

200942008A

厚生労働科学研究費補助金

健康安全・危機管理対策総合研究事業

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究

平成21年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 松井 佳彦（北海道大学）

平成22（2010）年 3月

厚生労働科学研究費補助金

健康安全・危機管理対策総合研究事業

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究

平成21年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 松井 佳彦

平成22（2010）年 3月

目 次

I. 総括研究報告		
飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究	-----	1
松井 佳彦		
II. 分担研究報告		
1. 無機物質に関する研究	-----	29
伊藤 雅喜, 国包 章一		
2. 一般有機物に関する研究	-----	41
秋葉 道宏, 西村 哲治		
3. 微生物に関する研究	-----	47
泉山 信司, 秋葉 道宏, 松下 拓		
4. 消毒副生成物に関する研究	-----	61
伊藤 禎彦, 浅見 真理		
5. 農薬に関する研究	-----	75
相澤 貴子, 西村 哲治, 浅見 真理		
6. 水道水質管理に関する研究	-----	87
国包 章一, 西野 二郎		
7. リスク評価に関する研究	-----	183
長谷川 隆一, 広瀬 明彦, 小野 敦		
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	-----	221
IV. 研究成果の刊行物・別刷	-----	227

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究

研究代表者 松井 佳彦 北海道大学大学院工学研究科 教授

研究要旨

水道水質基準の逐次見直し等に関して着目すべき項目に関してそれらの存在状況、監視、低減化技術、暴露評価とリスク評価に関する研究を行った。

耐塩素性病原微生物対策として、試料水の濃縮方法、クリプトスポリジウムならびにジアルジアの迅速遺伝子検査法を開発した。rRNA の逆転写によってクリプトスポリジウム等の高感度検出が可能となり、実用化に向けての道が開けてきており、qRT-PCR による定量、並びに直接塩基配列決定による種や型の情報が得られた。畜産排水処理施設への流入水中のクリプトスポリジウム濃度は 24,000～960,000 oocysts/L であり、排水処理による除去は 2～3 log 程度であった。また、インフルエンザウイルスの高い浄水処理性を確認した。

PAC の高塩基度化は残留アルミニウム低減のための有効な方策となる可能性が示された。水道原水中にゲルマニウムなど US.EPA の CCL3 のレアメタルが検出された。都市河川原水中の PFOS の最大値は 0.014 $\mu\text{g/L}$ であったが、TDI から試算された水道水の毒性評価値の 1.9%程度であった。浄水処理(塩素・ろ過処理)では除去されにくいことがわかった。ニトロアミン化合物の実態調査より、原水、オゾン処理水、浄水から NDMA, NPyr, NMor が検出され、その挙動は個別の物質により異なり、また特定の前駆体排出源の存在が示唆された。抱水クロラール等について実態調査を行った結果、最大で水質管理目標値 (0.02 mg/L) の 60%の濃度が検出された。第一群農薬の中でほとんど検出されない農薬もあり、三年間の調査より見直しの必要な農薬を選定するためのデータを得ることができた。ただし、検出事例がある失効農薬の実態や、実態調査による出荷量が増加しているネオニコチノイド系農薬の検出、第一群農薬を対象とした Σ 値と全ての測定農薬を対象とした Σ 値に約 3 倍程度の開きがありその理由が MPP の分解物であるスルホン体などによること、原体の塩素付加体などの存在とその高毒性から、農薬原体のみならず反応・分解物の測定と毒性評価が課題として認められた。その他、水質基準内外の約 300 項目・物質について検討を行った。

有害金属元素の摂取に対する水道水の比率は、基準値設定の際の寄与率デフォルト値 10%より低いこと、塩素酸摂取に対する水道水の比率は 50～80%程度と高かった。トリハロメタン4種と一部のハロ酢酸については現行の飲用寄与率のデフォルト値(20%)よりも低い値が、ハロアセトニトリルは 20%よりも高い方が適切と試算された。

アルミニウムとアルツハイマー病との関連は現時点においても明確な結論は得られておらず、アルミニウムの難吸収性などを考慮した実験動物による研究も少なかった。NDMA は発がん性以外の慢性影響に関する評価はほとんど行われていなかった。NDMA の水道水の健康影響評価値としては 0.1 $\mu\text{g/L}$ が適当であると考えられた。動物毎の新規 UF の PK と PD への分割を試み、例えばラットの場合、UF 100 は種差: 個体差が 25:4、それぞれを PK:PD に分割すると 7.0:3.6 及び 2:2 となった。さらに、基準値等の設定に際しては、ベンチマークドーズ手法及び化学物質特異的調整係数など新評価手法を取り入れて行くことが望ましいと考えられた。

諸外国の水道水質および集水域の管理の情報を収集・整理し、水道事業体や浄水場管理・運営実態の格付け・評価等の情報公開は規制を補完する有力な政策手法となることがわかった。

分担研究者	所属機関	職名
伊藤 禎彦	京都大学 大学院地球環境学堂	教授
国包 章一	静岡県立大学 環境科学研究所	教授
西野 二郎	日本水道協会 工務部水質課	課長
長谷川隆一	国立医薬品食品衛生研 究所医薬安全科学部	部長
広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研 究所総合評価研究室	室長
小野 敦	国立医薬品食品衛生研 究所総合評価研究室	主任 研究官

伊藤 雅喜	国立保健医療科学院 水道工学部	室長
秋葉 道宏	国立保健医療科学院 水道工学部	部長
相澤 貴子	(財)水道技術研究セン ター	技術顧 問
浅見 真理	国立保健医療科学院 水道工学部	室長
西村 哲治	国立医薬品食品衛生研 究所環境衛生化学部	部長
松下 拓	北海道大学 大学院工学研究科	准教授
泉山 信司	国立感染症研究所 寄生動物部	主任 研究官

A. 研究目的

本研究の目的は、水道水質基準の逐次見直し等に資すべき化学物質や消毒副生成物、病原生物等を調査し、着目すべき項目に関してそれらの存在状況、監視、低減化技術、暴露評価とリスク評価に関する研究を行い、水道水質基準の逐次改正等に資するとともに、水源から給水栓に至るまでの水道システム全体のリスク管理のあり方に関して提言を行うことにある。無機物質、一般的な有機物質、消毒副生成物、農薬、微生物、さらには水質管理・リスク評価について分類すると、各々の研究目標は次のようである。

無機物質は、WHO 飲料水水質ガイドライン改訂の対象になる可能性と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。

一般的な有機物すなわち、消毒副生成物と農薬以外の有機物質については、同化性有機炭素(AOC)、臭気物質、有機フッ素化合物を検討項目とした。本年度は、塩素消費量低減化および微生物の潜在的増殖量の指標となるAOCの低減化のための浄水処理諸条件、かび臭被害の発生状況及びその低減化対策、

環境中や生物体内での残留性が高く、発がん性などの健康影響も疑われ、広範囲な汚染が懸念されているパーフルオロカルボン酸(PFOS)やパーフルオロスルホン酸(PFOA)などの水道原水中の存在実態等に関して、調査研究を実施することを目的とした。

微生物に関しては、従属栄養細菌、腸管系ウイルス、そして耐塩素性病原微生物を包括的に検討することとした。平成20年4月より水質管理目標設定項目に追加された従属栄養細菌を一般細菌に代わる指標として活用するために、実態調査を行い、活用方法の整理と実践を行なった。腸管系ウイルスでは現行の浄水処理によって十分に不活化・除去されることを示すことが、安全・安心につながる。今年度は水道におけるインフルエンザウイルスの処理性について確認を行った。また、活性炭処理によるウイルス除去性について検討を行った。クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物のモニタリングシステムの拡充に向けた濃縮方法と検出方法として、粉体ろ過による濃縮保存法の実地の評価とqRT-PCR法による検出法の実試料への適用を試みた。また、畜産施設からのクリプトスポリジウムオーシストの排出状況を調査した。

消毒副生成物については、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、塩素酸、ハロアセトニトリル(HANs)、抱水クロラー

ル等を対象に、生成実態、制御技術および曝露量について、水質基準の逐次改正に関する検討に重要と考えられる事項を調査の中心に据えた。

特に今年度は浴室空気および食品中のハロアセトニトリル濃度の調査を行い、複数経路を考慮した曝露量評価を行った。あわせて過去3年間に蓄積した知見をもとに、塩素消毒副生成物や塩素酸類の飲用寄与率を推定する。また、牛乳を主原料として作成され、一般的に水道水を用いて調製される粉ミルクについて試買調査を行うこととした。

また、利根川中流域においてNDMA濃度が比較的高い傾向にあったH川流域の排出源探索と、クロラミン処理によるNDMAの生成能の評価について検討を行い、さらに、淀川水系、利根川水系の実態調査を継続する。臭素酸イオンについては、酸注入の効果・影響とユスリカ対策に関する知見を取りまとめる。また、複数の事業体においてジクロロアセトニトリルおよび抱水クロラールの生成実態に力点をおいて調査をおこない、既存指標との比較などを行うこととした。

農薬については以下のものである。現在、農薬の水質管理にあたっては、水質管理目標設定項目で示されている102農薬を中心に実態調査が行われているが、実態調査における検出実態を踏まえて、検査対象農薬を合理的に選定する手法について検討を行うと共に、選定に必要な情報の整理を行う。さらに、モデルシミュレーションによる感度解析に基づきより精度の高いスコア表を作成し、監視すべき農薬の選定に寄与する事を目指す。また、実際の浄水場を対象に、農薬類の粉末活性炭による除去性について評価する。

さらに、有機りん系農薬のオキソソニトリルについても分析法を確立しそれらの存在状況について調査を行う。また、農薬の塩素処理反応生成物の検査法とその毒性について評価する。さらに、農薬の信頼性の高い定量分析には、定量用標準品の品質管理が特に重要であることから、国際単位系トレーサビリティが証明された信頼性の高い基準分析法として定量NMRの開発を行い、市販農薬定量用標準品の絶

対純度の決定と品質管理が可能であるかどうか検討する。

また、近年有機りん系農薬に替わって出荷量が増加傾向にあるネオニコチノイド系農薬の管理の重要性を判断するため河川流域においてイミダクロプリド、アセタミプリド、チアクリプリドの実態調査を行うとともに塩素処理、活性炭処理性の評価を行う。

水道水質管理については、水道水の安全性を確保するための集水域及び水質管理につき、制度の現状等を含めて諸外国の優れた点を整理し、水源から給水栓に至るまでの水道システム全体のリスク低減方策を検討することを目的とした。また、水道水及び次亜塩素酸ナトリウム中の塩素酸濃度、並びに、次亜塩素酸ナトリウムの管理の状況等を調査し、塩素酸生成抑制に向けての効果的な次亜塩素酸ナトリウムの購入仕様や、対応・対策を明らかにすることも併せて目的とした。

リスク評価の研究では、飲料水中の化学物質の基準値設定及び改定に資するために、食品安全委員会やWHOが新たに健康影響を評価した化学物質や、新たに健康影響が懸念される化学物質の毒性情報を収集し整理すると共に、化学物質の安全性評価手法に関する最新知見の動向調査を行い、得られた知見の基準値設定等への適用の妥当性について検証することを目的としている。

本年度は、凝集剤として使用されているアルミニウム化合物の毒性及び体内動態に関する情報を収集し、整理すると共に、我が国の水道水質基準における要検討項目として新たに追加されたN-nitrosodimethyl amine (NDMA)について健康影響評価値を算出することとした。また、化学物質の安全性評価における種差及び個体差に関する不確実係数(UF)のPK(キネティクス)/PD(ダイナミクス)分割手法に関する情報を収集・整理した上で、昨年度、確率論的アプローチを用いて求めた動物毎の新規UFに対するPK/PD分割値を提案する。さらに、用量反応評価において、近年、導入されつつある、ベンチマークドーズ手法及び化学物質特異的調整係数(CSAF)の適用法について、最新動向を調査することとし

た。

B. 研究方法

原水や水道水質の状況，浄水技術について調査研究を行うため，研究分担者 13 名の他に 44 もの水道事業体や研究機関などから 70 名の研究協力者の参画を得て，各研究分担者所属の施設のみならず様々な浄水場などのフィールドにおける実態調査を行った。水質項目は多岐にわたるため，これらを上述の研究目的に沿って 7 課題群に分けて，研究分科会を構成し，全体会議などを通じて相互に連携をとりながら並行的に研究を実施している。研究分科会名は，無機物質分科会（研究分担者 2 名，研究協力者 12 名），消毒副生成物（研究分担者 2 名，研究協力者 12 名），農薬（研究分担者 3 名，研究協力者 14 名），一般有機物質（研究分担者 2 名，研究協力者 15 名），微生物（研究分担者 3 名，研究協力者 9 名），水道水質管理（研究分担者 2 名，研究協力者 8 名），リスク評価（研究分担者 3 名，研究協力者 5 名）である。

無機物質に関しては，以下のように研究を進めた。有害元素，必須元素の摂取量に対する飲料水，調理用水の影響については，食事と飲料水からの 21 種類の金属の一日平均摂取量を調査し，有害金属類，必須金属類の食品，飲料水からの摂取がどの程度寄与しているのかを求めた。食品サンプルの採取にあたっては，国立医薬品食品衛生研究所松田りえ子食品部長を中心とする研究班の協力の下，平成 21 年度はマーケットバスケット法に従い全国 10 ヶ所のサンプルを採取した。さらに，水道水中の金属濃度が摂取量に与える影響を調査するために，札幌市内のマーケットバスケット試料を金属濃度を調整した水で調理し，食品サンプルの分析を行った。

ポリ塩化アルミニウム(PAC)凝集剤の塩基度を調整することによる残留アルミニウムの低減化の調査は，国立保健医療科学院の実験プラント(15m³/d×2 系列)と FA 浄水場に処理能力約 1.5m³/d の小型浄水処理装置と，協力水道事業体等の水道原水を用

いたジャーテストにより行った。国立保健医療科学院の実験プラントの処理フローは凝集・沈澱+急速砂ろ過と凝集沈澱+膜ろ過であり，実験原水は，地下水にカオリンを添加したものを使用した。FA 浄水場設置の小型浄水処理装置では，原水 pH と凝集剤注入率を段階的に変化させて得られたろ過水の水質を比較評価した。また，ジャーテストによる比較は，攪拌強度，攪拌時間等の実験条件を統一して実験を行った。活性炭からの初期溶出に関しては，カラム試験等により粒状活性炭の洗浄時及び粒状活性炭に水が滞留した場合の金属類(Cd など)溶出状況を調査し，活性炭ろ過池立ち上げ時の注意点を検討した。さらに，硝酸酸性溶液による抽出定量試験により GAC (新炭)中の重金属類含有量を定量的に確認するとともに，GAC が水と接触した際の溶出特性について調査した。国内で定義されているレアメタル 31 種(希土類は 17 種を総括して 1 種とする)から，調査の優先度が高い項目として US.EPA が公表している Drinking Water Contaminant Candidate List 3(CCL3)に掲載されているコバルト，ゲルマニウム，ストロンチウム，テルルとハイブリッド車の電池等にも用途が広がっているリチウムを選定し，水道原水及び浄水における実態調査を行った。

一般的な有機物質の研究手法の概要は以下のものである。実施設を主体として，取水場から送配水管路における AOC の挙動，オゾン注入率，活性炭接触時間および新炭の影響について有機酸の動向も含めて調査を行い，さらに，代替指標としての有機酸との相関，および有機酸の処理プロセスでの変化について調査した。また，溶存有機物の性質と塩素消費量の関係については，PAC による凝集沈澱処理水後の水の塩素消費量，DOC および UV254 の測定を行った。東京近郊の都市河川及び地下水系における PFOS と PFOA の存在実態を，固相抽出-LC/MS 法を用いて調査した。

微生物関連は以下のように研究を行った。全国各地における従属栄養細菌の検出状況については各地の水道事業体がインターネ

ット上で公表している水質検査結果を集計した。さらに、低濃度残留塩素、高 pH 値、濁度含有の条件下の従属栄養細菌の挙動を実験的に追跡した。ヒトインフルエンザ (H1N1 季節性) ならびにトリインフルエンザ (H5N3) を使用し、遊離塩素消毒、モノクロラミン消毒、紫外線消毒の効果について検討した。活性炭処理によるウイルスの処理性評価には、微粉化粉末活性炭と Q β フェージ他を用い、陽イオン濃度を変えて実験を行った。

酸溶解性の粒状ヒドロキシアパタイトを用いたケーキろ過フィルターによるオーシスト濃縮の実地検証試験として、神奈川県内河川水原水の浄水場で 20, 60 L の濃縮、深井戸水源の浄水場では 24 時間の連続濃縮を行った。一方、浄水用 37mm サンプリグユニットならびに原水用 90mm 径フィルターホルダーにろ紙と粉体を使用し、相模川河川水を用いて、濃縮の際のろ過水量等を確認した。qRT-PCR 法では Cycleave 法ならびに Universal Qprobe 法による検出法はずれも逆転写反応を行い、ついで PCR を行う 2 ステップ法で行った。核酸迅速検査法のためのオーシスト、シストからの核酸抽出を含めた、手順の詳細は分担研究報告を参照されたい。畜産施設の排水処理評価では、畜産流入排水は 2L 遠心濃縮後、畜産排水処理水は 10 L 中空糸限外ろ過膜後に、超音波処理しショ糖密度勾配遠心法で精製し、蛍光抗体染色、顕微鏡法でクリプトスポリジウム等の定量を試みた。

消毒副生成物の暴露量と飲用寄与率の評価についての研究方法は以下のものである。水道水および浴室空気試料を京都市および大阪府の一般住居から採取した。このうち、浴室中の HANs の空气中濃度を加熱脱離-GC/MS 法を用いて測定した。あわせて、水道水および食品中の HANs 濃度を測定した。食品中濃度については、食品試料はマーケットバスケット方式に従い入手し、調理を行った上で、試料に含まれる濃度を測定した。また、より合理的な消毒副生成物の吸収量評価のための基礎資料として模擬血液

を用いた血液-空気間の分配係数を実験的に検討した。食品中の塩素酸・過塩素酸の経口摂取における飲用水の寄与に関する検討は、全国 6 カ所のマーケット・バスケット試料と粉ミルク試料について行った。

N-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査として、利根川水系試料を採水し、Sep-Pak 抽出、純窒素乾燥後、溶出・定容し、冷蔵保管後、LC/MS/MS で分析した。また、クロラミン処理による NDMA-FP(NH₂Cl) を測定した。

NDMA については、大阪市柴島浄水場と金町浄水場、阪神水道企業団の浄水処理工程について調査を行った。さらに、水道水源及び排出源調査として、淀川を構成する三川である木津川・宇治川並びに桂川における三川合流点付近、及びこれらの上流に位置する下水処理場放流水及び工場排水について 2008 年 12 月 17 日に採水し、調査した。分析には固相抽出を用いて濃縮操作を行った後、10 種類の N-ニトロソアミン化合物を LC-MS/MS 法により分析した。また、バッチ式オゾン処理と、砂カラムによる NDMA 除去処理実験を行った。その際に、ろ材は実際池で使用しているろ過砂を採取して用いた。また、浄水処理後の送水過程で NDMA が増加するかについて浄水中の遊離・結合塩素量を調整した室内実験を実施した。村野浄水場における臭素酸イオンに対する酸注入、ユスリカ対策の効果の整理を行った。ハロ酢酸等その他副生成物については、東京都、北千葉広域水道企業団、奈良県において生成実態および低減化技術に関する調査検討を行った。

農薬に関する研究は以下のように実施した。全国 13 水道事業者からの農薬実態調査結果と平成 19 年度水道統計の集計値を用いて、農薬検出濃度、検出頻度及び検出指標値の集計を行い、存在状況等について把握した。また、より効率的な農薬管理を行うため検出実態に基づき、第一群 (102 農薬) から除外する農薬についての検討を行った。また、測定農薬や採水、情報収集先などの活用方法等に関して聞き取り調査を行い、

集計結果を解析した。モデル地域として相模、酒匂、利根、筑後、馬淵、太田川水系を選定し、3次メッシュ単位で作物区分に対応させた流域別土地利用情報を整理し、単位面積あたりの各農薬製剤の作物区分別散布量より、流域ごとの用途別の農薬原体使用量を推定した。農薬の散布量、土壌中分解係数、土壌有機炭素吸着定数値を変化させることにより得られる解析結果に基づいて、それらの値が農薬の河川中濃度へ及ぼす影響を評価し、監視すべき農薬の選定のための新しいスコア表を作成した。さらに、馬淵川、相模川、筑後川を対象として、スコア表の有効性を検証するとともに、河川中農薬濃度を推定して監視すべき農薬の選定を行った。

農薬の塩素処理反応生成物の検査法と毒性について評価するために、そのモデル実験として、チオノ型有機リン系農薬ピリミホスメチルの塩素曝露における挙動と分解物と反応生成物のGC/MS法およびLC/MS法での測定条件を検討するとともに、各種機器分析による構造解析を行い、細胞毒性についてはヒト肝臓癌由来細胞株を用いて評価した。また、水道水中のダゾメットおよびカルベンダジムの分析法について検討した。さらに、定量NMRによる絶対定量法を開発し、市販農薬標準品イソキサチオンオキサソンの絶対純度の決定および品質評価に応用した。

LC/MSによるネオニコチノイドの分析方法の検討を行い、鶴見川流域においてイミダクロプリド、アセタミプリド、チアクリプリドの実態調査を行った。また、浄水処理過程を想定した塩素処理、活性炭処理実験を行った。全国9水道事業体の浄水場における農薬類の粉末活性炭による除去性をまとめた。

水道水質管理については、昨年度に引き続き、オーストラリア、カナダ、ヨーロッパ連合(EU)、フランス、ドイツ、イギリス、韓国、オランダ、ニュージーランド及びアメリカ合衆国を対象に、水道の水質管理及び集水域の管理につき、ウェブ情報等に基

づき、道水質基準や施設基準、資機材・薬品基準などを調査した。さらに、これらに関する調査結果に基づき、いくつかの国の水質管理制度などの優れていると考えられる点について、その要点を取りまとめるとともに、水道システムのリスク低減の面から見た効果と問題点や、わが国への適用の可能性とその具体的方法、並びに、適用に当たっての問題点などについても検討した。また、塩素酸が水質基準へ追加された後の状況及び薬品基準が強化された後の状況を把握するため、アンケート及び聞き取り調査、並びに、次亜塩素酸ナトリウムの管理状況及び浄水水質等についての分析を含む実態調査を実施した。

リスク評価に関する研究は以下のように実施した。アルミニウム化合物の体内動態及び毒性に関して、2009年にまで公表されたreviewや評価文書、original文献より、経口暴露に関する情報をまとめた。NDMAの毒性情報を収集・整理し、用量反応関係の評価に最も適した試験結果を用いて健康影響評価値算出のための検討を行った。不確実係数の分割に関しては、昨年度、確率論的アプローチを用いて求めた動物毎の種差・個体差UFを基とし、それぞれの種差と個体差の関与比を考慮して分割を実施した。また、米国のTERA (Toxicology Excellence for Risk Assessment)より、ベンチマークドーズ手法とCSAFの適用法に関する最新動向を調査しまとめた。

C. 研究結果と考察

(1) 無機物質

有害元素、必須元素の摂取量に対する飲料水、調理用水、食品の影響:有害金属元素の中でTDIに対する摂取比が小さいB, Ni, Sb, Pb, U, Cu, Znに関しては、食品からの摂取を考慮してもTDIに対する余裕が大きく、飲料水の割り当てをTDIの10%より大きくしたとしても、健康影響の面からは問題が生じない可能性が示唆された。飲料水のRDAへの寄与率は、平均値でCaの5%が最大の寄与率であった。調理水中の金属濃度を変化させることで、調

理による間接的な飲料水の摂取量を推定することができた。調理用水の使用による水摂取量増加は概ね 0.5 L/day 以下であり、金属類にお

いては調理による摂取量の影響はあまり大きくないことが示唆された。

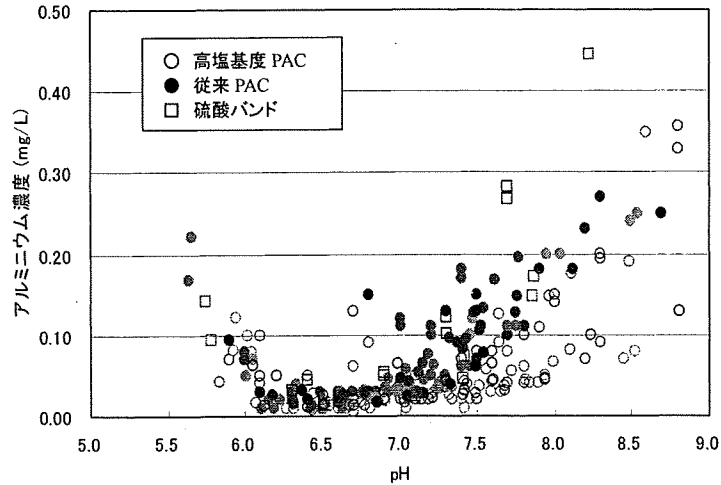


図1 残留アルミニウム濃度-pH の関係 (ジャーテスト, プロットの色は原水の違いを表わす)

小型浄水処理装置およびジャーテストによる水道原水を用いた試験により、図1に示すようにPACの高塩基度化が、残留アルミニウムの低減化を図る上で有効であることが示された。さらに、原水 pH 及び凝集剤注入率が同じ場合、高塩基度 PAC は従来 PAC に比べて凝集 pH の低下が小さく、pH 低下に与える影響は小さかった。高塩基度 PAC は、幅広い凝集 pH の範囲で、かつ、低い注入率によって、従来の PAC と同等以上の処理水質を得ることができた。高塩基度 PAC は、一般的な凝集・沈殿・ろ過による浄水システムにおいて、濁度処理の改善及び残留アルミニウムの低減化を図るうえで、有効な凝集剤であることが示唆された。

モデル原水を用いて高塩基度 PAC 系と従来 PAC 系プラント実験を行った結果では、高スラッジの性状や砂ろ過の損失水頭、膜差圧の挙動等の運転管理性に違いは見られなかった。高塩基度 PAC は従来型 PAC と同様の操作性で利用できることが想定される。一方、最終処理水である砂ろ過水や膜ろ過水の濁度は従来型 PAC と同等以上の水質であり、残留アルミニウム濃度については、従来 PAC とより低減可能であることから、残留アルミニウム低減のための有効な方策であることが示された。

活性炭からの初期溶出に関する調査では、粒状活性炭と浸出用液の割合が実設備に近い場合は、ヒ素等の金属が溶出することが明らかとなった。粒状活性炭交換後の立ち上げ作業では、必要に応じてろ過排水等を実施することで、溶出金属を少なくすることができる。粒状活性炭に関する今後の課題として、経年炭や再生炭からの金属溶出状況、浸出試験の改良、効果的な洗浄方法、金属含有量と溶出量の関係等が考えられる。粒状活性炭(新炭)に含有する重金属類の溶出特性に関する調査では GAC に含有する重金属類の定量的な測定方法を検討し、水道用の市販 GAC について調査した。7 種類(Fe, Mn, Cr, As, Zn, Pb, Cd)全ての重金属類が検出され、その含有量は 0.1~2000 μ g/g-GAC の範囲であった。GAC カラムにおける Ca 溶液通水初期の重金属溶出濃度は、当該重金属の GAC 含有量に比例して高くなる傾向が見られたが、通水を継続した場合の溶出特性については、重金属の種類により異なった。As の溶出特性については、通水速度に影響されず、通水量に比例して溶出量の増加が認められた。

レアメタルに関する実態調査の結果、コバルトとテルルについては環境中の存在濃度は

低いことがわかった。ゲルマニウムは1地点のみ低濃度で検出されたが、HRLの設定濃度が低い点を考慮すると、注意を要する。ストロンチウムは全調査地点から検出され、リチウムも多くの調査地点で検出されたが、今後は全国の濃度分布状況を把握する必要があると思われる。以上の事から、ゲルマニウム、ストロンチウム及びリチウムについては今後も調査を継続し、浄水中の存在量の把握及び毒性評価の情報収集を行う必要があると考える。

(2) 一般有機物

オゾンや次亜塩素酸ナトリウムによる酸化過程でAOCは増加し、生物処理で低下し、浄水では全有機炭素の約6%に相当する0.05 mg/L程度まで低減していた。原水からオゾン処理水までのAOC濃度変動は大きい。活性炭処理以降は年間を通して安定していた。沈澱水まではAOC-P17がAOC-NOXより多いが、オゾン処理後はAOC-NOXの割合が多くなった。活性炭全量を新炭に交換した通水初期にはAOC-P17の存在割合が高く、通水に伴い低下した。AOC-NOXは、初期は低いが一旦上昇した後低下する傾向を示した。AOCの増減は、有機酸の経日変化と類似しており、有機酸が影響しているものと思われ、通水に伴い生物が増殖し有機物がシュウ酸、酢酸を経て蟻酸に分解すること推測された。現在の高度処理施設の運用によって、AOCは十分に低減されているものと思われた。有機酸は炭素換算して、オゾン処理水、ろ過水、浄水及び送配水では、AOCに対して40~50%であるが、活性炭水は25%程度であり、有機酸として測定している3成分以外が関与しているものと思われた。しかし、AOCと有機酸に相関が認められたことから、有機酸によっておおまかなAOCの予測は可能と思われる。AOCをさらに低減することは、送配水の微生物の増殖を抑制し微生物リスクの安全性を高めることができ、おいしい水の供給の観点から検討されている残留塩素濃度の低減化に対しても有意義であると思われることから、引き続き調査を継続することが必要である。

水道原水、凝集処理水、オゾン処理水などを用いて塩素消費量を調べた結果、塩素消費

量を初期のDOCやUV254の関係で予測、整理することは難しいことが明らかとなり、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。凝集沈殿では、塩素を消費しやすい有機物質を選択的に除去できる可能性が示唆されるなど、塩素消費量をさらに精度良く予測するためには、官能基、分子量といった溶存有機物質の性質を示す指標が必要であると考えられた。

PFOS及びPFOAの両物質とも、今回採水した東京近郊の都市河川原水とその浄水から検出されたが、原水の最大値でPFOSの0.014・g/Lであった。英国COTが示しているTDIから試算した水道水の毒性評価値はPFOS 0.75・g/Lであり、浄水場のPFOS最高値はその1.9%程度と低値であった。配水池水における結果は原水と大きな濃度変化はなく、浄水処理(塩素・ろ過処理)では除去されにくいことがわかった。負荷量から推定すると、下水処理場放流水がPFOSとPFOAの排出源の一つであることが確認できた。EDTAの試験法は、誘導体化や検水をロータリーエバポレーターで濃縮する操作があるなど、操作が煩雑かつ長時間かかるものであるため、前処理方法を簡便化するための検討を行った。固相抽出法を適用することで、目標値の1/50から1/5の濃度範囲に対して、簡素化および前処理時間の短縮化することができた。

神戸市水道局の千苺貯水池を対象にかび臭物質の推移について調査した結果、季節によってかび臭物質濃度が変化したが、その原因となる障害生物種が季節により異なっていることが明らかとなった。かび臭物質の発生時には取水口の変更や活性炭処理を行い、水道水への着臭を防いだ。

(3) 微生物

従属栄養細菌の全国的な浄水系試料の検出状況は100 cfu/ml未満がその大半を占めたが、最高値は5,900 cfu/mlであった。水道水の残留塩素濃度を下げた状態で水を保存し、従属栄養細菌を監視したところわずかに(0.05mg/l)でも残留塩素が存在する場合には、従属栄養細菌の顕著な増殖は認められなかった。しかし、濁度0.17度の沈殿処理

水を試料として同様の実験を行ったところ、0.1、0.05mg/lの残留塩素を含んでも従属栄養細菌の増殖が認められた。

インフルエンザウイルスの消毒を、細胞への感染性を指標として評価した結果、H1N1型は、遊離塩素濃度0.1mg/Lの30秒間の接触時間で4-log以上(図2A)、モノクロラミン消毒では0.4mg/Lの10分間の接触時間で2-log以上(図2B)の不活化がみられた。H1N1型ならびにH5N3型の紫外線消

毒では、4mWs/cm²の線量で2-log以上が不活化された(図2C)。インフルエンザウイルスが他のウイルスと比較して、消毒処理に高い耐性を持つことは無かった。活性炭によるウイルスの吸着除去がみられた。ウイルス除去には、活性炭とウイルスの間の電気的な斥力が小さいこと、微粉化された活性炭にマクロ細孔のあること、イオン濃度が影響していることなどが考えられる。

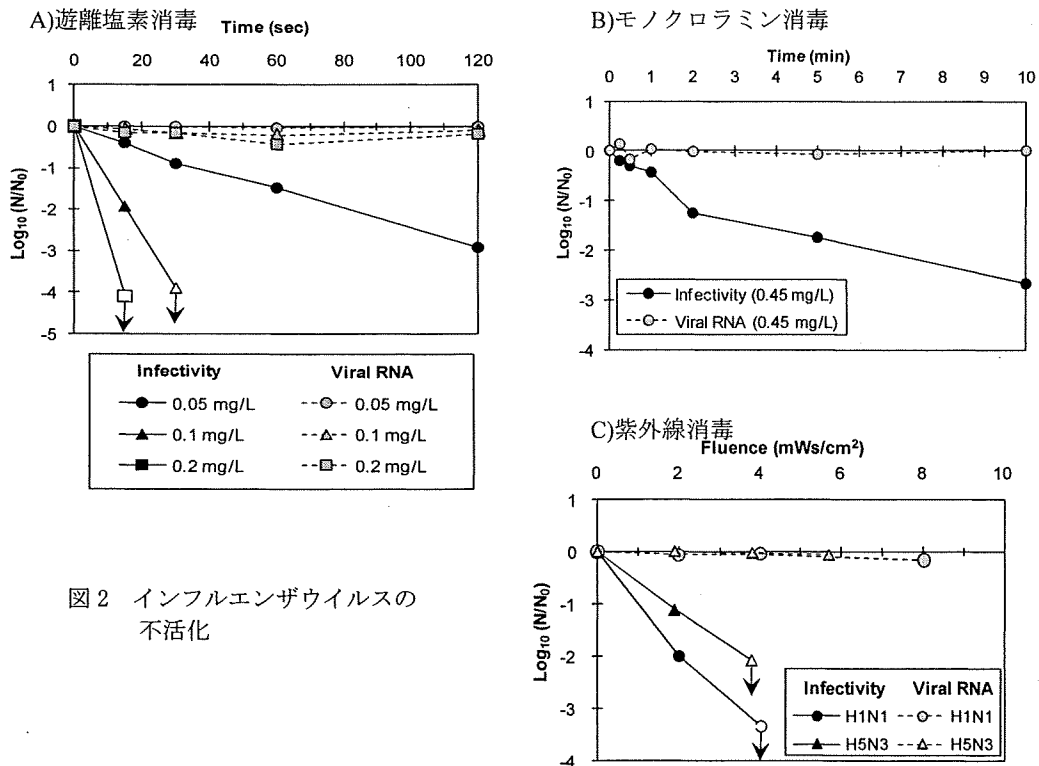
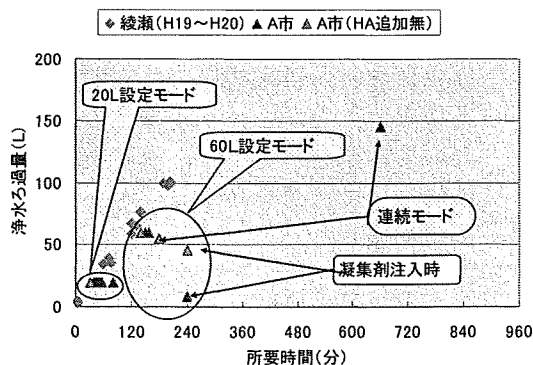


図2 インフルエンザウイルスの不活化

A) 20L、60L 設定他



B) 連続濃縮他

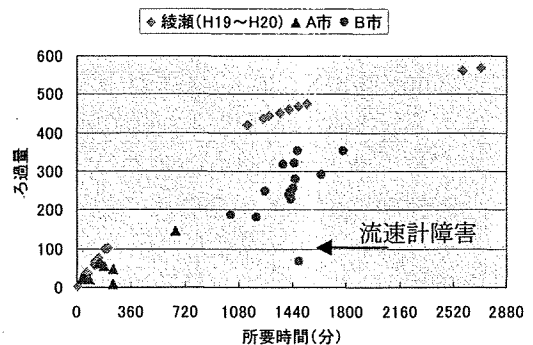


図3 浄水ろ過量と所要時間の関係

簡便で効率的なクリプトスポリジウム等原虫類の試験のための酸溶解性ハイドロキシapatite粒子を用いたケーキろ過を神奈川県内の2つの水道事業体の協力を得て行った結果を図3に示す。A市で行った20L設定モード、60L設定モード、連続モード及びB市で行った連続モードの実験で、3事例を除いて、概ね期待通りろ過濃縮できることが確認された。問題の3事例の内2事例はろ過閉塞の事例で、その際のろ過濃縮物の検鏡でフロック様の懸濁物質が観察された。粉体ろ過法を原水に適用を拡大するための検討を行った。濁度は2度前後の水道原水を使用し、90mm金属ホルダーを使用した原水適用装置モデルでの濃縮実験を行ったところ、約15分で10Lをろ過することが可能という結果が得られた。また、今回実験に用いたような低濁度であれば、HAの投入量に関係なく、原水40L～50L程度までのろ過が可能と判断された。さらに、ろ過圧を上げることにより、より短時間で濃縮することができることも確認された。なお、90mmPTFE製ろ紙及び浄水用の37mmサンプリングユニットでは、濁度2度程度の原水でも10L濃縮することは難しいと判断された。

免疫磁気ビーズによるクリプトスポリジウムオーシストの分離・精製と組み合わせたクリプトスポリジウム等の迅速遺伝子検査法の開発ではRT-LAMP法に加え、新たにCycleave法ならびにUniversal Qプローブ法によるRT-PCRの高感度検出系を確立した。これまでのRT-LAMP法と同様に高感度な検出が可能であり、最終のPCR反応チューブあたりにして、Cycleave法ではクリプトスポリジウムが0.0048個相当、ジアルジアが0.002個相当、Universal Qプローブ法ではクリプトスポリジウム0.0075個相当から安定して検出された。いずれの方法も他法と同様の検出結果が得られており、特異性や感度は実用的と考えられた。qRT-PCRは定量法としての利用が期待され、加えて増幅産物の塩基配列決定によりクリプトスポリジウムジアルジアの種別型別への応用も

期待された。実際の河川試料を用いた場合として、qRT-PCR、RT-LAMP、顕微鏡法の比較を行い、いずれも対応する結果が得られた(表1)。顕微鏡に比べて遺伝子検査が若干高感度である一方、反応阻害に注意すべきと考えられた。

表1 河川水試料への適用結果

採水河川	顕微鏡観察法 (oocysts/10L)		Universal QProbe RT-PCR法 (oocysts/10L)	RT-LAMP 法
	確定 ^{*1}	推定 ^{*2}		
利根川	0	0	2.3	+
利根川	4	4	4.2	+
利根川一次支川	0	0	-	-
利根川一次支川	4	12	30.8	+
利根川二次支川	2	14	7.4	+
利根川二次支川	4	30	37.4	+
利根川二次支川	6	40	76.5	+

^{*1}核やその他内部構造も確認されたもの

^{*2}蛍光観察によるオーシスト壁の検出のみ

現在、ホームページ上でクリプトスポリジウムの検出状況を公表している水道施設は219事業体にのぼる。全国的なクリプトスポリジウム等検出状況を調査した結果、クリプトスポリジウムの検出を報告している事業体は22事業体、全体の11%に過ぎず、検出報告が関東に集中するなどの地域差が生じていた。検出状況は予想以上に低く個々の試験機関における精度管理の必要性が指摘されるものと判断された。

畜産排水処理施設を調査した結果、流入排水中のクリプトスポリジウムオーシスト濃度は24,000～960,000 oocysts/L、ジアルジアシスト濃度は3,900～810,000 cysts/Lであり、検出率・濃度も高かった。畜産排水処理では両原虫が平均で2～3 log程度除去されていたが、汚泥のバルキングが生じると、原虫の除去が著しく低下した。病原性原虫は現行の排水規制では規制対象となっていないことから、家畜密度の高い流域において取水を行う場合、畜産由来の原虫汚染について注意を払う必要があることを改めて認識した。

(4) 消毒副生成物

消毒副生成物の曝露量の実態調査に行い、曝露量に対する飲用寄与率を現行の定義(図

4)に従って算出した。THMs の場合、いずれの物質の飲用寄与率の中央値は現行水質基準設定上に用いられる 0.2 付近であった(図 5) (TCM 0.18, BDCM 0.32, DBCM 0.23, TBM 0.08)。HAAs の場合、飲用寄与率の中央値は 0.31 (DCA), 0.14 (TCA), 0.06 (BCA), 0.19 (BDCA), 0.14 (DBA), 0.08 (DBCA) で (図 3 (b)), DCA 以外はいずれも 0.2 以下であった。HANs の場合、飲用寄与率はすべて 1 付近であった (DCAN 0.92, BCAN1, DBAN 1)。また、水道水を調理水としての間接摂取量を考慮した飲用寄与率を試算したところ、TCM, DBCM, TBM の 3 種については、前述の方法より大きい飲用寄与率となった。

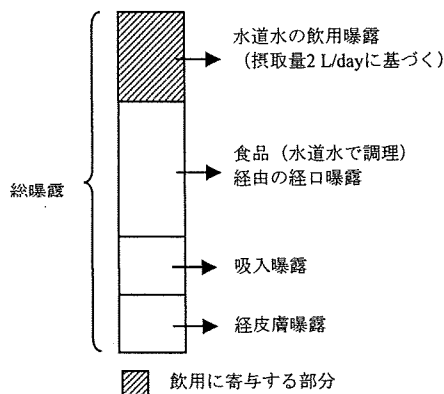


図 4 現行の飲用寄与率の定義

個人差に関する飲用寄与率の分布を考慮すると、トリハロメタン4種と一部のハロ酢酸については現行の飲用寄与率のデフォルト値 (20%) よりも低い値とすることが適切であると考えられた。また、ハロアセトニトリルについては、20% よりも高い値の方が適切であることが示された。

国民栄養調査に基づいた各群の一日摂取量に TD 調査試料中の測定濃度を乗じ、食品中の塩素酸、過塩素酸一日摂取量を計算した (図 6)。塩素酸の一日摂取量は、6 地点で 192~446 $\mu\text{g/day}$ の範囲で、体重 50kg の成人の耐容一日摂取量 1500 $\mu\text{g/day}$ に対して、13~30% と下回る結果となった。この中の水道水の寄与率は 50~80% 程度と高く、また、食品から

の摂取量の中でも水道水由来の塩素酸を有するもの (米類の炊飯調理等) と考えられる食品群もあった。一方、過塩素酸イオンの一日摂取量の推定値は、6 地点で 2.9~84 $\mu\text{g/day}$ の範囲であり、摂取量のうち食品の寄与率が水道水の寄与率と比べ高かった。

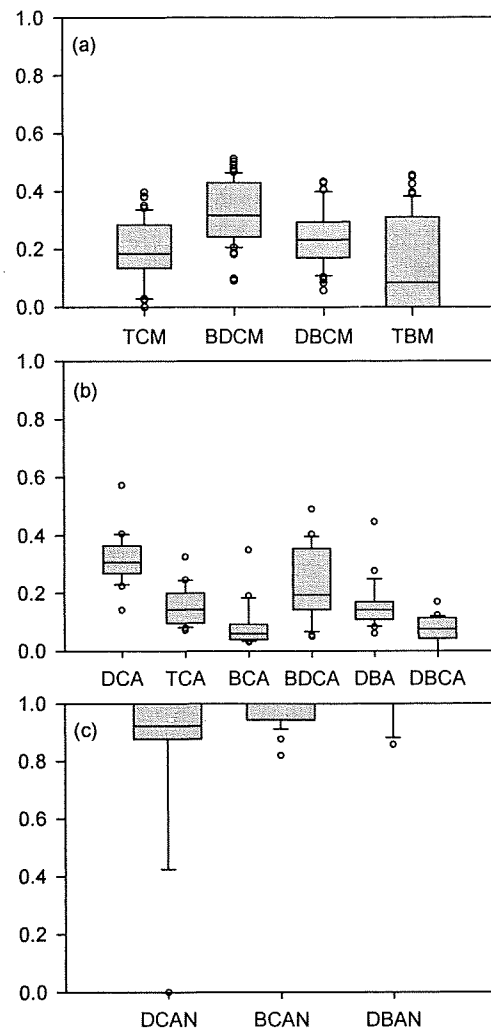


図 5 飲用寄与率の分布の比較 (現行の定義)

模擬血液と空気の分配係数を実験的に検討し、水と空気の分配係数 (ヘンリー定数) と比較した。その結果、クロロホルムとジクロロアセトニトリルについて水への分配係数よりも模擬血液への分配係数の方が大きいことが明らかとなった。

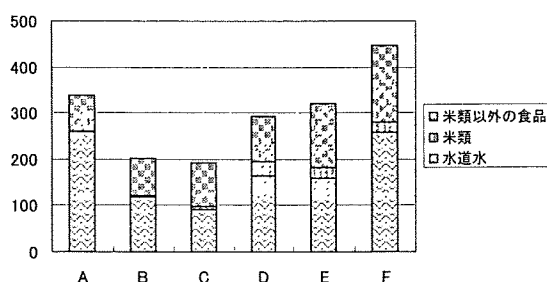


図6 食品中（米類及びそれ以外）と水道水中の塩素酸の一日摂取量（ μg ）

原水中のNDMA濃度は全調査において $<1.0\text{ng/L}$ ～ 12.4ng/L 、NMor濃度は $<0.2\text{ng/L}$ ～ 2.1ng/L であった。NPyrは $<2.0\text{ng/L}$ ～ 63.0ng/L と日による濃度の変動幅が最も大きかった。中オゾン処理水においてNDMA及びNPyr濃度は増加した。浄水中に検出されたNDMAは $<1.0\text{ng/L}$ ～ 3.8ng/L と浄水処理によって検出濃度が低減、平準化されたのに対し、NPyrは $<2.0\text{ng/L}$ ～ 41.5ng/L と濃度の変動が大きかった。NMorについては処理過程を通じて 1ng/L 以下とごく微量であり、中オゾン処理による生成はみられなかった。このように、NDMA等ニトロソアミン化合物の実態調査で、原水、オゾン処理水、浄水からNDMA、N-ニトロソピロリジン(NPyr)、N-ニトロソモルフォリン(NMor)が検出されたが、その挙動は個別の物質により異なると推定された。また、水系により生成特性が異なると考えられ特定の前駆体排出源の存在が示唆された。例えば、淀川水系のN-ニトロソアミン化合物はその排出源は下水処理場放流水及び工場排水が主であることから、排出量が日時によって大きく変動していることが予想される。また、原水から検出される排出源由来のNDMA及びNPyrよりも、中オゾン処理水で検出される量、すなわちオゾン処理前駆物質の方が常に高濃度であり、浄水処理への負荷量は前駆物質の方が大きかった。また、砂カラムによるN-ニトロソアミン化合物10種の除去実験を行い、水温の影響を調べた。水温 25°C では、いずれの化合物も50%以上の除去率を示したが、 5°C ではまったく除去できない化合物もあった。このことから、砂ろ過処理においては砂層内の生物作用による分解の寄与が大きいと推測された。

酸処理導入によるオゾン処理への影響については、pH1の低下によるカビ臭除去率の減少は5%程度であった。また、ユスリカ対策としての最大オゾン注入率減少と溶存オゾン下限値制御の効果を確認した。

ジクロロアセトニトリルおよび抱水クロラールを中心に生成実態について調査した。その結果、抱水クロラールについてはクロロホルムと概ね良好な相関があり、最大で水質管理目標値(0.02mg/L)の60%の濃度が検出された。

(5) 農薬

平成20農薬年度の農薬製剤総出荷量は約26万tでほぼ横ばいの状況にあった。一方、登録農薬原体数は536種で、平成12年をピークに減少し、登録農薬製剤数は4,241種類で、10年間で約1,000種減少した。環境への負荷に関しては、各農薬原体の出荷量をADIで除した値を算出したところ、総出荷量の減少と同様に減少傾向にあった。

全国13水道事業体を対象に約140箇所の測定地点で実態調査を行ったところ、計145種の農薬が検出された。その内、検出された第一群農薬(102農薬)は、河川水で53種、原水で71種、浄水で33種であった。最大検出濃度が $1\mu\text{g/L}$ を超えた農薬は、河川水で5種、原水で10種確認された。特にフェントロチオン(MEP)は $33\mu\text{g/L}$ と非常に高い値で検出されたが、これ以外の農薬の最大濃度は $10\mu\text{g/L}$ 以下で、これまでの調査と比べると若干低い傾向にあった。浄水で $0.1\mu\text{g/L}$ を超えた農薬は10種類確認され、プロモブチド、ピロキロンは共に $1.7\mu\text{g/L}$ と特に高い濃度で検出された。最大値個別農薬評価値は、河川水ではフェンチオン(MPP)、MEP、プロモブチドが0.1以上の値を示し、特にMPPは1以上の高い値を示すことがあった。浄水ではプロモブチド、ピロキロン、イプロベンホスが0.04で最も高い値を示したが、これまでの調査と比べて低い傾向にあった。

検出頻度が25%を超過した農薬は、河川水ではベンタゾン、プロモブチド、ダイムロン、ピロキロン、ジメタメリン、原水ではベンタゾン、プロモブチド、イソプロチオラン、シメリン、ピロキロン、プレチラクロールであり、特にベンタ

ゾン、プロモブチドは河川水、原水、共に検出頻度が 50%以上と特に高い傾向にあった。浄水ではベンタゾン、プロモブチドが 30%以上、ピロキロンは 10%を超過し、高い値を示した。過去の実態調査結果を比較すると第一群農薬の中で高頻度、高濃度で検出されるのはほぼ特定の農薬であり、また、ほとんど検出されない農薬も特定の農薬であった。

実態調査結果の解析により全国的に監視すべき農薬として挙げられたのは、原水では、プロモブチド、モリネート、イミノクタジン三酢酸塩、メフェナセツ、プレチラクロール、シメトリン、カフェンストロール、スプロカーブ、浄水ではベンタゾン、プロモブチド、フェノブカルブ、ピロキロン、トリクロピルであった。また、原水と浄水共通して監視の重要度が最も高い農薬は、ベンタゾン、プロモブチド、ピロキロンであった。

検出指標値(Σ 値)は、河川水では、第一群農薬を対象とした最高値は 1.70、検出されたすべての測定農薬を対象とした最高値は 5.5 であった。原水では MEP が高濃度で検出された事に起因したことで、過去の実態調査を含めて最も高い Σ 値 11.00 を記録した。また、水道事業体への聞き取り調査でも明らかのように、農薬情報の開示が進み、流域の詳細な農薬散布情報の入手が容易になり効率的な調査が行えるようになったことや、原水に農薬が検出される時期に粉末活性炭注入で浄水処理を行う等、水質管理が徹底されるようになったこともあり、浄水の第一群農薬の最高 Σ 値は 0.05、すべての測定農薬の最高 Σ 値でも 0.07 で、いずれも低い値であった。

農薬に対する効率的な水質監視を行うためには検出実態のない農薬の除外と必要度の高い農薬の入れ替えが必要となる。実態調査結果から第一群(102 農薬)から除外する候補について図7の手順で解析した結果、102 農薬中 16 農薬が該当した。実態調査を行った水道事業体に聞き取り調査を行ったところ、このうち 8 農薬は測定のプライオリティが低いが一斉分析が可能である等の理由から測定はしているとの多くの回答があった。また、第一群農薬のうち 10 農薬は失効しているが、平成 19 年度水道統計資料から全国的な存在状況に

ついて見たところ、失効農薬のクロルニトルフェン(CNP)およびCNPアミノ体のみそれぞれ1件及び2件の7割を超える検出が報告されていたことから今後は失効農薬の取り扱いルールを検討しなければならないことも明らかになった。

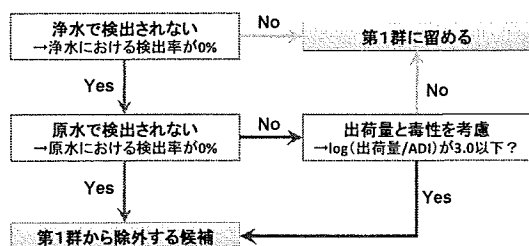


図7 第一候補群から除外する農薬の選定フロー

Σ 値に関しては、河川水、原水でこれまでにない高い値が確認された。第一群農薬を対象とした Σ 値とすべての測定農薬を対象とした Σ 値を比較すると後者の方が高くなった。これは、第一群農薬の MPP に代表されるように、 Σ 値の算定に農薬原体のみを測定して Σ 値を算出した場合と、その分解物であるスルホン体、スルホキシド体も併せて測定し、すべての農薬として Σ 値を算出する場合とでは、分解物濃度が Σ 値を増加させることが原因であった。このことから今後は農薬原体のみならず分解物の測定と毒性評価がより重要になると想定された。

モデル地域を対象とした流域別農薬使用量に関する検討として、筑後川とその周辺流域、および利根川およびその周辺流域について解析を行った。その結果、利根川水系の 6 都県を対象とした場合も Excel を用いた簡易的な GIS として視覚的に表示することが可能となり、同様の方法で全国に適用できることが示された。また、農薬用途別に流域ごとの使用量を算出した結果、筑後川では、殺虫剤としてジクロロボス、フェントエート、など殺菌剤としてホセチル、イプロジオン、など除草剤として塩素酸ナトリウム、グリホサート、グルホシネート、ダイムロンなどの使用量が多いことが示された。また、ソフトを用いて農薬の物性情報の算出とデータベース化を行ったことから、今後、使用量と物性情報を活用し、より詳細な監視農薬

の選定が可能になると考える。

詳細な入力データが得られている地域を対象として、農薬流出解析モデルを用いて河川中農薬濃度の感度解析を行い、その結果をもとに農薬濃度監視プラオリティリスト作成のためのスコア表を改良した。感度解析結果に基づいて改良されたスコア表を用いて、スコア値と河川の農薬検出率や河川中平均濃度との相関性を評価した結果、図8に示すように、これまでのスコア表を用いた場合に比べて相関性が向上したことから、モデルシミュレーションの感度解析に基づいた新しいスコア表の有効性が示された。

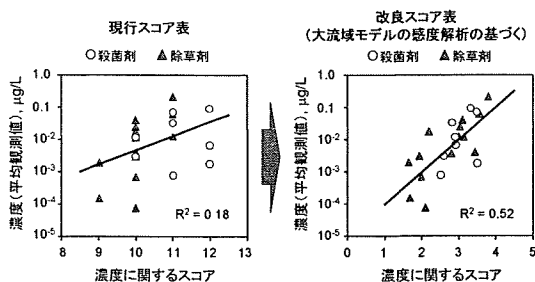


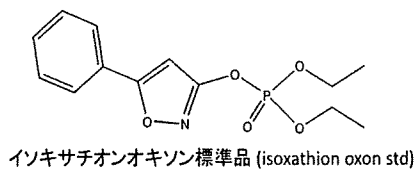
図8 現行、ならびに改良スコア値と農薬検出濃度との相関性（筑後川 2004 年の事例）

有機リン系農薬の一つであるピリミホスメチルは塩素と速やかに反応し、オキソン体と推定される反応生成物が生成することをマススペクトルにより明らかにした。ピリミホスメチルおよび反応生成物であるオキソン体の固相抽出-GC/MS 法による十分な感度と精度を備えた分析法（定量限界値が 10 µg/L）を作成した。さらに、他の反応生成物と分解物について精査し、オキソン体および分解物以外に、ピリミホスメチル、オキソン体、分解物の塩素付加体を GC/MS および LC/MS 分析で推定した。ピリミホスメチルの塩素付加体については別途、有機合成した標品との比較によりその化学構造を決定した。ピリミホスメチル原体とその塩素付加体についてはヒト肝臓癌由来細胞株による細胞毒性を評価したところ、原体に比べ塩素化体が高い毒性を示した。

水質管理目標設定項目の第 2 群候補群に挙げられているダズメット（目標値 0.006 mg/L）について、固相抽出-GC/MS 法および固相抽

出-LC/MS 法を検討したが、良好な回収率を得ることができなかった。しかしながら、カルベンダジム(MBC)（目標値 0.02 mg/L）は、固相抽出-LC/MS 法により、さらに高感度な分析が可能であることが確認された。

有機りん系農薬市販標準品のうち、イソキサチオンオキソン標準品 2 ロットについて、qNMR による絶対定量を行い、SI トレサブルな絶対純度を決定した。その結果、図 9 のように 2 ロット間で純度値は大きく異なり、ロット 1 が 75.4%、ロット 2 が 98.5% であることが確認され、農薬標準品については、適切な管理・保存が行われていなければ、その標準品としての純度と品質が維持できないことを証明した。



Lot.	ラベル値 (GC/FID)	qNMRによる 絶対純度
1	96.9%	75.4%
2	98.9%	98.5%

図9 イソキサチオンオキソン標準品のラベル値と qNMR による絶対純度の比較

qNMR は市販農薬標準品の品質管理に応用可能であると考えられるだけでなく、各標準品について SI トレサブルな絶対純度の測定を行うことにより、水道原水および水道水中の農薬濃度の実態調査等の分析値の室間精度および信頼性の飛躍的な向上が可能であることが示唆された。

ここ数年、全国的に出荷量が増加傾向にあるネオニコチノイド系農薬のイミダクロプリド、アセタミプリド、チアクリプリドを LC/MS を用いた分析方法を検討し、鶴見川流域において実態調査を実施した。その結果、対象としたすべての農薬の検出頻度が高いことが確認されたが、最高濃度 (0.32 µg/L) のイミダクロプリドの個別農薬評価値でも 0.0011 と水質管理上問題となるレベルではなかった。ネオニコチノイド系農薬は塩素との反応性が低く、塩素処理では

ほとんど分解されないが、活性炭処理ではいずれも良好に除去されることが示唆された。

各農薬類の粉末活性炭による除去率は、処理条件や、農薬類および共存物質の濃度が異なっているため、粉末活性炭注入率が同じでも、浄水場や調査日によって農薬類の除去率に違いが認められた。しかし、同一粉末活性炭注入率における除去率の違いはあるものの、大まかな傾向としては、粉末活性炭注入率が大きくなるにつれて、農薬類の除去率は高くなった。また、粉末活性炭による農薬類の除去性については、同一粉末活性炭注入率の場合、logKowの大きい農薬類の方が、除去性が高い傾向が認められた。

(6) 水質管理分科会

水道の水質管理及び集水域の管理につき、昨年度に引き続き、オーストラリア、カナダ、ヨーロッパ連合(EU)、フランス、ドイツ、イギリス、韓国、オランダ、ニュージーランド及びアメリカ合衆国を対象に、ウェブ情報等に基づき調査した。さらに、これらの調査結果に基づき、いくつかの国について優れていると考えられる水質管理制度について、その要点を取りまとめるとともに、水道システムのリスク低減の面から見た効果と問題点や、わが国への適用の可能性とその具体的方法、並びに、適用に当たっての問題点などについても検討した。

カナダでは、水道事業体及び水質検査機関を対象に毎年監査を行っており、違反した場合には改善を命令したり、課徴金を課したりするなど措置が取られている。

ドイツでは、地下水と貯水池を対象に水道水源保護区域を指定(2004年現在、指定区域数は13,428ヶ所、総面積は43,100 km²で、国土面積の約12%)して、水道水源の保全に努めている。また、公共用水域へ排出される排水に対して賦課金を課し、これによって得られた資金を水環境保全に再投資しており、フランスやオランダでも同様の制度を採用している。このほか、ドイツでは、地下水の水質保全を目的として、農業との協働による窒素肥料施用量の削減の取り組みも行っている。

イギリスでは、ドイツの場合と同様に水源保全区域を指定するとともに、イングランド及びウ

ェールズの約55%もの広範な地域を硝酸塩監視区域として指定し、地下水の硝酸塩による汚染の防止を図っている。

韓国では、四大河川流域の統合的水質管理政策を実施して、水道水源等水環境の保全を図っているほか、水道管路の定期検査を義務付け、全浄水場を対象に管理・運営実態を評価してその結果を公表している。

オランダでは、水道水の微生物学的リスクの定量評価(QMRA)を水道事業体に義務付けているほか、通常の基準項目の他に、浄水処理の管理に関する項目及び原水監視のための項目を定めている。

ニュージーランドでは、水道水質基準を柔軟に運用しており、水安全計画の作成を水道事業体に義務付けるとともに、水道水評価官(Drinking-Water Assessor)が水道事業体をきめ細かに指導し、水道事業を公衆衛生面から格付けしてその結果を公表している。

アメリカ合衆国では、水道水質管理の面で広範かつ包括的な取り組みを以前から行っており、中でも水道事業者から水道利用者への情報伝達に関しては、消費者信頼報告書(Consumer Confidence Report)の作成を義務付けるなど先進的に取り組んでいる。

以上のほか、EUでは、水枠組み指令(Water Framework Directive)を定めて加盟各国における水環境改善への取り組みを促すとともに、ポータルサイト欧州水情報システム(Water Information System for Europe, 略称 WISE)を設けて、水質関連情報の収集と蓄積に取り組んでいる。

以上述べたように、ドイツ、イギリス、韓国等においては、水源保全の面で日本に比べてより踏み込んだ規制的措置が取られている。ニュージーランドにおける水道事業体の公衆衛生面からの格付け、韓国における浄水場管理・運営実態の評価等、情報公開を梃子にした現状改善・向上策は、規制を補完する有力な政策手法である。このように、各国が国情に合わせて様々な取り組みを行っており、わが国においても今後これらを大いに参考にして、より適切な水道水質管理及び集水域管理のあり方を検討すべきであろう。

表 10 高注入施設における塩素酸の基準値超過の可能性
評価のまとめ

温度管理 の有無	貯槽清掃 の有無	仕様書 の有無	基準値超過 可能性評価
有	有	有	超過可能性は低い
有	有	無	超過可能性は低い
有	無	有	超過可能性は低い
有	無	無	超過可能性は高い
無	有	有	超過可能性は高い
無	有	無	超過可能性は高い
無	無	有	超過可能性は高い
無	無	無	超過可能性は高い

塩素酸が水質基準に追加された後の状況及び薬品基準の強化後の状況について、高注入施設 10 箇所を対象に調査した結果は、概ね昨年度と同様であった。

全体を通して、塩素酸の水質基準化等に伴う対応は、先ず、事業体として対応できるものから実施していることがうかがえた。すなわち、購入仕様書の作成と記載内容の吟味などの対応が図られていた。また、次亜塩素酸ナトリウムの保管時の温度管理も必要な施設においては概ねなされていた。一方、出荷時や浄水施設等における有効塩素濃度や塩素酸濃度などの把握は、分析を伴うことから、その難易度による差が見られた。

使用中の次亜塩素酸ナトリウムと浄水等の状況については、本年度の調査結果から、表2に示すように、施設における薬品注入率の把握、品質の良好な薬品の購入と適切な保管の重要性が改めて確認できた。すなわち、塩素酸基準値を遵守するため、塩素酸含有量の低い次亜塩素酸ナトリウムを購入し、低温保管等により次亜塩素酸ナトリウムの分解を抑制することが、浄水中の塩素酸濃度を抑えるための基本といえる。また、塩素酸濃度の低い水による希釈も、浄水処理の一つの工夫として考えることができる。

次亜塩素酸ナトリウムの管理に関する対策の実施状況の総合評価を、基準化前と基準化後の対策の実施状況の動向から解析したところ、「使用時の対策」を強化し、仕様書の作成、出荷時の濃度の確認を実施していることが分かった。また、高注入施設における、塩素酸基準値超過の有無を目的変数として、数量化理論第Ⅱ類(カテゴリーデータによる判別分析)を用いて解析したところ、①保管時の温度管

理、②貯蔵槽の清掃、③仕様書(注入実態に見合った)の作成が目安となることが分かった。これらの解析方法による評価は、アンケート調査の設問の適切さを判断する上でも有意義であるといえる。

本年度の調査で、高注入事業体における水質基準等に関する意識は、極めて高いことが改めて確認された。一方、受水による希釈で対応を図っている事業体の中には、次亜塩素酸ナトリウムの品質や、管理などについて、全く気に掛けていない事業体もあることから、今後も幅広い調査と的確な情報提供が必要である。

(7) リスク評価

アルミニウム化合物の体内動態及び毒性に関しては、体内動態、ヒトへの健康影響、実験動物における一般毒性、遺伝毒性、発がん性、生殖毒性、発生毒性、神経毒性について多くの情報を入手することが出来た。ヒトへの健康影響として、アルミニウムは、慢性透析患者において、言語障害、間代性筋痙攣、認知症などの神経症状が現れる、透析性脳症の原因物質と考えられている。透析性脳症患者の血液、骨、筋肉及び脳組織からは、高濃度のアルミニウムが検出されており、透析性脳症患者患者を対象とした研究では、透析液を介したアルミニウム暴露の増加に伴い、透析性脳症の発症率が増加したことが報告されている。アルツハイマー病などの認識機能障害とアルミニウム暴露との関連性を調査した多くの疫学研究が行われているが、その多くは飲料水を介したアルミニウム暴露に関するもので、アルツハイマー病との関連性を示すものもあるが、一方で、この関連性を否定する結果も得られている。これらの研究では、最も重要な交絡因子と考えられる、食事を介したアルミニウム摂取が考慮に入れられていない。食事でのアルミニウム摂取と神経学的状態との関連性に関してはほとんど情報が得られていない。一方、制酸剤を介した暴露に関する疫学研究の多くは、検出力の低いものであるが、その結果は一貫しており、制酸剤による高用量のアルミニウム摂取がアルツハイマー病の重要なリスクファクターではないことを強く示唆している。このように、ヒ

トにおいては、アルツハイマー病との関連性が疑われているが、現時点では明確な結論は得られていない。また、数多くの実験動物を用いた研究が行われているが、アルミニウムの難吸収性や飼料中のアルミニウム濃度を考慮した研究は少なかった。飼料中の濃度を考慮した混餌投与試験では、50 mg Al/kg bw/day 以上の投与により、雄生殖器への影響、神経行動学的な影響や児の発達への影響が認められたことが報告された。アルミニウム化合物の健康への影響を適切に評価するためにはさらなる研究の実施が望まれる。

NDMA の毒性情報を収集したところ、発がん性以外の慢性影響に関する評価はほとんど行われておらず、生殖発生毒性に関する情報も限られていた。

WHO と米国 EPA IRIS は共に Peto らの解析結果を用いて 10^{-5} 過剰発がんリスクの 95% 信頼限界として異なるの NDMA の評価値を算定している。それぞれ、 $0.007 \mu\text{g/L}$ 、 $0.1 \mu\text{g/L}$ である。この違いは、EPA IRIS は体表面積法による種差の補正も考慮してワイブルモデルの適用しているのに対し、WHO ではマルチステージモデルで良好なフィッティングを得ることができた低用量群のみを対象として BMDL05 相当値を用いて直線外挿することによりユニットリスクを算定していることによる。WHO や米国 EPA 等での安全性評価法を、検証した結果、低用量外挿に適したモデルの選択という観点からすると、WHO で採用された評価手法がより適切であり、水道水中の NDMA に関する健康影響評価値は $0.1 \mu\text{g/L}$ とすることが妥当であると考えられた。EPA の BMD5 Ver.2 プログラムに適用して BMDL10 を算出し、直線外挿によって得られるユニットリスクを求めると、同じ評価値が得られた。

不確実係数 (UF) の基本的考え方として IPCS は種差 UF 10 については 4(PK)と 2.5 (PD)分割し、個人差 UF 10 については両者ともに 3.2 に分割することを推奨している。本研究では、この考えを含めて、化学物質の安全性評価手法の一つとして、種差及び個体差に関する不確実係数 (UF)の PK(キネティクス)/PD(ダイナミクス)分割手法に関する情報を

収集・整理した。

昨年度の研究報告では、種差と個体差の二つの要素を合わせた UF は実験動物毎に異なった値を提案した。具体的には、マウスでは 150、ラット及びハムスターでは 100、ウサギ、サル、イヌでは 40 としたため、ラットやハムスターの UF 100 の場合でも 10×10 に基づいた 100 ではない。そこで、WHO/IPCS に設定された種差の UF は PK/PD を 60:40 に分割し、個体差の UF は PK/PD を 50:50 に分割することを踏襲することとして、新規の PK/PD 分割値を設定することとした。その結果を表-1 に示す。例えば、ラットの場合、UF: 100 は種差と個体差の関与が 25 と 4 になり、さらに、WHO/IPCS の基本的考え方に基づいて PK: PD に分割すると 7.0: 3.6 と 2:2 となった。結果として、ヒトのばらつきの UF は全ての場合で 4 となり、さらに分割は 2×2 となったことからバランスのとれたものとなった。実際に、この分割を適用できる場合は非常に少ないと思われるが、各動物の種差・ヒトのばらつきの UF がたとえ 100 の場合でも、その内訳が 10×10 ではないことから、本分割法を適用させることが必須であると考えられる。

表-1: 種差及び個体差の UF の分割案

動物種	UF (種差・ 個体差)	UF(種差) UF(個体差)	分割 UF PK x PD
マウス	150	38 4	9.0×4.3 2×2
ハムスター ラット	100	25 4	7.0×3.6 2×2
ウサギ サル イヌ	40	10 4	4.0×2.5 2×2

米国の TERA より、BMD 手法の最新情報を収集し、BMD 手法の利点、NOAEL/LOAEL との比較、BMD 手法の限界、手法適用に先立つデータの評価、適用法について整理した。また、化学物質特異的調整係数 (CSAF) の適用法に当たって、化学物質による毒性発現の作用機序の重要性、種間差 (TK=PK)、種