

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

平成28～30年度 総合研究報告書

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

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究

平成28～30年度 総合研究報告書

研究者代表者 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 -----	31
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 -----	67
浅見 真理	
3 . 消毒副生成物に関する研究 -----	81
伊藤 禎彦, 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 -----	101
広瀬 明彦, 松本 真理子, 松下 拓	
5 . 水質分析法に関する研究 -----	139
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 -----	239

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）
総合研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究

研究代表者 松井 佳彦 北海道大学大学院工学研究院 教授

研究要旨

水道水質基準の逐次見直し等に関して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、暴露評価とリスク評価に関する研究を行った。主要な知見は以下のようである。

微生物：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となり、残留塩素管理の重要性が確認された。ウイルスに関する水質指標を提案するため、実態調査を行った。表流水では、PMMoV は、高頻度かつ高濃度で含まれ、浄水処理プロセスのウイルス除去指標として有用であることをサポートする結果が得られた。さらに、PMMoV の除去率は、各種ウイルスと同程度であることの再現性が確認された。しかし、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、ウイルス対策は塩素消毒に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。

化学物質・農薬：農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けているが、その中で、除草剤については出荷量、登録製剤数ともに若干増加傾向にある。農薬に関する河川水・原水の検出指標値は、2010～2017 年（平均 0.031）、2013～2015 年（0.033）、今回の 2016～2018（0.053）と増加していた。とくに 2018 年の平均値は 0.077 とこれまでと比べて高い値を示した。目標値が低い農薬の使用と、適切なモニタリングの結果と考えられる。2012 年以降に登録された農薬の中で最も ADI が低く、水稻適用除草剤であるイプフェンカルバゾンは、出荷量が 0.1t 未満の神奈川県においても検出された。近年の農薬出荷量を用いて検出のおそれを再評価したところイプフェンカルバゾンとジウロンについては 3～4 地域で新たに検出される可能性が高まっていた。フィプロニル、ピラゾレートとそれらの分解物の実態を調査したところ、農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示された。今後も分解物に注意する必要がある。既存の農薬データが少ない浄水場における実態調査では、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。しかし、テフリルトリオン（目標値 2 µg/L）が 1 µg/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。アクリロニトリル及び酸化プロピレンの原水、浄水の存在状況調査を実施したが、痕跡以上の検出はなかった。111 件の給水栓水におけるニッケル濃度の実態調査では、滞留水において管理目標値（0.02 mg/L 以下）を超過した箇所は 22 件みられたが、濃度と給水栓設置年数に関連は見られなかった。500 mL 以上の放流を行えば水質管理値目標値を下回ることが示唆された。

消毒副生成物：ラフィド藻培養株 *Gonyostomum semen* と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成し、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。また、浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していた。全国の 21 浄水場から配水される水道水中のヨウ素系トリハロメタン濃度は 0.01～0.39 µg/L であった。ジクロロヨード酢酸の定量法を構築した。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度と全揮発性窒素、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、全揮発性窒素がこれらの指標のなかでは最も有効であった。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamide である可能性が示唆された。

2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン (MDMP) の臭気閾値は約 1 ng/L であった。原水の MDMP 6 ng/L を 1 ng/L 以下に低減するには、粉末活性炭 5 mg/L で 1 h 以上の接触時間、20 min 接触では 10 mg/L 以上が必要であった。流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理や粉末活性炭処理の効果は限定的であった。

リスク評価管理:メチダチオン(DMTP)のオキソン体はChE活性阻害性を有することから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。TCEについては、現行の基準値では約20%の人が耐容一日摂取量を超える暴露量となる可能性が示唆され、現行の基準値(10 µg/L)よりやや低い6.5 µg/Lが望ましいことが分かった。ホルムアルデヒドについては、現行水道水質基準値2.6 mg/Lの濃度の水道水を使用しても、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室内空気中濃度ガイドライン値(100 mg/m³)を超過する確率は5%以下であった。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ても、許容される水道水中濃度は0.26~0.52mg/Lであった。自然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として、水質管理目標設定項目の9項目及び要検討項目の15項目について、短期間曝露を対象とした亜急性評価値[Subacute Reference Dose; saRfD (mg/kg/day)]の算出を試みた。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倍高い値であった。WHOの逐次改正で検討中のニッケル及び有機スズについて、最近の国際的評価についてその情報を収集した。有機スズ化合物(トリブチルスズ、ジブチルスズ、トリフェニルスズ及びジ-n-オクチルスズ)の合計値については、HBV(Health-based value:健康に基づいた値)を1.5 µg/Lとすることが妥当であると考えられた。更に、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い、その中で6物質について水道水質の目標値を導出した。

水質分析法:LC/UVあるいはLC/MS/MSによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法を開発した。さらに、臭素酸法のLC/MS/MS分析条件を設定した。「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たしたことから、水道水の標準検査法として利用可能と考えられる。スクリーニング分析用GC/MSデータベースに153農薬を登録できた。さらに、GC/MSスクリーニング分析における精度の検証を行い、分析精度を確保するための情報を整備した。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。

これらの成果の一部は、厚生科学審議会(生活環境水道部会)、水道課微生物問題検討会、水質基準逐次改正検討会、水道水質検査法検討会等の資料として活用され、厚生労働告示や通知等に資されるとともに、学術論文(36編)や学会で発表され(109回)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

研究分担者	所属機関	職名
高木 総吉	大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部生活環境課	主任研究員
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
山田 隆志	国立医薬品食品衛生研究所 安全性予測評価部	室長

越後 信哉	京都大学 大学院工学研究科	准教授
大野 浩一	国立保健医療科学院 生活環境研究部	席主任 研究官
片山 浩之	東京大学大学院工学 系研究科	准教授
春日 郁朗	東京大学大学院工学 研究科	講師
広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生 研究所総合評価研究 室	部長

西村 哲治	帝京平成大学薬学部	教授
松本 真理子	国立医薬品食品衛生研 究所総合評価研究室	研究員
宮脇 崇	福岡県保健環境研究所 水質課	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

水道水質基準等の逐次見直しには、対象を限定した化学物質の研究ではなく、水道として管理が必要と予想される物質を含めた様々な化学物質や病原体を網羅的かつ体系的に調べる必要がある。さらに、使用量が急激に増えている比較的毒性の高い新規農薬等について、速やかに実態を把握する必要がある。

これまでに申請者らは、クリプトスポリジウムの迅速検出法、ノロウイルスの浄水除去性、オゾン処理におけるNDMAの生成、農薬リスト作成、リスク評価におけるBMD法や水質管理体制などの情報を集積してきたが、水道水質基準等の逐次見直しのためには、今後もそれらを参考にしつつさらなる研究が必要となる。上記を踏まえ、本研究の目的は、水源から浄水場、給配水過程に至るまでの多種多様に存在する微量化学物質や病原生物等の水質リスクを明らかにし、それを総合的に評価し、適切に管理するための評価手法を検討し、水質基準逐次改正検討会などの資料とすることとした。これまでの検討をさらに深化させるとともに、新たに、水道中の化学物質等の総濃度評価や複合影響評価等として同種の毒性を持つ物質に関する評価方法や、国際的に課題となっているニッケルをはじめとする水質基準関連項目について実態調査、検査方法の技術的改善を行った。

B. 研究方法

原水や水道水質の状況、浄水技術について調査研究を行うため、微生物、化学物質・農薬、消毒副生成物、リスク評価管理、水質分析法の5課題群-研究分科会を構築し、研究分担

者17名の他に53もの水道事業者や研究機関などから137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5名、研究協力者24名)、化学物質・農薬分科会(研究分担者2名、研究協力者19名)、消毒副生成物分科会(研究分担者5名、研究協力者29名)、リスク評価管理分科会(研究分担者4名、研究協力者19名)、水質分析分科会(研究分担者3名、研究協力者46名)である。

(倫理面への配慮)

該当しなかった。

C. 研究結果と考察

(1) 微生物

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。汚染指標となる従属栄養細菌数の応用として、配水池の壁面と蛇口の初流水等を測定した。配水池内部の拭き取りでは、水面下の水道水が触れている部分は菌数が少なく、水面より上の触れていない

部分の方が多数であり、残留塩素の有効性を改めて認識した。捨て水をしていない開栓直後の初流水は、残留塩素が消失して従属栄養細菌数が多数検出されるが、医療機関と大学の蛇口がレジオネラ属菌で汚染されている実態が明らかとなった。追加塩素消毒を行い、汚染は改善した。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となり、塩素消毒の徹底により、レジオネラ汚染は大きく改善した。消毒効果を低下させない適切な清掃や、塩素濃度の向上に管理の徹底といった、注意喚起が改めて必要と考えられた。

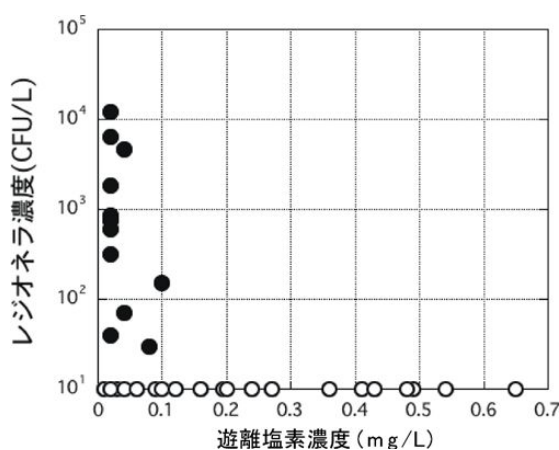


図1 給水栓水の遊離残留塩素濃度とレジオネラ濃度

ウイルスに関する水質指標を提案するため、全国の水道事業体の協力を得て、実態調査を行った。

地下水の病原ウイルス汚染を調査したところ、大腸菌および PMMoV は、ノロウイルス GII が陽性だった試料では不検出であり、地下水中においてノロウイルス GII と挙動が異なる可能性が示唆された。しかし、表流水では、PMMoV は、高頻度 (86~100%) かつ高濃度 (4.5~5.4 log copies/L) で含まれ、浄水処理プロセスのウイルス除去指標として有用であることをサポートする結果が得られた。なお、胃腸炎の流行期はノロウイルス GII が、ロタウイルス A は流行期・非流行期に関わらず検出された。

さらに、水道原水を収集し、ウイルス (アデノウイルス、コクサッキーウイルス、A 型肝炎ウイルス、マウスノロウイルス、トウガラシ微斑ウイルス) を添加して人工原水とし、

凝集沈澱ろ過による除去率を評価した。図2に示すように、トウガラシ微斑ウイルスの除去率は、各種ウイルスと同程度であることの再現性が確認されたことから、ウイルス指標として有効と考えられた。

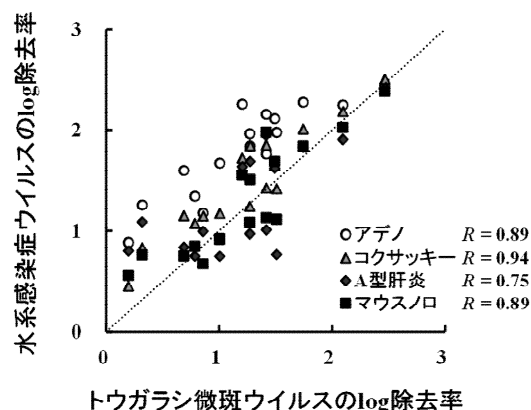


図2 凝集沈澱処理、および凝集沈澱-砂ろ過処理におけるトウガラシ微斑ウイルスと各種ウイルスの除去率の関係

低いウイルス濃度に対応可能な、ナノセラム陽電荷膜とタンジェントルフローUF膜を併用したウイルス濃縮法を構築し、100~5,000 Lからの大容量の試料水に対応可能となった。浄水場 A の凝集沈澱-砂ろ過処理によりトウガラシ微斑ウイルスは 1.6-Log 減少し、室内実験と同程度と再現性が得られた。通年の評価でも 1.3~2.0-Log と、季節的な変動は小さかった。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。塩素消毒では、トウガラシ微斑ウイルスが見かけ上 0.2-Log (PCR 法評価) 減少し、実質、水系感染症ウイルスの 4.7-Log 以上の不活化 (例えば PFU 法評価) に相当した。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、ウイルス対策は塩素消毒に依存していることが改めて確認された。

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。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。現在のクリプトスポリジウム対策は、2ないし3-Logの除去(99~99.9%の除去)が可能とされる、濁度0.1度以下を維持するろ過(急速ろ過、緩速ろ過、膜ろ過等)が求められている。結果として障害調整生存年数 10^{-6} DALYsあるいは微生物許容感染リスク 10^{-4} /年の目標が達成され、感染リスクは無視できる程度しかないと考えられてきた。ところが感染しやすい種と株が存在し、かつて感染確率は1個で0.4%程度の想定だったのが、今ではUSEPAで1個が10%程度の感染確率、WHOが20%と計算の前提が桁違いに変化していた。リスクを再計算した結果、障害調整生存年数 10^{-6} DALYsの目標維持には、従来の2-Log除去ではなく、3-Log以上の除去が必要であった。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、2~3-Log除去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。実際問題として、相模川ではクリプトスポリジウム汚染が継続して検出されていた。塩基配列はブタ由来の遺伝子型が多く検出され、幸いヒトに直ちに影響する恐れは低かったが、いつかヒトに感染する型に変化することが恐れられた。畜産排水の汚染を低減する方法として、アンモニアの存在下でアルカリ性にする簡便な処理方法を提案した。濁度0.1度の対策に否定的な意見が聞かれることがあり、現状を確認した。水道水質データベースによれば、浄水場出口の濁度で0.1度の超過がわずかに認められたが、9割以上は目標を達成できており、問題のある系統を丁寧に対応すべきと考えられた。高感度粒子計を用いたリアルタイムな処理工程の把握と、後PACを用いたいわゆる二段凝集を用いる浄水場を検討したところ、清明な浄水の供給が達成されていた。二段凝集と高感度粒子計の活用は、他の浄水

場にも提案できる方法と考えられた。

(2) 農薬・化学物質

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。図 3 に示すように、農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。その中で、除草剤の出荷量は平成 22 農薬年度が最も少なく、その後、若干増加傾向にある。登録農薬原体数は平成 29 年 9 月現在 591 種類で、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。図 4 に示すように、殺虫剤の登録製剤数は減少傾向であり、殺菌剤も微減傾向であるが、除草剤に関しては登録製剤数が増加しており、登録農薬全体では平成 16 農薬年度以降増加を続けている。

平成 28~30 年度における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及び国立保健医療科学院が実施した結果をとりまとめた。

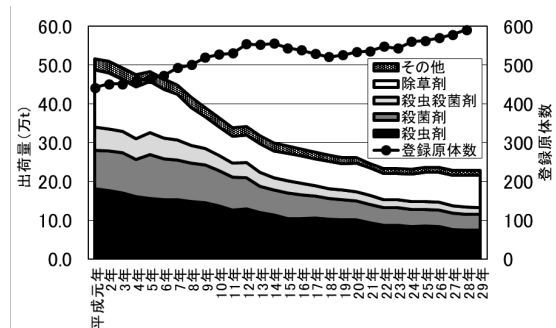


図 3 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

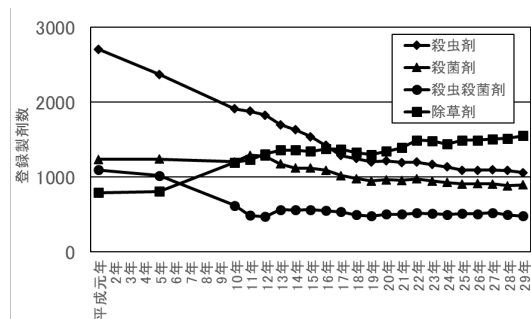


図 4 用途別登録農薬製剤数の推移

3年間の調査を通じて河川水・原水では154種類、浄水では93種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別に見ると河川水、原水、浄水全てで除草剤が最も多かった。監視農薬のカテゴリー別に見ると、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92種、浄水では53種が検出されており、河川水・原水では対象農薬の約77%が検出されている。それ以外のカテゴリーでは河川水・原水はその他農薬が30種、未分類農薬が20種、浄水ではその他農薬が21種検出されていた。

平成28～30年度の実態調査における検出指標値の推移をみると、平成28～30年度実態調

査における検出指標値の最大値は、河川水・原水が1.80、浄水が0.010であった。河川水・原水の2010～2017年の検出指標値の平均値は0.031、前回の研究期間で2013～2015年の検出指標値の平均値は0.033であったが、今回の調査期間における検出指標値の平均値は0.053、2018年における平均値は0.077とこれまでと比べて高い値を示した（図5）。これは目標値が低い農薬が実際に使われ、それらを適切にモニタリングし、検出された結果と考えられる。

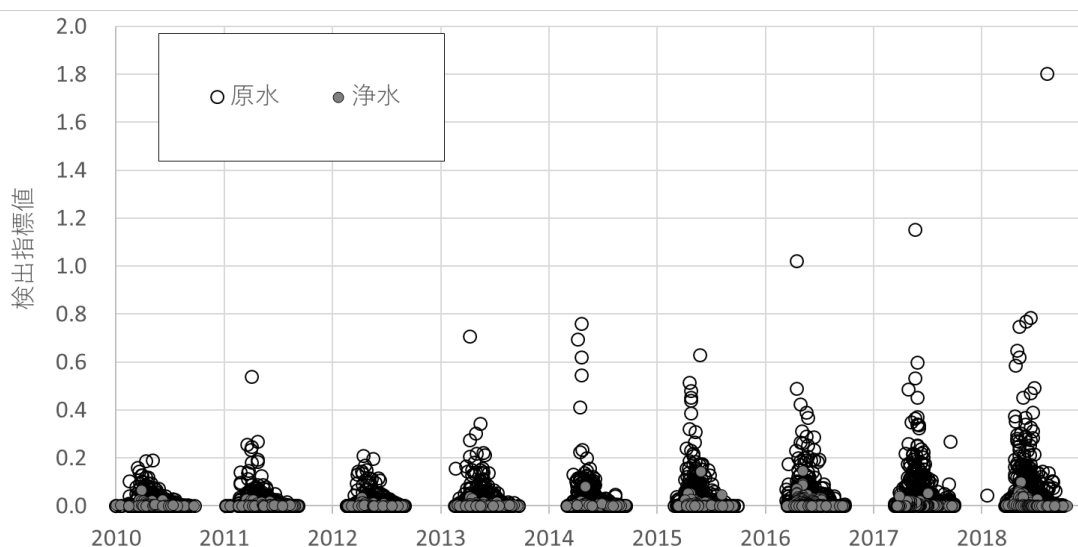


図5 平成28～30年度全国10事業者と神奈川衛研全国農薬実態調査における検出指標値の推移

テフリトリオ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は検出指標値が高くなることもある。2012年以降に登録された農薬の中で最もADIが低く、水稻適用除草剤であるイプフェンカルバゾンについて分析方法の検討を試み、実態調査を実施した。調査を実施した神奈川県における出荷量は0.1未満とわずかであるが、調査を実施したいずれの河川からもイプフェンカルバゾンが検出された。イプフェンカルバゾンの出荷は増加することが予想されるが、

新潟県のように既に出荷量が10tを超える地域もあるため（図6）、これらの地域の検出実態を把握する必要があると考える。

さらに、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。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。

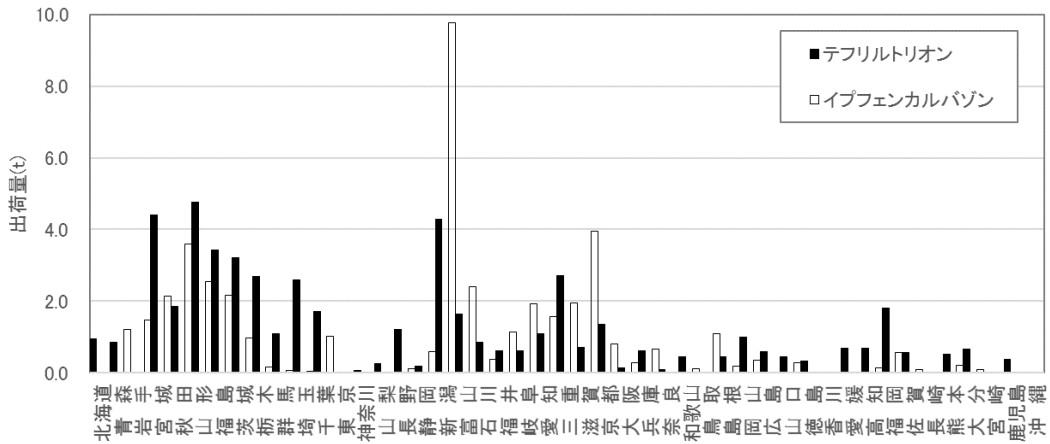


図6 各都道府県のテフルトリオンとイブフェンカルバゾンの出荷量（H27 農薬年度）

水道においては，農薬は水源での分解や浄水処理における塩素化，分解の影響を考慮する必要がある．テフルトリオンの農薬分解物については環境中や浄水処理の塩素処理によりほぼ等量の CMTBA に変化するが，CMTBA はトリケトン構造を有しないため，個別農薬評価値への算入は必要ないと考えられた．ただし，その他にも分解物の検討が必要な農薬があると考えられる．フィプロニルとその分解物について神奈川県内の 5 河川で実態を調査したところ，いずれの河川からもフィプロニルとその分解物であるフィプロニルスルフィドとフィプロニルスルフォンが検出された．フィプロニルスルフォンの検出濃度はフィプロニルの検出濃度の概ね 2~3 倍であり，フィプロニルスルフィドの検出濃度はフィプロニルの検出濃度の概ね 4 割程度であった．また，ピラゾレートは加水分解産物で除草活性の本体である DTP[4-(2,4-ジクロロベンゾイル)のみが環境中から検出された．殺虫剤であるフィプロニルと除草剤であるピラゾレートとそれらの分解物について調査を実施したが，いずれの物質も農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示された．今後も分解物に注意する必要がある．

直接注入 - LC/MS/MS 法を用いて，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に加えてこれまでに農薬類の実態調査の実績が少ない全国の 11 か所の浄水場とそれらの原水について，農薬の実態調査を行った．

相模川中流～下流域の河川水・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．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 1.76 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出された（採水日は H30.8.22）．河川から検出された農薬類の中には，キノクラミン（ACN），フェノプロカルブ（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．

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では，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，イブ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，テフルトリオン（目標値 2 $\mu\text{g/L}$ ）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．

アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて，原水，浄水の存在状況調査を実施した．化学物質・農薬分科会の 10 事業体及び 2 協力事業体（大阪市水道局，埼玉県企業局）に原水及び浄水の採水依頼を行い，検出状況を調査した．分析の結果，アクリロニトリルは，いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった．浄水試料では，C 浄水場の浄水，F 浄水場の浄水及び S 浄水場の浄水で検出された．値はいずれも 0.00002(mg/L)であった．当

検出された。酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった。今後もこのようなデータの少ない化学物質についても情報を収集する必要がある。

給水栓におけるニッケルの実態調査では、111件の給水栓調査を実施したところ、滞留水において管理目標値(0.02 mg/L以下)を超過した箇所は22件みられたが、濃度と給水栓設置年数に明確な関連は見られなかった(図7)。

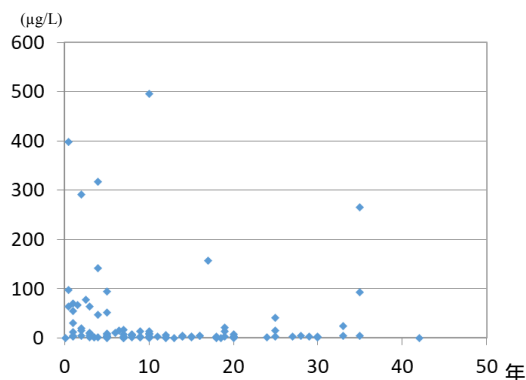


図7 ニッケル測定結果(設置年数順)

給水栓水の連続採水調査結果についてニッケルが浸出される給水栓を対象に、一晩以上経過した連続採水を行い、ニッケル濃度の挙動を調査したところ、100 mLから徐々に濃度が低下することが確認された。また、連続的に100 mLずつ採水した場合、場所により若干傾向は異なったが、500 mL以上の放流を行えば管理値目標値及び水質基準値を下回ることが示唆された(図8)。滞留水の鉛については、基準値を超過している箇所が32件見られたが、流水については全て基準値未満であった。

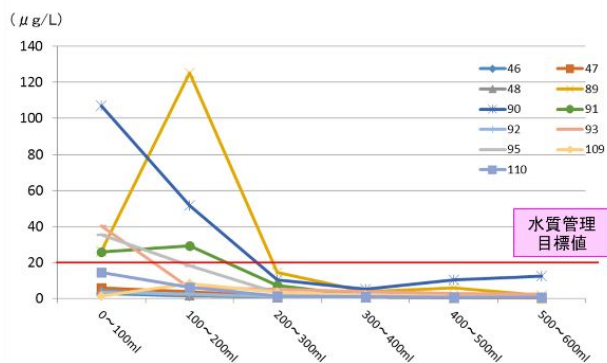


図8 ニッケル濃度に関する給水栓内の連続採水調査結果

(3) 消毒副生成物

ラフィド藻 *Gonyostomum semen* の培養株と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成し、他にも、クロロホルム、ジクロロ酢酸が生成した。反応時間が1hと短くても、クロロホルムおよびトリクロロ酢酸は生成した(図9)。さらに、ラフィド藻類培養株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。さらに、浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比(トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸)は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していることが示された。

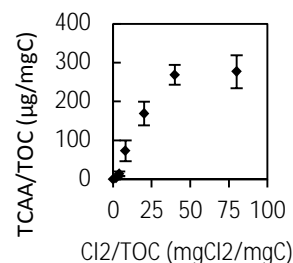
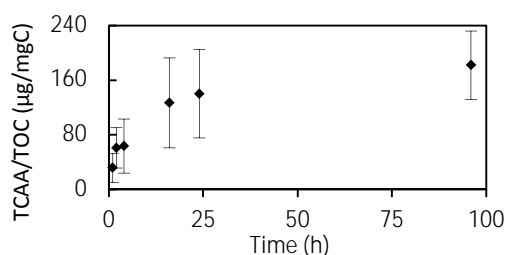


図9 反応条件がラフィド藻類 *G. semen* のトリクロロ酢酸生成能に与える影響(n=3)。TCAAはトリクロロ酢酸(上)反応時間(下)塩素添加量

緩速ろ過池におけるハロ酢酸の制御方法としてはろ過池への活性炭の敷き込みが有効であるが、このとき累積色度を指標とした管理により活性炭の延命化が可能であった。

全国の21浄水場から配水される水道水中のI-THMs濃度は0.01~0.39 µg/Lで、これまでの調査で得られた濃度範囲と同程度かより低いものであった。特にI-THMsが従来の報告に比べて極端に高い値を示すものはなかった。ジクロロヨード酢酸(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。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 Total-I と LC-MS/MS のよる 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。

全国 12 浄水場の全ての水道水から 1 種以上のハロアセトアミド類 (HAcAms) の存在が示され、その総濃度は 0.3 ~ 3.8 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。di-HAcAms が主な HAcAms であった。処理工程での塩素処理で HAcAms は生成し、生成した HAcAms はオゾン処理や促進酸化処理では分解されなかったが、その後の BAC 処理で HAcAms は除去された。全 HAcAms 生成能の除去率は、50 ~ 75% であった。

クロロホルム (CF) の生成に関連する浄水処理対応困難物質の浄水処理性について調査を行った結果、オゾン処理ならびに GAC 処理では、すべての物質に対し高い処理性を示した。急速砂ろ過処理では、アセトンジカルボン酸を除く調査対象物質の除去性は低いことが明らかになった。以上の結果から、調査対象物質の除去に対し、オゾン処理および GAC 処理が有効であることが明らかになった。

「過去に水質事故の原因となった物質等」の一つであるシクロヘキシルアミン (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 min 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。

消毒副生成物に関する文献調査を行い、関連文献数が増加していること、ヨウ素含む副生成物に関する研究、個別物質と塩素の反応生成物に関する研究が多いことを示した。

高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、を測定し、全揮発性窒素

臭気強度 (TON) と全揮発性窒素 (TPN)、 NCl_3 濃度、遊離残留塩素濃度との関係を見たところ、TPN が TON の指標としては最も有

効であり、 NCl_3 がその次に有効であった (図 10)。

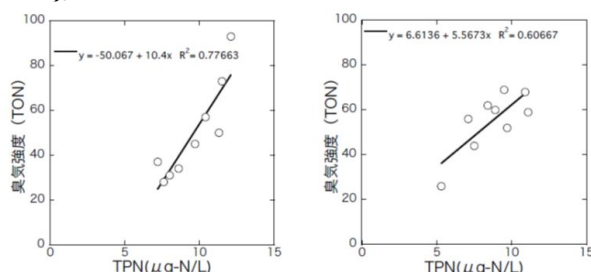


図 10 TPN と TON の比較 ((左) 高度浄水処理水、(右) 急速ろ過水)

Gas chromatography mass spectrometry / olfactometry (GC/O) 分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60% を説明することができた。全国 15 浄水場の原水を塩素処理し、GC/O により生成した臭気の実験結果から、17 種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamide である可能性が示唆された。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。金町浄水場原水を GC/O で質量分析を行ったところ、ライブラリー検索で臭気物質の候補として 15 種類の化合物を推定した。このうち、標準物質と原水で比較した結果、保持時間、マススペクトルが一致し、両方で臭気を感じられた化合物は 4 種類であったが、いずれも臭気は異なった。阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質である臭気物質 2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン (MDMP) の臭気閾値は約 1 ng/L であった。原水に MDMP が 6 ng/L 含まれる場合、PAC で 1 ng/L 以下に低減するには、5 mg/L の添加濃度では 1 h 以上の接触時間が必要であること、20 min の接触時間では、10 mg/L 以上が必要であることが示された。流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理や PAC 処理の効果は限定的であった。一級アルキルアミン、二級アルキルアミンの場合、塩素処理による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) 有機リン系農薬を題材とした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。その結果、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(図11)。すなわち、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 オキソン体を測定対象に組み込み、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。

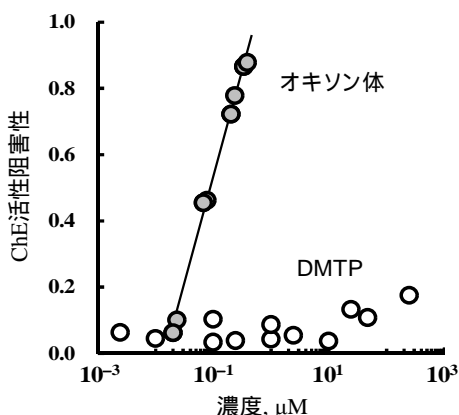


図11 メチダチオン(DMTP)原体とそのオキソン体のChE活性阻害

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、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。

(4-2) 間接摂取を考慮した水道水質基準値の評価

トリクロロエチレン(TCE)について、現行の基準値では約20%の人が耐容一日摂取量を超える暴露量となる可能性が示唆され、また、大多数の人の総暴露量を耐容一日摂取量以下相当にするためには、現行の基準値(10 μg/L)よりやや低い6.5 μg/Lが望ましいことが分かった(図12)。アメリカやカナダのTCEの基準値は10 μg/Lより低い値の5 μg/Lであることから、今後の評価値の見直しのためにさらなる詳細評価が必要と思われる。一方、PCEについては現行の基準値の遵守により想定しうる使用形態の範囲内であれば耐容一日摂取量以下相当の総暴露量となり、耐容一日摂取量からみた現行基準値の妥当性が確認された。また、THMs, HAAsについても現行基準値の妥当性が確認された。

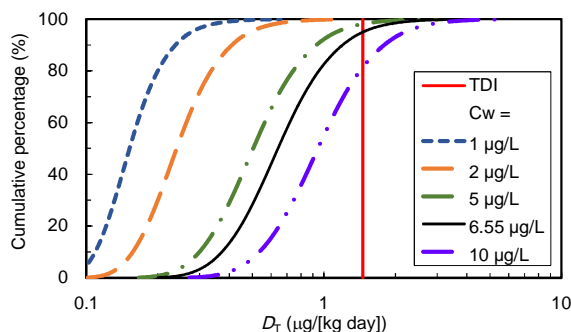


図12 モンテカルロシミュレーションによって得られたTCE暴露量分布比較

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思われたが、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。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、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当て率を乗じて水道水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当て率をすると、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。

(4-3) 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

日本の水質管理目標設定項目及び要検討項目の24項目について参照値を算出することができた。設定したsaRfDをTDI又はVSDと比較した結果、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ(n-ブチル)及びフタル酸ブチルベンジルで、比率は1(TDIとsaRfDが同値)であった。これは、フタル酸エステル類のエンドポイントが発生毒性であり、毒性の発現のリスクが慢性・亜急性の別に因らないためである。アニリンについても血液に対する毒性影響が長期曝露と短期曝露でほぼ同レベルで認められたことからアニリンのTDIをsaRfDとして採用した。また、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障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、MTBEと1,1,1-トリクロロエタンについては、亜急性参照値が目標値に対し数百倍高い値となった。この理由は、これらの物質が慢性毒性影響に基づく値より一桁程度低い臭気の閾値を元に目標値が設定されていることによるものであった。MTBEと1,1,1-トリクロロエタンほどの差はないものの、1,2,3-トリクロロベンゼンの水中の臭気閾値(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。これらの項目については、設定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。エピクロロヒドリンの亜急性参照値は暫定目標値の250倍高い値となったが、これはエピクロロヒドリンの暫定TDIが、より安全側に設定されている結果と言えるかもしれない。エピクロロヒドリンについては暫定評価値の見直し等があるのか、今後の動向に注視したい。

本評価で算出した亜急性参照値はいずれも目標値の4から40倍の値として設定することができた。これらの項目については、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、給水停止までの措置は必要ないとの判断ができるだろう。

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、事故等で汚染物質濃度が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。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。

(4-4) WHOガイドラインの逐次改定やリスク管理上関心の高い物質の毒性情報整理

ニッケルの経口経路の毒性評価について近年の評価状況を調査した結果、ヒトのニッケルアレルギー患者のアレルギー反応を基に許容値等が設定される方向にあることが示された。

ヒト(患者)のアレルギー反応に基づいた目標値の算出について、経口投与によるアレルギー反応は、0.3~5.6 mg/day(6~110 µg/kg/day)の投与量で陽性反応が現れているため、ヒトのLOAELは6 µg/kg/day(NOAEL)であった。一方、用量反応評価の結果から、BMDL10は、1.1 µg/kg/day(NOAEL)と推定されている。成人が1.1~6 µg/kg/dayニッケルを摂取する場合の水中濃度は28~150 µg/L相当と算出される。しかし、食品からのニッケルの平均的摂取量は、前述のTDIを越えていることに加え、食品から摂取したニッケルの吸収量は、飲料水からの吸収量より著しく低い。また、被験者(患者)は通常の食事から既に相当量のニッケルを摂取していると想定される。したがって、ニッケル摂取量の寄与率の考え方は単純に適用できないため、飲水投与による評価が重要となると考えられる。なお、感受性の高いヒトの知見によるNOAELは、殆どのヒトの有害影響を防げる用量であると推測される。

有機スズ化合物の評価は、EFSA(2004)で定めたTBT、DBT、TPT及びDOTの合計値に関してのTDI 0.25 µg/kg/dayをもとに設定する

ことが妥当であり、20%を飲料水に割り当て、体重 60 kg の成人の飲水量を 2 L/day から、HBV (Health-based value : 健康に基づいた値) は 1.5 $\mu\text{g/L}$ (スズとして 0.6 $\mu\text{g/L}$) とすることが適切であると考えられた。テトラブチルスズも上記 4 種と同様の毒性プロファイルを示す結果も報告されたいが、毒性発現量は上記 4 種類溶離鉤尿量であることから、グループ TDI に組み込む必要性はないと考えられた。

上記 4 有機スズ化合物は免疫毒性 (胸腺由来のリンパ球枯渇) に対し、類似の作用機序及び作用強度を有すると考えられ、かつ有機スズ化合物の中で本エンドポイントに対し最も毒性が強いとされるグループであり、二塩化ジメチルスズ及び塩化モノメチルスズの免疫毒性は TBTO と比較して 10 倍程度低い。したがって他の有機スズ化合物に対する毒性影響も本グループ TDI 値 (0.25 $\mu\text{g/kg/day}$) で保護され得ると考えられる。飲料水からこれらの有機スズ化合物を摂取した場合、最大でも 1 日当たり約数マイクログラムであると考えられることから、想定される曝露レベルは TDI (15 $\mu\text{g/day}/60\text{kg}$) より約 1 桁低い。したがって、このグループの有機スズ化合物について、正式な指針値として設定する必要はないと考えられる。

また、現在入手可能な毒性情報のみでは、トリメチルスズ、テトラブチルスズ、モノ-n-オクチルスズ、テトラオクチルスズ、モノフェニルスズ、ディフェニルスズ、テトラフェニルスズ等については評価することが出来ず、有機スズ化合物の毒性影響について更なる情報の集積が必要であることが示唆された。

(4-5) 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の可能性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 $\mu\text{g/kg/day}$) 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へ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

(5-1) 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを迅速・簡便に分析するために、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) で誘導体化した試料を LC/UV あるいは LC/MS/MS により測定する方法を検討した。

前処理方法の検討の結果、水道水 10 mL に対して 1% 塩化アンモニウム溶液 50 μL を加えて残留塩素を除去した後、20% リン酸 0.2 mL と 0.1% DNPH 溶液 0.5 mL を加えて混合し、室温で 20 分間静置して誘導体化した試料を試験溶液として測定した。UV と MS/MS (SIM および SRM) いずれの検出器を用いた場合もホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピークは短時間で良好に分離し、ホルムアルデヒドの基準値の 1/10 の濃度 (0.008 mg/L) まで高精度に分析できた。

さらに、本研究で確立した分析法が全国の水質検査に適用できるかどうかを検証するために、15 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った。LC/UV, LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関における添加試料の真度をそれぞれ図 3 - 6 に示す。厚生労働省による「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン (以下、ガイドライン) 22) では、添加回収試験による妥当性評価に

おける真度の目標として、70～120%の範囲が示されている。本研究における各機関のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量値の真度は、LC/UV では78～111%および74～112%、LC/MS/MS (SIM) では86～109%および76～104%、LC/MS/MS (SRM) では83～116%および73～119%であり、いずれの検出器を用いた場合も全機関においてガイドラインの目標を満たす良好な結果が得られた。なお、検出器の違いや、対象物質の違いによる真度の差はみられなかった。UV と MS/MS (SIM および SRM) いずれの検出器を用いた場合も、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドについて「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たしたことから、本分析法は水道水の標準検査法として利用可能と考えられる。

(5-2) 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

水道水中の臭素酸を既存の告示法よりも高精度かつ迅速・簡便に分析するために、陰イオン交換と逆相の両方の機能を有するミックスモードカラムを用いて、水道水中の臭素酸と他の陰イオンを分離できる LC/MS/MS 分析条件について検討した。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、水道事業者等の23機関において水道水を用いた添加回収試験を行い、得られた結果について解析・評価した。

その結果、機関の試験の真度は73～118%の範囲にあり、いずれの機関においても厚生労働省の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の目標(70～120%)を満たす良好な結果が得られた。また、各機関の併行精度は0.43～14%の範囲にあり(図7)、ほとんどの機関で10%未満であった。さらに、各添加濃度における室間精度は、添加濃度0.01 mg/L で9.1%、添加濃度0.001 mg/L で10%であり、上記の妥当性評価ガイドラインの室内精度の目標(基準値の1/10において<30%、基準値において<20%)を満たした。以上のことから、本分析法は水道水中の臭素酸を基準値の1/10まで精度よく分析可能な方法であると評価できる。なお、本分析法は塩素酸についても分析が可能であり、現在、別表第16の2(イオン

クロマトグラフ法)のみが規定されている塩素酸についても、より高精度に分析が可能であると考えられることから、今後は、本分析法を用いて塩素酸の分析精度についても検証する予定である。

(5-3) GC/MS および LC/MS スクリーニング分析用データベースの構築

対象農薬リスト掲載農薬類(分析対象143種)、要検討農薬類(分析対象16種)、その他農薬類(分析対象84種)および除外農薬類(分析対象16種)を併せた合計259種農薬のうち、GC/MS データベースについては、既に153種(全体の59%)を登録できた。今後は、さらに17種の農薬を登録し、170種(全体の66%)の農薬をスクリーニング分析可能なデータベースの構築を目指す(表2)。一方、LC/MS/MS データベースに関しては204種(全体の79%)の農薬の登録を目指す。これらのデータベースを用いた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。

(5-4) GC/MS スクリーニング分析における精度の検証

GC-MS データベースについては、農薬類を対象とした GC-MS を用いたスクリーニング分析の検討を行った結果、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いことがわかった。

しかし、一部の結果で定量値が大きく異なる場合が認められたことから、今後はこの原因を検討するとともに、得られた情報のデータベースを用いて実試料へのスクリーニング分析法の適用を進める。これらのデータベースを用いた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。

(5-5) GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

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。

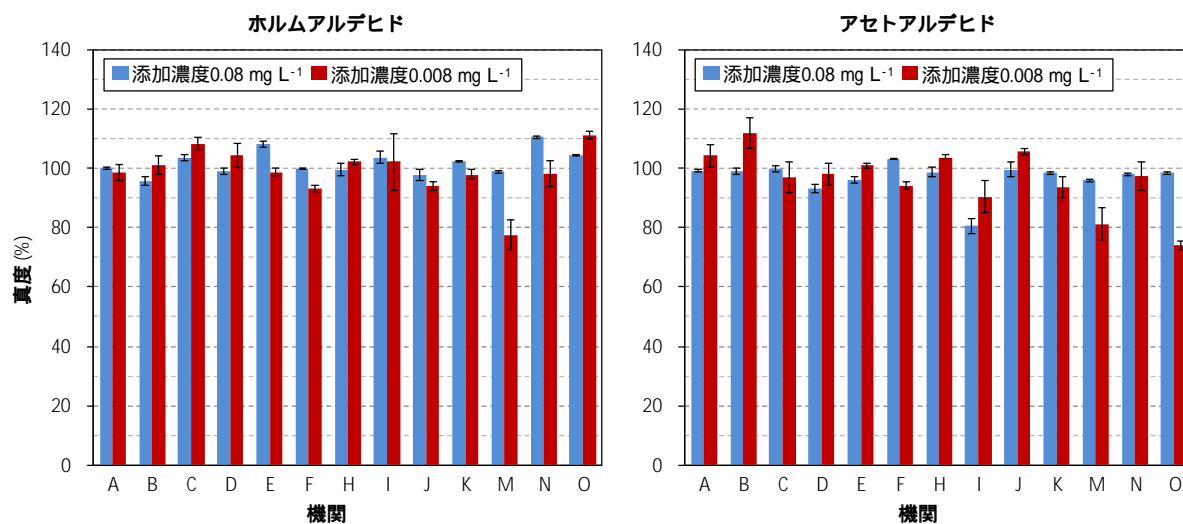


図3 LC/UVによる各機関の試験の真度（平均±S.D.）

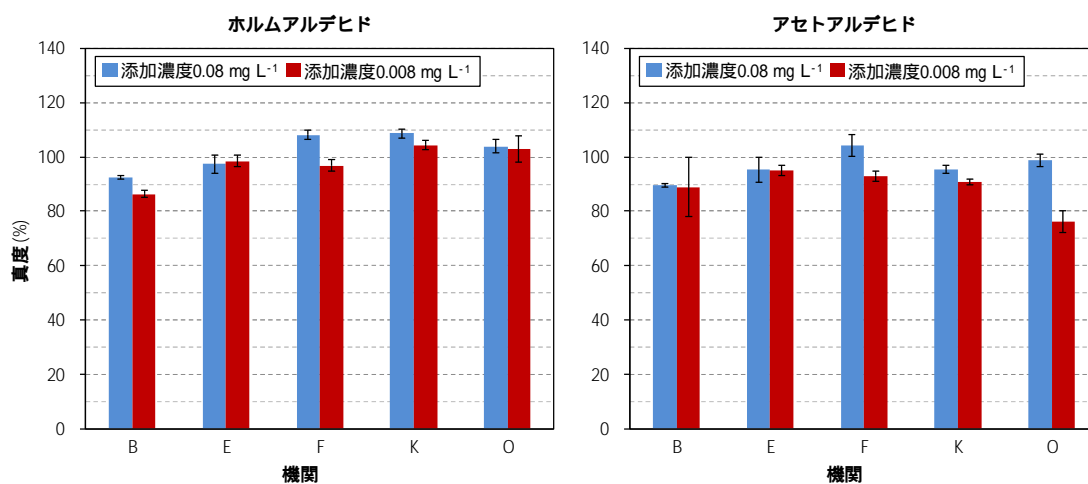


図4 LC/MS/MS (SIM)による各機関の試験の真度（平均±S.D.）

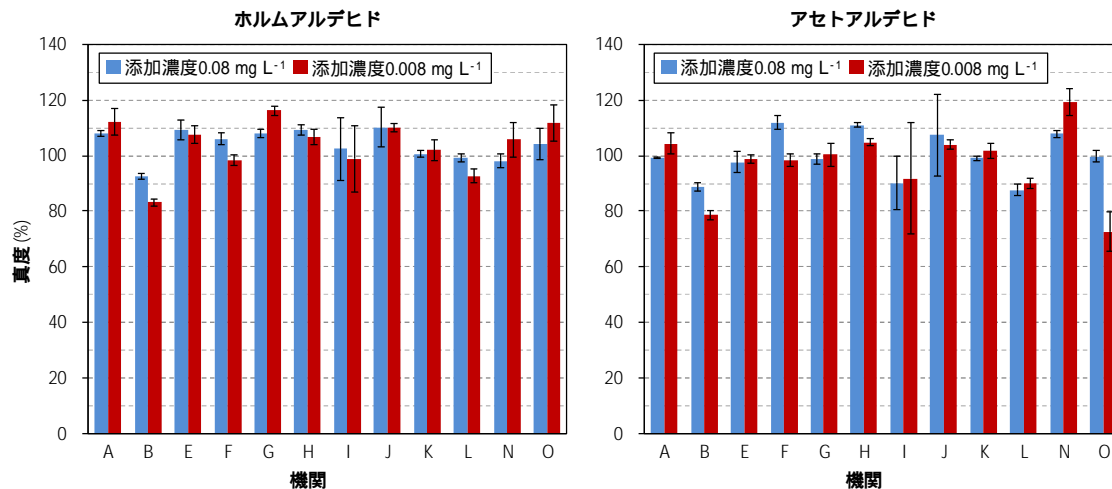


図5 LC/MS/MS (SRM) による各臓器の試験の真度 (平均 ± S.D.)

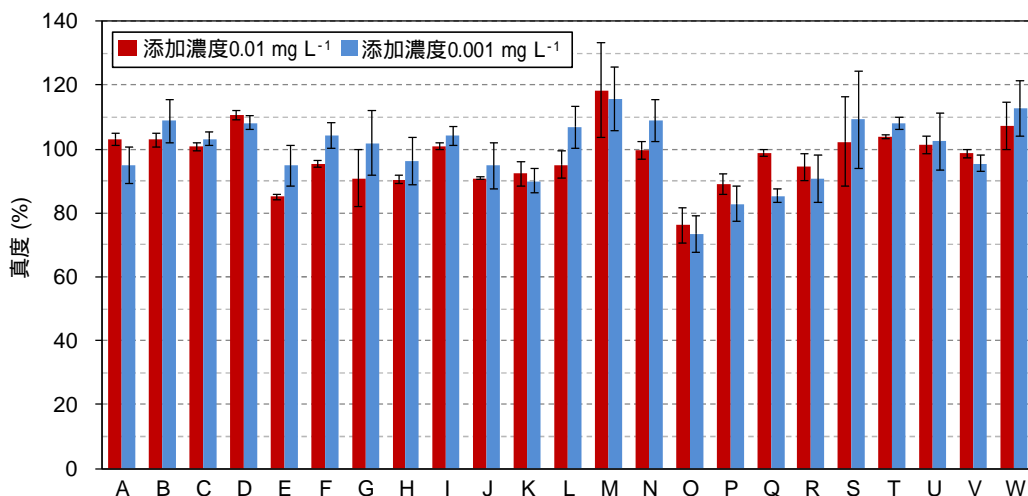


図7 各臓器の試験の真度 (平均 ± S.D.)

表2 農薬類のデータベース開発状況まとめ

分類	GC	PT	LC
農薬 DB に既に登録済みの物質数 ()	153	0	0
農薬 DB にこれから登録予定の物質数 ()	17	2	204
完成版の農薬 DB の合計物質数 (+)	170	2	204
現在の農薬 DB のリスト掲載全農薬のカバー率	59%	0%	0%
完成版の農薬 DB のリスト掲載全農薬のカバー率	66%	1%	79%

D. 結論

微生物：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、さらにレジ

オネラ属菌が増殖することから、問題となる。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となり、塩素消毒の徹底により、レジオネラ汚染は大きく改善した。消毒効果を低下させない適切な清掃や、塩素濃度の向上に管理の徹

底といった、注意喚起が改めて必要と考えられた。

ウイルスに関する水質指標を提案するため、全国の水道事業体の協力を得て、実態調査を行った。地下水では大腸菌およびトウガラシ微斑ウイルス(PMMoV)検出とノロウイルスGIIの検出傾向は異なっていたが、表流水では、PMMoVは、高頻度かつ高濃度で含まれ、浄水処理プロセスのウイルス除去指標として有用であることをサポートする結果が得られた。さらに、PMMoVの除去率は、各種ウイルスと同程度であることの再現性が確認されたことから、ウイルス指標として有効と考えられた。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、ウイルス対策は塩素消毒に依存していることが改めて確認された。Viability PCR法を適用する場合、界面活性剤SDを併用したdichlorodiammineplatinumがViability PCRの前処理として最も優れ、浄水試料においても使えることが分かった。

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。対策としては、2~3-Log除去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。

化学物質・農薬：農薬出荷量は1980年代以降、減少を続けているが、その中で、除草剤の出荷量は平成22農薬年度以降、若干増加傾向にある。除草剤に関しては登録製剤数も増加しており、そのため登録農薬全体では平成16農薬年度以降増加を続けている。

河川水・原水の2010~2017年の検出指標値の平均値は0.031、前回の研究期間で2013~2015年の検出指標値の平均値は0.033であったが、今回の調査期間における検出指標値の平均値は0.053、2018年における平均値は0.077とこれまでと比べて高い値を示した。これは目標値が低い農薬が実際に使われ、それらを適切にモニタリングし、検出された結果と考えられる。

テフリルトリオ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

農薬は検出指標値が高くなることがある。2012年以降に登録された農薬の中で最もADIが低く、水稻適用除草剤であるイプフェンカルバゾンの実態調査を実施した。調査を実施した神奈川県における出荷量は0.1未満とわずかであるが、調査を実施したいずれの河川からもイプフェンカルバゾンが検出された。さらに、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、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。イプフェンカルバゾンの出荷は増加することが予想される。

フィプロニルとその分解物も含めて神奈川県内の5河川で実態を調査したところ、いずれの河川からもフィプロニルとその分解物であるフィプロニルスルフィドとフィプロニルスルフォンが検出された。ピラゾレートについても加水分解産物で除草活性の本体であるDTP[4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-ヒドロキシピラゾール]が検出された。いずれの農薬についても、原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示された。今後も分解物に注意する必要がある。

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では、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。しかし、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が、テフリルトリオン(目標値 $2\mu\text{g/L}$)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。

アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて、原水、浄水の存在状況調査を実施した。アクリロニトリルは、いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった。酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった。

111件の給水栓水におけるニッケル濃度の実態調査では、滞留水において管理目標値(0.02mg/L 以下)を超過した箇所は22件みられたが、濃度と給水栓設置年数に関連は見られなかった。連続的に100 mLずつ採水した場合、場所により若干傾向は異なったが、500 mL以上の放流を行えば管理値目標値及び水質基準値を下回ることが示唆された。

消毒副生成物：緩速ろ過における八口酢酸の制御法としての敷き込み活性炭の管理批評

として累積色度は有効であった。ラフィド藻培養株 *Gonyostomum semen* と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成し、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。浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していた。全国の21浄水場から配水される水道水中のヨウ素系トリハロメタン濃度は0.01～0.39 µg/Lであった。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、全ヨウ素濃度とヨウ化物イオン濃度を測定することで、ジクロロヨード酢酸の定量の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2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン前駆物質であった。全国12浄水場の全ての水道水中のハロアセトアミド類の総濃度は0.3～3.8 µg/Lの範囲であった。処理工程での塩素処理で生成したハロアセトアミド類はオゾン処理や促進酸化処理では分解されなかったが、その後の生物活性炭処理で除去された。全ハロアセトアミド生成能の除去率は、50～75%であった。クロロホルム生成に関連する浄水処理対応困難物質は、オゾン処理ならびに粒状活性炭で処理される。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 min以上からは異臭は検知されなかった。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度と全揮発性窒素、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、全揮発性窒素がこれらの指標のなかでは最も有効であった。GC/O分析と臭気三点比較法を組み合わせるにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。全国15浄水場の原水を塩素処理し、GC/Oにより生成した臭気の結果から、17種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamideである可能性が示唆された。2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン (MDMP) の臭気閾値は約1 ng/Lであった。原水のMDMP 6 ng/Lを1 ng/L以下に低減するには、粉末活性炭5 mg/Lで1 h以上の接触時間、

20 min接触では10 mg/L以上が必要であった。流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理や粉末活性炭処理の効果は限定的であった。

リスク評価管理：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、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。DMTPオキソン体を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。

揮発性有機物のトリクロロエチレン (TCE) とテトラクロロエチレン (PCE) やトリハロメタン類 (THMs)、ハロ酢酸類 (HAAs)、ホルムアルデヒドの暴露評価を行い、水質評価値、割当率、間接飲水量を算出した。その結果、TCEについては、現行の基準値では約20%の人が耐容一日摂取量を超える暴露量となる可能性が示唆され、現行の基準値(10 µg/L)よりやや低い6.5 µg/Lが望ましいことが分かった。一方、PCE、THMs、HAAsについては現行基準値の妥当性が確認された。ホルムアルデヒドについては、現行水道水質基準値2.6 mg/Lの濃度の水道水を使用しても、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室内空気中濃度ガイドライン値(100 mg/m³)を超過する確率は5%以下であった。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、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。

自然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として、水質管理目標設定項目の9項目及び要検討項目の15項目について、短期間曝露を対象とした亜急性評価値 [Subacute Reference Dose; saRfD (mg/kg/day)] の算出を試みた。さらに、算出された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)] を成人及び小児を対象として算出した。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倍高い値として設定できた。

WHOの逐次改正で検討中のニッケル及び有機スズについて、最近の国際的評価についてその情報を収集した。ニッケルについては、動物実験における慢性影響だけでなく、ヒトのニッケルアレルギー患者のアレルギー反応を考慮しつつ許容値等の検討行われていることが示された。有機スズ化合物（トリブチルスズ、ジブチルスズ、トリフェニルスズ及びジ-n-オクチルスズ）の合計値については、HBV（Health-based value：健康に基づいた値）を1.5 µg/Lとすることが妥当であると考えられた。

更に、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。

水質分析法：LC/UV あるいは LC/MS/MS による水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法を開発し、さらに、15 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った結果、いずれの測定機器を用いた場合も両物質について「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たした。水道水中の臭素酸法の LC/MS/MS 分析条件を設定することができた。さらに、23 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った結果、真度、併行精度および室内精度の目標を満たした。以上のことから、これらの新分析法は水道水の標準検査法として利用可能と考えられる。

スクリーニング分析用データベースの構築に関しては、対象農薬リスト掲載農薬類を含む 259 農薬のうち GC/MS データベースに 153 を登録できた。

さらに、GC/MS スクリーニング分析における精度の検証を、176 種を対象に複数機関、複数の GC-MS を使用して行った。多くの農薬で定量イオンや相対保持時間が一致し、定量値の誤差も少ないことがわかった。しかし、一部の結果で定量値が大きく異なる場合が認

められた。さらに、GC/MS スクリーニング分析の評価試験を行った。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。

これらの成果は、研究成果は学術雑誌等の論文 36 本、学会などで 109 回発表され、学術的に大きな成果が得られている。このうち、国際学術雑誌における発表は 21 件、国際会議における発表は 14 件であり国際的情報発信にも十分に行った。

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 のオキソソニド、フィプロニル、ピラゾレートとそれらの分解物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関し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。スクリーニング分析については、GC/MS データベースにさらに 17 の農薬を登録し 170 種とし、LC/MS/MS データベースには 204 の農薬の登録を目指す。これらのデータベースを用いた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. 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.

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.

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.

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., 2018. Impact of various humic acids on EMA-RT-qPCR to selectively detect intact viruses in drinking water. *J. Water Environ. Technol.* 16, 83–93.

Kato, R., Asami, T., Utagawa, E., Furumai, H., Katayama, H., 2018. 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 Res.* 132, 61–70.

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.

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)．

Kamata M, Asami M, Matsui Y. Presence of the β -Triketone Herbicide Tefuryltrione in Drinking Water Sources and its Degradation Product in Drinking Waters, *Chemosphere.* 2017; 178: 333-339.

小坂浩司，浅見真理，佐々木万紀子，松井佳彦，秋葉道宏．全国の水道事業を対象とした農薬類の測定計画と検出状況の関連解析，*水環境学会誌.* 2017; 40(3): 125-133.

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Murai, K. (2017). Assessment of the efficacy of membrane filtration processes to remove human enteric viruses and the suitability of bacteriophages and a plant virus as surrogates for those viruses. *Water Research* 115: 29–39.

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Murai, K. and Aochi, A. (2017). Elimination of representative contaminant candidate list viruses, coxsackievirus, echovirus, hepatitis A virus, and norovirus, from water by coagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* 326: 110–119.

Kuroki T, Watanabe Y, Teranishi H, Izumiyama S, Amemura-Maekawa J, Kura F. Legionella prevalence and risk of legionellosis in Japanese

households. *Epidemiol Infect.* 2017
May;145(7):1398-1408.

橋本温、土岡宏彰、泉山信司、中野勲、遠藤卓郎、最確数法を用いた簡便なクリプトスポリジウム計数法の開発、環境技術、46 巻 (2017) 11 号 p. 601-608

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.

Matsushita T., Matsui Y., Ikekame S., Sakuma M. and Shirasaki N., Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction models, *Environmental Science & Technology*, 2017, 51, 4541–4548.

Kosaka K., Nakai T., Hishida Y., Asami M., Ohkubo K. and Akiba M., Formation of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination, *Water Research*, 2017, 110, 48–55.

清宮佳幸、安田英幸、篠原成子、植田雄大、小坂浩司、浅見真理、浄水における結合塩素生成の原因物質と挙動について、水道協会雑誌、2017、998、2–12。

中井喬彦、森岡弘幸、畠孝欣、小坂浩司、浅見真理、池田和弘、越後信哉、秋葉道宏、水道原水における 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン生成能と他の水質項目との関連性の評価、水道協会雑誌、2017、995、3–16。

小坂浩司、浅見真理、大久保慶子、秋葉道宏、ミックスモードカラムを用いた液体クロマトグラフタンデム質量分析計による水道水中の臭素酸イオンとハロ酢酸の一斉分析法の検討、水道協会雑誌、2017、86(2)、2–12。

中村暁彦、細田耕、加々郁子、勢川利治：花火大会が水道原水及び給水における過塩素酸濃度に与える影響：水道協会雑誌、2017、86(1)、2-10.

高木総吉、安達史恵、吉田仁、小林憲弘、水道水中テフリルトリオンの液体クロマトグラフ-質量分析法の検討と妥当性評価。大阪健康安全基盤研究所研究年報、1、67-72 (2017).

小林憲弘、小坂浩司、浅見真理、中川慎也、木下輝昭、高木総吉、中島孝江、古川浩司、中村弘揮、工藤清悠、粕谷智浩、土屋かおり、寺中郁夫、若月紀代子、加登優樹、小関栄一郎、井上智、村上真一、金田智、関桂子、北本靖子、堀池秀樹、米久保淳、清水尚登、高原玲華、齊藤香織、五十嵐良明：液体クロマトグラフ-タンデム質量分析による水道水中の臭素酸分析条件の検討と妥当性評価。水環境学会誌、2017、40(6)、223-233 (2017)。

佐藤学、上村仁、小坂浩司、浅見真理、鎌田素之。神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査。水環境学会誌。2016; 39: 153-62。

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Marubayashi, T. and Murai, K. (2016). Investigation of enteric adenovirus and poliovirus removal by coagulation processes and suitability of bacteriophages MS2 and φX174 as surrogates for those viruses. *Science of the Total Environment* 563-564: 29–39.

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Marubayashi, T. (2016). Effect of coagulant basicity on virus removal from water by polyferric chloride. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 65(4), 322–329.

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Ohno, K. (2016). Characterization of recombinant norovirus virus-like particles and evaluation of their applicability to the investigation of norovirus removal performance in membrane filtration processes. *Water Science and Technology: Water Supply* 16(3), 737–745.

泉山信司、遠藤卓郎、水道における人への危害が問題となる病原微生物とその対策、水環境学会誌、2016、39(2)、54-58

Asami, T., Katayama, H., Torrey, J. R., Visvanathan, C. and Furumai, H., 2016. Evaluation of virus removal efficiency of coagulation-sedimentation and rapid sand filtration processes in a drinking water treatment plant in Bangkok, Thailand. *Water Res.* 101, 84–94.

Kosaka K., Ohkubo K. and Akiba M., Occurrence and formation of haloacetamides from chlorination at water purification plants across Japan, *Water Research*, 2016, 106, 470–476。

小林憲弘，鈴木俊也，小杉有希，菱木麻佑，加登優樹，金田智，植田紘行，河相暢幸，北本靖子，土屋かおり，木村慎一，古川浩司，岩間紀知，中村弘揮，粕谷智浩，堀池秀樹，京野完，高原玲華，馬場紀幸，佐藤信武，久保田領志，五十嵐良明：液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価．水環境学会誌，39(6)，211-224 (2016).

2. 著書

Ruth Bevan and John Fawell. Contributed by Matsui Y, Asami M, et al., Chemical Mixtures in Source Water and Drinking-Water. WHO, 2017, Geneva. ISBN 978-92-4-151237-4.

Kosaka K., Analysis of oxyhalides and haloacetic acids in drinking water using IC-MS and IC-ICP-MS, In Michalski R. (ed.) Application of IC-MS and IC-ICP-MS in Environmental Research, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2016, 152-177.

3. 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.

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.

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拳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.

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．

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

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

中村優志，古橋嘉一，佐々木優樹，浅見真理，秋葉道宏，松井佳彦．給水栓のニッケル浸出試験の結果の解析．平成 30 年度全国会議（水道研究発表会）講演集．2018.10.23-25；福岡．p.640-1．

佐々木優樹，古橋嘉一，中村優志，前田暢子，浅見真理，秋葉道宏．給水栓におけるニッケルの実態調査．平成 30 年度全国会議（水道研究発表会）講演集．2018.10.23-25；福岡．p.782-3．

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トルフロー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.

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.

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

泉山信司, 従属栄養細菌数の活用・途中配管や末端蛇口の汚染実態, 東京大学水環境制御研究センター (RECWET) ワークショップ「水道給配水系における細菌管理の課題と最新の動向」, 2018 年 11 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.

林寛之, 畑瀬大樹, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆, GC-MS-O を用いた消毒副生成物の水道水カルキ臭への寄与評価, 第 52 回日本水環境学会年会, 2018.

倉田彰弘, 奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原市, 2018. 2, 112-115.

横井貴大, 荻野賢治, 船岡英彰, 小倉明生, ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原, 2018. 2, 104-107.

Norihiro Kobayashi, Ryota Tanaka, Yoshiaki Ikarashi, Akihiko Hirose: Developmental toxicity assessment of four different preparations of multi-wall carbon nanotubes in mice after repeated intratracheal instillation. 57th Annual Meeting of the Society of Toxicology (SOT 2018) (2018.3.14 San Antonio, TX, USA).

内野正, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水道水中の

ホルムアルデヒド簡易測定法の定量精度について．第 52 回日本水環境学会年会（2018.3.15 北海道札幌市）．

高木総吉，安達史恵，吉田 仁，木下輝昭，小林憲弘：液体クロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中 140 種農薬の分析法検討と妥当性評価．日本薬学会第 138 年会（2018.3.26 石川県金沢市）．

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 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).

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).

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).

高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2017). トウガラシ微斑ウイルスと水系感染症ウイルスの塩素処理性の比較. 第 25 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2017/11/9-10.

高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2017). トウガラシ微斑ウイルスと水系感染症ウイルスの塩素消毒耐性の比較: 感染性評価手法と PMA-PCR 法の併用による評価. 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15-17.

Vu Duc Canh, Hiroyuki Katayama, and Hiroaki Furumai (2017) Applicability of EMA-qPCR method to detect damaged virus in drinking water under presence of organic compounds, 第 51 回日本水環境学会年会 (3/15-17, 熊本)

Kosaka K., Iwatani A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K. and Akiba, M, Removal of haloacetamides and their precursors upon chlorination during advanced water purification processes, Proc. 10th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/Hazardous Substances in Water, Vienna, Austria,

17-21 Sep. 2017, IWA-3718922.

岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏, 高度浄水プロセスにおけるハロアセトアミド及びその前駆物質の挙動, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 高松, 2017. 11, 718-719.

小坂浩司, 中井喬彦, 菱田祐太, 浅見真理, 越後信哉, 大久保慶子, 秋葉道宏, 塩素処理による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, 京都大学環境衛生工学研究会第 39 回シンポジウム, 京都, 環境衛生工学研究, 2017. 7, 31 (3), 178-181.

畑瀬大樹, 佐久間美紀, 松下拓, 田澤しおり, 松井佳彦, 白崎伸隆, 浄水カルキ臭の制御に向けた GC-Olfactometry による臭気評価法の確立: フェニルアラニン塩素処理由来の臭気を用いた検討, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15-17.

小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 環境水中農薬の動態予測モデルの構築と適用. 第 51 回日本水環境学会年会 (2017.3.17 熊本県熊本市).

高木総吉: 浄水処理対応困難物質の分析法開発と実態調査. 第 26 回環境化学討論会自由集会 (2017.6.7 静岡県静岡市).

小林憲弘, 小坂浩司, 浅見真理, 中川慎也, 木下輝昭, 高木総吉, 中島孝江, 古川浩司, 中村弘揮, 工藤清悠, 粕谷智浩, 土屋かおり, 寺中郁夫, 若月紀代子, 加登優樹, 小関栄一郎, 井上智, 村上真一, 金田智, 関桂子, 北本靖子, 堀池秀樹, 米久保淳, 清水尚登, 高原玲華, 齊藤香織, 五十嵐良明: LC/MS/MS による水道水中の臭素酸の分析条件検討と妥当性評価. 第 26 回環境化学討論会 (2017.6.7 静岡県静岡市).

Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Yoshiaki Ikarashi: Transformation to a degradation product by hydrolysis of iprodione. Water and Environment Technology Conference 2017 (WET2017) (2017.7.23 北海道札幌市).

小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 化学物質運命予測モデルを用いた水道水の検査対象農薬の選定. 環境科学会 2017 年会 (2017.9.14 福岡県北九州市).

高木総吉: 水道における質量分析計を用いた

検査法の現状とこれからについて．分析技術勉強会（2017.9.26 鳥取県鳥取市）．

高木総吉，吉田仁，安達史恵，宮脇崇，小林憲弘：水道水質検査におけるスクリーニング分析適用に向けた挑戦．平成 29 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（2017.11.2 大阪府堺市）．

Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Development and application of an agricultural chemicals fate prediction model in Japanese water environment. SETAC North America 38th Annual Meeting (2017. 11. 13 Minneapolis, MN, USA).

川元達彦，井上亘，谷畑智也，鈴木雅和，野村素行，小林憲弘：水中揮発性有機化合物 61 成分の多成分一斉分析法に関する研究．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11.21 奈良県奈良市）．

土屋裕子，小林憲弘，五十嵐良明：水中におけるイプロジオン代謝産物の生成挙動とその検査法の検討．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11.21 奈良県奈良市）．

高木総吉，安達史恵，吉田仁，小林憲弘：液体クロマトグラフ-質量分析計による水道水中テフトリオンの分析法検討と妥当性評価．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11.21 奈良県奈良市）．

内野正，小林憲弘，五十嵐良明：水道水中のホルムアデヒド簡易測定法の妥当性評価．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会(2017.11.21 奈良県奈良市）．

小林憲弘，久保田領志，内野正，五十嵐良明：平成 28 年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一試料調査の結果．第 54 回全国衛生化学技術協議会年会（2017.11.21 奈良県奈良市）．

Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Application of a 3-D chemical fate prediction model for risk assessment of agricultural chemicals in Japanese river water. Society for Risk Analysis 2017 Annual Meeting (2017.12.11 Arlington, VA, USA).

浅見真理，水道水・環境水中の無機物質と今後の動向，日本分析化学会第76回分析化学討論会．C2001；2016.5.29；岐阜．

浅見真理，小坂浩司，菅原玲，松井佳彦．水質汚染の可能性のある化学物質の基本情報，環境中の検出状況に関するデータベース作成．平成 28 年度全国会議（水道研究発表会）；2016.11：京都．同講演集．p.790-791.

鎌田素之，浅見真理，松井佳彦．水道原水および浄水における農薬類の検出実態．平成 28 年度全国会議（水道研究発表会）；2016.11：京都．同講演集．p.690-691.

白崎伸隆，村井一真，松下拓，松井佳彦 (2016). 膜ろ過処理による水系感染症ウイルスの除去．第 19 回日本水環境学会シンポジウム，秋田，2016/9/13-15.

Torrey, Jason; Asami, Tatsuya; Katayama, Hiroyuki; Furumai, Hiroaki and Hashimoto, Atsush, Evaluating Virus Removal Efficiency in Drinking Water Treatment Plants with Indigenous Pepper Mild Mottle Virus, 第 50 回日本水環境学会年会，徳島，2016/3/16-18.

Vu Duc Canh, Hiroyuki Katayama, and Hiroaki Furumai (2016) Behavior of humic acid recovery during the Mg²⁺ concentration method for drinking water samples, the 12th International Symposium on Southeast Asian Water Environment, pp.397-402. (28-30 November, Hanoi, Vietnam)

黒木俊郎，泉山信司，大屋日登美，鈴木美雪，前川純子，倉文明，医療機関の給水系におけるレジオネラ属菌汚染調査、日本水道協会水道研究発表会、2016 年 11 月、京都市

泉山信司，倉文明，大屋日登美，黒木俊郎，病院の蛇口におけるレジオネラ汚染の検出、環境技術学会、2016 年 9 月、姫路市

中野勲，鈴木允執，吉田圭吾，泉山信司，遠藤卓郎，橋本温（2016）水道原水を対象としたクリプトスポリジウム計数への MPN 法の導入、日本水環境学会第 50 回年会、徳島

泉山信司，飲料水の危機事案に対する関係機関の連携、病原微生物への対応、第 29 回公衆衛生情報研究協議会シンポジウム、2016 年 1 月、埼玉県和光市

渡邊洋大，泉山信司，岩谷梓，齊藤巧介，成澤千秋，上村郁子，関山真樹，北村壽朗，相模川水系における遺伝子検出法を用いた原虫調査、日本水道協会水道研究発表会、2016 年 11 月、京都市

泉山信司、松下拓、秋葉道宏、片山浩之、水道の微生物学的な安全性向上に向けた取り組み、日本水道協会水道研究発表会、2016年11月、京都市

Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M., Hatase, T. and Shirasaki, N., Investigating mechanism underlying removal of trichloramine with super-powdered activated carbon, IWA World Water Congress 2016, Brisbane, Australia, 9–14 October 2016.

倉田彰弘、前田年宏、桐山秀樹、沼田孝、松本英俊、奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理、平成29年度全国会議(水道研究発表会)講演集、高松、2016.11、734-735.

小坂浩司、浅見真理、大久保慶子、秋葉道宏、ミックスモードカラムを用いたLC/MS/MSによる水道水中の臭素酸イオンと八口酢酸の一斉分析法の検討、第53回全国衛生化学技術協議会年会講演集、青森、2016.11、198-199.

伊藤禎彦、越後信哉、小坂浩司、北本靖子、田中康夫、百々生勢、消毒処理水の全体毒性の評価に関する研究動向、平成28年度全国会議(水道研究発表会)講演集、京都、2016.11、718-719.

菱田祐太、森智裕、河内智彦、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏、粉末活性炭処理による八口ベンゾキノン類生成能の低減効果、平成28年度全国会議(水道研究発表会)講演集、京都、2016.11、710-711.

小坂浩司、福田圭佑、中村怜奈、浅見真理、越後信哉、秋葉道宏、高度浄水プロセスにおけるトリクロロアミン生成能の挙動、第25回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、京都、2016.5、85-88.

榎本剛司、奥野美帆、秋山由華、小林憲弘：塩化スズ()を用いたジチオカルバメート系農薬の分析法の検討。第25回環境化学討論会(2016.6.8 新潟県新潟市)。

小林憲弘、塚本多矩、堀池秀樹、久保田領志、五十嵐良明：水道水の検査対象農薬のLC/MS/MS一斉分析法の検討。第25回環境化学討論会(2016.6.10 新潟県新潟市)。

Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Reiji Kubota, Yoshiaki Ikarashi: Formation of prothiofos-oxon by chlorination of prothiofos in tap water. Water and Environment Technology Conference 2016

(WET2016) (2016.8.28 東京都文京区)。

小松原由美、江里口知己、小林憲弘：化学物質運命予測モデルを用いた環境水中農薬の動態予測。海洋理工学会平成28年度秋季大会(2016.10.28 京都府京都市)。

小杉有希、渡邊喜美代、鈴木俊也、保坂三継、都内専用水道における深井戸掘削に伴う非イオン界面活性剤の検出事例、日本水道協会、平成28年度全国会議(2016.11 京都府京都市)

木下輝昭、小杉有希、鈴木俊也、保坂三継、LC/MSによる水道水中の八口オキソ酸の一斉分析法、日本水道協会、平成28年度全国会議(2016.11 京都府京都市)

小田智子、木下輝昭、鈴木俊也、保坂三継、水道水中におけるアミトラズの加水分解挙動、日本水道協会、平成28年度全国会議(2016.11 京都府京都市)

渡邊喜美代、小杉有希、木下輝昭、鈴木俊也、保坂三継、HS-GC/MS法による水道水中のダゾメット、メタムおよびMITCの分析法、日本水道協会、平成28年度全国会議(2016.11 京都府京都市)

Norihiro Kobayashi, Taku Tsukamoto, Hideki Horiike, Reiji Kubota, Yoshiaki Ikarashi: Development of a simultaneous analytical method for agricultural chemicals in tap water using LC/MS/MS. 7th SETAC World Congress/37th SETAC North America Annual Meeting (2016. 11. 7 Orlando, FL, USA).

小林憲弘、久保田領志、五十嵐良明：水道水の検査対象農薬のLC/MS/MS一斉分析法の開発と妥当性評価。第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11.17 青森県青森市)。

土屋裕子、小林憲弘、久保田領志、五十嵐良明：水道水中プロチオホスの塩素処理によるオキソンの生成。第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11.17 青森県青森市)。

川元達彦、谷畑智也、井上亘、吉田昌史、鈴木俊也、小杉有希、吉田仁、高木総吉、安達史恵：水道法規制・未規制金属類の多成分一斉分析法の妥当性評価試験結果-異なる多原子イオン抑制法を適用したICP/MS法を中心として-。第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11.17 青森県青森市)。

木下輝昭、小田智子、鈴木俊也、保坂三継、水道水中のアミトラズの分解挙動、第53回全国衛生化学技術協議会年会(2016.11.17 青森県青森市)。

4. その他

Kosaka K., Detecting carcinogens in drinking water, The Column, 2016, 12 (12), 2-6.

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
安藤 正典	水・環境分析技術支援ネットワーク
遠藤 卓郎	国立感染症研究所 細菌第一部
大河内 由美子	麻布大学 生命・環境科学部
大谷 喜一郎	特定非営利活動法人グリーンサイエンス21
江原 和宏	東京都水道局
今井 美江	東京都水道局
黒木 俊郎	神奈川県衛生研究所
中嶋 直樹	神奈川県衛生研究所
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
中嶋 健二	浜松市上下水道部
玉井 拙夫	神奈川県立足柄上病院
片山 浩之	東京大学大学院工学研究科
春日 郁朗	東京大学大学院工学研究科
田部井 由紀子	東京都健康安全研究センター
橋本 温	県立広島大学生命環境学部
松島 有希子	桐生市水道局水質センター
庭山 秀一	新潟市水道局

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし
2. 実用新案登録 なし
3. その他 なし

植木 健一	新潟市水道局
渡邊 洋大	神奈川県企業庁水道水質センター
浅野 峰子	横浜市水道局
白崎 伸隆	北海道大学大学院工学研究院

< 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
井上 剛	福岡県南広域水道企業団
江崎 智昭	神戸市水道局
鎌田 素之	関東学院大学 理工学部
笠原 典秀	神奈川県内広域水道企業団
桐山 秀樹	奈良県水道局
小坂 浩司	国立保健医療科学院
佐藤 学	神奈川県衛生研究所 理化学部
高橋 英司	新潟市水道局
石橋 美幸	千葉県水道局
水野 俊彦	千葉県水道局
川上 夏紀	茨城県企業局
浅見 真紀	茨城県企業局
関川 慎也	八戸圏域水道企業団
三浦 晃一	仙台市水道局
三枝 慎一郎	広島市水道局
友永 裕一郎	広島市水道局
成田 健太郎	株式会社NJS
谷口 佳二	神戸市水道局

< 消毒副生成物分科会 >

高田 裕志	大阪広域水道企業団
-------	-----------

孝石 健	大阪広域水道企業団
福原 次朗	沖縄県企業局
塩川 敦司	沖縄県企業局
篠田 豊	東京都水道局
小林 利男	東京都水道局
辻 正仁	東京都水道局
橘高 雷太	東京都水道局
市川 豊	東京都水道局
佐藤 賢	茨城県企業局
柴 雅彦	茨城県企業局
倉田 彰弘	奈良県水道局
城山 二郎	奈良県水道局
田中 康夫	阪神水道企業団
中村 英靖	阪神水道企業団
中井 喬彦	横浜市水道局
宮田 雅典	大阪市水道局
北本 靖子	大阪市水道局
山中 伸行	京都市上下水道局
船岡 英彰	京都市上下水道局
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
小牧 裕佳子	静岡県立大学
清宮 佳幸	千葉県水道局
川瀬 悦郎	新潟市水道局
庭山 秀一	新潟市水道局
白崎 伸隆	北海道大学大学院工学研究院
畑瀬 大樹	北海道大学大学院工学研究院
林 寛之	北海道大学工学部

< リスク評価管理分科会 >

小林 憲弘	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 薬学部
山田 隆志	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
江馬 眞	国立医薬品食品衛生研究所
平田 睦子	国立医薬品食品衛生研究所
加藤 日奈	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
高橋 美加	国立医薬品食品衛生研究所
三浦 稔	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
松本 真理子	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
城島 光司	国立医薬品食品衛生研究所
井上 薫	国立医薬品食品衛生研究所
町田 高広	日本水道協会

< 水質分析法分科会 >

吉田 仁	大阪健康安全基盤研究所
安達 史恵	大阪健康安全基盤研究所
平林 達也	大阪市水道局
佐田 麻紀	川崎市上下水道局
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
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
古閑 豊和	福岡県保健環境研究所
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
鈴木 俊也	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
小西 浩之	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

小杉 有希	東京都健康安全研究センター
渡邊 喜美代	東京都健康安全研究センター
中川 慎也	東京都健康安全研究センター
小田 智子	東京都健康安全研究センター
井上 亘	兵庫県立健康科学研究所
谷畑 智也	兵庫県立健康科学研究所
川元 達彦	兵庫県立健康科学研究所
鈴木 雅和	兵庫県立健康科学研究所
栃本 なお子	兵庫県立健康科学研究所
門上 希和夫	北九州市立大学環境技術研究所
仲野 富美	神奈川県衛生研究所
上村 仁	神奈川県衛生研究所
辻 清美	神奈川県衛生研究所
古川 浩司	三重県環境保全事業団
中村 弘揮	岐阜県公衆衛生検査センター

岩間 紀知	岐阜県公衆衛生検査センター
柴田 智弘	埼玉県水質管理センター
齋藤 賢知	埼玉県企業局 水質管理センター
寺中 郁夫	埼玉県企業局 水質管理センター
宮本 紫織	愛媛県立衛生環境研究所
林 幸範	横須賀市上下水道局
大家 寿彦	横須賀市健康安全科学センター
坂田 脩	埼玉県衛生研究所
渡邊 弘樹	埼玉県衛生研究所
林 千恵子	千葉県衛生研究所
横山 結子	千葉県衛生研究所
豊崎 緑	千葉県衛生研究所
粕谷 智浩	千葉県薬剤師会検査センター
浴口 典幸	千葉県薬剤師会検査センター
中島 晋也	サイエンスソフトウェア株式会社

平成 28～30 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）
研究分担者	春日 郁朗	（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	江原 和宏	（東京都水道局）
研究協力者	今井 美江	（東京都水道局）
研究協力者	中嶋 健二	（浜崎市上下水道部浄水課水質管理グループ）
研究協力者	松島 有希子	（桐田市水道局水質センター）
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	庭山 秀一	（新潟市水道局）
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	田部井 由紀子	（東京都健康安全研究センター）
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	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

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。汚染指標となる従属栄養細菌数の応用として、配水池の壁面と蛇口の初流水等を測定した。配水池内部の拭き取りでは、水面下の水道水が触れている部分は菌数が少なく、水面より上の触れていない部分の方が多数であり、残留塩素の有効性を改めて認識した。捨て水をしていない開栓直後の初流水は、残留塩素が消失して従属栄養細菌数が多数検出されるが、医療機関と大学の蛇口がレジオネラ属菌で汚染されている実態が明らかとなった。追加塩素消毒を行い、汚染は改善した。消毒効果を低下させない適切な清掃や、塩素濃度の向上に管理の徹底といった、注意喚起が改めて必要と考えられた。

塩素消毒のみに依存しないため、凝集沈澱ろ過によるウイルスの除去性に関心が寄せられていた。全てのウイルスを水道で検査するのは現実的ではなく、ウイルス指標があれば有用である。指標ウイルスを提案するため、全国の水道事業者の協力を得て水道原水を収集し、ウイルス（アデノウイルス、コクサッキーウイルス、A型肝炎ウイルス、マウスノロウイルス、トウガラシ微斑ウイルス）を添加して人工原水とし、凝集沈澱ろ過による除去率を評価した。トウガラシ微斑ウイルスの除去率は、各種ウイルスと同程度であることの再現性が確認されたことから、ウイルス指標として有効と考えられた。低いウイルス濃度に対応可能な、ナノセラム陽電荷膜とタンジェンタルフローUF膜を併用したウイルス濃縮法を構築し、100～5,000 Lからの大容量の試料水に対応可能となった。浄水場Aの凝集沈澱-砂ろ過処理によりトウガラシ微斑ウイルスは1.6-Log減少し、室内実験と同程度と再現性が得られた。通年の評価でも1.3～2.0-Logと、季節的な変動は小さかった。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。塩素消毒では、トウガラシ微斑ウイルスが見かけ上0.2-Log（PCR法評価）減少し、実質、水系感染症ウイルスの4.7-Log以上の不活化（例えばPFU法評価）に相当した。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、ウイルス対策は塩素消毒に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。現在のクリプトスポリジウム対策は、2ないし3-Logの除去（99～99.9%の除去）が可能とされる、濁度0.1度以下を維持するろ過（急速ろ過、緩速ろ過、膜ろ過等）が求められている。結果として障害調整生存年数 10^{-6} DALYsあるいは微生物許容感染リスク 10^{-4} /年の目標が達成され、感染リスクは無視できる程度しかないと考えられてきた。ところが感染しやすい種と株が存在し、かつて感染確率は1個で0.4%程度の想定だったが、今ではUSEPAで1個が10%程度の感染確率、WHOが20%と計算の前提が桁違いに変化していた。リスクを再計算した結果、障害調整生存年数 10^{-6} DALYsの目標維持には、従来の2-Log除去ではなく、3-Log以上の除去が必要であった。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、2～3-Log除去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。実際問題として、相模川ではクリプトス

ポリジウム汚染が継続して検出されていた。塩基配列はブタ由来の遺伝子型が多く検出され、幸いヒトに直ちに影響する恐れは低かったが、いつかヒトに感染する型に変化することが恐れられた。畜産排水の汚染を低減する方法として、アンモニアの存在下でアルカリ性にする簡便な処理方法を提案した。濁度 0.1 度の対策に否定的な意見が聞かれることがあり、現状を確認した。水道水質データベースによれば、浄水場出口の濁度で 0.1 度の超過がわずかに認められたが、9 割以上は目標を達成できており、問題のある系統を丁寧に対応すべきと考えられた。高感度粒子計を用いたリアルタイムな処理工程の把握と、後 PAC を用いたいわゆる二段凝集を用いる浄水場を検討したところ、清明な浄水の供給が達成されていた。二段凝集と高感度粒子計の活用は、他の浄水場にも提案できる方法と考えられた。

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 配水池と蛇口の細菌汚染への対応

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。自由生活性アメーバには角膜炎で問題となる *Acanthamoeba* や致命的な脳炎で問題となる *Naegleria fowleri* があり、汚染は極力抑えることが求められる。この汚染は浄水場で水道水を十分に消毒しても防げず、末端側で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¹⁻²⁾。水道水が給湯に用いられて塩素消毒が消失し、給湯にレジオネラ汚染が生じることも多く、水道水の使い方には注意を要する。

個々の病原体を測定するには種類が多くて限度があり、従属栄養細菌数は汚染の程度を簡易に評価する指標となる。その応用として、本研究では配水池壁面の従属栄養細菌数を測定した。工事関係者の協力を得て、配水池の清掃に立ち会うことができた。当該の配水池はいずれも簡易水道の管理下にあったが、近年に上水道に統

合されたものであった。中山間地域に設置されて数十年が経過し、今回が初めての清掃とのことであった。

国内では、2018 年(平成 30 年)のレジオネラ患者の届出数が 2,000 例と多く、年々増加しており、対策が求められている。主要な感染源は入浴施設、冷却塔などが国内外で知られているが、分子疫学の結果からは、国内事例の半数が原因不明とされる。直接の因果関係は不明であるが、当該研究において水道蛇口におけるレジオネラ汚染を見出したので、対策を検討している。海外では、水道水質の低下によりレジオネラ集団感染が報告されている³⁾。

病院は感受性の高い重篤な患者が入院しており、院内感染の防止が必須である⁴⁾。病院は災害に備えて 2,3 日分の貯水量があり、塩素消毒が消失しやすい悪条件も重なり、指針等の修正や注意喚起が必要と考えられた⁵⁾。通常、汚染があれば、洗浄を行って汚れを除き、安全をより確かにするための消毒を加える。しかし現状の配管は、洗浄が考慮されていないかもしれない⁶⁾。

汚染された蛇口の塩素濃度が 0.1mg/L 前後と少なく、放水しても消毒効果は期待できなかったことから、塩素消毒の追加を検討した。まずは最低限の塩素消毒を維持してバイオフィルムの発生や悪化を抑制することが、放水や洗浄の対策より先と考えられた。以前の結果より、追加塩素消毒を行っている医療機関はレジオネラ汚染の程度が低く、遊離塩素消毒が重要と強く示唆さ

れていた。以前から蛇口のレジオネラ属菌汚染に苦慮していた大学の貯水槽水道では、井水への切替えに伴う追加塩素消毒により、遊離塩素濃度とレジオネラ汚染が改善した例を見た。

A2 凝集沈澱ろ過によるウイルスの除去性

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⁷⁾。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⁸⁻¹¹⁾。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^{12,13)}、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¹⁴⁾、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¹⁵⁻¹⁷⁾、そのほとんどがヒト糞便由来とされていることから^{15,16)}、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澱-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¹⁸⁾。

そこで、本研究では、大容量の試料水から

トウガラシ微斑ウイルスを効果的に濃縮・回収可能なウイルス濃縮法を構築し、これを水道原水及び浄水処理水に適用することにより、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ことを目的とした。具体的には、ナノセラム陽電荷膜とタンジェントルフローUF膜を併用したウイルス濃縮法を構築し、大容量の試料水からのトウガラシ微斑ウイルスの濃縮・回収への有効性を評価した。浄水場の協力を得て、実際の原水及び処理工程水中のトウガラシ微斑ウイルスを測定し、実浄水場の凝集沈澱ろ過によるウイルスの除去性を推察した。

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、水道を介して集団感染が生じて問題となる。国内では越生町での集団感染が発生したが、欧州最大規模のクリプトスポリジウム水系集団感染が近年に報告されるなど、対策が必要であることに未だ変わりがない^{19,20)}。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²¹⁾。

現在のクリプトスポリジウム対策は、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度以下とするろ過（急速ろ過、緩速ろ過、膜ろ過等）が求められている²²⁾。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、凝集沈澱ろ過による2-Log(99%)の除去率で、概ね10⁻⁶DALYsの目

標を達成できると想定されていた²³⁾。3-Log (99.9%)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。結果として目標が達成され、感染リスクは無視できる程度しかないと考えられてきた。

ところが感染しやすい種と株が存在し、計算の前提が狂った。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^{24, 25)}。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^{26, 27)}、WHO(世界保健機関)が20%と計算の前提が更新され^{28, 29)}、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障害調整生存年数 10^{-6} DALYs、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。

1個/10Lの原水汚染を仮定したが、国内の汚染実態にはあまり注意が払われていなかったかもしれない。そこで原虫類の検出事例の多い相模川に着目し、汚染実態と対策について検討した。過去、相模川水系ではブタ由来の遺伝子型が多く検出されている。神奈川県内の養豚施設排水は活性汚泥法等で浄化処理されているが、クリプトスポリジウムに関しては除去しきれないため、環境中に排出される場合がある^{30, 31)}。糞尿を含む豚舎から排出される畜産汚水の上澄を貯留すると、クリプトスポリジウムが減少する事例が経験的に観察されていた。これを明らかにして低減化対策として用いることができないか、クリプトスポリジウムが減少する貯留条件を探ることとした。畜産汚水には多量のアンモニアが存在し、クリプトスポリジウムはアンモニアによって不活性

化されるとの報告があったことから、アンモニアとpHに着目した³²⁾。

現在のクリプトスポリジウム対策である濁度0.1度に、否定的な意見が聞かれることがある。0.1度を達成できない、難しい、といったことが理由にあるのかもしれない。現状の濁度の確認と、対策として二段凝集と高感度粒子計の活用について、検討した。

B. 研究方法

B1 配水池と蛇口の細菌汚染への対応

配水池は中山間地に位置する小規模なもので(図1D)以下の仕様であった。

- ・設置年度...昭和48年
- ・容量...48t
- ・流入水...県水道用水供給事業からの受水および深井戸による自己水源
- ・次亜添加装置...無
- ・配水ポンプ...水中型
- ・清掃の有無...記録なし
- ・調査日の残留塩素...0.18 mg/L

配水池の内壁面およそ2cm四方を、市販の拭き取り検査キット(BDラスパーチェックふき取り検査用スワブ)にて拭き取りした。拭き取り検査キットに含まれるりん酸緩衝生理食塩水10mLに、滅菌済み1% Tween 80を20 μ L添加し、一分ほどよく懸濁した後の1mLを培養した。必要により試料を希釈した。

レジオネラに関しては、水道の本研究班と、レジオネラの解析が行えるレジオネラ研究班の、2つの研究班の協力により行った。具体的には「公衆浴場等施設の衛生管理におけるレジオネラ症対策に関する研究(研究代表者:前川純子)」と共同して行い、成果の一部を引用した。一般の蛇口の汚染に関する注意喚起、水道事業体の塩素濃度の調整、ビル建築物内や病院や老健施設の受水槽と蛇口の管理の徹底と言った、広範囲への波及が予想され、協力が効果的と考えている。調査の対象は、神奈川県内の3医療機関とし、比較対象として1研究機関を加えた。蛇口水、受水槽水等を水試料として採取した。

レジオネラ属菌及び従属栄養細菌数の水試料は、25%チオ硫酸ナトリウム 1ml を添加した滅菌容器に 500ml を採取した。シャワーや蛇口からの水は、意図して開栓直後に採取した。温度は採取時に、pH は実験室に搬入時にガラス電極法で、測定した。遊離残留塩素濃度は DPD 法(ハンディ水質計アクアブ AQ-101 型、柴田科学)を用いて実験室に搬入時に測定した。各試料は冷蔵にて実験室に搬送した。水質とレジオネラ汚染の関連性を解析するために、水試料を対象に、各種理化学項目を定法により測定した。*Legionella* 属菌の分離は以下の方法で行った。すなわち、試料は直径 47mm、孔径 0.2 μ m のポリカーボネートメンブランフィルターでろ過し、5ml の 50 倍希釈 PBS で再浮遊した。試料の浮遊液は 0.5ml を 50 \square 、20 分の加熱処理を行った。別の 0.5ml に同量の pH2.2 緩衝液を加え、4 分間酸処理した。未処理の試料及び処理後の浮遊液を 50 倍希釈 PBS で 10 倍段階希釈し、原液と 10 倍および 100 倍希釈液の各 100 μ l を MWY 寒天平板培地(Oxoid)及び GVPC 寒天平板培地(日水製薬)に塗抹し、36 \square で 7 日間培養した。*Legionella* 属菌を疑う集落を BCYE α 寒天平板培地(Oxoid)に転培し、性状により鑑別を行った。*Legionella* 属菌遺伝子の LAMP 法検出は、Loopamp レジオネラ検出試薬キット E(栄研化学)を用いた。メンブランフィルターでろ過濃縮後、5ml の 50 倍希釈 PBS で再浮遊した試料に対して、キット添付の説明書に従って実施した。調査試料から分離された *Legionella* 属菌は、LEG (genus *Legionella* 16S rRNA gene)および *Lmip* (*L. pneumophila* macrophage infectivity potentiator gene)のプライマーを用いた PCR により *Legionella* 属菌と *L. pneumophila* であることを決定した^{33, 34)}。さらに、型別用血清(デンカ生研)を用いて型別した。従属栄養細菌数は、定法に従い R2A 寒天培地(BD)に接種し、混釈培養法により 25 \square で 7 日間培養で求めた。培養後、集落数を計数した。

医療機関におけるレジオネラ汚染対策として、受水槽に次亜塩素酸ナトリウムを添加し、レジオ

ネラ汚染への効果を検証した。対象医療機関に次亜塩素酸ナトリウム添加装置を設置した。遊離塩素濃度のセンサーが高価であること、センサーの校正が煩雑であり医療機関での管理に向かないことから、フィードバック制御は行わず、単純な一定速度の添加とした。添加量は水道水使用量から計算し、遊離残留塩素濃度が +0.5mg/L を添加の目標とした。

上述の医療機関とは別に行った、大学構内の蛇口におけるレジオネラ測定は、初流水約 4 L を採水して定法に従い検査した。2017(H29)年度末に大学内の複数の建物において、水道事業体からの受水から、ほとんどを自己水源の井水でまかなう水供給システムへ切り替えがあり、影響が大きかった。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 μ m) 次亜塩素酸ナトリウム注入であった。切り替え後は、遊離塩素が微量(\sim 0.2 mg/L)に残留している給水栓を重点的に調査した。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 メンブランフィルター(孔径 0.2 μ 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、GVPC 培地を用いて 37 $^{\circ}$ C で 7 \sim 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³⁵⁾。

B2 凝集沈澱ろ過によるウイルスの除去性

CCL4 に挙げられている水系感染症ウイルスとして、培養可能なアデノウイルス 40 型 Dugan 株、コクサッキーウイルス B5 型 Faulkner 株、A 型肝炎ウイルス IB 型 HM175/18f 株を使用した。また、ヒトノロウイルスの代替として広く用いられているマウスノロウイルス I 型 CW1 株に加え、トウガラシ微斑ウイルス pepIwate-Hachiman1 株、

大腸菌ファージ MS2 を使用した。ウイルスはそれぞれ A549 細胞、BGM 細胞、FRhK-4 細胞、RAW264.7 細胞、*Nicotiana benthamiana*、大腸菌を用いて培養し、ウイルス濃度をリアルタイム定量 PCR 法により定量した。

トウガラシ微斑ウイルスを 10^3 lesions/mL、他の精製したウイルスを 10^{2-3} PFU/mL になるように、水道原水に同時に添加した。水道原水 A~H(凝集沈澱-砂ろ過処理を実施している全国 8 箇所の浄水処理場原水 (pH: 7.0~7.7, 濁度: 0.4~4.6 NTU, DOC: 0.6~3.7 mg/L, UV260: 0.01~0.09 cm^{-1}) を実験原水とし、角型ピーカーに 2 L を用意した。ここに、凝集剤として従来から広く用いられている塩基度が 50% のポリ塩化アルミニウム (PACI-50s, Al_2O_3 : 10.1%, SO_4 : 2.9%, 比重: 1.2) を 1.08~2.70 mg-Al/L (水道原水採水時の各浄水処理場における凝集剤添加濃度) になるように添加し、直ちに (予備試験の結果を用いて) HCl あるいは NaOH にて pH を 7 に調整した。これを G 値 200 s^{-1} (197 rpm) にて 1 分間急速攪拌、G 値 20 s^{-1} (42 rpm) にて 10 分間緩速攪拌した後、60 分間静置した。静置後の上澄水を、凝集沈澱直後の試料としてウイルス濃度を測定した。上澄水を 120 m/d のろ速にて新砂 (材質: 珪砂, 実測有効径: 0.8 mm, 実測均等係数: 1.32) あるいは熟成砂 (更生作業から 6 年経過の砂, 材質: 珪砂, 実測有効径: 0.7 mm, 実測均等係数: 1.37) を充填した砂ろ過カラム (ろ層厚さ: 10 cm) に 10 分間通水した。通水 5 分後及び 10 分後のろ過水を、凝集沈澱-砂ろ過処理後の試料としてウイルス濃度を測定した。

大容量試料水に適用可能なウイルス濃縮法として、ナノセラム陽電荷膜を用いたウイルス濃縮法を検討した。まず、ウイルスの添加回収試験を行った (トウガラシ微斑ウイルスを 10^{7-10} copies/mL になるように添加)。試料水には、浄水処理工程水 40 L (浄水場 A における原水, 沈澱水, 砂ろ過水, 浄水) あるいは

水道水 100~5,000 L を用いた。残留塩素は、チオ硫酸ナトリウムの添加により中和した。4~7 L/min の初期流束にて専用ハウジングに収容されたナノセラム陽電荷膜 (膜孔径: 2 μm) を用いて、試料水をろ過した。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 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 回繰り返し、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、水系感染症ウイルスとタンパク質を凝集した。これを $2,500 \times g$ にて 15 分間遠心分離することにより、トウガラシ微斑ウイルスを含む上澄水と水系感染症ウイルスを含む凝集フロックを分離した。上澄水は、タンジェントアルフロー UF 膜 (分画分子量: 300 kDa) を用いて 20 mL まで濃縮した (二次濃縮 [上澄み])。一方、凝集フロックは、pH 9 の 0.15 M リン酸バッファーを添加し、160 rpm 10 分間の振とうにより再溶解した。次いで、 $4,000 \times g$ 10 分間の遠心分離で回収した上清の pH を HCl にて 7.0 に調整することで、トウガラシ微斑ウイルスの画分を 20 mL まで精製・濃縮した (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] をメンブレンフィルター (膜孔径: 0.45 μm) にてろ過した後に、核酸を抽出した。PCR 阻害の評価を目的に、二次濃縮後の試料に人工的にマウスノロウイルス及び MS2 を添加し、滅菌蒸留水に添加した場合と比較した。

QIAamp MinElute Virus Spin Kit (Qiagen) を用いてウイルス試料から DNA, あるいは RNA を抽出し、RNA については 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。抽出した DNA、あるいは合成した cDNA、TaqMan Universal Master Mix II, no UNG (Applied Biosystems)、Distilled water、各種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）を混合し、リアルタイム定量 PCR 装置（Applied Biosystems 7,300, Applied Biosystems）を用いてウイルス濃度を定量した。ウイルスの Log 除去率は、 $\text{Log}[C_0/C]$ （ C_0 : 処理前のウイルス濃度, C : 処理後のウイルス濃度）として算出した。

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におけるトウガラシ微斑ウイルスの濃度を定量した。ウイルス濃縮には当該研究で開発した、ナノセラム陽電荷膜を用いた方法を使用した。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 の初期流束にてナノセラム陽電荷膜（膜孔径: 2 μm ）に通水した。2017 年 10 月、11 月、12 月、2018 年 5 月、7 月、11 月に採水した。

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²³⁻²⁵。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^{26, 27}。WHO は 20% とした^{28, 29}。飲水量は、従来の非加熱飲水量は 1L とされたが²³、実際はずっと少ないとされ、200mL での計算を加えた³⁷。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^{23, 28, 29}。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。背景としては、相模川水系ではブタ型が多かった一方で³⁷、関西方面では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³⁸。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³⁹。感染確率の計算には、Excel (Microsoft) を使用した。

相模川水系におけるクリプトスポリジウム調査は、社家、中津川および小鮎川の試料に関して、検鏡法と平行して PCR 法を実施した。平成 22 年度から平成 27 年度の結果より、クリプトスポリジウムの PCR 法と検鏡法の定量性を比較した ($n=101$)。平成 26 年度から平成 28 年度の陽性試料より、クリプトスポリジウムの塩基配列を決定した。顕微鏡法、遺伝子検査法は定法に従い、免疫磁気ビーズ試薬、蛍光抗体染色試薬 (EasyStain)、クリプトスポリジウム遺伝子検査試薬 (Cycleave RT-PCR Cryptosporidium detection kit) を用いた。rRNA コピー数は、クリプト個数に換算して比較した。塩基配列決定はクリプトスポリジウム・ジアルジア専用シーケン

ス解析(タカラバイオ)で行った。アンモニアを用いたクリプトオーシストの不活化試験は以下の通りに行った。畜産汚水(神奈川県畜産技術センター協力)に洗浄操作を加えることで、条件の均一化を図った。その後、リン酸緩衝生理食塩水(以下、PBS)、またはアンモニウムイオン溶液(1000 mg/L、アンモニア態窒素標準液、東亜ディーケーケー株式会社)で希釈し、HCl 又は NaOH で pH を調整した。アンモニア濃度は、 700 ± 400 mg/L 程度との報告を参考にした⁴⁰⁾。それぞれの条件における pH 値は中性 7.0、酸性 5.0、アルカリ性 10.0 とし、7 日後にはほぼ変化のないことを確認した。各試料を 7 日間保管し、検鏡によってクリプト数、PCR 法によって rRNA を定量した。検鏡では、核を保持しているクリプト数とは別に、核の有無を問わず典型的な染色像を示す粒子をオーシスト様粒子として計数した。

水道水の濁度の分布は、日本水道協会の水道水質データベースを参照した(<http://www.jwwa.or.jp/mizu/list.html>)。各浄水場の系統ごとに集計された PDF から、濁度を抜粋して再掲した。結果の重複を避けるため、水道用水供給事業ではない、上水道事業の結果を参照した。分布の母集団が、濁度 0.1 度を守るレベル 4 施設の割合が高くなるように、原水の種別を表流水とダム湖沼に絞り、地下水他は含めなかった。配水途中の汚れによる影響を除外するため、ここでは浄水場出口の分布を確認し、給水栓水の測定値は参照しなかった。

C. 研究結果および考察

C1 配水池と蛇口の細菌汚染への対応

設置されてから数十年が経過する配水池の内壁面が茶色の膜で覆われて、層状になっていた(図 1A、B)。清掃の方法に関して、ただ単に中の水を入れ替えたり、沈殿物を除去するだけではなく、可能な限り内壁面の膜を除去する方が望ましいと言えた。水位面でどの程度検出に差が生じるか、拭き取りによる従属栄養細菌数の測定を試みた。上部の内壁面

は膜が存在せず、拭き取りをしても見た目は綿棒そのものの状態であった。水面下の膜部分の方が、検出数が多いと予測していたが、結果はまったくの逆で、綿棒の着色のなかった上部(図 1C の 、 、)の方が顕著に多かった。茶色の着色があった(膜が綿棒に付着した)方が検出が少なく(図 1C の 2、3、6、8、9) これは残留塩素の有効性によるものと考えられた。内壁面の東西南北で拭き取りを実施し、他の内壁面についても同様の傾向が見られた。 と の違いは、水に触れているか否かの差である。たとえ膜が存在し、汚れているように見えていても、残留塩素が有効な範囲では細菌に対する相当の抑止が作用し、一方の水面境界より上部は塩素の効果が及ばず、湿気は確保され、細菌にとって生育しやすい環境であったと考えられた。細菌を抑えるには、十分な塩素濃度とし、配水池を満水に近い水位とし、そして水位を安易に変動させるべきではないと示唆された。検出数の多かった境界より上部(上図の 、 、)から検出された従属栄養細菌数は、数日で 1,000 CFU/cm² を超えたため、百倍希釈、千倍希釈にて追加検査を実施した。結果、いずれの希釈倍率においても二週間後に 1,000 を超えて、 10^6 CFU/cm² を超過した(図では都合により >1,000 と表記している)。指針やガイドラインでは、具体的な清掃の手段や方法、清掃間隔を示していたが、これらは目標であり、必要性について言及しているに留まった。また、実施率は全配水池容量に対する割合であるため、小規模配水池ほど優先順位が低くなってしまふことが懸念された。

蛇口のレジオネラ汚染を見出した 3 医療機関と、比較対象の 1 研究機関の給水系・給湯系の状況を表 1 に示した。3 医療機関の給水系からレジオネラ属菌が検出された一方で、研究機関からはレジオネラ属菌は検出されず、受水槽の大きさや蛇口の使用頻度がレジオネラ汚染の有無あるいはその頻度の差となって現れるのかも示れない。関連すると考えられる理化学項目は、

本研究の範囲では塩素濃度以外にはなかった(表 2)。医療機関 B 及び C は独自に塩素添加装置を設置し、給水系の残留塩素濃度を 0.5 及び 0.8mg/L に設定していた。医療機関 C は自己水源を持ち、井水を RO 処理して、水道水と混合して利用していた。医療機関 A 及び研究機関 D は独自の追加塩素消毒がなかった。3 医療機関の受水槽の容量は 180~290m³ あった。医療機関 A は残塩の不足が問題であったことから、受水槽への次亜塩素酸ナトリウムの添加を 2016 年 12 月 14 日に開始した。受水槽での遊離残留塩素濃度は、添加前が 0.1 ないし 0.2 程度、添加後が 0.7mg/L 程度で推移し、予定通りであった(図 2)。以前は蛇口でかろうじて 0.1mg/L と不足気味であったが、追加塩素消毒の開始後は 5 水試料の遊離残留塩素濃度は 0.1~0.4mg/L(平均 0.25mg/L)と、初流水であっても塩素濃度がある程度維持され、改善が得られた。塩素濃度が維持されれば汚れの付着が防がれるので、十分に水を流したり、配管を洗浄したりと具体的な対策をする準備が整った。レジオネラ検査は、塩素濃度が安定して継続したと考えられる、開始から 2 か月後の 2017 年 2 月 21 日に実施した(表 3)。過去にレジオネラが検出されたことのある 5B 内科の 2 箇所の蛇口は、塩素濃度が向上し、レジオネラは検出されなかった。表では塩素添加直前が不検出もあって必ずしも因果関係が明確ではないが、検出頻度が低減し、状態は改善する方向と言えた。意図して使用頻度の少ない蛇口を検査すると、使用していない病室(3A 小児科 306 病室水道蛇口)からは、高い濃度でレジオネラが検出され続けており、蛇口の廃止が必要と考えられた。使用頻度の低い手術室準備室水道蛇口、手術室洗浄水道蛇口(右側奥)は、塩素濃度があるにも関わらず生菌が検出され、汚染の程度が高いと想像された。消毒の強化を行ったが、洗浄はしていないので、汚れの残存は承知している。塩素濃度が改善したので、捨て水や洗浄で汚染は低減する方向と期待された。LAMP 法の結果が一部不一致となったが、主に *Legionella pneumophila* を検出するキットな

ので、菌種の違いが理由と考えられた。

蛇口のレジオネラ汚染を見出した大学では、自己水源の井水に切り替えに伴う塩素消毒により、大きな改善を見た。遊離残留塩素濃度とレジオネラ濃度の関係を、井水切り替え前後の結果を合わせて図 3 に示した。井水切り替え後の試料は、遊離残留塩素濃度が不検出~0.65 mg/L に分布し、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こと、対照的であった。井水切り替えに伴う塩素消毒の徹底が、レジオネラ減少に効果的と考えられた。

C2 凝集沈澱ろ過によるウイルスの除去性

凝集沈澱-砂ろ過処理におけるウイルスの除去率を図 4 に示した。アデノウイルス、コクサッキーウイルス、A 型肝炎ウイルス、マウスノロウイルスの除去率は、それぞれ 1.3~2.4-Log、0.8~2.5-Log、1.1~2.4-Log、0.8~2.4-Log となり、トウガラシ微斑ウイルスの除去率と各種ウイルスの除去率は同程度であり、高い相関があることを確認した。すなわちトウガラシ微斑ウイルスは、他のウイルスと同程度に除去され、水系感染症ウイルスの処理性を評価する上で有効なウイルス指標であった。トウガラシ微斑ウイルスは、水環境中に他のウイルスよりも大幅に高い濃度で存在していることから¹⁵⁻¹⁷⁾、大容量の濃縮を実施しない場合であっても検出/定量できる可能性が高く、他のウイルスに比べて指標として有利と考えられた。

大容量の試料水からウイルスを濃縮するため、ナノセラム陽電荷膜を用いたウイルス濃縮法を検討した。当初はビーフエキスの凝集フロックをウイルス濃度の定量対象としたが、トウガラシ微斑ウイルス(及び MS2)は、水系感染症ウイルスやマウスノロウイルスと異なり、上澄みに残留することが判明した(図 5)。トウガラシ微斑ウイルスの定量には凝集

後の上澄みを対象とし、タンジェンタルフロ－UF 膜を用いて更に濃縮する手法を構築した。

トウガラシ微斑ウイルスを添加した試料水から、回収率を評価した(図6)。浄水処理工程水 40 L、並びに脱塩素水道水 100 L を濃縮した場合は、93%以上と高い回収率が得られた。試料水間の回収率に大きな差異も見られなかった。水道水 1,000 L 及び 5,000 L を濃縮した場合は、容量の増加に伴って回収率が低下したものの、50%以上の回収率を維持した。本研究で構築したウイルス濃縮法は、大容量の試料水からトウガラシ微斑ウイルスの濃縮が可能であり、応用が期待された。二次濃縮[フロック]の試料でPCR阻害が生じたが、トウガラシ微斑ウイルスが濃縮される二次濃縮[上澄み]にPCR阻害が生じなかったことも有利と考えられた(図7)。

浄水場 A において本濃縮法を適用し、原水、沈澱水、ろ過水、塩素処理後のトウガラシ微斑ウイルスを測定した(図8)。季節的な濃度変動は小さく、除去率は 1.3 ~ 2.0-Log (平均 1.6-Log) であった。細かく見ると、凝集沈澱単独で平均 1.2-Log の除去率であった(図9)。凝集沈澱と砂ろ過の間に、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)。一方、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 ($P > 0.05$)。

浄水場 A において得られた除去率は、前述の凝集沈澱-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) と同程度であった(図4)。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。

塩素処理によるトウガラシ微斑ウイルスの減少率は 0.2-Log (PCR 法評価) であった。この時の浄水場 A における塩素処理の CT 値(塩素濃度と接触時間の積)は約 20 mg-Cl₂ · min/L であった。塩素処理の室内実験において、トウガラシ微斑ウイルスの濃度が 0.2-Log 減少(PCR 法評価)するのに必要な CT 値の 25 mg-Cl₂ · min/L⁴¹⁾ と概ね一致した。CT 値 25 の塩素消毒は、比較的高い塩素耐性を有するコクサッキーウイルスで、4.7-Log 以上の不活化(PFU 法評価)に相当することが分かっている⁴¹⁾。以上を総合すると、水系感染症ウイルスは、浄水場 A の凝集沈澱-砂ろ過処理により物理的に 1.6-Log 除去され、消毒により 4.7-Log 以上が不活化され、合計で 6.3-Log 以上の処理性があったと推察された。

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(= Log₁₀(10 / 0.4)、あるいは = Log₁₀(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 4 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 4)。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 4)。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殿ろ過以外にも、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 5)。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。表には示さないが、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。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 0.0015DALYs 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))。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 6)。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。表には示さないが、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。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の追加、当面の対策として後述の二段凝集や排出源の対策などが考えられた。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³⁷⁾。

1 個/10L の原水汚染を仮定したが、国内の汚染実態にはあまり注意が払われていなかったかもしれない。国内ではクリプト検出の報告が少なく、汚染が少ないと思われているのかもしれないが、相模川水系では断続的にクリプトが検出され、PCR 法と検鏡法の結果に相関性もあり(図 10、相関係数(r)は 0.62)、真に汚染されていると考えられた。陽性 18 検体の塩基配列は、社家は 83% (10/12 検体)、小鮎川は 100% (3/3)、中津川は 100% (3/3) の割合でブタ由来の *Cryptosporidium suis* が検出された。支流の小鮎川および中津川流域に養豚施設が存在し、相模川水系における主なクリプト排出源は養豚施設である可能性を改めて確認した。養豚施設ではクリプトスポリジウムが強い病原性を発揮しないため、病気としての関心はあまり持たれず、

環境中に排出される場合がある^{30,31)}。いつかヒトに感染する型に変化することが恐れられるところであった。

排水処理での除去を期待し、養豚施設での導入が容易と思われる、アルカリとアンモニアを用いたクリプトスポリジウムの不活化を検討した(図 11)。豚舎から排出される畜産汚水の上澄を貯留すると、クリプトスポリジウムが減少する事例が経験的に観察されており、クリプトスポリジウムはアンモニアによって不活性化されるとの報告があったことから、アンモニアと pH に着目した³²⁾。アルカリ性かつアンモニウムイオン存在下で、rRNA 量及びクリプト数は激減した(図 12、条件 6)。アンモニウムイオンはアルカリ性になると遊離アンモニアが生成され、遊離アンモニアは生物にとって毒性が高いために、クリプトが死滅したと考えられる³²⁾。rRNA 量や核の存在はその個体の生存性の指標となりえるものであり、いずれも失われたことから、クリプトスポリジウムは死滅したと考えられた。なお、オーシスト様粒子はどの条件においても顕著な減少はなく、オーシスト壁が最後まで残った。畜産の現場において石灰を畜舎に使用することがあり、排水は高 pH になり、臭気に配慮しつつ貯留できれば、クリプトスポリジウム等を簡易に対策できると期待された。

濁度 0.1 度の対策に否定的な意見が聞かれることがあり、浄水場における濁度の分布を確認した(表 7、図 13)。ろ過池出口の濁度の統計はないので、浄水場出口の濁度で代用した。平均値の分布で 0.1 度を超えたのはわずか 1 系統(各浄水場系統ごとの集計結果)であり、99.8%(=610/611 系統)は 0.1 度以下で管理されていた。最高値の分布では、24 系統(3.9%、24/611)に超過があり、大部分の 96.1%(587/611)は 0.1 度以下であった。この 24 系統が、濁度 0.1 度の維持に苦慮している施設と考えられた。この 24 系統の困難さを理由に、0.1 度の管理を止めようとするのは、日本の水道水質にとって損失と考えられた。クリプトスポリジウム問題が生じてから

は、水道水は相当に綺麗になったと聞く(私信、神奈川県内広域水道企業団)。配水系の配管の汚れにならないように、浄水場では可能な限り、濁質を除くことが望ましい。凝集沈殿ろ過を適切に管理し、凝集剤の再凝集が生じさせないことも求められる。水道事業にとって埋設された長大な水道配管は財産であり、浄水処理に係る費用は多くなく、管路の財産を毀損しないための管理と努力は重要と考えられた。濁度 0.1 度を守ることで、国内では 1996 年以来、大きな集団感染を起こしていない実績がある。

病原体の検査には相当の時間と費用と熟練を要し、結果が出た時には、すでに水道水は配水、消費されている。濁度の目標は、今なお大事な管理指標であることに変わりがない。浄水処理工程をリアルタイムに監視、管理するには、濁度や粒子数の測定が適していると考えられた。パイロットプラント及び実プラントでの、凝集剤に硫酸バンドを用いた処理実験によると、浄水中のクリプトスポリジウムの存在量と最も相関が高かった指標は、粒子計による 4~7 μm の粒子の濃度であり、濁度はこれに次ぐ相関があると報告されている⁴²⁾。

濁度と粒子数による運転管理はすでに多くの浄水場で行われているが、あまり注意が払われておらず、活用方法を共有する意義がある。一例として横浜市小雀浄水場の場合、透過散乱型濁度計を導入し、ろ過水濁度が制御値を守っているかだけでなく、前方散乱/光遮断微粒子カウント方式の粒子計でリアルタイムに粒子数の動きを監視している。ろ過水濁度は概ね 0.03 以下、通常は 0.00 であり、処理の悪化をより早期に見つける方法として、粒子計が活用されている。粒子数が増加傾向になると、ろ過濁度上昇時の対応と同様に、処理としては前 PAC 増量(通常の凝集沈殿処理におけるポリ塩化アルミニウムの増量)後 PAC 注入(いわゆる二段凝集)と砂ろ過、原因によっては前塩素消毒の強化等々を行う

(図14) 粒子数が10個/mLを超えた場合、凝集沈殿後の処理水にPACを添加(後PAC)し、10個未満となるように制御する(表8)。しかし、そのまま後PACを継続するとろ過池への負荷が懸念されるため、迅速に適正注入率を求め、前PACを増量して沈殿処理を強化する。そして後PACの添加を停止し、ろ過池への負荷を避ける。後PACを停止できない状況となると、ろ過水を検鏡するなど、原因を調査する。多くの場合、原水中に生物が多くなっており、前塩素強化や、前PACを増量し、後PACを停止できるか検討する。凝集沈殿前のpHを若干下げて、凝集効率を高めることもある。平成29年4月の時点で2 μ m以上の粒子数はろ過水(1池)で3個/mL程度を表示し、濁度0.00度の良好な処理を維持できている。

結果が出るのが早ければ早いほど浄水処理へ直ちに反映できるので、浄水場としては大変助かっている。クリプトスポリジウム指針でも浄水処理の強化はうたわれているので、どこの事業体も同様な対応をしていると思われるが、今まで情報が共有されたことがなかった。粒子数の測定と二段凝集は、膜ろ過や紫外線処理が導入されるまでのつなぎとして提案できると考えられた。

D. 結論

D1 配水池と蛇口の細菌汚染への対応

汚染指標となる従属栄養細菌数の応用として、配水池の壁面と蛇口の初流水等を測定した。配水池内部の拭き取りでは、水面下の水道水が触れている部分は少なく、水面より上の触れていない部分の方が多数であり、残留塩素の有効性を改めて認識した。医療機関と大学の蛇口がレジオネラ属菌で汚染されている実態が明らかとなったが、追加塩素消毒を行い、汚染は改善した。消毒効果を低下させない適切な清掃や、塩素濃度の向上に管理の徹底といった、注意喚起が改めて必要と考えられた。

D2 凝集沈殿ろ過によるウイルスの除去性

塩素消毒のみに依存しないため、凝集沈殿ろ過によるウイルスの除去性に関心が寄せられていた。各種ウイルスを添加して人工原水とし、凝集沈殿ろ過による除去率を評価した。トウガラシ微斑ウイルスの除去率は各種ウイルスと同程度であることの再現性が確認され、ウイルス指標として有効と考えられた。低いウイルス濃度に対応可能な、ナノセラム陽電荷膜とタンジェンタルフローUF膜を併用したウイルス濃縮法を構築し、100~5,000Lからの大容量の試料水に対応可能となった。浄水場Aにおいて、トウガラシ微斑ウイルスは、凝集沈殿-砂ろ過処理により1.6-Log減少し、室内実験と同程度であり、再現性が得られた。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。塩素消毒では、トウガラシ微斑ウイルスが見かけ上0.2-Log(PCR法評価)減少し、実質、水系感染症ウイルスの4.7-Log以上の不活化(例えばPFU法評価)に相当した。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、ウイルス対策は塩素消毒に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。10⁻⁶DALYs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。実際問題として、相模川ではクリプトスポリジウム汚染が継続して検出されていた。塩基配列はブタ由来の遺伝子型が多く検出され、いつかヒトに感染する型に変化することが恐れられた。畜産排水の汚染を低減する方法として、アンモニアの存在下でアルカリ性にする簡便な処理方法を提案した。二段凝集と高感度粒子計を用いた、濁度管理の徹底を提案した。

E. 参考文献

1. 泉山信司、遠藤卓郎、水道における人への危害が問題となる病原微生物とその対策、水環境学会誌、2016, 39(2), 54-58
2. Cope JR, Ratard RC, Hill VR, Sokol T, Causey JJ, Yoder JS, Mirani G, Mull B, Mukerjee KA, Narayanan J, Doucet M, Qvarnstrom Y, Poole CN, Akingbola OA, Ritter JM, Xiong Z, da Silva AJ, Roellig D, Van Dyke RB, Stern H, Xiao L, Beach MJ. The first association of a primary amebic meningoencephalitis death with culturable *Naegleria fowleri* in tap water from a US treated public drinking water system. *Clin Infect Dis*. 2015 Apr 15;60(8):e36-42.
3. Zahran S, McElmurry SP, Kilgore PE, Mushinski D, Press J, Love NG, Sadler RC, Swanson MS. Assessment of the Legionnaires' disease outbreak in Flint, Michigan. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2018 Feb 20;115(8):E1730-E1739.
4. 小出 道夫、藤田 次郎、レジオネラによる院内感染と感染防止対策. 日本環境感染学会誌 2009; 24. 1: 1-8.
5. 厚生労働省医政局、災害時における医療体制の充実強化について(医政発 0321 第2号)平成 24 年 3 月 21 日
6. 日本医療福祉設備協会、病院設備設計ガイドライン(衛生設備編)HEAS-03-2011
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
 15. 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.
 16. 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.
 17. 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.
 18. 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.
 19. 埼玉県衛生部、「クリプトスポリジウムによる集団下痢症」-越生町集団下痢症発生事件-報告書(平成9年3月)
 20. Widerström M, Schönning C, Lilja M, Lebbad M, Ljung T, Allestam G, Ferm M, Björkholm B, Hansen A, Hiltula J, Långmark J, Löfdahl M, Omberg M, Reuterwall C, Samuelsson E, Widgren K, Wallensten A, Lindh J. Large Outbreak of *Cryptosporidium hominis* Infection Transmitted through the Public Water Supply, Sweden. *Emerg Infect Dis.* 2014 Apr;20(4):581-9. doi: 10.3201/eid2004.121415.
 21. 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.
 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. 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)
 24. 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.
 25. 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.
26. 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.
 27. 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.
 28. 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>
 29. WHO, Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, ISBN 978 92 4 154815 1, 2011, p. 132.
 30. 諏訪 守、鈴木 穰: 活性汚泥処理によるクリプトスポリジウムの除去実験, 第 34 回日本水環境学会年会講演集, p64 (2000)
 31. 秋葉道宏 他: 畜産排水処理施設におけるクリプトスポリジウムの排出と除去性の調査、公共用水域の人畜由来汚染による健康影響リスクの解明と制御に関する研究、環境省環境保全研究、p4.18-4.22(2010)
 32. Michael B.Jenkins,Dwight D. Bowman,William C.Ghirose : Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts by Ammonia , *Applied and Environmental Microbiology* , Vol.64,No2,p.784-788(1998)
 33. 山本啓之: PCR 法による *Legionella* 属細菌の検出・同定. *日本臨床*, 50 特別号: 394-399, 1992.
 34. Mahbubani MH, Bej AK, Miller R, Haff L, DiCesare J, and Atlas RM : Detection of *Legionella* with polymerase chain reaction and gene probe methods. *Molecular and Cellular Probes*, 4: 175-187, 1990.
 35. 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.
 36. 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.
 37. 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
 38. 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
 39. 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
 40. 川村 英輔、田邊 眞、鈴木 一好: リン結晶化法を用いた豚舎汚水からのリン回収の可能性, *日豚会誌*, 48(1), pp.1-9(2011)
 41. 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2017). トウガラシ微斑ウイルスと水系感染症ウイルスの塩素消毒耐性の比較: 感染性評価手法と PMA-PCR 法の併用による評価. 第 51 回日本水環境学会年会講演集: 622.
 42. Nieminski E.C.Nieminski, Ongerth J.E.(1995) ; Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration,

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. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Murai, K. (2017). Assessment of the efficacy of membrane filtration processes to remove human enteric viruses and the suitability of bacteriophages and a plant virus as surrogates for those viruses. *Water Research* **115**: 29–39.
3. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Murai, K. and Aochi, A. (2017). Elimination of representative contaminant candidate list viruses, coxsackievirus, echovirus, hepatitis A virus, and norovirus, from water by coagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* **326**: 110–119.
4. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Marubayashi, T. and Murai, K. (2016). Investigation of enteric adenovirus and poliovirus removal by coagulation processes and suitability of bacteriophages MS2 and ϕ X174 as surrogates for those viruses. *Science of the Total Environment* **563-564**: 29–39.
5. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Marubayashi, T. (2016). Effect of coagulant basicity on virus removal from water by polyferric chloride. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* **65**(4), 322–329.
6. Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Ohno, K. (2016). Characterization of recombinant norovirus virus-like particles and evaluation of their applicability to the investigation of norovirus removal performance in membrane filtration processes. *Water Science and Technology: Water Supply* **16**(3), 737–745.
7. 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.
8. 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.
9. 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
10. Kuroki T, Watanabe Y, Teranishi H, Izumiyama S, Amemura-Maekawa J, Kura F. Legionella prevalence and risk of legionellosis in Japanese households. *Epidemiol Infect.* 2017 May;145(7):1398-1408.
11. 橋本温、土岡宏彰、泉山信司、中野勲、遠藤卓郎、最確数法を用いた簡便なクリプトスポリジウム計数法の開発、環境技術、46 巻 (2017) 11 号 p. 601-608
12. 泉山信司、遠藤卓郎、水道における人への危害が問題となる病原微生物とその対策、

- 水環境学会誌、2016, 39(2), 54-58
13. Asami, T., Katayama, H., Torrey, J. R., Visvanathan, C. and Furumai, H., 2016. Evaluation of virus removal efficiency of coagulation-sedimentation and rapid sand filtration processes in a drinking water treatment plant in Bangkok, Thailand. *Water Res.* 101, 84–94.
 14. 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.
 15. Canh, V.D., Kasuga, I., Furumai, H., Katayama, H., 2018. Impact of various humic acids on EMA-RT-qPCR to selectively detect intact viruses in drinking water. *J. Water Environ. Technol.* 16, 83–93.
 16. Kato, R., Asami, T., Utagawa, E., Furumai, H., Katayama, H., 2018. 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 Res.* 132, 61–70.
- 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. 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.
 4. 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
 5. 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.
 6. 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.
 7. 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2017). トウガラシ微斑ウイルスと水系感染症ウイルスの塩素処理性の比較. 第 25 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2017/11/9–10.
 8. 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦 (2017). トウガラシ微斑ウイルスと水系感染症ウイルスの塩素消毒耐性の比較: 感染性評価手法とPMA-PCR法の併用による評価. 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15–17.
 9. 白崎伸隆, 村井一真, 松下拓, 松井佳彦 (2016). 膜ろ過処理による水系感染症ウイルスの除去. 第 19 回日本水環境学会シンポジウム, 秋田, 2016/9/13–15.
 10. Vu Duc Canh, Hiroyuki Katayama, and

- Hiroaki Furumai (2017) Applicability of EMA-qPCR method to detect damaged virus in drinking water under presence of organic compounds, 第 51 回日本水環境学会年会 (3/15-17, 熊本)
11. Torrey, Jason; Asami, Tatsuya; Katayama, Hiroyuki; Furumai, Hiroaki and Hashimoto, Atsush, Evaluating Virus Removal Efficiency in Drinking Water Treatment Plants with Indigenous Pepper Mild Mottle Virus, 第 50 回日本水環境学会年会, 徳島, 2016/3/16-18.
 12. Vu Duc Canh, Hiroyuki Katayama, and Hiroaki Furumai (2016) Behavior of humic acid recovery during the Mg²⁺ concentration method for drinking water samples, the 12th International Symposium on Southeast Asian Water Environment, pp.397-402. (28-30 November, Hanoi, Vietnam)
 13. 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.
 14. 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.
 15. 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
 16. 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
 17. 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
 18. 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
 19. 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
 20. 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
 21. 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
 22. 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
 23. 泉山信司, 従属栄養細菌数の活用・途中配管や末端蛇口の汚染実態, 東京大学水環境制御研究センター (RECWET) ワークショップ「水道給配水系における細菌管理の課題と最新の動向」, 平成 29 年 11 月, 東京
 24. 黒木俊郎, 泉山信司, 大屋日登美, 鈴木美雪, 前川純子, 倉文明, 医療機関の給水系におけるレジオネラ属菌汚染調査, 日本水道協会水道研究発表会, 2016 年 11 月, 京都市
 25. 泉山信司, 倉文明, 大屋日登美, 黒木俊郎, 病院の蛇口におけるレジオネラ汚染の検出, 環境技術学会, 2016 年 9 月, 姫路市
 26. 中野勲, 鈴木允執, 吉田圭吾, 泉山信司, 遠藤卓郎, 橋本温 (2016) 水道原水を対象としたクリプトスポリジウム計数への MPN

- 法の導入、日本水環境学会第 50 回年会、徳島
27. 泉山信司、飲料水の危機事案に対する関係機関の連携、病原微生物への対応、第 29 回公衆衛生情報研究協議会シンポジウム、2016 年 1 月、埼玉県和光市
28. 渡邊洋大、泉山信司、岩谷梓、齊藤巧介、成澤千秋、上村郁子、関山真樹、北村壽朗、相模川水系における遺伝子検出法を用いた原虫調査、日本水道協会水道研究発表会、2016 年 11 月、京都市
29. 泉山信司、松下拓、秋葉道宏、片山浩之、水道の微生物学的な安全性向上に向けた取り組み、日本水道協会水道研究発表会、2016 年 11 月、京都市
- 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

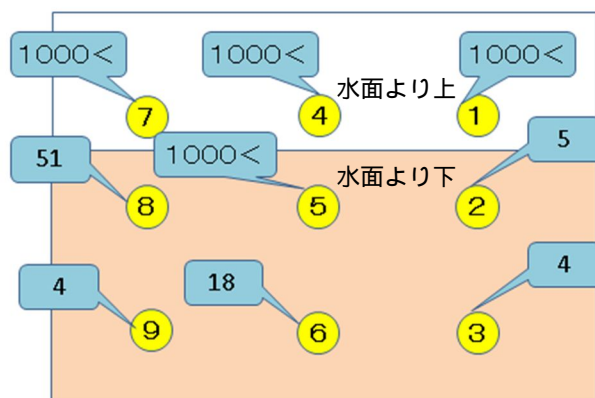
A) 配水池 A の内壁面



B) 綿棒による厚い膜の拭き取り



C) 北壁から拭き取りの従属栄養細菌数



D) 配水池外観



図 1 配水池壁面の従属栄養細菌数

C : フキダシ内の数値が測定値で単位は CFU/cm²、丸数字は本文の測定箇所を意味する

表 1 各機関における給水系及び給湯系の状況

機関	A	B	C	D
配管の材質				
給水	硬質塩化ビニルパイプ鋼管(VA) 埋設部 (HIVP)	水道用内外面硬質塩化ビニルパイプ鋼管 水道用硬質塩化ビニルパイプ鋼管	ビニルパイプ鋼管 (SGP-VA)	塩化ビニルパイプ鋼管(VLP) 水道用硬質塩化ビニルパイプ鋼管 (SGP-VA)
給湯	耐熱性硬質塩化ビニルパイプ鋼管 (HTLP)	屋内配管用ステンレス鋼管 ポリブチレン管	銅管	耐熱性硬質塩化ビニルパイプ鋼管
塩素の添加	なし	あり	あり	なし
受水槽の容量(m ³)	250	290	180	5、58
高置水槽の容量(m ³)	19×2	33、17	なし	1.5、なし
貯湯槽の容量(m ³)	4.5×2、1.5×2	6.0	5.0×2	なし、1.2×2
水道原水の種類	井水	表流水	表流水	表流水
井水使用の有無		なし	あり	なし
給湯方式	集中	集中	局所、集中	局所、集中
温度				
行き ()	60	60	60	60
返り ()	55	55	55	55

表2 給水系における理化学項目と従属栄養細菌数

機関	A	B	C	D
温度()	27.6	28.3	22.6	23.6
pH	7.8	7.4	7.2	7.4
TOC(mg/L)	0.07	0.45	0.9	<0.3
NH ₄ ⁺ (mg/L)	<0.1	0.03	<0.1	<0.1
Ca ²⁺ (mg/L)	19.2	20	4.2	16.2
Mg ²⁺ (mg/L)	6.0	7.0	1.0	4.0
Cl ⁻ (mg/L)	4.3	9.0	1.8	7.2
Fe (mg/L)	<0.05	<0.05	0.01	<0.05
Mn (mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Zn (mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	0.04
Cu (mg/L)	<0.05	0.01	0.01	0.04
Ni (mg/L)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
遊離残留塩素(mg/L)	0.07	0.15	0.83	0.38
HPC(CFU/ml)	41	5253	1.2	13.2

TOC：総有機炭素、HPC：従属栄養細菌数

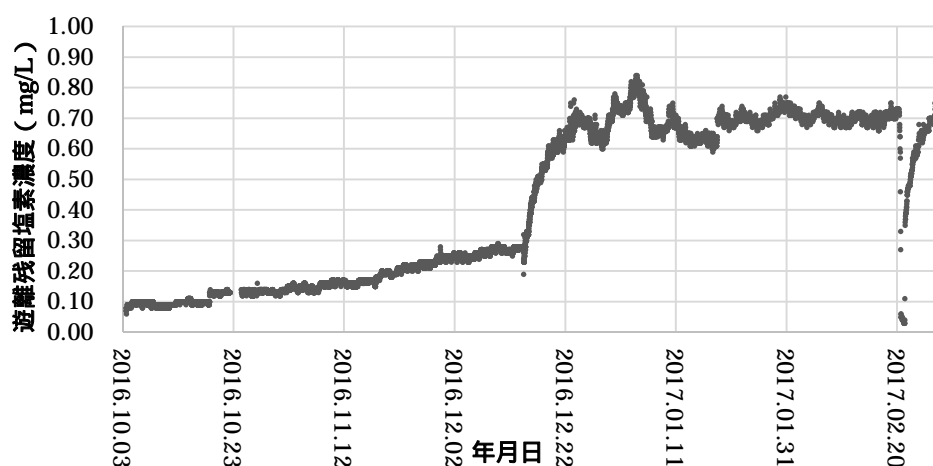


図2 受水槽の塩素濃度の推移

12月14日に追加塩素消毒を開始した。開始前は0.1ないし0.2mg/Lと低い濃度で推移し、気温の低下と共に濃度は上昇傾向にあった。濃度のフィードバック制御はしていない。追加塩素は+0.5mg/Lを目標に一定量の注入とし、塩素濃度はおよそ1週間後に0.7mg/Lで定常状態に達した。追加塩素消毒の開始直後は年始年末や連休が影響し、塩素濃度が若干上下し、1月の半ばから濃度が安定した。濃度計を時々校正した。2月21日に受水槽の清掃点検があり、測定値が一旦落ちて、再開後に回復している。

表3 医療機関 A において追加塩素を行った前後の検査結果

検体名	採取日	温度 (°C)	遊離残留 塩素 (mg/L)	LAMP (核酸検出)	レジオネラ培養		
					検出菌および血清型	菌数 (CFU/100mL)	
5B内科 処置室給湯蛇口	給水系	2015年11月18日	31.5	0.02	+	<i>Legionella</i> sp.	10
	給水系	2016年10月3日	21.7	0.09	-		不検出*
	給水系	2017年2月21日	17.1	0.30	-		不検出
	給湯系	2017年2月21日	50.1	0.10	-		不検出
5B内科 談話室水道蛇口	給水系	2015年11月18日	29.2	0.03	+	<i>Legionella pneumophila</i> 血清群5	180
	給水系	2016年10月3日	25.4	0.07	-		不検出
	給水系	2017年2月21日	19.7	0.30	-		不検出
	給湯系	2017年2月21日	44.0	0.10	-		不検出
3A小児科306 病室水道蛇口	給水系	2015年11月18日	25.3	0.04	+	<i>Legionella pneumophila</i> 血清群1および5	1,670
	給水系	2016年10月3日	39.7	0.02	+	<i>Legionella pneumophila</i> 血清群5 <i>Legionella anisa</i>	920
	給水系	2017年2月21日	37.8	0.10	+	<i>Legionella feeleii</i> 血清群1	1,100
	給湯系	2017年2月21日	34.7	0.05	+	<i>Legionella feeleii</i> 血清群1 <i>Legionella pneumophila</i> 血清群5 <i>Legionella anisa</i>	1,300
手術室 準備室水道蛇口	給水系	2015年11月18日	23.5	0.03	-	<i>Legionella feeleii</i> 血清群1	130
	給水系	2016年10月3日	22.1	0.09	-	<i>Legionella</i> sp.	2,160
	給水系	2017年2月21日	24.4	0.40	-	<i>Legionella feeleii</i> 血清群1	240
	給湯系	2017年2月21日	46.5	0.10	-		不検出
手術室 洗浄水道蛇口 (右側奥)	給水系	2015年11月18日	24.7	0.03	+	<i>Legionella</i> sp.	3,320
	給水系	2016年10月3日	35.7	0.06	-	<i>Legionella</i> sp.	20
	混合	2017年2月21日	38.2	0.20	+	<i>Legionella feeleii</i> 血清群1 <i>Legionella anisa</i>	100
受水槽	給水系	2015年11月18日	18.0	0.11	+	<i>Legionella pneumophila</i> 血清群5	120
	給水系	2016年10月3日	21.2	0.10	-		不検出
	給水系	2017年2月21日	14.2	0.20	-		不検出

*不検出 (10CFU/100mL 未満)

追加塩素消毒は2016年12月より行い、網掛はそれ以前の測定結果を意味する

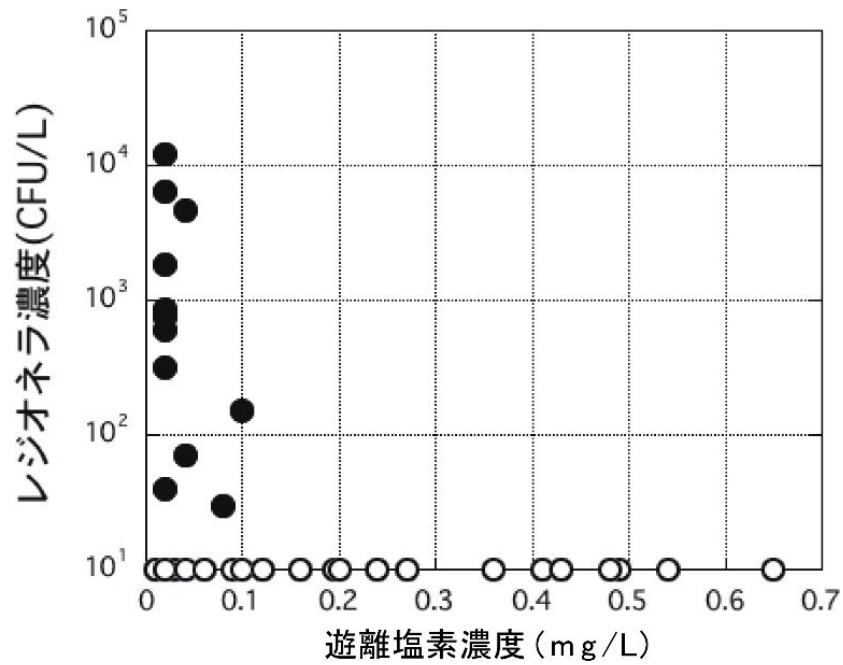


図3 大学の給水栓水の遊離残留塩素濃度とレジオネラ濃度の関係

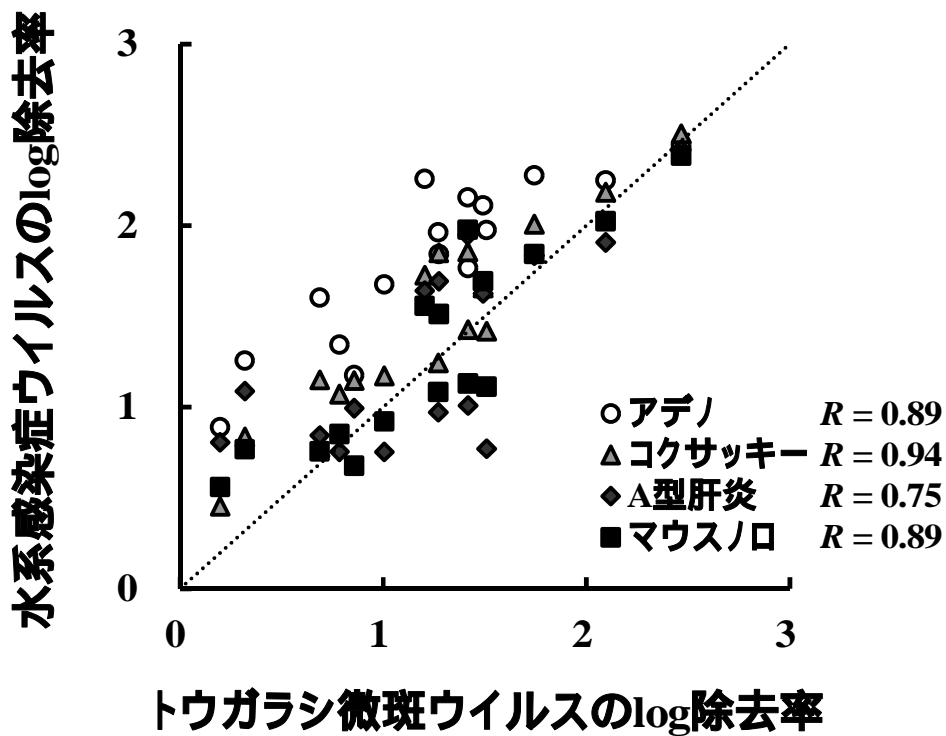


図4 凝集沈澱処理、および凝集沈澱-砂ろ過処理におけるトウガラシ微斑ウイルスと各種ウイルスの除去率の関係

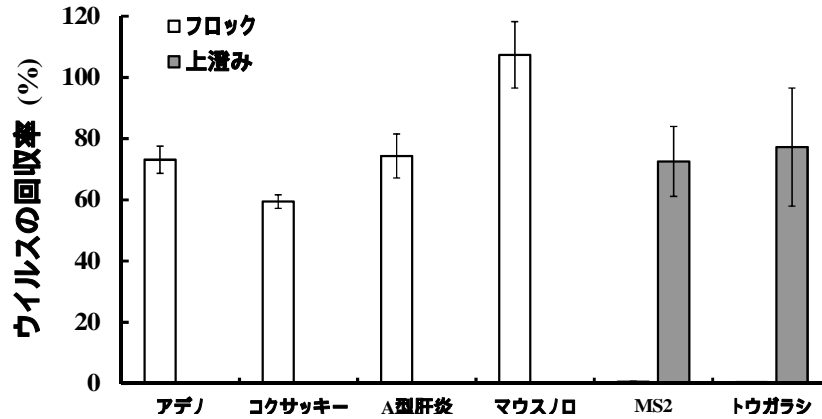


図5 ビーフエクス凝集後のフロックおよび上澄みにおけるウイルスの回収率
(各値は3回の実験結果の平均値にて表記)

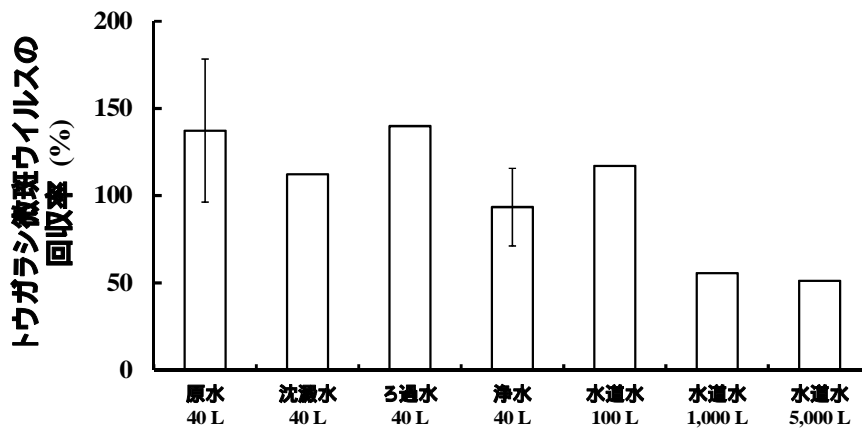


図6 試料水の種類および通水量がトウガラシ微斑ウイルスの回収率に及ぼす影響
(原水および浄水の各値は2回の実験結果の平均値にて表記)

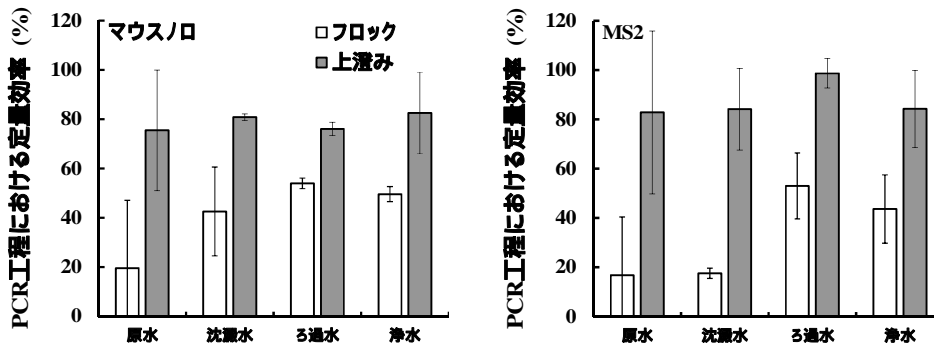


図7 濃縮した浄水場Aの各処理工程水におけるPCR阻害性
(各値は2回の採水における実験結果の平均値にて表記)

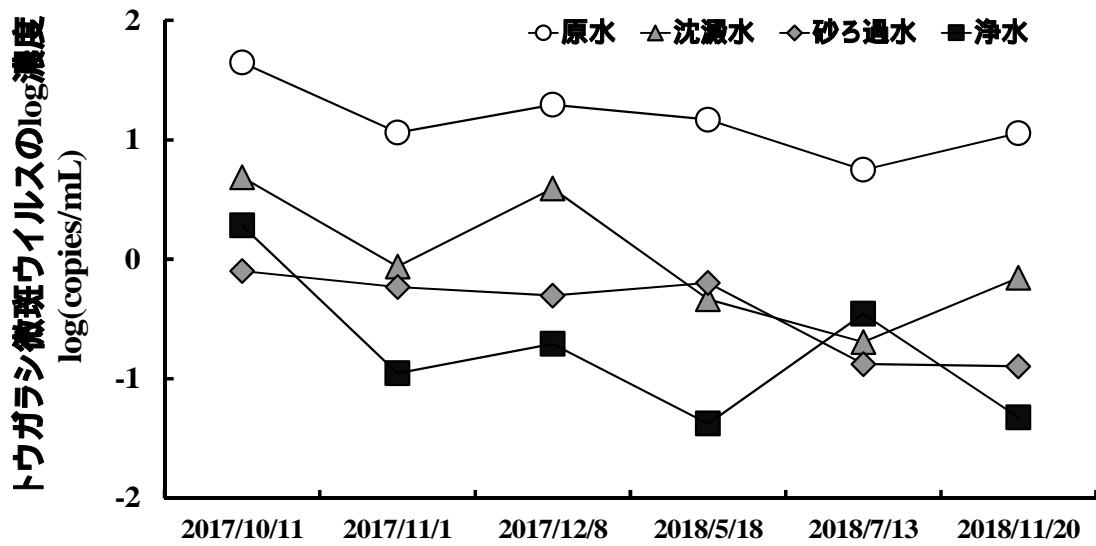


図8 浄水場 A の各処理工程水におけるトウガラシ微斑ウイルス濃度

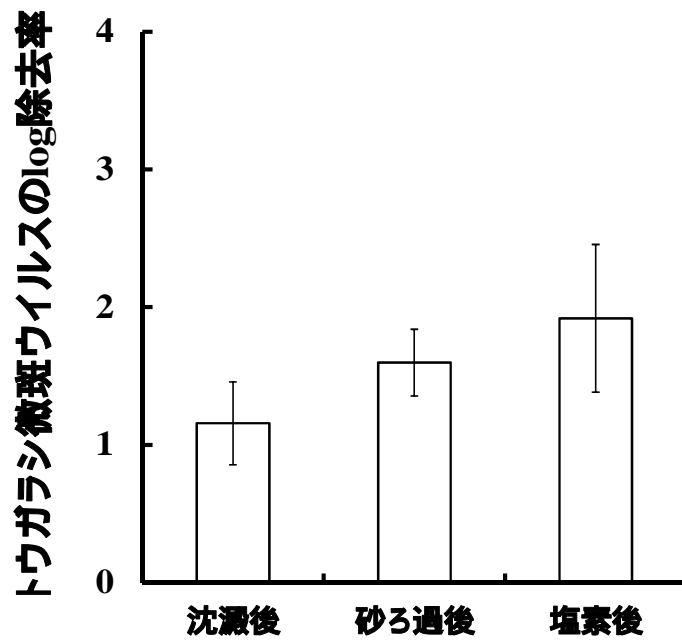


図9 浄水場 A におけるトウガラシ微斑ウイルスの除去率
各値は図8で測定した6回の平均値として求めた

表4 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5 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6 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

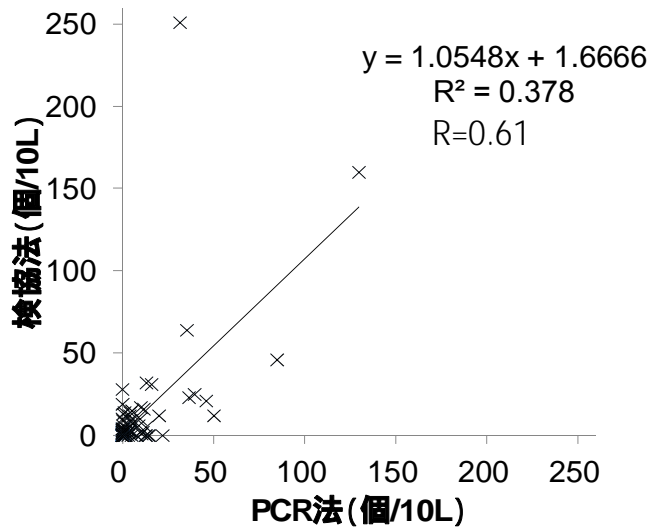


図 10 クリプトスポリジウム検査のPCR法と顕微鏡法の相関

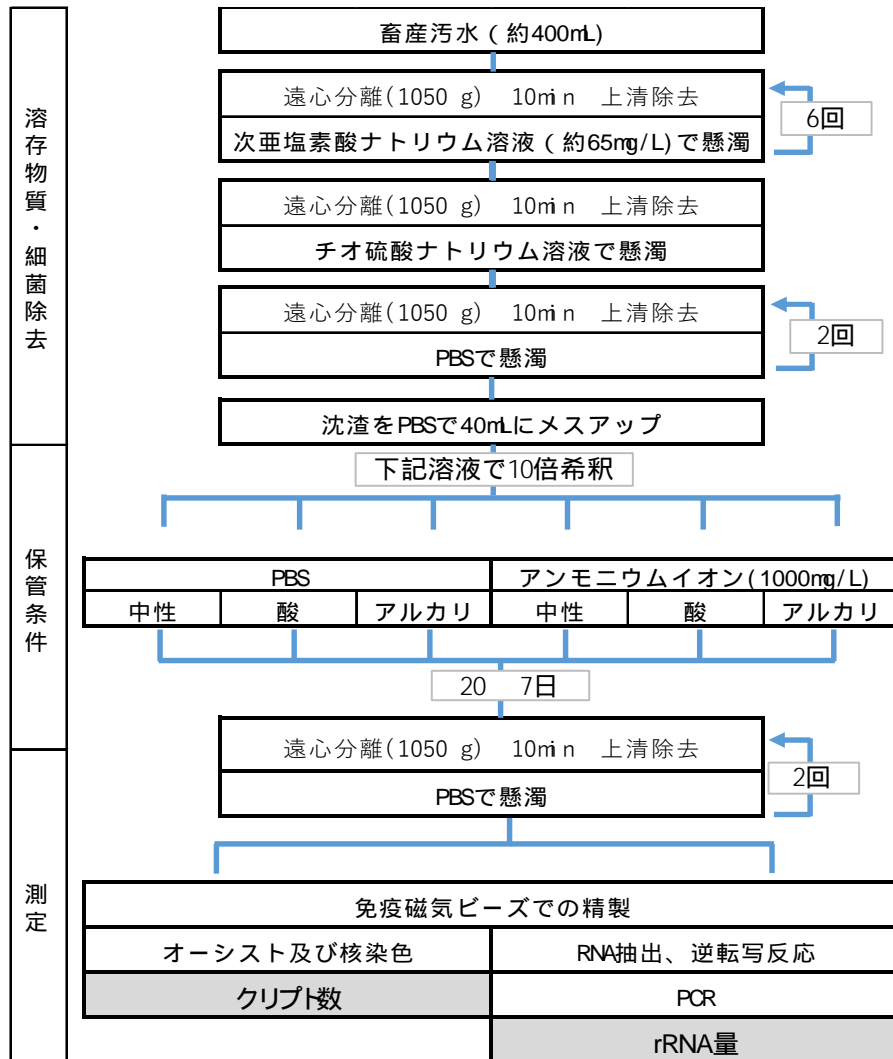


図 11 クリプトスポリジウム不活化実験の流れ図

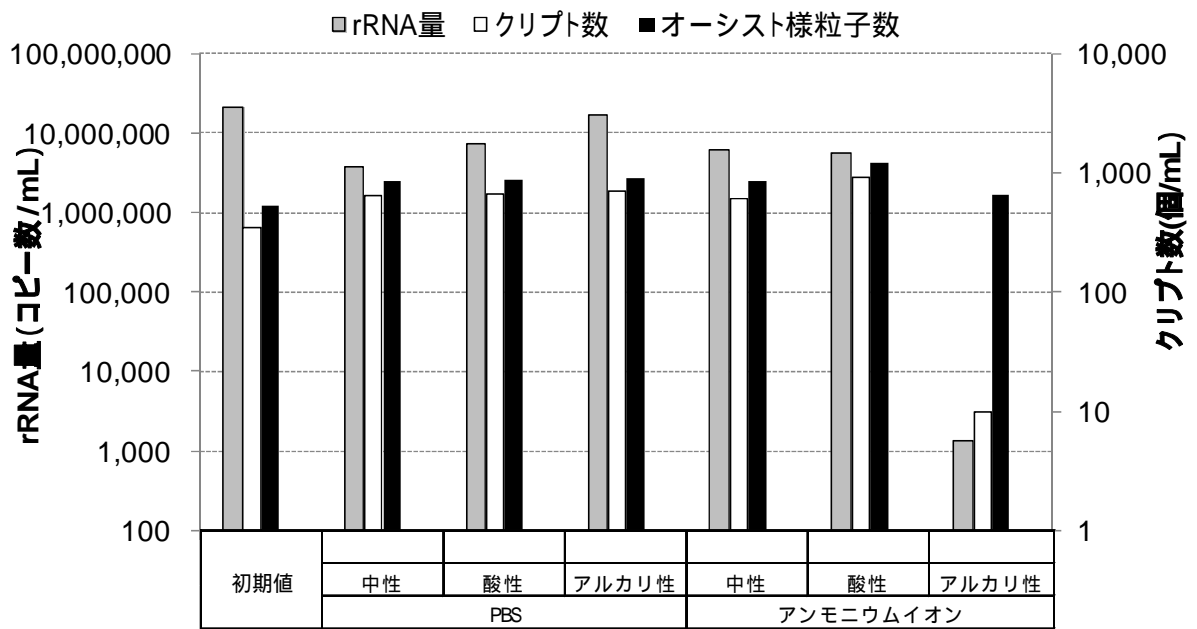


図 12 クリプトスポリジウムが減少する pH とアンモニア条件の検討

表7 浄水場出口の濁度の分布 (H26年度(2014))

測定値の種別	全系統数 n =	濁度の測定値の分布(度) (濁度の階級毎の系統数)										
		~0.1	~0.2	~0.4	~0.6	~0.8	~1.0	~1.2	~1.4	~1.6	~2.0	2.1~
最高値、表流水	464	441	16	6	0	0	0	1	0	0	0	0
最高値、ダム湖沼	147	146	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均値、表流水	464	463	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均値、ダム湖沼	147	147	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

日本水道協会の水道水質データベースより抜粋

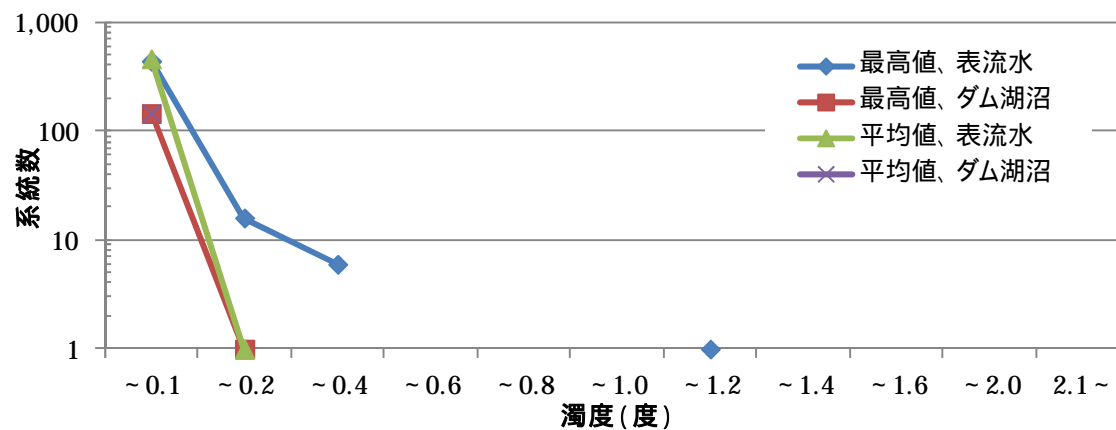


図13 浄水場出口の、濁度の分布 (H26年度(2014)、表7より再掲)

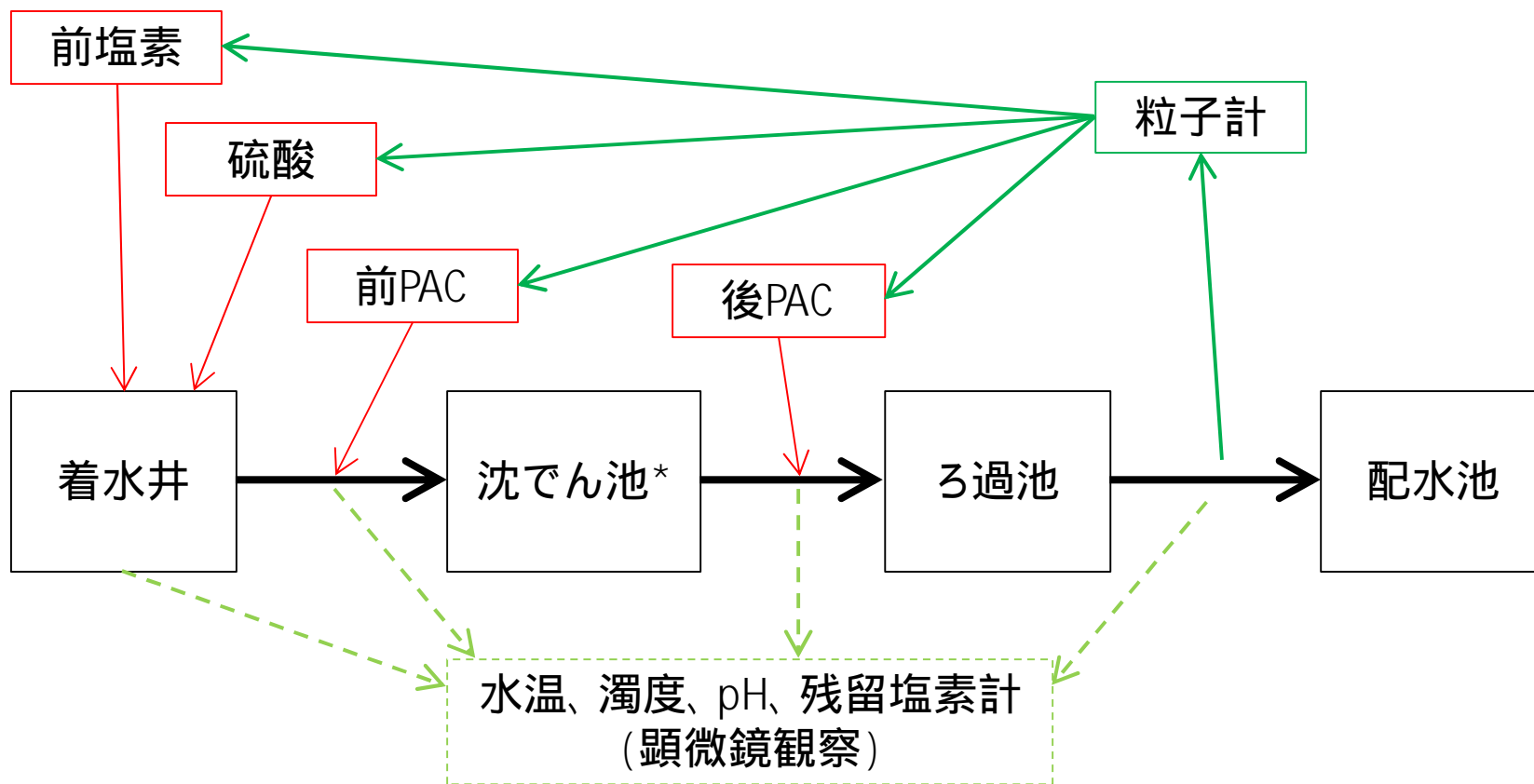


図 14 浄水処理工程、粒子数の監視と制御の概略図

*パルセーター（スラッジブランケット型脈動式高速凝集沈でん池）

表8 小雀浄水場におけるろ過池出口の粒子数制御の例

(1系の7月22日から48時間分の計測値、制御値一覧)

日時	原水濁度	前PAC注入率 (mg/L)	凝集沈殿後の濁度	後PAC注入率 (mg/L)	ろ過池粒子数 (個/mL)	説明
7/22 06時	3	24.5	0.1	1.6	1	
07時	3	24.2	0.1	1.7	1	
08時	3	24.3	0.1	1.6	1	
09時	3	24.3	0.1	1.7	1	
10時	3	24.3	0.1	1.6	1	
11時	3	24.2	0.1	1.7	1	
12時	3	24.1	0.1	1.6	1	
13時	3	24.1	0.1	1.6	1	
14時	3	24.7	0.1	1.6	2	
15時	3	26.0	0.1	1.7	3	
16時	3	25.9	0.1	1.6	5	
17時	3	26.8	0.2	1.9	8	
18時	3	26.8	0.4	2.4	11	原水濁度に変化はないが、凝集沈殿後の濁度が上昇を開始、ろ過池の粒子数も上昇を開始、前PAC、後PACの注入率を上げて対応
19時	3	26.7	0.6	2.9	27	
20時	3	26.7	0.8	2.8	25	
21時	3	27.6	0.8	3.5	25	
22時	3	28.2	0.7	3.6	15	
23時	3	28.2	0.6	2.7	8	
7/23 00時	3	28.3	0.5	2.5	5	
01時	3	28.4	0.4	2.5	2	
02時	3	27.1	0.3	2.5	2	
03時	3	26.3	0.2	2.4	2	
04時	3	24.6	0.1	1.9	2	凝集沈殿後の濁度と粒子数が戻り、PACの注入率を下げた
05時	3	24.5	0.1	1.8	2	
06時	3	24.4	0.1	1.8	2	
07時	3	24.7	0.1	1.6	4	
08時	3	24.9	0.1	1.8	5	
09時	3	24.8	0.1	1.8	5	
10時	3	23.2	0.1	1.7	4	
11時	3	21.8	0.1	1.6	4	
12時	3	22.7	0.1	1.7	5	
13時	3	24.4	0.1	1.8	5	
14時	3	24.4	0.1	1.8	4	
15時	3	24.3	0.1	1.6	4	
16時	3	24.3	0.1	1.6	5	
17時	3	25.7	0.1	2.1	6	原水と凝集沈殿後に変化ないが、ろ過池の粒子数が上昇を開始、主に後PACの注入率を上げて対応し同時に前PACも予防的に若干増量
18時	3	26.3	0.1	2.4	9	
19時	3	26.4	0.1	2.4	12	
20時	3	26.4	0.1	2.5	13	
21時	3	26.3	0.1	2.5	13	
22時	3	25.5	0.2	2.7	14	
23時	3	24.6	0.2	2.5	10	
7/24 00時	3	24.6	0.2	2.2	7	
01時	3	24.2	0.1	1.8	5	粒子数が10を下回ったので、後PACの注入率を下げた
02時	3	24.1	0.1	1.8	3	
03時	3	24.5	0.1	1.9	3	
04時	3	24.4	0.1	1.8	3	
05時	3	23.9	0.1	1.7	2	

*値の変化を強調するため、前PAC注入率が26.5、凝集沈殿後濁度が0.2、後PACが1.9、粒子数が6個を超えた値にアンダーライン
この間、ろ過池出口の濁度は0.00を維持している
数値はいずれも1時間平均の値
この間、pHは7.0から7.1の間で制御し(原水は7.7から8.4)、アルミニウムの溶出を防ぎつつ、凝集効率を高めていた

平成 28～30 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
総括研究報告書

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・西野 真之	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・川上 夏紀	茨城県企業局 水質管理センター
	水野 俊彦・渡部 祐介	千葉県水道局 水質センター調査課
	笠原 典秀・河村 裕之	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・江崎 智昭	神戸市水道局事業部水質試験所
	友永 裕一郎・三枝 慎一郎	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 G
	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。

平成28～30年度における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）、神奈川県衛生研究所及び国立保健医療科学院が実施した結果をとりまとめた。3年間の調査を通じて原水では154種類、浄水では93種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別に見ると原水、浄水共に除草剤が最も多かった。監視農薬のカテゴリー別に見ると、対象リスト農薬掲載農薬（以下対象農薬）が原水では92種、浄水では53種が検出されており、原水では対象農薬の約77%が検出されている。それ以外のカテゴリーでは原水はその他農薬が30種、未分類農薬が20種、浄水ではその他農薬が21種検出されていた。

平成28～30年度の実態調査における検出指標値の推移をみると、平成28～30年度実態調査における検出指標値の最大値は、河川水・原水が1.80、浄水が0.010であった。河川水・原水の2010～2017年の検出指標値の平均値は0.031、前回の研究期間で2013～2015年の検出指標値の平均値は0.033であったが、今回の調査期間における検出指標値の平均値は0.053、2018年における平均値は0.077とこれまでと比べて高い値を示した。これは目標値が低い農薬が実際に使われ、それらを適切にモニタリングし、検出された結果と考えられる。

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。

水道においては、農薬は水源での分解や浄水処理における塩素化、分解の影響を考慮する必要がある。テフリルトリオンの農薬分解物については環境中や浄水処理の塩素処理によりほぼ等量のCMTBAに変化するが、CMTBAはトリケトン構造を有しないため、個別農薬評価値への算入は必要ないと考えられた。ただし、その他にも分解物の検討が必要な農薬があると考えられた。フィプロニルとその分解物について神奈川県内の5河川で実態を調査したところ、いずれの河川からもフィプロニルとその分解物であるフィプロニルスルフィドとフィプロニルスルホンが検出された。フィプロニルスルフィドの検出濃度はフィプロニルの検出濃度の概ね4割程度であり、フィプロニルスルホンの検出濃度はフィプロニルの検出濃度の概ね2～3倍であった。また、ピラゾレートは分解物のみが環境中から検出された。殺虫剤であるフィプロニルと除草剤であるピラゾレートとそれらの分解物について調査を実施したが、フィプロニルとピラゾレート共に農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示された。今後も分解物に注意する必要がある。

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ナバックメチル、フラメピル、除外農薬のフルトラニル、ベンスルフロ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)。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では、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異なる傾向がみられた。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。

アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて、原水、浄水の存在状況調査を実施した。化学物質・農薬分科会の 10 事業体及び 2 協力事業体(大阪市水道局、埼玉県企業局)に原水及び浄水の採水依頼を行い、検出状況を調査した。分析の結果、アクリロニトリルは、いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった。浄水試料では、C 浄水場の浄水、F 浄水場の浄水及び S 浄水場の浄水で検出された。値はいずれも 0.00002(mg/L)であった。酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった。

給水栓におけるニッケルの実態調査では、111 件の給水栓調査を実施したところ、滞留水において管理目標値(0.02 mg/L 以下)を超過した箇所は 22 件みられたが、5 L 以上の水を流した流水では管理目標値をほぼ満足していた。給水栓水の連続採水調査結果についてニッケルが浸出される給水栓を対象に、一晚以上経過した連続採水を行い、ニッケル濃度の挙動を調査したところ、100 mL から徐々に濃度が低下することが確認された。また、連続的に 100 mL ずつ採水した場合、場所により若干傾向は異なったが、500 mL 以上の放流を行えば管理値目標値及び水質基準値を下回ることが示唆された。滞留水の鉛については、基準値を超過している箇所が 32 件見られたが、流水については全て基準値未満であった。

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)農薬類実態調査結果の解析

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、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)及び神奈川県衛生研究所、国立保健医療科学院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。各水道事業体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体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体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)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。

4)対象農薬の見直しに関する検討

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。

5) 一斉分析による実態調査

直接注入 - LC/MS/MS 法を用いて農薬類の実態調査を行った。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、テフリルトリオン代謝物 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 0.03μg/L とした。

6) 検出が懸念される化学物質のうち、アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて、実態調査を行った。

7) 給水栓からの浸出が懸念されるニッケル、鉛、クロムについて詳細な浸出状況を把握する実態調査を実施した。

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。

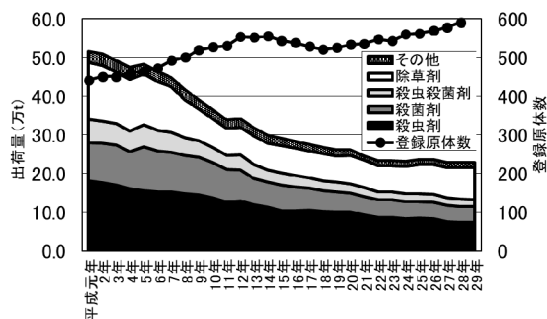


図 1 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

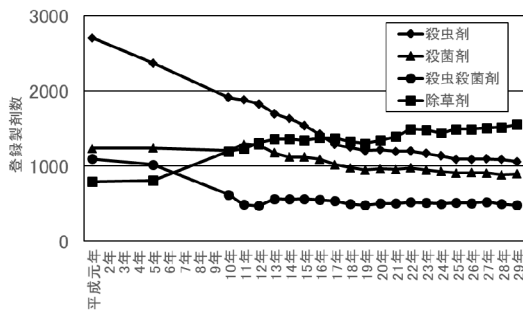


図2 用途別登録農薬製剤数の推移

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、プロピリスルフロソ、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ズルホン、フルピラジフロソ、ピフルピミドの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、オキサチアブオリン、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、オキサチアブオリン、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

平成28~30年度の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)S河川水及び全国の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。結果を図3、表1に示す。また過去9年間にわたる調査との比較を図4に示す。

3年間の調査を通じて河川水・原水では154種類、浄水では93種の農薬が検出された。検出された農薬を用途別に見ると河川水・原水、浄水すべてで除草剤が最も多かった。監視農薬のカテゴリー別に見ると、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92種、浄水では53種が検出されており、原水では対象農薬の約77%が検出されている。それ以外のカテゴリーでは河川水・原水はその他農薬が30種、未分類農薬が20種、浄水ではその他農薬が21種検出されていた。

平成28~30年度の実態調査における検出指標値の推移をみると、平成28~30年度実態調査における検出指標値の最大値は、河川水・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、前回の研究期間で2013~2015年の検出指標値の平均値は0.033であったが、今回の調査

期間における検出指標値の平均値は 0.053 , 2018 年における平均値は 0.077 とこれまでと比べて高い値を示した。これは目標値が低い農薬が実際に使われ、それらを適切にモニタリングし、検出された結果と考えられる。

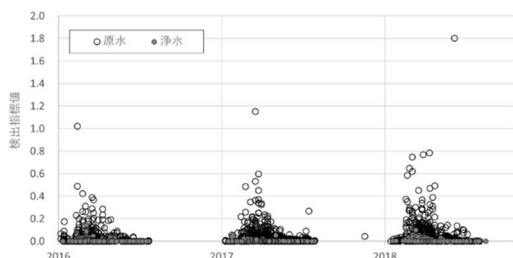


図3 平成 28～30 年度全国 10 事業者と神奈川県農薬実態調査における検出指標値

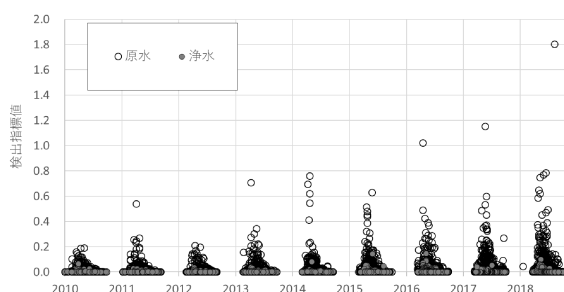


図4 平成 28～30 年度全国 10 事業者と神奈川県農薬実態調査における検出指標値の推移

表 1 平成 28～30 年度全国 10 事業者と神奈川県農薬実態調査の概要

		原水	浄水	
測定農薬		250	248	
検出農薬		154	93	
用途	除草剤	69	42	
	殺虫剤	41	21	
	殺菌剤	34	22	
	分解物	11	7	
分類	対象	92	53	
	要検討	7	6	
	その他	30	21	
	除外	8	5	
	未分類	20	2	
検出濃度	ベンタゾン	9.36	プロモブチド	2.81
個別農薬評価値	メタミドホス	1.78	ピロキロン	0.05
検出率	ベンタゾン	54%	オキサジアルギル	36%
検出指標値	神奈川県	1.80	新潟市	0.10

3) 農薬分解物に関する調査

これまでの研究より検出指標値に対する寄

与は目標値が低い、すなわち ADI が低い農薬が大きい農薬が重要である事が分かってきた。表 2 に ADI が低い農薬を示す。具体的には、水稻適用の除草剤であるテフリルトリオンは ADI が 0.0008mg/kg/day と現在、登録されている除草剤の中で最も低く、これまでの調査より検出指標値への寄与が極めて高かったことが明らかとなっている。テフリルトリオンは環境中や浄水処理の塩素処理によりほぼ等量の CMTBA に変化するが、CMTBA はトリケトン構造を有しないため、個別農薬評価値への算入は必要なかった。2012 年以降に登録された農薬の中で最も ADI が低く、水稻適用除草剤であるイプフェンカルバゾンについて分析方法の検討を試み、実態調査を実施した。

農薬の分解物とモニタリングの必要性を検討した。具体的な殺虫剤である FIP と除草剤あるピラゾレートに着目した。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、ダニの駆除剤としても使用されている。2017 年には 40 カ国で使用が禁止されている鶏卵から検出されたことは記憶に新しい。FIP の環境中における分解物として FIP スルホン（以下 FIP+O）、FIP ルスルフィド（以下 FIP-O）、FIP デスルフィニルなどの検出事例が海外で報告 1)されている。我が国では FIP は対象リスト掲載農薬となっているが、FIP の分解物のモニタリングは行われていない。また、ピラゾレートは 1979 年に日本で登録された比較的古い除草剤であるが、現在も年間 300t 近い出荷量があり、全国で広く使用されている。ピラゾレートは加水分解され、脱トシル体である DTP へ変化することで除草活性を示すが、FIP 同様、分解物である DTP のモニタリングは行われていない。このような背景を踏まえ、本研究では神奈川県内の複数の河川において FIP とその分解物ある FIP+O と FIP-O、ピラゾレートと DTP のモニタリングを行い、分解物のモニタリングの必要性について検討した（図 5）。

分析方法はこれまで農薬の一斉分析に適用してきた図 6 に示す前処理と表 3 に示す LC/MS-MS の分析条件で実施し、対象物質の

回収率が 80%以上であることを確認した。調査は 2016 年の 5 月～2018 年 10 月の期間に神奈川県内の鶴見川水系、相模川水系、金目川水系の河川で実施した。

2016 年に神奈川県内の 5 河川でイプフェンカルバゾンの実態調査を実施したところ、調査を実施したいずれの河川からもイプフェンカルバゾンが検出され、最大検出濃度は 0.025 μ g/L であった。結果を図 7 に示す。ADI から算出したイプフェンカルバゾンの目標値は 2.5 μ g/L であり、今回の調査における最大個別農薬評価値は 0.001 であった。検出実態と出荷量の関係を明らかにするため農薬要覧より算出したテフリルトリオンとイプフェンカルバゾンの全国出荷量の推移を図 8 に、テフリルトリオンとイプフェンカルバゾンの H27 農薬年度における都道府県別出荷量を図 9 に示す。イプフェンカルバゾンは平成 25 年に登録されたが、出荷量が急増しており、テフリルトリオンとほぼ同じ出荷量となっている。一方、今回調査を実施した神奈川県における出荷量は 0.1 未満とわずかであるが、調査を実施したいずれの河川からもイプフェンカルバゾンが検出されている。イプフェンカルバゾンの出荷は増加することが予想されるが、新潟県のように既に出荷量が 10t を超える地域もあるためこれらの地域の検出実態を把握する必要があると考える。

フィプロニルに関しては 2017 年は金目川水系の鈴川と渋田川で、2018 年は金目川水系の鈴川と渋田川に加え、鶴見川水系で調査を実施した。2017 年に実施した鈴川と渋田川における検出状況を図 10 と図 11 に示す。FIP は 5 月下旬から検出濃度が高くなり、8 月下旬まで検出されている。分解物である FIP+O、FIP-O 共に 5 月下旬から検出濃度が高くなっている。FIP+O は FIP と同程度検出濃度であるが、FIP-O は検出濃度が 1 オーダー高いことが分かる。鈴川では FIP の検出濃度が最も高かったのは 6/26 であり、その後、徐々に検出濃度が低下しているが、FIP+O は 6/26 以降も FIP と比べて高い検出濃度で継続的に検出されている。FIP-O も FIP+O と同様に FIP の検出濃度が低下した後も FIP と比べて高い検出濃度で継続的に検出されている。FIP-O の検

出濃度が最も高かったのは 8/28 であり、FIP-O の検出濃度は FIP の約 40 倍であった。FIP の検出濃度が比較的高い 6～7 月における FIP、FIP-O、FIP+O 検出濃度の和は FIP の検出濃度の 5.6～9.3 倍であった。渋田川では FIP は鈴川と同様の傾向を示したが、FIP-O と FIP+O は 7/3 に最も高い検出濃度を示した。それ以降の 2 種分解物の検出傾向は鈴川と同様であり、9 月の測定における FIP-O の検出濃度は FIP の検出濃度の 30 倍以上であった。2018 年に実施した鈴川と渋田川と鶴見川水系における検出状況を図 12 と図 13 に示す。FIP は鈴川では 2017 年と同様に 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 と同程度であった。一方、鶴見川水系では下之宮橋と同程度検出濃度で 6 月～10 月に FIP が検出されているが、FIP-O はほとんど検出されなかった。採水を実施した落合橋、柳橋の上流に下水処理場があり下水処理水の影響を受けているが、その上流および湧水である都橋、本町田清水児童公園、滝ノ沢源流公園では FIP が検出されていないことから、下水処理水に由来する事が示唆された。

次のピラゾレートとその分解物である DTP の 2017 年における鈴川と渋田川における検出状況を図 14 と図 15 に示す。今回調査を行った全ての検体でピラゾレートは検出されず、DTP のみ検出された。DTP は 6 月中旬から 7 月に掛けて比較的高い検出濃度で検出され、その後、検出濃度は低下するが、本調査で最後の測定である 10/28 まで継続的に検出されていた。今回は殺虫剤である FIP と除草剤あるピラゾレートとそれらの分解物について調査を実施したが、いずれの物質も農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示されたことから、これらの農薬に関しては分解物を含めた評価が必要であり、加えて、農薬の分解物に関する情報収集が必要と考える。

表2 2010年以降に登録された農薬のADI

殺虫剤			除草剤			殺菌剤		
農薬名	登録年月日	ADI (mg/kg/day)	農薬名	登録年月日	ADI (mg/kg/day)	農薬名	登録年月日	ADI (mg/kg/day)
			プロピリスルフロ	2010年12月	0.011			
スピロテトラマト	2012年12月	0.12				ビリベンカルブ	2012年8月	0.039
アバメクテン	2013年2月	0.0006	メタゾスルフロ	2013年2月	0.027	フルチアニル	2013年2月	2.4
			トブラメゾン	2013年6月 -		テブフロキン	2013年3月	0.041
			ヘキサジノン	2013年6月	0.049	フルキサピロキサド	2013年6月	0.021
			イプフェンカルバゾン	2013年8月	0.00099	フェンピラザミン	2013年7月	0.12
						フルオピラム	2013年7月	0.012
						エタボキサム	2013年8月	0.05
						ピリオフェノン	2013年10月	0.091
						ペンフルフェン	2013年10月	0.02
シアントラニリプロール	2014年5月	0.0096	フェノキサスルホン	2014年5月	0.17	アメトクトラジン	2014年4月	2.7
			ピロキサスルホン	2014年7月 -				
			フルフェナセット	2014年11月	0.011			
ピフルブミド	2015年2月	0.0073				トルブロカルブ	2015年9月	0.2
フルピラジフロ	2015年12月	0.031				マンデストロピン	2015年9月	0.19
			トリアファモン	2016年4月	0.019	オキサチアピロリン	2016年4月	3.4
			メチオゾリン	2016年7月 -		ピコキシストロピン	2016年6月	0.046
			アミカルバゾン	2016年11月 -		フルオキサストロピン	2016年11月	0.015
			トルピラレート	2016年11月 -				
フルエンズルホン	2017年4月	0.014	エトフメセート	2017年2月	0.3	ピカルプロラソクス	2017年1月	0.023
シクラニリプロール	2017年12月	0.012				イソピラザム	2017年2月	0.055
スルホキサフロ	2017年12月	0.042				トリチコナゾール	2017年4月 -	
						イソフェタミド	2017年11月	0.053
						ピラジフルミド	2017年11月	0.021
フロメトキン	2018年3月	0.008	フェンキノトリオン	2018年2月	0.0016	ホルベット	2018年3月	0.1

表3 LC/MS-MS の分析条件

【LC条件】

装置 : ACQUITY UPLC SYSTEM(waters社製)
 カラム : ACQUITY UPLC C18 HSS T3
 (2.1 × 100mm, 1.8μm)
 移動相 : A液 0.1%ギ酸
 : B液 メタノール
 グラジエント条件(A液):
 95%(0min)→55%(1min)→15%(1min)→
 5%(8min)→0%(1min)
 注入量 : 5μL
 カラム温度 : 40°C

【MS/MS条件】

装置 : AB SCIEX QTRAP 5500 (AB SCIEX社製)
 イオン化法 : ESI(+,-)
 Curtain Gas : 40 psi
 Collision Gas : 10 psi
 IonSpray Voltage: 5000 V
 Temperature : 350°C
 Ion Source Gas1 : 70 psi
 Ion Source Gas2 : 60 psi

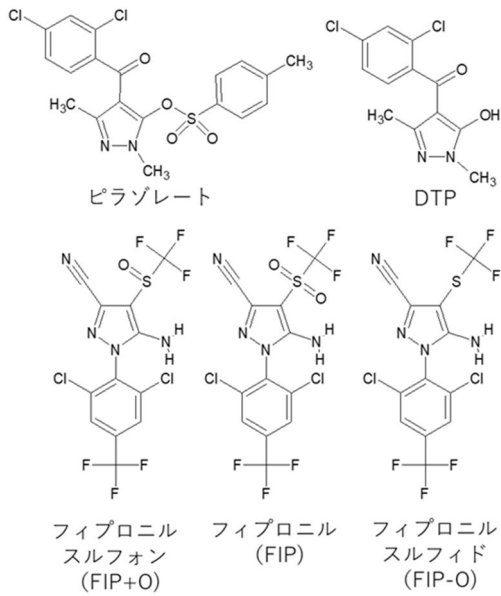


図5 分解物の調査対象農薬とその分解物の構造

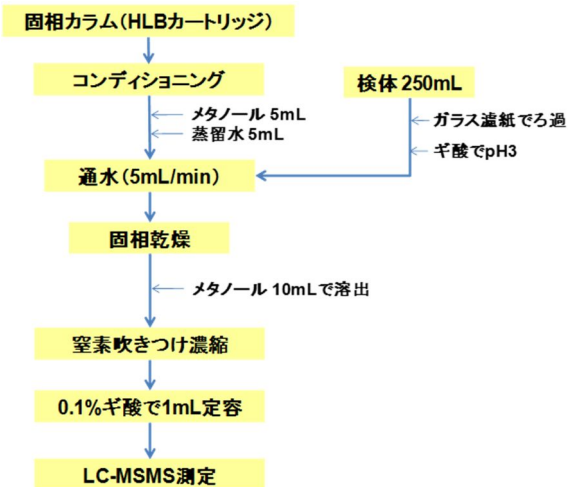


図6 前処理方法のフロー

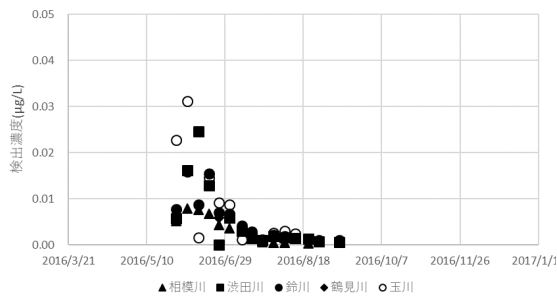


図7 神奈川県内河川におけるイプフェンカルバゾンの検出濃度

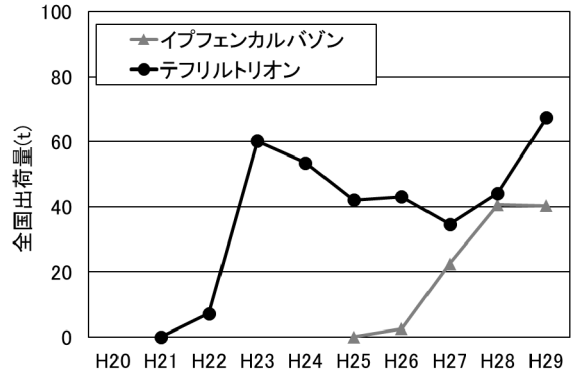


図8 神奈川県内河川におけるイプフェンカルバゾンの検出濃度

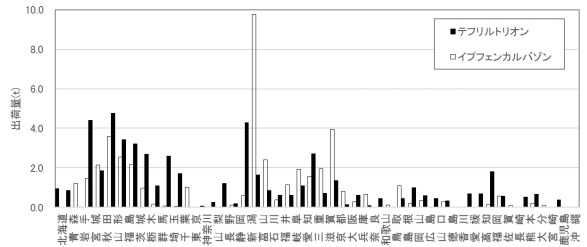


図9 各都道府県のテフルトリオンとイプフェンカルバゾンの出荷量 (H27 農薬年度)

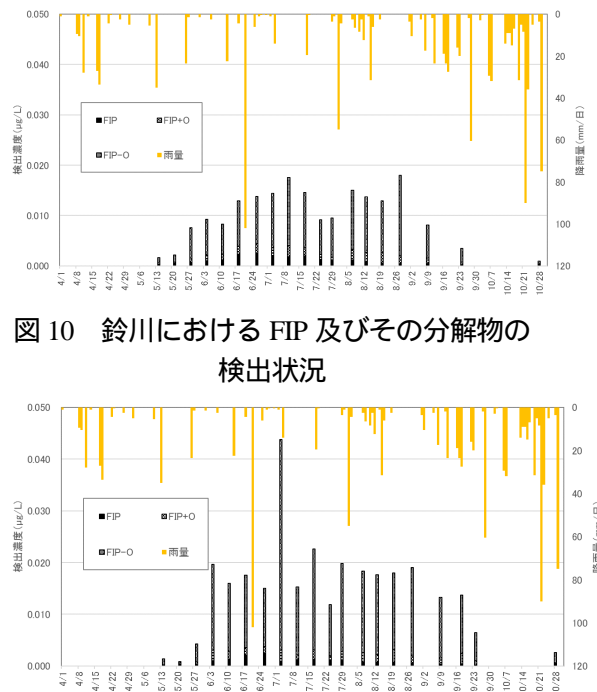


図10 鈴川における FIP 及びその分解物の検出状況

図11 荒田川における FIP 及びその分解物の検出状況

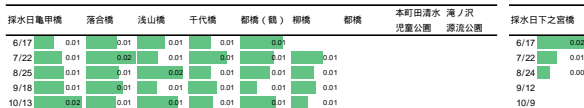


図 12 FIP の分解物の検出状況



図 13 FIP-O の検出状況

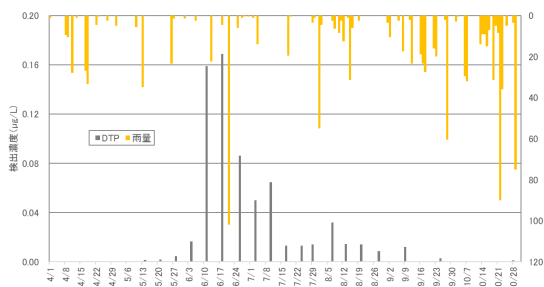


図 14 鈴川におけるピラゾレート及びその分解物の検出状況

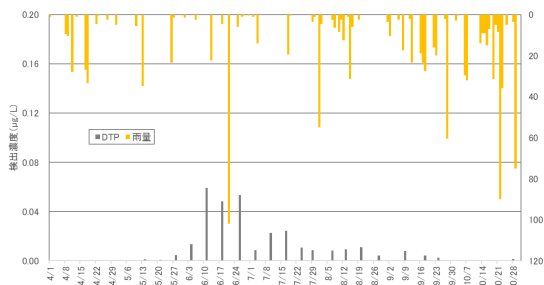


図 15 浜田川におけるピラゾレート及びその分解物の検出状況

4) 対象農薬の見直しに関する検討

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 4 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、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 4 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、トリクロルホンがあった。

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、河川水・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、ベンス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16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、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。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16 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シル

フロノメチル、フラザスルフロノ、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。

6) アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて、原水、浄水の存在状況調査を実施した。化学物質・農薬分科会の10事業体(八戸圏域水道企業団、仙台市水道局、新潟市水道局、茨城県企業局、千葉県水道局、神奈川県内広域水道企業団、奈良県水道局、神戸市水道局、広島市水道局、福岡県南広域水道企業団)及び2協力事業体(大阪市水道局、埼玉県企業局)に原水及び浄水の採水依頼を行い、検出状況を調査した。分析の結果、アクリロニトリルは、いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった。浄水試料では、C 浄水場の浄水、F 浄水場の浄水及びS 浄水場の浄水で検出された。値はいずれも $0.00002(\text{mg/L})$ であった。

アクリロニトリルは全ての検体において不検出($<0.00002\text{mg/L}$)であった。ただし、C 浄水場については、ろ過池前は定量下限値未満であるが、参考値にすると 0.00001mg/L 相当検出された。酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった。

7) 給水栓におけるニッケルの実態調査

全国から収集した検体(No.1~No.111)におけるニッケル及び鉛、クロムの測定結果を図17に示す。また、それぞれの測定結果と設置年数との関係についても分析を行った。

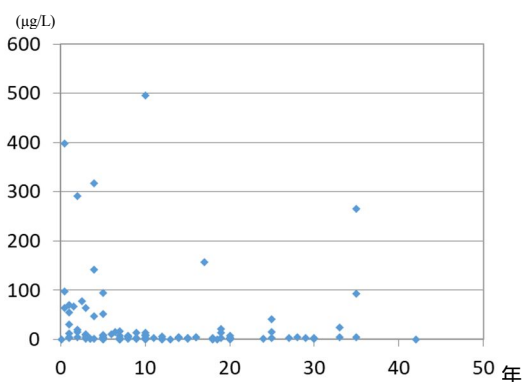


図 17 ニッケル測定結果（設置年数順）

ニッケルの実態調査では、滞留水において管理目標値（0.02 mg/L 以下）を超過した箇所が 22 件みられたが、しばらく用いていない給水栓を除き、5 L 以上流した流水については管理目標値を満足していた。

滞留水の鉛については、基準値を超過している箇所が 32 件見られたが、流水については全てクリアしていた。

滞留水のクロムにおいては、定量下限値である 0.001 mg/L を検出した箇所が 2 件見られているが、流水はすべて不検出となっていた。

金属類の溶出と設置年数との関係については、5 年以内の新しい給水栓から高い濃度の浸出が見られた。また、ニッケルの溶出が高い箇所は鉛も検出される傾向が確認された。

給水栓内におけるニッケルの連続採水調査結果を次の図 18 に示す。

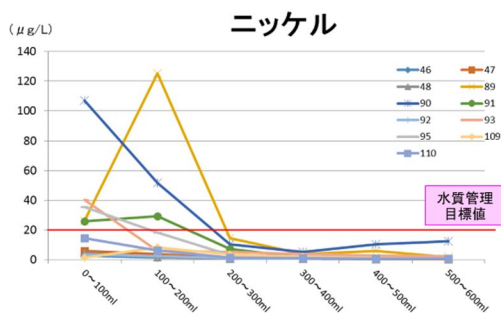


図 18 給水栓内の連続採水調査結果（ニッケル）

初流 100mL 又は 200mL 以内には水質管理目標値以上となっているところであっても、経過途中の 3 番目以降は、水質管理目標値以

下の値となっていることが分かる。

鉛についても、同様の調査を行ったところ、基準値以下であったが、濃度の減少により多くの容量が必要な給水栓も見受けられた（図 19）

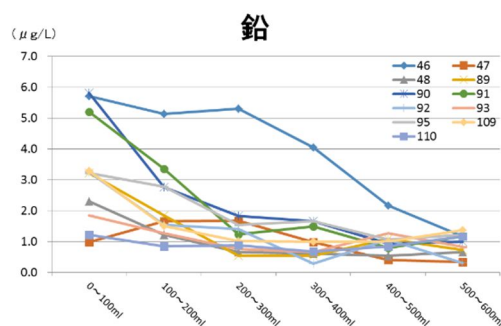


図 19 給水栓内の連続採水調査結果（鉛）

一般家庭の給水栓ではないが、以下のように最初の滞留水 100mL から 0.001 mg/L 付近の鉛が検出され、こちらも経過途中を見ると 3 番目に最大ピーク（0.18 mg/L）が見られており、5 番目以降から減少した例も見られた。（図 20）

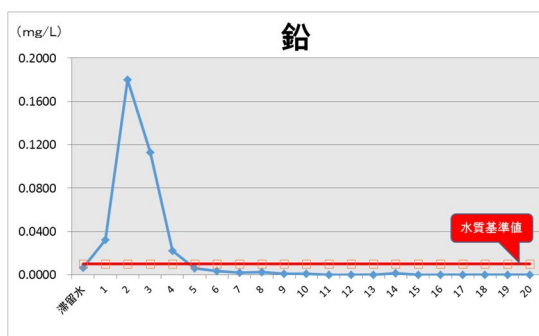


図 20 ある給水栓内の連続採水調査結果（鉛）

E. 結論

1) 農薬の使用量推移等に関する検討

農薬出荷量は 1980 年代以降、減少を続けている。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) 平成 28～30 年度における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が実施した結果をとりまとめた．3年間の調査を通じて河川水・原水では154種類，浄水では93種の農薬が検出された．検出された農薬を用途別に見ると河川水，原水，浄水すべてで除草剤が最も多かった．監視農薬のカテゴリー別に見ると，対象リスト農薬掲載農薬（以下対象農薬）が原水では92種，浄水では53種が検出されており，原水では対象農薬の約77%が検出されている．それ以外のカテゴリーでは原水はその他農薬が30種，未分類農薬が20種，浄水ではその他農薬が21種検出されていた．

3) 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．また，農薬の分解物も検出されることから

また，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，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スルホン，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た．殺虫剤であるフィプロニルと除草剤であるピラゾレートとそれらの分解物について調査を実施したが，フィプロニル，ピラゾレートのいずれも農薬原体そのものより分解物の方が高い濃度で検出されることが示された．今後も水環境中や浄水処理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検討する必要がある．

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．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．

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は東北日本海側の採水地点でのみ検出される，テフリトリオンが採水地点山形県最上川地域で1 μ 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異なる傾向がみられた．

6) アクリロニトリル及び酸化プロピレンについて，原水，浄水の存在状況調査を実施した．化学物質・農薬分科会の10事業体及び2協力事業体（大阪市水道局，埼玉県企業局）に原水及び浄水の採水依頼を行い，検出状況を調査した．分析の結果，アクリロニトリルは，いずれも原水には痕跡以上の物質は検出されなかった．浄水試料では，C浄水場の浄水，F浄水場の浄水及びS浄水場の浄水で検出された．値はいずれも0.00002(mg/L)であった．アクリロニトリルは全ての検体において不検出(<0.00002mg/L)であった．ただし，C浄水場については，ろ過池前は定量下限値未満であるが，参考値にすると0.00001mg/L相当検出された．酸化プロピレンは全ての検体において不検出であった．今後もこのようなデータの少ない化学物質についても情報を収集する必要がある．

7) 給水栓におけるニッケルの実態調査では，111件の給水栓調査を実施したところ，滞留水において管理目標値(0.02mg/L以下)を超過した箇所は22件みられたが，5L以上の水を流した流水では管理目標値をほぼ満足していた．給水栓水の連続採水調査結果についてニッケルが浸出される給水栓を対象に，一晚以上経過した連続採水を行い，ニッケル濃度の挙動を調査したところ，100mLから徐々に濃度が低下することが確認された．また，連続的に100mLずつ採水した場合，場所により若干傾向は異なったが，500mL以上の放流

を行えば管理値目標値及び水質基準値を下回ることが示唆された。滞留水の鉛については、基準値を超過している箇所が 32 件見られたが、流水については全て基準値未満であった。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) Kamata M, Asami M, Matsui Y. Presence of the β -Triketone Herbicide Tefuryltrione in Drinking Water Sources and its Degradation Product in Drinking Waters, *Chemosphere*. 2017; 178: 333-339.

2) 佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之. 神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査. *水環境学会誌*. 2016; 39: 153-62.

3) 小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏. 全国の水道事業を対象とした農薬類の測定計画と検出状況の関連解析. *水環境学会誌*. 2017; 40(3): 125-133.

2. 学会発表

1) 浅見真理, 水道水・環境水中の無機物質と今後の動向, 日本分析化学会第 76 回分析化学討論会. C2001; 2016.5.29; 岐阜.

2) 浅見真理, 小坂浩司, 菅原玲, 松井佳彦. 水質汚染の可能性のある化学物質の基本情報, 環境中の検出状況に関するデータベース作成. 平成 28 年度全国会議(水道研究発表会); 2016.11; 京都. 同講演集. p.790-791.

3) 鎌田素之, 浅見真理, 松井佳彦. 水道原水および浄水における農薬類の検出実態. 平成 28 年度全国会議(水道研究発表会); 2016.11; 京都. 同講演集. p.690-691.

4) 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

5) 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

6) 中村優志, 古橋嘉一, 佐々木優樹, 浅見真理, 秋葉道宏, 松井佳彦. 給水栓のニッケル浸出試験の結果の解析. 平成 30 年度全国会議(水道研究発表会)講演集. 2018.10.23-25; 福岡. p.640-1.

7) 佐々木優樹, 古橋嘉一, 中村優志, 前田暢子, 浅見真理, 秋葉道宏. 給水栓におけるニッケルの実態調査. 平成 30 年度全国会議(水道研究発表会)講演集. 2018.10.23-25; 福岡. p.782-3.

8) 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)

3. 著書

Ruth Bevan and John Fawell. Contributed by Matsui Y, Asami M, et al., *Chemical Mixtures in Source Water and Drinking-Water*. WHO, 2017, Geneva. ISBN 978-92-4-151237-4.

G. 知的所有権の取得状況

なし

備考: 参考文献

1) Rebecca L. McMahan, Mark J. Strynar, Larry McMillan, Eugene DeRose, Andrew B. Lindstrom, Comparison of fipronil sources in North Carolina surface water and identification of a novel fipronil transformation product in recycled wastewater, *Science of The Total Environment*, Volumes 569-570, 1 November 2016, Pages 880-887

平成 28～30 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
研究協力者	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	越後信哉	京都大学大学院工学研究科
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	小牧裕佳子	静岡県立大学
	小林利男	東京都水道局
	辻 正仁	東京都水道局
	佐藤 賢	茨城県企業局
	柴 雅彦	茨城県企業局
	木村直広	北千葉広域水道企業団
	中井喬彦	横浜市水道局
	仲田義信	川崎市上下水道局
	山中伸行	京都市上下水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	宮田雅典	大阪市水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	高田裕志	大阪広域水道企業団
	孝石 健	大阪広域水道企業団
	城山二郎	奈良県水道局
	倉田彰弘	奈良県水道局
	田中康夫	阪神水道企業団
中村英靖	阪神水道企業団	
福原次朗	沖縄県企業局	
塩川敦司	沖縄県企業局	
篠田 豊	東京都水道局	
橘高雷太	東京都水道局	
市川 豊	東京都水道局	
清宮佳幸	千葉県水道局	
川瀬悦郎	新潟市水道局	
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

ハロ酢酸の制御に関して、ろ過池への活性炭の敷き込みによる制御における活性炭の延命化が可能であること、水温および原水吸光度に基づく管理が有効であった。ラフィド藻培養株と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成した。ラフィド藻類培養株は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*、*M. hardyi* より 45～70 倍高かった。浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していた。全国の 21 浄水場から配水される水道水中のヨウ素系トリハロメタン濃度は 0.01～0.39 $\mu\text{g/L}$ であった。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、全ヨウ素濃度とヨウ化物イオン濃度を測定することで、ジクロロヨード酢酸の定量の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2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン前駆物質であった。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-4-クロロイミドを経て生成することがわかった。全国12浄水場の全ての水道水中のハロアセトアミド類の総濃度は0.3~3.8 µg/Lの範囲であった。処理工程での塩素処理で生成したハロアセトアミド類はオゾン処理や促進酸化処理では分解されなかったが、その後の生物活性炭処理で除去された。全ハロアセトアミド生成能の除去率は、50~75%であった。クロロホルム生成に関連する浄水処理対応困難物質は、オゾン処理ならびに粒状活性炭処理で、高い処理性を示した。急速ろ過処理では、アセトンジカルボン酸を除く調査対象物質の除去性は低いことが明らかになった。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 min以上からは異臭は検知されなかった。消毒副生成物に関する文献調査を行い、関連文献数が増加していること、ヨウ素含む副生成物に関する研究、個別物質と塩素の反応生成物に関する研究が多いことを示した。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度と全揮発性窒素、トリクロラミン濃度、遊離残留塩素濃度との関係を見たところ、全揮発性窒素がこれらの指標のなかでは最も有効であり、トリクロラミンがその次に有効であった。Gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC/O) 分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。全国15浄水場の原水を塩素処理し、GC/Oにより生成した臭気の結果から、17種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamideである可能性が示唆された。2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン (MDMP) の臭気閾値は約1 ng/Lであった。原水にMDMPが6 ng/L含まれる場合、粉末活性炭で1 ng/L以下に低減するには、5 mg/Lの添加濃度では1 h以上の接触時間が必要で、20 minの接触時間では10 mg/L以上が必要であった。流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理や粉末活性炭処理の効果は限定的であった。

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、ハロ酢酸、ホルムアルデヒド、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) 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. ハロ酢酸の制御に関する調査

1.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸対策 (東京都水道局)

奥多摩町的小河内浄水所は緩速ろ過方式の浄水所であり、クロロ酢酸の水質基準が強化されると基準値を超過する恐れがあったことから、3つのろ過池の砂層上に、粒状活性炭 (GAC) を層厚20 cmで直接敷き込み運用した。これまでは3ヵ月周期での活性炭交換で運用していたが、活性炭確保の状況が変わったため、活性炭交換周期を延長する必要に迫られた。そこで、ろ過水色度上限の引き上げ、ピークカット色度の引き下げを行い、累積色度上限値を引き上げてろ過池を運用することで、活性炭の運用可能日数の延長を図った。

1.2 ハロ酢酸実態調査および低減化調査 (大阪広域水道企業団)

水温と原水吸光度に基づいたトリクロロ酢酸制御を行った。大阪府内のA事業体の緩速ろ過方式のB浄水場について、緩速ろ過池の砂層上に粒状活性炭を敷き詰めしたことによるハロ酢酸の低減効果について検討した。また、千早浄水場における施設更新による消毒副生成物の生成量変化を検証した。室内実験により、残留塩素とハロ酢酸濃度の経時変化を調査した。

1.3 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)

これまで、ラフィド藻が出現した際、給水でトリクロロ酢酸が高濃度で検出された。本研究では、ラフィド藻培養株を用いて、消毒副生成物生成能について調査を行った。

1.4 奈良県における消毒副生成物の実態調査 (奈良県水道局)

水源の室生ダム湖内でラフィド藻が発生した際の、浄水プロセスでのハロ酢酸、トリハロメタン (THM) の生成状況について調査した。また、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をしているが、その管理状況について検討した。

2. 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の一種であるヨウ素系THM (I-THMs) について、全国の21浄水場から配

水される浄水処理後の水道水中の実態調査を行った。また、標準品が存在せずこれまで測定されなかっ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。

3 .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。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。

4 .ハロアセトアミドに関する調査

4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査および浄水プロセスでの挙動(国立保健医療科学院、京都大学)

全国の浄水場を対象に HACAm とその生成能の調査を行った。また、高度浄水プロセス中の HACAm 濃度や生成能を測定するとともに、消毒副生成物の前駆物質である溶存態有機物の浄水プロセス中の挙動についても調査し、HACAm 前駆物質の除去率や HACAm 前駆物質と溶存態有機物との関連を評価した。

4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動(阪神水道企業団)

阪神水道企業団の浄水場や水源での実態調査を行った。

4.3 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)

茨城県企業局の浄水場において実態調査を行った。

5 .浄水処理対応困難物質に関する調査

5.1 浄水プロセスにおける除去性(大阪市水道局)

浄水処理対応困難物質を対象として、分析法の検討、水道水源での存在実態調査と実験設備を用いた浄水処理性の調査を行った。「過去に水質事故の原因となった物質等」の一つであるシクロヘキシルアミン (CHA) とその塩素処理による臭気物質について、分析法の検討、塩素反応後の臭気に対してオゾン処理が与える影響を検討した。

5.2 ホルムアルデヒドに関する調査(京都市上下水道局)

下水処理放流水について FA の挙動を調査した。

5.3 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。

6 .消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 高度浄水プロセスでの消毒副生成物の生成状況と低減対策効果等の解析(北千葉広域水道企業団)

高度浄水処理導入による消毒副生成物生成の低減効果を評価した。また、生物活性炭 (BAC) の吸着能力が低下している状況下での消毒副生成物の挙動について調査した。

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)

THM 最大生成能 (THMmax) について水質項目との関係、試験方法の確立とそれを用いた実態調査を行った。

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)

沖縄県企業局の浄水における消毒副生成物の検出状況や主要水源における THM 生成能およびハロ酢酸生成能の実態を調査した。また、三次元励起蛍光スペクトル (EEM) 測定結果を用いて、蛍光性溶存有機物 (CDOM) 成分構成の把握、処理工程における除去率等の確認を行った。

7 .消毒副生成物に関する文献調査(京都大学)

2016 年に出版された消毒副生成物の関連論文について、その傾向を分析した。

8 .臭気原因物質に関する調査

8.1 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)、トリクロロアミン (NCl₃)、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。

8.2 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。

8.3 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索(北海道大学)

フェニルアラニンをケーススタディとし、Gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry(GC/O)と臭気三点比較法を組み合わせ、塩素処理でフェニルアラニンより生成される個々の生成物が、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気にそれぞれの程度寄与するのかを定量的に評価した。また、浄水場原水を塩素処理し、そこで生成された臭気の特徴をGC/Oにより捉えるとともに、臭気に寄与する物質の推定を試みた。

8.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した調査(東京都水道局)

利根川・荒川水系の江戸川から取水している金町浄水場の原水の臭気物質について、GC/Oによる調査を行った。また、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(フェノールおよび塩素化フェノール)について、GC/Oによる特定が可能であるかを調査した。

8.5 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について(新潟市水道局)

平成28年1月25日に、阿賀野川表流水を原水とする新潟市の2つの浄水場において、原水から異常臭気が確認された。その後、原因物質として2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン(MDMP)が特定された。原因物質となったMDMPの閾値と粉末活性炭吸着特性について検討した。

8.6 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査(京都大学、国立保健医療科学院)

MDMP等を含むメトキシピラジン類について、全国の浄水場、下水処理場、事業所排水等での調査を行った。

8.7 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査(千葉県水道局、国立保健医療科学院、京都大学)

栗山浄水場浄水について、曝気により減少する結合塩素量を揮発性結合塩素と定義し、浄水中の揮発性結合塩素を測定した。また、有機クロラ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により、有機クロラミン生成特性について調査した。

B. 研究方法

1. 八口酢酸の制御に関する調査

1.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸対策
平成27年4月1日~10月21日は元々の条件(原水色度ピークカット値、15;ろ過水色度上限、1.2)から、平成27年10月22日~平成28年1

月19日の間はろ過水色度上限を1.6に、さらに平成28年1月20日から同3月15日の間はピークカット色度を10とし運用し、水質の評価を行った。

1.2 八口酢酸実態調査および低減化調査

塩素注入点において、紫外吸光度、水温を用いて、給水末端での八口酢酸濃度を管理(ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸ともに0.015 mg/L以下を目標)した。

A事業体の緩速ろ過方式のB浄水場について、緩速ろ過池の砂層上に、平成27年3月から、順次10 cmの厚さで粒状活性炭の敷詰を行った。その前後による八口酢酸の調査を行った。千早浄水場の高水温期における給水栓の水質を、新旧施設間で比較した。D浄水場浄水を、空気層を持つ褐色ガラス瓶中にて25℃で保管し、一定期間毎に残留塩素を測定するとともに八口酢酸のサンプリングを行った。また、塩素消失時に一般細菌および従属栄養細菌の測定を行った。

1.3 ラフィド藻類が八口酢酸濃度に与える影響評価

国立環境研究所から分譲された *Gonyostomum semen* (Ehrenberg) Diesing (NIES-1380)を用いた。培養は、AF-6培地、20℃、照度約2000 lux、明暗周期L:D=14:10、継代培養周期1ヶ月で行った。対数増殖期の培養液について、遠心沈澱および上清除去を3回繰り返した後に、精製水で希釈した。希釈した培養液に、 $Cl_2/TOC=10$ mg Cl_2 /mgCとなるように次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を添加した。硫酸でpH7.0±0.2に調整した後、20℃の暗所で24 h静置した。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、および緑藻類 *Micrasterias hardyi* (京都市単離株)を用いて実験を行った。塩素処理は $Cl_2/TOC=20$ mg Cl_2 /mgC、反応時間96 hで行った。

1.4 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場桜井浄水場浄水、受水地および給水末端で、八口酢酸、THMの調査を行った。水源の室生ダム湖内でラフィド藻発生したときの影響について調査した。

2. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

I-THMs全6物質(DCIM、BCIM、DBIM、CDIM、BDIM、TIM)およびTHMs4物質(TCM、BDCM、DBCM、TBM)も対象とした。全国21の浄水場A~Uについて、原水および給水栓水を採水し、実態調査を行った(夏季は平成29年9月14日~26日、冬季は平成30年1月9日~11日)。

DCIAAは標品が無いため、2,4,6-トリヨードフ

エノール (TIP) と NaOCl を反応させて得ることとした。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 (Total-I) およびヨウ化物イオン濃度 (I⁻) を測定し、その差から検量線の確立を試みた。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。

3. ハロベンゾキノロン類に関する調査

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 ± 0.2 mg Cl₂/L で行った。ジクロロキノロン-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。

4. ハロアセトアミドに関する調査

4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査および浄水プロセスでの挙動

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。

全国調査では、試料は 2015 年 9 月、2016 年 2 月に全国 12 浄水場 (WPP-1~WPP-12) の原水と水道水を採取した。浄水プロセスの調査では、A 浄水場では夏季 (H28.9) に、B 浄水場では夏季 (H28.9)、冬季 (H29.1) に、試料を採取した。B 浄水場においては、夏季はオゾン処理を、冬季はオゾンと過酸化水素を組み合わせた促進酸化処理 (AOP) を行っていた。

HAcAms は、液液抽出と GC-MS (PCI) により測定を行った。定量下限値は、DCAcAm は 0.1 µg/L、他の 5 種は 0.2 µg/L であった。

生成能試験は、一部の試験を除き、塩素反応時間 24 時間、24 時間後の塩素濃度 1 ± 0.2 mg Cl₂/L、pH 7、20 の条件で行った。

4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動

対象物質は 4.1 と同様である。調査は猪名川浄水場の工程水、浄水出口水および供給末端について調査した。水源調査では、淀川水系 6 地点

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。HAcAms 生成能の試験水は、りん酸緩衝液で pH7 とし、水温 20 において NaOCl 添加 24 h 後に遊離残留塩素濃度が 1~2 mg Cl₂/L となるよう調製した。

4.3 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、4.1 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。

5. 浄水処理対応困難物質に関する調査

5.1 浄水プロセスにおける除去性

浄水処理対応困難物質のうち、クロロホルム (CF) 前駆物質である 6 物質を調査対象に、大阪市の浄水場と同様の処理フローを有する最適先端処理技術実験施設 (実験施設) で、調査対象物質と CF 生成能低下率を調査した (調査期間: 平成 27 年 7 月 27 日~10 月 29 日)。

「浄水処理対応困難物質」として位置づけられた物質について、淀川への流入河川および淀川本川、淀川水系に流入する主な下水処理場や工場等の排水および柴島浄水場原水について、実態調査を行った。FA 前駆物質の調査期間は平成 26 年 1 月 9 日~平成 28 年 1 月 22 日、CF 前駆物質の調査期間は平成 28 年 4 月 13 日~平成 29 年 2 月 25 日であった。

CHA について、バッチ式でオゾン処理実験を行った。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。その後、PT-GC-MS 用試料には遊離塩素濃度が 1.0 または 2.0 mg Cl₂/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 Cl₂/L になるよう塩素水を添加し塩素処理を行った。

5.2 ホルムアルデヒドに関する調査

放流後の FA の挙動を調べるため、鳥羽水環境保全センター吉祥院支所放流口の上流、放流水、下流 4 ヶ所で西高瀬川の採水を行った。

5.3 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 FA 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 2.0 mg/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 FA 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 min の粉末活性炭接触を行い、凝集沈殿処理を行った。

6. 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 高度浄水プロセスでの消毒副生成物の生成状況と低減対策効果等の解析

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、温度 80 で 10 時間加熱する。その後急冷し、前処理後に PT-GC-MS にて THM を測定する。この THM 濃度を、その浄水の潜在的な THM_{max} とした。THM_{max} について、実態調査、また、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 28 年 4 月～平成 29 年 10 月、各浄水場系統（浄水場出口、供給点）における消毒副生成物を調査した。平成 26 年 4 月～平成 28 年 10 月各浄水場原水、主要水源および離島地域の THM 生成能およびハロ酢酸類を調査した。

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。CDOM 成分の除去率等を用いて、THM 生成能予測式の構築を行った。

7. 消毒副生成物に関する文献調査

2016 年に出版された論文について、chlorination AND by-products の条件で SCOPUS 上に検索を行い、ヒットした文献について、総説や明らかに内容が異なるものを除いた内容を分類し、その傾向について整理した。

8. 臭気原因物質に関する調査

8.1 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

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、トリクロロミン濃度の測定を行った。

塩素注入率の影響は、高度浄水処理水の後塩素処理直前の水を対象とした。24 h 後の塩素濃度が 0.5、1.0、1.5 mg Cl₂/L の 3 段階となるよう NaOCl を加えた。pH の影響は、高度浄水処理水の後塩素処理直前の水を対象とした。pH を硫

酸と水酸化ナトリウムを用いて 6.5、7.0、8.0 の 3 段階に調整し、塩素注入率は 24 h 後の塩素濃度が 1.0 mg Cl₂/L となるようにした。

8.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の関連について

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。

8.3 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索

りん酸緩衝液 (pH 7.0、0.1 mM) に 1 μM になるようにフェニルアラニンを追加し、溶解させた。ここに、24 h 後の残留遊離塩素濃度が 1 mg Cl₂/L となるように NaOCl を添加し、PAN 塩素処理溶液を調整した。得られたフェニルアラニン塩素処理溶液を 3 分し、1 つめを臭気三点比較法に供し、TON を求めた。また、PAN、遊離塩素、クロロミン類濃度を定量するとともに、塩素処理によりフェニルアラニンから生成された分解生成物の同定と定量を PT-GC-MS 法により行った。2 つめは、溶媒抽出後に GC/O 分析に供した。3 つめは、固相マイクロ抽出 (SPME) 後に GC/O 分析に供した。しかし、予備実験にて、上記のフェニルアラニン塩素処理溶液を溶媒抽出あるいは SPME 後に GC/O 分析したところ、感度不足のため、臭気が感知されなかった。そこで、以下の通り、初期フェニルアラニン濃度を 100 倍と 200 倍にした 2 つの溶液 (N-クロロフェニルアセトアルドイミン (NCPAAI) を高濃度で含む溶液、NCPAAI 以外の未報告の生成物の探索を目的として調整した溶液) を調整し、GC/O 分析に供することとした。

全国 15 浄水場 (A~O) の原水をりん酸緩衝液 (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 min 後の残留遊離塩素濃度が 1 mg Cl₂/L 程度となるように NaOCl 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攪拌した。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 SPME ニードルを挿入し、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 min 吸着させた。その後、GC/O により、臭気の有無を判断し、臭気が感知された GC リテンションタイム、臭気の主観的強度 (0: 臭気なし、1: 非常に弱い臭気、2: やや強い臭気、3: 強い臭気) と、その臭気の影響を記録した。また、上記の濃縮原水について、60 分塩素処理後の試料 (10 mL) 中の懸濁物質を膜ろ過 (PTFE; φ = 0.45 μm) により除去した後、1 mL のクロロホルムにより抽出した。得られたクロロホルム相を無水

硫酸ナトリウムにより脱水し GC-MS で分析した。このとき、GC/O 分析時に臭気が感知されたリテンションタイムには、試料を含むキャリアガスを、PAC (400 mg) を充填したガス捕集管へと導入し、臭気寄与物質の分取を行った。この操作を 10 回繰り返し、濃縮を行った後、PAC を取り出し、4 mL のクロロホルムにより分取された臭気寄与物質を溶出した。得られたクロロホルム相に含まれる臭気寄与物質を、BSTFA、あるいは 2-HP を用いて誘導体化した。BSFTA で誘導体化した試料は GC-MS にて、2-HP で誘導体化した試料は液体クロマトグラフ - ハイブリッド四重極 - オービトラップ質量分析計 (QExactive ; Thermo Fisher Scientific) にて測定した。

2 浄水場の原水を採取し、リン酸緩衝液 (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 °C 減圧下で 50 倍に濃縮した。この濃縮原水 10 mL をバイアル瓶に入れ、60 min 後の残留遊離塩素濃度が 1 mg Cl₂/L 程度となるように NaOCl を添加した。バイアル瓶を 40 °C の温浴槽に浸漬し、バイアル瓶の気相部分に SPME ニードルを挿入し、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 min 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。その後、SPME ファイバーを GC/O に供し、質量分析により同定あるいは定量、および臭い嗅ぎポートで、パネラーにより臭いの有無が判断された。各臭気成分の TON 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)) との比較により算定した。

8.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した調査

原水中の臭気物質の抽出は、スターバー抽出法で行った。攪拌後、このスターバーを取り出し、GC/O の注入口に入れて、吸着させた臭気物質を 260 °C の熱によって脱着させて GC-MS に取り込んだ。

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。次亜注入率は、塩素添加 30 分後における遊離残留塩素が 1.0 mg Cl₂/L 程度となることを目標とした。塩素反応溶液を GC/O による測定、フェノール類の分別定量に用いた。

8.5 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について

MDMP 臭気閾値調査は、MDMP アセトン溶液を順次超純水で希釈し、試料を調製した。阿賀野川浄

水場原水を用いて、上水試験方法に準じた臭気試験により、臭気検知下限濃度を調べた。試料 100 mL を三角フラスコにとり、50 °C の恒温槽で 15 分間加熱後、通常業務で TON 試験を担当している職員が濃度の低い試料から順に臭いを嗅ぎ、MDMP 特有の臭気をどの希釈レベルで感知できるか検査した。

粉末活性炭 (PAC) 試験は、平成 30 年 3 月に行った。阿賀野川浄水場原水に、MDMP 標準液を 6 ng/L となるように添加した。この MDMP 試料 1 L に対し、PAC をそれぞれ Dry 換算で、0、2、5、10、20 mg/L となるように添加した。PAC を添加した各試料は、ジャーテスターにより 40rpm で攪拌した。攪拌開始後 20、60、180 分経過したところで 100 mL ずつ試料を分取した。分取した試料は遠心分離機により遠心分離を行い、その上澄み液を 40 mL バイアル瓶に満水にして密栓し、PT-GC-MS (PT6000J ; GL サイエンス社 / QP2020 ; 島津製作所) により MDMP 濃度を測定した。

8.6 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査

メトキシピラジン類のうち、3-イソプロピルメトキシピラジン (IPMP)、3-イソブチルメトキシピラジン (IBMP)、MDMP の 3 物質を対象とした。2017 年 2 月、全国 15 浄水場の原水、9 下水処理場の放流水、2 事業所の排水、6 河川水を採取した。対象物質は、PT-GC-MS (PCI) により測定した (定量下限値 : 1 ng/L)。

8.7 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

オゾン処理、PAC 処理、溶存有機物の除去が期待される固相カラム処理によるクロラミン類生成量の変化を調査した。本調査はクロラミン類の生成が最も多かった大場川を対象とした。なお、PAC 処理は栗山浄水場での最大注入率と最大混入率を考慮して大場川、江戸川の混合水 (1:7) を用いた。結合塩素生成能試験は、試料水中のアンモニア態窒素濃度 (mg NH₄-N/L) の 10 倍に 1.0 ~ 1.2 mg Cl₂/L を加えて、20 °C で 1 h 静置した。

揮発性塩素は、検水を洗気瓶に入れて純窒素で 10 min 曝気し、曝気前後の全結合塩素濃度の差から求めた。調査対象は千葉県水道局栗山浄水場浄水 (2 拡浄水) 調査期間は 2017 年 4 月 ~ 2018 年 1 月であった。

アミン類について、10 μM の水溶液を調製し、NaOCl 添加量は 30 μM (2.1 mg Cl₂/L) で、有機クロラミンの生成を評価した。アミノ基が 2 基含まれている物質については、5 μM の水溶液に NaOCl 30 μM 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 °C、反応時間は 1 h とした。

C. 調査結果およびD. 考察

1. ハロ酢酸の制御に関する調査

1.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸対策

調査期間 350 日間における原水色度と集まる過水色度(日最大値)を測定したが、トリクロロ酢酸の水道水質基準 50%の目安(色度 1.2 度) 1.0 度以下で運用することができた。累積色度上限値、449 度/100 m³、691 度/100 m³に到達したのはほぼ試算値どおりであった。トリクロロ酢酸濃度の最大値は 0.001 mg/L と水質基準値を大きく下回っていた。

1.2 ハロ酢酸実態調査および低減化調査

塩素注入点において、紫外部吸光度、水温を用いて、給水末端でのハロ酢酸濃度を管理(ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸ともに 0.015 mg/L 以下を目標)した。

A 事業体の緩速ろ過方式の B 浄水場について、B 浄水場について、GAC の敷詰前の高水温期には、トリクロロ酢酸が現在の基準値(0.03 mg/L)を超過していたが、敷詰開始後は基準値の 1/3 程度以下で推移した。千早浄水場の高水温期における給水栓の水質は、新旧施設間で消毒副生成物の水質に大きな変化はなかった。

1.3 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 1)。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。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。

1.4 奈良県における消毒副生成物の実態調査

10 月 12 日の水源の定期調査にて、ラフィド藻が取水塔表層で検出された(3200 細胞/mL)。原水のトリクロロ酢酸とジクロロ酢酸の生成能比(生成能比)を確認することで、ラフィド藻が影響した水の、浄水場への流入の有無を監視したところ、生成能比が 3 以上となり、ラフィド藻が影響した水が、浄水場に流入したと判断した(図 2)。そこで、浄水トリクロロ酢酸について、新たに管理目標値(0.006 mg/L)を設定することで対応した。また、浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比(トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸)がラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していることも判明した。

2. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

水道水中 I-THMs の濃度範囲(プロセスに分けて図 3 に示す)は 0.01~0.39 μg/L で、そのうち DCIM の濃度範囲は<0.01~0.30 μg/L であり、多くの検体で 7 割程度と主要な割合を占めた。また、I-THMs の中でも特に高い毒性を示すとされた TIM や BDIM はほぼすべての検体で<0.01 μg/L であった。今回検出された DCIM、BCIM、DBIM、CDIM の濃度は、THMs の濃度範囲に対して 1 桁以上、基準値に対しては 2 桁以上低い値で、仮にこれらの物質について THMs の 10 倍程度の毒性を仮定したとしても、これらの水道水の摂取における、I-THMs による健康被害のリスクは小さいものであると考えられる。THMs 各成分と、I-THMs 各成分(DCIM、BCIM、I-THM)の間で相関を見たところ、TCM はいずれとも相関を示さなかったのに対し、BDCM は夏季、冬季それぞれでいずれとも相関を示した。また、BDCM と TBM は、BCIM に対して相関を示す場合があった。

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。TIP 溶液では、60 mg/L の方がより多くの DCIAA が生成し、pH8 リン酸緩衝液については、24.0、32.0 mM の方がより高濃度の DCIAA が生成した。水温については、25 で DCIAA の生成量が最大となった。また、NaOCl の注入率は、必ずしも高い方がいいわけではなかった。

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 Total-I と LC-MS/MS により測定した 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、Total-I と LC-MS/MS により測定した 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 4)。

3. ハロベンゾキノン類に関する調査

DCBQ は、60 min の塩素処理後、31 物質中 21 物質から検出された(モル生成率: 0.0008%~4.9%)。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。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。それ以外の物質では、p 位に置換基があるフェノール類と芳香族アミン類から DCBQ は生成された。

芳香族アミン類からの DCBQ の生成経路を、N-メチルアニリン(NMA)について塩素処理を行ったところ、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)へと変換した。その後、3,5-DCQC

を経て DCBQ が生成されると推定された (図 5)。

4. ハロアセトアミドに関する調査

4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査および浄水プロセスでの挙動

図 6 に水道水中の HAcAms 濃度の実態調査結果を示す。全ての試料から 1 種以上の HAcAms は検出され、総濃度は 2015 年 9 月で 0.3~3.8 $\mu\text{g/L}$ 、2016 年 2 月で 0.3~1.8 $\mu\text{g/L}$ であった。個別の HAcAms について見ると、di-haloAcAms の存在割合と濃度が高かった。特に DCAcAms は全ての試料から、BCAcAms は 24 試料中 21 試料から検出された。

原水の HAcAms 生成能を見ると、全ての試料から 1 種以上の HAcAms は検出され、総濃度は 2015 年 9 月で 0.8~11 $\mu\text{g/L}$ 、2016 年 2 月で 0.9~8.0 $\mu\text{g/L}$ であった。原水の HAcAms 生成能におよぼす塩素処理時間の結果から、少なくとも 72 時間までは塩素処理時間の増加にともなって生成能は増加することが示された。原水の HAcAms 生成能におよぼす pH の影響を見ると、pH が高い方が総濃度は高い値であった。

A、B 浄水場での HAcAms の浄水プロセスでの挙動を見たところ、B 浄水場の場合、MIEX 後に塩素を添加しているため、HAcAms が生成した。HAcAm は、BAC によりほとんどが除去されており、HAcAm は生分解しやすいことが示された。

両浄水場の HAcAm 生成能の挙動を見ると、全プロセスにより、A 浄水場では前駆物質が 65% 除去され、B 浄水場では夏季には 75%、冬季には 48% 除去された。各 HAcAm について見ると、塩素系の HAcAm 生成能は減少したが、臭素系の HAcAm 生成能に大きな変動はなかった。

4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動

猪名川浄水場浄水出口水では、HAcAms は調査期間中 0.7~3.5 $\mu\text{g/L}$ で推移した。成分としては DBAcAm が最も高濃度で検出し、次いで DCAcAm および BAcAm が同程度で検出する傾向がみられた。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 $\mu\text{g/L}$ 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。

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 $\mu\text{g/L}$ の HAcAms が検出され、そのほぼすべてが DCAcAm であった。宮前橋および天王山大橋でも、それぞれ 0.3、0.5 $\mu\text{g/L}$ の DCAcAm を検出され、下水処理場からの放流水の影響が示唆された。

4.3 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 BAcAm、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。

5. 浄水処理対応困難物質に関する調査

5.1 浄水プロセスにおける除去性

調査の結果、すべての物質について、中オゾン処理により定量下限値以下の濃度となり、FA 生成能も 86~99%低下した。急速砂ろ過処理による除去率と CF 生成能低下率を見たところ、ADC 以外の 5 物質については、急速砂ろ過処理による除去性は低いことが明らかになった。調査対象物質の GAC での除去率と CF 生成能低下率を見たところ、定量可能な 5 物質すべてについて、GAC 処理により 100%の除去率を示した。

FA 前駆物質、CF 前駆物質の水源での実態調査を行ったところ、一部の工場排水からヘキサメチレンテトラミンが数百 $\mu\text{g/L}$ の濃度レベルで検出されたが(検出率: 7/8) その他については、いずれの調査地点においても検出されなかった。

PT-GC-MS 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、ライブラリ検索から高い類似度を示す物質が示された。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 GC/O 測定結果から考察すると、同定には至らなかったが、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。

CHA (1 $\mu\text{g/L}$) 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 min 以上の試料は臭気が検知されず、12 min 以下の試料からパネラー 12 人全員が臭気を検知した(図 7)。PT-GC-MS (CHA: 100 $\mu\text{g/L}$) 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トータルイオンクロマトグラム(TIC)面積値がオゾン接触時間の増加とともに減少した。

5.2 ホルムアルデヒドに関する調査

FA は流下に伴い濃度が減少した(図 8)。また、調査日により違いが見られ、水温の高い時期には、特に低い濃度まで低減する傾向が認められた。これは、FA の生分解性が高いためと考えら

れる。

5.3 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 処理によつて、浄水処理対応困難物質、FA 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(HMT)についてはFA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、HMTはほとんど除去されなかった。

6. 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 高度浄水プロセスでの消毒副生成物の生成状況と低減対策効果等の解析

メチレンブルー脱色力およ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。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。

浄水池およ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。

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

THMmaxは、THM濃度の高い夏場でも総THMの水質基準を満足していた。2017年4月から11月までの配水池水・市内給水栓のTHM濃度およびTHMmaxの規格化(2017年4月~11月までの8つのデータの平均値で除算)したトレンドを見たところ、規格化値1.0~1.3の範囲に収まり、浄水のTHMmaxは、季節に関係なく継続的に高いことを意味していた。

着水井の前駆物質と配水池水のTHMmaxとの関係を調査するため、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。2017年5月から2018年8月のTHMsと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。

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

THMは、各浄水場ともに同程度の平均値で、夏期に総THMとBDCMで水質基準値の50~60%程度まで上昇した。ハロ酢酸類は、トリクロロ酢酸は西原浄水場でのみ低濃度ながら検出され、ジクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸、ジブromo酢酸のジハロ酢酸類は全ての浄水場で検出されていた。いずれの成分も検出濃度が低く、水質基準項目において水質基準値の10%程度であった。抱水クロラールおよびハロアセトニトリル類については、ほぼ不検出であった。

石川浄水場の各工程水においてEEM測定を行い、PARAFAC解析を行ったところ、CDOMを5成分に分離することができた。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。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。

7. 消毒副生成物に関する文献調査

個別物質からの反応生成物に関する研究は、医薬品類の反応生成物に関する研究が多く、また、ナノマテリアルに関する検討例も散見された。副生成物の制御に関する研究では、多様な処理についての研究が行われていた。逆にいうと、特定の技術が注目を集めている状況にはないともいえる。生成特性・新規副生成物同定に関する研究では、窒素を含む化合物とヨウ素(特に多い)や臭素を含むハロゲン化合物に関する研究が主であった。毒性に関する研究では、対象物質も多岐にわたるが、全体的な傾向として、バイオアッセイだけではなく、計算機上の評価を援用して毒性について検討する例が増加している印象がある。配水システムに関する研究では、追塩の最適化、管内堆積物の副生成物への影響、塩素濃度の推移、接触時間が伸びた場合の生成特性、副生成物からみた管内水質、THM生成に関するバイオフィームの影響など配水システム内での消毒副生成物の消長も多数採り上げられていた。

8. 臭気原因物質に関する調査

8.1 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、 NCl_3 、TONの推移を見ると、高度浄水処理水では0.65~0.8 $\text{mg Cl}_2/\text{L}$ 、急速ろ過処理水では0.4~0.6 $\text{mg Cl}_2/\text{L}$ 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 NCl_3 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、NCl₃($R^2 = 0.84$)、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($R^2 = 0.61$)、NCl₃($R^2 = 0.45$)、遊離残留塩素濃度($R^2 = 0.13$)の順に高かった(図 9、10)。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 NCl₃ 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。

異なる塩素注入率により 24 h 後の遊離残留塩素濃度を变化させた場合、遊離残留塩素濃度が大きくなると臭気強度、TPN、NCl₃濃度が増加する傾向が確認できた。pH を变化させた場合、NCl₃ は酸性条件下での濃度が高かった。一方 TPN および臭気強度は中性付近で最大となり、傾向が一致した。

8.2 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。

8.3 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索

フェニルアラニン塩素処理溶液を PT-GC-MS 分析したところ、6 つのピークが検出された。NIST ライブラリーのマススペクトルと比較したところ、それぞれクロロベンゼン(BC)、BA、ベンゾニトリル(BN)、BC、PAA、PAN であることが示唆された。これらの生成物を合計すると大部分(93%)のベンゼン環を説明できたが、窒素原子の場合、定量された生成物のみでは 57%しか説明できなかった。

臭気三点比較法により、フェニルアラニン塩素処理溶液の TON は 142 であった("実験値"、図 11)。標準品が入手可能な生成物や塩素の臭気全体への寄与を評価したところ、PAA、PAN、NCl₃でも、フェニルアラニン塩素処理溶液の TON の 45%程度であり("臭気三点比較法"、図 11)、臭気全体を説明することはできなかった。

GC-MS の前処理を、PT 法から溶媒抽出法に変え、フェニルアラニン塩素処理溶液の分析を行った。その結果、PAA、PAN が検出され、NCPAAI の検出が推定された。GC/O 分析により、NCPAAI も臭気を有することが明らかとなった。

また、NCPAAI 以外の臭気に寄与する生成物を探索するため、前処理を SPME に変更し、TP 探査溶液に対して GC/O 分析を行った。その結果、臭気を有する物質として 2-クロロ-2-フェニルアセトアルデヒド(2C2PAA)の存在が推察された。

NCPAAI と 2C2PAA は標準品が無いため、GC/O 分析の結果と、臭気三点比較法の結果を組み合わせることにより、これらの生成物の臭気への寄与を評価することを試みた。その結果、フェニルアラニン塩素処理溶液中に含まれる NCPAAI の臭気三点比較法換算の TON は 3 となり、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気の 2%に相当した。同様に、2C2PAA の臭気三点比較法換算の TON は 18 と算出され、これはフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気の 13%に相当した。

本研究で検出された生成物のフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気への寄与を、図 11 の "+ GC-MS-0" に示す。GC/O 分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。また、その内訳は、遊離塩素が 13%、2C2PAA が 13%、トリクロロアミンが 12%、PAA が 11%、PAN が 8%、NCPAAI が 2%であった。

全国 15 浄水場の水道原水を用い、塩素処理後の臭気を GC/O により分析したところ、17 種類の臭気が感知された。各塩素処理水は、いずれもカルキ臭が感知されたのに対し(全体臭気) GC/O により感知された個々の臭気は、保持時間 7.4 分の臭気を除き、いわゆる「カルキ臭」とは異なった。また、特定の原水で感知された臭気(例:保持時間 6.0 min)があるのに対し、保持時間 5.4 min の「鉄くさい」印象の臭気のように、多くの原水で共通的に感知された(15ヶ所のうち 9ヶ所)臭気も存在した。

この「鉄くさい」臭気の原因物質の推定を試みた。まず、保持時間 5.4 min 付近にて分取された試料を BSTFA で誘導体化し、GC-MS にて測定した結果から、この物質は BSTFA では誘導体化されないと考えられた。次に、この試料を 2-HP で誘導体化し、LC-MS のポジティブイオンモードにて測定したところ、ピークが 1 つ検出され、その m/z (221.1026)より、分子式は C₁₀H₁₂N₄O₂ であると推定された(濃度 = -2.50 ppm)。2-HP による誘導体化の特徴から、誘導体化前の分子式は、C₅H₇N₃O₃ であると考えられた。誘導体化後の物質として 234 通りの構造が考えられ、ルールベースのアルゴリズムに基づくフラグメンテーション予測ソフトである Mass Frontier 7.0 を用い

て、各構造から期待される生成フラグメントイオンを予測し、実測された MS/MS スペクトルとの比較検討を行ったところ、4つの構造が候補として選出された。次に、これらの4構造に対し、部分構造ベースのアルゴリズムに基づくフラグメンテーション予測ソフトである MAGMa を用いて、同様に比較検討を行ったところ、誘導体化前のこの物質の構造は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamide である可能性が最も高いと推測された。

A 浄水場原水を塩素処理した試料を GC/0 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。

この2浄水場原水を塩素処理した試料について、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/0 解析により得られた TON を積み上げ、臭気三点比較法による試料全体の TON と比較した。いずれの浄水場原水でも、GC/0 により得られた TON の和は、臭気三点比較法による全体 TON 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、"hypoadditive"である可能性が考えられた。別の原因として、SPME における回収率の差が考えられた。

8.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した調査

15種類の化合物をそれぞれ分取し精製水に添加した混合水溶液について、GC/0 で臭気を確認した。比較のため、平成29年10月に採水した金町浄水場の原水について、GC/0 で臭気を確認した。その結果、次の3条件 市販品の混合水溶液と金町原水の両方での保持時間が一致するもの、両方のマススペクトルが一致するもの、両方で臭気が感じられたものの全てを満たした化合物が4種類あった。このうち、3化合物は、市販品の混合水溶液を GC/0 で分析したときの臭気でも柑橘系またはそれに近い花の臭いがしたが、金町原水の臭気ではそのような臭いは感じられなかった。

フェノールの塩素反応溶液(超純水)の GC/0 による測定を行ったところ、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。また、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。

8.5 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について

臭気試験の結果、MDMP が1.1 ng/L 以上になると、全員が MDMP 臭を感知することができた。PAC 濃度別の MDMP 濃度変化を見ると、設定濃度6 ng/L に対して20 min の攪拌では、2 mg/L の PAC 添加で2/3に、5 mg/L の PAC 添加で1/2に濃度が減少し、10 mg/L 以上の PAC 添加により<1 ng/L となった。180 min の攪拌では、2 mg/L の PAC 添加で1/3に減少し、5 mg/L の PAC 添加で下限値未満となった。

8.6 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査

対象試料のうち、MDMP の発生源であった事業所の排水を除き、浄水場の原水、下水処理場の放流水、事業所排水、河川水のいずれも、3物質とも定量下限未満であった。発生源であった事業所の場合、IPMP、IBMP は定量下限未満で、MDMP は2 ng/L であった。

8.7 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

オゾン処理によるクロラミン類の生成状況を見たところ、注入率の増加にともなってモノクロラミン様物質濃度は低下した。しかし、オゾン注入率が1.4 mg/L のときもオゾン処理前に比べて60%程度は生成していた。また、ジクロラミン様物質 + 1/2NCl₃ 様物質についてはほとんど抑制できなかった。次に大場川と江戸川河川水を混合した試料水の PAC 処理によるクロラミン類の生成状況みたところ、PAC 注入率の増加にともなってクロラミン類濃度も低下した。しかし、減少したのはモノクロラミン様物質のみであり、PAC による抑制は限定的であることが分かった。

さらに、クロラミンの原因物質の疎水性・親水性を PAC 以外で確認するために大場川河川水を対象に、C18 固相カラムにより疎水性の成分を除去した。この場合カラム通水前後の試料でクロラミン類濃度を比較した結果等から、大場川河川水に含まれる有機物は親水性の高い成分が多いことが確認できた。

千葉県水道局栗山浄水場浄水の臭気強度の調査の結果、曝気により臭気強度が減少する場合、減少しない場合両方いずれもあった。また、曝気による TON の低下と揮発性結合塩素濃度の間には相関は無かった。

モデル化合物の塩素処理による有機クロラミンの生成特性を検討した結果、一級アルキルアミンについては、今回実験したアミン類も含め

てほとんど同じ挙動を示した。二級アルキルアミンの場合、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

- ・ 八口酢酸の制御に関して、ろ過池への活性炭の敷き込みによる制御における活性炭の延命化が可能であること、水温および原水吸光度に基づく管理が有効であることを示した。
- ・ ラフィド藻培養株と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成し、他にも、クロロホルム、ジクロロ酢酸が生成した。反応時間が1hと短くても、クロロホルムおよびトリクロロ酢酸は生成した。
- ・ ラフィド藻類培養株は、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。
- ・ 浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比(トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸)は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していることが示された。
- ・ 全国の21浄水場から配水される水道水中の1-THMs濃度は0.01~0.39 µg/Lで、これまでの調査で得られた濃度範囲と同程度かより低いものであった。特に1-THMsが従来の報告に比べて極端に高い値を示すものはなかった。
- ・ DCIAAをTIPと塩素の反応から合成した。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Total-IとLC-MS/MSによる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。
- ・ 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。
- ・ 全国12浄水場の全ての水道水から1種以上のHAcAmsの存在が示され、その総濃度は0.3~3.8 µg/Lの範囲であった。Di-HAcAmsが主なHAcAmsであった。
- ・ 処理工程での塩素処理でHAcAmsは生成し、生成したHAcAmsはオゾン処理や促進酸化処理では分解されなかったが、その後のBAC処理でHAcAmsは除去された。全HAcAms生成能の除去率は、50~75%であった。
- ・ CFの生成に関連する浄水処理対応困難物質の浄水処理性について調査を行った結果、オゾン処理ならびにGAC処理では、すべての物質に対し高い処理性を示した。急速砂ろ過処理では、アセトンジカルボン酸を除く調査対

象物質の除去性は低いことが明らかになった。以上の結果から、調査対象物質の除去に対し、オゾン処理およびGAC処理が有効であることが明らかになった。

- ・ 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 min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。
- ・ 消毒副生成物に関する文献調査を行い、関連文献数が増加していること、ヨウ素含む副生成物に関する研究、個別物質と塩素の反応生成物に関する研究が多いことを示した。
- ・ 高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、TONとTPN、 NCl_3 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、 NCl_3 がその次に有効であった。
- ・ GC/O分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。
- ・ 全国15浄水場の原水を塩素処理し、GC/Oにより生成した臭気の結果から、17種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamideである可能性が示唆された。
- ・ 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。
- ・ 金町浄水場原水をGC/Oで質量分析を行ったところ、ライブラリー検索で臭気物質の候補として15種類の化合物を推定した。このうち、標準物質と原水で比較した結果、保持時間、マススペクトルが一致し、両方で臭気が感じられた化合物は4種類であったが、いずれも臭気は異なった。
- ・ 臭気物質MDMPの臭気閾値は約1 ng/Lであった。原水にMDMPが6 ng/L含まれる場合、PACで1 ng/L以下に低減するには、5 mg/Lの添加濃度では1 h以上の接触時間が必要であること、20 minの接触時間では、10 mg/L以上が必要であることが示された。
- ・ 流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理やPAC処理の

効果は限定的であっ

一級アルキルアミン、二級アルキルアミンの場合、塩素処理によるアルキルアミンからのクロロ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

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.

G. 健康危機情報 なし

H. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 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.
- 2) Matsushita T., Matsui Y., Ikekame S., Sakuma M. and Shirasaki N., Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction models, *Environmental Science & Technology*, 2017, 51, 4541-4548.
- 3) 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.
- 4) Kosaka K., Nakai T., Hishida Y., Asami M., Ohkubo K. and Akiba M., Formation of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination, *Water Research*, 2017, 110, 48-55.
- 5) Kosaka K., Ohkubo K. and Akiba M., Occurrence and formation of haloacetamides from chlorination at water purification plants across Japan, *Water Research*, 2016, 106, 470-476.

- 6) 清宮佳幸, 安田英幸, 篠原成子, 植田雄大, 小坂浩司, 浅見真理, 浄水における結合塩素生成の原因物質と挙動について, *水道協会雑誌*, 2017, 998, 2-12.
- 7) 中井喬彦, 森岡弘幸, 畠孝欣, 小坂浩司, 浅見真理, 池田和弘, 越後信哉, 秋葉道宏, 水道原水における 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン生成能と他の水質項目との関連性の評価, *水道協会雑誌*, 2017, 995, 3-16.
- 8) 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏, ミックスモードカラムを用いた液体クロマトグラフタンデム質量分析計による水道水中の臭素酸イオンと八口酢酸の一斉分析法の検討, *水道協会雑誌*, 2017, 86(2), 2-12.
- 9) 中村暁彦, 細田耕, 加々郁子, 勢川利治: 花火大会が水道原水及び給水における過塩素酸濃度に与える影響: *水道協会雑誌*, 2017, 86(1), 2-10.

2. 学会発表

- 1) 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.
- 2) Kosaka K., Iwatani A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K. and Akiba, M., Removal of haloacetamides and their precursors upon chlorination during advanced water purification processes, Proc. 10th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, Vienna, Austria, 17-21 Sep. 2017, IWA-3718922.
- 3) Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M., Hatase, T. and Shirasaki, N., Investigating mechanism underlying removal of trichloramine with super-powdered activated carbon, IWA World Water Congress 2016, Brisbane, Australia, 9-14 October 2016.
- 4) 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.
- 5) 鈴木知美, 本田恵理, 塩川敦司, 越後信哉, 吉田伸江, 秋葉道宏, ヨウ素化八口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.
- 6) 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.
- 7) 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.
 - 8) 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.
 - 9) 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.
 - 10) 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.
 - 11) 林寛之, 畑瀬大樹, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆, GC-MS-0 を用いた消毒副生成物の水道水カルキ臭への寄与評価, 第 52 回日本水環境学会年会, 2018 (学生ポスター発表賞 (ライオン賞) 受賞).
 - 12) 倉田彰弘, 奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原市, 2018. 2, 112-115.
 - 13) 横井貴大, 荻野賢治, 船岡英彰, 小倉明生, ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原, 2018. 2, 104-107.
 - 14) 倉田彰弘, 前田年宏, 桐山秀樹, 沼田孝, 松本英俊, 奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 高松, 2016. 11, 734-735.
 - 15) 岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏, 高度浄水プロセスにおけるハロアセトアミド及びその前駆物質の挙動, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 高松, 2017. 11, 718-719.
 - 16) 小坂浩司, 中井喬彦, 菱田祐太, 浅見真理, 越後信哉, 大久保慶子, 秋葉道宏, 塩素処理による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, 京都大学環境衛生工学研究会第 39 回シンポジウム, 京都, 環境衛生工学研究, 2017. 7, 31 (3), 178-181.
 - 17) 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏, ミックスモードカラムを用いた LC/MS/MS による水道水中の臭素酸イオンとハロ酢酸の一斉分析法の検討, 第 53 回全国衛生化学技術協
- 議会年会講演集, 青森, 2016. 11, 198-199.
- 18) 伊藤禎彦, 越後信哉, 小坂浩司, 北本靖子, 田中康夫, 百々生勢, 消毒処理水の全体毒性の評価に関する研究動向, 平成 28 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 京都, 2016. 11, 718-719.
 - 19) 菱田祐太, 森智裕, 河内智彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, 粉末活性炭処理によるハロベンゾキノ類生成能の低減効果, 平成 28 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 京都, 2016. 11, 710-711.
 - 20) 小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏, 高度浄水プロセスにおけるトリクロロアミン生成能の挙動, 第 25 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 京都, 2016. 5, 85-88.
 - 21) 畑瀬大樹, 佐久間美紀, 松下拓, 田澤しおり, 松井佳彦, 白崎伸隆, 浄水カルキ臭の制御に向けた GC-Olfactometry による臭気評価法の確立: フェニルアラニン塩素処理由来の臭気を用いた検討, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15-17.
- ### 3. 書籍
- 1) Kosaka K., Analysis of oxyhalides and haloacetic acids in drinking water using IC-MS and IC-ICP-MS, In Michalski R. (ed.) Application of IC-MS and IC-ICP-MS in Environmental Research, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2016, 152-177.
- ### 4. その他
- 1) Kosaka K., Detecting carcinogens in drinking water, The Column, 2016, 12 (12), 2-6.

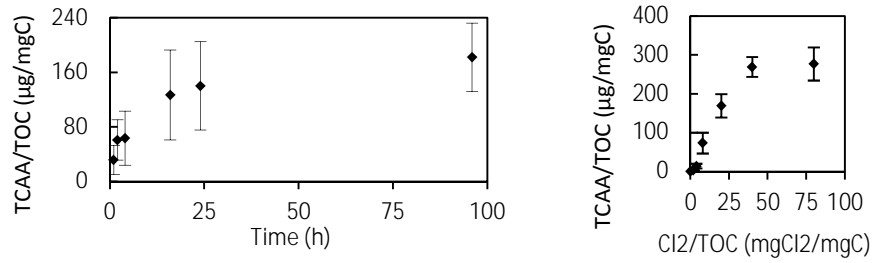


図1 反応条件がラフィド藻類 *G. semen* のトリクロロ酢酸生成能に与える影響 (n=3)
TCAA はトリクロロ酢酸 (左) 反応時間 (右) 塩素添加量

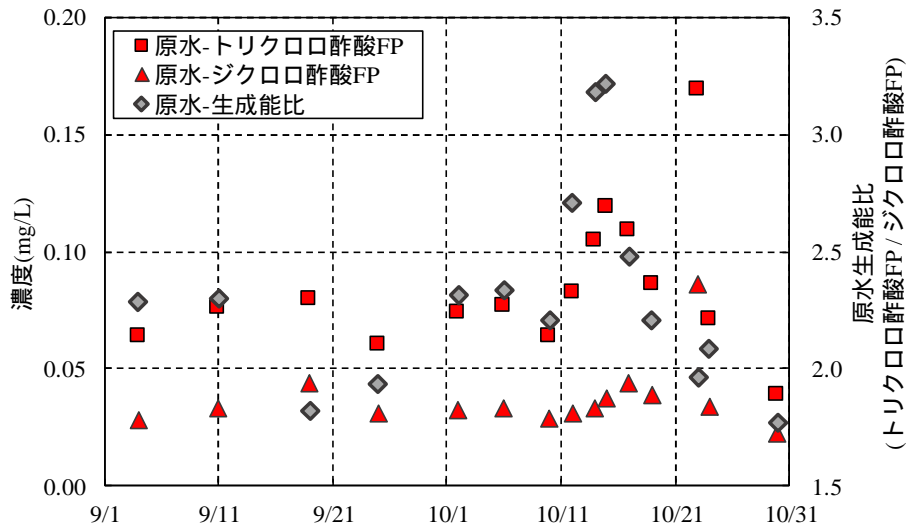


図2 原水ハロ酢酸生成能および生成能比

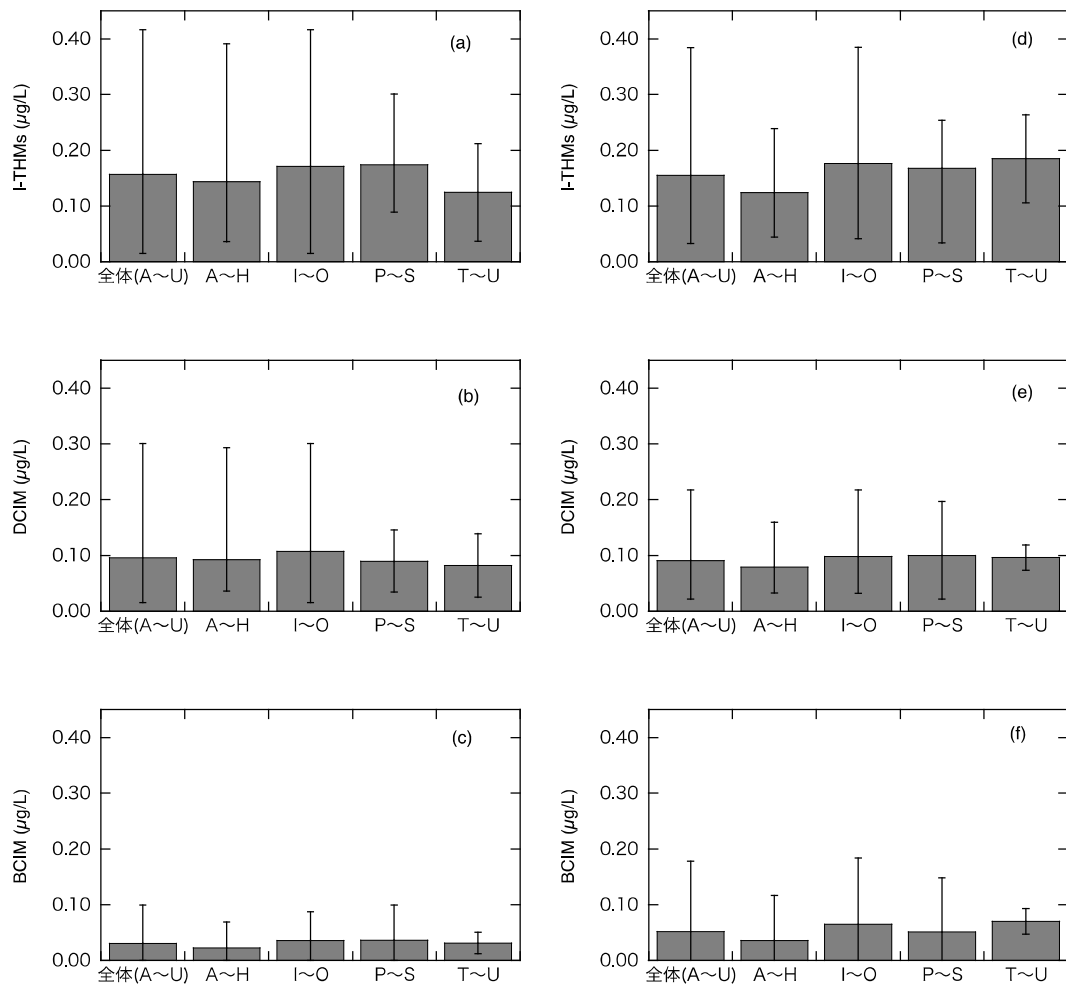


図3 浄水処理プロセスの違いによって比較した DCIM/BCIM/I-THMs 濃度の平均値と最大/最小値 (a: I-THMs 夏季、b: DCIM 夏季、c: BCIM 夏季、d: I-THMs 冬季、e: DCIM 冬季、f: BCIM 冬季)

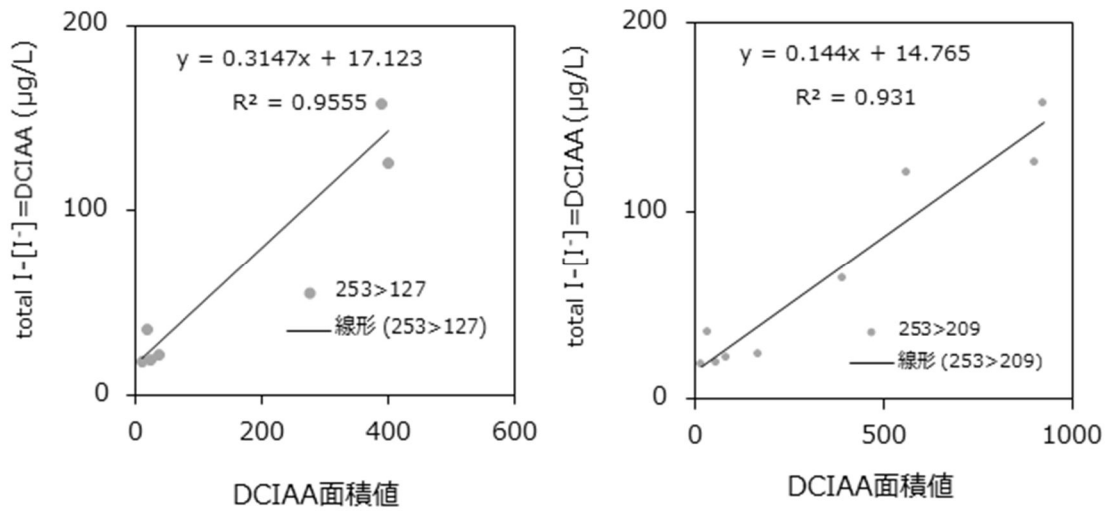


図4 DCIAA 面積値との関係性 (左:m/z、 253>127 ; 右:m/z、 253>209)

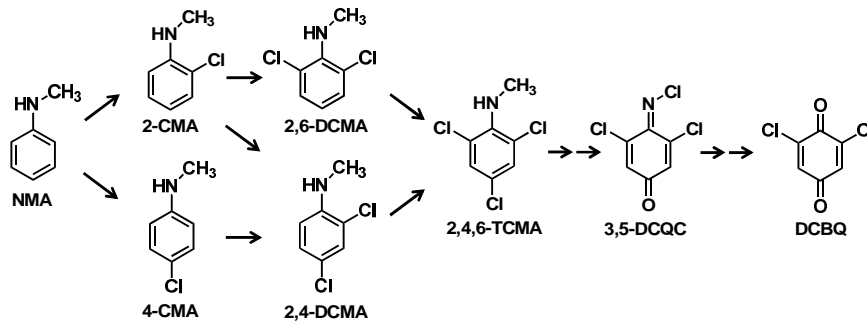


図5 NMA の塩素処理による DCBQ の推定生成経路

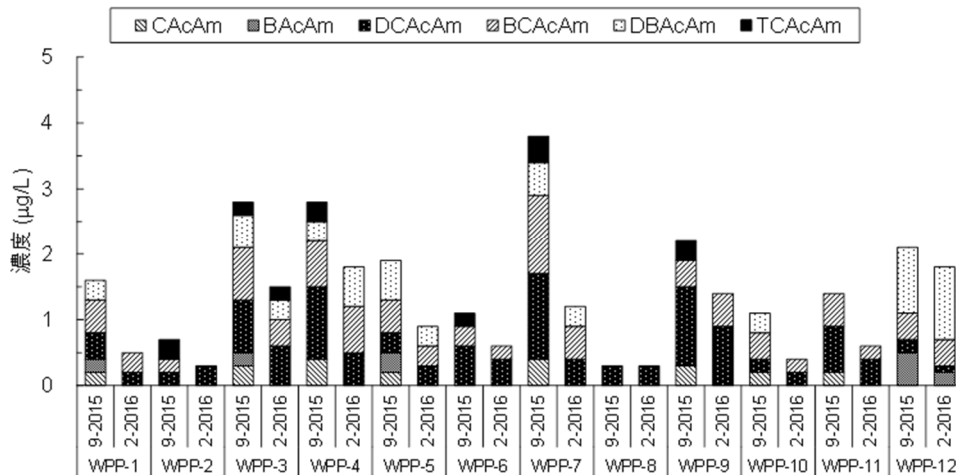


図6 全国 12 浄水場の水道水中の HAcAms 濃度

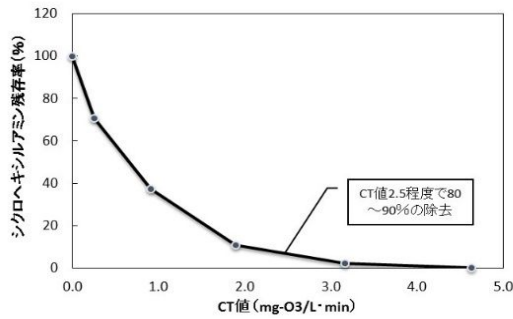


図7 オゾン処理実験結果 (CHA 濃度 50 µg/L、水温 30 °C)

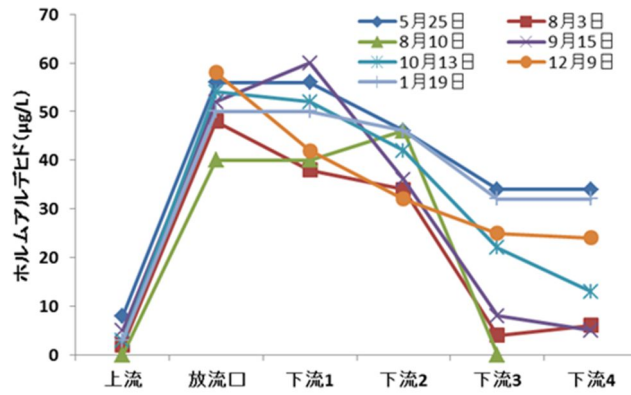


図8 西高瀬川におけるホルムアルデヒドの挙動

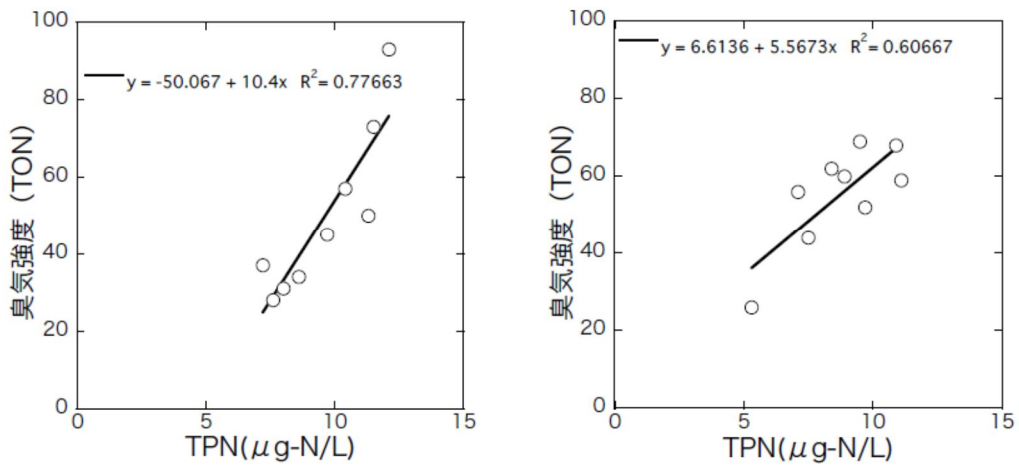


図9 TPN と TON の比較 ((左) 高度浄水処理水、(右) 急速ろ過水)

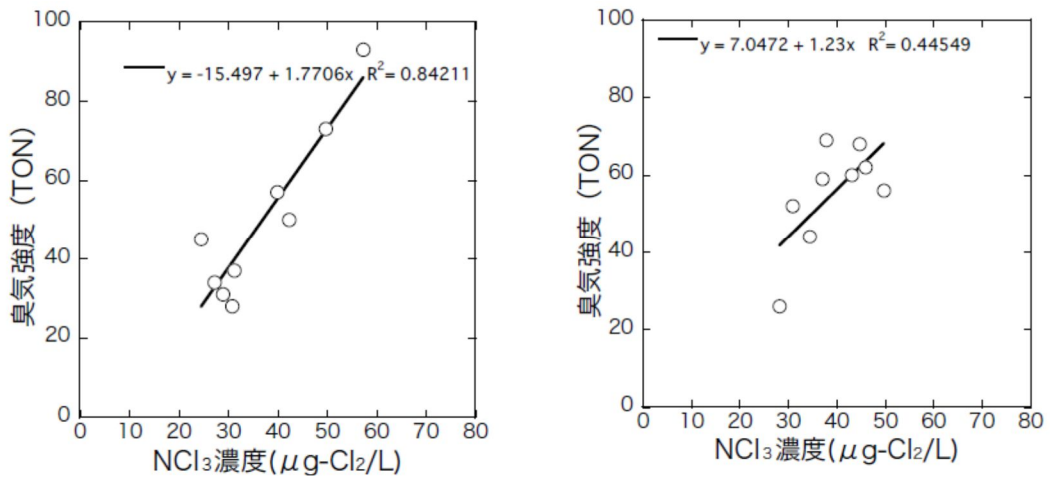


図10 NCl₃濃度とTONの比較 ((左) 高度浄水処理水、(右) 急速ろ過水)

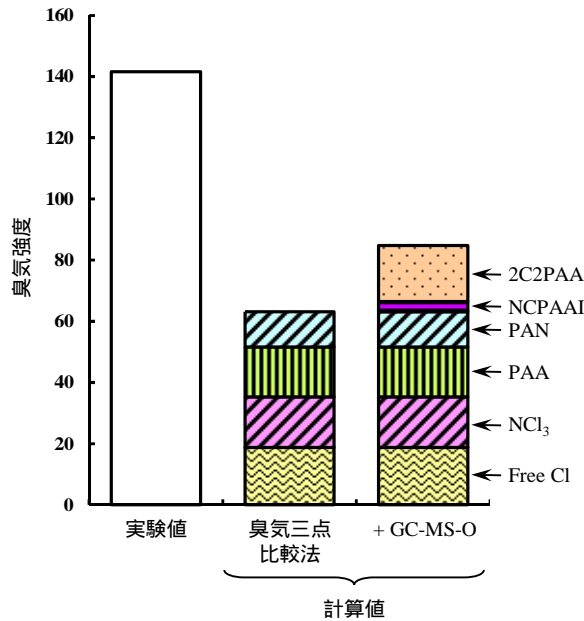


図11 フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度の実験値と計算値の比較 (2C2PAA、2-クロロ-2-フェニルアセトアルデヒド; NCPAAI、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン; PAN、フェニルアセトニトリル; PAA、フェニルアセトアルデヒド; NCl₃、トリクロラミン; Free Cl、遊離塩素)

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）

平成 28-30 年度総合研究報告書

「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 -

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・安全性予測評価部長
研究分担者	山田 隆志	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部・第 4 室長
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・第 1 室 研究員
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 主任研究員
研究協力者	西村 哲治	帝京平成大学・薬学部・薬学科 教授
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 第 3 室長
研究協力者	江馬 眞	国立医薬品食品衛生研究所 客員研究員
研究協力者	長谷川 隆一	国立医薬品食品衛生研究所 客員研究員
研究協力者	小野 敦	国立医薬品食品衛生研究所 客員研究員
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・第 1 室長
研究協力者	平田 睦子	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部・第 1 室 研究員
研究協力者	高橋 美加	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部・第 1 室 研究員
研究協力者	加藤 日奈	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部・第 1 室 研究員
研究協力者	山口 治子	国立医薬品食品衛生研究所・安全性予測評価部・第 1 室 研究員
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・第 1 室 研究員
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・第 1 室 研究員
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・第 4 室 研究員

研究要旨

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、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。すなわち、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 オキソン体を測定対象に組み込み、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、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。

揮発性有機物のトリクロロエチレン (TCE)とテトラクロロエチレン (PCE)やトリハロメタン類 (THMs), ハロ酢酸類 (HAAs), ホルムアルデヒドの暴露評価を行い、水質評価値、割当率、間接飲水量を算出した。その結果、TCE については、現行の基準値では約 20%の人が耐容一日摂取量を超える暴露量となる可能性が示唆された。吸入経路や経皮経路では経口経路と同じ量の潜在用量でも臓器への到達率が高くなることで間接飲水量が多くなるためと考えられる。また、大多数の人の総暴露量を耐容一日摂取量以下相当にするためには、現行の基準値(10 $\mu\text{g/L}$)よりやや低い 6.5 $\mu\text{g/L}$ が望ましいことが分かった。一方、PCE, THMs, HAAs については現行基準値の妥当性が確認された。ホルムアルデヒドについては、現行水道水質基準値 2.6 mg/L の濃度の水道水を使用しても、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室内空气中濃度ガイドライン値(100 mg/m^3)を超過する確率は 5%以下であった。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。

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、生涯曝露を想定して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。本研究では、自然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として、水質管理目標設定項目の 9 項目及び要検討項目の 15 項目について、短期間曝露を対象とした亜急性評価値[Subacute Reference Dose; saRfD (mg/kg/day)]の算出を試みた。さらに、算出された 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)]を成人及び小児を対象として算出した。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 倍高い値として設定できた。

WHO の逐次改正で検討中のニッケル及び有機スズについて、最近の国際的評価についてその情報を収集した。ニッケルについては、動物実験における慢性影響だけでなく、ヒトのニッケルアレルギー患者のアレルギー反応を考慮しつつ許容値等の検討行われていることが示された。一方、有機スズについて、最近の国際的評価についてその情報を収集した結果、免疫毒性に対し類似作用機序を有すると考えられる有機スズ化合物 (トリブチルスズ、ジブチルスズ、トリフェニルスズ及びジ-*n*-オクチルスズ) に対しては、グループ TDI が設定され得ることが示された。これらのことから上記の 4 種の有機スズの合計値については、成人体重 60 kg、飲水量 2L/day、割り当て 20%を用い上記 4 物質の HBV (Health-based value: 健康に基づいた値) を 1.5 $\mu\text{g/L}$ とすることが妥当であると考えられた。

更に、水道用資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

1. 有機リン系農薬を題材とした未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

現在、わが国の水道水質基準において、農薬は水質管理目標設定項目の中に組み込まれており、総農薬方式にて管理されている。この中には、農薬原体のみならず、いくつかの分解物も含まれており、例えば有機リン系農薬のうち、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、ブタミホス、プロチオホス、マラチオンについてはそれぞれのオキシソンの濃度も測定し、原体濃度に換算して合計することにより、農薬原体の濃度の測定値とするように規定されている（表 1）。このような管理法が取られているのは、これらの有機リン系農薬の ADI 設定時の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、それらのオキシソンの濃度も有しているためである。これに対し、残りの有機リン系農薬のうち、3 種は原体がオキシソン体であるのに対し（すなわち、オキシ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、メチダチオン（DMTP）の 6 種の有機リン系農薬では、オキシソン体が測定対象に含まれていない。

一方、散布された農薬は、環境中にて微生

物分解や光分解などを受け、様々な分解物へと変換されることが知られており、もちろん有機リン系農薬については、オキシソン体以外の分解物も生成されると考えられる。また、水道原水に混入する農薬は、浄水処理工程で加えられる遊離塩素やオゾンなどと反応し、様々な分解物へと変換されることも知られている。しかしながら、これらの分解物が原体と同様の毒性を有するのか否かについての議論はほとんどなされていないのが現状である。

表1. 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	オキシソン体も測定対象	原体がオキシソン体
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		

そこで本研究では、有機リン系農薬を題材とし、塩素処理により毒性（ChE 活性阻害性）がどのように変化するのかを調べるとともに、塩素処理過程で生成される分解物を調べ、オキソン体以外に毒性に寄与する分解物があるのか否か、あるとすると、どのような分解物が毒性に寄与しているのかを調べることを目的とした。本研究では、オキソン体が測定対象となっていない DMTP と、オキソン体が測定対象となっているダイアジノンについて、そのオキソン体や他の生成物を、測定対象に加えるべきか否かについて検討を行った。

ChE 活性阻害性を調べる手法は古くから提案されており、最も広く用いられる手法は、エルマン法に代表される吸光度法である。これらの手法では、ChE の触媒作用により基質から生成される生成物の量を、生成物に結合して呈色する試薬により定量するものであり、エルマン法では ChE 活性を吸光度として捉えている。しかしながら、一般的に吸光度による検出 / 定量では、その検出 / 定量感度が低い（すなわち、検出 / 定量下限が高い）可能性が想定されうる。そこで本研究では、塩素処理過程での分解物の毒性評価の前に、ChE 活性阻害試験の定量感度の向上を目指し、新たな試験系の構築を行った。

2. 間接摂取を考慮した水道水質基準値の評価

毒性に閾値のある化学物質の飲料水質評価値は、耐用一日摂取量（TDI）の一部に、飲料水摂取からの暴露量を割り当てることで算出される。多くの化学物質については、飲料水経由の暴露量は相対的に小さく、割当率として小さい割合を使って算定された評

価値が安全側のリスク評価になることから、割当率としてはデフォルト値の 10% または 20% が多くの場合使われている。しかし、飲料水経由の暴露が主要な暴露経由となりうる場合などでは、デフォルト値以外の割当率が使われるが、割当率値の評価法は明確に設定されているとは言えない。さらに、浴室などにおける水道水から揮発した揮発性物質の間接的な摂取量は間接飲水量で算定されるものの、その量についてのデータは十分とは言えない。そこで、揮発性有機物のトリクロロエチレン（TCE）、テトラクロロエチレン（PCE）、消毒副生成物のトリハロメタン類（THMs）、ホルムアルデヒドを対象に入浴中の浴室などにおける空气中濃度を調査し、暴露評価を行った。さらに、消毒副生成物のハロ酢酸類（HAAs）を対象に加えて（表 2）、食品からの暴露を考慮した水質評価値や割当率、間接飲水量を算出することを目的とした。

表 1 調査対象物質と経口用量換算係数

対象物質			$\alpha_{2/1}\beta_{2/1}$	$\alpha_{3/1}\beta_{3/1}$
			無次元	無次元
THMs	クロロホルム	TCM	0.549	0.542
	ブロモジクロロメタン	BDCM	0.802	0.791
	ジブロモクロロメタン	DBCM	0.888	0.883
	ブロモホルム	TBM	0.939	0.940
HAAs	ジクロロ酢酸	DCAA	1.00	1.00
	トリクロロ酢酸	TCAA	1.00	1.00
VOCs	トリクロロエチレン	TCE	0.560	0.654
	テトラクロロエチレン	PCE	0.672	0.677

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、日本の水質管理目標設定項目及び要検討項目のうち有機化学物質を中心として亜急性評価値 [Subacute Reference Dose; saRfD (mg/kg/day)] を算出することとした。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)] の算出も行う。

4. WHO ガイドラインの逐次改定やリスク管理上関心の高い物質の毒性情報整理

WHO ガイドラインの逐次改定やリスク管理上関心の高い物質の毒性情報整理としては、現在 WHO で改定検討しているニッケル及び有機スズ化合物について最近の国際的評価についてその情報を収集整理する。

5. 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、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.

E. 引用文献..... 129

研究方法

1. 有機リン系農薬を題材とした未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

1) ChE 活性阻害試験の構築

本研究では、従来法である吸光度法の感度向上を目的とし、近年の LC/MS/MS 機器の飛躍的な性能向上を鑑み、質量分析法による ChE 活性阻害試験の構築を目指した。

285 μL の試料に 7.5 μL の ChE (240 units/L) を添加した後に 37 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間プ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 $^{\circ}\text{C}$ 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。

2) DMTP とダイアジノンの塩素処理実験

pH 7 のリン酸緩衝液 (10 mM) に DMTP を 230 μ M (\approx 70 mg/L) あるいはダイアジノンを 30 μ M (\approx 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。この試料から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。

2. 間接摂取を考慮した水道水質基準値の評価

TCE と PCE の揮発性：水道水に含まれる揮発性有機化合物は、家庭内で使用すると揮発し空気中の濃度が上昇する。その濃度上昇は物質によって、または、換気やその空間の体積など物理的条件によって異なる。そこで、実家庭で使用されている浴室を用いて TCE と PCE の水からの揮発することによる室内空気上昇分を測定した。また、実家庭におけるデータが報告されている THMs の濃度も調査対象とすることで相対的な揮発性を求め、実家庭状況下における TCE と PCE 濃度を予測した。

TCE, PCE, THMs の経口暴露換算の総暴露量の推定：同一の潜在用量であっても暴露経路によって体内負荷は異なる。例えば、経口経路で摂取した揮発性有機化合物 (VOC) は肝臓でファーストパスを受けてから代謝経路に入る。したがって、潜在用量ではなく、エンドポイント臓器における生物学的有効用量の総和値によるリスク評価が必要となる。このためには、PBPK モデルを用い

て、潜在用量と生物学的有効用量の関係を予め調べ、経口 TDI と比較可能な経口用量換算の総潜在用量を次式で求めた。

$$D_T = \frac{A_D}{b_w} + \alpha_{2/1}\beta_{2/1}\frac{\bar{C}_a\phi Q}{b_w} + \alpha_{3/1}\beta_{3/1}\frac{K_p A_{sk}\bar{C}_d}{b_w} \quad (1)$$

ここで、 D_T は経口換算の 1 日平均総暴露量 (mg/(kg d))、 A_D は 1 日平均経口摂取量 (mg/d)、 b_w は体重 (kg)、 \bar{C}_a は 1 日平均吸入暴露濃度 (mg/m³)、 ϕQ は肺胞換気量 (m³/d)、 K_p は皮膚透過係数 (cm/d)、 A_{sk} は皮膚面積 (cm²)、 \bar{C}_d は 1 日平均経皮接触濃度 (mg/cm³) である。経口用量換算係数 $\alpha_{2/1}$ 、 $\alpha_{3/1}$ 、 $\beta_{2/1}$ 、 $\beta_{3/1}$ はそれぞれの対象物質ごとに PBPK モデルを用いたモデルシミュレーションによって求めた。

TCE, PCE, THMs, HAAs の日平均総暴露量の推定：飲料水濃度のある値に仮定し、様々な暴露シナリオにおける経口、吸入、経皮の潜在用量をモンテカルロ法で求め、式(1)より経口暴露換算した総和値の分布を求めた。モンテカルロ入力としては既存の報告データを使った。飲水量データの分布としては、前回の厚労科研松井班により得られたアンケートデータを用いた。

ホルムアルデヒドの揮発性と揮発経路暴露：ホルムアルデヒドとクロロホルムの混合水溶液を袋に注入した後、室内空気を注入し、気液接触を 3 つの異なる条件で行い、気液接触後の空気中の濃度を測定し、非平衡時分配係数 K'_d を算出した。ホルムアルデヒドとクロロホルムの K'_d の比率に、実際の浴室におけるクロロホルムの K'_d の分布データを乗じることで、浴室におけるホルムアルデヒドの K'_d の分布を推定した。水道水のクロロホルム濃度にこの K'_d 分布を乗じることで、その水道水を使用した時

の浴室における気相中クロロホルム濃度分布を推定した。

3. 水道汚染物質の垂急性評価値に関する研究

saRfD は、ヒトがおよそ 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、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。次に 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。

なお、毒性情報は、食品安全委員会の評価書を参考にした。食品安全委員会の評価書がない項目については、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国内外の評価書を参考にした。

4. WHO ガイドラインの逐次改定やリスク

管理上関心の高い物質の毒性情報整理

WHO 水質ガイドラインの逐次改正として検討中のニッケル及び有機スズについて、WHO の動向を整理すると共に、我が国の食品安全委員会の評価や EFSA (European Food Safety Authority) の評価など、最近の国際的評価について情報を収集し毒性情報の整理を行った。

5. 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、又は仕切弁等を使用されているめっき、塗装、樹脂、ゴムなどか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 3 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。

B. 研究結果

1. 有機リン系農薬を題材とした未知分解物の複合影響を踏まえた毒性試験法の整備

1) ChE 活性阻害試験の構築

図1に、構築した質量分析によるChE活性阻害試験の結果を、従来法であるエルマン法と蛍光光度法 (SensoLyte 520 Acetylcholinesterase Activity Assay Kit, AnaSpec, Inc., Fremont, CA, USA) の結果と比較する。本研究で構築したChE活性阻害試験は、いずれの従来法よりも低濃度でChE活性阻害性を定量することができた。すなわち、本研究で構築したChE活性阻害性試験は、エルマン法などの従来法より感度が高いことが示された。

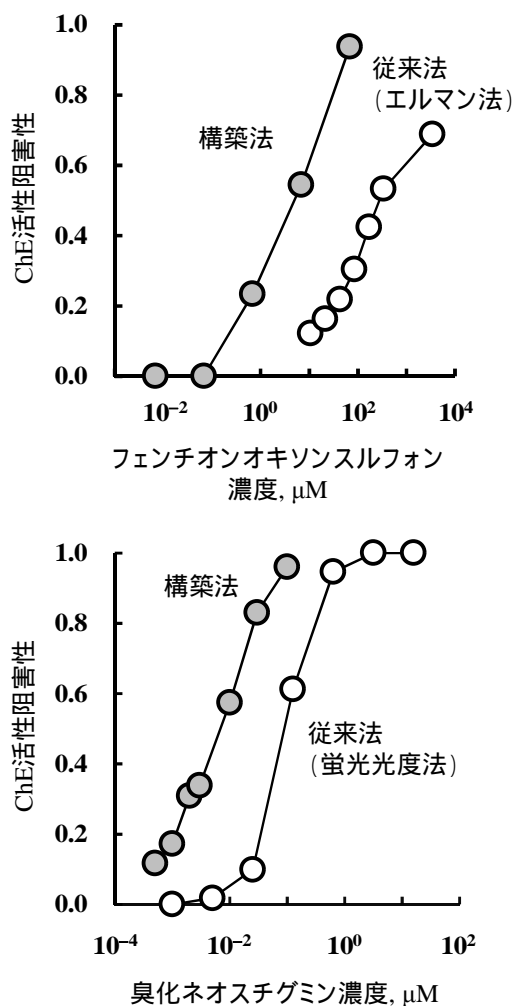


図1. 本研究で構築したChE活性阻害試験と従来法との感度の比較

2) DMTP とダイアジノンの塩素処理工程におけるChE活性阻害性の変動

塩素処理により、いずれの有機リン系農薬も速やかに分解され、5～10分の接触によりほぼ完全に消失した(図なし)。一方、親農薬の消失に伴い、オキシソロン体が生成されることが分かった(図なし)。DMTP オキシソロン体は塩素処理1時間まで、ダイアジノン オキシソロン体は塩素処理10分まで濃度が増加し、その後減少した。原体からオキシソロン体への最大変換率は、DMTPで29%、ダイア

ジノンで 80%であった。換言すると、少なくとも初期添加 DMTP の 71%以上が、ダイアジノンで 20%以上が、オキソン体以外の物質へと変換されたと考えられた。

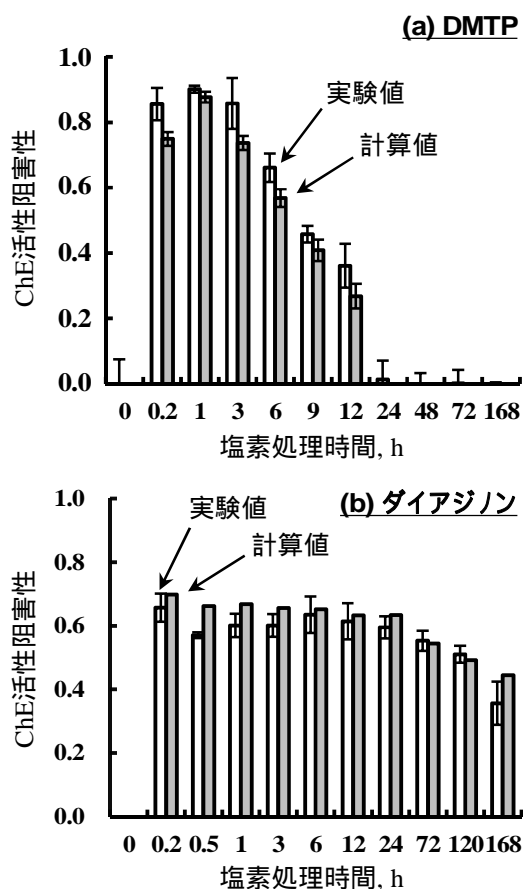


図2. 塩素処理試料が誘発したChE活性阻害性(実験値)と試料に含まれるオキソン体濃度から計算したChE活性阻害性(計算値)の比較

次に、塩素処理に伴う ChE 活性阻害性の変動を、本研究で構築した ChE 活性阻害試験により調べた(図 2, 白棒)。いずれの有機リン系農薬も、塩素処理前(塩素処理時間 0h)には ChE 活性阻害性がなかったが、塩素処理により、試料の ChE 活性阻害性が大きく増加することが分かった。すなわち、塩素処理により、DMTP やダイアジノンが、

強い ChE 活性阻害性を有する物質へと変換されたと判断された。

図 3 に、DMTP とダイアジノンの ChE 活性阻害性と、それらのオキソン体の ChE 活性阻害性を比較した。いずれの有機リン系農薬も、親農薬に比べ、オキソン体の方が ChE 活性阻害性が著しく大きいことが分かった。このことより、塩素処理過程にて、親農薬がオキソン体へと変換されたため、試料全体の ChE 活性阻害性が増加したのではないかと推察された。

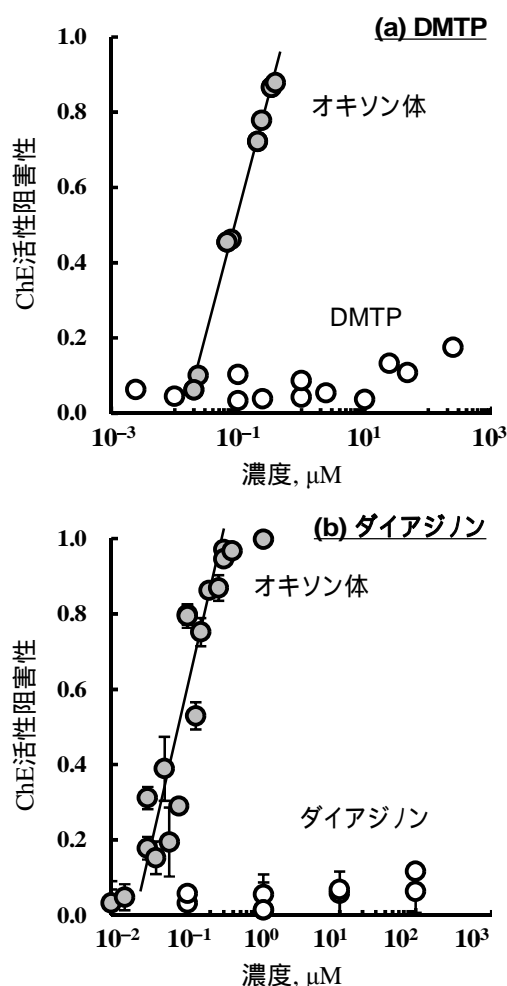


図3. 有機リン系農薬原体とそのオキソン体のChE活性阻害性

そこで、試料の誘発した 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調べるため、各塩素処理試料に含まれるオキソン体の濃度（図なし）と、図 3 に示した用量 - 反応の関係をを用い、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 2 灰棒）。いずれの農薬でも、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 活性阻害性が、それらのオキソン体のみでほぼ説明できることを意味する。

従って、現行の水質管理目標設定項目において、「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」と管理されているダイアジノンについては、この枠組みが妥当であると判断された。

一方で、オキソン体が測定対象に入っていない DMTP については、オキソン体も測定対象とし、原体濃度とオキソン体濃度（原体濃度に換算して）を合算して管理することが妥当であると提言された。

2. 間接摂取を考慮した水道水質基準値の評価

THMs, HAA5, TCE, PCE: 水道水中の THMs, HAA5, TCE や PCE の濃度がある値に仮定したときの、経口換算の吸入、経皮、経口経路の潜在用量の総和は、飲水量や食品摂取量、入浴時間の違いなどのシナリオで異なるため、シナリオ作成を乱数発生させたモンテカルロシミュレーションを行い、暴露量の生起確率分布を求めた。分布の 95% 値

に相当する暴露量が TDI に一致するような状況を与える水道水の濃度では、TDI を超える暴露の確率は 5% 以下であり、人口のほとんど（95%）が TDI を超えることはないと言える。このとき、分布の 95% に相当する暴露量の部分を高暴露群、分布の中央値は中暴露群と考えることができる。このような暴露分布の 95% 値に相当する暴露量が TDI に一致するような濃度を、THMs, HAA5, TCE や PCE について算出した。

TCE については、現行の水道水質基準値である $10 \mu\text{g/L}$ よりも低い濃度の $6.55 \mu\text{g/L}$ のとき、総暴露量分布の 95% 値が TDI の $1.46 \mu\text{g}/(\text{kg d})$ であった。このとき、総暴露量分布の中央値は $0.64 \mu\text{g}/(\text{kg d})$ であり、TDI の約 $2/5$ であった。図 4 は、暴露量分布の 95% 値と中央値がそれぞれどのような経路の暴露源から構成されているか、すなわち、95% 値となる高暴露群と中央値の中暴露群の暴露シナリオを示している。中暴露群では、直接飲水からの暴露量は TDI の 13.5% であり、飲水量 1.5 L/day に起因している。 2 L/day の飲水量は TDI の 18% を占める。また、現行の水道水質基準値である $10 \mu\text{g/L}$ のとき、図 5 に示すように TDI を超える暴露量となる確率が 20% であることがわかった。これは吸入経路や経皮経路では経口経路と同じ量の潜在用量でも臓器への到達率が高くなることで間接飲水量が多くなるためと考えられる。PCE については、現行の水道水質基準値である $10 \mu\text{g/L}$ よりも高い濃度の $22 \mu\text{g/L}$ のとき、総暴露量分布の 95% 値が TDI の $14 \mu\text{g}/(\text{kg d})$ であった。このとき、総暴露量分布の中央値は $5.9 \mu\text{g}/(\text{kg d})$ であり、TDI の約 $1/3$ であった。中暴露群では、直接飲水からの暴露量は TDI の 4.3% であり、飲水量

1.35 L/day に起因している。2 L/day の飲水量は TDI の 6.4%であった。また、TCE と PCE の水道水由来の吸入と経皮暴露は、3.1 から 9.0 Leq/day の間接飲水量に相当している。このような非常に大きい間接飲水量は水道水からの揮発経路の吸入暴露による。TCM については、現行の水道水質基準値である 60 µg/L よりも高い濃度の 139.5 µg/L のとき、総曝露量分布の 95%値が TDI の 12.9 µg/(kg d)であった。中曝露群では、直接飲水からの曝露量は TDI の 27.6%、高曝露群では 42.9%であった。これら 27.6%と 42.9%は飲水量 1.3 と 2.0 L/day に起因している。2 L/day の飲水量は 5.58 µg/(kg day)の曝露となり、TDI の 43.3%に相当した。BDCM については、現行の水道水質基準値である 30 µg/L よりも高い濃度の 65.9 µg/L のとき 総曝露量分布の 95%値が TDI の 6.1 µg/(kg d)であった。2 L/day の飲水量は TDI の 43.2%に相当した。他の THMs に比べて、TDI に対して直接飲水が占める割合が小さ

い要因は、揮発性の高さであると考えた。DBCМ については、現行の水道水質基準値である 100 µg/L よりも高い濃度の 156.5 µg/L のとき、総曝露量分布の 95%値が TDI の 21.0 µg/(kg d)であった。2 L/day の飲水量は TDI の 29.9%に相当した。TBM については、現行の水道水質基準値である 100 µg/L よりも高い濃度の 202.8 µg/L のとき、総曝露量分布の 95%値が TDI の 17.9 µg/(kg d)であった。2 L/day の飲水量は TDI の 45.4%に相当した。

TCAA については、現行の水道水質基準値である 30 µg/L よりも高い濃度の 77.5 µg/L のとき 総曝露量分布の 95%値が TDI の 6.0 µg/(kg d)であった。2 L/day の飲水量は TDI の 51.7%に相当した。DCAA については、現行の水道水質基準値である 30 µg/L よりも高い濃度の 140 µg/L のとき、総曝露量分布の 95%値が TDI の 12.5 µg/(kg d)であった。2 L/day の飲水量は TDI の 44.8%に相当した。

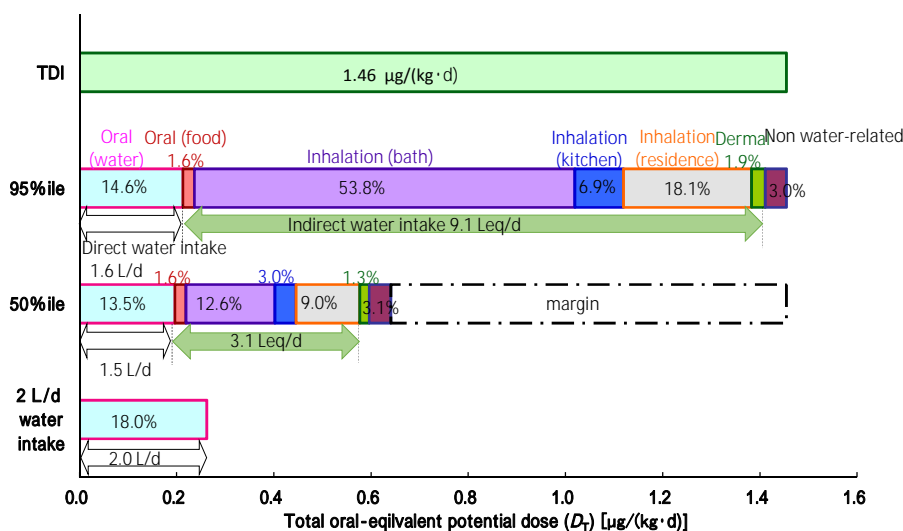


図 4. モンテカルロシミュレーションによって得られた TCE 曝露量分布の 95%値と中央値とその内訳（水道水濃度 2.0 µg/L）。

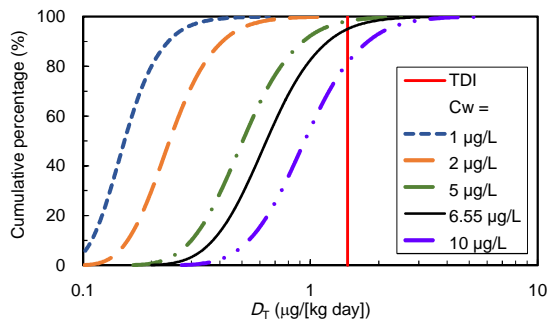


図 5. モンテカルロシミュレーションによって得られた TCE 暴露量分布比較

ホルムアルデヒドの非平衡時分配係数 K'_d 値は、クロロホルムの K'_d 値の約 1/500 であった。ホルムアルデヒドは高い拡散係数のため、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。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い、任意の水中濃度を乗じることで、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 6 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。95% 値は $3.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、空气中濃度ガイドライン値 ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) より十分に低い値であった。

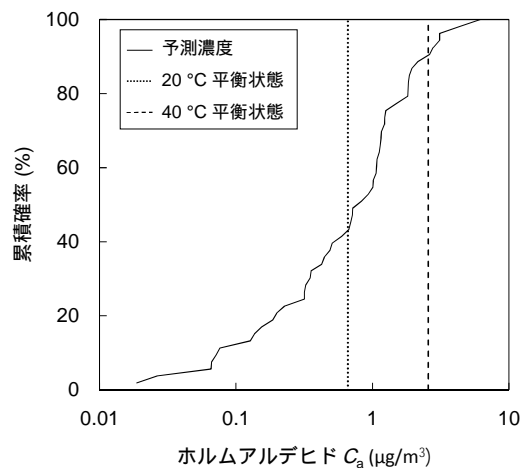


図 6. 浴室空気中ホルムアルデヒド濃度の予測。水道水のホルムアルデヒド濃度が 0.08 mg/L の際に生じる空气中濃度の確率分布

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。また、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、割り当て率が 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、割り当て率を 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ことが示唆された。

3.水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

算出した24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4に示した。各項目のsaRfD設定根拠を以下に示す。

(1) 1,2-ジクロロエタン

1,2-ジクロロエタンは遺伝毒性発がん物質であるため、 1×10^5 リスクの10倍をsaRfDとして算出した。VSDの設定根拠は以下の通りである。

Osborn-Mendel ラット(50匹/性/群)に、1,2-ジクロロエタンを、0、47、95 mg/kg/dayの用量で78週間(5日/週)強制経口投与し、その後32週間観察を続けた結果、前胃での扁平上皮がんと循環器系での血管肉腫、及び乳腺がんの発生率増加の発生頻度が増加した。この試験の発がんユニットリスクは、 $6.3 \times 10^{-2}/(\text{mg}/\text{kg}/\text{day})$ となり、 1×10^5 リスクは0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ であった。

従って、saRfDは 1×10^5 リスクの10倍の1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と算出された。なお、この値は1,2-ジクロロエタンのラット90日間強制経口投与試験の非発がん影響を基に食品安全委員会が定めたTDI: 37.5 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ より低値であることを確認した。

(2) トルエン

F344 ラット又はB6C3F1 マウスの13週間(週5日)強制経口投与試験(0、312、625、1250、2500、5000 mg/kg/day)においてラットの625 mg/kg/dayでは神経病理組織学的変化は認められなかったが、1,250 mg/kg/day以上では海馬体の歯状回及びアンモン角での神経細胞の壊死等の脳の神経病理学的影響が見られた。NOAELは625 mg/kg(週7日換算: 446 mg/kg/dayと判断された。マウスにおいても肝臓の所見から同様の値をNOAELと判断している。本試験(ラット)のNOAELは我が国の食品安全委員会のTDI導出に用いられている。

CD-1 マウスにおけるトルエン(0、5、22、105 mg/kg/day)の28日間の飲水投与試験では、神経伝達物質への影響を根拠にLOAEL 5 mg/kg/dayという結果が得られている。

一方、SDラットを用いた発生毒性試験(520または650 mg/kg/day)では、両投与群において児の神経発達に影響が認められている。また、Nya:NYLAR マウスの妊娠から授乳期の飲水投与(2.88、14.4、72 mg/kg/day)においても児の行動に変化は見られたものの用量相関が認められなかった。

以上の情報より食品安全委員会がTDI導出に用いた試験が信頼性の高い情報と判断されたため、NOAEL 446 mg/kg/dayにUF 300(3:重篤性)を適用しsaRfDは1490 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ となった。

(3) メチル-t-ブチルエーテル (MTBE)

Sprague-Dawley ラットにおけるMTBE(0、100、300、900、1200 mg/kg/day)の90日間強制経口投与試験結果では、300 mg/kg/day

以上の雌、900 mg/kg/day 以上の雄で腎相対重量増加が、1200 mg/kg/day の雌雄で麻酔作用、雌で最終体重の減少が見られ、NOAEL は 100 mg/kg/day であった。

SD ラットに 0、90、440、1750 mg/kg/day の用量で 28 日間(5 日/週)強制経口投与した結果、440 mg/kg/day 以上の雌雄に活動低下、運動失調、雄に腎臓重量増加、腎尿細管の硝子滴、1750 mg/kg/day の雌雄にコレステロール増加、肝重量増加、雄に副腎重量増加がみられ、NOAEL は 90 mg/kg/day (週 7 日補正值 64 mg/kg/day) であった。

上記の情報を基に、より低い NOAEL 64 mg/kg/day に UF100 を適用して saRfD は 640 µg/kg/day となった。

(4) 1,1,1-トリクロロエタン

B6C3F1 マウスの 13 週間混餌投与試験 (5000-80000 ppm; 雄:約 0.85-15 g/kg/day、雌:約 1.340-23 g/kg/day)において、雌雄の 20000 ppm 群以上で体重が有意に減少し NOAEL は 10000 ppm (雄 1.77 g/kg/day、雌 2.82 g/kg/day) であった。

F344 ラットの雌雄に 5000-80000 ppm(雄:約 0.3-4.8 g/kg/day、雌:約 0.3-5 g/kg/day)で 13 週間混餌投与した NTP 試験の結果では、20000 ppm 以上の雄で腎尿細管の硝子滴変性、再生性変化、円柱形成、間質の慢性炎症が、雌の 80000 ppm で肝臓絶対重量の増加が見られた。NOAEL は 10000 ppm (600 mg/kg/day) であった。

雄 SD ラットにおける 0、0.5、2.5、5.0 g/kg/day の 12 週間(週 5 回)の強制経口投与試験では、2.5 g/kg/day 以上の投与群に体重増加抑制及び中枢神経系への影響が見られ、NOAEL は 0.5 g/kg/day (週 7 日換算: 357

mg/kg/day) と判断された。

雄の SD ラットに 0、0.5、2.5、5.0 g/kg/day の用量で 50 日間(週 5 回、0 及び 0.5 g/kg/day 投与群は 13 週間)の強制経口投与試験を行った結果では、2.5 g/kg/day 以上で、持続的な中枢神経系抑制影響による死亡が多く認められた。NOAEL は 0.5 g/kg/day (週 7 日換算: 357 mg/kg/day) であった。

最も低い NOAEL は、357 mg/kg/day であるが、これは、瞬時大量投与による高血中濃度レベルでの試験であり、WHO 飲料水水質ガイドライン(第 2 版、第 3 版)においても引用されていないことから、食品安全委員会は TDI の設定根拠とするのは適当でないとしている。

本研究においても食品安全委員会と同様に、NOAEL: 600 mg/kg/day を POD として設定した。UF 100 を適用し saRfD は、6000 µg/kg/day と算出された。

(5) フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)

F344 ラットに 0、1600、3100、6300、12500、25000 ppm の用量で DEHP を 13 週間混餌投与した結果、25000 ppm で体重増加量減少、精巣委縮が認められ、NOAEL は 12500 ppm (625 mg/kg/day)とされた。

F344 ラットに DEHP を 0、1000、4000、12500、25000 ppm(雄; 0、63、261、850、1724 mg/kg/day、雌; 0、73、302、918、1858 mg/kg/day) の用量で 13 週間混餌投与した結果、1000 ppm の雌を除く全投与群で肝臓の実重量及び相対重量が有意に増加し、LOAEL は 1000 ppm (雄; 63 mg/kg/day、雌; 73 mg/kg/day) であった。

SD ラットに 0、5、50、500、5000 ppm の用

量で DEHP を混餌投与した試験では、500 ppm の雄 1 例で肝臓の腫大および雄 7 例でセルトリ細胞のごく軽度な空胞化が見られた。NOAEL は 50 ppm (3.7 mg/kg/day) であると判断された。

マーモセットに DEHP を 0、100、500、2500 mg/kg/day で 13 週間強制経口投与した結果、脾臓の用量相関的な減少が雄の全投与群で見られ、LOAEL は 100 mg/kg/day であった。Wistar ラットに 0、3、10、30、100、300、600、900 mg/kg/day の用量で、妊娠 7 日から 16 日まで強制経口投与した試験では、10 mg/kg/day 以上で AGD の短縮、乳頭遺残数の増加、副腎重量の低値が認められ、NOAEL は 3 mg/kg/day であった。

以上から最も低い NOAEL 3 mg/kg/day に UF100 を適用して saRfD は 30 µg/kg/day と算出された。なお、この値は食品安全委員会が同一試験から導出した TDI と同値である。

(6) ジクロロアセトニトリル

SD ラット雌雄に 0、8、33、65 mg/kg/day の用量で 90 日間強制経口投与した結果、8 mg/kg/day 以上の雌雄で肝相対重量増加が認められ、LOAEL は 8 mg/kg/day と判断された。

妊娠 Long-Evans ラットに 0、5、15、25、45 mg/kg/day の用量で妊娠 6-18 日に強制経口投与した結果、25 mg/kg/day 以上で死亡、着床後胚損失、胚吸収の増加、軟組織の奇形頻度の増加、45 mg/kg/day で一腹当たりの生存児数減少、胎児体重減少、体長減少が認められ生殖発生毒性の NOAEL は 15 mg/kg/day であった。なお、この試験はハロゲン化アセトニトリルの発生毒性及び催奇形性を増強することが報告されているトリカプリリン

を媒体として用いており、試験結果の信頼性が低いとされている。

以上の毒性情報より、LOAEL 8 mg/kg/day に UF 300 (3 : LOAEL 使用) を用い saRfD は 27 µg/kg/day と算出された。

(7) 抱水クロラール

SD ラットにおける抱水クロラール(0、0.2、2、20、200 ppm) の 13 週間飲水投与試験では、200 ppm で ALDH レベルの低下及び視神経ミエリン鞘の軽度の空胞化が認められ NOAEL を 20 ppm (雄 : 1.89 mg/kg/day、雌 : 2.53 mg/kg/day) と判断した。

別の SD ラットにおける抱水クロラール (300、600、1200、2400 mg/L) の 90 日間飲水投与試験について、WHO は、肝毒性の影響と血清中酵素の変化に基づき、LOAEL を 1200 mg/L (96 mg/kg/day)、NOAEL を 600 mg/L (48 mg/kg/day) としている。

一方、CD-1 マウスにおける抱水クロラール (0、70、700 mg/L) の 90 日間飲水投与試験で、雄では両投与群とも肝腫大が認められ LOAEL は 70 mg/L (16 mg/kg/day) であった。また CD-1 の飲水投与による生殖発生毒性試験 (0、60、600 mg/L) において、高用量群の児に記憶力の低下が認められ、神経発達毒性影響を根拠に NOAEL は 60 mg/L (21.3 mg/kg/day) とされている。

以上より、最も低い NOAEL 1.89 mg/kg/day を POD として UF100 を用いて saRfD は 18.9 µg/kg/day となった。

(8) 1,1-ジクロロエチレン

B6C3F1 マウス (10 匹/性/群) に 0、5、15、40、100、250 mg/kg/day の用量で 5 回/週、13 週間強制経口投与した結果、100

mg/kg/day 以上の雌雄で死亡及び肝小葉中心性壊死が見られた。NOAEL は 40 mg/kg/day (週 7 日換算: 28.6 mg/kg/day) であった。

F344 ラット(10 匹/性/群)に 0、5、15、40、100、250 mg/kg/day で 5 回/週、13 週間強制経口投与した試験では、100 mg/kg/day 以上の雌雄で肝細胞肥大が見られ、NOAEL は 40 mg/kg/day (週 7 日換算: 28.6 mg/kg/day) であった。

この値を POD として UF100 で除した結果、saRfD は 286 µg/kg/day と算出された。

(9) アンチモン及びその化合物

Wistar ラットにおける三酸化アンチモン(0、1000、5000、20000 ppm)の 28 日間混餌投与試験では、20000 ppm 群の雌 2 匹に副腎被膜の病変があり、NOAEL は 5000 ppm(250 mg Sb/kg/day) であった。

雌雄 Wistar ラットにおける三酸化アンチモン(0、1000、5000、20000 ppm: 雄 0、84、421、1686 mg/kg/day、雌 0、97、494、1879 mg/kg/day)の 90 日間混餌投与試験では、毒性的に有意な変化は得られず、NOAEL は最高用量の 1686 mg/kg/day (1408 mg Sb/kg/day) であった。

雌雄 SD ラットにおける酒石酸アンチモニルカリウム(0、0.5、5.0、50、500 ppm: 雄 0、0.06、0.56、5.6、42.2 mg Sb/kg/day、雌 0、0.06、0.64、6.1、45.7 mg Sb/kg/day)の 90 日間飲水投与試験で、500 ppm の雌雄に摂水量及び摂餌量の減少、体重増加抑制、腎臓相対重量増加、血清クレアチニン低下、アルカリフォスファターゼ(ALP)低下、雄に血尿、肝線維症、雌に肝細胞核の大小不同、血清コレステロール及び血清総タンパク質の低下

が認められた。食品安全委員会は本試験の NOAEL を 6.0 mg Sb/kg/day とし、アンチモンの TDI を 6.0 µg/kg/day としている。

以上の情報より食品安全委員会が TDI 導出に用いた試験が信頼性の高い情報と判断されたため、NOAEL 6.0 mg/kg/day を POD (Point of Departure) とし、UF 100 を適用して saRfD は 60 µg/kg/day となった。

(10) アクリルアミド

アクリルアミドは食品安全委員会で評価されているが、TDI 設定されていないことから、TDI 又は VSD の評価は我が国の水道の評価を参考にした。水道の目標値算出に当たっては、以下の試験結果を基に VSD による評価を行っている。

雌雄の Fischer344 ラットに 0、0.01、0.02、0.5、2 mg/kg/day のアクリルアミドを 2 年間飲水投与した実験で、0.5 及び 2 mg/kg/day 群の雄ラットで陰嚢・甲状腺・副腎の腫瘍頻度が増加し、2 mg/kg/day 群の雌ラットで乳腺・中枢神経系・甲状腺・子宮の悪性腫瘍発生率が増加した。線形マルチステージモデルを用いた生涯にわたる発ガンリスク 10^{-5} に当たる目標値は 0.5 µg/L となった。この目標値を VSD 10^{-5} に換算すると 0.02 µg/kg/day となり、米国 EPA-IRIS (2010) が同試験より導き出したスロープファクター 0.51/mg/kg/day による VSD 10^{-5} と同値である。

非発がん性の亜急性毒性試験としては、マウス、ラット、またはハムスターを用いた 14 日から 90 日間の経口経路試験が数多く存在する。我が国の食品安全委員会が経口経路による亜急性毒性試験を精査した結果では、最も低い NOAEL は、F344 ラットに

おけ

るアクリルアミド (0, 0.05, 0.2, 1, 5, 20 mg/kg/day) の 90 日間飲水投与試験で得られている。本試験では 1 mg/kg/day で末梢神経の軸索鞘の陥入、5 mg/kg/day では、軽度の軸索変性及び脱髄、20 mg/kg/day で、体重増加抑制、摂水量減少、末梢神経及び雄性生殖器に対する障害が認められ、NOAEL は 0.2 mg/kg/day であった。NOAEL 0.2 mg/kg/day に UF100 (種差・個人差) を適用した値と VSD 10^{-5} の 10 倍の 0.2 μ g/kg/day を比較した結果、VSD 10^{-5} の 10 倍の方が低値であったため、本評価では saRfD を 0.2 μ g/kg/day とした。

(11) エピクロロヒドリン

エピクロロヒドリンについては我が国の食品安全委員会で未評価のため、米国 EPA-IRIS(1992)及び我が国の水道の暫定評価や初期リスク評価書(2007)を参考にした。エピクロロヒドリンは遺伝毒性を示す発がん物質ではあるが、発がん性影響は、本物質の刺激性により局所にしか引き起こされないという考えに基づき我が国の水道の暫定評価では TDI アプローチによる評価も検討されている。現在の水道の暫定目標値は、TDI 及び VSD を比較した結果、より低い評価値の得られた TDI 法アプローチにより導出された値である。TDI の設定根拠となった試験では、Wistar ラットに 0, 2, 10 mg/kg/day を 2 年間(5 日/週)強制経口投与した結果、前胃で扁平上皮過形成、乳頭腫及び扁平上皮がんが認められている。この試験の LOAEL 2 mg/kg を週 5 日投与で補正後、UF10000(個人差・種差:100、LOAEL 使用:10、発がん:10)を適用して、TDI は 0.14

μ g/kg/day と求められている。

一方、米国 EPA-IRIS(1992)は、雄の Wistar ラットにエピクロロヒドリン 0, 29, 52, 89 mg/kg/day を飲水に添加して 81 週間投与した結果 (52 mg/kg/day 以上の群で前胃の乳頭腫及び扁平上皮がん)を用い、スロープファクターを 9.9×10^{-3} mg/kg/day としている。このスロープファクターから VSD 10^{-5} 発がんリスクは、1.01 μ g/kg/day と算出される。一方、初期リスク評価書(2007)によると雌雄 SD ラットにエピクロロヒドリン 0, 1, 5, 25 mg/kg/day を 90 日間強制経口投与した試験では、5 mg/kg/day 以上の投与群で、雌雄とも前胃に炎症と上皮変性、前胃粘膜の過形成(表皮肥厚と過角化)がみられたことから、NOAEL は 1 mg/kg/day とされている。

上述 TDI の 10 倍の 1.4 μ g/kg/day を saRfD の候補としても検討したが、本研究の方法論に則して算出した結果、遺伝毒性発がん物質としての評価としても、亜急性投与による非発がん性の評価としても結局 10 μ g/kg/day という saRfD 値が得られたことから、本評価におけるエピクロロヒドリンの saRfD は、90 日間試験の結果 (NOAEL 1 mg/kg/day) を POD として UF100 を適用した 10 μ g/kg/day に定めることにした。

(12) 塩化ビニル

塩化ビニルについては我が国の食品安全委員会で未評価のため、日本の水道の評価及び OECD の SIDS 初期リスク評価書を参考に取りまとめた。塩化ビニルは遺伝毒性を示す発がん物質であると考えられるので、我が国の水道の評価では VSD 10^{-5} の値を用いている。

雌雄 Wistar ラットに塩化ビニル 1.7、5.0、14.1 mg/kg/day を、雄は 135 週間、雌は 144 週間混餌投与した試験で、雄では 5.0 mg/kg/day 以上で肝臓の血管肉腫、腫瘍性結節、肺の血管肉腫、14.1 mg/kg/day で肝細胞がん、雌では 1.7 mg/kg/day 以上で腫瘍性結節、5.0 mg/kg/day 以上で肝細胞がん、14.1 mg/kg/day で肝臓と肺の血管肉腫の有意な増加がみとめられた。最も感度の高い指標として雌に対する肝細胞がんの発生率を基に 10^{-5} リスクに相当する用量として、VSD: 0.0875 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ が求められている。

OECD の SIDS 初期リスク評価書によると Wistar ラットの 90 日間強制経口投与毒性試験(0、30、100 及び 300 mg/kg/day、6 日/週)では、100 mg/kg/day で血液学的変化が認められ NOAEL は 30 mg/kg/day とされている。本評価では、上述 NOAEL に UF100(種差・個人差)を適用した値と比較して低い評価値となる $VSD10^{-5}$ の 10 倍を saRfD とすることとした。すなわち、0.0875 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ の 10 倍の 0.875 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ を saRfD と定めた。

(13) スチレン

スチレンについては食品安全委員会の評価がなかったため、TDI 又は VSD の評価値については我が国の水道の評価を、亜急性毒性試験の情報については ATSDR (2010) を参考にした。

水道の評価では、SD ラットの二年間の飲水投与 0、125、250 mg/L(換算摂取量:雄 0、7.7、14 mg/kg/day、雌 0、12、21 mg/kg/day)における体重減少に基づいた NOAEL 7.7 mg/kg/day に UF1000(種差・個人差 100、スチレン-7,8-オキシドの活性代謝物の発がん性に対して 10)を適用して、TDI

として 7.7 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ が求められている。

一方、ATSDR が定めた亜急性毒性の MRL (最小リスクレベル)は、Wistar ラットに 0、100、又は 200 mg/kg/day で 14 日間強制経口投与した試験で、100 mg/kg/day で学習障害を示す所見が認められた。ATSDR は LOAEL 100 mg/kg/day に UF1000 を適用し MRL を 100 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ と定めている。

本研究の方法論に則って、28 日又は 90 日投与試験の結果を精査したところ、最小 NOAEL は Swiss マウスの 28 日間強制投与試験(5 日/週)で得られた。本試験では、免疫障害が 30 mg/kg/day で認められ NOAEL は 23 mg/kg/day であった。しかし、これらの試験は特殊なエンドポイントに特化した試験であり、ガイドライン試験相当の亜急性毒性試験情報が得られなかったため、本評価では TDI の 10 倍を saRfD とすることとした。すなわち、TDI 設定根拠となった NOAEL 7.7 mg/kg/day に UF100(種差・個人差)を適用し saRfD は 77 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ となった。

(14) フタル酸ジ(n-ブチル)

フタル酸ジ(n-ブチル)は、生殖・発生毒性影響があり、試験各試験で得られた NOAEL 又は LOAEL のうち最小値は、妊娠ラットを用いた混餌投与試験(妊娠 15 日から出産後 21 日に投与)における児動物の精母細胞の形成遅延、雌雄の児動物の乳腺の組織変性を根拠とした LOAEL 2.5 mg/kg/day であった。食品安全委員会は、UF500(種差 10、個人差 10、LOAEL から NOAEL への外挿 5)で除した 0.005 mg/kg/day を TDI に設定した。生殖発生毒性は曝露期間の長さに因るものではなく、感受性の高い時期の短

期的曝露でも引き起こされるエンドポイントであるため、saRfD は食品安全委員会が設定した TDI と同値の 0.005 mg/kg/day とした。

(15) フタル酸ブチルベンジル

フタル酸ブチルベンジルは生殖・発生に係る毒性のうち特に児動物への影響が、最も感受性の高い影響であり、食品安全委員会は、混餌投与又は強制経口投与による二世世代生殖毒性試験結果に基づいて検討を行った。強制経口投与によるラットの 2 世代繁殖試験 (0、20、100、500 mg/kg/day) において、F1 児動物の雌雄の出生時体重低値を根拠とした NOAEL を 20mg/kg/day とした。食品安全委員会は、UF100 を適用し TDI を 0.2 mg/kg/day と定めている。フタル酸ジ(n-ブチル)と同様に生殖発生毒性の影響は曝露期間の長短に関するエンドポイントではないため、saRfD を食品安全委員会が設定した TDI と同値の 200 µg/kg/day と設定することにした。

(16) ジブロモアセトニトリル

ジブロモアセトニトリルについては食品安全委員会の評価がないため、水道の評価を用いて精査した。ジブロモアセトニトリルを飲水で 13 週間、雌雄ラットに 0、12.5、25、50、100、200 mg/L (雄：0、0.9、1.8、3.3、6.2、11.3 mg/kg/day、雌：0、1.0、1.9、3.8、6.8、12.6 mg/kg/day) に投与した結果、飲水量減少と体重減少が高用量の雌雄でみられたが、毒性的に意義のある変化とは考えられず、NOAEL は 11.3 mg/kg/day (最高用量) とされた。我が国の水道の評価では NOAEL:11.3 mg/kg/day に UF1000(種差及び

個人差それぞれ 10、短期間投与：10) を適用して、TDI を 11.3 µg/kg/day としている。国内外の他の評価書を確認したところ、本試験以外に亜急性毒性試験がなかったため、TDI の設定根拠となった NOAEL11.3 mg/kg/day を POD とし UF100 を適用し saRfD は 113 µg/kg/day となった。

(17) 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 µg/kg/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、VSD 10^{-5} の 10 倍の 0.55 µg/kg/day と定めた。

(18) 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 µg/kg/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 µg/kg/day とした。

(19) 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 UF10 (個人差)を適用し 10 µg/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 µg/kg/day)を saRfD と定めることとした。

(20) 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 µg/kg/day としており、ユニットリスクとして $2.77 \times 10^{-3} / \mu\text{g}/\text{kg}$ 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 µg/kg/day) の 10 倍の 0.036 µg/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。

(21) 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 LOAEL10 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 µg/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、ハイツ小体、ヘモグロビン付加物の増加は観察されている。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 µg/kg/dayと設

定した。

(22) 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 VSD10⁻⁵は0.0033 µg/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、VSD10⁻⁵の10倍の 0.033 µg/kg/dayと算出された。

(23) 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 NOAEL7.7 mg/kg/dayをPODとしてUF1000(種差・個

人差・期間)を適用し TDI を 7.7 µg/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 µg/kg/day を saRfD とした。

(24) 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 LOAEL 140 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 aRfD 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 5 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。

4. WHO ガイドラインの逐次改定やリスク管理上関心の高い物質の毒性情報整理

(1) ニッケル

経口経路によるニッケルの毒性情報について、最近の評価を調査した結果、以下の情報が得られた。

WHO 飲料水質ガイドライン (2011)

ニッケル皮膚炎女性に対し空腹状態で飲水投与を行った試験において、手の湿疹の悪化及び斑点状丘疹の拡大を調べた結果を基に LOAEL を 12 µg/kg/day とし、UF は設定せず、ニッケルの TDI を 12 µg/kg/day とした。飲水による寄与率を 20% とし、ガイドライン値は 0.07 mg/L (70 µg/L) と定められた (2nd Addendum で改定予定)。

食品安全委員会 (2012)

ニッケル皮膚炎女性に対し空腹状態で飲水投与を行った試験において手の湿疹の悪化及び斑点状丘疹の拡大を調べた結果を基に LOAEL を 12 µg/kg/day とし、UF 3 (NOAEL に近い LOAEL を使用) で除し、ニッケルの TDI を 4 µg/kg/day とした。

EFSA (2015)

硫酸ニッケル六水和物のラットを用いた2世代生殖毒性試験において、F1世代の着床後胚損失を伴う母動物の増加がみられたことを基に、BMDL₁₀を0.28 mg/kg/dayとし、UF100(種差:10、個体差:10)で除しニッケルのTDIを2.8 µg Ni/kg/dayとした。現時点でのヒトの長期的なニッケル摂取量を考慮すると、いずれの年齢層においても懸念があると結論している。更に、急性影響としては、ヒトの飲水における皮膚炎のBMDL₁₀(1.1 µg/kg/day)を用いMOE評価を行った結果、ニッケルに感受性の高いヒトについて懸念があると結論している。

なお、食品安全委員会、EFSAの定めた経口経路によるニッケルのTDIを用い、成人の体重を50 kg、寄与率を20%とした場合の水質目標値は以下の通りと算出された。

- ・食品安全委員会:20 µg/L(TDI: 4 µg /kg/day)
- ・EFSA : 14 µg/L(TDI: 2.8 µg /kg/day)。

(2) 有機スズ

経口経路曝露による有機スズ化合物の毒性情報について、最近の評価を調査した結果、以下の情報が得られた。

げっ歯類は、トリブチルスズ(TBT)、ジブチルスズ(DBT)、トリフェニルスズ(TPT)、ジ-*n*-オクチルスズ(DOT)曝露により胸腺依存性免疫が抑制されるが、ヒト胸腺細胞による*in vitro*試験においてヒト胸腺細胞が有機スズ化合物に感受性を示したことから、ヒトへの関連性が示唆されている。欧州食品安全機関(EFSA、2004)では、TBT、DBT、TPT及びDOTの胸腺依存性免疫抑制作用は類似の作用機序であると推定され、毒性影響は相加的であるとみなせる

ことから、これら4物質についてグループTDIを定めている。

最終的には、ラットに酸化トリブチルスズ(TBTO)を長期投与した試験で、免疫学的パラメータの変化を基にNOAEL0.025 mg/kg/dayが得られており、EFSAはこの値をPODとしてUF100(種差・個人差)を適用しグループTDIを0.25 µg/kg/dayと定めている。これ以後に発表された有機スズに関する毒性試験結果を精査した結果、この評価値を変更するほどの知見は得られなかった。

5. 水道器材から溶出し得る化学物質の毒性調査

(1) 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、心筋の鉍質化、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 LOAEL 6.25 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、UF100(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 (µg/m³)⁻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 µg/kg/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 µg/kg/day となっている。

(2) 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 LOAEL 3.2 mg/kg/day を用いてリスク評価を実施している。

(3) 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の仔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 µg/kg/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。

(4) 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 µl/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 µl/L以上の群で用量に依存した摂水量の減少、5,000 µl/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 µl/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

µl/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/m³を104週間(6時間/日、5日/週)吸入させた結果、2,113 mg/m³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/m³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/m³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/m³群では気管支上皮の過形成、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/m³(曝露状況での補正:31 mg/m³)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。

(5) 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 mg/kg/day)において、腎盂上皮過形成のBMDL₁₀の0.114 mg/kg/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一水和物を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VSD_{10⁻⁵}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. 結論

1. 有機リン系農薬を題材とした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、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。すなわち、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オキソン体を測定対象に組み込み、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、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。

2. 間接摂取を考慮した水道水質基準値の評価

TCEについては、現行の基準値では約20%の人が耐容一日摂取量を超える暴露量とな

る可能性が示唆され、また、大多数の人の総暴露量を耐容一日摂取量以下相当にするためには、現行の基準値(10 µg/L)よりやや低い6.5 µg/Lが望ましいことが分かった。アメリカやカナダのTCEの基準値は10 µg/Lより低い値の5 µg/Lであることから、今後の評価値の見直しのためにさらなる詳細評価が必要と思われる。一方、PCEについては現行の基準値の遵守により想定しうる使用形態の範囲内であれば耐容一日摂取量以下相当の総暴露量となり、耐容一日摂取量からみた現行基準値の妥当性が確認された。また、THMs、HAA_sについても現行基準値の妥当性が確認された。

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思われたが、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。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、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当て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り当て率をすると、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。

3. 水道汚染物質の亜急性評価値に関する研究

日本の水質管理目標設定項目及び要検討項目の24項目について参照値を算出することができた。設定したsaRfDをTDI又はVSDと比較した結果、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ(n-ブチル)及びフタル酸ブチルベンジルで、比率は1(TDIとsaRfDが同値)であった。これは、フタル酸エステル類のエンドポイントが発生毒性であり、毒性の発現のリスクが慢性・亜急性の別に因らないためである。アニリンについても血液に対する毒性影響が長期曝露と短期曝露でほぼ同レベルで認められたことからアニリンのTDIをsaRfDとして採用した。また、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、MTBEと1,1,1-トリクロロエタンについては、亜急性参照値が目標値に対し数百倍高い値となった。この理由は、これらの物質が慢性毒性影響に基づく値より一桁程度低い臭気の閾値を元に目標値が設定されていることによるものであった。MTBEと1,1,1-トリクロロエタンほどの差はないものの、1,2,3-トリクロロベンゼンの水中の臭気閾値(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。これらの項目については、設定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。エピクロロヒドリンの亜急性参照値は暫定目標値の 250 倍高い値となったが、これはエピクロロヒドリンの暫定 TDI が、より安全側に設定されている結果と言えるかもしれない。エピクロロヒドリンについては暫定評価値の見直し等があるのか、今後の動向に注視したい。

本評価で算出した亜急性参照値はいずれも目標値の 4 から 40 倍の値として設定することができた。これらの項目については、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、給水停止までの措置は必要ないとの判断ができるだろう。

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、事故等で汚染物質濃度が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。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. WHO ガイドラインの逐次改定やリスク管理上関心の高い物質の毒性情報整理

ニッケルの経口経路の毒性評価について近年の評価状況を調査した結果、ヒトのニッケルアレルギー患者のアレルギー反応を

基に許容値等が設定される方向にあることが示された。

ヒト（患者）のアレルギー反応に基づいた目標値の算出について、経口投与によるアレルギー反応は、0.3～5.6 mg/day（6～110 µg/kg/day）の投与量で陽性反応が現れているため、ヒトの LOAEL は 6 µg/kg/day（NOAEL）であった。一方、用量反応評価の結果から、BMDL₁₀ は、1.1 µg/kg/day（NOAEL）と推定されている。成人が 1.1～6 µg/kg/day ニッケルを摂取する場合の水中濃度は 28～150 µg/L 相当と算出される。しかし、食品からのニッケルの平均的摂取量は、前述の TDI を越えていることに加え、食品から摂取したニッケルの吸収量は、飲料水からの吸収量より著しく低い。また、被験者（患者）は通常の食事から既に相当量のニッケルを摂取していると想定される。したがって、ニッケル摂取量の寄与率の考え方は単純に適用できないため、飲水投与による評価が重要となると考えられる。なお、感受性の高いヒトの知見による NOAEL は、殆どのヒトの有害影響を防げる用量であると推測される。

有機スズ化合物の評価は、EFSA(2004)で定めた TBT、DBT、TPT 及び DOT の合計値に関しての TDI 0.25 µg/kg/day をもとに設定することが妥当であり、20%を飲料水に割り当て、体重 60 kg の成人の飲水量を 2 L/day から、HBV（Health-based value：健康に基づいた値）は 1.5 µg/L（スズとして 0.6 µg/L）とすることが適切であると考えられた。テトラブチルスズも上記 4 種と同様の毒性プロファイルを示す結果も報告されたいだが、毒性発現量は上記 4 種類溶離鉤尿量であることから、グループ TDI に組み込む必要性

はないと考えられた。

上記 4 有機スズ化合物は免疫毒性（胸腺由来のリンパ球枯渇）に対し、類似の作用機序及び作用強度を有すると考えられ、かつ有機スズ化合物の中で本エンドポイントに対し最も毒性が強いとされるグループであり、二塩化ジメチルスズ及び塩化モノメチルスズの免疫毒性はTBTOと比較して10倍程度低い。したがって他の有機スズ化合物に対する毒性影響も本グループ TDI 値(0.25 µg/kg/day)で保護され得ると考えられる。飲料水からこれらの有機スズ化合物を摂取した場合、最大でも1日当たり約数マイクログラムであると考えられることから、想定される曝露レベルはTDI (15 µg/day/ 60kg) より約1桁低い。したがって、このグループの有機スズ化合物について、正式な指針値として設定する必要はないと考えられる。

また、現在入手可能な毒性情報のみでは、トリメチルスズ、テトラブチルスズ、モノ-n-オクチルスズ、テトラオクチルスズ、モノフェニルスズ、ディフェニルスズ、テトラフェニルスズ等については評価することが出来ず、有機スズ化合物の毒性影響について更なる情報の集積が必要であることが示唆された。

5. 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の可能性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へ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。

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の可能性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へ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

- ・ 食品安全委員会評価書
- ・ 米国 EPA-IRIS
<https://www.epa.gov/iris>
- ・ ATSDR
<https://www.atsdr.cdc.gov/>
- ・ OECD-SIDS
<https://hpvchemicals.oecd.org/ui/Search.aspx>

- ・初期リスク評価書
http://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/srhInput
- ・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. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

1. Hirata-Koizumi M, Ise R, Kato H, Matsuyama T, Nishimaki-Mogami T, Takahashi M, Ono A, Ema M, Hirose A. Transcriptome analyses demonstrate that Peroxisome Proliferator-Activated Receptor α (PPAR α) activity of an ultraviolet absorber, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole, as possible mechanism of their toxicity and the gender differences. *The Journal of Toxicological Sciences* 41 : 693-700 (2016)
2. 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.
3. 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

1. 大森圭, 藤田悠貴, 黄玉祥, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2017) 有機リン系殺虫剤ダイアジノンの塩素処理に伴うコリンエステラーゼ活性阻害性の変動, 日本水道協会平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会), 高松, 2017/10/25-27.
2. 藤田悠貴, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2018) 有機リン系殺虫剤の塩素処理に伴うコリンエステラーゼ活性阻害の変動とそれに寄与する分解生成物の Orbitrap 質量分析による同定, 第 52 回日本水環境学会年会, 札幌, 2018/3/15-17.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

Japan, EUROTOX 2018 (2018年9月、ベルギー)

6. Yamada T, Hirata-Koizumi M, Ise R, Kato H, Matsuyama T, Nishimaki-Mogami T, Takahashi M, Kawamura T, Ema M, Hirose A, Ono A. Transcriptome analyses of an ultraviolet absorber, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl)benzotriazole in rats. DIOXIN2016 (Florence, August, 2016)
7. 広瀬明彦、平田睦子、小野敦、山田隆志、山口治子、西村哲治．水道水汚染物質の亜急性評価値に関する研究 平成28年度全国会議（水道研究発表会）（京都市、平成28.11）
8. Mariko Matsumoto, Minoru Miura, Tomoko Kawamura, Takashi Yamada, Norihiro Kobayashi, Toshiya Suzuki, Tetsuji Nishimura, Akihiko Hirose : Derivation of health advisory values for sub-acute exposure of contaminants in drinking water, EUROTOX 2017 (2017年9月、プラスタラバ)
9. Akihiko Hirose, Tomoko Kawamura, Takashi Yamada, Toshime Igarashi, Kaoru Inoue, Tetsuji Nishimura, Mariko Matsumoto : Expansion of The Subacute Reference Dose Setting for The Drinking Water Risk Management, SOT 2018 (2018年3月、サンアントニオ)
10. 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

H. 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3 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 4 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**	試験法 (エンドポイント)	POD (mg/kg/day)	UF	saRfD **	比率*		
1,2-ジクロロエタン	ラット慢性経口投与 (扁平上皮がん、血管肉腫及び乳腺がん)	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク		0.16	同左	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク ×10		1.6	10		
トルエン	ラット 13 週間経口投与 (神経影響)	NOAEL	446	3000	149	同左	NOAEL	446	300	1490	10
メチル-t-ブチルエーテル	ラット 2 年間経口投与 (白血病、リンパ腫など)	NOAEL	143	1000	143	ラット 28 日間経口投与 (活動低下、腎重量増加)	NOAEL	64	100	640	4.5
1,1,1-トリクロロエタン	ラット 13 週間混餌投与 (腎影響)	NOAEL	600	1000	600	同左	NOAEL	600	100	6000	10
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	ラット生殖・発生毒性試験 (出生児雄の AGD 短縮等)	NOAEL	3	100	30	同左	NOAEL	3	100	30	1
ジクロロアセトニトリル	ラット 90 日間経口投与 (肝臓重量増加)	LOAEL	8	3000	2.7	同左	LOAEL	8	300	27	10
抱水クロラール	ラット 2 年間飲水投与 (肝臓腫)	LOAEL	13.5	3000	4.5	ラット 90 日飲水投与 (肝臓重量増加)	NOAEL	1.89	100	18.9	4.2
1,1-ジクロロエチレン	ラット 2 年間飲水投与 (肝脂肪変性)	BMDL ₁₀	4.6	100	46	ラット 13 週間経口投与 (肝細胞肥大)	NOAEL	28.6	100	286	6.2
アンチモン及びその化合物	ラット 90 日間飲水投与 (体重増加抑制、摂餌及び飲水量減少)	NOAEL	6	1000	6	同左	NOAEL	6	100	60	10

アクリルアミド	ラット2年間飲水投与 (乳腺、甲状腺及び子宮の腫瘍)	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク	0.02		同左	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク ×10	0.2	10
エピクロロヒドリン	ラット2年間強制経口投与 (前胃扁平上皮過形成)	LOAEL 1.4 10000	0.14		ラット90日間飲水投与試験 (前胃炎症・上皮変性、前胃粘膜の過形成)	NOAEL 1 100	10	71
塩化ビニル	ラット135-144週間混餌投与 (肝細胞がん)	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク	0.0875		同左	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク ×10	0.875	10
スチレン	ラット2年間飲水投与 (体重減少)	NOAEL 7.7 1000	7.7		同左	NOAEL 7.7 100	77	10
フタル酸ジ(n-ブチル)	ラット(GD15-PND21)混餌投与発生毒性試験 (精母細胞の形成遅延がみられた児動物及び乳腺の組織変性)	LOAEL 2.5 500	5		同左	LOAEL 2.5 500	5	1
フタル酸ブチルベンジル	ラット強制経口投与2世代繁殖試験 (F1児動物の雌雄の出生時体重低値)	NOAEL 20 100	200		同左	NOAEL 20 100	200	1
ジプロモアセトニトリル	ラット13週間飲水投与 (軽微な飲水量・体重減少)	NOAEL 11.3 1000	11.3		同左	NOAEL 11.3 100	113	10

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	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク	0.055	同左	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク ×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	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク	0.0036	同左	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク ×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	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク	0.0033	同左	VSD10 ⁻⁵ 発がんリスク ×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 尿細管細胞の空包化、過形成	LOAEL	140	1000	140	14

* : saRfD を TDI 又は VSD で割った値

** : 単位は µg/kg/day

表 5 成人及び小児の参照値及び目標値との比較

項目	saRfD (µg/kg/day)	目標値 (mg/L)	成人参照値 (mg/L)	比率 (参照値/目標 値)	小児参照値 (mg/L)	比率 (参照値/目標 値)
1,2-ジクロロエタン	1.6	0.004	0.04	10	0.02	5
トルエン	1490	0.4	40	100	10	25
メチル-t-ブチルエーテル (MTBE)	640	0.02*	20	1000	6	300
1,1,1-トリクロロエタン	6000	0.3*	200	667	60	200
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	30	0.08	0.8	10	0.3	3.75
ジクロロアセトニトリル	27	0.01	0.7	70	0.3	30
抱水クロラール	18.9	0.02	0.5	25	0.2	10
1,1-ジクロロエチレン	286	0.1	7	70	3	30
アンチモン及びその化合物	60	0.02	2.0	100	0.6	30
アクリルアミド	0.2	0.0005	0.005	10	0.002	4
エピクロロヒドリン	10	0.0004 (暫定値)	0.3	750	0.1	250
塩化ビニル	0.875	0.002	0.02	10	0.009	4.5
スチレン	77	0.02	2.0	100	0.8	40
フタル酸ジ (n-ブチル)	5	0.01	0.1	10	0.05	5
フタル酸ブチルベンジル	200	0.5	5.0	10	2	4
ジプロモアセトニトリル	113	0.06	3.0	50	1	17
キシレン	1500	0.4	40	100	150	38

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
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：この表に示した垂急性参照値は、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 28-30 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、水道事業体および地方衛生・環境研究所、保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的とした。

平成 28～30 年度の 3 年間で、以下の研究課題を実施した。

1. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの LC/UV あるいは LC/MS/MS 法の検討の結果、水道水に塩化アンモニウムを加えて残留塩素を除去した後、リン酸と DNPH を加えて誘導体化した試料を測定した。いずれの測定機器を用いた場合も両誘導体のピークは短時間で良好に分離し、ホルムアルデヒドの基準値の 1/10 の濃度 (0.008 mg/L) まで高精度に分析できた。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、15 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った結果、いずれの測定機器を用いた場合も両物質について「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たした。以上のことから、本分析法は水道水の標準検査法として利用可能と考えられる。

2. 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

水道水中の臭素酸を LC/MS/MS 法の検討の結果、臭素酸と水道水中の他の陰イオンを良好に分離可能な LC/MS/MS 分析条件を設定することができた。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水に適用できるかどうかを検証するために、23 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った結果、いずれの機関においても厚生労働省が示している「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たしことから、本分析法は水道水の臭素酸を基準値の 1/10 (0.001 mg/L) まで高精度に分析可能であると評価した。

3. GC/MS および LC/MS スクリーニング分析用データベースの構築

スクリーニング分析用データベースの構築に関しては、対象農薬リスト掲載農薬類

(分析対象 143 種), 要検討農薬類(分析対象 16 種), その他農薬類(分析対象 84 種) および除外農薬類(分析対象 16 種)を併せた合計 259 種農薬のうち, GC/MS データベースについては, 既に 153 種(全体の 59%)を登録できた。今後は, さらに 17 種の農薬を登録し, 170 種(全体の 66%)の農薬をスクリーニング分析可能なデータベースの構築を目指す。一方, LC/MS/MS データベースに関しては, 204 種(全体の 79%)の農薬の登録を目指す。これらのデータベースを用いた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。

4. GC/MS スクリーニング分析における精度の検証

スクリーニング分析用データベースの構築として, 厚生労働省がリストアップしている農薬のうち GC-MS で測定可能と考えられる農薬 173 種, 農薬の代謝産物 2 種および構造異性体 1 種の計 176 種を対象とした。複数機関, 複数の GC-MS を使用してデータベースを構築し, そのデータベースの精度の検証を行った。その結果, 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いことがわかった。しかし, 一部の結果で定量値が大きく異なる場合が認められたことから, 今後はこの原因を検討するとともに, 得られた情報のデータベースを用いて実試料へのスクリーニング分析法の適用を進める。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

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, 前述の農薬の中から, 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、水道事業者および地方衛生・環境研究所、保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的とした。

実施した各課題の研究目的について以下に記載する。

1. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

ホルムアルデヒドは水質基準項目に該当し、水道法に基づき水道事業者等に定期的な水質検査が義務付けられている¹⁾。検水が水道水質基準に適合しているかどうかを判断するためには、厚生労働省から告示されている検査方法（以下、告示法）にしたがって検査を行う必要があるが、ホルムアルデヒドの告示法である別表第19「溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析（GC/MS）法」²⁾は、試料の前処理が煩雑かつペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン（PFBOA）による誘導体化の反応時間に2時間を要する。そのため検査結果を得るまでに長時間かかり、平成24年に利根川水系で発生したホルムアルデヒド水質汚染事故^{3), 4)}のような突発的事故の際には、告示法による検査では迅速な対応が困難である。また、GC/MS法はヘリウムをキャリアーガスに使用するが、過去にヘリウムガスの供給が全国的に不足したため水道水質検査に支障が生じたことがあることから、GC/MSによる検査法のみしか示されていない現状では、今後も同様の問題が発生する可能性がある。

以上のことから、水道水中のホルムアルデヒドをより迅速・簡便に、かつGC/MSを使用せずに分析できる方法が開発できれば、水質基準の適合評価時および水質汚染事故発生時の水道水質検査に非常に有用と考えられる。

告示法以外のホルムアルデヒドの分析法としては、3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン（MBTH）、アセチルアセトン、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（AHMT）、O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシルアミン（CEBHA）および2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）等の試薬によりホルムアルデヒドを誘導体化し、比色法による定量やGCまたは液体クロマトグラフ（LC）による分離後に紫外検出器（UV）あるいは質量分析計（MS）で定量する方法が知られている^{5)~11)}。

これらの方法は、いずれも水道水に適用可能と考えられるが、ホルムアルデヒドの水道水質基準値よりも低濃度において信頼性の高い定量値を得ることができるかどうかについては十分に評価されていない。本研究では、前処理の迅速性だけでなく、水道水中のホルムアルデヒドを高精度に分析できる方法を開発することを目的とし、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）で誘導体化を行った後にLCにより分離・定量する方法を水道水に適用できるように分析条件の最適化を行った。検出器はUVの他に、より選択性の高いタンデム質量分析計（MS/MS）の2種類を用いて測定条件を検討した。また、ホルムアルデヒドだけでなく、水道水中の要検討項目に該当するアセトアルデヒドとの同時分析を行うための分析条件を検討した。

さらに、確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、15機関において水道水を用いた添加回収試験を行い、得られた結果について解析・評価した。

2. 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

臭素酸 (BrO_3^-) は水質基準項目に該当し、水道法に基づき水道事業者等に定期的な水質検査が義務付けられている¹⁾。検水が水道水質基準に適合しているかどうかを判断するためには、厚生労働省から告示されている検査方法(以下、告示法)にしたがって検査を行う必要があり、これまで臭素酸の告示法は別表第18「イオンクロマトグラフ ポストカラム吸光度法」²⁾が規定されていた。しかし、この方法は検出感度が良好とは言えず、汎用的な装置では臭素酸の基準値の1/10である0.001 mg/Lの測定が限界である。また、イオンクロマトグラフによる測定であるため選択性が低く、臭素酸と夾雑物のピークが分離できなかった場合、分析精度が確保できない。さらに、告示法で規定されている分析条件は、高濃度(1 mol/L)の硫酸を移動相として使用するため、作業性やメンテナンス性が悪く、装置を実質的に専用機として使用しなければならないといった問題点がある。

以上のことから、水道水中の臭素酸をより高精度かつ迅速・簡便に分析できる方法が水道水質検査に適用できれば非常に有用と考えられる。近年、水道水や環境水中の臭素酸を液体クロマトグラフィー質量分析(LCMS)あるいはタンデム型質量分析(LCMS/MS)により測定した例が報告されている²⁴⁾⁻³⁰⁾。これらの研究において、LCMSあるいはLCMS/MSによって水中の臭素酸を高感度に分析できることが示されているが、水道水には硝酸、塩化物、硫酸イオンといった陰イオンが臭素酸と比べ高濃度に含まれている場合があるため、臭素酸とこれらの陰イオンが分離できないとイオン化障害により臭素酸を精度よく測定できない可能性がある。そこで本研究では上記の既存研究を参考に、陰イオン交換と逆相の両方の機能を有するミックスモ

ードカラムを用いて、水道水中の臭素酸と他の陰イオンを分離できるLCMS/MS分析条件について検討した。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、水道事業者等の23機関において水道水を用いた添加回収試験を行い、得られた結果について解析・評価した。

3. GC/MSおよびLC/MSスクリーニング分析用データベースの構築

世界で使用されている化学物質の数は70,000~100,000物質に登ると推定されているが、水道水および環境水中の濃度が測定されている物質は非常に限られている。日本では水質基準項目が51項目、環境基準項目と要監視項目がわずかに53項目のみであり、これらの項目がモニタリングされているだけであり、環境や水道水の安全性評価、特に汚染事故や災害時の2次被害などの防止には不十分である。このような事態に対応するには、可能な限り多数の物質をできる限り早く分析することが求められる。しかし、従来の個別分析法でこれらに対応しようとするれば、多数の分析法を用いる必要があり、長時間、高コスト、大量の資源の使用と廃棄物の発生等の問題がある。この問題を解決する手段として、迅速かつ網羅的に濃度把握が可能な高効率なスクリーニング分析が、非常に有効な手法である。

このような背景の元、我々はスクリーニング分析用にGC/MS向け自動同定定量データベースシステムを構築してきた。今回は、水質管理目標設定項目に含まれる農薬類を対象に、GC/MS用データベースの拡充と、LCMS/MS用データベースの構築にあたって、データベースに登録する物質を選定した。

4. GC/MSスクリーニング分析における精度の検証

世界で使用されている化学物質の数は

70,000 ~ 100,000 物質に登ると推定されているが、水道水および環境水中の濃度が測定されている物質は非常に限られている。日本では水質基準項目が 51 項目、環境基準項目と要監視項目がわずか 53 項目のみであり(厚生労働省, 2015), これらの項目がモニタリングされているだけであり、環境や水道水の安全性評価、特に汚染事故や災害時の 2 次被害などの防止には不十分である。このような事態に対応するには、可能な限り多数の物質をできる限り早く分析することが求められる。しかし、従来の個別分析法でこれらに対応しようとするれば、多数の分析法を用いる必要があり、長時間、高コスト、大量の資源の使用と廃棄物の発生等の問題がある。この問題を解決する手段として、迅速かつ網羅的に濃度把握が可能な高効率なスクリーニング分析が、非常に有効な手法である。

このような背景の元、我々はスクリーニング分析用にガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) 向け自動同定定量データベースシステムを構築してきた。化学物質を GC-MS で分析した場合、各化合物に特有なマススペクトルが得られる。また、各化合物の保持時間情報と、面積比を用いて検量線を作成してデータベース化しておくことにより、実試料における未知ピークのマススペクトルと相対保持時間情報から化合物の同定、内部標準物質 (IS) とのピーク強度比から定量することができる(門上, 2004; Kadokami, 2005)。したがって、従来のターゲット分析とは異なり、標準品の準備、標準液の調製・測定および検量線の作成を行わずに、データベースに登録されている化学物質を網羅的に同定・定量ができ、分析にかかる時間やコストを減少させることが可能である。

今回は、水質管理目標設定項目に含まれる農薬類を中心に、GC-MS 用データベースを複数機関、複数の GC-MS を使用して構築し、そのデータベースの精度の検証を行った。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

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. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

1.1 対象物質

本研究では，ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの 2 物質を対象とした。

ホルムアルデヒドは，接着剤，塗料，防腐剤等の成分であり，安価なため建材に広く用いられている。また，水道原水中のアミン類等の有機物質（ホルムアルデヒド前駆物質）と塩素・オゾン等の消毒剤が反応することによって生成する。一例として，平成 24 年に利根川水系で発生したホルムアルデヒド水質汚染事故では，河川に流入したヘキサメチレンテトラミンが，浄水過程で塩素と反応してホルムアルデヒドが大量に生成した^{3),4)}。ホルムアルデヒドは，粘膜への刺激性を中心とした急性毒性があり，国際がん研究機関（IARC）による発がん性評価ではグループ 1（ヒトに

発がん性あり）に分類されている¹²⁾。前述したように水質基準項目に該当し，水道水質基準が 0.08 mg/L に設定されている。

アセトアルデヒドは，合成樹脂，合成ゴム等の化学製品の合成原料として用いられている。皮膚や粘膜（目，鼻，気道）に強い刺激を与えることから，厚生労働省の室内濃度指針値が定められている（48 $\mu\text{g m}^{-3}$ ）。水道水の要検討項目にも該当しているが，目標値は定められていない。

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの概要と各種物性を表 1 に示す。

1.2 分析法開発

1.2.1 試薬

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの標準品は，いずれも市販の標準液（1000 mg/L メタノール溶液，水質試験用，和光純薬工業）を使用した。これらの標準液のそれぞれ 100 μL を同じ 10 mL メスフラスコに採り，アセトニトリルを加えて定容した混合標準液（10 mg/L）を調製し，アセトニトリルで段階的に適宜希釈して試験に用いた。ただし，LC による分析条件の検討には，ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの DNPH 誘導体の混合標準液（2 種アルデヒド-DNPH 混合標準液，各 100 mg/L アセトニトリル溶液，大気汚染物質測定（HPLC）用，和光純薬工業）を使用した。

リン酸，DNPH および塩化アンモニウムは特級（和光純薬工業）を，アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用（和光純薬工業）を，精製水は Milli-Q Advantage A10（メルク）により水道水を精製したものを使用した。リン酸および塩化アンモニウムは，それぞれ 20%（v/v）および 1%（w/v）溶液を調製して試験に用いた。DNPH（水分含量約 50%）は，0.2 g をアセトニトリルに溶かして 100 mL とした約 0.1%（w/v）DNPH 溶液を調製し，使用時まで褐色瓶に入れて冷暗所に保存した。

1.2.2 測定条件の最適化

LC カラムは ODS (オクタデシルシリル基で表面修飾したシリカゲル) の逆相カラム, 移動相は水-アセトニトリルを用いて, ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体およびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の測定条件を検討した。

検出器は UV および MS/MS の 2 種類を用いて測定条件を検討し, LC/MS/MS においては選択イオンモニタリング (SIM) と選択反応モニタリング (SRM) の両方における最適条件を検討した。

UV による測定条件検討においては, フォトダイオードアレイ (PDA, SPD-M20A, 島津製作所) 検出器を用いて測定波長を 200~800 nm の範囲でスキャンし, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピーク高さが最大となる測定波長を検索した。

MS/MS (SIM および SRM) による測定条件検討においては, 最初にスキャン測定により, 各物質のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法によるマススペクトルを測定し, 最も強度の強いイオンを SIM におけるモニターイオンおよび SRM におけるプリカーサイオンとして選択した。次に, 選択したプリカーサイオンをコリジョンセルで開裂させて得られるプロダクトイオンのスキャンを行い, 強度の強いイオンを定量イオンおよび確認 (定性) イオンとして選択した。

各 DNPH 誘導体の測定波長およびモニターイオンを決定後, 両物質のピーク分離や形状が良好となるように, カラムや移動相条件等を最適化した。

1.2.3 前処理方法の検討および最適化

アルデヒド類の DNPH 誘導体化反応は pH の影響を受けることが知られているため⁹⁾, 最初に, 検水中の DNPH 誘導体の生成率が最大となるリン酸の添加量を調べた。次に, 添加する DNPH 溶液の量および反応時間につ

いて最適化を行った。

また, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは消毒副生成物であることから, 採水から分析開始までの間の濃度増加を防ぐために, 採水時に残留塩素を除去する必要がある。そこで, 代表的な残留塩素除去剤として, 水道水質検査で最も多く用いられているアスコルビン酸ナトリウム, ホルムアルデヒドの告示法で用いられているチオ硫酸ナトリウム, U.S. EPA の方法¹⁰⁾で用いられている塩化アンモニウムに加え, 亜硫酸水素ナトリウムの 4 種類を用いて, 本分析法への影響を調べた。

さらに, 調製した DNPH 溶液の保存性および誘導体化反応後のホルムアルデヒド-およびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の安定性について確認した。

1.3 妥当性評価

上記の検討によって最適化した分析法が, 全国の水道水質検査に適用できるかどうかを評価するために, 国立医薬品食品衛生研究所, 東京都健康安全研究センター 広島市水道局, 八戸圏域水道企業団, 千葉県水道局, 福山市上下水道局, 大阪市水道局, 東京都水道局, 三重県環境保全事業団, 岐阜県公衆衛生検査センター, 千葉県薬剤師会検査センター, 島津製作所, アジレント・テクノロジー, ジーエルサイエンスおよび日本ウォーターズの合計 15 機関において, 本分析法により水道水を用いた添加回収試験を行った。

各機関は, それぞれの所在地で水道水を採取し, 残留塩素を除去した後, 各物質をホルムアルデヒドの基準値 (0.08 mg/L) およびその 1/10 (0.008 mg/L) となるように添加した試料を 5 つずつ調製し, 本分析法により前処理を行った。また, 空試験用の試料として混合標準液未添加の脱塩素処理済み水道水を 5 つ用意し, 添加試料と同様に前処理を行った。前処理後の添加試料および空試験試料の一定量を LC に注入し, 本検討結果を参考に各機

関で最適化した測定条件を用いて、UV あるいは MS/MS (SIM あるいは SRM) により各物質のピーク面積を求めた。以下に記す方法によって作成した検量線を用いて試料中の各物質の濃度を定量し、添加濃度に対する定量濃度の割合を回収率として求めるとともに、繰り返し試験における併行精度を求めた。

定量に用いる検量線は 5 点 (0.005, 0.01, 0.02, 0.05 および 0.1 mg/L) で作成し、添加試料中の各物質濃度 (0.08 および 0.008 mg/L) が検量線の濃度範囲内に収まるように濃度範囲を設定した。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの混合標準液を添加しない検量線標準試料 (ブランク試料) も調製した。各検量線標準試料および検量線ブランク試料は添加試料と同様の前処理および測定を行った。各検量線標準試料は繰り返し測定 ($n=3\sim 5$) を行い、直線性 (決定係数 r^2) および再現性 (相対標準偏差, RSD) を評価した。

2. 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

2.1 対象物質

本研究で分析対象とした臭素酸イオンは、通常は水中には存在しないが、オゾン処理時および消毒剤としての次亜塩素酸生成時に不純物の臭素が酸化されることで生成する³¹⁾。遺伝毒性を示す発がん性物質であると考えられており、国際がん研究機関 (IARC) による発がん性評価ではグループ 2B (ヒトに発がん性の可能性あり) に分類されている³²⁾。臭素酸イオンは、一旦生成すると除去が困難であり、利用可能な分析法や処理法が限られていることから、世界保健機関 (WHO) では処理技術の観点から踏まえ暫定ガイドライン値として 0.01 mg/L が設定されている³³⁾。我が国では、WHO の評価値を超過している例も見られること、10% を超過する例も多いことから、水質基準項目に設定されており、その基準値

は 0.01 mg/L に設定されている¹⁾。

2.2 分析条件の検討

最初に、水道水中の臭素酸を LC/MS/MS により精度よく測定可能な分析条件を検討した。

検討に用いた臭素酸の標準品は、臭素酸イオン標準液 (2000 mg/L 水溶液, イオンクロマトグラフ用, 和光純薬工業) を使用し、精製水で段階的に適宜希釈して試験に用いた。

酢酸および酢酸アンモニウムは特級 (和光純薬工業) を、アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業) を、精製水は Milli-Q Advantage A10 (メルク) により水道水を精製したものを使用した。

LC/MS/MS による選択反応モニタリング (SRM) における測定条件検討においては、最初にスキャン測定により、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法による臭素酸標準液のマススペクトルを測定し、最も強度の強いイオンをプリカーサイオンとして選択した。次に、選択したプリカーサイオンをコリジョンセルで開裂させて得られるプロダクトイオンのスキャンを行い、強度の強いイオンを定量イオンおよび確認 (定性) イオンとして選択した。

臭素酸のモニターイオンを決定後、LC カラムとして逆相と陰イオン交換の両方の機能を有するミックスモード (マルチモード) カラム、移動相として 200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液とアセトニトリルを用いて、臭素酸の LC/MS/MS 分析条件を検討した。検討にあたっては、臭素酸と水道水中に含まれる塩素酸 (ClO_3^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、臭化物イオン (Br^-)、塩化物イオン (Cl^-) および硫酸イオン (SO_4^{2-}) とがクロマトグラム上で分離できること、これらの陰イオンがカラム内に残留して蓄積してカラムが破瓜することがないように、主要な陰イオンが全て溶出できる条件を設定した。なお、LC カラムは Acclaim Trinity P1 (3.0 × 100 mm, 粒径 3 μm,

Thermo Scientific)と Rspak JJ-50 2D (2.0×150 mm, 5 μm, Shodex)の2種類を検討した。

2.3 妥当性評価

次に、上記の検討によって最適化した分析法が、全国の水道水質検査に適用できるかどうかを評価するために、国立医薬品食品衛生研究所、国立保健医療科学院、東京都健康安全研究センター、大阪健康安全基盤研究所、三重県環境保全事業団、岐阜県公衆衛生検査センター、岩手県薬剤師会検査センター、千葉県薬剤師会検査センター、東京都水道局、埼玉県企業局、福岡地区水道企業団、広島市水道局、仙台市水道局、横浜市水道局、福山市上下水道局、八戸圏域水道企業団、千葉県水道局、大阪市水道局、島津製作所、日本ウォーターズ株式会社、アジレント・テクノロジー、ジーエルサイエンスおよびサーモフィッシャーサイエンティフィックの合計23機関において、本分析法を用いて水道水への添加回収試験を行った。

各機関は、それぞれの実験室で水道水を採取し、臭素酸標準液を基準値(0.01 mg/L)およびその1/10(0.001 mg/L)となるように添加した試料をそれぞれ5つずつ調製した。また、空試験用の試料として臭素酸標準液を添加しない水道水を5つ用意した。各機関は本検討結果を参考に各機関で最適化したLC/MS/MS測定条件を用いて各濃度の添加試料および空試験試料を測定し、以下の方法で作成した検量線を用いて試料中の臭素酸の濃度を定量した。添加濃度に対する定量濃度の割合の平均値を真度(回収率)として求めるとともに、繰り返し試験における併行精度(相対標準偏差, RSD)を求めた。

検量線は6点(0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01 および 0.02 mg/L)で作成し、臭素酸標準液を添加しない標準試料(ブランク試料)も調製して添加試料と同様にLC/MS/MSにより測定した。各検量線用標準試料は繰り返

し測定(n=3~5)を行い、各検量点の真度および併行精度を求めた。

3. GC/MSおよびLC/MSスクリーニング分析用データベースの構築

データベースに登録する物質は、水質管理目標設定項目に該当する農薬類とした。水質管理目標設定項目は、水質基準項目に準じた検査が要請されているものの、検査の義務や検査回数について具体的な定めがない。また、検査項目に関しても、厚労省から対象農薬リストが公表されており、リストには120物質が登録されているものの、基本的には検出のおそれのある農薬を各検査機関が判断して測定することとなっており、「検出のおそれのある農薬を判断する」ことが困難な場合もある。

そこで、対象農薬リスト掲載農薬類(分析対象143種)要検討農薬類(分析対象16種)、その他農薬類(分析対象84種)および除外農薬類(分析対象16種)を併せた合計259種農薬を対象に、昨年度までに構築したGC/MS測定条件を用いてGC/MS分析用データベースに農薬を追加した。

また、今後構築するLC/MS/MS分析用データベースに追加可能と考えられる物質を、既存のLC/MS/MS一斉分析法の検討結果および農薬の物性値に基づいて選定した。

4. GC/MSスクリーニング分析における精度の検証

4.1 対象物質

本研究では、厚生労働省がリストアップしている農薬のうちGC-MSで測定可能と考えられる農薬173種、農薬の代謝産物2種および構造異性体1種の計176種を対象とした。

176種のうち殺菌剤が60種、殺虫剤が40種、除草剤が56種および植物成長調整剤が1種であり、残りは代謝産物や構造異性体であった。対象とした農薬の概要を表28に示す。

4.2 分析法

4.2.1 試薬

農薬の標準品は和光純薬工業製を使用した。標準品 10 mg をメスフラスコに採り、ジクロロメタンで 10 mL にしたものを標準原液とした(1000 mg/L)。10 農薬 1 グループとし、各農薬標準原液 100 μ L をメスフラスコに採り、ジクロロメタンで 10 mL に調製した(濃度:10 mg/L)(農薬混合標準溶液 A)。この農薬混合標準溶液 A 100 μ L をバイアルに採り、ジクロロメタン 900 μ L を添加し攪拌したものを農薬混合標準溶液 B (濃度:1 mg/L) とし、農薬混合標準溶液 B 100 μ L をバイアルに採り、ジクロロメタン 900 μ L を添加し攪拌したものを農薬混合標準溶液 C (濃度:0.1 mg/L) とした。農薬混合標準溶液 B および C は用時調製とした。

3 種混合内部標準液(100 μ g/mL ジクロロメタン溶液)は和光純薬工業または関東化学の水質試験用を使用した。3 種混合内部標準原液 100 μ L をメスフラスコに採り、10 mL に調製したものを 3 種混合内部標準液(濃度:1 mg/L)とし、この 3 種混合内部標準液は用時調製とした。

4.2.2 分析条件

使用する IS は入手が容易で、高価ではなく、水質分析にすでに使用されているアントラセン-d₁₀、9-プロモアントラセンおよびクリセン-d₁₂ を使用することとした。また、前処理条件を別添方法 5 と 5 の 2 に合わせるため検量線作成用標準液はジクロロメタンを用いて調製することにした。

IS との相対保持時間を常に一致させるためには使用するカラムと GC 条件を揃える必要がある。そこで、カラムは汎用性の高い DB-5MS (30 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μ m) (Agilent Technologies 製) を選択した。

MS での測定はオートチューニングを行い、Scan モードで m/z 40~500 の範囲でスキャン

することとした。GC-MS 条件を表 29 に示す。

4.2.3 データベースの構築

データベース構築のために必要な情報として、各農薬の主要なフラグメントイオン、保持時間、検量線について 5 機関 6 台の GC-MS を使用してデータ収集を行った。使用した GC-MS は日本電子製の JMS-Q1050 が 2 台(機関 A および機関 B)、島津製作所製の QP-2010 Plus が 2 台(機関 C および機関 D)、Agilent Technologies 製の 5975 (機関 E) および 5977 (機関 F) がそれぞれ 1 台であった。

データベース構築用の標準溶液は農薬混合標準溶液 A、B、C および 3 種混合内部標準液を表 30 に従って混合し、0.01 mg/L ~ 5 mg/L の範囲で 9 点調製した。

調製した標準系列を表 29 に示した GC-MS 条件で 3 回以上測定した。フラグメントイオンとして強度の強い順に 5 つ選択肢し、最も強度の強いイオンを定量イオンとして、各農薬のピークと IS のピーク面積比を求めた。なお、フラグメントイオンの強度は 1 mg/L 以上の標準溶液では検出器が振り切れてしまう恐れがあったことから、0.1 mg/L 付近の標準溶液の測定結果を用いることとした。得られた各農薬のピークと IS のピーク面積比と調製濃度から検量線を作成した。

4.3 機種間差および分析機関差の検証

5 機関 6 台の GC-MS で作成されたデータベース用のマススペクトル、相対保持時間および定量値について機種間差および分析機関差の検証を行い、スクリーニング分析の精度を評価した。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

5.1 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GCMS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，オリサストロビン，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，市販クラ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 水道クライテリアと略す）。物質の極性を表すLogPowや水溶解度の範囲はそれぞれ-0.85～4.82，0.3～818,000 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33に示す。

また，比較対照として，市販のGCMS装置性能評価物質（NAGINATA用クライテリアサンプル，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34に示す。

5.2 分析法

5.2.1 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。

5.2.2 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。

5.2.3 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 35 および 36 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。

5.2.4 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. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

1.1 分析法開発

1.1.1 測定条件の最適化

LC/UV による分析条件検討においては、測定波長 360 nm において、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピーク高さが最大となった。

また、LC/MS/MS (SIM および SRM) による測定条件検討では、ESI 正イオン測定モードより ESI 負イオン測定モードの方が多くのイオンが検出され、SIM のモニターイオンおよび SRM のプリカーサイオン (m/z) としてホルムアルデヒド-DNPH 誘導体は 209、アセトアルデヒド-DNPH 誘導体は 223 のイオン強度が特に高かった。SRM のプロダクトイオン (m/z) として、ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体は 151, 119, 163 が、アセトアルデヒド-DNPH 誘導体は 163, 151, 122 のイオン強度が特に高かった。

最適化した測定条件を表 2 に示す。また、表 2 の条件で測定したホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の混合標準液のクロマトグラムを図 1 に示す。UV と MS/MS いずれの検出器においても、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピークはそれぞれ約 7 分および 9 分に溶出し、両誘導体は短時間で良好に分離した。

これらの誘導体は、検出器として MS/MS (SIM あるいは SRM) を用いる方が、UV を用いるよりも高感度に検出できた。しかし、後述するように多くの妥当性評価実施機関において、ホルムアルデヒドのブランク値が数 $\mu\text{g/L}$ のオーダーで検出されたことから、実試料の分析における定量下限はブランク値に依存し、検出器の性能の違いによる差は出にくいと考えられる。

なお、LC/MS/MS では、未反応の DNPH が大量に導入されることで、連続測定後にイオ

ン化室内部が黄色く変色するとともにイオン取込口が詰まり感度が徐々に低下する現象がみられた。そこで、LC/MS/MS を用いる場合は注入量を必要最小限にするとともに、LC のスイッチングバルブを用いて、DNPH のピークが溶出する時間（～6 分）は移動相をイオン化室に導入しないように測定したところ、連続測定による感度低下を防ぐことができた。

1.1.2 前処理方法の検討および最適化

ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドともに pH3 以下で DNPH 誘導体の生成率が高く、検水 10 mL に対して 20%リン酸の添加量が 0.05 mL 以上で DNPH 誘導体の生成量がほぼ一定になった。元々の検水の pH によって必要なリン酸の添加量は若干異なると考えられることから、必要十分量を確保するため、検水 10 mL に対して 20%リン酸を 0.2 mL 添加することとした。

DNPH の添加量については、約 0.1%DNPH 溶液を調製し、ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド標準液を添加した検水 10 mL に 0.1%DNPH 溶液を 0.25, 0.5, 0.75, 1 あるいは 1.25 mL 添加して試験した結果を比較したところ、0.25 mL から 0.5 mL の範囲ではクロマトグラムに差異が見られなかったが、1 mL 以上添加するとベースラインが上昇し、ピーク形状が悪化した。DNPH 溶液を大量に添加しても、誘導体の生成率は変わらず、むしろクロマトグラムに悪影響がみられることが分かったことから、水道水 10 mL に対し 0.1%DNPH 溶液を 0.5 mL 添加することとした。なお、誘導体化の反応時間については、室温 10 分で、ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピーク面積値が一定に達したことから、室温で 20 分に設定した。

また、脱塩素処理剤の影響については、塩化アンモニウムは 100 mg/L まで添加してもホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの DNPH 誘導体化に影響を及ぼさなかった。次

いで影響が少なかったのはチオ硫酸ナトリウムであったが、U.S. EPA の Method 554(DNPH による誘導体化後に HPLC によりホルムアルデヒドを含むカルボニル化合物を測定する方法)¹⁰⁾では、チオ硫酸ナトリウムの添加により硫黄が生成し、分析に影響を与えることから使用が推奨されていない。アスコルビン酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムはホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの DNPH 誘導体化に影響を及ぼし、正確な測定ができなかった。以上のことから、本研究では脱塩素処理剤として塩化アンモニウムを用い、1%塩化アンモニウム溶液を検水 10 mL あたり 50 μ L 加えることとした。

上記の結果に基づいて最適化した分析フローチャートを図 2 に示す。

調製した DNPH 溶液の保存性については、調製直後と、調製後に 4 月の冷蔵庫で 1 ヶ月保管した溶液を用いてそれぞれ空試験を行ったところ、ブランク値に違いはみられなかったことから、密閉条件下で 1 ヶ月程度は保存可能と判断した。しかし、3 ヶ月保管した溶液を用いて同様の試験をしたところ、0.005 mg/L を超える高濃度のブランク値が検出された。また、この状態の DNPH を使用した場合、濃度依存的に DNPH 誘導体が生成されず、検量線の直線性が保たれなかった。冷蔵庫内の保管中にも大気中のホルムアルデヒドと DNPH が徐々に反応すると考えられる。ホルムアルデヒド分析について、日本規格協会 (JIS) の方法⁵⁾では、市販の DNPH をアセトニトリル-水系の溶媒から再結晶により精製したものを使用することとされている。しかし、水道水中のホルムアルデヒドの水質基準は 0.08 mg/L で、多くの水質検査機関においてはその 1/10 を定量下限としていることから、市販の DNPH をそのまま使用しても問題はないと言える。ただし、市販の DNPH 由来の空試験値が定量下限の 1/3 を超えるようになった場合には、新しいものに交換、または

再結晶により精製したものを使用する必要があると考えられる。

また、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の安定性については、遮光下 4 で静置して継時的な濃度変化を調べた。その結果、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体は反応直後と比較して24時間後にそれぞれ100%および88%、72 時間後に 80%および 76%であり、いずれも濃度が徐々に減少したことから、誘導体化反応後には速やかに測定することが望ましいと考えられる。

1.2 妥当性評価

1.2.1 各機関の測定条件

試験実施機関の測定条件を表3にまとめた。

13 機関が LC/UV による測定を行い、LC カラムは Inertsil ODS-3 (ジーエルサイエンス) 等の ODS カラムを使用した。移動相は、12 機関が検討時と同じ水とアセトニトリルの混合比 1:1 のアイソクラティック条件を使用し、1 機関 (機関 B) がホルムアルデヒドのピークと DNPH 由来のピークをより確実に分離するために、精製水とアセトニトリルのグラジエント条件を使用した。UV の測定波長は9 機関が 360 nm、4 機関が 365 nm と大きな差はなかった。

5 機関が LC/MS/MS による SIM、12 機関が LC/MS/MS による SRM を行い、LC カラムは全機関が Shim-Pack FC-ODS (島津製作所)、InertSustain C18 (ジーエルサイエンス) 等の ODS カラムを使用した。移動相は、11 機関が検討時と同じ精製水とアセトニトリルの混合比 1:1 のアイソクラティック条件を使用し、1 機関 (機関 B) が精製水ではなく 0.5 mM 酢酸アンモニウム水溶液 (0.1%ギ酸含有) を使用した。イオン化方法については全機関とも ESI 法の負イオン測定モードを用い、モニターイオンについてもほぼ同じであった。

1.2.2 検量線の評価

各機関が添加試料の定量に用いた検量線の直線性や繰返し測定による精度について評価した。

検量線の直線性を表す指標として、決定係数 (r^2) が一般に用いられている。LC/UV による測定では、各機関が定量に用いた検量線の r^2 は 0.995 以上の値であった。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの検量線で r^2 に違いはみられなかった。諸外国における分析方法の妥当性評価に関するガイドライン^{15)~19)} では、検量線の相関係数 (r) が 0.99 (すなわち r^2 が 0.98) 以上であることが望ましいとされているが、LC/UV による測定では全ての機関の検量線が上記の値以上であった。LC/MS/MS (SIM) では検量線の r^2 は 0.986 以上、LC/MS/MS (SRM 測定) では検量線の r^2 は 0.943 以上と良好な結果が得られたが、LC/UV と比べるとやや低い値であり、LC/UVの方が直線性がよいことが分かった。

決定係数は検量線の直線性を表す一定の目安になるものの、検量線と各検量点との一致の程度についての情報を得ることはできない。そこで次に、各検量点の真度 (各検量点の定量値と調製濃度との一致の程度) を評価した。LC/UV による測定では、各機関の全ての検量点の真度は 84~115%と概ね良好な結果であった (表4)。一方、LC/MS/MS (SIM および SRM) による測定では、検量線の下限濃度 (0.005 mg/L) の検量点の真度が機関によって -35~131%と非常に大きな幅があった (表5および表6)。このことは、0.005 mg/L 付近の濃度に対応する応答が得られた試料の定量値が非常に不正確になってしまう可能性があることを意味しており、正確な定量値を得るためには、検量線の濃度範囲を見直すか、内標準物質を用いて定量値を補正する等の措置が必要である。そこで、既存のガイドライン^{20),21)}の評価基準を参考に、検量線の下限の検量点の真度が 80~120%の範囲に収まらな

かった場合は、上限濃度 (0.1 mg/L) の検量点を外して 4 点で検量線を再度作成したところ、全ての検量点の真度が 83 ~ 113% と良好な結果となった。上記の場合において添加濃度 0.008 mg/L の試料を定量する際には、0.1 mg/L の検量点を外して 4 点で作成した検量線を用いて定量することとした。

LC/UV , LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関の検量点の併行精度 (RSD%) をそれぞれ表 7 , 表 8 および表 9 に示す。

検出器によらず、ほとんどの機関において、全ての検量点の RSD は 1 桁以内であったことから、いずれの検出器においても測定の実現性は高いと考えられる。検量線の下限濃度 (0.005 mg/L) においては RSD は最大で 28% とやや値が大きい傾向がみられたが、上述のように検量線の上限濃度 (0.1 mg/L) の検量点を外して 4 点で作成した検量線を用いて定量した場合は、RSD は 14% と改善された。

多くの機関において、検量線ブランク試料からホルムアルデヒド-DNPH 誘導体のピークが検出され、そのピーク面積は最大で検量線の下限濃度に対応するピーク面積の 1/3 程度と、定量に影響を与える濃度であった。この主な原因として、精製水や DNPH にホルムアルデヒドが含まれていたためであると考えられる。そこで、機関 G においては、検量線標準液を精製水ではなく、市販のミネラルウォーター (Volvic , キリンビバレッジ株式会社) を用いて調製したところ、ブランク値を検量線の下限濃度の 1/10 程度まで低減することができた。

1.2.3 添加試料の定量値および選択性の評価

LC/UV , LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関の 5 回の繰り返し試験における添加試料の定量値をそれぞれ表 10 , 表 11 および表 12 に示す。測定機

器によらず、全ての機関においてホルムアルデヒド-DNPH 誘導体とアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピーク分離は良好であり、0.008 mg/L の添加濃度においても SN 比 10 以上の十分なピーク強度が得られた。また、各機関ともクロマトグラム上に大きな妨害ピークは認められなかったことから本分析法は、いずれの測定機器を用いた場合もホルムアルデヒドの基準値の 1/10 まで定量可能と評価できる。

多くの機関においては、空試験の試料からホルムアルデヒド-DNPH 誘導体のピークが検出された。これは、水道水や DNPH に元々含まれていたホルムアルデヒドや、前処理操作中に検水が吸収した大気中のホルムアルデヒドが反応したものである。空試験の試料中のホルムアルデヒド-DNPH 誘導体のピーク面積は、最大で添加試料中のピーク面積の 1/3 程度であったため、このような場合には添加試料と空試験のホルムアルデヒドの定量値の差から真度を算出した。

一方、空試験の試料からアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピークが検出された機関はほとんどなく、また、検出された場合も空試験の試料中のアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピーク面積は、最大でも添加試料のピーク面積の 1/10 程度と僅かであったため、真度の算出時に空試験の定量値を差し引くことはしなかった。

1.2.4 添加試料の真度の評価

LC/UV , LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関における添加試料の真度をそれぞれ図 3 , 図 4 および図 5 に示す。

厚生労働省による「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(以下、ガイドライン)²²⁾では、添加回収試験による妥当性評価における真度の目標として、70 ~ 120% の範囲が示されている。本研究における各機関のホルム

アルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量値の真度は、LC/UV では78~111%および74~112%、LC/MS/MS (SIM) では86~109%および76~104%、LC/MS/MS (SRM) では83~116%および73~119%であり、いずれの検出器を用いた場合も全機関においてガイドラインの目標を満たす良好な結果が得られた。なお、検出器の違いや、対象物質の違いによる真度の差はみられなかった。

1.2.5 添加試料の併行精度および室間精度の評価

LC/UV、LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関の5回の繰り返し試験における併行精度と室間精度をそれぞれ表13、表14および表15に示す。

前述のガイドライン²²⁾における併行精度の目標は分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の1/10超1倍以下では<15%、1/100超1/10以下では<25%となっている。なお、水道水中のアセトアルデヒドは目標値が設定されていないが、ホルムアルデヒドの基準値を用いて評価を行った。

各機関における添加濃度0.08 mg/Lの試料中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量値の併行精度は、LC/UV では0.23~2.1%および0.24~3.2%、LC/MS/MS (SIM) では0.67~3.3%および0.67~4.7%、LC/MS/MS (SRM) では0.99~11%および0.24~14%であり、全ての検出器においてガイドラインの目標(<15%)を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度0.008 mg/Lにおける併行精度は、LC/UV では0.84~9.3%および0.88~6.5%、LC/MS/MS (SIM) では1.5~4.7%および1.2~12%、LC/MS/MS (SRM) では1.5~12%および1.3~22%であり、添加濃度0.08 mg/Lの試料と同様、全ての検出器においてガイドラインの目標(<25%)を満たす良好な結果が得られた。

ガイドライン²²⁾では、室間精度に関する目

標は定められていないが、室内精度の目標は、併行精度と同様に分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の1/10超1倍以下では<20%、1/100超1/10以下では<30%となっている。

理化学実験においては、一般に室間精度の方が室内精度よりも値のばらつきが大きくなることが知られているため、厚生労働省の「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集(Q&A)」²³⁾では、室間精度が室内精度の目標を満たせば、室内精度も目標を満たすと判断してよいとされている。上記はあくまで一般的な傾向であり、室間精度が目標を満たしても、特定の機関の室内精度が目標を満たさない可能性があるが、本研究は各機関の分析精度ではなく、開発した分析法の精度を求めることが目的であるため、全機関の試験結果から室間精度を算出し、ガイドラインの室内精度の目標と比較した。

添加濃度0.08 mg/Lの試料中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量値の室間精度は、LC/UV では4.1%および5.6%、LC/MS/MS (SIM) では6.9%および5.6%、LC/MS/MS (SRM) では5.3%および8.3%であり、全ての検出器において、ガイドラインの室内精度目標(<20%)を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度0.008 mg/Lにおける室間精度は、LC/UV では8.3%および11%、LC/MS/MS (SIM) では7.3%および8.2%、LC/MS/MS (SRM) では9.0%および13%であり、添加濃度0.08 mg/Lの試料と同様、全ての検出器においてガイドラインの室内精度の目標(<30%)を満たす良好な結果が得られた。

以上のことから、本分析法の精度は検出器によらず良好と考えられる。

2. 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

2.1 分析条件の検討

LC/MS/MS 分析条件の検討では、負イオン測定モードにより m/z 127 と 129 の2つのイオンが検出された。これら2つのイオン強度は同程度であり、臭素酸イオン (BrO_3^-) の臭素の同位体 (^{79}Br および ^{81}Br) と考えられた。これら2つのイオンをプリカーサイオンとして、プロダクトイオンスキャンを行った結果、 m/z 127 のプリカーサイオンに対しては m/z 111 と 95 のプロダクトイオンが、 m/z 129 のプリカーサイオンに対しては m/z 113 と 97 のプロダクトイオンが、特に強度が高く検出され、これら4つのプロダクトイオンの強度はいずれも同程度であった。

そこで、これらのイオンをモニターし、移動相としてアセトニトリルを 90%、200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液を 10% の割合に設定し、0.4 mL/min の流量で東京都世田谷区の水道を測定したところ、LC カラムに Acclaim Trinity P1 を用いた場合、臭素酸イオンが約 6 分で溶出した。また、この移動相条件において、臭素酸と硫酸以外の陰イオンのピークはいずれも分離でき、塩素酸イオン、硝酸イオン、臭素酸イオン、臭化物イオン、塩化物イオンの順番で溶出した。しかし、この移動相条件では硫酸イオンが溶出せず、カラムへの蓄積が懸念されたため、塩化物イオンの溶出後 (10 分) に 200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液を 95%、アセトニトリルを 5% の割合に設定したところ、その約 9 分後に硫酸イオンが溶出した (図 6)。LC カラムとして Rspak JJ-50 2D を用いた場合も、臭素酸を含む各陰イオンはほぼ同様の時間に溶出した。ただし、Rspak JJ-50 2D の場合は Acclaim Trinity P1 よりも硫酸イオンの保持が弱く、より低い酢酸アンモニウムの塩濃度 (200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液とアセトニトリルをそれぞれ 50% の割合に設定) で、硫酸イオンが溶出した。

両カラムを検討に用いて最適化した

LC/MS/MS 測定条件を表 16 に示す。

2.2 妥当性評価

2.2.1 各機関の LC/MS/MS 測定条件

添加回収試験を実施した 23 機関の LC/MS/MS 測定条件を表 17 にまとめた。

移動相については機関 H、機関 R および機関 O を除く 20 機関が 200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液とアセトニトリルのグラジエントを用いた。これらの機関において、カラムは機関 U を除いて Acclaim Trinity P1 (サーモサイエンティフィック) あるいは RSpak JJ-50 2D (Shodex) のいずれかを分析に用いた。RSpak JJ-50 2D は Acclaim Trinity P1 と同じ逆相と陰イオン交換の機能を併せ持つ、第 4 級アンモニウム基を導入したミックスモードカラムである。機関 U は Acclaim HAA (サーモサイエンティフィック) を用いた。

機関 H および機関 R は移動相中の酢酸アンモニウムの濃度が上記と異なり、それぞれ 150 mM および 25 mM であった。特に機関 R では酢酸アンモニウムの濃度が 25 mM と低濃度であったが、使用したカラム (SYPRON AX-1, ジーエルサイエンス) は、親水性ポリマーに四級アンモニウム基を導入した陰イオン交換カラムであり、低い塩濃度での硫酸イオンが 10 分程度で溶出した。

機関 O は 50 mM ギ酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルのグラジエントを用い、カラムは XBridge BEH Amide を使用した。XBridge BEH Amide は HILIC モードのカラムであり、試料をアセトニトリルで 5 倍希釈したものを注入した。

イオン化方法については各機関とも ESI 法の負イオン測定モードを用い、モニターイオンについても各機関とも表 2 に示したもののいずれかを選択した。

2.2.2 検量線の評価

各機関が水道水添加試料の定量に用いた

検量線の直線性、真度および繰返し測定による精度について評価した。

検量線の直線性を表す指標として、決定係数 (r^2) が一般に用いられている。諸外国における分析方法の妥当性評価に関するガイドライン^{15)~19)}では、検量線の相関係数 (r) は 0.99 (すなわち r^2 が 0.98) 以上が望ましいとされているが、今回の試験では、各機関の検量線の r^2 は全て 0.98 以上と良好な結果が得られた。なお、機関 G, H, I, T の 4 機関は、0.0005 ~ 0.02 mg/L の 40 倍の範囲で検量線の直線性が確保することが難しかったため、最高濃度 (0.02 mg/L) の検量点を外して 0.0005 ~ 0.01 mg/L の 20 倍の範囲で検量線を作成した。

決定係数は検量線の直線性を表す一定の目安になるものの、検量線と各検量点との一致の程度についての情報を得ることはできない。そこで次に、各検量点の真度 (各検量点の定量値と調製濃度との一致の程度) を評価した。

試験実施機関の全ての検量点の真度は 72 ~ 120% の範囲にあった (表 18)。既存のガイドライン^{20), 21)}では、「回帰式から求められた検量線用標準試料の各濃度の真度は、定量下限において理論値の $\pm 20\%$ 以内 (定量下限以外においては理論値の $\pm 15\%$ 以内) と評価基準が定められている。本研究では、検量線の下限濃度以外では、真度は 85 ~ 120% の範囲にあり、上記の基準を満たす良好な結果が得られた。機関 H と機関 T の 2 機関においては、検量線の下限濃度 (0.0005 mg/L) における真度がそれぞれ 77%, 72% と低い値であった。これらの 2 機関において、検量線の濃度範囲を 0.0005 ~ 0.005 mg/L の 10 倍の範囲に縮小した場合、下限濃度 0.0005 mg/L の真度はいずれも 90% 以上に向上したことから、検量線の直線性が確保できる範囲を確認した上で、場合によっては試料の定量に用いる検量線を 2 本に分けて測定する等の措置が必要と考えら

れる。ただし、これらの 2 機関においても、添加試料と同じ 0.001 mg/L の検量点における真度はいずれも 94% を良好な値であったため、今回の添加試料の定量に問題はないと判断し、上記の検量線をそのまま使用した。

各機関の検量点の繰返し測定における併行精度 (RSD%) を表 19 に示す。検量線の下限濃度 (0.0005 mg/L) を除くと、23 機関中 19 機関は、全ての検量点の RSD は 1 桁以内と良好な再現性が得られた。検量線の下限濃度 (0.0005 mg/L) においては、6 機関が 10% を超える RSD となり、最大で 21% とやや大きな値となった。

既存のガイドライン^{20), 21)}では、「各濃度における定量値の精度は、15% 以下 (ただし、定量下限では 20% 以下) でなければならない」と定められている。本研究では、機関 M, S, T を除く 20 機関が上記の基準を満たした。

なお、検量線ブランク試料 (精製水) から臭素酸が検出された機関はなかった。

2.2.3 添加試料の定量値および選択性の評価

各機関の 5 回の繰返し試験における添加試料および空試験の試料 (水道水) の定量値を表 20 に示す。いずれの機関も、臭素酸の基準値の 1/10 である 0.001 mg/L の添加試料の分析においても、臭素酸のピークの SN 比は 10 以上と十分な強度が得られた。また、各機関とも SRM クロマトグラム上に大きな妨害ピークは認められず、選択性も良好であったことから、本分析法は臭素酸の基準値の 1/10 まで制定・定量が可能と評価できる。

多くの機関 (23 機関中 19 機関) においては、空試験の試料から臭素酸のピークが検出され、機関 A, 機関 J, 機関 O, 機関 P および機関 W の 5 機関においては、空試験試料中の臭素酸の定量値は、0.001 mg/L の添加試料中の臭素酸の定量値の半分よりも高い値であった。これらの機関においては、試験に用い

た水道水中に0.001 mg/Lよりも高濃度の臭素酸が含まれていたことを意味している。そこで、空試験の試料から臭素酸のピークが検出された場合は、添加試料の定量値から空試験試料の定量値を差し引いて真度を算出することとした。

2.2.4 添加試料の真度の評価

各機関における添加試料の真度を図7に示す。厚生労働省による「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン（以下、ガイドライン）²²⁾では、添加回収試験による妥当性評価における真度の目標として、70～120%の範囲が示されている。本研究における各機関の臭素酸の定量値の真度は、添加濃度0.01 mg/Lでは76～118%、添加濃度0.001 mg/Lでは73～116%であり、いずれの添加濃度においても全機関ともガイドラインの目標を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度の違いによる真度の差はみられなかった。

2.2.5 添加試料の併行精度および室間精度の評価

各機関の5回の繰り返し試験における併行精度と室間精度を表21に示す。

前述のガイドライン²²⁾における併行精度の目標は分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の1/10超1倍以下では<15%、1/100超1/10以下では<25%と設定されている。各機関における添加濃度0.01 mg/Lの試料中の臭素酸分析の併行精度は0.46～14%の範囲にあり、ガイドラインの目標(<15%)を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度0.001 mg/Lにおける併行精度は1.6～14%の範囲にあり、添加濃度0.01 mg/Lの試料と同様、ガイドラインの目標(<25%)を満たす良好な結果が得られた。

なお、臭素酸の告示法である別表第18「イオンクロマトグラフ ポストカラム吸光度法」では、通知「水質基準に関する省令の制

定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」³⁴⁾において併行精度が10%以下となることが求められているが、本試験結果は、23機関中21機関が上記の基準を満たす良好な結果であった。

ガイドライン²²⁾では、室間精度に関する目標は定められていないが、室内精度の目標は、併行精度と同様に分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の1/10超1倍以下では<20%、1/100超1/10以下では<30%となっている。

理化学実験においては、一般に室間精度の方が室内精度よりも値のばらつきが大きくなることが知られているため、厚生労働省の「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集（Q&A）」²³⁾では、室間精度が室内精度の目標を満たせば、室内精度も目標を満たすと判断してよいとされている。上記はあくまで全体的な傾向であり、室間精度が目標を満たしても、特定の機関の室内精度が目標を満たさない可能性があるが、本研究は各機関の分析精度ではなく、開発した分析法の精度を求めることが目的であるため、全機関の試験結果から室間精度を算出し、ガイドラインの室内精度の目標と比較した。

添加濃度0.01 mg/Lの試料中の臭素酸分析の室間精度は9.0%であり、ガイドラインの室内精度の目標(<20%)を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度0.001 mg/Lの試料の分析の室間精度は10%であり、添加濃度0.01 mg/Lの試料と同様、ガイドラインの室内精度の目標(<30%)を満たす良好な結果が得られた。

以上のことから、本分析法の精度は良好と考えられる。

3. GC/MSおよびLC/MSスクリーニング分析用データベースの構築

スクリーニング分析用データベースの開発状況について、対象農薬リスト掲載農薬類（旧1群農薬）、対象農薬リスト掲載農薬（新規追加）、要検討農薬類、その他農薬類（分析対象 84 種）および除外農薬類（分析対象 16 種）をそれぞれ表 22~26 に示す。また、開発状況についてまとめたものを表 27 に示す。

対象とした母集団の合計 259 種農薬のうち、GC/MS データベースについては、既に 153 種（全体の 59%）を登録できた。今後は、さらに 17 種の農薬を登録し、170 種（全体の 66%）の農薬をスクリーニング分析可能なデータベースの構築を目指す。一方、LC/MS/MS データベースに関しては、204 種（全体の 79%）の農薬の登録を目指す。

4. GC/MS スクリーニング分析における精度の検証

4.1 マススペクトルの検証

検出されたイオンはすべての装置で類似した m/z を検出した。また、一番強度の強いイオンを定量イオンとした場合、126 種類の農薬で選択したイオンの m/z が一致した。しかし、残りの農薬では装置間で定量イオンが異なっていた。これは一番目と二番目のイオンの強度が近く、バックグラウンドの引き具合や、マススペクトルのデータを取得した位置のわずかな違いにより異なる結果が得られたものと考えられた。また、イオン源の汚れ具合などにも影響を受けたと推測された。

トリクロピル、ベンスリド、ヒドロキシイソキサゾールなどは感度が悪く、一部の装置ではマススペクトルが確認できなかった。最終的には、1~2 台だけが異なる m/z の場合は他の装置で選択した m/z に、それ以外については一番大きな m/z のイオンをモニターイオンとすることとし全ての装置で統一した（表 31）。

4.2 相対保持時間の検証

各装置での保持時間は完全には一致しなかった。また、対象とした農薬の数が多かったことから、保持時間が近く、完全に分離できない農薬もあった（図 8）。しかし、適切なマススペクトルを選択することにより、農薬の区別は可能であった。

各 IS に対する相対保持時間を求めたところ、各装置で非常によく一致し、多くの農薬で相対保持時間の相対標準偏差 (RSD) は 1% 未満となった（図 9）。RSD が 1% を超えたのはメタルデヒドだけであり、保持時間が 4.82~5.12 分と非常に短く、IS によっても補正しきれなかったことが原因であった。このような保持時間が短い農薬は限られており、装置や測定機関が異なっても同条件で測定を行った場合、ほとんどの農薬で相対保持時間は定性用の有用な情報として十分使用できることがわかった。

4.3 定量値の検証

定量精度を確認するために、6 台の中で最も低濃度まで検出可能であった機関 C の QP-2010 Plus で作成した検量線を使用し、その他の装置の結果を定量して、調製濃度に対する真度を調べた。検量線の濃度範囲はピークとして認識できた最小濃度から 1 mg/L とした。測定した標準系列の最高濃度は 5 mg/L であったが、多くの農薬で検出器が振り切れてしまったため、上限は 1 mg/L とし、クミルロン、クロルピリホスオキソンおよびフルアジナムについては GC-MS での感度が非常に悪かったため上限は 2 mg/L とし、トリクロルホンについては上限を 5 mg/L とした。トリクロピルは感度が非常に悪く、今回の検量線範囲では 2 および 5 mg/L の 2 点しかとることができなかった。

また、アミトラズ、アミトラズ代謝産物、パラチオンメチルおよびジコホルについては 1 機関のみの報告であったため、定量値の評価からは除外した。

多くの農薬で検量線は2次曲線になる傾向があったため、フィッティングは全ての農薬で2次曲線とし、検量線範囲で低濃度、中濃度および高濃度において定量を行い、調製濃度に対する真度を評価した。また、作成した検量線で機関CのQP-2010 Plusの測定結果を定量し、真度が70~120%に入らなかった場合は低濃度用および高濃度用の2本の検量線を作成し、評価を行った。

その結果、多くの農薬類で真度50~200%となり、装置間および機種間で定量値に大きな誤差がないと判断した(表32)。このことから他機関が他機種で構築したデータベースを用いても、大きな誤差のない定量結果が得られることが明らかとなった。

しかし、一部の結果では真度が大きく異なる場合も認められ、引き続きこの原因を調べることを検討課題とし、評価を継続する。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

5.1 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)

2.1.1 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37に示す。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。

5.1.2 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。保持時間の変化については、初回測定時(Inj0)の保持時間を基準と

し、各測定で得られた保持時間との差(RT, 秒)を算出し、これらを比較することで評価した。その結果を表 38 に示す。

Inj200 までは、RT が概ね 1 秒以内でほぼ変化はなかったが、Inj220 以降でチアクロプロ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。

5.1.3 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 10~13 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 12)。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 13)。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。

5.2 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)

5.2.1 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。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 39)。

5.2.2 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 40 に示す。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。

5.2.3 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 14~17 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 14)。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 15)。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 16)。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 17)。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。

5.3 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

1. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを迅速・簡便に分析するために、DNPH で誘導体化した試料を LC/UV あるいは LC/MS/MS により測定する方法を検討した。

前処理方法の検討の結果、水道水 10 mL に対して 1% 塩化アンモニウム溶液 50 μ L を加えて残留塩素を除去した後、20% リン酸 0.2 mL と 0.1% DNPH 溶液 0.5 mL を加えて混合し、室温で 20 分間静置して誘導体化した試料を試験溶液として測定した。UV と MS/MS(SIM および SRM) いずれの検出器を用いた場合もホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピークは短時間で良好に分離し、ホルムアルデヒドの基準値の 1/10 の濃度(0.008 mg/L)まで高精度に分析できた。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水質検査に適用できるかどうかを検証するために、15 機関において水道水を用いた添加

回収試験を行った。その結果、UV と MS/MS (SIM および SRM) いずれの検出器を用いた場合も、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドについて「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たした。以上のことから、本分析法は水道水の標準検査法として利用可能と考えられる。

2. 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

水道水中の臭素酸を既存の告示法よりも高精度かつ迅速・簡便に分析するために、陰イオン交換と逆相の両方の機能を有するミックスモードカラムを用いて、水道水中の臭素酸と他の陰イオンを分離できる LC/MS/MS 分析条件について検討した。

さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、水道事業者等の 23 機関において水道水を用いた添加回収試験を行い、得られた結果について解析・評価した。

その結果、機関の試験の真度は 73~118% の範囲にあり、いずれの機関においても厚生労働省の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の目標 (70~120%) を満たす良好な結果が得られた。また、各機関の併行精度は 0.43~14% の範囲にあり、ほとんどの機関で 10% 未満であった。さらに、各添加濃度における室間精度は、添加濃度 0.01 mg/L で 9.1%、添加濃度 0.001 mg/L で 10% であり、上記の妥当性評価ガイドラインの室内精度の目標 (基準値の 1/10 において <30%、基準値において <20%) を満たした。以上のことから、本分析法は水道水中の臭素酸を基準値の 1/10 まで精度よく分析可能な方法であると評価できる。

なお、本分析法は塩素酸についても分析が可能であり、現在、別表第 16 の 2 (イオンク

ロマトグラフ法) のみが規定されている塩素酸についても、より高精度に分析が可能であると考えられることから、今後は、本分析法を用いて塩素酸の分析精度についても検証する予定である。

3. GC/MS および LC/MS スクリーニング分析用データベースの構築

対象農薬リスト掲載農薬類 (分析対象 143 種)、要検討農薬類 (分析対象 16 種)、その他農薬類 (分析対象 84 種) および除外農薬類 (分析対象 16 種) を併せた合計 259 種農薬のうち、GC/MS データベースについては、既に 153 種 (全体の 59%) を登録できた。今後は、さらに 17 種の農薬を登録し、170 種 (全体の 66%) の農薬をスクリーニング分析可能なデータベースの構築を目指す。一方、LC/MS/MS データベースに関しては、204 種 (全体の 79%) の農薬の登録を目指す。

これらのデータベースを用いた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。

4. GC/MS スクリーニング分析における精度の検証

GC-MS データベースについては、農薬類を対象とした GC-MS を用いたスクリーニング分析の検討を行った結果、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いことがわかった。

しかし、一部の結果で定量値が大きく異なる場合が認められたことから、今後はこの原因を検討するとともに、得られた情報のデータベースを用いて実試料へのスクリーニング分析法の適用を進める。

これらのデータベースを用いた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。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

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) 小林憲弘, 鈴木俊也, 小杉有希, 菱木麻佑, 加登優樹, 金田智, 植田紘行, 河相暢幸, 北本靖子, 土屋かおり, 木村慎一, 古川浩司, 岩間紀知, 中村弘揮, 粕谷智浩, 堀池秀樹, 京野完, 高原玲華, 馬場紀幸, 佐藤信武, 久保田領志, 五十嵐良明: 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価. 水環境学会誌, 39(6), 211-224 (2016).
- 2) 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘, 水道水中テフリルトリオンの液体クロマトグラフィー-質量分析法の検討と妥当性評価. 大阪健康安全基盤研究所研究年報, 1, 67-72 (2017).

- 3) 小林憲弘, 小坂浩司, 浅見真理, 中川慎也, 木下輝昭, 高木総吉, 中島孝江, 古川浩司, 中村弘揮, 工藤清悠, 粕谷智浩, 土屋かおり, 寺中郁夫, 若月紀代子, 加登優樹, 小関栄一郎, 井上智, 村上真一, 金田智, 関桂子, 北本靖子, 堀池秀樹, 米久保淳, 清水尚登, 高原玲華, 齊藤香織, 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価. 水環境学会誌, 2017, 40(6), 223-233 (2017).
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) 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).

2. 学会発表

- 1) 榎本剛司, 奥野美帆, 秋山由華, 小林憲弘: 塩化スズ()を用いたジチオカルバメート系農薬の分析法の検討. 第25回環境化学討論会(2016.6.8 新潟県新潟市).
- 2) 小林憲弘, 塚本多矩, 堀池秀樹, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水の検査対象農薬の LCMS/MS 一斉分析法の検討. 第25回環境化学討論会(2016.6.10 新潟県新潟市).
- 3) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Reiji Kubota, Yoshiaki Ikarashi: Formation of prothiofos-oxon by chlorination of prothiofos

- in tap water. Water and Environment Technology Conference 2016 (WET2016) (2016.8.28 東京都文京区).
- 4) 小松原由美, 江里口知己, 小林憲弘: 化学物質運命予測モデルを用いた環境水中農薬の動態予測. 海洋理工学会 平成28年度秋季大会 (2016.10.28 京都府京都市).
 - 5) 小杉有希, 渡邊喜美代, 鈴木俊也, 保坂三継, 都内専用水道における深井戸掘削に伴う非イオン界面活性剤の検出事例. 日本水道協会, 平成28年度全国会議 (2016.11 京都府京都市)
 - 6) 木下輝昭, 小杉有希, 鈴木俊也, 保坂三継, LC/MSによる水道水中のハロオキソ酸の一斉分析法. 日本水道協会, 平成28年度全国会議 (2016.11 京都府京都市)
 - 7) 小田智子, 木下輝昭, 鈴木俊也, 保坂三継, 水道水中におけるアミトラズの加水分解挙動. 日本水道協会, 平成28年度全国会議 (2016.11 京都府京都市)
 - 8) 渡邊喜美代, 小杉有希, 木下輝昭, 鈴木俊也, 保坂三継, HS-GC/MS法による水道水中のダゾメット, メタムおよびMITCの分析法. 日本水道協会, 平成28年度全国会議 (2016.11 京都府京都市)
 - 9) Norihiro Kobayashi, Taku Tsukamoto, Hideki Horiike, Reiji Kubota, Yoshiaki Ikarashi: Development of a simultaneous analytical method for agricultural chemicals in tap water using LC/MS/MS. 7th SETAC World Congress/37th SETAC North America Annual Meeting (2016. 11. 7 Orlando, FL, USA).
 - 10) 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の開発と妥当性評価. 第53回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
 - 11) 土屋裕子, 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水中プロチオホスの塩素処理によるオキソンの生成. 第53回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
 - 12) 川元達彦, 谷畑智也, 井上亘, 吉田昌史, 鈴木俊也, 小杉有希, 吉田仁, 高木総吉, 安達史恵: 水道法規制・未規制金属類の多成分一斉分析法の妥当性評価試験結果-異なる多原子イオン抑制法を適用した ICP/MS 法を中心として-. 第53回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
 - 13) 木下輝昭, 小田智子, 鈴木俊也, 保坂三継, 水道水中のアミトラズの分解挙動. 第53回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
 - 14) 小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 環境水中農薬の動態予測モデルの構築と適用. 第51回日本水環境学会年会 (2017.3.17 熊本県熊本市).
 - 15) 高木総吉: 浄水処理対応困難物質の分析法開発と実態調査. 第26回環境化学討論会自由集会 (2017.6.7 静岡県静岡市).
 - 16) 小林憲弘, 小坂浩司, 浅見真理, 中川慎也, 木下輝昭, 高木総吉, 中島孝江, 古川浩司, 中村弘揮, 工藤清悠, 粕谷智浩, 土屋かおり, 寺中郁夫, 若月紀代子, 加登優樹, 小関栄一郎, 井上智, 村上真一, 金田智, 関桂子, 北本靖子, 堀池秀樹, 米久保淳, 清水尚登, 高原玲華, 齊藤香織, 五十嵐良明: LC/MS/MSによる水道水中の臭素酸の分析条件検討と妥当性評価. 第26回環境化学討論会 (2017.6.7 静岡県静岡市).
 - 17) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Yoshiaki Ikarashi: Transformation to a degradation product by hydrolysis of iprodione. Water and Environment

- Technology Conference 2017 (WET2017) (2017.7.23 北海道札幌市).
- 18) 小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 化学物質運命予測モデルを用いた水道水の検査対象農薬の選定. 環境科学会 2017 年会 (2017.9.14 福岡県北九州市).
 - 19) 高木総吉: 水道における質量分析計を用いた検査法の現状とこれからについて. 分析技術勉強会 (2017.9.26 鳥取県鳥取市).
 - 20) 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 宮脇崇, 小林憲弘: 水道水質検査におけるスクリーニング分析適用に向けた挑戦. 平成 29 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 (2017.11.2 大阪府堺市).
 - 21) Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Development and application of an agricultural chemicals fate prediction model in Japanese water environment. SETAC North America 38th Annual Meeting (2017. 11. 13 Minneapolis, MN, USA).
 - 22) 川元達彦, 井上亘, 谷畑智也, 鈴木雅和, 野村素行, 小林憲弘: 水中揮発性有機化合物 61 成分の多成分一斉分析法に関する研究. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 23) 土屋裕子, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水中におけるイプロジオン代謝産物の生成挙動とその検査法の検討. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 24) 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘: 液体クロマトグラフ-質量分析計による水道水中テフリルトリオンの分析法検討と妥当性評価. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 25) 内野正, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水道水中のホルムアデヒド簡易測定法の妥当性評価. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 26) 小林憲弘, 久保田領志, 内野正, 五十嵐良明: 平成 28 年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一試料調査の結果. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 27) Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Application of a 3-D chemical fate prediction model for risk assessment of agricultural chemicals in Japanese river water. Society for Risk Analysis 2017 Annual Meeting (2017.12.11 Arlington, VA, USA).
 - 28) Norihiro Kobayashi, Ryota Tanaka, Yoshiaki Ikarashi, Akihiko Hirose: Developmental toxicity assessment of four different preparations of multi-wall carbon nanotubes in mice after repeated intratracheal instillation. 57th Annual Meeting of the Society of Toxicology (SOT 2018) (2018.3.14 San Antonio, TX, USA).
 - 29) 内野正, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水道水中のホルムアルデヒド簡易測定法の定量精度について. 第 52 回日本水環境学会年会 (2018.3.15 北海道札幌市).
 - 30) 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 木下輝昭, 小林憲弘: 液体クロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中 140 種農薬の分析法検討と妥当性評価. 日本薬学会第 138 年会 (2018.3.26 石川県金沢市).
 - 31) 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).
 - 32) 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).
- 33) 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).
- 34) 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).
- 35) 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).
- 36) 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).
- 37) 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).
- 38) 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).
- 39) 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).
- 40) 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).
- 41) 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).
- 42) 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).
- 43) 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).
- 44) 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).
- 45) 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).
- 46) 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).

- 47) 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).
- 48) 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).
- 49) 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).
- 50) 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).
- 51) 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. 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

- 1) 厚生労働省, 2015. 水質基準項目と基準値 (51 項目).
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>
- 2) 厚生労働省, 2015. 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. 平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号 (最終改正平成 27 年 3 月 12 日厚生労働省告示第 56 号).
<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000045850.pdf>
- 3) 小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野本雅彦, 五十嵐良明, 2012. 利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定. 水道協会雑誌 81(7), 63-68.
- 4) 小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野本雅彦, 五十嵐良明, 2013. ホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定に至る経緯と水道水中の未規制物質の管理における今後の課題. 日本リスク研究学会誌 23(2), 65-70.
- 5) 日本工業規格, 2012, 排ガス中のホルムアルデヒド分析方法. JIS0303
<http://kikakurui.com/k0/K0303-2012-01.html>
- 6) 環境庁, 1976, 化学物質環境調査分析方法 (昭和 50 年度).
- 7) 環境庁, 1995, 化学物質分析法開発調査報告書 (平成 6 年度).
- 8) 環境省, 2004, 化学物質分析法開発調査報告書 (平成 15 年度).

- 9) 日本薬学会, 2015, 衛生試験法・注解 2015 .
- 10) U.S.EPA, 1992. Method 554 Determination of carbonyl compounds in drinking water by dinitrophenylhydrazine derivatization and high performance liquid chromatography.
- 11) Richardson, S.D., Caughrana, T.V., Poigera, T., Guoa, Y., Crumleya F.G., 2000. Application of DNPH Derivatization with LC/MS to the Identification of Polar Carbonyl Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Ozone: Science & Engineering* 22(6), 653–675.
- 12) IARC, 2012, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 100F: Chemical Agents and Related Occupations
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F.pdf> (2016年5月時点)
- 13) 国立環境研究所, 2016, 化学物質データベース WebKis-Plus .
<http://w-chemdb.nies.go.jp> (2016年5月時点)
- 14) 神奈川県環境科学センター, 2016, 化学物質安全情報提供システム (kis-net) .
<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/> (2016年5月時点)
- 15) AOAC International (2002) AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. 2002-12-19.
http://www.aoac.org/imis15_prod/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/SLV_Guidelines_Dietary_Supplements.pdf (2016年5月時点)
- 16) APVMA (2004) Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products. October 2004.
<http://apvma.gov.au/sites/default/files/docs/guideline-69-analytical-methods.pdf> (2016年5月時点)
- 17) CIPAC (2013) Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations, 28 July, 2013.
<http://www.cipac.org/document/guidance%20documents/validat.pdf> (2016年5月時点)
- 18) HSE (2004) Guidelines for validation of analytical methods for non-agricultural pesticide active ingredients and products. 2004.
<http://www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf> (2016年5月時点)
- 19) IAEA (2009) Quality Control of Pesticide Products. Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, July 2009.
http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1612_web.pdf (2016年5月時点)
- 20) FDA (2001) Guidance for Industry Bioanalytical Method Validation. U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Veterinary Medicine (CVM), May 2001.
<http://www.fda.gov/downloads/Drugs/.../Guidances/ucm070107.pdf> (2016年5月時点)
- 21) 厚生労働省 (2013) 医薬品開発における生体試料中薬物濃度分析法のバリデーションに関するガイドライン . 平成 25年7月11日、薬食審査発0711 第1号、厚生労働省医薬食品局審査管理課長 .
http://www.nihs.go.jp/drug/BMV/250711_BMV-GL.pdf (2016年5月時点)
- 22) 厚生労働省 (2012) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて . 厚生労働省水道課長、健水発 0906 第1号、平成 24年9月6日 .

- <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/120906-1.pdf>
(2016年5月時点)
- 23) 厚生労働省 (2011) 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集(Q&A)について. 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長、食安基発 1208 第 1 号、平成 23 年 12 月 8 日。
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/dl/111208-1.pdf>(2016年5月時点)
- 24) Snyder, A.S., Vanderford, B.J. and Rexing, D.J., 2005. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters. *Environmental Science and Technology*, 39(12), 4586-4593.
- 25) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 2007. IC/MS/MS 法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出. *環境化学*, 17(3), 363-375.
- 26) Zaffiro, A.D., Zimmerman, M., Pepich, B.V., Slingsby, R.W., Jack, R.F., Pohl, C.A. and Munch, D.J., 2009. Method 557: Determination of Haloacetic Acids, Bromate, and Dalapon in Drinking Water by Ion Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (IC-ESI-MS/MS) (EPA 815-B-09-012). US EPA, Cincinnati, OH.
- 27) Kosaka, K., Asami, M., Takei, K. and Akiba, M., 2011. Analysis of bromate in drinking water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry without sample pretreatment. *Analytical Sciences*, 27(11), 1091-1095.
- 28) 古川浩司, 2015. LC/MS/MS 法による水道水中の臭素酸分析の検討. 平成 27 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 552-553.
- 29) 木下輝明, 小杉有希, 鈴木俊也, 保坂三継, 2016. LC/MS による水道水中のハロオキソ酸の一斉分析法. 平成 28 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 722-723.
- 30) 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏, 2017. ミックスモードカラムを用いた液体クロマトグラフトンデム質量分析計による水道水中の臭素酸イオンとハロ酢酸類の一斉分析法の検討. *水道協会雑誌* 86(2), 2-12.
- 31) 厚生労働省 (2003) 水質基準の見直しにおける検討概要. 平成 15 年 4 月 厚生科学審議会 生活環境水道部会 水質管理専門委員会。
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/k21.pdf>(2017年4月時点)
- 32) IARC (1999) Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances. Lyon, 1999: 481- 496 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 73).
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol73/mono73-22.pdf> (2017年4月時点)
- 33) 国立保健医療科学院 (2012) WHO 飲料水水質ガイドライン第四版 (日本語版). p. 338. ISBN: 978-4-903997-06-3.
https://www.niph.go.jp/soshiki/suido/pdf/h24whogdwq/WHOgdwq4thJPweb_all_20130423.pdf
- 34) 厚生労働省 (2017) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について 別添 5 水質基準項目の測定精度. 平成 15 年 10 月 10 日健水発第 1010001 号 (最終改正 平成 29 年 3 月 28 日生食水発 0328 第 1 号).

- http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/suidouhou/tuuchi/dl/1010001_5.pdf (2017年4月時点)
- 35) 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.
- 36) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K. and Nakagawa, K., 2005. Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J. Chromatogr. A*, 1089, 219-226.
- 37) 厚生労働省, 2015. 水質基準項目と基準値 (51項目).
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>
- 38) 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.
- 39) 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.
- 40) 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.
- 41) 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ラム及びその代謝物テクロフラムイミドの分析, *食品衛生学会雑誌*, 39, 2, 142-147.
- 42) 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.
- 43) 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).

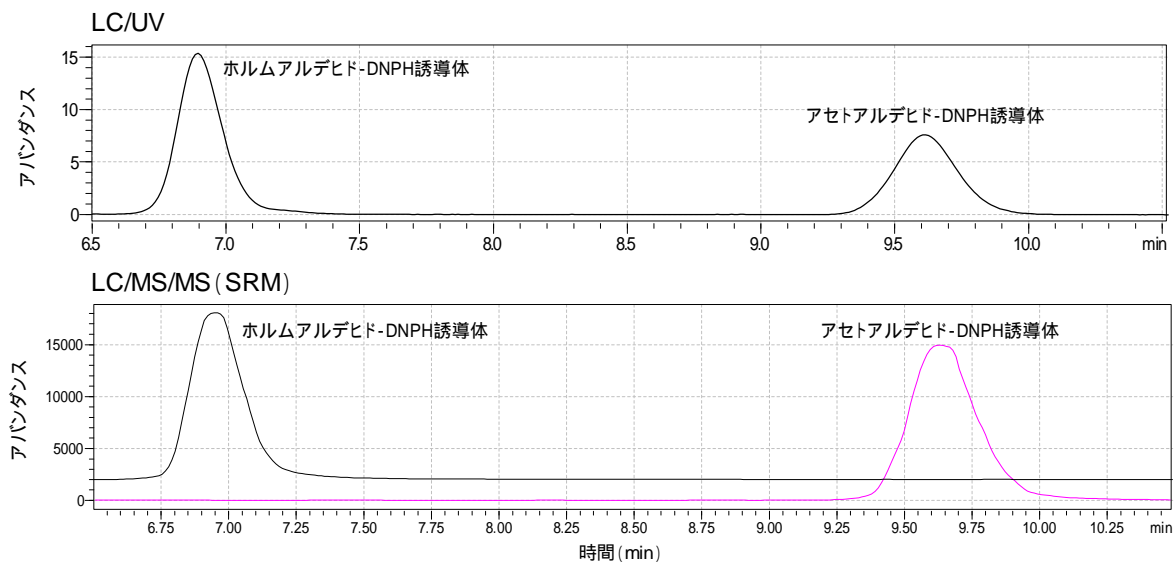


図1 LC/UVおよびLC/MS/MS (SRM)によるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH

誘導体のクロマトグラム

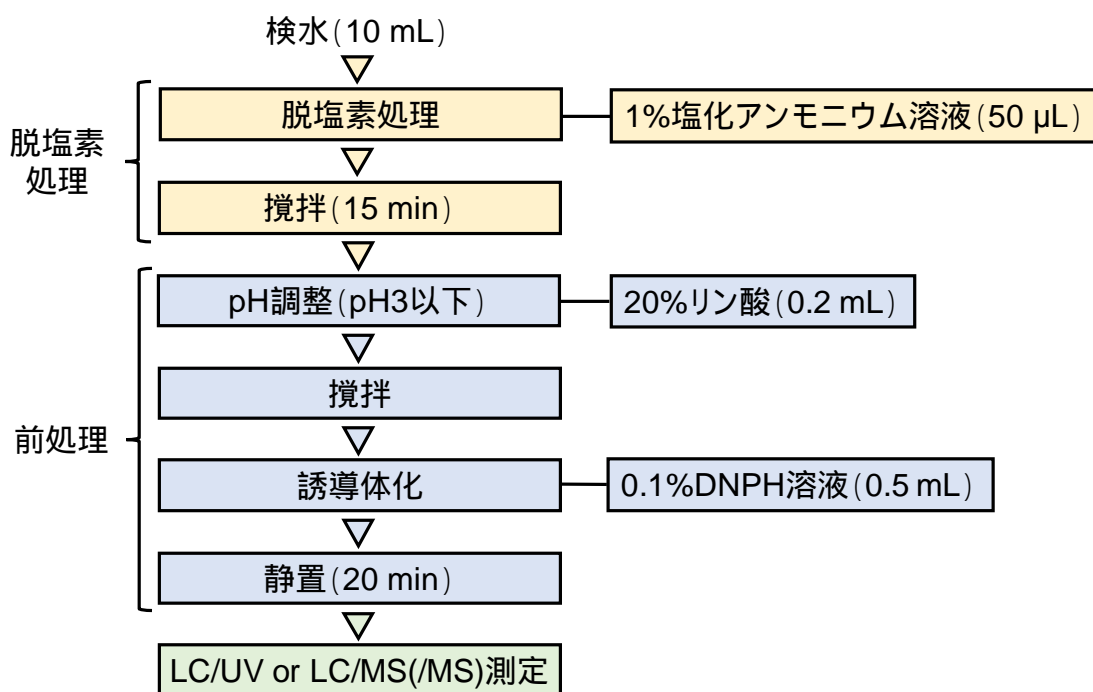


図2 最適化した分析フロー

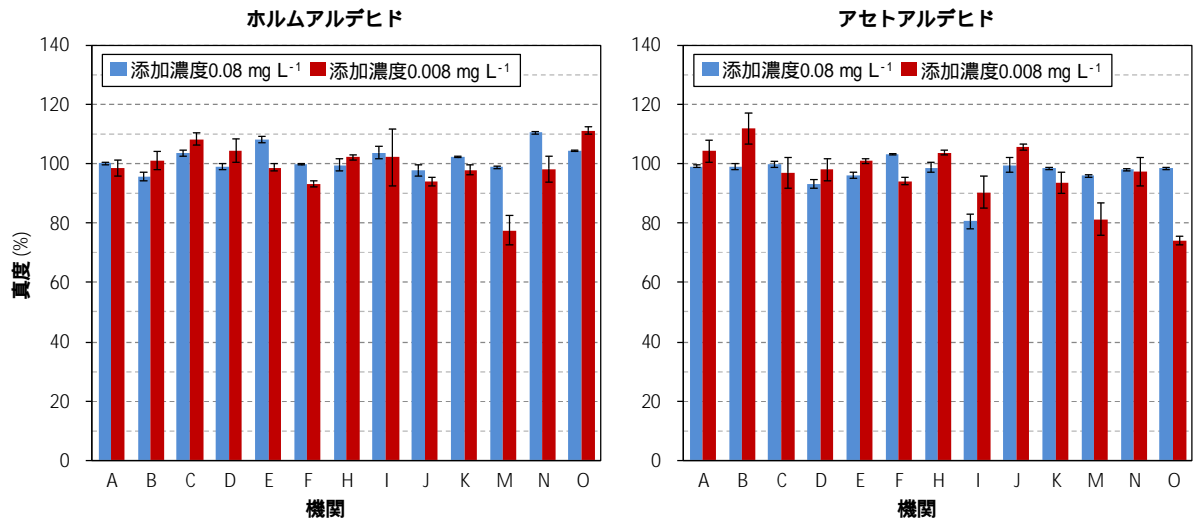


図3 LC/UVによる各機関の試験の真度(平均±S.D.)

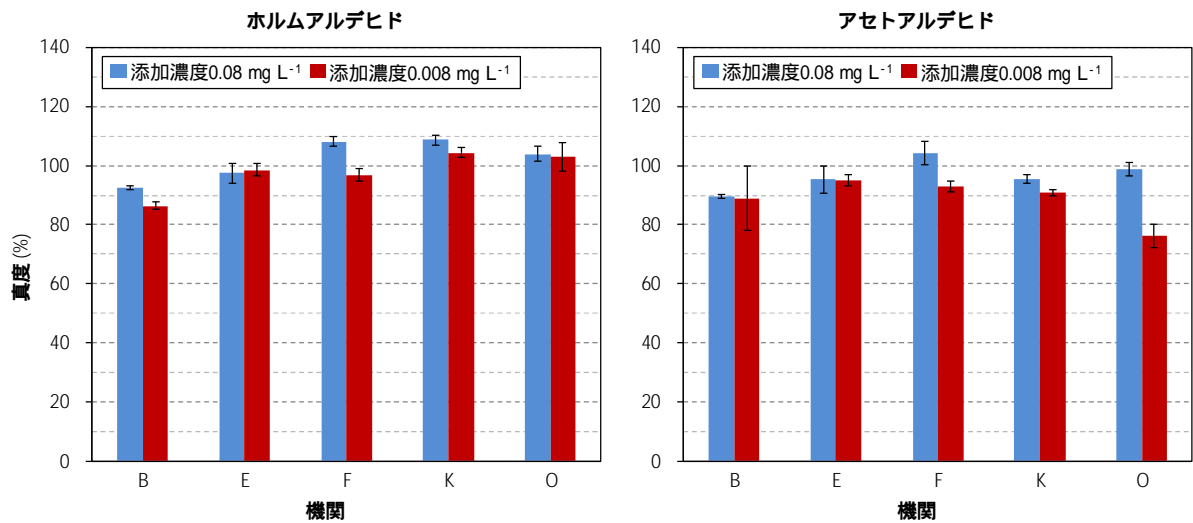


図4 LC/MS/MS (SIM)による各機関の試験の真度(平均±S.D.)

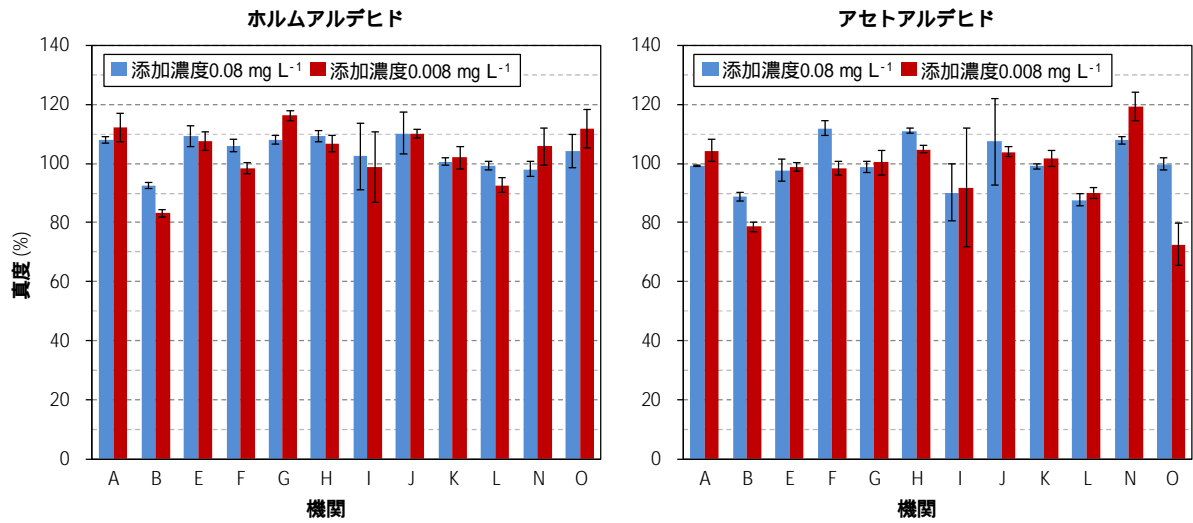


図5 LC/MS/MS (SRM) による各機関の試験の真度 (平均 ± S.D.)

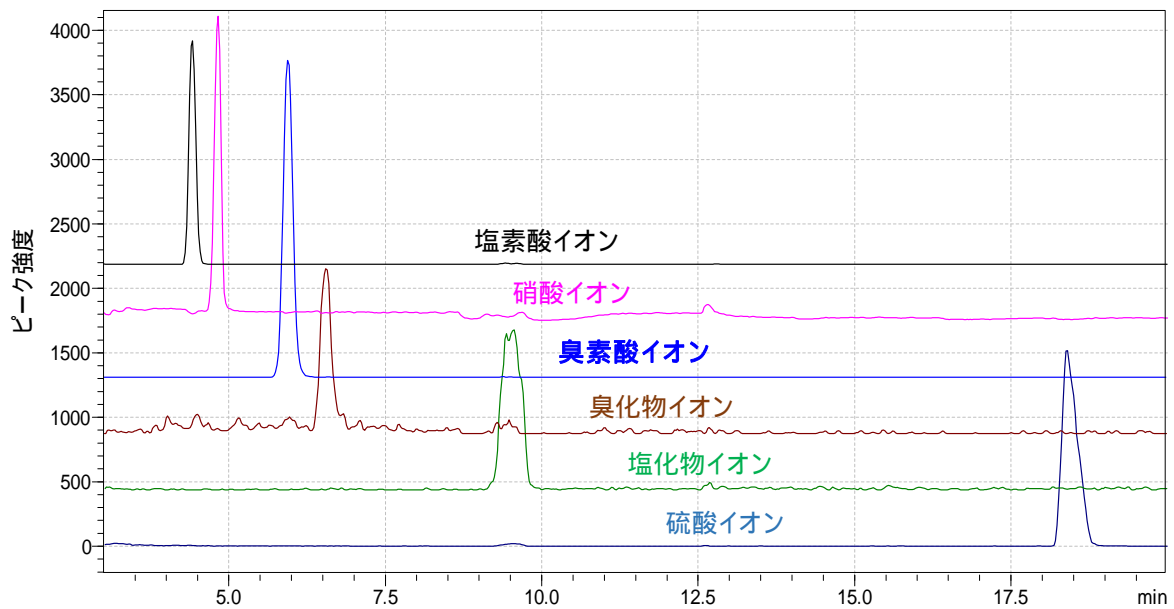


図6 臭素酸および水道水に含まれる他の陰イオンのSRMクロマトグラム

(東京都世田谷区の水道水を測定)

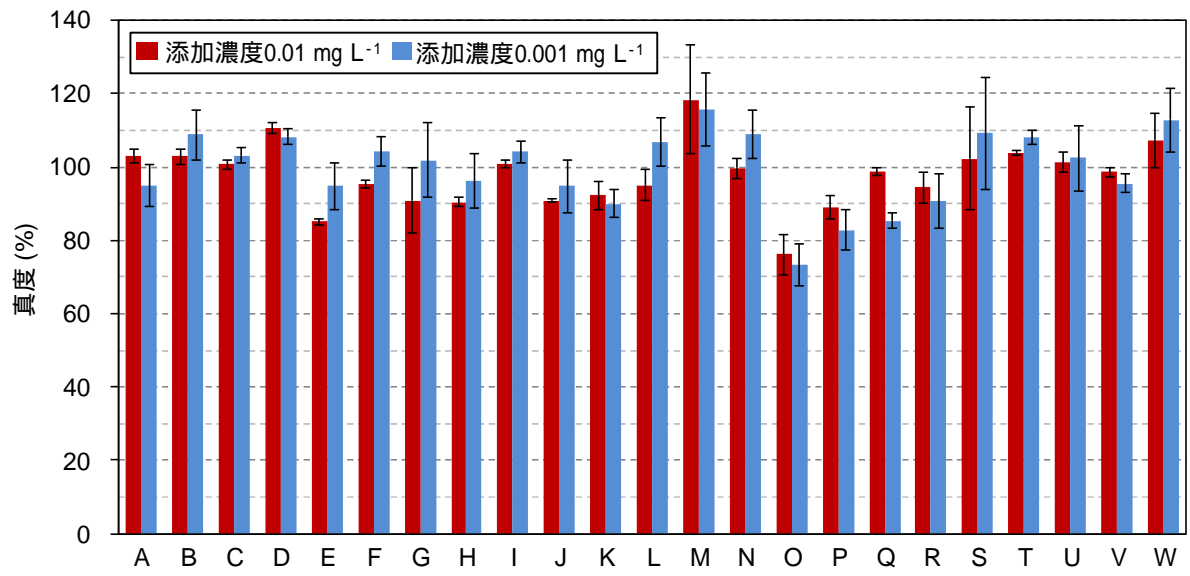


図7 各臓器の試験の真度 (平均 ± S.D.)

表1 対象物質の概要と各種物性

	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
CAS 番号	50-00-0	75-07-0
分子式	CH ₂ O	C ₂ H ₄ O
分子量	30.03	44.05
外観	気体又は液体，無色透明	無色の液体，発煙性
臭気	刺激臭（窒息性）	刺激臭，果物風の香り
比重	0.81 ~ 1.06	0.78 ~ 0.79
溶解性	水に易溶	水に任意の割合で溶解
融点（ ）	-118 ~ -92	-123.5 ~ -123.3
沸点（ ）	-21 ~ -19.2	20.8 ~ 21

出典：国立環境研究所¹³⁾，神奈川県環境科学センター¹⁴⁾

表2 最適化した測定条件

機器	項目	設定値
LC	機種	Prominence UFLC (島津製作所)
	カラム	Shim-Pack FC-ODS (2.0 mm×150 mm, 3 μm, 島津製作所)
	カラム温度	30
	移動相	水：アセトニトリル = 50：50
	移動相流量	0.2 mL min ⁻¹
	注入量	20 μL (UV), 10 μL (MS/MS)
UV	機種	SPD-M20A (島津製作所)
	測定波長	360 nm
MS/MS	機種	LCMS 8030 plus (島津製作所)
	イオン化法	ESI (負イオン測定モード)
	SIM のモニターイオン (<i>m/z</i>)	ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体：209 アセトアルデヒド-DNPH 誘導体：223
	SRM のモニターイオン (<i>m/z</i>)	ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体：209 > 151 アセトアルデヒド-DNPH 誘導体：223 > 163

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表3 各機関の測定条件(1/3)

方法	機器・項目	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	
LC/UV LC	メーカー	島津製作所	アジレント	島津製作所	島津製作所	ウォーターズ	
	型式	Prominence UFLC	1200	LC-10A	Prominence	ACQUITY UPLC	
	移動相 A	精製水	精製水	精製水	精製水	精製水	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B:50%	B: 30%(0min) 30% (8min) 90%(25min)	B:50%	B:50%	B:50%	
	流速	0.2 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	0.8 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	0.3 mL min ⁻¹	
	カラム温度	30	40	30	40	50	
	サンプル温度	5	10	5	4	8	
	注入量	10 µL	30 µL	10 µL	50 µL	50 µL	
	カラム	メーカー	島津製作所	サーモフィッシャー	ウォーターズ	ジーエルサイエンス	ウォーターズ
型式		Shim-Pack FC-ODS	ODS HYPERSIL	XBridge C18	Inertsustain C18	ACQUITY UPLC HSS T3	
長さ		150 mm	200 mm	250 mm	150 mm	100 mm	
内径		2.0 mm	4.6 mm	4.6 mm	4.6 mm	2.1 mm	
粒径		3 µm	5 µm	3.5 µm	5 µm	1.8 µm	
UV		メーカー	島津製作所	アジレント	島津製作所	島津製作所	ウォーターズ
	型式	SPD-M20A	G1315D	SPD-M10A	SPD-M20A	ACQUITY UPLC PDA	
	測定波長	360 nm	360 nm	365 nm	360 nm	360 nm	
溶出時間	ホルムアルデヒド	6.89 min	15.67 min	8.64 min	6.28 min	2.96 min	
	アセトアルデヒド	9.61 min	17.86 min	11.40 min	8.54 min	3.95 min	
LC/MS/ LC	メーカー	島津製作所	アジレント	-	-	ジーエルサイエンス	
MS	型式	Prominence UFLC	1200	-	-	LC800	
	移動相 A	精製水	0.1% ギ酸-0.5 mM 酢 酸アンモニウム水溶液	-	-	精製水	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	-	-	アセトニトリル	
	移動相条件	B:50%	B:50%	-	-	B:50%	
	流速	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	-	-	0.3 mL min ⁻¹	
	カラム温度	30	40	-	-	40	
	サンプル温度	5	10	-	-	5	
	注入量	10 µL	10 µL	-	-	2 µL	
	カラム	メーカー	島津製作所	ジーエルサイエンス	-	-	Phenomenex
		型式	Shim-Pack FC-ODS	InertSustain C18	-	-	Kinetex XB-C18

	長さ	150 mm	150 mm	-	-	50 mm
	内径	2.0 mm	2.1 mm	-	-	2.1 mm
	粒径	3 μm	3 μm	-	-	2.6 μm
MS/MS	メーカー	島津製作所	アジレント	-	-	エービーサイエックス
	型式	LCMS-8030 plus	6460	-	-	QTRAP 5500
	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	-	-	ESI (-)
SIM モニター イオン(m/z)	ホルムアルデヒド	-	209	-	-	209
	アセトアルデヒド	-	223	-	-	223
SRM モニター イオン(m/z)	ホルムアルデヒド	209 > 151	209 > 46	-	-	209 > 163
	アセトアルデヒド	223 > 163	223 > 46	-	-	223 > 163
溶出時間	ホルムアルデヒド	6.95 min	6.56 min	-	-	0.99 min
	アセトアルデヒド	9.63 min	8.71 min	-	-	1.30 min

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表3 各機関の測定条件(2/3)

機器	機器・項目	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J
LC/UV LC	メーカー	島津製作所	-	島津製作所	アジレント	アジレント
	型式	LC-10A	-	Prominence UFLC	1200 series	1260 Infinity LC
	移動相 A	精製水	-	精製水	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	-	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	-	B:50%	B:50%	B:50%
	流速	1.0 mL min ⁻¹	-	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹
	カラム温度	40	-	50	40	60
	サンプル温度	5	-	5	20	5
	注入量	100 µL	-	50 µL	50 µL	100 µL
カラム	メーカー	ジーエルサイエンス	-	ジーエルサイエンス	ウォーターズ	ジーエルサイエンス
	型式	Inertsil ODS-3	-	Inertsil ODS-3	Symmetry C18	Inertsil ODS-3
	長さ	150 mm	-	250 mm	150 mm	250 mm
	内径	4.6 mm	-	4.6 mm	3.9 mm	4.6 mm
	粒径	5 µm	-	5 µm	5 µm	3 µm
UV	メーカー	島津製作所	-	島津製作所	アジレント	アジレント
	型式	SPD-M20A	-	SPD-20AV	1200 series	G4212B
	測定波長	360 nm	-	360 nm	365 nm	360 nm
溶出時間	ホルムアルデヒド	6.83 min	-	9.90 min	3.12 min	8.92 min
	アセトアルデヒド	9.43 min	-	13.70 min	4.16 min	12.13 min
LC/MS/ LC	メーカー	島津製作所	ウォーターズ	島津製作所	島津製作所	アジレント
MS	型式	Prominence UFLC	ACQUITY UPLC H-Class	Prominence UFLC	Prominence	1260 Infinity LC
	移動相 A	精製水	精製水	精製水	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	B:50%	B:50%	B:50%	B:50%
	流速	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹
	カラム温度	40	30	30	40	40
	サンプル温度	5	5	5	15	5
	注入量	10 µL	10 µL	10 µL	10 µL	1 µL
	カラム	メーカー	資生堂	島津製作所	島津製作所	島津製作所
型式		CAPCELL PAK C18 MG II	Shim-Pack FC-ODS	Shim-Pack FC-ODS	Shim-Pack FC-ODS	ZORBAX Eclipse Plus C18
長さ		150 mm	150 mm	150 mm	150 mm	150 mm

	内径	2.0 mm	2.0 mm	2.0 mm	2.0 mm	2.1 mm
	粒径	3 μm	3 μm	3 μm	3 μm	3.5 μm
MS/MS	メーカー	AB-SCIEX	ウォータース	島津製作所	AB SCIEX	アジレント
	型式	API4000	Xevo TQ	LCMS-8050	API 3000	6460 TripleQuad LC/MS
	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
SIM モニター	ホルムアルデヒド	209	-	-	-	-
イオン(m/z)	アセトアルデヒド	223	-	-	-	-
SRM モニター	ホルムアルデヒド	209 > 151	209 > 151	209 > 151	209 > 163	209 > 163
イオン(m/z)	アセトアルデヒド	223 > 163	223 > 151	223 > 163	223 > 151	223 > 163
溶出時間	ホルムアルデヒド	5.07 min	6.39 min	5.9 min	5.71 min	5.45 min
	アセトアルデヒド	6.44 min	8.95 min	8.0 min	7.96 min	7.47 min

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表3 各機関の測定条件(3/3)

機器	機器・項目	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O
LC/UV LC	メーカー	ジーエルサイエンス	-	日本分光	ウォータース	アジレント
	型式	GL7700	-	2000 シリーズ	Acquity UPLC H-class	1260 Infinity LC
	移動相 A	精製水	-	精製水	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	-	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	-	B:55%	B:50%	B:50%
	流速	1.0 mL min ⁻¹	-	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹
	カラム温度	60	-	40	40	60
	サンプル温度	25	-	5	5	10
	注入量	50 µL	-	100 µL	50 µL	100 µL
カラム	メーカー	ジーエルサイエンス	-	東ソー	ウォータース	ジーエルサイエンス
	型式	Inertsil ODS-3	-	TSK-GEL ODS 120T	XBridge C18 3.5mm	Inertsil ODS-3
	長さ	250 mm	-	250 mm	150 mm	250 mm
	内径	4.6 mm	-	4.6 mm	4.6 mm	4.6 mm
	粒径	5 µm	-	5 µm	3.5 µm	5 µm
UV	メーカー	ジーエルサイエンス	-	日本分光	ウォータース	アジレント
	型式	PD7752	-	UV-2070 plus	Acquity UPLC PDA	1260DAD G4212B
	測定波長	360 nm	-	365 nm	360 nm	365 nm
溶出時間	ホルムアルデヒド	9.16 min	-	8.09 min	4.22 min	9.10 min
	アセトアルデヒド	12.47 min	-	10.25 min	5.64 min	12.40 min
LC/MS/ LC	メーカー	ジーエルサイエンス	サーモフィッシャー	-	ウォータース	島津製作所
MS	型式	LC800	Accela	-	Acquity UPLC H-class	NexeraX2
	移動相 A	精製水	精製水	-	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	-	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	B:50%	-	B:50%	B:50%
	流速	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	-	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹
	カラム温度	40	35	-	40	40
	サンプル温度	10	5	-	5	-
	注入量	5 µL	5 µL	-	4 µL	1 µL
	カラム	メーカー	ジーエルサイエンス	ウォータース	-	ウォータース
型式		InertSustain C18	ACQUITY UPLC HSS T3	-	XBridge C18	Shim-Pack FC-ODS

	長さ	150 mm	150 mm	-	150 mm	150 mm
	内径	2.1 mm	2.1 mm	-	2.1 mm	2.0 mm
	粒径	3 μm	1.8 μm	-	3.5 μm	3 μm
MS/MS	メーカー	ABSciex	サーモフィッシャー	-	ウォータース	島津製作所
	型式	4000 Qtrap	TSQ Vantage	-	Xevo TQD	LCMS-8050
	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	-	ESI (-)	ESI (-)
SIM モニター	ホルムアルデヒド	209	-	-	-	209
	アセトアルデヒド	223	-	-	-	223
SRM モニター	ホルムアルデヒド	209 > 163	209 > 151	-	209 > 151	209 > 151
	アセトアルデヒド	223 > 151	223 > 163	-	223 > 163	223 > 151
溶出時間	ホルムアルデヒド	7.14 min	4.79 min	-	4.58 min	5.60 min
	アセトアルデヒド	9.84 min	6.17 min	-	6.09 min	7.70 min

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表4 LC/UV による各機関の検量点の真度

測定物質	濃度 (mg L ⁻¹)	真度 (%)												
		機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	94	94	106	100	106	92	102	102	105	110	103	115	105
アルデヒド	0.01	98	96	102	101	103	102	103	100	106	100	100	105	109
	0.02	101	101	98	99	99	100	101	99	95	96	100	99	98
	0.05	101	102	100	101	99	101	98	100	100	100	100	96	97
	0.1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	101	101
アセト	0.005	103	87	100	103	108	84	103	101	105	111	102	99	111
アルデヒド	0.01	102	98	101	102	101	107	104	105	106	99	103	101	111
	0.02	99	101	99	96	101	101	101	98	95	98	98	100	96
	0.05	99	102	100	101	97	100	97	99	100	100	100	100	96
	0.1	100	99	100	100	101	100	101	100	100	100	100	100	101

表5 LC/MS/MS (SIM) による各機関の検量点の真度

測定物質	濃度 (mg L ⁻¹)	真度 (%)				
		機関 B	機関 E	機関 F	機関 K	機関 O
ホルム	0.005	104	87	83	64	96
アルデヒド	0.01	101	99	95	95	109
	0.02	99	107	102	106	99
	0.05	100	98	104	105	98
	0.1	100	100	99	99	100
アセト	0.005	97	89	79	79	116
アルデヒド	0.01	102	94	93	102	108
	0.02	99	105	105	102	95
	0.05	101	101	103	102	97
	0.1	100	100	99	99	101

表6 LC/MS/MS (SRM) による各機関の検量点の真度

測定物質	濃度 (mg L ⁻¹)	真度 (%)											
		機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	-27	125	88	71	-35	23	62	78	100	67	73	95
アルデヒド	0.01	81	104	103	91	79	90	84	95	99	100	110	106
	0.02	118	96	104	116	120	113	97	103	99	105	104	100
	0.05	119	96	99	99	121	110	115	104	101	103	99	99
	0.1	95	101	100	100	95	97	97	99	100	99	100	100
アセト	0.005	103	131	98	59	18	32	75	82	99	86	79	105
アルデヒド	0.01	102	104	103	99	86	92	85	95	98	92	97	102
	0.02	99	95	101	114	108	111	97	102	100	99	106	99
	0.05	99	96	98	99	116	109	112	104	101	106	101	99
	0.1	100	101	100	100	96	98	97	99	100	99	100	100

表7 LC/UV による各機関の検量点の併行精度

測定物質	添加濃度 (mg L ⁻¹)	RSD (%)												
		機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	3.7	6.7	2.9	2.8	1.2	3.8	1.2	8.7	2.9	2.2	2.0	1.4	1.9
アルデヒド	0.01	0.55	2.1	6.0	3.0	0.80	2.2	0.25	3.4	0.96	1.7	0.62	0.99	1.8
	0.02	4.7	2.3	1.9	4.5	0.83	3.1	0.37	1.6	1.8	2.8	0.34	1.3	5.9
	0.05	0.73	0.83	1.0	3.1	0.22	0.78	0.13	1.5	0.34	0.75	0.38	0.65	4.1
	0.1	0.32	1.1	0.26	3.0	0.35	1.8	0.23	1.3	0.73	0.17	0.27	0.53	2.0
アセト	0.005	4.1	4.0	1.2	18	3.1	1.8	1.4	11	2.8	1.3	2.4	1.9	3.8
アルデヒド	0.01	2.8	2.1	6.6	3.7	1.3	0.56	0.64	5.7	0.47	2.9	1.9	2.3	2.7
	0.02	2.0	0.81	1.1	2.8	1.3	3.7	0.48	3.2	1.4	0.67	2.3	0.78	7.2
	0.05	0.18	0.76	2.1	4.3	0.21	6.0	0.21	1.3	0.29	0.45	0.88	0.73	6.7
	0.1	0.37	0.77	1.8	4.3	0.17	5.0	0.09	0.72	0.73	0.34	0.56	0.16	3.6

表8 LC/MS/MS (SIM) による各機関の検量点の併行精度

測定物質	添加濃度 (mg L ⁻¹)	RSD (%)				
		機関 B	機関 E	機関 F	機関 K	機関 O
ホルム	0.005	2.0	1.8	8.6	26	7.8
アルデヒド	0.01	0.23	3.1	7.4	13	6.3
	0.02	0.61	1.6	3.0	9.5	4.2
	0.05	0.22	1.9	4.0	8.7	1.1
	0.1	0.05	1.6	4.4	8.4	1.3
アセト	0.005	4.6	2.8	9.4	16	3.8
アルデヒド	0.01	0.88	1.3	3.4	11	14
	0.02	0.45	0.72	7.7	10	2.6
	0.05	0.28	2.3	5.5	8.1	1.3
	0.1	0.16	1.5	4.9	9.0	2.6

表9 LC/MS/MS (SRM) による各機関の検量点の併行精度

測定物質	添加濃度 (mg L ⁻¹)	RSD (%)											
		機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	16	3.6	2.3	3.5	9.3	7.2	28	3.1	3.6	6.0	6.6	13
アルデヒド	0.01	13	1.2	2.8	3.1	2.2	1.7	27	2.0	1.4	2.2	3.6	11
	0.02	3.1	1.7	5.5	3.1	0.69	0.92	5.0	1.5	1.0	3.1	2.9	6.9
	0.05	3.2	2.9	1.5	3.3	0.45	1.2	15	1.1	0.9	2.2	0.65	3.0
	0.1	1.8	1.9	2.2	4.7	1.5	1.2	18	1.0	1.4	2.3	2.9	2.7
アセト	0.005	4.1	0.12	4.1	3.2	9.3	2.7	12	1.9	1.4	4.1	8.1	12
アルデヒド	0.01	2.8	1.6	2.0	6.6	2.1	1.6	17	0.62	1.3	1.7	4.0	6.1
	0.02	2.0	1.8	6.1	7.3	0.71	1.2	4.8	0.37	0.4	2.5	0.86	3.0
	0.05	0.18	1.7	2.0	6.2	1.6	0.85	13	0.62	0.63	1.0	1.2	3.6
	0.1	0.37	1.2	1.1	8.7	1.1	0.82	18	0.92	1.9	1.1	1.6	2.0

表 10 LC/UV による各機関の試験の定量値

測定物質	添加濃度 (mg L ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)												
			機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O
ホルム アルデヒド	0.08	1	0.080	0.080	0.085	0.081	0.087	0.080	0.080	0.088	0.080	0.084	0.082	0.089	0.083
		2	0.080	0.079	0.084	0.081	0.088	0.080	0.081	0.088	0.081	0.083	0.082	0.089	0.084
		3	0.080	0.078	0.085	0.080	0.089	0.080	0.077	0.088	0.079	0.083	0.082	0.088	0.084
		4	0.080	0.077	0.082	0.081	0.088	0.080	0.081	0.084	0.079	0.084	0.081	0.088	0.084
		5	0.080	0.079	0.084	0.079	0.087	0.079	0.081	0.088	0.077	0.084	0.082	0.088	0.083
		平均	0.080	0.079	0.084	0.080	0.088	0.080	0.080	0.087	0.079	0.084	0.082	0.088	0.083
ホルム アルデヒド	0.008	1	0.0081	0.011	0.010	0.0093	0.0091	0.0074	0.0084	0.014	0.0086	0.010	0.0085	0.0076	0.0088
		2	0.0081	0.010	0.0094	0.010	0.0092	0.0074	0.0086	0.012	0.0085	0.010	0.0094	0.0078	0.0090
		3	0.0077	0.010	0.010	0.010	0.0093	0.0075	0.0085	0.012	0.0086	0.010	0.0083	0.0085	0.0088
		4	0.0079	0.010	0.010	0.0092	0.0093	0.0076	0.0085	0.012	0.0084	0.010	0.0089	0.0078	0.0089
		5	0.0077	0.011	0.0094	0.0093	0.0092	0.0075	0.0086	0.012	0.0087	0.010	0.0088	0.0076	0.0090
		平均	0.0079	0.011	0.010	0.0095	0.0092	0.0075	0.0085	0.012	0.0086	0.010	0.0088	0.0079	0.0089
アセト アルデヒド	0.08	1	0.080	0.081	0.080	0.075	0.076	0.082	0.080	0.062	0.081	0.080	0.078	0.078	0.079
		2	0.079	0.081	0.081	0.076	0.077	0.083	0.079	0.065	0.082	0.080	0.078	0.079	0.079
		3	0.079	0.080	0.079	0.074	0.078	0.083	0.077	0.064	0.079	0.081	0.079	0.079	0.079
		4	0.079	0.079	0.079	0.075	0.077	0.083	0.079	0.068	0.080	0.081	0.078	0.078	0.078
		5	0.079	0.080	0.079	0.073	0.076	0.082	0.080	0.064	0.076	0.080	0.079	0.078	0.078
		平均	0.079	0.080	0.080	0.074	0.077	0.083	0.079	0.064	0.080	0.080	0.079	0.078	0.079
アセト アルデヒド	0.008	1	0.0082	0.010	0.0076	0.0080	0.0080	0.0076	0.0084	0.0068	0.0085	0.0088	0.0082	0.0077	0.0058
		2	0.0087	0.0095	0.0080	0.0078	0.0081	0.0075	0.0083	0.0076	0.0085	0.0087	0.0090	0.0077	0.0058
		3	0.0081	0.010	0.0075	0.0082	0.0081	0.0074	0.0083	0.0073	0.0085	0.0091	0.0080	0.0084	0.0061
		4	0.0087	0.0094	0.0084	0.0079	0.0080	0.0076	0.0082	0.0068	0.0083	0.0091	0.0081	0.0074	0.0059
		5	0.0080	0.010	0.0073	0.0073	0.0082	0.0076	0.0084	0.0076	0.0085	0.0094	0.0079	0.0077	0.0060
		平均	0.0083	0.010	0.0078	0.0078	0.0081	0.0075	0.0083	0.0072	0.0085	0.0090	0.0082	0.0078	0.0059

表 11 LC/MS/MS (SIM) による各機関の試験の定量値

測定物質	添加濃度 (mg L ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)				
			機関 B	機関 E	機関 F	機関 K	機関 O
ホルム アルデヒド	0.08	1	0.075	0.075	0.086	0.088	0.080
		2	0.076	0.077	0.087	0.089	0.083
		3	0.075	0.077	0.086	0.090	0.085
		4	0.076	0.078	0.088	0.089	0.085
		5	0.076	0.082	0.086	0.086	0.083
		平均	0.076	0.078	0.087	0.088	0.083
アセト アルデヒド	0.008	1	0.0086	0.0077	0.0079	0.010	0.0077
		2	0.0087	0.0079	0.0077	0.010	0.0082
		3	0.0086	0.0080	0.0075	0.010	0.0082
		4	0.0084	0.0077	0.0079	0.010	0.0088
		5	0.0086	0.0081	0.0078	0.010	0.0082
		平均	0.0086	0.0079	0.0077	0.010	0.0082
ホルム アルデヒド	0.008	1	0.0080	0.0076	0.0073	0.0075	0.0059
		2	0.0080	0.0074	0.0073	0.0077	0.0060
		3	0.0079	0.0075	0.0076	0.0074	0.0059
		4	0.0078	0.0076	0.0076	0.0075	0.0066
		5	0.0098	0.0078	0.0075	0.0075	0.0062
		平均	0.0083	0.0076	0.0074	0.0075	0.0061

表 12 LC/MS/MS (SRM) による各機関の試験の定量値

測定物質	添加濃度 (mg L ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)											
			機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O
ホルム アルデヒド	0.08	1	0.085	0.075	0.091	0.083	0.088	0.085	0.096	0.086	0.082	0.079	0.079	0.081
		2	0.087	0.074	0.085	0.087	0.090	0.087	0.089	0.099	0.081	0.079	0.081	0.083
		3	0.087	0.075	0.090	0.084	0.091	0.088	0.081	0.086	0.083	0.081	0.080	0.077
		4	0.087	0.076	0.085	0.084	0.089	0.088	0.086	0.086	0.084	0.078	0.083	0.088
		5	0.086	0.076	0.086	0.085	0.091	0.088	0.072	0.087	0.083	0.078	0.078	0.088
		平均	0.087	0.075	0.087	0.085	0.090	0.087	0.085	0.089	0.082	0.079	0.080	0.083
ホルム アルデヒド	0.008	1	0.0090	0.0078	0.0084	0.0078	0.013	0.0088	0.016	0.0093	0.010	0.0074	0.010	0.0084
		2	0.0088	0.0076	0.0086	0.0081	0.013	0.0082	0.0107	0.0093	0.011	0.0072	0.010	0.0091
		3	0.0084	0.0079	0.0083	0.0077	0.013	0.0085	0.0120	0.0093	0.010	0.0076	0.011	0.0084
		4	0.0092	0.0079	0.0090	0.0078	0.013	0.0086	0.0101	0.0091	0.010	0.0076	0.011	0.0092
		5	0.0095	0.0078	0.0087	0.0079	0.013	0.0087	0.015	0.0095	0.010	0.0073	0.010	0.0095
		平均	0.0090	0.0078	0.0086	0.0079	0.013	0.0085	0.013	0.0093	0.010	0.0074	0.010	0.0089
アセト アルデヒド	0.08	1	0.080	0.071	0.080	0.088	0.078	0.088	0.083	0.080	0.080	0.071	0.087	0.079
		2	0.079	0.071	0.075	0.090	0.081	0.089	0.077	0.11	0.080	0.072	0.086	0.080
		3	0.079	0.073	0.077	0.089	0.080	0.089	0.071	0.080	0.080	0.070	0.085	0.078
		4	0.079	0.072	0.076	0.092	0.078	0.089	0.075	0.080	0.081	0.069	0.087	0.083
		5	0.079	0.073	0.082	0.088	0.078	0.089	0.062	0.083	0.080	0.068	0.087	0.079
		平均	0.079	0.072	0.078	0.090	0.079	0.089	0.074	0.086	0.080	0.070	0.086	0.080
アセト アルデヒド	0.008	1	0.0082	0.0078	0.0079	0.0078	0.0085	0.0082	0.0099	0.0081	0.0087	0.0073	0.0093	0.0059
		2	0.0087	0.0077	0.0079	0.0080	0.0083	0.0083	0.0075	0.0085	0.0092	0.0073	0.0091	0.0054
		3	0.0081	0.0074	0.0078	0.0077	0.0078	0.0085	0.0085	0.0083	0.0087	0.0070	0.0097	0.0056
		4	0.0087	0.0076	0.0081	0.0081	0.0079	0.0085	0.0076	0.0083	0.0090	0.0071	0.010	0.0054
		5	0.0080	0.0076	0.0079	0.0077	0.0077	0.0084	0.0112	0.0083	0.0087	0.0073	0.0096	0.0068
		平均	0.0083	0.0076	0.0079	0.0079	0.0080	0.0084	0.0089	0.0083	0.0088	0.0072	0.0095	0.0058

表 13 LC/UV による各試験の併行精度 (RSD_r) と室間精度 (RSD_R)

測定物質	添加濃度 (mg L^{-1})	RSD_r (%)													RSD_R (%)
		機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O	
ホルム	0.08	0.23	1.5	1.1	1.0	0.88	0.27	2.1	2.0	2.0	0.32	0.38	0.26	0.26	4.1
アルデヒド	0.008	2.6	3.2	1.8	3.8	1.3	1.0	0.84	9.3	1.5	1.7	6.5	4.5	1.2	8.3
アセト	0.08	0.24	1.1	1.1	1.5	0.95	0.29	1.7	3.2	2.6	0.49	0.54	0.32	0.50	5.6
アルデヒド	0.008	3.6	4.6	5.4	3.9	0.89	1.4	0.88	5.8	0.99	3.8	6.5	5.0	1.9	11

表 14 LC/MS/MS (SIM) による各試験の併行精度 (RSD_r) と室間精度 (RSD_R)

測定物質	添加濃度 (mg L^{-1})	RSD_r (%)					RSD_R (%)
		機関 B	機関 E	機関 F	機関 K	機関 O	
ホルム	0.08	0.67	3.3	1.4	1.6	2.3	6.9
アルデヒド	0.008	1.5	2.1	2.1	1.6	4.7	7.3
アセト	0.08	0.67	4.7	3.8	1.5	2.2	5.6
アルデヒド	0.008	12	2.0	2.1	1.2	5.1	8.2

表 15 LC/MS/MS (SRM) による各試験の併行精度 (RSD_r) と室間精度 (RSD_R)

測定物質	添加濃度 (mg L^{-1})	RSD_r (%)												RSD_R (%)
		機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O	
ホルム	0.08	0.99	1.1	3.2	1.9	1.4	1.7	11	6.5	1.2	1.4	2.6	5.4	5.3
アルデヒド	0.008	4.4	1.5	3.0	2.0	1.5	2.5	12	1.5	3.8	2.7	5.9	5.8	9.0
アセト	0.08	0.24	1.5	3.9	2.1	1.9	0.72	11	14	0.75	2.4	1.3	2.1	8.3
アルデヒド	0.008	3.6	2.2	1.4	2.3	4.4	1.3	22	1.6	2.7	2.1	4.1	9.8	13

表16 臭素酸のLC/MS/MS分析

機器	項目	設定値	
LC	カラム	Acclaim Trinity P1 (3.0×100 mm, 3 μm, Thermo Scientific) RSpak JJ-50 2D (2.0×150 mm , 5 μm , Shodex)	
	カラム温度	35□ 40□	
	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム/0.5%酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	
	グラジエント条件	B: 90% (0–10 min) 5% (10.5–19.5 min) 90% (20–25 min) (20 min以降はカラム平衡化) B: 85% (0–9 min) 50% (13–21 min) 85% (26–32 min) (26 min以降はカラム平衡化)	
	移動相流量	0.4 mL min ⁻¹ 0.3 mL min ⁻¹	
	注入量	10–30 μL	
	MS/MS	イオン化法	ESI (負イオン測定モード)
		モニターイオン(m/z)*	127>111, 127>95, 129>113, 129>97

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (1/4)

項目	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F		
採水	採水場所	東京都世田谷区	東京都品川区	三重県津市河芸町	岐阜県岐阜市	岩手県盛岡市上堂	千葉県千葉市中央区	
	採水日	2016/6/23	2016/4/28	2016/6/20	2016/6/23	2016/6/24	2016/6/20	
LC	メーカー	島津製作所	Waters	Agilent	資生堂	島津製作所	島津製作所	
	型式	Prominence UFLC	Acquity UPLC	1260	NASCA2	NexeraXR	LC-20A	
LC カラム	メーカー	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Shodex	Thermo Scientific	Shodex	Shodex	
	型式	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Rspak JJ-50 2D	
	長さ	100 mm	100 mm	150 mm	100 mm	150 mm	150 mm	
	内径	3.0 mm	2.1 mm	2.0 mm	2.1 mm	2.0 mm	2.0 mm	
	粒径	3 μm	3 μm	5 μm	3 μm	5 μm	5 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B: 90%(0-10 min) 5% (10.5-19.5 min) 90% (20-25 min)	B: 95%(0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B: 85%(0-9 min) 50% (13-21 min) 85%(26-32 min)	B: 95%(0-12.5 min) 5% (22.5-27 min) 95%	B: 85%(0-9 min) 50% (13-21 min) 85%(26-32 min)	B: 85% (0-9 min) 50% (13-21 min) 85% (26-32 min)	
	流速	0.4 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3mL/min.	0.3 mL/min	
	カラム温度	35°C	35°C	40°C	40°C	40°C	40°C	
	サンプル温度	5°C	10°C	10°C	10°C	10°C	5°C	
	注入量	30 μL	30 μL	10 μL	10 μL	10 μL	20 μL	
	MS/MS	メーカー	島津製作所	Waters	Agilent	AB SCIEX	AB SCIEX	AB SCIEX
		型式	LCMS-8050	Acquity TQD	6460	API4000	6500	API4500
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		129>113	129>113	127>111	127>111	129>113	129>113	
確認イオン(m/z)		127>111	127>111	127>95	127>95	129>97	-	
溶出時間	5.79 min	6.2 min	6.46 min	6.83 min	6.47 min	6.15 min		

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (2/4)

項目	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L		
採水	採水場所	東京都文京区	埼玉県行田市小針	福岡県大野城市	東京都新宿区	神奈川県秦野市	広島市安佐北区	
	採水日	2016/7/5	2016/7/14	2016/8/2	2016/8/16	2016/9/14	2016/9/15	
LC	メーカー	島津製作所	Waters	島津製作所	Waters	島津製作所	島津製作所	
	型式	NexeraX2	e2695	UFLC XR	Acquity UPLC	Nexera X2	Prominence UFLC	
LC カラム	メーカー	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Shodex	Imtakt	Thermo Scientific	
	型式	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Scherzo SS-C18	Acclaim Trinity P1	
	長さ	100 mm	100 mm	100 mm	150 mm	150 mm	100 mm	
	内径	2.1 mm	2.1 mm	2.1 mm	2.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	
	粒径	3 μm	3 μm	3 μm	5 μm	3 μm	3 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	150 mM 酢酸アンモニウム /0.38% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	200mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B : 95% (0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B : 95% (0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B : 95% (0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B : 85% (0-9 min) 50% (13-21 min) 85% (26-32 min)	B : 90% (0-7 min) →5% (7.01-12 min) →95% (12.01-17 min)	B : 90% (0-10 min) →5% (10.5-19.5 min) →90% (20-25 min)	
	流速	0.3 mL/min	0.2 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.2 mL/min	
	カラム温度	40°C	35°C	35°C	40°C	40°C	35°C	
	サンプル温度	4°C	10°C	20°C	10°C	5°C	10°C	
	注入量	30 μL	50 μL	30 μL	30 μL	10 μL	50 μL	
	MS/MS	メーカー	島津製作所	Waters	AB SCIEX	Waters	島津製作所	島津製作所
		型式	LCMS-8050	Quattro micro API	API3200QTRAP	Xevo TQMS	LCMS-8050	LCMS-8040
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		127>111	127>111	129>113	129>113	127>111	127>111	
確認イオン(m/z)		127>95	-	129>97	127>111	-	129>113	
溶出時間	6.7 min	5.05 min	6.55 min	6.52 min	3.02 min	3.82 min		

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (3/4)

項目	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R		
採水	採水場所	宮城県仙台市太白区	神奈川県横浜市保土ヶ谷区	大阪市淀川区	大阪府大阪市	東京都小平市	埼玉県入間市	
	採水日	2016/9/23	2016/9/20	2016/9/21	2016/9/27	2016/9/28	2016/10/12	
LC	メーカー	Waters	Waters	Waters	Waters	Agilent	ジーエルサイエンス	
	型式	ACQUITY UPLC H-Class	ACQUITY UPLC H-Class	Acquity H class	H-Class	1260 Infinity series	LC800	
LC カラム	メーカー	Shodex	Shodex	Waters	Thermo Scientific	Shodex	ジーエルサイエンス	
	型式	Rspak JJ-50 2D	Rspak JJ-50 2D	XBridge BEH Amide	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	SYPRON AX-1	
	長さ	150 mm	150 mm	100 mm	50 mm	150 mm	100 mm	
	内径	2.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	3.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	
	粒径	5 μm	5 μm	2.5 μm	3 μm	5 μm	5 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	50 mM ギ酸アンモニウム 水溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	25 mM 酢酸アンモニウム 水溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B: 85%(0-9 min)→50% (13-21 min)→85%(26-32 min)	B: 75%(0-9 min)→50% (13-21 min)→75%(26-32 min)	B: 90%(0-0.3 min)→70% (2.0-8.5 min)→90% (8.6-11 min)	B: 95% (0-10 min) 50% (11-25 min) 95% (25-30 min)	B: 85% (0-9 min) 50% (13-21 min) 85% (26-32 min)	B: 40%	
	流速	0.3 mL/min	0.2 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.2 mL/min	
	カラム温度	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	
	サンプル温度	10°C	10°C	7°C	10°C	5°C	10°C	
	注入量	10 μL	50 μL	20 μL	10 μL	2 μL	10 μL	
	MS/MS	メーカー	Waters	Waters	Waters	Waters	Agilent	AB SCIEX
		型式	Xevo TQ	Xevo TQD	Xevo TQD	TQS-micro	G6470A	API4000QTrap
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		127>111	127>111	129>113	127>111	127>111	129>113	
確認イオン(m/z)		129>113	129>113	127>111	127>95	129>113	-	
溶出時間	5.7 min	6.58 min	2.70 min	3.8 min	6.34 min	3.0 min		

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (4/4)

項目	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W		
採水	採水場所	福山市御幸町	青森県八戸市	千葉県千葉市美浜区	神奈川県横浜市神奈川区	大阪市東淀川区	
	採水日	2016/10/7	2016/8/24	2016/10/17	2016/11/15	2016/12/8	
LC	メーカー	島津製作所	Waters	Waters	Thermo Scientific	Thermo Scientific	
	型式	Prominence	Aquity UPLC I-CLASS	ACQuity UPLC	UltiMate3000	Surveyor	
LC カラム	メーカー	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Shodex	Thermo Scientific	Thermo Scientific	
	型式	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Acclaim HAA	Acclaim Trinity P1	
	長さ	100 mm	100 mm	150 mm	50 mm	100 mm	
	内径	2.1 mm	3.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	3.0 mm	
	粒径	3 μm	3 μm	5 μm	3 μm	3 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B : 95% (0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B : 90% (0-10 min) 5% (10.5-19.5 min) 90% (20-25 min)	B : 60% (0-9 min) 50% (13-21 min) 60% (25-40 min)	B : 95% (0-4.5 min) 95% (5-9.5 min) 95% (10-16 min)	B : 97% (0-12.5 min) 97% (13-22 min) 97% (22.5-27 min)	
	流速	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.15 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	
	カラム温度	35°C	35°C	40°C	35°C	35°C	
	サンプル温度	5°C	5°C	4°C	5°C	10°C	
	注入量	30 μL	30 μL	15 μL	3 μL	10 μL	
	MS/MS	メーカー	AB SCIEX	Waters	Waters	Thermo Scientific	Thermo Scientific
		型式	API3000	Xevo TQ-S	Xevo TQ	TSQ Endura	TSQ Quantum Ultra
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		127>111	129>113	127>111	127>111	129>113	
確認イオン(m/z)		-	127>111	127>95	129>113	127>111	
溶出時間	6.53 min	6.27 min	7.09 min	3.00 min	7.75 min		

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 18 各機関の検量点の真度

濃度 (mg L ⁻¹)	真度 (%)																						
	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W
0.0005	100	93	86	92	117	102	80	77	93	82	87	92	109	81	103	97	98	118	84	72	82	104	101
0.001	102	98	97	97	107	99	100	94	97	88	96	100	109	89	101	104	99	104	85	94	96	101	111
0.002	99	101	97	97	100	100	102	106	102	93	100	92	100	101	91	101	102	107	99	120	99	97	116
0.005	101	100	102	104	98	95	103	103	101	93	98	100	95	104	98	100	100	102	106	95	102	99	95
0.01	100	101	102	100	98	103	99	99	100	112	104	103	101	100	104	99	100	94	100	101	101	101	95
0.02	100	100	100	100	100	99	-	-	-	98	99	99	-	100	99	100	100	101	100	-	100	100	101

表 19 各機関の検量点の併行精度 (RSD)

濃度 (mg L ⁻¹)	RSD (%)																						
	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W
0.0005	3.7	10	3.5	1.9	5.6	6.0	6.7	8.3	2.8	7.4	7.8	11	5.2	8.8	11	11	3.8	11	3.2	21	9.1	2.8	4.3
0.001	4.6	8.2	1.8	2.9	4.2	5.7	4.7	8.8	3.0	7.8	3.7	8.0	11	15	9.0	7.4	1.4	7.0	15	16	7.9	3.1	13
0.002	2.6	3.5	4.3	1.4	4.7	1.4	5.9	2.3	3.9	8.3	2.2	5.5	15	11	5.7	4.0	1.6	8.8	20	20	4.5	2.9	7.9
0.005	4.4	2.2	2.2	2.0	5.8	1.8	2.5	3.0	3.1	8.2	3.8	8.1	16	14	3.6	5.1	0.6	9.2	15	9	1.2	1.7	7.9
0.01	4.1	2.3	2.1	2.0	4.8	1.8	3.5	4.3	3.2	5.1	2.7	2.2	9.5	11	3.0	2.5	0.9	4.1	9.8	11	1.4	3.0	4.0
0.02	4.5	1.6	2.3	2.7	5.8	2.3	-	-	-	3.7	1.6	5.6	-	9.6	0.8	4.2	0.9	6.2	12	-	2.4	2.6	6.6

表 20 各機関の定量値

添加濃度 (mg L ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)																							
		機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W	
0.01	1	0.012	0.011	0.011	0.011	0.009	0.010	0.011	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.013	0.010	0.008	0.011	0.010	0.010	0.012	0.010	0.010	0.010	0.012	
	2	0.012	0.011	0.010	0.011	0.008	0.010	0.012	0.009	0.011	0.012	0.010	0.009	0.014	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.012	0.010	0.011	0.010	0.013	
	3	0.012	0.011	0.010	0.011	0.008	0.010	0.010	0.009	0.011	0.012	0.009	0.009	0.013	0.010	0.008	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.011	0.010	0.013	
	4	0.011	0.011	0.010	0.011	0.008	0.010	0.010	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.012	
	5	0.012	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.012	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.011	
	平均	0.012	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.011	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.012	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010	0.012	
0.001	1	0.0023	0.0019	0.0013	0.0011	0.0009	0.0013	0.0029	0.0009	0.0017	0.0042	0.0009	0.0011	0.0016	0.0012	0.0016	0.0021	0.0012	0.0010	0.0017	0.0013	0.0013	0.0011	0.0026	
	2	0.0024	0.0020	0.0013	0.0011	0.0009	0.0012	0.0029	0.0010	0.0017	0.0043	0.0009	0.0011	0.0016	0.0013	0.0017	0.0021	0.0012	0.0010	0.0019	0.0013	0.0012	0.0011	0.0026	
	3	0.0023	0.0020	0.0013	0.0011	0.0010	0.0013	0.0028	0.0010	0.0017	0.0044	0.0009	0.0010	0.0014	0.0013	0.0017	0.0022	0.0012	0.0010	0.0016	0.0013	0.0014	0.0011	0.0025	
	4	0.0022	0.0021	0.0013	0.0011	0.0009	0.0013	0.0027	0.0011	0.0017	0.0043	0.0009	0.0010	0.0015	0.0013	0.0016	0.0021	0.0012	0.0012	0.0015	0.0013	0.0013	0.0011	0.0026	
	5	0.0023	0.0020	0.0013	0.0011	0.0011	0.0013	0.0030	0.0009	0.0017	0.0043	0.0009	0.0011	0.0014	0.0012	0.0017	0.0020	0.0012	0.0011	0.0016	0.0013	0.0013	0.0011	0.0027	
	平均	0.0023	0.0020	0.0013	0.0011	0.0009	0.0013	0.0029	0.0010	0.0017	0.0043	0.0009	0.0011	0.0015	0.0012	0.0017	0.0021	0.0012	0.0011	0.0016	0.0013	0.0013	0.0011	0.0026	
0 (空試験)	1	0.0014	0.0010	0.0003	0.0000	N.D.	0.0002	0.0018	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0004	0.0001	0.0010	0.0014	0.0003	0.0001	0.0006	0.0003	0.0003	0.0002	0.0016	
	2	0.0014	0.0010	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0018	N.D.	0.0007	0.0033	N.D.	N.D.	0.0004	0.0002	0.0008	0.0013	0.0003	0.0002	0.0006	0.0003	0.0002	0.0002	0.0015	
	3	0.0013	0.0009	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0019	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0003	0.0002	0.0009	0.0013	0.0003	0.0002	0.0006	0.0003	0.0003	0.0002	0.0015	
	4	0.0014	0.0009	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0020	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0004	0.0001	0.0009	0.0012	0.0004	0.0002	0.0005	0.0003	0.0002	0.0002	0.0013	
	5	0.0013	0.0009	0.0002	0.0000	N.D.	0.0003	0.0018	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0003	0.0001	0.0010	0.0013	0.0003	0.0002	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.0013	
	平均	0.0013	0.0009	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0019	N.D.	0.0007	0.0033	N.D.	N.D.	0.0003	0.0001	0.0009	0.0013	0.0003	0.0002	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.0015	

N.D.: 不検出

表 21 各試験の併行精度 (RSD_r) と室間精度 (RSD_R)

添加濃度 (mg L^{-1})	RSD_r (%)																							RSD_R (%)
	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W	
0.01	1.8	2.1	1.4	1.2	0.83	1.2	9.8	1.4	1.0	0.46	4.0	4.5	13	2.9	7.2	3.6	1.2	4.4	14	0.68	2.6	1.3	7.0	9.0
0.001	6.1	6.2	2.1	1.9	6.6	3.8	10	7.5	2.9	7.6	4.1	6.1	8.6	6.0	7.8	6.7	2.5	8.2	14	1.6	8.7	2.6	7.7	10

表 22 対象農薬リスト掲載農薬類（旧 1 群農薬）のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
対 1	1,3-ジクロロプロベン (D-D)	542-75-6	C3H4Cl2	110.97	0.05	cis, trans 異性体をそれぞれ測定		予定	
対 2	ダラボン (2,2-DPA)	75-99-0	C3H4Cl2O2	142.97	0.08				予定
対 3	2,4-D (2,4-PA)	94-75-7	C8H6Cl2O3	221.04	0.03				予定
対 4	EPN	2104-64-5	C14H14NO4PS	323.31	0.004	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	EPN オキソン								予定
対 6	アシュラム	3337-71-1	C8H10N2O4S	230.24	0.2				予定
対 7	アセフェート	30560-19-1	C4H10NO3PS	183.16	0.006				予定
対 8	アトラジン	1912-24-9	C8H14ClN5	215.69	0.01				予定
対 9	アニロホス	64249-01-0	C13H19ClNO3PS2	367.85	0.003				予定
対 11	アラクロール	15972-60-8	C14H20ClNO2	269.77	0.03		予定		予定
対 12	イソキサチオン	18854-01-8	C13H16NO4PS	313.31	0.008	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	イソキサチオンオキソン								予定
対 13	イソフェンホス	25311-71-1	C15H24NO4PS	345.4	0.001	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	イソフェンホスオキソン								予定
対 14	イソプロカルブ (MIPC)	2631-40-5	C11H15NO2	193.25	0.01				予定
対 15	イソプロチオラン (IPT)	50512-35-1	C12H18O4S2	290.39	0.3				予定
対 16	イプロベンホス (IBP)	26087-47-8	C13H21O3PS	288.34	0.09				予定
対 17	イミノクタジン	57520-17-9	C24H53N7O6	355.57	0.006				
対 19	エスプロカルブ	85785-20-2	C15H23NOS	265.42	0.03				予定
対 20	エディフェンホス (EDDP)	17109-49-8	C14H15O2PS2	310.37	0.006				予定
対 21	エトフェンプロックス	80844-07-1	C25H28O3	376.5	0.08				予定
対 22	エトリジアゾール (エクロメゾール)	2593-15-9	C5H5Cl3N2OS	247.53	0.004				
対 23	エンドスルファン (ベンゾエピン)	115-29-7	C9H6Cl6O3S	406.92	0.01	α , β -エンドスルファン, 代謝物エンドスルフェート (ベンゾエピンスルフェート) の濃度を合計			
	エンドスルフェート (ベンゾエピンスルフェート)								予定
対 25	オキシソ銅 (有機銅)	10380-28-6	C18H12CuN2O2	351.85	0.03				予定
対 28	カフェンストロール	125306-83-4	C16H22N4O3S	350.44	0.008				予定

対 30	カルバリル (NAC)	63-25-2	C12H11NO2	201.23	0.05				予定
対 31	カルプロバミド	104030-54-8	C15H18Cl3NO	334.68	0.04				予定
対 32	カルボフラン	1563-66-2	C12H15NO3	221.26	0.005	カルボスルファンを含む			予定
対 34	キャプタン	133-06-2	C9H8Cl3NO2S	300.59	0.3				
対 36	グリホサート	1071-83-6	C3H8NO5P	169.07	2	代謝物アミノメチルリン酸 (AMPA) の濃度を原 体に換算して合計			
	アミノメチルリン酸 (AMPA)								
対 39	クロルニトロフェン (CNP)	1836-77-7	C12H6Cl3NO3	318.55	0.0001	CNP アミノ体の濃度を合計して CNP としての濃 度を算定			
	CNP-アミノ体								
対 40	クロルピリホス	2921-88-2	C9H11Cl3NO3PS	350.59	0.003	オキシソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	クロルピリホスオキシソン						予定		予定
対 41	クロロタロニル (TPN)	1897-45-6	C8Cl4N2	265.91	0.05				
対 44	ジウロン (DCMU)	330-54-1	C9H10Cl2N2O	233.1	0.02				予定
対 45	ジクロベニル (DBN)	1194-65-6	C7H3Cl2N	172.01	0.01				
対 46	ジクロルボス (DDVP)	62-73-7	C4H7Cl2O4P	220.98	0.008				予定
対 47	ジクワット	2764-72-9	C12H12N2	184.24	0.005				
対 48	ジスルホトン (エチルチオメトン)	298-04-4	C8H19O2PS3	274.39	0.004				
対 50	ジチオカルバメート系農薬				0.005	ジネブ, ジラム, チウラム, プロピネブ, ポリカ ーバメート, マンゼブ, マンネブの総称			
対 51	ジチオビル	97886-45-8	C15H16F5NO2S2	401.41	0.009				予定
対 53	シマジン (CAT)	122-34-9	C7H12ClN5	201.66	0.003				予定
対 54	ジメタメトリン	22936-75-0	C11H21N5S	255.38	0.02				予定
対 55	ジメトエート	60-51-5	C5H12NO3PS2	229.25	0.05				予定
対 56	シメトリン	1014-70-6	C8H15N5S	213.3	0.03				予定
対 57	ジメピベレート				0.003				予定
対 58	ダイアジノン	333-41-5	C12H21N2O3PS	304.35	0.005	オキシソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	ダイアジノンオキシソン								予定
対 59	ダイムロン	42609-52-9	C17H20N2O	268.36	0.8				予定

対 62	チウラム	137-26-8	C6H12N2S4	240.42	0.02				予定
対 63	チオジカルブ	59669-26-0	C10H18N4O4S3	354.46	0.08				予定
対 64	チオファネートメチル	23564-05-8	C12H14N4O4S2	342.39	0.3				
対 65	チオベンカルブ	28249-77-6	C12H16CINOS	257.78	0.02				予定
対 66	テルブカルブ (MBPMC)	1918-11-2	C17H27NO2	277.41	0.02				予定
対 67	トリクロピル	55335-06-3	C7H4Cl3NO3	256.47	0.006				予定
対 68	トリクロルホン (DEP)	52-68-6	C4H8Cl3O4P	257.44	0.03				予定
対 69	トリシクラゾール	41814-78-2	C9H7N3S	189.24	0.08				予定
対 70	トリフルラリン	1582-09-8	C13H16F3N3O4	335.29	0.06				予定
対 71	ナプロパミド	15299-99-7	C17H21NO2	271.36	0.03				予定
対 73	ピペロホス	24151-93-7	C14H28NO3PS2	353.48	0.0009				予定
対 77	ピリダフェンチオン	119-12-0	C14H17N2O4PS	340.34	0.002				予定
対 78	ピリプチカルブ	88678-67-5	C18H22N2O2S	330.45	0.02				予定
対 79	ピロキロン	57369-32-1	C11H11NO	173.22	0.05				予定
対 80	フィプロニル	120068-37-3	C12H4Cl2F6N4OS	437.15	0.0005				予定
対 81	フェニトロチオン (MEP)	122-14-5	C9H12NO5PS	277.23	0.003	オキソン体の濃度を原体に換算して合計			予定
	フェニトロチオンオキソン								予定
対 82	フェノブカルブ (BPMC)	3766-81-2	C12H17NO2	207.27	0.03				予定
対 84	フェンチオン (MPP)	55-38-9	C10H15O3PS2	278.32	0.006	酸化物それぞれの濃度を原体に換算して合計			予定
	MPP スルホキシド						予定		予定
	MPP スルホン						予定		予定
	MPP オキソン						予定		予定
	MPP オキシンスルホキシド						予定		予定
	MPP オキシンスルホン						予定		予定
対 85	フェントエート (PAP)	2597-03-7	C12H17O4PS2	320.36	0.007				予定
対 87	フサライド	27355-22-2	C8H2Cl4O2	271.92	0.1				予定
対 89	ブタミホス	36335-67-8	C13H21N2O4PS	332.36	0.02	オキソン体の濃度を原体に換算して合計			予定
	ブタミホスオキソン						予定		予定
対 90	ブプロフェジン	69327-76-0	C16H23N3OS	305.44	0.02				予定

対 92	プレチラクロール	51218-49-6	C17H26ClNO2	311.86	0.05				予定
対 93	プロシミドン	32809-16-8	C13H11Cl2NO2	284.14	0.09				予定
対 95	プロピコナゾール	60207-90-1	C15H17Cl2N3O2	342.23	0.05				予定
対 96	プロビザミド	23950-58-5	C12H11Cl2NO	256.13	0.05				予定
対 97	プロベナゾール	27605-76-1	C10H9NO3S	223.25	0.05				予定
対 98	プロモブチド	74712-19-9	C15H22BrNO	312.25	0.1				予定
対 99	ベノミル	17804-35-2	C14H18N4O3	290.32	0.02	MBC として測定			予定
対 100	ペンシクロン	66063-05-6	C19H21ClN2O	328.84	0.1				予定
対 103	ベンタゾン	25057-89-0	C10H12N2O3S	240.28	0.2				予定
対 104	ベンディメタリン	40487-42-1	C13H19N3O4	281.31	0.3				予定
対 105	ベンフラカルブ	82560-54-1	C20H30N2O5S	410.53	0.04				予定
対 106	ベンフルラリン (ベスロジン)	1861-40-1	C13H16F3N3O4	335.29	0.01				予定
対 109	マラチオン (マラソン)	121-75-5	C10H19O6PS2	330.35	0.05				予定
	マラオキソン							予定	予定
対 110	メコプロップ (MCP)	7085-19-0	C10H11ClO3	214.65	0.005				予定
対 111	メソミル	16752-77-5	C5H10N2O2S	162.21	0.03				予定
対 113	メタラキシル	57837-19-1	C15H21NO4	279.34	0.06				予定
対 114	メチダチオン (DMTP)	950-37-8	C6H11N2O4PS3	302.32	0.004				予定
対 115	メチルダイムロン	42609-73-4	C17H20N2O	268.36	0.03				予定
対 118	メフェナセット	73250-68-7	C16H14N2O2S	298.36	0.02				予定
対 119	メプロニル	55814-41-0	C17H19NO2	269.35	0.1				予定
対 120	モリネート	2212-67-1	C9H17NOS	187.3	0.005				予定

表 23 対象農薬リスト掲載農薬類（H25 に新規予定された農薬）のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
対 6	MCPA	94-74-6	C9H9ClO3	200.62	0.005				予定
対 10	アミトラス	33089-61-1	C19H23N3	293.42	0.006	加水分解			予定
	アミトラス代謝産物					検査法を検討中			予定
対 18	インダノファン	133220-30-1	C20H17ClO3	340.81	0.009				予定
対 24	オキサジクロメホン	153197-14-9	C20H19Cl2NO2	376.28	0.02	GC/MS では回収率高くなる	予定		予定
対 26	オリサストロピン	248593-16-0 248583-16-1	C18H25N5O5	391.4	0.1				予定
対 27	カズサホス	95465-99-9	C10H23PS2O2	270.4	0.0006				予定
対 29	カルタップ	15263-53-3	C7H15N3O2S2	237.34	0.3	ネライストキシンとして分析			予定
対 33	キノクラミン（ACN）	2797-51-5	C10H6ClNO2	207.61	0.005				予定
対 35	クミルロン	99485-76-4	C17H19ClN2O	302.8	0.03		予定		予定
対 37	グルホシネート	51276-47-2	C5H12NO4P	181.12	0.02				
対 38	クロメブロップ	84496-56-0	C16H15Cl2NO2	324.21	0.02				予定
対 42	シアナジン	21725-46-2	C9H13ClN6	240.7	0.004				予定
対 43	シアノホス（CYAP）	2636-26-2	C9H10NO3PS	243.22	0.003				予定
対 49	ジチアノン	3347-22-6	C14H4N2O2S2	296.32	0.03	加水分解			予定
対 52	シハロホップブチル	122008-85-9	C20H20FNO4	357.38	0.006				
対 60	ダゾメット	533-74-4	C5H10N2S2	162.28	0.01	MITC として分析			
対 61	チアジニル	223580-51-6	C11H10ClN3OS	267.73	0.1				予定
対 72	パラコート	1910-42-5	C12H14Cl2N2	257.16	0.005				
対 74	ピラクロニル	158353-15-2	C15H15ClN6	314.78	0.01				予定
対 75	ピラゾキシフェン	71561-11-0	C20H16Cl2N2O3	403.27	0.004				予定
対 76	ピラゾリネート（ピラゾレート）	58011-68-0	C19H16Cl2N2O4S	439.32	0.02	DTP に加水分解			予定
対 83	フェリムゾン	89269-64-7	C15H18N4	254.3	0.05	アスコルビン酸で分解			予定
対 86	フェントラザミド	158237-07-1	C16H20ClN5O2	349.82	0.01				予定
対 88	ブタクロール	23184-66-9	C17H26ClNO2	311.86	0.03				予定
対 91	フルアジナム	79622-59-6	C13H4Cl2F6N4O4	465.1	0.03				予定

対 94	プロチオホス	34643-46-4	C11H15Cl2O2PS2	345.24	0.004	固相抽出の回収率低い			
対 101	ベンゾピシクロン	156963-66-5	C22H20ClO2S	446.97	0.09	分解			予定
対 102	ベンゾフェナップ	82692-44-2	C22H20Cl2N2O3	431.32	0.005				予定
対 107	ベンフレゼート	68505-69-1	C12H16O4S	256.32	0.07				予定
対 108	ホスチアゼート	98886-44-3	C9H18NO3PS2	283.34	0.003				予定
対 112	メタム (カーバム)	137-42-8	C2H4NNaS2	129.17	0.01	MITC として分析			
対 116	メトミノストロピン	133408-50-1	C16H16N2O3	284.32	0.04	E 体のみ測定対象 (食品分野でも同じ)	予定		予定
対 117	メトリブジン	21087-64-9	C8H14N4OS	214.29	0.03				予定

表 24 要検討農薬類のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
要 1	アセタミプリド	135410-20-7	C10H11ClN4	222.67	0.2				予定
要 2	イミダクロプリド	138261-41-3	C9H10ClN5O2	255.67	0.1				予定
要 3	エチプロール				0.01				予定
要 4	クロルピクリン	76-06-2	CCl3NO2	164.38	-				
要 5	テブコナゾール	107534-96-3	C16H22ClN3O	307.82	0.07				予定
要 6	テフリルトリオン				0.002				予定
要 7	パラチオンメチル	298-00-0	C8H10NO5PS	263.21	0.04	特定毒物			
要 8	ヒドロキシイソキサゾール	10004-44-1	C4H5NO2	99.09	0.1				
要 9	ピラクロホス	77458-01-6	C14H18ClN2O3PS	360.8	-	食品衛生研究（農薬残留基準策定）(1996)から推定される目標値は0.003			予定
要 10	フルスルファミド	106917-52-6	C13H7Cl2F3N2O4S	415.17	-	食品衛生研究（農薬残留基準策定）(1996)から推定される目標値は0.003			予定
要 11	プロマシル	314-40-9	C9H13O2N2Br	261.12	0.05				予定
要 12	ベントキサゾン	110956-75-7	C17H17ClFNO4	353.78	0.6	LC/MS の感度悪い			予定
要 13	ホサロン	2310-17-0	C12H15ClNO4PS2	367.81	0.005				予定
要 14	メタアルデヒド				0.06		予定		
要 15	メチルイソチオシアネート (MITC)	556-61-6	C2H3NS	73.12	0.01	ダゾメット，メタム（カーバム）の反応生成物		予定	
要 16	メトラクロール	51218-45-2	C15H22ClNO2	283.8	0.2				予定

表 25 その他農薬類のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
他 1	2-クロロプロピオン酸メチル (MCPM)	2312-35-8	C19H26O4S	350.48	-				
他 2	2,4-DB	94-82-6	C10H10Cl2O3	249.1	-				
他 3	DBEDC	61607-82-7	C40H74CuN4O6S2	834.7	-	ピークが複数現れる			予定
他 4	MCPB エチル	10443-70-6	C13H17ClO3	256.73	0.08				
他 5	アシベンゾラル S メチル	135158-54-2	C8H6N2O5S	210.27	0.1	アシベンゾラル酸に分解			予定
他 6	アジムスルフロン	120162-55-2	C13H16N10O5S	424.4	0.2	回収率低い			予定
他 7	アミトロール	61-82-5	C2H4N4	84.08	0.003	回収率低い			予定
他 8	アメトリン	834-12-8	C9H17N5S	227.33	0.2				予定
他 9	イナベンフィド	82211-24-3	C19H15ClN2O2	338.8	0.3				予定
他 10	イマゾスルフロン	122548-33-8	C14H13ClN6O5S	412.81	0.2	回収率低い			予定
他 11	ウニコナゾール P	83657-17-4	C15H18ClN3O	291.78	0.04				予定
他 12	エトキシスルフロン	126801-58-9	C15H18N4O7S	398.39	0.1				予定
他 13	エトベンザニド	79540-50-4	C16H15Cl2NO3	340.21	0.1				予定
他 14	エンドタール	145-73-3	C8H10O5	186.17	-				
他 15	オキサジアルギル	39807-15-3	C15H14N2O3Cl2	341.2	0.02				予定
他 16	オキサミル	23135-22-0	C7H13N3O3S	219.26	0.05				予定
他 17	オキサリニック酸	14698-29-4	C13H11NO5	261.24	0.05				
他 18	キザロホップエチル	76578-14-8	C19H17ClN2O4	372.81	0.02	回収率高い			予定
他 19	クロチアニジン	210880-92-5	C6H8ClN5O2S	249.68	0.2				予定
他 20	クロマフェノジド	143807-66-3	C24H30N2O3	394.51	0.7				予定
他 21	クロルタルジメチル (TCTP)	1861-32-1	C10H6Cl4O4	331.97	-				
他 22	クロルピリホスメチル	5598-13-0	C7H7Cl3NO3PS	322.53	0.03				予定
他 23	シクロスルファムロン	136849-15-5	C17H19N5O6S	421.43	0.08	回収率低い			予定
他 24	ジクロフェンチオン (ECP)	97-17-6	C10H13Cl2O3PS	315.15	0.006				予定
他 25	シクロプロトリン	63935-38-6	C26H21Cl2NO4	482.37	0.008	LC/MS の感度悪い			
他 26	ジクロメジン	62865-36-5	C11H8Cl2N2O	255.1	0.05				予定

他 27	ジクロロプロップ	120-36-5	C9H8Cl2O3	235.07	0.06			予定
他 28	ジコホル(ケルセン)	115-32-2	C14H9Cl5O	370.49	0.06	第一種特定化学物質		
他 29	シノスルフロン	94593-91-6	C15H19N5O7S	413.41	0.2	回収率低い		予定
他 30	ジノテフラン	165252-70-0	C7H14N4O3	202.21	0.6			予定
他 31	ジフェノコナゾール	119446-68-3	C19H17Cl2N3O3	406.26	0.02			予定
他 32	シフルトリン	68359-37-5	C22H18Cl2FNO3	434.3	0.05	4本のピーク, 固相抽出の回収率低い		
他 33	ジフルベンズロン	35367-38-5	C14H9ClF2N2O2	310.69	0.03			予定
他 34	シプロコナゾール	113096-99-4 94361-06-5	C15H18ClN3O	291.77	0.02	2本のピーク面積を合計		予定
他 35	シプロジニル	121552-61-2	C14H15N3	225.29	0.07			予定
他 36	シベルメトリン	52315-07-8	C22H19Cl2NO3	416.31	0.1	4本のピーク, 固相抽出の回収率低い		予定
他 37	シメコナゾール	149508-90-7	C14H20FN3OSi	293.41	0.02			予定
他 38	ジメチルピンホス	2274-67-1	C10H10Cl3O4P	331.52	0.01	E体とZ体の両方を測定		予定
他 39	シラフルオフェン	105024-66-6	C25H29FO2Si	408.59	0.3	固相抽出の回収率低い		予定
他 40	シンメチリン	87818-31-3	C18H26O2	274.41	0.1			予定
他 41	スピノサド	168316-95-8	C42H71N1O9	734.04	0.06	加水分解		
他 42	セトキシジム	74051-80-2	C17H29NO3S	327.49	0.4			
他 43	チアクロブリド	111988-49-9	C10H9ClN4S	252.72	-			予定
他 44	チアメトキサム	153719-23-4	C8H10ClN5O3S	291.71	0.05		予定	予定
他 45	チオシクラム	31895-21-3	C5H11NS3	181.33	0.03			
他 46	チフルザミド	130000-40-7	C13H6Br2F6N2O2S	528.06	0.04			予定
他 47	テクロフタラム	76280-91-6	C14H5Cl6NO3	447.92	0.1			
他 48	テトラクロロルピンホス(CVMP)	22248-79-9	C10H9Cl4O4P	365.97	0.01			予定
他 49	テトラコナゾール	112281-77-3	C13H11Cl2F4N3O	372.1	-			予定
他 50	テブフェノジド	112410-23-8	C22H28N2O2	352.48	0.04			予定
他 51	トリネキサパックエチル	95266-40-3	C13H16O5	252.27	0.01			予定
他 52	トリフルミゾール	99387-89-0 68694-11-1	C15H15ClF3N3O	345.75	0.04	加水分解		予定
他 53	トルフェンピラド	129558-76-5	C21H22ClN3O2	383.87	0.01	固相抽出の回収率低い		予定

他 54	ナプロアニリド	52570-16-8	C19H17NO2	291.35	0.02			予定
他 55	ニテンピラム	150824-47-8	C11H15CIN4O2	270.72	1.3			予定
他 56	パクロブトラゾール	76738-62-0	C15H20CIN3O	293.8	0.05			予定
他 57	バリダマイシン	37248-47-8	C20H35NO13	497.5	-			
他 58	ビスピリバック	125401-92-5	C19H17N4NaO8	452.36	0.03	ビスピリバックナトリウム塩として測定		
他 59	ピメトロジン	123312-89-0	C10H11N5O	217.23	0.03			予定
他 60	ピラソスルフロエチル	93697-74-6	C14H18N6O7S	414.4	0.1	回収率低い		予定
他 61	ピリミノバックメチル	136191-64-5	C17H19N3O6	361.36	0.05	E 体と Z 体の両方を測定		予定
他 62	ピリモホスメチル	29232-93-7	C11H20N3O3PS	305.33	0.06			予定
他 63	ピレトリン	121-21-1, 121-29-9	C21H28O3	328.46	0.1			
他 64	フェノキサニル				0.02			予定
他 65	フェンバレレート	51630-58-1	C25H22ClNO3	419.91	0.04	固相抽出の回収率低い		
他 66	フラチオカルブ	65907-30-4	C18H26N2O5S	382.48	0.008	カルボフランに加水分解		
他 67	フラメトピル	123572-88-3	C17H20CIN3O2	333.81	0.02			予定
他 68	フルアジホップ P	83066-88-0	C15H12F3NO4	327.26	0.03			予定
他 69	プロパニル (DCPA)	709-98-8	C9H9Cl2NO	218.08	0.04			予定
他 70	プロバホス	7292-16-2	C13H21O4PS	304.34	0.001			予定
他 71	プロパルギット (BPPS)	2312-35-8	C19H26O4S	350.48	0.02	アスコルビン酸で分解		予定
他 72	プロヘキサジオン	127277-53-6	C10H10CaO5	250.27	0.5	プロヘキサジオンカルシウム塩として測定		
他 73	プロボキスル (PHC)	114-26-1	C11H15NO3	209.25	0.2			予定
他 74	プロメトリン	7287-19-6	C10H19N5S	241.36	0.06			予定
他 75	ペルメトリン	52645-53-1	C21H20Cl2O3	391.3	0.1	cis, trans 異性体をそれぞれ測定, 固相抽出の回収率低い		予定
他 76	ベンスルタップ	17606-31-4	C17H21NO4S4	431.6	0.09			
他 77	ベンダイオカルブ	22781-23-3	C11H13NO4	223.23	0.009	加水分解		予定
他 78	ホキシム	14816-18-3	C12H15N2O3PS	298.3	0.003			予定
他 79	ボスカリド	188425-85-6	C18H12Cl2N2O	343.21	0.1			予定
他 80	ミルネブ (チアジアジン)	3773-49-7	C12H22N4S4	350.58	-			
他 81	メタミドホス	10265-92-6	C2H8NO2PS	141.13	0.002	固相抽出の回収率低い		予定

他 82	メチルイソシアネート	624-83-9	C2H3NO	57.05	0.006			
他 83	モノクロトホス	6923-22-4	C7H14NO5P	223.17	0.002	固相抽出の回収率低い	予定	予定
他 84	リニュロン	330-55-2	C9H10Cl2N2O2	249.1	0.02			予定

表 26 除外農薬類のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
除 1	アゾキシストロピン	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.4	0.5				予定
除 2	イプロジオン	36734-19-7	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	330.17	0.3				予定
	イプロジオン代謝産物					国立衛研で現在検討中			予定
除 3	クロロネブ	2675-77-6	C ₈ H ₈ Cl ₂ O ₂	207.06	0.05				
除 4	シデュロン	1982-49-6	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	232.33	0.3				予定
除 5	テニルクロール	96491-05-3	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ O ₂ S	323.84	0.2				予定
除 6	トルクロホスメチル	57018-04-9	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ PS	301.13	0.2	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	トルクロホスメチルオキソン						予定		予定
除 7	ハロスルフロメチル	100784-20-1	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₆ O ₇ S	434.81	0.3				予定
除 8	ピフェノックス	42576-02-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ N ₂ O ₅	342.14	0.2				予定
除 9	ピリプロキシフェン	95737-68-1	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ O ₃	321.38	0.3		予定		予定
除 10	フラザスルフロ	104040-78-0	C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₅ S	407.33	0.03				予定
除 11	フルトラニル	66332-96-5	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ N ₂ O ₂	323.32	0.2				予定
除 12	ベンスリド (SAP)	741-58-2	C ₁₄ H ₂₄ N ₄ O ₄ PS ₃	397.51	0.1				予定
除 13	ベンスルフロメチル	83055-99-6	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	410.4	0.5				予定
除 14	ホセチル	15845-66-6	C ₂ H ₇ O ₃ P	110.05	2				予定

表 27 農薬類のデータベース開発状況まとめ

分類	GC	PT	LC
農薬 DB に既に登録済みの物質数 ()	153	0	0
農薬 DB にこれから登録予定の物質数 ()	17	2	204
完成版の農薬 DB の合計物質数 (+)	170	2	204
現在の農薬 DB のリスト掲載全農薬のカバー率	59%	0%	0%
完成版の農薬 DB のリスト掲載全農薬のカバー率	66%	1%	79%

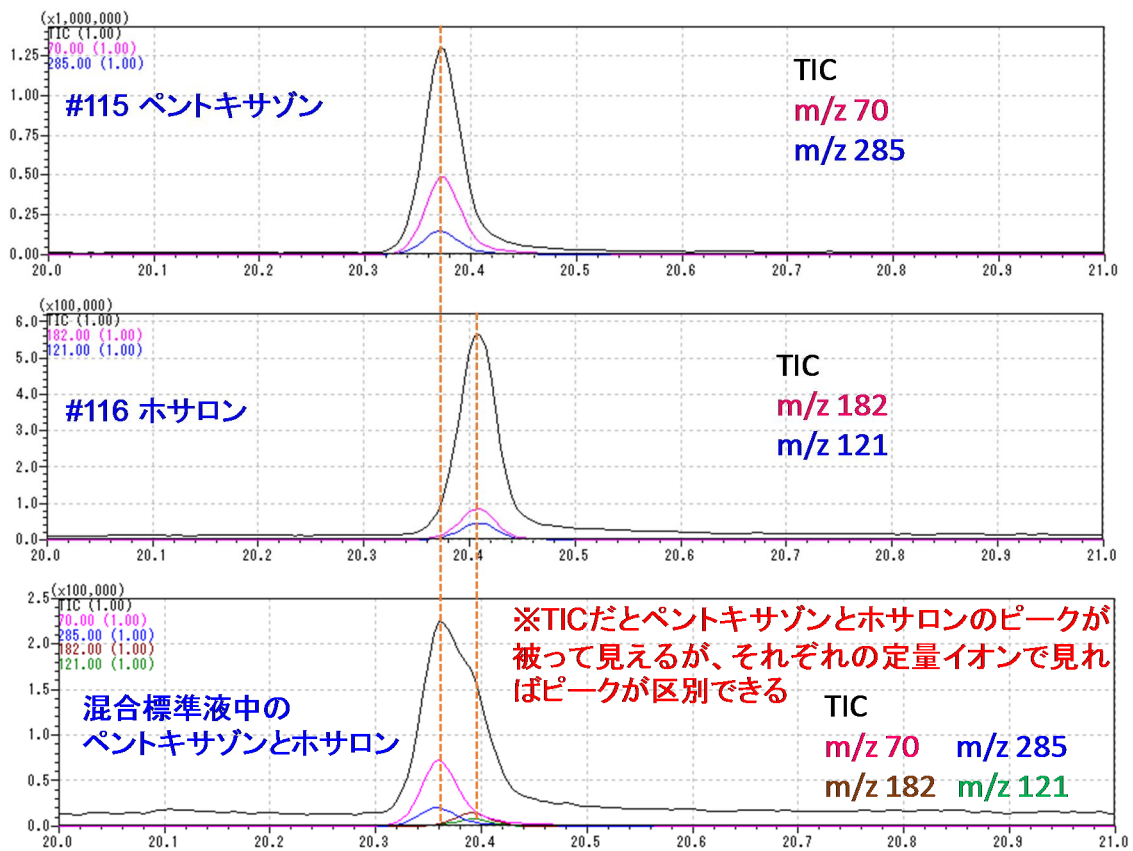


図8 保持時間が近かった農薬の代表的なクロマトグラム

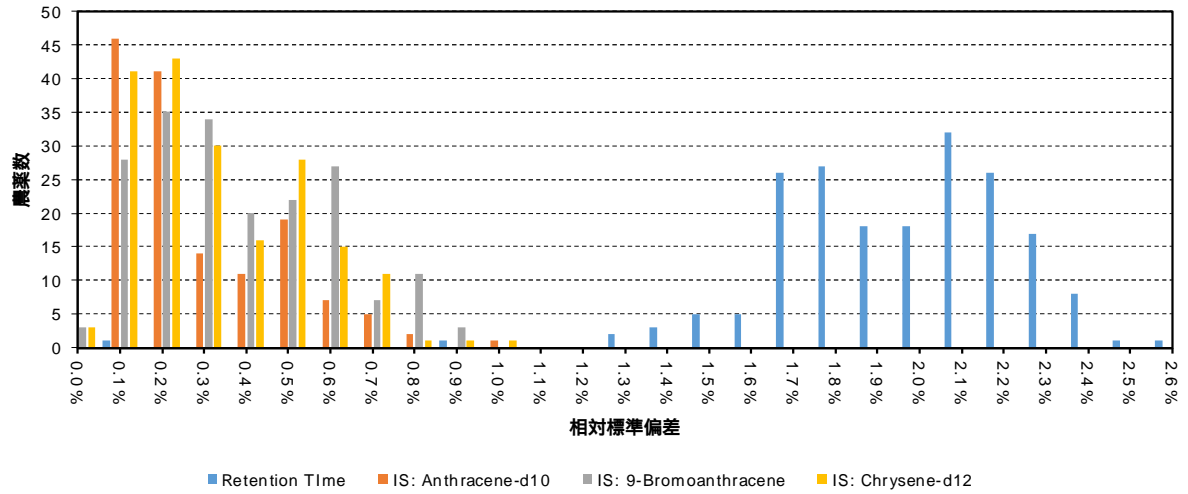


図9 各機関での保持時間と保持保持時間の比較

表28 GC-MSスクリーニング分析対象農薬類の概要

	化合物名	CAS No.	分子式	分子量
対4	EPN	2104-64-5	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.31
	EPNオキソン	2012-00-2	C ₁₄ H ₁₄ NO ₅ P	307.24
対7	アセフェート	30560-19-1	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	183.16
対8	アトラジン	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.69
対9	アニロホス	64249-01-0	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	367.85
対10	アミトラス	33089-61-1	C ₁₉ H ₂₃ N ₃	293.42
	アミトラス代謝産物	51550-40-4	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	198.69
対11	アラクロール	15972-60-8	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.77
対12	イソキサチオン	18854-01-8	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	313.31
	イソキサチオンオキソン	32306-29-9	C ₁₃ H ₁₆ NO ₅ P	297.24
対13	イソフェンホス	25311-71-1	C ₁₅ H ₂₄ NO ₄ PS	345.4
	イソフェンホスオキソン	31120-85-1	C ₁₅ H ₂₄ NO ₅ P	329.33
対14	イソプロカルブ (MIPC)	2631-40-5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.25
対15	イソプロチオラン (IPT)	50512-35-1	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	290.39
対16	イプロベンホス (IBP)	26087-47-8	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	288.34
対18	インダノファン-1	133220-30-1	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	340.81
対18	インダノファン-2	133220-30-1	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	340.81
対19	エスプロカルブ	85785-20-2	C ₁₅ H ₂₃ NOS	265.42
対20	エディフェンホス (EDDP)	17109-49-8	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	310.37
対21	エトフェンブロックス	80844-07-1	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	376.5
対22	エトリジアゾール (エクロメゾール)	2593-15-9	C ₅ H ₅ Cl ₃ N ₂ OS	247.53
対23	α-エンドスルファン (α-ベンゾエピン)	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.92
対23	β-エンドスルファン (β-ベンゾエピン)	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.92
対23	エンドスルフェート (ベンゾエピンスルフェート)	1031-07-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.92
対24	オキサジクロメホン	153197-14-9	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₂	376.28
対26	オリサストロピン	248593-16-0	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₅	391.4
	(5Z)-オリサストロピン	-	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₅	391.4
対27	カズサホス	95465-99-9	C ₁₀ H ₂₃ PS ₂ O ₂	270.4
対28	カフェンストロール	125306-83-4	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	350.44
対30	カルバリル (NAC)	63-25-2	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.23
対32	カルボフラン	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.26
対33	キノクラミン (ACN)	2797-51-5	C ₁₀ H ₆ ClNO ₂	207.61

対34	キャプタン	133-06-2	C ₉ H ₅ Cl ₃ NO ₂ S	300.59
対35	クミルロン	99485-76-4	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O	302.8
対38	クロメプロップ	84496-56-0	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂	324.21
対39	クロルニトロフェン (CNP)	1836-77-7	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ NO ₃	318.55
	CNP-アミノ体	26306-61-6	C ₁₂ H ₈ Cl ₃ NO	288.56
対40	クロルピリホス	2921-88-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.59
	クロルピリホスオキシソ	5598-15-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₄ P	334.52
対41	クロロタロニル (TPN)	1897-45-6	C ₅ Cl ₄ N ₂	265.91
対42	シアナジン	21725-46-2	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	240.7
対43	シアノホス (CYAP)	2636-26-2	C ₉ H ₁₀ NO ₃ PS	243.22
対45	ジクロベニル (DBN)	1194-65-6	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	172.01
対46	ジクロルボス (DDVP)	62-73-7	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	220.98
対48	ジスルホトン (エチルチオメトン)	298-04-4	C ₈ H ₁₀ O ₂ PS ₃	274.39
対51	ジチオビル	97886-45-8	C ₁₅ H ₁₆ F ₅ NO ₂ S ₂	401.41
対52	シハロホップブチル	122008-85-9	C ₂₀ H ₂₀ FNO ₄	357.38
対53	シマジン (CAT)	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.66
対54	ジメタメトリン	22936-75-0	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ S	255.38
対55	ジメトエート	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.25
対56	シメトリン	1014-70-6	C ₈ H ₁₅ N ₅ S	213.3
対57	ジメビレート	61432-55-1	C ₁₅ H ₂₁ NOS	263.40
対58	ダイアジノン	333-41-5	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.35
	ダイアジノンオキシソ	962-58-3	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₄ P	288.28
対65	チオベンカルブ	28249-77-6	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS	257.78
対66	テルブカルブ (MBPMC)	1918-11-2	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	277.41
対67	トリクロビル	55335-06-3	C ₇ H ₄ Cl ₃ NO ₃	256.47
対68	トリクロルホソ (DEP)	52-68-6	C ₄ H ₅ Cl ₃ O ₄ P	257.44
対69	トリシクラゾール	41814-78-2	C ₉ H ₇ N ₃ S	189.24
対70	トリフルラリン	1582-09-8	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.29
対71	ナプロバミド	15299-99-7	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	271.36
対73	ピペロホス	24151-93-7	C ₁₄ H ₂₈ NO ₃ PS ₂	353.48
対75	ピラソキシフェン	71561-11-0	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃	403.27
対77	ピリダフェンチオン	119-12-0	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	340.34
対78	ピリプチカルブ	88678-67-5	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	330.45
対79	ピロキロン	57369-32-1	C ₁₁ H ₁₁ NO	173.22
対80	フィプロニル	120068-37-3	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437.15
対81	フェントロチオン (MEP)	122-14-5	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS	277.23

	フェニトロチオンオキソン	2255-17-6	C ₉ H ₁₂ NO ₆ P	261.17
対82	フェノブカルブ (BPMC)	3766-81-2	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.27
対83	(E)-フェリムゾン	89269-64-7	C ₁₅ H ₁₈ N ₄	254.3
対83	(Z)-フェリムゾン	89269-64-7	C ₁₅ H ₁₈ N ₄	254.3
対84	フェンチオン (MPP)	55-38-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278.32
	MPPスルホキシド	3761-41-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS ₂	294.33
	MPPスルホン	3761-42-0	C ₁₀ H ₁₅ O ₅ PS ₂	310.33
	MPPオキソン	6552-12-1	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS	262.26
	MPPオキシンスルホキシド	6552-13-2	C ₁₀ H ₁₅ O ₅ PS	278.26
	MPPオキシンスルホン	14086-35-2	C ₁₀ H ₁₅ O ₆ PS	294.26
対85	フェントエート (PAP)	2597-03-7	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂	320.36
対87	フサライド	27355-22-2	C ₈ H ₂ Cl ₄ O ₂	271.92
対88	ブタクロール	23184-66-9	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.86
対89	ブタミホス	36335-67-8	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ O ₄ PS	332.36
	ブタミホスオキソン	56362-05-1	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ O ₅ P	316.29
対90	プロロフェジン	69327-76-0	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	305.44
対91	フルアジナム	79622-59-6	C ₁₃ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₄	465.1
対92	ブレチラクロール	51218-49-6	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.86
対93	プロシミドン	32809-16-8	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	284.14
対94	プロチオホス	34643-46-4	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₂ PS ₂	345.24
	プロチオホスオキソン	38527-91-2	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₃ PS	329.18
対95	プロビコナゾール	60207-90-1	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342.23
対96	プロピザミド	23950-58-5	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256.13
対97	プロベナゾール	27605-76-1	C ₁₀ H ₉ NO ₃ S	223.25
対98	プロモブチド	74712-19-9	C ₁₅ H ₂₂ BrNO	312.25
対100	ベンシクロン	66063-05-6	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O	328.84
対103	ベントソン	25057-89-0	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	240.28
対104	ベンディメタリン	40487-42-1	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281.31
対106	ベンフルラリン (ベスロジン)	1861-40-1	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.29
対107	ベンフレゼート	68505-69-1	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ S	256.32
対108	ホスチアゼート-1	98886-44-3	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	283.34
対108	ホスチアゼート-2	98886-44-3	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	283.34
対109	マラチオン (マラソン)	121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.35
	マラオキソン	1634-78-2	C ₁₀ H ₁₉ O ₇ PS	314.29
対113	メトラキシル	57837-19-1	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279.34
対114	メチダチオン (DMIP)	950-37-8	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	302.32

対115	メチルダイムロン	42609-73-4	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	268.36
対116	メトミノストロピン	133408-50-1	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	284.32
対117	メトリブジン	21087-64-9	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214.29
対118	メフェナセット	73250-68-7	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	298.36
対119	メプロニル	55814-41-0	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	269.35
対120	モリネート	2212-67-1	C ₉ H ₁₇ NOS	187.3
要1	アセタミプリド	135410-20-7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222.67
要5	テブコナゾール	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307.82
要7	パラチオンメチル	298-00-0	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS	263.21
要8	ヒドロキシイソキサゾール	10004-44-1	C ₄ H ₅ NO ₂	99.09
要9	ピラクロホス	77458-01-6	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₂ O ₃ PS	360.8
要10	フルスルファミド	106917-52-6	C ₁₃ H ₇ Cl ₂ F ₃ N ₂ O ₄ S	415.17
要11	プロマシル	314-40-9	C ₉ H ₁₃ O ₂ N ₂ Br	261.12
要12	ペントキサゾン	110956-75-7	C ₁₇ H ₁₇ ClFNO ₄	353.78
要13	ホサロン	2310-17-0	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	367.81
要14	メタアルデヒド	108-62-3	C ₈ H ₁₆ O ₄	176.21
要16	メトラクロール	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.8
他4	MCPBエチル	10443-70-6	C ₁₃ H ₁₇ ClO ₃	256.73
他8	アメトリン	834-12-8	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227.33
他11	ウニコナゾールP	83657-17-4	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291.78
他13	エトベンザニド	79540-50-4	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₃	340.21
他18	キザロホップエチル	76578-14-8	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	372.81
他21	クロルタルジメチル (TCIP)	1861-32-1	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₄	331.97
他22	クロルピリホスメチル	5598-13-0	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	322.53
他24	ジクロフェンチオン (ECP)	97-17-6	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ O ₃ PS	315.15
他26	ジクロメジン	62865-36-5	C ₁₁ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	255.1
他28	ジコホル (ケルセン)	115-32-2	C ₁₄ H ₆ Cl ₅ O	370.49
他31	ジフェノコナゾール	119446-68-3	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	406.26
他32	シフルトリン	68359-37-5	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃	434.3
他34	シプロコナゾール	94361-06-5	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291.77
他35	シプロジニル	121552-61-2	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225.29
他36	シベルメトリン	52315-07-8	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416.31
他37	シメコナゾール	149508-90-7	C ₁₄ H ₂₀ FN ₃ OSi	293.41
他38	(E)-ジメチルピホス	71363-52-5	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ O ₄ P	331.52
他38	(Z)-ジメチルピホス	67628-93-7	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ O ₄ P	331.52
他39	シラフルオフェン	105024-66-6	C ₂₅ H ₂₉ FO ₂ Si	408.59

他40	シンメチリン	87818-31-3	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	274.41
他43	チアクロプリド	111988-49-9	C ₁₀ H ₆ ClN ₄ S	252.72
他44	チアメトキサム	153719-23-4	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	291.71
他45	チオシクラム	31895-21-3	C ₅ H ₁₁ NS ₃	181.33
他46	チフルザミド	130000-40-7	C ₁₃ H ₆ Br ₂ F ₆ N ₂ O ₂₅	528.06
他48	テトラクロルピホス (CVMP)	22248-79-9	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₄ P	365.97
他49	テトラコナゾール	112281-77-3	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	372.1
他52	トリフルミゾール	68694-11-1	C ₁₅ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O	345.75
他53	トルフェンピラド	129558-76-5	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	383.87
他56	バクロブトラゾール	76738-62-0	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	293.8
他61	(E)-ピリミノバックメチル	136191-64-5	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₆	361.36
他61	(Z)-ピリミノバックメチル	136191-64-5	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₆	361.36
他62	ピリミホスメチル	29232-93-7	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	305.33
他63	ピレトリン I	121-21-1	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	328.46
他63	ピレトリン II	121-29-9	C ₂₂ H ₂₈ O ₅	372.45
他63	シネリン I	25402-06-6	C ₂₀ H ₂₈ O ₃	316.43
他63	シネリン II	121-20-2	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	360.44
他63	ジャスモリン I	4466-14-2	C ₂₁ H ₃₀ O ₃	330.46
他63	ジャスモリン II	1172-63-0	C ₂₂ H ₃₀ O ₅	374.47
他64	フェノキサニル	115852-48-7	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	329.22
他65	フェンバレレート-1	51630-58-1	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419.91
他65	フェンバレレート-2	51630-58-1	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419.91
他67	フラメトビル	123572-88-3	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	333.81
他69	プロバニル (DCPA)	709-98-8	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	218.08
他70	プロバホス	7292-16-2	C ₁₃ H ₂₁ O ₄ PS	304.34
他71	プロバリギット (BPPS)	2312-35-8	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S	350.48
他73	プロボキスル (PHC)	114-26-1	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209.25
他74	プロメトリン	7287-19-6	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.36
他75	cis-ベルメトリン	61949-76-6	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	391.29
他75	trans-ベルメトリン	61949-77-7	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	391.29
他77	ベンダイオカルブ	22781-23-3	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	223.23
他79	ボスカリド	188425-85-6	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343.21
他81	メタミドホス	10265-92-6	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	141.13
他83	モノクロトホス	6923-22-4	C ₇ H ₁₄ NO ₃ P	223.17
除1	アゾキシストロピン	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.4
除2	イプロジオン	36734-19-7	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	330.17

	イブロジオン代謝産物	63637-89-8	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330.17
除3	クロロネブ	2675-77-6	$C_8H_8Cl_2O_2$	207.06
除5	テニルクロール	96491-05-3	$C_{16}H_{18}ClNO_2S$	323.84
除6	トルクロホスメチル	57018-04-9	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	301.13
	トルクロホスメチルオキソン	97483-08-4	$C_9H_{11}Cl_2O_4P$	285.06
除8	ピフェノックス	42576-02-3	$C_{14}H_9Cl_2NO_5$	342.14
除9	ピリプロキシフェン	95737-68-1	$C_{20}H_{19}NO_3$	321.38
除11	フルトラニル	66332-96-5	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	323.32
除12	ベンスリド (SAP)	741-58-2	$C_{14}H_{24}NO_4PS_3$	397.51

表29 GC-MS測定条件

機 器	項 目	設 定
GC	カラム	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d, 0.25 μm)
	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	40 cm/s (流量一定 or 流速一定) 内径2.5 mmのカラムの場合は1.2 mL/minに相当する
	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 m/z 40 ~ 500の範囲でスキャンする
	インターフェイス温度	280°C
	イオン源温度	250°C

表 30 各農薬の検量線用標準溶液の調製方法

名 称	各農薬濃度 (mg/L)	添 加 量 (μL)				
		農薬標準液 A (10 mg/L)	農薬標準液 B (1 mg/L)	農薬標準液 C (0.1 mg/L)	3 種混合 内部標準液 (1 mg/L)	ジクロロ メタン
STD0	0	-	-	-	100	900
STD1	0.01	-	-	100	100	800
STD2	0.02	-	-	200	100	700
STD3	0.05	-	-	500	100	400
STD4	0.1	-	100	-	100	800
STD5	0.2	-	200	-	100	700
STD6	0.5	-	500	-	100	400
STD7	1	100	-	-	100	800
STD8	2	200	-	-	100	700
STD9	5	500	-	-	100	400

表 31 各機関で統一したモニターイオン

化合物名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
EPN	157	169
EPN オキシソ	141	77
アセフェート	136	94
アトラジン	200	58
アニロホス	125	226
アミトラス	121	162
アミトラス代謝産物	162	132
アラクロール	160	188
イソキサチオン	105	77
イソキサチオンオキシソ	105	161
イソフェンホス	58	121
イソフェンホスオキシソ	229	201
イソプロカルブ (MIPC)	121	136
イソプロチオラン (IPT)	118	162
イプロベンホス (IBP)	91	204
インダノファン-1	159	174
インダノファン-2	174	159
エスプロカルブ	91	71
エディフェンホス (EDDP)	109	173
エトフェンプロックス	163	135
エトリジアゾール	211	183
α-エンドスルファン	241	239
β-エンドスルファン	195	241
エンドスルフェート	272	274
オキサジクロメホン	187	274
オリサストロピン	116	58
(S)-オリサストロピン	116	58
カズサホス	159	158
カフェンストロール	100	72
カルバリル (NAC)	144	115
カルボフラン	164	149
キノクラミン (ACN)	207	172

化 合 物 名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
キャプタン	79	80
クミルロン	120	118
クロメブロップ	120	288
クロルニトロフェン (CNP)	317	319
CNP-アミノ体	108	287
クロルピリホス	97	197
クロルピリホスオキシソ	109	242
クロロタロニル (TPN)	266	264
シアナジン	212	68
シアノホス (CYAP)	109	243
ジクロベニル (DBN)	171	173
ジクロルボス (DDVP)	109	79
ジスルホトン	88	89
ジチオビル	354	306
シハロホップブチル	256	229
シマジ	201	68
シマジン (CAT)	201	68
ジメタメトリン	212	213
ジメトエート	87	93
シメトリン	213	170
ジメビベレート	119	118
ダイアジノン	137	179
ダイアジノンオキシソ	137	273
チオベンカルブ	100	72
テルブカルブ (MBPMC)	205	220
トリクロビル	210	212
トリクロルホ	109	79
トリシクラゾール	189	162
トリフルラリン	264	43
ナプロバミド	72	128
ピペロホス	122	140
ピラソキシフェン	105	91
ピリダフェンチオン	97	340
ピリプチカルブ	165	108
ピロキロン	173	130

化合物名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
フィプロニル	367	369
フェニトロチオン (MEP)	125	109
フェニトロチオンオキソン	109	244
フェノブカルブ (BPMC)	121	150
(E)-フェリムゾン	239	132
(Z)-フェリムゾン	239	132
フェンチオン (MPP)	278	125
MPP スルホキシド	278	125
MPP スルホン	125	310
MPP オキソン	262	109
MPP オキソンスルホキシド	109	262
MPP オキソンスルホン	109	215
フェントエート (PAP)	91	274
フサライド	243	241
ブタクロール	176	160
ブタミホス	286	96
ブタミホスオキソン	244	216
ブプロフェジン	105	57
フルアジナム	387	417
ブレチラクロール	162	176
プロシミドン	96	67
プロチオホス	113	162
プロチオホスオキソン	162	97
プロピコナゾール-1	173	69
プロピコナゾール-2	173	69
プロピザミド	173	175
プロベナゾール	130	103
プロモブチド	119	120
ベンシクロン	125	180
ベнтаゾン	119	198
ベンディメタリン	252	57
ベンフルラリン	292	264
ベンフレセート	163	121
ホスチアゼート-1	195	97

化 合 物 名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
ホスチアゼート-2	195	41
マラチオン	127	93
マラオキソン	127	99
メタラキシル	206	45
メチダチオン (DMIP)	145	85
メチルダイムロン	107	106
メトミノストロピン	191	77
メトリブジン	198	41
メフェナセツト	192	77
メプロニル	119	91
モリネート	126	55
アセタミプリド	56	152
テブコナゾール	125	70
パラチオンメチル	109	125
ヒドロキシイソキサゾール	99	43
ピラクロホス	194	139
フルスルファミド	179	243
プロマシル	207	205
ベントキサゾン	70	285
ホサロン	182	121
メタアルデヒド	89	87
メトラクロール	162	238
MCPB エチル	87	115
アメトリン	227	212
ウニコナゾールP	234	70
エトベンザニド	179	59
キザロホップエチル	299	372
クロルタルジメチル (TCIP)	301	299
クロルピリホスメチル	286	125
ジクロフェンチオン (ECP)	223	279
ジクロメジン	254	256
ジコホル	139	141
ジフェノコナゾール-1	265	323
ジフェノコナゾール-2	265	323

化合物名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
シフルトリン-1	163	206
シフルトリン-2	163	206
シフルトリン-3	163	206
シフルトリン-4	163	206
シプロコナゾール-1	222	139
シプロコナゾール-2	222	139
シプロジニル	224	225
シベルメトリン-1	163	181
シベルメトリン-2	163	181
シベルメトリン-3	163	181
シベルメトリン-4	163	181
シメコナゾール	121	73
(E)-ジメチルピンホス	295	109
(Z)-ジメチルピンホス	295	109
シラフルオフェン	179	286
シンメチリン	105	43
チアクロプリド	101	126
チアメトキサム	212	132
チオシクラム	71	135
チフルザミド	194	166
テトラクロルピンホス	109	331
テトラコナゾール	336	338
トリフルミゾール	73	43
トルフェンピラド	171	197
バクロブトラゾール	236	125
(E)-ピリミノバックメチル	302	256
(Z)-ピリミノバックメチル	302	256
ピリミホスメチル	290	276
ピレトリン-1	133	123
ピレトリン-2	133	161
シネリン-1	123	81
シネリン-2	107	93
ジャスモリン-1	123	91
ジャスモリン-2	107	93

フェノキサニル	189	139
フェンバレレート-1	125	167
フェンバレレート-2	125	167
フラメトビル	157	159
プロパニル (DCPA)	161	163
プロバホス	220	140
プロバルギット (BPPS)-1	135	64
プロバルギット (BPPS)-2	135	107
プロボキスル (PHC)	110	152
プロメトリン	241	184
cis-ベルメトリン	183	163
trans-ベルメトリン	183	163
ベンダイオカルブ	151	126
ボスカリド	140	112
メタミドホス	94	95
モノクロトホス	127	67
アゾキシストロビン	344	75
イプロジオン	314	56
イプロジオン代謝産物	187	127
クロロネブ	191	193
テニルクロール	127	288
トルクロホスメチル	265	93
トリクロホスメチルオキシソ	249	251
ピフェノックス	341	75
ピリプロキシフェン	136	77
フルトラニル	173	145
ベンスリド (SAP)	77	141

表 32 真度と農薬数

	低濃度 (0.01 ~ 0.5 mg/L)		中濃度 (0.1 ~ 2.0 mg/L)		高濃度 (1.0 ~ 5.0 mg/L)	
	*1	×*2		×		×
アントラセン-d ₁₀	66	99	64	108	103	68
9-プロモアントラセン	70	97	69	103	97	75
クリセン-d ₁₂	58	109	69	103	84	88

*1:すべての機関で真度が 50 ~ 200%

*2: 1 機関でも真度が 50%未満または 200%超

表33 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34 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35 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 36 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

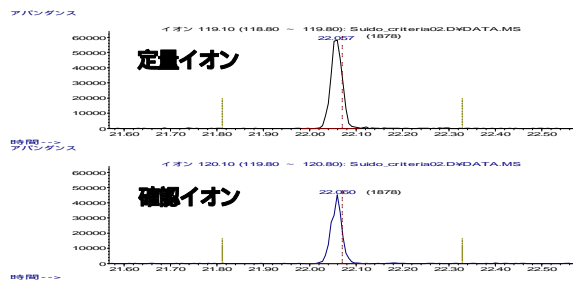
表37 マトリックス負荷による水道クライテリアの定量比率の変化(%)

	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

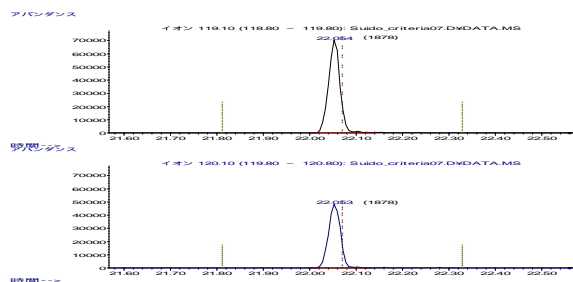
表38 マトリックス負荷による水道クライテリアの保持時間差の変化(秒)

	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

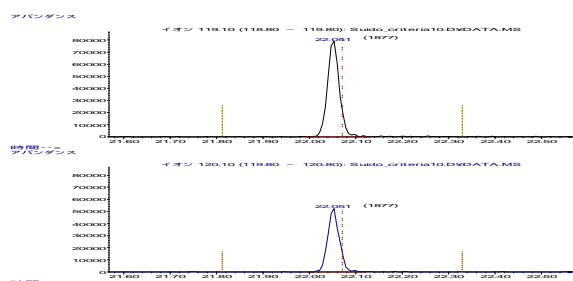
Inj0(初回測定時)



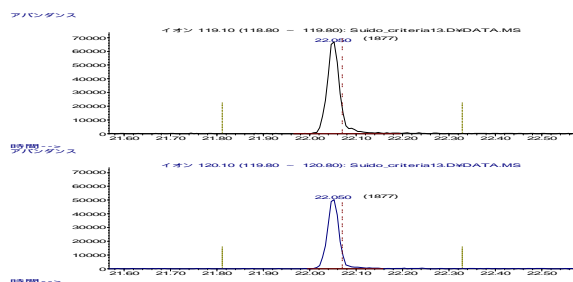
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

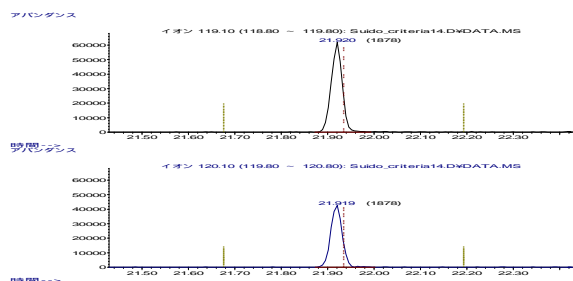
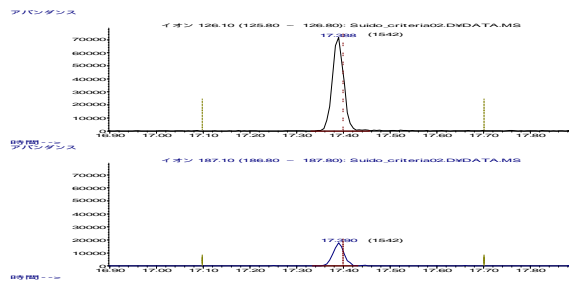
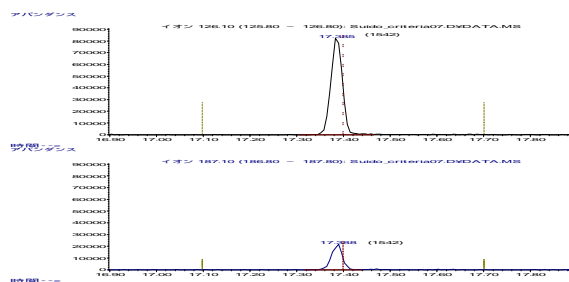


図10 マトリックス負荷によるプロモブチド (水道クライテリア) の定量値の変化

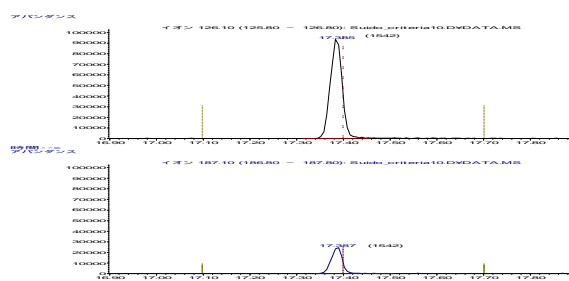
Inj0(初回測定時)



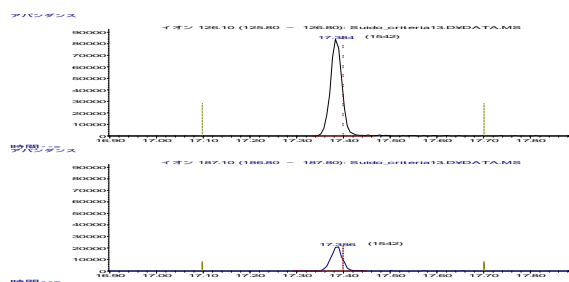
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

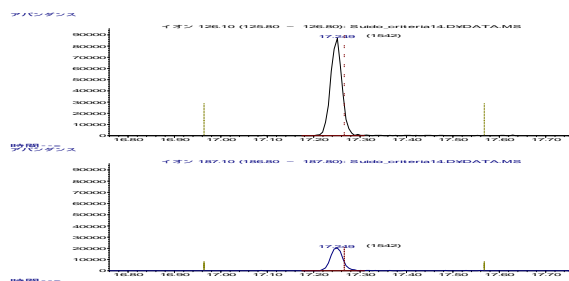
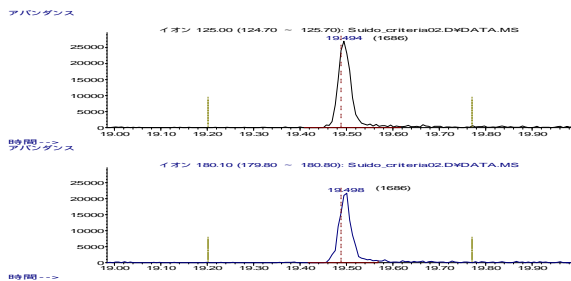
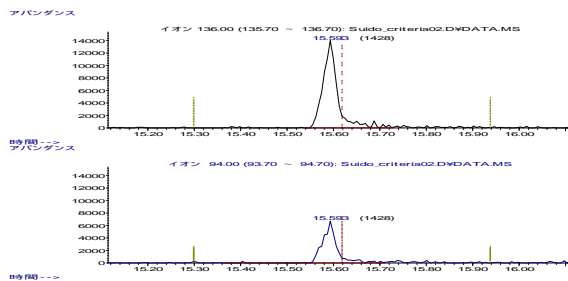


図11 マトリックス負荷によるモリネート (水道クライテリア) の定量値の変化

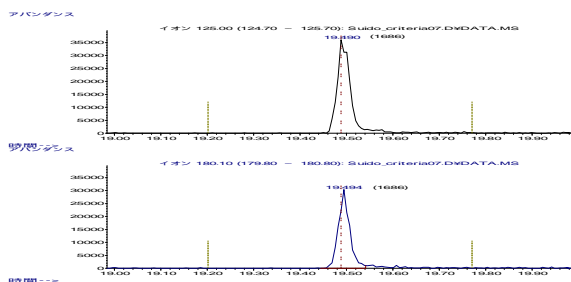
Inj0(初回測定時)



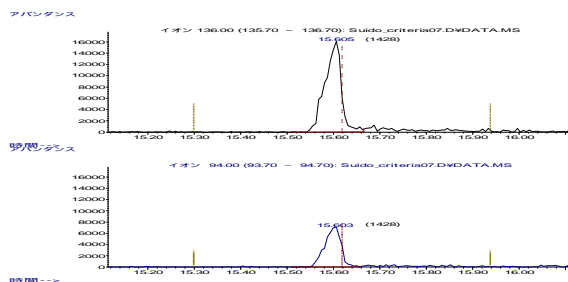
Inj0(初回測定時)



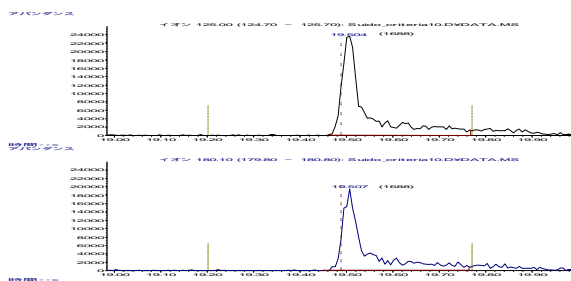
Inj100



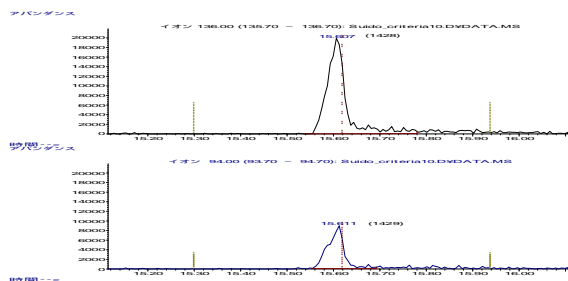
Inj100



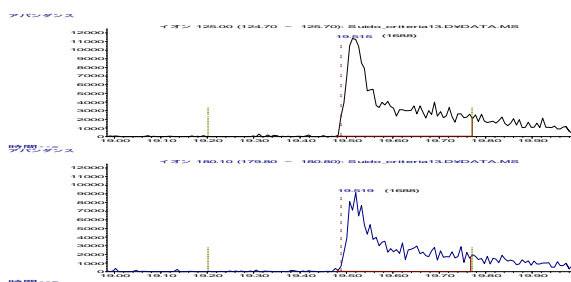
Inj180



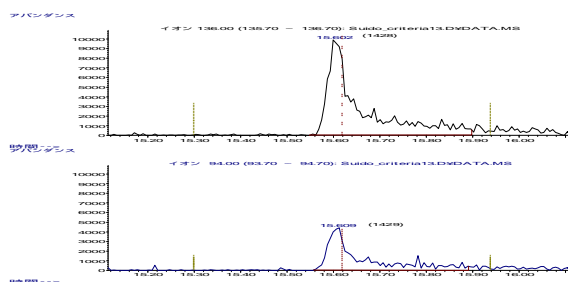
Inj180



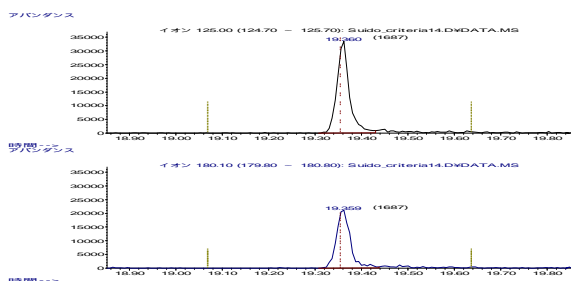
Inj260



Inj260



メンテナンス直後



メンテナンス直後

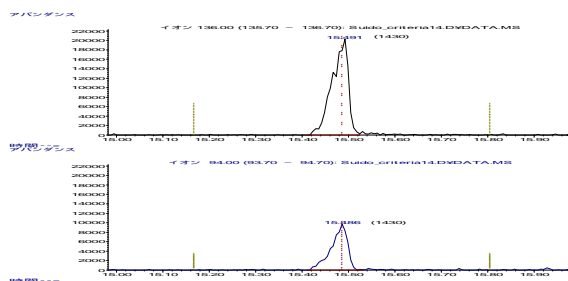


図12 マトリックス負荷によるベンシクロン (水道クライテリア) の定量値の変化

図13 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

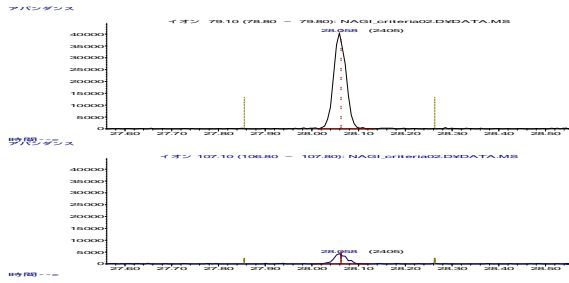
表 39 マトリックス負荷による市販クライテリアの定量比率の変化 (%)

	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

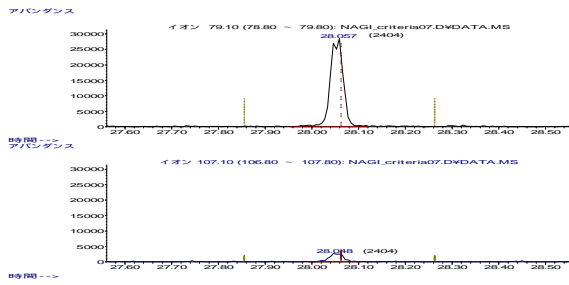
表 40 マトリックス負荷による市販クライテリアの保持時間差の変化(秒)

	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

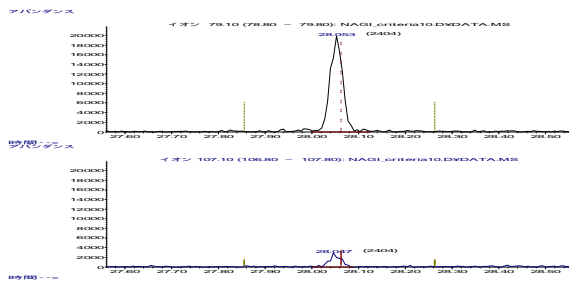
Inj0(初回測定時)



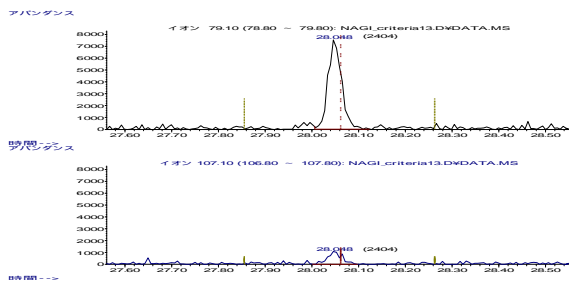
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

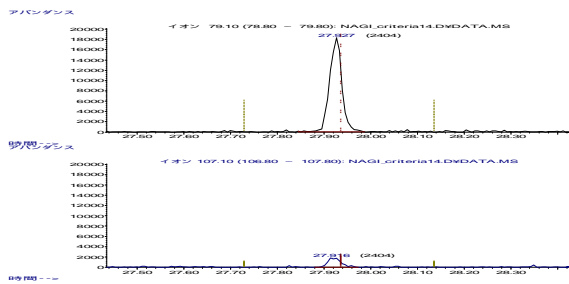
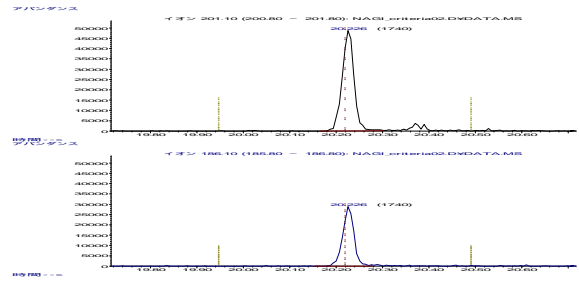
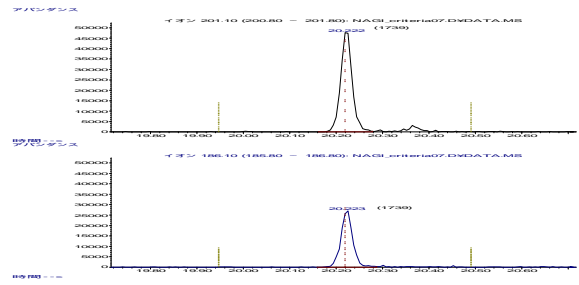


図14 マトリックス負荷によるキャプタホール(市販クライテリア)の定量値の変化

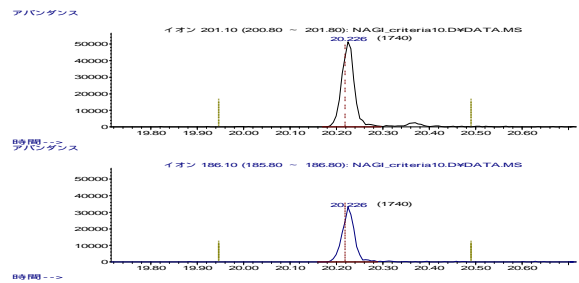
Inj0(初回測定時)



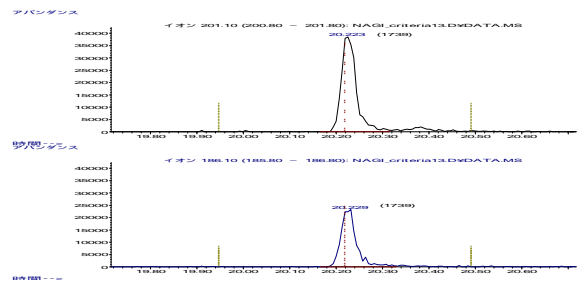
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

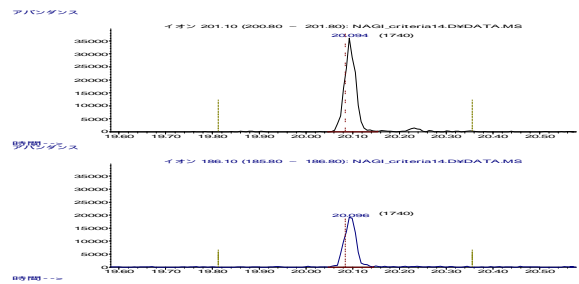
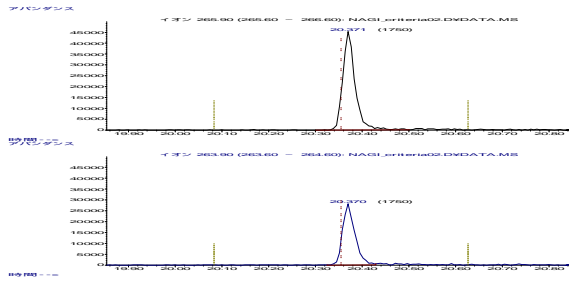
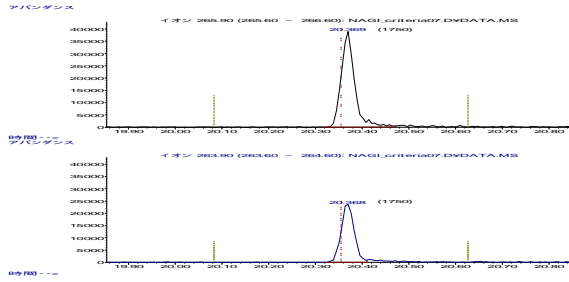


図15 マトリックス負荷によるシマジン(市販クライテリア)の定量値の変化

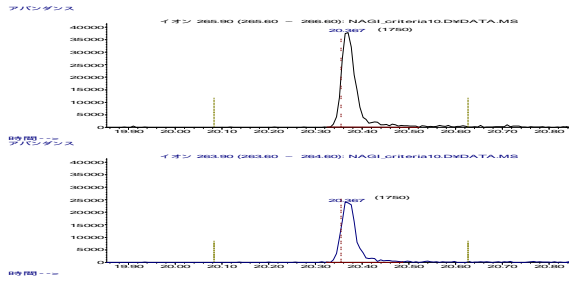
Inj0(初回測定時)



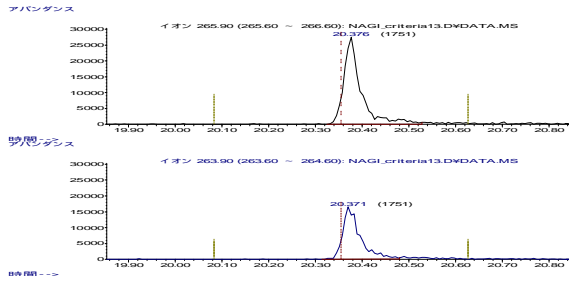
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

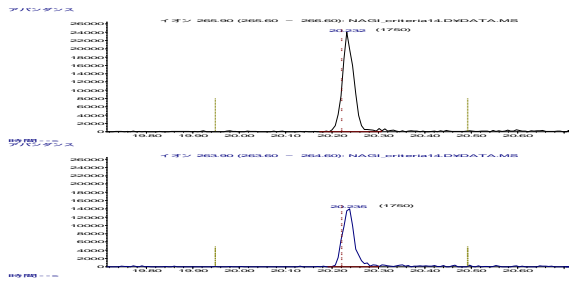
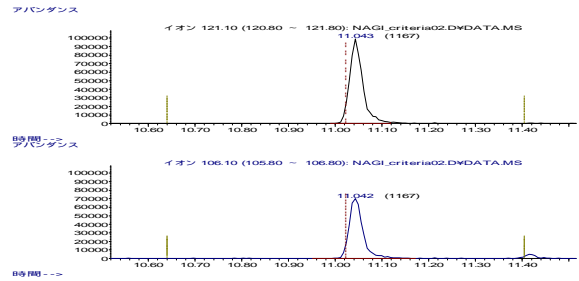
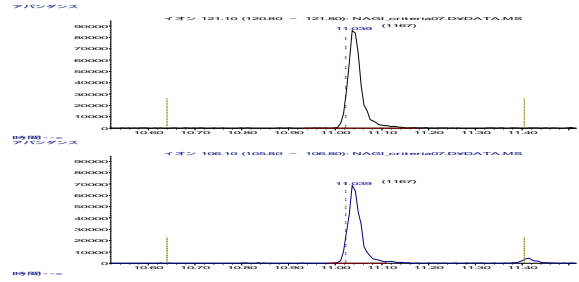


図16 マトリックス負荷によるペンタクロロフェノール(市販クライテリア)の定量値の変化

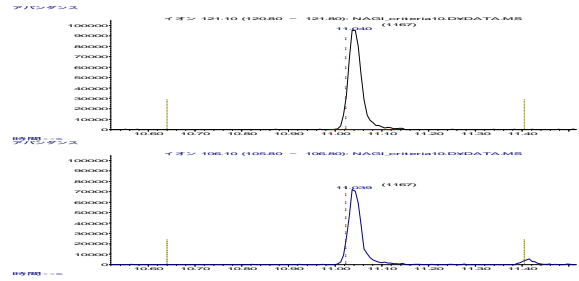
Inj0(初回測定時)



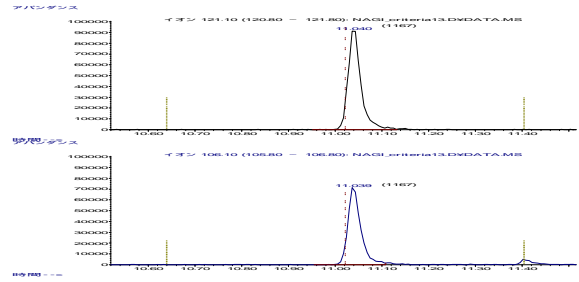
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

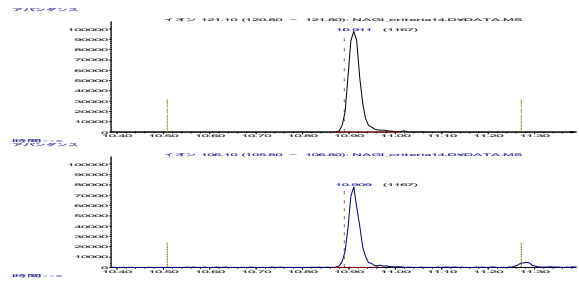


図17 マトリックス負荷による2,6-ジメチルアニリン(市販クライテリア)の定量値の変化

研究成果の刊行に関する一覧表

書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
Matsui Y, Asami M, et al.,	3.6.3 Selecting pesticides for consideration in HIs on the basis of risk ranking and detection frequency. APPENDIX 5: Detailed case study for the use of the WHO/IPCS framework to select pesticides for consideration in hazard indices on the basis of risk ranking and detection frequency	Ruth Bevan and John Fawell	Chemical Mixtures in Source Water and Drinking-Water	World Health Organization	Geneva	2017	20,63-65
Kosaka K	Analysis of oxyhalides and haloacetic acids in drinking water using IC- MS and IC- ICP-MS	Rajmund Michalski	Application of IC- MS and IC- ICP-MS in Environmental Research	John Wiley & Sons	NJ, USA	2016	152-177

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
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
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Yamashita, R.	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	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
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
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	198	68-74	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
Kamata M, Asami M, Matsui Y.	Presence of the β -triketone herbicide tefuryltrione in drinking water sources and its degradation product in drinking waters	Chemosphere	178	333-339	2017
小坂浩司, 浅見真理, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 秋葉道宏	全国の水道事業を対象とした農薬類の測定計画と検出状況の関連解析	水環境学会誌	40(3)	125-133	2017

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Murai, K.	Assessment of the efficacy of membrane filtration processes to remove human enteric viruses and the suitability of bacteriophages and a plant virus as surrogates for those viruses.	Water Research	115	29-39	2017
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Murai, K. and Aochi, A.	Elimination of representative contaminant candidate list viruses, coxsackievirus, echovirus, hepatitis A virus, and norovirus, from water by coagulation processes.	Journal of Hazardous Materials	326	110-119	2017
Kuroki T, Watanabe Y, Teranishi H, Izumiyama S, Amemura-Maekawa J, Kura F.	Legionella prevalence and risk of legionellosis in Japanese households	Epidemiol Infect	145(7)	1398-1408	2017
橋本温、土岡宏彰、泉山信司、中野勲、遠藤卓郎	最確数法を用いた簡便なクリプトスポリジウム計数法の開発	環境技術	46(11)	601-608	2017
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	Water Research	125,	332-340	2017
Matsushita T., Matsui Y., Ikekame S., Sakuma M. and Shirasaki N.	Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction	Environmental Science & Technology	51	4541-4548	2017
Kosaka K., Nakai T., Hishida Y., Asami M., Ohkubo K. and Akiba M.	Formation of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination	Water Research,	110	48-55	2017

清宮佳幸, 安田英幸, 篠原成子, 植田雄大, 小坂浩司, 浅見真理	浄水における結合塩素生成の原因物質と挙動について	水道協会雑誌	998	2-12	2017
中井喬彦, 森岡弘幸, 畠孝欣, 小坂浩司, 浅見真理, 池田和弘, 越後信哉, 秋葉道宏	水道原水における2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン生成能と他の水質項目との関連性の評価	水道協会雑誌	995	3-16	2017
小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏	ミックスモードカラムを用いた液体クロマトグラフタンデム質量分析計による水道水中の臭素酸イオンと八口酢酸の一斉分析法の検討	水道協会雑誌	86(2)	2-12	2017
中村暁彦, 細田耕, 加々郁子, 勢川利治	花火大会が水道原水及び給水における過塩素酸濃度を与える影響	水道協会雑誌	86(1)	2-10	2017
高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘	水道水中テフリルトリオンの液体クロマトグラフィー-質量分析法の検討と妥当性評価	大阪健康安全基盤研究所研究年報	1	67-72	2017
小林憲弘, 小坂浩司, 浅見真理, 中川慎也, 木下輝昭, 高木総吉, 中島孝江, 古川浩司, 中村弘揮, 工藤清惣, 粕谷智浩, 土屋かおり, 寺中郁夫, 若月紀代子, 加登優樹, 小関栄一郎, 井上智, 村上真一, 金田智, 関桂子, 北本靖子, 堀池秀樹, 米久保淳, 清水尚登, 高原玲華, 齊藤香織, 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臭素酸分析条件の検討と妥当性評価	水環境学会誌	40(6)	223-233	2017
佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理, 鎌田素之	神奈川県相模川流域における河川水及び水道水のネオニコチノイド系農薬等の実態調査	水環境学会誌	39	153-62	2016

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Marubayashi, T. and Murai, K.	Investigation of enteric adenovirus and poliovirus removal by coagulation processes and suitability of bacteriophages MS2 and φX174 as surrogates for those viruses	Science of the Total Environment	563-564	29-39.	2016
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Marubayashi, T.	Effect of coagulant basicity on virus removal from water by polyferric chloride	Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA	65(4)	322-329	2016
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Ohno, K.	Characterization of recombinant norovirus virus-like particles and evaluation of their applicability to the investigation of norovirus removal performance in membrane filtration processes	Water Science and Technology: Water Supply	16(3)	737-745.	2016
泉山信司、遠藤卓郎	水道における人への危害が問題となる病原微生物とその対策	水環境学会誌	39(2)	54-58	2016
Asami, T., Katayama, H., Torrey, J. R., Visvanathan, C. and Furumai, H.	Evaluation of virus removal efficiency of coagulation-sedimentation and rapid sand filtration processes in a drinking water treatment plant in Bangkok, Thailand	Water Research	101	84-94	2016
Kosaka K., Ohkubo K. and Akiba M.	Occurrence and formation of haloacetamides from chlorination at water purification plants across Japan	Water Research	106	470-476	2016

<p>小林憲弘, 鈴木俊也, 小杉有希, 菱木麻佑, 加登優樹, 金田智, 植田紘行, 河相暢幸, 北本靖子, 土屋かおり, 木村慎一, 古川浩司, 岩間紀知, 中村弘揮, 粕谷智浩, 堀池秀樹, 京野完, 高原玲華, 馬場紀幸, 佐藤信武, 久保田領志, 五十嵐良明</p>	<p>液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価</p>	<p>水環境学会誌</p>	<p>39(6)</p>	<p>211-224</p>	<p>2016</p>
--	---	---------------	--------------	----------------	-------------