水道に関連する化学物質の環境汚染とその対応

浅見 真理, 小坂 浩司

国立保健医療科学院 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

[2019年1月21日受付, 2019年2月25日受理]

Environmental Contamination by Accidental Chemical Discharge and the Countermeasures against them in Water Supply Systems

Mari ASAMI and Koji KOSAKA

Department of Environmental Health, National Institute of Public Health
(2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197)

[Received January 21, 2019; Accepted February 25, 2019]

Summary

Environmental contamination by chemical spill or discharge in water is high concern especially in resources of water suppliers. As for chemical contamination accidents in drinking water source, we hereby demonstrate some case studies. In 2012, hexamethylenetetramine contamination was detected by formaldehyde produced in chlorination in drinking water treatment process, which caused a great water suspension in the metropolitan area. Chemical contamination was also found in rivers in Niigata which caused mal odor in drinking water in 2016. The compound was finally identified using accurate mass spectrometry. In these cases, combination of chemical analysis and information collection including treatability is a key to solve chemical contamination. Comprehensively administrative countermeasures in drinking water supply systems are described, i.e. water safety plans and 'continuous water supply with restriction for drinking.'

Key words: drinking water, chemical discharge, treatment process, drinking water restriction

1. はじめに

日本では、約2/3の水道システムが表流水やダムを水源としており、日々水質変動のリスクに晒されている。地下水も一度汚染されると浄化が困難で、水源汚染の原因となっていることがある。国内で原水の汚染や特段の対応を要した水質事故は、毎年数十件以上あり、2015年、16年は約100件を超える (Fig. 1)¹⁾。2016年度に水質汚染事故により被害を受けた水道事業者等の数は延べ数で133であった。水道の事業形態別では上水道事業が75、簡易水道事業は16、専用水道は18、水道用水供給事業は24であった。また、水源別の発生状況は、全87水源のうち表流水が67水源、伏流水4水源、地下水14水源、その他2水源となっている。発生した事故件数は、原因物質別では油類が45.9% (61件)と最も件数が多く、続いて濁度16.5% (22件)となっている。

本稿では、化学物質事故に対する検知と対策立案のために、環境汚染に関するこれまでの事例と、測定により同定がなされた比較的最近の事例をいくつか整理するとともに、対策に関連する最近の施策について概要をまとめ、今後の事故対策の一助としたい。

2. 最近の代表的な水道水源の環境汚染と分析化学

2.1 利根川における過塩素酸の検出 (2006年)

1990年代後半以降、米国各地の環境水および水道水中から、過塩素酸の存在が報告されてきた^{2,3)}。当初過塩素酸の調査は米国内を対象としたものがほとんどであったが、甲状腺におけるよう素の取り込みを抑制することが知られるようになった。2006年から日本でも筆者らを中心にイオンクロマトグラフトンデム質量分析計 (IC/MS/MS) を用いた調査を行ったところ、全国調査における利根川水系で高めの濃度の過塩素酸や塩素酸を検出した^{2,3)}。そこで発生源調査を行ったところ、利根川で2つの発生源が特定された^{2,3)}。また、利根川流域の広い範囲で、環境水、水道原水及び浄水、給水栓水、地下水中に過塩素酸が存在していることを報告した²⁻⁶⁾。本法は、サプレッサーにより不揮発性塩の水溶液を溶離液に用いることができる点、感度を向上させるためにカラム分離後に溶離液と有機溶媒と混合させる点が特徴であり、これまで困難であったイオン性物質の微量分析に有効な方法であった。塩素酸、および過塩素酸共に非常に親水性の高い物質であり、一部の地域では地下水にも影響を及ぼし、井戸の利根川からの距離が近いほど塩素酸、過塩素酸濃度が高く、両者に関連性が認められた⁴⁾ (Fig. 2)。これらの調査研究を踏まえ、環境省、厚生労働省、科学院、地元の自治体と事業所の協議・協力により、発生源の事業所ではイオン交換

法を用いた排水処理や粉じんの収集が行われ、利根川の濃度は大幅に減少した。また、過塩素酸は、2009年4月に水道水質基準に関する項目である要検討項目に追加され、2010年12月に評価値も定められた⁷⁾。

2. 2 淀川流域での *N*-ニトロソジメチルアミン前駆物質 (2006 ~ 2013年)

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は発がん性の物質で、クロロミン処理による消毒副生成物として知られていた^{8,9)}。日本では、大阪市水道局や筆者らの調査により、淀川下流域の浄水場でオゾン処理によって NDMA が生成すること、上流に位置する下水処理場が NDMA 前駆物質の主な発生源であることがわかった⁸⁻¹⁰⁾。当時は、オゾン処理では NDMA は生成するとは考えられてはおらず、淀川流域での事例は、世界的に見ても実施設でのオゾン処理での生成を示したまなものであった。その後、淀川上流のある下水処理場の流入水から、HPLC による分画手法、液体クロマトグラフ

ータンデム質量分析計を用いて、NDMA 前駆物質として2種の黄ばみ防止剤を特定した。しかし、それらは同流域の主な原因物質ではなく、さらなる調査により、ある化学工場の排水が主な発生源で、それが下水処理場（上記と別の処理場）に流入し、ほとんど除去されずに放流されたことが汚染原因であることがわかった。さらに、この工場排水を含む下水から上記と同様の手法、および液体クロマトグラフー飛行時間型質量分析計、核磁気共鳴等も用いて、淀川流域の主な前駆物質として1,1,5,5-テトラメチルカルボヒドラジド (TMCH) を特定した。(Fig. 3, 4)¹⁰⁾。これらの物質が親水性物質であったため、ミックスモードの固相等を用いて濃縮を行った¹⁰⁾。淀川流域での事例等が基となり、NDMA は、水道水質基準に関する項目として要検討項目に追加された⁷⁾。ただし、現在は、項目への追加等とは関係なく、工場での製品内容の変更等により、TMCH は排出されておらず、浄水場でのオゾン処理後の NDMA 濃度も低い状況である。

Fig. 1 Trend of the number of water supply bodies affected by water quality accidents¹⁾

Fig. 2 Contamination of chlorate and perchlorate in Tone river and affecting ground water a) relationship of chlorate and perchlorate, b) distance from Tone river and chlorate and perchlorate concentration⁴⁾

2.3 利根川ホルムアルデヒド前駆物質流出事故 (2012年)

2012年5月、利根川を原水とする埼玉県内の浄水場の浄水中から水道水質基準であるホルムアルデヒドが通常より高い濃度で検出された。同様に、同流域の河川水を原水とする浄水場システムの浄水や水道水でもホルムアルデヒド濃度が上昇し、千葉県では基準超過の恐れがあったことから給水人口87万人の区域で給水停止に至った¹¹⁾。

過去に類似の事例があり、当初から原因物質としてヘキサメチレンテトラミン (HMT)、発生源としてそれを使用している工場が疑わしいことが埼玉県の水道関係者らで把握されていた。HMTは、塩素との反応によってホルムアルデヒドを生成することも事前に把握されており、事故時の速やかな情報収集により HMT の蓋然性が高かったことから、それに絞った調査が行われた¹¹⁾。実際に、LC/MS/MSやLC/TOF/MSにより、原水から HMT の存在が確認され、最終的に原因物質として HMT が特定された¹²⁾。その後の調査で、疑われていた埼玉県内の工場から出された HMT 60t が群馬県の廃液処理工場に輸送された後、中和処理のみで利根川の支流に放出され、下流の浄水場で塩素と反応し、ホルムアルデヒドが生成したこ

Fig. 3 NDMA producing antiyellowing agent contained in the effluent of sewage treatment plant effected by the chemical factory¹⁰⁾

Fig. 4 MS/MS spectrum of m/z 147 in total ion chromatogram of the fraction of sewage influent¹⁰⁾

とが事故の原因であることがわかった¹¹⁾。この廃液処理工場からの排水の放流量と浄水場の原水中のホルムアルデヒド生成能や浄水中のホルムアルデヒド濃度に関連性があることがわかる (Fig. 5)¹¹⁾。後述するが、分析には事前の情報収集が重要である。本水質事故がきっかけとなり、有害物質だけでなく浄水処理等によって有害物質へと変換される物質が多くあることが分かり¹³⁾、その管理も重要であることから「浄水処理対応困難物質」の設定など、関連する制度の見直し等が行われた¹⁴⁾。

2.4 米国チャールストン活性炭洗浄剤流出事故 (2014年)

2014年1月9日に米国ウエストバージニア州の州都チャールストン市 (人口約51,000人、面積84.7 km²) 内を流れるエルク川で、フリーダム・インダストリー社が所有する地上タンクから石炭の洗浄に使用される4-メチルシクロヘキサメタノール (MCHM) 混合物 (68 ~ 89% の MCHM と 1 % 以上の他 5 物質が含まれている混合物) が漏れ、予備の防護壁からも漏出し、川に流出した^{15, 16)}。

2.4 km 下流にあるアメリカン・ウォーター社のカノーワ・バレー浄水場はこの流出の影響を受け、9日の夕方に、同市を含む9つの郡の30万人 (契約顧客数約93,000人、給水区域約7,800 km²) に対して「トイレの水を流す以外の用途では水を使用しないよう」指示を出した (DNU (Do not use) 指令)。同時に州知事が非常事態宣言を行い、翌10日にはオバマ大統領も非常事態宣言に署名し、連邦緊急事態管理庁も応急給水などの救援活動を始めた。学校は休校となり、レストラン、ホテルなどが営業を停止した。病院では手術の延期や透析用水の移送の必要が出た。また、水道水からリコラス (甘草) 臭が感知される地域もあり、一部の住民はかゆみや炎症、発疹、吐き気などの症状を訴えた。DNU 指令は13日から MCHM 濃度が 1 ppm 未満となった配水ブロックから順番に解除され、18日に限定された一部地域を除き解除されることとなった。しかし、1 ppm 未満の濃度においても MCHM のにおいは水道水に残留し、最終的に全地域で検出限界未満 (当時2ppb) となったのは、2月下旬であった。ただし、臭気の閾値はその値よりも低いいため、4月までは苦情があったという¹⁵⁾。その後も事故後の疫学的な調査などが行われ、事故への対応、情報伝達等の点でも様々な知見や課題が示されている¹⁶⁾。

2.5 新潟水道水異臭事故 (2016年)

2016年1月末頃から、新潟市をはじめ、阿賀野川を水源とする新潟県内の浄水場系統の水道水から異臭被害が発生した¹⁷⁻²⁰⁾。影響を受けた浄水場では、監視 (臭気試験) の強化や粉末活性炭注入量の増加等により対応を行った。また、現場での臭気試験による阿賀野川の上流域調査によって、異臭の発生源として福島県のある工場の排水を推定した。その後、新潟市が中心となって関係機関と連携し、LC-QTOF/MSにより原因物質の組成を推定し、それらの情報を新潟県や福島県に提供した¹⁷⁻²⁰⁾。最終的に、新潟県保健環境科学研究所により、異臭の原因物質として2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン (MDMP) が特定された²⁰⁾。特定にあたって、同研究所では、におい嗅ぎ GC、GC-TOF/MS、PT-GC-MSを活用した。排出源と推定された工場の排水から高濃度で MDMP の存在が確認され、排出源として特定された。

MDMP はピラジン類の一種であり、海外の浄水場では MDMP を原因とする臭気の報告もあった²¹⁾。MDMP は未規制物質であったが、工場側も自主的に臭気物質排出低減に係る取り組みを行った。その後、理由は明らかにならなかったものの工場の排水中の MDMP 濃度は急激に低下し、終息に至った¹⁷⁻²⁰⁾。

Fig. 5 Contamination of HMT, a formaldehyde precursor contamination and formaldehyde in treated water¹¹⁾

3. 事故への備えについて

3. 1 水質汚濁防止法と事故時の措置対象物質の追加

工場及び事業場から公共用水域に排出される水の排出及び地下に浸透する水の浸透を規制するとともに、生活排水対策の実施を推進すること等によって、公共用水域及び地下水の水質の汚濁の防止を図り、もって国民の健康を保護するとともに生活環境を保全するため（第1条）に水質汚濁防止法が定められている。同法では、「特定施設」からの排出を規制しているが、毒性の観点からは重金属、溶媒、農薬、セレン、ホウ素、フッ素、アンモニア、亜硝酸及び硝酸等に限られている。

2011年4月から水質汚濁防止法が改正され、施設の破損などの事故が発生し、有害物質等が河川等の公共用水域や地下に排出されたことにより、人の健康や生活環境に被害を生ずるおそれがあるときには、事故時の措置（応急の措置を講じるとともに、その事故の状況等を都道府県知事等に届け出る）をとることが義務付けられた¹⁷⁾。有害物質（カドミウムなどの人の健康に被害を生ずるおそれがある物質として28種類）、指定物質（有害物質や油を除き、公共用水域に多量に排出されることにより人の健康や生活環境に被害を生ずるおそれがある物質56種類）が定められた。このうち、HMTは2.4で述べた利根川ホルムアルデヒド前駆物質流出事故のあとに加えられた。このように、対象物質、対象施設は全体のごく一部であるが、定められた物質については速やかな届け出の義務が課せられた。このような水源管理に関する考え方については、別^{14, 22)}にも示している。

3. 2 廃棄物処理ガイドライン（WDS, Waste Data Sheet）への導入

もう一つこの事故で見直されたのは、2013年6月に改正された廃棄物処理ガイドライン（WDS）である²³⁾。排出事業者は、委託する産業廃棄物の適正な処理のために、性状や取り扱い際の注意事項等の必要な情報を処理業者へ提供しなければならないことが廃棄物処理法で定められており、情報提供が十分に行われない場合には、適切な処理方法の選択や、処理業者における適正処理や安全性の確保、法令遵守が困難となる可能性があり、さらには水道水質の汚濁など生活環境保全上の支障を招く恐れもあるため、排出事業者と処理業者双方でよくコミュニケーションを取ることが求められている。

3. 3 流域の施設把握と水安全計画の策定

水安全計画は、水源から給水栓に至る各工程での危害因子の評価と管理を行う統合的水質管理手法である。水道では、水安全計画を用いた水質管理が推奨されていたが、度重なるこれらの水質事故を受け、水安全計画の策定が一層求められるようになった。ただし、水源で汚染源となりうる施設等の情報収集の必要性は、水安全計画の提唱以前より示されている²⁴⁾。利根川水系での水質事故の原因物質であるHMTがPRTR物質であったこともあり、幾つかの水道事業体では、PRTR対象事業所やそこで取り扱っている化学物質の情報収集等を行い、水源で優先度の高いPRTR物質の抽出等を行っている²⁵⁾。

水質事故原因物質になる可能性のある物質の抽出も、水質事故の

予防につながる。HMTによる水質事故を受けて、HMT同様に塩素処理によって高比率でホルムアルデヒドを生成する物質の抽出が行われた¹⁰⁾。その後、水道水質に関する新たなカテゴリーとして浄水処理対応困難物質（浄水処理の副生成物として水質基準項目等を高比率で生成する物質）が設けられ、ホルムアルデヒド前駆物質については、この成果が活用された。浄水処理対応困難物質は、それ以外には、クロロホルムや臭素化副生成物の前駆物質から選定されている。

3. 4 モニタリング体制の構築

水質事故の速やかな検出ができるような体制づくりは、重要な事故への備えの一つである。例えば、同じ流域の水道事業者が連携を行い、定期的水質検査の日をずらすことで検出の可能性を高める取り組みがなされている^{26, 27)}。

自動水質計器は、水道システムでの連続的な監視・制御に用いられ、連続的にデータが得られるため、水質事故の検知にも期待されている。例えば、事故後のデータの解析ではあるが、上述の利根川流域での水質事故では、浄水中のホルムアルデヒド濃度とトリクロロミン計による浄水中のクロラミン濃度の変動が一致していたことも報告されている (Fig. 6)²⁷⁾。また、近年は、かび臭センサー、VOC計のように自動採水機とGCとを組み合わせた水質計器も適用されている。

淀川流域では、水質事故の約70%が油の流出であり、油の種類によって検出できる水質計器も異なること、一部の浄水場でVOC計が設置されていることから、VOC計の油検出への利用も検討されている²⁸⁾。過去の油流出事故時のクロマトグラムから、油類に特徴的なピークが複数認められたことが報告されている (Fig. 7)。淀川流域の水道事業者で連携して油類検出ができるよう、過去の検出箇所と臭気検査地点や油類検出のための各水質計器の設置箇所の図示化も行われている。

一方、全国の水道事業者による自動水質計器の設置・活用状況のアンケート調査を行ったところ²⁶⁾、急速ろ過方式の浄水場の原水で設置率が(比較的)高かった水質計器は、濁度計、pH計、水温計、アルカリ度計、電気伝導度計、生物センサーで項目は限られていた。この理由として、水質計器で測定できる項目は、水質検査で行われている方法に比べて限りがあること、また、その設置や維持には費用がかかること等が挙げられる。このため、自動水質計器を活用する上で、データの代替指標として活用、複数の項目の結果の組み合わせの評価なども必要となると考えられる。

4. 発生時の対応

水道側では実際の水質事故時の対応はどのように進むであろうか。水道事業者には、水道法第15条第2項により、災害その他正当な理由があってやむを得ない場合等を除き、水道の需要者(利用者)に対する常時給水義務が課せられている。給水の緊急停止については、水道法第23条第1項に「水道事業者は、その供給する水が人の健康を害するおそれがあることを知ったときは、直ちに給水を停止し、かつ、その水を使用することが危険である旨を関係者に周知させる措置を講じなければならない。」とされている²⁹⁻³¹⁾。水質異常時の対応としては、水道課長通知が発出されている。病原微生物による汚染の可能性を直接的に示す項目やシアン及び水銀については、水質基準を超過したことをもって水質異常時とみて、基準超過が継続することが見込まれ、人の健康を害する恐れがある場合には、直ちに取水及び給水の緊急停止を講じ、かつ、その旨を関係者に周知させる措置を講じることとされているが、ホルムアルデヒド

Fig. 6 Continuous monitoring of chloramines and formaldehyde concentration in treated water²⁷⁾

Fig. 7 Detection of volatile organic carbon during oil spill accident²⁸⁾

のように長期的な影響を考慮して基準設定がなされている項目については、基準値超過が継続すると見込まれる場合を水質異常時とみて所要の対応を図るべきとされている。

つまり、水質基準項目の多くは、基準値超過が継続してしまう(と見込まれる)場合を水質異常時とみて、必ずしも取水停止、給水停止といった一律の判断ではなく、対応を行うことが求められている。しかしながら、実際には、事故の混乱の中で「健康影響のおそれがない」ことを水道事業者独自で確認及び判断することはきわめて難しく、また、議会や住民への説明にも水質基準以外の判断基準が説明しにくいと、水質基準を超過すると給水を停止しなければならないと考える水道関係者も多い。

給水停止か継続かの判断を行うのは一義的には水道事業者であるが、今回のような原因不明の場合は、いつまで汚染が続くかわからず、継続可能性の判断が難しい。また、水質事故において原因が不明で、継続の見込みが立たない場合は、給水停止の判断を行うと、代替策として大量の水の応急給水手段も確保する必要がある。その場合は、防災部局や他の水道事業者の支援を仰ぐなど、膨大な業務が発生する。また過去の事例では、病院への給水の確保や貯水槽への給水が困難であること、断水後は管路の表面状態が変化して残留塩素が検出されにくくなり、給水再開まで時間を要するなどの技術的問題も大きい。このため、特に生活用水の確保も必要であることから、「摂取制限を伴う給水継続の考え方」³¹⁾が発出された(詳細は文献32)。

事故発生時には、その解決に向けて関係機関との連携、現場での浄水処理による対応等が行われる。平常時に準備してきた体制や対応方法のマニュアル等がそのまま役立つ場合もあるが、他のマニュアル等を一部利用する場合、新たに考える必要がある場合等、その時の状況に合わせた対応等が求められる。終息後には、事故時の知見等³³⁾も踏まえ、体制や対応方法の評価や見直しが必要となる (Fig. 8, 9)。

Fig. 8 Schematic flowchart in water quality accident ³²⁾

Fig. 9 A draft flowchart of analytical procedures in case of water quality accident

5. 今後の課題

5. 1 情報収集体制の重要性

前項でも述べたように、分析技術のみならず工場の立地や物質の使用状況の把握、排出状況の把握が非常に重要である。特に水道部局で異常を検知した場合、環境部局と連携し上流の工場等の施設の聞き取りや立ち入りを依頼する必要がある。このような際に、全容把握のための関連情報の聞き取りが重要である。HMTによる水質事故の場合も、事前情報や現地の工場での聞き取りが速やかな特定につながった。

5. 2 化学分析手法の活用

(精密)質量分析計を用いた原因物質の特定は、分析上有効な可能性があるが、本稿では実際の事故を踏まえて、その周辺の段階についても概要を述べたい (Fig. 9)。

・ ソーストラッキングによる濃厚試料の収集

原水や水源での濃度で原因物質が特定できない場合、発生源を特定し、より高い濃度の試料を分析の方が原因物質の特定が迅速に進むことも多い。発生源が特定できれば、排出可能性のある物質の情報が得られる可能性もある。その場合には発生源を探すために、ソーストラッキングを行うが、その場合は、上流に向けた半系統的

調査－支流を段階的に遡り把握する調査－「フォーク型」調査等により、発生源を探索し、濃度差のある試料の選別を行う必要がある。この際流域の情報があれば、候補とする施設の上流と下流を採取すること（「はさみ型」調査）も同時に行うことが望ましい。臭気物質の場合は臭いを嗅ぎながら上流に遡ることもある。

・濃縮と精製

発生源近辺の原因物質濃度が高い試料でも、直接的な分析で必要な濃度が得られない場合や共存物質により原因物質由来と推測されるピークが特定できない場合には、濃縮、精製が必要となる。通常の場合の環境分析の場合との比較として、程度にもよるが回収率の高低よりも迅速性が求められる。

揮発性があり、ヘッドスペースやPTによるGC/MSで分析できそうな場合、これらの機器は有用である。しかし、水道関係で問題となる物質には、粉末活性炭処理で除去困難な親水性の高い物質も多く、それに応じた濃縮（エバポレーター、イオン交換機能を持ったカートリッジによる固相抽出等）が必要となる。精製方法の場合、過去の事例において、臭気物質や消毒副生成物前駆物質、バイオアッセイでの毒性原因物質の特定に対し、HPLC分画による各画分への分離・精製手法が用いられた⁸⁾。

・質量分析データ比較及び精密質量分析

未知の物質が含まれる試料の場合は、含まれない試料とのデータ比較が重要である。最近の質量分析システムでは、コントロール試料との比較を行うことができる機能を有している場合があり、課題となるピークを解析上で選別することができる。

LCを用いた精密質量分析計について研究が進められ、その活用が期待されている。しかし、現状はGC/MSに比べると未知の原因物質の特定を行うまでには（MS/MS）のスペクトルのデータベースが十分ではなく、精密質量により分子式を推定した後は、化学物質のデータベースから候補物質を選定し、その標準物質と比較している場合も多い。

・その他

通常処理の浄水場では、塩素処理や粉末活性炭処理が化学物質への主な対応方法となる。原因物質は特定されていなくても、これら処理によって原因物質の除去の程度が判断できる場合には（臭気が減少した、消毒副生成物濃度が低下した等）、これら処理による処理性は原因物質の構造推定のヒントになりうる（ある種の官能基を有する物質群、疎水性の程度等）。また、消毒副生成物前駆物質が原因物質の場合には、前駆物質に特徴的な構造の知見も物質の推定には重要である。中島ら³⁴⁾に示されるように、現在でも一部データの共有が行われており、自動同定定量システム（AIQS）による半定量分析や標準物質データベースの拡充、利用が行われる予定である。

5.3 測定の展開と地理、時間的分布の推定

事故時の対応として特に大切なことは、事故初期の曝露量の把握である。事故当初はその必要性が理解されない、気付かれないこともあるが、事故直後の大気や水、人への曝露量はできるだけ早期に調査に着手する必要がある。MCHM流出事故を受けて、米国保健福祉局所属の疾病管理予防センター（CDC）とウエストバージニア（WV）州保健福祉部所属の公衆衛生局が協力して、3つの調査を行っている。医療機関への受診記録を解析した2つの調査と、もう1つはCASPER（キャスパー）調査と呼ばれる疫学的アンケート調査の3つである¹⁶⁾。東日本大震災の際も、事故当初の曝露量の推定と屋内、屋外の過ごし方、喫食等の状況、人の移動等について把握することは、被曝線量の算定に非常に重要となっている。事故後すぐに調査を開始することが必要であり、情報の記録と迅速な情報収集の仕組みが必要と考えられる。

Fig. 10 Relationship among exposure period, amount and toxicity (tolerable dose and safe dose)³⁵⁾

5.4 事故時の健康影響の考え方

水質事故時には、一時的に有害物質の濃度が高くなり、その後下がるという曝露状況が想定される。水道では施策上対策を考慮しておく必要があることから、水道水が短期的に基準値を少し上回った場合の参考となる指標値案として、亜急性曝露による健康影響評価値に相当する亜急性参照値の導出を試み、会議資料として公開している（詳細は文献³¹⁾）。

一般的に毒性は曝露濃度と曝露時間の組み合わせにより発現の様相が異なると考えられる³⁵⁾ (Fig. 10) が、水道水の安全性を担保するための水質基準値は、生涯曝露を想定して設定されているものであることから、一時的な基準値超過がヒトの健康にどのような影響を及ぼすか、事故時の汚染物質濃度や推測される曝露期間などを考慮して毒性情報を評価していく必要がある。そこで、亜急性曝露の健康影響評価値を求めるために、米国環境保護庁によって設定された健康に関する勧告値（Health advisory: HA）の設定方法を基本として当初水質基準項目18項目について亜急性参照用量〔Subacute Reference Dose; saRfD (mg/kg/day)〕を算出した。

亜急性参照用量は次の方法で算出している。ヒトがおおよそ1か月間曝露した場合を想定し、非発がん影響に関しては、基本的に動物実験における90日間曝露試験及び生殖発生毒性試験から無毒性量（NOAEL）を求め、不確実係数（UF）を適用して亜急性参照用量を求めた。信頼性の高い90日間曝露試験がない場合は、慢性毒性試験の結果を採用した。

亜急性参照値は、米国環境保護庁のHAの考え方に習い、割当率を100%とし、それぞれの項目について成人と小児を対象とした2つの値を算出した。成人の体重は50 kg、飲水量は日量2 L、小児の体重は10 kg、飲水量は日量1 Lとした。

水質基準値は、小児期を含む生涯曝露に基づくリスクに基づいて算定されているが、亜急性曝露に基づく参照値の算定には、小児期だけの曝露を対象を絞ったリスクも評価する必要があるために、成人の場合と小児の場合それぞれの参照値を求めることが適切であると考えられたため、成人の値と小児の値の両方を示されている。

なお、ここで算出された亜急性参照値は、厚生労働科学研究等の研究成果に基づくものであり公的な指針値等に相当するものではない。また、この参照値は研究班の科学的見解に基づき現時点で使用可能な毒性学的知見を用いて算定した値である。そのため、この値は将来、リスク評価研究の進展や新たな毒性学的知見により変更する可能性があると共に、実際の運用等に当たっては、毒性以外の化学物質の物理化学的性状が利水に及ぼす影響や他法令による指針値との整合性を考慮して参照することが必要である。

6. まとめ

水質事故に関する研究は多岐にわたり、学術的な内容だけでなく実務的な内容も多く含まれる。原因究明において、特に（未知の）原因物質の特定には、化学分析技術と浄水処理性、排出源情報など複数の知見・情報の組み合わせが鍵となる。

本稿ではいくつかの事例における化学分析と実際の解決策との関係を示した。化学物質事故に対する対策はまだ十分とは言えず、特に大規模災害時には一層の困難が予想される。今後も事故対策のみならず、ソフト的な観点も含めた検討と体制の整備強化が望まれる。

要 約

環境中への化学物質の流出や放出は重要な課題であり、特に水道水源域においては水道事業者や住民にとって大きな関心事である。水を介した化学物質に関する事故とその対応をいくつか取り上げて示す。2012年には、ヘキサメチレンテトラミンに汚染された水の塩素処理によりホルムアルデヒドが生成し、首都圏で大規模な断水が起こった。2016年に新潟でおこった異臭味物質汚染事故においては、原因物質がLC/MS/MSの精密質量を用いて同定された。これらの事故において分析化学と浄水処理性を含む情報収集の組み合わせが化学物質汚染対策の鍵となった。水安全計画や「摂取制限を伴う給水継続」などの水道における行政的な施策について流れを示す。

文 献

- 1) 厚生労働省：平成29年度全国水道関係担当者会議資料（2018）
<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000197003.html>（2018.12確認）
- 2) 小坂浩司，浅見真理，松岡雪子，鴨志田公洋，国包章一：IC/MS/MSを用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査，第18回環境システム計測制御（EICA）研究発表会（環境システム計測制御学会誌），**11**，215-218（2006）
- 3) Kosaka, K., Asami, M., Matsuoka, Y., Kamoshita, M. and Kunikane, S.: Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan. *Water Research*, **41**, 3474-3482 (2007)
- 4) 小坂浩司，浅見真理，松岡雪子，鴨志田公洋，国包章一：利根川流域の浄水場における過塩素酸イオンの実態調査，水環境学会誌，**30**，361-367（2007）
- 5) 浅見真理，小坂浩司，松岡雪子，鴨志田公洋：IC/MS/MS法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出，環境化学，**17**，363-375（2007）
- 6) 浅見真理，小坂浩司，吉田伸江，松岡雪子，国包章一：水環境，水道水及び次亜塩素酸ナトリウム溶液における塩素酸と過塩素酸の存在状況と相互関係，水道協会雑誌，**77**（4），7-22（2008）
- 7) 厚生労働省：第7回厚生科学審議会生活環境水道部会資料3 今後の水質基準等の見直しの方向性について（2008）<https://www.mhlw.go.jp/shingi/2008/12/dl/s1216-6d.pdf>（2018.12確認）
- 8) 小坂浩司：水道における水質事故の予防，検知，および発生時の対応，第21回水環境学会シンポジウム，3-4（2018）
- 9) 立石浩之，北本靖子，宮田雅典：N-ニトロソジメチルアミンの水道水源での存在実態及び高度浄水処理過程における挙動，水道協会雑誌，**78**（4），2-16（2009）
- 10) Kosaka, K., Asami, M., Ohkubo, K., Iwamoto, T., Tanaka, Y., Koshino, H., Echigo, S. and Akiba, M.: Identification of a new N-nitrosodimethylamine precursor in sewage containing industrial effluents. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 11243-11250 (2014)
- 11) 厚生労働省：水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会報告書（2013）
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kentoukai/dl/shoudoku02.pdf>（2018.12確認）
- 12) 小林憲弘，杉本直樹，久保田領志，野本雅彦，五十嵐良明：利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定，水道協会雑誌，**81**（7），63-68（2012）
- 13) Kosaka, K., Asami, M., Nakai, T., Ohkubo, K., Echigo, S. and Akiba, M.: Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination. *Science of the Total Environment*, **488-489**, 325-332 (2014)
- 14) 浅見真理：水道水源汚染に注意すべき物質の管理について，水環境学会誌，**38A**，84-88（2015）
- 15) 大野浩一：米国ウエストバージニア州における化学物質河川流出事故時の対応，水道，**60**（3），25-34（2015）
- 16) 大野浩一：続：米国ウエストバージニア州における化学物質河川流出事故時の対応－事故後の調査について，水道，**60**（6），32-40（2015）
- 17) 川瀬悦郎：阿賀野川異常臭気に係る阿賀野川水系各事業体の対応，平成28年度信濃川・阿賀野川両水系水質協議会水質技術研修会（2016）
- 18) 福田圭佑，川瀬悦郎，高橋英司，松井利恭：工場排水に含まれる未規制物質への対応について～化学分析と関連データ解析における連携と知見～，平成29年度全国会議（水道研究発表会），836-837（2017）
- 19) 川瀬悦郎，高橋英司，庭山秀一，福田圭佑，小坂浩司，浅見真理：工場排水中の未知物質に由来する阿賀野川水系における原水の異常臭気への対応，水道協会雑誌，**88**（2），2-11（2019）
- 20) 赤石智美，村山 等，松谷 亮，高橋 司，庭野健太，旗本尚樹：阿賀野川で発生した異臭事案とその原因物質について，環境化学，**27**，29-34（2017）
- 21) Ventura, F., Quintana, J., Gómez, M. and Velo-Cid, M.: Identification of alkyl-methoxypyrazines as the malodorous compounds in water supplies from Northwest Spain, *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, **85**, 160-164 (2010)
- 22) 浅見真理，松井佳彦：水道における化学物質・放射性物質の管理と制御，水環境学会誌，**39A**，48-53（2016）
- 23) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：廃棄物情報の提供に関するガイドライン（第2版）平成25年6月（2013）
<http://www.env.go.jp/recycle/misc/wds/main.pdf>（2018.12確認）
- 24) 厚生労働省健康局水道課：『水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について』（平成15年10月10日健水発第1010001号厚生労働省健康局水道課長通知〔最終改正平成24年2月28日健水発第228第1号〕）（2012）
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/suidouhou/tuuchi/dl/1010001.pdf>（2018.12確認）
- 25) 伊藤聖依子，大曾根猛，山崎峰生，田中利和，細田憲男：化学物質排出移動量届出制度を活用した水源水質事故対応，水道協会雑誌，**83**（11），15-21（2014）
- 26) Kosaka, K., Koike, Y., Miyabayashi, Y., Saito, K., Asami, M., Sasaki, M., Sato, S. and Akiba, M.: National survey of utilization of continuous water quality monitors in water supply systems in Japan. *Water Supply*, **19**, 1347-1353 (2019)
- 27) 金見 拓ら：ヘキサメチレンテトラミンの浄水処理過程での挙

- 動, 水道協会雑誌, **81** (10), 28-34 (2012)
- 28) 大谷真巳, 田中康夫, 谷口なつ海, 橋本久志, 飯田和明: ガスクロマトグラフ自動連続監視装置を用いた原水中油類検知に関する検討, 水道協会雑誌, **86** (11), 19-29 (2017)
- 29) 厚生労働省健康局水道課: 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について (平成15年10月10日健水発第1010001号厚生労働省健康局水道課長通知) (2003)
- 30) 厚生労働省健康局水道課: 同通知別添3 水質異常時の対応について (2003) <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/kabetten071115.pdf> (2018.12確認)
- 31) 厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部水道課: 水質異常時における摂取制限を伴う給水継続の考え方について (生食水発0331第2号 平成28年3月31日水道課長通知) (2016)
- <http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000120322.pdf> (2018.12確認)
- 32) 浅見真理, 大野浩一: 水質異常時における摂取制限を伴う給水継続～不可避な場合のリスク管理～, 水道, **61** (5), 16-29 (2016)
- 33) 岸田直裕, 松本 悠, 山田俊郎, 浅見真理, 小窪和博, 秋葉道宏: 国内の水道施設における水質事故の発生実態, 水道, **61** (1), 19-25 (2016)
- 34) 中島大介ら: 自動同定定量システム (AIQS) を活用した災害時の環境モニタリング～東日本大震災での活用と技術的展開～, 環境化学, **29**, 129-138 (2019)
- 35) 広瀬明彦: 毒性評価に基づいた水質基準値について, 市民公開講座「安全な水道水をめざして～水質基準に関する研究の最前線」(2018) 許諾を得て掲載.