

明できていない。福岡市多々良川におけるジェオスミンの高濃度発生には付着性藍藻類と放線菌が関与していると考えられる。放線菌は土壌中に広く存在する菌であり、カビ臭の発生の有無にかかわらず河川の底泥中にはカビ臭産生能力を持つ放線菌が多数存在することから、同じ放線菌でも環境条件等の違いにより、放線菌の発育やカビ臭の産生量が増加すると考えられる。カビ臭が発生しやすい栄養条件、温度条件等につき明らかにすることが必要である。

4. 同化性有機炭素生成能を用いた浄水処理システムの評価

浄水工程および配水系における細菌増殖能の把握指標として、試験菌株を利用して算出できる AOC としての把握だけでは、原水から給水栓水に至る過程で種々の処理や反応を受ける結果に対して十分な評価ができないことが示唆された。本研究の成果として、前駆体を含めて評価できる AOC 生成能が浄水工程の挙動を把握するためには有効な指標であることを明らかとした。

また、特にオゾン処理を工程に含む場合には、NOX 株の炭素濃度換算には、従来の酢酸収率係数に比較してシュウ酸収率係数を用いることが有効であることが示唆された。シュウ酸収率係数を用いて評価した結果、実験の対象とした浄水処理システムでは沈殿池以降の処理工程で AOC 生成能がほぼ一定に推移することがわかり、AOC と併用することにより、浄水工程の変動や処理性、配水系における潜在的な最大細菌増殖能をこれまでの手法に比べより明確に評価できることが示された。また、この浄水処理システムでは原水 AOC 生成能の約 35% は除去されずに残留しており、水道原水中には多くの AOC 前駆物質が存在し、浄水工程においても完全に除去できていないことが明らかとなった。さらに、試験水に懸濁成分を含んでいる場合、試験菌株が効率的に AOC を利用できていない可能性がある結果が得られたことから、試験方法の確立へ更なる検討の必要性が示された。実験の対象とした浄水処理システムでは、全有機炭素 (TOC) 中に高い割合で AOC お

よびその前駆物質が含まれ、AOC 生成能と TOC には相関のある可能性が示唆された。

従属栄養細菌増殖能については概ね AOC と比例関係を示し、一般細菌増殖能とともに炭素濃度に依存して増殖能が高くなる傾向が見られ、水道原水中の炭素は AOC の源となりうることを、前述のアプローチとは別の方法でも明らかにすることができた。本研究の結果より、従属栄養細菌が増殖できない浄水の AOC は 0.003mg/L 程度以下で、原水が異なる浄水であっても同様の結果が得られる傾向を示した。一般細菌増殖能については浄水の AOC が 0.02mg/L 程度以下で増殖できないと推定され、原水が異なる浄水であっても細菌増殖能についても AOC で評価できる可能性が示唆された。

5. ピコプランクトンの定量法および浄水処理過程での挙動

これまで、ピコプランクトンの定量法は、蛍光顕微鏡で G 励起の波長を用いて自家蛍光している細胞数をカウントしていたが、この方法では塩素処理等により自家蛍光が消失してしまうため、その定量性に問題があった。DAPI 染色は自家蛍光によらないため、塩素処理を行った細胞でもカウントできることが明らかとなった。平成 18 年は千苅貯水池でのピコプランクトンの増殖に伴い、原水でも 8 月下旬からピコプランクトン数が多くなり、9 月 4 日には最大 74,000 細胞/ml を記録した。ろ過水濁度についても、6 月～7 月までは 0.003～0.022 度で推移していたが、8 月下旬には上昇傾向を示し、ピコプランクトン数が最大値を記録した 9 月 4 日には 0.036 度であった。また、7 月上旬での凝集剤 (PAC) の注入量は 20mg/l であったが、原水のピコプランクトン数が高い値を示した 8 月下旬～9 月中旬では凝集剤を 30～36mg/l 注入し、ろ過水での濁度上昇を抑えた。村野浄水場における原水中のピコプランクトンは、水源からの流入に加えて、排水処理からの返送水の影響でも原水のピコプランクトン数が増加した。ろ過水中のピコプランクトンと濁度の関係は、春期では、細胞数が 1 万以下でも濁度が 0.1 程度であるが、夏期は 5 万細胞/ml で濁度が

0.1 を超過することがわかった。これは、出現するピコプランクトンが季節により異なり、細胞径の大きいほど濁度に寄与することがわかった。細菌とピコ植物プランクトンの存在率や凝集沈殿処理における除去率から、浄水処理後の塩素消毒による生成 AOC は、原水のピコ植物プランクトン濃度が最大となる夏場において、培養した AOC 生成原単位を用いるとおよそ 18 $\mu\text{g/l}$ 程度であるが、貯水池中のピコ植物プランクトンから求めた AOC 生成原単位で計算すると生成 AOC は 300 $\mu\text{g/l}$ 以上となった。

E. 結論

1. 全有機炭素 (TOC) の実態と定量下限および消毒副生成物との相関性に関する検討

TOC の基準値の新たな設定のための定量下限を検討した結果、0.05mg/l 前後 (0.0439~0.0687mg/l) となっていた。

水道における TOC を正確に測定するためのブランク水の誤差を検討したところ、CV 値は 0.42~28.5%、TOC 値は 0.003~0.16mg/L とバラツキも大きく、高い値を示すときがあったが、超純水製造装置の管理およびサンプル容器の洗浄・共洗い回数の増加を行った結果、CV 値は 0.36~13.6%、TOC 値は 0.008~0.037mg/L とバラツキも小さく値も低下した。以上の結果より、ブランク水の測定には超純水装置の保守管理および容器の汚染等の影響が大きいため注意を要することが解った。

主要水道事業体における浄水の TOC は 0.5~0.6mg/l が中央値であることを示した。

TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関について調べた結果、原水と浄水のすべてについて統計処理を行うとよい相関性が認められた。しかしながら、浄水ではすでに TOC が少ないこともあって相関性は低い結果であった。また TOC と KMnO_4 消費量との関連性を「おいしい水の要件」である過マンガン酸カリウム消費量 3 mg/l に相当する TOC 濃度は以下の計算結果から 2.1 mg/l となった。一般に有機物指標とされる TOC は、代替有機物指標として

E260 の関連性が高い相関性を示した。

水道事業体毎の TOC に対する総トリハロメタン生成量は 0.02~0.04 程度を示し、その相関係数 R^2 は給水栓水などでは 0.36~0.58、原水における総トリハロメタン生成能では 0.56~0.82 と極めて高い相関性が認められた。一方、TOC とハロ酢酸の関係は、室間の精度管理を実施していなかったにもかかわらず、相関性を示されたことから、TOC が有害性消毒副生成物の生成を予測することになることを示唆しているものと考えられた。TOC と総トリハロメタンの関係式から、TOC 値は 1.5~2.72mg/l に対して総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l 生成することが予測できることが示された。TOC からの総トリハロメタン生成における水温の寄与は大きく、予測値と実測値の関係式から総トリハロメタン基準値 0.1mg/l を担保する TOC 量は 3mg/l 以下であることが求められることが明らかになった。TOC とハロ酢酸 (クロロ酢酸+ジクロロ酢酸+トリクロロ酢酸の合計値) とは高い相関性を示し、ジクロロ酢酸の基準値 0.04mg/l に対応する TOC 値は 2.37mg/l となった。しかしながら、ホルムアルデヒドとの相関性は認められなかった。

TOC と従属栄養細菌および TOC とカルキ臭の間には何らの相関性は認められなかった。

2. 多環芳香族炭化水素類の臭素置換体

臭化物イオンが存在する条件下では、 B[a]P は臭化物イオン濃度に依存して一臭素置換体および二臭素置換体を生成する可能性が明らかとなった。出発物質である多環芳香族炭化水素類と、それらの塩素置換体および臭素置換体の標準物質を確保し、生体影響評価を含め、浄水処理工程における溶存している多環芳香族炭化水素類の挙動の詳細な検討が今後の課題であると考えられる。

3. 水道水源および排水処理施設放流水中の臭気物質の実態調査

下水処理場放流水からは、濃度の高低はあるが 2-MIB、ジェオスミンが検出され環境水におけるかび臭に影響していることが

明らかとなった。従って、水道原水の取水口上流に下水処理場がある場合、また特に濁水による河川流量減少に伴う相対的な放流水の比率上昇等が想定される場合には、かび臭物質に注意が必要と考えられる。

小規模の閉鎖性水域において夏期に10,000ng/lを超える臭気物質が突発的に発生する事例がある他、10℃以下の低水温下における臭気物質の発生、またダム湖水循環に由来すると考えられる事例等が報告された。臭気物質の主たる原因は各々の現場の状況に大きく依存しており、多くの場合は原因となる生物種が明確でなく、また臭気物質を産生し放出する環境条件が不明である。今後各現場においてさらなる検討が必要である。

4. 同化性有機炭素生成能を用いた浄水処理システムの評価

浄水工程および配水系における一般細菌や従属栄養細菌の増殖能を把握する指標として、試験菌株が利用できるAOCだけではなくAOC前駆体を含めたAOC生成能の指標の有効性を明らかとし、その試験方法を提案した。

NOX株の炭素濃度換算には、従来の酢酸収率係数に比較してシュウ酸収率係数を用いることが有効であることが示され、従来の算出方法に比べ理論的な最大細菌増殖潜在能を評価することができた。また、水道原水中には多くのAOC前駆物質が存在していることが明らかとなった。さらに、試験水に懸濁成分を含んでいる場合、試験菌株が効率的にAOCを利用してきていない可能性が示された。実験の対象とした浄水処理システムでは、全有機炭素(TOC)中に高い割合でAOCおよびその前駆物質が含まれて、AOC生成能とTOCには相関のある可能性が示唆された。

従属栄養細菌増殖能については概ねAOCと比例関係を示し、一般細菌増殖能とともに炭素濃度に依存して増殖能が高くなる傾向が見られた。本研究の結果より、従属栄養細菌が増殖できない浄水のAOCは0.003mg/L程度以下で、原水が異なる浄水であっても同様の結果が得られる傾向を示

した。一般細菌増殖能が増殖できない浄水のAOCは0.02mg/L程度以下で、原水が異なる浄水であっても細菌増殖能はAOCで評価できる可能性が示唆された。

5. ピコプランクトンの定量法および浄水処理過程での挙動

DAPI染色は自家蛍光によらないため、塩素処理を行った細胞でもカウントできることが明らかとなった。ピコプランクトンの細胞数を測定するには、DAPI染色後少なくとも2時間以上は必要であることがわかった。

千苅貯水池では、平成18年は290,000細胞/ml(9月11日)であった。一方、原水のピコプランクトン数は、各年、貯水池表層で最大値を記録した日では、表層の15~28%に減少することが明らかになった。村野浄水場ろ過水中のピコプランクトンと濁度の関係は、春期では、細胞数が1万以下でも濁度が0.1程度であるが、夏期は5万細胞/mlで濁度が0.1を超過することがわかった。

ピコ植物プランクトンの単位細胞数当たりのAOC生成量は、 $6.6\sim 9.8\times 10^{-7}$ µg/cellとなった。一方、*Pseudomonas fluorescens* P17株の単位細胞数当たりのAOC生成量は、 1.5×10^{-7} µg/cellとなった。貯水池水をサンプルとして求めた値は、細菌単位細胞あたりでは最大で 6.0×10^{-8} µg/cell、ピコ植物プランクトンについては 2.3×10^{-5} µg/cellとなった。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1) Ogawa Y., Kawamura Y., Wakui C., Mutsuga M., Nishimura T. and Tanamoto, K. Estrogenic activities of chemicals related to food contact plastics and rubbers tested by the yeast two-hybrid assay. Food Additives and Contaminants, 2006, 23(4), 422-430.

2) Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima,

Mitsumasa Okada : Assimilable Organic Carbon (AOC) Originated From Picophytoplankton in Drinking Water, Water Science & Technology : Water Supply, 6 (2), 169-176, 2006.

2. 口頭発表

1) Nishimura T, Tahara M, Kubota R, Shimizu K, Magara Y, Tokunaga H: Formation of The Chlorinated Forms of Six Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Chlorination in The Water. The 26th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. 2006.8.

2) 西村哲治, 清水久美子, 久保田領志, 田原麻衣子, 徳永祐司: マウス ES 細胞分化系を用いた環境汚染物質の評価系の確立, 第 12 回バイオアッセイ研究会・日本環境毒化学会合同研究発表会, p57, 2006.9.

3) 吉田俊幸, 高橋惇, 千葉信男, 中野和典, 西村修: 同化性有機炭素生成能を用いた浄水処理システムの評価, 日本水処理生物学会第 43 回大会, 2006.11.

4) 大村香織, 安達玲子, 西村哲治, 奥直人, 鈴木和博: 化学物質が免疫系食細胞の分化に及ぼす影響について, 2007.3.

5) Nishimura T, Tahara M, Kubota R, Shimizu K, Ema M., Tokunaga H: Toxicity of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. The 46th Annual Meeting and ToxExpo of Society of Toxicology. 2007.3.

6) 吉田俊幸, 高橋惇, 千葉信男, 野村宗弘, 中野和典, 西村修: 同化性有機炭素生成能の提案と試験方法について, 第 58 回全国水道研究発表会, 2007.05.

7) Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Mitsumasa Okada : Assimilable Organic Carbon (AOC) Originated from Picophytoplankton in Drinking Water, The 1st IWA-ASPIRE Conference, in CD-ROM, Singapore, 2005.

8) 上原悠生, 岡田光正, 奥田哲士, 西嶋渉: 塩素消毒におけるピコプランクトンからの AOC 生成, 第 40 回日本水環境学会年会,

仙台, 2006.

9) 阿部律栄, 阿部勇一, 宮基良子, 木村謙治: 低水温期の河川における高濃度カビ臭発生事例, 第 57 回全国水道研究発表会講演集, p572, 長崎, 2006

10) 大沼国彦, 西村哲治: 多環芳香族炭化水素類の塩素化及び臭素化生成物, 第 58 回全国水道研究発表会, 釧路, 2007

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

厚生労働科学研究費助成金（地球健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究

— 微生物分科会報告書 —

主任研究者 真柄 泰基 北海道大学創生科学研究機構 特任教授
分担研究者 遠藤 卓郎 国立感染症研究所 寄生動物部 部長

研究概要： 当該研究班では水道水の微生物汚染にかかる諸問題を包括的に検討し、微生物学的な安全性の向上・確保に向けての提言を目的としている。

1. 従属栄養細菌・一般細菌の検査法にかかるガイドライン値について検討し、水質管理目標設定項目として採用される従属栄養細菌数を培養時間7日間として概ね2,000cfu/mLとすることを提案した。

2. クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物検査に関する暫定試験方法が一部改正（平成10年6月19日付け衛水第49号別添）されてから時間が経過したことから、この間に集積された知見を基に試験方法を再検討した。

3. 『水系集団感染は原水に病原体が存在する状況で、浄水処理に問題が生じたか施設に瑕疵があるときに発生する』ことを前提とし、過去に発生したクリプトスポリジウム水系集団感染事例での原水中の汚染状況を算定した。浄水場の粒子除去能力が2.7log程度とした場合、原水中のoocyst数は10個/L程度と計算され、このような状態が1ヶ月以上続いていたことを示した。これを基に、少量（200～1,000ml程度）の原水を対象に1～2週間に1回程度の頻度で検査する新たなモニタリングシステムを提案した。この検査法により、集団感染の発生を防ぐとともに、浄水処理の強化や煮沸勧告が可能となり、さらに水源管理に向けたデータ収集（trend解析）が可能となる。

4. クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物対策として紫外線照射の導入が図られるが、その際、浄水を毎日1回20Lを採取して14日間保存することが推奨されている。そこで、小型で、多量のろ過能力を有し、オーシスト等の分離が容易な可溶性粒子を用いたケーキろ過装置を開発した（特願2006-211340）。

5. WHO飲料水水質ガイドラインに『線虫』に関するファクトシートの追加が検討されていることから、水道水から分離される線虫類の遺伝子分類と、線虫からの病原微生物の分離試験を行った。その結果、検出された線虫類中に人体寄生性線虫類は認められなかった。またこれら線虫類から病原性を有する細菌ならびにウイルスも分離されなかった。

6. 水道水を介したノロウイルスの感染リスク評価と、ウイルス汚染除去方法の検討を行った。

A. 研究目的

当該研究班では水道水の微生物汚染にかかる諸問題を包括的に検討し、微生物学的な安全性の向上・確保に向けての提言を目的としている。対象とすべき微生物は従属栄養細菌から耐塩素性病原微生物、ならびに腸管性ウイルスに及ぶ。従属栄養細菌は一般細菌に替わる指標細菌として検討されてきたが、全国規模で十分な情報が得られていないことから水質管理目標設定項目に取り入れられることとなっている。

そこで、当該研究においては検査方法ならびにガイドライン値の設定に資すべき資料を整理する。クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物対策の一環として、新たなモニタリングシステムの導入に向けた提言を行う。また、WHO飲料水水質ガイドラインのファクトシートに線虫に関する記事が掲載される予定であることから、わが国の水道水中に認められる線虫類の分類と、線虫によって他の病原体（細菌、ウイルス）が運ばれる可能性の有無について

表1. 一般細菌数100CFU/mLに相当する従属栄養細菌数

試料区分	対象試料	相関式の係数		相関係数 r2	従属栄養細菌への換算	
		a	b		対数表記	実数表記 (cfu/ml)
全数	349	0.9518	1.302	0.7738	3.2	1605
塩素なし	99	0.8021	1.7494	0.7179	3.4	2257
塩素あり	19	1.1744	0.7711	0.6260	3.1	1318

(平成17年度報告書より抜粋)

ての資料が必要と考えた。近年では腸管性ウイルス汚染が憂慮されており、リスク評価と除去方法の検討の必要性が生じている。

B. 研究方法

日本水道協会水質試験方法等調査専門委員会の報告書に記載された測定データならびに諸外国の基準値/ガイドライン値を基に水質管理目標設定項目としての従属栄養細菌数に関するガイドライン値を検討した。クリプトスポリジウム等に対する対策として紫外線照射装置の導入が予定されていることから、検査法の改定と新たなモニタリングシステムに関する提案を行った。また、クリプトスポリジウム等の汚染のおそれの程度により浄水試料の保存が勧奨されていることから、簡便かつ多量の浄水をろ過・保存するためのろ過装置を考案した。水道水から分離される線虫類の分類（寄生性か否か）と、線虫が他の病原細菌あるいはウイルスを包蔵・運搬する可能性を検討した。併せて、水道水を介した腸管性ウイルスの感染リスクと膜処理技術を用いた除去方法の検討を行った。

C. 研究結果および考察

1. 従属栄養細菌・一般細菌に係る検査法にかかるガイドライン値について：

昨年度の研究事業において日本水道協会水質試験方法等調査専門委員会の報告書を基に検討した結果、従属栄養細菌数と一般細菌数との間で相関が認められ ($R^2=0.63\sim0.77$) 一般細菌数 100cfu/ml に相当する従属栄養細菌数（培養7日間）は、2,000cfu/ml程度と算定された（表1）。ここで、諸外国における水質基準またはガイドライン値を参照すると、表2のようである。ところで、従属栄養細菌の数値は培養条件によって大きく異なる。培養時間を48時間とした場合、検出菌数が大きく増加してい

る過程で測定することとなり、安定した測定結果を得ることが困難となるおそれがある。さらに、本来の検出能力に至らない時点の数値を持って真の値を外挿により求めることのメリットはないものと判断される。ところで、諸培養時間を48時間とした諸外国のガイドライン値（100cfu/mL）は、培養時間を7日間とした場合、概ね2,000cfu/mLに相当することから（図1）、当面はこの値を水質管理目標設定項目とすることを提案した。しかし、本件に関してわが国では十分な知見が集積されていないため暫定的な目標値として取扱い、今後、集積される情報、知見を踏まえて再検討することが必要であると考えた。また、可能な限り、培養時間を7日間のみならず、同一プレートを用いて2日目および14日目も併せて測定することが望ましいと考える。いずれにしても、従属栄養細菌数は単に目標値と比較して多寡を論ずるのではなく、継続的な測定により異常な増加が生じないことを確認する利用方法が重要で、その周知をはかる必要がある。

2. クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物検査法の改定（提案）：

- ・ クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物検査に関する暫定試験方法が一部改正（平成10年6月19日付け衛水第49号別添）されてから時間が経過しており、この間に集積された知見を基に検査法の改良に努めた。試料水の濃縮に関して、今日では多くの検査機関においてPTFEメンブランが用いられている傾向にある。従来のセルロース混合エステル膜による濃縮法ではセルロース混合エステル膜をアセトン溶解する作業が含まれており、この作業が危険を伴うおそれがあることが敬遠される主な理由と考えられる。PTFE膜を用いた濃縮法はすでに実績もあり、採用に問題ないと判断される。

- ・ 試料水の濃縮に際して用いられる界面活

表2. 諸外国における従属栄養細菌数の基準値またはガイドライン値

	基準値またはガイドライン値
WHO	なし
EU指令	なし
	米国EPA
	ドイツ
オランダ	100cfu/mL未満 (20°C、48時間培養)
オーストラリア	消毒あり：100cfu/mL未満 (35、37°C、48時間培養) 消毒なし：500cfu/mL未満 (35、37°C、48時間培養)
カナダ	500cfu/mL未満 (試験方法指定なし)

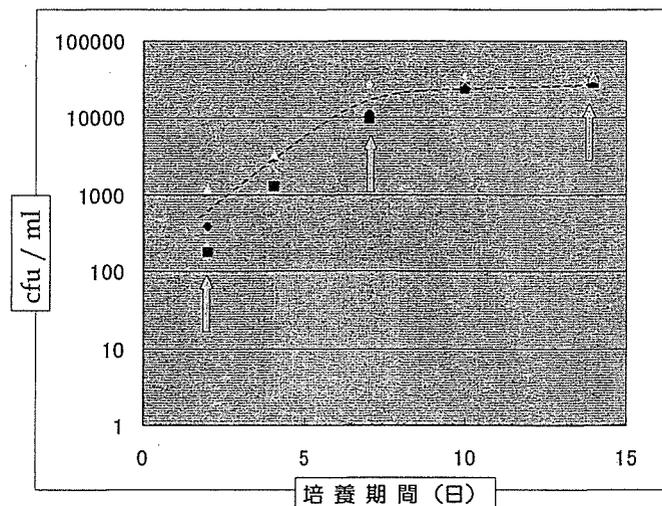


図1. 培養時間と従属栄養細菌数の変化

性剤希釈液の成分として消泡剤 (Antiform 等) の添加が記載されているが、本試薬と界面活性剤との反応により微細なミセル粒子が形成されてる過効率を低下させるおそれがある。従って、消泡剤に関する記載の削除が妥当と判断される。

・ 蛍光抗体染色においてすでに直接法が普及しており、これを一義的に選択するよう記載順序を変更した。

3. 水系感染症発生初期のクリプトスポリジウム

『水系集団感染は原水に病原体が存在する状況で、浄水処理に問題が生じたか、あるいは

施設に瑕疵があるときに発生する』ことを前提とし、過去に発生したクリプトスポリジウム水系集団感染事例での原水中の汚染状況を算定した。これまでの水系集団感染の報告から、集団発生以前に散発的な下痢症 (クリプトスポリジウム症) 患者の発生が見られている (図2)。このような状況は浄水中にわずかながらオーシストの流出が起きた結果と考えられ、原水中のオーシスト量が浄水処理能力を超える程度に達していたことを示すものと考えられる。このような状況において浄水処理に不具合が生じたり、飲水量が大幅に増えるような状況が生じて集団感染へと発展している。そこで、一人

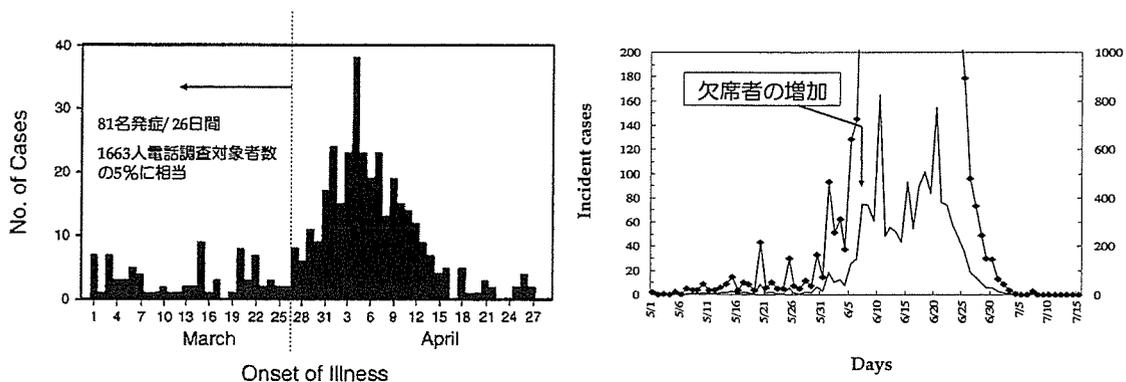


図2. 米国Milwaukeeおよび埼玉県越生町におけるクリプトスポリジウム集団感染時における患者発生状況： 集団感染以前におよそ1ヶ月にわたり散発的に下痢患者が発生していることがわかる。

表3. クリプトスポリジウム集団感染の発生前の原水中のオーシスト濃度の推定

Outbreak Cases	Amount of tapwater consumed daily	Number of oocyst estimated (/L)			
		in tapwater	in source water with varying removal rate of the treatment plant		
			1-log	2-log	3-log
Milwaukee, US	200 ml	0.1	1.0	10	100
	1,000ml	0.02	0.2	2	20
North Battlefords, Canada	200 ml	0.05	0.5	5	50
	1,000ml	0.01	0.1	1	10
Ogose, Japan	20ml	0.5	5.0	50	500
	1,000 ml	0.01	0.1	1	10

当たりの飲水量を1,000mL/日とし、浄水場の粒子除去効率を1~3log₁₀除去として、その際の原水中のオーシスト量を算定した(表3)。

すなわち、集団感染の発生前の地域住民における下痢症の発生状況からHaasらの計算式を用いて浄水中のオーシスト数を算定すると、いずれの集団感染事例においても浄水中のオーシスト数はおよそ0.02個/Lと推定された。さらに推定される浄水場の粒子除去率を用い原水中のオーシスト数を算定すると、1~3log₁₀の除去効率の範囲ではそれぞれ0.2~20個/Lと算定される。水道水の飲水量を200ml(コップ一杯程度)とすればさらにその5倍量となる。いずれの集団感染においてもこのような汚染状況が1ヶ月以上続いていた。

単純計算であるが、仮に浄水場の粒子除去効率を2.5log₁₀程度とした場合、浄水中のオーシストの500倍量が原水に含まれることになり、原水を用いた検査においては200~1,000mL程

度の検査水量で十分にオーシストの検出が可能と考えられる。この程度に検査水量を減らすことができれば、検査時間の短縮、検査労力の軽減を図ることができる。一方、検査法の迅速・簡便化が進めば検査回数を増やすことが可能となる。また、原水におけるクリプトスポリジウム等の増加は1ヶ月程度持続していることから、検査を1~2週間に1回程度行えば状況の把握が出来るものと考えられる。そこで、下図のようなオーシストのモニタリングシステムが提案できる(図4)。本システムではクリプトスポリジウムの形態観察に替えて遺伝子検査を提案している。すなわち、『1L程度の原水の濃縮、補足粒子からのDNA抽出、特異DNAの増幅』とする一連の検査法を提案するもので、遺伝子検出法としてはLAMP

(Loop-mediated Isothermal Amplification法の特異プライマーの開発を行った。LAMP法の特異性については先年度においてすでに報

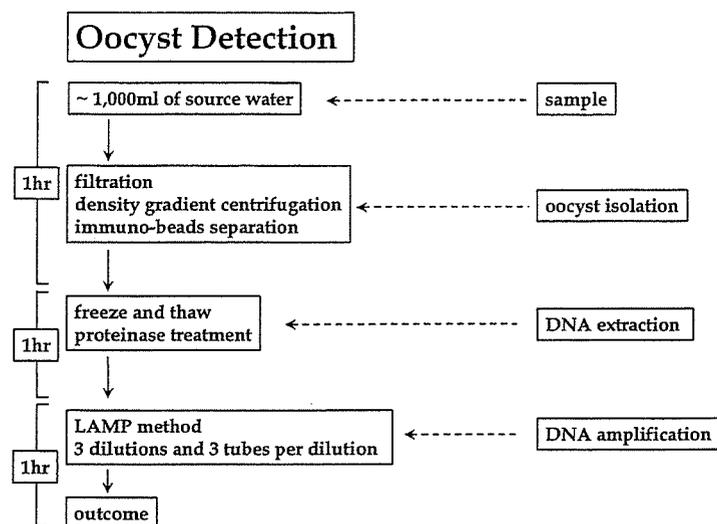


図3. 原水を検査試料としたオーシストの監視システム

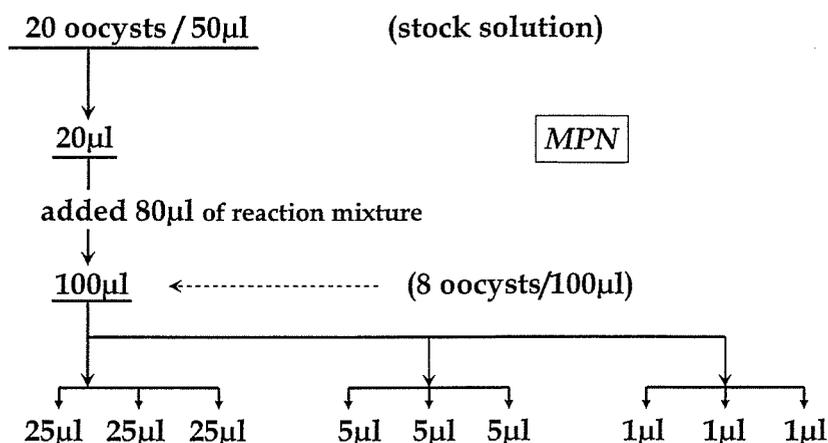


図4. LAMP-MPN法の実験手技

告しており、定性法としては十分な特異性と感度を有していることを示した。当該年度においては、さらに LAMP 法に最確法 (MPN: Most Probable Number) を組み合わせることにより定量性を持たせるよう改良した。ちなみに、クリプトスポリジウムのオーシストには標的遺伝子が 20 コピー、ジアルジアに関しては 250 コピー程度が含まれる。一方、LAMP 法における定量限界は 6 コピーである。現在、陽性限界濃度につき検討中である。この検査法により、集団感染の発生を防ぐとともに、浄水処理の強化や煮沸勧告が可能となり、さらに水源管理に向けたデータ収集 (trend 解析) が可能となる。

4. 多量のろ過を可能とする可溶性粒子を用いたケーキろ過法の開発: クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物対策として紫外線照射の導入が図られるが、その際、浄水を毎日

1 回 20L を採取して 14 日間保存することが推奨されている。そこで、クリプトスポリジウム等の回収方法と浄水試料保存を目的とした小型 (40mmΦ程度の容器) で多量のろ過能力を有し、オーシスト等の分離が容易な可溶性粒子を用いたケーキろ過装置を開発した (特願 2006-211340)。

本方法の特徴は多量の水のろ過が可能なこと、ろ過後の充填剤を溶解することでろ過捕捉物の迅速な回収が可能なこと、迅速に捕捉粒子を高濃度に濃縮した状態で回収することができる。提案のケーキろ過によるクリプトスポリジウム等のオーシスト捕捉率は、充填する粉体量 (表 4) および粉体の粒径 (表 5) に依存する。ちなみに、均一な粒子を充填剤とした場合、それによって捕捉される粒子の大きさはフィルター粒子の 15.5% 程度以上と計算される。

表 4. ケーキろ過におけるろ材粉体量と回収率

粉体使用量 kg/m ²	2回実験の回収率 (%)		平均回収率
	1	2	
0.25	61	68	64
0.5	83	93	88
1.0	104	104	104

表 5. 粉体粒径と粒子回収率

粉体粒径 μm	3回の実験の回収率			平均回収率
	1	2	3	
40	72%	95%	97%	88%
20	105%	114%	109%	109%
10	90%	101%	99%	97%

また、多量のろ過が可能であった。なお、本方法で得られたろ過後の充填剤（フィルター部分）の量はろ過水量に対して著しく少なく、一時保存にも適している。

5, 水道水中から分離される線虫類について： WHO 飲料水水質ガイドラインに『水道水中の線虫』に関するファクトシートの追加が検討されていることから、水道水から分離される線虫類の遺伝子分類と、線虫からの病原微生物の分離試験を行った。その結果、検出された線虫類中に人体寄生性線虫類は認められなかった。またこれら線虫類から病原性を有する細菌ならびにウイルスが分離されなかった。

関東地域にある Y 浄水場の配水池（浄水）において 12L を 5 試料採取し、直ちにチオ硫酸ナトリウムを加えた（同浄水場の浄水の測定値：水温 24.6℃、濁度 0.01 度、残留塩素 0.8mg/L）。5 試料は個別に全量をフィルターろ過し、1 試料のろ過物中のを線虫の測定用、1 試料を線虫の形態学的同定用、1 試料を線虫の遺伝子型別用、1 試料を病原細菌の分離用、1 試料をウイルス分離用とした。

試料 12L から、計 74 隻の線虫が得られ、その内、生存虫体は 30 隻、生死判定不可個体 18 隻、死亡虫体 26 隻であった。18S rRNA 遺伝子の配列の一部を標的とした遺伝子解析を行い分類を行った。現在まで 44 配列を取得した。これを Blast 検索の結果に従い、近縁の属名を用いて分類した（表 6）。分離株のうち 30% が *Plectus* 属に分類された。水道水由来の線虫類は多様で（図 5）、多くの属は土壌線虫

の登録配列と類似性が高いものであった。Mermis 属の線虫は昆虫（バッタの類）の寄生虫として知られ、一部では農薬として用いられている。なお、水道水にヒト寄生性の線虫の混入する可能性はきわめて低いものとする。

併せて、線虫が他の病原細菌やウイルスの伝播に関与する可能性について検討した。そこで、次亜塩素酸ナトリウムによる薬浴処理を施した線虫と無処理の線虫のホモジェネートを作製しそれぞれから細菌ならびにウイルスの検出を試みた。細菌の分離には SS 培地、DHL 培地、TCBS 培地、血液寒天培地、HI 寒天培地にそれぞれホモジェネートを接種し、25℃および 36℃、好気および微好気で 48 時間培養した。また、ウイルスの分離は凍結融解処理を施した線虫を用い、アデノ 40、およびアデノ 41 ウイルスを標的とした遺伝子検出を行った。その結果、線虫の表面に付着する細菌類を排除する目的で次亜塩素酸ナトリウム処理を加えた虫体のホモジェネートからは細菌類は分離されず、線虫の腸管等の組織内に細菌類が存在していないことが確認された。一方、次亜塩素酸ナトリウム処理を施さなかった虫体のホモジェネートからわずかに非病原性の *Bacillus* 属菌が分離されたのみであった（定性試験）。また、アデノ 40、およびアデノ 41 ウイルスを標的とした遺伝子検出を行ったが、線虫からはいずれも不検出であった。これまでの結果から、水道水中に混入する線虫類により病原微生物が運ばれる事実は認められなかった。

6. 水道水を介したノロウイルスの感染リ

表 6. 水道水由来の線虫類の遺伝子による分類(属名と分離回数)

属名	分離回数	(分離頻度)	一致率	(一致塩基数)
Plectus	13	(30%)	99%	899/908
Rhabdolaimus	7	(16%)	99%	847/850
Paracyatholaimus(unknown)	6	(14%)	92%	268/291
Tridentulus	4	(9%)	96%	867/903
Ecumenicus	3	(7%)	99%	902/909
Aphelenchoides	2	(5%)	98%	865/880
Chromadoridna	1	(2%)	95%	851/888
Eudorylaimus/Prodorylaimus	1	(2%)	99%	896/900
Eumonhystera	1	(2%)	92%	793/856
Labronema	1	(2%)	98%	884/898
Mermis	1	(2%)	96%	861/896
Paractinolaimus	1	(2%)	97%	894/916
Poikilolaimus	1	(2%)	99%	910/911
Prismatolaimus	1	(2%)	99%	906/912
Protorhabditis(unknown)	1	(2%)	94%	380/401

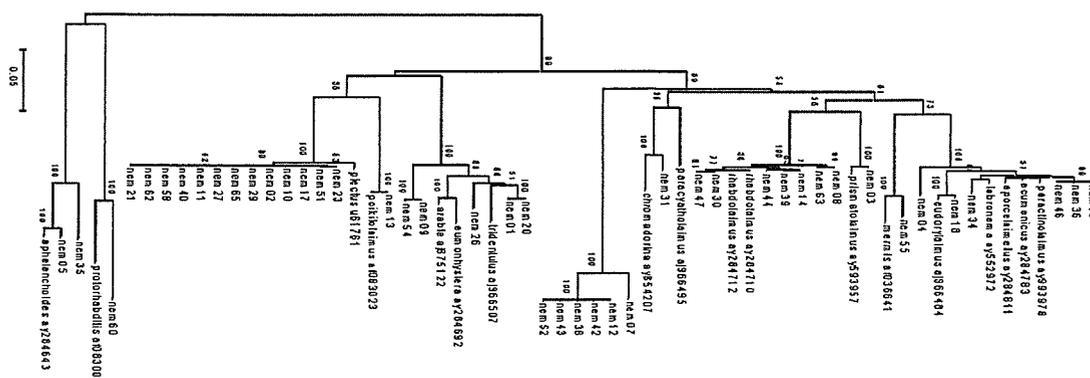


図 5. 水道水から分離された線虫類の系統樹
水道水から分離された線虫類は極めて多様で、遺伝子解析により得られた配列から土壌線虫として登録されている遺伝子配列に近縁のものが多く認められた。

スク評価と、ウイルス汚染除去方法の検討：ノロウイルスは、日本では最も重要な下痢症の原因微生物である。ノロウイルスによる水道水からの感染リスクについて、定量的リスク評価により感染確率および障害調整生存年(DALYs)を調べた。ノロウイルスの濃度は定性的な実測データ(Haramoto et al., 2004)に対してポアソン対数正規分布を仮定したMPN法により求めた。この方法の妥当性について、クリプトスポリジウムの実測データの定量値(Hashimoto et al., 2002)を用いて検証した。なお、リスクの算出において、半数感染量として10個および100個の値を用いた。また、PCRによる陽性判定=感染性のあるウイルスの存在、と仮定している。ここで用いた仮定は、水道水中の塩素による消毒効果を計算にいて

いないため、実際のリスクは算出されたリスクよりも小さいと考えられるが、ノロウイルスの塩素耐性に関する知見がほとんどないため、ここではリスクの最大値にあたるものを示している。その結果、ノロウイルスの感染リスクは 10^{-4} (infection/人・年)というアメリカEPAの受容可能リスクを上回るものの、生涯調整生存年は 10^{-6} (DALYs/人・年)のWHOの基準に同等な水準であることがわかった。また、水中の病原微生物濃度の算術平均値を用いることにより、年間感染リスクをかなりの程度まで近似できることがわかった(Masago et al., 2006)。

併せて、高フラックスでの運転が期待できるMF膜処理を用いてのウイルス除去を試みた。通常のMF膜の孔径は、水系感染ウイルスの直

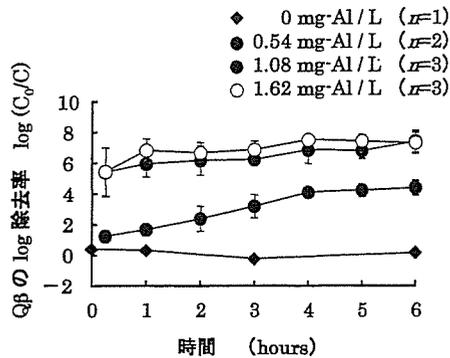


図 6. PACl 添加濃度の影響 : PACl 添加量の増加につれて、ウイルス粒子の除去率が向上した。

径より大きいため、MF 膜単独ではウイルスの除去は期待できない。そこで、本研究では、凝集処理を MF 膜の前処理とすることによりウイルスの凝集粗大化を図り、MF 膜での効率的な除去法の確立を目指した。実験で使用したウイルス（大腸菌ファージ Qβ）は直径約 23 nm と MF 膜の孔径よりも小さいため、MF 膜処理のみではウイルス粒子の除去は期待できない。そこで、凝集処理を前処理として導入した『凝集—MF 膜処理』において、実験に用いた PACl 添加濃度範囲においてウイルスの除去が確認された（図 6）。同様に、凝集時間、MF 膜孔径がウイルス除去に与える影響について検討した結果、ウイルス除去には凝集時間、MF 膜孔径に比べて凝集剤添加量の影響が最も大きいことが分かった。また、1.08 mg-Al/L 以上の PACl 添加濃度では、2.4 秒程度の短い凝集時間であっても 6.4 log 以上の除去率が得られたことから、MF 膜処理の前処理には必ずしも従来の凝集沈澱処理が必要ではないということが示唆された。さらに、プラーク形成試験により、ウイルスの除去はアルミニウムフロックに吸着・捕捉されることによる除去に加え、PACl 処理に伴うウイルスの不活化も貢献していることが観察された（図 7）。

D. 結論

今般、従属栄養細菌が水質管理目標設定項目として採用されることから、培養条件とガイドライン値を検討し、培養時間 7 日間として概ね 2,000cfu/mL とすることを提案した。今後、集積されるデータに基づいて管理目標値が決定されるものと期待する。クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物対策としてろ過施設あるいは紫外線照射装置の設置が進むものと

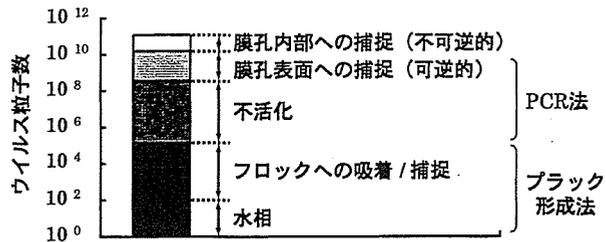


図 7. MF 膜 エレメント内のウイルス粒子の存在 : アルミニウムフロックへの吸着・捕捉に加え、PACl 処理に伴うウイルスの不活化が観察された。

期待されるが、併せて試料水の保存（14 日間）、新たに提案した原水を対象としたモニタリングシステムの導入により水道を介した集団感染の発生防止、水源管理強化など水安全計画に沿った対応が可能となる。水道水中から分離される線虫類は多様であるが、それ自体に病原性は認められず、また、病原細菌やウイルスの伝播に関与する証拠も得られなかった。一方、水道水への腸管系ウイルスの混入が憂慮されることから、水道水中のノロウイルスの感染リスク評価を行った。その結果、ノロウイルスの感染リスクは米国 EPA の受容可能リスクを上回るものの、生涯調整生存年は 10^{-6} (DALYs/人・年) の WHO の基準に同等な水準であることが試算された。また、MF 膜を用いた PACl 直接凝集ろ過により大腸菌ファージ Qβ は $6\log_{10}$ 以上の除去が期待できることが明らかとなった。

E 健康危険情報
なし

F 研究発表

1. Masago Y., Katayama H., Watanabe T., Haramoto E., Hashimoto A., Omura T., Hirata T. and Ohgaki S. Quantitative Risk Assessment of Noroviruses in Drinking Water Based on Qualitative Data in Japan, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 7428-7433.
2. Matsushita, T., Le-Clech, P., Chen, V. and Wickramasinghe, S.R., Behavior of gold colloid as model viruses during filtration through adsorptive ion exchange membranes, *Desalination*, 199 (1-3), 105-107, 2006.
3. Matsushita, T., Matsui, Y. and Shirasaki, N., Analyzing mass balance of viruses in a

coagulation-ceramic microfiltration hybrid system by a combination of the polymerase chain reaction (PCR) method and the plaque forming units (PFU) method, *Water Science and Technology*, **53** (7), 199-207, 2006.

4. T. Izumi, K. Yagita, T. Endo, T. Ohyama. Detection System of *Cryptosporidium parvum* Oocysts by Brackish Water Benthic Shellfish (*Corbicula japonica*) as a Biological Indicator in River Water. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **51**, 559-566, 2006.

5. Katsuhiko Ohata, Kanji Sugiyama, Mitsuaki Suzuki, Rieko Shimogawara, Shinji Izumiyama, Kenji Yagita, Takuro Endo : Growth of *Legionella* in Nonsterilized, Naturally Contaminated Bathing Water in a System that Circulates the Water. IN *Legionella: State of the Art 30 Years after Its Recognition*. Eds. Nicholas P. Cianciotto et al. 2006 ASM Press, Washington, D.C.

6. Kanji Sugiyama, Katsuhiko Ohata, Mitsuaki Suzuki, Rieko Shimogawara, Shinji Izumiyama, Kenji Yagita, Takuro Endo : Inhibition of *Legionella* Growth in Circulating Bathing Water by Filter Refreshment Method Using High Concentration Chlorine. IN *Legionella: State of the Art 30 Years after Its Recognition*. Eds. Nicholas P. Cianciotto et al. 2006 ASM Press, Washington, D.C.

7. 遠藤卓郎. 提言－新寄生虫事情－食品衛生研究. *56*(6), 5, 2006.

D. 知的財産権の出願・登録状況

1. 水中浮遊粒子のろ過回収用フィルタならびにこれを用いた水中浮遊粒子の固化回収方法および水質の管理方法（特願2006-211340）

厚生労働科学研究費助成金（地球健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究
—消毒副生成物分科会—

主任研究者 真柄泰基 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
分担研究者 浅見真理 国立保健医療科学院水道工学部 主任研究官

研究要旨

塩素およびオゾン処理副生成物のうち、臭素酸イオン、NDMA (*N*-ニトロジメチルアミン)、ハロ酢酸を主な対象に、制御技術、分析技術および生成状況について検討を行った。オゾン処理における臭素酸イオンやハロ酢酸の各制御技術の有効性について、長期間の安定性を含めて確認することができた。また、利根川中・下流の河川水を原水とする水道水には $10 \mu\text{g/L}$ を超える過塩素酸イオンが含まれる場合があることが明らかとなった。さらに、塩素消毒由来の塩素酸イオン抑制対策とその化学量論について検討した。また、浴室空気中からジクロロアセトニトリルや 1,4-ジオキサンを検出した。トリハロメタン類の曝露量評価を行い、吸入曝露量が多いことを示した。クロロホルムの飲用寄与率（食品由来を除く試算値）は 20% を下回るケースがあることを示した。さらに、換気条件等トリハロメタン類の曝露量に影響する要因について検討を行った。NDMA に関しては今回の調査では浄水中では定量下限以下であったが、過去に検出例もあり、調査の継続が必要と考えられる。また、琵琶湖淀川水系の臭化物イオン濃度分布は比較的安定であることを示した。

A. 研究目的

昨年度に引き続き、塩素およびオゾン処理副生成物のうち、臭素酸イオン、NDMA (*N*-ニトロジメチルアミン)、ハロ酢酸等を対象に、制御技術、分析技術および生成実態について検討した。

臭素酸イオンについては、低減化技術の有効性と安定性について実施設で検討した。加えて、イオン交換法による臭素酸イオンの制御やイオン交換処理の各種水質パラメーターへの影響についても調査した。また、次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオンおよび塩素酸イオンや原水・浄水中の過塩素酸イオンについても調査を行った。NDMA については、分析法と浄水施設での挙動を検討した。また、ハロ酢酸等の実態調査と低減化技術の検証を継続した。さらに、室内環境での THM やジクロロアセトニトリルなど水道水由来の揮発性有機物の測定を行った。この他、ハロゲン化物の管理手法に関する基礎的検討として、臭化物イオン発生構造に関する調査を継続した。

B. 調査方法

オゾン処理における臭素酸イオン低減化については大阪府、阪神水道企業団、沖縄県にてオゾン注入率制御、溶存オゾン濃度制御（測定位置の変更を含む）、および pH 制御の効果を実施設で評価した。また、京都大学ではイオン交換処理

により臭化物イオンを除去した場合の、臭素酸イオン生成特性に加えて、オゾン CT 値や微量汚染物質の分解特性への影響を調査した。

原水・浄水中の過塩素酸イオンについては、国立保健医療科学院を中心に調査を行った。また東京都では分析法の検討を行った。

次亜塩素酸ナトリウムや浄水中の臭素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオンについては、北千葉広域水道企業団と東京都が調査を担当した。

NDMA については大阪市で CI 法による分析技術の整備、挙動調査を行った。

水道水由来の揮発性化合物の曝露量評価に関しては、国立医薬品食品衛生研究所と京都大学で室内環境中（特に浴室空気）の THM やジクロロアセトニトリル等の濃度を測定した。

ハロ酢酸その他の副生成物については、茨城県、北千葉広域水道企業団、奈良県、東京都において実態調査と制御技術の実証を継続した。

さらに、京都大学では昨年度に引き続き、臭化物イオンの原水における管理の可能性を探るため、琵琶湖淀川水系における臭化物イオンの濃度分布調査を行った。

C. 研究結果および考察

大阪府村野浄水場では注入率・溶存オゾン併用制御（最大オゾン注入率 0.8 mg/L で溶存オゾン

0.1 mg/L)を行う際の溶存オゾン濃度のモニタリングポイントを上流(粒状活性炭吸着池からオゾン接触池出口)に変更した。この変更によりオゾンの過注入を抑制することが可能となった。また、実際に臭素酸イオンの生成量も平成17年度に比べて低いことを示した。

阪神水道企業団では、オゾン注入率と酸添加によるpH制御で臭素酸イオンが抑制できることを示した。また、低オゾン注入率でも、THM やアルデヒドは良好に制御されていることを確認した。

沖縄県では、臭素酸イオンの生成状況の調査を継続した。臭化物イオン濃度が比較的高い場合でも、中間塩素処理と溶存オゾン濃度(0.1 mg/L 未満)・注入率(0.6 mg/L)制御の併用により、安定して臭素酸イオンを3 µg/L以下に制御できることを示した。ただし、沖縄県のように臭化物イオン濃度が比較的高い場合には、オゾンの注入率が極端に制限される、すなわちオゾン処理に本来期待されている処理性が十分に実現できない可能性がある点に注意が必要である。

表1 大阪府における臭素酸イオン濃度

	平成16年度	平成17年度	平成18年度
村野浄水場	オゾン注入率制御 1.0 mg/L (定率注入) (7~9月および12月 以降は0.8 mg/L)	オゾン注入率制御・溶存オゾン制御の併用 (最大オゾン注入率0.8 mg/Lで、 溶存オゾン濃度0.1 mg/L)	
		溶存オゾン管理地点: GAC入口	溶存オゾン管理地 点: オゾン出口
庭窪浄水場	溶存オゾン制御: 痕跡~0.05 mg/L	溶存オゾン管理地点: GAC入口	
三島浄水場	溶存オゾン制御: 0.05~0.1 mg/L (溶存オゾン管理地点: GAC入口)		

※水質悪化時は別途対応

表2 大阪府における臭素酸イオン濃度

	平成16年度 (n=12)		平成17年度 (n=12)		平成18年度 (n=9) 注)	
	GAC処理水	浄水	GAC処理水	浄水	GAC処理水	浄水
村野浄水場	3.3 (5.4)	3.6 (5.9)	1.7 (3.1)	1.7 (2.6)	1.3 (2.0)	1.2 (1.7)
庭窪浄水場	0.9 (3.0)	1.2 (3.0)	1.4 (3.3)	1.8 (4.5)	1.3 (3.1)	1.4 (3.1)
三島浄水場	1.2 (2.9)	1.6 (3.2)	1.6 (4.3)	1.7 (3.8)	1.5 (3.7)	1.7 (3.7)

(濃度は年間平均値、()内は年間最高値を示す。単位: µg/L)
注) 平成18年度については、4~12月の9ヶ月間のデータをまとめたものである。

国立保健医療科学院では、平成18年3~6月、利根川流域を対象に、IC/MS/MSを用いて過塩素酸イオン濃度の実態調査を行った。利根川上流とその支川のA川において、高濃度の過塩素酸イオンが検出され、最高濃度は、それぞれ340および2,300 µg/Lであり、これら2つの地域の近くにその発生源があると推測された。これら発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、利根川周辺およびA川周辺の場合で、それぞれ44~1,500および1,100~15,000 µg/Lの範囲であった。利根川上流域における流入により、同中・下流域では、過塩素酸イオン濃度は概

して10~20 µg/Lの範囲にあった。このほか、平成18年2~6月に、利根川流域の河川水を含めた原水の異なる水道水を対象に、過塩素酸イオン濃度を測定した。原水が利根川流域の河川水以外の場合、その濃度は0.16~0.87 µg/Lと低い値であった。原水が利根川流域の河川水で、取水地点が過塩素酸イオンの検出が確認された地点より上流の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、7試料については0.06~0.55 µg/Lと低い値であったが、複数の原水を混合していると考えられる6試料については12~29 µg/Lと高い値を示した。一方、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、過塩素酸イオン濃度は0.19~37 µg/Lの範囲にあり、半分の試料について10 µg/Lを超えていたことから、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

さらに、平成18年9~10月に利根川流域の42浄水場における塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの実態調査を行った。上流域・中流域で一部10 µg/L以上の高濃度で検出された。また、次亜塩素酸ナトリウム中の過塩素酸濃度は数100から数万 µg/Lの範囲であった。また、東京都では分析法の検討を行った。IC法とLC/MS法で定量下限はそれぞれ2.5 µg/Lおよび0.5 µg/Lであった。

北千葉広域水道企業団は、次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオンについて購入時には亜塩素酸イオン・臭素酸イオンは微量(臭素酸イオンは17 mg/L以下)であるが、塩素酸イオンは255-2620 mg/Lと比較的高濃度であることを示した。有効塩素濃度の減少量と塩素酸イオン濃度の間には負の相関があり、次亜塩素酸減少量と塩素酸イオン生成量のモル比は2.97で理論値の3とほぼ一致した。また、物質収支計算から、浄水中の塩素酸イオンの63-83%が塩素消毒由来であることがわかった。

茨城県では、塩素酸イオンの制御の観点から、純度の高い次亜塩素酸ナトリウムの使用、温度管理の強化、保存期間の短縮等を実施した。これにより塩素酸イオン濃度を約0.40 mg/Lから約0.20 mg/Lと夏期でも安定して、半減できることを示した(図1)。

また、東京都の調査でも塩素酸イオン生成量は有効塩素の減少と強い相関が認められた。

京都大学の調査では、イオン交換体で臭化物イオンの除去を行った場合に、臭素酸イオンの生成量の低減の他に、ヒドロキシルラジカルの生成特性が変化することを示した。また、この変化はイオン交換体により異なることが明らかとなった。

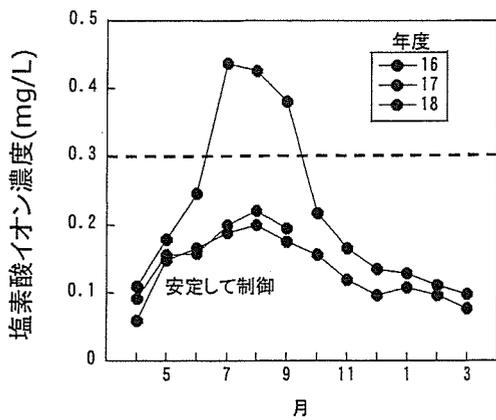


図1 塩素酸イオン低減効果 (茨城県)

大阪市では CI 法による NDMA の分析法を整備し、浄水プロセス中での NDMA の挙動を調査した。市内3浄水場の原水と浄水中の NDMA を測定した結果、原水では最大 2.0 ng/L であったが、浄水では定量下限以下であった(1.0 ng/L 以下)。

表3 大阪市における NDMA 検出状況

	栗島系		庭窪系		豊能系	
	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
2006.4.4	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
2006.5.16	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
2006.6.5	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
2006.6.27	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
2006.7.4	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	1.1	<1.0
2006.8.1	2.0	<1.0	1.6	<1.0	1.5	<1.0

(ng/L)

国立医薬品食品衛生研究所では室内空気中のジクロロアセトニトリルと1,4-ジオキサンの分析方法を整備した。また、予備実験として実際の浴室空気进行分析し、1,4-ジオキサン(0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)とジクロロアセトニトリル (0.6-1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を検出した。京都大学では関西地域ののべ30軒(25家庭)の一般住居(京都府20, 大阪府8, 滋賀県2)を調査対象として室内外空気および水試料のサンプリングを行った。調査は2005年11月から2006年12月の間に行った。空気中の濃度では、浴室内のトリハロメタン類の濃度が圧倒的に高く中央値ではクロロホルム(CHCl_3)22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, プロモジクロロメタン(CHBrCl_2) 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ジブロモクロロメタン(CHBr_2Cl)12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, プロモホルム(CHBr_3)2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、他の室内ではやや台所の空気中濃度が高いが大差なく、台所でも中央値は CHCl_3 0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, CHBrCl_2 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, CHBr_2Cl 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, CHBr_3 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。総トリハロメタンの浴室での中央値は57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 台所では1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 居間では0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった(図2)。総THMと比較すると、浴室内のトリハロメタン類濃度は他の室内での度と比較して中央値で40倍程度高い。

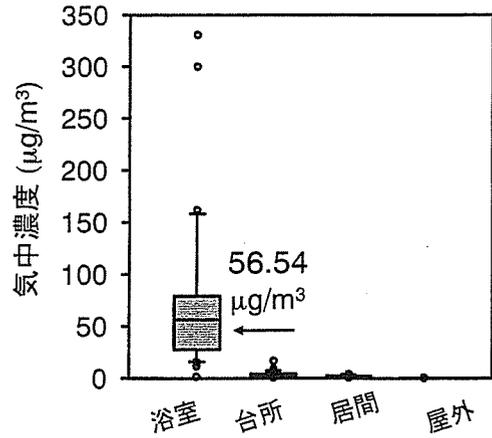


図-2 家庭内の気中THM濃度測定結果

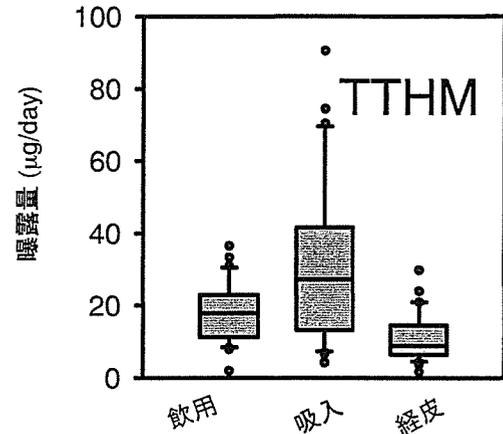


図3 TTHM曝露経路の内訳

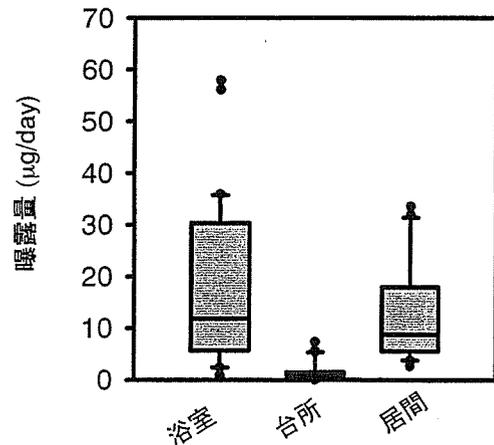


図4 TTHM吸引曝露量の内訳

曝露量評価では中央値の大小関係はどの経路でも $\text{CHCl}_3 > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBr}_3$ の順になった。これは給水栓水中のトリハロメタン濃度と同じ順序であり、曝露量が給水栓中濃度から影響を受けていることを示唆している。また、吸入曝露量が、他の経路に比べて大きいことがわかる(図3)。ついで、飲用曝露、経皮曝露の順であった。吸入曝露量の各物質の中央値は、TCM 12.69 $\mu\text{g}/\text{day}$, BDCM

8.95 $\mu\text{g}/\text{day}$, DBCM 4.54 $\mu\text{g}/\text{day}$, TBM 0.89 $\mu\text{g}/\text{day}$, TTHM 28.27 $\mu\text{g}/\text{day}$ であった。また、吸入曝露量の内訳を図4(例としてTTHMの場合)に示す。浴室は各室内環境においてヒトが最も曝露されているところで、その次は居間であることがわかった。居間の空気中トリハロメタン類濃度は低かったが、在室時間はより長いので、吸入曝露量は浴室に匹敵すると考えられる。

30名の被験者に対する飲用寄与率試算結果(注:食品由来の経口摂取は考慮していない)を図5に示す。中央値をみると、いずれの物質に対しても、総曝露量に占める飲用経路の曝露量の割合が現行の20%付近であった。ただし、TCMについては、約4割の被験者の飲用寄与率は20%以下であり、注意を要する。また、BDCM, DBCM, TBMについては、ほぼ現行の20%を上回る試算値が得られたが、今回考慮していない食品などによる曝露を含めた場合、飲用寄与率はさらに低下する余地がある点にも十分な考慮が必要である。

さらに、重回帰分析により、各経路の曝露量および飲用寄与率に対する影響要因を検討した結果、高度浄水処理により総曝露量が低減されることが確認された。一方で、長時間入浴、換気条件不良な場合では、総曝露量が増大する傾向が認められた。飲用寄与率については高度浄水処理により大きな変動がなかったが、長時間入浴と換気条件の不良な場合では低下する傾向が認められた。

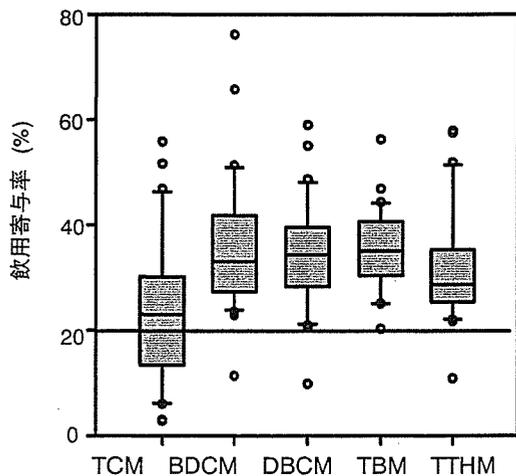


図10 飲用寄与率の試算結果

奈良県では、クロロホルムとジクロロ酢酸対策技術についての検証を継続して行い、中間塩素処理、選択取水、送水時間短縮、粉末活性炭処理の安定性と有効性を示した。

北千葉広域水道企業団では、昨年度に続き、消毒副生成物濃度が高い夏季において、中間塩素処理、粉末活性炭、原水pHの調整(凝集処理強化)を行い、給水栓で水質基準値等の70%以下に安定して制御できることを示した。

茨城県では、処理方法が異なる浄水場の消毒副生成物の比較を継続し、粒状活性炭処理がハロ酢酸、ホルムアルデヒドの除去に安定して有効であることを確認した。また液体塩素を用いる場合には塩素消毒由来の臭素酸イオンの混入が少ないことを示した。

東京都では、THM対策は他の塩素処理副生成物の低減にも有効であることを示した。

京都大学の臭化物イオンの濃度分布に関する調査により琵琶湖・淀川水系においては、臭化物イオン濃度の季節変動は少なく、常に人為起源の臭化物イオンの寄与が大きいことがわかった(2年間の継続調査による)。また、環境水と一部の下水処理水ではBr/Cl比が異なる可能性を示した。

D. 結論

オゾン処理における臭素酸イオンやハロ酢酸の各制御技術の有効性については長期間の安定性を含めて確認することができた。また、新たに利根川中・下流の河川水を原水とする水道水には10 $\mu\text{g}/\text{L}$ を超える過塩素酸イオンが含まれる場合があることが明らかとなった。さらに、塩素消毒由来の臭素酸イオン抑制対策とその化学量論について明らかにした。また、浴室空気中からジクロロアセトニトリルや1,4-ジオキサンを検出した。トリハロメタン類の曝露量評価を行い、吸入曝露量が多いことを示した。また、クロロホルムの飲用寄与率は20%を下回るケースがあることを示した。さらに、換気条件等トリハロメタン類の曝露量に影響する要因について検討を行った。NDMAに関しては今回の調査では浄水中では定量下限以下であったが、過去に検出された例もあり、さらなる調査が必要である。琵琶湖淀川水系の臭化物イオン濃度分布は比較的安定であることを示した。

E. 健康危険情報

平成18年8月、健康危険情報として、利根川中・下流の水道水が過塩素酸イオンで広く汚染されており、その濃度は、RfDに基づくUSEPAの飲料水等価濃度(DWEL)24.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ を超える場合もあることを、国立保健医療科学院及び厚生労働省に報告。

F. 研究発表 論文

- 1) Kosaka K., Asami M., Matsuoka Y., Kamoshita M., and Kunikane, S.: Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan, *Water Research*. (投稿中).
- 2) 越後信哉, 伊藤禎彦, 夏井智毅: 染色体異常誘発性からみた浄水プロセスにおけるオゾン/塩素処理の評価, *環境工学研究論文集*, Vol.43, pp.599-604, 2006.
- 3) Kuwahara, M., Miura, M., Niwa, A., Echigo, S., and Itoh, S.: Bromide removal by hydrotalcite-like compounds, *Adv. Asian Environ. Eng.*, Vol.5, No.1, pp.47-52, 2006.

学会発表

- 1) Kosaka K., Asami M., Matsuoka Y., Kamoshita M. and Kunikane S.: Occurrence of perchlorate at water treatment plants of the Tone River Basin in Japan, 233rd American Chemical Society (ACS) National Meeting, Chicago IL, 2007.3. (発表予定)
- 2) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一: 利根川流域の水道における過塩素酸イオンの実態調査, 第41回日本水環境学会年会講演集, 大阪, 2007.3. (発表予定)
- 3) 鴨志田公洋, 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子: イオン交換カラムを用いた LC/MS による過塩素酸イオン測定法の開発, 第41回日本水環境学会年会講演集, 大阪, 2007.3. (発表予定)
- 4) Asami, M., Kosaka, K., and Kunikane, S.: Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite used in water supply, *ASPIRE 2007* (投稿中)
- 5) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一: IC/MS/MS を用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査, *環境システム計測制御学会誌*, 京都, Vol.11 (2/3), pp.215-218, 2006.10.
- 6) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡雪子, 鴨志田公洋: IC/MS/MS 法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出, 第9回日本水環境学会シンポジウム講演集, 東, pp.54-55, 2006.9.
- 7) Yano Y., Echigo S. and Itoh S.: Screening of chemical structures related to haloacetic acid formation in drinking water chlorination process, *Proceedings of IWA World Water Congress and Exhibition*, 10-14 September, Beijing, China, 2006.9.
- 8) 越後信哉, 伊藤禎彦, 丹羽明彦, 笹山航, 桑原昌紘, イオン交換体による臭化物イオンの選択的除去, *環境衛生工学研究*, Vol.20, No.3, pp.23-26, 2006.7.
- 9) Echigo S., Itoh S., Miyagawa Y. and Tanida S.: Source water quality management for controlling disinfection by-products, *Proceedings of*

JSPS-VCC Conference of Environmental Ethics and Sustainability, 15-16 June, Kuala Lumpur, Malaysia, 2006.6.

- 10) Ken T., Muto T., Yanagibashi Y., Itoh S., Echigo S., Ohkouchi Y., and Jinno H.: Exposure assessment of trihalomethanes in households for estimating allocation to drinking water, *Proceedings of The 15th Joint KKNN Symposium on Environmental Engineering*, 21-24 June, Kyoto, Japan, 2006.6.
- 11) 大谷真巳, 林田武志, 高橋俊介, 松岡雪子, 浅見真理, 水道用次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオンに関する調査, 第57回全国水道研究発表会講演集, pp.590-591, 2006.5.
- 12) 柳橋泰生, 権大維, 武藤輝生, 神野透人, 伊藤禎彦, 越後信哉, 大河内由美子: トリハロメタン類の飲用寄与率推定のため室内暴露量評価, 第57回全国水道研究発表会講演集, pp.682-683, 2006.5.
- 13) 宮川幸雄, 谷田慎也, 越後信哉, 伊藤禎彦: 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生構造, 第57回全国水道研究発表会講演集, pp.556-557, 2006.5.
- 14) 桑原昌紘, 越後信哉, 伊藤禎彦: イオン交換法による臭化物イオンの制御, 第40回日本水環境学会年会講演集, p.23, 2006.3.

厚生労働科学研究費補助金（地球健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究
—農薬分科会—

主任研究者 眞柄泰基 北海道大学創成科学共同研究機構 特任教授
分担研究者 相澤貴子 横浜市水道局 技術顧問
西村哲治 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 第3室長
松井佳彦 北海道大学大学院工学研究科 教授
浅見真理 国立保健医療科学院 水道工学部 水質管理室長

研究要旨：

平成 16 農薬年度の農薬製剤総出荷量は 27.5 万 t、農薬原体量では約 7 万 t と、前年度までと同様に、総出荷量は減少傾向にあった。一方、平成 18 年 9 月現在、農薬原体としての登録数は 529 種で、使用量と同様に減少傾向にあった。

農薬分科会に参加している全国 11 水道事業者の平成 18 年度の農薬類実態調査の結果では、独自に設定した監視農薬プライオリティリストに基づき測定した農薬数はのべ 158 種で、そのうち検出され農薬数は、河川水で 70 種、原水で 74 種、浄水で 45 種であった。昨年度の結果と比較すると、原水ではほぼ 20 種程度減少していたが、浄水は同数であった。

検出濃度は、河川水および原水中から最高濃度で検出された農薬は、いずれもプロモプチドであり、濃度はそれぞれ 11 および 7.2 $\mu\text{g/L}$ であった。一方、浄水の場合、最高濃度で検出された農薬はピロキロンとプロモプチドで、このときの濃度は 1.5 $\mu\text{g/L}$ であった。個別農薬評価値は、河川水の場合、最高値はプロモプチドの 1.08 で、この他チオベンカルブ、プレチラクロール、モリネートが 0.5 以上の値を示した。原水の場合、最高値はエディフェンフォスの 0.16 で、この他 5 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。一方、浄水の場合、最高値はフェニトロチオンオキシソンの 0.05、この他 13 種の農薬が 0.01 以上の値を示した。検出指標値は、一部の河川水で 1 を超え、0.5 を超過する事例も数件認められ例年同様の傾向を示したが、浄水処理後の浄水の場合は最高でも 0.06 であった。

全体の傾向としては、昨年までの調査結果を反映し、監視農薬の選定がより効率的に行われるようになった結果、原水から検出率や測定農薬に占める検出農薬の割合等が増加した。また、一部の事業者では水源や原水で高濃度の農薬が検出され、検出指標値も高い値を示すことはあったが、浄水での個別農薬評価値はこれまでの調査結果と比べても同等もしくは低い値を示していた。これは、水道事業者において農薬散布情報の入手と過去の測定データの解析により監視対象農薬の選定が適正となり、農薬検出時における粉末活性炭の注入等、浄水処理工程で残留農薬に対する水質管理がより徹底して行われるようになったと判断された。

農薬の流域への流出量と ADI を考慮した流出リスク指標(RRI 値)を推定するモデルについて、実際の流出傾向との整合性を高めるため、土壌吸着定数等の変数の設定方法を見直した。変更後の推計法により次年度予測の検討を行ったところ、直近の出荷量をもとに推定した流出量が次年度予測値としてそのまま利用できることを確認した。2005 年度出荷量に基づく RRI 値を用いて 2006 年度における相模川と酒匂川のプライオリティを評価したところ、上位 20 種にリストアップされた農薬の半数が測定対象外農薬であった。また、プライオリティリストのスコア値は、概ね RRI 値と整合していたが、マンネブなど一部の農薬についてはスコア値が過小評価されている可能性が考えられた。

監視農薬選定のための農薬流出解析モデルの構築に関しては、昨年度と同様の筑後川流域を対象にして、(1)農薬出荷量予測手法、(2)農薬散布時期推定方法、(3)各水田における畔(あぜ)の高さに関する不確実性の3点についてモデルの改良を行った。その結果、昨年度よりも予測濃度と観測濃度との間の適合性が良くなった。特に、河川における農薬検出開始時期が観測と予測で一致するようになった。また、農薬濃度の種類別ランキングが昨年度より一致するようになった。

17種の有機りん系農薬について、LC/MS法、GC/MS法により分析方法の検討を行ったところ、これらの検出下限は0.5~20 µg/Lの範囲にあった。また、ジクワット、パラコートについて、LC/MS-APPI法により分析方法の検討を行ったところ、これらの定量下限は0.05 µg/Lであった。

分析方法を検討した17種の有機りん系農薬のうち、第1群のP=S型9種について、9種混合系で塩素処理における挙動を検討したところ、塩素濃度1 mg/Lで全ての農薬が30分以内に分解し、このとき、ピリダフェンチオン、DMTP、アニロホス、PAPについてはオキソン体の生成が、SAPについてはオキソン体以外の生成が認められた。同様に、第2群、第3群のP=S型4種について、4種混合系で添加塩素濃度1 mg/Lで塩素処理したところ、速やかに分解し、ピリホスメチルおよびクロルピリホスメチルについてはオキソン体の生成を確認した。17種の有機りん系農薬について、ChE活性阻害を評価したところ、P=S型有機りん系農薬はChE活性阻害をほとんど示さないものが多かったが、そのうち6種を対象に、塩素処理にともなうChE活性阻害の変化を検討したところ、DMTP、PAPおよびSAPについては変化はなかったが、ピリダフェンチオン、ピリミホスメチルおよびクロルピリホスメチルについてはChE活性阻害は増加した。さらに、これら6種について、LDH活性を指標とした細胞阻害性に対する塩素処理の影響について評価したところ、コントロールと比較して変化がなく、塩素反応生成物による細胞阻害への影響は認められなかった。

ブタミホスおよびその塩素処理反応生成物について、Ames試験を用いた変異原性評価を行ったところ、ブタミホスおよびブタミホスオキソンはTA100およびYG1026株に対して、5-メチル-2-ニトロフェノールは全ての株に対して、S9mix添加・無添加のいずれの条件でも変異原性は認められなかった。一方、5-メチル-2-ニトロフェノールの塩素反応生成物である4-クロロ-5-メチル-2-ニトロフェノールは、S9mix添加条件において、TA100、YG1026およびYG1029株に対し変異原性を示した。これらの結果から、ブタミホスの塩素処理副生成物はS9mixおよびα-アセチルアミノ転移酵素によって活性化される塩基対置換型の変異原性を示すことが示唆された。

フェンチオン(MPP)を90分間の粉末活性炭(PAC)吸着処理を行った処理水に塩素処理を行ったところ、MPPの形では脱着せず、分解物(MPPスルホキシド、MPPオキソンスルホキシド、MPPオキソンスルホン)の状態が数%が脱着した。ただし、塩素処理単独の場合と異なり、MPPスルホキシドの状態での脱着は少なく、より酸化状態が進んだMPPオキソンスルホンが比較的短時間で検出された。さらに、塩素処理5分後に、PACあるいは塩素の除去を行ったところ、前者の場合、PACを除去しなかった場合に比べて、MPPオキソンスルホキシド濃度の減少が遅く、一方、後者の場合、MPPオキソンスルホキシド濃度の減少が速やかであった。これらの結果から、一度脱着したMPPオキソンスルホキシドは、塩素によりさらに分解する割合が小さく、PACに再度吸着していく割合が大きいことが示唆された。

A. 研究目的

農薬の使用実態は年度及び地域によって異なり、農薬の水質管理にあたってはこれ

を的確に把握することが課題となっている。新たに必要となる農薬の存在状況等の検討を含め、水質管理目標設定項目で現在示さ