

図5 フィルターごと回収する方法における界面活性剤の使用による大腸菌回収率 (XM-G 寒天培地による定量)

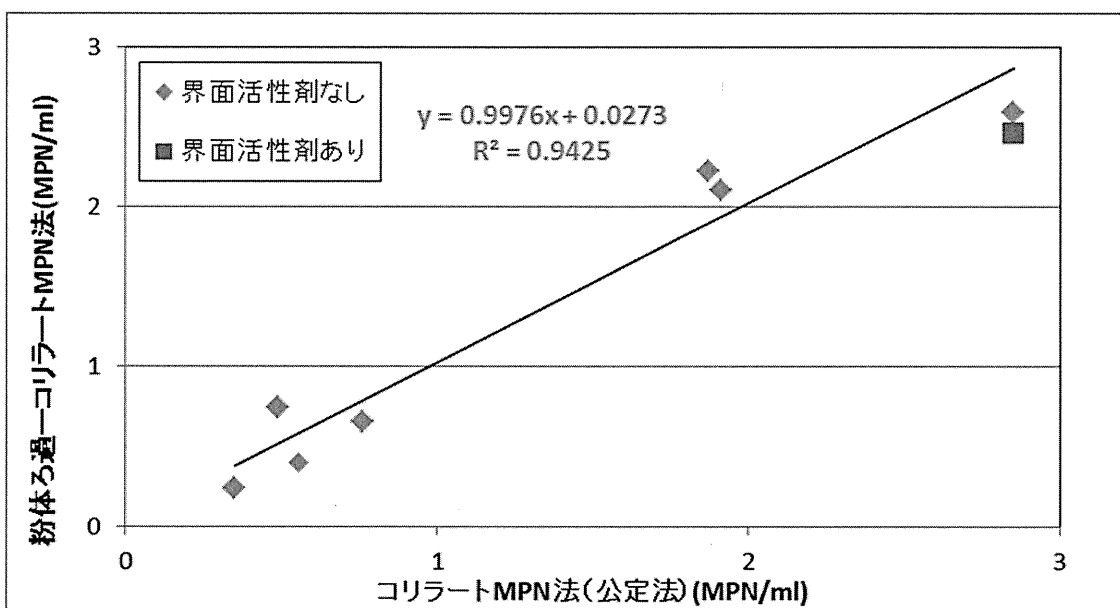


図6 コリラートMPN法と粉体ろ過-コリラートMPN法

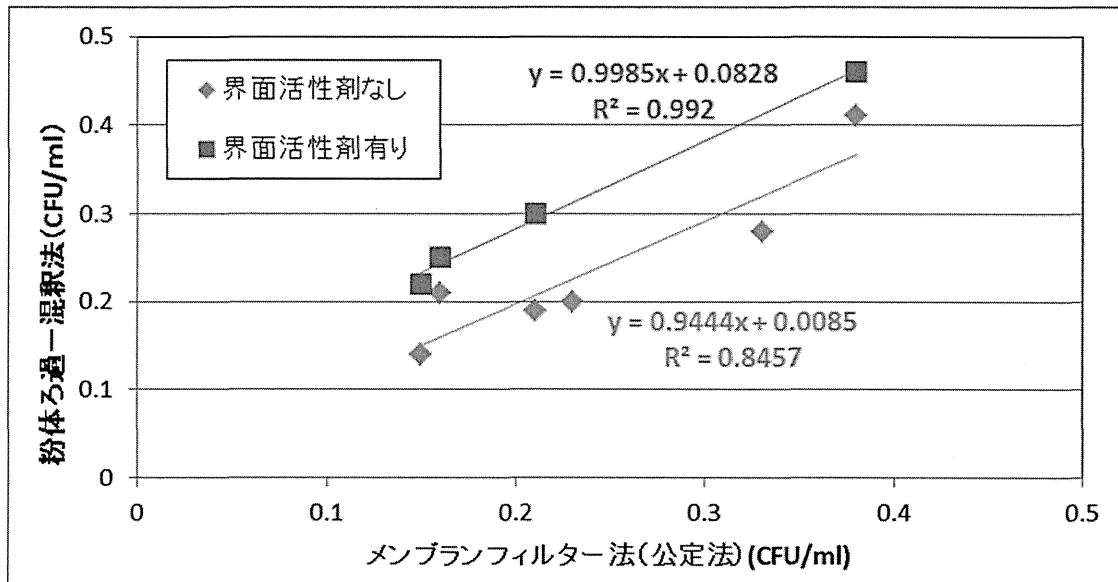


図 7 メンブランフィルター法と粉体ろ過-混釈法 (嫌気性芽胞菌)

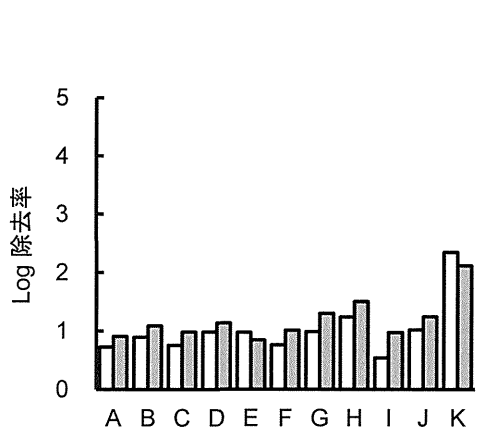


図 8 凝集沈澱処理におけるポリオウイルスの処理性 (□: 従来PACl, ■: 高塩基度PACl)

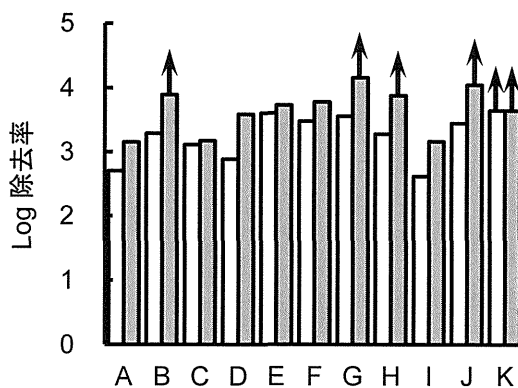


図 9 凝集沈澱処理におけるポリオウイルスの処理性 (凝集沈澱後に $\phi=0.45 \mu\text{m}$ PTFE膜でろ過) (□: 従来PACl, ■: 高塩基度PACl)

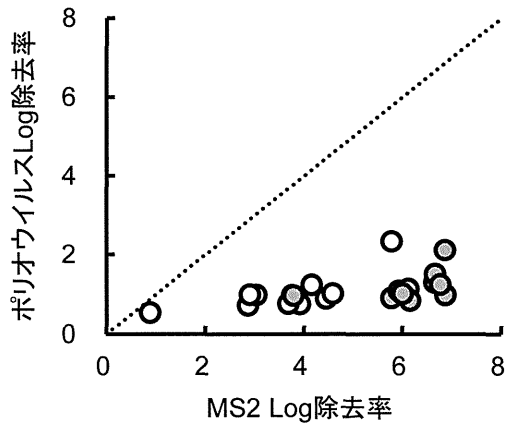
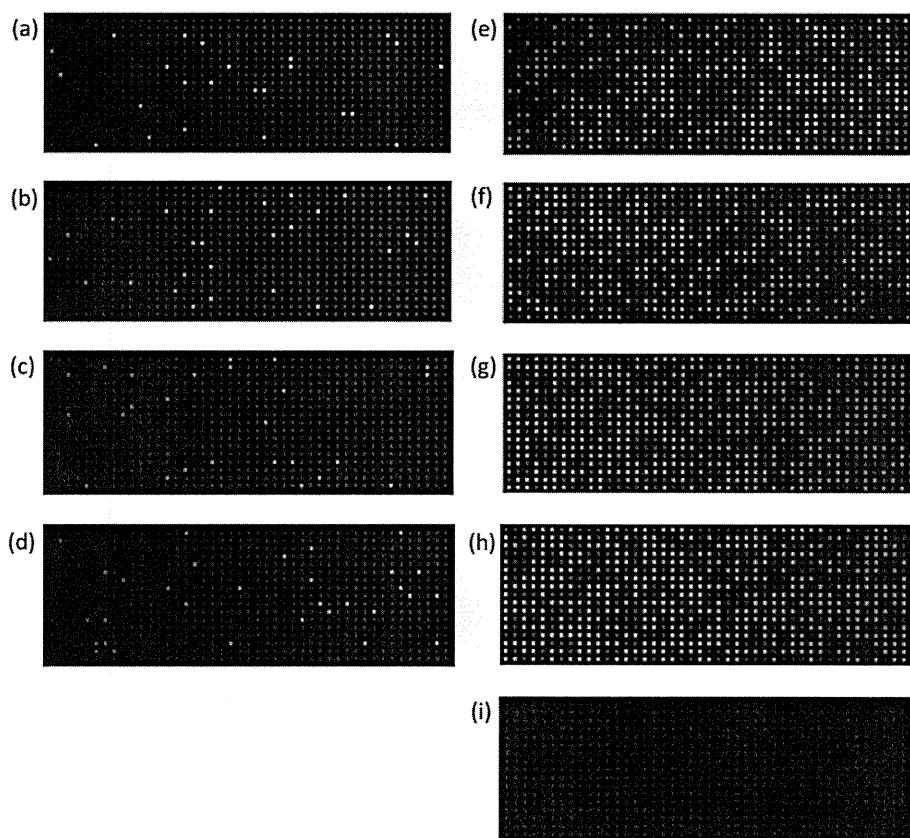


図10 凝集沈澱処理におけるポリオウイルスと大腸菌ファージMS2の処理性の比較(○: 従来PACI, ●: 高塩基度PACI)

表4 デジタルPCR法によるクリプトスポリジウム由来核酸の定量結果

標準試料名	陽性セル数/反応	推定コピー数/反応	コピー数/オーシスト
逆転写なし DNA 試料 (1 反応あたり 1 oocyst 相当の DNA を用いた PCR)			
Std.1 (1 回目)	24	24	24
Std.1 (2 回目)	29	30	30
Std.2 (1 回目)	25	25	25
Std.2 (2 回目)	31	32	32
平均 (DNA)	27±3	28±4	28±4
逆転写あり cDNA 試料 (1 反応あたり 0.025 oocysts 相当の RNA を用いた RT-PCR)			
Std.1 (1 回目)	292	368	14,700
Std.1 (2 回目)	325	423	16,900
Std.2 (1 回目)	455	692	27,700
Std.2 (2 回目)	461	707	28,300
平均 (cDNA)	383±87	550±180	21,900±7,080



1

図 11 デジタル PCR の結果 (白いセルは陽性, 黒いセルは陰性を示す。)

- (a), (b): 逆転写なし DNA 試料 (Std.1; 1 oocyst/reaction)
- (c), (d): 逆転写なし DNA 試料 (Std.2; 1 oocyst/reaction)
- (e), (f): 逆転写あり cDNA 試料 (Std.1; 0.025 oocysts/reaction)
- (g), (h): 逆転写あり cDNA 試料 (Std.2; 0.025 oocysts/reaction)
- (i): 陰性対象

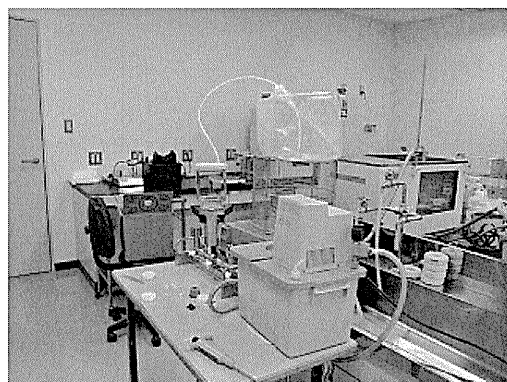


図 12a 装置外観

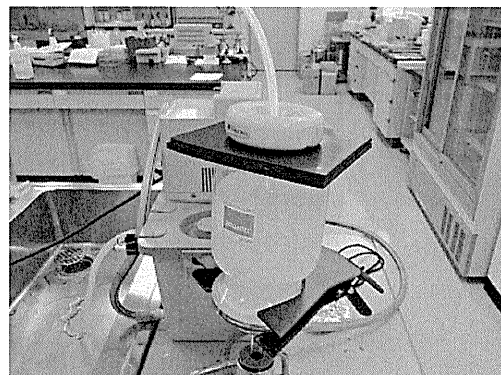


図 12b 装置外観

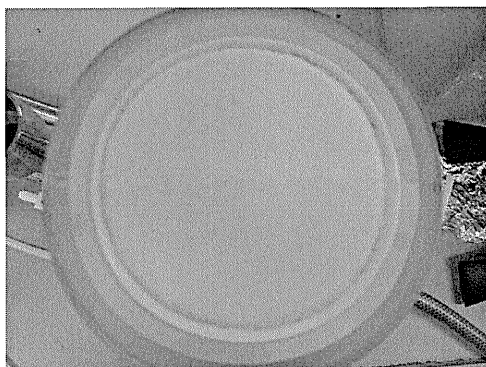


図 13a ステンレススクリーンのろ過ケーキ

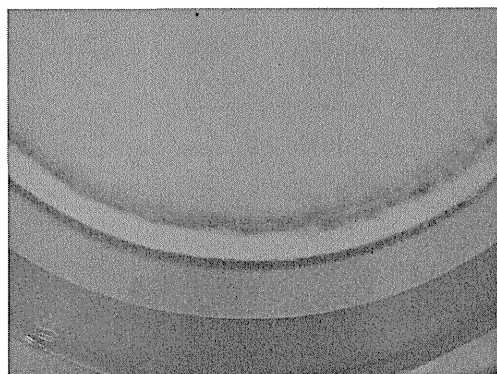


図 13b ステンレススクリーンのろ過ケーキ (拡大)

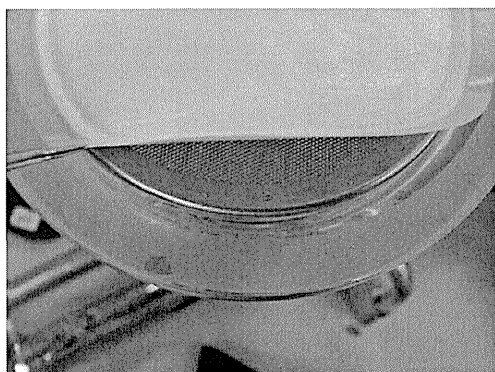


図 13c ステンレススクリーンとろ過ケーキの状況

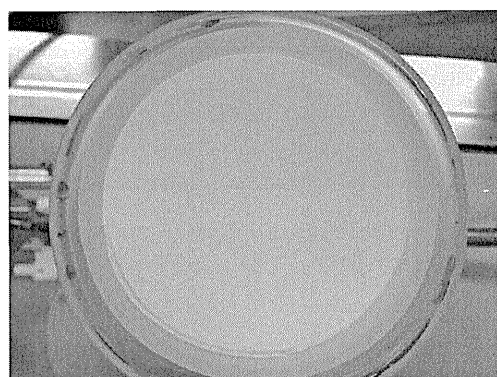


図 13d 焼結ガラス製のろ過ケーキ

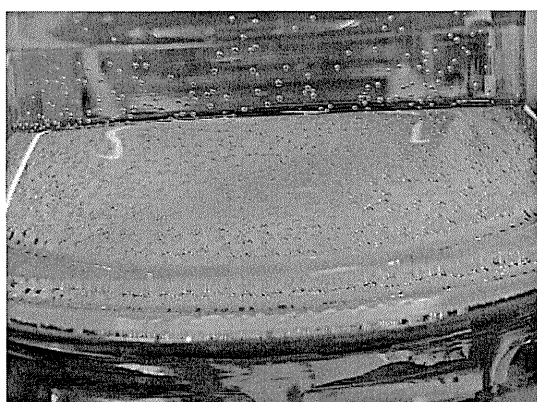


図 14a ろ過中に発生した気泡



図 14b 発泡により安定しないろ過ケーキ

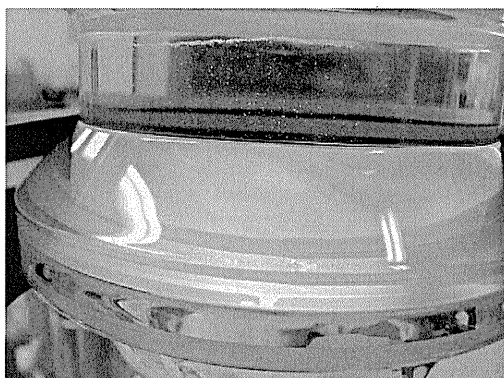


図 14c ろ過終了直前の様子

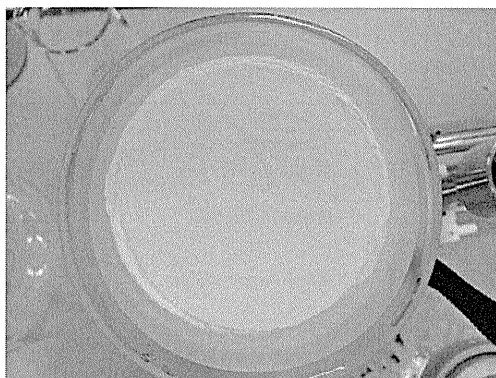


図 14d ろ過ケーキ

表 5 水道クリプト等検出対応一覧

(厚生労働省水道課調べ、<http://www.env.go.jp/council/09water/y090-34/ref02.pdf> より)

年度	件数	都道府県 市町村	種別	浄水処理	長期的対応	備 考
平成8年度	1	埼玉県 越生町	上水道	急速ろ過処理	膜ろ過施設設置	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 住民 14,000 人のうち 8,800 人が感染。
平成9年度	2	鳥取県 鳥取市	簡易水道	塩素処理のみ	上水道事業に併合	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		兵庫県 山崎町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成10年度	2	福井県 永平寺町	簡易水道	急速ろ過処理	浄水処理管理強化	原水及び浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		兵庫県 夢前町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成11年度	1	山形県 朝日村	上水道	塩素処理のみ	広域用水供給事業から受水	浄水からクリプトスポリジウム及びジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成12年度	3	青森県 三戸町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		沖縄県 名護市	小規模 水道	簡易ろ過及び 塩素処理	上水道事業に併合	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		岩手県 平泉町	簡易水道	塩素処理のみ	水源変更、急速ろ過施設設 置	浄水からジアルジア検出。 感染症患者なし。
平成13年度	5	愛媛県 今治市	上水道	塩素処理のみ	当該水源は使用中止	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		岩手県 釜石市	簡易水道	緩速ろ過処理	浄水処理管理強化	原水及び浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		兵庫県 山崎町	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		鹿児島県 財部町	上水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置予定	原水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
		愛媛県 北条市	上水道	急速ろ過、 活性炭処理	ろろ材入替、浄水処理管理強 化を予定	浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成14年度	1	山形県 新庄市	簡易水道	塩素処理のみ	応急対策として膜処理装置 設置、長期的には上水道事 業と統合予定	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成15年度	2	大分県 別府市	上水道	塩素処理のみ	当該水源は使用中止	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		山形県 米沢市	小規模 水道	塩素処理のみ	応急対策として膜ろ過施設 設置、長期的には水源変更	浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成16年度	1	兵庫県 宝塚市	上水道	急速ろ過処理	安全確認迄の間飲用制限、 浄水処理管理強化を実施	原水及び浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成17年度	0	該当なし				
平成18年度	1	大阪府 能勢町	簡易水道	急速ろ過	濁度計を設置し常時濁度管 理を徹底	原水及び浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成19年度	2	富山県 富山市	簡易水道	塩素処理のみ	上水道事業に併合	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
		富山県 高岡市	簡易水道	急速ろ過 (濁 度管理不可)	紫外線処理施設設置予定	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成20年度	1	山形県 村山市	簡易水道	塩素処理のみ	膜ろ過施設設置	原水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
平成21年度	0	該当なし				
平成22年度	2	富山県 南砺市	専用水道	塩素処理のみ	紫外線処理施設の設置ある いは隣接簡易水道への切り 替え	原水からジアルジア検出。 感染症患者なし。
		千葉県 成田市	小規模貯 水槽水道	—	貯水槽を更新	給水栓水からクリプトスポリジウム及びジアルジア を検出。小規模貯水槽水道の利用者 43 人のうち 28 人が体調不良、4 人がジアルジアに感染。
平成23年度	1	長野県 伊那市	簡易水道	急速ろ過		原水及び浄水からクリプトスポリジウムを検出。 感染症患者なし。
平成24年度	1	群馬県	用水供給	急速ろ過		浄水からジアルジアを検出。 感染症患者なし。
計	26					

※ 原水からクリプトスポリジウム等が検出された場合で「対策指針」に基づく対策が講じられていない施設の事例を含む。

表 6 水道蛇口による集団感染 (疑い含む)

Cryptosporidium			
Month / year	Location / country	Est. cases	Susp. cause
Aug 2001	Nuernberg / Germany	201	Potentially tap water during field exercise among military recruits
Aug-Nov 2004	Bergen / Norway	133	Additive during large giardiasis outbreak
Sep 2005	Western Turkey	191	Public rinking water supply contaminated by sewage or animal waste following heavy rainfall Cyclospora co-infection
Sep-Dec 2005	North-west Wales	218	Public water supply (the absence of effective treatment to remove Cryptosporidium oocysts at the water treatment works)
Feb 2007	City and county of Galway / Ireland	182	Public water supply using Lough Corrib (a large lake) Heavy precipitation of histric proportions and the water source reaching the highest level on record
Nov 2010	Ostersund / Sweden	10000	Contaminated water supply

Giardia			
Month / year	Location / country	Est. cases	Susp. cause
May-Sep 2004	Ohio / USA	3-1450	Sewage contaminated groundwater
Aug-Oct 2004	Bergen / Norway	2500	Leaking sewage pipes and insufficient water treatment
Oct 2005	Izmir / Turkey	196	Faecal contamination in public water supply

Toxoplasma			
Month / year	Location / country	Est. cases	Susp. cause
Aug 2004-Jul 2005	Coimbatore City / India	249	T. gondii (ocular) / probably contaminated supplying water after heavy rainfall

Baldursson S, Karanis P. Waterborne transmission of protozoan parasites: review of worldwide outbreaks - an update 2004-2010. Water Res. 2011 Dec 15;45(20):6603-14.
 より、100 人を超える、かつ、蛇口あるいは水道が疑われるものを抜粋

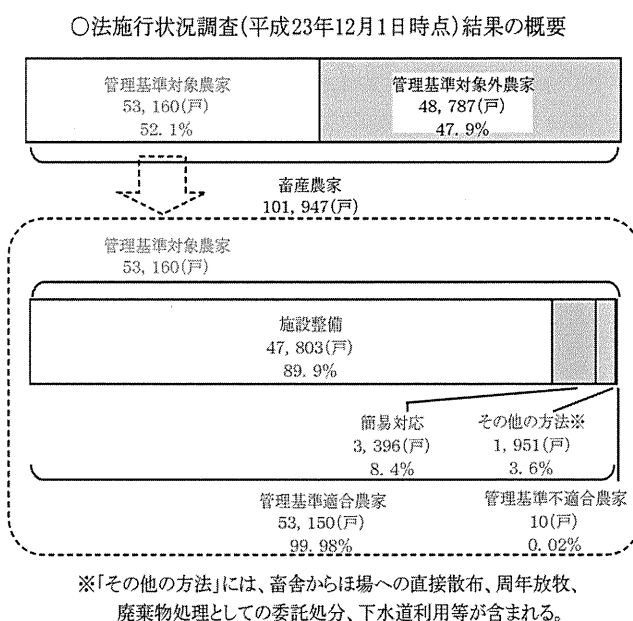


図 15 家畜排せつ物法の施行状況 (http://www.maff.go.jp/j/chikusan/kanky/taisaku/t_mon dai/04_zyokyo/index.html より)

表 7 全国 30 箇所の原水検査 (H23, 24 年度、当該研究)

試料No.	クリプトスポリジウム			ジアルジア		
	顕微鏡 (oocysts/5L)	qPCR (oocysts/5L)	RT-LAMP (Tt値, min)	顕微鏡 (cysts/5L)	qPCR (cysts/5L)	LAMP (Tt値, min)
1	5	0.32	47	-	-	-
2	1	-	-	-	-	-
3	1	0.15	33	-	-	-
4	-	0.36	39	-	0.28	39
5	2	-	-	-	2.2	-
6	2	0.02	33	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	2	-	-	1	-	-
9	2	1.1	27	3	-	-
10	2	-	-	-	-	-
11	10	-	-	1	14	55
12	222	0.11	33	5	-	-
13	2	0.89	30	3	11	37
14	-	-	-	-	3.8	39
15	1	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	-	1.1	31	-	0.82	53
19	-	3.2	29	5	0.97	39
20	-	-	-	3	3.2	57
21	23	1.3	39	2	-	-
22	-	1.2	30	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-
27	33	6	33	-	-	-
28	1	3.4	29	3	-	-
29	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-

- かつて、ろ過なし、消毒なしで、コレラ流行などあった
- ↓
- ろ過導入、一般細菌数を下げた (病原体汚染を減らした)
- ↓
- 塩素消毒で、細菌ウイルスをほぼ不活化した
- ↓
- 濁度基準、紫外線照射や膜ろ過で、耐塩素性病原微生物を対策しつつある

図 16 水道の微生物対策の歴史的経緯

平成 25 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
－化学物質・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
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 水管理研究分野
	西村 哲治	帝京平成大学 薬学部薬学科
研究協力者	相澤 貴子	(公財) 水道技術研究センター
	石井 喜成	千葉県水道局 水質センター調査課
	井上 剛	福岡県南広域水道企業団 施設部水質センター
	江崎 智昭	神戸市水道局 事業部水質試験所
	鎌田 素之	関東学院大学 理工学部理工学科
	三枝 慎一郎	広島市水道局 施設部水質管理課
	桐山 秀樹	奈良県水道局 広域水道センター 水質管理センター
	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
	佐藤 学	神奈川県衛生研究所 理化学部生活化学・放射能グループ
	中村 美早紀	茨城県企業局 水質管理センター
	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
	高橋 英司	新潟市水道局 技術部水質管理課
	津田 宏	神奈川県内広域水道企業団 水質管理センター

研究要旨：

水道水質に関する農薬類、化学物質の管理向上に資するため、実態調査及び情報収集を行った。平成 24 農薬年度（平成 23 年 10 月～平成 24 年 9 月）の農薬製剤総出荷量は約 23 万 t で前年とほぼ同量であった。平成 24 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殺虫剤：83578t、殺菌剤：43606t、殺虫殺菌剤：20991t、除草剤：71423t であった。平成元年比で見ると、殺虫剤が約 46%、殺菌剤は 44%、殺虫殺菌剤約 35%、除草剤 48%であり、全出荷量で見ても約 44%と農薬の使用量が減少しているが、前年比で比較すると殺虫殺菌剤が 101%、除草剤が 105%となり、剤によっては増加に転じている。登録農薬原体数は平成 26 年 3 月現在 561 種であり、近年増加傾向にある。

分科会及び協力の 14 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）の集計を行ったところ、河川水 46 種、原水 88 種、浄水 26 種の農薬が検出された。原水では、ベンタゾン（176 回）、ブロモブチド（154 回）、イソプロチオラン（89 回）、プレチラクロール・ピロキロン（78 回）、浄水では、ブロモブチド（66 回）ベンタゾン（64 回）、プレチラクロール（30 回）、ピロキロン（29 回）、トリシクラゾール（22 回）の検出回数が多かった。水稻適用の除草剤で使用量が増えているテフリルトリオンも検出された。原水ではモリネート、浄水ではブロモブチド、ピラクロニルの検出指標値への寄与が高い。河川水では、検出最大濃度が 1µg/L を超えた農薬はピロキロン、ブロモブチド、ジノテフラン、ベンタゾン、2,4-D の 5 農薬であった。ジノテフランは今回の改正で対象農薬リスト掲載農薬類にリストアップされた農薬であり、今後、調査が進むにつれてより詳細な実態が明らかになると考えられる。検出回数で見るとベンスルフロンメチル、ベノミル、イミダクロプリド、ブロモブチドデブロモも比較的検出回数が多かった。個別検出指標値では

ピロキロン、フェニトロチオンが最大値で0.1以上の値を示したが、特に高い数値は見られなかった。いずれの農薬もこれまでの検出実績がある農薬で大きな傾向の変化見られなかった。

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、原水における農薬の測定事業数は644件、検出水道事業数は175件(27%)であった。原水での検出農薬数では、1種類であった事業数が62、2種が31、3種が26であり、以下順に減少傾向であった。年間測定回数が多いと10種以上の農薬が検出される場合もあり、測定回数が多いと農薬が検出される率が高くなった。

農薬出荷量、畑地に対する出荷量、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、ど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、指標C4(畑地出荷量/ADI/降水量)の地域最高値と指標C8(水田出荷量 $\times 10^6$ (スコアA+スコアB-6)/ADI/降水量)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分かった。用途別の検出可能性を考慮した効率的な監視農薬の選定が行えるとともに、それによる適切な水質管理への寄与が期待できる。

新しい農薬として使用量が急激に増加しているネオニコチノイド系農薬について、神奈川県都市河川流域の調査を実施したところ、テブコナゾール(99%)、オリサストロビン(E)(55%)、テフリトリオン(34%)、オリサストロビン(Z)(33%)、プロマシル(32%)、アメトリン(23%)、ジノテフラン(20%)、ピリミノバクメチル(E)(20%)の8農薬が検出率20%以上と比較的高い頻度で検出された。

アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム、クロチアニジン、チアメトキサム、ジノテフラン、フィプロニル、エチプロール、フロニカミドの10種の殺虫剤を対象としヒト肝がん由来のHePG2細胞、およびラットの副腎髄質由来の褐色細胞腫PC12細胞を用いた評価を実施した。LDHアッセイによる細胞膜障害性については、数条件下をのぞき、最大作用濃度である1mg/mLにおいても細胞膜傷害作用を示すことはなかった。細胞膜阻害作用を示した場合も、10%以上の細胞膜傷害性を示さなかったことから、本年度実施した物質と作用条件では、細胞膜を傷害する作用は認められないと考えられた。

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行ったところ、ヘキサメチレンテトラミン、シクロヘキシルアミン、3,5-ジメチルピラゾール、フェノール類、硫酸アミド等塩素との反応性が高く、分解物や異臭の原因となる物質、塩素酸・過塩素酸などの陰イオン、界面活性剤・油等活性炭に吸着しやすい物質が挙げられた。今後一層の情報収集を行う予定である。

A. 研究目的

水道水源で使用される化学物質・農薬の状況を把握し、水道の水質管理の向上に資するため、実態調査を実施し、検出傾向の解析を行った。特に水源となる流域に開放的に使用される化学物質として量が多い農薬について重点的に解析を行う。

水田使用の農薬と非水田使用の農薬の出荷量を算出し、それぞれの出荷量に基づく検出可能性を表す指標を作成するとともに、より

効率的な監視農薬の選定方法を検討した。

また、近年の使用量の増加しているネオニコチノイド系農薬について、実態調査に関する検討、実態調査、浄水処理性に関する検討、様々な反応生成物を含むバイオアッセイ手法に関する検討を行った。

農薬以外の化学物質については、過去の事故事例等の情報収集を行い、検出状況に関して検討を行うと共に、化学物質の管理のあり方について提案を行う。

B. 研究方法

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

我が国における農薬使用実態に関する統計情報は（社）日本植物防疫協会が出版する農薬要覧にまとめられている。これまで農薬要覧の発刊後、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。本年度も、農薬要覧 2013 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。

2) 農薬類実態調査結果の解析

分科会の 14 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。

3) 各水道事業体における農薬実態調査の解析

農薬類の測定結果について、各地域での使用状況、土地利用状況、用途、天候等により検出状況の考察を行った。

4) 水道統計を用いた農薬の測定体制と検出状況について

農薬の出荷量以外に、農薬類の測定体制と検出状況の関連性を解析するために、水道統計を用いて農薬測定実態を解析した。

5) 用途別出荷量、分解性等による検出可能性に関する検討

平成 24 年度時点の水質管理目標設定項目であった農薬類の第 1 群（102 種）、第 2 群（26 種）、第 3 群農薬（77 種）に加え、近年出荷量が増加傾向にあるものなど 31 種を含めた 236 物質を監視農薬選定の対象とし、(A) 出荷量と適用作物 (B) 農薬の吸着性・分解性 (C) 一日最大許容摂取量 (D) 地域性を考慮した解析を行った。用途別出荷量、分解性の指標にも着目し、より高効率で監視農薬を選定する方法を検討した。

6) 新規農薬の実態調査

ネオニコチノイド系農薬の実態調査を行うに当たり、測定方法、測定地点等に関する検討を行った。

7) 新規農薬の実態調査と浄水処理性に関する検討

神奈川県都市河川流域を対象に、ネオニコチノイド系農薬の実態調査を行い、変動等に関する考察を行った。

8) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

クロロピリジル環を持つアセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム（クロロニコチニル系薬剤）クロロチアゾール環を持つクロチアニジン、チアメトキサム（チアニコチニル系薬剤）、ジノテフランの、ネオニコチノイド系殺虫剤 7 農薬と、ネオニコチノイド系農薬に分類されていないが、構造が類似していることから EU の規制成分に含まれるフィプロニル、フェニルピラゾール系殺虫剤に分類されているがフィプロニルと構造が類似し神経毒を示すエチプロール、ピリジんカルボキシアミド系殺虫剤に分類されているが構造に類似点の多いフロニカミド、以上 10 種の殺虫剤を対象としヒト肝がん由来の HePG2 細胞、およびラットの副腎髄質由来の褐色細胞腫 PC12 細胞を用いた評価を実施した。

9) 水質事故原因物質に関する検討

規制項目以外の化学物質等について、水質事故事例などの収集を行い、水質事故の原因となった化学物質の特性等について考察を行った。

10) 水道統計等における水質測定頻度の検討

今後のモニタリング結果の評価にあたり、水質変動に関する解析を行うため、測定頻度と測定値の関係に関する予備的な検討を行った。

C. 研究結果及び D. 考察

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

平成 24 農薬年度（平成 23 年 10 月～平成 24 年 9 月）の農薬製剤総出荷量は約 23 万 t で前年とほぼ同量であった。平成 24 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殺虫剤：83578t、殺菌剤：43606t、殺虫殺菌剤：20991t、除草剤：71423t であった。平成元年比で見ると、殺虫剤が約 46%、殺菌剤は 44%、殺虫殺菌剤約 35%、除草剤 48% であり、全出荷量で見ても約 44% と農薬の使用量が減少していることが分かる。前年比と比較すると殺虫殺菌剤が 1.01、除草剤が 1.05

となり、これまで農薬の出荷量は減少し続けていたが、剤によっては増加に転じている。登録農薬原体数は平成26年3月現在561種であり、近年増加傾向にある。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。

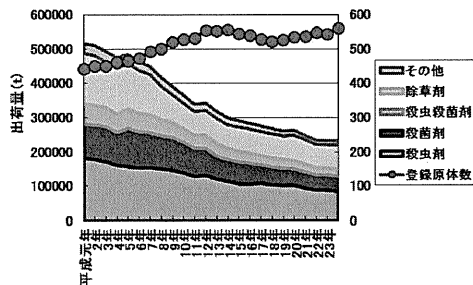


図1 農薬出荷量と登録農薬数の推移

個別の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20%以上出荷量が増加し、全国出荷量が50t以上だった主要な農薬原体として、塩基性塩化銅、グリホサートカリウム塩、S-メトラクロール、グリホサートイソプロピルアミン塩、有機銅、TPN、マンゼブ、ダイムロン、チアジニル、ピラクロニル、プロパモカルブ塩酸塩、メフェナセット、プロスルホカルブ、チオファネートメチル、ジラム、フルトラニル、フェントラザミド、アトラジン、プロベナゾール、ホセチル、プロモブチド、マンネブ、テブコナゾール、DCMUが該当した。マンゼブ、ジラム、マンネブとジチオカーバメート系農薬の増加が顕著であった。これらの農薬のうち塩基性塩化銅、グリホサート、S-メトラクロール、チアジニル、ピラクロニル、プロパモカルブ塩酸塩、プロスルホカルブ、フルトラニル、フェントラザミド、テブコナゾールは旧分類でリストアップされていない農薬であったが今回の改定において塩基性塩化銅、プロパモカルブ塩酸塩、プロスルホカルブ以外は対象農薬リスト掲載農薬類もしくは要検討農薬類としてリストアップされている。プロスルホカルブは比較的新しい農薬であり、プロパモカルブ塩酸塩についても調査報告が少ない。また、今年度は、昨年度のDDVPのような失効に伴い出荷量が大きく減少した農薬は存在しなかった。

2) 農薬類実態調査結果の解析

今年度は全国14水道事業者(八戸圏域水道企業団、仙台市、茨城県、千葉県、東京都、埼玉県、神奈川県、神奈川県内広域水道企業団、新潟市、奈良県、大阪市、神戸市、広島市、福岡県南広域水道企業団)で行われた農薬実態調査結果を集計し、検出された農薬についてとりまとめた。

対象とした水道事業者では、分解物、酸化物も含め合計213種類の農薬がモニタリングされ河川水46種、原水88種、浄水28種の農薬が検出されている。今年度の特徴として、4月に農薬の分類見直しが発表されたため、十分な検討は行えていないが、各水道事業者が独自にモニタリング農薬を設定していることから測定農薬数がこれまでと比べて増加している。内訳を見ると対象農薬リスト掲載農薬類は対象としたいずれかの水道事業者で測定を行っているが、測定を行っている事業者数が2事業者以下の農薬が22種類あった。要検討農薬類のうち5農薬がいずれの事業者でも測定されていなかった。

H25年度の実態調査における河川水、原水、浄水別の検出最大濃度、検出率を解析した結果を以下に示す。河川水では、検出最大濃度が1μg/Lを超えた農薬はピロキロン、プロモブチド、ジノテフラン、ベンタゾン、2,4-Dの5農薬であった(図2)。また、検出濃度はピロキロン、プロモブチド、ジノテフラン、ベンタゾンが高かった。ネオニコチノイド系農薬のジノテフランは、検出濃度が上昇しており(図3)、今回の改正で対象農薬リスト掲載農薬類にリストアップされた農薬であるため、今後、一層の調査が必要である。検出回数で見るとベンスルフロメチル、ベノミル、イミダクロプリド、プロモブチドデブプロモも比較的検出回数が多かった。個別検出指標値ではピロキロン、フェントロチオンが最大値で0.1以上の値を示したが、特に高い数値は見られなかった。いずれの農薬もこれまでの検出実績がある農薬で大きな傾向の変化見られなかった。

浄水では、検出最大濃度が0.1μg/Lを超えた農薬はプロモブチド、ダラポン、ベンタゾ

ン、ピラゾスルフロンエチル、ピラクロニル、ピロキロン、ブロモブチドデブロモ、カフェンストロール、チオジカルブの9農薬であった。特にブロモブチド、ダラポンは1 $\mu\text{g/L}$ を超える値で検出されている。ダラポンに関しては、農薬だけではなく消毒副生成物由来であり、他の農薬と別の視点で対策を考慮する必要があるが、ブロモブチドとブロモブチドデブロモに関してはこれまで同様高い値で検出されている。また、検出濃度の積算値でもブロモブチドは20 $\mu\text{g/L}$ を超えており、原水の結果と比較しても高い値と言える。個別検出指標値ではブロモブチド、ピラクロニル、カルボフラン、ダラポン、カフェンストロールの5農薬が最大値で0.01以上の値を示した(図4)。

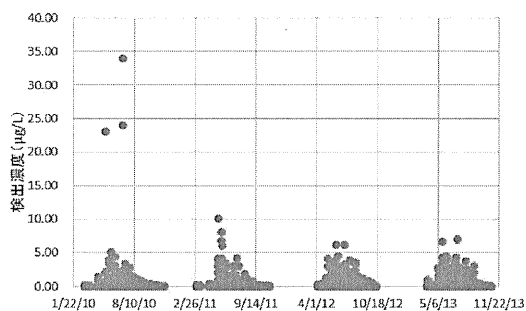


図2 原水の農薬検出濃度 (H22~H25)

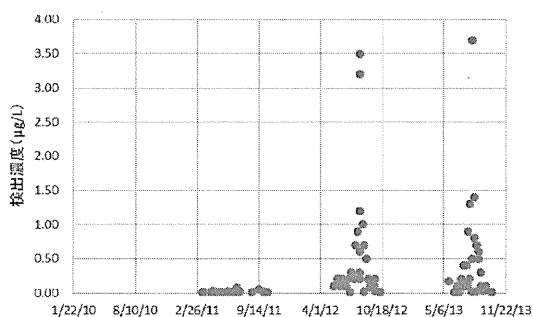


図3 ジノテフランの検出濃度の推移

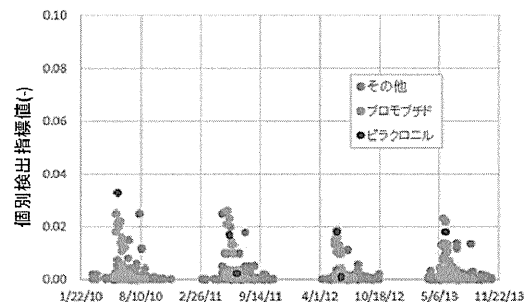


図4 浄水における個別検出指標値の推移

3)各水道事業体における農薬実態調査の解析
 水稻栽培、果樹栽培、ゴルフ場等で使用される農薬が検出されているが、最近の検出状況は過去に比べ低い値となっている場合があった。田植えの時期や稲作における水管理について農協より指導が行われており、改善の効果がみられる。

毎年7月中旬に流域水田において殺虫剤のバイジット粒剤(含有成分:MPP)が一斉散布され、原水の Σ 値を上昇させる要因となり、H21年度には過去最大の0.889を示した地点があったが、H22年度以降は一斉散布が中止されMPPはほとんど検出されず、 Σ 値の上昇はみられなくなった(図5)

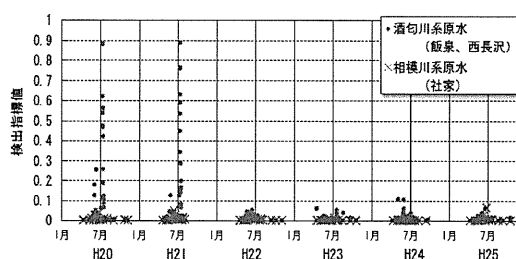


図5 原水検出指標値の推移 (H20~H25)

水源のダムへの流入河川で、37種類の農薬が検出された地点では、ピロキロン、ブロモブチドが高い濃度で検出され、また、フェニトロチオンが突発的に目標値の10%を超える濃度で検出される場合があった。農薬の検出時期が(消毒副生成物低減化のための)活性炭注入時期に重なっている場合は、浄水での検出が抑制された(図6)。

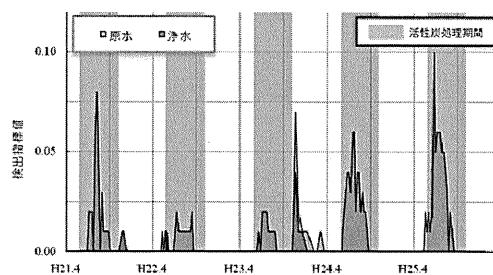


図6 流入河川、S浄水場原水、浄水での検出指標値の推移

4)水道統計を用いた農薬の測定体制と検出状況について

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、原水における農薬の測定事業数は644件、検出水道事業数は175件(27%)であった。原水での検出農薬数では、1種類であった事業数が62、2種が31、3種が26であり、以下順に減少傾向であった。年間測定回数が多いと10種以上の農薬が検出される場合もあり、測定回数が多いと農薬の検出される率が高くなった(図7)。測定回数が多い事業は、元々農薬類が検出される可能性が高い地域である可能性もあるが、農薬に関する監視が有効に行われていると考えられる。

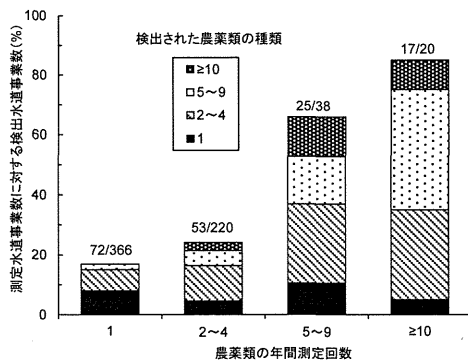


図7 測定農薬類数に対する検出水道事業数の分布(年間測定回数による分類)

5)用途別出荷量、分解性等による検出可能性に関する検討

農薬出荷量、畑地に対する出荷量、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48パターンを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、指標C4(畑地出荷量/ADI/降水量)の地域最高値と指標C8(水田出荷量×10⁶(スコアA+スコアB-6)/ADI/降水量)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分かった。水田出荷量に基づく指標C8の組み合わせについては、従来の総出荷量に基づく指標C2(出荷量/ADI/降水量)に比べ、本研究で考案した畑地出荷量に

基づく指標C4が、僅かであるが選択効率が向上した結果であり、畑地に使用された農薬の検出可能性をより精度良く評価できると考えられた。そのため、指標C4とC8の組み合わせを用いることで、用途別の検出可能性を考慮した効率的な監視農薬の選定が行えるとともに、それによる適切な水質管理への寄与が期待できる。

6)新規農薬の実態調査

神奈川県相模川流域での河川水について、要検討項目、その他農薬類から農薬9項目の測定を行った。殺虫剤、殺菌剤であるネオニコチノイド系農薬については、農薬散布時期の5月の調査でイミダクロプリドを中心に検出されたが、11月には濃度は定量下限値以下となった。一方、都市部の除草剤として用いられるプロマシルについては、5月よりも11月の調査で濃度が高くなる採水地点が多かった。

7)新規農薬の実態調査と検出特性

神奈川県鶴見川流域において2013年5月~11月に行った5地点、28回の測定結果では、59種類の農薬のうち調査検出された農薬は24種類であった。検出率ではテブコナゾール(99%)、オリサストロビン(E)(55%)、テフリルトリオン(34%)、オリサストロビン(Z)(33%)、プロマシル(32%)、アメトリン(23%)、ジノテフラン(20%)、ピリミノバクメチル(E)(20%)の8農薬が検出率20%以上と比較的高い頻度で検出された。検出最高濃度ではテフリルトリオン(0.19μg/L)、ベンフレセート(0.15μg/L)、ピリミノバクメチル(E)(0.11μg/L)、プロマシル(0.11μg/L)、テブコナゾール(0.06μg/L)、アメトリン(0.05μg/L)が比較的高かった。個別検出指標値(検出濃度/目標値)はテフリルトリオンの0.09であった。

テフリルトリオンは水稻適用の除草剤で近年出荷量が増加している農薬の一つである。図8に調査地域のテフリルトリオンの検出濃度の推移と降雨量を示す。上流の水田の影響を受けやすい地点で検出された。農林水産省が公表しているH25年度の水田面積とテフリ

ルトリオンの都道府県別出荷量から水田単位面積当たりのテフリトリオン出荷量を算出すると、出荷量では新潟県、山形県、秋田県、岩手県が多く、東日本の稲作が盛んな地域で出荷量が多い傾向が認められた。今後調査を実施し、検出実態を把握する必要性が高いと考える。

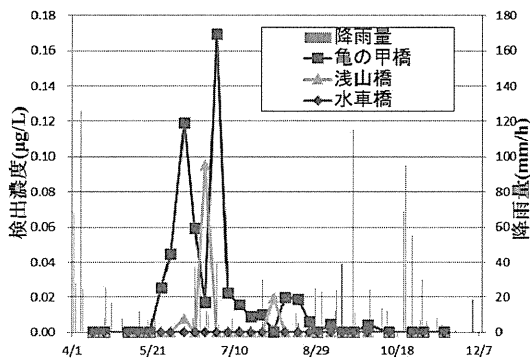


図 8 テフリトリオンの検出濃度と降雨量の関係

ブロマシルは非農耕地適用の除草剤であり、「農薬要覧 2013」から算出した年間出荷量は 78t である。今回の調査から鶴見川流域においては降雨量と検出濃度に一定の関係が見られることから、河川敷や公園等での散布後の降雨の影響が考えられる。

テブコナゾールは非水稻適用の殺菌剤であり、「農薬要覧 2013」から算出した年間出荷量は 92t と比較的使用量の多い農薬である。都道府県別の出荷量を見るとそのほとんどが北海道である。今回の調査で全ての地点で調査期間を通じて継続的検出されている。しかし、栽培されている作物や適用のある製剤について調査を行ったが、起源について明らかにすることはできなかったが、継続的に検出されていることから農地以外での要因も含め引き続き調査を継続する必要があると考える。

8) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

LDH アッセイによる細胞膜障害性については、数条件下をのぞき、最大作用濃度である 1mg/mL においても細胞膜傷害作用を示すことはなかった。細胞膜阻害作用を示した場合も、10%以上の細胞膜傷害性を示さなかったことから、本年度実施した物質と作用条件

では、細胞膜を傷害する作用は認められないと考えられた。

これらのネオニコチノイド系殺虫剤とその塩素処理生成物の作用に要する時間がさらに長時間必要なのか、有害影響を及ぼす作用点が細胞膜とは異なっていると推測された。しかし、未検討の物質と作用条件があることから、引き続き検討を行い、最終的な結論を導く予定である。

9) 水質事故事例物質に関する検討

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行ったところ、ヘキサメチレンテトラミン、シクロヘキシルアミン、3,5-ジメチルピラゾール、フェノール類、硫酸アミド等塩素との反応性が高く、分解物や異臭の原因となる物質、塩素酸・過塩素酸などの陰イオン、界面活性剤・油等比較的活性炭に吸着しやすい物質が挙げられた。今後一層の情報収集を行う予定である。

10) 水道統計等における水質測定頻度の検討

農薬の中でも検出率の高いプロモブチドの測定回数と検出濃度を比較したところ、年 1 回の測定における測定値が最も高かった。農薬の測定回数は少ないが、水域への農薬散布時期等を考慮して測定を行っている事業体では、濃度が高い時期に調査が行われているため測定値が高かった可能性がある。一方で年 10 回以上調査している地点では最高値の濃度は測定回数 1 回の箇所より若干低かったが、最高値と平均値の差が大きいことが分かった(図 9)。

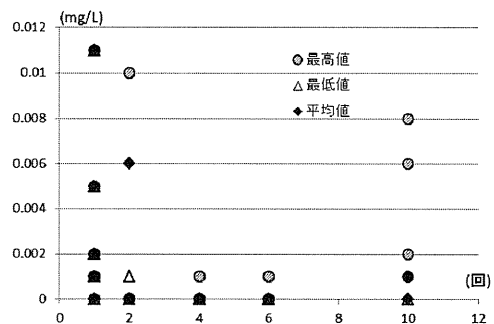


図 9 原水中のプロモブチド(農薬)測定回数と測定結果との関係

消毒副生成物であるが、浄水における検出頻度が高いクロロホルムについて、同様の解析を行ったところ、測定回数が年12回を超える地点では、平均値、最高値ともに基準値(0.06mg/L)より低く、平均値は基準値の約半分より低かったが、測定回数が年4回の場合、平均値、最高値ともに基準値や基準値の半分を上回る場合が見受けられた(図10)。年4回は、水道水質の検査回数に定められた「概ね3月に1回以上」の最低回数に該当する検査頻度であり、そのような頻度の場合、水質管理に対する留意が払われにくい場合があることが示唆された。浄水処理に影響を与える項目とそれらの物質の分類、測定回数、変動に関する試行的な解析を行った。今後、測定回数、変動幅に関するさらなる解析を行うとともに、水質管理のあり方について一層の検討を行いたい。

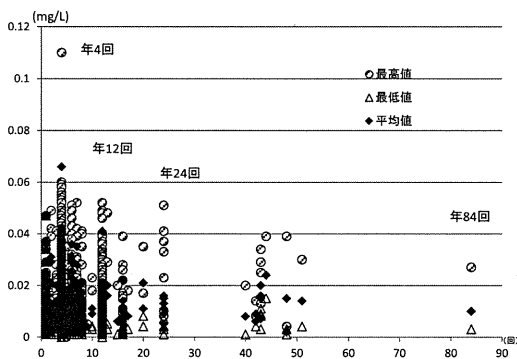


図10 浄水中のトリハロメタンの測定回数と測定結果との関係

E. 結論

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

これまで農薬の出荷量は減少し続けていたが、剤によっては増加に転じている。登録農薬原体数は平成26年3月現在561種であり、増加傾向にあった。特に使用量が近年増加傾向で評価値の低い農薬について、今後も調査を行う必要がある。

2) 農薬類実態調査結果の解析

対象とした水道事業体では、分解物、酸化物も含め合計213種類の農薬がモニタリングされ河川水46種、原水88種、浄水28種の農薬が検出された。

3) 各水道事業体における農薬実態調査の解析

水稻栽培、果樹栽培、ゴルフ場等で使用される農薬が検出されているが、最近の検出状況は過去に比べ低い値となっている場合があった。田植えの時期や稲作における水管理に関する指導等による改善の効果がみられる。一方で、検出が増加している農薬もあり、注意が必要である。

4) 水道統計を用いた農薬の測定体制と検出状況について

全対象水道事業1554件のうち、原水における農薬の測定事業数は644件、検出水道事業数は175件(27%)であった。年間測定回数と検出率に関連が見られた。

5) 用途別出荷量、分解性等による検出可能性に関する検討

指標C4(畑地出荷量/ADI/降水量)の地域最高値と指標C8(水田出荷量 $\times 10^6$ (スコアA+スコアB-6)/ADI/降水量)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分かった。

6) 新規農薬の実態調査

殺虫剤、殺菌剤であるネオニコチノイド系農薬については、農薬散布時期の5月の調査でイミダクロプリドを中心に検出された。

7) 新規農薬の実態調査と検出特性

ブロマシルは非農耕地適用の除草剤であり、降雨量と検出濃度に一定の関係が見られることから、河川敷や公園等での散布後の降雨の影響が考えられる。テブコナゾールは非水稻適用の殺菌剤であり、今回の調査で全ての地点で調査期間を通じて継続的検出された。

8) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

LDHアッセイによる細胞膜障害性については、数条件下をのぞき、最大作用濃度である1mg/mLにおいても細胞膜傷害作用を示すことはなかった。未検討の物質と作用条件があることから、引き続き検討を行う必要がある。

9) 水質事故原因物質に関する検討

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行った。

10) 水道統計等における水質測定頻度の検討
化学物質・農薬の濃度は、変動が大きく、データ解析を行う際は、濃度変動を踏まえ、測定時期、回数に関する検討も必要である。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏:水道統計を基にした水道事業者等における農薬類の測定計画の解析, 土木学会論文集 G (環境), 2013, 69 (7), III_363-III_374.
- 2) 浅見真理, 小坂浩司, 大野浩一. 水道側から見たホルムアルデヒド水質事故関連のリスク管理制度とその課題. 日本リスク研究学会誌 23(2): 71-76, 2013
- 3) Asami M, Yoshida N, Kosaka K, Ohno K, Matsui Y. Contribution of tap water to chlorate and perchlorate intake: a market basket study, Science of the Total Environment. 199-208, 2013
- 4) Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking, Environment International, 63, 114-120, 2014.

2. 学会発表

- 1) 浅見真理, 小坂浩司, 大野浩一, 秋葉道宏. 水道やその水源における化学物質等の検出状況と水質リスク管理について. 第22回環

境化学討論会, 2013

- 2) 川寄悦子, 梶田香奈, 久保明日香, 北川宏子, 中田俊芳, 鎌田素之, 須戸幹:新規水道水質管理目標設定農薬類の検査法開発と環境存在実態. 第22回環境化学討論会, 2013
- 3) 駒田大輔, 鎌田素之, 川寄悦子, 中田俊芳:水道における新規水道水質管理目標設定項目候補農薬類の実態調査, 第31回農薬環境科学研究会, 2013.
- 4) 小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏:水道統計を基にした水道事業者等における農薬類の測定計画の解析, 第50回環境工学研究フォーラム, 札幌, 2013.

3. 著書

- 1) 浅見真理. 1,4-ジオキササン. 排水污水处理技術集成. 東京:NTS; 2013. p.59-68.

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 25 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

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

主任研究者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院 教授
研究分担者	伊藤禎彦	京大大学院工学研究科 教授
	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	越後信哉	京大大学院工学研究科
研究協力者	田中康夫	阪神水道企業団
	安藤尚子	奈良県水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	山田睦邦	北千葉広域水道企業団
	佐藤 賢	茨城県企業局
	三矢律子	東京都水道局
	中平健二	大阪広域水道企業団
	與古田亨	沖縄県企業局
	片岡稔之	京都市上下水道局
	小島慶太	川崎市上下水道局
	中井喬彦	国立保健医療科学院生活環境研究部
	篠田 豊	東京都水道局
	田中航也	大阪市水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局

研究要旨

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の長期トレンドおよび生物処理・生物活性炭処理による制御について検討し、淀川水系においては長期的には減少傾向にあること、生物処理・生物活性炭処理でも高い処理性が得られる場合があることを示した。ヘキサメチレンテトラミンのオゾン処理における反応生成物として、ヘキサメチレンテトラミン *N*-オキシドを同定した。この物質は塩素に対しても比較的安定であることを確認した。基準値の強化が予定されているトリクロロ酢酸の対策技術として緩速ろ過池への粒状活性炭敷き込みの効果を検証した。全国 12 浄水場系統の給水栓水中のジクロロベンゾキノン (DCBQ) の実態調査を行った結果、11 箇所の給水栓水から検出 (約 10~50 ng/L) した (このうち 3 箇所では評価値の 1/10 を超過)。また、クロロホルムと DCBQ 濃度の間には弱い相関があることを確認した。ジクロロヨードメタン、ハロアセトニトリル、過塩素酸等の物質について実態調査・生成特性の検討を継続した。

塩素処理によるアンモニアからのトリクロロラミンへの共存物質の影響を検討したところ、特にフェノール類による生成抑制影響が大きいことがわかった。これは、アンモニアと塩素との反応によって生成した無機クロラミン類がフェノール類と反応し有機態窒素になったことが一因と推測された。¹⁵N-トリクロロラミン溶液を作成し、トリクロロラミンの粉末活性炭による除去機構について検討した結果、窒素ガスとしての還元であることが示された。フェニルアラニン由来のカルキ臭物質について、臭気強度の約半分の内訳を明らかにし、また、これらは活性炭処理で低減可能であることがわかった。あわせて、新たなカルキ臭評価指標として揮発性窒素の測定方法について検討した。

A. 研究目的

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)、ホルムアルデヒド、ジクロロベンゾキノン、ハロ酢酸(特にトリクロロ酢酸)、ジクロロヨードメタン、ハロアセトニトリル、過塩素酸等を対象に、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。さらにカルキ臭の生成特性、制御、モニタリング技術に関する検討を行った。

特に、消毒副生成物については NDMA の生成実態、基準値の強化が予定されているトリクロロ酢酸の対策技術としての緩速ろ過池へ

の粒状活性炭敷き込みの効果、ジクロロベンゾキノンの実態調査に焦点をあて検討を進めた。

カルキ臭については、トリクロラミン生成に関する共存物質の影響、粉末活性炭によるトリクロラミン除去機構、揮発性窒素の測定方法に関する基礎的知見の収集に努めた。

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

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。

1.2 大阪広域水道企業団による調査

(1) 概要

生物処理及びGAC処理におけるNDMA及びその前駆物質の処理性に関する調査を行った。

(2) 実験方法

(a) 試料水処理条件

表1に試料水処理条件を示した。

表1 試料水処理条件

試料水	④ NDMAを含む試料水 ⑤ NDMA前駆物質を含む試料水 ④⑤いずれも下水処理水
生物処理担体	当企業団庭窪浄水場の生物接触ろ過池で使用している生物繊維担体(直径約5mm、使用年数約7年半)を使用。
カラム	アクリル製円筒 容積約3.8L(直径約7cm、高さ約100cm)

(b) 実験手順

図2に示す手順で調査を行った。

試料水をメンブレンフィルター(1μm)でろ過する。生物繊維担体を充てんしたアクリル製カラムに試料水を通水する。

④NDMAを含む試料水については、これを検水とし、前処理、測定を行う。

⑤NDMA前駆物質を含む試料水については、水処理実験装置によりオゾン処理を行う。

回収した試料水を検水とし、前処理、測定を行う。NDMAの測定にはLC/MS/MS(株式会社サイエックス社製API3200 LC/MS/MSシステム)を使用した。

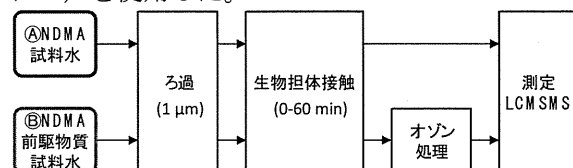


図2 作業手順

2. 過塩素酸の実態調査(北千葉広域水道企業団)

利根川水系で比較的高い検出実績のある過塩素酸について、利根川水系江戸川での実態調査を行った。

3. ホルムアルデヒド前駆物質に関する実態調査(大阪市水道局)

塩素処理によりホルムアルデヒドを生成しやすいPRTR法第1種指定化学物質及びそれ以外の物質として示された8物質を調査対象物質とし(表2)、分析方法を検討し、高度浄水処理過程における実態調査を実施した。

表2 調査対象物質、目標定量下限値、定量下限値及び分離モード

前駆物質名	目標定量下限値(μg/L)	定量下限値(μg/L)	分離モード
PRTR法第1種指定化学物質			
ヘキサメチレンテトラミン	8.9	10	HILIC
1,1-ジメチルヒドラジン	20	検討中	RPLC
N,N-ジメチルアニリン	13	検討中	RPLC
トリメチルアミン	40	10	HILIC
PRTR法第1種指定化学物質以外			
テトラメチルエチレンジアミン	16	検討中	RPLC
N,N-ジメチエチルアミン	13	10	HILIC
ジメチルアミノエタノール	13	5	HILIC
1,1-ジメチルグアニジン	13	5	HILIC

また、ホルムアルデヒドの重要な前駆体であるヘキサメチレンテトラミン(HMT)のオゾン処理生成物の同定も行った。

4. 消毒副生成物等の生成実態と低減化対策

ハロ酢酸(特にトリクロロ酢酸)、ハロアセトニトリル、抱水クロラール、トリハロメタンなどの副生成物については、奈良県、東京都、沖縄県、京都市、茨城県、北千葉広域水道企業団、川崎市において生成実態および低減化技術に関する調査検討を行った。

4.1 東京都水道局による調査

東京都西多摩郡奥多摩町の小河内浄水所は、原水中に有機物が多く含まれており、このため消毒副生成物の一つであるトリクロロ酢酸濃度が高い。

トリクロロ酢酸の水質基準は、平成27年4月に現行の0.2 mg/Lから0.03 mg/Lに強化される見込みだが、小河内浄水所では強化後のトリクロロ酢酸の水質基準を超過するおそれがあるため、緩速ろ過池への粒状活性炭の敷き込みなど対策を検討した。

4.2 奈良県水道局による調査

粉末活性炭処理や凝集剤や前塩素処理のクロ

ロホルム、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の前駆物質の除去効果の検討を行った。

4.3 川崎市上下水道局による調査

川崎市の主要な水源である相模湖のダム放流水（浄水場原水に相当）について、本年度に採水および試験を行った濁度、有機物指標と各消毒副生成物生成能の調査を行った。この中で、台風18号による大雨による高濁度時の検討を行った。

4.4 大阪広域水道企業団による調査

淀川水系宇治川における消毒副生成物の前駆物質について、地域による汚濁の特性を把握するため、消毒副生成物生成能の調査を行った。そして消毒副生成物生成能の結果を用いて主成分分析を行い、各汚濁源の特徴について解析を試みた。

5. ジクロロベンゾキノン (DCBQ) の測定法検討と実態調査 (国立保健医療科学院)

5.1 概要

日本の水道水中のハロベンゾキノン類の実態の解明を目的として、ハロベンゾキノン類のうち、海外の調査で最も検出頻度・濃度が高かった2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン (DCBQ) に着目して、固相抽出-LC-MS/MSによる測定法の検討と全国12浄水場の給水栓水における実態調査を行った。

5.2 実験方法

(1) 残留塩素除去剤の検討

5種類の残留塩素除去剤（チオ硫酸Na, グリシン, アスコルビン酸Na, NH₄Cl, トリメチルアミン）を各々10 mg/Lとなるように添加し、次いでギ酸を0.25%(v/v)となるように添加した水道水にDCBQを5 µg/Lとなるように添加して、LC-MS/MSにより測定した。

(2) 減容時回収率変動の検討

DCBQを50 ng/Lとなるように添加した精製水を(3)の方法で濃縮・溶出後、溶出液10 mLを窒素吹き付けで減容し、溶出液が10 mL, 5 mL, 2 mL, 1 mL, 0.5 mL, 0.1 mLの時に0.1 mL採取し、0.25%(v/v)ギ酸溶液0.1 mLを加えてLC-MS/MSにより測定を行った。

(3) DCBQ 測定法

Zhaoらの方法¹⁾を参考にしつつ、前項の結果を踏まえて、以下の通り行った。0.25%(v/v)となるようにギ酸を添加した試料300 mLを、Sep-Pak コンセントレーター (Waters) を用いて、Oasis HLB カートリッジ (容量6 mL, 充填

剤500 mg, Waters) に2 mL/minで通水して濃縮した。次いで、窒素で10 min乾燥後、10 mLの0.25%(v/v)ギ酸添加メタノールで溶出した。溶出液を3 mLずつ3つに分け、DCBQを最終濃度が各々0 µg/L, 2.5 µg/L, 5 µg/Lとなるように添加し、窒素吹き付けにより0.5 mLまで減容した。これに0.25%(v/v)ギ酸溶液を加えて1 mLとした試料をLC-MS/MSで測定した。測定方法のフロー図を図3に示した。また、LC条件を表3、MS/MS条件を表4に示した。

(4) 添加回収試験

添加回収試験では精製水、グリシンを添加した水道水、原水にDCBQを8 ng/Lとなるように添加後、(3)の方法でDCBQの測定を行った(n=5)。水道水の回収率はDCBQを添加した水道水試料(n=5)と無添加の水道水試料(n=1)の差を引いて求めた。なお、無添加の水道水試料のピークはS/N比10以上であった。

表3 LC条件

機器	Agilent 1200 series LC system
カラム	Waters ACQUITY UPLC BEH C18 Column, 1.7 µm, 2.1 mm X 150 mm
室温	22°C
注入量	30µL
移動層	(A) 0.25%(v/v)ギ酸 (B) 0.25%(v/v)ギ酸添加メタノール
移動層の グラジエ ント	0~1min : 20%B 1~9min : 20→60%B 9~17min : 60→80%B 17~17.5min : 80→90%B 17.5~24.5min : 90%B 24.5~25min : 90→20%B 25~35min : 20%B
流量	150 µL/min

表4 MS/MS条件

機器	ABSciex QTRAP 3200
イオン源	ESI ネガティブ
イオン化電圧	-4500V
イオン源温度	300°C
ガスI	55
ガスII	50
カーテンガス	30
測定モード	MRM 定量: 176.8/112.8 確認: 176.8/140.9