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

# 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

（19LA1005）

令和3年度　総括･分担研究報告書

研究代表者　松井 佳彦（北海道大学）

令和4（2022）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

# 化学物質等の検出状況を踏まえた
# 水道水質管理のための総合研究

（19LA1005）

令和３度　総括･分担研究報告書

研究代表者　松井　佳彦

令和４（２０２２）年　３月

目　　次

令和３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）
総括研究報告書

# 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

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

浄水処理プロセスにおけるウイルス除去を示す遺伝子マーカーとしてトウガラシ微斑ウイルス（PMMoV）の有効性を検討してきた．この中で水道原水において PMMoV よりも高濃度で検出される場合が見られたロタウイルス A（RVA）ではウシやブタの RVA 遺伝子型が高頻度であったが，ヒトの遺伝子型が優占する試料も一部にあった．PMMoV はろ過水で 4.8–43%，浄水で 9.5–48%の試料から検出され，濃度の最大値はろ過水，浄水ともに 3.4 $log_{10}$ copies/L だった．塩素耐性が高いコクサッキーウイルス B5 型（CVB5）の 9 log 不活化に必要な CT 値は 40 mg-$Cl_2$·min/L（pH7.0），100 mg-$Cl_2$·min/L（pH8.0）であり，配水池出口までで確保可能な値であった．水道事業体の水質担当者がろ過水や浄水中の PMMoV を検査することを想定し，PMMoV を添加した水道水試料を用いて検査方法を検討した結果，40 mL の試料から 40 µL の核酸を抽出・精製するキットを用いることで，水道水に $10^3$ copies/L のオーダーで含まれる PMMoV を検出できることがわかった．

従属栄養細菌数は一般細菌数よりも細菌類再増殖の影響を受けやすく，目標値設定には細菌類の再増殖を考慮した上で検証する必要があることが示された．続いて，残留塩素消失過程を模擬した微生物再増殖試験を実施した結果，塩素処理試料においてレジオネラ属菌の安定的な再増殖は確認できなかったが，自由活性アメーバ(FLA)は多くの試料で再増殖が起こることが確認された．従属栄養細菌数が FLA 再増殖の先行指標となりうる可能性が指摘された．レジオネラ属菌の再増殖は週 1 回以上の塩素接触によって抑制される可能性が示された．

耐塩素性病原微生物の検査における精度管理を例示し，検査技術の維持に資することが確認されたが，定期的な訓練の必要性も認識された．

令和 2 農薬年度の農薬製剤出荷量は昨年とほぼ同じであったが，登録農薬原体数は増加が続いている．令和 3 年度の研究班による農薬類の実態調査では，最大検出濃度は原水で 5 農薬が 1 µg/L 超過，浄水では 8 農薬が 0.1 µg/L 超過であった．個別農薬評価値は原水ではテフリルトリオンが 0.80 と高い値であった．イプフェンカルバゾンは浄水においても比較的高い濃度，頻度で検出された．21 種の有機フッ素化合物 PFAS の全国の浄水場の実態調査を行ったところ，一部の有機フッ素化合物は比較的高い割合で検出されたが，ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とペルフルオロオクタン酸（PFOA）の合計は目標値を超える場合は無かった．粉末活性炭処理では Log D が大きい（疎水性が高い）PFAS ほど除去率が高い．ピリダフェンチオンについては原体に加えてそのオキソン体も測定対象とするべきであると提言された．

浄水中のハロアセトアミド（HAcAms）は総 THMs(浄水)と同様に水温および塩素注入率が高い夏季に生成が増す傾向であった．ハロベンゾキノン類の細胞毒性の強さは，QC(p-quinone-4-chloroimide) >> DCQC(2,6-dichloro-quinone-4-chloroimide) > DCBQ(2,6-dichloro-1,4-benzoquinone)であることを示した．塩素酸濃度上昇の原因は貯蔵期間や温度によるものが多かったが，そ

の他として貯留槽への外気流入の影響を受けた事例を確認した．珪藻類オーラコセイラや珪藻類スケレトネマ・サブサルサムは塩素添加により樹脂臭の原因物質 1-hexen-3-one を放出または生成する．消毒副生成物の全国調査では，塩素化体の消毒副生成物濃度には関連性があり，また，消毒副生成物間の Bromine Incorporation Factor の関連性が認められた．未規制消毒副生成物の濃度と総トリハロメタン等基準項目の「緩い関係性」について，国内水道事業体の測定データを用いて解析を行った．その結果，検出例がある多くの物質について関係性があるケースが認められ，現行の基準項目がある程度未規制副生成物の目安（マーカー）となる可能性が示された．

全揮発性窒素化合物（TPN）が低い場合は臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなく，TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された．臭気原因物質の一つとしてベンズアルデヒドの可能性が示された．実際の臭気強度の測定では残留塩素を消去後と消去せずに行っている水道事業体があることが分かった．メチルアミンなどを含む原水の場合には二段階塩素処理がトリクロラミン生成量の低減に対して有効であった．実浄水からメチルアミンなどが検出されたが，この原水ではカルキ臭への寄与は限定的であると推察された．水源水質事故により原水のシクロヘキシルアミン濃度が高くなった場合には，前塩素注入により *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換したのちに，粉末活性炭あるいはオゾン処理高度浄水処理を行うことが効果的であると考えられた．

PFOS 及び PFOA の水道水中の目標値の試算を行った．最新の毒性情報を収集整理し，キースタディの選定を行い，生理学的薬物動態(PBPK) モデルを構築・実施するとともに，ヒト等価量からの目標値の試算を行った．参照用量は PFOS：$2.0\times10^{-5}$ ～$6.3\times10^{-5}$ mg/kg/day，PFOA：$2.8\times10^{-6}$ ～$8.4\times10^{-5}$ mg/kg/day となた．目標値を試算すると PFOS：50～158 ng/L，PFOA：7～210 ng/L となり，現行の暫定目標値を含む範囲となることが示された．

水質分析法に関する研究としては，まず液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計（LC-Q/TOFMS）を用いたスクリーニング分析法のデータベースを再構築し，実試料による定量精度の評価を行った．その結果，スクリーニング分析法で実試料から同定された 74 種の農薬類の約 86%が 0.50 以上～2.00 以内の濃度比で分析可能であり，簡便に農薬類を測定する手段として有用であることが明らかになった．また，水質検査の対象農薬としてリストアップされている 172 農薬を対象として，GC/MS ターゲットスクリーニング分析用の検量線データベースをメーカーが異なる 2 台の装置で合計 7 回作成し，相互比較を実施した．同一の装置で作成した検量線データベースを用いた場合は，ほとんどの農薬が 5 倍以内の定量誤差で測定され，有用性が示された．また，揮発性有機化合物（VOC）25 成分を対象に，ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた分析条件について検討した結果，水質基準項目の VOC については水質基準の 1/10 の定量下限を確保し，真度・併行精度の妥当性の目標を満たした．

これらの成果は学術論文や学術集会で多数公表されるとともに，厚生労働省告示や厚生科学審議会生活環境水道部会，水質基準逐次改正検討会資料に資された．

| 研究分担者 | 所属機関 | 職名 |
|---|---|---|
| 秋葉 道宏 | 国立保健医療科学院生活環境研究部 | 主任研究官 |

| 研究分担者 | 所属機関 | 職名 |
|---|---|---|
| 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 |

| | | |
|---|---|---|
| 浅見 真理 | 国立保健医療科学院生活環境研究部 | 上席主任研究官 |
| 泉山 信司 | 国立感染症研究所寄生動物部 | 主任研究官 |
| 伊藤 禎彦 | 京都大学大学院工学研究科 | 教授 |
| 越後 信哉 | 京都大学大学院地球環境学堂 | 教授 |
| 片山 浩之 | 東京大学大学院工学系研究科 | 教授 |
| 小坂 浩司 | 国立保健医療科学院生活環境研究部 | 上席主任研究官 |

| | | |
|---|---|---|
| 高木 総吉 | 地独）大阪健康安全基盤研究所衛生化学部生活環境課 | 主幹研究員 |
| 広瀬 明彦 | 国立医薬品食品衛生研究所安全性予測評価部 | 部長 |
| 松本 真理子 | 国立医薬品食品衛生研究所安全性予測評価部 | 主任研究員 |
| 三浦 尚之 | 国立保健医療科学院生活環境研究部 | 主任研究官 |
| 松下 拓 | 北海道大学大学院工学研究院 | 准教授 |
| 白崎 伸隆 | 北海道大学大学院工学研究院 | 准教授 |

**A. 研究目的**

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

**微生物（ウイルス）:** 水道における病原ウイルスのリスク管理方法として, 浄水処理プロセスにおけるウイルス除去の指標としてトウガラシ微斑ウイルス（PMMoV）を用いること, および塩素消毒による病原ウイルスの不活化を保証するパラメータとして CT 値（C: 遊離塩素濃度 ×T: 接触時間）を用いることを検討する. 今年度は, 浄水処理プロセスにおけるウイルス除去遺伝子マーカーとしての PMMoV の有効性, 塩素消毒における病原ウイルスの不活化を保証する条件, および水道事業体の水質担当者が実施しやすい PMMoV 検査方法を示すことを目的として, 以下に示す６つの研究タスクを実施した. 1) PMMoV よりもロタウイルス A（RVA）濃度が高かった原水試料に含まれる RVA の遺伝子型解析. 2) 表流水を水源とする国内 21 箇所の浄水場におけるろ過水および浄水中の PMMoV の実態調査. 3) 実浄水場の UF 膜ろ過処理における PMMoV の除去性評価. 4) 塩素処理における病原ウイルスの不活化特性評価. 5) 水質による遊離塩素耐性分布幅が全体不活化率の推定に及ぼす影響評価. 6) 水道水中の PMMoV 検査方法の検討.

**微生物（細菌）:** 細菌汚染として水質管理目標設定項目である従属栄養細菌, そして再増殖可能な病原細菌としてレジオネラ属菌に着目し, 関連する文献調査ならびに実態調査を行った. 具体的には従属栄養細菌数測定について, 全国 21 浄水場での実態について調査した. 続いて, 室内実験により浄水プロセス試料に対して異なる条件で塩素処理を行った後, 残留塩素消失過程を模擬することで, レジオネラ属菌, 従属栄養細菌数, 自由生活性アメーバ(FLA)の再増殖を経時的に調べた. 最後に室内実験に基づき, 給水管内面が間欠的に残留塩素と接触する状況でのレジオネラや生物膜の増殖特性を評価した.

**微生物（寄生虫等）:**

水道のクリプトスポリジウム等検査法は, 遺伝子検査も可能だが, 顕微鏡検査を基本となっており, 水道原水 10L 中のわずか 1 つを顕微鏡で検出する容易ではなく, 検査結果は原水水質, 検査手法, 検査者の技量等により変動する恐れがある. しかし, 他の試験検査と異なり, 外部精度管理が導入されておらず, 日頃から試験精度を把握している検査機関は少ないと推察される. そこで, 耐塩素性病原微生物の検査における精度管理とその有効性を例示することを目的とした.

**化学物質・農薬**：水道水源で使用される化学物質・農薬の状況を把握し，水道の水質管理の向上に資するため，実態調査を実施し，検出傾向の解析を行った．有機リン系農薬について，代謝を考慮した場合としない場合のコリンエステラーゼ（ChE）活性阻害試験を行った．また，有機フッ素化合物（PFASs）を対象に，水源や浄水場での実態調査を行った．

**消毒副生成物**：水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として，ハロアセトアミド類（HAcAms），ハロベンゾキノン類（HBQs），塩素酸，塩化シアン，臭気物質，ハロ酢酸，トリハロメタン等を対象に，生成実態・特性，分析技術，低減策について調査を行った．あわせて，消毒副生成物に関する全国調査を行い，物質間の関係性について検討した．さらに，現行の基準項目が未規制の消毒副生成物のマーカーとして利用できるか検討を行った．

**臭気物質**：

実際の試料（水道水）を用いて，揮発性窒素（以下，TPN: Total Purgeable Nitrogen）と臭気強度（残留塩素含む）の関係を調査し，カルキ臭の代替指標としての TPN の有効性・妥当性を評価した．昨年度までの検討にて GC/olfactometry により，原水の塩素処理水で臭気原因として 2 物質があげられていたが，その内デカナールはカルキ臭には寄与していないと判断されたことから，残りの候補を調べた．臭気に関連する検査について，水道事業体がどのような条件で検査しているか調査した．また，カルキ臭対応集として，文献調査によりカルキ臭原因物質や前駆物質の分析方法，低減方法，浄水処理性について整理した．さらに，アミンを塩素処理した場合の未同定カルキ臭原因物質の構造推定を行った．また，二段階塩素処理が，上記で推定したトリクロラミン以外のカルキ臭原因物質に対して有効か確認し，二段階塩素処理による制御性を確かめた．

**リスク評価管理**：ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）は，一部の水源で検出されかつ体内からの消失速度が遅く毒性影響が高いことから，日本国内における関心も高まっている．本年度は PFOS 及び PFOA の毒性情報を整理し，PBPK モデルを用いた評価値の導出方法の適用について検討を行うこととした．

**水質分析法**：昨年度までにスクリーニング分析用に液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計（LC-Q/TOFMS）を用いたスクリーニング分析法を開発するため，データベースの構築を行い，実試料への適用を行った．さらに，ガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）における保持時間，マススペクトル，検量線の情報を予めデータベースに登録し，検査時には標準品を測定せずに，データベースに登録された情報を用いて定性・定量を行う GC/MS ターゲットスクリーニング分析法についてこれまでに検討してきた．本年度は，LC-Q/TOFMS については，定量精度を向上させるためにデータベースの再構築を実施し，農薬類スクリーニング法の定量精度を実試料により検証した．GC/MS ターゲットスクリーニング分析法については，水道水質検査に適用するに当たって，測定値の再現性や装置状態の確認等の課題の検討を行った．また近年，GC/MS のキャリアーガスおよびパージ・トラップ（PT）のパージガスに用いるヘリウムガスの入手が困難になっていることから，ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた揮発性有機化合物の分析条件について検討した．

**B. 研究方法**

原水や水道水質の状況，浄水技術について調査研究を行うため，微生物（ウイルス），微生物（細菌），微生物（寄生虫等），化学物質･農薬，消毒副生成物，臭気物質，リスク評価管理，水質分析法の 8 課題群－研究分科会を構築し，研究分担者 14 名の他に 47 もの水道事業体や研究機関などから 92 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 8 課題群に分けて，研究分科会とグループを構成し，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（ウイルス）分科会（研究分担者 4 名，研究協力者 6 名），微生物（細菌）（研究分担者 1 名，研究協力者 3 名），微生物（寄生虫等）（研究分担者 1 名，研究協力者 8 名），化学物質・農薬分科会（研究分担者 3 名，研究協力者 19 名），消毒副生成物分科会（研究分担者 3 名，研究協力者 11 名），臭気分科会（研究分担者 3 名，研究協力者 3 名），リスク評価管理分科会（研究分担者 2 名，研究協力者 16 名），水質分析分科会（研究分担者 2 名，研究協力者 31 名)である．

微生物（ウイルス），微生物（細菌），微生物（寄生虫等），化学物質･農薬，消毒副生生物，臭気物質，リスク評価管理，水質分析法の 8 課

題群それぞれの研究方法の詳細は，分担研究報告書を参照されたい．

倫理面への配慮：該当しない．

## C. 研究結果と考察

### (1-1) 微生物（ウイルス）

PMMoV よりも RVA 濃度が高かった 7 地点の浄水場原水試料では，ウシやブタの RVA 遺伝子型が高頻度で検出され，動物による汚染が顕著であることがわかった．一方で 2 箇所の浄水場では，雨天時に採水された試料においてヒトの RVA 遺伝子型が優占して検出され，ヒト糞便による汚染も明らかになった．RVA の遺伝子型を解析することで汚染源となる宿主動物を特定できること，およびその重要性が示された．

国内 21 箇所の浄水場において 3 年間に渡ってろ過水および浄水試料（それぞれ N=105）を収集し，PMMoV の実態を調査した．PMMoV は，ろ過水で 4.8–43%，浄水で 9.5–48%の試料から検出され，濃度の最大値はろ過水，浄水ともに 3.4 $\log_{10}$ copies/L だった（表 1）．さらに，図 1 に示すように，水源に都市排水が含まれる浄水場 E，F，I，J，N では PMMoV は原水から $10^6$ copies/L のオーダーで検出されたが，高度処理が導入されている浄水場 J および N のろ過水や浄水試料ではほとんど不検出だった．また，高度処理が導入されていない浄水場 E, F, I のろ過水や浄水試料中の PMMoV 濃度は最大で 3.2 $\log_{10}$ copies/L であった．

UF 膜ろ過処理を実施している国内の浄水場における PMMoV の除去率を評価した．昨年度及び今年度実施した合計 5 回の採水において，実浄水場の UF 膜ろ過処理による PMMoV の除去率は 1.7–>2.6 log であり，除去率の平均値（定量下限値以下の値を除く）は 2.1 log となったことから，UF 膜ろ過処理のウイルス除去への有効性が示された．

塩素消毒における病原ウイルスの不活化を保証する CT 値を検討することを目的として，高不活化率を評価可能な大容量の実験系を用いることにより，塩素消毒の対象となる水（塩素処理対象水）の水質の差異がコクサッキーウイルス B5 型（CVB5）の不活化率に与える影響を評価した．塩素処理対象水の pH は，CVB5 の不活化に大きく影響し，pH 8.0 においては，9 log 不活化に必要な塩素処理の CT 値は 100 mg-$Cl_2$·min/L 程度であることが明らかとなった（図２，３）．pH 7.1–7.2 の砂ろ過水を用いた場合の塩素処理における CVB5 の不活化率は，pH 7.0 のリン酸バッファーを用いた場合と概ね同程度であったことから，塩素消毒対象水（濁度が管理されている水）の pH が同程度の場合においては，水質の差異が不活化に与える影響は小さいものと判断された．昨年度報告したように，本研究でこれまでに対象とした浄水場 X，Y，Z においては，塩素消毒として配水池出口に至るまでに少なくとも 840–1,300 mg-$Cl_2$·min/L の CT 値が確保されていることから，塩素処理対象水の水質の差異を考慮した場合であっても，浄水場で実施されている塩素消毒により病原ウイルスの 9 log 不活化は達成されていると判断された．

CVB5 はほかのエンテロウイルスの遺伝型と比べて塩素耐性が高かった．また，CVB5 内では実験室株と比べて野生株の方が塩素耐性が高かった．水温を考慮して年間を通じて 8 log 不活化に必要な CT 値を推定した結果，浄水場 α で 27.5 mg・min/L となった（例：残留塩素濃度 0.5 mg/L の場合には，約 1 時間の接触時間でウイルスを 8 log (99.999999%)不活化が可能）．

水道事業体の水質担当者がろ過水や浄水中の PMMoV を検査することを想定し，PMMoV を添加した水道水試料を用いて検査方法を検討した．Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit を用いることで 40 mL の試料から 40 μL の RNA を抽出・精製することができ，PMMoV 濃度を $10^3$ copies/L に調製した試料の 3/3 検体で PMMoV が陽性となった（図４）．水道水に $10^3$ copies/L のオーダーで含まれる PMMoV を検出できることがわかった．今後は，水道事業体の水質担当者による評価を通じて，本検査方法の有用性および有効性を検証する必要がある．

表 1．国内 21 浄水場の原水，ろ過水，浄水試料の PMMoV 検出状況

| 採水月 | 原水 | | ろ過水 | | 浄水 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 検出率 [%] | 濃度の範囲 [$\log_{10}$ copies/L] | 検出率 [%] | 濃度の範囲 [$\log_{10}$ copies/L] | 検出率 [%] | 濃度の範囲 [$\log_{10}$ copies/L] |
| 2020 年 1 月 | 95 | 不検出–6.4 | 43 | 不検出–3.3 | 48 | 不検出–3.3 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2020 年 10 月 | 100 | 3.6–5.8 | 29 | 不検出–2.6 | 38 | 不検出–2.8 |
| 2021 年 1 月 | 100 | 4.4–6.7 | 29 | 不検出–3.2 | 38 | 不検出–2.9 |
| 2021 年 10 月 | 81 | 不検出–6.3 | 4.8 | 不検出–3.0 | 9.5 | 不検出–2.3 |
| 2022 年 1 月 | 95 | 不検出–6.3 | 33 | 不検出–3.4 | 48 | 不検出–3.4 |

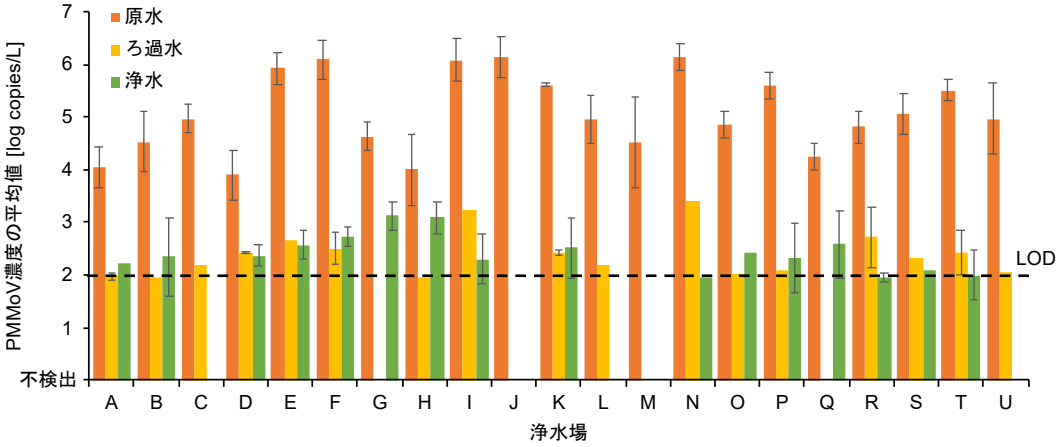



図 1　国内 21 浄水場の原水，ろ過水，浄水試料中の PMMoV 濃度の平均値．2020 年 1 月，10 月，2021 年 1 月，10 月，および 2022 年 1 月に採水した試料（それぞれ N=5）について，検出濃度の平均値を示した．エラーバーは，標準偏差を示した．検出下限はおよそ 2 $\log_{10}$ copies/L.

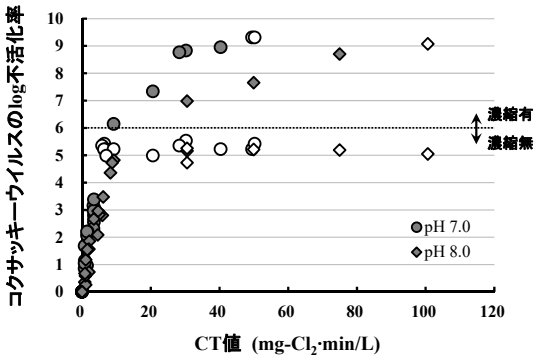



図 2　リン酸バッファーを用いた塩素処理における CVB5 の不活化特性．白抜きの値は定量下限値以下であったため，定量下限値をプロットした．

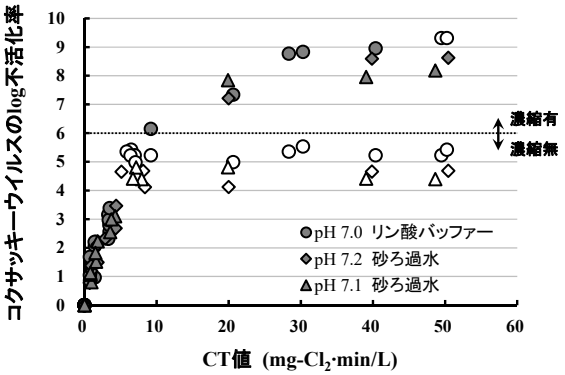



図 3　塩素処理対象水の水質の差異が CVB5 の不活化に与える影響．白抜きの値は定量下限値以下であったため，定量下限値をプロットした．

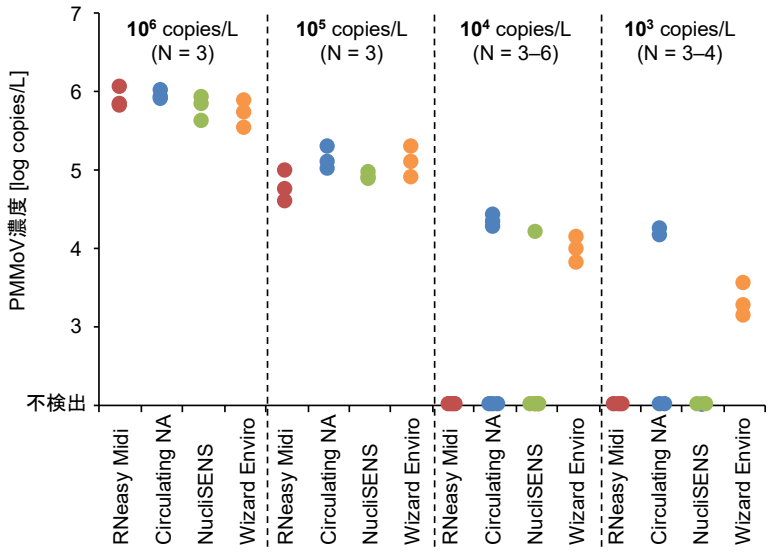



図４　PMMoV 添加水道水試料を用いた RNA 抽出精製キットの比較．PMMoV 濃度が $10^6$，$10^5$，$10^4$，$10^3$ copies/L となるように調製した水道水試料から，Qiagen RNeasy Midi Kit，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit，bioMérieux NucliSENS，および Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit の４つのキットを用いてウイルス RNA を抽出・精製し，リアルタイム RT-PCR で PMMoV 濃度を定量した．

**(1-2) 微生物（細菌）**

一般細菌数と従属栄養細菌数の関係性評価：全国 21 浄水場の原水，ろ過水，浄水での一般細菌数と従属栄養細菌数の測定結果に基づき，相関関係を評価した（図５）．決定係数は 0.75 と相関性が高い傾向を示した．しかし，一般細菌数が 1 CFU/mL を下回る試料において，従属栄養細菌数の範囲が広く，バラツキが大きい結果となった．これは，細菌類の再増殖が影響していると推察される．一般細菌数と従属栄養細菌数の関係性より基準値を設定する際には，細菌類の再増殖を考慮した上で検証する必要があると言える．

残留塩素消失過程を模擬した微生物再増殖試験による従属栄養細菌の指標性評価：室内実験により，塩素処理試料においてレジオネラ属菌の安定的な再増殖は確認できなかったが，FLA は多くの試料で再増殖が起こることが確認された．1 試料を除いて，FLA の増殖確認日より 3～12 日前に従属栄養細菌の増殖が確認され，特に再増殖確認日より 3 日前の従属栄養細菌数が顕著に増加しており，従属栄養細菌数が FLA 再増殖の先行指標となりうる可能性が指摘された．

給配水管内におけるレジオネラ属菌に関する挙動モデルの構築：給配水管を模擬した試験片上の従属栄養細菌数の推移は，総じて塩素接触頻度の違いによる明確な影響は見られず，毎回の塩素接触によって生物膜中の従属栄養細菌は不活化されるものの，次回の塩素接触までの数日間で急速に再増殖していることが推察された．レジオネラ属菌は塩素接触のない条件のみ検出されたが塩素接触のある系では全期間で不検出であったことから，間欠的な塩素接触によって生物膜でのレジオネラ増殖が抑制された可能性が考えられる．

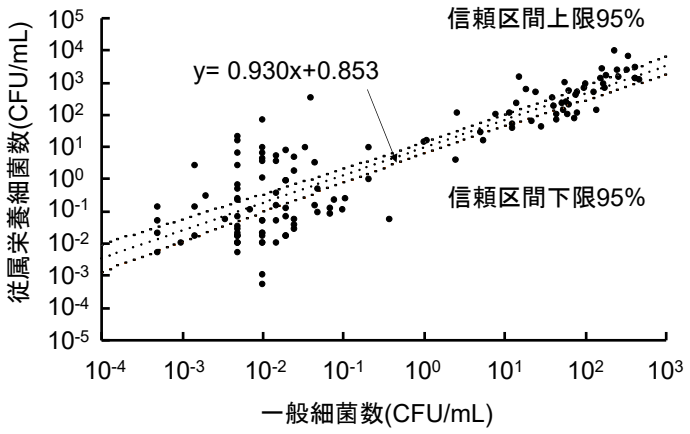



図５　一般細菌数と従属栄養細菌数の関係性評価

**(1-3) 微生物（寄生虫等）**

河川表流水を水源とするある水道事業体では, 検査技能の維持や精度の把握を目的とした訓練が年 1 回実施されており, その内容は参考になると言えた．しかし，クリプトスポリジウム検査は煩雑な作業を要し, 変動することがあり，定期的な訓練の必要性を改めて認識した．陽性コントロールは, 安価に頻回に使えるよう, Alexa594 標識した固定試料を用意した. 試験精度を高めるため, 陽性コントロールの取り扱い方法を統一した．施設間の比較には，同じ河川水試料を試験試料として統一して使用した. 陽性コントロールを計数した結果, 変動係数は概ね 20%以内であった. 5 水道事業体の間で添加回収試験を行い，いずれも回収率は 50%以上, 変動係数も 20%以内と良好であった. 5 事業体は同一水系で取水しており, 信頼性良く原水水質を共同監視できる体制が整っていると言えた.

**(2) 化学物質・農薬**

令和 2 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で昨年とほぼ同じであった. 登録農薬原体数は令和 2 年 9 月現在 596 種類で, 登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降，増加が続いている．登録農薬製剤数は令和 2 年 9 月現在，殺虫剤が 1046，殺菌剤が 885，殺虫殺菌剤が 413，除草剤が 1606 で，合計は 4275（前年比 416 件増）と大きく増加し，一昨年と同程度となっている．

令和 3 年度の研究班による農薬類の実態調査の結果，原水では 81 種，浄水では 36 種の農薬および分解物が検出された. 用途別に見ると，原水，浄水ともに除草剤が最も多かった．対象農薬リスト掲載農薬は，原水では 54 種，浄水では 21 種が検出された．Σ 値の最大値は，原水が 1.00，浄水が 0.06 であった．最大検出濃度は，原水では 5 農薬が 1 μg/L を超過しており，浄水では 8 農薬が 0.1 μg/L を超過していた. 検出率は, 原水では 5 農薬の検出率が 20%を超過した．浄水では 2,4-DB が 63%と高い値を示したが, 調査を実施した 1 事業体で測定数も 16 回であることから今後，更なる調査が必要である．個別農薬評価値は，原水ではテフリルトリオンが 0.80 と高い値を示し，それ以外で 2 農薬が 0.1 を超えていた．浄水では 6 農薬が 0.01 を超えていた.

本年度の実態調査で高い検出濃度, 個別農薬評価値, 検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかった. イプフェンカルバゾンは浄水においても比較的高い濃度, 頻度で検出され, 検出指標値への寄与も大きいことから対象農薬リスト掲載農薬に変更されることとなっており, 水道水源においてリスクが高い農薬が, 速やかに分類変更が行われたことはこれまでの実態調査結果の成果と言える.

21 種の有機フッ素化合物の全国の浄水場の実態調査を行ったところ, 一部の有機フッ素化合物は比較的高い割合で検出されたが，PFOS と PFOA の合計は目標値を超える場合は無かった．粉末活性炭処理では，PFAS の除去率は PFAS の Log D と関連があり，Log D が大きい（疎水性が高い）ほど除去率が高く，Log D が小さい（親水性が高い）ほど除去率が低かった.

ピリダフェンチオンは塩素処理で消失するが，その 20%はオキソン体へと変換された．代

謝を考慮しない ChE 阻害試験（直接毒性）と代謝を考慮したChE活性阻害試験（間接毒性）を組み合わせ，ピリダフェンチオンの塩素処理に伴う毒性変動を調べた結果，ピリダフェンチオンオキソンは，他の有機リン系農薬のオキソン体より高いことが分かった．さらに，塩素処理前試料と塩素処理試料が誘発した毒性は，ピリダフェンチオンとオキソン体由来であることが分かった．以上のことから，ピリダフェンチオンについては原体に加えてそのオキソン体も測定対象とすることが提言された．

**(3) 消毒副生成物**

総ハロアセトアミド（HAcAms）は，浄水処理工程において殺藻用塩素注入により沈澱処理水で生成し，オゾン処理では増減しないものの，活性炭処理により低減した．次いでろ過水では中間塩素処理及び後塩素注入により生成され，浄水はさらに生成した．水温および塩素注入率が高い夏季に浄水の HAcAms の生成が増す傾向であった．これは，浄水の総トリハロメタン（THMs）と同様の生成傾向であった．活性炭による処理について，毎年 20%の交換補充を行うことにより，10 年にわたり HAcAms の一定の除去性を維持する効果があると認められた．

ハロベンゾキノン類（2,6-dichloro-quinone-4-chloroimide (DCQC)，2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ)，p-quinone-4-chloroimide (QC)）について，CHO 細胞を用いた細胞毒性評価の実験系を確立し，IC50 から得られる細胞毒性の強さは，QC >> DCQC > DCBQ であることを示した．

用水供給事業に比較して規模の小さい水道事業の浄水場で，過去 10 年間に浄水場出口の塩素酸が 0.20 mg/L を超えて検出される事例が多くあった．塩素酸濃度上昇の原因は，次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵期間や貯蔵温度によるものが多かったが，その他にも次亜塩素酸ナトリウム貯留槽への外気流入の影響を受けた事例を確認した．

オゾン注入率とシアン化合物濃度の関係については，夏期・冬期ともにオゾン注入率が高くなると，オゾン処理水でのシアン化合物が増加する傾向であり夏期の最大で 0.0079 mg /L（基準値の 8 割程度）検出されているが，GAC 処理により除去され，GAC 処理以降の処理水ではシアン化合物は不検出であった．

珪藻類オーラコセイラは，塩素添加により細胞が破壊され体外に放出され，樹脂臭の原因物質 1-hexen-3-one を放出することがわかった．活性炭処理により最大 90%除去できることを示した．珪藻類スケレトネマ・サブサルサムでも塩素処理で 1-hexen-3-one が放出または生成されることを示した．

GAC 処理水中の蛍光強度の経年変化を測定することで，消毒副生成物生成能の除去性を調査したところ，GAC 吸着池の通水倍率に比例して処理水中の蛍光強度は増加し，水温が高くなるほどその増加割合は大きいこと，蛍光強度 (Ex 330 nm/Em 430 nm)は総トリハロメタン生成能との相関が高く，前駆物質の存在量を把握する指標として有用であることを示した．

THM 生成能と HAA 生成能予測について，蛍光強度と電気伝導度に基づいたモデルを作成する手法を整理した．特に蛍光 1 成分でも有効なモデルが作成できることを示した．

高度浄水処理導入により総トリハロメタン濃度は低減されたが，臭素化トリハロメタンの生成割合，生成量は従来に比べ大きい傾向にある．BAC 処理後の THM 生成能と有機物指標項目（E260，蛍光強度）との相関は弱かった．

小規模浄水施設における原水水質悪化時のピークカットの有効性を示す事例を整理した．豪雨時の消毒副生成物濃度の上昇を確認した．

全国調査では，10 月では，トリハロメタン，トリハロ酢酸，トリハロアルデヒド，ジハロ酢酸，ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かった．1 月では，トリハロメタン，トリハロ酢酸，ジハロ酢酸，トリハロアルデヒド，ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かった（図６）．

消毒副生成物の全国調査では，塩素化体の消毒副生成物濃度には関連性があり，また，消毒副生成物間の Bromine Incorporation Factor (BIF) の関連性が認められた（図７）．さらに，原水の臭化物イオン濃度が高い場合に消毒副生成物の BIF も高い傾向にあった（図８）．目標値案が示されたブロモクロロ酢酸，ブロモジクロロ酢酸の最高値は，それぞれ目標値案の 40%超，50%超であった．

未規制消毒副生成物の濃度と総トリハロメタン等基準項目の「緩い関係性」について，国内水道事業体の測定データを用いて解析を行った．その結果，検出例がある多くの物質について関係性があるケースが認められ（図９），現行の基準項目がある程度未規制副生成物の目安（マーカー）となる可能性が示された．

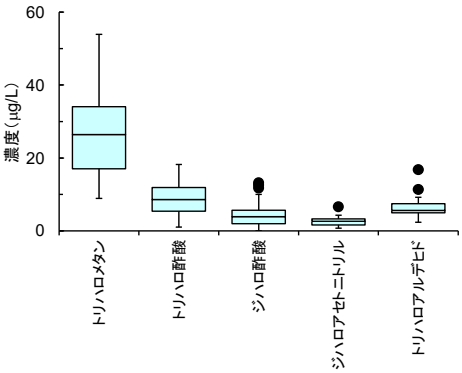



図６　各消毒副生成物グループの合計濃度の分布（2021 年 10 月）

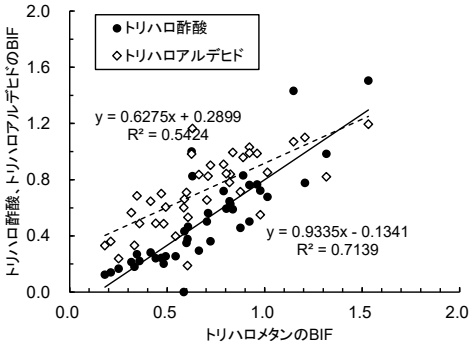



図７　トリハロメタンの BIF とトリハロ酢酸，トリハロアルデヒドの BIF の関係

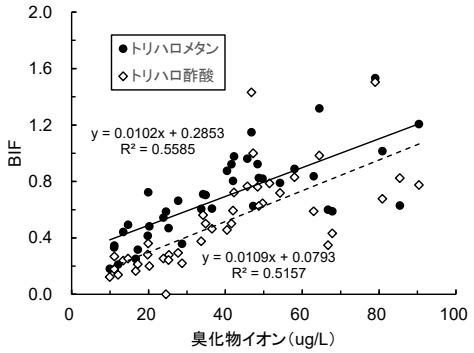



図８　原水の臭化物イオンとトリハロメタン，トリハロ酢酸の BIF の関係

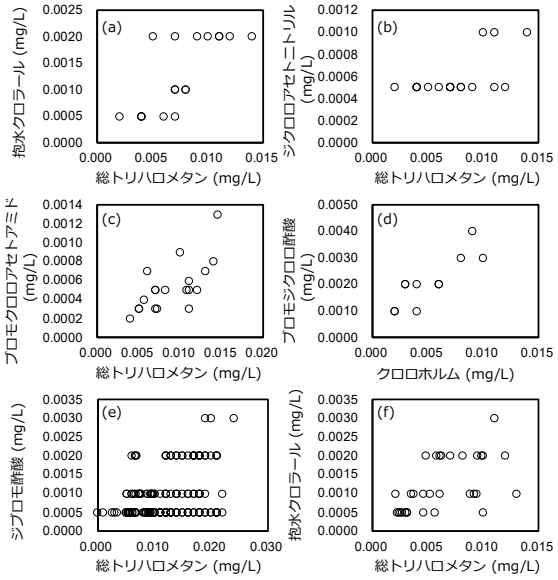



図９　確認された関係性の例（(a),(b)C 事業体-1, (c)D 事業体-2, (d)F 事業体，（e）H 事業体-1, (f)I 事業体）

**(4) 臭気物質**

新潟市の 2 つの浄水場にて TPN と臭気強度の関係を調べた．TPN と臭気強度の関係図（図１０）より，多くのプロットが，直線（実験室にて調整したトリクロラミン水溶液における，TPN と臭気強度の関係）付近にあることから，トリクロラミンが主なカルキ臭原因物質であると考えられた．また，TPN が低い場合は（A 浄水場では TPN＜0.004 mg/L 程度，　M 浄水場では TPN＜0.006 mg/L 程度），臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなかった．このことから TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された．

GC/MS ライブラリサーチと標準品を用いた GC/Olfactometry の組み合わせにより，全国 8 ヶ所の浄水場原水の塩素処理水で感知された GC 保持時間 9.2～9.5 分の臭気の原因物質は，ベンズアルデヒドである可能性が高いと判断され，塩素処理水のカルキ臭への寄与が示唆された．

アンケート調査により，水道事業体では，臭気と臭気強度のいずれも塩素臭以外の臭気を測定対象としていたが，臭気の場合は残留塩素を消去せずに，臭気強度の場合は消去している事業体と消去していない事業体があった．臭気強度について，残留塩素を消去していない事業体では，臭気の場合と同様に検査員の経験を基に評価が行われていた．一方，残留塩素を消去している事業体では，臭気強度の評価に際し，塩素臭の影響は無いと考えられるが，塩素処理

によって生成した臭気のうち，用いた還元剤によって消失されない臭気があった場合には臭気強度に含まれていると推察された．

文献調査により，一部のカルキ臭原因物質は質量分析計，比色法等により分析可能であり，また，TPN といった総合指標も提案されていることがわかった．また，カルキ臭原因物質やカルキ臭前駆物質の低減策として，活性炭処理，オゾン処理，紫外線処理，イオン交換処理が検討され，原因物質と前駆物質の両方に有効な場合，一方に有効な場合があった．一部のカルキ臭原因物質は，塩素処理条件の変更によっても低減可能であった．

一級アミンであるメチルアミン，エチルアミン，シクロヘキシルアミンのほとんどがジクロロ体へと変化していることがわかった．物質のほとんどがジクロロ体へと変化していることから，これらのジクロロ体がカルキ臭原因物質原因物質である可能性が高い．三級アミンである *N*-メチルピペリジンと *N,N*-ジメチルアニリンそれぞれを塩素処理した生成物から，DCMA とみられる物質の生成を確認した．生成量はメチルアミンに比較して少ないものの，三級アミンからジクロロ体の生成を確認できたことは，三級アミンと塩素の反応経路を解明するための手がかりになると期待される．今回対象とした窒素化合物については，トリクロラミン生成量の低減に対して二段階塩素処理が有効であることが確認できた．また，メチルアミン，エチルアミン，*N,N*-ジメチルアニリンそれぞれを塩素処理した際に生成されるジクロロ体の生成量の低減に対しては，二段階塩素処理の効果が小さいことがわかった．

千葉県企業局の各浄水場浄水に含まれるアミン類を誘導体化 GC/MS 法により分析したところ，メチルアミン，エチルアミン・ジメチルアミンが検出された．検出されたアミン類は，水源，処理方法によらず各浄水場の浄水から検出されたことから，千葉県企業局においては浄水中にアミン類が普遍的に存在していると考えられた．アミン類による浄水臭気強度への寄与を推定したところ，メチルアミンは 1.5 程度であった．エチルアミン・ジメチルアミンは，臭気強度への寄与がエチルアミンであれば 3.6，ジメチルアミンであれば 0.2 と物質により大きく異なる結果となった．

臭気物質の浄水処理性を室内実験で調べたところ，フェノール類とトリハロゲン化アニソール類は，オゾン－活性炭処理によりほぼ完全な除去が期待できたのに対し，臭気前駆物質であるシクロヘキシルアミンは 70%～程度の除去に留まった．一方，シクロヘキシルアミンから塩素との反応で生成される臭気物質である *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは，粉末活性炭，あるいはオゾン処理でほぼ完全に除去できた．よって，水源水質事故により，原水のシクロヘキシルアミン濃度が高くなった場合には，高度浄水処理を行う場合でも，前塩素注入により *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換し，処理を行うことが効果的であると考えられた．

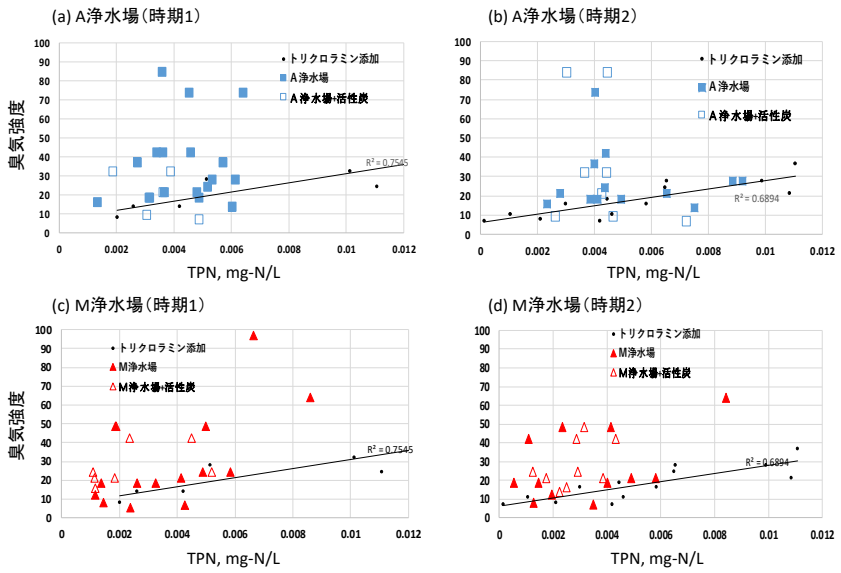


図１０　新潟市の水道水における TPN と臭気強度の関係

**(5) リスク評価管理**

PFOS 及び PFOA は令和 2 年 4 月より水道水質基準等における位置づけが「要検討項目」から「水質管理目標項目」に変更され，PFOS 及び PFOA の量の和として 0.00005mg/L（50 ng/L）以下という目標値が暫定的に適用されている．本年度は①PFOS 及び PFOA の最新の毒性情報を収集整理し，キースタディ候補の選定を行い，②生理学的薬物動態(PBPK) モデルの構築を行い，③ヒト等価量からの目標値の試算を行った．

① PFOS はラットの混餌投与で発生毒性影響が認められた 2 世代試験(Luebker ら, 2012)をキースタディとし，NOAEL：0.1 mg/kg/day を参照用量導出の POD（Point of Departure）とした．PFOA については，妊娠マウスに 17 日間強制経口投与し，発生毒性影響が認められた発生毒性試験（Lau ら，2006）をキースタディとし，LOAEL：1 mg/kg/day を参照用量導出の POD とした．

② PFOS 及び PFOA のキースタディについて，POD における平均内部曝露量を PBPK モデルで解析し，母動物の平均血清中濃度として PFOS：7.3 mg/L 及び PFOA：38.9 mg/L が推定された．

③ PFOS 及び PFOA のヒトの半減期についてはいくつかの値が報告されている．このため，動物実験における内部曝露量をヒト等価量に換算すると，使用する半減期によって値は異なるが，PFOS：$5.9\times10^{-4}$～$1.9\times10^{-3}$ mg/kg/day 及び PFOA：$8.4\times10^{-4}$～$2.5\times10^{-2}$ mg/kg/day の範囲となった（表２，３）．なお，PFOS について，ヒトの PBPK モデルを用い，定常状態で PFOS 血中濃度が 7.3 mg/L となる外部曝露量を推定した結果は $6.5\times10^{-4}$ mg/kg/day であった．PFOA については，定常状態で PFOA 血中濃度が 38.9 mg/L となる外部曝露量は $3.9\times10^{-3}$ mg/kg/day であった．ともに半減期から推定された範囲の中であった．PFOS について，UF：30（個体差：10，種差：3）を適用すると，参照用量は $2.0\times10^{-5}$～$6.3\times10^{-5}$ mg/kg/day と算出された．水道水中の目標値を試算すると 50～158 ng/L となった．算出された参照用量の下限値は PFOS の暫定目標値案を検討した際に用いた TDI（20 ng/kg/day）と同値であり，現在の暫定目標値 50 (ng/L)]を支持する結果となった．

PFOA について，UF：300（個体差：10，種差：3，LOAEL の使用：10）を適用すると，参照用量は $2.8\times10^{-6}$～$8.4\times10^{-5}$ mg/kg/day と算出された．水道水中の目標値を試算すると 7～210 ng/L となった．報告されているヒト半減期が大きく異なっているため，算出された参照用量や目標値に大きな幅がある．しかし，PFOA の暫定目標値案を検討した際に用いた TDI（20 ng/kg/day）の根拠となっている Bartell ら（2010）の半減期を用いると，参照用量は 18 ng/kg/day となり，TDI に近い値となった．この参照用量を用いた目標値は 18×50×0.1/2＝45 ng/L となり，現在の暫定目標値 50 (ng/L)に近い値となった．

以上，現在の PFOS 及び PFOA の暫定目標値を含む結果が得られたが，今後半減期や疫学情報などのヒトにおける知見が集積される事によって，より精度の高い目標値の算出が可能となると考えられた．

表２　PFOS の半減期，ヒト等価量，参照用量

| 情報源 | 半減期（年） | ヒト等価量 (mg/kg/day) | 参照用量 (mg/kg/day) |
|---|---|---|---|
| Olsen ら（2007）職業曝露 | 5.4 | $5.9\times10^{-4}$ | $2.0\times10^{-5}$ |
| Li ら（2018）一般集団 | 3.4 | $9.4\times10^{-4}$ | $3.1\times10^{-5}$ |
| Worley ら（2017）一般集団 | 3.3 | $9.7\times10^{-4}$ | $3.2\times10^{-5}$ |
| Xu ら（2020）職域曝露 | 1.7 | $1.9\times10^{-3}$ | $6.3\times10^{-5}$ |

表３　PFOA の半減期，ヒト等価量，参照用量

| 情報源 | 半減期（年） | ヒト等価量 (mg/kg/day) | 参照用量 (mg/kg/day) |
|---|---|---|---|
| Yeung ら（2013ab）一般集団 | 14.9 | $8.4\times10^{-4}$ | $2.8\times10^{-6}$ |
| Olsen ら（2007）職業曝露 | 3.8 | $3.3\times10^{-3}$ | $1.1\times10^{-5}$ |
| Bartell ら（2010）一般集団 | 2.3 | $5.5\times10^{-3}$ | $1.8\times10^{-5}$ |
| Xu ら（2020）職域曝露 | 1.5 | $8.4\times10^{-3}$ | $2.8\times10^{-5}$ |
| Dourson（2021）臨床データ Elcombe ら（2013） | 0.5 | $2.5\times10^{-2}$ | $8.4\times10^{-5}$ |

**(6) 水質分析法**

液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析. スクリーニング分析のためのデータベースを再構築し, 実試料による定量精度の評価を行った. 検出された農薬類 74 種の農薬類の約 86%が定量値とデータベースによる定量値の関係の回帰係数が 0.50～2.00 となり（図１１）, 濃度比で倍または半分内の精度で分析可能であることがわかった. LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法は検査法として簡便に農薬類を測定する手段として有用であることが明らかになった. このことより, ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS）を用いたスクリーニング分析法と同様に, LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法は検査法として簡便に農薬類を測定する手段として有用であることが明らかになった. ただし, 定量誤差が大きかった農薬類も存在したことから, これらの農薬類については引き続きの改良とその結果の取り扱いに注意が必要である.

GC/MS ターゲットスクリーニング分析法：水道水質検査への GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の適用において, データベース作成時と試料測定時の装置状態の違いによる定量誤差について検証するため, 水質検査の対象農薬としてリストアップされている 172 農薬を対象に, メーカーが異なる 2 台の装置（GCMS-QP2010Plus および JMS-Q1050GC）を用いて GC/MS ターゲットスクリーニング分析用の検量線データベースを異なる時期に合計 7 回作成した. 各農薬の検量線の傾きを比較した結果, いずれの装置でも各農薬と保持時間が最も近い内標を用いて作成した検量線が, 複数回の測定で最も再現性がよい結果となった. また, JMS-Q1050GC において, 装置の移設前後（2017 と 2018-1）および移設後（2018-2, 2019, 2021）に合計 5 回測定して作成した検量線を比較した場合, 移設後に繰り返し測定して作成した検量線の方が良好な再現性が得られたことから, 検出感度等の装置状態を一定に保つことが, 良好な定量精度を得るために重要であることが分かった.

同一装置で作成した検量線データベースを用いた場合は, 最も定量誤差が大きいと考えられる定量下限付近でも, 分析対象としたほとんどの農薬について 5 倍以内の定量誤差で測定できることが分かった（図１２）. 他の装置で作成した検量線データベースを用いた場合, 同一装置で作成した検量線データベースを用いる場合と比べて定量誤差は大きくなるものの, ほとんどの農薬について 10 倍以内の定量誤差で測定できることが分かった. これらの結果から, 水道水に含まれる農薬を広く検索した上で検出農薬の目標値の超過を評価するための手法として, GC/MS ターゲットスクリーニング分析法は有用と考えられた.

定量誤差の要因として装置感度の変化が考えられたことから, ターゲットスクリーニング分析法を水道水試料に適用する際には, 検量線データベース作成時と同様に良好な装置感度を保つことが重要である. そのため, ターゲットスクリーニング分析時の装置状態の評価方法の確立が今後の課題と考えられる.

ヘリウム代替キャリアーガスを用いた揮発性有機化合物の分析条件の検討：GCMS-QP2020NX（島津製作所）と PT7000（ジーエルサイエンス）を用いて分析条件の検討と, 精製水および水道水の添加回収試験により分析方法の妥当性を評価した. ヘリウムガスを用いた場合と比べ全体的に感度の低下が見られたが, 水質基準の 1/10 の定量下限まで分析は可能であり, 妥当性評価の目標を満たした.

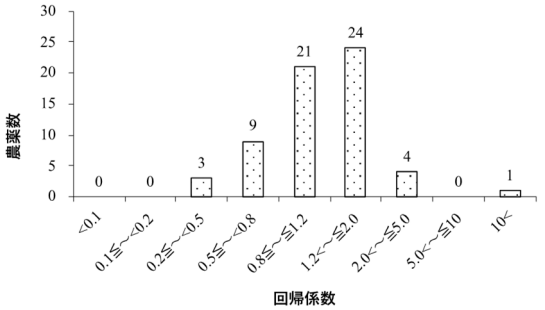



図１１　2 地点以上から検出された農薬類の回帰係数（検量線による定量値とデータベースによる定量値の関係）の分布

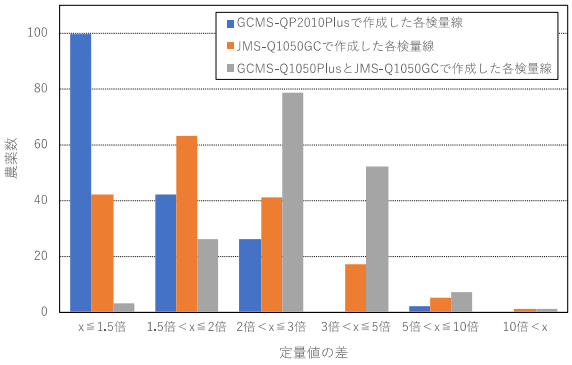



図１２　各農薬の検量線の下限濃度における定量値の差. 各農薬の検量線の下限濃度に相当するピ

ーク面積比を基に算出した各検量線から得られる定量値の差の最大値

## D. 結論

### (1-1) 微生物（ウイルス）

PMMoV よりも RVA の濃度が高い原水試料に含まれた RVA の遺伝子型を解析した結果，すべての地点からウシやブタの遺伝子型が高頻度で検出され，動物による汚染が顕著であることがわかった．国内 21 箇所の浄水場から収集したろ過水および浄水試料中の PMMoV 濃度の最大値はろ過水，浄水試料ともに 3.4 $\log_{10}$ copies/L だった．CVB5 の不活化に必要な塩素処理の CT 値は pH 8.0 で 100 mg-$Cl_2$·min/L であり，配水池出口でこの値が達成されていれば，病原ウイルスは 9 log 以上不活化されていると判断された．一方で CVB5 はほかのエンテロウイルスの遺伝型と比べて塩素耐性が高かった．PMMoV を添加した水道水試料を用いて PMMoV の検査方法を検討し，PMMoV 濃度を $10^3$ copies/L に調製した試料の 3/3 検体で PMMoV が陽性となった．

### (1-2) 微生物（細菌）

一般細菌数と従属栄養細菌数に相関関係は見られたが，浄水とろ過水では従属栄養細菌数にバラツキが大きく，細菌類の再増殖による影響であると考えられた．室内実験では塩素処理試料においてレジオネラ属菌の安定的な再増殖は確認できなかったが，FLA は多くの試料で再増殖が起こることが確認され，従属栄養細菌数が FLA 再増殖の先行指標となりうる可能性が指摘された．間欠的な塩素接触条件でレジオネラの再増殖が抑制される兆しが確認された．

### (1-3) 微生物（寄生虫等）

河川表流水を水源とする水道事業体では，検査技能の維持や精度の把握を目的とした訓練が年 1 回実施されており，その内容は参考になると言えた．陽性コントロールと河川水試料を統一し，5 事業体間の添加回収試験を行った結果では回収率は概ね 50%以上と良好であった．

### (2) 化学物質･農薬

令和 2 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で昨年とほぼ同じであった．登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降，増加が続いている．

令和 3 年度の研究班による農薬類の実態調査では，Σ 値の最大値は，原水が 1.00，浄水が 0.06 であった．最大検出濃度は，原水では 5 農薬が 1 μg/L を超過しており，浄水では 8 農薬が 0.1 μg/L を超過していた．

本年度の実態調査で高い検出濃度，個別農薬評価値，検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかった．

21 種の有機フッ素化合物の全国の浄水場の実態調査では PFOS と PFOA の合計は目標値を超える場合は無かった．疎水性が高い PFAS ほど粉末活性炭によるの除去率が高い．

ピリダフェンチオンは塩素処理で消失するが，その一部はオキソン体へと変換され，強い ChE 阻害を示すことからピリダフェンチオンについては原体に加えてそのオキソン体も測定対象とするべきであると提言された．

### (3) 消毒副生成物

総ハロアセトアミド HAcAms は水温および塩素注入率が高い夏季に生成が増す傾向であった．CHO 細胞を用いた細胞毒性評価の実験系を確立し，IC50 から得られる細胞毒性の強さは，QC >> DCQC > DCBQ であることを示した．

用水供給事業に比較して規模の小さい水道事業の浄水場における塩素酸濃度上昇の原因は貯蔵期間や温度によるものが多かったが，その他として貯留槽への外気流入の影響を受けた事例を確認した．シアン化合物はオゾン注入率が高くなると増加する傾向があったが，GAC により除去されていた．珪藻類オーラコセイラと珪藻類スケレトネマ･サブサルサムは塩素添加により樹脂臭の原因物質 1-hexen-3-one が放出／生成することがわかった．

GAC 吸着池の通水倍率に比例して処理水中の蛍光強度は増加し，水温が高くなるほどその増加割合は大きいこと，蛍光強度は総トリハロメタン生成能との相関が高く，前駆物質の存在量を把握する指標として有用であることを示した．THM 生成能と HAA 生成能予測について，蛍光強度と電気伝導度に基づいたモデルを作成する手法を整理した．高度浄水処理導入により総トリハロメタン濃度は低減されたが，臭素化トリハロメタンの生成割合，生成量は従来に比べ大きい傾向にある．小規模浄水施設における原水水質悪化時のピークカットの有効性を示す事例を整理した．豪雨時の消毒副生成物濃度の上昇を確認した．

全国調査では，10 月では，トリハロメタン，トリハロ酢酸，トリハロアルデヒド，ジハロ酢酸，ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かっ

た.

消毒副生成物の全国調査では, 塩素化体の消毒副生成物濃度, 消毒副生成物間の BIF にはそれぞれの関連性が認められた. 総トリハロメタン等基準項目はある程度未規制副生成物の目安（マーカー）となる可能性が示された.

**(4) 臭気物質**

TPN が低い場合は臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなく, TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された.

GC/MS ライブラリサーチと GC/Olfactometry の組み合わせにより臭気原因物質の一つとしてベンズアルデヒドの可能性が示された.

アンケート調査により, 水道事業体では, 臭気と臭気強度のいずれも塩素臭以外の臭気を対象としていたが, 臭気の場合は残留塩素を消去せずに, 臭気強度の場合は消去している事業体と消去していない事業体があることが分かった.

二段階塩素処理は, メチルアミン, エチルアミン, ピペラジン, *N*,*N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合のトリクロラミン生成量の低減に対して有効であったが, メチルアミン, エチルアミン, *N*,*N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合のジクロロ体生成量の低減に対しては効果が小さかった. 一方で, 千葉県企業局の浄水からメチルアミン, エチルアミン・ジメチルアミンが検出されたが, これらのカルキ臭への寄与は限定的であると推察された.

水源水質事故により原水のシクロヘキシルアミン濃度が高くなった場合には, 前塩素注入により *N*,*N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換したのちに, 粉末活性炭あるいはオゾン処理高度浄水処理を行うことが効果的であると考えられた.

**(5) リスク評価管理**

国内外で関心の高い有害物質として，PFOS 及び PFOA の目標値試算を行った．PFOS 及び PFOA の POD を設定し，それぞれ 0.1，1 mg/kg/day に対する内部曝露量をヒト等価量に換算した結果, 使用するヒトの半減期の値に応じて，PFOS：$5.9\times10^{-4}$ ～ $1.9\times10^{-3}$ mg/kg/day 及び PFOA : $8.4\times10^{-4}$ ～ $2.5\times10^{-2}$ mg/kg/day となった. これらの値を用いて参照用量を計算すると PFOS：$2.0\times10^{-5}$ ～ $6.3\times10^{-5}$ mg/kg/day，PFOA：$2.8\times10^{-6}$ ～ $8.4\times10^{-5}$ mg/kg/day となった．水道水中の目標値を試算すると PFOS：50～158 ng/L，PFOA：7～210 ng/L となり，現行の暫定目標値を含む範囲となることが示された.

**(6) 水質分析法**

LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法のデータベースを再構築し, 実試料による定量精度の評価を行った. その結果, 実試料から同定された 74 種の農薬類の約 86%が 0.50～2.00 の濃度比で分析可能であるなどから, 農薬類の簡便な測定手段として有用性が示された.

水道水質検査への GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の適用において, 同一の装置で作成した検量線データベースを用いた場合は, ほとんどの農薬が 5 倍以内の定量誤差で測定でき，有用性が示された．一方で，検量線データベース作成時と同様に良好な装置感度を保つことが重要であった.

揮発性有機化合物（VOC）25 成分を対象に, ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた分析条件について検討した結果, 水質基準項目の VOC については, 水質基準の 1/10 の定量下限を確保し, 妥当性評価ガイドラインに示されている真度・併行精度の目標を満たした.

**E. 健康危険情報**

なし

**F. 研究発表**

1. 論文発表

Miura, T., Takino, H., Gima, A., Haramoto, E., Akiba, M. Recovery of nucleic acids of enteric viruses and host-specific *Bacteroidales* from groundwater by using an adsorption-direct extraction method. Appl Environ Microbiol. 87(18), e00710-21, 2021.

Shirakawa, D., Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Yamashita, R., Matsumura, T. and Koriki, S. Evaluation of reduction efficiencies of pepper mild mottle virus and human enteric viruses in full-scale drinking water treatment plants employing coagulation-sedimentation-rapid sand filtration or coagulation-microfiltration. Water Research 213, 118160, 2022.

井上亘，萩田堅一，藤瀬大輝，橋本温，泉山信司，小規模下水処理場放流水の塩素抵抗性原虫調査，水道協会雑誌，90(11), 23-27, 2021

橋本温, 柳下真由子, 小林謙介, 泉山信司, 水道水質関連調査データを用いた水源のクリプ

トスポリジウム等検出状況とその定量的微生物リスク評価，水道協会雑誌, 90(4), 1-9, 2021

Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y. and Shirasaki, N. (2021) A metabolism-coupled cell-independent acetylcholinesterase activity assay for evaluation of the effects of chlorination on diazinon toxicity, Chemical Research in Toxicology, 34, 2070–2078.

小坂浩司，施昊，松本創，越後信哉，伊藤禎彦 (2021) 塩素処理による含窒素化合物由来のカルキ臭生成特性，土木学会論文集 G（環境）, 58, III_261–III_268.

小林憲弘，土屋裕子，五十嵐良明 : イプロジオンの水中での分解性と検査法の検討. 水道協会雑誌，90(11), 11–22 (2021).

小林憲弘，高木総吉，木下輝昭，仲野富美，古川浩司，粕谷智浩，松巾宗平，寺中郁夫，山本剛, 米久保淳, 田中誠也, 丹羽宏之, 会田祐司，髙原玲華，齊藤香織，五十嵐良明 : 液体クロマトグラフィー質量分析による水道水中の陰イオン一斉分析法の検討と妥当性評価. 水環境学会誌，45(2), 51-66 (2022).

小林憲弘，土屋裕子，五十嵐良明, 2022. GC/MS ターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の定量精度の評価，環境科学誌, 35(2) 88-102.

高木総吉，長谷川有紀，小池真生子，吉田 仁，安達史恵, 2022. GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の水道原水および浄水への適用，環境科学誌, 35(2) 78-87.

長谷川有紀，小池真生子，高木総吉，吉田 仁，安達史恵，小泉義彦，中島孝江，竹中凜代，山口進康, 2022. 大阪府内浄水場の水道原水および浄水中におけるイプフェンカルバゾンの存在実態，環境科学誌， 35(2) 70-77.

古川浩司，橋本 真，小林珠美，滝埜昌彦, 2022. トリガーMRM 法を用いた四重極 LC-MS/MS による水道水中の農薬スクリーニング分析法の検討，境科学誌， 35(2) 34-49.

木下輝昭，小田智子，山崎貴子，栗田 翔，鈴木俊也，中嶋順一，守安貴子, 2022. 固相抽出-LC/MS 法による水道水中界面活性剤の一斉分析法の検討及び妥当性評価，環境科学誌，35(2) 59-69.

岩間紀知，窪田吉洋，中村弘揮, 2022. ダンシルクロリド誘導体化-液体クロマトグラフィー／エレクトロスプレーイオン化タンデム質量分析法による水道水中フェノール類の測定，環境科学誌， 35(2) 50-58.

2. 著書

なし

3. 解説・総説
なし

4. 学会発表

三浦尚之，門屋俊祐，瀧野博之，佐野大輔，秋葉道宏. 水道水源におけるロタウイルスの遺伝的多様性解析．ウイルス性下痢症研究会 第 32 回学術集会抄録集，20-21，2021.

三浦尚之，瀧野博之，門屋俊祐，三浦耀平，佐野大輔，秋葉道宏. 浄水処理におけるウイルス除去遺伝子マーカーとしてのトウガラシ微斑ウイルスの実態調査．第 56 回日本水環境学会年会講演集，256，2022.

Hu, Q., Shirakawa, D., Shirasaki, N., Takagi, H., Oka, T., Matsushita, T. and Matsui, Y. (2022) Evaluating the efficacy of drinking water treatment processes to remove and inactivate human sapovirus: Application of *in vitro* cell-culture method. 第 56 回日本水環境学会年会，富山大学, 2022/3/16−18 (新型コロナウイルスの影響によりオンライン開催).

泉山信司，古川紗耶香，油川一紀，山本貢平，今健亘，赤坂遼平，山﨑朗子，東北地方のある浄水場上流山間部における，げっ歯類の Giardia 流行調査，日本寄生虫学会東日本大会，2021 年 10 月，栃木県（オンライン）

井上亘，泉山信司，Cryptosporidium のオーシスト壁の透過性に関する研究，日本水処理生物学会，2021 年 10 月，神奈川県（オンライン）

泉山信司，消化管寄生性原虫のクリプトスポリジウム・ジアルジアへの対応，日本水処理生物学会，2021 年 10 月，神奈川県（オンライン）

泉山信司，古川紗耶香，油川一紀，山本貢平，今健亘，赤坂遼平，山﨑朗子，山間部のげっ歯類が汚染源と推定される，腸管寄生性原虫による水道原水の汚染検出と対策の事例，日本防菌防黴学会，2021 年 9 月，大阪市（オンライン）

井上亘，クリプトスポリジウム研究のための水質検査計画のデータの地図化およびデータベース化，兵庫自治学会研究発表大会 2021 年 9 月，神戸市 (オンライン)

泉山信司，古川紗耶香，油川一紀，今健亘，赤坂遼平，山﨑朗子，「耐塩素性病原微生物の顕微鏡検査を遺伝子検査で補い，浄水場の対策に反映された例」，環境技術学会，2021 年 6 月，オンライン

泉山信司，「環境水（河川，畜舎排水，下水放流水）中のクリプトスポリジウム，ジアルジア調査についての研究意義と将来展望」より，国内の検出状況等について」，水道微生物問題研究会，令和 3 年 4 月，神奈川県（オンライン）

安藤大将，松下拓，松井佳彦，白崎伸隆 （2022）塩素処理による農薬フェントエート の ChE 活性阻害性の変化と阻害に寄与する生成物の推定，第 56 回日本水環境学会年会.

松下拓（2021）毒性からみた水道における有機リン系農薬管理枠組みの妥当性評価，第 58 回環境工学研究フォーラム.

松本真理子，村田康允，広瀬望，重田善之，磯貴子，広瀬明彦：水道水要検討項目「酢酸ビニル」の有害性評価　第 48 回日本毒性学会学術年会（2021 年，7 月）

村田康允，重田善之，磯貴子，広瀬望，松本真理子，広瀬明彦：水道水要検討項目「ブロモジクロロ酢酸」の有害性評価　第 48 回日本毒性学会学術年会（2021 年，7 月）

Mariko Matsumoto, Yasumasa Murata, Nozomu Hirose, Yoshiyuki Shigeta, Takako Iso, Akihiko Hirose: Hazard assessment of disinfection by-products, bromo chloroacetic acid and bromo dichloroacetic acid, in drinking water 56th EUROTOX (2021 年，9 月)

Sokichi Takagi, Jin Yoshida, Fumie Adachi, Yuki Hasegawa, Yoshihiko Koizumi, Takae Nakajima, Tadao Taniguchi, Nobuyasu Yamaguchi, Wide Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Raw and Drinking Water in Osaka, Japan, SETAC North America 42nd Annual Meeting（2021.11.15 WEB 開催）

高木総吉，鈴木俊也，川元達彦，小林　浩，西村哲治，森田久男，石橋融子，川﨑直人，北村壽朗，環境試験法，水質試験法，ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル化合物（PFAS），日本薬学会第 142 年会（2022.3.26 WEB 開催）

**F. 知的財産権の出願・登録状況**

1. 特許取得
（該当なし）

2. 実用新案登録
（該当なし）

3. その他
（該当なし）

**G. 謝辞**

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

表 A

＜微生物（ウイルス）分科会＞

| | |
|---|---|
| 小田 琢也 | 神戸市水道局事業部水質試験所 |
| 佐野 大輔 | 東北大学大学院工学研究科 |
| 門屋 俊祐 | 東京大学大学院工学系研究科 |
| 三浦 耀平 | 東北大学大学院工学研究科 |
| 鳥居 将太郎 | 東京大学大学院工学系研究科 |
| 瀧野 博之 | 国立保健医療科学院生活環境研究部 |

＜微生物（細菌）分科会＞

| | |
|---|---|
| 大河内 由美子 | 麻布大学 生命環境科学部 |
| 浅田 安廣 | 国立保健医療科学院 生活環境研究部 |
| 中西 智宏 | 京都大学大学院 工学研 |

| | |
|---|---|
| | 究科 |

＜微生物（寄生虫等）分科会＞

| | |
|---|---|
| 鎌田 智子 | 神奈川県内広域水道企業団技術部 |
| 藤瀬 大輝 | 川崎市上下水道局　水管理センター水道水質課 |
| 古川 紗耶香 | 青森市企業局水道部 |
| 安原 雄作 | 九十九里地域水道企業団浄水課 |
| 橋本 温 | 県立広島大学生命環境学部 |
| 黒木 俊郎 | 岡山理科大学獣医学科 |
| 井上 亘 | 神戸大学大学院農学研究科 |
| 中嶋 直樹 | 神奈川県衛生研究所 |

＜化学物質・農薬分科会＞

| | |
|---|---|
| 相澤 貴子 | 関東学院大学工学総合研究所 |
| 鎌田 素之 | 関東学院大学理工学部 |
| 中沢 禎文 | 国立保健医療科学院生活環境研究部 |
| 上條 宏滋 | 八戸圏域水道企業団 |
| 寺嶋 誠 | 仙台市水道局 |
| 神谷 航一 | 茨城県企業局 |
| 木下 英二 | 千葉県企業局 |
| 広木 孝行 | 東京都水道局 |
| 藤巻 志津恵 | 神奈川県内広域水道企業団 |
| 金子 透 | 神奈川県内広域水道企業団 |
| 高橋 英司 | 新潟市水道局 |
| 高林 泰斗 | 奈良県水道局 |
| 平林 達也 | 大阪市水道局工務部水質試験所 |
| 山口 敏彦 | 神戸市水道局 |
| 木村 英雄 | 広島市水道局 |
| 佐藤 卓郎 | 福岡県南広域水道企業団 |
| 仲宗根 卓志 | 沖縄県企業局 |
| 佐藤 学 | 神奈川県衛生研究所理化学部 |
| 成田 健太郎 | 株式会社 NJS 東部支社東京総合事務所 |

＜消毒副生成物分科会＞

| | |
|---|---|
| 小牧 裕佳子 | 静岡県立大学 |
| 今井 美江 | 東京都水道局 |
| 関 純子 | 茨城県企業局 |
| 渡邉 みどり | 北千葉広域水道企業団 |
| 眞鍋 晋 | 川崎市上下水道局 |
| 岩谷 健斗 | 京都市上下水道局 |
| 今中 壮一 | 大阪市水道局 |
| 竹田 泰治 | 大阪広域水道企業団 |
| 片木 孝徳 | 阪神水道企業団 |
| 中谷 悠 | 奈良県水道局 |
| 愛甲 俊郎 | 沖縄県企業局 |

＜臭気分科会＞

| | |
|---|---|
| 今井 美江 | 東京都水道局水質センター |
| 清宮 佳幸 | 千葉県企業局水道部 |
| 庭山 秀一 | 新潟市水道局技術部 |

＜リスク評価管理分科会＞

| | |
|---|---|
| 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 |
| 小林 憲弘 | 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 |
| 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 |
| 長谷川 隆一 | 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 |
| 山口 治子 | 国立医薬品食品衛生研究所 |
| 馬野 高昭 | 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 |
| 重田 善之 | 国立医薬品食品衛生研究所 |
| 村田 康允 | 国立医薬品食品衛生研究所 |
| 広瀬 望 | 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 |
| 大畑 秀雄 | 国立医薬品食品衛生研究所 |

＜水質分析法分科会＞

| | |
|---|---|
| 五十嵐 良明 | 国立医薬品食品衛生研究所 |
| 土屋 裕子 | 国立医薬品食品衛生研究所 |
| 吉田 仁 | （地独）大阪健康安全基盤研究所 |
| 安達 史恵 | （地独）大阪健康安全基盤研究所 |
| 小池 真生子 | （地独）大阪健康安全基盤研究所 |
| 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 |
| 栗田 翔 | 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 |
| 今井 浩一 | 埼玉県衛生研究所 |
| 清野 弘孝 | 埼玉県衛生研究所 |
| 橋本 博之 | 千葉県衛生研究所 |
| 神力 絢子 | 千葉県衛生研究所 |
| 上村 仁 | 神奈川県衛生研究所 |
| 仲野 富美 | 神奈川県衛生研究所 |
| 大窪 かおり | 佐賀県衛生薬業センター |

| | |
|---|---|
| 坂本 晃子 | 佐賀県衛生薬業センター |
| 北原 健一 | 佐賀県衛生薬業センター |
| 門上 希和夫 | 北九州市立大学 |
| 小嶋 隼 | 埼玉県水質管理センター |
| 代 龍之介 | 埼玉県水質管理センター |
| 野村 あづみ | 川崎市上下水道局 |
| 古口 健太郎 | 川崎市上下水道局 |
| 林 幸範 | 横須賀市上下水道局 |
| 平林 達也 | 大阪市水道局 |
| 粕谷 智浩 | 一財）千葉県薬剤師会検査センター |
| 松澤 悠 | 一財）千葉県薬剤師会検査センター |
| 山口 和彦 | 一財）千葉県薬剤師会検査センター |
| 中村 弘揮 | 一財)岐阜県公衆衛生検査センター |
| 岩間 紀知 | 一財)岐阜県公衆衛生検査センター |
| 古川 浩司 | 一財)三重県環境保全事業団 |

厚生労働科学研究（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
「化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究」
令和３年度分担研究報告書

# 指標ウイルスを用いたリスク管理方法の検討
## － 微生物（ウイルス）分科会 －


| | | |
|---|---|---|
| 研究分担者 | 秋葉道宏 | 国立保健医療科学院 生活環境研究部 |
| | 片山浩之 | 東京大学 大学院工学系研究科 |
| | 白崎伸隆 | 北海道大学 大学院工学研究院 |
| | 三浦尚之 | 国立保健医療科学院 生活環境研究部 |
| 研究協力者 | 小田琢也 | 神戸市 水道局事業部 水質試験所 |
| | 佐野大輔 | 東北大学 大学院環境科学研究科 |
| | 門屋俊祐 | 東京大学 大学院工学系研究科 |
| | 三浦耀平 | 東北大学 大学院工学研究科 |
| | 鳥居将太郎 | 東京大学 大学院工学系研究科 |
| | 瀧野博之 | 国立保健医療科学院 生活環境研究部 |



研究要旨

本研究では，浄水処理プロセスにおけるウイルス除去を示す遺伝子マーカーとして，トウガラシ微斑ウイルス（PMMoV）の有効性を示すことを目的として，これまでに原水においてPMMoV よりも高濃度で検出される場合が見られたロタウイルス A（RVA）の遺伝子型分布（宿主動物）を明らかにした．PMMoV よりも RVA 濃度が高かった 7 地点の浄水場原水試料からは，ウシやブタの RVA 遺伝子型が高頻度で検出された．また，一部ではヒトの遺伝子型が優占した試料も確認され，遺伝子型を解析し宿主動物を特定することが重要であることが示された．国内 21 箇所の浄水場において３年間に渡ってろ過水および浄水試料（それぞれ N=105）を収集し，PMMoV の実態を調査した．PMMoV は，ろ過水で 4.8–43%，浄水で 9.5–48%の試料から検出され，濃度の最大値はろ過水，浄水ともに 3.4 $\log_{10}$ copies/L だった．UF 膜ろ過処理を実施している国内の浄水場における PMMoV の除去率を評価した．昨年度及び今年度実施した合計 5 回の採水において，浄水場 Z の UF 膜ろ過処理による PMMoV の除去率は 1.7–>2.6 log であり，除去率の平均値（定量下限値以下の値を除く）は 2.1 log となったことから，UF 膜ろ過処理のウイルス除去への有効性が示された．

塩素消毒における病原ウイルスの不活化を保証する CT 値を検討することを目的として，高不活化率を評価可能な大容量の実験系を用いることにより，塩素消毒の対象となる水（塩素処理対象水）の水質の差異がコクサッキーウイルス B5 型（CVB5）の不活化率に与える影響を評価した．その結果，塩素処理対象水の pH は，CVB5 の不活化に大きく影響し，pH 7.0 のリン酸バッファーを用いた場合においては，9 log 不活化に必要な CT 値は 40 mg-$Cl_2$·min/L 程度であったのに対し，pH 8.0 においては，100 mg-$Cl_2$·min/L 程度の CT 値が必要であることが明らかとなった．一方，実際の塩素消毒が行われている実浄水場の砂ろ過水（pH 7.1–7.2）を用いた場合の CVB5 の不活化率は，pH 7.0 のリン酸バッファーを用いた場合と概ね同程度であったことから，塩素処理対象水（濁度が管理されている水）の pH が同程度の場合においては，水質の差異がウイルスの不活化に与える影響は小さいものと判断された．本研究でこれまでに PMMoV の除去性を評価した浄水場 X，Y，Z においては，塩素消毒として配水池出口に至るまでに少なくとも 840–1,300 mg-$Cl_2$·min/L の CT 値が確保されていることから，塩素処理対象水の水質の差異を考

慮した場合であっても，浄水場で実施されている塩素消毒により病原ウイルスの 9 log 不活化は達成されていると判断された．また，塩素耐性が高いことが報告されるエンテロウイルスを幅広く調査し，遊離塩素耐性の高いウイルスを同定した．その後，水道水質がウイルスの不活化に与える影響を調査し，年間を通じて 8 log の不活化を達成するために必要な遊離塩素 CT 値の推定を行った．

水道事業体の水質担当者がろ過水や浄水中の PMMoV を検査することを想定し，PMMoV を添加した水道水試料を用いて検査方法を検討した結果，40 mL の試料から 40 μL の核酸を抽出・精製するキットを用いることで，水道水に $10^3$ copies/L のオーダーで含まれる PMMoV を検出できることがわかった．

## A. 研究目的

微生物（ウイルス）分科会では，水道における病原ウイルスのリスク管理方法として，浄水処理プロセスにおけるウイルス除去の指標としてトウガラシ微斑ウイルス（PMMoV）を用いること，および塩素消毒による病原ウイルスの不活化を保証するパラメータとして CT 値（*C*: 遊離塩素濃度 ×*T*: 接触時間）を用いることを検討している．今年度は，浄水処理プロセスにおけるウイルス除去遺伝子マーカーとしての PMMoV の有効性，塩素消毒における病原ウイルスの不活化を保証する条件，および水道事業体の水質担当者が実施しやすい PMMoV 検査方法を示すことを目的として，以下に示す６つの研究タスクを実施した．

1) PMMoV よりもロタウイルス A（RVA）濃度が高かった原水試料に含まれる RVA の遺伝子型解析

2) 表流水を水源とする国内 21 箇所の浄水場におけるろ過水および浄水中の PMMoV の実態調査

3) 実浄水場の UF 膜ろ過処理における PMMoV の除去性評価

4) 塩素処理における病原ウイルスの不活化特性評価

5) 水質による遊離塩素耐性分布幅が全体不活化率の推定に及ぼす影響評価

6) 水道水中の PMMoV 検査方法の検討

これら６つのタスクの具体的な目的・概要を以下に示す．

### A1. 原水の RVA 遺伝子型解析

PMMoV はヒトの糞便中に高濃度で含まれ，下水や下水処理水，河川水や地下水からも検出されることが報告されている植物ウイルスであるが [1]，水道水源における PMMoV の存在実態は十分に把握されていない．これまでに本研究グループで行った調査研究の結果，原水（表流水）中において PMMoV は，ノロウイルス GII および RVA よりも概ね高い濃度で検出されること [2, 3]，地下水からは最大 $10^2$ copies/L のオーダーで検出される場合があることが示された [2, 4]．また，表流水を取水する浄水場において PMMoV よりも RVA 濃度が高い原水試料が確認されたため [2]，RVA の遺伝子型特定領域を高感度に増幅し，次世代シーケンサーを用いて解析する手法を新たに開発した [3]．今年度は，開発した手法を用いて，PMMoV よりも RVA 濃度が高かった原水試料中の RVA 遺伝子型を解析し，汚染源となる宿主動物を明らかにすることを目的とした．

### A2. ろ過水・浄水の PMMoV 実態調査

これまでに，実規模の浄水場において採水されたろ過水や給水栓水試料から PMMoV の検出報告はあるが [5, 6]，国内の複数の浄水場における実態は調査されてこなかった．PMMoV は塩素処理によって遺伝子数がわずかにしか減少しないことが知られており，前塩素処理や中間塩素処理を実施している浄水場においてもウイルス除去遺伝子マーカーとして利用できると考えられる。本研究タスクでは，国内 21 箇所の浄水場から原水，ろ過水，浄水試料を収集し，PMMoV の実態を明らかにすることを目的とした．

### A3. 実浄水場の UF 膜ろ過処理における PMMoV の除去性評価

昨年度までに，PMMoV を効果的に濃縮・回収可能なウイルス濃縮法を構築・適用することにより，実浄水場の凝集沈澱–砂ろ過処理，凝集–MF 膜ろ過処理における PMMoV の処理性評価に成功し

ており，1–2 log 程度の除去率が得られることを報告している[7]．また，UF 膜ろ過処理を実施している実浄水場における PMMoV の処理性評価についても実施しており，限られた採水回数ではあるものの，1.7–>2.6 log（定量下限値以下であった試料を除いた平均: 1.9 log）の除去率が得られている．今年度は，UF 膜ろ過処理を実施している国内の浄水場における調査を継続し，PMMoV の処理性を明らかにすることを目的とした．

A4. 塩素処理における病原ウイルスの不活化特性評価

日本の水道原水中の水系感染症ウイルス濃度（$10^5$ 個/L 程度）[8,9]，粒子除去工程（凝集沈澱–砂ろ過処理, 凝集–MF 膜ろ過処理, UF 膜ろ過処理）において期待されるウイルスの低減率（1–2 log 程度），WHO が示す飲料水中のウイルス許容濃度（$10^{-5}$ 個/L）を考慮した場合，最大 9 log のウイルス低減を後段の塩素消毒により達成する必要があるものと考えられる．このような状況を踏まえ，昨年度は，ウイルス濃縮法を組み合わせた大容量の塩素処理実験系を構築・適用することにより，pH 7.0 のリン酸バッファーを用いた場合，40 mg-$Cl_2$·min/L 程度の CT 値で塩素処理耐性の高いコクサッキーウイルス B5 型（CVB5）[10]を 9 log 不活化できることを報告している．今年度は，pH 8.0 のリン酸バッファー及び実際の塩素消毒が行われている実浄水場の砂ろ過水を用いた大容量の塩素処理実験を実施し, CVB5 の 9 log 不活化に必要な塩素処理条件を明らかにすることを目的とした．

A5. 水質による遊離塩素耐性分布幅が全体不活化率の推定に及ぼす影響評価

都市河川では，上流都市の下水処理水が下流都市の水道水源として利用され，下水処理水の非意図的間接利用が行われており[11]，通常の水道であっても，下水の飲用再利用と同様の安全確保が望ましい．下水再生水のリスク管理に先進的に取り組むアメリカ（例: カリフォルニア州）では，流入下水に対して，12 log のウイルス低減が必要であることを示している[12]．例えば，下水処理として標準活性汚泥法（2 log 程度），浄水処理において凝集沈殿･砂ろ過（2 log 程度）を行っている場合，8 log のウイルス除去が消毒にて達成されなければならない．したがって，消毒工程におけるウイルスの正確な不活化予測は極めて重要である．

遊離塩素消毒で達成できるウイルス不活化率は，原水の水温，pH に応じて推測がされている．例えば，USEPA では，目標不活化率を達成するために必要な CT 値を定め，遊離塩素によるウイルス不活化率を保証している[10]．必要 CT 値は，Sobsey et al.[13]によるリン酸緩衝液 10 mM 中の A 型肝炎ウイルスの不活化実験で得られた CT 値に安全率 3 を乗じた値となっている．これまで，水質変動はこの安全率によって保証されることが明らかにされている一方で，特定の遊離塩素耐性を有すウイルス種（CVB5）は, 安全率を掛けた CT 値をもっても目的の不活化率が達成されないことが明らかとなった[14]．CVB5 は，塩素消毒においてもっとも消毒耐性が高いウイルスとして認知されている．

本研究タスクでは，まず, 計 34 株のエンテロウイルスのウイルス株［コクサッキーウイルス B3（CVB3）: 9 株，CVB4: 10 株, CVB5: 13 株，エコーウイルス 11（E11）: 2 株］を対象とし，実験室条件で様々なエンテロウイルスの遊離塩素耐性を明らかにした．その後，遊離塩素耐性の高いウイルスについて，実際の水道水中での不活化率を調査した．その後，実際の水質データから水温の変動を考慮してウイルス学的安全性を担保するための CT 値を推定した．

A6. 水道水中の PMMoV 検査方法の検討

検出結果が浄水処理プロセスにおけるウイルスの除去を確認する指標としてろ過水や浄水の PMMoV を検査する場合においては，PMMoV 濃度がリスク評価に基づき設定された目標値以下であることを確認する。飲料水中に許容されるウイルス濃度（$10^{-5}$ 個/L）以下にリスクを管理するために，例えば，日本の水道原水における水系感染症ウイルスの濃度[8,9]，粒子除去工程に期待される低減率，および塩素消毒で達成される不活化率を考慮すると，ろ過水や浄水における PMMoV 濃度の目標値は $10^4$ copies/L と試算される。本研究タスクでは，水道事業体の水質担当者が簡便に検査できる方法で，水道水試料に $10^3$ copies/L の濃度で含まれる PMMoV が検出できる感度を有する

方法を選定することを目的とした。

**B. 研究方法**

以下にタスクごとの研究方法の概要を示す．より詳細な方法は，研究分担者による研究報告書を参照されたい．

B1. 原水の RVA 遺伝子型解析

2018 年 1 月から 2020 年 10 月に掛けて国内 21 箇所の浄水場から収集した原水試料のうち，PMMoV よりも RVA 濃度が高かった試料（N=19）を対象に RVA の遺伝子型を特定する領域（VP7 および VP4）を nested PCR により増幅した．Nested PCR の条件は，1st および 2nd PCR ともにアニーリング 55℃で 35 サイクルによる増幅を行った．

取得した VP7 および VP4 の PCR 産物（アンプリコン）について，アダプター配列を付加し，DNA ライブラリーを調整したのち，FASMAC 社に MiSeq 解析を委託した．得られた配列データは，CLC Genomics Workbench を用いて Similarity スコア 97%で OTU クラスタリングを行い，決定した OTU 配列について BlastN で検索し，遺伝子型・近縁配列を特定した．また，構築された OTU 配列について，BlastN で特定した近縁配列とともに MEGA X を用いて系統解析を行った．

B2. ろ過水・浄水の PMMoV 実態調査

ろ過水や浄水における PMMoV の実態を明らかにするために，河川，湖沼，ダムを水源とする国内 21 箇所の浄水場の協力を得て，原水，ろ過水および浄水試料（原水は 5–10 L，ろ過水・浄水は 10–20 L）を収集した．対象浄水場は，これまでの実態調査と同様に，国内の主要な河川流域をカバーする北海道から九州・沖縄地方の浄水場とした．試料の採水は，2020 年 1 月，10 月，2021 年 1 月，10 月，2022 年 1 月に実施し，それぞれ 105 検体を収集した．試料は，冷蔵状態で国立保健医療科学院に輸送した．

試料に含まれる PMMoV は，陰電荷膜法[15]により濃縮した．すなわち，試料 1 L にプロセスコントロールとしてマウスノロウイルス S7-PP3 株をおよそ $10^8$ copies 添加・混合し，塩化マグネシウムを原水は 25 mM，ろ過水・浄水は 50 mM となるように添加・混合した．続いて，孔径 0.45 μm，直径 90 mm の親水性混合セルロースエステル膜（HAWP09000, Merck）でろ過しウイルスを膜に吸着させ，0.5 mM の希硫酸を 200 mL ろ過することで酸洗浄を行った．原水試料は，1 mM の水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL ろ過し，誘出したウイルスを含むろ液をウイルス濃縮液とした．ろ過水および浄水試料は，水酸化ナトリウム水溶液をろ過せずに膜を回収した[4]．回収したウイルス濃縮液および膜から，NucliSENS mini MAG (bioMérieux)を用いてウイルス RNA を抽出・精製した．

マウスノロウイルス，ノロウイルス GII，RVA，および PMMoV の RNA 濃度は，既往のプライマー・プローブ，RNA UltraSense One-Step Quantitative RT-PCR System (Thermo Fisher Scientific)，および LightCycler 480 System II (Roche Diagnostics)を用いたリアルタイム RT-PCR 法により定量した．

B3. 実浄水場の UF 膜ろ過処理における PMMoV の除去性評価

UF 膜ろ過処理を実施している実浄水場における PMMoV の除去性を評価するため，本研究で構築したウイルス濃縮法を適用し，浄水場 Z の原水あるいは浄水処理工程水 4–2,000 L における PMMoV の濃度を定量した．2021 年 7 月及び 10 月に浄水場 Z 内において原水 4 L，凝集–繊維ろ過水（UF 膜ろ過前水）4 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 UF 膜ろ過水（浄水；膜ろ過方式: クロスフローろ過，膜ろ過流束: 1.4 m/d，膜材質: 酢酸セルロース，膜の分画分子量: 150 kDa）100–2,000 L を，ポンプを用いて 5–6 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 □m）に通水した．通水後，ハウジング内に残った試料水を破棄し，ここに，膜に吸着したウイルスを脱着させるウイルス溶出液として pH 9.5 の 1.5%（w/w）ビーフエキス溶液（0.05 M グリシン含有）350 mL を添加し，1 分間浸漬させた．この後，未使用のビーフエキス溶液 150 mL をポンプを用いて膜に通水することにより，ハウジング内のビーフエキス溶液と共に回収した．この溶出操作を未使用のビーフエキス溶液を用いて更に 3 回繰り返し（2 回目の溶出時の浸漬時間は 15 分，3 回目及び 4 回目の溶出時の浸漬時間は 30 分），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）．ウイルスを濃縮したビーフエキス溶液のpH を HCl にて 3.5 に調整した後，撹拌子を用いて 400 rpm にて 30 分間撹拌することにより，溶液中のビーフエキスを凝集した．これを 2,500 × *g* にて 15 分間遠心分離することにより，上澄水と凝集フロックを分離した．上澄水については，タンジェンタルフローUF 膜（分画分子量: 300 kDa）を用いて 20 mL まで精製・濃縮し，更にメンブレンフィルター（膜孔径: 0.45 µm）にてろ過した（二次濃縮[上澄み]）．一方，凝集フロックについては，pH 9.0 の 0.15 M リン酸バッファーを添加し，160 rpm にて 10 分間振とうすることにより，凝集フロックを溶解した．これを 4,000 × *g* にて 10 分間遠心分離した後，上澄水 20 mL の pH を HCl にて 7.0 に調整し，更にメンブレンフィルター（膜孔径: 0.45 µm）にてろ過した（二次濃縮[フロック]）．二次濃縮後の試料（二次濃縮[上澄み]及び二次濃縮[フロック]）の PMMoV 濃度を定量することにより，浄水場 Z の原水，凝集–繊維ろ過水及び UF 膜ろ過水の PMMoV 濃度を算出した．濃度の定量には，当該ウイルスに特異的なプライマー及びプローブを用いたリアルタイム定量 PCR 法を用いた．また，PMMoV 濃度を基に，浄水場 Z におけるトPMMoV の除去率（Log 除去率（Log[$C_0$/$C$]；$C_0$: 原水の PMMoV 濃度，$C$: 処理後の PMMoV 濃度））を算出した．

B4. 塩素処理における病原ウイルスの不活化特性評価

塩素処理における病原ウイルスの不活化特性を評価するため，病原ウイルスの中で塩素処理耐性が高いことが報告されている CVB5 Faulkner 株を用いた大容量の塩素処理実験を実施した．4 ºC に調整した pH 8.0 の 0.01 M リン酸バッファー，あるいは，凝集沈澱–砂ろ過処理を実施している浄水場 D において採水した前/中間塩素添加の無い砂ろ過水（2021 年 2 月採水；pH: 7.2，濁度: 0.09 NTU，DOC: 0.5 mg/L，UV260: 0.007 $cm^{-1}$，アルカリ度: 11.6 mg-$CaCO_3$/L, 2021 年 7 月採水；pH: 7.1，濁度: 0.08 NTU，DOC: 0.4 mg/L，UV260: 0.012 $cm^{-1}$，アルカリ度: 14.3 mg-$CaCO_3$/L）に，培養・精製した CVB5 を $10^5$ PFU/mL 程度になるように添加したものを実験原水とし，角型タンクに 70 L 添加した．ここに，初期塩素濃度が 0.9–1.1 mg-$Cl_2$/L 程度になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し，直ちに 2 台の撹拌機（攪拌翼）を用いてそれぞれ 150 rpm にて攪拌した（塩素処理終了時まで攪拌を継続すると共に，タンクの側面及び底面を保冷材で覆うことにより低水温条件を維持した）．塩素添加前の原水及び塩素添加後の塩素処理水を経時的に採水し，塩素処理水については，チオ硫酸ナトリウムにより残留塩素を中和した後，必要に応じてタンジェンタルフローUF 膜（分画分子量: 1,000 kDa）を用いて 70 mL まで濃縮し，それぞれの試料の感染性を有する CVB5 濃度をプラック形成法にて定量することにより，塩素処理における CVB5 の不活化率（Log 不活化率（Log[$N_0$/$N$]；$N_0$: 原水の感染性を有する CVB5 濃度，$N$: 処理後の感染性を有する CVB5 濃度））を算出した．なお，濃縮を実施した場合には，不活化率の算出の際に濃縮による回収率（リン酸バッファーを用いた場合 26%，砂ろ過水を用いた場合 22%）を考慮した．

B5. 水質による遊離塩素耐性分布幅が全体不活化率の推定に及ぼす影響評価

(1) ウイルス分離と精製，定量

2002 年から 2018 年にかけて，富山県内の下水処理場の流入下水から分離されたウイルスを使用した．分離されたウイルスの中和反応試験により，CVB3，CVB4，CVB5，E11 と判明した株からランダムに計 30 株を得た．それぞれの実験室株 CVB3 Nancy 株, CVB4 J.V.B 株, CVB5 Faulkner 株, E11 Gregory 株も調査対象とした．ウイルス株は超遠心により精製し実験に供した．

ウイルス濃度は MPN 法 [16]（4 希釈段階，5 連）により定量した．96 穴プレート上に希釈されたサンプルを 150 µL 接種し，37°C で 6 日間まで培養した．各希釈段階で細胞変性効果が表れたウェル数から統計的に元サンプルのウイルス濃度を定量した．

(2) エンテロウイルス 34 株の消毒試験

遊離塩素消毒試験は，回分式試験により実施した．50 mL ビーカーに 0.30 ±0.04 mg/L の遊離塩素入りリン酸緩衝液 20 mL を用意した．ウイルス精製液 30 µL を投入後，30 – 90 秒ごとに 1 mL ずつ過剰量のチオ硫酸ナトリウムを含むチューブに

採取した．全ての遊離塩素濃度試験終了後の遊離塩素濃度は初期濃度と比べて 81%以上維持されていた．初期濃度と終濃度の平均を有効塩素とした．各ウイルス株に対してそれぞれ 2 回または 3 回ずつ実施した．

(3) 実際の水道水を使用した CVB5 の消毒試験

実験に使用する水道水試料を浄水場 α (n = 7)，浄水場 β (n = 5)，浄水場 γ (n = 6)，浄水場 δ (n = 7) より採取した．各浄水はリン酸緩衝液を 1 mM 加えることで pH を 7 に調整した．その後，リン酸緩衝液ではなく各浄水を使用すること以外は(2)と同様に試験を実施した．対象ウイルスは CVB5 実験室株とした．

(4) 不活化速度の解析

不活化速度の解析には，ウイルス不活化割合が消毒剤曝露量に対して擬一次反応で進むと仮定した Chick-Watson model を使用した．

$$\frac{N_T}{N_0} = e^{-kCT} \quad (1)$$

$N_T$: 時刻 $T$ におけるウイルス濃度 (MPN/mL)
$N_0$: 時刻 0 におけるウイルス濃度(MPN/mL)
$C$: 遊離塩素濃度(mg/L)
$k$:不活化速度定数 ($mg^{-1}$ $min^{-1}$ L)

B6. 水道水の PMMoV 検査方法の検討

水道事業体の水質担当者がろ過水や浄水に含まれる PMMoV を検査することを想定し，簡便な前処理方法を検討した．すなわち，水試料に含まれるウイルスの濃縮操作を行わずに，水試料からウイルス RNA を直接抽出・精製するキットとして，Qiagen RNeasy Midi Kit，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit, bioMérieux NucliSENS, および Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit を比較した（表１）. Qiagen RNeasy Midi Kit, Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit，Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit の３つのキットは，Qiagen QIAvac Connecting System および Qiagen QIAvac 24 Plus を吸引ポンプ（XX5510000, Millipore）に接続して使用した．bioMérieux NucliSENS は，専用の磁気ビーズプロセッサー miniMAG を使用した. 国立保健医療科学院の実験室で採取した給水栓水試料（pH 6.6–7.2，電気伝導度 17.8–28.2 mS/m）に 40 g/mL のチオ硫酸ナトリウム水溶液を添加することで残留塩素を除去したのち，孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過した流入下水試料を添加し PMMoV 濃度がおよそ $10^6$ copies/L となるように調製した．続いて，残留塩素を除去した給水栓水試料を用いて 10 倍連続希釈系列を作製し，PMMoV が $10^5$，$10^4$，および $10^3$ copies/L の濃度で含まれる水道水試料とした．キットの推奨プロトコールを参考にして，Qiagen RNeasy Midi Kit，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit，bioMérieux NucliSENS は 5 mL の水道水試料から，Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit は 40 mL の水道水試料からウイルス RNA を抽出・精製した（表１）．精製後の RNA 試料の体積は，Qiagen RNeasy Midi Kit は 200 μL，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit および bioMérieux NucliSENS は 100 μL，Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit は 40 μL とした．PMMoV の RNA 濃度は，既往のプライマー・プローブ，RNA UltraSense One-Step Quantitative RT-PCR System (Thermo Fisher Scientific)，および LightCycler 480 System II (Roche Diagnostics)を用いたリアルタイム RT-PCR 法により定量した．

## C. 結果及び考察

以下にタスクごとの研究結果の概要を示す．より詳細な結果は，研究分担者による研究報告書を参照されたい．

C1. 原水の RVA 遺伝子型解析

2018 年 1 月から 2020 年 10 月の実態調査の結果，PMMoV よりも RVA の濃度が高かった原水試料は 19 試料あり，7 地点の浄水場で採水されていた（浄水場 A，C，D，G，O，R，U）．浄水場 D，G，U の一部の試料では，RVA の G 遺伝子型を決定する VP7 のアンプリコンが取得できなかったが，P 遺伝子型を決定する VP4 のアンプリコンはすべての試料から取得でき，MiSeq を用いた配列解析に供した．その結果，すべてのアンプリコンから RVA の配列が検出され，多くの配列について遺伝子型が特定された．図１には，各地点，あるいは各試料における G および P 遺伝子型の配列割合を示した．複数の試料において遺伝子型の検出傾向が同様であった浄水場 A，C，R は，それぞれの遺伝子型の配列数を合算し，割合を算出した（図１A）．同じ地点でも試料によって傾向が異な

った浄水場 G および U は，試料別に結果を示した（図１B）.

浄水場 A，C，D，O，R では，すべての試料からウシやブタの遺伝子型が検出された．G 遺伝子型では，ウシの G10 が最も多く，試料中において 55–65%の割合で検出された（図１A）. また浄水場 C および R の原水試料からは，ウシの G6 が検出された．G10 および G6 は，それぞれ主に乳牛および肉牛から検出されることが報告されている[17]. P 遺伝子型では，ウシの P[5]が最も多く（21–43%），浄水場 O および R ではブタの P[23]が 24–25%の割合で検出された．検出されたウシやブタに由来する配列は，中国，タイ，米国などで報告された配列に近縁だった. また, 浄水場 A, C, O, R では, ヒトの患者では報告がまれな P[14]が 8.3–21%の割合で検出され，当該原水試料がヒトの糞便によっても汚染されていることが示された．また，どの地点においても，RVA の遺伝子型が決定されない配列が 26–66%検出された．これらは GenBank に登録のない配列であることから，ヒトよりも動物由来の配列が多く含まれていると推測された.

浄水場 G および U において 2018 年 9 月に採水された試料からは，ヒトでの検出報告が多い P[8][18]が優占して検出された（34–63%，図１B）. 当該試料の採水日の天候は，いずれも雨だった．浄水場 G においては，2018 年 1 月および 2019 年 1 月の採水日の天候はそれぞれ晴れおよび曇りであり，ブタの遺伝子型が優占していたが，雨天時はヒト糞便に汚染される場合があることがわかった．以上の結果から，PMMoV よりも RVA の濃度が高い地点においては，主にウシやブタに由来する RVA の汚染が確認された．また，本研究で開発した nested PCR アッセイにより得られたアンプリコンを次世代シーケンサーを用いて解析することで，RVA の遺伝子型，すなわち排出源となる宿主動物を特定することが可能となり，水源における糞便汚染の実態把握につながることが示された.

C2. ろ過水・浄水の PMMoV 実態調査

国内 21 箇所の浄水場から収集したろ過水および浄水試料中の PMMoV は，2021 年 10 月採水の試料において検出率が低かったが（それぞれ 4.8%, 9.5%），それ以外の時期では検出率が概ね同程度で，ろ過水では 29–43%，浄水では 38–48%だった（表２）．また，原水では 2021 年 10 月を除いて 95–100%の試料から PMMoV が検出された．当該期間に収集したろ過水および浄水試料からは，PMMoV が最大で 3.4 $\log_{10}$ copies/L の濃度で検出された.

図２には，浄水場別に原水，ろ過水，浄水試料中の PMMoV 検出濃度の平均値を示した．水源に都市排水が含まれる浄水場 E，F，I，J，N においては, PMMoV は原水から $10^6$ copies/L のオーダーで検出されたが，高度処理が導入されている浄水場 J および N では，ろ過水や浄水試料ではほとんど不検出だった．また，高度処理が導入されていない浄水場 E，F，I のろ過水や浄水試料中の PMMoV 濃度は最大で 3.2 $\log_{10}$ copies/L であり，平均して 3 $\log_{10}$ 程度除去されていた.

C3. UF 膜ろ過処理を実施している実浄水場における PMMoV の除去性

浄水場 Z において前述した濃縮法を適用し，PMMoV の処理性を評価した（図３）. 2021 年 7 月及び 10 月に採水した原水における PMMoV 濃度はそれぞれ $10^{1.9}$ copies/mL, $10^{1.2}$ copies/mL となり，昨年度報告した原水濃度と同程度であった．また，凝集–繊維ろ過水における PMMoV 濃度はそれぞれ $10^{1.5}$ copies/mL，$10^{1.6}$ copies/mL となり，凝集–繊維ろ過処理における PMMoV の除去率はそれぞれ 0.4 log，-0.4 log であった．昨年度報告した 3 回の採水において得られた除去率を合わせると，合計 5 回の採水において得られた除去率は, -0.4–1.1 log（平均: 0.5 log）であり，凝集–繊維ろ過処理によるウイルス除去は限定的，あるいはほとんど期待できないことが確認された．一方，2021 年 7 月及び 10 月に採水した UF 膜ろ過水（浄水）における PMMoV 濃度はそれぞれ $10^{-0.7}$ copies/mL，$10^{-1.0}$ copies/mL となり，凝集–繊維ろ過水（UF 膜ろ過前水）に比べて濃度の低減が確認された．また，UF 膜ろ過処理における PMMoV の除去率はそれぞれ 2.2 log，2.6 log となり，昨年度報告した 3 回の採水において得られた除去率（1.7–>2.6 log）と同程度であった．昨年度及び今年度実施した合計 5 回の採水において得られた除去率は，1.7–>2.6 log（定量下限値以下であった試料を除いた平均: 2.1

log）であり（UF 後と繊維ろ過後の除去率の差），UF 膜ろ過処理のウイルス除去への有効性が示された．

C4. 塩素処理対象水の水質の差異が CVB5 の不活化に与える影響

塩素処理対象水の水質の差異が CVB5 の不活化に与える影響を評価するため，昨年度実施した pH 7.0 のリン酸バッファーに加えて，pH 8.0 のリン酸バッファー及び実際の塩素消毒が行われている実浄水場の砂ろ過水を用いた大容量の塩素処理実験を実施した．pH 7.0 及び pH 8.0 のリン酸バッファーを用いた塩素処理における CVB5 の不活化率を図 4 に示す．pH 7.0 においては，9 log 不活化に必要な CT 値は 40 mg-$Cl_2$·min/L 程度であったのに対し，pH 8.0 においては，100 mg-$Cl_2$·min/L 程度の CT 値が必要であったことから，塩素処理対象水の pH が CVB5 の不活化に大きく影響することが明らかとなった．pH 7.0 と pH 8.0 においては，次亜塩素酸（HOCl）と次亜塩素酸イオン（$OCl^-$）の存在比が異なり，pH 8.0 においては，HOCl に比べて消毒効果の低い $OCl^-$の占める割合が大きいことから，pH 7.0 の場合に比べて 9 log 不活化に必要な CT 値が大きくなったと考えられた．

実浄水場の砂ろ過水を用いた塩素処理における CVB5 の不活化率を図 5 に示す．本研究で使用した pH 7.1–7.2 の砂ろ過水においては，いずれの場合も 20 mg-$Cl_2$·min/L 程度の CT 値で 7–8 log，40 mg-$Cl_2$·min/L 程度の CT 値で 8–9 log の CVB5 の不活化率が確認された．また，得られた不活化率は，pH 7.0 のリン酸バッファーを用いた場合の不活化率と概ね同程度となったことから，塩素消毒対象水（濁度が管理されている水）の pH が同程度の場合においては，水質の差異が CVB5 の不活化に与える影響は小さいものと判断された．

本研究で実施した塩素処理においては，CT 値の増加と共に CVB5 の不活化速度が低下する現象，すなわち，テーリング現象が確認された．テーリング現象の要因を明らかにするためには，更なる検討が必要である．

上述したように，pH 7.0 の塩素処理条件に比べて消毒効果の低い pH 8.0 の条件下においても，100 mg-$Cl_2$·min/L 程度の CT 値で CVB5 の 9 log 不活化が達成されることが明らかとなった．昨年度報告したように，本研究でこれまでに PMMoV の除去性を評価した浄水場 X，Y，Z においては，配水池出口に至るまでに少なくともそれぞれ 920，840，1,300 mg-$Cl_2$·min/L の CT 値が確保されていることから，塩素処理を実施する対象水の水質の差異を考慮した場合であっても，物理的処理の後段で実施されている塩素消毒によって病原ウイルスの 9 log 不活化は達成されていると判断された．

C5. 水質による遊離塩素耐性分布幅が全体不活化率の推定に及ぼす影響評価

(1) エンテロウイルス 34 株の消毒試験

各株の 4log 不活化に必要な CT 値を図 6 に示す．CVB3, CVB4, CVB5, E11 でそれぞれ 0.60～1.08, 0.46～1.34, 0.69～2.4, 0.16～0.28 mg min $L^{-1}$ であった．CVB5 内における 4-log 不活化 CT 値の差は最大 3.4 倍であった．遊離塩素感受性は遺伝子型により有意差が認められ，CVB5 < CVB3 ≈ CVB4 < E11 の順であった．また，CVB5 実験室株が属する Genogroup A の株の 4-log 不活化 CT 値は Genogroup B より有意に低かった．同様に，CVB4 J.V.B 株の属する Genogroup A に比べ，Genogroup B では遊離塩素感受性が低く，2 つの Genogroup 間に有意差が認められた（$p<0.05$）．以上の結果から，エンテロウイルスの遊離塩素感受性は，カプシド蛋白をコードするゲノム配列の類似性により分類されたゲノムグループまたは遺伝子型に依存することが示唆された．

これらより，遺伝型 CVB5 に属するエンテロウイルスはほかの遺伝型に比べて，遊離塩素耐性が高いこと，また，CVB5 の株間でも遊離塩素耐性に違いがあることが明らかとなった．また，遊離塩素耐性がカプシド領域の遺伝配列と関連する可能性が示唆された．

(2) 実際の水道水を使用した CVB5 の消毒試験

各浄水場（α，β，γ，δ）における CVB5 Faulkner 株の不活化速度係数は 9.0 ± 2.7, 9.9 ± 1.7, 7.6 ± 1.7, 8.5 ± 1.3 $mg^{-1}$ $min^{-1}$ L であった．pH，水温を除く水質成分が不活化速度係数に及ぼす影響は 1.3 倍と比較的小さいことが示唆された．

(3) 浄水処理の異なる 4 浄水場における CT 値の算出・比較

実測より推定した不活化速度定数 k を各浄水場

ごとでプールし，それぞれを対数正規分布としてパラメータを推定した．その後，年間を通じて 8 log の不活化を達成するために必要な CT 値を推定した．推定結果を図 7 に示す．実験室株の 8 log (99.999999%)不活化に必要な CT 値は, 2.6-4.2 mg・min/L となった．

さらに野生株の塩素耐性は，実験室株の 2.3 倍であると仮定して CT 値を算出したところ，6.0-9.7 mg・min/L となった．実測値の結果からは，処理方式が異なっても 4 浄水場間で CT 値に大きな違いは見られなかった．

また，上記の結果に水温を考慮した場合の必要 CT 値の推定結果を表 3 に示す. 先行研究より, 水温が低くなるほどウイルスの不活化が遅くなることが知られている．例えば，USEPA は 10 度水温が下がるごとに必要な CT 値が 2 倍となると推定している. ここでは, 各浄水場の過去 10 年分の水温データを参照し, 最低水温においても 8 log 不活化を達成するために必要な CT 値を推定した．その結果，最大値は 27.5 mg min $L^{-1}$ であった．これは，残留塩素濃度が 0.5 mg/L の場合，1 時間の接触で 8 log が達成されることを示唆している．

C6. 水道水の PMMoV 検査方法の検討

PMMoV 濃度を $10^6$, $10^5$, $10^4$, および $10^3$ copies/L に調製した水道水試料から Qiagen RNeasy Midi Kit，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit, bioMérieux NucliSENS，および Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit の 4 つのキットを用いてウイルス RNA を抽出・精製し，リアルタイム RT-PCR で PMMoV 濃度を定量した. その結果, $10^6$ copies/L の試料では，どのキットでも同様の定量検出結果が得られたが，Qiagen RNeasy Midi Kit は $10^5$ copies/L の試料で他のキットと比較して検出濃度が低下し，$10^4$ copies/L 以下では検出されなくなった（図８）. $10^4$ copies/L の試料では，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit と bioMérieux NucliSENS で不検出となる試料がそれぞれ 3/6 検体，5/6 検体確認されたが，Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit では 3/3 検体で陽性となった．さらに 1 オーダー濃度が低い $10^3$ copies/L の試料では，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit では 2/4 検体で陽性となったが, 検出濃度としては $10^4$ copies/L のオーダーとなった．Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit は，検出濃度にばらつきが見られたが $10^3$ copies/L の試料でも 3/3 検体で陽性となった．

本研究では，国立保健医療科学院の給水栓水試料を用いて RNA 抽出・精製キットの検出感度を比較したが，予備検討においては国内 21 箇所の浄水場の浄水試料に PMMoV を添加し，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit を用いて水質の違いが PMMoV の検出濃度に与える影響も調査した．その結果，リアルタイム RT-PCR における Ct 値の平均値は 33.0, 標準偏差は 0.54 であり，最大値と最小値の差は 2.3 Ct だった. Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit は，シリカメンブレンカラムを用いた精製を行う点で Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit と精製の基本原理は同一であり，水質の影響は同程度であると推測される．しかしながら，Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit では検出感度向上のために二次精製を行うため，検出濃度のばらつきが大きくなる可能性もある. 今後は, Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit を用いて水質による影響を調査するとともに，水道事業体の水質担当者による評価を通じて，当該キットを用いた PMMoV 検査方法の有用性および有効性を検証する必要がある．

## E. 結論

PMMoV よりもロタウイルス A の濃度が高い原水試料に含まれたロタウイルス A の遺伝子型を解析した結果，すべての地点からウシやブタの遺伝子型が高頻度で検出され，動物による汚染が顕著であることがわかった．一方で２箇所の浄水場では，雨天時に採水された試料においてヒトのロタウイルス A 遺伝子型が優占して検出され，ヒト糞便による汚染も明らかになった．ロタウイルス A の遺伝子型を解析することで汚染源となる宿主動物を特定できること，およびその重要性が示された．

国内 21 箇所の浄水場から収集したろ過水および浄水試料中の PMMoV は，ろ過水で 4.8–43%，浄水で 9.5–48%の試料から検出された．濃度の最大値はろ過水，浄水試料ともに 3.4 $log_{10}$ copies/L だった．

浄水場 Z において実施した合計 5 回の採水において，UF 膜ろ過処理による PMMoV の除去率は

1.7–>2.6 log であり，定量下限値以下であった試料を除いた除去率の平均値は 2.1 log であった．

塩素処理対象水の pH は，CVB5 の不活化に大きく影響し，pH 8.0 においては，9 log 不活化に必要な塩素処理の CT 値は 100 mg-$Cl_2$·min/L 程度であることが明らかとなった．pH 7.1–7.2 の砂ろ過水を用いた場合の塩素処理における CVB5 の不活化率は，pH 7.0 のリン酸バッファーを用いた場合と概ね同程度であったことから，塩素消毒対象水（濁度が管理されている水）の pH が同程度の場合においては，水質の差異が不活化に与える影響は小さいものと判断された．昨年度報告したように，本研究でこれまでに対象とした浄水場 X, Y, Z においては，塩素消毒として配水池出口に至るまでに少なくとも 840–1,300 mg-$Cl_2$·min/L の CT 値が確保されていることから，塩素処理対象水の水質の差異を考慮した場合であっても，浄水場で実施されている塩素消毒により病原ウイルスの 9 log 不活化は達成されていると判断された．

CVB5 はほかのエンテロウイルスの遺伝型と比べて塩素耐性が高かった．また，CVB5 内では実験室株と比べて野生株の方が塩素耐性が高かった．水温を考慮して 8 log 不活化に必要な CT を推定した結果，浄水場 α で 27.5 mg・min/L となった（例：残留塩素濃度 0.5mg/L の場合には，約 1 時間の接触時間でウイルスを 8 log (99.999999%)不活化が可能）．

PMMoV を添加した水道水試料を用いて PMMoV の検査方法を検討した結果，Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit を用いることで 40 mL の試料から 40 μL の RNA を抽出・精製することができ，PMMoV 濃度を $10^3$ copies/L に調製した試料の 3/3 検体で PMMoV が陽性となった．今後は，水道事業体の水質担当者による評価を通じて，本検査方法の有用性および有効性を検証する必要がある．

**F. 健康危険情報**

該当なし

**G. 研究発表**

１．論文発表


1) Miura, T., Takino, H., Gima, A., Haramoto, E., Akiba, M. Recovery of nucleic acids of enteric viruses and host-specific *Bacteroidales* from groundwater by using an adsorption-direct extraction method. Appl Environ Microbiol. 87(18), e00710-21, 2021.

2) Shirakawa, D., Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Yamashita, R., Matsumura, T. and Koriki, S. Evaluation of reduction efficiencies of pepper mild mottle virus and human enteric viruses in full-scale drinking water treatment plants employing coagulation-sedimentation-rapid sand filtration or coagulation-microfiltration. Water Research 213, 118160, 2022.


２．学会発表


1) 三浦尚之，門屋俊祐，瀧野博之，佐野大輔，秋葉道宏．水道水源におけるロタウイルスの遺伝的多様性解析．ウイルス性下痢症研究会第 32 回学術集会抄録集，20-21，2021.

2) 三浦尚之，瀧野博之，門屋俊祐，三浦耀平，佐野大輔，秋葉道宏．浄水処理におけるウイルス除去遺伝子マーカーとしてのトウガラシ微斑ウイルスの実態調査．第 56 回日本水環境学会年会講演集，256，2022.

3) Hu, Q., Shirakawa, D., Shirasaki, N., Takagi, H., Oka, T., Matsushita, T. and Matsui, Y. (2022) Evaluating the efficacy of drinking water treatment processes to remove and inactivate human sapovirus: Application of *in vitro* cell-culture method. 第 56 回日本水環境学会年会, 富山大学, 2022/3/16−18 (新型コロナウイルスの影響によりオンライン開催).


**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

**I. 参考文献**


1) Symonds, E..M, Nguyen, K.H., Harwood, V.J.,

Breitbart, M. Pepper mild mottle virus: A plant pathogen with a greater purpose in (waste)water treatment development and public health management. Water Res. 144, 1-12, 2018.

2) 秋葉道宏，三浦尚之，北澤弘美，小田琢也，佐野大輔．水源における病原ウイルスおよびトウガラシ微斑ウイルスの汚染実態調査，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）「化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究」令和元年度研究報告書，33-44，2020.

3) 秋葉道宏，三浦尚之，小田琢也，佐野大輔，門屋俊祐，瀧野博之．水源における病原ウイルスおよびトウガラシ微斑ウイルスの汚染実態調査，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）「化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究」令和２年度研究報告書, 35-47, 2021.

4) Miura, T., Takino, H., Gima, A., Haramoto, E., Akiba, M. Recovery of nucleic acids of enteric viruses and host-specific *Bacteroidales* from groundwater by using an adsorption-direct extraction method. Appl Environ Microbiol. 87(18), e00710-21, 2021.

5) Asami, T., Katayama, H., Torrey, J.R., Visvanathan, C., 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 Res. 101, 84-94, 2016.

6) Canh, V.D., Torii, S., Furumai, H., Katayama, H. Application of capsid integrity (RT-)qPCR to assessing occurrence of intact viruses in surface water and tap water in Japan. Water Res. 189, 116674, 2021.

7) Shirakawa, D., Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Yamashita, R., Matsumura, T. and Koriki, S. Evaluation of reduction efficiencies of pepper mild mottle virus and human enteric viruses in full-scale drinking water treatment plants employing coagulation-sedimentation-rapid sand filtration or coagulation-microfiltration. Water Research 213: 118160, 2022.

8) Haramoto, E., Kitajima, M., Kishida, N., Katayama, H., Asami, M. and Akiba, M. Occurrence of viruses and protozoa in drinking water sources of Japan and their relationship to indicator microorganisms. Food and Environmental Virology 4(3), 93-101, 2012.

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

10) U.S. Environmental Protection Agency. Six-Year Review 3 Technical Support Document for Microbial Contaminant Regulations, EPA 810-R-16-0210, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2016.

11) Soller, J.A., Eftim S.E. and Nappier, S.P. Comparison of predicted microbiological human health risks associated with de facto, indirect, and direct potable water reuse. Environ. Sci. Technol., 53, 13382–13389, 2019.

12) Title 22 and 17 California Code of Regulations, Regulations related to recycled water state water resources control board. Division of Drinking Water. July 16, 2015, 2015.

13) Sobsey, M.D., Fuji T. and Shields, P.A. Inactivation of hepatitis A virus and model viruses in water by free choline and monochloramine. Water Sci. Technol., 20, 385–391, 1988.

14) Cromeans, T.L., Kahler A.M. and Hill, V.R. Inactivation of adenoviruses, enteroviruses, and murine norovirus in water by free chlorine and monochloramine. Appl. Environ. Microbiol., 76, 1028–1033, 2010.

15) Katayama H, Shimasaki A, Ohgaki S. Development of a virus concentration method and its application to detection of enterovirus and norwalk virus from coastal seawater. Appl Environ Microbiol. 68(3), 1033-9, 2002.

16) Meister, S., Verbyla, M.E., Klinger M. and Kohn, T. Variability in disinfection resistance between currently circulating Enterovirus B serotypes and strains. Environ. Sci. Technol., 52, 3696–3705, 2018.

17) Dhama K, Chauhan RS, Mahendran M, Malik SVS.

Rotavirus diarrhea in bovines and other domestic animals. Vet Res Commun. 33, 1-23, 2009.
18) 藤井克樹．ロタウイルスワクチン導入後の流行株の変化，病原微生物検出情報，40(12), 204-5，2019.

表１．PMMoV 添加水道水試料を用いて比較した RNA 抽出・精製キット

| キット名称（メーカー） | RNeasy Midi Kit（Qiagen） | QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit（Qiagen） | NucliSENS Lysis Buffer, Magnetic Extraction Reagents（bioMérieux） | Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit（Promega） |
|---|---|---|---|---|
| 使用器具 | QIAvac Connecting System, QIAvac 24 Plus（Qiagen），吸引ポンプ，遠心分離機 | QIAvac Connecting System, QIAvac 24 Plus（Qiagen），吸引ポンプ，遠心分離機 | miniMAG（bioMérieux） | QIAvac Connecting System, QIAvac 24 Plus（Qiagen），吸引ポンプ，遠心分離機 |
| タンパク質変性剤 | グアニジン塩 | グアニジン塩 | グアニジン塩 | プロテアーゼ |
| 核酸吸着材 | シリカメンブレンカラム | シリカメンブレンカラム | 磁性シリカビーズ | シリカメンブレンカラム |
| サンプル体積 [mL] | 5 | 5 | 5 | 40 |
| 精製 RNA 体積 [μL] | 200 | 100 | 100 | 40 |
| 作業時間 [時間] | およそ 1 | およそ 1 | およそ 1 | およそ 2 |

表２．国内 21 浄水場の原水，ろ過水，浄水試料の PMMoV 検出状況

| 採水月 | 原水 | | ろ過水 | | 浄水 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 検出率 [%] | 濃度の範囲 [$\log_{10}$ copies/L] | 検出率 [%] | 濃度の範囲 [$\log_{10}$ copies/L] | 検出率 [%] | 濃度の範囲 [$\log_{10}$ copies/L] |
| 2020 年 1 月 | 95 | 不検出–6.4 | 43 | 不検出–3.3 | 48 | 不検出–3.3 |
| 2020 年 10 月 | 100 | 3.6–5.8 | 29 | 不検出–2.6 | 38 | 不検出–2.8 |
| 2021 年 1 月 | 100 | 4.4–6.7 | 29 | 不検出–3.2 | 38 | 不検出–2.9 |
| 2021 年 10 月 | 81 | 不検出–6.3 | 4.8 | 不検出–3.0 | 9.5 | 不検出–2.3 |
| 2022 年 1 月 | 95 | 不検出–6.3 | 33 | 不検出–3.4 | 48 | 不検出–3.4 |

表３．水温を考慮した必要 CT 値

| | 浄水場 α | | 浄水場 γ | | 浄水場 δ | | 浄水場 β | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実験条件 | 最高 | 最低 | 最高 | 最低 | 最高 | 最低 | 最高 | 最低 |
| 水温 | 31.1 | 3.5 | 25.9 | 3.8 | 27.5 | 4.4 | 21.4 | 10.8 |
| 必要な CT 値 | 27.5 mg･min/L | | 24.7 mg･min/L | | 17.8 mg･min/L | | 15.5 mg･min/L | |

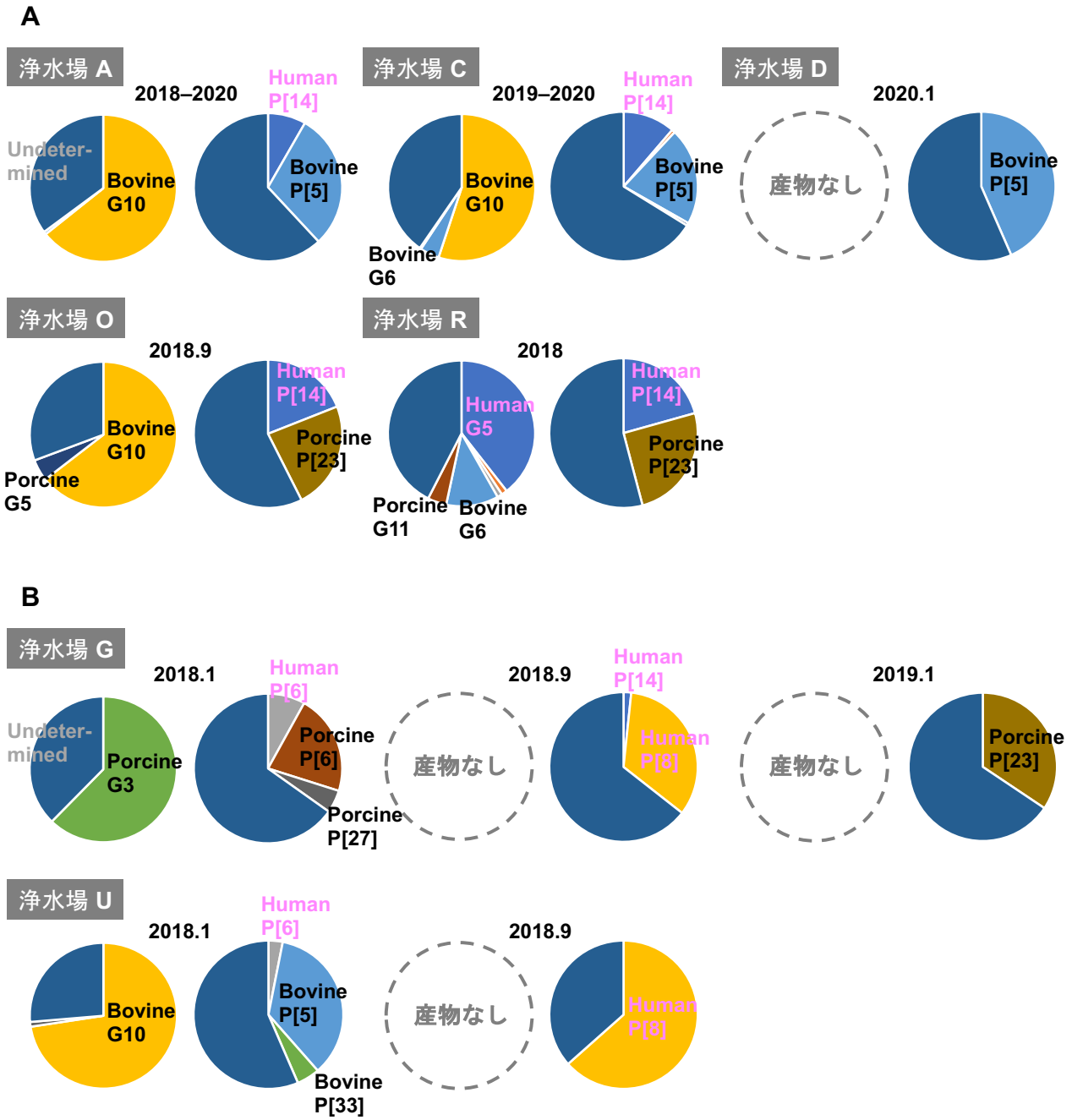



図１．PMMoV よりも RVA 濃度が高かった原水試料から検出された RVA の G および P 遺伝子型分布．それぞれの遺伝子型に分類された RVA の OTU 配列数割合を示した．近縁配列の報告がない RVA の配列は，“undetermined”として合算した．浄水場 A，C，R については，検出された遺伝子型の傾向が複数の試料で同様であったため，それぞれの試料から検出された配列数を合算した．浄水場 G および U については，試料別に示した．

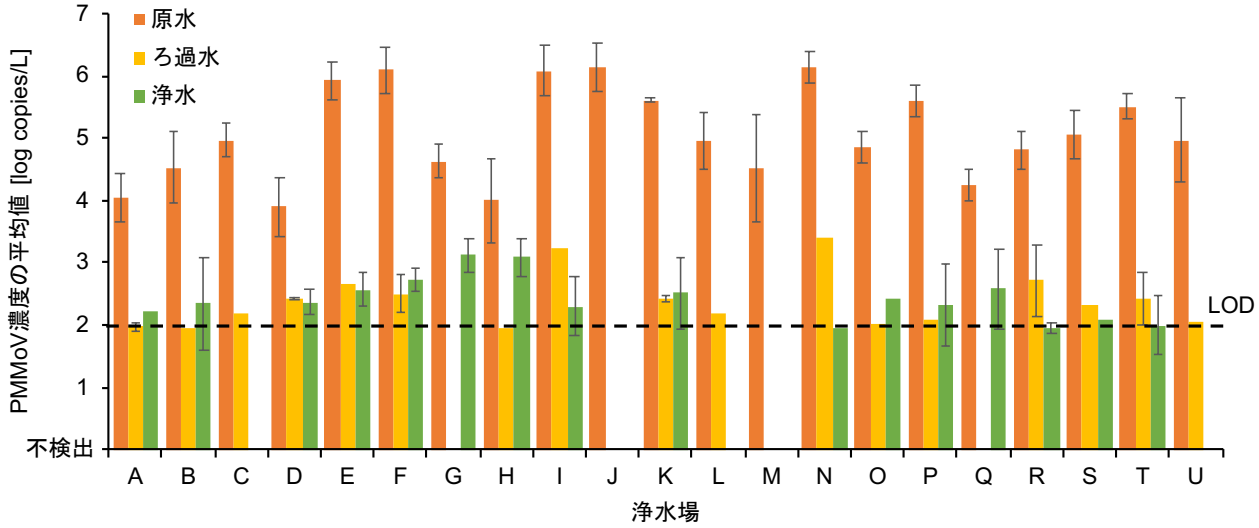



図２．国内 21 浄水場の原水，ろ過水，浄水試料中の PMMoV 濃度の平均値．2020 年 1 月，10 月，2021 年 1 月，10 月，および 2022 年 1 月に採水した試料（それぞれ N=5）について，検出濃度の平均値を示した．エラーバーは，標準偏差を示した．検出下限はおよそ 2 $\log_{10}$ copies/L.

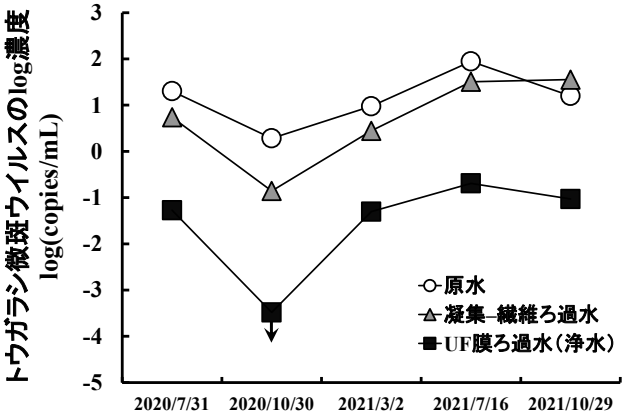



図３．浄水場 Z の各処理工程水における PMMoV 濃度

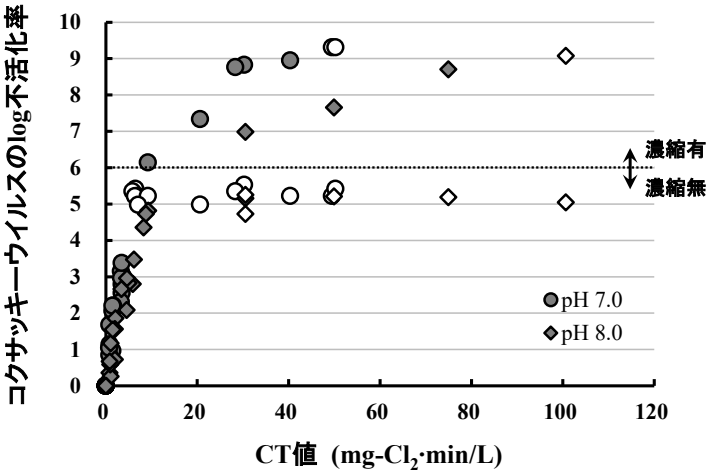



図４．リン酸バッファーを用いた塩素処理における CVB5 の不活化特性．白抜きの値は定量下限値以下であったため，定量下限値をプロットした．

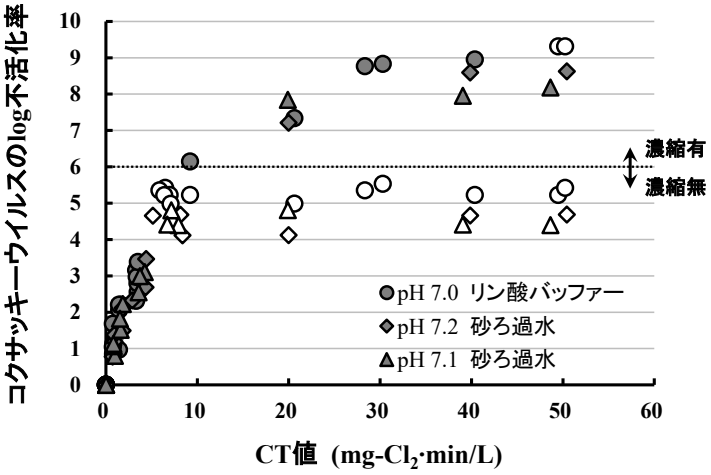



図５．塩素処理対象水の水質の差異が CVB5 の不活化に与える影響．白抜きの値は定量下限値以下であったため，定量下限値をプロットした．

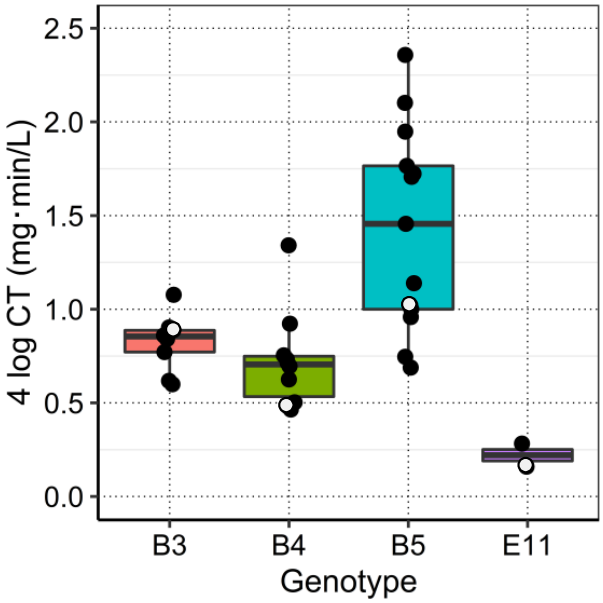



図６．各株の 4 log の不活化に必要な CT 値．黒丸は野生株のデータを示し，白丸は各遺伝型に対応する実験室株のデータを示した．

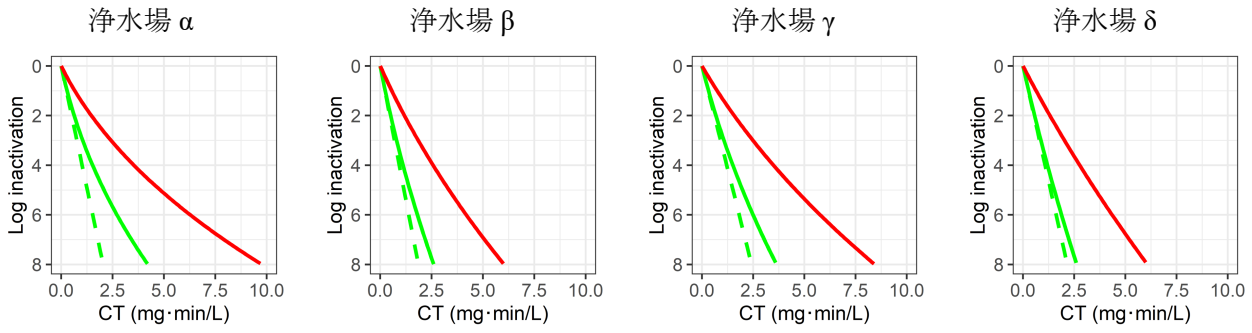



図７．年間を通じて 8 log の不活化を達成するために必要な CT 値．緑点線: 実験室株-実測値の平均．緑実線: 実験室株で対数正規分布を仮定．赤実線: もっとも耐性の高かった株(CVB5.8)で対数正規分布を仮定．

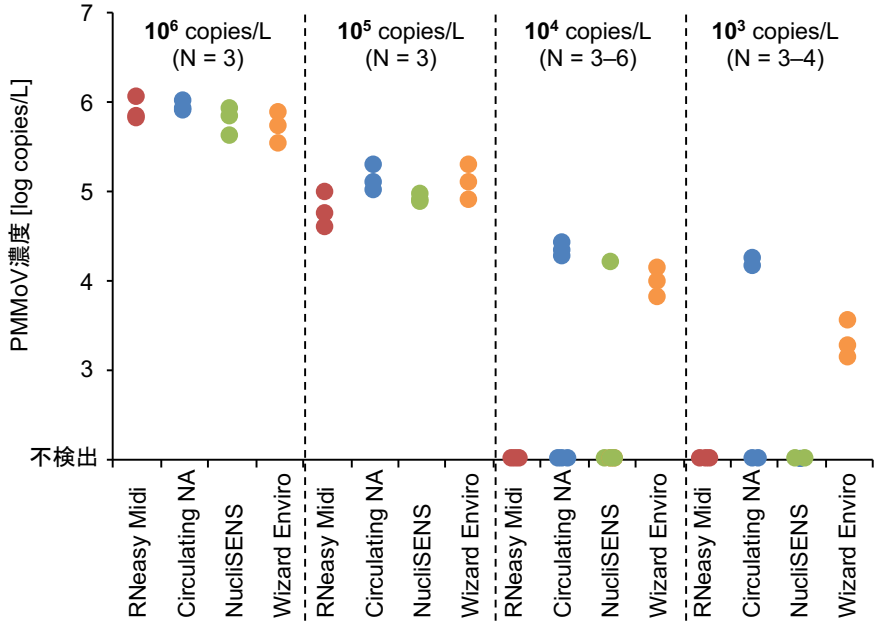



図８．PMMoV 添加水道水試料を用いた RNA 抽出精製キットの比較．PMMoV 濃度が $10^6$，$10^5$，$10^4$，$10^3$ copies/L となるように調製した水道水試料から，Qiagen RNeasy Midi Kit，Qiagen QIAamp Circulating Nucleic Acid Kit，bioMérieux NucliSENS，および Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit の４つのキットを用いてウイルス RNA を抽出・精製し，リアルタイム RT-PCR で PMMoV 濃度を定量した．

厚生労働科学研究（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
「化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究」
令和３年度分担研究報告書

# 微生物（細菌）に関する研究
# レジオネラ汚染に対する従属栄養細菌の指標性に関する検討


| | | |
|---|---|---|
| 研究分担者 | 秋葉道宏 | 国立保健医療科学院 生活環境研究部 |
| 研究協力者 | 大河内由美子 | 麻布大学　生命環境科学部 |
| | 浅田安廣 | 国立保健医療科学院 生活環境研究部 |
| | 中西智宏 | 京都大学大学院　工学研究科 |



研究要旨

水道システムの細菌汚染問題、特にレジオネラ汚染とその指標性の検討として取り上げられた従属栄養細菌に関する調査を行った。まず、全国 21 浄水場の原水、ろ過水、浄水について、一般細菌数と従属栄養細菌数の調査を行った。一般細菌数と従属栄養細菌数との間に相関関係が確認されたが、従属栄養細菌数は一般細菌数よりも細菌類再増殖の影響を受けやすく、目標値設定には細菌類再増殖を考慮した上で検証する必要があることが示された。続いて、残留塩素消失過程を模擬した微生物再増殖試験を実施した結果、塩素処理試料においてレジオネラ属菌の安定的な再増殖は確認できなかったが、自由活性アメーバ(FLA)は多くの試料で再増殖が起こることが確認された。さらに FLA の再増殖確認日より 3-12 日前の従属栄養細菌の再増殖が確認されたことから、従属栄養細菌数が FLA 再増殖の先行指標となりうる可能性が指摘された。最後に間欠的な塩素接触条件での生物膜形成やレジオネラ再増殖の過程を把握した結果、レジオネラ属菌の再増殖は週 1 回以上の塩素接触によって抑制される可能性が示された。


## A. 研究目的

水道水の微生物学的安全性の持続的な確保を目指すため、水道システムの微生物汚染問題、特に細菌による汚染に着目し、関連する文献調査ならびに実態調査を行った。なお、本研究では細菌汚染として従属栄養細菌、そして再増殖可能な病原細菌としてレジオネラ属菌に着目している。

具体的には水質管理目標設定項目である従属栄養細菌数(HPC)測定について、全国 21 浄水場での実態について調査した。

続いて、室内実験により浄水プロセス試料に対して異なる条件で塩素処理を行った後、残留塩素消失過程を模擬することで、レジオネラ属菌、HPC、自由生活性アメーバ(FLA)の再増殖を経時的に調べた。

最後に室内実験に基づき、給水管内面が間欠的に残留塩素と接触する状況でのレジオネラや生物膜の増殖特性を評価した。

## B. 研究方法

全国 21 浄水場を対象とし、各浄水場の原水、ろ過水、浄水について一般細菌数と従属栄養細菌数の調査を 2 回(2021 年 10 月、2022 年 1 月)行った。原水については、滅菌 PBS により段階希釈を行い、平板培養法で培養した。ろ過水、浄水については試料 1mL を培養するとともに、100 mL（必要に応じて 1 L）を滅菌済みメンブレンフィルター（孔径: 0.22 μm）でろ過し、そのろ紙をあらかじめ準備した平板寒天培地上に置き、培養を行った。一般細菌数は、標準寒天培地を用いて 37±1℃で 24 時間培養し、従属栄養細菌数は、R2A 寒天培地を用いて 20±1℃、7 日間、14 日間培養した。

続いて、高度浄水処理施設において採水した活

性炭処理水を被験水とし、室内実験による培養実験を行った。まず、遮光した滅菌ガラス瓶に分注し、 GVPC 培地であらかじめ培養した *Legionella feeleii* 血清群 1（過去に水道水から単離した株）を初期濃度が約 $2\times10^3$ CFU/L となるよう植菌し、20 ˚C または 30 ˚C で 22 時間静置した。この静置は、レジオネラ属菌の宿主である自由生活性アメーバ(FLA)によるレジオネラ属菌の取り込みを目的としたものである。静置後、測定した塩素消費量・塩素要求量に基づいて、22 時間後の全塩素濃度が 0.1 または 0.2 mg/L となるよう次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加して塩素処理を実施した。塩素処理後の各試料を 20 ˚C または 30 ˚C に静置し、残留塩素濃度(HACH Free Chlorine Reagen/Total Chlorine Reagent)を毎日測定するとともに、2〜3 日おきに以下の各方法で微生物数の測定を行った。レジオネラ属菌は 100〜250 mL の試料を孔径 0.20 µm の Isopore メンブレンフィルターを用いて捕集した後、上水試験方法 [1]に従い 10 分間の酸処理を行い、 GVPC 培地を用いて 37 ˚C で 7 日間培養した。従属栄養細菌数は R2A 平板培地を用いて 20 ˚C、7 日間の培養後にコロニーを計数して求めた。FLA 測定は 0、8、14 日目の測定を基本として、11 月以降の測定では 5、11 日目の測定も追加して実施した。250 mL の試料を孔径 3 µm のメンブレンフィルターで濃縮し、上述の方法で培養検出を試みた。到着時試料の培養により得られた FLA 株は継代培養により分離した後に、PCR により FLA 分離株の属推定を行った。

最後に給水管内の水理条件を模擬できる 3 台のアニュラーリアクター（Model 1320LS、Biosurface Technologies）に水道水を異なる塩素接触条件で供給し、装置内のポリ塩化ビニル製試験片上に形成した生物膜やレジオネラ数を測定した。まず水温約 35〜40 ˚C に調整した水道水をリアクターに供給した。この時、30 分間の通水（流量 50 mL/min）と 30 分間の止水を繰り返し、通水時にはチオ硫酸ナトリウム溶液によって水道水中の残留塩素を中和した。3 台のリアクターのうち 1 台はこのようにして残留塩素のない水道水を常に通水し続けた。2 台目と 3 台目のリアクターは、それぞれ週に 1 回と 2 回の頻度でチオ硫酸ナトリウム溶液の代わりに次亜塩素酸ナトリウム溶液を注入し、リアクター流出水中の残留塩素濃度を 0.3〜0.7 mg/L となるように維持した。なお、1 回の塩素接触時間は 3 時間とした。上記の運転を開始してから約 1〜2 週間に 1 回の頻度でリアクター内部の試験片を 2 枚ずつ取り出した。原則、試験片は塩素接触後 3 日以上経過してから取り出したが、通水 74 日目と 92 日目の試験片は消毒効果を確認するために塩素接触してから 1 時間後に取り出した。試験片を滅菌 PBS 150 mL 中に浸してセルスクレーパーで生物膜を剥離させた後、1 分間の超音波処理で生物膜などを懸濁させ、得られた試料水中の従属栄養細菌数とレジオネラ属菌数を測定した。従属栄養細菌数は上水試験法 [1]に従って 20 度で 7 日間培養後に測定した。レジオネラ属菌は検水を孔径 0.2 µm のポリカーボネート製メンブレンフィルターでろ過した後、酸処理を行い、GVPC 寒天培地（ビオメリュー・ジャパン）を用いて 36℃で 5〜7 日間培養した。生育したレジオネラ様コロニーは *L*-システイン要求性試験と PCR によるレジオネラ確定試験ののち、計数した。

## C. 結果及び D.考察

### 1. 一般細菌数と従属栄養細菌数の関係性評価

全国 21 浄水場の原水、ろ過水、浄水での一般細菌数と従属栄養細菌数の測定結果に基づき、相関関係を評価した（図 1）。決定係数は 0.75 と相関性が高い傾向を示した。また得られた回帰式に基づき、一般細菌数 100 CFU/mL に相当する従属栄養細菌数を算出した結果、431 CFU/mL［95%信頼区間：194 CFU/mL、956 CFU/mL］となり、現行の暫定目標値の 2000 CFU/mL を大幅に下回る結果となった。一方、一般細菌数が 1 CFU/mL を下回る試料において、従属栄養細菌数の範囲が広く、バラツキが大きい結果となった。これは、細菌類の再増殖が影響していると推察される。眞柄らにより求められた関係式 [2]は試料量 1 mL で従属栄養細菌、一般細菌ともに検出可能であったデータのみで算出されたものである。本調査では、フィルター濃縮法を用いることでより低濃度での存在状況を評価可能とした。その結果、一般細菌が十分に制御されている状況下でも従属栄養細菌自体は再増殖し、比較的高い濃度で検出されるケースがあることが確認された。つまり、一般細菌数

と従属栄養細菌数の関係性より基準値を設定する際には、細菌類の再増殖を考慮した上で検証する必要があると言える。

## 2. 残留塩素消失過程を模擬した微生物再増殖試験による従属栄養細菌の指標性評価

再増殖試験に用いた活性炭処理水の微生物濃度を測定した結果、従属栄養細菌数は $4.7\times10^2$～$4.9\times10^3$ CFU/mL、FLA は 4～8 PFU/L の濃度範囲であった。21 年 8 月、11 月、22 年 1 月の活性炭試料から FLA を分離・増菌培養し、PCR による属推定を行った結果、いずれも *Vermamoeba vermiformis* であると判断された。この種は水道水試料から広く検出され、レジオネラ属菌の宿主となりうることが知られている[3,4]。また、各活性炭処理水に対して求めた塩素消費量および塩素要求量に基づいて各試験水の塩素処理を実施した。

塩素処理なしの試料では、再増殖試験開始時から従属栄養細菌数が $10^3$～$10^5$ CFU/mL と高い値を示した。一方、塩素処理試料では、塩素注入により従属栄養細菌数がいったんほぼ不活化された後に再増殖したが、再増殖開始日は試料により大きく異なった。レジオネラ属菌については 1 月試料のみ、GVPC 培地上に生育したコロニーを対象として確定試験を行った結果、塩素処理なしの試料では最大 $10^5$～$10^6$ CFU/L の濃度で検出されたが、塩素処理試料ではいずれの残留塩素濃度でも不検出(<40 または<100 CFU/L)となった。FLA については塩素処理なしの試料では各回の試験で 8～192 PFU/L の濃度範囲で検出され、塩素処理試料においても多くの試料で 4～56 PFU/L の濃度に到達した。

残留塩素消失に伴って起こる FLA の再増殖に対する HPC の指標性を検討するため、再増殖試験の結果に基づき、各塩素処理条件における従属栄養細菌の再増殖確認日と FLA の検出日を比較した。結果を表 1 に示す。この表からわかるように、FLA の再増殖は 8 月試料では 8 日目以降、10 月試料では 11 日目以降、12 月および 1 月試料では 14 日目にそれぞれ初確認された。水温が低下するにつれて活性炭処理水中に残留する FLA の再増殖開始が遅れることが示された。また、再増殖試験期間中に FLA の再増殖が見られた試料では、1 試料（21 年 8 月試料／設定残留塩素 0.2 mg/L／培養温度 20 ℃）を除いて FLA の増殖確認日より 3～12 日前に従属栄養細菌の増殖が確認されていた。

FLA の再増殖が従属栄養細菌数の増加に遅れて起こる、という上記の結果を踏まえて、FLA 再増殖が起こりやすくなる従属栄養細菌数レベルを探るため、各塩素処理試料のうち FLA が再増殖した群を対象として、初めて FLA の増殖が確認された日より 3 日前または 6 日前の従属栄養細菌数の分布を調べた。結果を図 2 に示す。6 日前の従属栄養細菌数濃度は不検出(<1 CFU/mL)～$1.3\times10^5$ CFU/mL に広く分布し、偏りは見られなかった。一方、FLA 増殖確認 3 日前の従属栄養細菌数は前述の異常値 1 点を除いて $9.5\times10^3$ CFU/L 以上に偏っており、従属栄養細菌数の先行増殖が FLA 増殖の指標となりうると考えられる。

さらに、FLA の増殖と先行する従属栄養細菌の増殖の間に定量的な関係があると仮定して、両者の濃度分布を比較した結果を図 3 に示す。図 3 からわかるように、異常値となった 1 点を除いてプロットが左上領域に偏って分布し、かつ FLA 再増殖試料のうち一部では FLA の再増殖量と従属栄養細菌数に定量的な関係性が示唆された。この左上領域が FLA 再増殖領域となるため、得られた FLA 再増殖プロット全てを包括できる 2 点を選び、FLA 再増殖が可能な従属栄養細菌数の境界下限（以下、暫定境界線）を決定した。今回の結果では FLA＞25 PFU/L 以上のプロットが一点しか得られていないため、今後 FLA 濃度がより高い領域のデータを収集して検証する必要があるが、暫定境界線に基づくと FLA が 1 PFU/L で検出される場合の従属栄養細菌数が 2500 CFU/mL と試算され、現在の従属栄養細菌数の暫定目標値 2000 CFU/mL を十分に下回る結果となった。

今後は、FLA の生息数が増大する高水温期の生活性炭処理水を用いた再増殖試験を追加で行う必要がある。また、必要に応じて、FLA 細胞と共培養することで細胞内に取り込まれた状態のレジオネラ属菌を植種する等、実際の水道システムに近いレジオネラ属菌の生息環境の再現についても検討する必要がある。

### 3. 給配水管内におけるレジオネラ属菌に関する挙動モデルの構築

通水期間における試験片上の従属栄養細菌数の推移を図 4 に示す。通水開始後、約 20 日で従属栄養細菌数は約 4～5 log CFU/cm$^2$ 程度に達し、その後は 3～5 log CFU/cm$^2$ の範囲で変動した。塩素接触頻度が 0 回/週の条件で従属栄養細菌数が最も大きい場合が多かったものの、総じて塩素接触頻度の違いによる明確な影響は見られなかった。また、74 日目と 92 日目には塩素接触直後の従属栄養細菌を測定したところ 2.3～3.0 log CFU/cm$^2$ となり、塩素接触前後で 1～2 log 程度減少していることが確認された。以上より、毎回の塩素接触によって生物膜中の従属栄養細菌は不活化されるものの、次回の塩素接触までの数日間で急速に再増殖していることが推察された。

レジオネラ属菌は通水開始後 74 日目までは全てのリアクターで不検出であったが、77、92 日目には塩素接触のない条件のみ、レジオネラが 0.9～22 CFU/cm$^2$ の密度で検出された。塩素接触のある系では全期間で不検出であったことから、間欠的な塩素接触によって生物膜でのレジオネラ増殖が抑制された可能性が考えられる。ただし、今回の試験期間は 3 ヶ月程度と非常に短く、レジオネラや宿主アメーバ等の関連微生物からなる微生物相の成熟には至っていないことには注意が必要である。

## E. 結論

本研究では、水道システムの細菌汚染問題、特にレジオネラ汚染とその指標性の検討として取り上げられた従属栄養細菌に関する調査を行った。

・全国 21 浄水場の原水、ろ過水、浄水での一般細菌数と従属栄養細菌数の測定結果に基づき、相関性を評価した結果、回帰式は得られたものの、浄水、ろ過水において従属栄養細菌数にバラツキが大きく、細菌類の再増殖による影響であると考えられた。

・室内実験により、塩素処理試料においてレジオネラ属菌の安定的な再増殖は確認できなかったが、FLA は多くの試料で再増殖が起こることが確認された。1 試料を除いて、FLA の増殖確認日より 3～12 日前に従属栄養細菌の増殖が確認され、特に再増殖確認日より 3 日前の従属栄養細菌数が顕著に増加しており、従属栄養細菌数が FLA 再増殖の先行指標となりうる可能性が指摘された。

・間欠的な塩素接触条件での生物膜形成やレジオネラ再増殖の過程を把握した。生物膜の形成状況は週 0～2 回の塩素接触条件で顕著な差は見られなかったものの、レジオネラの再増殖は週 1 回以上の塩素接触によって抑制される兆しが確認された。

## F. 健康危険情報

該当なし

## G. 研究発表

### １．論文発表

該当なし

### ２．学会発表

該当なし

## 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

## I. 参考文献


1) 日本水道協会．上水試験方法 V. 微生物編 2011 年版, 2011.

2) 眞柄泰基、遠藤卓郎、宮川徹也、泉山信司．従属栄養細菌の検出濃度の評価．厚生労働科学研究費補助金健康科学総合研究事業「最近の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究」平成 17 年度研究報告書, 217-223, 2006.

3) Kuiper, M. W., Wullings, B. A., Akkermans, A. D. L., Beumer, R. R., and van der Kooij, D. Intracellular proliferation of *Legionella pneumophila* in *Hartmannella vermiformis* in aquatic biofilms grown on plasticized polyvinyl chloride. *Appl. Environ. Microbiol*, 70(11), 6826-6833, 2004.

4) Berry, D., Xi, C., and Raskin, L. Microbial ecology of drinking water distribution systems, *Curr. Opin. Biotechnol*., 17(3), 297-302, 2006.

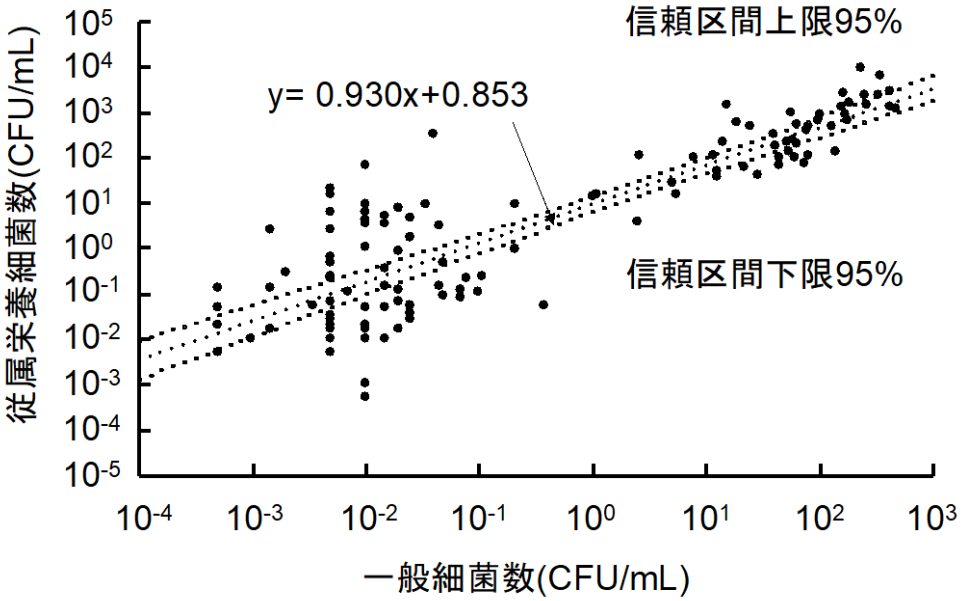



図 1 一般細菌数と従属栄養細菌数の関係性評価

表 1 微生物再増殖試験における各微生物の増殖確認日

| 培養温度 | 設定塩素条件 | 対象微生物 | 2021年8月 | 2021年10月 | 2021年11月 | 2022年1月 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 ˚C | 0.1 mg/L | HPC確認日 | 5日目 | 2日目 | 5日目 | 5日目 |
| | | FLA確認日 | 不検出 | 11日目 | 14日目 | 14日目 |
| | 0.2 mg/L | HPC確認日 | 8日目 | 8日目 | 14日目 | 8日目 |
| | | FLA確認日 | 8日目 | 14日目 | 不検出 | 14日目 |
| 30 ˚C | 0.1 mg/L | HPC確認日 | 2日目 | 2日目 | 5日目 | 2日目 |
| | | FLA確認日 | 8日目 | 14日目 | 14日目 | 14日目 |
| | 0.2 mg/L | HPC確認日 | 5日目 | 2日目 | 5日目 | 2日目 |
| | | FLA確認日 | 8日目 | 11日目 | 不検出 | 14日目 |

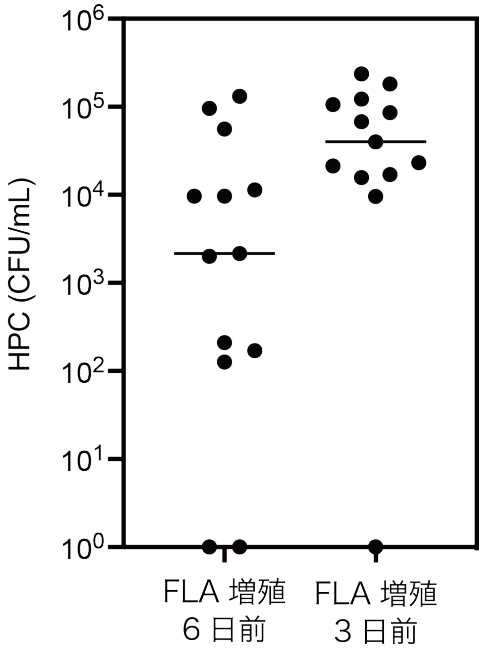



図 2　FLA 再増殖試料における FLA 増殖に先行する HPC の分布

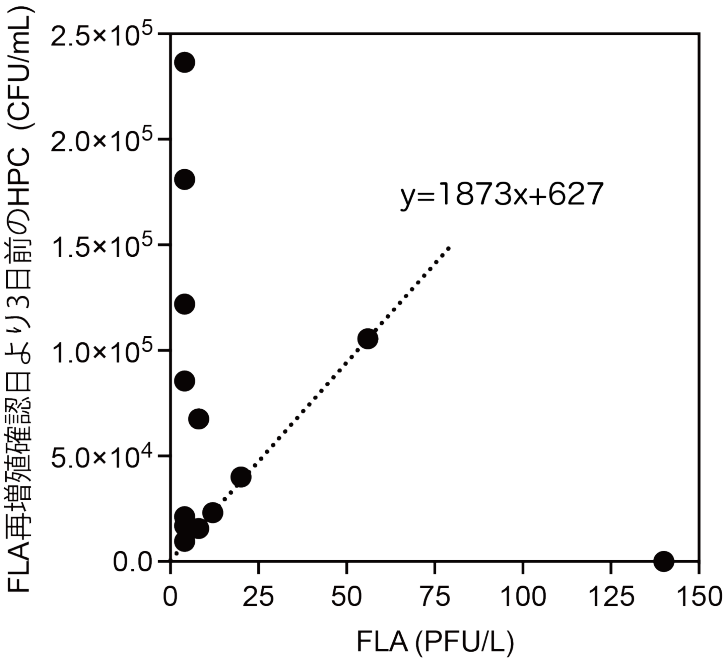



図 3　FLA 再増殖試料における FLA 増殖量と FLA 増殖確認より 3 日前の HPC の関係

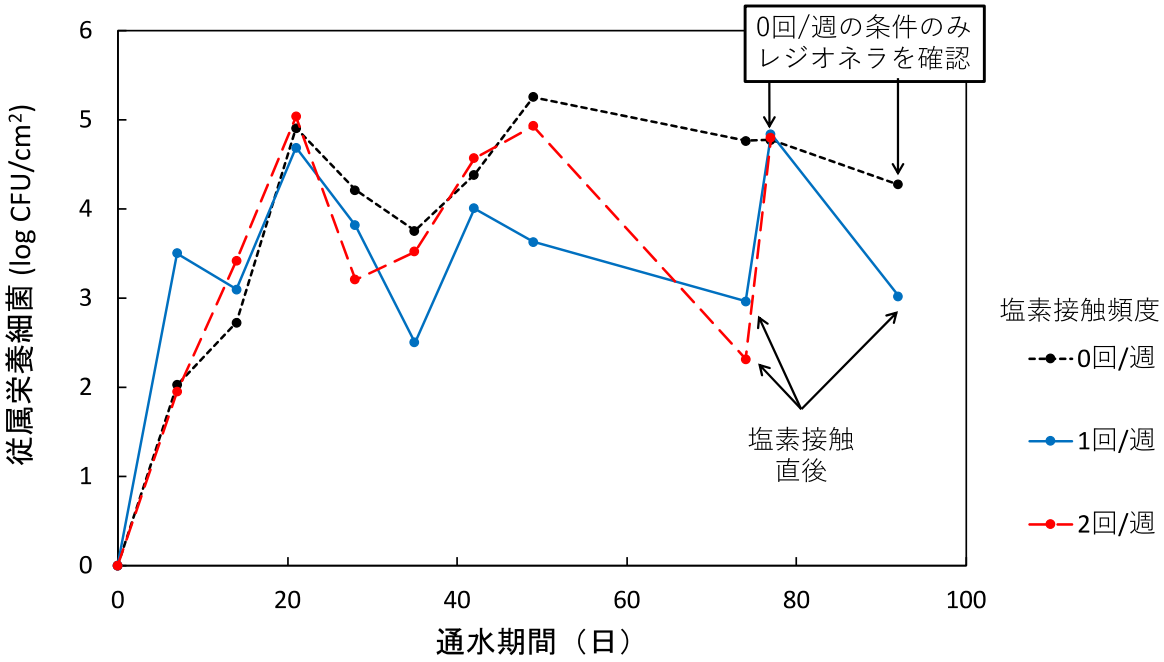



図 4　異なる塩素接触頻度のもとでの試験片上の従属栄養細菌数の推移
（77 日目以降、0 回/週の条件においてはレジオネラが毎回確認された。）

令和 3 年度厚生労働科学研究（健康安全･危機管理対策総合研究事業）
化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究
研究代表者　松井　佳彦（北海道大学大学院工学研究院）

# 微生物（寄生虫等）に関する研究
# 耐塩素性病原微生物の顕微鏡検査における精度管理の例


| | | |
|---|---|---|
| 研究分担者 | 泉山　信司 | （国立感染症研究所寄生動物部） |
| 研究協力者 | 鎌田　智子 | （神奈川県内広域水道企業団浄水部） |
| 研究参加者 | 大杉　由利子 | （神奈川県企業庁企業局） |
| 研究参加者 | 宮本　雅史 | （横浜市水道局） |
| 研究協力者 | 藤瀬　大輝 | （川崎市上下水道局） |
| 研究参加者 | 古口　健太郎 | （川崎市上下水道局） |
| 研究参加者 | 森山　富美 | （横須賀市上下水道局） |
| 研究協力者 | 古川　紗耶香 | （青森市企業局水道部） |
| 研究協力者 | 安原　雄作 | （九十九里地域水道企業団浄水課） |
| 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 | 黒木　俊郎 | （岡山理科大学獣医学科） |
| 研究協力者 | 井上　亘 | （神戸大学大学院農学研究科） |
| 研究協力者 | 中嶋　直樹 | （神奈川県衛生研究所） |



研究要旨

水道におけるクリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物の検査は、水道原水 10L 中のわずか 1 つを顕微鏡で検出する容易ではない検査が行われている。手順が複雑かつ熟練を要する試験操作を伴い、検査結果は原水水質、検査手法、検査者の技量等により変動する恐れがある。しかし、他の試験検査と異なり、外部精度管理が導入されておらず、日頃から試験精度を把握している検査機関は少ないと推察される。本研究は、耐塩素性病原微生物の検査における精度管理を例示し、精度管理の環境が向上することを目的とした。河川表流水を水源とする某水道事業体では、検査技能の維持や精度の把握を目的とした訓練が年 1 回実施されており、その内容は参考になると言えた。陽性コントロールは、安価に頻回に使えるよう、Alexa594 標識した固定試料を用意した。試験精度を高めるため、陽性コントロールの取り扱い方法を統一した。施設間の比較には、同じ河川水試料を試験試料として統一して使用した。陽性コントロールを計数した結果、変動係数は概ね 20%以内であった。5 水道事業体の間で添加回収試験を行い、いずれも回収率は 50%以上、変動係数も 20%以内と良好であった。5 事業体は同一水系で取水しており、信頼性良く原水水質を共同監視できる体制が整っていると言えた。

A. 研究目的

非血性の水様下痢を呈するクリプトスポリジウム症とジアルジア症は、糞便中に排出されたオーシストとシストの経口摂取により糞口感染する。いずれも塩素消毒に抵抗性があることから、水道水を介した感染が生じて問題となる。国内では、クリプトスポリジウムによる集団感染が町水道と貯水槽水道、ジアルジアは貯水槽水道において発生している[1, 2]。海外でもクリプトスポリジウムやジアルジアの水系集団感染が報告され、これら耐塩素性病原微生物の対策は、水道水における課題の一つとなっている[3-6]。

対策には国内でよく使われている急速ろ過以外に、緩速ろ過、膜処理、紫外線処理と、これらの組み合わせが用いられることがある[7]。ろ過の性能が低下したり、ろ過池で濃縮された汚染が水道水に入らないような、ろ過池の管理も必要とする。病原体の検査はリアルタイムな結果を得ることができないので、濁度計でろ過池をリアルタイムに監視したり、丁寧なろ過の開始と終了、洗浄の徹底といった対策が行われている。原水水質の監視が定期的に行われている。

水道のクリプトスポリジウム等検査法は、遺伝子検査も可能だが、今なお顕微鏡検査を基本としている[7]。単に蛍光抗体で緑色に染色された粒子を、クリプトスポリジウムやジアルジアとして計数するだけでは済まず、その前に複雑な濃縮、精製の操作を経る必要がある。手順が複雑かつ熟練を要する試験操作を伴い、検査結果は原水水質、検査手法、検査者の技量等により変動する恐れが高い。しかし、クリプトスポリジウム等検査は、他の試験検査と異なり、外部精度管理が導入されておらず、日頃から試験精度を把握している検査機関は少ないと推察される。検査に係る指針「別添3 水道に関するクリプトスポリジウム等の検出のための試験方法」には、「付録1 精度管理のためのオーシスト添加実験」の項目があり、自主的な内部精度管理の実施が任されている[7]。施設間で行われたものとして 10 年以上前の記録になるが、利根川・荒川水系の水道事業者により精度管理の実施例が報告されていた[8]。この中で当初のクリプトスポリジウム平均回収率は 38%(8～80%)だったものが、翌年には平均 63%(43～78%)と向上しており、このような取り組みを広く行うことが有用と考えられる。

そのような取り組みが直近に行われた例として、河川表流水を水源とする某水道事業体(以下、E 水道事業体)における技能訓練について報告する。E 水道事業体では検査技能の維持や精度の把握を目的とした訓練が年1回実施されていた。この訓練の延長として、同一水系で取水している 5 事業体間での添加回収試験を行い、検査結果を比較や共有できるものか、検討した。

B. 研究方法

回収率算出用の陽性コントロールは、Alexa594 標識のホルマリン固定クリプトスポリジウムオーシストを使用した[9]。オーシストは *Cryptosporidium parvum* 感染マウスの糞便より、ショ糖浮遊法と塩化セシウム浮遊法で精製した。0.1M 重炭酸ナトリウム緩衝液の 100μL に浮遊した $10^5$～$10^6$ 個のクリプトスポリジウムを、Alexa594 ( Alexa Fluor 594 carboxylic acid, succinimidyl ester、Invitrogen)と混合し、室温で 1 時間反応させることで標識した。過剰な色素を精製水との遠心洗浄で除去し、0.0005%Tween80 を加えた 10%ホルマリンで固定した後、冷蔵保管した。これを 0.0005% Tween80 溶液で約 150 個/200μL となるよう希釈したものを以下、陽性コントロールとした。

陽性コントロールは使用前に1分間ボルテックスミキサーを用いて攪拌し、同時に複数回分取する際も、その都度攪拌を行った。陽性コントロールの操作はその都度、使用したピペットの吸入/吐出を繰り返し、チップを共洗いしてから必

要量を分取した。

添加回収試験における添加数を正確に求めるため、陽性コントロールを 2 回ないし 5 回、計数し、平均値を求めた。後述の添加試料の用意と同時に、1.5mL チューブに約 150 個/200μL を分取し、蛍光染色試薬（EasyStain CG、BioPoint、以下、染色試薬）を添加し染色した（4℃、1 晩）。孔径 1μm、直径 25mm の親水性 PTFE メンブレンフィルター（H100A025A、ADVANTEC）を、染色・観察用フィルターとして使用した。このフィルターを減圧濾過ユニット（STU－11－SS, ADVANTEC）にセットし、染色済の陽性コントロールを吸引ろ過した。染色に用いたチューブには、洗浄と回収のため PBS を添加し、ボルテックスミキサーで攪拌して、洗浄液を繰り返し吸引ろ過した。チューブの洗浄操作を計 5 回行い、減圧濾過ユニットのファンネル内を PBS で洗浄した後、染色・観察用フィルターを水系封入剤（EasyStain CG 付属品）を用いてプレパラートに封入した。乾燥を防ぐために、ネイルエナメルでカバーガラスの四辺をシールした。蛍光微分干渉顕微鏡（BX63, オリンパス）の倍率 200 倍（対物レンズ 20×）を使用して、B 励起光下で緑色蛍光を発するオーシスト様粒子を陽性コントロールとして計数した。ばらつきを評価するため、標準偏差は、Microsoft Excel 2016 上で stdev 関数を使用して求めた。変動係数は、標準偏差を平均値で除して求めた。後述の添加回収試験では、下記の式により試験者ごとの回収率を算出した。

回収率（%）＝（添加回収試験における検出数／陽性コントロール平均値）×100

t 検定は Microsoft Excel 2016 を使用して、「t-検定: 等分散を仮定した 2 標本による検定」を実施した。

E 水道事業体におけるクリプトスポリジウム検査の訓練には、日常的な検査をしていないが年 1 回の訓練はしている職員 8 名「訓練対象者」と、現役の検査担当者 6 名「試験補助者」が参加し、必要により試験補助者は訓練対象者に試験操作方法を助言した。

河川水（2021 年 10 月 21 日採水、濁度 2.5 度、あるいは 2021 年 11 月 18 日採水、濁度 1.3 度）を複数のポリ容器に 10L ずつ採水し、陽性コントロールを 200μL（クリプトスポリジウム約 150 個含む）ずつ添加することで、添加回収試験を行った。訓練は連続した 2 日に分けて行い、調製した試料水は室温（約 20℃）で保管し、翌日の試験にも使用した。

クリプトスポリジウムの濃縮精製は、常法の PTFE メンブレンフィルター濃縮、免疫磁気ビーズ精製で行った[10]。すなわち、試料水 10L を直径 90mm、孔径 5μm の親水性 PTFE フィルター（オムニポアメンブレンフィルター、メルク）でろ過濃縮した。フィルター補足物を PET 液（精製水 1L 中、ピロリン酸ナトリウム 0.2g、エチレンジアミン四酢酸 3 ナトリウム 0.3g、0.1g Tween80 の水溶液）に懸濁し、遠心濃縮（1,100G×10 分）した。沈渣から免疫磁気ビーズ法（DynaBeads GC-Combo, VERITAS）によりクリプトスポリジウムを精製した。精製後のクリプトスポリジウムは 1.5mL マイクロチューブに回収し、チューブ内で蛍光抗体染色した（37℃ 30 分、または 4℃1 晩～）。ろ過濃縮から染色までは、同日内に実施した。検鏡を直ちに実施しない場合は冷蔵し、2 週間以内に検鏡した。

検鏡は、前述の陽性コントロールの計数と同様に行った。蛍光微分干渉顕微鏡の倍率 200 倍及び 400 倍を使用して、B 励起光下で FITC の緑色蛍光を発し、かつ G 励起光で Alexa594 の赤色蛍光を発するオーシスト様粒子を陽性コントロールとして計数した。赤色蛍光のないクリプトスポリジウム様粒子は、微分干渉像あるいは DAPI 染色像を観察し、河川水由来のクリプトス

ポリジウムとして計数した。

5 水道事業体間（A～E）の精度管理では、約100～200 個/100μL となるよう陽性コントロールを作成し、10mL ずつ分注したものを各事業体に配付した。河川水（2021 年 12 月 14 日採水、濁度 1.9 度）を各事業体が持参したポリ容器に採水し、試料水とした。採水した試料水は冷暗所に保管し、1週間以内に試験した。試料水 10L に陽性コントロール 100μL を加え、各事業体の方法で試験した（図 1）。免疫磁気ビーズ（Dynabeads GC-Combo, VERITAS）は、同一ロットを使用した。事業体 B～E は、同日に陽性コントロールの計数と添加回収試験を行った。事業体 A は日を変えて試験を行った際、同日に計数した陽性コントロールの平均値を用いて、回収率を計算した。

C. 結果及び考察

C1. E 水道事業体の訓練～添加回収試験

試験補助者が代表して行った陽性コントロールの計数は、平均値が 120～130 個、変動係数が概ね 10%であった（表 1）。

訓練として行った添加回収試験の結果は、試験補助者、訓練対象者ともに回収率の平均値が50%以上と良好であった（表 2）。試験補助者 4 名は、検査の担当年数が 1～4 年（平均 3 年）、回収率が 45%～61%（平均 53%）で、例数は少ないが経験年数と回収率の間に関連はなかった。経験年数が短くとも、日常的にクリプトスポリジウム検査を実施している職員については、一定の試験精度が保たれていると考えられた。一方、訓練対象者の回収率は 28%～87%（平均 56%）と、回収率のばらつきが大きかったものの、平均値は試験補助者 4 名の 53%と遜色なかった。変動係数は試験補助者、訓練対象者、全体がそれぞれ、12%、39%、32%で、訓練対象者では、日常的な検査から離れることで個人の技量の差が結果に大きく影響すると考えられた。全体としては、年 1 回の訓練の成果として、技能が維持されていると言えた。

過去 10 年間の同訓練における回収率の推移は、若干の変動はあるものの、訓練参加者全体が 40～60%と概ね良好であった（図 2）。どちらかと言えば、訓練対象者の回収率は、試験補助者の回収率よりもやや低く、当然のこととして日常的に検査を実施している職員の方が回収率が高い傾向にあった。なお、同じ地点の河川水を用いて訓練してきたが、それでも年によって回収率の変動やばらつきは避けられないと考えられた。

毎年1名程度のこととして、回収率が 0%になることがあり、実際、参考までに併記した前回訓練時の 1 名が 0%であった（表 2）。わずかなミスで容易に失敗する試験であることを表していると考えられた。訓練と精度管理の必要性を、改めて指摘される内容であった。

C2. 5 水道事業体の添加回収試験

陽性コントロールの平均値は、5 事業体全体で 157 個（変動係数 15%）であった（表 3）。130～170 個と若干幅があったものの、全体と各事業体の間に有意差はなかった（$p>0.05$、t 検定）。変動係数はいずれも 20%以内と、有機物の一般的な精度管理において良好と判断される±20%の範囲内に収まっていた。

統一された同時採水の河川水試料ではあったが、試験時に確認した濁度は、1.4 から 2.3 と 1 度近い差が生じ、平均濁度 1.9、変動係数 21%であった（表 4）。

全試験者における回収率は、50%～99%の範囲にあり、平均回収率 78%、標準偏差 14、変動係数 18%であった（表 3、図 3）。回収率の変動は濁度の変動と遜色なく、難しい検査としては、良く揃っていると言えた。回収率は最大 2 倍の開きがあったものの、全ての試験者が概ね 50%以上の回収率を得ており、回収率の平均（N＝15）

78%は良好であった。

事業体別の平均回収率は 63%～95%で(図4)、事業体間に有意差はなかった(p>0.05、t 検定)。

なお、添加回収試験に用いた統一試料の河川水から、元の河川水試料に由来するクリプトスポリジウムが 1～14 個検出された(表 3)。こちらは当初の目的外だったが、計数値が大きく変動しており、採水の偶然による変動が生じやすいこと、顕微鏡下の目視による判断の難しさが反映されたと考えられた。複数の検査者で判断したり(クロスチェック)、別の原理の検査(遺伝子検査等)で補うといった工夫が対策として考えられた。

成書には、「回収率が 30%以下の場合や、ばらつきが大きい場合には、試験操作ごとのチェックを行い、精度の向上を図る」と記載されている[10)]。本研究における添加回収試験の結果は、この成書の基準を達成していた。まず、全ての試験者が概ね回収率 50%以上であった。全試験者の変動係数 18%については、添加した陽性コントロールの変動係数が 15%、濁度の変動係数 21%を考慮すれば、ばらつきは大きくないと言えた。一方、回収率の範囲は最大と最小で 2 倍の開きがあり、常に回収率にこの程度の差が生じる可能性に留意する必要があると考えられた。

D. 結論

訓練の結果、検査技術の維持を確認できた。しかし、クリプトスポリジウム検査は煩雑な作業を要し、変動することがあり、定期的な訓練の必要性を改めて認識した。陽性コントロールと河川水試料を統一し、5 事業体間の添加回収試験を行い、回収率は概ね 50%以上と良好であった。試験者や事業体の間で特段の問題はなく、検査結果の共有と比較が可能と考えられた。

E.参考文献


1. 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)
2. 岸田一則、石田篤史、本邦初のジアルジア集団感染事例について、平成 23 年度地研全国協議会関東甲信静支部細菌研究部会、茨城県土浦市
3. 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. Vol.20, No.4, pp.581-589 (2014)
4. Nygård K, Schimmer B, Søbstad Ø, Walde A, Tveit I, Langeland N, Hausken T, Aavitsland P. A large community outbreak of waterborne giardiasis-delayed detection in a non-endemic urban area. BMC Public Health. 2006 May 25;6:141.
5. Karanis P, Kourenti C, Smith H. Waterborne transmission of protozoan parasites: a worldwide review of outbreaks and lessons learnt. J Water Health. 2007 Mar;5(1):1-38.
6. Baldursson S, Karanis P. Waterborne transmission of protozoan parasites: review of worldwide outbreaks - an update 2004-2010. Water Res. 2011 Dec 15;45(20):6603-14.
7. 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課長.「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」の一部改正について, 薬生水発 0529 第 1 号(令和元年 5 月 29 日)
8. 宮島裕子、藤田貴之、秋元克己、高橋真紀、熊谷美紀、寺澤英昭、島野猶一、阿部敏弘、野中貴子、野田功、利根川・荒川水系における原虫類共同調査、用水と廃水 50(8),

676-682, 2008
9. 稲田康志、木俣勲、塩出貞光、石本知子、井関基弘、プロテインラベリング法で蛍光標識したクリプトスポリジウムオーシストのオーシスト検出検査及び除去試験への適用、水道協會雑誌 73(6), 14-21, 2004
10. 日本水道協会（2003）親水性 PTFE ろ過－ボルテックス剥離法、クリプトスポリジウム－解説と試験方法－より、日本水道協会、東京

F.研究発表

誌上発表

1. 井上亘、萩田堅一、藤瀬大輝、橋本温、泉山信司、小規模下水処理場放流水の塩素抵抗性原虫調査、水道協会雑誌、90(11), 23-27, 2021
2. 橋本温，柳下真由子，小林謙介，泉山信司，水道水質関連調査データを用いた水源のクリプトスポリジウム等検出状況とその定量的微生物リスク評価，水道協会雑誌, 90(4), 1-9, 2021

口頭発表

1. 泉山信司、古川紗耶香、油川一紀、山本貢平、今健亘、赤坂遼平、山﨑朗子、東北地方のある浄水場上流山間部における、げっ歯類の Giardia 流行調査、日本寄生虫学会東日本大会、2021 年 10 月、栃木県（オンライン）
2. 井上亘、泉山信司、*Cryptosporidium* のオーシスト壁の透過性に関する研究、日本水処理生物学会、2021 年 10 月、神奈川県（オンライン）
3. 泉山信司、消化管寄生性原虫のクリプトスポリジウム・ジアルジアへの対応、日本水処理生物学会、2021 年 10 月、神奈川県（オンライン）
4. 泉山信司、古川紗耶香、油川一紀、山本貢平、今健亘、赤坂遼平、山﨑朗子、山間部のげっ歯類が汚染源と推定される、腸管寄生性原虫による水道原水の汚染検出と対策の事例、日本防菌防黴学会、2021 年 9 月、大阪市（オンライン）
5. 井上亘，クリプトスポリジウム研究のための水質検査計画のデータの地図化およびデータベース化，兵庫自治学会研究発表大会 2021 年 9 月，神戸市（オンライン）
6. 泉山信司、古川紗耶香、油川一紀、今健亘、赤坂遼平、山﨑朗子、「耐塩素性病原微生物の顕微鏡検査を遺伝子検査で補い，浄水場の対策に反映された例」、環境技術学会、2021 年 6 月、オンライン
7. 泉山信司、「環境水（河川、畜舎排水、下水放流水）中のクリプトスポリジウム、ジアルジア調査についての研究意義と将来展望」より、国内の検出状況等について」、水道微生物問題研究会、令和 3 年 4 月、神奈川県（オンライン）

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得、2. 実用新案登録、3. その他

なし

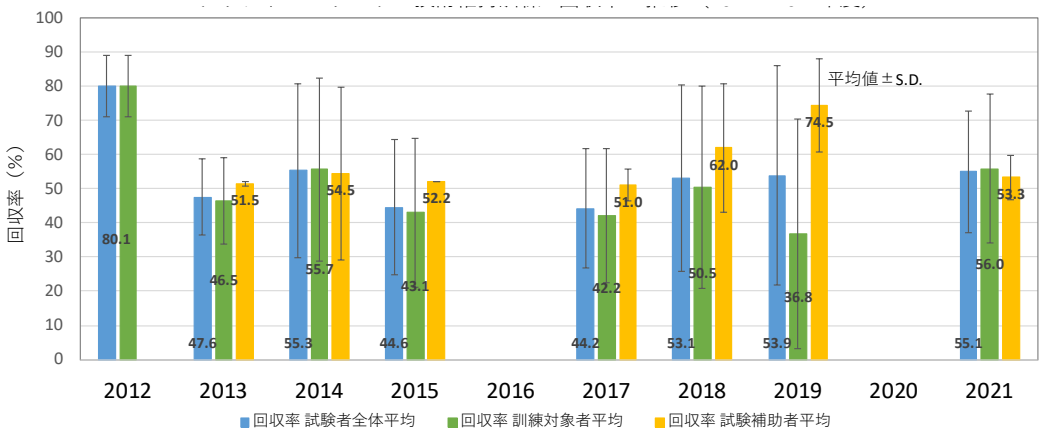

図１　試験操作フロー（5 水道事業体分）

表１　陽性コントロール計数結果

| 添加確認実施日 | 1本目 | 2本目 | 3本目 | 4本目 | 5本目 | 平均値 | 標準偏差 | 変動係数（%） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2021年10月21日 | **111** | **118** | **136** | **126** | **128** | **124** | **9.602** | **7.76** |
| 2021年11月18日 | **125** | **130** | **111** | **137** | **149** | **130** | **14.100** | **10.81** |

表 2　クリプトスポリジウム技術維持訓練、各試験者の回収率

| 検査日 | 陽性コントロール添加数 | 試験者 | ブランク年数 | 試験補助者の在職年数 | 検出数(個) | 回収率（%） | 前回回収率(%) | 対 試験補助者平均回収率(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11月18日 | 130 | A | 4年 | - | 45 | 34.6 | 62.7 | 64.8 |
| | 130 | B | 8年 | - | 47 | 36.2 | 82.4 | 67.7 |
| | 130 | C | 17年 | - | 79 | 60.8 | 42.2 | 113.7 |
| | 130 | D | 7年 | - | 94 | 72.3 | 59.4 | 135.3 |
| 11月19日 | 130 | E | 13年 | - | 68 | 52.3 | 26.6 | 97.9 |
| | 130 | F | 1年 | - | 36 | 27.7 | 84.3 | 51.8 |
| | 130 | G | 2年 | - | 100 | 76.9 | 72.5 | 144.0 |
| | 130 | H | 5年 | - | 113 | 86.9 | 28.3 | 162.7 |
| 10月21日 | 124 | I | 試験補助者 | 3 | 70 | 56.5 | 62.3 | - |
| | 124 | J | 試験補助者 | 4 | 75 | 60.5 | 60.8 | - |
| | 124 | K | 試験補助者 | 1 | 64 | 51.6 | 0.0 | - |
| | 124 | L | 試験補助者 | 4 | 56 | 45.2 | 92.5 | - |




訓練参加者数　　※2016年度及び2020年度は訓練を実施せず

| 年度 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 訓練対象者 | 6 | 7 | 9 | 5 | - | 10 | 10 | 6 | - | 7 |
| 試験補助者 | 0 | 2 | 4 | 1 | - | 3 | 3 | 5 | - | 5 |

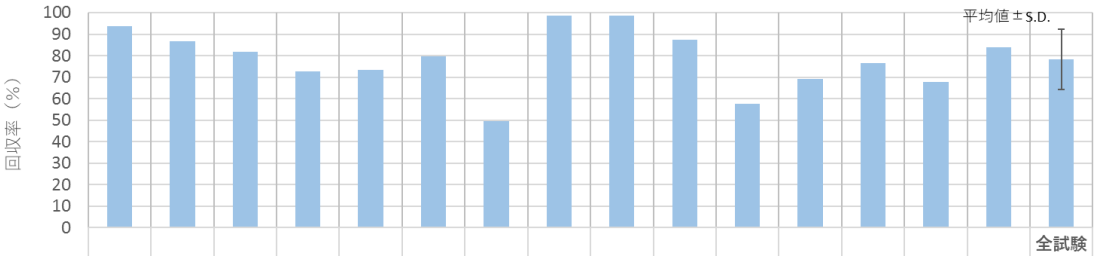
図 2　クリプトスポリジウム技術維持訓練　回収率の推移（2012～2021 年）

## 表 3　5 水道事業体の添加回収試験（試験者別一覧）

| 実施事業体・試験者 | | A-1 | A-2 | A'-1 | A'-2 | B-1 | B-2 | B-3 | C-1 | C-2 | C-3 | D-1 | D-2 | E-1 | E-2 | E-3 | 全試験者平均 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 平均コントロール添加数 | 個 | 157.0 | 157.0 | 131.0 | 131.0 | 169.2 | 169.2 | 169.2 | 169.6 | 169.2 | 169.6 | 135.6 | 135.6 | 162.2 | 162.2 | 162.2 | 156.7 |
| コントロール計数値 | 個 | 147 | 136 | 107 | 95 | 124 | 135 | 84 | 167 | 167 | 148 | 78 | 94 | 124 | 110 | 136 | 123.5 |
| コントロール回収率 | % | *93.6* | *86.6* | *81.7* | *72.5* | *73.3* | *79.8* | *49.6* | *98.5* | *98.7* | *87.3* | *57.5* | *69.3* | *76.4* | *67.8* | *83.8* | ***78.4*** |
| クリプト（試料由来） | 個/10L | 1 | 3 | 5 | 5 | 6 | 6 | 1 | 9 | 8 | 12 | 3 | 2 | 14 | 9 | 10 | - |
| ジアルジア（試料由来） | 個/10L | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 7 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | - |

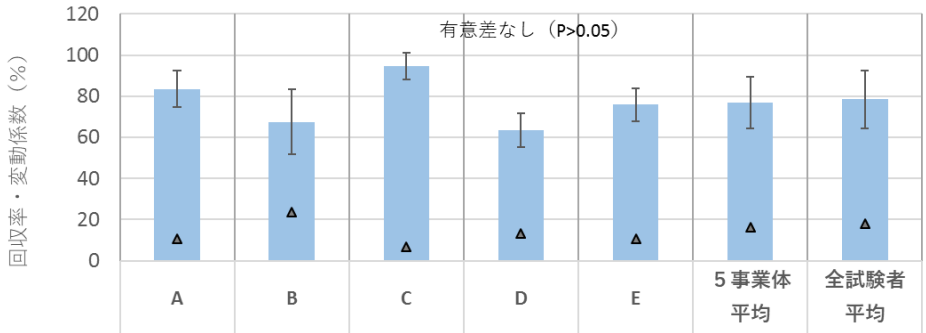
## 表 4　5 水道事業体の添加回収試験に用いた統一河川水試料の濁度分布

| 実施事業体 | A | A' | B | C | D | E | 平均 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 採水日 | 12/14 | | | | | | - |
| 試験日 | 12/20 | 12/21 | 12/15 | 12/16 | 12/16 | 12/14 | - |
| 濁度（試験実施時） | 1.4 | 1.6 | 1.6 | 2.3 | 2.0 | 2.3 | 1.9 |




| | A-1 | A-2 | A'-1 | A'-2 | B-1 | B-2 | B-3 | C-1 | C-2 | C-3 | D-1 | D-2 | E-1 | E-2 | E-3 | 全試験者平均 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 回収率(%) | 93.6 | 86.6 | 81.7 | 72.5 | 73.3 | 79.8 | 49.6 | 98.5 | 98.7 | 87.3 | 57.5 | 69.3 | 76.4 | 67.8 | 83.8 | 78.4 |

図 3　5 水道事業体の添加回収試験（試験者別一覧、表 3 再掲）




| | A | B | C | D | E | 5 事業体平均 | 全試験者平均 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ■回収率平均(%) | 83.6 | 67.6 | 94.7 | 63.4 | 76.0 | 77.1 | 78.4 |
| ▲変動係数(%) | 10.6 | 23.5 | 6.8 | 13.2 | 10.6 | 16.3 | 17.9 |

図 4　5 水道事業体の添加回収試験（事業体別平均と変動係数）

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）
化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究
令和 3 年度　分担研究報告書

－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院 |
| 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 |
| | 松下　拓 | 北海道大学大学院工学研究院 |
| | 小坂　浩司 | 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 | 関東学院大学工学総合研究所 |
| | 鎌田　素之 | 関東学院大学理工学部理工学科 |
| | 中沢　禎文 | 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域 |
| | 上條　宏滋 | 八戸圏域水道企業団水質管理課 |
| | 寺嶋　誠 | 仙台市水道局浄水部水質管理課 |
| | 神谷　航一 | 茨城県企業局水質管理センター |
| | 木下　英二 | 千葉県企業局水質センター |
| | 広木　孝行 | 東京都水道局水質センター |
| | 藤巻志津恵 | 神奈川県内広域水道企業団浄水部西長沢浄水場 |
| | 金子　透 | 神奈川県内広域水道企業団浄水部広域水質管理センター |
| | 高橋　英司 | 新潟市水道局技術部水質管理課 |
| | 高林　泰斗 | 奈良県水道局広域水道センター水質管理センター |
| | 平林　達也 | 大阪市水道局工務部水質試験所 |
| | 山口　敏彦 | 神戸市水道局事業部水質試験所 |
| | 木村　英雄 | 広島市水道局技術部水質管理課 |
| | 佐藤　卓郎 | 福岡県南広域水道企業団施設部浄水場水質センター |
| | 仲宗根卓志 | 沖縄県企業局水質管理事務所 |
| | 佐藤　学 | 神奈川県衛生研究所理化学部生活化学・放射能グループ |
| | 成田健太郎 | 株式会社 NJS 東部支社東京総合事務所水道部 |



研究要旨：

令和 2 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で昨年とほぼ同じであった。登録農薬原体数は令和 2 年 9 月現在 596 種類で、登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降、増加が続いている。登録農薬製剤数は令和 2 年 9 月現在、殺虫剤が 1046、殺菌剤が 885、殺虫殺菌剤が 413、除草剤が 1606 で、合計は 4275（前年比 416 件増）と大きく増加し、一昨年と同程度となっている。

令和 3 年度の研究班による農薬類の実態調査の結果、原水では 81 種、浄水では 36 種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。対象農薬リスト掲載農薬は、原水では 54 種、浄水では 21 種が検出された。Σ値の最大値は、原水が 1.00、浄水が 0.06 であった。最大検出濃度は、原水では 5 農薬が 1 μg/L を超過しており、浄水では 8 農薬が 0.1 μg/L を超過していた。検出率は、原水では 5 農薬の検出率が 20%を超過した。浄水では 2,4-DB が 63%と高い値を示したが、調査を実施した 1 事業体で測定数も 16 回であることから今後、更なる調査が必要である。個別農薬評価値は、原水ではテフリルトリオンが 0.80 と高い値を示し、それ以外で 2 農薬

が 0.1 を超えていた。浄水では 6 農薬が 0.01 を超えていた。

本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかった。イプフェンカルバゾンは浄水おいても比較的高い濃度、頻度で検出され、検出指標値への寄与も大きいことから対象農薬リスト掲載農薬に変更されることとなっており、水道水源のおいてリスクが高い農薬が、速やかに分類変更が行われたことはこれまでの実態調査結果の成果と言える。

21 種の有機フッ素化合物の全国の浄水場の実態調査を行ったところ、一部の有機フッ素化合物は比較的高い割合で検出されたが、PFOS と PFOA の合計は目標値を超える場合は無かった。粉末活性炭処理では、PFAS の除去率は PFAS の Log D と関連があり、Log D が大きい（疎水性が高い）ほど除去率が高く、Log D が小さい（親水性が高い）ほど除去率が低かった。

代謝を考慮した ChE 活性阻害試験と、代謝を考慮しない ChE 活性阻害試験を組み合わせ、有機リン系農薬ピリダフェンチオンの塩素処理に伴う毒性変動と、毒性に寄与する物質を調べたところ、代謝の有無に関わらず、塩素処理試料の ChE 活性阻害性は、原体とオキソン体のみで説明ができることが分かった。ピリダフェンチオンについてはオキソン体も測定対象とするべきであると提言された。

## A．研究目的

水道水源で使用される化学物質・農薬の状況を把握し、水道の水質管理の向上に資するため、実態調査を実施し、検出傾向の解析を行った。特に水源となる流域に開放的に使用される化学物質として量が多い農薬について重点的に解析した。

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。また、有機フッ素化合物（PFASs）を対象に、水源や浄水場での実態調査を行った。有機リン系農薬について、代謝を考慮した場合としない場合のコリンエステラーゼ（ChE）活性阻害試験を行った。

## B．研究方法

1）農薬の出荷量に関する調査

農薬要覧 2021（(一社) 日本植物防疫協会、2021）に記載のある農薬製剤別出荷量情報と（独）農林水産消費安全技術センター（FAMIC）が提供している農薬登録情報（http://www.acis.famic.go.jp/ddata/index.htm）の農薬製剤別農薬原体含有率情報から、各都道府県における農薬原体出荷量の算出を行った。また、農林水産省が提供している農薬登録情報（https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sinsa/index.html）と FAMIC が提供して失効農薬情報から新規登録された農薬と農薬登録が失効した農薬についても取りまとめた。

2) 全国水道事業体の農薬類実態調査結果のまとめ

分科会に参画している全国の水道事業体と神奈川県衛生研究所による農薬類の測定結果を取りまとめた。

3) 各水道事業体における農薬類、有機フッ素化合物の実態調査

研究班の 13 水道事業体において、浄水場やその水源の農薬類、有機フッ素化合物の実態調査を行った。

4）神奈川県内の水道水源河川の実態調査

直接注入－LC/MS/MS 法を用い、神奈川県内の主要な水道水源河川である相模川と酒匂川について農薬類の実態調査を行った。酒匂川については本年度より新たに調査対象に追加した。

5）全国の浄水場における PFASs の実態調査

昨年度に実施した 2021 年 1 月に続き 7 月に全国 23 浄水場（A～W）の原水と浄水を採取した。C および P 浄水場は、異なる 2 原水のそれぞれについて採取した。D、F、I、L、O、P、Q、W 浄水場では、工程水も採取し、単位浄水プロセスでの除去性を見た。すなわち、D、I、L 浄水場は PAC 処理、F 浄水場は

GAC 処理、P、W 浄水場はオゾン/生物活性炭（$O_3$/BAC）処理、O 浄水場は膜処理、および O、Q 浄水場は生物処理の評価を行った。試料中の残留酸化剤（塩素、$O_3$）は、アスコルビン酸ナトリウムで除去した。

対象物質は、21 種の PFASs［ペルフルオロブタンスルホン酸（PFBS）、ペルフルオロペンタンスルホン酸（PFPeS）、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）、ペルフルオロヘプタンスルホン酸（PFHpS）、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）、ペルフルオロノナンスルホン酸（PFNS）、ペルフルオロデカンスルホン酸（PFDS）、ペルフルオロドデカンスルホン酸（PFDoS）、ペルフルオロブタン酸（PFBA）、ペルフルオロペンタン酸（PFPeA）、ペルフルオロヘキサン酸（PFHxA）、ペルフルオロヘプタン酸（PFHpA）、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）、ペルフルオロノナン酸（PFNA）、ペルフルオロデカン酸（PFDA）、ペルフルオロウンデカン酸（PFUdA）、ペルフルオロドデカン酸（PFDoA）、ペルフルオロトリドデカン酸（PFTrDA）、ペルフルオロテトラデカン酸（PFTeDA）、ペルフルオロヘキサデカン酸（PFHxDA）、ペルフルオロオクタデカン酸（PFODA）］とした。

6）代謝を考慮した ChE 活性阻害試験の構築とそれを用いた有機りん系農薬の塩素処理に伴い生成される毒性を誘発する物質の推定

（1）バッチ式塩素処理実験

ピリダフェンチオン標準品を、10 mM のリン酸バッファー（pH 7.0）に 18 μM 程度になるように添加した。これらを、マグネティックスターラーにてひと晩撹拌した後にろ過（PTFE, φ=0.45 μm）し、未溶解の農薬を除去することにより試料を調整した。ここに、次亜塩素酸ナトリウムを、4 日の塩素処理後に消失しない程度添加し、20 °C 暗所にて塩素処理を行った。塩素処理過程にて経時的にサンプルを採取し、亜硫酸ナトリウムにて残留塩素を消去した。これらのサンプルに対し、代謝活性化を施した後、あるいは代謝活性化を施さずに、ChE 活性阻害試験に供して毒性を評価するとともに、サンプル内の農薬原体とオキソン体の濃度を LC/MS にて定量した。

（2）代謝活性化

本研究では、従来の質量分析ベースの ChE 活性阻害試験（Matsushita et al., 2020）に加え、代謝を組み込んだ ChE 活性阻害試験（Matsushita et al., 2021）を行い、塩素処理試料の毒性を評価した。なお、代謝は以下の通り行った。800 μL のサンプルに 2,000 μL の S9 mix（薬物代謝酵素を含む S9 と補酵素を溶解したバッファー）を添加し、37 °C にて 20 分間プレインキュベーションすることにより、薬物代謝酵素による代謝を行った。代謝後の試料のうち 900 μL を直ちに 4 °C にて 19,200×g で 60 分間遠心分離し、サンプルから薬物代謝酵素を分離した。得られた上澄みを、後述の ChE 活性阻害試験に供するとともに、サンプル内の農薬原体とオキソン体の濃度を LC/MS にて定量した。

（3）ChE 活性阻害試験

Matsushita et al. (2020)の手法に微修正を加えた in vitro 細胞非依存 ChE 活性阻害試験を行った。代謝を施したサンプルは 20 倍希釈、施さなかったサンプルは 250 倍希釈し、希釈後サンプルの 280 μL を、96 穴マイクロプレートに注ぎ入れた。全てのサンプルは少なくとも 3 つ用意した。ここに 10 μL の ChE 溶液を添加し、37 °C にて 30 分間プレインキュベーションした（この間に、ChE の阻害が期待される）。ここに、10 μL のアセチルコリン（ACh）溶液を添加し、37 °C にて 60 分間インキュベーションした（この間に、阻害されなかった ChE により、ACh が加水分解され、コリン（Ch）の遊離が期待される）。インキュベーション後のサンプルの 100 μL に 100 μL のアセトニトリルを添加することにより ChE の酵素活性を停止させた後、サンプル中の遊離 Ch 濃度を LC/MS にて定量した。希釈サンプルの代わりにリン酸バッファーを用いたコントロールと、希釈サンプルと ChE 溶液の代わりにリン酸バッファーを用いたブランクも用意した。サンプルの ChE 阻害性を、以下の式により算出した。

$$\mathrm{AAA} = \frac{\mathrm{Ch_c} - \mathrm{Ch_s}}{\mathrm{Ch_c} - \mathrm{Ch_b}} \qquad (1)$$

但し、AAA：ChE 活性阻害性（anti-acetylcholine activity）、$\mathrm{Ch_c}$：コントロールのコリン（Ch）濃度、$\mathrm{Ch_s}$： サンプルの Ch 濃度、$\mathrm{Ch_b}$：ブラ

ンクの Ch 濃度である。

## C．研究結果およびD．考察

1）農薬類の出荷量に関する調査

図 1 に、平成元年以降の用途別農薬製剤出荷量と登録農薬原体数の推移を示す。令和 2 農薬年度（令和元年 10 月～令和 2 年 9 月）の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で昨年とほぼ同じであった。用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤が 6.9 万 t、殺菌剤が 3.8 万 t、殺虫殺菌剤が 1.7 万 t、除草剤が 8.6 万 t であった。20 年前、10 年前と比べると、それぞれ全体では 60、95%となっており、農薬出荷量の減少傾向は続いているが減少割合は小さくなってきていた。

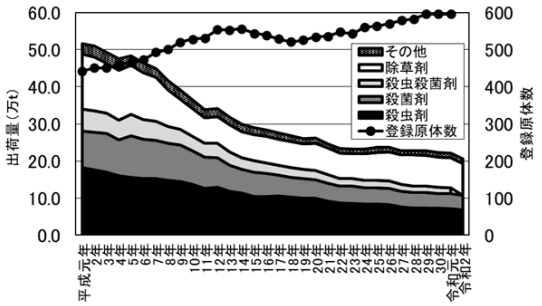



図 1　農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

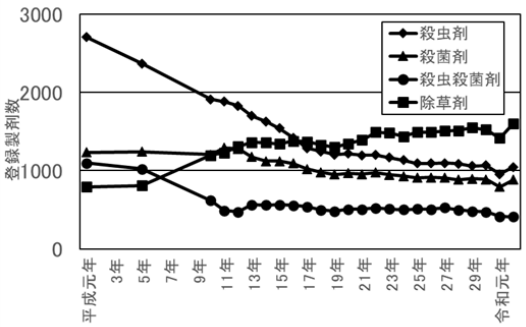



図 2　用途別登録農薬製剤数の推移

登録農薬原体数は令和 2 年 9 月現在 596 種類で、登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降、増加が続いている。図 2 に、平成元年以降の用途別農薬製剤出荷量と登録農薬原体数の推移を示す。登録農薬製剤数は令和 2 年 9 月現在、殺虫剤が 1046、殺菌剤が 885、殺虫殺菌剤が 413、除草剤が 1606 で、合計は 4275（前年比 416 件増）と大きく増加し、一昨年と同程度となっている。

平成 30 年以降新たに殺虫剤として 9 種、殺菌剤として 8 種、除草剤として 5 種、計 22 種の化学物質が新たに農薬として登録されており、このうち 12 種は水稲適用農薬である。一方、平成 30 年以降、殺虫剤 8 種、殺菌剤 5 種、除草剤 2 種の化学物質が農薬登録を抹消されている。水道水源における調査で高い濃度、頻度で検出実績のある農薬は MPP、オリサストロビン以降抹消されていない。

なお、昨年度の対象農薬リスト掲載農薬と要検討農薬の都道府県別および地域ブロック別の出荷量および出荷量を目標値で除した値については厚生労働省医薬・生活衛生局水道課 HP において公開されている（https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05_00003.html）。

2) 全国水道事業体の農薬類実態調査結果のまとめ

表 1 に、令和 3 年度の研究班による農薬類の実態調査結果の概要を示す。原水では 81 種、浄水では 36 種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。対象農薬リスト掲載農薬は、原水では 54 種、浄水では 21 種が検出された。

原水では 5 農薬の最大検出濃度が 1 μg/L を超過しており、対象農薬以外ではその他農薬のジノテフラン、イマゾスルフロン、除外農薬のフルトラニル、ベンスルフロンメチルが含まれていた。上位にランクしたブロモブチド、ベンタゾン、テフリルトリオンはこれまでと同程度の濃度で検出されていた。浄水では 8 農薬の最大検出濃度が 0.1 μg/L を超過しており、対象農薬以外でフルトラニルが含まれていた。

検出率に関しては原水では 5 農薬の検出率が 20%を超過しており高い頻度で検出されていた。浄水では 2,4-DB が 63%と高い値を示したが、調査を実施した 1 事業体であり測定数も 16 回であることから今後、更なる調査が必要である。検出率が 10%を超えた農薬は 2,4-DB 以外にテフリルトリオン代謝物

（CMTBA）、ブロモブチド、ベンタゾンが該当し、これまでの調査と大きな変化はなかった。

個別農薬評価値に関しては、原水でがテフリルトリオンが 0.80 と高い値を示し、それ以外の農薬で 0.1 を超えた農薬はモリネート、イプフェンカルバゾンであった。浄水で 0.01 を超えた農薬はブロモブチド、ピラクロニル、イプフェンカルバゾン、トリクロピル、プレチラクロール、アミトラズの 6 農薬であった。イプフェンカルバゾンは浄水でも比較的高い頻度で高い個別農薬評価値を示していた。

検出指標値（Σ値）の最大値は、原水が 1.00、浄水が 0.06 であった。原水において高いΣ値が検出されるケースではほとんどがテフリルトリオンによるものであり、それ以外のケースではいずれも 0.5 を下回っていた。また、浄水におけるΣ値もこれまでと比べて低い値で推移しており、調査対象の事業体ではこれまでの農薬の検出実施を踏まえ活性炭の注入など適切な対応を講じていることも要因と考えられた。

**表 1　令和 3 年度の研究班による農薬類実態調査結果の概要**

| | | 河川水 | | 原水 | | 浄水 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 測定農薬 | | 233 | | 246 | | 243 | |
| 検出農薬 | | 87 | | 81 | | 36 | |
| 用途 | 除草剤 | 44 | | 47 | | 19 | |
| | 殺虫剤 | 17 | | 17 | | 6 | |
| | 殺菌剤 | 21 | | 15 | | 8 | |
| | 分解物 | 4 | | 2 | | 2 | |
| 分類 | 対象 | 53 | | 54 | | 21 | |
| | 要検討 | 3 | | 4 | | 1 | |
| | その他 | 14 | | 7 | | 7 | |
| | 除外 | 7 | | 6 | | 3 | |
| 検出濃度 | | ベンタゾン | 12.55 | ブロモブチド | 7.70 | ブロモブチド | 2.00 |
| 個別農薬評価値 | | テフリルトリオン | 1.72 | テフリルトリオン | 0.80 | ブロモブチド | 0.02 |
| 検出率(%) | | ブロマシル | 82% | テフリルトリオン | 47% | 2,4-DB | 63% |
| 検出指標値 | | 1.97 | | 1.00 | | 0.06 | |

本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかったが、イプフェンカルバゾンは浄水おいても比較的高い濃度、頻度で検出され、検出指標値への寄与も大きいことから対象農薬リスト掲載農薬に変更されることとなっており、水道水源のおいてリスクが高い農薬が、速やかに分類変更が行われたことはこれまでの実態調査結果の成果と言える。

3）各水道事業体における農薬類実態調査

八戸圏域広域水道企業団では、白山浄水場の馬淵川系原水、新井田川系原水、白山浄水場浄水について、73 種の農薬類を調査した。原水では馬淵川で 16 種、新井田川で 13 種の農薬類が検出された。浄水からは 4 種が検出された。検出頻度の高い農薬類は、原水・浄水ともにベンタゾン、ブロモブチドであった。浄水からはその他にプレチラクロール、ジノテフランが検出された。目標値の 1/100 を上回った農薬類（最大個別評価値 0.01 以上）は、馬淵川原水ではシアノホス（0.0133）、テフリルトリオン（0.0300）、新井田川原水ではテフリルトリオン（0.0300）であった。浄水で目標値の 1/100 を上回る農薬類は無かった。有機フッ素化合物は年 1 回の検査を行ったが、すべて 1ng/L 未満であった。

仙台市水道局では、89 種の農薬類について調査した。調査対象農薬類のうち、11 種が検出された。最大個別農薬指標値が 0.01 を超えた農薬は、原水がピラクロニル（0.12 μg/L：福岡浄水場原水）、テフリルトリオン（0.05 μg/L：茂庭浄水場原水、0.55 μg/L：福岡浄水場原水）であり、浄水がプレチラクロール（0.76 μg/L：福岡浄水場浄水）、ブロモブチド（1.08 μg/L：福岡浄水場浄水）、ピラクロニル（0.20 μg/L：福岡浄水場浄水）であった。

茨城県企業局では、10 浄水場を対象に、110 種の農薬について測定を行った。取水原水については、全ての調査地点で農薬の検出があり、1 地点あたりの検出項目数は河川系で最大 18 項目、湖沼系で最大 7 項目であり、検出頻度が比較的高い項目は、カルボフラン、テフリルトリオン、ブロモブチドであった。最大の個別指標値を示した農薬はテフリルトリオンで、その値は 5 月 10 日の 0.80 であった。浄水で目標値の 1/100 を超えて検出された項目はカルボフランのみで、5 月に利根川浄水場（上旬及び下旬の 2 回）と水戸浄水場で計 3 回検出され、その際の検出指標値は利根川浄水場でそれぞれ 0.01、水戸浄水場では 0.03 であった。

千葉県企業局では、128 種の農薬類について調査した。江戸川の矢切取水場からは、テフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンの 2 種類が検出され、最大個別農薬評価値はテ

フリルトリオンの 0.1 であった。印旛沼の印旛取水場からは、ベンタゾン、MCPA、ピラクロニル、テフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンの 5 種類が検出され、最大個別農薬評価値はテフリルトリオンの 0.45 であった。利根川の木下取水場からは、ブロモブチド、ピラクロニル、テフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンの 4 種類が検出され、最大個別農薬評価値はテフリルトリオンの 0.2 であった。高滝ダム湖の高滝取水場からは、イプフェンカルバゾンが検出され、最大個別農薬評価値は 0.1 であった。なお、各浄水場浄水における農薬類検出状況は、いずれも最大個別農薬評価値 0.01 未満であった。

千葉県企業局では、平成 19 年度から令和 3 年度までの各浄水場の原水・浄水における PFOS、PFOA の検出状況は、全て水質管理目標値を下回っていた。また、浄水処理による PFOA、PFOS の除去性は、浄水場ごとに差がみられ、各浄水場の処理方法及び処理条件の違いによるものと考えられた。また、令和 3 年度に有機フッ素化合物 21 項目の実態調査を行った結果、浄水場の原水から 9 項目、浄水からは 8 項目が検出され、いずれも測定対象とした有機フッ素化合物のうち低炭素数のものが検出される傾向がみられた。浄水処理工程における除去性は、PFOS・PFOA と同様の傾向を示し、炭素数の少ないものが除去されにくい傾向がみられた。

東京都水道局では、利根川・荒川水系、多摩川水系、相模川水系の 8 浄水場の原水、浄水について、84 種の農薬類の調査を行った。検出された農薬は 5 種で、全て除草剤であった。検出された農薬のうち、個別農薬評価値が 1 %を超えて検出されたのはテフリルトリオン、ピラクロニル及びモリネートであった。その中で、評価値が最も高かったのはテフリルトリオンで、朝霞浄水場原水では 6 月に 20%を超えた。しかし、今年度の検出濃度は、ほとんどの農薬で過去 10 年間の最大値よりも低く、検出濃度としては概ね例年と同じであった。

東京都水道局の 11 浄水場原水、浄水及び給水で有機フッ素化合物の調査を行ったところ、表流水系の浄水場では、原水、浄水ともに全ての箇所で<5 ng/L であった。一方、伏流水系の砧浄水場及び砧下浄水所では、10～35 ng/L で検出された。原水、浄水の PFHxS の合計値の検出濃度は、砧浄水場及び砧下浄水所では、<5～9ng/L で検出された。給水栓水の PFOS と PFOA の合計値の検出濃度は、ほとんどの地点で<5 ng/L で、最大でも 17ng/L あった。給水栓水の PFHxS はすべての地点で<5 ng/L であった。

神奈川県内広域水道企業団では、水源、原水、浄水について、144 種の農薬類を測定した。原水で検出されたのは 15 項目で、濃度が最も高かったものはブロモブチド及びベンタゾン（両物質とも 1.4 μg/L）であった。また、最大個別農薬指標値が高かったものはテフリルトリオン（0.145）、キノクラミン（0.060）であった。浄水で検出されたのはダラポン（0.3μg/L）、ブロモブチド（0.2μg/L）、ベンタゾン（0.1μg/L）の 3 項目であった。平成 29 年度から令和 3 年度の各年度の有機フッ素化合物の最大濃度を見たところ、令和 2 年度は、社家吸水井において PFOS が 31ng/L 検出されたが、令和 3 年度は、PFOS、PFOA 及び PFHxS いずれも検出されなかった。

新潟市水道局では、6 浄水場と水源河川を対象に、30 種の農薬類について調査を行った。信濃川水系では最も多く検出された除草剤テフリルトリオンは、最大個別農薬指標値は 5 月 31 日と 6 月 7 日の 0.13 であった。また、令和 2 年度よりプライオリティリストに加えたイプフェンカルバゾンは 5 月から 6 月まで原水で 7 回検出し、農薬比の最高値は 5 月 31 日の 0.04 であった。浄水からはピラクロニル、イプフェンカルバゾン、ブロモブチドが検出された。信濃川の支川である中ノ口川水系、西川水系では 5 月の中旬に検出が始まり、8 月以降は検出されなくなった。最も多く検出された除草剤はテフリルトリオンであり、原水で 5 月から 7 月まで 9 回検出し最大個別農薬指標値は 6 月 28 日の 0.07 であった。浄水からは農薬は検出されなかった。阿賀野川水系では最も多く検出された除草剤はテフリルトリオンであり、最高値は 6 月 7 日の 0.24 であった。Σ値の最高値は 6 月 7 日の 0.29 であった。

大阪市水道局では、淀川本川 8 地点、淀川支川 5 地点、柴島浄水場、庭窪浄水場、豊野浄水場の各原水と浄水について、114 種の農薬類と酸化物等を測定した。今年度の農薬調査で、原水、水源調査において目標値の 1%を超過して検出した農薬は、13 物質であった。テフリルトリオンは、最大で目標値の 21%検出され、浄水以外の試料での検出率は 75%であった。浄水で目標値の 1%を超過して検出した農薬はなかった。

奈良県水道局では、137 種の農薬を測定した。水源のダムへの流入河川では、39 種類の農薬が検出され、昨年同様ベンタゾンが常時検出された他、メトミノストロビン、ダイムロン、ピロキロン、ジノテフランが高頻度で検出された。最大個別評価値についてはカルボフランが 0.27 と非常に高い値を示した。河川で常時検出されたベンタゾンが原水でも常時検出された。検出指標値は 0.10 が最高値で例年に比べ高い値となった。桜井浄水場浄水では活性炭注入開始前の 5 月にカルボフランが検出されたことで、Σ値は過去最高となる 0.08 を記録した。活性炭注入開始後は例年通り低い値で推移した。PFOA は、期間を通じて原水及び浄水から常時検出され、濃度は例年並みであった。PFOS 及び PFHxS は期間を通じて検出されなかった。

神戸市水道局では、水源 10 地点、千刈浄水場の原水、浄水を対象に、114 種の農薬類を測定した。4 月は、農薬類の検出はなかったが、5 月から水源においてピラクロニル、テフリルトリオン、イプフェンカルバゾンといった除草剤の検出が見られはじめ、6 月には水源でテフリルトリオンが 0.0034mg/L（目標値の 1.70 倍）検出された。また、テフリルトリオンは他の調査地点でも検出され、検出濃度は目標値の 0.12 倍から 0.42 倍の範囲であった。7 月にもテフリルトリオンは水源や原水で検出され、検出濃度は目標値の 0.05 倍から 0.15 倍の範囲であった。9 月は水源で MCPA が 0.00005mg/L（目標値の 0.01 倍）検出されるのみであった。10 月と 2 月は農薬類の検出はなかった。

神戸市水道局では、6 水源、4 原水、11 浄水（受水点含む）について、PFOS、PFOA を測定した。原水の場合、PFOS、PFOA の合計値の最大は、奥平野浄水場系（布引貯水池）、奥平野浄水場系（布引貯水池及び地下水の混合原水）、本山浄水場系（住吉川）で、それぞれ 5、6、6 ng/L であった。浄水の場合、PFOS、PFOA の合計値の最大は、奥平野浄水場系（布引貯水池）、奥平野浄水場系（布引貯水池及び地下水の混合原水）、本山浄水場系（住吉川）で、それぞれ 7、5、5 ng/L であった。受水点では、PFOS、PFOA の合計の最大は、阪神水道系（琵琶湖・淀川水系）、兵庫県水（三田系）、兵庫県水（神出系）で、それぞれ 15、9、8 ng/L であった。

広島県水道局では、高陽・緑井浄水場の原水、浄水について、107 種の農薬類を調査した。原水でテフリルトリオン、イプフェンカルバゾンが、浄水でカルボフラン、トリクロピル、イプフェンカルバゾンが検出され、大部分が除草剤であった。個別評価値の最大は高陽浄水場原水のテフリルトリオンで 0.13 であった。Σ値の最大は原水で 0.15、浄水で 0.03 であった。10 種の有機フッ素化合物を調査したところ、原水で 2 物質、浄水で 4 物質、水源等で 7 物質が検出され、全体では延べ 8 物質が検出された。浄水において、PFOS と PFOA の合計は全て<5 ng/L 未満であった。水源河川の一つである根谷川では PFOA が比較的高濃度（16.7 ng/L）で検出されたが、取水に対する流量比が低いため原水では検出されなかった。

福岡県南広域水道企業団では、105 種の農薬について測定した。荒木浄水場の原水における農薬総量の最高値は 6.14 μg/L、平均で 0.62 μg/L であった。Σ値の最高値はテフルリルトリオン（除草剤）の影響により 0.610、平均では 0.034 であった。浄水における農薬総量の最高値は 0.21 μg/L、平均で 0.07 μg/L であった。また、Σ値の最高値は除草剤であるピラクロニルやブロモブチドの影響により 0.0036 であり、平均では 0.0007 であった。

沖縄県企業局では、令和 3 年度の北谷浄水場では、中部河川からの取水を抑制し北部地域のダムからの取水を主とする水運用を長期的に実施できたため、北谷浄水場での PFOS 及び PFOA 合計値は平均 12 ng/L となった。

比謝川においては、PFOS 及び PFOA 合計値は、取水ポンプ場で平均 142 ng/L、支流大工廻川で平均 410 ng/L、大工廻川流入前の地点 2 で平均 25 ng/L となった。長田川では平均 33 ng/L と低い値となったが、下流で比謝川と接続していることから、河川流量の低下時には比謝川の水が回り込み、最大値は 256 ng/L が確認された。

4）神奈川県内の水道水源河川の実態調査

2021 年 4 月下旬より 12 月下旬までの実態調査において、相模川の原水からは 77 種類、水道水からは 21 種類の農薬類が検出された。水道水においては、昨年までと同様対象農薬リスト掲載農薬類のフェノブカルブ、プレチラクロール、ブロモブチド等が検出された。これに加えて、低濃度ではあるが 2,4-D の検出率が高く 4 月から 9 月にかけて継続して検出された。

5）全国の浄水場における PFASs の実態調査

2021 年 7 月の 23 浄水場での PFAS の実態調査結果を見ると原水および浄水から 9 種（PFBS、PFHxS、PFOS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA）が検出された。スルホン酸類よりカルボン酸類の方が検出率、濃度とも高かった。検出された PFAS 種類と検出率の傾向は 2021 年 1 月と同様であり、年間変動はほとんどないものと考えられた。また、PFOA と PFOS の合計値の最大値が目標値を超える試料もなかった。2021 年 7 月のみ、P 浄水場で地下水（原水）を測定しており、この試料ではスルホン酸類の 2 種（PFHxS、PFOS）の濃度が高かった（それぞれ 15.8、21.9 ng/L）。ただし、当該浄水場ではカルボン酸類の濃度が低く、PFOA と PFOS の合計が目標値を超えることはなかった。

粉末活性炭による PFAS の除去性について見ると、PFAS 除去率は、鎖長が長いほど高く、鎖長が短いほど低い傾向があった。このことから、短鎖 PFAS は長鎖 PFAS と比べて除去が困難であると言える。イオン性物質の親疎水性の指標である Log D と I 浄水場における PFAS 除去率との関係に着目すると疎水性が高いほど除去されやすい結果となった。除去率最大の PFNA では 40～100 %、除去率最小の PFBA では 2～13 %であった。

6）代謝を考慮した ChE 活性阻害試験の構築とそれを用いた有機りん系農薬の塩素処理に伴い生成される毒性を誘発する物質の推定

(1) ピリダフェンチオンとオキソン体の ChE 活性阻害性

図 3a にピリダフェンチオン標準品に対する ChE 活性阻害試験の結果を示す。ピリダフェンチオンは、代謝を考慮しない場合、3.5 μM 以上の用量にて用量依存的に毒性を誘発

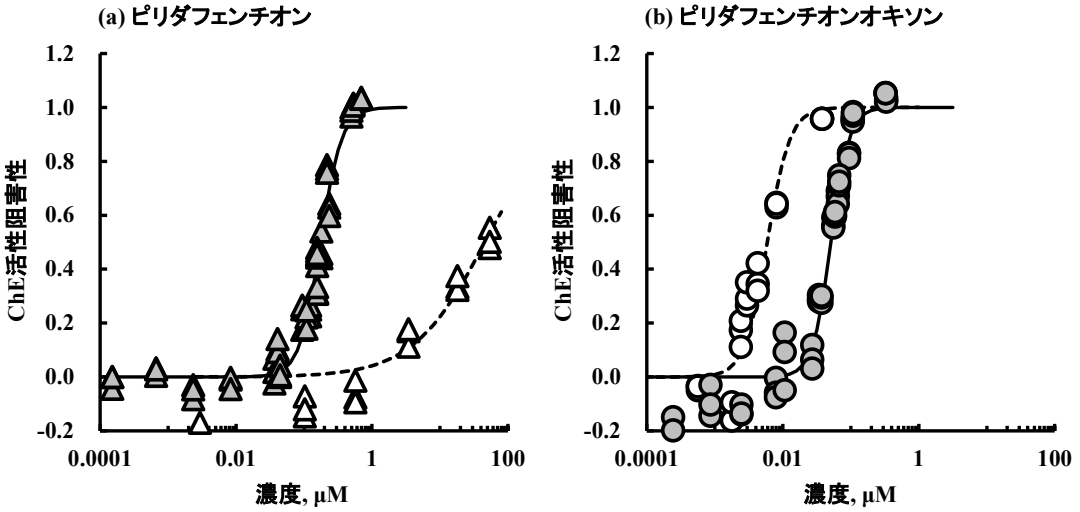



図 3 ピリダフェンチオン(a)とピリダフェンチオンオキソン(b)の ChE 活性阻害性（白: 直接毒性（代謝なし）、グレイ: 間接毒性（代謝あり）。間接毒性での濃度（横軸）は、代謝前の試料中での濃度である）

することが分かった（白丸）。また、50%阻害濃度（IC50）は 45 μM と算定された。この値は、同じ手法（質量分析ベースの ChE 活性阻害試験）で得られた（Matsushita et al., 2020）マラチオン（20 μM）と同程度であり、メチダチオン（23,000 μM）やダイアジノン（120,000 μM）より著しく小さかった。一方、代謝を施した後に ChE 活性阻害性試験に供すると、0.09 μM 以上の用量にて用量依存的に毒性が誘発され（グレイ丸）、IC50 は 0.17 μM と算定された。すなわち、ピリダフェンチオンは代謝を受けることにより毒性が大きく増加し、260 倍程度（=45/0.17）となることが分かった。

一方、ピリダフェンチオンのオキソン体は、代謝を考慮しない ChE 活性阻害性試験にて毒性を誘発し（図 3b 白三角）、IC50 は 0.0059 μM と計算された。これは、同じ手法（質量分析ベースの ChE 活性阻害試験）で得られた（Matsushita et al., 2020）マラチオンオキソン（0.024 μM）、メチダチオンオキソン（0.084 μM）、ダイアジノンオキソン（0.075 μM）より 1 ケタ小さい値であった。すなわち、ピリダフェンチオンオキソンは、これらのオキソン体より毒性が 10 倍程度高いことが分かった。また、代謝を施してもオキソン体は毒性を誘発したが（グレイ三角）、代謝なしと比較すると、その毒性は減少し、IC50 は 0.051 μM となった。すなわち、ピリダフェンチオンオキソンは代謝を受けることにより毒性が 1 ケタ程度小さくなることが分かった。

今後、本研究では、代謝を施した後に ChE 活性阻害試験を行った際に誘発された毒性を「間接毒性」、代謝を施さずに ChE 活性阻害試験を行った際に誘発された毒性を「直接毒性」と呼ぶ。

(2) 塩素処理によるピリダフェンチオンの分解

ピリダフェンチオン水溶液を塩素を添加すると、15 分でピリダフェンチオンは消失した（図 4）。ここで観察された遊離塩素との高い反応性は、既存文献におけるマラチオンやメチダチオン（Matsushita et al., 2020）、ダイアジノン（Matsushita et al., 2021）と同じ傾向であった。一方、15 分間の遊離塩素との反応により、ピリダフェンチオンの一部はオキソン体へと変換された。ピリダフェンチオンのオキソン体への変換率は 20%程度であった。

この値は、他の有機リン系農薬であるマラチオン（60%程度、Matsushita et al., 2020）、メチダチオン（30%程度、Matsushita et al., 2020）、ダイアジノン（60%程度、Matsushita et al., 2021）よりも小さかった。さらに塩素処理時間を 4 日まで延長すると、ピリダフェンチオンオキソン濃度は大きく減少した。オキソン体の塩素との反応による減少は、他の有機リン系農薬（Matsushita et al., 2020；2021）と同じ傾向であった。

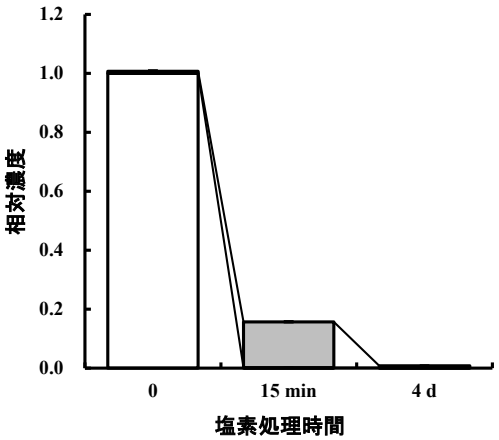



図 4　塩素処理に伴うピリダフェンチオン（白）とピリダフェンチオンオキソン（グレイ）の相対濃度（処理前のピリダフェンチオン濃度を 1.0 とする変化。処理前のダイアジノン濃度: 18 μM）

(3) ピリダフェンチオンの塩素処理に伴う ChE 活性阻害性の変動

塩素処理前のピリダフェンチオン水溶液は直接毒性を誘発しなかったが、15 分間の塩素処理により、直接毒性が大きく増加した（図 5a）。すなわち、塩素処理によりピリダフェンチオンから生成された塩素処理生成物の中に、直接毒性を誘発する物質があることが分かった。また、塩素処理時間を 4 日まで延長すると、直接毒性はほぼ消失した。

一方、塩素処理前のピリダフェンチオン水溶液は、間接毒性を誘発した（すなわち、代謝すると ChE 活性を阻害するようになった）

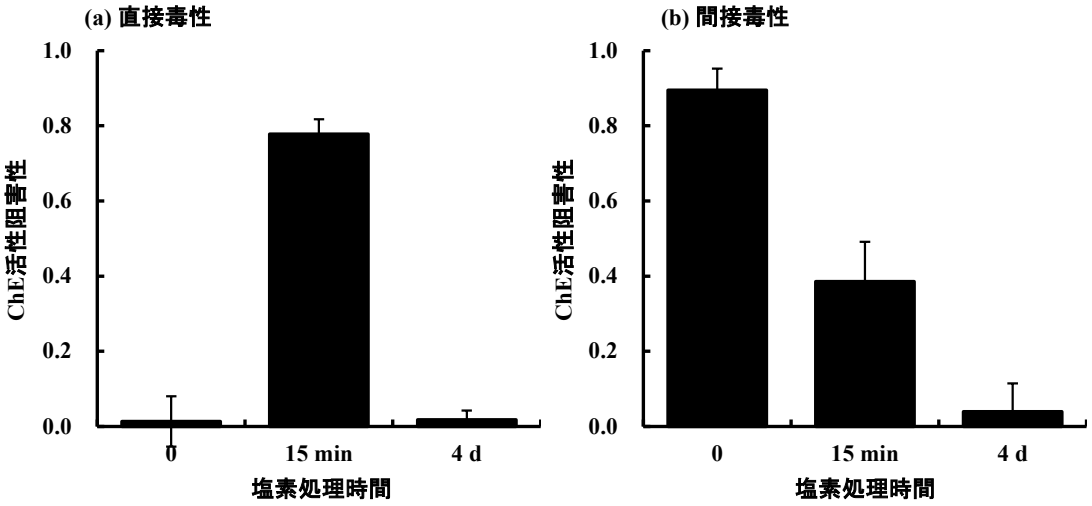



図 5　塩素処理に伴うピリダフェンチオン溶液の直接毒性(a)と間接毒性(b)の変動（但し、直接毒性は塩素処理試料を 250 倍希釈して、間接毒性は 75 倍希釈して ChE 活性阻害試験に供した）

が、塩素処理に伴い間接毒性は減少した（図 5b）。

（4）毒性に寄与する塩素処理生成物の推定

図 3 の用量ー反応関係と図 4 の濃度変化を用い、各塩素処理試料中に含まれていたピリダフェンチオンとオキソン体が誘発するであろう毒性を計算し、観察された塩素処理試料の毒性と比較した（図 6）。このようにして算定した直接毒性は、観察された直接毒性と概ね一致した（図 6a）。すなわち、塩素処理 15 分試料が誘発した高い毒性は、塩素処理試料に含まれていたオキソン体由来であることが分かった。一方、算定した間接毒性も、観察された間接毒性と概ね一致した（図 6b）。すなわち、塩素処理前試料と塩素処理試料が誘発した毒性は、ピリダフェンチオンあるいはオキソン体由来であることが分かった。以上より、代謝の有無に関わらず、塩素処理前後の試料の毒性は、ピリダフェンチオンとそのオキソン体で説明できることが示された。従

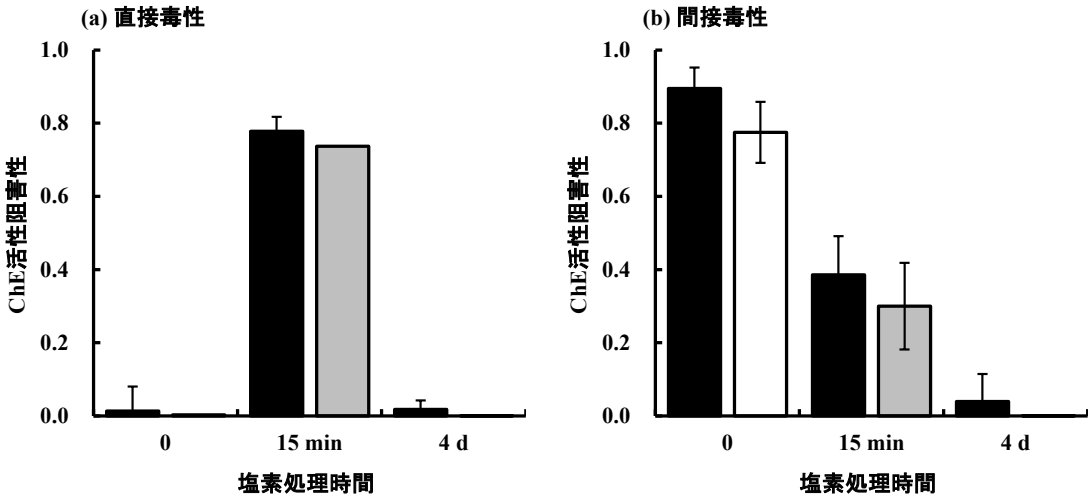



図 6　ピリダフェンチオン溶液の塩素処理サンプルで観察された ChE 活性阻害性（黒）と、そのサンプルに含まれるピリダフェンチオン（白）あるいはピリダフェンチオンオキソン濃度（グレイ）から期待される ChE 活性阻害性の比較（エラーバーは、2 回（直接毒性）あるいは 3 回（間接毒性）の ChE 阻害性試験における標準偏差を示す）

って、ピリダフェンチオンについては原体に加え、オキソン体も測定対象とするべきであると提言された。

## E．結論

1）令和 2 農薬年度の農薬製剤出荷量は約 22.3 万 t で昨年とほぼ同じであった。登録農薬原体数は令和 2 年 9 月現在 596 種類で、登録農薬原体数は平成 16 農薬年度以降、増加が続いている。登録農薬製剤数は令和2年9月現在、殺虫剤が 1046、殺菌剤が 885、殺虫殺菌剤が 413、除草剤が 1606 で、合計は 4275（前年比 416 件増）と大きく増加し、一昨年と同程度となっている。

2）令和 3 年度の研究班による農薬類の実態調査の結果、原水では 81 種、浄水では 36 種の農薬および分解物が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。対象農薬リスト掲載農薬は、原水では 54 種、浄水では 21 種が検出された。Σ値の最大値は、原水が 1.00、浄水が 0.06 であった。最大検出濃度は、原水では 5 農薬が 1 μg/L を超過しており、浄水では 8 農薬が 0.1 μg/L を超過していた。検出率は、原水では 5 農薬の検出率が 20%を超過した。浄水では 2,4-DB が 63%と高い値を示したが、調査を実施した 1 事業体で測定数も 16 回であることから今後、更なる調査が必要である。個別農薬評価値は、原水ではテフリルトリオンが 0.80 と高い値を示し、それ以外で 2 農薬が 0.1 を超えていた。浄水では 6 農薬が 0.01 を超えていた。

3）本年度の実態調査で高い検出濃度、個別農薬評価値、検出率を示した農薬はこれまでの調査と大きな違いは見られなかった。イプフェンカルバゾンは浄水おいても比較的高い濃度、頻度で検出され、検出指標値への寄与も大きいことから対象農薬リスト掲載農薬に変更されることとなっており、水道水源のおいてリスクが高い農薬が、速やかに分類変更が行われたことはこれまでの実態調査結果の成果と言える。

4）21 種の有機フッ素化合物の全国の浄水場の実態調査を行ったところ、一部の有機フッ素化合物は比較的高い割合で検出されたが、PFOS と PFOA の合計は目標値を超える場合は無かった。粉末活性炭処理では、PFAS の除去率は PFAS の Log D と関連があり、Log D が大きい（疎水性が高い）ほど除去率が高く、Log D が小さい（親水性が高い）ほど除去率が低かった。

5）代謝を考慮しない ChE 阻害試験と代謝を考慮した ChE 活性阻害試験を組み合わせ、ピリダフェンチオンの塩素処理に伴う毒性変動を調べた結果、ピリダフェンチオンについては原体に加え、オキソン体も測定対象とするべきであると提言された。

## F．参考文献


Matsushita, T., Fujita, Y., Omori, K., Huang, Y., Matsui, Y. and Shirasaki, N. (2020) Effect of chlorination on anti-acetylcholinesterase activity of organophosphorus insecticide solutions and contributions of the parent insecticides and their oxons to the activity, Chemosphere, 261, 127743.

Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y. and Shirasaki, N. (2021) A metabolism-coupled cell-independent acetylcholin-esterase activity assay for evaluation of the effects of chlorination on diazinon toxicity, Chemical Research in Toxicology, 34, 2070–2078.

（一社）日本植物防疫協会．農薬要覧 2021 年－令和元年農薬年度－．（一社）日本植物防疫協会，東京，2021.

厚生労働省医薬・生活衛生局水道課．都道府県別・地域ブロック別の農薬原体出荷量等について．https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05_00003.html

（独）農林水産消費安全技術センター（FAMIC）．農薬登録情報．http://www.acis.famic.go.jp/ddata/index.htm

農林水産省．農薬の審査報告書．https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sinsa/index.html


## G．研究発表

### 1．論文発表

Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y.

and Shirasaki, N. (2021) A metabolism-coupled cell-independent acetylcholinesterase activity assay for evaluation of the effects of chlorination on diazinon toxicity, Chemical Research in Toxicology, 34, 2070–2078.

## 2. 学会発表

安藤大将，松下拓，松井佳彦，白崎伸隆（2022）塩素処理による農薬フェントエート の ChE 活性阻害性の変化と阻害に寄与する生成物の推定，第 56 回日本水環境学会年会.

松下拓（2021）毒性からみた水道における有機リン系農薬管理枠組みの妥当性評価，第 58 回環境工学研究フォーラム.

## H．知的所有権の取得状況

なし

2021年度厚生労働科学研究　分担研究報告書

# 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
## ー消毒副生成物分科会ー


| | | |
|---|---|---|
| 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 |
| | 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 |
| 研究協力者 | 小牧裕佳子 | 静岡県立大学 |
| | 今井美江 | 東京都水道局 |
| | 柴　雅彦 | 茨城県企業局 |
| | 渡邉みどり | 北千葉広域水道企業団 |
| | 眞鍋　晋 | 川崎市上下水道局 |
| | 船岡英彰 | 京都市上下水道局 |
| | 今中壮一 | 大阪市水道局 |
| | 竹田泰治 | 大阪広域水道企業団 |
| | 片木孝徳 | 阪神水道企業団 |
| | 中谷　悠 | 奈良県水道局 |
| | 愛甲俊郎 | 沖縄県企業局 |



研究要旨

ハロアセトアミド（HAcAms）について浄水では，水温および塩素注入率が高い夏季に生成が増す傾向であった。また，これは総 THMs(浄水)と同様の生成傾向であった。活性炭による処理について，毎年 20%の交換補充を行うことにより, 10 年にわたり HAcAms の一定の除去性を維持する効果がある。ハロベンゾキノン類（2,6-dichloro-quinone-4-chloroimide (DCQC)，2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ)，p-quinone-4-chloroimide (QC)）について，細胞毒性の強さは，QC >> DCQC > DCBQ であることを示した。塩素酸濃度上昇の原因は，次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵期間や貯蔵温度によるものが多かったが，その他にも次亜塩素酸ナトリウム貯留槽への外気流入の影響を受けた事例を確認した。夏期・冬期ともにオゾン注入率が高くなると，オゾン処理水でのシアン化合物が増加する傾向があるが，GAC により除去された。珪藻類オーラコセイラは，塩素添加により樹脂臭の原因物質 1-hexen-3-one を放出する。また，珪藻類スケレトネマ・サブサルサムでも塩素処理で 1-hexen-3-one が放出または生成されることを示した。GAC 処理水中の蛍光強度は，GAC 吸着池の通水倍率に比例して増加し，水温が高くなるほどその増加割合は大きいこと，蛍光強度は総トリハロメタン生成能との相関が高く，前駆物質の存在量を把握する指標として有用であることを示した。消毒副生成物の全国調査では，塩素化体の消毒副生成物濃度には関連性があり，また，消毒副生成物間の Bromine Incorporation Factor (BIF)の関連性が認められた。さらに，原水の臭化物イオン濃度が高い場合に消毒副生成物の BIF も高い傾向にあった。目標値案が示されたブロモクロロ酢酸，ブロモジクロロ酢酸の最高値は，それぞれ目標値案の 40%超，50%超であった。未規制消毒副生成物の濃度と総トリハロメタン等基準項目の「緩い関係性」について，国内水道事業体の測定データを用いて解析を行った。その結果，検出例がある多くの物質について関係性があるケースが認められ，現行の基準項目がある程度未規制副生成物の目安（マーカー）となる可能性が示された。


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，ハロアセトアミド類（HAcAms），ハロベンゾキノン類（HBQs），塩素酸，塩化シアン，臭気物質，ハロ酢酸，トリハロメタン等を対象に，生成実態・特性，分析技術，低減策について調査を行った。あわせて，消毒副生成物に関する全国調査を行い，物質間の関係性について検討した。さらに，現行の基準項目が未規制の消毒副生成物のマーカーとして利用できるか検討を行った。

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. 未規制消毒副生成物の挙動と毒性評価

1.1 ハロアセトアミド類に関する調査（阪神水道企業団）

未規制消毒副生成物であるハロアセトアミドについて，浄水処理工程における実態，浄水における他水質項目との関係性，浄水処理工程における生成能の挙動及び活性炭における処理性に関して調査を行った。

1.2 ハロベンゾキノン（静岡県立大学）

ハロベンゾキノン類として 2,6-dichloro-quinone-4-chloroimide (DCQC)，2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ)，p-quinone-4-chloroimide (QC) の細胞毒性を評価した。

2. 塩素酸

2.1 山間部における塩素酸の検出状況（京都市上下水道局）

山間部の小規模施設における塩素酸が検出される要因について検討を行った。

2.2 塩素酸の検出実態調査（大阪広域水道企業団）

2016 年に WHO において，塩素酸の 1 日許容摂取量（TDI）が 30 μg/(kg・日)から約 11 μg/(kg・日)に見直された。この TDI から水道水における指針値を試算すると，0.2 mg/L となる（現行の水質基準は 0.6 mg/L）。そこで，大阪広域水道企業団における塩素酸の過去の検出状況について，統合済みの中小規模の水道事業も含めてデータを整理し，次亜塩素酸ナトリウムの管理状況と塩素酸濃度との関連を調査した。

3. シアン化合物（茨城県企業局）

これまでに霞ヶ浦浄水場に設置した実証実験プラントのオゾン処理水から比較的高濃度の塩化シアンが検出される事例が確認された。そのため，霞ヶ浦浄水場実証実験プラントに加えて，処理工程の異なる利根川浄水場について，年間を通してのシアン化合物の生成能及び生成量を把握するとともに，塩素処理やオゾン処理を行うことにより，シアン化合物が生成しやすい条件を調査した。

4. 臭気に関連する消毒副生成物（川崎市上下水道局）

珪藻類オーラコセイラを塩素処理した際に生じる臭気物質と考えられる 1-hexen-3-one について生成特性や処理性の評価を行った。

5. トリハロメタン・ハロ酢酸

5.1 浄水処理における GAC 吸着池での消毒副生成物生成能の除去性調査（大阪市水道局）

浄水処理トータルシステムとしての高度浄水処理機能の健全性を確保する観点から，GAC 処理水中の蛍光強度の経年変化を測定することで，消毒副生成物生成能の除去性の把握を試みた。

5.2 蛍光光度計を用いた消毒副生成物生成能の予測（沖縄県企業局）

蛍光強度を利用した THM 生成能および HAAs 生成能の予測手法について検討を行った。

5.3 高度浄水処理工程における THM 生成能の変化と有機物指標項目との関係（北千葉広域水道企業団）

THM 生成の低減化と管理手法の構築を目的とし，各処理工程における THM 生成能の変化と THM 前駆物質の代替指標として蛍光強度, TOC, E260（紫外線吸光度）をとりあげ，その除去性と THM 生成能との関連性を調査した。

5.4 山間部浄水施設におけるハロ酢酸低減化のための対応状況（東京都水道局）

山間部小規模浄水所におけるハロ酢酸低減化対応について，事例の整理を行った。

5.5 奈良県における消毒副生成物の実態調査（奈良県水道局）

昨年度に引き続き浄水場からの距離やラフィド藻の発生状況と消毒副生成物濃度の関係に着目して実態調査を行った。

5.6 豪雨時の消毒副生成物の生成に関する調査（神奈川県企業庁）

ハロ酢酸類の生成原因の一つとして台風等豪雨があげられ，原水の高濁度が問題となっている。しかし，消毒副生成物の挙動については報告がほとんどないため，台風等豪雨時のハロ酢酸前駆物質やハロ酢酸の挙動について評価を行った。

6. 消毒副生成物の全国的な生成実態

6.1 全国の浄水場における消毒副生成物の網羅的調査（国立保健医療科学院）

現在，水道水中からは多くのグループの消毒副生成物の存在が報告され，ハロゲン化消毒副生成物については，さらに塩素化体，臭素化体等によって分類されている。このように多種多様な消毒副生成物が存在する状況において，各消毒副生成物間の関連性等の評価は，特定の地域では検討事例はあるが，海外と比べて，特に多地点で多種間の情報は少ない。また，要検討項目のハロ酢酸のうち，ブロモクロロ酢酸，ブロモジクロロ酢酸の目標値案（いずれも 10 μg/L）が出され，最新の存在実態の把握が必要である。

本研究では，4 グループの消毒副生成物の塩素化体，臭素化体について全国調査し，グループ間の関連性，原水中の臭化物イオンとの関連性について調査した。さらに，ブロモクロロ酢酸，ブロモジクロロ酢酸を含むハロ酢酸については，消毒副生成物分科会に参加している水道事業体

の調査結果も合わせてとりまとめた。

6.2 国内の水道事業体のデータにおける基準項目と未規制消毒副生成物の関係性の調査（京都大学）

消毒副生成物には多種多様なものが知られており，未規制のものも多い。今後毒性評価が進みより多くの物質が基準となる可能性もあるが，対象物質数が増えた場合，すべての物質を測定することは，実務上困難となることも想定される。このような状況を踏まえ，本調査ではトリハロメタン等の現行の基準項目が，これら未規制項目のマーカーとして利用できるか国内水道事業体のデータに基づき検討した。この際に，マーカーと未規制副生成物の相関だけでなく，例えばマーカーの何%以下に収まるという緩い関係も有用であると判断して解析を行った。

B. 研究方法

1. 未規制消毒副生成物の挙動と毒性評価

1.1 ハロアセトアミド類に関する調査

ハロアセトアミド（HAcAms）のうち，クロロアセトアミド(CAcAm)，ブロモアセトアミド(BAcAm)，ジクロロアセトアミド(DCAcAm)，ブロモクロロアセトアミド(BCAcAm)，ジブロモアセトアミド(DBAcAm)，トリクロロアセトアミド(TCAcAm)を対象とした。処理フロー(原水，沈澱処理水，オゾン処理水，活性炭処理水，ろ過水，浄水)の調査を行うとともに，浄水においてはHAcAmsの生成状況を整理するため，水温(原水)，塩素注入率(殺藻用，中間塩素及び後塩素の合計)，総トリハロメタン(総THMs・浄水)，全有機炭素(TOC・原水)及び電気伝導率(原水)との関係を調査した。また，浄水処理工程におけるHAcAmsの生成能の実態調査を行うため，原水，沈澱処理水，オゾン処理水及び活性炭処理水について調査した。さらに，これまでの実態調査から，オゾン処理水から活性炭処理水のHAcAmsの処理性(除去率)は 100%近いことが多かったが，低下することもみられた。この原因を調査するためバッチ実験を行った。具体的には，活性炭(新炭及び経年炭)を用いて，水温の影響や，活性炭の生物処理性の有無の影響について処理性の調査を行った。分析にはGC/MSを用いた。

1.2 ハロベンゾキノン

細胞毒性評価はPlewaらの方法(2009)を参考にした。Chinese hamster ovary (CHO) 細胞 K-1 株は10%のウシ胎児血清 (Biosera) および1%ペニシリン・ストレプトマイシン溶液を含む Ham's F12 培地 (Wako) にて 5% CO2, 37 °C の環境で維持した。実験作用時には細胞懸濁液をカウントし，3,000 cells/100 µL/ウェルとなるように 96 ウェルプレート(Corning #353072) に添加した。DCQC (TCI #T0397)，DCBQ (TCI #D0344)，QC (TCI #Q0019) をジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解し，250 mM ストックを作製した。培養培地にて希釈し，100 µL ずつ 96 ウェルプレートに添加した。96 ウェルプレートには細胞液のみのコントロールウェル，培地のみのブランクウェル，希釈系列を配置した。試験物質の揮発とウェル間のクロスコンタミネーションを防ぐため，AlumaSeal® 96 フィルム (Merck #Z721549) でウェルをカバーした後，ロッカー式シェーカーで 96 ウェルプレートを振とうし，細胞培養液と試験物質希釈液の混合及び細胞播種が均一となるようにした。96 ウェルプレートを 5% CO2，37 °C の環境で 72 時間インキュベートした。

72 時間のインキュベート後，上清をアスピレートし除去した。メタノールを 50 µL ずつ各ウェルに加え，10 分間静置し細胞固定を行った。メタノールを除去し，1%クリスタルバイオレット溶液 (1 g クリスタルバイオレット (Cica #07470-30) を 50 mL dH2O + 50 mL メタノールで溶解) を 50 µL ずつ各ウェルに加え，10 分間静置した。クリスタルバイオレットは流水で洗い流し，DMSO：メタノールの 3:1 溶液を 50 µL ずつ各ウェルに加え，10 分間静置した後，595 nm の吸光度をマイクロプレートリーダーで測定した。得られた吸光度の値からブランク値を引き，コントロールウェルの吸光度に対する割合を計算した。Sigmaplot 11.0 で近似曲線を求め，50%阻害値 (IC50) を計算した。

2. 塩素酸

2.1 山間部における塩素酸の検出状況

給水から塩素酸が検出される浄水場と検出されない浄水場について（定量下限値 : 0.06 mg/L），共通して遠隔監視による無人施設である，市街地の浄水場と比較して給水量が少なく薬品等の使用量が少ない，管理拠点である市街地からアクセスが悪い等の条件は同じであることから，塩素酸の検出の有無の要因となりうるその他の具体的な差異について，比較を行った。

2.2 塩素酸の検出実態調査

用水供給事業では，村野浄水場系の定期検査の結果を調査対象とした。水道事業では，統合済みの 13 水道事業のうち，大阪広域水道企業団市町村水道水質共同検査及び大阪広域水道企業団河南水質管理ステーションにより検査を行った結果を対象とした。対象期間は，用水供給事業，水道事業ともに過去 10 年間（平成 23～令和 2 年度）とした。また，塩素酸濃度の上昇が見られた事例について，それぞれ次亜塩素酸ナトリウムの管理状況を調査した。

3. シアン化合物

霞ヶ浦浄水場実証実験プラント及び利根川浄水場の処理過程毎のシアン化合物の生成量及び有機物等の測定を行った。霞ヶ浦浄水場実証実験プラントの処理フローは，原水－生物処理*－凝集沈殿－砂ろ過－オゾン－粒状活性炭*－浄水（*:次亜塩素酸ナトリウム添加），利根川浄水場の処理フローは，原水－*凝集沈殿－オゾン－生物活性炭－砂ろ過*－浄水（*:次亜塩素酸ナトリウム添加）（注 : 1/2 は従来処理であるため浄水はオゾン処理と従来処理のブレンド）である。

また，実証実験プラントでオゾン注入率を段階的（0.7，1.5，3.0 mg/L）に変化させてシアン化合物の生成量及び有機物等の測定を行った。

4. 臭気に関連する消毒副生成物

原水中の珪藻類（オーラコセイラ等）と臭気物質（1-hexen-3-one）の関係性を明らかにするとともに，塩素添加試験や活性炭吸着試験の調査によって，適切な浄水処理方法の確立に向けて検討を行った。両者の関係性については，原水濃度の比較とともに，オーラコセイラを単離培養した試料を用いた調査を行った。原水から 1 群体のオーラコセイラを単離し，培養液に入れ，一定温度・明暗条件で 1 ヶ月間かけて 7,000 群体/mL まで培養した。培養液を除き，孔径 1 μm のフィルターでろ過した原水を用いて 5 段階に希釈した試料を作成した。各試料水に塩素注入率 4 mg $Cl_2$/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加，2 時間振とう・静置後，孔径 0.45 μm の PVDF フィルターでろ過し，測定した。

原水への塩素添加実験では，オーラコセイラ 300 群体/mL の原水にそれぞれ 1，2，3，4 mgCl/L となるよう塩素を添加し，2 時間振とう・静置後，孔径 0.45 μm の PVDF フィルターでろ過し，測定した。

また，1-hexen-3-one の活性炭除去性を確認するため，50n g/L の試料に，各々1，3，5，10 mg/L となるよう活性炭を添加するとともに，接触時間も 5 分，15 分，30 分と経過させた。

5. トリハロメタン・ハロ酢酸

5.1 浄水処理における GAC 吸着池での消毒副生成物生成能の除去性調査

水温が異なる時期（水温 : 7 ℃，18 ℃，26 ℃）に本市柴島浄水場の GAC 吸着池（下系 12 池，上系 14 池）から採水し，蛍光強度（Ex330 nm/Em430 nm），色度，総トリハロメタン生成能の測定を行い，通水倍率との関係を調べた。

なお，GAC 吸着池の通水倍率は 2,600～188,900 となっており，購入仕様を満たす複数の製造メーカーの製品が搬入されており，原料は全て石炭系となっている。

5.2 蛍光光度計を用いた消毒副生成物生成能の予測

蛍光強度測定に基づいた PARAFAC 成分抽出を行い，THM 生成能および HAAs 生成能を予測する簡便なモデルの作成を試みた。

5.3 高度浄水処理工程における THM 生成能の変化と有機物指標項目との関係

令和 3 年 6～10 月にかけて月 1～2 回程度の頻度で凝集沈澱処理水，オゾン処理水，BAC 処理水の調査を行った。BAC 処理水については，粒状活性炭（石炭系）の使用年数が処理に与える影響を調査するため，通水開始から約 1 年経過した池と約 3 年経過した池を選定した。令和 3 年 8 月時点での通水倍率は，通水約 1 年の池は 27,663，通水約 3 年の池は 101,201 であった。なお，調査期間中に前塩素処理の実施はなかった。

有機物指標項目として，蛍光強度，TOC，E260 を測定し，浄水処理工程における除去性と THM 生成能との関連性を調査した。

蛍光強度の測定は，フミン物質の指標として測定している波長（Ex320/Em430）で行った。調査期間中の沈澱処理水の水質は相対蛍光強度 0.22～0.33 （50 μg/L 硫酸キニーネ/0.1 N 硫酸水溶液基準），TOC 0.8～1.1 mg/L，E260（Abs/5 cm）0.081～0.109 であった。

5.4 山間部浄水施設におけるハロ酢酸低減化のための対応状況

山間部にある表流水系小規模浄水所では，通常時の原水水質は良好であるものの，降雨時に原水のフミン質濃度が上昇し，浄水のハロ酢酸類濃度が高くなるという課題がある。これに対し，ハロ酢酸類の生成抑制のため，降雨時には原水濁度，色度等によるピークカット（取水停止）等で対応を行っており，このような事例を収集・整理した。

5.5 奈良県における消毒副生成物の実態調査

浄水，受水地点，給水末端でのトリハロメタンやハロ酢酸のプロファイルを比較した。また，ラフィド藻の発生状況と消毒副生成物生成能の関係について，トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸比による評価を行った。

5.6 豪雨時の消毒副生成物の生成に関する調査（神奈川県企業庁）

対象試料としては，寒川浄水場の原水及び浄水工程水を用いた。測定項目は，対象物質としてハロ酢酸 9 種，ハロ酢酸の生成量に影響を及ぼすと予測される関連項目として TOC，UV（260 nm），臭化物イオン，pH，及びハロ酢酸生成能とした。

豪雨時の寒川浄水場の浄水工程において，濁度の上昇初期，最大時付近，下がり始め，収束時等原水の濁度変化に伴い試料を採取し測定を行

った。具体的には，令和3年台風16号が接近し，風雨が強まった10月1日に原水の採水を行った。濁度が上昇初期（①），最大時付近（②），下がり始め（③）と思われる時間に3回採水を行い，それぞれの試料に関して，測定を行った。また，2021年12月1日低気圧や前線の通過に伴い激しい雨が降ったため，原水の採水（原水④～⑧）を実施し，同様の測定を行った。

更に，採水を行った高濁度時及び平常時の工程水に関しても採水を行い，関連項目の測定を行った。

6. 消毒副生成物の全国的な生成実態

6.1 全国の浄水場における消毒副生成物の網羅的調査

6.1.1 網羅的調査の結果

4グループ20種の消毒副生成物と臭化物イオンを対象とした（図1）。2021年10月と2022年1月，全国21浄水場を対象に，給水栓水の消毒副生成物の調査を行った（そのうち1浄水場はハロ酢酸のみ調査）。残留塩素はアスコルビン酸ナトリウムで除去した。

トリハロメタンは PT-GC/MS で，ハロ酢酸は LC-MS/MS で，ハロアセトニトリルとハロアルデヒドは液液抽出－GCMS で，臭化物イオンは LC-MS/MS で測定した。定量下限値は，それぞれ1，1，0.2，0.2，2 μg/L であった。

6.1.2 分科会参加事業体によるハロ酢酸の実態調査

消毒副生成物分科会に参加している10事業体において，10種のハロ酢酸の実態調査を行った。定量下限値は，1 μg/L の場合が多かったが，一部はそれより高い濃度であった。

6.2 国内の水道事業体のデータにおける基準項目と未規制消毒副生成物の関係性の調査

今回の調査では，国内の11の事業体（注：以降ではA～Kとコード化している）から情報提供を得た。これらの事業体に，過去（原則2004年以降）に測定した浄水または給水栓水中の未規制副生成物94種および関連基準項目の濃度についてデータの提供を依頼した。対象とした未規制消毒副生成物94物質のうち全ての事業体で未測定ものは55物質，すべての事業体で定量下限値未満のものは6物質，検出例があるものは33物質（1回のみ等まれな場合も含む）であった。

解析は，基本的には収集したデータから基準項目と未規制消毒副生成物の濃度を比較する散布図をもとに行った。その際，定量下限値未満のデータは定量下限値の半分の値として扱った。また，基準項目のうち，総トリハロメタン，総トリハロメタンの中で占める割合が最大であるクロロホルム，ハロ酢酸の中で占める割合が多いジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸の計4種類を比較対象をとした。逆にいえば，ブロモジクロロメタン，ジブロモクロロメタン，ブロモホルム，クロロ酢酸，ホルムアルデヒドは除外した。

判断基準としては，以下の3つの判断基準のうちどれか1つを満たせば，基準項目と未規制副生成物の間に関係があるとして解析を進めた。基準1は相関係数が0.7以上であること，基準2は基準項目が高いグループの方が，対象とする未規制消毒副生成物の濃度も高いと統計的に示された場合（箱ひげ図の分布に差がある場合（具体的にはU検定で $p < 0.05$），基準3は対象未規制物質最大値であるときに基準項目も最大値かつその対象未規制物質の最大値が基準項目濃度の低い領域ではすべてそれ未満であること，である。

なお，解析にあたっては，検出回数が0-2回のものは除外した，さらにU検定については，10セット（基準項目と対象未規制副生成物のペア）以上データがない場合には，行わなかった。

C. 調査結果および D. 考察

1. 未規制消毒副生成物の挙動と毒性評価

1.1 ハロアセトアミド類に関する調査

まず実態調査の結果について述べる。原水ではわずかに DcAcAm が検出し，沈澱処理水は，殺藻用の塩素注入により DcAcAm，BCAcAm，DBAcAm の順に生成が認められた。オゾン処理では増減せず，活性炭処理で低減した。ろ過水では中間塩素処理及び後塩素注入により，DBAcAm，BCAcAm，DCAcAm の順にジハロアセトアミドの生成が認められた。浄水は，塩素との接触時間が長いため，ろ過水に比べ各成分が増加した。浄水の総 HAcAms は 1.0～4.5μg/L であり，夏季に高く冬季に低い検出傾向であった。

他の水質項目との関係については，水温，塩素注入率及び総 THMs と相関が強く，TOC とも相関があった。一方，電気伝導率及びアンモニア態窒素とは相関が認められなかった。以上から，水温や塩素注入率が高い夏季に，総 THMs と同様に生成が増すと認められた。

次に生成能(FP)について述べる。原水では DCAcAm，BCAcAm，TCAcAm，DBAcAm の順で生成し，DCAcAm 及び TCAcAm は処理工程が進むにつれ低減傾向であった。一方，BCAcAm は原水からオゾン処理水にかけて低減せず，活性炭処理で低減した。また，DBAcAm は原水からオゾン処理水にかけて増加し，活性炭処理での増加は認められなかった。臭素化体のが減少しにくい理由は速度論的なものと考えられた。

HAcAms の活性炭における処理性は，新炭や経年炭の違い，温度，活性炭の生物処理性の有無で結果は異なった。新炭では温度や活性炭の生物処理性の有無によらず，いずれの成分も物理吸

着により 100%近く除去された。一方，経年炭では成分ごとに処理性が異なっており，BCAcAm，TCAcAm 及び DBAcAm はいずれも物理吸着で 100%近く除去された。

しかし，CAcAm，BAcAm 及び DCAcAm は，経年炭（３年経過）。では，BCAcAm，TCAcAm 及び DBAcAm に比べて除去率が低下し約 60～90%に留まった。ただし生物処理効果が一定程度寄与するとわかった。

経年炭経年炭（10 年経過ただし 3 年目以降毎年 20%を入れ替え）では，CAcAm，BAcAm 及び DCAcAm は，同様に BCAcAm，TCAcAm 及び DBAcAm に比べ除去率が低下し約 70～90%に留まった。また，温度は 10℃の場合，30℃に比べやや除去率が低下した。ただし生物処理効果はほとんど見られず物理吸着性による効果が大きいと分かった。

両者の経年炭は，実施設における HAcAms 類の処理性が同程度であったものの，仮に毒物が流入した場合，生物処理性が阻害される恐れがある。運用としては，阪神水道企業団では毎年活性炭接触槽内の 20%量を交換補充する運用を行っており，新炭の交換補充を繰り返すことが有効であると考えられた。

1.2 ハロベンゾキノン

CHO 細胞を用いて測定した細胞毒性につてい，DCQC, DCBQ, QC の IC50 は，それぞれ 19.7 μM，22.6 μM，3.51 μM であり，細胞毒性の強さは QC >> DCQC > DCBQ の順であった。 Prochazka ら(2015)は CHO AS52 株を用いて同様の方法で DCBQ の細胞毒性を測定しており，IC50 は 10.9 μM と報告した。Du ら(2013)はヒト由来膀胱癌細胞株 T24 に DCBQ を 24 時間作用させ MTS アッセイにて得られた IC50 を 94.5 μM，ニュートラルレッドアッセイにて得られた IC50 を 11.4 μM と報告した。報告された IC50 は手法や細胞の違いにより差はあるが，おおむね数十 μM のオーダーであり，本研究においても同程度の感度での結果が得られたと考えられる。

Du ら (2013) は DCBQ と他 3 種類のハロベンゾキノン類を飲料水中から検出し，これらの細胞毒性を求めたが，4 種類のハロベンゾキノン類の中で DCBQ が最も細胞毒性が高いことを報告した。本研究で毒性を評価した 3 種類のハロベンゾキノン類のうち最も細胞毒性が高かったのは QC である。QC は p-芳香族アミン類の塩素処理により生成する物質であり，塩素反応性が低いため，浄水中での存在が予想され，今後より注視する必要がある。

2. 塩素酸

2.1 山間部における塩素酸検出状況

まず，次亜タンク設置場所の空調の有無，次亜の希釈率及びタンク内の次亜の入替わり頻度の，塩素酸の検出の有無への直接の影響を検討した結果，これらの因子はとはいえないことがわかった。また，タンク内次亜の人為的な入換えは，塩素酸の低減に一定の効果がみられるが，効果は一時的であり，一旦塩素酸が検出された浄水場からは持続して検出される状況が見受けられた。一方で，塩素酸が検出されている浄水場において，次亜タンク設置場所に空調を導入した場合，やや塩素酸の検出濃度が低減する傾向にあることがわかった。

次亜の人為的な入換え後も塩素酸が検出されやすい要因として，次亜の入れ替えが全量行えているわけではないことが考えられる。次亜タンクに引抜き弁が無く，引抜き後も一定量が残存し，残存する次亜中の不純物が，その後の塩素酸生成の原因となっていると考えられる。この残存不純物の解消のためには，次亜の入換え頻度を増やす他，タンクの洗浄等を実施することが効果的と考えられるが，山間部の浄水場には下水道等が供用されていない場所が多く，排水を全て持ち帰って処分する必要があるため，これらの作業を実施するハードルが高い状況にあることが明らかとなった。

2.2 塩素酸の検出実態調査

過去 10 年間における浄水場出口の塩素酸の検出濃度を取りまとめた結果，用水供給事業では，浄水場出口は過去 10 年間のデータすべてで 0.10 mg/L 以下であった。一方，水道事業では，独自に保有する浄水場の塩素酸が用水供給事業の浄水場と同程度のところもあれば，0.20 mg/L を超えて検出されるところもあり，水道事業によりばらつきが見られた。

過去 10 年間における末端地点の塩素酸を取りまとめた結果，用水供給事業の末端地点では，過去 10 年間のほぼすべてのデータが 0.10 mg/L 以下であった。一方，水道事業の末端給水栓について，用水供給から受水している系統では，追加塩素により濃度が高い領域が増える傾向が見られたが，概ね 0.15 mg/L 以下であった。独自に浄水場を保有し，かつ，その浄水場出口の塩素酸が比較的高い水道事業では，主に自己水系の末端給水栓で 0.20 mg/L を超過する事例が見られた。

あわせて，比較的塩素酸濃度が高くなった事例について情報を収集した。塩素酸濃度上昇の原因は，次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵期間や貯蔵温度によるものが多かったが，その他にも次亜塩素酸ナトリウム貯槽への外気流入の影響を受けた事例を確認した。

3. シアン化合物

まず，実態調査について述べる。オゾン処理では季節変動はなく霞ヶ浦浄水場実証実験プラン

ト，利根川浄水場ともにシアン化合物が生成された。

原水の TOC は霞ヶ浦浄水場実証実験プラントでは 3.0～3.4 mg /L，利根川浄水場では 1.2～2.4 mg /L であり，霞ヶ浦浄水場実証実験プラントでは TOC が恒常的に高くシアン化合物の生成もされていることから有機物とシアン化合物の関係性があることが示唆された。

霞ヶ浦浄水場実証実験プラントにおいては砂ろ過で塩化シアンが生成され，その後のオゾン処理でもシアン化合物が最大で 0.0043 mg/L 検出されているが，その後の粒状活性炭処理では不検出であり，活性炭処理を行うことで除去されていると考えられる。利根川浄水場においてもオゾン処理でシアン化合物が生成されているがその後の生物活性炭処理では不検出であった。

霞ヶ浦浄水場実験プラントにおけるオゾン注入率とシアン化合物濃度の関係を検討した結果，オゾン注入率が高くなると，オゾン処理水でのシアン化合物が増加する傾向であった。最大濃度は基準値の 8 割程度（合算値 0.0079 mg/L）であった。一部の条件を除いてオゾン単独とオゾン/AOP の違いによるシアン化合物生成量に大きな差はなく，上述のオゾン処理による生成量調査と同様に GAC 以降の処理においては，シアン化合物は不検出であった。

4. 臭気に関連する消毒副生成物

原水オーラコセイラ濃度と 1-hexen-3-one 濃度の間には相関がみられオーラコセイラから 1-hexen-3-one が生成されていると推測された。

また，単離培養後のオーラコセイラを塩素処理した場合の 1-hexen-3-one と群体数には高い相関性があり，また，次亜無添加の試料からは 1-hexen-3-one が検出されていないことから，臭気物質がオーラコセイラ由来で，塩素添加により細胞が破壊されることで検出されると推察した。

原水への塩素添加試験では，塩素注入率を上げると，破壊される群体数が増加する一方，1-hexen-3-one は減少した。ニオイ嗅ぎ装置を用いても，2 mg$Cl_2$/L までは樹脂臭を感じるものの，4 mg$Cl_2$/L 以上では感じられなかった。過剰の塩素注入により 1-hexen-3-one そのものが分解，樹脂臭が減少するものと推察した。

原水への活性炭注入の効果については，1-hexen-3-one の除去率は，活性炭注入率，接触時間に依存した。長沢浄水場では，従来，接触時間が 5 分程度であったものが，活性炭接触池を設けたことで 30 分に増加しており，活性炭注入はより効果的であることがわかった。

なお，令和 3 年 4 月中旬に発生した臭気障害について，珪藻類スケレトネマ・サブサルサムからも塩素添加により 1-hexen-3-one が生成することを別途確認した。

5. トリハロメタン・ハロ酢酸

5.1 浄水処理における GAC 吸着池での消毒副生成物生成能の除去性調査

まず，通水倍率と蛍光強度（Ex330 nm/Em430 nm）について検討した。蛍光強度は通水倍率に比例して増加しており，水温が高くなるほどその増加割合は大きくなることがわかった。また，通水倍率が大きい GAC 吸着池では，流入水よりも流出水の方が蛍光強度の値が高くなる傾向が確認されたことから，通水倍率と GAC 吸着池における蛍光強度除去率の関係を調べることにした。なお，流入水の蛍光強度に対する GAC 吸着池での蛍光強度除去量の割合を除去率と定義している。

通水倍率が小さい新炭状態であれば，除去率 90%以上と高い値を示したが，通水倍率の増加に伴い除去率は徐々に低下し，通水倍率 80,000 程度を超過すると，流入水よりも流出水の方が値は高くなり，除去率が負の値を示すようになった。また，水温が高いほど除去率の低下割合は大きくなっており，除去率が負となる通水倍率の値は小さくなった。大阪市では，各系統の GAC 吸着池が 5 年で全て入れ替わるよう，毎年数池ずつ更新する 5 年分散更新を行っている。各池の処理水が混合された集合水の処理水水質から GAC 吸着池の処理性能を求めると，単池換算で 3 年使用相当であるが，3 年使用相当の通水倍率はおおよそ 90,000 程度であることから，新炭から更新直前までの GAC が混在している GAC 吸着池においては，蛍光強度発現物質は除去されていると考えられた。

また，蛍光強度が 0～80 の範囲においては，総トリハロメタン生成能との相関関係が高くなっており，蛍光強度を把握することで浄水中の総トリハロメタン濃度を予測することができることが確かめられた。

次に色度について述べる。水温 7 ℃時においては，通水倍率にかかわらず色度はほぼ 0 度であったが，通水倍率が大きくなるほど，また水温が高くなるほど色度は高い値を示し，通水倍率が一定値を超過すると流入水よりも流出水の方が高くなる傾向も認められた。

これらの結果が示すように，通水倍率と蛍光強度及び色度の関係が類似していること，蛍光強度の発現物質がフルボ酸であることから，GAC 処理水の色度は GAC 処理水中に漏出したフルボ酸に起因していると推測された。

5.2 蛍光光度計を用いた消毒副生成物生成能の予測

昨年度，石川浄水場 1 系原水の水源でもある久志浄水場原水における各蛍光成分と THMFP の関係性を確認した結果，２成分で関係性が確

認されたため，予測はこれらを使用して行った（それぞれ成分１，成分 2)。しかし，１成分での予測だと利便性が高まるとの意見があったことから，今年度は１成分で予測を行った。昨年度の結果において成分１が THMFP との関係性が一番良好であり，成分１には２つの励起波長が存在するため，第１ピーク（250/450）と第２ピーク（350/450）の関係性を確認した。その結果，成分１の第２ピーク（350/450）が良好であることが確認できたため，今年度は成分１の第２ピーク（350/450）で予測を行った。

このピークを導電率を使用し重回帰分析を用いて久志原水（石川浄水場１系原水）について THM 生成能の予測モデルを作成した。調査期間は 2017 年 7 月～2020 年 8 月，調査点数は 37 点であった。その結果，相関係数が 0.83 で予測式は良好であった。よって，昨年度と同様に久志原水の蛍光強度(350/450)から石川浄水場 1 系原水の THM 生成を予測することは可能であることが示された。石川浄水場 2 系原水についても，同様の手法で予測モデルを作成できた。また，ハロ酢酸についても同様に予測モデルを作成することができた。

5.3 高度浄水処理工程における THM 生成能の変化と有機物指標項目との関係

高度浄水処理導入前後における浄水中の各トリハロメタン濃度と総トリハロメタン濃度に占める割合をそれぞれ比較すると，従来処理では，クロロホルム及びブロモジクロロメタンの生成量が多く，総トリハロメタンに対する割合はそれぞれ 36%，37%を占めていた。高度浄水処理では，クロロホルム及びブロモジクロロメタンの生成量が減少し，総トリハロメタンに占める割合もそれぞれ 9%，27%へ低下していた。ジブロモクロロメタンの生成量は高度処理によりわずかに減少したものの，総トリハロメタンに対する割合は 22%から 45%へ増加した。ブロモホルムは生成量に差が見られなかったが，高度浄水導入後は検出回数が多く，総トリハロメタンに占める割合は大きくなっている。

次に各処理工程水の蛍光強度等のトレンドを検討した。蛍光強度はオゾン処理により大きく低下し，除去率は 80%であったが，後段の BAC 処理では，流入水に対し 10%増加していた。

また，各処理工程におけるトリハロメタン生成能の変は，流入水に対する除去率はオゾン処理で 36%，後段の BAC 処理で 25%であった。凝集沈澱処理水に対する最終的な除去率は 52%であった。

オゾン処理では，E260，蛍光強度が減少したことから，有機物の質的変換とそれによる THM 前駆物質の減少が推察された。BAC 処理では，TOC と E260 が減少したことから，オゾン処理によって増加した生物易分解性有機物の BAC 上での微生物による分解と粒状活性炭の吸着効果による THM 前駆物質の減少と考えられた。

通水年数の異なる BAC 池の処理性を評価した。通水時間の延長とともに，蛍光強度は顕著に増加し，流出水が流入水を上回っていることから，BAC からの漏出が疑われた。オゾン処理水に対する各 BAC 池の除去率は，TOC は通水 1 年が 30%，通水 3 年が 25%であり，E260 はそれぞれ 26%及び 11%であった。BAC の長期使用による吸着能の低下やクロマト効果による蛍光強度発現成分の漏出が確認されたが，両池のトリハロメタン生成能に大きな差は見られなかった。

E260 と蛍光強度は THM 生成能との関連性が報告されているが，前駆物質が減少した BAC 処理後ではその相関関係は弱くなる傾向にあることから，E260，蛍光強度（Ex320/Em430）として現れない THM 前駆物質の存在とそれらを BAC で除去する効果が働いたため，THM 生成能に差が生じなかったと考えられた。

5.4 山間部浄水施設におけるハロ酢酸低減化のための対応状況

東京都水道局の山間部小規模浄水所では主に膜ろ過による浄水処理法が採用されている。降雨時には原水濁度上昇に伴う膜への負荷等の増大や，トリクロロ酢酸の濃度上昇を抑制するため，原水濁度及び膜ろ過水色度にピークカット暫定指標値を設け，取水停止の目安としている。色度の暫定指標（1.2 度）は，過去の調査で膜ろ過水色度とトリクロロ酢酸生成能の関係を確認し，この値以上となった場合，浄水のトリクロロ酢酸が水質基準の 50%を超過する危険性があるとされた値である。

一例として，平成 30 年 7 月の総降雨量 232 mm の降雨イベントをあげる。大丹波浄水所では原水濁度がピークカット暫定指標（50 度）を超過したため，7 月 28 日 18 時から 29 日 7 時までピークカットを実施した。原水のトリクロロ酢酸生成濃度は最大で 0.092 mg/L まで上昇したが，ピークカットを実施した結果，浄水では最大でも 0.009 mg/L で，水質基準（0.03 mg/L）の 30%程度に抑制することができた。この他にもピークカットによりハロ酢酸を制御できたケースについて集計を行った。

5.5 奈良県における消毒副生成物の実態調査

ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸ともにトリハロメタンとの相関が認められたが，給水末端ではジクロロ酢酸濃度のばらつきが大きくなった。

今年度の水源定期検査において，ラフィド藻の大幅な増殖はほとんど確認されず，原水池においては，最大でも 3 細胞/mL(9/2)であった。また，この時期の桜井浄水場原水の生成能比を確

認したところ，生成能比は通常時の 2 程度であり，ラフィド藻の影響は極めて少なく，浄水クロロホルム濃度制御による消毒副生成物の一括管理を行った。

5.6 豪雨時の消毒副生成物の生成に関する調査

濁度の増加に伴い，原水のハロ酢酸生成能の値が上昇していることが分かった。塩素化体の生成能が上昇しており，特に，ジクロロ酢酸（DCAA）及びトリクロロ酢酸（TCAA）に関して顕著であった。濁度，TOC，ハロ酢酸生成能の値は概ね同様の増減率を示していたが TOC あたりのハロ酢酸生成能の値に大きな差はなかった。これは有機物の量が増えたため生成能の量が上昇したと考えられる。

工程水についても平常時と比較して，高濁度時は DCAA と TCAA の値が上昇する傾向があった。原水の濁度は浄水の水質に影響を与えると考えられる。

6. 消毒副生成物の全国的な生成実態

6.1 全国の浄水場における消毒副生成物の網羅的調査

(a)網羅的調査の結果

図 2 に，各浄水場における 4 グループの消毒副生成物それぞれの合計濃度の分布を示す。10 月の場合，合計濃度はトリハロメタン，トリハロ酢酸，トリハロアルデヒド，ジハロ酢酸，ジハロアセトニトリルの順であった（ハロ酢酸は，ジハロ酢酸，トリハロ酢酸に分類）。1 月の場合，トリハロメタン，トリハロ酢酸，ジハロ酢酸，トリハロアルデヒド，ジハロアセトニトリルの順であった（図省略）。また，10 月の方が 1 月よりも濃度は高かった。目標値案が示されたブロモクロロ酢酸，ブロモジクロロ酢酸について見ると，ブロモクロロ酢酸について 10 月は 21 浄水場中 18 浄水場から検出され，1 月は 20 浄水場から検出された。最高値はそれぞれ 5.7，3.5 μg/L であった。ブロモジクロロ酢酸は，10，1 月でそれぞれ 20，21 浄水場から検出され，最高値は 5.4，4.2 μg/L であった。

消毒副生成物濃度の関連性を見たところ，塩素化消毒副生成物であるクロロホルムは，トリクロロ酢酸や抱水クロラールといった他の塩素化消毒副生成物と関連していることが示された（図 3）（10, 1 月の結果を合わせて評価）。また，各グループ間の bromine incorporation factor（BIF）の関連性を見たところ，BIF 同士の関連性は確認された（図 4）。さらに，BIF は原水中の臭化物イオンとの関連性があることも示された（図 5）。

(b) 分科会参加事業体によるハロ酢酸の実態調査

表 1 に，分科会参加事業体全体のハロ酢酸の調査結果のまとめを示す。また，表 2 に，各事業体の調査結果のまとめを示す。ハロ酢酸の調査地点数はハロ酢酸によって異なり，72～86 地点であった。9 種中ブロモ酢酸，トリブロモ酢酸を除く 6 種類が 1 試料以上から検出された。トリクロロ酢酸，ジクロロ酢酸の検出試料数が最も高かった。最高濃度もこれら 2 種が高かった。

目標値案が示されたブロモクロロ酢酸はジクロロ酢酸よりは検出率は低かったが 77 中 25 地点から検出され最大値は 4.0 μg/L であった。同様に，ブロモジクロロ酢酸は 75 中 29 地点から検出され最大値は 5.7 μg/L であった。(a)，(b)の結果のいずれも，ブロモクロロ酢酸は目標値案（10 μg/L）の 40%超，ブロモジクロロ酢酸は目標値案（10 μg/L）の 50%超で検出されていた。

6.2 国内の水道事業体のデータにおける基準項目と未規制消毒副生成物の関係性の調査

図 6 に上記で定義した関係性があったものの例を示す。図 6(a)は基準 1, 2 を満たしている例である（一部プロットが重複している点に注意）。図 6(b)はジクロロアセトニトリルの濃度が高い場合に必ず総トリハロメタン濃度が高く，基準 3 を満たしている例である。図 6(c)は基準 2, 3 を満たしている，つまりばらつきはあるものの最大値は対応し，かつ総トリハロメタンが高いときに対象未規制物質の濃度が高い傾向にある場合の例である。図 6(d)は基準 1, 3 を満たす例で概ね比例関係にみなせるケースである。図 6(e)基準 2,3 を満たしている例である。図 6(f)は，ばらつきが大きいが全体的な傾向として，総トリハロメタンが高めのときに抱水クロラールも高い傾向にあり，基準 2 に該当する例である。

図 6 では，関係があった例を示したが，基準 1～3 を満たさない例も当然あった。ただし，基準を満たさない例の多くは，測定回数が少ない場合，検出下限付近の濃度しか検出されない場合であった。

次に，各事業体（配水系統，地点別）について，対象とした基準項目のいずれか一つと未規制副生成物に関係が認められた場合，その未規制消毒副生成物については，関係性が期待できると判断した。さらに，対象とした 11 事業体のどこか一つでも，関係性があれば，その未規制副生成物については，基準項目と関係性があると評価した。この評価は，水源や，処理条件の違いを無視して，ある未規制副生成物について関係性を期待できる可能性があるかという評価になる。そのまとめを表 3 に示す。この表には一定程度検出があった物質のみをあげているが，可能性としては，多くの物質について，トリハロメタンやハロ酢酸は，未規制副生成物のマーカーとなりうるといえる。この評価は，関係性がなかった事業体の結果を無視していることになるが，関係性があった事業体の方が検出濃度が総じて高い

傾向にあり，水質管理上この手法はある程度期待できるものと考えられた。

E. 結論

- 総 HAcAms は，浄水処理工程において殺藻用塩素注入により沈澱処理水で生成し，オゾン処理では増減しないものの，活性炭処理により低減した。次いでろ過水では中間塩素処理及び後塩素注入により生成され，浄水はさらに生成した。
- 浄水では，水温および塩素注入率が高い夏季に HAcAms の生成が増す傾向であった。また，総 THMs(浄水)と同様の生成傾向であった。
- 活性炭による処理について，毎年 20%の交換補充を行うことにより，10 年にわたり HAcAms の一定の除去性を維持する効果があると認められた。
- ハロベンゾキノン類について，CHO 細胞を用いた細胞毒性評価の実験系を確立し，IC50 から得られる細胞毒性の強さは, QC >> DCQC > DCBQ であることを示した。
- 用水供給事業に比較して規模の小さい水道事業の浄水場で，過去 10 年間に浄水場出口の塩素酸が 0.20 mg/L を超えて検出される事例があった。塩素酸濃度上昇の原因は，次亜塩素酸ナトリウムの貯蔵期間や貯蔵温度によるものが多かったが，その他にも次亜塩素酸ナトリウム貯留槽への外気流入の影響を受けた事例を確認した。
- オゾン注入率とシアン化合物濃度の関係については，夏期・冬期ともにオゾン注入率が高くなると，オゾン処理水でのシアン化合物が増加する傾向であり夏期の最大で 0.0079 mg /L（基準値の 8 割程度）検出されているが，GAC 以降の処理においては，シアン化合物は不検出であった。
- 珪藻類オーラコセイラは，塩素添加により細胞が破壊され体外に放出され，樹脂臭の原因物質 1-hexen-3-one を放出することがわかった。活性炭処理により最大 90%除去できることを示した。珪藻類スケレトネマ・サブサルサムでも塩素処理で 1-hexen-3-one が放出または生成されることを示した。
- GAC 処理水中の蛍光強度の経年変化を測定することで，消毒副生成物生成能の除去性を調査したところ，GAC 吸着池の通水倍率に比例して処理水中の蛍光強度は増加し，水温が高くなるほどその増加割合は大きいこと，蛍光強度(Ex 330 nm/Em 430 nm)は総トリハロメタン生成能との相関が高く，前躯物質の存在量を把握する指標として有用であることを示した。
- THM 生成能と HAA 生成能予測について，蛍光強度と電気伝導度に基づいたモデルを作成する手法を整理した。特に蛍光 1 成分でも有効なモデルが作成できることを示した。
- 高度浄水処理導入により総トリハロメタン濃度は低減されたが，臭素化トリハロメタンの生成割合，生成量は従来に比べ大きい傾向にある。BAC 処理後の THM 生成能と有機物指標項目（E260，蛍光強度）との相関は弱かった。
- 小規模浄水施設における原水水質悪化時のピークカットの有効性を示す事例を整理した。
- 豪雨時の消毒副生成物濃度の上昇を確認した。
- 全国調査では, 10 月では, トリハロメタン, トリハロ酢酸, トリハロアルデヒド, ジハロ酢酸，ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かった。1 月では，トリハロメタン，トリハロ酢酸，ジハロ酢酸，トリハロアルデヒド，ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かった。
- 塩素化の消毒副生成物濃度は関連性があり，また，消毒副生成物間の BIF 関連性が認められた。さらに，原水の臭化物イオン濃度が高い場合に消毒副生成物の BIF も高い傾向にあった。
- 目標値案が示されたブロモクロロ酢酸，ブロモジクロロ酢酸の検出率は，全国調査の方が消毒副生成物分科会より高かった。最高値はいずれの調査でも，それぞれ目標値案の 40%超，50%超であった。
- 未規制消毒副生成物の濃度と総トリハロメタン等基準項目の「緩い関係性」について，国内水道事業体の測定データを用いて解析を行った。その結果，検出例がある多くの物質について関係性があるケースが認められ，現行の基準項目がある程度未規制消毒副生成物の目安（マーカー）となる可能性が示された。

F. 参考文献


Du, H, Li, J, Moe, B, McGuigan, C F, Shen, S, Li, X-F, 2013. Cytotoxicity and oxidative damage induced by halobenzoquinones to T24 bladder cancer cells. Environ. Sci. Technol. 47:2823-2830.

Plewa, M J, Wagner, E D, 2009. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of disinfection by-products. Water Research Foundation: Denver, CO.

Prochazka, E, Escher, B I, Plewa, M J, Leusch, F D, 2015. In vitro cytotoxicity and adaptive stress responses to selected haloacetic acid and halobenzoquinone water disinfection byproducts.

Chem. Res. Toxicol. 28:2059-2068.

G. 健康危機情報

なし

H. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

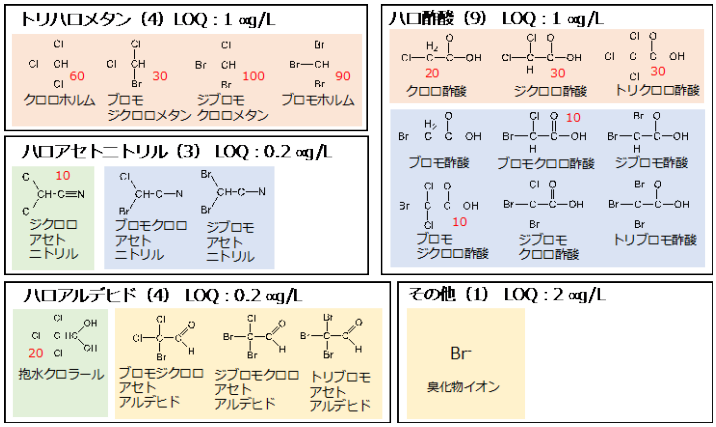



図１　対象物質

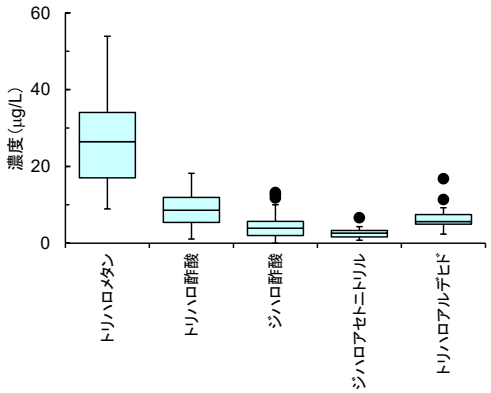



図 2　各消毒副生成物グループの合計濃度の分布（2021 年 10 月）

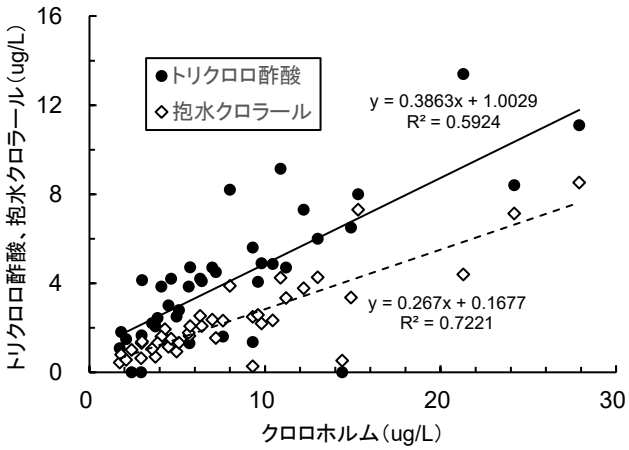



図 3　クロロホルムとトリクロロ酢酸，抱水クロラール濃度の関連性

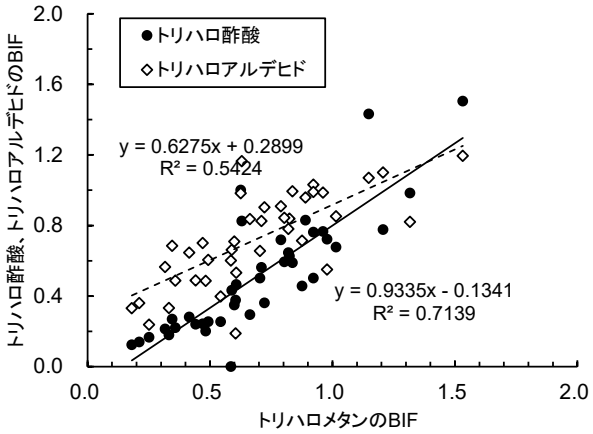



図 4　トリハロメタンの BIF とトリハロ酢酸，トリハロアルデヒドの BIF の関係

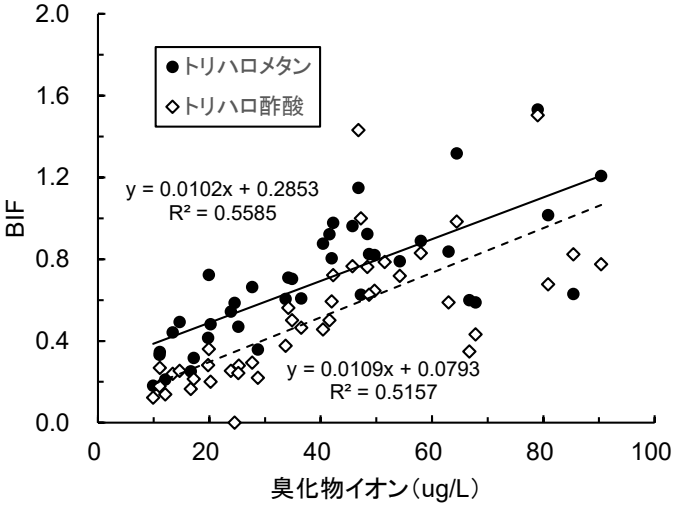



図 5　原水の臭化物イオンとトリハロメタン，トリハロ酢酸の BIF の関係

## 表１　消毒副生成物分科会参加の水道事業体によるハロ酢酸の調査結果のまとめ

| 浄水場名1 | 水源名1 | 浄水場名2 | 水源名2 | 試料の種類 | 試料採取日 | MCAA 試料数 | MCAA 検出数 | MCAA 中央値（µg/L） | MCAA 平均値（µg/L） | MCAA 最大値（µg/L） | MCAA 最小値（µg/L） | MBAA 試料数 | MBAA 検出数 | MBAA 中央値（µg/L） | MBAA 平均値（µg/L） | MBAA 最大値（µg/L） | MBAA 最小値（µg/L） | DCAA 試料数 | DCAA 検出数 | DCAA 中央値（µg/L） | DCAA 平均値（µg/L） | DCAA 最大値（µg/L） | DCAA 最小値（µg/L） | BCAA 試料数 | BCAA 検出数 | BCAA 中央値（µg/L） | BCAA 平均値（µg/L） | BCAA 最大値（µg/L） | BCAA 最小値（µg/L） | DBAA 試料数 | DBAA 検出数 | DBAA 中央値（µg/L） | DBAA 平均値（µg/L） | DBAA 最大値（µg/L） | DBAA 最小値（µg/L） | TCAA 試料数 | TCAA 検出数 | TCAA 中央値（µg/L） | TCAA 平均値（µg/L） | TCAA 最大値（µg/L） | TCAA 最小値（µg/L） | BDCAA 試料数 | BDCAA 検出数 | BDCAA 中央値（µg/L） | BDCAA 平均値（µg/L） | BDCAA 最大値（µg/L） | BDCAA 最小値（µg/L） | DBCAA 試料数 | DBCAA 検出数 | DBCAA 中央値（µg/L） | DBCAA 平均値（µg/L） | DBCAA 最大値（µg/L） | DBCAA 最小値（µg/L） | TBAA 試料数 | TBAA 検出数 | TBAA 中央値（µg/L） | TBAA 平均値（µg/L） | TBAA 最大値（µg/L） | TBAA 最小値（µg/L） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 地点数による集計 |  |  |  |  | 2018/1～2022/1/5 | 86 | 1 | 0.0 | 0.0 | 1.6 | 0.0 | 74 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 86 | 41 | 0.0 | 1.4 | 18.4 | 0.0 | 77 | 25 | 0.0 | 0.4 | 4.0 | 0.0 | 74 | 12 | 0.0 | 0.2 | 3.0 | 0.0 | 86 | 49 | 1.1 | 2.9 | 23.0 | 0.0 | 75 | 29 | 0.0 | 0.6 | 5.7 | 0.0 | 72 | 2 | 0.0 | 0.0 | 1.2 | 0.0 | 72 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

## 表２　消毒副生成物分科会参加の各水道事業体のハロ酢酸の調査結果のまとめ

| 水道事業名 | 浄水場名1 | 水源名1 | 浄水場名2 | 水源名2 | 試料の種類 | 試料採取日 | MCAA 試料数 | MCAA 検出数 | MCAA 中央値（µg/L） | MCAA 平均値（µg/L） | MCAA 最大値（µg/L） | MCAA 最小値（µg/L） | MBAA 試料数 | MBAA 検出数 | MBAA 中央値（µg/L） | MBAA 平均値（µg/L） | MBAA 最大値（µg/L） | MBAA 最小値（µg/L） | DCAA 試料数 | DCAA 検出数 | DCAA 中央値（µg/L） | DCAA 平均値（µg/L） | DCAA 最大値（µg/L） | DCAA 最小値（µg/L） | BCAA 試料数 | BCAA 検出数 | BCAA 中央値（µg/L） | BCAA 平均値（µg/L） | BCAA 最大値（µg/L） | BCAA 最小値（µg/L） | DBAA 試料数 | DBAA 検出数 | DBAA 中央値（µg/L） | DBAA 平均値（µg/L） | DBAA 最大値（µg/L） | DBAA 最小値（µg/L） | TCAA 試料数 | TCAA 検出数 | TCAA 中央値（µg/L） | TCAA 平均値（µg/L） | TCAA 最大値（µg/L） | TCAA 最小値（µg/L） | BDCAA 試料数 | BDCAA 検出数 | BDCAA 中央値（µg/L） | BDCAA 平均値（µg/L） | BDCAA 最大値（µg/L） | BDCAA 最小値（µg/L） | DBCAA 試料数 | DBCAA 検出数 | DBCAA 中央値（µg/L） | DBCAA 平均値（µg/L） | DBCAA 最大値（µg/L） | DBCAA 最小値（µg/L） | TBAA 試料数 | TBAA 検出数 | TBAA 中央値（µg/L） | TBAA 平均値（µg/L） | TBAA 最大値（µg/L） | TBAA 最小値（µg/L） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 茨城県 | 霞ヶ浦浄水場 | 霞ヶ浦（西浦） |  |  | 給水栓水 | 2021/9/1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 利根川浄水場 | 利根川 |  |  | 給水栓水 | 2021/9/1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 阿見浄水場 | 霞ヶ浦（西浦） |  |  | 給水栓水 | 2021/9/1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 新治浄水場 | 霞ヶ浦（西浦） |  |  | 給水栓水 | 2021/7/19 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 関城浄水場 | 霞ヶ浦（西浦） |  |  | 給水栓水 | 2021/7/19 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 水海道浄水場 | 利根川 |  |  | 給水栓水 | 2021/7/19 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 鹿島浄水場 | 霞ヶ浦（北浦） |  |  | 給水栓水 | 2021/8/10 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 鰐川浄水場 | 霞ヶ浦（鰐川） |  |  | 給水栓水 | 2021/8/10 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 涸沼川浄水場 | 涸沼川 | 水戸浄水場 | 那珂川 | 給水栓水 | 2021/8/10 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1 | 1 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 涸沼川浄水場 | 涸沼川 |  |  | 給水栓水 | 2021/8/10 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 茨城県 | 水戸浄水場 | 那珂川 |  |  | 給水栓水 | 2021/8/10 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 9.0 | 9.0 | 9.0 | 9.0 | 1 | 1 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 東京都水道局 | 朝霞浄水場 | 荒川 |  |  | 給水栓水 | 2018/1～2019/8 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 1 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 東京都水道局 | 小作浄水場 | 多摩川 |  |  | 給水栓水 | 2018/1～2019/8 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 2 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 2 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 東京都水道局 | 金町浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水 | 2018/1～2019/8 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 1 | 1.5 | 1.5 | 3.0 | 0.0 | 2 | 2 | 3.0 | 3.0 | 4.0 | 2.0 | 2 | 1 | 1.5 | 1.5 | 3.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 東京都水道局 | 長沢浄水場 | 相模川 |  |  | 給水栓水 | 2018/1～2019/8 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 東京都水道局 | 東村山浄水場 | 荒川 | 東村山浄水場 | 多摩川 | 給水栓水 | 2018/1～2019/8 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 東京都水道局 | 三郷浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水 | 2018/1～2019/8 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 1 | 1.5 | 1.5 | 3.0 | 0.0 | 2 | 1 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 東京都水道局 | 三園浄水場 | 荒川 |  |  | 給水栓水 | 2018/1～2019/8 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 浄水場出口水 | 2021/10/25～2022/1/5 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5 | 1 | 0.0 | 0.2 | 1.1 | 0.0 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水1 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水2 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水3 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水4 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水5 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1 | 1 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水6 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水7 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水8 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水9 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水10 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1 | 1 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 北千葉広域水道企業団 | 北千葉浄水場 | 江戸川 |  |  | 給水栓水11 | 2022/1/5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1 | 1 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1 | 1 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 |  |  | 浄水場出口水 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 2.3 | 2.3 | 2.4 | 2.2 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 2.3 | 2.2 | 2.5 | 1.8 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 |  |  | 給水栓水 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 2.6 | 2.5 | 2.6 | 2.4 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.6 | 3.6 | 3.9 | 3.2 | 3 | 1 | 0.0 | 0.4 | 1.2 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 |  |  | 給水栓水1 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.4 | 3.1 | 3.6 | 2.3 | 3 | 1 | 0.0 | 0.4 | 1.3 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 6.3 | 5.5 | 7.1 | 3.2 | 3 | 3 | 1.1 | 1.3 | 1.8 | 1.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 |  |  | 給水栓水2 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 2.1 | 2.2 | 2.5 | 1.9 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 6.6 | 6.3 | 7.9 | 4.5 | 3 | 3 | 1.6 | 1.5 | 1.9 | 1.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水1 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.5 | 3.4 | 4.4 | 2.4 | 3 | 1 | 0.0 | 0.4 | 1.3 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 5.7 | 5.1 | 6.3 | 3.3 | 3 | 3 | 1.6 | 1.5 | 1.6 | 1.3 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水2 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.0 | 2.9 | 3.0 | 2.6 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 6.1 | 6.0 | 7.1 | 4.9 | 3 | 3 | 1.4 | 1.4 | 1.7 | 1.1 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水3 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 2.8 | 2.8 | 3.1 | 2.6 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 4.7 | 4.5 | 4.8 | 4.1 | 3 | 2 | 1.1 | 0.8 | 1.2 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水4 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.0 | 3.0 | 3.6 | 2.4 | 3 | 1 | 0.0 | 0.3 | 1.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 5.1 | 4.5 | 5.3 | 3.2 | 3 | 2 | 1.3 | 1.0 | 1.7 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水5 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.2 | 3.1 | 3.8 | 2.3 | 3 | 1 | 0.0 | 0.4 | 1.1 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 4.8 | 4.3 | 5.1 | 2.9 | 3 | 3 | 1.4 | 1.3 | 1.6 | 1.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水6 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 2.5 | 2.6 | 3.0 | 2.3 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 7.1 | 7.0 | 8.5 | 5.5 | 3 | 3 | 1.6 | 1.5 | 1.8 | 1.2 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水7 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.3 | 3.2 | 3.7 | 2.5 | 3 | 1 | 0.0 | 0.3 | 1.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 6.2 | 6.1 | 7.5 | 4.6 | 3 | 3 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.1 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 川崎市上下水道局 | 長沢浄水場 | 相模川水系 | 西長沢浄水場 | 相模川・酒匂川混合水系 | 給水栓水8 | 2021/5/11～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 3.4 | 3.5 | 4.8 | 2.4 | 3 | 1 | 0.0 | 0.4 | 1.2 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 3 | 6.1 | 5.3 | 6.2 | 3.6 | 3 | 3 | 1.5 | 1.4 | 1.6 | 1.2 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 神奈川県営水道 | 谷ケ原浄水場系 |  |  |  | 給水栓水1 | 2021/6/15～2021/9/14 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 8.5 | 8.5 | 9.0 | 8.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 谷ケ原浄水場系 |  |  |  | 給水栓水2 | 2021/4/12～2021/10/18 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 3.0 | 4.3 | 8.0 | 2.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 9.0 | 10.3 | 14.0 | 8.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 寒川浄水場系 |  |  |  | 給水栓水1 | 2021/5/11～2021/11/9 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 1 | 0.0 | 2.0 | 6.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 10.0 | 12.3 | 21.0 | 6.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 寒川浄水場系 |  |  |  | 給水栓水2 | 2021/5/10～2021/11/8 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 2 | 3.0 | 4.7 | 11.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 10.0 | 12.3 | 23.0 | 4.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 寒川浄水場系 |  | 企業団綾瀬浄水場系 |  | 給水栓水 | 2021/4/13～2021/10/4 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 1 | 0.0 | 1.0 | 3.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 8.0 | 9.3 | 13.0 | 7.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 企業団綾瀬浄水場系 |  |  |  | 給水栓水 | 2021/5/11～2021/11/9 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 5.0 | 4.3 | 6.0 | 2.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 6.0 | 7.3 | 12.0 | 4.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 企業団伊勢原浄水場系 |  |  |  | 給水栓水 | 2021/6/14～2021/9/13 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 10.0 | 10.0 | 13.0 | 7.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 11.0 | 11.0 | 13.0 | 9.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 寒川浄水場系 |  | 企業団伊勢原浄水場系 |  | 給水栓水1 | 2021/6/14～2021/9/13 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 10.5 | 10.5 | 11.0 | 10.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 谷ケ原浄水場系 |  | 企業団伊勢原浄水場系 |  | 給水栓水 | 2021/5/10～2021/11/8 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 5.0 | 4.7 | 6.0 | 3.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 8.0 | 9.7 | 13.0 | 8.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 企業団相模原浄水場系 |  |  |  | 給水栓水 | 2021/6/7～2021/9/6 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 6.0 | 6.0 | 8.0 | 4.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 9.5 | 9.5 | 13.0 | 6.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 寒川浄水場系 |  | 企業団伊勢原浄水場系 |  | 給水栓水2 | 2021/6/7～2021/9/6 | 2 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 2 | 2 | 9.0 | 9.0 | 12.0 | 6.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |
| 神奈川県営水道 | 企業団綾瀬浄水場系 |  | 企業団相模原浄水場系 |  | 給水栓水 | 2021/4/13～2021/10/4 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 5.0 | 4.7 | 7.0 | 2.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 3 | 3 | 8.0 | 10.7 | 18.0 | 6.0 | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  | 0 | 0 |  |  |  |  |

# 表２　消毒副生成物分科会参加の各水道事業体のハロ酢酸の調査結果のまとめ（続き）

| 水道事業名 | 浄水場名1 | 水源名1 | 浄水場名2 | 水源名2 | 試料の種類 | 試料採取日 | MCAA試料数 | MCAA検出数 | MCAA中央値(μg/L) | MCAA平均値(μg/L) | MCAA最大値(μg/L) | MCAA最小値(μg/L) | MBAA試料数 | MBAA検出数 | MBAA中央値(μg/L) | MBAA平均値(μg/L) | MBAA最大値(μg/L) | MBAA最小値(μg/L) | DCAA試料数 | DCAA検出数 | DCAA中央値(μg/L) | DCAA平均値(μg/L) | DCAA最大値(μg/L) | DCAA最小値(μg/L) | BCAA試料数 | BCAA検出数 | BCAA中央値(μg/L) | BCAA平均値(μg/L) | BCAA最大値(μg/L) | BCAA最小値(μg/L) | DBAA試料数 | DBAA検出数 | DBAA中央値(μg/L) | DBAA平均値(μg/L) | DBAA最大値(μg/L) | DBAA最小値(μg/L) | TCAA試料数 | TCAA検出数 | TCAA中央値(μg/L) | TCAA平均値(μg/L) | TCAA最大値(μg/L) | TCAA最小値(μg/L) | BDCAA試料数 | BDCAA検出数 | BDCAA中央値(μg/L) | BDCAA平均値(μg/L) | BDCAA最大値(μg/L) | BDCAA最小値(μg/L) | DBCAA試料数 | DBCAA検出数 | DBCAA中央値(μg/L) | DBCAA平均値(μg/L) | DBCAA最大値(μg/L) | DBCAA最小値(μg/L) | TBAA試料数 | TBAA検出数 | TBAA中央値(μg/L) | TBAA平均値(μg/L) | TBAA最大値(μg/L) | TBAA最小値(μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 京都市上下水道局 | 瀬上 | 琵琶湖 | | | 給水栓水 | 2021/9/8～2021/11/9 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | | | | | 3 | 3 | 3.0 | 2.7 | 3.0 | 2.0 | 3 | 3 | 1.0 | 1.3 | 2.0 | 1.0 | 0 | 0 | | | | | 3 | 3 | 3.0 | 2.7 | 3.0 | 2.0 | 3 | 3 | 2.0 | 1.7 | 2.0 | 1.0 | 0 | 0 | | | | | 0 | 0 | | | | |
| 京都市上下水道局 | 新山科 | 琵琶湖 | | | 給水栓水 | 2021/9/8～2021/11/9 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | | | | | 3 | 3 | 2.0 | 2.7 | 5.0 | 1.0 | 3 | 2 | 1.0 | 1.0 | 2.0 | 0.0 | 0 | 0 | | | | | 3 | 3 | 3.0 | 2.7 | 3.0 | 2.0 | 3 | 3 | 2.0 | 1.7 | 2.0 | 1.0 | 0 | 0 | | | | | 0 | 0 | | | | |
| 京都市上下水道局 | 松ケ崎 | 琵琶湖 | | | 給水栓水 | 2021/9/8～2021/11/9 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | | | | | 3 | 3 | 3.0 | 2.7 | 3.0 | 2.0 | 3 | 2 | 2.0 | 1.3 | 2.0 | 0.0 | 0 | 0 | | | | | 3 | 3 | 3.0 | 2.3 | 3.0 | 1.0 | 3 | 3 | 2.0 | 1.7 | 2.0 | 1.0 | 0 | 0 | | | | | 0 | 0 | | | | |
| 大阪市水道局 | 柴島下系 | 淀川 | | | 給水栓水1 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島下系 | 淀川 | | | 給水栓水2 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島下系 | 淀川 | | | 給水栓水3 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島下系 | 淀川 | | | 給水栓水4 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島下系 | 淀川 | | | 給水栓水5 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島上系 | 淀川 | | | 給水栓水6 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島上系 | 淀川 | | | 給水栓水7 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島上系 | 淀川 | | | 給水栓水8 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 柴島上系 | 淀川 | | | 給水栓水9 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水10 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水11 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水12 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水13 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水14 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水15 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水16 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水17 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水18 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 庭窪系 | 淀川 | | | 給水栓水19 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 豊野系 | 淀川 | | | 給水栓水20 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪市水道局 | 豊野系 | 淀川 | | | 給水栓水21 | 2021/7/13 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪広域水道企業団 | 村野浄水場 | 淀川 | | | 給水栓水 | 2021/5/10～2021/11/15 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 2 | 1.9 | 1.5 | 2.5 | 0.0 | 1 | 1 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 3 | 1 | 0.0 | 0.3 | 1.0 | 0.0 | 1 | 1 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪広域水道企業団 | 村野浄水場 | 淀川 | | | 浄水場出口水1 | 2021/5/12～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪広域水道企業団 | 村野浄水場 | 淀川 | | | 浄水場出口水2 | 2021/5/12～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪広域水道企業団 | 庭窪浄水場 | 淀川 | | | 給水栓水 | 2021/5/11～2021/11/16 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪広域水道企業団 | 庭窪浄水場 | 淀川 | | | 浄水場出口水 | 2021/5/12～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪広域水道企業団 | 三島浄水場 | 淀川 | | | 給水栓水 | 2021/5/11～2021/11/16 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 大阪広域水道企業団 | 三島浄水場 | 淀川 | | | 浄水場出口水 | 2021/5/12～2021/11/10 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 1 | 0.0 | 0.3 | 1.0 | 0.0 | 1 | 1 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 阪神水道企業団 | 猪名川浄水場 | 淀川 | | | 浄水場出口水 | 2021/4/5～2021/12/13 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 9 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | | | | | 0 | 0 | | | | | 0 | 0 | | | | |
| 阪神水道企業団 | 尼崎浄水場 | 淀川 | | | 浄水場出口水 | 2021/4/5～2021/12/13 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 9 | 1 | 0.0 | 0.2 | 2.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 3 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | 0 | | | | | 0 | 0 | | | | | 0 | 0 | | | | |
| 奈良県水道局 | 桜井浄水場 | 室生ダム | | | 浄水場出口水 | 2021/4/12～2021/12/14 | 41 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 41 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 41 | 41 | 4.1 | 4.3 | 9.0 | 1.9 | 41 | 19 | 0.0 | 0.6 | 3.6 | 0.0 | 41 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 41 | 41 | 5.5 | 5.5 | 10.2 | 3.8 | 41 | 28 | 1.3 | 1.0 | 2.7 | 0.0 | 41 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 41 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 奈良県水道局 | 桜井浄水場 | 室生ダム | | | 給水栓水 | 2021/6/1～2021/10/26 | 15 | 7 | 0.0 | 0.6 | 1.6 | 0.0 | 15 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 15 | 15 | 13.2 | 12.6 | 18.4 | 7.1 | 15 | 13 | 1.9 | 1.8 | 2.8 | 0.0 | 15 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 15 | 15 | 18.1 | 17.4 | 20.9 | 13.7 | 15 | 15 | 2.9 | 3.0 | 5.7 | 1.0 | 15 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 15 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

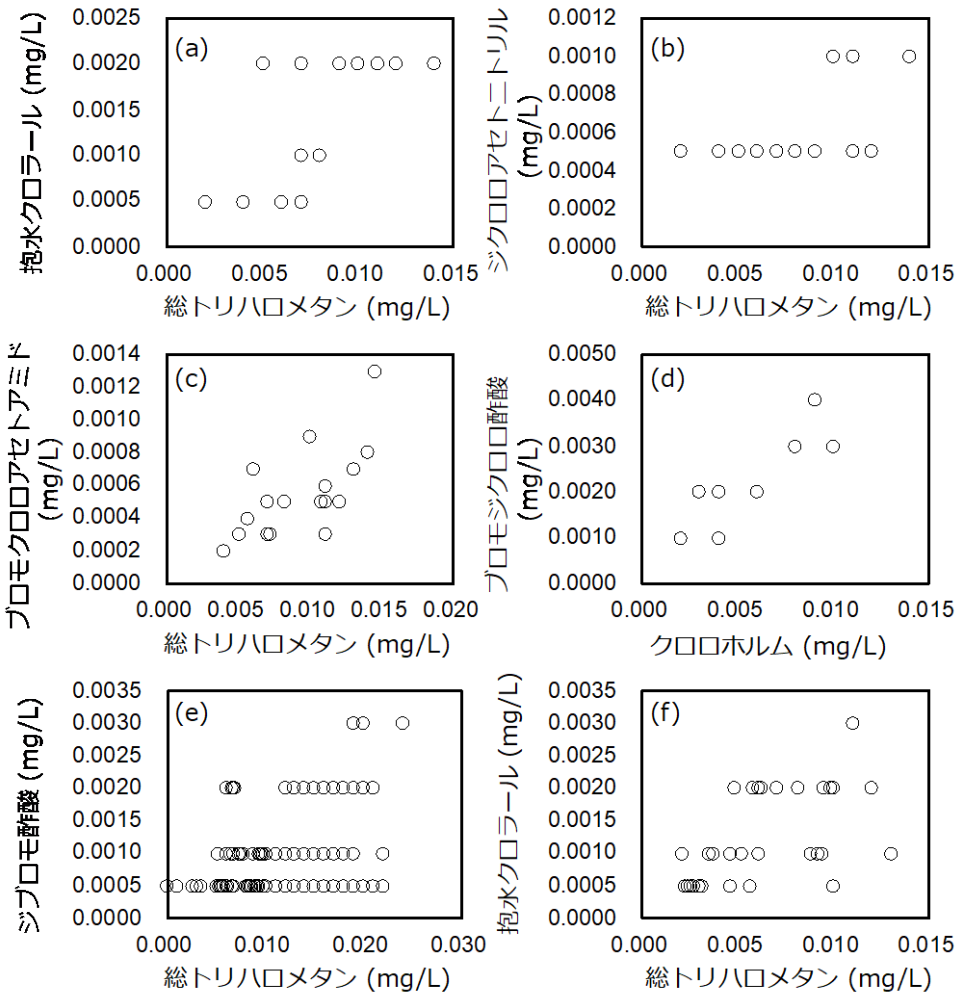



図 6 確認された関係性の例（(a), (b)C 事業体-1, (c)D 事業体-2, (d)F 事業体, (e) H 事業体-1, (f)I 事業体）

表 3 関係性のまとめ

| 未規制副生成物 | 関係性 | 関係性のある基準項目 |
|---|---|---|
| モノブロモ酢酸 | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |
| ジブロモ酢酸 | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |
| ブロモクロロ酢酸 | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |
| ブロモジクロロ酢酸 | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |
| ジブロモクロロ酢酸 | あり | 総トリハロメタン |
| 抱水クロラール | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |
| ジクロロアセトアミド | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム |
| ブロモクロロアセトアミド | あり | 総トリハロメタン |
| トリクロロニトロメタン | なし | |
| クロロアセトニトリル | なし | |
| ブロモアセトニトリル | なし | |
| ジクロロアセトニトリル | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |
| ブロモクロロアセトニトリル | あり | 総トリハロメタン，クロロホルム，ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |
| トリクロロアセトニトリル | あり | ジクロロ酢酸 |
| ジブロモアセトニトリル | あり | 総トリハロメタン，ジクロロ酢酸 |
| 塩化シアン | あり | ジクロロ酢酸 |
| アセトアルデヒド | あり | ジクロロ酢酸，トリクロロ酢酸 |

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」
令和３年度研究報告書

# 臭気物質に関する研究　～臭気分科会～


| | | |
|---|---|---|
| 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 |
| | 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 |
| 研究協力者 | 今井美江 | 東京都水道局水質センター |
| | 清宮佳幸 | 千葉県企業局水道部 |
| | 庭山秀一 | 新潟市水道局技術部 |



研究要旨：　新潟市の２つの浄水場にて全揮発性窒素化合物（TPN）と臭気強度の関係を調べたところ、TPN が低い場合は臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなく、TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された。GC/MS ライブラリサーチと GC/Olfactometory の組み合わせにより、全国８ヶ所の浄水場原水の塩素処理水で感知された GC 保持時間 9.2～9.5 の臭気の原因物質は、ベンズアルデヒドである可能性が高いと判断され、カルキ臭への寄与が示唆された。アンケート調査により、水道事業体では、臭気と臭気強度のいずれも塩素臭以外の臭気を対象としていたが、臭気の場合は残留塩素を消去せずに、臭気強度の場合は消去していると事業体と消去していない事業体があることが分かった。文献調査により、カルキ臭原因物質やカルキ臭前駆物質の低減策として、活性炭、オゾン、紫外線、イオン交換が検討され、原因物質と前駆物質の両方に有効な場合、一方に有効な場合があった。一部のカルキ臭原因物質は、塩素処理条件の変更によっても低減可能であった。アンモニアと８種のアミン類を対象に、生成物の探索と二段階塩素処理によるトリクロラミンの低減効果について検討した。一級アミンのほとんどはジクロロ体へと変化した。三級アミンからは、*N,N*-ジクロロ-*N*-メチルアミンとみられる物質の生成を確認した。二段階塩素処理は、メチルアミン，エチルアミン，ピペラジン，*N,N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合のトリクロラミン生成量の低減に対して有効であったが、メチルアミン，エチルアミン，*N,N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合のジクロロ体生成量の低減に対しては効果が小さかった。千葉県企業局の各浄水場浄水に含まれるアミン類を誘導体化 GC/MS 法により分析したところ、メチルアミン、エチルアミン・ジメチルアミンが検出されたが、これらのカルキ臭への寄与は限定的であると推察された。シクロヘキシルアミンはオゾン－活性炭処理にて 70%～程度の除去に留まったのに対し、それと塩素の反応で生成される臭気物質である *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは、粉末活性炭、あるいはオゾン処理でほぼ完全に除去できた。よって、水源水質事故により原水のシクロヘキシルアミン濃度が高くなった場合には、前塩素注入により *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換したのちに、高度浄水処理を行うことが効果的であると考えられた。

## A. 研究目的

臭気分科会では、3 年間の研究期間にて、(1) カルキ臭の代替指標の提案、(2) カルキ臭に大きく寄与する物質の推定、(3) 低減策を含めた水道事業体向けのカルキ臭に関する対応集を作成・公表　の 3 つの課題の達成を目標としている。以下に、研究課題ごとの本年度の研究目的を示す。

### 1. カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素（TPN）分析法の妥当性評価

#### 1.1 全揮発性窒素化合物（TPN）の浄水場実態調査（新潟市水道局）

新潟市は、国が定める水質基準等より厳しい独自の安全性とおいしさの基準である管理目標値を設定し、より安全でおいしい水道水の供給に努めている。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。そこで、カルキ臭の代替指標としての、全揮発性窒素（以下、TPN: Total Purgeable Nitrogen）の有効性・妥当性を評価するために、実際の試料（水道水）を用いて、TPN と臭気強度（残留塩素含む）の関係について調査を行ったので報告する。

### 2. カルキ臭に大きく寄与する物質の推定

#### 2.1 GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定（北海道大学）

昨年度の検討にて、ヒト嗅覚をガスクロマトグラフの検出器とした検出法である GC/ olfactometry（GC/O）により、全国 8 ヶ所の浄水場原水の塩素処理水におけるカルキ臭を分析したところ、26 種の異なる臭気が検出された（表 1)。中でも、ほとんど（8 ヶ所中 7 ヶ所）の塩素処理水で感知され、その感知頻度が高い臭気が 2 つあり、これらが塩素処理水の有するカルキ臭に大きく寄与している可能性が示唆されていた（松井, 2021)。昨年度の検討では、2 つの臭気のうち、GC 保持時間 13.2～13.3 min の臭気#17 の原因物質は、GC/MS ライブラリーサーチによりデカナールであると同定されたが、標準品を用いた GC/O による官能試験の結果、デカナールは塩素処理水のカルキ臭には寄与していないと判断された（松井 2021)。そこで本年度は、もうひとつの臭気である GC 保持時間 9.2～9.5 min の臭気#10 の同定を試み、塩素処理水のカルキ臭に寄与するか否かを調べた。

### 3. 低減策を含めた水道事業体向けのカルキ臭に関する対応集

#### 3.1 臭気検査法についてのアンケートとカルキ臭についての文献調査（保健医療科学院・京都大学）

日本では安全で良質な水道水が安定的に供給されているが、市民の水道水に対する満足度は必ずしも高いものとはいえず、満足感に寄与する主な要因のうち、異臭味やおいしさについてはカルキ臭を監視・制御することが重要であるとの報告がある。

カルキ臭原因物質となる物質は多種多様であるため、官能試験による評価が必要となる。官能試験の方法は、告示法や通知法、上水試験方法で記載されているが、告示法では、臭気の評価に塩素臭を除くと記載されており、水質検査において、塩素臭とそれ以外の臭気がどのように区別されているか実態はよくわかっていない。また、トリクロラミン等、いくつかのカルキ臭原因物質については機器分析等による分析方法が報告されている。

水道水のカルキ臭の低減には、カルキ臭原因物質やその前駆物質の浄水プロセスでの除去が求められ、いくつかの単位プロセスでの処理が検討されている。これら技術を実際に適用するにあたり、最新の情報が集約されていれば非常に有用である。

本研究では、臭気に関連する検査につい

て、水道事業体がどのような条件で検査しているか調査した。また、カルキ臭対応集として、文献調査により、カルキ臭原因物質や前駆物質の分析方法、低減方法について整理した。

### 3.2 アミン類の塩素処理により生成するカルキ臭原因物質の特性と二段階塩素処理による制御性（京都大学・保健医療科学院）

カルキ臭原因物質としてトリクロラミン（$NCl_3$）が知られているが、トリクロラミンがカルキ臭に及ぼす影響（寄与率）は20%程度とそれほど高くない(佐藤ら 2011)。また，特定のアミンを塩素処理した際に発生する臭気は，トリクロラミン濃度から予測できる以上の臭気強度であり、トリクロラミン以外の生成物がカルキ臭に影響を与えうると報告されている（施 2019)。このような状況を踏まえ、本研究ではアミンを塩素処理した場合のカルキ臭原因物質の特定を行うために、塩素処理によってトリクロラミン以外の生成物がカルキ臭に影響を与えていると報告されたアミンに対し塩素処理を行い、生成物をヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS 法)によって分析することで、未同定カルキ臭原因物質の構造推定を行った。また、トリクロラミンの低減に対して有効であることが報告されている 2 段階塩素処理が、上記で推定したトリクロラミン以外のカルキ臭原因物質に対して有効か確認し、2 段階塩素処理による制御性を確かめた。

### 3.3 原水・浄水に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定（千葉県企業局）

アミン類水溶液は塩素と反応し有機クロラミンを生成して、それが異臭味の原因となる可能性がある。日本の場合、水道水には残留塩素が存在することが求められており、原水にアミン類が含まれる場合、浄水処理でアミン類を除去しないと浄水の異臭味の原因となる恐れがある。このため、原水・浄水中のアミン類の実態を明らかにすることが、異臭味対策の基礎的な情報として重要であると考えられる。

原水・浄水中のアミン類調査については、GC/MS 法による測定で 2021 年度に千葉県企業局の浄水でメチルアミンが 0.88 μg/L、ジメチルアミン・エチルアミンが 0.64 μg/L 検出された。2022 年度も引き続き千葉県企業局の浄水にてアミン類の挙動を明らかにするため GC/MS 法による測定を継続した。

また、2021 年度の結果から、GC/MS 法ではジメチルアミン・エチルアミンを分別できないという課題があることが分かった。この課題を解決するため、一級アミンのみを測定可能な HPLC 法によるエチルアミンの測定も併せて検討した。

### 3.4 臭気物質の浄水処理性に関する調査（東京都水道局）

塩素処理により生成する臭気物質およびその前駆物質等について、粉末活性炭処理と高度浄水処理（オゾン処理＋生物活性炭処理）での処理性を調査した。

## B. 研究方法

### 1. カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素（TPN）分析法の妥当性評価

#### 1.1 全揮発性窒素化合物（TPN）の浄水場実態調査

新潟市水道局の A, M の二つの浄水場の水道水を複数回採取し、TPN, トリクロラミンを定量するとともに、三点比較法にて臭気強度を測定した。

調査は、異なる時期（時期 1, 2）に行い、時期間で TPN 定量時の供与試料量（とパー

ジ用窒素ガス流量）が異なっていた。供与試料量は、時期 1 では 250 mL（窒素ガス流速 200 mL/min）、時期 2 では 500 mL（窒素ガス流速 400 mL/min）とした。なお、それ以外の実験条件は同一とした（パージ時間 15 min, 還元剤濃度 0.01 M, 第 1 フィルター孔径 160–250 μm (P250), 第 2 フィルター孔径 16–40 μm, 回収液量 20 mL）。

## 2. カルキ臭に大きく寄与する物質の推定

### 2.1 GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

#### 2.1.1 ライブラリサーチによるカルキ臭へ寄与する候補物質の推定

GC/O にて臭気が感知された GC 保持時間 9.2～9.5 min におけるトータルイオンクロマトグラムを、解析ソフト（Unknowns Analysis, Agilent）を用いてデコンボリューションし、複数のコンポーネントに分離した。次に、マススペクトルライブラリ（NIST）を用い、各コンポーネントのマススペクトルが類似する候補物質を選定した。さらに、臭気成分に特化したライブラリ（AromaOffice 2D, Nishikawa Analytical Solution）を用い、GC 保持時間（正確には retention index）から候補物質を絞り込んだ。

#### 2.1.2 標準品による同定とカルキ臭への寄与の評価

絞り込まれた候補物質の標準品を入手し、*n*-ヘキサンに適宜溶解した。これを GC/O と同一条件にて分析し、得られたマススペクトルと GC 保持時間を塩素処理試料と比較することにより、物質同定を試みた。

次に、*n*-ヘキサン溶液を適宜希釈することにより、塩素処理試料における当該物質のピーク面積の 1/10 倍, 1 倍, 10 倍となるようなサンプル（標準品希釈列）を調整した。このようにして調整した標準品希釈列と、塩素処理試料（合計 4 サンプル）に対して GC/O を行い、臭気感知の有無と、臭気の傾向について比較した。なお、それぞれの被験者に対し、塩素処理試料と標準品希釈列のセットの GC/O を同一日に行うことにより、被験者の体調などがサンプル間の臭気感知へ与える影響をできる限り排除した。

## 3. 低減策を含めた水道事業体向けのカルキ臭に関する対応集

### 3.1 臭気検査法についてのアンケートとカルキ臭についての文献調査

#### 3.1.1 臭気および臭気強度の検査方法に関するアンケート結果

19 水道事業体を対象に、エクセルファイルで作成した、臭気と臭気強度の検査方法等に関する 13 項目のアンケート調査票をメールで送付し、その結果を集計した。

#### 3.1.2 カルキ臭の対応集

カルキ臭への対応策として、以下の点について、文献調査等により整理した。

- カルキ臭原因物質、その前駆物質の分析方法
- カルキ臭原因物質、その前駆物質の低減策

### 3.2 アミン類の塩素処理により生成するカルキ臭原因物質の特性と二段階塩素処理による制御性

#### 3.2.1 アミン類の塩素処理生成物に関する検討

##### 3.2.1.1 対象物質

対象物質として、メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、グアニジン、*N*-メチルピペリジン、ピペラジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N*,*N*-ジメチルアニリンを用いた。また、比較対象としてアンモニウムイオン（塩化アンモニウム水溶液）の塩素化実験も行った。

#### 3.2.1.2 実験の構成と手順

実験は、塩素処理実験、通常の塩素処理条件で生成物が確認できなかった物質に対する高濃度塩素処理実験、生成物の還元性に関する実験、生成物を DPD 法により結合塩素として検出する実験の 4 項目から構成される。以下に各項について順に述べる。

##### (1) 塩素処理実験

フラスコにリン酸緩衝液（最終濃度 5 mM, pH 約 7）を加え、各対象物質の最終濃度が 5 μM になるように添加した後、24 時間後残留塩素濃度が 1.0±0.2 mg-$Cl_2$/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを加え 24 時間暗所で静置した。この試料を HS-GC/MS 法による生成物のスキャン分析に供した。

##### (2) 高濃度塩素処理実験

上記の塩素処理実験において特異なピークが得られなかったシクロヘキシルアミン、グアニジン、3,5-ジメチルピラゾール、*N*-メチルピペリジンの 4 物質を対象に、フラスコにリン酸緩衝液（pH 約 7）の最終濃度が 50 mM、対象物質の最終濃度が 50 μM になるように加え、24 時間暗所で静置後に遊離残留塩素濃度が 1～3 mg-$Cl_2$/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。この試料についても 24 時間静置後に GC/MS を用いて生成物の探索を行った。

##### (3) 生成物の還元性に関する実験

上述の塩素処理実験と高濃度塩素処理実験で作成し 24 時間静置した試料、それぞれ添加した次亜塩素酸ナトリウム濃度 1 mg-$Cl_2$/L に対し 20 mg/L となるようにアスコルビン酸ナトリウムを加え、数分静置後に HS-GC/MS 法により、生成物のシグナルが消失するか確認を行った。

##### (4) 遊離残留塩素濃度および結合塩素濃度

いずれも DPD 法を用いた。

### 3.2.2 アミン類の 2 段階塩素処理

フラスコにリン酸緩衝液（pH 約 7）の最終濃度が 5 mM になるように加え、各対象物質（メチルアミン、エチルアミン、ピペラジン、*N*,*N*-ジメチルアニリンを選定）の最終濃度が 5 μM になるように添加し、30 分後残留遊離塩素濃度が 0.05 から 0.3 mg-$Cl_2$/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを加え 4 時間暗所で静置した。さらに 4 時間静置後に 20 時間後残留塩素濃度が 1.0±0.3 mg-$Cl_2$/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを加え 20 時間暗所で静置した。合計 24 時間静置後に GC/MS により測定した。生成量の比較にあたっては GC/MS のピーク結果から特定の質量電荷比（*m*/z）を抽出し，その面積を求めることで生成量を算出した。たとえば、トリクロラミンの生成量を算出したい場合は、定量イオンである 51±0.3 と内部標準溶液の定量イオンである 100±0.3 をそれぞれ抽出し、それぞれのピークの面積を求める。この面積の比によって生成量の指標を得ることができる。また、抽出する質量電荷費によっては複数のピークが得られる場合があるため、特定の質量電荷費を抽出する前の生成物のピークとそこから抽出したピークの保持時間が一致しているかに注意して面積を求めた。

### 3.3 原水・浄水に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

試料水中に含まれるアミン類は Zhang ら（2012）の方法を参考に、アミン類をベンゼンスルホニルクロリドにより誘導体化して、GC/MS により分析した。

操作手順は、以下の通りである。試料水 200 mL に 10 M 水酸化ナトリウム水溶液 8

mL、ベンゼンスルホニルクロリド 2 mL を添加し 30 分間撹拌しアミン類を誘導体化した。誘導体化後に 10 M 水酸化ナトリウム水溶液 10 mL 添加し 80 °C のウォーターバスに 30 分静置し過剰のベンゼンスルホニルクロリドを分解した後、18.5%塩酸で pH を 5.5 に調整した。誘導体化したアミン類は C18 固相カラムで濃縮し、5 mL のジクロロメタンで抽出した。抽出したジクロロメタンを 0.1 mL に濃縮して測定試料とした。GC/MS による分析条件を表 2、各アミン類の分析条件を表 3 に示す。

### 3.4 臭気物質の浄水処理性に関する調査

#### 3.4.1 調査対象物質

表 4 に調査対象物質を記す。本調査では、塩素との接触により溶剤臭を発するフェノール類、玉ねぎ様の臭気を発するシクロヘキシルアミン（1 級アミン）（図 1）などを対象とした。

#### 3.4.2 調査方法

##### 3.4.2.1 粉末活性炭処理

東京都水道局浄水場の沈殿水に調査物質を表 4 の濃度で添加した後、図 2 のフローでジャーテストを行い、粉末活性炭注入率 5、10、25、50 及び 100 mg/L での処理性を確認した。なお、*N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは標準品が入手できなかったため、表 5 の方法でシクロヘキシルアミンと次亜塩素酸ナトリウム溶液を混ぜて調製した。

##### 3.4.2.2 高度浄水処理

東京都水道局浄水場の沈殿水に表 1 の濃度になるよう各物質を添加し、小型高度浄水処理装置（図 3）によりオゾン処理及び BAC 処理を行った。処理条件は表 6 のとおりで、BAC 処理は新炭と経年炭（4 年使用炭）の 2 タイプで実施した。

## C. 研究結果と考察

### 1. カルキ臭代替指標としての全揮発性窒素（TPN）分析法の妥当性評価

#### 1.1 全揮発性窒素化合物（TPN）の浄水場実態調査

図 4 に新潟市の水道水における TPN と臭気強度の関係を、図 5 にトリクロラミン濃度と臭気強度の関係を、図 6 にトリクロラミン濃度と TPN の関係を示す。

TPN と臭気強度の関係図（図 4）より、多くのプロットが、直線（実験室にて調整したトリクロラミン水溶液における、TPN と臭気強度の関係）付近にあることから、トリクロラミンが主なカルキ臭原因物質であると考えられた。また、A 浄水場では TPN は低いが臭気強度が高いプロット、M 浄水場では TPN は高く臭気強度も高いプロットが確認されたが、いずれも浄水場でも、TPN が低い場合は（A 浄水場では TPN < 0.004 mg/L 程度、 M 浄水場では TPN < 0.006 mg/L 程度）、臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなかった。すなわち、TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された。

トリクロラミン濃度と TPN の関係図（図 6）では、試料量 250 mL の場合は、直線（トリクロラミン水溶液における関係）よりやや下にプロットが集まるが、試料量 500 mL の場合は直線付近にプロットされ、それより大きく上にあるものは確認できなかった。すなわち、TPN の中にトリクロラミン以外の含窒素化合物の存在は、今回の調査では確認できなかった。TPN 生成量が低いが臭気強度が高い臭気物質（直線より上にプロットされる）は、含窒素化合物以外の物質の可能性が示された。

## 2. カルキ臭に大きく寄与する物質の推定

### 2.1 GC/olfactometry による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

昨年度の検討にてカルキ臭に大きく寄与する可能性が示唆された臭気#10 について、臭気の原因となる物質の推定を試みた。

臭気#10 を感知した GC 保持時間におけるピークに対し、上述の 2 種のライブラリを用いて、マススペクトルと GC 保持時間を基に検索したところ、ベンズアルデヒドが候補物質として挙げられた。そこで、ベンズアルデヒドの標準品を、GC/O と同じメソッドにて GC/MS に導入したところ、ベンズアルデヒド標準品のマススペクトルと GC 保持時間が、臭気#10 の当該ピークと一致した（図なし）。すなわち、臭気#10 を感知した GC 保持時間に検出された当該ピークは、塩素処理試料中に存在するベンズアルデヒドに由来することが分かった。

そこで、GC/O で感知された臭気#10 が、塩素処理試料中に存在するベンズアルデヒド由来であるか否かを判断するため、ベンズアルデヒド標準品を GC/O に供した。図 7 に結果を示す。パネラー#1 は、2 回の GC/O による官能試験のいずれにおいても、塩素処理試料から臭気#10 を感知した。一方、3 段階に希釈したベンズアルデヒド標準品のうち、塩素処理試料の 1/10 程度の面積値（すなわち濃度）になるように調整したものでは臭気を感知しなかったが、塩素処理試料と同程度になるように調整したものと、その 10 倍になるように調整したものからは臭気を感知しており、塩素処理試料との間の臭気感知に矛盾がなかった。パネラー#1 以外のいずれもパネラーも、塩素処理試料中の濃度より高い濃度で調整したベンズアルデヒド標準品の臭気を感知できており、臭気感知に矛盾がなかった。これらのことは、臭気#10 の原因物質がベンズアルデヒドであり、塩素処理試料中に存在する程度の濃度でベンズアルデヒドは臭気を発することを意味する。すなわち、塩素処理試料により生成されたベンズアルデヒドは、塩素処理試料の有するカルキ臭に寄与したと判断された。

## 3. 低減策を含めた水道事業体向けのカルキ臭に関する対応集

### 3.1 臭気検査法についてのアンケートとカルキ臭についての文献調査

#### 3.1.1 臭気および臭気強度の検査方法に関するアンケート結果

**(1) 臭気の検査方法**（表 7～9）

調査により、無臭味水として、多くの事業体は市販の超純水製造装置を用いているが、一部の事業体では活性炭カラムを作成し、通水後の水を用いていた。加温温度は、加温温度範囲において、固定の温度を設定しておらず、個々の検査員に任せているところが 40%弱であった。また、臭気の異常は残留塩素を消去せずに行っているところが多く、普段と異なっているかで判断していると考えられた。また、残留塩素の消去の有無で比較しているところや異常があると考えられた際に残留塩素を消去しているところもあった。

**(2) 臭気強度（TON）の検査方法について**（表 10～12）

臭気強度については、加温温度は臭気の評価と同じであった。その強度は、塩素臭以外を対象としているが、残留塩素を消去してから評価しているところと、消去せずに評価しているところがあった。後者の場合、検査員の経験により塩素臭以外の臭気強度を評価していた。また、消去しているときとしていないときがある場合は、塩素臭の強度による場合と、普段と異なる臭気があった場合のみ残留塩素を消去している場合があった。

残留塩素は、ほとんどの場合、アスコルビン酸ナトリウムで消去していたが、亜硫酸ナトリウムを用いているところもあった。

### (3) その他

臭気、臭気強度の検査方法で独自の工夫について聞いたところ、以下の回答があった。

- 独自というわけではないが、臭気に疑義が生じた場合には、複数人で再試験を行う。
- 臭気を感知する能力には個人差があるため、臭気強度の検査は複数名（5 名程度）で行っている。
- 臭気強度については同一試料について少なくても 5 人程度で試験する。
- 補足の検査として、臭気の検査の際も、アスコルビン酸ナトリウムで塩素を消した検体も併せて確認し、塩素以外の臭気で異常がないか確認している。また、臭気確認の人数については、当初 3 名で行い異常の疑いがある場合はさらに複数名追加して確認している。
- 予備試験は実施せず、最初から予備試験の検水量 200 mL による 5 段階の検水量で実施
- 試験前に無臭味水で手と鼻を洗い、口内をすすぐ。
- 温度管理用示温材（数字サーモワッペン）で温度管理している。
- 加温は電子レンジで行う。
- 臭気に対する感度が検査員によって異なるため、複数人で確認するようにしている。
- 臭気がうつらないよう、水中に浸漬させて臭気瓶を保管している。
- 臭気試験専用の部屋で検査している。
- 工夫といえるかわからないが、アスコルビン酸ナトリウム粉末を規定量（残留塩素 1 mg に対し 10～20 mg）入れると甘い香りが着く場合があるので、少なめに入れるように気を付けている。

### 3.1.2 カルキ臭の対応集

カルキ臭は、塩素処理によって生じる臭気と定義付けられる。ただし、該当する物質群であっても、以下のように既に対象となっている物質がある。

- フェノール類（フェノール類に含まれるクロロフェノール類）：臭気の観点から水質基準項目に定められている。
- アルデヒド類：アルデヒド類は臭気を有する物質群である。ホルムアルデは、健康項目として水質基準項目に指定されている。アセトアルデヒドは、指標値は示されていないが要検討項目に指定されている。
- ニトリル類：その一部は臭気を有することが報告されている。ジクロロアセトニトリルは健康項目として水質管理目標設定項目に指定され、また、ブロモクロロアセトニトリル、ジブロモアセトニトリル、トリクロロアセトニトリルは要検討項目に指定されている。

また、前項で示したように、臭気に係る検査方法、特に臭気強度はほとんどの場合、残留塩素を消去して評価されている。すなわち、残留塩素消去剤で消去される臭気は対象外となっていることがわかる。このことから、カルキ臭原因物質は、残留塩素消去剤によって消去されるかどうかで分類することは重要な要素であると言える（さらに、どの残留塩素消去剤で消去されるかについても注意を要する）。なお、上記のクロロフェノール類、アルデヒド類、ハロアセトニトリル類は、主要な残留塩素消去剤である、アスコルビン酸ナトリウムの添加により分解されないことは知られている。

ここでは、カルキ臭原因物質のうち、少なくとも一部は、残留塩素消去剤によって消去される傾向にあると考えられる、無機・有機のクロラミン類やその関連指標について調査対象とした。

#### 3.1.2.1 分析方法

##### (1) カルキ臭原因物質

##### 1) トリクロラミン

DPD 吸光光度法、DPD／FAS 滴定法で分析できる（Bridgewater 2012）。しかし、有機クロラミンが存在する場合には影響を受ける（Shang および Blatchley 1999）。

質量分析計を用いた方法として、膜導入質量分析法（MIMS）が報告されている（Shang および Blatchley 1999）。この方法では、モノクロラミン、ジクロラミンも同時分析できる。また、ブロマミン、ブロモクロラミンの分析法にも利用されている（Hu et al. 2021）。ヘッドスペース（HS）-GC-MS による分析方法も報告されている（Kosaka et al. 2010）。定量下限値は 15 μg $Cl_2$/L と報告されている。トリクロラミンの標準液は、実験日ごとにアンモニア溶液（塩化アンモニウム溶液）の塩素処理によって作成するが、このとき、pH は 6～7 程度で作成する。

現場で利用可能な比色法も示されている（Soltermann et al. 2014a）。これは、試料をパージし、妨害物質を除去する固相フィルター（スルファミン酸を浸透させたシリカゲル）を通過させた後、2,2-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt（ABTS）溶液と反応させ、発色した ABTS を分光光度計で測定する方法である（定量下限値：10 μg $Cl_2$/L）。

##### 2) 有機クロラミン

塩素処理で生成する有機クロラミン（N-クロロ、N,N-ジクロロアミン）は DPD 法で検出される（Bridgewater 2012）。無機クロラミンとの分別は難しいが、無機クロラミンのうち、DPD 法でモノクロラミンとして検出される成分は、インドフェノール法で分析できるため、これにより分別できる（Lee および Westerhoff 2009）。

塩素処理によって生成する有機クロラミン類の一部は、LC-蛍光光度法、LC あるいは GC-質量分析法で分析されている（How et al. 2017）。*N,N*-ジクロロメチルアミン（$CH_3NCl_2$）、*N*-クロロジメチルアミン、*N*-クロロジエチルアミン、*N*-ブロモジメチルアミンは MIMS 法による分析報告がある（Yue et al. 2019 ; Guo et al. 2021）。LC-HRMS を用いて、*N*-クロロアミノ酸、*N*-クロロジペプチドの分析も行われている（Huang et al. 2016、2017）。このとき、濃度が低い場合には、固相抽出を組み合わせた方法も検討された。*N*-クロロアルドイミンについては、HS-GC-MS 法による方法が報告されている（Brosillon et al. 2009；佐藤ら 2011）。

##### (2) 前駆物質

アンモニアの分析方法として、イオンクロマトグラフ電気伝導度検出法、インドフェノール法、ナフトール法が知られている（（公社）日本水道協会 2021a）。

アミン類、アミノ酸は、誘導体化－GC-MS、LC-MS（あるいは蛍光光度検出器）が報告されている（Zhang et al. 2012；久本ら 2011）。誘導体化せずに、（固相抽出-）LC-MS/MS で分析する方法もある（How et al. 2014）。また、アミン類は、有機態窒素の一部の成分であるが、有機態窒素を前駆物質として用いる場合もある。このとき、有機態窒素は、全窒素から無機態窒素（アンモニア、亜硝酸、硝酸）を差し引くことで算出する。

##### (3) 全体評価

1) カルキ臭（臭気強度）

臭気強度は、官能試験によって行われる。検査方法は、通知法で定められているが、三点比較法も示されている（柳橋ら 2009）。

2) 総揮発性窒素

カルキ臭原因物質は還元されやすく、特に含窒素化合物で構成されている場合が多い。また、臭気を持つことから揮発性であると推察される。総揮発性窒素（TPN）は、これらカルキ臭原因物質の特徴を踏まえ、気相に揮発するカルキ臭原因物質を還元剤溶液（例えば亜硫酸ナトリウム）に捕集し、窒素濃度として測定する指標である（川口 2015）。このとき、溶液中の全窒素濃度は全窒素計を接続した全有機炭素計でされている。複数の給水栓水（水源、浄水場が異なる）のカルキ臭の臭気強度を測定した場合、トリクロラミン濃度と臭気強度よりも、TPN と臭気強度の相関が強く、TPN はトリクロラミン以外のカルキ臭原因物質も一定程度回収が可能であり、カルキ臭の総合的な評価指標として期待が持てる（川口 2015）。また、同一の浄水場の浄水の臭気強度と TPN を同時に測定したところ、カルキ臭の臭気強度に TPN は十分追随しており、同一地点でのモニタリング指標としても活用できる可能性が示されている（施 2019）。TPN は原理的には単純なものであり、還元剤溶液の捕集までは給水末端でできる可能性を有しており、試料搬送時の損失を防ぐ意味でも分析法の改良と幅広い応用が期待される手法である。

3.1.2.2 低減策

(1) 塩素処理条件（カルキ臭原因物質のみ）

トリクロラミンは、遊離塩素と平衡関係にあり、塩素処理条件を工夫することで低減化可能である。アンモニアを前駆物質とした研究で、トリクロラミンは、水温は低い方が、pH も低い方が生成しやすかったことが報告されている（田中ら 2010 ; 小坂ら 2015）。

塩素濃度については、トリクロラミン生成能試験では、反応時間終了後の塩素濃度が低い方がトリクロラミン濃度も低かった（小坂ら 2015）。また、アンモニア水溶液について、塩素注入率とアンモニア濃度の比率を一定にした場合、トリクロラミン生成濃度はアンモニア濃度に対して直線的に増加した（田中ら 2010）。一方、残留塩素濃度を一定にしてアンモニア濃度を変えた場合、アンモニア濃度が低いと塩素とアンモニアの比率が大きくなるため、トリクロラミン生成濃度はアンモニア濃度に対して上に凸の曲線となった。このように、塩素濃度の低減化はトリクロラミン生成抑制に効果があると考えられる。しかし、トリクロラミン以外がカルキ臭原因物質の場合の効果については不明であるため、検討が必要である。

トリクロラミンの低減策として、二段階塩素処理が知られ、実際の浄水場でも適用されている（重枝ら 2011）。これは、不連続点塩素処理付近となるように塩素を加え（1 回目塩素添加）、生成したジクロラミンの分解を促進させた後に（式 1、2 等）、再び塩素を加える（2 回目塩素添加）という方法である（田中ら 2010）。このとき、ジクロラミンの分解を進めるため、2 回目塩素添加するまでに、数時間の反応時間は必要となる（田中ら 2010 ; 小坂ら 2014）。二段階塩素処理は、トリクロラミン前駆物質がアンモニアのときは有効であり、臭気強度も低減するが、アミン類が前駆物質の場合は効果が認められなかったとの報告もある（Kosaka et al. 2014 ; 施 2019）。これは、アミン類が前駆物質の場合、トリクロラミンが生成するにはアミノ基（N-クロロアミノ基、N,N-ジクロロアミノ基）が脱離

することになるが、2 回目塩素添加するまでにこの脱離反応が起こり、生成したジクロラミンが加水分解する必要があるためである。また、二段階塩素処理では、完全にはトリクロラミンを分解するには至らない。ジクロラミンが完全に加水分解する領域では、トリクロラミンも生成しているからと推察されている。トリハロメタン生成能に対しては、二段階塩素処理による効果は認められなかったとの報告もされている（小坂ら 2014）。

$$2NHCl_2 + OH^- \rightarrow N_2 + 2H^+ + 3Cl^- + HOCl \quad (式1)$$

$$2NHCl_2 + OH^- \rightarrow N_2O + 3H^+ + 4Cl^- \quad (式2)$$

### (2) 活性炭処理

遊離塩素（Suidan et al. 1977; Giles and Danell 1983）に加え、モノクロラミン（Bauer and Snoeyink 1973）やジクロラミン（Bauer and Snoeyink 1973; Kim et al. 1977）が活性炭により除去できることは古くから知られていたが、近年、トリクロラミンも除去可能であることが分かってきた（Sakuma et al. 2015; 益﨑ら 2015）。これらの除去は、いずれも吸着ではなく分解であると報告されており、分解反応によりモノクロラミンはアンモニアと塩化物イオンに（Bauer and Snoeyink 1973）、ジクロラミン（Bauer and Snoeyink 1973）やトリクロラミン（Sakuma et al. 2015）は窒素ガスと塩化物イオンに変換される。特にトリクロラミンの分解については詳細に調べられており、炭素のグラフェンシートにより構成される活性炭の母材に加え、活性炭細孔表面に存在する還元性を有する官能基により分解されると推察されている（Matsushita et al. 2017）。また、遊離塩素よりトリクロラミンの方が分解速度が大きいため（Sakuma et al. 2015; 益﨑ら 2015）、活性炭を用いることにより、遊離塩素による消毒効果を保持しつつ、トリクロラミンを選択的に除去できるという利点がある。

活性炭の粒径はトリクロラミンの分解除去に大きな影響を与え、50%粒径が 18.93 μm の通常粉炭レベルの活性炭ではトリクロラミンの大きな除去は望めないが、活性炭の粒径を小さくするにつれトリクロラミンの除去が飛躍的に向上し、0.62 μm 以下の微粉炭では、3 mg/L の活性炭添加にて 600～1,000 μg-$Cl_2$/L のトリクロラミンを 10 分程度の接触で 99%以上除去できたと報告されている（Matsushita et al. 2017）。また、粒状活性炭によるトリクロラミン除去では、経年炭に比べて新炭が除去性に優れる（益﨑ら 2015）。

### (3) 紫外線処理の影響

紫外線によるクロラミン類の分解には波長依存性があり、波長 222、254、282 nm における照射量あたりの分解率を比較すると、モノクロラミンでは 222 nm ≈ 254 nm ＞282 nm、ジクロラミンでは 222 nm＞254 nm＞282 nm、トリクロラミンでは 222 nm ＞254 nm ≈ 282 nm であったと報告されており（Li and Blatchley 2009）、物質によりいくぶん傾向が異なるが、短波長側で分解されやすいようである。そのため、250 nm より長い波長を幅広く照射する中圧水銀ランプに比べ、254 nm の単一波長である中圧水銀ランプの方が、クロラミン類に対する照射量あたりの分解率が大きい（Soltermann et al. 2014）。

低圧水銀ランプによる分解率をクロラミン間で比較すると、モノクロラミンやジクロラミンより、トリクロラミンが分解されやすいと報告されており（Li and Blatchley 2009; Soltermann et al. 2014b; 益﨑ら 2015）、中圧水銀ランプでも同様の傾向が報告されている（Soltermann et al. 2014b; Shulga et

al. 2021)。また、実浄水中のジクロラミンとトリクロラミンを低圧水銀ランプで分解処理したところ、50%除去に必要な照射線量は、それぞれ 170 mJ/cm$^2$ と 130 mJ/cm$^2$ であり、この値は、アメリカ環境保護庁がクリプトスポリジウムの 3-log 不活化に必要な線量である 12 mJ/cm$^2$ より 1 桁大きかったと報告されている（益﨑ら 2015)。

波長は 254 nm の単一波長である低圧水銀ランプを使用し、浄水を連続的に通水し UV 処理を行う場合、UV 処理が浄水中に含まれるトリクロラミン及びジクロラミンを 100 mJ/cm$^2$ あたり 50%程度除去可能であることがわかった。また、浄水を UV 処理しトリクロラミン濃度を低減化することで、浄水の臭気強度が改善したことを示した。

#### (4) オゾン処理の影響（オゾン／活性炭処理を含む）

オゾン／生物活性炭処理の 2 浄水場で、浄水プロセスでのトリクロラミン生成能を調査したところ、オゾン処理後のトリクロラミン生成能は上昇した（小坂ら 2015)。また、アンモニアをトリクロラミン前駆物質として、共存物質が存在する場合、オゾン処理前後でトリクロラミン生成能は増加した。このとき、アンモニア濃度はオゾン処理前後でほとんど変わらなかったため、トリクロラミンと反応性の高い物質がオゾン処理で分解したためと推察された。また、ポニー湖フルボ酸のトリクロラミン生成能もオゾン処理後に増加したことが報告されており（小坂ら 2015)、有機物がトリクロラミン前駆物質の場合にも同様の現象が起こる場合があると考えられた。ただし、上記の実浄水場では、トリクロラミン前駆物質が生物活性炭で除去されたため、生物活性炭処理後のトリクロラミン生成能はオゾン処理前と同程度あるいはそれ以下に低下した（小坂ら 2015)。

排水機場の試料を用いて、オゾン処理による有機クロラミン前駆物質の低減効果を見たところ、モノクロラミン様物質に対しては効果が認められたが、40%程度の減少であった（清宮ら 2017)。アミン類はオゾンとの反応性が高い物質もあるため、どの物質に対して有効かについてはより検討が望まれる。また、アンモニアを含め、アミン類によっては生分解性が高い物質もあるため、オゾン処理では生物活性炭による処理効果も合わせて評価する必要がある。

#### (5) イオン交換

アンモニウムイオンの除去には、陽イオン交換が適用可能である。アンモニウムイオンが 100 μg/L の場合、イオン交換樹脂等によるイオン交換により 80%以上の除去率が期待できるが、完全にアンモニウムイオンを除去することは困難であることも示されている（佐藤ら 2009)。また、陽イオン交換に加えて、陰イオン交換を用いることで特に酸化処理を組み合わせた場合にカルキ臭生成能が低減することも知られている（Echigo et al. 2014)。これは、アンモニウムイオン以外の前駆体が酸化分解されること、さらにはイオン交換で除去されることによるものと考えられる。

### 3.2 アミン類の塩素処理により生成するカルキ臭原因物質の特性と二段階塩素処理による制御性

#### 3.2.1 塩素処理および高濃度塩素処理試料の GC/MS による塩素処理生成物の構造推定

以下の解析では、アンモニウムイオンの塩素処理試料（すなわちトリクロラミン）やブランク試料では検出されないピークを各アミン類に由来する生成物と判断し

た。

メチルアミンを塩素処理した際のトータルイオンクロマトグラムを図 8 に示す。保持時間 0.6 分付近にメチルアミンに特異なピーク A が確認できる。このピーク A の質量電荷比の分布図と主要な質量電荷比における検出器のシグナル強度を図 9 にまとめる。

メチルアミンのアミノ基の水素が塩素に置換した *N,N*-ジクロロ-*N*-メチルアミン（$CH_3$-$NCl_2$, DCMA）の質量数である 99, 101, 103 および H が一つ脱離した *m/z*=98, 100, 102 のシグナルが確認できる。また、質量数 99 から Cl が一つ脱離した *m/z*=64 や、そこからさらに H が 1 つまたは 2 つ脱離した *m/z*=62, 63 が確認できる。また、$CH_3$ が脱離した *m/z*=84, 86 も確認できる。加えて、塩素の同位体 $^{35}$C と $^{37}$C の存在比を 3:1 とすると質量数 99, 101, 103 の存在比は理論的に 9:6:1 になるが、*m/z*=99, 101, 103 のシグナル強度の比は 9.4:6.1:1 となり理論値とおおよそ一致する。以上の結果から、ピーク A の生成物は DCMA であると推測した。また、還元後のクロマトグラムにおいてピーク A が確認できなかったため、ピーク A の生成物は還元性をもつ物質であることもわかった。

一級アミンであるエチルアミンについても同様に *N,N*-ジクロロ-*N*-エチルアミンが生成すると推定された。このピークも還元剤の添加により消失した。

一級アミンであるシクロヘキシルアミンを塩素処理した際のトータルイオンクロマトグラムでは、トリクロラミンのピークと異なるピークを確認することができなかった。このため、塩素処理前のシクロヘキシルアミンの濃度を 10 倍にし、GC/MS の設定最高温度を 60 °C から 200 °C へと引き上げ、再度クロマトグラムを確認した。このクロマトグラムから、保持時間 4.5 分付近と 4.8 分付近の 2 か所で特異なピークが 2 つ確認できた。後者のピークは *m/z* の構成から *N,N*-ジクロロ-シクロヘキシルアミンであると推測された。また、なお還元剤との接触によりこれら 2 つのピークは消失した。

二級アミンであるピペラジンを塩素処理した際のトータルイオンクロマトグラム上には保持時間 6 分付近で特異なピークが確認でき、*m/z*=98, 100 から、塩素原子の存在が示唆されるが構造の推定には至らなかった。なおこのピークも還元剤の添加により消失した。

*N*-メチルピペリジンについては高濃度条件にて塩素処理を行った。得られたクロマトグラムから特異なピーク B と C を、還元剤を添加した場合のクロマトグラムから特異なピーク D をそれぞれ確認した。ピーク B はメチルアミンのピーク A と同様、保持時間 0.6 分付近で確認された。また、ピーク A, B の *m/z* の分布をそれぞれ比較すると、どちらも *m/z*=98, 99, 100, 101, 102, 103 が確認でき、それぞれのシグナル強度の比も類似している。また二つに共通して *m/z*=62, 63, 64 のピークを確認することができる。このことから、*N*-メチルピペリジンからも DCMA が生成していると考えられる。また、同じ生成物であれば生成物のピーク面積と内部標準溶液のピーク面積の比を考えることで生成量の比較をすることができる。メチルアミンと比較すると *N*-メチルピペリジンから生成される DCMA の生成量は約 8%であった。ピーク C は保持時間 3 分付近で確認できる。*m/z*=118 を確認することができたが、塩素の同位体を示唆するピークが確認できないため、塩素原子を含まない物質であると推測できるが、造推定には至らなかった。ピーク D は還元されないこととマススペクトルから、クロロホルムと推定された。

三級アミンである *N,N*-ジメチルアニリンを塩素処理した場合も、マススペクトルからメチルアミンや *N*-メチルピペリジンと同様にメチルジクロロアミンが生成していると判断された。メチルアミンと比較すすると、*N,N*-ジメチルアニリンから生成される DCMA の生成量は約 15%であった。

3,5-ジメチルピラゾールについては濃度を 10 倍にして塩素処理を行った。得られたクロマトグラムから特異なピークを確認した。*m/z*=164, 166, 168 のシグナルが確認でき、これは 3,5-ジメチルピラゾールの水素原子が二つの塩素原子に置換してできる物質の分子量と一致した。

以　上の結果から、一級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンの主要生成物のうちの一つはそれぞれ、アミノ基の水素が塩素に置換したジクロロ体であると推測した。塩素処理を行った場合にトリクロラミン濃度に比較して臭気強度が大きくなる物質から生成した生成物であること、窒素化合物であり、還元性があり、揮発性があることから、このジクロロ体はカルキ臭原因物質である可能性が高い。また、一級アミンであるメチルアミンだけでなく、三級アミンである *N*-メチルアミンおよび *N,N*-ジメチルアミンからもメチルジクロロアミンが生成していることが確認できた。なお、*N*-メチルピペリジン、*N,N*-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルピラゾールから、クロロホルムと推測できる還元性のない生成物が生成していた。

### 3.2.2 DPD 法による生成物の評価

DPD 法による結合塩素としての測定結果を表 13 に示す。左の遊離塩素濃度は DPD 吸光度法で求めたものであり、右の遊離塩素濃度は結合塩素濃度を求める際に算出したもので，単位はどちらも(mg-$Cl_2$/L）である。メチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピペラジンにおいて、ジクロラミンとして検出される濃度が著しく大きいことがわかった。塩素処理実験、高濃度塩素処理実験、一級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンの三物質からジクロロ体が生成していると推測したが、もしこれらの推測が正しければ、一級アミンを塩素処理した試料のジクロラミン（$NHCl_2$）濃度が高いことが予想される。モル濃度換算するとメチルアミンから 11 μM、エチルアミンからは 7.5 μM、シクロヘキシルアミンからは 4.9 μM のジクロラミンが生成しており、各物質の初期濃度が 5 μM であることを考えるとオーダーが一致しておりほとんどがジクロロ体に変化していると考えられる。以上よりメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンを塩素処理することで生成する生成物はジクロロ体であり、各物質のほとんどがジクロロ体へと変化していることから、カルキ臭の原因がこれらのジクロロ体である可能性が高い。

### 3.2.3 ２段階塩素処理によるアミン類の塩素処理生成物の制御

アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ピペラジン、*N,N*-ジメチルアニリンの 5 物質を対象に、通常の塩素処理をした場合と、2 段階塩素処理をした場合のトリクロラミンおよび各生成物の生成量の変化についてまとめたものを表 14 に示す。メチルアミンを塩素処理した際に生成したトリクロラミン生成量を基準 を 100 として、各トリクロラミン生成量を計算している。アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、ピペラジン、*N,N*-ジメチルアニリンそれぞれから生成したトリクロラミンに対して、2 段階塩素処理による減少効果が有効であり対象化合物によらずトリクロラミンに

対して有効であることが確認できた。一方、3.2.1 で述べた DCMA 等ジクロロ体には効果がない場合が多かった。

### 3.3 原水・浄水に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定

#### 3.3.1 GC/MS によるアミン類の測定結果

千葉県企業局の各浄水場の浄水（ちば野菊の里浄水場、栗山浄水場、柏井浄水場西側、柏井浄水場東側、北総浄水場、福増浄水場の 6 浄水）を対象に、2021 年 12 月～2022 年 3 月までの間に 4 回アミン類を測定したところ、メチルアミン、エチルアミン・ジメチルアミンについて各浄水から検出された。測定結果の平均を表 15 に示す。

各浄水場の浄水は、水源が異なることや、処理方法が異なることから、少なくとも千葉県企業局においては、浄水中にアミン類が普遍的に存在していると考えられた。小坂ら(2021)の報告に基づきアミン類の浄水臭気強度への寄与を推定すると、メチルアミン（全データ平均で 0.7 μg/L）が 1.5、エチルアミン・ジメチルアミン（全データ平均で 2.0 μg/L）はエチルアミンとすると 3.6、ジメチルアミンとすると 0.2 と計算された。

同様に、各アミン類濃度を臭気強度が等価になるアンモニア濃度として換算すると、メチルアミンが 1.4 μg/L、エチルアミン・ジメチルアミンはエチルアミンとすると 4.7 μg/L、ジメチルアミンとすると 0.3 μg/L となった。千葉県企業局の原水中のアンモニア濃度（2020 年度平均）は、江戸川で 50 μg/L、利根川で 80 μg/L、印旛沼で 60 μg/L、高滝ダムで 70 μg/L であることから、アミン類の浄水臭気強度への寄与はアンモニアに比べると低いと考えられた。

#### 3.3.2 新たな分析法によるエチルアミン・ジメチルアミンの分別定量

上述の通り、エチルアミン・ジメチルアミンについては、エチルアミンかジメチルアミンかで臭気への寄与が大きく異なることから、新たな分析法による分別定量を試みた。アミン類の蛍光誘導体化 HPLC 法では、一級アミン類のみ誘導体化し分析する方法がいくつかある。今回、フルオレスカミンを用いて蛍光誘導体化 HPLC 法によるエチルアミンの分析を試みた。

エチルアミンについて久保田ら(2019)の方法を参考に、以下の通り、フルオレスカミンにより蛍光誘導体化して、HPLC により分析した。試料水試料水 20 mL に酢酸緩衝液（pH 4.0）2 mL、0.2%フルオレスカミンアセトン溶液 4 mL を添加し 20 ℃ で 2 時間静置しアミン類を誘導体化した。誘導体化後に塩化ナトリウム 7 g、1 N 塩酸 1 mL を添加し C18 固相カラムで濃縮し、2 mL のメタノールで抽出して測定試料とした。

本分析法による定量範囲を検討するため、標準試料を表 16 の条件にて分析したところ、エチルアミンは 1 mg/L 程度が限界であり、今回目的とする感度を得ることはできなかった。今後より感度の高い手法による測定を検討する必要があると判断された。

### 3.4 臭気物質の浄水処理性に関する調査

#### 3.4.1 フェノール類

粉末活性炭処理の結果を図 10 に、高度浄水処理の結果を図 11 に示す。フェノール、クロロフェノール及びブロモフェノールのいずれにおいても、粉末活性炭、高度浄水処理共に処理性は良好であった。粉末活性炭処理では注入率 25 mg/L でどの物質も、概ね 100%除去された。また、フェノールよりもクロロフェノール、ブロモフェノールの方が若干除去性が高い傾向があった。高度浄水処理では、全ての物質がオゾン処理で 100%除去された。

### 3.4.2 1 級アミン（シクロヘキシルアミン）

粉末活性炭処理の結果を図 12、高度浄水処理の結果を図 13 に示す。臭気前駆物質であるシクロヘキシルアミンは粉末活性炭処理では殆ど除去できなかった。一方、高度浄水処理でもオゾン処理では殆ど除去されなかったが、新炭及び経年炭では 7 割以上除去された。臭気物質である *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは前駆物質よりも処理性が良く、粉末活性炭処理では注入率 25 mg/L で 100%除去された。また、高度浄水処理においても、オゾン処理で 100%除去された。*N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは 1～5 μg/L 程度でも臭気を感じるため、水源水質事故の際、原水のシクロヘキシルアミン濃度が 10 μg/L 以上となった場合は、高度浄水処理を行う場合でも、前塩素注入により *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換し、処理を行う方が効果的と考えられた。

### 3.4.3 その他（トリハロゲン化アニソール類）

トリクロロアニソール及びトリクロロアニソール（図 14）は食品科学分野においては代表的なかび臭原因物質であり、木材の防腐剤等で使用される 2,4,6-トリクロロフェノールや 2,4,6-トリブロモフェノールにかび等の微生物が作用することで生成する。これらは塩素処理により生成する物質ではないが、今回、併せて調査を実施した。結果を図 15 及び図 16 に示す。トリクロロアニソールの処理性は良好で、粉末活性炭処理では注入率 5 mg/L でほぼ 100%除去可能であった。また、高度浄水処理ではオゾン処理では 5 割程度しか除去できなかったが、新炭及び経年炭処理後は水温に関わらずほぼ 100%除去された。

## D. 結論

1. 新潟市の 2 つの浄水場にて TPN と臭気強度の関係を調べたところ、TPN が低い場合は、臭気強度が 70 を超えるような高い臭気が観察されることはなく、TPN をカルキ臭の管理に用いることができる可能性が示された。
2. GC/MS 解析と標準品を用いた GC/O により、水道原水を塩素処理することにより生成されたベンズアルデヒドは、塩素処理水のカルキ臭に寄与していたことが示された。
3. アンケート調査により、水道事業体では、臭気と臭気強度のいずれも塩素臭以外の臭気を対象としていたが、臭気の場合は残留塩素を消去せずに、臭気強度の場合は消去していると事業体と消去していない事業体があった。臭気強度について、残留塩素を消去していない事業体では、臭気の場合と同様に検査員の経験を基に評価が行われていた。一方、残留塩素を消去している事業体では、臭気強度の評価に際し、塩素臭の影響は無いと考えられるが、塩素処理によって生成した臭気のうち、用いた還元剤によって消失されない臭気があった場合には臭気強度に含まれていると推察された。
4. 文献調査により、一部のカルキ臭原因物質は質量分析計、比色法等により分析可能であり、また、TPN といった総合指標も提案されていることがわかった。また、カルキ臭原因物質やカルキ臭前駆物質の低減策として、活性炭処理、オゾン処理、紫外線処理、イオン交換処理が検討され、原因物質と前駆物質の両方に有効な場合、一方に有効な場合があった。一部のカルキ臭原因物質は、塩素処理条件の変更によっても低減可能であった。

5. 一級アミンであるメチルアミン、エチルアミン、シクロヘキシルアミンのほとんどがジクロロ体へと変化していることがわかった。物質のほとんどがジクロロ体へと変化していることから、これらのジクロロ体がカルキ臭原因物質原因物質である可能性が高い。三級アミンである *N*-メチルピペリジンと *N,N*-ジメチルアニリンそれぞれを塩素処理した生成物から，DCMA とみられる物質の生成を確認した。生成量はメチルアミンに比較して少ないものの、三級アミンからジクロロ体の生成を確認できたことは，三級アミンと塩素の反応経路を解明するための手がかりになると期待される。今回対象とした窒素化合物については、トリクロラミン生成量の低減に対して 2 段階塩素処理が有効であることが確認できた。また、メチルアミン、エチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリンそれぞれを塩素処理した際に生成されるジクロロ体の生成量の低減に対しては、2 段階塩素処理の効果が小さいことがわかった。
6. 千葉県企業局の各浄水場浄水に含まれるアミン類を誘導体化 GC/MS 法により分析したところ、メチルアミン、エチルアミン・ジメチルアミンが検出された。検出されたアミン類は、水源、処理方法によらず各浄水場の浄水から検出されたことから、千葉県企業局においては浄水中にアミン類が普遍的に存在していると考えられた。アミン類による浄水臭気強度への寄与を推定したところ、メチルアミンは1.5程度であった。エチルアミン・ジメチルアミンは、臭気強度への寄与がエチルアミンであれば 3.6、ジメチルアミンであれば 0.2 と物質により大きく異なる結果となった。
7. 臭気物質の浄水処理性を室内実験で調べたところ、フェノール類とトリハロゲン化アニソール類は、オゾン－活性炭処理によりほぼ完全な除去が期待できたのに対し、臭気前駆物質であるシクロヘキシルアミンは70%～程度の除去に留まった。一方、シクロヘキシルアミンから塩素との反応で生成される臭気物質である *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンは、粉末活性炭、あるいはオゾン処理でほぼ完全に除去できた。よって、水源水質事故により、原水のシクロヘキシルアミン濃度が高くなった場合には、高度浄水処理を行う場合でも、前塩素注入により *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミンへ変換し、処理を行うことが効果的であると考えられた。

## E. 参考文献


Bauer, R. C. and Snoeyink, V. L (1973) Reactions of chloramines with active carbon, *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **45**, 2290–2301.

Bridgewater, L. (ed.) (2012) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition. APHA, AWWA, and WEF.

Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V. and Laplanche, A (2009) Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere*, **77**, 1035–1042.

Echigo, S., Itoh, S., Ishihara, S., Aoki, Y. and Hisamoto, Y. (2014) Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and

ion-exchange treatments, *Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, **63**(2), 106–113.

Guo, Y., Yang, Q., Xu, J., Bai, X., Han, Q., Nie, J., Zhang, L., Li, H., Gao, H., Zhou, W. F. and Li, J. (2021) Formation of organic chloramines during chlorination of 18 compounds, *Water Res*., **204**, 117570.

How, Z. T., Busetti, F., Linge, K. L., Kristiana, I., Joll, C. A. and Charrois, J. W. A. (2014) Analysis of free amino acids in natural waters using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1370**, 135–146.

How, Z. T., Linge, K. L., Busetti, F. and Joll, C. A. (2016) Organic chloramines in drinking water: An assessment of formation, stability, reactivity and risk, *Water Res*., **93**, 65–73.

Hu, W., Lauritsen, F. R. and Allard, S. (2021) Identification and quantification of chloramines, bromamines and bromochloramine by Membrane Introduction Mass Spectrometry (MIMS), *Sci. Total Environ*., **751**, 142303.

Giles, M. A. and Danell, R. (1983) Water dechlorination by activated carbon, ultraviolet radiation and sodium sulphite—a comparison of treatment systems suitable for fish culture, *Water Res*., **17**, 667–676.

Kim, B. R., Schmitz, R. A., Snoeyink, V. L. and Tauxe, G. W. (1977) Analysis of models for dichloramine removal by activated carbon in batch and packed-bed reactors using quasilinearization and orthogonal collocation method, *Water Res*., **12**, 317–326.

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

Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, **10**, 23–29.

Lee, W. and Westerhoff, P. (2009) Formation of organic chloramines during water disinfection – chlorination versus chloramination, *Water Res*., **43**, 2233–2239.

Li, J. and Blatchley III, E. R. (2009) UV photodegradation of inorganic Chloramines, *Environ. Sci. Technol*., **43**, 60–65.

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

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

Shang, C. and Blatchley, III E. R. (1999) Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS. *Environ. Sci. Technol*., **33**, 2218–2223.

Shulga, I., Devi, P. and Dalai, A. K. (2021) Photodecay of inorganic chloramines and disinfection by-products in synthetic and brine solution using UV irradiation, *J. Water Process Eng*., **40**, 101807.

Soltermann, F., Widler, T., Canonica, S. and von Gunten, U. (2014a) Comparison of a novel extraction-based colorimetric (ABTS) method with membrane introduction mass

spectrometry (MIMS): Trichloramine dynamics in pool water, *Water Res*., **58**, 258–268.

Soltermann, F., Widler, T., Canonica, S. and von Gunten, U. (2014b) Photolysis of inorganic chloramines and efficiency of trichloramine abatement by UV treatment of swimming pool water, *Water Res*., **56**, 280−291.

Suidan, M. T., Snoeyink, V. L. and Schmitz, R. (1977) A. Reduction of aqueous free chlorine with granular activated carbon—pH and temperature effects, *Environ. Sci. Technol*., **11**, 785–789.

Yue, E., Yang, Q., Guo, Y., Lian, L., Li, J. and Blatchley III, E.R. (2019) $CH_3NCl_2$ formation from chlorination of carbamate insecticides, *Environ. Sci. Technol*., **53**, 13098–13106.

Zhang, H., Ren, S., Yu, J. and Yang, M. (2012) Occurrence of selected aliphatic amines in source water of major cities in China, *J. Environ. Sci*., **24**, 1885–1890.

川口佳彦 (2015) 水道水中の極低濃度遊離塩素測定法とカルキ臭に由来する臭気強度推定法の開発, 京都大学博士論文.

久保田晶子, 藤井良昭, 加賀岳朗, 西村一彦, 上野健一 (2019) フルオレスカミン誘導体化 HPLC 法による食品中の不揮発性アミン類分析法, *食品衛生学雑誌*, **60**(3), 61–67.

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

小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏 (2015) トリクロラミン生成能におよぼすオゾン処理の影響, *土木学会論文集 G（環境）*, **71**（7）, III_361–III_369.

小坂浩司, 施昊, 松本創, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2021) 塩素処理による含窒素化合物由来のカルキ臭生成特性, *土木学会論文集 G（環境）*, **77**（7）, III_261–III_268.

佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Songkeart Phattarapattamawong, 村田道拓, 小坂浩司 (2009) 極低濃度域カルキ臭原因物質のイオン交換法による制御, *環境工学研究論文集*, **46**, 225–232.

佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 小坂浩司 (2011) 塩素処理水の臭気に対するカルキ臭原因物質の寄与, *土木学会論文集 G（環境）*, **67**（7）, III_41–III_49.

重枝孝明, 橋本英樹, 山腰修蔵, 拝島崇 (2011) 平成 21 年度冬期の東京都水道局朝霞浄水場高度浄水処理系のトリクロラミン対策, 第 62 回全国水道研究発表会講演集, 616–617.

清宮佳幸, 安田英幸, 篠原成子, 植田雄大, 小坂浩司, 浅見真理 (2017) 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.

施昊 (2019) 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭原因物質の指標としての妥当性評価, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文.

田中利昭, 増子敦, 尾崎勝, 佐藤親房 (2010) クロラミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用, *水道協会雑誌*, **909**, 2–12.

（公社）日本水道協会 (2021) 上水試験方法 2020 年版, （公社）日本水道協会, 東京.

久本祐資, 中村怜奈, 小坂浩司, 越後信哉, 大河内由美子, 浅見真理, 伊藤禎彦 (2011) 水道原水中のアミノ酸の存在実態, *土木学会論文集 G（環境）*, **67**, III_23–III_30.

益﨑大輔, 田中航也, 平林達也 (2015) 浄水中の塩素臭低減化技術—粒状炭・低圧

紫外線処理によるトリクロラミンの分解—, *水道協会雑誌*, **84**(4), 2–13.
松井佳彦 (2021) 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究, 令和2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）総括研究報告書.
柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子 (2009) 臭気強度（TON）の測定における三点比較法の適用, *水道協会雑誌*, **78**（1）, 2-12.

.

## F. 健康危機情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

1) 小坂浩司, 施昊, 松本創, 越後信哉, 伊藤禎彦 (2021) 塩素処理による含窒素化合物由来のカルキ臭生成特性, *土木学会論文集 G（環境）*, **58**, III_261–III_268.

### 2. 学会発表

なし

## H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

1. 特許取得
   なし
2. 実用新案特許
   なし
3. その他
   なし

表 1. 塩素処理試料の GC/O 結果 表中の数字は各臭気が感知された頻度 (%)（松井, 2021）

| | GC保持時間, min 開始 | 終了 | 臭気の印象 | A | B | C | D | E | F | G | H | 全体 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| #1 | 2.7 | 2.8 | 有機系 | 0 | 8 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 | 8 | 3 |
| #2 | 3.5 | 3.6 | 微弱 | 17 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 4 |
| #3 | 4.5 | 4.6 | 微弱 | 8 | 33 | 8 | 17 | 8 | 0 | 8 | 0 | 10 |
| #4 | 5.3 | 5.4 | ビニール | 42 | 8 | 0 | 0 | 0 | 25 | 25 | 0 | 13 |
| #5 | 5.8 | 5.9 | 錆 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 8 | 0 | 2 |
| #6 | 6.1 | 6.2 | フルーツ | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 8 | 8 | 3 |
| #7 | 7.1 | 7.2 | 甘い・砂糖 | 25 | 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 6 |
| #8 | 7.6 | 7.8 | カビ/雑巾 | 8 | 0 | 8 | 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| #9 | 8.4 | 8.5 | パン/すっぱい | 0 | 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 8 | 5 |
| #10 | 9.2 | 9.5 | マジック・シンナー | 50 | 33 | 25 | 50 | 33 | 17 | 0 | 25 | 29 |
| #11 | 9.8 | 9.9 | ゴム | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 25 | 25 | 0 | 6 |
| #12 | 10.4 | 10.5 | 鉄・血 | 8 | 0 | 8 | 8 | 8 | 17 | 25 | 25 | 13 |
| #13 | 10.8 | 10.9 | 雑巾 | 25 | 0 | 0 | 8 | 17 | 0 | 0 | 17 | 8 |
| #14 | 11.4 | 11.5 | 牛乳 | 25 | 0 | 0 | 0 | 8 | 42 | 25 | 0 | 13 |
| #15 | 12.1 | 12.1 | 微弱 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 25 | 0 | 4 |
| #16 | 12.3 | 12.4 | 微弱 | 0 | 8 | 0 | 8 | 8 | 17 | 0 | 0 | 5 |
| #17 | 13.2 | 13.3 | 有機系・甘い | 33 | 8 | 0 | 8 | 25 | 42 | 67 | 25 | 26 |
| #18 | 14.3 | 14.4 | 微弱 | 17 | 0 | 0 | 25 | 0 | 8 | 17 | 17 | 10 |
| #19 | 15.1 | 15.2 | 微弱 | 0 | 17 | 0 | 17 | 0 | 0 | 8 | 0 | 5 |
| #20 | 15.5 | 15.6 | 錆 | 8 | 8 | 0 | 0 | 8 | 8 | 0 | 0 | 4 |
| #21 | 16.0 | 16.1 | すっぱい | 0 | 8 | 0 | 0 | 17 | 8 | 8 | 0 | 5 |
| #22 | 17.1 | 17.2 | けむたい | 8 | 25 | 0 | 17 | 0 | 0 | 8 | 8 | 8 |
| #23 | 19.1 | 19.2 | 微弱/甘い | 17 | 8 | 0 | 0 | 25 | 8 | 0 | 0 | 7 |
| #24 | 20.2 | 20.3 | 微弱 | 25 | 0 | 17 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 6 |
| #25 | 21.2 | 21.3 | いやなにおい | 0 | 17 | 0 | 0 | 8 | 0 | 8 | 8 | 5 |
| #26 | 24.3 | 24.4 | ゴム | 17 | 0 | 8 | 17 | 8 | 0 | 8 | 0 | 7 |

表 2 GC/MS の分析条件

| | |
|---|---|
| 分析機器 | GCMS-QP2010（島津） |
| 注入口温度 | 290 °C |
| 注入法 | スプリットレス |
| カラム | DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) |
| キャリアガス流量 | 1.5 mL/min |
| 昇温条件 | 120 °C (3 min)-220 °C (5 °C/min)-290 °C (10 °C/min)-290 °C (5 min) |
| イオン源温度 | 230 °C |

表 3. 各アミン類の分析条件

| 物質名 | 保持時間 | 分子量 | 定量イオン（m/z） |
|---|---|---|---|
| エチルアミン | 9.99 | 185 | 185 |
| ジメチルアミン | 10.01 | 185 | 185 |
| メチルアミン | 10.76 | 171 | 171 |
| i-プロピルアミン | 11.54 | 199 | 184 |
| t-ブチルアミン | 12.54 | 213 | 198 |
| ジエチルアミン | 12.65 | 213 | 213 |
| n-プロピルアミン | 13.62 | 199 | 199 |
| sec-ブチルアミン | 13.69 | 213 | 184 |
| n-ブチルアミン | 15.76 | 213 | 170 |
| ピペラジン | 17.92 | 366 | 224 |
| ジメチルアミン-d6 | 9.90 | 191 | 191 |

エチルアミンとジメチルアミンは混合物として評価

※　確認イオンは各アミン共通で *m/z* 77 と *m/z* 141

※　エチルアミンとジメチルアミンは保持時間がほとんど同じで、定量イオン、確認イオンも同じ事から、今回の分析条件では分別定量できないため、昨年度と同様にジメチルアミンの標準液を用いて、これら 2 物質の混合物（以下、エチルアミン・ジメチルアミン）として評価した。

表 4. 調査対象物質

| 区分 | 調 査 物 質 | | 臭気の種類 | 添加濃度 |
|---|---|---|---|---|
| | 前駆物質 | 塩素処理生成物 | | |
| フェノール類 | フェノール | クロロフェノール、ブロモフェノール（2-, 4-）<br>ジクロロフェノール、ジブロモフェノール（2,4-, 2,6-）<br>トリクロロフェノール、トリブロモフェノール（2,4,6-） | 溶剤臭 | 0.05 mg/L |
| 1級アミン類 | シクロヘキシルアミン | *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミン | 消毒臭（玉ねぎ臭） | 1 mg/L (前駆物質)<br>0.1 mg/L (生成物) |
| その他 | ― | トリクロロアニソール、トリブロモアニソール（2,4,6-） | かび臭 | 100 ng/L |

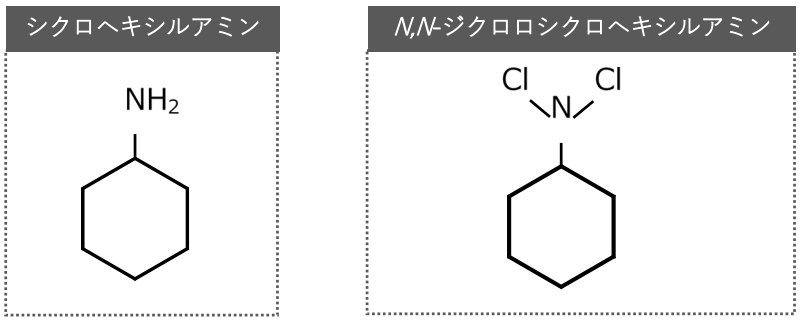



図 1. 本研究で用いた 1 級アミン類の構造図

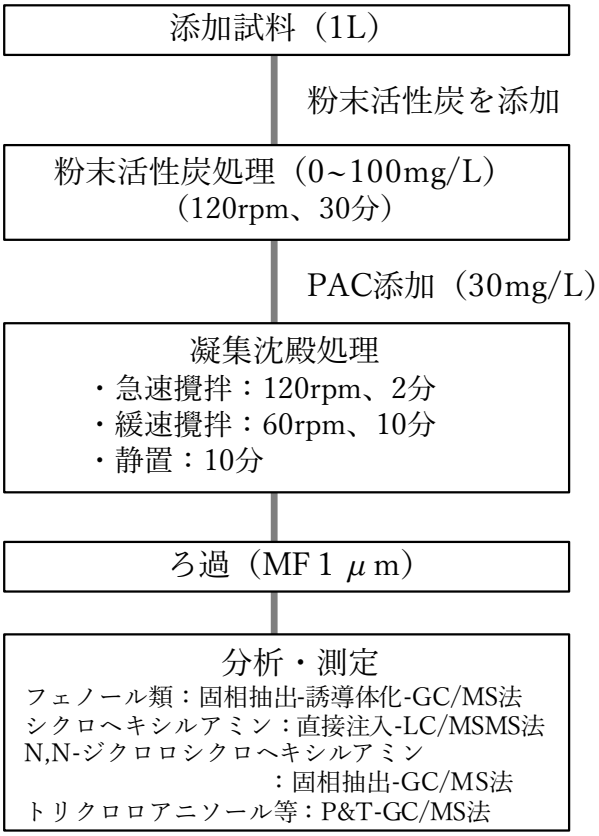



図 2. 粉末活性炭処理の調査フロー

表 5. 10 mg/L の *N,N*-ジクロロシクロヘキシルアミン溶液の調製方法

| | |
|---|---|
| (1) | 東京都水道局浄水場沈殿水 1 L に残留塩素濃度が 15 mg/L になるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加 |
| (2) | (1)の溶液にシクロヘキシルアミン 10 mg を添加し、攪拌後、密栓をして室温にて 1 時間静置 |

図 3. 小型高度浄水処置装置

表 6. 高度浄水処理の調査方法

| | |
|---|---|
| オゾン処理 | オゾン注入率 1 mg/L<br>向流三段方式、接触 12 分、滞留 10 分 |
| BAC 処理 | 新炭と経年炭（4 年使用炭）の 2 タイプ<br>SV4 |
| 水温条件 | 高水温と低水温の 2 段階 |

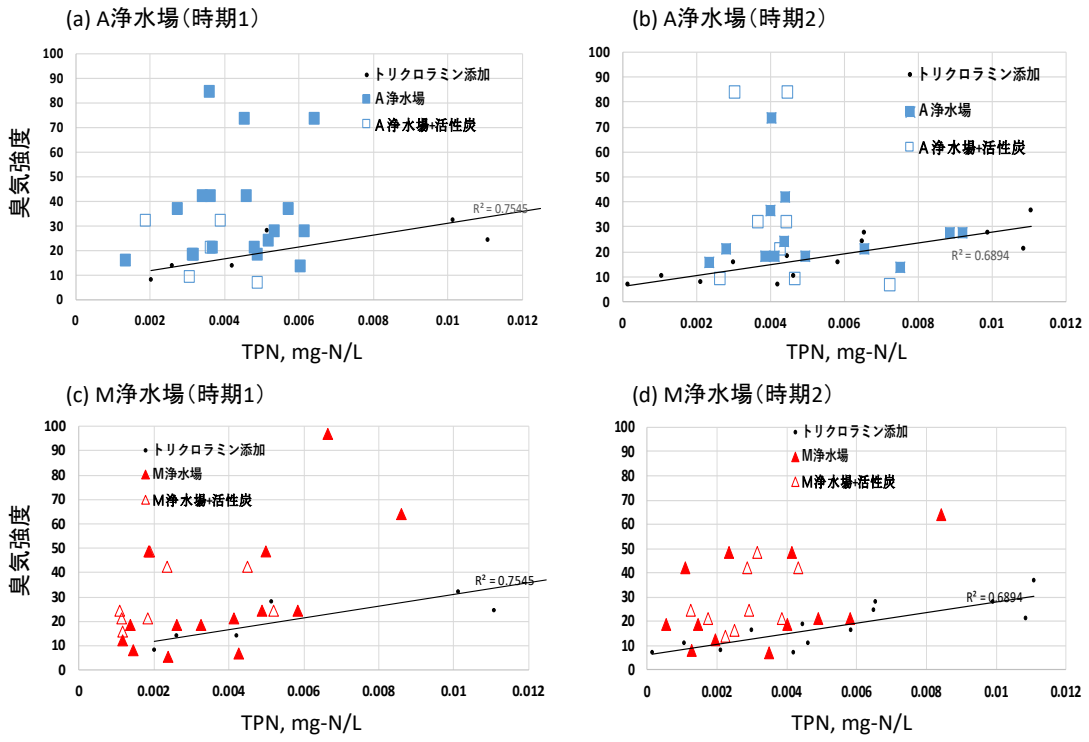



図 4.　新潟市の水道水における TPN と臭気強度の関係

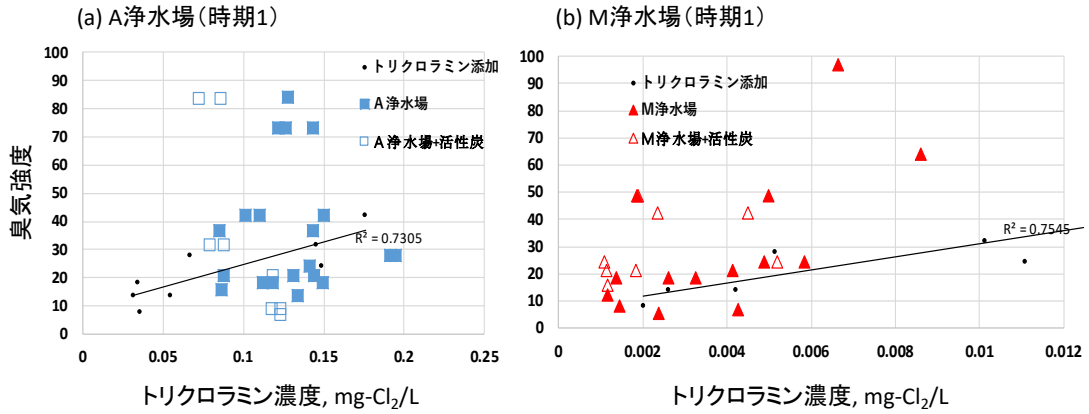



図 5.　新潟市の水道水におけるトリクロラミンと臭気強度の関係

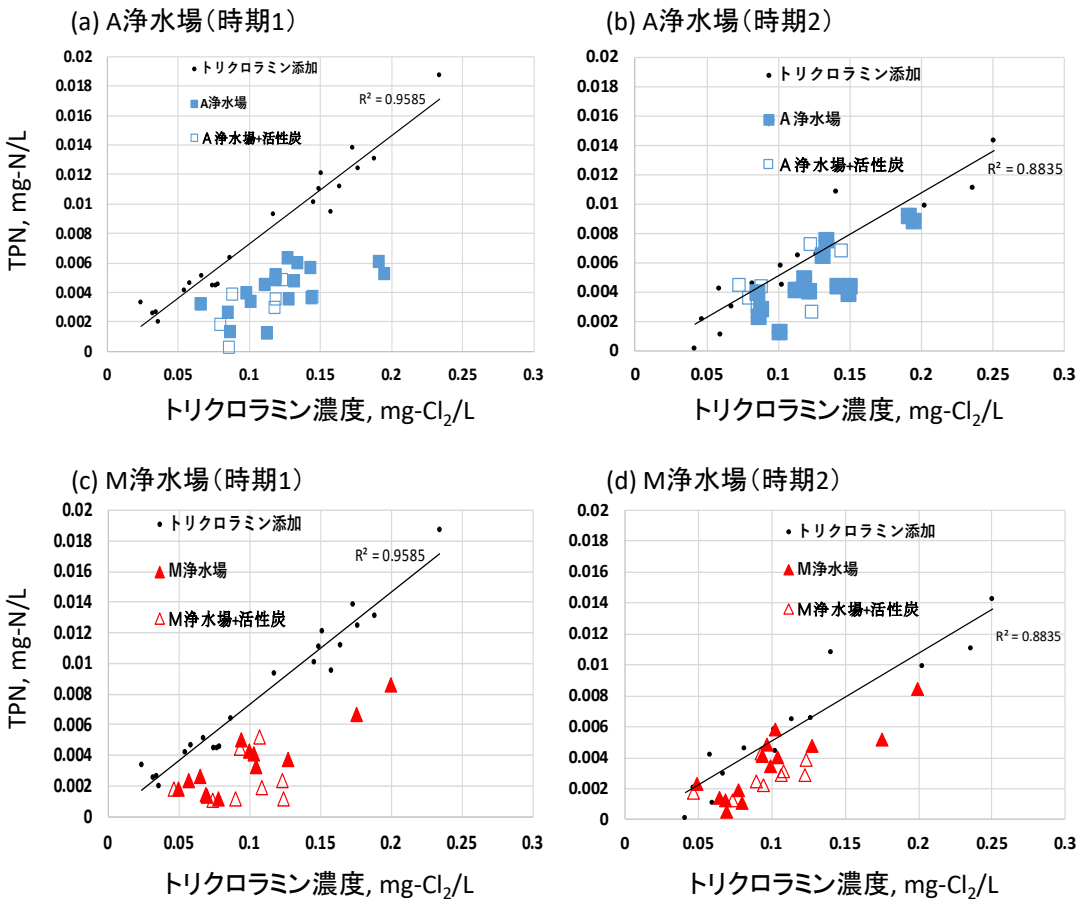



図 6.　新潟市の水道水におけるトリクロラミンと TPN の関係

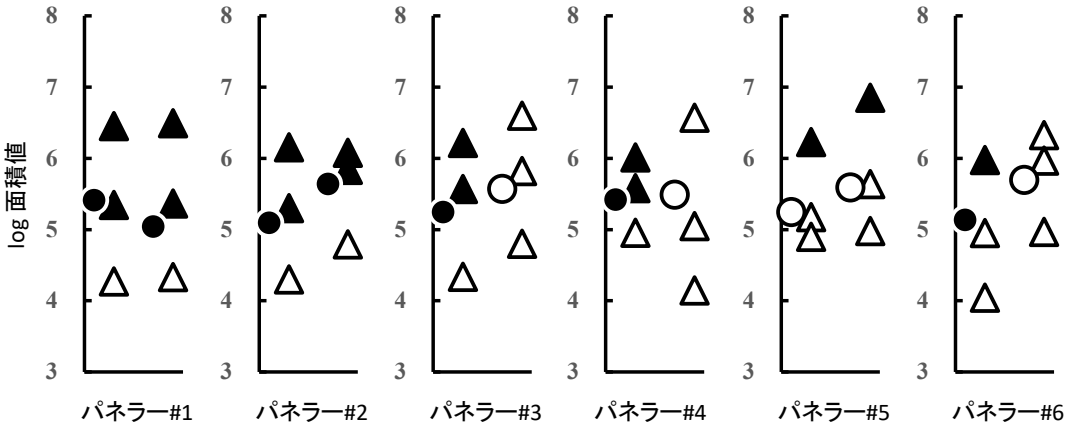



図 7.　臭気#10（GC 保持時間 9.2～9.5 min）とベンズアルデヒド標準品との臭気感知の比較
塩素処理試料 臭気感知あり● なし○，標準品 臭気感知あり▲ なし△

表 7. 臭気の検査で無臭味水として、何を用いていますか

| | |
|---|---|
| 超純水 | 11 |
| 超純水＋活性炭 | 3 |
| 超純水＋沸騰・冷却 | 1 |
| 水道水＋活性炭カラム（浄水器含） | 4 |

表 8. 臭気の検査での加温温度は何度ですか

| | |
|---|---|
| 40～50 ºC | 7 |
| 45 ºC | 5 |
| 47 ºC | 1 |
| 48 ºC | 1 |
| 50 ºC | 5 |

表 9. 臭気の検査で塩素臭以外の臭気を、どのように判別して評価していますか

| | |
|---|---|
| 経験（残塩消去剤添加比較無し） | 10 |
| 経験（残塩消去剤添加比較有り） | 5 |
| 経験（必要に応じて残塩消去剤添加比較有り） | 4 |

表 10. 臭気強度の検査で残留塩素は消去していますか

| | |
|---|---|
| 常にしている | 10 |
| している場合としていない場合がある | 4 |
| していない | 5 |

表 11. 臭気強度の検査で残留塩素を常に消去している場合、残留塩素の消去剤は何を用いていますか

| | |
|---|---|
| アスコルビン酸ナトリウム | 13 |
| 残塩 1 mg に対して 0.01〜0.02 g | 5 |
| 100〜200 mg/L | 2 |
| 20〜50 mg/L | 2 |
| 数 mg/L | 3 |
| 数かけら/100 mL | 1 |
| 亜硫酸ナトリウム | 1 |
| 100〜200 mg/L | 1 |

表 12. 臭気強度の検査で残留塩素を消去する場合としない場合があるとき、その判断は、どのように行っていますか

| | |
|---|---|
| カルキ臭の強弱 | 2 |
| カルキ臭以外の臭気の有無 | 1 |
| 検査員の経験 | 1 |

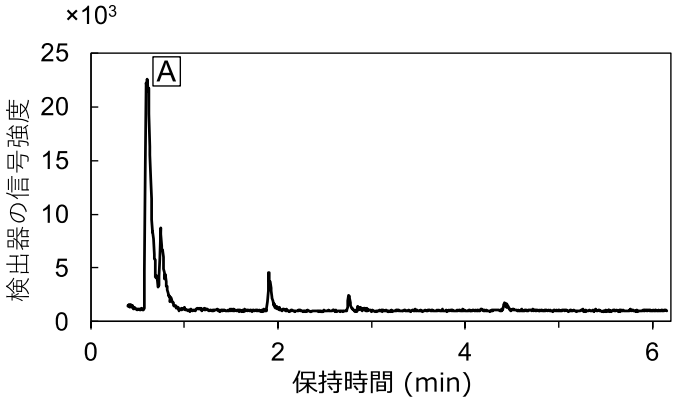
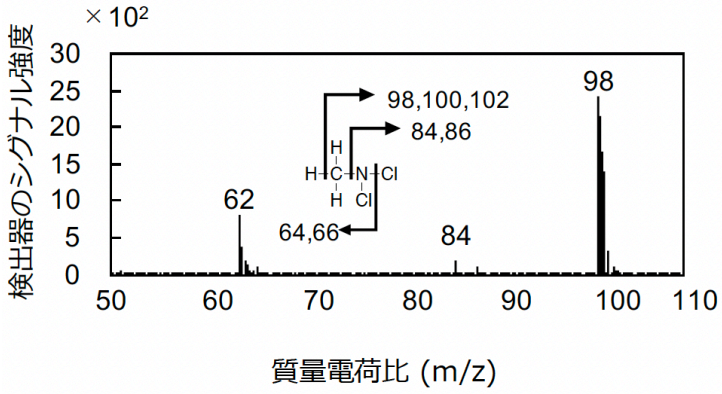



図 8.　メチルアミンの塩素処理生成物トータルイオンクロマトグラム




| m /z | 強度 |
|---|---|
| 62 | 807 |
| 63 | 372 |
| 64 | 363 |
| 84 | 187 |
| 86 | 99 |
| 98 | 2428 |
| 99 | 2163 |
| 100 | 1659 |
| 101 | 1406 |
| 102 | 328 |
| 103 | 231 |

図 9.　ピーク A のマススペクトルと主要な質量電荷比におけるシグナル強度

表 13. 反応後の結合塩素濃度

| | 遊離塩素 吸光(mg-Cl2/L) | 遊離塩素 滴定(mg-Cl2/L) | モノクロラミン 滴定(mg-Cl2/L) | ジクロラミン 滴定(mg-Cl2/L) |
|---|---|---|---|---|
| アンモニウムイオン | 1.1 | 0.96 | 0.03 | 0.12 |
| メチルアミン | 0.9 | 0.81 | 0.05 | 0.75 |
| エチルアミン | 0.9 | 0.76 | 0.03 | 0.53 |
| シクロヘキシルアミン | 1.0 | 0.88 | 0.03 | 0.35 |
| ピペラジン | 1.1 | 0.94 | 0.13 | 0.84 |
| グアニジン | 1.1 | 0.95 | 0.02 | 0.09 |
| N-メチルピペラジン | 1.2 | 1.11 | 0.12 | 0.04 |
| N,N-ジメチルアニリン | 1.1 | 1.13 | 0.09 | 0.16 |
| 3,5-ジメチルピラゾール | 1.1 | 1.15 | 0.26 | 0.06 |

表 14. ２段階塩素処理によるアミン類の塩素処理生成物の変化

| | | $NCl_3$生成量 (m/z=51±0.4) | |
|---|---|---|---|
| アンモニア | 通常塩素処理 | 100 | |
| | 2段階塩素処理 | 51.4 | |
| | | | (m/z=98±0.4)生成量 |
| メチルアミン | 通常塩素処理 | 70.3 | 100 |
| | 2段階塩素処理 | 9.6 | 98.5 |
| | | | (m/z=51±0.4)生成量 |
| エチルアミン | 通常塩素処理 | 59.0 | 100 |
| | 2段階塩素処理 | 2.2 | 79.9 |
| | | | (m/z=98±0.4)生成量 |
| ピペラジン | 通常塩素処理 | 55.0 | 100 |
| | 2段階塩素処理 | 12.4 | 46.4 |
| | | | (m/z=98±0.4)生成量 |
| N,N-ジメチルアニリン | 通常塩素処理 | 10.4 | 100 |
| | 2段階塩素処理 | 0 | 89.8 |

表 15. 各浄水場の水源・処理方法と浄水中アミン類の検出状況

単位 μg/L

| | 野菊 | 栗山 | 柏井東側 | 柏井西側 | 北総 | 福増 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 水源 | 江戸川 | | 印旛沼 | 利根川 | | 高滝ダム |
| 処理法 | 高度 | 通常 | 高度 | 通常 | 通常 | 高度 |
| メチルアミン | 0.7 | 0.9 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 0.4 |
| エチルアミン・ジメチルアミン | 2.5 | 2 | 1.6 | 2.1 | 2.3 | 1.6 |

※ 記載のないアミン類は定量下限値（0.2 μg/L）未満

表 16. HPLC の分析条件

| | |
|---|---|
| 分析機器 | LC-20A（島津） |
| カラム | Inertsil ODS-4 4.6 mm × 150 mm × 5 μm（ジーエルサイエンス） |
| 蛍光検出器 | 励起 395 nm、蛍光 480 nm |
| 移動相 | 10 mM 酢酸水溶液、メタノール |

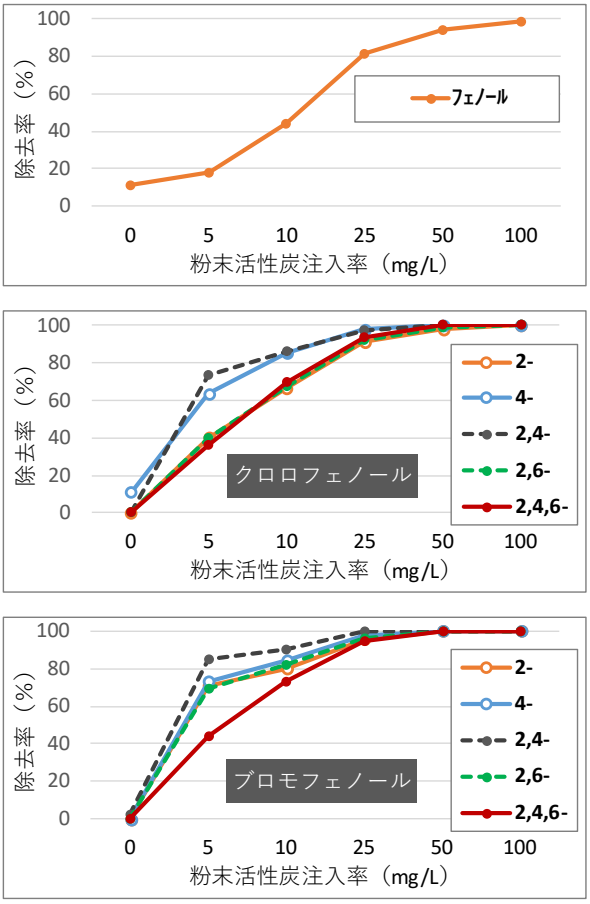



図 10.　粉末活性炭処理によるフェノール類の除去率

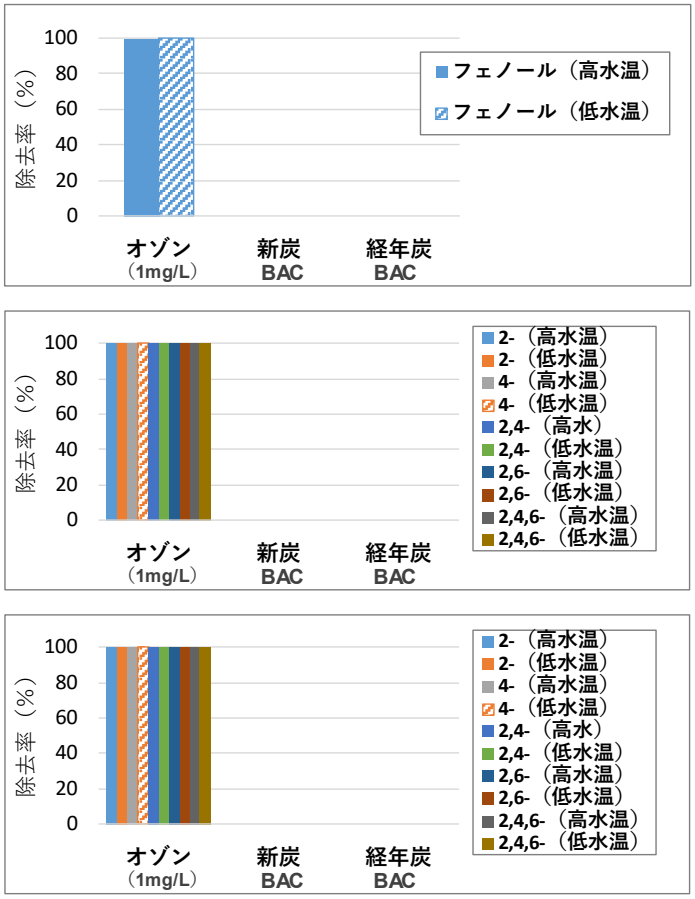



図 11.　高度浄水処理によるフェノール類の除去率（なお、いずれの物質もオゾン処理で完全に除去されたため、BAC 処理での除去率は評価できなかった）

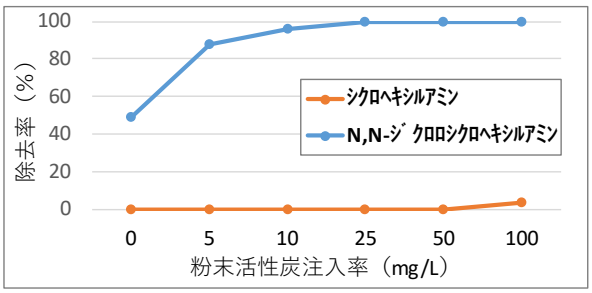



図 12.　粉末活性炭処理による 1 級アミン類の除去率

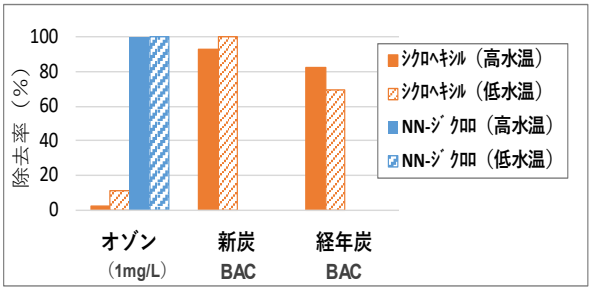



図 13.　高度浄水処理による 1 級アミン類の除去率

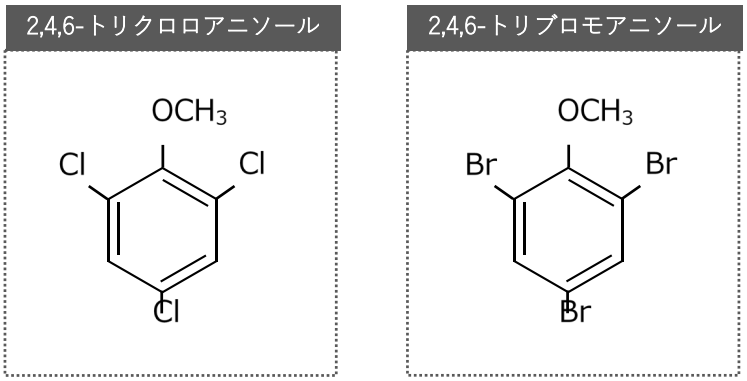



図 14. 本研究で用いたトリハロゲン化アニソール類の構造図

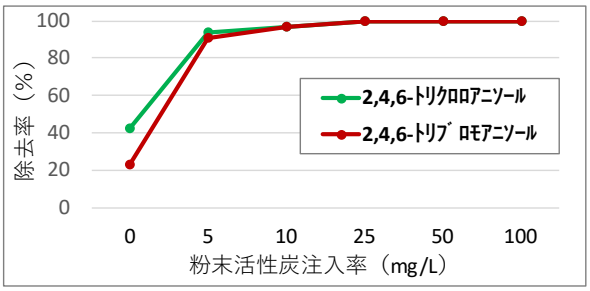



図 15.　粉末活性炭処理によるトリハロゲン化アニソール類の除去率

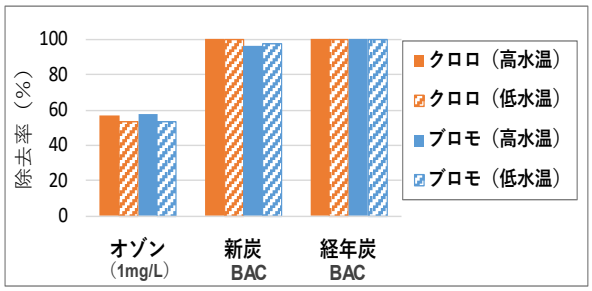



図 16.　高度浄水処理によるトリハロゲン化アニソール類の除去率

令和 3 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

# 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究
## －リスク評価管理－


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　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　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 3 室 主任研究員
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　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　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
研究協力者　小野 敦　国立医薬品食品衛生研究所･安全性予測評価部･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･安全性予測評価部･客員研究員
研究協力者　江馬 眞　国立医薬品食品衛生研究所･安全性予測評価部･客員研究員
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･協力研究員
研究協力者　馬野 高昭　国立医薬品食品衛生研究所･安全性予測評価部･第 3 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 3 室 研究員
研究協力者　重田 善之　国立医薬品食品衛生研究所･安全性予測評価部･第 3 室 研究員
研究協力者　村田 康允　国立医薬品食品衛生研究所･安全性予測評価部･第 3 室 研究員
研究協力者　広瀬 望　国立医薬品食品衛生研究所･安全性予測評価部･第 3 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
研究協力者　大畑 秀雄　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

本研究では、浄水中に混入し得る化学物質を適切に管理するための評価手法を検討することを目的とし、国内外で関心の高い物質であるペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）の水道水中の目標値の試算を行うこととした。PFOS 及び PFOA は令和 2 年 4 月より水道水質基準等における位置づけが「要検討項目」から「水質管理目標項目」に変更され、PFOS 及び PFOA の量の和として 0.00005mg/L（50 ng/L）以下という目標値が暫定的に適用されている。本研究では、①PFOS 及び PFOA の最新の毒性情報を収集整理し、キースタディ候補の選定を行い、②生理学的薬物動態(PBPK) モデルの構築を行い、③ヒト等価量からの目標値の試算を行った。

① PFOS はラットの混餌投与で発生毒性影響が認められた 2 世代試験をキースタディとし、NOAEL：0.1 mg/kg/day を参照用量導出の POD（Point of Departure）とした。PFOA は妊娠マウスに 17 日間強制経口投与し、発生毒性影響が認められた発生毒性試験をキースタディとし、LOAEL：1 mg/kg/day を参照用量導出の POD とした。

② PFOS 及び PFOA のキースタディについて、POD における平均内部曝露量を、PBPK モデルを用いて計算した結果、PFOS：7.3 mg/L 及び PFOA：38.9 mg/L と推定された。

③ PFOS 及び PFOA の内部曝露量をヒト等価量に換算した結果、使用するヒトの半減期の値に応じて、PFOS : $5.9\times10^{-4}$ mg/kg/day～$1.9\times10^{-3}$ mg/kg/day 及び PFOA : $8.4\times10^{-4}$～$2.5\times10^{-2}$ mg/kg/day となった。これらのヒト等価量を用いて参照用量を算出した結果は、PFOS：$2.0\times10^{-5}$ mg/kg/day～$6.3\times10^{-5}$ mg/kg/day、PFOA：$2.8\times10^{-6}$ mg/kg/day～$8.4\times10^{-5}$ mg/kg/day となった。現状で得られるヒトの半減期の値を用いて水道水中の目標値を試算すると PFOS：50～158 ng/L、PFOA：7～210 ng/L となった。

我々の研究結果により、PFOS 及び PFOA の現在の暫定目標値を含む範囲の目標値となることが示されたが、今後半減期や疫学情報などのヒトにおける知見が集積される事によって、より精度の高い目標値の算出が可能となると考えられた。

A. 研究目的

本研究では、浄水中に混入し得る化学物質を適切に管理するための評価手法を検討することを目的とし、国内外で関心の高い物質を対象として最新の評価手法を用いた評価値の試算を行うこととした。ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）は、一部の水源で検出されかつ体内からの消失速度が遅く毒性影響が高いことから、日本国内における関心も高まっている。PFOS 及び PFOA は令和 2 年 4 月より水道水質基準等における位置づけが「要検討項目」から「水質管理目標項目」に変更され、PFOS 及び PFOA の量の和として 0.00005 mg/L (50 ng/L)以下という目標値が暫定的に適用されている。PFOS 及び PFOA の消失半減期については、種間及び性別に対し数桁の違いがあると推定されている。こうした体内動態の違いは、同じ内部曝露量に到達するために必要な外部曝露用量の違いを生み出す。毒物学的エンドポイントが化学物質の内部濃度に依存すると仮定すると、種差による内部曝露量を考慮して外部曝露量を評価する必要がある。 動物試験結果と利用可能な薬物動態モデルを使用する事により、飽和腎吸収、投与期間、平均血清濃度及び消失に基づいて、ヒトの評価値を計算することが可能となると考えられる。本研究では、PFOS 及び PFOA の毒性情報を整理し、PBPK モデルを用いた評価値（目標値等）の導出方法の適用について検討を行うこととした。

B. 研究方法

①キースタディ候補の選定

目標値の算出を試みるため、PFOS 及び PFOA の経口曝露による毒性情報についてキースタディ候補の選定を行った。動物試験の毒性情報は国内外の評価書を情報源とし、亜慢性毒性、慢性毒性、生殖発生毒性（発達神経毒性を含む）、免疫毒性のエンドポイントで整理し各エンドポイントのキースタディとなりうる情報を抽出した。一方、疫学情報は EFSA（2018、2020）の評価で用量反応解析を行った情報を整理した。

②PBPK モデルの構築

PFOS 及び PFOA について 1 コンパートメントモデルや 2 コンパートメントモデルのようなシンプルな動態モデルを用いてヒト等価量の算出を試みると、内部曝露量が外部曝露量よりも大きく予測されることから、腎臓による再吸収を考慮するモデルが検討されている。本研究では、腎臓の再吸収を考慮した Andersen ら (2006) 及び Wambaugh ら（2013）の PBPK モデルを用いて、動物を用いた反復投与毒性試験の投与期間中における平均血中濃度の予測を行った。シミュレーション解析は Phoenix WinNonlin8.3 を用いた。

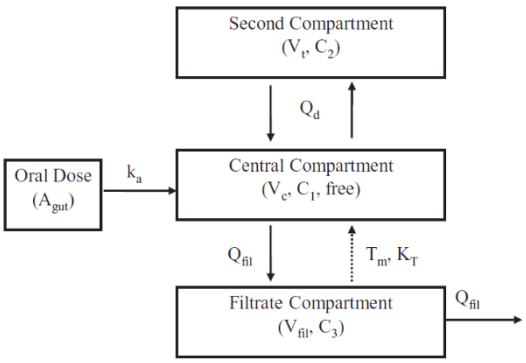



図 1 ： Wambaugh et al. (2013) Toxicol Sci 136(2), 308 より

$A_{gut}$： 腸内の化学物質の量

$K_a$：腸からの吸収の一次速度定数

$Q_{fil}$：ろ液コンパートメントを通る流れ
$C_1$：中央コンパートメントの化学物質濃度
$C_2$:セカンドコンパートメントの化学物質濃度
$C_3$：ろ液コンパートメントの化学物質濃度
$V_c$：中央コンパートメントの分布容積
$V_t$：セカンドコンパートメントの分布容積
$V_{fil}$：ろ液コンパートメントの分布容積
Free：中央コンパートメント内の遊離画分
$Q_d$:中央コンパートメントとセカンドコンパートメントの間の流れ
再吸収プロセス（ミカエルメンテン動力学）
$T_m$：最大速度
$K_T$：最大速度 1/2 の時の濃度

後述キースタディの動物種（ラット及びマウス）のパラメータの値は Wambaugh ら (2013)の値を用いた。

一方ヒトのモデルについては、Loccisano ら(2011)を用いた。このモデルの基本的なコンセプトは Andersen ら (2006) 及び Wambaugh ら（2013）と同じで、腎臓による再吸収を考慮したモデルに Fat と Skin を追加したものである。

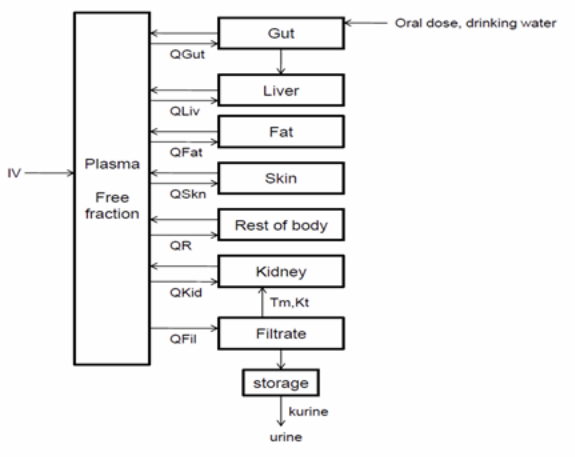



図 2　Loccisano ら(2011) RTP 59; 157-175 より

パラメータは Loccisano ら(2011)の文献値を用いたが、ヒトの体重は 70 kg ではなく 50 kg とした。

③水道水中の目標値試算
毒物学的エンドポイントが化学物質の内部濃度に依存すると仮定すると、体内動態の種差を考慮したうえで毒性発現する外部曝露量を評価する必要がある。ヒト等価量は以下の方法で計算した。

PFOA 及び PFOS が一次反応に従って消失すると仮定すると、消失（CL : Clearance）は以下の式で示される：

$CL = V_d \times (\ln 2 \div t_{½})$
$V_d$ : Volume of distribution（分布容積）
$t_{½}$: Half life（半減期）

分布容積は[PFOA 又は PFOS の体内量]÷[PFOA 又は PFOS の血中濃度]で示される。分布容積は、Thompson ら (2010) の値（PFOA : 0.17 L/kg bw ; PFOS : 0.23 L/kg bw）を用いた。PFOS 及び PFOA のヒトの半減期は文献値を用いた。

ヒト等価量は一次反応式による濃度変化を仮定し、次式で算出した：
ヒト等価量 ＝ 平均血中濃度 (mg/L) x CL (L/kg bw/day)
不確実係数（UF）は個体差 10、種差として 3（動態については PBPK モデルを用いているため）を原則として用いた。LOAEL の使用、DB 不足、重篤な影響などについては、追加の UF を検討した。

C. 研究結果及び考察

①キースタディ候補の選定

PFOS

動物実験によるキースタディ候補を表 1 に、ヒトの疫学によるキースタディ候補を表 2 に示した。

動物試験の毒性情報は、亜慢性毒性、慢性毒性、生殖発生毒性（発達神経毒性を含む）、及び 28 日間経口投与による免疫毒性試験のエンドポイントから候補を選定した。

ラット及びサルを用いた経口、混餌、飲水投与による複数の亜慢性毒性試験では、投与による影響は主に肝臓で認められた。肝絶対及び比重量増加、血液尿素窒素増加、血清コレステロール値低下、血清 T4 値低下等が所見として認められ、亜慢性毒性試験で得られた最小 NOAEL はラットを用いた 90 日間飲水投与試験における 0.09 mg/kg/day（EFSA、2018 による換算値）であった（Yu ら、2009）。

ラットの 2 年間混餌投与試験においては、血液尿素窒素増加、小葉中心性肝細胞肥大等が認められ、NOAEL は 0.024 mg/kg/day であった。最高投与量の雌雄では肝細胞腺腫の有意な増加、雌では肝細胞腺腫/癌の有意な増加が認められたが、休薬期間終了時には対照群に比較して有意な差は検出されなかった（Butenhoff ら、2012）。ラット肝臓における増殖性病変増加は、核内受容体（PPARα、CAR）の活性化によるメカニズムと考えられている（Elcombe ら、2012）ため、ヒトへの外挿性の観点でキースタディとして採用しないこととした。

ラットを用いた 2 世代繁殖試験では、親動物及び児動物の NOAEL は 0.1 mg/kg/day と設定され、投与の影響として親では体重増加抑制及び摂餌量減少、児動物では低体重が認められた。母動物で妊娠期間の延長が認められたことから繁殖毒性の NOAEL は 0. 4 mg/kg/day と設定された（Luebker ら、2012）。マウスを用いた複数の発生毒性試験（発達神経毒性試験を含む）では、母動物では肝臓重量増加が認められ、母動物の最小 NOAEL は 1 mg/kg/day と設定された（Yahia ら、2008）。胎児では低体重及び生存率低下のほか、口蓋裂、胸骨欠損、二分脊椎、矮小児、波状肋骨、指骨の骨化遅延が認められ、最低投与量で胸骨欠損が認めらたため、NOAEL は得られず LOAEL が 1 mg/kg/day であった（Yahia ら、2008）。また、発達神経毒性で認められた投与による影響は、新生児の自発運動量増加及び馴化低下で NOAEL は 0. 3 mg/kg /day が得られた（Butenhoff ら、2009）。

マウスを用いた 28 日間経口投与試験（0、0.166、1.66、3.31、16.6、33.1、166 μg/kg/day）においては、体重変化や臓器重量変化等の明らかな毒性変化は認められなかったが、雌雄で SRBC 抗原刺激による IgM 抗体産生の抑制等の免疫反応の低下が認められ、NOAEL は、0.000166 mg/kg /day であった（Peden-Adams ら、2008）。

ヒトの疫学調査は多数実施されているが、EFSA ではヒトへの重大な影響として、心血管系への将来的なリスクとなりうる血清コレステロール値増加、肝細胞への影響の指標となる ALT 値増加、免疫系への影響の指標としてワクチン接種後の抗体反応の低下及び新生児体重の減少をキースタディ候補とした（EFSA,2018）。

血清コレステロール値増加と血清中 PFOS 及び PFOA 濃度には相関があることが示された（Steenland ら、2009、Nelson ら、2010, Eikson ら、2013）。動物では PFOS 曝露後にコレステロール値の増加ではなく、減少が認められ、核内受容体（PPARa、CAR）の活性化がメカニズ

ムとして考えられている。一般的には血清コレステロール値増加と心血管系疾患との因果関係は知られているが、PFOS/PFOA 曝露と心血管系疾患の疫学研究は非常に少ない上に血清中 PFOS 濃度と心血管系の疾患に関連性が認められていない。ALT への影響については、血清 PFOA 濃度と ALT 値増加に正の相関は認められた一方、PFOS 濃度と ALT 値増加については一定の傾向は認められなかった（Gallo ら., 2012）。免疫系への影響に関する疫学調査は少ないが、妊娠期間の母親の血清 PFOS 濃度あるいは 5 歳児の血清 PFOS 濃度と抗体濃度との間には負の相関が認められ、大人よりも小児における影響の方が大きいという結果であった（Grandjean ら、2012）が、曝露状況については不明な点が多い。新生児体重に関しては、血清 PFOS 濃度との間には負の相関が認められた（Whitworth ら、2012）が、新生児体重の減少の程度は臨床的に意味のある差とは考えられなかった。具体的には、喫煙女性から生まれた新生児と非喫煙女性から生まれた新生児体重の差ほど大きいものではなかった。したがって、現時点において疫学調査の結果から適切なキースタディを選定することは困難と考えられた。

PFOS 曝露による免疫反応の低下は、動物実験及びヒトの疫学研究において認められ、Peden-Adams らの実験結果から得られた NOAEL は、動物実験から得られた NOAEL の中では最も低値であった。しかし、動物実験においては低用量領域での投与による影響についての知見がほとんどないため、キースタディとしては選択せず、Luebker ら（2012）の 2 世代混餌投与試験における NOAEL (0.1 m/kg/day) を POD（Point of Departure）とし、母動物の平均血清中 PFOS 濃度を PBPK モデルで解析した。なお、90 日間飲水投与試験における NOAEL：0.09 mg/kg/day（Yu ら、2009）については、原著に摂水量の情報がなく飲水投与からの PFOS 摂取量(mg/kg/day)の換算が煩雑であり、NOAEL (0.1 m/kg/day)とほとんど変わらない数値であることから、試験デザインがより明確に示されている Luebker ら（2012）をキースタディとして選定した。

PFOA

動物実験によるキースタディ候補を表 3 に、人の疫学によるキースタディ候補を表 4 に示した。動物試験の毒性情報は、亜慢性毒性、慢性毒性、生殖発生毒性（発達神経毒性を含む）、免疫毒性のエンドポイントから候補を選定した。

まず、亜慢性毒性としてはラットの 90 日間混餌投与試験において、肝臓パルミトイル CoA オキシダーゼ活性の増加、肝臓の相対重量の増加、肝細胞肥大と壊死が認められ、NOAEL：0.06 mg/kg /day が得られている（Perkins ら、2004）。

慢性毒性影響としては、ラットの 2 年間混餌投与試験において、肝臓重量の増加及び肝臓組織の病変が認められ、NOAEL : 1.3 mg/kg/day が得られている（Sibinski, 1987; Mann 及び Frame, 2004）。

生殖発生毒性試験としては、3 つの候補試験があった。

妊娠 C57BL/6/Bk1 マウスの妊娠初日から妊娠期間中に渡って PFOA カリウム塩(96%)を 0 又は 0.3 mg/kg/day で混餌投与し、児が 5－8 週齢時の発達神経毒性影響を調べた結果、0.3 mg/kg/day 投与群の雄の運動量が有意に増加した（Onishchenko ら、2011)。また、同様の試験方法で投与した妊娠マウスの児（雌）について 13

又は 17 月齢で骨を調べた結果、大腿骨及び脛骨の形態学的な変化が認められ、骨のミネラル密度は低下していた（Koskela ら、2016）。

CD-1 マウスに、PFOA アンモニウム塩（直鎖：98.9%、分岐異性体：1.1%）を 0、1、3、5、10、20、40 mg/kg/day の用量で GD1-GD17 まで強制経口投与し GD18 で剖検又は GD1-GD19 まで強制経口投与し出産させた結果、1 mg/kg/day 以上の群の母動物で肝臓の肥大がみられた。40 mg/kg/day 群の全母体で胚吸収、20 mg/kg/day 群で母体の体重増加が有意に低下し、胎児の生存率も有意に低下した。また、5、10、20 mg/kg/day 群の出生児生存率の有意な低下が認められた。児の体重は 3 mg/kg/day 以上で有意に低値であった。最低用量の 1 mg/kg/day の群に児の骨化数減少（雌雄）と性成熟促進（雄）が認められた（Lau ら、2006）。

免疫に関するキースタディとしては、マウスに 29 日間強制経口投与した試験で免疫パラメータの低下が認められ、NOAEL：1 mg/kg/day が得られている（Loveless ら、2008）。

ヒトの疫学のキースタディ候補は、EFSA（2018）で BMD 法による用量-反応関係の評価を実施した（i）血清総コレステロールの増加、（ii）ALT 値の増加、（iii）出生体重の減少とした。

総コレステロールへの影響については、米国の C8 health project での 18 歳以上の住民 46,294 人を対象とした横断的研究において、高コレステロールのオッズ比は、PFOA の四分位値の増加に伴って、1.00、1.21（95%信頼区間（CI）：1.12～、1.31）、1.33（95% CI : 1.23～、1.43）及び 1.40（95% CI : 1.29～、1.51）と増加を示した（Steenland ら、2009）。デンマークでの一般中年層 753 人（男性 663 人、女性 90 人）を対象とした横断研究においても総コレステロールは、PFOA と有意な正の相関を示し、四分位範囲あたり 4.4 mg/dL （95%CI：1.1～–7.8）高い値を示した（Eriksen ら、2013）。

ALT への影響については、米国の C8 health project のうち成人 47,092 人を対象とした横断研究において ALT 値に PFOA 濃度との間に正の相関がみられた（Gallo ら、2012）。

出生時体重への影響については、デンマークの妊娠女性 1.400 人における PFOA 濃度と出生時体重が逆相関を示し（調整 $\beta$ =−10.63 g ；95%CI 信頼区間：−20.79～から−0.47 g）。ノルウェーの 901 人の母子コホート研究では、調整後の出生時体重 z スコアは PFOA 濃度と逆相関を示した（β=－-0.21（95%CI:－-0.45～、0.04））（Whitworth ら、(2012a)）。

EFSA（2020）では上記について再評価を行い、総コレステロール及び ALT については因果関係が明らかでないとした。出生時体重の減少については、最近の研究で因果関係が強化されているが、潜在的な長期的影響は不明であるとしている。なお、EFSA（2020）では、ワクチンに対する抗体反応の低下によって示される免疫系への影響について、因果関係が強固であると考えられるとし、PFOA、PFNA、PFHxS、PFOS の血清レベルの合計値と、母乳で育てられた 1 歳児の血清中のジフテリアに対する抗体価との間の逆相関に基づいて 4 種の PFAS の合計について、TWI を設定している。

ヒトの疫学の情報は日々更新されており現時点においてヒトの知見をキースタディに選定することは困難と考えられた。従って本研究では動物実験による試験結果からキースタディを選定した。PFOA の肝臓に対する影響は 90 日試験で NOAEL：0.06 mg/kg/day、2 年間の試験で NOAEL：1.3 mg/kg/day が得られている。水道水の汚染による生涯曝露の影響を検討す

るにあたって、2 年間の長期曝露試験がよりふさわしい試験と考えられたため、肝臓に対する長期曝露の NOAEL は 1.3 mg/kg/day とした。一方、生殖発生毒性試験としては、妊娠期間の投与で最低用量の 1 mg/kg/day で児に対する影響が認められていることから、LOAEL として 1 mg/kg/day が得られている （Lau ら、2006）。最も低い POD が得られた本試験を PFOA のキースタディとした。

②PBPK モデルの構築

PFOS

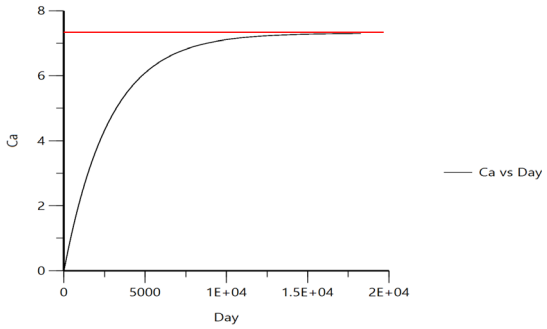
PFOS のキースタディ（Luebker ら 2005）の投与日数である 84 日間の投与に対する PFOS の血中濃度を前述の PBPK モデルで解析した結果、最終日のラット血中濃度は表５の通り計算された。

表５ ラット血中濃度予測結果（84 日投与）

| 投与量 | 解析結果(mg/L) |
|---|---|
| 0.1 mg/kg/day | 13.88951 |
| 0.4 mg/kg/day | 55.5571 |
| 1.6 mg/kg/day | 222.2133 |
| 3.2 mg/kg/day | 444.3864 |

POD である NOAEL：0.1 mg/kg/day 投与の 84 日間の平均血中濃度は 7.3 mg/L と推定された。

ヒトの PBPK モデルを用い、定常状態の血中濃度が 7.3 mg/L となる外部曝露量を推定した結果（図 3）は、約 0.0325 mg/day であり、体重（50 kg）あたりでは 0.00065 ($6.5\times10^{-4}$) mg/kg/day であった。




５０年のシミュレーション結果

図３ :Loccisano ら(2011)のヒト PBPK モデルを用いた PFOS の解析結果

PFOA

PFOA のキースタディ（Lau ら、2006）の投与日数である 17 日間の投与に対する PFOA の血中濃度を解析した結果、最終日のマウス血中濃度は表６の通り計算された。

表６ マウス血中濃度予測結果（17 日投与）

| 投与量 | 解析結果(mg/L) |
|---|---|
| 1 mg/kg/day | 63.144232 |
| 3 mg/kg/day | 147.14598 |
| 5 mg/kg/day | 178.29629 |
| 10 mg/kg/day | 202.76985 |
| 20 mg/kg/day | 220.49693 |
| 40 mg/kg/day | 238.41527 |

POD である LOAEL：1 mg/kg/day 投与の 17 日間の平均血中濃度は 38.9 mg/L と推定された。

ヒトの PBPK モデルを用い、定常状態の血中濃度が 38.9 mg/L となる外部曝露量を推定した結果（図 4）は、約 0.193 mg/day であり、体重（50 kg）あたりでは 0.00385 ($3.9\times10^{-3}$) mg/kg/day であった。

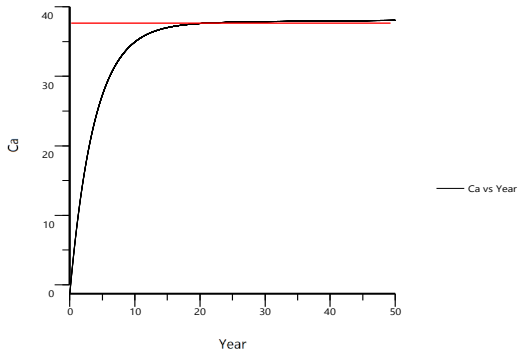



図 4 ：Loccisano ら(2011)のヒト PBPK モデルを用いた PFOA の解析結果

④ 水道水中の目標値試算

PFOS

ヒト等価量 は以下の式で算出するため、使用する半減期（t½）の値によって値が異なる：
平均血中濃度 x 分布容積 x (ln 2 ÷ t½)。
PFOS のヒト半減期については、職業曝露による Olsen ら(2007)の 5.4 年という情報がある。Loccisano ら（2011）はヒトの PBPK モデルを構築する際に半減期 5.4 年を用いて解析し、実データとのフィッティングは良好であるとしている。しかし、近年、一般集団の飲水曝露を対象とした半減期の情報としては、1.7 年～3.4 年というより短い推定結果が得られている。特に Xu ら（2020）の推定では、職域の飲料水を通して PFAS を高曝露した集団に対し、飲料水曝露を停止した後の血中濃度追跡調査から半減期を推定し、さらに背景曝露を考慮した上で、直鎖 PFOS の半減期を 1.7 年としている。背景曝露量を考慮した推定結果であることから、この値が PFOS のヒト半減期を示すより適切な値である可能性がある。それぞれの半減期に対しヒト等価量及び参照用量を算出した結果は表 7 の通りであった。

表 7 ヒト等価量及び参照容量算出結果 (PFOS)

| 情報源 | 半減期（年） | ヒト等価量 (mg/kg/day) | 参照用量 (mg/kg/day) |
|---|---|---|---|
| Olsen ら（2007）職業曝露 | 5.4 | $5.9\times10^{-4}$ | $2.0\times10^{-5}$ |
| Li ら（2018）一般集団 | 3.4 | $9.4\times10^{-4}$ | $3.1\times10^{-5}$ |
| Worley ら（2017）一般集団 | 3.3 | $9.7\times10^{-4}$ | $3.2\times10^{-5}$ |
| Xu ら（2020）職域曝露 | 1.7 | $1.9\times10^{-3}$ | $6.3\times10^{-5}$ |

これらのヒト等価量（$5.9\times10^{-4}$ mg/kg/day から $1.9\times10^{-3}$ mg/kg/day）は、ヒト PBPK モデルで得られた $6.5\times10^{-4}$ mg/kg/day とほぼ同等程度から若干高い値となった。UF : 30（個体差 : 10、種差 : 3）を適用した時の参照用量は $2.0\times10^{-5}$ mg/kg/day～$6.3\times10^{-5}$ mg/kg/day と算出された。これらの値の下限は PFOS の暫定目標値案を検討した際に用いた TDI（20 ng/kg/day）と同値であり、現在の暫定目標値[TDI (ng/kg/day)×体重×水道水の割当率/一日当たり摂水量（L/day）=20×50×0.1/2＝50 (ng/L)]を支持する結果となった。なお、Xu ら（2020）の半減期を用いた場合の目標値は、[63 × 50 × 0.1/2 ＝ 157.5 (ng/L)]となる。しかしながら、近年ヒトの疫学調査から、より低い濃度による毒性影響の報告もあることから、ヒトの疫学情報を加味して目標値の妥当性を今後検討していく必要があると考えられた。また、用いる半減期に応じて計算結果が異なる事から、ヒトの半減期についてより正確な情報が得られることにより、より精度の高い目標値の導出が可能となることが示唆された。

PFOA

PFOA のヒトの半減期については多くの推定値が報告されており、0.5 年～14.9 年という結果が得られている。Olsen ら（2007）による職業曝露による米国コホートにおいて、PFOA は 3.8 年と推定されている。一方、 Bartell ら（2010）によるウェストバージニア州ワシントンのデュポン工場近くの地域の飲料水を介して曝露された一般集団において、PFOA のヒト半減期は 2.3 年と報告されている。Loccisano ら（2011）は、ヒトの PBPK モデルを構築する際に上述 2 つの半減期で比較検討を行っており、3.8 年で推定すると血中濃度が過大評価になるとしている。最も高い半減期を推定している Yeung ら（2013ab）は、調査対象者に PFOA や PFOA の前駆物質の曝露が別にあったのではないかと論じている。一方、PFOA の半減期の推定が可能となる情報として、発がん臨床試験の第 1 相試験の情報があるが（Elcombe ら、2013)、本試験の結果から、半減期は 0.5 年と推定されている（Mikkonen ら、2020）。Xu ら（2020）によれば、職域の飲料水を通して PFAS を高曝露した集団に対し、背景曝露量を考慮して推定すると PFOA の半減期は 1.5 年になるとの報告もある。背景曝露量を考慮していることから、1.5 年が PFOA のヒト半減期を示すより適切な値である可能性がある。代表的な半減期に対し、それぞれのヒト等価量及び参照用量を算出した結果は表８の通りであった。

表 8　ヒト等価量及び参照容量算出結果 (PFOA)

| 情報源 | 半減期（年） | ヒト等価量 (mg/kg/day) | 参照用量 (mg/kg/day) |
|---|---|---|---|
| Yeung ら（2013ab）一般集団 | 14.9 | $8.4\times10^{-4}$ | $2.8\times10^{-6}$ |
| Olsen ら（2007）職業曝露 | 3.8 | $3.3\times10^{-3}$ | $1.1\times10^{-5}$ |
| Bartell ら（2010）一般集団 | 2.3 | $5.5\times10^{-3}$ | $1.8\times10^{-5}$ |
| Xu ら（2020）職域曝露 | 1.5 | $8.4\times10^{-3}$ | $2.8\times10^{-5}$ |
| Dourson（2021）臨床データ Elcombe ら（2013) | 0.5 | $2.5\times10^{-2}$ | $8.4\times10^{-5}$ |

ヒト等価量は使用する半減期のデータによって $8.4\times10^{-4}$～$2.5\times10^{-2}$ mg/kg/day と算出され、約 30 倍の差があった。UF : 300（個体差 : 10、種差 : 3、LOAEL の使用 : 10）を適用した時の参照用量は $2.8\times10^{-6}$ mg/kg/day ～ $8.4\times10^{-5}$ mg/kg/day と算出された。PFOA の暫定目標値案を検討した際に用いた TDI（20 ng/kg/day）は、Bartell ら（2010）の半減期を用いて算出しており、我々の計算結果もほぼ同値（18 ng/kg/day）となった。一般集団による飲料水摂取による曝露からの推定という点において Bartell ら（2010）の半減期を採用することは適切であると考えられた（我々の解析結果を用いた時、目標値は 18×50×0.1/2＝45(ng/L)）。一方、背景曝露を考慮した Xu ら（2020）の半減期を採用すると、若干高い参照用量が得られることになり、目標値は、[28×50×0.1/2＝70 (ng/L)]となる。いずれにしても現行の暫定目標値を概ね支持する結果となった。しかしながら、PFOA と同様にヒトの疫学情報を加味して目標値の妥当性を今後検討していく必要があると考えられ、またヒトの半減期についてより正確な情報が得られることにより、より精度の高い目標値の導出が可能となることが示唆された。

D. 結論

国内外で関心の高い有害物質として、PFOS 及び PFOA の目標値試算を行った。PFOS 及び PFOA の POD（PFOS：0.1 mg/kg/day 及び PFOA：1 mg/kg/day）に対する内部曝露量をヒト等価量に換算した結果、使用するヒトの半減期の値に応じて、PFOS：$5.9\times10^{-4}$ mg/kg/day～$1.9\times10^{-3}$ mg/kg/day 及び PFOA：$8.4\times10^{-4}$ ～ $2.5\times10^{-2}$ mg/kg/day となった。これらの値を用いて参照用量を計算すると PFOS：$2.0\times10^{-5}$ mg/kg/day～$6.3\times10^{-5}$ mg/kg/day、PFOA：$2.8\times10^{-6}$ mg/kg/day～$8.4\times10^{-5}$ mg/kg/day となった。現状で得られている体内半減期情報を用いて水道水中の目標値を試算すると PFOS：50～158 ng/L、PFOA：7～210 ng/L となり、我々の研究結果により PFOS 及び PFOA の現在の暫定目標値を含む範囲の目標値となることが示された。しかしながら、今後半減期や疫学情報などのヒトにおける知見が集積される事によって、より精度の高い目標値の算出が可能となると考えられた。

E. 引用文献


Andersen, M.E., H.J. Clewell, Y.-M. Tan, J.L. Butenhoff, and G.W. Olsen. 2006. Pharmacokinetic modeling of saturable, renal absorption of perfluoroalkylacids in monkeys-probing the determinants of long plasma half-lives. Toxicology 227:156–164.

Bartell, S.M., A.M. Calafat, C. Lyu, K. Kato, P.B. Ryan, and K. Steenland. 2010. Rate of decline in serum PFOA concentrations after granular activated carbon filtration at two public water systems in Ohio and West Virginia. Environmental Health Perspectives 118:222–228.

Elcombe C, Wolf C, Westwood A. 2013. US Patent Application Publication. Pub. No.: US 2013/0029928. https://patentimages.storage.googleapis.com/24/ee/73/f58267c7d70dde/WO2011101643A1.pdf.

Li Y, Fletcher T, Mucs D, Scott K, Lindh CH, Tallving P, Jakobsson K. Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water. Occup Environ Med. 2018 Jan;75(1):46-51.

Loccisano AE, Campbell JL Jr, Andersen ME, Clewell HJ 3rd. Evaluation and prediction of pharmacokinetics of PFOA and PFOS in the monkey and human using a PBPK model. Regul Toxicol Pharmacol. 2011 Feb;59(1):157-75.

Mikkonen, A. T., J. Martin, M. L. Dourson, A. Hinwood and M. S. Johnson. 2021. Suggestions for Improving the Characterization of Risk from Exposures to Per and Polyfluorinated Alkyl Substances. Environmental Toxicology and Chemistry 40(3): 871-886.

Olsen, G.W., J.M. Burris, D.J. Ehresman, J.W. Froehlich, A.M. Seacat, J.L. Butenhoff, and L.R. Zobel. 2007. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. Environmental Health Perspectives 115:1298–1305.

Thompson, J., M. Lorber, L.-M.L. Toms, K. Kato, A.M. Calafat, and J.F. Mueller. 2010. Use of pharmacokinetic modeling to characterize exposure of Australians to perfluorooctanoic

acid and perfluorooctane sulfonate. Environment International 36:392–397.

US-EPA 2016a. Health Effects Support Document for Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), EPA Document Number: 822-R-16-002 May 2016

US-EPA 2016b. Health Effects Support Document for Perfluorooctanoic Acid (PFOA), EPA Document Number: 822-R-16-003 May 2016

Wambaugh, J.F., R.W. Setzer, A.M. Pitruzzello, J. Liu, D.M. Reif, N.C. Kleinstreuer, N. Ching, Y. Wang, N. Sipes, M. Martin, K. Das, J.C. DeWitt, M. Strynar, R. Judson, K.A. Houck, and C. Lau. 2013. Dosimetric anchoring of in vivo and in vitro studies for perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate. Toxicological Sciences 136:308–327.

Worley RR, Moore SM, Tierney BC, Ye X, Calafat AM, Campbell S, Woudneh MB, Fisher J. Per- and polyfluoroalkyl substances in human serum and urine samples from a residentially exposed community. Environ Int. 2017 Sep;106:135-143.

Xu Y, Fletcher T, Pineda D, Lindh CH, Nilsson C, Glynn A, Vogs C, Norström K, Lilja K, Jakobsson K, Li Y. 2020. Serum Half-Lives for Short- and Long-Chain Perfluoroalkyl Acids after Ceasing Exposure from Drinking Water Contaminated by Firefighting Foam. Environ Health Perspect. 28:7

Yeung LWY, Robinson SJ, Koschorreck J, Mabury SA, 2013b. Part II. A Temporal Study of PFOS and Its Precursors in Human Plasma from Two German Cities in 1982– 2009. Environmental science & technology 47, 3875–3882.

Yeung LWY., Robinson SJ, Koschorreck J, Mabury SA, 2013a. Part I. A 8.. Environ. Sci. Technol. 47, 3865–3874.

Dourson M, Gadagbui B. The Dilemma of perfluorooctanoate (PFOA) human half-life. Regul Toxicol Pharmacol. 2021 Nov;126:105025.

F. 研究発表

1. 論文発表

該当なし

2.学会発表

松本真理子、村田康允、広瀬望、重田善之、磯貴子、広瀬明彦：水道水要検討項目「酢酸ビニル」の有害性評価　第 48 回日本毒性学会学術年会（2021 年、7 月）

村田康允、重田善之、磯貴子、広瀬望、松本真理子、広瀬明彦：水道水要検討項目「ブロモジクロロ酢酸」の有害性評価　第 48 回日本毒性学会学術年会（2021 年、7 月）

Mariko Matsumoto, Yasumasa Murata, Nozomu Hirose, Yoshiyuki Shigeta, Takako Iso, Akihiko Hirose: Hazard assessment of disinfection by-products, bromo chloroacetic acid and bromo dichloroacetic acid,　in drinking water 56th EUROTOX (2021 年、9 月)

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む)

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

表 1　PFOS 動物試験のキースタディ候補

| 試験デザイン | 動物種 | NOAEL・LOAEL（mg/kg/day） | | 毒性所見（LOAEL） | 文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| 28 日間混餌投与 | ラット | NOAEL | 0.37 | 肝比重量増加 | Seacat ら, 2003 |
| ら 28 日間経口投与 | ラット | NOAEL | 0.14 | 肝絶対及び比重量増加、血清 T4 値減少 | Cuuran ら.,2008 |
| 14 週間混餌投与 | ラット | NOAEL | 0.34 | 肝絶対及び比重量増加、血清コレステロール値減少（雄）、血液尿素窒素増加 | Seacat　ら,2003 |
| 90 日間飲水投与 | ラット | NOAEL | 0.09 | 肝絶対及び比重量増加、血清 T4 値減少 | Yu　ら,2009 |
| 182 日間カプセル経口投与試験 | サル | NOAEL | 0.15 | 体重増加抑制（雄）肝絶対及び比重量増加、班状肝、血清 T3 値減少、血清コレステロール値減少 | Seacat　ら,2002 |
| 2 年間混餌投与 | ラット | NOAEL | 0.024 | 血液尿素窒素増加、小葉中心性肝細胞肥大 | Butenhoff ら,2012 |
| 2 世代混餌投与 | ラット | NOAEL | 親：0.1<br>繁殖 0.4<br>児：0.1 | 親：脱毛、体重増加抑制及び摂餌量減少<br>繁殖：妊娠期間延長<br>児：低体重 | Luebker　ら,2005 |
| 妊娠 1-17/18 日経口投与 | マウス | NOAEL<br>LOAEL | 母：1<br>胎児：1 | 母：肝絶対重量増加<br>胎児：胸骨欠損 | Yahia　ら,2008 |
| 妊娠 1-14/18 日経口投与 | マウス | NOAEL | 母：13<br>胎児：13 | 母：肝臓重量増加<br>胎児：口蓋裂 | Era　ら, 2009 |
| 妊娠期間～哺乳期経口投与 | ラット | NOAEL | 児：0.3 | 自発運動増加及び馴化低下 | Butenhoff ら.,2009 |
| 28 日間経口投与 | マウス | NOAEL | 0.000166 | 抗体反応低下 | Peden-Adams　ら, 2008 |

表 2　PFOS 疫学研究のキースタディ候補

BMD 法による用量-反応関係の評価結果（EFSA（2018）の引用）

| ヒト影響<br>（エンドポイント） | $BMD_5$<br>(ng/mL) | $BMDL_5$<br>(ng/mL) | 集団のサイズ<br>（コホート） | 文献 |
|---|---|---|---|---|
| 総コレステロール | 27 | 25 | 46,294<br>(C8 health project) | Steenland ら, 2009 |
| | 31 | 22 | 753<br>(Danish cohort, 1996–2002) | Eriksen ら, 2013 |
| | 31 | 21 | 860<br>(NHANES) | Nelson ら, 2010 |
| 小児におけるワクチン接種後の抗体反応 | 11.6 | 10.5 | 431 (Faroese birth cohort 1997–2002) | Grandjean ら, 2012 |
| 出生時体重 | 36 | 21 | 901 (Norwegian mother and child cohort) | Whitworth ら,2012 |

表 3　PFOA 動物試験のキースタディ候補

| 試験デザイン | 動物種 | NOAEL・LOAEL（mg/kg/day） | | 毒性所見 | 文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| 90 日間混餌投与 | ラット | NOAEL | 0.06 | 肝臓パルミトイル CoA オキシダーゼ活性の増加、肝臓の相対重量の増加、肝細胞肥大と壊死 | Perkins ら、2004 |
| 2 年間混餌投与 | ラット | NOAEL | 1.3 | 肝臓重量の増加及び肝臓組織の病変 | Sibinski, 1987; Mann and Frame, 2004 |
| 妊娠 1 日-17 日<br>強制経口投与 | マウス | LOAEL | 1 | 発育障害(骨化) | Lau ら、2006 |
| 妊娠期間<br>混餌投与<br>（一用量試験） | マウス | LOAEL | 0.3 | 仔（雄）で自発運動の増加 | Onishchenko ら、2011 |
| 妊娠期間<br>混餌投与<br>（一用量試験） | マウス | LOAEL | 0.3 | 大腿骨及び脛骨の形態学的な変化、骨ミネラル密度低下 | Koskela ら、2016 |
| 29 日強制経口投与 | マウス | NOAEL | 1 | 免疫パラメータの低下 | Loveless ら、2008 |

表 4　PFOA 疫学研究のキースタディ候補

BMD 法による用量-反応関係の評価結果（EFSA（2018）の引用）

| ヒト影響<br>（エンドポイント） | $BMD_5$<br>(ng/mL) | $BMDL_5$<br>(ng/mL) | 集団のサイズ<br>（コホート） | 文献 |
|---|---|---|---|---|
| 総コレステロール | 12 (b) | 9.4 (b) | 46,294<br>(C8 health project) | Steenland ら、2009 |
| | 12.4 | 9.2 | 753 (Danish cohort,<br>1996–2002) | Eriksen ら、2013 |
| アラニントランスフェラーゼ(a) | 80 | 21 | 47,092<br>(C8 health project) | Gallo ら、2012 |
| 出生時体重 | 14.5 | 10.6 | 1,400 (Danish national birth cohort 1996–2002 | Fei ら、2007 |
| | 4.4 | 4.0 | 901 (Norwegian mother and child cohort) | Whitworth ら、2012a |

(a): $BMD_3$、$BMDL_3$ を適用

# 令和３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

# 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

## －水質分析法に関する研究－


| | | |
|---|---|---|
| 研究分担者 | 小林憲弘 | 国立医薬品食品衛生研究所　生活衛生化学部 |
| | 高木総吉 | 地独）大阪健康安全基盤研究所　衛生化学部 |
| 研究協力者 | 五十嵐良明 | 国立医薬品食品衛生研究所　生活衛生化学部 |
| | 土屋裕子 | 国立医薬品食品衛生研究所　生活衛生化学部 |
| | 吉田　仁 | 地独）大阪健康安全基盤研究所　衛生化学部 |
| | 安達史恵 | 地独）大阪健康安全基盤研究所　衛生化学部 |
| | 小池真生子 | 地独）大阪健康安全基盤研究所　衛生化学部 |
| | 鈴木俊也 | 東京都健康安全研究センター　薬事環境科学部 |
| | 木下輝昭 | 東京都健康安全研究センター　薬事環境科学部 |
| | 栗田　翔 | 東京都健康安全研究センター　薬事環境科学部 |
| | 小田智子 | 東京都健康安全研究センター　薬事環境科学部 |
| | 今井浩一 | 埼玉県衛生研究所 |
| | 清野弘孝 | 埼玉県衛生研究所 |
| | 橋本博之 | 千葉県衛生研究所 |
| | 神力絢子 | 千葉県衛生研究所 |
| | 上村　仁 | 神奈川県衛生研究所　理化学部 |
| | 仲野富美 | 神奈川県衛生研究所　理化学部 |
| | 大窪かおり | 佐賀県衛生薬業センター |
| | 坂本晃子 | 佐賀県衛生薬業センター |
| | 北原健一 | 佐賀県衛生薬業センター |
| | 門上希和夫 | 北九州市立大学　環境技術研究所 |
| | 小嶋　隼 | 埼玉県水質管理センター |
| | 代　龍之介 | 埼玉県水質管理センター |
| | 野村あづみ | 川崎市上下水道局 |
| | 古口健太郎 | 川崎市上下水道局 |
| | 林　幸範 | 横須賀市上下水道局 |
| | 平林達也 | 大阪市水道局 |
| | 粕谷智浩 | 一財）千葉県薬剤師会検査センター　技術検査部 |
| | 松澤　悠 | 一財）千葉県薬剤師会検査センター　技術検査部 |
| | 山口　和彦 | 一財）千葉県薬剤師会検査センター　技術検査部 |
| | 中村弘揮 | 一財）岐阜県公衆衛生検査センター　検査分析部 |

岩間紀知　　一財）岐阜県公衆衛生検査センター　検査分析部
古川浩司　　一財）三重県環境保全事業団　調査部

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，地方衛生・環境研究所および保健所に普及させることで，水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的とした。

今年度は，液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計（LC-Q/TOFMS）を用いたスクリーニング分析法のデータベースを再構築し，実試料による定量精度の評価を行った。その結果，スクリーニング分析法で実試料から同定された 74 種の農薬類の約 86%が 0.50 以上～2.00 以内の濃度比で分析可能であることがわかった。このことより，ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS）を用いたスクリーニング分析法と同様に，LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法は検査法として簡便に農薬類を測定する手段として有用であることが明らかになった。ただし，濃度比が大きかった農薬類も存在したことから，これらの農薬類については引き続きの改良とその結果の取り扱いに注意が必要である。

また，水質検査の対象農薬としてリストアップされている 172 農薬を対象として，GC/MS ターゲットスクリーニング分析用の検量線データベースをメーカーが異なる 2 台の装置で合計 7 回作成し，各農薬の検量線の傾きや，それらの検量線から得られる定量値を相互に比較した。各農薬の検量線の傾きを比較した結果，いずれの装置でも各農薬と保持時間が最も近い内標を用いて作成した検量線が，複数回の測定で最も再現性が良かった。また，装置の移設前後および移設後に繰り返し測定して作成した検量線を比較した結果，移設後に繰り返し測定して作成した検量線の方が良好な再現性が得られたことから，検出感度等の装置状態を一定に保つことで，良好な定量精度が得られることが分かった。各農薬の検量線の定量下限における定量値を比較した結果，同一の装置で作成した検量線データベースを用いた場合は，ほとんどの農薬が 5 倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。これらの結果から，水道水に含まれる農薬を広く検索し，検出農薬の目標値の超過を評価するための手法として，GC/MS ターゲットスクリーニング分析法は有用と考えられた。定量誤差の要因として装置感度の変化が考えられたことから，ターゲットスクリーニング分析法を水道水試料に適用する際には，検量線データベース作成時と同様に良好な装置感度を保つことが重要であると考えられた。

さらに，揮発性有機化合物（VOC）25 成分を対象に，ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた揮発性有機化合物の分析条件について検討した結果，ヘリウムガスと比べて全体的に数倍の感度低下が見られたものの，水質基準項目に含まれる VOC については，水質基準の 1/10 の定量下限を確保し，妥当性評価ガイドラインに示されている真度・併行精度の目標を満たした。

## A．研究目的

世界で使用されている化学物質の数は70,000～100,000 物質に上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 項目のみがモニタリングされているだけであり（厚生労働省，2015），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。この様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。

また，水道水の標準検査方法である告示法や通知法は検査に時間が掛かるものが多く，水質管理の人員・予算の削減や，年々増加する突発的な水質汚染事故に対応して，将来にわたって安全な水道水を供給していくためには，より迅速・簡便な水質検査方法が必要である。

特に農薬の水質検査には多大な労力を要する。農薬は水道水中での検出の可能性がある等水質管理上留意すべき項目（水質管理目標設定項目）に位置付けられており，水道事業体等の水質検査機関は浄水から検出される可能性がある農薬を自ら選定し，原則として各農薬の目標値の 1/100 まで測定することが求められている。厚生労働省によって測定対象農薬の優先順位を示したリストが公表されているものの，リストアップされている農薬は合計 200 種以上あるため，全農薬を検査するには多くの通知法を適用する必要がある。

これら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。

この様な背景の元，昨年度に我々はスクリーニング分析用に液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計（LC-Q/TOFMS）を用いたスクリーニング分析法を開発するため，データベースの構築を行い，実試料への適用を行った（水質分析法分科会，2020）。その結果，TOF の特性として検量線の直線性が得られる濃度範囲が四重極型質量分析計に比べて狭いことがわかった。そこで，LC-Q/TOFMS の定量精度を向上させるためにデータベースに登録された検量点の公比を変更し，再構築を実施した。また，再構築したデータベースを用いて農薬類スクリーニング法の定量精度を実試料により検証した。

また，我々はこれまで，ガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）における保持時間，マススペクトル，検量線の情報を予めデータベースに登録し，検査時には標準品を測定せずに，データベースに登録された情報を用いて定性・定量を行う「GC/MS ターゲットスクリーニング分析法」について検討してきた。ターゲットスクリーニング分析法は，日本では門上らがいち早く開発に着手し，農薬，工業薬品，医薬品等を対象に，本手法を用いた河川水のモニタリング調査が行われている。しかし，水道水質検査にターゲットスクリーニング分析法が適用された事例はまだ限られている。

これまで我々は，水質検査の対象としてリストアップされている農薬のうち 172 農薬を対象として，GC/MS ターゲットスクリーニング分析用のデータベースをメーカーが異なる 2 台の装置でそれぞれ構築し，装置による違いを比較した。さらに，これらのデータベースを用いて水道水・水道原水等を分析し，標準検査方法による分析結果と比較することで，標準検査方法との定性・定量結果の違いについて考察した。ただし，本手法を水道水質検査に適用するに当たって，測定値の再現性や装置状態の確認等の課題が残されていたため，本報では引き続き GC/MS スクリーニング分

析法に関する検討を行った。

ターゲットスクリーニング分析では，データベース登録に用いた装置と試料の分析に用いる装置が異なる場合，分析対象物質と内部標準物質（内標）との感度比の違い等によって定量誤差が生じる。また，同一装置であっても使用に伴う汚れの蓄積等による装置状態の変化によってマススペクトルや検量線の傾きが変化することから，データベース登録時と分析時の装置状態の違いによって定量誤差が生じる可能性がある。そこで本報では，前報と同じ 2 台の装置で同一の標準品および GC/MS 分析条件を用いて，2017 年から 2021 年にかけて検量線データベースを何回か作成し，検量線の傾きや定量値にどの程度の差が見られるかを評価した。これらの結果から，同一あるいは異なるメーカーの装置で作成した検量線データベースを用いてターゲットスクリーニング分析を行う場合の定量誤差について一定の知見を得ることができたので報告する。

また，近年，GC/MS のキャリアーガスおよびパージ・トラップ（PT）のパージガスに用いるヘリウムガスの供給不足による価格の高騰や出荷の制限が続いており，入手が困難になっている。従来，GC/MS のキャリアーガスとしてはヘリウムが最適であると言われていることから，ヘリウムガスの使用が一般的であったが，上記の理由によりヘリウムの使用量削減のニーズが高まっている。水質基準項目の中で，揮発性有機化合物（VOC）14 成分と，カビ臭物質（ジェオスミンおよび 2-MIB）については，GC/MS による検査方法のみが告示法として示されているため，特にこれらの 2 項目に関しては，ヘリウムガスの使用量を削減して GC/MS により検査を行うことが求められている。以上の背景から，ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた揮発性有機化合物の分析条件について検討した。

## B．研究方法

### 1．LC-QTOFMS による農薬類スクリーニング分析法のデータベースの再構築

#### 1．1　対象物質

LC-Q/TOFMS で測定可能であった対象農薬リスト掲載農薬類 86 種，要検討農薬類 11 種，その他農薬類 69 種，除外農薬類 10 種，農薬類の代謝産物 22 種，構造異性体 1 種および水道水質分野において厚生労働省がリストアップしていない農薬類 18 種の計 217 物質を測定対象物質とした。その内訳は，殺虫剤 74 種，殺菌剤 37 種，除草剤 77 種，植物成長調整剤 6 種，代謝産物 22 種および異性体 1 種であった。測定対象物質の概要を表 1 に示した。

#### 1．2　分析法

##### 1．2．1　試薬

農薬類の混合標準液として，富士フイルム和光純薬製 66 種農薬混合標準液水質-1-2，15 種農薬混合標準液水質-2，28 種農薬混合標準液水質-3，63 種農薬混合標準液水質-4，48 種農薬混合標準液水質-5，農薬混合標準液水質-6，29 種農薬混合標準液水質-9 を使用した。また標準品は，富士フイルム和光純薬，関東化学，林純薬，シグマアルドリッチ，Accu Standard，CHEM SERVICE および Toront Research Chemicals 社製を使用した。標準品をアセトニトリルもしくはメタノールで 500～1000 mg/L に調製したものを標準原液とした。

内部標準物質（IS）として Methamidophos-$d_6$（CDN Isotopoe Inc.），Methomyl-$d_3$（林純薬），Carbendazim-$d_4$（CDN Isotopoe Inc.），Primicarb-$d_6$（シグマアルドリッチ），Imazalil-$d_5$（林純薬）および Ethofenprox-$d_5$（林純薬）を使用した。標準品をメタノールで 250～1000 mg/L に調製したものを内部標準原液とし，各内部標準原液を混合してメタノールで 4 mg/L に調製したものを混合内部標準液とした。

ガラスフィルター（GF）はWhatman GF/C（Cytiva）を，シリンジフィルターはMillex LG（Merck）を使用した。

### １．２．２　標準溶液調製方法

データベース再構築用の標準溶液として，混合標準液，標準原液および混合内部標準液をメタノールに混合し，0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 µg/L に調製したものを使用した。

### １．２．３　分析条件

LC-Q/TOFMS は Sciex 社の X500R を使用した。移動相は5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液と 5 mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液とし，カラムはInertsil ODS-4 HP（3 µm, 2.1×150 mm）（ジーエルサイエンス）を使用した。イオン化法はESI-ポジティブ，測定モードは Sequential Window Acquisition of All Theoretical Fragment Ion Spectra（SWATH）とした。走査範囲はTOF-MS は50～1000 Da, TOF-MS/MS は50～1000 Da を20 分割した。プロダクトイオン生成のためのコリジョンエネルギーは20～50 の範囲で掃引した。分析条件を表2 に示した。

### １．２．４　データベースにおける検量線情報の再構築

スクリーニング法の定量精度向上を目的に，データベースにおける検量線情報の再構築を行った。

機器分析用試料中の量として0.1, 1, 10, 100, 1000 ng と公比10 で作成していた検量線作成用の標準液を0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 ng と公比2～2.5 に変更して再測定を実施した。

次に，各成分においてピークが検出された最小濃度から1 次式で整理し，各標準液を検量線により定量した量が調製量の 80～120%以内に収まる範囲で検量線を作成した。各成分の直線性範囲により複数の検量線を作成し，検量線情報をデータベースに再登録した。

本分析法における定量下限値は，検量線の最小量から濃縮倍率を除して算出した。

## ２．実試料を用いたLC-Q/TOFMS による農薬類スクリーニングの定量精度の評価

### ２．１　試料

実試料として，2021 年6 月から9 月にかけて，川崎市上下水道局，横須賀市上下水道局，大阪市水道局，千葉県薬剤師会検査センター，三重県環境保全事業団，岐阜県公衆衛生検査センター，熊本県立大学，東京都健康安全研究センター，佐賀県衛生薬業センター，神奈川県衛生研究所，千葉県衛生研究所，埼玉県衛生研究所および大阪健康安全基盤研究所，の計13 機関により採水された河川水試料106 検体を本研究に使用した。試料はガラス製容器に採水し，冷蔵して大阪健康安全基盤研究所に送付した。

### ２．２　前処理方法

試料の前処理方法は Kadokami らの方法に従った（Kadokami，2021）。試料量は500 mL とし，GF で浮遊物をろ過した後，リン酸緩衝液を0.5 mL 添加した。固相はOasis HLB Plus Short（HLB）（Waters）およびSep-Pac AC-2 Plus（AC-2）（Waters）をジクロロメタン5 mL，メタノール 5 mL および精製水10 mL でコンディショニングし，HLB と AC-2 を連結させた。HLB 側から流速10 mL/min で試料を通水し，固相を精製水10 mL で洗浄後，窒素ガスを2 L/min で30 分通気させて脱水を行った。脱水後，AC-2 側からメタノール5 mL およびジクロロメタン 3 mL で溶出し，溶出液に窒素ガスを吹き付けて 0.4 mL 以下まで濃縮した。内部混合標準液0.05 mL およびメタノールを添加して0.5 mL にして，フィルターでろ過したものを測定用試料とした。

### ２．３　ターゲットスクリーニング分析法の評価

はじめに，標準溶液（0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 ng），測定用試料の順番で LC-Q/TOFMS により測定した。

次に，再構築したデータベースを用いて実試料における農薬類 217 種の同定および定量を実施した。定量の際は，検出された量が検量線の範囲内に収まるようにデータベース内の検量線を選択した。ただし，定量値がデータベース内の検量線の上限を超過した場合は，外挿にて算出した。

さらにデータベースにより同定された農薬類においては，測定用試料と同時に測定した標準溶液により作成した検量線を用いて再定量を行った。標準溶液による再定量の際，検出された量が検量線の範囲に収まるように 4 点以上の検量点で作成した検量線を用いて定量した。ただし，定量値が標準溶液の上限を超過した場合は，定量値を外挿にて算出した。

データベースを用いたスクリーニング分析法による定量値（$C_{DB}$）の定量精度の検証を以下の様に実施した。実試料 106 地点のうち，2 地点以上から検出された農薬類においては，横軸に検量線による定量値（$C_{CC}$），縦軸に $C_{DB}$ にプロットした散布図を作成し，最小二乗法により傾き（回帰係数）を求め，$C_{DB}$ の $C_{CC}$ に対する定量精度を評価した。回帰係数の値は，$C_{CC}$ が 1 増加したときに $C_{DB}$ がどれだけの割合で変化するかを示す。すなわち，回帰係数は濃度比とすることができ，回帰係数が 1 に近いほど $C_{DB}$ は $C_{CC}$ に類似した値を示すと評価した。1 地点から検出された農薬類においては，$C_{CC}$ に対する $C_{DB}$ の比を算出した。この比が 1 に近いほど $C_{DB}$ が $C_{CC}$ に対して類似した結果であったことを示すと評価した。

## ３．GC/MS ターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の定量精度の評価

### ３．１　対象物質

これまでと同様に，水道水質検査の対象としてリストアップされている対象農薬リスト掲載農薬類（114 種）、要検討農薬類（17 種），その他農薬類（86 種）および除外農薬類（19 種）に加え，これらの農薬の異性体・オキソン体等 23 種を加えた合計 259 農薬のうち，GC/MS でイオン化でき，標準品が入手可能であった 172 農薬を本研究の対象とした（表 5）。また，内標として，前報と同様にアントラセン-d10，9-ブロモアントラセン，クリセン-d12 の 3 物質を用いた。これら 3 種類の内標は，厚生労働省から通知されている農薬の GC/MS 一斉分析法である別添方法 5 に使用が記載されているため，通知法にしたがって前処理を行なった試料に GC/MS スクリーニング分析法が適用できるようにした。

### ３．２　標準物質・試薬

各農薬の標準品は残留農薬試験用（富士フイルム和光純薬）を用い，内標の標準品は水質試験用の 3 種混合内部標準液（各 100 μg/mL ジクロロメタン溶液，富士フイルム和光純薬）を用いた。ジクロロメタンは残留農薬・PCB 試験用（富士フイルム和光純薬）を，精製水はミリ-Q SP standard（Merck）で水道水を精製したものを使用した。

### ３．３　検量線標準試料の調製

各農薬の標準品 10 mg を秤量して別々の 10 mL メスフラスコに採り，ジクロロメタンで定容して各農薬の標準原液（1000 mg/L）を調製した。この 100 μL を同一の 10 mL メスフラスコに採り，ジクロロメタンで定容して農薬混合標準液（各農薬 10 mg/L）を調製した。この一定量を GC/MS 測定用バイアルに段階的に採り，内標とジクロロメタンを添加して各農薬濃度が 0.01，0.02，0.05，0.1，0.2，0.5，1，2 mg/L の 8 段階，各内標濃度

がいずれも 0.1 mg/L の検量線標準試料を調製した。

### ３．４　検量線データベースの作成

検量線標準試料の GC/MS 分析にあたっては，前年度で確立した分析条件（表 6）を使用した。この条件は門上らの研究を参考として各温度条件等を設定したものであり，GC カラムは水質検査で汎用的に使用されている DB-5ms（30 m×0.25 mm×0.25 µm, Agilent）を用い，カラムオーブンの昇温は，著者らのこれまでの農薬分析例を基に，分析時間を 30 分以内に抑えつつ，分析対象とした農薬のピーク形状が概ね良好で，各ピークが適度に分離できる条件を設定した。

上記の分析条件を用いて，GCMS-QP2010 Plus（島津製作所）および JMS-Q1050GC（日本電子）の 2 台の装置でそれぞれ検量線標準試料を分析し，各農薬の検量線データベースを構築した。分析の直前にそれぞれの装置でオートチューニングを行い，低濃度の検量線標準試料から順番に分析した。1 回の検量線データベースの作成につき，各濃度の検量線標準試料は 3 回繰り返し分析した。定量イオンは前年度に決定したものを用い，各農薬の定量イオンのピーク面積と 3 種類の内部標準物質それぞれの定量イオンのピーク面積との比の平均値を用いた内部標準法により検量線を作成した。各農薬の検量線の濃度範囲は，測定した検量線標準試料のうち十分な SN 比でピークが確認された最低濃度を検量線の下限とし，各検量点の真度が 50%～200%の範囲内に収まる最高濃度を検量線の上限として設定した。

前年度と同様に，異性体が存在する農薬については下記のように検量線を作成した。標準品が異性体混合物であるため各異性体の濃度が明確ではない，あるいは異性体のピークが完全には分離しなかったインダノファン，フェリムゾン，プロピコナゾール，ホスチアゼート，ジフェノコナゾール，シフルトリン，シプロコナゾール，シペルメトリン，ピレトリン，フェンバレレート，プロパルギット（BPPS）は，各異性体のピーク面積を合計して各農薬で 1 本の検量線を作成した。一方，各異性体の濃度が明確な標準品を使用し，ピークが分離した $\alpha$-エンドスルファン，$\beta$-エンドスルファン，オリサストロビン，(*5Z*)-オリサストロビン，(*E*)-ジメチルビンホス，(*Z*)-ジメチルビンホス，(*E*)-ピリミノバックメチル，(*Z*)-ピリミノバックメチル，*cis*-ペルメトリン，*trans*-ペルメトリンは，異性体毎に検量線を作成した。

検量線は 2017 年にそれぞれの装置で作成し，GCMS-QP2010Plus では 2018 年に 1 回，JMS-Q1050GC では 2018 年に 2 回と 2019 年と 2021 年にそれぞれ 1 回，同一の手法により検量線データベースを作成した（表 7）。なお，2018 年に研究所の移転に伴う装置の移設があり，2018 年以降に作成した検量線データベースは装置の移設後に分析したものである。移設時には装置の保守（オーバーホール）を行い，イオン源やレンズ系の洗浄を行った。また，JMS-Q1050GC では 2019 年のデータベース作成前にも同様の保守を行った。GC の注入口ライナーは吸着に最も影響する部分であるため，両装置とも不活性処理されたガラス製のウール入り注入口ライナーを使用し，毎回，新品に交換して分析を行った。なお，検量線データベースの作成期間を通じて，両装置データベース作成以外には水道原水・水道水試料（年間で最大約 200 試料）の分析のみに使用し，マトリックスの多い試料や高濃度の農薬試料の分析等には使用していない。

作成した検量線データの解析にあたっては，全農薬について 3 種類いずれかの 1 つの内標を用いて検量線を作成した場合と，農薬毎に保持時間あるいは *m/z* が最も近い内標で検量線を作成した場合の 5 通りの検量線を比較し

た。

### ３．５　解析方法

作成した検量線データベースの定量誤差を評価するために，以下の 2 種類の解析を適用した。最初に，各農薬の検量線の傾きをデータベース間で相互に比較した。試料のクロマトグラムから得られた各農薬のピーク面積比が検量線の切片と比べて十分に大きな値であれば，検量線の傾きによって定量値が決まるため，検量線の傾きを比較することで，その検量線から得られる定量値を比較できると考えられる。一方，得られたピーク面積比が小さい場合は，検量線の切片の値も定量値に影響を与えるため，検量線の傾きを比較するだけでは定量精度の評価として不十分である。そこで次に，各農薬について，比較する検量線の下限濃度の最大値に相当するピーク面積比が得られた場合に，各検量線から得られる定量値を相互に比較した（図 4）。

## ４　ヘリウム代替キャリアーガスを用いた揮発性有機化合物の分析条件の検討

### ４．１　対象物質

以下の 25 種類の VOC を本研究における対象物質とした。

1,1-ジクロロエチレン，ジクロロメタン，trans-1,2-ジクロロエチレン, t-ブチルメチルエーテル（MTBE），cis-1,2-ジクロロエチレン，クロロホルム，1,1,1-トリクロロエタン，四塩化炭素（テトラクロロメタン），ベンゼン，1,2-ジクロロエタン，トリクロロエチレン，1,2-ジクロロプロパン，ブロモジクロロメタン，cis-1,3-ジクロロプロペン，トルエン，trans-1,3-ジクロロプロペン，テトラクロロエチレン，ジブロモクロロメタン，o-キシレン，トリブロモメタン(ブロモホルム)，1,4-ジクロロベンゼン(p-ジクロロベンゼン)，1,4-ジオキサン，p-キシレン，m-キシレン，1,1,2-トリクロロエタン

また，内部標準物質として，告示法に記載されているフルオロベンゼン，4-ブロモフルオロベンゼン，1,4-ジオキサン-d8 の 3 種類全てを用いて検討した。

### ４．２　試薬

VOC の標準品は富士フイルム和光純薬製の揮発性有機化合物 25 種混合標準液(メタノール溶液，JCSS グレード)を使用した。内部標準物質の標準品は富士フイルム和光純薬製の p-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液 (各 1 mg/mL メタノール溶液，水質試験用)および 1,4-ジオキサン-d8 標準液 (1 mg/mL メタノール溶液，水質試験用)を使用した。器具洗浄や希釈に用いたアセトンおよびメタノールは富士フイルム和光純薬製の残留農薬・PCB 試験用を使用した。

### ４．３　分析条件の検討

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)に GCMS-QP2020NX（島津製作所）を用い，P&T 装置に PT7000（ジーエルサイエンス）を用いて，分析条件の検討を行なった。

P&T 装置のパージガスにもこれまでヘリウムを使用することが一般的であり，国立医薬品食品衛生研究所においてもヘリウムガスを使用していたため，最初に，パージガスを窒素に代替して分析ができるかどうかを検討した。GC-MS のキャリアーガス流量は一般的には 10～15 mL/min であるのに対し，P&T 装置のパージガス流量は分析中 40～80 mL/min と GC-MS と比べて大量にキャリアーガスを消費することから，P&T 装置のパージガスを窒素に変更することで，ヘリウムの消費量を 10%程度に削減することができる。

次に GC のキャリアーガスを窒素に変更して，対象物質の一斉分析条件の検討を行なった。キャリアーガスによって，カラムの分離性能を示す理論段高さ HETP(height equivalent of one theoretical plate)が異なることが知られ

ており，平均線速度に応じてHETPの値が変化する。カラムの分離性能を引き出すためにはHETPがなるべく小さくなる平均線速度で分析することが重要であるが，キャリアーガスによって平均線速度とHETPの関係が異なるため，最適な分離が得られる条件を検討した。

### ４．４　妥当性評価

確立した分析条件を用いて，精製水および水道水を用いた添加回収試験を行い，分析方法の妥当性を評価した。厚生労働省の妥当性評価ガイドラインによれば，分析方法の妥当性評価は定量下限を含む1種類以上の添加濃度で行う必要があるが，本研究で対象としているVOCは水道水に微量に含まれているため，定量下限において水道水を用いた添加回収試験を行なった場合は，水道水に含まれる濃度によって妥当性が確認できない可能性がある。上述の妥当性評価ガイドラインでは，検査対象物が水道水の常在成分である場合等には、以下に示すいずれかの方法により評価を行えばよいことになっている。

① 添加試料の試験結果から添加前の試料の試験結果を差し引いて評価する。この場合、併行条件下とみなせる範囲において、それぞれ1個以上のデータを取得し、その試験結果の平均値を差し引く。

② 定量下限における評価は精製水又はミネラルウォーター等を用いる。ただし、この場合でも、水道水を用いて常在成分の影響がないとみなせる濃度で妥当性を評価する必要がある。

そこで，本研究では，定量下限においては精製水を，高濃度の添加試料においては水道水を用いた評価を行うこととした（上記②の方法）。また，高濃度の添加試料においても常在成分の影響によって妥当性が確保できない場合もあるため，必要に応じて未添加の水道水試料中に含まれる濃度を差し引いて評価を行うこととした（上記①の方法）。

精製水の添加濃度は0.1および0.2μg/L，水道水の添加濃度は1および5μg/Lとし，それぞれ各濃度につき5試料ずつ調製してPT-GC/MSにより分析し，0.1～10μg/Lの範囲で作成した検量線を用いて定量した。

## Ｃ．結果と考察

### １. LC-QTOFMSによる農薬類スクリーニング分析法のデータベースの再構築

再構築した農薬類217種の検量線情報の概要を表3に示した。検量線の上限を検証したところ, 203種の農薬類の上限値は1000 ngであったが, EPNオキソン, イミダクロプリド, クロチアニジン，ジクロプロップ，(*E*) -ジメチルビンホス，シラフルオフェン，ダイアジノンオキソン，チアメトキサム，トリネキサパックエチル, ニテンピラム, ピメトロジン, ピラゾリネート, (*E*)-ピリミノバックメチル, (*Z*) -ピリミノバックメチルおよびフェンチオン（MPP）オキソンスルホンは上限値を1000 ngにした場合において直線性が低下したため，上限値を100～500 ngに設定した。

217種の農薬類の検量線の範囲の最小量は0.05～100 ngであったため，試料量を500 mLとした本分析法の定量下限値は，0.1～200 ng/Lとなった。定量下限値の分布を検証したところ，定量下限値が1.0 ng/L以下，1.0 ng/L超～10 ng/L以下，10 ng/L超～100 ng/L以下および100 ng/L超の農薬類はそれぞれ, 117, 76，21および3物質となり，約89%の農薬類の定量下限値が10 ng/L以下となった。

### ２．実試料を用いたLC-Q/TOFMSによる農薬類スクリーニング分析法の定量精度の評価

実試料106検体をLC-QTOFMSで測定し，

データベースを用いて農薬類の同定を実施した結果，74 種の農薬類が 1 地点以上から検出された。検出された農薬類の概要を表 4 に示した。

検出された農薬類 74 種について，$C_{CC}$ に対する $C_{DB}$ の濃度比を求め，定量精度の評価を行った。その結果，1 地点から検出された農薬類 12 種における $C_{DB}/C_{CC}$ の範囲は，0.51～2.98 であり，約 83%の農薬類が濃度比 0.50～2.00 の範囲に収まった（図 1）。

2 地点以上から検出された農薬類 62 種の回帰係数の分布を図 2 に，代表的な散布図を図 3 に示した。回帰係数が 0.80～1.20 の農薬類は 21 種となり，2 地点以上から検出された農薬類の約 34%に相当した。また，回帰係数，すなわち濃度比が 0.50～2.00 の農薬類は 54 種となり，検出された農薬類の約 87%に相当した。

検出率が高かった上位 3 種の農薬類はブロマシル，アゾキシストロビンおよびブロモブチドであった。また，検出された農薬類 74 種の内訳は，対象農薬リスト掲載農薬類が 39 種，要検討農薬類等リスト外の農薬類が 26 種，代謝産物が 4 種，異性体が 1 種，および厚生労働省が水道水質分野でリストアップしていない農薬類が 4 種となった。本研究により対象農薬リスト掲載農薬類以外にも多種の農薬類が水道原水や河川水中に存在することが明らかになった。

以上の結果より，本研究により再構築したデータベースを用いた LC-QTOF/MS によるスクリーニング分析法は簡便に多種類の農薬類を一斉分析する手法として有用であることが分かった。また，対象とした農薬類の約 86%が濃度比 0.50～2.00 の範囲であり，スクリーニング法としても十分な精度で定量できることがわかった。したがって，LC-QTOF/MS を用いたスクリーニング分析法は検査対象とする農薬の選定や検出オーダーの把握に非常に役立つことがわかった。ただし，濃度比が大きかった農薬類についてはその原因を引き続き検討し，改良するとともに，結果の取り扱いについて注意が必要である。

## ３．GC/MS ターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の定量精度の評価

### ３．１　各測定における定量下限

両装置での検量線標準試料の測定における定量下限（ピークが検出できた最低濃度）の農薬数を表 8 に示す。全体的に，GCMS-QP2010 Plus よりも JMS-Q1050GC の方が低濃度まで測定できた農薬数が多く，高感度であった。また，いずれの装置も測定毎に感度変動が見られており，2017 年と 2018 年の装置の移設前後で比較した場合，両装置とも移設前よりも移設後の方が高感度であった。この理由として，両装置はいずれも購入から数年が経過しており（表 7），その間の継続的な使用による装置性能の劣化があったが，移設時にイオン源・レンズ系の洗浄等の大規模な保守を行ったことにより，装置性能が回復したと考えられた。さらに，JMS-Q1050GC では，2019 年にも同様の保守を行ったことにより感度はさらに上昇し，2019 年と 2021 年の測定においては，ほとんどの農薬が 0.05 mg/L 以下まで測定できた。

GCMS-QP2010 Plus ではトリクロピル（2017）およびピレトリン（2018）が 2 mg/L 以上でしか検出されなかったため，これら 2 農薬を除いた 170 農薬の検量線を比較対象とした。JMS-Q1050GC ではトリクロピル，ヒドロキシイソキサゾール，ベンスリド（SAP）の 3 農薬が複数回の測定で 2 mg/L 以上の濃度でしか検出されなかったため，これら 3 農薬を除いた 169 農薬の検量線を比較対象とした。

各農薬の検量線の定量下限から，固相抽出による 500 倍濃縮を考慮して検水中の定量下限を算出し，それぞれの農薬の目標値を比較した場合，2017 年の GCMS-QP2010 Plus による

測定では 136 農薬，同年の JMS-Q1050GC による測定では 129 農薬が目標値の 1/100 以下まで測定できることになる [10]。2018 年以降，両装置の感度はさらに向上しており，最も感度が良かった 2019 年の JMS-Q1050GC による測定では，156 農薬が目標値の 1/100 まで測定できる。以上のことから，いずれの測定においても，大部分の農薬に関してはターゲットスクリーニング分析を行うのに十分な感度が得られたと考えられる。

### ３．２　検量線の傾きの比較

GCMS-QP2010 Plus と JMS-Q1050GC の各装置で 2017 年と 2018 年の移設前後に作成した検量線の傾きを比較した（図 5 および図 6）。両年の検量線の傾きが等しい農薬は各図において $y=x$ の線上にプロットされるため，両年の検量線の傾きが近い農薬が多いほど，プロットの傾きは 1 に近く，相関係数（$r$）あるいは決定係数（$r^2$）が高くなる。

GCMS-QP2010 Plus では，9-ブロモアントラセン，各農薬と保持時間が最も近い内標，または各農薬と *m/z* が最も近い内標を用いた場合の方が，アントラセン-$d_{10}$ あるいはクリセン-$d_{12}$ を内標に用いた場合に比べて，プロットの傾きが 1 に近く，高い相関（決定係数）が見られた（図 5）。

一方，JMS-Q1050GC では，アントラセン-$d_{10}$，各農薬と保持時間が最も近い内標，または各農薬と *m/z* が最も近い内標を用いた場合の方が，9-ブロモアントラセンあるいはクリセン-$d_{12}$ を内標に用いた場合に比べて，プロットの傾きが 1 に近く，高い相関（決定係数）が見られた（図 6）。

各装置で 2017 年と 2018 年の移設前後に作成した各農薬の検量線の傾きの差（倍率）を図 7 および図 8 に示す。GCMS-QP2010 Plus では，いずれの内標を用いた場合も，122～144 農薬（全体の 72～85%）は検量線の傾きの差が 2 倍以内であり，167～169 農薬は 5 倍以内であった（図 7）。保持時間が最も近い内標を用いた場合，傾きの差が大きい農薬数が少なく，5 倍以上 10 倍未満の農薬はオキサジクロメホンのみであり，傾きの差が 10 倍を超えた農薬はなかった。JMS-Q1050GC では，いずれの内標を用いた場合も，122～141 農薬が検量線の傾きの差が 2 倍以内であり，160～168 農薬は 5 倍以内と GCMS-QP2010 Plus での比較と同様の結果であった（図 8）。測定対象農薬と保持時間が最も近い内標を用いた場合，傾きの差が 5 倍以上の農薬が 2 農薬のみと少なく，10 倍を超えた農薬はトリクロルホン（DEP）のみであった。各農薬と *m/z* が最も近い内標を用いた場合よりも，保持時間が近い内標を用いた方が，傾きの差が小さい農薬が多かった原因として，今回測定対象とした農薬の定量イオンの *m/z* の範囲は 56（アセセタミプリド）から 417（フルアジナム）まで差があるのに対し，使用した 3 つの内標の定量イオンの *m/z* は 188（アントラセン-$d_{10}$）から 256（9-ブロモアントラセン）までの狭い範囲であったため，チューニング時の測定質量数の違いによる感度の差を補正する効果はあまりなかったと考えられる。一方，測定対象とした農薬の保持時間は 5.23 min（メタアルデヒド）から 28.09 min（トルフェンピラド）の範囲であるのに対して，内標の保持時間はアントラセン-$d_{10}$ が 11.23 min，9-ブロモアントラセンが 14.94 min，クリセン-$d_{12}$ が 19.44 min と約 5 分間隔でほぼ均等に溶出しており，試料測定中の感度変動を最もよく補正できるために再現性が高い結果となったものと考えられる。

2017 年に GCMS-QP2010 Plus と JMS-Q1050GC で作成した検量線を比較した結果，傾きの差が 2 倍以内の農薬数は 115～131 農薬であり，5 倍以内の農薬数は 164～165 農薬であった。傾きの差が 2 倍以内となる農薬数は，同一装置で 2017 年と 2018 年に

作成した検量線を比較した場合の方が多いことから，異なる装置で作成した検量線よりも，装置の移設前後であっても，同一装置で作成した検量線の方が定量精度は高いと考えられる。
また，両装置において，検量線の傾きの差が大きかったオキサジクロメホンやトリクロルホン（DEP）は GC の注入口で熱分解しやすい物質であるため，測定値の再現性が悪かったものと考えられる。

両装置に共通して，各農薬と保持時間が最も近い内標に用いた検量線が，最も再現性がよい傾向が見られたことから，各農薬と保持時間が最も近い内標を用いた検量線について，装置移設後の 2018 年から 2021 年までに JMS-Q1050GC で 4 回作成した検量線の傾きを，前年（前回）に作成した検量線の傾きと比較した（図 9）。装置の移設前後である 2017 年と 2018 年（1 回目）と比較した図 3 の結果と比べて，いずれのプロットも傾きは 1 に近く，決定係数も 0.97 以上と非常に良好な相関関係が見られた。146～165 農薬とほとんどの農薬は傾きの差が 1.5 倍以内であり，2019 年と 2021 年の検量線の比較では，傾きの差が 3 倍を超えた農薬はなかった（図 7）。2017 年と 2018 年の移設前後のような装置状態の大きな変化がなく，適切なメンテナンスを行い定量下限等の装置状態が維持できていれば，検量線データベースを用いて定量しても概ね良好な定量精度が得られることが分かった。

ターゲットスクリーニング分析法は，同一装置でもデータベース登録時と使用時の装置状態の違いによって定量誤差が生じる可能性があるが，本研究で得られた結果は，同一の装置で異なる時期や装置状態において作成した検量線データベースを使用した場合の定量誤差の目安になると考えられる。

### ３．３　定量値の比較

各農薬と保持時間が最も近い内標を用いた検量線において，各農薬の下限濃度に相当するピーク面積比が得られた場合に，各検量線から得られる定量値を相互に比較した結果を図 11 に示す。

GCMS-QP2010Plus では，2017 年と 2018 年の検量線から得られる定量値の差が 1.5 倍以内となる農薬が 100 農薬あり，図 7 に示した同装置による検量線の傾きの比較と同様の結果であった。また，評価対象とした 170 農薬のうち 168 農薬は定量値の差が 3 倍以内となり，これを超えたのはオキサジクロメホン（6.9 倍）とベンスリド（SAP，5.3 倍）のみであった。

JMS-Q1050GC では，2017～2021 年に作成した検量線から得られる定量値の差（最大値）が 1.5 倍以内となる農薬は 42 農薬あり，図 8 および図 10 に示した同装置による結果と比べて差が大きい結果となった。この理由として，JMS-Q1050GC では 2018 年の装置の移設に加えて，2019 年の検量線作成の前に装置の保守を行なっており，データベースの測定期間内に装置の感度が大きく向上したことが挙げられる（表 7）。評価対象とした 169 農薬のうち，163 農薬は定量値の差（最大値）が 5 倍以下と大半を占め，定量値の差が 10 倍を越えたのはトリクロルホン（DEP，12.0 倍）のみであった。

GCMS-QP2010Plus と JMS-Q1050GC で 2017～2021 年に作成した全ての検量線から得られる定量値の差（最大値）は，それぞれの装置間で比較した結果と比べて大きく，差が 1.5 倍以下となった農薬は 3 農薬だけであり，2 倍越 3 倍以下の階級が 79 農薬と最も多かった。評価対象とした 168 農薬のうち，160 農薬は定量値の差（最大値）が 5 倍以内と大半を占め，定量値の差が 10 倍を越えたのはトリクロルホン（DEP，12.0 倍）のみであった。

これらの結果から，同一装置で作成した

検量線データベースを用いた場合は，最も定量誤差が大きいと考えられる定量下限付近でも，分析対象としたほとんどの農薬について5倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。他の装置で作成した検量線データベースを用いた場合，同一装置で作成した検量線データベースを用いる場合と比べて定量誤差は大きくなるものの，ほとんどの農薬について10倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。本研究で得られた定量誤差に関する結果は，水道水質検査へのターゲットスクリーニング分析法の適用を検討する上で有用な知見であると考えられる。例えば，ある農薬について目標値の1/100付近の定量値が得られた場合，定量誤差が5倍あるいは10倍以内であれば，目標値を超過していないと評価できる。標準検査方法と同等の精度の定量値を得るためではなく，水道水に含まれる農薬を広く検索した上で目標値の超過を大まかに評価する場合には，ターゲットスクリーニング分析法は有用と考えられる。

ただし，オキサジクロメホンやトリクロルホン（DEP）等のGCの注入口で熱分解しやすい物質や，ベンスリド（SAP）等の感度が悪い物質は，検量線データベースを用いるターゲットスクリーニング分析法では他の物質と比べて定量精度が劣ることから，定量を目的としたGC/MSターゲットスクリーニング分析にはあまり適していないと考えられる。

また，定量誤差の要因として装置感度の変化が考えられたことから，検量線データベースの作成にあたっては，事前に装置の状態を十分に確認して感度が良好な状態で測定を行うとともに，ターゲットスクリーニング分析を用いて実試料を測定する際にも，検量線データベース作成時と同様の装置感度を保つことが重要と考えられる。

## ４　ヘリウム代替キャリアーガスを用いた揮発性有機化合物の分析条件の検討

### ４．１　分析条件の検討

検討により確立したPT-GC/MSの一斉分析条件を表9に示す。PTのパージガスを窒素に変更しても，これまでと同じメソッドが使用可能であり，感度や分析精度はヘリウムの場合とほとんど変わらず、問題なく分析が可能であった。したがって，パージガスに窒素を用いることで、システム全体のヘリウム消費量の大幅な削減が可能であることが分かった。

一方，キャリアーガスを窒素に変えた場合，最適な平均線速度は18.1 cm/secであり，これはヘリウムガスを用いた場合の最適な平均線速度40.0 cm/secと比べて小さな値であった。また，この条件においてピーク分離に大きな違いは見られなかった（ヘリウムガスと同様，m,p-キシレンのピークは分離しなかった）が，相対的な感度はヘリウムガスと比べて数倍低下する傾向が見られた。マスクロマトグラムはヘリウムガスの場合と大差は見られず，これまで使用していたモニターイオンを用いて定量が可能であった。

### ４．２　妥当性評価

精製水を用いた妥当性評価の結果を表10に示す。上述したようにヘリウムガスを用いた場合と比べて全体的に感度の低下が見られたが，多くの対象物質は真度（70～130%）と併行精度（≦20%）の目標を満たした。1，4-ジオキサンにおいてはこれまで定量下限に設定していた0.1μg/Lの定量は不可能であったが，1，4-ジオキサンの水質基準は50μg/Lであるため，水質基準の1/10の定量下限を確保することは可能であった。

水道水を用いた妥当性評価の結果を表11に示す。未添加の水道水から幾つかのVOCが検出されたが，クロロホルム以外は未添加の水道水試料中の対象物質濃度を差し引くことで真度および併行精度の目標を満たすことができた。クロロホルムは，未添加試料からも

1μg/L の添加試料と同等の大きさのピークが検出されたため，1μg/L の添加濃度においては差し引きを行なっても真度および併行精度の妥当性を目標を満たさなかったが，1μg/L の添加濃度においては目標を満たした。

**D. 結論**

LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法のデータベースを再構築し，実試料による定量精度の評価を行った。その結果，実試料から同定された 74 種の農薬類の約 86%が 0.50～2.00 の濃度比で分析可能であることがわかった。LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法は検査法として簡便に農薬類を測定する手段として有用であることが明らかになった。

水道水質検査への GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の適用において，データベース作成時と試料測定時の装置状態の違いによる定量誤差について検証するため，水質検査の対象農薬としてリストアップされている 172 農薬を対象に，メーカーが異なる 2 台の装置（GCMS-QP2010Plus および JMS-Q1050GC）を用いて GC/MS ターゲットスクリーニング分析用の検量線データベースを異なる時期に合計 7 回作成した。

各農薬の検量線の傾きを比較した結果，いずれの装置でも各農薬と保持時間が最も近い内標を用いて作成した検量線が，複数回の測定で最も再現性がよい結果となった。また，JMS-Q1050GC において，装置の移設前後（2017 と 2018-1）および移設後（2018-2, 2019, 2021）に合計 5 回測定して作成した検量線を比較した場合，移設後に繰り返し測定して作成した検量線の方が良好な再現性が得られたことから，検出感度等の装置状態を一定に保つことが，良好な定量精度を得るために重要であることが分かった。

各農薬の検量線の定量下限における定量値を比較した結果，同一の装置で作成した検量線データベースを用いた場合は，ほとんどの農薬が 5 倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。これらの結果から，水道水に含まれる農薬を広く検索した上で検出農薬の目標値の超過を評価するための手法として，GC/MS ターゲットスクリーニング分析法は有用と考えられた。

定量誤差の要因として装置感度の変化が考えられたことから，ターゲットスクリーニング分析法を水道水試料に適用する際には，検量線データベース作成時と同様に良好な装置感度を保つことが重要である。そのため，ターゲットスクリーニング分析時の装置状態の評価方法の確立が今後の課題と考えられる。

近年, GC/MS のキャリアーガスおよびパージ・トラップ（PT）のパージガスに用いるヘリウムガスの供給不足による価格の高騰や出荷の制限が続いており，入手が困難になっていることから，揮発性有機化合物（VOC）25 成分を対象に，ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた揮発性有機化合物の分析条件について検討した。

その結果，分析条件を最適化してもヘリウムガスと比べて全体的に数倍の感度低下が見られたものの, 水質基準項目に含まれる VOC については, 水質基準の 1/10 の定量下限を確保し，妥当性評価ガイドラインに示されている真度・併行精度の目標を満たした。

本研究で検討した窒素以外に，水素をキャリアーガスとして用いた場合の分析条件の検討や，ヘッドスペース（HS）-GC/MS を用いた検討，カビ臭物質や水質管理目標設定項目を対象とした検討等も必要な研究であり，今後の検討課題であると考えられる。

**E．健康危機情報**

なし

**F．研究発表**

**1. 論文発表**

1) 小林憲弘，土屋裕子，五十嵐良明：イプロジオンの水中での分解性と検査法の検討. 水道協会雑誌, 90(11), 11-22 (2021).
2) 小林憲弘，高木総吉，木下輝昭，仲野富美，古川浩司，粕谷智浩，松巾宗平，寺中郁夫，山本剛，米久保淳，田中誠也，丹羽宏之，会田祐司，髙原玲華，齊藤香織，五十嵐良明：液体クロマトグラフィー質量分析による水道水中の陰イオン一斉分析法の検討と妥当性評価．水環境学会誌，45(2), 51-66 (2022).
3) 小林憲弘，土屋裕子，五十嵐良明, 2022. GC/MS ターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の定量精度の評価，環境科学誌, 35(2) 88-102.
4) 高木総吉，長谷川有紀，小池真生子，吉田 仁，安達史恵, 2022. GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の水道原水および浄水への適用，環境科学誌, 35(2) 78-87.
5) 長谷川有紀，小池真生子，高木総吉，吉田 仁，安達史恵，小泉義彦，中島孝江，竹中凜代，山口進康, 2022. 大阪府内浄水場の水道原水および浄水中におけるイプフェンカルバゾンの存在実態，環境科学誌，35(2) 70-77.
6) 古川浩司，橋本 真，小林珠美，滝埜昌彦, 2022. トリガーMRM 法を用いた四重極 LC-MS/MS による水道水中の農薬スクリーニング分析法の検討，境科学誌，35(2) 34-49.
7) 木下輝昭，小田智子，山崎貴子，栗田 翔，鈴木俊也，中嶋順一，守安貴子, 2022. 固相抽出-LC/MS 法による水道水中界面活性剤の一斉分析法の検討及び妥当性評価，環境科学誌，35(2) 59-69.
8) 岩間紀知，窪田吉洋，中村弘揮, 2022. ダンシルクロリド誘導体化-液体クロマトグラフィー／エレクトロスプレーイオン化タンデム質量分析法による水道水中フェノール類の測定，環境科学誌，35(2) 50-58.

**2. 学会発表**

1) Sokichi Takagi, Jin Yoshida, Fumie Adachi, Yuki Hasegawa, Yoshihiko Koizumi, Takae Nakajima, Tadao Taniguchi, Nobuyasu Yamaguchi, Wide Distribution of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Raw and Drinking Water in Osaka, Japan, SETAC North America 42nd Annual Meeting（2021.11.15 WEB 開催）
2) 高木総吉，鈴木俊也，川元達彦，小林浩，西村哲治，森田久男，石橋融子，川﨑直人，北村壽朗，環境試験法，水質試験法，ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル化合物（PFAS），日本薬学会第 142 年会（2022.3.26 WEB 開催）

## G. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

**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) Kadokami, K., Miyawaki, T., Iwabuchi, K., Takagi, S., Adachi F., Iida H., Watanabe, K., Kosugi Y., Suzuki T., Nagahora S., Tahara R., Orihara T. and Eguchi A. 2021. Inflow and outflow loads of 484 daily-use chemicals in wastewater treatment plants across Japan. EMCR, 1, 1-16.
2) 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/bu

nya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html
3) 水質分析法分科会，2020．令和元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－

## 表１　LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法における測定対象物質の概要

| 農薬名 | 分　類 | 主な用途 | プリカーサーイオン (*m/z*) | プロダクトイオン 1 (*m/z*) | プロダクトイオン 2 (*m/z*) |
|---|---|---|---|---|---|
| EPN | 対象 | 殺虫剤 | 324.045 | 156.988 | 296.014 |
| EPN オキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 308.068 | 280.036 | 140.034 |
| アシベンゾラル S メチル | その他 | 殺菌剤 | 210.999 | 136.009 | 139.976 |
| アシュラム | 対象 | 除草剤 | 231.043 | 92.050 | 156.011 |
| アセタミプリド | 要検討 | 殺虫剤 | 223.075 | 126.011 | 72.984 |
| アセフェート | 対象 | 殺虫剤 | 184.019 | 142.993 | 94.990 |
| アゾキシストロビン | 除外 | 殺菌剤 | 404.124 | 372.096 | 344.102 |
| アトラジン | 対象 | 除草剤 | 216.101 | 174.054 | 104.001 |
| アニロホス | 対象 | 除草剤 | 368.031 | 124.982 | 170.969 |
| アミトラズ | 対象 | 殺虫剤 | 294.197 | 163.123 | 122.966 |
| アミトラズ代謝産物（DMPF） | 代謝産物 | 代謝産物 | 163.123 | 107.073 | - |
| アメトリン | その他 | 除草剤 | 228.128 | 186.080 | 96.055 |
| アラクロール | 対象 | 除草剤 | 270.126 | 162.128 | 147.104 |
| イソキサチオン | 対象 | 殺虫剤 | 314.061 | 105.033 | 96.951 |
| イソキサチオンオキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 298.084 | 242.020 | 162.054 |
| イソフェンホス | 対象 | 殺虫剤 | 346.124 | 216.971 | 245.003 |
| イソフェンホスオキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 330.147 | 200.994 | 229.025 |
| イソプロカルブ（MIPC) | 対象 | 殺虫剤 | 194.118 | 95.049 | 77.039 |
| イソプロチオラン（IPT) | 対象 | 殺菌剤 | 291.072 | 188.967 | 144.977 |
| イナベンフィド | その他 | 植物成長調整剤 | 339.090 | 321.078 | 214.042 |
| イプフェンカルバゾン | 対象 | 除草剤 | 427.054 | 156.026 | 128.031 |
| イプロジオン | 要検討 | 殺菌剤 | 330.041 | 244.989 | 59.060 |
| イプロジオン代謝物 | 代謝産物 | 代謝産物 | 330.041 | 101.035 | 187.966 |
| イプロベンホス（IBP) | 対象 | 殺菌剤 | 289.102 | 91.054 | 205.009 |
| イマゾスルフロン | その他 | 除草剤 | 413.043 | 156.077 | 257.974 |
| イミシアホス | 分類外 | 殺虫剤 | 305.120 | 201.053 | 139.098 |
| イミダクロプリド | 要検討 | 殺虫剤 | 256.060 | 209.059 | 175.098 |
| インダノファン | 対象 | 除草剤 | 341.094 | 175.075 | 187.075 |
| ウニコナゾール P | その他 | 植物成長調整剤 | 292.121 | 70.040 | 125.015 |
| エスプロカルブ | 対象 | 除草剤 | 266.157 | 91.054 | - |
| エチプロール | 要検討 | 殺虫剤 | 396.990 | 350.947 | 254.969 |
| エディフェンホス（EDDP) | 除外 | 殺菌剤 | 311.032 | 109.010 | 111.026 |
| エトキシスルフロン | その他 | 除草剤 | 399.097 | 218.022 | 261.028 |
| エトフェンプロックス | 対象 | 殺虫剤 | 394.238 | 177.127 | 135.080 |
| エトベンザニド | その他 | 除草剤 | 340.050 | 149.060 | 179.070 |
| エンドタール | その他 | 除草剤 | 187.060 | 127.012 | 89.038 |
| オキサジアゾン | 分類外 | 除草剤 | 345.077 | 307.064 | 271.087 |
| オキサジアルギル | その他 | 除草剤 | 341.045 | 151.019 | 221.995 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| オキサジクロメホン | 対象 | 除草剤 | 376.087 | 190.086 | 161.060 |
| オリサストロビン | 対象 | 殺菌剤 | 392.193 | 205.097 | 116.049 |
| （5Z）-オリサストロビン | 代謝産物 | 代謝産物 | 392.193 | 205.097 | 116.049 |
| カズサホス | 対象 | 殺虫剤 | 271.095 | 130.938 | 158.970 |
| カフェンストロール | 対象 | 除草剤 | 351.149 | 100.076 | 72.045 |
| カルバリル（NAC） | 対象 | 殺虫剤 | 202.086 | 127.054 | 145.065 |
| カルプロパミド | 除外 | 殺菌剤 | 334.053 | 139.031 | 103.054 |
| カルボスルファン | 分類外 | 殺虫剤 | 381.221 | 118.068 | 160.115 |
| カルボフラン | 対象 | 殺虫剤 | 222.113 | 123.044 | 165.091 |
| キザロホップエチル | その他 | 除草剤 | 373.095 | 299.057 | 271.063 |
| キノクラミン（ACN） | 対象 | 除草剤 | 208.016 | 172.039 | 105.034 |
| キャプタン | 対象 | 殺菌剤 | 316.968 | 260.911 | 164.968 |
| クミルロン | 対象 | 除草剤 | 303.126 | 125.015 | 185.047 |
| クロチアニジン | その他 | 殺虫剤 | 250.016 | 131.967 | 169.055 |
| クロマフェノジド | その他 | 殺虫剤 | 395.233 | 175.074 | 147.044 |
| クロメプロップ | 対象 | 除草剤 | 324.055 | 120.081 | 203.003 |
| クロラントラニリプロール | 分類外 | 殺虫剤 | 481.978 | 283.922 | 450.936 |
| クロルタールジメチル | その他 | 除草剤 | 330.909 | 127.016 | 169.969 |
| クロルニトロフェン（CNP）-アミノ | 対象 | 除草剤 | 287.974 | 93.057 | 287.975 |
| クロルピリホス | 対象 | 殺虫剤 | 349.934 | 197.928 | 96.951 |
| クロルピリホス-オキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 333.956 | 197.927 | 277.893 |
| クロルピリホスメチル | その他 | 殺虫剤 | 321.902 | 124.983 | 289.876 |
| シアナジン | 対象 | 除草剤 | 241.096 | 214.086 | 132.033 |
| シアノホス（CYAP) | 対象 | 殺虫剤 | 244.019 | 211.994 | 179.968 |
| シアントラニリプロール | 分類外 | 殺虫剤 | 473.012 | 283.923 | 441.971 |
| ジクロフェンチオン（ECP) | その他 | 殺虫剤 | 314.977 | 258.915 | 240.904 |
| シクロプロトリン | その他 | 殺虫剤 | 482.092 | 223.064 | 283.050 |
| ジクロメジン | その他 | 殺菌剤 | 255.009 | 158.977 | 141.034 |
| ジクロルプロップ | その他 | 植物成長調整剤 | 252.019 | 133.964 | 169.054 |
| ジクロルボス（DDVP) | 対象 | 殺虫剤 | 220.953 | 109.005 | 78.994 |
| ジチオピル | 対象 | 除草剤 | 402.062 | 354.058 | 271.998 |
| シデュロン | 除外 | 除草剤 | 233.165 | 94.065 | 137.071 |
| シノスルフロン | その他 | 除草剤 | 414.108 | 183.051 | 157.072 |
| ジノテフラン | その他 | 殺虫剤 | 203.114 | 129.090 | 114.103 |
| シハロホップブチル | 対象 | 除草剤 | 358.145 | 256.077 | 120.057 |
| ジフェノコナゾール | その他 | 殺菌剤 | 406.072 | 251.002 | 337.039 |
| シフルトリン | その他 | 殺虫剤 | 451.099 | 191.003 | 127.031 |
| ジフルベンズロン | その他 | 殺虫剤 | 311.039 | 141.014 | 158.041 |
| シプロコナゾール | その他 | 殺菌剤 | 292.121 | 70.040 | 125.015 |
| シプロジニル | その他 | 殺菌剤 | 226.134 | 93.057 | 210.103 |
| シペルメトリン | その他 | 殺虫剤 | 433.108 | 191.003 | 127.031 |
| シマジン（CAT） | 対象 | 除草剤 | 202.085 | 132.032 | 124.087 |
| シメコナゾール | その他 | 殺菌剤 | 294.143 | 70.040 | 135.061 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ジメタメトリン | 対象 | 除草剤 | 256.159 | 186.080 | 158.050 |
| （*E*）-ジメチルビンホス | その他 | 殺虫剤 | 330.946 | 127.016 | 169.969 |
| （*Z*）-ジメチルビンホス | その他 | 殺虫剤 | 330.946 | 127.016 | 169.969 |
| ジメテナミド | 分類外 | 除草剤 | 276.082 | 168.084 | 244.055 |
| ジメトエート | 対象 | 殺虫剤 | 230.007 | 124.982 | 170.970 |
| シメトリン | 対象 | 除草剤 | 214.112 | 124.087 | 68.024 |
| ジメピペレート | 分類外 | 除草剤 | 264.142 | 146.063 | 119.086 |
| シラフルオフェン | その他 | 殺虫剤 | 409.199 | 59.060 | 284.050 |
| シンメチリン | その他 | 除草剤 | 275.201 | 105.070 | 153.128 |
| スピネトラム J | 分類外 | 殺虫剤 | 748.499 | 142.123 | 203.130 |
| スピネトラム L | 分類外 | 殺虫剤 | 760.499 | 142.123 | 203.130 |
| スルホキサフロル | 分類外 | 殺虫剤 | 295.084 | 174.053 | 154.047 |
| セトキシジム | その他 | 除草剤 | 328.194 | 98.984 | 178.086 |
| ダイアジノン | 対象 | 殺虫剤 | 305.108 | 169.079 | 153.102 |
| ダイアジノンオキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 289.131 | 153.102 | 233.067 |
| ダイムロン | 対象 | 除草剤 | 269.165 | 151.086 | 91.054 |
| チアクロプリド | その他 | 殺虫剤 | 253.031 | 126.010 | 90.034 |
| チアジニル | 対象 | 殺菌剤 | 268.031 | 101.017 | - |
| チアメトキサム | その他 | 殺虫剤 | 292.027 | 181.054 | 131.967 |
| チウラム | 対象 | 殺菌剤 | 240.996 | 88.022 | 119.994 |
| チオジカルブ | 対象 | 殺虫剤 | 355.056 | 88.022 | 107.994 |
| チオシクラム | 分類外 | 殺虫剤 | 182.013 | 136.955 | 73.011 |
| チオベンカルブ（ベンチオカーブ） | 対象 | 除草剤 | 258.071 | 125.015 | - |
| チフルザミド | その他 | 殺菌剤 | 526.849 | 148.003 | 486.838 |
| テトラクロルビンホス（CVMP) | その他 | 殺虫剤 | 364.907 | 127.016 | 203.930 |
| テトラコナゾール | その他 | 殺菌剤 | 372.029 | 158.976 | 70.040 |
| テニルクロール | 除外 | 除草剤 | 324.082 | 127.021 | 58.995 |
| テブコナゾール | 要検討 | 殺菌剤 | 308.152 | 70.040 | 125.015 |
| テブフェノジド | その他 | 殺虫剤 | 353.222 | 133.065 | 105.070 |
| テフリルトリオン | 対象 | 除草剤 | 443.093 | 341.026 | 262.039 |
| テルブカルブ（MBPMC） | 対象 | 除草剤 | 295.238 | 166.086 | 109.064 |
| トリクロルホン（DEP） | 対象 | 殺虫剤 | 256.930 | 109.005 | 78.995 |
| トリシクラゾール | 対象 | 殺菌剤 | 190.043 | 136.022 | 163.033 |
| トリネキサパックエチル | その他 | 植物成長調整剤 | 253.107 | 69.034 | 165.018 |
| トリフルミゾール | その他 | 殺菌剤 | 346.093 | 278.056 | 73.065 |
| トリフルラリン | 対象 | 除草剤 | 336.117 | 159.013 | 292.103 |
| トルクロホスメチル | 除外 | 殺菌剤 | 300.962 | 174.972 | 124.984 |
| トルクロホスメチルオキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 284.985 | 109.005 | 237.935 |
| トルフェンピラド | その他 | 殺虫剤 | 384.147 | 197.096 | 171.032 |
| ナプロアニリド | その他 | 除草剤 | 292.133 | 171.080 | 120.080 |
| ナプロパミド | 対象 | 除草剤 | 272.165 | 171.080 | 129.115 |
| ニテンピラム | その他 | 殺虫剤 | 271.096 | 126.011 | 237.090 |
| パクロブトラゾール | その他 | 植物成長調整剤 | 294.137 | 70.040 | 125.015 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| バリダマイシン A | その他 | 殺菌剤 | 498.218 | 178.108 | 336.166 |
| ビスピリバックナトリウム | その他 | 除草剤 | 453.102 | 275.065 | 413.108 |
| ヒドロキシイソキサゾール（ヒメキサゾール） | 要検討 | 殺菌剤 | 100.039 | 100.040 | 54.031 |
| ビフェノックス | 除外 | 除草剤 | 359.020 | 309.967 | 188.950 |
| ピペロホス | 対象 | 除草剤 | 354.132 | 170.933 | 142.939 |
| ピメトロジン | その他 | 殺虫剤 | 218.104 | 105.044 | 78.034 |
| ピラクロニル | 対象 | 除草剤 | 315.112 | 169.052 | 241.119 |
| ピラクロホス | 要検討 | 殺虫剤 | 361.054 | 256.989 | 140.026 |
| ピラゾキシフェン | 対象 | 除草剤 | 403.061 | 91.054 | 139.050 |
| ピラゾスルフロンエチル | その他 | 除草剤 | 415.103 | 182.056 | 139.050 |
| ピラゾリネート（ピラゾレート） | 対象 | 除草剤 | 439.028 | 172.956 | 155.016 |
| ピリダフェンチオン | 対象 | 殺虫剤 | 341.072 | 189.065 | 205.043 |
| ピリブチカルブ | 対象 | 除草剤 | 331.148 | 181.042 | 108.044 |
| ピリフルキナゾン | 分類外 | 殺虫剤 | 465.116 | 423.104 | 107.060 |
| ピリプロキシフェン | 除外 | 殺虫剤 | 322.144 | 96.044 | 185.059 |
| （*E*）-ピリミノバックメチル | その他 | 除草剤 | 362.135 | 330.107 | 244.084 |
| （*Z*）-ピリミノバックメチル | その他 | 除草剤 | 362.135 | 330.107 | 284.066 |
| ピリミホスメチル | その他 | 殺虫剤 | 306.104 | 164.118 | 108.056 |
| ピロキロン | 対象 | 殺菌剤 | 174.091 | 132.081 | 117.057 |
| フィプロニル-スルフィド | 代謝産物 | 代謝産物 | 420.951 | 316.987 | 319.986 |
| フィプロニル-スルホン | 代謝産物 | 代謝産物 | 469.967 | 452.941 | 319.985 |
| フィプロニル-デスルフィニル | 代謝産物 | 代謝産物 | 388.979 | 207.032 | 281.050 |
| フェニトロチオン（MEP） | 対象 | 殺虫剤 | 278.025 | 124.982 | 245.998 |
| MEP オキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 262.048 | 216.054 | 104.062 |
| フェノキサスルホン | 分類外 | 除草剤 | 366.033 | 174.972 | 203.003 |
| フェノキサニル | その他 | 殺菌剤 | 329.082 | 188.987 | 302.071 |
| フェノブカルブ（BPMC） | 対象 | 殺虫剤 | 208.133 | 95.049 | 77.039 |
| （*E*）-フェリムゾン | 対象 | 殺菌剤 | 255.160 | 132.081 | 124.087 |
| （*Z*）-フェリムゾン | 異性体 | 異性体 | 255.160 | 132.081 | 124.087 |
| フェンチオン（MPP） | 対象 | 殺虫剤 | 279.027 | 169.014 | 247.001 |
| MPP オキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 263.050 | 231.023 | 216.000 |
| MPP オキソンスルホキシド | 代謝産物 | 代謝産物 | 279.045 | 264.021 | 216.054 |
| MPP オキソンスルホン | 代謝産物 | 代謝産物 | 295.040 | 217.062 | 104.062 |
| MPP スルホキシド | 代謝産物 | 代謝産物 | 295.022 | 279.998 | 109.005 |
| MPP スルホン | 代謝産物 | 代謝産物 | 328.044 | 311.017 | 124.982 |
| フェントエート（PAP） | 対象 | 殺虫剤 | 321.038 | 124.982 | 135.044 |
| フェントラザミド | 対象 | 除草剤 | 350.138 | 83.086 | 154.123 |
| ブタクロール | 対象 | 除草剤 | 312.173 | 162.128 | 238.100 |
| ブタミホス | 対象 | 除草剤 | 333.103 | 95.966 | 152.029 |
| ブタミホス-オキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 317.126 | 216.005 | 136.039 |
| ブプロフェジン | 対象 | 殺虫剤 | 306.164 | 106.065 | 201.105 |
| フラメトピル | その他 | 殺菌剤 | 334.132 | 157.016 | 290.104 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| フルアジホップ | その他 | 除草剤 | 328.079 | 282.073 | 254.042 |
| フルピラジフロン | 分類外 | 殺虫剤 | 289.055 | 126.010 | 90.034 |
| フルベンジアミド | 分類外 | 殺虫剤 | 683.031 | 273.936 | 407.977 |
| プレチラクロール | 対象 | 除草剤 | 312.173 | 252.114 | 176.144 |
| プロパニル（DCPA） | その他 | 除草剤 | 218.013 | 127.019 | 161.988 |
| プロパホス | その他 | 殺虫剤 | 305.097 | 221.003 | 141.037 |
| プロパルギット（BPPS） | その他 | 殺虫剤 | 351.163 | 231.175 | 57.070 |
| プロピコナゾール | 対象 | 殺菌剤 | 342.077 | 158.976 | 69.070 |
| プロピザミド | 対象 | 除草剤 | 256.029 | 172.956 | 189.982 |
| プロピリスルフロン | 分類外 | 除草剤 | 456.085 | 196.063 | 218.023 |
| プロヘキサジオン | その他 | 植物成長調整剤 | 213.076 | 95.050 | 139.039 |
| プロベナゾール | 対象 | 殺菌剤 | 241.064 | 107.060 | 199.018 |
| プロポキスル（PHC） | その他 | 殺虫剤 | 210.113 | 93.034 | 111.044 |
| ブロマシル | 要検討 | 除草剤 | 261.023 | 204.961 | 187.935 |
| プロメトリン | その他 | 除草剤 | 242.143 | 158.049 | 200.096 |
| ブロモブチド | 対象 | 除草剤 | 312.096 | 194.017 | 137.955 |
| ブロモブチド-デブロモ | 代謝産物 | 代謝産物 | 234.185 | 91.054 | 119.086 |
| *cis*-ペルメトリン | その他 | 殺虫剤 | 408.113 | 183.080 | 168.058 |
| *trans*-ペルメトリン | その他 | 殺虫剤 | 408.113 | 183.080 | 168.058 |
| ペンシクロン | 対象 | 殺菌剤 | 329.142 | 125.015 | 218.074 |
| ベンスリド（SAP） | 除外 | 除草剤 | 398.068 | 158.027 | 141.001 |
| ベンスルタップ | その他 | 殺虫剤 | 449.069 | 199.077 | 449.035 |
| ベンゾビシクロン | 対象 | 除草剤 | 447.049 | 257.062 | 411.071 |
| ベンゾフェナップ | 対象 | 除草剤 | 431.092 | 139.050 | 105.070 |
| ベンダイオカルブ | その他 | 殺虫剤 | 224.092 | 109.028 | 81.034 |
| ペンチオピラド | 分類外 | 殺菌剤 | 360.135 | 177.027 | 236.028 |
| ペンディメタリン | 対象 | 除草剤 | 282.145 | 212.066 | 194.056 |
| ペントキサゾン | 要検討 | 除草剤 | 354.090 | 286.029 | 186.012 |
| ペンフルフェン | 分類外 | 殺菌剤 | 318.198 | 141.045 | 234.103 |
| ベンフルラリン（ベスロジン） | 対象 | 除草剤 | 336.117 | 159.014 | 292.103 |
| ベンフレセート | 対象 | 除草剤 | 274.111 | 163.076 | - |
| ホキシム | その他 | 殺虫剤 | 299.061 | 77.039 | 129.045 |
| ホサロン | 要検討 | 殺虫剤 | 367.994 | 182.000 | 111.000 |
| ボスカリド | その他 | 殺菌剤 | 343.040 | 307.063 | 271.087 |
| ホスチアゼート | 対象 | 殺虫剤 | 284.054 | 104.016 | 227.991 |
| マラオキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 315.066 | 99.007 | 127.039 |
| マラチオン（マラソン） | 対象 | 殺虫剤 | 331.043 | 99.007 | 124.982 |
| メソミル | 対象 | 殺虫剤 | 163.054 | 72.998 | 88.022 |
| メタミドホス | その他 | 殺虫剤 | 142.009 | 94.006 | 124.982 |
| メタラキシル | 対象 | 殺菌剤 | 280.154 | 160.112 | 192.138 |
| メチダチオン（DMTP） | 対象 | 殺虫剤 | 302.969 | 85.040 | 145.007 |
| DMTP オキソン | 代謝産物 | 代謝産物 | 286.992 | 85.040 | 145.007 |
| メチルダイムロン | 除外 | 除草剤 | 269.165 | 134.060 | 151.086 |
| （*E*）-メトミノストロビン | 対象 | 殺菌剤 | 285.123 | 194.060 | 166.065 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| メトラクロール | 要検討 | 除草剤 | 284.141 | 252.114 | 176.143 |
| メトリブジン | 対象 | 除草剤 | 215.096 | 187.101 | 84.081 |
| メフェナセット | 対象 | 除草剤 | 299.085 | 120.081 | 148.075 |
| メプロニル | 対象 | 殺菌剤 | 270.149 | 119.049 | 228.101 |
| モノクロトホス | その他 | 殺虫剤 | 224.068 | 127.016 | 58.029 |
| モリネート | 対象 | 除草剤 | 188.110 | 126.092 | 55.055 |
| リニュロン | その他 | 除草剤 | 249.019 | 159.972 | 182.024 |

**表 2　LC-Q/TOFMS 測定条件**

| 機　器 | 項　目 | 設　定 |
|---|---|---|
| **HPLC** | 装置 | Exion LC (Sciex) |
| | カラム | Inertsil ODS-4 HP (3 µm, 2.1 × 150 mm) (ジーエルサイエンス) |
| | 移動相A | 5 mmol/L酢酸アンモニウム溶液 |
| | 移動相B | 5 mmol/L酢酸アンモニウム-メタノール溶液 |
| | グラジエント | A:B = 95:5 (0 min) - A:B = 5:95 (30 - 40 min) |
| | 注入量 | 2 µL |
| **MS** | 装置 | X500R (Sciex) |
| | イオン化方法 | ESI-Positive |
| | 測定モード | IDAおよびSWATH |
| | **TOF-MS** | 50～1000 Da，0.1s |
| | **TOF-MS/MS** | 50～1000 Da×22，0.07s |
| | コリジョンエネルギー | 20～50 V (Ramp) |

表 3　再構築した農薬類 217 種の検量線情報の概要

| 農薬名 | 定量下限値(ng/L) | 検量線範囲（ng） |
|---|---|---|
| EPN | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 100～1000 |
| EPN オキソン | 0.2 | 0.1～1.0, 1.0～20, 20～200 |
| アシベンゾラル S メチル | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| アシュラム | 10 | 5.0～1000 |
| アセタミプリド | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| アセフェート | 2.0 | 1.0～20, 10～100, 100～1000 |
| アゾキシストロビン | 0.1 | 0.05～20, 20～200, 100～1000 |
| アトラジン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| アニロホス | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| アミトラズ | 0.4 | 0.2～200, 50～1000 |
| アミトラズ代謝産物（DMPF） | 2.0 | 1.0～20, 20～500, 100～1000 |
| アメトリン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| アラクロール | 2.0 | 1.0～20, 10～100, 100～1000 |
| イソキサチオン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| イソキサチオンオキソン | 4.0 | 2.0～50, 20～200, 100～1000 |
| イソフェンホス | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| イソフェンホスオキソン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| イソプロカルブ（MIPC） | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| イソプロチオラン（IPT） | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| イナベンフィド | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| イプフェンカルバゾン | 4.0 | 2.0～1000 |
| イプロジオン | 200 | 100～1000 |
| イプロジオン代謝物 | 10 | 5.0～200, 100～1000 |
| イプロベンホス（IBP） | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| イマゾスルフロン | 4.0 | 2.0～200, 100～1000 |
| イミシアホス | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| イミダクロプリド | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 50～500 |
| インダノファン | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| ウニコナゾール P | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| エスプロカルブ | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| エチプロール | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| エディフェンホス（EDDP） | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| エトキシスルフロン | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| エトフェンプロックス | 0.2 | 0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000 |
| エトベンザニド | 1.0 | 0.5～10, 5.0～100, 100～1000 |
| エンドタール | 20 | 10～200, 100～1000 |
| オキサジアゾン | 40 | 20～1000 |
| オキサジアルギル | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| オキサジクロメホン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| オリサストロビン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| （*5Z*）-オリサストロビン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |

| | | |
|---|---|---|
| カズサホス | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～1000 |
| カフェンストロール | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| カルバリル（NAC） | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| カルプロパミド | 1.0 | 0.5～50, 50～500, 100～1000 |
| カルボスルファン | 0.4 | 0.2～100, 100～1000 |
| カルボフラン | 1.0 | 0.5～50, 20～200, 100～1000 |
| キザロホップエチル | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| キノクラミン（ACN） | 10 | 5.0～100, 50～500, 100～1000 |
| キャプタン | 20 | 10～200, 100～1000 |
| クミルロン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| クロチアニジン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～500 |
| クロマフェノジド | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| クロメプロップ | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| クロラントラニリプロール | 2.0 | 1.0～20, 10～200, 100～1000 |
| クロルタールジメチル | 100 | 50～1000 |
| クロルニトロフェン（CNP）-アミノ | 2.0 | 1.0～500, 100～1000 |
| クロルピリホス | 2.0 | 1.0～20, 20～1000 |
| クロルピリホス-オキソン | 0.2 | 0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000 |
| クロルピリホスメチル | 10 | 5.0～50, 50～1000 |
| シアナジン | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| シアノホス（CYAP） | 100 | 50～500, 100～1000 |
| シアントラニリプロール | 2.0 | 1.0～20, 10～200, 100～1000 |
| ジクロフェンチオン（ECP） | 100 | 50～500, 100～1000 |
| シクロプロトリン | 200 | 100～1000 |
| ジクロメジン | 4.0 | 2.0～20, 10～100, 100～1000 |
| ジクロルプロップ | 10 | 5.0～100, 20～200 |
| ジクロルボス（DDVP） | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| ジチオピル | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| シデュロン | 1.0 | 0.5～200, 100～1000 |
| シノスルフロン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ジノテフラン | 4.0 | 2.0～50, 50～500, 100～1000 |
| シハロホップブチル | 0.1 | 0.05～1000 |
| ジフェノコナゾール | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| シフルトリン | 100 | 50～1000 |
| ジフルベンズロン | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| シプロコナゾール | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| シプロジニル | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| シペルメトリン | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| シマジン（CAT） | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| シメコナゾール | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ジメタメトリン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| （*E*）-ジメチルビンホス | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 50～500 |
| （*Z*）-ジメチルビンホス | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ジメテナミド | 0.4 | 0.2～5.0, 2.0～50, 50～1000 |
| ジメトエート | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |

| | | |
|---|---|---|
| シメトリン | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| ジメピペレート | 2.0 | 1.0～20, 20～500, 100～1000 |
| シラフルオフェン | 4.0 | 2.0～50, 10～100 |
| シンメチリン | 100 | 50～500, 100～1000 |
| スピネトラム J | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| スピネトラム L | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| スルホキサフロル | 2.0 | 1.0～20, 20～500, 100～1000 |
| セトキシジム | 1.0 | 0.5～50, 50～1000 |
| ダイアジノン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ダイアジノンオキソン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～50, 50～500 |
| ダイムロン | 1.0 | 0.5～100, 50～500, 100～1000 |
| チアクロプリド | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| チアジニル | 4.0 | 2.0～20, 10～100, 100～1000 |
| チアメトキサム | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 50～500 |
| チウラム | 10 | 5.0～200, 100～1000 |
| チオジカルブ | 2.0 | 1.0～200, 100～1000 |
| チオシクラム | 40 | 20～1000 |
| チオベンカルブ（ベンチオカーブ） | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| チフルザミド | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| テトラクロルビンホス（CVMP） | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| テトラコナゾール | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～50, 50～1000 |
| テニルクロール | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| テブコナゾール | 2.0 | 1.0～20, 10～100, 100～1000 |
| テブフェノジド | 2.0 | 1.0～10, 10～100, 100～1000 |
| テフリルトリオン | 2.0 | 1.0～20, 20～500, 100～1000 |
| テルブカルブ（MBPMC） | 4.0 | 2.0～20, 20～200, 100～1000 |
| トリクロルホン（DEP） | 40 | 20～500, 100～1000 |
| トリシクラゾール | 0.4 | 0.2～20, 10～200, 100～1000 |
| トリネキサパックエチル | 4.0 | 2.0～50, 50～500 |
| トリフルミゾール | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| トリフルラリン | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 100～1000 |
| トルクロホスメチル | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| トルクロホスメチルオキソン | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| トルフェンピラド | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ナプロアニリド | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ナプロパミド | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ニテンピラム | 1.0 | 0.5～5.0, 5.0～100, 50～500 |
| パクロブトラゾール | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| バリダマイシン A | 10 | 5.0～1000 |
| ビスピリバックナトリウム | 10 | 5.0～100, 50～1000 |
| ヒドロキシイソキサゾール（ヒメキサゾール） | 40 | 20～1000 |
| ビフェノックス | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| ピペロホス | 0.2 | 0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000 |
| ピメトロジン | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 50～500 |
| ピラクロニル | 1.0 | 0.5～10, 10～1000, 100～1000 |

| | | |
|---|---|---|
| ピラクロホス | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ピラゾキシフェン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ピラゾスルフロンエチル | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| ピラゾリネート（ピラゾレート） | 1.0 | 0.5～10, 5.0～50, 20～200 |
| ピリダフェンチオン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ピリブチカルブ | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ピリフルキナゾン | 4.0 | 2.0～50, 20～500, 100～1000 |
| ピリプロキシフェン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| （*E*）-ピリミノバックメチル | 0.4 | 0.2～2.0, 2.0～50, 20～200 |
| （*Z*）-ピリミノバックメチル | 0.4 | 0.2～2.0, 2.0～50, 20～200 |
| ピリミホスメチル | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| ピロキロン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| フィプロニル-スルフィド | 4.0 | 2.0～200, 100～1000 |
| フィプロニル-スルホン | 4.0 | 2.0～200, 100～1000 |
| フィプロニル-デスルフィニル | 20 | 10～1000 |
| フェニトロチオン（MEP） | 100 | 50～500, 100～1000 |
| MEP オキソン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| フェノキサスルホン | 20 | 10～200, 50～1000 |
| フェノキサニル | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| フェノブカルブ（BPMC） | 20 | 10～100, 100～1000 |
| （*E*）-フェリムゾン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| （*Z*）-フェリムゾン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| フェンチオン（MPP） | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| MPP オキソン | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 100～1000 |
| MPP オキソンスルホキシド | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| MPP オキソンスルホン | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 50～500 |
| MPP スルホキシド | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| MPP スルホン | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 100～1000 |
| フェントエート（PAP） | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| フェントラザミド | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ブタクロール | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| ブタミホス | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ブタミホス-オキソン | 0.2 | 0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000 |
| ブプロフェジン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～50, 50～1000 |
| フラメトピル | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| フルアジホップ | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 100～1000 |
| フルピラジフロン | 2.0 | 1.0～20, 20～500, 100～1000 |
| フルベンジアミド | 10 | 5.0～100, 20～200, 100～1000 |
| プレチラクロール | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 100～1000 |
| プロパニル（DCPA） | 4.0 | 2.0～50, 20～200, 100～1000 |
| プロパホス | 2.0 | 1.0～20, 10～100, 100～1000 |
| プロパルギット（BPPS） | 40 | 20～1000 |
| プロピコナゾール | 2.0 | 1.0～20, 10～100, 100～1000 |
| プロピザミド | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 100～1000 |
| プロピリスルフロン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |

| | | |
|---|---|---|
| プロヘキサジオン | 100 | 50～1000 |
| プロベナゾール | 20 | 10～1000 |
| プロポキスル（PHC） | 2.0 | 1.0～20, 20～500, 100～1000 |
| ブロマシル | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| プロメトリン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ブロモブチド | 1.0 | 0.5～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ブロモブチド-デブロモ | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 50～1000 |
| *cis*-ペルメトリン | 4.0 | 2.0～50, 50～1000 |
| *trans*-ペルメトリン | 10 | 5.0～100, 50～1000 |
| ペンシクロン | 0.2 | 0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000 |
| ベンスリド（SAP） | 1.0 | 0.5～200, 100～1000 |
| ベンスルタップ | 200 | 100～1000 |
| ベンゾビシクロン | 1.0 | 0.5～10, 5.0～100, 100～1000 |
| ベンゾフェナップ | 1.0 | 0.5～10, 5.0～100, 100～1000 |
| ベンダイオカルブ | 4.0 | 2.0～50, 5.0～100, 100～1000 |
| ペンチオピラド | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ペンディメタリン | 20 | 10～100, 100～1000 |
| ペントキサゾン | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| ペンフルフェン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| ベンフルラリン（ベスロジン） | 4.0 | 2.0～50, 20～200, 100～1000 |
| ベンフレセート | 20 | 10～200, 100～1000 |
| ホキシム | 4.0 | 2.0～20, 20～200, 100～1000 |
| ホサロン | 2.0 | 1.0～20, 20～200, 100～1000 |
| ボスカリド | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| ホスチアゼート | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| マラオキソン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～50, 50～1000 |
| マラチオン（マラソン） | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| メソミル | 100 | 50～1000 |
| メタミドホス | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| メタラキシル | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| メチダチオン（DMTP） | 1.0 | 0.5～10, 10～200, 200～1000 |
| DMTP オキソン | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| メチルダイムロン | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| （*E*）-メトミノストロビン | 0.4 | 0.2～2.0, 2.0～100, 100～1000 |
| メトラクロール | 1.0 | 0.5～10, 10～100, 100～1000 |
| メトリブジン | 2.0 | 1.0～20, 20～500, 100～1000 |
| メフェナセット | 4.0 | 2.0～20, 5.0～50, 50～1000 |
| メプロニル | 0.4 | 0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000 |
| モノクロトホス | 4.0 | 2.0～50, 50～500, 100～1000 |
| モリネート | 10 | 5.0～100, 100～1000 |
| リニュロン | 0.4 | 0.2～2.0, 2.0～50, 100～1000 |

表 4　LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法により検出された農薬類の概要

| 農薬名 | 検出数 | 検出率 | 中央値*（ng/L） | 最大濃度（ng/L） | 最小濃度（ng/L） | 回帰係数 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ブロマシル | 86 | 81% | 56 | 1302 | 2.5 | 2.12 |
| アゾキシストロビン | 50 | 47% | 2.6 | 1181 | 0.5 | 0.97 |
| ブロモブチド | 48 | 45% | 52 | 1407 | 1.9 | 0.99 |
| クロチアニジン | 46 | 43% | 6.1 | 102 | 0.9 | 1.20 |
| ジノテフラン | 46 | 43% | 57 | 2869 | 9.8 | 1.43 |
| イソプロチオラン（IPT） | 42 | 40% | 22 | 1766 | 0.6 | 1.34 |
| ピラクロニル | 41 | 39% | 17 | 188 | 1.8 | 0.73 |
| ダイムロン | 36 | 34% | 37 | 754 | 3.9 | 1.18 |
| ピロキロン | 36 | 34% | 27 | 293 | 3.7 | 0.94 |
| ペンフルフェン | 35 | 33% | 4.0 | 151 | 0.5 | 0.84 |
| テフリルトリオン | 33 | 31% | 113 | 2897 | 12 | 2.55 |
| チアメトキサム | 32 | 30% | 6.1 | 259 | 1.0 | 1.31 |
| オリサストロビン | 31 | 29% | 16 | 179 | 2.2 | 1.72 |
| イマゾスルフロン | 29 | 27% | 43 | 663 | 5.3 | 13.02 |
| （*E*）-メトミノストロビン | 29 | 27% | 18 | 712 | 1.5 | 0.93 |
| フラメトピル | 28 | 26% | 9.3 | 414 | 2.3 | 0.86 |
| ブロモブチド-デブロモ | 27 | 25% | 32 | 600 | 5.3 | 1.07 |
| シメトリン | 26 | 25% | 8.8 | 72 | 2.4 | 1.32 |
| トリシクラゾール | 26 | 25% | 5.2 | 142 | 1.1 | 0.97 |
| （*Z*）-ピリミノバックメチル | 25 | 24% | 2.8 | 29 | 0.5 | 1.34 |
| クロラントラニリプロール | 23 | 22% | 8.1 | 171 | 2.2 | 1.01 |
| （*E*）-ピリミノバックメチル | 23 | 22% | 5.1 | 31 | 0.8 | 1.60 |
| アメトリン | 21 | 20% | 7.4 | 202 | 1.1 | 1.40 |
| イミダクロプリド | 20 | 19% | 5.2 | 60 | 1.2 | 1.10 |
| エチプロール | 20 | 19% | 18 | 126 | 1.3 | 0.73 |
| プロピリスルフロン | 18 | 17% | 12 | 644 | 1.4 | 1.38 |
| ベンフルラリン（ベスロジン） | 16 | 15% | 16 | 645 | 6.9 | 2.19 |
| ジメタメトリン | 15 | 14% | 5.8 | 30 | 1.6 | 1.48 |
| テブコナゾール | 15 | 14% | 23 | 39 | 9.5 | 1.45 |
| トリフルラリン | 15 | 14% | 16 | 653 | 5.9 | 1.98 |
| （*5Z*）-オリサストロビン | 14 | 13% | 4.0 | 55 | 0.7 | 1.85 |
| イプフェンカルバゾン | 13 | 12% | 33 | 150 | 7.6 | 1.23 |
| （*Z*）-フェリムゾン | 13 | 12% | 6.5 | 89 | 0.5 | 1.82 |
| プロベナゾール | 13 | 12% | 251 | 422 | 76 | 0.72 |
| （*E*）-フェリムゾン | 12 | 11% | 10 | 115 | 5.2 | 2.79 |
| メトラクロール | 12 | 11% | 4.8 | 78 | 2.2 | 1.76 |
| シメコナゾール | 11 | 10% | 9.1 | 40 | 0.6 | 1.40 |
| チフルザミド | 10 | 9% | 18 | 54 | 4.2 | 0.43 |
| フェンチオン（MPP）スルホキシド | 10 | 9% | 5.4 | 61 | 1.3 | 1.15 |
| ペンシクロン | 10 | 9% | 1.5 | 6.3 | 0.6 | 0.64 |
| ピラゾスルフロンエチル | 9 | 8% | 2.0 | 15 | 0.5 | 1.38 |
| フェノブカルブ | 9 | 8% | 46 | 199 | 33 | 0.59 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| （BPMC） | | | | | | |
| オキサジクロメホン | 8 | 8% | 1.9 | 12 | 0.4 | 0.84 |
| プロメトリン | 8 | 8% | 4.4 | 110 | 1.1 | 1.16 |
| ジクロルプロップ | 7 | 7% | 24 | 84 | 14 | 1.56 |
| メプロニル | 7 | 7% | 28 | 254 | 1.6 | 0.92 |
| メタラキシル | 6 | 6% | 4.6 | 6.7 | 2.4 | 0.56 |
| イプロベンホス（IBP） | 5 | 5% | 15 | 74 | 12 | 0.87 |
| ブプロフェジン | 5 | 5% | 5.1 | 162 | 1.7 | 0.52 |
| シアナジン | 4 | 4% | 3.6 | 7.3 | 0.6 | 0.74 |
| シプロコナゾール | 4 | 4% | 3.2 | 4.6 | 2.0 | 0.90 |
| シマジン（CAT） | 4 | 4% | 4.7 | 18 | 2.1 | 1.07 |
| フェントラザミド | 4 | 4% | 4.2 | 26 | 2.4 | 0.89 |
| アセフェート | 3 | 3% | 2.8 | 4.4 | 2.3 | 0.48 |
| アトラジン | 3 | 3% | 3.1 | 20 | 2.0 | 1.00 |
| クミルロン | 3 | 3% | 6.1 | 9.2 | 6.0 | 1.35 |
| プレチラクロール | 3 | 3% | 8.5 | 62 | 2.7 | 0.90 |
| ウニコナゾール P | 2 | 2% | 4.1 | 4.6 | 3.5 | 1.81 |
| エスプロカルブ | 2 | 2% | 57 | 79 | 35 | 1.74 |
| カルボフラン | 2 | 2% | 4.9 | 5.3 | 4.4 | 1.37 |
| メチダチオン（DMTP） | 2 | 2% | 5.9 | 7.4 | 4.5 | 0.47 |
| リニュロン | 2 | 2% | 15 | 24 | 5.4 | 0.57 |
| アラクロール | 1 | 1% | 263 | － | － | 1.29** |
| イソキサチオン | 1 | 1% | 1.0 | － | － | 0.51** |
| エトキシスルフロン | 1 | 1% | 4.3 | － | － | 2.98** |
| カフェンストロール | 1 | 1% | 3.4 | － | － | 0.70** |
| ジメテナミド | 1 | 1% | 2.6 | － | － | 0.85** |
| トリフルミゾール | 1 | 1% | 8.6 | － | － | 0.76** |
| パクロブトラゾール | 1 | 1% | 5.3 | － | － | 0.60** |
| フェンチオン（MPP）オキソンスルホキシド | 1 | 1% | 12 | － | － | 2.78** |
| プロピザミド | 1 | 1% | 1.4 | － | － | 1.03** |
| プロポキスル（PHC） | 1 | 1% | 59 | － | － | 0.82** |
| ベンフレセート | 1 | 1% | 26 | － | － | 1.83** |
| メフェナセット | 1 | 1% | 22 | － | － | 1.76** |

*　定量下限値未満は欠測値とした

**　検出数が 1 試料なので $C_{DB}/C_{CC}$

## 表 5. GC/MS スクリーニング分析の対象農薬

| # | 分類 ※1 | 農薬名 | CAS RN | 分子式 | 分子量 | 保持時間 (min) | 定量イオン (*m/z*) | 内標 1 ※2 | 内標 2 ※3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 対 | EPN | 2104-64-5 | $C_{14}H_{14}NO_4PS$ | 323.31 | 19.35 | 157 | 3 | 1 |
| 2 | 対 | EPN オキソン | 2012-00-2 | $C_{14}H_{14}NO_5P$ | 307.24 | 17.94 | 141 | 3 | 1 |
| 3 | 対 | アセフェート | 30560-19-1 | $C_4H_{10}NO_3PS$ | 183.16 | 8.20 | 136 | 1 | 1 |
| 4 | 対 | アトラジン | 1912-24-9 | $C_8H_{14}ClN_5$ | 215.69 | 10.56 | 200 | 1 | 1 |
| 5 | 対 | アニロホス | 64249-01-0 | $C_{13}H_{19}ClNO_3PS_2$ | 367.85 | 19.85 | 226 | 3 | 3 |
| 6 | 対 | アラクロール | 15972-60-8 | $C_{14}H_{20}ClNO_2$ | 269.77 | 11.99 | 160 | 1 | 1 |
| 7 | 対 | イソキサチオン | 18854-01-8 | $C_{13}H_{16}NO_4PS$ | 313.31 | 15.99 | 105 | 2 | 1 |
| 8 | 対 | イソキサチオンオキソン | 32306-29-9 | $C_{13}H_{16}NO_5P$ | 297.24 | 15.25 | 161 | 2 | 1 |
| 9 | 対 | イソフェンホス | 25311-71-1 | $C_{15}H_{24}NO_4PS$ | 345.40 | 13.84 | 58 | 2 | 1 |
| 10 | 対 | イソフェンホスオキソン | 31120-85-1 | $C_{15}H_{24}NO_5P$ | 329.33 | 13.02 | 229 | 1 | 3 |
| 11 | 対 | イソプロカルブ (MIPC) | 2631-40-5 | $C_{11}H_{15}NO_2$ | 193.25 | 8.93 | 121 | 1 | 1 |
| 12 | 対 | イソプロチオラン (IPT) | 50512-35-1 | $C_{12}H_{18}O_4S_2$ | 290.39 | 15.23 | 118 | 2 | 1 |
| 13 | 対 | イプロベンホス (IBP) | 26087-47-8 | $C_{13}H_{21}O_3PS$ | 288.34 | 11.40 | 91 | 1 | 1 |
| 14 | 対 | インダノファン | 133220-30-1 | $C_{20}H_{17}ClO_3$ | 340.81 | 19.81<br>19.92 | 174 | 3 | 1 |
| 15 | 対 | エスプロカルブ | 85785-20-2 | $C_{15}H_{23}NOS$ | 265.42 | 12.69 | 91 | 1 | 1 |
| 16 | 対 | エトフェンプロックス | 80844-07-1 | $C_{25}H_{28}O_3$ | 376.49 | 24.80 | 163 | 3 | 1 |
| 17 | 対 | α-エンドスルファン | 959-98-8 | $C_9H_6Cl_6O_3S$ | 406.92 | 14.90 | 241 | 2 | 3 |
| 18 | 対 | β-エンドスルファン | 33213-65-9 | | | 16.54 | 195 | 2 | 1 |
| 19 | 対 | エンドスルフェート | 1031-07-8 | $C_9H_6Cl_6O_4S$ | 422.92 | 17.67 | 272 | 3 | 2 |
| 20 | 対 | オキサジクロメホン | 153197-14-9 | $C_{20}H_{19}C_{l2}NO_2$ | 376.28 | 8.65 | 187 | 1 | 1 |
| 21 | 対 | オリサストロビン | 248593-16-0,<br>248583-16-1 | $C_{18}H_{25}N_5O_5$ | 391.42 | 19.69 | 116 | 3 | 1 |
| 22 | 対 | (5Z)-オリサストロビン | | | | 20.00 | 116 | 3 | 1 |
| 23 | 対 | カズサホス | 95465-99-9 | $C_{10}H_{23}PS_2O_2$ | 270.39 | 10.04 | 159 | 1 | 1 |
| 24 | 対 | カフェンストロール | 125306-83-4 | $C_{16}H_{22}N_4O_3S$ | 350.44 | 23.32 | 100 | 3 | 1 |
| 25 | 対 | カルバリル (NAC) | 63-25-2 | $C_{12}H_{11}NO_2$ | 201.23 | 12.11 | 144 | 1 | 1 |
| 26 | 対 | カルボフラン | 1563-66-2 | $C_{12}H_{15}NO_3$ | 221.26 | 10.45 | 164 | 1 | 1 |
| 27 | 対 | キノクラミン (ACN) | 2797-51-5 | $C_{10}H_6ClNO_2$ | 207.61 | 12.83 | 207 | 1 | 1 |
| 28 | 対 | キャプタン | 133-06-2 | $C_9H_8Cl_3NO_2S$ | 300.59 | 14.16 | 79 | 2 | 1 |
| 29 | 対 | クミルロン | 99485-76-4 | $C_{17}H_{19}ClN_2O$ | 302.80 | 19.49 | 120 | 3 | 1 |
| 30 | 対 | クロメプロップ | 84496-56-0 | $C_{16}H_{15}Cl_2NO_2$ | 324.21 | 20.00 | 120 | 3 | 1 |
| 31 | 対 | クロルニトロフェン (CNP) | 1836-77-7 | $C_{12}H_6Cl_3NO_3$ | 318.55 | 17.38 | 317 | 3 | 2 |
| 32 | 対 | CNP-アミノ体 | 26306-61-6 | $C_{12}H_8Cl_3NO$ | 288.56 | 15.67 | 108 | 2 | 1 |
| 33 | 対 | クロルピリホス | 2921-88-2 | $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ | 350.59 | 12.86 | 97 | 1 | 1 |
| 34 | 対 | クロルピリホスオキソン | 5598-15-2 | $C_9H_{11}Cl_3NO_4P$ | 334.52 | 12.68 | 109 | 1 | 1 |
| 35 | 対 | クロロタロニル (TPN) | 1897-45-6 | $C_8Cl_4N_2$ | 265.91 | 11.07 | 266 | 1 | 2 |
| 36 | 対 | シアナジン | 21725-46-2 | $C_9H_{13}ClN_6$ | 240.70 | 12.89 | 68 | 1 | 1 |
| 37 | 対 | シアノホス (CYAP) | 2636-26-2 | $C_9H_{10}NO_3PS$ | 243.22 | 10.83 | 109 | 1 | 1 |
| 38 | 対 | ジクロベニル (DBN) | 1194-65-6 | $C_7H_3Cl_2N$ | 172.01 | 7.66 | 171 | 1 | 1 |
| 39 | 対 | ジクロルボス (DDVP) | 62-73-7 | $C_4H_7Cl_2O_4P$ | 220.98 | 6.86 | 109 | 1 | 1 |
| 40 | 対 | ジスルホトン | 298-04-4 | $C_8H_{19}O_2PS_3$ | 274.39 | 11.13 | 88 | 1 | 1 |
| 41 | 対 | ジチオピル | 97886-45-8 | $C_{15}H_{16}F_5NO_2S_2$ | 401.41 | 12.16 | 354 | 1 | 2 |
| 42 | 対 | シハロホップブチル | 122008-85-9 | $C_{20}H_{20}FNO_4$ | 357.38 | 20.84 | 256 | 3 | 2 |
| 43 | 対 | シマジン (CAT) | 122-34-9 | $C_7H_{12}ClN_5$ | 201.66 | 10.49 | 201 | 1 | 1 |
| 44 | 対 | ジメタメトリン | 22936-75-0 | $C_{11}H_{21}N_5S$ | 255.38 | 13.76 | 212 | 2 | 1 |
| 45 | 対 | ジメトエート | 60-51-5 | $C_5H_{12}NO_3PS_2$ | 229.25 | 10.41 | 87 | 1 | 1 |
| 46 | 対 | シメトリン | 1014-70-6 | $C_8H_{15}N_5S$ | 213.30 | 12.04 | 213 | 1 | 1 |
| 47 | 対 | ダイアジノン | 333-41-5 | $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ | 304.35 | 10.85 | 137 | 1 | 1 |
| 48 | 対 | ダイアジノンオキソン | 962-58-3 | $C_{12}H_{21}N_2O_4P$ | 288.28 | 10.60 | 137 | 1 | 1 |
| 49 | 対 | チオベンカルブ | 28249-77-6 | $C_{12}H_{16}ClNOS$ | 257.78 | 12.90 | 100 | 1 | 1 |
| 50 | 対 | テルブカルブ (MBPMC) | 1918-11-2 | $C_{17}H_{27}NO_2$ | 277.41 | 11.70 | 205 | 1 | 1 |
| 51 | 対 | トリクロピル | 55335-06-3 | $C_7H_4Cl_3NO_3$ | 256.47 | 11.03 | 182 | 1 | 1 |
| 52 | 対 | トリクロルホン (DEP) | 52-68-6 | $C_4H_8Cl_3O_4P$ | 257.44 | 8.43 | 79 | 1 | 1 |
| 53 | 対 | トリシクラゾール | 41814-78-2 | $C_9H_7N_3S$ | 189.24 | 15.34 | 189 | 2 | 1 |
| 54 | 対 | トリフルラリン | 1582-09-8 | $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$ | 335.29 | 9.75 | 264 | 1 | 2 |
| 55 | 対 | ナプロパミド | 15299-99-7 | $C_{17}H_{21}NO_2$ | 271.36 | 15.02 | 72 | 2 | 1 |
| 56 | 対 | ピペロホス | 24151-93-7 | $C_{14}H_{28}NO_3PS_2$ | 353.48 | 19.38 | 140 | 3 | 1 |
| 57 | 対 | ピラゾキシフェン | 71561-11-0 | $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ | 403.27 | 26.82 | 105 | 3 | 1 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 58 | 対 | ピリダフェンチオン | 119-12-0 | $C_{14}H_{17}N_2O_4PS$ | 340.34 | 18.96 | 97 | 3 | 1 |
| 59 | 対 | ピリブチカルブ | 88678-67-5 | $C_{18}H_{22}N_2O_2S$ | 330.45 | 18.80 | 165 | 3 | 1 |
| 60 | 対 | ピロキロン | 57369-32-1 | $C_{11}H_{11}NO$ | 173.22 | 11.01 | 173 | 1 | 1 |
| 61 | 対 | フィプロニル | 120068-37-3 | $C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$ | 437.15 | 13.63 | 367 | 2 | 2 |
| 62 | 対 | フェニトロチオン (MEP) | 122-14-5 | $C_9H_{12}NO_5PS$ | 277.23 | 12.47 | 125 | 1 | 1 |
| 63 | 対 | フェニトロチオンオキソン | 2255-17-6 | $C_9H_{12}NO_6P$ | 261.17 | 11.66 | 244 | 1 | 3 |
| 64 | 対 | フェノブカルブ (BPMC) | 3766-81-2 | $C_{12}H_{17}NO_2$ | 207.27 | 9.40 | 121 | 1 | 1 |
| 65 | 対 | (*E*)-フェリムゾン | 89269-64-7 | $C_{15}H_{18}N_4$ | 254.30 | 14.23 | 239 | 2 | 3 |
| | | (*Z*)-フェリムゾン | | | | 14.24 | 239 | | |
| 66 | 対 | フェンチオン (MPP) | 55-38-9 | $C_{10}H_{15}O_3PS_2$ | 278.32 | 12.96 | 278 | 1 | 2 |
| 67 | 対 | MPP スルホキシド | 3761-41-9 | $C_{10}H_{15}O_4PS_2$ | 294.33 | 16.44 | 278 | 2 | 2 |
| 68 | 対 | MPP スルホン | 3761-42-0 | $C_{10}H_{15}O_5PS_2$ | 310.33 | 16.57 | 125 | 2 | 1 |
| 69 | 対 | MPP オキソン | 6552-12-1 | $C_{10}H_{15}O_4PS$ | 262.26 | 12.22 | 262 | 1 | 2 |
| 70 | 対 | MPP オキソンスルホキシド | 6552-13-2 | $C_{10}H_{15}O_5PS$ | 278.26 | 15.50 | 263 | 2 | 2 |
| 71 | 対 | MPP オキソンスルホン | 14086-35-2 | $C_{10}H_{15}O_6PS$ | 294.26 | 15.57 | 294 | 2 | 2 |
| 72 | 対 | フェントエート (PAP) | 2597-03-7 | $C_{12}H_{17}O_4PS_2$ | 320.36 | 14.02 | 121 | 2 | 1 |
| 73 | 対 | フサライド | 27355-22-2 | $C_8H_2Cl_4O_2$ | 271.92 | 13.33 | 243 | 2 | 3 |
| 74 | 対 | ブタクロール | 23184-66-9 | $C_{17}H_{26}ClNO_2$ | 311.86 | 14.64 | 176 | 2 | 1 |
| 75 | 対 | ブタミホス | 36335-67-8 | $C_{13}H_{21}N_2O_4PS$ | 332.36 | 14.90 | 286 | 2 | 2 |
| 76 | 対 | ブタミホスオキソン | 56362-05-1 | $C_{13}H_{21}N_2O_5P$ | 316.29 | 14.20 | 244 | 2 | 3 |
| 77 | 対 | ブプロフェジン | 69327-76-0 | $C_{16}H_{23}N_3OS$ | 305.44 | 15.62 | 105 | 2 | 1 |
| 78 | 対 | フルアジナム | 79622-59-6 | $C_{13}H_4Cl_2F_6N_4O_4$ | 465.09 | 16.70 | 417 | 2 | 2 |
| 79 | 対 | プレチラクロール | 51218-49-6 | $C_{17}H_{26}ClNO_2$ | 311.86 | 15.19 | 162 | 2 | 1 |
| 80 | 対 | プロシミドン | 32809-16-8 | $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$ | 284.14 | 14.12 | 96 | 2 | 1 |
| 81 | 対 | プロチオホス | 34643-46-4 | $C_{11}H_{15}Cl_2O_2PS_2$ | 345.24 | 15.21 | 267 | 2 | 2 |
| 82 | 対 | プロチオホスオキソン | 38527-91-2 | $C_{11}H_{15}Cl_2O_3PS$ | 329.18 | 13.99 | 162 | 2 | 1 |
| 83 | 対 | プロピコナゾール | 60207-90-1 | $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$ | 342.23 | 17.52<br>17.70 | 173 | 3 | 1 |
| 84 | 対 | プロピザミド | 23950-58-5 | $C_{12}H_{11}Cl_2NO$ | 256.13 | 10.85 | 173 | 1 | 1 |
| 85 | 対 | プロベナゾール | 27605-76-1 | $C_{10}H_9NO_3S$ | 223.25 | 12.60 | 130 | 1 | 1 |
| 86 | 対 | ブロモブチド | 74712-19-9 | $C_{15}H_{22}BrNO$ | 312.25 | 11.84 | 119 | 1 | 1 |
| 87 | 対 | ペンシクロン | 66063-05-6 | $C_{19}H_{21}ClN_2O$ | 328.84 | 10.11 | 125 | 1 | 1 |
| 88 | 対 | ベンタゾン | 25057-89-0 | $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ | 240.28 | 13.30 | 119 | 2 | 1 |
| 89 | 対 | ペンディメタリン | 40487-42-1 | $C_{13}H_{19}N_3O_4$ | 281.31 | 13.61 | 252 | 2 | 2 |
| 90 | 対 | ベンフルラリン | 1861-40-1 | $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$ | 335.29 | 9.79 | 292 | 1 | 2 |
| 91 | 対 | ベンフレセート | 68505-69-1 | $C_{12}H_{16}O_4S$ | 256.32 | 11.68 | 163 | 1 | 1 |
| 92 | 対 | ホスチアゼート | 98886-44-3 | $C_9H_{18}NO_3PS_2$ | 283.34 | 13.43<br>13.48 | 195 | 2 | 1 |
| 93 | 対 | マラチオン | 121-75-5 | $C_{10}H_{19}O_6PS_2$ | 330.35 | 12.67 | 125 | 1 | 1 |
| 94 | 対 | マラオキソン | 1634-78-2 | $C_{10}H_{19}O_7PS$ | 314.29 | 11.85 | 127 | 1 | 1 |
| 95 | 対 | メタラキシル | 57837-19-1 | $C_{15}H_{21}NO_4$ | 279.34 | 12.11 | 206 | 1 | 1 |
| 96 | 対 | メチダチオン (DMTP) | 950-37-8 | $C_6H_{11}N_2O_4PS_3$ | 302.32 | 14.43 | 145 | 2 | 1 |
| 97 | 対 | メトミノストロビン | 133408-50-1 | $C_{16}H_{16}N_2O_3$ | 284.32 | 15.15 | 191 | 2 | 1 |
| 98 | 対 | メトリブジン | 21087-64-9 | $C_8H_{14}N_4OS$ | 214.29 | 11.83 | 198 | 1 | 1 |
| 99 | 対 | メフェナセット | 73250-68-7 | $C_{16}H_{14}N_2O_2S$ | 298.36 | 20.83 | 192 | 3 | 1 |
| 100 | 対 | メプロニル | 55814-41-0 | $C_{17}H_{19}NO_2$ | 269.35 | 17.01 | 119 | 2 | 1 |
| 101 | 対 | モリネート | 2212-67-1 | $C_9H_{17}NOS$ | 187.30 | 9.03 | 126 | 1 | 1 |
| 102 | 要 | アセタミプリド | 135410-20-7 | $C_{10}H_{11}ClN_4$ | 222.67 | 19.03 | 56 | 3 | 1 |
| 103 | 要 | イプロジオン | 36734-19-7 | $C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$ | 330.17 | 18.98 | 314 | 3 | 2 |
| 104 | 要 | イプロジオン代謝物 | 63637-89-8 | $C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$ | 330.17 | 20.14 | 127 | 3 | 1 |
| 105 | 要 | テブコナゾール | 107534-96-3 | $C_{16}H_{22}ClN_3O$ | 307.82 | 18.19 | 125 | 3 | 1 |
| 106 | 要 | ヒドロキシイソキサゾール | 10004-44-1 | $C_4H_5NO_2$ | 99.09 | 6.47 | 99 | 1 | 1 |
| 107 | 要 | ピラクロホス | 77458-01-6 | $C_{14}H_{18}ClN_2O_3PS$ | 360.80 | 21.90 | 138 | 3 | 1 |
| 108 | 要 | フルスルファミド | 106917-52-6 | $C_{13}H_7Cl_2F_3N_2O_4S$ | 415.17 | 19.54 | 179 | 3 | 1 |
| 109 | 要 | ブロマシル | 314-40-9 | $C_9H_{13}O_2N_2Br$ | 261.12 | 12.50 | 205 | 1 | 1 |
| 110 | 要 | ペントキサゾン | 110956-75-7 | $C_{17}H_{17}ClFNO_4$ | 353.78 | 20.34 | 70 | 3 | 1 |
| 111 | 要 | ホサロン | 2310-17-0 | $C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$ | 367.81 | 20.41 | 182 | 3 | 1 |
| 112 | 要 | メタアルデヒド | 9002-91-9,<br>108-62-3 | $C_8H_{16}O_4$ | 176.21 | 5.23 | 89 | 1 | 1 |
| 113 | 要 | メトラクロール | 51218-45-2 | $C_{15}H_{22}ClNO_2$ | 283.79 | 12.79 | 162 | 1 | 1 |
| 114 | 他 | MCPB エチル | 10443-70-6 | $C_{13}H_{17}ClO_3$ | 256.73 | 11.50 | 87 | 1 | 1 |
| 115 | 他 | アメトリン | 834-12-8 | $C_9H_{17}N_5S$ | 227.33 | 12.10 | 227 | 1 | 3 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 116 | 他 | ウニコナゾール P | 83657-17-4 | $C_{15}H_{18}ClN_3O$ | 291.78 | 15.43 | 234 | 2 | 3 |
| 117 | 他 | エトベンザニド | 79540-50-4 | $C_{16}H_{15}Cl_2NO_3$ | 340.21 | 23.29 | 179 | 3 | 1 |
| 118 | 他 | キザロホップエチル | 76578-14-8 | $C_{19}H_{17}ClN_2O_4$ | 372.81 | 24.47 | 299 | 3 | 2 |
| 119 | 他 | クロルタルジメチル (TCTP) | 1861-32-1 | $C_{10}H_6Cl_4O_4$ | 331.97 | 12.95 | 301 | 1 | 2 |
| 120 | 他 | クロルピリホスメチル | 5598-13-0 | $C_7H_7Cl_3NO_3PS$ | 322.53 | 11.84 | 286 | 1 | 2 |
| 121 | 他 | ジクロフェンチオン (ECP) | 97-17-6 | $C_{10}H_{13}Cl_2O_3PS$ | 315.15 | 11.70 | 223 | 1 | 3 |
| 122 | 他 | ジクロメジン | 62865-36-5 | $C_{11}H_8Cl_2N_2O$ | 255.10 | 18.39 | 254 | 3 | 2 |
| 123 | 他 | ジフェノコナゾール | 119446-68-3 | $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$ | 406.26 | 26.69<br>26.81 | 265 | 3 | 2 |
| 124 | 他 | シフルトリン | 68359-37-5 | $C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$ | 434.29 | 23.57<br>23.76<br>23.86<br>23.95 | 163 | 3 | 1 |
| 125 | 他 | シプロコナゾール | 113096-99-4,<br>94361-06-5 | $C_{15}H_{18}ClN_3O$ | 291.77 | 16.02<br>16.07 | 222 | 2 | 3 |
| 126 | 他 | シプロジニル | 121552-61-2 | $C_{14}H_{15}N_3$ | 225.29 | 13.66 | 224 | 2 | 3 |
| 127 | 他 | シペルメトリン | 52315-07-8 | $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ | 416.31 | 24.16<br>24.54<br>24.47<br>24.56 | 181 | 3 | 1 |
| 128 | 他 | シメコナゾール | 149508-90-7 | $C_{14}H_{20}FN_3OSi$ | 293.41 | 11.97 | 121 | 1 | 1 |
| 129 | 他 | (*E*)-ジメチルビンホス | 2274-67-1,<br>71363-52-5 | $C_{10}H_{10}Cl_3O_4P$ | 331.52 | 12.53 | 295 | 1 | 2 |
| 130 | 他 | (*Z*)-ジメチルビンホス | 67628-93-7 | | | 12.85 | 295 | 1 | 2 |
| 131 | 他 | ジメピペレート | 61432-55-1 | $C_{15}H_{21}NOS$ | 263.40 | 14.20 | 119 | 2 | 1 |
| 132 | 他 | シラフルオフェン | 105024-66-6 | $C_{25}H_{29}FO_2Si$ | 408.59 | 25.06 | 179 | 3 | 1 |
| 133 | 他 | シンメチリン | 87818-31-3 | $C_{18}H_{26}O_2$ | 274.41 | 12.17 | 105 | 1 | 1 |
| 134 | 他 | チアクロプリド | 111988-49-9 | $C_{10}H_9ClN_4S$ | 252.72 | 25.26 | 101 | 3 | 1 |
| 135 | 他 | チアメトキサム | 153719-23-4 | $C_8H_{10}ClN_5O_3S$ | 291.71 | 13.59 | 132 | 2 | 1 |
| 136 | 他 | チオシクラム | 31895-21-3 | $C_5H_{11}NS_3$ | 181.33 | 8.80 | 71 | 1 | 1 |
| 137 | 他 | チフルザミド | 130000-40-7 | $C_{13}H_6Br_2F_6N_2O_2S$ | 528.06 | 15.37 | 194 | 2 | 1 |
| 138 | 他 | テトラクロルビンホス<br>(CVMP) | 22248-79-9 | $C_{10}H_9Cl_4O_4P$ | 365.97 | 14.53 | 109 | 2 | 1 |
| 139 | 他 | テトラコナゾール | 112281-77-3 | $C_{13}H_{11}Cl_2F_4N_3O$ | 372.15 | 13.01 | 336 | 1 | 2 |
| 140 | 他 | トリフルミゾール | 99387-89-0,<br>68694-11-1 | $C_{15}H_{15}ClF_3N_3O$ | 345.75 | 14.12 | 73 | 2 | 1 |
| 141 | 他 | トルフェンピラド | 129558-76-5 | $C_{21}H_{22}ClN_3O_2$ | 383.87 | 28.09 | 171 | 3 | 1 |
| 142 | 他 | パクロブトラゾール | 76738-62-0 | $C_{15}H_{20}ClN_3O$ | 293.8 | 14.63 | 236 | 2 | 3 |
| 143 | 他 | (*E*)-ピリミノバックメチル | 136191-64-5 | $C_{17}H_{19}N_3O_6$ | 361.36 | 17.59 | 302 | 3 | 2 |
| 144 | 他 | (*Z*)-ピリミノバックメチル | | | | 16.27 | 302 | 2 | 2 |
| 145 | 他 | ピリミホスメチル | 29232-93-7 | $C_{11}H_{20}N_3O_3PS$ | 305.33 | 12.36 | 290 | 1 | 2 |
| 146 | 他 | ピレトリン I | 121-21-1 | $C_{21}H_{28}O_3$ | 328.46 | 18.77 | 133 | 3 | 1 |
| | 他 | ピレトリン II | 121-29-9 | $C_{22}H_{28}O_5$ | 372.45 | 23.60 | 133 | | |
| | 他 | シネリン I | 25402-06-6 | $C_{20}H_{28}O_3$ | 316.43 | 16.71 | 123 | | |
| | 他 | シネリン II | 121-20-2 | $C_{21}H_{28}O_5$ | 360.44 | 20.42 | 107 | | |
| | 他 | ジャスモリン I | 4466-14-2 | $C_{21}H_{30}O_3$ | 330.46 | 17.12 | 123 | | |
| | 他 | ジャスモリン II | 1172-63-0 | $C_{22}H_{30}O_5$ | 374.47 | 21.53 | 107 | | |
| 147 | 他 | フェノキサニル | 115852-48-7 | $C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_2$ | 329.22 | 16.06 | 189 | 2 | 1 |
| 148 | 他 | フェンバレレート | 51630-58-1 | $C_{25}H_{22}ClNO_3$ | 419.91 | 25.83<br>26.23 | 125 | 3 | 1 |
| 149 | 他 | フラメトピル | 123572-88-3 | $C_{17}H_{20}ClN_3O_2$ | 333.81 | 20.00 | 157 | 3 | 1 |
| 150 | 他 | プロパニル (DCPA) | 709-98-8 | $C_9H_9Cl_2NO$ | 218.08 | 11.71 | 161 | 1 | 1 |
| 151 | 他 | プロパホス | 7292-16-2 | $C_{13}H_{21}O_4PS$ | 304.34 | 14.44 | 220 | 2 | 3 |
| 152 | 他 | プロパルギット (BPPS) | 2312-35-8 | $C_{19}H_{26}O_4S$ | 350.48 | 18.24<br>18.29 | 135 | 3 | 1 |
| 153 | 他 | プロポキスル (PHC) | 114-26-1 | $C_{11}H_{15}NO_3$ | 209.25 | 9.41 | 110 | 1 | 1 |
| 154 | 他 | プロメトリン | 7287-19-6 | $C_{10}H_{19}N_5S$ | 241.36 | 12.14 | 241 | 1 | 3 |
| 155 | 他 | cis-ペルメトリン | 61949-76-6 | $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$ | 391.29 | 22.51 | 183 | 3 | 1 |
| 156 | 他 | trans-ペルメトリン | 61949-77-7 | | | 22.76 | 183 | 3 | 1 |
| 157 | 他 | ベンダイオカルブ | 22781-23-3 | $C_{11}H_{13}NO_4$ | 223.23 | 9.87 | 151 | 1 | 1 |
| 158 | 他 | ボスカリド | 188425-85-6 | $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$ | 343.21 | 24.20 | 140 | 3 | 1 |
| 159 | 他 | メタミドホス | 10265-92-6 | $C_2H_8NO_2PS$ | 141.13 | 6.73 | 94 | 1 | 1 |
| 160 | 他 | モノクロトホス | 6923-22-4 | $C_7H_{14}NO_5P$ | 223.17 | 9.94 | 127 | 1 | 1 |
| 161 | 除 | アゾキシストロビン | 131860-33-8 | $C_{22}H_{17}N_3O_5$ | 403.4 | 27.57 | 344 | 3 | 2 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 162 | 除 | エディフェンホス (EDDP) | 17109-49-8 | $C_{14}H_{15}O_2PS_2$ | 310.37 | 17.54 | 109 | 3 | 1 |
| 163 | 除 | エトリジアゾール | 2593-15-9 | $C_5H_5Cl_3N_2OS$ | 247.53 | 8.37 | 211 | 1 | 1 |
| 164 | 除 | クロロネブ | 2675-77-6 | $C_8H_8Cl_2O_2$ | 207.06 | 8.71 | 191 | 1 | 1 |
| 165 | 除 | テニルクロール | 96491-05-3 | $C_{16}H_{18}ClNO_2S$ | 323.84 | 18.03 | 127 | 3 | 1 |
| 166 | 除 | トルクロホスメチル | 57018-04-9 | $C_9H_{11}Cl_2O_3PS$ | 301.13 | 11.99 | 265 | 1 | 2 |
| 167 | 除 | トルクロホスメチルオキソン | 97483-08-4 | $C_9H_{11}Cl_2O_4P$ | 285.06 | 11.65 | 249 | 1 | 2 |
| 168 | 除 | ビフェノックス | 42576-02-3 | $C_{14}H_9Cl_2NO_5$ | 342.14 | 19.85 | 341 | 3 | 2 |
| 169 | 除 | ピリプロキシフェン | 95737-68-1 | $C_{20}H_{19}NO_3$ | 321.38 | 20.81 | 136 | 3 | 1 |
| 170 | 除 | フルトラニル | 66332-96-5 | $C_{17}H_{16}F_3NO_2$ | 323.32 | 15.01 | 173 | 2 | 1 |
| 171 | 除 | ベンスリド (SAP) | 741-58-2 | $C_{14}H_{24}NO_4PS_3$ | 397.51 | 12.25 | 77 | 1 | 1 |
| 172 | 除 | メチルダイムロン | 42609-73-4 | $C_{17}H_{20}N_2O$ | 268.36 | 13.88 | 107 | 2 | 1 |
| 1 | 内標 | アントラセン-$d_{10}$ | 1719-06-8 | $C_{14}D_{10}$ | 188.29 | 11.23 | 188 | - | - |
| 2 | 内標 | 9-ブロモアントラセン | 1564-64-3 | $C_{14}H_9Br$ | 257.13 | 14.94 | 256 | - | - |
| 3 | 内標 | クリセン-$d_{12}$ | 1719-03-5 | $C_{18}D_{12}$ | 240.36 | 19.44 | 240 | - | - |

※1 対：対象農薬リスト掲載農薬類，要：要検討農薬類，他：その他農薬類，除：除外農薬類
※2 保持時間が最も近い内標の番号
※3 定量イオン（*m/z*）が最も近い内標の番号

## 表 6. GC/MS 分析条件

| 装置 | 項目 | 設定 |
|---|---|---|
| GC | 注入口ライナー | GCMS-QP2010 Plus：Topaz ライナー（Restek）<br>JMS-Q1050GC：ウルトライナートライナー（Agilent） |
| | 試料注入法 | スプリットレス（パージオフ時間：1 min） |
| | 試料注入量 | 2 µL |
| | 注入口温度 | 250°C |
| | カラム | DB-5ms（30 m×0.25 mm×0.25 µm, Agilent） |
| | カラム温度 | 50°C（1 min）- 20°C/min - 200°C（0 min）- 5°C/min - 300°C（1min） |
| | キャリアガス | He |
| | キャリアガス流量 | 40 cm/s（1.2 mL/min） |
| MS | イオン化法 | EI |
| | イオン化電圧 | 70 eV |
| | 測定モード | 全イオンモニタリング（TIM, *m/z* 範囲：40 – 500） |
| | インターフェイス温度 | 280°C |
| | イオン源温度 | 250°C |

## 表 7. 検量線データベースの作成に用いた装置と測定時期

| 機種 | 購入年月 | # | 測定年月 | 表記 | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|
| GCMS-QP2010 Plus（島津製作所） | 2010 年 4 月 | 1 | 2017 年 8 月 | 2017 | |
| | | 2 | 2018 年 6 月 | 2018 | 装置移設後の分析 |
| JMS-Q1050GC（日本電子） | 2013 年 2 月 | 1 | 2017 年 8 月 | 2017 | |
| | | 2 | 2018 年 6 月 | 2018-1 | 装置移設後の分析 |
| | | 3 | 2018 年 9 月 | 2018-2 | |
| | | 4 | 2019 年 11 月 | 2019 | 装置保守後の分析 |
| | | 5 | 2021 年 3 月 | 2021 | |

## 表 8. 検量線標準試料の測定における定量下限の農薬数

| 定量下限 | GCMS-QP2010 Plus | | JMS-Q1050GC | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2017 | 2018 | 2017 | 2018-1 | 2018-2 | 2019 | 2021 |
| 0.01 mg/L | 63 | 71 | 93 | 99 | 103 | 162 | 157 |
| 0.02 mg/L | 62 | 60 | 23 | 38 | 43 | 6 | 10 |
| 0.05 mg/L | 32 | 28 | 23 | 18 | 12 | 2 | 2 |
| 0.1 mg/L | 11 | 9 | 7 | 5 | 4 | 0 | 0 |
| 0.2 mg/L | 2 | 0 | 8 | 3 | 7 | 0 | 0 |
| 0.5 mg/L | 1 | 2 | 9 | 7 | 1 | 0 | 0 |
| 1 mg/L | 0 | 1 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ≧2 mg/L | 1 | 1 | 4 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| 合計 | 172 | 172 | 172 | 172 | 172 | 172 | 172 |

## 表 9. PT-GC/MS の分析条件

| | パラメータ | 設定値 |
|---|---|---|
| PT | パージ時間 | 6 min |
| | パージ流量 | 40 mL/min |
| | サンプルヒータ | ON (60 °C) |
| | ドライパージ時間 | 1 min |
| | デソーブ温度 | 220 °C |
| | デソーブ時間 | 2 min |
| | トラップ管 | AQUA TRAP 1 |
| | サンプル量 | 5 mL |
| GC | カラム | InertCap AQUATIC (0.25 mm I.D. × 60 m, df = 1.00 µm, ジーエルサイエンス) |
| | カラムオーブン温度 | 40 °C(1 min) - 5 °C/min - 100 °C - 10 °C/min - 200 °C(10 min) |
| | 気化室温度 | 150 °C |
| | 注入モード | スプリット(1:3) |
| | パージ流量 | 3.5 mL/min |
| | キャリアーガス | $N_2$ |
| | キャリアーガス流量 | 18.1 cm/sec |
| MS | イオン化法 | EI |
| | 測定モード | SIM |
| | インターフェイス温度 | 200 °C |
| | エミッション電流 | 60 µA |
| | イオン源温度 | 200 °C |
| | モニターイオン | 1,1-ジクロロエチレン：61，96，98，ジクロロメタン：49，84，86，MTBE：73，57，trans-1,2-ジクロロエチレン：61，96，98，cis-1,2-ジクロロエチレン：61，96，98，クロロホルム：83，85，47，1,1,1-トリクロロエタン；97，99，61，四塩化炭素；117，119，121，1,2-ジクロロエタン；62，49，64，ベンゼン；77，78，52，トリクロロエチレン；130，132，95，1,2-ジクロロプロパン；63，62，ブロモジクロロメタン；83，85，47，1,4-ジオキサン；88，58，cis-1,3-ジクロロプロペン，75，77，49，トルエン；92，91，trans-1,3-ジクロロプロペン；75，77，49，1,1,2-トリクロロエタン；97，83，85<br>テトラクロロエチレン；166，164，129，ジブロモクロロメタン；129，127，131，<br>p-キシレン，m-キシレン；105，106，91，o-キシレン；106，91，105，ブロモホルム；173，171，175，p-ジクロロベンゼン：148，146，111，フルオロベンゼン：96,70，4-ブロモフルオロベンゼン：96，64，1,4-ジオキサン-d8：95，174，176 |

## 表 10. 精製水を用いた妥当性評価の結果

| | 対象物質 | 添加濃度<br>（μg/L） | 真度 | 併行精度<br>（RSD） |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,1-ジクロロエチレン | 0.1 | 93% | 9% |
| | | 0.2 | 99% | 8% |
| 2 | ジクロロメタン | 0.1 | 102% | 12% |
| | | 0.2 | 88% | 5% |
| 3 | MTBE | 0.1 | 76% | 3% |
| | | 0.2 | 80% | 3% |
| 4 | トランス-1,2-ジクロロエチレン | 0.1 | 92% | 4% |
| | | 0.2 | 94% | 3% |
| 5 | シス-1,2-ジクロロエチレン | 0.1 | 103% | 3% |
| | | 0.2 | 101% | 1% |
| 6 | クロロホルム | 0.1 | 91% | 3% |
| | | 0.2 | 97% | 2% |
| 7 | 1,1,1-トリクロロエタン | 0.1 | 123% | 6% |
| | | 0.2 | 111% | 5% |
| 8 | テトラクロロメタン | 0.1 | 99% | 9% |
| | | 0.2 | 101% | 7% |
| 9 | 1,2-ジクロロエタン | 0.1 | 97% | 3% |
| | | 0.2 | 102% | 1% |
| 10 | ベンゼン | 0.1 | 120% | 2% |
| | | 0.2 | 106% | 2% |
| 11 | トリクロロエチレン | 0.1 | 71% | 8% |
| | | 0.2 | 89% | 5% |
| 12 | 1,2-ジクロロプロパン | 0.1 | 108% | 2% |
| | | 0.2 | 103% | 2% |
| 13 | ブロモジクロロメタン | 0.1 | 97% | 2% |
| | | 0.2 | 99% | 2% |
| 14 | 1,4-ジオキサン | 0.1 | N.D. | N.D. |
| | | 0.2 | 109% | 6% |
| 15 | シス-1,3-ジクロロプロペン | 0.1 | 74% | 2% |
| | | 0.2 | 78% | 2% |
| 16 | トルエン | 0.1 | 81% | 4% |
| | | 0.2 | 85% | 2% |
| 17 | トランス-1,3-ジクロロプロペン | 0.1 | 72% | 1% |
| | | 0.2 | 77% | 3% |
| 18 | 1,1,2-トリクロロエタン | 0.1 | 103% | 2% |
| | | 0.2 | 101% | 2% |
| 19 | テトラクロロエチレン | 0.1 | 76% | 10% |
| | | 0.2 | 85% | 7% |
| 20 | ジブロモクロロメタン | 0.1 | 94% | 4% |
| | | 0.2 | 95% | 4% |
| 21 | m,p-キシレン | 0.1 | 71% | 4% |
| | | 0.2 | 78% | 3% |
| 22 | o-キシレン | 0.1 | 72% | 4% |
| | | 0.2 | 80% | 2% |
| 23 | ブロモホルム | 0.1 | 87% | 8% |
| | | 0.2 | 86% | 2% |
| 24 | 1,4-ジクロロベンゼン | 0.1 | 72% | 5% |
| | | 0.2 | 82% | 3% |

## 表 11. 水道水を用いた妥当性評価の結果

| | 対象物質 | 添加濃度<br>（μg/L） | 真度 | 併行精度<br>（RSD） |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,1-ジクロロエチレン | 1 | 97% | 7% |
| | | 5 | 115% | 6% |
| 2 | ジクロロメタン | 1 | 83% | 3% |
| | | 5 | 106% | 5% |
| 3 | MTBE | 1 | 97% | 2% |
| | | 5 | 111% | 2% |
| 4 | トランス-1,2-ジクロロエチレン | 1 | 97% | 4% |
| | | 5 | 111% | 5% |
| 5 | シス-1,2-ジクロロエチレン | 1 | 101% | 2% |
| | | 5 | 110% | 4% |
| 6 | クロロホルム | 1 | 26% | 58% |
| | | 5 | 94% | 15% |
| 7 | 1,1,1-トリクロロエタン | 1 | 102% | 5% |
| | | 5 | 116% | 5% |
| 8 | テトラクロロメタン | 1 | 105% | 6% |
| | | 5 | 118% | 5% |
| 9 | 1,2-ジクロロエタン | 1 | 103% | 1% |
| | | 5 | 111% | 3% |
| 10 | ベンゼン | 1 | 100% | 3% |
| | | 5 | 110% | 4% |
| 11 | トリクロロエチレン | 1 | 100% | 3% |
| | | 5 | 107% | 5% |
| 12 | 1,2-ジクロロプロパン | 1 | 101% | 1% |
| | | 5 | 109% | 4% |
| 13 | ブロモジクロロメタン | 1 | 85% | 4% |
| | | 5 | 106% | 6% |
| 14 | 1,4-ジオキサン | 1 | 77% | 9% |
| | | 5 | 107% | 4% |
| 15 | シス-1,3-ジクロロプロペン | 1 | 87% | 1% |
| | | 5 | 106% | 3% |
| 16 | トルエン | 1 | 97% | 2% |
| | | 5 | 109% | 5% |
| 17 | トランス-1,3-ジクロロプロペン | 1 | 77% | 1% |
| | | 5 | 104% | 2% |
| 18 | 1,1,2-トリクロロエタン | 1 | 100% | 2% |
| | | 5 | 107% | 3% |
| 19 | テトラクロロエチレン | 1 | 95% | 4% |
| | | 5 | 104% | 6% |
| 20 | ジブロモクロロメタン | 1 | 93% | 7% |
| | | 5 | 105% | 5% |
| 21 | m,p-キシレン | 1 | 94% | 2% |
| | | 5 | 107% | 4% |
| 22 | o-キシレン | 1 | 94% | 1% |
| | | 5 | 106% | 4% |
| 23 | ブロモホルム | 1 | 84% | 5% |
| | | 5 | 101% | 5% |
| 24 | 1,4-ジクロロベンゼン | 1 | 86% | 4% |
| | | 5 | 99% | 6% |

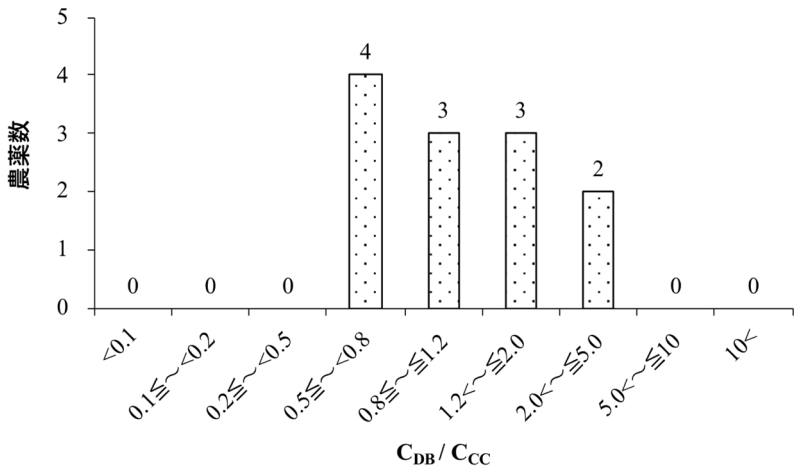



図 1　1 地点から検出された農薬類の $C_{DB}$（データベースによる定量値）/ $C_{CC}$（検量線による定量値）の分布

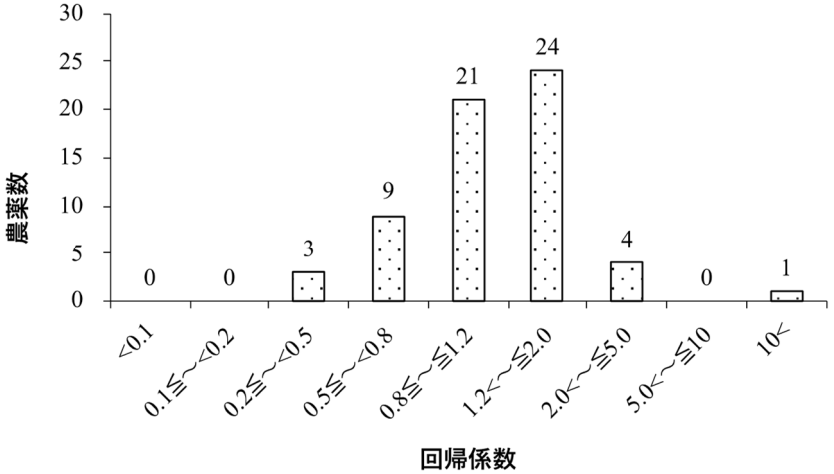



図 2　2 地点以上から検出された農薬類の回帰係数の分布

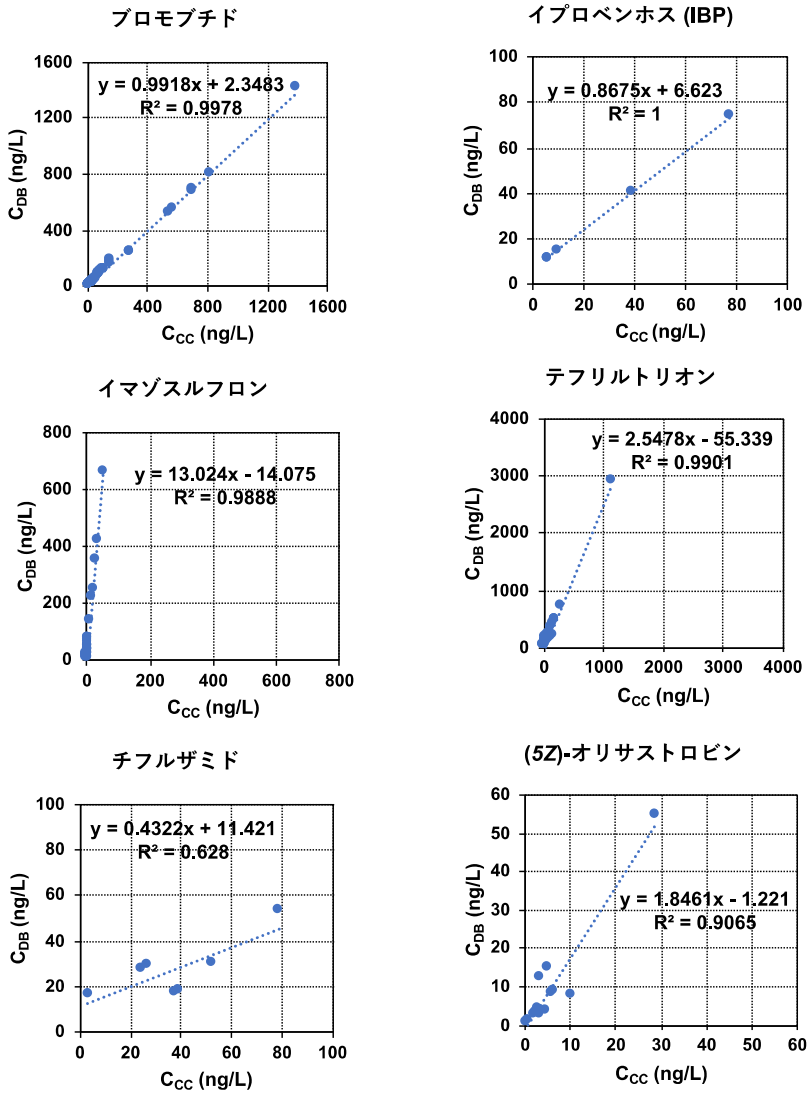



図 3　農薬類の $C_{CC}$（検量線による定量値）と $C_{DB}$（データベースによる定量値）の関係の例（上段；回帰係数が 0.80～1.20 であった農薬の例，中段；回帰係数が大きかった農薬の例，下段；回帰係数が小さい，あるいは回帰関係が良好でなかった農薬の例）

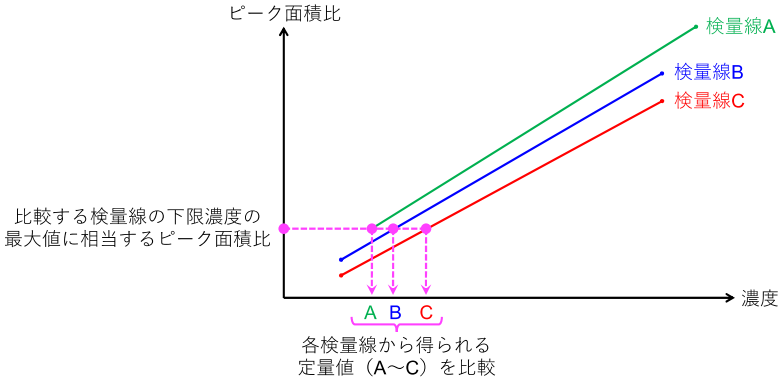



図 4. 検量線の下限濃度における定量値の比較方法の概念図

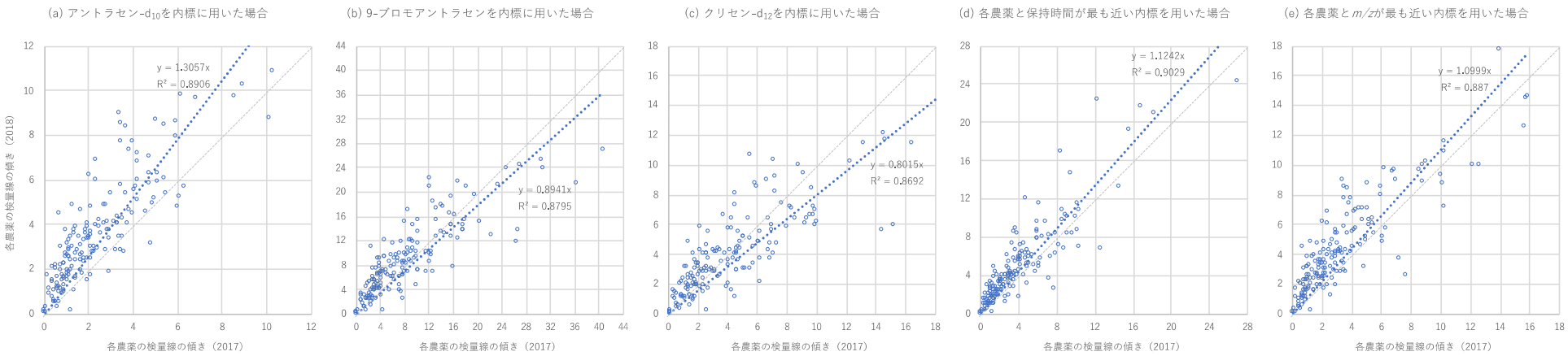



**図 5. GCMS-QP2010Plus で移設前後（2017 と 2018）に作成した各農薬の検量線の傾きの比較**

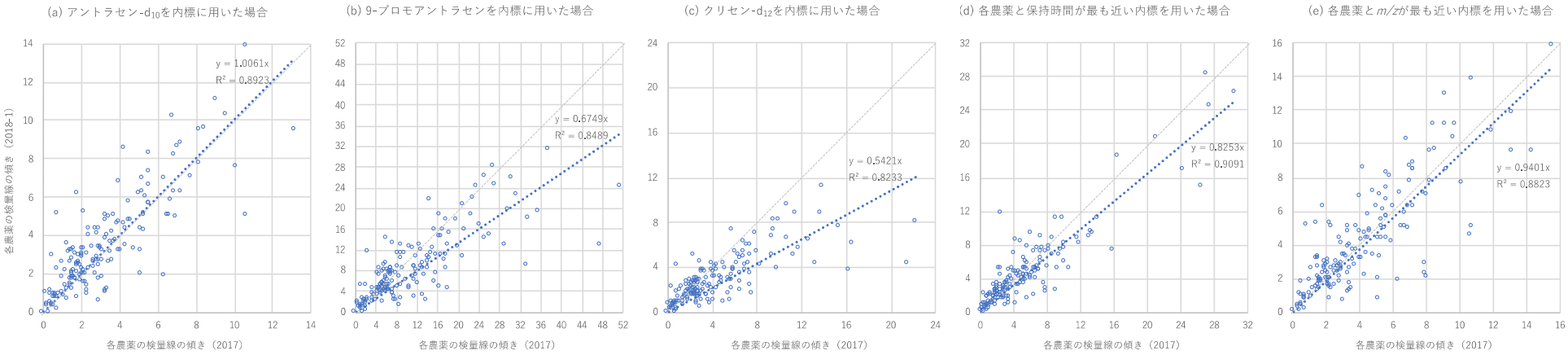



**図 6. JMS-Q1050GC で移設前後（2017 と 2018-1）に作成した各農薬の検量線の傾きの比較**

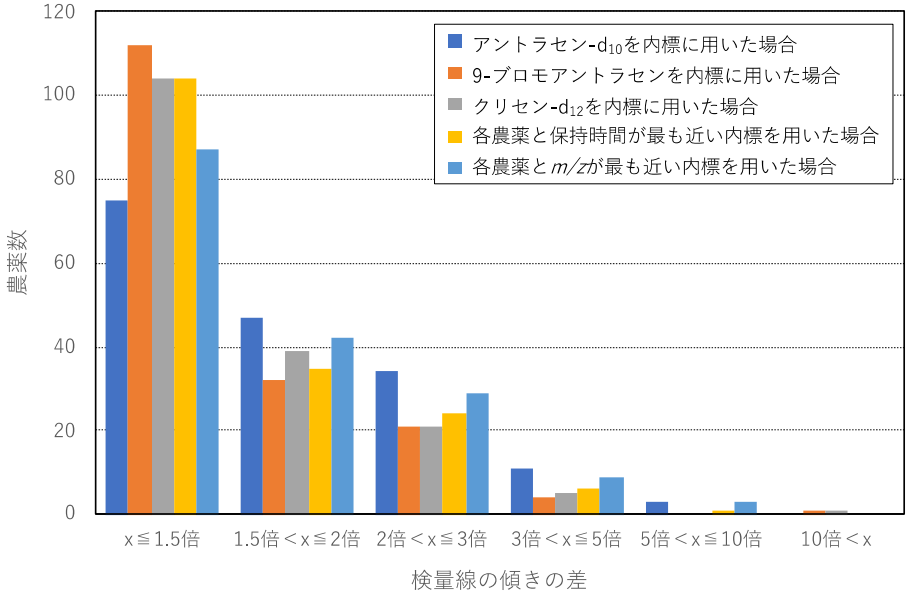



**図 7. GCMS-QP2010Plus で移設前後（2017 と 2018）に作成した各農薬の検量線の傾きの差**

2017 と 2018 の各農薬の検量線の傾きが大きい方を低い方で割った値

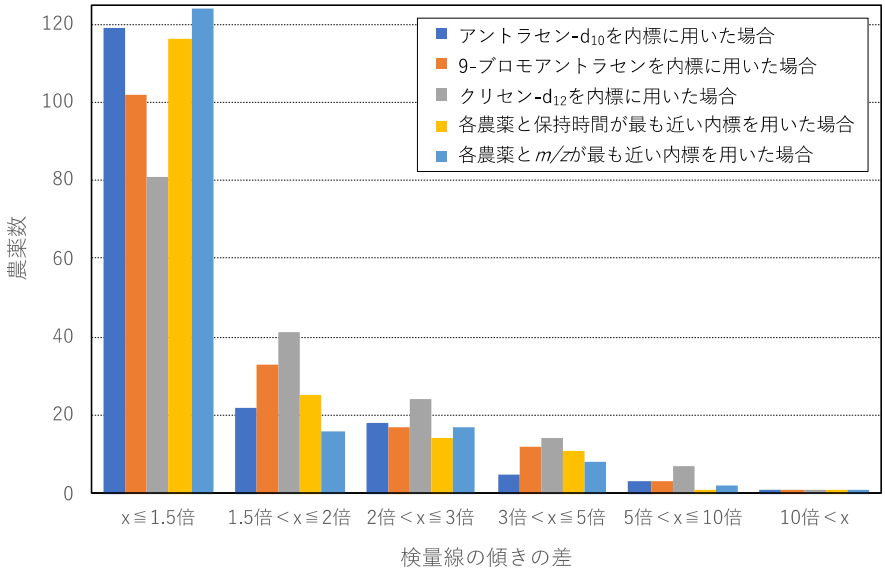



**図 8. JMS-Q1050GC で移設前後（2017 と 2018-1）に作成した各農薬の検量線の傾きの差**

2017 と 2018-1 の各農薬の検量線の傾きが大きい方を低い方で割った値

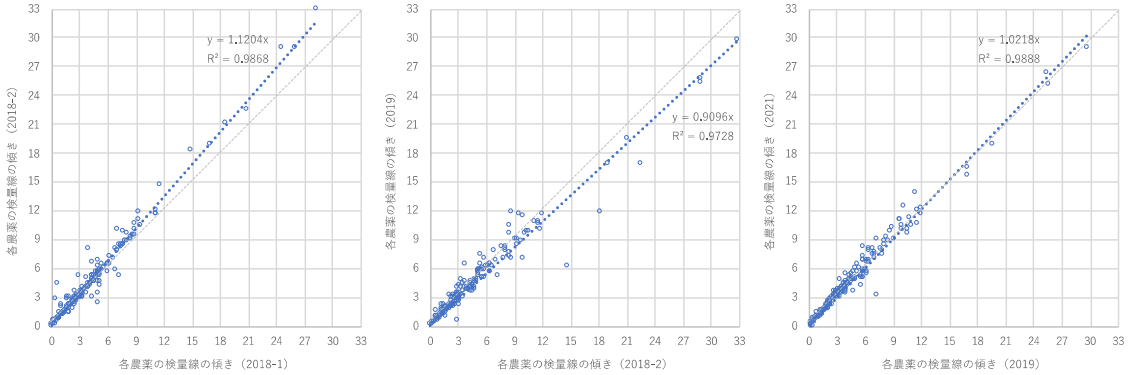



**図 9. JMS-Q1050GC で移設後（2018-1～2021）に作成した各検量線の傾きの比較**

保持時間が最も近い内標を用いた各農薬の検量線の傾きについて，前回に作成した検量線の傾きと比較

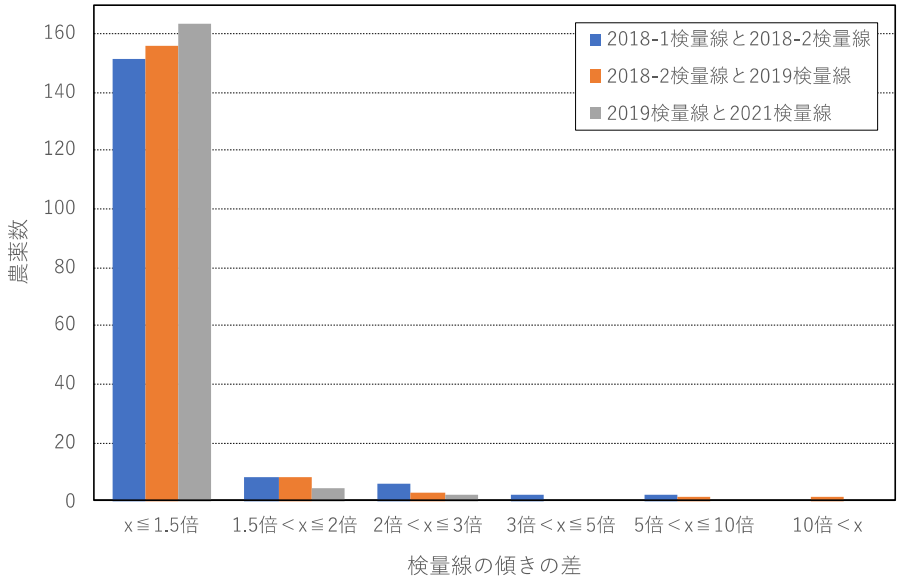



**図 10. JMS-Q1050GC で移設後（2018-1～2021）に作成した各農薬の検量線の傾きの差**

保持時間が最も近い内標を用いた各農薬の検量線について，前回に作成した検量線と比較して傾きが大きい値を小さい値で割った値

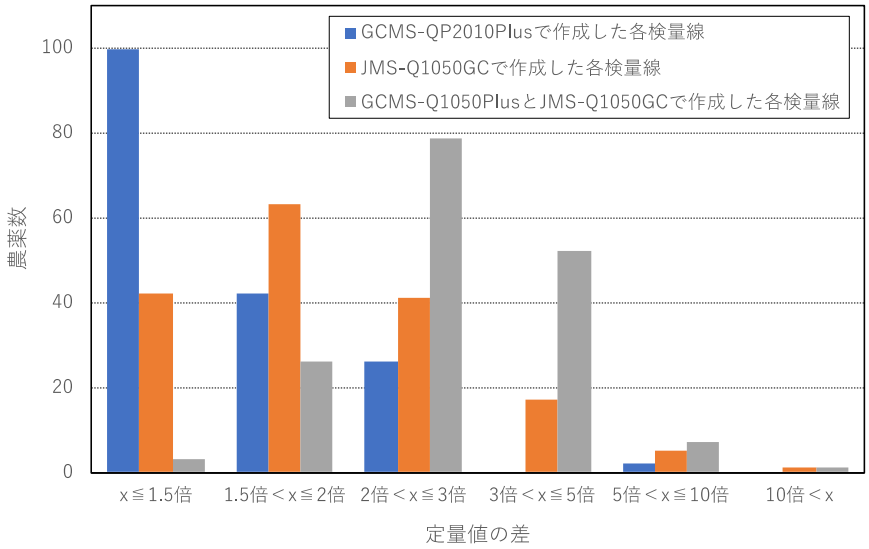



**図 11. 各農薬の検量線の下限濃度における定量値の差**

各農薬の検量線の下限濃度に相当するピーク面積比を基に算出した各検量線から得られる定量値の差の最大値

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 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| なし | | | | | | | |

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 |
|---|---|---|---|---|---|
| Abe, Y., Kobayashi, N., Yamaguchi, M., Mutsuga, M., Ozaki, A., Kishi, E., Sato, K. | Determination of formaldehyde and acetaldehyde levels in poly (ethylene terephthalate) (PET) bottled mineral water using a simple and rapid analytical method | Food Chemistry | 344 | 128708 | 2021 |
| Asami, M., Furuhashi, Y., Nakamura, Y., Sasaki, Y., Adachi, Y., Maeda, N., Matsui, Y. | A field survey on elution of lead and nickel from taps used in homes and analysis of product test results | Science of the Total Environment | 771 | 144979 | 2021 |
| Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N. | Selection of priority pesticides in Japanese drinking water quality regulation: validity, limitations, and evolution of a risk prediction method | Science of the Total Environment | 751 | 141636 | 2021 |
| 森智裕，谷口佳二，小田琢也 | フィプロニルとその分解物の水源実態調査及び浄水処理における反応性 | 水道協会雑誌 | 90(3) | 2-10 | 2021 |
| 木下輝昭 | 水道法に基づく水質検査及びその精度管理への取り組み | 日本防菌防黴学会誌 | 49(4) | 191-199 | 2021 |
| 小林憲弘，土屋裕子，五十嵐良明 | イプロジオンの水中での分解性と検査法の検討 | 水道協会雑誌 | 90(11) | 11–22 | 2021 |
| Nakai T., Kosaka K., Asami M. Akiba M. | Removal of halobenzoquinone precursors during advanced water purification process | Ozone: Science & Engineering | 44(2) | 208-216 | 2022 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 小林憲弘，高木総吉，木下輝昭，仲野富美，古川浩司，粕谷智浩，松巾宗平，寺中郁夫，山本剛，米久保淳，田中誠也，丹羽宏之，会田祐司，髙原玲華，齊藤香織，五十嵐良明 | 液体クロマトグラフィー質量分析による水道水中の陰イオン一斉分析法の検討と妥当性評価 | 水環境学会誌 | 45(2) | 51-66 | 2022 |
| 小林憲弘，土屋裕子，五十嵐良明 | GC/MSターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の測定精度の評価 | 環境科学会誌 | 35(2) | 88-102 | 2022 |
| 高木総吉，吉田仁，長谷川有紀，小池真生子，安達史恵 | GC/MSターゲットスクリーニング分析法の水道原水および浄水への適用 | 環境科学会誌 | 35(2) | 78-87 | 2022 |
| 長谷川有紀，小池真生子，高木総吉，吉田仁，安達史恵，小泉義彦，中島孝江，山口進康 | 大阪府内浄水場の水道原水および浄水中におけるイプフェンカルバゾンの存在実態 | 環境科学会誌 | 35(2) | 70-77 | 2022 |
| 古川浩司，橋本真，小林珠美，滝埜昌彦 | トリガーMRM法を用いた四重極LC-MS/MSによる水道水中の農薬スクリーニング分析法の検討 | 環境科学会誌 | 35(2) | 34-49 | 2022 |
| 木下輝昭，小田智子，山崎貴子，栗田翔，鈴木俊也，中嶋順一，守安貴子 | 固相抽出-LC/MS法による水道水中界面活性剤の一斉分析法の検討及び妥当性評価 | 環境科学会誌 | 35(2) | 59-69 | 2022 |
| 岩間紀知，窪田吉洋，中村弘揮 | ダンシルクロリド誘導体化LC-ESI-MS/MS法による水道水中フェノール類の測定 | 環境科学会誌 | 35(2) | 50-58 | 2022 |

令和４年３月２４日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　北海道大学

所属研究機関長　職　名　総長

氏　名　寳　金　清　博

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　大学院工学研究院・教授

（氏名・フリガナ）　松井　佳彦・マツイ　ヨシヒコ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ☑　未受講 ☐ |

６．利益相反の管理

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

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

令和４年３月２８日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立保健医療科学院

所属研究機関長　職　名　院長

氏　名　曽根　智史

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）生活環境研究部・主任研究官

（氏名・フリガナ）秋葉　道宏・アキバ　ミチヒロ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

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

11008

令和４年３月２８日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立保健医療科学院

所属研究機関長　職　名　院長

氏　名　曽根　智史

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）生活環境研究部・上席主任研究官

（氏名・フリガナ）浅見　真理・アサミ　マリ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。

（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

（留意事項）　・該当する□にチェックを入れること。

・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和４年４月１日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立感染症研究所

所属研究機関長　職　名　所長

氏　名　脇田　隆字

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　寄生動物部・主任研究官

（氏名・フリガナ）　泉山信司・イズミヤマシンジ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ☑　未受講 ☐ |

６．利益相反の管理

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

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

令和４年　３月　３１日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　　京都大学大学院工学研究科

所属研究機関長　職　名　　研究科長

氏　名　　椹木　哲夫

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　大学院工学研究科・教授

（氏名・フリガナ）　伊藤　禎彦・イトウ　サダヒコ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

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

令和４年　３月　３１日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　　京都大学大学院地球環境学堂

所属研究機関長　職　名　　学堂長

氏　名　勝見　武

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　大学院地球環境学堂・教授

（氏名・フリガナ）　越後　信哉　（エチゴ　シンヤ）

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

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

令和４年４月２８日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立大学法人東京大学

所属研究機関長　職　名　学長

氏　名　藤井　輝夫

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）大学院工学系研究科・教授

（氏名・フリガナ）片山　浩之・カタヤマ　ヒロユキ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

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

11009

令和４年３月２８日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立保健医療科学院

所属研究機関長　職　名　院長

氏　名　曽根　智史

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）生活環境研究部・上席主任研究官

（氏名・フリガナ）小坂　浩司・コサカ　コウジ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

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

令和　４年　　３月　３１日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長　職　名　所長

氏　名　合田　幸広

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　生活衛生化学部第三室　室長

（氏名・フリガナ）　小林　憲弘・コバヤシ　ノリヒロ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講　☑　未受講　☐ |

６．利益相反の管理

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

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

令和４年４月７日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　地方独立行政法人
大阪健康安全基盤研究所
所属研究機関長　職　名　理事長

氏　名　朝野　和典

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）衛生化学部　生活環境課　主幹研究員

（氏名・フリガナ）高木　総吉・タカギ　ソウキチ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

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

令和　４年　　３月　３１日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長　職　名　所長

氏　名　合田　幸広

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　安全性予測評価部　部長

（氏名・フリガナ）　広瀬 明彦・ヒロセ　アキヒコ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講　☑　未受講　☐ |

６．利益相反の管理

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

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

令和　４年　　３月　３１日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長　職　名　所長

氏　名　合田　幸広

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　安全性予測評価部　主任研究官

（氏名・フリガナ）　松本　真理子・マツモト　マリコ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講　☑　未受講　☐ |

６．利益相反の管理

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

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

11010

令和４年３月２８日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　国立保健医療科学院

所属研究機関長　職　名　院長

氏　名　曽根　智史

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）生活環境研究部・主任研究官

（氏名・フリガナ）三浦　尚之・ミウラ　タカユキ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。
（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ■　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

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

令和４年３月２４日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　北海道大学

所属研究機関長　職　名　総長

氏　名　寳　金　清　博

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　大学院工学研究院・准教授

（氏名・フリガナ）　白崎　伸隆　・シラサキ　ノブタカ

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。

（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ☑　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

（留意事項）　・該当する□にチェックを入れること。

・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和４年３月２４日

国立保健医療科学院長　殿

機関名　北海道大学

所属研究機関長　職　名　総長

氏　名　寳　金　清　博

次の職員の令和３年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

１．研究事業名　健康安全・危機管理対策総合研究事業

２．研究課題名　化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

３．研究者名　（所属部署・職名）　大学院工学研究院・准教授

（氏名・フリガナ）　松下　拓・マツシタ　タク

４．倫理審査の状況

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

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

その他（特記事項）

（※2）未審査に場合は、その理由を記載すること。

（※3）廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

５．厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

| | |
|---|---|
| 研究倫理教育の受講状況 | 受講 ☑　未受講 □ |

６．利益相反の管理

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

（留意事項）　・該当する□にチェックを入れること。

・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。