特集1・水道原水の水質を保全する

新たな汚染物質による水道水源の汚染

相澤 貴子*

1. はじめに

我が国では1960年代より産業活動の進展や都市への人口集中の影響を受けて河川、湖沼などの公共用水域における水質汚濁の進行が深刻となり、1971年には水環境の改善に向けて「水質汚濁に係わる環境基準」が制定された。環境基準のうち、「人の健康の保護に関する環境基準」はいずれの項目も基準達成率は高いが、「生活環境の保全に関する環境基準」の基準達成率は必ずしも満足できるものではなく、有機物指標で見た場合、河川ではBODで約80%、湖沼ではCODで約40%に留まっている。また、地下水については「地下水環境基準」が健康影響項目について設定されているが、トリクロロエチレンなどの有機溶剤汚染は改善されていない。

水道原水は公共用水域から取水しており、河川、ダムなどの表流水に約70%、地下水に約20%が依存している。公共用水域の水質汚濁状況が水道水水質に直接影響を及ぼすため、水道では水道水の安全性を向上するための対策として浄水処理の高度化を行ってきた。

また、水道水の安全性は生涯飲用しても人の健康に影響が生じないことを基本として「水質基準」によって遵守することになっており、水質基準にはWHOの飲料水水質ガイドライン等を踏まえて、健康に関する項目（29項目）と水道水が有すべき性状に関する項目（17項目）の計46項目が設定されている。さらに、水質基準を補完する項目として、快適水質項目（13項目）、監視項目（35項目）があり、ゴルフ場使用農薬にかかる水道水の水質目標（26項目）と合わせて合計120項目に水質基準や目標値等が設定されている。

一方、化学物質の使用と管理については「PRTR（環境汚染物質廃棄・移動登録）法」などの法整備によって、環境管理の考え方を従来の法規制対応型から環境負荷低減型に変えつつあるが、使用される化学物質の種類が多く、化学物質の低濃度レベルの環境排出については、計測技術が確立されていないこともあって、水道の立場に立った十分な監視は行われていない。また、人為活動の結果として生成される非意図的生成物質についても、ダイオキシンのように一部の物質に限ってのみに汚染状況調査が行われているに過ぎない。

このような状況を踏まえて、厚生労働省が中心となり毒性情報が得られた未監視または未規制の化学物質を対象に水道水源の汚染調査が実施されている¹⁾。

そこで、これらの調査研究結果の中から水道水源における新たな汚染物質として農薬、非イオン界面活性剤、1,4-ジオキサン、内分泌攪乱化学物質を取り上げ、検出状況、水道での対応策などについて調査研究の経過を報告する。

2. 未規制・未監視農薬の検出状況とリスク管理

農薬は主として田畑や森林など開放系環境で使用されるため、水道水源へ直接流入する負荷が大きい化学物質である。農薬は病虫害の発生や除草を目的に使用することや、農薬耐性から2～3年で使用する農薬を変えなければならないなどの理由で地域や季節によって使用する農薬が異なるため、水源で検出される農薬は流域の特徴や使用量を反映しやすい。そのため、農薬については水質基準（4項目）、監視項目（11項目）及びゴルフ場農薬（26項目）の最も多数の項目について基準値や指針値が設定されている。

未規制、未監視の農薬で新たに汚染調査が必要と

*国立公衆衛生院水道工学部

Takako AIZAWA

されるものには、内分泌攪乱化学物質としてリストアップされた農薬のうち使用量が多い7農薬（ベンゾエピン、マラチオン、メソミル、ベノミル、カルバリル、アラクロール、トリフルラリン）や、1998年のWHOガイドラインでドラフトされた農薬のうち日本で農薬登録がある7農薬（ジメトエート、ジフルベンズロン、アミトラズ、アメトリン、ジクロロプロップ、ピリプロキシフェン、ジクロベニル）、また基準などは設定されていないが、地域的に使用量の多い農薬（46項目）などがある²⁾。

農薬使用量調査は毎年の農薬出荷量の統計を記述した「農薬要覧」で行った結果、殺虫剤、殺菌剤、除草剤、その他の農薬の平成11年度全国出荷総量は338,000 tで、平成7年度比で約25%減少しており、年々減少傾向が認められた。内分泌攪乱化学物質7農薬の中で出荷量が多いのは、メソミル（261 t）、カルバリル（250 t）、トリフルラリン（184 t）であったが、いずれも減少傾向にあり、WHOガイドラインでドラフトされた7農薬についてはいずれも出荷量は少なく、唯一除草剤のジクロベニルの出荷量が増加傾向にあり、平成11年度は101 tが出荷され、平成7年度比で約51%増加している。

水道水源における農薬の検出は流域における農薬使用量と使用時期が反映するので、調査対象とした全国8水道事業体でこれを考慮して水道水源における検出実態調査を行った²⁾ところ、基準項目ではチオベンカルブの検出最大値が $2.1 \mu\text{g}/\ell$ で検出率も33.5%と高いが、チウラムや1,3-ジクロロプロペンは全く検出されていない。監視項目では、CNPを

除く14農薬が検出され、検出最大値はベンタゾンの $7.0 \mu\text{g}/\ell$ 、イソプロチオラン $4.5 \mu\text{g}/\ell$ 、イプロベンホス $3.0 \mu\text{g}/\ell$ 、検出率の高い農薬は、ベンタゾン（74.0%）、イソプロチオラン（59.5%）、フェノブカルブ（45.5%）で、基準項目より検出濃度、検出率共に高い。ゴルフ場使用農薬は15農薬が検出され、検出最大値はDEPの $3.0 \mu\text{g}/\ell$ で、検出率の高い農薬は、フルトラニル（29.5%）、ペンシクロン（20.1%）であった。WHOドラフト7農薬についてはすべて不検出であったが、内分泌攪乱化学物質7農薬についてはベンゾエピンを除く6農薬が検出され、トリフルラリンで最大値 $0.27 \mu\text{g}/\ell$ が検出されたが、基準等が設定されている農薬に比べて検出濃度も検出頻度も低いことが分かる。

また、未監視・未規制農薬では46項目中21農薬が検出され、検出最大値はピロキロンの $3.9 \mu\text{g}/\ell$ 、プレチラクロール $4.5 \mu\text{g}/\ell$ 、メフェナセト $3.3 \mu\text{g}/\ell$ で、表1に示すようにピロキロン、プロプロフェジン、プロモブチドなど検出率の高い農薬があり、基準等が設定されている農薬と同レベルの検出濃度と検出頻度を示すものがあることが明らかになっている。これらの農薬は毒性を考慮した上で監視項目への追加を検討すべきと考える。

農薬検出実態調査²⁾では、水道における農薬の検出傾向は散布時期付近、または降雨時に高く検出される傾向が観察され、また検出時には多種類の農薬が一定期間継続的に検出される傾向もある。これまでの調査では単独の農薬検出濃度は基準値や指針値を超過するケースは認められていないが、検出農薬

表1 検出率の高い未規制、未監視農薬

農 薬 名	8 水道事業体集計					
	検出数	試料数	検出率 (%)	最大値 ($\mu\text{g}/\ell$)	最小値 ($\mu\text{g}/\ell$)	平均値 ($\mu\text{g}/\ell$)
ピロキロン	181	439	41.2	3.90	0.01	0.39
シメトリン	136	644	21.1	1.11	0.01	0.17
プロメトリン	12	90	13.3	0.92	0.05	0.37
プレチラクロール	177	644	27.5	3.48	0.01	0.19
メチダチオン (DATP)	69	427	16.2	0.12	0.01	0.06
プロプロフェジン	148	439	33.7	1.48	0.01	0.17
フサライド	125	593	21.1	1.01	0.01	0.12
エディフェンホス (EDDP)	54	527	10.2	0.27	0.01	0.09
メフェナセト	133	652	20.4	3.30	0.01	0.46
エスプロカルブ	100	451	22.2	0.24	0.01	0.05
プロモブチド	249	554	44.9	0.56	0.01	0.09
テニルクロール	71	337	21.1	0.34	0.01	0.06
ジウロン	4	24	16.7	0.14	0.01	0.05

総量としては数十 $\mu\text{g}/\ell$ を超えるケースも観測されている。農薬の1日許容摂取量（ADI）は各農薬毎に設定されており、検出濃度が高いから水道水へのリスクが高いというわけではない。そこで、水道水質の安全性向上のために農薬総暴露量に対する水質管理上の目標値の設定を試みた。各検出農薬のADIから成人50 kgとして暫定最大許容摂取量（PMADI）を求め、PMADIに対する飲料水量2 ℓ を基準とした飲料水からの総農薬摂取量の寄与率を計算した。WHOガイドラインや我が国の水道水質基準設定において、通常の農薬ではPMADIの10%を飲料水からの寄与率としているが、原水から検出された農薬濃度を浄水過程で除去されないものとし、そのまま摂取すると仮定すると、PMADIに対する総農薬摂取量の比率は最大値検出日で17%に達する原水も見られた²⁾。

現在、ADI値の設定がない農薬もあるが、水道水に対する農薬のリスク低減には、原水中から検出される総農薬の処理目標値をPMADIの10%を目途に浄水処理を行い、これを上回る場合には応急対策として粉末活性炭処理を行うか、長期間にわたって農薬濃度が目標値を上回る場合は、恒久的な高度浄水処理を導入するなどの対策が必要であろう。

3. 非イオン界面活性剤の検出状況と水道への影響

界面活性剤の年間生産量は、家庭用と工業用を合わせると110万 t に及んでおり、水道水源環境へ負荷を与える合成化学物質としては無視できないものである。これまで界面活性剤の使用は陰イオン界面活性剤（LAS）等が主であったことから、水道の水質基準では陰イオン界面活性剤の発泡による利水障害の制御の観点から、メチレンブルー活性物質（MBAS）として0.2 mg/ ℓ の基準値を設定している。しかし近年は、非イオン界面活性剤の生産量が増加傾向を示しており、陰イオン界面活性剤と変わらない状況になっている。非イオン界面活性剤の中でも特にポリオキシエチレン系のアルコールエトキシレート（AE）とアルキルフェノールエトキシレート（APE）は洗浄用等、幅広い用途で用いられていることから、環境中に排出される可能性が高い³⁾。AEおよびAPEの発泡性は陰イオン界面活性剤のそれより高く、水道原水中にそれらが流入した場合は、浄水場で発泡等による利水障害を引き起こしや

すくなる。また、APEの生分解物であるノニルフェノール（NP）やノニルフェノールエトキシ酢酸（NPEC（n））、短鎖長のNPEO（1～2）等は内分泌攪乱作用を生じることが懸念されており、環境生態系のみならず人の健康影響への配慮から水道水から暴露されるこれらの物質の監視も視野に入れていかなければならない⁴⁾。

非イオン界面活性剤の測定法としてはAEおよびAPEなどをエチレンオキシド（EO）5～10程度を中心にポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤（POE）総量として測定するPAR法等が上水試験法に採用されている。しかしながら、この方法は感度が低く、分別測定ができないため発泡レベルを監視するための試験法には適用できるが、内分泌攪乱作用レベルを監視する方法としては感度が低く、測定法の開発が必要であった。しかし近年LC/MS法の導入によりアルキル鎖とEO付加モル数別に高感度、かつ個別に一斉分析が可能になった⁵⁾。

LC/MS法を用いてNPE（2～15）、C12AE（2～15）、C13AE（2～15）、C14AE（2～15）、C15AE（2～15）、NP、OP、NPEC（1～3）の75物質を対象に、河川水、水道原水、及び下水流入水・処理水中の非イオン界面活性剤及び分解物の汚染実態調査を行った結果⁵⁾では、河川水ではNPEは総量でND～65.5 $\mu\text{g}/\ell$ 、AEは総量でND～38.1 $\mu\text{g}/\ell$ の範囲で検出されている。水道原水の最大検出値はNPE総量で1.9 $\mu\text{g}/\ell$ 、AE総量で6.4 $\mu\text{g}/\ell$ と、河川に比べ濃度レベルが低い結果が得られている。また、排水の流入する多くの小河川で冬期に濃度レベルが高くなる傾向がみられるが、工業排水の影響を非常に強く受ける河川の中にはNPEが65.5 $\mu\text{g}/\ell$ の最大値を記録するなど特異的な例も見られ、調査地点や調査時期によってNPE、AE、NPE分解物の存在割合やEO分布は大きく異なり、排出源の特徴や分解の程度を反映する結果となった。NPEの分解物としてはNPEC（1～3）はND～16.8 $\mu\text{g}/\ell$ 、NPはND～2.9 $\mu\text{g}/\ell$ の範囲で検出され、NPEの高い地点でNPECやNPが高くなる傾向が観察されている。下水処理場ではAEはよく除去されており、NPEは減少する一方、NPECを生じる傾向がみられた⁵⁾。

水道水の泡立ちを測定する方法については上水試験方法では定められていないが、発泡試験法については日本工業規格のJIS-K-3362ロスマイルス試験で

図-1 河川水中のNPEの濃度レベル (n=30, 単位: mg/ℓ)

※PNEC: 予測無影響濃度 (Predicted No Effect Concentration)

図-2 河川水中のAEの濃度レベル (n=30, 単位: mg/ℓ)

※PNEC: 予測無影響濃度 (Predicted No Effect Concentration)

AEのPNECは, C12-15AE (8.2) におけるもの。

定められている⁶⁾。一般的には陰イオン界面活性剤に比べて非イオン界面活性剤の方が発泡しやすく、ロスミルス試験による界面活性剤の発泡限界濃度は種類によって差異が見られるが、非イオン界面活性剤では0.02～0.05 mg/ℓ付近であり、また、陰イオン界面活性剤ではおよそ0.05～0.1 mg/ℓである。

図-1と図-2には河川水中から検出されたAEとNPEの検出濃度レベル⁵⁾と発泡限界、ならびにオランダで提案された95%の環境生態系を守る(環境安全性)という前提で算出された環境生態系への予測無影響濃度(PNEC)の関係⁷⁾を示したものである。河川水では環境生態系へのPNECを超える非イオン界面活性剤は検出されていないが、発泡限界を超えるレベルの非イオン界面活性剤は検出されている。特に生物自浄能力が低下する冬期に排水の流入がある中小河川で発泡が起きやすいことから、これらを水源とする水道では、発泡抑制のために粉末活性炭の注入などの処理対策が必要となる。

4.1.4-ジオキサンによる汚染

1,4-ジオキサンは主に溶剤や1,1,1-トリクロロエタンの安定剤として用いられている。日本での生産量はここ数年、年間7,000 t程度であったが、1,1,1-トリクロロエタンの製造廃止に伴い、平成8年度には約4,500 tとやや減少する兆しが見られる。また、工業用に生産・使用されている1,4-ジオキサン以外に、ポリオキシエチレン系(POE)の非イオン界面活性剤、及びその硫酸エステル製造工程において副生する1,4-ジオキサンの存在も指摘されている。廃棄物処理場の浸出水や下水処理場排水からも高濃度に検出されるケースもあり、発生源や環境における挙動は十分に明らかにされていない。

1,4-ジオキサンに対しては世界がん研究機関(IARC)が動物に対する発がん性を2Bにランクする等、その毒性が指摘されており、通産省は「化学物質の審査及び製造の規制に関する法律」に基づき、

表2 環境水、地下水及び下水中の1,4-ジオキサン、1,1,1-トリクロロエタンの存在状況

		1,4-ジオキサン [$\mu\text{g}/\ell$]	1,1,1-トリクロロエタン [$\mu\text{g}/\ell$]
河川水	総数	115	43
	不検出数	4	43
	検出数	111	0
	平均	2.5	0
地下水	総数	68	37
	不検出数	3	18
	検出数	65	19
	平均	4.9	0.25
下水	総数	3	0
	不検出数	0	0
	検出数	3	0
	平均	7.2	0

1,4-ジオキサンを昭和62年に指定化学物質とし、製造・輸入の届出を義務づけ、平成元年度から指定化学物質等検討調査の対象物質として水域のモニタリングを全国30数地点の河川、湖沼及び海域で行っているが、水域での検出割合が高く、広範囲に及ぶ汚染が認められている。

厚生労働省が平成11年度に実施した河川水、地下水、下水処理水中の1,4-ジオキサンと1,1,1-トリクロロエタンの実態調査結果は表2のようであり⁸⁾、1,4-ジオキサンは115河川水中111河川の97%、平均検出濃度で $2.5\mu\text{g}/\ell$ 検出されている。また、地下水では68件中63地下水で検出され、その平均検出濃度は河川水より高く $5\mu\text{g}/\ell$ である。

1,4-ジオキサンが非イオン界面活性剤の不純物として生成されることを前提に、非イオン界面活性剤との関連性を解析したが、いずれも明確な相関は見られない。また、1,1,1-トリクロロエタンに汚染された地下水でも明確な相関が認められていない。下水では他の試料より検出濃度が高い傾向にあり、定期調査の結果からは検出濃度の変動が大きく、環境

中から検出される1,4-ジオキサンの主要な排出源は特定な業種からの排水であろうと推定されている⁸⁾。

1,4-ジオキサンは水への溶解度が極めて大きい物性を有する。したがって、一度環境中に排出されると水と同じように拡散していくと考えられる。また、活性炭への吸着性が弱く、オゾンによる分解処理でしか除去ができないので、今後はどのような事業所排水が1,4-ジオキサンの排出負荷源になっているかなど、詳細な調査が必要である。

5. 内分泌攪乱化学物質による汚染

内分泌攪乱化学物質が生体内に侵入した場合、どのような過程を経て正常なホルモン作用を攪乱するか、また天然のホルモン作用に比べてどの程度の強さで作用するかについては必ずしも明らかになってはいない。しかしながら、合成エストロゲン(DES)がエストロゲン作用を攪乱することで、乳がんなどの悪性腫瘍等を引き起こすことが医学的にも証明されており、最終的な結論を導くには至っていないながらも、ホルモンの血中濃度が $\text{ng}/\ell \sim \mu\text{g}/\ell$ 程度の極めて低濃度で作用が起りうることや、内分泌攪乱作用が次世代を越えた問題との認識から、人や野生動物に対して深刻な事態が起りうるとして、スクリーニングプログラムによってエストロゲン類似作用を有する合成化学物質の洗い出しが行われ、約70種類の化学物質が内分泌攪乱化学物質として公表されている。分泌攪乱化学物質としてリストアップされた化学物質については、生産・使用量等の発生源情報、環境への排出経路、排出量など環境負荷量についての情報収集が環境省で行われる一方、厚生労働省では「内分泌攪乱の健康影響に関する検討会」を設置し、総合的なリスク評価を行っている。

水道では環境汚染に由来する水源起源の内分泌攪

表3 内分泌攪乱作用の疑いのある物質の原水水質測定結果

物質名	最大値 ($\mu\text{g}/\ell$)	検出状況		定量下限値 ($\mu\text{g}/\ell$)
		定量下限値以上	定量下限値未満	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.16	16/25 (64%)	9/25 (36%)	0.05
フタル酸ジ-n-ブチル	0.06	2/25 (8%)	23/25 (92%)	0.05
ノニルフェノール	0.11	1/25 (4%)	24/25 (96%)	0.1
ビスフェノールA	0.16	11/25 (44%)	14/25 (56%)	0.01
4-ヒドロキシビフェニル	0.05	1/25 (4%)	24/25 (96%)	0.01
フェノール	0.04	2/25 (8%)	23/25 (92%)	0.03
2,4-ジフェニル-1-ブテン	0.01	1/25 (4%)	24/25 (96%)	0.01

乱化学物質の調査と水道システムに起因する内分泌攪乱化学物質の調査が行われている。

表3は全国25水道事業体を対象に33物質を測定した実態調査結果を示している。原水からはフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが25検体中16検体、最高検出濃度として $0.16 \mu\text{g}/\ell$ 、フタル酸ジ-n-ブチルが2検体、最高検出濃度として $0.06 \mu\text{g}/\ell$ 、ノニルフェノールが1検体、最高濃度で $0.11 \mu\text{g}/\ell$ 、ビスフェノールAが11検体、最高濃度で $0.16 \mu\text{g}/\ell$ などが検出されている。

原水中に検出された内分泌攪乱化学物質は浄水処理の過程で除去されるものもあるが、水道用資機材からの溶出により付加されるものや塩素処理時に塩素によって分解されるものなどもある。39品目の資機材について32物質を対象に溶出試験を行った結果では、フタル酸類やアルキルフェノール類など17物質の溶出が確認されている。また、塩素処理によってビスフェノールAやノニルフェノールなどのアルキルフェノール類は分解されるが、新たに生成された塩素処理副生成物が水道水中に残留する場合には、これらの同定や毒性評価についても検討しておかなければならない。

6. お わ り に

水道水源における新たな未規制・未監視汚染物質として農薬、非イオン界面活性剤、1,4-ジオキサン、内分泌攪乱化学物質を取り上げて記述したが、その他にも藻類が生産するミクロキステインやアナトキシン、工業的に使用された臭素酸やMTBEなどは水源における存在が水道で問題になりつつある。

近年、水源に排出された化学物質の中でも水溶解度の大きいものは水処理の難易度が高く、また、計測技術についても確立されているものが少ない。今後はこれらの水溶性かつ有害性物質を対象に測定技術の開発とモニタリングを行う必要がある。

参 考 文 献

- 1) 真柄泰基：平成12年度厚生科学研究費補助金、生活安全総合事業「水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究」総括研究報告書 (2000)
- 2) 相澤貴子、西村哲治、他：水系における農薬の挙動及び水道における存在状態の把握に関する研究、平成12年度厚生科学研究費補助金、生活安全総合事業「水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究」総括研究報告書 (2000)
- 3) 中村好伸：非イオン界面活性剤－歴史、種類と性質、用途、水環境学会誌、21 (4)、192-196 (1998)
- 4) 真柄泰基、相澤貴子、須藤隆一、他：界面活性剤の水道水源水域及び利水過程における挙動と適正管理に関する研究、環境庁環境保全研究成果集、9-1-9-34 (1999)
- 5) 相澤貴子：非イオン界面活性剤の一斉分析法と水道における問題点、シンポジウム「非イオン界面活性剤に関する最近の動向」講演資料集、日本水環境学会関東支部、p.24-32 (2001)
- 6) 日本工業標準調査会審議：気泡力と泡の安定度、JIS-K-3362 (1990)
- 7) 菊池幹夫：非イオン界面活性剤の生態毒性とリスクアセスメント、シンポジウム「非イオン界面活性剤に関する最近の動向」講演資料集、日本水環境学会関東支部、p.33-40 (2001)
- 8) 相澤貴子、大沢英治、他：1,4-ジオキサンの水道における存在状況調査、平成11年度厚生科学研究費補助金、生活安全総合事業「水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究」総括研究報告書 (1999)
- 9) 国包章一：平成10年度厚生科学研究費補助金、生活安全総合事業「内分泌かく乱化学物質の水道水からの暴露等に関する研究」総括研究報告書 (1989)