

3. 指標物質に関する調査研究

3. 1 原水の E260 を利用した消毒副生成物の生成能の推測

3. 1. 1 背景

原水の UV 260nm における吸光度(E260)とトリハロメタン(以下 THMs)やハロ酢酸(以下 HAAs)などの消毒副生成物量には定量的な関連があることは以前から知られていた。しかしながら、GC/MS などの測定装置を所有しない小規模な浄水場、発展途上国などにおいても、原水の E260 から迅速簡単に THMs や HAAs などの消毒副産物の生成量を推測可能とするためには、原水の E260 と THMs や HAAs などの消毒副産物生成量との関係の普遍性の更なる検討が必要である。そこで、どのような type の原水が原水の E260 と THMs や HAAs などの生成量との関係によく回帰するかについての検討を行った。

3. 1. 2 実験方法

(1)測定試料 実験に用いた試料は河川水、泥炭地水、下水二次処理水、パルプ工場廃水など 12 種類の原水と、それらのうち 5 種類の河川水について試料の性質(分子量分布など)を変化させる目的で凝集剤(PACl)注入量を 1.0mg-Al/L, 2.0mg-Al/L の 2 段階に変えて凝集沈殿処理を行ったものである。

(2)塩素処理条件 24 時間後の残留塩素濃度が約 1mg/L になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、直ちに pH を 7 に調整する。褐色バイアル瓶に満水にして密栓し、20℃または 25℃の恒温槽で 24 時間反応させた後、アスコルビン酸を加えて塩素化反応を停止させた試料を検水とする。

(3)消毒副生成物測定方法

揮発性有機化合物である THMs の測定はヘッドスペース-GC/MS 法で行った。また、親水性有機化合物である HAAs の測定は MTBE で抽出後ジアゾメタンでエステル誘導体化し、GC/MS により分析・定量した。測定対象物質は、THMs としてクロロホルム・ブromoジクロロメタン・ジブromoクロロメタン・ブromoホルムの 4 種、HAAs としてクロロ酢酸・ジクロロ酢酸・トリクロロ酢酸・ブromo酢酸の 4 種である。

3. 1. 3 実験結果・考察

<THMs に関して>

THMs 生成量は、反応時間、pH、残留塩素濃度などにより変動するが、これらを一定とした場合原水の E260 と THM 生成量の間には図 1 に示すように非常に高い相関性が見られた。THMs 生成量を E260 により予測できることは以前から報告されていたが、凝集操作の有無にかかわらずこの傾向が確かめられた。

凝集沈殿処理ではフミン質の中でも高分子量のものが除去されやすく、凝集沈殿処理前後で試料水の分子量組成が変化していることが推測される。また、図 2 に E260 / DOC (溶存性有機炭素) を示すように凝集沈殿処理により有機物中の E260 発現成分が主に除去されていることから、凝集前後で試料中の有機物の組成に何らかの変化があることがうかがえる。

原水サンプルと凝集沈殿後サンプルを個別に回帰分析を行った所、原水のみ回帰直線の傾きが約 990 に対し、凝集沈殿後水のみでは約 664 と原水に比べ小さかった。これが凝集沈殿処理による影響によるものか、あるいは低 E260 側と高 E260 側とでは塩素と E260 発現成分との反応効率が異なるためな

のかは判断できない。しかし実際の浄水場においてこのような比較的E260が低い範囲の原水についてTHMs生成量を予測する際にはこの程度の予測値の違いは大きな問題ではなく、同一の回帰直線による評価で十分実用性があるものと考えられる。

サンプルにはこのほかに有機物濃度の高い泥炭地水やパルプ工場排水、下水二次処理水などそれぞれ有機物の由来が異なると思われるものを用いたが、図3に示すようにほぼ同じ回帰直線上に分布した。この結果からは、有機物の分子量組成がTHMsの生成量に与える影響は弱いと考えられる。しかし有機物の分子量分布、親水性・疎水性分布などによりTHMsの生成量が異なるという報告もあるので、今後は試料の組成について詳細な検討が必要である。

THMsの水質基準は総量のほかに各化合物毎にも定められており、各化合物ごとの生成量予測ができることが理想的であるが、図4に示すように臭素化合物の生成割合が大きい試料は原水中の臭素イオンの存在量により大きく異なるためE260のみで各化合物の生成量を予測することは難しい。

<HAAsに関して>

HAAsに関してもTHMsと同様にE260と良好な相関性を示し、E260による生成量予測が可能であると思われる。今回測定したHAAsは4種であり、臭素化合物のうち定量分析を行ったのはプロモ酢酸のみである。しかし霞ヶ浦のサンプルは図4に示すように臭素付加型THMsの生成量が多いことや、またクロマトグラム上でも臭素付加型HAAsのうち4種の生成が確認されていることから、霞ヶ浦のサンプルでは総生成量が過小評価されているためやや特異的な結果になったと考えられる。霞ヶ浦を除いた分析結果は相関係数 $R=0.962$ であった。臭素化合物の正確な定量が可能になった場合、THMsと同様に総HAAs生成量がE260とより高い相関性を示すかどうか確認が必要である。

<E260によるTHMs生成量推測の普遍性>

様々な試料水について、異なる年度、異なる測定装置を用いて、異なる測定者が測定を行った結果を、図6に示す。THM生成能のように、同一試料水を用いても研究機関の違いによってはTHM生成能に2倍程

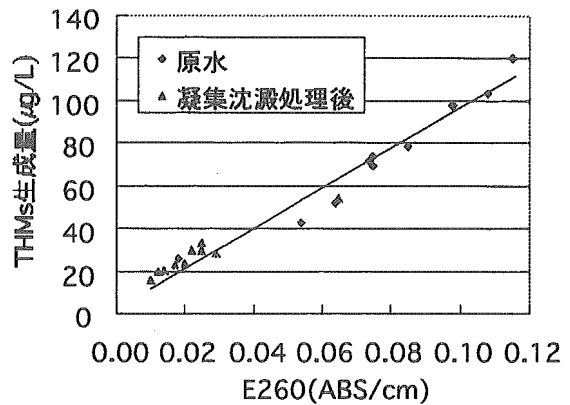


図1.THMs生成量とE260の相関

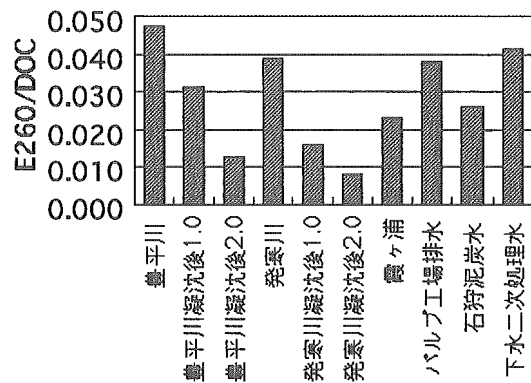


図2.E260/DOCによる性状比較

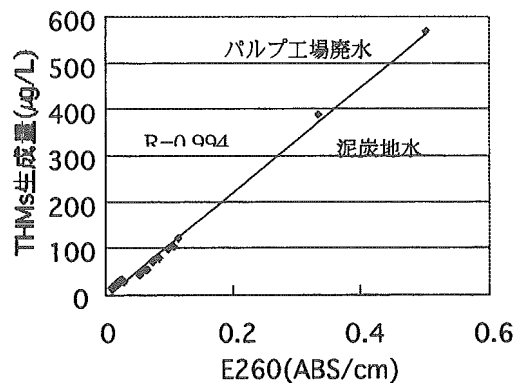


図3.THMs生成量とE260の相関

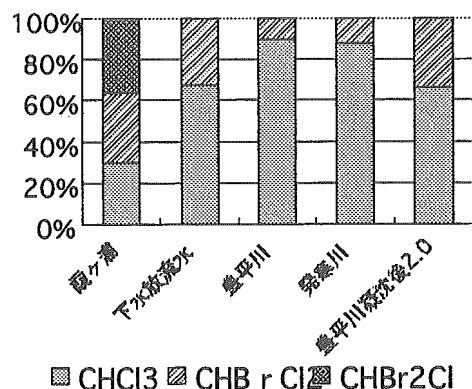


図4.THMs中の各化合物の生成割合

度の差が認められることを考量すれば、よく回帰しているものと考えられる。今後、一つの回帰線に回帰できる原水の type 群を特定化できれば、ごく少数の回帰線を用いて、多くの原水の THMs および HAAs 生成量が推測が可能になると考えられる。

3. 1. 4 まとめ

反応時間、pH、残留塩素濃度を一定とした場合河川水、泥炭地水、凝集処理水など様々な原水の type に無関係に E260 と THMs 生成量の間には非常に高い相関が見られた。河川水、泥炭地水、凝集処理水など様々な原水の THMs 生成能を迅速簡便に予測できるという点で、浄水原水や処理水の水質監視に有効である。今回の実験結果では、有機物の分子量組成や性状による影響は弱いと考えられる。

臭素イオンの影響が少なく臭素付加型の HAAs が多く生成されないとされる原水に関しては HAAs 生成能も原水の type に無関係に E260 と良好な相関関係を示した。今後、一つの回帰線に回帰できる原水の type 群を特定化できれば、ごく少数の回帰線を用いて、多くの原水の THMs および HAAs 生成量が推測が可能になると考えられる。

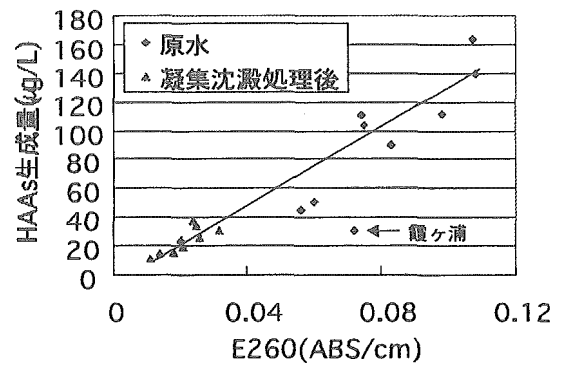


図 5. HAAs 生成量と E260 の相関

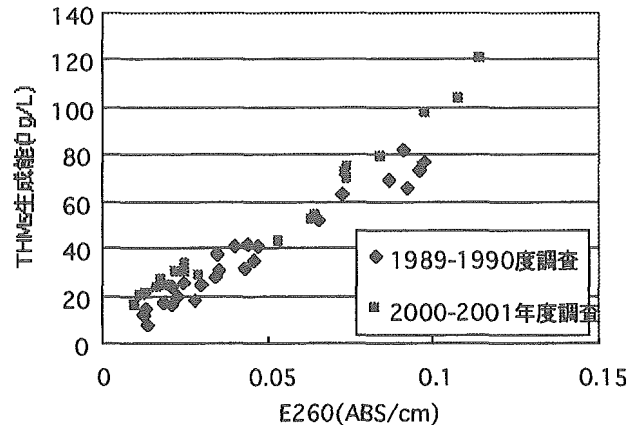


図 6. THMs 生成量と E260 の相関の普遍

3. 2 バイオアッセイからみた塩素処理水の指標副生成物に関する研究

3. 2. 1 目的

これまで、消毒が終了した後その処理水の毒性は安定ではなく変化するという観点から検討し、配水過程の水道水の有害性を比較するには MX が適している可能性を指摘した^{1,2,3,4}。一方、汚濁が進んだ水道原水に塩素処理を行えばトリハロメタンは多く生成するのであり、指標物質としての有為性は変わらない。それでは各々の指標物質は、いかなるときに測定意義があり、いかなる限界があると考えればよいのだろうか。本調査研究は、バイオアッセイによって毒性の大小や変動を測定しつつ、水質管理の場に応じた指標物質を提示することを最終的な目的としている。

本年度は特に、強変異原物質 MX をとりあげて、配水過程を想定した水道水の毒性変化との対応を検討し、MX の指標としての妥当性と限界について実験的考察を行った。

なお、バイオアッセイとしては、発がん過程におけるイニシエーション活性、プロモーション活性の指標として、それぞれ染色体異常試験、形質転換試験を行った。

3. 2. 2 実験方法の概要

(1) 琵琶湖水の塩素処理とバイオアッセイ

琵琶湖南湖表流水を採水し 1.0 μm メンブランフィルター (ADVANTEC) でろ過した。ろ水の TOC

は1.9mgC/Lであった。これに、初期残留塩素濃度が2.0mgCl₂/L程度となるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加した。塩素要求量は約1.8mgCl₂/Lであり、塩素注入量は3.8mgCl₂/Lであった。塩素処理後は20℃、暗所、密閉条件下で所定の時間静置した。

所定時間経過後、試料水のpHを2に調整した。試料水中には残留塩素が存在するが、亜硫酸ナトリウムなどの還元剤を添加すると塩素副生成物が還元されるため添加しなかった。試料水20Lをコンディショニング済みCSP800樹脂に流量50mL/minで吸着させた。脱離液にはDMSOを用い、流量は0.2mL/minとした。濃縮倍率は1.0 × 10⁴倍である。

染色体異常試験はチャイニーズハムスター肺細胞 (CHL) を用いて行った。培養液へのDMSOの添加量は培地6mLに対して30 μLとしたので、培養液中DMSO濃度は0.5%である。

形質転換試験はマウス繊維芽細胞 (BALB) を用いて行った。培養液へのDMSOの添加量は培地4mLに対して10 μLとしたので、培養液中DMSO濃度は0.25%である。別に、非二段階形質転換試験も行った。これは、形質転換試験のイニシエーション処理の段階からサンプルを投与し、イニシエーション・プロモーション両活性をあわせて検出する試験である。試験方法は形質転換試験においてイニシエーション処理にサンプルを用いるだけでよい。

(2) MX濃度の測定

MX濃度は試料水を塩酸酸性条件下でCSP800樹脂に吸着させ、酢酸エチルで溶出し、誘導体化 (TMS化) し、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて定量した。以下にその概略を示す。

試料水20LのpHを2程度に調整し、CSP800樹脂に流量30mL/minで吸着させた。ヘキサン8mLで洗浄後、酢酸エチル15mL、下向流0.3mL/minで溶出した。溶出した酢酸エチルはSep-Pak Silica (コンディショニング済み)に通液し脱水、洗浄した。内部標準物質としてMBA (ムコプロム酸) 100ngを添加した後、窒素ガスを吹き付けて、約200 μLに濃縮した。TMS化のために、BSTFA+1%TMCS100 μLを添加し、室温で30分間放置した。再度窒素ガスを吹き付け200 μLまで濃縮し、これを検液とした。

検液はガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定した。試料の注入法としてはプログラマブル加熱気化注入法を採用し、40 μLの試料を導入した。運転条件を以下に示す。1)使用機器：ガスクロマトグラフ Agilent 社製 6890plus、質量分析計 日本電子製 JMS-AX505、オートインジェクター Agilent 社製 7683 シリーズ インジェクター G2613A、カラム J&W 製キャピラリーカラム DB-1 (長さ15m、内径0.25mm、膜厚0.25 μm)、2) GC測定条件：インジェクション温度 78℃(10.5min)→720℃/min→200℃(21min)、カラム温度 80℃(10.5min)→6℃/min→200℃(0min)→25℃/min→250℃(2min)、試料注入量 40 μL (2 μL × 20回)、3)定量：測定質量数 TMS-MX m/z=135,273,275、TMS-MBA m/z=313,315,317。

3. 2. 3 実験結果と考察

染色体異常誘発性の経時変化を図7に示す。なお、経過時間0日とは塩素を添加せず、琵琶湖水の実験結果である。染色体異常誘発性は全体としては塩素処理後、生成しやがて低減する傾向となった。染色体

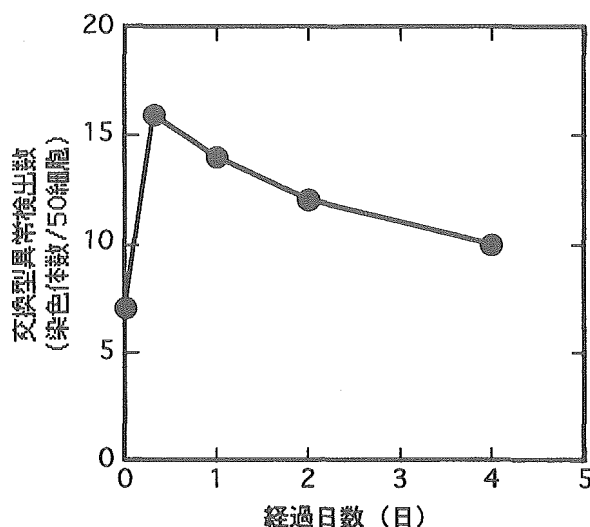


図7 染色体異常試験結果

異常誘発性が最大となり低減過程に移行するのは、塩素注入後1日以内であることがわかる。なお、実験期間中、残留塩素は塩素処理後4日で0.8mgCl₂/Lであり、pHは7.4～7.8程度であった。

形質転換試験の結果を図8に示す。形質転換誘発性は染色体異常誘発性とは反対に増加傾向を示した。

非二段階形質転換試験の結果を図8中に示す。非二段階形質転換誘発性の変化傾向はほぼ染色体異常誘発性と同じであった。

MXの測定結果を図9に示す。MXは、塩素注入後生成し、その後減少した。これは染色体異常誘発性と定性的に一致し、かつ最大値が出現するのが塩素注入後1日以内という点もほぼ同じである。MXは塩素処理後の変化過程全体において、染色体異常誘発性や非二段階形質転換誘発性の変化傾向を追随している。すなわち、MXはこれらの指標となる物質の一つと考えられる。

琵琶湖水をほぼ同様の条件で塩素処理したときのクロロホルム、トリクロロ酢酸、TOX濃度の経時変化を図10に示す。いずれの物質(群)も経時的に増加傾向を示した。トリハロメタンやハロ酢酸も同様の傾向を示している。これらは定性的に染色体異常誘発性・非二段階形質転換誘発性の変化傾向とは異なり、形質転換誘発性の変化傾向と一致している。

これまでに、試薬フミン酸を塩素処理したときに生成する染色体異常誘発性物質は加水分解に対して不安定であることを報告している。琵琶湖水中に生成した染色体異常誘発性物質についても安定ではなく加水分解などの影響を受けて徐々に低減したものと考えられる。

形質転換誘発性は塩素処理後増大し続けた。これは形質転換誘発性物質が水中有機物と塩素の反応により生成し、かつ水中において比較的安定であるためと推定できる。

MX濃度は塩素処理後生成し、やがて減少した。生成したMXがやがて減少に転じるのは加水分解や塩素による分解が原因である。これらの変化速度や、濃度変化とバイオアッセイ結果との対応については別に報告する。

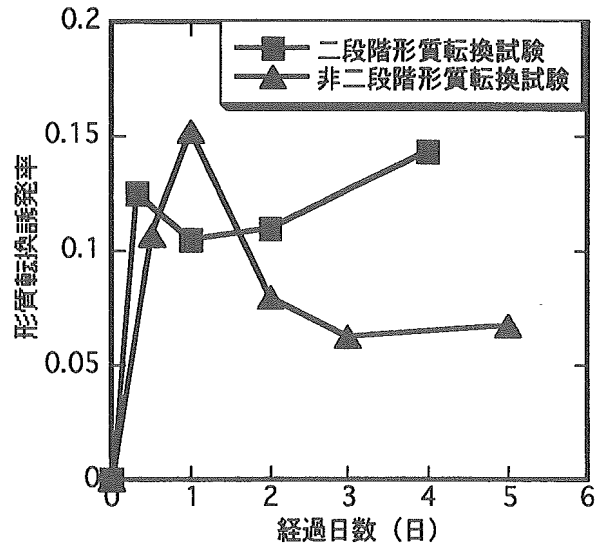


図8 形質転換試験結果

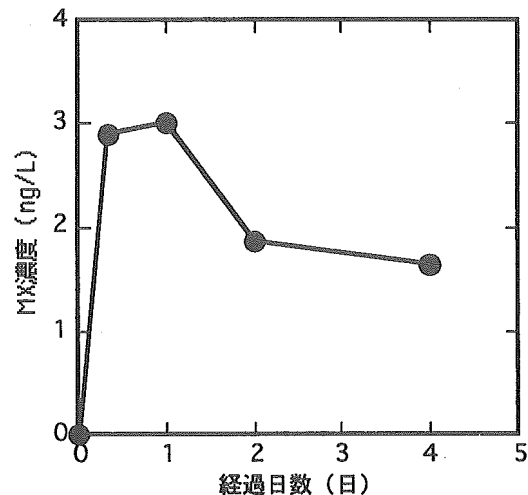


図9 琵琶湖水の塩素処理にともなうMXの生成と変化

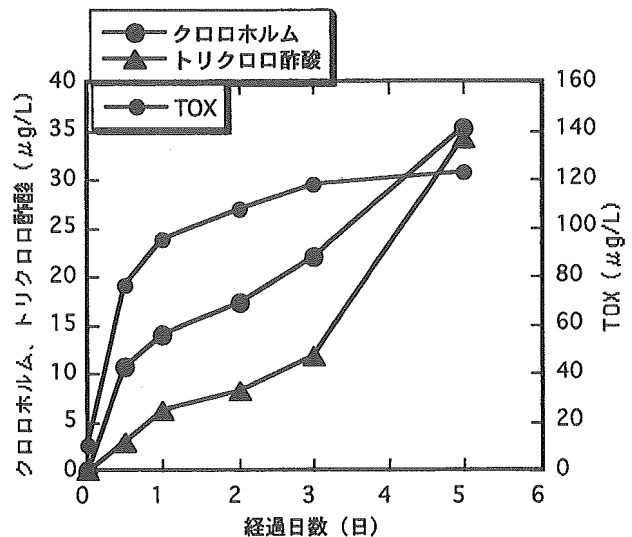


図10 琵琶湖水の塩素処理にともなう副生成物の生成と変化

以上のように、染色体異常誘発性、二段階形質転換誘発性、MX はよく似た変化傾向を示した。そこで、MX の指標性について変化速度定数を用いて定量的に検討してみる。減少速度定数は次式から求める。

$$\frac{dC}{dt} = -KC \quad (1)$$

C : MX濃度 (ng/L)
t : 反応時間 (day)
K : 減少速度定数 (day⁻¹)

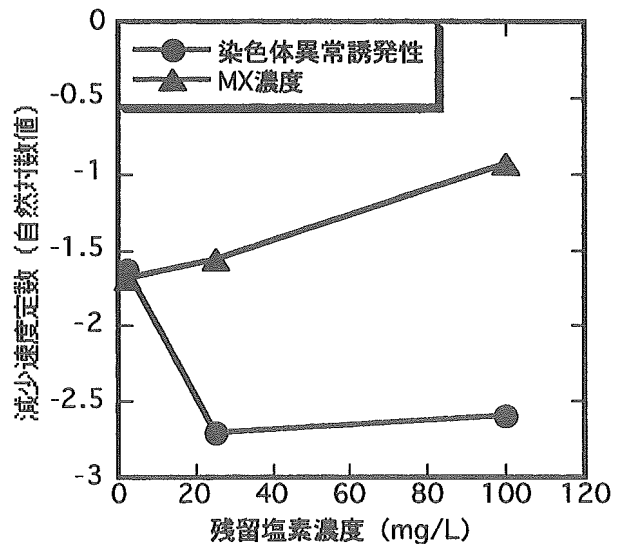


図11 染色体異常誘発性とMXの減少速度定数

ただし、ここではMXの減少を想定しているのに対象は減少傾向がみられる1日から4日の間とする。

MXの減少速度定数は0.19day⁻¹であった。また、Cを染色体異常誘発性に置きかえて染色体異常誘発性の減少速度定数を求めると0.19day⁻¹となる。Cを非二段階形質転換誘発性に置きかえて非二段階形質転換誘発性の減少速度定数を求めると0.18day⁻¹となる。これらの速度定数もMXにあわせて1日目から4日目もしくは5日目の間における結果である。

速度定数の値に大きな差がないという結果となった。したがって、MXは配水過程において、染色体異常誘発性や非二段階形質転換誘発性の指標となりえる物質といえる。

さらに、指標としての適応条件として残留塩素濃度について検討を行った。MXは残留塩素濃度が大きいほど分解されやすいが、試薬フミン酸の塩素処理水の染色体異常誘発性は残留塩素濃度が大きくなるほど低減しにくいことがわかっており、両者の特性は異なることが予想されるためである。

なお、ここでは有害性としては染色体異常誘発性のみを対象とした。これは、これまでの研究結果から、塩素処理水の有害性の変化傾向を染色体異常誘発性が代表するとみなすことができるためである。

塩素処理は初期注入量が25, 100mgCl₂/Lとなるように添加して行った。先に示した結果とあわせて、染色体異常誘発性とMXの速度定数を塩素注入量に対してプロットしたのが図11である。塩素注入量の増加に伴い、染色体異常誘発性の減少速度定数は小さくなる、つまり減りにくくなるのに対して、MXの減少速度定数は大きくなる、つまりMXは反対に減りやすくなっていることがわかる。残留塩素濃度が大きくなるほど、MXは指標として適さなくなるということである。

しかし、通常の水道水に近い濃度で塩素処理を行った場合の、MXの減少速度定数は0.19day⁻¹、染色体異常誘発性は0.19day⁻¹であった。通常の水道水中の残留塩素濃度(0.5mgCl₂/L程度)であることから、通常の水道水であれば、MXは指標とすることが可能と考えられる。

一方、MXについては、pHが水中での安定性に影響を与え、かつその影響はpH値に対して不連続であることが知られている。

すなわち、配水過程において、MXを指標として適用するにはpHと残留塩素条件に注意しなければならない。しかし、本研究結果からは、実際の水道水の条件下ではMXを有害性変化の指標とみなすことが可能であるといえる。

4. 信頼性分析によるハロ酢酸のリスク管理手法に関する検討

4. 1 背景と目的

2003年WHO飲料水水質ガイドラインが改訂されるに伴い、日本の基準もさらに項目数が増大することが確実となっている。しかし、水源水質や浄水処理方法が多様である中、膨大な項目数の基準を一律に適用することには疑問があるといわざるを得ず、また、基準値そのものも本来目安程度のものであるはずで、それによって水道水の安全性を判定すべきものではない。このように今後は、水質基準項目としての採否や、基準値の遵守のみにこだわることから脱皮し、水源水質や浄水処理方法に応じた基準値、または処理上の基準を独自に設け、安全管理を行っていくのも合理的な方向といえるだろう。

この目標を達成するためには、リスクの発生状況、および対応策によるリスク低減効果について、これを定量的に把握するためのツールをもつことが必要となる。本研究は、指針値が引き下げられてから重点的に検討されてきているジクロロ酢酸を例に、信頼性分析を用いたリスク管理手法について検討を行うものである。その結果、例えば、対策技術とされている中間塩素処理、凝集強化、PAC、高度浄水処理、二酸化塩素処理などについて、「方法Aよりも方法Bの方が何倍優れている」、などその信頼性を定量的に示すことを目標とする。

4. 2 解析方法⁵⁾

信頼度の評価には次式を用いる。

$$R(t) = \exp\left[-\int_0^t \lambda(x) dx\right] = e^{-H(t)} \quad (2)$$

ここに、 $\lambda(t)$:故障率、 $H(t)$:累積ハザード関数、 $R(t)$:信頼度関数。

本解析では、故障率はジクロロ酢酸生成能が基準濃度を超過する確率を意味するが、故障率の型は一定型を仮定する。また上の方法で求められる信頼度とは1年間にジクロロ酢酸生成能が基準濃度を超過しない確率を意味する。

実データに対して発生分布を仮定して解析を進めるが、一方、この方法では実データを完全に生かすことができない。そこで実データのみを扱って非超過確率を計算できる順序統計解析を併せて行う。順序統計にはヘイズンプロットとトーマスプロットを用いる。

n 個の実データを測定日時などに関係なく、大きさの順に並び変えて、小さいものから順に $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ とした場合、それぞれの生起確率は $(1/n)$ となるから、 x が任意の x_i より小さい値となる確率は $(i-1)/n$ である。さらに x_i となる確率 $(1/n)$ の半分の確率を近似的に考慮すれば、結局ヘイズンプロットにおける x_i の非超過確率 W_i は次のようになる。

$$W_i = \frac{i-1}{n} + \frac{1}{2n} = \frac{2i-1}{2n} \quad (3)$$

トーマスプロットによる非超過確率は次式で与えられる。

$$W_i = \frac{i}{n+1} \quad (4)$$

4. 3 結果と考察

原水については、(1)村野浄水場の原水データ、(2)北千葉広域水道企業団の粉末活性炭未注入時期の原水データ、(3)北千葉広域水道企業団の粉末活性炭注入時期の原水データと分類して解析を進めた。

大阪府水道部水質管理センター発行「水質試験成績並びに調査報告」の、3ヶ月ごとに測定している原水中のジクロロ酢酸生成能データ25個(H5～H11)を用いて、0.004mg/L刻みで頻度分布を作成した。原水中に含まれるジクロロ酢酸生成能の分布にはワイブル分布を仮定し、その適合性を検定によって確認した。

村野浄水場では1年間に4回測定しているのので、この仮定した分布に従う乱数4個を発生させてモンテカルロシミュレーションを行った。10年間のデータを想定してこの作業を10回繰り返す。そのときの評価濃度を超過する確率の平均値を求め表1に示した。ここでいう評価濃度とは、0.020mg/Lと、その70%値である0.014mg/Lとする。70%値も評価濃度とした理由は、基準値濃度の70%値を実際の制御目標値とすることが多いためである。

表1 村野浄水場の原水のジクロロ酢酸生成能の評価濃度超過確率

基準濃度	0.014mg/L	0.020mg/L
超過確率	0.725	0.575

同様な解析を北千葉広域水道企業団についても行い、また順序統計解析をも行った。結果をまとめて表2に示す。

表2 各データの原水中のジクロロ酢酸生成能が評価濃度を超過しない信頼度

				分布仮定解析		順序統計解析	
				全体モンテカルロシミュレーション	ヘイズンプロット	トーマスプロット	
村野浄水場	0.014mg/L	超過確率	0.725	0.732	0.710		
		信頼度	0.055	0.054	0.058		
	0.020mg/L	超過確率	0.575	0.600	0.589		
		信頼度	0.100	0.091	0.095		
北千葉広域水道企業団	0.014mg/L	超過確率	0.725	0.701	0.683		
		信頼度	0.055	0.061	0.065		
	0.020mg/L	超過確率	0.542	0.584	0.576		
		信頼度	0.114	0.097	0.100		
北千葉広域水道企業団(PAC時期)	0.014mg/L	超過確率	0.808	0.751	0.705		
		信頼度	0.039	0.050	0.060		
	0.020mg/L	超過確率	0.717	0.710	0.670		
		信頼度	0.057	0.058	0.069		

まず、どの解析方法でも信頼度のばらつきが少ないので、算出した信頼度が妥当な数値であるといえる。この表の数値は、浄水処理を行わない場合の信頼度であり、現状における原水リスクの発生状況を意味している。

ジクロロ酢酸生成能から見た原水および通常処理水の信頼度の結果をまとめて表3に示す。また、村野浄水場の場合について、原水と通常処理の信頼度比を表4に示す。

表3 ジクロロ酢酸生成能からみた原水および通常処理水の信頼度

		分布仮定解析	順序統計解析	
		全体モンテカルロシミュレーション	ヘイズンプロット	トーマスプロット
0.014mg/L	原水(村野)	0.055	0.054	0.058
	原水(北千葉PAC未注入時期)	0.055	0.061	0.065
	原水(北千葉PAC注入時期)	0.039	0.050	0.060
	通常処理(村野)	0.067	0.083	0.088
0.020mg/L	原水(村野)	0.100	0.091	0.095
	原水(北千葉PAC未注入時期)	0.114	0.097	0.100
	原水(PAC注入時期)	0.057	0.058	0.069
	通常処理(村野)	0.333	0.355	0.322

表4 原水からみた通常処理の信頼度比(村野)

		分布仮定解析	順序統計解析	
		全体モンテカルロシミュレーション	ヘイズンプロット	トーマスプロット
0.014mg/L	通常処理	1.2	1.6	1.5
0.020mg/L	通常処理	3.3	3.9	3.4

原水に通常処理を行うことで、評価濃度0.014mg/Lでみると信頼度はおよそ1.2～1.6倍に、評価濃度0.020mg/Lでみるとおよそ3.3～3.9倍となっている。

対策技術間の信頼度をまとめて比較したものを図1、図2に示す。

(1)中間塩素処理

中間塩素処理について、高度浄水処理と比較しても遜色のないほどの信頼度が得られている。ジクロロ酢酸生成能が0.014mg/Lを超過することは極まれにあって、0.020mg/Lは超過しないといえる。中間塩素処理という簡易な対策によってもジクロロ酢酸をかなり削減できることを示したことが本解析の特徴の一つといえる。

(2)高度浄水処理

高度浄水処理に関しては階層系・平面系に関わらず非常に高い信頼度を得ることができた。信頼度比を通常処理と比較すると、評価濃度0.014mg/Lでは図1から10数倍、評価濃度0.020mg/Lでみると図2から3倍前後と推定できた。

(3)粉末活性炭処理

北千葉水道企業団では粉末活性炭処理は単独では用いられていないのでほかの処理と一律に比較することは困難である。中間塩素処理のみ行っている場合と中間塩素処理と粉末活性炭処理を行っている場合(夏期)を比較することとなる。夏場に使用するという限定的な条件で粉末活性炭を使用すると、表5に示したように、評価濃度0.014mg/Lの場合、信頼度は1.1～1.3倍程度になり、評価濃度0.020mg/Lの場合、1.5～2.0倍程度になると推定される。

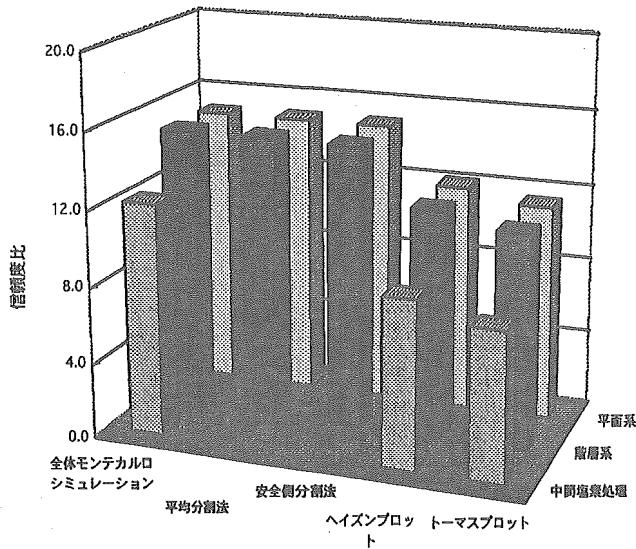


図 1 通常処理に対する信頼度の増大
(評価濃度 0.014mg/L)

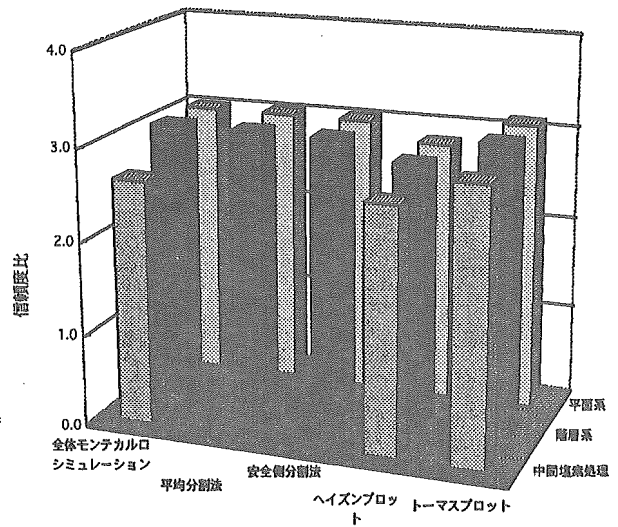


図 2 通常処理に対する信頼度の増大
(評価濃度 0.020mg/L)

表 5 中間塩素処理の信頼度比および粉末活性炭処理の効果

		分布仮定解析		順序統計解析		
		全体モンテカルロシミュレーション	分割モンテカルロシミュレーション		ハイズンプロット	トーマスプロット
			平均分割法	安全側分割法		
0.014mg/L	中間塩素処理(粉末なし)	14.9	13.8	13.7	11.8	
	中間塩素処理(粉末あり)	19.4	15.9	16.5	12.9	
	粉末活性炭による信頼度上昇比	1.3	1.1	1.2	1.1	
0.020mg/L	中間塩素処理(粉末なし)	8.7	8.7	8.7	10.3	
	中間塩素処理(粉末あり)	17.6	17.6	17.6	17.1	
	粉末活性炭による信頼度上昇比	2.0	2.0	2.0	1.7	

参 考 文 献

- 1) 伊藤禎彦：配水過程における指標副生成物に関する研究、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報告書、pp.2-169~2-180、2000。
- 2) Sadahiko Itoh, Daisuke Ikeda, Yuichiro Toba, and Hisashi Sumitomo: Changes of Activity Inducing Chromosomal Aberrations and Transformations of Chlorinated Humic Acid, Water Research, Vol.35, No.11, pp.2621-2628, 2001.
- 3) 伊藤禎彦、池田大助、仲野敦士：水道水の染色体異常誘発性・形質転換誘発性の塩素処理後の変化過程、第 53 回全国水道研究発表会講演集、2002。
- 4) 伊藤禎彦、仲野敦士、荒木俊昭：配水過程における強変異原物質 MX の指標性、第 53 回全国水道研究発表会講演集、2002。
- 5) 伊藤禎彦、仲野敦士、五十嵐淳一郎：信頼性分析を用いた水道水のジクロロ酢酸管理手法に関する一考察、環境衛生工学研究、Vol.16, No.3, 2002。

V. サンプルング方法分科会
報告書

分担研究報告書

「WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂に対応する水道における化学物質等に関する研究」

－サンプリング方法分科会－

主任研究者	眞柄泰基	北海道大学大学院工学研究科	教授
分担研究者	国包章一	国立公衆衛生院水道工学部	部長
分担研究者	米沢龍夫	社団法人日本水道協会工務部	課長

研究要旨

水道の水質試験における採水箇所と箇所数並びに採水頻度等の適切な設定方法を検討するための予備的検討として、国内における法規制等の現状と各水道事業体における実態、さらには諸外国における規制等の現状につき調査した。

わが国では、水道の水質基準項目等に関する定期水質検査の頻度につき水道法施行規則で定めているほか、その詳細や採水箇所と箇所数について通達で指針が示されている。これらに従い、全国の各水道事業体ではそれぞれ独自に試料の採水箇所と箇所数等を設定しているが、その内容はまちまちであり、それぞれ十分に科学的な根拠に基づいて設定されているとは必ずしも言えないことが明らかとなった。

これに対し、WHO 飲料水水質ガイドラインでは配水管網内での標準的な採水箇所数を示しており、また、同ガイドライン及びアメリカ合衆国の第一種飲料水規則では水道水の濁度や大腸菌群に関して確率的な評価方法を示しているなど、わが国の規制には見られないような考え方がすでに採用されている。

今後、わが国の水道の水質試験における採水箇所と箇所数並びに採水頻度等をより適切なものとするためには、諸外国における考え方も大いに参考にしながら、これらに点に関して科学的な検討を加えることが必要である。

A. 研究目的

水質試験における試料のサンプリング箇所及び箇所数の科学的な決定方法を水道事業体の規模・水道水源の種類等に応じて調査検討するとともに、水質基準の適合の判断への確率的判断基準を明らかにする。平成 15 年度には試料サンプリングガイドラインを作成する。

B. 研究方法

1. わが国における規制状況の調査

水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関して、わが国の法規制等の現状につき整理した。

2. わが国における実態の調査

2. 1 全国的な状況

日本水道協会が平成 12 年度に行った「水道事業体における水質検査の実態アンケート調査」の結果に基づき、水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関する全国の実態につき整理した。この調査は、上水道事業 84、水道用水供給事業 59 及び簡易水道事業 94 の計 237 事業体を対象に行ったもので、このうち各 73、52 及び 81 の計 206 事業体から回答が得られている。回答率は 86.9%である。

2. 2 大規模 4 水道事業体

東京都、横浜市、大阪市及び神戸市の 4

都市を対象に、水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関する実態につき整理した。

3. 諸外国における考え方の調査

水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関して、WHO及びアメリカ合衆国における規制等の実態につき整理した。

C. 研究結果及び考察

1. わが国における規制状況の調査

わが国では、水道の水質基準項目等に関する定期水質検査の頻度に関して、水道法施行規則において下記のこと定められている。

- ・色度、濁度及び残留塩素は1日1回とすること。
- ・一般細菌、大腸菌群、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、塩素イオン、過マンガン酸カリウム消費量、pH、味及び臭気はおおむね月1回とし、省略は不可であるが、これ以外の基準項目は省略可能であること。

このほか、通達では、省略可能としている項目につき、一定の条件を満たす場合に限り年1回又は年4回まで頻度を下げていることを認めている。また、採水場所についても併せて指定している。

なお、認可申請時等に必要な水質検査については別途規定が設けられている。

2. わが国における実態の調査

2.1 全国的な状況

日本水道協会のアンケート調査の結果によれば、各水道事業においては基本的に前項で記した法規制に従って水質検査が行われており、上水道事業及び水道用水供給事業における検査頻度とその設定、並びに、

検査地点選定の考え方等は以下のとおりである。

(1) 上水道事業

河川を水源とする上水道事業では、検査頻度は規模によって異なるが少なくともおおむね月1回以上で、大規模事業者では月3回以上の所もあった。特に頻度の高い所では、その理由として、水質変動が大きいため、過去5年間の結果を考慮して、季節的な変動を考慮して、あるいは夏と冬の渇水期を押さえるためなどが上げられていた。また、全項目試験に限れば、回答から明らか範囲では年1~4回の検査頻度であった。

(2) 水道用水供給事業

河川を水源とする水道用水供給事業での検査頻度については、上水道事業の場合とほぼ同様である。湖沼や地下水を水源とする水道用水供給事業の検査頻度も、それぞれの水質変動特性等を考慮して設定されていた。

このほか水道用水供給事業では、構成団体である市町村等へ供給する水道水の水質監視のため、市町村等への分岐点や受水団体の受水池等においても水質検査を行っている。

2.2 大規模4水道事業者

大規模4水道事業者における採水地点と検査頻度等につき調査した結果、各事業者における水質検査の状況はまちまちであるが、前項でも述べたように、規模、系統、行政区等を考慮し実情に則して決められていた。

また、これらのいずれの水道事業者においても、給水末端における限られた水質項目の試験について自動測定装置が多く活用

されている。

3. 諸外国における考え方の調査

3. 1 WHO 飲料水水質ガイドライン

WHO 飲料水水質ガイドラインでは、採水箇所や採水頻度に関しては特に何も定めていない。しかし、大腸菌群に関して 100ml 中に検出されないこととしており、これと併せて、大規模水道で十分な試料につき試験が行われた場合には 12 ヶ月を通じて 95% の試料中に検出されないこととしている。

また、同ガイドラインでは、配水管網内での採取試料数として、給水人口が 5,000 人未満の場合は 1 試料、5,000～100,000 人の場合は人口 5,000 人当たり 1 試料、100,000 人超の場合は人口 10,000 人当たり 1 試料プラス 10 試料としている。

わが国では、上記のような水質試験結果の確率的な評価方法はまだ取り入れられておらず、また、配水管網内における採水箇所数についても明確な規定がない。しかし、このような方法や考え方は規制上必要でありしかも合理的と言えるものである。今後、わが国においては、これらのことを参考にしながら、採水箇所と箇所数並びに採水頻度等の適切な設定につき検討することが必要である。

3. 2 アメリカ合衆国

アメリカ合衆国では、第一種飲料水規則において、水道水の濁度及び大腸菌群に関して以下のような規定を設けている。

・濁度（水の濁り）は一時的であっても、5NTU を超えてはならない。ろ過処理を行っている水道では、一ヶ月間の毎日試験のうち少なくとも 95% は 1NTU（通常のろ過又は直接ろ過においては 0.5NTU）を超えないことを保証しなければならない。2002

年 1 月 1 日から、濁度は 1NTU を超えてはならない。また、一ヶ月間の毎日試験のうち 95% は 0.3NTU を超えてはならない。

・一ヶ月の試料のうち、大腸菌群陽性のものが 5.0% を超えてはならない。（一ヶ月間の定期採水試料数が 40 未満の水道では、大腸菌群陽性のものが 1 試料を超えてはならない。）大腸菌群陽性の試料については、糞便性大腸菌群の試験を行わなければならない。糞便性大腸菌群もしくは大腸菌 (*E. coli*) を検出してはならない。

水道水の水質試験結果に関するこのような確率的な評価方法は、わが国ではまだ取り入れられていないが、上記の WHO 飲料水水質ガイドラインの内容と併せて今後大いに参考とすべきである。

D. 結論

わが国においては、水道の水質試験における試料の採水頻度が規則によって定められているが、その詳細や採水箇所と箇所数については通達で指針が示されているだけであり、明確に規定されてはいない。そのため、全国の各水道事業体における試料の採水箇所と箇所数等の設定はまちまちであり、それぞれ十分に科学的な根拠に基づいて設定されているとは必ずしも言えない状況であった。今後これらのことについて科学的な検討を加えるとともに、その結果によっては現行法規制等の内容を改めることも考慮しなければならないと考えられる。

来年度における研究では、本年度の調査結果を踏まえて、各水質項目の採水箇所と箇所数や採水頻度等の考え方について、諸外国における規制状況等も参考にしながら検討を進めたい。

F. 研究発表

特になし

研究要旨

水道の水質試験における採水箇所と箇所数並びに採水頻度等の適切な設定方法を検討するための予備的検討として、国内における法規制等の現状と各水道事業者における実態、さらには諸外国における規制等の現状につき調査した。

わが国では、水道の水質基準項目等に関する定期水質検査の頻度につき水道法施行規則で定めているほか、その詳細や採水箇所と箇所数について通達で指針が示されている。これらに従い、全国の各水道事業者ではそれぞれ独自に試料の採水箇所と箇所数等を設定しているが、その内容はまちまちであり、それぞれ十分に科学的な根拠に基づいて設定されているとは必ずしも言えないことが明らかとなった。

これに対して、WHO 飲料水水質ガイドラインでは配水管網内での標準的な採水箇所数を示しており、また、同ガイドライン及びアメリカ合衆国の第一種飲料水規則では水道水の濁度や大腸菌群に関して確率的な評価方法を示しているなど、わが国の規制には見られないような考え方がすでに採用されている。

今後、わが国の水道の水質試験における採水箇所と箇所数並びに採水頻度等をより適切なものとするためには、諸外国における考え方も大いに参考にしながら、これらの点に関して科学的な検討を加えることが必要である。

1. 目的

水質試験における試料のサンプリング箇所及び箇所数の科学的な決定方法を水道事業者の規模・水道水源の種類等に応じて調査検討するとともに、水質基準の適合の判断への確率的判断基準を明らかにする。平成 15 年度には試料サンプリングガイドラインを作成する。

2. 方法

2. 1 わが国における規制状況の調査

水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関して、わが国の法規制等の現状につき整理した。

2. 2 わが国における実態の調査

2. 2. 1 全国的な状況

日本水道協会が平成 12 年度に行った「水道事業者における水質検査の実態アンケート調査」の結果に基づき、水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関する全国の実態につき整理した。この調査は、上水道事業 84、水道用水供給事業 59 及び簡易水道事業 94 の計 237 事業者を対象に行ったもので、このうち各 73、52 及び 81 の計 206 事業者から回答が得られている。回答率は 86.9%である。

2. 2. 2 大規模4水道事業者

東京都、横浜市、大阪市及び神戸市の4都市を対象に、水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関する実態につき整理した。

2. 3 諸外国における考え方の調査

水道の水質試験における試料の採水箇所と箇所数並びに採水頻度に関して、WHO、アメリカ合衆国及びイギリスにおける規制等の実態につき整理した。

3. 結果及び考察

3. 1 わが国における規制状況の調査

わが国では、水道の水質基準項目等に関する定期水質検査の頻度につき、水道法施行規則において下記のこと定められている。

- ・色度、濁度及び残留塩素は1日1回とすること。
- ・一般細菌、大腸菌群、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、塩素イオン、過マンガン酸カリウム消費量、pH、味及び臭気はおおむね月1回とし、省略は不可であるが、これ以外の基準項目は省略可能であること。

このほか、通達では、省略可能としている項目につき、一定の条件を満たす場合に限り年1回又は年4回まで頻度を下げることが認められている。また、採水場所についても併せて指定している。

水道法等に基づく採水場所、頻度等に関する規定の詳細は、表-1に示すとおりである。なお、認可申請時等に必要な水質検査については別途規定が設けられている。

表-1 わが国におけるサンプリング頻度等に関する規制状況

法律等	規制項目	内容
水道法(第20条第1項)	水質検査の実施	「水道事業者は、厚生労働省令の定めるところにより、定期及び臨時の水質検査を行わなければならない。」
水道法施行規則(第15条第1項)	採水場所及び頻度	<p>「法第20条第1項の規定により行う定期の水質検査は、当該水道により供給される水が水質基準に適合するかどうかを判断することができる場所から採取した水について行う次の各号に掲げる検査とする。</p> <p>1 1日1回行う色及び濁り並びに消毒の残留効果に関する検査 2 おおむね1箇月ごとに行う水質基準に関する省令の表の上欄に掲げる事項(注)に関する検査。ただし、・・・(一部省略)・・・以外の事項に関する検査の全部又は一部を行う必要がないことが明らかであると認められる場合は、これらの検査を省略することができる。」</p> <p>(注：一般細菌、大腸菌群、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、塩素イオン、過マンガン酸カリウム消費量、pH、味及び臭気)</p>
厚生省環境衛生局水道環境部長通達(昭和49年7月26日、最近改正：平成12年3月31日)(第6の4の3)	採水場所及び頻度	<p>(1)定期水質検査の採水場所</p> <ul style="list-style-type: none"> ・給水開始前の水質検査(注)に準拠 <p>(注：給水開始前の水質検査は、「水道施設の構造、配管の状態等を考慮して最も効果的な場所」で。「なお、必要に応じて水源、配水池、浄水池等における水質についても検査」を。)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・1日1回の検査は、「配水管の末端等水が停滞しやすい場所」でも。「ただし、送配水システム内で濃度上昇しない水質項目については、給水栓に代えて浄水場の出口等送配水システムへの流入点において採水場所を選定する」ことも可。 ・「水道の規模に応じて、水源種別、浄水場・配水システムごとに、合理的に採水箇所数の設定」を。 <p>(2)検査項目の省略</p> <ul style="list-style-type: none"> ・基準項目のうち健康に関連する項目29項目については、「水源の状況等を考慮の上、おおむね過去5ヶ年間の水質検査の結果の最大値が基準の10%以下である場合、1年に1回以上にまで省略」可能。「ただし、農薬、消毒副生成物等年間の水質変動パターンが明らかとなっている事項については、おおむね過去5ヶ年間の水質検査の結果の最大値が基準の10%を超えている場合であっても、年間の平均的な値が求められる時期を選び、1年に4回以上にまで省略」可能。また、「水道水が有すべき性状に関連する項目については、過去の水質検査の結果を基に適切に検査頻度を定め」ること。 <p>(3)その他</p> <ul style="list-style-type: none"> ・「すべての水源の原水について、水質が最も悪化していると考えられる時期を含んで少なくとも毎年1回消毒副生成物を除く全項目検査を」。 ・上の結果が基準に適合しない場合は、「事後少なくとも毎月1回当該水源の原水について相当期間当該水質項目に関する水質検査を」。 ・原水「水質が汚染されるおそれがあるとき又はその水源の水質が継続的に悪化していると考えられるときには」前項に準じた水質検査を。 ・「給水せん水についても毎年1回以上全項目検査を」。「なお、この全項目検査を毎月1回の定期検査にかえて実施」することも可。

3. 2 わが国における実態の調査

3. 2. 1 全国的な状況

日本水道協会のアンケート調査の結果によれば、各水道事業においては基本的に前項で記した法規制に従って水質検査が行われており、上水道事業及び水道用水供給事業における検査頻度とその設定、並びに、検査地点選定の考え方等は以下のとおりである。

(1) 上水道事業

河川を水源とする上水道事業では、検査頻度は規模によって異なるが少なくともおおむね月 1 回以上で、大規模事業体では月 3 回以上の所もあった。特に頻度の高い所では、その理由として、水質変動が大きいため、過去 5 年間の結果を考慮して、季節的な変動を考慮して、あるいは夏と冬の渇水期を押さえるためなどが上げられている。また、全項目試験に限れば、回答から明らかな範囲では年 1~4 回の検査頻度であった。

(2) 水道用水供給事業

河川を水源とする水道用水供給事業での検査頻度については、上水道事業の場合とほぼ同様である。湖沼や地下水を水源とする水道用水供給事業の検査頻度も、それぞれの水質変動特性等を考慮して設定されている。

このほか水道用水供給事業では、構成団体である市町村等へ供給する水道水の水質監視のため、市町村等への分岐点や受水団体の受水池等においても水質検査を行っている。

3. 2. 2 大規模 4 水道事業体

大規模 4 水道事業体における採水地点と検査頻度等は、表-2 に示すとおりである。

これからも明らかなように、各事業体における水質検査の状況はまちまちであるが、前項でも述べたように、規模、系統、行政区等を考慮し実情に則して決められていた。

また、これらのいずれの水道事業体においても、給水末端における限られた水質項目の試験について自動測定装置が多く活用されている。

表-2 大規模 4 水道事業体における採水地点と検査頻度等

事業体名	事業・施設等の概要	採水地点と検査頻度等
東京都(多摩地区を除く) (付図-1、2及び付表-1参照)	給水人口 815 万人、行政区 23、一日平均配水量 342 万 m ³ 、浄水場数 11、配水系統数 34、給水栓数約 440 万、給水末端自動監視(pH、濁度、色度、残留塩素、水温、電気伝導率)45 台	<p>[水源]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検査箇所は、本川における大きな支川の流入前後や取水地点。 ・検査項目は、将来的な水質動向の把握や浄水処理等に必要な項目。 ・検査頻度は、過去の検出状況や年間の濃度変動に応じて年 1~12 回。 <p>[原水]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検査頻度は、浄水処理工程管理に必要な項目は日 1 回以上、原水の一般性状を表し水質変動の把握に必要な項目は月 1 回以上、その他の項目は過去の検出状況や年間の濃度変動に応じて年 1~6 回。 <p>[浄水]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検査頻度は、飲料水としての品質管理や浄水処理工程管理に必要な項目は日 1 回以上、毎月検査項目で省略不可能な項目は過去の検出状況を踏まえて月 1

		<p>回以上、その他の項目は過去の検出状況や年間の濃度変動に応じて年1～12回。</p> <p>[給水栓]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・自動監視装置は各直送系・給水所系ごとに45箇所設置。ただし、直送系で複数の幹線がある場合には代表的な幹線ごとに、また、配水区域が広い系統では複数箇所に設置(給水栓数10万当たり1ヶ所)。 ・検査箇所数は、浄水場や主要給水所ごとに定めた34地点。ただし、毎日検査では、地域的な偏りを補正するための11地点を加えた計45地点。 ・検査項目は、毎日検査が自動監視装置による6項目、毎月検査が毎日検査項目に26項目を加えた32項目、四季精密検査が毎月検査項目に6項目を加えた38項目、年精密検査が四季精密検査項目に12項目を加えた50項目。 ・検査頻度は、送配水システム内での溶出や反応等に関係する項目は過去の検出状況に応じて年1～12回。その他配管の誤接合等を判断する目安となる項目は月1回。
横浜市 (付図-3 及び付表 -2～6 参照)	給水人口344万人、行政区18、一日平均給水量123万m ³ 、浄水場7(用水供給3を含む)、配水ブロック数24、給水戸数154万戸、給水末端自動監視(濁度、残留塩素)31台	<p>[水源]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・道志川・桂川14地点は40項目を年2回の頻度で、また、道志川系・相模湖系・相模川系(馬入川系)14地点は39項目を毎月1回、5項目を年4回、114項目を年2回、4項目を年1回検査。 <p>[原水・浄水]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・4浄水場で原水・浄水15項目を毎日～毎週1回検査。10項目を月1回、71項目を年4回、6項目を年2回検査。 ・工業用水道2地点は9項目を月2回検査 <p>[給水栓関係]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検査箇所は、各浄水場の給水系統ごと及び各行政区ごとを基本に、行政区の面積も考慮しつつ給水人口10万人当たり1カ所を目安として、給水末端部に設置。このほか、各配水ブロックにある1万m³以上の配水池も対象にしている。 <p>[送配水]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・市内配水池11地点は15項目を月1回。13地点は15項目を年2回検査。 <p>[給水]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・市内保育園、小学校の給水栓水を中心に35地点で18項目を毎月1回、また、そのうち12地点ではさらに精密分析項目28項目を年4回、4項目を年2回検査。 <p>[その他]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・自動監視装置を使用した連続検査が濁度及び残留塩素の2項目で31地点、毎日検査が濁度、色度及び残留塩素の3項目で69地点。
大阪市 (付図-4 ～6及び 付表-7 ～10参 照)	給水人口260万人、行政区24、一日平均給水量144万m ³ 、浄水場数3、給水末端自動監視(pH、濁度、残留塩素、水温、電気伝導率)38台	<p>[水源]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・琵琶湖5地点(他機関と共同)は23項目につき月1回の頻度で、淀川本支川16地点(同上)は114項目につき月1回の頻度で、工場排水、下水放流水等は58項目につき年4回の頻度で検査。 <p>[原水・浄水等]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・原水では15項目、浄水では13項目を毎日検査。 ・原水では4項目、浄水では3項目を毎週検査。