

2) ジャーテストによる溶存態 Cs の除去性の検討

溶存態 Cs 濃度が 1.5 $\mu\text{g/L}$ 程度となるように調整したベントナイト 20 mg/L を含む原水でジャーテストを行った結果を図 10 に示す。凝集剤の添加により濁度は 1 度以下まで低下しているが、Cs 濃度はほとんど変化せず、溶存態 Cs は凝集によって除去できないことが示された。浄水場流入濁質を用いた同様の実験でも Cs 濃度はほぼ一定であり凝集による Cs の除去は認められなかった。凝集時に同時に懸濁質（浄水場流入濁質）を添加した実験では、濁質量に応じて Cs 濃度が減少したことから、濁質への吸着によるものと考えられる。

有機物を含む原水でのジャーテストにおいても Cs 濃度は変化せず、有機物への吸着等の相互作用もないことが明らかとなった。

E. 結論

(1) 残留アルミニウム対策に関する実態調査

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

残留アルミニウム対策としては pH 調整（酸剤の注入）、高塩基度 PAC の使用、PSI 使用などがあり、複数の浄水場で検討実績がある。PSI の使用はアルミニウム濃度低減には効果があるが、操作が複雑になる、コストが高くなるなどのデメリットもあった。高塩基度 PAC は広い pH 範囲で使用が可能であるが、従来 PAC

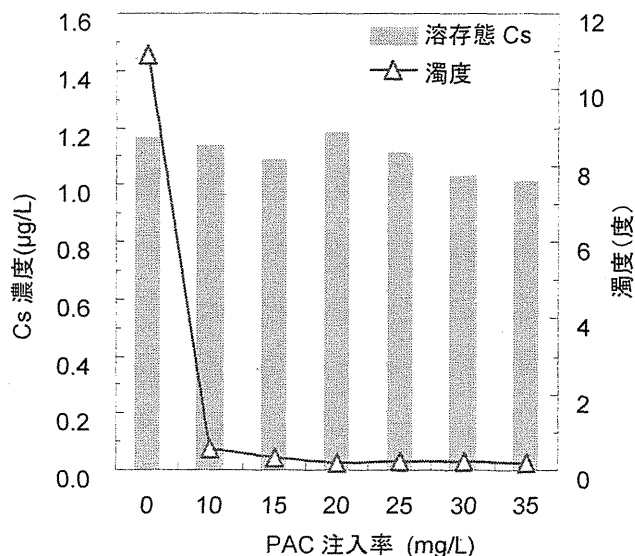


図 10 溶存態 Cs のジャーテストによる除去（濁度共存系）

に比べ注入率を下げるができるケースもあったが、従来 PAC とほとんど効果に差が見られない場合もあり、原水水質と処理効果の関係についてはさらに検討が必要である。高塩基度 PAC で効果の見られなかった浄水場では酸注入を検討していた。

(2) 高塩基度 PAC の処理性と残留アルミニウム低減化の評価

小型浄水処理装置を用いた実験では、原水の高 pH 時、ピコプランクトン増殖時及び冬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 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。

福岡県南広域水道企業団の荒木浄水場において高塩基度 PAC を用いた実験では、凝集時 pH を 7.0 として従来 PAC と比較した実験では、降雨による濁度上昇時、ピコプランクトン増殖時においても濁度の処理性、残留アルミニウムともに高塩基度 PAC の方が良好な結果であった。ピコプランクトン増殖時は従来 PAC

の系では沈澱処理水に後 PAC を注入していたが、高塩基度 PAC の系では後 PAC なしで同等以上の水質が得られた。凝集 pH を変化させる実験では pH 7.3 まででは処理水水質の低下は見られず、酸剤、アルカリ剤の注入率を低減することもできた。

(3) 給水装置からのレアメタル類の溶出に関する研究

湯水混合水栓 16 製品を試験した結果、コバルト、ゲルマニウム、ストロンチウム、テルルはすべてのサンプルについて不検出であった。リチウムは 2 製品から検出されたが、補正值で 1 $\mu\text{g/L}$ のレベルであった。ニッケルはすべてのサンプルから検出され数 $\mu\text{g/L}$ ~2000 $\mu\text{g/L}$ のレベルであった。補正值にすると最大で 262 $\mu\text{g/L}$ であった。ニッケルはめっきの内部の回り込みからの浸出と考えられる。

(4) セシウムの濁質による収着および凝集沈澱による挙動の検討

はくどう土、ベントナイト、浄水場流入濁質を用いた吸着実験において C_s は、はくどう土にほとんど吸着せず土壌の種類によって吸着量に差があることが明らかになった。自然由来の NOM への吸着は見られなかった。

懸濁質または有機物と溶存態 C_s が共存する系でのジャーテストでは、溶存態 C_s 濃度の低下は見られず、溶存態 C_s は通常の凝集処理では除去できなかった。

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

Kageyama K, Takemoto T, Tadokoro H, Itoh M. Development of a model-based control system for membrane filtration process. Journal of

Water Supply: Research and Technology-AQUA 2010; 59(6-7): 384-391.

Kosaka K, Hayashida T, Terasaki M, Asami M, Yamada T, Itoh M, Akiba M. Elution of bisphenol A and its chlorination by-products from lined pipes in water supply process. Water Science & Technology: Water Supply, 12(6), 791-798, 2012

Kimura, M., Matsui, Y., Kondo, K., Ishikawa, T.B., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants, Water Research, 47(6), 2075-2084, 2013.

2. 学会発表

古林祐正, 伊藤雅喜, 山田俊郎, 南方則之, 堀野秀一, 佐藤研一郎. パイロットプラントにおける濁度急変による浄水処理への影響に関する実験的検討. 第 61 回全国水道研究発表会; 2010.5.19-21; 新潟. 同講演集. 2010. p.262-263.

Kimura, M., Matsui, Y., Takahashi, T., Oshiba, A., Machida, K., Shirasaki, N. and Matsushita, T., Precoagulation by basicity-optimized polyaluminum chloride effectively reduces membrane fouling. IWA Particle Separation Conference, Berlin, Germany, 18-20 June 2012.

Kimura, M., Matsui, Y., Oshiba, A., Ishikawa, T. B., Machida, K., kondo, K., Shirasaki, N. and Matsushita, T., Basicity-optimized polyaluminum chloride to minimize dissolved residual aluminum concentration. IWA Particle Separation Conference, Berlin, Germany, 18-20 June 2012.

高橋知也, 木村正興, 中川翠, 松井佳彦, 白崎伸隆, 松下拓, ポリ塩化アルミニウムの塩基度が膜ろ過性能に及ぼす影響. 第47回日本水環境学会年会, 大阪, 2013/3/11-13.

中川翠, 木村正興, 高橋知也, 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ろ過水質に及ぼす影響. 第47回日本水環境学会年会, 大阪, 2013/3/11-13.

近藤健太, 大芝淳, 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と高分子組成が残留アルミニウム濃度に与える影響. 第63回全国水道研究発表会, 松江, 2012/5/16-18.

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. 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., Reducing ceramic membrane fouling and residual aluminum by pre-coagulation with high-basicity polyaluminum chloride. The 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2-6 October 2011.

Kimura, M., Matsui, Y., Matsushita, T., Ohno, K., Hasegawa, H. and Ishikawa, T., Novel polyaluminum coagulant to minimize dissolved residual aluminum concentration after

coagulation and separation. Water and Environment Technology Conference 2010, Yokohama, Japan, 25-26 June 2010.

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, 東京, 2012/3/14-16.

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, 大阪, 2011/5/18-20.

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, 大阪, 2011/5/18-20.

木村正興, 石川太了, 白崎伸隆, 松井佳彦, 松下拓, ポリ塩化アルミニウムの塩基度がセラ膜ろ過性能に及ぼす影響. 第45回日本水環境学会年会, 札幌, 2011/3/18-20.

木村正興, 石川太了, 白崎伸隆, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 凝集剤 PACl の高塩基度化による残留アルミニウムの低減化. 第47回環境工学研究フォーラム, 高知, 2010/11/9-10.

石川太了, 木村正興, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 高塩基度 PACl を用いた凝集処理後の残留アルミニウム濃度とその温度影響. 第61回全国水道研究発表会, 新潟, 2010/5/19-21.

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究
一般有機物分科会

研究代表者	松井 佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	秋葉 道宏	国立保健医療科学院
	西村 哲治	帝京平成大学
研究協力者	安藤 正典	武蔵野大学
	阿部 進	東京都水道局水質センター
	阿部 晃文	川崎市上下水道局水道部水管理センター
	今村 康夫	大阪市水道局
	宇田川富男	日本水道協会
	川元 達彦	兵庫県立健康生活科学研究所
	工藤 幸生	日本水道協会
	久保田領志	国立医薬品食品衛生研究所
	小杉 有希	東京都健康安全研究センター
	鈴木 俊也	東京都健康安全研究センター
	當山 裕一	大阪市水道局
	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
	原 郁夫	大阪市水道局
	深瀬 勝己	大阪市水道局
	丸岡 強	仙台市水道局
	松井 克肇	大阪市水道局
	矢野 美穂	兵庫県立健康生活科学研究所

研究要旨

有機フッ素化合物（PFCs）は、東京都多摩地域の飲用としている地下水 347 か所において、PFOA> PFOS> PFHxS> PFNA> PFHpA, PFPeA, PFBS> PFHxA の順で検出された。検出頻度及び濃度の中央値は、深井戸（深さ 30-300m）よりも浅井戸（深さ 0-30m 未満）の方が高い傾向がみられた。3 年間の継続観測で、濃度変動は比較的少なく、組成もほとんど変化がなかった。関西地区の調査した全ての井戸でも検出され、PFHxS、PFOS、PFOA 及び PFNA がいずれの井戸でも 0.01µg/L 程度で検出された。また、PFOS 前駆物質である FOSA も検出され、涵養中に PFOS の生成が示唆された。PFOS は、特定の井戸で高い値を示した。一方、PFPeA、PFHxA 及び PFHpA は特定の井戸で高い値を示した。

多摩川河川水では、PFCs が定常的に検出されているが、下水処理場放流水が流入すると、下水処理場より下流域の河川水中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、下水処理場放流水の影響を受けていると考えられた。

関西地区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 が主として検出されたが、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有機フッ素化合物を除去することは難しい結果が得られた。しかし、炭素鎖が 8 以上の有機フッ素化合物は、活性炭

処理による物理吸着除去が効果的と示された。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。したがって、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示唆された。

都内 30 カ所の公共給水栓水の全てから、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) が検出された。濃度範囲は 0.461~11.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ で、平均濃度は $2.17 \pm 1.93 \mu\text{g}/\text{L}$ であった。最大濃度で検出された 1 地点以外は、目標値である 0.5mg/L の 1/100 以下であった。全国 6 カ所の水道事業体の水道原水中濃度は、最大値が 22:1 $\mu\text{g}/\text{L}$ であり、目標値 0.5mg/L の 1/10 未満であった。浄水中では最大値が 13.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、給水栓水中では最大値が 13.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ であり、ともに目標値の 1/30 未満であった。高度浄水処理で完全には除去できないが、一定の除去効果が得られていた。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浄水場由来の浄水及び給水栓水は、他の採水地点に比べて比較的高濃度であった。

塩化ビニルモノマーは、給水栓水中から検出され、平均濃度は $0.12 \pm 0.08 \mu\text{g}/\text{L}$ で、最大濃度は 0.50 $\mu\text{g}/\text{L}$ であったが、採水地点の約 90% は目標値 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ の 1/10 程度以下であった。前段ろ過水及びオゾン/生物活性炭処理水に対して、2mg/L の遊離塩素添加後 30 $^{\circ}\text{C}$ で 24 及び 48 時間保温した条件下、また、フミン酸を溶解した 3 種の試料水に対する最高 10mg/L の遊離塩素添加後 30 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間保温した条件下においても、塩化ビニルモノマーの検出濃度は極めて低かった。従って、特定の条件下の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、生成量は極めて低いと結論できた。

アニリンはサロゲート (アニリン- d_5) を用いた固相抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析 (GC/MS) 法もしくはヘッドスペース (HS)-GC/MS 法、1,2,3-トリクロロベンゼンはトリハロメタン類や VOCs との一斉分析が可能な HS-GC/MS 法もしくはページ・トラップ-GC/MS 法、ニトリロ三酢酸は固相抽出-誘導体化-GC/MS 法により、それぞれ、定量下限値が目標値の 1/400~1/100 で求められる分析法を設定することができた。

アニリンは、全ての調査試料水において、検出率が 1% 未満、検出濃度は 1 か所の事業所排水で 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ で検出された以外水道水の目標値 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ の 1/100 未満であった。

1,2,3-トリクロロベンゼンは、関西地区の水道水質監視地点の原水では、34 検体中 2 検体で検出され、最高検出濃度は水道水の目標値 0.02mg/L の 1/100 未満の 0.07 $\mu\text{g}/\text{L}$ であった。また、浄水では不検出であった。大阪市浄水場の冬季における浄水と原水、及び、淀川流域河川水と事業所放流水では、照査した全ての箇所では採水した試料水において、目標値の 1/200 である 0.1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 未満であった。

ニトリロ三酢酸は、調査した浄水場の浄水及び原水で、原水中に 0.7~1.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ の濃度で検出されたが、目標値の 1/100 以下であった。また、浄水では未検出であった。

関西地域都市部の河川由来の原水から、医薬品由来の化学物質が数 ng/L~百数十 ng/L の濃度レベルで検出された。対象とした医薬品由来の化学物質は、凝集沈殿処理、オゾン処理、活性炭処理工程で分解・除去され、浄水では定量下限値未満となった。また、関西地区の実態調査では、水源池の流入河川で 6 物質から 8 物質が、原水で 3 物質が検出されていたが、濃度は流下にともない徐々に低くなり、浄水での検出は 2 物質であった。浄水で検出された医薬品類は、ヨウ素系の尿路・血管用 X 線造影剤であった。

多摩川流域でタミフル (OP) とその活性代謝物である OC は、インフルエンザの流行に伴って下水処理場放流水と河川水で検出された。地下水の調査では、OP が一部の井戸で検出され、OC はすべての井戸で検出された。OP は一部の浄水場で検出され、OC はすべての浄水場で検出され、ともに浄水でも検出されていることから、浄水処理では除去しきれないと考えられた。塩素処理では OP と OC ともに速やかには処理されなかった。一方、活性炭処理では、20mg/L で OP と OC ともに 1 割以下まで除去された。

河川中もしくは下水処理放流水中の最大実測濃度を用いて、飲料水を介して医薬品類を摂取する推定生涯最大摂取量の一最大有効投与量に対する割合を求めた結果、最大の割合であったエピナスチンにおいても、一生涯で 2 倍以下、一日摂取量で 6.8×10^{-5} 倍であった。また、飲料水として注意を払う必要性が高い物質として、エピナスチン、カンデサルタン、ロラゼパム、スルピリド及びジフェンヒドラジンの 5 物質が示された。

A. 研究目的

パーフルオロカルボン酸類 (PFCA) やパーフルオロスルホン酸類 (PFCS) など有機フッ素化合物 (PFC) は、環境中や生物体内での残留性が高く、環境や生物試料からの検出事例が数多く報告されていることから、PFOS 及び PFOA が要検討項目となっている。本研究では、PFOS と PFOA に加えて炭素鎖の異なる PFASs、PFCA 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、水道中、飲料用井戸水中の PFC 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ものが懸念され、水道原水へ混入する可能性がある。そこで、公共の給水栓や、全国 6 カ所の水道事業者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。一方、塩素処理により生成されるとの報告があるが、存在する水質の詳細な状況や、生成機構等の情報は少ない。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、塩素処理により副生成物として、生成しているのではないかとの疑問に対して、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。

厚生労働省健康局水道課長通知「水道水質管理計画の策定に当たっての留意事項について」(平成 24 年 3 月 5 日付け健水発 0305 第 4~6 号)の一部改正についてにおいて、平成 24 年 4 月より、要検討項目にアニリン、キノリン、1,2,3-トリクロロベンゼン、ニトリロ三酢酸 (以下 NTA) の 4 物質が新たに追加された。これら 4 物質は、環境省による化学物質環境実態調査及び要調査項目存在状況調査において、淡水中 (河川、湖沼、地下水) で検出された最大値の目標値に対する割合が 10%を超えていることから、選定されたものである。例えば、平成 17 年度の「化学物質環境実態調査」で 1,2,3-トリクロロベンゼンが河川等の淡水の調査地点 89 のうち 6 地点で検出され、検出された最大濃度 (3mg/L) が基準値等の 15%に相当し、水道水からの検出の可能性が挙げられる²⁾。そこで、本研究では、水道原水及び浄水における実態について把握するために、分析方法の検討を行い、浄水及び原水等の環境水における存在実態を調査した。

近年、水環境中からさまざまな医薬品が ng/L ~ $\mu\text{g/L}$ レベルの濃度で検出されていることが報告され、大きな関心を集めている。報告されている検出濃度は極めて低い状況にあるが、医薬品が水道水源に流入した場合、通常の浄水処理では除去されずに水道水中に残留する可能性がある。さらに、これらの化学物質は生理活性を有することから人への影響が懸念されている。そのため、本研究では、水道水源域の存在実態と健康に対するリスクを調査した。

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 (PFC) 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 (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 PFCS (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 を対象とした。標準物質及び安定

同位体標識体は、安定同位体標識体のパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS- $^{13}\text{C}_4$) のは関東化学製、パーフルオロオクタン酸 (PFOA- $^{13}\text{C}_2$) は林純薬製、メタノール (残留農薬試験用)、アセトニトリル (高速液体クロマトグラフ用) は和光純薬製を用いた。PFCs をほとんど含まない精製水は、水道水を純水製造装置 Elix UV5 (ミリポア製) で処理することにより調製した。

PFCs 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。

多摩川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。

東京都多摩地域の専用水道の水道原水 (75ヶ所) 及び飲用井戸水 (272ヶ所) を、平成19年7月2日から平成21年10月29日に採水し、採水後1週間以内に試験溶液の調製に供した。浄水場が水源としている地下水は、平成22年7月から、すべて深さ10mから15m程度の浅井戸で、月一回採水を行った。試料は可能な限り、採水当日もしくは翌日に前処理を行った。

関西地区に存在する井戸からの採水は、すべて深さ10mから15m程度の浅井戸から行った。

関西地区では、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

本実験には、日本ウォーターズ製 OASIS HLB plus、Oasis WAX Plus 及び昭和電工製 PS@Liq の固相カートリッジを使用した。

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

SPE 装置は加圧式のセップパックコンセンレーター (ウォーターズ製)、GL Science 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、防ぐために、コンセン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、LC 部は Xbrige C18 (粒径 $5\mu\text{m}$ 、 $2 \times 150 \text{ mm}$) を取り付けた Alliance 2695 Separation Module (日本ウォーターズ製) 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 Aquity UPLC TQD と Aquity UPLC 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、日本ウォーターズ製の Aquity UPLC TQD と日本ウォーターズ製の 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、それぞれの測定機関が所有する装置を用いて分析を行った。

1. 5 分析方法

固相カートリッジは、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、テフロン製部品に接触しないように、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て、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は昭和電工製PS@Liqを、炭素鎖が7以下の有機フッ素化合物PFCsは日本ウォーターズ社(株)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0.2mL/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℃、試料注入量は5μL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℃、脱溶媒温度350℃、コーンガス50L/h、脱溶媒ガス600L/hとした。この条件では、MilliQ水に0.04μg/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0.0002μg/L、その他は0.001μg/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(CH₃CN)(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:10μL。オートサンプラー用サンプルビ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300μL、日本ウォーターズ(株)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/z99とした。

1. 6 定量

LC/MS/MSによる定量は、各PFCs標準物質のピーク面積をPFCsの内部標準物質のピーク面積(PFCAsはPFOA-¹³C₂、PFCSsはPFOS-¹³C₄)で除して求めた比と各PFCsの濃度との関係より検量線を作成した。試験溶液中のPFCsの濃度は各PFCsのピーク面積を内部標準物質のピーク面積(PFCAsは

PFOA-¹³C₂、PFCSsはPFOS-¹³C₄)で除して比を求め、各PFCsの検量線に基づき算出した。本法での各PFCsの定量下限値は1ng/Lとした。

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

2. エチレンジアミン四酢酸(EDTA)の実態調査

2. 1 試料水

平成22年7月に東京都内の28カ所の給水栓から採水した。

さらに、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。試料水は採水ガラス瓶に満水状態で採水して分析まで冷蔵保存し、できるだけ速やかに固相抽出処理を行い、抽出後直ちに分析に供した。

2. 2 試験溶液の調製

検水100mLに16mol/Lギ酸水溶液を添加してpH3に調整し、メタノール、精製水、それぞれ3mLで洗浄したBond Elut Jr. SAX(500mg, Varian, 強陰イオン交換カートリッジ)に、10mL/minで通水した。固相カートリッジを精製水3mLで洗浄後、捕捉物質を16mol/Lギ酸水溶液で溶出した。溶出液に内部標準物質として0.1mg/mLの1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)溶液を100μL加え、80℃で加熱しながら窒素気流下で完全に蒸発乾固した。三フッ化ホウ素メタノール錯体メタノール溶液(14~15%)を1mL加え、80℃の湯浴上で1時間加熱した。放冷後、リン酸緩衝液(pH7)を3mL、ジクロロメタンを1mL加え、よく混和した後、900xg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、検液とした。

2. 3 GC-MS法による定量

EDTAは、GC装置の注入口温度:250℃、注入法:パルスドスプリットレス法、キャリアガス: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(0.25mm

i. d. ×30m, 膜厚 0.25 μ m) を用い、70 $^{\circ}$ C (2分間保持) →300 $^{\circ}$ C (15 $^{\circ}$ 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: 70eV、イオン源温度: 230 $^{\circ}$ 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 試料水

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

3. 2 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及びオゾン&BAC 処理水を試料水とした。試料水は、実験まで 4 $^{\circ}$ C で保存した。

ヘッドスペース用バイアル瓶に試料水を 10mL ずつ分注し、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 $^{\circ}$ 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. 3 S-trap ヘッドスペース GC/MS 法による定量

AQUATIC キャピラリーカラム (0.32mm i. d. ×60m, 膜厚 1.4 μ m) を用い、カラムの昇温条件は 30 $^{\circ}$ C (3分間保持) →170 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/分) →200 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/分、5分間保持) の条件で分離した。トラップ管: GL Trap1; サンプルループ容量: 1mL; 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。質量分析部については、イオン化法: 電子衝撃イオン化法

(EI); イオン化エネルギー: 70eV; イオン源温度: 200 $^{\circ}$ C; 検出モード: SIM、塩化ビニルモノマーの測定イオンは $m/z=62$ 、内部標準物質として使用する塩化ビニルモノマー- d_3 は $m/z=65$ の条件で分析を行った。定量下限値は、0.0002mg/L (S/N=170) であった。

4. 新規追加要検討項目の分析方法及び実態調査

4. 1 アニリン

1) 試薬

アニリン (特級、純度 99.0%以上)、アニリンの安定同位体標識体 (純度 98%) 及び 1,4-ジオキサン- d_8 (1000mg/L) は関東化学製、ヘキサシ、酢酸メチル、メタノール (残留農薬試験用) は和光純薬製を用いた。

2) 器具

固相抽出 (SPE) 用の固相カートリッジは、ウォーターズ製 Sep-Pak PS-2 plus (225mg) を用いた。採水ビン及びその他の器具は全てガラス製で、使用時にメタノールで洗浄後、風乾して用いた。

3) 装置

SPE 装置は加圧式のセップパックコンセントラーター (ウォーターズ製) を用い、水試料を加圧法 (流速 20 mL/min) により固相カートリッジに通した。

ガスクロマトグラフ (GC) /質量分析計 (MS) は、GC 部 450GC 及び MS 部 320MS (ブルカーダルトニクス製) の構成であった。GC 部の分析条件は、カラム: HP-20M (0.2mmID x 25m, 0.1 μ m)、カラム温度: 60 $^{\circ}$ C (1min) -5 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C (20min)、注入口温度: 250 $^{\circ}$ C、注入法: スプリットレス法 (パージ開始時間 1min)、キャリアーガス: ヘリウム、カラムヘッド圧: 7.5psi。MS 部の分析条件は、イオン化法: EI、イオン化エネルギー: 70eV、イオン化温度: 250 $^{\circ}$ C、イオン化電流: 50 μ A、分析モード: SIM、モニターイオン: アニリン: m/z 93、66、アニリン- d_5 : m/z 98、ナフタレン- d_8 : m/z 136。

4) 標準原液の調製

アニリン標準溶液 (10mg/mL): アニリンを 100mg 採り、メタノールで全量 10 mL とした。

サロゲート溶液 (1mg/mL): アニリン- d_5 を 10mg 採り、酢酸メチルで全量を 10 mL とした。

内部標準物質は、ナフタレン- d_8 を 10mg 採り、 n -ヘキサンで全量を 100 mL とした。もしくは、1,4-ジオキサン- d_8 (関東化学社製、1000mg/L) をメタノールで 10mg/L に調製した

アニリン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。

5) 水試料

東京都多摩地域地下水として、専用水道の水道原水 (26ヶ所) 及び飲用井戸水 (90ヶ所) を平成 24 年 5 月から 12 月に採水した。採水後 1 週間以内に試験溶液の調製に供した。

6) 試験溶液の調製

固相抽出-GC/MS 法では、環境省の要調査項目等調査マニュアル (平成 12 年 12 月) に準じて行った³⁾。市販の固相カートリッジ (Sep-Pak PS-2, 250mg) を酢酸メチル 5mL、メタノール 5mL、精製水 10mL でコンディショニングした。水試料 500mL に NaOH 1g を加え室温で 30 分間放置した。1mg/mL サロゲート溶液を 5 μL 添加し、流速 20mL/min で固相抽出した。固相内の間隙水を除去後、酢酸メチル 4mL で溶出した。得られた抽出液を窒素気流下 1mL に濃縮し、内部標準溶液 1mL を加え 30 秒激しく振り混ぜた後、無水硫酸ナトリウム 3g で脱水した。得られた試験溶液を -20°C で保存した。

HS-GC/MS 法では、残留塩素を含む試料は、バイアルにあらかじめアスコルビン酸ナトリウムを少量添加し、脱塩素処理した後、塩化ナトリウムを 3g 入れた測定用のバイアルに 10mL 採取した。バイアル密栓後、HS-GC/MS で測定を行った。

7) 定量

サロゲート法により定量計算を行った。すなわち、アニリンのピーク面積をサロゲート (アニリン- d_8) のピーク面積で除して求めた比とアニリンの濃度との関係より検量線を作成した。試験溶液中のアニリンの濃度はアニリンのピーク面積をサロゲートのピーク面積で除して比を求め、アニリンの検量線に基づき算出した。本法でのアニリンの定量下限値は 10ng/L とした。

4. 2 1,2,3-トリクロロベンゼン

4.2.1 パージ・トラップ - GC/MS 法

1) 試薬等

1,2,3-トリクロロベンゼンとの同時分析に用いた揮発性有機化合物 (VOCs) は、

水質基準項目等に設定された 23 成分 (1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、*trans*-1,2-ジクロロエチレン、*cis*-1,2-ジクロロエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、ブロモジクロロメタン、*cis*-1,3-ジクロロプロペン、トルエン、*trans*-1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジブromoklorometan、*m*-キシレン、*p*-キシレン、*o*-キシレン、ブromoholm、*p*-ジクロロベンゼン) とした。内部標準物質は、1,2,3-トリクロロベンゼンに対しては 1,2,3-トリクロロベンゼン- d_3 を、VOC23 成分に対してはフルオロベンゼン及び *p*-ブromofluorobenzene を用いた⁴⁾。

別途、1,2,3-トリクロロベンゼンの異性体の 1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンとの分離についても併せて検討を行った。

2) 試験水の調製

1,2,3-トリクロロベンゼン 2.0mg/ml メタノール溶液 (和光純薬製) 及び揮発性有機化合物混合標準原液 (各 1mg/L、メタノール溶液) (関東化学製) をそれぞれメタノールで段階的に希釈して標準液を調製し、マイクロシリンジで精製水に添加し、0.1 $\mu\text{g/L}$ ~2 $\mu\text{g/L}$ の標準液を調製した。内部標準物質として 4-ブromofluorobenzene を使用し、4-ブromofluorobenzene 標準原液 (1mg/ml メタノール溶液、関東化学製) をメタノールで希釈し、10 $\mu\text{g/ml}$ メタノール溶液を調製し、オートサンプラーで検水 5ml 当たり 1 μl 添加した。

3) 分析条件

パージ・トラップ (PT) - GC/MS 法の条件は、通常の VOCs と同様としたが、PT 条件において、デソープ温度を 220°C から 240°C 、デソープ時間を 4 分から 6 分に変更した。

GC/MS は、Saturn2200 (Varian 社製) を使用し、分析部はイオントラップ、イオン化モードは EI とした。1,2,3-トリクロロベンゼンの定量イオンは $m/z=180$ 、4-ブromofluorobenzene は $m/z=176$ とした。PT 装置は、3100 Sample Concentrator (TEKMAR DOHRMANN 社製) を使用し、トラップ管は AQUATRAP I、試料量は 5ml とした。

4) 添加回収試験

精製水、原水及び浄水に対して、1, 2, 3-トリクロロベンゼンを 0.2µg/L 及び 1µg/L となるように添加し、5 回繰り返し試験を行った。原水は前処理せずに使用し、浄水は、L(+)-アスコルビン酸ナトリウムで脱塩素処理したものをを用いた。

5) 実態調査

仙台市内の主要な 4 浄水場の原水 4 か所及び浄水（配水）4 か所、合計 8 か所を対象とし、平成 24 年 12 月の 1 回実施した。この際の定量下限値は 0.1µg/L であった。

また、関西地区の水道水質監視地点の水道原水（河川水、湖沼水、地下水）34 地点から採水した試料水について、平成 24 年 6 月及び 10 月の 2 回実施した。

4.2.2 HS-GC/MS 法

1) 分析方法

1, 2, 3-トリクロロベンゼン（スペルコ社製、200µg/L）は揮発性を有していることから、HS-GC/MS を用いて⁵⁾、VOCs 一斉分析法と同様の測定条件により検討を行った。

2) 異性体の同定

トリクロロベンゼン類には 1, 2, 3-トリクロロベンゼンの他に 1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼンの異性体が存在し、それぞれのマススペクトルはほとんど同様であることから、クロマトグラム上での分離が必要である。本研究で用いた測定条件下では、トリクロロベンゼン類が分離されていることを確認した。

3) 実態調査

大阪市庭窪浄水場の原水及び浄水において 3 回測定を行った。また、水源における検出実態把握として、淀川水系の主要河川の 8 地点で 1 回測定を行った。さらに淀川水系に存在する主要な下水処理場や工場の放流水についても 11 地点で 1 回測定を行った。

4.3 ニトリロ三酢酸

1) 分析方法

ニトリロ三酢酸（以下 NTA と省略）は要検討項目の EDTA と物性、構造式が似ていることから、久保田らの分析方法⁶⁾を参考にして、固相抽出-誘導体化-GC/MS 法⁷⁾による分析方法の検討を行った。

NTA（関東化学社製、純度 100%）標準原液は 1M 水酸化ナトリウム溶液で 1000mg/L に調製し、さらに精製水で 10mg/L に希釈

した。内部標準物質の 1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸（CyDTA）（同仁化学社製、純度 90%）については 1M 水酸化ナトリウム溶液で 100mg/L に調製し、これを内部標準原液として用いた。

メタノール 3mL、精製水 3mL でコンディショニングした固相カラム（Sep-Pak QMA）に 16M ギ酸で pH3 に調整した試料 100m を通水速度 10mL/min で通水した。その後、固相カラムを精製水 3mL で洗浄し、通気乾燥後に 16M ギ酸 3mL で溶出を行い、その溶出液を遠沈管に採取し、その溶出液に CyDTA を 50µL 添加した。次にその遠沈管を 80°C のウォーターバスで加温しながら、窒素吹きつけによって完全に乾固させ、三フッ化ホウ素メタノール錯体溶液（和光純薬社製、14%）を 1mL 添加し、密栓後、再び 80°C のウォーターバスで 1 時間の誘導体化を行った。放冷後、リン酸緩衝液 3mL 及びジクロロメタン 1.5mL を順次加え、抽出を行った後、3000rpm で 5 分間遠心分離を行った。次に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、GC/MS で測定した。

2) 実態調査

大阪市庭窪浄水場の原水及び浄水において 3 回測定を行った。

5. 水道原水に係る医薬品の存在実態

5.1 関西地域の医薬品の存在実態

1) 測定対象物質

14 種類の医薬品類について固相抽出-LC/MS/MS 法による測定を行った。

2) 前処理条件

供試試料（残留塩素を有する試料は L-アスコルビン酸で還元）を塩酸（10+1）で pH3.0 に調整した後に、固相カラム（Slim RP-2 (GL- Science) と Sep-Pak Plus AC-2 (Waters) の連結）に固相抽出装置（アクアトレース SPE699）を用いて前処理した。

①インドメタシン、ケトプロフェン、アマンタジン、フェニトイン、ベザフィブラート、クロフィブリック酸（クロフブラート代謝物）、カルバマゼピン、エピナスチン、カンデサルタン、スルピリド、クロタミトン、ディート（忌避剤）の 12 種類の医薬品類と代謝物（グループ A）は、上段の固相カラム（RP-2）で溶出後、メタノールで 5mL にメスアップし、0.5mL を別のスピッツ管に分取し、精製水で 1mL にメスアップ

した試料を LC/MS/MS で測定した。

②イオパミドール、イオヘキソールの 2 種類の医薬品類 (グループ B) は、①で分取した残りの溶出液と下段の固相カラム (AC-2) の溶出液を混合して最終的に 0.1mL まで濃縮し、精製水で 1mL にメスアップした試料を LC/MS/MS で測定した。

3) 供試試料への添加

原水の回収率と精製水の回収率との差が比較的大きい物質が存在し、原水中の共存マトリックスが回収率に影響を与えていることから、小西らの報告⁸⁾を参考にし、簡便にマトリックスの影響を補正するために一点標準添加法を用いて濃度を算出した。

この方法は、各供試試料に標準物質 100ng/L を添加した試料 (定量値: X2) と添加していない試料 (定量値: X1) の定量値より簡易補正する回収率 R(%) を求め、 $R(\%) = (X2 - X1) / (100\text{ng/L}) \times 100(\%)$

この回収率 R(%) より、供試試料中の濃度 X (ng/L) を算出する方法である。

$$X(\text{ng/L}) = X1 \times 100 / r$$

4) 分析装置及び測定条件

医薬品類の定量には日本ウォーターズ (株) 製の Aquity UPLC TQD を用い、カラムは Waters (株) 製 ACQUITY BEH C18 (1.7 μ m 2.1 \times 100mm) を用いて測定した。

5. 2 河川水等における医薬品類の存在実態調査

1) 測定対象とした医薬品類

医薬品類 20 物質: アセトアミノフェン、スルピリド、アマンタジン、エピナスチン、ジフェンヒドラミン、カルバマゼピン、フェニトイン、クラリスロマイシン、ロラゼパム、カンデサルタン、ロサルタン、ケトプロフェン、クロフィブリン酸、ベザフィブラート、クロタミトン、ジクロフェナク、ナテグリニド、メフェナム酸、トリクロカルバン、フェノフィブラート

内部標準物質: カルバマゼピン-d₁₀

2) 試験溶液の調製

試験溶液は鈴木らの方法⁹⁾に従って調製を行った。2 種類の固相カートリッジ PS-2 と HLB (いずれも日本ウォーターズ社 (株) 製) をアセトニトリル 10mL、精製水 5mL でコンディショニングを行い、PS-2 と HLB を直列に接続した。試料水 100mL にギ酸 (LC/MS 用) 0.1mL を添加して pH を 3 に調

整した後、PS-2 側から流速 20mL/min で通水を行った。通水後、それぞれの固相カートリッジに活性炭カートリッジ AC-2 (日本ウォーターズ社 (株) 製) を連結して、通気により 30 分間乾燥を行った。乾燥後の PS-2、HLB それぞれについてアセトニトリル 5mL でバックフラッシュを行い、溶出液を合わせ、窒素気流下で約 1mL まで濃縮を行った。濃縮液をフィルター (Millex FH 13mm) でろ過し、洗液を合わせて、濃縮管内で窒素気流下、再度約 0.1mL まで濃縮を行った。次に、この試料を 0.1%ギ酸含有 10%アセトニトリル溶液で 0.2mL にメスアップを行った。このうち、0.1mL をバイアル (250 μ L 不活性化ガラスインサート使用) に移し、内部標準物質 (カルバマゼピン-d₁₀, 2mg/L アセトン溶液) 5 μ L を添加して LC-MS/MS による測定用検液とした。

3) 試料

都市部の河川水を試料とし、採水時期は平成 24 年 6 月及び 8 月とした。調査を行った。原水 (①) から浄水 (⑤) に至る工程水 [凝集沈殿処理水 (②)、オゾン処理水 (③)、活性炭処理水 (④)] を採水し、測定用試料とし、浄水処理過程における挙動を検討した。

5. 3 多摩川流域におけるタミフルの実態調査

1) 調査地点および期間

多摩川流域の下水処理場放流水と河川水について、それぞれ 6 ヶ所で調査した。平成 24 年 1 月 30 日と 31 日の 2 日間に全 12 ヶ所の流域調査をし、平成 23 年 11 月から平成 24 年 8 月に上河原堰と下水処理場 F でモニターした。また、水道水源である川崎市多摩区の井戸について、7 ヶ所で調査した。調査した井戸はすべて深さ 10m から 15m 程度の浅井戸で、平成 23 年 11 月から平成 24 年 10 月にモニターした。さらに、川崎市内の三つの浄水場において、原水と浄水を平成 24 年 2 月に調査した。

2) 分析方法

試料は 500mL とし、内部標準液 (OP-d5 (2mg/L)) を 10 μ L 添加した後にギ酸で pH3 程度に調整した。メタノールと MilliQ 水でコンディショニングした固相カラム (日本ウォーターズ (株) 製、Oasis MCX plus) に、pH 調整した試料を 20mL/min で通水した。通水後、窒素ガスで通気乾燥

させ、5%濃アンモニア水含有メタノール溶液 5mL で溶出させた。これに窒素ガス吹き付けて 1mL とし、LC/MS により分析した。

LC/MS の 5 回繰り返し分析精度を確認した結果、1 μ g/L におけるタミフル (OP) とその活性体代謝産物 (OC) の変動係数 (CV) はそれぞれ 7% と 8% であった。また、MilliQ 水、河川水、下水処理場放流水に 0.2 μ g/L になるように標準溶液を添加して回収試験を行った結果、回収率はいずれも 85% から 100% の範囲で良好な結果であった。分析全体における定量下限値は、LC/MS の定量下限値と濃縮倍率 (500 倍) から 0.002 μ g/L とした。

3) 塩素処理及び活性炭処理

MilliQ 水に OP と OC がそれぞれ 0.2 μ g/L になるように標準溶液を添加し、処理性を検討した。塩素処理は残留塩素が 1mg/L になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、一定時間経過後、チオ硫酸ナトリウムで残留塩素を除去した後分析した。活性炭処理は、粉末活性炭が 5mg/L から 30mg/L になるように添加してジャーテストを行い、ガラス繊維ろ紙 (東洋濾紙製、ADVANTEC GB-140) でろ過し、分析した。

5. 4 医薬品類の健康に及ぼすリスクに関する検討

医薬品に有効成分として使用されている化学物質の河川水中濃度の実測値については、わが国で全国的に広範囲に一般的に使用されている医薬品から、抗炎症鎮痛解熱薬 28 種、抗アレルギー薬 13 種、糖尿病治療薬 8 種、高脂血症治療薬 4 種、高血圧治療薬 27 種、抗精神病薬 20 種¹⁰⁾、抗てんかん薬 3 種、パーキンソン病治療薬 2 種、合成抗菌剤 1 種、合計 106 種を選択し、関東地区の代表河川として多摩川、関西地区の兵庫県を流れる 2 河川の実態測定を行った結果を利用した¹¹⁾。多摩川では、2004 年 10 月～2005 年 3 月まで毎月 1 回、及び 2010 年 2 月、5 月、8 月、11 月の 4 回、11 地点で採水し、濃度を測定した。兵庫県では M 川と K 川の 2 河川で、各々 16 地点において 2010 年 5 月、8 月、11 月の 3 回採水し、濃度を測定した。採水した河川は、水道用原水の取水を行っている河川である。採水地点については、上流から下流にかけて分散し、また、下水処理場からの放流水の混入率が高い地点も含まれており、水道

用原水の取水地点と試料水採水地点とは必ずしも一致していない。

医薬品に有効成分として使用されている化学物質の検出は、それぞれの測定方法による定量下限値未満の値は「未検出」として評価した。評価に使用した検出最大濃度は、採水期間、採水地点に関わらず、最もリスクが高い場合を評価対象とするために、実測値の中で最も高い濃度を用いた。

C. 結果および考察

1. 有機フッ素化合物について

1. 1 東京都多摩地域の地下水における PFCs の存在実態

1) 東京都多摩地域の地下水における PFCs の存在実態

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

PFCAs 及び PFCSs とともに、深井戸 (深さ 30～300m) よりも浅井戸 (深さ 0～30m 未満) の検出率が若干高い傾向にあった。また、中央値も同様の傾向であった。検出最高濃度は、PFCAs では浅井戸と深井戸はほとんど同じであったが、PFCSs の場合には深井戸の方が浅井戸よりも高かった。

英国 Committee on Toxicity Statement (2006) では、TDI (暫定値) を PFOS が 0.3 μ g/kg/日、PFOA が 3 μ g/kg/日としている。この数値から、体重 50kg のヒトが一日 2L の飲料水をのみ、水道水の寄与率を 10% と仮定して目標値 (暫定値) を求めると、PFOS は 0.75 μ g/L、PFOA は 7.5 μ g/L となる。この目標値 (暫定値) と比較した場合、1ヶ所の飲用井戸水で PFOS の濃度が超過した。一方、USEPA では、別の評価手法により PFOA および PFOS の飲料水ガイドライン値 (暫定) を厳しく見積もり、それぞれ 400ng/L と 200ng/L に設定している。この値と比較すると、今回の調査において PFOA の場合にはガイドライン値を超過する地

下水は存在しなかったが、PFOS の場合には 15 ヶ所（専用水道 3 ヶ所、飲用井戸水 12 ヶ所）が超過した。今回の調査で、多摩地域の場合には、PFCs が浅井戸だけでなく深井戸からも検出され、汚染が深層部におよんでいることが示唆された。

2) 多摩地域地下水の利用区分別の各 PFCs の濃度分布

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

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

飲用井戸では、PFCAs の検出濃度は専用水道と同様にほとんどが 50ng/L 以下であった。PFHxA 及び PFOA の検出最高濃度は、それぞれ 16 及び 200ng/L であった。PFCSS の場合にも、検出濃度はほとんどが 50ng/L 以下であったが、PFHxS 及び PFOS の最高濃度は 558 及び 1120ng/L と比較的高濃度で検出される地下水が存在した。USEPA の飲料水のガイドライン（暫定値）である 200ng/L と比較すると、12 ヶ所がその値を超えていた。

3) 多摩地域地下水 PFCs の合計濃度

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

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

よび 1,4-ジオキサンとの間には頻度や濃度相関は認められなかった。PFCs が比較的高濃度に検出される井戸付近には、基地や研究所等の施設が存在するが、今回の調査では汚染源の特定はできなかった。また、人口の少ない地域では地下水中から PFCs は検出されないか、検出されて 10ng/L 未満と低い結果であった。

比較的高濃度に PFCs が検出される地下水付近の地下水からも PFCs が検出されていることから、これらの水質をヘキサダイアグラムで比較したところ、非常に良く類似しており、汚染源が同じである可能性が示唆された。

4) 多摩地域地下水 PFCs のクラスター分析

地下水中の各 PFCs の検出濃度を用いてクラスター分析を行った。多摩地域の地下水では、PFOS 及び PFHxS が主要な検出対象となる物質であることが明らかとなった。また、PFOA と PFHxA の間の関連が強いことが示唆された。また、PFBS もその他の PFCs に比べ、特徴的な実態を示していることがわかった。

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。しかし、PFCs が比較的高濃度に検出された井戸水では、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。

浄水場が水源としている地下水では、調査した 7 か所の全ての井戸で、PFHxS、PFOS、PFOA、PFNA 等の有機フッ素化合物が 0.001µg/L 以上で検出された。PFOS が最高 0.023µg/L と高濃度であった。

5) 多摩川流域の地下水における PFCs の存在実態

東京都多摩地区以外の多摩川流域に位置する地区にある井戸水について、有機フッ素化合物の存在実態を調査した。

調査した全ての井戸で有機フッ素化合物が検出され、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 0.01µg/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 では、PFOS が特定の井戸で高い値を示した。FOSA については、数か所の井戸において高濃度で検出されたが、検出されなかった井戸もあった。

一方、PFCAsでは、PFPeA、PFHxA及びPFHpAが特定の井戸で高い値を示した。

1. 2 多摩川河川水における PFCs の存在実態

本調査では、下水処理場放流水が流入すると、下水処理場より下流域の河川水中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、多摩川では有機フッ素化合物濃度は下水処理場放流水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 $\mu\text{g/L}$ 以下の濃度で、下水処理場の放流水で0.0003 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出された以外は不検出であった。

1. 3 関西地区の水道用原水における PFCs の存在実態

1) 存在する種類と濃度

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PFCAs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、有機フッ素化合物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PFCAsが検出され、その主成分はPFOA(平均19 ng/L)、PFNA(平均6 ng/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2 ng/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有機フッ素化合物の主成分は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11~28 ng/L と変動幅が大きいため、有機フッ素化合物の合計濃度も21~51 ng/L と大きく変動していた。

表流水を水源とする原水のPFCsの合計濃度は21~51 ng/L (平均31 ng/L)と高かったが、池水を水源とする原水では<1~5 ng/L (平均3 ng/L)、雨水(市街地)では1~6 ng/L (平均3 ng/L)と低かった。水道水源を比較すると、PFCsの合計濃度が21~51 ng/L であった表流水を水源とする原水を利用している浄水場も存在したが、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有機フッ素化合物濃

度で、汚染が少ない状況であった。

有機フッ素化合物の存在比でみると、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。物質としてPFOA(C8)>>PFHxA(C6)>PFHpA(C7)>PFNA(C9)の順に、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、有機フッ素化合物の合計濃度は1~14 ng/L (平均6 ng/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中央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、その合計濃度は47 ng/L と高い値であった。

2) 浄水処理工程における挙動

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、原水と浄水の有機フッ素化合物濃度に大きな差がなく、上記の処理工程では有機フッ素化合物を除去することは難しいことが示された。

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た。

2. エチレンジアミン四酢酸の存在実態調査

2. 1 給水栓水における存在実態調査

都内30カ所の給水栓で採水した試料水のすべてからエチレンジアミン四酢酸(EDTA)が検出された。検出濃度範囲は0.461から11.2 $\mu\text{g/L}$ で、平均濃度は2.17 $\pm 1.93 \mu\text{g/L}$ であった。最大濃度で検出された1地点以外の27地点においては4 $\mu\text{g/L}$ 未満であり、目標値である0.5 mg/L の

1/100 以下であった。

2. 2 全国 6 カ所の水道事業体の水道原水、浄水、給水栓水における存在実態調査

全国 6 カ所の水道事業体の水道原水、浄水、給水栓水において、12 月及び 8 月のすべての地点の水道原水、浄水、給水栓水から、4 月及び 10 月については 1 事業体の全試料水及びその他 1 事業体の浄水、給水栓水を除く全ての水道原水、浄水、給水栓水から、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 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 であり、すべて目標値の 1/10 未満の濃度であった。

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、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 ≥ 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、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

3. 1 給水栓水における塩化ビニルモノマーの存在実態調査

都内 30 カ所の給水栓で採水した試料水のすべてから塩化ビニルモノマーが検出された。検出濃度範囲は 0.06~0.50 µg/L で、平均検出濃度は 0.12 ± 0.08 µg/L であった。最大濃度で検出された地点以外の 29 地点においては、目標値である 2 µg/L の 1/10 程度以下であった。

3. 塩素処理による塩化ビニルモノマーの生成

2 mg/L の遊離塩素添加後 30°C で 24 時間及び 48 時間保温した、前段ろ過水、オゾン&BAC 処理水における塩化ビニルモノマーの検出濃度は極めて低く、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いえた。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、通常の浄水場出口の残留塩素制御目標値である 0.50 mg/L より高濃度の残留塩素濃度で実験を行ったが、塩素処理によって問題とな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、10 mg/L となるように塩素を添加し、30°C 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濃度は極めて低く、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 24 時間後の残留塩素濃度は、遊離塩素濃度が 2 と 5 mg/L の添加試料水では 0 mg/L であったが、遊離塩素濃度を 10 mg/L に添加した試料水では 24 時間後でも 1~2 mg/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。

4. 新規追加要検討項目の分析方法及び実態調査

4. 1 アニリン

1) GC/MS 法による分析方法の妥当性確認と実態調査結果

ここに示した分析条件において、アニリンの検量線は 0.005~0.1mg/L (水試料換算値 0.01~0.2 μ g/L) の範囲で良好な直線性 ($r^2=0.9998$) が得られた。アニリンの装置定量下限値は 0.006 μ g/L (水試料換算値) であり、水道水の目標値 20 μ g/L と比較し十分に低い値であった。クロマトグラム上には妨害物質は認められず、アニリン及びアニリン- d_5 は、良好な分離が行えることがわかった。本分析法におけるアニリン- d_5 の回収率は、約 50%であったことから、定量は、内部標準法ではなく、サロゲート法で行う必要があった。アニリンの添加回収率は精製水及び水道水で、それぞれ 114 \pm 5%及び 112 \pm 6%で、変動係数は 5%未満であった。以上のことから、今回検討したアニリンの分析法は、検査法として妥当であることがわかった。

本法を用いて、多摩地域の井戸水中のアニリンの存在実態調査を実施した。専用水道の水道原水 26 件からはアニリンは検出されなかった。一方、飲用井戸 90 件中 1 件から、アニリン 0.02 μ g/L が検出された。水道水のアニリンの目標値 20 μ g/L と比較すると、検出濃度は非常に低かった。

2) HS-GC/MS 法による分析方法の妥当性確認と実態調査結果

検量線については標準液、各濃度レベルについて 5 回測定を行い、その平均値から作成した。その結果、全ての化合物について相関係数が 0.998 以上となり、良好な結果が得られた。

定量下限値は各濃度レベルにおける変動係数 (以下、CV (%)) を求め、べき乗の回帰式から CV%が 20%となる濃度を算出した。さらに、浄水及び原水に各化合物を定量下限値濃度となるよう添加し、真値及び併行精度を求めた結果、それぞれ 70~120%及び 20%以下であったことから、これらの濃度を定量下限値として確定した。

今回、開発した新分析法は従来法である環境省の要調査項目等調査マニュアルに比べ、溶媒を必要としない HS-GC/MS 法を採用することによって、作業の簡便化と分析時間の大幅な短縮を可能とした。

大阪市庭窪浄水場の原水及び浄水におい

て 3 回測定を行った。また、水源における検出実態把握として、淀川水系の主要河川の 8 地点で 1 回測定を行った。さらに淀川水系に存在する主要な事業所 (下水処理場・工場) の放流水についても 11 地点で 1 回測定を行った。事業所排水 1 か所において、定量下限値の 0.2 μ g/L で検出されたのみであった¹²⁾。

4. 2 1,2,3-トリクロロベンゼン

4.2.1 分析方法の検討

1) PT-GC/MS 法による分析条件の詳細検討

PT-GC/MS の原理は、水試料中に不活性ガス (ヘリウム) を通気して水中に存在する揮発成分を強制的に気相中に移動させ、それらの成分を吸着剤に一旦保持し、その後加熱脱離させて GC/MS へ導き測定する方法である。このような原理から、測定条件として、揮発成分を水試料 (液相) から気体 (気相) として追い出すためのページ時間、トラップ管に捕集された揮発成分の脱着のためのデソープ時間、トラップ管のエージング (空焼き) のためのベーク時間が感度に影響を与えるため、ページ時間を 2~16 分間、デソープ時間を 3~10 分間、ベーク時間を 5~25 分間の範囲で変化させて、1,2,3-トリクロロベンゼンと VOCs23 成分の同時分析に最適な測定条件を検討した。

分析における迅速性と効率性の観点から、1,2,3-トリクロロベンゼンと VOC23 成分の同時分析法を検討した。ページ時間を 2~16 分の間で変化させたところ、殆どの有機化合物の強度値は 8~10 分で最大となり、一部の低沸点有機化合物の検出強度は 8 分以降に経時的に減少したことから、最適なページ時間を 8 分とした。同様の検討を行い、デソープ時間は 3~10 分の間で変化させた結果として 6 分、ベーク時間は 5~25 分の間で変化させた結果として 15 分が最適と判断された。設定した条件を用いて測定を行った結果、トリクロロベンゼン類 (1,2,3-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン) は VOC23 成分が全て検出された後に鋭敏なピークとして認められた。これらの 3 種類は異性体であり、同一のマスペクトルを有するが、本分析条件では検出時間が異なるため分離定量が可能であった。1,2,3-トリクロロベンゼンのマスペクトルとして、 m/z 109、145、180、182 の 4 つの質量数が確認されたが、それらの強度

から m/z 180 を定量イオン、m/z 182 を確認イオンとして選択した。同様に、内部標準物質である 1,2,3-トリクロロベンゼン-d₃ は、m/z 148 を定量イオン、m/z 185 を確認イオンとして採用した。さらに、1,2,3-トリクロロベンゼンと VOC23 成分のマスクロマトグラムを検討した結果、各物質のピーク形状、分離性は共に良好であり、1,2,3-トリクロロベンゼンは VOC23 成分と同時分析が可能であることが明らかとなった。1,2,3-トリクロロベンゼン（濃度範囲：0, 0.00001~0.010mg/L）の直線性は良好で、相関係数 $r=0.999$ と高い相関関係が認められた。河川水への添加回収率（0.0001mg/L, $n=5$ ）は 101%、変動係数は 3.4% と良好であった。また、全ての測定対象物質の分析時間は 42 分と短時間で、1,2,3-トリクロロベンゼンの定量下限値は 0.00003mg/L と高感度分析が可能であり、適用可能であることが示された。

HS-GC/MS 法は簡便で迅速な分析が可能であるが、感度面では PT-GC/MS 法が約 7 倍高感度であった。

2) PT-GC/MS 法による同時分析の検討

すでに設定された PT-GC/MS 法による VOCs の分析方法を用いて、同時分析ができるかどうかを確認した。

1,2,3-トリクロロベンゼンの検量線は、0 から 2 μ g/L の濃度範囲で、決定係数 (R^2) 0.9988 となり、良好な直線性が得られた。また、0.1 μ g/L において良好なクロマト (S/N300 以上) が得られたため、0.1 μ g/L を定量下限値とした。

同時に測定した VOCs23 成分は、濃度範囲 0 から 2 μ g/L の濃度範囲で、決定係数 (R^2) 0.9915~0.9999 の検量線が得られ、良好な直線性を示していた。

添加回収試験の結果、1,2,3-トリクロロベンゼンの回収率は、0.2 μ g/L 添加した場合は、精製水 101.5%、原水 100.1%、浄水 101.5%、1 μ g/L 添加した場合は、精製水 101.6%、原水 93.4%、浄水 92.9% と良好であった。

1,2,3-トリクロロベンゼンの変動係数は、0.2 μ g/L 添加した場合は精製水 2.9%、原水 3.2%、浄水 7.4%、1 μ g/L 添加した場合は精製水 5.0%、原水 3.2%、浄水 10.9% と良好であり、適用可能であることが示された。

3) HS-GC/MS 法による同時分析の検討

すでに設定された HS-GC/MS 法による VOCs の分析方法を用いて、同時分析ができるかどうかを確認した。

検量線については標準液を各濃度レベルについて 5 回測定を行い、その平均値から作成した。その結果、全ての化合物について相関係数が 0.998 以上となり、良好な結果が得られ、適用可能であることが示された。

定量下限値は各濃度レベルにおける変動係数（以下、CV (%)）を求め、べき乗の回帰式から CV が 20% となる濃度を算出した。さらに、浄水及び原水に各化合物を定量下限値濃度となるよう添加し、真値及び併行精度を求めた結果、それぞれ 70~120% 及び 20% 以下であったことから、これらの濃度を定量下限値として確定した。

1.2.2 実態調査結果

実態調査を行った関西地区の水道水質監視 17 地点（34 検体）の原水中の 1,2,3-トリクロロベンゼンの濃度は N.D.

（0.03 μ g/L 未満）~0.07 μ g/L の範囲であった。また、検出値は目標値 0.02mg/L と比較して低濃度レベル（0.35%）にあり、その検出頻度は 34 検体中 2 検体（検出率：5.9%）であった。今回の水道原水の実態調査結果から、1,2,3-トリクロロベンゼンが検出される頻度は低く、検出濃度も極微量であった。また、1,2,3-トリクロロベンゼンは、浄水からは全く検出されず、安全性が確保されていることが確認できた。

仙台市内の主要な 4 浄水場の原水 4 か所及び浄水（配水）4 か所、合計 8 か所を対象とし、平成 24 年 12 月の 1 回実施した。定量下限値は 0.1 μ g/L において、すべての箇所検出されなかった。

大阪市庭窪浄水場の原水及び浄水において 3 回測定を行った。また、水源における検出実態把握として、淀川水系の主要河川の 8 地点で 1 回測定を行った結果、全ての調査において、未検出であった¹⁾²⁾。

1.3 ニトリロ三酢酸

1) 分析方法の検討

検量線については標準液を各濃度レベルについて 5 回測定を行い、その平均値から作成した。その結果、全ての化合物について相関係数が 0.998 以上となり、良好な結果が得られた。

定量下限値は各濃度レベルにおける変動係数（以下、CV (%)）を求め、べき乗の回帰式から CV%が 20%となる濃度を算出した。さらに、浄水及び原水に各化合物を定量下限値濃度となるよう添加し、真値及び併行精度を求めた結果、それぞれ 70～120%及び 20%以下であったことから、これらの濃度を定量下限値として確定した。

今回、開発した新分析方法は従来法である環境省の要調査項目等調査マニュアルに比べ、NTA では固相抽出法の採用により、濃縮時間が短縮され、作業の簡便化と分析時間の大幅な短縮を可能とした。

2) 実態調査の結果

NTA は原水中に 0.7～1.2 $\mu\text{g/L}$ 存在し、浄水については全て未検出であった¹⁾²⁾。

5. 水道原水に係る医薬品の存在実態

5. 1 関西地域の医薬品の存在実態

医薬品類については、水源池の流入河川でそれぞれ 6 物質から 8 物質が、原水で 3 物質が検出されていたが、いずれもその濃度は流下に伴い徐々に低くなっており、浄水で 2 物質が検出されているだけであった。

また、浄水で検出された医薬品類は、いずれもヨウ素系の尿路・血管用 X 線造影剤であった。この物質は、淀川では μg オーダーで検出されることがあり、浄水処理（高度浄水処理）であまり除去されないことから¹⁾、淀川を水源とする浄水場の原水・浄水と比較すると 1 オーダー以上低い値となっていた。

5. 2 河川水等における医薬品類の存在実態調査

1) 原水中の医薬品類の濃度レベル

本研究では、河川等で比較的検出事例が報告されている医薬品類を対象として、すでに確立された分析法を用いて、関西地区の都市部を流れる河川の水道原水中の医薬品類の濃度レベルと高度浄水処理過程（オゾン処理、活性炭処理）における除去挙動について調査を行った。

実態調査の結果（6 月、8 月）から、原水から比較的高い濃度で検出された医薬品類は、クロタミトン（38ng/L、113ng/L）、カンデサルタン（25ng/L、80ng/L）、カルバマゼピン（18ng/L、38ng/L）、スルピリド（6.4ng/L、16ng/L）、アマンタジン（3.1ng/L、67ng/L）であった。

検出された各医薬品類の用途は、クロタ

ミトンは外用の疥癬治療薬及び鎮痒薬（痒み止め）、カンデサルタンは高血圧治療薬、カルバマゼピンは抗てんかん薬、向精神薬、スルピリドは統合失調症・うつ病及び胃潰瘍・十二指腸潰瘍の治療薬、アマンタジンはパーキンソン病治療薬、抗インフルエンザウィルス薬であった。その他の医薬品類については、不検出～4.6ng/L の濃度レベルにあった。

2) 浄水処理過程における医薬品類の挙動
アセトアミノフェン、エピナスチン、ナテグリニド、フェノフィブラートの 4 種類の医薬品については、いずれの試料からも検出されなかった。また、6 月採水試料では、ロサルタン、ジクロフェナク、メフェナム酸、クロフィブリン酸は検出されなかった。

原水から検出されたほとんどの医薬品は、凝集沈殿処理で僅かに除去され、オゾン処理で完全に分解・除去され、オゾン処理以降の工程では全く検出されなかった。具体的な例として、クロタミトン、スルピリドは、凝集沈殿処理とオゾン処理で 100%除去され、浄水では不検出であった。また、一部の医薬品において、原水の検出濃度よりも凝集沈殿処理後の濃度値が高くなる結果が認められたが、浄水処理施設の濾材の逆洗水の影響と考えられた。本研究結果から、河川水等から検出された本研究対象医薬品類は、高度浄水処理過程における凝集沈殿処理、オゾン処理、活性炭処理により除去され、浄水では不検出となっている実態が明らかとなった。

5. 3 多摩川流域におけるタミフルの実態調査

1) 河川水と下水処理場放流水

河川水については、上流 2 ヶ所では不検出だったが、下流 4 ヶ所では OP と OC がともに検出された。検出された 4 ヶ所の平均濃度は OP 0.062 $\mu\text{g/L}$ 、OC 0.18 $\mu\text{g/L}$ であった。一方で下水処理場については、調査対象とした全ての処理場で OP と OC が検出され、平均濃度はそれぞれ 0.21 $\mu\text{g/L}$ と 0.53 $\mu\text{g/L}$ であった。流域の主な下水処理場は河口から 44km より下流に位置し、河川水の OP と OC は 40km 付近から下流で検出されていることから、下水処理場が主な排出源であると考えられた。

1 月末から急速にインフルエンザが流行

し、3月から4月にかけて患者報告数が減少した¹³⁾。下水処理場FのOPとOCも患者報告数の変化に伴い変動したが、少し遅れて変動していた。この遅れは服用の継続期間などによるものと考えられた。一方、上河原堰も同様に1月末から2月にかけて濃度が上昇したが、2月末から3月にかけての濃度の低下が顕著であった。これは、降水量が増えて河川流量が増加したためと考えられた。

2) 地下水

OPは、今回の地下水のモニターではあまり検出されず、定量下限値以上で検出されたのは井戸B、C、D、Eのみで、最高で0.014 $\mu\text{g/L}$ (井戸D)であった。一方、OCについては全ての井戸で検出され、最高で0.25 $\mu\text{g/L}$ (井戸D(2月8日))であった。さらに、井戸ごとに濃度変動が観察され、井戸Dが最も早くピークを迎え、続いて井戸CとE、井戸F、井戸A、井戸Gと続いた。井戸Bは3月と4月に二回ピークがあり、井戸Aと井戸Cを混合したような変動を示した。過去の報告¹⁴⁻¹⁶⁾から主な汚染源は多摩川の地下浸透によるものと考えられ、河川から井戸までの移動時間が長いほどピークが遅れたと考えられた。今回の調査で、OCはインフルエンザ流行期よりもかなり長期間にわたって水環境中に存在していることが確認された。

OPは、地下水は上河原堰より非常に濃度が低いことから、地下浸透中に除去されやすいと考えられた。OCは、井戸Dでは上河原堰の87%(平均濃度)であり、除去されにくいと考えられたが、OPの分解によりOCが生成している可能性もある。また、移動時間が長いと考えられる井戸ほど低濃度になる傾向があり、一部は除去されると考えられた。

3) 浄水場の原水と浄水

OPは一部の浄水場で検出され、OCはすべての浄水場で検出された。OPとOCはともに浄水でも検出されていることから、浄水処理では除去しきれないと考えられた。

4) 塩素処理性および活性炭処理性

OPとOCはともに塩素で処理されたが、速やかには処理されなかった。24時間後でも半分以上残存し、5日後でも1割程度残存していた。このため浄水が汚染された場合、一部は給水栓まで到達すると考えられ

た。OPとOCはともに活性炭で処理され、OPの方がより除去されやすかった。OPとOCはともに活性炭20 mg/L で1割以下まで除去された。

6. 医薬品類の健康に及ぼすリスクに関する検討

浄水処理した水道水中に医薬品の有効成分としての化学物質が検出される可能性を基に、水道水を介して摂取するリスクについて評価した。

採水は、水道用原水の取水を行っている河川として、関東地区では多摩川、関西地区では兵庫県を流れる2河川を選び、上流から下流にかけて、存在実態濃度が高いと推測される下水処理場からの放流水の混入率が高い地点も含め行った。これは、水道原水の取水を考えると過剰な負荷を見込むこととなるが、都市河川でスポット的な高濃度の状況が起こりうる恐れを棄却できないため、最悪の状況を推定するためには必要であると考えた。多摩川では、2004年10月～2005年3月まで毎月1回、及び2010年2月、5月、8月、11月の4回、11地点で得られた濃度、兵庫県ではM川とK川の2河川で、各々16地点において2010年5月、8月、11月の3回で得られた濃度から、最高検出濃度を求めた¹²⁾。

106種の医薬品に使用されている化学物質の中で、定量下限値以上で有意に検出されたのは、43種であった。検出された化学物質成分の中で最も高い濃度検出されたのは、抗精神病薬として使用されているスルピリドの3.232 $\mu\text{g/L}$ であった。1 $\mu\text{g/L}$ 以上で検出実態のあったのは、スルピリドの他に合成抗菌剤のクラリスロマイシンの1.760 $\mu\text{g/L}$ の1種のみであった。また、生態系への環境影響が懸念される濃度レベルとして想定されている0.5 $\mu\text{g/L}$ 以上の検出実態のあったのは、抗アレルギー薬ジフェンヒドラミンの0.826 $\mu\text{g/L}$ 、糖尿病治療薬ベザフィブラートの0.750 $\mu\text{g/L}$ 、抗アレルギー薬エピナスチンの0.683 $\mu\text{g/L}$ 、抗炎症鎮痛解熱薬アセトアミノフェンの0.671 $\mu\text{g/L}$ 、パーキンソン病治療薬アママンタジンの0.564 $\mu\text{g/L}$ 、抗てんかん薬フェニトインの0.561 $\mu\text{g/L}$ の6種であった。0.5 $\mu\text{g/L}$ の濃度レベル¹¹⁾は、現在と同程度の排出量が継続的に長期間あり、下水処理及び環境中で分解消失することが少な