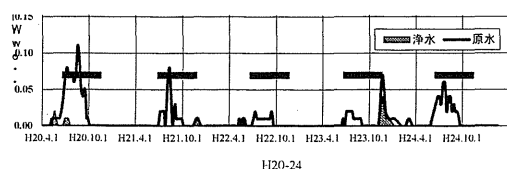


図 5 奈良県桜井浄水場における活性炭注入率と農薬指標値の推移

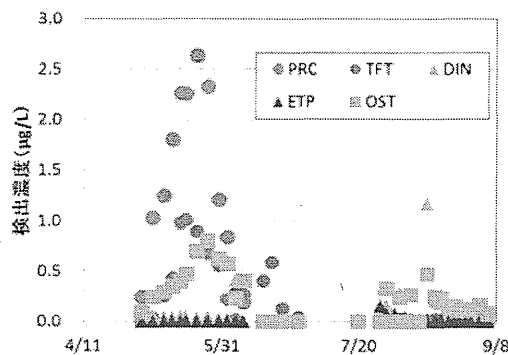
相模川系統：社家吸水井)における平成 20 年度から 24 年度までの過去 5 年間の Σ 値の推移を示す。酒匂川系統は毎年 7 月中旬に金瀬川流域水田において殺虫剤のバイジット粒剤（含有成分：フェンチオン）が一斉散布され、原水の Σ 値を上昇させる要因となり、21 年度には過去最大の 0.889 を示したが、22 年度以降は一斉散布が中止されたこともあってフェンチオンはほとんど検出されず、Σ 値の極端な上昇はみられなくなっている。相模川系統は、20 年度以後は 0.05 以下で推移している。

図 4(b)に浄水における 20 年度から 24 年度までの過去 5 年間の Σ 値の推移を示す。酒匂

川系統では、21 年度以後は減少している。相模川系統は 21 年度以後 0.01 以下である。

図 5 では、奈良県桜井浄水場における活性炭注入率と農薬指標値の推移を示した。農薬使用時期の活性炭注入により、浄水の検出指標値は、0.05 を下回っている。

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。稲の収穫時期に殺虫剤であるイミダクロプリド (IMI) とジノテフラン (DIN) のピークが認められた。特に、DIN はこれまでと比べ検出濃度、頻度も高く、ネオニコチノイドの中でも徐々に第二世代の薬剤である DIN への移行が進んできていることが予想された。琵琶湖周辺の 3 河川では、いずれの河川でも DIN とクロチアニジンが高い頻度で検出された。特に白鳥川では多くの農薬が検出され、個別農薬評価値もピラクロニル (PRC) が 0.239、テルフルトリオン (TFT) が 0.506 と高い値を示した。主要な白鳥川における挙動を図 6 に示す。このようにこれまで監視農薬の対象になっていなかった農薬類が比較的高い頻度や高い濃度で検出されている実態が明らかとなった。



PRC:ピラクロニル、TFT:テフルトリオン、DIN:ジノテフラン、ETP:エチプロール、OST:オリサストロビン

図 6 白鳥川における主要な農薬の濃度変動

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<sup>(スコア A+スコア B-6)</sup>/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。この結果に検出実態等の最新情報を加味して、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。

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。

## E. 結論

農薬の出荷量は減少傾向にあるが、種類は増加しており、使用される農薬の種類にも変化が見られている。近年出荷量が増加している農薬の中には測定数は少ないが検出率の高い農薬もあり、監視の必要がある。農薬の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。

一方で一斉散布の中止により検出指標値の最大値が低減化された事例や、粉末活性炭の注入により浄水の検出指標値が低く抑えられている事例もあり、今後このような改善事例も参考とすることが望ましい。

## 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.
- 3) Tahara M., Kubota R., Shimizu K., Sugimoto N. and Nishimura T.: Risk assessment of fenthion oxide derivatives in aqueous environment. *J. Water and Environment Technology*. 8(3), 215-221, 2010.
- 4) Tani K., Matsui Y., Narita K., Ohno K. and Matsushita T.: Sensitivity analysis using a diffuse pollution hydrologic model to assess

factors affecting pesticide concentrations in river water. *Water Science and Technology*. 62(11), 2579-2589, 2010.

### 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.
- 9) Kamata M., Asami M., Aizawa T., Matsui Y., Izumita S., Inoue T., Sato K., Sugita I., Arihara J., Nishino M., Kikuchi M., Miura K. and Watanabe M.: Trends in the detection of agricultural chemicals in the source environment of the drinking water supply in Japan. *Proc. the 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition*. 246-247, 2011.
- 10) Satake M., Kamata K., Tahara M., Shimizu K., Kubota R., Kobayashi N., Sugimoto N. and Nishimura T.: Chlorination of pirimiphos-methyl

- and the cytotoxicity of the chlorinated products in HepG2 cells. The 4th IWA-ASPIRE Conference. 2011.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) 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講演集. 618-619, 2011.
- 14) 恩智弘和, 田原麻衣子, 久保田領志, 清水久美子, 山形一雄, 杉本直樹, 西村哲治: qNMRによる残留農薬試験用標準品の純度決定に関する研究. 第45回日本水環境学会年会講演集. 288, 2011.
- 15) 佐武宗幸, 田原麻衣子, 久保田領志, 清水久美子, 鎌田素之, 杉本直樹, 西村哲治: 有機リン系農薬ピリミホスメチルの塩素処理による反応生成物とその細胞毒性. 第45回日本水環境学会年会講演集, 92, 2011.
- 16) 岩尾憲祐, 谷幸二, 松井佳彦, 鎌田素之, 松下拓: 感度解析に基づく農薬スコア表と監視農薬の選定. 第45回日本水環境学会年会. 2011.
- 17) 鎌田素之: 水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の存在実態. 第24回環境ホルモン学会講演会. 2011.
- 18) Tani K., Matsui Y., Kamata M., Iwao K., Ohno K. and Matsushita T.: Runoff sensitivity analysis to prioritize pesticides for monitoring. 14th IWA international specialist conference on diffuse pollution: diffuse pollution and eutrophication. 2010.
- 19) Tani K., Matsui Y., Kamata M., Iwao K., Ohno K. and Matsushita T.: Determining and verifying property-based pesticide scores for priority setting based on sensitivity analysis with runoff model. Water and Environment Technology Conference 2010. 2010.
- 20) 直井啓, 鎌田素之: 水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の存在実態と浄水処理性の評価. 第47回環境工学研究フォーラム. 2010.
- 21) 田原麻衣子, 久保田領志, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治: 水試料中の農薬の定量値における不確かさ. 第47回全国衛生化学技術協議会年会. 2010.
- 22) 岩尾憲祐, 谷幸二, 松井佳彦, 鎌田素之, 大野浩一, 松下拓: モデルシミュレーションを用いた感度解析に基づく農薬スコア表. 第61回全国水道研究発表会講演集. 466-467, 2010.
- 23) 鎌田素之, 相澤貴子, 松井佳彦, 第一群農薬の検出実態と今後の監視農薬. 第61回全国水道研究発表会講演集. 468-469, 2010.
- 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

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

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究  
— 寄与率分科会 —

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	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
	伊藤禎彦	京都大学地球環境学堂 地球益学廊 教授
	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
	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
	西村哲治	帝京平成大学 薬学部 教授
研究協力者	大野浩一	国立保健医療科学院 生活環境研究部 上席主任研究官
	国包章一	静岡県立大学環境科学研究所 教授
	柳橋泰生	福岡女子大学 教授

研究要旨：

科学的根拠に基づいた合理的な水道水質基準における評価値を算定する方法を提案するため、化学物質曝露における水道水の寄与率に関係する最近の知見の収集と寄与率の推定方法に関する検討を行った。

金属類に関しては、ホウ素とウランを対象物質として、食品と水道水からの摂取量について、過去の調査データについてモンテカルロ・シミュレーションによる試算を行い、日本人の摂取量分布を算出した。さらに、TDI（耐用1日摂取量）に対する水への割り当て率に関して、摂取量分布を考慮したリスク評価を行った。ホウ素に於いては、水道水のホウ素濃度を0.8 mg/Lとした場合に、全ホウ素摂取量の95%値がTDIに達することが推定された。ホウ素濃度0.8 mg/Lを飲水量2 L/dayと平均体重50kgで換算すると、水への最大可能割り当て率は34%と計算され、現行値である40%にほぼ近い値となった。ウランの場合、水道水が現基準値の値であると本研究では国民の0.12%、その他の研究では国民の0.7%、5.0%が、新耐容摂取量を超える場合があることが示唆された。

消毒副生成物については、トリハロメタンとハロ酢酸をとりあげ、飲用寄与率に関する検討を行った。水道水および食品からの経口摂取による曝露に加え、吸入、経皮という曝露経路についても考慮して飲用の寄与率を推定した。飲用寄与率として、試算の段階であるが、トリハロメタン5~10%、ハロ酢酸は物質により異なり30~60%、ハロアセトニトリル50%、抱水クロラール80%の値が推定された。また、クロロホルムにおいては、吸入と経皮曝露における体内吸収率に関する補正を行い、経口経路に換算した補正曝露量分布を算定した。その結果、この分布において、95%値=TDI 12.9 µg/kg/dayになるように計算した場合、クロロホルム評価値が122 µg/L、2L/dayの飲水量を想定した場合の割り当て率が38%と算定された。これらの値については、前提となる摂取量推定方法や毒性に関する摂取量の補正方法、さらに寄与率の意味が異なることなどがあり、一概にこれらの数字を並べて議論することは、現時点では困難である。さらなる知見の蓄積と整理が必要である。またこれら寄与率の推定は、現時点ではいずれも不確実性が大きく、また物質により影響が大きい項目は異なる。ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸を用いた不確実性分析においては、食品曝露量の変動と地域差、水道水摂取量（2L/日）などの項目が大きな影響を与えることが示唆された。不確実性を減少させるための調査や、不確実性を含めた評価などを今後も引き続き行うことが望まれる。

塩素酸・過塩素酸摂取量調査において、塩素酸は、水道水中からの寄与率が 47～77%、過塩素酸では、水道水の寄与率は、0.6～22%であったが、米の炊飯などに使う水道水の不確実性分析を一部行った結果、水道水摂取量の影響が大きいことが示唆された。

摂水量に関するアンケート調査を、2012 年 1 月の冬期(n=1188)および 2012 年 8～9 月の夏期(n=1278) の 2 回にわたり行った。インターネットアンケートにおける、水道水由来の摂水量は、平均値で夏 1159 mL、冬 1124 mL、95%では夏 2400、冬 2200 mL（平日 1 日目の結果）であった。この値に、炊飯用水など間接的に摂取する水道水量を今後推定し加えると、日本人の夏期と冬期の直接・間接摂水量についての基礎資料となり得る。また、酒類を含めた市販飲料からの摂水量も含めた液体の全摂水量は、平日（1 日目、2 日目）、休日の 3 日間にわたる調査における各日の結果として、冬期は中央値 1530～1568 mL、平均値 1638～1693 mL、95%値 2900～3083 mL となった。夏期は中央値 1770～1850 mL、平均値 1936～2012 mL、95%値 3571～3904mL であった。

2012 年 5 月のホルムアルデヒド水質事故を受けて、水質基準と給水停止に対する住民の意識に関するアンケート調査を行った。その結果、住民は水道水質基準を満たしていない水であっても、数日程度あれば、特に生活用水確保のために断水を望まない傾向が示された。しかし同時に、基準を満たさないことが健康影響に直結するのではという不安や、基準を満たさないこと自体に対する不安があることも示唆された。水質基準と給水停止に関する考え方と住民への伝え方に関する整理が今後望まれる。

#### A. 研究目的

2011年6月に公表されたWHO飲料水水質ガイドライン第4版において、一部の物質について毒性情報や飲料水寄与率の見直しが行われた。近年の水道水質基準設定においても、水道水寄与率に関する知見は一層重要と考えられることから、化学物質摂取量と水道水の寄与率に係る最近の知見の収集と寄与率の推定方法に関する研究を実施した。

水道水の寄与率の推定方法については、金属類と消毒副生成物を例として、複数の曝露経路からの日本人の化学物質摂取量に関する検討を行った。水道水と食品からの経口摂取に加え、消毒副生成物については経皮曝露や吸入曝露といった経路からの摂取についても検討を行い、水道水の寄与に關しての検討を行うことを目的とした。

飲料水の寄与率を推定する際に、飲料水の摂取量、調理水の摂取量、その他の水の摂取量、すなわち摂水量により寄与率が変化することから、過去の摂水量について検討を行ったところ、これまで、地域や年齢の代表性を考慮した水道水や飲料の摂水量調査に限られることから、インターネットアンケートにより年代別、男女別、地域別、季節別に摂水量調査を行った。本年度は昨年度の冬期の調査

に引き続き夏期の調査を行い、季節の影響などについても考察を加えた。

さらに2012年5月のホルムアルデヒド水質事故を受け、水質基準と給水停止に対する住民の意識に関するアンケート調査を行った。

#### B. 研究方法

##### 1) 金属類の摂取量に対する飲水量の影響と水質基準における割合率

金属類として、ホウ素とウランを例に摂取量分布の推計を行った。推計はモンテカルロ・シミュレーションにより行った。食品中の金属濃度には平成 21 年全国 10 か所のトータルダイエット調査により 14 の食品群に分類された食品サンプルを分析したデータを、食品摂取量には平成 18 年国民健康・栄養調査特別集計の摂取量分布のデータを用いてそれぞれ分布を仮定した。これらの仮定に従って、モンテカルロ法によりランダムに決定した値を乗じて食品群ごとの金属摂取量を算出し、食品 14 群について足し合わせることで金属摂取量を算出した。この操作を繰り返すことにより金属摂取量分布を推計した。なお、パンと米の摂取量など、いくつかの食品間には、栄養データが一致するように推定された摂取量間の負の相関係数を与えた。さらに、

水道水中の金属濃度によって、調理された食品中の金属濃度は変化することから、調理による間接飲水量も考慮した。

なお、日本人の食品からのウラン摂取量に関しては、マーケットバスケット法 (Market Basket Study: MBS) と陰膳法 (Duplicate Portion Study: DPS) によるいくつかの調査結果が報告されている。これらの結果と、岡山県内にあったウラン鉱山周辺の村落で行われたウラン摂取量結果を用いて、MBSデータについてはモンテカルロ・シミュレーションを用い、DPSの場合は文献に示された平均値と標準偏差から正規分布を仮定し、日本人のウラン摂取量分布を推計した。

## 2) 塩素酸・過塩素酸摂取量調査における寄与率

トータルダイエツトスタディ(TDS)試料の分析を行い、塩素酸、過塩素酸を例とする、食品由来の摂取量に関する調査を行った。摂取量の推定を行うとともに、その前処理方法も考慮して、食品と水道水由来の摂取量の比較を行った。

## 3) クロロホルム摂取量に対する飲料水の影響と水質基準における割当率

水道水中のクロロホルム (TCM) 濃度として水質基準値の 0.06 mg/L、飲水量 2L/day の飲用を仮定し、経口、経皮、吸入の 3 曝露経路を考慮した TCM 摂取量分布の推計を行った。推計にはモンテカルロ・シミュレーション (試行回数: 10 万回、乱数サンプリング法: ラテンハイパーキューブ法) を用いた。

## 4) トリハロメタンとハロ酢酸の飲用寄与率の提示

消毒副生成物のうちトリハロメタンとハロ酢酸をとりあげ、飲用寄与率を試算して提示した。飲用曝露量、吸入曝露量、経皮曝露量、食品曝露量に関する実測データに基づいて、各経路による曝露量の評価を行った。ついで被験者ごとに飲用寄与率を試算し、その変動を確率分布で表した後、適切と考えられる値を飲用寄与率推奨値として提示した。なお、水道水摂取量は 2L/日として固定し、現行基準

値の設定方法における飲用寄与率の値の正確性を高めることを目的とした。また、不確実性に関する考察も行った。

## 5) アンケートに基づく日本人の摂水量調査

インターネット調査 (株式会社日経リサーチによる実施) により平日 2 日、休日 1 日の摂水量アンケート調査を実施した。

年齢層区分 6 区分 (0-6 才、7-14 才、15-19 才、20-39 才、40-59 才、60-79 才)、地域区分 4 区分 (北海道・東北、関東・甲信越、関西・中部、九州・四国・中国・沖縄の 4 地域) について、特に困難な地域を除き、家族による回答などを含め、地域、性別ごとに年齢層 19 才以下についてはそれぞれの区分で約 25 件、年齢層 20 才以上についてはそれぞれ約 50 件の有効な回答を確保するよう努めた。

調査は、平成 24 年 1 月 31 日から 2 月中旬 (冬調査)、平成 24 年 8 月 21 日から 9 月 11 日 (夏調査) の 3 日間 (平日 2 日、休日 1 日) に行った。

家族による回答などを含め、地域 4 区分、性別、年齢層 6 区分より各 25~50 人前後の回答を得るよう努めた。回答を得た中から成人男女の回答として、冬期調査 1,188 人、夏期調査 1,278 人の結果を用いて、摂水量の解析を行った。なお、夏期の 2 回目の調査を行うにあたり、可能な限り冬期調査に協力していただいた世帯への協力を依頼した。結果として、2 回目のアンケート開始時点では世帯として 8 割程度が再協力する意向を示した。

本調査においては、モニターの重複回答、年齢等詐称などに対する十分な品質管理が実施されており、また、倫理上の配慮、個人情報については、受託会社において確実に保管を行っており、北海道大学の倫理審査委員会において倫理審査不要との判断を受け、実施した。

## 6) 給水停止に対する住民のパーセプションに関するアンケート調査について

2012 年 8 月から 9 月にかけて、摂水量調査に加えて、断水に対する意識と断水時に困る用途に関するアンケート調査を行った。全国 754 世帯の代表者より回答を得た。



### C. 研究結果及び考察

#### 1) 金属類の摂取量に対する飲水量の影響と水質基準における割当率

水道水中のホウ素濃度を 0.8 mg/L と設定した場合において、水道水と食品をあわせたホウ素摂取量の中央値は TDI を超えておらず、TDI に対してマージンが存在する。しかし 95%値における摂取量は TDI に達し、5%の人口はホウ素摂取量が TDI を超過していることが推定された。よって、この 95%値と TDI が一致する水道水中ホウ素濃度 0.8 mg/L から、飲水量 2 L/day と日本人の平均体重 50kg を仮定し、水の割り当て率を算出すると 34%となった。ホウ素については、水への最大可能割り当て率は現行値である 40%を若干下回るものの、おおむね現行値と一致した。

ウランにおいては、これまでに報告されている日本人の食品からウラン摂取量をまとめて比較すると、MBS によるウランの平均摂取量は DPS よりも大きい傾向が見られた。

水道水中ウラン濃度として 2 µg/L、飲水量 2L/日を仮定したときに、総ウラン摂取量が現行の PTDI の 1/3 である 0.20 µg/kg-bw/day を超過する確率は、Ohno らの MBS データ (2010) を使うと 0.12%となったが、Shiraishi et al. (2000) と Kuwahara et al. (1997) ではそれぞれ 5.0 と 1.7%となった。DPS の場合は、総ウラン摂取量は 0.20 µg/kg-bw/day を超過しなかった。また、岡山県内の旧ウラン鉱山周辺における DPS データにおけるウラン摂取量の最大値に、水道水中ウラン濃度 2 µg/L で飲水量 2L/日の飲料によるウラン摂取量を加えても、総ウラン摂取量は 0.20µg/kg-bw/day を超過しなかった。以上、PTDI が 0.2 µg/kg-bw/day のとき、水道水質基準の評価値である 2 µg/L を維持すると、水道水の割当率は 40%となる。しかし、現行の 2 µg/L を維持しても、総ウラン摂取量が PTDI を上回る確率は約 5%以下といえる。MBS データは DPS に比べてウラン摂取量が大きく算定されていることから、PTDI 0.2 µg/kg-bw/day を上回る確率はさらに小さいと思われる。評価値算定に当たって水道水への割当率として高い値 (>20%) を用いる場合は、今回は限られた

データを用いた解析結果であることから、寄与率と摂取量の実態調査のフォローアップ研究を実施すべきと考える。

#### 2) 塩素酸・過塩素酸摂取量調査における寄与率

塩素酸・過塩素酸摂取量調査において、塩素酸は、水道水中からの寄与率が 47~77%と高く、また、食品中からの摂取量の中でも水道水由来の塩素酸を有すると考えられる食品群もあった。例えば米類の炊飯調理、芋・麺類の茹でる、煮るなどの調理によって水道水中の塩素酸に起因したと考えられる食品群である。米炊飯の割合を水道水の寄与に含むとすると 51~77%であった。食品中、及び水道水中の摂取量の合計値を成人 1 人あたりの TDI と比較すると、4 割以下であった。

一方、過塩素酸については、乳製品類中の過塩素酸濃度が測定濃度については比較的高かったものの、摂取量に換算すると特異的に高いレベルではなかった。昨年度の分析で、野菜海草類、雑穀芋類について特異的に高い地点があったが、今年度はそのような地点はなかった。水道水の寄与率は、0.6~22%、米炊飯を水道水の比率として加えると 1.0~26%の範囲であった。

#### 3) クロロホルム摂取量に対する飲料水の影響と水質基準における割当率

水道水中のクロロホルム濃度として 0.06 mg/L を仮定し、飲水量 2 L/day の飲用、水道水質の影響を受けた調理用水、吸入、経皮経由の総曝露量の分布を求めた。調理用水、吸入、経皮経由の曝露量について、単純に和を取った場合では、中央値は 7.0 µg/kg/day、95%ile 値は 14.4 µg/kg/day となり TDI である 12.9 µg/kg/day を超えた。しかし、この単純計算では体内吸収率の違いなどが考慮されていないため、体内吸収率に関する補正を行い、経口経由に換算した補正曝露量分布を算定した。

その結果、補正した曝露量分布においては、中央値 4.4 µg/kg/day、95%値は 6.4 µg/kg/day となり TDI の 12.9 µg/kg/day より小さい値となった。逆に 95%値=TDI 12.9 µg/kg/day になるように計算した場合、クロロホルム評価値

が 122 µg/L、2L/day の飲水量を想定した割当率が 38 % と算定された。

ただし、今回の推定には様々な仮定に基づいている。トリハロメタン類の総曝露を含めて今後さらに検討を進める必要がある。

#### 4) トリハロメタンとハロ酢酸の飲用寄与率の提示

水道水、空気、食品経由のトリハロメタンとハロ酢酸曝露濃度より、それぞれの曝露量を求め、飲用寄与率を求めた。この飲用寄与率の分布より、最も適合する確率分布関数を採用した。なお、一部のハロ酢酸に対しては、吸入及び経皮曝露量は推定できず、また統計的検討の結果、適合する分布が存在しない物質もあった。これらについては、検討から除外した。

飲用寄与率の確率分布関数が適用できた物質に対して、累積確率が 0.05 あるいは 0.1 に対応するレベルを求め数字を丸めた結果、飲用寄与率を試算したところ、トリハロメタンに対して 5~10% が導出された。この他、試算においては、ハロアセトニトリルに対し 50%、抱水クロラールに対し 80% が導出された。また、ハロ酢酸においては、ジクロロ酢酸 40%、トリクロロ酢酸 30%、ブロモクロロ酢酸 30%、ブロモジクロロ酢酸 60% と計算された。

ここで示した飲用寄与率の値には種々の不確実性を含んでおり、今後不確実性の大きな項目について重点的に追加調査を行うことが望ましい。そこで、ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸について、不確実性分析を行った。その結果、食品曝露量の変動と地域差、水道水摂取量 (2L/日からの変更など) が、今回の推

奨値に大きな影響を与えることがわかった。

#### 5) アンケートに基づく日本人の摂水量調査

2012 年度に行った夏の摂水量調査と 2011 年度に行った冬の結果の概要について、平日 1 日目の結果を表 1 に示す。水道水由来の摂水量は、平均値で夏 1159 mL、冬 1124 mL (中央値で夏 1055、冬 1020 mL) であり、95% では夏 2400、冬 2200 mL であった。この値には、水道水の直接飲用および間接飲用としてスープや汁物の摂取量は含まれている。しかし、炊飯用水など調理に使用され、かつ摂取されるであろう部分の間接飲用については、このデータに含まれていない。今後この間接飲用についての推定を行い、表 1 のデータに加算する必要がある。

夏の摂水量は冬との比較において、平均値で 103%、95% 値でも 109% と大きな違いは得られなかった。ただし、非加熱・加熱水の摂水量で分けて考えると大きな違いが生じている。非加熱水道水は夏には冬と比較して平均で 213% となり、逆に加熱水道水は 70%、スープ・汁物も 73% となった。すなわち、夏は非加熱水を摂取する量が多く冬は加熱水を摂取する量が多い。ただし、水道水由来の摂水量としてはあまり差がない、ということであった。

また、一般的に考えて、夏の方が汗を多くかくことなどから、夏に水分摂取量が多くなると推定されたが、水道水由来の摂水量では大きな差が得られなかった。しかし、ボトル水や酒類を含む市販飲料に夏と冬の違いが生じており、その結果、液体の全摂水量は平均で夏が冬の 118% となっていた。

表 1 夏期 (2012 年 8~9 月実施) と冬期 (2012 年 1 月実施) の摂水量調査の結果  
(平日 1 日目の調査結果に基づく統計値)

名目	中央値			算術平均			95% 値		
	夏 (mL)	冬 (mL)	夏/冬	夏 (mL)	冬 (mL)	夏/冬	夏 (mL)	冬 (mL)	夏/冬
(非加熱) 水道水	390	100	390%	542	255	213%	1676	950	176%
(加熱) 水道水	300	500	60%	424	606	70%	1500	1500	100%
<b>水道水/小計</b>	<b>870</b>	<b>800</b>	<b>109%</b>	<b>966</b>	<b>860</b>	<b>112%</b>	<b>2170</b>	<b>1800</b>	<b>121%</b>
スープ・汁物	200	200	100%	193	264	73%	500	600	83%
<b>水道水由来/小計</b>	<b>1055</b>	<b>1020</b>	<b>103%</b>	<b>1159</b>	<b>1124</b>	<b>103%</b>	<b>2400</b>	<b>2200</b>	<b>109%</b>
ボトル水	0	0	—	142	77	186%	800	500	160%
市販飲料	540	350	154%	635	437	145%	2500	1200	208%
<b>液体の全摂水量</b>	<b>1798</b>	<b>1530</b>	<b>118%</b>	<b>1936</b>	<b>1638</b>	<b>118%</b>	<b>3570</b>	<b>2900</b>	<b>123%</b>

## 6) 給水停止に対する住民のパーセプションに関するアンケート調査について

断水時に困る用途として、トイレ (78%)、お風呂・シャワー・手洗い (66%)、飲み水 (43%)、調理用水 (39%) の順で困るという回答が得られた。

住民は水道水質基準を満たしていない水であっても、数日程度あれば、特に生活用水確保のために断水を望まない傾向が示された。しかし同時に、基準を満たさないこと自体に対する不安もあることが調査より示唆された。

水質事故時において、生活用水確保のために、給水停止を回避して飲用制限で対応することも場合によっては有効な方策であると考えられる。水質基準を超えたときの健康影響やリスクについて、事故時ではなく普段から積極的に伝えていくことにより、事故時などにおける住民の不安を低減できる可能性があると推測される。

## D. 結論

水道水質基準設定のための水道水の寄与率に関する知見の収集と寄与率の推定方法に関する検討を中心に研究を行った。

ホウ素に関する水道水の最大可能割り当て率を算出したところ、現行値を若干下回るかおおむね同程度の値が算出された。塩素酸、過塩素酸についても、それぞれ水道水の寄与率やその分布が導出された。

ウランにおいては、PTDI が  $0.2 \mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{day}$  のとき、水道水質基準の評価値である  $2 \mu\text{g}/\text{L}$  を維持すると、水道水の割り当て率は40%となる。しかし、現行の  $2 \mu\text{g}/\text{L}$  を維持しても、総ウラン摂取量がPTDIを上回る確率は約5%以下といえる。

消毒副生成物のうち、トリハロメタンとハロ酢酸の一部に対して、食品と水道水からの経口曝露に加え、経皮と吸入曝露についても考慮に入れて水道水 (あるいは飲料水) の寄与率を推定した結果、トリハロメタンに関しては5~10%の寄与率であったが、他の物質においては現行のTDIの20%という水道水への割り当てよりも推定した寄与率の方が大きい

結果となった。また、トリハロメタンのうちクロロホルムについて、体内吸収率に関する補正を行い、経口経路に換算した補正曝露量分布の場合は水道水の寄与率が38%となった。しかし、それぞれの前提となる摂取量推定方法などが異なることなどがあり、一概にこれらの数字自体を並べて議論することは現時点では難しく、さらなる検討が必要だと考えられる。また、いずれの推定結果においても、その推定に多くの不確実性を含んでいるため、これら不確実性を減少するための調査が求められる。

上記の不確実性の中でも大きいと考えられている水道水の摂水量について、調査を行った。これまでは世界的に  $2\text{L}/\text{day}$  という飲料水量がリスク評価においても飲料水、水道水水質基準値設定においても使用されてきた。本調査における推定値は約1200人からなる成人男女の摂水量分布からなっている。日本のような、先進国かつ欧米と大きく生活スタイルが異なる国において、自国独自の基礎データを持つことには大きな価値があり、今後とも資料の蓄積と整理がなされることが期待される。

水質基準と給水停止に対する住民意識アンケート調査の結果、住民は水道水質基準を満たしていない水であっても、数日程度あれば、特に生活用水確保のために断水を望まない傾向が示された。しかし同時に、基準を満たさないこと自体に対する不安もあることが示唆された。水質基準と給水停止に関する考え方と住民への伝え方に関する整理が今後望まれる。

## E. 健康危険情報

なし

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) Quan, D., Okashita, R., Yanagibashi, Y., Echigo, S., Ohkouchi, Y., Itoh, S., Jinno, H., Exposure to Haloacetic Acids via Typical Components of the Japanese Diet and their Allocations of Drinking Water Ingestion to Total Exposure, *J. Water Supply: Research and*

*Technology-Aqua*, 2013 (in press).

- 2) Ohno, K., Ishikawa, K., Kurosawa, Y., Matsui, Y., Matsushita, T. and Magara, Y., Exposure assessment of metal intakes from drinking water relative to those from total diet in Japan, *Water Science and Technology*, **62** (11), 2694-2701, 2010.
- 3) Hasegawa, R., Hirata-Koizumi, M., Dourson, M.L., Parker, A., Sweeney, L.M., Nishikawa, A., Yoshida, M., Ono, A., Hirose, A. Proposal of new uncertainty factor application to derive tolerable daily intake. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2010, **58**, 237-242.
- 4) 柳橋泰生, 権大維, 武藤輝生, 伊藤禎彦, 神野透人, 越後信哉, 大河内由美子, 気相曝露量の実態調査に基づいた水道水中トリハロメタンの曝露量と飲用寄与率の評価, *水道協会雑誌*, **79** (3), 3-15, 2010.

## 2. 学会発表

- 1) 大野浩一, 浅見真理, 松井佳彦, 水質汚染事故時の給水停止に対する住民のパーセプションについて, 第 47 回日本水環境学会年会講演集, 409, 大阪, 2013/3/11-13.
- 2) 大野浩一, 浅見真理, 松井佳彦, 給水停止対策に対する住民のパーセプションアンケート結果より, 日本リスク研究学会第 25 回年次大会講演論文集, 155-158, 彦根市, 2012/11/9-11.
- 3) 木戸淳基, 新妻瞬, 松井佳彦, 権大維, 伊藤禎彦, 大野浩一, 松下拓, クロロホルム摂取量に対する飲料水の影響と水質基準における割当率, 第 63 回全国水道研究発

表会講演要旨集, 538-539, 松江, 2012/5/16-18, 2012

- 4) Niizuma, S., Matsui, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Evaluating allocation factors of drinking-water quality standard based on the risk and exposure assessment, *The 4th IWA-ASPIRE Conference*, Tokyo, Japan, 2-6 October 2011.
- 5) Dawei Quan, Ryosuke Okashita, Teruo Muto, Yasuo Yanagibashi, Shinya Echigo, Sadahiko Itoh, Yumiko Ohkouchi, Hideto Jinno: Alternative Approach to Estimate the Allocations to Drinking-water of THMs and HAAs, *Micropol & Ecohazard 2011*, July 11-13, University of New South Wales, Sydney, Australia.
- 6) 新妻瞬, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 有害金属摂取量に対する飲料水の影響と水質基準における寄与率の考え方, 第 62 回全国水道研究発表会, 大阪, 2011/5/18-20, 646-647, 2011.

## F. 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