

201134011A

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

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

平成23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24（2012）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

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

平成23年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 松井 佳彦

平成24（2012）年 3月

目 次

I. 総括研究報告		
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-----		1
松井 佳彦		
II. 分担研究報告		
1. 無機物質に関する研究 -----		23
伊藤 雅喜		
2. 一般有機物に関する研究 -----		31
西村 哲治, 秋葉 道宏		
3. 微生物に関する研究 -----		41
泉山 信司, 秋葉 道宏, 片山 浩之, 松下 拓		
4. 消毒副生成物に関する研究 -----		81
伊藤 慎彦, 浅見真理		
5. 農薬に関する研究 -----		91
浅見 真理, 西村 哲治, 杉本 直樹		
6. 寄与率に関する研究 -----		99
伊藤 慎彦, 西村 哲治, 浅見 真理		
7. リスク評価に関する研究 -----		129
広瀬 明彦, 平田 睦子		
III. 研究成果の刊行に関する一覧表 -----		133
IV. 研究成果の刊行物・別刷 -----		137

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

研究代表者 松井 佳彦 北海道大学大学院工学研究院 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。

残留アルミニウムに関する調査・研究では PAC の塩基度を高めることによる残留アルミニウム濃度の低減化の可能性をジャーテスト及び小型浄水処理装置による実験で検討するとともに、制御方法の実態をアンケート及びヒアリングにより調査した。高 pH、ピコプランクトン発生時、低水温時の凝集処理が困難な条件においても、塩基度を高めた PAC を用いることによって、沈澱水濁度、ろ過水濁度ともに良好な処理水が得られ、ろ過水のアルミニウム濃度も従来 PAC より低濃度であった。特に、ピコプランクトン発生時は、従来 PAC を用いた場合にろ過水アルミニウムの約半分が溶解性アルミニウムであったのに対し、高塩基度 PAC の場合は全量が溶解性であり、アルミニウムの存在状態に違いが見られた。さらに、高塩基度 PAC がもたらす低残留アルミニウム性は、アルミニウムモノマーの存在量が関係していることが示唆された。給水用具からの重金属、レアメタルの溶出に関する研究では、過去の調査事例から浸出試験時の容積の測定値に大きなばらつきが出る可能性があることが分かったため、均一な値を得るための操作方法を検討し、実験の手順書を作製した。

有機フッ素化合物（PFCs）の実態調査の結果、河川中の PFCs は下水処理場放流水から、地下水は河川の影響を受けている例が見られ、また炭素鎖が 8 以上の PFCs は活性炭の交換頻度を上げることにより若干除去されていた。PFCs による汚染を受けている水源については、存在比等の実態調査を行うことにより、その汚染起源を特定できる可能性があることがわかった。水道原水、浄水及び給水栓水の EDTA 濃度の実態調査を行った。全測定結果は目標値である 500 $\mu\text{g/L}$ の 1/10 以下の濃度であった。高度浄水処理により濃度の低下が認められた。塩素処理による塩化ビニルモノマーの生成実験では、どの条件下においても生成濃度は定量下限値 0.003 ng/L 未満であり、特定の条件下で塩化ビニルモノマーが生成する可能性はあるが、生成濃度は極めて低いと推論された。

新しいクリプトスポリジウム等検査法として、RT-LAMP 法と qRT-PCR 法の遺伝子検出法、粉体ろ過法を提案し、その有効性を確認した。一方、新検査法の全国試行では、遺伝子断片の残存を検出する遺伝子検出法と形態を確認する顕微鏡法で結果が異なることが分かった。また、粉体ろ過法では場合によって補足性に不具合があることが分かり、これを解消した。従属栄養細菌数に関しては、給水栓における培養日数依存性から、塩素による菌の損傷が指摘された。また、塩素消毒のみ伏流水は、従属栄養細菌数が多く、ろ過などの処理の必要性が示唆された。Immuno-PCR によるノロウイルス外套タンパク質の検出系を構築し、従来の ELISA 法より 1,000 倍の高感度検出を達成した。極短時間の消毒効果の評価をプラグフロー装置により可能とし、オ

ゾン消毒によるポリオウイルス不活化を評価した。従来のバッチ処理に比べて正確な不活化曲線が得られた。また、東日本大震災後に感染症が大流行は発生しなかった要因と、次の災害に備えた対策をまとめた。

N-ニトロソアミン類については、ニトロソジメチルアミン (NDMA) 前駆物質の候補として、4 物質を対象とした実験を行い、NDMA の生成効率は、1,1,1 ‘,1’ -テトラメチル-4,4 ‘-(メチレン p-フェニレン)ジセミカルバジド (TMDS) が 63.1%でもっとも高いことを明らかにした。さらに、4 物質の NDMA-FP(O₃)への寄与を評価したところ、全体で 3~26%程度の説明率であり、その中で 4,4’ -ヘキサメチレンビス (1,1-ジメチルセミカルバジド) (HDMS) の影響が最も大きかった。しかし、NDMA 前駆物質を最も多く排出する下水処理場放流水の NDMA-FP(O₃)に関しては最大数%程度の説明率であった。実態調査では、冬季に NDMA の濃度が高くなる傾向を確認した。また、利根川上流の浄水場における塩素酸・過塩素酸イオン濃度の推移 (地下水を原水) を調査し、過塩素酸イオン濃度については減少傾向にあること、濃度は利根川との距離に相関があることを明らかにした。また、花火大会が原水中過塩素酸イオン濃度に及ぼすことが示された。トリクロロ酢酸の濃度が高い事例について、原水および処理条件の整理を行った。

農薬類の実態調査において、水道原水からは 83 農薬が検出され、浄水からは、29 農薬が検出された。浄水における検出率が 10%を超えた農薬類は、ベンタゾン、ジノテフラン、プロモブチドの 3 種であった。ネオニコチノイド系農薬については、神奈川県鶴見川では調査対象の 7 種全てが検出され、滋賀県の 3 河川においても調査対象の 6 種がいずれかの河川から検出された。水道統計を用いて、水道事業体を用いて農薬類の測定項目と測定回数について調査し、測定を行っている事業体数は 404/1566、年 1 回のみ測定の事業体は 218 であった。ブタミホスを例に、定量値に付随する一連の不確かさを評価し、1.63%と算出された。このとき、3 市販標準品の絶対純度は 90.3%~94.8%の範囲で、いずれも添付文書の値より小さい値であった。検出実測データと出荷量や ADI 等の指標を用いて、水道水質基準においてリストアップすべき農薬の分類見直しのための解析を行い、検出可能性は 84%以上を基準として、現行の第 1 群以外に 42 農薬を選択し、成果は水質基準逐次改正検討会において資された。

水道水質基準設定のための水道水寄与率に関する知見の収集と考え方の整理を行った。特に今年度はウランの安全性評価が改訂されたことから、食品と水道水からのウランの摂取量について、過去の調査データについてモンテカルロ法による試算を行い、日本人の摂取量の分布を算出した。現基準値の水の飲用を仮定した際の新耐容摂取量を超える確率は、5.0%以下であることが示され、水質基準逐次改正検討会資料として提供された。また、これまで、水道水や飲料による大規模な摂水量調査がなかったことから、WEB アンケートにより年代別、男女別、地域別に約 1700 名以上について摂水量と水を使った活動時間の調査を行った。

これまでに提案されている化学物質の複合暴露によるリスク評価手法を整理し、利点や欠点を議論した。混合物その物を用いた毒性試験結果を基に評価する方法は異なる暴露状況、特に高用量から低用量への外挿が困難なため、ハザードインデックスや毒性等価係数の他、反応相加モデル、相互作用モデルなど混合物中の成分に関する毒性情報を基に評価を行う方法が現実

的である。また、WHO 飲料水水質ガイドラインで不確実係数の分割アプローチが適用されているホウ素について、最新の情報を基に確率的アプローチを用いて新規不確実係数及びその分割値の適用を試みた。種差及び個体差に関して、ラット及びヒトのクリアランスの違いと妊婦の糸球体濾過率の変動に関する実測データを用いた結果、発生毒性に関して算出された値 (0.13 mg B/kg/day) がホウ素の耐容一日摂取量として適切であると考えられた。さらに、パーフルオロカルボン酸類については、Perfluorooctadecanoic acid (PFOcDA) の消化管吸収率は低く、その毒性発現には、不純物として含まれる PFOcDA 以外の有機フッ素化合物が関与している可能性が示唆された。

これらの成果の一部は、厚生労働省水道課微生物問題検討会、逐次改正検討会の資料として活用された。

研究分担者	所属機関	職名
秋葉 道宏	国立保健医療科学院	統括研究官
浅見 真理	国立保健医療科学院生活環境研究部	上席主任研究官
泉山 信司	国立感染症研究所寄生動物部	主任研究官
伊藤 禎彦	京都大学大学院地球環境学堂	教授
伊藤 雅喜	国立保健医療科学院生活環境研究部	上席主任研究官

片山 浩之	東京大学大学院工学系研究科	准教授
杉本 直樹	国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部	室長
西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部	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
平田 睦子	国立医薬品食品衛生研究所総合評価研究室	主任研究官
松下 拓	北海道大学大学院工学研究院	准教授

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、消毒副生成物、設備からの溶出物質、病原生物等を調査し、それらの存在状況、監視、低減化技術や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、水道水質基準評価値における寄与率、さらには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。

無機物質に関しては、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、給水用具からの重金属類の溶出試験に関する事前準備事項について調査、検討を行った。給水用具からの重金属類の溶出について、接触容積測定の留意点等を含む浸出試験の手引きを作成し、水道用資機材の構造・材質基準に準じた浸出試験を行った。

消毒副生成物と農薬を除いた一般的な有機物質に関しては、パーフルオロオクタンスルホン酸塩 (PFOS) とパーフルオロオクタン酸 (PFOA) に加えて、炭素鎖の異なるパーフルオロスルホン酸類 (PFCs)、パーフルオロカルボン酸類 (PFCAs) 及び PFOS の前駆物質について、水道原水や水道水等の調査を実施することにより、水道中の有機フッ素化合物 (PFCs) の存在実態や浄水工程における挙動等を把握することを目的とした。固相抽出-誘導体化 GC-MS 法を用いて、全国 6 カ所の水道

事業体の水道原水、浄水、給水栓水中 EDTA の存在実態を評価した。塩化ビニルモノマーの生成に関する検討では、生成条件の明確化、生成量について再検討を行った。

さらに水道の微生物学的な安全性確保と向上を目指し、水道の微生物汚染に係る諸問題、すなわち従属栄養細菌や腸管系ウイルス、耐塩素性病原微生物を包括的に検討することとした。多くの測定値は不検出ではない有意の値が得られるようになった従属栄養細菌数については、その指標値の現状を明らかにし、活用の実践について検討した。ウイルスの浄水処理過程における処理性を評価することは、安全かつ信頼性の高い飲料水の上水の安定供給を行う上で重要な課題の一つである。今年度は、昨年度に開発したごく短い接触時間で消毒する装置（プラグフロー装置）が正しく機能することを検証し、これに加えて、ウイルス粒子検出系として、感度の低い ELISA 法の代替として開発した immuno-PCR を改良し、さらなる高感度を目指した。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試料水の濃縮方法としての粉体ろ過法と検出方法の遺伝子検出法の開発検討を進めてきた。本年度も水道事業体、地方衛生研究所、民間検査機関らの協力を得て、浄水用ろ過ユニットやコンタミ汚染の問題について検証を行なった。さらに、リアルタイム PCR による定量における遺伝子断片を用いた検量線と蛍光抗体染色試薬について検討した。今年度はさらに東日本大震災の経験から浄水場における震災対応と微生物からみた水道水の安全性について考察した。

消毒副生成物に関しては、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-ニトロソジメチルアミン)、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中心に調査を行った。特に今年度は N-ニトロソ化合物の前駆体調査と、淀川水系の実態調査を継続した。さらに、利根川上流の浄水場における塩素酸・過塩素酸イオン濃度の推移(地下水を原水)を調査した。また、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラール

およびハロ酢酸の生成実態と既存指標との比較を行い、あわせて、トリクロロ酢酸の濃度が高い事例について、原水および処理条件の整理を行った。ヨード造影剤の塩素処理生成物についてはその構造情報の収集を行った。

農薬に関しては、水質管理目標設定項目内の農薬の選定に必要な情報の整理を行うとともに、その実態調査を行うことを目的とした。現在、第1候補群の農薬の選定にあたり、主に全国の農薬出荷量に着目されているが、比較的出荷量の大きい農薬が水道水源において検出されないことも多く、一方で比較的出荷量の小さい農薬の検出実績も報告されている。そこで、水道水質基準における農薬類の分類を見直しに資することを目的に、より高効率で監視農薬を選定する方法を検討した。また、水道水質試験における定量値のはらつき・不確かさの要因を検証するとともに、新たな殺虫剤として出荷量が増加し、社会的な関心も高いネオニコチノイド系農薬の実態調査を行う。さらに、水道事業体が農薬の測定をどの程度実施し、どの農薬を測定しているか等の検査体制について整理した。

飲料水寄与率が WHO 飲料水水質ガイドライン第4版において見直され、近年の水道水質基準設定においても水道水寄与率に関する知見は一層重要と考えられることから、昨年引き続き、寄与率に関する知見の収集を行うこととした。特に今年度はウランの安全性評価が改訂されたことから、食品と水道水からのウランの摂取量について、検討を行った。また、飲料水の寄与率の基礎となる飲料水摂取量などについてインターネットアンケートにより年代別、男女別、地域別、季節別に摂水量調査を行うこととした。

リスク評価研究は、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、昨年度から継続して行っている化学物質の複合暴露によるリスク評価

手法に関する研究では、これまでに提案されている評価手法について、その利点や欠点を含めて整理した。また、ホウ素について確率論的アプローチを用いて算出した新規不確実係数及びその分割値の適用を試みた。さらに、長鎖パーフルオロカルボン酸類に関して、その毒性強度が炭素鎖の長さ依存して変化する要因を明らかにすることを目的とした。

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 11 名の他に 40 もの水道事業者や研究機関などから 60 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 1 名、研究協力者 9 名）、一般有機物質（研究分担者 2 名、研究協力者 9 名）、微生物（研究分担者 4 名、研究協力者 20 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）、寄与率（研究分担者 3 名、研究協力者 3 名）、リスク評価（研究分担者 2 名、研究協力者 9 名）である。

無機物質分科会：残留アルミニウム対策に関しては、凝集剤の注入強化による対応方法についてのアンケート調査と、酸注入を実施している事業者への実態調査により検討した。新規凝集剤の残留アルミニウム性等の評価は、小型浄水処理装置を用いて、以下の 3 つの水質条件を設定し、従来の凝集剤との比較検討を行った。a) 生物の炭酸同化作用に伴う原水高 pH 時における処理性評価、b) 原水中のピコプランクトン増殖時における処理性評価、c) 冬期原水（低水温、低濁度、高 pH）に対する処理性評価。給水用具からの浸出に関しては、平成 21 年度、22 年度に試買試験を行った給水用具について 2 度ずつ接触容積の測定を行い、試買試験時の値と比較した。その際に、複雑な形状の製品は分解し、できるだけ誤差が小さくなるよう測定法を工夫し、浸出試験の手引きを作成し

た。

一般有機物質分科会：PFCs は、炭素数が 6～12 の PFHxA(C6), PFHpA(C7), PFOA(C8), PFNA(C9), PFDA(C10), PFUnA(C11), PFDoA(C12) の 7 種の PFCAs (パーフルオロアルキルカルボン酸)、炭素数 4, 6～8, 10 の PFBS(C4), PFHxS(C6), PFHpS(C7), PFOS(C8), PFDS(C10) の 5 種の PFCSs (パーフルオロアルキルスルホン酸) を基本として最大 15 種の PFCs を対象とした。A 地域の井戸水については、平成 19 年 7 月から調査を開始し、継続して 2 年以上調査結果がある 21 ヶ所を対象とし、そのうち採水可能な井戸水だけを調査対象とした。なお、一部、非飲用の井戸水を含み検討した。B 地域は、すべて浅井戸から採水した。C 地域では、池水を水源とする原水と表流水を水源とする原水を採水した。分析は、固相抽出、LC/MS または LC/MS/MS による。詳細は分担報告書を参照されたい。エチレンジアミン四酢酸の実態調査は、全国 6 カ所の水道事業者の水道原水、浄水及び給水栓水で行い、固相抽出 - 誘導体化、EI Positive イオン化法 GC-MS 法で濃度を定量した。塩化ビニルモノマーについては、関東近郊の浄水場から採水した前段ろ過水およびオゾン & BAC 処理水と有機物質含有模擬試料水としてはフミン酸溶液を用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加後の塩化ビニルモノマー濃度を S-trap ヘッドスペース GC/MS 法により定量した。

微生物分科会：従属栄養細菌に関しては、東京都水道局の主要浄水場と区部の自動水質計器設置地点の末端給水栓、桐生市水道局の末端給水栓水を対象とした。腸管系ウイルスに関しては昨年度に開発したプラグフロー装置を活用し、大腸菌ファージ Q β の消毒試験を実施した。さらに、オゾンによるポリオウイルスの不活化実験を実施した。ノロウイルス外套タンパク粒子 (VLPs) 高感度検出系として昨年度に開発した immuno-PCR 系の PCR 条件を検討し改良する。耐塩素性病原性微生物に関しては、神奈川県企業庁寒川浄水場の原水である相模川の表流水を使用し粉体ろ過可能量を、クリプトスポリジウムオーシスト模擬粒子を使用し捕捉性能、クロスコンタミネーション等評価した。さらに、線滅菌されたクリプトスポリジ

ウムとジアルジアを大原浄水場原水に添加し粉体ろ過濃縮し、国内産蛍光抗体試薬の染色試験を行った。退色防止剤に関してはDABCOと従来品、市販品との比較を行った。クリプトスポリジウム、ジアルジア遺伝子検出法における検量線の作成については、それぞれ感染マウスあるいは感染スナネズミの糞便から精製後に得られた核酸抽出液の希釈系列へ逆転写反応を行い、TaqManプローブ法またはサイクリングプローブ法により、PCR反応チューブあたりのオーシスト、シストの個数とCp値間の検量線を作成した。また、国内30箇所の浄水場の水道原水に加えて、神奈川県内の河川水、県内の畜産施設の排水処理施設の流入水と放流水、東京都の水道水、湧水、表流水、大阪市の下水処理場放流水で、同一試料水についてRT-LAMP法あるいはLAMP法、qRT-PCR法、PCR法、顕微鏡法検査を実施し、測定法の違いを比較検討した。東日本大震災と水道の微生物学的安全性については、各種の公式資料、インターネット資料や、自動計器や人による記録、関係者からの聞き取り調査によった。

消毒副生成物分科会：N-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査としては、猪名川浄水場において活性炭での処理性に注視した調査と、大阪市によりNDMAの前駆物質として報告のある4,4'-ヘキサメチレンビス(1,1-ジメチルセミカルバジド)(HDMS)及び1,1,1,1'-テトラメチル-4,4'-(メチレン p-フェニレン)ジセミカルバジド(TMDS)ジメチルスルファミド(DMS)、トリルフルアニド代謝体(DMST)の4物質について測定を行い、その影響の評価を行った。塩素酸、過塩素酸の実態調査は、利根大堰、御成橋など利根川中流域の河川水と利根川上流域の浄水場、京都市の給水栓水で行った。ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラールなどの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、沖縄県、京都市、川崎市、茨城県においてその生成実態および低減化技術に関する調査検討を行った。ヨード造影剤のイオパミドールについて塩素処理生成物の探索を行った。

農薬分科会：全国11水道事業者で実態調査を行い、農薬検出濃度、検出頻度及び検出指標値(各農薬類の目標値で除した農薬類検出値の

総和： Σ 値)の集計を行った。農薬類の水質基準分類見直しは、現在の第1候補群(102種)、第2候補群(26種)、第3候補群農薬(78種)に加え、近年出荷量が増加傾向にあるものなど32種を含めた238物質を対象とした。基本となる指標として「出荷量(または水田出荷量)/土地面積」または「出荷量(または水田出荷量)/年間降水量」、さらにこの値にADIや国土面積、年間降水量で除したり、スコア値のべき乗の値を掛けたりすることで、農薬の吸着性・分解性、毒性、希釈を考慮した。さらに、土地面積と年間降水量としては、全国値と全国の10地域中の指標値の最大値を使うことで、全国的に検出される可能性と特定の地域によっては検出される可能性を考慮した。水道水質試験の標準液調製における不確かさの評価については、農薬ブタミホスを対象に、標準液調製の工程を4段階に分けて行った。ネオニコチノイド系農薬については、アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアメトキサム、ニテンピラムを対象に、分析条件の検討と、神奈川県鶴見川と滋賀県の瀬田川、宇曾川、平田川における実態調査を行った。また、平成21年度版の水道統計を用いて、浄水における各水道事業者の測定回数等の農薬類の検査体制について整理した。

寄与率分科会：日本人の食品からウラン摂取量に関しては、マーケットバスケット法(Market Basket Study: MBS)と陰膳法(Duplicate Portion Study: DPS)による調査結果にモンテカルロシミュレーションを適用し、日本人のウラン摂取量分布を推計した。摂水量調査は、日経リサーチに登録を行った日本国内に居住する男女合計1700人以上について、インターネットによるアンケート調査を平成24年1月31日から2月中旬の3日間について実施した。今年度は、得られた1772名の回答の内、成人(男女の別なく、20~79歳分)について解析を行った。

リスク評価分科会：複合暴露によるリスク評価手法に関しては、これまでに公表されているガイダンスやReviewを基に、提案されている具体的な評価手法を整理し、その問題点について考察した。新規不確実係数及びその分割法に

関しては、ホウ素の毒性関連情報を収集・整理することによって、その適用を試みた。長鎖パーフルオロカルボン酸の毒性発現の違いに関しては、ラットの血清中有機フッ素化合物の濃度を測定するために、硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いた液-液抽出法による試料調製と逆相系の LC/MS/MS 法による分離定量を組み合わせた分析法を開発することを目的とした。さらに、この分析法を用いて、炭素数 18 の perfluorooctadecanoic aci の反復投与毒性・生殖発生毒性併合試験のラット血清試料中の各種 PFCs の濃度の測定を試みた。

C. 研究結果と考察

(1) 無機物質

アンケート調査の結果、凝集剤の注入強化後における残留アルミニウムの調査を「実施している」又は「過去に実施して問題なかった」は 39 % (7 ヲ所) と半分以下であった。また、凝集剤を注入強化する場合の目安となる原水項目で pH 値又は pH 値と他の項目の組合せを選択している浄水場は 39 % (7 ヲ所) であったが、凝集剤注入強化後の効果の確認では、濁度やフロックの出来具合と併せて pH 値を確認している浄水場は 24 % (4 ヲ所) と少なかった。これらのことから、アルミニウム対策としての凝集剤注入強化による対応は、その後の実態が明確とは言えず、今回の調査では注入効果の是非が判断できる十分な内容ではなかった。さらに浄水アルミニウムと pH 値や水温との関係を把握し、凝集剤注入強化の効果の有無について明らかにすることが必要と考えられる。一方、酸注入による効果については、一事業体での確認結果ではあるものの、PAC の注入率の削減が期待でき、発生汚泥量の低減や、凝集に際しての薬品費の大幅低減など、その効果は著しかった。

小型浄水処理装置を用いた塩基度の高い新規凝集剤のアルミニウム残留性を調査した。その結果、原水の高 pH 時、ピコプランクトン増殖時及び冬期の低水温及び低濁度時において、高塩基度型 PAC は従来型 PAC に比べて残留アルミニウムの低減化において有意な処理効果を確認することができた。また高塩基度型 PAC においては、総アルミニウムと溶解性アルミニ

ウムがほぼ同レベルであることから、ろ過水中のアルミニウムの形態のほとんどは溶解性分であることがわかった (図 1)。今後、本結果を踏まえて、平成 24 年度に実プラントでの処理実験を行う予定である。さらに、後 PAC 処理において、高塩基度 PAC を導入した場合の効果等も含め、様々な角度から処理効果を確認し、浄水処理の更なる高効率化策について検討していく。

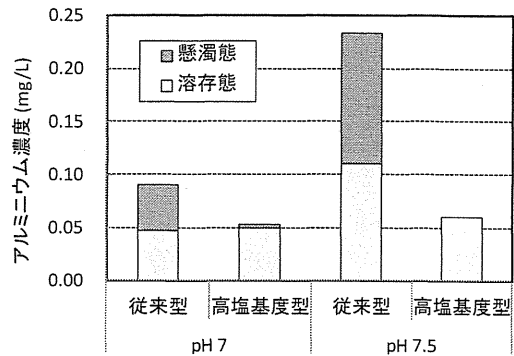


図 1 ピコプランクトン増殖時 (2 万個/mL) のろ過水中のアルミニウム濃度

給水用具の浸出試験における接触容積測定は、測定者間でも同じ測定者でも大きな差が出る可能性があることが過去の測定値の調査から明らかになった。特に湯水混合栓では湯、水それぞれの管が内部にあり、また引出式の水栓の場合はその長さも長くなる。両方の管に均等に注水するためには開閉栓の位置にも注意が必要など、慎重に作業を行う必要があることが明らかとなった。

(2) 一般有機物

水道中の有機フッ素化合物(PFCs)の存在実態や浄水工程における挙動等に関しては以下のようなものである。A 地域の井戸水中の PFCs 濃度は、3 年間の継続観察で濃度変動は比較的少なく、PFCs の組成もほとんど変化がなかった。B 地域では、調査した全ての井戸で PFCs が検出され、PFCs については PFHxS, PFOS, PFOA 及び PFNA がいずれの井戸でも 0.01 μ g/L 程度で検出された。また、PFOS 前駆物質である FOSA が検出された。PFOS は、特定の井戸でのみ高い値を示した。一方 PFCAs については、

PFPeA, PFHxA 及び PFHpA が特定の井戸で高い値を示した。FOSA については、数か所の井戸で、高濃度で検出されたが、検出されなかった井戸もあった。B 地域の調査の結果、PFCs は下水処理場放流水が流入すると河川水の濃度が急激に上昇した。また、多くの下水処理場放流水において河川水より高濃度で検出されていることから、河川は下水処理場放流水の影響を受け、地下水はその河川の影響を受けていると考えられた。調査日、調査地点によらず、濃度合計の変動が少なく、定常的に検出された。地下水では PFOS 前駆物質の FOSA が検出され、涵養中に PFOS の生成が示唆された。さらに、炭素鎖が長いほど懸濁態の比率が大きいことが示めされた。C 地域の池水を水源とする原水では、PFCs による汚染が少なかった。表流水を水源とする原水では、PFOA と PFNA が主に検出されたが、そのほとんどを占めている PFOA の値が大きく変動し、総量に影響を及ぼしていた。また、炭素鎖が 6 と 8 のスルホン酸型の PFCs が検出されているが、PFOS(平均 2ng/L)の値も低く問題のない値であった。凝集沈殿・オゾン・粒状活性炭・凝集・砂ろ過の浄水工程で PFCs を除去することは難しい結果であった(図 2)。しかし、炭素鎖が 8 以上の PFCs は、活性炭処理による物理吸着除去が効果的であると示された。表流水を水源とする原水の PFCs の合計濃度は、21~51ng/L(平均 31ng/L)と高かったが、池水を水源とする原水では<1~5ng/L(平均 3ng/L)、雨水(C 地域市街地)では 1~6ng/L(平均 3ng/L)と低かった。存在比は、表流水を水源とする原水では炭素鎖が 8~9 のカルボン酸型の PFCAs が多いのに対して、雨水では炭素鎖が 6~7 のカルボン酸型の PFCAs が多く、池水を水源とする原水ではほぼ中間となる炭素鎖が 7~8 のカルボン酸型が多くなっていた。一方、山地部の原水では、合計濃度は低い値であったが、存在比が他の原水と大きく異なっていた。極微量ではあるが雨水からも検出されたことから、数 ng/L 程度とあまり汚染を受けていない水源における汚染起源の特定は困難であるが、存在比等の実態調査を行うことにより、汚染起源を特定できる可能性があることがわかった。

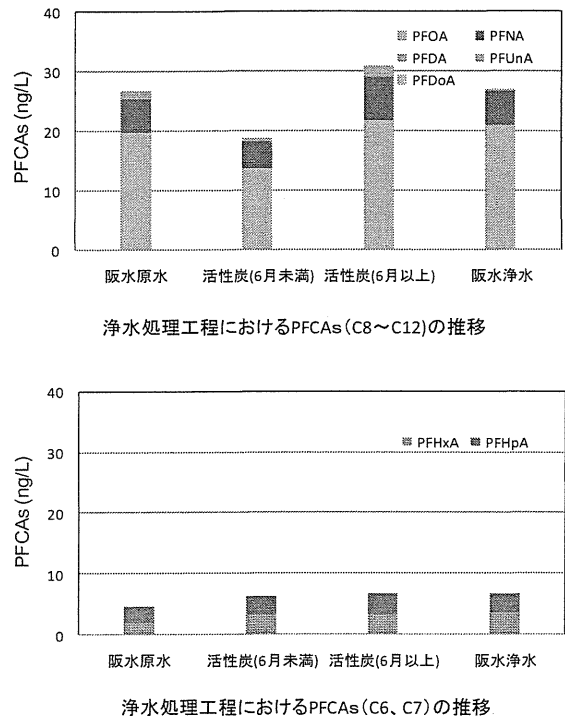


図 2 猪名川浄水場活性炭処理過程におけるカルボン酸型の PFCAs の挙動

給水栓水中 EDTA の存在実態に関しては、EDTA は水道原水では ND (<0.1) ~22.1 μg/L、浄水では ND (<0.1) ~13.8 μg/L、給水栓水は ND (<0.1) ~13.0 μg/L の範囲で検出され、最大値は地点 D の水道原水で 22.1 μg/L であった(図 2)。EDTA の目標値 (500 μg/L) と比較すると、すべての水道原水は目標値の 1/10 未満であり、水道浄水、給水栓水については目標値の 1/30 未満であった。また、採水地点間で差があるものの、特に水道原水中から高濃度で EDTA が検出された地点において、オゾン及び活性炭処理による高度浄水処理の導入により水道浄水・給水栓水中で濃度の低減が認められており、一定の除去効果が得られると考えられた。都市部を流下する一級河川から水道原水を取水する大都市圏に位置している浄水場由来の試料水は、ほぼすべての採取時期で他の採水地点に比べて比較的高濃度であった。EDTA の主要な排出源として都市排水等が考えられるが、それらの影響により、他の地点に比べ高濃度となったと考えられた。

塩化ビニルモノマーの生成に関する検討では、前段ろ過水及びオゾン/生物活性炭処理水、含有成分として代表的な物質であるフミン酸

を溶解した試料水を対象に塩素暴露による生成を検討した結果、塩素添加後 30°C で 24 時間及び 48 時間保温した条件下における検出値は、どの条件下においても定量下限値 0.00345ng/L 未満であった。これらの結果から、特定の条件下で塩素暴露により塩化ビニルモノマーが生成する可能性はあるが、実際の浄水処理工程及び配水系統中における生成濃度は極めて低いと考えられる。

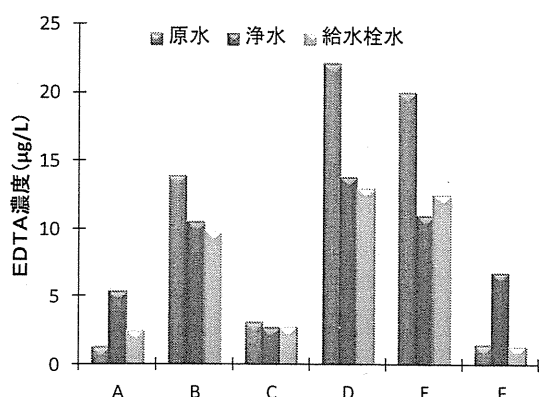


図3 SPE-誘導体化 GC/MS 法を用いた EDTA の存在実態調査 (2010 年 12 月試料水)

(3) 微生物

(3-1) 東日本大震災と水道の微生物学的安全性

水源の上流にある下水処理施設の被害が少なく、通常の処理が行われ、浄水処理も可能だったことから水道水の微生物学的な安全性に直接の影響が出なかった。下水処理施設が壊滅的被害を受けた沿岸部ではその付近に浄水場の取水がなく、マンホールからの溢水にも対応がなされた。影響が生じなかったのは幸いであって、次の災害が同じ程度に済む保証はなく、注意を要すると考えられた。水道水の供給再開は急がれることは明らかであり、理化学試験による迅速な判定が求められた。被害状況が不明な大規模災害においては、微生物検査はリアルタイムな検査結果が得られないが、外部からの支援による微生物検査の実施が望ましいと考えられた。原水に汚染が生じた場合をあらかじめ想定し、小規模な浄水場では紫外線や膜処理などの高度処理を導入しておくこと、あるいは対策済み浄水場では塩素消毒やろ過の徹底と濁度の監視が重要と考えられた。水質検査では対応できない状況も考えられ、災害時の水質低下の恐れや、迅速な再開のための判断基

準の整理も重要と考えられた。

(3-2) 従属栄養細菌の指標性に関する研究

一般細菌に比べて高感度な従属栄養細菌の測定が開始され、その指標の有効活用が求められている。従属栄養細菌が検出されても目標値より低く、全般的に良好に管理されていると言えた。配水管敷設経過年数と検出数の関係については、明確な相関は見られなかったが、年数の長い管で、特異的に検出数の高い地点も見られたことから、何らかの条件がそろった管において年数が影響する可能性も考えられた。伏流水を塩素消毒のみで配水された採水地点は、ろ過処理された場合に比べて、従属栄養細菌数が多い傾向があった。従属栄養細菌数と硝酸態窒素との関連が示唆された。配水場から採水地点の間に菌数増加した地点を見出した。今後、途中配管の詳細を明らかにすることで、管理の向上が期待された。現行の浄水の 7 日間培養を 2 倍の 14 日間培養にすることで従属栄養細菌数は経時的に増加し、感度と作業性迅速性の兼ね合いが問題となった。

(3-3) 腸管系ウイルスに関する研究

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。従来は 15 秒以上の消毒剤の接触時間しか観察できなかった。本研究では、ごく短い接触時間で消毒効果を検証するための処理装置 (プラグフロー装置) を新しく開発し、接触時間 0.7 秒の消毒を観察が可能となった。オゾンによるポリオウイルスの不活化曲線が精度良く得られた。この装置のウイルス不活化試験への活用が期待された。immuno-PCR 法の改良により、ELISA 法での定量下限値の 1/1,000~1/10,000 程度まで VLPs が定量可能となった。ノロウイルスの浄水処理性の評価への活用が期待された。

(3-4) 耐塩索性病原微生物：粉体ろ過法の検証

神奈川県浄水と水道原水に対して粉体ろ過を実施し、捕捉性能、回収率ともに良好な結果が得られた。ろ過ユニット内でフィルターが浮く問題が生じたが、改善され、捕捉性能も上昇した。ケーキ層を安定して形成することが捕捉性能の維持に重要であることが改めて指摘された。浄水においても、十分なるろ過水量が得られ、捕捉性能に問題はなかった。利便性が高く、応急対応用の大容量の浄水を処理可能とな

ることに期待が持たれた。粉体ろ過の流路の洗浄は、0.3%Tween80 を用いた方法で効果的に洗浄できることが確認できた。一方で、細かな汚れは残留し完全には除去できないことも明らかとなった。同じ試料を繰り返してろ過する場合には問題は少ないかもしれないが、特に試料間のクロスコンタミネーションが問題となる場合は、分解洗浄できる装置やディスポーザブルな部品の使用、吸引ろ過などの汚れを最小限に抑える工夫が望ましいと考えられた。粉体ろ過濃縮後の遠心沈殿で生成する固いペレットの問題では、100%PET の使用、50mL 遠心管の使用、チューブを叩いて沈殿物を浮かせること、より強いミキサーで攪拌することが、懸濁方法としては最善と考えられた。

(3-5) 耐塩素性病原微生物：国内産蛍光抗体試薬の染色試験

国産蛍光抗体試薬を用いて、クリプトスポリジウムとジアルジアを問題なく染色できた。原水より添加回収したクリプトスポリジウム等でも問題なかった。適用数が少ないが、水道事業体などで通常行われる原水を対象としたクリプトスポリジウム検査に活用されると期待された。外国産試薬よりジアルジアが明るく染色され、観察が容易であった。試験した範囲で、クリプトスポリジウム等検査の障害になるような、想定外の粒子が染色されることは無かった。

(3-6) 耐塩素性病原微生物：退色防止剤の検討

封入剤の緩衝液を PBS (pH7.4) から高 pH の 0.5M carbonate- bicarbonate buffer (pH9.0) に変えることで、蛍光強度が増大した。また、PTFE メンブレンフィルターの透明度に影響しない濃度 (10~15%) のグリセロールを加えることで、従来の DABCO/PBS に比べて退色防止の効果が高まった。

(3-7) 耐塩素性病原微生物：検量線の作成

リアルタイム PCR 法におけるクリプトスポリジウムとジアルジアの定量を目的に、陽性対照の遺伝子断片より検量線を作成した。クリプトスポリジウム 1 オーシストあたりの 18S rRNA 量は、TaqMan 法で 26,000 コピー、サイクリングプローブ法で 18,000 コピーに相当すると計算された。ジアルジア 1 シストあたりでは、サイクリングプローブ法で 1,600 コピーに

相当すると計算された。

表 1 検出率の比較

	検出率
顕微鏡観察法	47% (14/30)
遺伝子検査法	43% (13/30)

表 2 検出性の比較

	検鏡法 陽性	検鏡法 陰性
遺伝子検査法 陽性	8	5
遺伝子検査法 陰性	6	11

(3-8) 耐塩素性病原微生物：クリプトスポリジウム等遺伝子検出法の検討

表 1 に示すように遺伝子検査法は、顕微鏡観察と同程度の検出率であった。方法間に結果の不一致が見られたが (表 2)、低濃度のクリプトスポリジウム検出は確率論的な問題を含むことを計算で示し、頻回の試験がその解消に有効と考えられた。遺伝子検出法間の結果がほぼ一致し、塩基配列はクリプトスポリジウム、ジアルジアの配列が得られ、遺伝子検出法の特異性に問題はなかった。遺伝子型は多様で、ブタ由来やヒトへ感染する可能性のある型が確認された。様々な河川水、畜産排水、事業所排水からクリプトスポリジウム、ジアルジアが検出された。ジアルジア検出には、RT-LAMP よりも LAMP が適しており、また、酸解離処理を行わずに核酸抽出することが推奨された。2 施設間で核酸抽出試料を共有し、異なる遺伝子検出法を試し、ほぼ揃った結果が得られた。クリプトスポリジウム検査は、顕微鏡検査と遺伝子検出法といずれの試験法でも同じ結果が得られると期待して試験を行えば、陽性・陰性の定性判定や定量に混乱が生じる恐れがあり、それぞれ試験の性質を理解した上で使用する必要が指摘された。検鏡不検出・遺伝子陽性で遺伝子検出法が高感度であったり、検鏡陽性・遺伝子不検出で核酸の分解が生じていたり、顕微鏡の形態が壊れていたり遺伝子検出法の反応阻害が生じたりすることも考えられた。検査法の原理が違えば結果が違ふのは当然で、一方、原理の違う検査法を組み合わせれば、併用により客観性や測定精度を高めることができると考

えられた。遺伝子検出法は同時多数の検体処理が期待された。

(4) 消毒副生成物

塩素およびオゾン処理副生成物のうち、NDMA (N-ニトロソジメチルアミン) 等の N-ニトロソアミン類、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラール、トリハロメタン、ハロ酢酸等を対象に、制御技術、分析技術、生成実態について、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中心に調査を行った。

N-ニトロソアミン類については、NDMA 前駆物質の候補として、4,4'-ヘキサメチレンビス (1,1-ジメチルセミカルバジド) (HDMS) 及び 1,1,1'-トリメチル-4,4'-ジメチル-*p*-フェニレンジセミカルバジド (TMDS)、ジメチルスルファミド (DMS) とトリルフルアニド代謝体 (DMST) の 4 物質を対象とした実験を行い、NDMA の生成効率は、TMDS が 63.1% でもっとも高いことを明らかにした。さ

らに、柴島浄水場浄水処理過程で、これら 4 物質の測定を行い、原水の NDMA-FP(O₃) への影響を評価した。その結果、表 3 に示すように、説明率は全体で 3~25% 程度であり、その中で HDMS の影響が最も大きかった。あわせて、実態調査では、冬季に NDMA の濃度が高くなる傾向を確認した。

同様の評価を、NDMA 前駆物質を多く放流する下水処理場について行った (表 4)。HDMS と TMDS が 10ng/L~500ng/L の濃度幅で検出されたが、NDMA 変換効率から算出される NDMA の生成量は、当日の下水処理場 C の NDMA-FP (O₃) の中の数パーセントを占めるにとどまる結果であった。また、同日に採水を行った下水処理場放流水や工場排水の中には、この下水処理場 C よりも HDMS 及び TMDS の濃度ははるかに高い地点も存在し、HDMS や TMDS が下水処理場 C から放流される NDMA 前駆物質の主たる原因である化合物とは考えにくい結果であった。

表 3 柴島浄水場における実態調査結果

		原水	凝集沈殿処理水	中オゾン処理水	砂ろ過水	後オゾン処理水	GAC処理水	浄水	NDMA変換	NDMA変換合計	NDMA-FP(O ₃)	説明率(%)
H22.12.14	HDMS	47.7	175	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	7.9	8.9	42.8	23.6
	TMDS	10.1	4.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0			
H23.2.21	HDMS	14.6	13.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	1.1	19.8	6.5
	TMDS	2.5	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5			
H23.3.14	HDMS	14.1	15.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	1.3	5.2	25.7
	TMDS	2.4	2.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6			
H23.4.19	HDMS	51.5	66.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.0	4.5	30.9	15.4
	TMDS	6.9	5.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.5			
H23.5.24	HDMS	32.7	21.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	1.3	17.9	8.5
	TMDS	3.5	1.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4			
H23.8.8	HDMS	7.2	4.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.5	15.3	3.1
	TMDS	1.2	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2			
	DMS	3.1	2.2	1.6	1.6	0.2	0.1	0.2	0.1			
	DMST	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.3	0.1	0.0			

単位:ng/L

※1.「NDMA変換」:各化合物が中オゾン処理水で分解された量と変換率から算出した生成するNDMA濃度

※2.「NDMA変換合計」:各日におけるNDMA変換の合計濃度

※3.「NDMA-FP(O₃)」:オゾン処理による原水のNDMA生成能

※4.「説明率」:測定を行った化合物から算出される生成するNDMA濃度のオゾン処理水で増加したNDMA濃度に対する割合

表 4 水源における実態調査結果

		下水処理場C	NDMA変換	NDMA変換合計	NDMA-FP(O ₃)	説明率(%)
H22.12.15	HDMS	567	25.6	54.2	4357	1.2
	TMDS	113	28.6			
H23.2.23	HDMS	16.7	0.8	6.1	278	2.4
	TMDS	21.3	5.4			
H23.6.22	HDMS	5.9	0.3	14.5	2371	0.6
	TMDS	52.5	13.3			
	DMS	6.7	0.9			
	DMST	1.1	0.0			
	HDMS	4.1	0.2			
H23.7.20	TMDS	80.2	20.2	21.4	2702	0.8
	DMS	7.1	1.0			
	DMST	1.2	0.0			
	DMST	1.2	0.0			

単位:ng/L

また、利根川上流の浄水場における塩素酸・過塩素酸イオン濃度の推移 (地下水を原水) を調査し、過塩素酸イオン濃度については減少傾向にあること、濃度は利根川との距離に相関があることを明らかにした。また、花火大会が原水中過塩素酸イオン濃度に及ぼす影響を評価した。給水栓水においては 8 月 10~18 日に

他の期間にくらべて高濃度に検出されているが、これは花火大会の影響と推定された。あわせて、トリクロロ酢酸の濃度が高い事例について、原水および処理条件の整理を行った。データ数が少ないため断定的ではないものの、トリクロロ酢酸の生成は、色度や水温が高いほど生成しやすく、ジクロロ酢酸の生成より色度・水温の影響を受けやすい傾向があることが示唆された。また、トリクロロ酢酸の生成は、色度からよりも水温からの方が影響を受けやすい傾向がみられた。

(5) 農薬

平成 22 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 23.3 万 t で前年比 5.1%減であった。登録農薬原体数は平成 21 年 12 月現在、536 種であった。調査対象 11 事業体の結果では、第 1 候補群農薬の検出数は、原水では 59 種、浄水では 21 種であった。最大検出濃度が 1 μg/L を超えた農薬は原水でブロモブチド (10.0 μg/L) とベンタゾン (4.1 μg/L) の 2 種類であった。浄水では 0.1 μg/L を超えた農薬は 9 種類で、ブロモブチドが 2.6 μg/L と、これまでの調査結果同様に高い濃度で検出された。最大値個別農薬評価値は、原水ではブロモブチド、フェンチオンスルホキシド、フェンチオンの 3 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。浄水ではブロモブチドが 0.07 で最も高い値を示した。検出頻度については、原水ではベンタゾン、ジノテフラン、ブロモブチド、オリサストロビンが 25%以上と高い値であった。浄水ではベンタゾン、ジノテフラン、ブロモブチドが 10%以上の高い値を示した。ジノテフラン、オリサストロビンは現行の第 1 候補群～第 3 候補群のいずれにもリストアップされていない農薬であった。

農薬出荷量、水田に対する出荷量、土地面積、降水量、土壤中での吸着性・土壌と水中分解性に関するスコア値、ADI の項目を使い、全国値と地域最大値の 24 指標を作成し、それらを組み合わせた合計 32 パターンの組み合わせを用いて、いずれの指標の組み合わせを用いた場合が最も効率よく監視農薬を選定できるか検討した。その結果、「出荷量/ADI/面積」の地域最高値と「水田出荷量×10^(スコア A+スコア B-6)/ADI/面積」の地域最高値の組み合わせを用いた場合

が最も効率よく監視農薬を選定できることがわかった。測定実績がある 105 農薬について、これら 2 つの指標値を求め、それぞれ x 軸、y 軸として、プロットし、検出率の高い閾値 (選択基準線) と (図 4)、検出の可能性が低い閾値 (除外基準線) を求めた。その結果、現行の第 2 候補群 26 農薬の内 17 農薬、現行の第 3 候補群 78 の内 13 農薬、追加群 32 農薬の内 12 農薬、総計 42 農薬は検出の可能性が高く監視すべき農薬へ格上げすることが妥当と考えられた (表 5)。なお、追加群から選択された 12 農薬については、現行では目標値の設定がなく、リスト掲載農薬には含まれない。一方、除外基準線内に含まれる現行第 1 候補群 29 農薬の内、実際に検出が無い 20 の農薬は監視農薬から除外されるべきと考えられた。この結果、新しい監視農薬候補として 124 (現行第 1 候補群から 82, 第 2, 3 追加群から 42) が抽出された。

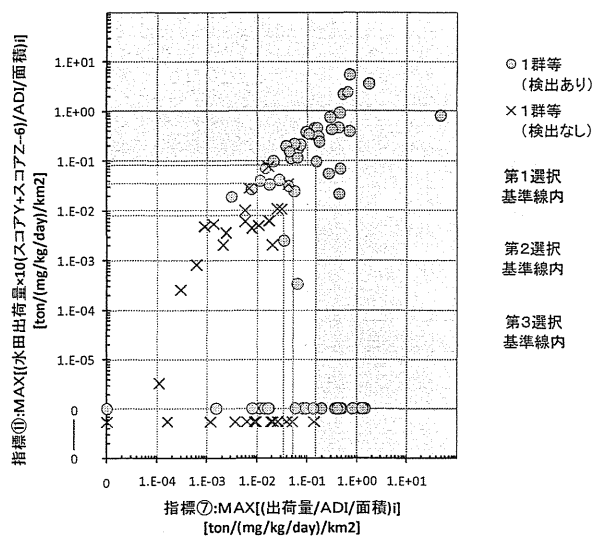


図 4 105 農薬の指標⑦値と指標⑩値と選択基準線

水道水質試験の標準液調製時の各段階における不確かさを検証したところ、器具操作の熟練度>器具の許容誤差>LC/PDA 繰り返し精度>電子天秤の許容誤差の順で不確かさが小さいことが確認され、標準液 0.05 mg/L の測定結果に付随する合成標準不確かさは 1.63%となった。また、qNMR によりブタミホス市販標準品 3 社 3 製品の絶対純度を測定した結果、

90.3%, 94.7%, 94.8%であり、メーカー表示の純度が絶対値を示していないことがわかった。このため、多くの市販標準品製品の絶対純度にはメーカー間差が存在し、結果として分析精度に影響を及ぼしていることが示唆された。

7種のネオニコチノイド系農薬について鶴見川で実態調査を行ったところ、水車橋、鴨志田橋、千代橋、恩田橋、都橋、亀の甲橋からネオニコチノイド系農薬7種が検出され、柳橋においてアセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジンの3種が検出された。検出された値はADIから推定される目標値と比較して1~2割程度であったが、これまでの調査結果と比較して高い値が検出された。琵琶湖周辺の3河川では、いずれの河川でもジノテフランとクロチアニジンが高い頻度で検出されており、特

に宇曾川では比較的高い濃度が確認された。水道統計を用いて、浄水における水道事業体の検査体制について整理したところ、報告水道事業体1601のうち、1回以上農薬を測定している水道事業体数は404であった。そのうち、54%にあたる218事業体において測定回数が1回であり、また、10回以上測定している事業体は14であった。測定農薬数に対する水道事業体数の分布について見たところ、102農薬を測定している事業体数が最も多く、農薬を測定している事業体に対する割合は37%であった。一方、30農薬以下であった事業体の割合では25%であった。第1候補群の農薬のうち、測定している事業体数が最も多かった農薬はフェニトロチオンであった。

表5 監視農薬の再分類結果

現分類	再分類前	再分類結果					
	分類基準	第2選択基準線内		第2選択基準線外		第2除外基準線外	
	分類結果	(監視農薬)				(監視農薬)	
		リスト掲載 (目標値あり)	要検討 (目標値未設定)	要検討 (出荷量50t/年以上)	その他	検出あり	検出なし
1群	102					73	9
2群	26	17	0	4	5		
3群	78	13	0	2	63		
追加群	32	0	12	7	13		
総農薬数	238	30	12	13	81	82	20

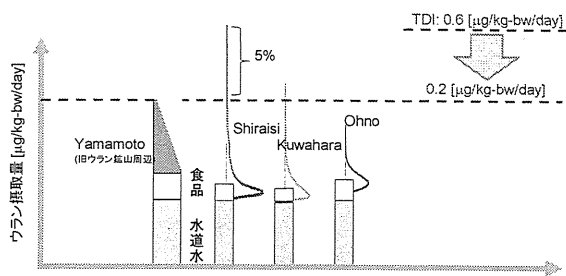


図5 飲水量2L/日、ウラン濃度2µg/Lを仮定したときの推定ウラン摂取量

(6) 寄与率分科会

水道水質基準設定のための水道水寄与率に関する知見の収集と考え方の整理を行った。特に今年度はウランの安全性評価が改訂されたことから、食品と水道水からのウランの摂取量

について、過去の調査データについてモンテカルロ法による試算を行い、日本人の摂取量の分布を算出した。その結果、水道水が現基準値の値であると本研究では国民の0.12%、その他の研究では国民の0.7%、5.0%が、新耐容摂取量を超える場合があることが示唆された(図5)。

また、インターネットアンケートにより年代別、男女別、地域別に約1800名について摂水量調査を行った。また、生水の摂取について検討を行うため、水道水の摂取、氷の摂取量、水を使った活動時間として入浴などの項目についても調査を行った。これらを元に、摂水量の分布を得た。水道水、全種類の飲み物、スープ・汁物を合計して、平日(1日目、2日目)、休日において、中央値で1530~1568mL、算術平

均で 1638~1693mL の分布が得られた。うち、水道水は、ほとんどが加熱して摂取しており、中央値で 755~800mL, 算術平均で 831~860mL であった。ボトル水は中央値で 0mL, 算術平均で 76.7~78.2mL, 外食時の飲み物, 市販の飲み物は, 中央値で 350.0~400.0mL, 算術平均で 436.6~512.5mL であった。スープ・汁物は, 中央値でも 200mL, 算術平均で 264.1~272.5mL であった。今後の解析において, 平日の 1 日目, 2 日目の違い, ばらつきの評価, 回答間の関連性, 他の因子との関連性等について考察を行う予定である。

(7) リスク評価

本年度は 3 つの研究を行った。昨年度から継続して行っている化学物質の複合暴露によるリスク評価手法に関する研究では, これまでに提案されている評価手法について, その利点や欠点を含めて整理した。評価手法の一つに, 混合物その物を用いた毒性試験結果を基に評価する方法があるが, 異なる暴露状況, 特に高用量から低用量への外挿が困難なため, 混合物中の個々の成分に関する毒性情報を基に評価を行うのが現実的である。その方法として, 用量相加モデルを仮定したハザードインデックス, 相対作用係数や毒性等価係数アプローチの他, 反応相加を仮定したアプローチ, 相互作用ハザードインデックスアプローチなど, 多くの方法が提案されていた。

WHO 飲料水水質ガイドラインで不確実係数の分割アプローチが適用されているホウ素について, 最新の情報を基に確率論的アプローチを用いて算出した新規不確実係数及びその分割値の適用を試みた (表 6, 7)。種差及び個体差に関して, ラット及びヒトのホウ素クリアランスの違いと妊婦の糸球体濾過率の変動に関する実測データを用いた結果, ラットの発毒性に関して算出された値 (0.13 mg B/kg/day) がホウ素の耐容一日摂取量として適切であると考えられた (表 8)。

表 6 動物サイズ毎の新規不確実係数の提案

動物種	UFa	UFh	UFa x UFh	新規 UF
マウス	48.2	5.09	155	150
ハムスター	34.4	5.09	111	100
ラット	27.5	5.09	88.7	
ウサギ	13.8	5.09	44.3	40
サル	11.7	5.09	37.7	
イヌ	9.63	5.09	31.0	

UFa: カロリー需要補正值及び幾何標準偏差 3.23 を基に求めた種差の 95% タイル値, UFh: 中央値 3.0 及び幾何標準偏差 1.38 を基に求めた個体差の 95% タイル値, UFa x UFh: 2 つの対数正規分布データを確率論的アプローチを用いて掛け合わせて求めた 95% タイル値

表 7 新規不確実係数の種差・個体差及び PK・PD への分割案

動物種	新規 UF	UFa UFh	UF(PK) x UF(PD)
マウス	150	38 4	9.0 x 4.3 2 x 2
ハムスター ラット	100	25 4	7.0 x 3.6 2 x 2
ウサギ サル	40	10 4	4.0 x 2.5 2 x 2
イヌ			

環境を介した暴露によるヒトの健康への影響が懸念される長鎖パーフルオロカルボン酸類に関して, その毒性強度が炭素鎖の長さ依存して変化する要因を明らかにすることを目的として, ラットの血清中有機フッ素化合物の濃度を測定するための分析法を開発した。予備的に perfluorooctadecanoic acid (PFocDA) を経口投与したラットの血清中有機フッ素化合物濃度を測定した結果, PFocDA 以外の有機フッ素化合物が検出されことから, これらの有機フッ素化合物が毒性発現に関与している可能性が示唆された。

表 8 新規 UF 及び PK データを活用したホウ素の TDI の算出

毒性エンドポイント NOAEL もしくは BMDL	UFa [PK x PD]	UFh [PK x PD]	UF	TDI
ラットの精巣毒性 NOAEL = 17.5 mg B/kg/day	16.5 [4.58 x 3.6*]	4*	70	0.25 mg B/kg/day
イヌの精巣毒性 NOAEL = 8.8 mg B/kg/day	10*	4*	40 *	0.22 mg B/kg/day
マウスの発生毒性 BMDL ₀₅ = 44.9 mg B/kg/day	38 *	6.46 [3.23 x 2.0*]	245	0.18 mg B/kg/day
ラットの発生毒性 BMDL ₀₅ = 10.3 mg B/kg/day	11.9 [3.3 x 3.6*]	6.46 [3.23 x 2.0*]	80	0.13 mg B/kg/day

*: default 値

D. 結論

無機物質：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、給水用具からの重金属類の溶出試験に関する事前準備事項について調査、検討を行った。小型浄水処理装置を用いた高塩基度 PAC と従来 PAC の比較検討実験を行い、原水の高 pH 時、ピコプランクトン増殖時及び冬期の低水温及び低濁度時において、高塩基度型 PAC の残留アルミニウムの低減効果を確認することができた。また高塩基度型 PAC 使用時は、ろ過水中のアルミニウムの形態のほとんどは溶解性分であることがわかった。給水用具の接触容積測定は、測定者間でも同じ測定者でも大きな差が出る可能性があることが過去の測定値の調査から明らかになった。正確な接触容積の測定には、開閉栓の位置にも注意が必要など、慎重に作業を行う必要があることが明らかとなった。

一般有機物：B 地域の水源である地下水と、河川及び流域の下水処理場放流水における PFCs について調査した結果、PFCs が検出され、河川は下水処理場放流水の影響を受け、地下水はその河川の影響を受けていると考えられた。地下水では PFOS 前駆物質の FOSA が検出され、涵養中の PFOS の生成が考えられた。C 地域の河川水における PFCs の主成分は PFOA と PFNA であり、そのほとんどを占めている PFOA の値が大きく変動していた。さらに、炭素鎖が 8 以上の PFCs は活性炭の交換頻度を上げることにより若干除去されていた。PFCs による汚染を受けている水源については、存在比等の実態調査を行うことにより、その汚染起源

を特定できる可能性があることがわかった。

全国 6 カ所の水道事業者の水道原水、浄水及び給水栓水で EDTA 濃度を調査したところ、水道原水では最大 22.1 μ g/L、浄水では最大 13.8 μ g/L、給水栓水は最大 13.0 μ g/L であり、EDTA の目標値 (500 μ g/L) と比較すると、水道原水は目標値の 1/10 未満であり、水道浄水、給水栓水については目標値の 1/30 未満であった。また、水道原水中から高濃度で EDTA が検出された地点においては、水道浄水・給水栓水中で濃度の低減が認められており、高度浄水処理により一定の除去効果が得られると考えられた。

微生物：東日本大震災の対応を通じて、水道水の微生物学的安全性について検討した。急がれた水道水の供給再開に当たっては、理化学試験による迅速な判定が行われたが、微生物検査はリアルタイムな検査結果が得られず、被害状況が不明な災害状況下においては、外部からの支援による微生物検査の実施が望ましいと考えられた。原水に汚染が生じた場合をあらかじめ想定し処理方式を検討し、迅速な再開のための判断基準の整理が重要と考えられた。従属栄養細菌に関しては、測定地点の多くは目標値未満で経年変化も少なく、配水系統は清浄に保たれていたと言えた。一部に変動や高い測定値の存在を見出し、ろ過なし塩素消毒のみの浄水処理、硝酸態窒素との関連などが示唆された。これらを追求することで、水質の向上、配水系の改善が期待された。短時間接触における消毒効果を検証するプラグフロー装置を開発し、大腸菌ファージ Q β の塩素消毒とポリオウイルスのオゾン処理を検証し、従来に比べてより精度の良い不活化曲線が得られた。ウイルス粒子検出系

として immuno-PCR 法を改良し、従来の ELISA 法より 1,000 倍の高感度が得られた。今後の検証試験への活用が期待された。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。粉体ろ過におけるメンブレンフィルターのめくれの問題を改善した。流路の汚染は界面活性剤を用いた洗浄が効果的なことを確認したが、細かな汚れは残留し完全には除去できないことが明らかになった。従って、試料間のクロスコンタミネーションが問題となる試料では何らかの対策を要すると考えられた。粉体ろ過濃縮後の遠心沈殿で生じる固いペレットを懸濁する方法としては、100%PET の使用、50mL 遠心管の使用、チューブを叩いて沈殿物を浮かせること、より強いミキサーで攪拌することが最善と考えられた。国産蛍光抗体試薬を検討した結果、原水に添加したクリプトスポリジウムとジアルジアを問題なく染色可能で、活用が期待された。遺伝子検出法における検量線の作成に当たっては、クリプトスポリジウムオーシスト、ジアルジアシストの入手は容易ではないことから、人工合成の陽性対照の遺伝子断片より検量線を作成した。顕微鏡法と遺伝子検出法の比較試験を実施したところ、河川試料からのクリプトスポリジウム等検出は、顕微鏡陽性試料では遺伝子検出法で概ね陽性が得られた。顕微鏡陽性、遺伝子検出法陰性となる理由として確率論的な問題が大きいことを考察した。

消毒副生成物：活性炭との接触時間を延長することで NDMA の低減が可能であることを示した。HDMS, TMDS, DMST は、オゾン接触後すぐに分解していたが、DMS についてはオゾン接触後 10 分で完全に分解していた。また、NDMA の生成効率は、TDMS が 63.1%でもっとも高かった。さらに 柴島浄水場浄水処理過程で、これら 4 物質の測定を行い、原水の NDMA-FP(O3)への影響を評価したところ、全体で 3~25%程度の説明率であり、その中で HDMS の影響が最も大きかった。利根川流域の地下水中の過塩素酸、塩素酸イオン濃度は利根川からの距離が遠くなるにつれて減少する傾向があった。トリクロロ酢酸が比較的高濃度

で検出された原水では、色度や温度が高い場合に特に高濃度で検出された。イオパミドールの塩素処理生成物は比較的本の化学構造を維持していると推察された。

農薬：平成 22 農薬年度の農薬製剤総出荷量は約 23.3 万 t で前年比 5.1%減であった。登録農薬原体数は平成 21 年 12 月現在、536 種であった。調査対象 11 水道事業体の結果では、第 1 候補群農薬の検出数は、原水では 59 種、浄水では 21 種であった。最大検出濃度が 1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬は原水でプロモブチドとベンタゾンの 2 種類であった。浄水では 0.1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬は 9 種類で、プロモブチドが 2.6 $\mu\text{g/L}$ と、これまでの調査結果同様に高い濃度で検出された。最大値個別農薬評価値は、原水ではプロモブチド、フェンチオンスルホキシド、フェンチオンの 3 種の農薬が 0.1 以上の値を示した。浄水ではプロモブチドが 0.07 で最も高い値を示した。検出頻度については、原水ではベンタゾン、ジノテフラン、プロモブチド、オリサストロビンが高い値であった。浄水ではベンタゾン、ジノテフラン、プロモブチドが高い値を示した。ジノテフラン、オリサストロビンは現行の第 1 候補群~第 3 候補群のいずれにもリストアップされていない農薬であった。最も効率よく監視農薬を選定できる指標として、「出荷量/ADI/面積」の地域最高値と「水田出荷量 \times 10 (スコア A+スコア B-6)/ADI/面積」の地域最高値の組み合わせを合理的に求めた。この結果、新しい監視農薬候補として 124 農薬が抽出された。水道水質試験の標準液調製時の各段階における不確かさの要因を検証したところ、器具操作の熟練度>器具の許容誤差>LC/PDA 繰り返し精度>電子天秤の許容誤差という傾向が観察された。さらに、ブタミホス市販標準品 3 社 3 製品の絶対純度を測定した結果、90.3%、94.7%、94.8%であり、メーカー表示の純度が絶対値を示していないことが確認された。7 種のネオニコチノイド系農薬について鶴見川で実態調査を行ったところ、ネオニコチノイド系農薬 7 種が検出され、濃度は ADI から推定される目標値と比較して 1~2 割程度であったが、調査結果と比較して高い値であった。琵琶湖周辺の 3 河川においてもジノテフランとクロチアニ

ジンは高い頻度、比較的高い濃度で検出された。水道統計報告水道事業体 1601 のうち、1 回以上農薬を測定している水道事業体数は 404、測定回数が 1 回は 218、10 回以上測定している事業体は 14 であった。

寄与率:水道水質基準設定のための水道水寄与率に関する知見の収集と考え方の整理を行った。特に今年度はウランの安全性評価が改訂されたことから、食品と水道水からのウランの摂取量について、過去の調査データについてモンテカルロ法による試算を行い、日本人の摂取量の分布を算出した。その結果、水道水が現基準値の値であると本研究では国民の 0.12%、その他の研究では国民の 0.7%、5.0%が、新耐容摂取量を超える場合があることが示唆された。また、これまで、地域や年齢の代表性を考慮した水道水や飲料の摂水量調査が限られることから、インターネットアンケートにより年代別、男女別、地域別に約 1800 名について摂水量調査を行った。また、生水の摂取について検討を行うため、水道水の摂取、氷の摂取量、水を使った活動時間として入浴などの項目についても調査を行った。このうち今年度は冬期の調査を行い、成人 1188 名について解析し、日本人成人の摂水量の分布を得た。平日、休日を通じ、水道水、全種類の飲み物、スープ・汁物を合計して、中央値で 1530~1568mL、算術平均で 1638~1693mL の分布が得られた。今後より詳細に解析予定である。

リスク評価:化学物質の複合暴露によるリスク評価手法には、混合物その物を用いた毒性試験結果を基に評価する方法と混合物中の成分に関する情報を基に評価を行う方法があり、後者として、用量相加モデルを仮定したハザードインデックス、相対作用係数や毒性等価係数アプローチの他、反応相加を仮定したアプローチ、相互作用ハザードインデックスアプローチなど、多くの方法が提案されていた。新規不確実係数及びその分割法を適用したホウ素の安全性評価では、種差及び個体差に関して、ラット及びヒトのホウ素クリアランスの違いと妊婦の糸球体濾過率の変動に関する実測データを用いた結果、ラットの発生毒性に関して算出された値 (0.13 mg B/kg/day)がホウ素の耐容一日

摂取量として適切であると考えられた。

炭素鎖の長さに依存して毒性が変化するパーフルオロカルボン酸類について、その毒性発現の違いの要因を明らかにすることを目的として、ラット血清中の有機フッ素化合物の濃度を測定するための分析法を開発し、Perfluorooctadecanoic acid (PFOcDA)を経口投与したラット血清試料中の有機フッ素化合物濃度を測定した結果、PFOcDA の消化管吸収率は低く、その毒性発現には、不純物として含まれる PFOcDA 以外の有機フッ素化合物が関与している可能性が示唆された。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

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

Matsushita, T., Shirasaki, N., Matsui, Y. and Ohno, K., Virus inactivation during coagulation with aluminum coagulants. *Chemosphere*, 85(4), 571-576, 2011.

Kishida N, Miyata R, Furuta A, Izumiyama S, Tsuneda S, Sekiguchi Y, Noda N, Akiba M. Quantitative detection of *Cryptosporidium* oocyst in water source based on 18S rRNA by alternately binding probe competitive reverse transcription polymerase chain reaction (ABC-RT-PCR). *Water Research* 46(1), 187-94, 2012.

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., Asami M., Takei K. and Akiba M.: Analysis of bromate in drinking water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry without sample pretreatment, *Analytical Sciences*, 2011, 27, 1091-1095.