

厚生労働科学研究費補助金

食品・化学物質安全総合研究事業

水道におけるダイオキシン類の実態等の解明に関する研究

平成 14 年度 総括研究報告書

主任研究者 眞柄 泰基

平成 15 (2003) 年 3 月

目 次

I. 総括研究報告

水道におけるダイオキシン類の実態等の解明に関する研究-----	1
---------------------------------	---

眞柄泰基（北海道大学大学院）、国包章一（国立保健医療科学院）、
相澤貴子（横浜市水道局）、安藤正典（国立医薬品食品衛生研究所）、
亀井翼（北海道大学大学院）

II. 研究成果の刊行に関する一覧表 -----	12
--------------------------	----

III. 研究成果の刊行物・別刷 -----	13
------------------------	----

総括研究報告書

水道におけるダイオキシン類の実態等の解明に関する研究

研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授
国包 章一 国立保健医療科学院 水道工学部長
相澤 貴子 横浜市水道局技術顧問
安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所
環境衛生化学部部長
亀井 翼 北海道大学大学院工学研究科 助教授

研究要旨 水道水におけるダイオキシン類に関する課題を明らかにするため、その発生源、塩素化による発生、精度管理等について検討を行い、水道におけるダイオキシン類対策の在り方についての提言を行うことにより、水道水の安全性確保に資することを目的とする。

そこで、昨年度までの調査からダイオキシン類濃度が高い利根川水系、相模川水系および淀川水系を中心として上流から下流にかけて調査を行い、農薬等の発生源とダイオキシン類の関係を明らかにすることとした。また、塩素化処理については、塩素処理によるダイオキシン類の生成に塩素そのものの中のダイオキシン類が影響することが考えられたことから、液体塩素、次亜塩素酸ソーダ中のダイオキシン類を測定した。さらに、水道におけるダイオキシン類測定の精度管理に関する全国的な本調査を行った。

水道原水および浄水について調査した結果、利根川水系の8カ所の浄水場で、水道原水の平均毒性等量は0.11pg-TEQ/Lであり、浄水では0.0096 pg-TEQ/Lであった。相模川水系の6カ所の浄水場で、水道原水の平均毒性等量は0.068pg-TEQ/Lであり、浄水では0.0037pg-TEQ/Lであった。淀川水系の6カ所の浄水場で、水道原水の平均毒性等量は0.11pg-TEQ/Lであり、浄水で0.0032 pg-TEQ/Lであった。水道原水のダイオキシン類が高い3水系であっても、浄水施設での除去率が高いため、浄水での濃度はごく微量でリスクは殆ど無いことが明らかとなった。

消毒に用いられている液体塩素や次亜塩素酸ソーダには不純物としてダイオキシン類が存在しているが、その濃度は微量であることから浄水への影響は実質的に無視できることが明らかとなった。しかし、次亜塩素酸ソーダを生成する際に使用する原料水の水質や製造から使用までの期間を短くすることが望ましいことが明らかとなった。

ダイオキシン類を測定している分析機関を対象として、共通試料を配布して測定した結果をもとに、測定精度についての検討をおこなった。その結果、z値が3を超える機関が少なく、その測定精度はほぼ満足出来ることが明らかとなった。ただし、測定精度を確保するためには、特に、ブランク値を低減させるために注意が必要であることが明らかとなった。

A. 研究目的

水道水におけるダイオキシン類に関する課題を明らかにするため、その発生源、塩素化による発生、精度管理等について検討を行い、水道におけるダイオキシン類対策の在り方についての提言を行うことにより、水道水の安全性確保に資することを目的とする。

そこで、昨年度までの調査からダイオキシン類濃度が高い利根川水系、相模川水系および淀川水系を中心として上流から下流にかけて調査を行い、農薬等の発生源とダイオキシン類の関係を明らかにすることとした。また、塩素化処理については、塩素処理によるダイオキシン類の生成に塩素そのものの中のダイオ

キシン類が影響することが考えられたことから、液体塩素、次亜塩素酸ソーダ中のダイオキシン類を測定した。さらに、水道におけるダイオキシン類測定の精度管理に関する全国的な本調査を行うこととした。

B. 研究方法

ダイオキシン類の水道における存在状況等についての調査方法、調査地点等を選定した。昨年度までの調査でダイオキシン類の高かった利根川系、相模川水系および淀川水系を選択し、その上流部から下流にかけて存在する浄水場において原水及び浄水のダイオキシン類の調査を行うこととした。

塩素処理によるダイオキシン類の発生を確認するため、液体塩素、次亜塩素酸ソーダおよび食塩電解による生成次亜塩素酸中のダイオキシン類について測定した。

また、水道水のダイオキシン類を測定している13民間分析機関に共通試料を配布して、それらの分析結果をもとにダイオキシン類の精度管理について調査を行った。なお、ダイオキシン類の測定に関しては、国土環境株式会社環境創造研究所に委託して実施した。

C. 研究結果と考察

(1) 水道原水および浄水に関する調査

(1.1) 利根川水系

利根川水系の8つの浄水場における原水中のダイオキシン類の平均実測濃度および平均毒性等量を表1に示す。Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBsの平均実測濃度は、それぞれ27pg/L, 3.6pg/L, 11pg/Lであった。ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs)の中でPCDDsとPCDFsが占める割合は、それぞれ88%と12%であった。また、Co-PCBsの中でnon-ortho PCBsおよびmono-ortho PCBsが占める割合は、それぞれ10%と90%であった。

Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBsの平均毒性等量は、それぞれ0.0554pg-TEQ/L, 0.0433pg-TEQ/L, 0.0106pg-TEQ/Lであり、総ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)の平均毒性等量は0.11pg-TEQ/Lであった。総ダイオキシン類の中でPCDDs, PCDFs, Co-PCBsが占める割合は、それぞれ50%, 40%, 10%であった。

利根川水系の8つの浄水場における浄水中のダイオキシン類のTotal PCDDs, PCDFs, Co-PCBsの平均実測濃度は、それぞれ0.78pg/L, 0.29pg/L, 1.5pg/Lであった。ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs)の中でPCDDsとPCDFsが占め

る割合は、それぞれ73%と27%であった。また、Co-PCBsの中でnon-ortho PCBsおよびmono-ortho PCBsが占める割合は、それぞれ11%と89%であった。

毒性等量としてはPCDDsが0.0028pg-TEQ/L, PCDFsが0.0057pg-TEQ/L, Co-PCBsが0.0011pg-TEQ/L, 全ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)が0.0096pg-TEQ/Lであった。

a) PCDDsの存在形態

原水中に存在する全PCDDsの実測濃度は27pg/Lで、その内最も高い割合を占めた同族体はOCDDで、次いでTeCDDsであった。それぞれOCDDが60%, TeCDDsが26%であった。また、異性体の分布はOCDD, 1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDDの順で高い割合を示した。

全PCDDsの平均毒性等量は0.0554pg-TEQ/Lであった。その内、高い割合を占めた上位3の同族体はPeCDDs, HxCDDs, HpCDDsであり、それぞれ0.0243pg-TEQ/L(44%), 0.0123pg-TEQ/L(22%), 0.00946pg-TEQ/L(17%)であった。その中でも1,2,3,7,8-PeCDDと1,2,3,4,6,7,8-HpCDDの占める割合が高かった。

浄水中に存在する全PCDDsの平均実測濃度は0.78pg/Lであり、ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs)の73%を占めることが分かった。全PCDDsの内、TeCDDsは0.67pg/L(86%), PeCDDsは0.051pg/L(6.6%)を占めた。原水ではOCDDの占める比率が60%と高かったが、浄水ではTeCDDsが圧倒的に高い比率を占めた。また、PCDDsの中で高い比率を占める上位2つの異性体は、1,3,6,8-TeCDDおよび1,3,7,9-TeCDDであった。このことから、浄水処理において高塩素化のダイオキシン類が低塩素化のダイオキシン類よりも除去されやすいことが示唆される

浄水中に存在するPCDDsの平均毒性等量は0.0028pg-TEQ/Lで、その内TeCDDsが0.0015pg-TEQ/L(53%), PeCDDsが0.0011pg-TEQ/L(39%), HxCDDsが0.00019pg-TEQ/L(6.9%)を占める。また、PCDDsで高い割合を占める上位2の異性体は2,3,7,8-TeCDDおよび1,2,3,7,8-PeCDDであった。原水の毒性等量結果と比較すると、低塩素化のPCDDsが目立つことから、高塩素化のPCDDsが浄水処理過程で除去されたことが分かる。

b) PCDFsの存在形態

原水中に存在する全PCDFsの実測濃度は3.6pg/Lで、その内TeCDFsが33%, PeCDFsが21%を占めた。ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs)の中で、PCDFsが占める割合は12%と、PCDDs

表1 利根川水系 原水中のダイオキシン類同族体

化合物 (同族体)	平均実測濃度	平均毒性等量	
	(pg/L)	(pg-TEQ/L)	割合 (%)
TeCDDs	7.2	0.00775	7.0
PeCDDs	1.2	0.0243	22
HxCDDs	0.68	0.0123	11
HpCDDs	2.1	0.00946	8.6
OCDD	17	0.00165	1.5
Total PCDDs	27	0.0554	50
TeCDFs	1.2	0.00383	3.5
PeCDFs	0.76	0.0211	19
HxCDFs	0.61	0.0155	14
HpCDFs	0.56	0.00295	2.7
OCDF	0.51	0.0000513	0.046
Total PCDFs	3.6	0.0434	39
Total (PCDDs+PCDFs)	31	0.0988	89
Total non-ortho PCBs	1.1	0.00926	8.4
Total mono-ortho PCBs	9.9	0.00137	1.2
Total Co-PCBs	11	0.0106	9.6
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)	-	0.11	100

の占める割合(88%)と比べると少ないことが分かる。また、異性体の分布は OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF の順で高い割合を示した。

全 PCDFs の平均毒性等量は 0.0433pg-TEQ/L であり、その内 PeCDFs が 0.0211pg-TEQ/L (49%), HxCDFs が 0.0155pg -TEQ/L(37%)を占めていた。また、異性体の中では、2,3,4,7,8-PeCDF と 2,3,4,6,7,8-HxCDF がそれぞれ 45%, 13%と占める割合が高かった。

浄水中に存在する全 PCDFs の平均実測濃度は 0.29pg/L であり、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の 27%を占めることが分かった。この内、TeCDFs と PeCDFs がそれぞれ 0.22pg/L (70%)と 0.051pg/L(18%)であった。また、PCDFs の中で高い比率を占める上位2つの異性体は 2,3,7,8-TeCDF(13%)と 1,2,7,8-TeCDF(7%)であることから、PCDDs 同様に PCDFs に関しても高塩素化のダイオキシン類が除去されやすいことが考えられる。

浄水中に存在する PCDFs の平均毒性等量は 0.0057pg-TEQ/L で、その内 TeCDFs が 0.0038 pg-TEQ/L(67%), PeCDFs が 0.0016pg-TEQ/L (28%), HxCDFs が 0.00029pg -TEQ/L(5.1%)であった。また、PCDFs の中で高い割合を占めた上位2の異性体は、2,3,7,8-TeCDF および 2,3,4,7,8-PeCDF であった。

c) Co-PCBs の存在形態

原水中に存在する全 Co-PCBs の実測濃度は 11pg/L で、その内 non-ortho PCBs が 10%, mono-ortho PCBs が 90%であった。各同族体中の異性体分布を見ると、non-ortho PCBs 中では 3,3',4,4'-TeCB(#77)が 0.95pg/L (85%)と最も高く、mono-ortho PCBs 中では 2,3',4,4',5-PeCB(#118)と 2,3,3,4,4-PeCB (#105), 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)の順にそれぞれ 58%, 26%, 6.7%の割合で存在した。全 Co-PCBs の平均毒性等量は 0.0106pg-TEQ/L であった。その内 non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs はそれぞれ 0.00926 pg-TEQ/L (87%), 0.00137pg-TEQ/L(13%)であった。さらに、non-ortho PCBs の中では 3,3',4,4',5-PeCB(#126)が 0.00896pg-TEQ/L (97%)と圧倒的に占める割合が高かった。mono-ortho PCBs の中では、2,3,4,4',5-PeCB (#118)と 2,3,3,4,4',5-HxCB (#156)が、それぞれ 0.000571pg-TEQ/L (42%)と 0.000328 pg-TEQ/L (24%)と mono-ortho PCBs の 50%以上を占めた。

浄水中に存在する全 Co-PCBs の実測濃度は 1.5pg/L で、その内 non-ortho PCBs は 0.16pg/L(11%), mono-ortho PCBs は 1.4pg/L (89%)を占めた。また、non-ortho PCBs の中では 3,3',4,4'-TeCB (#77)0.15pg/L (89%)と高い割合を占め、mono-ortho PCBs の中で高い割合を占める上位2の異性体は

表2 相模川水系 原水中のダイオキシン類同族体

化合物 (同族体)	平均実測濃度		平均毒性等量
	(pg/L)	(pg-TEQ/L)	割合 (%)
TeCDDs	2.3	0.00275	4.1
PeCDDs	0.56	0.0125	19
HxCDDs	0.44	0.00733	11
HpCDDs	0.88	0.00437	6.5
OCDD	7.1	0.000705	1.0
Total PCDDs	11	0.0277	41
TeCDFs	0.73	0.00202	3.0
PeCDFs	0.55	0.0141	21
HxCDFs	0.46	0.0123	18
HpCDFs	0.35	0.00209	3.1
OCDF	0.25	0.0000248	0.037
Total PCDFs	2.35	0.0305	45
Total (PCDDs+PCDFs)	13.55	0.0581	86
Total non-ortho PCBs	1.26	0.00801	12
Total mono-ortho PCBs	9.48	0.00133	2.0
Total Co-PCBs	10.87	0.00933	14
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)	-	0.068	100

2',3,4,4',5-PeCB (#118)(68 %) と 2,3,3',4,4' -PeCB(#105)0.33pg/L(24%) であった。

浄水中に存在する Co-PCBs の平均毒性等量は 0.0011pg-TEQ/L であり、その内 non-ortho PCBs が 0.00095pg-TEQ/L(85%), mono-ortho PCBs が 0.00017pg-TEQ/L(15%) を占めた。Non-ortho PCBs の異性の中で、圧倒的な割合を示したのは 3,3',4,4',5-PeCB (#126)で、0.00092pg-TEQ/L(97%) であった。なお、mono-ortho PCBs の中で高い割合を占めた上位 3 の異性体は、2,3',4,4',5- PeCB (#118), 2,3,3',4,4' -PeCB(#105), 2,3,3',4,4',5 -HxCB(#156) であり、それぞれ 0.000093pg -TEQ/L(55%), 0.000033pg -TEQ/L(19%), 0.000019pg-TEQ/L(11%) であった。両同族体共に PeCBs が高い割合を占めることが分かった。

(1.2) 相模川水系

相模川水系の 6 つの浄水場における原水中のダイオキシン類の平均実測濃度および平均毒性等量を表 2 に示す。Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の平均実測濃度は、それぞれ 11pg/L, 2.4pg/L, 11pg/L であった。ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の中で PCDDs と PCDFs が占める割合は、それぞれ 83% と 17% であった。また、Co-PCBs の中で non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs が占める割合は、それぞれ 12% と 88% であった。

Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の平均毒性等量は、それぞれ 0.028pg-TEQ/L, 0.031pg-TEQ/L, 0.093pg-TEQ/L であり、総ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs) の平均毒性等量は 0.068pg-TEQ/L であった。総ダイオキシン類の中で PCDDs, PCDFs, Co-PCBs が占める割合は、それぞれ 41%, 45%, 14% であった。

相模川水系の 6 つの浄水場における浄水中のダイオキシン類の平均実測濃度および平均毒性等量を表 4 に示す。Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の平均実測濃度は、それぞれ 0.35pg/L, 0.16pg/L, 2.2pg/L であった。ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の中で PCDDs と PCDFs が占める割合は、それぞれ 69% と 31% であった。また、Co-PCBs の中で non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs が占める割合は、それぞれ 13% と 87% であった。

毒性等量としては PCDDs が 0.0012pg-TEQ/L, PCDFs が 0.0013pg-TEQ/L, Co-PCBs が 0.0013 pg-TEQ/L, 全ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs +Co-PCBs) が 0.0037pg -TEQ/L であり、ダイオキシン濃度はきわめて低いことが明らかとなった。

a) PCDDs の存在形態

原水中に存在する全 PCDDs の実測濃度は 11pg/L で、その内最も高い割合を占めた同族体は OCDD で、次いで TeCDDs であった。それぞれ OCDD/PCDDs が 62%, TeCDDs/PCDDs が 21% であった。また、異性体の分布は OCDD,

1,3,6,8-TeCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD の順で高い割合を示した。

原水中に存在する PCDDs の平均毒性等量は 0.028pg-TEQ/L であった。その内、高い割合を占めた上位 3 の同族体は PeCDDs, HxCDDs, HpCDDs であり、それぞれ 0.013pg-TEQ/L (45%), 0.0073pg-TEQ/L (27%), 0.0044 pg-TEQ/L (16%) であった。その中でも 1,2,3,7,8-PeCDD と 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD の占める割合が高かった。

浄水中に存在する全 PCDDs の平均実測濃度は 0.35pg/L であり、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の 69% を占めることが分かった。全 PCDDs の内、TeCDDs は 0.26pg/L (76%), PeCDDs は 0.042pg/L (12%) を占めた。原水では OCDD の占める比率が高かったが、浄水では TeCDDs が圧倒的に高い比率を占めた。また、PCDDs の中で高い比率を占める上位 2 の異性体は、1,3,6,8-TeCDD および 1,3,7,9-TeCDD であった。このことから、浄水処理において高塩素化のダイオキシン類が低塩素化のダイオキシン類よりも除去されやすいことが示唆される。

b) PCDFs の存在形態

原水中に存在する全 PCDFs の実測濃度は 2.4pg/L で、その内 TeCDFs が 31%, PeCDFs が 23% を占めた。ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の中で、PCDFs が占める割合は 17% と、PCDDs の占める割合 (83%) と比べると少ないことが分かる。また、異性体の分布は OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF の順で高い割合を示した。

原水中に存在する PCDFs の平均毒性等量は 0.030pg-TEQ/L であり、その内 PeCDFs が 0.014pg-TEQ/L (46%), HxCDFs が 0.012 pg-TEQ/L (40%) を占めていた。また、異性体の中では、2,3,4,7,8-PeCDF と 2,3,4,6,7,8-HxCDF がそれぞれ 43%, 17% と占める割合が高かった。

浄水中に存在する全 PCDFs の平均実測濃度は 0.16pg/L であり、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の 31% を占めることが分かった。この内、TeCDFs と PeCDFs がそれぞれ 0.11pg/L (70%) と 0.032pg/L (21%) であった。また、PCDFs の中で高い比率を占める上位 2 の異性体は 1,2,7,8-TeCDF (2.1%) と 2,3,7,8-TeCDF (2.0%) であることから、PCDDs 同様に PCDFs に関しても高塩素化のダイオキシン類が除去されやすいことが伺われる。

c) Co-PCBs の存在形態

原水中に存在する全 Co-PCBs の実測濃度は

11pg/L で、その内 non-ortho PCBs が 12%, mono-ortho PCBs が 88% であった。各同族体中の異性体分布を見ると、non-ortho PCBs 中では 3,3',4,4'-TeCB (#77) が 1.1pg/L (89%) と最も高く、mono-ortho PCBs 中では 2,3',4,4',5-PeCB (#118), 2,3,3',4,4'-PeCB (#105), 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156) の順にそれぞれ 58%, 28%, 6.6% の割合で存在した。

原水中に存在する Co-PCBs の平均毒性等量は 0.0093pg-TEQ/L であった。その内 non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs はそれぞれ 0.0080pg-TEQ/L (86%), 0.0013 pg-TEQ/L (14%) であった。さらに、non-ortho PCBs の中では 3,3',4,4',5-PeCB (#126) が 0.0078pg-TEQ/L (97%) と圧倒的に占める割合が高かった。Mono-ortho PCBs の中では、2,3',4,4',5-PeCB (#118) と 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156) が、それぞれ 0.00055pg-TEQ/L (42%) と 0.00031pg-TEQ/L (24%) と mono-ortho PCBs の 50% 以上を占めた。

浄水中に存在する全 Co-PCBs の実測濃度は 2.2pg/L で、その内 non-ortho PCBs は 0.29pg/L (13%), mono-ortho PCBs は 1.9 pg/L (87%) を占めた。また、non-ortho PCBs の中では 3,3',4,4'-TeCB (#77) が 0.26 pg/L (91%) と圧倒的に高い割合を占め、mono-ortho PCBs の中で高い割合を占める上位 2 の異性体は 2,3',4,4',5-PeCB (#118) 1.2pg/L (68%) と 2,3,3',4,4'-PeCB (#105) 0.33pg/L (24%) であった。

(1.3) 淀川水系

淀川水系の 6 つの浄水場における原水中のダイオキシン類の平均実測濃度および平均毒性等量を表 6 に示す。Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の平均実測濃度は、それぞれ 51pg/L, 3.3pg/L, 24pg/L であった。ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の中で PCDDs と PCDFs が占める割合は、それぞれ 94% と 6% であった。また、Co-PCBs の中で non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs が占める割合は、それぞれ 8% と 92% であった。

Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の平均毒性等量は、それぞれ 0.072pg-TEQ/L, 0.028 pg-TEQ/L, 0.012pg-TEQ/L であり、総ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs) の平均毒性等量は 0.11pg-TEQ/L であった。総ダイオキシン類の中で PCDDs, PCDFs, Co-PCBs が占める割合は、それぞれ 64%, 25%, 11% で合った。

淀川水系の 6 つの浄水場における浄水中の

表3 淀川水系 原水中のダイオキシン類同族体

化合物 (同族体)	平均実測濃度	平均毒性等量	
	(pg/L)	(pg-TEQ/L)	割合 (%)
TeCDDs	5.2	0.0142	13
PeCDDs	0.80	0.0170	15
HxCDDs	0.86	0.0175	15
HpCDDs	4.0	0.0195	17
OCDD	40	0.00397	3.5
Total PCDDs	51	0.0722	64
TeCDFs	0.84	0.00295	2.6
PeCDFs	0.62	0.0107	9.5
HxCDFs	0.49	0.0112	10
HpCDFs	0.67	0.00299	2.6
OCDF	0.67	0.0000673	0.059
Total PCDFs	3.3	0.0280	25
Total (PCDDs+PCDFs)	53	0.100	89
Total non-ortho PCBs	1.8	0.0093	8.2
Total mono-ortho PCBs	22	0.00305	2.7
Total Co-PCBs	24	0.0123	11
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)	-	0.11	100

Total PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の平均実測濃度は、それぞれ 0.61pg/L, 0.10pg/L, 2.0pg/L であった。ダイオキシン類 (PCDDs +PCDFs) の中で PCDDs と PCDFs が占める割合は、それぞれ 86%と 14%であった。また、Co-PCBs の中で non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs が占める割合は、それぞれ 5%と 95%であった。

毒性等量としては PCDDs が 0.00073 pg-TEQ/L, PCDFs が 0.00063pg -TEQ/L, Co-PCBs が 0.0018pg-TEQ/L, 全ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs) が 0.0032 pg-TEQ/L であった。

a)PCDDs の存在形態

原水中に存在する全 PCDDs の実測濃度は 51pg/L で、その内最も高い割合を占めた同族体は OCDD で、次いで TeCDDs であった。それぞれ OCDD が 78%, TeCDDs が 10%であった。また、異性体の分布は OCDD, 1,3,6,8-TeCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD の順で高い割合を示した。

原水中に存在する PCDDs の平均毒性等量は 0.072pg-TEQ/L であった。その内、高い割合を占めた上位 3 の同族体は HpCDDs, PeCDDs, TeCDDs であり、それぞれ 0.020pg-TEQ/L (27%), 0.017pg-TEQ/L(24%), 0.014 pg-TEQ/L(20%) であった。その中でも 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD と 1,2,3,7,8-PeCDD の占める割合が高かった。

浄水中に存在する全 PCDDs の平均実測濃度は 0.61pg/L であり、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の 86%を占めることが分かった。全 PCDDs の内、TeCDDs は 0.51pg/L(84%), OCDD は 0.036pg/L(5.9%)を占めた。原水では OCDD の占める比率が高かったが、浄水では TeCDDs が圧倒的に高い比率を占めた。また、PCDDs の中で高い比率を占める上位 2 の異性体は、1,3,6,8-TeCDD および 1,3,7,9-TeCDD であった。このことは、浄水処理において高塩素化のダイオキシン類が低塩素化のダイオキシン類よりも除去されやすいことを示唆する。

a) PCDFs の存在形態

原水中に存在する全 PCDFs の実測濃度は 3.3pg/L で、その内 TeCDFs が 27%, OCDF が 20.4%, HpCDF が 20.2%を占めた。ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の中で、PCDFs が占める割合は 6%と、PCDDs の占める割合(94%)と比べると少ない。また、異性体の分布は OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF の順で高い割合を示した。

原水中に存在する全 PCDFs の平均毒性等量は 0.028pg-TEQ/L であり、その内 HxCDFs が 0.012pg-TEQ/L(40%)、PeCDFs が 0.014pg-TEQ/L(46%)を占めていた。また、異性体の中では、2,3,4,7,8-PeCDF と 2,3,4,6,7,8-HxCDF がそれぞれ 35%, 15%と占める割合が高かった。

浄水中に存在する全 PCDFs の平均実測濃度

は 0.096pg/L であり、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の 14% を占めることが分かった。この内、TeCDFs と PeCDFs がそれぞれ 0.068pg/L (71%) と 0.019pg/L (20%) であった。また、PCDFs の中で高い比率を占める上位 2 の異性体は 2,3,7,8-TeCDF (4.0%) と OCDF (4.0%) であることから、PCDDs 同様に PCDFs についても高塩素化のダイオキシン類が除去されやすいことが伺われる。

c) Co-PCBs の存在形態

原水中に存在する全 Co-PCBs の実測濃度は 24pg/L で、その内 non-ortho PCBs が 8%, mono-ortho PCBs が 92% であった。各同族体中の異性体分布を見ると、non-ortho PCBs 中では 3,3',4,4'-TeCB (#77) が 1.6pg/L (90%) と最も高く、mono-ortho PCBs 中では 2,3',4,4',5-PeCB (#118) , 2,3,3',4,4'-PeCB (#105) , 2,3,3',4,4,5-HxCB (#156) の順にそれぞれ 62%, 24%, 6.9% の割合で存在した。

原水中に存在する Co-PCBs の全 Co-PCBs の平均毒性等量は 0.012pg-TEQ/L であった。その内 non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs はそれぞれ 0.0093pg-TEQ/L (75%) , 0.00305pg-TEQ/L (25%) であった。さらに、non-ortho PCBs の中では 3,3',4,4',5-PeCB (#126) が 0.0089pg-TEQ/L (96%) と圧倒的に占める割合が高かった。Mono-ortho PCBs の中では、2,3',4,4',5-PeCB (#118) と 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156) が、それぞれ 0.00134pg-TEQ/L (44%) と 0.00075pg-TEQ/L (25%) と mono-ortho PCBs の 50% 以上を占めた。

浄水中に存在する Co-PCBs の全 Co-PCBs の実測濃度は 1.95pg/L で、その内 non-ortho PCBs は 0.108pg/L (5%), mono-ortho PCBs は 1.9pg/L (95%) を占めた。また、non-ortho PCBs の中では 3,3',4,4'-TeCB (#77) が 0.072pg/L (67%) と圧倒的に高い割合を占め、mono-ortho PCBs の中で高い割合を占める上位 2 の異性体は 2,3',4,4',5-PeCB (#118) 1.1pg/L (64%) と 2,3,3',4,4'-PeCB (#105) 0.42pg/L (23%) であった。

(2) 浄水処理過程におけるダイオキシン類の除去に関する調査

利根川水系の浄水場におけるダイオキシン類の平均除去率について述べる。原水と浄水中のダイオキシン類の実測濃度および毒性等量の差を除去されたダイオキシン類の値とし、各ダイオキシン類同族体の除去率を求めた。

実測濃度で見ると、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の除去率は 96%, Co-PCBs の除去率は 86% であった。一方、毒性等量で見ると、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の除去率は 92%, Co-PCBs の除去率は 90%, 総ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs) の除去率は 91% であった。下の図によると、高塩素化ダイオキシン類程効率良く除去されていることが分かる。中でも、TeCDFs の除去率が極端に悪かった。

相模川水系の浄水場におけるダイオキシン類の平均除去率について述べる。実測濃度で見ると、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の除去率は 96%, Co-PCBs の除去率は 80% であった。一方、毒性等量で見ると、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の除去率は 96%, Co-PCBs の除去率は 86%, 総ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs) の除去率は 94% であった。高塩素化ダイオキシン類程効率良く除去されていることが分かる。利根川水系の浄水場におけるダイオキシン類の平均除去率に比較すると、どの同族体も除去率が向上しているが、Co-PCBs の同族体については若干除去率が低くなった。

淀川水系の浄水場におけるダイオキシン類の平均除去率について述べる。実測濃度で見ると、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の除去率は 99%, Co-PCBs の除去率は 92% であった。一方、毒性等量で見ると、ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs) の除去率は 99%, Co-PCBs の除去率は 85%, 総ダイオキシン類 (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs) の除去率は 97% であった。他の水系同様に、高塩素化ダイオキシン類程効率良く除去されていることが分かる。他水系とは異なり、Non-ortho PCBs 以外のダイオキシン類同族体の除去率が全て 90% 以上であったことが、本水系の平均除去率の特徴的な点である。

(3) 塩素剤によるダイオキシン類の負荷

水道水中のダイオキシン類のうち、TeCDF が生成されることが昨年度までの調査で明らかとなった。しかし、その原因の一つとして消毒剤として利用されている塩素剤中にダイオキシン類が不純物として存在していることが考えられる。そこで、液体塩素、次亜塩素酸ソーダ、食塩電解生成次亜塩素酸ソーダを純水および水道水に添加して、ダイオキシン類を測定した。

測定の対象と測定結果を表-4 に示す。なお、塩素濃度を変化させた試料について 2 回試験

を行った。その結果、液体塩素および次亜塩素酸ソーダには不純物としてダイオキシン類が存在しているが、その濃度は微量であることが明らかとなった。そのため、通常の塩素注入率の範囲では、水道水のダイオキシン類の増加は厚生労働省で示しているダイオキシン類の評価値である1 pg/lの1/100以下であることが明らかとなった。しかし、液体塩素を水道水に高濃度で注入した試料をチオ硫酸ナトリウムで脱塩素しないで放置すると、高濃度のダイオキシン類が存在するようになる結果が得られた。このことは、水道水中の有機物質と塩素が反応してダイオキシン類が生成する可能性があることを示しており、フェノール類と塩素が反応してダイオキシン類が生成するという昨年度の研究成果とも一致している。このようなことから、液体塩素については塩素水を長期に貯蔵することはないため問題とする必要がない。しかし、次亜塩素酸ソーダについては製造後、浄水場で使用するまでにある程度の期間が存在するため、次亜塩素酸ソーダの製造に用いる水の水質に注意を払うとともに、製造後出来るだけ短期間に使用することが望まれる。

(4) ダイオキシン測定精度管理について

(4.1) 配布試料の調整

配布試料は以降①～④に示した S-1, S-2, P-1 及び P-2 の4種類とした。配布試料 S-1 は低濃度レベルの測定が正確にできているかを確認することを目的としている。ダイオキシン類の濃度は 0.2~5.0pg/l の濃度で調製した。調製した試料は 2ml アンプルに約 1.2ml 入れて封入した。ただし、PCB は添加していない。

配布試料 S-2 はクロマトグラムの分離を確認することを目的としている。ダイオキシン類の測定分析においては、マニュアルで規定されている毒性等価係数 (Toxicity Equivalency Factor ; 以降 TEQ) を持つ 2,3,7,8-位塩素置換異性体 17種類, コプラナーPCB12種類及びTEQは持たないが起源推定の参考となる異性体 3種類 (1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD, 1,2,7,8-TeCDF) について個別定量する必要があるが、これらすべての化合物を単独分離できる GC カラムは現在のところ存在しない。そのため、通常 2~3種類の GC カラムを使用して測定が行なわれている。クロマトグラム上で隣接あるいは重複する異性体と分離できていない場合、その異性体は過大評価され、毒性等量 (Toxicity Equivalency

表-4 塩素剤中のダイオキシン類

試験番号	塩素名	溶媒名	塩素濃度等	実測濃度(pg/L) (PCDDs+PCDFs)
1回目	液化塩素	精製水	100	5.4
			300	1.1
			700	7.2
			1000	3.9
			0	1.8
		水道水	100	1.9
			300	8.9
			700	2.5
			1000	2.9
			0	2.0
	次亜塩素酸ナトリウム	精製水	100	1.2
			300	1.3
			700	1.4
			1000	1.5
			0	1.6
		水道水	100	2.0
			300	3.2
			700	1.9
			1000	1.9
			0	1.6
なし	精製水	HP1	1.7	
電解次亜用食塩	500	500	0.53	
		1000	0.51	
	電解次亜液	500	0.89	
		1000	0.76	
	純水	純水	0.66	
2回目	液化塩素	精製水	100	1.2
			300	6.0
			700	12
			1000	40
			0	6.5
		水道水	100	3.6
			300	18
			700	11
			1000	81
			0	1.3
	チオ硫酸なし	700	4900	
		1000	14000	
純水	純水	4.9		
次亜塩素酸溶液	次亜	700		

Quantity ; 以降 TEQ) にも影響する。そこで GC カラムの種類によって、2,3,7,8-位塩素置換異性体と隣接あるいは重複する可能性のある化合物を添加し、2,3,7,8-位塩素置換異性体が正確に個別定量できているかを確認でき

る試料とした。濃度範囲は 0.4~10.0 pg/l である。ただし、PCB は添加していない。

配布試料 P-1 は、環境試料の抽出液を調製し、ポリウレタンフォーム（規格：JIS K 6401、寸法：90 φ mm×50mm、柴田科学社製、以降 PUF）に添加した。この PUF はジクロロメタンで 24 時間洗浄したものを 2 個 1 セットとして使用した。抽出液を添加した PUF はステンレス製容器（洗浄後 450℃ で 4 時間加熱処理したもの）に入れ、フッ素樹脂製テープでシールした。さらにクリーンガスバリアー袋（寸法：150mm×200mm×厚み 0.07mm、材質：無添加ポリエチレン+ナイロン樹脂、アズワン製）に 2 重に入れて溶融密封した。

この試料を調製した目的は、実際の水道水試料の採取には PUF とガラス繊維ろ紙（以降 GFF）が用いられており、その PUF 及び GFF に含まれる目的物質を確実に抽出できているかを確認することである。しかし、実際の水道原水、浄水から配布試料を調製することは困難であるため、原水の濃度レベルに近い濃度になるように調製した環境試料抽出液を PUF に添加し、作製した。

配布試料 P-2 は、ジクロロメタンで 24 時間洗浄した PUF を真空乾燥した後、直ちにステンレス製容器（洗浄後 450℃ で 4 時間加熱処理したもの）に入れ、フッ素樹脂テープでシールした。さらにクリーンガスバリアー袋に 2 重に入れて溶融密封した。

水道水試料、特に浄水においては濃度が非常に低いことが予想されるため、分析過程における作業環境、実験器具等からの汚染（クロスコンタミネーション）があると、試料濃度に影響する可能性がある。そこでこの試料は各分析機関におけるラボラトリーブランク及びその濃度レベルを確認することを目的として調製した試料である。

（4. 2）結果および考察

配布した共通試料を参加した 13 機関での測定結果はロバスト（Robust）法によって統計計算を行った。この方法は異常値があった場合でも、試験値の中央約 50% のデータをもとに平均値、標準偏差に相当する指標を計算する方法なので、異常値の影響を受けないという利点がある。また、次式による z-score を求めてデータの標準化を行い、判定評価を行った。なお、表中の標準偏差は平均値で除算し、パーセントで示した値であり、次式の標準偏差とは値が異なる。

$$(X_i - X_m)$$

$$z\text{-score} = \frac{\quad}{S}$$

X_i : 各機関のデータ

X_m : 各機関のデータの平均値

S : 標準偏差

（a）S-1 試料について

当試料の各機関におけるデータの標準偏差は 6~18% とばらつきが小さく、z-score においても ±3 を超える値は検出されなかった。

（b）S-2 試料について

当試料の各機関におけるデータの標準偏差は 1,3,6,8-TeCDD の 224%, 1,3,7,9-TeCDD の 93% を除いては 4~32% であった。1,3,6,8-TeCDD 及び 1,3,7,9-TeCDD については、配布溶液に添加していないため、ほとんどの機関で検出下限値未満であり、データとして各機関の検出下限値をそのまま入力しているためにばらつきが大きくなったと考えられる。標準偏差が 32% の 1,2,7,8-TeCDF は機関 M の値が検出下限未満であったことが原因と考えられる。また 1,2,3,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF の標準偏差がそれぞれ 18%, 20% と比較的高かった。この 2 異性体は SP-2331 または CP-Sil 88 の GC カラムを使用した場合、他の異性体と分離できないため、この GC カラムを使用している機関（SP-2331：機関 A,B,E,F,H,I,J,L,M, CP-Sil 88：機関 C）においては、含量が報告値とされており、その結果標準偏差が大きくなったと考えられる。

（c）P-1 試料について

当試料の標準偏差は PCDDs 8~27%, PCDFs 6~39%, Co-PCBs 9~23%, TEQ5~10% であった。z-score については、機関 A の HpCDDs が 3.016 で ±3 を超えたが、それ以外は ±3 以内であった。

PCDDs については、HpCDDs で 27% の標準偏差を示したが、この理由は先に述べた機関 A の値によるもので、この値を除くと標準偏差は 8% となり、他の機関の間ではばらつきが小さかった。今回の結果及び環境試料の異性体パターンから考慮すると、HpCDDs の異性体はほぼ同じレベルの濃度を示すことが多い。機関 A の値は 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD よりも 1,2,3,4,6,7,9-HpCDD の濃度が 2 倍以上検出されているが、他の異性体濃度については他機関との差が小さいため、分析中のクロスコンタミネーションとは考えにくい。測定クロマトグラムから考慮すると、HpCDF の影響を受けている可能性が示唆され、GC カラムの選択

及びGCの昇温条件の再検討が必要であると考
えられた。

PCDFsについては、1,2,3,7,8-PeCDFで標
準偏差が19%と比較的高い値を示した。これ
は先と同様、GCカラムの種類によって
1,2,3,7,8-PeCDFが単独分離できていないこ
とが理由として挙げられ、SP-2331, CP-Si188
では1,2,3,4,8-PeCDFと分離不可能、DB-17HT
で測定した場合には1,2,3,4,6-PeCDFと分離
不可能である(機関K)。この3種類のカラム
以外を使用し、単独分離できている機関はわ
ずか2機関であった。1,2,3,7,8-PeCDFと共に
述べた1,2,3,4,7,8-HxCDFについては、標準
偏差が8%とばらつきが小さかった。これは試
料中に含まれる重複する異性体
(1,2,3,4,7,9-HxCDF)の割合が低かったため、
1,2,3,4,7,8-HxCDFへの影響が小さく、単独分
離可能の場合との濃度差が小さかったと考え
られるが、試料によっては影響を受けるため
注意が必要である。また、1,2,3,7,8,9-HxCDF
の標準偏差が39%と大きく、これは機関Fが
検出下限未満であったことが原因と考えられ
るが、この値を除いても標準偏差は27%であ
った。理由としては、この異性体は実測濃度
が低かったため、標準偏差が大きくなったと
考えられる。機関Fの濃度について、検出下
限値未満(1pg)と報告されていたが、他機関
の平均値(15pg)から考えると、表記された
検出下限値を実際の測定において満たしてい
ない可能性が示唆された。

Co-PCBsについては、IUPAC No. #81(以後#81)
で標準偏差が23%と比較的高い値を示した。こ
れはGCカラムとしてHT8を使用した機関(機
関A,B,D,E,G,H,I,J,L,M)において、濃度が
やや高い傾向が見られ、カラム性能に起因す
るものと考えられる。#81は、Co-PCBsの標準
物質のみの測定では単独分離できるが、試料
の種類や昇温条件によって、上位の塩化物の
フラグメントの影響を受けることがあり、そ
のフラグメントと目的とする化合物(#81)の
溶出順位が重複すると、濃度を高く見積もる
可能性がある。

個々の標準偏差及びz-scoreについて述べ
たが、TEQで比較するとTotal(PCDDs+PCDFs
+Co-PCBs)では標準偏差が5%とばらつきが小
さく、基準値との比較にはあまり影響がない
結果となった。しかし、試料中の異性体及び
同族体組成によって、TEQに大きく影響する可
能性があるため、注意が必要である。

(d) P-2試料について

当試料はブランクを確認する試料であるた

め、標準偏差及びz-scoreによる判定は基本
的に行わなかったが、マニュアルで目標とし
ている定量下限値に試料量をかけた値(絶対
量)との比較を行った。

PCDDs, PCDFsでは機関Lにおいて
1,2,3,4,6,7,8-HpCDDが16pg検出され、目標
定量下限値を僅かに超えた。また機関Mにお
いては1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD, OCDD
が検出され、目標定量下限値を大きく超えた。
この異性体は原水に多く含まれる異性体であ
るため、この値を原水の試料量(200L)で除
算すれば、試料濃度と比較して無視できる濃
度レベルであるかもしれないが、浄水試料の
場合は試料濃度を超える可能性がある濃度レ
ベルであった。

Co-PCBsでは、他のPCBよりも環境中に高い
割合で含まれているIUPAC No.#77, IUPAC
No.#105, IUPAC No.#118(以降それぞれ#77,
#105, #118)については、目標定量下限値も
高く設定されている(1検体中20pg)。しかし、
それでも目標定量下限値を超えた場合は、ク
ロスコンタミネーションの可能性がある。目
標定量下限を超えたのは、機関Aの#105, #118,
機関Dの#77, #118, 機関Fの#77, #118, IUPAC
No.#156(以降#156), 機関Lの全ての化合物、
機関Mの#77であった。PCBは環境中に多く含
まれるため、ブランクを低減させるためには、
分析室の雰囲気(クリーンルーム仕様)やガ
ラス器具の洗浄などに対する細心の注意が必
要である。

E. 結論

水道原水および浄水について調査した結果、
利根川水系の8カ所の浄水場で、水道原水の
平均毒性等量は0.11pg-TEQ/Lであり、浄水で
は0.0096 pg-TEQ/Lであった。相模川水系の
6カ所の浄水場で、水道原水の平均毒性等量
は0.068pg-TEQ/Lであり、浄水では
0.0037pg-TEQ/Lであった。淀川水系の6カ所
の浄水場で、水道原水の平均毒性等量は
0.11pg-TEQ/Lであり、浄水で0.0032 pg-TEQ/L
であった。水道原水のダイオキシン類が高い
3水系であっても、浄水施設での除去率が高
いため、浄水での濃度はごく微量でリスクは
殆ど無いことが明らかとなった。

消毒に用いられている液体塩素や次亜塩素
酸ソーダには不純物としてダイオキシン類が
存在しているが、その濃度は微量であること
から浄水への影響は実質的に無視できること
が明らかとなった。しかし、次亜塩素酸ソー
ダを生成する際に使用する原料水の水質や製

造から使用までの期間を短くすることが望ましいことが明らかとなった。

ダイオキシン類を測定している分析機関を対象として、共通試料を配布して測定した結果をもとに、測定精度についての検討をおこなった。その結果、 z 値が3を超える機関が少なく、その測定精度はほぼ満足出来ることが明らかとなった。ただし、測定精度を確保するためには、特に、ブランク値を低減させるために注意が必要であることが明らかとなった。水道におけるダイオキシン類についてその存在状況についてある程度明らかにすることが出来た。しかし、水道水には塩素処理によって生成すると考えられる低塩素数の塩素化フランの存在比が高まることから、さらに、水道における実態調査とともに、その発生・存在機構についての研究を行うことが必要である。

F. 研究発表

中村洋、渡辺篤、数井宏信、金賢求、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基。原水の E260 を利用した消毒副生成物の生成量予測に関する研究。社) 環境科学会化学物質管理戦略研究会 2002 春の研究会 pp23-24、2002

Tasuku Kamei, Meea Kang, Hyun-koo Kim, Yuko Sato, Motoyuki Kamata, Yasumoto Magara: Rapid and Comprehensive Indicator for Evaluating the Performance of Treatment Processes, Enviro 2002 Convention & Exhibition and IWA 3rd World Water Congress, Melbourne Australia, 7-12 April, 2002

金賢求、数井宏信、中村洋、関良恵、松村徹、亀井翼、眞柄泰基。浄水処理過程における 2,3,7,8-TeCDF の挙動。第 11 回環境化学討論会 pp12-13. 2002

Magara, Y., Aizawa, T., Ando, M., Seki, Y. and Matsumura, T.: Dioxin concentration in liquid chlorine used for water purification. 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs Vol. 59, pp.223-226, 2002

Kim, Hyun-koo, Nakamura, H., Seki, Y., Matsumura, T., Ohno, K., Kamei, T. and Magara, Y.: Effect of water treatment for the minimization of dioxins and origin of dioxins in drinking water. 22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. Vol. 56. pp.405-408, 2002

Hyun-koo Kim, Hiroshi Masaki, Tohru Matsumura, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara.: Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment. Water Research Vol. 36 pp.4861-4869. 2002

研究成果の刊行に関する一覧表

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
中村洋、渡辺篤、数井宏信、金賢求、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基	原水の E260 を利用した消毒副生成物の生成量予測に関する研究	社) 環境科学会 化学物質管理戦略研究会 2002 春の研究会		pp. 23-24	2002
Tasuku Kamei, Meea Kang, Hyun-koo Kim, Yuko Sato, Motoyuki Kamata, Yasumoto Magara	Rapid and Comprehensive Indicator for Evaluating the Performance of Treatment Processes	Enviro 2002 Convention & Exhibition and IWA 3rd World Water Congress		CD-ROM Technical Program Water Efficiency Part 1	2002
金賢求、数井宏信、中村洋、関良恵、松村徹、亀井翼、眞柄泰基	浄水処理過程における 2,3,7,8-TeCDF の挙動	第 11 回環境化学 学討論会		pp12-13	2002
Magara, Y., Aizawa, T., Ando, M. Seki, Y., and Matsumura, T.	Dioxin concentration in liquid chlorine used for water purification	22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs	Vol. 59	pp223-226	2002
Kim, Hyun-koo. Nakamura, H. Seki, Y., Matsumura, T., Ohno, K., Kamei, T. and Magara, Y	Effect of water treatment for the minimization of dioxins and origin of dioxins in drinking water	22nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs	Vol. 56	pp405-408	2002
Hyun-koo Kim, Hiroshi Masaki, Tohru Matsumura, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara	Removal efficiency and homologue patterns of dioxins in drinking water treatment	Water Research	Vol. 36	pp.4861 -4869	2002

20020956

以降は雑誌/図書に掲載された論文となりますので、
P.12の「研究成果の刊行に関する一覧表」をご参照ください。