

伊藤八十男	北海道立衛生研究所
大野 浩一	北海道大学大学院
北野 晶子	札幌市水道局
小林 利男	東京都水道局
佐久間和章	千葉県水道局
下元 妃俊	愛知県愛知用水水道事務所
平良 和代	沖縄県企業局
田中 耕治	名古屋市上下水道局
古谷 智仁	横浜市水道局
眞柄 泰基	北海道大学
小金澤 望	札幌市水道局
小泉 圭夫	千葉県水道局
羽布津慎一	横浜市水道局
芝本 純子	福岡県南広域水道企業団

<一般有機物分科会>

阿部 進	東京都水道局
安藤 正典	武蔵野大学薬学部
折原眞規子	釧路市上下水道部
久保田領志	国立医薬品食品衛生研究所
小島 慶太	川崎市水道局
島崎 大	国立保健医療科学院
鈴木 俊也	東京都健康安全研究センター
中町 眞美	阪神水道企業団
灘 重樹	神戸市水道局
西嶋 涉	広島大学環境安全センター
服部 晋也	大阪市水道局
松田りえ子	国立医薬品食品衛生研究所
丸岡 強	仙台市水道局
篠田 豊	東京都水道局
塩出 貞光	大阪市水道局
西野 二郎	日本水道協会
岸田 直裕	国立保健医療科学院
吉沢 健一	東京都水道局
淵上 知弘	大阪市水道局

<微生物分科会>

浅見 吉之	神奈川県内広域水道企業団
猪又 明子	東京都健康安全研究センター
遠藤 卓郎	国立感染症研究所
大谷喜一郎	神奈川県内広域水道企業団
片山 浩之	東京大学大学院
勝山 志乃	神奈川県内広域水道企業団
岸田 直裕	国立保健医療科学院
黒木 俊郎	神奈川県衛生研究所
森田 重光	麻布大学

<消毒副生成物分科会>

井上 裕彦	大阪府水道部
宇田川富男	東京都水道局
越後 信哉	京都大学大学院
奥浜 真時	沖縄県企業局
川地 利明	北千葉広域水道企業団
菊池 満	奈良県水道局
神野 秀人	国立医薬品食品衛生研究所
勢川 利治	京都市上下水道局
竹本 顕彦	川崎市水道局
中嶋 淳	茨城県水道局
厩橋 哲也	阪神水道企業団
三輪 雅幸	大阪市水道局
野本 雅彦	北千葉広域水道企業団
石山 陽一	茨城県企業局
桂野龍太郎	大阪府水道部
塩川 敦司	沖縄県企業局
柴 雅彦	茨城県企業局
伊佐 智明	沖縄県企業局

<農薬分科会>

泉田 翔	茨城県企業局
井上 剛	福岡県南広域水道企業団
大野 浩一	北海道大学大学院
鎌田 素之	関東学院大学工学部
小坂 浩司	国立保健医療科学院
佐藤 和男	神奈川県内広域水道企業団
杉田 育生	広島市水道局
杉本 直樹	国立医薬品食品衛生研究所
坪倉 隆	千葉県水道局
細越 克敏	八戸圏域水道企業団
前田 年宏	奈良県水道局
眞柄 泰基	北海道大学
三浦 晃一	仙台市水道局
渡辺 正秀	新潟市水道局
池貝 隆宏	神奈川県環境科学センター
櫻井 智子	茨城県企業局
小泉 圭夫	千葉県水道局
田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所

<水道水質管理分科会>

伊藤 裕之	神戸市水道局
沖 恒二	横浜市水道局
小島 克生	名古屋市上下水道局
佐藤 雄典	(社)日本水道協会工務部
滝沢 智	東京大学大学院

寺嶋 勝彦	大阪市水道局
保坂 幸尚	東京都水道局
山田 俊郎	国立保健医療科学院
野田 功	東京都水道局

<リスク評価分科会>

鎌田 栄一	国立医薬品食品衛生研究所
川村 智子	国立医薬品食品衛生研究所
高橋 美加	国立医薬品食品衛生研究所
松本真理子	国立医薬品食品衛生研究所

表 B

渡邊 敬浩	国立医薬品食品衛生研究所食品部
高橋哲夫	北海道立衛生研究所
土田由里子	新潟県保健環境科学研究所
寺田 久屋	名古屋市衛生研究所
小林博美	滋賀県衛生科学センター
松本比佐志	別府大学食物栄養科学部
尾花 裕孝	大阪府立公衆衛生研究所
西岡 千鶴	香川県環境保健研究センター
山本雄三	宮崎県衛生環境研究所
玉城 宏幸	沖縄県衛生環境研究所

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
研究分担者 国包 章一 静岡県立大学 環境科学研究所 教授

研究要旨

無機物質を対象として、硬度成分、pH の実態調査、水道用資機材からの無機物質の溶出に関する調査、ナノろ過における重金属の挙動、凝集剤に関する調査、レアメタルの実態調査、有害元素等の食品、飲料水からの摂取量調査を行った。

カルシウム、マグネシウム濃度は地域により差はあるが総体として低いレベルにあり、飲料水中の推奨最低値を超えるものはカルシウムで 20%弱、マグネシウムで 2%程度であった。消石灰添加は水道水のカルシウム濃度保持に効果があった。活性炭からの初期溶出は浸出溶液と活性炭の比が実設備に近い場合はヒ素等の重金属が溶出する場合があります、粒状活性炭交換後の立ち上げ作業等に注意が必要である。pH は伏流水、地下水を水源で消毒のみなどの簡易な処理を行っている小規模浄水場で浄水 pH が低いまたは高い傾向があった。塩化第二鉄を凝集剤として用いた NF 膜ろ過では pH 制御を行わないとカルシウムがファウリングの主要因となる可能性があり、シュウ酸による洗浄ではシュウ酸カルシウムを生成し膜面に蓄積する可能性があることが明らかとなった。

高塩基度 PAC を用いた人工原水によるプラント実験、河川水を用いた小型浄水処理装置実験、および各種水道原水を用いたジャーテストを行った。いずれの場合も濁度、UV260 の除去性は従来 PAC と同等かそれ以上であり、残留アルミニウム濃度も従来 PAC と同等またはそれ以下であった。原水水質により効果に差はあるが、高 pH 領域で従来 PAC との差が大きくなる傾向があった。

レアメタルに関しては優先順位が高いと判断された、コバルト、ゲルマニウム、ストロンチウム、テルルと使用用途の広いリチウムの原水、浄水中の濃度を調査した。コバルトとテルルは環境中の存在濃度は低いことがわかったが、ストロンチウム、リチウムは多くの調査地点からそれぞれ最大値が 198,53.6 $\mu\text{g/L}$ で検出された。原水と浄水の濃度からこれらの金属は通常の浄水処理ではほとんど除去されないものと考えられる。

食品、水からの摂取量調査では TDI に対する摂取量比が小さい 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 10%以上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。必須金属類の飲料水由来の平均 1 日摂取量 RDA への寄与率は、平均値でカルシウムの 5%が最大であった。調理用水からの摂取量の推定では、水分摂取量は 0.5L/day 以下と推定され、調理用水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。

A. 研究目的

無機物質に関しては、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。特に、食品と水道水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。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た。凝集剤として浄水場で使用されるアルミニウムについては、塩基度の高い凝集剤の残留性を従来のもものと比較検討し、アルミニウム濃度の制御の可能性について検討する。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

無機物質分科会は分担研究者 2 名、水道事業者等の研究協力者 12 名により構成する。カルシウム、マグネシウムに関して、国認可の 513 の水道事業者等を調査対象としたアンケート調査を実施し、測定方法、カルシウム、マグネシウムの分別測定の実施の有無、カルシウム濃度及びマグネシウム濃度を調査した。

水道統計による pH に関する現状調査、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)の規格情報を調査し、日本で使用されている鉄系凝集剤との比較を行った。

凝集剤由来の金属を含む重金属のナノレベルへの影響を膜面付着物質量と洗浄除去性の関係を小型平膜実験により検討した。ポリ塩化アルミニウムの塩基度を高めることによるアルミニウムの凝集処理後の残留性の低減化を目的に、協力水道事業者(9 水道事業者)の 12 種の原水を用いたジャーテスト、モデル原水を用いた浄水プラント実験、河川水道原水を用いた小型浄水実験装置を用いた処理システムにおける挙動を明らかにした。

活性炭からの初期溶出に関する調査で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の溶出実験を行い、活性炭ろ過池立ち上げ時の注意点を検討した。

レアメタルの年間消費量や用途など概要について文献調査および実態調査を行い、レアメタル 31 種から、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、テルルを調査の優先度が高い項目として選定した。無機物質分科会参加事業者、ゲルマニウム含有の地下水または温泉がある地域の事業者に協力を依頼し浄水場等の原水及び浄水の実態調査を行った。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も対象項目に含めた。

食品と飲料水からの無機物質摂取量調査として、食品試料中の無機物質(ICP/MS で 14 元素、ICP/AES で 3 元素の計 17 元素)の前処理・分解・分析方法を検討し、マーケットバスケット法により調製した食品試料の分析を試みた。さらに食品や水道水からの無機有害物質等の摂取量についてトータルダイエツト調査を全国 6 ヶ所で実施した。調理に私用する水道水中の金属濃度の影響については別途、超純水、水道水質基準値濃度に金属濃度を調整した水、水道水質基準値濃度の 3 倍の濃度に金属濃度を調整した水の 3 種類の水を用いた調査を行った。

C. 研究結果と考察

カルシウム、マグネシウムに関しては、調査対象とした水道水のうち飲料水中の濃度が WHO のレポートにある推奨最低値を超えるものは、カルシウムで 20%弱、マグネシウムでは 2%程度であることが明らかとなった。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。pH については、伏流水や井水を水源としている浄水場では浄水 pH が高いまたは低いことが明らかとなり、特別な処理施設を持たない小規模浄水場で原水の pH に依存する傾向があると思われた。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。

鉄系凝集剤は水道用薬品としての規格がなく、不純物のマンガン濃度は通常想定される

注入率において水道用薬品の評価基準値を満たさない恐れがあった。ヨーロッパ規格では鉄系凝集剤は不純物の種類と濃度により、タイプ1~3、グレード1~3に分類されている。国内の塩化第二鉄5製品を調査した結果、マンガンについては1製品のみがグレード1で、他はタイプ2(2製品)またはタイプ3(2製品)であった。

塩化第二鉄を用いたナノろ過のファウリング実験では、カルシウムが主要因であることが示され、適切なpH制御である程度抑制可能であることが示された。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より低く、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。プラント実験でも最終ろ過水の高塩基度PACの残留濃度が低くなることが示され、さらに砂ろ過においてはどちらPACでも懸濁態のアルミニウムもほぼ完全に除去されることが明らかになった(図-1)。NF膜処理における膜の薬品洗浄の際の金属類の除去には、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。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では、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。

水道用粒状活性炭、粉末活性炭からの溶出物に関する試験では粉末活性炭で定量下限値以下の鉛の検出事例があったこと、過去に粒状活性炭でヒ素の溶出事例があった。浸出試験においても、浸出時間の短いサンプルから数種類の重金属が検出され、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。活性炭の溶出試験の洗浄水で、資機材基準を超過した金属はなかった。1時間浸出液(資機材基準と浸出時間が同じ)で、資機材基準を超過した金属はなかった。24時間浸出液では、複数の活性炭においてマンガン及びヒ素が、資機材基準を超過していた。資機材基準の改正が予定されているカドミウムは、すべての試験水で改正後の基準(0.0003mg/L)以下であった。

なお、浸出液で資機材基準を超過して検出されたアルミニウムは、試験中における水道水質変動の影響、資機材基準ではないが比較的高濃度で検出されたニッケルは、給水用具(ステンレス管)からの溶出等の影響があると考えられる。また、資機材基準による試験では、基準値を超過した金属はなかった。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。Caイオンによる重金属の置換はイオン交換作用によるものと考えられ、GAC含有重金属類の処理法としての活用の可能性がある。

レアメタルを含有する製品が生活で多用されるようになっているが、国内使用量はチタン、マンガン、クロム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、希土類、アンチモン、コバルト、バナジウム、タングステンなどの順であった。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。実態調査のサンプルの総数は82であり、

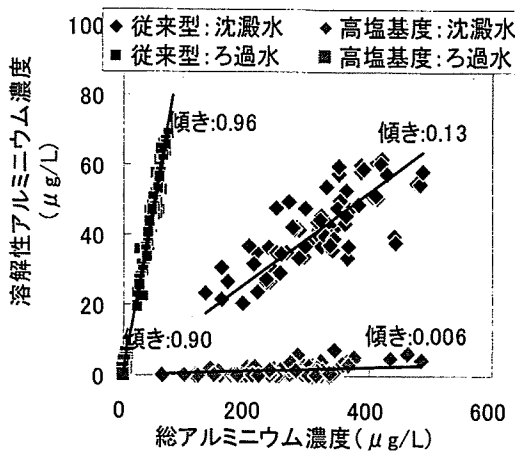


図-1.

テルルは全地点で不検出、コバルトは、数地点の原水で 0.1~0.2 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出されたが、浄水では全て不検出であった。

ゲルマニウムは 1 地点の原水で検出されたが、低い濃度であった(0.2 $\mu\text{g/L}$)。今回ゲルマニウムが検出された地点は、ゲルマニウムを 20~30 $\mu\text{g/L}$ 含む地下水(ナチュラルミネラルウォーター)が採水される地域から 10~15km 程の距離にある水源であった。ストロンチウムは全地点で検出され、濃度範囲は 2~198 $\mu\text{g/L}$ であった(図-2)。リチウムは多くの地点で 0.2~53.6 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出された。ストロンチウム、リチウムはほとんどの浄水場で原水と浄水の間に明確な様認められなかったため、通常の浄水処理工程では除去されないものと考えられる。

食品と飲料水からの無機物質摂取量調査のための分析法の確認のため標準試料の測定を行った。多くの元素の回収率は 60%~150%の間であったが、As、Se、B は回収率が 100%から大きく離れていた。飲料水+食品の平均一日摂取量と TDI の比較を図-3、に示す。Cd、Se、Mo を除いた 9 元素に関しては、TDI に対する食品+飲料水からの TDI に対する寄与率は 50%以下になり、TDI に対する余裕が大きい。また、全ての有害金属元素で飲料水の寄与率は非常に低く 2%以下となった。必須金属類における食品と飲料水からの平均一日摂取量と RDA 等の比較を図-4 に示す。飲料水の RDA への寄与率は、平均値としては Ca の 5%が最大の寄与率であった。日本は欧米諸国に比べ水道水は軟水の傾向があり、硬度が低い地域や管路の腐食が懸念される地域においては、消石灰などの Ca 成分を水道水へ添加する場合がある。この Ca 添加が管路腐食防止だけではなく、Ca 欠乏による健康リスクを減少させることにも繋がる可能性が示された。調理に用いる水からの間接的な摂取の増加量から得られる水消費量の推定値は、Mn を除くとおよそ 500mL/day かそれ以下の量であるため、現在水質基準設定の際に仮定されている 1 日あたり 2L という水摂取量に対して大きな影響はないと考えられた。

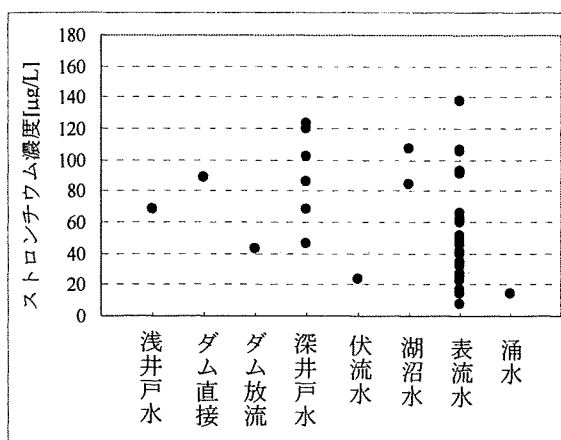


図-2. 水源種類別ストロンチウム濃度分布

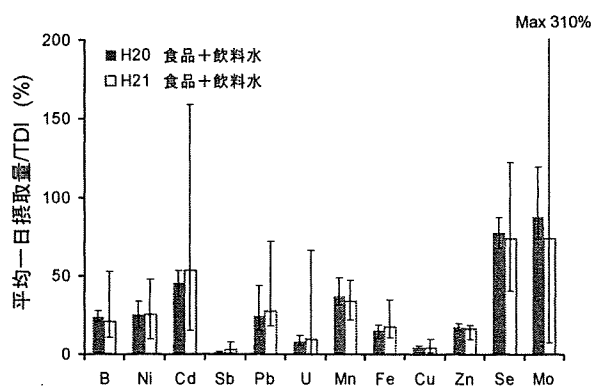


図-3 有害金属類の TDI への寄与率
(最大値-最小値)

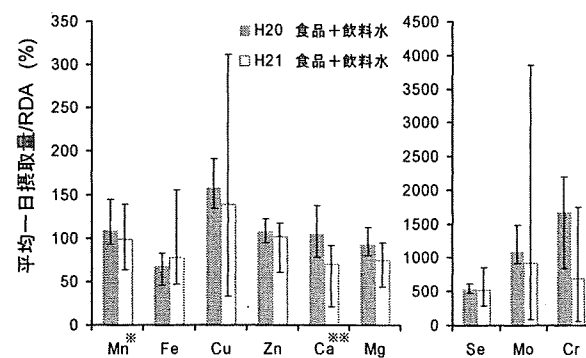


図-4 必須金属類の RDA への寄与率
(最大値-最小値)

D. 結論

カルシウム、マグネシウムに関しては地域によりやや差はあるものの、カルシウム濃度、マグネシウム濃度とも総体として低いレベルにあることがわかった。調査対象とした水道のうち、飲料水中の推奨最低値を超えるものは、カル

シウムで20%弱、マグネシウムでは2%程度であった。

水道統計に基づく pH 調査からは、日本国内の水道における浄水の pH 分布は、現行基準値の範囲内で正規分布に近いこと、伏流水・井水を水源として簡易処理を行っている小規模浄水場で pH 値が高・低傾向になることが判明した。

NF 膜表面に蓄積した金属類の除去には、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。

プラント実験では、高塩基度 PAC 系は、砂ろ過の損失水頭、膜差圧の挙動等の運転管理性に関わる項目については、従来 PAC 系と同程度であることから、従来型 PAC と同様の操作性で利用できることが想定された。また、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 と同等以上であり、残留アルミニウム濃度については、従来 PAC より低減可能であることが示された。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では、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。

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溶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。

レアメタルの実態調査の結果、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、全国の濃度分布状況は把握には至らなかった。

無機物質量の摂取量調査に向けて測定方法の予備的検討を行い、カルシウム、マグネシウムの摂取量に対する水道水の寄与が低いことなどが示された。食品、水からの無機物質の摂取量調査では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。調理用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。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

伊藤雅喜、山田俊郎、馬場崇、林田武志、秋葉道宏. 逆流防止装置の異常検出に関する研究、環境工学研究論文集、46; 269-276, 2009

Ohno, K., Matsui, Y., Itoh, M., Oguchi, Y., Kondo, T., Konno, Y., Matsushita, T. and Magara, Y.: NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation-MF pretreatment, *Desalination*, 254, 17-22, 2010

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, 岡本朗夫, 吉井昭寿, 杉本聡平. ナノろ過膜処理における原水 pH 制御の効果と薬品洗浄に関する検討. 第 60 回全国水道研究発表会; 2009.5.20-22; さいたま. 同講演集. p.148-149

林田武志, 伊藤雅喜, 早瀬久司, 洲澤俊綱. 給水装置の構造・材質基準に係わる試験方法に関する検討. 第 60 回全国水道研究発表会; 2009.5.20-22; さいたま. 同講演集. p.352-353

古林祐正, 伊藤雅喜, 山田俊郎, 南方則之, 堀野秀一, 佐藤研一郎, 松井佳彦. パイロットスケールプラントにおける高塩基度 PAC を用いた浄水処理に関する検討. 第 44 回日本水環境学会年会; 2010.3.15-17; 福岡. 同講演集. p.188

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

松田康孝, 伊藤雅喜. 「ナノろ過膜ファウリングと前処理 (凝集沈澱・膜処理) 及び原水濃度との関係」. 第 58 回全国水道研究発表会; 2007.5.23-25; 釧路. 同講演集. P206-207.

鹿島田浩二, 松井佳彦, 大野浩一, 伊藤雅喜他. 「ナノろ過による浄水処理についての研究 (I)」. 第 58 回全国水道研究発表会; 2007.5.23-25; 釧路. 同講演集. P210-211.

G. 知的財産権の出願・登録状況

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補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
総合分担研究報告書

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

研究要旨

消毒副生成物と農薬以外の有機物質について、全有機炭素（TOC）、同化性有機炭素（AOC）、ピコプランクトン、臭気物質、有機フッ素化合物を検討対象とした。TOCについては基準値の見直しをするための情報提供、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の検討、かび臭被害の発生状況及びその低減化対策、ピコプランクトンの浄水処理工程における障害性について検討、パーフルオロカルボン酸(PFOA)やパーフルオロスルホン酸(PFOS)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。

平成19年度の調査で、TOCはほぼ一致した数値を示していた。58事業体（98浄水場）の集計結果では、水道原水のTOCの最大値、最小値、平均値、中央値は、それぞれ4.10、0.00、1.21、1.10 mg/L、同じく浄水ではそれぞれ1.80、0.00、0.68、0.60 mg/Lであり2 mg/Lを超えることはなかった。TOCとハロ酢酸生成能（原水：0.58、浄水0.53）およびトリハロメタン生成能（原水：0.48、浄水0.49）は、過マンガン酸カリウム消費量（原水：0.64、浄水0.22）と同レベルの相関係数であった。また、通常浄水処理された配水系統でのTOCと総トリハロメタンの相関係数は0.65で、信頼限界99%危険率の上限値で計算した総トリハロメタンの基準値0.1 mg/Lに対応するTOCは3.2 mg/Lとなった。高度浄水処理された配水系では相関係数が0.2と低いものの、信頼限界99%危険率の上限値で対応するTOCは2.9 mg/Lとなった。

神戸市水道局の千苺貯水池及び千苺浄水場原水で、6～9月にかけてピコプランクトンの最高濃度が 5.9×10^5 cell/mLに達し、主として、水深5 mまでの範囲において分布していた。粒状活性炭処理において *Phormidium tenue* の細胞内の2-MIBは完全には除去されず、粒状活性炭処理水及び浄水中の2-MIBの最高濃度はそれぞれ8及び6 ng/Lであった。かび臭の発生原因として、藍藻類（シアノバクテリア）が67.5%、放線菌が10.0%を占めていた。

AOCはオゾンで酸化されて増加し、生物処理で低下し、0.05 mg/L程度まで低減する例が示された。送配水においては、次亜塩素酸ナトリウムの酸化作用により僅かに増加傾向にあった。原水からオゾン処理水まではAOC濃度変動は大きい、活性炭水以降は年間を通して一定の値を示していた。この浄水系のAOCは、全有機炭素の約6%に相当した。活性炭全量を新炭に交換した通水開始後、AOCが上昇し、安定するのに2週間程度を要した。AOCの増減挙動は、有機酸と類似しており、有機酸が影響していると思われた。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

されることが示唆された。

全国 67 事業体において、かび臭被害は 34 浄水場 (50.7%) で発生し、水源は全て表流水であった。かび臭被害の発生割合は地域によって異なるものの、地域特異性は見られなかった。また、かび臭被害の発生した浄水場では高度浄水処理の導入が多かった。かび臭被害を受けたと回答した一部の浄水場では、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。

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て、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結果、塩素消費量を初期の DOC や UV254 では予測できな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。一方、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た。

PFOAs と PFOSs の定量下限値が 0.03~0.2 ng/L と感度が良く、再現性の高い分析方法を確立した。冬季の多摩川水系及び利根川水系において、最高値として PFOA で 1.2 ng/L, PFOS で 22.8 ng/L が検出された。2008 年 1 月から 12 月にかけて、多摩川水系上流域の羽村堰付近の濃度は比較的低く、PFCAs 0.7~5.1ng/L, PFCSs 0.2~30.4ng/L であったが、中流域の濃度は PFCAs が 14~59.9 ng/L, PFCSs が 17~167.7 ng/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なっていると推定された。多摩川中流域の PFCAs の存在比は PFNA (43%)>PFOA (32%)>PFHxA (9%) の順に高く、PFOA よりも炭素鎖が長い PFCAs も検出された。PFCSs の存在比は PFOS (77%)>PFHxS (18%)>PFBS (4%) の順であった。利根川水系の中川三郷付近の濃度は PFCAs が 14.5~40.9 ng/L, PFCSs が 10.5~50.9 ng/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。

研究目的

消毒副生成物と農薬以外の有機物質について、全有機炭素 (TOC)、同化性有機炭素 (AOC)、ピコプランクトン、臭気物質、有機フッ素化合物を検討対象とした。平成 15 年の基準改正により基準項目となった TOC については、他の有機物量指標との関連性など; 科学的な基礎資料の収集を行い、基準値の見直しをするための情報を提供する。さらに、各種の浄水処理方法・条件と除去される TOC の特性とを比較・解析し、塩素消費量低減化に向けた検討を行う。また、微生物の潜在的増殖量の指標となる AOC の低減化のために、浄水処理諸条件の検討を行う。アンケート調査により、かび臭物質の推移および対策方法に関する知見を収集し、水道事業体におけるかび臭被害の発生状況

及びその低減化対策等について明らかにする。ピコプランクトンの貯水池における最大出現数とその時期、季節変動を把握し、ろ過水中への漏出による濁度上昇など浄水処理工程における障害性について検討する。環境中や生物体内での残留性が高く、発がん性などの毒性も疑われ、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やパーフルオロスルホン酸など有機フッ素化合物 (PFCs) の水道原水や水道水中の存在実態、浄水工程における除去性、経口からの摂取量における水道水の寄与率を明らかとする。

B. 研究方法

TOC と TTHM、ハロゲン化酢酸、 KMnO_4 消費量などとの関連性・相関性、平成 15 年の TOC 基準化以降の浄水における TOC と

KMnO₄消費量の推移等についてアンケート調査し、整理・解析した。

オゾン注入率、活性炭接触時間および新しい活性炭の効果等の浄水処理諸条件とAOCの推移の関係を調査した。

溶存有機物の性質と塩素消費量の関係を調べるために、河川水と水源池水を対象として、ポリ塩化アルミニウム(PAC)による凝集沈殿処理水後の水の塩素消費量、DOCおよびUV254の測定を行った。

水道事業体におけるかび臭被害の水道水源での発生状況・存在実態、その低減化対策等について、また、かび臭原因物質の水質基準値が強化されたことに伴う水道事業体等の対応、対応上の問題点等を把握するために、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事業体に対してアンケート調査を実施した。

神戸市水道局の千苺浄水場の原水や、千苺貯水池の様々な水深からの水をサンプリングし、落射型蛍光顕微鏡のG励起光観察によりピコプランクトンを計数するとともに、2-MIB濃度を測定した。

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)の水試料をガラスフィルターでろ過した後、固相カートリッジで濃縮・回収後、パーフルオロカルボン酸(炭素数4~14)とパーフルオロスルホン酸(炭素数4, 6, 7, 8及び10)の実態濃度を、一斉分析法として確立した安定同位体標識体を内標準物質として用いる固相抽出-LC/MS/MS法により測定した。

C. 研究結果と考察

TOCは平成15年の基準化によって明らかに低減し、平成19年度の調査ではほぼ一致した数値を示していた。同時に、KMnO₄消費量、消毒副生成物濃度も減少していた。この結果は、浄水の水質が有機

物量としてほぼ均質であることを示唆している。

全国水道事業体に対するアンケートを実施し、67事業体中、58事業体(98浄水場)の86.6%から回答が得られた。水道原水のTOCの最大値、最小値、平均値、中央値は、定量下限値を0.5mg/Lとした時、それぞれ4.10, 0.00, 1.21, 1.10mg/L、同じく浄水の最大値、最小値、平均値、中央値はそれぞれ1.80, 0.00, 0.68, 0.60mg/Lであり、浄水においては2mg/Lを超えていなかった。

TOCと他の水質有機物指標の相関を見たところ、ハロ酢酸生成能(原水:0.58, 浄水0.53)、トリハロメタン生成能(原水:0.48, 浄水0.49)は、過マンガン酸カリウム消費量(原水:0.64, 浄水0.22)と同レベルの相関係数であった。また、市内給水栓水についてTOCと総トリハロメタンとの相関を調べたところ、通常の浄水処理された配水系統では相関係数が0.65で、信頼限界99%危険率の上限値で計算した総トリハロメタンの基準値0.1mg/Lに対応するTOCは3.2mg/Lとなった。高度浄水処理された配水系では相関係数が0.2と低いものの、信頼限界99%危険率の上限値で対応するTOCは2.9mg/Lとなった。

神戸市水道局の千苺貯水池及び千苺浄水場原水で、6~9月にかけてピコプランクトンの増殖が観察された。最高濃度は 5.9×10^5 cell/mLに達していた。主として、表面から水深5mまでの範囲において分布していた。4月~6月初旬において原水中の2-MIB濃度も高い状況にあり、粒状活性炭処理において *Phormidium tenue* の細胞内の2-MIBは完全には除去されず、粒状活性炭処理水及び浄水中の2-MIBの最高濃度はそれぞれ8及び6ng/Lであった。かび臭に関するアンケートの結果、かび臭の発生原因としては藍藻類(シアノバクテリア)が67.5%であ

ったが、放線菌も 10.0%を占めていた。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ることが明らかとなった。

浄水場内では、AOC はオゾンで酸化されて増加し、生物処理で低下し、0.05 mg/L 程度まで低減していた。送配水においては、消毒剤として添加される次亜塩素酸ナトリウムの酸化作用により僅かに増加傾向にあった。原水からオゾン処理水までは AOC 濃度変動は大きいですが、活性炭水以降は年間を通して安定して 0.05 mg/L 程度の水質を示していた。沈澱水までは AOC-P17 が AOC-NOX より多いが、オゾン処理で AOC-NOX が大きく増加した後は AOC-NOX の割合が多くなった。これら浄水系の AOC は、全有機炭素の約 6%に相当する。

活性炭全量を新炭に交換した通水開始後、AOC が上昇し、安定するのに 2 週間程度を要した。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、初期は低いが一且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た。有機酸の中で、酢酸は通水開始後高くなりその後低下した。シュウ酸についても初期に若干高い傾向が認められた。蟻酸は通水開始後徐々に高くなり一定値を示すようになった。これらは、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されたためだと思われる。

全国 67 事業体において、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。かび臭被害の発生割合は地域によって異なるものの北日本ほど割合が低いという傾向は見られなかった。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。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では、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。

安全でおいしい水を供給する観点から、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。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、3 日後の残留塩素濃度が 0.2~0.4 mg/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。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た。

パーフルオロカルボン酸（炭素数 4～14）とパーフルオロスルホン酸（炭素数 4, 6, 7, 8 及び 10）の分析法を検討し、定量下限値が 0.03～0.2 ng/L の感度の良い、再現性の高い方法を確立した。冬季の多摩川水系及び利根川水系において、それぞれで最高値として PFOA で 1.2 ng/L、PFOS で 22.8 ng/L が検出された。測定対象物質の総計として、多摩川水系及び利根川水系それぞれで、約 4 ng/L、約 50 ng/L であった。

2008 年 1 月から 12 月にかけて、都市河川水中有機フッ素化合物の実態調査を実施した。多摩川水系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（PFCAs）0.7～5.1 ng/L、パーフルオロスルホン酸類（PFCSs）0.2～30.4 ng/L であったが、中流域の濃度は（PFCAs）14～59.9 ng/L、（PFCSs）17～167.7 ng/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 PFCAs の存在比は PFNA (43%)>PFOA (32%)>PFHxA (9%) の順に高く、PFOA よりも炭素鎖が長い PFCAs も検出された。PFCSs の存在比は PFOS (77%)>PFHxS (18%)>PFBS (4%) の順であった。利根川水系の中川三郷付近の濃度は（PFCAs）14.5～40.9 ng/L、（PFCSs）10.5～50.9 ng/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。

D. 結論

TOC は平成 15 年の基準化によって明ら

かに低減し、ほぼ一致した数値を示し、2 mg/L を超える値は認められなかった。同時に、 KMnO_4 消費量、消毒副生成物濃度も減少していた。TOC は、ハロ酢酸生成能、トリハロメタン生成能、総トリハロメタンとの相関が認められ、総トリハロメタンの基準値 0.1 mg/L に対応する TOC は 3 mg/L 程度であった。

ピコプランクトンは、主として、表面から水深 5 m までの範囲において増殖分布していた。粒状活性炭処理において細胞内の 2-MIB は完全には除去されず、粒状活性炭処理水の 2-MIB の最高濃度はそれぞれ 8 ng/L であった。かび臭に関するアンケートの結果、かび臭の発生原因としては藍藻類（シアノバクテリア）が 67.5% であったが、放線菌も 10.0% を占めていた。

AOC はオゾンおよび次亜塩素酸ナトリウムで酸化されて増加し、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 濃度変動は大きいですが、活性炭水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る。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が示唆された。

かび臭被害の発生割合は地域によって異なるものの北日本ほど割合が低いという傾向は見られなかった。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、高度浄水処理の導入が最も多かった。基準値より厳しい管理指標を設

けている浄水場が多いことがわかった。カビ臭被害を受けたと回答した一部の浄水場では、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。

塩素濃度は初期の急激な減少後緩やかに低下するが、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た。

パーフルオロカルボン酸（炭素数 4～14）とパーフルオロスルホン酸（炭素数 4, 6, 7, 8 及び 10）の分析法を検討し、定量下限値が 0.03～0.2 ng/L の感度が良く、再現性の高い方法を確立した。冬季の多摩川水系及び利根川水系において、それぞれで最高値として PFOA で 1.2 ng/L, PFOS で 22.8 ng/L が検出された。測定対象物質の総計として、多摩川水系及び利根川水系それぞれで、約 4 ng/L, 約 50 ng/L であった。

2008 年 1 月から 12 月にかけて、多摩川の水中有機フッ素化合物の実態調査を実施した。多摩川水系上流域の羽村堰付近の濃度は PFCAs が 0.7～5.1 ng/L, PFCS が 0.2～30.4 ng/L であったが、中流域の濃度は PFCAs が 14～59.9 ng/L, PFCSs が 17～167.7 ng/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 PFCAs の存在比は PFNA (43%)>PFOA (32%)>PFHxA (9%) の順に高く、PFOA よりも炭素鎖が長い PFCAs も検出された。PFCSs の存在比は PFOS (77%)>PFHxS (18%)>PFBS (4%) の順であった。利根川水系の中川三郷付近の濃度は (PFCAs) 14.5～40.9 ng/L, (PFCSs) 10.5～50.9 ng/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。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 学会発表

1) 鈴木俊也, 宇佐美美穂子, 保坂三継, 西村哲治, 矢口久美子, 環境水中の有機フッ素化合物の分析法, 第 17 回環境科学討論会, 2008

2) 鈴木俊也, 宇佐美美穂子, 西村哲治, 矢口久美子, 小縣昭夫, 水環境中の有機フッ素化合物—多摩川水系における存在実態—, 第 45 回全国衛生化学技術協議会年会, 2008

3) 香川(田中)聡子, 神野透人, 古川容子, 大河原晋, 安藤正典, 西村哲治, 埴岡伸光, 成松鎮雄, 含フッ素芳香族ピレスロイドの加水分解に関するヒト Carboxylesterase に関する研究, フォーラム 2008・衛生薬学・環境トキシコロジー, 258, 2008

4) 神野透人, 香川(田中)聡子, 古川容子, 辻清美, 林留美子, 田中博子, 大河原晋, 安藤正典, 西村哲治, 常温揮散性ピレスロイドの経気道暴露評価に関する研究, フォーラム 2008・衛生薬学・環境トキシコロジー, 259, 2008

5) 田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 西村哲治, 利根川水系(中川)における河川水中コリンエステラーゼ阻害物質の存在実態, 第 45 回全国衛生化学技術協議会年会, 141-142, 2008

G. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

なし

3. その他

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）
総合分担研究報告書

飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究
－微生物分科会－

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	泉山 信司	国立感染症研究所寄生動物部
研究分担者	遠藤 卓郎	国立感染症研究所細菌第一部
研究分担者	秋葉 道宏	国立保健医療科学院水道工学部
研究分担者	松下 拓	北海道大学大学院工学研究科

研究要旨

水道水の微生物学的な安全性は凝集沈殿ろ過と塩素消毒により担保されてきた。クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物の混入による大規模な水系集団感染の経験を契機として、塩素消毒に大きく依存する微生物対策の見直しが必要となっている。

水質管理目標設定項目として従属栄養細菌測定が開始され、全国の測定値が徐々に明らかになりつつある。従属栄養細菌数の測定は高感度なことから、不検出ではない有意な測定値が得られている。

ウイルス関連の研究ではノロウイルス、インフルエンザウイルスの現行の浄水処理における処理性を検証し、安全性を確認した。また活性炭処理によりウイルスの吸着除去が期待できることを示した。

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の高感度検出が可能となり、実用化に向けての道が開けた。一方、顕微鏡検査によりクリプトスポリジウム等検査が定期的に行われているが、全国209水道事業体中22事業体（11%）においてその原水から検出されていたことが確認された。畜産排水処理施設に着目し、病原性原虫の流出傾向を調査したところ、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、ジアルジア濃度は3,900～810,000 cysts/Lと高濃度であった。排水処理による両原虫の除去は平均で2～3 log程度であったが、処理に不良が生じると原虫の除去性能が著しく低下した。

A. 研究目的

微生物分科会では水道の微生物汚染に係る諸問題、すなわち従属栄養細菌、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し、水道の微生物学的な安全性確保と向上を目指している。

平成20年4月より従属栄養細菌数の測定は水質管理目標設定項目に追加された。従属栄養細菌数の測定は広範な種類の細菌類を検出可能なことから高感度な測定結果が得られる。浄水施設の微生物学的な劣化（バイオフィーム形成等）の指標としての現状を明らか

にし、活用方法の整理と実践が必要と考える。

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水道の安全・安心につながる。ヒトノロウイルスは、未だ細胞培養系が確立されていないため、培養可能な病原性ウイルス（マウスノロウイルス）との比較から現行の処理による除去性能（log removal）を求めた。トリインフルエンザウイルスは腸管で増殖し、鳥類間、あるいは他の哺乳類への水系感染（糞便汚染に伴う）が指摘されることから、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。近年の活性炭の微粉化によりウイルスの吸着が考えられたことから、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対策では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の開発検討を進めている。平成 19 年 4 月に適用となった指針で浄水を毎日 20 リットル以上採水して 14 日間の保存が推奨されているが、試料水そのものの保存には場所を要することから、水試料の濃縮とその保存方法について提案した。ここでは連続的に採水することで水質変化に対応することを可能にし、濃縮物とすることで保存を容易にした。さらに浄水だけでなく、原水への適用拡大も目指し、ろ過面積増加による原水ろ過を併せて検討した。

現行の指針におけるクリプトスポリジウム等検査法は顕微鏡を主体とする検査法であるが、顕微鏡検査に比べて複数の試料を一括して処理が可能となる遺伝子検査法に期待が寄せられている。qRT-LAMP 法、qRT-PCR 法による検出法を開発、実試料への適用を試みた。クリプトスポリジウム等に関しては排出源対策が重要であることから、相模川下流域及び社家取水口で検出されたクリプトスポリジウムの型別判定を行い、併せて、畜産施設からのオーシストの排出状況を調査した。

B. 研究方法

B1 従属栄養細菌の指標性に関する研究

従属栄養細菌検査について、神奈川県内広域水道企業団の水源である酒匂川の河川水を用いて実施した。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者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。低濃度の残留塩素が存在する状況での従属栄養細菌増殖（リグロース）の可能性については、実験的に低濃度の残留塩素を保持したモデル環境を作り、消毒に不利な条件である、高 pH 値、濁度含有の条件下での従属栄養細菌の挙動を追跡した。

B2 腸管系ウイルスに関する研究

ヒトノロウイルスは細胞培養形が確立されていないことから、PCR によるマウスノロウイルスの評価系を応用して塩素に対する耐性の評価を行なった。また、凝集・沈殿・ろ過による除去は、ヒトノロウイルスの外殻タンパク粒子（rNV-VLPs：バキュロウイルス・昆虫細胞で発現させたもの）を用いた添加実験により評価した。あわせて、大腸菌ファージ Q β ならびに MS2 を用いて除去を求め、外殻タンパク粒子で得られた結果との比較した。

インフルエンザウイルスは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）を使用した。これらウイルスの遊離塩素消毒、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。

活性炭処理における処理性評価には Q β ファージ他を用い、複数の微粉化活性炭と所定の条件下で接触処理した後に、ブラック法により評価した。接触条件用に 5 種類のイオン調整水を作成し、実験に供した。Milli-Q 水に NaHCO₃ を添加してアルカリ度を 20 mg-CaCO₃/L に調整したものをイオン調整水-Control とし、このイオン調整水-Control に NaCl を 200 μ M 添加したものを Na、MgCl₂·6H₂O を 100 μ M 添加したものを Mg、CaCl₂ を 100 μ M 添加したものを Ca、CaCl₂

を 500 μM 添加したものを Ca(500)とした。イオン調整水は、HCl を用いて pH 6.8 に調整した後、膜孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過してから実験に供した。

B3 耐塩素性病原性微生物の研究

浄水試料の濃縮・保存を可能とする新規ろ過方法として、酸溶解性の粒状ハイドロキシアパタイトを用いたケーキろ過フィルターを開発し、事業体の協力を得て性能評価を行った。試料水として国立感染症研究所内の水道蛇口水、神奈川県内広域水道企業団綾瀬浄水場計器室の浄水を使用した。ろ過水中に既知濃度の 3 μm 蛍光ビーズ、あるいはホルマリン固定オーシストを添加し、回収率を評価した。粉体の溶解とクリプトスポリジウムの精製は以下の手順で行った。

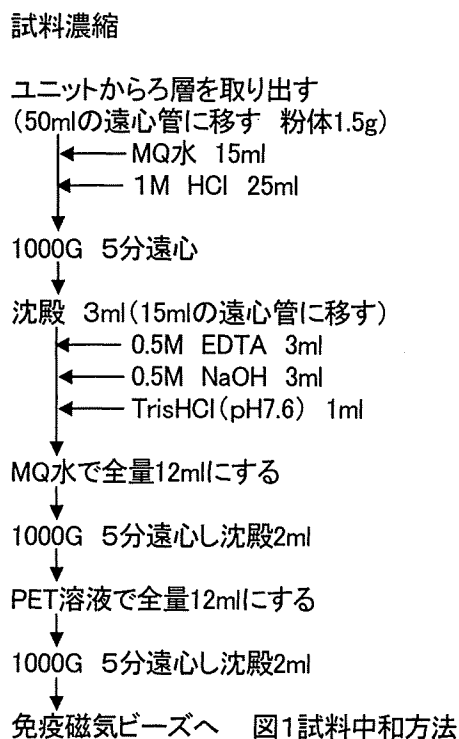


図 粉体ろ過法の溶解手順を中心とした検査法の流れ

浄水の実地検証例として神奈川県内の2つの水道事業体、A市；河川表流水を原水

15,500 m^3 /日浄水場、B町：深井戸を水源とする浄水場の協力を得て、A市では 20L、60L、及びB町では 24 時間の連続濃縮を行った。原水濃縮法としての応用には相模川河川水を用いて、ろ過水量等を確認した。

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は以下の手順で行った。

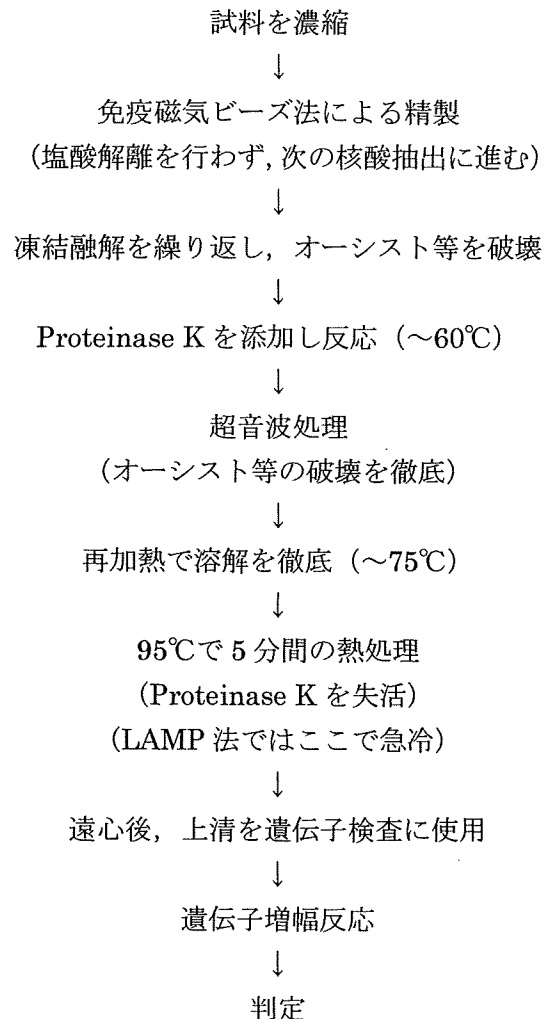


図 遺伝子抽出手順を中心とした遺伝子検査法の流れ

RT-LAMP 法、qRT-PCR 法 (Cycleave 法ならびに Universal Qprobe 法) による検出法を開発した。RT-LAMP 法は 1 ステップ法、qRT-PCR 法は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。感度試験では、クリプトスポリジウムならびにジアルジアの

核酸抽出液を 10 倍毎の連続希釈濃度で調整して反応を行った。相模川水系、利根川水系等の実試料で検鏡法, RT-LAMP 法, qRT-PCR 法を比較検討した。

試料は定法に従い調製した。環境水 20L を定法に従いフィルター濃縮した。濃縮液を 2 等分し、それぞれ免疫磁気ビーズによる精製を行った。一方を定法に従い検鏡法で、他方を核酸抽出に使用した。濃縮液の沈渣量が多い場合には、沈渣を 2～3 等分し、それぞれを免疫磁気ビーズで精製した。全ての環境水試料は磁気ビーズ精製後 -20℃ で冷凍保存し、後日まとめて核酸抽出を行った。核酸迅速検査法により陽性となった増幅産物は電気泳動で産物を確認し、qRT-PCR 法は直接塩基配列決定を行った。

全国のクリプトスポリジウム等検出状況は、インターネット上で公表している水道事業者の測定値を集計し、その解析を試みた。

相模川水系のクリプトスポリジウムの遺伝子型別では、サンプルを中空糸膜+遠心分離法で濃縮し、DNA を精製した後、PCR 法で解析対象遺伝子 (18SrDNA, hsp70) を増幅し、既知のクリプトスポリジウム遺伝子配列情報に基づいて、クリプトスポリジウムの種及び型を同定した。

養豚施設の汚染実態調査では、養豚舎内に排泄された糞便と母豚の直腸便を FEA 法により検査し、試料の一部から磁気ビーズ法によりクリプトスポリジウム等を精製し、遺伝子検査を行った。

畜産施設の排水処理評価では、畜産流入排水は 2L、畜産排水処理水は 10 L からクリプトスポリジウム等の検出を試みた。なお、調査対象施設では畜舎排水は活性汚泥法で処理がなされていた。施設への流入排水は遠心濃縮、排水は中空糸限外ろ過膜で加圧ろ過濃縮した。超音波処理後にショ糖密度勾配遠心法で精製したオーシストをセルロースフィルター上で蛍光抗体染色し、定法に従い顕微鏡で計数した。

C. 研究結果および考察

C1 従属栄養細菌の指標性に関する研究

酒匂川の河川水を取水する飯泉取水管理事務所平成 17 年 8 月より平成 20 年 12 月まで 1 回/月の頻度で行った 41 回の試験結果より、同時に測定した他の項目と比較したところ、従属栄養細菌は、一般細菌(正)、水温(正)、濁度(正)等と有意な関係が認められた(図 1, 2)。幾何平均値の比較では、従属栄養細菌は一般細菌の約 28 倍の菌数が得られ、浄水処理工程でも一般細菌より多くの菌数が検出された。試料ごとのばらつきが大きかったが、一般細菌数(100cfu/ml)と従属栄養細菌数(2,000cfu/ml)の基準値目標値の 20 倍の比と遜色なく、従属栄養細菌数の目標値の設定が妥当であることが確認された。

従属栄養細菌の全国的な検出状況はインターネット上で公表されている測定値を調査した。従属栄養細菌が水質管理目標設定項目となった平成 20 年 4 月以降、多くの水道事業者で試験が行われ、一部の結果が公開されており、その結果を集計した(図 3)。浄水場出口、給水栓などの浄水系試料では 100cfu/ml 未満がその大半を占めるが、最高値は 5,900cfu/ml であった。水質管理目標項目の目標値(2,000cfu/ml)を超えた報告はこの 1 例のみであった。

十分塩素と接触した水道水を、遊離残留塩素濃度を下げた状態で保存し、従属栄養細菌のリグロースが起こるか試験した。さらに誤接続等による汚染が生じた場合を想定し、低残留塩素状況下、あるいは塩素濃度は水質基準内ではあるが消毒に不利な場合の条件(高 pH 値、濁質含有)についても検討した。具体的には、試料の遊離残留塩素をチオ硫酸ナトリウム溶液で遊離残留塩素を減らし、0.1, 0.05, 0.0mg/L とし、その後、時間経過とともに減少する残留塩素濃度を維持するために適宜次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した。その結果残留塩素が 0.05mg/L 程度存在する

場合には、極微量の原水を添加した場合を含めて、pH7.2前後あるいはpH8.0においても10日以前に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度を含む試料水で同様の実験を行ったところ、0.1、0.05mg/Lの残留塩素では従属栄養細菌の増殖が認められ、残留塩素濃度が低下するほど増殖は早期に見られた(図4)。

C2 腸管系ウイルスに関する研究

ノロウイルスに類縁のマウスノロウイルスを用いて、ウイルスの塩素耐性を評価した。その結果、3mg/L・minの遊離塩素消毒により99.99%(4-log)以上不活化することを明らかにした(表1)。一方、塩素消毒におけるノロウイルスGIIとマウスノロウイルスの遺伝子残存率が同程度であったことから、ノロウイルスGIIも3mg/L・minの遊離塩素消毒により99.99%(4-log)以上不活化することが期待された(図6)。実務的には、最低0.1mg/Lの遊離塩素濃度(水道法)を保った配水システムにおいては30分間の接触で99.99%(4-log)以上のノロウイルス不活化が期待できるものと評価された。

凝集処理におけるrNV-VLPsの除去は、凝集剤添加濃度40mM-Al or Feにおいて、0.7~1.2・logであり、凝集剤としてPAC(pH6.8)および塩化第二鉄(pH5.8)を用いた場合に1-log以上の除去が得られ、硫酸バンド(pH6.8)を用いた場合の除去よりも高かった(図7)。また、凝集沈澱-急速砂ろ過処理においては、凝集剤としてPAC(pH6.8)および塩化第二鉄(pH5.8)を用いた場合に約3-log以上の除去が得られた。このとき、MS2の除去は、rNV-VLPsの除去よりも高かったため、MS2がヒトノロウイルスの代替指標とはならないと考えられた。一方、Qβの除去は、rNV-VLPsの除去と同程度、あるいはそれよりも低いことから、MS2に比べては指標性が高いと考えられた。ただし、個々の処理単位におけるQβとrNV-VLPsの処理性が異

なったことから、Qβがヒトノロウイルスの最適な代替指標とはならないものと判断された。

インフルエンザウイルスの塩素消毒、モノクロラミン、紫外線による不活化を、細胞への感染性を指標として評価した。H1N1型は0.1mg/Lの30秒間の接触時間で4-log以上の不活化が得られた(図8A)。これは文献に報告されているトリインフルエンザ(H5N1)消毒と遜色ない結果と考えられた(Riceら, 2007)。H1N1型の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以上が不活化された(図8B)。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8C)。以上の結果、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。

活性炭処理におけるウイルス除去はこれまで想定されていなかったが、各処理工程におけるウイルス処理性を明らかにする目的で、微粉化活性炭(S-PAC)へのウイルス吸着を試験した。各イオン調整水(Control, Na, Mg, Ca, Ca(500))における各S-PAC(Coconuts-①, Wood-①, Wood-②, Wood-③)のゼータ電位とウイルス(Qβ)のLog除去率の関係を図9に示す。いずれの条件下のS-PACも負に帯電していた。およそ3ないし6-logのウイルス吸着が認められ、その時の条件であるイオン調整水・Ca(500)における各S-PAC(Coconuts-①, Wood-①, Wood-②, Wood-③)、イオン調整水-Mg, CaにおけるS-PAC(Wood-②, Wood-③)では、ゼータ電位の絶対値が30mVよりも小さかった。一方、ウイルスの吸着がほとんど認められなかったイオン調整水-Control, Naにおける各S-PAC(Coconuts-①, Wood-①, Wood-②, Wood-③)、イオン調整水-Mg, CaにおけるS-PAC(Coconuts-①, Wood-①)のゼータ電位の絶対値は30mVより大きかった。ウイルスのゼータ電位は、いずれのイオン調