

2 水道水源水域等における親水性かつ難分解性有害化学物質の動態と水道のリスク評価ならびに制御に関する研究

担当機関 厚生労働省 健康局 水道課
厚生労働省 国立保健医療科学院 水道工学部
厚生労働省 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部
(研究代表者 国立保健医療科学院 水道工学部長 国包 章一)

重点強化事項 水環境 研究期間 平成13年度～平成15年度
研究予算総額 63,647千円

研究の背景と目的

我が国においては、水環境中から発がん性が疑われている溶剤の1,4-ジオキサンや高分子凝集剤の不純物であるアクリルアミドモノマー、パーマネント剤等に使用されている臭素酸イオンが検出されている。またガソリン等の燃料添加剤であるメチル-*t*-ブチルエーテル(MTBE)は、近年米国で地下水汚染を通じた水道原水の汚染が問題となっている。これらの化学物質は、親水性かつ難分解性であることから、環境中の生物分解や通常の水処理技術では除去されにくいと推定され、水道水を通じた人への暴露が懸念されている。本研究では、水道水源等での汚染が想定される上記4物質(1,4-ジオキサン、MTBE、アクリルアミドモノマー、臭素酸イオン)を対象として、使用状況や毒性情報、環境試料における高感度分析方法、および水源水域等における汚染状況や浄水処理での動態など、安全性を考慮した水道の水質管理目標の策定にあたっての判断材料となる知見の集積を目的とした。

研究の成果

1,4-ジオキサン

- (機器分析法) 水中の1,4-ジオキサン等の水溶性化合物をGC/MS等で定量するための抽出方法として、活性炭を用いた固相抽出法を用いた環境試料における分析精度の検討を行い、0.05 µg/Lの定量下限値を得た。また従来の活性炭充填カートリッジの代わりに炭素繊維を充填したカートリッジの適用を検討し、大量の試料濃縮を可能とすることで0.03 µg/Lの検出下限値が得られた。
- (使用・排出実態) 製品データベースの検索により主に溶剤や樹脂の接着剤、塗装の下地剤として広汎に用いられていることが分かった。またPRTRパイロット事業のデータより年間2000～4000トン環境中に排出しないし廃棄物として移動していると推定された。
- (毒性評価) 活性酸素消去酵素高産生 HeLa 細胞に対する細胞毒性試験において、 10^{-1} M 濃度での酸化的細胞障害性が示唆された。またラット肝細胞の薬物代謝およびストレス応答関連遺伝子の発現量を増加させることが明らかとなった。
- (汚染実態調査) 多摩地域の地下水を水源とする特定の浄水場原水および井戸水において、改正水道水質基準値である50 µg/Lを超える高濃度汚染が検出され、追跡調査においても濃度はほとんど変化しておらず残留性が認められた。河川水での平均検出濃度は1 µg/L未満の場合が大部分であり(表1)、排出源として下水処理場放流水ないしは工場排水が想定された。
- (浄水処理における制御) 砂ろ過、オゾン、粒状活性炭を用いた高度浄水処理実証プラントでの処理過程において、1,4-ジオキサンはオゾン処理でのみ分解した。また1,4-ジオキサンとオゾンとの反応は迅

速ではなく、pHが高い場合に反応速度が上昇したことから、ラジカル種との反応により分解されていると推測された（図1）。

MTBE

（機器分析法）SPME-GC/MS法によるMTBEと揮発性有機化合物（VOC）の多成分同時分析法を開発し、0.006 µg/Lの定量下限値を得た。河川水を用いた添加回収試験にて0.1 µg/LのMTBEに対して96.1%の良好な回収率となった。またパージ・トラップGC/MS法において精度向上のための操作条件（パージ時間、トラップ管脱着温度、脱着時間）を検討し、MTBE濃度0.06 µg/Lの添加回収試験での回収率は97.5～101%となった。

（毒性評価）MTBEは、検討した濃度範囲において体液性免疫および細胞性免疫に対する毒性作用、アレルギー促進作用、酸化ストレスによる細胞毒性のいずれも示さなかった。

（汚染実態調査）全国91地点の浄水場原水のうち、18地点において最大0.06 µg/Lの低濃度のMTBEが検出されたが、いずれも一過性の汚染であった。MTBEの排出源と想定される水上オ－トバイに注目し、走行地域及び走行日時を中心に測定を行ったところ、公共水域における汚染への影響は見られなかった。地下水では最大47.7 µg/Lの高濃度汚染が検出されたが、半年後には0.74 µg/Lまで減少した。

（浄水処理における制御）粉末活性炭、粒状活性炭及びエアレーションを比較したところ、エアレーションによってのみ除去が可能であった。ただし大量のエアレーション流量を要し、また大気汚染防止の設備も必要となるため実用的ではなかった。MTBEはオゾンとの反応性も低い、過酸化水素水を添加した促進酸化法では分解速度は大幅に向上した（図2）。ただし、オゾン単独処理と同様に、河川水中の共存物質による反応阻害を受けた。

アクリルアミドモノマー

（機器分析法）活性炭固相抽出カートリッジおよびLC/MS/MS法によるアクリルアミドモノマー分析法の操作条件を検討し、環境試料に対して0.02 µg/Lの定量下限値を得た。また重水素標識化合物（d体）を用いたLC/MS法では、純水系の試料に対する定量下限値として0.004 µg/Lが得られ、アクリルアミドモノマー濃度0.04 µg/Lの添加回収試験にて88～107%の良好な回収率となった。

（毒性評価）リンパ球幼若化反応試験では、 10^{-4} Mの濃度において体液性免疫および細胞性免疫に対する毒性作用が認められた。また*kat-sod* assay および活性酸素消去酵素高産生HeLa細胞に対する細胞毒性試験の結果、酸化ストレスによる細胞毒性を示しており、体内に摂取された後に酸化的傷害性を示す可能性が考えられた。

（塩素処理による分解経路の解析）アクリルアミドモノマーを塩素処理することで生成する分解副生成物について、分子軌道法に基づく計算シミュレーションによる解析を行い、アクリル酸やトリハロメタン類等の生成が推定された（図3）。

（汚染実態調査）河川水から最大0.07 µg/L検出されたが、地下水や下水処理水からは全く検出されなかった。また国内外の浄水用以外のポリアクリルアミド凝集剤に含まれる残留モノマー濃度を測定し、一部の製品については浄水用の10倍前後の残留モノマーが含まれていることを確認した。

（浄水処理における制御）オゾン処理によってアクリルアミドモノマーは速やかに分解した（図4）。一方、塩素処理での分解速度は緩やかであった。また、高分子凝集剤に残留するアクリルアミドモノマーは、凝集処理後もそのまま処理水中に残留することが分かった。

臭素酸イオン

(毒性評価) リンパ球幼若化反応試験では、 10^{-4} M の濃度にて体液性免疫および細胞性免疫に対する毒性作用が認められた。また *kat-sod* assay の結果、システインの存在下でのみ大腸菌に対して酸化の傷害性を示したことから、体内に摂取された後に発がん性を示す可能性が示唆された。また臭素酸カリウムのラット腎発がんプロモーション作用に対する酸化ストレスの関与について検討し(図5) 酸化ストレスが深く関与している可能性が示唆された。

(汚染実態調査) 浄水場原水中に含まれる臭素酸イオンは $0.5 \mu\text{g/L}$ 前後と低濃度であり、オゾン処理過程における臭化物イオンの酸化反応、および塩素消毒剤に含まれる不純物の臭素酸イオンによる寄与が大きいことが明らかとなった。また地下水については、塩素処理が行われている井戸水の検体から高濃度の臭素酸イオンが検出される場合があった。高度浄水処理を導入している浄水場においては、夏期において臭素酸イオン濃度の上昇が観察された。

(浄水処理における挙動) 次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオン濃度について分析を行ったところ、市販の次亜塩素酸ナトリウム(市販次亜)および浄水場内の設備にて製造された次亜塩素酸ナトリウム(製造次亜)ともに高濃度の臭素酸イオンが含まれていた(表2)。製造次亜は有効塩素濃度が1%程度であるため、塩素注入量後の浄水中の臭素酸イオン濃度は市販次亜よりも大幅に高まる可能性がある。また製造次亜中の臭素酸濃度は、原料塩中に含まれる臭化物イオン濃度によって大幅に異なることが確認され、原料塩の選択によって濃度の低減が可能と考えられた(表3)。オゾン処理における臭素酸イオンの生成量は、オゾン注入箇所の分散(図6) 操作 pH の低下、アンモニア性窒素の添加によって抑制された。

研究のまとめ

水道水源水域等での汚染が想定される親水性かつ難分解性有害化学物質を対象として、使用状況や毒性情報の整理、環境試料を対象とした高感度機器分析法の開発、水源水域等における汚染状況の把握、および浄水処理過程での制御方法の確立を行った。本研究の成果は、平成16年4月1日より施行の改正水道水質基準策定の根拠資料として活用され、1,4-ジオキサンは水質基準項目(評価値 0.05 mg/L)、MTBE は水質管理目標設定項目(評価値 0.02 mg/L)、アクリルアミドモノマーは要検討項目(評価値 0.0005 mg/L)、臭素酸イオンは水質基準項目(評価値 0.01 mg/L)として各々位置づけられた。

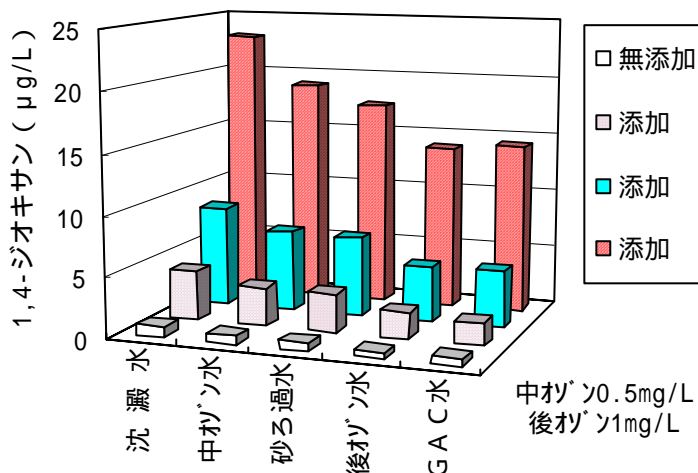


図1 高度浄水処理実証プラントによる1,4-ジオキサン処理実験結果

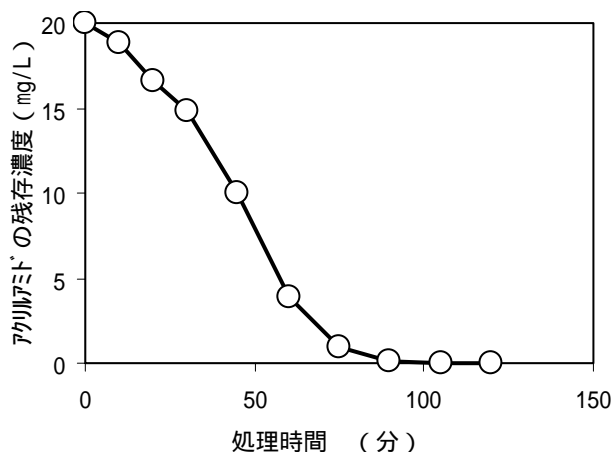


図4 オゾン処理によるアクリルアミドモノマーの分解

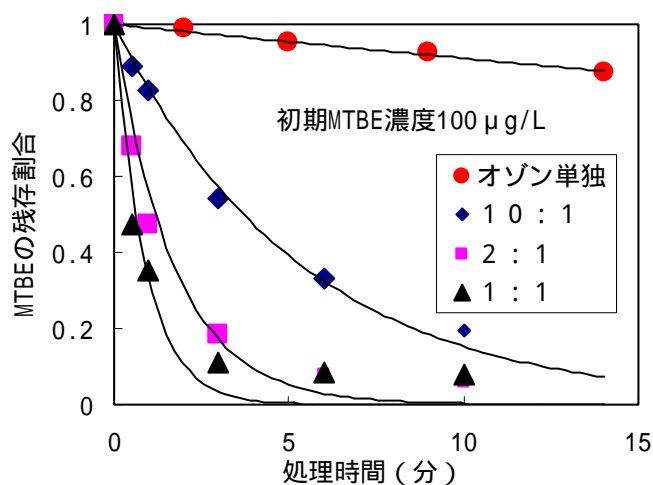


図2 促進酸化法でのMTBE分解速度に及ぼす過酸化水素量の影響

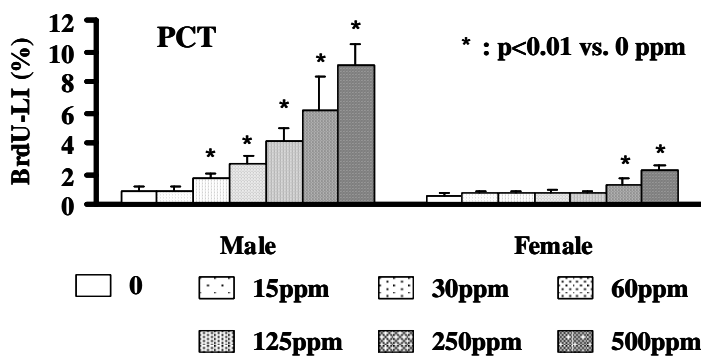


図5 臭素酸カリウム投与雌雄ラット腎細胞におけるBrdU-LIの上昇

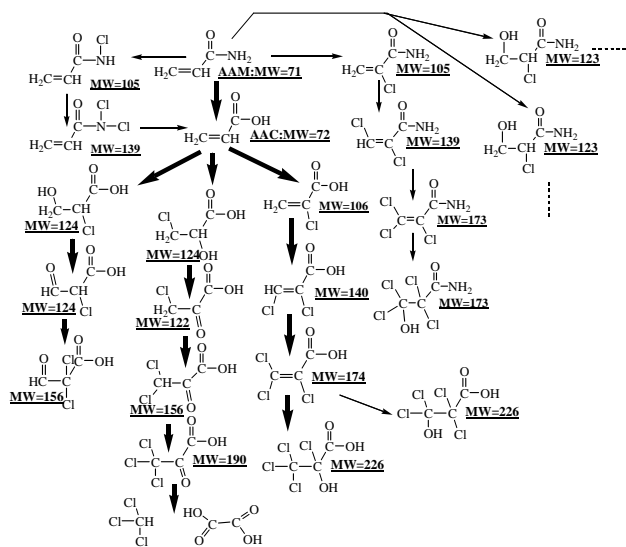


図3 塩素処理によるアクリルアミドの推定分解経路

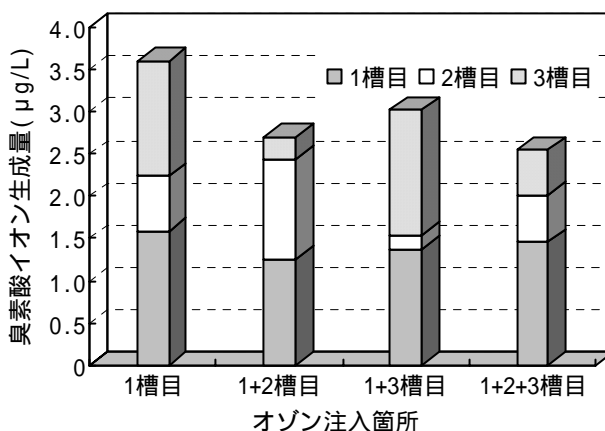


図6 オゾン注入箇所と臭素酸イオン生成量の関係

表1 水道水源等における1,4-ジオキサンの汚染実態調査結果(平成13～15年度)

調査対象	調査時期	地点数	回数	検体数	検出数	検出率	検出最大	検出平均	定量下限
<浄水場原水>									
全国(表流水系)	H13.11	80	1	80	32	40.0	0.62	0.20	0.05
全国(地下水系)	H13.11	11	1	11	7	63.6	1.77	0.61	0.05
全国(地下水系・曝気装置付)	H14.10	29	1	29	4	13.8	5.52	1.00	0.05
多摩地域(地下水系)	H15	63	1	63	42	66.7	62.0	5.81	0.1
千葉県(表流水系)	H14.8～H15.12	4	4	16	12	75.0	0.70	0.28	0.1
千葉県(地下水系)	H14.8～H15.12	7	3	21	3	14.3	0.30	0.27	0.1
川崎市(地下水系)	H15	23	3～5	89	89	100	1.20	0.80	0.1
<浄水場浄水>									
多摩地域(地下水系)	H14	62	1	62	39	62.9	38	3.41	0.1
多摩地域(地下水系)	H15	59	1	59	37	62.7	18	1.60	0.1
千葉県(表流水系)	H14.8～H15.12	4	4	16	12	75.0	0.70	0.26	0.1
川崎市(地下水系)	H15	1	5	5	5	100	1.10	0.70	0.1
<地下水>									
多摩地域(井戸水)	H14.05～H15.11	338	1	338	259	76.6	113	3.04	0.05
<河川水>									
新潟県内21河川	H14.2, H14.6, H15.6	27	3	81	65	80.2	0.49	0.06	0.02
信濃川(河口部)	H14.01～12	1	12	12	12	100	0.34	0.11	0.02
多摩川	H14.11～H15.3	9	5	45	32	71.1	2.15	0.71	0.05
多摩川	H13.4～H14.2	3	11	33	33	100	1.70	0.70	0.1
多摩川	H13～H15	5	7,10	51	44	86.3	1.30	0.73	0.1
多摩川	H13～H15	7	2～4	25	25	100	5.70	1.38	0.1
淀川(本川)	H14.10～H15.12	4	5	20	16	80.0	1.00	0.43	0.1
淀川(支川)	H14.11, H15.11	6	2	12	12	100	1.40	0.51	0.1
相模川	H13	4	2	8	3	37.5	0.20	0.17	0.1
利根川源流	H15.11	2	1	2	0	0.0	-	0.00	0.05
<下水・排水>									
下水処理場放流水(多摩川)	H14.11～H15.03	6	5	30	30	100	2.56	0.96	0.05
下水処理場放流水(多摩川)	H13～H15	3	2,6	14	14	100	3.10	0.96	0.1
下水処理場放流水(相模川)	H15	3	2	6	4	66.7	0.30	0.2	0.1
下水処理場放流水(新潟市)	H15.1～12	1	12	12	12	100	0.66	0.39	0.02
下水処理場放流水(淀川)	H14～H15	6	6	6	36	36	100	1.80	0.1
繊維染色工場排水(淀川)	H14～H15	3	3	6	18	18	100	4.30	0.1

(単位: µg/L)

表2 次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオン

種類	浄水場	臭素酸イオン mg/L	有効塩素濃度 %	塩素 1ppm注入で増加する臭素酸イオン濃度 mg/L
市販次亜	e	30.5	13.6	0.0002
	h	50.0	13.0	0.0004
製造次亜	j	26.0	1.0	0.0026
	i	26.0	1.1	0.0024

表3 各種原料塩中の臭化物イオン含有量

原料塩の種類	臭化物イオン含有量 (mg/kg)	製造法	原産地等
原塩 A	100	天日乾燥	メキシコ
〃 B	140	〃	〃
〃 C	140	〃	〃
〃 D	180	〃	〃
白塩 A	380	イオン交換膜で濃縮後乾燥	国内海水
〃 B	380	〃	〃
〃 C	510	〃	〃
〃 D	540	〃	〃
〃 E	690	〃	〃
〃 F	1200	〃	〃
並塩 A	1100	〃	〃
〃 B	1300	〃	〃
〃 C	1400	〃	〃
精製塩A	25	天日乾燥塩を精製	メキシコ、オーストラリア
〃 B	43	〃	メキシコ
〃 C	83	〃	〃

研究発表

発 表 題 名	掲載法 / 学会等	発表年月	発 表 者
(誌上発表)			
・ Gas chromatographic - mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt	J. Chromatogr. A, Vol. 911	13.3	Kawata, Ibaraki, Tanabe, Yagoh, Shinoda, Suzuki, Yasuhara
・ 淀川水系における臭素酸イオンの実態調査	水道協会雑誌 70 巻 7 号	13.7	宮田、寺嶋
・ 液体クロマトグラフ/質量分析計を用いた淀川水系におけるアクリルアミドの濃度調査と塩素及びオゾン処理効果	水道協会雑誌 72 巻 1 号	15.1	森實、原、塩出
・ Distribution of 1,4-dioxane and N,N-dimethylformamide in river water from Niigata	J. Bull. Environ. Contam. Toxicol, Vol. 70	15.5	Kawata, Ibaraki, Tanabe, Yasuhara
・ 次亜塩素酸ナトリウム製造過程における臭素酸イオンの挙動	水道協会雑誌 72 巻 8 号	15.8	茅坂、贅川、竹田
・ 1,4-ジオキサンの水源での実態及び高度浄水処理での挙動について	水道協会雑誌 73 巻 4 号	16.4	宮田、塩出
・ 東京都多摩地域地下水中のメチル- <i>tert</i> -ブチルエーテルの調査, 日本水環境学会誌	日本水環境学会誌 27 巻 4 号	16.4	矢口、鈴木、五十嵐、安田
(口頭発表)			
・ ヘッドスペース GC/MS を用いた MTBE の分析と水源における実態調査	第 53 回全国水道研究発表会	14.5	立石、梅谷
・ 水道水源水域における 1,4-ジオキサンの実態	第 37 回日本水環境学会年会	15.3	西村、安藤、相澤、浅見、島崎、国包、眞柄
・ 高度浄水処理における臭素酸イオンの生成制御方法	第 54 回全国水道研究発表会	15.5	平林、田中、宮田、塩出
・ 東京都多摩地域における河川水及び飲料水中の臭素酸イオンの実態調査	第 54 回全国水道研究発表会	15.5	宇佐美、鈴木、矢口、安田
・ アクリルアミドモノマーの高感度分析方法および凝集処理における挙動に関する検討	第 54 回全国水道研究発表会	15.5	小田、菊池、島崎、国包、相澤
・ LC-MS によるアクリルアミドの検査方法の検討及びその実態調査	第 54 回全国水道研究発表会	15.5	桐村、石井、大澤
・ 1,4-ジオキサンの存在と挙動	第 12 回環境化学討論会	15.6	田辺、川田、貴船
・ 水道原水および浄水における臭素酸イオンの実態調査	第 55 回全国水道研究発表会	16.6	島崎、相澤、西村、安藤、国包、眞柄
(他 15 篇)			

工業所有権

(該当なし)