

201429008A

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

水道における水質リスク評価および管理
に関する総合研究

平成26年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 松井 佳彦（北海道大学）

平成27(2015)年 3月

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

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究

平成26年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 松井 佳彦

平成27（2015）年 3月

目 次

I. 総括研究報告		
水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究	-----	1
松井 佳彦		
II. 分担研究報告		
1. 微生物に関する研究	-----	23
泉山 信司, 秋葉 道宏, 松下 拓, 片山 浩之		
2. 化学物質・農薬に関する研究	-----	53
浅見 真理, 西村 哲治		
3. 消毒副生成物に関する研究	-----	67
伊藤 偵彦, 浅見 真理, 松下 拓, 小坂 浩司, 越後 信哉		
4. リスク評価管理に関する研究	-----	85
浅見 真理, 大野 浩一, 広瀬 明彦, 小野 敦		
5. 水質分析法に関する研究	-----	123
小林 憲弘, 鈴木 俊也, 川元 達彦, 門上 希和夫		
III. 研究成果の刊行に関する一覧表	-----	163
IV. 研究成果の刊行物・別刷	-----	167

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究

研究代表者 松井 佳彦 北海道大学大学院工学研究院 教授

研究要旨

従属栄養細菌数の飲料水兼用耐震性貯水槽管理への応用例として、塩素が残留しているにもかかわらず水の滞留によって貯水槽の従属栄養細菌数が増加する事例や、家庭配管における従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子の検出について検討した。トウガラシ微斑ウイルスを指標として、国内実浄水場における凝集沈殿・急速ろ過によるウイルス除去率の実態を初めて示した。凝集沈殿室内実験におけるアデノウイルス及びポリオウイルスの PFU 法で評価した除去率は 0.1~1.4 Log, 0.5~2.4 Log であった。クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物の検査法として、低濃度の遺伝子定量を可能とするデジタル PCR を実試料に適用し、リアルタイム PCR の定量結果と 1:1 の対応が得られた。クリプトスポリジウム等の流行状況について、感染症発生動向調査の届出を集計した。2010 年にビルの地下貯水槽を介したジアルジアの集団感染が報告されていた。海外では 2010 年にスウェーデンで推定 27,000 人の欧州最大規模のクリプトスポリジウム集団感染が発生しており、原因の一つとしてオゾン処理のクリプト不活化効果が低いことが、計算からも事故からも判明した。

農薬の出荷量は過去 25 年間で減少傾向にあるものの、平成 25 年度は微増であった。殺虫剤、殺菌剤では ADI が高い（毒性が低い）農薬の出荷量が減少し、ADI が低い（毒性が高い）農薬の割合が増加している。除草剤では ADI が高い農薬の割合が増えている。また、水に溶解しやすい農薬の割合が増えている傾向にあり、特に、除草剤では傾向が顕著であった。今年度の農薬調査ではテフリトリオンの検出が顕著であった。都道府県毎の検出のおそれの高い農薬は 48~94 種であり、対象農薬リスト掲載農薬類全ての農薬を測定する必要性がないことが示された。水源汚染の原因となった化学物質を整理し、浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

消毒副生成物のトリクロロ酢酸の基準強化に際して、緩速ろ過池への粒状活性炭の敷き込みが有効であること、色度をトリクロロ酢酸生成能の管理する指標として用いることが明らかとなった。ラフィド藻増殖時に伴うハロ酢酸生成能の増大を確認した。ジクロロベンゾキノンについて、浄水処理過程における生成能の挙動を把握した。カルキ臭の観点から N-クロロアセトアルドイミンに注目し、その定量方法を確立した。淀川水系において N-ニトロソアミンの 1 つである NDMA の長期トレンド調査を継続し、前駆体濃度が減少傾向にあることを確認した。水道水中のトリクロラミンについて、広範囲にわたる生成実態を把握し、残留塩素濃度との関係を検討した。活性炭によるトリクロラミン分解について、拡散-反応モデルを構築した。揮発性含窒素化合物の分析手法を開発し、臭気強度と揮発性窒素との高い相関を見いだした。生物活性炭によるアミン類及びアンモニア態窒素の処理性を把握した。

リスク評価管理については以下のものである。水質事故発生時などの非常時に市民の安全と公衆衛生を確保するため、摂取制限による給水継続を含めた対応のあり方に関する検討を行った。諸外国の水質事故事例や標準対応方法、WHO ガイドラインの調査により、公衆衛生維持及び消火用水確保などの観点から、給水停止措置を行うことは少なく摂取制限や煮沸勧告対応が多いことが示

された。対応は水道事業者と地方の水道監督機関との協議の上で決定する場合が多かった。日本において摂取制限を伴う給水継続を仮定した場合の対応は、まず取水停止を適切に行い、影響が長期間に及ぶ場合に生活用水として取水再開を検討するなどの案が提案された。トリハロメタン4種とハロ酢酸3種を対象に経口曝露換算の総潜在用量を推定した結果、消毒副生成物の割当率として20%のデフォルト割当率使用が妥当と考えられ、新基準値案を含む現行水道水質基準値の妥当性を支持するものであった。摂水量調査の再解析により、水道水質の健康リスク評価に直接利用できる「潜在的な水道水摂取量」を提案した。日本の水質基準項目のうち、実験動物を用いた毒性試験の結果を基に基準値が設定された18項目について、食品安全委員会の評価書を基に毒性情報を収集・整理した上で、安全性評価を行い、亜急性評価値 (Subacute Reference Dose; saRfD) の算出を行った。複合曝露評価に関する研究では、有機リン系農薬22種について Hazard index 法及び Relative potency factor 法による評価を行った。

水質分析法については以下のものである。ホルムアルデヒドの新規分析法として DNPH 誘導体化-LC/MS/MS は別表第19の代替法となり得ることが示唆された。水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法として質量分析計を用いたフローインジェクション分析法を検討した。ICP-MSによる22金属の多成分一斉分析法を開発した。LC-高分解能MSを用いたターゲットスクリーニング手法を検討し、下水処理場の流入水及び放流水に適用した結果、21種の医薬品と5種の農薬が検出された。

以上、従属栄養細菌やレジオネラ属菌の実態とウイルスに関する浄水処理効果の検証、農薬類の使用種類の長期トレンド、テフリトリオンなどの農薬の高濃度検出実態、新規の消毒副生成物としてジクロロベンゾキノンの浄水処理過程における生成能の挙動、水質事故等による水質基準超過時の短期間曝露による健康影響評価の基礎となる亜急性評価値を算出した。さらに、農薬、有機物、および無機物の新規分析法および網羅分析法の開発に関する検討を行った。これらの成果は33編の論文(査読付き)により公表され、10件の厚生労働省令や告示等や水質基準逐次改正検討会資料に資された。

研究分担者	所属機関	職名
秋葉 道宏	国立保健医療科学院	統括 研究官
浅見 真理	国立保健医療科学院 生活環境研究部	上席主任 研究官
泉山 信司	国立感染症研究所 寄生動物部	主任 研究官
伊藤 禎彦	京都大学 大学院工学研究科	教授
越後 信哉	京都大学 大学院工学研究科	准教授
大野 浩一	国立保健医療科学院 生活環境研究部	上席主任 研究官
片山 浩之	東京大学大学院工学 系研究科	准教授
門上希和夫	北九州市立大学 国際環境工学部	教授

川元 達彦	兵庫県立健康生活科学 研究所健康科学部	研究主 幹
小坂 浩司	国立保健医療科学院 生活環境研究部	主任 研究官
小林 憲弘	国立医薬品食品衛生研 究所生活衛生化学部	室長
鈴木 俊也	東京都健康安全研究セ ンター薬事環境科学部	副参事 研究員
西村 哲治	帝京平成大学薬学部	教授
広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研 究所総合評価研究室	室長
小野 敦	国立医薬品食品衛生研 究所総合評価研究室	主任 研究官
松下 拓	北海道大学 大学院工学研究院	准教授

A. 研究目的

本研究の目的は、水道水質基準の逐次見直しなどに資すべき化学物質や消毒副生成物、設備からの溶出物質、病原生物等を調査し、着目すべき項目に関してそれらの存在状況、監視、低減化技術、分析法、暴露評価とリスク評価に関する研究を行い、水道水質基準の逐次改正などに資するとともに、水源から給水栓に至るまでの水道システム全体のリスク管理のあり方に関して提言を行うことにある。研究目的を、微生物、化学物質、消毒副生成物、リスク評価管理、水質分析法について詳述すると以下のようである。

微生物汚染に係る問題としては、水道の微生物学的な安全性向上を目指して、従属栄養細菌、腸管系ウイルス、そして耐塩素性病原微生物を検討している。今年度は、配管や給水栓等の表面に付着したバイオフィームに関心が持たれるものの、その測定については上水試験方法に記載はない。当該研究では昨年度に検討した操作法を実際の配管試料に応用した。さらに、4水道事業体の協力を得て、12か所の貯水槽について従属栄養細菌数の検査を行い、夏季において耐震性貯水槽内で水質劣化が生じていないか実態調査を行った。また、昨年度に引き続き、家庭やビル建築物の蛇口等における *Legionella* 属菌の汚染状況を明らかにすることを企図した。そこで本研究では、凝集沈澱処理を実施している全国の浄水場の協力を得て、送付いただいた原水を用いた回分式凝集処理実験により、ウイルスの処理性を詳細に評価することを目的とした。国内の浄水場の協力を得て、環境中で最も濃度が高く検出されるトウガラシ微斑ウイルス（以下、PMMoV）の除去率の実測を試みた。アフリカでの流行で問題となっているエボラウイルスの塩素消毒についても考察した。クリプトスポリジウムはオゾン等の酸化処理に弱いとされるが、集団感染を引き起こしたスウェーデンの浄水場で前オゾン処理を行っていたにも関わらず集団感染が生じており、有効ではなかった恐れがある。国内のオゾン処理におけるクリプトスポリジウムの不活化の程度について推計を試みた。クリプトスポリジウムのモニタリングシステムの拡充に

向け、絶対定量法として注目されているデジタル PCR 法に着目し、水道原水中のオーシストの定量を試みた。クリプトスポリジウムについては遺伝子型より調査流域の汚染状況を調べた。クリプトスポリジウムの濃縮法として開発された粉体ろ過法を、細菌濃縮への応用として、低濃度での X-MG 培地-粉体ろ過法の大腸菌回収率の向上と広い濃度範囲での大腸菌および嫌気性芽胞菌の粉体ろ過法による濃縮定量の実証実験を行うこととした。メンブレンフィルター上のクリプトスポリジウムの計数を簡便化するため、MPN 法の適用を企図した。水道におけるクリプトスポリジウム対策を考える上で、国内の流行状況を把握するため、届出の 2006～2013 年を集計した。

化学物質・農薬に関しては、水道の水質管理の向上に資するため、実態調査を実施し、検出傾向の解析を行った。特に水源となる流域に開放的に使用される農薬について重点的に解析を行う。また、近年の使用量の増加しているネオニコチノイド系農薬について、実態調査に関する検討、実態調査、浄水処理性に関する検討、様々な反応生成物を含むバイオアッセイ手法に関する検討を行った。農薬以外の化学物質については、過去の事事例等の情報収集を行い、検出状況に関して検討を行うと共に、化学物質の管理のあり方について提案を行うことを目的とした。

消毒副生成物のうち、水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ホルムアルデヒド、ジクロロベンゾキノン、ハロ酢酸、NDMA 等を対象に、生成実態、分析技術、低減策について調査を行った。また、カルキ臭の原因物質に着目して、実態調査と分析・モニタリング技術に関する検討を行った。消毒副生成物については、ハロ酢酸（特にトリクロロ酢酸）の存在実態と生成抑制、ハロベンゾキノン類(HBQs)生成能、NDMA の生成実態等について調査を進めた。カルキ臭については、トリクロラミンを含む臭気原因物質の除去や揮発性窒素化合物の分析による臭気強度の評価等について実験的検討を試みた。

リスク評価管理に関しては、平成 23 年 3 月の放射性ヨウ素暫定指針値超過による摂取制

限および平成 24 年 5 月のホルムアルデヒド前駆物質事故と給水停止対応を受けて、摂取制限による給水継続を含めた水質異常時対応のあり方に関する検討を行った。海外の水質事故や研究事態への対応に関して文献や聞き取りによる調査を行った。また WHO 飲料水水質ガイドラインにおける水質異常時対応の考え方を整理した。トリハロメタン(THMs)4 種とハロ酢酸(HAAs)3 種の消毒副生成物を対象に、経口換算の吸入、経皮、経口経由の潜在用量の総和について曝露シナリオを作成しモンテカルロシミュレーションにより総曝露量の生起確率分布を求め、水道水質基準の消毒副生成物に対するデフォルトの割当率 20%についての妥当性を検討することを目的とした。また、摂水量アンケート調査の結果を再解析し、水道水質の健康リスク評価に直接適用可能な「潜在的な水道水摂取量」の内訳を探索した。日本の水質基準項目のうち 19 項目について、食品安全委員会の評価書を基に毒性情報を収集・整理した上で安全性評価を行い、亜急性評価値 (Subacute Reference Dose; saRfD) の算出を試みた。水道水中の農薬に関する複合曝露評価手法を検討するために、農薬類の中で共通の作用として最も良く知られているコリンエステラーゼ (ChE)阻害作用に焦点を当て、複合曝露評価を試みた。長鎖パーフルオロカルボン酸 PFCA 類の毒性強度の違いの要因を明らかにすることを目的に、炭素数 14 のパーフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA)及び炭素数 16 のパーフルオロヘキサデカン酸 (PFHxDA)を投与したラットの血清中 PFCA 濃度を測定した。

水質分析法に関する研究では、水質分析に有用かつ必要性の高い新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニング手法についての検討を継続している。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業体および地方衛生・環境研究所、保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的としている。平成 26 年度は、有機物および無機物を対象とした新規分析法をそれぞれ 1 つずつ開発するとともに、昨年度に開発した分析法の妥当性評価を実施した。また、液体クロマトグラ

フ-飛行時間型質量分析計(LC-TOF-MS)を用いた網羅的分析法に関する検討も併せて行った。

B. 研究方法

原水や水道水質の状況、浄水技術について調査研究を行うため、微生物、化学物質・農薬、消毒副生成物、リスク評価管理、水質分析法の 5 課題群—研究分科会を構築し、研究分担者 11 名の他に 43 もの水道事業体や研究機関などから 82 名の研究協力者の参画を得て、各研究分担者所属の施設のみならず様々な浄水場などのフィールドにおける実態調査を行った。

水質項目は多岐にわたるため、上述の研究目的に沿って 5 課題群に分けて、研究分科会を構成し、全体会議などを通じて相互に連携をとりながら並行的に研究を実施した。研究分科会は、微生物分科会 (研究分担者 4 名、研究協力者 15 名)、化学物質・農薬分科会 (研究分担者 2 名、研究協力者 14 名)、消毒副生成物分科会 (研究分担者 5 名、研究協力者 14 名)、リスク評価管理分科会 (研究分担者 4 名、研究協力者 18 名)、水質分析分科会 (研究分担者 4 名、研究協力者 8 名)である。

微生物、化学物質・農薬、消毒副生成物、リスク評価管理、水質分析法の 5 課題群それぞれの研究方法の詳細は、分担研究報告書を参照されたい。

倫理面への配慮：本研究では、ラットの血清中濃度を測定しているが、実験動物に対する動物愛護等を配慮して実施した過去の別研究で採取した試料を用いているので、該当しない。

C. 研究結果と考察

(1) 微生物

従属栄養細菌の拭きとり試験：昨年度検討した測定方法により配管実試料を測定し、10 試料について従属栄養細菌数は 0~52CFU/cm² とわずかに検出された。拭き取り回数については 1 回で十分と考えられた。配管実試料から検出された従属栄養細菌数はわずかであったが、塩素の消失により速やかに細菌が増殖する恐れが考えられるため、配管等の管理の重要性を再認識した。

耐震性貯水槽における従属栄養細菌数：従属栄養細菌数の増加により、水質の基準値を超過していないが、わずかとはいえ滞留またはその恐れを複数の耐震性貯水槽において認めた。従属栄

養細菌数の利用は有効であった。

蛇口等水環境のレジオネラ属菌の検出:10軒の家庭の蛇口等を調査した結果, Legionella 属菌は水試料 33 検体中 2 検体(6.1%)から分離された。浴室の給湯水から L. pneumophila SG1 が, 台所の蛇口から L. anisa が分離された。LAMP 法では水試料 33 検体中 12 検体(36.4%)およびスワブ試料 35 検体中 6 検体(17%)からレジオネラ属菌の遺伝子が検出された。ビル建築物内の蛇口では, レジオネラ属菌は, 培養法では検出されなかったものの, LAMP 法及びリアルタイム PCR 法による遺伝子検査では検出された。蛇口水におけるレジオネラ属菌の汚染の可能性が確認され, 蛇口をひねる際の放流を注意喚起する必要性が考えられた。

凝集沈殿ろ過によるアデノウイルス, ポリオウイルスの除去性: 従来から広く用いられる塩基度 50%の PACl(PACl-50s)を用いた凝集沈殿処理におけるアデノウイルス及びポリオウイルスの除去率は, PFU 法にて評価した場合, それぞれ 0.1~1.4 Log, 0.5~2.4 Log であった。凝集沈殿後に急速ろ過を模した膜ろ過処理を追加したアデノウイルス及びポリオウイルスの除去率は, それぞれ 1.9~3.7 Log, 2.4~3.9 Log となった。

国内浄水場におけるウイルス除去の実測: トウガラシ微斑ウイルス(PMMoV)陽性率は全試料について 88% (28/32), 原水試料について 100% (12/12) であった。原水試料中の濃度範囲は $10^{2.1} \sim 10^{5.9}$ copies/L であり PMMoV が多いことが示された。原水中および各処理工程後における PMMoV の定量結果を原水中濁度と共に図1, 2に示す。除去効率の算出には処理工程前試料および処理工程後試料の両者から濃度が定量された場合のデータのみを用いた。凝集・沈殿および急速砂ろ過による処理(処理工程 B)のウイルス除去率が最も高く, 処理工程 B 全体における PMMoV の除去効率が 5.2-Log であったのに対し, 凝集剤添加なしの急速砂ろ過((処理工程 C)の PMMoV 除去効率は 0.73-Log (平均値)と高くなかった。凝集・沈殿工程が急速ろ過の除去効率向上に貢献していると示唆された。緩速ろ過(処理工程 A)によるウイルス除去効率も高くなかった。

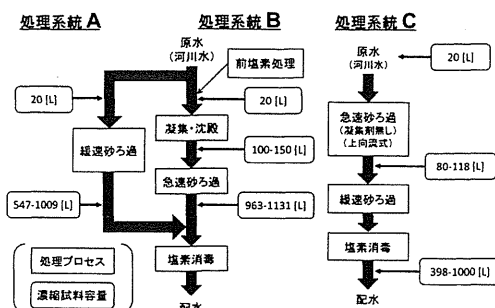


図1 浄水場における処理フローと採水地点

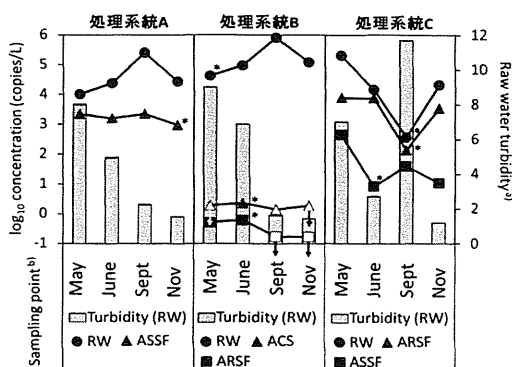


図2 原水中および各処理工程後における PMMoV の定量結果

(白抜きのプロットは定量不可能, 矢印は不検出, アスタリスク(*)は検出阻害をあらわす) 濁度の単位は 5 月試料に関しては[FAU], その他の試料は[NTU]. b) RW = raw water, ACS = after coagulation-sedimentation, ASSF = after slow sand filtration, ARSF = after rapid sand filtration.

エボラウイルスの塩素消毒: 不純物が少ない水中における塩素消毒の有効性については, 実験データが存在しなかった。エボラウイルスはエンベロープのあるウイルスであるので比較的消毒剤等に感受性が高く, エンベロープのないウイルスに対して効果のある消毒剤は, すべてエボラウイルスに対しても有効であると考えられており, 水道水中ではエボラウイルスを不活化できていると考えられた。クリプトスポリジウム問題以降に塩素消毒に依存することはできなくなったが, ウイルス細菌の対策としては塩素消毒は有効と考えられた。

高度浄水処理におけるクリプトスポリジウム等の不活化率の推算: EPA マニュアルに従い計算した対数減少値から, 通常オゾン注入ではオゾン接触槽及び滞留槽でのクリプトスポリジウムの不活化効果はあまり大きくはないと考えられた。高度

浄水処理施設を導入したとしても、クリプトスポリジウム等への対策として、定期的な原水の検査やろ過水濁度の管理などが依然として重要であると考えられた。

デジタル PCR による水道原水中のクリプトスポリジウムの定量: デジタル PCR 法によって水道原水試料中のオーシストの定量を試みた結果、標準試料の場合と比べ、PCR 反応の阻害の影響が蛍光曲線の立ち上がりが遅い傾向にあった。このため、PCR のサイクル数を 50 サイクルと通常より長く設定し、影響を緩和して定量を実施した。その結果、図3に示す通り、デジタル PCR 法を用いて既存のリアルタイム PCR 法は同様の定量値が得られた。サンプル毎の誤差も小さかった。言い換えると、定量 PCR で得られる定量値(コピー数)は、デジタル PCR によって同じコピー数が得られており、いずれの方法によっても、クリプトスポリジウムの定量は可能と考えられた。

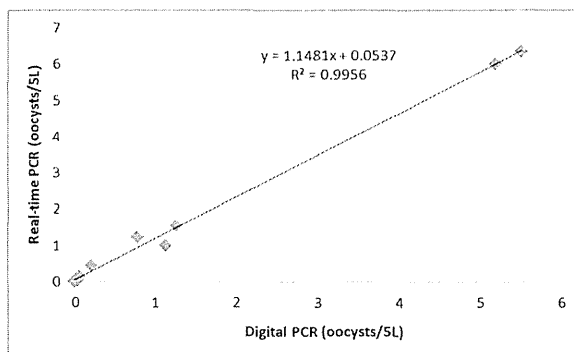


図3 デジタル PCR とリアルタイム PCR によるオーシストの定量値の比較

相模川河川水を用いた qRT-PCR 法と検鏡法によるクリプトスポリジウム測定と比較: 相模川河川水を試料として遺伝子検出法の応用を進めた。検鏡法と qRT-PCR 法の比較では 73%の結果が一致して問題なく、遺伝子検出法がより高感度であった。qRT-PCR 法で得られた遺伝子増幅産物の塩基配列を決定したところ、相模川ではブタ由来の *C. suis* が多く検出され、相模川の原虫汚染はこれらの支川の影響が大きいと推察された。遺伝子増幅産物の塩基配列決定によるクリプトスポリジウムの種の同定は、調査流域の汚染原因の推定に有用と考えられた。

粉体ろ過法の細菌濃縮への応用: 粉体ろ過法の大腸菌、嫌気性芽胞菌への応用を実環境水で

実証した。大腸菌では、X-MG 培地を用いた混釈培養法で、界面活性剤 Tween80 を 0.5% 添加したリン酸緩衝水で遊出することで従来法と同等の回収が得られた。嫌気性芽胞菌でも従来法と対応が得られ、嫌気性芽胞菌の大容量試料の加熱法として粉体ろ過による濃縮法は有効であった。

フィルター上のクリプトスポリジウム分散性: 検鏡用メンブランフィルター上でのオーシストの分散性について、クリプトレーサーを用いて検討を行った。界面活性剤有、10 分静置、ほとんど吸引圧力をかけずにゆっくりとろ過、ステンレス製フィルターホルダー使用の条件で、クリプトレーサーが均一に分散し、MPN 法の適用を可能とする最適なる過方法を確立できた。

クリプトスポリジウム症およびジアルジア症の発生動向: クリプトスポリジウム症とジアルジア症の流行状況を把握するため、届出の 2006~2013 年を集計した。水道が原因と思われるクリプトスポリジウム症の事例はなかった。2010 年のジアルジア集団感染は、千葉県内の小規模貯水槽水道における、蛇口を介した水系集団感染として報告されていた。地下受水槽に給水している市水道水からはジアルジアは不検出であったが、地下受水槽、蛇口水からジアルジアとクリプトスポリジウムが検出された。この集団感染は、1994 年の平塚市におけるクリプトスポリジウム集団感染とよく似たもので、ビル建築物の貯水槽の管理を徹底する必要があると指摘される。また、2010 年にスウェーデンで水道を介したクリプトスポリジウムによる大規模集団感染が生じており、未だに注意を要することに変わりはない。この事故の後に紫外線消毒が導入され、国内でも同様の対策導入を推奨すべきと考えられた。問題の浄水場では前オゾン処理が導入されていたが、この集団感染の経験と国内浄水場の計算から、オゾン処理には依存できないと考えられた。小規模貯水槽水道における、蛇口を介したジアルジアの水系集団感染が報告され、ビル建築物の貯水槽の管理を徹底することが必要と考えられた。

(2) 化学物質・農薬

水道水質に関する農薬類、化学物質の管理向上に資するため、実態調査及び情報収集を行った。農薬の出荷量は過去 25 年間で減少傾向にあったが、平成 25 農薬年度出荷量は約 23.6 万 t で昨年と比べて 2% 程度増加している。農薬

の出荷量はこれまで減少を続けてきたが、平成元年以降はじめて増加に転じた。平成 25 農薬年度における農薬の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤：84,356t、殺菌剤：43,245t、殺虫殺菌剤：20,266t、除草剤：75,511t であった。平成元年比で見ると、殺虫剤 46%、殺菌剤 44%、殺虫殺菌剤 34%、除草剤 51%であり、前年比では殺虫剤 1%、除草剤 6%、全体では 1%の増加となっている。登録農薬原体数は平成 26 年 3 月現在 561 種であり、増加傾向にある。

図 4 に示すように、出荷されている農薬類全体では調査対象期間において ADI 別出荷量は大きく変化していないが、殺虫剤、殺菌剤では ADI が高い（毒性が低い）農薬の出荷量が減少し、ADI が低い（毒性が高い）農薬の割合が増加している。除草剤では ADI が高い農薬の割合が増えている。図 5 に示すように、出荷されている農薬の Kow は低い、すなわち水に溶解しやすい農薬の割合が増えている傾向にあり、特に、除草剤でその傾向が顕著であり、殺菌剤でも Kow の低い農薬、すなわち水に溶解しやすい農薬の割合が増えていることが分かった。

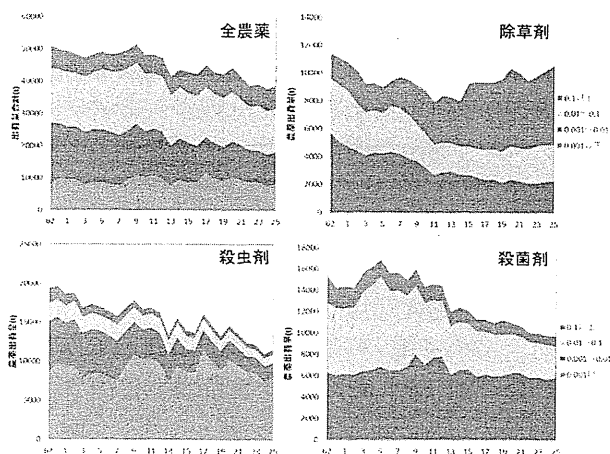


図 4 ADI 別農薬出荷量の推移

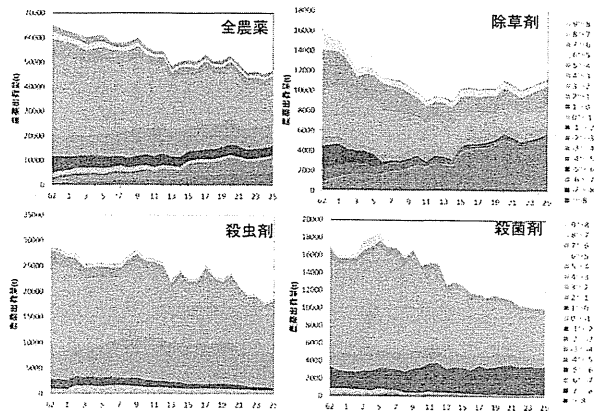


図 5 Kow 別農薬出荷量の推移

分科会及び協力の 14 水道事業体の実態調査結果では、分解物、酸化物を含め合計 285 種類の農薬がモニタリングされ原水 83 種、浄水 34 種の農薬が検出されている。測定農薬数は昨年度の 213 種類と比べ大幅に増加しているが、検出農薬数は昨年原水 88 種、浄水 28 種と大きく変化していなかった。2014 年 4 月に農薬の分類見直しが行われ、1 シーズン経過したことから分析法の検討等を踏まえ測定農薬数が増加したと考えられるが検出される農薬数は大きく変化していない。

平成 26 年度の実態調査において、原水では、検出最大濃度が 1 μ g/L を超えた農薬はプロモブチド、モリネート、グリホサート、ダイムロン、メコプロップ、ベンタゾン、プロベナゾール、シメトリン、プレチラクロール、イソキサチオンオキソン、ブタクロール、フルトラニル、イマズスルフロン、アミノメチルリン酸の 14 農薬であった。昨年の 7 農薬に比べ検出農薬数は増加しており、特にイソキサチオンオキソンやアミノメチルリン酸のような分解物も検出されている。積算濃度ではプロモブチド、ベンタゾンが 20 μ g/L を超え、他の農薬と比べ特に高い値を示した。ピロキロンに関しては、検出最大濃度、積算濃度とも昨年と比べ減少している。個別農薬評価値では、モリネート、メコプロップ、テフリトリオン、イソキサチオンオキソン、モリネート、プロモブチド、フィプロニルが 0.1 以上の値を示した。特に、テフリトリオン、モリネートの値は高く、シーズン通してもリスクの高い農薬であることが示された。

浄水では、検出最大濃度が0.1 $\mu\text{g/L}$ を超えた農薬はアミノメチルリン酸、プロモブチド、ベンタゾン、ダラポン(DPA)、ピロキロン、プレチラクロール、フルトラニル、ピラクロニルの8農薬であった。該当する農薬は異なるが、数的には昨年調査とほぼ同数であった。アミノメチルリン酸とフルトラニルが新しく加わった。ダラポン(DPA)は、塩素処理由来であり、他の農薬と別の視点で対策を考慮する必要があるが、プロモブチド、ベンタゾン、ピロキロン、プレチラクロールはこれまでも検出濃度、頻度が高い農薬である。また、積算濃度では、プロモブチド、ベンタゾン、アミノメチルリン酸、ダラポン(DPA)、ピロキロン、プレチラクロールが比較的高い値を示している。グリホサートの分解物であるアミノメチルリン酸が浄水でも他の農薬と比べ高い濃度で検出されていることから、今後も注視していく必要がある。個別農薬評価値が0.01を超えた農薬はピラクロニルとフィプロニルであった。

これまで実施されてきた農薬類実態調査結果をデータベース化し、検出されている農薬のトレンドについて検討した。2010～2014年の実態調査における Σ 値を評価したところ、原水における Σ 値は年度によってばらつきがあるが、年度毎の平均値は0.018～0.031であり、増加傾向にあることが示された。また、多くの事業体では除草剤の寄与が高く、 Σ 値が最も高いのは多くの事業体で除草剤の影響を最も受ける6月下旬～7月上旬であった。原水において過去4年間で個別農薬評価値の積算値に対する寄与が1%以上の農薬はモリネート、ピロキロン、プロモブチド、フィプロニル、カフェンストロール、ベンタゾン、メフェナセット、ベノミル、プレチラクロールの10農薬で、4カ年の調査ではこれら10農薬の寄与は58～75%、平均64%となった。事業体別に見ると寄与の高い農薬の種類は異なるが、これらの10農薬のいずれかが寄与の高い農薬として該当している事が分かった。10農薬の用途はフィプロニルが殺虫剤、ピロキロン、ベノミルが殺菌剤であり、その他7農薬は全て除草剤であった。

水道統計を用いて、全国の水道事業の農薬類

の検出状況について、経年的な傾向について評価したところ、平成21～23年度の3ヶ年度については、年度によって大きな傾向の違いは認められなかった。複数年の結果を見ることで、農薬類が検出されている水道事業のうち、約1/3で毎年度農薬が検出されているが、その他は年度により必ずしも検出されていないことが分かった。検出された水道事業体が多かった農薬類は、この分科会と農薬の詳細データを提供した協力14事業体のデータとほぼ同様の検出農薬であったが、ベンタゾンはH21、H23の検出水道事業体数上位10位以内に入っていなかった。

全国を10地域及び都道府県に分けて、検出可能性指標値に基づいて、検出のおそれのある農薬を地域または都道府県ごとに選定した。対象農薬リスト掲載農薬類における地域ごとの測定対象農薬を求めた。120項目の内、地域によっては半数以上が検出のおそれが低いことがわかった。都道府県ごとの測定対象農薬は最小48から最大94の範囲であり、全ての農薬を測定する必要がないことが示された。さらに同一地域内であっても都道府県によって検出のおそれが高い農薬数は異なっていた。

神奈川県内の11河川で調査を実施したところ30種類の農薬が検出され、この中でオリサストロビンが、11河川および4回の採水のほぼすべてから検出され、検出率が90%を超えた。最大個別農薬評価値はいずれの農薬も1を下回ったが、渋田川で検出されたテフリルトリオンは0.568と高い値を示した。調査河川別に見ると流域に水田が多い鈴川、渋田川、金目川は検出農薬数が多く、上水取水河川である相模川、酒匂川、狩川から低濃度ながら12～17農薬が検出された。尚、今回検出された農薬は、いずれも神奈川県内での出荷が確認されている。鶴見川における調査では、鶴見川における実態調査では検出濃度が高かった農薬としてテブコナゾール(1.60 $\mu\text{g/L}$)、ピラゾスルフロリエチル(0.63 $\mu\text{g/L}$)、アメトリン(0.51 $\mu\text{g/L}$)、検出頻度が高かった農薬としてテブコナゾール(93%)、オリサストロビン(71%)、ブロマシル(57%)、最大検出濃度を水道における目標値で除した個別農薬評価値が高かった農薬としてテフリルトリオン(0.182)、キンクロラミン(0.034)、シアナジン(0.030)となった。測

定毎の個別農薬評価値の合計である検出指標値の最大は0.189であり、その殆どが水田適用の除草剤であるテフリルトリオン（トリフルロメチル）の寄与であった。また、田面水とこの田面水が流入する直下の浅山橋におけるテフリルトリオンの濃度は0.01 $\mu\text{g/L}$ と0.03 $\mu\text{g/L}$ となり、河川水中の濃度がテフリルトリオンを使用している田面水の濃度より高いケースが認められた。亀甲橋における連続採水では、36回の測定で計19種類の農薬が検出され、一回の測定では最大11種の農薬が検出され、連続採水期間における検出指標値の最大は0.040、最小は0.004、平均は0.012であったが、テフリルトリオンの寄与が極めて高く、調査期間の平均で72%、最大で92%であった。

相模川水系におけるネオニコチノイド系農薬等10物質（アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラム、テブコナゾール、プロマシル、テフリルトリオン）の実態調査を行った。調査期間中、10物質すべてが検出された。テブコナゾールは春季から夏季にかけては検出率が低く、検出されても低濃度であったが、秋季以降、冬季に入ってから複数の河川で濃度が上昇した。テフリルトリオンは水道水の目標値に対して高い濃度で検出され、プロマシルは多くの採水地点で調査期間中継続して検出された。

アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム、チアメトキサム、ジノテフラン、クロチアニジンの各原体の最大設定濃度の1mg/mL以下、およびそれぞれの3時間塩素処理生成物、6時間塩素処理生成物および24時間塩素処理生成物の抽出物濃度が1mg/mLに相当する濃度以下のいずれの濃度についても、本検討のPC12細胞に対する結果では、細胞致死作用を及ぼす恐れはみられなかった。一方、神経系に分化したPC12細胞に対する結果では、ジノテフランおよびクロチアニジンの原体及び塩素処理生成物抽出物において、一部の曝露条件で細胞致死毒性を示す恐れが示された。

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行ない、水源の情報収集や事故防止対策を図るべき物質として、ヘキサ

メチレンテトラミン、臭化物等の消毒副生成物前駆物質に加え、シクロヘキシルアミン、3,5-ジメチルピラゾール、フェノール類、硫酸アミド等塩素との反応性が高く、分解物や異臭の原因となる物質、塩素酸・過塩素酸などの陰イオン、界面活性剤・油等活性炭に吸着しやすい物質が、浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

(3) 消毒副生成物

塩素処理によってホルムアルデヒドを生成する物質としてトリメチルアミンを取り上げ、オゾンによってトリメチルアミン-N-oxideに変化することを見いだした。基準値が強化されるトリクロロ酢酸について、緩速ろ過池に粒状活性炭を敷き詰め、色度を指標として管理する手法を確立した。中間塩素処理と粉末活性炭処理を組み合わせ、ハロ酢酸生成能を1/3程度に低減できる例を示した。また、ラフィド藻の増殖によってハロ酢酸生成能が増大する新規の事例を示した。淀川水系においてN-ニトロソアミンの1つであるNDMAの長期トレンド調査を継続し、原水に含まれる前駆物質の濃度が低減している傾向を把握した。消毒副生成物およびカルキ臭の観点からN-クロロアセトアルドイミンを取り上げ、その定量方法を開発した。

新規の消毒副生成物としてジクロロベンゾキノンを取り上げ、浄水処理過程における生成能の挙動を把握した。A浄水場工程水及びB浄水場行程のHBQsおよびTHMs生成能の結果をそれぞれ、図6、7に示す。

各浄水処理工程におけるDCBQ生成能の挙動をみると、両浄水場ともにオゾン処理前の工程水（凝集沈殿処理水、ろ過水）DCBQ生成能は、原水のDCBQ生成能と比較して、大きな差は見られなかった。しかし、オゾン処理後の工程水（オゾン処理水、GAC処理水またはBAC処理水）では両浄水場ともにDCBQ生成能が定量下限値未満に減少し、ジクロロベンゾキノンにはクロロホルム生成能の挙動とは異なり、オゾン処理で消失することを見いだした。

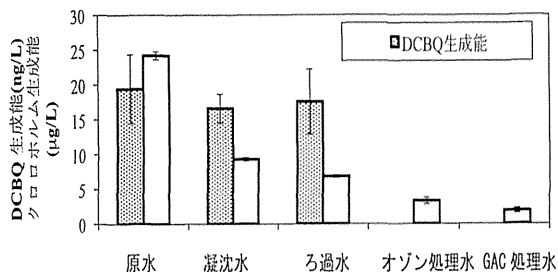


図6 A 浄水場処理工程のDCBQ生成能の挙動

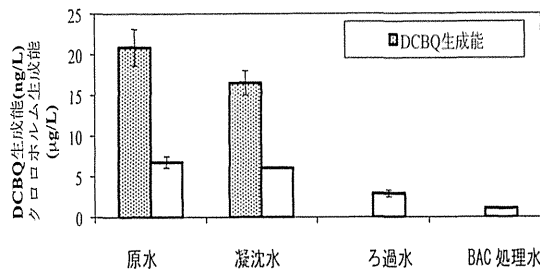


図7 B 浄水場処理工程のDCBQ生成能の挙動

水道原水中での過塩素酸イオン濃度が季節的に変動する傾向を把握した。関東地方と関西地方で水道水中のトリクロラミン濃度を測定し、残留塩素濃度との関係を検討した。関東と関西で比較したところ、関東の方が高い傾向にあったが、関東の方が高い傾向にあると結論付けられるかどうかについて、さらなる調査が必要であると考えられた。

活性炭によるトリクロラミン分解について、拡散-反応モデルを構築し、実験結果を解析したところ、低水温下でのトリクロラミン残存率の増加は分解速度定数の減少によるものであることが明らかとなった。さらに、表面分解速度定数と塩基性官能基等量との間に正の相関が観察されたことより、トリクロラミンは塩基性官能基との反応により分解される可能性が示唆された。

水道水中揮発性窒素の分析手法を開発した。図8に示すように、第2槽に回収液、第1槽に試料水を入れ、窒素パージを行った後、回収液中の全窒素量を TN 計により測定することで、捕集された揮発性窒素化合物の合計量(TPN)を算出する。

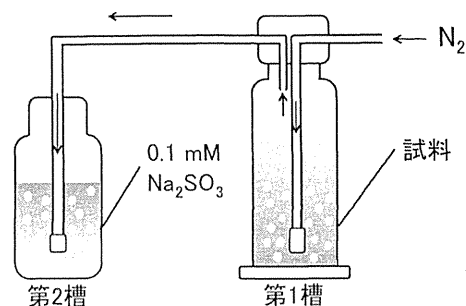


図8 TPN 計概略図

さらに、図9、10に示すように、臭気強度との相関は、トリクロラミンとの間よりも揮発性窒素との間で強いことを見いだした。

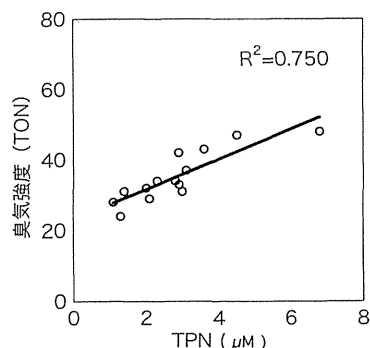


図9 臭気強度 (TON) と TPN の比較

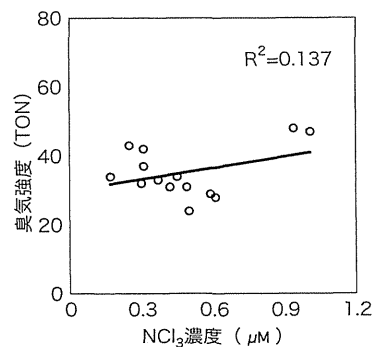


図10 臭気強度 (TON) とトリクロラミン濃度の比較

フェニルアラニンの塩素処理による生成物質として N-クロロフェニルアセトアルドイミンを同定した。アミンおよびアンモニア態窒素の生物活性炭による処理性を調査した。また、1級、2級、3級アミンをモデル物質として取り上げ、塩素によるクロラミン生成特性を把握した。

(4) リスク評価管理

平成 23 年 3 月の放射性ヨウ素暫定指針値超過による摂取制限時の対応についての検討では、関係各所と緊密に連携を取りながら対応に当たること、記者会見などは水道局だけではなく健康・衛生に関する部局と共同で行うことが重要だと示唆された。また、放射能の測定結果を可能な限り速やかにかつ定期的に公表したことがメディアとの信頼関係につながったと考えられた。情報提供の迅速性、手続きの透明性、説明の明確性などが重要である。電話対応は混乱を極めた。問い合わせに一括して対応するため、東京都災害対策本部として複数部局が共同で「臨時相談窓口」を設置した。問い合わせで多かった内容は、自宅の水道水がどこの浄水場から来ているのか、妊婦への健康影響、家庭での除去方法であった。

平成 24 年 5 月のホルムアルデヒド前駆物質事故における給水停止と応急給水対応に関して、受水団体に対して事故時の状況について聞き取り調査を行った結果、人手が足りないこと、水道部局以外の組織にも影響が及ぶこと、広報を含む住民とのコミュニケーションが十分でなかったことの 3 点に問題が集約されると考えられた。

摂取制限を伴う給水継続を仮定した場合の対応について検討した結果、まずは取水停止を行うこととその判断基準を明確にすることが重要であると考えられた。また、取水停止期間が長期化した場合、給水停止し市民生活への影響が非常に大きくなる一方、水質基準超過の水を供給した場合、施設洗浄や水替えが必要となり影響時間が長くなる可能性もある。短期間であれば供給停止を選択した方が影響時間は短くなる場合もあると考えられた。影響が長期間に及ぶ場合に生活用水としての取水再開を検討するなどの案が提案された。

摂取制限方策が行われると仮定した際の住民への広報については、報道機関に対する記者発表、広報誌（月 1 回）、受水団体への周知（用水供給事業者の場合）、メール、ホームページ、テレビ、広報車、電話、FAX などが挙げられた。

応急給水方法に関連して、ある用水供給事業者が受水団体の自己水の占有率を調査したと

ころ占有率 20%以下の事業者が最も多く、自己水での給水可能時間は 4～8 時間の配水所が多いことが一例として示された。

諸外国の事故事例や標準対応方法に関する調査および WHO 飲料水水質ガイドラインの調査の結果、公衆衛生の維持及び消火用水確保などの観点から、大規模な事業者では特に給水停止を行うことは少なく、摂取制限や煮沸勧告対応が多いことが示された。また、対応は水道事業者と地方の水道監督機関との協議の上で決定する 경우가多く、水道事業者単独で判断をすることは、調査した範囲ではほとんどなかった。短期間摂取による健康影響については専門家や衛生担当部局などに相談し、基準値とは別の健康助言値等の利用を重視している。なお、短期間摂取による健康影響に関する値については、本分科会にて検討を行っている亜急性参照用量(saRfD)が参考になる。その他、WHO のガイドライン関連文書や EPA の健康助言値(Health Advisory)なども参考資料として役立つと考えられる。また、WHO ガイドライン文書には、化学物質に対して迅速な意思決定が必要な場合、短期間（たとえば数日間）について飲料水に対して TDI の 100%を割り当てることは可能であり、また、他の経路からの曝露が重大な場合、または曝露が数日以上にわたり継続しそうな場合は、割り当率をガイドライン値（基準値）導出時よりも多く割り当てることは可能であろうと示されている。

本研究で推定した経口換算の総曝露量分布の 95%値（高曝露群）の曝露量が TDI と一致する濃度は、THMs についてクロロホルム 114 $\mu\text{g/L}$ 、ブロモジクロロメタン 52 $\mu\text{g/L}$ 、ジブロモクロロメタン 138 $\mu\text{g/L}$ 、ブロモホルム 179 $\mu\text{g/L}$ であった。HAAs についても同様に、モノクロロ酢酸は 25.6 $\mu\text{g/L}$ 、ジクロロ酢酸は 118 $\mu\text{g/L}$ 、トリクロロ酢酸は 65.5 $\mu\text{g/L}$ であった。これらの値はそれぞれ、現行の水道水質基準値または新基準値案の値よりも高かった。つまり、これらの水質基準値は水道水由来の高曝露群を考慮したとしても TDI を上回ることはなく、健康影響が懸念されないことが示された。THMs では、揮発による室内空気を経由した間接摂取が大きな曝露ルートになっていたが、HAAs では食品を經由した間接摂取が大きな

曝露ルートになっていることが明らかとなった。これは HAAs の親水性に関係していると思われる。

水道水摂取量アンケート調査の再解析により、水道水質の健康リスク評価に直接利用することのできる「潜在的な水道水摂取量 (pTWI)」について提案することができた。また、pTWI の内訳として、水道水直接摂取、ボトル水、清涼飲料水(アルコール飲料と牛乳は含まない)、水道水間接摂取(スープ類、ご飯中の水道水)の摂取量の総和で表すことが適切であることを示すことができた。

実験動物を用いた毒性試験の結果を基に基準値が設定された 19 項目について、食品安全委員会の評価書を基に、亜急性評価値 (saRfD) の算出を試みた。18 項目について saRfD を設定できた。設定した saRfD を TDI/VSD と比較した結果、トリクロロ酢酸、ホウ素及びその化合物、トリクロロエチレン、亜硝酸態窒素の 4 項目については TDI と同じ値が設定されたが、トリクロロ酢酸に関しては信頼できる亜急性毒性データの報告がなかったため、今後適切な試験が実施された際にはより高い値が設定される可能性がある。その他の 15 項目については、3 倍から 33 倍高い値が算出された。事故時には、緊急の判断が必要となることから、本研究で設定した値は非常に有用と考えられる。

22 種の有機リン系農薬について HI 法及び RPF 法による評価を行った。RPF 法により算出された有機リン系農薬の ChE 阻害作用に基づくリスク(0.483)は HI 法によって算出された値(0.915)よりも小さい値となったものの、上述の通り、多くの有機リン系農薬について十分な用量依存性データが得られておらず、より信頼性の高い RPF を算出するためにさらなるデータが必要である。

環境蓄積性汚染物質として知られているパーフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA) 及びパーフルオロヘキサデカン酸 (PFHxDA) を投与したラットの血清中のパーフルオロカルボン酸 (PFCA) 類の濃度を測定した結果、PFTeDA 及び PFHxDA 以外の PFCA 類が多く検出された。被験物質中に不純物として含まれていた微量の PFCA 類が PFTeDA 及び PFHxDA の毒性発現に関与している可能性が考えられる。

(5) 水質分析法

分析方法の妥当性評価として、昨年度、東京都健康安全研究センターによって開発された DNP-H 誘導体化-LC/MS/MS によるホルムアルデヒドの分析法を、国立医薬品食品衛生研究所において妥当性評価を行った。その結果、DNP-H 誘導体化-LC/MS/MS 法は妥当性評価ガイドラインの真度・併行精度の目標を満了し、既存の告示における精度の目標(有機物:20%)を満了することから、別表第 19 の代替法となり得ることが示唆された。また、本法は、誘導体化および分析時間が短いことから、緊急時に必要とされる迅速性の観点からみた場合、別表第 19 よりも優れている。さらに、ヘリウムガスを使用しない方法であるため、ヘリウムガスの枯渇時にも分析が可能である。ただし、本法を告示法の代替法とするためには、今後、室内精度や室間精度等を評価するために国立衛研だけでなく複数機関によるバリデーション試験を実施し、妥当性や汎用性について評価する必要がある。

有機物の新規分析法としては、非イオン界面活性剤等の物質が水道原水や水道水に混入した場合に、迅速にその汚染物質の同定を行うために質量分析計を用いたフローインジェクション分析 (FIA/MS) 法を用いた分析手法を開発した。FIA/MS は、分離カラムを使用せずに試験溶液中の化学物質を定性・定量することが可能であることから、迅速かつ簡便な分析手法と言える。また、東京都内の専用水道(病院)において、今回検討した分析法を適用し、汚染原因物質の特定を試みた。その結果、FIA/MS 法は、原因物質を迅速に特定可能な各種界面活性剤の系統的な分析が可能であった。

無機物の新規分析法としては、水道法水質基準項目、水質管理目標設定項目、要検討項目として設定された金属類 18 項目及び全国の河川等で検出例のある未規制の金属類 4 項目の測定方法として、水質事故等による緊急時の分析対応を想定し、迅速性と効率性を目的として、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) による多成分一斉分析法の開発を実施した。金属類の測定を妨害(干渉)する多原子イオンを抑制するためにメタン反応ガスを適用した。併せて、開発機関において ICP/MS 法の妥当性評

価を行った結果、真度、併行精度、室内精度ともに良好な評価結果が得られた。これらにより、標準検査法が未設定の要検討項目の金属類は、告示法で定められた水質基準項目と通知法で定められた水質管理目標設定項目の金属類、未規制金属類との多成分一斉分析が可能であることが明らかとなった。

網羅的分析法としては、液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計(LC-TOF-MS)を用いて、標準品を用いることなく多数の極性物質をスクリーニングする手法の開発を行った。この手法では、高感度・高分解能で化学物質の一斉分析が可能であるLC-TOF-MSで標準品を測定し、得られたRTとマススペクトルのm/zをデータベース化し、試料中の成分とデータベースに登録した値を比較することで化学物質を同定する。その結果、複数のフラグメンター電圧(FV)で測定することで、約94%の検討物質から1つ以上のフラグメントイオン(FI)の生成が確認された。また、生成するFIの機種依存性について調査した結果、生成するFIに機種依存性がないことが示唆された。RT予測手法を検討した結果、同一メーカーの全てのカラムで約9割の物質の予測RT範囲が5分未満であり、その範囲内にピークが出現した。また、この予測手法を他メーカーのカラムに適用した結果、4種類のカラムでは8割以上の物質のRTを5分未満で予測することができた。本スクリーニング法を下水処理場の流入水及び放流水に適用した結果、21種の医薬品と5種の農薬が検出された。以上から、FIと予測RTを用いることで標準品を使用することなく、また機種依存無く汎用的にデータベース登録物質のスクリーニングが可能であることが確認された。

D. 結論

(1) 微生物：一般細菌に比べて高感度な従属栄養細菌の測定が開始され、その指標の有効活用が求められている。耐震性貯水槽を調査したところ、水質の基準値を超過していないが、従属栄養細菌数の増加によりわずかとはいえ滞留またはその恐れを複数の耐震性貯水槽において認めた。家庭の水道蛇口等の水環境がLegionella属菌により汚染されることを確認した。凝集沈澱処理におけるアデノウイルス及び

ポリオウイルスの除去率は、PFU法にて評価した場合1程度であったが、孔径0.45 μ mの膜ろ過の追加で概ね計3-Log程度の除去が得られた。国内の実浄水場において、凝集沈殿と急速ろ過等におけるウイルスの除去効率を実測し、トウガラシ微斑ウイルス(PMMoV)が5.2-Log除去されていた。高度浄水処理施設ではクリプトスポリジウムの不活化効果はあまり期待できないと考えられた。絶対定量が可能なデジタルPCRの適用することで、標準試料を用いることなく、水道原水試料中のクリプトスポリジウムオーシストを、既存のリアルタイムPCR法と同様の定量値が得られた。遺伝子検出法と検鏡法の定性的な一致率は73%であり概ね対応が得られた。

(2) 化学物質・農薬：農薬の出荷量はこれまで減少を続けてきたが、平成元年以降はじめて増加に転じた。登録農薬原体数は平成26年3月現在561種であり、増加傾向にある。親水性の除草剤の割合が増加していることなど、物性に着目した出荷量の傾向を把握した。昭和62年～平成25年度までの農薬原体出荷量と、物性情報との関係について考察したところ、殺虫剤、殺菌剤ではADIが低い農薬の割合が増加し、除草剤ではADIが高い農薬の割合が増えている。一方、Kowは低い農薬の割合が増えている傾向が分かった。

分科会及び協力の14水道事業体の平成26年度の実態調査において、原水では、検出最大濃度が1 μ g/Lを超えた農薬はプロモブチド、モリネート、グリホサート、ダイムロン、メコプロップ、ベンタゾン、プロベナゾール、シメトリン、プレチラクロール、イソキサチオンオキソン、ブタクロール、フルトラニル、イマゾスルフロン、アミノメチルリン酸の14農薬であった。浄水では、検出最大濃度が0.1 μ g/Lを超えた農薬はアミノメチルリン酸、プロモブチド、ベンタゾン、ダラポン(DPA)、ピロキロン、プレチラクロール、フルトラニル、テフリルトリオン、ピラクロニルの9農薬であった。個別農薬評価値が0.01を超えた農薬はテフリルトリオン、ピラクロニル、フィプロニルであった。2010～2014年の実態調査における Σ 値を評価したところ、原水における Σ 値は年度によってばらつきがあるが、増加傾向にあることが示さ

れた。神奈川県内における新規農薬の実態調査では、オキサストロピンの検出率が 90%を超え、またネオニコチノイド系農薬等 10 物質すべてが検出された。

検出のおそれの高い農薬は都道府県によって大きく異なり 48~94 種であった。対象農薬リスト掲載農薬類全ての農薬を測定する必要性がないことが示された。

全国各水道事業体における農薬実態調査を解析したところ、地域により状況が異なるが、農薬の濃度が高い時期にモニタリングが行われている場合が多かった。これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行わない、浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

(3) 消毒副生成物：基準値が強化されるトリクロロ酢酸について、緩速ろ過池では粒状活性炭の敷き込みと色度管理が、急速ろ過法では中間塩素処理と粉末活性炭処理を組み合わせが有効なことを示した。また、ラフィド藻の増殖によってハロ酢酸生成能が増大する新規の事例を示した。N-ニトロソアミンの一種である NDMA について、淀川流域の浄水場原水に含まれる前駆物質の濃度が低減している傾向を把握した。塩素処理におけるホルムアルデヒド生成前駆物質としてトリメチルアミンを取り上げ、オゾンによってトリメチルアミン-N-オキシドに変化することを見いだした。新規の消毒副生成物であるジクロロベンゾキノンはクロロホルム生成能の挙動とは異なり、オゾン処理で消失することを見いだした。消毒副生成物およびカルキ臭の観点から N-クロロアセトアルドイミンを取り上げ、その定量方法を開発した。水道水中のトリクロラミンは、関東地方と関西地方で残留塩素濃度との関係が異なることが示された。活性炭によるトリクロラミン分解について、拡散-反応モデルを構築した。水道水中揮発性窒素の分析手法を開発した。臭気強度との相関は、トリクロラミンとの間よりも揮発性窒素との間で強いことを見いだした。フェニルアラニンの塩素処理による生成物質として N-クロロフェニルアセトアルドイミンを同定した。アミンおよびアンモニア態窒素の生物活性炭による処理性を調査した。また、1 級、2 級、3 級アミンをモデル物質として取り上げ、

塩素によるクロラミン生成特性を把握した。

(4) リスク評価管理：突発的水質事故発生時の対応のあり方について、諸外国の事故事例や標準的対応方法、WHO ガイドライン等文献での調査を行った。公衆衛生の維持及び消火用水確保などの観点から、特に大規模事業体では給水停止を行うことは少なく、摂取制限や煮沸勧告対応が多いことが示された。また、対応は水道事業体と地方の水道監督機関との協議の上で決定する場合が多い。短期間摂取による健康影響については専門家や衛生担当部局などに相談し、基準値とは別の健康助言値等の利用を重視している。日本において摂取制限を伴い給水継続を仮定した場合の対応について検討した結果、まず取水停止を適切に行い、影響が長期間に及ぶ場合に生活用水としての取水再開を検討するなどの案が提案された。トリハロメタン類 (THMs) 4 種とハロ酢酸類 (HAAs) 3 種の消毒副生成物を対象に経口曝露換算の総潜在用量の解析を行った。THMs と HAAs の物性は大きく異なるが、消毒副生成物の割当率として 20 % のデフォルト割当率を使用することが妥当と考えられ、新基準値案を含む現行の水道水質基準値の妥当性を支持するものであった。水道水摂取量調査結果の再解析により、水道水質の健康リスク評価に直接利用することのできる「潜在的な水道水摂取量 (pTWI)」について提案することができた。日本の水質基準項目について、食品安全委員会の評価書を基に毒性情報を収集・整理した上で、安全性評価を行い 18 項目について亜急性評価値 (saRfD) を算出できた。複合曝露評価に関する研究では、有機リン系農薬 22 種について Hazard index 法及び Relative potency factor 法による評価を行った。環境蓄積性汚染物質として知られているパーフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA) 及びパーフルオロヘキサデカン酸 (PFHxDA) を投与したラットの血清中のパーフルオロカルボン酸 (PFCA) 類の濃度を測定した結果、PFTeDA 及び PFHxDA 以外の PFCA 類が多く検出された。被験物質中に不純物として含まれていた微量の PFCA 類が PFTeDA 及び PFHxDA の毒性発現に関与している可能性が考えられる。

(5) 水質分析法：ホルムアルデヒドの新規分析法として DNPH 誘導体化-LC/MS/MS は妥当性

評価ガイドラインの真度・併行精度の目標を満たし、既存の告示における精度の目標（有機物：20%）を満たすことから、別表第19の代替法となり得ることが示唆された。本法は、誘導体化および分析時間が短いことから、緊急時に必要とされる迅速性の観点からみた場合、別表第19よりも優れている。さらに、ヘリウムガスを使用しない方法であるため、ヘリウムガスの枯渇時にも分析が可能である。質量分析計を用いたフローインジェクション分析法による水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法の検討し、各種界面活性剤の系統的な分析が可能なが示された。水質基準項目11項目、水質管理目標設定項目3項目、要検討項目4項目、未規制項目4項目の計22金属を対象として、ICP-MSによる多成分一斉分析法を開発した。妥当性についても良好な評価結果が得られた。LC-高分解能MSを用いたターゲットスクリーニング手法を検討し、下水処理場の流入水及び放流水に適用した結果、21種の医薬品と5種の農薬が検出された。フラグメンター電圧(FV)と予測保持時間を用いることで標準品を使用することなく、また機種依存無く汎用的にデータベース登録物質のスクリーニングが可能であることが確認された。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Oshiba, A., Marubayashi, T., and Sato, S., Improved virus removal by high-basidity polyaluminum coagulants compared to commercially available aluminum-based coagulants, *Water Research*, 48, 375-386, 2014.

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Urasaki, T., Kimura, M. and Ohno, K., Virus removal by an in-line coagulation-ceramic microfiltration process with high-basidity polyaluminum coagulation pretreatment, *Water Science and Technology: Water Supply*, 14(3), 429-437, 2014.

Kishida, N., Noda, N., Haramoto, E., Kawaharasaki, M., Akiba, M. and Sekiguchi, Y., Quantitative detection of human enteric adenoviruses in river water by microfluidic digital polymerase chain reaction, *Water science and technology*, 70(3), 555-60, 2014.

国立感染症研究所, 感染研感染症疫学センター, クリプトスポリジウム症およびジアルジア症 2014年7月現在, 病原微生物検出情報月報 (IASR) <特集>, Vol.35, No.8, 185-202, 2014.

浅見真理, 水質事故対応の現状, *水道*, 59(4), 30-35, 2014. <査読無>

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*, 38(3), 84-88, 2015. <査読無>

Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking, *Environment International*, 63, 114-120, 2014.

小坂浩司, 福田圭佑, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏, トリクロラミン生成能におよぼす2段階塩素処理条件の影響, *土木学会論文集 G (環境)*, 70 (7), III_9-III_16, 2014.

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, *Environmental Science & Technology*, 48, 11243-11250, 2014.

浅見真理, 小坂浩司, 島崎大, 武井佳奈子, 塩水電解による塩素酸・過塩素酸の生成特性と電極材質に関する検討, *水環境学会誌*, 14 (5), 189-195, 2014.

Kosaka, K., Kobashigawa, N., Nakamura, R., Asami, M., Echigo, S. and Akiba, M., Control of trichloramine formation by two-step chlorination in water purification processes, *Water Science and Technology: Water Supply*, 14 (4), 650-656, 2014.

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.

Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M. and Shirasaki, N., Mechanisms of trichloramine removal with activated carbon: Stoichiometric analysis with isotopically labelled trichloramine and theoretical analysis with a diffusion-reaction model, *Water Research*, 68, 839–848, 2015.

Ema, M., Endoh, K., Fukushima, R., Fujii, S., Hara, H., Hirata-Koizumi, M., Hirose, A., Hojo, H., Horimoto, M., Hoshino, N., Hosokawa, Y., Imai, Y., Inada, H., Inawaka, K., Itoh, K., Katsumata, Y., Izumi, H., Kato, H., Maeda, M., Matsumoto, K., Matsuo, S., Matsuoka, T., Matsuura, I., Mineshima, H., Miwa, Y., Nakano, N., Naya, M., Noyori, H., Ohta, T., Oku, H., Ono, A., Shimizu, T., Shimomura, K., Takakura, I., Tanaka, R., Tateishi, T., Tominaga, Y., Uesugi, T., Urakawa, C., Yabe, K., Yamashita, A., Yamauchi, T. and Yokoi, R., Historical control data on developmental toxicity studies in rodents. *Congenit. Anom. (Kyoto)*. 54, 150-161, 2014.

Hanafusa, H., Morikawa, Y., Uehara, T., Kaneto, M., Ono, A., Yamada, H., Ohno, Y. and Urushidani, T., Comparative gene and protein expression analyses of a panel of cytokines in acute and chronic drug-induced liver injury in rats. *Toxicology*, 324, 43-54, 2014.

Kato, H., Fujii, S., Takahashi, M., Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., Ono, A. and Hirose, A., Repeated dose and reproductive/developmental toxicity of perfluorododecanoic acid in rats. *Environ Toxicol* doi: 10.1002/tox.21996. [Epub ahead of print]

Omura, K., Uehara, T., Morikawa, Y., Hayashi, H., Mitsumori, K., Minami, K., Kanki, M., Yamada, H., Ono, A. and Urushidani, T., Detection of initiating potential of non-genotoxic carcinogens in a two-stage hepatocarcinogenesis study in rats. *J Toxicol Sci*, 39, 785-794, 2014.

Omura, K., Uehara, T., Morikawa, Y., Hayashi, H., Mitsumori, K., Minami, K., Kanki, M., Yamada, H., Ono, A. and Urushidani, T., Comprehensive analysis of DNA methylation and gene expression of rat liver in a 2-stage hepatocarcinogenesis model. *J Toxicol Sci*, 39, 837-848, 2014.

Matsumoto, M., Masumori, S., Hirata-Koizumi, M., Ono, A., Honma, M., Yokoyama, K. and

Hirose, A., Evaluation of in vivo mutagenicity of hydroquinone in Muta™ mice. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen*, 775-776, 94-98, 2014.

Yamada T, Tanaka Y, Hasegawa R, Sakuratani Y, Yamazoe Y, Ono A, Hirose A, Hayashi M. (2014) Development of a category approach to predict the testicular toxicity of chemical substances structurally related to ethylene glycol methyl ether. *Regul Toxicol Pharmacol*. 70, 711-719.

小野 敦, 効能の高い化粧品原料の安全性リスク評価に対する考え方 *Cosmetic stage*, 9, 21-26, 2014.

高橋美加, 松本真理子, 宮地繁樹, 菅野誠一郎, 菅谷芳雄, 長谷川隆一, 平田睦子, 小野 敦, 鎌田栄一, 広瀬明彦, OECD 化学物質対策の動向 (第 24 報) – 第 3 回 OECD 化学物質共同評価会議 (2012 年ルツェルン), *化学生物総合管理*, 10, 25-36, 2014.

高橋美加, 松本真理子, 宮地繁樹, 菅野誠一郎, 菅谷芳雄, 長谷川隆一, 小林克己, 平田睦子, 小野 敦, 鎌田栄一, 広瀬明彦, OECD 化学物質対策の動向 (第 25 報) – 第 4, 5 回 OECD 化学物質共同評価会議 (2013 年パリ, ワシントン DC), *化学生物総合管理*, 10, 46-57, 2014.

松本真理子, 宮地繁樹, 菅谷芳雄, 広瀬明彦, OECD 化学物質共同評価プログラム: 第 5 回化学物質共同評価会議概要, *化学生物総合管理*, 10, 37-45, 2014.

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*, 2015, 60(3) (印刷中). <査読無>

松浦直紀, 川瀬敬三, 片山慎介, 杜旭, 李雪花, 陳景文, 門上希和夫, 網羅分析法を用いた中国長江の化学物質調査, *環境化学*, 24 (3), 83-92, 2014.

川瀬敬三, 門上希和夫, GC-MS 向け汎用ターゲットスクリーニングシステムの検討, *分析化学*, 64 (1), 43-50, 2015.

Kong, L., Kadokami, K., Wang, S., Duong, H. T. and Chau, H. T. C., Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China, *Chemosphere*, 122, 125-130, 2015.

門上希和夫, 化学物質網羅分析法の開発と途上国の環境調査, 地球環境, Vol.19 No.2, 165-172, 2014.

Matsushita, T., Hirai, S., Ishikawa, T., Matsui, Y. and Shirasaki, N., Decomposition of 1,4-dioxane by vacuum ultraviolet irradiation: Study of economic feasibility and by-product formation, Process Safety and Environmental Protection, 94, 528-541, 2015.

Kimura, M., Matsui, Y., Saito, S., Takahashi, T., Nakagawa, M., Shirasaki, N. and Matsushita, T., Hydraulically irreversible membrane fouling during coagulation-microfiltration and its control by using high-basicity polyaluminum chloride, Journal of Membrane Science, 477, 115-122, 2015.

Ikari, M., Matsui, Y., Suzuki, Y., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Removal of iodide from water by chlorination and subsequent adsorption on powdered activated carbon, Water Research, 68, 227-237, 2015.

Matsui, Y., Sakamoto, A., Nakao, S., Taniguchi, T., Matsushita, T., Shirasaki, N., Sakamoto, N. and Yurimoto, H., Isotope microscopy visualization of the adsorption profile of 2-methylisoborneol and geosmin in powdered activated carbon, Environmental Science & Technology, 48, 10897-10903, 2014.

2. 著書

大野 浩一, 公衆衛生リスク, 「知っておきたい新公衆衛生」, 一般財団法人 日本環境衛生センター編, 15-21, 2015.

3. 解説・総説

なし

4. 学会発表

Marubayashi, T., Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Oshiba, A., Development of novel high-basicity polyaluminum chloride for effective virus removal, IWA World

Water Congress, Lisbon, Portugal, 21-26 September 2014.

白崎伸隆, 丸林拓也, 村井一真, 松下拓, 松井佳彦, Contaminant Candidate List に掲載された水系感染症ウイルスの凝集処理性評価, 第 51 回 環境工学研究フォーラム, 山梨, 2014/12/20-22.

白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, ウイルスによる水系感染症の制御に向けた浄水処理技術の高度・高効率化, 第 22 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2014/11/21.

村井一真, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦, 腸管アデノウイルスの凝集処理性, 日本水道協会平成 26 年度全国会議(水道研究発表会), 名古屋, 2014/10/29-31.

土岡, 泉山, 原田, 和田, 橋本, 指標細菌等の濃縮・回収法としての粉体ろ過法の適用性, 日本水道協会平成 26 年度全国会議(水道研究発表会), 名古屋, 2014/10/29-31.

泉山信司, 木下一美, 村上裕子, 八木田健司, クリプトスポリジウム症およびジアルジア症の国内発生動向, 第 84 回日本寄生虫学会, 東京都, 2015/3.

鎌田素之, 松井佳彦, 浅見真理, 水道における農薬検出のトレンド, 日本水道協会平成 26 年度全国会議(水道研究発表会), 名古屋, 2014/10/29-31. 講演集, 552-553.

佐藤 学, 上村 仁, 浅見真理, 小坂浩司, 神奈川県河川水におけるネオニコチノイド農薬等の実態調査, 第 51 回全国衛生科学技術協議会年会, 大分, 2014. 講演集, 252.

井上莉沙, 鎌田素之, 久保明日香, 川寄悦子, 鶴見川における新たな農薬類の実態調査, 第 49 回日本水環境学会年会, 金沢, 2015/3/16-18. 講演集, 82.

佐藤 学, 上村 仁, 浅見真理, 小坂浩司, 相模川流域におけるネオニコチノイド系農薬等の実態調査, 第 49 回日本水環境学会年会, 金沢, 2015/3/16-18. 講演集, 6.

久保明日香, 川寄悦子, 中田俊芳, 井上莉沙, 鎌田素之, 須戸幹, 新たな農薬類を対象とした