

の生成原因物質は濁質の一部と推測されたが未だ不明な点が多く、詳細な検討を行い、原因物質の除去と生成阻害処理による水道水の汚染防止の予防方法の確立につとめることが必要と考えられる。

対象とした6種の多環芳香族炭化水素類については、これまで水道原水や水道水における実態調査と健康影響に関する検討が精力的に進められてきた。しかし、残留塩素が存在する水道水中における挙動についての十分な検討結果は報告されていない。今回、塩素イオンの存在下で塩素化体ができることが明らかとなったことから、これまで調査が十分でなかった多環芳香族炭化水素塩素化体の健康に及ぼす影響が問題となってくる。今後、塩素化生成物の分析条件の確立や、健康に及ぼす影響評価を進めていかなければならないと考えられる。

臭気の感じ方は、個人差や試験状況に大きく影響されるため、少数の試験者による結果に左右されることがある。また、水道水の臭気は口に含んで飲む際に鼻に抜ける空気の“におい”を水道水の“におい”として感じるようになる。従って、従来の鼻からかく方法では、水道水を飲む場合の臭気を正しく評価することになっていないことが示唆される。例えば、本委員会の委員の間で、塩化フェノールを含む供試水を実際に口に含んで感じる臭気を調べたところ、従来の鼻で感応する方法に比べ数倍から数十倍の低濃度で臭気を感じる結果を得ている。おいしい水道水を目指すためにも、官能試験の方法と得られた結果の取り扱い方を再検討し、臭気に対する考え方をもう一度整理することが重要である。

全有機炭素量の測定には、燃焼酸化法と湿式酸化法の2種のTOC計が使用されている。湿式酸化法のTOC計が、変動のばらつきが大きく、水道原水や沈殿水を測定すると測定値が高く出る傾向が見られたが、ろ過水以降の処理水や浄水についてはほぼ同等のTOC値が得られ、どちらの方式のTOC計を使用しても問題ないことが確認された。過マンガン酸カリウム消費量とTOC値との間には相関が認められるが、相関の係数が水質により異なることが予想されるため、TOC値の推移と従来の過マンガン酸カリウム消費量の関係について引き続き情報の収集につとめることが望まれる。

浄水処理における各プロセスのAOCは事業体により変動があるものの、オゾン処理で増加し、活性炭処理を含めた生物処理で減少し、消毒剤である遊離塩素処理で増加する挙動を示していた。AOCと微生物増殖の関係を検討した結果、日和見病原菌である緑膿菌はAOCが0.03mg/L以上で増殖することが判明し、従属栄養細菌はAOCが0.01mg/Lで増殖するという報告とあわせて考慮した場合、国内の水道水は微生物増殖の潜在能を有することを否定しうるレベルではないことが明らかとなった。さらに、配水システムでも漸増する傾向を示していたことから、残留消毒剤の重要性を再確認するとともに、浄水工程でAOC前駆物質の削減をさらに進めることが必要と考えられ、特に溶存する有機物質の削減を考慮した処理法を検討しなければならない。同一原水を用いる浄水処理システムにおいては、試験操作が煩雑で長い培養時間が必要なAOCを、DOC、UV260、蟻酸、しゅう酸、酢酸等の理化学的水質項目測定値から迅速に算出できる関係式を求めることができた。この関係式を適用し、AOC前駆物質量を測定することにより詳細な増殖ポテンシャルの把握を行うことが必要であると考えられる。

## E. 結論

エピクロロヒドリン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロブタジエンについて1事業体で実態を追加調査した結果、それぞれ0.1 $\mu$ g/L、0.01 $\mu$ g/L、0.03 $\mu$ g/L、0.03 $\mu$ g/Lの定量下限値以上の検出は認められなかった。

塩化ビニルについては、1浄水場の5系統（4表流水、1井戸水）で8月から12月まで月1回の測定を行った結果、定量下限値未満であった。

塩化ビニル生成能に関して、原水の水質により生成能に相違があり、生成しない原水もあることが認められた。生成が認められた原水についても、塩化ビニルの生成量は定量下限値程度の微量であった。原水に比べ原水をろ過した水は、塩化ビニルの生成量が6割程度であるとの結果も得られ、濁質も生成量に何らかの関与があることが分かった。また、汚泥ケーキ脱水処理水のように共存物質を多く含む水質においても塩化ビニルの生成量が高い結果が得ら

れた。生成条件として、塩素との接触時間が長くなるほど、反応温度が高くなるほど、生成量は増える傾向が見られ、トリハロメタン生成能と類似の反応を示すことが示唆された。pHが中性からアルカリ性で塩化ビニルの生成が促進される傾向が認められた。

残留塩素濃度の注入量との関係については、残留塩素濃度の注入量の増加に依存して塩化ビニルの生成が促進される結果と、塩化ビニルの生成量は残留塩素濃度の注入量に依存しない結果が得られ、塩化ビニルの生成は原水の水質に依存していると推測された。

フルオランテン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(ghi)ペリレン、インデノ(1,2,3-cd)ピレンの6種の多環芳香族炭化水素を対象として、液体クロマトグラフ質量分析計による分析法を作成した。検出下限値は、フルオランテンが0.05mg/L、ベンゾ(b)フルオランテンが0.02mg/L、ベンゾ(k)フルオランテンが0.01mg/L、ベンゾ(a)ピレンが0.01mg/L、ベンゾ(ghi)ペリレンが0.001mg/L、インデノ(1,2,3-cd)ピレンが0.001mg/Lであった。

ベンゾ(a)ピレンを塩素に接触させた結果、時間の延長とともにベンゾ(a)ピレンは減少し、一塩素化体と推測されるピークの面積値は増加した。

塩化フェノールを含む供試水を実際に口に含んで感じる臭気を調べたところ、従来の鼻で感応する方法に比べ数倍から数十倍の低濃度で臭気を感じる結果を得た。

燃焼酸化法 TOC 計および湿式酸化法 TOC 計について、湿式酸化法が燃焼酸化法にくらべ、多少測定値の変動が大きい傾向が見られるが、ほぼ同等の TOC 値が得られることが認められた。これらの結果から、両方式のどちらを使用しても、測定値に関して問題はないと考えられる。

一方、浄水 4 試料を測定した結果、湿式酸化法による測定値が 12~35%高い傾向がみられた。また、浄水処理工程における TOC の推移を比較検討した結果、原水および沈殿水で、湿式酸化法が 3~41%高く出る傾向があり、方式や水質による差が出る可能性も示唆された。しかし、ろ過水以降の処理水、浄水ではほぼ同じ測定値であり、水質維持には支障は

ないと考えられる。また、プランクトンの多い試料で燃焼酸化方式のほうが 2.7 倍高い結果となった。

TOC と過マンガン酸カリウム消費量の比較の追加調査を行った結果、昨年度までに得られた結果と同様、浄水については良い相関は見られなかった。しかし、水源と浄水場原水の TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関は高い結果であった。

浄水処理における各プロセスの AOC は事業体により変動があるものの、オゾン処理で増加し、活性炭処理を含めた生物処理で減少し、消毒剤である遊離塩素処理で増加する挙動を示していた。最終処理水である浄水の AOC は 0.018~0.095mg/L の範囲で分布し、平均値は 0.049mg/L であった。

AOC と微生物増殖の関係を検討した結果、日和見病原菌である緑膿菌は AOC が 0.03mg/L 以上で増殖することが判明した。従属栄養細菌は AOC が 0.01mg/L で増殖するという報告とあわせて考慮した場合、国内の水道水は微生物増殖の潜在能を有することを否定しうるレベルではなく、さらに、配水システムでも漸増する傾向を示していたことから、残留消毒剤の重要性を再確認する結果であった。なお、オゾン・遊離塩素の酸化処理による AOC 増加は、非酸化物である前駆物質が存在することを示唆し、詳細な増殖ポテンシャルの把握には AOC 前駆物質量を測定する必要があると考えられる。試験操作が煩雑で長い培養時間が必要な AOC は、有機物が限定される同一原水を用いる浄水処理システムでは、DOC、UV<sub>260</sub>、蟻酸、しゅう酸、酢酸等の理化学的水質項目により迅速に算出できることが判明した。

## F. 研究発表

1. 宮川徹也，安藤正典，西村哲治，秋葉道宏：水道水における同化性有機炭素の調査，第 5 4 回全国水道研究発表会講演集，pp554-555，(2003.6)。
2. 宮川徹也，安藤正典，西村修，秋葉道宏，西村哲治：全国の水道における同化性有機炭素の調査，第 5 5 回全国水道研究発表会 (2004.6)。
3. 西村哲治，綾野絵理，安藤正典：平成 1 5 年度のウレア系およびスルホニルウレア系 8 農薬の検出実態，第 5 5 回全国水道研究発表会 (2004.6)。

平成 15 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

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

消毒副生成物分科会

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	伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科 教授
	国包 章一	国立保健医療科学院水道工学部 部長
研究協力者	上嶋 善治	阪神水道企業団管理部水質試験所 水質第 1 係長
	浅野 雄三	奈良県水道局桜井浄水場水質課 水質第 2 係長
	塩出 貞光	大阪市水道局工務部水質試験所 主査
	北原 陽一	北千葉広域水道企業団水質センター 主査補
	佐藤 拓治	茨城県企業局水質管理センター水質管理課 係長
	大石 克則	東京都水道局水質センター検査課微量有機物係 係長
	孝石 健	大阪府水道部水質管理センター企画調査課
	亀井 翼	北海道大学大学院工学研究科 助教授
	奥村 学	名古屋市上下水道局水道本部浄水部鍋屋上野浄水場水質係 技師

研究要旨

消毒副生成物のうち、改訂水質基準において基準項目、水質管理目標設定項目、および要検討項目としてとりあげられているトリハロメタン、ハロ酢酸、臭素酸イオン、ホルムアルデヒド、抱水クロラール、ハロアセトニトリル、MX などについて、水道原水および浄水中の実態調査、生成要因に関する検討、浄水処理技術など生成量抑制対策についての検討を行った。

臭素酸イオン濃度の生成状況は、平均値 4~7 $\mu$ g/L であっても最高値は 10 $\mu$ g/L レベルに達する場合がある。生成した臭素酸イオンは除去が困難であるが、溶存オゾン濃度の制御、pH 制御、アンモニア添加などによる削減効果を把握した。また、市販および製造次亜塩素酸ナトリウム中に、臭素酸イオンが存在することが確認された。製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性があることを指摘した。

MX の分析方法を整備して測定したところ、浄水および給水栓水ではいずれも 10ng/L 以下であり、水質基準の評価値 0.001mg/L の 1/100 以下のレベルであった。また、N-ニトロソ-ジメチルアミン (NDMA) の分析方法を整備した。

ハロ酢酸類等について、高度浄水処理施設を導入したところでは、その生成に対して高い抑制効果が発揮できていることが確認された。また、浄水中ジクロロ酢酸濃度が増加した場合に粉末活性炭処理を行う方法の有効性についても把握することができた。

ハロ酢酸低減化技術については、平成 10~12 年度厚生科学研究「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」の成果とも合わせ、特に「対策ガイドライン」として活用できるようこれまでの知見の取りまとめを行った。まず、対策フローの概念図を描き、その考え方を示

すとともに、水源対策、浄水処理対策、制御監視とがあることを示した。浄水処理対策としては、中間塩素処理、二酸化塩素処理、クロラミン転換、残留塩素低減、凝集強化、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、オゾン・生物活性炭処理があることを示し、期待できる低減効果を示した。さらにこれらの対策を採用した事例を示した。

臭化物イオン共存下における塩素処理水の安全評価に関する検討結果を以下に示す。①水道原水中の臭化物イオン濃度が 40 µg/L 程度であっても、有機臭素系消毒副生成物の全有害性に対する寄与率が 40%を上回る場合があること、および②有機臭素系副生成物と有機塩素系副生成物の単位 TOX 濃度あたりの有害性を比較すると、有機臭素系副生成物の方が 5-10 倍高いことを示した。これらは浄水プロセスにおける有機臭素系消毒副生成物の制御の必要性を指摘するものであり、重要な成果と考えられた。

#### A. 研究目的

消毒副生成物のうち、改訂水質基準において基準項目、水質管理目標設定項目、および要検討項目としてとりあげられているトリハロメタン、ハロ酢酸、臭素酸イオン、ホルムアルデヒド、抱水クロラール、ハロアセトニトリル、MX などについて、水道原水および浄水中の実態調査、生成要因に関する検討、浄水処理技術など生成量抑制対策についての検討を行った。

新しく基準項目とされた臭素酸イオンについては、生成特性ならびに制御の可能性について重点的に検討を行っている。また、消毒に使用する塩素剤の中にも臭素酸イオンが含まれることが指摘されてきており、その存在について詳細な検討を行った。

一方、ハロ酢酸については、平成 10~12 年度厚生科学研究「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」の成果とも合わせ、特に「対策ガイドライン」として活用できるようこれまでの知見の取りまとめを行った。

この他、MX の分析技術の確立と生成実態調査、N-ニトロソ-ジメチルアミン(NDMA)の分析法の検討などを行った。さらに、臭化物イオン

が共存する場合の塩素処理水及びオゾン/塩素処理水の安全評価に関する基礎的研究も行った。

#### B. 研究方法

臭素酸イオンの生成実態、ならびに生成に関する解析、制御方法について、茨城県、大阪府、大阪市、阪神水道企業団、奈良県で調査・検討を行った。

臭素酸イオンは、主に臭素イオンを含む原水のオゾン処理で生成される。しかし、浄水場の原水・浄水の実態調査では、次亜塩素酸ナトリウム注入後に臭素酸イオンが増加すること、特に次亜製造設備を有する浄水場での増加が顕著であることが確認されている。このため、次亜塩素酸ナトリウム製造設備における製造過程での臭素酸イオンの挙動調査、簡単な電気分解装置による臭素酸生成実験等を実施し、その挙動について検討を行った。

ハロ酢酸類およびその他の副生成物については、大阪府、阪神水道企業団、大阪市、奈良県、東京都、北千葉広域水道企業団において、

生成実態、浄水処理過程での挙動、給配水過程での濃度変化、削減技術などに関する調査・検討を行った。またこれまでの研究成果を総括し、「対策ガイドライン」として活用できるようとりまとめを行った。

MXについては、LC/MS/MSおよび固相抽出-GC/MS法による分析手法を検討した。また、本分科会に参加している水道事業体のサンプル中のMX濃度を把握することを試みた。さらに、N-ニトロソジメチルアミン(NDMA)の分析法の検討などを行った。

ところで、フミン質等の有機物を含んだ水を塩素処理すると有機塩素化合物が生成するが、Br-存在下では有機臭素化合物も生成する。一般にはこの有機臭素化合物の生成量は有機塩素化合物のそれよりも少ないものの、単位濃度あたりの有害性は有機臭素化合物の方が高いとされる。染色体異常試験と化学分析を併用し、Br-を含む塩素処理水の有害性に占める有機臭素化合物の寄与の程度を評価するための検討を行った。

### C. 研究結果

茨城県では、オゾン接触前に前二酸化塩素処理を行うことで、臭素酸イオンの生成量を約1/2にできたことが示された。

大阪府水道部は3浄水場で旧来の凝集沈澱処理、急速砂ろ過処理の後段にオゾン処理、GAC処理を加えた高度浄水施設を稼働した。また前塩素処理を廃止して後塩素処理のみに転換している。平成12～15年度3浄水場での臭素酸イオン濃度の平均値は4～7μg/Lであった。

臭素酸イオンの生成はオゾン処理条件、pH、水温に強く影響される。大阪府では、オゾン処理の結果浄水中に見いだされる濃度について次式を導いた。ここでCT値はオゾン接触池出口の溶存オゾン濃度とオゾン接触池の滞留時間(分)の積、 $T_m$ は水温(°C)である。

$$\text{BrO}_3^- = 0.927 \times [\text{CT}]^{0.572} \times [\text{pH} - 6]^{0.486} \times \exp(0.0611T_m)$$

この式を基に、ろ過水pHを7.0、浄水の臭素酸イオン生成濃度を仮に10μg/Lとしたときの溶存オゾン濃度(GAC池入口)と水温の関係を修正予測式をもとに算定し、オゾン注入操作図を描いた。低水温期(5～20°C)には10μg/L以下を満足する溶存オゾンの上限値が比較的高いため、臭素酸イオンの生成を低濃度で維持することができるが、概ね25°C以上の高水温期には溶存オゾンの上限値が極めて低くなることを示した。GAC池入口での溶存オゾン濃度0.1mg/Lを目標とする運転を行ったところ、臭素酸イオン濃度0.01mg/L以下を達成できたが、平成15年度は冷夏であったことに注意する必要がある。

大阪市の高度浄水処理実証プラントを用いて、オゾン処理時に生成される臭素酸イオンの生成制御方法について、①オゾン注入率、②硫酸添加によるpH制御、③アンモニア添加、の3点を中心に検討した。アンモニア性窒素が<0.02mg/L、臭化物イオンが0.04mg/L、pHが6.9、水温が19.0°Cの時、後オゾン注入率を増加させると、溶存オゾン濃度の増加とともに、臭素酸イオンの濃度も増加した。後オゾン注入率が0.7mg/Lの時、溶存オゾン濃度は0.2mg/L、臭素酸イオンの生成量は約1μg/Lであった。

希硫酸を用いて、後オゾン処理での pH 値を 7.0 から 6.2 まで段階的に下げて臭素酸イオンの生成量を調査したところ、pH 値が 6.2 の時、低水温時 (12.5℃) では約 88%、高水温時 (29.0℃) では約 65%、臭素酸イオンの削減効果が認められた。また、pH 値が 6.4 ではそれぞれ、約 61%、約 47% となった。後オゾン処理の前段にアンモニア性窒素 (塩化アンモニウム) を添加して、臭素酸イオンの生成量を調査したところ、アンモニア性窒素の添加量が 0.05~0.25mg/L の時、臭素酸イオンの生成量は急激に低下した。アンモニア性窒素の添加量が 0.10mg/L では約 27%、0.25mg/L では約 40%、臭素酸イオンの削減効果が認められた。

また、実施設において、後オゾン処理時の残留オゾン濃度が 0.2mg/L 程度となるようなフィードバック制御方式を採用したところ、臭素酸イオンの生成抑制に有効であった。

奈良県桜井浄水場での臭素酸イオンの測定結果は以下のようなものである。オゾン処理を定率注入 (1.5ppm) で行っていた期間では、残留オゾン濃度とともに臭素酸イオン濃度も高くなる傾向があり、最大濃度は 10 $\mu$ g/L であった。しかし、残留オゾン制御 (0.3ppm) に変更後は、最大濃度は、4 $\mu$ g/L にとどまっていた。

阪神水道企業団では、中間オゾン・活性炭流動層システムを主プロセスとした高度浄水施設の整備を進め、平成 13 年 4 月全量高度処理水となった。調査期間中 (平成 12 年 4 月~15 年 11 月) の臭素酸イオンの生成状況は、特異な場合を除けば最大でも 0.0050mg/L 程度であった。臭素酸イオンの生成抑制に働くアンモニア性窒素、溶解性有機炭素がある程度存在する

条件であることと、緻密な溶存オゾン濃度制御によって低い値を達成できていると考えられた。また、オゾン処理後段の活性炭処理での臭素酸イオンの除去は、期待できない結果であった。一方、不連続点中間塩素処理後の砂ろ過水では、微量ながら臭素酸イオンは増加しており、消毒剤に用いる次亜塩素酸ナトリウム中に含まれる臭素酸イオンに起因しているものと考えられた。

さらに、臭素酸イオンの生成要因として、水温、オゾン注入率、pH、CT 値をとりあげて、その影響を検討し、オゾン処理時の pH 値を下げることで、さらなる生成抑制に有効であることを指摘している。

次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオンに関する結果は以下に示すとおりである。

市販および製造次亜中には、臭素酸イオンが存在することが確認された。特に、有効塩素濃度が低い製造次亜においては、塩素注入率が低くても添加される臭素酸イオンが多くなることから、製造過程における臭素酸イオンの生成が問題となる。

次亜製造過程の調査および塩水の電気分解実験で、原料塩中の臭素イオンの約 90% が臭素酸イオンとなることがわかった。また、原料塩中の臭素イオン含有量は、塩の種類により大きく異なり、原料塩の製造方法に原因があることがわかった。

塩水の電気分解実験の結果から、次亜製造過程において、臭素イオンは直ちに臭素酸イオンに変化するのではなく、次亜臭素酸等を経て生成されると推測された。また、臭化ナトリウム溶液の電気分解においては、次亜臭素酸及び臭

素酸イオンが同時に生成され、それぞれが安定的に存在していることから、塩水の電気分解に伴う臭素酸イオンの生成には次亜塩素酸の強力な酸化力も寄与しているものと考えられた。

製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、原塩、精製塩といった臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性がある。なお、今後、原料塩における臭素含有量の規格化等の検討も必要と考えられた。

一方、大阪市では、次亜塩素酸ナトリウム中に不純物あるいは分解生成物として検出される塩素酸イオンについて、基礎的データを得た。

市販の固相カートリッジカラムによる固相抽出と LC-MS/MS または四重極型 GC/MS による測定を組み合わせた MX の分析方法について検討した。固相カートリッジカラムとしてスチレンジビニルベンゼンポリマーを充填した PS-2 を用いることで、70~80%以上の回収率が得られた。LC-MS/MS 法による MX の定量下限値は、装置の状態や妨害物質の影響にもよるが約 1ng/L であると考えられる。一方、四重極型 GC/MS 法による定量下限値は 0.2ng/L であった。これらの方法を用いて MX を測定した結果、浄水および給水栓水ではいずれも 10ng/L 以下であり、水質基準の評価値 0.001mg/L の 1/100 以下のレベルであった。

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の分析法を整備し、求めた浄水の NDMA 濃度は約 5ng/L であった。しかし、操作ブランク値が高く、この低減および再現性の確認等についてさらに

検討が必要であるとした。

ハロ酢酸類およびその他の生成物の実態調査結果を示す。

奈良県桜井浄水場では、水温、生成能の上昇に伴い浄水ジクロロ酢酸濃度が増加する期間があるので粉末活性炭処理を行っているが、それによるジクロロ酢酸、クロロホルム生成能の平均除去率はそれぞれ 18%、15%であった。

東京都では都内給水栓 34 箇所について THM、ハロ酢酸類 (9 項目)、抱水クロール、ハロアセトニトリル (5)、アルデヒド類 (11) を 5~9 月及び 11、2 月に測定している。基準値等の 10%を超過した項目は THM (基準値の 50%)、ジクロロ酢酸 (指針値の 65%)、抱水クロール (同 23%)、ホルムアルデヒド (同 12%) であった。

北千葉広域水道企業団でのハロ酢酸の実態調査結果を示す。

①浄水場においてクロロホルムを指標としてジクロロ酢酸を制御した結果、到達時間 6 日間の給水栓 St2 においてもジクロロ酢酸は最大値 0.010 mg/L であり指針値の 7 割以下に制御できた。②ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromokloro酢酸の 3 成分を合わせると総ハロ酢酸の 50%程度を占めた。③ジクロロ酢酸制御の基本としているクロロホルム/ジクロロ酢酸は 2.0 程度と評価された。

#### D. 考察

臭素酸イオン濃度の生成状況は、平均値 4~7 μg/L であっても最高値は 10 μg/L レベルに達する場合がある。生成した臭素酸イオンは除去が困難であるが、溶存オゾン濃度の制御、pH 制御、アンモニア添加などによる削減効果を

把握した。

ハロ酢酸低減化技術については、平成 10~12 年度厚生科学研究「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」の成果とも合わせ、特に「対策ガイドライン」として活用できるようにこれまでの知見の取りまとめを行った。

まず、対策フローの概念図を描き、その考え方を示すとともに、水源対策、浄水処理対策、制御監視とがあることを示した。浄水処理対策としては、中間塩素処理、二酸化塩素処理、クロラミン転換、残留塩素低減、凝集強化、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、オゾン・生物活性炭処理があることを示し、期待できる低減効果を示した。さらにこれらの対策を採用した事例を豊富に示し、参考資料として活用可能なものとした。

臭化物イオン共存下における塩素処理水の安全評価に関する実験的考察結果は以下に示す通りである。染色体異常試験と全有機臭素 (TOBr) および全有機塩素 (TOCl) の個別定量の組み合わせにより、臭化物イオン共存下での塩素処理にもなって生成する有機塩素化合物の消毒副生成物全体の有害性に対する寄与率について試算を行った。結果として、①水道原水中の臭化物イオン濃度が 40  $\mu\text{g/L}$  程度であっても、有機臭素系消毒副生成物の全有害性に対する寄与率が 40%を上回る場合があること、および②高濃度フミン酸水溶液および琵琶湖水の塩素処理によって生成する有機臭素系副生成物と有機塩素系副生成物の単位 TOX 濃度あたりの有害性を染色体異常誘発性に基いて比較すると、有機臭素系副生成物の方が

5-10 倍高いことが明らかになった。これらの知見は、浄水プロセスにおける有機臭素系消毒副生成物の制御の必要性を指摘するものであり、重要な成果と考えられる。

## E. 結論

臭素酸イオン濃度の生成状況は、平均値 4~7  $\mu\text{g/L}$  であっても最高値は 10  $\mu\text{g/L}$  レベルに達する場合がある。生成した臭素酸イオンは除去が困難であるが、溶存オゾン濃度の制御、pH 制御、アンモニア添加などによる削減効果を把握した。

市販および製造次亜塩素酸ナトリウム中には、臭素酸イオンが存在することが確認された。製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、原塩、精製塩といった臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性がある。

市販の固相カートリッジカラムによる固相抽出と LC-MS/MS または四重極型 GC/MS による測定を組み合わせた MX の分析方法について検討した。浄水および給水栓水ではいずれも 10ng/L 以下であり、水質基準の評価値 0.001mg/L の 1/100 以下のレベルであった。また、N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の分析法を整備し、求めた浄水の NDMA 濃度は約 5ng/L であった。

ハロ酢酸類等について、高度浄水処理施設を導入したところでは、その生成に対して高い抑制効果が発揮できていることが確認された。また、浄水中ジクロロ酢酸濃度が増加した場合に



粉末活性炭処理を行う方法の有効性についても把握することができた。

ハロ酢酸低減化技術については、平成 10~12 年度厚生科学研究「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」の成果とも合わせ、特に「対策ガイドライン」として活用できるようにこれまでの知見の取りまとめを行った。まず、対策フローの概念図を描き、その考え方を示すとともに、水源対策、浄水処理対策、制御監視とがあることを示した。浄水処理対策としては、中間塩素処理、二酸化塩素処理、クロラミン転換、残留塩素低減、凝集強化、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、オゾン・生物活性炭処理があることを示し、期待できる低減効果を示した。さらにこれらの対策を採用した事例を示した。

臭化物イオン共存下における塩素処理水の安全評価に関する検討結果を以下に示す。①水道原水中の臭化物イオン濃度が 40 µg/L 程度であっても、有機臭素系消毒副生成物の全有害性に対する寄与率が 40%を上回る場合があること、および②有機臭素系副生成物と有機塩素系副生成物の単位 TOX 濃度あたりの有害性を比較すると、有機臭素系副生成物の方が 5-10 倍高いことが明らかになった。これらの知見は、浄水プロセスにおける有機臭素系消毒副生成物の制御の必要性を指摘するものであり、重要な成果と考えられた。

#### F. 健康危惧情報

直ちにとりあげるべきものはない。

#### G. 研究発表

- 1) 越後信哉、伊藤禎彦、夏井智毅、荒木俊昭、安藤良、 $O_3/Cl_2$ 連続処理による副生成物の染色体異常誘発性に関する研究、第 37 回日本水環境学会年会講演集、p. 38, 2003. 3
- 2) 伊藤禎彦、平山修久、需要者の水道水に対するリスク認知地図に関する考察、第 37 回日本水環境学会年会講演集、p. 225, 2003. 3
- 3) 越後信哉、伊藤禎彦、夏井智毅、荒木俊昭、全有機塩素と全有機臭素の分離定量、第 54 回全国水道研究発表会講演集、pp. 558-559, 2003. 5
- 4) 越後信哉、伊藤禎彦、荒木俊昭、安藤良、臭化物イオン存在下での塩素処理水の有害性、第 54 回全国水道研究発表会講演集、pp. 536-537, 2003. 5
- 5) 伊藤禎彦、早坂剛幸、岡田朋之、蛍光分析による琵琶湖水と塩素処理水中フミン物質の回収性の検討、用水と廃水、Vol. 45, No. 6, p. 24-28, 2003. 6
- 6) 越後信哉、伊藤禎彦、荒木俊昭、安藤良、夏井智毅、ロジャー マイニーア、有機臭素系消毒副生成物の速度論と毒性評価、環境衛生工学研究、Vol. 17, No. 3, pp. 82-87, 2003. 7
- 7) 越後信哉、伊藤禎彦、安藤良、荒木俊昭、夏井智毅、フミン質と次亜ハロゲン酸の反応生成物の染色体異常誘発性、環境衛生工学研究、Vol. 17, No. 3, pp. 88-92, 2003. 7
- 8) 平山修久、伊藤禎彦、加川孝介、需要者の水道水に対するリスク認知構造の分析、環境衛生工学研究、Vol. 17, No. 3, pp. 319-324, 2003. 7
- 9) 伊藤禎彦、仲野敦士、荒木俊昭、塩素処理水の染色体異常誘発性・形質転換誘発性の変化過程と強変異原物質 MX の指標性、水環境学会誌、

Vol.26, No.8, pp.499-505, 2003.8

10) Shinya Echigo, Sadahiko Itoh, Tomoki Natsui, Toshiaki Araki, Ryo Ando, Contribution of Brominated Organic Disinfection By-Products to the Mutagenicity of Drinking Water, Proceedings of The 4<sup>th</sup> IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water -ECOHAZARD 2003-, pp.57/1-57/8, 14-17 September, 2003, Azchen, Germany

11) Sadahiko Itoh, Atsushi Nakano, Toshiaki Araki, Change of The Toxicity of Chlorinated Drinking Water and MX as an Index, Proceedings of The 4<sup>th</sup> IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water -ECOHAZARD 2003-, pp.62/1-62/4, 14-17 September, 2003, Azchen, Germany

12) 伊藤禎彦、村上仁士、福原勝、仲野敦士、塩素および二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の生成・低減過程、環境工学研究論文集、Vol.40、pp.201-212、2003.11

13) 平山修久、伊藤禎彦、加川孝介、需要者特性からみた水道水に対するリスク認知構造に関する一考察、日本リスク研究学会第16回研究発表会講演論文集、pp.199-204、2003.11

「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	国立保健医療科学院水道工学部	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
研究協力者	梅原孝史	横浜市水道局浄水部	係長
研究協力者	大原憲司	東京都水道局水質センター	課長
研究協力者	大村達夫	東北大学工学部	教授
研究協力者	小野沢享	社団法人日本水道協会工務部	副主幹
研究協力者	片山浩之	東京大学大学院新領域創成科学研究科	講師
研究協力者	田中 勉	大阪市水道局水質試験所	研究副主幹
研究協力者	矢野 洋	神戸市水道局	参事

研究要旨

本サンプリング方法分科会では、これまで、水質検査試料の採取箇所及び箇所数並びに採水頻度の科学的に妥当な設定方法につき検討してきた。最終年度に当たる本年度の研究では、これらの成果に基づいて『水質検査計画』策定のための手引書（案）を作成するとともに、合理的な試料採取頻度の考え方につき統計学的手法を用いて検討を行った。

このうち『水質検査計画』策定のための手引書（案）の作成においては、厚生労働省による水道法施行規則、水道課長通知等に基づいて、水道事業者が水質検査計画を作成する上で参考とすべき情報をわかりやすく取りまとめた。

また、試料採取頻度の検討においては、統計学的手法に基づく試料採取頻度についての考え方、並びに、クリプトスポリジウム症感染リスクを考慮した場合における試料採取頻度と採取量の科学的な設定方法につき明らかにした。

1. はじめに

本サンプリング方法分科会では、前年度までの研究において、水質検査試料の採取箇所及び箇所数並びに採水頻度の科学的に妥当な設定方法につき検討してきた。この結果、定期の水質検査を行う給水栓は、配水池（配水系統）ごとに少なくとも 1 ヶ所を選ぶことを基本とすることが妥当であることなどを明らかにした。また、検査頻度については、現行規制では基本

的に月 1 回が原則とされているが、多くの項目については、年 4 回の検査を行うことによって現状とほぼ同等の評価が可能であることを示した。そこで、最終年度に当たる本年度の研究では、これらの研究成果に基づいて、水道事業者が平成 17 年度から新たに毎年度作成することを義務付けられている「水質検査計画」について取り上げ、その策定のための手引書（案）を作成するとともに、合理的な試料採取頻度の

考え方につき統計学的手法を用いてさらに詳細な検討を行った。

## 2. 「『水質検査計画』策定のための手引書(案)」の作成

厚生労働省では平成15年の水道水質基準改正に伴って水道法施行規則を改正し、その中で新たに、水道事業者は毎事業年度が始まる前に水質検査計画を策定しなければならないと定めている。この施行規則は、水質基準と併せて平成16年4月1日より施行される予定である。すなわち、全国の水道事業者は、少なくとも平成17年度から毎年水質検査計画を作成することが義務づけられており、可能な限り平成16年度版の水質検査計画も作成することが求められている。

そのため、このことを受けて本分科会では、水道事業者が水質検査計画を策定する際に、参考資料として活用し得るよう、社団法人日本水道協会と共同で『水質検査計画』策定のための手引書(案)を作成した。

ここでは『水質検査計画』策定のための手引書(案)の全文掲載は見合わせるが、本手引書(案)は、水道事業者が、水道水等の定期水質検査における検査項目の選定、検査箇所の選定、検査頻度の設定等を行う際の参考となるものである。また、水質検査は、水道水の安全性と快適性の確保を図るための適切な水質管理を行う上で最も重要な手段であることから、特に総論において、水質検査計画を立案する際に基本的に重要と考えられる事項につきまとめて述べた。

水道水等の水質検査は、特に中小の水道事業者においては、ややもすれば水質検査結果を得ること自体が目的化されてしまいがちである。しかし、水質検査を行って結果を得ることはむしろ手段であり、その結果を日常の水質管理や、将来における施設の改善等にどう結びつけて行くかが本来問われるところである。本手引書

(案)を十分に活用して、水質検査計画の策定やその結果の評価、さらには次年度における水質検査計画の見直し等を行うことにより、水道事業者による水質管理がより望ましい方向で展開されることが何よりも重要であると考えられる。

## 3. 統計学に基づく水質サンプリング調査頻度の検討

### 3.1 はじめに

水質検査における採水頻度を統計学的側面から検討するための手法として、パラメトリック検定やノンパラメトリック検定がある。パラメトリック検定とは、母集団の特性を規定する母数についてある仮説を設ける検定方法であり、正規性や等分散性などの仮定が必要とされる。しかし、標本サイズが小さい場合、標本から推定された統計量の分布型は不正確なことが多く、パラメトリック検定には不適切な場合が多い。一方、ノンパラメトリック検定とは、母集団の分布型について一切の仮定を設けない検定方法で、このため分布に依らない手法とも呼ばれることがあり、また標本サイズに依らず適用可能な手法でもある。ただし、ノンパラメトリック検定はパラメトリック検定に比べて検出力が劣ることが多い。

ここでは、単一の水質項目に関して過去に得られた一定頻度の測定データに基づいて、採水頻度を実績よりも何がしか低くしたと仮定した場合に、母集団と標本の代表値に有意差が生じるかどうかについて検討することを考えた。このようないわゆる1標本問題に適用可能な検定法は、上記のうちパラメトリック検定に属する「1標本t検定」と、ノンパラメトリック検定に属する「Willcoxon符号順位和検定」及び「符号検定」の3つの方法である。

そこで、これらの3方法を水質の実測データに適用して、月1回の採水頻度を具体的にどの程度にまで下げることができるか検討した。

### 3. 2 方法

浄水場における原水と処理水のサンプリング頻度を統計的に検討した。原水はX浄水場(B市)が毎月測定した一般細菌と大腸菌のデータを対象とした。これらのサンプリング期間はH4年4月～H14年3月の120ヶ月間である。処理水はY浄水場(F市)が毎月測定した総トリハロメタン、塩素イオン、蒸発残留物、KMnO<sub>4</sub>消費量、クロロホルムの5項目を対象とした。サンプリング期間はH7年2月～H14年3月の86ヶ月間である。

各水質項目の生データと常用対数値に関してそれぞれ検定を行った。つまり、延べ14項目についてサンプリング頻度の検討をしたことになる。まず、各データの頻度分布の形に基づき、検定法を以下の手順にしたがって決定した。すなわち、母集団が正規分布のとき、仮説検定を行うには1標本t検定を適用した。また、母集団の正規性が仮定できない場合で、その分布に对称性が仮定できる場合はWillcoxon符号順位和検定を、仮定できない場合は符号検定を適用した。母集団の正規性のチェックは、データの

分布と正規分布の適合度検定( $\chi^2$ 検定, 有意水準0.05)により行った。分布の対象性はデータの分布形から視覚的に判断した。

表1にそれぞれの水質データの正規性および対象性のチェックの結果、それに基づいて決定された検定法を示す。延べ14項目のうち、1標本t検定で検定する水質は3項目、Willcoxon検定を適用する水質は4項目、符号検定を適用する水質は6項目となった。パラメトリックな1標本t検定が適用できる水質が3項目に止まり、パラメトリック検定の汎用性の低さが浮き彫りにされた。

以上の決定された検定法で母集団の代表値 $\theta_0$ (平均値あるいは中央値)と標本の代表値 $\theta$ に有意差があるかを調べた。標本のサンプリング頻度は、以下の5つのケースについてそれぞれ検討した。

- ・2ヶ月に1回 (毎年2, 4, 6, 8, 10, 12月)
- ・3ヶ月に1回 (毎年2, 5, 8, 11月)
- ・4ヶ月に1回 (毎年2, 6, 10月)
- ・6ヶ月に1回 (毎年2, 8月)
- ・1年に1回 (毎年2月)

表1 サンプリング頻度の検討に用いた検定。データの頻度分布の正規性と対象性に基づいて決定した。表中の●が適用された検定法を表す。

		正規性	対称性	1標本t検定	ウィルコクソン 検定	符号検定
原水	一般細菌	生データ	×	×		●
		常用対数	×	○	●	
	大腸菌	生データ	×	×		●
		常用対数	×	○	●	
処理水	総トリハロメタン	生データ	×	×		●
		常用対数	○	○	●	
	クロロホルム	生データ	○	○	●	
		常用対数	×	×		●
処理水	KMnO <sub>4</sub> 消費量	生データ	×	×		●
		常用対数	○	○	●	
	蒸発残留物	生データ	×	○		●
		常用対数	×	×		●
塩素イオン	生データ	×	×		●	
	常用対数	×	○	●		

### 3. 3 結果

検定の結果を表2にまとめる。サンプリング頻度を1年おきにする、有意水準0.05の下で帰無仮説が棄却された水質項目が6項目あった。一方、6ヶ月おきよりも高いサンプリング頻度の場合、帰無仮説が有意水準0.05で棄却される

水質項目は一つも無かった。これは、6ヶ月おきに水質調査を行えば、いずれの水質項目でも信頼できるデータ得られることを保証することを意味する。この結果から、現在、毎月行っている水質サンプリングを現状より低い調査頻度に変更しても差し支えないことがわかる。

表2 検定の結果. 表中の値はP値を示す。P<0.05で有意水準 $\alpha=0.05$ の下で帰無仮説が棄却された値を赤い太字で示した。2ヶ月おきの一般細菌と大腸菌のP値は、Willcoxon符号化順位検定の数表に標本数n=60の場合が掲載されていないため計算できなかった。

水質項目	検定法	サンプリング間隔					
		2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	6ヶ月	1年	
原水	一般細菌	生データ	0.90	0.87	0.86	0.82	0.11
		常用対数	-	0.95	1.00	0.43	0.02
	大腸菌	生データ	1.00	0.87	0.58	0.82	0.02
		常用対数	-	0.84	0.87	0.84	0.04
処理水	総トリハロメタン	生データ	0.76	0.46	0.83	0.12	0.07
		常用対数	0.84	0.23	0.53	0.13	0.01
	クロロホルム	生データ	0.48	0.24	0.18	0.14	0.000006
		常用対数	0.76	1.00	1.17	0.61	0.29
	KMnO <sub>4</sub> 消費量	生データ	0.76	0.46	1.00	0.30	0.29
		常用対数	0.87	0.42	0.48	0.22	0.02
	蒸発残留物	生データ	0.76	1.00	0.83	0.61	0.73
		常用対数	0.45	0.23	0.17	0.13	0.00
	塩素イオン	生データ	0.76	1.00	0.52	1.00	0.73
		常用対数	0.76	1.00	0.52	1.00	0.73

## 4. 浄水場における感染症リスク管理手法

### 4. 1 研究の概要

これまでさまざまな水中の *Cryptosporidium* 濃度調査や、浄水処理による除去・不活化機構について多くの研究がなされており、ある程度まとまったデータが存在すると考えられる。しかしそれらのデータを感染リスクの定量的評価に適用した例はまだ少なく、浄水場において感染症のリスクを制御するためにどのような対応（処理手法の改良、モニタリング等）が必要であるかについての知見はまだ不足しているのが現状である。ウイルスのように培養することができない微生物や、クリプトスポリジウムのようにその存在だけでなく生死判定や遺

伝子型の評価が求められている微生物が制御対象となることが増えている。そういったモニタリングではPCRのような定性的な検出手法が用いられているが、このような定性的なデータから定量的にリスクを評価する手法についてはまだそれほど議論されていない。そこで、定性的な検出試験の結果からリスクの算定を行う手法の開発を試みた。

### 4. 2 リスク計算の簡略化

年間感染リスクは、それぞれの曝露（例えば1日）による感染リスクを計算し、ある1年の間に2回以上感染する事象を重複してカウントしないようにするため以下の式で与えられ

る。

$$YRisk = 1 - \prod_i (1 - DRisk_i)$$

しかし、1日あたりの感染リスクが十分小さい場合は、このような事象を無視することができる。その場合年間感染リスクは以下の式で与えられる。

$$YRisk = \sum_i DRisk$$

今回の条件では、1日あたりの感染確率は

$$\frac{d}{dx} Risk = k \times \exp(-kx) \approx k \quad (\exp(-kx) \approx 1 \text{ のとき})$$

従ってこの式は、1日あたりの感染リスクが十分に小さい場合は直線に近似することが可能である。先にも述べたように今回のモデルでは一日あたりの感染リスクは  $10^{-3}$  以下であるため、 $\exp(-kx) \approx 1$  と仮定できる。以上より感染リスクは直線近似することが可能で、また年間リスクは一日当たりの感染リスクの和で表現できることがわかった。

$$YRisk = 1 - \prod_{i=1}^{365} (1 - DRisk_i) \approx \sum_{i=1}^{365} DRisk_i \approx 1 - \exp\left(-k \times \sum_{i=1}^{365} DDose_i\right)$$

$$E(YRisk) = 1 - \exp(-k \times 365 \times E(DDose))$$

#### 4. 3 年間リスク $10^{-4}$ に対応する $\mu$ 、 $\sigma$ の関係

許容可能な年間感染リスクを  $10^{-4}$  とすると、用量-反応式よりそれに対応する年間摂取量は  $0.0238[\text{oocysts/year}]$  となる。したがって1日あたり許容される摂取量は、

$$0.0238/365 = 6.52 \times 10^{-5} [\text{oocysts/day}]$$

となる。つまり浄水中の濃度分布（対数正規分布）の算術平均値がこの値以下であれば、年間感染リスクの算術平均値は  $10^{-4}$  以下であるといえる。

$10^{-5}$  以下であり、仮に Hashimoto ら<sup>1)</sup> の浄水中の濃度分布の 95% 値である  $5.56[\text{oocysts/100L}]$

（日リスクに換算すると  $-3.63\text{LOG}$ ）の水を飲み続けた場合でも、2度以上感染する確率は全感染確率の 0.4% に過ぎず、上式を使うことが可能であると考えた。

指数モデルによる用量-反応関係式では、感染リスクは以下の式で与えられる。

$$Risk = 1 - \exp(-kx)$$

両辺を  $x$  で微分すると、

年間総摂取量は各日の摂取量の和であるため、その期待値は日摂取量の算術平均値の 365 倍になる。本来ならば総摂取量の 95% 値などを用いて評価を行うべきであるが、先に述べたように今回の条件では年間摂取量の分散が小さいため、期待値（＝算術平均値）を用いて評価を行った。

以上をまとめると次式のようにになる。

対数正規分布の算術平均値は以下の式で与えられる。

$$E(DDose) = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right)$$

以上より、 $\mu$  と  $\sigma$  の満たすべき式

$$\mu + \frac{\sigma^2}{2} = -9.64$$

を得た。分散を Hashimoto ら<sup>1)</sup> の浄水の分布の  $\sigma$  と同じであると仮定すると、そのパラメータは以下のようになった。

$\mu = 11.1$ 、 $\sigma = 1.71$  (中央値 : 0.0151[1000L]、算術平均 : 0.0652[1000L])

#### 4. 4 定性データを用いて保障可能な感染リスクの算定

##### <手法>

定性的なデータから定量的な評価をする手法としては最確数法(MPN法)が挙げられる。この手法では、採取してきたサンプル中の対象微生物数を推定するために、サンプルを例えば15本(3段階5本法の場合)にわけ、それぞれに対して定性評価を行う。この場合、採取したサンプル中の微生物濃度は一定であるため、ポアソン分布を用いて最確数を計算することができる(図1)。

しかし今回の場合、推定する対象である水中の微生物濃度は一定ではなく変動するため、この方法では濃度を推定することができない。そこで、以下の仮定を基に、水中の微生物濃度を推定する手法を開発した。

- ・水中の微生物濃度は対数正規分布(パラメータ $\mu$ 、 $\sigma$ )に従う
- ・それぞれのサンプリングにおいて、その水量は一定ではない
- ・定性試験(陽性/陰性)の結果のみを用いる

上の仮定より、MPN法で通常ポアソン分布を用いていたところを、ポアソン対数正規分布(以下PLN分布)に変更することで、水中の微生物濃度分布のパラメータを推定することができると考えられる(図2)。以下この手法をPLN\_MPN法と呼ぶ。

##### <手法の評価>

まず、微生物濃度推定にあたり、上記で述べたPLN\_MPN法を使う必要があるのかについて評価を行う必要がある。そこで、Hashimotoら<sup>1)</sup>による某浄水場の浄水に対するモニタリングデータを用いて、以下の3つの方法で濃度

を推定し、2)3)の結果と1)の結果を比較した(図3参照)。

1)そのまま(定量データから)推定した対数正規分布のパラメータ

2)通常のMPN法で推定した濃度

3)PLN\_MPN法で推定した対数正規分布のパラメータ

その結果を表1に示す。2)3)の方法で推定した濃度の算術平均値は1)の結果のそれぞれ22%、50%となった。PLN\_MPN法を用いた方がより現実の値に近い結果が得られたが、算術平均値で約2倍の開きが見られた。これは、PLN\_MPN法では陽性サンプルについて、サンプル中に含まれていたオーシスト数に関わらず全て「陽性である」として処理するため、分散を過小評価したためであると考えられる。

##### <適用例:モニタリングに必要な水量の推定>

作成した計算手法を用い、浄水起因の感染リスクが $10^{-4}$ 以下であることを保障するために必要なモニタリングシステムの開発を行った。シミュレーションにあたり、モニタリングは毎日行い、「全て非検出」であることによって水質を保障するものとした。

##### 推定手法

浄水場の浄水サンプルを毎日、あるいは週1回採取する。そのときの水量 $V[L]$ は一定である。各サンプルに対しクリプトの検出を試み、「すべて非検出であること」によりその年の浄水の安全性を保障することとする。このとき、365回あるいは52回の連続した「非検出」により保障されるリスクレベルを、以下の手順で算出した。

ある水量 $V$ 、モニタリング回数 $n$ において、検出回数が0回であった場合の母比率 $p$ の信頼区間を算出し、その $p$ に対応する年間リスク範



囲のうち最大値を「そのモニタリング条件(V, n)における年間感染リスクの信頼上限」と定義した。各パラメータは以下のように設定した。

1回あたりの水量 V : Variable  
 モニタリング回数 n : 365回 (毎日)、  
 52回 (毎週)

また計算にあたり以下の仮定をおいた。

- ・水道水摂取量：一定値 (1[L/day/person])
- ・用量-反応式：指数モデル (Risk =  $1 - \exp(-0.0042 \times \text{Dose})$ )
- ・病原微生物濃度は対数正規分布に従うが、その平均値と分散は未知である
- ・各日における浄水中の濃度は互いに独立である
- ・全てのオーシストがヒトに対する感染性を持つ
- ・塩素添加等による殺菌効果は無視する
- ・検出過程におけるロスは無視する (オーシスト回収率 100%とする)

シスト回収率 100%とする)  
 ・PCRにおける検出下限は 1[oocyst/sample]とする

### 結果

図4に、1回あたりの検査水量と、全て非検出だった場合に保障できるリスクの最大値との関係を示す。年間感染リスクの信頼上限が  $10^{-4}$  以下であることを保障するためには、365回のサンプリングを行う場合は 180[L]、52回のサンプリングを行う場合では 1800[L]以上の水量が必要となることがわかった。

### 参考文献

- 1) Hashimoto A. and Hirata T. (1999): Occurrence of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in Sagami river, Japan.. *Proc. of Asian Waterqual '99: 7th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference*, 956-961

表3 各手法による推定結果 (パラメータ  $\mu$  および  $\sigma$ ) の比較

	PLN	MPN	PLN_MP	単位
$\mu$	-1.01	-1.13	-1.20	LOG([/1000L])
$\sigma$	1.71	0	1.32	
算術平均	1.44	0.321	0.719	[/1000L]

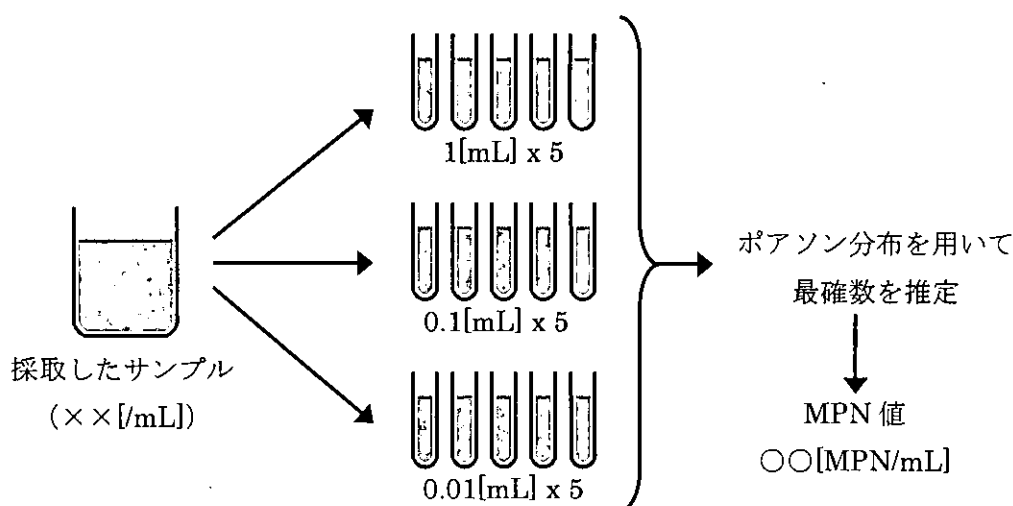


図1 一定濃度に対する最確数法

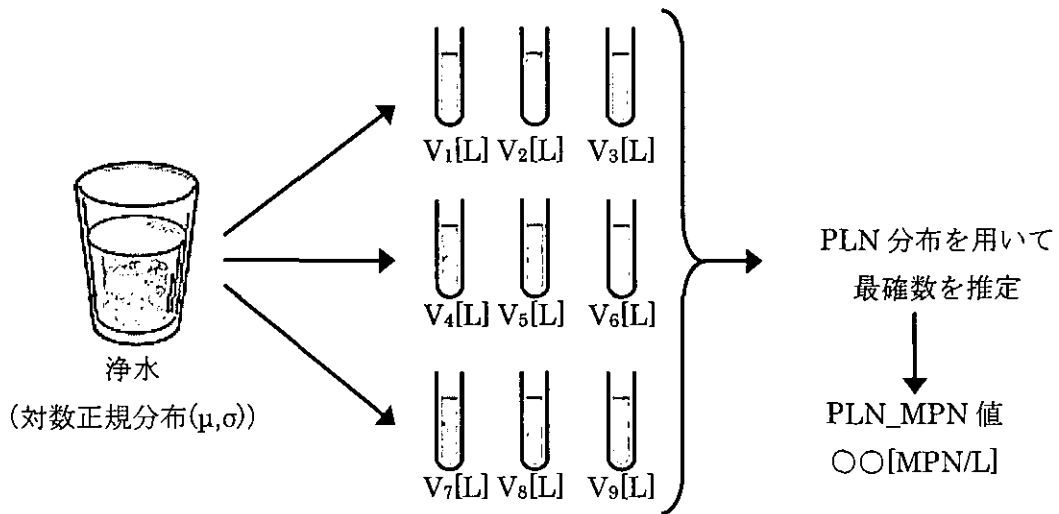


図2 対数正規分布に対する最確数法

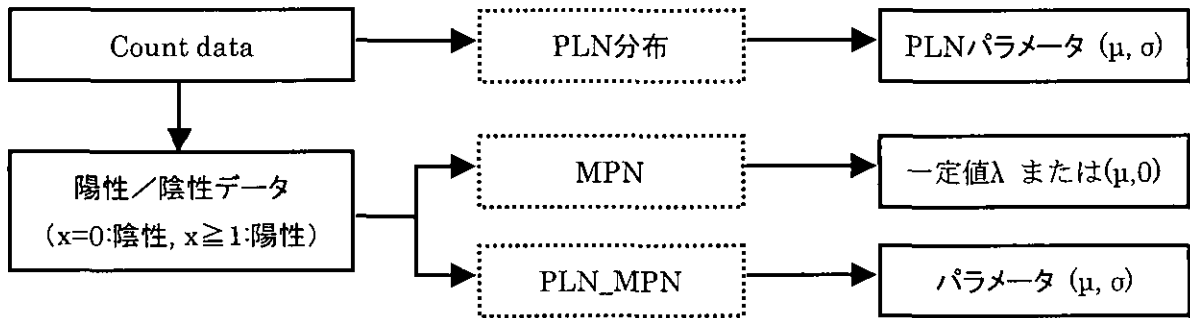


図3 用いるデータと得られるパラメータ

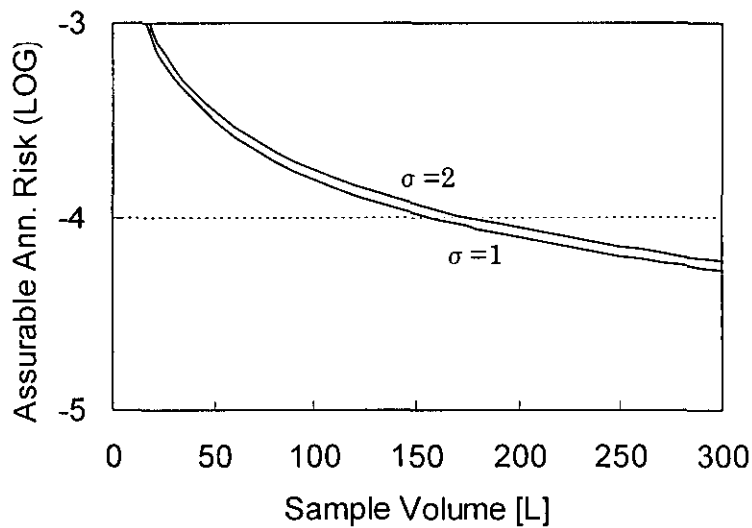


図4 1回あたりの水量と最大保障リスクの関係

WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究  
—鉛分科会—

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	国立保健医療科学院水道工学部	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

使用済み鉛製給水管の内面被膜の表面及び断面について、走査電子顕微鏡による観察と X 線元素分析装置による分析を行い、被膜の性状に関する知見を収集した。調査した 6 検体間で、被膜の表面と断面の構造や厚さに大きな差が認められた。この差が生じた原因には水質や流量、流速、使用期間等の使用状況が考えられる。

室内空气中鉛量と暴露量評価に関する調査を行うため、住居内の居間や廊下等のフローリング部分をウェットティッシュで拭き取り、採取した塵中の鉛量を測定した。13 軒 (13 ヶ所) の最高値は  $15.8 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 、最低値は  $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^2$  であり、平均値は  $1.26 \mu\text{g}/\text{m}^2$  であった。

現在ある鉛製給水管の実態や、今後の更新計画、その際の負担区分等について、平成 15 年 4 月末現在末端給水を行っている 1,866 団体を対象にアンケート調査を実施するとともに、1991 年度及び 1999 年度に同様のアンケート調査との比較を行った。過去 2 回の調査との比較で、鉛管の布設替えが着実に進行していることが確認できるが、なお多くの鉛管が残存していることが伺えた。

鉛問題解決のためのリスクコミュニケーションについて検討した。この問題解決を進めるに当たって、水道事業者による積極的な広報と情報開示が不可欠であり、広報では、滞留水の飲用回避の呼びかけが重要である。また、個別対応を含めて水質基準の強化、鉛汚染の原因、鉛管の残存状況等に関する情報開示が必要である。

食品中、血中鉛濃度について文献調査を行った。食品からの鉛摂取量は、1993 年まで減少傾向を示したが、それ以降はほぼ一定の摂取量を保っている。日本人の血中鉛濃度は、1990 年の値は 1980 年の値に比べ有意に低い値を示している。

A. 研究目的

使用済み鉛製給水管の内面被膜の表面及び断面について、走査電子顕微鏡による観察と X 線分析装置による分析を行い、被膜の性状に関する知見を収集する。

室内空气中鉛量と暴露量評価を行うため、住宅内の居間や廊下等のフローリング部分をウェットティッシュで拭き取り、採取した塵中の鉛量を測定する。

鉛製給水管の実態や、今後の更新計画、その際の負担区分等について、末端給水を行っている水道事業者を対象にアンケート調査を実施する。

鉛問題解決のためのリスクコミュニケーションについて検討する。

食品中の鉛濃度、血中鉛濃度の変化等について文献調査を行う。

## B. 研究方法

### 1. 鉛製給水管の内面被膜の調査

5 水道事業者から実際に使用されていた鉛製給水管（口径 13mm 及び 20mm）6 本の提供を受け、表面及び断面について調査した。

#### 1) 使用機器

本調査には、JEOL 制走査電子顕微鏡 JSM-5600LV とエネルギー分散型 X 線分析装置 JED-2200 を使用した。

#### 2) 被膜表面の観察

室温で風乾した鉛管を切断し、白金でコーティングしたのち、走査電子顕微鏡により 2 次電子像を観察した。

#### 3) 被膜表面の元素分析

加圧電圧 20kv で元素分析を行った。

#### 4) 被膜断面の観察及び厚さの測定

室温で風乾した鉛管を切断し、乾燥させたのち、エポキシ樹脂で包埋した。包埋した観察面を水性研磨紙で研磨した。観察面を白金でコーティングしたのち、走査電子顕微鏡で組成像を観察し、鉛管母材と被膜の境界を推定し、平均的な被膜の厚さを推定した。

各検体の断面 2ヶ所について、それぞれ布設時の天、地、横に相当するスポットの組成像を観察した。次に、母材と被膜の平均的な境界線を目視により推定し、被膜の厚さを算出した。

#### 5) 被膜断面の元素マッピング

鉛管切断面の一部を脱脂した安全カミソリの刃でさらに切断し、測定面とした。白金でコーティングしたのち、エネルギー分散型 X 線分析装置により元素マッピングを行った。

### 2. 室内空气中鉛量と暴露量評価に関する調査

ハウスダスト中の鉛量を把握することを目的として、次の調査を行った。

#### 1) 試料の採取方法

市販のウェットティッシュ 1 枚を用いて、住居内のフローリング部分（居間、廊下等）の 1 m<sup>2</sup>を拭き取り塵等を採取し、採取した塵とウェットティッシュ中の鉛量を測定した。

最初に拭き取った日を 1 日目とし、それ

以降は同じ場所を拭き取った試料を 2 日目、3 日目等として測定した。

#### 2) 試料の調整と測定

ビーカーにティッシュの中の塵を入れ、その後包み込んでいるティッシュも入れ、pH3 に調整した塩酸を加えて、20°C の恒温器に入れ 24 時間静置し鉛を溶出させた。その後、遠心分離器で塩酸層を分離し一定量にした。

試料の前処理を行い、ICP-MS を用いて鉛を測定した。

### 3. 鉛製給水管の使用状況アンケート調査

現在ある鉛管の実態や、今後の更新計画、その際の負担区分等について、日本水道協会にてアンケート調査を平成 15 年 5 月に実施した。

また、1991 年度に日本水道協会が、更に 1999 年度に水道技術研究センターが行ったアンケート調査との比較を行った。

#### 1) アンケート調査の内容

調査の設問項目は鉛管の使用の有無を、有りの場合には 4 つに区分した鉛管の使用のタイプ毎に使用戸数、延長、布設替の動機、使用管種、工法、費用負担区分、更新計画等について、また、鉛管の使用状況の把握実態及び鉛問題への対策等についてである。

#### 2) 回答状況

調査対象は、平成 15 年 4 月末現在末端給水を行っている 1,866 団体であり、その 77.5% に当たる 1,447 団体から回答があった。

### 4. 鉛問題解決のためのリスクコミュニケーション

前記 3. で行ったアンケート調査結果では、全国で残存している鉛管総延長は 15,069km、鉛管使用世帯数は 575 万世帯となっている。鉛管布設替の実施を進めている事業者の割合は 82.3% と高い数値となっている。しかし、布設替の完了予定年度は、平成 27 年度までに全体の 36.4% が布設替を完了することとなっているが、布設替完了年度未定、計画中の事業者が半数以上の 54.4% である。

鉛管使用状況の把握及び鉛問題への対応