

## Authors

### Toshihide Ihara

Completed the doctoral course in engineering at Tokyo Metropolitan University in 1994. In 1996, he joined the National Institute of Materials and Chemical Research of the Agency of Industrial Science and Technology, where he worked on the development of RMs for volatile organic compounds and other organic compounds. At the National Institute of Standards and Technology in the United States from 2002 to 2003, he pursued development of RMs related to health foods. Moving to BIPM from 2005 to 2006, he worked on purity evaluation techniques for organic compounds. In 2006, he was assigned to his current position at the RMs Systems Division of the National Metrology Institute of Japan of AIST (now the Measurement Standards Systems Division), where he conducts research on standards dissemination systems in the fields of environmental science, foods, and clinical testing. In this paper, he conceived the idea for a new traceability system in chemical metrology and designed specific approaches.

### Takeshi Saito

Joined the National Institute of Materials and Chemical Research of the Agency of Industrial Science and Technology, where he engaged in research in advancing Spectral Database (SDBS) for Organic Compounds, which is now publicly available on the Internet. He is now in charge of this project. Since joining the Institute, he has made extensive use of NMR in research. In a contract work with the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), he worked on a platform for measurement at nanoscale, focusing on the measurement of particle diameter in liquid using NMR. Currently he is working to improve the precision and accuracy of quantitative analytical techniques using NMR. He also works on the general application of quantitative analytical methods. In this paper, he constructed the basic technology for quantitative NMR.

### Naoki Sugimoto

After completing the doctoral course in Natural Sciences and Technology at Kanazawa University in 1997, he joined the National Institute of Health Sciences (NIHS) in the same year. There, he worked on setting standards for food additives and other substances. From 2005 to 2006, at the Food and Drug Administration (FDA) and Center for Food Safety and Applied Nutrition (CFSAN) in the United States, he developed methods for analyzing food additives, to promote international standardization. Since 2008, he became the chief of 3rd Section, Division of Environmental Chemistry at NIHS, where he currently works on setting criteria and developing guidelines of analytical methods for chemical substances related to water quality. In this paper, he contributed to the application technologies for quantitative NMR and to the proposal of automation tools to make the technology accessible to the general public.

## Discussion with Reviewers

### 1 General evaluation

#### Comment (Akira Ono)

Today the society is facing difficulties as the development of techniques for accurate analysis of harmful organic compounds in

foods and environment cannot keep up with the ever-diversifying demands. The quantitative NMR developed in this research project, along with the new, more efficient traceability system, strike at the heart of this problem. They hold the potential for a revolution in the metrological traceability.

I believe your approach represents the first use of NMR equipment for quantitative analysis that was originally developed for qualitative analysis. What makes this project a particularly outstanding *Type 2 Basic Research* is that you returned to the development of elemental technologies to complete the core technology of quantitative NMR.

#### Comment (Hisao Ichijo)

Your writing shows clearly how you steadily pursued your program of research and development, by drawing scenarios along the way toward the ambitious goal of switching to a new, more efficient traceability system based on calibration technology.

### 2 Focus on specific descriptions

#### Question and comment (Akira Ono)

You advocate a new traceability system using quantitative NMR. Since that alone is a remarkable accomplishment, I think you should describe this system in a more understandable way. Perhaps you could provide a simple description of the freezing point depression method and how it is used to measure the purity of pure substances.

#### Question and comment (Hisao Ichijo)

Your paper clearly describes the objectives, how they relate to the demands of society, the elements of technology, and so forth. You determined that the quantitative NMR is appropriate (because it can be applied to a wide range of substances within the uncertainty range the market demands), and that the freezing point depression method is inappropriate (because of crystallization problems). I think your paper will be easier to understand if you explain more fully the research processes by which you came to your conclusions (crystallization is difficult, number of applicable substances is limited, and so on).

#### Answer (Toshihide Ihara)

We rewrote the paper to change the rationale behind the comparison with freezing point depression method and to focus more closely on the technical structure of quantitative NMR. The freezing point depression method is a well-established technique. We described it only to demonstrate the appropriateness of quantitative NMR.

### 3 Illustration of research scenarios and integration of elemental technologies

#### Question and comment (Akira Ono)

Please add some figures illustrating your research scenarios for *Type 2 Basic Research* and the integration of elemental technologies, to make your paper more accessible to a general readership.

#### Answer (Toshihide Ihara)

We added Fig. 6 to illustrate the process of integrating the elemental technologies to construct the universal calibration technology.

### 4 Selection of primary standards

#### Question and comment (Akira Ono)

In the purity determinations of organic compounds in Table 2, benzoic acid, a national RM from NIST of the United States, is used as a primary standard for quantitative NMR. Why didn't you use one of the national RMs as high-purity organic compounds available from AIST?

#### Answer (Toshihide Ihara)

Benzoic acid (NIST SRM 350a), the NIST national RM used in our study, satisfies the conditions 1) to 3) as outlined in section

5.2. We therefore determined that it is the ideal RM among the national RMs currently available for quantitative NMR. Certain national RMs at AIST, such as potassium hydrogen phthalate (NMIJ CRM 3001-a) and 1,4-dichlorobenzene (NMIJ CRM 4039-a), qualify for condition 1), but potassium hydrogen phthalate does not dissolve easily in organic solvents, and therefore, fails to satisfy condition 2) in our view. Similarly, 1,4-dichlorobenzene is highly sublimable and does not meet condition 3). At present, no national RMs have been developed specifically for quantitative NMR. We are currently in the process of developing the AIST national RMs that satisfy condition 4) as well as 1) to 3).

## 5 Final status of primary standards

### Question and comment (Akira Ono)

You assert that, in principle, the ideal outcome of the application of quantitative NMR would be the development of a single primary standard that serves as the national RM for all organic compounds. Realistically, how many national RMs do you expect are required when this future traceability system is completed? Do you have any specific candidates in mind as organic compounds for the national RMs?

### Answer (Toshihide Ihara)

In this study, our priority was to minimize the number of national RMs required, thus reducing development time and expense. That is why we proposed the use of transfer materials in the multi-stage calibration process. Benzoic acid has served as the primary standard for all organic compounds we have measured so far. This success gives us confidence that a traceability system based on a single national RM can be constructed for all organic compounds for which  $^1\text{H}$  NMR measurement can be performed.

On the other hand, such a traceability system has its disadvantages. Multi-stage calibration is time-consuming and increases uncertainty. If the accuracy or swiftness of analysis becomes more important for users, it is necessary to develop multiple national RMs with different polarities and chemical shifts. We are looking at ways of restricting calibration to single stage. To handle organic compounds that do not have protons, it is necessary to develop quantitative NMR for other nuclei, such as phosphorus and fluorine, along with the corresponding national RMs.

## 6 Preparation and use of transfer materials

### Question and comment (Akira Ono)

I ask about how the transfer materials are used. When this new, efficient traceability system is completed in the future, will AIST produce, store, and disseminate these transfer materials as needed? Or can the reagent manufacturers that produce working RMs make the transfer material when needed, and dispose it when they are done?

### Answer (Toshihide Ihara)

In our paper, we envisioned the transfer material to be prepared by the developers or suppliers of the working RMs (RM producers) according to their objectives. To ensure appropriate evaluations, the transfer materials will not be prepared for each batch, but the RM producers will be responsible for producing and storing them for a certain period.

Also, as described in chapter 7, if quantitative NMR becomes widely used as a quantitative analytical method for organic compounds, prepared transfer materials can be used. Moreover, AIST or RM producers may supply easy-to-use transfer materials as RMs.

## 7 Comparison of quantitative NMR and freezing point depression method

### Question and comment (Akira Ono)

My question concerns the analytical results in Table 2. In

the freezing point depression method, uncertainty for purity determinations rarely exceeds the upper limit of 100 %, whereas in many cases using quantitative NMR, the upper limit for analytical result exceeds 100 %. Such results are unreasonable. Since the freezing point depression method directly measures impurities in pure substance, the upper limit for analytical result over 100 % is rare. Using quantitative NMR, on the other hand, measurement of the main components is performed when the concentration of the pure substance is diluted to about 1000 mg/L. Isn't this one reason why the upper limit for analytical result can rise above 100 %? Isn't this the case where quantitative NMR is fine for measuring components in a solution but is inappropriate for measuring the purity of pure substances? If so, quantitative NMR seems to be most promising for *Product Realization Research* surrounded by the dotted line in Fig. 6. I'd like to hear the authors' views on this.

### Answer (Toshihide Ihara)

Although the factors contributing to the uncertainty of quantitative NMR are not separated in Fig. 5 between preparation uncertainty and measurement uncertainty, preparation uncertainty is not relatively small. Thus, when applied to purity determination, quantitative NMR is undeniably inferior to the freezing point depression method in terms of uncertainty for preparation of solutions, and purity determination higher than the upper limit for analytical result exceeding 100 % is obtained as a result, as you pointed out (however, this does not indicate any bias in the purity determinations).

The freezing point depression method cannot be applied to measure concentrations of components in solution, but there are many examples where the characteristics of quantitative NMR can be applied, as you also pointed out. Because many organic solvents contain hydrogen, we must find ways of reducing these effects so NMR can be applied to protons. In *Product Realization Research*, including the development of quantitative NMR equipment, solving the issue of protons in solution and enabling measurement of concentrations of components in solution are keys to establishing the use of quantitative NMR.

## 8 Other candidates for universal calibration technologies

### Question and comment (Akira Ono)

In chapter 7, "Future Directions," you raised the possibility that universal calibration technologies other than quantitative NMR may be found in the future. Are there any candidate calibration technologies at this time?

### Answer (Toshihide Ihara)

In section 4.1, we stated that a universal calibration technology should theoretically be an analytical method qualified as a primary ratio method (measures the value of a ratio of an unknown to a standard of the same quantity; its operation must be completely described by a measurement equation).

Although not yet established as an analytical technique, one candidate the Authors are examining is a combination of chromatography and atomic emission spectrometry. In this process, the analytes are separated from the sample by chromatography. Then each analyte is introduced into high-temperature plasma and atomized into constituent carbon, hydrogen, oxygen, and other atoms. These atoms can then be measured to find the emission of spectrally separated (for example) carbon atoms. By adding a primary standard containing a known quantity of carbon to the sample, the quantity can be combined with the emission of carbon to find the quantity of analyte, as the primary standard itself is also atomized. The point here is that the efficiency of atomization is not dependent on the molecular species. Currently, the combination of gas chromatography and helium-plasma atomic emission spectrometry can obtain uncertainty of 5 % (95 % confidence interval). Further

improvements are needed for the commercialization of this technique.

### 9 Reason for using deuterated solvents

#### Question and comment (Akira Ono)

You noted in section 4.2 that you used a deuterated solvent. Can you explain why you used deuterated solvents for quantitative NMR? Should we infer that using  $^1\text{H}$  (proton) solvents disable quantitative NMR?

#### Answer (Toshihide Ihara)

In our study,  $^1\text{H}$  was used as the measurement nucleus. When solvents contain  $^1\text{H}$  or protonated solvents are used, the  $^1\text{H}$  signals from the solvents become much stronger than those from the compounds intended to be observed. As a result, the dynamic range of an instrument may prevent the accurate measurement of the analyte signal. Deuterated solvents are used to minimize the  $^1\text{H}$  from the solvents to resolve this problem. This is, in general, not just for quantitative NMR, but is also for conventional  $^1\text{H}$  NMR measurements.

On the other hand, in the international comparison of ethanol, aqueous solution was used, and the solvent in this case

was protonated water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) rather than deuterated water ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Therefore, the problem of dynamic range may occur. In such case, the resonance frequency of the solvent (water) signal is irradiated selectively with low power radio frequency pulse to saturate this signal. This saturation pulse is immediately followed by a normal pulse. This approach, called the pre-saturation method, cancels the interference of a strong  $\text{H}_2\text{O}$  peak. Although power applied to this saturation pulse is low, peaks resonating at nearby frequencies are influenced by the pulse. This may compromise the accuracy of the analytical value obtained in this method. In other cases, irradiation strength, duration, and other factors must be set correctly to obtain the accurate analytical values. For these reasons, it is simple and safe to use a deuterated solvent.

Additionally, to maintain the stability of the magnetic field, resonance frequency of the deuterium signal from the solvent is monitored to adjust the strength of the magnetic field from time to time to maintain constancy of the signal frequency. This process is called a "deuterium lock." Since NMR measurements, including quantitative NMR, tend to take relatively long time, deuterium lock is indispensable to obtain spectra of high resolution. If the sample solvent is not deuterated, deuterated solvent must be added.

## qNMRに基づく有機リン系農薬イソキサチオンオキシソンの品質管理

(2009年2月5日受付)

(2009年3月14日受理)

田原麻衣子<sup>a)</sup>、杉本直樹<sup>a)</sup>、末松孝子<sup>b)</sup>、有福和紀<sup>b)</sup>、齋藤 剛<sup>c)</sup>、井原俊英<sup>c)</sup>、吉田雄一<sup>d)</sup>、  
多田敦子<sup>a)</sup>、久保田領志<sup>a)</sup>、清水久美子<sup>a)</sup>、山崎 壮<sup>a)</sup>、棚元憲一<sup>a)</sup>、中澤裕之<sup>e)</sup>、西村哲治<sup>a)</sup>

- a) 国立医薬品食品衛生研究所
- b) 日本電子株式会社
- c) 独立行政法人産業技術総合研究所
- d) 和光純薬工業株式会社
- e) 星薬科大学

## Quality control of organophosphorus pesticide isoxathion oxon based on qNMR

(Received February 5, 2009)

(Accepted March 14, 2009)

Maiko Tahara<sup>a)</sup>, Naoki Sugimoto<sup>a)</sup>, Takako Suematsu<sup>b)</sup>, Kazunori Arifuku<sup>b)</sup>, Takeshi Saito<sup>c)</sup>,  
Toshihide Ihara<sup>c)</sup>, Yuichi Yoshida<sup>d)</sup>, Atsuko Tada<sup>a)</sup>, Reiji Kubota<sup>a)</sup>, Kumiko Shimizu<sup>a)</sup>,  
Takeshi Yamazaki<sup>a)</sup>, Ken-ichi Tanamoto<sup>a)</sup>, Hiroyuki Nakazawa<sup>e)</sup>, Tetsuji Nishimura<sup>a)</sup>

- a) National Institute of Health Sciences
- b) JEOL Ltd.
- c) National Institute of Advanced Science and Technology
- d) Wako Pure Chemical Industries, Ltd.
- e) Hoshi University

## Abstract

On the quantitative analysis of pesticide residues by LC/MS or GC/MS, the standard samples of pesticides are essential. But most of their purities are not traceable to the International System of Units (SI) and it results in degrading the reliability of analysis data. Therefore, the SI-traceable quality control of pesticide standard samples will be most important. We are developing quantitative nuclear magnetic resonance (qNMR) as one of simple quality control methods that is able to determine the purities or contents with SI traceability. We demonstrated that qNMR was used for the purity determination of two standard samples of isoxathion oxon (IXO), an organophosphorus pesticide. The purities of the two samples were certificated by the manufacture as 96.9 % and 98.9 % which were calculated from the peak area percentages using GC/FID. On the qNMR spectrum, IXO showed the proton signals in the range of  $\delta$  1.0-8.0 ppm, and the quantitation was performed by calculating the relative peak area ratios of selected proton signals of the target compound to the known purity and amount of the internal standard, hexadimethylsilane which was calibrated with SI-traceable diethyl phthalate. For this method no reference compound of IXO is needed. The purities of two IXO samples showed 75.4 % and 98.5 % by qNMR. The relative ratio of the two purities was equivalent to the ratio of IXO peak areas in the two samples observed by GC/MS. This result shows that qNMR does not only lead to SI-traceable purity, but it also will be a rapid and simple SI-traceable quality control method of any pesticides with overall analysis time of only 20 min.

Keywords: イソキサチオンオキシソン、定量 NMR、有機リン系農薬、品質管理  
isoxathion oxon, qNMR, organophosphorus pesticide, quality control

## I 緒言

有機化合物の定量分析として、LC および GC 等を用いた

方法(クロマトグラフ法)が広く採用されている。クロマトグラフ法では、分析値の信頼性の確保のために測定対象物の検量線作成用標準品が不可欠である。しかし、分析対象と

連絡先: 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1 国立医薬品食品衛生研究所 杉本直樹

Corresponding author: Naoki Sugimoto, National Institute of Health Sciences  
1-18-1 Kamiyoga, Setagaya, Tokyo 158-8501, Japan

なる有機化合物は無数にあるため、すべての標準品の供給体制を整えることは現実的に不可能である。さらに、既に市販されている標準品の多くは各試薬メーカーが独自に純度を値付けしたものであり、国際単位系 (SI) に基づく計量トレーサビリティが確保されているものではない。また、標準品の安定性は物質毎に異なり、保存期間や保存状態によっては分解し純度が低下していく可能性もあり、たとえ同一の標準品を用いたとしても室間誤差を与えるなど、結果として、分析値の信頼性の低下を引き起こしていると考えられる。したがって、分析精度の更なる向上のために、有機化合物の純度を計量学的に正確に測定する方法が必要とされている。

SI に基づく計量学的な分析法を一次標準測定法といい、本法は一次標準直接法と一次標準比率法に分類される。一次標準直接法は、「物質量の基準となる他の化学物質を用いずに、自分自身で目的の化学物質の物質量を測れる方法 (絶対測定法)」であり、電量分析法、重量分析法及び凝固点降下法がある。一方、一次標準比率法は、「物質量の基準となる別の化学物質を用い、それとの比較において目的の化学物質の物質量を測れる方法」であり、すでに実用化されているものに滴定法及び同位体希釈質量分析法がある。これらの方法は、一般に分析の迅速性に欠け、また分析できる物質の種類に制限がある。そこで我々は、簡便且つ応用範囲の広い分析法または校正法として、一次標準比率法の資格を原理的に有する核磁気共鳴に基づく定量分析法 (quantitative NMR (qNMR)) の開発を行っている<sup>1)</sup>。qNMR は、純度値が明らかな他の化合物を基準物質 (内標準) として測定対象の有機化合物の純度を求めることが可能な方法である。すなわち、<sup>1</sup>H-NMR スペクトル上に観察される異なる化合物のシグナル強度の比は化合物のモル比に対応することから、一方の化合物の純度が明らかであれば、得られたモル比と溶液の調製値の関係から測定対象の化合物の純度 (あるいは濃度) を決定できる。測定対象化合物の標準品を参照せずに純度値を決定できる点で従来法より優れている。

食品残留農薬のポジティブリスト制度<sup>2)</sup>の導入により、国内外で流通する農薬が規制の対象となり、食品の安全性と直結する残留農薬試験の精度管理が要求されている。我々は、有機リン系農薬のチオノ型 (P=S) が環境中や浄水工程の間に塩素やオゾン等による酸化反応を受けて、より有害影響の強いオキソ型 (P=O) 反応物に変化し、これらの健康影響リスクが予想以上に高いことを報告した<sup>3)</sup>。これら以外にも潜在的に健康影響リスクが高い残留農薬が存在する可能性が高いと予想されるので、食品の安全性の更なる確保のためには、分析対象となるすべての残留農薬の標準品の品質管理を通じた分析値の信頼性の向上が今後重要になってくると考えられる。

本研究では、qNMR の品質管理法への応用を目的に、我々が開発中の SI トレーサビリティを確保した qNMR を有機リン系農薬イソキサチオンオキソン (isoxathion oxon: IXO) の市販標準品の純度決定および品質評価に適用した。さらに、従来法と qNMR による結果を比較し、分析値の妥当性を検証するとともに、qNMR が従来法に代わる迅速且つ簡便な品質

管理法として有効であり、計量学的にも従来法に比べ信頼性の高い結果を得たので報告する。

## II 研究方法

### 1. 試薬および試液

高純度ヘキサメチルジシラン (hexadimethyldisilane: HMD) は、和光純薬工業 (株) 製特注品、重アセトン (acetone-*d*<sub>6</sub>) は、Isotec 製 (99.9 atom% D) を用いた。フタル酸ジエチル (diethyl phthalate: DEP) は、(独) 産業技術総合研究所製の認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) (品番 NMIJ CRM 4022-b: 純度 99.74 ± 0.09 (mol/mol%)) を用いた。アセトン (acetone) は、和光純薬工業 (株) 製の残留農薬・PCB 試験用を用いた。イソキサチオンオキソン (isoxathion oxon: IXO) 標準品 2 ロット (Lot 1, 2) は、A 社製を用いた。なお、IXO 標準品 2 製品 (Lot 1, 2) の成績書に記載の情報を Table 1 に示した。

Table 1. Information of isoxathion oxon standards.<sup>a)</sup>

Sample	Lot	Quality	Purity (%) <sup>b)</sup>	Melting point (°C)
Isoxathion oxon standard	1	Yellow-brown, crystalline powder	96.9	49.5
	2	White, crystalline powder	98.9	51.7

a) The sample information is written in the certificates.

b) The purity means the area percentage of the main peak on GC/FID.

### 2. 装置

核磁気共鳴装置 (NMR): オートサンプラー付き JNM-ECA600 (600 MHz) (日本電子 (株) 製)。qNMR のケミカルシフト値は、HMD (hexamethyldisilane) を基準シグナル (0 ppm) とし、 $\delta$  値を ppm 単位で表した。

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): HP 6890 GC / 5973 MS (Hewlett Packard 製)。

### 3. qNMR 用標準液の調製および HMD の濃度校正

HMD 約 100 mg を精密に量り取り、acetone-*d*<sub>6</sub> 25 mL に定容した。この溶液を acetone-*d*<sub>6</sub> で 5 倍希釈したものを qNMR 用標準液とした。qNMR 用標準液中の HMD の濃度 817.7 ± 5.6 µg/mL (= 5.5865 ± 0.0388 mmol/L, n = 3, AV ± SD) を下記に従い、DEP により校正して求めた。すなわち、CRM の一つである DEP 約 10 mg を精密に量り取り、qNMR 用標準液 1.0 mL に溶解した。この溶液 0.6 mL を NMR 試験管 (5 mm  $\phi$  × 200 mm, S-type (和光純薬工業 (株) 製)) に封入したものを HMD 濃度校正用試料溶液とした。この溶液を qNMR に付し、DEP の CH<sub>2</sub> × 2 および HMD の CH<sub>3</sub> × 6 に由来するシグナル面積、分子量、濃度等を式 (1) に代入し、qNMR 用標準液中の HMD の濃度を校正した。

$$W_{\text{HMD}} = \left( \frac{M_{\text{HMD}} \times I_{\text{HMD}}}{H_{\text{HMD}}} / \frac{M_{\text{DEP}} \times I_{\text{DEP}}}{H_{\text{DEP}} \times W_{\text{DEP}}} \right) \times \frac{P_{\text{DEP}}}{100} \quad \text{--- (1)}$$

ただし、 $W_{\text{HMD}}$ ,  $W_{\text{DEP}}$  = HMD および DEP の濃度 (mg/mL)、 $M_{\text{HMD}}$ ,  $M_{\text{DEP}}$  = HMD および DEP の分子量 (MW 146.38 および 222.24)、 $H_{\text{HMD}}$ ,  $H_{\text{DEP}}$  = HMD の  $\text{CH}_3 \times 6$  および DEP の  $\text{CH}_2 \times 2$  のプロトン数、 $I_{\text{HMD}}$ ,  $I_{\text{DEP}}$  = HMD の  $\text{CH}_3 \times 6$  および DEP の  $\text{CH}_2 \times 2$  のシグナル面積、 $P_{\text{DEP}}$  = DEP の純度 (99.74%)。

#### 4. qNMR による IXO の純度測定

IXO 標準品 (Lot 1 および 2) を約 10 mg 精密に量り取り、予め調製した qNMR 用標準液 1.0 mL に溶解した。この溶液 0.6 mL を NMR 試験管に封入したものを試料溶液とした。この溶液を qNMR に付し、HMD のシグナル強度面積、IXO に由来するそれぞれの特定シグナルの相対面積、分子量、濃度等を式 (2) に代入し、IXO の純度を算出した。

$$P_{\text{IXO}} = \frac{I_{\text{IXO}} / H_{\text{IXO}}}{I_{\text{HMD}} / H_{\text{HMD}}} \times \frac{M_{\text{IXO}} \times W_{\text{IXO}}}{M_{\text{HMD}} / W_{\text{HMD}}} \times 100 \quad \text{--- (2)}$$

ただし、 $W_{\text{HMD}}$ ,  $W_{\text{IXO}}$  = HMD および IXO の濃度 (mg/mL)、 $M_{\text{HMD}}$ ,  $M_{\text{IXO}}$  = HMD および IXO の分子量 (MW 146.38 および 297.24)、 $I_{\text{HMD}}$ ,  $I_{\text{IXO}}$  = HMD および IXO の特定基のシグナル強度面積、 $H_{\text{HMD}}$ ,  $H_{\text{IXO}}$  = HMD および IXO の特定基のプロトン数、 $P_{\text{IXO}}$  = IXO の純度 (%)。

#### 5. qNMR 測定条件および解析処理

qNMR 測定条件の基本情報は Table 2 に示した。qNMR データ解析には、得られた Free Induction Decay (FID) 信号データを定量解析ソフトウェア (日本電子 (株)、開発中) に導入して自動処理した。すなわち、このソフトウェア上で、qNMR データをフーリエ変換 (Window 関数: function = exponential, BF = 0.10 Hz, zero filling = 1, T1 = T2 = 0%, T3 = 90%, T4 = 100%) および自動位相調整を行い、HMD および特定シグナルの積分範囲等を設定後、予め入力した HMD および IXO の濃度、分子量、特定基のプロトン数等の化合物情報から自動解析処理を行い、定量値 (純度 %)

Table 2. Instruments and acquisition parameters.

Spectrometer	ECA600 (JEOL)
Probe	5 mm broadband autotune probe
Spectral width	- 5 - 15 ppm
Data points	32000
Auto filter	on (8 times)
Flip angle	90°
Pulse delay	60 s (>5*T <sub>1</sub> )
Scan times	8
Sample spin	no spin
Probe temperature	25°C
Solvent	acetone-d <sub>6</sub>
qNMR reference material	hexamethyldisilane (HMD)
Primary standard material	diethyl phthalate (DEP) (NMIJ CRM4022-b)

を式 (2) に従い算出した。

#### 6. GC/MS 測定

IXO (Lot 1 および 2) を精密に量り取り、acetone に溶解し 10 ppm に正確に調製し、下記の条件の GC/MS に付し、保持時間 21.1 分に観察された IXO のピーク面積を求めた。

GC/MS 条件: カラム, DB-5 MS fused-silica capillary column (0.25 mm i.d. × 30 m, 0.25 μm (Agilent 製)); カラム温度, 70°C (2 min) → 15°C/min → 190°C → 1.5°C/min → 220°C → 10°C/min → 290°C (3 min); キャリアガス, He; ガス流量, 1.2 mL/min; 注入量, 1.0 μL; 注入法, Pulsed splitless; 注入口温度, 250°C; イオン源温度, 280°C; イオン化法, EI; イオン化電圧, 70 eV; スキャン範囲,  $m/z$  45 ~ 550; SIM モニターイオン,  $m/z$  161 (base ion of IXO)

### III 結果および考察

#### 1. qNMR の原理と測定条件

核磁気共鳴 (NMR) 法は有機化合物の分子構造を決定するための代表的な定性分析法の一つであり、様々な分野で利用されている。qNMR による定量分析は、<sup>1</sup>H-NMR で得られる化学シフトの異なる各プロトンシグナル面積比が各置換基に由来する水素原子の数の比を表す特性を利用した方法である。<sup>1</sup>H-NMR において、シグナル面積比は分子中の個々の置換基上の水素原子数の比に対応する。さらに 2 つのシグナルが異なる化合物 (A, B) に由来する場合には個々のシグナル面積と化合物の濃度は関係式 (3) で表すことができる。

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{H_A m_A}{H_B m_B} = \frac{H_A W_A / M_A}{H_B W_B / M_B} \quad \text{--- (3)}$$

$$P_{\text{sample}} = \frac{I_{\text{sample}} / H_{\text{sample}}}{I_{\text{std}} / H_{\text{std}}} \times \frac{M_{\text{std}} \times W_{\text{std}}}{M_{\text{sample}} \times W_{\text{sample}}} \times P_{\text{std}} \quad \text{--- (4)}$$

ただし、 $I$  = シグナル面積、 $H$  = 特定基のプロトン数、 $m$  = モル濃度、 $W$  = 重量、 $M$  = 分子量、 $P$  = 純度 %、sample = 試料、std = 基準物質。

よって、2 つの化合物の内、一方の化合物として純度が明らかな基準物質 (std) を用いれば、モル比と溶液の調製値の関係から測定対象の化合物の含量 (純度) を決定できる関係式 (4) が成り立つ。qNMR による定量分析は、関係式 (4) を利用し、純度あるいは濃度が既知の基準物質を予め加えた溶液中で測定対象の化合物の <sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、得られたスペクトル上に観察される基準物質と測定対象の化合物に由来するシグナル面積、水素数および濃度比から定量値を算出する方法である。関係式 (4) からわかるように、測定対象化合物の標準品を必要としないことが qNMR の特徴である。

現在、一般的に利用されている <sup>1</sup>H-NMR 測定初期条件では、プロトンシグナル面積は整数値として得られれば化合物中の置換基の水素数が推測できるため、得られるシグナル面積の定量性を犠牲にして感度や S/N を優先した条件に設定されている。一方、qNMR による定量分析では、各シグナル

面積の定量性を厳密に確保することが不可欠であるため、Pauli および Saito らの報告<sup>4,5)</sup>を参考に Table 2 に示すように測定条件を設定した。すなわち、シグナル面積の定量性の確保には、パルスにより励起された磁化が次にパルスを照射されるまでに十分緩和していなければならないため、パルス遅延時間をシグナルのスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の 5 倍以上に設定した。更に、ラジオ波 (RF) パルスが観測中心から離れるほど強度が低下し、観測幅の両端では定量誤差を与えるため、測定対象のスペクトル範囲が観測幅の 80% 以内になるように  $-5 \text{ ppm} \sim 15 \text{ ppm}$  を測定範囲とした。また、本研究では、シム調整を厳密に行い、良好なシグナル形状および S/N を得た上で測定し、得られた FID 信号データを定量解析ソフトウェア (日本電子 (株) 開発中) に導入して、同一処理条件下で自動処理し、一元的に定量値を算出した。qNMR による 1 測定当たりの所要時間は約 20 分であり、且つ得られた測定値は高い再現性を示し、不確かさは概ね 1.0% 以内であった。

## 2. qNMR 基準物質の設定と SI トレーサビリティの確保

qNMR 基準物質としては、*p*-トルエンスルホン酸<sup>6)</sup>、フタル酸水素カリウム<sup>7)</sup>、ジメチルスルホン<sup>8)</sup>、安息香酸<sup>9)</sup>などが既に報告されているが、これらのシグナルが測定対象の化合物のシグナルと重なってしまった場合には基準物質として使えない。よって、qNMR 基準物質を選択する場合には、測定対象化合物のシグナルを予測し、シグナルが重ならない物質を事前に選択して使用する必要があるばかりか、得られたスペクトルは基準物質のシグナルと混ざった状態で見られるため、測定対象の化合物の構造解析と定量分析を同時に行おうとした場合、利便性が悪いという欠点がある。そこで、qNMR 基準物質としてヘキサメチルジシラン (HMD) を用いることとした。HMD は、沸点  $112\text{--}113^\circ\text{C}$  であり、高温測定用の

NMR 基準物質として用いられるものである。HMD は、通常の  $^1\text{H-NMR}$  で基準物質として用いられるテトラメチルシラン (tetramethylsilane: TMS) と同様に  $0 \text{ ppm}$  にシグナルを示すため、得られた qNMR スペクトルは、通常の  $^1\text{H-NMR}$  と同等であり、一般的な測定対象化合物のシグナルと重ならない。そのうえ、 $^{13}\text{C-NMR}$  や  $2\text{D-NMR}$  による構造解析用データの測定時にも障害となるシグナルを示さない。低沸点の TMS と異なり秤量が可能であり、揮発性がやや低い点でも qNMR の基準物質として適している。

しかしながら、現在、SI にトレーサブルな HMD が流通していないため、厳密な純度値あるいは濃度値が要求される qNMR 基準物質としてそのまま用いることができない。そこで、qNMR による分析値の SI トレーサビリティの確保のため、Fig. 1 に示すように計量学的に妥当な手順によって値付けされ、計量学的トレーサビリティが証明された CRM の一つであるフタル酸ジエチル (diethyl phthalate: DEP) を一次標準として使い、qNMR 標準液中の HMD の濃度を校正した後に、HMD を二次標準として測定対象化合物の qNMR 測定を行う 2 段階の方式を用いることとした。すなわち、qNMR 標準液に DEP を溶解し、DEP の  $(-\text{OCH}_2-)\times 2$  に由来するシグナル ( $4.27 \text{ ppm}$ ) に対する qNMR 標準液中の HMD の  $(\text{CH}_3)\times 6$  に由来するシグナル面積比を測定し、関係式 (1) より HMD の濃度 ( $817.7 \pm 5.6 \mu\text{g/mL}$ ,  $n = 3$ ) を校正した。このようにして、HMD を qNMR 基準物質として用いた際の測定対象化合物の定量値の SI トレーサビリティは、CRM の DEP を介して実現した。

## 3. qNMR による IXO の品質評価

分析対象試料として残留農薬試験用 IXO 標準品 2 ロット (Lot 1, 2) を使い、添付の成績書に記載の情報を Table 1 に示した。Lot 1 は、黄褐色結晶性粉末で、融点  $49.5^\circ\text{C}$ 、GC/FID 分析のピーク面積百分率より求めた純度値は 96.9% であ

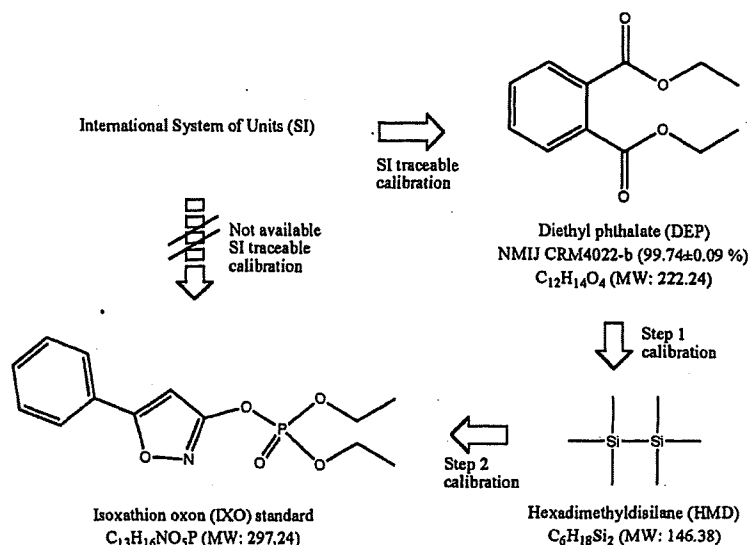


Fig. 1. Strategy of SI-traceable quality control based on qNMR.

り、一方、Lot 2 は白色結晶性粉末で、融点 51.7°C、純度値 98.9% と値付けられており、Lot 2 の方がその性状からも純度が高いと予想されるものであった。両者を qNMR 標準液にそれぞれ溶解し、qNMR 測定を行い、得られたスペクトルを Fig. 2 に示した。重溶媒には IXO の溶解性と溶媒シグナルが測定対象のシグナルと重ならないことを考慮して acetone-*d*<sub>6</sub> を用い、各プロトンシグナルの帰属を a ~ e で示した。その結果、Lot 2 では、IXO に由来する a ~ e のシグナルと基準物質の HMD に由来するシグナル以外に、微量の不純物に由来すると思われる小さいシグナル (2.72 ppm) のみ観察されたのに対し、Lot 1 では IXO のシグナル以外に分解物または製造原料に由来すると思われるシグナル (1.20, 3.94, 6.40, 7.44, 7.75 ppm) が観察され、明らかに Lot 1 の純度が Lot 2 に対して低いことが予想された。次に、qNMR スペクトル上に観察された基準物質 HMD および IXO に由来する各シグナル面積、水素数、濃度等を関係式 (2) に代入し、それぞれの純度値を算出した (Table 3)。その結果、Lot 2 は、c を定量用シグナルとして用いた場合、96.3 ± 0.2% とやや低い純度値を算出したが、その他 a, b, d, e を用いた場合、98.6 ± 1.1 ~ 99.4 ± 0.6% の純度値を与え、a ~ e の平均値は 98.5 ± 1.3% であった。この値は、Lot 2 に添付の成績書に記載の GC/FID 面積百分率による純度値 98.9% とほぼ等しい。一方、Lot 1 は、a ~ e を定量用シグナルとして用いた場合、75.1 ± 0.9 ~ 75.8 ± 0.9% の純度値を与え、その平均値は 75.4 ± 0.2% であった。この値は、Lot 1 に添付の成績書に記載の GC/FID 面積百分率による純度値 96.9% と大きな開きがあった。GC/FID 分析のピーク面積百分率による純度測定は、不揮発性成分等の不純物が含有されていないことを前提としている。さらに、あらゆる不純物のレスポンスファクターが主成分と同じであると仮定して、クロマトグラム上に観察されるすべての成分のピーク面積の総和に対する測定対象化合物のピーク面積百分率を求め、純度値とするとしており、元素組成比の異なる

不純物を含む混合物の純度値は原理的に正確に求められるものではない。Lot 1 の qNMR スペクトル上には不純物のシグナルがはっきりと観察されていることを考慮すると、Lot 1 に添付の成績書に記載されていた純度値を質量 % 純度値として扱うことは不適切であると考えられた。

なお、別に他の有機リン系農薬として、ダイアジノン、ダイアジノンオキソン、フェンチオン (MPP)、フェンチオンスルホキシド、クロロピリホス、クロロピリホスオキソンおよびイソキサチオン標準品についても qNMR による純度検定を同様な方法で行ったが、不純物に由来するシグナルは観察されず、それぞれの成績書記載の純度値と総じてほぼ等しい値を与え (データ未取載)、これらの記載の純度値が正しいことが確認できた。

Table 3. Summary of the determined purity by qNMR and the relationship between the value and the peak area ratio measured by GC/MS.

Isoxathion oxon					
		Lot 1		Lot 2	
qNMR					
Target signal (ppm)	Purity (%)	SD (%)	Purity (%)	SD (%)	
a	7.85	75.3	0.8	99.0	0.3
b	7.49	75.1	0.9	99.3	0.5
c	6.81	75.5	0.7	96.3	0.2
d	4.25	75.8	0.9	99.4	0.6
e	1.32	75.4	0.9	98.6	1.1
AV		75.4	0.2	98.5	1.3
GC/MS					
Area ratio <sup>a)</sup>	76.4 (75.3)		100 (98.5)		

a) The area ratio was calculated from the absolute peak area values of lot 1 and 2, which were 459744 and 602045, respectively. AV = average, SD = standard deviation.

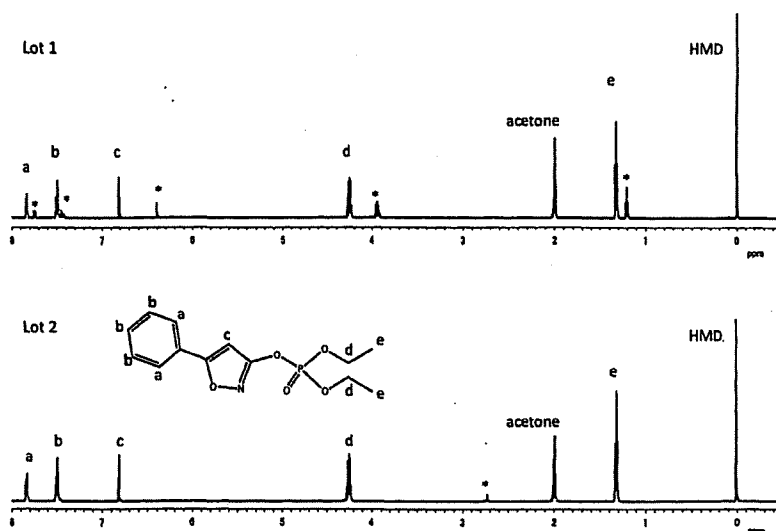


Fig. 2. qNMR spectra of isoxathion oxon standards (Lot 1 and 2).

\*: signals of minor compound in the standards.



#### 4. GC/MSによるIXOの測定

qNMRによるIXOの純度測定の結果、Lot 1およびLot 2の純度がそれぞれ平均75.4%および98.5%と算出された。この結果の妥当性を検証するために、GC/MSにより両者のピーク面積値を測定し、結果を比較した。Fig. 3には、IXOのベースイオン  $m/z$  161におけるSIM測定によるGC/MSクロマトグラムを示した。Lot 1およびLot 2は共に保持時間21.1分にIXOのピークを示し、Lot 2のIXOのピーク面積が602045であるのに対してLot 1は459744であった。同一化合物の同条件におけるGC/MSのピーク面積の比は絶対量の比に等しいことから、Lot 1とLot 2の相対面積比を求めたところ、Lot 2を100%としたときLot 1が76.4%となった。さらにqNMRで求めたLot 2の純度値98.5%で補正したところ、Lot 1の純度値は75.3%となり、qNMRで求めた値とほぼ等しい結果となった。以上のことから、qNMRで求めたLot 1およびLot 2のIXOの純度値が正しいことが証明された。

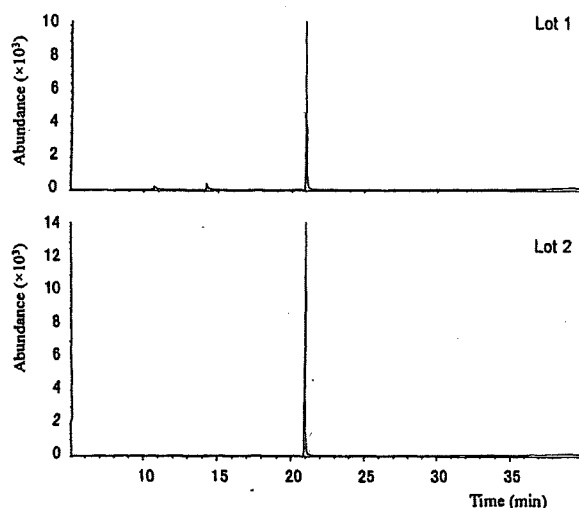


Fig. 3. GC/MS profiles of isoxathion oxon standards Lot 1 and 2. The profiles were recorded by SIM mode at base ion  $m/z$  161 of isoxathion oxon.

#### IV 結論

残留農薬標準品の内、有機リン系農薬イソキサチオンオキソン標準品の品質管理法としてのqNMRの有効性を検証した。qNMR基準物質としてヘキサメチルジシラン(HMD)を採用し、認証標準物質フタル酸ジエチル(DEP)を一次標準として用いて濃度校正することによって分析値のSIトレーサビリティを確保しつつ、qNMRの利便性を拡張した。qNMRは、計量学的に正確な値を求めることが可能な方法であるだけでなく、測定対象と同一の標準品を必要としない点で従来法とは全く異なった方法である。このことを利用して従来法では困難である残留農薬イソキサチオンオキソン標準品の純度検定が簡便且つ迅速に行えることを示した。qNMRスペクトルデータはすべてのシグナルが正確な定量性を持つため、品質管理に有用な参照スペクトルとなり得る。現在、qNMRは、

残留農薬、食品添加物、医薬品、健康食品および天然物等あらゆる有機化合物の定量法として、あるいは品質評価法として、次世代の信頼性の高い分析法として発展すると思われ、我々は、分析精度の更なる向上、応用範囲の拡充を目指して開発を行っているところである。

#### V 謝辞

本研究は、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)により実施したものである。

#### VI 参考文献

- 1) Ihara, T., Saito, T., Sugimoto, N.: Expansion of organic reference materials for the analysis of hazardous substances in foods and environments. -Realization of an efficient metrological traceability using the quantitative NMR method-. *Synthesiology*, 2(1), 12-22 (2009).
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知“食品に残留する農薬等の監視指導に係る留意事項について”平成18年5月29日、食安監発第0529001号(2006).
- 3) Tahara, M., Kubota, R., Nakazawa, H., Tokunaga, H., Nishimura, T.: Safty assessment of tap water for organophosphorus pesticides including products by chlorination. *Yosui To Haisui (Journal of Water and Waste)*, 50, 483-487 (2008).
- 4) Pauli G. F., Jaki, B. U., Lankin, D. C.: A routine experimental protocol for qHNMR illustrated with taxol. *J. Natural Prod.*, 70, 589-595 (2007).
- 5) Saito, T., Nakaie, S., Kinoshita, M., Ihara, T., Kinugasa, S., Nomura, A., Maeda, T.: Practical guide for accurate quantitative solution state NMR analysis. *Metrologia*, 41, 213-218 (2004).
- 6) Shao, G., Kautz, R., Peng, S., Cui, G., Giese, R. W.: Caliblation by NMR for quantitative analysis: p-Toluenesulfonic acid as a reference substance. *J. Chromatogra. A*, 1138, 305-308 (2007).
- 7) Sugimoto, N., Koike, R., Furusho, N., Tanno, M., Yomota, C., Sato, K., Yamazaki, T., Tanamoto, K.: Quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopic determination of the oxyethylene group contents of polysorbates. *Food Add. Contam.*, 24, 799-806 (2007).
- 8) Wells, R. J., Cheung, J., Hook, J. M.: Dimethylsulfone as a universal standard for analysis of organics by QNMR. *Accred. Qual. Assur.*, 9, 450-456 (2004).
- 9) Saito, T., Ihara, T., Koike, M., Kinugasa, S., Fujimine, Y., Nose, K., Hirai, T.: A new traceability scheme for the development of international system-traceable persistent organic pollutant reference materials by quantitative nuclear magnetic resonance. *Accred. Qual. Assur.*, 14, 79-86 (2009).

## 「報文」

## ニュージーランドにおける水道の水質管理制度

寺嶋 勝彦  
大阪市水道局工務部水質試験所長国 包 章 一  
静岡県立大学環境科学研究所  
環境政策研究室教授

要旨：ニュージーランドにおける水道の水質管理制度について主に政府及び関係機関のホームページ上で公開されている情報を基に整理した。ニュージーランド国政府は1993年に健康局を保健省に改組して水道事業の監督強化に取り組むとともに、水道事業の登録、水道事業者の格付け制度、ニュージーランド国版水安全計画 (Public Health Risk Management Plans: PHRMP) などの様々な水質管理に関連する制度を創設した。さらに、2008年に保健 (飲料水) 改正法2007を施行し、以前に創設した制度の導入、水質基準の遵守などを義務化した。また、ニュージーランド国環境省は水道水源の水質保全を図るために水道水源のための環境基準制度を創設するなど、国の関係機関が連携しながら、現在及び将来の水道水質の安全性確保に向けた取り組みを強化している。

キーワード：ニュージーランド、水安全計画、水質管理制度

分類項目：水道行政 (010201)、環境行政 (010204)、水質管理一般 (120101)、海外事情一般 (140801)

## 1. はじめに

「飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究」では水道水質基準の逐次改正等に資する情報の収集と水道システム全体のリスク管理のあり方に関する提言を目的として、7分科会を設置して研究を行っている。このうち、水質管理分科会では水道水の安全性を確保するための集水域管理及び水質管理について、ニュージーランドを含む約10カ国を対象とした調査を実施し、いくつかの注目すべき制度に関する情報を収集、整理した。

ニュージーランドでは、政府保健省 (Ministry of Health) が、水道水質の改善による国民の健康の保護を目的とした保健 (飲料水) 法の改正を2007年に提案した。保健省は、1980年代からのニュージーランド国中央政府の機構改革及び機構の簡素化に伴って水道事業を監督する仕組みが混乱したため管理が十分にはできていない状況であり、当時の健康局 (Department of Health) は供給される水道水質についてほとんど情報を持ち合わせていなかったことが法改正の背景<sup>1)</sup>にあると説明している。当時の実情として、45～50%の水道において塩素注入に関する監視が適切でなかったこと、28%の水道では配水区域における細菌検査を実施

していなかったこと、細菌検査を配水区域内で実施している水道においても40%はその頻度が4回/年で行われていなかったことなどを挙げている。このような状況を改善するため、ニュージーランド国政府は1993年に水道事業を監督していた健康局を保健省に改組し、水道事業の監督業務の強化に取り組みだした。法の改正はその一環であり、保健 (飲料水) 法2007 (Health (Drinking Water) Amendment Act 2007) は2008年から施行されることになった。また、保健省は水道事業者の格付け制度、ニュージーランド国版水安全計画 (Public Health Risk Management Plans: PHRMP) などの様々な水質管理に関連する制度を創設している。ここでは、近年、強化されつつある同国の水質管理の仕組みについて報告する。

## 2. 調査項目と調査方法

ニュージーランド国の概要、水道の法律・制度、水質基準、消毒・残留塩素の保持、水道事業者の格付け制度、情報提供の制度と内容、水安全計画などを調査した。主要な情報はニュージーランド国政府保健省、環境省 (Ministry for the Environment) 及び環境科学研究所 (Environmental Science Research Institute Ltd.) のホームページから入手

した。

### 3. ニュージーランド及び水道の概要

#### (1) ニュージーランドの概要と水道の創設

ニュージーランドの人口は423万人、国土面積は27万534平方キロメートル、降水量は年間640mm～1,500mm程度である<sup>2)</sup>。首都のウェリントン市では最初の公共用水道が1874年に完成しており、オークランド市においてもほぼ同じころに公共用水道が建設されている。水道が建設された1800年代後半は欧州からの移民が増加した時期であり、ニュージーランド独立の30年以上前になる。

#### (2) 水道事業の監督<sup>3)</sup>

##### 1) 地区健康局 (District Health Board: DHB)

保健省は水道に関する法律や水質基準等の制定とその確実な施行を担っており、水道事業者を直接監督する役割は地域ごとに設置された21のDHBが担当している。DHBは地域の衛生状態の改善と促進、プライマリ・ケア、セカンダリーケア、障害者へのサービス提供の業務に加え、水道分野では適切な水道水質が維持されていることを確認する役割が与えられている。水道水質の異常など緊急の場合に給水停止を命じる権限を有している。

##### 2) 水道水評価官<sup>4,7)</sup>

(Drinking-Water Assessor: DWA)

従来、DHBに配属された健康保護官 (Health Protection Officer) により行われてきた水道の監督は、保健 (飲料水) 改正法2007の成立により、DWAが担うことになった。DWAは同法の規定に基づいて任命された機関、または機関に雇用さ

れた個人もしくは契約者で、国家資格に位置付けられている過程を終了した後、ISO17020の認定を取得している機関によりDWAとして認定される。DWAは水道事業者に対する立ち入りの権限、記録の閲覧と複写、情報提供の要求、査察・調査・検査の実施などの権限が付与される。

#### (3) 水道事業の登録<sup>5)</sup>

保健省では2005年6月現在1,953の水道が登録されているものの、保健 (飲料水) 改正法2007の成立以前は登録の義務がなかったため、未登録の水道はさらに1,000近くあると推計している。今後、すべての水道が登録することになるため、数年後には正確な水道の数が明らかになる。

#### (4) 水道の定義と水道事業の種類<sup>6)</sup>

保健 (飲料水) 改正法2007は水道 (Drinking-water Supply) を「飲料水を給水点 (給水点は含まない) まで供給する公有または私有の常設及び臨時のシステムで、配水管網、井戸、貯水池、給水タンク車を条件に関係なく含む。」と定義している。また、保健 (飲料水) 改正法2007が適用される水道の規模を、給水人口が25人以上で年間の給水日数が60日以上または、年間の給水人口と給水日数の積が6,000人・日以上以上の水道としており、水道管または給水タンク車による供給方法を問わず、この条件をみたす給水システムが水道として取り扱われる。比較的規模の大きい水道はDistrict、City Councilなどの地方自治体により運営されており、小規模な水道として公共機関以外が設置した水道及び学校内の水道などが含まれる。同法に基づく水道の分類を表-1に示した。

表-1 水道事業者の分類 (保健 (飲料水) 改正法2007)

水道の種類	主な要件
大規模水道事業者 (Large drinking-water suppliers)	給水人口が10,001人以上で年間給水日数が60日以上
中規模水道事業者 (Medium drinking-water suppliers)	給水人口が5,001人～10,000人で年間給水日数が60日以上
小規模水道事業者 (Minor drinking-water suppliers)	給水人口が501人～5,000人で年間給水日数が60日以上
極小規模水道事業者 (Small drinking-water suppliers)	給水人口が101人～500人で年間給水日数が60日以上
近隣水道事業者 (Neighborhood drinking-water suppliers)	給水人口が25人～100人で年間給水日数が60日以上 または年間の給水人口と給水日数の積が6000・人・日以上
農村水道事業者 (Rural Agricultural drinking-water suppliers)	上記5つの水道事業者のうち、給水量の75%以上が農業に使用されているもの

#### (5) 地方自治体と水道事業の運営

地方自治体には広域的な組織 (Regional Council) と地域的な組織 (Territorial Authority) がある。地域的な組織は73あり、そのうちの16は人口5万人以上のCityで、残りはDistrictである。地域自治体は上下水道、雨水管理、地域災害対策、地域交通計画、建築規制、土地開発規制などの事務を行っている。一方、広域自治体は環境保全、海岸・河川管理、大規模災害対策、広域的な交通計画など国土管理に関する広域的な事務を行っている。

地域自治体が運営する水道の数は全体の20%程度であるが、全人口の約70%に給水している。水道の課題として、公衆衛生施策の確立が各自自治体に求められているが、複数の水道では経済的、財政的な問題を抱えているとされている。

#### 4. 水道に関する法律及び制度の概要<sup>7)</sup>

##### (1) 水道に関する法律

ニュージーランドでは、水源水質は環境省が所管する水道水源のための環境基準 (National Environmental Standard for Sources of Human Drinking Water: NES)、浄水場及び配水システムは前述の保健 (飲料水) 改正法、貯水槽等の給水システムはビル・住宅局 (Department of Building and Housing) が所管するビル法 (Building Act) により管理している。

##### (2) 保健 (飲料水) 改正法2007<sup>8)</sup>

保健 (飲料水) 改正法2007は、適用は任意とされてきた様々な水質管理制度を義務化するために改正された。保健省によれば、それぞれの制度を有機的に連携させた総合的な管理システムとして運用することが可能になり、水道の関係者、住民や報道機関、水道事業者及び政府、自治体の担当者が水道事業に対して相互に最大の支援が行えるようになったとしている。義務化された主な内容は次のとおりである。

- ①水質基準の遵守と基準に適合するために、実用的かつ必要な対策の導入
- ②水道事業者に対する水安全計画 (PHRMP) の導入
- ③水源から給水栓までの汚染防止に有効かつ合理的な対策の実施
- ④水道水評価官 (DWA) 制度の実施

##### ⑤法律の遵守に関する記録の保管と公表

##### ⑥緊急時における適切な対応

##### ⑦罰則の導入による法律遵守の改善

法律の施行以前においてこれらの制度は義務化されておらず、水道事業者の自主的な努力、申請などに委ねられていた。

#### (3) 小規模事業者への技術、財政支援制度<sup>8)</sup>

保健 (飲料水) 改正法2007の成立に伴い水質基準の遵守が義務化された。保健省は保健 (飲料水) 改正法の成立を見越し、水質基準の遵守を担保するための措置として2005年に小規模事業者に対する技術支援プログラム (Technical Assistance Programme: TAP) 及び財政支援プログラム (Capital Assistance Programme: CAP) を設けた。TAPは給水人口が5,000人以下の水道事業者が費用を必要とせず利用することが可能で、後述する水安全計画の策定支援に焦点を置いており、水道施設の効率的、効果的な運転支援が行えるとしている。CAPは安全な水道水の供給に必要な設備の設置に必要な資金の提供を行うもので、まずTAPを適用して技術的な改善点を特定することが求められている。

#### (4) 水質管理に関する重要な制度

ニュージーランドにおける水質管理の重要な制度の概要を以下に示した。

##### ①水道水の水質基準<sup>9)</sup> (Drinking Water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008))

1984年に制定され、水質基準の項目と最大許容値 (Maximum Acceptable Value) 及び水質基準の適合基準などが定められている。(6章参照)

##### ②水道事業者の格付け制度<sup>10)</sup> (Public Health Grading of Drinking Water Supplies)

格付け制度の目的は水道事業者の安全で良質な水道水の安定供給能力を公表することとされており、格付けの評価に当たっては公平で正確に行われていることが第三者機関により確認されるシステムが確立されている。(8章参照)

##### ③水道情報提供サービス<sup>11)</sup> (National Drinking-Water Information System: WINZ)

WINZは様々な水道水質に関する情報を収集するネットワークシステムであり、水道事業の

特徴、各水道の格付け結果、水質基準の達成状況など水質管理に必要な情報が収集されている。(10章参照)

④水安全計画<sup>12)</sup> (Public Health Risk Management Plans: PHRMP)

WHO 飲料水質ガイドラインの第4章に示されている水安全計画と同じもので、リスク評価に基づく管理計画を策定し実施することが求められている。(9章参照)

⑤水質統計<sup>13)</sup> (Annual Report on the Microbiological and Chemical Quality of Drinking-Water Supplies in New Zealand) (10章参照)

化学物質及び微生物の水質検査結果の統計で、毎年とりまとめられている。

⑥水質管理指針<sup>14)</sup> (Guidelines for Drinking-Water Quality Management in New Zealand)

水質基準を満足させるための技術的な指針。我が国では日本水道協会が発行している水道施設設計指針、水道施設維持管理指針に相当する。

5. 水道の水源水質保全制度<sup>15)</sup>

(1) 導入の経緯

ニュージーランド国環境省は水道水源域の水質保全を目的とした環境基準を2007年に公布し、広域的な自治体に対して地域的な計画を策定する際に、水道水源を保全する考えを盛りこむよう求めている。環境基準の根拠法は水資源管理法 (Resource Management Act 1991) 32条であり、下流部の水道水質を守るために上流部の活動を規制する妥当性について、保健 (飲料水) 改正法2007が水道事業体に対して水質基準を満足するために実際的かつ必要な対策を導入することを求めていることも根拠としている。保健省は同法が導入された背景として、国内16の広域的な自治体のうち、水道水源に対して包括的な保護の規定を持っているのは3つにすぎず、NESを水道水の安全性を確保するためのマルチバリアのひとつとして位置づけたとしている。対象は、水道水源になっている表流水、湖水、地下水で、同法は水源水質を保護するための手順を定めている。

(2) 制度の概要

NESは水道水源を保全するために実効的な対応を可能にしている。水道水源の上流部で認可さ

れている排水、利水、ダム、水の流れの変更などが原因で水道の安全性に悪影響を与えている可能性がある場合、水源の水質に影響する排水の禁止など、水道水質に影響する行為の許可を取り消すことができる。また、地域計画において許可された活動が、既存の浄水処理で造りだされる水道水の安全性に悪影響を及ぼさないこと確実にするよう求めている。さらに、化学物質の漏出事故など、下流部の水質に悪影響を及ぼす可能性があるような水質事故が発生した場合、下流の水道事業者に対する通報など、原因者が行うべき行為を予め設定しておくよう定めている。

(3) 広域的な自治体の役割

広域的な自治体が水源水質に影響するような行為の認可のための規則を導入する場合に考慮すべき事項が定められている。まず、水道水源の性質及び流域の特性を考慮した上で認可する行為のアセスメントを行うことが定められている。また、認可の条件を設定すること及び認可した行為が既存の方法で処理された水道水の安全性や水道水としての性状を損ねないことを確認するよう定めている。この内容は地方計画が新たに策定される場合や修正される場合に適用される。NESは水道水源の保護に不十分であると地域的な自治体が考える場合は、水資源管理法を根拠としてさらに厳しい規則を導入することを可能としている。

6. ニュージーランドにおける水道水の水質基準<sup>9)</sup>

(1) 水質基準の全体構成及びその概要

1) 全体の構成と概要

水質基準には、最大許容値 (Maximum Acceptable Value: MAV) と水質基準の適合基準 (Compliance Criteria) が示されている。毒性は、ほぼWHO飲料水質ガイドラインに沿った評価を行ってMAVを設定している。適合基準は複雑で、水道の様々な条件によって基準が異なっており、水質項目のカテゴリーごとに詳細に定められている。

水質基準項目として微生物が3項目、化学物質が116項目、放射性物質が3項目挙げられている。一覧を表-2に示した。そのほか、遵守義務のない34の外観的 (Aesthetic) 項目とその指針値が示さ

表-2 ニュージーランドの水質基準

(微生物)				(有機化学物質)			
項目	最大許容値	項目	最大許容値	項目	最大許容値	項目	最大許容値
大腸菌	100mL中に1未満	ウイルス	設定なし	アクリルアミド	0.0005mg/L	フェノプロップ	0.01mg/L
原虫	100L中に1未満			アラクロール	0.02mg/L	ヘキサクロプロバジエン	0.0007mg/L
(無機化学物質)				アルデヒド	0.01mg/L	ヘキサジノン	0.4mg/L
項目	最大許容値	項目	最大許容値	アルドリン、ディエルドリン	0.00004mg/L	ホモアトキシシン-a	0.002mg/L
アンチモン	0.02mg/L	フッ素	1.5mg/L	アトキシシン-a	0.006mg/L	イソプロツロン	0.01mg/L
ヒ素	0.01mg/L	鉛	0.01mg/L	アトキシシン-a (s)	0.001mg/L	リンデン	0.002mg/L
バリウム	0.7mg/L	マンガン	0.4mg/L	アトラジン	0.002mg/L	MCPA	0.002mg/L
ホウ素	1.4mg/L	水銀	0.007mg/L	グチオン	0.004mg/L	メコプロップ	0.01mg/L
臭素酸	0.01mg/L	モリブデン	0.07mg/L	ベンゼン	0.01mg/L	メトラキシル	0.1mg/L
カドミウム	0.004mg/L	モノクロラミン	3mg/L	ベンゾ (α) ビレン	0.0007mg/L	メトキシコール	0.02mg/L
塩素酸	0.8mg/L	ニッケル	0.08mg/L	プロマシル	0.4mg/L	メトラクロール	0.01mg/L
塩素	5mg/L	硝酸 (短期)	50mg/L	プロモジクロロメタン	0.06mg/L	メトリブジン	0.07mg/L
亜塩素酸	0.8mg/L	亜硝酸 (長期)	0.2mg/L	プロモホルム	0.1mg/L	マイクロシスティン	0.001mg/L
クロム	0.05mg/L	亜硝酸 (短期)	3mg/L	カルボフラン	0.008mg/L	モリネート	0.007mg/L
銅	2mg/L	セレン	0.01mg/L	四塩化炭素	0.005mg/L	モノクロ酢酸	0.02mg/L
シアン	0.6mg/L	ウラン	0.02mg/L	クロルデン	0.0002mg/L	ニトリロ三酢酸	0.2mg/L
塩化シアン	0.4mg/L			クロロホルム	0.4mg/L	ノデュラリン	0.001mg/L
(放射性物質)				クロトルロン	0.04mg/L	オリザリン	0.4mg/L
項目	最大許容値	項目	最大許容値	クロルピロホス	0.04mg/L	オキサジアゾン	0.2mg/L
アルファ線	0.10Bq/L	ベータ線	0.50Bq/L	シアナジン	0.0007mg/L	ベンディメタリン	0.02mg/L
ラドン	100Bq/L			シリンドロスペルモプシン	0.001mg/L	ペンタクロロフェノール	0.009mg/L
著者注記：水質基準項目は浄水場、配水区域ごとに定められた要件に該当する項目を水質検査する。詳細は6章の(1)の3) 水質検査と水質基準の適合基準を参照				2,4-D	0.04mg/L	ピクロラム	0.2mg/L
				2,4-DB	0.1mg/L	ドリミホスメチル	0.1mg/L
				DDT	0.001mg/L	プリミスルフォンメチル	0.9mg/L
				フタル酸-ジ-2-エチルヘキシル	0.009mg/L	プロミシドン	0.7mg/L
				1,2-ジプロモ-3-クロロプロバン	0.001mg/L	ピロバジン	0.07mg/L
				ジプロモアセトニトリル	0.08mg/L	ピリプロキシフェン	0.4mg/L
				ジプロモクロロメタン	0.15mg/L	サキシトキシシン	0.003mg/L
				1,2-ジプロモメタン	0.0004mg/L	シマジシ	0.002mg/L
				ジクロロ酢酸	0.05mg/L	スチレン	0.03mg/L
				ジクロロアセトニトリル	0.02mg/L	2,4,5-T	0.01mg/L
				1,2-ジクロロベンゼン	1.5mg/L	ターバシル	0.04mg/L
				1,4-ジクロロベンゼン	0.4mg/L	テルブチラリン	0.008mg/L
				1,2-ジクロロエタン	0.03mg/L	テトラクロロエチレン	0.05mg/L
				1,2-ジクロロエチレン	0.06mg/L	チアベンザゾール	0.4mg/L
				ジクロロメタン	0.02mg/L	トルエン	0.8mg/L
				1,2-ジクロロプロパン	0.05mg/L	トリクロロ酢酸	0.2mg/L
				1,3-ジクロロプロパン	0.02mg/L	トリクロロエチレン	0.02mg/L
				ジクロロプロップ	0.1mg/L	2,4,6-トリクロロフェノール	0.2mg/L
				ジメトエート	0.008mg/L	トリクロロピル	0.1mg/L
				1,4-ジオキサソ	0.05mg/L	トリフルラリン	0.03mg/L
				ジウロン	0.02mg/L	トリハロメタン	濃度比の総和が1以内
				EDTA	0.7mg/L	塩化ビニル	0.0003mg/L
				エンドリン	0.001mg/L	キシレン	0.6mg/L
				エビクロロヒドリル	0.0005mg/L	1080	0.0035mg/L
				エチルベンゼン	0.3mg/L		

れている。水質検査において、必要でない項目の測定をできるだけ減らすことを目的として検査項目、非検査項目の選択基準を定めている。

2) 基準項目の分類

基準項目の健康影響度及び各水道事業者の存在

実態に応じて4つに分類し、水質検査を効率的に行う仕組みが導入されている。基本的に、大腸菌、原虫はプライオリティ1に分類され、それ以外の物質は水道水中の濃度に応じてプライオリティ2から4に分類される。プライオリティ1及び2に

分類された項目は水質検査を行う必要がある。

### 3) 水質検査と水質基準の適合基準

水質検査はプライオリティ1及び2に分類された水質項目の濃度が MAV 未満であることを確認するために行われる。一方、水質基準の適合基準はそのような水道水が常に供給されていることを確実にするために設けられている。水質検査は当該物質を測定する検査と処理プロセスに関連した指標を測定する場合の二通りが設定されている。指標を測定する場合は MAV に代わって管理目標 (Operational Requirement Limit) が適用される。

水道事業者の個別の浄水場、配水区域ごとに、下記の条件がすべて満たされている場合は水質基準に適合したと判定される。

- ・ MAV または管理目標値を超過した回数が表-3 に示されている許容回数以下であること。
- ・ 12ヶ月間にわたりプライオリティ1及び2に分類された項目と管理目標が、求められている頻度、条件を満たして測定されていること。
- ・ 水質検査の方法が定められた方法であること。
- ・ MAV を超過した場合に、定められた対応が実施されていること。

表-3 水質基準を満足していると判定できる超過 (陽性) 数の上限

超過 (陽性) 数	全検査数
0	38-76
1	77-108
2	109-138
3	139-166
4	167-193
5	194-220
6	221-246
7	247-272
8	273-298
9	299-323
10	324-348
....	.....
....	.....
159	3,606-3,626

(2) 微生物及び原虫に関する水質基準の適合基準  
大腸菌に関する適合基準は浄水場出口と配水区

域それぞれに設定されており、連続測定しているかどうか、汚染のない井戸水と確認された原水かどうかなどの要因により異なる。詳細を7章に示した。

水質基準では原虫そのものの検査は求めておらず、処理による対応を求めている。処理方法は、原水の汚染リスク評価結果に基づいて選択することとされている。リスク評価は給水人口が1万人以上の場合、原水中のクリプトスポリジウムを1年間に26回測定し、結果を表-4に当てはめ、処理によって達成すべき除去率を求める。水質基準には処理方法ごと、また処理方法の組み合わせによるオーシストの除去率が示されており、必要な除去率が保障できる処理方法を選択するか単独の処理を組み合わせるかを確保する。給水人口が1万人未満の水道では水源地域にある汚染源のリスク評価に基づいて必要な除去率を選択する。必要な除去率は、表流水では  $\log 3$  (99.9%) ~  $\log 5$  (99.999%) とされている。汚染がないと確認された井戸水を原水とする場合は原虫の処理は求められておらず、それ以外の場合では井戸の状況に応じて  $\log 2$  (99%) ~  $\log 5$  (99.999%) の除去率を選択することが定められている。

表-4 原水中のオーシスト数と求められる  $\log$  除去率

原水10L中の平均オーシスト数	要求される $\log$ 除去率
0.75未満	3 (99.9%)
0.75~9.99	4 (99.99%)
10以上	5 (99.999%)

(3) シアノトキシンに関する水質基準の適合条件  
シアノトキシンは化学物質に分類されているが、一時的、または季節的に発生するなどの理由により、他の化学物質と異なるプライオリティの分類方法が提示されている。過去に水の華が発生したことがある水源、または DWA が必要と判断した場合は、水道水中のシアノトキシン濃度を測定し、結果が MAV の50%を超える場合はプライオリティ2に分類した上で、定められた頻度で水質検査することが求められている。シアノトキシンが MAV を超過した場合は直ちに水質基準不適合と判断し、代替水源の水道水を供給することなどが

定められている。

(4) 化学物質に関する水質基準の適合基準

1) プライオリティの分類

水質基準では、シアノトキシン以外に109の化学物質をリストアップしている。各水道事業者ごとにこれらの物質について水源、浄水場、配水区域における汚染の可能性を評価し、その結果を基にDWAがプライオリティ2に分類する化学物質の候補を選定する。選定された物質をプライオリティ2化学物質特定計画(The Priority 2 Chemical Determinands Identification Programme)に基づいて測定し、MAVの50%を超過している物質がプライオリティ2に分類される。分類される物質は水道事業者ごとに異なることになる。水道事業者はこれらの物質の水質検査を行う。

2) 水質検査の頻度

プライオリティ2物質は浄水処理によって付加される物質、それ以外の物質で浄水場以降で濃度が増える物質及び浄水場以降で濃度が変化する物質に分類される。この分類に基づいて、各物質の検査場所が決定される。これらの物質は、フッ化物イオン(フッ素添加を行っている場合)、塩素(MAVを超過していないことの確認)、シアノトキシンを除き、少なくとも1ヶ月に1回以上測定しなければならない。フッ化物イオン、塩素は1週間に1回以上、シアノトキシンは藻類の増殖期に1週間に2回以上測定することが求められる。12ヶ月間の測定でMAVの50%を超過しない

ことが確認できればDWAに当該物質のプライオリティ3への格下げと水質検査の終了を要請することができる。

(5) その他の項目の適合基準

「放射性物質に関する適合基準」及び「規模が小さい水道及び給水タンク車により給水する水道に関する適合基準」が定められている。

(6) プライオリティ2に分類された項目数と事業者数

プライオリティ2に分類され、定期的に水質検査しなければならないとされた水質項目と事業者数を表-5に示した。前述したようにニュージーランド国内の水道事業者数は2,000以上と想定されているが、MAVの50%を超過している項目について水質検査を行うことになっているため、水質検査が行われている浄水場及び配水区域の総数は300程度である。

7. ニュージーランドにおける水道の消毒に関する規則<sup>9)</sup>

(1) 概要

水質基準では塩素、二酸化塩素、オゾン、紫外線を消毒剤として使用することを想定した規定が設けられているが、水道水の消毒は義務付けられていない。また、浄水場で消毒を行わない場合及び浄水場での消毒後に配水区域で消毒剤が残留しない場合を想定した規定も設けられている。いずれの場合においても浄水場の出口における大腸菌の基準に適合することを基本としており、消毒の

表-5 プライオリティ2に分類された項目と事業者数(2008年12月)

(浄水場出口)

水質項目	ヒ素	塩素酸	フッ素	硝酸態窒素
浄水場数	1	4	50	1

(配水区域)

水質項目	アンチモン	ヒ素	ホウ素	プロモジクロロメタン	カドミウム	銅
区域数	5	16	2	4	15	16

水質項目	ジクロロ酢酸	フッ素	鉛	マンガン	総ハロ酢酸	総トリハロメタン
区域数	16	1	75	2	30	17

水質項目	ニッケル	硝酸態窒素	トリクロロアセトアルデヒド	トリクロロ酢酸
区域数	31	4	32	10



有無、消毒方法及び給水人口に応じて検査頻度がきめ細かく定められている。

消毒を行わずに給水する場合、安全であると認定された井戸水 (Secure Bore Water) を水源とする浄水場の<sup>1</sup>大腸菌検査は、それ以外を水源とする浄水場に比べて検査頻度が大きく緩和されており、同国の南島に位置するクライストチャーチ市ではこの規定を準用して消毒していない水道水を給水している。配水区域では大腸菌の基準が一律に設定されており、給水人口に応じて四半期毎の最低検査数が定められている。

#### (2) 浄水場出口の適合基準

浄水場での消毒処理について下記の5つの場合を想定し、それぞれについて満足すべき大腸菌検査及び他の技術的な要件を設定している。

- ①消毒なしまたは消毒されているが消毒剤が残留していない場合及び結合塩素消毒 (クライテリア1)
- ②塩素消毒しており塩素濃度を連続監視している場合 (クライテリア2A)、給水人口が5,000人以下で塩素消毒しており塩素濃度を連続監視していない場合 (クライテリア2B)
- ③二酸化塩素消毒 (クライテリア3)
- ④オゾン消毒 (クライテリア4)
- ⑤紫外線消毒 (クライテリア5)

それぞれのクライテリアに定められている大腸菌の最低検査頻度を表-6に示した。クライテリア

1のうち、汚染されていないと認定された井戸水を水源とする場合は、他の場合と比べて検査頻度が大幅に緩和されている。一方、認定されていない井戸水などを水源とする水道において消毒されていない水道もしくは消毒剤が残留していない水道水は、表-6の頻度で行う検査をすべて満足すれば供給することが可能である。クライテリア2Aでは、連続的な残留塩素濃度の監視を大腸菌の検査に置き換えることができるとされており、大腸菌の検査は省略できる。残留塩素濃度の下限は0.2mg/Lとされており、この濃度を下回った場合はDWAに報告することとされている。また、0.1mg/L未満になった場合は大腸菌が陽性となった時と同じ対応を行うことが求められている。1日のうちで0.2mg/L以上の測定結果が98%以上の場合は水質基準に適合していると判定される。

クライテリア2Bでは大腸菌の検査に加え、残留塩素濃度、pH、濁度の測定が求められており、給水人口に応じて1週間に1～2回の測定頻度が定められている。塩素濃度が0.2mg/Lを下回った場合はクライテリア2Aの場合と同じ対応が求められている。

クライテリア3ではクライテリア2Aとほぼ同じ規定が設けられており、二酸化塩素の連続測定が求められている。クライテリア4ではオゾン消毒において一定のC・t値を確保することなどが規定されている。クライテリア5では紫外線消毒に

表-6 大腸菌の検査頻度

水道のタイプ クライテリア	給水人口	最低検査頻度	検査と検査の 最大間隔日数	検査を行う 曜日の数 <sup>1</sup>
安全認定された井戸水 (クライテリア1)	すべて	1カ月に1回 <sup>2</sup>	45(135) <sup>2</sup>	3(1) <sup>2</sup>
消毒なし 消毒剤が残留していない場合 結合塩素消毒 (クライテリア1)	500人以下	1週間に1回	13	5
	501人～10,000人	1週間に2回	5	6
	10,000人以上	毎日	1	7
塩素消毒しており塩素濃度を 連続監視していない場合 (クライテリア2B)	500人以下	2週間に1回	22	3
	501人～5,000人	1週間に1回	13	5
オゾン (クライテリア4) 紫外線 (クライテリア5)	すべて	2週間に1回	22	3

1:例えば「3」は月曜日、水曜日、金曜日など最低3つの曜日に分散させて検査する。

2:要件を満たせば最大3ヶ月に1回まで検査を省略できる。

おける線量などが定められている。

大腸菌検査が陽性になった場合、残留塩素濃度が0.1mg/Lを下回った場合、オゾンのC・t値及び紫外線線量が一定値を下回った場合、濁度が定められた濃度を超過した場合は、DWAへの報告、配水区域での大腸菌検査、原因の究明と是正、水源調査（浄水場に問題がない場合）、応急給水などを緊急に行うよう規定されている。

### (3) 配水区域の適合基準

配水区域の給水人口に応じた大腸菌の検査頻度が設定されている。配水区域の給水人口が500人以上で適切な残留塩素濃度が維持されている場合、大腸菌検査数の75%を配水区域で行う残留塩素検査で置き換えることが認められている。残留塩素濃度の下限は滞留部を除き0.2mg/Lで、これを下回った場合は大腸菌検査を行うこととされている。滞留部では0.1mg/Lを下回った場合に大腸菌検査を行うこととされている。いずれも、検査結果の陽性数が検査数に対して定められた数以下の場合、水質基準に適合していると判定される。大腸菌検査で陽性が確認された場合、浄水場で陽性が確認された場合とほぼ同様の対応を配水区域について行わなければならない。

### (4) 汚染されていない井戸水 (Secure Bore Water) の要件

1) 地表または気候の影響を受けていない井戸水  
確認は次の3方法のいずれかによるとされている。滞留時間を要件とする場合、帯水層での滞留時間が1年未満の水の割合が0.005%未満であることが条件とされており、トリチウム、クロロフルオロカーボンもしくは六フッ化硫黄のいずれかを測定して判定する。水質項目の濃度変動による場合は、一定期間内（1年～3年）の測定における3つの水質項目の変動係数がすべて一定値を上回らないこととされている。対象水質項目は電気伝導率、塩化物イオン、硝酸態窒素で、変動係数の上限はそれぞれ3%、4%、2.5%である。確認に用いる化学物質が含まれていないなど、上記の方法で確認できない場合、根拠のある水理モデルを用いた方法の利用が認められる。

### 2) 防護された井戸からくみ上げた井戸水

井戸の防護に関して、頭頂部の保護と周辺部

5mの範囲内での動物侵入防止措置及び井戸の建設資材に関する規定がある。また、井戸の防護に関して定期確認するよう規定されている。深さが10m未満の井戸水、10m～30mの井戸水で大腸菌検査において陰性の結果が得られていない場合は「汚染されていない井戸水」とは認定されない。

### 8. 水道事業体の格付け制度<sup>10,16,17)</sup>

#### (1) 格付け制度の目的

格付け制度の目的は水道事業体の安全で良質な水道水の安定供給能力を公表することであり、格付けの評価に当たっては公平で正確に行われていることが第三者機関により確認されるシステムが確立されている。同制度により、水道システムの改善・改良の取り組みの促進、利用者からの水道に対する改善要求内容の具体化の支援、水道の設置者からの水道の運営担当者に対する運営状況の提示、水道事業者間での最高格付けの取得に向けた取り組みが期待されている。現在は給水人口500人以上の水道事業体を対象としており、将来的には25人以上の事業体に拡大する予定にしている。格付けの結果は公表されており、概ね5年ごとに見直されている。

#### (2) 格付けの評価と活用

格付けの評価では、水道水が水質基準に適合していることの確認に加え、安全な水道水を送り続けるためのマルチバリアが適切に構築されていることが確認される。評価結果は①水源及び浄水処理、②配水システムを個別に、最高の評価 (A1, a1) から最低の評価 (E, e) まで6段階で評価し、結果は大文字と小文字の2文字を組み合わせで公表される。大文字は水源及び浄水処理を、小文字は配水システムの評価を示している。給水人口が1万人以上の水道事業体ではB、a、5,001～1万人の水道事業体ではB、b、5千人以下の水道事業体ではC、c以上の格付け結果が求められている。

#### (3) 評価の手順

評価は定められた資格を有するDWAが行う。水源・浄水処理の格付けは33の要素を審査する。大腸菌、原虫、プライオリティ2物質などの基準への適合、記録の保存、水質モニタリング体制、内部監査の実施、水安全計画の策定と運用状況な

どが評価される。浄水に残留塩素が保持されない場合は最高で B の評価とされる。最も格付けが高い A1 の取得には水道水の美観的 (Aesthetic) 項目が指針値に適合していること及び ISO などの品質管理システムを導入していることが必要である。

配水区域は配水管の経年度、水圧の監視、漏水防止計画、配水管洗浄計画など22の要素について審査を行い、減点制で評価される。不適合な事象に応じて減点ポイントが定められており、大腸菌基準への不適合は23ポイント、残留塩素が維持されていない場合は12ポイント、配水圧に関する記録の不備は2ポイントなどである。a、a1の評価を取得するためには減点ポイントが10以下、bの場合は20以下、cの場合は30以下でなければならないとされている。

#### 9. ニュージーランドにおける水安全計画<sup>12,18,19)</sup>

##### (1) 制度の概要

水安全計画として PHRMP が制度化されており、保健 (飲料水) 改正法2007では給水人口が500人以上の水道事業体に作成と導入を義務付けている。また規模の小さい水道事業体にも策定を推奨している。健康省は、「水道における PHRMP 策定のための指針 (A Framework on How to Prepare and Develop Public Health Risk Management Plans for Drinking-water Supplies)」、「PHRMP 策定のための各処理過程に関する情報 (Public Health Risk Management Plan Guides)」など、水道事業体における PHRMP の策定を支援するプログラムを公開している。

##### (2) 策定のための支援

「水道における PHRMP 策定のための指針」は水道事業体が水安全計画を策定する場合の詳細な手順を示したもので、PHRMP (水安全計画) の意義と策定、策定アプローチ方法の多様性の明示 (策定方法は限定しない)、個々の水道における独自の検討の必要性などを記述している。また、「PHRMP 策定のための各処理過程に関する情報」は水道事業体が PHRMP の策定を容易に行うことを目的としたもので、水道の水源、浄水処理、配水施設において検討すべき事項が水源の種類、処理の種類毎に整理された総数40以上のガイドとし

て公開されている。個々の水道事業体の処理フローにしたがってガイドを選択することにより、水安全計画の体系とその概要がほぼ定まるように工夫されている。

#### 10. サーベイランスと情報の公開<sup>11)</sup>

##### (1) サーベイランスの制度

DWA による水道事業体の格付け審査が概ね5年ごとに行われ、水質検査の実施状況、水質基準の適合状況、水質管理の記録、浄水場の運転記録などを監査するシステムが確立されている。

##### (2) 情報の公開

WINZ は様々な水道水質に関する情報を収集するネットワークシステムであり、水道事業の特徴、各水道の格付け結果、水質基準の達成状況など水質管理に必要な情報が収集されている。一般に公開されている情報は、給水人口などの一般情報及び浄水場、配水区域ごとの水質基準適合状況、適合していない場合の不適合要件、最新の格付けの結果、プライオリティ2に分類された事業体ごとの水質基準項目などである。また、格付けの評価時に収集された情報、水安全計画策定時のリスク評価情報、水質検査計画に関する詳細情報なども収集されているとされているが、閲覧は関係者のみが可能で、一般には公開されていない。

化学物質及び微生物の水質検査結果は水質統計として毎年作成されており、保健省のホームページで全文が入手可能になっている。

#### 11. まとめ

- (1) ニュージーランド国政府保健省は保健 (飲料水) 法を2008年に改正、施行し、水道事業体に対して水質基準の遵守と基準に適合、水道事業者に対する水安全計画の導入、法律の遵守に関する記録の保管と公表などの制度を義務化した。
- (2) ニュージーランドの水質基準には、微生物3項目、化学物質116項目、放射性物質3項目の最大許容値及び水質基準の適合基準が示されている。水質基準の検査項目は事業体によって異なり、原水中の最大濃度が最大許容値の50%を超える項目など、一定の基準に基づいて水道水評価官 (DWA) が最終的に決定する。
- (3) 消毒の強制的な規則は設けられておらず、水質基準に適合する限り、消毒を行わずに給水で

きる。安全であると認定された井戸水を原水として消毒を行わずに給水する場合、大腸菌検査頻度を大幅に減ずることができる。消毒剤は塩素、二酸化塩素、オゾン、紫外線を用いることができる。

- (4) 水道事業体の安全で良質な水道水の安定供給能力を公表することを目的として水道事業体の格付け制度を制度化している。水道システムの改善・改良の取り組みの促進、利用者からの水道に対する改善要求内容の具体化の支援、水道の設置者からの水道の運営担当者に対する運営状況の提示、水道事業者間での最高格付けの取得に向けた取り組みが期待されている。
- (5) 水安全計画の作成と導入が給水人口500人以上の水道事業体に義務付けられている。また規模の小さい水道事業体にも策定を推奨している。健康省は、「水道における PHRMP 策定のための指針」などの策定支援プログラムを公開している。

#### 謝辞

本調査は、厚生労働科学研究費補助金による「飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究」の一部として実施した。ここに記して謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) Michael Taylor, Ministry of Health: Development of Drinking-water Management in New Zealand since 1992. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 2) 日本国外務省: 各国・地域情勢. (<http://www.mofa.go.jp/>)
- 3) Ministry of Health: District Health Board. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 4) Ministry of Health: Information for the public. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 5) Ministry of Health: Register of Community Drinking-Water Supplies in New Zealand 2007 Edition. (<http://www.drinkingwater.org.nz/>)
- 6) Ministry of Health: Health (Drinking Water) Amendment Act 2007. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 7) Ministry of Health: Legislation. (<http://www.moh.govt.nz/>)

- 8) Ministry of Health: Drinking-water Assistance Programme. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 9) Ministry of Health: Drinking-Water Standards for New Zealand 2005 (Revised 2008). (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 10) Ministry of Health: Public Health Grading of Community Drinking-Water Supplies 2003. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 11) Institute of Environmental Science & Research Limited, ESR: WINZ. (<http://www.drinkingwater.org.nz/>)
- 12) Ministry of Health: Public Health Risk Management Plan Guides for Drinking Water Supplies. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 13) Ministry of Health: Annual Review of Drinking-Water Quality in New Zealand 2005. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 14) Ministry of Health: The Guidelines for Drinking-water Quality Management for New Zealand. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 15) Ministry of Environment: National environmental standard for sources of human drinking water. (<http://www.mfe.govt.nz/>)
- 16) Institute of Environmental Science & Research Limited, ESR: Grading Explained. (<http://www.drinkingwater.org.nz/>)
- 17) Institute of Environmental Science & Research Limited, ESR: Public Health Grading of Supplies. (<http://www.drinkingwater.org.nz/>)
- 18) Ministry of Health: Guides on the Specific Components of a Water Supply. (<http://www.moh.govt.nz/>)
- 19) Ministry of Health: A Framework on How to Prepare and Develop Public Health Risk Management Plans for Drinking-water Supplies. (<http://www.moh.govt.nz/>)

#### 本文中で使用した略号一覧

略号	英語	和訳
CAP	Capital Assistance Programme	財政支援プログラム
DHB	District Health Board	地区健康局
DWA	Drinking-Water Assessor	水道水評価官
MAV	Maximum Acceptable Value	最大許容値
NES	National Environmental Standard for Sources of Human Drinking Water	水道水源のための環境基準
PHRMP	Public Health Risk Management Plans	水安全計画
TAP	Technical Assistance Programme	技術支援プログラム
WINZ	National Drinking-Water Information System	水道情報提供サービス

(平成21年4月13日受付)