

図5 調査対象とした新築の特定建築物の水道配管模式図

調査対象外のフロア(地上1階と4階)は図から省略した。配管は地下受水槽から2系統に分かれていた。系統2は、各階の右側で分岐し3階まで伸びていた。系統1は、各階の左側に分岐しつつ、屋上まで伸びて高置水槽に入り、不思議な複雑な構造だが高置水槽から出た配管は3階の2つの部屋のみに入っていた。

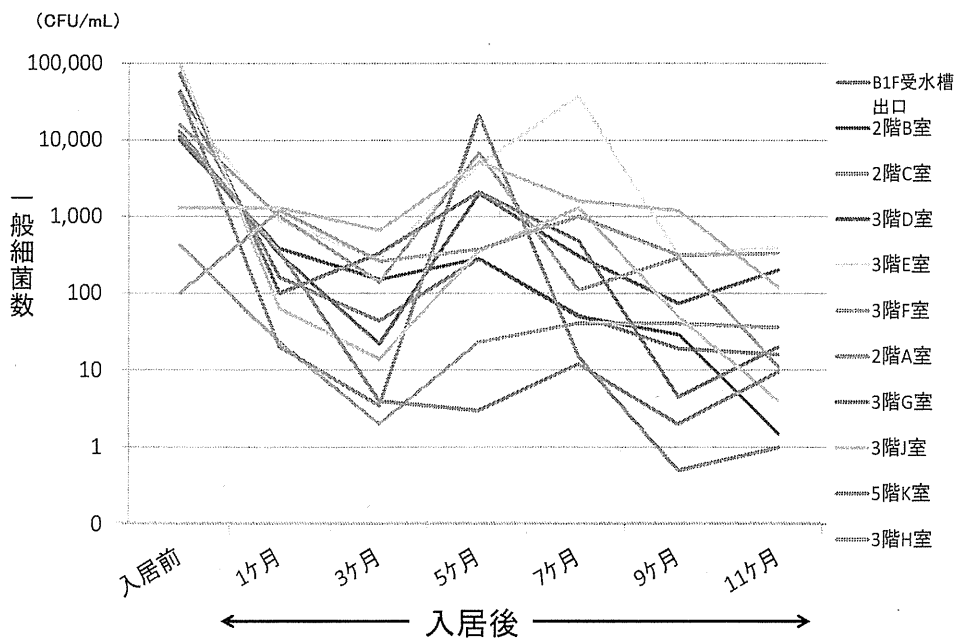


図6 特定建築物の蛇口初流水において検出された、一般細菌数の経時的変化

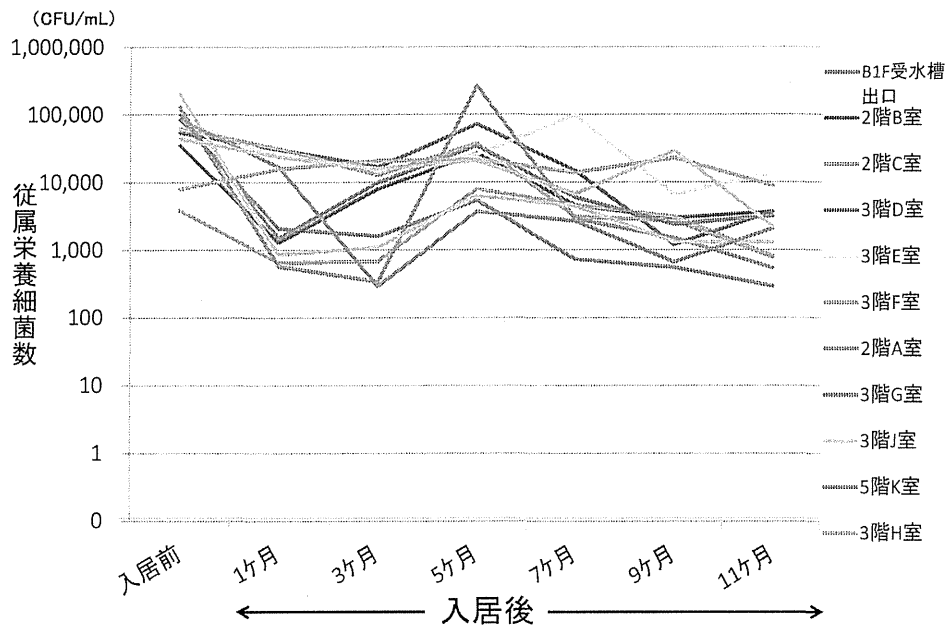


図7 特定建築物の蛇口初流水において検出された、従属栄養細菌数の経時的変化

表3 特定建築物の蛇口初流水において検出された、レジオネラ属菌の経時的変化

採水場所	レジオネラ属菌数 (CFU/100mL)						
	入居前	入居 1ヶ月後	入居 3ヶ月後	入居 5ヶ月後	入居 7ヶ月後	入居 9ヶ月後	入居 11ヶ月後
B1受水槽 出口	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
系統1 3階D室	11	<1	25	32	1,600	670	220
	<i>L.anisa</i>		<i>L.anisa</i>	<i>L.anisa</i>	<i>L.anisa</i>	<i>L.anisa</i>	<i>L.anisa</i>
3階F室	20	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	<i>L.sp</i>						
系統2 3階H室	<1	66	19	83	210	<1	2
		<i>L.anisa</i> <i>L.nautarum</i>	<i>L.anisa</i> <i>L.nautarum</i>	<i>L.anisa</i>	<i>L.nautaru</i> <i>m</i>		<i>L.anisa</i>
3階I室	12	42	240	<1	150	510	1,000
	<i>L.nautarum</i>	<i>L.nautarum</i>	<i>L.anisa</i> <i>L.nautarum</i>		<i>L.anisa</i>	<i>L.anisa</i>	<i>L.anisa</i>

表 4 医療機関の蛇口初流水における、レジオネラ培養陽性となった試料一覧

医療機関	温度	pH	残留塩素	LAMP	検出菌	菌数 (CFU/100ml)		
D	病室 1 蛇口	26.9	7.7	<0.1	-	<i>L. pneumophila</i> SG5	20	
	病室 1 蛇口スワブ				-	<i>Legionella</i> sp.		
	病室 2 蛇口	25.3	7.8	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG1 <i>L. pneumophila</i> SG5 <i>Legionella</i> sp.	1,670	
	洗面台 1	26.4	7.8	<0.1	-	<i>L. pneumophila</i> SG5	50	
	洗面台 2	28.8	7.8	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG5	10	
	処置室給湯	31.5	7.8	<0.1	+	<i>Legionella</i> sp.	10	
	浴室蛇口	36.1	7.7	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG5	40	
	談話室 蛇口	29.2	7.8	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG5	180	
	手術室 水道	23.5	7.8	<0.1	-	<i>L. feelei</i> SG1	130	
	手術室 洗浄蛇口	24.7	7.8	<0.1	+	<i>Legionella</i> sp.	3,320	
	受水槽	18.0	7.8	0.11	+	<i>L. pneumophila</i> SG5	120	
	E	病棟 廊下 洗面台 1	33.7	7.5	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG1	610
		病棟 廊下 洗面台 1 蛇口スワブ				+	<i>L. pneumophila</i> SG1	
		病棟 廊下 洗面台 2	33.4	7.5	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG5	10
病室 1 蛇口		31.1	7.5	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG1	90	
病室 2 蛇口		33.4	7.6	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG1 <i>L. feelei</i> SG1	1,910	
談話室 蛇口		26.7	7.5	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG1	3,600	
談話室 蛇口 スワブ					-	<i>L. pneumophila</i> SG1		
ステーション		33.6	7.6	<0.1	+	<i>L. pneumophila</i> SG1	3,500	
F		談話室 蛇口 1	26.7	7.5	0.15	+	<i>Legionella</i> sp.	430
		談話室 蛇口 2	30.9	7.6	0.14	-	<i>Legionella</i> sp.	270
	病棟 洗面台	35.3	7.4	0.16	-	<i>Legionella</i> sp.	130	
	病室 蛇口	28.5	7.4	0.16	-	<i>Legionella</i> sp.	20	

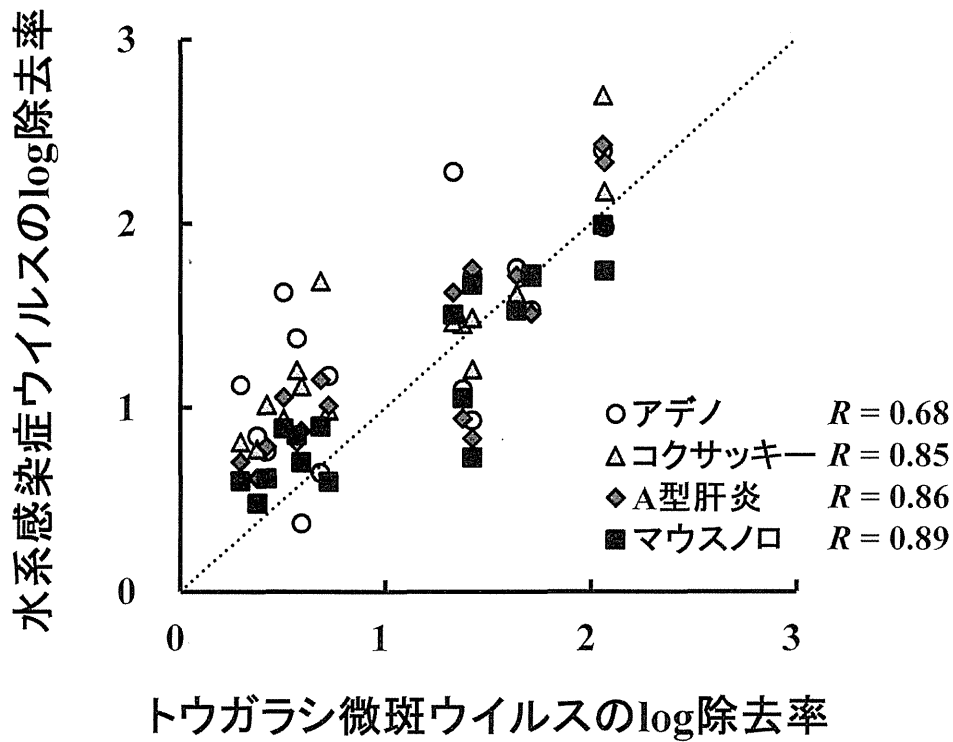


図 8 凝集沈殿、およびろ過処理における、水系感染症ウイルスとトウガラシ微斑ウイルスの除去性

表 5 各種試料中のウイルスの存在状況

ウイルス	原水中の濃度 (Log ₁₀ copies/L) *	各種試料における陽性率
AiV	2.55 ± 0.31 (n=3)	19% (18/43)
RNA NoV GI	1.74 (n=1)	11% (5/46)
Virus NoV GII	2.39 ± 0.62 (n=9)	54% (25/46)
PMMoV	4.52 ± 0.49 (n=17)	83% (38/46)
DNA AdV 40/41	2.61 ± 1.21 (n=12)	41% (19/46)
Virus JC PyV	1.82 ± 0.41 (n=11)	33% (15/46)

* Limit of detection: RNA viruses, 0.92 - 1.06 Log₁₀ copies/L; DNA viruses, 0.98 - 1.12 Log₁₀ copies/L.

AiV: アイチウイルス、NoV GI、GII: ノロウイルス遺伝子型 GI と GII、PMMoV: トウガラシ紫斑ウイルス、AdV 40/41: アデノウイルス 40 又は 41 型、JC PyV: JC ポリオーマウイルス

表 6 相模川水系における遺伝子検出法を用いた原虫調査

	採水場所	採水日	検水量 (L)	クリプトスポリジウム			ジアルジア			
				検鏡法 (個)	遺伝子検出法		検鏡法 (個)	遺伝子検出法		
					(個相当)	(コピー)		(個相当)	(コピー)	
相模川 本川	相模川座架依橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.11.20	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
支川	鳩川さくら橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.11.20	5	0	0.51	9,200	0	ND	ND	
	中津川第一鮎津橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	1	ND	ND	
		2014.8.21	5	0	0.83	15,000	0	ND	ND	
		2014.11.20	5	3	13	240,000	0	ND	ND	
		2015.1.22	5	1	8.9	160,000	4	ND	ND	
		2015.2.17	5	3	39	700,000	0	ND	ND	
	小鮎川第二鮎津橋	2014.5.29	5	0	0.061	1,100	0	ND	ND	
		2014.8.21	5	0	0.32	5,700	0	ND	ND	
		2014.11.20	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.12.17*	10	8	7.8	140,000	1	ND	ND	
		2015.1.22	5	4	11	200,000	0	ND	ND	
		2015.2.17	5	7	0.12	2,200	0	ND	ND	
	貫抜川境橋	2014.5.29	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.11.20	2.5	0	0.27	4,900	1	ND	ND	
	玉川酒井橋	2014.5.29	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.11.20	5	0	0.72	13,000	0	ND	ND	
	永池川平泉橋	2014.5.29	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.8.21	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND	
		2014.11.20	2.5	0	ND	ND	0	ND	ND	
	相模川 本川	寒川取水堰	2014.4.21*	10	2	2.2	40,000	0	ND	ND
			2014.5.29	5	0	ND	ND	0	ND	ND
			2014.7.14*	10	0	0.78	14,000	0	ND	ND
			2014.8.21	5	0	ND	ND	0	ND	ND
2014.10.20*			10	0	3.1	56,000	0	ND	ND	
2014.11.20			5	0	ND	ND	0	ND	ND	
畜舎下流	蟹淵排水路	2014.12.17*	10	188	3.6	65,000	13	ND	ND	
		2015.1.22	2.5	55	2.2	39,000	19	ND	ND	
		2015.2.17	2.5	42	1.8	32,000	0	ND	ND	

*印は検鏡法と遺伝子法の試料を採水時から別々に分けた。無印は免疫磁性体粒子法による分離後に試料を分けた。「ND」は検出限界未満のことで、対象の遺伝子が増幅しなかったことを示す。

表 7 表 6 において検出されたクリプトスポリジウムの遺伝子型

採水日	鳩川さくら橋	中津川第一鮎津橋	小鮎川第二鮎津橋	貫抜川境橋	玉川酒井橋	寒川取水堰	蟹淵排水路
2014.4.21						<i>C. suis</i>	
2014.5.29			<i>C. andersoni</i>				
2014.7.14						<i>C. suis</i>	
2014.8.21		<i>C. suis</i>	<i>C. sp. ①</i>				
2014.10.20						<i>C. suis</i>	
2014.11.20	<i>C. sp. ②</i>	<i>C. suis</i>		<i>C. sp. ②</i>	<i>C. sp. ③</i>		
2014.12.17			<i>C. suis</i>				<i>C. suis</i>
2015.1.13						<i>C. suis</i>	
2015.1.22		<i>C. suis</i>	<i>C. suis</i>				<i>C. suis</i>
2015.2.17		<i>C. suis</i>	<i>C. suis</i>				<i>C. suis</i>

※ *C. sp. ①* : ヘビから分離 *C. sp. ②* : カモから分離 *C. sp. ③* : 上海の下水から分離

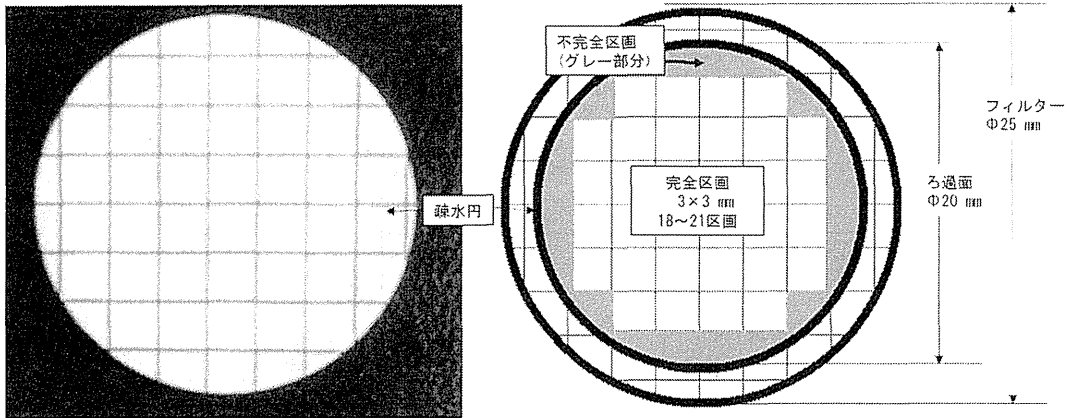


図 9 クリプトスポリジウム計数に MPN 法の応用するための格子入り観察用フィルター

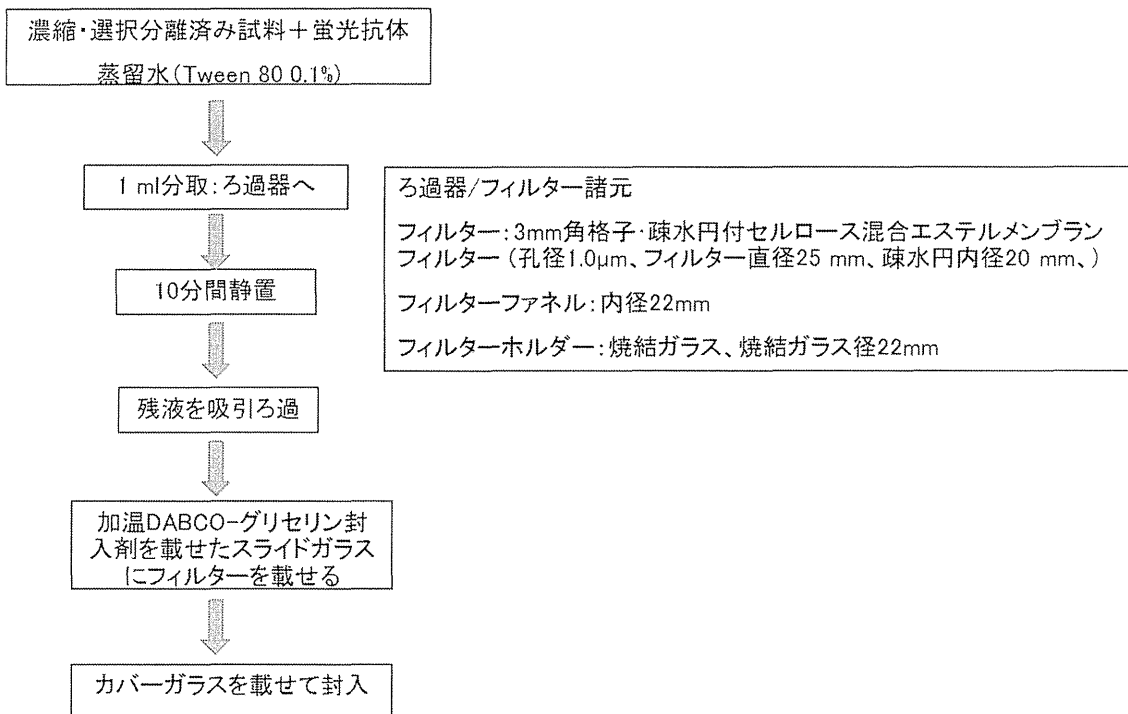


図 10 格子入り観察用フィルター上に、クリプトスポリジウムを均一に分散させる方法

表 8 格子入り観察用フィルター上での、クリプトスポリジウム実数値と MPN 値の比較

	実計測値	MPN値	
		分割なし	2分割
平均値(/ml)	5.43	6.08	5.95
SD	2.76	3.74	3.83
範囲	1~15	1.01~22.6	1.01~20.8

表9 集団感染事例の感染者数を1人未満に抑えるのに必要なバリア

	事例		
	越生町	スウェーデン	ミルウォーキー
発症者数(人数)	8,812	27,000	400,000
同、対数表記(Log)	3.9	4.4	5.6
発症者を1人未満に抑えるのに 求められる除去性能(Log)	>3.9	>4.4	>5.6
患者が10日で集積したとする場合(Log)	>2.9	>3.4	>4.6

平成 27 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 水管理研究領域
	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
	井上 剛	福岡県南広域水道企業団 施設部浄水場水質センター
	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
	河村 裕之	神奈川県内広域水道企業団 水質管理センター
	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 水管理研究領域
	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
	川上 夏紀	茨城県企業局 水質管理センター
	高橋 英司	新潟市水道局 技術部水質管理課
	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
	三枝 慎一郎	広島市水道局 技術部水質管理課
	渡部 祐介	千葉県水道局 水質センター調査課

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．農薬要覧 2015 に記載されている平成 26 農薬年度（平成 25 年 10 月～平成 26 年 9 月）における農薬製剤出荷量は約 23.6 万 t で昨年とほぼ同量であった．農薬出荷量はこれまで減少を続けてきたが，平成 25 農薬年度に平成元年以降はじめて増加に転じ，平成 26 農薬は昨年とほぼ同量出荷量であった．平成 26 農薬年度における農薬の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤：83,162t，殺菌剤：43,238t，殺虫殺菌剤：19,844t，除草剤：77,406t であった．平成元年比では，殺虫剤 46%，殺菌剤 44%，殺虫殺菌剤 33%，除草剤 52% であり，10 年前の平成 16 農薬年度比では，殺虫剤 80%，殺菌剤 70%，殺虫殺菌剤 68%，除草剤 110% であり，平成元年と比べると約 1/3～1/2 まで減少しているが，10 年前と比べると除草剤は増加傾向にある．登録農薬原体数は平成 27 年 9 月現在 570 種類で，平成 16 農薬年度以降増加傾向にある．登録農薬製剤数は平成 26 年 9 月現在，殺虫剤：1092，殺菌剤：914，殺虫殺菌剤：509，除草剤：1494，合計：4399 となっており，平成元年比で 70%，平成 16 農薬年度比で 92% と減少している．内訳を見ると，殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であり，除草剤に関しては登録製剤数が増加している．

今年度は全国 14 水道事業体（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）で実施さ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．

実態調査では，河川水で 61 種，原水 75 種，浄水 41 種の農薬が検出された．検出農薬を

監視農薬のカテゴリー別に見ると、河川水では対象リスト農薬掲載農薬（以下対象農薬）が48種、原水では53種、浄水では25種が該当し、農薬の用途別に見ると、除草剤が最も多く、河川水で33種、原水は39種、浄水は19種であった。検出指標値に関しては、最大で河川水が0.63、原水が0.48、浄水が0.05であり、これまでの実態調査と比べると浄水の検出指標値が若干高い値を示した。

原水では、検出最大濃度が1 μ g/Lを超えた農薬はプロモブチド、ハロスルフロメチル、ベンタゾン、ジノテフラン、モリネート、ダイムロン、メトミノストロビン、アミノメチルリン酸、ピロキロン、クミルロンの10農薬であり、昨年14種類に比べ減少した。このうちメトミノストロビン、クミルロンは農薬分類の見直しで対象農薬に加わった農薬である。これ以外にもブタクロール、ピラクロニルが新たに対象農薬に加わった農薬で、検出最大濃度で上位にランクされた。個別農薬評価値に関しては、テフリルトリオン、モリネート、フェントロチオン、フェンチオンスルホンオキシソンが0.1以上を示した。検出最大濃度で上位にランクした4農薬に加えて、キノクラミン、フェントラザミドが新たに対象農薬に加えられた農薬である。積算検出濃度に関しては、プロモブチド、ベンタゾン、アミノメチルリン酸（AMPA）、ピロキロン、メトミノストロビンが比較的高い値を示した。積算検出濃度に関しては前述の農薬に加え、メトミノストロビン、オリサストロビンが新たに対象農薬に加えられた農薬である。積算個別農薬評価値に関しては、昨年同様、テフリルトリオン、モリネートが他の農薬と比べて特に高く、水道水源においてリスクの高い農薬であることが示された。

浄水では、検出最大濃度が0.1 μ g/Lを超えた農薬はプロモブチド、ベンタゾン、アミノメチルリン酸、メトミノストロビン、ピロキロン、フェントロチオン、ダラポン、ブタクロール、プレチラクロール、プロモブチドデブromo、ジノテフラン、フェントロチオンオキシソン、クミルロン、ダイムロンの14農薬となり、昨年9農薬と比べて増加した。検出最大濃度が上位にランクされた農薬のうちメトミノストロビン、ブタクロール、ピラクロニル、クミルロン、フェントラザミド、ベンフレセート、オリサストロビンが新たに対象農薬に加えられた農薬である。個別農薬評価値に関しては、0.01を超えた農薬はフェントロチオン、フェントロチオンオキシソン、テフリルトリオン分解物、プロモブチド、メトミノストロビン、ピロキロン、ブタクロール、カフェンストール、ピラクロニル、シマジン、フェントラザミド、プレチラクロールであった。尚、テフリルトリオン分解物に関しては、原体の評価値を使用して、個別農薬評価値を算出している。積算検出濃度に関しては、プロモブチド、ベンタゾンが比較的高い値を示しており、積算個別農薬評価に関しては、プロモブチド、フェントロチオンが比較的高い値を示した。テフリルトリオンとメソトリオン及びそれらの塩素処理生成抽出物は、細胞致死毒性、細胞膜傷害による致死毒性を示すことはないと判定された。

水中の化学物質の検出状況を調査したところ、水道水の水質基準項目に関して浄水で、ヒ素、フッ素、ホウ素、塩素酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸で、検出濃度と基準値の比の中央値が1/10を超えており、ホウ素については1を超えている値がある。水質管理目標設定項目については、ウランと抱水クロラールにおいて検出濃度と目標値の比の中央値が1/10を超えており、ウランについては目標値を超えている場合がある。要検討項目については、環境水において、モリブデン、エピクロロヒドリン、塩化ビニルにおいて検出濃度と目標値の比の中央値が1/10を超えており、注意が必要である。また、仮の評価値を用いた評価では、4点であるもののヒドラジンにおいて検出濃度が仮の評価値に近い地点があった。

ヘキサメチレンテトラミンの最大濃度は、検出濃度と仮の評価値の比が1以上を示しており、検出濃度が高い場合がある物質であった。トリメチルアミンについても検出事例があった。

PRTR対象物質については、あくまでも仮の評価値との比であるが、1,2-エポキシプロパン（酸化

プロピレン)の検出濃度と仮の評価値の比が高く75%値が1を超えていた。また、アクリロニトリル、コバルトについても検出濃度と仮の評価値の比が1/10を超える場合があった。

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。

河川流域を考慮した全国の10地域または都道府県ごとに検出のおそれのある農薬を抽出し、地域スケールによる有効性の違いを検討した。

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

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。

2) 農薬類実態調査結果の解析

今年度は全国14水道事業体(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)で実施さ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。各水道事業体の測定農薬はこれまでの測定実績に加えて、各流域での農薬の使用実績や出荷実績に基づきそれぞれの事業体の判断により選定されている。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。

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) テフリトリオン及びその分解物に関する実態調査

検出濃度、検出頻度の高い除草剤テフリトリオンについて、代謝物を含めた検出状況に関する実態調査を行った。

5) 検出可能性指標を用いた都道府県別の測定農薬リストの作成と評価

測定農薬を選定するための検出可能性指標値を用いて、河川流域を考慮した全国の10地域または都道府県ごとに検出のおそれのある農薬を抽出し、地域スケールによる有効性の違いを検討した。また、基準改正後の農薬測定結果を用いて、都道府県別リストの有効性を評価した。

6) 新規農薬の実態調査に関する検討

神奈川県の河川流域11ヶ所を対象に、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。

7) 新規農薬の浄水処理性に関する検討

新規農薬について、浄水処理を模した条件での分解、除去等の性質を調べた。

8) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

テフリトリオン及び類似の構造をもつメソトリオンについて、細胞毒性の有無を、培養細胞としてヒト肝細胞がん HepG2 細胞を用いて検討した。また、浄水過程などで実施される塩素消毒により生成する化学物質の細胞毒性を調査し、非意図的に生成する化学物質の影響についても検討した。

9) 化学物質に関する基礎情報と検出状況に関するデータベースの作成

基準項目及び基準項目以外の化学物質等について、基礎情報の収集と検出状況に関する調査を行い、評価値または仮の評価値との比較を行った。

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

農薬要覧2015に記載されている平成26農薬年度(平成25年10月～平成26年9月)に

における農薬製剤出荷量は約 23.6 万 t で昨年とほぼ同量であった。農薬出荷量はこれまで減少を続けてきたが、平成 25 農薬年度に平成元年以降はじめて増加に転じ、平成 26 農薬は昨年とほぼ同量出荷量であった。平成 26 農薬年度における農薬の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤：83,162t、殺菌剤：43,238t、殺虫殺菌剤：19844t、除草剤：77406t であった。平成元年比では、殺虫剤 46%、殺菌剤 44%、殺虫殺菌剤 33%、除草剤 52% であり、10 年前の平成 16 農薬年度比では、殺虫剤 80%、殺菌剤 70%、殺虫殺菌剤 68%、除草剤 110% となり、平成元年と比べると約 1/3～1/2 まで減少しているが、10 年前と比べると除草剤は増加傾向にある。登録農薬原体数は平成 27 年 9 月現在 570 種類で、平成 16 農薬年度以降増加傾向にある。登録農薬製剤数は平成 26 年 9 月現在、殺虫剤：1092、殺菌剤：914、殺虫殺菌剤：509、除草剤：1494、合計：4399 となっており、平成元年比で 70%、平成 16 農薬年度比で 92% と減少している。内訳を見ると、殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であり、除草剤に関しては登録製剤数が増加している。平成元年以降の用途別農薬製剤出荷量と登録農薬原体数の推移を図 1 に、用途別登録農薬製剤数の推移を図 2 に示す。

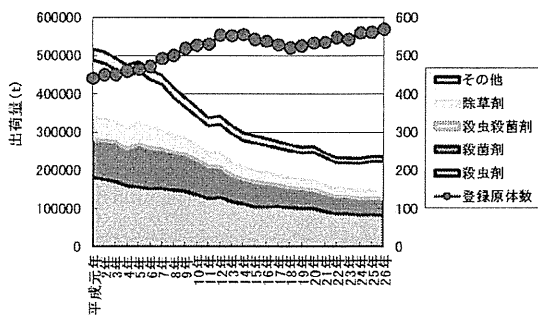


図 1 農薬出荷量と登録原体数の推移

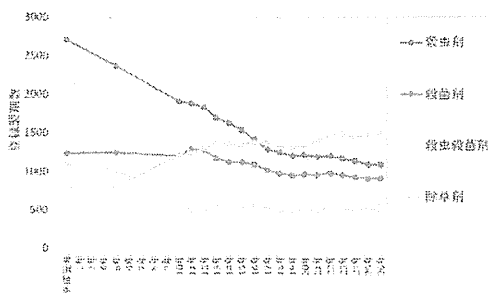


図 2 用途別登録農薬製剤数の推移

2) 農薬類実態調査結果の解析

実態調査では、河川水で 61 種、原水 75 種、浄水 41 種の農薬が検出されている。検出農薬を監視農薬のカテゴリー別に見ると、河川水では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が 48 種、原水では 53 種、浄水では 25 種が該当し、農薬の用途別に見ると、除草剤が最も多く、河川水で 33 種、原水は 39 種、浄水は 19 種であった。検出指標値に関しては、最大で河川水が 0.63、原水が 0.48、浄水が 0.05 であり、これまでの実態調査と比べると浄水の検出指標値が若干高い値を示した。

原水では、検出最大濃度が 1μg/L を超えた農薬はプロモブチド、ハロスルフロンメチル、ベンタゾン、ジノテフラン、モリネート、ダイムロン、メトミノストロビン、アミノメチルリン酸、ピロキロン、クミルロンの 10 農薬であり、昨年の 14 種類に比べ減少した。このうちメトミノストロビン、クミルロンは農薬分類の見直しで対象農薬に加わった農薬である。これ以外にもブタクロール、ピラクロニルが新たに対象農薬に加わった農薬で、検出最大濃度で上位にランクされた。個別農薬評価値に関しては、テフリトリオン、モリネート、フェニトロチオン、フェンチオンスルホンオキシソンが 0.1 以上を示した。検出最大濃度で上位にランクした 4 農薬に加えて、キノクラミン、フェントラザミドが新たに対象農薬に加えられた農薬である。積算検出濃度に関しては、プロモブチド、ベンタゾン、アミノメチルリン酸 (AMPA)、ピロキロン、メトミノストロビンが比較的高い値を示した。積算検出濃度に関しては前述の農薬に加え、メトミノストロビン、オリサストロビンが新たに対象農薬に加えられた農薬である。積算個別農薬評価値に関しては、昨年同様、テフリトリオン、モリネートが他の農薬と比べて特に高く、水道水源においてリスクの高い農薬であることが示された。

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、ベンタゾン、アミノメチルリン酸、メトミノストロビン、ピロキロン、フェニトロチオン、ダラポン、ブタクロール、プレチラクロール、プロモブチドデプロモ、ジノテフラン、フェニトロチオンオ

キソン、クミルロン、ダイムロンの14農薬となり、昨年の9農薬と比べて増加した。検出最大濃度が上位にランクされた農薬のうちメトミノストロビン、ブタクロール、ピラクロニル、クミルロン、フェントラザミド、ベンフレセート、オリサストロビンが新たに対象農薬に加えられた農薬である。個別農薬評価値に関しては、0.01を超えた農薬はフェントロチオン、フェントロチオンオキソン、テフリルトリオン分解物、プロモブチド、メトミノストロビン、ピロキロン、ブタクロール、カフェンストロール、ピラクロニル、シマジン、フェントラザミド、プレチラクロールであった。尚、テフリルトリオン分解物に関しては、原体の評価値を使用して、個別農薬評価値を算出している。積算検出濃度に関しては、プロモブチド、ベンタゾンが比較的高い値を示しており、積算個別農薬評価に関しては、プロモブチド、フェントロチオンが比較的高い値を示した。

3)テフリルトリオンの検出状況

これまでの農薬実態調査によって得られたテフリルトリオンの検出実態を図3に示す。テフリルトリオンは昨年度調査よりは検出濃度は低いものの、他の農薬と比べ高い濃度で検出されており、加えてADIから算出した目標値(2 μ g/L)を用いると他の農薬と比べてもかなり高い個別農薬評価値を示している。また、河川水、原水だけでなく、活性炭処理水等の工程水からも原水と同程度の濃度レベルで検出されており、通常の粉末活性炭の添加量では十分に除去されないことが示された。また、今年度の調査では、浄水からテフリルトリオンは検出されなかった。

次にテフリルトリオンの塩素処理性に関する結果を示す。テフリルトリンを塩素処理した結果、分子式として $C_{14}H_{17}ClO_6S$ を持つ物質が生成することが示唆され、この物質は農薬評価書にテフリルトリオンの分解物Bとして報告のある2-chloro-4-methyl-3-[(tetrahydrofuran-2-yl-methoxy) methyl] benzoic acid(以下分解物B)であると推察された。分解物Bの標準品を入手できたことから、同様の分析条件で得られたMSスペクトルからテフリルト

リオンを塩素処理することで分解物Bが生成されることが確認された。テフリルトリオンは塩素処理によりほぼ全てが分解物Bへ変化し、浄水中に存在することが推察された。

この結果に基づき、一部の水道事業体において浄水及び蛇口水中のテフリルトリオンおよび分解物Bの実態調査を行った。分解物Bの分析方法はテフリルトリオンと同様の前処理方法およびLC/MS-MSによる分析方法において、十分な回収率と定量性が確認されたことからテフリルトリオン及び他の農薬類との一斉分析を行い、定量した。関連するH27年度における河川水、原水および浄水中のテフリルトリオンおよび分解物Bの調査結果を図4に示す。図4に示した通り、浄水中ではテフリルトリオンが原水及び河川水から検出される5月～6月にかけて、原水中のテフリルトリオンとほぼ同じ濃度レベルで分解物Bが検出されていることが確認された。また、一部の河川水および原水からも分解物Bが検出された。

今回の研究より、水稻適用農薬であるテフリルトリオンは水田で使用される4月後半から6月にかけて、他の農薬と比べても比較的高い濃度で検出され、ADIが低いことから個別農薬評価値が高く、水道水源における監視の必要性が特に高い事が示された。また、テフリルトリオンは水環境中で分解し、分解物Bを生成するが、その量が僅かであり、浄水処理の塩素処理によってほぼ全てが分解物Bに変化することが確認された。加えて、通常の粉末活性炭処理ではテフリルトリオンの十分な除去は期待できず、塩素処理によって生成した分解物Bが一定の濃度で蛇口水から検出されることが確認された。

このように登録からそれほど期間が経っていないにも関わらず、急速に普及する農薬が存在することから新規登録に農薬に関してはその動向を注視する必要がある。また、農薬登録の段階では塩素処理性についての評価は行われていないためテフリルトリオンの様に塩素処理により比較的安定で浄水中でも存在する物質に容易に変化することも示された。今後は、原水中の検出実態だけではなく、浄水中に検出実態も踏まえ、処理特性、分解物

のモニタリングの必要性も検討していく必要がある。

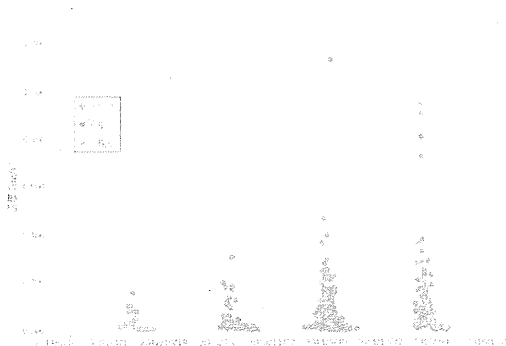


図3 これまでの農薬実態調査におけるテプリトリオンの検出実態

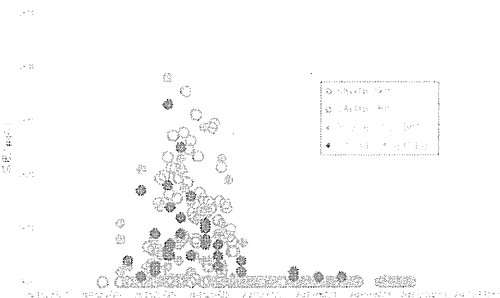


図4 平成27年度実態調査におけるテプリルオリオン及び分解物Bの検出実態

4) 検出可能性指標を用いた都道府県別の測定農薬リストの作成と評価

各地域または各都道府県において、検出可能性指標値の高い農薬が実際に検出されているかを確認するため、基準線以上で実際に測定された農薬数に対する「検出あり」の農薬数の割合（検出率）を地域及び都道府県ごとに算出した。このとき、基準線としては、各農薬を「検出あり」の地域または県における最大値でプロットした検出可能性指標値と検出実績との関係図に対して、検出効率（「基準線以上の検出農薬数」÷「基準線以上の全農薬数」）が100%となる基準線を設定した（図5）。

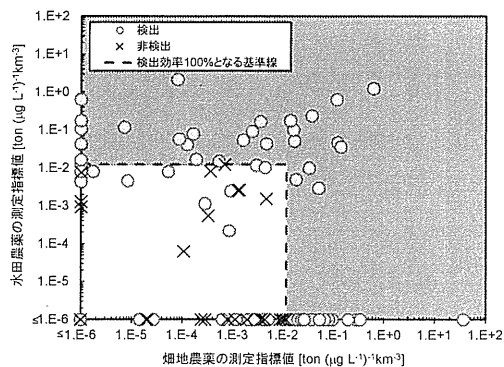


図5 検出効率が100%となる基準線（地域別）

地域別の検出率は、最大で70%（関東）であり、半数の5地域で50%を超えている。一方、北陸や沖縄は30%を下回っており、地域によって検出率に差が生じている。

都道府県別の検出率は、最大で62%（千葉県）にとどまり、多くの都道府県で検出率が50%を下回っていた（図6）。このうち、検出率が0%、すなわち、基準線以上の農薬がすべて非検出となっている県が6県あった（山梨、富山、福井、山口、愛媛、熊本）。

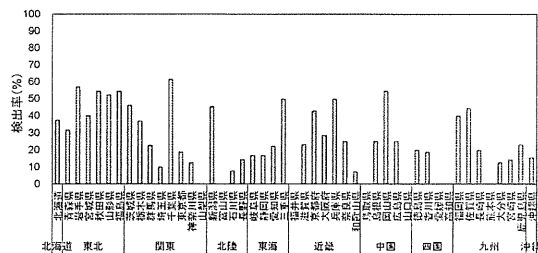


図6 都道府県別の検出率

図7に、地域別の検出率と測定回数との関係を示す。地域別では両者の間に相関がみられ（ $R=0.749$ ）、測定回数が多い地域ほど、検出率が高くなる傾向があった。

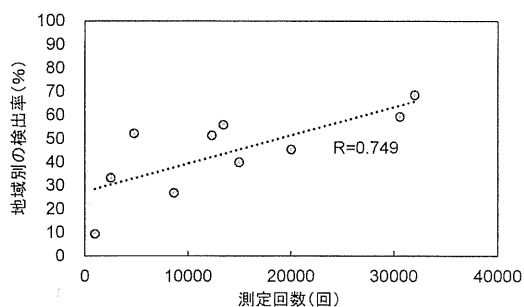


図7 地域別の検出率と測定回数との関係

5) ネオニコチノイド農薬等における浄水処理を模した室内実験

pH6.9 における塩素処理実験においては対象農薬のうちニテンピラム、テフリトリオンが処理開始後すみやかに分解することが確認された。また、テフリトリオンの分解に伴い、塩素分解物である CMTBA が検出され、そのモル濃度はテフリトリオンのモル濃度とほぼ等しかった。CMTBA はその後も残存率 100%前後を保っており、テフリトリオンの分解で生成した CMTBA は塩素との反応性が低いことが考えられた。プロマシルはテフリトリオン等と比較して緩やかに反応し、処理時間 120min でほぼ残存率が 0%となった。

上記以外の 7 農薬については塩素処理の前後で濃度に大きな変化はみられなかった。pH6, pH8.5 における塩素処理においても全体の傾向は同様であった。対象農薬のうち、プロマシルは pH 条件によって残存率の変化に差がみられた。(図 8)

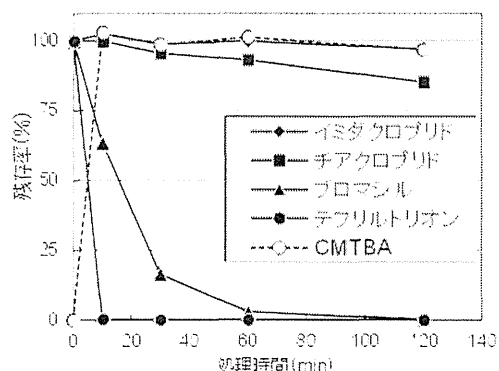


図 8 塩素処理時間と農薬残存率

6) 新規農薬の安全性評価手法に関する検討

テフリトリオンとメソトリオン及びそれらの塩素処理生成抽出物は、ミトコンドリアのエネルギー生成系に直接もしくは間接的に影響を及ぼして細胞致死毒性を及ぼす作用はないと判断した。

テフリトリオンとその塩素処理生成抽出物は、細胞膜傷害により致死毒性を示すことはないと判定した。メソトリオンにおいては、メソトリオン 1 mg/mL 相当の 3 時間の塩素処理生成抽出物の暴露により細胞膜傷害性を示す物質が生成する可能性が示されたが、最高

暴露濃度でのみ細胞膜傷害性が認められ、塩素処理時間が延びることにより障害性が低下したことから、細胞膜を傷害して致死毒性を発現するおそれは少ないと判断した。

テフリトリオンとメソトリオンによる角膜等への障害を評価できる、労力や時間を節約して簡便に測定できる方法を検討したところ、十分な感度が得にくいことが分かった。

7) 水中の化学物質の検出状況調査

水中の化学物質の検出状況を調査したところ、水道水の水質基準項目に関して浄水で、ヒ素、フッ素、ホウ素、塩素酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸で、検出濃度と基準値の比の中央値が 1/10 を超えており、ホウ素については 1 を超えている値がある。水質管理目標設定項目については、ウランと抱水クロールにおいて検出濃度と目標値の比の中央値が 1/10 を超えており、ウランについては目標値を超えている場合がある。要検討項目については、環境水において、モリブデン、エピクロロヒドリン、塩化ビニルにおいて検出濃度と目標値の比の中央値が 1/10 を超えており、注意が必要である。また、仮の評価値を用いた評価では、4 点であるもののヒドラジンにおいて検出濃度が仮の評価値に近い地点があった。

ヘキサメチレンテトラミンの最大濃度は、検出濃度と仮の評価値の比が 1 以上を示しており、検出濃度が高い場合がある物質であった。トリメチルアミンについても検出事例があった。

PRTR 対象物質については、あくまでも仮の評価値との比であるが、1,2-エポキシプロパン（酸化プロピレン）の検出濃度と仮の評価値の比が高く 75%値が 1 を超えていた。また、アクリロニトリル、コバルトについても検出濃度と仮の評価値の比が 1/10 を超える場合があった。現時点における、化学物質の基礎情報と検出状況についてデータベースを作成し、HP で公表できるようにした。

D. 結論

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

農薬の出荷量はこれまで減少を続けてきた

が、平成元年以降はじめて増加に転じた登録農薬原体数は平成26年3月現在561種であり、増加傾向にある。親水性の除草剤の割合が増加していることなど、物性に着目した出荷量の傾向を把握した。

2) 農薬類実態調査結果の解析

実態調査では、河川水で61種、原水75種、浄水41種の農薬が検出されている。検出農薬を監視農薬のカテゴリー別に見ると、河川水では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が48種、原水では53種、浄水では25種が該当し、農薬の用途別に見ると、除草剤が最も多く、河川水で33種、原水は39種、浄水は19種であった。検出指標値に関しては、最大で河川水が0.63、原水が0.48、浄水が0.05であり、これまでの実態調査と比べると浄水の検出指標値が若干高い値を示した。

3) 全国を10地域及び都道府県に分けて、検出可能性指標値に基づいて、検出のおそれのある農薬を地域または都道府県ごとに選定し、地域スケールによる有効性の違いを検討した。その結果、地域別に分類した方が、検出率が高いことが明らかとなった。また、検出率は農薬の測定回数と相関性があることが明らかとなった。また、基準改正後の農薬測定結果を用いて都道府県別の農薬測定リストを検証した結果、リストに掲載された農薬の多くが実際に検出されており、その妥当性が示された。

今後の課題としては、①地域、都道府県において検出のおそれの程度が異なる要因、②都道府県別リストに未掲載であった農薬が実際は検出された要因の検討が挙げられる。

4) 新規農薬等の塩素処理実験においては、対象農薬のうちニテンピラム、テフリルトリオンが処理開始後速やかに分解することが確認された。また、テフリルトリオンの分解に伴い、塩素分解物であるCMTBAが検出され、そのモル濃度はテフリルトリオンのモル濃度

とほぼ等しかった。

5) テフリルトリオンとメソトリオン及びそれらの塩素処理生成抽出物は、細胞致死毒性、細胞膜傷害による致死毒性を示すことはない と判定された。

6) 化学物質の検出状況について検討したところ、1,2-エポキシプロパン(酸化プロピレン)、アクリロニトリル、ヘキサメチレンテトラミン、ヒドラジン等の検出濃度が仮の評価値に比べて高かった。化学物質の基礎情報と検出状況についてデータベースを作成し、インターネットで公表できるようにした。

E. 研究発表

1. 論文発表

1) 浅見真理, 松井佳彦. 水道における化学物質・放射性物質の管理と制御. 水環境学会誌. 2016;39A(2):48-53. <査読無>

2. 学会発表

1) 佐藤 学, 上村 仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田 素之, 松井 佳彦. 神奈川県内の河川水で検出されたネオニコチノイド系農薬等の浄水処理における挙動. p.212-213 第52回全国衛生化学技術協議学会年會講演集. 2015.12.3-4;静岡.

2) 久保明日香, 川寄悦子, 中田俊芳, 太田晃一, 鎌田素之, 須戸幹. 水道水源における新たな監視対象農薬に関する検討. p.448. 第50回日本水環境学会年會講演集, 2016.

3. 著書

なし

F. 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 27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
研究分担者	伊藤禎彦	京都大大学大学院工学研究科
	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	京都大大学大学院工学研究科
研究協力者	内橋孝行	大阪広域水道企業団
	伊佐智明	沖縄県企業局
	小林利男	東京都水道局
	中村美早紀	茨城県企業局
	城山二郎	奈良県水道局
	田中康夫	阪神水道企業団
	中井喬彦	横浜市水道局
	菱田祐太	国立保健医療科学院生活環境研究部
	北本靖子	大阪市水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	木村直広	北千葉広域水道企業団
	吉川雄介	川崎市上下水道局
	篠田 豊	東京都水道局
	服部晋也	大阪市水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局

研究要旨

塩素処理によってホルムアルデヒドを生成する浄水処理対応困難物質等 8 物質について高度浄水処理プロセスでの挙動を調査し、オゾンと GAC の組み合わせにより全ての対象物質について高い処理性が得られることを確認した。基準値が強化されたトリクロロ酢酸について、緩速ろ過池に粒状活性炭を 20 cm 敷き詰め、色度を指標として管理する手法の有効性を確認した。中間塩素処理と粉末活性炭処理を組み合わせたハロ酢酸制御において吸光度が管理指標として有用であることを見出した。ハロベンゾキノンについて、*p* 位に置換基を有するフェノール類は、ハロベンゾキノン前駆物質となる傾向があることを示した。ラフィド藻の増殖によってハロ酢酸生成能が増大する可能性、配水過程でジクロロ酢酸が減少する可能性がある可能性を示した。淀川水系において *N*-ニトロソアミンのひとつである *N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) について、原水に含まれる前駆物質の濃度が低減している長期傾向を把握した。*N*-クロロアセトアルドイミンの測定例を示した。高度浄水処理プロセスの導入により、塩素処理由来の消毒副生成物が減少する傾向を長期調査により示した。消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビューを行い、現在の到達点と問題点について整理した。高水温期でも臭気強度と揮発性窒素は相関があることを示した。水道水中のトリクロラミンについて、関東地方、関西地方で濃度を測定し、遊離塩素濃度の低減が効果的であることを示した。活性炭によるトリクロラミン分解について、トリクロラミンは活性炭細孔表面に存在する特徴の異なる 2 つタイプの還元的官能基との反応により分解されることを示唆した。有機アミノ化合物もアンモニア態窒素と同様に凝集沈殿・砂ろ過では除去できず、BAC 処理によって除去できることを確認した。

A. 研究目的

水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ホルムアルデヒド、ジクロロベンゾキノン、ハロ酢酸、*N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) 等を対象に、生成実態、分析技術、低減策について調査を行った。また、カルキ臭の原因物質に着目して、実態調査とモニタリング・制御技

術に関する検討を行った。以下に各研究科だごとの具体的な研究の背景と目的を示す。

1. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査

平成 24 年 5 月に利根川水系の浄水場で水道水質基準を上回るホルムアルデヒド (FA) が検出された水質事故を受けて抽出された塩素処理に

よりホルムアルデヒドを高効率で生成する物質（PRTR 法第 1 種指定化学物質を含む 8 物質(図 1)）を対象として、浄水処理性について調査した。

2. ハロ酢酸の低減化に関する調査

トリクロロ酢酸の水道水質基準は、平成 27 年 4 月に 0.03 mg/L に強化された。東京都西多摩奥多摩町の小河内浄水場においては、基準が強化されると、給水栓で基準値を超過する恐れがある。そこでトリクロロ酢酸の新基準値を遵守し、かつ、実用的な運用条件を確立するため、粒状活性炭の層厚を 20cm に増加し、原水色度の除去効率の向上および運用可能日数の延長について調査を行い、緩速ろ過池運用についての検討を行った。

また、大阪府内の浄水場において、塩素注入地点の変更と粉末活性炭の添加効果を評価した。

3. ハロベンゾキノンに関する調査

新規消毒副生成物であるハロベンゾキノン（HBQs）前駆物質に関する知見を得るために、HBQs および既知の前駆物質の構造から前駆物質となる可能性のある芳香族化合物を対象に、塩素処理による HBQs（DCBQ, 2,6-ジブromo 1,4-ベンゾキノン（DBBQ）, 2,3,6-トリクロロ-1,4-ベンゾキノン（TCBQ））の生成を検討した。

4. 消毒副生成物およびその生成能のモニタリング

ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラール、トリハロメタン、NDMA などの副生成物について、奈良県、沖縄県、京都市、茨城県、北千葉広域水道企業団、阪神水道企業団、川崎市、京都大学において生成実態の把握を目的に調査を行った。

5. 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビュー

水質基準項目としてリストアップされた消毒副生成物は、生成する消毒副生成物全体から見るとごく一部に過ぎない。しかるに、基準値を遵守すれば副生成物対策は事足りると誤解されたり、基準項目になっている物質の扱い方についても混乱が見受けられる。今後は消毒処理水としての安全性全体を考慮した上で水質管理や対策を立案するという考え方へシフトしていかなければならない。

これまでのところ、塩素処理水そのものの *in vivo* 試験を行った例は極めて少ない。これら既往研究の範囲では、齧歯類に対する飲料投与によって、消毒処理水から明らかにがんが生じた例はみられない。

一方、塩素処理水の消費と各種がんの生成と

の関連性を示した疫学調査は多い。US EPA は、塩素処理水の消費と膀胱がん生成との間には、恐らく関連があると結論づけている。さらに関連を示唆するがんには、結腸がんと直腸がんがあるとしている。

疫学調査結果は、ヒトに対する健康影響を検出するには有効な手段であるが、これまでのところ、疫学調査結果を用いて消毒副生成物の評価値を算定する試みは行われていない。

以上を背景として、今後は、例えば TOX の水質基準値を導出できるような毒性試験が必要であると考えられる。実際、米国 EPA には、まさにこの目的のためのプロジェクトが存在する（Simmons et al., 2004; 2006）。

このプロジェクトでは、塩素及びオゾン処理水に対して、*in vitro* バイオアッセイも行うが、*in vivo* での毒性試験を、発がん性のみに限定せず系統的に行うとしている点に極めて大きな意義がある。内分泌攪乱の影響に関連した生殖/発生毒性、免疫毒性、神経毒性などの毒性も重要な評価対象となっている。

本プロジェクトでは、逆浸透膜による濃縮技術の整備、実験動物が飲水可能な濃縮水の調製、濃縮水の安定性などいくつもの課題が容易に想像できるが、異なる分野の専門家が試験計画を立案しプロジェクトを進めており注目に値する。プロジェクトでは、生殖/発生毒性に関する試験を優先的に行うとしており、発がん性試験については、2 年間に及ぶ動物実験に必要な濃縮試料水を得るのが容易ではないことから優先順位が下げられている。また、このプロジェクトでは、二酸化塩素やクロラミンによる処理水の毒性試験は計画されていない。本プロジェクトの進展を強く期待したい。

以上述べた内容を背景として、Itoh らは、国際機関や各国の基準値設定委員会は、消毒処理水の全体の毒性に関する情報収集を進めるべきであると勧告した（Itoh et al., 2011）。規制へ向けた有用な結果、すなわち、例えば塩素処理水の TOX に関する評価値の導出が可能となる結果が得られるか否かは、*in vivo* 試験が成功するかどうかにかかっている。国際的に、優先度を高めた取り組みが強く期待される。

本調査では、このプロジェクトの進捗状況を把握するため、2013 年までに発表された文献のレビューを行った。

6. 臭気原因物質に関する調査

6.1 水道水のカルキ臭評価を目的とした揮発性窒素化合物の測定手法の開発（京都大学）

昨年度に確立した揮発性窒素化合物（TPN）の測定を高水温期にも行い、低水温期の結果と比較した。

6.2 水道水中のトリクロラミンの実態調査(国立保健医療科学院, 京都大学)

トリクロラミンは、水道水中の主なカルキ臭原因物質の一つであることが知られ、その実態調査も行われている。しかし、広範囲の地域を対象に、継続的に調査を行われた事例はなく、その濃度の変動性、地域性、等については明らかとなっていない。そこで、本研究では、これらの点についての評価を行った。

6.3 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解(北海道大学)

水道水の異臭味の主な要因としてはカビ臭と塩素処理の際に生成するカルキ臭がある。カビ臭は、ジェオスミンや 2-メチルイソボルネオール (2-MIB) が原因物質として特定され、それぞれ水道水質基準値が設定されている。これらのカビ臭原因物質は、通常の浄水処理工程では除去できないが、活性炭処理で除去できることが知られている (Matsui et al., 2007; 2009)。

一方で、カルキ臭は、主な原因物質が無機クロラミン類の一つであるトリクロラミンであることが知られている (Kajino et al., 1999; Krasner and Barrelet, 1984; Shang et al., 2000; White, 1998)。トリクロラミンは水道水中に広く存在しており (Kosaka et al., 2010)、閾値が小さく強い臭気を発することが報告されている (Krasner and Barrelet, 1984)。しかしながら、トリクロラミンは現行の水道水質基準値は設定されておらず、規制対象とはなっていないが、カルキ臭の代表物質としてトリクロラミンを目標項目に独自に設定している水道事業者や、今後目標とすべき項目に指定している事業者がある。さらに、高度浄水処理が普及している現在においてもカルキ臭はなくなっていないため (権ら, 2008; 和田ら, 2007)、カルキ臭を有効に除去する方法が求められている。

本研究では、トリクロラミンを対象とし、我々の研究グループにて開発を続けている超微粉化粉末活性炭 (super-powdered activated carbon; S-PAC) を用いた還元的分解除去について検討を行う。昨年度は、トリクロラミンの細孔内拡散と活性炭細孔表面での分解反応を組み込んだ計算機モデルを構築し、トリクロラミンの活性炭による還元的分解を数値モデル化することを試みた。その結果、構築した拡散-反応モデルにより、トリクロラミンの活性炭分解反応を表現することができ、低水温下でのトリクロラミン除去の低下は、低水温下でのトリクロラミン拡散速度の低下が原因ではなく、トリクロラミンの分解速度の低下が原因であることが示された (Sakuma et al., 2015)。しかしながら、このモデル化と分解実験方法にはいくつかの課題が

残されていた。

まず、昨年度までに行ったトリクロラミン分解実験では、大気中のアンモニア性窒素などが、分解実験中の試料に溶け込み、試料中の遊離塩素と反応することにより、トリクロラミンが逐次的に生成される可能性が考えられた。この生成により、活性炭によるトリクロラミンの分解が過小評価されていた可能性も考えられた。

一方、モデルでは、トリクロラミン分解の水温依存性については表現できたが、活性炭濃度やトリクロラミン初期濃度への依存性がうまく表現できなかった。また、活性炭粒径の影響 (すなわち、粒径が小さくなるほど除去速度が大きくなる) についても表現できていなかった。これは、モデルにおいて「トリクロラミンの分解」を、1次反応と仮定していたことに起因する可能性がある。昨年度の報告書にも記載したが、「おそらく微粉炭細孔表面には、限られた量の還元性官能基しか存在していない可能性が高い。添加された微粉炭量に対して高濃度のトリクロラミンを処理する場合や、酸化力を持つその他の物質が共存している場合などには、還元性官能基が枯渇する可能性も考えられる。今後、より詳細な予測をするためには、本研究で用いた拡散-反応モデルに、還元性官能基の消費という概念を組み込む必要があるかもしれない。すなわち、本研究にてまずは第一ステップとして仮定した 1次反応を修正する必要があるかもしれない。」という点についての議論が必要であった。

そこで本年度は、以下の 3 点を目的として検討を行った。(1) 市販の $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ から調整した $^{15}\text{NCl}_3$ を用いてトリクロラミン分解実験を行うことにより、大気中からの窒素のコンタミネーションの影響を大きく軽減することを試みた。(2) 拡散-反応モデル中の反応項に、昨年度までの 1次反応に加え、2次反応を組み込むことにより、還元性官能基の消費という概念を持ち込んだ。(3) 新しく構築した反応-拡散モデルにより、トリクロラミン除去に有効な活性炭についての考察を試みた。

6.4 アミン類の挙動 (東京都水道局)

河川水中のアミノ酸等の窒素系有機化合物は、塩素と反応してトリクロラミン以外の有機クロラミンを生成し、臭気に影響を及ぼすといわれている。そこで、カルキ臭の原因となる有機クロラミンの前駆物質を特定するが、極微量の複数の物質が相乗的に影響していることも考え、はじめにアミン類を総量として分析し、臭気との関連を調査した。

B. 研究方法

1. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査 (大

阪市水道局)

最適先端処理実験施設 A 系において、調査対象物質の高度浄水処理による除去性及び塩素処理によるホルムアルデヒド生成能 (FA-FP) を調査した (調査期間: 平成 26 年 8 月 25 日~11 月 6 日)。本調査では、オゾン処理、急速砂ろ過処理、粒状活性炭 (GAC) 処理の各工程での処理性を評価するため、本市の高度浄水処理フローのうち、中オゾン~GAC 処理を、中オゾン-急速砂ろ過処理と後オゾン-GAC 処理の 2 つのフローに分け、それぞれについて添加実験を行った。また、急速砂ろ過処理及び GAC 処理単独での除去性についても評価した。実験は以下の手順で行った。それぞれの処理の流入地点から調査対象物質をそれぞれ 2 μM (利根川水系での水質事故時のヘキサメチレンテトラミン (HMT) の最大検出濃度) となるよう連続注入し、所定時間経過後、各地点で採水した。採水した試料について、それぞれ調査対象物質の濃度 (TMED は除く)、FA 濃度及び塩素処理による FA-FP を測定した (塩素添加 24 時間後の試料と塩素添加前の試料の FA 濃度の差を FA-FP とした。塩素の添加濃度は、処理水水質による塩素消費量の差を考慮し、中オゾン流入水及び流出水試料は塩素として 3.5 mg/L、その他の試料は 3 mg/L とした)。なお、残留オゾンを含む試料は、あらかじめ採水ビンにアスコルビン酸水溶液 (調査対象物質濃度測定用) またはチオ硫酸ナトリウム水溶液 (FA 濃度測定用) を添加した。本調査における実験施設の運転条件は、実施設と同等の処理条件とした。

2. ハロ酢酸の低減化対策に関する調査

2.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸 (東京都水道局)

小河内浄水所緩速ろ過池 3 池のうち 2 池の運用池の砂層上に、粒状活性炭を層厚 20 cm で直接敷き込み運用した。なお、本調査の運用では、原水のピークカット色度 (計器値) は 20 度とした。

色度は波長 390 nm の吸光度から求めた。トリクロロ酢酸生成能は、72 時間後の遊離残留塩素が 1~2 mg/L になるよう次亜塩素酸ナトリウム (次亜) を添加し、20 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 調整なしで静置した後測定した。

活性炭による色度除去率を求めるために、まず運用池の未ろ過水色度を、沈殿池内の最上流部に設置されている原水色度計の毎時データを用い、沈殿池は「押し出し流れ」、ろ過池は「原水流入後直ちに完全混合する」と想定して推定した。推定した未ろ過水色度と実測したろ過水色度の差を未ろ過水色度で除して色度除去率を算出した。この後、活性炭敷き込み日から経過

日数までに活性炭層に流入した色度負荷の累積値を、原水色度計の色度日平均値、緩速ろ過池のろ過水量から計算した。

2.2 大阪広域水道企業団による調査

大阪府内の浄水場において、波長 250 nm の吸光度 (E250) を管理指標として、凝集沈殿処理後の E250 が管理値以上であれば粉末活性炭添加する運用を行って、ハロ酢酸の濃度をモニタリングした。

3. ハロベンゾキノンに関する調査 (国立保健医療科学院)

対象物質を図 2 に示す。生成能試験は HBQs が塩素との反応後、数時間で生成し、その後急速に減少することから、生成が十分確認できて、反応時間が短く、減少の影響もない 1 h で反応を行った。方法を以下に示す。

水またはメタノールに溶解した各種物質を希釈した試料 (1 mM 炭酸緩衝液、pH 7.0 \pm 0.2、メタノール溶解の物質の場合メタノール 1%以下) に対して、1 h 後の残留塩素濃度が 1.0 \pm 0.2 mg-Cl₂/L となるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加し、20 $^{\circ}\text{C}$ で 1 h 反応を行った。反応液 70 mL を分取し、pH、残留塩素を測定後、残りの 500 mL に対して、グリシンとギ酸を添加し、HBQs を測定した。なお、HBQs の生成はモル生成率 (%) で評価した。

HBQs の分析にあたっては、試料 300 mL を、予め 0.25%ギ酸添加メタノール 10 mL と 0.25%ギ酸 20 mL でコンディショニングした 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 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールで 10 mL にメスアップし、3 mL ずつ 3 つに分け、3 段階に標準添加した。各々を窒素吹き付けにより、0.5 mL まで濃縮し、0.25% (v/v) ギ酸水溶液を加えて 1 mL とした。この試料を LC-MS/MS (Agilent 1200 series, AB Sciex 3200 QTRAP) で測定した。本測定法の定量下限値は DCBQ と DBBQ が 8 ng/L、TCBQ が 12 ng/L であった

4. 消毒副生成物およびその生成能のモニタリング

4.1 ラフィド藻出現時の消毒副生成物への影響 (京都市上下水道局)

ラフィド藻の発生とハロ酢酸生成能の増加について、実態調査と過去のデータの比較から調査を行った。

4.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査 (奈

良県水道局)

配水過程におけるハロ酢酸およびトリハロメタンの長期トレンドを継続的に調査し、クロロホルムの消毒副生成物全体の指標としての代表性について考察した。

4.3 高度浄水処理導入による水質改善効果（きた千葉広域水道企業団）

従来処理時と高度浄水処理導入後の給水末端における各消毒副生成物の濃度分布を比較するため、ヒストグラム分析を行った。

4.4 *N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の実態調査 (阪神水道企業団)

猪名川浄水場 4 地点、尼崎浄水場 4 地点における着水原水、オゾン処理水、活性炭処理水、浄水の NDMA のモニタリングを継続した。測定方法は GC-CI-MS 法によった。

4.5 *N*-クロロアセトアルドイミンの定量方法の応用 (京都大学)

昨年度開発した *N*-クロロアセトアルドイミン (CAAI) の定量法を、表流水 (琵琶湖南湖および淀川水)、下水処理水、下水処理水を地下環境に通水した水 (以下地下浸透後) を塩素処理したものに適用し、生成する CAAI の定量を行った。あわせて、その他の臭気原因物質 (トリクロラミン、2,4,6-トリクロロアニソール (2,4,6-TCA)) と濃度や臭気強度への寄与率の比較を行った (注: 臭気ワーキンググループに分類されるべき内容も含むが昨年度からの継続でありここで報告する)。

表流水として琵琶湖および淀川水、下水処理水として A20 (嫌気無酸素好気法: Anaerobic-Anoxic-Oxic process treatment) 処理水 (以下 A20)、それを土壌カラム (滞留時間 30 日) で処理した水 (以下土壌浸透処理水)、を対象試料とし、CAAI、トリクロラミン、2,4,6-TCA の生成能、カルキ臭生成能、カルキ臭への CAAI、トリクロラミン、2,4,6-TCA の寄与率を評価した (対象試料を pH 6.8~7.2 に 1 M NaOH で調整後、1 日後遊離残留塩素が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ になるよう塩素処理した後の生成濃度および臭気強度を生成能とした)。それぞれの採水は 3 回行った。

対象試料のカルキ臭生成能へのトリクロラミン、CAAI、2,4,6-TCA の寄与率評価にあたっては各試料のトリクロラミン、CAAI、2,4,6-TCA の生成能をそれぞれ測定 (いずれも GC/MS 法による) し、またカルキ臭生成能も測定した上で、トリクロラミン、CAAI、2,4,6-TCA のカルキ臭生成能への寄与率を以下に示す式で算出した。なお、寄与率の算出はカルキ臭生成能が各臭気物

質の臭気強度の総和で表される (マスキング効果等を考慮しない) という仮定に基づいて行った。

5. 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビュー

レビュー対象論文は表 1 に示す 19 報である。これらについて分科会内で分担し抄訳を作成し、その結果を整理した。

6. 臭気原因物質に関する調査

6.1 水道水のカルキ臭評価を目的とした揮発性窒素化合物の測定手法の開発 (京都大学)

採水は夏季 (7 月) に実施した。対象は関西地域の 10 浄水場とした。試料を保存する瓶は、超音波洗浄を行なった後に 0.5 M 硝酸を用いて酸洗浄し、超純水で洗浄、次亜塩素酸ナトリウム溶液 (約 $0.1 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$) に 3 時間程度浸けて、さらに超純水で洗浄したものを用いた。給水栓での採水後は保存瓶を保冷バッグに入れて 10°C 以下の状態で輸送し、測定まで冷暗室にて保存した。分析法は昨年度報告と同様である。

6.2 水道水中のトリクロラミンの実態調査 (国立保健医療科学院, 京都大学)

(1) 調査対象

関東、関西地域を対象に、平成 26 年 9~10 月、平成 27 年 2 月、平成 27 年 9 月、平成 28 年 2 月の 4 回調査を行った。滞留時間は、関東は 20~30 時間程度、関西は数~30 時間程度であった。また、試料数・水源等の内訳は、関東: 13 水道水 (6 都県 6 事業体 14 浄水場系統)、表流水 13 (通常処理 9, オゾン処理 3, 生物処理 1)、地下水 1、関西: 11 水道水 (3 府県 5 事業体 7 浄水場系統)、表流水 11 (通常処理 3, オゾン処理 6, 活性炭処理 1, 膜処理 1) であった。

(2) 試料の採取と分析

残留塩素を除去しない状態で水道水を採取後 (アルミホイルで遮光したガラス容器)、冷蔵保存で試験室に郵送する。採取日の翌日に、HS-GC-MS 法により、トリクロラミン濃度を測定した (定量下限値: $15 \mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)。関東の試料は国立保健医療科学院で、関西の試料は京都大学で、統一した方法で測定 (ヘッドスペース GC/MS 法) し、一部の試料はクロスチェックを行った。

6.3 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解 (北海道大学)

6.3.1 用いた活性炭

本研究では、7 種の市販の粉末活性炭 (4 種の木質炭、2 種のヤシ殻炭、1 種の石炭系炭) (表 1) を、ピーズミルにて $D_{50} = 0.6 \mu\text{m}$ 程度となるように微粉化した SPAC を用いて実験を行った。い