

らに、新規の UF 及びその分割法を適用したことから、現時点で最新の考え方と科学的知見に基づいた TDI を求めることが出来たと考えられる。

実験動物のサイズは、マウスからイヌまでおよそ 500 倍もの違いがあるものの、UFa の default 値は共通して 10 が用いられてきたところである。それに対して、EPA や ICH (Connelly ら, 1997) では、体表面積補正を適用しているが、近年、代謝速度補正あるいはカロリー需要補正の方がより適切であるとの指摘がなされている (Schneider ら, 2004; Falk-Filipsson ら, 2007)。さらに、最近、個体差に関する新しい情報に基づいた総括的な新規 UF の提案が行われた (Hasegawa ら, 2010)。一方で、UF の PK・PD 分割の適用が検討され、WHO の飲料水基準値ではホウ素にのみ適用されている (WHO, 2009)。しかし、日本においては、UF 分割の検討はなされているものの、まだその適用はなされていない。本研究は、こうした背景に基づいて、ホウ素の安全性評価において新規の UF に加え、その分割も出来るだけ適用しようとする試みである。

ホウ酸及びホウ砂は、ヒト又は実験動物で容易に吸収・排泄される。また、吸収される段階でホウ砂もホウ酸となり、体内では代謝を受けず、比較的迅速に腎から排泄される。そこで、ホウ素クリアランスがホウ素の血中濃度を規定すると判断される。UFa の PK データとしては、対象の実験動物とヒトのホウ素クリアランスのデータを用いた。ホウ素クリアランスのデータはホウ酸を経口摂取させ、一定時間測定したホウ酸の血中濃度と尿排泄量から算出されている。ラットでのホウ素クリアランスについては、成熟雄ラットを対象とした試験 (Usuda ら, 1998) と妊娠ラットを対象とした試験 (Vaziri ら, 2001) の 2 つの

報告があり、それらの値を用いた。ヒトでのホウ素クリアランスに関しては、成人男性を対象とした試験 (Jansen ら, 1984) と非妊娠婦人と妊婦を対象とした試験 (Pahl ら, 2001) の 2 つの報告がある。それぞれ、デンマークあるいは米国からの報告で、対象の人種等に関する情報は提供されていないが、主に Caucasian あるいは African-American と推定される。一方、日本人のホウ素クリアランスのデータは得られていないので、これらの文献データが日本人を含む東アジア系民族にも適用できるかどうかを検討する必要がある。そこで、最初に、上述の 2 つの試験の結果を比較すると、成人男性のホウ素クリアランス $54.6 \pm 8.0 \text{ mL/min/1.73m}^2$ に対して、非妊娠婦人では $54.31 \pm 19.35 \text{ mL/min/1.73m}^2$ 、妊婦では $68.30 \pm 35.00 \text{ mL/min/1.73m}^2$ とほとんど男女差はなく、妊娠による増加率は約 25% であると判断される。Pahl ら (2001) は、非妊娠婦人のクレアチニンクリアランスを同時に測定し、その値が $123.0 \pm 23.8 \text{ mL/min/1.73m}^2$ であること、また、ホウ素クリアランスはクレアチニンクリアランスの約 50% であることを示し、この結果は、ホウ素がヒト腎尿細管で再吸収されることを示していると結論している。一方、日本では、クレアチニンクリアランスの正常範囲は $70 \sim 130 \text{ mL/min}$ とされており、 $50 \sim 70 \text{ mL/min}$ を軽度、 $30 \sim 50 \text{ mL/min}$ を中等度、 30 mL/min 以下を高度の腎障害としている。日本では、一般的に、クレアチニンクリアランスを mL/min と表示しているが、実質は mL/min/1.73m^2 である。従って、日本人と欧米人のクレアチニンクリアランスはほぼ同等と考えられ、欧米人で得られたホウ素クリアランスをそのまま日本人に当てはめることは可能と考えられる。一方、ラットではクレアチニンクリアランスは、GFR (イヌリンクリア

ランス)の35-45%(Capassoら, 1987, Cortesら, 1987, Wallら, 1987, Homsiら, 1996, Bergstromら, 1996, Shehataら, 1994)とヒトの場合とは大きく異なっており、ラットではクレアチニンの再吸収が大きいいため、GFRとしての信頼性は低いと考えられている。

欧米では、GFRの測定のためにイヌリンまたはそれと同等のイオヘキソールが用いられている。イヌリンは尿細管による再吸収も受けないし、分泌もされない。一方、クレアチニンは、腎機能が高度に障害を受けたヒトでは、尿細管細胞からの分泌が亢進し、見かけの腎クリアランス(クレアチニンクリアランス)が高値を示すため、注意が必要である。妊婦のGFRは、体表面積補正を行わない絶対値として表示する機会が多いが、その理由は体表面積補正の式が妊婦には適していないとの考え方からである。Dunlop(1981)は25人の健常な妊婦における妊娠16、26、36週目のGFR(イヌリンクリアランス)と分娩8週後のGFRを、Krutzenら(1992)は健常妊婦13人の妊娠第3期のGFR(イオヘキソールクリアランス)と産後1年のGFRを、さらに、Sturgissら(1992)は21人の健常妊婦の妊娠12-19週及び妊娠30-35週の平均GFR(イヌリンクリアランス)と産後15-25週のGFRを示した。これらのデータから、非妊娠婦人のGFRの平均値は95~110 mL/minであり、上述のクレアチニンクリアランスとほとんど同じ値である。GFRは妊娠により約50%増加すると言われているが、上記の3つの試験においても健常者のGFRは妊娠により46~77%増加した。一方、疾患を持った婦人のGFRの妊娠による増加率は、高血圧症で45%、子癩前症で14%、糖尿病で28%と疾病により著しく異なっている(Dunlopら, 1981, Krutzenら, 1992, Sturgissら, 1992)。このうち、特に子癩前症患者のGFRの増加率が

低いことから、腎障害との関連性が示唆される。

一方、主な排泄経路が尿中排泄である薬物については、尿細管からの分泌量がかかなり大きい場合があり、その際は腎クリアランスが大きな値となる。また、GFRと同様に、腎クリアランスは妊娠により著しく増加するが、その増加率は20~200%と幅が非常に広く、従って妊娠による薬剤の有効性の変化の幅に十分な注意が必要である。このように、化学物質の腎クリアランスは、尿細管への再吸収や分泌により著しく異なり、さらに、妊娠によりそのクリアランスは増加するものの、増加率も物質により著しく異なる。こうしたことから、汚染化学物質等の腎クリアランスはその血中濃度を規定する重要な因子で、PKの資料として重要と考えられるが、疾病や妊娠により大きな影響を受ける可能性があることから、慎重に対処することが大切である。なお、ホウ素に関しては、適切な情報を入手することができ、適正な安全性評価ができたものと考えられる。

パーフルオロカルボン酸類は、肝毒性や生殖発生毒性を示すことが知られている(ATSDR 2009, US EPA 2005, Lau et al. 2007, OECD 2002)。これまでに報告されている毒性情報から、少なくとも炭素数が10までのパーフルオロカルボン酸については、炭素鎖が長い程毒性が強く、その要因として尿中排泄速度の違いが示唆されている。一方で、炭素数が12以上のパーフルオロ化合物については、その毒性に関する情報がほとんど報告されていない。最近、化審法の既存化学物質安全性点検プログラムにおいて、炭素数12から18の4種のパーフルオロカルボン酸類について、反復投与毒性・生殖毒性併合試験が実施され、その結果、炭素数が12以上の長鎖パーフルオロカルボン酸類については、炭

素数の長さに依存して毒性が弱まることが示された。そこで、こ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、ラットの血清中有機フッ素化合物の濃度を測定するためのTBAS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した。

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予備的に測定した結果、PFOA, PFNA, PFDAなどのPFOcDA以外の有機フッ素化合物が、PFOcDAよりも高い濃度で検出されたことから、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。

E. 結論

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。

F. 参考文献

- Allen BC, Strong PL, Price CJ, Hubbard SA, Datson, GP (1996) Benchmark dose analysis of developmental toxicity in rats exposed to boric acid. *Fund Appl Toxicol*, **32**, 194-204.
- ATSDR (2009): Toxicological Profile for Perfluoroalkyls (Draft for Public Comment), US Department of health and human services, Public health service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Available at <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=1117&tid=237>.
- Bergström G, Johnsson E, Lindström K, Rudenstam J, Haraldsson B (1996) Impaired glomerular permselectivity for albumin in chemically medullectomized WKY rats. *Acta Physiol Scand*, **156**, 61-67.
- Capasso G, Anastasio P, Giordano D, Albarano L, De Santo NG (1987) Beneficial effects of atrial natriuretic factor on cisplatin-induced acute renal failure in the rat. *Am J Nephrol*, **7**, 228-234.
- Connelly JC, Hasegawa R, McArdle JV, Tucker ML (1997) ICH guideline residual solvents. *Pharmaeuropa*, **9**, suppl.1 S1-S68.
- Cortes P, Dumler F, Goldman J, Levin NW (1987) Relationship between renal function and metabolic alterations in early streptozocin-induced diabetes in rats. *Diabetes*, **36**, 80-87.
- Dunlop W (1981) Serial changes in renal haemodynamics during normal human pregnancy. *Br J Obstet Gynecol*, **88**, 1-9.

- Dieter MP (1994) Toxicity and carcinogenicity studies of boric acid in male and female B6C3F₁ mice. *Environ Health Perspect*, **102** (Suppl. 7), 93-97.
- Dourson M, Maier A, Meek B, Renwick A, Ghanian E, Poirier K (1998) Boron tolerable intake: Re-evaluation of toxicokinetics for data-derived uncertainty factors. *Biol Trace Elem Res*, **66**, 453-463
- EFSA. (2007) EFSA scientific colloquium. 28-29 November 2006-Parma, Italy. Summary report. Cumulative risk assessment of pesticides to human health: the way forward.
- EFSA. (2008) Scientific opinion of the Panel on Plant Protection products and their Residues (PPR Panel) on a request from the EFSA evaluate the suitability of existing methodologies and, if appropriate, the identification of new approaches to assess cumulative and synergistic risks from pesticides to human health with a view to set MRLs for those pesticides in the frame of Regulation (EC) 396/2005 (Question No. EFSA-Q-2006-160). *EFSA J*. 704.
- Falk-Filipsson, A, Hanberg, A, Victorin, K, Warholm, M, Wallen, M (2007) Assessment factors—applications in health risk assessment of chemicals. *Environ Res*, **104**, 108–127.
- Hasegawa, R, Hirata-Koizumi, M, Dourson, M, Parker, A, Hirose, A, Nakai, S, Kamata, E, Ema, M (2007) Pediatric susceptibility to 18 industrial chemicals: a comparative analysis of newborn with young animals. *Regul Toxicol Pharmacol*, **47**, 296–307.
- Hasegawa, R, Hirata-Koizumi, M, Dourson, M, Parker, A, Sweeney, L, Nishikawa, A, Yoshida, M, Ono, A, Hirose, A (2010) Proposal of new uncertainty factor application to derive tolerable daily intake. *Regul Toxicol Pharmacol*, **58**, 237–242.
- Heindel JJ, Price CJ, Field EA, Marr MC, Myers CB, Morrissey RE, Schwetz BA (1992) Developmental toxicity of boric acid in mice and rats. *Fund Appl Toxicol*, **18**, 266-277.
- Hirata-Koizumi, M., F., S., Furukawa, M., Ono, A. and Hirose, A. (2012) Repeated dose and reproductive/developmental toxicity of perfluorooctadecanoic acid in rats. *J. Toxicol. Sci.* 37, 63-79.
- Homsí E, Oliveira Dias EP, Garcia WE, Gontijo JA, Figueiredo JF (1996) Effects of nifedipine and platelet activating factor antagonist (BN 52021) in glycerol-induced acute renal failure in rats. *Ren Fail*, **18**, 883-892.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety) (1994) Derivation of guidance values for health-based exposure limits. Environmental Health Criteria No. 170: Assessing human health risks of chemicals. World Health Organization, Geneva.
- Jansen JA, Anderson J, Schou JS (1984) Boric acid single dose pharmacokinetics after intravenous administration to man. *Arch Toxicol*, **55**, 64-67.
- Kortenkamp, A., Backhaus, T. and Faust, M. (2009) State of the Art Report on Mixture Toxicity, Final Report of a project on mixture toxicology and ecotoxicology commissioned by the European Commission, DG Environment. .
- Krützen F, Olofsson P, Back SE, Nilsson-Ehle P (1992) Glomerular filtration rate in pregnancy; a study in normal subjects and in patients with hypertension, preeclampsia and diabetes. *Scand J Clin Lab Invest*, **52**, 387-392.
- K u WW, Chapin RE, Moseman RF, RE Brink,

- KD Pierce, KY Adams (1991) Tissue disposition of boron in male Fischer rats. *Toxicol Appl Pharmacol*, **111**, 145-151.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. and Seed, J. (2007): Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol Sci* **99**, 366-394.
- Lee IP, Sherins RJ, Dixon RL (1978) Evidence for induction of germinal aplasia in male rats by environmental exposure to boron. *Toxicol Appl Pharmacol*, **45**, 577-590.
- MEEK, M.E., BOOBIS, A.R., CROFTON, K.M., HEINEMEYER, G., RAAIJ, M.V. and VICKERS, C. (2011) Risk assessment of combined exposure to multiple chemicals: A WHO/IPCS framework. *Regul Toxicol Pharmacol* **60** (Suppl. 1), S1-S14.
- NTP (National Toxicology Program) (1987): Toxicology and carcinogenesis studies of boric acid (CAS no. 10043-35-3) in B6C3F₁ mice (food studies)(NTP Technical Report Series No. 324).
- OECD (2002): Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). ENV/JM/RD(2002)17/FINAL. Available at <http://www.oecd.org/dataoecd/23/18/2382880.pdf>.
- Pahl MV, Culver BD, Strong PL, Murray FJ, Vaziri ND (2001) The effect of pregnancy on renal clearance of boron in humans: a study based on normal dietary intake of boron. *Toxicol Sci*, **60**, 252-256.
- Price CJ, Marr MC, Myers CB, Seely JC, Heindel JJ, Schwetz BA (1996a) The developmental toxicity of boric acid in rabbits. *Fund Appl Toxicol*, **34**, 176-187.
- Price CJ, Strong PL, Marr MC, Myers CB, Murray FJ (1996b) Developmental toxicity NOAEL and postnatal recovery in rats fed boric acid during gestation. *Fund Appl Toxicol*, **32**, 179-193.
- Reffstrup, T.K., Larsen, J.C. and Meyer, O. (2010) Risk assessment of mixtures of pesticides. Current approaches and future strategies. *Regul Toxicol Pharmacol* **56**, 174-192.
- Sayli BS (2001) Assessment of fertility and infertility in boron-exposed Turkish subpopulations. *Biol Trace Element Res*, **81**, 255-267.
- Sayli BS (2003) Low frequency of infertility among workers in a borate processing facility. *Biol Trace Elem Res*, **93**, 19-29.
- Schneider, K, Oltmanns, J, Hassauer, M (2004) Allometric principles for interspecies extrapolation in toxicological risk assessment—empirical investigations. *Regul Toxicol Pharmacol*, **39**, 334–347.
- Schou JS, Jansen JA, Aggerbeck B (1984) Human pharmacokinetics and safety of boric acid. *Arch Toxicol* **7**, 232-235.
- Shehata M, el Nahas A, Barkworth E, Cope GH, Raftery AT (1994) Increased platelet-derived growth factor in the kidneys of cyclosporin-treated rats. *Kidney Int*, **46**, 726-732.
- Sturgiss SN, Wilkinson R, Davison JM (1996) Renal reserve during human pregnancy. *Am J Physiol*, **271**, F16-F20.
- Teuschler, L.K. (2007) Deciding which chemical mixtures risk assessment methods work best for what mixtures. *Toxicol Appl Pharmacol*

- 223, 139-147.
- Treinen KA, Chapin RE (1991) Development of testicular lesions in F344 rats after treatment with boric acid. *Toxicol Appl Pharmacol*, **107**, 325-335
- U.S. Borax (2000) UCI Boric acid clearance study reports and associated data: rat and human studies, April 4, 2000.
- US EPA. (1986) Guidance for health risk assessment of chemical mixtures. Federal Register 51(185). Risk Assessment Forum, US Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA/630/R-98/002. pp. 34014-34025.
- US EPA. (2000) Supplementary guidance for conducting health risk assessment of chemical mixtures. (EPA/630/R-00/002), August 2000.
- US EPA. (2003) Developing relative potency factors for pesticide mixtures: biostatistical analyses of joint dose-response. Office of Research and Development. US Environmental Protection Agency (EPA). Cincinnati, OH 45268. EPA/600/R-03/052).
- US EPA (2004) Toxicological review of boron and compounds (CAS No. 7440-42-8) in support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS).
- US EPA (2005): Draft risk assessment of the potential human health effects associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts. US Environmental Protection Agency (EPA), Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division. Available at <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoarisk.pdf>.
- Usuda K, Kono K, Orita Y, Dote T, Iguchi K, Nishiura H, Tominaga M, Tagawa T, Goto E, Shirai Y (1998) Serum and urinary boron levels in rats after single administration of sodium tetraborate. *Arch Toxicol*, **72**, 468-474.
- Vanderpool RA, Hof D, Johnson PE (1994) Use of inductively coupled plasma-mass spectrometry in boron-10 stable isotope experiments with plants, rats, and humans, *Environ Health Perspect*, **102(Suppl 7)**, 13-20.
- Vaziri ND, Oveisi F, Culver BD, Pahl MV, Andersen ME, Strong PL, Murray FJ (2001) The effect of pregnancy on renal clearance of boron in rats given boric acid orally. *Toxicol Sci*, **60**, 257-263.
- Wall BM, Byrum GV, Galla JH, Luke RG (1987) Importance of chloride for the correction of chronic metabolic alkalosis in the rat. *Am J Physiol*, **253**(5 Pt 2), F1031-1039.
- Weir RJ, Fisher RS (1972) Toxicologic studies on borax and boric acid. *Toxicol Appl Pharmacol*, **23**, 351-364.
- WHO (2005) Harmonization project document No.2: chemical-specific adjustment factors for interspecies differences and human variability: guidance document for use of data in dose/concentration–response assessment. World Health Organization, Geneva.
- WHO (2009) Boron in drinking-water, Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva.
- Whorton MD, Haas JL, Trent L, Wong O (1994) Reproductive effects of sodium borates on male employees: birth rate assessment. *Occup Environ Med*, **51**, 761-767.
- Wilkinson, C.F., Christoph, G.R., Julien, E., Kelley, J.M., Kronenberg, J., McCarthy, J. and Reiss, R. (2000) Assessing the risks of exposures to multiple chemicals with a

common mechanism of toxicity: how to cumulate? Regul Toxicol Pharmacol 31, 30-43.

Yazbeck C, Kloppmann W, Cottier R, Sahuquillo J, Debotte G, Huel G (2005) Health impact evaluation of boron in drinking water: a geographical risk assessment in Northern France. Environ. Geochem Health, 27, 419-427.

厚生省、環境庁. (1999) ダイオキシンの耐容一日摂取量 (TDI) について、環境庁 中央環境審議会環境保健部会、厚生省 生活環境審議会及び食品衛生調査会 (http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1106/h0621-3_13.html).

厚生労働省. (2003) 水質基準項目と基準値 (50 項目)、農薬の考え方について (<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05.html>).

G. 研究発表

1. 論文発表

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

Hirata-Koizumi, M., Fujii, S., Furukawa, M., Ono, A. and Hirose, A. (2012) Repeated dose and reproductive/developmental toxicity of perfluorooctadecanoic acid in rats. J. Toxicol. Sci. 37, 63-79.

Matsumoto, M., Harada, T., Shibuya, T., Hamad, S., Honma, M., Hirose, A. (2011) 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.

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 (2011) 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.

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 (2011) 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.

松本真理子、宮地繁樹、菅谷茂雄、広瀬明彦 (2011) 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.

2. 学会発表

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

Hirose, A., Fujii, S., Furukawa, M., Nishimura, T., Hirata-Koizumi, M., Yamamoto, M., Usami, M., Ono, A. and Umemura, T. (2011) 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).

Ono, A., Takahashi, M., Kawamura, T., Kamata, E., Hirata-Koizumi, M. and Hirose, A. (2011) 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).

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 (2011.7、横浜)

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 (2011.7、横浜) .

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 (2011.7、東京) .

広瀬明彦. (2011) 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 (2011.8、東京大学農学部) .

H. 知的財産

権の出願・登録状況 (予定も含む)

1. 特許取得: 該当なし
2. 実用新案登録: 該当なし
3. その他: 該当なし

厚生労働科学研究費補助金「水道における水質リスク評価及び管理に関する総合研究」
寄与率分科会報告書

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	伊藤禎彦	京都大学地球環境学堂 地球益学廊 教授
	西村哲治	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部長
	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
研究協力者	国包章一	静岡県立大学環境科学研究所 教授
	柳橋泰生	福岡女子大学 教授
	大野浩一	大阪大学大学院工学研究科 准教授

研究要旨：

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。

A. 研究目的

2011年6月に公表されたWHO飲料水水質ガイドライン第4版において、一部の物質について毒性情報や飲料水寄与率の見直しが行われた。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、昨年に引き続き、寄与率に関する知見の収集を行った。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、検討を行った。

また、昨年の寄与率に関する検討において、飲料水の寄与率を推定する際に、飲料水の摂取量、調理水の摂取量、その他の水の摂取量、すなわち摂水量により寄与率が変化することから、過去の摂水量について検討を行ったと

ころ、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、季節別に摂水量調査を行うこととした。

B. 研究方法

本年度は以下の内容について研究を実施した。

1) ウランの摂取量分布に関する検討

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) によるいくつかの調査結果が報告されている。これらの結果と、岡山県内にあったウラン鉱山周辺の村落で行われた

ウラン摂取量結果を用いて、MBSデータについてはモンテカルロ・シミュレーションを用い、DPSの場合は文献に示された平均値と標準偏差から正規分布を仮定し、日本人のウラン摂取量分布を推計した。

2) 摂水量調査

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実施した。

年齢層区分 6 区分 (0-6 才、7-14 才、15-19 才、20-39 才、40-59 才、60-79 才)、地域区分 4 区分 (北海道・東北、関東・甲信越、関西・中部、九州・四国・中国・沖縄の 4 地域) について、特に困難な地域を除き、家族による回答などを含め、地域、性別ごとに年齢層 19 才以下についてはそれぞれの区分で約 25 件、年齢層 20 才以上についてはそれぞれ約 50 件の有効な回答を確保するよう努めた。

調査は、平成 24 年 1 月 31 日から 2 月中旬の 3 日間 (平日 2 日、休日 1 日) について行った。今年度は、成人 (男女の別なく、20~79 歳分) について解析を行った結果を報告する。明らかに誤答と思われる回答 (摂水量、飲酒量が 10,000mL 以上と回答があった方 2 名) を除き、1772 名の回答について解析を行った。

なお、調査に関しては、日経リサーチのモニター及びその家族に 3 日間について記録をとり、インターネットで入力を行ってもらった。調査票の作成においては、まず大阪大学工学部の学生約 45 名に対して予備調査を行い、回答結果や調査票に関するコメントをもとに本調査用の質問項目の設計を行った。その後、北海道大学、国立保健医療科学院、大阪大学、京都大学関係者及びその家族約 10 名に調査票及びインターネット画面による試行を行い、答えやすさに配慮を行うと共に、回答に空欄などの不備がある場合はアラートを表示するなど、「不明」回答とならないように工夫を行った。

C. 研究結果及び考察

1) ウランの摂取量分布に関する検討

これまでに報告されている日本人の食品からウラン摂取量をまとめて比較すると、MBS

によるウランの平均摂取量は DPS よりも大きい傾向が見られた。

水道水中ウラン濃度として 2 $\mu\text{g/L}$ 、飲水量 2L/日を仮定したときに、総ウラン摂取量が現行の PTDI の 1/3 である 0.20 $\mu\text{g/kg-bw/day}$ を超過する確率は、Ohno らの MBS データ (2010) を使うと 0.12% となったが、Shiraishi et al. (2000) と Kuwahara et al. (1997) ではそれぞれ 5.0 と 1.7% となった。DPS の場合は、総ウラン摂取量は 0.20 $\mu\text{g/kg-bw/day}$ を超過しなかった。また、岡山県内の旧ウラン鉱山周辺における DPS データにおけるウラン摂取量の最大値に、水道水中ウラン濃度 2 $\mu\text{g/L}$ で飲水量 2L/日の飲料によるウラン摂取量を加えても、総ウラン摂取量は 0.20 $\mu\text{g/kg-bw/day}$ を超過しなかった。

以上、PTDI が 0.2 $\mu\text{g/kg-bw/day}$ のとき、水道水質基準の評価値である 2 $\mu\text{g/L}$ を維持すると、水道水の割当率は 40% となる。しかし、現行の 2 $\mu\text{g/L}$ を維持しても、総ウラン摂取量が PTDI を上回る確率は約 5% 以下といえる。MBS データは DPS に比べてウラン摂取量が大きく算定されていることから、PTDI 0.2 $\mu\text{g/kg-bw/day}$ を上回る確率はさらに小さいと思われる。評価値算定に当たって水道水への割当率として高い値 (>20%) を用いる場合は、今回は限られたデータを用いた解析結果であることから、寄与率と摂取量の実態調査のフォローアップ研究を実施すべきと考える。

D. 結論

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、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。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 学会発表

- 1) 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 2011, July 11-13, University of New South Wales, Sydney, Australia.

- 2) 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

- 3) 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, 2011/5/18-20.

G. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

研究成果の刊行に関する一覧表

書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
Kosaka K., Asami M. and Kunikane S.	Perchlorate: Origin and occurrence in drinking water	Nriagu J. O.	Encyclopedia of Environmental Health, 4,	Elsevier	Burlington	2011	371-379

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
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. and 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	27	1091-1095	2011
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_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, 菅谷茂雄, 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
Phattarapattamawong, S., Echigo, S., Itoh, S.	Simultaneous control of bromate ion and chlorinous odor in drinking water using advanced oxidation processes (O ₃ /H ₂ O ₂), Ozone	Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association	33(2)	136-142	2011
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	Reproductive Toxicology	31	219-230	2011

Kobayashi, K., Sakuratani, Y., Abe, T., Yamazaki, K., Nishikawa, S., Yamada, J., Hirose, A., Kamata, E., 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
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
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

研究成果の刊行物・別刷

「論 文」

パイロットプラントを用いた高塩基度 PAC の濁度の除去性及びアルミニウムの残留性に関する評価

古 林 祐 正

国立保健医療科学院
水道工学部研究生

伊 藤 雅 喜

国立保健医療科学院
水道工学部水道計画室長

山 田 俊 郎

岐阜大学工学部
社会基盤工学科准教授

松 井 佳 彦

北海道大学大学院工学研究科
水代謝システム講座教授

要旨：高塩基度 PAC（塩基度72%）を用いた場合の濁度の除去性とアルミニウムの残留性について、凝集沈澱-砂沓過及び膜沓過プロセスを有するパイロットプラントを用いて、従来型 PAC（塩基度51%）と比較・評価した。高塩基度 PAC は、凝集沈澱プロセスにおける濁度の除去性は従来型 PAC と同等であったが、砂沓過の初期漏出濁度の清澄化が早い傾向がみられた。また、高塩基度 PAC の使用によって、沈澱水中に残留する溶解性アルミニウム濃度が低減されたことで、最終処理水中のアルミニウム濃度が低減された。砂沓過の損失水頭や膜差圧の挙動への影響も限定的であったことから、高塩基度 PAC は残留アルミニウムの低減に有効であることがわかった。

キーワード：ポリ塩化アルミニウム、塩基度、パイロットプラント、残留アルミニウム、濁度
分類項目：凝集剤 (050305)、急速沓過 (050503)、膜沓過 (050508)、処理一般 (120701)

1. はじめに

現在、アルミニウム系凝集剤（硫酸アルミニウム及びポリ塩化アルミニウム：PAC）は、日本の浄水処理における凝集剤使用量の99%以上を占めている¹⁾。なかでも PAC は pH の適応範囲が広いことなどから、全体使用量の約86%を占めている¹⁾。しかしながら、アルミニウム系凝集剤が浄水中に残留した場合、白濁が生じる場合があることに加えて、アルミニウムはアルツハイマー病の原因の疑いがある²⁻⁴⁾ことから、平成21年4月には水質管理目標設定項目にアルミニウム及びその化合物 (0.1mg/L) が追加されるなど、浄水中に残留するアルミニウムの低減化が求められている⁵⁾。その一方で、近年、藻類の繁殖等による原水の高 pH 化や原水の低濁度化などの原水水質状況や、クリプトスポリジウム等耐塩素性病原微生物対策としての沓過水の低濁度管理や低水温期における濁度の除去性などの観点から、多量の凝集剤を注入している場合もある。このような場合には、アルミニウムの水質管理目標値0.1mg/L を

達成することが困難であるとする事業者もある⁶⁾。このため、代替凝集剤への転換の可能性も含めて、残留アルミニウム濃度0.1mg/L の達成可能性について検討を行うことが求められている⁵⁾。

代替凝集剤の候補のひとつとして、塩化第二鉄に重合珪酸を導入させたポリシリカ鉄凝集剤 (PSI) が挙げられる。PSI により形成されたフロックは、アルミニウム系凝集剤より密度が大きく、沈降性に優れており⁷⁾、そのため藻類の除去性が高いことが知られている⁸⁾。また、PSI を用いた際の浄水発生土は水稻の生産性向上に効果がある報告もある⁹⁾。しかし、PSI は PAC と同程度の沈澱水濁度を得るためにはより強い攪拌強度が必要となり^{7),10),11)}、GT 値等の設定変更が必要となる場合がある。また、国内における使用実績は少ない状況にある¹⁾。

このような背景の中、残留アルミニウムの低減を目的に、塩基度を約70%まで高めた高塩基度 PAC が試作された¹²⁾。これまでのジャーテストレベルにおける検討では、従来型 PAC と同一条件

で、濁度及び色度の除去性は同等以上であり、残留アルミニウム濃度は低い傾向が示されている¹²⁻¹⁵⁾。しかし、後段の砂濾過や膜濾過を含めたシステム全体での検討はされていない。そこで本研究では、高塩基度 PAC の効果を浄水システム全体で評価するため、急速濾過システム（凝集沈澱-砂濾過）及び膜濾過システム（UF 膜）を有するパイロットスケールの実験装置を用いて、比較対象の従来型 PAC と同一条件にて、濁度の除去性やアルミニウムの残留性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 パイロットスケール実験装置の概要と運転条件

実験は、国立保健医療科学院水道工学部内のパイロットスケール浄水実験プラントを用いて実施した。実験プラントの浄水フローを図-1に示し、各プロセスの主な仕様と運転条件を表-1に示す。実験装置の写真を写真-1~2に示す。

実験プラントは同一仕様の2系統から構成され、各々は15m³/日の処理能力を有する。一方の系統には凝集剤として塩基度51%の従来型 PAC を使

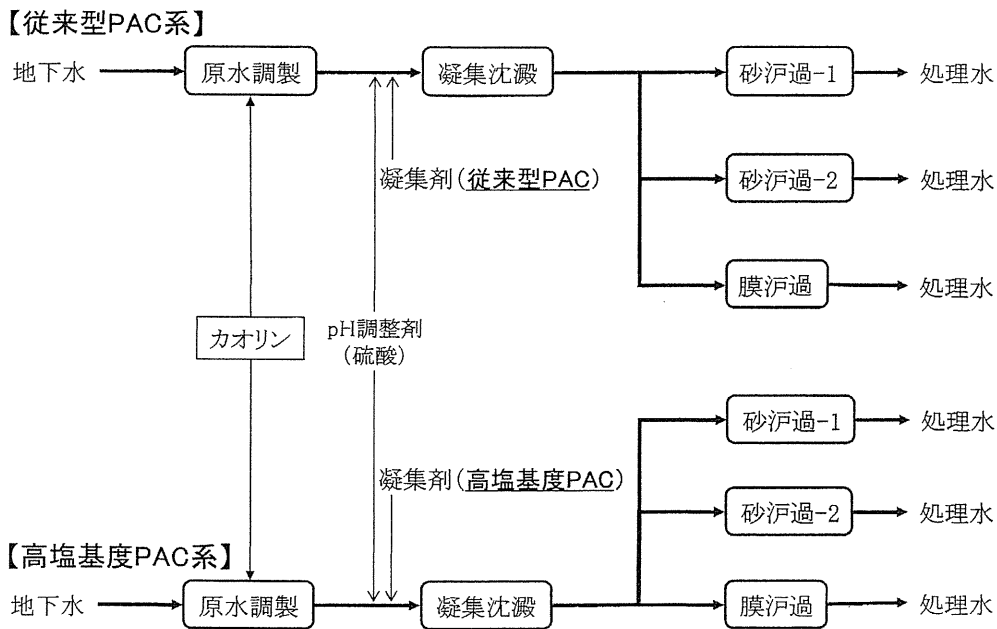


図-1 実験フロー

表-1 実験装置の主な仕様と運転条件

プロセス	主な仕様		主な運転条件
凝集沈澱	凝集混和槽	有効容量：0.055m ³	滞留時間：5.5min、凝集 pH7.0 G 値：450s ⁻¹
	フロック形成槽	有効容量：0.338m ³	滞留時間：33.8min GT 値：24,000
	沈澱槽	上向流傾斜管式 有効容量：0.900m ³	滞留時間：90min
砂濾過	1系統あたり砂濾過塔2塔で運転 砂層厚：60cm、有効径：0.6mm、 均等係数：1.5以下		濾過速度：120m/日 逆洗間隔：24時間（実験①）もしくは 48時間（実験②）
膜濾過	酢酸セルロース製内圧式 UF 膜、 分画分子量：150,000、 膜濾過面積：2.5m ²		膜濾過 Flux：1.8m ³ /m ² /日 運転方式：全量濾過方式 物理洗浄間隔：180分（逆洗1分）

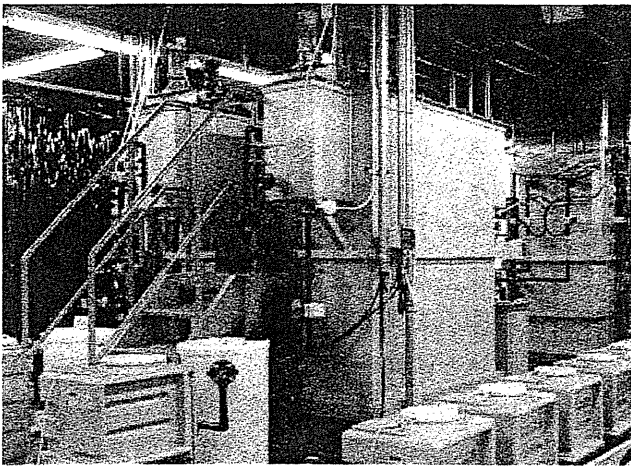


写真-1 国立保健医療科学院
浄水実験プラント凝集沈澱槽

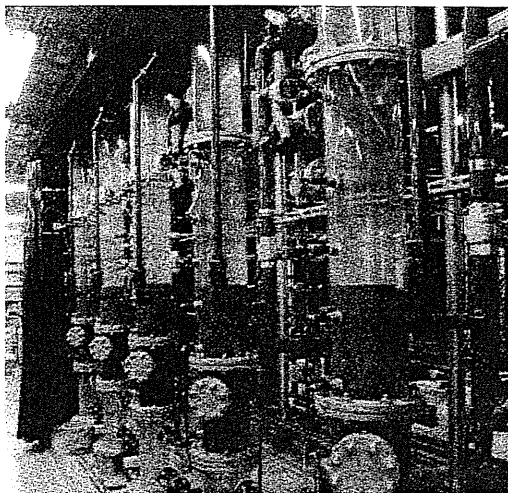


写真-2 国立保健医療科学院
浄水実験プラント砂濾過塔

用し (従来型 PAC 系)、他方の系統には凝集剤として塩基度72%の高塩基度 PAC を使用した (高塩基度 PAC 系)。各々の系統は、原水調製槽と凝集沈澱槽、砂濾過塔、膜濾過設備で構成され、沈澱水は砂濾過塔 2 塔及び膜濾過設備へ分岐されるフローとなっている。実験原水は、国立保健医療科学院内の深井戸から取水した地下水に、濁度が約20,000度の高濃度カオリン (和光純薬製) 水をチュービングポンプで添加し、濁度を調整したものを使用した。凝集剤と pH 調整剤 (硫酸) は、原水調製槽から凝集混和槽へ接続する配管内で注入した。凝集剤は、希釈せずに原液をそのまま注入した。

凝集 pH は、予備実験として実施したジャーテストによる上澄水濁度及び残留アルミニウム濃度の結果から適正とされた pH 7 とし、凝集混和槽内の pH 計により pH6.9~pH7.1 でフィードバック自動制御した。

攪拌強度は、予備実験として実施したジャーテストにおいて、攪拌強度を変化させても上澄水濁度に大きな差異が生じなかったことから、凝集剤に従来型 PAC を用いた場合におけるこれまでの運転実績から急速攪拌速度126rpm (G 値450)、緩速攪拌速度8.6rpm (G 値12) と設定した。

凝集沈澱槽での処理水量は10.0L/min とした。各槽の容積から求めた滞留時間は、凝集混和槽は5.5分、フロック形成槽は34分、沈澱槽は90分となった。凝集沈澱処理水 (沈澱水) は、ポンプにより後段プロセスである砂濾過プロセス及び膜濾過プロセスへ送水した。

系統毎に 2 塔運転した砂濾過塔の運転条件は、同一とした。砂濾過速度は一般的な濾過速度である120m/日とし、逆洗間隔は24時間とした。砂濾過の逆洗方法は、空気洗浄 (330秒)+気水洗浄 (70秒)+水洗浄 (400秒) とした。

膜濾過設備は、分画分子量150,000の酢酸セルロース製 UF 膜を用いて、膜濾過 Flux を1.8m³/m²/日の全量濾過方式で運転した。膜の物理洗浄については、179分の濾過継続時間の後、1分の逆洗を行った。逆洗浄時の Flux は8.6m³/m²/日で、次亜塩素酸ナトリウム等の薬品は添加しなかった。

2.2 実験条件

原水濁度は、5 度、30 度及び300 度と設定した。

凝集剤注入率は、予備実験として実施したジャーテストにおける上澄水濁度の結果及び実験中の沈澱水濁度から勘案して、設定原水濁度が5 度及び30 度の条件では36mg/L、300 度の条件では36mg/L と72mg/L とした。急速濾過システム及び膜濾過システムをそれぞれの設定原水濁度で24時間ずつ、合計72時間連続運転した (以下、実験①とする)。設定原水濁度300 度の条件においては、凝集剤注入率36mg/L で6 時間運転した後、凝集剤注入率72mg/L で18 時間運転した。

その後、沈澱水中フロックのゼータ電位及び粒径分布の測定、並びに実験結果の再現性の確認を

目的に、再度、実験を行った（以下、実験②とする）。実験②では、設定原水濁度を30度及び300度、凝集剤注入率を36mg/L 及び72mg/L の計4条件で、それぞれの条件における運転時間は実験①より長い48時間とした。実験②では、実験条件を変える前に、凝集混和槽、フロック形成槽、沈澱槽及び砂汚過塔を排水・洗浄することで、前条件の影響を排除した。実験②においては、両系統とも、実験①で使用した膜モジュールから新しい膜モジュールに交換して、実験を行った。

2.3 凝集剤

本研究で使用した従来型 PAC と高塩基度 PAC の成分を表-2に示す。Al₂O₃ 濃度は、どちらの PAC も約10wt%であった。

PAC の塩基度 (%) は、PAC の一般式を [Al₂(OH)_nCl_{6-n}] としたとき、n/6×100で表される。塩基度が異なると PAC に含まれるアルミニウム形態の存在比が変化し、塩基度が高いほど、モノマー状態のアルミニウム種 (Al_a) の存在比が低く、ポリマー (Al_b) 及びコロイド状態 (Al_c) のアルミニウム種の存在比が多いことが報告されており^{13), 15~18)}、Al_a の含有量が高いほど残留したアルミニウム濃度が高い傾向が示されている^{17), 18)}。

表-2 本研究で使用した凝集剤の主な成分

系 統	凝集剤	塩基度 (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SO ₄ (wt%)
従来型 PAC 系	従来型 PAC	51	10.1	2.8
高塩基度 PAC 系	高塩基度 PAC	72	10.5	2.8

2.4 分析・測定方法

濁度、pH、砂汚過圧力、膜差圧は、プラントに設置した連続計器にて測定した。

原水濁度及び沈澱水濁度は、原水調製槽及び沈澱水貯留槽にそれぞれ設置した表面乱反射式濁度計を用いて、30分毎に系統を切り替えて測定した。表面乱反射式濁度計は、濁度標準溶液（カオリン）を用いて校正した。砂汚過水濁度及び膜汚過水濁度は、レーザー式高感度濁度計（日本電色工業 NP500T）を用いて、30分毎に系統を切り替えて測定した。

pH は、pH センサーを用いて、原水調製槽及び

凝集混和槽で測定した。

砂汚過圧力については、砂汚過一次圧力を砂汚過圧力とし、一次圧力を圧力センサーで測定した。膜差圧については、一次圧力と二次圧力の差とし、それぞれ圧力センサーで測定した。

連続計器による測定値は、データロガーで5分毎に記録した。

アルミニウム濃度、電気伝導率、総アルカリ度、沈澱水中フロックのゼータ電位及び粒径分布は、ポリエチレン瓶を用いて採水した試料を測定した。原水は原水調製槽、沈澱水は沈澱水集水枡から採水し、砂汚過水及び膜汚過水は配管途中のサンプリングコックから採水した。

アルミニウム濃度、マンガン濃度及び鉄濃度は、サンプルに濃度が1%となるように硝酸を添加後、測定した。試料を0.45μmのメンブレンフィルター (ADVANTEC DISMIC 25AS45AN) で汚過して測定したものを溶解性アルミニウム濃度、溶解性マンガン濃度及び溶解性鉄濃度とし、汚過せずに測定したものを総アルミニウム濃度、総マンガン濃度及び総鉄濃度とした。アルミニウム濃度、マンガン濃度及び鉄濃度は、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS Agilent 7500Ce) を用いて測定した。

電気伝導率は、電気伝導率計を用いて測定した。総アルカリ度は、自動滴定装置を用いて、pH4.8までの硫酸消費量から算出した。

沈澱水中フロックのゼータ電位及び粒径分布は、沈澱水をポンプで後段の砂汚過及び膜汚過へ送水していることを考慮して、測定前に激しく攪拌した後に測定した。ゼータ電位は、ゼータ電位・粒径分布測定装置 (ZEEMOM ZC-3000) を用いて測定し、粒径分布はレーザー式高感度濁度計を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 実験原水水質

設定原水濁度毎の実験原水の主な水質測定結果 (平均値) を表-3に示す。

原水濁度は、設定原水濁度5度の時は平均7.9度、設定原水濁度30度の時は平均36度、設定原水濁度300度のときは平均360度であり、設定原水濁度より高かった。系統間の差は1~8%程度だった。

表-3 原水水質測定結果

項目	単位	設定原水濁度		
		5度	30度	300度
pH	(-)	6.9	6.8	6.8
濁度	(度)	7.9	36	360
水温	(℃)	17.5	17.2	17.3
アルカリ度	(mg/L)	91.0	90.8	90.9
電気伝導率	(μ S/cm)	379	379	379
総 Al	(mg/L)	0.035	0.20	1.1
溶解性 Al	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001
総 Mn	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001
溶解性 Mn	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001
総 Fe	(mg/L)	0.003	0.007	0.004
溶解性 Fe	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001

設定原水濁度が高くなると総アルミニウム濃度や総鉄濃度が上昇した。これは濁質成分のカオリンが原因と考えられた。一方で、アルカリ度及び電気伝導率については、設定原水濁度を変えても大きな変化はなかった。

3.2 濁度の除去性

(1) 凝集沈澱プロセスにおける濁度の除去性

図-2に、条件毎の沈澱水濁度の平均値及び凝集沈澱プロセスにおける濁度除去率を示す。

沈澱水濁度は、設定原水濁度 5度～300度、凝

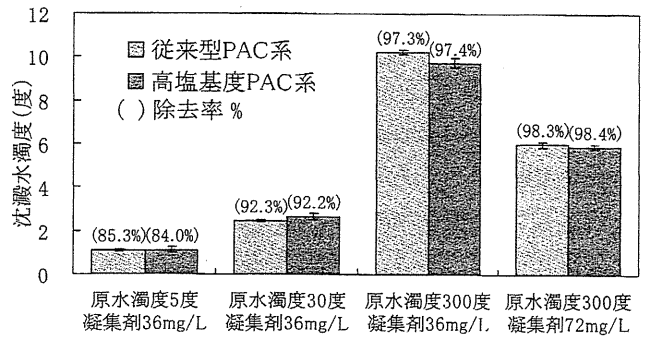


図-2 条件毎の沈澱水濁度平均値と凝集沈澱プロセスにおける濁度除去率 (実験①)

集剤注入率36mg/L～72mg/Lの条件において、沈澱水濁度は約1度～約10度まで変化したが、同条件における高塩基度 PAC 系と従来型 PAC 系の沈澱水濁度に見られた差異は小さく、凝集沈澱プロセスにおける濁度除去率は同等となった。また、同一条件で再実験を行った場合においても、図-2に示した結果と同様に、高塩基度 PAC 系と従来型 PAC 系の沈澱水濁度に見られた差異は小さかった。

(2) 膜ろ過プロセス及び砂ろ過プロセスにおける濁度の除去性

図-3に、実験①における膜ろ過水及び砂ろ過水濁度の経時変化を示す。砂ろ過水濁度は、各々の系統で2塔分の結果を示した。

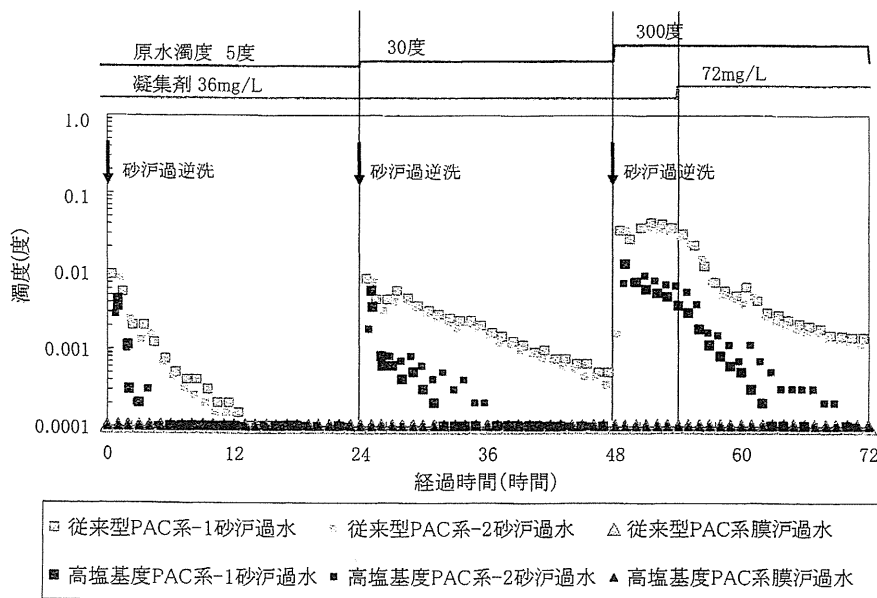


図-3 砂ろ過水濁度の経時変化 (実験①)