

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

トウガラシ微斑ウイルス (PMMoV) は病原ウイルスよりも概ね高い濃度で原水に含まれ、ウイルス除去指標として有用であることをサポートするデータが蓄積された。一部の試料では、PMMoV よりもロタウイルス A (RVA) の濃度の方が高かったが、検出された RVA の多くは動物由来と考えられた。高い塩素処理耐性を有するコクサッキーウイルス B5 型の 9 log 不活化に必要な塩素処理の CT 値は 40 mg-Cl<sub>2</sub>·min/L 程度であることがわかった。一方で、ウイルス種内の遊離塩素耐性のばらつきを考量した不活化率評価の必要性も示唆された。従属栄養細菌数増加の傾向は浄水処理水によって異なった。残留塩素 CT 値が小さい試料を中心にレジオネラ属菌が検出されたが、自由生活性アメーバ内の再増殖は明確に確認できなかった。人為汚染が考えにくい水道原水におけるジアルジアの顕微鏡検査結果から、遺伝子検査から浄水対策までの一連の流れをまとめた。

農薬の実態調査の傾向はこれまでと大きな違いは見られなかったが、イブフェンカルバゾン は浄水でも比較的高濃度、頻度で検出され、Σ 値への寄与も大きいことから分類の見直しが必要と考えられた。メチダチオンは塩素処理でオキソン体が生成され、毒性を誘発したことからオキソン体も測定対象とすることが提言された。23 浄水場での PFASs (有機フッ素化合物) の実態調査の結果、原水からは 18 種中 9 種、浄水からは 21 種中 9 種が検出された。パーフルオロオクタ酸 (PFOA) とパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の合計は 50 ng/L を超えることはなかった。

消毒副生成物ハロアセトアミド (HAcAms) は水温が高く経過時間が長い場合送水過程で生成量が増す可能性がある。浄水中の HAcAms の THMs に対する濃度は最大でも 1 割程度と見積もられた。1,3,5-トリヒドロキシベンゼンは粉炭を注入することにより大幅に低減できること等、浄水処理対応困難物質の処理性について検討・整理した。オゾン処理により生成した Bromo-DMP (3,5-ジメチルピラゾール) は GAC 処理で除去される。パラベン類とその 1 塩素化物、2 塩素化物の定量方法を確立した。多摩川での実態調査で p-安息香酸 n-プロピル (PHMA-nP) は比較的高い値で検出された。有機物指標 3 項目とトリハロメタン生成能の相関関係はオゾン処理、BAC 処理と処理工程が進むにつれ弱くなる傾向にあった。THM 生成能を蛍光強度と電気伝導度を用いて予測するモデル式の作成手法を整理した。送配水中のジクロロ酢酸が減少する現象を確認した。いくつかの未規制副生成物については、現行の基準項目がマーカーとして使える可能性を示した。

簡便に数値化できる全揮発性窒素 (TPN) を臭気の指標として利用できる可能性が示唆された。原水の塩素処理水よりカルキ臭に大きく寄与している臭気物質候補を得た。珪藻類に由来する浄水の臭気異常の原因物質や発生機構をにおい嗅ぎ-GC/MS を用いて検討した。アンモニアでは二段階塩素処理によるカルキ臭の低減効果が認められたが、アミン類では効果が限定的であった。アミン類の GC/MS 法による測定方法を確立し、原水・浄水からそれらを検出した。

ジクロロメタンと四塩化炭素の間接暴露を推定し、現行の水道水質基準値濃度の水道水の利用でTDIの超過が生じる可能性は低いことが分かった。水道水中の目標値が設定されていない要検討項目に対する毒性情報を収集し6項目について水道水中目標値を試算した。1,3-ブタジエン、ヒドラジン、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸はそれぞれ0.025, 0.005, 0.01, 0.01 mg/Lとなった。また、国内外で関心の高い有害物質として、PFOA及びPFOSの目標値試算に向け、PBPKモデル適用方法に対する情報収集整理を行った。

水質分析法に関しては、これまでに検討した日本電子、島津製作所の2社に加え、アジレント・テクノロジー社のガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)を用いてデータベースを構築した。176種中170種でマススペクトルイオンが検出され、その内144種は既報2社と同じイオンであった。さらにスクリーニング分析法の異なる機関でバリデーション試験を実施し、機関による定性・定量結果の違いについて解析した。液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計(LC-QTOFMS)を用いたスクリーニング分析法開発のため、データベースの構築を行い、実試料に適用し、対象農薬類リスト掲載農薬類以外の農薬類を検出した。

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	統括研究官
浅見 真理	国立保健医療科学院生活環境研究部	上席主任研究官
泉山 信司	国立感染症研究所寄生動物部	主任研究官
伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科	教授
越後 信哉	京都大学大学院工学研究科	准教授
片山 浩之	東京大学大学院工学系研究科	教授
小坂 浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部	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
高木 総吉	地独)大阪健康安全基盤研究所衛生化学部生活環境課	主任研究員
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

ルスのリスク管理に資するデータを蓄積し、指標ウイルスを用いたリスク管理方法を提案することを目的として、次の5つの研究タスクを実施した。1) 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 (PMMoV) の濃度変動調査。2) 環境水中のロタウイルス A (RVA) 遺伝子型解析のための nested PCR アッセイの開発。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) ウイルス種内の遊離塩素耐性分布幅を考慮した不活化モデルの構築。

**微生物(細菌・寄生虫等)：**細菌汚染として再増殖可能な病原細菌としてレジオネラ属菌などに着目し、従属栄養細菌に指標性について検討することを目的とし、今年度は、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の測定に関する調査を行うこととした。また、ジアルジアの顕微鏡検査結果を遺伝子検査結果で補い、浄水対策につながった例をまとめることとした。

**化学物質・農薬：**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、農薬類の検査体制について、水道統計を用いた解析、アンケート調査を行った。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) 活性阻害試験を行い、毒性に寄与する分解物の特定を試みた。農薬類以外の化学物質として、有機フッ素化合物 (PFASs) を対象に、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)、塩素酸、塩素化パラベン、臭気物質、ハロベンゾキノロン類 (HBQs)、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、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：**水道水を試料として全揮発性窒素化合物 (以下 TPN : Total Purgeable Nitrogen) と残留塩素を含む臭気強度 (以下 TON) の関係、TPN と TON (三点比較) の関係について調査を実施した。昨年の成果を踏まえて、GC クロマトグラムの詳細解析によるカルキ臭に大きく寄与する臭気の同定を試みた。におい嗅ぎ-GC/MS を活用し、珪藻類増殖時の浄水異臭物質の特定を試みた。アンモニアを含む種々の

含窒素化合物を対象に、二段階塩素処理によるカルキ臭抑制効果と Br- の共存影響について、TON, TPN, NCl<sub>3</sub> の視点から評価した。低分子量のアミン類の誘導体化 GC/MS による分析を検討した。

**リスク評価管理：**間接暴露を考慮したジクロロメタンと四塩化炭素の評価を行う。目標値が設定されていない要検討項目に対する毒性情報を収集し、評価値導出に十分な毒性情報が得られた 6 項目程度について水道水中目標値の算出を試みる。国内外で関心の高い物質として、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) 及びパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) をとりあげ、次年度に目標値の算出を試みるため、PBPK モデル適用方法に対する情報整理を行うこととした。

**水質分析法：**昨年度までに、2 社 (日本電子および島津製作所) の GC-MS を用いてターゲットスクリーニング分析法 (スクリーニング法) の構築のため、複数の機関でその定性・定量精度を検証した。今年度は上記の 2 社に匹敵するシェアを占めているアジレント・テクノロジー社の GC-MS を用いて、176 種の農薬のデータベースを構築した。さらに、異なる機関・検査員で、スクリーニング分析法のバリデーション試験を実施し、同一のデータベースを用いた場合の、機関による定性・定量結果の違いについて解析した。また、液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (LC-QTOFMS) 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、データベースの実試料への適用を試みた。

## 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 15 名の他に 41 もの水道事業者や研究機関などから 91 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 5 名)、微生物 (細菌

) 分科会 (研究分担者 1 名, 研究協力者 3 名), 微生物 (寄生虫等) 分科会 (研究分担者 1 名, 研究協力者 7 名), 化学物質・農薬分科会 (研究分担者 3 名, 研究協力者 18 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 10 名), 水質分析分科会 (研究分担者 2 名, 研究協力者 29 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, 消毒副生成物, 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)

表流水中のウイルスの存在形態に関する情報も収集しながら, 平成 30 年度から継続して国内 21 箇所の浄水場において原水試料を収集し, ノロウイルス GII, ロタウイルス A (RVA) およびトウガラシ微斑ウイルス (PMMoV) の汚染実態を調査した。3 年間に渡る実態調査の結果, ノロウイルス GII が陽性だったすべての試料では, PMMoV も陽性であり, かつ PMMoV 濃度が高かった (図 1 左)。PMMoV は, ほとんどの試料において RVA よりも濃度が高かったが, 一部の水源では, RVA の濃度の方がわずかに高かった (図 1 右)。それらの試料が採水された水源上流域には都市が含まれないため, 検出された RVA の多くは動物由来と考えられた。以上の結果から, PMMoV は表流水を水源とする浄水場のウイルス除去指標として有用であることをサポートするデータが蓄積された。

RVA の遺伝子型特定領域 (VP7, VP6, VP4) を高感度に増幅する nested PCR アッセイを開発した。RVA 濃度が低い原水試料でも増幅が確認され, リアルタイム RT-PCR と同程度の感度だった。アンプリコンを次世代シーケンサーを用いて解析した結果, ワクチン株である RotaTeq に由来する配列も含め, ヒトおよび動物 (ウシ, ブタ) に由来する複数の遺伝子型が検出され, それらが経時的に変化することが示された。本手法を PMMoV よりも RVA の濃度が高かった水道原水試料に適用することで, 水源における RVA 汚染実態の理解が進み,

PMMoV の有用性がさらに示されることが期待される。

浄水場 C において, UF 膜ろ過処理による PMMoV の PCR 法にて評価した除去率は 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 1.9 log であった。室内実験において PMMoV の除去率は水系感染症ウイルスの除去率と同程度であったことから, PMMoV が UF 膜ろ過処理により 2 log 程度除去される浄水場 C においては, 水系感染症ウイルスも同程度除去されるものと推察された。

ウイルス濃縮法を組み合わせた大容量の塩素処理実験を実施し, 高い塩素処理耐性を有するコクサッキーウイルス B5 型の 9 log 不活化に必要な塩素処理の CT 値は 40 mg-Cl<sub>2</sub>-min/L 程度であることが明らかとなった (図 2)。本研究でこれまでに対象とした浄水場 A, B, C 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<sub>2</sub>-min/L の CT 値が確保されていることから, 塩素処理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, 浄水処理全体で 10 log の病原ウイルス低減が達成されているものと判断された。

塩素処理済み 2 次処理水が流量の多くを占める多摩川, 相模川にて F 特異 RNA フェージ GI 型株を単離し, 遊離塩素消毒試験を実施した。その結果, (i) 多摩川では, 野生株 18 株中の 13 株, 相模川では 17 株すべてで塩素耐性は, 実験室株 MS2 と比べて有意に高かった。GI 型野生株の 86% で, 実験室株のバクテリオフェージの MS2 や fr よりも塩素耐性が高かった。同種内の遊離塩素耐性のばらつきを考慮した不活化モデルを作成した。また, (ii) 実験室株 MS2 の 8 log 不活化が期待できる CT 値で, 多摩川, 相模川に存在する GI 型フェージを消毒した場合, 全体不活化率は, それぞれ 5.6 log, 5.3 log にとどまることが推測された。したがって, 実験室株 MS2 に基づく不活化効果の推定では, 実際の不活化率を 2.4-2.7 log 程度過大評価する可能性がある。一般に, ウイルスの消毒効果を議論する際に実験室株を用いた実験の知見が用いられることを考慮すると, 実際の環境サンプルの不活化率の推測の際には, 種内の遊離塩素耐性のばらつきに関する情報を算入すべきである。

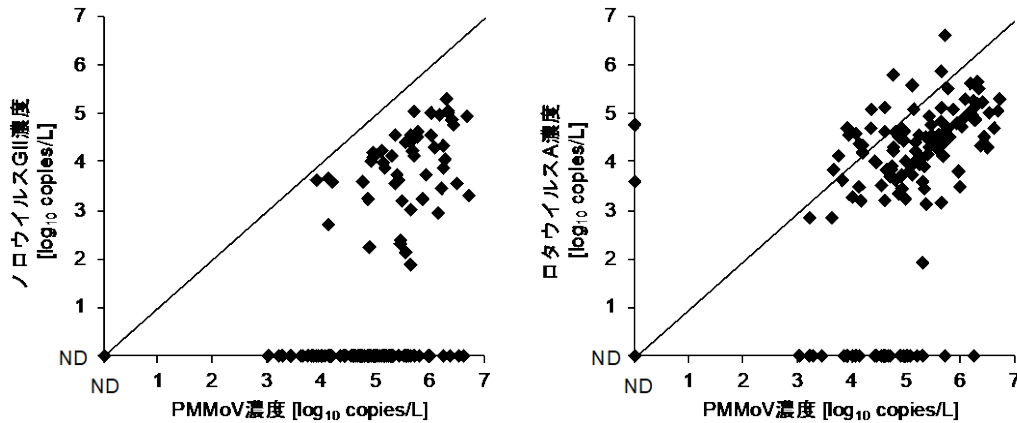


図1. 水道原水中の病原ウイルスと PMMoV 濃度の関係. 2018年1月から2021年1月に採水された合計147試料のデータをプロットした.

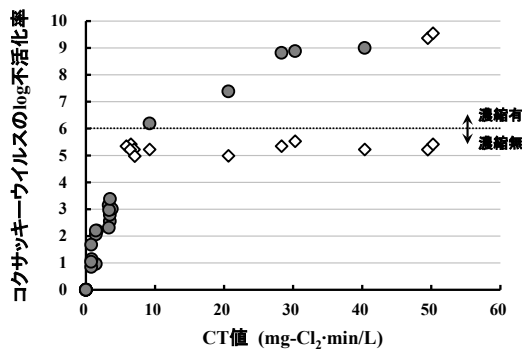


図4. 塩素処理におけるコクサッキーウイルスの不活化特性. 白抜きは定量下限値以下であったため、定量下限値をプロットした.

### (1-2) 微生物（細菌・寄生虫等）

オゾン処理, 活性炭処理, 急速ろ過処理を対象とし, 各処理水での従属栄養細菌数を測定した結果, 培養時間の延長 (1 週間から2週間) に伴う従属栄養細菌数増加の傾向は処理水ごとに異なった. 特に, 非常に増殖が遅い細菌が2週間の培養によりコロニーとして出現することもあった. 従属栄養細菌の挙動を正確に把握するためには, 培養時間, そして培養温度も含め検討が必要であると考えられる.

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, 塩素処理なしの試料のみならず試験期間中の遊離塩素濃度変化から計算された Ct 値が小さかった試料の半数においてもレジオネラ属菌が高濃度で検出された. しかし, 自由生活性アメーバ (FLA) 内は一部の試料のみで検出され, FLA 内におけるレジオネ

ラ属菌の再増殖は再現できなかった可能性がある. FLA 存在下における HPC およびレジオネラ属菌の再増殖評価が必要である.

残留塩素による生物膜の不活化, 水流による生物膜の剥離, 剥離したレジオネラの不活化といった過程をラボスケール試験により把握し, 給水管内のレジオネラ存在量と残留塩素濃度から水道水中のレジオネラ濃度を推定可能な数理モデルを構築し, シャワー水中のレジオネラの濃度変化パターンを推移した.

ジアルジアの検知から浄水場対策の例は以下のようなものである. 上流に民家や家畜施設がなく人為汚染が考えにくい水道原水の定期検査で, 特異蛍光抗体で染色されるジアルジア大の粒子が観察された. 核の配置が従来の鑑別基準から外れていたため, ジアルジアとは判断されていなかった. 遺伝子検査で RT-PCR が陽性となり, げっ歯類の *Giardia microti* の塩基配列が得られた. 文献的には, そのような核の配置が報告されていたので, 矛盾はなかった. 取水地点より上流を調査し, 河川水と野生のネズミの糞便から同じ塩基配列が検出された. *G. muris* の塩基配列も検出され, 従来の鑑別基準にある核の配置をしたジアルジアが観察されることもあった. 過去の冷凍試料からクリプトスポリジウムの塩基配列も検出された. 耐塩素性病原微生物の排出源が想定外に明らかとなったことから, ろ過池の濁度の監視や洗浄の徹底と, 紫外線処理の導入を進めた. 遺伝子検査を併用して顕微鏡検査の結果を補い, 野生動物由来の糞便汚染とジアルジアの流行を検知し, 浄水場の対策に反映された.

### (2) 化学物質・農薬

(2-1) 令和元農薬年度（平成 30 年 10 月～令和元年 9 月）の農薬製剤出荷量は約 22.2 万 t で昨年と比べ 0.6%減少した。農薬の用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤が 71727t, 殺菌剤が 39741t, 殺虫殺菌剤が 16130t, 除草剤が 81570t であった。登録農薬原体数は令和元年 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元年 9 月現在、殺虫剤が 957, 殺菌剤が 794, 殺虫殺菌剤が 417, 除草剤が 1418 で、合計は 3859 (前年比 423 件減) と大きく減少していた。個別の農薬原体について見ると令和元農薬年度出荷量が 100 t 以上あった農薬原体は 60 原体であり、石灰窒素や消石灰等を除いた、水道水源で農薬として監視の必要性のある合成化学物質は 48 種であった。

(2-2) 令和元年度において、分科会に参画している全国 10 水道事業体（研究班）による農薬類の測定結果、および神奈川県衛生研究所が全国の 10 浄水場から提供を受けて分析を行った農薬類の測定結果（追加調査）を取りまとめた。研究班と追加調査の浄水場の原水、浄水での検出指標値の推移を比べると、原水では両調査の値に大きな違いは見られなかったが、浄水では研究班の調査の方が低い傾向を示した。研究班による農薬類の令和 2 年度実態調査において、原水では 115 種、浄水では 31 種の農薬が検出された（表 1）。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 64 種、浄水では 22 種が検出された。Σ 値の最大値は、原水が 3.16、浄水が 0.15 であった。個別の農薬について見ると、最大検出濃度の場合、原水では 13 種の農薬が 1 μg/L を超過し、浄水ではプロモブチドが 2.0 μg/L と高い値を示した。検出率の場合、原水、浄水では、それぞれ 26、6 種の農薬で 10% を超えていた。個別農薬評価値の場合、原水では、昨年度までの調査結果と同様に、テフリトリオンが高い値を示した。浄水では、10 農薬の最大個別農薬評価値が 0.01 以上であった。

本年度の実態調査の傾向は、これまでの調査と大きな違いは見られなかった。しかし、イプフェンカルバゾン浄水でも比較的高い濃度、頻度で検出され、Σ 値への寄与も大きいことから分類の見直しが必要と考えられた。メタゾスルフロンのように一部の事業体で一定の濃度、頻度で検出されている農薬は、全国の実態を把握する必要があると考えられた。

表 1 令和 2 年度の研究班による農薬類実態調査結果の概要

	原水	浄水	
測定農薬	246	243	
検出農薬	115	31	
用途	除草剤	57	17
	殺虫剤	27	3
	殺菌剤	21	8
	分解物	10	2
	対象	64	22
分類	要検討	9	1
	その他	18	2
	除外	6	1
	未分類	8	2
検出濃度	プロモブチド 6.70	プロモブチド 2.00	
個別農薬評価値	テフリトリオン 2.25	クロルニトロフェン (CNP) 0.06	
検出率 (%)	メタゾスルフロン 69.2	テフリトリオン代謝物 61.5	
検出指標値	3.16	0.15	

(2-3) 水道事業の農薬類の測定実施の有無は、2009 年度と 2017 年度で大きくは変わらなかった。農薬類の検査体制は、測定回数が少ない方が委託の割合が高く、測定回数が多い場合に自己検査の割合が増える傾向にあった。測定農薬類数と 1 試料あたりの検査料金には、必ずしも関連は認められなかった。

(2-4) 昨年度構築した代謝を考慮した ChE 活性阻害試験（間接毒性）と、従来の代謝を考慮しない ChE 活性阻害試験（直接毒性）を組み合わせ、2つの有機リン系農薬（ダイアジノンとメチダチオン）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。ダイアジノンについては、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。すなわち、現行の水質管理目標設定項目におけるダイアジノンの取り扱い（原体とオキソン体が対象）は妥当であり、その他の分解を測定項目に組み込む必要はないと提言された。一方で、メチダチオンは直接毒性を誘発しなかったが、間接毒性は誘発した。さらに、塩素処理でオキソン体が生成され、直接・間接毒性ともに誘発したことから、メチダチオンはオキソン体も測定対象とすることが提言された。塩素処理前後のメチダチオン水溶液が誘発する直接毒性も間接毒性も、試料中のメチダチオンとオキソン体のみ説明することができたことから、オキソン体以外の分解物は毒性にほとんど寄与しないことが分かった。

(2-5) 23 浄水場での PFASs (有機フッ素化合物: パーフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物) の実態調査の結果、原水からは 18 種中 9 種が検出され、浄水からは 21 種中 9 種が検出された。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, ペルフルオロオクタン酸 PFOA の 4 種は原水あるいは浄水での検出率が 50%以上であった。原水, 浄水ともに PFOA の濃度が最も高かった(それぞれ 39.6, 14.6 ng/L)。しかし, PFOA とペルフルオロオクタンスルホン酸 PFOS の合計は, 最大値は原水, 浄水でそれぞれ 41.5, 14.6 ng/L で, 目標値 (50 ng/L) を超える試料は無かった。

### (3) 消毒副生成物

(3-1) ハロアセトアミド (HAcAms) の送水過程での増加要因を把握するため, 浄水後の追加塩素の注入率 0, 0.5, 1 mg/L で変化させ生成率を調べた。追加塩素により HAcAms がやや増加し, さらに経過時間が長いほどより増加した。また, 水温を 10, 20, 30 °C で調査した結果, 高水温ほど生成量が増加した。以上より実際の送水過程では, トリハロメタン等の消毒副生成物と同様に, 夏季の水温が高く, 経過時間が長い地点で生成が増すと考えられた。また, 浄水処理における HAcAms 対策としては, 適切に粒状活性炭の再生を行うなどトリハロメタン類 (THMs) と同様に高水温期には処理過程で十分に有機物を除去することが重要であると考えられた。なお, 浄水中の HAcAms 濃度は最大でも THMs 濃度の 1 割程度であると見積もられた。

(3-2) p-芳香族アミン類からの DCBQ (2-クロロ-1,4-ベンゾキノン), QC (p-キノン-4-クロロキノンイミド) の生成率を検討した。QC は, 16 種の全てのアミン類から生成した (0.2~90%)。DCBQ は 12 種から生成し, アニリン (AN) と -CH<sub>2</sub>OH, -COOH, -C(O)-NR を持つアミン類の生成率が高く, -OH, -O-CH<sub>3</sub>, -NH-C(O)-CH<sub>3</sub> を持つアミン類からは生成せず, 総じて生成率も低めであった (0.02~8.1%)。QC は p-芳香族アミン類由来の主な消毒副生成物であると考えられた。

(3-3) 浄水処理対応困難物質である 1,3,5-トリヒドロキシベンゼン (1,3,5-THB) は, 凝集沈澱処理において PAC の増量や pH の制御を行ってもクロロホルム生成能, トリクロロ酢酸生成能を低減することは困難であったが, 粉炭を注入することにより大幅に低減できた。ただし, 弱塩素を注入した場合, 粉炭による処理性が低下することがわかった。ADC (アセトンジカルボン酸) は凝集沈澱処理において PAC 注入率を増やし, pH を低く制御することでクロロホルム生成能, ジクロロ酢酸生成能は低減できた。

粉炭および弱塩素の注入による処理性は高くなかった。アセチルアセトン (AA) は弱塩素注入の有無に関わらず, 粉炭により低減可能であった。

(3-4) 平成 27 年度から令和元年度までの浄水場浄水及び給水の塩素酸の検出状況を評価した。大規模浄水場系では最大でも 0.13 mg/L 以下であった。しかし, 小規模浄水系では, 0.20 mg/L を超えた箇所が 1, 2 箇所あり, 最大値は 0.40 mg/L を超えることもあった。小規模浄水所においては, 次亜塩素酸ナトリウムの貯留期間の管理や, 貯留槽設置室の温度管理等をより適切に行う必要があるものと考えられた。

(3-5) 3,5-ジメチルピラゾール (DMP) 由来の生成物 Chloro-DMP 及び Bromo-DMP の臭気閾値は, それぞれ 40, 10 µg/L であった。Bromo-DMP 塩素反応物はパネラー半数以上が 0.03 µg/L で臭気を検知した。これらすべては薬品様臭であった。DMP のオゾン処理により生成した Bromo-DMP は, 砂ろ過処理では除去されず, 後オゾン処理では低減可能であるが, DMP の流入濃度及び臭化物イオン濃度によっては一部残存する可能性があること, ただし Bromo-DMP は GAC 処理は新炭及び経年炭ともに高い処理性を有していることが分かった。

(3-6) 珪藻の一種であるオーラコセイラの塩素処理により, 薬品臭を有する副生成物が生成することを確認した。

(3-7) パラベン類とその 1 塩素化物, 2 塩素化物の定量方法を確立し, 多摩川での実態調査を実施した。パラベン的一种である p-安息香酸 n-プロピル (PHMA-nP) は比較的高い値で検出され, 消毒副生成物として塩素化パラベン類生成の可能性が示唆された。

(3-8) トリハロメタンやハロ酢酸について, 有機物指標 3 項目とトリハロメタン生成能の相関関係はオゾン処理, BAC 処理と処理工程が進むにつれ弱くなる傾向にあった。THM 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式を作成する手法を整理した。送配水中のジクロロ酢酸が減少する現象を確認した。

(3-9) マンガンイオンが消毒副生成物に与える影響を調査した。マンガンイオンはクエン酸と塩素の反応を促進させるだけでなく, 反応に直接的に関与し, 反応機構そのものを大きく変えるものであることが示された。

(3-10) 消毒副生成物基準項目を用いた未規制項目の予測可能性についてまとめた (表 1)。解析にあたってはシステムティックレビュー

の方法を用いて過去 20 年間の文献から 40 報を抽出した。ハロアルデヒド、ハロベンゾキノンについては情報が限られているが、他の物質についてはトリハロメタン等の現行の基準項目が大まかな目安、つまり少なくとも図 1 の Type2 の関係にあり、マーカーとして利用可能であると考えられた。

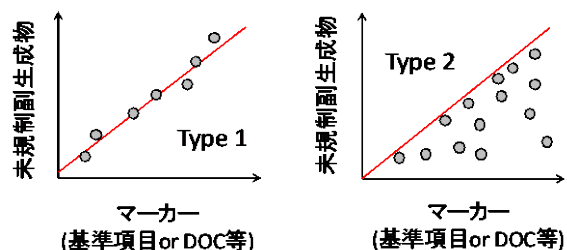


図1 未規制副生成物の管理に利用可能な関係性の区分

表 1 トリハロメタンやハロ酢酸による未規制副生成物の予測可能性に関するまとめ

副生成物		代表文献
ハロアセトニトリル	Type 2 (10-20%)	Bond et al., 2011
ハロアセトアミド	おそらく Type 1 (10%)	Krasner et al., 2006
ハロニトロメタン	おそらく Type 1 (数 %)	Glosan et al., 2009
抱水クロラール	おそらく Type 1 (10%)	Kawamoto and Makihata, 2004
ハロアルデヒド	情報は限定的	
ハロケトン	Type 2 (10%)	Krasner et al., 2006
ハロベンゾキノン	情報は限定的	

#### (4) 臭気物質

(4-1) 新潟市の水道水を試料として全揮発性窒素 (TPN) と臭気強度 (TON) の相関を調べたところ、簡便に数値化できる TPN を臭気の指標として利用できる可能性が示唆された。しかし、測定に時間を要することや、TPN 値が低くブランクとの差があまりないなどの問題もあることも分かった。今後、TON と TPN の関係性について引き続き調査していく中で、ページ時間や試料量を再検討する予定である。

(4-2) 6 名のパネラーにより、全国 8 ヶ所の浄水場原水の塩素処理水が有するカルキ臭を GC/Olfactometry (GC/O) を用いて分析したところ、ほとんどの塩素処理水で感知され、かつ全体での感知頻度が 25% を越える臭気が 2 つあり、これらの臭気がカルキ臭に大きく寄与していると考えられた。GC/MS 解析と標準品を用いた GC/O により、一方の臭気の原因物質の推定を行ったところ、この臭気はデカナル由来ではないと判断された。

(4-3) 珪藻類に由来する浄水の臭気異常の原因物質や発生機構を解明するため、臭気物質の特定を試みた。珪藻類 (キクロテラ) を培養し、次亜塩素酸ナトリウムを接触させた検水をおい嗅ぎ-GC/MS で測定したところ、不快な臭気の強い時間帯が存在し、トリオキサンやベン

ズアルデヒドが確認された。

(4-4) アンモニアと 3 種のアミン類 (シクロヘキシルアミン, アラニン, プロリン) を対象に、二段階塩素処理によるカルキ臭 (TON で評価) の低減効果について検討した。アンモニアを対象とした場合、二段階塩素処理により、 $\text{NCl}_3$ , TON の低減効果は認められた。一方、3 種のアミン類 (シクロヘキシルアミン, アラニン, プロリン) については、二段階塩素処理による  $\text{NCl}_3$ , TON の低減効果は認められなかった。Br が共存する場合、アンモニア、3 種のアミン類のいずれも  $\text{NCl}_3$  の生成は低下した。Br 濃度が  $100 \mu\text{g/L}$  の場合、TON は Br が共存しない場合とほとんど変わらなかったことから、カルキ臭を有する臭素化物が生成したと推察された。アンモニアについて、共存する Br 濃度が  $200 \mu\text{g/L}$  とさらに増加すると、TON は低下した。アンモニアを対象とした場合、Br 濃度が  $100, 200 \mu\text{g/L}$  のいずれでも、Br 共存下における二段階塩素処理による TON,  $\text{NCl}_3$  の低減効果は示された。

(4-5) 原水・浄水中に含まれるアミン類の GC/MS 法による測定法を確立するため、分析対象アミン類 10 種について誘導体化 GC/MS による分析を試みたところ、各物質とも検出可能であることを確認できた。しかし、今回の分



析条件では、エチルアミンとジメチルアミン、*t*-ブチルアミンとジエチルアミンについてピークが重なるため分別定量ができなかった。またこの分析条件で原水・浄水のアミン類を分析したところ、浄水からメチルアミン、ジメチルアミン・エチルアミンが、原水からジメチルアミン・エチルアミンが検出された。

### (5) リスク評価管理

(5-1) 入浴時などの間接暴露を考慮したジクロロメタンと四塩化炭素の水道水質基準値の評価をおこなった。同一潜在用量で比較すると、ジクロロメタンの吸入暴露と経皮暴露は経口暴露に対して共に 46%程度が、四塩化炭素では吸入暴露と経皮暴露のそれぞれが経口暴露に対して 55, 56%程度が肝臓に作用することが推定された。次いで、1-2. ジクロロメタンおよび四塩化炭素が基準値濃度、(それぞれ 0.002, 0.02 mg/L)である水道水を使用した場合の有効作用量の分布を推定した。ジクロロメタンについては TDI 6 µg/(kg day)の超過が生じる可能性は低く、基準値は十分に安全側にたった値であった。四塩化炭素についても TDI 0.71 µg/(kg day)超過の暴露シナリオは 7%と低かったが、今後、揮発性について精緻なデータを用いた暴露評価が期待される。

(5-2) 水道水中の目標値が設定されていない要検討項目に対する毒性情報を収集した結果、6

項目 (1,3-ブタジエン、アクリル酸、ヒドラジン、酢酸ビニル、ブロモクロロ酢酸、及びブロモジクロロ酢酸)について信頼性の高い毒性情報が得られた。これら 6 項目について水道水中目標値の試算を行うことが出来た。特に、1,3-ブタジエン、ヒドラジン、ブロモクロロ酢酸及びブロモジクロロ酢酸は、閾値のない発がん性物質と考えられ、水道水中目標値の試算結果が 0.025 mg/L, 0.005 mg/L, 0.01 mg/L 及び 0.01 mg/L と低い値となった。これらの項目については、浄水における存在について確認が必要であると考えられた。今回試算した水道水中目標値は、今後の水道水質基準等の逐次検討に貢献できるものと考えられた。

(5-3) 国内外で関心の高い有害物質として、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) 及びパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の目標値試算に向け、PBPK モデル適用方法に対する情報収集整理を行った。アメリカ合衆国環境保護庁 (US-EPA) の水道水評価値導出に用いた PBPK モデルの適用手法について情報整理を行った結果、評価値導出に対しては、動物実験の血中濃度の実測値とモデル推定値による乖離やヒト半減期の選択方針による不確実性があることが示唆された。ヒトの動態に関する情報は日々更新されており、今後は最新情報に注視して評価値の試算を検討する必要があると考えられた。

表3 評価値導出に係るキースタディ・エンドポイント及び水道水目標値試算結果

項目名	キースタディ・エンドポイント	POD		UF	評価値 (mg/kg/day)		目標値 (mg/L)
1,3-ブタジエン	ヒト疫学 白血病の過剰死亡	-		-	VSD 10 <sup>-5</sup>	0.001	0.025
アクリル酸	ラット2世代飲水投与試験 F1及びF2の仔世代での体重 増加の抑制	NOAEL	53	100	TDI	0.53	1.3
ヒドラジン	ラット2年間飲水投与試験 肝細胞腺腫又は癌	BMDL <sub>10</sub>	2.13	-	VSD 10 <sup>-5</sup>	2.13×10 <sup>-4</sup>	0.005
酢酸ビニル	マウス104週間飲水投与試験 口腔扁平上皮癌	BMDL <sub>10</sub>	230	1,000	TDI	0.23	0.6
				-	VSD 10 <sup>-5</sup>	0.023	0.6
ブロモクロロ酢酸	マウス2年間飲水投与試験 肝細胞癌種	BMDL <sub>10</sub>	3.27	-	VSD 10 <sup>-5</sup>	3.27×10 <sup>-4</sup>	0.01
ブロモジクロロ酢酸	ラット2年間飲水投与試験 悪性中皮腫	BMDL <sub>10</sub>	2.83	-	VSD 10 <sup>-5</sup>	2.83×10 <sup>-4</sup>	0.01

## (6) 水質分析法

(6-1) GC-MS 水道水中農薬スクリーニング分析データベースの構築: 昨年までにデータベースを構築し検討を行ってきた日本電子、島津製作所の2社に加え、アジレント・テクノロジー社のガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を用いてデータベースを構築した。GC-MS データベースについて、176 種農薬類を対象とした GC-MS (アジレント・テクノロジー社製 8890/5977) を用いたスクリーニング分析の検討を行った。その結果、176 種中 170 種でマススペクトルイオンが検出され、既報の他メーカー (2 社) による各成分の定量イオンと比較を行ったところ、170 種中 144 種で同じイオンであった。今後は得られた情報のデータベースを用いて実試料へのスクリーニング分析法の適用を進める。

(6-2) GC-MS スクリーニング分析法のバリデーション試験: スクリーニング分析法を水質検査に実運用するためには、異なる機関・検査員で同じ評価ができるかどうか確認する必要がある。すなわち、定性の判断基準 (I/Q 比あるいはマススペクトルの一致度の基準)、定量の判断基準 (ピーク強度、S/N 比、定量下限) を統一する必要がある。そこで、スクリーニング分析法のバリデーション試験を実施し、同一のデータベースを用いた場合の、機関による定性・定量結果の違いについて解析した。機関による差 (傾向) がみられたが、大部分の機関の検出農薬は一致した。試料毎の検出農薬数の傾向 (中央値) は、機関 A (国立衛研) と一致した。今回のバリデーション試験で得られた知見を基に、今後はデータベースおよび保持時間予測手法の改良を行い、定性・定量精度の向上を図る。

(6-3) 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構築と実試料への適用: 液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (LC-QTOFMS) を用いたスクリーニング分析法開発のため、データベースの構築を行った。水道水質検査対象の農薬類を中心に 222 種の農薬類について LC-QTOFMS を用いたスクリーニング分析法用のデータベースを構築することができた。次いで、構築したデータベースを実際の原水、浄水および水道水源河川水に適用させた。その結果、一度の分析で対象農薬リスト掲載農薬類だけでなく、それ以外の農薬類も多く検出することができた。また、スクリーニング法で取得したデータを再解析することにより、後からデータベースに追加し

た農薬類も同定・定量できることがわかった。このことより、GC-MS を用いたスクリーニング分析法と同様に、LC-QTOFMS を用いたスクリーニング法は検査法として簡便に農薬類を測定できるだけでなく、そのデータを追加解析することにより、未知の化学物質の存在状況を把握することにも利用できることが明らかとなった。

## D. 結論

### (1-1) 微生物 (ウイルス)

平成 30 年度から継続して表流水を水源とする国内 21 箇所の浄水場において原水試料を収集し、ノロウイルス GII, ロタウイルス A (RVA) およびトウガラシ微斑ウイルス (PMMoV) の汚染実態を調査した。3 年間に渡る実態調査の結果、PMMoV は病原ウイルスよりも概ね高い濃度で原水に含まれ、ウイルス除去指標として有用であることをサポートするデータが蓄積された。PMMoV はノロウイルス GII よりも濃度が高く、ノロウイルス GII が陽性だった試料は、すべて PMMoV も陽性だった。また、PMMoV は、ほとんどの試料において RVA よりも濃度が高かったが、一部の試料では RVA の濃度の方が高かった。それらの試料が採水された水源上流域には都市が含まれないため、検出された RVA の多くは動物由来と考えられた。RVA の遺伝子型を詳細に解析しヒト健康リスクを適切に評価することを目的として、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。開発した手法を都市・畜舎排水が含まれる原水試料に適用したところ、ヒトだけでなくウシやブタに由来する複数の遺伝子型が検出され、それらが経時的に変化することが示された。

UF 膜ろ過処理を実施している国内の浄水場における PMMoV の処理性を評価した。その結果、浄水場 C の UF 膜ろ過処理による PMMoV の除去率は 1.7→2.6 log であり、除去率の平均値は 1.9 log だった。室内実験において PMMoV の除去率は水系感染症ウイルスの除去率と同程度であったことから、実浄水場において PMMoV が 2 log 程度除去される場合には、水系感染症ウイルスも同程度除去されるものと推察された。

ウイルス濃縮法を組み合わせた大容量の塩素処理実験を実施し、高い塩素処理耐性を有するコクサッキーウイルス B5 型の 9 log 不活化に必要な塩素処理の CT 値は 40 mg-Cl<sub>2</sub>-min/L 程

度であることを明らかにした。これまでに調査対象とした浄水場 A, B, C においては、配水池出口に至るまでに少なくとも 840-1,300 mg-Cl<sub>2</sub>·min/L の CT 値が確保されていることから、塩素処理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。

多摩川、相模川の F 特異 RNA 大腸菌ファージ GI 型の塩素耐性を評価し、同種内の遊離塩素耐性のばらつきを考慮した不活化モデルを作成した。GI 型野生株の 86% で、実験室株 MS2, fr よりも塩素耐性が高かった。また、MS2 の 8 log 不活化が期待できる CT 値では、GI 型野生株の全体不活化率が 5.3-5.6 log と算定された。環境水中のウイルスの消毒効果を推測する際は、種内の遊離塩素耐性のばらつきを算入した不活化モデルを採用すべきである。

#### (1-2) 微生物（細菌・寄生虫等）

従属栄養細菌数増加の傾向はオゾン処理、活性炭処理、急速ろ過処理間で異なる。残留塩素 Ct 値が小さい試料を中心にレジオネラ属菌が検出されたが、FLA 内の再増殖は明確に確認できなかった。給水管内のレジオネラ存在量と残留塩素濃度から水道水中のレジオネラ濃度を推定可能な数理モデルを構築した。人為汚染が考えにくい水道原水におけるジアルジアの顕微鏡検査結果から、遺伝子検査、浄水対策の一連の流れをまとめた。

#### (2) 化学物質・農薬

(2-1) 登録農薬原体数は令和元年 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。登録農薬製剤数の合計は 3859（前年比 423 件減）と大きく減少していた。個別の農薬原体について見ると令和元農薬年度出荷量が 100t 以上あった農薬原体は 60 原体であった。

(2-2) 研究班による農薬類の実態調査において、原水では 115 種、浄水では 31 種の農薬が検出された。用途別に見ると、原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。個別の農薬について見ると、最大検出濃度の場合、原水では 13 種の農薬が 1 µg/L を超過し、浄水ではブロモブチドが 2 µg/L と高い値を示した。検出率の場合、原水、浄水では、それぞれ 26, 6 種の農薬で 10% を超えていた。個別農薬評価値の場合、原水では、昨年度までの調査結果と同様に、テフリトリオンが高い値を示した。

(2-3) 水道事業体の農薬類の測定実施の有無は、2009 年度と 2017 年度で大きくは変わらなかった。測定農薬類数と 1 試料あたりの検査料金には、必ずしも関連は認められなかった。

(2-4) メチダチオンは塩素処理でオキソン体が生成され、毒性を誘発したことからオキソン体も測定対象とすることが提言された。塩素処理前後のメチダチオン水溶液が誘発する毒性は、メチダチオンとオキソン体でのみ説明することができたことから、オキソン体以外の分解物は毒性にほとんど寄与しないことが分かった。

(2-5) 23 浄水場での PFASs (有機フッ素化合物: パーフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物) の実態調査の結果、原水からは 18 種中 9 種が検出され、浄水からは 21 種中 9 種が検出された。原水、浄水ともに PFOA の濃度が最も高かった。PFOA と PFOS の合計は 50 ng/L を超えることはなかった。

#### (3) 消毒副生成物

(3-1) HAcAms は送水過程の追加塩素で増加し、さらに経過時間が長いほど、高水温ほど生成量が増加した。

(3-2) 浄水中の HAcAms の THMs に対する濃度は最大でも 1 割程度と見積もられた。1,3,5-THB は粉炭を注入することにより大幅に低減できた。ただし、弱塩素を注入した場合は処理性が低下する。凝集剤注入率を増加し、低 pH 制御することで、ADC からのクロロホルムとジクロロ酢酸生成能を低減できた。AA は弱塩素注入の有無に関わらず、粉炭により低減可能であった。

(3-3) 大規模浄水場に比べて小規模浄水所の方が塩素酸濃度が高い事例が見られた。Bromo-DMP は GAC で処理可能であり、後オゾン処理でも低減可能である。

(3-4) 珪藻の一種であるオーラコセイラは塩素処理により薬品臭を有する副生成物が生成する。

(3-5) パラベン類とその 1 塩素化物、2 塩素化物の定量方法を確立し、多摩川の実態調査で PHMA-nP は検出した。

(3-6) 有機物指標 3 項目と THM 生成能の相関関係は、オゾン処理、BAC 処理と処理工程が進むにつれ弱くなった。蛍光強度などによる THM 生成能予測モデル作成手法を整理した。送配水中のジクロロ酢酸が減少する現象を確認した。

(3-7) マンガンイオンはクエン酸と塩素の反応機構を大きく変える作用があることが示唆された。

(3-8) いくつかの未規制副生成物については、現行の基準項目がマーカーとして使える可能性がある。

#### (4) 臭気物質

(4-1) 全揮発性窒素 (TPN) を臭気の指標として利用するためには、測定時間と低 TPN 値の課題をさらに検討する必要があることが分かった。

(4-2) 全国 8 ヶ所の浄水場原水の塩素処理水の GC/Olfactometry (GC/O) 分析と GC/MS 解析より、臭気の原因物質としてデカナール由来の物質が推定された。

(4-3) 珪藻類に由来する浄水の臭気異常の原因物質として、珪藻類 (キクロテラ) の培養液よりトリオキサソールやベンズアルデヒドが確認された。二段階塩素処理によるカルキ臭 (TON で評価) の低減効果について検討した。

(4-4) アンモニアを対象とした場合、二段階塩素処理により、 $\text{NCl}_3$ 、TON の低減効果は認められた。一方、3 種のアミン類 (シクロヘキシルアミン、アラニン、プロリン) については、二段階塩素処理による  $\text{NCl}_3$ 、TON の低減効果は認められなかった。しかし、Br- が共存する場合、アンモニア、3 種のアミン類のいずれも  $\text{NCl}_3$  の生成は低下した。

(4-5) 誘導体化 GC/MS によるアミン類 10 種が検出可能なことを確認し、浄水からメチルアミン、ジメチルアミン・エチルアミンが、原水からジメチルアミン・エチルアミンが検出された。

## (5) リスク評価管理

(5-1) 入浴時などの間接暴露を考慮し、ジクロロメタンおよび四塩化炭素が基準値濃度である水道水を使用した場合の有効作用量の分布を推定した。ジクロロメタンについては TDI の超過が生じる可能性は低い。四塩化炭素についても TDI 超過の暴露シナリオは 7% と低かった。

(5-2) 水道水中の目標値が設定されていない要検討項目に対する毒性情報を収集した。1,3-ブタジエン、ヒドラジン、プロモクロロ酢酸及びプロモジクロロ酢酸は、閾値のない発がん性物質と考えられ、水道水中目標値の試算結果が 0.025 mg/L、0.005 mg/L、0.01 mg/L 及び 0.01 mg/L と低い値となった。

(5-3) パーフルオロオクタン酸 (PFOA) 及びパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の目標値試算に向け、PBPK モデル適用方法に対する情報収集整理を行った。動物実験の血中濃度の実測値とモデル推定値による乖離やヒト半減期の選択方針による不確実性があることが示唆された。

## (6) 水質分析法

(6-1) GC-MS 水道水中農薬スクリーニング分析データベースの構築: アジレント・テクノロジー

一社の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の検討を行った。その結果、176 種中 170 種でマススペクトルイオンが検出され、既報の他メーカー (2 社) による各成分の定量イオンと比較を行ったところ、170 種中 144 種で同じイオンであった。

(6-2) GC-MS スクリーニング分析法のバリデーション試験: スクリーニング分析法のバリデーション試験を実施し、同一のデータベースを用いた場合の、機関による定性・定量結果の違いについて解析した。機関による差がみられたが、大部分の機関の検出農薬は一致した。

(6-3) 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構築と実試料への適用: 液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (LC-QTOFMS) を用い、水道水質検査対象の農薬類を中心に 222 種の農薬類についてスクリーニング分析法用のデータベースを構築した。実際の原水、浄水および水道水源河川水から対象農薬リスト掲載農薬類だけでなく、それ以外の農薬類も多く検出された。また、取得したデータを再解析することにより、後からデータベースに追加した農薬類も同定・定量できることがわかった。

## E. 健康危険情報

なし

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Koriki, S. Suitability of pepper mild mottle virus as a human enteric virus surrogate for assessing the efficacy of thermal or free-chlorine disinfection processes by using infectivity assays and enhanced viability PCR. *Water Research*, 186, 116409, 2020.

鳥居将太郎, 片山浩之. ウイルス種内の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. *土木学会論文集(G)*, 76, III\_423-III\_429, 2020.

Torii, S., Itamochi, M., Katayama, H. Inactivation kinetics of waterborne virus by ozone determined by a continuous quench flow system. *Water Research*, 186, 116291, 2020.

Canh, V. D., Furumai, H., Katayama, H. Effect of viral genome property on the efficiency of viability

(RT-)qPCR. 土木学会論文集 (G), 76, III\_189-III\_196, 2020.

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 Research*, 189, 116674, 2020.

大河内由美子, 泉山信司, 前川純子. 貯水槽水道で滞留した水道水からのレジオネラ属菌および関連微生物の検出状況, *日本防菌防黴学会誌*, 48(8), 377-382, 2020.

泉山信司. 最近の感染確率に基づく, 水道水からクリプトスポリジウムを除去・不活化する目標の再計算, *水道協会雑誌*, 89(8), 2-7, 2020.

橋本温, 中本佳奈, 鈴木裕之, 土岡宏彰, 泉山信司. ハイドロキシアパタイト粉体ろ過法の効率と大腸菌試験への適用性, *環境技術*, 49(2), 31-37, 2020.

Kamata, M., Matsui, Y., Asami, M. National trends in pesticides in drinking water and water sources in Japan. *Science of the Total Environment*, 744, 140930, 2020.

Matsushita, T., Fujita, Y., Omori, K., Huang, Y., Matsui, Y., Shirasaki, N. 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, 2020.

Tada, Y., Cordero, J. A., Echigo, S., Itoh, S. Effect of coexisting manganese ion on the formation of haloacetic acids during chlorination. *Chemosphere*, 263, 127862, 2021.

小林憲弘. 2020年4月の水道水質基準と検査方法の改正について. *環境と測定技術*, 47(9), 17-24, 2020.

小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明. 塩素処理による水道水中プロチオホスの分解とプロチオホスオキシソンの生成挙動. *水道協会雑誌*, 89(9), 2-11, 2020.

小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 五十嵐良明. 水道水中農薬のGC/MSスクリーニング分析法の開発と実試料への適用. *環境科学会誌*, 33(5), 136-157, 2020.

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.

Nakai T., Kosaka K., Asami M. Akiba M. Removal of halobenzoquinone precursors during advanced water purification process, *Ozone: Science & Engineering*. 受理.

## 2. 著書

なし

## 3. 解説・総説

なし

## 4. 学会発表

泉山信司, 井上亘, 橋本温. 国内の水道原水におけるクリプトスポリジウムの検出状況, *環境技術学会*, 京都市(オンライン開催), 2020/6.

松本真理子, 重田善之, 川村智子, 井上 薫, 山田隆志, 広瀬明彦. 短期的緊急時における人の健康を守るための水道水中汚染物質濃度の提案, *日本毒性学会(オンライン開催)*, 2020/6.

白崎伸隆, 松村拓哉, 白川大樹, 高力聡史, 松下拓, 松井佳彦. 膜ろ過浄水施設におけるウイルスの処理性評価: 陽電荷膜と限外ろ過膜を組み合わせたウイルス濃縮法の適用. 第23回日

本水環境学会シンポジウム(オンライン開催), 2020/9/9-10.

Shirakawa, D., Shirasaki, N., Matsumura, T., Koriki, S., Matsushita, T. Matsui, Y. Evaluation of virus reduction efficiency in coagulation-microfiltration by a full-scale study and lab-scale experiments. Water and Environment Technology Conference (Online), 2020/11/7-8.

白川大樹, 山下玲菜, 高力聡史, 松村拓哉, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 凝集沈澱-砂ろ過処理におけるウイルスの除去性-実浄水処理場における調査および室内添加実験の実施による評価-. 令和2年度水道研究発表会(誌上発表), 2020/11/18-20.

瀧野博之, 三浦尚之, 小田琢也, 佐野大輔, 秋葉道宏. 浄水試料からのウイルス RNA 回収率向上に向けた検討. 令和2年度水道研究発表会(誌上発表), 610-611, 2020/11/18-20.

Kobayashi, N., Tsuchiya, Y., Takagi, S., Ikarashi, Y. GC/MS target screening method for 176 agricultural chemicals in drinking water samples. SETAC North America 41st Annual Meeting (Online), 2020/11/15-20.

Takagi, S., Hasegawa, Y., Koike, M., Yoshida, J., Adachi, F., Kobayashi, N., Kadokami, K., Yamaguchi, N. Concentrations of agricultural chemicals in water sources by the target screening method using LC-QTOF-MS-SWATH. SETAC North America 41st Annual Meeting (Online), 2020/11/15-20.

高木総吉, 長谷川有紀, 小池真生子, 吉田仁, 安達史恵, 小林憲弘, 門上希和夫, 山口進康. 液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計によるターゲットスクリーニング分析法を用いた水道水源中農薬類の存在実態の把握, 第68回質量分析総合討論会(紙上開催), 2020.

吉田仁, 高木総吉. 水道水質における有機フッ素化合物の一斉分析法の検討, 令和2年度全国会議(水道研究発表会)(紙上開催), 2020.

鳥居将太郎, 片山浩之. ウイルス種内の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. 第57回環境工学研究フォーラム(オンライン開催), 2020/12/9-11.

Canh, V. D., Furumai, H., Katayama, H. Effect of

viral genome property on the efficiency of viability (RT-)qPCR. 第57回環境工学研究フォーラム(オンライン開催), 2020/12/9-11.

Inoue, M., Izumiyama, S., Suzuki, T. Semi-permeability assay of Cryptosporidium oocyst wall using saturated sodium chloride solution. Joint online meeting of the Japan Society of Protistology and Korean Society of Protistologists. Kobe, Japan, 2020/11.

Matsumoto, M., Shigeta, Y., Murata, Y., Hirose, N., Iso, T., Hirose, A. Derivation of Subacute Guidance Values of Inorganic Metal Contaminants Controlled by the Drinking Water Quality Standards in Japan, SOT 2021(オンライン開催), 2021/3.

小林憲弘, 土屋裕子. 水道水中農薬の GC/MS スクリーニング分析法のバリデーション試験. 統計数理研究所共同研究「令和2年度 情報科学による環境化学分野の問題解決と新展開に関する研究集会」(オンライン開催), 2021/2/15.

松村拓哉, 白川大樹, 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 低圧膜ろ過処理におけるウイルスの除去性: 実浄水処理場における調査および室内添加実験の実施による評価. 第55回日本水環境学会年会(オンライン開催), 2021/3/10-12.

高橋大河, 松村拓哉, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. ウイルスの水道水質基準制定に向けた塩素処理の有効性評価: ヒト腸管系ウイルスおよびヒトコロナウイルスの不活化特性の把握. 第55回日本水環境学会年会(オンライン開催), 2021/3/10-12.

三浦尚之, 門屋俊祐, 瀧野博之, 佐野大輔, 秋葉道宏. 次世代シーケンス解析による水道原水中ロタウイルスの遺伝的多様性評価. 第55回日本水環境学会年会(オンライン開催), 講演集, 250, 2021/3/10-12.

小坂浩司, 鈴木知美, 吉田伸江, 秋葉道宏. 芳香族アミン類の塩素処理による 2, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノンと p-キノンイミド類の生成特性, 第55回日本水環境学会年会(オンライン開催), 演集, 184, 2021/3/10-12.

池永健太郎, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. GC-MS-O を用いた浄水カルキ臭原因物質の推定, 第55回日本水環境学会年会, 2021/3/10-12.

## 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 大学院環境科学研究科
門屋 俊祐	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
古川 紗耶香	青森市企業局水道部
藤瀬 大輝	川崎市上下水道局 水管理センター水道水質課
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	神戸大学理学研究科生物学専攻

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理工学科
関川 慎也	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検査課
神谷 航一	茨城県企業局水質管理センター
木下 英二	千葉県企業局水道部水質センター
今井 美江	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技術部水質管理センター
高橋 英司	新潟市水道局技術部水質管理課
高林 泰斗	奈良県水道局水質管理センター
宮田 雅典	大阪市水道局工務部水質試験所
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
吉野 泰盛	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浄水場水質センター
小島 健司	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

### <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
柴 雅彦	茨城県企業局
渡邊 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 壯一	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
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

<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
長谷川 有紀	(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
小田 智子	東京都健康安全研究センター
坂田 脩	埼玉県衛生研究所
渡邊 弘樹	埼玉県衛生研究所
橋本 博之	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
山田 早紀	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