

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

水道水質の評価及び管理
に関する総合研究
(H28-健危-一般-005)

平成30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31(2019)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

水道水質の評価及び管理に関する総合研究

(H28-健危-一般-005)

平成30年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 松井 佳彦

平成31(2019)年 3月

目 次

I . 総括研究報告		
水道水質の評価及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 -----		19
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 -----		37
浅見 真理		
3 . 消毒副生成物に関する研究 -----		49
伊藤 慎彦, 小坂 浩司, 浅見 真理, 松下 拓, 越後 信哉		
4 . リスク評価管理に関する研究 -----		65
広瀬 明彦, 松本 真理子, 松下 拓		
5 . 水質分析法に関する研究 -----		101
小林 憲弘, 高木 総吉, 宮脇 崇		
III . 研究成果の刊行に関する一覧表 -----		127

水道水質の評価及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

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実施した。

給水栓におけるレジオネラ属管理指標として遊離残留塩素 $> 0.1 \text{ mg/L}$ の重要性が確認された。凝集沈澱-砂ろ過処理によるトウガラシ微斑ウイルスの除去率は 1.3 ~ 2.0-Log であり、各種の水系感染症ウイルスも同程度除去されると推察され、ウイルス対策は後段の塩素処理に大きく依存していることが改めて確認された。クリプトスポリジウム感染を防止するためには従来の 2-Log 除去ではなく、3-Log 以上の徹底が必要であった。

テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち、特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。イプフェンカルバゾン及びジウロンは、3 ~ 4 地域で新たに検出される可能性が高まっていた。また、アミノメチルリン酸のように農薬の分解物については情報収集とモニタリングの必要性について今後検討する必要がある。農業用途や家庭用でよく用いられるフィプロニル (FIP) については ADI が低いことから検出指標値に対する寄与が比較的高い農薬である。FIP の環境中における分解物の検出事例が報告されている。既存の農薬データが少ない浄水場における実態調査を実施したところ、水道原水からは 35 種類、浄水からは 27 種類の農薬類が検出されたが、目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。

標準品が市販されていないジクロロヨード酢酸を合成し、定量のための検量線を作成できた。ラフィド藻類 *Gonyostomum semen* のトリクロロ酢酸生成能はユーグレナ藻類 *Euglena gracilis* や緑藻類 *Micrasterias hardyi* より 45 ~ 70 倍高かった。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度への指標として、全揮発性窒素が最も有効で、次いでトリクロラミンであった。

ホルムアルデヒド濃度が 2.6 mg/L の水道水を使用すると、水道水からの揮発からのみによって室内空気濃度が基準を超過する確率は 5% であった。室内におけるホルムアルデヒドの他の発生源を考慮すると、許容される水道水中濃度はそれぞれ $0.26 \sim 0.52 \text{ mg/L}$ であった。塩素処理に伴い、有機リン系農薬メチダチオン DMTP の大部分が速やかにオキソン体へと変換され、ChE 活性阻害性にはオキソン体が大きく寄与していることが示された。DMTP オキソン体は水質管理目標設定項目における「農薬類」では測定対象に組み込まれていないが、DMTP 原体濃度と合算して管理することが妥当であると提言された。要検討項目の 8 項目について短期間曝露を対象とした亜急性評価値 [SaRfD (mg/kg/day)] を算出した。日本水道協会発行の水道用資機材自主規格を参照し、水道資機材のめっき、塗装、樹脂、ゴムなどに用いられている化学物質のリスト化を行った。その中で要検討項目となっているものの目標値が設定されていない 6 物質の毒性情報を整理した。

GC/MS スクリーニング分析における装置性能を調べた。マトリックス負

荷により早い段階でピーク形状への影響が現れるペンシクロン等を基準にメンテナンス時期を判断した方が、分析精度を確保する上で望ましいと考えられた。

これらの成果は学術論文や学術集会で多数公表されるとともに、厚生労働省告示や厚生科学審議会生活環境水道部会、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
片山 浩之	東京大学大学院工学研究科	准教授

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
高木 総吉	地独)大阪健康安全基盤研究所衛生化学部生活環境課	主任研究員
宮脇 崇	福岡県保健環境研究所水質課	研究員
広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所安全性予測評価部	部長
松本 真理子	国立医薬品食品衛生研究所安全性予測評価部	研究員
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： 水道水は、塩素消毒が消失すると雑菌が増殖し、この雑菌を捕食増殖する自由生活性アメーバや、さらにヒトに重篤な肺炎やポンティアック熱を引き起こすレジオネラ属菌 (Legionella) が増殖することから、問題となる。そこで、貯水槽水道の給水栓を対象として、レジオネラ属菌と残留塩素濃度の関係を明らかにすることとした。

ウイルスによる水系感染症の制御に資する

ため、浄水工程におけるウイルス除去率が世界的に検討されている。本研究では、ヒトの糞便中に最も多量に存在する植物ウイルスであるトウガラシ微斑ウイルスに着目し、国内浄水場におけるトウガラシ微斑ウイルスの処理性を通年で評価し、季節変動の有無を確認することとした。また、感染価を有するウイルスを選択的に検出する Viability PCR 法が開発されてきているが、水道におけるウイルス測定法としての適用可能性を評価するため、水道水を対象とした Viability PCR 法を試みた。

クリプトスポリジウムについては、近年感染しやすい種と株が存在することは明らかとなり、感染確率を USEPA (米国環境保護庁) は 1 個が 10% 程度 (4 から 16%) の感染確率、WHO (世界保健機関) では 20% と計算の前提が更新された。本研究では、新しい感染確率を前提として、水道を介した感染症抑止の目標である 10^{-6} DALYs (障害調整生存年数, disability-adjusted life year(s)), あるいは微生物許容感染リスク 10^{-4} /年 (年間, 1 万人に 1 人) を達成するのに必要な除去率を改めて算出した。

化学物質・農薬：水道水源で使用される化学物質・農薬の状況を把握し、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化学物質として量が多い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を行った。

消毒副生成物：水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ヨウ素系消毒副生成物ジクロロヨード酢酸(DCIAA)の合成方法の検討と分析方法、ハロベンゾキノン類(HBQs)である2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン(DCBQ)とその生成前駆物質、ハロアセトアミド類(HAcAms)を含む消毒副生成物の実態調査、浄水処理対応困難物質の処理性、ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響について調査を行った。臭気原因物質に関しては、全揮発性窒素(TPN)の水道水のカルキ臭強度(TON)の指標としての妥当性、臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計(GC/O)による塩素化フェノールや未知塩素処理由来の臭気原因物質の推定、モデル化合物によるクロラミン生成試験について検討した。

リスク評価管理：水源から浄水・給配水に至るまでに多種多様に存在する微量化学物質等の水質リスクを明らかにし、適切に管理するための評価手法を検討するため、今年度は、揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価、有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備、水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究、水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査の研究を行った。

水質分析法：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を行うことができる分析手法について検討しているが、スクリーニング分析では、多成分の化合物測定を行うため、装置性能を適切に評価し、良好な状態に維持しておくことが重要になる。そこで、今年度は、装置性能、特に、試料中のマトリックス成分による汚れや劣化等により装置性能の低下については検討することとした。

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13

名の他に51もの水道事業体や研究機関などから95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18名)、化学物質・農薬分科会(研究分担者1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2名、研究協力者13名)、水質分析分科会(研究分担者3名、研究協力者36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：該当しない。

C. 研究結果と考察

(1) 微生物

(1-1) 貯水槽水道の蛇口のレジオネラ汚染
蛇口のレジオネラ汚染に苦慮していた貯水槽水道の給水栓を対象として、塩素の残留状況が異なる給水栓から初流水を採取し、レジオネラ属と自由生活性アメーバを測定した。図1に示すように、遊離残留塩素が0.1 mg/L以上で残留している給水栓からはレジオネラ属はすべて不検出であった。井水切り替えに伴う塩素消毒の徹底により、レジオネラ汚染は大きく改善していた。

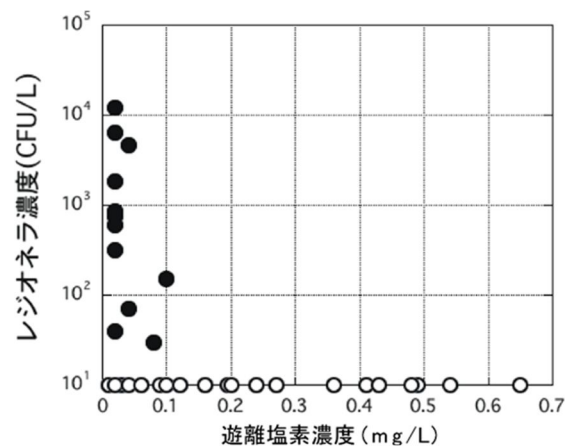


図1 給水栓水の遊離残留塩素濃度とレジオネラ濃度

(1-2) ウイルスの処理性評価と検出

浄水場 A における凝集沈澱-砂ろ過処理によるトウガラシ微斑ウイルスの除去率は、1.3~2.0-Log であり、季節変動は小さかった(図2)。室内実験と同程度の除去率であり、実浄水場におけるウイルスの除去率を、室内実験により再現できると示唆された。トウガラシ微斑ウイルスが凝集沈澱-砂ろ過処理により 1.6-Log 除去される浄水場 A においては、各種の水系感染症ウイルスも 1.6-Log 程度除去されると推察された。浄水場における物理的処理(凝集沈澱-砂ろ過処理)によるウイルスの除去率は 2-Log 未満であり、ウイルス対策は後段の塩素処理に大きく依存していることが改めて確認された。

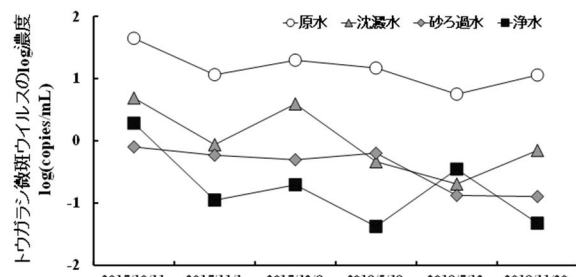


図2 浄水場 A の各処理工程水におけるトウガラシ微斑ウイルス濃度

Viability PCR 法を適用する場合、ethidium monoazide (EMA), propidium monoazide (PMA), cis-dichlorodiammineplatinum (CDDP) の中では、CDDP が最も誤陽性が少なく、さらに前処理の効果を高めるため界面活性剤SDを添加した方が高温不活化したウイルスの誤陽性が少なくなることが分かった。このことからSDを併用したCDDPがViability PCRの前処理として最も優れていることが分かった。浄水場における試料からの阻害については、PCRに対する阻害のほうがSD-CDDP前処理に対する阻害よりも大きく、浄水試料においてもSD-CDDP処理が使えることが分かった。

(1-3) 散発的なクリプトスポリジウム感染を防止するための対策

クリプトスポリジウム感染確率は従来1個で0.4%程度とされてきた。しかし、USEPAでは新しく4から16%とされることとしたから、中間で10%を代表とし、必要な除去率を再計算した。非加熱飲水量を従来の1Lから200mLへ減少すると仮定し、 10^{-6} DALYs の目標維持とすると、従来の2-Log除去ではなく、3-Log

以上の徹底が必要であった。微生物許容感染リスク 10^{-4} /年の目標には、4-Log以上が必要であった。総合すると3ないし5-Logの除去率が必要と考えられた。対策としては、2ないし3-Logの除去率が期待される凝集沈澱-砂ろ過の急速ろ過によるシングルバリアだけでなく、マルチプルバリアとして紫外線処理や膜処理に、当面の対策として二段凝集の導入、集水域の管理にモニタリングや排水処理の徹底など、水質の維持向上が将来の方向と考えられた。

(2) 化学物質・農薬

(2-1) 農薬要覧に記載のある農薬製剤別出荷量情報とFAMICが提供している農薬登録情報のうち農薬製剤別農薬原体含有率情報から都道府県別の農薬原体出荷量の算出を行った。農薬要覧2018に記載されている平成29農薬年度(平成28年10月~平成29年9月)の農薬製剤出荷量は約22.8万tで昨年とほぼ同じ量であった。農薬出荷量は1980年代以降、減少を続けている。平成29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:73340t(前年とほぼ同じ)、殺菌剤:41851t(前年とほぼ同じ)、殺虫殺菌剤:17543t(前年比3%減)、除草剤:82955t(前年とほぼ同じ)であり、全体では前年とほぼ同量となっている。平成元年比では、殺虫剤40%、殺菌剤42%、殺虫殺菌剤30%、除草剤56%で、全体では44%、20年前の平成9農薬年度比では、殺虫剤50%、殺菌剤43%、殺虫殺菌剤41%、除草剤103%で、全体では58%、10年前の平成19農薬年度比では、殺虫剤73%、殺菌剤81%、殺虫殺菌剤70%、除草剤121%で、全体では87%となっており、除草剤の出荷量は平成22農薬年度が最も少なく、その後が増加に転じているが、全体としては減少傾向を示している。登録農薬原体数は新たに12化合物が追加され、平成29年9月現在591種類で、平成16農薬年度以降増加を続けている。登録農薬製剤数は平成29年9月現在、殺虫剤:1062、殺菌剤:896、殺虫殺菌剤:481、除草剤:1551、合計:4314となっている。平成元年比で69%と減少しており、殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であるが、除草剤に関しては登録製剤数が増加しており、前年比でも2%増えていた(図3)。

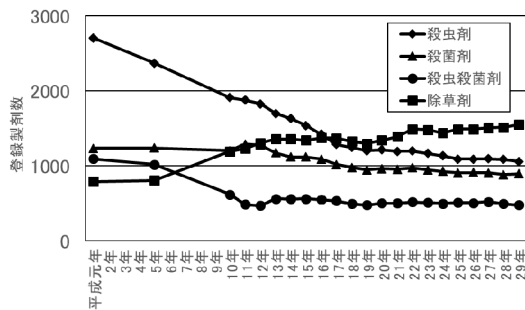


図3 用途別登録農薬製剤数の推移

(2-2) 農薬実態調査は研究協力者である全国10水道事業者(八戸圏域水道企業団, 仙台市, 茨城県, 千葉県, 神奈川県内広域水道企業団, 新潟市, 奈良県, 神戸市, 広島市, 福岡県南広域水道企業団)の結果に加えて, 神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が相模川および全国の11浄水場から提供を受けて分析を行った測定結果をとりまとめた。平成30年度における協力研究者である全国10水道事業者と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が全国の既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査及び神奈川県内の河川および蛇口水を測定した概要を表1に示す。

表1 平成30年度農薬実態調査の概要

	河川水, 原水	浄水	
測定農薬	243	240	
検出農薬	109	54	
用途	除草剤	53	26
	殺虫剤	28	11
	殺菌剤	22	14
	分解物	4	2
	対象	69	34
分類	要検討	4	2
	その他	19	11
	除外	7	3
	未分類	10	3
	検出濃度	ベンタゾン 7.87	プロモブチド 2.89
個別農薬評価値	メタミドホス 1.78	イプフェンカルバゾン 0.07	
検出率	クロラントラニリプロール 54%	プロモブチド 39%	
検出指標値	神奈川県 1.80	新潟市 0.10	

河川水, 原水では109種類, 浄水では54種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別にみると, 河川水, 原水, 浄水共に除草剤が最も多く, 約半分を占めている。農薬の分類別では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が河川水, 原水では69種, 浄水では34種が検出されており, 河川水, 原水では対象農薬の約6割が検出されている。それ以外の分類では河川水, 原水はその他農薬が19種, 未分類農薬が10種, 浄水ではその他農薬が11種, 未分類農薬が3

種検出された。本年度の実態調査で高い検出濃度, 個別農薬評価値, 検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが, テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち, 特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。また, アミノメチルリン酸のように農薬の分解物が上位にランクされることから水環境中における分解物の情報収集とモニタリングの必要性について今後検討する必要がある。

(2-3) 農業用途や家庭用でよく用いられるフィプロニル(以下FIP)はゴキブリ駆除剤やペット用のノミ, ダニの駆除剤, シロアリ駆除剤としても使用されている。また, ADIが低いことから検出濃度は低いが出指標値に対する寄与が比較的高い農薬である。FIPの環境中における分解物としてFIPスルフォン, FIPスルフィド(以下FIP-O), FIPデスルフィニルなどの検出事例が報告されている。

(2-4) 近年の農薬出荷量を用いて, 現行の農薬リストに記載されている農薬等の検出のおそれを再評価したところ, H24-26からH25-27へ更新した場合, 対象農薬リスト掲載農薬類で4農薬, それ以外で4農薬が抽出された。ジウロン及びイプフェンカルバゾンは, 3~4地域で新たに検出される可能性が高まっていた(表2)。一方, H25-27からH26-28へ更新した場合には検出のおそれの変化がなく, 前年度と同様の農薬を継続的に監視する必要性が示唆された。

表2 測定指標値の更新に伴い検出のおそれが増加した農薬

【H24-26からH25-27へ更新】

番号	原体名	地域数
対-006	アシュラム	1
対-044	ジウロン(DCMU)	3
対-045	ジクロベニル(DBN)	1
対-110	メコプロップ(MCPP)	1
他-019	クロチアニジン	1
追-003	イソチアニル	1
追-012	イプフェンカルバゾン	4
追-026	メタゾスルフロ	1

(2-5) 既存の農薬データが少ない全国11の浄水場における実態調査を実施したところ, 妥当性の精度を満たした農薬類167種類中, 水道原水からは35種類, 浄水からは27種類の農薬類が検出された。水道原水および浄水から目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。水道

原水に注目すると、ジノテフラン、イプフェンカルバゾン等は東北日本海側の採水地点でのみ検出される、テフリルトリオンが採水地点山形県最上川地域で $1 \mu\text{g/L}$ 以上の高い濃度で検出されるなど、検出される農薬類には地域ごとに傾向がみられた。

(3) 消毒副生成物

(3-1) DCIAA を 2,4,6-トリヨードフェノール (TIP) と塩素の反応から合成した。また、反応後の混合物を精製することで少なくとも数日は安定な溶液を作成することができた(半減期は約 64 日)。TIP と塩素との反応の過程で同時に生成されるクロロヨード酢酸 (CIAA) 等を分離・除去し、ICP-MS を用いた全ヨウ素 (Total-I) と LC-MSMS のよるヨウ化物イオン (I-) を測定することで、DCIAA の定量のための検量線を作成できることを示した。

(3-2) 置換基がない、あるいは p 位に置換基があるフェノール類、芳香族アミン類は、塩素処理による DCBQ 前駆物質であった。芳香族アミン類からの DCBQ の生成経路は、3,5-DCQC を経て生成することがわかった。

(3-3) 猪名川浄水場では、年間を通じてジハロアセトアミドの検出割合が高く、また、送配水過程においても HAcAms が増加した。桂川に隣接する下水処理場の放流水から HAcAms を確認した。

(3-4) 茨城県企業局の 2 浄水場ともに原水は 4 種の HAcAms について生成能を有しており、また、両浄水場とも生成能が最も高かったのは DCACAm であった。浄水については、霞ヶ浦浄水場で BCACAm, DBACAm が検出された。一方、鹿島浄水場では全て不検出であった。

(3-5) CHA の主な塩素反応物として、5 つが同定された。また、これらのピーク以外に、さらに強度が高い特徴的な 2 つのピークを検出し、その一方が「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測されたが、装置付属のライブラリでは同物質を同定するには至らなかった。CHA のオゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン接触時間 18 分以上からは異臭は検知されず、また、臭気原因物質と推測されるピークの減少が確認された。

(3-6) 全ての物質について、オゾン・GAC 処理によって、浄水処理対応困難物質、ホルムアルデヒド生成能が低減された。粉末活性炭処理の場合、ジメチルヒドラジンは粉末活性炭で低減されたが、トリメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミンはほとんど除去されなかった。

(3-7) ラフィド藻類 *G. semen* について、反応時間 4 時間(蹴上浄水場の着水井からろ過までの到達時間を想定)でのトリクロロ酢酸生成能は $63 \mu\text{g/mgC}$ であった。これはラフィド藻類 *G. semen* 100 cells/mL とした場合、トリクロロ酢酸 $14 \mu\text{g/L}$ に相当した。ラフィド藻類 *Gonyostomum semen* は、トリクロロ酢酸生成能がユーグレナ藻類 *Euglena gracilis* や緑藻類 *Micrasterias hardyi* より 45~70 倍高いことがわかった。

(3-8) 桜井浄水場の浄水、受水池、給水末端の消毒副生成物の推移を見たところ、ジクロロ酢酸の場合、A 市受水池よりも A 市給水末端の方が低いことが多くあった。また、浄水、A 市受水池において、ジクロロ酢酸とクロロホルム相関は高かった。トリクロロ酢酸とクロロホルムの相関は、A 市給水末端で少しパラツキは見られるものの、クロロホルム濃度が高いとトリクロロ酢酸濃度も高かった。

(3-9) 粒状活性炭のメチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能は、使用開始から 3 年半経過時点で、それぞれ初期値の 4 割及び 3 割程度まで低下していた。BAC 処理水の有機物指標 (TOC・E260・蛍光強度) は、粒状活性炭の劣化を反映し、年々増加した。浄水及び給水末端の総 THM・ハロ酢酸類には、有機物指標の増加に応じた濃度増加は見られなかった。

(3-10) 前駆物質と THMmax には相関があり、特に DOC と強い相関があった。THMmax は Total 次亜注入量に依存するが、水温に依存しなかった。THMmax の年間変動は小さく、消毒副生成物の指標項目として有用であると考えられた。

(3-11) 石川浄水場処理水中に含まれる CDOM の成分は 5 つに分類された (成分 1, 2 がフルボ酸, 成分 3, 4 がフミン酸, 成分 5 がタンパク質様成分)。CDOM 成分の除去率を見ると、全プロセスで約 78~97% が低減され、沈澱処理でフミン酸様の成分 3, 4 が低減していた。TOC, CDOM 各成分、導電率を説明変数として 3 種類の組み合わせにより、THM 生成能予測式を構築することができた。

(3-12) 高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、TON と TPN, トリクロラミン濃度、遊離残留塩素濃度との関係を比較したところ、高度浄水処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決定係数は、トリクロラミン ($R^2 = 0.84$), TPN (0.78), 遊離残留塩素濃度 (0.09) の順に高かった。急速ろ過処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決

定係数は、TPN(0.61)、トリクロラミン(0.45)、遊離残留塩素濃度(0.13)の順に高かった(図4)。したがって、TPNがカルキ臭のTONを測定する指標として有効であることが示唆された。しかし、TONが10以下程度の浄水ではTONとTPNの相関を確認できなかった。TPN以外の臭気原因物質が影響したことが示唆された。また、TPNの標準偏差が大きいデータもあり、安定した結果を得るためTPN計の改善が必要であると考えられた。

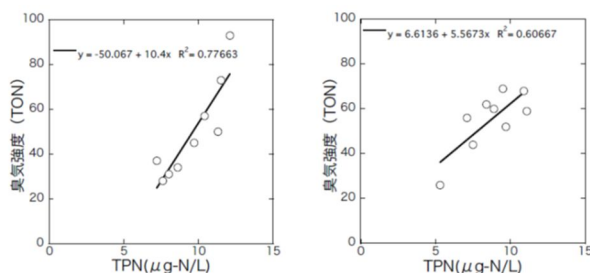


図4 TPNとTONの比較((左)高度浄水処理水,(右)急速ろ過水)

(3-13) 2つの浄水場原水を塩素処理した試料の塩素処理由来の臭気について、GC/Oを用いて解析を行ったところ、臭気の構成は原水により異なるが、共通する臭気があることがわかった。GC/O分析により得られた各臭気の臭気強度の合計が、臭気三点比較法で求めた試料の全体臭気強度を大きく上回った。この不整合は、各臭気のSPMEにおける回収率が、比較対象として添加したPANと同じであると仮定したためであると推察された。

(3-13) GC/Oによる臭気物質測定条件は、ツイスターの脱着温度によって左右され、フェノール類の測定の場合には、240に設定すると、最も測定条件が良いことがわかった。クロロフェノールの生成パターンは、添加直後の遊離残留塩素濃度が高くなるほど2,4,6-トリクロロフェノールが生成しやすく、プロモフェノール類は水中に存在する臭素イオンの影響を受ける可能性があることがわかった。

(3-15) 一級アミン類の場合、アミン類の塩素添加による結合塩素の生成は分子構造により特徴が見られた。二級アミンの場合、塩素添加による結合塩素の生成はこれまでに実験したアルキルアミンとほとんど同じ傾向で、アルキルアミンからのクロラミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けなかった。

(4) リスク評価管理

(4-1) 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価

ホルムアルデヒドのヘンリー定数はクロロホルムと比較して約 $1/10^4$ と非常に小さく、揮発量も同様に小さいと予測される。しかし、30分の気液接触時の非平衡状態における分配係数 K'_d 値を実測したところ、その比は約 $1/500$ であった(表3)。ホルムアルデヒドとクロロホルムの K' 値の比と、実家庭でのクロロホルムの K'_d 値の分布を用いて、ホルムアルデヒドの空气中濃度分布を作成した。空气中濃度分布の95%値が、WHOの室内空气中濃度ガイドライン値(100 mg/m^3)と等しくなるような水道水中濃度は 2.6 mg/L であった。すなわち、 2.6 mg/L の濃度の水道水を使用すると、水道水からの揮発からのみによって室内空気濃度が基準を超過する確率は5%であった。しかし、室内環境におけるホルムアルデヒドの主な発生源が建材や家具などからの揮発であることを踏まえると、水道水からの揮発が主な暴露源にならないように、室内空気濃度の基準値に割当率を乗じて水道からの間接暴露量を評価する必要がある。仮にWHOの室内空气中濃度ガイドライン値の20%または10%を水道水由来の揮発分への割当率をすると、許容される水道水中濃度はそれぞれ 0.52 mg/L 、 0.26 mg/L であった。これらの値はカナダのガイドライン値(0.35 mg/L)に近く、揮発分の吸入リスクを考慮している日本の水道水基準よりも大きい値であった。この結果は、日本の水道水質基準値が十分すぎる安全側の評価値であることを示唆している。

(4-2) 有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

メチダチオン(DMTP)を含む水溶液を塩素処理し、DMTPからオキソン体が生成されるか否かを調べるとともに、塩素処理試料の誘発するChE活性阻害性を経時的に定量し、ChE活性阻害性へのオキソン体の寄与を評価した。図5に示すように塩素処理に伴い、DMTPの大部分(最大83%)が速やかにオキソン体へと変換され、オキソン体は1週間程度水中で安定して存在し、塩素処理試料の誘発するChE活性阻害性には、オキソン体が大きく寄与していることが示された。これらより、現行の水質管理目標設定項目における「農薬類」では測定対象に組み込まれていないDMTPオキソン体を対象に組み込み、DMTP原体濃度と合算して管理することが妥当であると提言された。

表3. ホルムアルデヒドとクロロホルムの K'_d 値, ヘンリー定数および移行係数

		気液接触条件			
		単位	A	B	C
K'_d	ホルムアルデヒド (K'_d -formaldehyde)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.17×10^{-2}	1.66×10^{-2}	2.25×10^{-2}
	クロロホルム (K'_d -chloroform)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/($\mu\text{g}/\text{L}$)	6.41	8.23	9.60
K'_d -formaldehyde / K'_d -chloroform		無次元	1 / 547	1 / 497	1 / 426
ヘンリー定数	ホルムアルデヒド ($H_{\text{formaldehyde}}$) ^a	L·Pa/mol	92.1	29.8	50.7
	クロロホルム ($H_{\text{chloroform}}$) ^b	L·Pa/mol	7.66×10^5	3.65×10^5	4.71×10^5
$H_{\text{formaldehyde}} / H_{\text{chloroform}}$		無次元	1 / (8.32×10^3)	1 / (1.22×10^4)	1 / (9.30×10^3)
移行係数 ^c	ホルムアルデヒド ($TE_{\text{formaldehyde}}$)	無次元	3.30×10^{-2}	1.09×10^{-2}	1.83×10^{-2}
	クロロホルム ($TE_{\text{chloroform}}$)	無次元	0.725	0.576	0.627
	$TE_{\text{formaldehyde}} / TE_{\text{chloroform}}$	無次元	1 / 22.0	1 / 53.1	1 / 34.2

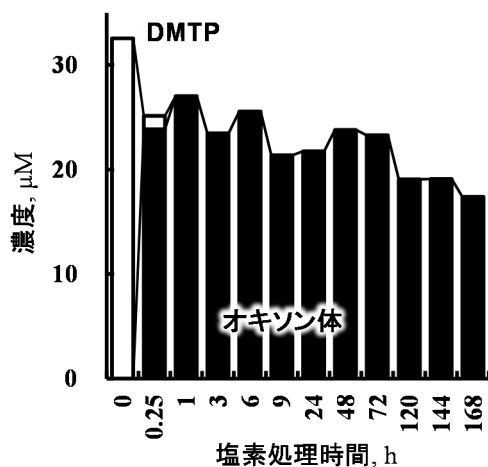


図5 DMTPの塩素処理に伴うオキソン体の生成 (低濃度: DMTP 初期濃度 $30 \text{ nM} \approx 10 \mu\text{g}/\text{L}$)

ダイアジノンを含む水溶液を塩素処理し,その処理過程で試料の誘発する ChE 活性阻害性を定量するとともに,それに寄与する分解物を同定したところ,塩素処理に伴い,ダイアジノンの大部分(最大 80%)がオキソン体へと変換されるが,それ以外の分解物も生成されることが示されたが,生成されたオキソン体で,試料の誘発する ChE 活性阻害性が説明できることが分かった.すなわち,現行の水質管理目標設定項目における「それぞれのオキソン体の濃度も測定し,それぞれの原体の濃度と,そのオキソン体それぞれの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること」との管理法はダイアジノンについて妥当であると判断された.

(4-3) 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

水道水は,飲用,炊事,洗濯,風呂,水洗便所

のみならず,空調用水,冷却水,消防用水等の都市活動や医療活動に使用されており,都市機能や公衆衛生の維持に不可欠なものである.従って,自然災害等で汚染物質濃度が一時的に目標値を超えた場合でも,その濃度や推測される曝露期間等を考慮して慎重に対応する必要がある.本研究では,このような一時的な水質汚染の際に参考すべき値として成人及び小児を対象とした参照値を設定した.今年度は,日本の水質管理要検討項目 8 項目について亜急性参照値を算出することができた(表4).それぞれの目標値と比較して,MX,過塩素酸,NDMA,アニリン,キノリン及びNTAに関しては約4倍程度,またキシレン及び1,2,3-トリクロロベンゼンについては,約40倍程度高い値として亜急性参照値が設定できた.過塩素酸の水道水中の目標値は,甲状腺へのヨウ素取り込み阻害をエンドポイントとしたヒトボランティア実験から定められており,PMTDI(暫定最大1日耐容摂取量)を根拠として水道水中の目標値が定められている.一日単位の耐容摂取量が目標値の設定根拠であることから,本評価でもPMTDIの値をsaRfDと定めた.このような項目については,水道水質汚染が生じた際に注意が必要となる.

一方,キシレン及び1,2,3-トリクロロベンゼンのように10倍以上高い亜急性参照値が得られた項目については,一時的に飲料水中濃度が目標値を超えた場合でも,本研究で提案する参照値を超えない濃度であれば健康影響の懸念は低いと考えられるため,給水停止の措置は必要ないと判断することが可能となる.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.

表4 成人及び小児の亜急性参照値及び目標値との比較

項目	saRfD ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)	目標値 (mg/L)	成人 (mg/L)	比率	小児 (mg/L)	比率
MX (3-クロロ-4-ジクロロメチル-5-ヒドロキシ-2(5H)-フラノン)	0.55	0.001	0.01	10	0.006	6
キシレン	1500	0.4	40	100	150	38
過塩素酸	10	0.025	0.3	12	0.1	4
N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)	0.036	0.0001	0.0009	9	0.0004	4
アニリン	7	0.02	0.2	10	0.07	4
キノリン	0.033	0.0001	0.0008	8	0.0003	3
1,2,3-トリクロロベンゼン	77	0.02	2	100	0.8	40
ニトリロ三酢酸 (NTA)	140	0.2	4	20	1	5

注意点：この表に示した亜急性参照値は、研究班による研究成果に基づくものであり公的な指針値等に相当するものではない。この参照値は現時点で使用可能な毒性学的知見を用いて算定した値であり、今後、リスク評価に関する新たな知見により変更する可能性がある。また、実際の運用等に当たっては、化学物質の物理化学的性状が利水に及ぼす影響や他法令による指針値との整合性を考慮して参照することが必要である。

(4-4) 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

水道用資機材から溶出し得る化学物質の中で特に毒性情報収集の必要のあると考えられる物質として、1,2-及び1,3-ブタジエン、2,4-トルエンジアミン、アクリル酸、酢酸ビニル及びヒドラジンの毒性情報を収集した。これらの物質は水道水質の要検討項目となっているものの目標値の設定はなされていないが、いずれの物質についても水道水質の目標値を導出し得る毒性情報が存在することが示された。平成15年の水質基準の見直し検討の際には、これらの物質の水道水での検出状況は不明であった。水道管の老朽化に伴う汚染の可能性も否定できないため、今後知見が収集されることが望まれる。今回調査した物質の内、ブタジエンは常温で気体であり、水に対して微溶 ($735 \text{ mg}/\text{L}$ (25°C)) であることから、資機材から溶出したブタジエンの水道水を介する曝露は非常に限定的であると推測された。また、最も低い人健康影響に対する評価値 ($0.21 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) が得られたヒドラジンは、エポキシ樹脂粉体塗装の熱硬化剤として用いられているが、粉体塗装焼き付け後に資機材に残留する可能性は低いと推測されることから、エポキシ樹脂粉体塗装由来のヒドラジンの曝露量も極めて限定的であると考えられた。しかしながら、ヒドラジンは水に易溶であり、かつ毒性の高い物質であることが示された事から、河川、湖沼、地下水、又は水道水等での検出状況等などと照らし合わせ、必要に応じて今後要検討項目として注力すべき物質であることが示唆された。

(5) 水質分析法

23種の農薬とGC部の注入口の汚れに敏感なキャプタホルの計24物質の他に、市販のGC/MS装置性能評価物質18物質を性能評価用の候補物質として選び、検討試験を行った。水質マトリックスとして河川水の抽出液を注入し、マトリックス負荷による装置性能評価物質にどのような影響が生じるのかを調べた。

その結果、マトリックス負荷による定量値や保持時間への影響に関しては、24物質と18物質の間で大きな差はなかったが、ピーク形状への影響のタイミングについては明らかな差が認められた。マトリックスの注入回数に伴い、キャプタンやペンシクロン等の一部の農薬について、定量値やピーク形状に影響を及ぼすことが明らかになった。ただし、GC部のインサートライナー交換やキャピラリーカラム切断等のメンテナンスを実施した後は、これらの影響はほぼ改善され、初期状態に近い装置性能に戻っていることが確認された。また、本試験で選定した装置性能評価物質は、市販のGC-MS装置性能評価物質と比べ、早い段階でピーク形状に影響が現れることがわかった。これらのことは、水道水質の検査スクリーニング分析におけるメンテナンスの時期を判断する上で有用な知見になると考えられる。すなわち、早い段階でピーク形状への影響が現れるペンシクロン等(水道クライテリア)を基準にメンテナンス時期を判断した方が、分析精度を確保する上で望ましいと考えられる。本試験の成果は、水道水質の検査スクリーニング分析法を実用化する上で有用な情報になると期待される。

D. 結論

(1) 微生物

レジオネラ属は遊離残留塩素 > 0.1 mg/L の給水栓ではすべて不検出であった。浄水場 A における凝集沈澱-砂ろ過処理によるトウガラシ微斑ウイルスの除去率は 1.3 ~ 2.0-Log であり、各種の水系感染症ウイルスも同程度除去されると推察され、ウイルス対策は後段の塩素処理に大きく依存していることが改めて確認された。クリプトスポリジウム感染を防止するためには従来の 2-Log 除去ではなく、3-Log 以上の徹底が必要であった。さらに、微生物許容感染リスク 10^{-4} /年の目標には、4-Log 以上が必要と考えられた。

(2) 化学物質・農薬

農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。しかし、農薬要覧 2018 に記載されている平成 29 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年とほぼ同じ量であった。除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく、その後が増加に転じている。登録農薬原体数は新たに 12 化合物が追加され、平成 29 年 9 月現在 591 種類で、平成 16 農薬年度以降増加を続けている。国内 10 水道事業体、国立保健医療科学院（全国の既存の農薬データの少ない浄水場を対象）及び神奈川県内の調査において、河川水・原水では 109 種類、浄水では 54 種の農薬が検出された。河川水、原水では対象農薬の約 6 割が検出されている。それ以外の分類では河川水、原水はその他農薬が 19 種、未分類農薬が 10 種、浄水ではその他農薬が 11 種、未分類農薬が 3 種検出された。テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち、特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。また、アミノメチルリン酸のように農薬の分解物については情報収集とモニタリングの必要性について今後検討する必要がある。農業用途や家庭用でよく用いられるフィプロニル（以下 FIP）については ADI が低いことから検出指標値に対する寄与が比較的高い農薬である。FIP の環境中における分解物の検出事例が報告されている。近年の農薬出荷量を用いて、現行の農薬リストに記載されている農薬等の検出のおそれを再評価したところ、H24-26 から H25-27 へ更新した場合、対象農薬リスト掲載農薬類で 4 農薬、それ以外で 4 農薬が抽出された。ジウロン及びイプフェンカルバゾンは、3~4 地域で新たに検出される可能性が高まっていた。既存の農薬データが少ない全

国 11 の浄水場における実態調査を実施したところ、水道原水からは 35 種類、浄水からは 27 種類の農薬類が検出された。水道原水および浄水から目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。

(3) 消毒副生成物

ジクロロヨード酢酸を 2,4,6-トリヨードフェノールと塩素の反応から合成した。合成過程で生成されるクロロヨード酢酸等を分離・除去し、ICP-MS を用いた全ヨウ素と LC-MSMS のよるヨウ化物イオンを測定することで、ジクロロヨード酢酸定量のための検量線を作成できた。芳香族アミン類からの 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの生成経路は、3,5-ジクロロキノン-4-クロロイミドを経て生成することがわかった。猪名川浄水場では、年間を通じてジハロアセトアミドの検出割合が高かった。茨城県企業局の 2 浄水場ともに原水は 4 種のハロアセトアミド生成能が確認された。シクロヘキシルアミンの主な塩素反応物として、5 つが同定された。シクロヘキシルアミンのオゾン 18 分以上接触後の試料には異臭は検知されなかった。ラフィド藻類 *Gonyostomum semen* のトリクロロ酢酸生成能は、ユーグレナ藻類 *Euglena gracilis* や緑藻類 *Micrasterias hardyi* より 45 ~ 70 倍高いことがわかった。反応時間 4 時間でのトリクロロ酢酸生成能は 63 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ であった。北千葉浄水場において、粒状活性炭のメチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能は、使用開始から 3 年半経過時点で、それぞれ初期値の 4 割及び 3 割程度まで低下していた。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度への指標として、全揮発性窒素が最も有効で、トリクロラミンがその次に有効であった。2 つの浄水場原水を塩素処理した試料の塩素処理由来の臭気について、ガスクロマトグラフィー官能試験法 (GC/O) を用いて解析を行ったところ、臭気の構成は原水により異なるが、共通する臭気があることがわかった。アルキルアミンの塩素処理によるクロラミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けなかった。

(4) リスク評価管理

ホルムアルデヒドのヘンリー定数はクロロホルムと比較して約 $1/10^4$ と非常に小さいが、シャワーや入浴時を想定した 30 分の気液接触時の非平衡状態における分配係数 K_d 値の比は約 $1/500$ であった。この値を用いて、の空气中濃度分布を作成した。ホルムアルデヒド濃度が 2.6 mg/L の水道水を使用すると、水道水からの揮発からのみによって室内空気濃度が基準を

超過する確率は5%であった。しかし、室内環境におけるホルムアルデヒドの主な発生源が建材や家具などからの揮発であることを踏まえると、水道水からの揮発が主な暴露源にならないように、室内空気濃度の基準値に割当率を乗じて水道からの間接暴露量を評価する必要がある。仮にWHOの室内空気中濃度ガイドライン値の20%または10%を水道水由来の揮発分への割当率をすると、許容される水道水中濃度はそれぞれ0.52 mg/L、0.26 mg/Lであった。これらの値はカナダのガイドライン値(0.35 mg/L)に近く、揮発分の吸入リスクを考慮している日本の水道水基準よりも大きい値であった。

塩素処理に伴い、有機リン系農薬DMTPの大部分(最大83%)が速やかにオキソン体へと変換され、ChE活性阻害性にはオキソン体が大きく寄与していることが示された。DMTPオキソン体は水質管理目標設定項目における「農薬類」では測定対象に組み込まれていないが、DMTP原体濃度と合算して管理することが妥当であると提言された。また、ダイアジノンを含む水溶液を塩素処理した場合、オキソン体以外の分解物も若干生成されるが、ChE活性阻害は弱く、現行の水質管理目標設定項目における管理法(原体とオキソン体の合算)は妥当であると判断された。

水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究では、事故や災害などにより一時的に水質汚染の可能性のある化学物質の管理のために、今年度は要検討項目の8項目について短期間曝露を対象とした亜急性評価値[SaRfD (mg/kg/day)]を算出した。

水道用資機材から溶出し得る化学物質の毒性調査としては、日本水道協会(JWWA)発行の水道用資機材自主規格(JWWA規格)を参照し、水道資機材のめっき、塗装、樹脂、ゴムなどに用いられている化学物質のリスト化を行った。その中で水道水質の要検討項目となっているものの目標値が設定されていない6物質を本研究の調査対象物質に選定し、毒性情報を整理した。

(5) 水質分析法

GC/MSスクリーニング分析における装置性能を調べるため、23農薬を含む水道水質関係24物質とGC/MS性能評価用の18物質を用いて評価試験を行った。その結果、マトリックス負荷による定量値や保持時間への影響に関しては、両物質間で大きな差はなかったが、ピーク形状への影響のタイミングについては明らか

な差が認められた。このことは、早い段階でピーク形状への影響が現れるペンシクロン等を基準にメンテナンス時期を判断した方が、分析精度を確保する上で望ましいと考えられた。

今後の展望および課題としては以下があげられる。病原ウイルスとトウガラシ微斑ウイルスの原水・浄水における実態、実浄水場における塩素処理を含む処理性をより詳細に調べ、ウイルス指標としてのトウガラシ微斑ウイルスの有効性を確認し、具体的な指標を提案する。レジオネラ属管理指標としても遊離残留塩素>0.1 mg/Lの重要性を周知する。イプフェンカルバゾンやアミノメチルリン酸、有機リン系農薬メチダチオンDMTPのオキソン体、フィプロニルとそれらの分解物のなど今後監視の必要性が高い農薬があげられ、さらなる農薬の実態調査の実施と水源における存在状況の確認を行い、水質基準逐次改正検討会などにおける農薬リストの見直しのために基礎資料としての提供が期待される。全揮発性窒素については、臭気強度(TON)の補完測定法として、その標準化が期待される。亜急性参照値、要検討項目の毒性情報についても逐次改正検討会などに今後の検討資料として供される可能性がある。GC/MSスクリーニング分析における装置性能の成果は、水道水質の検査スクリーニング分析法として実用化する上で有用な情報になると期待され、スクリーニング分析の適用により水道水質の安全性確保に貢献できると考えられる。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

Miura T, Gima A, Akiba M. Detection of norovirus and rotavirus present in suspended and dissolved forms in drinking water sources. Food Environ Virol. 11(1):9-19, 2019.

Nishikawa, S., Matsui, Y., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Assessment of indirect inhalation exposure to formaldehyde evaporated from water, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 106, 43-49, 2019.

Tsuchioka H, Izumiyama S, Endo T, Wada T,

Harada H, Hashimoto A. Hydroxyapatite powder cake filtration reduces false positives associated with halophilic bacteria when evaluating *Escherichia coli* in seawater using Colilert-18. *J Microbiol Methods*. 2019 Feb 22;159:69-74.

Canh, V.D., Kasuga, I., Furumai, H., Katayama, H., 2019. Viability RT-qPCR Combined with Sodium Deoxycholate Pre-treatment for Selective Quantification of Infectious Viruses in Drinking Water Samples. *Food Environ. Virol.* 11, 40-51.

小林憲弘, 土屋裕子, 堀池秀樹, 増田潤一, 五十嵐良明: 液体クロマトグラフィータンデム質量分析による水道水中の 141 農薬の一斉分析法の開発. *水環境学会誌*, 42(1), 13-25 (2019).

木下輝昭, 山崎貴子, 中川慎也, 小田智子, 小西浩之, 守安貴子: アミトラスおよびその分解物の LC-MS/MS による同時分析および消毒剤による分解挙動. *水環境学会誌*, 42(2), 73-78 (2019).

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Yamashita, R. (2018). Evaluation of the suitability of a plant virus, pepper mild mottle virus, as a surrogate of human enteric viruses for assessment of the efficacy of coagulation-rapid sand filtration to remove those viruses. *Water Research* 120: 460-469.

Kosaka K., Iwatani A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K. and Akiba, M.: Removal of haloacetamides and their precursors at water purification plants applying ozone/granular activated carbon treatment, *Chemosphere*, 2018, 198, 68-74.

Akiyama, M., Matsui, Y., Kido, J., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Monte-Carlo and multi-exposure assessment for the derivation of criteria for disinfection byproducts and volatile organic compounds in drinking water: allocation factors and liter-equivalents per day, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 95, 161-174, 2018.

大屋日登美, 鈴木美雪, 政岡智佳, 中嶋直樹, 古川一郎, 前川純子, 倉文明, 泉山信司, 黒木俊郎, 医療機関の給水設備におけるレジオネラ属菌の汚染実態, *感染症誌* 92: 678 ~ 685, 2018.

Matsumoto, M., Furukawa, M., Kobayashi, K, Iso, T., Igarashi, T., Yamada, T., Hirose, A. A 28-day repeated oral-dose toxicity study of insecticide

synergist N-(2-ethyl-hexyl)-1-isopropyl-4-methylbicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2,3-dicarboximide in rats, *Fundam. Toxicol. Sci.*, 5, 1-11, 2018.

小杉有希, 渡邊喜美代, 鈴木俊也, 小西浩之, 守安貴子: 専用水道の水道水中の非イオン界面活性剤の偽陽性事例. *水道協会雑誌*, 87(7), 17-21 (2018).

2. 著書
なし

3. 解説・総説
なし

4. 学会発表

佐藤 学, 仲野 富美, 上村 仁, 前田 暢子, 浅見 真理. 全国の浄水場における農薬類の実態調査. 第 28 回環境化学討論会 (発表予定)

高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2019). PMAxx-Enhancer-PCR 法による水道原水中の感染性ウイルスの選択的定量. 第 53 回日本水環境学会年会, 甲府, 2019/3/7-9.

松村拓哉, 高力聡史, 白川大樹, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2019). トウガラシ微斑ウイルスを挙動指標とした膜ろ過浄水施設におけるウイルスの処理性評価. 第 53 回日本水環境学会年会, 甲府, 2019/3/7-9.

西川峻登, 松井佳彦, 松下拓, 白崎伸隆, 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価. 第 53 回日本水環境学会年会, 甲府, 2019/3/7-9.

三浦尚之, 鈴木知美, 儀間ありさ, 越後信哉, 秋葉道宏. 病原ウイルスの表流水中存在形態を考慮した汚染指標に関する検討, 第 53 回日本水環境学会年会講演集, 254, 2019.

多田悠人, 奥田恵理香, José Andrés Cordero, 小坂浩司, 越後信哉, 船岡英彰, 倉田彰弘, 伊藤禎彦. ラフィド藻類に由来するトリクロロ酢酸前駆物質の特定解析, 第 53 回日本水環境学会年会講演集, 甲府, 2019. 3, 644.

鈴木知美, 本田恵理, 塩川敦司, 越後信哉, 吉田伸江, 秋葉道宏. ヨウ素化ハロ酢酸の生成特

性に関する調査，第 53 回日本水環境学会年会講演集，甲府，2019 . 3 ， 221 .

Huang, Y., Ohmori, K., Fujita, Y., Matsushita, T., Matsui, Y., Shirasaki, N. and Puspita, R. L. (2019) Identification of cholinesterase-inhibiting transformation products generated during chlorination of organophosphorous pesticide malathion by using orbitrap tandem mass spectrometry, The 53rd Annual Conference of Japan Society on Water Environment (7□9 March 2019), Kofu, Japan.

佐藤 学，仲野 富美，上村 仁 . 「LC/MS/MS 一斉分析法を用いた神奈川県相模川流域における農薬類の実態調査」. 神奈川県衛生研究所 . 第 52 回日本水環境学会年会 . 2018.3.15-17. 年会講演集 p.213. 3/15-17

森智裕，谷口佳二 . フィプロニル分解物の水源河川と浄水処理工程における実態調査 . 日本水道協会関西支部 . 2018.11

三浦尚之，儀間ありさ，荒川直子，篠原成子，松村諭，越後信哉，原本英司，秋葉道宏 . 地下水における病原ウイルス汚染実態調査に向けた検討，平成 30 年度水道研究発表会講演集，770-771，2018 .

白川大樹，白崎伸隆，松下拓，松井佳彦(2018). 培養困難なウイルスの浄水処理性評価に向けた遺伝子封入ウイルス様粒子の創製. 第 26 回衛生工学シンポジウム，札幌，2018/11/8-9.

白崎伸隆，松下拓，松井佳彦 (2018). 浄水処理におけるウイルスの処理性評価と処理技術の高度・高効率化. 外力支援型バイオアッセイ技術コンソーシアム 第 1 回技術セミナー・技術交流会，東京，2018/6/8. 招待講演

山下玲菜，高力聡史，白崎伸隆，松下拓，松井佳彦 (2018). 実浄水処理場におけるウイルスの処理性評価：ナノセラム陽電荷膜とタンジェンタルフローUF 膜を併用した大容量濃縮法の適用. 第 52 回日本水環境学会年会，札幌，2018/3/15-17.

白川大樹，白崎伸隆，松下拓，松井佳彦 (2018). 培養困難な水系感染症ウイルスの浄水処理性評価に向けた遺伝子封入型ウイルス様粒子の創製. 第 52 回日本水環境学会年会，札幌，2018/3/15-17.

岩本和也，目黒健，堀場世樹，宮崎誠生，泉山信司，橋本温，二種の抗クリプトスポリジウムモノクローナル抗体によるオーシスト二重染色の試み，日本水環境学会年会，2018 年 3 月，北海道札幌市

中野勲，山口裕太郎，泉山信司，橋本温，レジオネラ菌のろ過濃縮に用いるメンブレンフィルターおよびろ過法の評価，日本水環境学会年会，2018 年 3 月，北海道札幌市

大河内由美子，泉山信司，前川純子，貯水槽水道で滞留した水道水からのレジオネラ属菌および関連微生物の検出状況，日本防菌防黴学会，2018 年 11 月，東京都

浅野峰子，泉山信司，クリプトスポリジウム対策を目的とした浄水場濁度管理への粒子計の活用，日本水道協会平成 30 年度全国会議（水道研究発表会），2018 年 10 月，福岡県

古川紗耶香，山本貢平，赤坂遼平，泉山信司，河川水からのジアルジア (*Giardia microti*) の検出，日本水道協会水道研究発表会，2018 年 10 月，福岡県

泉山信司，汚染される理由と事例，講演会・シンポジウム「医療機関の給湯・給水系に潜むレジオネラ感染リスク - 実態と予防策 - 」，2018 年 10 月，東京都

泉山信司，水道における病原性微生物への対策，市民公開講座「安全な水道水をめざして - 水質基準に関する研究の最前線」，2018 年 5 月，東京都

泉山信司，浅野峰子，クリプトスポリジウム対策を目的とした浄水場濁度管理への粒子計の活用，2018 年 3 月，東京

Kosaka K. Control of trace pollutants in water during conventional and accidental occurrence, 2018 Busan Waterworks International Workshop, Busan, Korea, 5-6 Sep., 2018, 107-127.

施昊，川口佳彦，越後信哉，小坂浩司，伊藤禎彦 . 全揮発性窒素を用いた水道水のカルキ臭分析手法の検討，第 55 回環境工学研究フォーラム講演集，京都，2018 . 12 ， 11 .

林寛之，畑瀬大樹，松下拓，松井佳彦，白崎伸隆 . GC-MS-O による消毒副生成物の水道水カ

ルキ臭への寄与の評価, 第 26 回衛生工学シンポジウム, 2018, 札幌, 2018. 11.

鈴木知美, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏. 全国における塩素酸の存在実態とその要因 -最新の国際的動向を踏まえた解析-, 平成 30 年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 福岡, 2018. 10, 734-735.

牛江裕行, 武村盛史, 横山直輝, 阿部功介, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏. 水道水中ヨウ素化トリハロメタンの全国実態調査, 平成 30 年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 福岡, 2018. 10, 720-721.

岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏. オゾン/生物活性炭処理によるハロアセトアミド生成能の低減, 第 27 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 東広島, 2018. 6, 97-100.

Ohmori, K., Fujita, Y., Huang, Y., Matsushita, T., Matsui, Y. and Shirasaki, N. (2018) Toxicological contributions of transformation products derived from organophosphorus pesticides during chlorination, IWA World Water Congress 2018 (16-21 September 2018), Tokyo, Japan.

Hirose A, Matsumoto M, Kawamura T, Yamada T, Inoue K, Setting of the subacute guidance value for risk management of emerging issues at the drinking water quality, ASAITOX 2018, (2018.6.19) Pattaya, Thailand

Mariko Matsumoto, Tomoko Kawamura, Kaoru Inoue, Takashi Yamada, Norihiro Kobayashi, Akihiko Hirose : Updates and overview of derivation of subacute guidance values for contaminants in drinking water in Japan, EUROTOX 2018 (2018 年 9 月、ベルギー)

小林憲弘: 水質検査の現状の課題と最新の検討状況. 第 27 回環境化学討論会 自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その 2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).

高木総吉: GC/MS スクリーニング分析法に用いる検量線の比較. 第 27 回環境化学討論会自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その 2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).

宮脇崇: GC/MS スクリーニング分析における装置性能評価. 第 27 回環境化学討論会自由集

会「水質検査の将来のあり方について考える(その 2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).

安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 中島孝江, 北村雅世, 鳥居将士, 吉田直志, 小林憲弘: 水道原水および浄水中における農薬類代謝物の分析方法の検討および実態調査. 第 27 回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).

高木総吉, 小林憲弘, 宮脇崇, 安達史恵, 吉田仁, 木下輝昭, 中川慎也, 梅津萌子, 仲野富美, 辻清美, 上村仁, 大窪かおり, 門上希和夫: ガスクロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中農薬類のスクリーニング分析法の検討. 第 27 回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).

小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: GC/MS スクリーニング分析法を用いた水道原水・水道水中農薬の実態調査. 第 27 回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).

小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 水道水中農薬の GC/MS スクリーニング分析法の開発と実試料への適用. 第 21 回日本水環境学会シンポジウム(2018.9.4 島根県松江市).

小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: GC/MS スクリーニング分析による水道原水・水道水中の 176 農薬の実態調査. 環境科学会 2018 年会(2018.9.10 東京都北区).

小林憲弘: 水道水質検査のためのスクリーニング分析法の開発と適用. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).

高木総吉: GC/MS を用いた農薬類のスクリーニング分析における定性・定量精度評価. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).

宮脇崇: GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).

木下輝昭:環境水中でのアミトラズおよびその分解物の挙動. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).

吉田仁:農薬類代謝物の分析法検討及び浄水場における検出状況. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).

Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Takashi Miyawaki, Kiwao Kadokami, Yoshiaki Ikarashi: Monitoring of 176 agricultural chemicals in raw water and tap water by GC/MS screening analytical method. SETAC North America 39th Annual Meeting (2018. 11. 5 Sacramento, CA, USA).

Sokichi Takagi, Norihiro Kobayashi, Takashi Miyawaki, Fumie Adachi, Jin Yoshida, Yuko Tsuchiya, Kiwao Kadokami: Development of an analytical screening method for agricultural chemicals in drinking water using GC-MS. SETAC North America 39th Annual Meeting (2018. 11. 5 Sacramento, CA, USA).

小池真生子, 長谷川有紀, 安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 中島孝江, 北村雅世, 鳥居将士, 吉田直志, 小林憲弘: 大阪府内河川および浄水場における農薬代謝物の検出状況と浄水処理評価. 平成 30 年度地方衛生研究所全国協議会 近畿支部理化学部会研修会 (2018.11.22 大阪府東大阪市).

小池真生子, 長谷川有紀, 安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 中島孝江, 北村雅世, 鳥居将士, 吉田直志, 小林憲弘: 水環境における農薬代謝物の検出状況と浄水処理評価. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.29 神奈川県横浜市).

長谷川有紀, 小池真生子, 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘: 水環境における除外農薬類の検出特性. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.29 神奈川県横浜市).

土屋裕子, 小林憲弘, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 水道原水・水道水中の 176 農薬の GC/MS スクリーニング分析による実態調査. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.29 神奈川県横浜市).

高木総吉, 小林憲弘, 宮脇崇, 安達史恵, 吉田仁, 土屋裕子, 木下輝昭, 中川慎也, 梅津萌子, 仲野富美, 辻清美, 上村仁, 大窪かおり, 門上希和夫: 176 種農薬を対象とした GC-MS によるスクリーニング分析法の定量精度について. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.30 神奈川県横浜市).

高木総吉: 質量分析計を用いた水質分析におけるターゲットスクリーニング分析法の適用について. 平成 30 年度市町村水道水質共同検査水質講演会 (2018.12.5 大阪府大阪市).

F. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得
(該当なし)

2. 実用新案登録
(該当なし)

3. その他
(該当なし)

G. 謝辞

本研究課題の遂行に際しては, 表 A に示す研究協力者及びその所属組織より協力を頂いた. ここに記して謝す.

表 A

< 微生物分科会 >

栗田 志広	神奈川県内広域水道企業団
大谷 喜一郎	特定非営利活動法人グリーンサイエンス 21
今井 美江	東京都水道局
中嶋 健二	浜松市上下水道部浄水課水質管理グループ
渡邊 洋大	神奈川県企業庁水道水質センター
植木 健一	新潟市水道局
浅野 峰子	横浜市水道局
中嶋 直樹	神奈川県衛生研究所
安藤 正典	水・環境分析技術支援ネットワーク
橋本 温	県立広島大学生命環境学部
大河内 由美	麻布大学生命環境科学部

子	
春日 郁朗	東京大学大学院工学研究科
白崎 伸隆	北海道大学大学院工学研究院
三浦 尚之	国立保健医療科学院
島崎 大	国立保健医療科学院
浅田 安廣	国立保健医療科学院
遠藤 卓郎	国立感染症研究所細菌第一部
田部井 由紀子	東京都健康安全研究センター

< 化学物質・農薬分科会 >

相澤 貴子	(公財)水道技術研究センター
鎌田 素之	関東学院大学理工学部
関川 慎也	八戸圏域水道企業団
三浦 晃一	仙台市水道局
浅見 真紀	茨城県企業局
石橋 美幸	千葉県水道局
笠原 典秀	神奈川県内広域水道企業団
高橋 英司	新潟市水道局
桐山 秀樹	奈良県水道局
谷口 佳二	神戸市水道局
友永 裕一郎	広島市水道局
井上 剛	福岡県南広域水道企業団
佐藤 学	神奈川県衛生研究所
成田 健太郎	株式会社 NJS 東部支社

< 消毒副生成物分科会 >

小牧 裕佳子	静岡県立大学
辻 正仁	東京都水道局
柴 雅彦	茨城県企業局
木村 直広	北千葉広域水道企業団
仲田 義信	川崎市上下水道局
船岡 英彰	京都市上下水道局
北本 靖子	大阪市水道局
孝石 健	大阪広域水道企業団
中村 英靖	阪神水道企業団
倉田 彰弘	奈良県水道局
塩川 敦司	沖縄県企業局
市川 豊	東京都水道局
清宮 佳幸	千葉県水道局
庭山 秀一	新潟市水道局

< リスク評価管理分科会 >

井上 薫	国立医薬品食品衛生研究所
------	--------------

	所
山田 隆志	国立医薬品食品衛生研究所
鈴木 俊也	東京都健康安全研究センター
西村 哲治	帝京平成大学
城島 光司	国立医薬品食品衛生研究所
江馬 眞	国立医薬品食品衛生研究所
長谷川 隆一	国立医薬品食品衛生研究所
小野 敦	国立医薬品食品衛生研究所
川村 智子	国立医薬品食品衛生研究所
山口 治子	国立医薬品食品衛生研究所
五十嵐 智女	国立医薬品食品衛生研究所
磯 貴子	国立医薬品食品衛生研究所
町田 高広	公益社団法人日本水道協会

< 水質分析法分科会 >

五十嵐良明	国立医薬品食品衛生研究所
内野 正	国立医薬品食品衛生研究所
土屋 裕子	国立医薬品食品衛生研究所
吉田 仁	地独)大阪健康安全基盤研究所
安達 史恵	地独)大阪健康安全基盤研究所
古閑 豊和	福岡県保健環境研究所
鈴木 俊也	東京都健康安全研究センター
小西 浩之	東京都健康安全研究センター
木下 輝昭	東京都健康安全研究センター
山崎 貴子	東京都健康安全研究センター
門上希和夫	北九州市立大学
大窪かおり	佐賀県衛生薬業センター
山田 早紀	佐賀県衛生薬業センター
上村 仁	神奈川県衛生研究所

仲野 富美	神奈川県衛生研究所
辻 清美	神奈川県衛生研究所
川元 達彦	兵庫県立健康生活科学研究所
井上 亘	兵庫県立健康生活科学研究所
栃本 なお子	兵庫県立健康生活科学研究所
鈴木 雅和	兵庫県立健康生活科学研究所
寺中 郁夫	埼玉県企業局水質管理センター
齋藤 賢知	埼玉県企業局水質管理センター
柿沼 良介	川崎市上下水道局
野村あづみ	川崎市上下水道局
林 幸範	横須賀市上下水道局
平林 達也	大阪市水道局工務部水質

	試験所
古川 浩司	一財)三重県環境保全事業団
中村 弘揮	一財)岐阜県公衆衛生検査センター
岩間 紀知	一財)岐阜県公衆衛生検査センター
粕谷 智浩	一財)千葉県薬剤師会検査センター
浴口 典幸	一財)千葉県薬剤師会検査センター
豊崎 緑	千葉県衛生研究所
横山 結子	千葉県衛生研究所
坂田 脩	埼玉県衛生研究所
渡邊 弘樹	埼玉県衛生研究所
大家 寿彦	横須賀市健康安全科学センター

平成 30 年度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）

水道水質の評価及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）

分担研究報告書

微生物に関する研究 - 微生物分科会 -

研究分担者	泉山 信司	（国立感染症研究所寄生動物部）
研究分担者	松下 拓	（北海道大学大学院工学研究院）
研究分担者	秋葉 道宏	（国立保健医療科学院）
研究分担者	片山 浩之	（東京大学大学院工学研究科）
研究協力者	栗田 志広	（神奈川県内広域水道企業団）
研究協力者	大谷 喜一郎	（元神奈川県内広域水道企業団）
研究協力者	今井 美江	（東京都水道局）
研究協力者	渡邊 洋大	（神奈川県企業庁水道水質センター）
研究協力者	植木 健一	（新潟市水道局）
研究協力者	浅野 峰子	（横浜市水道局）
研究協力者	中嶋 直樹	（神奈川県衛生研究所）
研究協力者	黒木 俊郎	（岡山理科大学獣医学科）
研究協力者	安藤 正典	（元山梨大学工学部）
研究協力者	橋本 温	（県立広島大学生命環境学部）
研究協力者	大河内 由美子	（麻布大学生命環境科学部）
研究協力者	春日 郁朗	（東京大学大学院工学研究科）
研究協力者	白崎 伸隆	（北海道大学大学院工学研究院）
研究協力者	三浦 尚之	（国立保健医療科学院）
研究協力者	浅田 安廣	（国立保健医療科学院）
研究協力者	島崎 大	（国立保健医療科学院）
研究協力者	遠藤 卓郎	（国立感染症研究所細菌第一部）

研究要旨

貯水槽水道の給水栓を対象として、塩素の残留状況が異なる給水栓から初流水を採取し、レジオネラ属による汚染状況と残留塩素濃度を調査した。レジオネラ属は遊離残留塩素が 0.1 mg/L を越えて残留している給水栓からはすべて不検出であった。以前の対象施設は蛇口のレジオネラ汚染に苦慮していたが、自己水源の井戸水への切り替えに伴って追加の遊離塩素消毒が徹底され、汚染は大きく改善した。

ウイルス指標として期待されるトウガラシ微斑ウイルスは、実際の浄水処理における挙動に関心が寄せられている。急速ろ過の凝集沈澱-砂ろ過処理を実施している国内浄水場 A において、トウガラシ微斑ウイルスの処理性を通年で評価した。PCR 法にて評価した凝集沈澱-砂ろ過処理によるトウガラシ微斑ウイルスの除去率は、1.3~2.0-Log であり、除去率の季節的な変動は小さかった。除去率は凝集沈澱-砂ろ過処理の室内実験と同程度であり、再現

性が得られた。トウガラシ微斑ウイルスが凝集沈澱-砂ろ過処理により 1.6-Log 除去される浄水場 A においては、各種水系感染症ウイルスも 1.6-Log 程度除去されるものと推察された。浄水場における凝集沈澱-砂ろ過処理によるウイルスの除去率は 2-Log 未満であり、ウイルス対策は後段の塩素処理に大きく依存していることが改めて確認された。

クリプトスポリジウムは塩素消毒に抵抗性があることから、水道を介した散発的な感染が懸念される。1 個のクリプトスポリジウムで感染する確率は、かつて 165 個で 50% (1 個で 0.4% 程度) と計算されていた。ところが感染しやすい種と株が存在し、今では USEPA で 1 個が 10% 程度の感染確率、WHO が 20% と計算の前提が更新され、桁違いに感染確率が大きいことが想定されている。10⁻⁶ DALYs (障害調整生存年数) の目標維持には、従来の 2-Log 除去ではなく、3-Log 以上の徹底が必要であった。微生物許容感染リスク 10⁻⁴/年の目標には、4-Log 以上が必要であった。対策としては、2 ないし 3-Log の除去率が期待される凝集沈澱ろ過の急速ろ過によるシングルバリアだけでなく、マルチプルバリアとして紫外線処理や膜処理に、当面の対策として二段凝集の導入、集水域の管理にモニタリングや排水処理の徹底など、水質の維持向上が将来の方向と考えられた。

A. 研究目的

微生物分科会では水道の微生物汚染に係る問題として細菌、腸管系ウイルス、そして耐塩素性病原微生物を検討し、水道の微生物学的な安全性向上を目指している。

A1 貯水槽水道の蛇口のレジオネラ汚染

水道水は、塩素消毒が消失すると雑菌が増殖するが、このことにあまり注意が払われてこなかった。この雑菌を捕食増殖する自由生活性アメーバが存在し、さらにヒトに重篤な肺炎やポンティアック熱を引き起こすレジオネラ属菌 (*Legionella*) が増殖することから、問題となる。この汚染は塩素消毒が無くなると生じてしまい、途中配管、貯水槽、末端給水栓等の衛生的な管理が必要である¹⁾。以前から蛇口のレジオネラ属菌汚染に苦慮していた貯水槽水道の給水栓を対象として、塩素の残留状況が異なる初流水を採取し、レジオネラ属菌と残留塩素濃度の調査を企図した。

A2 凝集沈澱-砂ろ過処理を実施している実浄水場におけるトウガラシ微斑ウイルスの処理性評価

ウイルスによる水系感染症の制御に資する

ため、浄水工程におけるウイルス除去率を検討している。米国環境保護局 (USEPA) は、汚染物質の候補 (Contaminant Candidate List 4: CCL4) として、アデノウイルス、エンテロウイルス (ポリオウイルス、コクサッキーウイルス、エコーウイルスを含む)、A 型肝炎ウイルス、カリシウイルス (ノロウイルス、サポウイルスを含む) の 4 種のウイルスを挙げている²⁾。しかし培養・定量の難しさ等の理由から、これらの水系感染症ウイルスの特に凝集やろ過といった物理的な処理性に関する知見は少ないのが現状である³⁻⁶⁾。実浄水場における水系感染症ウイルスの処理性を評価した事例が見られるものの^{7,8)}、処理水中のウイルス濃度は非常に低く、数百~数千 L の処理水を濃縮した場合であっても不検出/定量下限以下となることが少なくない。そのため、浄水場におけるウイルスの処理性を、水系感染症ウイルスを直接定量することにより正確に把握することは事実上困難な現状にある。

このような状況の中、植物ウイルスであるトウガラシ微斑ウイルスが着目されている。同ウイルスは、ヒトの糞便中に最も多量に存在する RNA ウイルスで⁹⁾、水道原水を含む

水環境中において、他の水系感染症ウイルスよりも大幅に高い濃度で存在し¹⁰⁻¹²⁾、そのほとんどがヒト糞便由来とされていることから^{10・11)}、水道のウイルス指標として期待されている。これまでに水系感染症ウイルスとトウガラシ微斑ウイルスの凝集沈殿-砂ろ過処理における除去率は、同程度との結果が得られている¹³⁾。ウイルス指標として活用するにあたって、実際の浄水処理におけるトウガラシ微斑ウイルスの挙動に関心が持たれる。そこで本研究では、国内浄水場におけるトウガラシ微斑ウイルスの処理性を通年で評価し、季節変動の有無を確認することとした。

また、感染価を有するウイルスを選択的に検出する Viability PCR 法が開発されてきているが、水道におけるウイルス測定法としての適用可能性を評価するため、水道水を対象とした Viability PCR 法を試みた。

A3 散発的なクリプトスポリジウム感染を防止するための対策

非血性の水様下痢を呈するクリプトスポリジウム症は、糞口感染し、塩素消毒に抵抗性があることから、水道を介して大規模な集団感染が発生した。一方、大きな集団感染だけでなく、低濃度の汚染から散発的な感染が生じてしまうことも問題になる。10L 中に 0.08 個のクリプトスポリジウム濃度の水道水を給水人口 6 万人に対して供給し、218 人の患者発生が英国で報告されている¹⁴⁾。

1 個のクリプトスポリジウム(オーシスト)で感染する確率は、かつて 165 個で 50% (1 個で 0.4% 程度)と計算されていた^{15, 16)}。ところが感染しやすい種と株が存在し、今では USEPA(米国環境保護庁)で 1 個が 10%程度(4 から 16%)の感染確率^{17, 18)}、WHO(世界保健機関)が 20%と計算の前提が更新され^{19, 20)}、桁違いに感染確率が大きいと想定されている。現在の国内におけるクリプトスポリジウム対策を目的とした浄水処理は、前提が桁違いに変化した結果、除去率も桁違いに必要な状態に陥っている。そこで本

研究では新しい感染確率を前提として、水道を介した感染症抑止の目標である 10^{-6} DALYs(障害調整生存年数、disability-adjusted life year(s))、あるいは微生物許容感染リスク 10^{-4} /年(年間、1 万人に 1 人)を達成するのに必要な除去率を改めて算出した。平成 15 年の厚生科学審議会では 1 個で 0.4%の感染確率と 1 個/10L の原水汚染を仮定し、凝集沈殿ろ過による 2-Log の除去率で、概ね 10^{-6} DALYs の目標を達成できると想定されていた²¹⁾。3-Log の除去率なら、微生物許容感染リスク 10^{-4} /年も概ね達成できていた。国内で多く行われているポリ塩化アルミニウム(PAC)を用いた凝集沈殿ろ過(急速ろ過)は、2 ないし 3-Log のクリプトスポリジウム除去が得られるとされる。そして平成 19 年の水道におけるクリプトスポリジウム等対策指針に従い、ろ過池出口の濁度を 0.1 度以下とすることで、除去率の維持が徹底されている²²⁾。

B. 研究方法

B1 貯水槽水道の蛇口のレジオネラ汚染

給水栓のレジオネラ汚染と残留塩素濃度の関係を明らかにすることを目的として、大学構内の給水栓 20 カ所から初流水約 4 L の採水を 12 回行った。今年度は遊離塩素が微量(~ 0.2 mg/L)に残留している給水栓を対象として重点的に調査を実施した。残留塩素濃度は HACH 社残留塩素測定用試薬を用いて、開栓直後、採水中、採水後の各濃度を測定した。レジオネラ測定は、試料 1 L を Isopore メンブレンフィルター(孔径 $0.2 \mu\text{m}$, メルクミリポア社製)でろ過した後、酸処理を行い 10 mL に濃縮し、GVPN 培地を用いて 37°C で 7~10 日間培養した。生育したレジオネラ様コロニーは斜光法による実体顕微鏡観察、L(+)-システイン要求性試験を行った後に、LEG228-LEG858 プライマー対を用いてレジオネラ確定試験を行った²³⁾。自由生活性アメーバは、試料 1 L を孔径 $8 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルター(ザルトリウス社製)を用いてろ過捕集した。20 mL の PSA バッファーに再懸濁した後、さらに $1,000\times\text{g}$, 5 分間の遠心分離により得た 1

mL の濃縮液を、熱不活化大腸菌を塗布した無栄養寒天培地を用いて 30 °C で培養した。

2017(H29)年度末に大学内の複数の建物において、水道事業者からの受水から、ほとんどを自家水源の井水でまかなう水供給システムへの切り替えがあった。処理フローは、原水(地下水) 前塩素処理(鉄・マンガン対策と消毒) 砂ろ過処理 軟水化(イオン交換処理) UF 膜処理(孔径 0.005 μm) 次亜塩素酸ナトリウム注入であった。

B2 凝集沈澱-砂ろ過処理を実施している実浄水場におけるトウガラシ微斑ウイルスの処理性評価

実浄水場におけるトウガラシ微斑ウイルスの処理性を評価するため、浄水場 A の原水、あるいは浄水処理工程水 80 ~ 1,500 L におけるトウガラシ微斑ウイルスの濃度を定量した。昨年度報告した 2017 年 10 月、11 月、12 月の採水に引き続き、今年度は 2018 年 5 月、7 月、11 月に採水を実施した。

大容量試料水に適用可能なウイルス濃縮法として、当該研究で開発したナノセラム陽電荷膜を用いたウイルス濃縮法を使用した。すなわち、浄水場 A 内において原水 80 ~ 250 L、沈澱水 100 ~ 550 L、チオ硫酸ナトリウムのインライン添加により残留塩素を中和した砂ろ過水 100 ~ 1,000 L、あるいは浄水 100 ~ 1,500 L を、ポンプを用いて 3 ~ 7 L/min の初期流速にてナノセラム陽電荷膜(膜孔径: 2 μm)に通水した。

膜に吸着したウイルスを脱着させるウイルス溶出液として pH 9.5 の 1.5% (w/w) ビーフエキス溶液(0.05 M グリシン含有)350 mL を添加し、1 分間浸漬させた。未使用のビーフエキス溶液 150 mL を膜に通水することにより、ビーフエキス溶液と共に、ウイルスを回収した。浸漬時間を増しながらこの溶出操作を 3 回繰り返す、合計 2 L のビーフエキス溶液にウイルスを濃縮した(一次濃縮)。ウイルス溶液の pH を HCl にて 3.5 に調整した

後、30 分間攪拌することにより、溶液中のビーフエキスを凝集した。これを 2,500 × g にて 15 分間遠心分離することにより、上澄水と凝集フロックを分離した。

上澄水については、タンジェンタルフロー UF 膜(分画分子量: 300 kDa)を用いて 20 mL まで濃縮し、更にメンブレンフィルター(膜孔径: 0.45 μm)にてろ過した(二次濃縮[上澄み])。一方、凝集フロックについては、pH 9 の 0.15 M リン酸バッファーを添加し、160 rpm にて 10 分間振とうすることにより、凝集フロックを溶解した。これを 4,000 × g にて 10 分間遠心回収した後、pH を HCl にて 7.0 に調整することにより 20 mL まで精製・濃縮し、更にメンブレンフィルター(膜孔径: 0.45 μm)にてろ過した(二次濃縮[フロック])。

以上の二次濃縮[上澄み]及び二次濃縮[フロック]より、リアルタイム定量 PCR 法を用いて、トウガラシ微斑ウイルス濃度を定量した。QIAamp MinElute Virus Spin Kit (Qiagen) を用いて RNA を抽出し、High Capacity cDNA Reverse Transcription Kit with RNase Inhibitor (Applied Biosystems) を用いた逆転写により cDNA を合成した。合成した cDNA を TaqMan Universal Master Mix II, no UNG (Applied Biosystems) Distilled water、トウガラシ微斑ウイルスに特異的なプライマー(最終濃度: 400 nM、タカラバイオ)及びプローブ(最終濃度: 250 nM Applied Biosystems) と混合した後、リアルタイム定量 PCR 装置 (Applied Biosystems 7,300, Applied Biosystems) に供することにより、トウガラシ微斑ウイルス濃度を定量した。トウガラシ微斑ウイルスの Log 除去率 (Log[C₀/C]; C₀: 原水のトウガラシ微斑ウイルス濃度, C: 処理後のトウガラシ微斑ウイルス濃度) を算出した。

Viability PCR 法の評価方法として、高温不活化したウイルスおよび塩素消毒したウイルスを対象に、ブラック法との乖離がより少ない方法が優れていることとして評価した。また、浄水試料へ

の適用性評価としては、浄水場において原水及び緩速ろ過水、凝集沈殿砂ろ過・オゾン生物活性炭処理・休息砂ろ過水、凝集沈殿砂ろ過水の処理水を濃縮したもの(20L-560L)に、アイチウイルス(AiV)をモデルウイルスとして添加したものをを用いた。ethidium monoazide (EMA)、propidium monoazide (PMA) および cis-dichlorodiammineplatinum (CDDP)を用いた前処理によりカプシドで保護されていないウイルスゲノムを不活化し、その後定量的PCR法により測定した。また、前処理の効果を高めるため、界面活性剤SDを添加した処理についても有効性を実験的に比較した。

B3 散発的なクリプトスポリジウム感染を防止するための対策

感染確率は前述の通り、従来が165個で50%(1個で0.4%程度、すなわち感染確率P、摂取数N、パラメータ $k=238.6$ のとき、 $P=1-\exp(-N/k)$ で感染確率が計算され、 $N=1$ の時は $P=1-\exp(-1/238.6)=0.0042$)とされていた^{15, 16, 21})。USEPAでは新しく4から16%とされることから、中間で10%を代表とした^{17, 18})。WHOは20%とした^{19, 20})。飲水量は、従来の非加熱飲水量は1Lとされたが²¹)、実際はずっと少ないとされ、200mLでの計算を加えた²⁴)。クリプトスポリジウム症のDALYは、従来は0.00103、現在は0.0015とした¹⁹⁻²¹)。原水のクリプトスポリジウム汚染については、当時の状況から大きく変化せず、1個/10Lの前提をそのままとした。検出数の多い河川ではブタ型が多かった一方で¹⁾、家庭排水を多く含む下水からクリプトスポリジウム等の検出が指摘されていた²⁵)。クリプトスポリジウムは5類感染症の全数届出疾患だが、未だに特效薬がなく、一般病院での検査もされていない²⁶)。感染確率の計算には、Excel(Microsoft)を使用した。

C. 研究結果および考察

C1 貯水槽水道の蛇口のレジオネラ汚染

遊離残留塩素濃度とレジオネラ濃度の関係を、

井水切り替え前の結果と、井水切り替え後の2018(H30)年度の結果を合わせて、図1に示した。2018(H30)年度の採水試料の遊離残留塩素濃度は、不検出~0.65 mg/Lに分布していたが、遊離残留塩素が0.04 mg/Lに低下していた2試料からのみレジオネラ属菌が検出され、その濃度は70および 4.7×10^3 CFU/Lであった。井水切り替え前は多くの給水栓で遊離塩素濃度の低下とレジオネラ属菌の検出があったが、井水切り替え後は残留塩素の消費が進んだ給水栓のみからレジオネラが検出され、多くの給水栓では不検出となった(図1)。適切に管理された給水栓水の残留塩素濃度が0.7 mg/L前後に達し、切替前の0.5 mg/L前後より向上があり、塩素消毒の徹底がレジオネラ減少の理由と考えられた。なお、レジオネラが検出された給水栓からは自由生活性アメーバも少ないながらも継続して検出されていた(~10 PFU/L)。

C2 凝集沈殿-砂ろ過処理を実施している実浄水場におけるトウガラシ微斑ウイルスの処理性評価

浄水場Aにおいて、トウガラシ微斑ウイルスの処理性を評価した(図2)。PCR法にて評価した原水におけるトウガラシ微斑ウイルス濃度は $10^{0.7} \sim 1.6$ copies/mLとなり、定量可能な程度に高い濃度で存在した。また、季節的な濃度変動も小さかった。

凝集沈殿処理水及び砂ろ過処理水におけるトウガラシ微斑ウイルス濃度はそれぞれ $10^{-0.7} \sim 0.7$ copies/mL、 $10^{-0.9} \sim -0.1$ copies/mLとなり、原水に比べて濃度の低減が確認された(図2)。従って、凝集沈殿-砂ろ過処理はウイルスの除去に有効であることが示された。除去率は、 $1.3 \sim 2.0$ -Log(平均1.6-Log)であり、除去率の季節的な変動は小さかった(図2)。

細かく見ると、凝集沈殿単独で平均1.2-Logの除去率であった(図3)。凝集沈殿と砂ろ過の間に、統計的な有意差が認められ($P < 0.05$)後段の砂ろ過処理も、ウイルス除去に寄与していることが示された(砂ろ過単独で

平均 0.4-Log)

塩素処理後の浄水におけるトウガラシ微斑ウイルス濃度は $10^{-1.4} \sim 0.3$ copies/mL となり、砂ろ過後に比べて濃度が低減した場合もあった。しかしながら、凝集沈澱-砂ろ過の除去率と塩素処理の除去率(低減率)の間に有意差はなかった ($P > 0.05$)。本研究でトウガラシ微斑ウイルスの定量に用いた PCR 法は、消毒効果の過小評価に繋がる懸念があり、除去率(低減率)の解釈には注意が必要であった。

以上の通り、浄水場 A において得られた除去率は、これまで実施した凝集沈澱-砂ろ過処理の室内実験の除去率(水質の異なる全国 8カ所の水道原水を用いた場合に得られた除去率; 範囲: 0.3 ~ 2.5-Log, 平均: 1.5-Log)¹³⁾と同程度であった。すなわち、実浄水場におけるウイルスの除去率は、室内実験により再現可能と示唆された。加えて、各種水系感染症ウイルスも同程度除去されるものと推察された。一方で、浄水場における物理的処理(凝集沈澱-砂ろ過処理)によるウイルスの除去率は 2-Log 未満であり、ウイルス対策は後段の塩素処理に大きく依存していることが改めて確認された。

Viability PCR については、SD を用いたほうが高温不活化したウイルスの誤陽性が少なくなることが分かった。また、EMA, PMA および CDDP では、CDDP が最も誤陽性が少なくなるという結果が得られた。塩素消毒に対しても同様の結果が得られた。このことから、SD を併用した CDDP が Viability PCR の前処理として最も優れていることが分かった。

浄水場における試料からの阻害については、PCR に対する阻害のほうが SD-CDDP 前処理に対する阻害よりも大きく、浄水試料においては SD-CDDP 処理は問題なく行えることが分かった。

C3 散発的なクリプトスポリジウム感染を防止するための対策

クリプトスポリジウムの感染確率が 0.4%から

10ないし20%に高まった分、浄水場における除去率を、+1.4ないし+1.7-Log 高めたら良いと単純計算できた(= $\text{Log}_{10}(10 / 0.4)$ 、あるいは = $\text{Log}_{10}(20 / 0.4)$)。それだけでは理解しづらい、理解が得られにくいので、もう少し具体的な数値を当てて以下の通り計算をした。

従来に想定されていた、水道を介したクリプトスポリジウム感染確率を表 1 に再掲した(厚生科学審議会資料、平成 15 年)。当時は 2-Log 除去で、目標の 10^{-6} DALYs が概ね達成される計算であった(表 1)。3-Log 除去率の感染確率は 1.5×10^{-4} となり、微生物許容感染リスク 10^{-4} /年の目標にも概ね届く計算であった(表 1)。非加熱飲水量や曝露量は仮定に過ぎず、Log 除去率に厳密な数字を求める意味はあまりないが、 10^{-6} DALYs ならびに微生物許容感染リスク 10^{-4} /年から逆算すると、2.2ないし 3.2-Log が必要との計算であった(表 1、右 2 列)。2ないし 3-Log の除去率が想定される凝集沈澱ろ過以外にも、汚染のモニタリングや集水域の管理といった対策もあって、実質 2.2ないし 3.2-Log に達することが期待されたであろう。

新しい感染確率として 10%を仮定して先述と同様に計算した場合、3-Log の除去が徹底されれば 3.8×10^{-6} DALYs となり、(その他の対策を含め 3.6-Log に達すれば)何とか目標が達成できることとなった(表 2A)。ただ微生物許容感染リスク 10^{-4} /年は守れず、これを達成するには逆算で 4.6-Log の除去が必要であった。感染確率に 20%を仮定した場合、目標の 10^{-6} DALYs と微生物許容感染リスク 10^{-4} /年を守るには、それぞれ逆算で 3.9-Log、4.9-Log が必要であった(表 2B)。感染確率の 10%と 20%の違いは少なく、求められる Log 除去率は 0.3-Log 程の増加に留まった。すなわち、感染確率 0.4%からは桁違いであったが、10%と 20%の間は大差なかった。

近年は非加熱の水道水の飲用が減っていることから 1L ではなく 200mL を仮定し、併せてクリプトスポリジウム感染の健康影響度を更新してみた(従来 0.00103 から 0.0015 DALYs とし

た)。ちなみに単純計算で浄水処理に必要な処理能力は、飲水量の低下で 0.7-Log 下がり (=Log10(0.2 / 1))、健康影響度が上がることで 0.16-Log 上がる (=Log10(0.0015 / 0.00103))。

具体的には、感染確率が 10% の場合は、3-Log の除去が徹底されれば 1.1×10^{-6} DALYs となり、目標は概ね達成できる計算であった(表 3A)。ただし微生物許容感染リスク 10^{-4} /年は守れず、これを達成するには逆算で 3.9-Log の除去が必要であった。感染確率が 20% の場合、3-Log の除去が徹底されれば 2.2×10^{-6} DALYs となり、(その他の対策を含め 3.3-Log で)目標が達成できる計算であった(表 3A)。微生物許容感染リスク 10^{-4} /年を達成するには、逆算で 4.2-Log の除去が必要であった。

以上の計算により、 10^{-6} DALYs の維持には、従来の 2-Log 除去ではなく、3-Log 以上の徹底が必要であった。微生物許容感染リスク 10^{-4} /年を目標とする場合は、4-Log 以上の除去率が必要であった。総合すると、必要な除去率は 3 ないし 5-Log の範囲にあると計算された。凝集沈殿ろ過による急速ろ過はクリプトスポリジウムを 2 ないし 3-Log の除去が可能とされるが、現状は処理能力の不足が懸念された。加えてシングルバリアでは心もとないので、マルチプルバリアとして紫外線処理や膜処理、当面の対策として二段凝集などが追加の処理として考えられた。本研究で求めた 3 ないし 5-Log の除去率は、患者数から計算した、大規模集団感染を未然に防ぐのに必要な 3 ないし 5-Log とも対応する結果であった²⁷⁾。

D. 結論

D1 貯水槽水道の蛇口のレジオネラ汚染

蛇口のレジオネラ汚染に苦慮していた貯水槽水道の給水栓を対象として、塩素の残留状況が異なる給水栓から初流水を採取し、レジオネラ属と自由生活性アメーバを測定した。レジオネラ属は遊離残留塩素が 0.1 mg/L を越えて残留している給水栓からはすべて不検出となり、井水切り替えに伴う塩素消毒の徹底により、レジオネ

ラ汚染は大きく改善していた。

D2 凝集沈殿-砂ろ過処理を実施している実浄水場におけるトウガラシ微斑ウイルスの処理性評価

浄水場 A における凝集沈殿-砂ろ過処理によるトウガラシ微斑ウイルスの除去率は、1.3 ~ 2.0-Log であり、季節変動は小さかった。室内実験と同程度の除去率であり、実浄水場におけるウイルスの除去率を、室内実験により再現できると示唆された。トウガラシ微斑ウイルスが凝集沈殿-砂ろ過処理により 1.6-Log 除去される浄水場 A においては、各種の水系感染症ウイルスも 1.6-Log 程度除去されると推察された。浄水場における物理的処理(凝集沈殿-砂ろ過処理)によるウイルスの除去率は 2-Log 未満であり、ウイルス対策は後段の塩素処理に大きく依存していることが改めて確認された。

浄水試料を対象として、0.1%SD を併用した CDDP 前処理により、選択的に感染価を有するウイルスを検出する PCR 法が可能であることが分かった。

D3 散発的なクリプトスポリジウム感染を防止するための対策

感染確率を従来の 0.4% ではなく 10 ないし 20% に増加、かつ非加熱飲水量を従来の 1L から 200mL へ減少を仮定した。 10^{-6} DALYs の目標維持には、従来の 2-Log 除去ではなく、3-Log 以上の徹底が必要であった。微生物許容感染リスク 10^{-4} /年の目標には、4-Log 以上が必要であった。総合すると 3 ないし 5-Log の除去率が必要と考えられた。対策としては、2 ないし 3-Log の除去率が期待される凝集沈殿ろ過の急速ろ過によるシングルバリアだけでなく、マルチプルバリアとして紫外線処理や膜処理に、当面の対策として二段凝集の導入、集水域の管理にモニタリングや排水処理の徹底など、水質の維持向上が将来の方向と考えられた。

E. 参考文献

1. 泉山信司、秋葉道宏、松下拓他、「水道水質の評価及び管理に関する総合研究 - 微生物分科会 - 」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) (研究代表者、松井佳彦) より、平成 28 年度分担研究報告書
2. U.S. Environmental Protection Agency. (2016) Drinking Water Contaminant Candidate List 4, EPA-HQ-OW- 2012-0217, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
3. Jacangelo, J. G., Adham, S. S. and Lainé, J. M. (1995) Mechanism of Cryptosporidium, Giardia, and MS2 virus removal by MF and UF, *Journal of the American Water Works Association*, **87**(9), 107–121.
4. Sobsey, M. D., Battigelli, D. A., Shin, G. A. and Newland, S. S. (1998) RT-PCR amplification detects inactivated viruses in water and wastewater, *Water Science and Technology*, **38** (12), 91–94.
5. Fiksdal, L. and Leiknes, T. O. (2006) The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water, *Journal of Membrane Science*, **279**(1-2), 364–371.
6. Hijnen, W.A.M. and Medema, G.J. (2010) Elimination of micro-organisms by drinking water treatment processes: a review, 8-9, IWA Publishing, London, UK.
7. Albinana-Gimenez, N., Clemente-Casares, P., Bofill-Mas, S., Hundesa, A., Ribas, F. and Girones, R. (2006) Distribution of human polyomaviruses, adenoviruses, and hepatitis E virus in the environment and in a drinking-water treatment plant. *Environmental Science and Technology* **40**(23), 7416-7422.
8. Albinana-Gimenez, N., Miagostovich, M.P., Calqua, B., Huguet, J.M., Matia, L. and Girones, R. (2009) Analysis of adenoviruses and polyomaviruses quantified by qPCR as indicators of water quality in source and drinking-water treatment plants. *Water Research* **43**(7), 2011-2019.
9. Zhang, T., Breitbart, M., Lee, W.H., Run, J.Q., Wei, C.L., Soh, S.W.L., Hibberd, M.L., Liu, E.T., Rohwer, F. and Ruan, Y.J. (2006) RNA viral community in human feces: prevalence of plant pathogenic viruses. *Plos Biology* **4**(1), 108-118.
10. Rosario, K., Symonds, E.M., Sinigalliano, C., Stewart, J. and Breitbart, M. (2009) Pepper mild mottle virus as an indicator of fecal pollution. *Applied and Environmental Microbiology* **75**(22), 7261-7267.
11. Hamza, I.A., Jurzik, L., Uberla, K. and Wilhelm, M. (2011) Evaluation of pepper mild mottle virus, human picobirnavirus and Torque teno virus as indicators of fecal contamination in river water. *Water Research* **45**(3), 1358-1368.
12. Haramoto, E., Kitajima, M., Kishida, N., Konno, Y., Katayama, H., Asami, M. and Akiba, M. (2013) Occurrence of pepper mild mottle virus in drinking water sources in Japan. *Applied and Environmental Microbiology* **79**(23), 7413-7418.
13. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Yamashita, R. (2018). Evaluation of the suitability of a plant virus, pepper mild mottle virus, as a

- surrogate of human enteric viruses for assessment of the efficacy of coagulation-rapid sand filtration to remove those viruses. *Water Research* 120: 460–469.
14. Mason BW, Chalmers RM, Carnicer-Pont D, Casemore DP. A *Cryptosporidium hominis* outbreak in North-West Wales associated with low oocyst counts in treated drinking water. *J Water Health*. 2010 Jun;8(2):299-310.
 15. DuPont HL, Chappell CL, Sterling CR, Okhuysen PC, Rose JB, Jakubowski W. The infectivity of *Cryptosporidium parvum* in healthy volunteers. *N Engl J Med*. 1995 Mar 30;332(13):855-9.
 16. Haas CN, Crockett CS, Rose JB, Gerba CP, Fazil AM. Assessing the risk posed by oocysts in drinking water. *Journal of American Water Works Association* 88(9):131-136,1996.
 17. USEPA. Economic Analysis for the Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule. EPA-821-R-06-001 より、Appendix N Infectivity Dose-Response Analysis, December 2005.
 18. USEPA. National Primary Drinking Water Regulations: Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule; Final Rule. Vol.71, No.3, p.662, January 5, 2006.
 19. WHO, Risk assessment of *Cryptosporidium* in drinking water より、5. Effect assessment: dose-response relation, pp. 57-67, 2009. <http://www.who.int/iris/handle/10665/70117>
 20. WHO, Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, ISBN 978 92 4 154815 1, 2011, p. 132.
 21. 厚生科学審議会答申「水質基準の見直し等について」より参考資料4(クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物対策関係部分) .クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物対策、平成 15 年 4 月 28 日 (<https://www.mhlw.go.jp/shingi/2006/08/dl/s0804-4b4.pdf>、2018 年 11 月 26 日時点)
 22. 厚生労働省健康局水道課長、水道水中のクリプトスポリジウム等対策の実施について (通知)、健水発第 0330005 号(平成 19 年 3 月 30 日)
 23. Miyamoto, H., Yamamoto, H., Arima, K., Fujii, J., Maruta, K., Izu, K., Shiomori, T., and Yoshida, S. (1997) Development of a new seminested PCR method for detection of *Legionella* species and its application to surveillance of *Legionellae* in hospital cooling tower water. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 2489–2494.
 24. 大瀧雅寛、非加熱水量アンケート調査の結果報告、生活工学研究、2002, 4(2), 222-227.
 25. 井上亘、菅野淳一、下水処理場等の排水からのクリプトスポリジウムおよびジアルジアの検出、病原微生物検出情報月報 (IASR) Vol. 39 p.27-28, 2018
 26. 感染研感染症疫学センター、<特集>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) Vol.35 No.8. p.185-186, 2014
 27. 泉山信司、秋葉道宏、松下拓、片山浩之他、「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 - 微生物分科会 - 」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)(研究代表者、松井佳彦)より、平成 27 年度分担研究報告書
- F. 研究発表
誌上発表
1. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Yamashita, R. (2018). Evaluation

- of the suitability of a plant virus, pepper mild mottle virus, as a surrogate of human enteric viruses for assessment of the efficacy of coagulation-rapid sand filtration to remove those viruses. *Water Research* **120**: 460–469.
2. Miura T, Gima A, Akiba M. Detection of norovirus and rotavirus present in suspended and dissolved forms in drinking water sources. *Food Environ Virol.* 11(1):9-19, 2019.
 3. Tsuchioka H, Izumiyama S, Endo T, Wada T, Harada H, Hashimoto A. Hydroxyapatite powder cake filtration reduces false positives associated with halophilic bacteria when evaluating *Escherichia coli* in seawater using Colilert-18. *J Microbiol Methods.* 2019 Feb 22;159:69-74.
 4. Canh, V.D., Kasuga, I., Furumai, H., Katayama, H., 2019. Viability RT-qPCR Combined with Sodium Deoxycholate Pre-treatment for Selective Quantification of Infectious Viruses in Drinking Water Samples. *Food Environ. Virol.* 11, 40–51.
 5. 大屋日登美, 鈴木美雪, 政岡智佳, 中嶋直樹, 古川一郎, 前川純子, 倉文明, 泉山信司, 黒木俊郎, 医療機関の給水設備におけるレジオネラ属菌の汚染実態, 感染症誌 92: 678 ~ 685, 2018
- 口頭発表
1. 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2019). PMAxx-Enhancer-PCR 法による水道原水中の感染性ウイルスの選択的定量. 第 53 回日本水環境学会年会, 甲府, 2019/3/7–9.
 2. 松村拓哉, 高力聡史, 白川大樹, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2019). トウガラシ微斑ウイルスを挙動指標とした膜ろ過浄水施設におけるウイルスの処理性評価. 第 53 回日本水環境学会年会, 甲府, 2019/3/7–9.
 3. 三浦尚之, 鈴木知美, 儀間ありさ, 越後信哉, 秋葉道宏. 病原ウイルスの表流水中存在形態を考慮した汚染指標に関する検討, 第 53 回日本水環境学会年会講演集, 254, 2019.
 4. 三浦尚之, 儀間ありさ, 荒川直子, 篠原成子, 松村諭, 越後信哉, 原本英司, 秋葉道宏. 地下水における病原ウイルス汚染実態調査に向けた検討, 平成 30 年度水道研究発表会講演集, 770-771, 2018.
 5. 白川大樹, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2018). 培養困難なウイルスの浄水処理性評価に向けた遺伝子封入ウイルス様粒子の創製. 第 26 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2018/11/8–9.
 6. 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2018). 浄水処理におけるウイルスの処理性評価と処理技術の高度・高効率化. 外力支援型バイオアッセイ技術コンソーシアム 第 1 回技術セミナー・技術交流会, 東京, 2018/6/8. 招待講演
 7. 山下玲菜, 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2018). 実浄水処理場におけるウイルスの処理性評価: ナノセラム陽電荷膜とタンジェントアルフローUF 膜を併用した大容量濃縮法の適用. 第 52 回日本水環境学会年会, 札幌, 2018/3/15–17.
 8. 白川大樹, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2018). 培養困難な水系感染症ウイルスの浄水処理性評価に向けた遺伝子封入型ウイルス様粒子の創製. 第 52 回日本水環境学会年会, 札幌, 2018/3/15–17.
 9. 岩本和也, 目黒健, 堀場世樹, 宮崎誠生, 泉山信司, 橋本温, 二種の抗クリプトスポリジウムモノクローナル抗体によるオーシスト二重染色の試み, 日本水環境学

- 会年会、2018年3月、北海道札幌市
10. 中野勲、山口裕太郎、泉山信司、橋本温、レジオネラ菌のろ過濃縮に用いるメンブレンフィルターおよびろ過法の評価、日本水環境学会年会、2018年3月、北海道札幌市
 11. 大河内由美子、泉山信司、前川純子、貯水槽水道で滞留した水道水からのレジオネラ属菌および関連微生物の検出状況、日本防菌防黴学会、2018年11月、東京都
 12. 浅野峰子、泉山信司、クリプトスポリジウム対策を目的とした浄水場濁度管理への粒子計の活用、日本水道協会平成30年度全国会議（水道研究発表会）、2018年10月、福岡県
 13. 古川紗耶香、山本貢平、赤坂遼平、泉山信司、河川水からのジアルジア（*Giardia microti*）の検出、日本水道協会水道研究発表会、2018年10月、福岡県
 14. 泉山信司、汚染される理由と事例、講演会・シンポジウム「医療機関の給湯・給水系に潜むレジオネラ感染リスク - 実態と予防策 - 」、2018年10月、東京都
 15. 泉山信司、水道における病原性微生物への対策、市民公開講座「安全な水道水をめざして - 水質基準に関する研究の最前線」、2018年5月、東京都
 16. 泉山信司、浅野峰子、クリプトスポリジウム対策を目的とした浄水場濁度管理への粒子計の活用、平成30年3月、東京
- G. 知的所有権の取得状況
1. 特許取得、2. 実用新案登録、3. その他なし

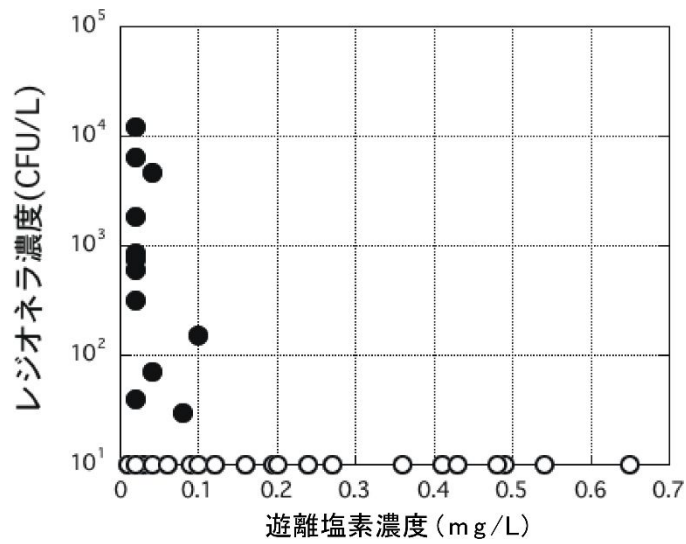


図1 給水栓水の遊離残留塩素濃度とレジオネラ濃度

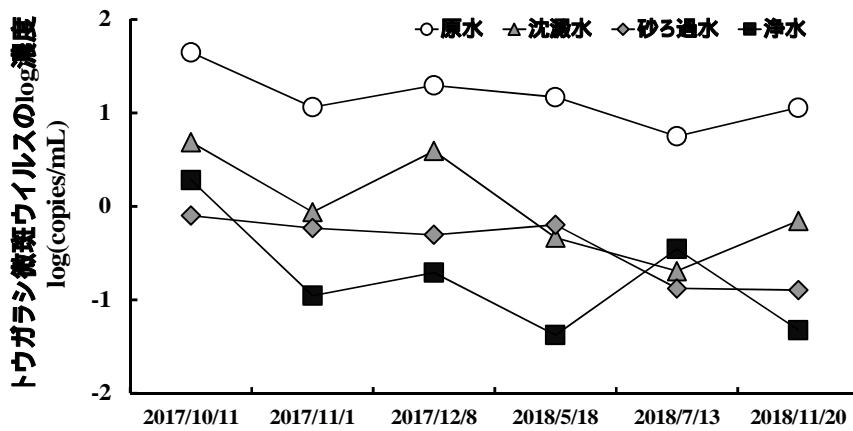


図2 浄水場Aの各処理工程水におけるトウガラシ微斑ウイルス濃度

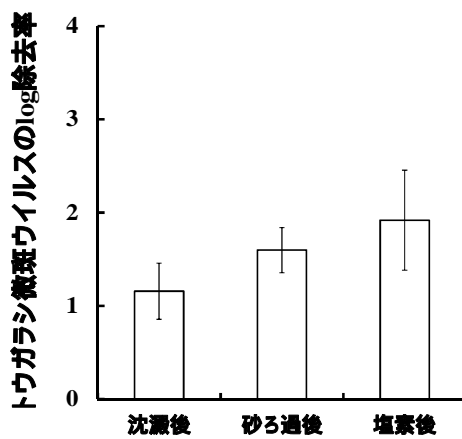


図3 浄水場Aにおけるトウガラシ微斑ウイルスの除去率
各値は図2で測定した6回の平均値として求めた

表1 平成15年に提示された、水道を介したクリプトスポリジウム感染リスク

浄水処理における除去率	3-Log	2.5-Log	2-Log	無処理	10 ⁻⁶ DALYs(逆算、2.2-Log相当)	許容感染リスク 10 ⁻⁴ /年(逆算、3.2-Log相当)
原水中のオーシスト濃度	1個/10L					
水道水中の濃度	10 ⁻⁴ 個/L	3.2×10 ⁻⁴ 個/L	10 ⁻³ 個/L	10 ⁻¹ 個/L	6.6×10 ⁻⁴ 個/L	6.8×10 ⁻⁵ 個/L
非加熱の飲水量	1L/日					
曝露量	10 ⁻⁴ 個/日	3.2×10 ⁻⁴ 個/日	10 ⁻³ 個/日	10 ⁻¹ 個/L	6.6×10 ⁻⁴ 個/日	6.8×10 ⁻⁵ 個/日
1オーシスト摂取による感染確率	4×10 ⁻³					
水道を介したクリプト感染確率	4×10 ⁻⁷ /日 (1.5×10 ⁻⁴ /年)	1.3×10 ⁻⁶ /日 (4.6×10 ⁻⁴ /年)	4×10 ⁻⁶ /日 (1.5×10 ⁻³ /年)	4×10 ⁻⁴ /日 (1.5×10 ⁻¹ /年)	2.7×10 ⁻⁶ /日 (9.7×10 ⁻⁴ /年)	2.7×10 ⁻⁷ /日 (1.0×10 ⁻⁴ /年)
1感染あたりの健康影響度	1.03×10 ⁻³ DALYs/感染					
一人あたりの年間の健康影響度	1.5×10 ⁻⁷ DALYs	4.8×10 ⁻⁷ DALYs	1.5×10 ⁻⁶ DALYs	1.5×10 ⁻⁴ DALYs	1.0×10 ⁻⁶ DALYs	1.0×10 ⁻⁷ DALYs

浄水処理における除去率として無処理ないし3-Logの範囲を想定し、原水濃度1個/10L、飲水量1L/日、感染確率0.4%、1.03×10⁻³DALYs/感染、を仮定した場合の、最終的な水道を介した年間クリプトスポリジウム感染確率およびDALY(障害調整生存年数 disability-adjusted life year(s))を求めた。表の右側2列は、平成15年の会議資料に提示されていなかったが(厚生科学審議会資料、平成15年)、10⁻⁶DALYsあるいは微生物許容感染リスク10⁻⁴/年の達成に必要な除去率を同じ仮定のもとで逆算した。

表 2A 感染確率 10%に更新した場合の、水道を介したクリプトスポリジウム感染リスク

浄水処理における除去率	3-Log	2.5-Log	2-Log	無処理	10 ⁻⁶ DALYs(逆算、3.6-Log 相当)	許容感染リスク 10 ⁻⁴ /年(逆算、4.6-Log 相当)
原水中のオーシスト濃度	1 個/10L					
水道水中の濃度	10 ⁻⁴ 個/L	3.2×10 ⁻⁴ 個/L	10 ⁻³ 個/L	10 ⁻¹ 個/L	2.7×10 ⁻⁴ 個/L	2.7×10 ⁻⁶ 個/L
非加熱の飲水量	1L/日					
曝露量	10 ⁻⁴ 個/日	3.2×10 ⁻⁴ 個/日	10 ⁻³ 個/日	10 ⁻¹ 個/L	2.7×10 ⁻⁵ 個/日	2.7×10 ⁻⁶ 個/日
1 オーシスト摂取による感染確率	10 ⁻¹					
水道を介したクリプト感染確率	10 ⁻⁵ /日 (3.7×10 ⁻³ /年)	3.2×10 ⁻⁵ /日 (1.2×10 ⁻² /年)	10 ⁻⁴ /日 (3.7×10 ⁻² /年)	10 ⁻² /日 (3.7/年)	2.7×10 ⁻⁶ /日 (9.7×10 ⁻⁴ /年)	2.7×10 ⁻⁷ /日 (1.0×10 ⁻⁴ /年)
1 感染あたりの健康影響度	1.03×10 ⁻³ DALYs/感染					
一人あたりの年間の健康影響度	3.8×10 ⁻⁶ DALYs	1.2×10 ⁻⁵ DALYs	3.8×10 ⁻⁵ DALYs	3.8×10 ⁻³ DALYs	1.0×10 ⁻⁶ DALYs	1.0×10 ⁻⁷ DALYs

表 2B 感染確率 20%に更新した場合の、水道を介したクリプトスポリジウム感染リスク

浄水処理における除去率	3-Log	2.5-Log	2-Log	無処理	10 ⁻⁶ DALYs(逆算、3.9-Log 相当)	許容感染リスク 10 ⁻⁴ /年(逆算、4.9-Log 相当)
原水中のオーシスト濃度	1 個/10L					
水道水中の濃度	10 ⁻⁴ 個/L	3.2×10 ⁻⁴ 個/L	10 ⁻³ 個/L	10 ⁻¹ 個/L	1.3×10 ⁻⁵ 個/L	1.4×10 ⁻⁶ 個/L
非加熱の飲水量	1L/日					
曝露量	10 ⁻⁴ 個/日	3.2×10 ⁻⁴ 個/日	10 ⁻³ 個/日	10 ⁻¹ 個/L	1.3×10 ⁻⁵ 個/日	1.4×10 ⁻⁶ 個/日
1 オーシスト摂取による感染確率	2×10 ⁻¹					
水道を介したクリプト感染確率	2×10 ⁻⁵ /日 (7.3×10 ⁻³ /年)	6.3×10 ⁻⁵ /日 (2.3×10 ⁻² /年)	2×10 ⁻⁴ /日 (7.3×10 ⁻² /年)	2×10 ⁻² /日 (7.3/年)	2.7×10 ⁻⁶ /日 (9.7×10 ⁻⁴ /年)	2.7×10 ⁻⁷ /日 (1.0×10 ⁻⁴ /年)
1 感染あたりの健康影響度	1.03×10 ⁻³ DALYs/感染					
一人あたりの年間の健康影響度	7.5×10 ⁻⁶ DALYs	2.4×10 ⁻⁵ DALYs	7.5×10 ⁻⁵ DALYs	7.5×10 ⁻³ DALYs	1.0×10 ⁻⁶ DALYs	1.0×10 ⁻⁷ DALYs

表 3A 感染確率 10%、非加熱の飲水量 200mL、0.0015DALYs を仮定した場合

浄水処理における除去率	3-Log	2.5-Log	2-Log	無処理	10 ⁻⁶ DALYs(逆算、3.0-Log 相当)	許容感染リスク 10 ⁻⁴ /年(逆算、3.9-Log 相当)
原水中のオーシスト濃度	1 個/10L					
水道水中の濃度	10 ⁻⁴ 個/L	3.2×10 ⁻⁴ 個/L	10 ⁻³ 個/L	10 ⁻¹ 個/L	9.1×10 ⁻⁵ 個/L	1.4×10 ⁻⁵ 個/L
非加熱の飲水量	0.2L/日					
曝露量	2×10 ⁻⁵ 個/日	6.3×10 ⁻⁵ 個/日	2×10 ⁻⁴ 個/日	2×10 ⁻² 個/日	1.8×10 ⁻⁵ 個/日	2.7×10 ⁻⁶ 個/日
1 オーシスト摂取による感染確率	10 ⁻¹					
水道を介したクリプト感染確率	2×10 ⁻⁶ /日 (7.3×10 ⁻⁴ /年)	6.3×10 ⁻⁶ /日 (2.3×10 ⁻³ /年)	2×10 ⁻⁵ /日 (7.3×10 ⁻³ /年)	2×10 ⁻³ /日 (0.73/年)	1.8×10 ⁻⁶ /日 (6.7×10 ⁻⁴ /年)	2.7×10 ⁻⁷ /日 (1.0×10 ⁻⁴ /年)
1 感染あたりの健康影響度	1.5×10 ⁻³ DALYs/感染					
一人あたりの年間の健康影響度	1.1×10 ⁻⁶ DALYs	3.5×10 ⁻⁶ DALYs	1.1×10 ⁻⁵ DALYs	1.1×10 ⁻³ DALYs	1.0×10 ⁻⁶ DALYs	1.5×10 ⁻⁷ DALYs

表 3B 感染確率 20%、非加熱の飲水量 200mL、0.0015DALYs を仮定した場合

浄水処理における 除去率	3-Log	2.5-Log	2-Log	無処理	10 ⁻⁶ DALYs(逆算、 3.3-Log 相当)	許容感染リスク 10 ⁻⁴ /年 (逆算、4.2-Log 相当)
原水中のオーシスト 濃度	1 個/10L					
水道水中の濃度	10 ⁻⁴ 個/L	3.2×10 ⁻⁴ 個/L	10 ⁻³ 個/L	10 ⁻¹ 個/L	4.6×10 ⁻⁵ 個/L	6.8×10 ⁻⁶ 個/L
非加熱の飲水量	0.2L/日					
曝露量	2×10 ⁻⁵ 個/日	6.3×10 ⁻⁵ 個/日	2×10 ⁻⁴ 個/日	2×10 ⁻² 個/日	9.1×10 ⁻⁶ 個/日	1.4×10 ⁻⁶ 個/日
1 オーシスト摂取に よる感染確率	2×10 ⁻¹					
水道を介したクリプト 感染確率	4×10 ⁻⁶ /日 (1.5×10 ⁻³ /年)	1.3×10 ⁻⁵ /日 (4.6×10 ⁻³ /年)	4×10 ⁻⁵ /日 (1.5×10 ⁻² /年)	4×10 ⁻³ /日 (1.5/年)	1.8×10 ⁻⁶ /日 (6.7×10 ⁻⁴ /年)	2.7×10 ⁻⁷ /日 (1.0×10 ⁻⁴ /年)
1 感染あたりの健康 影響度	1.5×10 ⁻³ DALYs/感染					
一人あたりの年間 の健康影響度	2.2×10 ⁻⁶ DALYs	6.9×10 ⁻⁶ DALYs	2.2×10 ⁻⁵ DALYs	2.2×10 ⁻³ DALYs	1.0×10 ⁻⁶ DALYs	1.5×10 ⁻⁷ DALYs

平成 30 年度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）
 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
 分担研究報告書

化学物質・農薬に関する研究 - 化学物質・農薬分科会 -

研究代表者	松井 佳彦	北海道大学大学院工学研究科
研究分担者	浅見 真理	国立保健医療科学院 生活環境研究部 水管理研究領域
研究協力者	相澤 貴子	(公財)水道技術研究センター
	鎌田 素之	関東学院大学 理工学部理工学科
	関川 慎也	八戸圏域水道企業団 水質管理課
	三浦 晃一	仙台市水道局 浄水部水質検査課
	浅見 真紀	茨城県企業局 水質管理センター
	水野 俊彦	千葉県水道局 水質センター調査課
	笠原 典秀	神奈川県内広域水道企業団 水質管理センター
	高橋 英司	新潟市水道局 技術部水質管理課
	桐山 秀樹	奈良県水道局 広域水道センター 水質管理センター
	谷口 佳二	神戸市水道局 事業部水質試験所
	友永 裕一郎	広島市水道局 技術部水質管理課
	井上 剛	福岡県南広域水道企業団 施設部浄水場水質センター
	佐藤 学	神奈川県衛生研究所 理化学部生活化学・放射能グループ
	成田 健太郎	株式会社N J S 東部支社 東京総合事務所 水道部

研究要旨：

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目的とし，最新の農薬要覧 2018 に記載されている農薬原体出荷量に関する情報の集計を行った．具体的な方法としては農薬要覧に記載のある農薬製剤別出荷量情報と FAMIC が提供している農薬登録情報のうち農薬製剤別農薬原体含有率情報から都道府県別の農薬原体出荷量の算出を行った．また，これまでに同様に方法で算出した過去の農薬原体出荷量情報と比較を行った．

農薬要覧 2018 に記載されている平成 29 農薬年度（平成 28 年 10 月～平成 29 年 9 月）の農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年とほぼ同じ量であった．農薬出荷量は 1980 年代以降，減少を続けている．平成 29 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：73340t（前年とほぼ同じ），殺菌剤：41851t（前年とほぼ同じ），殺虫殺菌剤：17543t（前年比 3% 減），除草剤：82955t（前年とほぼ同じ）であり，全体では前年とほぼ同量となっている．平成元年比では，殺虫剤 40%，殺菌剤 42%，殺虫殺菌剤 30%，除草剤 56% で，全体では 44%，20 年前の平成 9 農薬年度比では，殺虫剤 50%，殺菌剤 43%，殺虫殺菌剤 41%，除草剤 103% で，全体では 58%，10 年前の平成 19 農薬年度比では，殺虫剤 73%，殺菌剤 81%，殺虫殺菌剤 70%，除草剤 121% で，全体では 87% となっており，除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく，その後が増加に転じているが，全体としては減少傾向を示している．

登録農薬原体数は新たに 12 化合物が追加され，平成 29 年 9 月現在 591 種類で，平成 16 農薬年度以降増加を続けている．登録農薬製剤数は平成 29 年 9 月現在，殺虫剤：1062，殺菌剤：896，殺虫殺菌剤：481，除草剤：1551，合計：4314 となっており，いる．平成元年比で 69%，平成 17 農薬年度比 102% と減少しており，殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であるが，除草剤に関しては登録製剤数が増加しており，前年比でも 2% 増えていた．

農薬実態調査は研究協力研究者である全国 10 水道事業者(八戸圏域水道企業団,仙台市,茨城県,千葉県,神奈川県内広域水道企業団,新潟市,奈良県,神戸市,広島市,福岡県南広域水道企業団)と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が全国の農薬データの少ない浄水場の実態調査及び神奈川県内の河川および蛇口水を測定した。河川水・原水では 109 種類,浄水では 54 種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別にみると,原水,浄水共に除草剤が最も多く,約半分を占めている。農薬の分類別では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が河川水・原水では 69 種,浄水では 34 種が検出されており,原水では対象農薬の約 6 割が検出されている。それ以外の分類では原水はその他農薬が 19 種,未分類農薬が 10 種,浄水では除外農薬が 11 種,未分類農薬が 3 種検出されている。平成 30 年度実態調査における検出指標値の最大値は,原水が 1.80,浄水が 0.010 であった。原水の 2010~2017 年の検出指標値の平均値は 0.031 であったが,2018 年における平均値は 0.077 と高い値を示した。また,検出指標値の最高値も 2014 年以降,上昇傾向にある。これはテフリルトリオンやイプフェンカルバゾンといった目標値が低い農薬の使用があったこと,それらを適切にモニタリングすることができた成果と考えられる。本年度の実態調査で高い検出濃度,個別農薬評価値,検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが,テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち,特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。

A. 研究目的

水道水源で使用される化学物質・農薬の状況を把握し,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化学物質として量が多い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を行った。

農薬以外の化学物質については,過去の事例等の情報収集を行い,検出状況に関して検討を行った。

B. 研究方法

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

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。

2) 農薬実態調査結果の解析

全国 10 水道事業者(八戸圏域水道企業団,仙台市,茨城県,千葉県,東京都,埼玉県,神奈川県,神奈川県内広域水道企業団,新潟市,奈良県,大阪市,神戸市,広島市,福岡県南広域水道企業団)で実施された農薬実態調査結果を集計し,検出された農薬について

とりまとめた。各水道事業者の測定農薬はこれまでの測定実績に加えて,各流域での農薬の使用実績や出荷実績に基づきそれぞれの事業者の判断により選定されている。分科会及び協力の水道事業者の実態調査結果から農薬検出濃度,検出頻度及び検出指標値(Σ 値)の集計を行った。

3) 各事業者による報告

それぞれの団体において実施した測定結果などについて検出状況を示し,流域の性質,出荷量,流量等について考察を行った。

4) 農薬分解物のモニタリング

神奈川県内の複数の河川においてフィプロニル(FIP)とその分解物,テフリルトリオン,プロマシル,ジウロン,カルベンダジムのモニタリングを行った。

5) 水質管理目標設定項目における対象農薬リスト掲載農薬類(120 項目)をはじめ,要検討農薬類,その他農薬類及び除外農薬類に分類された農薬が新たに掲げられた。改正に当たっては,検出のおそれのある農薬を効率的に選定するため,地域別の農薬出荷量や農薬の物性値等を考慮した測定指標値が用いられ,対象農薬リストに分類すべき農薬が選定されている。近年の農薬出荷量を用いて,現行の農薬リストに記載されている農薬等の検

出のおそれを再評価した。

6) 直接注入 - LC/MS/MS 法を用いて農薬類の実態調査を行った。平成 30 年度は神奈川県内の相模川中流～下流域の水道水源となる河川水及び、それらを原水とする水道水に加えて、これまでに農薬類の実態調査の実績が少ない地域を中心とした全国の 11 か所の浄水場について、水道原水および浄水の実態調査を行った。分析には直接注入 - LC/MS/MS による一斉分析法を用いた。測定対象には対象農薬リスト掲載農薬類、要検討農薬類、その他の農薬類、除外農薬類に、メソトリオンやイプフェンカルバゾン、テフリトリオン代謝物 B 等、動向が注目される農薬類を加えた 210 農薬を選定した。定量下限値は一律 0.03 µg/L とした。

C. 研究結果及びD. 考察

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

農薬登録された農薬原体については農林水産省が各農薬メーカーから生産量、輸出入量、出荷量の提供を受け、(社)日本植物防疫協会が農薬要覧として年度毎に集計し、発行している。我が国における農薬原体の使用状況は PRTR 対象物質以外の物質については把握が困難であることから、農薬要覧から得られる都道府県別農薬原体出荷量が環境中の農薬のモニタリングを実施する際に有用な情報となる。このことから本年度も農薬要覧 2018 に記載されている農薬原体出荷量に関する情報の集計を行った。具体的な方法としては農薬要覧に記載のある農薬製剤別出荷量情報と FAMIC が提供している農薬登録情報 1)のうち農薬製剤別農薬原体含有率情報から都道府県別の農薬原体出荷量の算出を行った。また、これまでに同様に方法で算出した過去の農薬原体出荷量情報と比較を行った。

農薬要覧 2018 に記載されている平成 29 農薬年度(平成 28 年 10 月～平成 29 年 9 月)の農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年とほぼ同じ量であった。農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。平成 29 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：73340t(前年とほぼ同じ)、殺菌剤：41851t(前年とほぼ同じ)、殺虫殺菌剤：17543t(前年比

3%減)、除草剤：82955t(前年とほぼ同じ)であり、全体では前年とほぼ同量となっている。平成元年比では殺虫剤 40%、殺菌剤 42%、殺虫殺菌剤 30%、除草剤 56%で、全体では 44%、20 年前の平成 9 農薬年度比では殺虫剤 50%、殺菌剤 43%、殺虫殺菌剤 41%、除草剤 103%で、全体では 58%、10 年前の平成 19 農薬年度比では殺虫剤 73%、殺菌剤 81%、殺虫殺菌剤 70%、除草剤 121%で、全体では 87%となっており、除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく、その後が増加に転じているが、全体としては減少傾向を示している。

登録農薬原体数は新たに 12 化合物が追加され、平成 29 年 9 月現在 591 種類で、平成 16 農薬年度以降増加を続けている。登録農薬製剤数は平成 29 年 9 月現在、殺虫剤：1062、殺菌剤：896、殺虫殺菌剤：481、除草剤：1551、合計：4314 となっている。平成元年比で 69%、平成 17 農薬年度比 102%と減少しており、殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であるが、除草剤に関しては登録製剤数が増加しており、前年比でも 2%増えている。平成元年以降の用途別出荷量と登録原体数の推移を図 1 に、用途別登録農薬製剤数の推移を図 2 に示す。

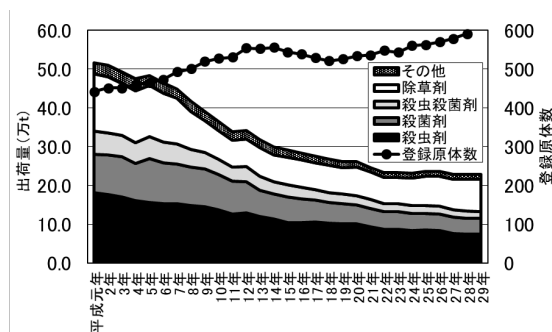


図 1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

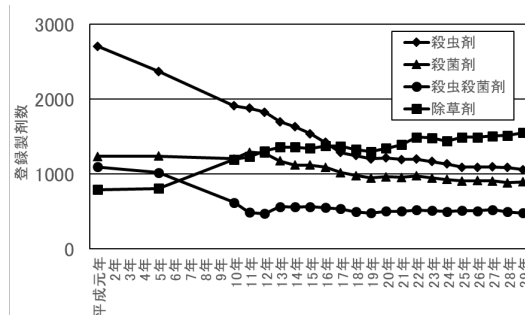


図 2 用途別登録農薬製剤数の推移

個別の農薬原体に関しては、平成 28 農薬年度出荷量が 100t 以上あった農薬原体は 66 原体であったが石灰窒素や消石灰等を除いた水道水源において農薬として監視の必要性のある合成化学物質は 53 種類であった。1000t 以上と特に出荷量が多い農薬原体は、D-D、クロルピクリン、グリホサートカリウム塩、ダゾメット、マンゼブ、グリホサートイソプロピルアミン塩、プロベナゾールの 7 種であり、プロベナゾールが新たに加わった。出荷量が多く、出荷量が増加傾向のある農薬原体の一例として、平成 29 農薬年度の出荷量が 10t 以上で前年比 20% 以上の農薬は昨年度 3 農薬だったが今年度は大幅に増加し 22 農薬となった。特に出荷量が増えた農薬はペラルゴン酸カリウム塩 (4.5t → 37.7t)、メソミル (19.8t → 98.5t) であり、それ以外にはフェノキサスルホン、フルポキサム、シアントラニリプロール、テブコナゾール、テフリルトリオン、MDBA カリウム塩、クロルメコート、ジメテナミド P、シメコナゾール、ペンチオピラド、プロピリスルフロン、グルホシネート P ナトリウム塩、イミシアホス、プロピザミド、メトリブジン、ジエトフェンカルブ、トリフロキシストロビン、ジアフェンチウロン、メコプロップ P カリウム塩、ペンフルフェンが該当し、比較的新しい農薬が含まれている。また、平成 26 年以降、殺虫剤としてフルエンシルボン、フルピラジフロン、ピフルビミドの 3 農薬が、殺菌剤としてフルオキサストロビン、ピカルブトラゾクス、イソピラザム、トリチコナゾール、オキサチアプオリン、ピコキシストロビン、マンデストロビン、トルプロカルブの 8 農薬が、除草剤としてフルオキサストロビン、ピカルブトラゾクス、イソピラザム、トリチコナゾール、オキサチアプオリン、ピコキシストロビン、マンデストロビン、トルプロカルブの 6 農薬が新たに登録されている。一方、2018 年以降インドキサカルブ MP、ケイソウ土、エンドタールニナトリウム塩、エチルチオメトン、ピテルタノールが失効しており、昨年度の出荷量が 10t 以上で今年度 30% 以上減少した農薬にはテトラピオン、フェントラザミド、セトキシジム、フルアジナム、プロチオホス、メチルオイゲノール、クロメプロップ、BPPS、テブチウロン DCMU の 10 農薬が該当した。

農薬の出荷量は大きく変化していないが、農薬原体数は引き続き増加傾向にあり、出荷量が増え、監視の必要性が高まる農薬や失効により監視に必要性が低くなる農薬を精査して、効率的なモニタリングを行う必要がある。

2) 農薬類実態調査結果の解析
農薬実態調査は研究協力研究者である全国 10 水道事業体(八戸圏域水道企業団、仙台市、茨城県、千葉県、神奈川県内広域水道企業団、新潟市、奈良県、神戸市、広島市、福岡県南広域水道企業団)と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が全国の農薬データの少ない浄水場の実態調査及び神奈川県内の河川および蛇口水を測定した。調査結果の概要を表 1 に示す。河川水・原水では 109 種類、浄水では 54 種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別にみると、河川水、原水、浄水いずれも除草剤が最も多く、約半分を占めている。農薬の分類別では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が原水では 69 種、浄水では 34 種が検出されており、原水では対象農薬の約 6 割が検出されている。それ以外の分類では原水はその他農薬が 19 種、未分類農薬が 10 種、浄水では除外農薬が 11 種、未分類農薬が 3 種検出された。平成 30 年度全国 10 水道事業体実態調査と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査の検出指標値と過去の実態調査における検出指標値の推移を解析した。平成 30 年度実態調査における検出指標値の最大値は、原水が 1.80、浄水が 0.01 であった。原水の 2010~2017 年の検出指標値の平均値は 0.03 であったが、2018 年における平均値は 0.08 と高い値を示した。また、検出指標値の最高値も 2014 年以降、上昇傾向にある。これはテフリルトリオンやイブフェンカルバゾンといった目標値が低い農薬の使用があったこと、それらを適切にモニタリングすることができた成果と考えられる。

個別の農薬に関しては、原水で検出された農薬のうち 14 農薬の最大検出濃度が 1 μ g/L を超過しており、分類の内訳は対象農薬が 10 農薬、その他農薬が 2 種、除外農薬が 1 種、

分解物が1種となっていた。個別農薬評価値に関しては、メダミドホス、テフリルトリオン、MCPA、モリネート、モリネート、フィプロニル、キノクラミン、チウラムの7農薬の最大値が0.1以上を示した。個別農薬評価値が高かった農薬はメタミドホスを除いて全て対象農薬であった。浄水では最大検出濃度が1 μ g/Lを超えた農薬はプロモブチド、ピロキロン、ベンタゾンの3農薬であった。個別農薬評価値に関しては最大値が0.01を超過した農薬に7種が該当した。メタミドホスは有機リン系の殺虫剤であり高い値を示したが1回だけの検出であったため検出された理由についての詳細は不明である。イプフェンカルバゾンは昨年度より本格的に調査を実施した農薬であるが、原水同様、浄水でも検出され個別農薬評価値が上位にランクされた。

神奈川県衛生研究所・国立保健医療科学院が実施した全国の浄水場における検出状況では高頻度で検出される農薬の種類や数値に大きな違いは見られず、これまでに実施してきた調査によって水道水源において監視の必要性やリスクの高い農薬はある程度カバーできていると考えられるが、プロマシル、メソトリオンの検出頻度が高く、個別農薬評価値でも上位にランクしていることから今後調査対象として検討する必要があると考えられる。

本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが、テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち、特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。

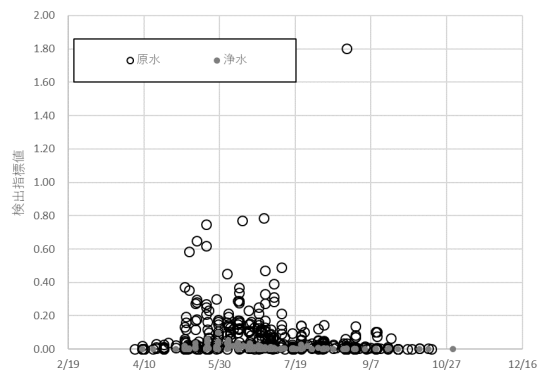


図3 平成30年度全国農薬実態調査における検出指標値

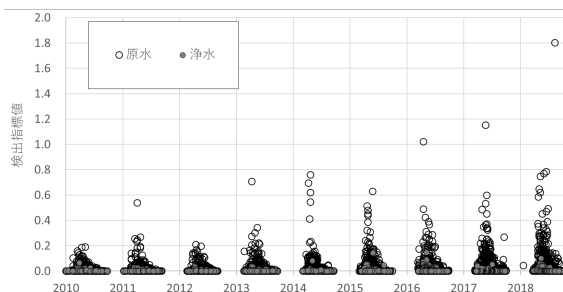


図4 全国農薬実態調査における検出指標値の推移

表1 平成30年度全国農薬実態調査の概要

		河川水、原水	浄水
測定農薬		243	240
検出農薬		109	54
用途	除草剤	53	26
	殺虫剤	28	11
	殺菌剤	22	14
	分解物	4	2
分類	対象	69	34
	要検討	4	2
	その他	19	11
	除外	7	3
	未分類	10	3
検出濃度	ベンタゾン	7.87	プロモブチド 2.89
個別農薬評価値	メタミドホス	1.78	イプフェンカルバゾン 0.07
検出率	クロラントラニプロール	54%	プロモブチド 39%
検出指標値	神奈川県	1.80	新潟市 0.10

八戸広域水道企業団の馬淵川系原水からは15種(対象農薬リスト掲載農薬類14種(うち分解物1種),その他農薬類1種)の農薬類が検出され、ピラクロニルが今年度初めて検出された。検出率が30%を超えたのはベンタゾン(67%),ダイムロン(40%),プロモブチド(40%)であった。最大検出濃度が高かった農薬類はプロモブチド(0.88 μ g/L),ベンタゾン(0.74 μ g/L)であった。目標値の1/100を上回った農薬類 最大個別評価値0.01以上はモリネート(0.014),ピラクロニル(0.013),テフリルトリオン(0.010)の3種であった。

粉末活性炭の通年注入を馬淵川系、新井田川系ともに行っているが、新井田川系は活性炭接触池を設置しているため馬淵川系と比べて低い注入率での運用となっている。活性炭注入は、強い降雨による増水時、河川流量減少などによる水質悪化時、異臭味対策、油類流出などの突発的な水質汚染事故発生時など、

農薬類除去以外の目的でも随時増量して対応している。そのため、必ずしも原水における農薬類の検出状況と粉末活性炭注入率は一致していないが、浄水での最高値は活性炭処理の効果もあり0.006(6月5日)と十分に低い値となっており、目標値の1/100を上回ることはなかった。(図5)

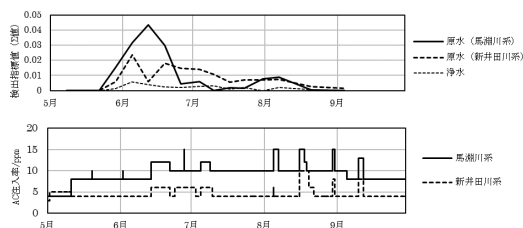


図5 検出指標値(値)の推移と粉末活性炭注入状況

仙台市では、調査対象とした84項目中9項目が検出された。検出濃度が最も高かった農薬は原水、浄水ともにピロキロンであり、その濃度はそれぞれ0.95 μg/L, 1.35 μg/Lであった。

また、目標値の100分の1を超えた農薬は原水ではピロキロン(個別農薬評価値0.019)、ピラクロニル、テフリルトリオンが該当し、浄水ではピロキロン(個別農薬評価値0.027)が該当した。これらの農薬はいずれも過去に検出実績があり、水田で使用される除草剤あるいは殺菌剤がその由来と考えられる。原水では5月の福岡原水で最も高く、その値は0.049であった。値の上昇は主にテフリルトリオンの寄与に因るものであった。同様に浄水では7月の福岡浄水で最も高く、値の上昇は主にピロキサロンの寄与に因るものであった。両浄水場の浄水の値は調査期間を通じ、管理目標である0.05を常に下回る結果となった。

茨城県企業局では、10の浄水場のモニタリングを実施したところ、取水原水については、全ての調査地点で農薬の検出があり、1地点あたりの検出項目数は河川系で最大20項目、湖沼系で最大6項目となった。イソプロチオラン、シメトリン、テフリルトリオン、ピロキロン、プロモブチド及びベンタゾンの検出頻度が比較的高い傾向が見られた。最大の個

別指標値を示した農薬はテフリルトリオン(5月21日の濁沼川取水場で0.50)であった。浄水については、河川系の4浄水場でプロモブチドが検出され、プロモブチドの最大濃度は利根川浄水場での0.46 μg/Lであった。検出指標値は、調査期間を通して全地点で0.01未満であった。

千葉県水道局では、原水で、カフェストール、チウラム、テフリルトリオン、プロモブチド、ベンタゾン及びメフェナセット、モリネートが検出され、最大個別農薬評価値はテフリルトリオンの0.50(検出最大値1.0 μg/L)であった。また、プロマシル及びテフリルトリオン分解物が検出され、検出最大値はそれぞれ0.13 μg/L, 0.35 μg/Lであった。テフリルトリオンは浄水では検出されなかったが、原水では検出された。今年度の検査結果では、全ての浄水において個別農薬評価値0.01以上となる農薬類は検出されなかった。浄水における農薬類の合計評価値が0.1未満となるように管理しており、今年度も問題なく浄水処理を行うことができた。

神奈川県内広域水道企業団の原水で検出されたのは13項目で、濃度の高かったものは、プロモブチド(0.8 μg/L)、ベンタゾン(0.7 μg/L)、フェノカルブ(0.26 μg/L)であった。また、最大個別農薬指標値(測定期間中の最大濃度÷目標値)が高かったのはテフリルトリオン(0.100)、キノクラミン(ACN)(0.040)、モリネート(0.012)であった。

浄水で検出されたのは3項目で、ダラボン(0.4 μg/L)、ベンタゾン(0.1 μg/L)、クロメプロップ(0.06 μg/L)であった。また最大個別農薬指標値が高かった農薬はダラボン(0.005)であった。河川水で検出されたのは25項目で、濃度の高かったものはベンタゾン(6.0 μg/L)、プロモブチド(1.9 μg/L)、トリクロロホン(0.9 μg/L)であった。また最大個別農薬指標値が高かった農薬はトリクロロホン(0.180)、テフリルトリオン(0.125)、キノクラミン(0.080)であった。対象農薬リスト掲載農薬類(120)以外について27項目の農薬を測定したところ、原水でベンスルフロメチル(0.15 μg/L)が検出された。河川水

ではプロマシル (0.3 $\mu\text{g/L}$), イマゾスルフロ
ン (0.1 $\mu\text{g/L}$), クロチアニジン (0.8 $\mu\text{g/L}$),
ピラズスルフロメチル (0.1 $\mu\text{g/L}$), フルト
ラニル (0.3 $\mu\text{g/L}$), ベンスルフロメチル
(0.43 $\mu\text{g/L}$) の 6 項目が検出された。

原水の値は5月から高くなり, 最高値は
0.107 (5/29) であった。除草剤であるテフリ
ルトリオンが値上昇の主な要因であった。
相模川系原水の最高値は0.079(5/29)であり,
除草剤であるテフリルトリオンが値上昇の
主な要因であった。値が0.050を超過した
事例は酒匂川系で4事例, 相模川系で3事例,
合計7事例であり例年と比較して多かった。
図6に定期試験で測定した原水及び浄水にお
ける平成21年から平成30年11月までの過去
10年間の値の推移を示す。酒匂川系統は過
去においては7月中旬に金瀬川流域水田にお
いて殺虫剤のバイジット粒剤(含有成分:
MPP)が一斉散布され, 原水の値を上昇
させる要因となり, 平成21年度には過去最大
の0.889を示したが(グラフは0.3までの表示),
平成22年度以降は一斉散布が行われなくなり
MPPはほとんど検出されず, 値の上昇
は少なくなっていた。しかし, 今年度はテフ
リルトリオンが昨年度までと比較して高濃度
で検出されたため, 5月下旬から6月上旬に
かけて値が0.1を超過することがあり粉末
活性炭注入で対応した。相模川系統の値は
0.1を超過することがなかったが, 5月下旬に
値が0.079となり平成21年度以降最大であ
った。相模川流域の値は上昇傾向が見られ
ている。近年, 相模川流域で値を上昇させ
る農薬としては, テフリルトリオン, キノク
ラミン, モリネートの検出などが挙げられる。
浄水における値は, 酒匂川系・相模川系と
もに平成21年度以降は0.050以下となってい
る。

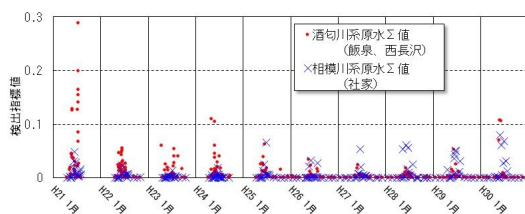


図6 原水 値の推移 (平成21~30年度)

5月下旬から6月上旬にかけて 値が0.1
を超過することがあり粉末活性炭注入で対応
した。相模川系統の値は0.1を超過するこ
とがなかったが, 5月下旬に値が0.079と
なり平成21年度以降最大であった。相模川流
域の値は上昇傾向が見られている。近年,
相模川流域で値を上昇させる農薬としては,
テフリルトリオン, キノクラミン, モリネー
トの検出などが挙げられる。浄水における
値は, 酒匂川系・相模川系ともに平成21年度
以降は0.050以下となっている。

新潟市内の今年度の検出傾向としては, 5
月上旬の田植え時期より除草剤カフェスト
ロールが比較的多く, テフリルトリオンの検
出が7月まで続いた。これまで検出が最も多
かったプロモブチドが全体的に減少傾向にあ
る。阿賀野川水系においてはテフリルトリ
オンが比較的高濃度で検出され, 6月上旬に検
出ピークがみられた。5月上旬より除草剤が
検出され, 河川水ではキノクラミン(ACN),
ブタクロール, プレチラクロール, プロモブ
チドが検出されている。また, 西川水系, 阿
賀野川水系ではシハロホップブチル(検出の
最大値はDIで0.05(5/29))が検出された。
イブフェンカルバゾンを検出した。信濃川水
系で高い傾向があり, 粉末活性炭処理より対
応した。工程水, 浄水では同程度の濃度で検
出されることを確認した。テフリルトリオン
(平成29年度より水質管理目標設定項目)
は検出最大値としては前年に比べ低いが, 阿
賀野川では増加傾向であった。

奈良県企業局では, 水源のダムへの流入河
川では, 41種類の農薬が検出され, ベンタゾ
ンが80%を超える頻度で検出された。最大個
別評価値については, 目標値の低いフィプロ
ニルが0.10となった。例年, 河川および原水
で常時検出されたメトミノストロピンが, 今
年度は60%前後の頻度での検出に留まった。
浄水においても例年90%程度の頻度で検出さ
れていたが, 今年度は19%の頻度に留まった。
浄水での検出農薬数が昨年度から倍増した。
6/4には一斉に11種の農薬類が検出され, 検
出指標値は直近5か年で最大の0.04となつた。
前述のとおり, 桜井浄水場では消毒副生成物
対策として6月から活性炭処理を開始してお

り、当該 6/4 も活性炭処理は行っていたが、注入率の低い時期であることから、農薬類の除去効果はさほど発揮されなかったものと考えている。

神戸市水源では、流入河川の集水区域に、田畑が広がっていることから農作業が始まる 5 月以降に農薬の検出が多かった。テフリルトリオンは、平成 27 年度から測定を開始して以降、最も多く検出され、波豆川、及び羽束川では個別農薬評価値も非常に高くなっていた。また、両河川の流域における水田において、主に 5 月末～6 月あたりに散布されていることが示唆された。イプフェンカルバゾンは、平成 29 年度から測定を開始し、検出頻度が多かった。また、両河川の流域における水田において、主に 5 月末～6 月あたりに散布されていることが示唆された。

貯水池や原水では、テフリルトリオンやイプフェンカルバゾンを検出されたことから、羽束川、及び波豆川から流入した両農薬が取水塔前まで到達したと推定された。なお、浄水では、農薬は検出されなかった。

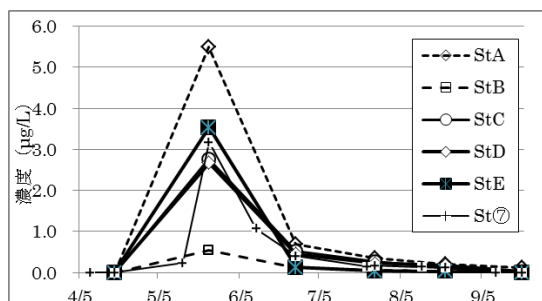


図 7 テフリルトリオンの調査結果(波豆川)

広島市では、本年度の農薬検出指標値は、原水において過去最高となる 0.18 を記録した。個別の農薬項目では、水質管理目標設定項目から原水で 15 農薬、浄水で 7 農薬が検出された。このうち指標値が 0.01 以上となったのは、原水ではテフリルトリオンで最大 0.16、次いでピラクロニル 0.01 であった。

福岡県南広域水道企業団では、原水及び浄水で各 37 回（一部の農薬（LC-MS 対象）は 13 回）の測定を行った。例年、6 月中旬から 7 月初旬にかけて、その年度の総量の最高濃度が検出される。平成 30 年度も同様な傾向を

示し、除草剤検出の影響により、6/25（昨年度：6/26）に最高濃度が検出された。なお、6 月中旬以降における降雨と農薬の河川への流出との間には密接な関係があるものの、一方で水田の水管理状況により大きく影響を受けていると考えられる。個々の農薬では、MBC(92%)、イソプロチオラン(62%)、プロモブチド(57%)、ベンタゾン(54%)、イマズスルフロ(54%)、クロラントラニプロール(54%)、ピロキロン(51%)の検出率が高かった。また、検出濃度は、ピラズスルフロニエチル(1.28 µg/L)、フルトラニル(0.80 µg/L)、プロモブチド(0.78 µg/L)、イマズスルフロ(0.77 µg/L)が特に高く検出され、除草剤は 6 月下旬、殺菌剤は 9 月初旬、殺虫剤は 9 月初旬に最高値が記録された。

原水における農薬総量の最高値は 6/25 の 3.40 µg/L（前年度：3.96 µg/L）、平均で 0.58 µg/L（前年度：0.55 µg/L）であった。また、検出指標値（DI：検出値と目標値の比の総和）の最高値はテフリルトリオン(除草剤)の影響により、6/12 の 0.17（前年度：0.21）、平均では 0.02（前年度：0.02）であった。

平成 30 年度の活性炭注入は、0～11mg/L（実質注入期間：4/15～10/31）であり、平均注入率は約 5mg/L であった。粉末活性炭は、これまで日本水道協会規格(JWWA K113)の品質規格に適合するものを使用していたが、平成 27 年度より一層の品質確保の観点から、ABS 価を 40 以下に強化したものを使用していた。平成 30 年度からは、近年かび臭物質の吸着除去性能の向上を主な目的として開発された「高性能（高機能）粉末活性炭」を購入し、平成 30 年 6 月より実機での使用を開始した。従来炭に比べ、除去効果の定量的評価は困難であったが、前年度に比べ、当年度の活性炭使用量は約 30% 低減することができた。活性炭処理水の農薬総量の最高値は 6/12 の 1.04 µg/L（前年度：0.87 µg/L）、平均で 0.13 µg/L（前年度：0.08 µg/L）であった。平成 30 年度の浄水において最も検出率が高かった農薬は、除草剤ベンタゾン(46%)であった。次いで、検出率が高かった農薬は、プロモブチド(43%)、テフリルトリオン代謝物 B(15%)、ピロキロン(14%)であった。また、検出濃

度はテフリトリオン代謝物B (0.17 μg/L), プロモブチド (0.12 μg/L) と比較的高い数値を示した。塩素処理によるその他の分解生成物は、平成 30 年度の浄水では検出されなかった。

浄水における農薬総量の最高値は 6/12 の 0.25 μg/L (前年度: 0.16 μg/L), 平均で 0.06 μg/L (前年度: 0.03 μg/L) であった。また, 検出指標値 (DI: 検出値と目標値の比の総和) の最高値はプロモブチド (除草剤) の影響により, 6/27 の 0.0016 (前年度: 0.0006), 平均で 0.0005 (前年度: 0.0001) であった。

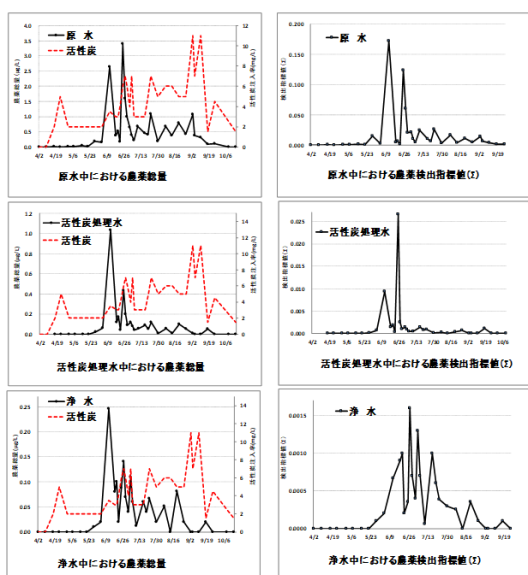


図 8 処理過程における農薬総量及び農薬検出指標値の挙動 (H30.4.2 ~ 10.16)

3) 農薬分解物に関する調査

フィプロニル (以下 FIP) は世界で広く利用されているフェニルピラゾール系殺虫剤であり, 農業用途以外にも家庭用のゴキブリ駆除剤やペット用のノミ, ダニの駆除剤, シロアリ駆除剤としても使用されている。また, ADI が低いことから検出濃度は低いが出指標値に対する寄与が比較的高い農薬である。FIP の環境中における分解物として FIP スルフォン, FIP スルフィド (以下 FIP-O), FIP デスルフィニルなどの検出事例が報告されている。

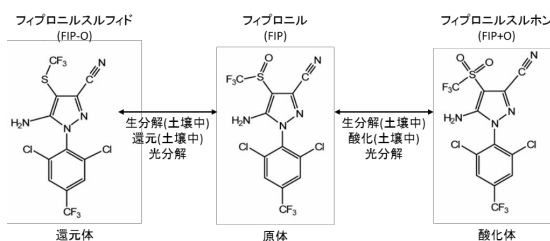


図 9 フィプロニル及びその分解物

FIP 及び FIP-O の検出状況を図 10, 図 11 に示す。FIP は鈴川では 6 月も最も高く, その後, 濃度が低下しているが, FIP-O は 8 月が最も高く濃度も FIP と同程度であり, 昨年度同様の傾向を示した。鶴見川で検出されているフィプロニルは水田地帯を流れる鈴川と同程度の濃度レベルで検出されるが農地以外の影響を受けていることが可能性が高いことが示唆され, 分解物の挙動も異なることが示された。フィプロニルに関しては水田の影響を受ける河川では分解物である FIP-O も含めた評価を行う必要があると考える。また, 都市河川であっても農薬によって農業地域を流れる河川よりも高い濃度で検出されることや非農耕地用の農薬が比較的高濃度で検出されることから河川の特徴を踏まえ, 分解物も含めてモニタリグ計画を検討する必要がある。

採水日	亀甲橋	湧合橋	浅山橋	千代橋	都橋 (橋)	柳橋	都橋	本町出清水 児童公園	滝ノ沢 源流公園	採水日下之家橋
6/17	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
7/22	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
8/25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
9/18	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
10/13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

図 10 神奈川県内河川における FIP の分解物の検出状況

採水日	亀甲橋	湧合橋	浅山橋	千代橋	都橋 (橋)	柳橋	都橋	本町出清水 児童公園	滝ノ沢 源流公園	採水日下之家橋
6/17	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
7/22	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
8/25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
9/18	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
10/13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

図 11 神奈川県内河川における FIP-O の検出状況

4) 不検出農薬原因推定と測定指標値の改良

近年の農薬出荷量を用いて, 現行の農薬リストに記載されている農薬等の検出のおそれを再評価した。検出のおそれが増加した農薬を表 2 に示す。H24-26 から H25-27 へ更新した場合, 対象農薬リスト掲載農薬類で 4 農薬,

それ以外で4農薬が抽出された。ジウロン及びイプフェンカルバゾンは、3~4地域で新たに検出される可能性が高まっていた。一方、H25-27からH26-28へ更新した場合には検出のおそれの変化がなく、前年度と同様の農薬を継続的に監視する必要性が示唆された。

表2 測定指標値の更新に伴い検出のおそれが増加した農薬

【H24-26からH25-27へ更新】

番号	原体名	地域数
対-006	アシュラム	1
対-044	ジウロン(DCMU)	3
対-045	ジクロベニル(DBN)	1
対-110	メコプロップ(MCPP)	1
他-019	クロチアニジン	1
追-003	イソチアニル	1
追-012	イプフェンカルバゾン	4
追-026	メタソスルフロン	1

【H25-27からH26-28】では変化なし

全国的に検出のおそれが低下する農薬としては、トリクロロホンがあった。

5) 農薬類の一斉分析法の検討と水道水源河川の実態調査

直接注入-LC/MS/MS法において、定量下限値0.03µg/Lにおける妥当性を満たした農薬類167種類のうち、原水からは42種類、水道水からは19種類の農薬類等が検出された。河川水からは対象農薬リスト掲載農薬類のキノクラミン(ACN)、ダイムロン、テフリルトリオン、プロモブチド、ベノミル、ベンタゾン等、要検討農薬のプロマシル、その他農薬類のピリミノバックメチル、フラメトピル、除外農薬のフルトラニル、ペンソルフロンメチル等が比較的高い濃度、検出率で検出された。新規農薬として動向が注目されているイプフェンカルバゾンも、水田への散布時期に複数の採水地点で検出された。

特に、メタミドホスは調査期間を通して一度のみであるが、ある地点(平泉橋)において水道水の目標値を上回る1.76µg/Lの濃度で検出された(採水日はH30.8.22)。また、キノクラミンは採水地点(平泉橋)において水道水の目標値の22%、テフリルトリオンは採水地点八木間橋において目標値の20%の濃度で検出された(採水日はいずれもH30.6.29)。河川から検出された農薬類の中には、キノク

ラミン(ACN)、フェノブカルブ(BPMC)、プロマシル、ベノミル等、農薬の登録保留基準値における環境予測濃度(PEC)を大きく上回るものが複数確認された

神奈川県衛生研究所が国立保健医療科学院と共同で実施した、既存の農薬データが少ない全国の浄水場における実態調査地点を図12に示す。妥当性の精度を満たした農薬類167種類中、水道原水からは35種類、浄水からは27種類の農薬類が検出された。水道原水および浄水から目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。水道原水に注目すると、ジノテフラン、イプフェンカルバゾンは東北日本海側の採水地点でのみ検出される、テフリルトリオンが採水地点山形県最上川地域で1µg/L以上の高い濃度で検出されるなど、検出される農薬類には地域ごとに傾向がみられた。採水地点富山県(常願寺川)の原水は期間中を通じて農薬類の検出回数は低く、濃度も低い傾向がみられた。

浄水においては、ある地点での浄水の検体から農薬類が検出されるとき、同時期にサンプリングした同じ地点の水道原水からも同じ農薬類が検出されていた。また、水道原水からテフリルトリオンが検出された地点の浄水からは、塩素処理分解物であるテフリルトリオン代謝物B(CMTBA)が検出された。



図12 既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査採水地点

浄水においては残留塩素除去のためにチオ硫酸ナトリウムあるいはアスコルビン酸ナトリウムを添加するが、チオ硫酸ナトリウム添

加ではチジオカルブ、ベンフラカルブ等が、アスコルビン酸ナトリウム添加ではベンスルフロンメチル、フラザスルフロン、フェリムゾン等の農薬類の回収率が大きく低下することが分かっている。今回の調査では採水地点での農薬の検出状況が未知であることを考慮し、2種類の試薬を添加した検体を別々に採水して測定を行った。

ベンフラカルブの測定結果において、アスコルビン酸ナトリウム添加の浄水試料から高い濃度で検出されている一方で、同地点・同採水日のチオ硫酸ナトリウム添加の浄水試料の濃度は定量下限値未満となっていることが確認できた。

浄水の測定においては、残留塩除去試薬としてチオ硫酸ナトリウム及びアスコルビン酸ナトリウムをそれぞれ添加した試料を別個に測定することで、より正確な実態調査を行うことができる。

E. 結論

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

農薬要覧 2018 に記載されている平成 29 農薬年度(平成 28 年 10 月～平成 29 年 9 月)の農薬製剤出荷量は約 22.8 万 t で昨年とほぼ同じ量であった。農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。平成 29 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：73340t(前年とほぼ同じ)、殺菌剤：41851t(前年とほぼ同じ)、殺虫殺菌剤：17543t(前年比 3%減)、除草剤：82955t(前年とほぼ同じ)であり、全体では前年とほぼ同量となっている。登録農薬原体数は新たに 12 化合物が追加され平成元年比では、殺虫剤 40%、殺菌剤 42%、殺虫殺菌剤 30%、除草剤 56%で、全体では 44%、20 年前の平成 9 農薬年度比では、殺虫剤 50%、殺菌剤 43%、殺虫殺菌剤 41%、除草剤 103%で、全体では 58%、10 年前の平成 19 農薬年度比では、殺虫剤 73%、殺菌剤 81%、殺虫殺菌剤 70%、除草剤 121%で、全体では 87%となっており、除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく、その後が増加に転じているが、全体としては減少傾向を示している。殺虫剤の登録製剤数の減少が顕著であり、除草剤に関しては登録製剤数が増加している。

2) 農薬実態調査は研究協力者である全国 10 水道事業体(八戸圏域水道企業団、仙台市、茨城県、千葉県、神奈川県内広域水道企業団、新潟市、奈良県、神戸市、広島市、福岡県南広域水道企業団)と神奈川県衛生研究所と国立保健医療科学院が全国の既存の農薬データの少ない浄水場の実態調査及び神奈川県内の河川および蛇口水を測定した結果、原水では 119 種類、浄水では 43 種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別にみると、原水、浄水共に除草剤が最も多く、約半分を占めている。農薬の分類別では対象リスト農薬掲載農薬(以下対象農薬)が原水では 69 種、浄水では 34 種が検出されており、原水では対象農薬の約 6 割が検出されている。それ以外の分類では原水はその他農薬が 19 種、未分類農薬が 10 種、浄水では除外農薬が 11 種、未分類農薬が 4 種検出された。

3) 本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが、テフリトリオンやイプフェンカルバゾンのように近年新しく調査対象となった農薬のうち、特に目標値の低い農薬の影響により検出指標値が上昇する傾向にあることが確認された。

4) 農業用途や家庭用でよく用いられるフィプロニル(以下 FIP) についてはゴキブリ駆除剤やペット用のノミ、ダニの駆除剤、シロアリ駆除剤としても使用されている。また、ADI が低いことから検出濃度は低いが出検指標値に対する寄与が比較的高い農薬である。FIP の環境中における分解物として FIP スルフォン、FIP スルフィド(以下 FIP-O)、FIP デスルフィニルなどの検出事例が報告

5) 近年の農薬出荷量を用いて、現行の農薬リストに記載されている農薬等の検出のおそれを再評価したところ、H24-26 から H25-27 へ更新した場合、対象農薬リスト掲載農薬類で 4 農薬、それ以外で 4 農薬が抽出された。ジウロン及びイプフェンカルバゾンは、3～4 地域で新たに検出される可能性が高まっていた。一方、H25-27 から H26-28 へ更新した場合には検出のおそれの変化がなく、前年度と同様の農薬を継続的に監視する必要性が示唆された。

6) 既存の農薬データが少ない全国 11 の浄水場における実態調査を実施したところ、妥当性の精度を満たした農薬類 167 種類中、水道原水からは 35 種類、浄水からは 27 種類の農薬類が検出された。水道原水および浄水から目標値を超える農薬類の検出は見られなかった。水道原水に注目すると、ジノテフラン、イプフェンカルバゾン は東北日本海側の採水地点でのみ検出される、テフリルトリオンが採水地点山形県最上川地域で $1 \mu\text{g/L}$ 以上の高い濃度で検出されるなど、検出される農薬類には地域ごとに傾向がみられた。

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- ・佐藤 学, 仲野 富美, 上村 仁. 「LC/MS/MS 一斉分析法を用いた神奈川県相模川流域における農薬類の実態調査」. 神奈川県衛生研究所. 第 52 回日本水環境学会年会. 2018. 年会講演集 p.213. 3/15-17
- ・佐藤 学, 仲野 富美, 上村 仁, 前田 暢子, 浅見 真理. 全国の浄水場における農薬類の実態調査. 第 28 回環境化学討論会 (発表予定)
- ・森 智裕, 谷口佳二. フィプロニル分解物の水源河川と浄水処理工程における実態調査. 日本水道協会関西支部. 2018.11

3. 著書

なし

G. 知的所有権の取得状況

なし

平成 30 年度厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

水道水質の評価及び管理に関する総合研究
－消毒副生成物分科会－

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	伊藤禎彦	京都大学大学院工学研究科
	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	越後信哉	国立保健医療科学院生活環境研究部
	小坂浩司	京都大学大学院工学研究科
研究協力者	小牧裕佳子	静岡県立大学
	辻 正仁	東京都水道局
	柴 雅彦	茨城県企業局
	木村直広	北千葉広域水道企業団
	仲田義信	川崎市上下水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	孝石 健	大阪広域水道企業団
	中村英靖	阪神水道企業団
	倉田彰弘	奈良県水道局
	塩川敦司	沖縄県企業局
	市川 豊	東京都水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局
	庭山秀一	新潟市水道局
	鈴木知美	国立保健医療科学院生活環境研究部
	白崎伸隆	北海道大学大学院工学研究院

研究要旨

ジクロロヨード酢酸を 2,4,6-トリヨードフェノールと塩素の反応から合成した。この反応の過程で同時に生成されるクロロヨード酢酸等を分離・除去し、ICP-MS を用いた全ヨウ素と LC-MSMS のよるヨウ化物イオンを測定することで、ジクロロヨード酢酸定量のための検量線を作成できた。芳香族アミン類からの 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの生成経路は、3,5-ジクロロキノロン-4-クロロイミドを経て生成することがわかった。猪名川浄水場では、年間を通じてジハロアセトアミドの検出割合が高かった。茨城県企業局の 2 浄水場ともに原水は 4 種のハロアセトアミド生成能が確認された。シクロヘキシルアミンの主な塩素反応物として、5 つが同定された。シクロヘキシルアミンのオゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン接触時間 18 分以上からは異臭は検知されなかった。オゾン・GAC 処理によって、浄水処理対応困難物質、ホルムアルデヒド生成能が低減された。ラフィド藻類 *G. semen* について、反応時間 4 時間でのトリクロロ酢酸生成能は 63 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ であった。桜井浄水場の浄水、受水池、給水末端の消毒副生成物の推移を見たところ、ジクロロ酢酸の場合、A 市受水池よりも A 市給水末端の方が低いことが多くあった。北千葉浄水場において、粒状活性炭のメチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能は、使用開始から 3 年半経過時点で、それぞれ初期値の 4 割及び 3 割程度まで低下していた。石川浄水場について、TOC、蛍光性溶存有機物各成分、導電率の組み合わせにより、トリハロメタン生成能予測式を構築した。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度への指標として、全揮発性窒素が最も有効で、トリクロラミンがその次に有効であった。2 つの浄水場原水を塩素処理した試料の塩素処理由来の臭気について、ガスクロマトグラフィー官能試験法 (GC/O) を用いて解析を行ったところ、臭気の構成は原水により異なるが、共通する臭気があることがわかった。GC/O による臭気物質測定条件は、ツイスターの脱着温度によって左右され、フェノール類の測定の場合には、240 に設定すると、最も測定条件が良いことがわかった。アルキルアミンの塩素処理によるクロラミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けなかった。

A．研究目的

水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ヨウ素系消毒副生成物、ハロベンゾキノン類(HBQs)、ハロアセトアミド類(HAcAms)、ハロ酢酸等を対象に、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、実態調査とモニタリング・制御技術に関する検討を行った。

以下に研究課題ごとの具体的な研究の目的・概要を示す。

1．ヨウ素系消毒副生成物に関する調査（国立保健医療科学院）

ヨウ素系消毒副生成物は、1980年代にその存在が提唱され、塩素系消毒副生成物や、臭素系消毒副生成物と比較して高い毒性を持つ可能性があることが報告がされている。

本研究は、標準品が存在せずこれまで測定されたことのないジクロロヨード酢酸(DCIAA)の合成方法の検討と分析方法の確立を試みた。

2．ハロベンゾキノン類に関する調査（京都大学）

HBQsは、新規の消毒副生成物で、既知の消毒副生成物よりも強い毒性を有すると推定されている。これまで、HBQ前駆物質の知見は限定的であった。本研究では、HBQsのうち2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン(DCBQ)について、HBQsや報告されている前駆物質の構造を基に、前駆物質となる可能性のある芳香族化合物からの塩素処理によるDCBQの生成を検討した。

3．ハロアセトアミド類に関する調査

3.1 ハロアセトアミド類の実態調査（阪神水道企業団）

消毒副生成物の中でも毒性が強いとされるハロゲン化含窒素消毒副生成物のHAcAmsについて、実態調査を行った。

3.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査（茨城県企業局）

未規制消毒副生成物の一つであるHAcAmsについては、国内の浄水場における実態に関する報告はほとんど行われていない。茨城県企業局の浄水場において実態調査を行った。

4．浄水処理対応困難物質に関する調査

4.1 シクロヘキシルアミンに関する調査（大阪市水道局）

シクロヘキシルアミン(CHA)は、微量であっても塩素と反応することにより「たまねぎ腐敗臭」と表現される不快な臭気を発生する事が知られており、「過去に水質事故の原因となった物質等」として、「浄水処理対応困難物質」に準じ

た対応をするよう明記されている。

CHAとCHAに塩素処理を行うことで生じる臭気原因物質に対して、イオンクロマトグラフ(IC)による分析法の検討、パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析計(P&T-GCMS)を用いた、塩素処理によって生じる臭気原因物質の調査を行った。さらに、塩素反応後の臭気に対してオゾン処理が与える影響を調べた結果についても検討した。

4.2 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性（大阪広域水道企業団）

村野浄水場ろ過水に対して浄水処理対応困難物質を添加し、室内水処理実験装置(連続式のオゾン・GAC処理装置)に通水して処理性を調査した。

5．ハロ酢酸の制御に関する調査

5.1 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価（京都市上下水道局）

京都市の水源である琵琶湖において、ラフィド藻類の*Merotrichia capitata*、*Gonyostomum semen*が平成25年11月に発生した際、京都市給水でトリクロロ酢酸が過去最高濃度を記録した。本研究では、ラフィド藻類単藻株の消毒副生成物生成能について、調査を行った。

5.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査（奈良県水道局）

桜井浄水場では、消毒副生成物の低減対策として、粉末活性炭により、管理方針で設定した管理目標値を超過しないよう、消毒副生成物生成能や浄水中の濃度等により管理している。本調査ではその管理状況について検討した。

6．消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 粒状活性炭の劣化と高度処理における消毒副生成物等の状況について（北千葉広域水道企業団）

平成26年12月に稼働を開始した北千葉浄水場高度浄水施設では、稼働開始時から使用している生物活性炭の吸着能力の低下が明確に認められている。このような状況下で、消毒副生成物が、浄水池や給水末端においてどのような挙動を示すのか調査した。

6.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査（川崎市上下水道局）

トリハロメタン(THM)最大生成能(THMmax)を迅速かつ正確に測定する方法を検討・確立し、その試験法を用いて実態調査を行った。

6.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調

査および蛍光有機物質との関連調査（沖縄県企業局）

石川浄水場各処理工程水の三次元励起蛍光スペクトル（EEM）測定結果を用いて PARAFAC 解析を行い、その結果を用いて蛍光性溶存有機物（CDOM）成分構成の把握、各処理工程における除去率の確認を行った。さらに、THM 生成能（FP）、ハロ酢酸生成能（HAAFP）との相関性を確認し、EEM の各生成能代替指標としての可能性について検討した。

7. 臭気原因物質に関する調査

7.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価（京都大学、国立保健医療科学院）

高度浄水処理と急速ろ過処理後の水道水を対象に長期間にモニタリングして、それぞれの臭気強度（TON）を測定し、全揮発性窒素（TPN）、トリクロロミン、残留塩素濃度のカルキ臭の指標としての妥当性を評価した。

7.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について（新潟市水道局）

新潟市では、臭気管理において不快原因の一つであるカルキ臭の監視指標として何が有効か検討を行っている。カルキ臭原因物質前駆物質として TPN と TON の関係について取りまとめた。

7.3 GC/O による塩素処理由来の臭気原因物質の推定（北海道大学）

塩素を消毒剤として用いる浄水場では、塩素処理由来の臭気に苦慮するケースが散見される。カルキ臭に代表される塩素由来の臭気はトリクロロミンが知られているが、トリクロロミンのみでは浄水カルキ臭を説明することは困難である。これに対し、我々の研究グループでは、食品業界や香料業界で用いられる、ガスクロマトグラフィー官能試験法（Gas chromatography/olfactometry: GC/O）を適用することにより、塩素処理由来の臭気原因物質の同定法の構築を試みてきた。

本年度は、2 つの浄水場実原水を塩素処理し、そこで生成された臭気成分を GC/O 分析し、結果を解析することにより、臭気三点比較法で捉えられる全体臭気に大きく寄与する臭気成分の特定を試みた。

7.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した塩素化フェノールに関する調査（東京都水道局）

東京都水道局では、異臭による水質事故へよりの確に対応できるよう、GC/O を導入し、異臭原因物質の特定方法の確立に向けて取り組んで

いる。

過去にも異臭事故発生の原因物質として知られており、水質基準項目でもあるフェノール類（フェノール及び塩素化フェノール）に焦点を当て、これらを GC/O による特定が可能であるかを調査した。

7.5 モデル化合物によるクロロミン生成試験（千葉県水道局）

これまで、有機クロロミン前駆物質のモデル化合物として構造の簡単なアミン類をいくつか選び水溶液の塩素添加試験を実施してきた。本研究では、11 種の物質について有機クロロミンの生成特性について検討した。

B. 研究方法

1. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

DCIAA は標品が無いいため、2,4,6-トリヨードフェノール（TIP）と次亜塩素酸ナトリウム（NaOCl）を反応させて得ることとした。物質の同定、測定は、LC-MS/MS により行った。また、精密質量による確認も行った。

生成した DCIAA が含まれる水溶液には、DCIAA 以外にもハロ酢酸類やヨウ化物イオン等が多く含まれており、逆相クロマトグラフィーにより、リテンションタイムを利用することでクロロヨード酢酸（CIAA）を分画、分離し DCIAA を精製した。

全ヨウ素濃度及び、ヨウ化物イオン濃度を測定することで下式から DCIAA の定量、すなわち検量線の確立を試みた。

$$(\text{DCIAA 濃度}) = (\text{全ヨウ素濃度}) - (\text{ヨウ化物イオン濃度})$$

得られた DCIAA が最も多く含まれるフラクションを超純水で 100 倍に希釈した試料を用いて固相抽出法による添加回収実験を行った。

2. ハロベンゾキノン類に関する調査

対象物質として、HBQ 前駆物質となる可能性のある 31 種の芳香族化合物を対象とした。塩素処理実験は、対象物質濃度は 0.05 ~ 1 mg/L、反応時間は 1 h（DCBQ 以外の分解生成物の同定の場合は 5 ~ 240 min）、pH は 7（1 mM 炭酸緩衝液）、1 h 後の遊離残留塩素が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ で行った。DCBQ 濃度は固相抽出 - LC-MS/MS 法、あるいは直接注入の LC-MS/MS 法で測定した。ジクロロキノン-4-クロロイミド（DCQC）類は、誘導体化によりインドフェノール類へと変換した後、LC-MS/MS 法で測定した。

3. ハロアセトアミド類に関する調査

3.1 ハロアセトアミド類の実態調査

HAcAms のうち、クロロアセトアミド(CAcAm)、プロモアセトアミド(BAcAm)、ジクロロアセトアミド(DCAcAm)、プロモクロロアセトアミド(BCAcAm)、ジプロモアセトアミド(DBAcAm)、ジプロモアセトアミド(TCAcAm)の 6 物質を対象とした。

猪名川浄水場浄水出口水および供給末端(甲東ポンプ場、甲山調整池、篠原量水池等)について調査した。水源調査では、淀川水系 6 地点(鳥飼大橋、宇治御幸橋、木津御幸橋、天王山大橋、宮前橋、久世橋)のほか、桂川に隣接する下水処理場からの放流水を調査した。

3.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査

対象とした HAcAms は、3.1 と同様である。2 浄水場と 1 実験プラントについて、浄水プロセスにおける HAcAms やその生成能を調査した。他の消毒副生成物についても同様に調査した。

4 浄水処理対応困難物質に関する調査

4.1 シクロヘキシルアミンに関する調査

シクロヘキシルアミン標準品は、和光純薬工業社製、特級を使用した。臭気試験は、最大 12 人のパネラーに対して行った。臭気検知濃度調査は、精製水を用いて段階的な濃度に調製した CHA 試料水を用いて異臭の有無を確認した。オゾン処理後の塩素添加による臭気試験については、柴島浄水場 3 系急速砂ろ過処理水を用いてオゾン接触時間毎に試料を採取し、接触時間の長い試料から順に臭気試験を行い、その異臭の有無を確認した。

オゾン処理実験は、バッチ式で行った。試料は、砂ろ過処理水に CHA を添加したものに、オゾンガスを 0.10~0.20 mg/L/min で通気させた。塩素処理は、P&T-GCMS 用試料には遊離塩素濃度が 1.0 または 2.0 mg/L になるように塩素水を添加し、臭気試験用試料には柴島浄水場浄水に CHA を添加、または遊離塩素濃度が 0.5 mg/L になるよう塩素水を添加し塩素処理を行った。

4.2 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性

村野浄水場ろ過水に対して浄水処理対応困難物質を添加し、室内水処理実験装置(連続式のオゾン・GAC 処理装置)に通水して処理性を調査した。調査対象物質は、GAC 単独での処理性で 3 つに分類し、それぞれからホルムアルデヒドの生成率が高いものを 1 物質ずつ選定した。浄水処理対応困難物質の添加濃度は、オゾン注入率 2.0mg/L の条件下で、オゾン処理水にわずかに溶存オゾンが検出される濃度とした。

また、村野浄水場原水に対して、基準値のホ

ルムアルデヒドを生成する濃度の浄水処理対応物質を添加し、5 分間の塩素接触の後、60 分の粉末活性炭接触を行い、凝集沈殿処理を行った。

5 ハロ酢酸の制御に関する調査

5.1 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価

対数増殖期のラフィド藻類単藻株 *G. semen* NIES-1380 の培養液を遠心し、上清除去後に細胞を精製水に再懸濁した。上記手順を 3 回行った後、細胞懸濁液に、 $Cl_2/TOC=10\text{ mgCl}_2/\text{mgC}$ となるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加し、 $pH7.0\pm 0.1$ に調整した。暗所で 24 時間静置後、アスコルビン酸ナトリウムで反応停止し、ハロ酢酸とトリハロメタンを測定した。

ラフィド藻類 *G. semen* と他藻類との消毒副生成物生成能の比較を行うため、ユーグレナ藻類 *Euglena gracilis* NIES-48、及び、緑藻類 *Micrasterias hardyi* (京都市単離株)を用いて実験を行った。塩素処理は $Cl_2/TOC=20\text{ mgCl}_2/\text{mgC}$ 、反応時間 96 時間で行った。

5.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場の浄水、受水地及び給水末端について、消毒副生成物濃度およびその管理状況について整理した。

6 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 粒状活性炭の劣化と高度処理における消毒副生成物等の状況について

平成 26 年 12 月に稼働を開始した北千葉浄水場高度浄水施設について、稼働開始時以降の浄水池や給水末端での THM 等の消毒副生成物、それらのオゾン処理水や BAC 処理水での紫外線吸光度 E260 や蛍光強度との関係性を解析した。

6.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査

浄水を PFA 容器に満水密閉し、80 に設定した恒温器で 10 時間加熱する。その後急冷し、試薬添加後、PT-GC/MS にて THMs を測定する。この THMs を、その浄水の潜在的な THM 最大生成能力とした。この最大生成能について、前駆物質濃度や浄水処理条件、水質等との関連性を評価した。

6.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調査および蛍光有機物質との関連調査

平成 29 年 4 月~12 月、石川浄水場の各処理工程水において EEM 測定を行い、PARAFAC 解析を行った。また、調査期間における CDOM 成分の除去率、トリハロメタン生成能及びハロ酢酸生成能との比較を行った。これら値と水質結果を基に、

トリハロメタン生成能予測式の構築を行った。

7. 臭気原因物質に関する調査

7.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価

2018年11月30日～2019年2月4日の間に9回高度浄水処理水と急速ろ過処理水をそれぞれ採水し、その後速やかに、遊離残留塩素濃度、TPN、トリクロロアミン濃度、アンモニウムイオン濃度の測定を行った。

塩化アンモニウム濃度が5 μM、塩素との反応時間24時間、24時間後の遊離残留塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ の条件で実験を行った。このときのトリクロロアミン生成能と臭気強度を測定し、その臭気閾値はトリクロロアミン生成量を臭気強度で除することで評価した。

水道水のTONへのトリクロロアミンの寄与率は、以下の式により求めた。

(実測のトリクロロアミン濃度 ÷ トリクロロアミンの臭気閾値) ÷ 臭気強度 × 100 (%)

トリクロロアミンの回収率は、以下の式により求めた。

(実測のトリクロロアミン濃度 ÷ 71) ÷ (実測のTPN ÷ 14) × 100 (%)

7.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について

新潟市の浄水場出口の水道水を対象に、TONとTPN、遊離残留塩素を測定し、関連性を解析した。

7.3 GC/0による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

2ヶ所の浄水場の原水を採取し、リン酸緩衝液(最終濃度:1 mM)にてpH 7に調整した後、ロータリーエバポレーターにて30℃減圧下で50倍に濃縮した。

この濃縮原水10 mLを20 mLバイアル瓶に入れ、60分後の残留遊離塩素濃度が1 mg-Cl₂/L程度となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。添加後、速やかにバイアル瓶を密封するとともに、マグネティックスターラーで撹拌した。それと同時に、バイアル瓶を40℃の温浴槽に浸漬し、バイアル瓶の気相部分に固相マイクロ抽出(SPME)ニードル(SupeIco)を挿入し、露出させたファイバー部分に気相中の揮発性有機物を60分間吸着させた。引き続き同じニードルを、100 μMのフェニルアセトニトリル(PAN)水溶液10 mLを入れた20 mLバイアル瓶の気相部分に挿入し、気相中のPANを臭気比較対象物質としてさらに吸着させた。

SPMEファイバーをGC(7890A; Agilent Technologies)に導入し、キャピラリーカラム(DB-WAX; Agilent Technologies)にて分離を

行った。この際、GCのスプリット比を変えて導入することにより、試料の疑似希釈列を作製し、官能試験に用いた。

まず、スプリットレスモードにて、SPMEファイバーをGC/0に供した。SPMEに吸着された臭気物質や比較対象物質であるPANは、GCカラムにて時間的に分離される。カラム出口にて、ガスは2分され、一方はMS(5975C; Agilent Technologies)へと導入され、質量分析により同定あるいは定量された。他方は臭い嗅ぎポート(ODP2; Gerstel)へと導入され、パネラーにより臭いの有無が判断された。パネラーが臭いを検知できた場合には、次の疑似希釈サンプルへと進み、これを臭いが検知できなくなるまで繰り返した。

各臭気成分の臭気強度は、臭気三点比較法における臭気閾値が既知であるPAN(閾値0.027 μM, Matsushita et al., 2017)との比較により以下の通り算定した。スプリット比を変えたGC/0による官能試験で、臭気強度を算定したい臭気AとPANの、それぞれの臭気を感じてきた最大の疑似希釈率から、PANに対する臭気AのGC/0分析における相対強度を算定した。同様の計算を、GC/0で知覚できた臭気成分全てに対して行い、それぞれの臭気成分の三点比較法における臭気強度を見積もった。なお、本研究では、6人のパネラーによりGC/0分析を行い、最大感度と最小感度の値を除いた4つの値の幾何平均を取ることににより、それぞれの臭気成分の臭気強度を算定した。

7.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した塩素化フェノールに関する調査

500 mLの原水(または超純水)にフェノール標準液を初期濃度が0.5 mg/Lとなるように添加して実験に用いた。

塩素処理実験では、次亜注入率は、次亜塩素酸ナトリウム添加30分後における遊離残留塩素が1.0 mg/L程度となることを目標とした。30分間反応後、アスコルビン酸ナトリウムを加え残留塩素を除去した。この塩素反応溶液をGC/0による測定、フェノール類の分別定量に用いた。

7.5 モデル化合物によるクロロアミン生成試験

エチレンジアミンなど11種の物質を対象とした。実験条件は過去2年間の実験と同様に10 μmol/Lの水溶液を調製し、次亜塩素酸ナトリウム添加量は30 μmol/L(2.1 mg-Cl₂/L)としたほか、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノシクロヘキサンについては分子内にアミノ基が2基含まれていることから、5 μmol/Lの水溶液に次亜塩素酸ナトリウム30 μmol/L添加の条件でも実験した。反応条件は、

試料をリン酸緩衝液で pH7.0 に調整し、水温 20 ℃、反応時間は 1 時間とした。

C. 調査結果および D. 考察

1. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

TIP 溶液濃度、pH8 リン酸緩衝液濃度、反応温度および NaOCl 注入率の条件を変え、DCIAA 生成濃度を比較した。濃度 45 mg/L と 60 mg/L の TIP 溶液では、60 mg/L の方がより多くの DCIAA が生成し、TIP 濃度が高いほうが、DCIAA 生成に有利と考えられた。pH8 リン酸緩衝液については、16.0 mM よりも 24.0、32.0 mM の方がより高濃度の DCIAA が生成した。15、25、35 の条件にして反応させたところ、25 で DCIAA の生成量が最大となった。また、次亜塩素酸ナトリウムの注入率については、必ずしも高い注入率で生成量が最大となるわけではないことがわかった。

LC およびフラクションコレクターによる分画を行った結果、11～13 分のフラクションに DCIAA が分画された。

分画により DCIAA の精製を行った後、安定性の確認を行ったところ、測定の結果から推定される半減期は約 64 日となり、既報の構造活性相関による予測値である 52 日に近い値となった。

分画を行った各フラクションについて、ICP-MS により測定した全ヨウ素濃度 (Total-I) と LC-MS/MS により測定したヨウ化物イオン (I⁻) の濃度の差と、LC-MS/MS で測定した DCIAA の面積値との関係から、DCIAA に対応するピーク的面積値が大きい場合に、全ヨウ素 (Total-I) と LC-MS/MS により測定したヨウ化物イオン (I⁻) の濃度の差も大きくなる傾向にあり、DCIAA の定量の可能性が示された (図 1)。

超純水で希釈して添加回収実験を行った結果、DCIAA (253>127) の回収率は 28.4～32.73% (n=4) とばらつきが少なく、良好な結果を得た。また、DCIAA (253>209) の回収率は 55.7～70.5% となった。ブランク値が 253>127 の場合よりも高く、濃縮を行う場合は、253>127 の方が信頼性が高い値が得られるものと考えられた。

2. ハロベンゾキノン類に関する調査

DCBQ は、60 分の塩素処理後、31 物質中 21 物質から検出された。このとき、モル生成率は 0.0008%～4.9% の範囲であった。

DCBQ は、フェノール、5 種のクロロフェノール類から検出された。Cl 基の配置によって DCBQ のモル生成率が異なった。キノン類については、2,6-ジクロロキノン-4-クロロイミド (DCQC) からは DCBQ は生成され、その生成率は対象物質中で最も大きかった。

フェノール類、キノン類を除く 21 物質中、13 物質から DCBQ は生成した。5 種の芳香族アミン

類を除く 8 種の DCBQ 前駆物質は *p* 位に置換基があるフェノール類であった。5 種の芳香族アミン類から DCBQ は生成されたが、これらはアミン以外の置換基が無い物質、あるいは *p* 位に置換基がある物質であった。

芳香族アミン類からの DCBQ の生成経路を検討するため、*N*-メチルアニリン (NMA) について塩素処理を行ったところ、反応時間 5 分以内に NMA は分解し、モノクロロ MA (2-CMA、4-CMA)、ジクロロ NMA (2,4-DCMA、2,6-DCMA)、トリクロロ NMA (2,4,6-TCMA) へと変換することがわかった。また、塩素処理水について誘導体化した後に LC-MS/MS で分析した結果、3,5-DCQC が生成することが示された。したがって、DCBQ の生成経路として、2,4,6-TCMA が生成された後、3,5-DCQC を経て DCBQ が生成されると推定された (図 2)。これまで、芳香族アミン類が DCBQ 前駆物質であることは報告されておらず、また、今回提示した生成経路は新たな DCBQ 生成経路であった。

3. ハロアセトアミド類に関する調査

3.1 ハロアセトアミド類の実態調査

猪名川浄水場浄水出口水では、HAcAms は調査期間中 0.7～3.5 μg/L で推移した (図 3)。成分としては DBAcAm が最も高濃度で検出し、次いで DCAcAm および BCACAm が同程度で検出する傾向がみられた。尼崎浄水場においても、猪名川浄水場と同様の挙動を示すことが確認できた。

猪名川浄水場系統における浄水 (浄水出口水から供給末端) の場合、HAcAms は、供給末端で 2.2～3.7 μg/L と THMs 同様に浄水場出口以降も濃度上昇傾向にあり、特に追塩後、滞留時間の長い甲山調整池で比較的高濃度で検出する傾向にあった。また HAcAms および THMs には相関関係 ($R^2=0.71$) が確認できたほか、成分に着目すると、HAcAms では DBAcAm および BCACAm、THMs ではプロモジクロロメタンやジプロモクロロメタンの総濃度に占める割合が上昇しており、ともに臭素系の濃度上昇が大きいという点でも類似性が確認できた。

水源における HAcAms の場合、桂川に隣接する 2 下水処理場の放流水から 2.3、0.6 μg/L の HAcAms が検出され、そのほぼすべてが DCACAm であった。また宮前橋および天王山大橋でも、それぞれ 0.3、0.5 μg/L の DCACAm を検出しており、上流の下水処理場からの放流水の影響を受けていることが示唆された。HAcAms 生成能については 1.4～10.2 μg/L 検出し、変動が大きかった。特に宮前橋において高濃度の DCACAm 生成能がみられることもあり、桂川から淀川本川への負荷が大きいことが推察された。

3.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態

調査

2 浄水場ともに原水は 4 種の HAcAms について生成能を有しており、また、両浄水場とも生成能が最も高かったのは DCACAm であった。浄水については、霞ヶ浦浄水場で BCACAm、DBACAm が検出された。一方、鹿島浄水場では全て不検出であった。実験プラント高速砂ろ過水では DCACAm、DBACAm が検出された。ハロ酢酸類、ハロアセトニトリル類、抱水クロラールについては、両浄水場とも原水は同等の生成能を有していたが、浄水ではいずれも不検出であった。

各消毒副生成物ともハロゲン数ごとの生成比は両浄水場において概ね同じ傾向であった。霞ヶ浦浄水場の場合、原水の HAcAm 生成能はハロゲン数 2 が最も比率が大きく、浄水ではハロゲン数 2 が 100% を占めていた。

4 . 浄水処理対応困難物質に関する調査

4.1 シクロヘキシルアミンに関する調査

IC による CHA の測定について、添加濃度と面積値の回帰式から試料を定量し、回収率を算出したところ、原水添加による測定では、一定の感度低下は見られたものの、IC による CHA の定量下限は溶媒抽出 GCMS 測定法と同等の 5 µg/L であり、測定時間は 20 分程度に短縮することができた。

塩素反応物の臭気が異臭として検知される CHA 濃度を調べた。その結果、塩素反応物によって発生する臭気が検知される CHA の添加濃度は、おおよそ 0.1~0.3 µg/L 程度と推測された。

P&T-GCMS 法を用いて、塩素添加の有無によるクロマトグラムの相違点の確認、CHA 塩素反応物の定性を行った。塩素を添加しない試料の測定結果からは CHA を含む特徴的なピークの検出はされなかったが、塩素添加試料からは複数のシクロヘキシル骨格を有するピークが検出された。得られたクロマトグラムにライブラリ検索を行ったところ、シクロヘキセン、クロロシクロヘキサン、クロロシクロヘキセン、シクロヘキサノン、2-クロロシクロヘキサノンが高い類似度を示した。また、強度が高く検出された特徴的な 2 つのピークのうち、既報のにおい嗅ぎ GCMS 測定結果から考察すると、一方のピークが「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測されたが、装置付属ライブラリの検索では同物質を同定するには至らなかった。

CHA (1 µg/L) をオゾン処理し、その後塩素処理した試料の臭気試験結果では、オゾン通気 18 分以上の試料は臭気が検知されず、12 分以下の試料からパネラー 12 人全員が臭気を検知した (図 4)。オゾン処理による CHA 分解生成物については塩素処理によって、たまねぎ腐敗臭等の異臭を発生しないと考えられた。このことから、

CHA を含んだ原水を取水した場合、塩素処理により発生する異臭の抑制には、オゾン処理の強化が一定有効であることがわかった。P&T-GCMS (CHA : 100 µg/L) の測定からは、検出された物質のうち、臭気原因物質と推定されるピークの TIC 面積値がオゾン接触時間の増加とともに減少しており、上記 IC と臭気試験の結果と矛盾しない事がわかった。また、オゾン接触時間と共に増加した特徴的なピークが検出され、このオゾン処理生成物に対してライブラリ検索を行ったところ、ニトロシクロヘキサンが高い類似度を示した。

4.2 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性

全ての物質について、オゾン・GAC 処理によって、浄水処理対応困難物質、ホルムアルデヒド生成能が低減された。ジメチルヒドラジン、トリメチルアミンについてはほぼ完全に除去されたが、ヘキサメチレンテトラミンについてはホルムアルデヒド生成能が残留した。このとき、臭素酸生成量は基準値の 1~2 割程度であった。

ジメチルヒドラジンは粉末活性炭で低減されたが、トリメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミンはほとんど除去されなかった。ジメチルヒドラジンとヘキサメチレンテトラミンは、塩素添加により速やかにホルムアルデヒドに変化した。一方、トリメチルアミンは今回の実験条件 (0.5mg/L、5 分間の接触) では、ホルムアルデヒドに変化しなかった。生成したホルムアルデヒドは、粉末活性炭ではほとんど低減されなかった。

5 . ハロ酢酸の制御に関する調査

5.1 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価

ラフィド藻類 *G. semen* のトリクロロ酢酸生成能は、反応時間の経過および塩素添加量の増加とともに、平衡に達した (図 5)。また pH については、クロロホルムはアルカリ性、ジクロロ酢酸は酸性で生成能が最大となる一方、トリクロロ酢酸生成能は中性で最大となり、pH によって生成しやすい消毒副生成物が異なることがわかった。

蹴上浄水場の着水井からろ過池までの流達時間は約 4 時間であり、反応時間 4 時間でのトリクロロ酢酸生成能は 63 µg/mgC であった。これはラフィド藻類 *G. semen* 100 cells/mL とした場合、トリクロロ酢酸 14 µg/L に相当し、塩素添加量は 0.066 ppm という、実浄水場と比べると極めて低い濃度に相当する。このことから、原水中でラフィド藻類が検出された場合は、前塩素停止などの浄水処理対応を講じることが必要だと考えられる。

ラフィド藻類 *G. semen* は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*、*M. hardyi* より 45~70 倍高いことがわかった。

5.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場浄水、受水池、給水末端の消毒副生成物の推移を見た。クロロホルムの場合、A 市受水池での濃度は浄水の約 2 倍弱、A 市給水末端では約 3 倍強に増加していた。特に、8 月頃に A 市給水過程での増加率が大きくなった。最大で 0.040 mg/L を検出したが、水質基準値の 70%以内であり、給水末端の目標値を超えない範囲で管理できた。

ジクロロ酢酸について見ると、最大は受水池で 0.013 mg/L、給水末端で 0.011 mg/L であった。今年度は、A 市受水池よりも A 市給水末端の方がジクロロ酢酸濃度の低いことが多くあった。また、ジクロロ酢酸とクロロホルムの相関を見たところ、浄水、A 市受水池において、両者の相関は高かった。

トリクロロ酢酸濃度の場合、最大濃度は、A 市受水池で 0.017 mg/L、A 市給水末端で 0.021 mg/L であった。トリクロロ酢酸とクロロホルムの相関は、A 市給水末端で少しバラツキは見られるものの、クロロホルム濃度が高いとトリクロロ酢酸濃度も高くなるという傾向は確認できた。

6. 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 粒状活性炭の劣化と高度処理における消毒副生成物等の状況について

メチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能の推移見たところ、使用開始から 3 年半経過時点で、メチレンブルー脱色力は初期値の 4 割程度、ヨウ素吸着性能は 3 割程度まで低下した。

オゾン処理水に対する BAC 処理による TOC、E260、相対蛍光強度の除去率について検討した。TOC の除去率は稼働から 2 年目以降、夏季は 30%、冬季は 20% 程度の除去率が維持された。E260 の除去率は、季節ごとに比較すると年々除去率が低下し、高水温期は 20% 前後、低水温期は 10% 未満まで低下した。蛍光強度の除去率は E260 よりさらに低下しており、3 年目以降は蛍光強度が BAC 処理前より高くなる現象が多く認められた。

浄水池及び構成団体給水末端の総 THM 濃度の推移を見たところ、平成 28 年度が最も高い値となっており、有機物指標の処理状況を反映していなかった。この要因として、オゾン・BAC 処理における THM 前駆物質の除去は、オゾン処理に大きく依存し、粒状活性炭の吸着性能に関わらず BAC 処理の除去効果は限定的であること、また、E260 や蛍光強度は THM 前駆物質の指標とされているが、オゾン処理後に残存した E260 や蛍光強度の成分で THM 前駆物質に該当する物質の

割合はそれほど多くないのではないかとということが考えられた。

6.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査

着水井の前駆物質と配水池水の THMmax との関係进行调查するため、前駆物質の指標となる水質検査項目として、E260、色度、 KMnO_4 消費量、TOC、DOC の 5 項目を測定し、THMmax との相関係数をもとに、前駆物質の指標項目を決定した。その結果、5 項目すべて THMmax と相関があり、特に DOC と強い相関があった。

浄水を 20 に設定した恒温器に入れ、THMs の経日変化及び THMmax を 50 日間調査した。THMs は塩素との反応直後は急激に増加したが、残留塩素が減少するにつれ徐々に増え続けた。しかし、残留塩素が無くなった後は、THMs の生成はかなり遅くなり、THMmax に達することはなかった。3 日、16 日、42 日後の試料をそれぞれ加熱して THMs を測定したところ、すべての試料で THMmax 付近に達した。このため、同じ水道水であれば、時間経過して THMs が増加した水でも THMmax は変わらないことがわかった。

2017 年 5 月から 2018 年 8 月の THMs 及び THMmax のトレンドを見たところ、この期間の THMmax は、THMs の水質基準である 100 $\mu\text{g/L}$ を満足していた。また、THMmax と THM との相関係数は 0.9 であり、強い相関があった。

THMmax と Total 次亜注入力との関係を見たところ、両者の相関係数は 0.9 であり、強い相関があった。このとき、THMmax は、前次亜添加の有無によらず、Total 次亜注入力に依存していた。

THMmax と水温の関係を見ると、そのため、水温の低い冬場は、THMs への加水分解速度が遅くなり、必然的に塩素注入力が少なくなり、THMmax も低くなった。

THMs と THMmax について、それぞれの最小値に対する各月の比を求めて比較した。その結果、THMs の変動が大きく、THMmax の変動が小さかった。このことは、THMs は水温の影響を受けることで、季節間の変動が大きくなり、THMmax は水温の影響を受けず、Total 塩素注入力に依存した結果が得られたためと考えられた。すなわち、THMmax は消毒副生成物の指標項目として有用であると考えられた。

6.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調査および蛍光有機物質との関連調査

各処理工程水において EEM 測定を行い、PARAFAC 解析をおこなったところ、CDOM を 5 成分に分離することができた。過去の文献との比較から、石川浄水場処理水中に含まれる各成分は、成分 1、2 がフルボ酸、成分 3、4 がフミン

酸、成分 5 がタンパク質様成分と推定された。原水中の CDOM に対する各成分の構成比率は、石川浄水場 2 系原水においてフミン酸様成分である成分 1、2 で 80%程度、フルボ酸様成分で 15%程度、タンパク質様成分で 5%程度であった。

CDOM 成分の除去率を見ると、全プロセスで約 78~97%が低減され、沈澱処理でフミン酸様の成分 3、4 が低減していた。活性炭処理水においてはフミン酸様の成分 3、4 が増加していた。活性炭処理水においては色度の増加も確認されていることから、この色度増加はフミン酸類の影響によるものだと考えられた。高速ろ過や浄水においても各成分が減少していた。

THM 生成能予測のため TOC、CDOM 各成分、導電率を説明変数として 3 種類の組み合わせによる重回帰分析を行った結果、CDOM の 1~4 成分、導電率を説明変数とする事で 0.96 の決定係数を得ることができた。この重回帰分析を用いた予測式による予測値と実測値との比較を行ったところ、予測値と実測値の誤差率は最大で 22.5%、平均で 7.6%、標準偏差 5.9 であった。20%以上の誤差は 2 試料のみであることから蛍光成分が THMFP 予測の代替指標として利用できる可能性が示唆された。

7. 臭気原因物質に関する調査

7.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価

調査期間中の TPN、トリクロロアミン、臭気強度の推移を見ると、高度浄水処理水では 0.65~0.8 mg Cl₂/L、急速ろ過処理水では 0.4~0.6 mg Cl₂/L の範囲で大きくは変わらなかった。TPN は高度浄水処理水では 7~13 mg N/L、急速ろ過処理水では 5~12 mg N/L であった。高度浄水処理水のトリクロロアミン濃度は高度浄水処理水では 20~60 mg Cl₂/L 程度の範囲、急速ろ過処理水では 25~50mg Cl₂/L 付近の範囲であった。TON は、高度浄水処理水では 20~100 の範囲、急速ろ過処理水では 20~70 の範囲であった。

TON と各測定値を比較したところ、高度浄水処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決定係数は、トリクロロアミン ($R^2=0.84$)、TPN ($R^2=0.78$)、遊離残留塩素濃度 ($R^2=0.09$) の順に高かった。急速ろ過処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決定係数は、TPN ($R^2=0.61$)、トリクロロアミン ($R^2=0.45$)、遊離残留塩素濃度 ($R^2=0.13$) の順に高かった(図 6、7)。したがって、今回対象とした高度浄水処理水に対しては TPN もトリクロロアミンもカルキ臭の高度浄水処理水の TON を測定する指標として有効であり、急速ろ過処理水に対しては TPN がカルキ臭の TON を測定する指標として有効であることが示唆された。

TPN とトリクロロアミンとの関連性を見ると、高度浄水処理水では比較的良好な相関が見られた。一方、急速ろ過処理水のトリクロロアミンと TPN はあまり相関が認められなかった。

TON へのトリクロロアミンの寄与率の変動を見ると、高度浄水処理水と急速ろ過水のいずれも平均寄与率は 85%前後と高く、今回対象とした水道水については、カルキ臭へトリクロロアミンが大きく寄与していることが示された。

7.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について

浄水場出口の水道水の TON は 4~10、TPN は 0.0048~0.0111 mg/L、遊離残留塩素は 0.46~0.68 mg/L で推移した。TON が比較的小さい 4~6 程度で TPN との相関が確認できたが、データの多い 7~8 程度では、ばらつきが大きく TPN との相関が確認できなかった。TON が 7~8 程度では、TPN 以外の臭気原因物質が影響したことが示唆された。また、TPN の標準偏差が大きいデータもあり、安定した結果を得るため TPN 計の改善が必要であると考えられた。

7.3 GC/O による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

A 浄水場原水を塩素処理した試料を GC/O 分析したところ、GC 保持時間の異なる 6 種の臭気が感知されたのに対し、B 浄水場原水を塩素処理した試料では 4 種の臭気の感知に留まった。このように、感知された塩素処理由来の臭気の構成は、原水によって異なることがわかった(表 1)。

2 浄水場原水を塩素処理した試料における、それぞれの臭気の臭気強度を算定した。混合物における物質間の臭気の相互作用については未だ議論が続いている段階ではあるが、相互作用には以下 3 つのタイプがあることは受け入れられている。すなわち、1 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより小さくなる "hypoadditivity" (Olsson 1994; Cain et al., 1995) であり、2 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げに等しくなる "complete additivity" (Patterson et al., 1993; Wise and Cain, 2000) であり、3 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより大きくなる "hyperadditivity" (Laska and Hudson, 1991; Miyazawa et al., 2008) である。

そこで、本研究で得られた臭気成分の間に "complete additivity" があるものとして、GC/O 解析により得られた臭気強度を積み上げ、臭気三点比較法による試料全体の臭気強度と比較した。いずれの浄水場原水でも、GC/O により得られた臭気強度の和は、臭気三点比較法による全

体臭気強度を大きく上回った。

この原因として、塩素処理由来の臭気は "complete additive" ではなく、むしろ "hyppoadditive" である可能性がある。しかしながら、我々の研究グループは、フェニルアラニン塩素処理した溶液において、生成された PAN、フェニルアセトニトリル、遊離塩素、トリクロラミンの間で "complete additivity" を確認している (Matsushita et al., 2017)。さらなる検討が必要であると考えられた。

もう一つの原因として、SPME における回収率の差が考えられる。今回の試算では、臭気強度の比較対象とした PAN と、それぞれの臭気の回収率が等しいと仮定していた。しかしながら、例えば、ある臭気 A の回収率が、比較対象の PAN に比べて小さかった場合、実際の臭気 A の臭気強度は、今回の推定値より大きくなるはずである。SPME における回収率は物質の物性により大きく異なることが知られているため (Vaes et al., 1996; Martos et al., 1997) 今回の試算で各臭気物質の回収率が考慮されていない点は、本研究での不整合性の説明として成立する。今後は、(PAN を含む) 各臭気物質の回収率を実験的に求めた上で、結果を補正する必要があることがわかった。

7.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した塩素化フェノールに関する調査

塩素反応溶液 (超純水) の GC/O による測定を行ったところ、脱着温度が 220 の場合では、対象物質のピークは多くが検出されず、臭気も不検知であった。脱着温度が 260 の場合では、多数の臭気が検知され、対象物質の臭気検知の妨害となった。一方、脱着温度が 240 の場合では対象物質のピークは全て検出され、これに対応する臭気も概ね検知された。このため、GC/O で測定する場合には脱着温度を 240 に設定すれば、フェノール類は対象物質以外の臭気の妨害を受けずに最も効率よく検知することができるものと考えられた。

フェノール類については、測定の結果、全ての塩素反応溶液において塩素化フェノール (5 種) が生成することを確認した。添加直後の遊離残留塩素濃度が高くなるほど、初期のフェノール濃度は低くなり、2,4,6-トリクロロフェノールは高くなる傾向にあった。

A 浄水場の塩素反応溶液では、プロモフェノール類が他の塩素反応溶液よりも高く、原水中に存在する臭素イオンの影響を受けている可能性があるものと推察された。

7.5 モデル化合物によるクロラミン生成試験

一級アミン類の場合、アミン類の塩素添加に

よる結合塩素の生成は分子構造により特徴が見られた。

ベンジルアミンから生成するクロラミンは、モノクロラミンがほとんど検出されず、ジクロラミン + トリクロラミン / 2 は 0.94 mg-Cl₂/L、塩素消費量は 0.42 mg-Cl₂/L で、アルキルアミンとほぼ同じ結果となった。アニリンの結果を踏まえると、芳香族環に直接結合したアミノ基とベンジル基に結合したアミノ基の反応性は異なることがわかった。

分子内にアミノ基が 2 個存在するジアミンについては、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノシクロヘキサンは、ほかのアルキルアミンと同様の結果となった。しかし、エチレンジアミンから生成したジクロラミン + トリクロラミン / 2 は 0.6 mg-Cl₂/L、モノクロラミンも 0.24 mg-Cl₂/L 検出されていることから、ほかのジアミン類とは異なる傾向があることが分かる。

アミノアセトンの場合、遊離残留塩素が十分に存在していてもほとんどがモノクロラミンとして検出されており、アルキルアミンとは異なる反応性であった。また、アセトアミジンはジクロラミン + トリクロラミン / 2 が検出されるものの、生成量はアルキルアミンより少なかった。

二級アミンの場合、ほとんどがアルキルアミンであり、塩素添加による結合塩素の生成はこれまでに実験したアルキルアミンとほとんど同じ傾向であった。

N-メチルイソプロピルアミン、N-メチル-t-ブチルアミンは他のアルキルアミンと同様に、モノクロラミンが 0.5 mg-Cl₂/L、ジクロラミン + トリクロラミン / 2 はほとんど検出されず (0.94 mg-Cl₂/L) 塩素消費量は 0.2 mg-Cl₂/L 程度であった。環状化合物であるピロリジン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジンはモノクロラミンの生成量が 0.65 mg-Cl₂/L 程度とアルキルアミンより多かったが、ジクロラミン + トリクロラミン / 2 がほとんど検出されず他のアルキルアミンとあまり変わらなかった。以上の結果から、一級アミン類と同様に、アルキルアミンからのクロラミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けないことがわかった。

E. 結論

DCIAA を TIP と塩素の反応から合成した。また、反応後の混合物を精製することで少なくとも数日は安定な溶液を作成することができた (半減期は約 64 日)。TIP と塩素との反応の過程で同時に生成される CIAA 等を分離・除去し、ICP-MS を用いた全ヨウ素 (Total-I) と LC-MSMS のよるヨウ化物イオン (I⁻) を測定することで、DCIAA の定量的ための検量線を作成できることを示した。

- 置換基がない、あるいは p 位に置換基があるフェノール類、芳香族アミン類は、塩素処理による DCBQ 前駆物質であった。芳香族アミン類からの DCBQ の生成経路は、3,5-DCQC を経て生成することがわかった。
- 猪名川浄水場では、年間を通じてジハロアセトアミドの検出割合が高く、また、送配水過程においても HAcAms が増加した。桂川に隣接する下水処理場の放流水から HAcAms を確認した。
- 茨城県企業局の2浄水場ともに原水は4種の HAcAms について生成能を有しており、また、両浄水場とも生成能が最も高かったのは DCACAm であった。浄水については、霞ヶ浦浄水場で BCACAm、DBACAm が検出された。一方、鹿島浄水場では全て不検出であった。
- CHA の主な塩素反応物として、5 つが同定された。また、これらのピーク以外に、さらに強度が高い特徴的な2つのピークを検出し、その一方が「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測されたが、装置付属のライブラリでは同物質を同定するには至らなかった。CHA のオゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン接触時間 18 分以上からは異臭は検知されず、また、臭気原因物質と推測されるピークの減少が確認された。
- 全ての物質について、オゾン・GAC 処理によって、浄水処理対応困難物質、ホルムアルデヒド生成能が低減された。粉末活性炭処理の場合、ジメチルヒドラジンとトリメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミンはほとんど除去されなかった。
- ラフィド藻類 *G. semen* について、反応時間 4 時間（蹴上浄水場の着水井からろ過池までの流達時間を想定）でのトリクロロ酢酸生成能は $63 \mu\text{g}/\text{mgC}$ であった。これはラフィド藻類 *G. semen* $100 \text{ cells}/\text{mL}$ とした場合、トリクロロ酢酸 $14 \mu\text{g}/\text{L}$ に相当した。ラフィド藻類 *G. semen* は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*、*M. hardyi* より 45~70 倍高いことがわかった。
- 桜井浄水場の浄水、受水池、給水末端の消毒副生成物の推移を見たところ、ジクロロ酢酸の場合、A 市受水池よりも A 市給水末端の方が低いことが多くあった。また、浄水、A 市受水池において、ジクロロ酢酸とクロロホルム相関は高かった。トリクロロ酢酸とクロロホルムの相関は、A 市給水末端で少しバラツキは見られるものの、クロロホルム濃度が高いとトリクロロ酢酸濃度も高かった。
- 粒状活性炭のメチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能は、使用開始から 3 年半経過時点で、それぞれ初期値の 4 割及び 3 割程度まで低下していた。BAC 処理水の有機物指標（TOC・E260・蛍光強度）は、粒状活性炭の劣化を反映し、年々増加した。浄水及び給水末端の総 THM・ハロ酢酸類には、有機物指標の増加に応じた濃度増加は見られなかった。前駆物質と THMmax には相関があり、特に DOC と強い相関があった。THMmax は Total 次亜注入量に依存するが、水温に依存しなかった。THMmax の年間変動は小さく、消毒副生成物の指標項目として有用であると考えられた。石川浄水場処理水中に含まれる CDOM の成分は 5 つに分類された（成分 1、2 がフルボ酸、成分 3、4 がフミン酸、成分 5 がタンパク質様成分）。CDOM 成分の除去率を見ると、全プロセスで約 78~97% が低減され、沈澱処理でフミン酸様の成分 3、4 が低減していた。TOC、CDOM 各成分、導電率を説明変数として 3 種類の組み合わせにより、THM 生成能予測式を構築することができた。
- 高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、TON と TPN、トリクロロアミン濃度、遊離残留塩素濃度との関係を見たところ、TPN がこれらの指標のなかでは最も有効であり、トリクロロアミンがその次に有効であった。
- TON が 4~6 程度では TPN と相関を確認できた。TON が 7~8 程度では TPN のばらつきが大きく TPN と相関を確認できなかった。
- 2つの浄水場原水を塩素処理した試料の塩素処理由来の臭気について、GC/O を用いて解析を行ったところ、臭気の構成は原水により異なるが、共通する臭気があることがわかった。GC/O 分析により得られた各臭気の臭気強度の合計が、臭気三点比較法で求めた試料の全体臭気強度を大きく上回った。この不整合は、各臭気の SPME における回収率が、比較対象として添加した PAN と同じであると仮定したためであると推察された。
- GC/O による臭気物質測定条件は、ツイスターの脱着温度によって左右され、フェノール類の測定の場合には、240 に設定すると、最も測定条件が良いことがわかった。クロロフェノールの生成パターンは、添加直後の遊離残留塩素濃度が高くなるほど 2,4,6-トリクロロフェノールが生成しやすく、プロモフェノール類は水中に存在する臭素イオンの影響を受ける可能性があることがわかった。
- 一級アミン類の場合、アミン類の塩素添加による結合塩素の生成は分子構造により特徴が見られた。二級アミンの場合、塩素添加による結合塩素の生成はこれまでに実験したアルキルアミンとほとんど同じ傾向で、アルキルアミンからのクロラミンの生成特性は

分子構造にほとんど影響を受けなかった。

F. 参考文献

- Cain, W. S., Schiet, F. T., Olsson, M. J. and de Wijk, R. A. Comparison of models of odor interaction, *Chemical Senses*, 1995, 20, 625-637.
- Laska, M. and Hudson, R. A comparison of the detection thresholds of odour mixtures and their components, *Chemical Senses*, 1991, 16, 651-662.
- Martos, P. A., Saraullo, A. and Pawliszyn, J. Estimation of air/coating distribution coefficients for solid phase microextraction using retention indexes from linear temperature-programmed capillary gas chromatography. Application to the sampling and analysis of total petroleum hydrocarbons in air, *Analytical Chemistry*, 1997, 69(3), 402-408.
- Matsushita, T., Sakuma, M., Tazawa, S., Hatase, T., Shirasaki, N. and Matsui, Y. Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and a conventional flask test to identify off-flavor compounds generated from phenylalanine during chlorination of drinking water, *Water Research*, 2017, 125, 332-340.
- Miyazawa, T., Gallagher, M., Preti, G. and Wise, P. M. Synergistic mixture interactions in detection of perithreshold odors by humans, *Chemical Senses*, 2008, 33, 363-369.
- Olsson, M. J. An interaction model for odor quality and intensity, *Perception & Psychophysics*, 1994, 55, 363-372.
- Patterson, M. Q., Stevens, J. C., Cain, W. S. and Cometto-Muñiz, J. E. Detection thresholds for an olfactory mixture and its three constituent compounds, *Chemical Senses*, 1993, 18, 723-734.
- Vaes, W. H. J., Hamwijk, C., Ramos, E. U., Verhaar, H. J. M. and Hermens, J. L. M. Partitioning of organic chemicals to polyacrylate-coated solid phase microextraction fibers: kinetic behavior and quantitative structure-property relationships, *Analytical Chemistry*, 1996, 68, 4458-4462.
- Wise, P. M. and Cain, W. S. Latency and accuracy of discriminations of odor quality between binary mixtures and their components, *Chemical Senses*, 2000, 25, 247-265.

G. 健康危機情報 なし

H. 研究発表

- 論文発表
なし
- 学会発表
 - Kosaka K. Control of trace pollutants in water during conventional and accidental occurrence, 2018 Busan Waterworks International Workshop, Busan, Korea, 5-6 Sep., 2018, 107-127.
 - 多田悠人, 奥田恵理香, José Andrés Cordero, 小坂浩司, 越後信哉, 船岡英彰, 倉田彰弘, 伊藤禎彦. ラフィド藻類に由来するトリクロロ酢酸前駆物質の特定解析, 第 53 回日本水環境学会年会講演集, 甲府, 2019. 3, 644.
 - 鈴木知美, 本田恵理, 塩川敦司, 越後信哉, 吉田伸江, 秋葉道宏. ヨウ素化ハロ酢酸の生成特性に関する調査, 第 53 回日本水環境学会年会講演集, 甲府, 2019. 3, 221.
 - 施昊, 川口佳彦, 越後信哉, 小坂浩司, 伊藤禎彦. 全揮発性窒素を用いた水道水のカルキ臭分析手法の検討, 第 55 回環境工学研究フォーラム講演集, 京都, 2018. 12, 11.
 - 林寛之, 畑瀬大樹, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. GC-MS-0 による消毒副生成物の水道水カルキ臭への寄与の評価, 第 26 回衛生工学シンポジウム, 2018, 札幌, 2018. 11.
 - 鈴木知美, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏. 全国における塩素酸の存在実態とその要因 - 最新の国際的動向を踏まえた解析 -, 平成 30 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 福岡, 2018. 10, 734-735.
 - 牛江裕行, 武村盛史, 横山直輝, 阿部功介, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏. 水道水中ヨウ素化トリハロメタンの全国実態調査, 平成 30 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 福岡, 2018. 10, 720-721.
 - 岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏. オゾン/生物活性炭処理によるハロアセトアミド生成能の低減, 第 27 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 東広島, 2018. 6, 97-100.

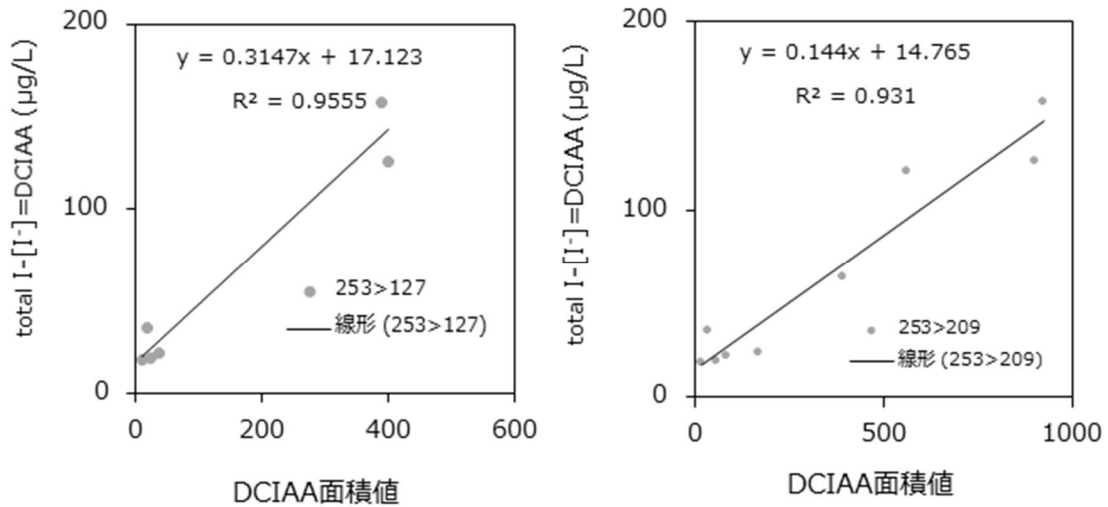


図1 DCIAA 面積値との関係性 (左:m/z、 253>127 ; 右:m/z、 253>209)

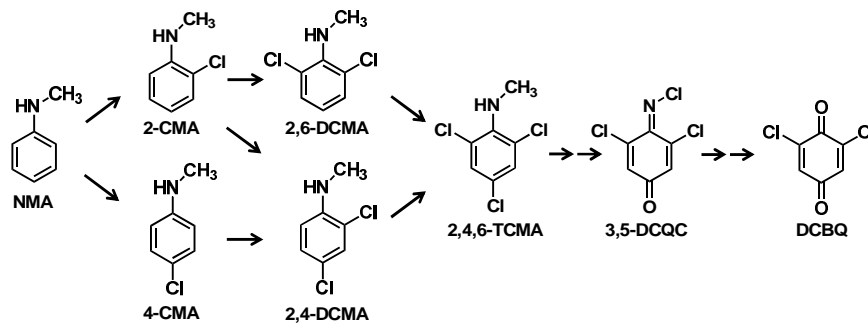


図2 NMA の塩素処理による DCBQ の推定生成経路

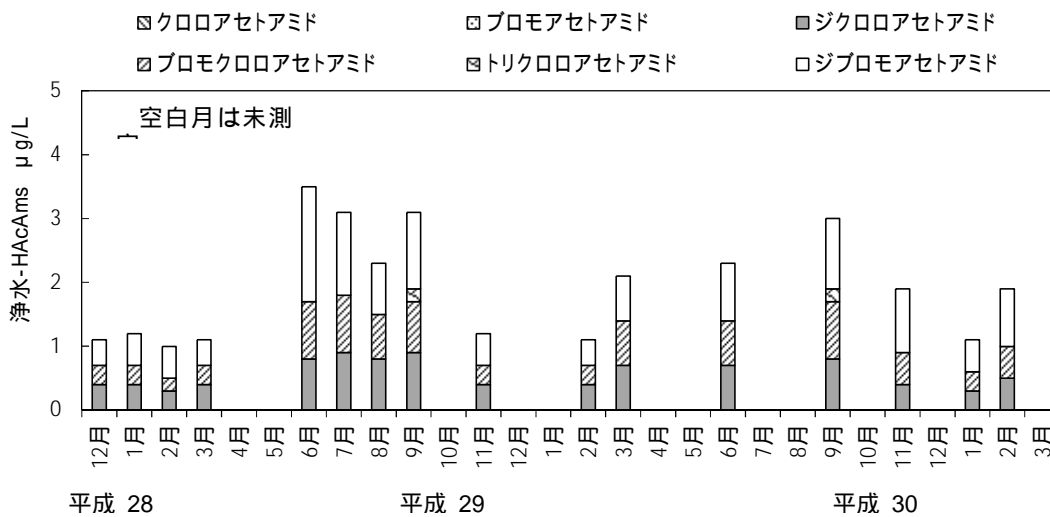


図3 猪名川浄水場浄水出口水の HAcAms 年間変動 (平成 28 年 12 月 ~ 平成 31 年 2 月)

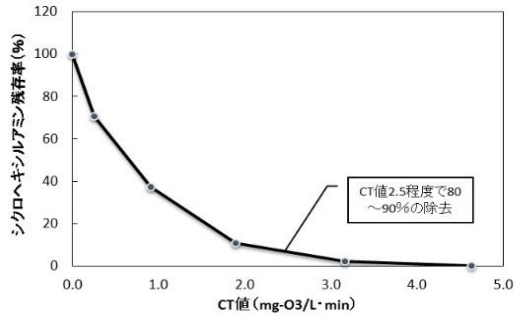


図4 オゾン処理実験結果 (CHA 濃度 50 μg/L、水温 30)

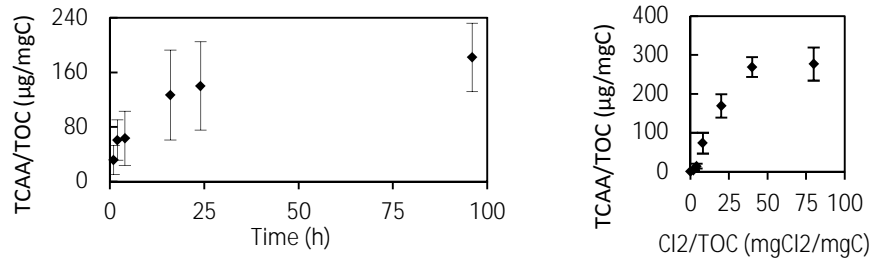


図5 反応条件がラフィド藻類 *G. semen* のトリクロロ酢酸生成能に与える影響 (n=3)

TCAA はトリクロロ酢酸 (左) 反応時間 (右) 塩素添加量

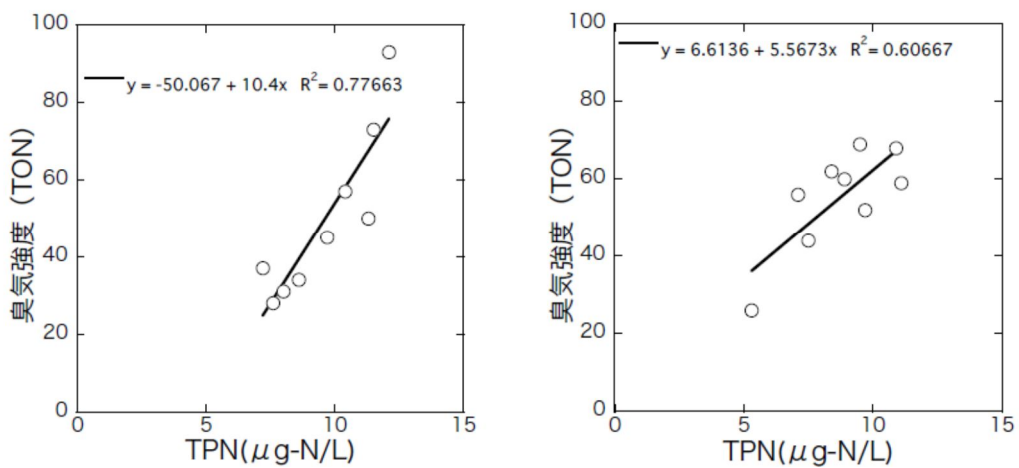


図6 TPN と TON の比較 ((左) 高度浄水処理水、(右) 急速ろ過水)

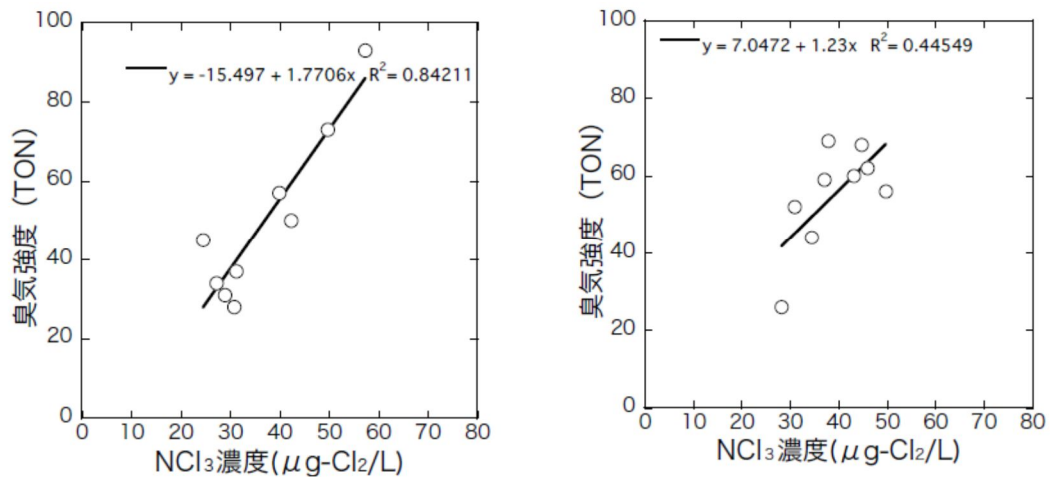


図7 NCl₃濃度とTONの比較 ((左) 高度浄水処理水、(右) 急速ろ過水)

表1 GC/Oによる臭気感知状況

(a) A浄水場原水

疑似 希釈倍率	#1	#2	#3	#4	#5	PAN	#8
1	4.2	5.4	6.3	6.6	7.1	7.5	8.4
1/2							
1/4							
1/8							
1/16							

(b) B浄水場原水

疑似 希釈倍率	#2	#6	PAN	#7	#8
1	5.4	7.2	7.5	8.2	8.4
1/2					
1/4					
1/8					
1/16					

○の数が臭気を感じた人数(6名中)を表す、表中の数字はGC保持時間

平成 30 年度厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

水道水質の評価及び管理に関する総合研究
- リスク評価管理分科会（リスク評価） -

研究代表者	松井 佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部
研究分担者	松本 真理子	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部
研究協力者	井上 薫	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部
研究協力者	山田 隆志	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部
研究協力者	鈴木 俊也	東京都健康安全研究センター・薬事環境科学部
研究協力者	西村 哲治	帝京平成大学・薬学部・薬学科
研究協力者	小林 憲弘	国立医薬品食品衛生研究所・生活衛生化学部
研究協力者	磯 貴子	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部
研究協力者	五十嵐 智女	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部
研究協力者	川村 智子	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部
研究協力者	城島 光司	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部

研究要旨

水源から浄水・給配水に至るまでに多種多様に存在する微量化学物質等の水質リスクを明らかにし、適切に管理するための評価手法を検討するため、今年度は揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価、有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備、水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究、水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査の研究を行った。それぞれの研究結果の概要は以下の通りである。

揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価研究では、ホルムアルデヒドとクロロホルムの揮発性の差を実測し、シャワーや入浴時のクロロホルムの空气中濃度の実測値を用いて、水道水から揮発したホルムアルデヒドの空气中濃度を予測し、揮発性に着目した場合のホルムアルデヒドの水道水中濃度の基準値を検討した。ホルムアルデヒドのヘンリー定数はクロロホルムと比較して約 $1/10^4$ と非常に小さく、揮発量も同様に小さいと予測される。しかし、30 分の気液接触時の非平衡状態における分配係数 K'_g を実測したところ、その比は約 $1/500$ であった。ホルムアルデヒドとクロロホルムの K'_g の比と、実家庭でのクロロホルムの K'_g の分布を用いて、ホルムアルデヒドの空气中濃度分布を作成した。空气中濃度分布の 95% 値が、WHO の室内空気

中濃度ガイドライン値(100 mg/m³)と等しくなるような水道水中濃度は 2.6 mg/L であった。すなわち、2.6 mg/L の濃度の水道水を使用すると、水道水からの揮発からのみによって室内空気濃度が基準を超過する確率は 5%であった。さらに、室内環境におけるホルムアルデヒドの主な発生源が建材や家具等などからの揮発であることを踏まえ、室内空気濃度の基準値に割り率を乗じて水道からの間接暴露量を評価した。仮に WHO の室内空气中濃度ガイドライン値の 20%または 10%を水道水由来の揮発分への割り率をすると、許容される水道水中濃度はそれぞれ 0.52 mg/L、 0.26 mg/L であった。これらの値はカナダのガイドライン値(0.35 mg/L)に近く、揮発分の吸入リスクを考慮している日本の水道水基準よりも大きい値であった。この結果は、日本の水道水質基準値が十分すぎる安全側の評価値であることを示唆している。

有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備として DMTP を含む水溶液を塩素処理し ChE 活性阻害性へのオキソン体の寄与を評価した結果、塩素処理に伴い、DMTP の大部分(最大 83%)が速やかにオキソン体へと変換され 1 週間程度水中で安定して存在し、ChE 活性阻害性には、オキソン体が大きく寄与していることが示された。DMTP オキソン体は水質管理目標設定項目における「農薬類」では測定対象に組み込まれていないが、DMTP 原体濃度と合算して管理することが妥当であると提言された。また、ダイアジノンを含む水溶液を塩素処理した試料が誘発する ChE 活性阻害性を定量し分解物を同定したところ、ダイアジノンの大部分(最大 80%)がオキソン体へと変換され、それ以外の分解物も生成されることが示された。しかし生成されたオキソン体で、試料の誘発する ChE 活性阻害性が説明できることが示され、現行の水質管理目標設定項目における管理法(それぞれのオキソン体の濃度も測定し、それぞれの原体の濃度と、そのオキソン体それぞれの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること)はダイアジノンについて妥当であると判断された。

水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究では、事故や災害などにより一時的に水質汚染の可能性のある化学物質の管理のために、今年度は要検討項目の 8 項目について短期間曝露を対象とした亜急性評価値[SaRfD (mg/kg/day)]の算出を試みた。この saRfD を用いて短期的な水道水質汚染が生じた際に管理の参考となる亜急性参照値(mg/L)を算出した。亜急性参照値は生涯曝露を対象とした目標値に対して概ね 4-40 倍高い値とが設定できた。

水道用資機材から溶出し得る化学物質の毒性調査としては、日本水道協会(JWWA)発行の水道用資機材自主規格(JWWA 規格)を参照し、水道資機材のめっき、塗装、樹脂、ゴムなどに用いられている化学物質のリスト化を行った。その中で水道水質の要検討項目となっているものの目標値が設定されていない 6 物質を本研究の調査対象物質に選定し、毒性情報を整理した。本調査の結果、いずれの物質についても人健康影響に対する毒性情報が存在し、生涯曝露を想定した水道水質の目標値を導出し得ることが示された。

A. 研究目的

水源から浄水・給配水に至るまでに多種多様に存在する微量化学物質等の水質リスクを明らかにし、適切に管理するための評価手法を検討することを目的とし、今年度は以下の4項目について研究を行った。

- 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価
- 有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備
- 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究
- 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

それぞれの項目に対する背景と研究目的の詳細は以下の通りである。

1. 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価

ホルムアルデヒドは自然由来有機物の塩素処理やオゾン処理の過程において人為的に発生する消毒副生成物として知られている物質である (Glaze et al., 1989; Krasner et al., 1989; Becher et al., 1992; Weinberg et al., 1993; Mitch and Schreiber, 2008; Kobayashi et al., 2013)。2012年に利根川水系において水道水からホルムアルデヒドが検出された事例を契機として、改めてその管理の必要性に焦点が当てられている (Kosaka et al., 2014)。また、ホルムアルデヒドは揮発性物質としても知られており、経口経路だけでなく吸入経路によって暴露することもある。

ホルムアルデヒドの毒性発現のエンドポイントは、暴露経路によって異なる。このことは、ホルムアルデヒドが高い反応性を有

し、吸着された部位において反応・代謝され、離れた部位には到達しないことに起因している (Heck and Casanova, 2004)。動物実験においても、ホルムアルデヒドを経口暴露した場合は胃の上皮細胞に、吸入暴露した場合は鼻腔および上部気道に病変を生じさせることや、吸入暴露の後でも血液中ホルムアルデヒド濃度が上昇しなかったことが観察されている (Kerns et al., 1983; Cassanova et al., 1988; Til et al., 1989)。

ホルムアルデヒドの毒性を理由に、いくつかの国や機関は水道水中や室内空気中のホルムアルデヒド濃度の基準値や指針値を設定している。室内空気については、Salthammer et al. (2010) が16の国や機関のガイドライン値をまとめている。この中で、30分から24時間の短時間暴露濃度として30から370 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の値が用いられていることや、ヒトの目への刺激性を避けることを理由にWHO (2010) が設定した100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最も一般的な値であることが述べられている。

一方で、水道水中のホルムアルデヒドのガイドライン値や基準値を設定していない国など存在する。WHO やカナダは耐容濃度(2.6 mg/L; WHO, 2014)やガイドライン値(0.35 mg/L; Health Canada, 1997)を算出したものの、通常の水道水から検出される濃度がこれらの値より十分に小さいことを理由に、基準値を設定していない。一方で、日本では2012年に利根川から取水を行う浄水場から高濃度のホルムアルデヒドが検出されている。通常検出されるホルムアルデヒド濃度は0.001 mg/L以下 (環境省, 2001)であるのに対し、その際に検出された濃度の最大値は0.168 mg/Lであり (Kosaka

et al., 2014)、この値は WHO の耐容濃度 (2.6 mg/L; WHO, 2014)の 15%, オーストラリアのガイドライン値 (0.5 mg/L; Australian NHMRC, NRMCC, 2011)の3分の1、カナダのガイドライン値(0.35 mg/L; Health Canada, 1997)の約半分で、日本の水道水質基準値(0.08 mg/L; 厚労省, 2003a)の2倍の値であった。このホルムアルデヒド検出事例は、基準値と実水道水中濃度の差が十分には大きくないことを明らかにし、ホルムアルデヒドの基準値やガイドライン値が必要であることを改めて示唆するものである。

ホルムアルデヒドに関して日本の水道水質基準値が他の国や機関の値と比べて低いのは、水道水から揮発したホルムアルデヒドを吸入経路によって暴露するリスクを大きく評価していることに起因する。WHO は揮発経由の吸入暴露リスクは小さいとみなし、耐容濃度 2.6 mg/L を算出している (WHO, 2014)。一方で、日本はそのリスクを大きく評価して不確実係数を追加で 10 倍し、基準値 0.08 mg/L を算出している (厚労省, 2003a)。揮発したホルムアルデヒドの吸入暴露リスクの扱いに差があるのは、家庭環境における揮発量を実測したデータが少ないことによる。Owen et al. (1990) は水道水から揮発するホルムアルデヒドの量を推測しているが、使用水量の少ない加湿器を使用した場合しか想定しておらず、十分な検討が行われたとは言えない。一方で飲料水質基準が広く設定されている典型的な揮発性有機化合物であるクロロホルムに関しては、シャワーや入浴時の揮発量や暴露量が多数報告されている (Itoh and Asami, 2010; Jo et al., 2005; Kerger et al.,

2000; Xu and Weisel, 2005)。

ホルムアルデヒドの 40 °C におけるヘンリー定数は、92.1 L·Pa/mol (Zhou and Mopper, 1990)であり、同じ温度でのクロロホルムのヘンリー定数 (7.66×10^5 L·Pa/mol; Gossett, 1987) の約 $1/10^4$ である (表 1)。このヘンリー定数の差を考えれば、ホルムアルデヒドの揮発量はクロロホルムに比べて非常に少ないことになる。しかし、ヘンリー定数は気液平衡状態についてのみ適用できる数値であり、平衡状態に達していないことが予測される実際の家庭環境での揮発量は拡散係数のような揮発速度に関わる要因によっても影響を受けることが考えられる。ホルムアルデヒドの分子拡散係数の計算値は、水中・気中ともにクロロホルムの約 2 倍である (Wilke and Lee, 1955; Hayduk and Laudie, 1974; Tucker and Nelken, 1990) (表 1)。すなわち、気液接触時間が短ければ、大きな拡散係数ゆえに、ホルムアルデヒドの揮発量はクロロホルムよりも多くなる可能性がある。

以上を背景として、本研究では、ホルムアルデヒドとクロロホルムの揮発性の差を実測し、シャワーや入浴時のクロロホルムの空気中濃度の実測値を用いて、水道水から揮発したホルムアルデヒドの空気中濃度を予測し、揮発性に着目した場合のホルムアルデヒドの水道水中濃度の基準値を検討することを目的とした。

2. 有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

浄水処理場の原水に混入する農薬類は、凝集・沈殿・砂ろ過からなる通常の浄水処理工程では除去が困難であるため

(Matsushita et al., 2018) 処理の最終工程で消毒のために添加される塩素と反応し、様々な分解生成物へと変換される。有機リン系農薬は、塩素との反応により、主にオキソン体(有機リン系農薬中の P=S 結合が酸化されて P=O 結合になったもの)へと変換される(Magara et al., 1994; Duirk et al., 2009)。これらオキソン体は、親農薬の許容一日摂取量設定における毒性エンドポイントであるコリンエステラーゼ(ChE)活性阻害性を有している(Eddlestone et al., 2008)。そのため、水質管理目標設定項目の「農薬類」における対象農薬としてリストアップされている 19 種の有機リン系農薬(表 2)のうち 10 種では、「それぞれのオキソン体の濃度も測定し、それぞれの原体の濃度と、そのオキソン体それぞれの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること」と扱われている。一方、残りの 9 種の有機リン系農薬のうち、3 種は原体がオキソン体であるのに対し(すなわち、オキソン体が測定対象となっている)シアノホス、ジスルホトン、ジメトエート、ピリダフェンチオン、フェントエート、DMTP の 6 種の有機リン系農薬では、オキソン体が測定対象となっていない。

表 2 水質管理目標設定項目の「農薬類」における有機リン系農薬の扱い

農薬	オキソン体も測定対象	原体がオキソン体
EPN		
イソキサチオン		
イソフェンホス		
クロルピリホス		
ダイアジノン		
フェントロチオン		
フェンチオン		
ブタミホス		
プロチオホス		
マラチオン		

シアノホス		
ジスルホトン		
ジメトエート		
ピリダフェンチオン		
フェントエート		
DMTP(メチダチオン)		

アセフェート		
ジクロルボス		
トリクロルホン		

一方、次亜塩素酸(HOCl)は有機リン系農薬をオキソン体へと酸化するのに対し、次亜塩素酸イオン(OCl⁻)は有機リン系農薬を酸化することなく、加水分解を促進する求核試薬として働くと報告されている(Duirk et al., 2009)。このことは、塩素処理により、有機リン系農薬からはオキソン体以外の分解物も生成されることを意味する。しかしながら、このような塩素処理工程にて生成される可能性のあるオキソン体以外の生成物(Kamel et al., 2009; Tian et al., 2014)については、「酸化物であるスルホキシド体、スルホン体、オキソン体、オキソンスルホキシド体、オキソンスルホン体の濃度も測定し、原体の濃度と酸化物それぞれの濃度を原体濃度に換算した濃度を合計して算出すること」と扱われているフェン

チオン以外の有機リン系農薬では、全く考慮されていないのが現状である。

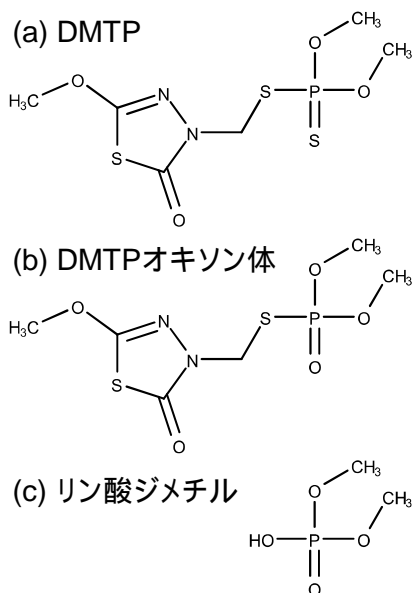


図1. DMTPとその分解生成物の構造

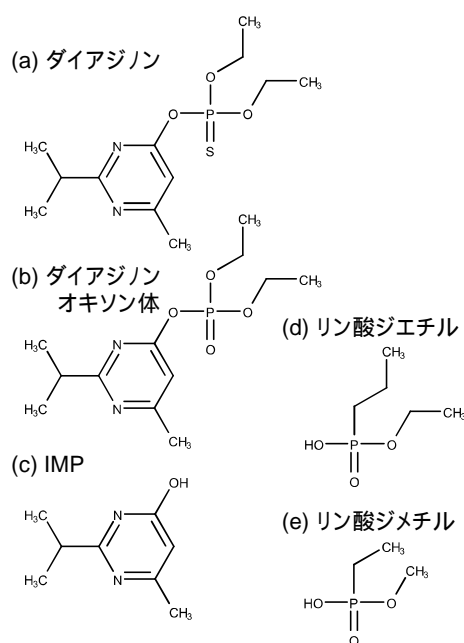


図2. ダイアジノンとその分解生成物の構造

そこで本研究では、(1) オキシソソ体が測

定対象となっていないDMTP(図1)と、(2) オキシソソ体が測定対象となっているダイアジノン(図2)について、そのオキシソソ体や他の生成物を測定対象に加えるべきか否かについて検討を行った。

3. 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

日本国内の水道の水質管理区分は、水道水質基準(51項目)、水質管理目標設定項目(26項目)、要検討項目(47項目)の3つに分類され、水道汚染物質に関する基準値や目標値が設定されている。それらの値は、生涯曝露を想定して設定されているものであることから、一時的な基準値・目標値超過がヒトの健康にどのような影響を及ぼすか、事故時の汚染物質濃度や推測される曝露期間などを考慮して毒性情報を評価していく必要がある。そこで、我々は、昨年度までに日本の水質基準項目から19項目、水質管理目標設定項目から9項目、要検討項目から7項目(計35項目)について、亜急性評価値[Subacute Reference Dose; saRfD (mg/kg/day)]を算出してきた。また、saRfDを用いて、短期的な水道水質汚染が生じた際に参考とすべき水道水中濃度[参照値(mg/L)]の算出も行ってきた。今年度は、要検討項目の8項目についてsaRfDの算出及び参照値の算出を試みる。

4. 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

水道水中に検出され得る化学物質は、水源の汚染によるものだけでなく、水道用資機材の老朽化などにより資機材に用いられている化学物質が溶出した結果として汚染

される場合も想定される。したがって、今年度は水道資機材から溶出し得る化学物質の中で特に毒性情報収集の必要のあると考えられる物質について調査を試みる。

B. 研究方法

1. 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価

1) 気液接触実験

ホルムアルデヒド溶液(37% w/w, Wako Pure Chemical Co., Osaka, Japan) およびクロロホルム溶液(99% w/w, chloroform for trihalomethane analysis, Wako Pure Chemical Co.)をそれぞれ超純水(Milli-Q Advantage, Merck, Darmstadt, Germany)を用いて希釈し、ホルムアルデヒド(5 ~ 50 mg/L)とクロロホルム(5 ~ 50 µg/L)の混合溶液を12種類作成した。このとき、気液平衡状態でのホルムアルデヒドの揮発量はクロロホルムと比較して非常に少ないことが予測されたため、混合溶液中のホルムアルデヒドの濃度は高く調整した。作成した溶液100 mLを密閉されたコック付きの袋(Aluminum bag; GL Science, Tokyo, Japan)に注入した後、室内空気10 Lをポンプ(MP-300NII; Shibata Scientific Technology LTD., Saitama, Japan)で袋の中に注入した。気液接触は以下の3条件で行った(表3)。

条件 A: 40 °C に加温した温浴槽内に、袋の下部10 cm程度が温水に浸るように沈め、30分間静置した。

条件 B: (1) 40 °C に加温した温浴槽内に、袋の下部10 cm程度が温水に浸るように沈め、15分間静置した。(2) 袋を温浴槽から取り出し、20 °Cの室温環境で2分間、120回/分の頻度で振とうした。(3) 再び温

浴槽内で1分間加温した。(2)と(3)の工程を5回繰り返す、総気液接触時間が30分になるようにした。

条件 C: 温浴槽温度を60 °Cに変更し、条件 Bと同じ操作を行った。総気液接触時間は30分になるようにした。

気液接触後、袋中の空気を並列に接続したホルムアルデヒド用とクロロホルム用の捕集管にそれぞれ流量0.5 L/分で通気した。ホルムアルデヒドの捕集には、誘導体化試薬である2,4-二ニトロフェニルヒドラジン(DNPH)でコーティングされたシリカゲルを充填したカートリッジ(Presep R-C DNPH; Wako Pure Chemical Co.)を、クロロホルムの捕集には粒状の活性炭を充填したカートリッジ(Carbon bead active-standard type; Shibata Scientific Technology)をそれぞれ使用した。

2)ホルムアルデヒドとクロロホルムの測定 空気中ホルムアルデヒド

捕集されたホルムアルデヒドを10 mLのアセトニトリルで抽出し、Inertsil ODS-3 カラム(GL Science、4.6 mm × 250 mm、3 µm)を装着した高速液体クロマトグラフ (high performance liquid chromatograph, Agilent 1100, Agilent Technologies, California, USA) と可変波長検出器 (Variable Wavelength Detector, Agilent 1260, Agilent Technologies)を用いて公定法に従って測定した(環境省, 2010)。

空気中クロロホルム

捕集管から活性炭を取り出し、二硫化炭素1 mLを加え2時間振とうすることで捕集されたクロロホルムを抽出し、DB-624 カラ

Δ(0.32 mm × 30 m, film thickness 1.80 μm, Agilent Technologies)を装着したガスクロマトグラフ - 質量分析計 (Agilent 7890A gas chromatograph; Agilent 5975C mass spectrometer, Agilent Technologies) を用いて公定法に従い測定した(環境省, 2010)。

水中ホルムアルデヒド

サンプル溶液 10 mL に、アセトニトリルで 0.1%w/w に希釈した DNPH (Wako Pure Chemical Corporation) 0.5 mL と、純水で 20%w/w に希釈したリン酸 (Wako Pure Chemical Corporation)を 0.2 mL 加え、高速液体クロマトグラフ - 可変波長検出器を用いて公定法に従い測定した。(厚労省, 2003b)

水中クロロホルム

サンプル溶液 50 mL に、1 mol/L 塩酸(Kanto Chemical Co., Tokyo, Japan)を 400 μL 添加して、Inertcap® AQUATIC カラム (0.25 mm × 60 m, film thickness 1.0 μm, GL Science)を装着したページ&トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析計(AQUA PT 5000J PLUS; JEOL, Tokyo, Japan; GC-2010, Shimadzu corporation, Kyoto, Japan)を用いて公定法に沿って測定した(厚労省, 2003b)。

非平衡時分配係数 K'_d の算出

揮発性は式(1)に定義される、非平衡時における分配係数 K'_d を用いて表した。

$$K'_d = \frac{C_a}{C_w} \quad (1)$$

ここで、 K'_d は非平衡時分配係数、 C_a [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]は空气中濃度、 C_w [$\mu\text{g}/\text{L}$]は水中濃度を示す。

K'_d の値は実験によって得られた C_a および C_w を、最小二乗法を用いて $C_a = K'_d \cdot C_w$ にフィッティングさせることで算出した。

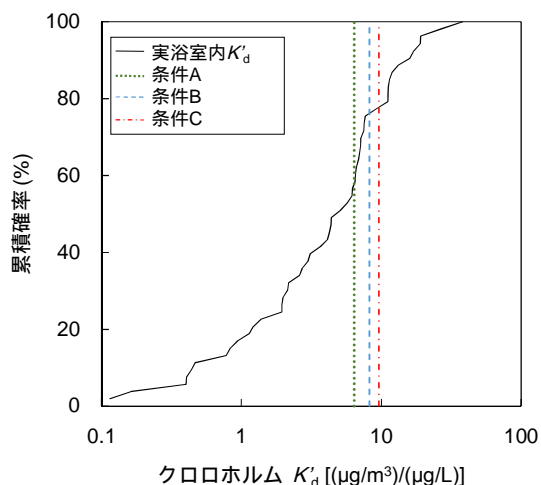


図 3. 実家庭浴室における K'_d 累積確率分布

2. 有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

塩素処理実験

pH 7 のリン酸緩衝液(10 mM)に DMTP を 230 μM (≈ 70 mg/L) あるいはダイアジノンを 30 μM (≈ 10 mg/L) になるように溶解し、200 mg-Cl₂/L あるいは 12 mg-Cl₂/L 程度の次亜塩素酸ナトリウムを添加して常温下で塩素処理を行った。経時的にサンプリングし、LC/MS により農薬原体とそのオキソン体を定量するとともに、これらのサンプルの ChE 活性阻害性を定量した。

ChE 活性阻害試験

これまで、ChE の活性を調べる試験法として、エルマン法 (Ellman et al., 1961) が広く用いられてきた。エルマン法は、ChE がその基質であるアセチルチオコリンを分解する力によりその活性を調べる手法であり、アセチルチオコリンが ChE により分解されて生成されるチオコリン量を、チオコリンと反応して発色する試薬を添加することにより吸光度として捉えることにより定量し

ている。しかしながら、吸光度による定量感度が著しく低い点が問題として挙げられていた。

これに対し、本研究では、ChE の生体内での基質であるアセチルコリン(ACh)の分解性によりChE活性を評価する手法を構築しようとした。その際に、AChが分解されて生成するコリン(Ch)を、LC/MSを用いた質量分析により直接定量することにより、定量感度の大幅な向上を期待した。

285 μL の試料に 7.5 μL の ChE (240 units/L) を添加した後に 37 °C で 30 分間ブレインキュベートし、試料中に含まれる ChE 活性阻害物質と ChE を反応させた。ここに 7.5 μL の ACh (120 μM) を基質として添加し、37 °C で 2 時間インキュベートすることにより、活性が残存する ChE による ACh の分解 (とそれに伴う Ch の生成) を生じさせた。インキュベート後に 300 μL のアセトニトリルを加えることにより ChE の酵素活性を停止させ、LC/MS により生成された Ch 濃度を定量した。このときの生成 Ch 濃度を、試料の代わりに Milli-Q 水 (から調整したリン酸緩衝液) を加えた際の生成 Ch 濃度 (すなわち、ChE の活性が阻害されていない場合) で除することにより、試料の有する ChE 活性阻害性を定量した。

3. 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

日本の水質管理要検討項目の 8 項目について、国内外の評価書を参考にして、亜急性評価値 (Subacute RfD: saRfD) を求めた。

saRfD は、ヒトがおおよそ 1 か月間曝露した場合を想定し、非発がん影響に関しては、

ガイドライン試験相当の 28 日間曝露試験、90 日間曝露試験、及び生殖発生毒性試験から無毒性量 (NOAEL) を求め、不確実係数 (UF) を適用して saRfD を求めた。UF は、種差 10、個人差 10 の他、NOAEL が求められない場合や重篤性のある毒性影響などは適宜追加の UF を適用した。遺伝毒性発がん物質については 1×10^{-4} 発がんリスク (1×10^{-5} 発がんリスクの 10 倍) に相当する曝露レベルを算出し、非発がん影響に関する saRfD 相当値と比較し、より低い値を saRfD とした。なお、毒性情報は、NITE 化学物質総合情報提供システムを用いて、CAS 及び名称で検索して得られた報告書から収集した。

次に 8 項目に関する saRfD を用いて、短期的な水道水質汚染が生じた際に参考とすべき参照値 (mg/L) の算出を試みた。なお、参照値は、米国環境保護庁 (Environmental Protection Agency: EPA) の健康に関する勧告値 Health advisory (HA) 及び Human Health Benchmarks for Pesticides (HHBP) の考え方に習い、割当率を 100% とした。成人の体重を 50 kg、飲水量を 2 L/day とし、小児の体重を 10 kg、飲水量を 1 L/day とし、参照値を算出した。

4. 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

水道資機材から溶出し得る化学物質の毒性調査については、まず、JWWA が発行している水道資機材などの自主規格 JWWA 規格に記載されている化学物質のリスト化を行った。その中から水道水と接触する直管、異形管、接合部品、又は仕切弁等に使用されているめっき、塗装、樹脂、ゴムなどが

ら溶出する可能性があり、かつ水道水質の要検討項目として指定されている 6 物質 (1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、2,4-トルエンジアミン、アクリル酸、酢酸ビニル及びヒドラジン) について毒性調査を行った。表 4 には、これらの物質が用いられている水道資機材の部品 (用途) を示した。上記 6 物質は水道水の要検討項目としてリスト化されているものの、その毒性情報は整理されておらず目標値も定められていないことから、毒性情報の収集が必要と考えられたため調査対象として選定した。

C. 研究結果

1. 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価

1) クロロホルム

各条件におけるクロロホルムの水中濃度 C_w と空气中濃度 C_a の関係を図 4 に示す。条件 A の時、袋の中の水溶液は 5 分以内に 40 °C に到達した。条件 B で全ての振とうを終えた時、袋の中の水溶液の温度は 25 °C まで低下し、条件 C では 30 °C まで低下した。また、全ての気液接触条件において、水温が 20 °C より低くなることは無かった。図 4 に 20 °C で気液平衡を仮定した場合の水中-空气中濃度の関係を実線で併記した。この実験においてクロロホルムが気液平衡に達しているならば、グラフ中のプロットは実線付近またはそれ以上の値になるはずであるが、測定結果は全て実線より大幅に低い値をとった。このことから、この実験においてクロロホルムは気液平衡状態には達していないことが示された。

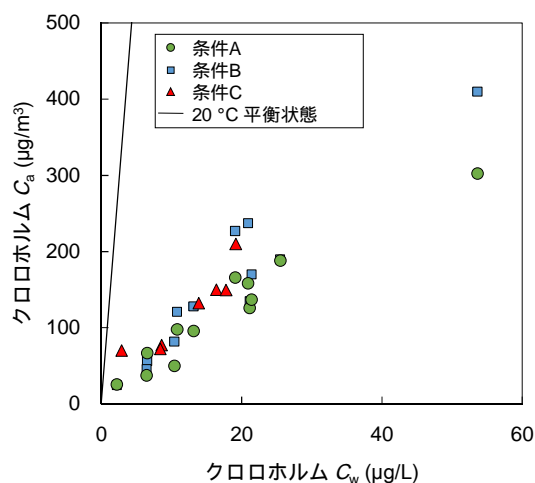


図 4. クロロホルム水中濃度と空气中濃度の関係

3 つの条件の全てにおいて、水中濃度と空气中濃度の関係は濃度に依存せず原点を通る直線的であった。したがって、実験から得られた値を式(1)にフィッティングさせることによってクロロホルムの K'_d を得た。また、実家庭浴室での測定結果 (Itoh & Asami, 2010) を用いて、浴室での K'_d の確率分布を作成した (図 5)。 K'_d の分布の幅が大きいことは、クロロホルムの揮発のしやすさが家庭によって大きく異なることを示している。今回の実験から得られたクロロホルムの K'_d を確率分布中に置くと、およそ分布の 60 から 80% 値に相当することが分かった。このことから、今回の実験の揮発条件は、実家庭においてシャワーや入浴を行った際の条件を表現できていると言える。

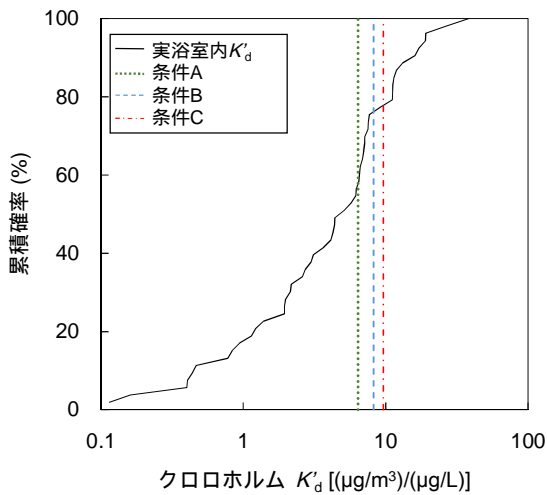


図 5. 実家庭浴室における K'_d 累積確率分布

2) ホルムアルデヒド

水中 - 空气中ホルムアルデヒド濃度にも直線的な関係が見られた(図 6)。振とうを行った条件 B,C その中でも温浴槽温度の高い条件 C では空气中濃度が高い傾向が見られた。条件 B,C では、気液接触が終わった時の水温はそれぞれ 25, 30 °C であった。さらに、これらの条件から得られた水中 - 空气中濃度の関係は、それぞれ 25, 30 °C のヘンリー定数から予測される関係に近かった。すなわち、条件 B および C において、ホルムアルデヒドは気液平衡に近い状態まで揮発していたことが分かった。また、40 °C の温浴槽で振とうを行わない条件 A で得られた水中 - 空气中濃度の関係は、40 °C のヘンリー定数から予測される関係よりも小さかった。このことから、振とうを行わない条件では平衡状態には到達してないことが分かった。

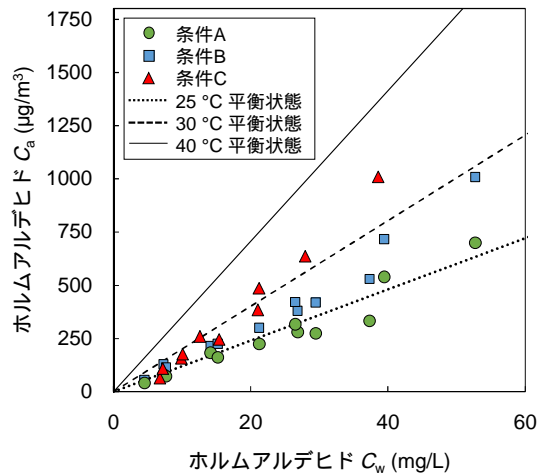


図 6. ホルムアルデヒドの水中濃度と空气中濃度の関係

3 つの条件から得られた水中 - 空气中濃度の関係から、それぞれ K'_d を算出した。ホルムアルデヒドの K'_d 値は、平衡状態に達しているかどうかにかかわらず、3 つの条件全てにおいてクロロホルムの K'_d 値の約 1/500 であった(表 5)。表 5 に、ホルムアルデヒドとクロロホルムの移行係数の値を記した。移行係数は、ヘンリー定数や拡散係数から算出される値で、その物質の揮発速度を表す値である(McKone, 1987)。ホルムアルデヒドのヘンリー定数はクロロホルムと比べ約 $1/10^4$ である一方、移行係数は約 1/20 から 1/50 であり、移行係数の差はヘンリー定数の差と比べ非常に小さかった。これはホルムアルデヒドの高い拡散係数に起因しており(表 1)、ヘンリー定数から予測された揮発性よりも速く揮発することが示唆された。そのため、ホルムアルデヒドのヘンリー定数はクロロホルムに比べ約 $1/10^4$ と非常に小さいにもかかわらず、 K'_d 値の比は約 1/500 であった。

次に、浴室におけるホルムアルデヒドの K'_d 値の確率分布の予測を行った。ホルムアルデヒドの K'_d 値分布は、実家庭での測定結果から作成されたクロロホルムの K'_d 値分布に、本実験から得られたホルムアルデヒドとクロロホルムの K'_d 値の比の平均を乗じることによって予測した。 K'_d 値に水中濃度を乗じることによって空气中濃度が算出できる。そこで予測したホルムアルデヒドの K'_d 値分布に任意の水中濃度を乗じることによって、その水中濃度の水道水を使用した場合に揮発するホルムアルデヒドの空气中濃度の確率分布を作成した。

図 7 に日本の水道水質基準値の濃度の水道水(0.08 mg/L)を使用した場合に揮発するホルムアルデヒドの空气中濃度の分布を示した。5, 95%値はそれぞれ 0.05, 3.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、平均値及び中央値は 0.78, 0.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。95%値は、40 °C のヘンリー定数から算出される気液平衡時の空气中濃度におよそ近かった。このような高い空气中濃度は、長時間シャワーを使用した場合や、浴室内の換気が不十分であった場合に発生することが考えられた (Niizuma et al., 2013)。また、中央値は 20 °C のヘンリー定数から算出できる気液平衡時の空气中濃度に近く、ホルムアルデヒドは揮発性が速く気液平衡状態に近づきやすいという予測に対して矛盾は無かった。

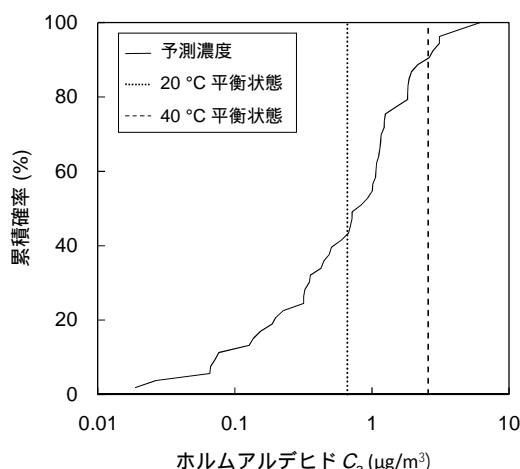


図 7. 浴室室内空气中ホルムアルデヒド濃度の予測．水道水のホルムアルデヒド濃度が 0.08 mg/L の際に生じる空气中濃度の確率分布

また、分布の 95%値を実質的にありうる最大濃度とすると、最大濃度が空气中濃度ガイドライン値(100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)と等しくなるような水道水濃度は 2.6 mg/L であることが分かった。この値は、WHO の耐容濃度と同じ値であった。このことは、水道水中濃度が 2.6 mg/L 以下であれば水道水中から揮発したホルムアルデヒドの濃度が 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることはほとんどないと言える。

一方で、室内環境におけるホルムアルデヒドの主な発生源は建材、合板製の家具、断熱材や塗料などであることが知られている (Salthammer et al., 2010)。Uchiyama et al. (2015) は国内の室内環境におけるホルムアルデヒド濃度を測定している。その平均値は夏 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 冬 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で最大値は夏 222 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 冬 58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。建材や家具等からホルムアルデヒドが発生していることを考慮すると、水道水からの揮発の

みによって、室内ホルムアルデヒド濃度がガイドライン値である $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に到達することは避けたい状況といえる。水道水質基準設定に当たっては、水道水からの揮発が主な暴露源とはならないように、耐容1日摂取量の一部を飲水による暴露に割り当てて基準値を設定している。同様な考え方を適用し、室内濃度基準値の一部を水道水由来の揮発による間接暴露に対して割り当て、望ましい揮発による濃度を検討した。例えば、割当率が20%の場合は、WHOの室内濃度ガイドライン $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のうち、 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が水道水から揮発に割り当てられ、

この $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を満たす水道水中濃度は $0.52 \text{ mg}/\text{L}$ 以下であることが分かった。また、割当率を10%としたときは、このときの濃度 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を満たす水道水中濃度は $0.26 \text{ mg}/\text{L}$ 以下であった。これらの値はカナダのガイドライン値 ($0.35 \text{ mg}/\text{L}$) に近く、また、日本の水道水質基準値のおよそ3倍から6倍の値であった。以上のことから、水道水から揮発したホルムアルデヒドを吸入暴露するリスクを考慮して、不確実係数を10倍して算出した日本の水道水質基準値は、十分に安全な値であると同時に、過大に安全側評価であることも示唆された。

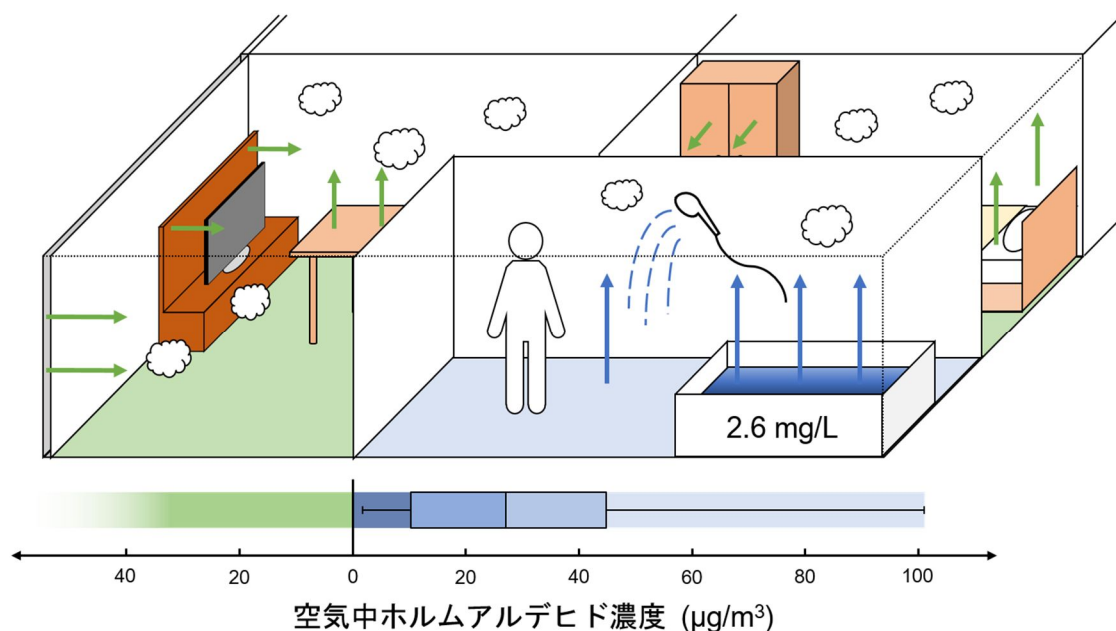


図8. 水道水以外のホルムアルデヒド発生源

2. 有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

DMTPの塩素処理と毒性変動

まず、塩素処理過程において試料中のDMTP濃度を経時的に測定したところ(図9) 添加した $230 \mu\text{M}$ のDMTPは塩素と

速やかに反応し、10分後(図中0.2hに相当)には完全に消失した。

一方、塩素処理により、DMTPからDMTPオキソン体(図2)が生成されることが分かった。既存論文でも塩素処理によるDMTPからのオキソン体の生成が報告

されており (Kamel et al., 2009)、本研究の結果と一致した。塩素処理 1 時間まではオキソン体濃度が増加し、1 時間の処理で 60 μM 程度生成されたが、その後減少し、48 時間後には完全に消失した。オキソン体への変換率は、最大 29%であった (塩素処理 1 時間)。さらに、塩素処理試料を LC/MS にて分析したところ、塩素処理に伴いリン酸ジメチルも生成されることが分かった。

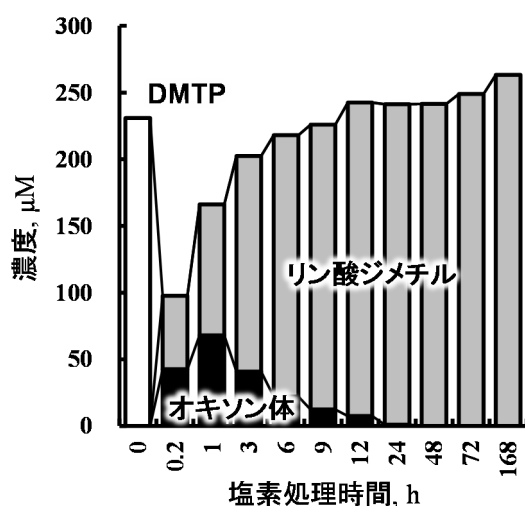


図 9. DMTP の塩素処理に伴うオキソン体の生成 (高濃度: DMTP 初期濃度 230 μM $\approx 70\text{mg/L}$)

この実験では、試料が誘発する ChE 活性阻害性を評価する目的があったため、初期 DMTP 濃度も、添加塩素濃度も、実際の浄水処理で想定される濃度と比べて、極めて大きい値であった (ChE 活性阻害性試験での毒性定量感度を確保するため)。そこで、実浄水処理で想定される低濃度でも、塩素処理により DMTP がオキソン体に変換されるか否かを調べるため、初期 DMTP 濃度を 10 $\mu\text{g/L}$ 、添加塩素濃度を 1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ といずれも低く設定して、再度実験を行っ

た (図 10)。その結果、低濃度条件下でも、塩素処理により、DMTP からオキソン体が生成されることが確認された。また、生成されたオキソン体は、1 週間 (168 h) では消失しないことも示された。また、オキソン体への変換率は、最大 83% (塩素処理 1 時間) であり、高濃度条件下より大きくなった。なお、この実験ではリン酸ジメチル濃度は定量しなかった (定量下限値以下だったため)。

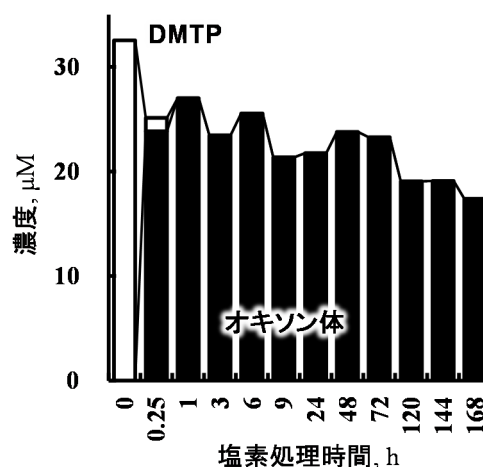


図 10. DMTP の塩素処理に伴うオキソン体の生成 (低濃度: DMTP 初期濃度 30 nM $\approx 10\mu\text{g/L}$)

次に、塩素処理に伴う、高濃度 DMTP 溶液の ChE 活性阻害性の変動を図 11(白棒)に示す。塩素処理前 (塩素処理時間 0 h) の試料は ChE 活性阻害性を有さなかったが、塩素処理に伴い、試料は ChE 活性阻害性を有するようになった。ChE 活性阻害性は、塩素処理 1 時間で最大となった後に減少し、24 時間以降の試料は ChE 活性阻害性を有さなかった。このことは、塩素処理により、DMTP が ChE 活性阻害性を有する分解物へと変換され、その物質が、さらなる塩素処

理によりChE活性阻害性を有さない分解物へと変換されたことを示唆する。

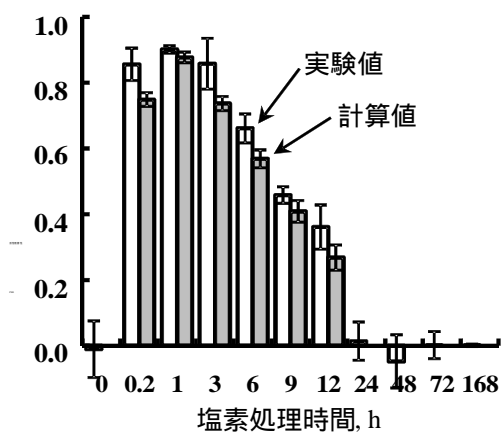


図11 塩素処理試料が誘発したChE活性阻害性(実験値)と試料に含まれるDMTPオキソン体濃度から計算した ChE活性阻害性(計算値)の比較

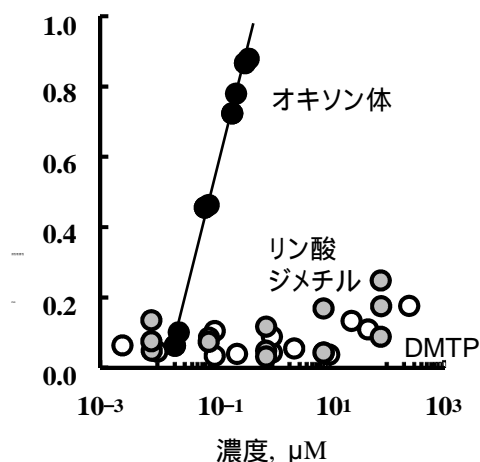


図12 DMTPとその塩素処理生成物のChE活性阻害性

塩素処理により生成されたオキソン体とリン酸ジメチルが、塩素処理試料が誘発したChE活性阻害性に寄与している可能性があるため、これらの物質の原体に対して、ChE活性阻害性試験を行った(図12)。 $10^{-3} \sim 10^3 \mu\text{M}$ の範囲では、DMTP(白丸)はChE活性をほとんど阻害しなかった。また、

リン酸ジメチル(灰丸)も、ChE活性をほとんど阻害しなかった。これに対し、DMTPオキソン体(黒丸)はChE活性を強く阻害することが分かった。すなわち、塩素処理によるDMTPのオキソン体への変換が、塩素処理過程で観察されたChE活性阻害性の増加に寄与している可能性が示唆された。

そこで、図9に示した各塩素処理試料に含まれるオキソン体の濃度と、図12に示した用量-反応の関係を用い、各試料に含まれるオキソン体が誘発するであろうChE活性阻害性を算出した(図11灰棒)。このように算定されたChE活性阻害性と、実際に試料が誘発したChE活性阻害性は、ほぼ同程度であった。このことは、塩素処理試料が誘発したChE活性阻害性は、DMTPオキソン体のみで説明できることを意味する。

このように、本研究では、室内実験にて、DMTPを含む水溶液を塩素処理し、DMTPからオキソン体が生成されるか否かを調べるとともに、塩素処理試料の誘発するChE活性阻害性を経時的に定量し、ChE活性阻害性へのオキソン体の寄与を評価した。その結果、(1)塩素処理に伴い、DMTPの大部分(最大83%)が速やかにオキソン体へと変換され、(2)オキソン体は1週間程度水中で安定して存在し、(3)塩素処理試料の誘発するChE活性阻害性には、オキソン体が大きく寄与していることが示された。これらより、現行の水質管理目標設定項目における「農薬類」では測定対象に組み込まれていないDMTPオキソン体を対象に組み込み、DMTP原体濃度と合算して管理することが妥当であると提言された。

ダイアジノンの塩素処理と毒性変動

ダイアジノンは塩素と速やかに反応し、ごく短時間（5分，図中0.1hに相当）で消失した（図13）。また、ダイアジノンの消失に伴い、オキソン体が生成されることが分かった。既存の研究（Zhang and Pehkonen, 1999; Duirk et al., 2009）でも、塩素処理によるダイアジノンからのオキソン体の生成が報告されており、本研究の結果と一致した。また、本研究におけるダイアジノンからのオキソン体の最大生成率は80%（10分，図中0.2hに相当）であった。すなわち、少なくとも20%以上のダイアジノンは、オキソン体以外の物質へと変換されたと判断された。

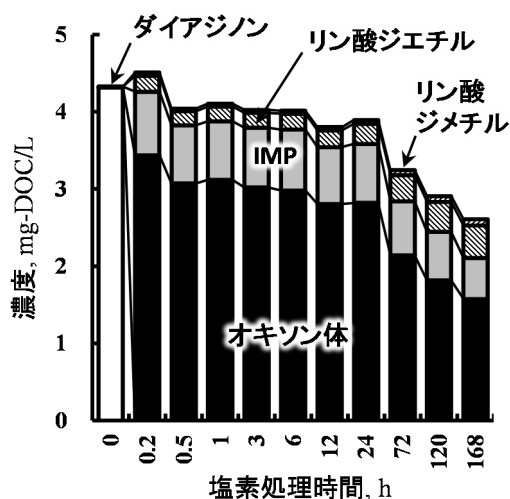


図13. ダイアジノンの塩素処理に伴う消失とオキソン体の生成

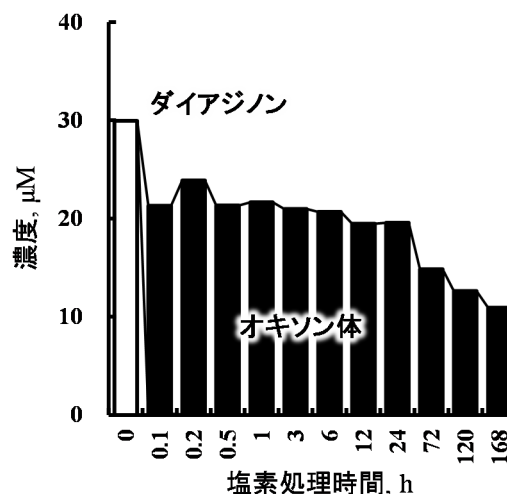


図14. ダイアジノンの塩素処理に伴う分解物の生成

そこで、塩素処理サンプルを LC/MS にて分析したところ、2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinol (IMP), リン酸ジエチル, リン酸ジメチルの3種の分解物（図2）が同定された。これらの分解物は、いずれも原体が市販されているため、購入し定量した（図14）。オキソン体を含む定量された分解物由来のDOCを全て積み上げて、初期添加のダイアジノン由来のDOCを下回ることが分かった。塩素処理工程では試料のDOC濃度は低下しなかったため（図なし）、これらの定量された分解物以外にも、未同定の有機分解生成物が存在することが示唆された。

次に、塩素処理に伴うChE活性阻害性の変動を調べた（白棒，図15）。塩素添加前（塩素処理時間0h）では、試料はChE活性を阻害しなかったが、塩素処理10分（図中0.2hに相当）のサンプルはChE活性を大きく阻害した。このことは、塩素処理により、ダイアジノンからChE活性阻害性を有する分解物が生成されたことを示す。この阻害性

は、塩素処理 24 時間まではほぼ同程度であったが、その後、塩素処理時間の延長につれて ChE 活性阻害性は緩やかに減少した。

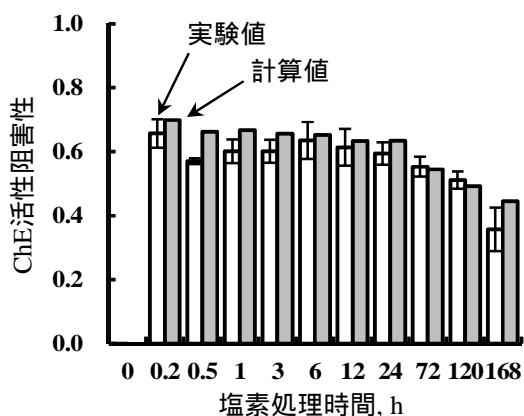


図 15. 塩素処理試料が誘発した ChE 活性阻害性(実測値)と試料に含まれるダイアジノンオキソン体濃度から計算した ChE 活性阻害性(計算値)の比較

そこで、ChE 活性阻害性の増加に寄与する生成物を調べるため、原体が入手できた 4 種の分解生成物の ChE 活性阻害性を実験的に調べ、原体であるダイアジノンの ChE 活性阻害性と比較した(図 16)。実験に供した濃度範囲では、ダイアジノン, IMP, リン酸ジエチル, リン酸ジメチルは ChE 活性阻害性を有さなかった。Čolović et al. (2010) は、培養したヒト血液細胞を用いた *in vitro* 試験により、2 mM 以下では IMP の ChE 活性阻害性は無視しうるほど小さかったと報告している。また、Čolović et al. (2011) も、デンキウナギ由来の ChE を用いた *in vitro* 試験により、IMP には ChE 活性阻害性がないと報告している。これらの結果は、本研究の結果と定性的に一致する。

これに対し、ダイアジノンのオキソン体は、ChE 活性を大きく阻害することが分か

った。既存研究でも、ダイアジノンのオキソン体が ChE 活性を阻害すると報告されており (Tahara et al., 2005; Sparling and Fellers, 2007; Čolović et al., 2010; 2011) 本研究の結果と一致した。これらより、ダイアジノン塩素処理サンプルで観察された ChE 活性阻害性の増加には、ダイアジノンより生成されたオキソン体が寄与している可能性が示唆された。

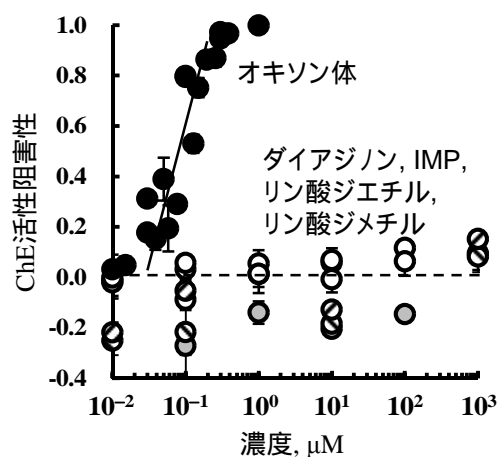


図 16. ダイアジノンとその塩素処理生成物の ChE 活性阻害性

観察された ChE 活性阻害性にオキソン体がどの程度寄与しているのかを評価するため、各塩素処理試料のオキソン体濃度(図 13)と、オキソン体濃度と ChE 活性阻害性との相関(図 16)から、各塩素処理試料に含まれるオキソン体が誘発する ChE 活性阻害性を算出した(灰棒, 図 15)。このように算出した計算値と、塩素処理試料が誘発した ChE 活性阻害性(白棒, 実験値)を比較すると、いずれの塩素処理時間でも、これらは概ね一致した。すなわち、試料が誘発する ChE 活性阻害性は、生成されたオキソン体のみで説明することができた。このこと

は、オキソン体以外に ChE 活性阻害性を有する分解物が生成されなかったことを示唆する。従って、現行の水質管理目標設定項目における「それぞれのオキソン体の濃度も測定し、それぞれの原体の濃度と、そのオキソン体それぞれの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること」との管理法は妥当であると判断された。

3. 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

今年度算出した 8 項目の saRfD と、それらの値を TDI (Tolerable Daily Intake: 耐容一日摂取量) 又は VSD (Virtually Safe Dose: 実質安全量) と比較した結果を表 6 に示した。各項目の saRfD 設定根拠を以下に示す。

MX (3-クロロ-4-ジクロロメチル-5-ヒドロキシ-2(5H)-フラノン)

MX の生涯曝露に対する水道水の目標値は、ラットの 104 週間飲水投与試験の結果から定められている。本試験では、雄に平均 0、0.4、1.3 又は 5.0 mg/kg/day、雌に平均 0、0.6、1.9 又は 6.6 mg/kg/day 飲水投与した結果、用量に依存して雌の胆管がんおよび雄の甲状腺ろ胞腺腫の発生増加が認められた。ラット甲状腺腫瘍はヒトへの外挿性は低いと一般的には理解されていることより、胆管がんのデータで得られる VSD を用いて評価値の算定を行った結果、 10^{-5} リスクに相当する VSD は $0.055 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と算定された。一方、MX の亜急性毒性試験及び生殖発生毒性試験の結果については情報が得られなかったため、本評価では saRfD を、 $VSD10^{-5}$ の 10 倍の $0.55 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と定めた。

キシレン

キシレンの生涯曝露に対する水道水の目標値は、ラットの 103 週間強制経口投与試験の結果から定められている。本試験では、キシレンの異性体混合物をラットに 0、250 又は 500 mg/kg/day (5 日/週) 投与した結果、最高用量で体重の減少と死亡率の増加が認められた。本試験の NOAEL250 mg/kg/day (換算値: 179 mg/kg/day) を POD とし、UF1000 (種差・個人差・DB 不足) を適用し TDI は $179 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と算定されている。

一方亜急性毒性試験又は生殖発生毒性試験については、初期リスク評価書より以下の情報が得られた。マウスを用いた NTP の 90 日間強制経口投与試験では、キシレンの異性体混合物を 0、125、250、500、1,000 又は 2,000 mg/kg/day (5 日/週) で投与した結果、最高用量で雌に死亡が認められ、雌雄に体重増加抑制、自発運動低下、浅呼吸、振戦、麻痺などが認められた。同じく NTP の 90 日間強制経口投与試験でラットにキシレン異性体混合物を 0、62.5、125、250、500 又は 1,000 mg/kg/day (5 日/週) で投与した結果、最高用量で体重増加抑制が認められた。ラットを用いた 90 日間強制経口投与試験は異なる 1 試験の情報があり、0、150、750、1,500 mg/kg/day を連続投与した結果、750 mg/kg/day 以上で肝臓・腎臓の重量の増加、ALT 活性の上昇などが認められた。

マウスを用いた発生毒性試験では、妊娠 6-15 日にキシレン異性体混合物を 0、515、1,030、2,060、2,580、3,100、4,130 mg/kg/day で強制経口投与した結果、3,100

mg/kg/day 以上で母動物の死亡または体重増加抑制が認められ、2,060 mg/kg/day 以上で児に口蓋裂、波状肋骨、体重減少が認められた。上記 4 試験の NOAEL を比べ、最も低い NOAEL がラットの 90 日間経口投与毒性試験の 150 mg/kg/day であったため、この値を POD とし、UF100 (種差・個人差) を適用し、saRfD を 1,500 μ g/kg/day とした。

過塩素酸

過塩素酸は火薬、花火等に用いられ、我が国の主な水系で検出されていることから平成 21 年より要検討項目として位置づけられている。過塩素酸の水道水中の目標値は、甲状腺へのヨウ素取り込み阻害をエンドポイントとしたヒト成人男女ボランティアの飲水投与結果から定められている。本試験では、0.007、0.02、0.1 又は 0.5 mg/kg/day の用量で 14 日間飲水している。JECFA は、本試験の結果からヨウ素の取り込みが 50% 阻害される用量 BMDL₅₀ を 0.11 mg/kg/day としている。さらに JECFA はこの値に UF100 (個人差) を適用し 10 μ g/kg/day を、PMTDI (暫定最大 1 日耐容摂取量) とした。WHO の飲料水水質ガイドライン及び我が国の水道水中の目標値は本 PMTDI を用いて定められている。この値は 1 日の耐容摂取量であることから、本評価でもこの値(10 μ g/kg/day)を saRfD と定めることとした。

N-ニトロソジメチルアミン(NDMA)

NDMA は塩素処理によって生成される物質であり、浄水の中に検出されることから要検討項目として位置づけられている。WHO の飲料水水質ガイドラインでは、ラ

ット生涯飲水投与試験結果から基準値を定めている。本試験では、15 濃度段階で飲水投与しており、用量に依存した肝細胞・胆管・間葉の腫瘍が認められている。カナダ保健省は本試験で認められた雌の単肝嚢胞線種に対する TD₀₅ を 18 μ g/kg/day としており、ユニットリスクとして 2.77×10^{-3} / μ g/kg が算出されている。本評価ではこのユニットリスクから算出された VSD10⁻⁵ (0.0036 μ g/kg/day) の 10 倍の 0.036 μ g/kg/day を saRfD と定めた。なお、ガイドライン試験相当の亜急性毒性試験又は生殖発生毒性試験の情報は得られなかった。

アニリン

アニリンは我が国の河川、湖沼又は地下水から検出されており、目標とすべき値に対して検出される割合が 10% を超過していることから平成 24 年に要検討項目に指定された。水道水質の目標値の算定に用いられた試験はラットにアニリン塩酸塩を 104 週間混餌投与した反復投与毒性試験で、最低用量の 10 mg/kg/day において、脾臓のヘモジデリン沈着及び髄外造血亢進が認められた。本試験の LOAEL 10 mg/kg/day (アニリンとして 7 mg/kg/day) に UF1000 (種差・個人差・LOAEL) を適用し TDI は 7 μ g/kg/day とされている。

一方、亜急性毒性試験としては、マウス又はラットを用いた 28 日から 90 日の混餌又は飲水投与試験の複数の情報が得られた。その中で最も低い POD が得られた試験はラットの 28 日間混餌投与試験であった。本試験では、ラットにアニリン塩酸塩(0、6、17、又は 57 mg/kg/day (アニリンとして 0、4、12、又は 41 mg/kg/day) を混餌投与した

結果、6 mg/kg/day 以上でハインツ小体、ヘモグロビン付加物の増加、脾臓の欠陥うっ血が、17 mg/kg/day 以上では、ヘモグロビン濃度の減少や脾臓重量の増加が認められ、亜急性毒性の LOAEL は 4 mg/kg/day (アニリンとして)と判断された。同一デザインの 7 日間試験においても、ハインツ小体、ヘモグロビン付加物の増加は観察されている。仮に LOAEL 4 mg/kg/day を POD として UF1000 (種差・個人差・LOAEL) を適用した場合、saRfD は、TDI よりも低い値となり得る。LOAEL から NOAEL への追加の UF を 10 とするかは議論の余地があるものの、アニリンの血液に対する毒性影響は、曝露期間に関わらずほぼ同レベルの曝露量で起きることが示された。したがって、本評価では saRfD を TDI と同値である 7 μ g/kg/day と設定した。

キノリン

本物質は、アニリンと同様に我が国の河川、湖沼又は地下水から検出されており、目標値に対する割合が 10%を超過していることから平成 24 年に要検討項目に指定された。水道水質の目標値の算定に用いられた試験ではラットにキノリン 0、0.05、0.1、0.25% (0、25、50、125 mg/kg/day 相当) を 40 週間混餌投与し、0.05%以上の群で肝血管内皮腫及び血管肉腫が認められた。我が国の環境省及び USEPA - IRIS は本試験のスロープファクター(SF)を 3/mg/kg/day としており、この SF より VSD 10^{-5} は 0.0033 μ g/kg/day と算出された。一方亜急性毒性試験及び生殖発生毒性試験については利用可能な情報が得られなかったことから、saRfD は、VSD 10^{-5} の 10 倍の 0.033

μ g/kg/day と算出された。

1、2、3-トリクロロベンゼン

本物質は、アニリン、キノリンと同様に我が国の河川、湖沼又は地下水から検出されており、目標値に対する割合が 10%を超過していることから平成 24 年に要検討項目に指定された。水道水質の目標値の算定に用いられた試験は、ラットの 13 週間混餌投与毒性試験である。本試験では、1,2,3-トリクロロベンゼンを 1、10、100 又は 1000 mg/kg 混餌投与した結果、最高用量群において肝臓、腎臓の重量増加、及び肝臓の組織学的な変化が認められ、NOAEL は 100 mg/kg (7.7 mg/kg/day) と判断された。WHO の飲料水水質ガイドラインでは、本試験の NOAEL 7.7 mg/kg/day を POD として UF1000 (種差・個人差・期間) を適用し TDI を 7.7 μ g/kg/day と設定している。

本評価では上述 POD に UF100 (種差・個人差) を適用した 77 μ g/kg/day を saRfD とした。

ニトリロ三酢酸 (NTA)

ニトリロ三酢酸は、WHO の飲料水水質ガイドラインで基準値が定められており、平成 24 年に日本国内の水質管理の要検討項目に指定された。WHO がキースタディとした試験はラットの 2 年間混餌投与試験である。本試験では、ニトリロ三酢酸三ナトリウム塩を 0、0.03、0.15、0.5% 混餌投与した結果、0.15%以上で尿細管の水腫性変性からなる軽度のネフローゼが認められ、NOAEL は 0.03% (10 mg NTA/kg/day) と判断された。本 POD に UF1000 (種差・個人差・発がん

性)を適用し、TDIは10 µg/kg/dayと定められている。

亜急性毒性試験としては、我が国環境省の化学物質環境リスク初期評価書より2試験の情報が得られた。一つ目の試験は、ラットの30日間強制経口投与試験で、ニトリロ三酢酸三ナトリウム塩一水和物を0、230、2,300 mg/kg/day投与した結果、230 mg/kg/day以上の群で尿細管細胞の空胞化、過形成が認められLOAELは230 mg/kg/day (140 mg NTA/kg/day)と判断されている。二つ目の試験は、ラットの90日間混餌投与試験で、本試験ではニトリロ三酢酸三ナトリウム塩を0、200及び2,000 mg/kg/day投与した群と、0、750及び1,000 mg/kg/day投与した群の結果から、NOAELを200 mg/kg/day (150 mg NTA/kg/day)としている。750 mg/kg/day群以上では、腎臓相対重量の増加、尿細管水症変性・萎縮・拡張などが認められた。本評価では、上記2試験からより低い値となるLOAEL140 mg/kg/dayをPODとしUF1000(種差・個人差・LOAEL)を適用しsaRfDを140 µg/kg/dayと算出した。

次に算出した8項目のsaRfDに成人及び小児の体重と飲水量を適用し参照値の算出を行った。表7に成人及び小児の参照値と、各項目の目標値との比較結果を示した。亜急性参照値は目標値に対して概ね4-40倍高い値として設定できた。なお1,2,3-トリクロロベンゼンについては、WHOの飲料水水質ガイドラインによると水中の臭気閾値(10 µg/L)は健康影響に基づき導出された評価値(20 µg/L)よりも低いとされているため、今回導出した亜急性参照値が現実

的な値であるかは議論の余地がある。

4. 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

1,2-ブタジエン及び1,3-ブタジエン

ブタジエンには、1,2-ブタジエンと1,3-ブタジエンの異性体が存在するが、共役ジエンの1,3-ブタジエンが安定した構造であり、毒性試験情報は1,3-ブタジエンしか得られなかった。しかし、1,2-ブタジエンも1,3-ブタジエンと同様の毒性情報を用いて管理できるものとする。1,3-ブタジエンは化審法の優先評価化学物質として評価されており、優先評価化学物質のリスク評価(一次)・人健康影響に係る評価・有害性情報の詳細資料より、以下の情報が得られた。ブタジエンは常温で気体のため経口経路の毒性情報は得られていないが、吸入試験から得られた評価値を経口経路の評価値に換算している。

まず、一般毒性のキースタディは、マウスに0、6.25、20、62.5、200、625 ppm (0、14.1、45、141、450、1,410 mg/m³)2年間吸入曝露した試験(6時間/日・5日/週)で、用量に依存した生存率の減少を示し、雌は200 ppm以上、雄は625 ppm群で全例が死亡した。また、最低用量の6.25 ppm以上で卵巣萎縮、62.5 ppm以上の群で大球性貧血、胸腺萎縮、心筋の鈹質化、肝臓の小葉中心性肝細胞壊死及び精巣萎縮が認められた。本試験のLOAEL6.25 ppm (14.1 mg/m³)を曝露状況で補正し、経口曝露に換算するとLOAELは4.2 mg/kg/dayと算出されている。この値をPODとし、UF1000(種差、個人差、LOAEC)を適用した結果、評価値は4.2 × 10⁻³ mg/kg/dayと算定された。

次に、生殖発生毒性のキースタディは、マウスの発生毒性試験で、妊娠6-15日に0、40、200、1000 ppm (0、90、450、2250 mg/m³) で吸入曝露 (6h/day) した結果、母動物では200 ppm以上で体重減少がみられ、胎児では40 ppm以上の雄及び200 ppm以上の雌の群において、胎児体重の低値がみられた。胎児の体重低値の認められた40 ppm (90 mg/m³) を曝露補正及び経口曝露に換算し、LOAELは26.8 mg/kg/dayと算定された。この値にUF1000(種差・個人差・LOAEC)を適用し、評価値は 2.7×10^{-2} mg/kg/dayと定められている。

一方、発がん性については、米国およびカナダのスチレンブタジエンゴム製造工場の労働者に白血病について過剰死亡が認められた疫学研究を基に評価値が定められている。カロリンスカ研究所は吸入経路の本コホートの白血病に基づくユニットリスクを 4.0×10^{-6} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁻¹と算定しており、評価IIではこのユニットリスクからVSD10⁻⁵は、 2.5×10^{-3} mg/m³ (1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$) と算出されている。

以上により、最も低い評価値は発がん性をエンドポイントとした1 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ となっている。

2,4-トルエンジアミン

2,4-トルエンジアミンの毒性評価は環境省が実施しており、環境リスク評価書によると、経口曝露による一般毒性の最小のLOAELはラットの103週間混餌投与試験で、体重増加の抑制、慢性腎疾患、肝細胞の変性が最低用量の3.2 mg/kg/day(投与量の加重平均)で認められていることを根拠に、3.2 mg/kg/dayとしている。

生殖発生毒性のNOAELは、雄ラットに0、0.01、0.03%の濃度(0、5、15 mg/kg/day)で10週間混餌投与した試験で、0.03%群で精子数減少及び雄由来の交尾率・受胎率の減少が認められた。更に同一投与デザインの別試験により0.03%群では11週間の回復期後においても、精子数の減少が回復しないことが示されている。従って、これら2試験のNOAELは0.01% (5 mg/kg/day)であった。

2,4-トルエンジアミンの発がん性試験については、ラットの103週間混餌投与試験で雄では0.0079% (3.95 mg/kg/day)以上の群で皮下線維腫、0.0176% (8.55 mg/kg/day)群で肝細胞癌又は腫瘍性結節の発生率に有意な増加を認めた。雌では0.0079%群で乳腺癌、0.0079%以上の群で乳腺腺腫又は癌の発生率に有意な増加を認め、腺腫又は癌を含めた乳腺腫瘍の発生率も0.0079%以上の群で有意に増加した。環境リスク評価では、非発がん影響の最小LOAEL3.2 mg/kg/dayを用いてリスク評価を実施している。

アクリル酸

ラットに0、0.012、0.08、0.2、0.5%の濃度でアクリル酸を12ヶ月間飲水投与(0、9、61、140、331 mg/kg/day)した結果、0.2%以上の群の雄で体重の低値が認められた。この結果から、NOAEL 61 mg/kg/dayが得られている。一方、ラットに0、0.05、0.25、0.5%の濃度で70日間飲水投与した2世代試験で、0.25%群のF1及びF2の子世代での体重増加の抑制が認められた。また、同群のF2では外耳道の開通の遅延も認められた。したがって、本試験のNOAEL

は、0.25% (53 mg/kg/day)とされている。我が国の環境省はリスク評価書で本試験をキースタディとしリスク評価している。また、米国 EPA - IRIS は、本 NOAEL に UF100(種差・個人差)を適用し RfD を 530 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ としている。なお、アクリル酸の飲水投与による慢性毒性試験では、78 mg/kg/day までの用量で発がん性が認められなかった。

酢酸ビニル

環境省のリスク評価書は、酢酸ビニルの経口経路の毒性情報は信頼性のある情報が得られていないとしているが、以下の情報の記載があった。ラットに 0、200、1,000、5,000 $\mu\text{l}/\text{L}$ (雄:0、10、47、202 mg/kg/day、雌:0、16、76、302 mg/kg/day) を飲水に添加して 104 週間経口投与した結果、1,000 $\mu\text{l}/\text{L}$ 以上の群で用量に依存した摂水量の減少、5,000 $\mu\text{l}/\text{L}$ 群で摂餌量及び体重の減少がみられたが、血液や病理組織などには影響を認めなかった。

ラットに 0、200、1,000、5,000 $\mu\text{l}/\text{L}$ (雄:0、28、139、693 mg/kg/day、雌:0、20、152、760 mg/kg/day) を交尾前 10 週から授乳期まで飲水に添加して経口投与した結果、5,000 $\mu\text{l}/\text{L}$ 群の出生仔で有意な体重減少を認めた以外には、仔への影響を認めなかった。この結果から、NOAEL は 139 mg/kg/day であった。

吸入曝露については、ラット及びマウスに 0、176、704、2,113 mg/m^3 を 104 週間(6 時間/日、5 日/週)吸入させた結果、2,113 mg/m^3 群で体重増加の抑制、嗅上皮の化生及び萎縮、鼻甲介上皮の変性、気管支

上皮の細胞剥離及び線維状突起、肺のマクロファージ集簇の有意な発生を認めた。一方、704 mg/m^3 群では嗅上皮の化生及び萎縮が一部にみられた。マウスでは 704 mg/m^3 以上の群で嗅上皮及び粘膜下腺の萎縮の有意な発生を認め、さらに 2,113 mg/m^3 群では気管上皮の過形成、気管支上皮細胞の剥離、扁平化、体重増加の抑制、肝臓、心臓、腎臓の重量増加などの有意な発生を認めた。これらの結果から、NOAEL は 176 mg/m^3 (曝露状況での補正:31 mg/m^3) であった。我が国の環境省はこの値を基にリスク評価を行っている。

一方、化学物質の初期リスク評価書(化学物質排出把握管理促進法政令号番号:1-102)は、ラットの 13 週間の飲水投与試験の結果を用いて経口曝露のリスク評価を行っている。ラットに 0、200、1000、5000 ppm の濃度で 13 週間飲水投与した結果、最高用量で摂餌量の低値及び体重増加抑制が認められたことから NOAEL を 1000 ppm (雄:680、雌:870 mg/kg/day 相当)とし、POD の 680 mg/kg/day に UF500(種差・個人差・期間5)を用いて、リスク評価を行っている。

ヒドラジン

ヒドラジンは化審法の優先評価化学物質として評価されており、優先評価化学物質のリスク評価(一次)・人健康影響に係る評価・有害性情報の詳細資料より、以下の情報が得られた。

ラットを用いたヒドラジン水和物の 2 年間飲水投与試験(0、1.28、2.5、5.35 $\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$)において、腎盂上皮過形成の BMDL₁₀ の 0.114 $\text{mg}/\text{kg}/\text{day}$ (ヒドラジンとして)を POD として、UF100(種差・個人

差)を適用して一般毒性の経口経路の評価値を 1.1×10^{-3} mg/kg/day と算出している。

ラットにヒドラジン-水和物を 2、6、18 mg/kg/day を投与した簡易生殖発生毒性試験 (TG421) において、6 mg/kg/day 以上において親動物に流涎、腎臓及び脾臓の重量増加、肝臓の脂肪化及び脾臓の色素沈着が認められたが、生殖能に影響はなかった。一方、同群では児の体重低値傾向及び生存率低下に基づく発生毒性影響が認められたため、NOAEL は 2 mg/kg/day (1.28 mg/kg/day:ヒドラジンとして) と判断された。本 NOAEL に UF100 (種差・個人差) を適用して、生殖発生毒性の評価値を 1.3×10^{-2} mg/kg/day と算出している。

上述 2 年間飲水投与試験では、雌の肝細胞腺腫又は癌の発生率が増加しており、本エンドポイントの BMDL₁₀ は 2.13 mg/kg/day と推定された。評価 II では、本 BMDL₁₀ を用いて VSD10⁻⁵ を 2.1×10^4 mg/kg/day と算出している。

以上により、最も低い評価値は発がん性をエンドポイントとした 0.21 µg/kg/day となっている。

D. 考察・結論

1. 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価

ホルムアルデヒドのヘンリー定数はクロロホルムと比較して約 $1/10^4$ と非常に小さく、揮発量も同様に小さいと予測される。しかし、30 分の気液接触時の非平衡状態における分配係数 K'_d を実測したところ、その比は約 $1/500$ であった。ホルムアルデヒドとクロロホルムの K'_d の比と、実家庭でのクロロホルムの K'_d の分布を用いて、ホルムアル

デヒドの空气中濃度分布を作成した。空气中濃度分布の 95% 値が、WHO の室内空气中濃度ガイドライン値 (100 mg/m³) と等しくなるような水道水中濃度は 2.6 mg/L であった。すなわち、2.6 mg/L の濃度の水道水を使用すると、水道水からの揮発からのみによって室内空気濃度が基準を超過する確率は 5% であった。しかし、室内環境におけるホルムアルデヒドの主な発生源が建材や家具などからの揮発であることを踏まえると、水道水からの揮発が主な暴露源にならないように、室内空気濃度の基準値に割り率を乗じて水道からの間接暴露量を評価する必要がある。仮に WHO の室内空气中濃度ガイドライン値の 20% または 10% を水道水由来の揮発分への割り率をすると、許容される水道水中濃度はそれぞれ 0.52 mg/L, 0.26 mg/L であった。これらの値はカナダのガイドライン値 (0.35 mg/L) に近く、揮発分の吸入リスクを考慮している日本の水道水基準よりも大きい値であった。この結果は、日本の水道水質基準値が十分すぎる安全側の評価値であることを示唆している。

2. 有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

DMTP を含む水溶液を塩素処理し、DMTP からオキソン体が生成されるか否かを調べるとともに、塩素処理試料の誘発する ChE 活性阻害性を経時的に定量し、ChE 活性阻害性へのオキソン体の寄与を評価した。その結果、(1) 塩素処理に伴い、DMTP の大部分 (最大 83%) が速やかにオキソン体へと変換され、(2) オキソン体は 1 週間程度

水中で安定して存在し、(3) 塩素処理試料の誘発する ChE 活性阻害性には、オキソン体が大きく寄与していることが示された。これらより、現行の水質管理目標設定項目における「農薬類」では測定対象に組み込まれていない DMTP オキソン体を対象に組み込み、DMTP 原体濃度と合算して管理することが妥当であると提言された。

ダイアジノンを含む水溶液を塩素処理し、その処理過程で試料の誘発する ChE 活性阻害性を定量するとともに、それに寄与する分解物を同定したところ、(1) 塩素処理に伴い、ダイアジノンの大部分（最大 80%）がオキソン体へと変換されるが、それ以外の分解物も生成されることが示されたが、(2) 生成されたオキソン体で、試料の誘発する ChE 活性阻害性が説明できることが分かった。すなわち、現行の水質管理目標設定項目における「それぞれのオキソン体の濃度も測定し、それぞれの原体の濃度と、そのオキソン体それぞれの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること」との管理法はダイアジノンについて妥当であると判断された。

3. 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

水道水は、飲用、炊事、洗濯、風呂、水洗便所のみならず、空調用水、冷却水、消防用水等の都市活動や医療活動に使用されており、都市機能や公衆衛生の維持に不可欠なものである。従って、自然災害等で汚染物質濃度が一時的に目標値を超えた場合でも、

その濃度や推測される曝露期間等を考慮して慎重に対応する必要がある。本研究では、このような一時的な水質汚染の際に参考すべき値として成人及び小児を対象とした参照値を設定した。今年度は、日本の水質管理要検討項目 8 項目について亜急性参照値を算出することができた。それぞれの目標値と比較して、MX、過塩素酸、NDMA、アニリン、キノリン及び NTA に関しては約 4 倍程度、またキシレン及び 1,2,3-トリクロロベンゼンについては、約 40 倍程度高い値として亜急性参照値が設定できた。過塩素酸の水道水中の目標値は、甲状腺へのヨウ素取り込み阻害をエンドポイントとしたヒトボランティア実験から定められており、PMTDI（暫定最大 1 日耐容摂取量）を根拠として水道水中の目標値が定められている。一日単位の耐容摂取量が目標値の設定根拠であることから、本評価でも PMTDI の値を saRfD と定めた。このような項目については、水道水質汚染が生じた際に注意が必要となる。

一方、キシレン及び 1,2,3-トリクロロベンゼンのように 10 倍以上高い亜急性参照値が得られた項目については、一時的に飲料水中濃度が目標値を超えた場合でも、本研究で提案する参照値を超えない濃度であれば健康影響の懸念は低いと考えられるため、給水停止の措置は必要ないと判断することが可能となる。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。

4. 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

水道用資機材から溶出し得る化学物質の

中で特に毒性情報収集の必要のあると考えられる物質として、1,2-及び1,3-ブタジエン、2,4-トルエンジアミン、アクリル酸、酢酸ビニル及びヒドラジンの毒性情報を収集した。これらの物質は水道水質の要検討項目となっているものの目標値の設定はなされていないが、いずれの物質についても水道水質の目標値を導出し得る毒性情報が存在することが示された。平成15年の水質基準の見直し検討の際には、これらの物質の水道水での検出状況は不明であった。水道管の老朽化に伴う汚染の可能性も否定できないため、今後知見が収集されることが望まれる。今回調査した物質の内、ブタジエンは常温で気体であり、水に対して微溶(735 mg/L (25))であることから、資機材から溶出したブタジエンの水道水を介する曝露は非常に限定的であると推測された。また、最も低い人健康影響に対する評価値(0.21 µg/kg/day)が得られたヒドラジンは、エポキシ樹脂粉体塗装の熱硬化剤として用いられているが、粉体塗装焼き付け後に資機材に残留する可能性は低いと推測されることから、エポキシ樹脂粉体塗装由来のヒドラジンの曝露量も極めて限定的であると考えられた。しかしながら、ヒドラジンは水に易溶であり、かつ毒性の高い物質であることが示されたことから、河川、湖沼、地下水、又は水道水等での検出状況等などと照らし合わせ、必要に応じて今後要検討項目として注力すべき物質であることが示唆された。

E. 引用文献

1. 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価
Australian NHMRC, NRMCC, 2011.

- Australian Drinking Water Guidelines 6, National Health and Medical Research Council, Natural Resource Management Ministerial Council.
- Becher, G., Ovrum, N.M., Christman, R.F., 1992. Novel chlorination by-products of aquatic humic substances, *The Science of the Total Environment*, 117/118, 509-520.
- Cassanova, M., Heck, H.D., Everitt, J. I., Harrington Jr., W.W., Popp, J.A., 1988. Formaldehyde concentrations in the blood of rhesus monkeys after inhalation exposure, *Food and Chemical Toxicology*, 26(8), 715-716.
- Glaze, W.H., Koga, M., Cancilla, D., 1989. Ozonation Byproducts. 2. Improvement of an Aqueous-Phase Derivatization Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds Formed by Ozonation of Drinking Water, *Environmental Science Technology*, 23, 838-847.
- Gossett, J.M., 1987. Measurement of Henry's Law Constants for C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons, *Environmental science & technology*, 21(2), 202-208.
- Hayduk, W., Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions, *AIChE Journal*, 20(3), 611-615.
- Health Canada, 1997. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality.

- Heck, H.d'A., Casanova, M., 2004. The implausibility of leukemia induction by formaldehyde: a critical review of the biological evidence on distant-site toxicity, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 40, 92-106.
- Itoh, S., Asami, M., 2010. Study on disinfection byproducts. In *Integrated Research on Drinking Water Quality and Water Treatment*, Matsui, Y. edited. Research Report of Health and Labour Sciences Research Grant of Japan, Ministry of Health Labour and Welfare of Japan, 53-73, in Japanese.
- Jo, W., Kwon, K., Dong, J., Chung, Y., 2005. Multi-route trihalomethane exposure in households using municipal tap water treated with chlorine or ozone-chlorine, *Science of the Total Environment*, 339, 143-152.
- Kerger, B.D., Schmidt, C.E., Paustenbach, D.J., 2000. Assessment of Airborne Exposure to Trihalomethanes from Tap Water in Residential Showers and Baths, *Risk Analysis*, 20(5), 637-351.
- Kerns, W.D., Pavkov, K.L., Donofrio, D.J., Gralla, E.J., Swenberg, J.A., 1983. Carcinogenicity of Formaldehyde in Rats and Mice after Long-Term Inhalation Exposure, *Cancer Research*, 43, 4382-4392.
- Kobayashi, N., Sugimoto, N., Kubota, R., Nomoto, M., Ikarashi, Y., 2013. Identification of the Cause of Formaldehyde Water Pollution and the Future Issues on the Management of Unregulated Chemicals in Drinking Water, *Journal Japan Risk Analysis*, 23, 65-70, in Japanese.
- Kosaka, K., Asami, M., Nakai, T., Ohkubo, K., Echigo, S., Akiba, M., 2014. Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination, *Science of the Total Environment*, 488-489, 325-332.
- Krasner, S.W., McGuire, M.J., Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagan, K.M., Aieta, E.M., 1989. The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water. *American Water Works Association*, 83, 41-53.
- McKone, T.E., 1987. Human Exposure to Volatile Organic Compounds in Household Tap Water: The Indoor Inhalation Pathway, *Environmental science & Technology*, 21(12), 1194-1201.
- 厚生労働省, 2003a, 水質基準の見直しにおける検討概要 ホルムアルデヒド. <https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/k30.pdf>
- 厚生労働省, 2003b. 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法. <https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000045850.pdf>
- 環境省, 2001. 物質に関する基本的事項: ホルムアルデヒド, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/37.pdf>
- 環境省, 2010. 有害大気汚染物質測定マニュアル.

- <http://www.env.go.jp/air/osen/manua12/>
- Mitch, W.A., Schreiber, I.M., 2008. Degradation of Tertiary Alkylamines during Chlorination/Chloramination: Implications for Formation of Aldehydes, Nitriles, Halonitroalkanes, and Nitrosamines, *Environmental Science Technology*, 42, 4811-4817.
- Niizuma, S., Matsui, Y., Ohno, K., Itoh, S., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2013, Relative source allocation of TDI to drinking water for derivation of a criterion for chloroform: A Monte-Carlo and multi-exposure assessment. 67, 98-107.
- Owen B.A., Dudney, C.S., Tan, E.L., Easterly, C.E., 1990. Formaldehyde in Drinking Water: Comparative Hazard Evaluation and an Approach to Regulation, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 11, 220-236.
- Salthammer, T., Mentese, S., Marutzky, R., 2010. Formaldehyde in the Indoor Environment, *Chemical Reviews*, 110(4), 2536-2572.
- Til, H.P., Woutersen, R.A., Feron, V.J., Hollanders, V.H.M., Falke, H.E., 1989. Two-Year Drinking-Water Study of Formaldehyde in Rats, *Food and Chemical Toxicology*, 27(2), 77-87.
- Tucker, W. A. and Nelken, L. H., 1990. 17; Diffusion coefficients in air and water. (in Handbook of Chemical Property Estimation Method, W. J. Lyman, W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt, Edited), American Chemical Society, Washington, DC.
- Uchiyama, S., Tomizawa, T., Tokoro, A., Aoki, M., Hishiki, M., Yamada, T., Tanaka, R., Sakamoto, H., Yoshida, T., Bekki, K., Inaba, Y., Nakagome, H., Kunugita, N., 2015. Gaseous chemical compounds in indoor and outdoor air of 602 houses throughout Japan in winter and summer, *Environmental Research*, 137, 364-372
- Weinberg, H.S., Glaze, W.H., Krasner, S.W., Scilimenti, M.J., 1993. Formation and Removal of Aldehydes in Plants That Use Ozonation, *Journal American Water Works Association*, 85, 72-85.
- WHO, 2010. Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants.
- WHO, 2014. Guidelines for drinking-water quality, 4th edition.
- Wilke, C.R., Lee, C.Y., 1955. Estimation of Diffusion Coefficients for Gases and Vapors, *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(6), 1253-1257.
- Xu, X., Weisel, C.P., 2005. Human respiratory uptake of chloroform and haloketones during showering, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15, 6-16.
- Zhou, X., Mopper, K., 1990. Apparent Partition Coefficients of 15 Carbonyl Compounds between Air and Seawater and between Air and Freshwater; Implications for Air-Sea Exchange, *Environmental science & technology*,

24(12), 1864-1869.

2. 有機リン系農薬未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

Čolović, M. B., Krstić, D. Z., Petrović, S., Leskovac, A., Joksić, G., Savić, J., Franko, M., Trebše, P. and Vasić, V. (2010) Toxic effects of diazinon and its photodegradation products, *Toxicology Letters*, **193**, 9–18.

Čolović, M. B., Krstić, D. Z., Ušćumlić, G. S. and Vasić, V. M. (2011) Single and simultaneous exposure of acetylcholinesterase to diazinon, chlorpyrifos and their photodegradation products, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **100**, 16–22.

Eddleston, M., Buckley, N. A., Eyer, P. and Dawson, A. H. (2008) Management of acute organophosphorus pesticide poisoning, *The Lancet*, **371**(9612), 597–607.

Ellman, G. L., Courtney, K. D., Andres, V. Jr. and Featherstone, R. M. (1961) A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity, *Biochemical Pharmacology*, **7**, 88–95.

Duirk, S. E., Desetto, L. M. and Davis, G. M. (2009) Transformation of organophosphorus pesticides in the presence of aqueous chlorine: kinetics, pathways, and structure–activity relationships, *Environmental Science & Technology*, **43**, 2335–2340.

Kamel, A., Byrne, C., Vigo, C., Ferrario, J., Stafford, C., Verdin, G., Siegelman, F.,

Knizner, S. and Hetrick, J. (2009) Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water, *Water Research*, **43**, 522–534.

Magara, Y., Aizawa, T., Matumoto, N. and Souna, F. (1994) Degradation of pesticides by chlorination during water purification, *Water Science and Technology*, **30**(7), 119–128.

Matsushita, T., Morimoto, A., Kuriyama, T., Matsumoto, E., Matsui, Y., Shirasaki, N., Kondo, T., Takanashi, H. and Kameya, T. (2018) Removals of pesticides and pesticide transformation products during drinking water treatment processes and their impact on mutagen formation potential after chlorination, *Water Research*, **138**, 67–76.

Sparling, D. W. and Fellers, G. (2007) Comparative toxicity of chlorpyrifos, diazinon, malathion and their oxon derivatives to larval *Rana boylei*, *Environmental Pollution*, **147**, 535–539.

Tahara, M., Kubota, R., Nakazawa, H., Tokunaga, H. and Nishimura, T. (2005) Use of cholinesterase activity as an indicator for the effects of combinations of organophosphorus pesticides in water from environmental sources, *Water Research*, **39**, 5112–5118.

Tian, F., Liu, W., Guo, G., Qiang, Z. and Zhang, C. (2014) Kinetics and mechanism of dimethoate chlorination during drinking water treatment, *Chemosphere*, **103**, 181–187.

Zhang, Q. and Pehkonen, S. O. (1999) Oxidation of diazinon by aqueous chlorine: kinetics, mechanisms, and product studies, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1760–1766.

3. 水道汚染物質の垂急性評価値に関する研究および 4. 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

- ・米国環境保護庁 (EPA): 統合リスク情報システム (IRIS)
- ・環境省: 化学物質の環境リスク初期評価
- ・化学物質有害性評価書 / 初期リスク評価書
- ・化審法: 優先評価化学物質リスク評価(一次)評価 における評価

F. 研究発表

1. 論文発表

Matsumoto, M., Furukawa, M., Kobayashi, K, Iso, T., Igarashi, T., Yamada, T., Hirose, A. A 28-day repeated oral-dose toxicity study of insecticide synergist N-(2-ethyl-hexyl)-1-isopropyl-4-methylbicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2,3-dicarboximide in rats, *Fundam. Toxicol. Sci.*, 5, 1-11, 2018.

Akiyama, M., Matsui, Y., Kido, J., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Monte-Carlo and multi-exposure assessment for the derivation of criteria for disinfection byproducts and volatile organic compounds in drinking water: allocation factors and liter-equivalents per day, *Regulatory Toxicology and*

Pharmacology, 95, 161-174, 2018.

Nishikawa, S., Matsui, Y., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Assessment of indirect inhalation exposure to formaldehyde evaporated from water, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 106, 43-49, 2019.

2. 学会発表

Huang, Y., Ohmori, K., Fujita, Y., Matsushita, T., Matsui, Y., Shirasaki, N. and Puspita, R. L. (2019) Identification of cholinesterase-inhibiting transformation products generated during chlorination of organophosphorous pesticide malathion by using orbitrap tandem mass spectrometry, The 53rd Annual Conference of Japan Society on Water Environment (7–9 March 2019), Kofu, Japan.

西川峻登, 松井佳彦, 松下拓, 白崎伸隆, 揮発性を考慮したホルムアルデヒドの水道水質基準値の妥当性の評価, 第53回日本水環境学会年会, 甲府, 2019/3/7-9.

Ohmori, K., Fujita, Y., Huang, Y., Matsushita, T., Matsui, Y. and Shirasaki, N. (2018) Toxicological contributions of transformation products derived from organophosphorus pesticides during chlorination, IWA World Water Congress 2018 (16–21 September 2018), Tokyo, Japan.

Hirose A, Matsumoto M, Kawamura T,

Yamada T, Inoue K, Setting of the subacute guidance value for risk management of emerging issues at the drinking water quality, ASAITOX 2018, (2018.6.19) Pattaya, Thailand

Mariko Matsumoto, Tomoko Kawamura, Kaoru Inoue, Takashi Yamada, Norihiro Kobayashi, Akihiko Hirose : Updates and overview of derivation of subacute guidance values for contaminants in drinking water in Japan, EUROTOX 2018 (2018年9月、ベルギー)

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む)

1. 特許取得: 該当なし
2. 実用新案登録: 該当なし
3. その他: 該当なし

表 1. ホルムアルデヒドとクロロホルムのヘンリー定数と拡散係数

物質	温度 (°C)	ヘンリー定数 (L·Pa/mol)	空気中移行係数 (m ² /s) ^c	水中移行係数 (m ² /s) ^d
ホルムアルデヒド	20	20.1 ^a	1.62 × 10 ⁻⁵	2.06 × 10 ⁻⁹
	40	92.1 ^a	1.83 × 10 ⁻⁵	2.93 × 10 ⁻⁹
クロロホルム	20	2.80 × 10 ^{5b}	9.17 × 10 ⁻⁶	1.05 × 10 ⁻⁹
	40	7.66 × 10 ^{5b}	9.40 × 10 ⁻⁶	1.50 × 10 ⁻⁹

a) Zhou and Mopper (1990) のヘンリー定数の温度依存式を用いて計算

b) Gossett (1987) のヘンリー定数の温度依存式を用いて計算

c) WL 法を用いて計算 (Wilke and Lee, 1955; Tucker and Nelken, 1990)

d) HL 法を用いて計算 (Hayduk and Laudie, 1974; Tucker and Nelken, 1990)

表 3. 気液接触実験条件

条件	温浴槽温度 (°C)	総気液接触時間 (分)	最初温浴時間 (分)	振とう・温浴条件					室温 (°C)
				振とう		再温浴	振とう・再温浴		
				振とう時間 (分)	振とう頻度 (回/分)	再温浴時間 (分)	繰り返し回数		
A	40	30	30	0	0	0	0	0	20
B	40	30	15	2	120	1	5	5	20
C	60	30	15	2	120	1	5	5	20

表4 物質名および水道資機材の部品名

物質名	部品名	水道水と接触する材料、製品及び部品
1,2-ブタジエン	水道用ソフトシール仕切弁 水道用 GX 形ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品 水道用ライニング鋼管用管端防食形継手 水道用ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品	JWWA K 139 の一液性エポキシ樹脂塗装 JWWA K 139 の二液性エポキシ樹脂塗装 JWWA K 139 のアクリル樹脂塗装品
1,3-ブタジエン	水道用ソフトシール仕切弁 水道用 GX 形ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品 水道用ライニング鋼管用管端防食形継手 水道用ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品	JWWA K 139 の一液性エポキシ樹脂塗装 JWWA K 139 の二液性エポキシ樹脂塗装 JWWA K 139 のアクリル樹脂塗装品
2,4-トルエンジアミン	水道用ダクタイル鋳鉄仕切弁 水道用大口径バタフライ弁 水道用ソフトシール仕切弁 水道用塗覆装鋼管及び水道用塗覆装鋼管の異形管 水道用バタフライ弁 水道用急速空気弁 水道用歯車付仕切弁 水道用 GX 形ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品 水道用ライニング鋼管用管端防食形継手 水道用ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品	JWWA K 135 の液状エポキシ樹脂塗装品 JWWA K 139 の二液性エポキシ樹脂塗装
アクリル酸	水道用補修弁 水道用ダクタイル鋳鉄仕切弁 水道用大口径バタフライ弁 水道用ソフトシール仕切弁 水道用バタフライ弁 水道用急速空気弁 水道用歯車付仕切弁 水道用 GX 形ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品 水道用ライニング鋼管用管端防食形継手 水道用ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品	JWWA G 112 のエポキシ樹脂粉体塗装品
酢酸ビニル	水道用ソフトシール仕切弁 水道用 GX 形ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品 水道用ライニング鋼管用管端防食形継手 水道用ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品	JWWA K 139 の二液性エポキシ樹脂塗装 JWWA K 139 の一液性エポキシ樹脂塗装 JWWA K 139 のアクリル樹脂塗装品
ヒドラジン	水道用補修弁 水道用ダクタイル鋳鉄仕切弁 水道用大口径バタフライ弁 水道用ソフトシール仕切弁 水道用バタフライ弁 水道用急速空気弁 水道用歯車付仕切弁 水道用 GX 形ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品 水道用ライニング鋼管用管端防食形継手 水道用ダクタイル鋳鉄管・異形管及び接合部品	JWWA G 112 のエポキシ樹脂粉体塗装品

表 5. ホルムアルデヒドとクロロホルムの K'_d 値、ヘンリー定数および移行係数

		気液接触条件			
		単位	A	B	C
K'_d	ホルムアルデヒド ($K'_{d\text{-formaldehyde}}$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/($\mu\text{g}/\text{L}$)	1.17×10^{-2}	1.66×10^{-2}	2.25×10^{-2}
	クロロホルム ($K'_{d\text{-chloroform}}$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)/($\mu\text{g}/\text{L}$)	6.41	8.23	9.60
$K'_{d\text{-formaldehyde}} / K'_{d\text{-chloroform}}$		無次元	1 / 547	1 / 497	1 / 426
ヘンリー定数	ホルムアルデヒド ($H_{\text{formaldehyde}}$) ^a	L·Pa/mol	92.1	29.8	50.7
	クロロホルム ($H_{\text{chloroform}}$) ^b	L·Pa/mol	7.66×10^5	3.65×10^5	4.71×10^5
$H_{\text{formaldehyde}} / H_{\text{chloroform}}$		無次元	1 / (8.32×10^3)	1 / (1.22×10^4)	1 / (9.30×10^3)
移行係数 ^c	ホルムアルデヒド ($TE_{\text{formaldehyde}}$)	無次元	3.30×10^{-2}	1.09×10^{-2}	1.83×10^{-2}
	クロロホルム ($TE_{\text{chloroform}}$)	無次元	0.725	0.576	0.627
$TE_{\text{formaldehyde}} / TE_{\text{chloroform}}$		無次元	1 / 22.0	1 / 53.1	1 / 34.2

a) Zhou and Mopper (1990) のヘンリー定数の温度依存式を用いて計算

b) Gossett (1987) のヘンリー定数の温度依存式を用いて計算

c) 移行係数は液相から気相への揮発効率を表す (McKone, 1987)

表 6 Subacute Reference Dose(SaRfD)設定値及び TDI 又は VSD との比較

項目	試験法 エンドポイント	POD (mg/kg/day)	UF	TDI・ VSD (μ g/kg/day)	試験法 エンドポイント	POD (mg/kg/day)	UF	saRfD (μ g/kg/day)	比率*
MX (3-クロロ-4-ジクロロメチル-5-ヒドロキシ-2(5H)-フラノン)	ラット 104 週間飲水投与 胆管がん	VSD 10^{-5} 発がんリスク		0.055	同左	VSD 10^{-5} 発がんリスク $\times 10$		0.55	10
キシレン	ラット 103 週間強制経口投与 体重の減少、死亡率の増加	NOAEL 179	1000	179	ラット 90 日間強制経口投与 肝臓・腎臓重量増加、ALT 活性の上昇	NOAEL 150	100	1500	8.4
過塩素酸	ヒト成人ボランティア 14 日間飲水投与 甲状腺へのヨウ化物取り込み阻害	BMDL ₅₀ 0.11	10	10 (PMTDI)	同左	BMDL ₅₀ 0.11	10	10	1
N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)	ラット生涯飲水投与 雌の単肝嚢胞線種	VSD 10^{-5} 発がんリスク		0.0036	同左	VSD 10^{-5} 発がんリスク $\times 10$		0.036	10
アニリン	ラット 104 週間混餌投与 脾臓のヘモジデリン沈着、 髄外造血亢進	LOAEL 7	1000	7	同左	LOAEL 7	1000	7	1
キノリン	ラット 40 週間混餌投与 肝血管内皮腫、血管肉腫	VSD 10^{-5} 発がんリスク		0.0033	同左	VSD 10^{-5} 発がんリスク $\times 10$		0.033	10
1,2,3-トリクロロベンゼン	ラット 13 週間混餌投与 肝・腎の重量増加、肝臓の 組織学的変化	NOAEL 7.7	1000	7.7	同左	NOAEL 7.7	100	77	10
ニトリロ三酢酸 (NTA)	ラット 2 年間混餌投与 腎炎、ネフローゼ	NOAEL 10	1000	10	ラット 30 日間強制経口投与 尿管細胞の空包化、過形成	LOAEL 140	1000	140	14

* : saRfD を TDI 又は VSD で割った値

表7 成人及び小児の亜急性参照値及び目標値との比較

項目	saRfD ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$)	目標値 (mg/L)	成人 (mg/L)	比率	小児 (mg/L)	比率
MX (3-クロロ-4-ジクロロメチル-5-ヒドロキシ-2(5H)-フラノン)	0.55	0.001	0.01	10	0.006	6
キシレン	1500	0.4	40	100	150	38
過塩素酸	10	0.025	0.3	12	0.1	4
N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)	0.036	0.0001	0.0009	9	0.0004	4
アニリン	7	0.02	0.2	10	0.07	4
キノリン	0.033	0.0001	0.0008	8	0.0003	3
1,2,3-トリクロロベンゼン	77	0.02	2	100	0.8	40
ニトリロ三酢酸 (NTA)	140	0.2	4	20	1	5

注意点：この表に示した亜急性参照値は、研究班による研究成果に基づくものであり公的な指針値等に相当するものではない。この参照値は現時点で使用可能な毒性学的知見を用いて算定した値であり、今後、リスク評価に関する新たな知見により変更する可能性がある。また、実際の運用等に当たっては、化学物質の物理化学的性状が利水に及ぼす影響や他法令による指針値との整合性を考慮して参照することが必要である。

平成 30 年度厚生労働科学研究費補助金

(健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書

水道水質の評価及び管理に関する総合研究

- 水質分析法に関する研究 -

研究分担者	小林 憲弘 高木 総吉 宮脇 崇	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 (地独)大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 福岡県保健環境研究所 水質課
研究協力者	五十嵐 良明 内野 正 土屋 裕子 吉田 仁 安達 史恵 古閑 豊和 鈴木 俊也 小西 浩之 木下 輝昭 山崎 貴子 門上 希和夫 大窪 かおり 山田 早紀 上村 仁 仲野 富美 辻 清美 寺中 郁夫 齋藤 賢知 柿沼 良介 野村 あづみ 林 幸範 平林 達也 古川 浩司 中村 弘揮 岩間 紀知 粕谷 智浩 浴口 典幸	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 (地独)大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 (地独)大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 福岡県保健環境研究所 環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 北九州市立大学環境技術研究所 佐賀県衛生薬業センター 理化学課 佐賀県衛生薬業センター 理化学課 神奈川県衛生研究所 理化学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 埼玉県企業局 水質管理センター 埼玉県企業局 水質管理センター 川崎市上下水道局水管理センター 水道水質課 川崎市上下水道局水管理センター 水道水質課 横須賀市上下水道局 技術部 計画課 大阪市水道局 工務部水質試験所 (一財)三重県環境保全事業団 調査部 (一財)岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部 (一財)岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部 (一財)千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部 (一財)千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部

横山 結子	千葉県衛生研究所	生活環境研究室
豊崎 緑	千葉県衛生研究所	生活環境研究室
坂田 脩	埼玉県衛生研究所	水・食品担当
渡邊 弘樹	埼玉県衛生研究所	水・食品担当
大家 寿彦	横須賀市健康安全科学センター	理化学検査係

研究要旨

水質分析法に関する研究として、水質分析をより簡便・迅速かつ高精度に分析できる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を行うことができる分析手法について検討した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業者、地方衛生・環境研究所および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た。

スクリーニング分析では、多成分の化合物測定を行うため、装置性能を適切に評価し、良好な状態に維持しておくことが重要になる。そこで、農薬の中から、幅広い物性値をもつ 23 種を装置性能評価用の候補物質として選び、検討試験を行った。本試験では、水質マトリックスとして河川水の抽出液を注入し、マトリックス負荷による装置性能評価物質にどのような影響が生じるのかを調べた。その結果、マトリックスの注入回数に伴い、キャプタンやペンシクロン等の一部の農薬について、定量値やピーク形状に影響を及ぼすことが明らかになった。ただし、GC 部のインサートライナー交換やキャピラリーカラム切断等のメンテナンスを実施した後は、これらの影響はほぼ改善され、初期状態に近い装置性能に戻っていることが確認された。また、本試験で選定した装置性能評価物質は、市販の GC-MS 装置性能評価物質と比べ、早い段階でピーク形状に影響が現れることがわかった。これらのことは、水道水質の検査スクリーニング分析におけるメンテナンスの時期を判断する上で有用な知見になると考えられる。

A. 研究目的

水質分析法に関する研究として、水質分析をより簡便・迅速かつ高精度に分析できる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を行うことができる分析手法について検討した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業者、地方衛生・環境研究所および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た。

現在、国内では人口減少に伴い、水需要の

減少と水道施設の老朽化に伴う設備費用が増加している。このように水道事業が深刻化する一方、水質管理の人員や予算が削減されるという別の問題も抱えている。そのような状況下において、水道水の安全性を確保し続けるためには、より迅速で簡便な水質検査方法が必要になる。しかし、従来の個別分析法では、多数の分析法を用いる必要があり、時間、労力、コストの面で負担が大きくなる。これらの問題を解決するためにも、迅速かつ網羅的に計測する新たなスクリーニング分析法の開発が急務となる。

そこで、我々は水道水質スクリーニング分析法として、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) 用の自動同定定量データベースシステムの開発に取り組んできた。厚生労働省がリストアップしている農薬のうち、GC-MS で測定可能な 173 種、代謝産物 2 種および構造異性体 1 種の計 176 種を対象とし、複数機関の GC-MS を使用してデータベースを構築した。昨年度は、そのデータベースの精度の検証した結果、一部の物質を除いた場合、装置や測定機関に関係なく、多くの農薬で定量イオンや相対保持時間が一致することがわかった。また、定量値の誤差も少なかったことから、実試料への適用が可能であると考えられた。今後、実用化に向けた検討を行うが、その 1 つに GC-MS 装置性能評価がある。

GC-MS 測定は、試料中のマトリックス成分による汚れや劣化等により、装置性能が低下することが知られている (門上ら 2004)。具体的には、検出ピーク面積値の減少やのテーリングなどがあげられるが、この場合、ターゲット化合物の同定・定量精度に大きな影響を及ぼすことになる。その要因としてあげられるのが、GC 部インサートライナーやキャピラリーカラムの汚れ、イオン源の汚れ、試料中のマトリックス成分の影響などがある。特に、インサートライナーやキャピラリーカラムの汚れによる影響については、これまでに多くの報告例があり (奥村 1995, 津村ら 1998)、注意を要するポイントである。

GC-MS スクリーニング分析法で信頼できる定量値を得るためには、装置の状態を可能な限りデータベース構築時の性能に近づけることである。特に、本スクリーニング法は、多成分の化合物測定を行うことから、装置性能を適切に評価し、良好な状態に維持しておくことが分析精度を確保する上で必須となる。そこで、本試験では 176 種の農薬の中から 23 種を装置性能評価用の候補物質として選び、水道水質の連続測定によって生じる装置性能

の変化について、GC 部を対象に評価基準に関する試験を行った。

B. 研究方法

1 対象物質

本研究では測定対象とした 176 種農薬の中から、水道水や水道原水において検出頻度が高い物質、GC-MS 測定による検出感度が低い極性物質、装置性能評価物質として報告例がある物質 (陣矢, 2011)、計 23 種を GC/MS スクリーニング分析用の装置性能評価の候補物質として選定した (アセフェート、アトラジン、ベンタゾン、プロモブチド、キャプタン、クロロタロニル、ジクロメジン、フェニトロチオン、フルアジナム、フルスルファミド、ホスチアゼート-1、ホスチアゼート-2、イソフェンホスオキソン、イソキサチオン、モリネート、オリサストロピン、ペンシクロン、ピロキロン、キノクラミン、シマジン、テニルクロール、チアクロプリド、トリクロルホン)。また、市販クワイテリアに含まれる物質のうち、GC 部の注入口の汚れに敏感なキャプタホールを比較用として追加した (計 24 物質、水道クワイテリアと略す)。物質の極性を表す LogPow や水溶解度の範囲はそれぞれ $-0.85 \sim 4.82$ 、 $0.3 \sim 818,000 \text{ mg/L}$ であり、親水性物質を含む幅広い化合物で構成されている。対象物質の詳細を表 1 に示す。

また、比較対照として、市販の GC/MS 装置性能評価物質 (NAGINATA 用クワイテリアサンプル、林純薬工業株式会社) 計 18 物質 (2,4-ジクロロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジクロロフェノール、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジメチルフェノール、ベンゾチアゾール、フタル酸ブチルベンジル、キャプタホール、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、フタル酸ジエチル、フェニトロチオン、イソキサチオン、オクタノール、ペンタクロロフェノール、シマジン、リン酸トリブチル、リン酸トリス (2-クロロエチル)) を評

価対象とした（以下、市販クライテリアと略す）。その詳細を表2に示す。

2 分析法

2.1 試薬

農薬の標準品は和光純薬工業製を使用した。各標準品 5 mg をメスフラスコに入れ、ジクロロメタンで 50 mL に調製したものを標準液とした（100 mg/L）。内標準物質は、RESTEK 社製の Custom Internal Standard を用い、多環芳香族炭素水素を主体とするの重水素標識化合物 8 種（4-クロロトルエン-d₄, 1,4-ジクロロベンゼン-d₄, ナフタレン-d₈, アセナフテン-d₁₀, フェナントレン-d₁₀, フルオランテン-d₁₀, クリセン-d₁₂, ペリレン-d₁₂）をジクロロメタンで 100 mg/L に調製したものを内標準液とした。各農薬標準液および内標準液 500 μL をメスフラスコに入れ、ジクロロメタンで 50 mL に混合調製（各濃度：1 mg/L）したものを試験用試料（水道クライテリア）とした。

なお、比較用の市販クライテリアは、同内標準物質を含有し、各物質が 1 mg/L に調製されているため、そのまま試験用試料として測定に供試した。

2.2 試験試料

GC-MS の装置性能を調べるためには、実試料を注入し、GC 部のインサートライナーやキャピラリーカラム等を劣化させる必要がある。そのため、本試験では、水質試料の中でも比較的マトリックスを含有する河川水を用いることにした。本研究の協力機関であるいくつかの水道事業体から、前処理済の河川水のジクロロメタン抽出液を提供してもらった。本試験では、これをマトリックス負荷用の試験用試料（以下、マトリックス試料と略す）とした。

2.3 分析条件

本試験で使用した GC-MS は Agilent 製の 6890/5973N である。装置性能評価を行うため、本研究では 2 つ GC-MS 条件を使用した。

1 つは水道水質検査用のスクリーニング分析法で採用した条件（小林ら, 2017）、もう 1 つは門上らが考案した条件（門上ら, 2004）である。前者はマトリックス試料を測定する際に使用し、後者は水道および市販クライテリアを測定する際に使用した。これにより、マトリックス負荷による装置性能の状態変化を段階的に評価できると考えた。各 GC-MS 条件の詳細を表 3 および 4 に示す。

なお、本試験では、水道および市販クライテリアの測定データの同定および定量は、自動同定定量ソフトウェア NAGINATA2（西川計測株式会社）を使用した。

2.4 装置性能評価試験

GC-MS の装置性能評価試験は以下の手順で実施した。オートチューニング後、評価試験に使用する GC-MS の性能状態を調べるため、市販クライテリアを用いてシステムパフォーマンスチェックを行った。ピーク形状や保持時間等に影響する注入口やキャピラリーカラムについて、NAGINATA で判定する基準内（西川計測株式会社）であることを確認し、装置性能が良好であることを事前に確認した。

初めに、実試料注入前の装置の初期状態を把握するため、水道および市販クライテリアを 1 回ずつ測定した（Inj0）。次に、マトリックス試料を 20 回連続測定した後、水道および市販クライテリアを 1 回ずつ測定した。以降、これら一連の測定操作を繰り返し（Inj20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260）、マトリックス試料の測定は計 260 回、水道および市販クライテリアの測定はそれぞれ 14 回であった。

その後、メンテナンスとして GC 部のインサートライナーの交換、キャピラリーカラム注入口側を 50 cm 切断した。再度オートチュ

ーニングをした後、水道および市販クライテリアを1回ずつ測定した。さらに、GC-MSの検出感度の安定性を確認するため、マトリックス試料を20回連続測定した後、水道および市販クライテリアを1回ずつ測定した。

C. 結果と考察

1 マトリックス負荷による GC-MS 装置性能への影響 (水道クライテリア)

1.1 定量値の変化について

水道クライテリアを用いて、マトリックス負荷による定量値への影響について評価した。なお、各測定データは、初回測定時 (Inj0) の定量値を100%とした場合の比率として表し、測定回数に伴う定量値の変化を調べた。その結果を表5に示す。なお、定量値の変化は定量比率として表し、次式により算出した。定量比率 (%) = 相対定量値 (Inj) / 相対定量値 (各 Inj) × 100

表5中のInj0, 100, 180, 260, メンテ直後, Inj20はそれぞれ、付表1~6のデータに基づくものであり、例として、ペンシクロンの定量比率の算出過程を以下に示す。

例) ペンシクロン (Inj260) の定量比率 (%) (0.697 [Inj260: 付表4] / 1.176 [Inj0: 付表1]) × 100 = 59 (Inj260: 表5)

表5について、マトリックス試料の測定回数が160回 (Inj160) まででは、各物質の定量比率は概ね80~120%の範囲であり、大きな差異はみられなかった。しかし、Inj160以降ではキャプタホール、キャプタン、フルスルファミド、ペンシクロンの比率が徐々に低下して、Inj260では50~60%まで低下していた。以上の結果から、これらの物質はマトリックスの負荷によって、定量値が低下することが示された。キャプタホールは、GC部注入口の性能評価用として使用されているが (陣矢, 2011)、本試験の結果からキャプタン、フルス

ルファミド、ペンシクロンについても同様の挙動を示すことがわかった。

一方、GC部のメンテナンス (インサートライナーの交換およびカラム注入口側50cm切断) 後に実施した測定では、多くの物質で定量比率が向上し、80~120%の範囲内であった。この結果から、メンテナンスを実施することで初回測定時の状態に近い装置性能に戻ることが確認された。しかし、一部の物質では120%を超え、アセフェートでは142%、キャプタホールでは146%、トリクロルホンについては194%を示した。これら回収率の異常値の原因について現段階では不明であるが、新品インサートライナー或いはキャピラリーカラムが影響した可能性が考えられた。奥村は、マトリックスの負荷がない状態において、農薬のオキソン体などの極性物質の回収率が異常に高くなることを報告している (奥村, 1995)。また、陣矢らは、インサートライナーやキャピラリーカラムに活性点がある場合、内標準物質と対象物質によって相対感度に差があることを指摘している (陣矢ら, 2011)。本試験においても、メンテナンスの前後で内標準物質の面積値に大きな差異はなかったが、アセフェート、キャプタホール、トリクロルホンの面積値については変動がみられた。

なお、その後にマトリックス試料を20回注入して水道クライテリアを測定したところ、アセフェート、キャプタホール、トリクロルホンはそれぞれ121%、94%、132%まで低下していた。この結果から、インサートライナーやキャピラリーカラムの活性点がコーティングされて改善した可能性も考えられたが、その詳細については今後の検討課題としたい。

1.2 保持時間の変化について

マトリックス負荷による保持時間への影響について調べた。マトリックス負荷によって、保持時間の実測値が予測値よりも遅くなることから (陣矢ら, 2011)、保持時間差 (測

定保持時間から予測保持時間を減算した値)を指標として用いた。つまり、マトリックス負荷による影響があれば、保持時間差(RT, 秒)が大きくなる。

本試験では、初回測定時(Inj0)の保持時間差を基準とし、各測定で得られた保持時間差で減算して、これらを比較することで保持時間の変化を調べた。その結果を表6に示す。なお、表中のInj0, 100, 180, 260, メンテ直後, Inj20 はそれぞれ付表1~6のデータに基づくものであり、例として、ペンシクロンの保持時間差の算出過程を以下に示す。

例)ペンシクロン(Inj260)の保持時間差(秒)
(1.73 [Inj260: 付表4]) - (0.60 [Inj0: 付表1])
= 1.13 (Inj260: 表6)

表6についてInj200までは、RTが概ね1秒以内でほぼ変化はなかったが、Inj220以降でチアクロプリドの保持時間が遅くなる傾向がみられ、Inj260ではRTが4.91秒であった。ただし、メンテナンス直後の測定では、すべての物質のRTが1秒以内に収まり、メンテナンスによって保持時間のズレが改善されたことがわかった。

1.3 ピーク形状について

マトリックス負荷によるピーク形状への影響について調べた。水道クライテリアは、幅広い物性値をもつ物質で構成されている。ここでは、水道水および水道原水から検出頻度が高い物質としてプロモブチドとモリネートを、装置性能に敏感な反応を示した物質として、ペンシクロンとアセフェートを例とし、各クロマトグラムの変化を図1~4に示す。

プロモブチドとモリネートについては、Inj0~Inj260 およびメンテナンス直後の測定において、各ピーク形状に変化がみられなかった。一方、ペンシクロンについては、マトリックス試料の注入回数に伴う顕著な変化がみられた。Inj0~Inj100まではピーク形状に大

きな変化はなかったが、Inj180ではピークのテーリングが確認された(図3)。さらにInj260では、より大きなテーリングを示した。また、アセフェートもペンシクロンほど顕著ではなかったが、同様にマトリックス負荷に伴うピークテーリングが確認された(図4)。ただし、両物質ともメンテナンス後には、初回測定時に近いピーク形状に戻っていることが確認された。

2 マトリックス負荷による GC-MS 装置性能への影響(市販クライテリア)

2.1 定量値の変化について

市販クライテリアを用いて、マトリックス負荷による定量値の変化を調べた。その結果を表7に示す。表中のInj0, 100, 180, 260, メンテ直後, Inj20 はそれぞれ、付表7~12のデータに基づくものであり、例として、キャプタホールの定量比率の算出過程を以下に示す。

例)キャプタホール(Inj260)の定量比率(%)
(0.480 [Inj260: 付表10] / 1.060 [Inj0: 付表7])
× 100 = 45 (Inj260: 表7)

表7について、マトリックス試料の測定回数が160回(Inj160)までは、各物質の定量比率は概ね80~120%の範囲内であり、大きな差異はみられなかった。しかし、Inj160以降はキャプタホールの比率が漸次的に低下して、Inj260では50%を下回った。キャプタホールは市販クライテリアにおいてGC部注入口の性能評価として使用されている。本試験においても、Inj160以降の測定においてマトリックスの負荷によって吸着や分解等が起こり、定量値が低下したのではないかと推察された。

一方、GC部のメンテナンスをした後は、キャプタホールの定量比率が45%から135%に向上した。これは、前述した水道クライテ

リアと同じ傾向であるが、市販クライテリアではキャプタホールの定量比率が最も高く、他の物質については概ね 80～120%の範囲内であった。さらに、メンテナンス後にマトリックス試料を 20 回注入して市販クライテリアを測定したところ、すべての物質で 90～110%の範囲内であった(表 7)。

2.2 保持時間の変化について

マトリックス負荷による保持時間への影響について調べた。その結果を表 8 に示す。なお、表中の Inj0, 100, 180, 260, メンテ直後, Inj20 はそれぞれ付表 7～12 のデータに基づくものであり、例として、2,4-ジニトロアニリンの保持時間差の算出過程を以下に示す。

例) 2,4-ジニトロアニリン (Inj260) の保持時間差 (秒)

$(2.83 [\text{Inj260: 付表 10}]) - (0.93 [\text{Inj0: 付表 7}]) = 1.90 (\text{Inj260: 表 8})$

表 8 について Inj220 までは、RT が 1 秒以内でほぼ変化がなかったが、Inj240 以降で 2,4-ジニトロアニリンの保持時間が遅くなる傾向がみられた。ただし、メンテナンス直後の測定では、2,4-ジニトロアニリンの RT が 1 秒以内に収まっていた。この結果から、水道クライテリアと同様に、メンテナンスの実施によりマトリックスの影響を改善することができた。

2.3 ピーク形状について

マトリックス負荷によるピーク形状への影響について調べた。市販クライテリアでは、定量値への影響がみられたキャプタホールと水道クライテリアの中にも含まれるシマジンのほか、極性基を有するペンタクロロフェノールおよび 2,6-ジメチルアニリンを例とし、各クロマトグラムの変化を図 5～8 に示す。

キャプタホールは、マトリックス試料の注

入回数に伴い、定量比率が減少したが、ピーク形状には変化がみられなかった(図 5)。また、シマジンについても同様にピーク形状に変化がなかった(図 6)。一方、ペンタクロロフェノールはインサートライナーやキャピラリーカラムがマトリックスによって汚れた場合にピーク形状等に影響することが知られているが(陣矢ら 2011)、本試験では Inj260 において軽微なテーリングがあった程度で大きな変化はみられなかった(図 7)。同様にピークテーリングの指標として用いられる 2,6-ジメチルアニリンも大きな変化は認められなかった(図 8)。この原因については、装置性能評価に使用するマトリックス試料が異なるためだと考えられた。すなわち、陣矢らが使用したのは食品試料のマトリックスであり、本試験では河川水試料をマトリックスとした。一般的に、水質試料は食品試料よりも夾雑成分が少ないことから、本試験で使用したマトリックス試料では、ペンタクロロフェノールや 2,6-ジメチルアニリンのピーク形状に影響が現れにくかったと考えられた。

3 水道および市販クライテリアによる装置性能評価試験結果の比較

本試験では、水道および市販クライテリアを用いて、マトリックス負荷に伴う GC-MS 装置性能の変化について調べた。それぞれの評価項目(定量値・保持時間・ピーク形状)について比較した結果を以下にまとめる。

定量値への影響：両方のクライテリアに含まれていたキャプタホールが Inj160 以降に定量比率が 80%を下回り、マトリックスの影響を受けやすいことがわかった。また、水道クライテリアのキャプタン、フルスルファミド、ペンシクロンもキャプタホールと同様の挙動を示すことが明らかになった。

保持時間への影響：水道クライテリアでは Inj220 以降でチアクロプリドの保持時

間が遅くなり，市販クライテリアでは Inj240 以降で 2,4-ジニトロアニリンの保持時間が遅くなる傾向がみられた。

ピーク形状への影響：水道および市販クライテリアの間で，ピーク形状に影響が生じるタイミングに差がみられた。市販クライテリアでは Inj260 でペンタクロロフェノールのピークに軽微なテーリングがあったのに対し，水道クライテリアでは，ペンシクロンが Inj180 の段階でテーリングが確認された。

D. 結論

GC/MS スクリーニング分析における装置性能を調べるため，水道クライテリア(24種)と市販クライテリア(18種)を用いて評価試験を行った。その結果，マトリックス負荷による定量値や保持時間への影響に関しては，両クライテリアの間で大きな差はなかったが，ピーク形状への影響のタイミングについては明らかな差が認められた。

このことは，本スクリーニング法を水道水質の検査に適用する上で重要な知見となる。すなわち，早い段階でピーク形状への影響が現れるペンシクロン等(水道クライテリア)を基準にメンテナンス時期を判断した方が，分析精度を確保する上で望ましいと考えられる。本試験の成果は，水道水質の検査スクリーニング分析法を実用化する上で有用な情報になると期待される。

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 小杉有希，渡邊喜美代，鈴木俊也，小西浩之，守安貴子：専用水道の水道水中の非イオン界面活性剤の偽陽性事例．水道協会雑誌，87(7)，17-21 (2018).

- 2) 小林憲弘，土屋裕子，堀池秀樹，増田潤一，五十嵐良明：液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析による水道水中の141農薬の一斉分析法の開発．水環境学会誌，42(1)，13-25 (2019) .
- 3) 木下輝昭，山崎貴子，中川慎也，小田智子，小西浩之，守安貴子：アミトラスおよびその分解物の LC-MS/MS による同時分析および消毒剤による分解挙動．水環境学会誌，42(2)，73-78 (2019).

2. 学会発表

- 1) 小林憲弘：水質検査の現状の課題と最新の検討状況．第27回環境化学討論会自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).
- 2) 高木総吉：GC/MS スクリーニング分析法に用いる検量線の比較．第27回環境化学討論会自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).
- 3) 宮脇崇：GC/MS スクリーニング分析における装置性能評価．第27回環境化学討論会自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).
- 4) 安達史恵，吉田仁，高木総吉，小泉義彦，中島孝江，北村雅世，鳥居将士，吉田直志，小林憲弘：水道原水および浄水中における農薬類代謝物の分析方法の検討および実態調査．第27回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).
- 5) 高木総吉，小林憲弘，宮脇崇，安達史恵，吉田仁，木下輝昭，中川慎也，梅津萌子，仲野富美，辻清美，上村仁，大窪かおり，門上希和夫：ガスクロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中農薬類のスクリーニング分析法の検討．第27回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).

- 6) 小林憲弘,土屋裕子,高木総吉,宮脇崇,門上希和夫,五十嵐良明:GC/MS スクリーニング分析法を用いた水道原水・水道水中農薬の実態調査.第 27 回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).
- 7) 小林憲弘,土屋裕子,高木総吉,宮脇崇,門上希和夫,五十嵐良明:水道水中農薬の GC/MS スクリーニング分析法の開発と実試料への適用.第 21 回日本水環境学会シンポジウム(2018.9.4 島根県松江市).
- 8) 小林憲弘,土屋裕子,高木総吉,宮脇崇,門上希和夫,五十嵐良明:GC/MS スクリーニング分析による水道原水・水道水中の 176 農薬の実態調査.環境科学会 2018 年会(2018.9.10 東京都北区).
- 9) 小林憲弘:水道水質検査のためのスクリーニング分析法の開発と適用.環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 10) 高木総吉:GC/MS を用いた農薬類のスクリーニング分析における定性・定量精度評価.環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 11) 宮脇崇:GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価.環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 12) 木下輝昭:環境水中でのアミトラズおよびその分解物の挙動.環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 13) 吉田仁:農薬類代謝物の分析法検討及び浄水場における検出状況.環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 14) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Takashi Miyawaki, Kiwao Kadokami, Yoshiaki Ikarashi: Monitoring of 176 agricultural chemicals in raw water and tap water by GC/MS screening analytical method. SETAC North America 39th Annual Meeting (2018. 11. 5 Sacramento, CA, USA).
- 15) Sokichi Takagi, Norihiro Kobayashi, Takashi Miyawaki, Fumie Adachi, Jin Yoshida, Yuko Tsuchiya, Kiwao Kadokami: Development of an analytical screening method for agricultural chemicals in drinking water using GC-MS. SETAC North America 39th Annual Meeting (2018. 11. 5 Sacramento, CA, USA).
- 16) 小池真生子,長谷川有紀,安達史恵,吉田仁,高木総吉,小泉義彦,中島孝江,北村雅世,鳥居将士,吉田直志,小林憲弘:大阪府内河川および浄水場における農薬代謝物の検出状況と浄水処理評価.平成 30 年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部理化学部会研修会(2018.11.22 大阪府東大阪市).
- 17) 小池真生子,長谷川有紀,安達史恵,吉田仁,高木総吉,小泉義彦,中島孝江,北村雅世,鳥居将士,吉田直志,小林憲弘:水環境中における農薬代謝物の検出状況と浄水処理評価.第 55 回全国衛生化学技術協議会年会(2018.11.29 神奈川県横浜市).
- 18) 長谷川有紀,小池真生子,高木総吉,安達史恵,吉田仁,小林憲弘:水環境中における除外農薬類の検出特性.第 55 回全国衛生化学技術協議会年会(2018.11.29 神奈川県横浜市).
- 19) 土屋裕子,小林憲弘,高木総吉,宮脇崇,門上希和夫,五十嵐良明:水道原水・水

- 道水中の 176 農薬の GC/MS スクリーニング分析による実態調査．第 55 回全国衛生化学技術協議会年会（2018.11.29 神奈川県横浜市）．
- 20) 高木総吉,小林憲弘,宮脇崇,安達史恵,吉田仁,土屋裕子,木下輝昭,中川慎也,梅津萌子,仲野富美,辻清美,上村仁,大窪かおり,門上希和夫:176 種農薬を対象とした GC-MS によるスクリーニング分析法の定量精度について．第 55 回全国衛生化学技術協議会年会(2018.11.30 神奈川県横浜市)．
- 21) 高木総吉:質量分析計を用いた水質分析におけるターゲットスクリーニング分析法の適用について．平成 30 年度市町村水道水質共同検査水質講演会(2018.12.5 大阪府大阪市)．
- 1) 小林憲弘,土屋裕子,高木総吉,宮脇崇,門上希和夫,五十嵐良明,2017. 水道水中農薬の GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の開発と実試料への適用,第 21 回日本水環境学会シンポジウム講演要旨集,144-145.
- 2) 門上希和夫,棚田京子,種田克行,中川勝博,2004. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発,分析化学,53,581-588.
- 3) 奥村為男,1995. キャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量 標準液の PEG 共注入法,環境化学,5,575-583.
- 4) 津村ゆかり,中村優美子,外海泰秀,柴田正,玄米中の殺菌剤テクロフタラム及びその代謝物テクロフタラムイミドの分析,食品衛生学会雑誌,39,2,142-147.
- 5) 陣矢大介,岩村幸美,門上希和夫,宮川治彦,中川勝博,近藤友明,楠田哲也,2011. 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ四重極型質量分析計の性能評価物質,分析化学,60,965-975.
- 6) 西川計測株式会社:GC/MS 精度管理・相対定量ソフトウェア NAGINATA, <<http://www.nskw.co.jp/analytical/product/chemplus/naginata.php>>, (accessed 2019-4-2).
1. 特許取得
なし
2. 実用新案特許
なし
3. その他
なし
- H. 参考文献

表1 GC/MSスクリーニング分析用の装置性能評価候補物質（水道クライテリア）

化合物名	LogP _{ow}	水溶解度 (mg/L)	化合物名	LogP _{ow}	水溶解度 (mg/L)
アセフェート	-0.85	818000	テニルクロール	3.53	11
アトラジン	2.61	34.7	トリクロルホン	0.51	120000
イソキサチオン	3.73	1.9	ピロキロン	1.57	4000
イソフェンホスオキソン	-	-	フェニトロチオン	3.3	38
オリサストロピン	-	-	フルアジナム	3.56	1.76
キノクラミン	2.12	6300	フルスルファミド	-	2.9
キャプタホール	3.8	1.4	プロモブチド	3.47	3.54
キャプタン	2.8	5.1	ベンシクロン	4.82	0.3
クロロタロニル	3.05	0.6	ベンタゾン	2.34	500
ジクロメジン	3.55	0.74	ホスチアゼート-1	1.68	9850
シマジン	2.18	6.2	ホスチアゼート-2	1.68	9850
チアクロプリド	1.26	185	モリネート	3.21	970

表2 市販のGC/MS装置性能評価物質（市販クライテリア）

化合物名	LogP _{ow}	水溶解度 (mg/L)	化合物名	LogP _{ow}	水溶解度 (mg/L)
2,4-ジクロロアニリン	2.78	620	クロルピリホスメチル	4.31	4.76
2,4-ジニトロアニリン	1.84	1440	シマジン	2.18	6.2
2,6-ジクロロフェノール	2.75	1900	フェニトロチオン	3.3	38
2,6-ジメチルアニリン	1.84	8240	フタル酸ジエチル	2.42	1080
2,6-ジメチルフェノール	2.36	6050	フタル酸ブチルベンジル	4.73	2.69
イソキサチオン	3.73	1.9	ベンゾチアゾール	2.01	4300
オクタノール	3.0	540	ペンタクロロフェノール	5.12	14
キャプタホール	3.8	1.4	リン酸トリス(2-クロロエチル)	1.44	7000
クロルピリホス	4.96	1.12	リン酸トリブチル	4.0	280

表3 GC-MS測定条件（マトリックス試料測定用）

機 器	項 目	設 定
GC	カラム	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d, 0.25 μm Film thickness)
	カラム温度	50°C (1 min) - 20 °C/min - 200 °C (0 min) - 5 °C/min - 300 °C (1 min)
	カラム流量	1.2 mL/min (コンスタントフロー)
	注入口温度	250 °C
	注入法	スプリットレス (パージオフ時間 1 min)
	注入量	2 μL
MS	測定モード	Scanモード (スキャンレンジ m/z 40 ~ 500)
	イオン化法	EI (70 eV)
	チューニング法	オートチューニング
	インターフェイス温度	280 °C
	イオン源温度	250 °C

表4 GC-MS測定条件（水道および市販クライテリア測定用）

機 器	項 目	設 定
GC	カラム	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d, 0.25 μm Film thickness)
	カラム温度	40 °C (2 min) - 8 °C/min - 310 °C (5 min)
	カラム流量	1.2 mL/min (コンスタントフロー)
	注入口温度	250 °C
	注入法	スプリットレス (パージオフ時間 1 min)
	注入量	1 μL
MS	測定モード	Scanモード (スキャンレンジ m/z 40 ~ 600)
	イオン化法	EI (70 eV)
	チューニング法	オートチューニング
	インターフェイス温度	280 °C
	イオン源温度	250 °C

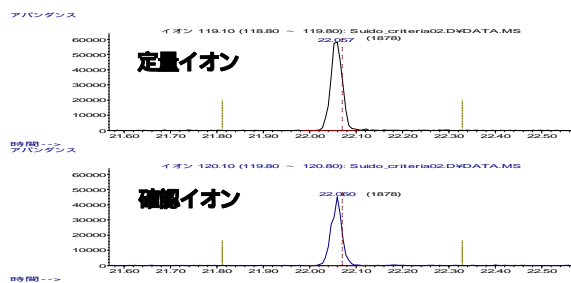
表5 マトリックス負荷による水道クライテリアの定量比率の変化(%)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
アセフェート	100	99	113	113	100	78	115	108	109	104	116	88	95	83	142	121
アトラジン	100	100	103	97	100	102	100	101	103	104	99	95	98	94	98	103
イソキサチオン	100	110	111	109	108	95	110	102	104	105	110	109	105	97	124	117
イソフェンホスオキソン	100	108	103	97	109	97	95	100	100	111	106	111	109	107	91	112
オリサストロピン	100	104	101	97	105	103	99	102	103	97	101	101	102	102	112	120
キノクラミン	100	99	97	100	86	91	103	95	94	81	87	81	83	82	91	89
キャプタホール	100	108	109	100	104	108	101	93	83	71	68	70	64	59	146	94
キャプタン	100	105	104	104	94	99	95	97	93	79	79	75	71	62	130	93
クロロタロニル	100	105	102	96	103	104	102	102	100	94	94	89	90	86	82	84
ジクロメジン	100	103	102	104	99	101	103	95	100	104	106	102	95	96	97	97
シマジン	100	106	107	114	115	105	112	115	111	112	114	110	118	113	101	104
チアクロプリド	100	101	100	99	97	95	113	98	99	101	96	89	80	72	116	103
テニルクロール	100	107	102	93	107	102	96	101	108	96	94	97	96	96	108	117
トリクロルホン	100	103	127	133	91	89	125	120	125	116	126	108	117	117	194	132
ピロキロン	100	103	98	93	102	98	100	96	101	97	97	95	97	96	97	103
フェニトロチオン	100	110	112	108	114	109	105	108	108	112	111	110	105	107	96	102
フルアジナム	100	103	119	106	125	109	116	109	111	113	110	111	112	116	82	90
フルスルファミド	100	102	96	104	112	85	84	82	91	81	75	79	51	50	113	105
プロモブチド	100	103	100	91	100	97	97	97	101	93	94	94	92	92	95	109
ペンシクロン	100	103	109	103	108	100	106	104	108	83	79	71	69	59	108	86
ベンタゾン	100	100	122	128	107	99	116	115	102	101	100	94	96	87	110	100
ホスチアゼート-1	100	112	107	106	114	98	106	110	107	101	101	110	103	101	109	108
ホスチアゼート-2	100	121	112	114	125	103	106	103	116	119	110	109	112	114	115	119
モリネート	100	102	101	102	102	101	105	101	104	100	100	98	98	100	110	111

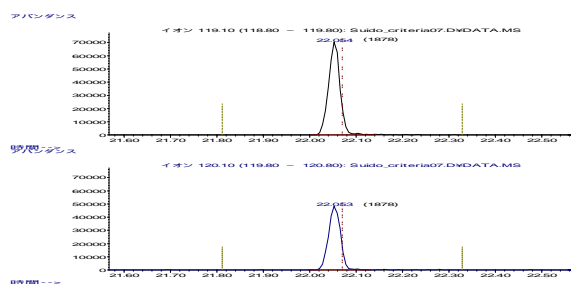
表6 マトリックス負荷による水道クライテリアの保持時間差の変化(秒)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
アセフェート	0.00	0.04	0.41	0.42	0.41	0.41	0.80	0.80	0.80	0.41	0.80	0.42	0.80	0.41	0.68	0.89
アトラジン	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	0.37	0.36	0.49	0.28
イソキサチオン	0.00	0.00	-0.01	-0.38	-0.40	-0.39	-0.39	-0.38	-0.76	-0.77	-0.38	-0.38	-0.76	-0.77	-0.16	-0.49
イソフェンホスオキソン	0.00	0.00	-0.38	-0.38	-0.39	-0.38	-0.38	-0.38	-0.38	-0.77	-0.37	-0.38	-0.75	-0.76	0.35	0.09
オリサストロピン	0.00	0.00	-0.38	-0.76	-0.39	-0.25	-0.76	-0.76	-0.75	-1.14	-0.75	-1.14	-1.13	-1.14	0.18	0.17
キノクラミン	0.00	0.02	0.01	0.02	0.38	0.39	0.02	0.02	0.02	0.01	0.40	0.01	0.78	0.39	-0.30	-0.25
キャプタホール	0.00	0.03	-0.35	-0.35	-0.36	-0.35	-0.35	-0.73	-0.34	0.02	-0.72	-0.35	-0.72	-0.73	-0.71	-0.19
キャプタン	0.00	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.38	-0.01	-0.38	-0.39	-0.38	-0.38	-0.38	-0.01	-0.52	-0.07
クロロタロニル	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.38	-0.38	-0.38	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.23	0.29
ジクロメジン	0.00	0.02	-0.36	-0.35	0.01	0.02	-0.36	0.02	-0.35	-0.37	0.03	0.02	0.02	0.40	0.04	-0.20
シマジン	0.00	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.91	1.09
チアクロプリド	0.00	0.38	0.02	-0.38	-0.01	-0.38	0.00	-0.38	1.14	1.13	1.14	2.27	3.78	4.91	-0.42	0.75
テニルクロール	0.00	0.02	0.01	-0.36	0.01	-0.37	-0.37	-0.37	-0.36	-0.37	-0.36	-0.74	-0.74	-0.74	-0.32	-0.56
トリクロルホン	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.39	-0.38	0.00	0.00	-0.37	0.37	0.39	0.38	0.76	0.38	0.06	0.67
ピロキロン	0.00	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.40	0.39	0.17	0.32
フェニトロチオン	0.00	0.02	0.01	-0.36	0.01	-0.36	0.02	0.01	-0.36	-0.37	-0.35	-0.36	-0.36	-0.36	0.14	-0.23
フルアジナム	0.00	0.02	-0.37	-0.36	-0.75	-0.75	-0.36	-0.74	-0.36	-0.38	-0.36	-0.74	-0.74	-0.75	-0.07	0.41
フルスルファミド	0.00	0.02	0.01	-0.36	0.01	0.01	0.02	0.40	-0.35	0.01	0.02	0.02	0.78	0.39	0.20	-0.19
プロモブチド	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.38	-0.37	-0.39	-0.37	-0.38	-0.38	-0.38	0.23	0.19
ペンシクロン	0.00	0.00	-0.01	-0.38	-0.39	-0.01	-0.38	-0.01	-0.38	0.36	0.76	0.75	1.13	1.13	0.07	0.66
ベンタゾン	0.00	-0.37	0.00	0.00	-0.01	-0.38	-0.38	-0.38	-0.37	-0.39	-0.37	0.00	-0.37	0.38	-0.06	0.06
ホスチアゼート-1	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.39	-0.39	-0.38	-0.02	0.00	-0.39	-0.38	-0.01	-0.08	-0.34
ホスチアゼート-2	0.00	0.02	0.02	0.02	0.38	0.39	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	-0.36	-0.36	0.01	-0.06	0.06
モリネート	0.00	0.00	-0.39	-0.38	-0.01	-0.39	-0.38	-0.38	-0.37	-0.39	-0.37	-0.38	-0.38	-0.39	-0.32	-0.10

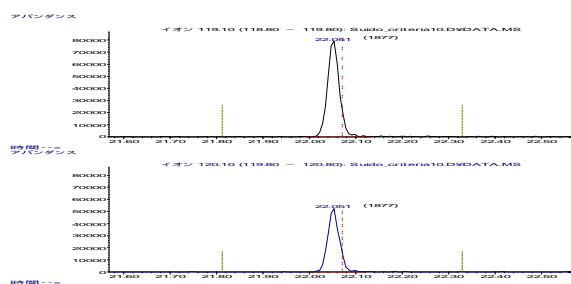
Inj0(初回測定時)



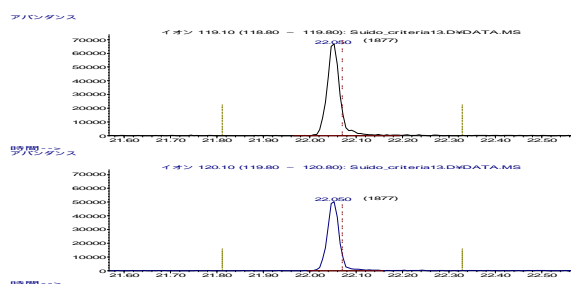
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

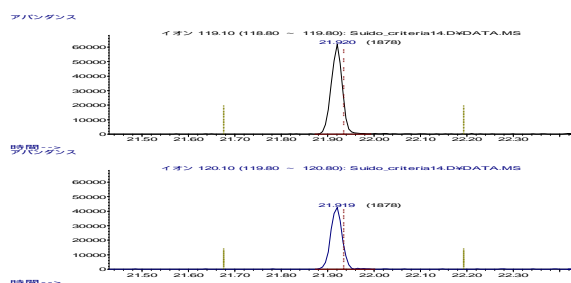
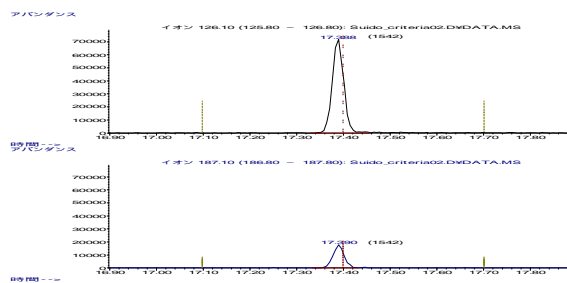
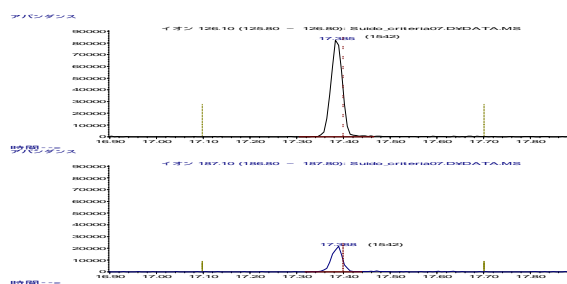


図1 マトリックス負荷によるプロモプチド (水道クワイテリア) の定量値の変化

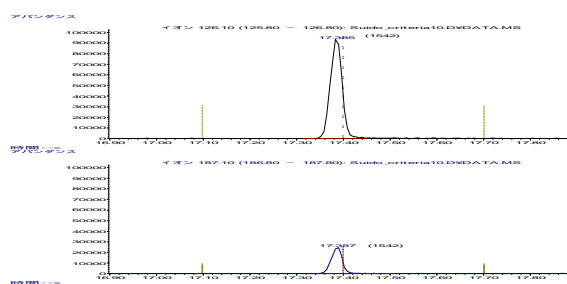
Inj0(初回測定時)



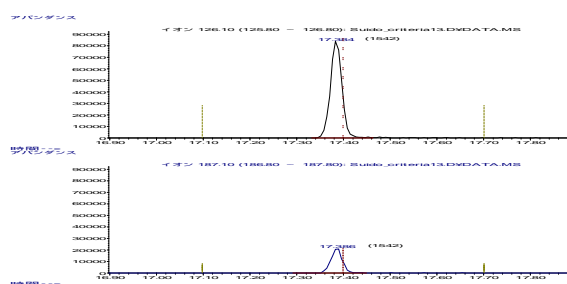
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

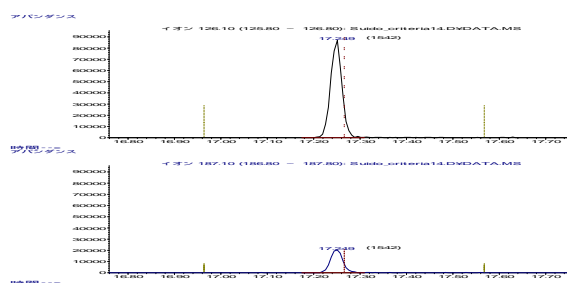
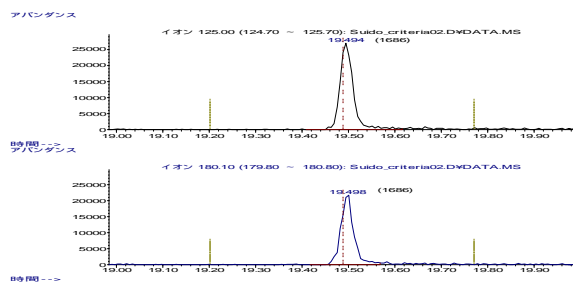
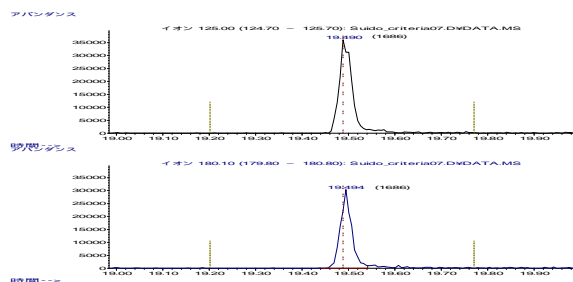


図2 マトリックス負荷によるモリネート(水道クワイテリア) の定量値の変化

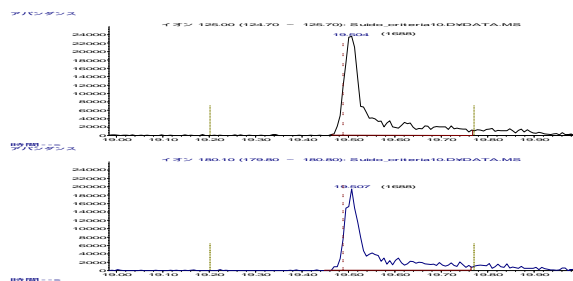
Inj0(初回測定時)



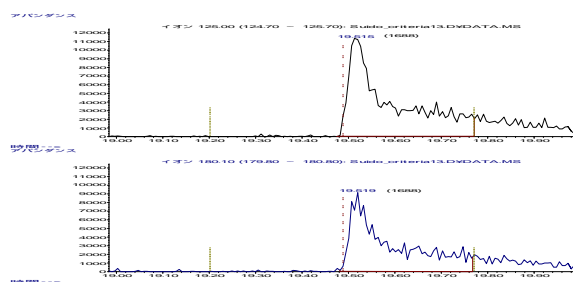
Inj100



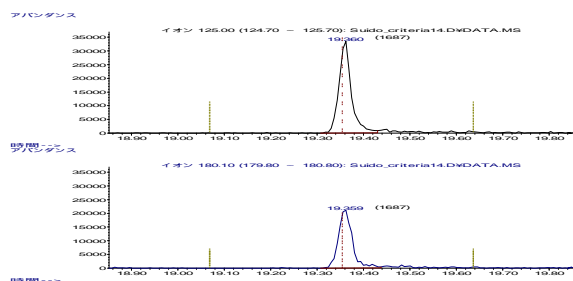
Inj180



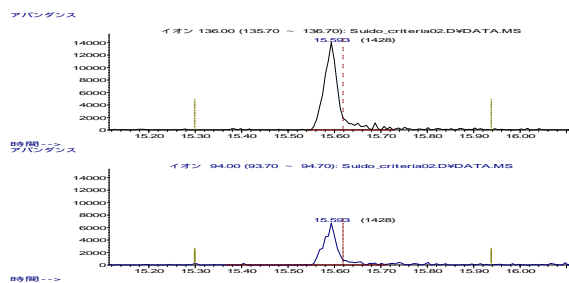
Inj260



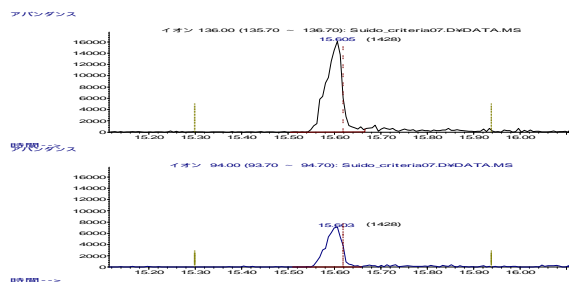
メンテナンス直後



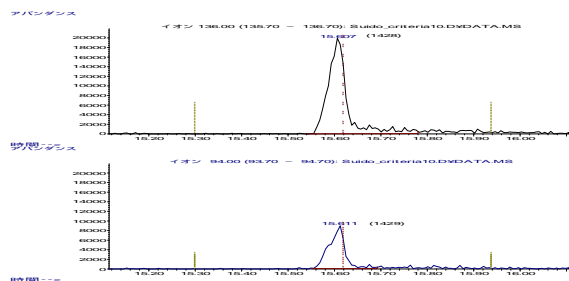
Inj0(初回測定時)



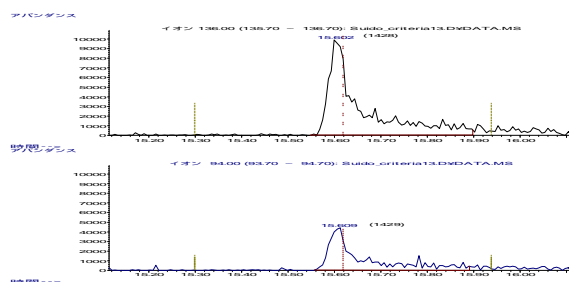
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

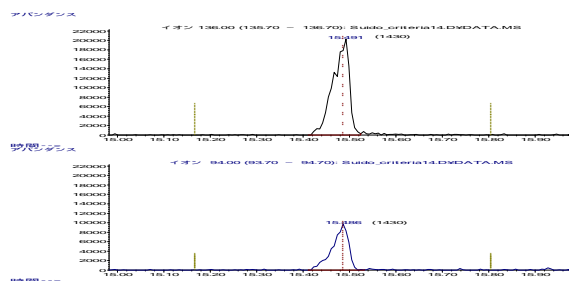


図3 マトリックス負荷によるペンシクロン (水道クライテリア) の定量値の変化

図4 マトリックス負荷によるアセフェート (水道クライテリア) の定量値の変化

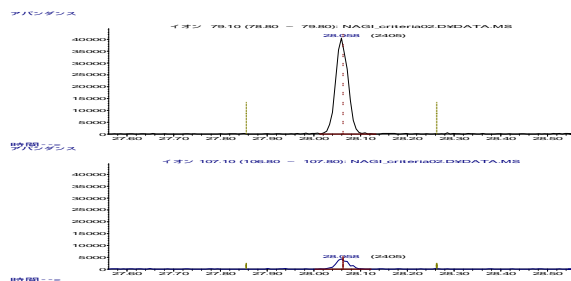
表7 マトリックス負荷による市販クライテリアの定量比率の変化(%)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
2,4-ジクロロアニリン	100	106	102	100	101	109	102	106	103	106	105	100	101	99	101	106
2,4-ジニトロアニリン	100	106	100	98	99	99	104	106	107	96	102	91	95	77	102	100
2,6-ジクロロフェノール	100	107	104	105	107	109	108	101	108	112	105	107	113	106	100	101
2,6-ジメチルアニリン	100	98	99	100	101	98	98	96	102	103	99	98	98	97	103	102
2,6-ジメチルフェノール	100	93	102	99	99	95	101	104	100	99	102	101	100	100	109	95
イソキサチオン	100	102	103	109	116	99	95	100	100	102	105	101	97	94	117	109
オクタノール	100	91	95	91	92	82	97	94	90	88	98	96	94	94	110	104
キャプタホール	100	112	108	105	102	99	94	87	84	65	63	55	52	45	135	95
クロルピリホス	100	91	104	105	103	99	100	104	101	100	101	107	101	112	123	108
クロルピリホスメチル	100	105	113	119	116	103	106	112	109	112	115	115	116	119	94	104
シマジン	100	113	107	106	113	111	115	119	118	117	118	113	122	114	88	103
フェニトロチオン	100	107	113	114	110	104	111	117	112	111	111	111	110	109	108	106
フタル酸ジエチル	100	104	104	107	103	104	104	108	105	102	104	102	105	104	100	102
フタル酸ブチルベンジル	100	106	112	110	107	100	102	115	108	100	97	109	103	114	121	109
ベンゾチアゾール	100	106	98	100	104	102	106	104	111	108	106	106	111	108	99	102
ペンタクロロフェノール	100	123	120	124	122	110	125	122	122	120	112	115	115	106	96	102
リン酸トリス(2-クロロエチル)	100	99	107	107	105	105	104	109	104	97	101	97	97	100	101	96
リン酸トリブチル	100	105	106	107	104	96	107	110	110	106	104	102	108	108	97	109

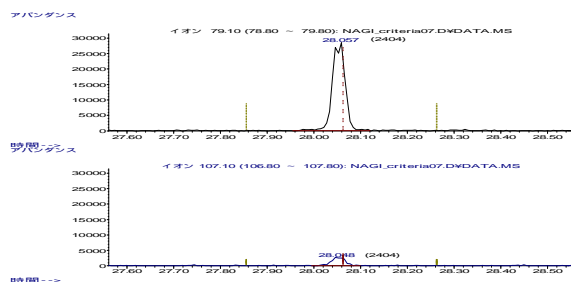
表8 マトリックス負荷による市販クライテリアの保持時間差の変化(秒)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
2,4-ジクロロアニリン	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.04	-0.14
2,4-ジニトロアニリン	0.00	-0.38	-0.37	-0.38	0.01	0.01	-0.38	0.00	0.01	0.38	0.38	0.77	1.51	1.90	0.12	0.12
2,6-ジクロロフェノール	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.39	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.40	0.44	0.37
2,6-ジメチルアニリン	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.37	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.37	-0.01	0.31
2,6-ジメチルフェノール	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.24	0.58
イソキサチオン	0.00	-0.37	0.01	-0.37	-0.36	0.01	-0.37	-0.75	-0.36	-0.75	-0.75	-0.36	-0.37	-0.36	-0.14	-0.08
オクタノール	0.00	0.38	0.39	0.00	0.39	0.39	0.00	0.00	0.39	0.00	0.37	0.00	0.38	0.02	0.55	0.50
キャプタホール	0.00	0.00	-0.37	-0.38	0.01	-0.37	-0.38	-0.38	-0.75	-0.76	-0.38	-0.36	-0.76	-0.74	-0.35	-0.59
クロルピリホス	0.00	-0.01	-0.01	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.38	-0.77	-0.76	0.40	0.10
クロルピリホスメチル	0.00	-0.01	0.00	-0.39	0.00	0.00	-0.39	-0.39	-0.38	-0.39	-0.39	-0.38	-0.39	-0.38	0.22	0.19
シマジン	0.00	0.00	-0.37	-0.37	0.01	0.01	-0.37	-0.38	-0.37	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.36	0.51	0.31
フェニトロチオン	0.00	-0.38	-0.38	-0.38	-0.37	-0.75	-0.75	-0.38	-0.38	-0.76	-0.38	-0.75	-0.38	-0.75	0.13	-0.24
フタル酸ジエチル	0.00	-0.08	-0.07	-0.08	-0.07	-0.07	-0.08	-0.08	-0.07	-0.08	-0.08	-0.06	-0.08	-0.07	0.31	0.18
フタル酸ブチルベンジル	0.00	0.05	-0.38	0.05	-0.37	-0.37	-0.75	-0.76	-0.75	-0.76	-0.76	-0.75	-0.76	-0.75	0.09	-0.16
ベンゾチアゾール	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	-0.32	-0.05
ペンタクロロフェノール	0.00	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.41	-0.22	-0.05
リン酸トリス(2-クロロエチル)	0.00	0.01	-0.36	-0.37	-0.36	-0.36	-0.37	-0.37	-0.36	-0.37	-0.37	-0.36	0.01	0.01	0.14	0.69
リン酸トリブチル	0.00	0.00	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.38	-0.38	-0.37	-0.37	-0.37	0.42	0.65

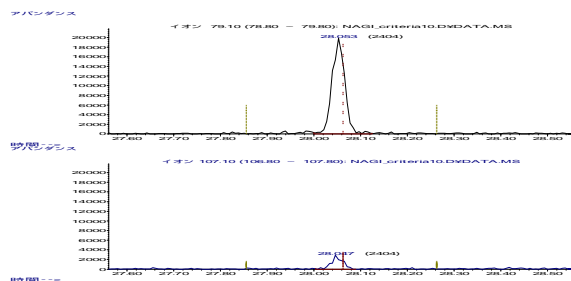
Inj0(初回測定時)



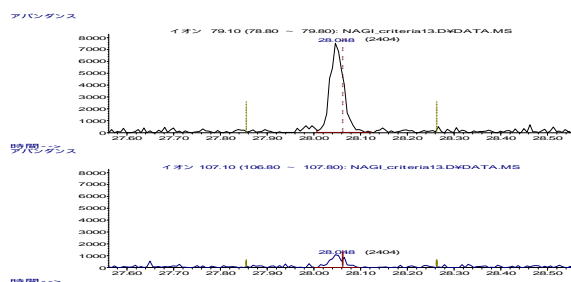
Inj100



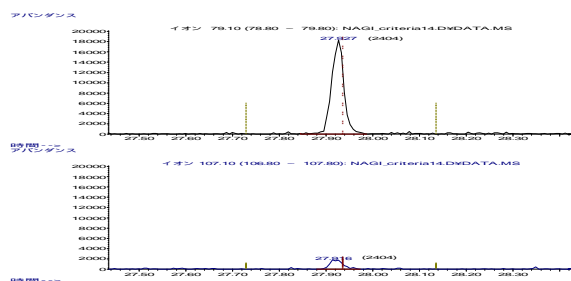
Inj180



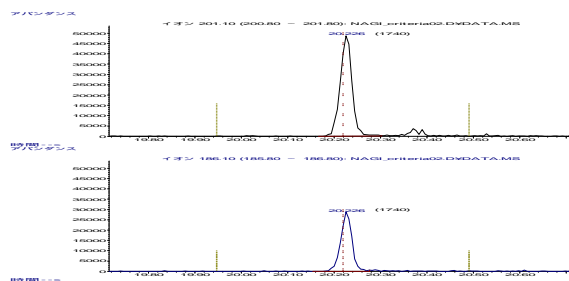
Inj260



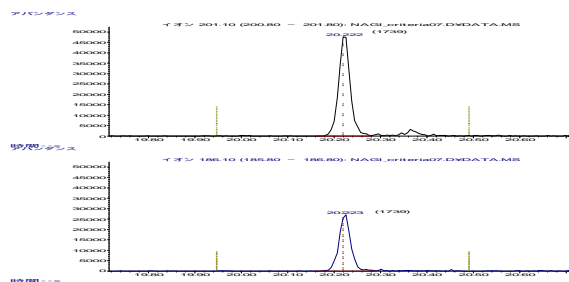
メンテナンス直後



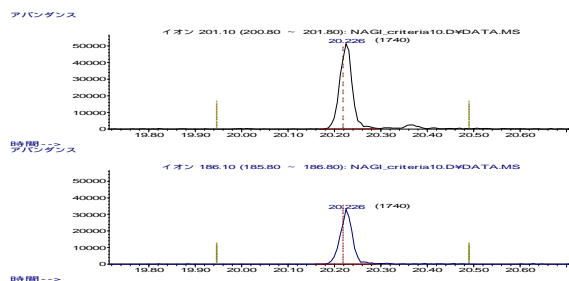
Inj0(初回測定時)



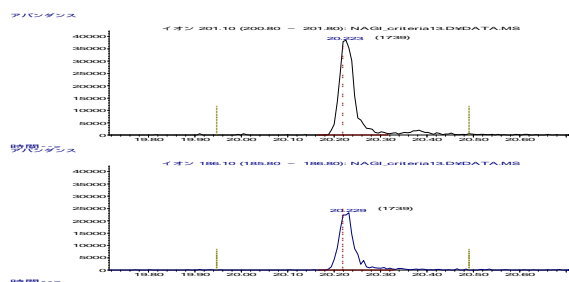
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

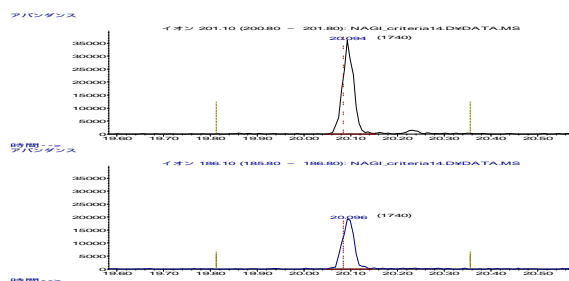
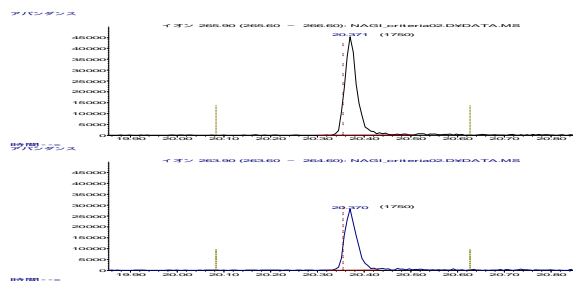


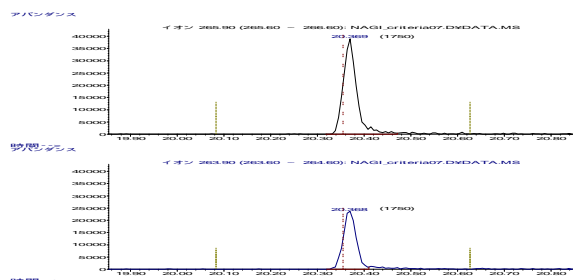
図5 マトリックス負荷によるキャプタホール(市販クライテリア)の定量値の変化

図6 マトリックス負荷によるシマジン(市販クライテリア)の定量値の変化

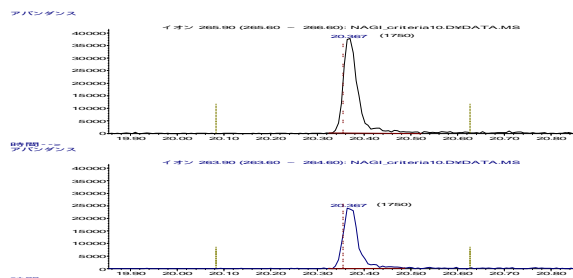
Inj0(初回測定時)



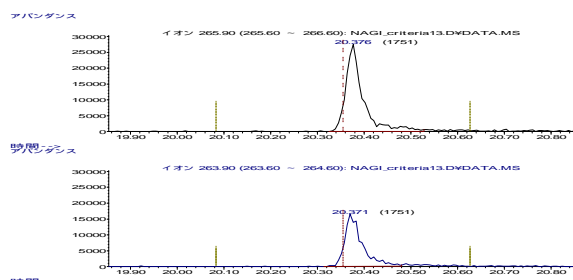
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

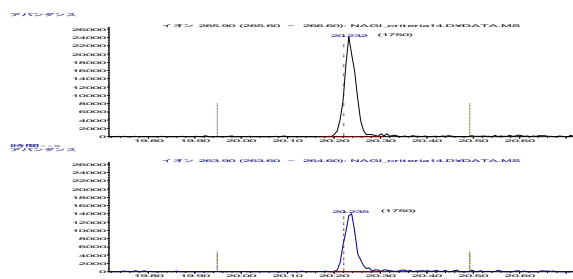
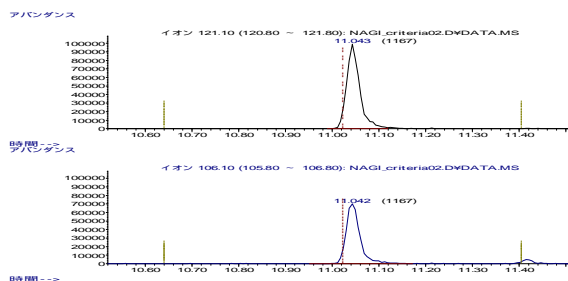
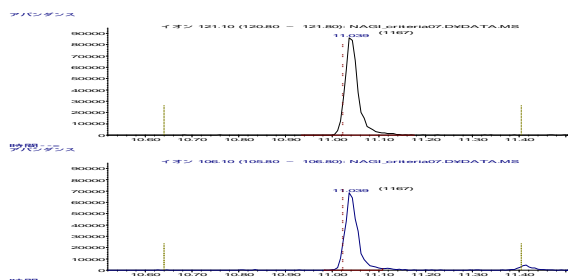


図7 マトリックス負荷によるペンタクロフェノール(市販クライテリア)の定量値の変化

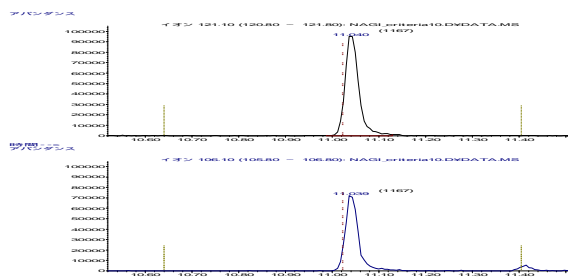
Inj0(初回測定時)



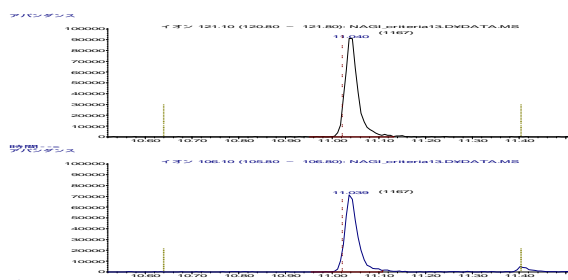
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

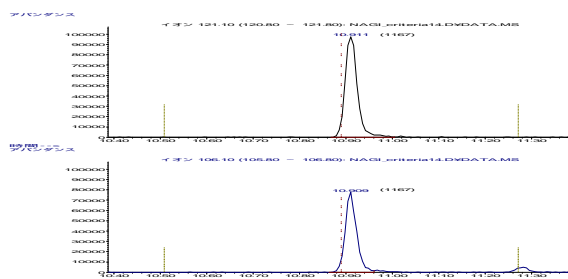


図8 マトリックス負荷による2,6-ジメチルアニリン(市販クライテリア)の定量値の変化

付表1 水道クライテリアの測定結果一覧 (Inj0)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
アセフェート	+++++	0.813	90	15.59	15.61	-1.32	0.96
アトラジン	+++++	0.909	99	20.35	20.35	-0.34	0.99
イソキサチオン	+++++	1.061	90	26.14	26.13	0.24	0.76
イソフェンホスオキソン	+++++	0.893	93	23.48	23.49	-0.17	1.18
オリサストロビン	+++++	0.925	83	28.94	29.15	-12.75	2.39
キノクラミン	+++++	0.731	86	23.09	23.09	-0.31	1.00
キャプタホール	+++++	0.808	83	28.07	28.06	0.01	1.24
キャプタン	+++++	0.818	93	24.49	24.48	0.66	1.01
クロタロニル	+++++	0.927	96	20.95	20.94	0.87	1.01
ジクロメジン	+++++	3.213	92	28.00	27.99	0.12	1.09
シマジン	+++++	0.763	93	20.22	20.21	0.21	1.07
チアクロプリド	+++++	0.956	90	32.69	32.76	-4.23	1.61
テニルクロール	+++++	0.717	90	27.76	27.75	0.12	0.87
トリクロルホン	+++++	0.836	50	16.06	16.05	0.84	0.98
ピロキロン	+++++	0.832	95	20.83	20.83	-0.19	0.95
フェニトロチオン	+++++	0.831	93	22.85	22.84	0.13	0.92
フルアジナム	+++++	3.118	42	23.99	23.97	0.82	1.48
フルスルファミド	+++++	2.700	9	28.88	28.81	1.70	0.48
プロモブチド	+++++	0.999	90	22.06	22.07	-0.83	0.98
ベンシクロン	+++++	1.176	72	19.49	19.48	0.60	0.94
ペントゾン	+++++	13.491	64	23.72	23.70	1.23	1.15
ホスチアゼート-1	+++++	0.441	94	23.82	23.81	0.54	0.62
ホスチアゼート-2	+++++	0.404	83	23.88	23.87	0.38	0.69
モリネート	+++++	0.874	91	17.39	17.40	-0.37	0.89

付表2 水道クライテリアの測定結果一覧 (Inj100)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
アセフェート	+++++	0.638	53	15.60	15.61	-0.91	1.07
アトラジン	+++++	0.928	91	20.35	20.35	-0.36	1.04
イソキサチオン	+++++	1.004	87	26.13	26.13	-0.15	0.90
イソフェンホスオキソン	+++++	0.865	83	23.48	23.49	-0.55	1.21
オリサストロビン	+++++	0.951	83	28.92	29.15	-13.00	3.24
キノクラミン	+++++	0.663	96	23.09	23.09	0.08	0.90
キャプタホール	+++++	0.869	40	28.05	28.06	-0.34	1.25
キャプタン	+++++	0.813	95	24.49	24.48	0.65	0.95
クロタロニル	+++++	0.963	94	20.95	20.94	0.86	1.07
ジクロメジン	+++++	3.247	90	27.99	27.99	0.14	0.99
シマジン	+++++	0.798	91	20.22	20.21	0.24	1.02
チアクロプリド	+++++	0.911	9	32.68	32.76	-4.61	0.86
テニルクロール	+++++	0.733	95	27.74	27.75	-0.25	0.84
トリクロルホン	+++++	0.745	78	16.05	16.05	0.46	1.04
ピロキロン	+++++	0.814	93	20.82	20.83	-0.17	0.95
フェニトロチオン	+++++	0.906	80	22.84	22.84	-0.23	0.84
フルアジナム	+++++	3.406	46	23.98	23.97	0.07	1.05
フルスルファミド	+++++	2.282	91	28.84	28.81	1.71	1.02
プロモブチド	+++++	0.971	91	22.05	22.07	-0.83	0.95
ベンシクロン	+++++	1.171	83	19.49	19.48	0.59	0.94
ペントゾン	++++	13.42	4	23.72	23.70	0.85	1.49
ホスチアゼート-1	+++++	0.433	68	23.82	23.81	0.53	0.94
ホスチアゼート-2	+++++	0.415	87	23.88	23.87	0.77	0.96
モリネート	+++++	0.881	91	17.38	17.40	-0.76	0.94

付表3 水道クライテリアの測定結果一覧 (Inj180)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
アセフェート	+++++	0.848	91	15.60	15.61	-0.91	0.96
アトラジン	+++++	0.946	90	20.34	20.35	-0.36	0.93
イソキサチオン	+++++	1.109	93	26.12	26.13	-0.53	0.87
イソフェンホスオキソン	+++++	0.993	94	23.47	23.49	-0.94	1.03
オリサストロビン	+++++	0.901	46	28.92	29.15	-13.89	2.06
キノクラミン	+++++	0.594	90	23.09	23.09	-0.30	0.99
キャプタホール	+++++	0.574	90	28.06	28.06	0.03	1.21
キャプタン	+++++	0.647	74	24.49	24.48	0.27	1.01
クロロタロニル	+++++	0.876	97	20.95	20.94	0.86	1.06
ジクロメジン	+++++	3.326	94	27.98	27.99	-0.25	0.97
シマジン	+++++	0.856	91	20.22	20.21	0.23	1.05
チアクロプリド	+++++	0.969	53	32.71	32.76	-3.10	1.26
テニルクロール	+++++	0.685	91	27.74	27.75	-0.25	0.84
トリクロルホン	+++++	0.966	80	16.07	16.05	1.21	0.02
ピロキロン	+++++	0.807	95	20.82	20.83	-0.18	1.02
フェニトロチオン	+++++	0.932	91	22.84	22.84	-0.24	0.85
フルアジナム	+++++	3.527	53	23.98	23.97	0.44	1.12
フルスルファミド	+++++	2.194	94	28.84	28.81	1.71	0.62
プロモブチド	+++++	0.931	50	22.05	22.07	-1.22	1.02
ベンシクロン	+++++	0.973	40	19.50	19.48	0.96	1.19
ペンタゾン	+++++	13.616	5	23.72	23.70	0.84	1.45
ホスチアゼート-1	+++++	0.446	83	23.82	23.81	0.52	0.86
ホスチアゼート-2	+++++	0.482	49	23.87	23.87	0.39	0.77
モリネート	+++++	0.878	91	17.38	17.40	-0.76	0.92

付表4 水道クライテリアの測定結果一覧 (Inj260)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
アセフェート	+++++	0.675	87	15.60	15.61	-0.91	0.88
アトラジン	+++++	0.856	91	20.35	20.35	0.02	1.01
イソキサチオン	+++++	1.030	91	26.12	26.13	-0.53	0.85
イソフェンホスオキソン	+++++	0.952	64	23.47	23.49	-0.93	1.13
オリサストロビン	+++++	0.943	90	28.92	29.15	-13.89	1.21
キノクラミン	+++++	0.599	90	23.09	23.09	0.08	1.02
キャプタホール	+++++	0.473	83	28.05	28.06	-0.72	1.48
キャプタン	+++++	0.509	83	24.49	24.48	0.65	1.11
クロロタロニル	+++++	0.795	87	20.95	20.94	0.86	1.05
ジクロメジン	+++++	3.088	94	28.00	27.99	0.52	1.05
シマジン	+++++	0.860	91	20.22	20.21	0.24	1.10
チアクロプリド	+++++	0.687	50	32.77	32.76	0.68	0.21
テニルクロール	+++++	0.687	91	27.74	27.75	-0.62	0.84
トリクロルホン	+++++	0.981	74	16.07	16.05	1.22	0.86
ピロキロン	+++++	0.802	95	20.83	20.83	0.20	0.98
フェニトロチオン	+++++	0.889	91	22.84	22.84	-0.23	0.87
フルアジナム	+++++	3.626	53	23.98	23.97	0.07	1.15
フルスルファミド	+++++	1.339	43	28.85	28.81	2.09	0.06
プロモブチド	+++++	0.919	96	22.05	22.07	-1.21	0.99
ベンシクロン	+++++	0.697	74	19.51	19.48	1.73	1.17
ペンタゾン	+++++	11.719	9	23.73	23.70	1.61	1.47
ホスチアゼート-1	+++++	0.446	58	23.82	23.81	0.53	0.84
ホスチアゼート-2	+++++	0.461	83	23.87	23.87	0.39	0.76
モリネート	+++++	0.878	91	17.38	17.40	-0.76	0.95

付表5 水道クライテリアの測定結果一覧（メンテ直後）

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
アセフェート	+++++	1.151	94	15.49	15.48	-0.64	1.04
アトラジン	+++++	0.892	99	20.22	20.22	0.15	0.92
イソキサチオン	+++++	1.311	91	26.00	26.00	0.08	0.59
イソフェンホスオキソン	+++++	0.811	94	23.36	23.35	0.18	1.15
オリサストロピン	+++++	1.035	91	28.81	29.02	-12.57	0.15
キノクラミン	+++++	0.663	81	22.95	22.96	-0.61	1.03
キャプタホール	+++++	1.176	74	27.92	27.93	-0.70	1.18
キャプタン	+++++	1.067	90	24.35	24.35	0.14	0.83
クロロタロニル	+++++	0.764	98	20.81	20.80	0.64	1.07
ジクロメジン	+++++	3.117	87	27.86	27.86	0.16	1.27
シマジン	+++++	0.772	89	20.10	20.08	1.12	1.12
チアクロプリド	+++++	1.105	43	32.56	32.64	-4.65	1.48
テニルクロール	+++++	0.774	94	27.62	27.62	-0.20	0.62
トリクロルホン	+++++	1.618	64	15.93	15.91	0.90	0.86
ピロキロン	+++++	0.810	96	20.69	20.69	-0.02	1.09
フェニトロチオン	+++++	0.798	93	22.71	22.71	0.27	1.00
フルアジナム	+++++	2.543	30	23.86	23.84	0.75	1.38
フルスルファミド	+++++	3.042	18	28.71	28.68	1.90	0.87
プロモブチド	+++++	0.950	74	21.92	21.93	-0.60	1.01
ベンシクロン	+++++	1.266	90	19.36	19.35	0.67	0.89
ペンタゾン	+++++	14.862	12	23.59	23.57	1.17	2.05
ホスチアゼート-1	+++++	0.480	94	23.69	23.68	0.46	0.62
ホスチアゼート-2	+++++	0.466	83	23.74	23.74	0.32	0.63
モリネート	+++++	0.960	91	17.25	17.26	-0.69	0.90

付表6 水道クライテリアの測定結果一覧（メンテ後 Inj20）

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
アセフェート	+++++	0.987	76	15.48	15.48	-0.43	1.05
アトラジン	+++++	0.934	98	20.21	20.21	-0.06	0.95
イソキサチオン	+++++	1.239	72	26.00	26.00	-0.25	0.56
イソフェンホスオキソン	+++++	1.000	83	23.35	23.35	-0.08	1.14
オリサストロピン	+++++	1.112	91	28.81	29.02	-12.58	2.39
キノクラミン	+++++	0.652	80	22.95	22.96	-0.56	0.97
キャプタホール	+++++	0.758	83	27.93	27.93	-0.18	1.33
キャプタン	+++++	0.761	87	24.36	24.35	0.59	0.84
クロロタロニル	+++++	0.778	99	20.82	20.80	1.16	1.04
ジクロメジン	+++++	3.125	83	27.86	27.86	-0.08	1.40
シマジン	+++++	0.795	94	20.10	20.08	1.30	1.06
チアクロプリド	+++++	0.988	45	32.58	32.64	-3.48	0.04
テニルクロール	+++++	0.842	97	27.61	27.62	-0.44	0.61
トリクロルホン	+++++	1.100	43	15.93	15.91	1.51	0.91
ピロキロン	+++++	0.861	98	20.69	20.69	0.13	1.10
フェニトロチオン	+++++	0.848	91	22.71	22.71	-0.10	0.94
フルアジナム	+++++	2.804	72	23.86	23.84	1.23	1.33
フルスルファミド	+++++	2.845	25	28.71	28.68	1.51	0.93
プロモブチド	+++++	1.086	95	21.92	21.93	-0.64	0.93
ベンシクロン	+++++	1.008	72	19.37	19.35	1.26	1.05
ペンタゾン	+++++	13.478	5	23.59	23.57	1.29	1.79
ホスチアゼート-1	+++++	0.477	96	23.68	23.68	0.20	0.76
ホスチアゼート-2	+++++	0.481	87	23.74	23.73	0.44	0.79
モリネート	+++++	0.966	91	17.25	17.26	-0.47	0.91

付表7 市販クライテリアの測定結果一覧 (Inj0)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
2,4-ジクロロアニリン	+++++	0.895	91	13.98	13.97	0.66	0.98
2,4-ジニトロアニリン	+++++	1.281	90	22.88	22.87	0.93	0.85
2,6-ジクロロフェノール	+++++	0.958	91	11.70	11.69	0.73	1.00
2,6-ジメチルアニリン	+++++	1.054	94	11.04	11.02	1.46	0.86
2,6-ジメチルフェノール	+++++	1.020	94	9.88	9.85	1.43	0.89
イソキサチオン	+++++	1.313	92	26.14	26.13	0.22	0.82
オクタノール	+++++	0.711	78	9.15	9.15	-0.16	1.11
キャプタホール	+++++	1.060	91	28.06	28.06	0.03	1.07
クロルピリホス	+++++	1.198	97	23.24	23.24	-0.10	0.97
クロルピリホスメチル	+++++	1.049	76	22.06	22.05	-0.05	0.98
シマジン	+++++	0.953	91	20.23	20.21	0.61	0.92
フェニトロチオン	+++++	1.047	91	22.85	22.84	0.52	0.90
フタル酸ジエチル	+++++	0.888	97	18.07	18.06	0.40	0.96
フタル酸ブチルベンジル	+++++	0.861	96	27.43	27.44	-0.05	0.90
ベンゾチアゾール	+++++	0.883	91	12.22	12.19	1.61	1.00
ペンタクロロフェノール	+++++	0.879	95	20.38	20.35	1.13	0.99
リン酸トリス(2-クロロエチル)	+++++	1.706	62	20.46	20.49	-1.34	0.89
リン酸トリブチル	+++++	0.908	83	18.84	18.87	-1.45	1.00

付表8 市販クライテリアの測定結果一覧 (Inj100)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
2,4-ジクロロアニリン	+++++	0.972	95	13.98	13.97	0.67	0.95
2,4-ジニトロアニリン	+++++	1.274	91	22.88	22.87	0.94	0.95
2,6-ジクロロフェノール	+++++	1.040	97	11.70	11.69	0.75	0.98
2,6-ジメチルアニリン	+++++	1.033	94	11.04	11.02	1.47	0.90
2,6-ジメチルフェノール	+++++	0.965	94	9.88	9.85	1.44	0.98
イソキサチオン	+++++	1.298	87	26.14	26.13	0.23	0.86
オクタノール	+++++	0.584	64	9.16	9.15	0.23	1.53
キャプタホール	+++++	1.054	91	28.05	28.06	-0.34	1.35
クロルピリホス	+++++	1.188	99	23.23	23.24	-0.49	0.98
クロルピリホスメチル	+++++	1.085	99	22.05	22.05	-0.05	0.97
シマジン	+++++	1.061	93	20.23	20.21	0.62	1.04
フェニトロチオン	+++++	1.089	86	22.84	22.84	-0.23	0.93
フタル酸ジエチル	+++++	0.920	94	18.06	18.06	0.33	0.96
フタル酸ブチルベンジル	+++++	0.862	90	27.43	27.44	-0.42	0.93
ベンゾチアゾール	+++++	0.898	95	12.22	12.19	1.62	0.94
ペンタクロロフェノール	+++++	0.966	91	20.37	20.35	1.16	1.02
リン酸トリス(2-クロロエチル)	+++++	1.788	83	20.46	20.49	-1.70	0.88
リン酸トリブチル	+++++	0.873	83	18.84	18.87	-1.82	0.98

付表9 市販クライテリアの測定結果一覧 (Inj180)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
2,4-ジクロロアニリン	+++++	0.949	94	13.98	13.97	0.66	1.02
2,4-ジニトロアニリン	+++++	1.233	91	22.89	22.87	1.31	0.78
2,6-ジクロロフェノール	+++++	1.071	95	11.70	11.69	0.74	0.98
2,6-ジメチルアニリン	+++++	1.087	94	11.04	11.02	1.46	0.88
2,6-ジメチルフェノール	+++++	1.013	97	9.88	9.85	1.43	0.96
イソキサチオン	+++++	1.343	90	26.12	26.13	-0.53	0.90
オクタノール	+++++	0.627	74	9.15	9.15	-0.16	1.38
キャプタホール	+++++	0.692	74	28.05	28.06	-0.73	1.20
クロルピリホス	+++++	1.197	91	23.23	23.24	-0.49	0.96
クロルピリホスメチル	+++++	1.176	90	22.05	22.05	-0.44	1.02
シマジン	+++++	1.119	91	20.23	20.21	0.61	1.01
フェニトロチオン	+++++	1.157	87	22.84	22.84	-0.24	0.86
フタル酸ジエチル	+++++	0.906	91	18.06	18.06	0.32	0.99
フタル酸ブチルベンジル	+++++	0.860	97	27.42	27.44	-0.81	0.90
ベンゾチアゾール	+++++	0.953	94	12.22	12.19	1.61	0.93
ペンタクロロフェノール	+++++	1.059	96	20.37	20.35	1.15	0.97
リン酸トリス(2-クロロエチル)	+++++	1.660	68	20.46	20.49	-1.71	0.93
リン酸トリブチル	+++++	0.965	90	18.84	18.87	-1.83	0.92

付表10 市販クライテリアの測定結果一覧 (Inj260)

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
2,4-ジクロロアニリン	+++++	0.890	94	13.98	13.97	0.67	0.99
2,4-ジニトロアニリン	+++++	0.985	83	22.92	22.87	2.83	0.87
2,6-ジクロロフェノール	+++++	1.012	97	11.70	11.69	1.13	1.00
2,6-ジメチルアニリン	+++++	1.025	95	11.04	11.02	1.09	0.92
2,6-ジメチルフェノール	+++++	1.015	94	9.88	9.85	1.44	0.91
イソキサチオン	+++++	1.230	92	26.13	26.13	-0.14	0.77
オクタノール	+++++	0.671	47	9.15	9.15	-0.14	1.24
キャプタホール	+++++	0.480	72	28.05	28.06	-0.71	1.64
クロルピリホス	+++++	1.339	99	23.23	23.24	-0.86	0.97
クロルピリホスメチル	+++++	1.246	95	22.05	22.05	-0.43	0.96
シマジン	+++++	1.089	89	20.22	20.21	0.25	1.06
フェニトロチオン	+++++	1.137	93	22.84	22.84	-0.23	0.89
フタル酸ジエチル	+++++	0.920	98	18.06	18.06	0.33	1.02
フタル酸ブチルベンジル	+++++	0.978	96	27.42	27.44	-0.80	0.93
ベンゾチアゾール	+++++	0.954	94	12.22	12.19	1.62	0.94
ペンタクロロフェノール	+++++	0.934	95	20.38	20.35	1.54	1.05
リン酸トリス(2-クロロエチル)	+++++	1.708	93	20.46	20.49	-1.33	0.85
リン酸トリブチル	+++++	0.979	83	18.84	18.87	-1.82	0.96

付表 11 市販クライテリアの測定結果一覧（メンテ直後）

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
2,4-ジクロロアニリン	+++++	0.907	94	13.85	13.84	0.70	1.02
2,4-ジニトロアニリン	+++++	1.308	89	22.75	22.74	1.05	0.96
2,6-ジクロロフェノール	+++++	0.956	95	11.57	11.55	1.17	0.97
2,6-ジメチルアニリン	+++++	1.090	91	10.91	10.89	1.45	0.89
2,6-ジメチルフェノール	+++++	1.108	94	9.75	9.72	1.67	0.89
イソキサチオン	+++++	1.535	91	26.00	26.00	0.08	0.56
オクタノール	+++++	0.784	74	9.03	9.03	0.39	1.28
キャプタホール	+++++	1.434	38	27.93	27.93	-0.32	1.18
クロルピリホス	+++++	1.468	91	23.11	23.11	0.30	0.94
クロルピリホスメチル	+++++	0.984	83	21.92	21.92	0.17	0.98
シマジン	+++++	0.838	91	20.10	20.08	1.12	1.02
フェニトロチオン	+++++	1.127	90	22.72	22.71	0.65	0.91
フタル酸ジエチル	+++++	0.890	98	17.94	17.93	0.71	0.93
フタル酸ブチルベンジル	+++++	1.038	78	27.31	27.31	0.04	0.80
ベンゾチアゾール	+++++	0.870	91	12.08	12.06	1.29	1.03
ペンタクロロフェノール	+++++	0.843	90	20.23	20.22	0.91	1.01
リン酸トリス(2-クロロエチル)	+++++	1.722	91	20.33	20.35	-1.20	1.11
リン酸トリブチル	+++++	0.883	83	18.72	18.74	-1.03	0.88

付表 12 市販クライテリアの測定結果一覧（メンテ後 Inj20）

化合物名	判定	相対定量値	MS HIT率	測定RT	予想RT	RT	QT比率
2,4-ジクロロアニリン	+++++	0.945	91	13.84	13.83	0.52	0.99
2,4-ジニトロアニリン	+++++	1.284	94	22.76	22.73	1.05	0.87
2,6-ジクロロフェノール	+++++	0.970	97	11.57	11.55	1.10	1.01
2,6-ジメチルアニリン	+++++	1.071	94	10.91	10.88	1.77	0.92
2,6-ジメチルフェノール	+++++	0.973	95	9.75	9.72	2.01	0.99
イソキサチオン	+++++	1.437	91	26.00	26.00	0.14	0.65
オクタノール	+++++	0.742	90	9.03	9.02	0.34	1.28
キャプタホール	+++++	1.008	74	27.92	27.93	-0.56	1.24
クロルピリホス	+++++	1.295	83	23.11	23.11	0.00	1.03
クロルピリホスメチル	+++++	1.089	94	21.92	21.92	0.14	0.95
シマジン	+++++	0.981	93	20.09	20.08	0.92	1.08
フェニトロチオン	+++++	1.110	91	22.71	22.71	0.28	0.89
フタル酸ジエチル	+++++	0.904	98	17.93	17.92	0.58	0.96
フタル酸ブチルベンジル	+++++	0.938	93	27.30	27.31	-0.21	0.86
ベンゾチアゾール	+++++	0.897	95	12.08	12.05	1.56	1.00
ペンタクロロフェノール	+++++	0.893	94	20.23	20.21	1.08	1.05
リン酸トリス(2-クロロエチル)	+++++	1.636	45	20.34	20.35	-0.65	1.16
リン酸トリブチル	+++++	0.993	91	18.72	18.73	-0.80	0.91

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Miura T, Gima A, Akiba M	Detection of norovirus and rotavirus present in suspended and dissolved forms in drinking water sources	Food Environ	11(1)	9-19	2019
Nishikawa, S., Matsui, Y., Matsushita, T. and Shirasaki, N.	Assessment of indirect inhalation exposure to formaldehyde evaporated from water	Regulatory Toxicology and Pharmacology	106	43-49	2019
Tsuchioka H, Izumiyama S, Endo T, Wada T, Harada H, Hashimoto A.	Hydroxyapatite powder cake filtration reduces false positives associated with halophilic bacteria when evaluating Escherichia coli in seawater using Colilert-18	J Microbiol Methods	159	69-74	2019
Canh, V.D., Kasuga, I., Furumai, H., Katayama, H.	Viability RT-qPCR combined with sodium deoxycholate pre-treatment for selective quantification of infectious viruses in drinking water samples	Food Environ.	11	40-51	2019
小林憲弘, 土屋裕子, 堀池秀樹, 増田潤一, 五十嵐良明	液体クロマトグラフィ-タンデム質量分析による水道水中の141農薬の一斉分析法の開発	水環境学会誌	42(1)	13-25	2019
木下輝昭, 山崎貴子, 中川慎也, 小田智子, 小西浩之, 守安貴子	アミトラズおよびその分解物のLC-MS/MSによる同時分析および消毒剤による分解挙動	水環境学会誌	42(2)	73-78	2019

大屋日登美, 鈴木美雪, 政岡智佳, 中嶋直樹, 古川一郎, 前川純子, 倉文明, 泉山信司, 黒木俊郎	医療機関の給水設備におけるレジオネラ属菌の汚染実態	感染症誌	92	678-685	2018
Canh, V.D., Kasuga, I., Furumai, H., Katayama, H	Impact of various humic acids on EMA-RT-qPCR to selectively detect intact viruses in drinking water	J. Water Environ. Technol	16	83-93	2018
Kato, R., Asami, T., Utagawa, E., Furumai, H., Katayama, H.	Pepper mild mottle virus as a process indicator at drinking water treatment plants employing coagulation-sedimentation, rapid sand filtration, ozonation, and biological activated carbon treatments in Japan	Water Research	132	61-70	2018
小杉有希, 渡邊喜美代, 鈴木俊也, 小西浩之, 守安貴子	専用水道の水道水中の非イオン界面活性剤の偽陽性事例	水道協会雑誌	87(7)	17-21	2018

平成31年3月18日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 北海道大学

所属研究機関長 職名 総長職務代理

氏名 笠原正典



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業

2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究

3. 研究者名 (所属部局・職名) 大学院工学研究院・教授

(氏名・フリガナ) 松井 佳彦・マツイ ヨシヒコ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月26日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 国立保健医療科学院

所属研究機関長 職名 院長

氏名 福島 靖正 印



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
- 2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
- 3. 研究者名 (所属部局・職名) 生活環境研究部・部長
(氏名・フリガナ) 秋葉 道宏・アキバ ミチヒロ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月26日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 国立保健医療科学院
所属研究機関長 職名 院長
氏名 福島 靖正 印



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 生活環境研究部・上席主任研究官
(氏名・フリガナ) 浅見 真理・アサミ マリ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年4月4日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 国立感染症研究所

所属研究機関長 職名 所長

氏名 脇田 隆字



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
- 2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
- 3. 研究者名 (所属部局・職名) 国立感染症研究所寄生動物部・主任研究官
(氏名・フリガナ) 泉山 信司・イズミヤマ シンジ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (有の場合はその内容: 企業との共同研究契約、研究情報の共有協力、予備技術の供与について、企業名と研究情報を研究班の中で共有すること。研究班の報告書や論文に、企業の研究参加者を明示すること。)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。

・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月7日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 国立大学法人東京大学

所属研究機関長 職名 総長

氏名 五神 真

次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
- 2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
- 3. 研究者名 (所属部局・職名) 大学院工学系研究科・准教授
(氏名・フリガナ) 片山 浩之・カタヤマ ヒロユキ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査の場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年 3月31日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 京都大学大学院工学研究科
所属研究機関長 職名 研究科長
氏名 大嶋 正裕



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 工学研究科・教授
(氏名・フリガナ) 伊藤 禎彦・イトウ サダヒコ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月26日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 国立保健医療科学院

所属研究機関長 職名 院長

氏名 福島 靖正 印



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業

2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究

3. 研究者名 (所属部局・職名) 生活環境研究部・上席主任研究官

(氏名・フリガナ) 越後 信哉・エチゴ シンヤ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年 3月31日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 京都大学大学院工学研究科
所属研究機関長 職名 研究科長
氏名 大嶋 正裕



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 工学研究科・准教授
(氏名・フリガナ) 小坂 浩司・コサカ コウジ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査の場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月28日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴宏



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 生活衛生化学部第三室 室長
(氏名・フリガナ) 小林 憲弘 (コバヤシ ノリヒロ)

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

国立保健医療科学院長 殿

機関名 地方独立行政法人大阪健康安全基盤研究所

所属研究機関長 職 名 理事長

氏 名 奥野 良信

次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 衛生化学部 生活環境課 主任研究員
(氏名・フリガナ) 高木 総吉 (タカギ ソウキチ)

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

国立保健医療科学院長 殿

機関名 福岡県保健環境研究所

所属研究機関長 職名 所長

氏名 香月 進



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業
2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 水質課・研究員
(氏名・フリガナ) 宮脇 崇・ミヤワキ タカシ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴宏



次の職員の平成 30 年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業

2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究

3. 研究者名 (所属部局・職名) 安全性予測評価部 部長

(氏名・フリガナ) 広瀬 明彦 (ヒロセ アキヒコ)

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月28日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴宏



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業

2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究

3. 研究者名 (所属部局・職名) 安全性予測評価部 研究助手

(氏名・フリガナ) 松本 真理子 (マツモト マリコ)

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入(※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査(※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針(※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他(特記事項)

(※2) 未審査の場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

平成31年3月18日

国立保健医療科学院長 殿

機関名 北海道大学

所属研究機関長 職名 総長職務代理

氏名 笠原正典



次の職員の平成30年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 健康安全・危機管理対策総合研究事業

2. 研究課題名 水道水質の評価及び管理に関する総合研究

3. 研究者名 (所属部局・職名) 大学院工学研究院・准教授

(氏名・フリガナ) 松下 拓・マツシタ タク

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称:)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査の場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関:)
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由:)
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容:)

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。