

(2) 有機物

東京都多摩地域の飲用としている地下水347か所を対象として、有機フッ素化合物(PFCs)の存在実態調査を実施した。検出下限値1ng/L以上の検出率はPFOA(64%)>PFOS(57%)>PFHxS(53%)>PFNA(46%)>PFHpA,PFPeA,PFBS(39-41%)>PFHxA(36%)>その他(0-13%)の順で、深井戸(深さ30-300m)よりも浅井戸(深さ0-30m未満)の方が、検出頻度および濃度の中央値で高い傾向がみられた。クラスター分析により、PFOSおよびPFHxSが卓越した存在であり、その他、PFBS、PFOA、PFHxAも特徴的な存在であることがわかった。固相抽出-誘導体化GC-MS法を用いて、給水栓水中EDTAの濃度を調査した結果、すべての給水栓水中から検出され、検出濃度範囲は0.461から11.2μg/Lで、平均濃度は2.17±1.93μg/Lであった。最大濃度で検出された1地点以外の27地点においては、目標値である0.5mg/Lの1/100以下の4μg/L未満であった。高感度測定が可能なS-trapヘッドスペースGC/MS法を用いて、給水栓水を対象に塩化ビニルモノマーの濃度を調査した結果、すべての給水栓水中から検出され、平均濃度は0.12±0.08μg/Lで、最大濃度は0.50μg/Lであったが、採水地点の約90%は目標値2μg/Lの1/10以下であった。

(3) 微生物

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、新たな見地からの微生物研究が求められている。一般細菌に比べて高感度な従属栄養細菌測定が開始され、その指標性の検討が求められている。全国2年分の測定値の比較で、測定地点の多くは安定した測定値が得られていたが、一部に変動や高い測定値が存在し、その理由としては給水栓の汚染が影響しているのではないかと推測された。高度浄水処理

過程における従属栄養細菌数は、オゾン処理までに減少したものが、生物活性炭処理により増加し、後段の消毒、砂ろ過で減少した。浄水と給水栓水では、検出される菌の比率が異なっていた。ウイルス汚染への対応として浄水処理の有効性の検証が続けられている。低いCt値での塩素消毒を正確に評価するため、ごく短い接触時間での消毒効果を検証するための処理装置を開発した。本年度は大腸菌を用いた性能試験で接触時間0.5秒の消毒を確実に評価することができた。ウイルス粒子検出系として、従来のELISA法の代替となるImmuno-PCR法を開発し、ELISA法と同等の感度を得た。耐塩素性病原微生物関連の研究では、試料水の新規濃縮方法としての粉体ろ過法、並びに遺伝子検出法の実用性を検証し、現行試験法への追加を目指した。粉体ろ過法では積算ろ過水量、捕捉性能、並びに回収率を評価した。いずれの担当協力機関においても使用可能であることを示す結果が得られた。すなわち、浄水目的に開発された粉体ろ過法であったが、浄水用の37mmユニットに比べて大きな90mmのろ過ホルダーを使用し、原水への応用も可能であった。原水のろ過水量は3~63Lと濁度によって変動し、原水濁度が10度を超える場合は、2回に分けて濾過を行うことで、現行検査法の10Lをろ過可能と考えられた。浄水のろ過水量は24時間で200~500Lとなり、濃縮物の一部だけで現行の検査水量20Lが可能で、緊急時の120Lの濃縮に対応できる水量であった。ろ過法単体としての捕捉性能は概ね100%近くと理論値に近い性能が得られた。遺伝子検出法の感度試験、添加回収試験、並びに河川水試料からの顕微鏡法と遺伝子検出法の比較試験を実施した。いずれの担当協力機関においても使用可能であることを示す結果が得られた。すなわち、RT-LAMP法、qRT-PCR法のいずれにおいても、遺伝子検出法が高感度であることが改めて確認された。添加回収実験で添加試料から陽性、未添加試料から陰性と理論ど

おりの結果が得られた。反応阻害物の混入が心配され、鋳型量を抑えること、あるいは阻害を低減する試薬の使用により阻害は回避されることが示された。河川試料からのクリプトスポリジウム等の検出については、顕微鏡陽性試料では遺伝子検出法で概ね陽性を得られ、遺伝子の増幅産物からはクリプトスポリジウム等の塩基配列が確認された。また、qRT-PCR法では汚染の量的把握が可能であった。これらの結果から遺伝子検査法の実用化は可能と判断された。成果の一部は厚生労働省水道課微生物問題検討会の委員会資料として活用され、今後の検討会では粉体ろ過法の検証結果の討議、並びに先行している遺伝子検出法の通知への反映方法が検討される見込みである。

(4) 消毒副生成物：.

N-ニトロソアミン類について、全国調査の結果、多くの浄水場の原水・浄水でNDMAが検出されたが、今回の調査では1 ng/L未満であることが多かった。また、結合塩素処理による生成能の評価では、多くの水道原水が数ng/LのNDMA生成能を示した。N-ニトロソモルホリン(NMor)は1箇所では1.1 ng/Lで検出されそれ以外は痕跡値または不検出であり、N-ニトロソピロリジンは不検出であった。N-ニトロソアミン類についての淀川水系における調査では、NDMAのオゾン処理による前駆物質濃度は大きく変動しており、有機物指標とは必ずしも相関がなかった。また、原水の濃度変動は小さいものの、浄水の濃度変動は3-19ng/Lと大きく、処理性が変動しているものと考えられた。淀川水系で検出されたN-ニトロソアミン類はNDMA、NMor及びN-ニトロソジエチルアミンの3物質であった。配水システム内でのジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリル濃度は、クロロホルムと概ね相関があった。東京都における過去20年間の消毒副生成物の長期的傾向を評価し、全体として減少傾向にあることを確認した。ヨウ素系消毒副生成物の前駆

体として、原水中ヨウ素の形態別調査を行い、有機態の比率が高いことを示した。

(5) 農薬

12事業体の詳細な実態調査において今年度水道原水で検出された農薬は、80農薬(第一群農薬56,第二群農薬2,第三群農薬5,酸化物・分解物15,その他2)であった。検出率10%を超える農薬が13農薬あった。個別農薬評価値と比較すると、モリネート、プロモブチド、エスプロカルブの3農薬が0.1を超えて検出された。今年度新たに、ピラクロニル、フェントラザミドが検出された。また、第一群以外では、イミダクロプリド、ピラゾスルフロニエチル、シアナジン、ベンゾフェナップ、イマゾスルフロニが比較的高い頻度で検出された。浄水では、38農薬(第一群農薬31,第三群農薬2,酸化物・分解物3,その他2)が検出された。ベンタゾン、プロモブチドの検出率は10%を超えていた。感度解析に基づいて作成された新しいスコア表を用いた監視農薬の選定の有効性が示された。農薬のうち、水田に散布される農薬が流出し検出される傾向があり、水田用農薬に比べると他の用途の農薬は河川中濃度が低いことから、水田への使用割合を考慮した出荷量、さらには、新しいスコア表を用いて農薬の分解や溶解に関する物性値を考慮して流出危険度を評価する必要があることが示された。さらには、農薬出荷量は地域ごとに大きな違いがあることから、観測すべき農薬の選定は全国一律ではなく地域性を考慮すべきである。水田における農薬散布後の止水の期間が長いと農薬の流出が抑制されるため、農薬散布における水田管理の状況も検出時期に影響する可能性があることがわかった。試薬メーカーの成績書記載の農薬の純度は、絶対量を示しているわけではなく、言い換えれば、SIトレーサビリティが確保された絶対量を示していないことが明らかとなった。このことにより、得られる定量分析値は真値より5.5~43.1%の誤差を生じることになると言える。ネオニコチノイド系

農薬 1999 年～2009 年度までの 10 年間で全国での出荷量が 2.6 倍増加していた。実態調査では 5 種の農薬が検出され、中でもイミダクロプリドの検出率は 59.5% と頻繁され、検出濃度も最も高かったが、いずれの農薬も水質管理目標値と比べる検出濃度は低かった。ネオニコチノイド系農薬は、凝集沈殿処理では除去がほとんど期待できず、塩素処理ではニテンピラム以外の農薬は処理性が悪く、活性炭処理においてもチアクロプリド以外のネオニコチノイド系農薬の除去性は低くことが示された。

(6) 寄与率

摂取量分布を考慮した水への割り当て率 (TDI に対する飲料水由来の摂取量の比) の算出方法を提案した。本方法で、ホウ素に関する水道水の最大可能割り当て率を算出したところ、現行値を若干下回るがおおむね同程度の値が算出された。消毒副生成物、塩素酸、過塩素酸についても、それぞれ水道水の寄与率やその分布が導出された。しかしながら、データの比較や不確実性分析の結果から、水道水摂取量の影響が大きく、水道水摂取量について、実態に即したデータを得るための調査が求められる。

(7) リスク評価

環境経由暴露により健康影響が懸念される銀について、体内動態および毒性に関する情報を収集・整理した。WHO の飲料水水質ガイドラインでは、現時点の疫学および薬物動態的知見から、銀の生涯総経口摂取量、およそ 10 g をヒトにおける無毒性量と考えることが出来ると結論しているが、近年、ナノサイズの銀の利用が広まりつつあり、比較的高用量であるものの、ナノ銀を反復経口投与した動物実験において、肝臓への影響を示唆する結果が得られている。この原因がイオン化した銀なのかナノ銀によるものかについてはさらなる研究が必要である。さらに、化学物質の複合暴露によるリスク評価手法について

は、近年、多くの研究成果が報告されている。WHO/IPCS、米国、EU 及び欧州各国では多くの検討がなされており、種々のガイドラインや勧告書等が公表されていた。しかし、作用機序に基づいた用量反応評価手法については、WHO/IPCS 及び ILSI がその枠組みやガイドラインを検討・開発し、国際的な合意を得るに至っているものの、具体的な方法については未だ十分な検討が行われておらず、現時点では実際のリスク評価に適用する段階には至っていない。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

古林祐正, 伊藤雅喜, 山田俊郎, 松井佳彦, パイロットプラントを用いた高塩基度 PAC の濁度除去性およびアルミニウムの残留性に関する評価, 水道協会雑誌, 80, 2-11, 2011

Kageyama K., Takemoto T., Tadokoro H. and Itoh M., Development of a model-based control system for membrane filtration process, Journal of Water Supply, Research and Technology-AQUA 2010, 59(6-7), 384-391, 2010

Kubota, R., Tahara, M., Shimizu, K., Sugimoto and N., Nishimura., Determination of EDTA in Water Samples by SPE-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, J. Water Environ. Technol, 8(4), 347-353, 2010

西村哲治, 2090 年の水道法に基づく水質基準改正について, ファルマシア, 46(3), 276-279, 2010

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Oshiba, A. and Ohno, K., Estimation of norovirus removal performance in a coagulation-rapid sand filtration process by using recombinant norovirus VLPs, Water

- Research, 44(5), 1307-1316, 2010
- Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Urasaki, T., Oshiba, A. and Ohno, K., Evaluation of norovirus removal performance in a coagulation-ceramic microfiltration process by using recombinant norovirus virus-like particles, *Water Science and Technology*, 61(8), 2027-2034, 2010
- Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M. and Ohno, K., Feasibility of in-line coagulation as a pretreatment for ceramic microfiltration to remove viruses, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 59(8), 501-511, 2010
- 岸田直裕, 古川一郎, 黒木俊郎, 猪又明子, 泉山信司, 森田重光, 秋葉道宏, リアルタイム RT-PCR 法を用いた河川試料水中のクリプトスポリジウムの高感度定量, *日本水処理生物学会誌*, 46, 181-189, 2010
- 猪又明子, 百田隆祥, 泉山信司, 勝山志乃, 岸田直裕, 秋葉道宏, 遠藤卓郎, 環境水中のクリプトスポリジウム検出を目的とした RT-LAMP 改善法の実用性評価, *日本水処理生物学会誌*, 47(1), 9-18, 2011
- Kosaka, K., Fukui, K., Asami, M. and Akiba, M., Source of N-nitrosodimethylamine in river waters of the upper Tone River basin in Japan, *Water Sci. Technol.*, 62 (11), 2550-2557, 2010
- Echigo, S., Itoh, S., and Niwa, A., Effects of ion-exchange treatment on bromate formation and oxidation efficiency during ozonation, *Water Sci. Technol.* (in press).
- Phattarapattamawong, S., Echigo, S., and Itoh, S., Simultaneous control of bromate ion and chlorinous odor in drinking water using advanced oxidation processes (O₃/H₂O₂), *Ozone, Sci. Eng.*, 33(2), 136-142, 2011
- Tahara, M., Kubota, R., Shimizu, K., Sugimoto, N. and Nishimura, T., Risk assessment of fenthion oxide derivatives in aqueous environment, *J. Water and Environment Technology*, 8(3), 215-221, 2010
- Tani, K., Matsui, Y., Narita, K., Ohno, K. and Matsushita, T., Sensitivity analysis using a diffuse pollution hydrologic model to assess factors affecting pesticide concentrations in river water, *Water Science and Technology*, 62(11), 2579-2589, 2010
- Ohno, K., Ishikawa, K., Kurosawa, Y., Matsui, Y., Matsushita, T. and Magara, Y., Exposure assessment of metal intakes from drinking water relative to those from total diet in Japan, *Water Science and Technology*, 62(11), 2694-2701, 2010
- Ema M., Ise R, Kato, H., Oneda, S., Hirose, A., Hirata-Koizumi, M., Singh, AV., Knudsen, TB. and Ihara, T., Fetal malformations and early embryonic gene expression response in cynomolgus monkeys maternally exposed to thalidomide, *Reprod Toxicol*, 29, 49-56, 2010
- Hasegawa, R., Hirata-Koizumi, M., Dourson, ML., Parker, A., Sweeney, LM., Nishikawa, A., Yoshida, M., Ono, A. and Hirose, A., Proposal of new uncertainty factor application to derive tolerable daily intake, *Regul Toxicol Pharmacol*, 58, 237-242, 2010
- Hirata-Koizumi, M., Fujii, S., Ono, A., Hirose, A., Imai, T., Ogawa, K., Ema, M. and Nishikawa, A., Two-generation reproductive toxicity study of aluminium sulfate in rats, *Reprod Toxicol*, 31, 219-230, 2011
- Kobayashi, K., Sakuratani, Y., Abe, T., Yamazaki, K., Nishikawa, S., Yamada, J., Hirose, A., Kamata, E. and Hayashi, M., Influence of coefficient of variation in determining significant difference of quantitative values obtained from 28-day repeated-dose toxicity studies in rats, *The Journal of Toxicological Sciences*, 36, 63-71, 2011
- Matsumoto, M., Fujii, S., Hirose, A., Ema, M., Prenatal developmental toxicity of gavage or feeding doses of 2-sec-butyl-4, 6-dinitrophenol in rats, *Reprod Toxcol*, 29,

292-297, 2010

Wako, K., Kotani, Y., Hirose, A., Doi, T., Hamada, S., Effects of preparation methods for multi-wall carbon nanotube (MWCNT) suspensions on MWCNT induced rat pulmonary toxicity, *J. Toxicol. Sci.*, 35, 437-446, 2010

高橋美加, 松本真理子, 宮地繁樹, 菅野誠一郎, 菅谷芳雄, 平田睦子, 小野敦, 鎌田栄一, 江馬眞, 広瀬明彦, OECD 化学物質対策の動向 (第16報) -第27回 OECD 高生産量化学物質初期評価会議 (2008年オタワ). *化学生物総合管理* 6, 180-188, 2010

広瀬明彦, 高木篤也, 西村哲治, 津田洋幸, 坂本義光, 小縣昭夫, 中江大, 樋野興夫, 菅野純, ナノマテリアルの慢性影響研究の重要性, *薬学雑誌*, 131, 195-201, 2011

広瀬明彦, レギュラトリーサイエンスにおけるコンピュータを用いた構造活性予測研究の現状と展望, *国立医薬品食品衛生研究所報告*, 128, 27-28, 2010

2. 著書

Kosaka K., Asami M. and Kunikane S., Perchlorate: Origin and occurrence in drinking water, In Nriagu J. O. (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health*, Burlington, Elsevier, 4, 371-379, 2011

3. 解説・総説

小坂浩司, 水中におけるオゾンの反応, *化学と教育*, 59(2), 74-77, 2011

越後信哉, 水道水とオゾン, *化学と教育*, 59(2), 78-81, 2011

西村哲治, 水道法に基づく水質基準改正についての解説, *食品衛生学雑誌* 50, 374-375, 2010

4. 学会発表

Fujiwara, M., Inada, Y., Asaka, Y., Takashima, W., Itoh, M., 4-S Approach for evaluation of advanced water treatment technology, IWA World Water Congress and Exhibition, Montréal, Canada, Sep. 2010

照井義秀, 松浦博司, 青江洋典, 伊藤雅喜, 浄水施設更新におけるアセットマネジメント活用手法の検討 -経年化施設における潜在リスクの可視化-, 第61回全国水道研究発表会, 新潟, 同講演集, 64-65, 2010.5.19-21

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, パイロットプラントにおける濁度急変による浄水処理への影響に関する実験的検討, 第61回全国水道研究発表会, 新潟, 同講演集, 262-263, 2010.5.19-21

久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治, 固相抽出-誘導体化-GC/MS法によるEDTAの測定法の検討, 第61回全国水道研究発表会, 2010.5

Nishimura, T., Suzuki, T., Concentration of per-fluorinated compounds in river water in Tokyo, PFAA Days III, June 2010

Kubota, R., Tahara, M., Shimizu, K., Sugimoto, N., Nishimura, T., Determination of EDTA in water samples by SPE-gas chromatography/mass spectrometry, Water and Environment Technology Conference, International Forum for Scientists and Engineers, June 2010

Nishimura, T., Suzuki, T., Concentration of perfluorinated compounds in river water in Japan, Dioxin, September 2010

西村哲治, 水道水に影響を与える未規制化学物質及びその対策, 相模川・酒匂川水質協議会 創立40周年記念講演会, 2010.11

Nishimura, T., Suzuki, T.*, Hirose, A., Risk Assessment in Intake from Drinking Water of Per-fluorinated Compounds, 2010 Annual Meeting of Society for Risk Analysis, December 2010

高木総吉, 鈴木俊也, 西村哲治, 川元達彦, 小林浩, 猪又明子, 森田久男, 永瀬久光, 中室克彦: 環境試験法, 水質試験法, 有機フッ素化合物, 日本薬学会第131年会, 2011.3

岩本智江, 田中繁樹, 田中真紀子, 高橋輝行, 浄水処理過程および配水過程における従属栄養細菌の挙動, 日本水道協会第61回全国水道研究発表会, 2010

Suzuki, H., Shirasaki, N., Matsushita, T. and Matsui, Y., Virus removal by adsorption on super-powdered activated carbon, Proceedings of the 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2-6 October 2011

Matsushita, T., Shirasaki, N., Ohshiba, A., Matsui, Y. and Ohno, K., Evaluating norovirus removal during drinking water treatment by using recombinant NV-VLPs, Proceedings of IWA World Water Congress, Montreal, Canada, 19-24 September 2010

佐藤翔太, 大芝淳, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 高塩基度ポリ塩化アルミニウムが示すウイルスの高い除去性, 第62回全国水道研究発表会, 2011

鈴木英明, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 安藤直哉, 超微粉化活性炭を用いたウイルスの吸着除去, 第45回日本水環境学会年会, 2011

白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, アルミニウム系凝集剤によるウイルスの不活化, 第45回日本水環境学会年会, 2011

大芝淳, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 凝集剤中のアルミニウム形態がウイルスの凝集沈殿処理に与える影響, 第45回日本水環境学会年会, 2011

白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, MALDI-TOF-MSを用いたアルミニウム系凝集剤によるウイルス不活化機構の検討, 第47回環境工学研究フォーラム, 2010

白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 水処理分野における質量分析の重要性, 第2回日本質量分析学会北海道談話会・研究会, 2010

白崎伸隆, 大芝淳, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, VLPsを用いたヒトノロウイルスの凝集沈殿-MF膜ろ過処理性評価, 第65回土木学会年次学術講演会, 2010

白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, 凝集沈殿処理によるウイルスの除去と不活化, 第61回全国水道研究発表会, 2010

鈴木英明, 安藤直哉, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, 微粉化活性炭によるウイルス吸着除去, 第61回全国水道研究発表会, 2010

白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一, 小泓 誠, インライン凝集-MF膜ろ過処理によるウイルスの効果的除去, 第44回日本水環境学会年会, 2010

S. Izumiyama, A. Inomata, N., Kishida, S., Katsuyama, T., Momoda, K., Usui, M., Akiba, K., Yagita, and T. Endo., Development of nucleic acid amplification assays for highly sensitive detection of *Cryptosporidium* in water samples, Proceedings of Intestinal and Free-Living Protozoan Parasites Meeting, The 45th Annual Japan-U.S. Joint Conference on Parasitic Diseases, Japan-U.S. Cooperative Medical Science Program, Tokyo Japan, 8, 12 January, 2011,.

泉山信司, 溝口智子, 百田隆祥, 遠藤卓郎, クリプトスポリジウム検査の添加回収実験による濃縮精製法の比較と迅速遺伝子検出法の検討, 第10回環境技術学会研究発表会, 京都市, 2010.9.30

百田隆祥, 太田嘉則, 神田秀俊, 猪又明子, 泉山信司, 遠藤卓郎, RT-LAMP法を用い

たクリプトスポリジウムの高感度迅速検出, 第44回日本水環境学会年会, 福岡, 2010.3.15-17

岸田直裕, 今野祥顕, 秋葉道宏, 猪又明子, 泉山信司, 水道クリプトスポリジウム検査への遺伝子検査法導入に関する研究, 第4回保健医療科学研究会, 2010.

Quan, D., Yanagibashi, Y., Okashita, R., Jinno, H., Echigo, S., Itoh, S. and Ohkouchi, Y., Estimation on the Allocation-to-drinking-water of trihalomethanes, The 19th Joint KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, Kyoto, Japan, 129-139, 2010

福井克人, 萱沼康夫, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: モデル化合物のオゾン処理によるNDMAの生成特性, 第61回全国水道研究発表会講演集, 新潟, 492-493, 2010

Itoh, S., B.Gordon, B.A., Callan, P., and Bartram, J., Regulations and perspectives on estimating total toxicity - Importance of estimating the total toxicity, PACIFICHEM 2010, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ENVR 203, Honolulu, Hawaii, 2010.

Echigo, S., Itoh, S., Tanida, S., and Miyagawa, Y., Speciation of iodine in the Lake Biwa-Yodo River basin as the precursors of disinfection byproducts, PACIFICHEM 2010, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ENVR 205, Honolulu, Hawaii, 2010

Tani, K., Matsui, Y., Kamata, M., Iwao, K., Ohno, K. and Matsushita, T., Runoff sensitivity analysis to prioritize pesticides for monitoring. 14th IWA international specialist conference on diffuse pollution: diffuse pollution and eutrophication, 2010.

Tani, K., Matsui, Y., Kamata, M., Iwao, K., Ohno, K. and Matsushita, T., Determining and verifying property-based pesticide scores for priority setting based on sensitivity analysis with runoff model., Water and

Environment Technology Conference 2010, 2010.

田原麻衣子, 久保田領志, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治, 水試料中の農薬の定量値における不確かさ, 第47回全国衛生化学技術協議会年会, 2010

鎌田 素之, 相澤 貴子, 松井 佳彦, 第一群農薬の検出実態と今後の監視農薬, 第61回全国水道研究発表会, 2010

直井 啓, 鎌田 素之, 水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の存在実態と浄水処理性の評価, 第47回環境工学研究フォーラム, 2010

鎌田 素之, 水環境中におけるネオニコチノイド系農薬の存在実態, 第24回環境ホルモン学会講演会, 2011

恩智弘和, 田原麻衣子, 久保田領志, 清水久美子, 山形一雄, 杉本直樹, 西村哲治, qNMRによる残留農薬試験用標準品の純度決定に関する研究, 第45回日本水環境学会年会, 2011

佐武宗幸, 田原麻衣子, 久保田領志, 清水久美子, 鎌田素之, 杉本直樹, 西村哲治: 有機リン系農薬 ピリミホスメチルの塩素処理による反応生成物とその細胞毒性, 第45回日本水環境学会年会, 2011

Hirata-Koizumi, M., Fujii, S., Ono, A., Hasegawa, R., Hirose, A., Imai, T., Ogawa, K., Ema, M. and Nishikawa, A., Two-generation reproductive toxicity study of aluminium sulfate administered via drinking water to rats, Society of Toxicology 50th Annual Meeting, Washington, D.C., USA, 2011

Hirose, A., NIHS efforts on nanomaterials health hazard evaluation and Food Safety Commission (FSC) survey report of safety information on nanotechnology application in Japanese food sector, Workshop on Risk Assessment for Nanotechnology-enabled Food Products [英国食料環境研究庁 (fera),

英国・ヨーク, 2010.5.27]

Ono, A., Hirose, A., Hirata-Koizumi, M., Matsuno, K., Kawabata, M., Yajima, K., Matsuyama, T., Kamata, E., Ema, M., Gender-related differences of the hepatic enzyme activities in relation to the toxicity of benzotriazole ultraviolet absorber in rats, XII International congress of toxicology, Barcelona, Spain, July 2010

Watanabe, W., Sawamura, R., Shimizu, T., Kono, K., Hirose, A. and Kurokawa, M., Functional Disorder Of Primary Immunity Responding To Respiratory Syncytial Virus Infection In Offspring Mice Exposed Perinatally To Decabrominated Diphenyl Ether (DBDE), IUTOX 2010 (XII International Congress of Toxicology), Barcelona, July 2010

広瀬明彦, 食品の容器包装・器具のリスク評価における TTC, ILSI Japan 国際シンポジウム, 2010

広瀬明彦, リスク評価における TTC の有用性, 国連大学ウ・タント国際会議場, 渋谷, 2010.12.9

広瀬明彦, 食品のリスクアセスメントにおける評価指標, 国際生命科学研究機構 (ILSI Japan):食品リスク研究部会 (東京 (NPO 法人 国際生命科学研究機構 (ILSI Japan)), 2010.11.1.

広瀬明彦, ベンチマークドーズ法によるヒ素, 水銀, アクリルアミド, フランのリスク評価, 第8回食品安全フォーラム, 東京 (日本薬学会長井記念ホール), 2010.11.22.

広瀬明彦, 環境発がん-アスベスト・ナノを中心として-, 第99回日本病理学会総会 シンポジウム, 京王プラザホテル, 2010.4.27

広瀬明彦, ナノマテリアルの慢性影響, 日本薬学会第130年会シンポジウム「ナノマテリアルの安全性確保に向けた Nano

Tox 研究の最前線」, 岡山コンベンションセンター, 2010.3.30

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
(該当なし)
3. その他
(該当なし)

H. 謝辞

本研究課題の遂行に際しては, 表 A に示す研究協力者及びその所属組織より協力を頂いた。これらについて, ここに記して謝す。

表 A

<無機物質分科会>

石橋 健二	福岡県南広域水道企業団
市川 豊	日本水道協会
木島 健治	千葉県水道局
小林 利男	東京都水道局
荘司 浩史	茨城県企業局
林 広宣	大阪市水道局
愛甲 俊郎	沖縄県企業局
森 健次	名古屋市上下水道局

<一般有機物分科会>

阿部 晃文	川崎市上下水道局
安藤 正典	武蔵野大学
阿部 進	東京都水道局
工藤 幸生	日本水道協会
久保田領志	国立医薬品食品衛生研究所
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
服部 晋也	大阪市水道局
丸岡 強	仙台市水道局

<微生物分科会>

安藤 正典	武蔵野大学
稲田 貴嗣	神奈川県衛生研究所
猪又 明子	東京都健康安全研究センター
岩本 智江	東京都水道局
遠藤 卓郎	国立感染症研究所
大谷喜一郎	神奈川県広域水道企業団
角田 徳子	東京都水道局
勝山 志乃	神奈川県広域水道企業団
金見 拓	東京都水道局
上村 弘	宮城県仙南・仙塩広域水道事務所
川口有希子	桐生市水道局
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
佐々木 美江	宮城県仙南・仙塩広域水道事務所
Jatuwat Sangsanont	東京大学
荘司 浩史	茨城県企業局
高藤 俊	浜松市上下水道部
高橋 正	新潟市水道局
竹内 潤子	愛媛県立衛生環境研究所
武田万里子	大阪市水道局
百田 隆祥	栄研化学(株)
船坂 鎌三	株式会社環境科学研究所
古川 一郎	神奈川県衛生研究所
松田 信行	株式会社環境科学研究所
水野 聰	新潟市水道局
溝口 智子	岐阜県公衆衛生検査センター
三輪 雅幸	大阪市水道局
矢澤 秀行	桐生市水道局
山下 憲司	神奈川県内広域水道企業団
山本 純子	タカラバイオ(株)

<消毒副生成物分科会>

越後 信哉	京都大学
小笠原 和雄	大阪府水道部
金井 正和	川崎市上下水道局
河村 裕之	日本水道協会
小坂 浩司	国立保健医療科学院

勢川 利治	京都市上下水道局
中嶋 淳	茨城県企業局
野本 雅彦	北千葉広域水道企業団
保坂 幸尚	東京都水道局
厩橋 哲也	阪神水道企業団
三輪 雅幸	大阪市水道局
與古田 亨	沖縄県企業局
吉岡 浩二	奈良県水道局

<農薬分科会>

相澤 貴子	財水道技術研究センター
泉田 翔	茨城県企業局
井上 剛	福岡県南広域水道企業団
鎌田 素之	関東学院大学
菊池 満	奈良県水道局
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
田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所
在原 潤	千葉県水道局
西野 真之	八戸圏域水道企業団
三浦 晃一	仙台市水道局
渡辺 正秀	新潟市水道局

<寄与率分科会>

大野 浩一	大阪大学
国包 章一	静岡県立大学
柳橋泰生	福岡女子大学

<リスク評価分科会>

小野 敦	国立医薬品食品衛生研究所
加藤 日奈	国立医薬品食品衛生研究所
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
長谷川 隆一	製品評価技術基盤機構
松本真理子	国立医薬品食品衛生研究所

平成 21 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
研究協力者	木島 健治	千葉県水道局 水質センター 調査課 主査
研究協力者	荘司 浩史	茨城県企業局 水質管理センター 主任
研究協力者	小林 利男	東京都水道局 水質センター 検査課 課長補佐
研究協力者	森 健次	名古屋市上下水道局 技術本部 施設部 水質管理課 水質管理第一係
研究協力者	林 広宣	大阪市水道局 工務部 水質試験所 担当係長
研究協力者	石橋 健二	福岡県南広域水道企業団 施設部 浄水課 浄水係 主査
研究協力者	愛甲 俊郎	沖縄県企業局 水質管理事務所
研究協力者	市川 豊	(社)日本水道協会 工務部 水質課 水質専門監

研究要旨

アルミニウムは凝集剤として原水に注入するものであり、浄水処理工程における管理を適切に行わなければ水質基準値の遵守や水質管理目標を達成することが難しい。このため、水道水中の残留アルミニウムを本年度の研究主対象とした。平成 16 年の水質基準設定後に実態調査を含む研究がなされているが、平成 21 年度の水質管理目標設定項目に設定された以降については、どのような実態であるか明らかになっていない。本年度は水道水中の残留アルミニウムの状況について明らかにすることとした

残留アルミニウムの制御に関しては新たに開発されている高塩基度 PAC について、凝集効果の評価を行ってきた。本年度も小型浄水処理装置を用いた、凝集沈澱・ろ過のシステムで比較評価し、高塩基度 PAC によるアルミニウム等の低減効果を確認した。

アンケート調査により浄水場で使用している凝集剤はほとんどが(アンケートではすべて)アルミニウム系凝集剤であり、浄水場における残留アルミニウムの制御が課題となることがあらためて明らかとなった。原水 pH の変動も大きく、浄水場では pH の季節、時間変動に注意して制御しなければならない。アンケート調査では約 3 割の浄水場でアルミニウム対策を講じていたが、講じていないところでも必要性があると認識しているにもかかわらず対策がなされていない浄水場があった。対策を講じている浄水場でも浄水場全体の運用を考えた場合、問題が生じている懸念のある処理などがあり、さらに調査が必要と考えられる。

原水中ピコプランクトン増殖に伴う凝集処理の悪化時において、高塩基度 PAC は従来 PAC

に比べてろ過濁度を低減することができた。ろ過アルミニウム低減化の効果については、改めて評価を行う。冬期の原水(低水温及び低濁度化)に対しては、高塩基度 PAC は従来 PAC に比べて高凝集 pH 域でろ過アルミニウム及び濁度を低減化できることを確認できた(H22 年度と同等の効果を確認することができた)。

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の他、他の重金属類や既存データのないレアメタルの実態調査まで幅広い範囲を研究対象としている。食品安全委員会や WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂項目、水質基準改定の動向を視野に入れ、存在状態の調査、処理、低減化の検討を行うほか、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。

本年度の研究では浄水処理で最も多く使われる無機アルミニウム系凝集剤に起因する残留アルミニウム対策の現状と制御について調査、検討を行った。

水道水中のアルミニウム濃度については平成 16 年 4 月から水質基準として 0.2mg/L が施行され、平成 21 年 4 月に水質管理目標設定項目として 0.1 mg/L が施行となった。アルミニウムは浄水での基準超過件数が他の基準項目に比べ比較的多く、0.1 mg/L 以上である件数はかなり多い(平成 17 年度水道統計)とされている。このため水質管理目標値を定め工程管理等に努めることが適切とされた。アルミニウムは凝集剤として原水に注入するものであり、浄水処理工程における管理を適切に行わなければ水質基準値の遵守や水質管理目標を達成することが難しい。このため、水道水中の残留アルミニウムを本年度の研究主対象とした。

B. 研究方法

(1) 残留アルミニウム対策の実態調査

水道水中の残留アルミニウム濃度に関しては平成 16 年の水質基準設定後に実態調査を含む研究がなされているが、平成 21 年度の水質管理目標設定項目に設定された以降については、どのような実態であるか明らかになっていない。

本年度は研究初年度であるのでアンケートによる実態調査を行い、水道水中の残留アルミニウムの状況について明らかにすることとした。アンケートは水道技術管理者協議会を通じて行いメンバー事業体を中心とした回答を得た。

原水の種類、浄水方式、原水 pH に関する項目の他、アルミニウム対策に関する質問を行った。質問項目は以下の通りである。

- 1) 浄水処理におけるアルミニウム対策の有無
- 2) 対策を講じていない理由
- 3) 具体的対策(対策を講じている場合)
- 4) 酸剤による pH 調整をしている場合の処理
- 5) 浄水の pH 調整をしている場合の処理

アンケート結果を質問項目ごとに集計し、現状分析を行った。

(2) 小型浄水処理装置を用いた新規凝集剤の評価

水道水中のアルミニウム濃度の低減を目的として新たに開発されている PAC(以下、高塩基度 PAC という)について、凝集効果の評価を行った。これまでの研究では、従来のジャーテストによる評価に加え、小型浄水処理装置を用いて、従来の水道用 PAC(以下、従来 PAC という)との凝集効果を沈澱水のみならずろ過水レベルで比較評価し、高塩基度 PAC によるアルミニウム等の低減効果を確認することができた。平成 22 年度以降の研究では、比較的

凝集処理が悪化する時期(冬期低水温期、生物障害発生時など)の原水を対象として同様な実験を行い、高塩基度 PAC の有効な適用範囲と効果について検証することとした。

図-1 に小型浄水処理装置のフローを示す。原水には福岡県南広域水道企業団荒木浄水場の着水を用い、急速攪拌槽の入口で pH 調整剤と凝集剤を注入し、緩速攪拌槽、傾斜板付沈降分離槽及びろ過筒を経て処理水が得られる。浄水処理量は 1 L/min(1.44m³/日)であり、原水槽からろ過塔出口までの滞留時間は概ね3時間であり、ろ過筒は24時間間隔で逆流洗浄を行った。

本実験では、高塩基度 PAC 及び従来 PAC により各々凝集・沈澱・砂ろ過した処理水質を比較評価した。以下に実験条件を示す。

- 1) 処理対象原水:筑後川表流水において以下の条件を対象とした。
 - ① 原水生物(ピコプランクトン)の増殖時
 - ② 冬期の低水温、低濁度及び高 pH 時
- 2) 凝集剤注入率:20~30 mg/L
- 3) 評価水質項目:ろ過水アルミニウム濃度、濁度

C・D. 研究結果と考察

(1) 残留アルミニウム対策の実態調査

最初に平成 17 年度と平成 20 年度の水道統計で全国の状況を確認した。使ったデータは浄水場出口水のものである。いずれも水質管理目標値設定以前のデータであるが平成 20 年度版が現時点での最新のものであり、これまでの推移を見るために使用した。

平成 17 年度の最高値データでは 1372 データ中 75 データ(5.5 %)が 0.1 mg/L を超過

していた。平均値データでは 1372 データ中 11 データ(0.8 %)である。平成 20 年度は最高値データで 1326 データ中 63 データ(4.8 %)が、平均値データでは 1326 データ中 63 データ(0.6 %)が 0.1 mg/L を超過していた。最高値データではどちらの年度でも 2 件の水質基準超過データがあった。数値上は若干の減少となっているが、あまり減少していないのが実態と考えられる。

アンケートは 62 水道事業体から 68 浄水場に関する結果を得た。原水と浄水処理に関する状況は表流水を使用しているものが 37 浄水場で最も多く(57 %)、ついで伏流水、ダム直接、深井戸、浅井戸となっている(ダム直接と深井戸は同数)。浄水処理方式は急速ろ過が最も多く(52 %)、ついで粉末活性炭+急速ろ過、塩素消毒のみと続いている。少数であるが、マンガン処理、粒状活性炭処理、オゾン・粒状活性炭処理を有する浄水場もある。

使用している凝集剤は PAC がほとんどであり、硫酸アルミニウムの使用例がいくつかあった。鉄系凝集剤の使用例は今回のアンケート調査の結果ではなかった(図-2 参照)。原水 pH の状況(平成 21 年度)を図-3, 4 に示す。平均値では pH 7~7.5 が全体の 34 %、pH 8 以上が全体の 8 %なのに対し、最高値では pH 7~7.5 が 22 %、pH 8 以上が 30 %となっており、浄水場においての変動が大きいことを示している。このことは浄水処理における適切な対応が必要であることも意味している。

アルミニウム対策を講じている浄水場は 33 %で、このうち 2 ヶ所は水質管理目標値が設定されてから対策を講じている。対策を講じていない浄水場のほとんどが「特段の問題が

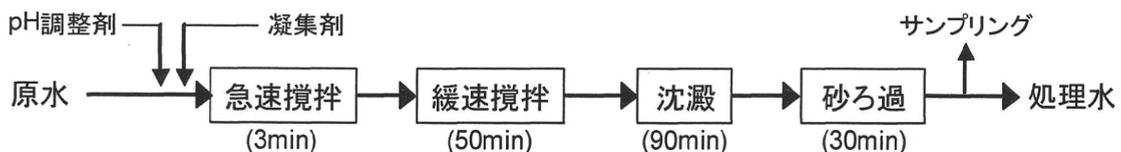


図-1 小型浄水処理装置フロー

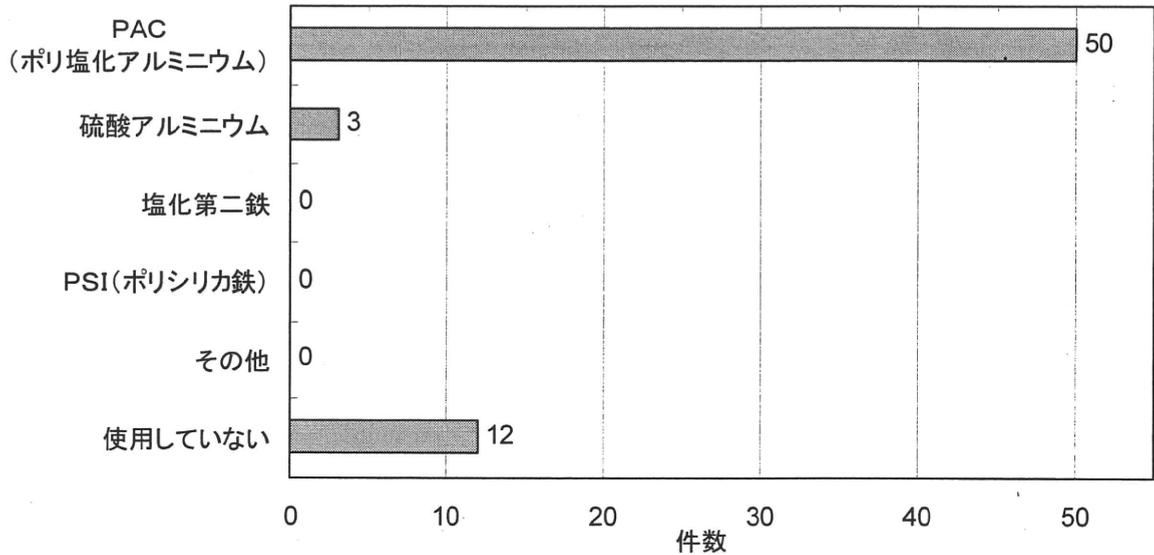


図-2 現在使用している凝集剤

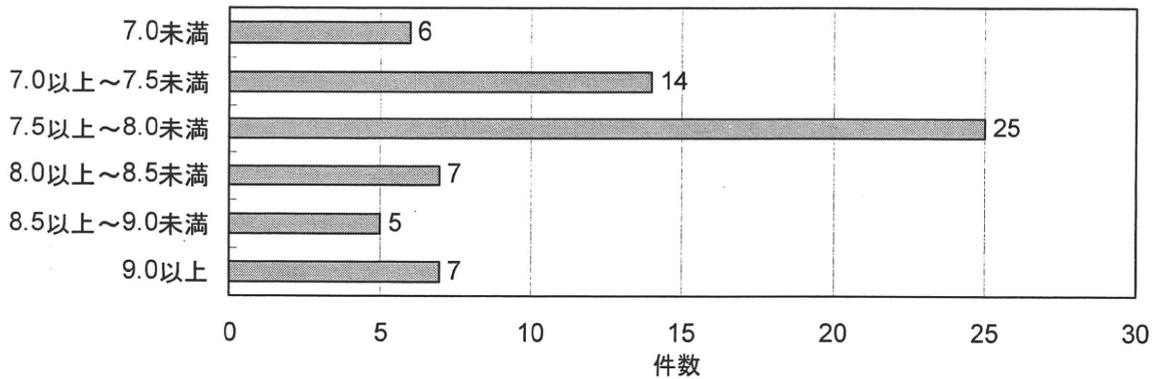


図-3 原水pH最高値

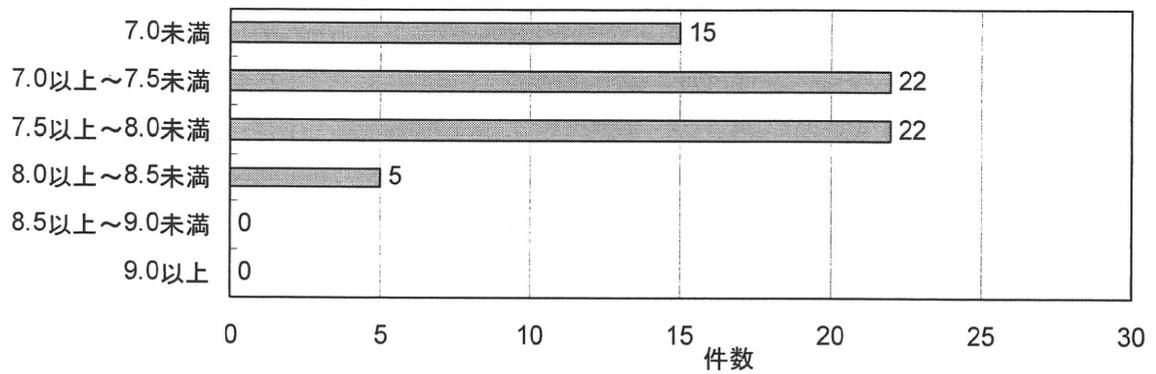


図-4 原水pH平均値

ない」ことを理由としていたが、財政状況が厳しいこと、良い対応方法が見つからないことを理由としたものが 9 %あった(図-5 参照)。このことは対応の必要性は認めているものの、まだ対応ができていない浄水場が存在していることを示している。具体的な対応策は pH の調

整と凝集剤の強化注入がほぼ同数であるが、凝集剤の強化注入は凝集剤使用量を増やすほか、汚泥処理にも影響を及ぼすのでさらに調査が必要と考えられる。

酸剤による pH 調整は常時実施と必要に応じて実施の件数がほぼ同じであり原水 pH の

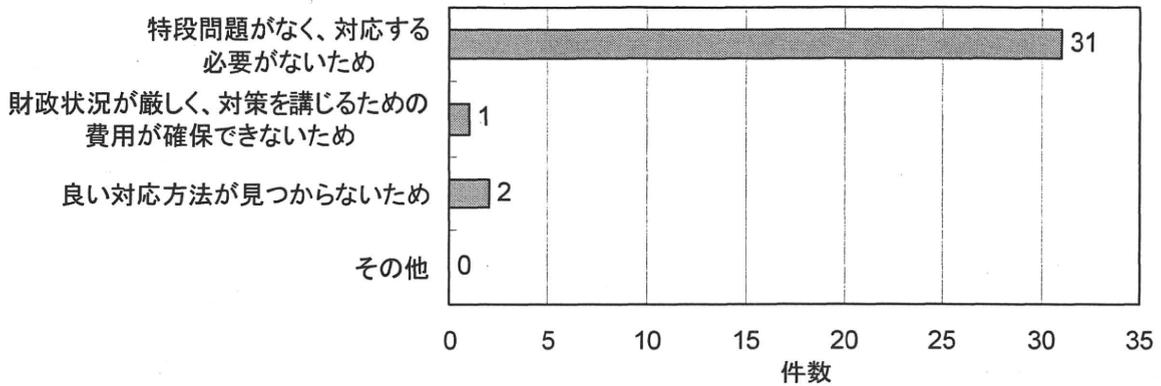


図-5 対策を講じていない理由

変動からも分かるように pH 変動時応じた対応をしているものと考えられる。使用している酸剤は硫酸または炭酸ガスで、塩酸の使用事例はなかった。調整後の目標 pH 値は 6.5 未満から 7.5 までであったが、7.5 以上としたものはなかった。6.5~7, 7±0.2, 7~7.5 としたものがそれぞれ 2 件ずつで、浄水場の状況に合わせた注入をしているものと考えられる。浄水の pH 調整を行っている浄水場もあったが、この場合には目標 pH は 7~8 となっていた。

アンケート結果からアルミニウム対策を講じていない場合でも、必要性は認めているが財政事情等から対策を講じていない場合や、適切な技術が分からないため対策を講じていない事例があり、今後の調査で具体的理由についてさらに検討することが必要である。また、対策を講じている場合にも、残留アルミニウム濃度のコントロールはできていると考えられるが、汚泥処理を含む浄水場全体の運転には問題があると考えられるケースもあった。本年度はスクリーニングとしてのアンケート調査を行ったので、この結果を基に対策の必要性の判断や具体的対策、対策実施上の問題点などを明らかにするための、具体的調査(アンケートやヒアリングなど)を継続する必要がある。

(2) 小型浄水処理装置を用いた新規凝集剤の評価

1) 原水中生物(ピコプランクトン)の増殖時

平成 22 年 7 月下旬から 9 月中旬にかけて、筑後川原水中のピコプランクトン数が増加し、

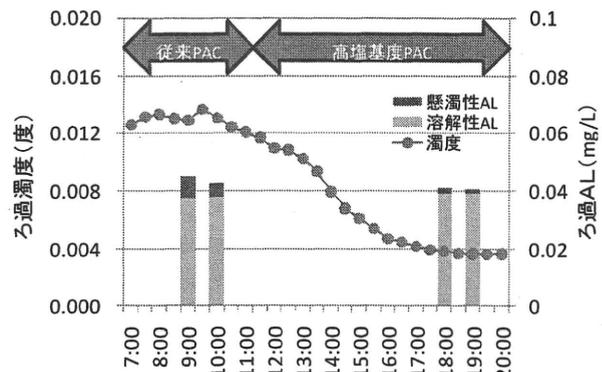


図-6 原水中生物増殖時の実験結果 (PAC 21 mg/L)

実プラントのろ過濁度及びアルミニウムが通常時に比べて上昇傾向が見られた際に実験を行った。

通常時における筑後川原水中のピコプランクトン数は数十個/ml 程度であるが、当該時期には数千~数万個/ml まで増加した。また、これに伴い原水の有機物指標である UV(254 nm)も約 0.17 Abs/5cm と通常時(0.12 Abs/5cm 程度)に比べて高めで推移した。このような状況の中、小型浄水処理装置において、凝集剤を従来 PAC(注入率 21 mg/L)から高塩基度 PAC(注入率 21 mg/L)へ切り替えた場合のろ過水の濁度とアルミニウムの変化を図-6 に示した。(凝集時の pH は概ね 6.8)

この結果、濁度については、0.013 度から 0.004 度と 60%以上の低減化が確認された。また、アルミニウムについては、懸濁成分で若干の濃度低下が見られたが、溶解成分では有意な差は確認できなかった。アルミニウムの結

果に有意な差が確認できなかった要因として、凝集時 pH の設定が 6.8 と低めであったことが考えられる。平成 23 年度以降には、さらに高い凝集 pH 域での実験を行い、処理効果を再検証する予定である。

2) 冬期の低水温、低濁度及び高 pH 時

平成 23 年 1 月下旬、筑後川原水の低水温、低濁度及び高 pH 化が見られた際(水温約 6°C、濁度約 2 度、pH 7.7~7.8)に実験を行った。小型浄水処理装置へ導水した原水に対して pH 調整は行わず、PAC 注入率を 20、30mg/L として処理を行った。

① 凝集時 pH

原水に対して PAC 注入した直後の pH(凝集時 pH)を図-7 に示した。これより、pH 7.7 の原水に対して同じ注入率の PAC を添加した場合、高塩基度 PAC の方が従来 PAC に比べて凝集時 pH が全般に 0.1 程度高い傾向が見られた。

② ろ過水アルミニウム濃度

各 PAC により処理されたるろ過水中の総アルミニウムと溶解性アルミニウムの関係(図-8)より、ろ過水中のアルミニウムのほとんどが溶解性分であることがわかった。

各 PAC により注入率を変化させた場合のろ過水の溶解性アルミニウムの測定結果を図-9 に示した。ろ過水の溶解性アルミニウムは、高塩基度 PAC が従来 PAC に比べて全体的に低い値を示し、特に、PAC 注入率 20 mg/L の場合では、高塩基度 PAC は従来 PAC に対して 80 %以上の低減が認められた。また、高塩基度 PAC の場合、注入率 20mg/L と 30mg/L の処理水質はほぼ同等であり、低い PAC 注入率においても十分な凝集効果が得られることが示唆された。

③ ろ過水濁度

ろ過濁度は、溶解性アルミニウムの場合の結果とほぼ同様に、高塩基度 PAC により処理したろ過濁度が従来 PAC に対して約 60%以上の低減効果を示した。

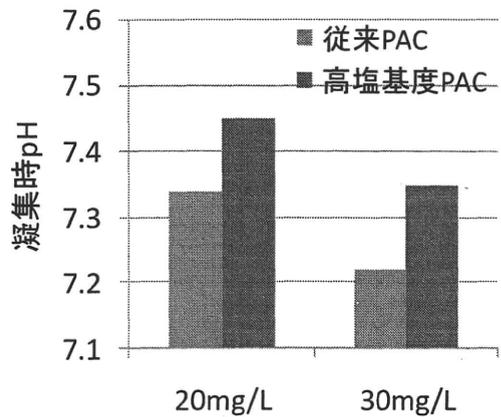


図-7 PAC 注入後の pH(凝集時 pH)

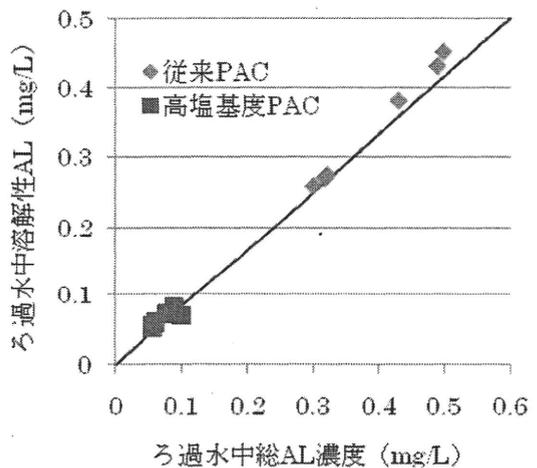


図-8 総 Al と溶解性 Al の関係

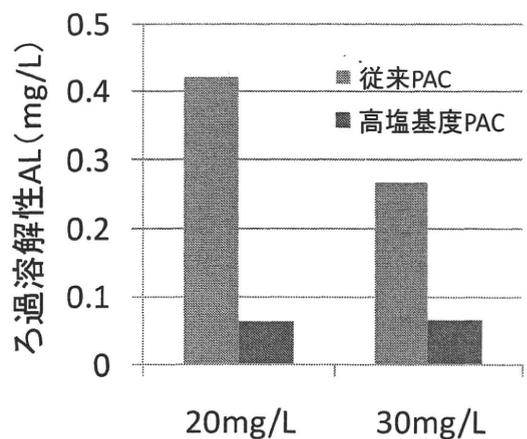


図-9 ろ過溶解性アルミニウムの比較

E. 結論

(1) 残留アルミニウム対策の実態調査

アンケート調査により浄水場で使用している凝集剤はほとんどが(アンケートではすべて)アルミニウム系凝集剤であり、浄水場における残留アルミニウムの制御が課題となることがあらためて明らかとなった。原水 pH の変動も大きく、浄水場では pH の季節、時間変動に注意して制御しなければならない。アンケート調査では約 3 割の浄水場でアルミニウム対策を講じていたが、講じていないところでも必要性があると認識しているにもかかわらず対策がなされていない浄水場があった。対策を講じている浄水場でも浄水場全体の運用を考えた場合、問題が生じている懸念のある処理などがあり、さらに調査が必要と考えられる。

(2) 小型浄水処理装置を用いた新規凝集剤の評価

原水中ピコプランクトン増殖に伴う凝集処理の悪化時において、高塩基度 PAC は従来 PAC に比べてろ過濁度を低減することができた。ろ過アルミニウム低減化の効果については、改めて評価を行う。

冬期の原水(低水温及び低濁度化)に対しては、高塩基度 PAC は従来 PAC に比べて高凝集 pH 域でろ過アルミニウム及び濁度を低減化できることを確認できた(H22 年度と同等の効果を確認することができた)。

F. 研究発表

1. 論文発表

古林祐正, 伊藤雅喜, 山田俊郎, 松井佳彦.
パイロットプラントを用いた高塩基度 PAC の濁度除去性およびアルミニウムの残留性に関する評価. 水道協会雑誌. 2011;80:2-11
Kageyama K, Takemoto T, Tadokoro H, Itoh M. Development of a model-based control system for membrane filtration process. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA 2010; 59(6-7): 384-391.

2. 学会発表

Fujiwara M, Inada Y, Asaka Y, Takashima W, Itoh M, 4-S Approach for evaluation of advanced water treatment technology. In: IWA World Water Congress and Exhibition; Sep. 2010; Montréal, Canada

照井義秀, 松浦博司, 青江洋典, 伊藤雅喜.
浄水施設更新におけるアセットマネジメント活用手法の検討 —経年化施設における潜在リスクの可視化—. 第 61 回全国水道研究発表会; 2010.5.19-21; 新潟. 同講演集. 2010. p.64-65.

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. パイロットプラントにおける濁度急変による浄水処理への影響に関する実験的検討. 第 61 回全国水道研究発表会; 2010.5.19-21; 新潟. 同講演集. 2010. p.262-263.

平成 22 年度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）
分担研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究
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 秋葉 道宏 国立保健医療科学院 水道工学部
研究分担者 西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 安藤 正典 武蔵野大学
研究協力者 阿部 進 東京都水道局水質センター
研究協力者 久保田領志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 阿部 晃文 川崎市上下水道局水道部水管理センター
研究協力者 鈴木 俊也 東京都健康安全研究センター
研究協力者 中町 眞美 阪神水道企業団
研究協力者 灘 重樹 神戸市水道局
研究協力者 服部 晋也 大阪市水道局
研究協力者 丸岡 強 仙台市水道局
研究協力者 工藤 幸生 日本水道協会

研究要旨

東京都多摩地域の飲用としている地下水 347 か所を対象として、有機フッ素化合物（PFCs）の存在実態調査を実施した。検出下限値 1ng/L 以上の検出率は PFOA (64%) > PFOS (57%) > PFHxS (53%) > PFNA (46%) > PFHpA, PFPeA, PFBS (39-41%) > PFHxA (36%) > その他 (0-13%) の順で、深井戸（深さ 30-300m）よりも浅井戸（深さ 0-30m 未満）の方が、検出頻度および濃度の中央値で高い傾向がみられた。クラスター分析により、PFOS および PFHxS が卓越した存在であり、その他、PFBS、PFOA、PFHxA も特徴的な存在であることがわかった。

固相抽出-誘導体化 GC-MS 法を用いて、給水栓水中 EDTA の濃度を調査した結果、すべての給水栓水中から検出され、検出濃度範囲は 0.461 から 11.2 $\mu\text{g/L}$ で、平均濃度は $2.17 \pm 1.93 \mu\text{g/L}$ であった。最大濃度で検出された 1 地点以外の 27 地点においては、目標値である 0.5 mg/L の 1/100 以下の 4 $\mu\text{g/L}$ 未満であった。

高感度測定が可能な S-trap ヘッドスペース GC/MS 法を用いて、給水栓水を対象に塩化ビニルモノマーの濃度を調査した結果、すべての給水栓水中から検出され、平均濃度は $0.12 \pm 0.08 \mu\text{g/L}$ で、最大濃度は 0.50 $\mu\text{g/L}$ であったが、採水地点の約 90% は目標値 2 $\mu\text{g/L}$ の 1/10 以下であった。

A. 目的

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計（SPE-LC/MS/MS）による水試料中の有機フッ素化合物（PFCs）の分析方法を検討し、ng/L レベルを高精度で分析可能な分析法を確

立した。この方法を用いて、飲料水からどの程度 PFCs を摂取しているかを評価するために、飲用に供されている東京都多摩地域の地下水を対象として PFCs の存在実態調査の結果をまとめた。また、浄水場が水源としている地下水中の PFCs 濃

度の季節変動や類縁化合物の調査を行った。

EDTA の分析方法として、昨年度検討した固相抽出 (SPE) -GC/MS 法は、精製水、水道水、河川水からの添加回収試験において、目標値の 1/50 から 1/5 の広い濃度範囲で良好な回収率を得ることができ、現行の上水試験方法に記載されている方法に比べ、簡素化および前処理時間の短縮化をすることができ、有用であることが示された。そこで、本方法を用い、関東地方の給水栓水注の EDTA 濃度を把握するために、実態調査を行った。

塩化ビニルモノマーの低濃度における存在を把握するため、通常のヘッドスペース GC/MS より高感度測定が可能な S-trap ヘッドスペース GC/MS 法を適用し、給水栓水のモニタリング調査を実施した。

B. 研究方法

1. 東京都多摩地域の地下水における PFCs の存在実態

1. 1 試薬

検討対象とした 15 種の PFCs の標準品および安定同位体標識体のパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS- $^{13}\text{C}_4$) のは関東化学製、パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOA- $^{13}\text{C}_2$) は林純薬製、メタノール (残留農薬試験用)、アセトニトリル (高速液体クロマトグラフ用) は和光純薬製を用いた。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 (ミリポア製) で処理することにより調製した。

1. 2 器具

固相カートリッジはウォーターズ製 OASIS HLB plus (225 mg) を用いた。器具は全てテフロン製部品を使用していないガラス製で、使用時にメタノールで洗浄後、風乾して用いた。

1. 3 装置

SPE 装置は加圧式のセップパックコンセントレーター (ウォーターズ製) を用い、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。

LC/MS/MS の LC 部は Alliance 2695 Separation Module (ウォーターズ製)、MS/MS 部は Ultima PT

(マイクロマス製) とした。LC 部の分析条件は、カラム: Xbrigde C18 (粒径 $5\ \mu\text{m}$ 、 $2 \times 150\ \text{mm}$) ; 移動相: A 液 10mM 酢酸アンモニウム-アセトニトリル (10:90)、B 液 10mM 酢酸アンモニウム; グラジエント分析の条件: 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、25 分まで保持し、25.1 分に A 液 40% とし、35 分まで保持; カラム温度: 40°C ; 試料注入量: $10\ \mu\text{L}$ 。オートサンプラー用サンプルピンはポリプロピレン製 (キャップ部はポリエチレン製、容量 $300\ \mu\text{L}$ 、ウォーターズ製) を用いた。MS/MS 部の分析条件は、キャピラリー電圧: 1.2kV イオン源温度: 120°C ; 脱溶媒温度: 400°C ; コーンガス: 50L/hr; 脱溶媒ガス: 580L/hr; 検出器電圧: 650V。プレカーサイオンは PFCAs、PFCSs 共に m/z [分子量-1]、プロダクトイオンは PFCAs が m/z [分子量-44]、PFCSs が m/z 99 とした。

LC/MS は日本ウォーターズ (株) 製の AquityUPLC TQD を用い、カラムは AquityUPLC BEH C_{18} (日本ウォーターズ (株)、 $1.7\ \mu\text{m}$ $2.1 \times 100\text{mm}$) を用いて分析を行った。

1. 4 混合標準溶液の調製

PFCs 混合標準溶液 (2 mg/L) は、各 PFCs 標準液 (50 mg/L) を 1 mL 採り、メタノールで全量 25 mL とした。サロゲート溶液 (1 mg/L) は、PFOA- $^{13}\text{C}_2$ および PFOS- $^{13}\text{C}_4$ の 100 mg/L メタノール溶液を 1 mL 採り、メタノールで全量を 100 mL とした。PFCs 混合標準溶液および内標準物質溶液は -20°C で保存し、使用時に適宜希釈した。

1. 5 水試料

試料はガラス製の瓶に採水し、保冷しながら持ち帰り冷暗所に保存した。多摩地域地下水は、専用水道の水道原水 (75 ヶ所) および飲用井戸水 (272 ヶ所) を、平成 19 年 7 月 2 日から平成 21 年 10 月 29 日に採水し、採水後 1 週間以内に試験溶液の調製に供した。浄水場が水源としている地下水は、平成 22 年 7 月から、すべて深さ 10m から 15m 程度の浅井戸で、月一回採水を行った。試料は可能な限り、採水当日もしくは翌日に前処理を行った。

1. 6 試験溶液の調製

固相カートリッジをメタノール 10 mL および精

製水 5 mL で洗浄し、水試料 500mL に内標準物質混合溶液 5 μ L を最終濃度 10ng/L となるようにマイクロシリンジで添加した。水試料がテフロン製部品に接触しないように流速が約 10mL/min となるように吸引して通水した。固相カートリッジは、20 分間通気して乾燥した。メタノール 5mL を通水方向とは逆方向から通して PFCs を溶出し、ガラス製の試験管に受けた。溶出液を室温で窒素ガス気流下 0.5 mL に濃縮し、これを試験溶液とした。得られた試験溶液を -20°C で保存した。

1. 7 定量

LC/MS/MS による定量は、各 PFCs 標準物質のピーク面積を PFCs の内部標準物質のピーク面積 (PFCAs は PFOA-¹³C₂、PFCSs は PFOS-¹³C₄) で除して求めた比と各 PFCs の濃度との関係より検量線を作成した。試験溶液中の PFCs の濃度は各 PFCs のピーク面積を内部標準物質のピーク面積 (PFCAs は PFOA-¹³C₂、PFCSs は PFOS-¹³C₄) で除して比を求め、各 PFCs の検量線に基づき算出した。本法での各 PFCs の定量下限値は 1ng/L とした。

LC/MS による定量は、アセトニトリル 5mL、メタノール 5mL、MilliQ 水 5mL で洗浄した固相カートリッジに、アンモニア水によって pH10.5 以上とした試料水 500mL を 20mL/分 で通水した。通水後、窒素ガスで通気乾燥させ、アセトニトリルとメタノール 5mL で順次溶出させた後に、内部標準物質として 10mg/L カルバマゼピン-d10 溶液を 10 μ L 添加した後 1mL に定容した。

2. エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の実態調査

2. 1 試料水

平成 22 年 7 月に東京都内の 28 カ所の給水栓から採水した。ガラス瓶に満水状態で採水、冷蔵保存し、できるだけ速やかに固相抽出した。抽出溶液、直ちに分析に供した。

2. 2 試験溶液の調製

検水 100 mL に 16M ギ酸水溶液を添加して pH 3 に調整し、メタノール、精製水、それぞれ 3 mL で洗浄した Bond Elut Jr. SAX (500 mg, Varian, 強陰イオン交換カートリッジ) に、10 mL/min で通水した。固相カートリッジを精製水 3 mL で洗浄後、16 M ギ酸 3 mL で共栓付試験管に溶出した。

溶出液に内部標準物質として 0.1 mg/mL の 1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸 (CyDTA) 溶液を 100 μ L 加え、80 °C で加熱しながら窒素気流下で完全に蒸発乾固した。三フッ化ホウ素メタノール錯体メタノール溶液 (14~15%) を 1 mL 加え、80 °C の湯浴上で 1 時間加熱した。放冷後、リン酸緩衝液 (pH 7) を 3 mL、ジクロロメタンを 1 mL 加え、よく混和した後、900 g で 5 分間遠心した。下層のジクロロメタン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水したものを検液とした。

2. 3 GC-MS 法による定量

DB-5 フェーズドシリカキャピラリーカラム (0.25 mm i. d. \times 30 m 膜厚 0.25 μ m) を用い、カラムの昇温条件は 70 °C (2 分間保持) \rightarrow 300 °C (15 °C/分、3 分間保持) とした。注入口温度: 250 °C; 注入法: パルスドスプリットレス法; キャリアーガス: ヘリウム。質量分析部については、イオン化法: EI Positive; イオン化エネルギー: 70 eV; イオン源温度: 230 °C; 検出モード: SIM、EDTA および CyDTA の測定イオンは EDTA が $m/z=174$ (確認用として $m/z=289, 348$)、CyDTA が $m/z=402$ とした。

3. 塩化ビニルモノマーの実態調査

3. 1 試料水

平成 22 年 9 月に東京都内の 30 カ所の給水栓から採水した。ガラス瓶に満水状態で採水、冷蔵保存し、採水日にできるだけ速やかに分析に供した。

3. 2 S-trap ヘッドスペース GC/MS 法による定量

AQUATIC キャピラリーカラム (0.32mm i. d. \times 60m 膜厚 1.4 μ m) を用い、カラムの昇温条件は 30 °C (3 分間保持) \rightarrow 170 °C (10 °C/分) \rightarrow 200 °C (20 °C/分、5 分間保持) とした。トラップ管: GL Trap1; サンプルループ容量: 1 mL; サンプル加熱温度: 68 °C; サンプル加熱時間: 15 分; ドライバージ時間: 2 分 30 秒。質量分析部については、イオン化法: 電子衝撃イオン化法 (EI); イオン化エネルギー: 70 eV; イオン源温度: 200 °C; 検出モード: SIM、塩化ビニルモノマーの測定イオンは $m/z=62$ 、内部標準物質として使用する塩化ビニルモノマー-d3 は $m/z=65$ とした。定量下限値は、0.0002mg/L (S/N=170) であった。

C. 結果および考察

1. 東京都多摩地域の地下水における PFCs の存在実態

1. 1 東京都多摩地域の地下水における PFCs の存在実態

炭素数 5~9 のカルボン酸型の PFCs (PFCAs) の検出率は 36~64%であったが、炭素数 10 以上の PFCAs の検出率は 5%以下と低い結果であった。また、中央値は 7ng/L 以下で、最高濃度は PFOA の 200ng/L であった。一方、スルホン酸型の PFCs (PFCSs) の場合には、炭素数 4~8 の PFCSs の検出率は 13~57%であったが、炭素数 10 (PFDS) の PFCS は 0.3%と低かった。また、中央値は 13ng/L 以下で、最高濃度は PFOS の 1120ng/L であった。

検出率を井戸の深さ別に比較すると、PFCAs および PFCSs とともに深井戸 (深さ 30-300m) よりも浅井戸 (深さ 0-30m 未満) の方が若干高い傾向にあった。また、中央値も同じような結果であった。検出最高濃度について、PFCAs では両者はほとんど同じであったが、PFCSs の場合には深井戸の方が浅井戸よりも高かった。

英国 Committee on Toxicity Statement (2006)では、TDI (暫定値)を PFOS が 0.3 μ g/kg/日、PFOA が 3 μ g/kg/日としている。この数値から、体重 50kg のヒトが一日 2L の飲料水のみ、水道水の寄与率を 10%と仮定して目標値 (暫定値)を求めると、PFOS は 0.75 μ g/L、PFOA は 7.5 μ g/L となる。この目標値 (暫定値)と比較した場合、PFOS が 1ヶ所の飲用井戸水で超過した測定結果であった。一方、USEPA では、別の評価手法により PFOA および PFOS の飲料水ガイドライン値 (暫定)を厳しく見積もり、それぞれ 400ng/L と 200ng/L に設定している。この値と比較すると、今回の調査において PFOA の場合にはガイドライン値を超過する地下水は存在しなかったが、PFOS の場合には 15ヶ所 (専用水道 3ヶ所、飲用井戸水 12ヶ所) が超過した測定結果であった。今回の調査で、多摩地域の場合には、PFCs が浅井戸だけでなく深井戸からも検出され、汚染が深層部におよんでいることが示唆された。

1. 2 多摩地域地下水の利用区分別の各 PFCs の濃度分布

多摩地域の地下水は専用水道の原水や個人の飲用井戸水として利用されていることから、利用区分別に結果をまとめた。

専用水道では、PFCAs の検出濃度はほとんどが 50ng/L 以下であった。PFHxA および PFOA の検出最高濃度はそれぞれ 57 および 76ng/L であった。PFCSs の場合にも検出濃度はほとんどが 50ng/L 以下であったが、PFHxS および PFOS の最高濃度は 407 および 541ng/L と、PFCAs に比べ高濃度で検出される地下水が存在した。USEPA の飲料水のガイドライン (暫定値)である 200ng/L と比較すると、3ヶ所がその値を超えていた。

飲用井戸では、PFCAs の検出濃度は専用水道と同様にほとんどが 50ng/L 以下であった。PFHxA および PFOA の検出最高濃度はそれぞれ 167 および 200ng/L であった。PFCSs の場合にも検出濃度はほとんどが 50ng/L 以下であったが、PFHxS および PFOS の最高濃度は 558 および 1120ng/L と比較的高濃度で検出される地下水が存在した。USEPA の飲料水のガイドライン (暫定値)である 200ng/L と比較すると、12ヶ所がその値を超えていた。

1. 3 多摩地域地下水中 PFCs の合計濃度

地下水中の PFCs の合計濃度とその井戸数についてまとめると、10~99ng/L が 141ヶ所、1ng/L 未満が 83ヶ所、1~9ng/L が 72ヶ所、100~999ng/L が 45ヶ所、1000ng/L 以上が 5ヶ所であった。

多摩地域の各地下水中 PFCs の濃度分布図を調べるために ArcView GIS Ver3.2 for Windows を用いて、調査対象の地下水を PFCs の検出合計濃度別に地図上にプロットした。PFCs の合計濃度が 1000ng/L を超える地下水は多摩地域の中央部に存在していた。また 100~999ng/L の地下水は多摩地域の北東部に多く存在しており、この地域は VOC や硝酸態窒素が比較的高濃度で検出される地域でもある。各 PFCs とトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび 1,4-ジオキサンとの間には頻度や濃度相関は認められなかった。