

Echigo S., Itoh S., and Niwa A.: Effects of ion-exchange treatment on bromate formation and oxidation efficiency during ozonation. *Water Science & Technology* 12(2), 187-192, 2011.

小坂浩司, 廣瀬一人, 浅見真理, 秋葉道宏: 水道における N-ニトロソアミン類とその前駆物質の実態調査, 土木学会論文集 G(環境) 67(7), III_13-III_21, 2011.

森田悠斗, 越後信哉, 伊藤禎彦: ヨード造影剤の琵琶湖・淀川水系及び塩素処理過程における挙動, 土木学会論文集 G(環境) 67(7), III_1-III_11, 2011.

Tani K., Matsui Y., Iwao K., Kamata M. and Matsushita T.: Selecting analytical target pesticides in monitoring: sensitivity analysis and scoring. *Water Research* 46(3), 741-749, 2012.

田原麻衣子, 中島晋也, 杉本直樹, 有菌幸司, 西村哲治: 水道水質試験の標準液調製における不確かさと定量精度に及ぼす影響. 水道協会雑誌 (受理).

Hirata-Koizumi, M., Fujii, S., Ono, A., Hirose, A., Imai, T., Ogawa, K., Ema, M. and Nishikawa, A., Evaluation of the reproductive and developmental toxicity of aluminium ammonium sulfate in a two-generation study in rats. *Food and Chemical Toxicology* 49, 1948-1959, 2011.

Hirata-Koizumi, M., F., S., Furukawa, M., Ono, A. and Hirose, A., Repeated dose and reproductive/developmental toxicity of perfluorooctadecanoic acid in rats. *The Journal of Toxicological Sciences* 37, 63-79, 2012.

Matsumoto, M., Harada, T., Shibuya, T., Hamad, S., Honma, M., Hirose, A., A chemical category approach of genotoxicity studies for branched alkylphenols. 国立医薬品食品衛生研究所報告 129, 68-75, 2011.

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, 広瀬明彦, OECD 化学物質対策の動向 (第 17 報) - 第 28 回 OECD 高生産量化学物質初期評価会議 (2009 年パリ) -, 化学生物総合管理 7, 47-54, 2011.

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, 広瀬

明彦, OECD 化学物質対策の動向 (第 18 報) - 第 29 回 OECD 高生産量化学物質初期評価会議 (2009 年ハーグ) -, 化学生物総合管理 7, 86-91, 2011.

松本真理子, 宮地繁樹, 菅谷芳雄, 広瀬明彦, OECD 高生産量化学物質点検プログラム: 第 30 回初期評価会議概要, 化学生物総合管理 7, 92-98, 2011.

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

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

4. 学会発表

Kobayashi Y, Itoh M, Yamamada T, Akiba M and Matsui Y. Experimental evaluations of water treatment system as adaptations to a sharp increase in raw-water turbidity caused by climate change, using a pilot-scale plant. The 4th IWA-ASPIRE conference and exhibition. Tokyo, 2011.

Kimura, M., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N. and Ishikawa, T. B., Reducing ceramic membrane fouling and residual aluminum by pre-coagulation with high-basicity polyaluminum chloride. The 4th IWA-ASPIRE conference and exhibition. Tokyo, 2011.

町田佳織, 石川太了, 木村正興, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, ポリ塩化アルミニウムの塩基度がヒ素の除去と残留アルミニウム濃度に及ぼす影響, 第 62 回全国水道研究発表会, 2011.

木村正興, 白崎伸隆, 石川太了, 松下拓, 松井佳彦, ポリ塩化アルミニウムの塩基度が膜ろ過性と残留アルミニウム濃度に及ぼす影響, 第 62 回全国水道研究発表会, 2011.

久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 小林憲

弘, 杉本直樹, 西村哲治, SPE-GC/MS 法による水道原水・浄水・給水栓水中 EDTA の存在実態, 第 48 回全国衛生化学技術協議会, 長野, 11 月, 講演要旨集, 206-207, 2011.

J. Sangsanont, H. Katayama, F. Kurisu, and H. Furumai, Viral Inactivation Profile After Ozonation In Continuous Quench Flow Reactor. 6th International Symposium on Health-Related Water Microbiology, Rotorua, New Zealand, September, 2011 (Peer-reviewed, accepted as oral presentation)

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Sato, S., Effective removal of virus by high-basicity polyaluminum coagulation treatment, Proceedings of Particle Separation Conference, Berlin, Germany, 18–20, June 2012.

Shirasaki, N., Matsushita, T., Tatsuki, Y. and Matsui, Y., A new approach to estimate norovirus removal performance in a membrane filtration process by using virus-like particles and immuno-PCR method, Proceedings of AWWA/AMTA 2012 Membrane Technology Conference & Exposition, Glendale, AZ, USA, 27 February–1 March 2012.

Kimura, M., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N. and Ishikawa, T. B., Coagulation by novel high-basicity poly-aluminum chloride effectively reduces ceramic membrane fouling and residual aluminum. Proceedings of AWWA/AMTA 2012 Membrane Technology Conference & Exposition, Glendale, AZ, USA, 27 February–1 March 2012.

白崎伸隆, 大芝淳, 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処理性に与える影響, 第 63 回全国水道研究発表会, 2012.

大芝淳, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 第 46 回日本水環境学会年会, ウイルス除去に有効な新規アルミニウム系凝集剤の開発, 第 46 回日本水環境学会年会, 2012.

田附雄一, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 遺伝子組み換えにより発現したウイルス外套タンパク粒子と新規 immuno-PCR 法を用いたヒトノロウイルスの膜ろ過性の評価, 第 46 回日本水環境学会年会, 2012.

木村正興, 松井佳彦, 松下拓, 白崎伸隆, ポリ

塩化アルミニウムの塩基度が膜ファウリングに及ぼす影響, 第 46 回日本水環境学会年会, 2012.

白崎伸隆, 佐藤翔太, 大芝淳, 松下拓, 松井佳彦, アルミニウム系凝集剤の高塩基度化によるウイルスの効果的除去, 第 66 回土木学会年次学術講演会, 2011.

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.

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.

S. Izumiyama, A. Inomata, N. Kishida, S. Katsuyama, T. Momoda, K. Usui, M. Akiba, K. Yagita, 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, p.8, January 12, 2011, Tokyo Japan.

Kishida N, Miyata R, Furuta A, Izumiyama S, Morita S, Tsuneda S, Sekiguchi S, Noda N, Akiba M. Quantitative detection of Cryptosporidium oocyst in water source by alternatively binding probe competitive polymerase chain reaction (ABC-PCR). 16th International Symposium on Health-Related Water Microbiology, WaterMicro 2011. Rotorua, September 2011.

高藤俊, 泉山信司, 粉体ろ過によるクリプトスポリジウム濃縮法の検討, 日本水道協会第 62 回全国水道研究発表会, 2011

岸田直裕, 今野祥顕, 浅見真理, 秋葉道宏, 原本英司, 泉山信司, 水道水源における原虫汚染の全国実態調査, 第 46 回日本水環境学会年会, 2012.

泉山信司, 岸田直裕, 秋葉道宏, 遠藤卓郎, クリプトスポリジウム等検査への遺伝子検出法導入の課題について, 第 11 回 環境技術学会研究発表大会, 大阪市, 2011.

八木田健司, 泉山信司, 宮崎誠生, 迅速診断を目的とした抗ジアルジアモノクロナール抗体の作製, 第 80 回日本寄生虫学会大会, 東京都, 2011

泉山信司, 八木田健司, 森田重光, 宮崎誠生, 蛍光抗体染色用抗クリプトスポリジウムモノクロナール抗体の開発, 第 81 回日本寄生虫学会大会, 兵庫県, 2012

Kosaka K., Asami M., Takei K. and Akiba M.: Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry for bromate in drinking water, Proc. 7th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water in CD-ROM, Sydney Australia, 2011 (Poster Presentation)

Jo I., Echigo S. and Itoh S.: Profiles of DOM and Haloacetic Acid Formation Potential along a Drinking Water Treatment Plant with Ozonation and GAC Treatment by a Comprehensive Fractionation Technique, Proc. 7th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water in CD-ROM, Sydney Australia, 2011. (Oral Presentation)

小坂浩司, 浅見真理, 武井佳奈子, 秋葉道宏: LC-MS/MS による水中の臭素酸イオンの測定方法の開発, 第 20 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 千葉, 123-126, 2011.

廣瀬一人, 中嶋淳, 平野雄大, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 国内水道における N-ニトロソアミン類とそれらの結合塩素処理による生成能の存在実態調査, 第 62 回全国水道研究発表会講演集, 大阪, 604-605, 2011.

Kamata M., Asami M., Aizawa T., Matsui Y., Inoue T., Sato K., Kikuchi M., Izumita S., Sugita I., Arihara J., Nishino M., Miura K. and Watanabe M.: Trends in the detection of agricultural chemicals in the source environment of the drinking water supply in Japan. The 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2011.

Satake M., Kamata K., Tahara M., Shimizu K., Kubota R., Kobayashi N., Sugimoto N. and Nishimura T.: Chlorination of pirimiphos-methyl and the cytotoxicity of the chlorinated products in HepG2 cells. The 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2011.

鎌田素之, 直井啓, 相澤貴子, 松井佳彦: ネオニコチノイド系農薬の使用実態と浄水処理性. 第 62 回全国水道研究発表会, 618-619, 2011.

川寄悦子, 梶田香奈, 中田俊芳, 須戸幹, 鎌田素之: ネオニコチノイド系農薬の水道水質検査法の開発とその適用. 第 46 回日本水環境学会年会講演集, 501, 2012.

小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治: 新たに水道水質管理目標設定項目の検討対象となる農薬類の一斉分析法の検討. 第 48 回全国衛生化学技術協議会年会, 2011.

小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 杉本直樹, 西村哲治: 新たに水道水質管理目標設定項目の検討対象となる農薬類の GC/MS 一斉分析法の検討. 第 20 回環境化学討論会, 2011.

Dawei Quan, Ryosuke Okashita, Teruo Muto, Yasuo Yanagibashi, Shinya Echigo, Sadahiko Itoh, Yumiko Ohkouchi, Hideto Jinno: Alternative Approach to Estimate the Allocations to Drinking-water of THMs and HAAs, Micropol & Ecohazard, University of New South Wales, Sydney, Australia, 2011.

Niizuma, S., Matsui, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Evaluating allocation factors of drinking-water quality standard based on the risk and exposure assessment. The 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2-6 October 2011

新妻瞬, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 有害金属摂取量に対する飲料水の影響と水質基準における寄与率の考え方, 第 62 回全国水道研究

発表会, 大阪, 2011.

Hirata-Koizumi, M., Fujii, S., Furukawa, M., Kawamura, T., Takahashi, M., Matsumoto, M., Kato, H., Ono, A. and Hirose, A., A combined repeated dose and reproductive / developmental toxicity screening study of perfluorododecanoic acid in rats. The 51st SOT Annual meeting (March 2012, San Fransisco, CA, USA), 2012.

Hirose, A., Fujii, S., Furukawa, M., Nishimura, T., Hirata-Koizumi, M., Yamamoto, M., Usami, M., Ono, A. and Umemura, T., A combined repeated dose and reproductive/developmental toxicity screening study of perfluorooctadecanoic acid in rats. The 31th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (August 2011, Brussels, Belgium), 2011.

Ono, A., Takahashi, M., Kawamura, T., Kamata, E., Hirata-Koizumi, M. and Hirose, A., An evaluation of structure-based toxicity classification and TTC approach for assessing safety of existing industrial chemicals with JECDB. The 47th EUROTOX2011 (August 2011, Paris, France), 2011.

小野敦, 平田睦子, 須永昌男, 古川正敏, 鎌田栄一, 広瀬明彦. (2011) 多層型カーボンナノチューブの 28 日間反復経口投与毒性試験. 第 38 回日本トキシコロジー学会学術年会, 横浜, 2011

平田睦子, 芹澤英樹, 鎌田栄一, 小野敦, 広瀬明彦. (2011) 単層型カーボンナノチューブの 28 日間反復経口投与毒性試験. 第 38 回日本トキシコロジー学会学術年会, 横浜, 2011.

平田睦子, 藤井咲子, 小野敦, 広瀬明彦, 今井俊夫, 小川久美子, 江馬眞, 西川秋佳. (2011.7) 硫酸アルミニウムの飲水投与による二世代繁殖毒性試験. 第 51 回日本先天異常学会学術集会, 東京, 2011.

広瀬明彦, リスクアセスメント・マネジメント, 環境毒性 (環境汚染物質), 放射性物質, 紫外線, ナノマテリアル. 第 13 回日本トキシコロジー学会基礎教育講習会, 東京大学農学部, 2011.

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>

白崎 伸隆	北海道大学
坂本 薫	千葉県水道局
荘司 浩史	茨城県企業局
小林 利男	東京都水道局
森 健次	名古屋市上下水道局
平林 達也	大阪市水道局
石橋 健二	福岡県南広域水道企業団
比嘉 元紀	沖縄県企業局
上杉 佳寛	社) 日本水道協会

<一般有機物分科会>

阿部 進	東京都水道局
阿部 晃文	川崎市上下水道局
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
工藤 幸生	日本水道協会

<微生物分科会>

勝山 志乃	神奈川県内広域水道企業団
大谷 喜一郎	神奈川県内広域水道企業団
金見 拓	東京都水道局
角田 徳子	東京都水道局
高藤 俊	浜松市上下水道部
佐々木 美江	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

渡邊洋大	神奈川県企業庁
水野 聡	新潟市水道局
猪又 明子	東京都健康安全研究センター
百田 隆祥	栄研化学(株)生物化学研究所
岸田 直裕	国立保健医療科学院
遠藤 卓郎	国立感染症研究所
岸田 小百合	タカラバイオ(株)製品開発センター
溝口 智子	(財)岐阜県公衆衛生検査センター
古川 一郎	神奈川県衛生研究所
黒木 俊郎	神奈川県衛生研究所
村崎 愛	大阪市水道局
三輪 雅幸	大阪市水道局
安藤 正典	武蔵野大学

<消毒副生成物分科会>

田中 康夫	阪神水道企業団
吉岡 浩二	奈良県水道局
北本 靖子	大阪市水道局
野本 雅彦	北千葉広域水道企業団
中嶋 淳	茨城県企業局
保坂 幸尚	東京都水道局
小笠原 和雄	大阪広域水道企業団
與古田 亨	沖縄県企業局
稲波 文雄	京都市上下水道局
金井 正和	川崎市上下水道局
小坂 浩司	国立保健医療科学院
越後 信哉	京都大学

<農薬分科会>

相澤 貴子	(財)水道技術研究センター
在原 潤	千葉県水道局
泉田 翔	茨城県企業局
井上 剛	福岡県南広域水道企業団
加登 優樹	広島市水道局
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
小林 憲弘	国立医薬品食品衛生研究所
田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所
西野 真之	八戸圏域水道企業団
三浦 晃一	仙台市水道局
柳川 茂	神奈川県内広域水道企業団
渡辺 正秀	新潟市水道局

<寄与率分科会>

国包 章一	静岡県立大学
柳橋泰生	福岡女子大学
大野 浩一	大阪大学

<リスク評価分科会>

長谷川 隆一	(独)製品評価技術基盤機構
鈴木 俊也	東京都健康安全研究センター
西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所
小野 敦	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
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
川村 智子	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

平成 23 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

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
—— 無機物質分科会 ——

研究代表者	松井 佳彦	北海道大学大学院 工学研究院 教授
研究分担者	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
研究協力者	白崎 伸隆	北海道大学大学院 工学研究院 助教
研究協力者	坂本 薫	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	平林 達也	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	比嘉 元紀	沖縄県企業局 水質管理事務所
研究協力者	上杉 佳寛	(社)日本水道協会 工務部 水質課 水質専門監

研究要旨

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。

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。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高塩基度 PAC と従来 PAC の比較検討実験において、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 AL と溶解性 AL 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。

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。

A. 研究目的

無機物質分科会で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。

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。平成 21 年度水道統計によると、浄水場出口水の最高値で 0.1 mg/L 超～0.2 mg/L 以下である件数は 3.7 %、給水栓水の最高値では 2.2 %となっている。凝集剤を用いる急速ろ過方式を採用する浄水場が多いと考えられる、表流水、ダム湖沼水を原水とするものに限ると、その割合はそれぞれ、5.3 %、5.7 %にまで高くなる。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。

給水用具からの重金属類の溶出について、水道用資機材の構造・材質基準に準じた浸出試験を行う計画を立てていた。実施計画を策定するにあたり、国立保健医療科学院で実施した(外部委託調査)給水用具の試買試験結果を精査したところ、補正值算出に関わる接触容積の測定値に大きなばらつきが出る可能性が明らかになった。このため、科学院でも独自に接触容積を再測定し、測定時における留意点を検討するとともに、研究協力者が浸出試

験を実施する際にできるだけばらつきのない結果を得るために、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することとした。

B. 研究方法

(1) 残留アルミニウム対策に関する実態調査

平成 22 年度のアンケート結果で、浄水中に残留するアルミニウム対策として凝集剤の注入強化を行っているという回答があった。そこで、本年度は、アルミニウム対策として凝集剤の注入強化での対応方法について調査を行った。

また、アンケートとは別に、アルミニウム等の対策として凝集剤注入強化から酸注入へ対策を変更し、実施している事業者の実態調査を行った。

アンケート対象の事業者は昨年度の結果および過去の調査等を元に 19 事業者にアンケート調査を実施した。

アンケートの主な項目は水源の種類、浄水方式、凝集剤の種類その他、

- ・原水 pH の状況
 - ・凝集剤注入率算定の根拠
 - ・凝集剤強化注入との効果の確認
 - ・残留アルミニウム濃度の想定状況
- 等である。

(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。本年度は福岡県南広域水道企業団荒木浄水場において以下の 3 つの水質条件を

設定し、従来の凝集剤と高塩基度凝集剤の比較検討を行った。

- 1) 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
- 2) 原水中のピコプランクトン増殖時における処理性評価
- 3) 冬期原水(低水温、低濁度、高 pH)に対する処理性評価

小型浄水処理装置では原水を原水槽へ導き、原水ポンプにより流量 1 L/min(1.44 m³/日)で急速攪拌槽へ送る。また、急速攪拌槽の入口では、凝集 pH を調整するための硫酸又は苛性ソーダと凝集剤が併せて注入された後、緩速攪拌槽においてフロック形成が行われる。生成したフロックは、後段の傾斜沈降装置付沈降分離槽において沈殿分離され、その後、沈殿処理水はアンストライト層(100 mm)、砂層(400 mm)及び砂利層(100 mm)で構成されるろ過塔において、ろ過速度 127m/日でろ過処理される。

- (3) 浸出試験における接触容積測定と試験手順に関する検討

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。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た。

研究協力者に浸出試験の実施を依頼する際にできるだけ同じように実験を行うことができるように、接触容積測定に関する留意点等を含め、浸出試験の手引きを作成した。浸出試験は採水まで最低 3 週間を要するため、研究協力者が通常の勤務時間の範囲でどのように実験を計画すればよいかもすぐに分かるようにした。

C・D. 研究結果と考察

- (1) 残留アルミニウム対策に関する実態調査
アンケート対象の 19 事業体のうち、18 事業

体の 20 浄水場から回答があった。このうち、2 水道事業体(2 浄水場)については、既に酸注入で pH 調整を実施し、凝集剤の注入強化は実施していなかった。このため、結果については、18 浄水場からの回答結果をまとめた。

原水は、表流水(表流水+ダム直接、表流水+ダム放流等を含む)が 72 % (13 ヲ所)と最も多かった。浄水処理方式は、その全ての浄水場が急速ろ過又は急速ろ過に他の処理を組み合わせる処理を行っていた。また、凝集剤は PAC が 94 % (17 ヲ所)、硫酸アルミニウムが 6 % (1 ヲ所)であった。

平成 22 年度の原水 pH の最高値について図-1 に示す。原水 pH の最高値は、7.5 以上と回答した浄水場が 83 % (15 ヲ所)で、平均値は 7.5 以上と回答した浄水場が 44 % (8 ヲ所)であった。原水 pH の最高値が 9.0 以上と回答した浄水場 33 % (6 ヲ所)のうち、67 % (4 ヲ所)は平均値が 7.5 以上であった。

凝集剤の注入強化後の残留アルミニウム濃度の調査については、「調査を実施している」22 % (4 ヲ所)、「過去に実施して問題なかった」17 % (3 ヲ所)、「調査を実施していない」61 % (11 ヲ所)であった。浄水のアルミニウム濃度の測定頻度は、「土、日、祝日を除く毎日」6 % (1 ヲ所)、「毎週 1 回」17 % (3 ヲ所)、「1 ヶ月に 2 回」6 % (1 ヲ所)、「1 ヶ月に 1 回」39 % (7 ヲ所)、「3 ヶ月に 1 回」33 % (6 ヲ所)であった。

浄水アルミニウムの最大値については、「0.02 mg/L 未満」17 % (3 ヲ所)、「0.02~0.05 mg/L 未満」33 % (6 ヲ所)、「0.05~0.10 mg/L 未満」28 % (5 ヲ所)、「0.10~0.15mg/L 未満」11 % (2 ヲ所)、「0.15~0.20 mg/L 未満」11 % (2 ヲ所)と、水質基準(0.2 mg/L)は超えていないが、水質管理目標設定項目の目標値(0.1 mg/L)を超えている浄水場が 22 % (4 ヲ所)あった(図-2)。

本アンケートを実施する以前にアルミニウム対策として、凝集剤注入強化から酸注入に変更した A 事業体に聞き取り調査を行った。その

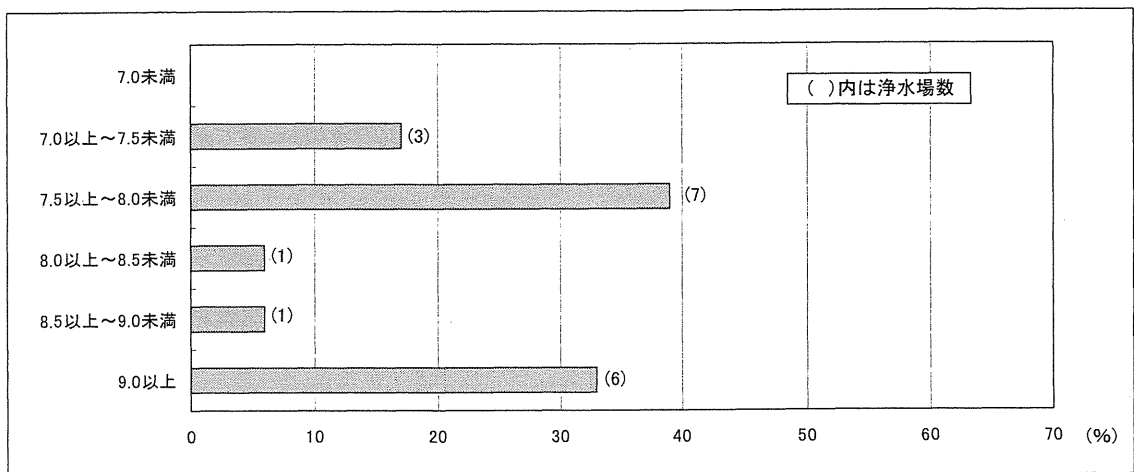


図-1 原水 pH の最高値

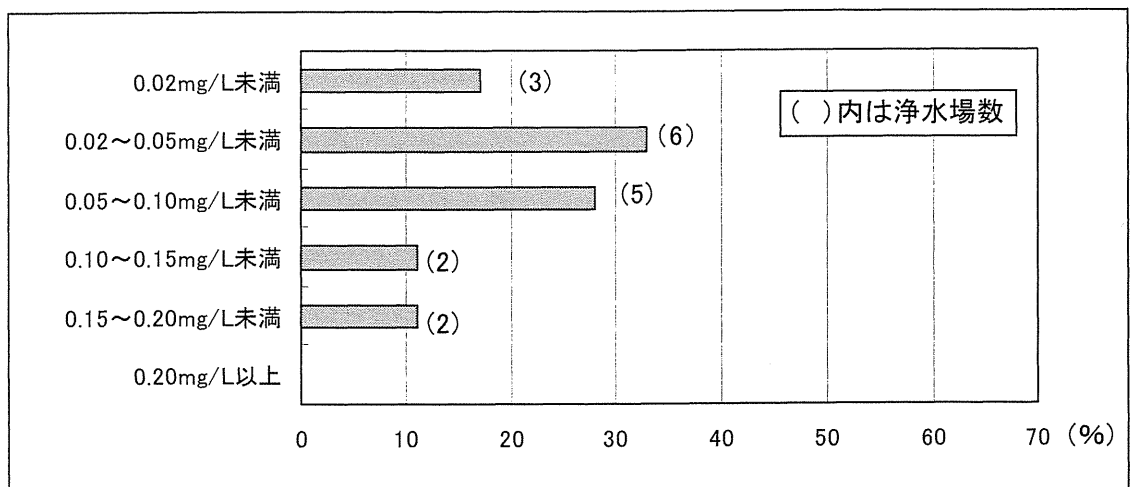


図-2 浄水中のアルミニウム濃度

状況について以下に示す。A 事業体ではすべての浄水場で酸注入を導入している。

実態調査を行った水道事業体では、生物の光合成作用等により、原水の pH 値が上昇し、これまで、PAC の注入率の強化で対応していた。しかし、PAC の注入率を増やすことによって発生汚泥量が増加し、排水処理が間に合わなくなった。また、装置の設計上、一定量以上の凝集剤の増量ができないという問題もあった。この結果、PAC の注入率を増やすことが出来なくなり、浄水へのアルミニウムの溶出及び浄水の pH 値が高くなることによって、次亜塩素酸ナトリウムによる殺菌力の低下等が懸念された。

酸注入の実施により凝集がよくなり、PAC の

注入率が低下し、発生汚泥量も減少した。また、pH 値を管理することで浄水アルミニウム濃度を下げることが出来た。

目標 pH 値を 7.1 とした酸注入では、PAC の平均注入率は従前(原水濁度 5 度以上の高濁度時を除いた 2001 年 9 月～2002 年 10 月)に比べ約 65 %低くすることが出来た。また、ランニングコストは、PAC と硫酸の重さあたりの価格がほぼ同じであったため、合計した注入量から概算すると約 41 %低くなった。目標 pH 値を 7.3 とした場合は低減率約 31 %、目標 pH 値 6.9 の場合は低減率約 29 %で、目標 pH 値を 7.1 とした場合の低減率が最も良かった。

(2) 小型浄水処理装置を用いた新規凝集剤の評価

1) 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

平成 23 年度の 3 月末～4 月末にかけて、原水中生物の炭酸同化作用に起因する原水 pH の日周変動を伴う上昇が顕著に見られ、実験期間中の原水 pH は 8.5～8.7 で推移した。これら原水に pH 調整を行わず、従来型 PAC 及び高塩基度型 PAC を 30mg/L 注入し、凝集沈殿ろ過処理を行い、ろ過水中のアルミニウムを比較した。

ろ過水中の総アルミニウム及び溶解性アルミニウムの測定結果を図-3 に示した。各凝集剤によるろ過処理水中の残留アルミニウムの形態は、いずれも溶解性分であり、高塩基度 PAC は凝集時 pH が 7.68 と高い処理条件下であったにも関わらず、残留アルミニウムは従来 PAC と比べて約 1/10 値の 0.05mg/L と極めて低いレベルで制御することができた。

2) 原水中のピコプランクトン増殖時における処理性評価

平成 23 年度夏季の筑後川原水中のピコプランクトン数の経日変化を図-4 に示す。

荒木浄水場の原水は、例年、梅雨明け後に日照量の増加と河川水温の上昇に伴って、原水中のピコプランクトンの経日的な増加傾向が見られる。今回の実験は、9 月のピコプランクトン増加時に実施したものであり、期間中の原水中のピコプランクトン数は 12,000～24,000 個/ml で推移し、浄水場では、ろ過濁度やアルミニウムの上昇傾向が見られた。これら原水に対し、PAC 注入率を 20mg/L 一定の条件下で凝集 pH を 7.0、7.5 に変化させて、従来型 PAC と高塩基度型 PAC との処理性を比較した。

ろ過水における総アルミニウム及び溶解性アルミニウムの測定結果を図-5,6 に示した。ろ過水の総アルミニウムは、高塩基度型 PAC が従来型 PAC に比べて全体的に低い値を示し、

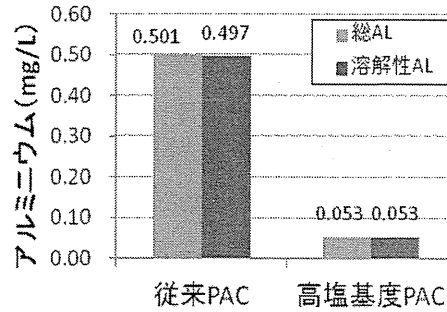


図-3 ろ過水アルミニウム

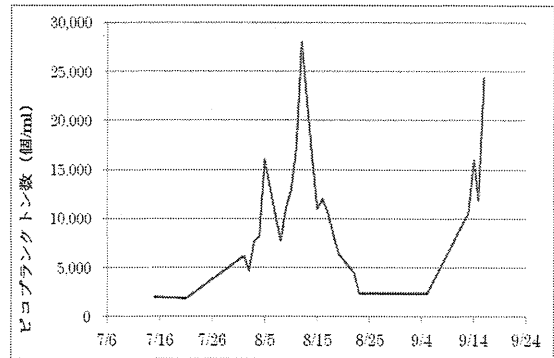


図-4 原水中のピコプランクトン数

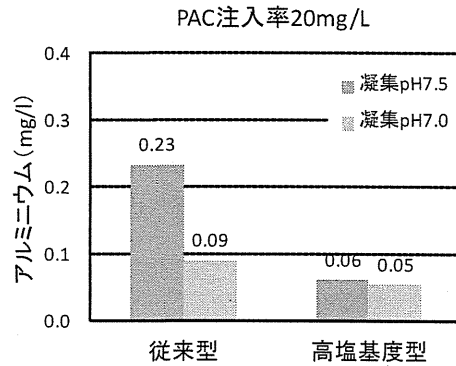


図-5 ろ過水の総アルミニウム濃度

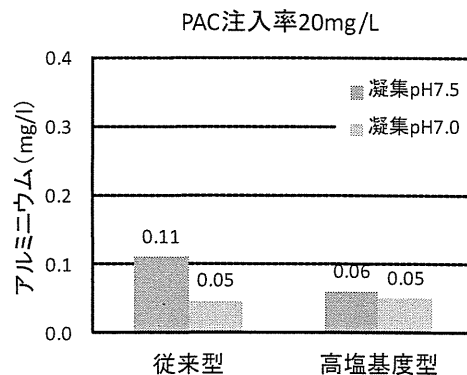


図-6 ろ過水の溶解性アルミニウム濃度

その傾向は凝集 pH が高いほど顕著に見られた。また、高塩基度 PAC における総アルミニウムは、凝集 pH に関わらず、そのほとんどが溶解性分であったのに対し、従来型 PAC の場合は、総アルミニウムのうち溶解性アルミニウムが約 50 %で、その残りは懸濁

性アルミニウムが残存した状態であった。これより、高塩基度型 PAC の場合、凝集 pH 7.5 の条件下でも凝集 pH 7.0 の場合と同等のアルミニウムの除去性が期待できると考える。

3) 冬期原水(低水温、低濁度、高 pH) に対する処理性評価

実験を開始した 1 月の原水は安定して低水温、低濁度及び高 pH 化状態にあり濁度、水温、pH の平均値は各々 1.6 mg/L、8.7℃、pH 7.94 で推移したが、後半の 2 月に入ると纏まった降雨があり、以降、原水水質は大きく変動した。このような原水に対し、PAC 注入率を 15、20、25mg/L に、また凝集 pH を 7.0、7.2 及び 7.4 に変化させ、従来型 PAC 及び高塩基度型 PAC との処理性を比較した。

ろ過水における総アルミニウム及び溶解性アルミニウムの測定結果を図-7,8 に示す。従来 PAC によるろ過水中の総アルミニウム濃度は、凝集 pH が高く条件ほど濃度が高くなる傾向にあったのに対し、高塩基度 PAC の場合は、凝集 pH の上昇による多少の濃度上昇が見られるものの、全ての条件下で概ね 0.03mg/L 以下の極めて低いレベルで制御することができた。高塩基度型 PAC においては、総 AL と溶解性 AL 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。

(3) 浸出試験における接触容積測定と試験手順に関する検討

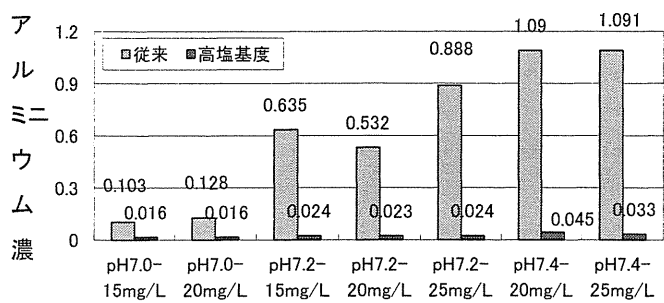


図-7 ろ過水の総アルミニウム濃度

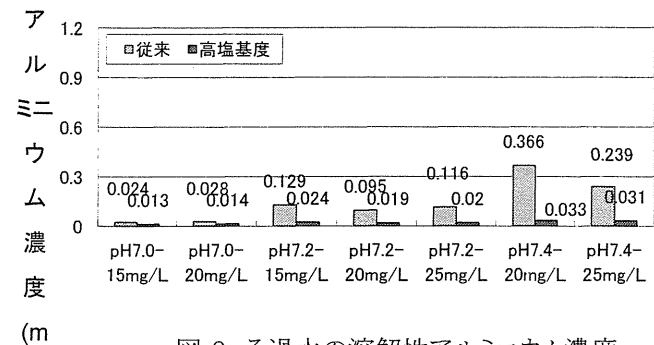


図-8 ろ過水の溶解性アルミニウム濃度

平成 21 年度に試験を行った業者との比較では、科学院の測定値に対し 0.5~1.1 倍(平均 0.83 倍)の接触容積となっており、比較的容積を小さめに測定していた。平成 22 年度の測定業者の値は科学院の測定値に対し 0.9~1.4 倍(平均 1.06 倍)であり、ほとんどの製品が 0.9~1.1 倍の間にあり、科学院の測定値に近い接触容積となっていた。試験対象とした製品は湯水混合栓であり、内部に湯、水用の管が 2 本備わっているものが多い。さらに引出式のヘッドの場合、湯、水用の管の長さが長くなっており、給水時に十分な注意を払わないと器具内に完全に充水することが難しい。

E. 結論

(1) 残留アルミニウム対策に関する実態調査

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 ヵ所) 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カ所)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カ所)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。

(2) 小型浄水処理装置を用いた新規凝集剤の評価

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 AL と溶解性 AL 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。

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。

(3) 浸出試験における接触容積測定と試験手順に関する検討

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。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。

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

2. 学会発表

Kobayashi Y, Itoh M, Ymamada T, Akiba M and Matsui Y. Experimental evaluations of water treatment system as adaptations to a sharp increase in raw-water turbidity caused by climate change, using a pilot-scale plant. The 4th IWA-ASPIRE conference and exhibition. 2011 Oct, Tokyo

平成 23 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）
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
分担研究報告書

— 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院
研究分担者： 秋葉 道宏 国立保健医療科学院
西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者： 阿部 進 東京都水道局
阿部 晃文 川崎市上下水道局
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
工藤 幸生 日本水道協会

研究要旨

PFOS と PFOA に加えて、炭素鎖の異なるパーフルオロスルホン酸類 (PFCSs)、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。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、PFCSs については PFHxS、PFOS、PFOA 及び PFNA がいずれの井戸でも $0.01 \mu\text{g/L}$ 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 PFCSs 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。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く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。

固相抽出-誘導体化 GC-MS 法を用いて、全国 6 カ所の水道事業者の水道原水、浄水、給水栓水中 EDTA の存在実態を評価した。EDTA は水道原水では ND (<0.1) ~22.1 μ g/L、浄水では ND (<0.1) ~13.8 μ g/L、給水栓水は ND (<0.1) ~13.0 μ g/L の範囲で検出され、最大値は地点 D の水道原水で 22.1 μ g/L であった。EDTA の目標値 (500 μ g/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、生成条件の明確化、生成量について再検討を行った。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℃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結論できた。

A. 研究目的

パーフルオロカルボン酸類 (PFCAs) やパーフルオロスルホン酸類 (PFCSs) など有機フッ素化合物 (PFCs) は、環境や生物試料からの検出事例が数多く報告され、さらに、環境中や生物体内での残留性が高いことから、PFOS 及び PFOA が要検討項目となっている。そこで、本研究では、PFOS と PFOA

に加えて炭素鎖の異なる PFASs、PFCAs 及び PFOS の前駆物質について、固相抽出-高速液体クロマトグラフィー/タンデム型質量分析法 (SPE-LC/MS/MS) などの同時分析法を検討し、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 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。

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) は多くの金属イオンと可溶性錯塩を形成することから、広範囲で用いられているアミノポリカルボン酸の一つで、医薬品、食品、家庭用品、農業等の多分野で用いられてきた。EDTA はその多分野での使用と、水溶性が高く、環境水中で加水分解や生分解されずに重金属イオンと容易に錯塩を形成し安定に存在するため、水環境中における残留性有機汚染物質となりうる懸念され、水道原水へ混入する可能性がある。そこで、全国 6 カ所の水道事業体でそれぞれ年間複数回採水した水道原水、浄水、給水栓水を対象に、EDTA の存在実態を評価した。

塩化ビニルモノマーは、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の合成等の用途に用いられる原料であり、平成 16 年に水道水質基準における要検討項目にリストアップされ、その目標値は $2 \mu\text{g/L}$ である。平成 21 年厚生労働省の未規制物質等の水道における存在実態調査において、大規模浄水場の浄水から検出率 7%、最大濃度で $1.4 \mu\text{g/L}$ で検出され、目標値に対する検出濃度が 7 割と高い割合が報告されている。塩素処理により生成されるとの報告があるが、生成の有無や機構等情報は少ない。そこで本研究では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 法を用いて、塩素処理の条件等を変えて塩化ビニルモノマーの生成について検討した。

B. 研究方法

1. 有機フッ素化合物

1. 1 試薬

有機フッ素化合物 (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 PFCA_s (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 PFC_s (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 PFC_s を対象とした。標準物質及び安定同位体標識体は、それぞれ市販の標準品を購入して用いた。メタノールは残留農薬試験用、アセトニトリルは (CH₃CN) は高速液体クロマトグラフ用を使用した。

水道水を純水製造装置 Elix UV5 (ミリポア製) で処理することなどの方法を用い、PFC_s をほとんど含まない精製水を調製した。

PFC_s 混合標準溶液及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. 2 水試料

試料水は、精製水とメタノールで洗浄後に 100°C のオーブンで 3 時間以上乾燥したガラス製の瓶 (500mL) に採水し、保冷しながら持ち帰り冷暗所に保存した。

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、すべて深さ 10m から 15m 程度の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。

1. 3 器具

本実験に用いた固相抽出 (SPE) 用の市販固相カートリッジは、日本ウォーターズ製 OASIS HLB plus、Oasis WAX Plus、昭和電工製 PS@Liq を使用した。

採水ビン、ろ過器、遠心沈殿管、及びその他の器具は、全てテフロン製部品を使用していないガラス製を使用し、使用時にメタノールで洗浄後、風乾して用いた。

1. 4 装置

固相抽出 (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)、GLScience 製の AQUALOADER2.5SPL698 等を用いた。

水試料がテフロン製部品に接触した場合、PFCs に汚染される可能性があることから、それを防ぐために、コンセントレーターを使用前にメタノールで洗浄する、ラインをポリエチレン製チューブに交換する、水試料がテフロン製部品に接触しないようにシリンジポンプ間に固相カートリッジを取り付ける等の方法をとった。

LC/MS 及び LC/MS/MS は、それぞれの測定機関が所有する、LC 部は Xbridge C18 を取り付けた Alliance 2695 Separation Module (ウォーターズ製) と MS/MS 部は Ultima PT (マイクロマス製) の装置、日本ウォーターズ製の AquityUPLC TQD と AquityUPLC BEH C18 (日本ウォーターズ製、 $1.7\mu\text{m}$ $2.1\times 100\text{mm}$) のカラムを使用した装置、日本ウォーターズ(株)製の Aquity UPLC TQD と日本ウォーターズ(株)製の ACQUITY UPLC BEH Shield RP-18 ($1.7\mu\text{m}$ $2.1\times 100\text{mm}$) カラムを使用した装置をそれぞれ用いて分析を行った。

1. 5 分析方法

固相カートリッジカラムは、それぞれの固相カートリッジに適切な方法でコンディショニングした。

試料水 500mL は、固相抽出法で抽出・濃縮し、内部標準物質としてカルバマゼピン-d10 や PFOA ($^{13}\text{C}_8$) 等のサロゲート物質を添加した後、一定量に定容し、測定用溶液とした。

前処理の一例を以下に記述する。日本ウォーターズ製 Oasis WAX Plus をメタノール 5mL、MilliQ 水 5mL でコンディショニングした。試料水はギ酸 (40%水溶液) によって pH3 程度に調整し、ろ過などはせずに 20mL/分で固相カラムに加圧通水した。コン

セントレーターは、使用前にメタノールで洗浄した。ガラス容器やコンセントレーターへの吸着が懸念されることから、試料通水後にガラス容器とコンセントレーターをメタノールで洗浄し、この洗浄液を保存した。固相カラムは窒素ガスで通気乾燥させ、1%濃アンモニア水メタノール 6mL でバックフラッシュにより溶出させた。溶出液と先の洗浄液を合わせて試料とし、窒素ガス吹き付けで 1mL 以下に濃縮した。内部標準物質としてカルバマゼピン-d10 (10mg/L) を $10\mu\text{L}$ 添加し、メタノールで 1mL に定容した。

炭素鎖が 8 以上の有機フッ素化合物 PFCs が昭和電工製 PS@Liq を、炭素鎖が 7 以下の有機フッ素化合物 PFCs がウォーターズ社製 Oasis HLB を用いて抽出し、両方を混合する方法も用いた。

分析条件の例として、(1) 移動相として A 液:10mM 酢酸アンモニウム水溶液と B 液:アセトニトリルで、流速は $0.2\text{mL}/\text{min}$ とした。はじめ A 液 10% で 1 分間保持し、6 分に 95% になるようにグラジエントをかけて、9 分まで保持した。カラム温度は 50°C 、試料注入量は $5\mu\text{L}$ とした。質量分析の条件は次のとおりである。イオン化法は ESI で、キャピラリー電圧 1.5kV 、イオン源温度 120°C 、脱溶媒温度 350°C 、コーンガス $50\text{L}/\text{h}$ 、脱溶媒ガス $600\text{L}/\text{h}$ とした。この条件では、MilliQ 水に $0.04\mu\text{g}/\text{L}$ になるように添加して行った添加回収試験の回収率は、99% から 114% で平均 106% であった。また、この条件における定量下限値は、FOSA は $0.0002\mu\text{g}/\text{L}$ 、その他は $0.001\mu\text{g}/\text{L}$ であった。(2) 移動相として A 液 10mM 酢酸アンモニウムアセトニトリル (CH_3CN) (10:90)、B 液 10mM 酢酸アンモニウムとした。グラジエント分析の条件は、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 分まで保持した。カラム温度：40℃、試料注入量：10 μL。オートサンプラー用サンプルピンはテフロンを使用していないポリプロピレン製（キャップ部はポリエチレン製、容量 300 μL、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℃、脱溶媒温度：400℃、コーンガス：50L/h、脱溶媒ガス：580L/h、検出器電圧：650V とした。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 であった。

1. 6 定量

内標準法により定量計算を行った。各 PFCs 標準物質のピーク面積を PFCs の内標準物質のピーク面積 (PFCAs は PFOA- $^{13}C_2$ で、PFCSs は PFOS- $^{13}C_4$) 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 のピーク面積を内標準物質のピーク面積 (PFCAs は PFOA- $^{13}C_2$ で、PFCSs は PFOS- $^{13}C_4$) で除して比を求め、各 PFCs の検量線に基づき算出した。

2. エチレンジアミン四酢酸

2. 1 試料水

実態調査に用いた試料水は、全国 6 カ所の水道事業体の水道原水、浄水及び給水栓水を 2010 年 12 月、2011 年 4 月、8 月、10 月に採水した。試料水は採水瓶に満水状態で採水して分析まで冷蔵保存し、できるだけ早く固相抽出処理を行い、抽出後直ちに分析に供した。

2. 2 前処理法 (固相抽出-誘導体化法)

EDTA の固相抽出は、検水 100 mL に 16 mol/L 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 でコンディショニングした Bond Elut Jr. SAX (500 mg, Varian, 強陰イオン交換カートリッジ) に 10 mL/min の流速で通水した。固相カート

リッジは精製水 3 mL で洗浄後、捕捉物質を 16 mol/L ギ酸水溶液 3 mL で溶出した。溶出液に内部標準物質の 1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸溶液 (CyDTA) (0.1 mg/mL) を 100 μL 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溶液を 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 分析法 (GC-MS 法)

EDTA は、GC 装置の注入口温度：250 °C、注入法：パルスドスプリットレス法、キャリアーガス：ヘリウムの条件で、DB-5 フェーズドシリカキャピラリーカラム (0.25 mm i. d. × 30 m 膜厚 0.25 μm) を用い、70 °C (2 分間保持) → 300 °C (15 °C/分、3 分間保持) のカラムの昇温条件で分離した。MS の定量条件は、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

3. 1 塩素処理試験

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 処理水を試料水とした。試料水は採水後、実験まで 4°C で保存した。

試料水を 10 mL ずつヘッドスペース用バイアル瓶に分注し、次亜塩素酸ナトリウム溶液を遊離塩素濃度が約 2mg/L となるように試料に添加し、直ちに密栓し、転倒混和した。30°C で 24 時間又は 48 時間保温した。

有機物質含有模擬試料水として、10mL の精製水にフミン酸 10mg を添加した。この溶

液は、不溶部分が瓶底に沈殿している状態であった。また、精製水 200mL にフミン酸 1g を添加し、よく混和した後、遠心上清を試料水とした。この溶液は、褐色透明溶液であった。さらに、10mL の精製水にフミン酸 10mg と 10 M 水酸化ナトリウム 50 μ L を添加し、十分混和した。この溶液は黒褐色溶液であった。次亜塩素酸ナトリウム溶液を遊離塩素濃度が約 2、5、10mg/L となるように添加し、直ちに密栓し、転倒混和した。塩素添加後 30 $^{\circ}$ C で 24 時間保温した。

3. 2S-trap ヘッドスペース GC/MS 法による同定・定量分析

塩化ビニルモノマーの分離は、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、カラムの昇温条件を 30 $^{\circ}$ C (3 分間保持) \rightarrow 170 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/分) \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C、サンプル加熱時間: 15 分、ドライパージ時間: 2 分 30 秒、の条件で GC により分離し、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 $^{\circ}$ C、検出モード: SIM で質量分析計により同定・定量した。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。

C. 研究結果

1. 有機フッ素化合物

1. 1 A 地域の井戸水

A 地域の井戸水中の PFCs 濃度は、調査開始当初に PFCs がほとんど検出されていない井戸水では 2~3 年後においても、PFCs は検出されなかった。PFCs が比較的高濃度に検出された井戸水では、各 PFCs の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。これまでの調査では、汚

染源の特定はできていない。

1. 2 B 地域の河川水

B 地域の地下水において、調査した全ての井戸で PFCs が検出され、PFHxS、PFOS、PFOA 及び PFNA が比較的高濃度で検出され、いずれの井戸でも 0.01 μ g/L 程度で検出された。また、PFOS 前駆物質としては FOSA が検出された。

PFASs については、PFBS と PFHxS では井戸ごとの特徴的な傾向は観察されなかったが、PFOS では特定の井戸で高い値を示した。

一方 PFCA については、PFPeA、PFHxA 及び PFHpA は特定の井戸で高い値を示し、PFOA 及び PFNA は井戸ごとの特徴的な傾向は観察されなかった。

FOSA については、数か所の井戸で高濃度であり、検出されなかった井戸もあった。

B 地域を流れる Z 川における下水処理場放流水と河川水の間を調査した結果、下水処理場放流水が流入すると河川水の濃度の急激な上昇が確認された。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、Z 川では PFCs 濃度は下水処理場の影響を受けていると考えられた。

4 回調査を行った数か所の地点の濃度変動は、調査日ごとの大きな変動はなく、定期的に検出されていることが確認された。今回の調査では、PFOS 前駆物質は FOSA が 12 月に 0.0002 μ g/L 以下の濃度で、下水処理場の放流水で 0.0003 μ g/L の濃度で検出された以外は不検出であった。

1. 3 C 地域の原水

C 地域の池水を水源とする原水では、炭素鎖が 6~8 のカルボン酸型の PFCA がごく微量検出されていたが、スルホン酸型の PFCs は検出されず、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、炭素鎖が 6~11 のカルボン酸型の PFCA が検出され、

その主成分は PFOA(平均 19ng/L)、PFNA(平均 6ng/L)であった。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。

表流水を水源とする原水における PFCs の主成分は PFOA(存在比約 6 割)と PFNA(存在比約 2 割)であり、そのほとんどを占めている PFOA の値が 11~28ng/L と変動幅が大きいいため、PFCs の合計濃度も 21~51ng/L と大きく変動していた。

表流水を水源とする浄水場の水処理工程は、凝集沈殿・オゾン・粒状活性炭・凝集・砂ろ過となっているが、原水と浄水の PFCs 濃度に大きな差がなく、PFCs を除去することは難しい結果が得られた。

粒状活性炭処理については、活性炭交換補充工事(20%交換)から半年未満の活性炭処理水と半年以上経過した活性炭処理水を比較すると、炭素鎖が 6~7 のカルボン酸型の PFCAs では変化がないが、炭素鎖が 8~12 のカルボン酸型の PFCAs では半年未満の活性炭処理で約 3 割程度除去されていた。以上から炭素鎖が 8 以上のカルボン酸型の PFCAs については、活性炭の交換頻度を上げることにより、若干の物理吸着が期待できると考えられる。

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。

PFCs の存在比でみると、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。

C 地域の水道水源を比較すると、大部分

の水源では今回に検討対象とした池水を水源とする原水より低い PFCs 濃度で、汚染が少ない状況であった。その存在比は PFOA(C8) >> PFHxA(C6)、PFHpA(C7) > PFNA(C9) と若干炭素鎖が短いものが多いものの、概ね近い存在比であった。

一方、別の山地部の原水では、PFCs の合計濃度は 1~14ng/L(平均 6ng/L)と低い値であったが、スルホン酸型の PFBS(C4)が最も多く、続いてカルボン酸型の PFOA(C8)の順になるなど、その存在比が他の原水と大きく異なっていた。そこで水源上流に位置する池の調査を行った結果、その存在比は PFBS(C4) >> PFOA(C8) とほぼ一致し、その合計濃度も 47ng/L と高い値であった。

2. エチレンジアミン四酢酸

全国 6 カ所の水道事業者の試料水(水道原水、浄水、給水栓水)において、EDTA は 12 月及び 8 月の試料水についてはすべての地点の水道原水、浄水、給水栓水から、4 月および 10 月の試料水については地点 A のすべておよび地点 F の浄水、給水栓水を除く全ての試料水から検出された。それぞれの濃度範囲は、水道原水では ND (<0.1) ~ 22.1 μ g/L、浄水では ND (<0.1) ~ 13.8 μ g/L、給水栓水は ND (<0.1) ~ 13.0 μ g/L であった。すべての試料の濃度は、目標値の 1/10 未満であった。

採水地ごとに比較すると、12 月の試料が比較的高濃度で、ついで 4 月の試料であり、8 月と 10 月の試料水はほぼ同等の濃度であった。また、各地点において水道原水、浄水、給水栓水で比較すると、水道原水中 EDTA 濃度が比較的高い地点においては、水道原水 > 浄水 = 給水栓水であったが、水道原水中 EDTA 濃度が比較的低い地点においては水道原水 \geq 浄水 = 給水栓水であった。それぞれの試料水はスポット採水したもので、採水時間による濃度差がある可能性も考えられるが、水道原水中 EDTA 濃度が高

い地点の浄水場においては、オゾン及び活性炭処理の高度浄水処理が導入されており、高度浄水処理で EDTA を完全には除去できないものの、通常処理に比べ、一定の除去効果が得られているものと考えられた。

都市部を流下する一級河川から水道原水を取水している、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ことが考えられた。

3. 塩化ビニルモノマー

塩素添加後 30℃で 24 時間及び 48 時間保温した前段ろ過水、オゾン&BAC 処理水、すべての試料において、塩化ビニルモノマーの検出は極微量であり、塩素未添加試料水と同程度であった。前段ろ過水及びオゾン&BAC 処理水の TOC 濃度は、それぞれ 1.18 及び 0.728 mg/L であった。今回試験に供した試料水については、これらの TOC 濃度における 2 mg/L の遊離塩素濃度の添加による塩化ビニルモノマーの生成は極めて低いとの結果であった。前段ろ過水については通常処理の浄水場を、オゾン&BAC 処理水については高度浄水処理の浄水場を想定しており、通常より高濃度の残留塩素濃度（通常の浄水場出口の残留塩素制御目標値：0.50 mg/L）で実験を行ったが、塩素処理によって問題とするような濃度で塩化ビニルモノマーが生成される可能性は極めて低い結果であった。

塩化ビニルモノマーの前駆物質の一つとしてフミン酸を想定し、フミン酸を溶解した有機物質含有模擬試料水を用いて塩化ビニルモノマーの生成を検討した。遊離塩素濃度が 2、5、10mg/L となるように塩素を添加し、30℃で 24 時間保温した。研究方法に記述した 3 種の有機物質含有模擬試料水す

べてにおいて、塩化ビニルモノマーの検出は極微量であり、塩素未添加試料水と同程度であった。

残留塩素によって生成された塩化ビニルモノマーが分解される可能性は考えられる。塩素処理後 24 時間後の残留塩素濃度は、遊離塩素濃度が 2 と 5mg/L の添加試料水では残留塩素濃度は 0mg/L であったが、遊離塩素濃度を 10mg/L に添加した試料水では 24 時間後でも 1~2mg/L で残留していた。残留塩素濃度の異なる条件でも、塩化ビニルモノマーが低濃度にしか認められなかったことから、塩素の残留の有無が分解に関与し検出結果に影響を及ぼしているとは考えにくい。しかし、24 時間以内の残留塩素濃度の変動と経時的な生成量については評価していないことから、詳細な塩素による塩化ビニルモノマーの生成と分解の関係は、今後の検討課題として残されている。

D. 考察

B 地域の地下水の濃度 (C_G) を井戸から近い上河原堰の濃度 (C_R) で規格化した結果、いずれの物質も概ね河川と同程度か少し低い結果となった。調査対象の井戸は、これまでに臭素イオンや医薬品などで Z 川の影響を受けていることが報告されており、PFCs は分解しづらく、涵養ではほとんど取り除けないと考えられるため、地下水の PFCs においても河川の影響を受けていると考えられた。規格化濃度が少し低い点については、今回の分析方法では懸濁態のものも分析しているため、河川水と異なり濁質の少ない地下水では低くなったと考えられた。特に PFCAs では全ての井戸の平均値で評価すると炭素鎖が長いほど規格化濃度が低い傾向が確認され、炭素鎖が長いほど懸濁態の比率が大きいためと考えられた。ただし、Z 川以外に由来する地下水の影響も考えられた。