

3. その他  
(該当なし)

平成 20 年度厚生労働科学研究（健康安全・危機管理対策総合研究事業）  
分担研究報告書

飲料水の水質リスク管理に関する総合的研究

—— 無機物質分科会 ——

研究代表者	松井 佳彦	北海道大学大学院 工学研究科 教授
研究分担者	伊藤 雅喜	国立保健医療科学院 水道工学部 水道計画室長
	国包 章一	静岡県立大学 環境科学研究所 教授
研究協力者	眞柄 泰基	北海道大学環境ナノバイオ研究センター客員教授
	大野 浩一	北海道大学大学院工学研究科
	小金澤 望	札幌市水道局給水部水質試験所
	伊藤八十男	北海道立衛生研究所健康科学部
	小林 利男	東京都水道局水質センター検査課
	坪倉 隆	千葉県水道局水質センター 調査課
	羽布津慎一	横浜市水道局浄水部 水質課
	田中 耕治	名古屋市上下水道局 技術本部施設部水質管理課
	下元 妃俊	愛知用水水道南部事務所浄水課
	淡路 和夫	大阪市水道局工務部水質試験所庭窪分室
	芝本 純子	福岡県南広域水道企業団水質センター
	平良 和代	沖縄県企業局水質管理事務所

研究要旨

水道水に含まれる無機物質等のうち水質基準項目、水質管理目標設定項目として設定されている物質および WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂項目となる可能性のある無機物質に関して、水質基準改定も視野に入れ、水道水や食品からの摂取状況、環境中での存在状況、処理性等に関する研究を行った。また水道用資機材等からの溶出物質、今後問題となる可能性のある物質群としてレアメタルに関する現状についても明らかにする。

水道水、食品からの摂取量調査では、全摂取量に対する水道水からの寄与率は 2% 以下であり、TDI に対してほとんど影響はなかった。また、食品と水全体の摂取量で TDI を超えたマンガン、ヒ素、モリブデンおよび平均で TDI の 50% を超えたセレン以外の元素は TDI に対して余裕があり、水道水からの摂取量が 10% になったとしても問題がないと考えられる。

最近開発された高塩基度 PAC の処理性に関する研究では従来の PAC と濁度、色度の処理効果はほぼ同等であったが、同 pH における残留アルミニウム濃度は従来の PAC より低い傾向があり、従来の PAC より残留アルミニウム濃度の制御が容易になる可能性が示された。

浄水処理過程における消石灰添加は、その注入率とカルシウム濃度の変化がよく対応しており、水道水のカルシウム濃度の保持に効果的であることが明らかとなった。また、低 pH の施設の実態調査では、浅井戸及び深井戸を水源とし、消毒のみを行なう施設で浄水 pH 値が低い傾向が

あることがわかった。

粒状活性炭について、浄水場によっては立ち上げ時に微量の金属類が浄水に溶出している恐れのあることが明らかとなった。粉末活性炭について、運転管理において特に問題となる溶出物はないが、吸着能力の不足した活性炭の納入事例のあることがわかった。不良品の納入を防止するためには、自己検査の実施や品質に関する仕様の変更などを行う必要がある。

レアメタルの基礎的調査により、今後水の汚染物質と成る可能性があり、調査の優先順位が高い項目としてコバルト、ゲルマニウム、ストロンチウム及びテルルが挙げられた。特にゲルマニウムについては、今後の調査により検出率及び検出濃度が高くなる可能性も考慮される。これらの物質については実態調査により、分布状況等の把握が必要であると考えられる。

金属類の除去には、アルカリ洗浄に比べて酸洗浄が有効で、鉄の除去には、シュウ酸が有効であった。カルシウムスケールが析出した膜の洗浄にシュウ酸を用いた場合、シュウ酸カルシウムが生成される可能性が高いことが明らかとなった。

#### A. 研究目的

無機物質分科会では水道水に含まれる無機物質等のうち水質基準項目、水質管理目標設定項目として設定されている物質を主な対象としている。WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂項目となる可能性のある無機物質に関しては水質基準改定も視野に入れ、水道水や食品からの摂取状況、環境中での存在状況、処理性等、水質基準逐次改訂作業のための基礎的情報を収集することとした。また水道用資機材等からの無機物質の溶出による水質汚染のおそれについても検討対象としている。このほか今後問題となる可能性のある物質群としてレアメタルに関する現状についても明らかにする。

#### B. 研究方法

本研究を実施するにあたり、大学、地方衛生研究所、水道事業体等の分担研究者、研究協力者による分科会を組織し、研究を実施した。平成 20 年度は平成 19 年度に引き続き以下の 7 課題について調査、研究を実施した。

- 1) 有害元素、必須元素の食品と水道水からの摂取量調査と評価に関する研究

WHO 飲料水水質ガイドラインの最近の改訂では水道水からの暴露寄与率物質ごとに異なる値を適用するようになった。そこで本研究では、あらゆる摂取媒体の中で経口由来の摂取について、食品における有害元素の TDI に占める割合・ミネラルの推奨量に対する割合について元素ごとに調査すること、また、飲料水からの暴露の寄与率がどの程度なのかを調査することを目的とする。

##### (1) 試料の採取方法

トータルダイエット調査を全国 6 ヶ所で実施した。食品試料はマーケットバスケット方式に基づいて購入し、国民健康栄養調査を基に 13 の群に分類した。通常の食事の際に調理を行うものは焼く、ゆでる等の調理を施した後、混合し均質化した。これらのサンプルに第 14 群として、水道水を追加した。

##### (2) 分析および摂取量の評価

群毎に食品試料を 0.5~1.0g を量り取り、硝酸、過酸化水素を加えてマイクロウェーブ分解により前処理を行った。

各元素の一日摂取量は、分析により求めた各食品サンプル中元素濃度と国民健康栄養調査に記載してある各食品群・各地域の一日摂取量を掛け合わせることで求めた。水道水

の摂取量は2 L/dayを仮定した。また、一日摂取量の比較対象となる指標として、有害金属類については、WHOあるいはJECFAなどが提案している体重1 kgあたりTDI(暫定値なども含む)を基に、体重50kgあたりのTDIを算出した。ミネラル類(必須元素)については厚生労働省から与えられている性別・年齢別の推奨量(RDA)を18~69歳までの男女平均をとって代表値とした。RDAが存在しないMn, Caについては目安量(AI)の平均値を使用した。

## 2) 凝集剤の基準・規格、処理性能に関する調査研究

### (1) 鉄系凝集剤の基準・規格に関する調査

日本では鉄系凝集剤は水道用薬品としての規格が定められていない。今回の調査では、実際に鉄系凝集剤が使用されている諸外国(ヨーロッパ、USA)の鉄系凝集剤(水道用薬品)の規格を収集することで、日本における規格化の際の参考とするものである。本年度はヨーロッパ標準化機構(CEN)が制定しているヨーロッパ規格(EN規格)、アメリカ水道協会(AWWA)が制定している品質規格及び米国規格(ANSI)となっているNSF/ANSI60による評価項目等について調査を行った。

### (2) 高塩基度凝集剤に関する研究

アルミニウムの水道水質基準は0.2mg/L以下となっているが、平成21年度水道水質基準改正では、水質管理目標設定項目として、目標値0.1mg/Lが追加され、アルミニウムの残留濃度を制御することは大きな課題となっている。本年度は新たに開発された、高塩基度タイプの凝集剤についてその処理性、残留性等について検討した。現在使用している凝集剤との処理の効果を比較するために、協力水道事業者(9水道事業者)の原水を用いてジャーテストを実施した。

### 3) カルシウム、マグネシウムに関する実態調査

浄水処理過程における消石灰添加によるカ

ルシウム濃度に対する効果を評価するための調査を行った。あわせて、カルシウム濃度とアルカリ度、pH、ランゲリア指数(LI)との総合的関係を調査した。調査方法は平成18年度水道統計から、国認可の水道事業者でpHやカルシウム、蒸発残留物等に変化を与えるような浄水処理を行っている事業者を抽出し、このうち平成19年度の実態調査でカルシウム、マグネシウムを個別に測定していた計113事業者に対してアンケート調査を実施し、浄水処理過程における上記の処理の有無、水源種別、処理目的、アルカリ剤・酸剤等の種類、平成19年度における原水及び浄水のpH、カルシウム、LI等の各月ごとの測定値、アルカリ剤・酸剤等の注入率を、水道施設(浄水場系統)別に調査した。

また生成次亜塩素酸ナトリウムを使用している浄水場においては、塩素剤注入後に硬度が増加する可能性が考えられるため、研究協力者の事業者の実態調査を行った。

### 4) pHに関する実態調査

日本におけるpH値の水道水質基準(5.8~8.6)は非常に幅広く、特に酸性側が他国基準より低く設定されている。将来的なpH基準値の変更の可能性を視野に入れ、浄水処理法によるpH値の変化や水源の種類によるpH値の違いに着目した実態調査を行った。

アンケートによる実態調査はカルシウム、マグネシウムの実態調査と共同で実施した。各水道施設の原水pH値及び浄水pH値の年間平均値について、浄水処理法別に整理し、各処理法がpH値に与える変化について検討した。また、特にpHが低い施設については平成18年度水道統計から抽出した154水道施設のデータを分析した。

### 5) 活性炭からの初期溶出に関する調査

国内で使用される水道用活性炭からの溶出物の実態については不明な点が多いため、水道事業者における活性炭の使用状況、品質試験等について情報収集等を行い、活性炭

使用時の技術的な注意事項等を検討した。

粒状活性炭は、本研究の研究協力水道事業体のうち粒状活性炭の使用実績のある事業体(8 事業体)を調査対象とし、交換時の洗浄方法等についてアンケート調査を実施した。粉末活性炭は、本研究の研究協力水道事業体(22 事業体)を調査対象とし、仕様、自己検査の状況等についてアンケート調査を実施した。

#### 6) レアメタルに関する基礎調査

近年、高性能の機能性素材として用いられるレアメタルは、身近な家庭用品から産業機械・ハイテク分野に至るまで多くの製品に使用されているが、環境中の存在濃度及び毒性等は明確でない。本調査では、31項目(但しレアアースメタル元素は 17 元素を総括して 1 項目)を対象とした。各項目を WHO 及び US.EPA の資料と照合し、日本国内で水質基準値など水道水質に関連する項目として既に知見のある項目を除き以外について、情報の収集・整理を行った。

#### 7) ナノろ過膜処理におけるファウリング生成物質と薬品洗浄に関する研究 高度浄水処理として利用が期待されるナノ

ろ過(NF)処理の実施設への導入にあたっては、長期間安定した運転方法や効果的な薬品洗浄の確立が望まれる。本研究では、多段型 NF 処理設備の最終バンク最終エレメントにおける供給水相当の原水を用い、原水pH 制御の有無による膜透過流束(フラックス)の経時変化等を見るとともに、ろ過実験に使用した膜を薬品洗浄した後、再度その膜を使用して、ろ過実験を行い、薬品洗浄の効果を評価した。

#### C. 研究結果

##### 1) 有害元素、必須元素の食品と水道水からの摂取量調査と評価に関する研究

7 種の標準試料を分析し、回収率と Z 値にて評価した。その結果、ほとんどの試料、元素において回収率、Z 値の少なくとも片方において良好な精度と正確さが得られた。認証値と測定値がずれていたものについては、その理由として認証値自体が本研究の分析方法での定量限界付近であるために精度と正確さが良くないというものがほとんどであった。これらは本研究の目的である、一日平均摂取量の推定という目的においては、大きな影響を及ぼさない

表 1. 食品と水からの各元素一日摂取量(平均値±SD, mg/day)

Be	0.0009±0.0005	Zn	8.42±0.93	Ba	0.544±0.115
B	1.91±0.22	As	0.299±0.058	Pb	0.044±0.018
Al	3.59±1.36	Se	0.156±0.016	Bi	(0.027±0.033)
Cr	0.54±0.17	Mo	0.239±0.056	U	0.0024±0.0006
Mn	4.06±0.71	Ag	(0.064±0.019)	Ca	631±126
Ni	0.16±0.03	Cd	0.023±0.003	Mg	294±37
Cu	1.17±0.16	Sb	0.003±0.001	Fe	6.13±1.12

注:Ag と Bi は参考値とする

表 2 EN の塩化第二鉄規格

	固体 a	固体 b	溶液
塩化第二鉄(wt%)	99	59	40
第二鉄(wt%)	34	20.3	13.7

表 3 EN の塩化第二鉄規格/不純物(1)

不純物 (最大値)	第二鉄に対する重量パーセント		
	グレード1	グレード2	グレード3
マンガン	0.5	1	2
第一鉄	2.5	2.5	2.5
不溶解物	0.2	0.2	0.2

表 4 EN の塩化第二鉄規格/不純物(2)

	基準値(第二鉄中 mg/kg)			水質基準 ( $\mu\text{g/L}$ )	評価基準値 ( $\mu\text{g/L}$ )
	タイプ1	タイプ2	タイプ3		
ヒ素	20	20	50	10	1
カドミウム	1	25	50	5	1
総クロム	50	350	500	50	*5
水銀	0.3	5	10	1	0.05
ニッケル	60	350	500	20	1
鉛	35	100	400	10	1
アンチモン	10	20	60	5	1.5
セレン	10	20	60	10	1

\*六価クロム

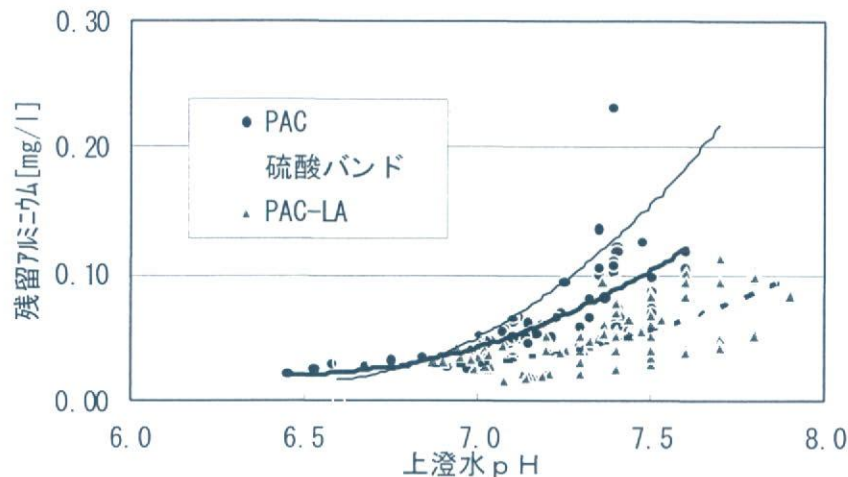


図 1 上澄水 pH と残留アルミニウム濃度

と考えられた。

食品試料の回収率は Bi と Ag を除いた元素において、添加回収率はおおむね 80~120% の範囲に入り、良好な値を得られた。Bi と Ag については回収率が悪かったため参考値とし、今後さらなる検討を行うことにする。食品と水からの金属類一日摂取量について結果を表 1 に示す。

## 2) 凝集剤の基準・規格、処理性能に関する調査研究

### (1) 鉄系凝集剤の基準・規格に関する調査

ヨーロッパの EN 規格では、構成各国は国内規格として EN 規格に従うことが義務づけられている。EN 規格では、塩化第二鉄と硫酸第二鉄について凝集剤中の不純物濃度の規格が定められている。本年度はこのうち英国の規

格を調査した。硫酸第二鉄は成分により 6 クラス、不純物により 3 グレード及び含まれる不純物の濃度の違いにより 3 タイプの基準がある。また、塩化第二鉄は固体 2 種類と液体の 3 種類、不純物による 3 グレード及び含まれる不純物の濃度の違いにより 3 タイプの基準がある(表 2~4 参照)。

米国では水道用の鉄系凝集剤としては、AWWA により塩化第二鉄(AWWA 407-05)と硫酸第二鉄(AWWA B406-06)について規格が定められている(2005 年と 2006 年に規格改定)。さらに NSF により水道用薬品規格(NSF60)が定められている。

### (2) 高塩基度凝集剤に関する研究

凝集剤の注入率が同じ場合、PAC-LA(今回実験した高塩基度 PAC)は従来の PAC に比

べて pH が高いにもかかわらず、残留アルミニウム濃度は低かった。また同様に硫酸バンドと比べても、PAC-LA の残留アルミニウム濃度の方が低いか、あるいは同程度であった。残留アルミニウムの濃度は、凝集剤の注入率よりも、凝集時の pH が大きく影響すると考えられる。すべてのジャーテストの結果について、上澄水 pH と残留アルミニウムの関係について検討した結果を図1に示す。上澄水 pH 7.0 以下の

低 pH 域においては、凝集剤の違いによる残留アルミニウム濃度の差はなく、0.05 mg/L 以下であった。しかしながら、上澄水 pH 7.0 以上の高 pH 域になるにしたがって、PAC および硫酸バンド処理でのアルミニウム濃度が上昇し 0.10mg/L を超過する場合があったが、PAC-LA 処理でのアルミニウム濃度は 0.10mg/L 以下であった。

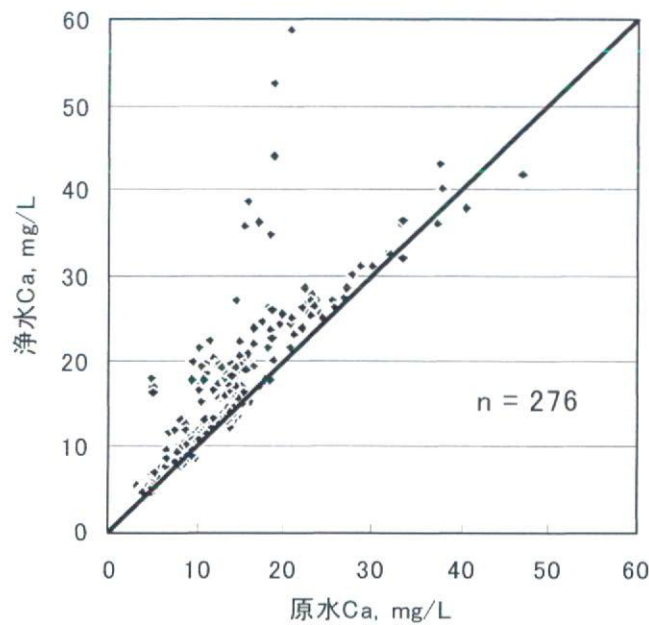


図2 消石灰添加による原水と浄水カルシウム濃度の変化

表5 ランゲリア指数と関連項目との相関係数(R)

	浄水(月別)	原水(月別)
pH	0.455	0.785
log[Ca(meq/L)]	0.673	0.752
log[ALK(meq/L)]	0.829	0.815
SQRT[蒸発残留物]	0.571	0.568
水温(°C)	0.368	0.265
データ数(n)	1130	912

Li算出に際し、カルシウム及びアルカリ度はそれぞれ当量濃度の対数値を、蒸発残留物はその平方根を用いるため、それらの形に変換して相関を調べた。

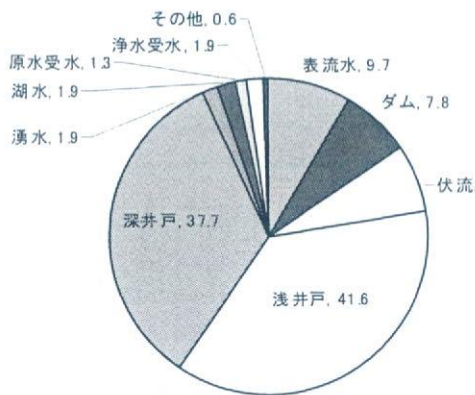


図3 水源別の施設数の割合(%表示)

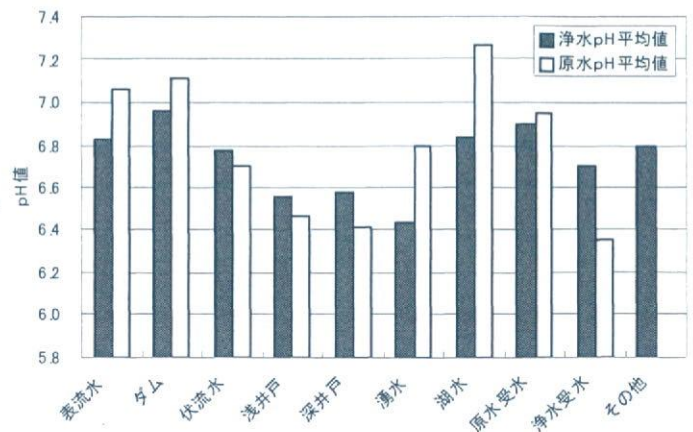


図4 水源別のpH値の状況

### 3) カルシウム、マグネシウムに関する実態調査

調査対象とした113水道事業者中、93事業者から回答が得られた。このうち80水道事業者の計190水道施設において、pHやカルシウム、蒸発残留物等に変化を与えるような処理が行われていた。それらの処理の内訳は、アルカリ剤処理(162施設)、酸剤処理(50施設)、エアレーション(19施設)、ペレット処理(3施設)、脱塩(膜処理)(3施設)、ストリッピング(2施設)の順であった。処理目的としては、pH調整(74%)が圧倒的に多く、次いで、管の腐食防止(8%)、侵食性遊離炭酸除去(4%)などの順であった。

アルカリ剤処理として消石灰を添加している31水道施設についての、月別の原水中カルシウム濃度と浄水中カルシウム濃度との関係を図2に示す。大部分の点が、図中の直線(原水Ca=浄水Caに対応)よりも上方に位置しており、消石灰添加によるカルシウム濃度の増加が認められた。各施設のカルシウム濃度年間平均値の浄水/原水濃度比は、全体の平均で1.39と原水と比べて浄水中のカルシウム濃度が約40%高く、中には4倍近く上昇する施設があった。各施設における消石灰注入率から

カルシウム添加量を求め、原水及び浄水中カルシウム濃度との対応を調べた結果、カルシウム添加量とカルシウム濃度の変化は概ね対応していた。

調査対象とした水道施設におけるLIは、原水で-4.7~0.63(平均-1.78)、浄水では-3.1~-0.03(平均-1.72)の範囲にあった(月別値)。各施設の原水及び浄水のLIとその関連項目との関係は、表5に示すように、アルカリ度との間に最も強い正の相関が認められた(R=原水:0.815、浄水:0.829)。カルシウム濃度、pHともかなりの相関が認められたが、水温との相関は弱かった。

生成次亜塩素酸ナトリウム中のマグネシウム濃度は0~4.2mg/Lであった。その結果から、注入率を考慮して浄水で増加するマグネシウムの濃度を算出すると、0~1.0µg/Lとなる。実際に浄水場の工程でデータを比較すると、原水と浄水でマグネシウム濃度に大きな差は無かった。

### 4) pHに関する実態調査

アンケート調査の結果を処理法別にpH値の変化量(浄水pH値-原水pH値)についてまとめた。単一処理(エアレーション、苛性ソーダ、消石灰)のグループでは全ての施設でpH値が上昇していた。単一処理以外の処理全体



をみると、施設により pH 値変化に差がみられたが、平均値でみると、消石灰添加、ソーダ灰添加、エアレーション等を行なう施設では pH 値が上昇し、硫酸添加を行なう施設では pH 値が下降しており主たる処理に応じた結果となっていた。消石灰添加を行なっている施設における他処理との組み合わせによる pH 値の変化量は、消石灰のみの施設、エアレーション等を併用する施設では全ての施設で pH 値が上昇していたが、他の組み合わせでは pH 値が下降する施設もあった。

低 pH 値施設の実態調査において水源の種別をまとめたものが図 3 である。浅井戸及び深井戸を水源としている施設の割合が高く、2つを合わせると約 80%を占める。図 4 は水源別の pH 値の状況を示したものである。年間平均値でみると、原水 pH 値は浅井戸及び深井戸が低く、浄水 pH 値は、湧水、浅井戸、深井戸が他の水源に比べて低かった。

低 pH 値施設の処理法は、消毒のみが 44%、次いで急速ろ過が 33%と高い割合を占める。処理法別の原水及び浄水 pH 値の年間平均を見ると、エアレーション等と消毒のみは他の処理法に比べ、原水、浄水ともに pH 値が低かった。アルカリ処理を行なう施設では浄水 pH 値は他の処理法と同じ程度まで高くなっている。他の処理法との併用による影響をみるため、処理法の組み合わせ毎にグルーピングして整理したところ、アルカリ処理のみを行なう全ての施設で pH 値が上昇していたが、他処理併用の施設では pH 値が下がる施設もあるなど pH 値の変化には差がみられた。

#### 5) 活性炭からの初期溶出に関する調査

粒状活性炭の洗浄方法等では、新規導入又は交換時の洗浄方法として、空気・水同時洗浄及び水逆流洗浄を採用している浄水場が多く、これら累計洗浄時間は 21 分～1240 分と大きな差があった。洗浄の指標は、濁度や pH 値等を指標としている浄水場が多く、溶存マンガンを指標としている浄水場が 3 浄水場、その

他の金属類も指標としている浄水場が 1 浄水場あった。洗浄排水を対象としている浄水場は 7 浄水場、処理水を対象としている浄水場は 10 浄水場であった。

粉末活性炭の仕様、自己検査の状況等についての調査では、品質に関する仕様(規格)は、ほとんどの浄水場が「水道施設の技術的基準を定める省令」別表第 1 に適合すること及び JWWA K 113:2005 と同様の規格に適合することであった。自己検査において、金属類が定量下限値以上検出されたことのある事業体は 3 事業体あり、うち 1 事業体はヒ素が評価基準値(0.001 mg/L)をわずかに超過(0.0013 mg/L)していた。また、品質に関する仕様(規格)に適合しなかったことのある事業体が 3 事業体あった。

#### 6) レアメタルに関する基礎調査

レアメタル 31 項目を WHO 及び US.EPA の資料と照合した結果、16 項目(ニッケル、クロム、マンガン、コバルト、モリブデン、バナジウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、アンチモン、ベリリウム、ホウ素、バリウム、セレン、テルル、ビスマス、タリウム)が調査対象または規制対象に該当した。16 項目中ニッケルを含む 9 項目は、国内の水道水質等に関連する項目であるため、毒性情報は整理されている。また、バナジウム、ベリリウム及びタリウムに関しては、上水試験方法解説編(2001 年版)に情報が記載されている。コバルト、ゲルマニウム、ストロンチウム及びテルルの 4 項目に関しては、EPA の Contaminant Candidate List 3 (CCL3)にリストアップされているが、情報が乏しいため、優先的に毒性情報等の収集が必要であると考えられた。

レアメタルの標準液に関しては、31 項目について各々の標準液が市販されており、また、11～12 項目が混合されている混合標準液も販売され、入手可能であることがわかった。

#### 7) ナノろ過膜処理におけるファウリング生成物質と薬品洗浄に関する研究

(1) フラックスの経時変化

RUN 1,2,3 について、洗浄効果を評価する為、各セルのフラックスを新膜状態での初期フラックス(実験開始 3 時間後のフラックス)で除した相対フラックスの経時変化を図 5 に示す。

pH 制御により、フラックスの低下が大幅に抑制されることが、制御有無の実験の比較から、新膜、薬品洗浄した膜を使用したいずれの場合も確認出来た。これは、循環水の pH 上昇を制御することで、無制御時のファウリング主要因物質と考えられるカルシウムスケールの膜面への析出を抑制した結果であることが、これまでの実験や膜洗浄溶出液分析結果等から推測される。

薬品洗浄によるフラックスの回復に着目すると、pH 制御を行った場合には、硫酸、シュウ酸による酸洗浄よりも、水酸化ナトリウム溶液によるアルカリ洗浄した膜のフラックスの回復が良好であった。一方、pH 制御を行わなかった場合、酸洗浄を行った膜のフラックスの回復がやや良好という結果となった。

(2) 膜洗浄溶出液・膜面蓄積物の分析

分析は、金属類と TOC について行い、溶解性成分及び全成分を想定して、溶出液を 0.45 μm フィルタでろ過した試料と、ろ過しない試料を用意した。RUN1,2 の洗浄溶出液中には、

目視では沈殿物を確認出来なかったが、RUN3 の溶出液中には、沈殿物が見られた。

金属類の溶出は、アルカリ洗浄に比べて酸洗浄が多く、鉄の溶出は、硫酸洗浄に比べ、シュウ酸洗浄が全ての RUN において、多い結果となった。TOC については、pH 調整した場合、長時間行った実験では、酸洗浄に比べ、アルカリ洗浄溶出液中の濃度が若干高くなったが、pH 調整をしない場合には、逆の結果となった。

RUN3 において沈殿物が見られたが、硫酸や水酸化ナトリウム洗浄溶出液中の沈殿物が粒子状であったことに対して、シュウ酸洗浄溶出液中には板状の結晶のような状態で白色の沈殿物が確認された。シュウ酸洗浄溶出液中にのみ存在することや、この溶出液中の溶解性のカルシウム濃度が硫酸洗浄溶出液中の濃度と比べて低いこと、実験原水のカルシウム濃度が高いことなどから、この沈殿物の大半もしくは一部が、シュウ酸カルシウムであることが予想された。そこで、硝酸を用いて沈殿物を溶解させ、シュウ酸イオン濃度、カルシウム濃度を測定した結果、シュウ酸カルシウムのシュウ酸とカルシウムの分子量比と試料中の濃度の比がほぼ等しくなった。このことや沈殿物の乾燥重量の測定結果から、沈殿物の大半がシュ

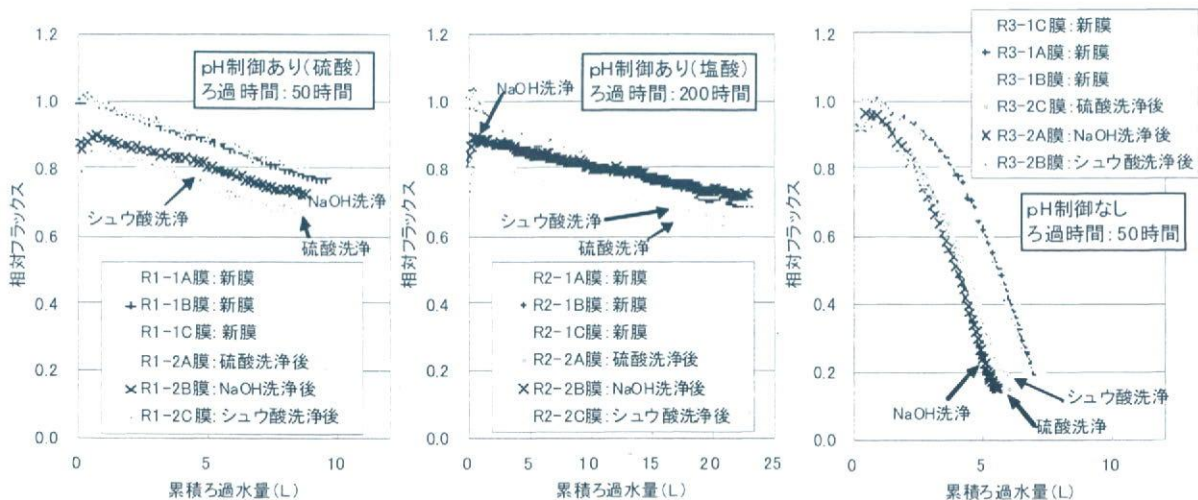


図 5 相対フラックスの変化

ウ酸カルシウムであったと推測される。

#### D. 考察

##### 1) 有害元素、必須元素の食品と水道水からの摂取量調査と評価に関する研究

##### (1) 有害金属類の平均一日摂取量

測定した全 21 元素のうち、TDI(暫定値含む)がある 13 元素の平均一日摂取量と TDI との比較を図 6 に示す(エラーバーは最大・最小値)。本研究では Mn、As が全地域で TDI を超えており、Mo は 1 地点のみ TDI を超えていた。TDI を超えた 3 元素のうち、As(TDI 比 240%)については、総ヒ素を測定した結果である。ヒ素は毒性の大きい無機ヒ素と毒性の非常に小さい有機ヒ素が存在しているため総ヒ素の結果のみではリスク評価を行うことができない。また、Mn も TDI 比 135%と TDI を超えているが、TDI が 3 mg/day であるのに対し、積極的に摂取すべき量としての目安量(AI)の平均値が 3.75 mg/day と計算されている。これは Mn の毒性と栄養に関する科学的知見が十分でないために起こっており、現状では Mn の摂

取量が TDI を超えているからと言って健康影響があるとは言い切れない。本研究における食品と水からの摂取量と飲料水質基準との関係で考えると、Mn、As、Se、Mo については食品と水からの平均摂取量が TDI 比 50%を超えており、地域差や個人差を考えると、飲料水への TDI 割り当て量を増やすことは困難だと考えられる。一方それ以外の物質については、経口摂取の TDI に対する比は 50%を割っており、経気道や経皮など他の暴露源からの暴露量を考慮した上で、飲料水の割り当てを現状よりも増やすことも可能だと示唆された。なお本研究の結果では、飲料水から TDI への寄与率は全ての元素において 2%以下と寄与率が非常に小さいものであった。

##### (2) ミネラル類の平均一日摂取量

厚生労働省から推奨量(RDA)または目安量(AI)が与えられている 9 元素の平均一日摂取量についてみると、食品と飲料水からの摂取で Fe は全地域において推奨量に達しておらず、Mn、Zn、Ca、Mg は一部の地点で推奨量等に達していなかった。また、飲料水から推

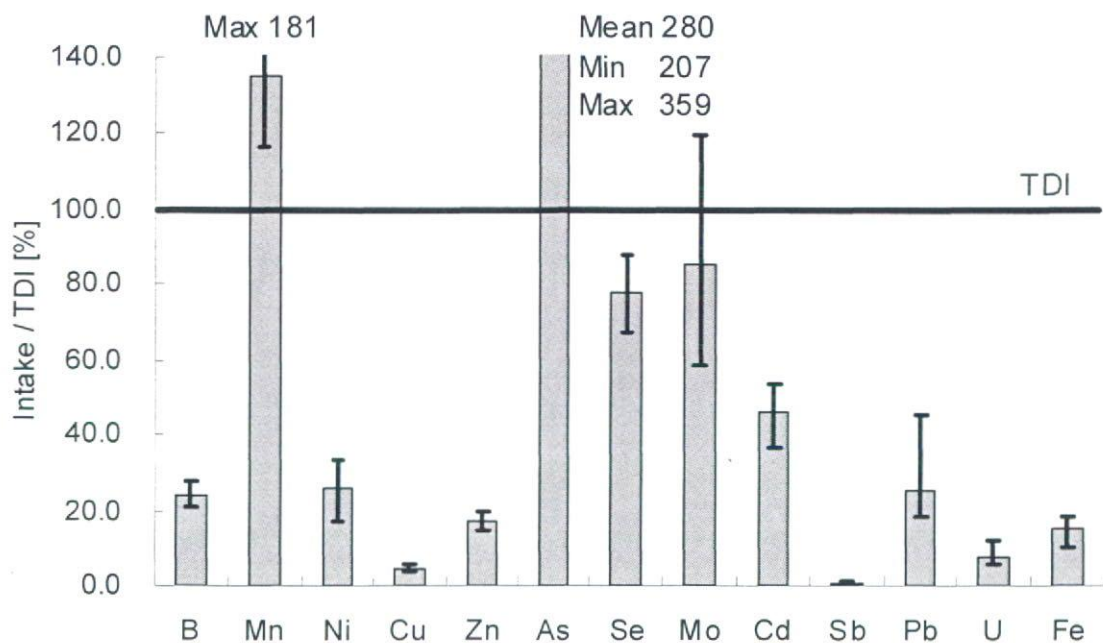


図 6 有害金属類の平均一日摂取量(食品と水)と TDI との比率

奨量等への寄与率は Ca, Mg, Fe でそれぞれ 4.5, 1.9, 1.5%であった。

## 2) 凝集剤の基準・規格、処理性能に関する調査研究

### (1) 鉄系凝集剤の基準・規格に関する調査

EN 規格では両者ともタイプ、グレード共に使用目的は明示されておらず、使用者が原水水質、注入率と水質基準を勘案して購入する薬品を選定することになっているようである。米国の多くの州では NSF60 規格に適合する薬品を使用することが義務づけられている。NSF 規格は米国規格協会採用されており、ANSI ともなっている。NSF/ANSI60 は、浄水処理薬品から飲料水に直接添加される薬品、不純物について健康影響に係る最小要件を定めるものであって(日本の薬品基準に相当する)、浄水処理薬品についての性能を定めるものではない。NSF 規格での評価濃度は、日本と同様に薬品の最大注入率で算出し、規制物質については MCL の 10%、未規制物質については付属書 A に定める手法で定め、実測値との比較により可否の判定に用いる。

### (2) 高塩基度凝集剤に関する研究

今回の検討結果より、高塩基度 PAC (PAC-LA) の特性として、濁度および色度の処理効果は、既存凝集剤との大きな差はなく、従来の凝集剤に比べて、pH 低下に与える影響は小さかったことが示されている。従って凝集 pH が 7.0 以上においても残留アルミニウム濃度は低く抑えられ、広範囲の pH で残留アルミニウムの濃度を低下させることが可能であることが期待できる。ただし、アルミニウムの溶解度は共存するイオン濃度によっても変化するので、得られたデータの原水条件等を十分検討する必要があると考えられる。

### 3) カルシウム、マグネシウムに関する実態調査

消石灰添加を行なっている水道施設の、各月ごとのカルシウム添加量と原水と浄水中カルシウム濃度の変化量との間には、強い正の相

関( $R=0.789$ ,  $n=276$ )が認められた。カルシウム添加量とカルシウム濃度変化はよい対応を示すことから、浄水処理過程における消石灰添加には、カルシウム濃度に対して一定の効果があることが明らかとなった。

また、ランゲリア指数(LI)の構成要素である 5 項目のうち、2~4 項目を説明変数として重回帰分析を行なった。その結果、pH、カルシウム濃度、アルカリ度及び水温の 4 項目を説明変数とした場合に最も大きな  $R^2$ (自由度調整済決定係数)が得られ、原水では  $LI = 0.9800 \text{ pH} + 0.9168 \log[\text{Ca}] + 1.0186 \log[\text{ALK}] + 0.0148 \text{ 水温} - 8.6531$  ( $R^2 = 0.9814$ )、浄水では  $LI = 0.8621 \text{ pH} + 0.7357 \log[\text{Ca}] + 1.0802 \log[\text{ALK}] + 0.0133 \text{ 水温} - 7.7749$  ( $R^2 = 0.8994$ )となった。水温の係数は 0.01 程度と小さく、今回の調査対象とした水道施設における LI は pH、カルシウム濃度及びアルカリ度の 3 項目でほぼ決定されており、係数値からアルカリ度の寄与が最も大きいと考えられた(表 5 参照)。

### 4) pH に関する実態調査

アンケート調査では、pH 値を上昇させる処理(アルカリ処理、エアレーション)を単独で行なう施設では明らかに pH 値の上昇がみられた。複数の処理を併用している場合でも、概ね pH 値の上昇がみられたが、処理法の組み合わせにより逆に pH 値が下降する施設もあるなど pH 値の変化に差がみられる。pH 値が最も上昇している施設は、消石灰及びソーダ灰を添加し、PAC で急速ろ過を行なう浄水場であり、この原水の pH 値は 3.7 と非常に低いが、浄水の pH 値は 7.3 となり、pH 値が 3.6 上昇している。次いで大きく pH 値が上昇している施設は、消石灰添加とストリッピングを行っており、原水の pH 値が 5.2 から浄水の 7.2 まで上昇している。いずれの施設も原水の pH 値は低いが、浄水処理過程で顕著な pH 値上昇がみられ、浄水の pH 値が適正に保たれていた。

低 pH 値施設の実態調査では、消毒のみの施設と急速ろ過を行なう施設の割合が高く、どちらの処理法も原水と浄水で pH 値にほとんど変化がみられなかったが、急速ろ過は原水・浄水ともに他水源と同程度の pH 値だったのに対し、消毒のみでは他水源と比べ低い pH 値だった。このことから、浅井戸及び深井戸を水源とし、消毒のみを行なう施設で浄水 pH 値が低い傾向があると考えられる。昨年度に行なった5年分の水道統計を使った浄水 pH 値データの解析調査でも同様の傾向がみられており、今年度の調査結果はこれを追認するものといえる。また、アルカリ処理を行なう施設で他の処理を併用した場合には、pH 値の変化に差がみられ、凝集剤の添加や酸処理等、複数の処理の効果が pH 値の変化に作用していることが伺える。

#### 5) 活性炭からの初期溶出に関する調査

粒状活性炭交換時等の洗浄時間が、「資機材等の材質に関する試験」の洗浄時間である60分より短い浄水場があり、通水前に停止時間があっても洗浄やろ過排水なしで通水開始する浄水場があることがわかった。このことより、実際の粒状活性炭吸着施設立ち上げ時の運転では、金属類が微量ではあるが溶出している恐れがあると考えられる。

また、品質規格に適合しない粉末活性炭の納入事例が確認された。不適合の内容は、主に吸着能力 (ABS 価、フェノール価等) 不足であり、吸着能力不足に加えてヒ素が評価基準を超過していた事例もあった。ただし、ヒ素の溶出量が今回の調査結果程度の場合、凝集沈澱・砂ろ過で除去できることから、運転管理上は大きな問題になることはないと考えられる。

#### 6) レアメタルに関する基礎調査

水に関する調査は、National Inorganics and Radionuclides Survey (NIRS)によって公共水道 989 箇所の試料について行われている(表 6)。その内、コバルト、ゲルマニウム、

テルルが検出されたのは数箇所(検出率 0.5%以下)であったが、ストロンチウムはほとんどの箇所(検出率 99.1%)から 1.5~43,550 µg/L の範囲で検出されていた。健康影響に関しては、70kg の成人が 1 日に 2L の水を消費すると仮定し、飲料水からの寄与率を 20%として RfD(参照用量)または他の用量を µg/L の単位に換算して算出した、健康影響参照値(Health Reference Level: HRL)が記載されている。NIRS で検出率の高かったストロンチウムの HRL は 4,200 µg/L と高い値であった。一方、4 項目中最も低い HRL が設定されていたのはゲルマニウムで、0.744 µg/L であった。日本は温泉が全国的に分布し、ゲルマニウム含有の泉質(20-30 µg/L)を謳っている所があることから推測すると、水道原水に天然由来のゲルマニウムが含有されている地域が存在する可能性が考えられる。

#### 7) ナノろ過膜処理におけるファウリング生成物質と薬品洗浄に関する研究

クリスマスツリー配列型の NF 処理設備の場合、原水水質や運転条件によっては、供給水の pH 調整の有無により、後段のバンクにおいてファウリングの傾向が大きく異なる可能性があることが、今回の実験からも確認できた。従って、高度浄水処理として、ナノろ過処理を多段のクリスマスツリー配列で行う場合には、少なくとも第1バンク供給水および濃縮水の pH を監視することが必須といえる。さらに、各段階に pH 連続監視装置と薬液注入設備を設けることで、pH 調整の対象とする水量をナノろ過処理設備への供給水全量に比べて減らせ、薬品使用量を減らすことが可能となる。この場合、浄水システム全体を見ると、NF ろ過水の過剰な pH 低下を防ぐことになり、配水設備前段での pH 再調整も不要となり、場全体での薬品使用量をさらに減らせる可能性がある。

一方、様々な薬品洗浄の中で、シュウ酸洗浄は、既往の研究結果、これまでの実験結果からも、鉄を始めとして、膜面に付着した様々

な金属類の除去に有効であることが確認されている。しかし、カルシウムが大量に付着した膜の洗浄にシュウ酸水溶液を使用した場合、洗浄方法によっては、膜面や膜処理システム内に難溶性のシュウ酸カルシウムが析出、成長し、流路閉塞や膜面を傷つける等の障害を引き起こす可能性がある。システム内でのシュウ酸カルシウムの析出、成長を極力避ける為に、洗浄中、薬液を常に循環させることや、カルシウムの除去を主目的としてシュウ酸洗浄を行う前に塩酸洗浄を行うことなど、適切な薬品洗浄方式を開発する必要がある。

#### E. 結論

- ・水道水、食品からの摂取量調査では、測定を行った6地点・全21元素で全摂取量に対する水道水からの寄与率は2%以下であり、TDIに対してほとんど影響していなかった。また、食品と水全体の摂取量でTDIを超えた3元素(マンガン、ヒ素、モリブデン)および平均でTDIの50%を超えたセレン以外の元素はTDIに対して余裕があり、水道水からの摂取量が10%になったとしても問題がないと考えられる。推奨量に関しては、全地域で鉄が達していなく、マンガン、亜鉛、カルシウム、マグネシウムが地域によっては推奨量に達していなかった。
- ・鉄系凝集剤の規格ではヨーロッパ、米国とも塩化第二鉄、硫酸第二鉄についての規格がある。それぞれ、凝集剤そのものの規格と不純物に関する規格があり、不純物に関する規格の考え方は異なっている。
- ・高塩基度PACは従来のPACと比較して濁度、色度の処理効果はほぼ同等であったが、同pHにおける残留アルミニウム濃度は従来のPACより低い傾向があった。
- ・浄水処理過程における消石灰添加は、その注入率と原水/浄水カルシウム濃度の変化がよく対応しており、水道水のカルシウム濃度の保持に効果的であることが明らかとなった。

- 一方、調査対象とした水道施設におけるLIは、pH、カルシウム濃度及びアルカリ度の3項目によりほぼ決定されていると推定された。
- ・低pH値施設の実態調査では、浅井戸及び深井戸を水源とし、消毒のみを行なう施設で浄水pH値が低い傾向があることがわかった。また、アルカリ処理を行なう施設ではpH値の上昇がみられるが、pHに影響する他の処理を併用した場合はその組み合わせによりpH値の変化に差がみられた。
- ・粒状活性炭について、浄水場によっては立ち上げ時に微量の金属類が浄水に溶出している恐れのあることがわかった。今後、試験室レベルで溶出物の試験を行い、洗浄時の注意点を検討する必要がある。粉末活性炭について、運転管理において特に問題となる溶出物はないが、吸着能力の不足した活性炭の納入事例のあることがわかった。不良品の納入を防止するためには、自己検査の実施や品質に関する仕様の変更などを行う必要がある。
- ・WHO及びUS.EPAの資料を中心にレアメタルの文献調査を行った結果、今後水の汚染物質と成る可能性があり、調査の優先順位が高い項目としてコバルト、ゲルマニウム、ストロンチウム及びテルルが挙げられた。特にゲルマニウムについては、NIRSより検出率及び検出濃度が高くなる可能性も考慮される。水道におけるデータの集積が無いため、これら4項目について実態調査を行い、国内の分布状況を把握することが必要であると考えられる。
- ・NF膜の薬品洗浄において金属類の除去には、アルカリ洗浄に比べて酸洗浄が有効で、鉄の除去には、シュウ酸が有効であった。NF濃縮水を原水とした今回の実験では、原水のpH制御は、フラックス低下の抑制に有効であり、制御した場合には有機物が、無制御の場合にはカルシウムが、ファウリングの主要因物質であったと思われる。カルシウムスケー

ルが析出した膜の洗浄にシュウ酸を用いた場合、シュウ酸カルシウムが生成される可能性が高いことが明らかとなった。

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

小坂浩司、伊藤雅喜、中澤祐貴、森一晃、国包章一. 水道におけるポリ塩化ナフタレン及び塩素化多環芳香族炭化水素類の実態調査、水道協会雑誌、2008, 77(8); 2-12

### 2. 学会発表

長峯知徳、伊藤雅喜、三輪信一、小松良光. ナノろ過ファウリング進行過程における膜面付着物質の推移. 第59回全国水道研究発表会；2008.5.28-30；仙台. 同講演集. p.204-205

宮ノ下友明、伊藤雅喜、惣名史一、藤原正弘. 水質に応じた最適浄水システムの構築手法. 第59回全国水道研究発表会；2008.5.28-30；仙台. 同講演集. p.244-245  
小林琢也、松井佳彦、大野浩一、伊藤雅喜、

植木誠、吉沢健一、三木一弥、青井健太郎、岡崎素弘、森川則三. ナノろ過膜による浄水処理についての研究（Ⅱ）－多段型NF装置の連続運転経過－. 第59回全国水道研究発表会；2008.5.28-30；仙台. 同講演集. p.206-207

田中宏樹、松井佳彦、大野浩一、伊藤雅喜、植木誠、吉沢健一、小林琢也、三木一弥、青井健太郎、岡崎素弘. ナノろ過膜による浄水処理についての研究（Ⅲ）－高度浄水処理／通常処理との水質比較－. 第59回全国水道研究発表会；2008.5.28-30；仙台. 同講演集. p.208-209

林田武志、伊藤雅喜、門田卓三、斉藤孝志、菊池良和. 減圧式逆流防止器における弁差圧と流量の関係を利用した異常検知手法の開発に関する研究. 第59回全国水道研究発表会；2008.5.28-30；仙台. 同講演集. p.428-429

平成 20 年度構成労働科学研究 分担研究報告書

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究

—一般有機物分科会—

研究代表者： 松井 佳彦 北海道大学大学院工学研究科  
研究分担者： 安藤 正典 武蔵野大学薬学部  
秋葉 道宏 国立保健医療科学院水道工学部  
西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部  
研究協力者： 西嶋 渉 広島大学環境安全センター  
西野 二郎 日本水道協会工務部  
島崎 大 国立保健医療科学院水道工学部  
岸田 直裕 国立保健医療科学院水道工学部  
鈴木 俊也 東京都健康安全研究センター環境保健部  
松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部  
久保田領志 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部  
折原真規子 釧路市上下水道部  
丸岡 強 仙台市水道局給水部  
吉沢 健一 東京都水道局水質センター企画調整課  
小島 慶太 川崎市水道局工務部  
淵上 知弘 大阪市水道局工務部  
中町 真美 阪神水道企業団技術部  
灘 重樹 神戸市水道局技術部  
折原真規子 釧路市水道部

研究要旨

TOC は平成 15 年の基準化によって明らかに低減し、平成 19 年度ではほぼ一致した数値を示していた。この結果は、浄水の水質が有機物量として均質であることを示唆しており、TOC 基準化が達成されたことが明確となった。

固相抽出-高速液体クロマトグラフィー/タンデム型質量分析法を用いて水道原水として利用されている都市河川水中有機フッ素化合物の実態調査を 2008 年 1 月から 12 月にかけて実施した。多摩川水系について、上流域の羽村堰付近の濃度は比較的 low、パーフルオロカルボン酸類 (PFCA) 0.7~5.1ng/L、パーフルオロスルホン酸類 (PFCS) 0.2~30.4ng/L であったが、中流域の濃度は PFCA 14~59.9ng/L、PFCS 17~167.7ng/L と上流域に比べ高く、下水処理場の下水処理水が負荷源と推定された。多摩川中流域の PFCA の存在比は PFNA (43%)>PFOA (32%)>PFHxA (9%) が高く、PFOA よりも炭素鎖が長い PFCA も検出された。PFCS の存在比は PFOS (77%)>PFHxS (18%)>PFBS (4%) であった。利根川水系の中川三郷付近の濃度は PFCA 14.5~40.9ng/L、PFCS 10.5~50.9ng/L であり、有機フ



ッ素化合物の存在比は多摩川中流域の存在比と同様な結果であった。

全国 67 事業体を対象にかび臭対策に対するアンケート調査を実施し、かび臭被害の具体的な対策方法や管理指標等を明らかとした。かび臭被害は 34 浄水場 (50.7%) で発生し、かび臭被害を受けた浄水場の主要な水源の種類は、河川が 23 浄水場 (67.6%)、ダム直接 7 浄水場 (20.6%)、湖沼 4 浄水場 (11.8%) の順であり、全て表流水であった。また、かび臭被害の発生した浄水場は全て対策を実施しており、発生していない浄水場でも 14 浄水場 (42.4%) は予防対策を実施していた。かび臭対策の内容は、水源対策 20 浄水場 (19.4%)、高度浄水処理の導入 45 浄水場 (43.7%)、浄水処理プロセスの運転条件の変更 38 浄水場 (36.9%) で、高度浄水処理の導入が最も多かった。さらに、独自の管理指標を設けている浄水場の割合は 38.8% であり、浄水プロセスの出口側で管理を行っている浄水場では、平均で 2-MIB : 2.7 ng/L、ジェオスミン : 3.6 ng/L という基準値より厳しい管理指標を設けていることがわかった。カビ臭被害を受けたと回答した一部の浄水場について、厚生労働省が行っている異臭味等による水道の被害状況の調査結果から、カビ臭被害への対応状況を調べた結果、多くの浄水場で過去数年に渡り粉末活性炭の投入等の対応を長期間行っていることがわかった。一部の浄水場では年間 100 日以上カビ臭対策への対応を行っていた。

カビ臭被害が生じている千苺貯水池を対象として、かび臭物質の詳細な推移を調査し、同時に有効な対策方法を模索した結果、季節によって、カビ臭物質濃度のみでなく、原因となる障害生物種が大きく異なることがわかった。一方、一部のケースでは原因微生物を特定することが困難であった。障害微生物対策としては取水口の変更で対応出来るケースもあるが、対応できない場合は、活性炭処理が必要であった。

安全でおいしい水を供給する観点からは、給水栓での残留塩素濃度は 0.1~0.4 mg/L の範囲で制御することが望ましいが、配水中における残留塩素の減少は主として溶存有機物質等による塩素の分解反応や水道管壁面における塩素の分解反応によって消費されるため制御することが難しい。有機物質との反応は、DOC や UV254 によって予測可能であるとの報告もあるが、本来構造が異なれば塩素との反応性も異なると考えられる。本研究では、水源、時期の違いや各種処理工程の違いによって、溶存する有機物質の特性に違いが生じ、その違いが塩素消費に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。時期、採水場所が異なる原水とその凝集沈殿処理水を用いた。3 日後の残留塩素濃度が 0.2~0.4mg/L になるように塩素添加した。塩素減少には変曲点があり、変曲点前の急速な塩素消費及び変曲点後の緩速な塩素消費のいずれにおいても塩素消費量を初期の DOC や UV254 では予測、整理できないことが明らかとなった。また、UV254 で残留塩素濃度の減少を予測できないのは、溶存有機物質の骨格中に、塩素と反応する二重結合以外にも UV254 で検出される部位が存在し、かつ異なる種の溶存有機物質ではその量が異なるためと考えられ、残留塩素濃度の減少を予測するためには新たな指標の導入が必要であることが明らかとなった。

## A. 研究目的

平成15年の有機物の指標にTOCを採用して以降の状況を把握しておく必要があることから、浄水におけるTOCとKMnO<sub>4</sub>消費量がどのように推移してきたかを検証した。

パーフルオロカルボン酸類(PFCAs)やパーフルオロスルホン酸類(PFCSs)などの有機フッ素化合物(PFCs)は環境中や生物体内での残留性が高く、発がん性などの疑いもあることから、世界的に問題となっている。これらPFCsの水道原水からの検出事例も報告されており、全国的な実態把握が必要となっている。昨年度確立した高感度の分析法を用いて、水道原水として利用されている東京都に隣接して流れている都市河川水中PFCsの実態調査を実施した。

水道水の異臭味は、使用者に不快感を与え、水の価値を低下させるとともに、水の安全性に対する信頼を失わせかねない。かび臭原因物質2-メチルイソボルネオール(2-MIB)及びジェオスミンの水質基準値は、平成19年4月から、それぞれ0.00001mg/L以下に強化され、水道事業体においてはかび臭原因物質に対するより一層の水質管理の徹底が求められる。そこで、事業体におけるかび臭被害の発生状況及びその対策等について明らかにするため、アンケート調査を実施し、得られた回答結果を解析した。また、水源におけるかび臭物質の詳細な動態は明らかとなっておらず、またその有効な対策方法が確立されているとは言い難いため、かび臭被害が生じている千苧貯水池を対象として、かび臭物質の推移および対策方法に関する知見の収集を行った。

水道水のカルキ臭をできるだけ低減し、おいしい水を供給するために、給水栓での残留塩素濃度を低くすることが望まれている。しかし、配管壁面や水道水(処理水)中の各種残留物により配水中に残留塩素が

消費されるため、給水栓での残留塩素濃度をコントロールすることは難しい。その一つの要因が残留溶存有機物質である。既往の研究では、残留塩素の減少速度が、DOC(溶存全有機炭素)やUV<sub>254</sub>と初期塩素濃度との間で相関が取れるとの報告がある。しかしながら、同じ有機物質であってもその構造により塩素との反応性は異なると考えられる。残留塩素を実際の目標値である0.2~0.4mg/Lの範囲に制御した条件下で、塩素消費速度とDOCやUV<sub>254</sub>との関係を明らかにした。これらの結果から、各種の浄水処理方法・条件と除去される有機物質の特性とを比較・解析し、塩素消費量を低減できる処理法や条件の把握に寄与する。

## B. 研究方法

### 1. 試薬

PFCsの標準品(50mg/Lメタノール溶液)およびパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>)の安定同位体標識体は関東化学(株)製、パーフルオロオクタン酸(PFOA-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>)の安定同位体標識体は林純薬工業(株)製、メタノール(残留農薬試験用)、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN、高速液体クロマトグラフ用)は和光純薬工業(株)製を用いた。PFCsをほとんど含まない精製水は水道水を純水製造装置Elix UV5(日本ミリポア社製)で処理することにより調製した。

### 2. 装置および器具

固相カートリッジは日本ウォーターズ(株)製OASIS HLB plus(225mg)で、ガラスフィルターAP40(直径47mm)日本ミリポア社製、採水ビン、ろ過器、遠心沈殿管およびその他の器具は全てテフロン製部品を使用していないガラス製を用い、使用時にメタノールで洗浄後、風乾して用いた。

DOCはTOC計(Shimadzu、TOC-V-CSH)、UV<sub>254</sub>は紫外可視分光光度計(Shimadzu、

UV-mini)で測定した。

### 3. PFCs 測定用水試料

河川水試料の採水は、利根川水系（中川の三郷付近）、多摩川水系（羽村堰、日野橋、関戸橋、多摩川原橋付近）で行った。羽村堰－日野橋、日野橋－関戸橋、関戸橋－多摩川原橋間で下水処理場の下水処理水が流入している。ガラス製の採水ビンに採り、暗所に4℃で保存し、採水後1週間以内に試験溶液を調製し、得られた試験溶液を-20℃で保存した。

### 4. PFCs 測定用試験溶液の調製

ガラスフィルターを装着したガラス製ろ過器に水試料500mLを通し、ろ液と浮遊物質(SS)に分けた。ガラスフィルターをメタノール5mLに浸し、5分間超音波(Branson 1210型)処理した後、ガラスフィルターを除去し、3000rpmで3分間遠心して得られた上清をろ液に添加した。試料中にSSが少ない場合には本前処理を省略した。固相カートリッジ・OASIS HLBをメタノール10mL、精製水5mLで洗浄した。水試料500mLに内標準物質混合溶液(1mg/L)5μLを添加後、流速約10mL/minで吸引法により固相カートリッジに通水した。固相抽出は、セップパックコンセントレーター(日本ウォーターズ社製)を用いた。水試料がテフロン製部品に接触した場合PFCsに汚染される可能性があることから、ラインをポリエチレン製チューブに交換した。固相カートリッジは20分間の通気乾燥後、捕捉された成分をメタノール5mLを用いて通水方向と逆方向から約30秒間かけて溶出した。溶出液は、窒素ガス気流下室温で0.5mLに濃縮し、これを試験溶液とした。

### 5. PFCs の定量

LC/MS/MSのLC部はAlliance 2695 Separation Module(日本ウォーターズ

(株)製)、MS/MS部はUltima PT(マイクロマス社製)を使用した。LC部の分析条件はつぎのとおりであった。カラム:Xbridge C18(粒径5μm、2x150mm)、移動相:A液10mM酢酸アンモニウム-CH<sub>3</sub>CN(10:90)、B液10mM酢酸アンモニウム、A液40%で1分間保持し、20分後にA液100%になるようにグラジエントをかけ、4分間保持、カラム温度:40℃、試料注入量:10μL。オートサンプラー用サンプルピンはテフロンを使用していないポリプロピレン製(キャップ部はポリエチレン製、日本ウォーターズ(株)製)を用いた。MS/MS部の分析条件はつぎのとおりであった。キャピラリー電圧:1.2kV、イオン源温度:120℃、脱溶媒温度:400℃、コーンガス:50L/hr、脱溶媒ガス:580L/hr、検出器電圧:650V。定量は、内標準法により行った。

### 6. 浄水・原水・処理水等におけるTOCと消毒副生成物の全国アンケート調査

調査対象は、日本水道協会水道技術管理者協議会メンバー都市の51事業体及び工務常設調査委員会の16事業体の合計67事業体とした。アンケート調査期間は平成20年1月22日～平成20年2月末日とし、日本水道協会から発送した。さらに、平成13～15年度と平成16～18年度の全国調査結果と比較した。

### 7. かび臭対策に対するアンケート

調査対象は、日本水道協会水道技術管理者協議会メンバー都市の51事業体及び工務常設調査委員会の16事業体の合計67事業体とした。アンケート調査期間は平成20年1月22日～平成20年2月末日に行った。

①水源名②水源の種類③施設能力④配水量⑤かび臭被害の発生⑥かび臭物質の発生原因⑦かび臭物質の基準化⑧経過措置の解除⑨かび臭対策⑩対策の内容⑪かび臭原因物質の管理指標⑫具体的な指標についての

設問を設けた。

アンケート調査でカビ臭被害を受けたと回答した浄水場のうち、我が国の主要な水源から原水を取水している浄水場を複数ピックアップし、厚生労働省が行っている異臭味等による水道の被害状況の調査結果から、過去数年の対応状況を調べた。

#### 8. 塩素消費速度と残留溶存有機物質との関係

河川水サンプルと水源池水サンプルを対象サンプルとした。水源池水については時期を変えて数回採水した。また、凝集剤としてポリ塩化アルミニウム(PAC)を用い、濁度除去に最低必要な  $2 \text{ mg-Al/L}$  から  $12 \text{ mg-Al/L}$  まで添加量を変化させ、各凝集沈殿処理水について評価した。凝集沈殿処理は、PAC を添加した後、急速攪拌、緩速攪拌、沈殿を行った。本研究では溶存有機物質の塩素消費に焦点をおいているため、 $1 \mu\text{m}$  の孔径の濾紙 (GF/B) でろ過した水を塩素消費実験に供した。一定期間の減少塩素濃度の測定は、実際の浄水場からの配水日数を参考にし、3 日後の残留塩素濃度が  $0.2 \sim 0.4 \text{ mg/L}$  になるように塩素を添加することとして行った。本検討では、3 日後の残留塩素濃度をほぼ一定にした実験を行っているので、塩素消費に関する指標としては塩素消費速度等ではなく、一定期間に減少した塩素濃度(以下、「減少塩素濃度」)を用いることとした。ここでは、実験容器のガラスによる塩素消費の防止、ヘッドスペースへの塩素飛散の防止のため、容器には塩素封入して一晩慣らした  $500 \text{ ml}$  の密栓つき三角フラスコを使用し、密栓して遮光し、恒温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 条件での塩素消費量を測定した。残留塩素濃度(遊離塩素濃度)は DPD 法を用いて測定することとし、ジエチル-p-フェニレンジアミンによる発色後、 $510 \text{ nm}$  の吸光度から検量した。

溶存有機物の性質と塩素消費量の関係を調べるために、溶存有機物質中の炭素量である DOC と、二重結合の量に応じて強度が増すと考えられる UV254 の測定を行った。

#### C. 研究結果

##### 1. 浄水・原水・処理水等における TOC と消毒副生成物の全国アンケート調査の結果

調査は、過去 3 年間または、平成 19 年 4 月からの TOC とその他の消毒副生成物や有機物指標について水道事業者での情報の収集を行い、整理した。施行された 15 年以前と以後について同じスケール(尺度指標)で検討すると、平成 13 年度の原水では降雨の関係によって大きな幅を持った値を示した。一方、浄水では TOC 値は  $0.25 \sim 2.5 \text{ mg/L}$ 、 $\text{KMnO}_4$  消費量でも  $0 \sim 3.5 \text{ mg/L}$  の範囲であった。これに対して、平成 15 年度では TOC が  $0.25 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{KMnO}_4$  消費量でも  $0 \sim 3.5 \text{ mg/L}$  の範囲で、TOC の基準化以前に比べ濃度分布が狭まり、値も低下していることが認められた。

一方、基準改正の施行後平成 15・16 年と平成 19 年度とを同じスケール(尺度指標)で比較したところ、原水では降水と関係があり、ほぼ同様の水質であった。一方、浄水では平成 15 年度では TOC 値は  $0.25 \sim 2.0 \text{ mg/L}$ 、 $\text{KMnO}_4$  消費量でも  $0 \sim 3.5 \text{ mg/L}$  に対し、平成 19 年度では TOC が  $0.25 \sim 1.2$ 、 $\text{KMnO}_4$  消費量が  $0 \sim 2.5 \text{ mg/L}$  とより狭く低い濃度範囲分布していた。平成 19 年度では TOC で  $0.8 \sim 2 \text{ mg/L}$  の浄水が大きく減少していることが示された。

##### 2. 水道水源における PFCs の存在実態調査

2008 年 7 月の多摩川水系の上流域の羽村堰、多西橋および東秋川橋付近の河川水では PFCAs の合計濃度は  $1.1 \sim 5.4 \text{ ng/L}$ 、PFCSs が  $0.5 \sim 4.5 \text{ ng/L}$  であった。一方、中流域の