

環境省委託調査研究

令和6年度水道水及び原水における
化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務

研究代表者 松井 佳彦（北海道大学）

令和7(2025)年 3月

目 次

I. 成果の概要 -----	1
松井佳彦	
II. 分担報告	
1. ウイルスに関する調査検討 -----	9
片山浩之, 白崎伸隆, 増田貴則, 三浦尚之	
2. 細菌・寄生虫に関する調査検討 -----	25
増田貴則, 島崎大, 浅田安廣, 泉山信司	
3. 無機物に関する調査検討 -----	43
浅見真理	
4. 化学物質・農薬に関する調査検討 -----	59
浅見真理, 松下拓, 小坂浩司	
5. 消毒副生成物に関する調査検討 -----	77
越後信哉, 伊藤偵彦, 小坂浩司	
6. 臭気物質に関する調査検討 -----	95
松下拓, 越後信哉, 小坂浩司	
7. リスク評価に関する調査検討 -----	111
広瀬明彦, 松本真理子	
8. 水質分析法に関する調査検討 -----	129
小林憲弘, 高木総吉	

環境省委託調査研究
「令和 6 年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

研究代表者 松井佳彦 北海道大学 大学院工学研究院

成果の概要

ウイルスに関する調査検討：全国 21 箇所の浄水場の原水においてトウガラシ微斑ウイルス (PMMoV) は、夏季は 62%, 冬季は 95%の試料から 3.2-6.1 log copies/L の濃度で検出された。ろ過水および浄水では最大で 3.1 log copies/L の濃度で検出された。また、本研究で考案した検査方法は水道事業体において実浄水場の試料に適用可能であり、測定精度の点からも実情に合うと考えられた。ろ過水における PMMoV の管理目標値「 10^4 copies/L のオーダー以下」は、達成可能であることを示すデータが蓄積された。塩素消毒耐性が特に高い病原ウイルスであるコクサッキーウイルス B5 型は 40 mg-Cl₂・min/L 程度の CT 値で 8-9 log 以上の不活化率が確認され、さらに濁度が管理されている砂ろ過水では水質が不活化率に及ぼす影響は小さいものと判断された。塩素処理の CT 値の増加と共にウイルスの不活化速度が低下する現象、いわゆるテーリングの要因としてウイルス同士の凝集塊が示唆された。これらの知見は環境省「令和 6 年度第 1 回水道における微生物問題検討会」において報告した。さらに、令和 4, 5 年度の厚生労働科学研究費補助金の成果を合わせて、指標ウイルスおよび水質・運転パラメータの管理目標値をとりまとめた「水道におけるウイルスのリスク管理ガイドライン案」を作成した。

細菌・寄生虫に関する調査検討：2 つの浄水場について高度浄水工程での従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子濃度を調査し、両者の挙動の類似性を確認した。一方で、中間塩素処理で従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子濃度の減少割合に 1 log 程度の差が生じており、検出方法の違いによる差異の可能性が指摘され、その差異を小さくする手段として CDDP 処理による viability PCR が有用である可能性を示した。全国 21 浄水場の浄水試料でのレジオネラ属菌遺伝子濃度と従属影響細菌数の関係式より、レジオネラ属菌の汚染に対する従属栄養細菌数の目標値として 1.4×10^3 CFU/mL を示した。また、給水システムにおける滞留条件が同じであっても、水源や浄水処理方法によってレジオネラの再増殖のレベルは大きく異なりうることを示した。水道原水からの高濃度なクリプトスポリジウムの検出事例として、排出源として畜産農家の特定と排出低減をまとめた。

無機物に関する調査検討：鉛製給水管（以下、鉛管）使用期間中に建築された建物数と鉛管残存件数には一定の関連があることがわかった。住宅・土地統計調査の建物数統計データから、鉛管の残存実態（件数および延長）を把握できていない水道事業体が鉛管の残存件数を概算できる方法について検討した。令和 4 年度水道統計において判明している鉛管残存件数は約 200 万件であるが、残存件数を「把握していない」243 事業体の給水対象自治体（市区町村）について、1970 年までに建築された住宅数（約 45 万戸）が全て鉛管を有するとして合算すると、推定鉛管残存件数はおよそ 248 万件、1980 年までの建築住宅数（約 106 万戸）を用いた場合は、推定合算鉛管残存件数はおよそ 309 万件となった。日本の水道の給水栓の鉛の水質検査では、流水後 15 分滞留させて 5L を採取し、検査を行うことが定められていたが、採水や測定に係る負担が大きいため、鉛管が使われておらず、過去検出されていない場合は 15 分滞留を省略できることとなった。鉛管の交換促進や具体的な対策のために効果的な方法として、平成 24 (2012)

年3月策定の「鉛製給水管布設替えに関する手引き」に鉛曝露の削減のための新たな内容を加えた改訂案を作成した。

化学物質・農薬に関する調査検討：農薬類の出荷量の傾向、2022～2024年度の農薬類の実態調査の結果から、フェンキノトリオンは監視の優先度の高い新規の農薬類として挙げられた。それ以外では殺虫剤シアントラニリプロールと殺菌剤シメコナゾールが考えられた。これまで分解物のデータが不足していた有機リン系農薬について毒性としてコリンエステラーゼ活性阻害を評価し、検査対象とすべき分解物としてピリダフェンチオンオキソンなど4物質が挙げられた。令和6年度時点で水質管理目標設定項目の対象農薬類にリストアップされていた対象農薬類115種類に対して、対象以外から格上げ候補として13農薬、格下げ候補として9農薬を提案した。有機フッ素化合物について、一部のPFBSの発生源として、廃棄物集積地点、廃棄物埋立地の可能性が考えられた。PFBSは他の有機フッ素化合物濃度が低い場合でも、濃度が比較的高い場合が認められ、米国の水質基準の対象有機フッ素化合物の一つでもあり、監視が望ましい物質の一つとして考えられた。粒状活性炭（GAC）池ではPFCAは鎖長が短いほど破過速度が大きかった。迅速小型カラム試験（RSSCT）で再現性の高い結果を得るには、カラムに充填する活性炭量の管理および活性炭層に偏りなく通水することが重要であった。

消毒副生成物に関する調査検討：全国の表流水のBr⁻濃度の分布状況と地域的特性を明らかにした。未規制副生成物の全国調査により、ブロモクロロ酢酸（BCAA）とブロモジクロロ酢酸（BDCAA）が目標値案の50%を超過している地点があることを示された。臭化物イオン（Br⁻）濃度が高濃度の地点では、これまで検出が確認されなかったトリブロモ酢酸の検出も確認された。BDCAAの生成量は最大で目標値（案）の濃度であった。表流水を原水とする浄水場に比較して、地下水を原水とする浄水場ではBr⁻濃度が高くBromine incorporation factor（BIF）が高い値であった。しかし、Br⁻が高い原水ではTOCが低いためTHM（トリハロメタン）-FPs、DHAA（ジハロ酢酸）-FPs、THAA（トリハロ酢酸）-FPsは表流水に比べて低い値であった。前塩素処理がオゾン処理における臭素酸低減に効果があることを確認した。Br⁻濃度や有機物濃度が極端に高い水道原水についても、凝集沈殿と粉末活性炭処理により、BCAAとBDCAAの目標値（案）付近、あるいはそれ未満に生成能（FP）基準で制御することができた。これは、実際の水道システムにおいても、BCAAとBDCAAが制御可能であることを示唆するものである。THM濃度と消毒副生成物グループの濃度には関連性が認められ（ジハロ酢酸を除く）、さらに臭素化消毒副生成物濃度は塩素化消毒副生成物濃度とトリハロメタン濃度から予測可能であった。

臭気物質に関する調査検討：塩素臭（カルキ臭）に由来する臭気は、水道水の臭気強度の多くを占めていること、また、カルキ臭を含む水道水の臭気強度は試料によって異なるものの、多くは一定の値の範囲内にあることがわかった。水質基準項目である臭気について、告示法では塩素臭以外の臭気を調べると記載されているが、これらの結果より臭気の評価手法として、本研究で用いた残留塩素を消去しない手法は、日本の水道水に適した臭気評価手法の一つとして利用可能であると考えられた。臭気の評価対象となる物質群の候補物質として、臭素と塩素を両方含むトリハロアミン類のうちブロモジクロロアミン（NBrCl₂）について検討したが、臭気強度への寄与は低い可能性が示された。GC/olfactometry（GC/O）を用いベンズアルデヒド、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンの浄水カルキ臭への寄与を検討したが、それらの寄与は極めて限定的であることが分かった。さらに、GC/Oによる浄水臭気の官能試験のための試料抽出法について検討した。メチルアミンは、有機クロラミンに変換された形にて給水栓中に存在していると考えられた。

リスク評価に関する調査検討：EFSAでは2018年に続いて2020年に再評価が行われ、PFOA、PFNA、PFHxS及びPFOSの4種合計曝露量による耐容摂取量の設定が行われ、その後、環境水の品質基準では24種類のPFAS類の相対毒性強度を用いた複合曝露評価法が提案されている。米国EPAでは2023年から2024年にかけてPFOS、PFOAに加えてPFHxSやPFNA、HFPO-DA（GenX）、

PFBS についても第一種飲料水規則による MCL や MCLG が設定された。欧米では、同時に複数の PFAS が検出されるため、PFAS 類は複合曝露によるリスク評価が行われるようになってきている。WHO 飲料水質ガイドライン(GDWQ)の改定で用いられた TDI に現行の日本の割り当て率を適用すると、トリクロロエチレン(TCE)の評価値は日本の基準値(10 µg/L)の約半分(4 µg/L)になると試算された。テトラクロロエチレン(PCE)については、改訂 WHO ガイドラインでは日本基準値(10 µg/L)より大幅に高い値(100 µg/L)に設定されている。

水質分析法に関する調査検討: LC-MS/MS による定量分析におけるモニターイオンの違いによる PFOS および PFOA 直鎖体と分岐異性体の感度の違い(RRF)について知見を得た。PFAS80 物質についてサロゲートの使用による回収率を補正する分析法に関する検討し、サロゲートを使用した検査においても補正前の回収率は最低でも 25%は必要になると考えられた。LC-QTOFMS と汎用性の高い LC-MS/MS を用いたスクリーニング分析法の定量精度は概ね良好であり、多くの PFAS において誤差はスクリーニング分析として許容範囲内であった。河川水中農薬の GC/MS スクリーニング分析では装置状態が維持できていれば大部分の農薬については良好な定性・定量精度が得られることが示された。農薬の異性体やオキソン体について標準品を用いずに GC-MS で定性・定量を行法について検討し、その有効性を(5Z)-オリサストロビンを含む異性体等について示した。LC-QTOFMS を用いた農薬類スクリーニング分析法の定量精度について評価を行った結果、検量線の再現性や定量精度等において概ね良好な結果が得られた。かび臭物質(ジェオスミン・2-MIB)の固相抽出-LC/MS/MS 分析条件の検討し、その分析法は告示法として採用できると考えられた。

実施状況

第 1 回全体会議

日時: 令和 6 年 6 月 27 日(木) 13:30~16:40
場所: 日本水道協会 7 階会議室(同時オンライン配信)
東京都千代田区九段南 4-8-9

第 2 回全体会議

日時: 令和 6 年 12 月 25 日(水) 13:30~16:40
場所: 日本水道協会 7 階会議室(同時オンライン配信)
東京都千代田区九段南 4-8-9

分科会会議

第 1 回ウイルス分科会会議

日時: 令和 6 年 6 月 27 日(木) 16:50~17:30
場所: 日本水道協会 7 階会議室
東京都千代田区九段南 4-8-9

第 2 回ウイルス分科会会議

日時: 令和 6 年 12 月 13 日(金) 14:00~17:00
場所: 東京大学工学部 14 号館 802 会議室
東京都文京区本郷 7-3-1

第 1 回細菌・寄生虫分科会会議

日時: 令和 6 年 6 月 27 日(木) 17:00~18:00
場所: オンライン

第 2 回細菌・寄生虫分科会会議

日時: 令和 6 年 12 月 16 日(月) 10:00~11:30

場所：オンライン

第1回無機物分科会会議

日時：令和6年11月18日（月）13:30～16:15

19日（火）9:00～14:30

場所：新潟市水道局 満願寺浄水場

新潟市秋葉区満願寺 474 番地

新潟市水道局青山浄水場, 水質管理センター

新潟市西区青山水道 1-1

第1回化学物質・農薬分科会会議

日時：令和6年6月27日（木）10:00～12:30

場所：日本水道協会7階会議室（オンライン併用）

東京都千代田区九段南 4-8-9

第2回化学物質・農薬分科会会議

日時：令和6年12月12日（木）13:00～17:00

場所：海道大学東京オフィス 大会議室（オンライン併用）

東京都千代田区丸の内1丁目7-12 サピアタワー10階

第1回消毒副生成物分科会会議

日時：令和6年6月21日（金）10:00～12:00

場所：オンライン

第2回消毒副生成物分科会会議

日時：令和6年12月6日（金）13:00～16:00

場所：国立保健医療科学院 本館ワークショップ（701号室）（オンライン併用）

埼玉県和光市南 2-3-6

第1回臭気分科会会議

日時：令和6年6月18日（火）13:00～15:00

場所：オンライン

第2回臭気分科会会議

日時：令和6年12月11日（水）10:00～12:00

場所：オンライン

第1回リスク評価分科会会議

日時：令和6年10月2日（水）16:00～17:30

場所：オンライン

第1回水質分析法分科会

日時：令和6年4月19日 14:00～16:00

場所：大阪健康安全基盤研究所

大阪府大阪市東成区中道1丁目3-3

第2回水質分析法分科会

日時：令和6年6月24日 9:30～12:30

場所：国立医薬品食品衛生研究所

川崎市川崎区殿町 3-25-26

2) 情報収集 (学会等への出席)

No.	会議等日時	会議等名称	出席者	概要等
1	2024/6/18-21	シンガポール国際水週間	国立保健医療科学院 浅見 真理	国際保健機関, 海外の機関の最新情報収集のため https://www.siww.com.sg/
2	2024/7/25-27	第46回京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム	国立保健医療科学院 小坂 浩司	研究成果の発表のため http://www.env.kyoto-u.ac.jp/kyoeiken/sympo/sympo_2024.html#Psession
3	2024/9/29-10/4	44th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) (第44回国際残留性有機汚染物質シンポジウム) (シンガポール)	一般財団法人化学物質評価研究機構 広瀬明彦	POPs (PFAS を含む) リスク評価の最新の情報収集のため https://dioxin2024.org/
4	2024/12/8-12	2024 Society for Risk Analysis Annual Meeting (リスクアナリシス学会 2024 年会) (Austin, USA)	一般財団法人化学物質評価研究機構 広瀬明彦	リスク評価手法の最新の情報収集のため https://www.sra.org/events-webinars/annual-meeting/
5	2024/09/09-10	環境科学会 2024 年会	地方独立行政法人大阪健康安全基盤研究所 高木総吉	研究発表・口頭発表 (公募)・ポスター発表 https://www.ses.or.jp/conference/2024conf/
6	2024/09/18-27	North Carolina State University, NC, USA, Sweeney Water Treatment Plant in Wilmington, NC Northwest Plant in Brunswick County, NC, Yorba Linda Water District, CA, Orange County Water District, CA	北海道大学 松井佳彦	PFAS の浄水処理に関する情報収集 https://ccee.ncsu.edu/people/knappe/ https://www.cfpua.org/Sweeney https://portcitydaily.com/latest-news/2023/10/26/brunswick-officials-begrudgingly-boost-ro-project-funding-despite-delays/ https://www.wdmag.com/plant-profile/article/21004645/yorba-linda-water-district https://ggcity.org/sites/default/files/pfas-fact-sheet.pdf
7	2024/11/21-22	第61回全国衛生化学技術協議会 年会, 堺市, 大阪府	神奈川県衛生研究所 理化学部 佐藤学 化学物質・農薬分科会 研究協力者	農薬等に関する研究成果の発表および情報収集のため 日時: 11月21日, 22日 場所: フェニーチェ堺 (堺市民芸術文化ホール)
8	2024/10/8-11	明石川浄水場, 明石市, 兵庫県令和6年度水道研究発表会, 神戸市, 兵庫県	国立保健医療科学院 小坂 浩司	PFAS 処理, 消毒副生成物前駆物質に関する情報収集 https://www.city.akashi.lg.jp/suidou/s_jousui_ka/jyousuijyou.html および 消毒副生成物に関する研究成果発表および情報収集 http://www.jwwa.or.jp/gyouji/soukai.html
9	2024/10/8-10	明石川浄水場, 明石市, 兵庫県令和6年度水道研究発表会, 神戸市, 兵庫県	国立保健医療科学院 浅見 真理	PFAS 処理に関する情報収集 https://www.city.akashi.lg.jp/suidou/s_jousui_ka/jyousuijyou.html および PFAS, 無機物に関する研究成果発表および情報収集 http://www.jwwa.or.jp/gyouji/soukai.html
10	2024/10/8-11	明石川浄水場, 明石市, 兵庫県令和6年度水道研究発表会, 神戸市, 兵庫県	国立保健医療科学院三浦 尚之	PFAS 処理, 微生物に関する情報収集 https://www.city.akashi.lg.jp/suidou/s_jousui_ka/jyousuijyou.html およびウイルスに関する研究成果発表および最新知見の情報収集 http://www.jwwa.or.jp/gyouji/soukai.html
11	2024/10/8-11	明石川浄水場, 明石市, 兵庫県令和6年度水道研究発表会, 神戸市, 兵庫県	国立保健医療科学院 門屋 俊祐 ウイルス分科会 研究協力者	PFAS 処理, 微生物に関する情報収集 https://www.city.akashi.lg.jp/suidou/s_jousui_ka/jyousuijyou.html およびウイルスに関する研究成果発表および最新知見の情報収集 http://www.jwwa.or.jp/gyouji/soukai.html

12	2024/10/9-11	令和6年度水道研究発表会, 神戸市, 兵庫県	東京大学 片山浩之	ウイルスに関する最新知見の情報収集 http://www.jwwa.or.jp/gyouji/soukai.html
13	2024/10/8-12	明石川浄水場, 明石市, 兵庫県 令和6年度水道研究発表会, 神戸市, 兵庫県	北海道大学 松井佳彦	PFAS処理に関する情報収集 https://www.city.akashi.lg.jp/suidou/s_jousui_ka/jyousuijyou.html および 水道水及び原水における化学物質等に関する情報収集 http://www.jwwa.or.jp/gyouji/soukai.html
14	2024/11/26~11/28	第61回環境工学研究フォーラム, 新潟市, 新潟県	国立保健医療科学院 三浦尚之	ウイルスに関する研究成果発表および最新知見の情報収集 https://committees.jsce.or.jp/eec/
15	2024/11/26~11/28	第61回環境工学研究フォーラム, 新潟市, 新潟県	国立保健医療科学院 門屋俊祐	ウイルスに関する研究成果発表および最新知見の情報収集 https://committees.jsce.or.jp/eec/
16	11/25-28 (11/25:前泊)	第61回環境工学研究フォーラム, 新潟市, 新潟県	京都大学大学院工学研究科 伊藤禎彦	最新の情報収集のため https://committees.jsce.or.jp/eec/system/files/第61回環境フォーラム_開催案内_ver241022.pdf
17	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 北海道大学, 札幌, 北海道	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室 土屋裕子 水質分析法分科会研究協力者	研究成果発表と情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
18	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 北海道大学, 札幌, 北海道	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室 荒川美彩 水質分析法分科会研究協力者	研究成果発表と情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
19	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 北海道大学, 札幌, 北海道	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室 石川愛 水質分析法分科会研究協力者	研究成果発表と情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
20	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 北海道大学, 札幌, 北海道	国立保健医療科学院 三浦尚之	ウイルスに関する研究成果発表および最新知見の情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
21	2025年3月18日~19日	第59回日本水環境学会年会, 札幌市, 北海道 北海道大学, 札幌市, 北海道	北海道大学 松井佳彦	水質管理に関する最新知見の情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
22	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 札幌市, 北海道 北海道大学, 札幌市, 北海道	北海学園大学 山田俊郎	化学物質・農薬に関する最新知見の情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
23	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 札幌市, 北海道	国立保健医療科学院 浅見真理	最新知見の情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
24	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 札幌市, 北海道	国立保健医療科学院 小坂浩司	研究成果の発表 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
25	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 札幌市, 北海道	国立保健医療科学院 門屋俊祐 ウイルス分科会研究協力者	ウイルスに関する最新知見の情報収集 https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html
26	2025年3月17日~19日	第59回日本水環境学会年会, 札幌市, 北海道 北海道大学, 札幌市, 北海道	国立保健医療科学院 白川大樹 ウイルス分科会研究協力者	ウイルスに関する研究成果発表, 最新知見の情報収集, および研究打合せ https://www.jswe.or.jp/event/lectures/index.html

27	3/20-21	第 95 回日本衛生学会学術総会, さいたま市, 埼玉県	国立保健医療科 学院 浅見 真 理	最新知見の情報収集 http://jsh2025.umin.jp/outline/index.html
28	3/20	第 95 回日本衛生学会学術総会, さいたま市, 埼玉県	国立保健医療科 学院 三浦 尚 之	ウイルスに関する最新知見の情報収集 http://jsh2025.umin.jp/outline/index.html
29	3/21	第 95 回日本衛生学会学術総会, さいたま市, 埼玉県	国立保健医療科 学院 白川 大 樹 ウイルス分 科会研究協力者	ウイルスに関する最新知見の情報収集 http://jsh2025.umin.jp/outline/index.html
30	2025/02/12-14	第 35 回日本疫学会学術総会, 高 知市, 高知県	国立保健医療科 学院 島崎 大	病原性細菌・寄生虫による水系感染症等に係る 疫学調査の報告事例を収集する. https://procomu.jp/jea2025/
31	2025/01/24-25	日本水環境学会 PFAS 処理技術研 究委員会 第 1 回勉強会, 東京	北海道大学 松 井 佳彦	PFAS 処理に関する情報収集 https://www.jswe.or.jp/aboutus/research/research_27/index.html
32	3/20	第 95 回日本衛生学会学術総会, さいたま市, 埼玉県	北海道大学 松 井 佳彦	最新知見の情報収集 http://jsh2025.umin.jp/outline/index.html

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

ウイルスに関する調査検討

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	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
	増田貴則	国立保健医療科学院 統括研究官
	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 水質試験所
	齊藤巧介	神奈川県企業庁 水道水質センター
	佐藤啓貴	埼玉県企業局 行田浄水場
	水野俊彦	千葉県企業局 水質センター
	藤原俊一郎	京都市上下水道局 技術監理室水質管理センター
	松下 拓	北海道大学 大学院工学研究院
	Liu Miaomiao	東京大学 大学院工学系研究科
	鳥居将太郎	東京大学 大学院工学系研究科
	佐野大輔	東北大学 大学院工学研究科
	門屋俊祐	国立保健医療科学院 生活環境研究部
	白川大樹	国立保健医療科学院 生活環境研究部

要旨

本研究では、原水、ろ過水、浄水におけるウイルスの実態調査を実施し、指標ウイルス検査方法の有用性及び管理目標値を検討した。全国 21 箇所の浄水場の原水においてトウガラシ微斑ウイルス (PMMoV) は、夏季は 62%、冬季は 95%の試料から 3.2–6.1 log copies/L の濃度で検出された。ろ過水および浄水では最大で 3.1 log copies/L の濃度で検出された。また、本研究で考案した検査方法を令和 4 年度から 5 年度にかけて水道事業者において浄水場の原水および処理工程水に適用し、実態調査を行った結果をとりまとめ、国内の学会において発表した。これにより、本検査方法は水道事業者において実浄水場の試料に適用可能であり、PMMoV の測定および除去効率の把握に有用であることが示された。また、ろ過水における管理目標値「 10^4 copies/L のオーダー以下」は、達成可能であることを示すデータが蓄積された。

河川の増水時の水質変動において微生物リスクがどのように影響を受けているかを定量的に把握することを目的として、濁度に加え、大腸菌の迅速測定による水質変動把握を実現するため、 β -glucuronidase (GUS-B)活性を測定する手法の妥当性を検討した。培養法による計測数と GUS-B 活性が非常に高い相関を示したが、一部、GUS-B 活性は高いにもかかわらず培養法では低い値が観測された。塩素消毒の影響を受けている試料では、酵素活性は維持しつつも大腸菌は不活化してしまっているものと考えられ、GUS-B 活性測定の有用性については改めて評価する必要がある。

塩素消毒耐性が特に高い病原ウイルスであるコクサッキーウイルス B5 型の処理性の評価を

継続し、安全性を保証する水質・運転パラメータを検討した。その結果、リン酸バッファー、砂ろ過水のいずれを用いた場合においても、40 mg-Cl₂-min/L 程度の CT 値で 8-9 log 以上のコクサッキーウイルスの不活化率が確認されたことから、濁度が管理されている砂ろ過水においては、水質の差異がコクサッキー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。また、塩素処理の CT 値の増加と共にウイルスの不活化速度が低下する現象、いわゆるテーリング現象が確認されたため、そのメカニズムを検討した。すなわち、孔径の異なる膜を用いたウイルスの分画ろ過及び分散剤添加によるウイルスの分散を実施することにより、ウイルス同士の凝集塊の存在について検討し、テーリング現象の要因と成り得るかを議論した。コクサッキーウイルスは、ウイルス同士の凝集塊を形成した状態で実験原水中に存在しているのに対し、MS2 は、凝集塊を形成すること無く単分散した状態で存在していることが示唆された。また、分散剤添加により予めコクサッキーウイルス同士の凝集塊を分散（解消）させた後に塩素処理実験を実施したところ、テーリング現象は生じないことが確認された。このことから、実験原水中のコクサッキーウイルス同士の凝集塊の存在がテーリング現象の要因であることが示唆された。以上の安全性を保証する塩素消毒の CT 値およびテーリング現象のメカニズムについては、環境省「令和 6 年度第 1 回水道における微生物問題検討会」において報告した。

検査方法の測定精度を考慮したろ過水における PMMoV の管理目標値を設定することを目的として、令和 5 年度に引き続き研究分担者と研究協力者が所属する 7 機関で共通のろ過水試料に含まれる PMMoV 濃度を測定し比較した。PMMoV 濃度がおよそ 10⁵, 10⁴, 10³ copies/L のオーダーに含まれるように調製した高濃度、中濃度、低濃度試料は、それぞれの機関で概ね同様の濃度で測定され、その差は最大でもおよそ 1 log だった。このことから、ろ過水における PMMoV の管理目標値として「10⁴ copies/L のオーダー以下」と設定することは、測定精度の点からも実情に合うと考えられた。以上の指標ウイルス検査方法の検討結果をとりまとめ、国内の学会において報告した。

令和 4 年度および 5 年度の厚生労働科学研究費補助金と今年度の受託調査研究の 3 年間の研究成果にもとづき、指標ウイルスおよび水質・運転パラメータの管理目標値をとりまとめた「水道におけるウイルスのリスク管理ガイドライン案」を作成した。当該ガイドライン案には、原水、水源流域、浄水処理における PMMoV の実態、ろ過水における PMMoV の管理目標値、PMMoV の測定方法、管理目標値以上で PMMoV が検出された場合の対応等について記載した。さらに、研究代表者、研究分担者、研究協力者で当該ガイドライン案を確認し、今後の課題および活用方法について検討した結果を整理した。

A. 研究目的

受託調査研究のウイルスに関する調査検討では、ウイルスについてもわが国の水道水の安全性を保証するために、浄水処理プロセスにおけるウイルス除去をトウガラシ微斑ウイルス (PMMoV) を測定し監視すること、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。

令和 4 年度および 5 年度の厚生労働科学研究費補助金「水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究」(ウイルス分科会) による研究では、粉末活性炭吸着と UF 膜ろ過を組み合わせた濃縮法と PMAxx-Enhancer-PCR 法及び ICC-PCR 法によるウイルス定量にもとづき、水道原水にエンテロウイルス及びロタウイルスが感染力を有する状態でそれぞれ 10 MPN/L 程度、1-3 MPN/L 程度存在する可能性があることを明らかにした¹⁾。この濃度は、1 MPN をウイルス粒子 1 個と仮定すると、通常のリアルタイム PCR 法による定量値よりも少なくとも 2-3 オーダー低い値であり、リアルタイム PCR 法の定量値にもとづく管理目標値

を検討する際の重要な知見となった。また、厳格な濁度管理（0.14 NTU 以下）を行っている国内の 4 つの浄水場から 12 カ月間にわたって採取した実水を用いて、遊離塩素によるコクサッキーウイルス B5 型の不活化効率を検討した結果、不活化効率はあまり水質に影響されない可能性があることがわかった²⁾。さらに、PMMoV の検査方法については、Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit を用いた核酸の直接抽出・精製法により、 $10^{3.4}$ copies/L のオーダーで含まれる PMMoV を検出できること、陰電荷膜法と組み合わせることで、ろ過水および浄水に 10^2 copies/L のオーダーで含まれる PMMoV を測定できることが示された²⁾。

今年度は、i) 実態調査にもとづく指標ウイルス検査方法の有用性の評価および管理目標値の検討、ii) 河川の増水時の水質変動において微生物リスクがどのように影響を受けるかの定量的把握、iii) 塩素消毒の水質・運転パラメータの検討およびテーリング現象のメカニズム解明、iv) 指標ウイルス検査方法の検討結果のとりまとめ、および v) 指標ウイルスおよび水質・運転パラメータの管理目標値を提案する「水道におけるウイルスのリスク管理ガイドライン案」の作成を目的として、以下に具体的な目的・概要を示す 5 つの研究タスクを実施した。

A1. 実態調査にもとづく指標ウイルス検査方法の有用性および管理目標値の検討

令和 4 年度のウイルス分科会の研究において、Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit を用いた核酸の直接抽出・精製法を原水試料に適用した結果、当該キットによる PMMoV の検出結果は陰電荷膜法による濃縮を行う方法と概ね一致しており（一致率は 93%）、PMMoV 濃度の測定値は当該キットの方が有意に高かった（対応のある t 検定、 $P < 0.01$ ）²⁾。今年度は、全国 21 箇所の浄水場において原水、ろ過水、浄水の PMMoV を対象とした実態調査を行うこと、および水道事業体において原水と処理工程水を対象とした実態調査結果をとりまとめることで、検査方法の有用性を示すこと、および管理目標値の検討に資するデータを蓄積することを目的とした。

A2. 水系感染リスク管理の向上に向けた水道原水の微生物濃度変動の評価

水道水の微生物学的安全性は、水道水質基準において大腸菌が検出されないことと規定されているが、大腸菌の不在だけでは水中のウイルス、原虫類に対する安全性は不十分であることが知られている。また、一般的に我が国では水中ウイルス濃度は原虫類より高く、水系感染リスクは相対的に大きい。

定量的微生物リスク評価では、モンテカルロ法により微生物濃度を確率密度に応じてランダムに設定して 1 日ごとのリスクを繰り返し計算し、合計して年間感染確率を算出している。年間感染確率は、多くの場合、極端に微生物濃度の高い日によってほとんどを占められていることが分かっており³⁾、水系感染においては異常事態におけるリスク管理が重要であると考えられる。そこで、本研究では河川の増水時の水質変動において、微生物リスクがどのように影響を受けているかを定量的に把握することを目的とした。

A3. 塩素消毒の水質・運転パラメータの検討およびテーリング現象のメカニズム解明

これまでに、 $9 \log$ 以上の不活化の評価が可能な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し、水系感染症ウイルスの中で塩素消毒耐性が高いとされるコクサッキーウイルス B5 型⁴⁾を対象に実験系を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においては、 $40 \text{ mg-Cl}_2 \cdot \text{min/L}$ 程度の CT 値（C: 遊離塩素濃度 × T: 接触時間）で $9 \log$ の不活化が達成できることを報告している。また、CT 値の増加と共にコクサッキーウイルスの不活化速度が低下する現象、すなわち、テーリング現象が生じることを報告している。

また、テーリング現象の要因として、ウイルス同士の凝集塊の存在が指摘されていることから⁵⁾、今年度は、孔径の異なる膜を用いたウイルスの分画ろ過及び分散剤添加によるウイルスの分散を実施することにより、ウイルス同士の凝集塊の存在について検討し、テーリング現象の要因と成り得るかを議論した。

A4. 指標ウイルス検査方法検討のまとめ

令和5年度のウイルス分科会の研究では、わが国の水道分野で初めて複数の機関におけるPMMoVの測定濃度を比較し、測定濃度のばらつきがおよそ1logの範囲内であることを報告した¹⁾。機関間での測定濃度の差には、試料保管中のPMMoV濃度の減衰の影響や機関内での試験者間によるばらつきも確認されたため、今年度も継続してPMMoVの測定精度を評価した。すなわち、研究分担者と研究協力者が所属する7機関において共通のろ過水試料に含まれるPMMoVを測定し、測定値のばらつきの範囲を明らかにすることを目的とした。

A5. PMMoVを用いた水道におけるウイルスのリスク管理ガイドラインの作成

わが国の水道システムにおいて病原ウイルスのリスクは、水質基準項目である一般細菌と大腸菌の二つの代替指標と水道法に基づく衛生上の措置である塩素消毒〔給水栓水における遊離残留塩素0.1mg/L（結合残留塩素の場合は0.4mg/L）以上の保持〕によって管理されている。一方欧米では、飲料水に関する規則やガイドライン等でウイルスについて言及し、リスク管理が始まっている⁶⁾。わが国では、水道水源のおよそ4分の3が河川や湖沼等の地表水であり、上流の都市で一度使用された水が下水処理水として河川に放流され、下流の都市で水道原水として取水されるという高度な水の循環利用が行われている流域も存在する。また、気候変動による洪水や渇水の頻度や程度の増加により、水源における微生物汚染リスクが高まることが懸念されており、ウイルスについてもリスクを管理することが求められている。以上の背景のもと、これまでの研究成果にもとづき水道におけるウイルスのリスク管理ガイドライン案を作成することを目的とした。

B. 研究方法

B1. 実態調査にもとづく指標ウイルス検査方法の有用性および管理目標値の検討

2024年9月および2025年1月に国内21箇所の浄水場において原水、ろ過水、浄水試料（それぞれN=42）を採水した。これまでの実態調査²⁾と同様に、国内の主要な河川流域をカバーするように北海道から九州・沖縄地方の浄水場を選定した。試料は、冷蔵状態で国立保健医療科学院に輸送した。

原水試料1Lに含まれるPMMoVは、プロセスコントロールとしてマウスノロウイルス(MNV)を添加した後に、陰電荷膜法により濃縮した。回収したウイルス濃縮液のうち1mLから、NucliSENS mini MAG (bioMérieux)を用いてウイルスRNAを抽出・精製した。MNV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。

ろ過水と浄水試料については、試料1Lを陰電荷膜法により濃縮し、得られたウイルス濃縮液全量（10mL）をPromega Wizard Enviro Total Nucleic Acidに供してウイルスRNAを抽出・精製した²⁾。上述したリアルタイムRT-PCR法を用いて、MNVおよびPMMoV濃度を定量した。

また、令和4年度から5年度にかけて水道事業体において浄水場の原水および処理工程水試料に本検査方法を適用し、実態調査を行った結果を今年度にとりまとめた。対象の浄水処理工程におけるPMMoV除去効率を推定し、本検査方法の有用性を評価した。

B2. 水系感染リスク管理の向上に向けた水道原水の微生物濃度変動の評価

水質変動については、迅速に測定可能な水質パラメータとして濁度が広く用いられている。本研究では、濁度に加え、Coliminder (VWM Solutions, Vienna)を用いて大腸菌の迅速測定を実施した。本手法は、 β -glucuronidase (GUS-B)活性を測定することにより、リアルタイムに近い水中の大腸菌測定を実現したものである^{7,8)}。

Coliminder の測定精度を調べるため、東京湾沿岸域において雨天時合流式下水道越流水の影響を受けていると思われる試料を採取し、Coliminder による GUS-B 活性測定結果と培養法による測定結果の比較を行った。培養法としては、Chromocult Coliform Agar を用い、青紫のコロニーを大腸菌としてカウントした。

B3. 塩素消毒の水質・運転パラメータの検討およびテーリング現象のメカニズム解明

B3.1. 使用したウイルスの培養及び定量

本研究で実施した塩素消毒の室内添加実験においては、コクサッキーウイルス B5 型 Faulkner 株 (1 本鎖 RNA ウイルス, 直径: 22–30 nm) 及び大腸菌ファージ MS2 (1 本鎖 RNA ウイルス, 直径: 26 nm) を使用した。コクサッキーウイルスは、宿主細胞である BGM 細胞を用いて培養した。一方、MS2 は、宿主細菌である大腸菌を用いて培養した。感染性を有するウイルス濃度の定量は、それぞれのウイルスの宿主細胞/宿主細菌を用いたブラック形成法にて行った。

B3.2. 大容量の塩素処理実験

塩素消毒におけるウイルスの高不活化率を評価するため、大容量の塩素処理実験を実施した。

コクサッキーウイルスを用いた実験においては、約 5 °C に調整した pH 7.0 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において採水した前/中間塩素添加の無い砂ろ過水 (2024 年 2 月採水 ; pH: 7.0, 濁度: 0.12 NTU, DOC: 0.5 mg/L, UV260: 0.008 cm⁻¹, アルカリ度: 10.6 mg-CaCO₃/L) に、培養・精製したコクサッキーウイルスを 10⁵ 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 mg-Cl₂/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 台の攪拌機 (攪拌翼) を用いてそれぞれ 200 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、必要に応じて再生セルローズ製の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コクサッキーウイルス濃度をブラック形成法にて定量することにより、塩素処理におけるコクサッキーウイルスの不活化率 (Log 不活化率 (Log[N₀/N]; N₀: 原水の感染性を有するコクサッキーウイルス濃度, N: 処理後の感染性を有するコクサッキーウイルス濃度)) を算出した。

B3.3. 分散剤を用いた塩素処理実験

ウイルス添加後の実験原水 (リン酸バッファー, コクサッキーウイルスを用いた場合においては 70 L, MS2 を用いた場合においては 10 L) に、ヘキサメタリン酸ナトリウムを 100 mg/L になるように添加し、直ちに 60 分間攪拌 (MS2 を用いた場合においては、冷蔵庫内にて約 5 °C を維持) した。ここに、初期塩素濃度が 0.9 mg-Cl₂/L 程度になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、塩素処理終了時まで攪拌を継続した。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、それぞれの試料の感染性を有するウイルス濃度をブラック形成法にて定量することにより、

ウイルス同士の凝集塊を分散させた状態での塩素処理におけるウイルスの不活化率を算出した。対照として、ヘキサメタリン酸ナトリウムを添加しない条件でも実験を行い、結果を比較した。

B3.4. 膜ろ過したウイルス溶液を用いた塩素処理実験

ウイルス同士の凝集塊の存在がウイルスの塩素処理性に与える影響を評価するため、膜ろ過により予め凝集塊を除去したウイルス溶液を用いた大容量の塩素処理実験を実施した。

培養・精製したコクサッキーウイルスをセルロース混合エステル製の膜(孔径: 0.22, 0.05 μm)にてろ過した後、約 5 $^{\circ}\text{C}$ に調整した pH 7.0 の 0.01 M リン酸バッファーに、 $10^{4.5}$ 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 10L 添加した。ここに、初期塩素濃度が 0.9 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 1 台の攪拌機(攪拌翼)を用いてそれぞれ 200 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、それぞれの試料の感染性を有するコクサッキーウイルス濃度をブラック形成法にて定量することにより、膜ろ過により予め凝集塊を除去した状態での塩素処理におけるコクサッキーウイルスの不活化率を算出した。対照として、膜ろ過を実施しない条件でも実験を行い、結果を比較した。

B4. 指標ウイルス検査方法検討のまとめ

令和 5 年度の測定精度評価と同様に、研究分担者と研究協力者が所属する 7 機関において、PMMoV が含まれる共通のろ過水試料を分析し、濃度の測定値を比較した¹⁾。2024 年 8 月に国内の浄水場において採水されたろ過水試料(PMMoV は検出下限値以下)に、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加えることで PMMoV を添加した。調製した試料原液(PMMoV 濃度およそ 10^5 copies/L のオーダー)を「高濃度試料」とし、ろ過水試料で 10 倍、100 倍希釈したものをそれぞれ「中濃度試料」、「低濃度試料」と呼ぶこととした。試料は国立保健医療科学院において調製し、研究分担者と研究協力者が所属する 6 機関に冷蔵状態で送付した。

以下の試薬・キット等を 7 機関で共通して用いることとし、それ以外の消耗品、リアルタイム PCR 装置はそれぞれの機関で保有するものを使用した。高濃度、中濃度、低濃度試料それぞれ 40 mL から Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit のプロトコールにしたがって核酸を抽出した。核酸抽出は、3 併行で実施した。リアルタイム PCR で核酸試料を測定する際は、抽出核酸試料原液と 10 倍希釈液をそれぞれ 1 ウェルずつ試験することとし、原液と 10 倍希釈液の測定値を比較することで、RT-PCR 阻害の有無を評価した。

【共通で用いた試薬・キット】

- ・核酸抽出キット：Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kit (A2991, Promega)
- ・リアルタイム RT-PCR 試薬キット：One Step PrimeScript III RT-qPCR Mix (RR600A, タカラバイオ株式会社)
- ・プライマー、TaqMan プローブ：PMMV-FP1-rev, PMMV-RP1, PMMV-Probe1
- ・検量線用のポジティブコントロール：Strings DNA Fragments (直鎖, 2 本鎖, 塩基長 590 bp, Thermo Fisher Scientific)

B5. PMMoV を用いた水道におけるウイルスのリスク管理ガイドラインの作成

水道事業体において原水およびろ過水中の PMMoV を測定することで浄水処理プロセスにおけるウイルスの除去を監視し、ウイルスについても水道水の安全性を保証できるように、将来的に環境省水道水質・衛生管理室から事務連絡等で発出することを想定し、ガイドライン案を

作成した。ガイドライン案は、研究代表者、研究分担者、研究協力者で記載事項および文章を確認し、今後の課題および活用方法を検討した。

C. 結果及び考察

C1. 実態調査にもとづく指標ウイルス検査方法の有用性および管理目標値の検討

2024年9月に採水された原水試料のMNV回収率は、8試料で0.5–8.9%とやや低い値であり、高水温期に増殖する生物による阻害の影響が考えられた。それ以外の13試料では、11–48%と比較的良好な回収率だった。PMMoVは、67%の試料から3.2–5.3 log copies/Lの濃度で検出された。2025年1月の原水試料では、MNV回収率は3試料で6.5–9.2%であり、いずれも湖沼またはダムからの取水だった。残りの18試料では11–29%であり、10月の試料と同程度だった。PMMoVは浄水場Dを除いた20地点で検出され(検出率95%)、濃度の範囲は3.2–6.1 log copies/Lと夏季よりも高い地点が多く見られた。

令和4年度に考案した検査方法を適用したろ過水および浄水試料では、PMMoVは43–67%の試料から最大で3.1 log copies/Lの濃度で検出された。夏季と冬季でPMMoVの検出率と濃度に明確な差は見られなかった。図-1には、令和4年度および5年度に測定した結果と合わせて、それぞれの浄水場の試料別に平均濃度を示した。原水におよそ5–6 log copies/LのオーダーでPMMoVが検出される浄水場においては、ろ過水および浄水試料からPMMoVが検出される場合はおよそ2 log copies/Lのオーダーであり、凝集沈殿およびろ過処理によって平均して3–4 log 除去されていることが示された。

また、令和4年度から5年度にかけて水道事業者において浄水場の原水および処理工程水試料に本検査方法を適用し、実態調査を行った結果を今年度にとりまとめ、国内の学会において発表した(D. 研究発表, 2. 学会発表10) および11))。関東地方の浄水場で採水された原水試料からは、PMMoVが4–7 log copies/Lのオーダーで検出された。また、凝集沈殿およびろ過処理においてPMMoVが良好に除去されていることが実測され、ろ過水および浄水試料はすべて定量下限値未満であった。PMMoV濃度に定量下限値を与えることで推定した凝集沈殿およびろ過処理における除去効率は、Promega Wizard Enviro Total Nucleic Acid Kitのみを用いた場合(定量下限値はおよそ3 log copies/Lのオーダー)で>0.9→>2.2 log、陰電荷膜法と組み合わせた場合(定量下限値は2.4 log copies/L)で>4.1 logだった。

以上の結果から、本研究で考案した指標ウイルス検査方法は水道事業者において実浄水場の原水、ろ過水および浄水試料に適用可能であり、PMMoVの測定および除去効率の把握に有用であることが示された。また、ろ過水における管理目標値「 10^4 copies/Lのオーダー以下」は、達成可能であることが示された。

C2. 水系感染リスク管理の向上に向けた水道原水の微生物濃度変動の評価

結果を図-2に示す。培養法による計測数と、GUS-B活性が非常に高い相関を示しているが、一部、GUS-B活性は高いにもかかわらず培養法では低い値が観測されている。これは、試料採取地点の特性から雨天時簡易放流における塩素消毒の影響を受けていると考えられ、酵素活性は維持しつつも大腸菌は不活化してしまっているものと考えられる。大腸菌の培養法をGolden standardとして比較する立場ではGUS-B活性は過大評価してしまっていることになるが、実際にはウイルスや原虫類など感染性を有したまま残存している可能性もあり、GUS-B活性測定の有用性については改めて評価する必要がある。

今後は水道原水となる地表水を対象として、大腸菌の連続監視を実施するとともに、同時に採水して培養法に依る大腸菌測定、ウイルス濃度の測定などを実施し、リスク評価につながる

知見を得る予定である。

C3. 塩素消毒の水質・運転パラメータの検討およびテーリング現象のメカニズム解明

コクサッキーウイルス B5 型の 9 log 不活化の達成に必要な CT 値、並びにテーリング現象が生じるかについての再現性を確認するため、リン酸バッファーに加えて、塩素消毒が実施され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。

塩素処理におけるコクサッキーウイルスの不活化率を図-3 に示す。pH 7.0 のリン酸バッファーを用いた場合、30 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 7-8 log、40 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 8-9 log のコクサッキーウイルスの不活化率が確認された。また、実浄水場の砂ろ過水を用いた場合においても、30 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 9 log 程度、40 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 9 log 以上の不活化率が確認された。従って、濁度が管理されている砂ろ過水においては、水質の差異がコクサッキー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。また、いずれの場合においてもテーリング現象が生じることが確認された。

実験原水中に確認されたコクサッキーウイルス同士の凝集塊の存在がウイルスの塩素処理性に与える影響を評価するため、分散剤添加により予めウイルス同士の凝集塊を解消させた後に大容量の塩素処理実験を実施した。

分散剤を添加した実験原水を用いた塩素処理におけるコクサッキーウイルスの不活化率を図-4 (分散剤有) に示す。分散剤を添加しない場合においては、30 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 7-8 log、40 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 8-9 log のコクサッキーウイルスの不活化率となり、CT 値の増加と共に不活化速度が低下したのに対し (図-4, 分散剤無)、分散剤を添加した場合には、10 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 9 log 程度、12 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 10 log 以上の不活化率となり、CT 値の増加と共に不活化率が直線的に増加した。従って、実験原水中でウイルス同士の凝集塊を形成した状態で存在していることが示唆されたコクサッキーウイルスにおいては、分散剤を添加しない場合は、テーリング現象が生じるのに対し、分散剤添加によりウイルス同士の凝集塊を解消させた場合には、テーリング現象は生じないことが確認された。以上の結果から、実験原水中のコクサッキーウイルス同士の凝集塊の存在がテーリング現象の要因であることが示唆された。なお、分散剤として使用したヘキサメタリン酸ナトリウムによる塩素消費はほとんど無いことを予め確認している。

同様の検討を MS2 についても実施した。分散剤を添加した実験原水を用いた塩素処理における MS2 の不活化率を図-5 (分散剤有) に示す。コクサッキーウイルスの場合とは異なり、分散剤を添加した場合の MS2 の不活化率は、上述した分散剤を添加しない場合 (図-5, 分散剤無) と同程度となった。従って、実験原水中で凝集塊を形成すること無く単分散した状態で存在していることが示唆された MS2 においては、いずれの場合においてもテーリング現象は生じないことが確認された。これらの結果は、ウイルス同士の凝集塊の存在がテーリング現象の要因であることを支持するものである。以上の成果は、環境省の「令和 6 年度第 1 回水道における微生物問題検討会」において報告した⁹⁾。

実験原水中に確認されたコクサッキーウイルス同士の凝集塊の存在がウイルスの塩素処理性に与える影響について、より詳細に評価するため、膜ろ過により予め凝集塊を除去したコクサッキーウイルス溶液を用いた大容量の塩素処理実験を実施した。

膜ろ過したウイルス溶液を添加した実験原水を用いた塩素処理におけるコクサッキーウイルスの不活化率を図-6 に示す。膜ろ過を実施しない場合及び 0.22 μm の膜でろ過した場合においては、10 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 6-7 log のコクサッキーウイルスの不活化率となったのに対し、0.05 μm の膜でろ過した場合においては、10 mg-Cl₂·min/L 程度の CT 値で 8 log 程度、あるいは 8 log 以上の不活化率となり、膜ろ過を実施しない場合及び 0.22 μm の膜でろ過した場合に比べて不活化率が増加した。従って、実験原水中の 0.05-0.22 μm 程度の大きさのウイルス同

士の凝集塊がコクサッキーウイルスの不活化に影響することが確認された。これらの結果からも、ウイルス同士の凝集塊の存在がテーリング現象の要因であることが支持される。

C4. 指標ウイルス検査方法検討のまとめ

PMMoV の検査方法は、1) ウイルス核酸の抽出・精製と 2) リアルタイム RT-PCR によるウイルス遺伝子数の定量の大きく分けて 2 つの作業から構成されるが、測定精度を考慮して PMMoV の管理目標値を設定するために、水道事業体を含む 7 機関間での PMMoV 測定値のばらつきを調査した (表-1)。それぞれの機関において、「高濃度試料」、「中濃度試料」、「低濃度試料」は、概ね、 10^5 、 10^4 、 10^3 copies/L のオーダーで測定された。試料送付 (2024 年 8 月 21 日) から 2 週間以上経過してから核酸抽出精製が実施された場合には、PMMoV の分解により測定濃度が低くなった。そのため、「低濃度試料」では、3 併行のうち定量値が得られない試料もあった。

7 機関における「高濃度試料」の測定値は、5.0–5.9 log copies/L の範囲であり、最小値と最大値ではおよそ 0.9 log の差が見られた。「中濃度試料」では 4.0–4.9 log copies/L の範囲であり、「高濃度試料」と同様に濃度差は最大で 0.9 log だった。濃度を 10^3 copies/L のオーダーに調製した「低濃度試料」では 3.0–4.1 log copies/L の範囲であり、ばらつきが最も大きくなった。以上の結果から、ろ過水における PMMoV の管理目標値を「 10^4 copies/L のオーダー以下」と設定することは、採用する検査方法の精度を考慮しても現実的であると考えられた。以上の指標ウイルス検査方法の検討結果をとりまとめ、国内の学会において発表した (D. 研究発表, 2. 学会発表 5)。

令和 5 年度の測定精度評価結果¹⁾と同様に、機関内において作業者の違いによる測定濃度の差も見られたため、キットを用いた核酸・抽出精製操作および PCR の試薬や検量線作成用の陽性コントロールの調製には、ある程度習熟する必要がある。今後は、クリプトスポリジウムやジアルジアだけでなく、本研究で提案する PMMoV やかび臭の原因となる藻類の遺伝子を測定し、水道水の安全性や快適性をさらに向上させることが期待されている。したがって、核酸抽出・精製やリアルタイム PCR の操作、データの解釈について、遺伝子検査法に関する研修等を実施すること、およびリアルタイム PCR を用いた遺伝子数測定精度の合理的な評価方法を検討する必要がある。

C5. PMMoV を用いた水道におけるウイルスのリスク管理ガイドライン案

令和 4 年度および 5 年度の厚生労働科学研究費補助金と今年度の受託調査研究の 3 年間の研究成果にもとづき、指標ウイルスおよび水質・運転パラメータの管理目標値をとりまとめた「水道におけるウイルスのリスク管理ガイドライン案」を作成した (詳細研究報告書の資料-1)。当該ガイドライン案には、原水、水源流域、浄水処理における PMMoV の実態、ろ過水における PMMoV の管理目標値、PMMoV の測定方法、管理目標値以上で PMMoV が検出された場合の対応等について記載した。研究代表者、研究分担者、研究協力者で当該ガイドライン案を確認した結果、今後の課題および活用方法について以下の意見が出された。

【課題】

- 水道事業体内の関係部署での共有や水道利用者や議会に対して説明がしやすい構成
- 地表水以外の水源 (伏流水, 地下水) への適用
- 急速ろ過以外の浄水処理プロセス (MF 膜, UF 膜) への適用
- 水質基準項目のような検査の省略や測定頻度変更に関する記載
- 告示法と同様の PMMoV 検査の SOP 例の提示
- 登録検査機関での検査体制の整備
- プロセスコントロール (ウイルス RNA の回収率の測定方法) の提示
- 水道事業体内での精度管理実施方法の提示

- ・管理目標値以上で PMMoV が検出された場合の対応の更なる検討

【活用方法】

- ・「水道におけるクリプトスポリジウム等対策指針」のような施設基準によるウイルスのリスク管理方法への発展

以上の課題および活用方法について今後も継続して検討することで、わが国の実情に沿ったリスク管理方法での安全性の更なる向上が期待される。

D. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Miura, T., Kadoya, S., Miura, Y., Takino, H., Akiba, M., Sano, D., Masuda, T. (2024). Pepper mild mottle virus intended for use as a process indicator for drinking water treatment: present forms and quantitative relations to norovirus and rotavirus in surface water. *Water Research* 257, 121713.
- 2) Canh, V. D., Torii, S., Singhopon, T., Katayama, H. (2023). Inactivation of coxsackievirus B5 by free chlorine under conditions relevant to drinking water treatment. *Journal of Water and Health*, 21(9). <https://doi.org/10.2166/wh.2023.178>
- 3) Shirakawa, D., Shirasaki, N., Hu, Q., Matsushita, T., Matsui, Y., Takagi, H., Oka, T. (2023). Investigation of removal and inactivation efficiencies of human sapovirus in drinking water treatment processes by applying an in vitro cell-culture system. *Water Research* 236, 119951.
- 4) Miura, T., Kadoya, S., Takino, H., Sano, D., Akiba, M. (2022). Temporal variations of human and animal Rotavirus A genotypes in surface water used for drinking water production. *Frontiers in Microbiology* 13, 912147.

2. 学会発表

- 1) Miura, T., Kadoya, S., Miura, Y., Sano, D., Shirasaki, N., Katayama, H., Masuda, T., Matsui, Y. Pepper mild mottle virus as a process indicator for drinking water treatment: occurrence in surface waters and treatment target. 8th ISFEV Conference, Abstract Book p. 28, Tokyo, Japan, 9–14 June 2024.
- 2) 白崎伸隆, 浅川高志, 福井健暉, 松下拓. ヒト iPS 細胞由来腸管上皮細胞を活用したヒトノロウイルスの消毒処理性の評価. 第 61 回環境工学研究フォーラム, 新潟, 2024/11/26–28.
- 3) 浅川高志, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. ヒトノロウイルスの浄水処理性の把握に向けた高感度に定量可能な革新的ウイルス様粒子の創製. 第 61 回環境工学研究フォーラム, 新潟, 2024/11/26–28.
- 4) 福井健暉, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 新規ウイルス濃縮法の構築と適用に基づいた水道原水に存在する病原ウイルスの感染価評価. 第 61 回環境工学研究フォーラム, 新潟, 2024/11/26–28.
- 5) 三浦尚之, 白崎伸隆, 白川大樹, 小田琢也, 齊藤巧介, 佐藤啓貴, 田中宏憲, 藤原俊一郎, 増田貴則. 水道におけるウイルスのリスク管理に有用な PMMoV 遺伝子マーカー検査方法の評価. 第 61 回環境工学研究フォーラム, 同講演集 p.7, 新潟市, 2024/11/26–28.
- 6) 門屋俊祐, 三浦尚之, 東城まゆみ, 吉田伸江, 小坂浩司, 増田貴則. 化学物質マーカーとの関係性に基づくトウガラシ微斑ウイルスの糞便汚染指標性評価. 第 61 回環境工学研究フォーラム, 同講演集 p.20, 新潟市, 2024/11/26–28.
- 7) 福士萌笑, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 塩素消毒におけるウイルスの高不活化率の評価: 濃縮法を組み合わせた大容量実験系の適用. 第 31 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2024/11/7–8.
- 8) 山口耕平, 白崎伸隆, 松下拓. 感染力評価と外殻タンパク質損傷評価を組み合わせたオゾン処理におけるヒトサポウイルスの不活化特性の把握. 第 31 回衛生工学シンポジウム, 札

幌, 2024/11/7-8.

9) 白川大樹, 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 水道原水河川中におけるウイルスの感染力の消長-感染力評価手法と Viability-PCR 法の併用による評価-. 令和 6 年度全国会議(水道研究発表会), 神戸, 2024/10/9-11.

10) 佐藤啓貴, 宇津木紀昭, 小嶋隼, 森田久男, 三浦尚之. 浄水処理工程におけるウイルス除去指標としての PMMoV の実態調査. 令和 6 年度水道研究発表会, 同講演集 p.372-373, 神戸市, 2024/10/9-11.

11) 安河内巧, 田中宏憲, 平山賢二郎, 山田恵子, 金敷毅, 三浦尚之. 千葉県営水道におけるトウガラシ微斑ウイルスのモニタリング及び浄水処理工程の挙動. 令和 6 年度水道研究発表会, 同講演集 p.796-797, 神戸市, 2024/10/9-11.

12) 門屋俊祐, 三浦尚之, 東城まゆみ, 吉田伸江, 小坂浩司, 増田貴則. 水道原水中医薬品濃度との定量的関係性に基づくトウガラシ微斑ウイルスの糞便汚染指標性の評価. 令和 6 年度水道研究発表会, 同講演集 p.824-825, 神戸市, 2024/10/9-11.

13) Shirakawa, D., Shirasaki, N., Yamashita, R., Matsumura, T., Koriki, S., Matsushita, T., Matsui, Y. Investigating virus reduction efficiencies in coagulation-sedimentation-rapid sand filtration or coagulation-microfiltration by a combination of full-scale studies and lab-scale experiments. IWA World Water Congress & Exhibition, Copenhagen, Denmark, 11-15 September 2022.

14) 福士萌笑, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 塩素処理におけるウイルスの高不活化率の評価: 濃縮法を組み合わせた大容量実験系の適用. 第 58 回日本水環境学会年会, 福岡, 2024/3/6-8.

15) 山口耕平, 白崎伸隆, 松下拓. 感染力評価と外殻タンパク質損傷評価を併用したオゾン処理におけるヒトサポウイルスの不活化特性の把握. 第 58 回日本水環境学会年会, 福岡, 2024/3/6-8.

16) 三浦尚之, 前田暢子, 東城まゆみ, 吉田伸江小坂浩司, 増田貴則. 全国の水道原水における PMMoV 遺伝子マーカーと医薬品の実態調査. 第 58 回日本水環境学会年会, 福岡, 同講演集, 146, 2024/3/6-8.

17) 白崎伸隆, 胡秋晗, 白川大樹, 高木弘隆, 岡智一郎, 松下拓, 松井佳彦. 汎用細胞増殖系を活用した浄水処理におけるヒトサポウイルスの除去・不活化特性の把握. 第 60 回環境工学研究フォーラム, 山口, 2023/11/29-12/1.

18) 浅川高志, 白川大樹, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. ヒトノロウイルスの浄水処理性評価に向けた高感度に定量可能な革新的ウイルス様粒子の創製. 第 30 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2023/11/9-10.

19) 福井健暉, 川上悟史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 水道原水に存在する病原ウイルスの感染力評価: 活性炭吸着と UF 膜ろ過を組み合わせたウイルス濃縮法の構築と適用. 第 30 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2023/11/9-10.

20) 三浦尚之, 白崎伸隆, 片山浩之, 増田貴則, 松井佳彦. 水道におけるウイルスのリスク管理の国際動向と PMMoV 遺伝子マーカーの有用性. 令和 5 年度全国会議(水道研究発表会) 東京, 同講演集, 694-695, 2023/10/18-20.

21) 白川大樹, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. トウガラシ微斑ウイルスの水中病原ウイルスに対する代替指標性と実浄水工程における処理性. 第 26 回日本水環境学会シンポジウム, 吹田, 2023/9/20-22.

22) 白川大樹, 高力聡史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 全国 10 カ所の水道原水における病原ウイルスの存在実態の把握: PMAx-Enhancer-PCR 法による調査. 第 57 回日本水環境学会年会, 松山, 2023/3/15-17.

23) 浅川高志, 白川大樹, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 培養困難なヒトノロウイルスの浄水処理性評価に向けた高感度に定量可能な革新的ウイルス様粒子の創製. 第 57 回日本水環境学

会年会, 松山, 2023/3/15-17.

24) 平岩竜士, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. ウイルス粒子の状態変化はウイルスの凝集沈澱-砂ろ過処理性にどの程度影響するのか?. 第 57 回日本水環境学会年会, 松山, 2023/3/15-17.

25) 福井健暉, 川上悟史, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 水道原水に存在する病原ウイルスの感染価評価: 活性炭と UF 膜を組み合わせたウイルス濃縮法の構築と適用. 第 57 回日本水環境学会年会, 松山, 2023/3/15-17.

26) 三浦尚之, 瀧野博之, 前田暢子, 東城まゆみ, 佐野大輔, 秋葉道宏, 増田貴則. 流入下水および表層水試料からの新型コロナウイルス RNA 検出手法の検討. 第 57 回日本水環境学会年会, 松山, 同講演集, 372, 2023/3/15-17.

27) 白崎伸隆, 胡秋晗, 白川大樹, 高木弘隆, 岡智一郎, 松下拓, 松井佳彦. 汎用細胞増殖系を活用した下痢症ウイルスの浄水処理性の評価. ウイルス性下痢症研究会第 33 回学術集会, 長崎, 2022/11/12.

28) 白崎伸隆, 胡秋晗, 白川大樹, 高木弘隆, 岡智一郎, 松下拓, 松井佳彦. 汎用細胞増殖系を活用した浄水処理工程におけるヒトサポウイルスの未知動態の解明. 第 29 回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2022/11/3-4.

29) 白川大樹, 松村拓哉, 白崎伸隆, 松下拓, 松井佳彦. 低圧膜ろ過処理を導入した実浄水処理場におけるウイルスの除去性評価 令和 4 年度日本水道協会全国会議 (水道研究発表会), 名古屋, 2022/10/19-21.

30) 三浦尚之. 水道水源における病原微生物汚染とリスク管理. 第 25 回日本水環境学会シンポジウム, 東京, 同講演集, 83-84, 2022/9/6-7.

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) 片山浩之, 白崎伸隆, 増田貴則, 三浦尚之, 小田琢也, 齊藤巧介, 佐藤啓貴, 田中宏憲, 藤原俊一郎, 鳥居将太郎, Vu Duc Canh, Miaomiao Liu, 佐野大輔, 門屋俊祐, 三浦耀平. (2024). 指標ウイルスを用いたリスク管理方法の検討, 厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業)「水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究」令和 5 年度分担研究報告書.

2) 片山浩之, 白崎伸隆, 増田貴則, 三浦尚之, 小田琢也, 佐藤啓貴, 田中宏憲, 藤原俊一郎, 鳥居将太郎, Vu Duc Canh, 佐野大輔, 門屋俊祐, 三浦耀平. (2023). 指標ウイルスを用いたリスク管理方法の検討, 厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業)「水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究」令和 4 年度分担研究報告書.

3) 真砂佳史, 大垣眞一郎, 片山浩之, 橋本温, 平田強. (2000) 相模川流域の水供給におけるクリプトスポリジウム起因のリスク評価. 土木学会第 55 回年次学術講演会, VII-78

4) U.S. Environmental Protection Agency. (2016). *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.

5) Gerba, C.P. and Betancourt, W.Q. (2017). Viral aggregation: impact on virus behavior in the environment. *Environmental Science and Technology* **51**(13): 7318-7325.

6) 三浦尚之. (2023). 水道におけるウイルスのリスク管理の国際動向と水源流域, 浄水処理, 排水処理プロセスにおける PMMoV 遺伝子マーカーの実態. 厚生労働省令和 5 年度第 1 回水道における微生物問題検討会, 資料 3.

7) Burnet, J. B., Dinh, Q. T., Imbeault, S., Servais, P., Dorner, S., & Prévost, M. (2019). Autonomous online measurement of B-D-glucuronidase activity in surface water: is it suitable for rapid *E. coli* monitoring? *Water Research*, 152. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.060>

8) Burnet, J. B., Habash, M., Hachad, M., Khanafer, Z., Prévost, M., Servais, P., Sylvestre, E., & Dorner, S. (2021). Automated targeted sampling of waterborne pathogens and microbial source tracking markers using near-real time monitoring of microbiological water quality. *Water (Switzerland)*, 13(15). <https://doi.org/10.3390/w13152069>

9) 三浦尚之. (2024). 病原ウイルスの不活化を保証する塩素消毒条件の検討. 環境省令和 6 年度第 1 回水道における微生物問題検討会, 資料 3.

表-1. 各機関による PMMoV 濃度測定結果

機関	高濃度試料		中濃度試料		低濃度試料		核酸抽出精製日
	検出数	平均濃度 [log copies/L]	検出数	平均濃度 [log copies/L]	検出数	平均濃度 [log copies/L]	
A	3/3	5.0	3/3	4.0	3/3	3.0*	2024/8/28
B	3/3	5.1	3/3	4.2	3/3	3.2*	2024/9/9
C	3/3	5.3	3/3	4.4	3/3	3.6	2024/8/23
D	3/3	5.8	3/3	4.6	2/3	4.0	2024/9/3
E	3/3	5.2	3/3	4.4	1/3	3.6**	2024/9/12
F	3/3	5.8	3/3	4.8	3/3	4.1	2024/9/3
G	3/3	5.9	3/3	4.9	3/3	3.8	2024/9/3

*: 定量下限以下を含む参考値として示した.

** : 3 試料中, 1 試料で得られた濃度を示した.

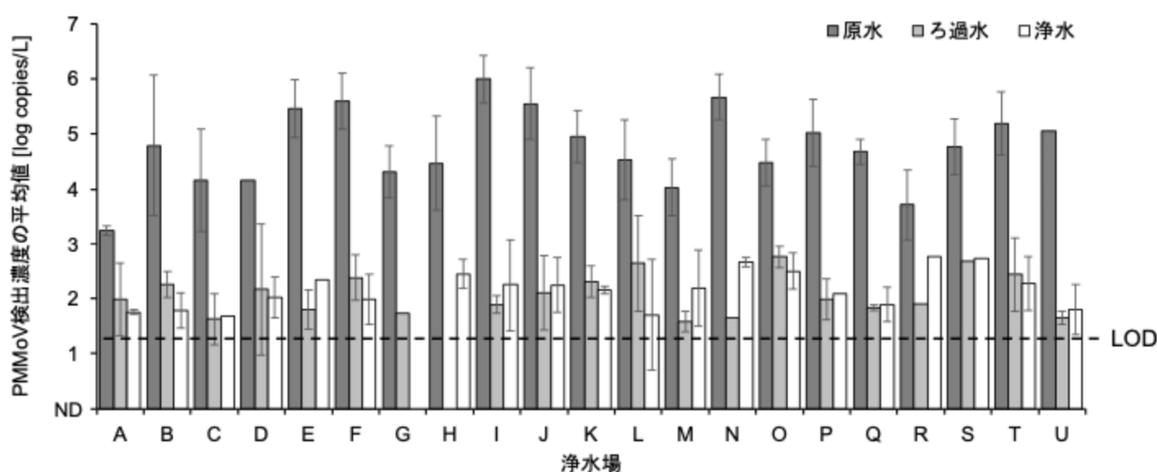


図-1. 国内 21 箇所の浄水場の原水, ろ過水, 浄水試料中の PMMoV 濃度の平均値 (令和 4 年度~6 年度の採水試料, それぞれ N=6).

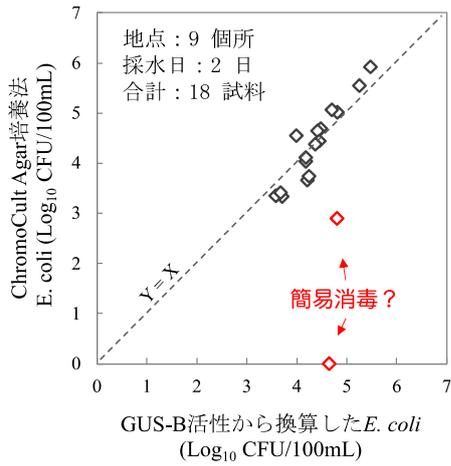


図-2. GUS-B 活性と培養法 *E. coli* の相関

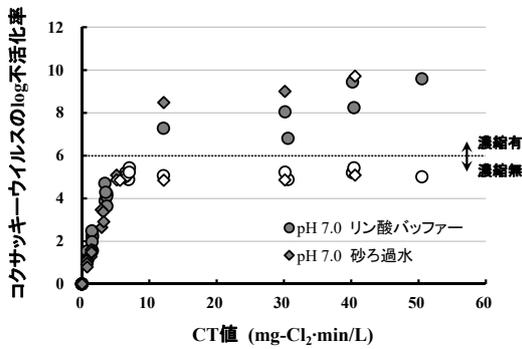


図-3. 塩素処理対象水の水質の差異がコクサッキーウイルスの不活化に与える影響
(白抜きの値は定量下限値以下：定量下限値をプロット)

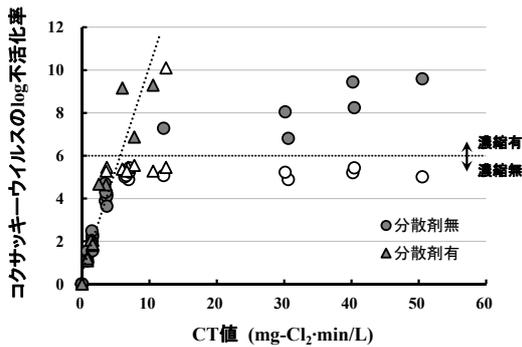


図-4. 分散剤の添加の有無がコクサッキーウイルスの不活化に与える影響
(白抜きの値は定量下限値以下：定量下限値をプロット)

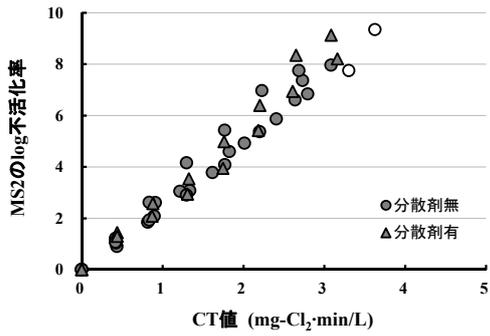


図-5. 分散剤の添加の有無が MS2 の不活化に与える影響
(白抜きの値は定量下限値以下：定量下限値をプロット)

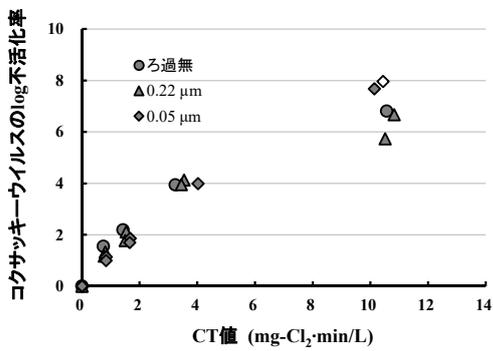


図-6. 膜ろ過による凝集塊の除去がコクサッキーウイルスの不活化に与える影響
(白抜きの値は定量下限値以下：定量下限値をプロット)

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

細菌・寄生虫に関する調査検討

研究分担者	浅田安廣	京都大学 大学院工学研究科
	泉山信司	国立感染症研究所 寄生動物部
	増田貴則	国立保健医療科学院 生活環境研究部
	島崎 大	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
	中西智宏	京都大学 大学院工学研究科
	瀧野博之	阪神水道企業団
	鎌田智子	神奈川県内広域水道企業団 浄水部
	北沢 和	川崎市上下水道局
	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 生物資源科学部
	柳下真由子	県立広島大学 生物資源科学部
	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
	武藤千恵子	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	梅津萌子	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	小久保敦啓	(株) 江東微生物研究所
	小澤克行	(一財) 千葉県薬剤師会検査センター

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。高度浄水プロセスを対象として、2つの浄水場について各処理工程での従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子濃度の調査を行った。その結果、2つの浄水場ともに、従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子濃度の挙動の傾向は非常に似ており、従属栄養細菌数が指標として有用である可能性を示した。また、活性炭処理水で従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子濃度が共に上昇し、その後の中間塩素処理、急速砂ろ過処理で十分に制御できることが確認できた。さらに活性炭の劣化の判断の一つとして従属栄養細菌数が指標になる可能性を指摘した。一方で、中間塩素処理で従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子濃度の減少割合に $1 \log_{10}$ 程度の差が生じており、検出方法の違いによる差異の可能性が指摘され、その差異を小さくする手段として CDDP 処理による viability PCR が有用である可能性を示した。そして、全国21浄水場の浄水試料でのレジオネラ属菌遺伝子濃度と従属影響細菌数の関係式より、*Legionella pneumophila* の年間感染確率 10^{-4} に対応する従属栄養細菌数を算出し、レジオネラ属菌の汚染に対する従属栄養細菌数の目標値として 1.4×10^3 CFU/mL を示した。

次に、水源の異なる2つの水道システムを用いて、レジオネラの再増殖の実態について調査した。その結果、地下水を水源とするシステム B ではレジオネラ汚染はほぼ見られず、表流水を

水源とするシステム A ではレジオネラの再増殖が特に顕著であった。これより、給水システムにおける滞留条件が同じであっても、水源や浄水処理方法によってレジオネラの再増殖のレベルは大きく異なりうることを示した。

塩素消毒に抵抗性があるクリプトスポリジウムは、水道を介した集団感染が問題となる。ある水道原水から高濃度なクリプトスポリジウムが検出され、その汚染の排出源を上流に遡って排出源を特定した。自治体と協力して畜産農家への指導により、排出を低減することができた。クリプトスポリジウムの種類はブタで報告のある *Cryptosporidium suis* の配列であり、大事には至らなかったが、畜産業その他での水道水の利用にも配慮して、水道原水の汚染低減は重要と考えられた。

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、水道水源ならびに水道システムでの微生物汚染問題、特に細菌、寄生虫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。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. 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

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、水道原水から末端給水までの水道システム内での微生物の挙動を把握することは、非常に重要と言える。多くの病原微生物は水道システム内で「維持」あるいは「消失」という過程を経るが、一部は「増殖」という過程が加わることがある。その代表的な病原微生物としてレジオネラ属菌が挙げられ、生存環境状況次第では水道システムの中で「増殖」する可能性があることから、微生物学的安全性を確保する上で監視が必要な病原細菌となる。しかし、実際に他の水質項目と同様に浄水場で定期的に水質試験を行う上では、レジオネラ属菌測定は前処理を含み非常に難しいことから、レジオネラ汚染の指標となる微生物汚染指標が必要となる。

微生物汚染指標の候補としては、従属栄養細菌が挙げられる。従属栄養細菌は、水道水の清浄度の指標であり、水質管理目標設定項目として基準値が「1 mL の検水で形成される集落数が 2,000 以下（暫定）」と設定されている。基準値（暫定値）は、平成 17 年度に実施された実態調査の結果¹⁾に基づき、一般細菌数と従属栄養細菌数の関係性評価を実施し、暫定目標値を設定した²⁾。本目標値は、情報や知見の蓄積に基づき再検討する必要があるが、現時点では十分な検証が行われていないのが現状である。

以上の背景に基づき、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、再増殖が可能な病原細菌汚染に対する従属栄養細菌の指標性について調査を行った。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。

2. 高濃度な耐塩素性病原微生物による汚染の排出源の探索

非血性の水様下痢を呈するクリプトスポリジウム症は、糞便中に排出されたオーシストの経口摂取により糞口感染する。塩素消毒に抵抗性があり、水道水を介した感染が問題となる。国内では集団感染が町水道と貯水槽水道において発生し³⁾、海外でも水系集団感染が様々に報告され、あらゆる地域で問題になる⁴⁾⁶⁾。

水道原水として使われるある河川水において、クリプトスポリジウムが検出されたが、数が 100 ないし 1,000 個/10L とあまりに多かったことから、排出源を調査して対策することとなった。河川は複数の支川や水路が合流することから、順に上流に遡って合流前後を検査するなどして、排出源を探索した。排出源に対しては、自治体関係機関との協力をを行い、指導による汚

染の低減を期待した。ブタ型のクリプトスポリジウムは幸いヒト感染がほとんど報告されておらず、大事には至らなかった。

B. 研究方法

1. 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

1. 1. 高度浄水処理プロセス内でのレジオネラ属菌挙動把握と従属栄養細菌数の目標値の推定

本調査では、国内の A 浄水場と B 浄水場を対象とした。両浄水場の処理フローは原水、着水、凝集沈澱、オゾン、粒状活性炭、中間塩素、急速ろ過から成る。A 浄水場には 8 つの活性炭吸着槽 (A~H 槽) が並列で設置され、2022 年 4 月時点での使用年数は A 槽 10 年、B 槽 1 年、C 槽 2 年、D・E 槽 3 年、F・G・H 槽 9 年であった。6 月に A 槽の活性炭を全量、F 槽を 20%交換した。2022 年 4 月から月 1 回の頻度で各工程水および活性炭吸着槽処理水を計 12 回採水した。レジオネラ属菌遺伝子量の測定では、原水・着水 (200 mL)、その他工程水 (1 L) を滅菌メンブレンフィルター (孔径: 0.22 μm) でろ過し、DNeasy PowerWater Kit (QIAGEN) で DNA を抽出した。また、A 槽、B 槽、F 槽、H 槽については、活性炭槽から活性炭を採取し、約 1 g の活性炭試料から DNeasy PowerSoil Pro Kit (QIAGEN) で DNA を抽出した。得られた DNA は CycleavePCR™ Legionella Detection Kit (Takara) と CFX96 Touch Deep Well (BIO-RAD) で測定した。遺伝子量については、Cq 値 40 を定量値算出に用いる下限値とし、Cq 値 40 以下の試料について算出した。従属栄養細菌数は各工程水 1 mL を R2A 寒天培地で $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、7 日間培養して計測した。なお、原水、着水、沈澱処理水、活性炭処理水は滅菌 PBS で段階希釈を行い、希釈水 1 mL を同様に培養した。

また、膜損傷の有無を評価可能な cis-Diammineplatinum(II) Dichloride (CDDP) 処理によるレジオネラ属菌遺伝子濃度の測定を試みた。調査は、オゾンと粒状活性炭を用いた浄水処理を導入する浄水場を対象とした。各処理工程水 (原水、着水、沈澱処理水、オゾン処理水、粒状活性炭処理水、中間塩素処理水、ろ過処理水、および浄水) を採取し、原水および着水は 200 mL、それ以外の試料水は 1,000 mL を孔径 0.2 μm のポリエーテルスルホン (PES) 膜 (47 mm、ミリポア社製) を用いて吸引ろ過した。

ろ過後の膜に対して、1 mM に調製した CDDP 溶液 4 mL を滴下し、吸引ろ過した。処理後のフィルターは $36 \pm 1^\circ\text{C}$ で約 1 時間インキュベートした後、500 mL の Milli-Q 水を吸引ろ過することで洗浄を行った。比較対象として、CDDP 処理を行わず、各試料水を単にろ過した膜も用意した。

得られたそれぞれの膜について、PowerSoil DNA Isolation Kit (QIAGEN 社製) を用いて遺伝子抽出を行った。抽出した DNA は、CycleavePCR™ Legionella Detection Kit (Takara Bio 社製) および CFX96 Touch Deep Well (Bio-Rad 社製) を用いてレジオネラ属菌の定量解析を行った。

1. 2. 水源の異なる水道システムにおけるレジオネラの再増殖実態

本調査では、近畿地方の水源の異なる 2 つの水道システムを調査対象とした。システム A は表流水を原水として、凝集・沈殿・ろ過からなる急速ろ過プロセスののちに塩素消毒された水道水が供給されている。一方、システム B では地下水を水源とする自家給水の形態をとっており、塩素と砂ろ過による接触酸化 (除マンガン) 処理のあと塩素消毒がなされた水が供給されている。

はじめに、それぞれのシステムから給水を受けている建物において、4-6 箇所の給水栓で水道水を採取した。給水栓の選定にあたっては、1) 日常的に使用されておらず、本研究で滞留状況を自在にコントロールできること、2) 給水栓同士が離れており、ある給水栓での放水が他の給水栓の滞留状況に影響しないこと、等を基準とした。はじめに各給水栓において最大流量で 60 分以上放水し、残留塩素を回復させるとともに給水管内の洗浄を行った。その後、水道水を滞留させながらシステム A の建物では 30 分、2、4、7、14 日後に、システム B の建物では 30 分、

3、7、14 日後に滞留水を採取した。続いて、これらのシステムにおける原水（A は表流水、B は地下水）と浄水を採取した。また、システム A では対象とした建物における受水槽からも水道水を採取した。

採水試料におけるレジオネラ属菌遺伝子濃度、従属栄養細菌数、自由生活性アメーバ（以降、Free-living amoebae、FLA と表記）を測定した。遺伝子定量用のサンプルは、検水 0.5～5 L をろ過濃縮後、ろ紙から DNeasy PowerWater Kit (QIAGEN) を用いて DNA を抽出したあと、レジオネラに特異的な 23S rRNA 遺伝子⁷⁾を qPCR 法で定量した。FLA 測定においては、まず検水 0.5～1 L 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吸引ろ過後、滅菌超純水 5 mL に微生物を再懸濁した。熱不活化大腸菌を塗布した無栄養寒天培地にこの濃縮液 1 mL ずつを塗布培養（30°C、7 日間）し、位相差顕微鏡で出現したプラーク数を計数した。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、コロニーを計数した。

2. 高濃度な耐塩素性病原微生物による汚染の排出源の探索

クリプトスポリジウム検査は 1mL～20L の採水試料から検査した。高濃度な汚染が問題となった試料は、水道原水として使用されている河川水に由来し、ここでは採水地点や固有名詞等の詳細を明らかにしない。排出源の調査を目的に、上流の河川水や畜産排水試料も検査した。

検査は定法に従って行われた⁸⁾。すなわち試料水のろ過濃縮、免疫磁気ビーズ法（Dynabeads GC-Combo, Thermo Fisher Scientific）によるクリプトスポリジウムの精製を行った。精製試料は必要により分割され、顕微鏡と遺伝子検査が行われた。顕微鏡法では、クリプトスポリジウムのオーシスト壁を抗クリプトスポリジウム蛍光抗体で免疫染色、核を DAPI 染色し、観察用フィルター上に封入された。蛍光微分干渉顕微鏡を用いて、クリプトスポリジウムが確認された。遺伝子検査法では、18S rRNA の一部領域を標的とする逆転写リアルタイム PCR（Cycleave RT-PCR *Cryptosporidium* (18S rRNA) Detection Kit, タカラバイオ）が遺伝子増幅に使用された。PCR 産物から Nested-PCR を行い、産物から両鎖を DNA シーケンサーで読み取りして、塩基配列が決定された（ユーロフィンジェノミクス）。DNA アライメントと、系統樹の作成を経て、クリプトスポリジウムとジアルジアの種別・遺伝子型別が行われた。

本研究は、「水道水質・衛生管理の対策強化に係る調査検討費」による成果の一部を抜粋したもので、顕微鏡検査と PCR 検査の一致の確認等にも利用した⁹⁾。

C. 結果及び考察

1. 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

1. 1. 高度浄水処理プロセス内でのレジオネラ属菌挙動把握と従属栄養細菌数の目標値の推定

図 1 より、A 浄水場でのレジオネラ属菌遺伝子量（単位： \log_{10} copies/L）の幾何平均値±幾何標準偏差は、原水 6.0 ± 0.38 、着水 5.9 ± 0.36 、沈澱処理水 5.2 ± 0.25 と大きな変化はなく、オゾン処理水で 2.6 ± 0.49 と顕著に減少したが、活性炭処理水では 5.7 ± 0.76 へ増加し再増殖が認められた。その後、中間塩素処理で 3.7 ± 0.97 まで低下し、続くろ過処理で濃度と検出率が大幅に低下し、浄水では不検出となった。この傾向は従属栄養細菌も同様だった。しかし、活性炭処理水に対する中間塩素処理水の低下率は、従属栄養細菌で約 $3\log_{10}$ に対し、レジオネラ属菌は約 $2\log_{10}$ にとどまった。

図 2 に、A 浄水場での活性炭の使用年数による影響について示す。全量交換を行った A 槽のレジオネラ属菌遺伝子量は $4.2 \pm 0.9 \log_{10}$ copies/L で他の吸着槽に比べ最少だったが、B～H 槽では $5.3 \pm 0.5 \sim 5.8 \pm 1.3 \log_{10}$ copies/L となり、使用年数による大きな差は認められなかった。このことから、活性炭使用に伴うレジオネラ属菌遺伝子量の増加は 1 年以内に定常化する可能性が示唆された。従属栄養細菌数については、A 槽で他の吸着槽に比べて最大であったが、その後は大きな濃度変動はないものの、G、H 槽は従属栄養細菌数が若干低下する傾向が見られた。

G、H 槽は交換後から 9 年目の活性炭が交換無しで使用されているので、活性炭自体の劣化に伴い、生物膜が形成しにくい状況が生じている可能性が考えられる。そこで、活性炭自体を採取し、付着している従属栄養細菌数ならびにレジオネラ属菌遺伝子量を次に調査した (図 3)。

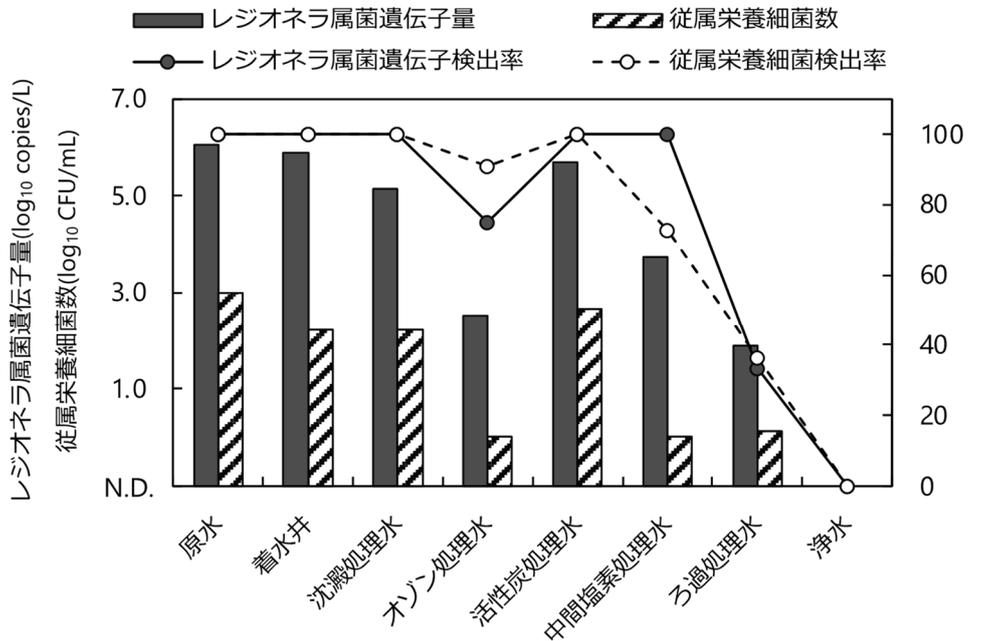


図 1 A 浄水場の浄水プロセス中のレジオネラ属菌遺伝子量、従属栄養細菌数の挙動

A 槽(0 年目)、B 槽(1 年目)の活性炭と比較して、F、H 槽(9 年目)で従属栄養細菌数の低下が確認された。これは、活性炭自体の劣化に伴い、生物膜が形成しにくい状況が生じている可能性が考えられる。レジオネラ属菌遺伝子量については、A 槽(0 年目)から B 槽(1 年目)に対して遺伝子量の増加が確認された。これは活性炭内でレジオネラ属菌の増殖状況の違いによるものであり、1 年以内に定常化する可能性が示された。その後、F、H 槽(9 年目)でレジオネラ属菌遺伝子量の減少が確認された。この結果は、従属栄養細菌数の挙動と似た傾向を示しており、活性炭内でのレジオネラ属菌の増殖には従属栄養細菌が密接に関わっていると考えられる。続いて、レジオネラ属菌について処理水の結果と活性炭への付着量の結果を比較する。A 槽(0 年目)、B 槽(1 年目)については、処理水、活性炭自体への付着量共に 0 年目から 1 年目で増加している傾向が確認された。一方で、F、H 槽(9 年目)について、処理水は 1 年目と比較して大きな濃度変化は確認されなかったが、活性炭自体への付着量は減少しており、異なる傾向を示している。従属栄養細菌数では、処理水で F 槽(9 年目、交換あり)が H 槽(9 年目、交換なし)よりも濃度が高い傾向がある一方で、活性炭への付着については同様の結果となった。F 槽(9 年目、交換あり)と H 槽(9 年目、交換なし)の違いは、F 槽では活性炭層 20%分を新炭と交換している点である。活性炭への吸着量の評価では、1g 程度の評価であることから新炭との交換の影響が確認できなかった可能性がある。一方、処理水の方は活性炭層全体での評価であることから、20%分の交換の影響が含まれており、新炭に付着している十分な細菌量が処理水の測定値に影響を及ぼしている可能性が考えられる。以上から、新炭への生物膜の形成、活性炭の劣化による生物膜量の低下といった変化について、その指標として従属栄養細菌数が重要であると考えられる。しかし、これらの結果からも、F、H 槽(9 年目)で生じているレジオネラ属菌遺伝子量の傾向について説明することはできない。この点を解明するためには、活性炭に付着している生物膜からのレジオネラ属菌の増殖、放出に関する特性を把握することが重要と言える。

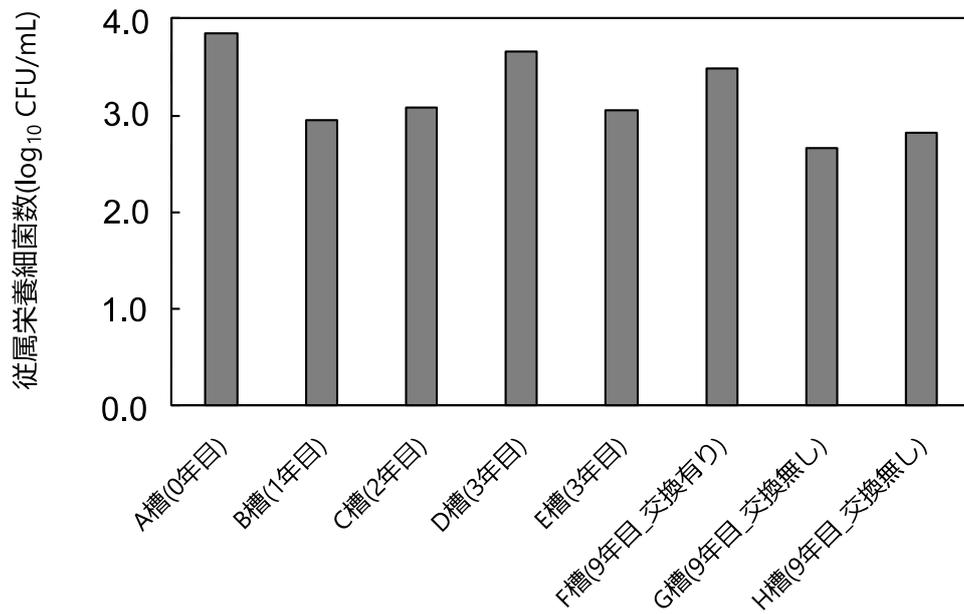
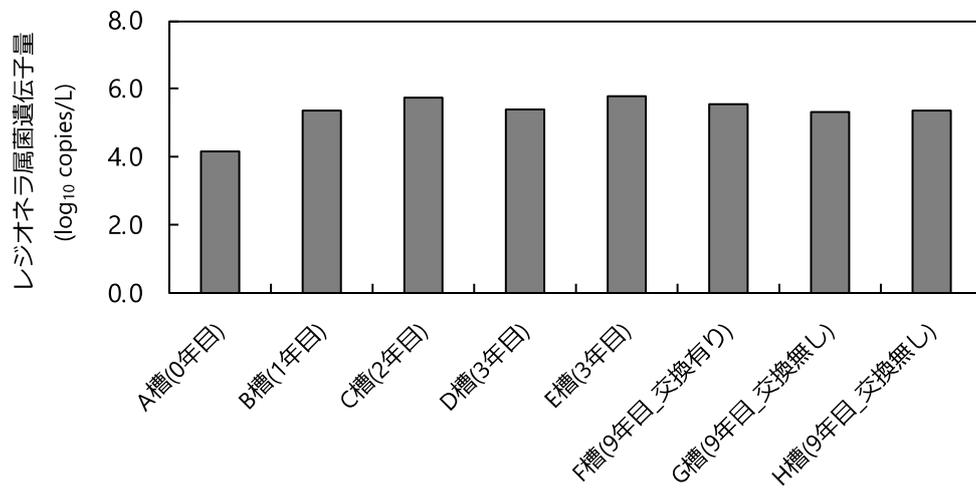


図2 A 浄水場の各活性炭槽処理水のレジオネラ属菌遺伝子濃度(上図)と従属栄養細菌数(下図)

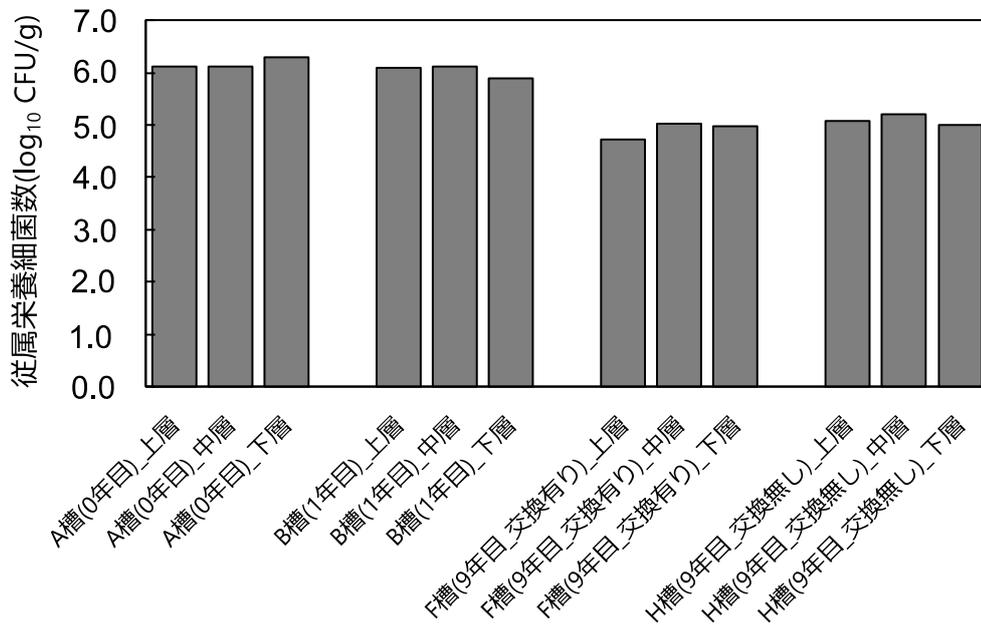
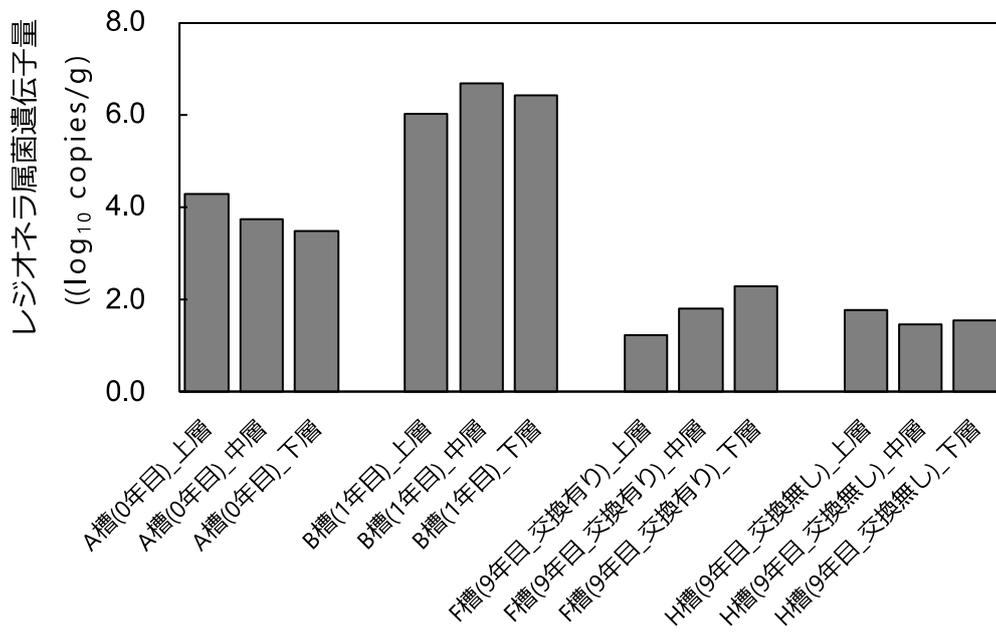


図3 A 浄水場の各活性炭槽の活性炭 1g 中のレジオネラ属菌遺伝子濃度(上図)と従属栄養細菌数(下図)

続いて、B 浄水場の調査結果を示す。図 4 より、B 浄水場でのレジオネラ属菌遺伝子量 (単位:

\log_{10} copies/L) の幾何平均値±幾何標準偏差は、原水 6.2 ± 0.31 、着水 5.7 ± 0.24 、沈澱処理水 5.2 ± 0.44 と大きな変化はなく、オゾン処理水で 3.1 ± 0.62 と顕著に減少したが、活性炭処理水では 5.2 ± 0.91 へ増加し再増殖が認められた。

B 浄水場ではオゾン処理は 3 槽の反応槽から構成されている。反応槽内でのレジオネラ属菌遺伝子量の変化について調査したところ、各槽ごとに徐々に遺伝子量が低下している傾向が確認できた (図 5)。これは各槽でオゾンが発生し、接触していることから、各槽で不活化反応が進んでいると考えられる。

活性炭処理後では、中間塩素処理で 4.0 ± 0.37 まで低下し、続くろ過処理で濃度と検出率が大幅に低下した。浄水では塩素処理による不活化効果は確認されているが数試料についてはろ過処理よりも遺伝子濃度が上昇しているケースが確認されている。以上から、浄水処理プロセスでの従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子濃度の挙動について、2つの浄水場ともに大まかな変動については傾向が似ており、従属栄養細菌数自体が指標性として有用である可能性を示した。一方でレジオネラ属菌遺伝子濃度は遺伝子の検出であることから、本調査では生菌、死菌共に検出してしまうため、浄水でのレジオネラ属菌の生死については判断できない状況である。また、A 浄水場と同様に、活性炭処理水に対する中間塩素処理水の低下率は、従属栄養細菌で約 $3\log_{10}$ に対し、レジオネラ属菌は約 $2\log_{10}$ 程度と差異が生じた。これらの差異は、従属栄養細菌が培養法、レジオネラ属菌が遺伝子量で評価されている点に起因すると考えられる。そのため、生菌と死菌を区別した評価が必要と考えられる。そこで、CDDP 処理による膜損傷の有無を判断する前処理を用いた viability PCR を試みた。

図 6 に viability PCR の結果を示す。各処理工程水で $1 \log_{10}$ 程度の低下が確認されたが、不活化に大きく関わるオゾン処理、中塩素処理において $2 \log_{10}$ 程度と大きな変化が確認された。この結果より、viability PCR を調査に用いることで生菌数に近い挙動を把握できる可能性が示唆された。今後は、viability PCR を調査による調査も含め、調査を進めていく必要があるといえる。

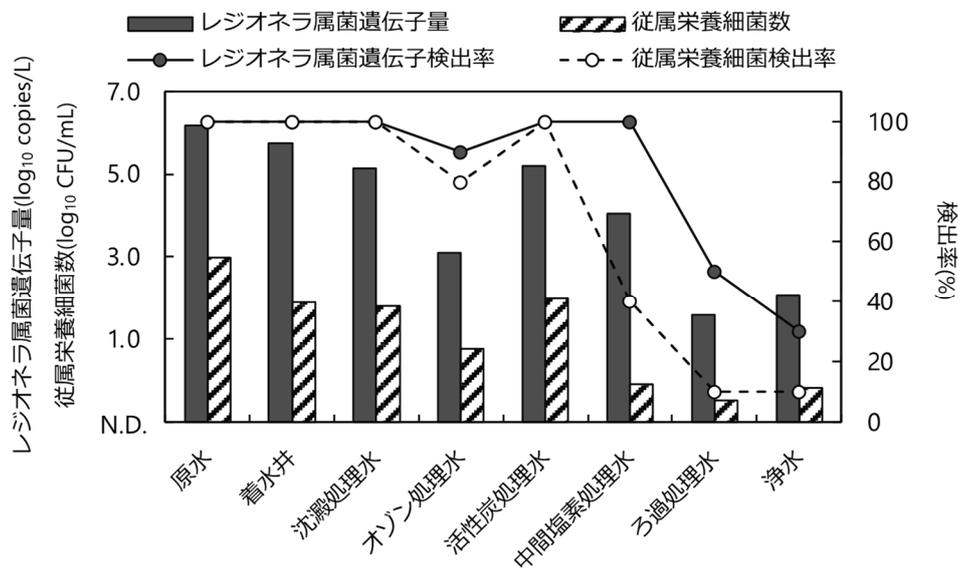


図 4 B 浄水場の浄水プロセス中のレジオネラ属菌遺伝子量、従属栄養細菌数の挙動

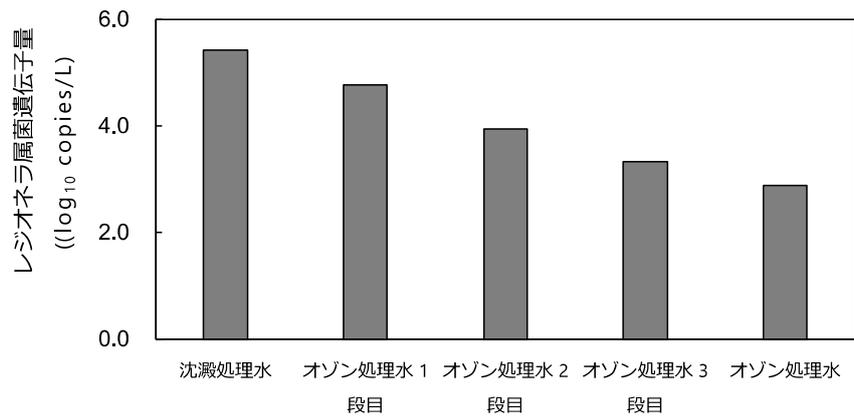


図 5 B 浄水場のオゾン処理槽内のレジオネラ属菌遺伝子量の挙動

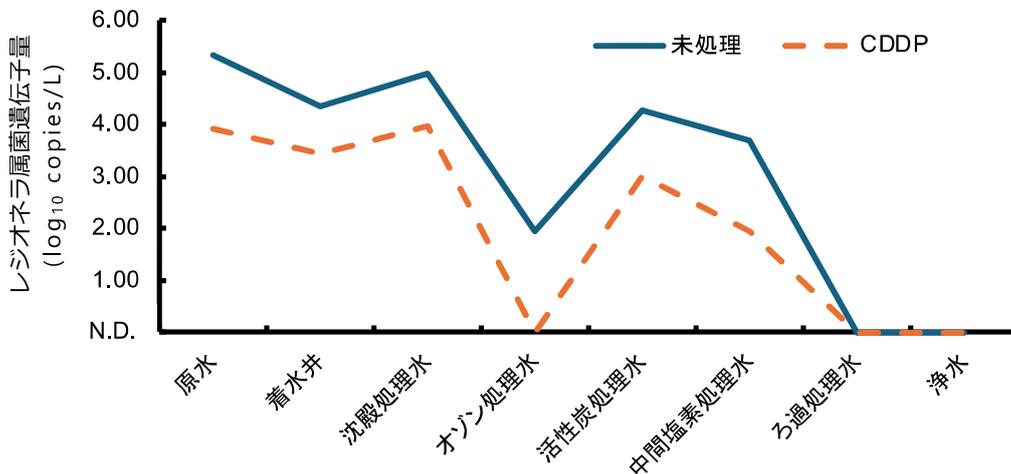


図 6 CDDP 処理の有無による浄水プロセス中のレジオネラ属菌遺伝子量の変化

以上より、レジオネラ属菌の生菌を把握するためには viability PCR が有用ではあるが、挙動の傾向を把握する上では、従属栄養細菌数が有効となることを示した。そこで、全国 21 浄水場での従属栄養細菌数とレジオネラ属菌の関係性調査⁹⁾について、改めて議論を行う。全国 21 浄水場で各工程水について、それぞれ従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子量との関係性について、浄水試料ではレジオネラ属菌遺伝子の不検出試料を除いた場合、従属栄養細菌数の増加に伴い、レジオネラ属菌の遺伝子量が増加する傾向が確認された。そこで、浄水でレジオネラ属菌が検出された試料を対象に、従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子量の関係性を評価した(図 7)。その結果、相関係数 R が 0.41 となり、弱い正の相関が確認された。関係式は、下記の通りである。

$$Y=0.29X+3.6 \quad \dots \dots \dots (式 1)$$

なお、 Y はレジオネラ属菌遺伝子濃度(\log_{10} copies/L)、 X は従属栄養細菌数 (\log_{10} CFU/mL) である。ここで、レジオネラ属菌による感染リスクの観点から、従属栄養細菌数の目標値推算を試みる。Hamilton らは、*Legionella pneumophila* に対して水系感染によるリスク評価を実施しており、年間感染確率 10^{-4} の目標値に対応する *L. pneumophila* 濃度を 1.4×10^3 CFU/L と評価している¹⁰⁾。本調査で用いた qPCR のキットの説明書には、1 CFU 相当の 16SrRNA 遺伝子量は 23 copies に相当すると記載されている¹¹⁾。そこで、すべてのレジオネラ属菌が *L. pneumophila*、全て生菌であると仮定して、これらの数値と式 1 に基づいて *L. pneumophila* の年間感染確率 10^{-4} に対応する従属栄養細菌数を算出した結果、約 1.4×10^3 CFU/mL と推算された。また、全国 21 浄水場での一般細菌数と従属栄養細菌数の関係性調査では、一般細菌数 100 CFU/mL に対応する従属栄養細菌数は 430 CFU/mL [95%信頼区間：266 CFU/mL、693 CFU/mL] と算出されている¹²⁾。そしてこれらの結果は、現行の基準値（暫定）の 2,000 CFU/mL を下回る結果となったが、レジオネラ汚染の視点からの従属栄養細菌数の目標値は、一般細菌数との関係性による算出した目標と比較して高い濃度となった。一方ラボスケール試験ではあるが、レジオネラ属菌の宿主となるアメーバが増殖しやすい環境として従属栄養細菌数が 10^3 CFU/mL 以上と評価されている⁹⁾。今回推算した参考となる目標値が 1.4×10^3 CFU/mL であり、ラボスケール試験で得られた増殖しやすい環境である従属栄養細菌数 10^3 CFU/mL 以上であることから、レジオネラ属菌が十分に増殖しやすい環境であると言え、レジオネラ汚染の視点からの目標値の一つとして妥当なレベルであると考えられる。以上より、リスク評価については利用可能な情報に限りがあることから情報の蓄積が重要となるが、レジオネラ汚染の視点から従属栄養細菌数の目標値の一つを示すことができたと言える。

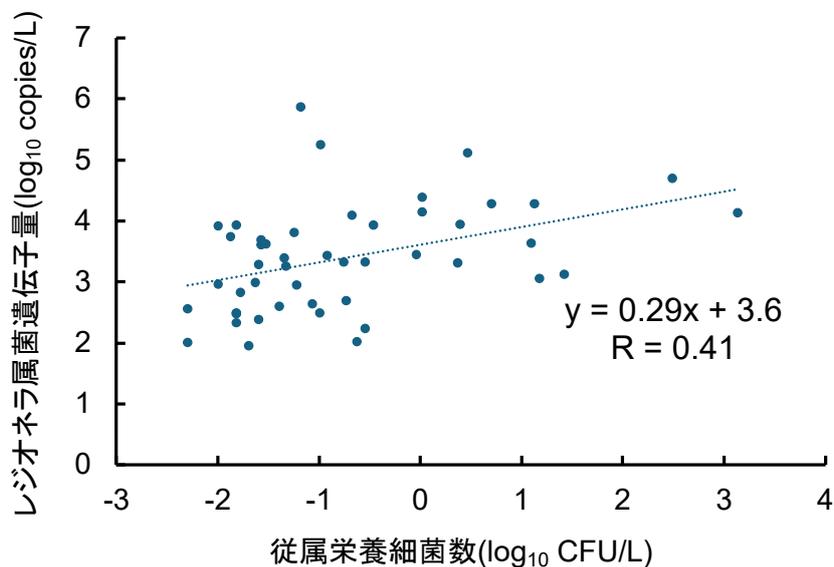


図 7 従属栄養細菌数とレジオネラ属菌遺伝子量との関係性評価
(浄水試料 (レジオネラ属菌遺伝子検出試料))

1. 2. 水源の異なる水道システムにおけるレジオネラの再増殖実態

滞留給水栓における遊離残留塩素濃度と従属栄養細菌数、FLA の変化を表 1 に示す。遊離残留塩素は滞留によって減少し、7 日以内に検出下限未満となった。これに伴って従属栄養細菌数と FLA の増加がみられた。システム A では従属栄養細菌数が 7~14 日間で平均 3~4 log₁₀ CFU/mL オーダーまで増加し、FLA も滞留 14 日では全ての給水栓から検出された。システム B においては従属栄養細菌数の再増殖スピードが早く（滞留 3 日で平均 3.9 log₁₀ CFU/mL まで増加）、また最大濃度も 5.9 log₁₀ CFU/mL と極めて高かった。FLA も滞留 3 日で大部分の給水栓から検出され、7 日以上滞留で最大 3 log₁₀ PFU/L と高濃度の再増殖が見られた。なお、レジオネラの宿主 FLA として知られる *Vermamoeba vermiformis* の 18S rRNA 遺伝子¹³⁾を定量したところ、システム A では高レベル（滞留 14 日で 3.5~6.1 log₁₀ copies/L）で検出された一方で、システム B では全試料で不検出であった。FLA の培養結果と合わせて考えれば、システム B では *V. vermiformis* 以外の FLA が優占しており、2 つのシステム間で FLA 群集の組成が大きく異なることが推察される。

滞留給水栓におけるレジオネラ属菌遺伝子濃度の変化を図 8 に示す。レジオネラ属菌遺伝子はシステム A の滞留給水栓において顕著な増加が見られ、滞留 14 日で最大約 6 log₁₀ copies/L に達した。システム B では検出は散発的で明らかな再増殖は見られなかった。続いて、原水および浄水中のレジオネラ属菌遺伝子濃度を表 2 に示す。システム A では原水（表流水）から高濃度(4.1~5.0 log₁₀ copies/L)で検出されたものの、浄水や受水槽水では不検出であった。システム B では原水（地下水）、浄水ともに不検出であった。

レジオネラは、表流水を水源とするシステム A の給水末端で顕著な再増殖が見られた。この給水栓を汚染するレジオネラは一昨年度の調査で単離株が *L. anisa*, *L. feelei* と同定されており、病原性が疑われる報告^{14,15)}もあるため注意が必要である。一方、地下水を水源とするシステム B の給水栓では明らかな再増殖は見られなかった。原水（地下水）から不検出であったことに加え、上述の通り給水栓での FLA 群集がシステム A とは異なり、レジオネラの宿主として機能できる FLA 種が少なかった可能性が原因として考えられる。なお、地下水を原水とする場合には給水末端でのレジオネラ再増殖が限定的となることは先行研究¹⁶⁾においても指摘されており、今回の結果と一致した。一般的に地下水では細菌濃度が低いため、地下水を原水とするシステムではレジオネラ汚染の可能性は低くなることが推察される。

表 1 : 滞留給水栓における遊離残留塩素濃度、従属栄養細菌数、自由生活性アメーバの測定結果

滞留時間 (日)	遊離残留塩素濃度(mg/L)		従属栄養細菌数 (log ₁₀ CFU/mL)		自由生活性アメーバ 陽性数/検体数 最小～最大濃度(log ₁₀ PFU/L)*	
	平均* (最小～最大)		平均* (最小～最大)			
	システム A	システム B	システム A	システム B	システム A	システム B
洗浄直後	0.79 (0.67～1.02)	0.48 (0.38～0.64)	ND	0.65 (0.43～1.0)	ND	ND
2 or 3**	0.18 (ND～0.71)	0.14 (ND～0.35)	1.1 (ND～2.4)	3.9 (1.9～5.3)	ND	7/9 (0.88～2.3)
4	0.11 (ND～0.38)	測定なし	2.4 (ND～3.2)	測定なし	ND	測定なし
7	0.05 (ND～0.18)	0.06 (ND～0.15)	3.5 (1.0～4.3)	4.2 (2.3～5.9)	1/6 (1.2)	7/9 (0.88～3.0)
14	ND	ND	4.4 (4.1～4.7)	4.2 (2.0～5.4)	6/6 (0.7～1.9)	7/9 (1.1～3.0)

ND: 検出下限未満

*: 幾何平均, n=6 (システム A), n=9 (システム B)

** : システム A は 2 日、システム B は 3 日後

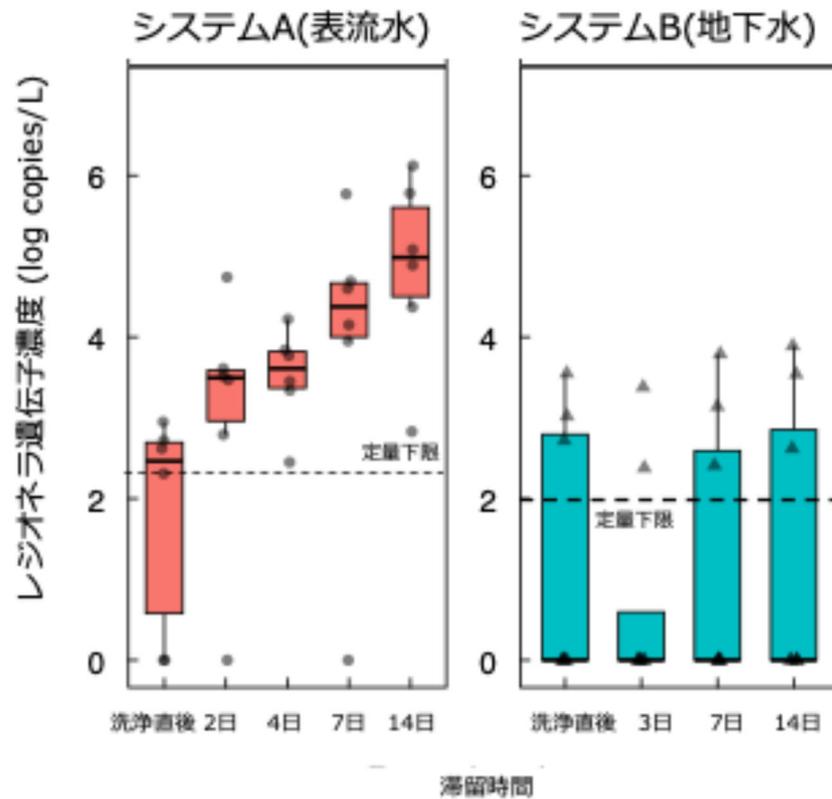


図 8 給水栓における滞留時間とレジオネラ属菌遺伝子濃度の関係

表 2 原水、浄水、受水槽におけるレジオネラ属菌遺伝子の検出状況

	システム A (表流水)			システム B (地下水)	
	原水	浄水	受水槽	原水	浄水
陽性数/試料数	3/3	0/3	0/3	0/3	1/3
濃度(log ₁₀ copies/L)	4.1~5.0	< 1.4	< 1.4	< 1.6	2.0

2. 高濃度な耐塩素性病原微生物による汚染の排出源の探索

2021年1月にクリプトスポリジウムの検査において、浄水場取水口で96個/10L、最高189個/10Lが検出された。上流の支川の橋（取水口から約12km上流）にて最高1,110個/10Lが検出され、PCRから*Cryptosporidium suis*のブタ型の配列が得られた。幸いブタ型はヒトでの大規模な集団感染が報告されておらず、注意を払いながら対策が進められた。*C. suis*ではなく、*C. muris*（あるいは*C. andersoni*と区別できない配列、げっ歯類あるいはウシ由来）が検出されることもあったが、検査した範囲からはヒトで集団感染の報告がある*C. hominis*や*C. parvum*は検出されなかった。

河川の上流支川には畜産業が盛んな地域があり、ウシもあったが、主にブタが多く飼養されていた。本川のそれより上流の検査では、クリプトスポリジウムの検出がなく、その畜産業が盛んな地域が汚染源と推察された（図9）。これを受けて、その畜産地域を流れる支川をさかのぼって、排出源が探索された。なお、汚染は冬季に多く、春から秋季は少ないことが以前から指摘されていた。河川は、灌漑期（3月中旬～8月中旬）の農業用水利用の影響を強く受けて、非灌漑期は自流通りとなって流量が少なく、特に冬季に排水の影響を受けやすいことが推察された。

2021R3年12月に、上流の支川の橋1から*C. suis*の検出が再開した（表3）。多数の検査を繰り返した結果として、最終的にA社脇水路の排水管を見つけた。2022R4年2月5日、問題の場所で2:00頃に排水があることを確認した。自治体に相談し、自治体担当者と現地を確認した。畜産農家への排水処理の指導を期待した。

2022R4年2月17日に自治体より、汚染水が問題の畜産農家からの排水であると連絡があった。畜産農家からは「排水は近隣住民からの苦情により、通常夜間に実施している。今回設備の故障により汚染水が流出することとなったが、修理完了までの間は排水を止めることができない」等の話があったとのこと。修理計画書の提出、定期的な見回り、自治体内での対応協議等の話が進んだ。

以上の通り、クリプトスポリジウムの汚染源を特定し、対策がなされた。翌年以降の冬も検査を継続し、問題の畜産農家からの排出が改善傾向であることを確認した。別の場所の汚染も見られた（表1、排水管C他、2023R5年1月から4月頃）。畜産農家に由来する汚染の低減は、容易ではないことを認識した。周辺を含め、畜産農家への巡視および指導・助言等が継続された。徐々に畜産農家の排水処理が向上した様子で、直近では検出数が低下した（表3、2023R5年11月から2024R6年4月頃）。畜産業が盛んで汚染の多い地域であり、浄水場に紫外線等の対策が推奨と考えられたが、浄水場に十分な設置場所がなかったこと、浄水場の更新時期が近かったことから直近の導入の計画はなく、当面は凝集沈殿ろ過の強化や検査に注意喚起を対策としている。浄水場での対策には時間や費用を要するので、排出源での適切な排水処理とその向上を期待したい。

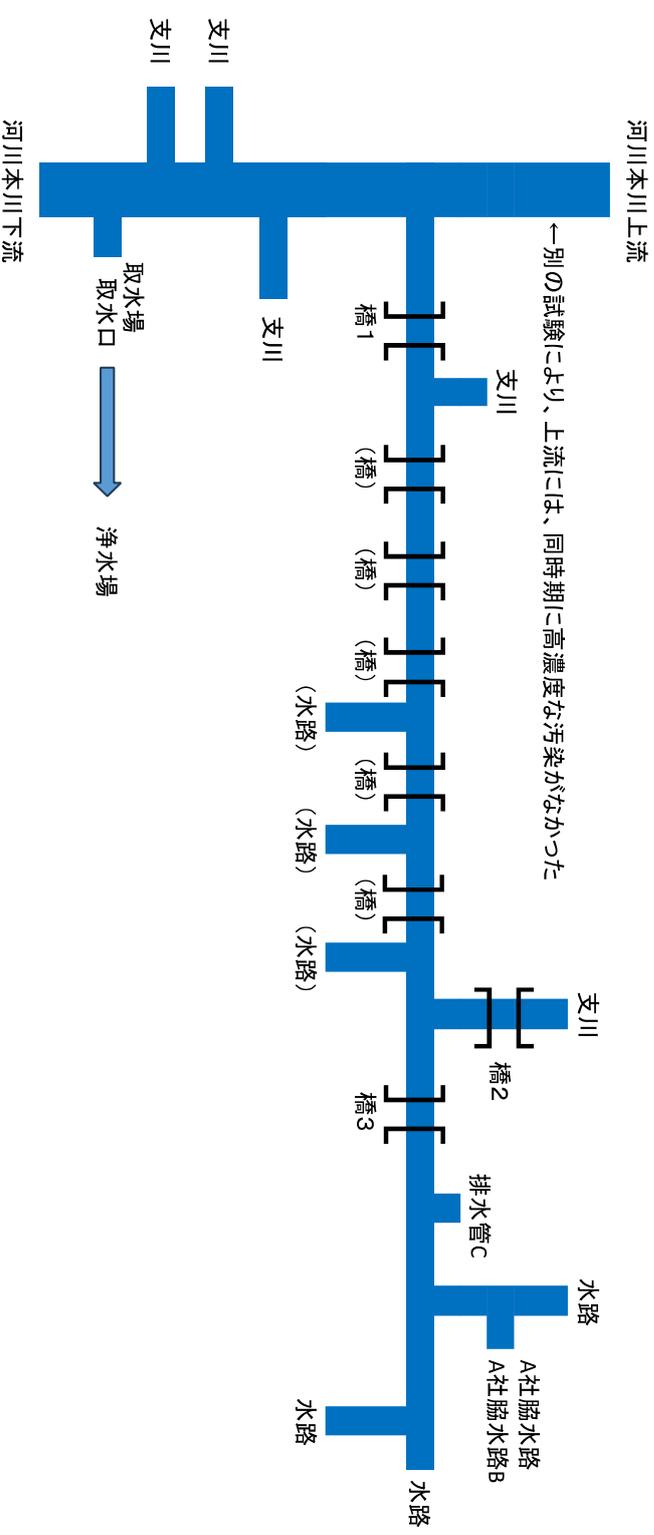


図9 調査地点模式図

クリフトスボリジウム汚染の排出源をさかのぼって調査した。橋、河川や水路、排水管などから採水した位置関係の概要を図示した。位置関係は、距離や方角を表現していない。一部の水路は上下逆に書いてあるが、右岸左岸で水が異なるような幅の広い流れではない。橋、地点は、クリフトスボリジウム等の測定結果の一覧表の採水地点と対応している。橋1より右側上流を辿って汚染排出源を絞り込んだ。調査はもっぱら冬季に行った。汚染は冬季に多く、夏季は少なく、冬季の排水処理の効率低下が汚染の量に影響したのかもしれない。畜産だけでなく水田もあり、夏季に水量が多く、冬季に水量が少ないことも汚染濃度の季節変動が生じる理由と考えられた。最終的にA社脇水路で高濃度な汚染と水路の汚濁が見出され、A社排水が特定された。指導によりA社の排出が低減した後、別農場の排水管から汚染排出が見出されて、指導や対策は単純ではなく複数年に及んだ。

表3 クリプトスポリジウム検査結果一覧（抜粋）

#	採水地点	採水日	濃縮水量(L)		顕微鏡	遺伝子		
			顕微鏡	PCR		RT-PCR	Nested-PCR	塩基配列
1	???(最初の相談)	2021年1月頃	(多数の壊れたオーシスト)			±	+	<i>C. suis</i>
5	浄水場(取水口)	2021/10/20	10	6.3	0	-	+	<i>C. muris/C. andersoni</i>
7	橋1	2021/12/15	12	7.9	2	+	+	<i>C. suis</i>
8	橋1	2022/1/11	2	2	0	±	+	<i>C. muris/C. andersoni</i>
10	橋3	2022/1/11	1.1	1.1	20	+	+	<i>C. suis</i>
11	橋1	2022/1/19	11	11	93	+	+	<i>C. suis</i>
12	浄水場(取水口)	2022/1/19	12	11	5	±	+	<i>C. suis</i>
13	橋1	2022/1/24	1.1	1.1	54	+	+	<i>C. suis</i>
14	橋2	2022/1/24	1.1	1.1	0	-	-	
29	浄水場(取水口)	2022/2/2	10	6	11	±	+	<i>C. suis</i>
30	A社脇水路	2022/2/10	0.01	0.01	298	+	+	<i>C. suis</i>
31	浄水場(取水口)	2022/2/22	10	7.7	7	±	+	<i>C. suis</i>
32	橋1	2022/2/22	1	1	22	+	+	<i>C. suis</i>
33	A社脇水路B	2022/2/21	0.1	0.1	133	+	+	<i>C. suis</i>
34	A社脇水路B	2022/3/8	0.1	0.1	36	+	+	<i>C. suis</i>
35	A社脇水路	2022/3/8	0.01	0.01	164	+	+	<i>C. suis</i>
37	浄水場(取水口)	2022/3/17	10	5.6	0	±	+	<i>C. suis</i>
39	浄水場(取水口)	2022/4/20	10	6	0	-	-	
43	浄水場(取水口)	2022/7/20	10	8	0	-	-	
47	浄水場(取水口)	2022/10/19	10	8.1	7	±	+	<i>C. suis</i>
51	浄水場(取水口)	2023/1/18	10	5.8	13	±	+	<i>C. suis</i>
54	A社脇水路	2023/1/31	1.1	1.1	2	-	-	
57	浄水場(取水口)	2023/1/31	10	7.5	64	-	+	<i>C. suis</i>
59	A社脇水路	2023/2/7	1.3	1.3	0	-	+	<i>C. suis</i>
63	浄水場(取水口)	2023/2/8	10	4.4	41	+	+	<i>C. suis</i>
65	A社脇水路	2023/2/14	1.3	0.5	955	+	+	<i>C. suis</i>
69	浄水場(取水口)	2023/2/14	10	4.3	2	±	+	<i>C. muris/C. andersoni</i>
72	A社脇水路	2023/2/21	1.3	1.3	20	±	+	<i>C. suis</i>
75	浄水場(取水口)	2023/2/21	10	5.4	7	±	+	<i>C. suis</i>
76	排水管C	2023/3/3	0.01	0.0075	24	±	+	<i>C. suis</i>
78	A社脇水路	2023/3/3	1.3	1.3	1110	+	+	<i>C. suis</i>
81	浄水場(取水口)	2023/3/3	10	5.7	1	±	+	<i>C. suis</i>
83	排水管C	2023/3/7	0.001	0.001	3	+	+	<i>C. suis</i>
85	A社脇水路	2023/3/7	1.3	1.3	1	-	-	
88	浄水場(取水口)	2023/3/7	10	6	3	±	+	混合
89	排水管C下流	2023/3/15	1.3	1.3	2	+	+	<i>C. suis</i>
91	A社脇水路	2023/3/15	0.2	0.2	2	-	+	<i>C. suis</i>
93	浄水場(取水口)	2023/3/15	10	8	3	±	+	混合
94	排水管C	2023/3/22	0.013	0.013	57	±	+	<i>C. suis</i>
96	浄水場(取水口)	2023/3/22	10	8	2	±	+	混合
97	排水管C	2023/3/28	0.01	0.01	21	+	+	<i>C. suis</i>
98	A社脇水路	2023/3/28	1.3	1.3	77	+	+	<i>C. suis</i>
100	浄水場(取水口)	2023/3/28	10	7.2	0	-	+	<i>C. suis</i>
101	排水管C	2023/4/4	0.25	0.25	48	±	+	<i>C. suis</i>
102	A社脇水路	2023/4/4	1.1	1.1	17	±	+	<i>C. suis</i>
105	浄水場(取水口)	2023/4/5	10	8.1	0	-	-	
106	排水管C	2023/4/25	0.5	0.5	15	±	+	<i>C. suis</i>
108	浄水場(取水口)	2023/4/25	10	4.6	0	-	-	
110	浄水場(取水口)	2023/6/7	10	7.9	0	-	-	
111	排水管C	2023/6/7	1.1	1.1	1	±	+	<i>C. suis</i>
115	浄水場(取水口)	2023/7/6	10	6.1	0	-	-	
122	浄水場(取水口)	2023/10/5	12	6.1	0	±	+	<i>C. muris/C. andersoni</i>
126	浄水場(取水口)	2024/1/11	12	4.8	1	±	+	<i>C. suis</i>
127	浄水場(取水口)	2024/1/23	11	4.6	1	-	-	
129	浄水場(取水口)	2024/2/7	12	3.7	2	-	-	
130	浄水場(取水口)	2024/2/20	11	4.6	1	+	+	<i>C. suis</i>
132	浄水場(取水口)	2024/3/11	12	6	2	+	+	<i>C. suis</i>
133	浄水場(取水口)	2024/4/4	12	4.1	3	±	+	<i>C. suis</i>
138	浄水場(取水口)	2024/7/4	10	6	0	-	-	

D. 研究発表

1. 論文発表

該当なし

2. 学会発表

- 1) 瀧野博之, 浅田安廣, 前田暢子, 増田貴則 全国の浄水場を対象にしたレジオネラ属菌遺伝子の定量的評価. 令和6年度日本水道協会全国会議, 神戸市, 2024.10.9-11.
- 2) 瀧野博之, 浅田安廣, 前田暢子, 増田貴則 オゾンと粒状活性炭処理を含む浄水処理工程内のレジオネラ属菌の挙動. 第59回日本水環境学会年会, 札幌市, 2025.3.17-19.

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. 水質試験方法等調査専門委員会微生物・生物部会. 平成17年度夏季の従属栄養細菌の実態調査結果. 水道協会雑誌, 75(4), 139-141, 2006.
- 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) 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).
- 4) Widerström, M., Schönning, C., Lilja, M., Lebbad, M., Ljungm, T., Allestam, G., Fermm, 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* 20(4), 581-589, 2014.
- 5) Karanis, P., Kourenti, C., Smith, H. Waterborne transmission of protozoan parasites: a worldwide review of outbreaks and lessons learnt. *J Water Health* 5(1), 1-38, 2007.
- 6) Baldursson, S., Karanis, P. Waterborne transmission of protozoan parasites: review of worldwide outbreaks - an update 2004-2010. *Water Res* 45(20), 6603-6614, 2011.
- 7) Nazarian, E. J., Bopp, D. J., Saylor, A., Limberger, R. J., Musser, K. A. Design and implementation of a protocol for the detection of *Legionella* in clinical and environmental samples. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease* 62, 125-132, 2008.
- 8) 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).
- 9) 浅田安廣, 増田貴則, 島崎大, 泉山信司, 大河内由美子, 中西智宏, 瀧野博之, 鎌田智子, 北沢和, 古川紗耶香, 安原雄作, 橋本温, 黒木俊郎, 井上亘, 武藤千恵子, 梅津萌子, 小久保敦啓, 小澤克行, 「微生物 (細菌・寄生虫) に関する研究」, 厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業)「水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえ

た水質管理の向上に資する研究（研究代表者、松井佳彦）」、令和5年度分担研究報告書。

10) Hamilton, K. A., Hamilton, M. T., Johnson, W., Jjemba, P., Bukhari, Z., LeChevallier, M., Hass, C. N., Gurian, P. L. Risk-based critical concentrations of *Legionella pneumophila* for indoor residential water uses. *Environmental science & technology* 53(8), 4528-4541, 2019.

11) タカラバイオ株式会社. CycleavePCR™ *Legionella* (16S rRNA) Detection Kit 説明書, https://catalog.takara-bio.co.jp/PDFS/cy240_cy240s_j.pdf (2025年2月28日時点).

12) 増田貴則, 島崎大, 泉山信司, 浅田安廣, 大河内由美子, 中西智宏, 鎌田智子, 北沢和, 古川紗耶香, 安原雄作, 橋本温, 黒木俊郎, 井上亘, 武藤千恵子, 梅津萌子, 瀧野博之, 小久保敦啓, 小澤克行, 「微生物（細菌・寄生虫）に関する研究」, 厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）「水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究（研究代表者、松井佳彦）」、令和4年度分担研究報告書, 29-42, 2023.

13) Kuiper, M. W., Valster, R. M., Wullings, B. A., Boonstra, H., Smidt, H., van der Kooij, D. Quantitative Detection of the Free-Living Amoeba *Hartmannella vermiformis* in Surface Water by Using Real-Time PCR. *Applied and Environmental Microbiology* 72, 5750–5756, 2006.

14) Vaccaro, L., Gomes, T. S., Izquierdo, F., Magnet, A., Llorens Berzosa, S., Ollero, D., Salso, S., Alhambra, A., Gómez, C., Cano, M. L., Pelaz, C., Samaniego, B. B., del Aguila, C., Fenoy, S., Hurtado-Marcos, C. *Legionella feeleii*: ubiquitous pathogen in the environment and causative agent of pneumonia. *Frontiers in Microbiology* 12, 707187, 2021.

15) Roussotte, M., Massy, E. Case report of arthritis caused by *Legionella anisa* and review of the literature. *BMC Infect. Dis.* 22, 633, 2022.

16) Kim, T., Zhao, X., LaPara, T. M., Hozalski, R. M. Flushing Temporarily Improves Microbiological Water Quality for Buildings Supplied with Chloraminated Surface Water but Has Little Effect for Groundwater Supplies. *Environ. Sci. Technol.* 57, 5453–5463, 2023.

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

無機物に関する調査検討

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
研究協力者	山田 俊郎	北海学園大学 工学部 社会環境工学科
	倉本 洋光	札幌市水道局給水部水質管理センター
	森川 武弘	札幌市水道局給水部水質管理センター (R4)
	油川 一紀	青森市企業局水道部横内浄水課
	松原 冬彦	新潟市水道局 技術部水質管理課
	寺中 郁夫	埼玉県水質管理センター 監視・支援担当
	広木 孝行	東京都水道局 水質センター 検査課
	金井 正和	川崎市上下水道局水管理センター 水道水質課
	小平 哲広	川崎市上下水道局 水道水質課 (R4,5)
	田辺 茂徳	横須賀市上下水道局 技術部 浄水課
	林 幸範	横須賀市上下水道局 技術部 浄水課 (R4)
	春田 知昭	大阪市水道局 工務部 水質試験所
	吉村 誠司	大阪市水道局 工務部 水質試験所 (R5)
オブザーバー	馬場 未央	東京設計事務所

要旨

令和3年6月食品安全委員会が鉛評価書を発出し、継続的に鉛ばく露低減のための取組が必要であることが示された。鉛製給水管中に水が長時間滞留した場合等には、鉛管からの溶出により、水道水の鉛濃度が水質基準を超過するおそれがあるが、近年の統計調査においても依然として鉛製給水管が残存している。布設替えの推進が図られているが、鉛製給水管の残存状況が把握されていない事業者も多い上に、判明しているだけでも未だに約200万件的鉛製給水管が残存している。

宅地部で残存する鉛製給水管の解消については、私有地内であるために布設替えといった直接的な対策が困難であり対策を必要とすることと同時に、残存状況の実態把握が進んでいないため効果的な調査把握手法が必要である。鉛製給水管の残存件数の概数を把握する手法について検討した結果、鉛製給水管使用期間中に建築された建物数と鉛管残存件数には一定の関連があることがわかった。住宅・土地統計調査の建物数を用いた鉛製給水管の残存件数の推定を行い、鉛製給水管の残存実態（件数および延長）が把握されていない水道事業者が入手可能な統計データを用いて残存件数を概算できる方法について検討した。

令和4年度水道統計において、残存件数を「把握していない」と回答した243事業者の給水対象自治体（市区町村）にある、1970年までに建築された住宅数（約45万戸）が全て鉛管を有するとして合算した場合、鉛管残存件数はおよそ248万件、1980年までに建築された住宅数（約106万戸）を用いた場合は、およそ309万件となった。

一方で、日本の水道の鉛の水質検査では、流水後15分滞留させて5Lを採取し、検査を行うことが定められていたが、採水や測定に係る負担が大きいため、鉛管が使われておらず、過去検出されていない場合は15分滞留を省略できることとなった。

鉛管の交換促進や具体的な対策のために効果的な方法について、①残存件数の推定、②更新のための計画策定方法、③布設替え時の留意事項や具体的な広報事例等紹介、④暫定的な対策としての pH 調整等、「鉛製給水管対策推進フローチャート」の検討を行い、平成 24 (2012) 年 3 月に策定された「鉛製給水管布設替えに関する手引き」に鉛製給水管による鉛曝露の削減のための新たな内容を加えた改訂案を策定した。

A. 研究背景・目的

鉛に係る水道水質基準は、その毒性、蓄積性を考慮し、平成 14 年 3 月 27 日に公布された水質基準に関する省令の一部を改正する省令 (平成 14 年厚生労働省令第 43 号) により 0.01mg/L 以下に強化され、平成 15 年 4 月 1 日から施行された。また、「鉛」の健康影響については、国内外の新たな科学的知見を元に、令和 3 年 6 月食品安全委員会より鉛評価書が発出された。現在のばく露の程度でも、日本人の小児の神経行動学的発達、成人の腎機能等に影響があるとする疫学研究的報告があり、今後とも鉛ばく露低減のための取組が必要であることが示された。鉛製給水管は、施工の容易性等のために、全国で広く使用されてきたが、水中に溶出する鉛の健康影響の問題から、現在新たに鉛製給水管を布設することはなくなった。厚生労働省においては、平成 16 年 6 月厚生労働省策定「水道ビジョン」、平成 19 年 12 月厚生労働省健康局水道課長通知「鉛製給水管の適切な対策について」、平成 24 年 3 月厚生労働省鉛製給水管の効率的な布設替えに関する検討会「鉛製給水管布設替えに関する手引き」(平成 23 年度、以下「手引き」という) 2)において、既存の鉛製給水管の布設替えの推進が図られているが、現状では鉛製給水管の解消に至っていない水道事業者が多くある。

本研究では、手引きの改定を見据え、1) 鉛管等の存在状況等の調査を行い、2) 採水方法の比較検討を行うとともに、3) 鉛管の交換促進や具体的な対策のために効果的な方法を提案する。

B. 研究方法

1) 住宅・土地統計調査の建物数を用いた鉛製給水管の残件数の推定

水道統計において、鉛製給水管の残存件数 (以降、鉛管残件数という) の情報が収集されているが、鉛管残存状況を「全て把握している」とする事業者の残延長あるいは残件数のデータとともに、「一部把握している」とする事業者の同様のデータも示されている。また「把握していない」事業者も全体の約 2 割程度あり、鉛管残件数が水道統計よりも多い可能性がある。

そこで、鉛製給水管布設実態の把握方法について検討するにあたり、住宅・土地統計調査の建物数を用いた鉛製給水管の残件数の推定を行い、鉛製給水管の残存実態 (件数および延長) が把握されていない水道事業者が入手可能な統計データを用いて残存件数を概算できる方法について検討した。水道統計において「把握していない」事業者における残件数を、その事業者がカバーするエリア内にある 1970 年 (あるいは 1980 年) 以前に建築された古い住宅の数を残件数とし、すなわち、住宅対鉛管比率を 1 として推算し、水道統計にある報告実数と合算することで、現在の鉛管残件数の推定値を求めることとした。

2) 実際の条件を考慮した採水方法等に関する検討

O 市では、これまで平成 14 年度 (以下、第 1 回周知) と平成 28~29 年度 (以下、第 2 回周知) の 2 度にわたり、鉛管使用が把握できていないお客さまに対してリーフレット発送による鉛管取替の PR を一斉に実施し、さらに水道水質を心配されたお客さまには水道水中の鉛濃度を検査する体制を整え対応してきた。また、平成 16 年度以降は厚生労働省健康局水道課長通知 (以下、通知) に基づき、全国的に、鉛検査に用いる水について、15 分滞留法による採水が行われている。ここでは、第 1 回周知および第 2 回周知時に実施した約 3000 件の給水栓水の鉛検査結果を基に、採水方法が鉛濃度の検査結果に与える影響を調査した。

N市では、鉛管対策として「計画的な鉛管の更新」と、水道水のpHを7.5に保ち溶出を抑制する「pHコントロール」により対応しているが、宅地内の一部に鉛管が僅かに残存するケースが多く、令和4年度末において鉛管使用件数は市内27,814件となっている。

令和3年度より、種々の通水条件により鉛の溶出傾向を把握することを目的に、撤去鉛管を浄水場に埋設し、鉛管溶出実験を継続している。過去の検討では常時通水の条件下において、水温変化による溶出鉛濃度の推移を調査した。常時通水では、水温10℃以下の条件において、pH7.0で給水しても鉛管延長が7m以下であれば、水質基準値(0.01mg/L)を超過しない見込みであった。本検討では、鉛管プラントの採水口に散水タイマーを設置し、より一般家庭の使用実態に近づけた通水量、通水サイクルで運用したうえで採水を行った。実験①および実験②の条件を表1に示す。通水量については、一般的な使用水量の世帯を再現した。令和2年度の東京都の調査より、使用の少ないお客さまを想定した条件として、1人世帯の使用量270L/日を参考とした。朝晩在宅の世帯を再現するため通水量は表2の通りとした。

表1 実験①と実験②の比較

	散水タイマー	採水前の捨水	採水中の捨水	水温測定タイミング
実験① R3年度	無 常時通水	水温が安定する まで20L/minで 実施	採水していない 側で20L/minで 実施	15分滞留法で採水後、水温が安定するまで十分捨水したのち、水温測定
実験② R4～R6年度	有 間欠通水	行わない	行わない	15分滞留法で採水後、水温の安定を待たず水温測定

表2 埋設鉛管の口径・長さと同欠通水の条件

鉛管の管路長	通水条件	採水時間
φ13mm-1.25m	① 間欠通水実施時刻：5:00～10:00, 17:00～22:00 (朝5h, 晩5h) ② 間欠通水のサイクル：12分に1回1分間通水 (11分間停止)	概ね 11:00～13:00 (15分滞留法)
φ13mm-3.0m	③ 通水時の流量：5L/min ④ 1日あたりの通水量：250L (朝125L, 晩125L)	

3) 鉛管の交換促進や具体的な対策のために効果的な方法の提案

鉛管の交換促進や具体的な対策のために、先進的な取組みを行っている事業者に対し、アンケートや聞き取りにより、広報の方法も含め事例を収集した。また、海外の取組みについても情報収集を行った。

C. 結果及び考察

1) 鉛製給水管の存在状況等の調査

水道統計で得られる鉛製給水管残存件数について、平成17年度末には宅地部、公道部及び設置箇所不明を含め500万件以上が存在していたが、毎年徐々に減少し、最新の令和4年度では約203万件であった(図1)。

事業者の規模により違いについても検討を行うため、H22の水道統計では、人口が多い水道事業者、特に人口50万人超の事業者の方が「全て把握」、「一部把握」の割合が低かったが、R4の水道統計では、人口5万人超の事業者の方が「全て把握」、「一部把握」の割合が高くなって

おり、「把握していない」とする事業者の割合が大幅に減少していた。人口 50 万人超の事業者の方が古くから水道工事が行われ、鉛管を使用していた件数が多いことや人口 5 万人超事業者の取組が進んでいることが推察された（図 2, 3）。

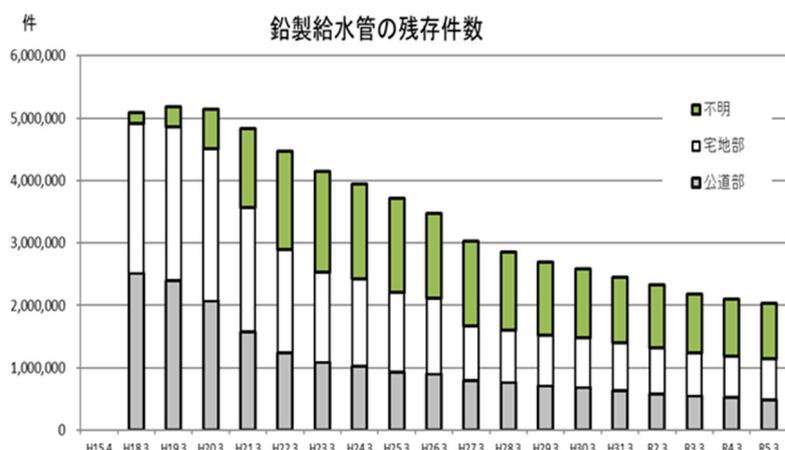


図 1 平成 17 年度以降の年度別鉛製給水管の残存件数

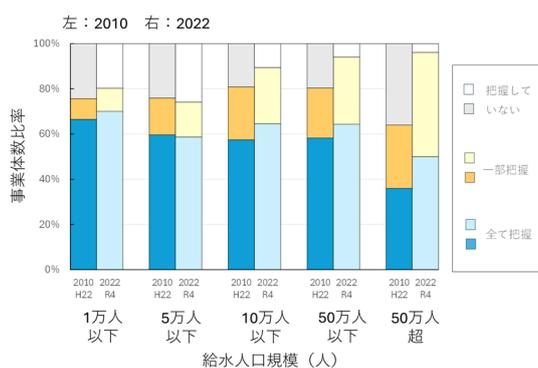


図 2 事業者規模による鉛製給水管の残存件数の変化 <公道部及び宅地部>

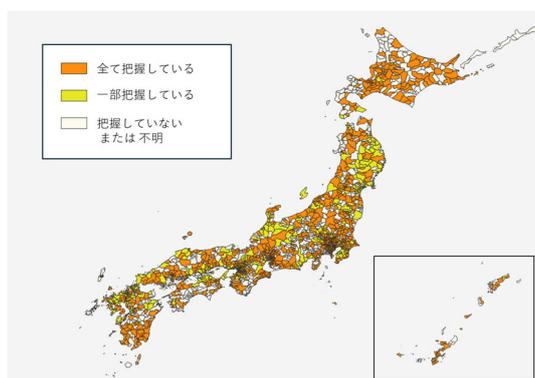


図 3 R4 年度 鉛管残存延長を「全て把握している」「一部把握している」地域

協力事業者を含む 28 の事業者に対して、鉛製給水管更新に関するアンケート（エクセルファイルを利用）を行った。アンケート調査は 2023 年 10 月 3 日から 10 月 28 日にかけて実施し、

22 事業者から回答があった（回収率 78.6%）。

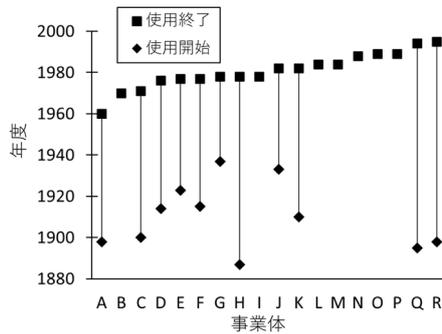


図4 協力事業者と鉛管の使用開始・終了年度 (n=18)

※ 7 事業者の開始年度は不明

多くの事業者は 1980 年代に鉛製給水管の使用を終了していたが、一部の事業者では 1990 年代にも使用していたことがわかった。5 つの事業者から鉛製給水管の使用比率について回答があり、うち 3 事業者では使用期間中の 100% が鉛管であると回答があり、2 事業者は 1950 年代までは主流であったとの回答があった。

公道部（条例等で定める、水道事業者が維持管理可能な範囲）の鉛製給水管の残存状況を見ると、19 事業者のうち 6 事業者（32%）は解消済みであると回答があり、それ以外の未解消の 13 事業者では全て、公道部における残存状況を全部又は一部把握されており、「把握していない」との回答はなかった。後述するが、残件数あるいは残延長数の値が比較的大きい事業者では現在も継続して布設替えが行われ、あるいは計画が検討されている。宅地部では公道部と違い、解消済みであると回答された事業者はなく、また 19 事業者のうち 5 事業者（26%）は残存状況自体の把握がなされていないとの回答があった。宅地部鉛管未解消で一部あるいは全部を把握していると回答のあった 14 事業者の中では、公道部と比較すると残件数、残延長ともに値は大きく、宅地部での鉛製給水管の残存状況に対する取り組みが必要であるといえる。私有財産である宅地部の鉛製給水管の残存状況の把握そのものが難しく、宅地部での残存状況を効率的に把握調査する方法が求められる。

鉛製給水管調査方法について、大半の事業者は給水台帳やマッピングシステム等の既存資料から調査している事業者が多いが、一部の事業者（7 事業者）は現地調査を実施している事がわかった。「マッピングシステムに連携している給水管台帳・分岐台帳(ファイリング)システムによる集計を実施している」、「残存リストをもとにした各戸調査（各戸給水管の漏水調査）を実施し現場照合している」、「満期メータ交換時にメータ前後における、鉛製給水管の残存確認を実施している」、「鉛管使用状況管理システムによる管理を実施している」といった具体的な回答も見られた。事業者により調査方法に独自の工夫が見られ、これら先進的な取り組み事例の一層の情報収集を行うことは、他の事業者への参考になると考えられる。

鉛製給水管の繁華街等の公道部（条例等で定める、水道事業者が維持管理可能な範囲）の布設替えの計画の有無について調査したところ、5 事業者が「あり」、1 事業者が「検討中」との回答があったが、13 事業者（68%）は計画がなく、また計画策定予定もないと回答があった。解消計画がない理由として、公道部においては解消済みであるか布設替え可能な箇所は実施済みであることが多く挙げられていたが、公道部での残存箇所は施工が困難な場所や施工が拒否されている場合であるとの回答もあった。公道部における鉛製給水管の布設替えに関する課題について事業者に尋ねたところ、多くは住民や所有者から工事の了解が得られないことや、施

工時間帯の制約があることが挙げられていた。鉛管解消促進には、利用者への理解を促すための広報や住民との合意形成に向けた取り組みが重要であることが示唆される。

残件数あるいは残延長が多い事業体では、布設替え計画「あり」あるいは「検討中」との回答があり、公道部については今後も計画的に布設替えが行われることが分かった。公道部の鉛製給水管の布設替えに関する取り組み方法として、11事業体で独自の計画等にもとづき鉛製給水管の取り替えが行われていた。また4事業体は広報活動が行われていた。一括あるいは個別の広報により解消を促した事業体が多い。広報の内容としては鉛製給水管の使用の通知(16事業体)、布設替えのお知らせ(13事業体)の他に、鉛の健康影響(12事業体)や未使用期間が経過した水道水の飲用方法(18事業体)が含まれている。その他に、鉛製給水管取替の単独事業ではなく、配水管更新、漏水修繕、水道メータ取替等、他の工事に併せて取り替えを実施しているとの回答もあった。鉛管解消に有効と考えられた取組(表3)、助成等の仕組み(表4)、工事実施上の課題(表5)についても結果をまとめた。そのうち布設替えに取り組んでいると回答した事業体は1つであり、他は主に広報活動による利用者の意識向上(13事業者)や前述の補助制度導入が挙げられていた。5事業体(26%)は宅地部での鉛製給水管解消の取り組みは実施されておらず、私有地内であることが理由として挙げられていた。家屋の建て替え時に取り替えの指導等を行うことを挙げた事業体も複数あったが、現存する宅地部での鉛製給水管の取り替えの促進としては、広報活動により利用者の意識を向上させ、専門窓口の設置や補助制度など利用者に取り替えを促す仕組みを用意することが主要な取り組みであることが分かった。

鉛製給水管解消に関する布設替え以外の取り組みについては、19事業体中18事業体において「実施されている」あるいは「近年実施したことがある」と回答があった。広報は概ね鉛管解消に貢献したと回答する割合が高く、広報の重要性が確認された。また、7事業体(37%)に鉛製給水管の解消に関する助成金制度があり、実施した多くの事業体で鉛管解消に貢献したと考えられていることから助成金制度の活用は効果的な取り組みの一つであろう。専門部署設置、担当者設置、窓口設置は他の取り組みに比べて少ないが、実施した事業体からはこれらの取り組みは鉛管解消に効果があると考えられている。その他、内挿工法の採用と計画的更新という回答もあった。布設替えの実施が公道部に比べて困難な宅地部の解消に向け取り組みを行っている事業体も4事業体あった。

表3 鉛製給水管の解消に有効な取組(布設替え以外)等

鉛管解消の取組 (布設替え以外)	取り組みを実施 した事業体数	鉛管解消に貢献した と考えた事業体数
一括広報	13	10
個別広報	15	12
専門部署設置	4	4
専任担当者設置	1	1
専門窓口設置	2	1
補助制度	7	6
その他	2	1

表4 鉛製給水管工事に関する助成

宅地部の鉛管布設替工事への助成(一部)
道路内の鉛管解消を目的とする給水装置工事への助成(解消工事費の1/2、上限40万円)
宅地内の鉛製給水管取替工事への助成
鉛製給水管取替工事への補助(金額の1/2、上限20万円)
対象工事への助成(3分の2、上限20万円(道路掘削を伴う工事)または6万円(宅地内工事))
※指定給水装置工事事業者からの申請が条件
宅地内以降の解消工事への助成(2004~2015年)
鉛製給水管取替工事への助成、宅地内部分の鉛製給水管取替に要する工事への助成(一部)

表 5 鉛製給水管解消に向けた課題

- ・利用者の理解が得られず解消工事の調整に時間を要した。
- ・取替事業費が高額を要したため解消まで時間を要した。
- ・取替対象の繁華街・商店街等の施工困難路線等では、施工時間帯等の調整が難しい場所や過去に承諾を得られなかった場所の取替を行っている。点在した場所への交渉が必要となることから、年々取替工事を行うことが困難になっている。
- ・利用者の同意が得られず解消できない。
- ・利用者と接触が困難であり、調査ができない。
- ・繁華街が所在する地域において多くの住民から工事の了承が得られず施工困難となり契約不調となる事例があった。（改善策として、工事発注前に町内会の役員に水道工事の必要性を説明し住民の理解が得られたことから工事を施行することができた）
- ・利用者の同意が得られず計画的な解消ができない。
- ・施工時間帯などの許可条件が短く施工が困難である。
- ・配水管更新工事に併せて鉛製給水管を解消している。
- ・給水管単独工事の場合は特殊な道路等（大理石等道・ロードヒーティング部・アーケード）の対応が困難である。
- ・施行困難な場所が残存している。
- ・配水管単独での布設替えは困難なため、老朽管布設替えに併せて解消工事を行っていることから早急には解消出来ない。
- ・地元住民との協議に時間を要し施工困難場所が多い地区もあった。
- ・外構物の状態により、掘削許可が得られない。

4) 住宅・土地統計調査の建物数による宅地部鉛管残件数の概算把握方法の検討

鉛製給水管残存状況の大まかな把握手法として、鉛製給水管が使用された期間に建築された建物数から鉛製給水管残件数を推計する方法について検討を行った。対象 10 事業体の鉛管使用終了年度までに建築された建物数の、住宅・土地統計調査の調査年度（1998 年から 2018 年まで、5 年おき）ごとの推移と、住宅部鉛製給水管残存件数の推移について、図 5、図 6 および図 7 に示す。図 5 に示されている 4 事業体は、2003 年度において宅地部鉛製給水管残存件数が、鉛製給水管が使用された期間に建築された建物と近い数となった。事業体 L（2017 年に鉛管解消事業が終了）において 2008 年頃から建物数の減少幅と比べて宅地部鉛製給水管残件数の減少幅が大きく、鉛管解消の取り組みの効果が反映されているものと考えられる。またアンケートにより鉛製給水管使用期間中の鉛使用比率はほぼ 100% と回答のあった事業体 K においては、2004 年の近隣市町村の合併による行政区域が拡大による鉛製給水管使用期間に建築された建物数と鉛管残存件数の変化に影響が反映されていると考えられる。図 8 に、10 事業体の 1998 年から 2018 年まで 5 年毎の建物対鉛管比率の推移を示す。10 事業体のうち 6 事業体の建物対鉛管比率は 50% 以上であった。鉛管対策の本格化が始まる 1998 年頃において 100% 近い値を示す事業体もあり、鉛管使用期間中に建築された建物数を鉛管残件数の概数とする考え方には一定の妥当性があると考えられた。しかしながら、図 7 に示されている 4 事業体のように、建物件数に比べて鉛管残存件数が極めて少ない事業体が見られた。鉛管使用期間中の鉛管利用比率の違いや、早期に解消されていることなど地域性が影響していることが考えられ、違いを生じる要因については今後の検討課題である。

前述したアンケート調査の結果から、給水区域内での鉛製給水管の使用期間（終了年度）は地域により異なっていた。鉛製給水管が使用された期間自体が不明な場合の推計について、建築終了年を 1960 年、1970 年、1980 年および 1990 年としてそれぞれ求め、それらを用いて得られた建築終了年を 1980 年と設定したときに 100% に近い比率を示すケースが最も多く見られ、鉛管使用期間が不明な場合においては、鉛管残件数の概算には 1980 年までに建築された建物数を用いることが最適であると考えられた。しかしながら、積極的な布設替えを行った事業体は比率が小さくなること、前述したとおりどの年度においても比率が 0% を示す場合もあることから、今後これらの条件について検討することが求められる。

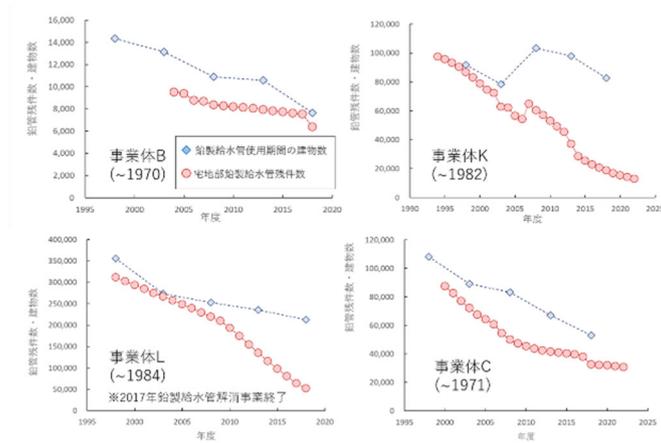


図5 鉛製給水管使用期間の建物数および宅地部鉛管残件数の経年変化
 () は鉛製給水管使用終了年度，事業体記号は図4と同じ

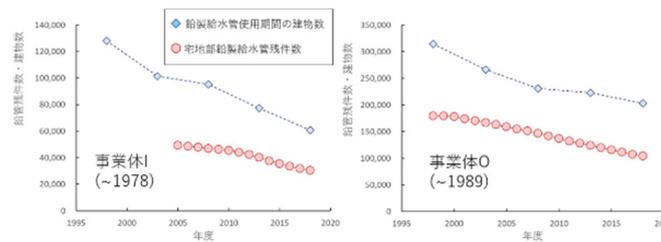


図6 鉛製給水管使用期間の建物数および宅地部鉛管残件数の経年変化
 () は鉛製給水管使用終了年度，事業体記号は図4と同じ

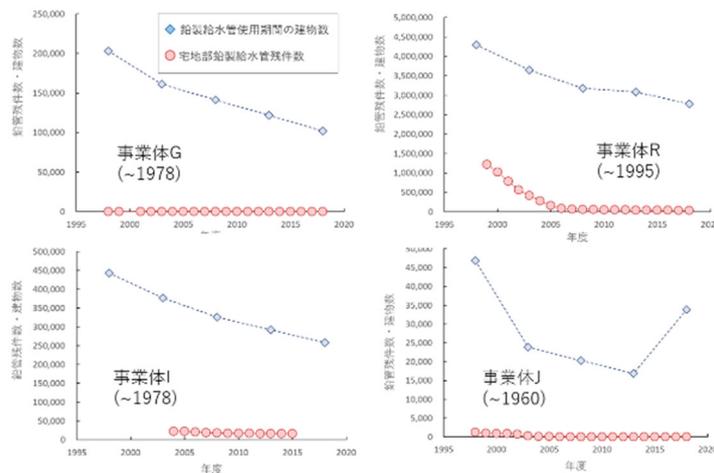


図7 鉛製給水管使用期間の建物数および宅地部鉛管残件数の経年変化
 () は鉛製給水管使用終了年度，事業体記号は図4と同じ

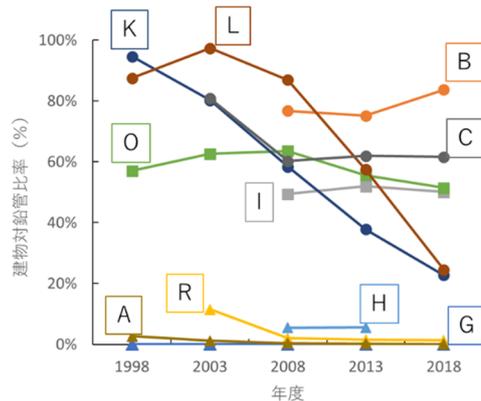


図8 事業体 A~J の建物対鉛管比率 (%) の推移
事業体記号は図4と同じ

残件数を「把握していない」と回答した事業体は 243 事業体あり（表 6）、現状把握が必要と考えられた。残件数を「把握していない」と回答した 243 事業体の給水対象自治体（市区町村）にある、1970 年までに建築された住宅数（約 45 万戸）が全て鉛管を有するとして合算した場合、鉛管残件数はおよそ 248 万件、1980 年までに建築された住宅数（約 106 万戸）を用いた場合は、およそ 309 万件となった（表 7、図 9）。

表 6 水道統計（令和 4 年度）における鉛製給水管の把握状況別残存件数

水道統計R4	鉛管残件数 報告		鉛管残件数 全体		鉛管残件数 公道部		鉛管残件数 宅地部	
	事業体数 ^{※1}	件数						
全て把握している	815	62.7%	869,263	42.8%	228,181	46.5%	402,386	62.0%
一部把握している	241	18.6%	1,163,488	57.2%	262,113	53.5%	247,038	38.0%
把握していない	243	18.7%						
計	1299		2,032,751		490,294		649,424	

※1：1388事業体から用水供給事業89事業を除く

令和 4 年度水道統計において示されている鉛管残件数（全体）の「203 万件」は、「全て把握している」事業体だけでなく、「一部把握している」事業体からの報告数も含まれているため、「把握していない」事業体以外の残件数の総和としては過小評価されたものといえる。そこで、「一部把握している」事業体の報告数を考慮しない、すなわち「全て把握している」事業体の数だけ「実数」とした場合についても求めた。「全て把握している」事業体の鉛管残件数（全体）は 87 万件であるが、「一部把握している」または「把握していない」とする 484 事業体（全体の 37%）の給水区域となる自治体には 1970 年までに建築された住宅数が 160 万戸あり、これと合算すると 247 万件、1980 年までに建築された住宅数（約 435 万戸）を対象とする場合は、鉛管残件数が 522 万件と推定された（表 7、図 9）。

表 7 鉛製給水管の残存件数の推計

	鉛管残件数 推定 (A+B)	鉛管残件数 報告数 (水道統計の実数：A)	鉛管残件数 推測数 (住宅数から推算：B)		
鉛管残件数 (全体) 「全て把握」かつ「一部把握」	2,032,751	2,032,751	100.0%		
鉛管残件数 (全体) 「全て把握」かつ「一部把握」+ 1970年までの住宅数	2,480,556	2,032,751	81.9%	447,805	18.1%
鉛管残件数 (全体) 「全て把握」かつ「一部把握」+ 1980年までの住宅数	3,089,338	2,032,751	65.8%	1,056,587	34.2%
鉛管残件数 (全体) 「全て把握」	869,263	869,263	100.0%		
鉛管残件数 (全体) 「全て把握している」のみ + 1970年までの住宅数	2,472,462	869,263	35.2%	1,603,199	64.8%
鉛管残件数 (全体) 「全て把握している」のみ + 1980年までの住宅数	5,220,576	869,263	16.7%	4,351,313	83.3%

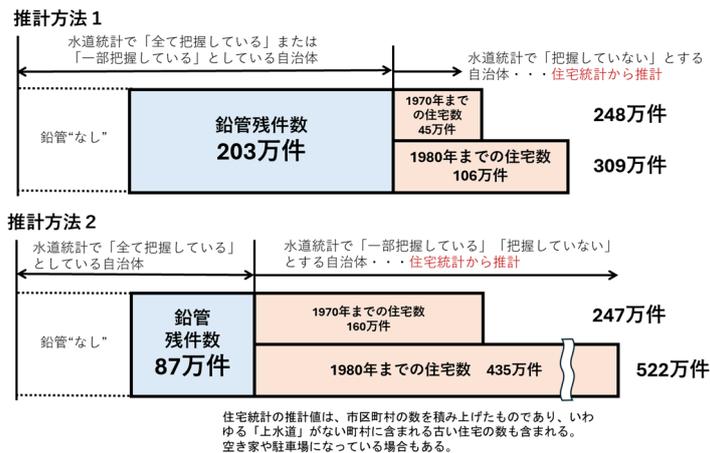


図 9 鉛製給水管の残存件数の推計 < 公道部及び宅地部 >

5) 鉛の検査の採水地点と採水方法の課題

日本の水道の鉛の検査は、流水後 15 分滞留させて 5L を採取し、検査を行うことが定められている。このため、通常の採水と重金属分析の他に 15 分滞留後の採水とその試水も分析を行うことになる。ある市の例では、1 採水点あたり約 30 分の採水等の作業の増加（15 分滞水＋滞水時の採水 2 分（1 分 5L 採水と攪拌分取）＋分析時間 10 分＋容器準備等＝約 30 分）となり、すべての給水栓に相当する採水と分析では、車 1 台追加および人員の追加及び電気代、相応の人件費が必要となっている。

例えば午前中 6 か所採水を行う場合は、鉛のための採水がある場合は滞水による採水分で 1 か所あたり約 20 分追加となり、車 1 台では午前中に採水が終わらず、採水日中に分析を開始することができない。また、金属分析について、採水容器（5L 容器と採取容器）、加熱容器、サンプル容器の準備や洗浄、サンプルの分別管理、シーケンス、データ解析、印刷、管理、入力、チェックにおいて 1 検体あたり約 10 分増加する。ICP/MS の分析では高価なアルゴンガスの使用量も増加し、標準を除いたサンプル数で約 1.4 倍である。

鉛は採水箇所鉛管を 2m 以上使っていない場合は、夏で一晩滞留しても基準値超過がない（図 10：研究協力市参考資料）。また、一般的に水道事業体の水質検査の採水地点においては公共施設などが選択されるため、鉛管は使われていない場合が多い。これらのことから、定期的な採水地点では鉛製給水管に対する採水方法の有効性が低いと考えられ、鉛管の利用のない地

点では、他の重金属と同様に鉛検査に供する試料の採水を行うことが適切と考えられる。一方で、鉛製給水管が使われている場合や使用状況が不明な場合、過去のデータで鉛が検出された場合は、鉛製給水管の使用状況や検出された原因などを別途確認することが望ましいと考えられた。

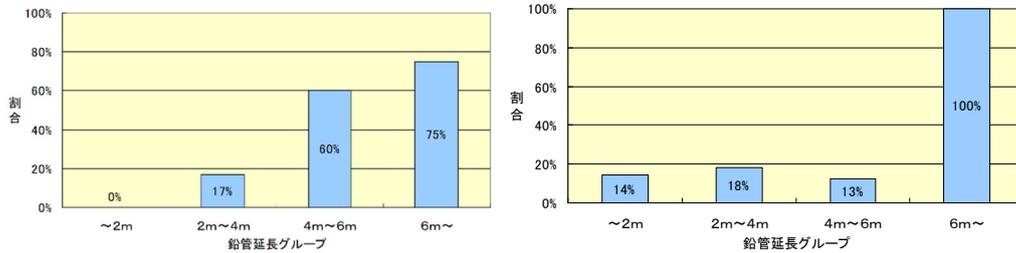


図 10 採水箇所の鉛管延長と基準値超過割合（上）と平均値超過割合（下）
（滞留水）※研究協力市資料による

6) 鉛の検出状況に関する調査

鉛は水温が高いほど溶出しやすく、滞留時間が長いほど溶出しやすく、特に夏の滞留水では基準超過がみられる場合もある（図 11,12）。研究協力市において行われた朝一番の水の一般家庭調査（夏、平均水温 25.2°C）においては、一晚滞留させて台所給水栓において、滞留水を 1 リットル採水すると、1/3 が基準値超過（最大 0.028mg/L）であった。一方冬は超過がなかった。

また、採水地点において鉛管の使用が 6 m 以上である場合に基準値や平均値を超過し高濃度となることも示されている。鉛は水中では粒子状で存在する比率が高く、表面の粒子状の鉛などの存在が寄与していると考えられる（図 13）。

7) 鉛製給水管の長さとお鉛濃度

研究班協力事業体における鉛製給水管の残存状況を見ると、公道部及び私道部に鉛管が残存している。その他の事業体においても同様の状況がある。一方で、広報資料においてもそれぞれ朝一番の水について飲用や調理以外の別の用途に使うよう促している。

鉛管長さのグループ別の鉛濃度および超過率を図 14 に示した。その結果、採水方法によらず、鉛管長さが長いほど鉛濃度の平均値および中央値、超過率が上昇する傾向を示した。採水方法別に比較したところ、鉛管長さが短いほど、採水方法による平均鉛濃度の差が小さくなった。滞留法は、滞留水を 5L 採水し、計算上、一般家庭で広く用いられている口径 13mm では鉛管長さ約 38m 相当を採水することになる。このため、鉛管長さが短いほど鉛管に接触していない水が採水されるため、流水での結果に近づいたと考えられた。

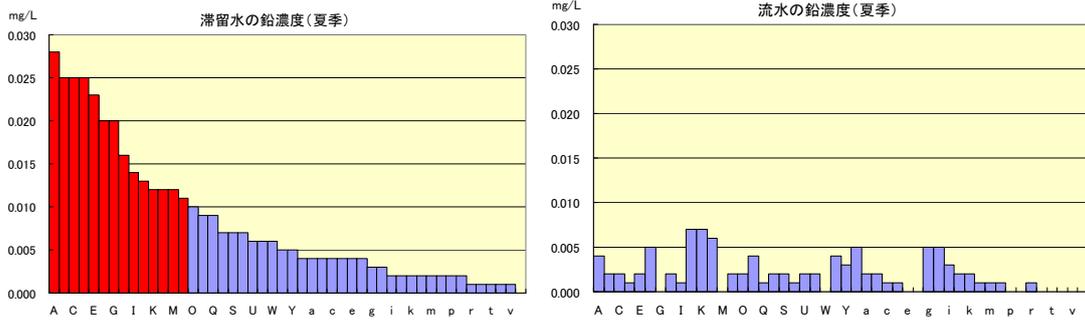


図 11 一般家庭の朝一番の滞留水（左）流水の調査（夏，平均水温 25.2℃）（右）
滞留水の温度が高い順

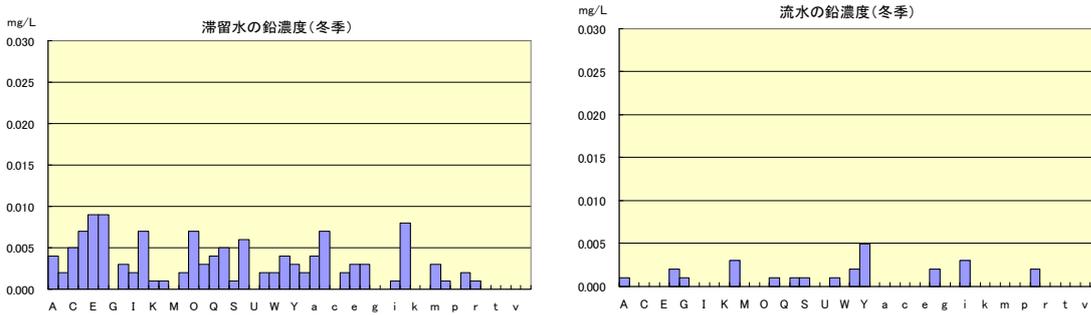


図 12 一般家庭の朝一番の滞留水（左）流水の調査（冬，平均水温 10.5℃）（右）
滞留水の温度が高い順

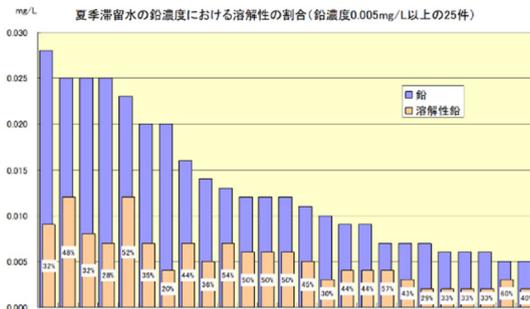


図 13 夏季滞留水の一般家庭調査の鉛濃度と溶解性鉛濃度

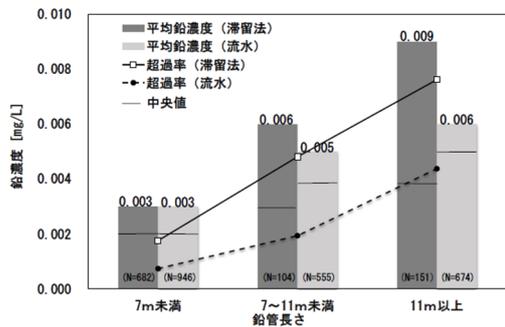


図 14 鉛管長さとの鉛濃度の関係

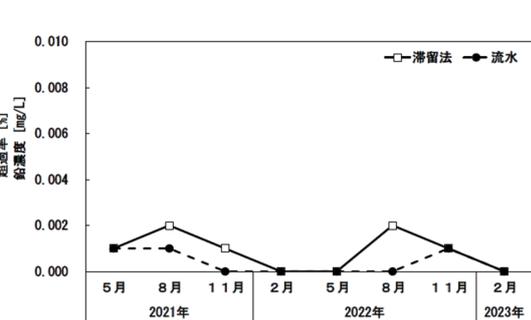


図 15 給水栓の滞留法と流水の鉛濃度の関係

鉛管（最長 1.5m）が確認されている給水栓における各採水法の鉛濃度を図 15 に示す。今回の調査結果では、滞留法と流水でよく似た傾向を示し、採水法の差は 0.002mg/L 以下であった。

このため、鉛管が 7m 未満もしくは過去に鉛の検出事例のない採水場所においては、採水方法が流水でも鉛濃度の評価が可能であると考えられた。

8) 水温と鉛濃度, pH の関係

実験①と実験②から得られた水温と鉛濃度の関係を図 16 および図 17 に示す。

実験①と実験②を比較すると、実験②の方が鉛濃度が高い傾向となった。これは、実験②の方が捨水による鉛管内の洗浄効果が低かったためと考えられる。また、実験②のほうがデータのバラツキが大きくなる傾向があった。

実験①の条件では、鉛管長 1.25m でも 3.0m でも水質基準値に対して十分低い値となった。一方、実験②の条件では、鉛管長 1.25m であれば 30℃でも水質基準超過のおそれは低いものの、3.0m になると 20℃付近で水質基準値を超過する可能性があることがわかった。

実験①②ともに pH コントロール下で実施しているが、過去の本市の調査では pH コントロールにより鉛溶出量が 40～50%抑制できることが示されている。pH コントロールを行わない場合、鉛溶出量はさらに 1.5～2.0 倍に上昇すると予測される。

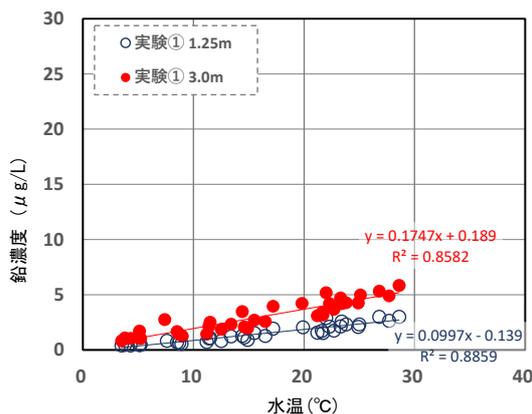


図 16 水温と鉛濃度の関係 (実験①)

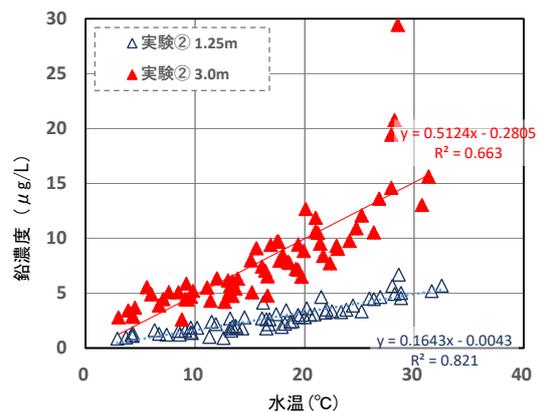


図 17 水温と鉛濃度の関係 (実験②)

9) 鉛製給水管の残存と注意喚起, 広報の状況

鉛管の残存延長, 残存件数は事業者によって異なる。公道部のみに残存については事業者で交換を進める必要があり, 進められている事業者も多いが, 私有地に接続されている場合は所有者の理解, 協力が必要である。また, 私設部分については, 所有者の理解, 協力のみならず, 費用負担や施工の際の配慮も必要である。交換が難しい場合, 水の使用方法の広報を行うことが, 厚生労働省の手引き等でも示されているが, その周知や実際上の課題の把握, より進めるための対策に関する検討が必要であると考えられた。

研究班協力事業者における鉛製給水管の残存状況を見ると, 公道部及び私道部に鉛管が残存している。その他の事業者においても同様の状況がある。一方で, 広報資料においてもそれぞれ朝一番の水について飲用や調理以外の別の用途に使うよう促している。文面やその他の取り

組みついて表 8 にまとめた。

表 8 鉛製給水管の残存状況と広報の実際

項目名称	A	B	C	D	E	F	G
鉛製給水管（全体）の残存件数*（件）	7	5,561	31,343	35,654	0	50,697	26,356
鉛製給水管（公道部）の残存件数*（件）	1	0	18,524	0	-	19,923	26,356
鉛製給水管（宅地部（私道を含む））の残存件数*（件）	6	5,561	12,819	35,654	-	17,621	-
注意喚起対象	給水管の一部に鉛管が残存している可能性のあるお客様に送信。	給水管の一部に鉛管が残存している可能性のあるお客様に送信。	給水管の一部に鉛管が残存している可能性のあるお客様に送信。	HP	HP	HP	HP
鉛給水管利用者等に対する主な注意喚起の表現	朝一番や旅行などで長時間不在だった後に使用する水道水は、念のためバケツ一杯程度（約 10 リットル）を放水してからお使いください。※通常の使用で鉛が溶け出す濃度は国の定める基準値以下で、健康に問題はありませぬ。ただし、長時間水が鉛製の管内に滞留していると、鉛濃度が水質基準を超える場合があります。	給水管の一部に鉛管があり外出等で長時間水道を使用していない場合には、鉛が溶け出し水質基準を一時的に超えることもあることから、給水管の取替えをおすすめします。長時間水道を使用していなかった場合、水道水を安心してご利用いただくためには、使い始めのバケツ一杯分の水を飲用以外の用途へ使用する。立ち上がり部分に注意、図面等確認-給水装置チーム有	長い間、水道を使用しなかった場合、給水管の中に残っている水は消毒用の塩素が少なくなっていることや、わずかの鉛が溶け出していることがあります。しかし、鉛製給水管を使用している場所での水質検査結果で、水道水に含まれる鉛の濃度は、水質基準を満たしており、乳幼児のころから、生涯水道を飲み続けても健康上問題ありません。使いはじめの水道水は、トイレや洗濯などにご使用いたします。	鉛製の給水管をご使用の場合には、長時間水道水を滞留させた場合、水質基準を超える鉛が溶け出すことがあります。このため、「朝一番の水を使うとき」や「旅行等で長時間使用しなかった」場合には、念のためバケツ一杯程度の最初の水は飲用以外の用途に使用することをお勧めします。また、使用されている鉛製の給水管を取替えていただくことが、根本的な解決策となります。	鉛製給水管を使用している場合でも、通常の状態で使用されている水道水（流水）の鉛濃度は、水質基準値を下回り問題ありません。安んじてご使用ください。しかし、水道水を長時間ご使用されたいときは、きわめて微量の鉛が水道水中に溶け出している可能性があります。念のため、朝一番の水を飲むときや長時間水道を使わなかったときには、バケツ一杯程度の雑用水としてご利用いただくことをお勧めします。なお、給水管の埋設状況を確認したい場合は、給排水課にご相談ください。	水道局では、水道水を弱アルカリ性にしてお届けすることにより、鉛管からの鉛の溶出を抑える対策を実施しています。しかしながら鉛管をお使いの場合、長時間お留守にされた後や朝一番にお使いになる水道水に、ごくわずかの鉛が溶け出す場合がありますので、バケツ一杯程度の水を飲む以外にお使いください。	
	札幌市（令和 3 年度）			東京都（令和 3 年度）	一部把握している		一部把握している
残存件数	2			33390			
公道部	0			0			
私道部	2			33390			

10) 米国の状況

米国では、鉛製給水管は 1800 年代後半から 1940 年代にかけて主に設置され、一部の都市では 1980 年代まで使用が認められていた。1986 年の米国安全飲料水法の改正により、新規の鉛製給水管の設置が禁止された。

国内の鉛製給水管の残存数を定量化する試みが行われており、残存数は 610 万件から 1,020 万件と推定されている。また、これらの鉛製給水管によって、1,500 万人から 2,200 万人（水道利用者の約 7%）が供給を受けていると考えられている。

また、2024 年 12 月 30 日に米国環境保護庁より発効される「鉛および銅に関する全国一次飲料水規制:改善 (National Primary Drinking Water Regulations for Lead and Copper: Improvements (LCRI))」においては、鉛に関する規制が強化されており、① 10 年以内に鉛管を交換すること、② 旧式の鉛管を特定すること、③ 蛇口でのサンプリングを改善すること、④ 鉛の行動レベル（水道水サンプルの 10%が超えた場合に追加の対策が必要となる濃度基準）を引き下げる（0.015mg/L から 0.010mg/L に強化すること）、⑤ 曝露を減らすための保護措置を強化することが水道事業者と各州政府機関などに義務付けられている。

鉛製給水管が飲料水中の鉛の主要な供給源であることから、鉛製給水管除去の取り組みが進められており、水道事業者は水道管網の台帳を更新して鉛製給水管の数と場所を特定することが求められている。

効率的な鉛製給水管特定のために段階的なアプローチを取り、その第 1 段階としては設置記録や配管番号、建設仕様書などの基礎情報収集から開始する。これらの記録は GIS を活用して電子データベース化し、効率的な管理を行う。第 2 段階では、非破壊調査として目視による確認、水質サンプリング、磁気による材質確認などを実施する。

特に水質サンプリングについては、フラッシュサンプリングや連続サンプリングなど、複数の手法が確立され、最終段階として、機械掘削や吸引掘削を実施している。

近年、機械学習を活用した予測モデルの開発や地理空間モデリングによる優先順位付けなど、データ分析技術を活用した新しいアプローチも導入されている。令和6(2024)年8月、環境関連の非営利団体 Environmental Defense Fund と環境政策イノベーションセンターがインタラクティブマップ LeadOut Map を公開した(図18)。ロックフェラー財団と Google の資金提供を受け、機械学習技術を使用して、国および地域の水道の報告、国勢調査および不動産データ、履歴記録などのデータに基づき、鉛管の残存推定値を作成した。LeadOut Map の予測モデリングと AI 解析により、最も懸念される地理的領域が特定され、米国政府が、事業者と自治体が地区の鉛管交換プロジェクトの資金援助要請を行う際の優先順位付けの元とすることができる。ツール開発には、Google が、BlueConduit と協力し、貢献。予測の精度は 80~90% (適合率)以上で、ミシガン州フリントの例では、従来よりも鉛配管の同定、交換率が4倍高くなり、非常に有効な手法とされる。ボストン市では、鉛管や他の管の詳細な情報をインターネットに掲載し、鉛管が残存している場合などにその建物の情報が見えるようにしている。

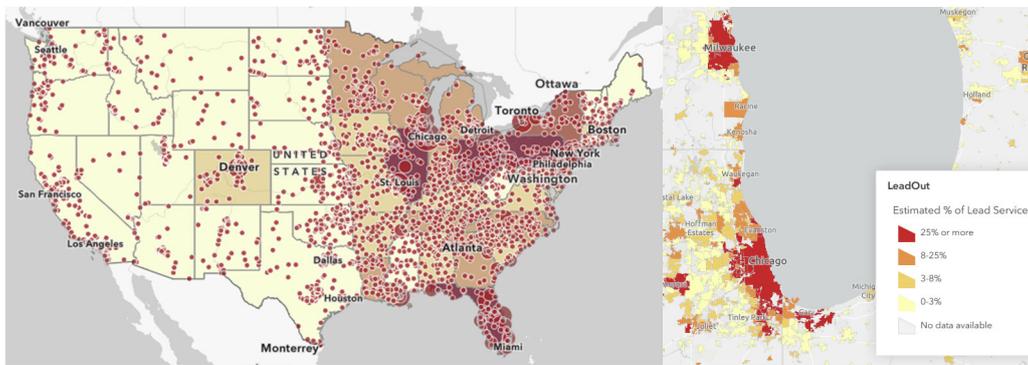


図18 米国全域のマップ例(左*1) 及び地区ごとの状況(右*2)

*1 <https://www.nrdc.org/resources/lead-pipes-are-widespread-and-used-every-state>

*2 <https://leadoutmap.org/map/>

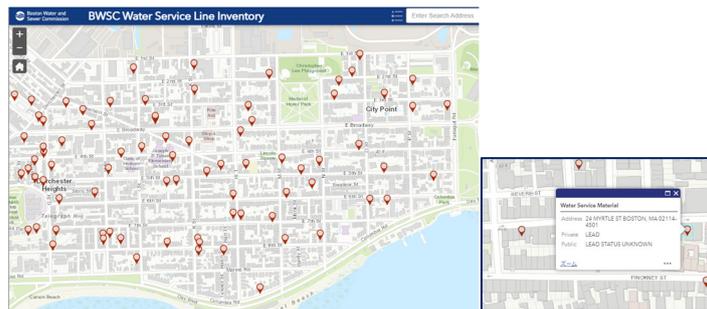


図19 ボストン市では個別の建物の状況をマップ化

<https://www.bwso.org/environment-education/maproom/water-service-map>

11) 今後に向けて

平成 12 (2000) 年 3 月に策定された「鉛給水管布設替え技術指針」、平成 24 (2012) 年 3 月に策定された「鉛製給水管布設替えに関する手引き」があるが、手引きの策定から 10 年以上経過した。令和 3 (2021) 年 6 月の食品安全委員会評価では、今後も鉛曝露低減のための取組が必要であることが示されていることから、10 年間で明らかになった新たな知見を追記するとともに、鉛製給水管の残存件数が不明な事業体の対策等について情報提供を検討中である。①残存件数の推定（残存件数の概数を把握する方法と試算結果）、②更新計画の策定（更新のための計画策定方法を提示）、③布設替え（留意事項や具体的な広報事例等紹介）、④暫定的な対策（pH 調整等）などについて、「鉛製給水管対策推進フローチャート」の検討を行い、案を作成した。（別添）

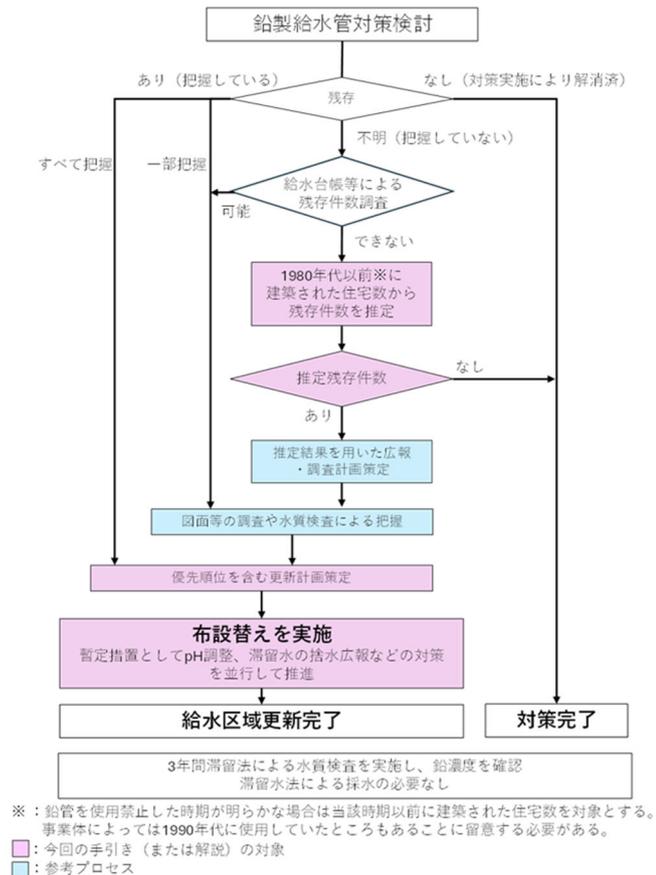


図 20 鉛管の対策検討に関するフローチャート（案）

D. 研究発表

1. 論文発表

該当なし

2. 学会発表

- 1) 柳瀬剛士, 北本靖子, 吉村誠司. 「鉛及びその化合物」の検査における採水方法の影響. 令和 5 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集. 8-31. p.732-733. 東京.
- 2) 藤田充司, 斎藤直樹, 高橋英司, 植木健一. 鉛管実験プラントを用いた間欠通水条件下における水道水の鉛溶出試験. 日本水道協会中部支部発表会. 2023
- 3) 浅見真理, 山田俊郎, 松井佳彦, 馬場未央, 北島涼介, 及川利倅. 鉛製給水管更新に関する先進事業体の取組み事例の分析. 令和 6 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演要旨集. 654-655. (6-23). 2024.
- 4) 山田俊郎, 浅見真理, 松井佳彦, 馬場未央, 北島涼介, 及川利倅. 鉛製給水管の宅地部残存件数推定方法の検討. 令和 6 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演要旨集. 656-657 (6-24). 2024.

E. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む.)

該当なし

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

化学物質・農薬に関する調査検討

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
	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
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
	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
	曾田真志	茨城県企業局水質管理センター
	平山賢二郎	千葉県企業局水質センター
	大瀬俊之	東京都水道局水質センター
	小舘一雅	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
	松原冬彦	新潟市水道局 技術部水質管理課
	人見文隆	大阪市水道局 工務部水質管理研究センター
	山口敏彦	神戸市水道局 事業部水質試験所
	大森惇平	神戸市水道局 事業部水質試験所
	友永裕一郎	広島市水道局 技術部水質管理課
	佐藤卓郎	福岡県南広域水道企業団 施設部浄水管理課 水質センター
	平良知之	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
	宮本雅史	国立保健医療科学院 生活環境研究部

要旨

分科会参加水道事業者等への農薬類の測定計画に反映されるよう、毎年度、農薬要覧、農薬登録情報、失効農薬情報等の情報を収集整理し、農薬原体出荷量や登録農薬製剤数の現状を把握した。令和6年度の調査では、原水では83種、浄水では39種の農薬およびそれらの分解物が検出された。農薬類の出荷量の傾向、2022～2024年度の農薬類の実態調査の結果から、フェンキノトリオンは監視の優先度の高い新規の農薬類として挙げられた。それ以外では、フェンキノトリオンほど高くないものの、殺虫剤であるシアントラニリプロールと殺菌剤であるシメコナゾールが優先度の高い農薬類として考えられた。有機フッ素化合物について、分科会参加事業者の測定対象物質、測定回数、検出濃度の状況等について整理した。PFOS、PFOA以外では、令和6年度は、水源ではPFHxSが最大150 ng/L、PFHxAが最大48 ng/L、PFBSが最大22.5 ng/Lのところがあった。また、別の浄水場の水源河川を調査したところ、一部のPFBSの発生源が推定され、廃棄物集積地点、廃棄物埋立地の可能性が考えられた。PFBSは他の有機フッ素化合物濃度が低い場合でも、濃度が比較的高い場合が認められ、米国の水質基準の対象有機フ

ッ素化合物の一つでもあり、監視が望ましい物質の一つとして考えられた。浄水場の単一粒状活性炭（GAC）池で GAC 入れ替え直後からのペルフルオロカルボン酸（PFCA）破過曲線を調査したところ、PFCA は鎖長が短いほど破過速度が大きかった。迅速小型カラム試験（RSSCT）で再現性の高い結果を得るには、カラムに充填する活性炭量の管理および活性炭層に偏りなく通水することが重要であった。また、RSSCT の結果は試料水および使用する活性炭種により異なることが示された。これまで分解物のデータが不足していた有機リン系農薬について、代謝を考慮しない毒性（直接毒性）、考慮した毒性（間接毒性）で、コリンエステラーゼ活性阻害を評価した。その毒性等の評価を踏まえ、測定すべき分解物として、ピリダフェンチオンオキソン、フェントエートオキソン、シアノホスオキソン、ジスルホトンオキシンスルホンが挙げられた。各地域で測定を推奨する農薬類として地域別リストを作成し、各地域の測定推奨農薬として 0～81 農薬を選定した。また、対象農薬類への格上げ、対象農薬類からの格下げが推奨される農薬類を選定した結果、令和 6 年度時点でリストアップされていた対象農薬類 115 種類に対して格上げ対象に 13 農薬、格下げ対象に 9 農薬を提案した。

A. 研究目的

水道水源で使用される農薬や現在、社会的にも関心が高く優先的な対応が求められている有機フッ素化合物等を対象に、以下の点について検討した。

- 1) 全国の水道での存在状況、発生源等について、モニタリング、実験の実施や公開情報の収集により取りまとめる。
- 2) 処理性や毒性について検討する。
- 3) 1) や 2) 等を考慮して、我が国の水道水質において対応の優先度の高い物質について提案する。このとき、水道水質基準体系の改訂についても検討する。

B. 研究方法

1) 農薬類や有機フッ素化合物の全国の水道での存在状況、発生源等の調査

a) 農薬の出荷量に関する調査（関東学院大学）

農薬要覧 2022～2024¹⁾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²⁾の農薬製剤別農薬原体含有率情報から、各都道府県での農薬原体出荷量の算出を行った。農林水産省が提供している農薬登録情報³⁾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、出荷量や登録原体数の現状を把握した。

b) 全国水道事業体の農薬類調査結果のまとめ（関東学院大学、水道事業体、神奈川県衛生研究所）

令和 4～6 年度における分科会参加事業体を含む全国 12 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、全国での存在状況を評価した。

c) 全国水道事業体における有機フッ素化合物の実態調査（水道事業体）

研究班参加事業体において、浄水場や水源で有機フッ素化合物の実態調査を行った。

d) 有機フッ素化合物の発生源に関する調査（国立保健医療科学院）

2022 年 6、9、12 月、2023 年 2、6 月に A 浄水場の水源河川で試料水を採取した（図 1）。2022 年 6 月は河川 A、C、D、E、G、H、I、K と水路の合流部、排水機場の前後など 22 地点で採取した。2022 年 9 月は河川 A、C、D、E、F、I、J の 17 地点、2022 年 12 月は河川 A、B の 5 地点で採取した。2023 年 2 月は河川 A、L の 5 地点、2023 年 6 月は河川 A、L の 7 地点で採取し

た。測点番号は各河川の上流から下流へ向けて割り振った。

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 (PFTTrDA)、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。

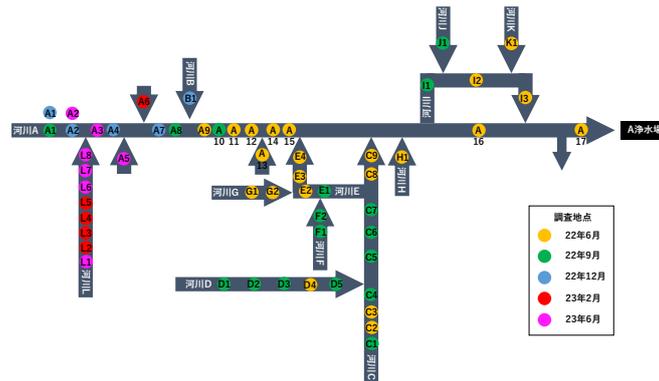


図1 A浄水場と河川A～Lの位置関係（矢印は河川を数字は測点番号を表す、測点A1とA2は2回ずつ調査）

2) 農薬類や有機フッ素化合物の処理性や毒性の評価

a) 有機フッ素化合物の粒状活性炭による除去性調査（国立保健医療科学院）

①有機フッ素化合物の粒状活性炭による除去性の実態調査

原水が表流水であり、GACに石炭系を用いているA浄水場の単一GAC池について、GAC交換後の2024年6月から2025年3月までを調査期間とし、原水を凝集沈殿処理およびオゾン処理した流入水および流出水を採取した。

21種のPFAS [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)、PFHxS、ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS)、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)、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 (PFTTrDA)、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)] は、固相抽出-LC-MS/MS法により測定した (TQ-S micro; Waters)。PFASの流入水中の濃度を C_{IGAC} 、流出水中の濃度を C_{EGAC} と表記した。

②RSSCT（迅速小型カラム試験）による粒状活性炭の有機フッ素化合物除去性調査

GACには、2種類の石炭系GACを用いた (GAC1、2)。試料には、2024年9月に採取したA事業体のGAC池流入水 (測定対象PFAS濃度：2～130 ng/L、TOC：1.1 mg/L、以下、流入水A) およびB事業体の原水 (地下水、測定対象PFAS濃度：2～17 ng/L、TOC：0.4 mg/L、以下、地

下水 B) を用いた。カラムはステンレス製で内径 4 mm×2 cm(流入および流出部に孔径 2 μm フィルター内臓)のものを、篩は目開き 45~63 μm の範囲のものをを用いた。カラムの底にカラム径にサイズを合わせたガラス繊維ろ紙 (GF/D、2.7 μm ; Whatman) を敷き、活性炭全量を充填した。残りの空間には石英ウールを充填した。カラムをポンプ及びフラクションコレクターと接続し、ガラス繊維ろ紙 (GF/F、0.7 μm ; Whatman) でろ過した試料を流速 2.0~9.5 mL/min で通水し、一定時間ごとに試料を採取した。

9 種の PFAS (PFOA、PFOS、PFHxS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFBS) は、直接注入-LC-MS/MS 法により測定した (TQ-S micro; Waters)。定量下限値は 1 ng/L であった。

b) 代謝を考慮したコリンエステラーゼ活性阻害試験の構築とそれを用いた有機リン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 (北海道大学)

①バッチ式塩素処理実験

10 mM のリン酸バッファー (pH 7.0) にフェントエート標準品を 15 μM 程度、ジスルホトン標準品を 80 μM 程度、ジスルホトン標準品を 86 μM 程度、シアノホス標準品を 270 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攪拌した後にろ過 (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、4~7 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。これらのサンプルの毒性を後述の試験法により評価するとともに、農薬濃度を LC/MS にて測定した。

②ChE 活性阻害試験

本研究では、従来の質量分析ベースの ChE 活性阻害試験⁴⁾に加え、代謝を組み込んだ ChE 活性阻害試験⁵⁾を用い、試料の毒性を評価した。

3) 我が国の水道水質において対応の優先度の高い物質の提案

a) 対応の優先度の高い農薬類や有機フッ素化合物の提案 (国立保健医療科学院、北海道大学、関東学院大学)

1) や 2) の結果等を考慮して、我が国の水道水質において対応の優先度の高い物質について提案した。

b) 機械学習モデルを用いた測定を推奨する農薬類の選定と対象農薬リスト掲載農薬類の更新に関する検討 (北海道大学)

農薬類の測定データや出荷量、分解・吸着特性などに関する公表データと表流水中の農薬の検出可能性を推定する機械学習モデル⁶⁾を用いて、農薬類の地域別 (全国を 10 地域に分割) の検出可能性を推定し、各地域で検出の可能性が高い農薬類を、測定を推奨する農薬類として、地域別のリストを作成した。検出・不検出のデータは、水道統計⁷⁾および厚生労働科学研究化学物質・農薬分科会の実態調査データ (以下、分科会データ) (2016~2023 年度) から取得した。

対象農薬類への格上げ、対象農薬類からの格下げが推奨される農薬類について、優先順位を付けて更新リストを作成した。対象年度は直近で農薬出荷量データがある令和 4 (2022) 年度とした。対象農薬は令和 6 (2024) 年度時点のリスト掲載農薬、要検討農薬およびその他農薬類に加えて、これらの農薬類に未分類であるものの、FAMIC に登録され、かつ ADI が既知であることを対象とした (計 395 農薬)。なお、目標値が未設定の農薬については ADI から評価値を算定した値を用いた。

格上げの検討対象は、要検討農薬類、その他農薬類および追加農薬類の 280 農薬とし、格下

げ対象は令和 6（2024）年度時点の対象農薬類の 115 農薬とした。なお、本検討では対象農薬類以外への分類変更については検討対象外とし、あくまで対象農薬類の更新を目的とした。また、対象農薬類の設定にあたっては、モデルによる検出可能性の評価のみでなく、検出実績や目標値の設定有無、検査方法の有無など、その他の要因も考慮する必要があるが、本検討ではモデルの評価によって推奨される格上げ・格下げの提案を行うことに焦点をあてた。格上げ基準では、検出と予測した農薬が実際に検出されることを重視し、適合率を指標として用いた。適合率が 100%および 80%となる基準をそれぞれ第 1 格上げ基準、第 2 格上げ基準とした。一方、格下げ基準では、実際に検出された農薬が格下げ対象に含まれないことを重視し、不検出農薬に着目した再現率を指標として用いた。再現率が 100%および 90%となる基準をそれぞれ第 1 格下げ基準、第 2 格下げ基準とした。

C. 結果及び考察

- 1) 農薬類や有機フッ素化合物の全国の水道での存在状況、発生源等の調査
 - a) 農薬の出荷量に関する調査（関東学院大学）

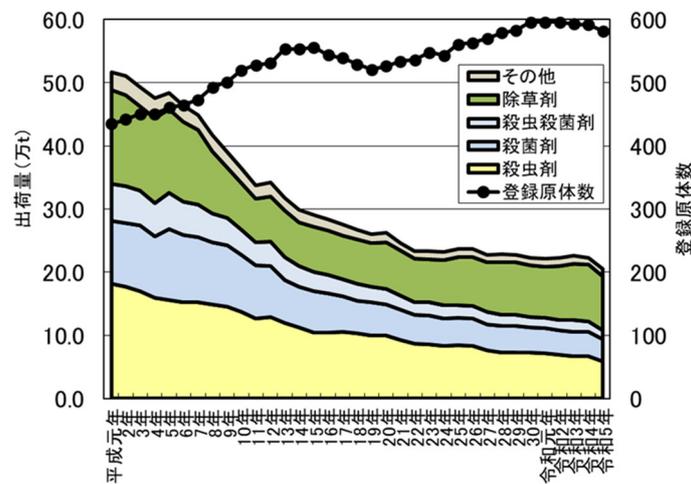


図 2 農薬製剤出荷量と登録原体数の推移

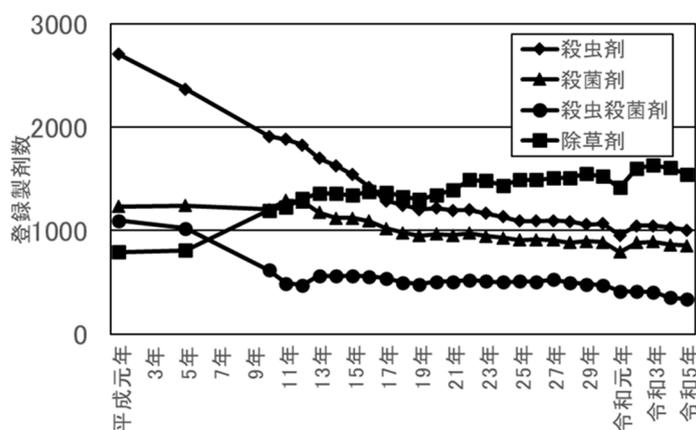


図 3 用途別登録農薬製剤数の推移

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。令和 5 農薬

年度（令和4年10月～令和5年9月）の農薬製剤出荷量は約20.8万tで昨年より約7%減少していた。用途別農薬製剤出荷量は殺虫剤が5.9万t、殺菌剤が3.5万t、殺虫殺菌剤が1.4万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72%、88%となっており、農薬出荷量は除草剤を除いては減少が顕著であった。登録農薬原体数は令和7年1月現在582種類であり、ここ数年大きな変化は認められなかった。

登録農薬原体数は令和5年2月現在582種類であった。図3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5年9月現在、殺虫剤が1007、殺菌剤が857、殺虫殺菌剤が342、除草剤が1546、それ以外が316で、合計は4068であり、いずれの農薬製剤も昨年同様これまでと比べて大きく減少していた。2020年以降新たに殺虫剤として殺虫剤が7種、除草剤が4種、殺菌剤が9種の化学物質が新たに農薬として登録されていた。2021年以降に23の農薬原体の登録が失効していた。特に今年度は、ベスロジン、メフェナセット、2,4-PA ナトリウム一水化物、2,4-PA エチル、MCPA エチル、アミトラズの対象農薬の登録が失効していた。2,4-PA と MCPA は他の塩類が引き続き登録されていることから監視が必要である。メフェナセットは出荷量も多く、これまでも水道水源において比較的高い頻度で検出されてきた農薬であることから、代替の農薬について精査する必要がある。

水道水源でこれまで監視の必要性が高く、対象農薬リスト掲載農薬に追加されたテフリトリオン、イプフェンカルバゾン、出荷量に加えADIが低い農薬が検出指標値（ Σ 値）に高い寄与を示していた。新しく登録された農薬の出荷量とADIの比をテフリトリオンとイプフェンカルバゾンと比較すると、フェンキノトリオンはイプフェンカルバゾンと同程度の数値となっていた。特に、フェンキノトリオンは東日本でも出荷量が多いことから、出荷量の多い地域では水道水源において監視の必要性が特に高い農薬原体であると考えられた。フェンキノトリオンはテフリトリオンと同様の作用機序を有する水稻適用の除草剤であり、塩素処理による分解することが予想されることから分解物の浄水処理過程における挙動も含めて評価が必要と考えられる。フェンキノトリオン以外では殺虫剤であるシアントラニプロールと殺菌剤であるシメコナゾールのADIが小さく、水道水源における監視の必要性について検討の必要が高いと考えられた。ただし、出荷量の増加フェンキノトリオンほど増加していないことから監視の必要性はフェンキノトリオンほど高くないと推測された。

b) 全国水道事業体の農薬類調査結果のまとめ（関東学院大学、水道事業体、神奈川県衛生研究所）

表1～3に、それぞれ令和4～6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。

令和4年度の場合、原水では95種、浄水では26種の農薬類および分解物が検出された。令和5年度の場合、原水では68種、浄水では35種の農薬および分解物が検出された。令和6年度の場合、原水では83種、浄水では39種の農薬およびそれらの分解物が検出された。

用途別に見ると、いずれの年度も原水、浄水ともに除草剤が最も多かった。検出濃度について見ると、いずれの年度も原水ではプロモブチドが最も高い濃度で検出され、浄水では令和4～6年度でそれぞれベンタゾン、ブタクロール、ベンタゾンが最も高い濃度で検出された。

令和6年度についてさらに評価すると、個別農薬評価値が最も高かった農薬は、原水ではテフリトリオンが0.70、浄水ではイプフェンカルバゾンの0.04であった。 Σ 値の最大値は、原水では0.97、浄水では0.13であった。各農薬の個別農薬評価値を見ると、原水では、カルボフランが最も高い値を示し、テフリトリオン、フェンキノトリオン、イプフェンカルバゾン、キノクラミン（ACN）が0.10以上の比較的高い値を示した。浄水ではイプフェンカルバゾン、カルボフラン、ブタクロールが0.01以上の比較的高い値を示した。

表 1 令和 4 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	
検出農薬	118	95	26	
用途	除草剤	50	54	15
	殺虫剤	28	20	6
	殺菌剤	34	19	4
	分解物	5	2	1
分類	対象	67	58	18
	要検討	8	6	1
	その他	23	14	2
	除外	9	8	3
検出濃度 (µg/L)	ペンタゾン 13.73	プロモブチド 8.10	ペンタゾン 1.05	
個別農薬評価値	テフリルトリオン 2.60	テフリルトリオン 0.75	プロモブチド 0.03	
検出指標値	4.28	0.98	0.04	

表 2 令和 5 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	
検出農薬	72	68	35	
用途	除草剤	38	42	18
	殺虫剤	14	11	8
	殺菌剤	14	12	6
	分解物	3	3	2
分類	対象	42	41	21
	要検討	3	4	1
	その他	10	6	5
	除外	5	3	2
検出濃度 (µg/L)	ペンタゾン 9.93	プロモブチド 3.50	ブタクロール 1.20	
個別農薬評価値	テフリルトリオン 0.85	テフリルトリオン 0.65	クロロピクリン 0.10	
検出指標値	0.79	0.96	0.10	

表 3 令和 6 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	
検出農薬数	76	83	39	
用途	除草剤	43	44	17
	殺虫剤	15	19	6
	殺菌剤	18	14	9
	分解物	3	6	6
分類	対象	49	58	24
	要検討	4	3	0
	その他	13	5	5
	除外	4	2	2
最大検出濃度 (µg/L)	ペンタゾン 5.16	プロモブチド 4.70	ペンタゾン 0.97	
最大個別農薬評価値	テフリルトリオン 0.95	カルボフラン 0.70	イプフェンカルバゾン 0.04	
最大検出指標値	1.16	0.97	0.13	

テフリルトリオン、イプフェンカルバゾン、フェンキノトリオンの検出濃度を見たところ、フェンキノトリオンは調査を実施した事業者に限られるが、出荷が始まって 6 年目ではあるが過去に対象リストに加えられたテフリルトリオンとイプフェンカルバゾンと同程度もしくはそれ以上の濃度で検出されていた。このようにこれまで広く使われてきた農薬原体の登録が失効する一方、短い期間で急速に出荷量が増える農薬原体もあることから、新たに登録される農薬原体やそれらを含む農薬製剤の使用量の変化にも着目しながら、適切にモニタリング対象の農薬を選定し、水道水源における農薬類の農薬の実態を把握する必要があると考えられた。

c) 全国水道事業者における有機フッ素化合物の実態調査（水道事業者）

研究班参加事業体において、有機フッ素化合物のうち、PFOS、PFOAのみを測定しているところ、PFOS、PFOA、PFHxSを測定しているところが多かったが、いくつかの事業体では、さらに8、17あるいは19種の有機フッ素化合物を測定していた。原水や浄水の測定回数は2回以上で、それ以外には年4回、毎月のところ等があり、最も多いところは毎週測定していた。また、4事業体では水源調査も行っていた。原水、浄水でPFOS、PFOAの合計が50 ng/Lを超過しているところはなかった。水源ではPFOS、PFOAの合計が318 ng/Lのところがあった。PFOS、PFOA以外の有機フッ素化合物では、浄水でPFBAが最大14 ng/L、PFHxAが最大12 ng/Lのところがあった。水源ではPFHxSが最大150 ng/L、PFHxAが最大48 ng/L、PFBSが最大22.5 ng/Lのところがあった。

d) 有機フッ素化合物の発生源に関する調査（国立保健医療科学院）

2022年6月の調査では、PFBSは河川A、C、Dの上流で高濃度で検出された。河川Cが河川Aに合流する地点より下流ではPFBS濃度はやや小さかった。PFBS負荷量は河川Aの測点A9とA11が大きく、それに比べ河川Cの合流部（C9）の負荷量は10分の1以下であり、その下流ではA14からA17に至るまで負荷量に漸増傾向が見られた（図4）。河川HのPFBSは比較的低濃度（6 ng/L）であった。9月にPFBSの高負荷区間の絞り込みを行った。河川Aでの負荷量から、高負荷の2区間（A1～A8、A9～A10）が存在することが推定された（図4）。

河川Cと河川Dでは、それぞれC1とD2で高濃度のPFBS（それぞれ172、9243 ng/L）が検出されたため、上流側に高負荷区間（C1上流、D1～D2）があることが推定された。D2周辺には廃棄物埋立地があるため、特定には至っていないが発生源の可能性が考えられた。河川E、IはそれぞれPFBS濃度が最大で133、123 ng/Lであった。現地調査から、河川E、Iの高濃度PFBSはそれぞれ分岐元である河川C、Aに由来すると推定された。

12月に河川AのA8上流および河川Bについて高負荷区間の絞り込みを行った。河川AではA4とA7で負荷量が58、107 μg/s（それぞれ1.8、3.4 kg/y）と高かったことから、上流側に高負荷の2区間（A2～A4、A4～A7）が存在することが推定された（図4）。さらなる調査で、負荷量の増加は、河川Lの水（その水が混入した水路等を含む）が、これら2区間から河川Aに流入したためとわかった。河川Lの発生源は、付近の廃棄物が集積した地点であると推察された。

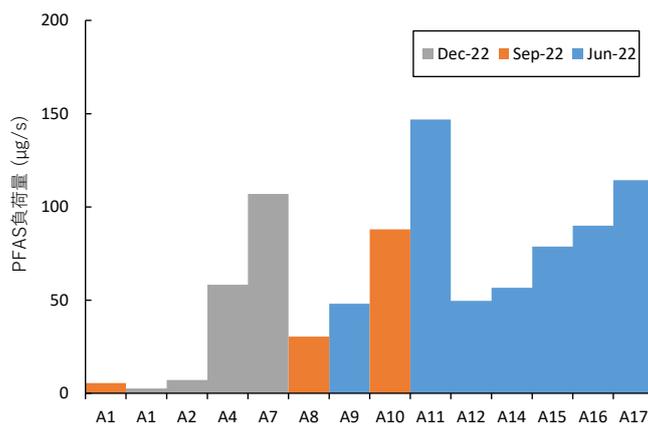


図4 A 浄水場の水源河川のPFBS負荷量

2) 農薬類や有機フッ素化合物の処理性や毒性の評価

a) 有機フッ素化合物の粒状活性炭による除去性調査（国立保健医療科学院）

①有機フッ素化合物の粒状活性炭による除去性の実態調査

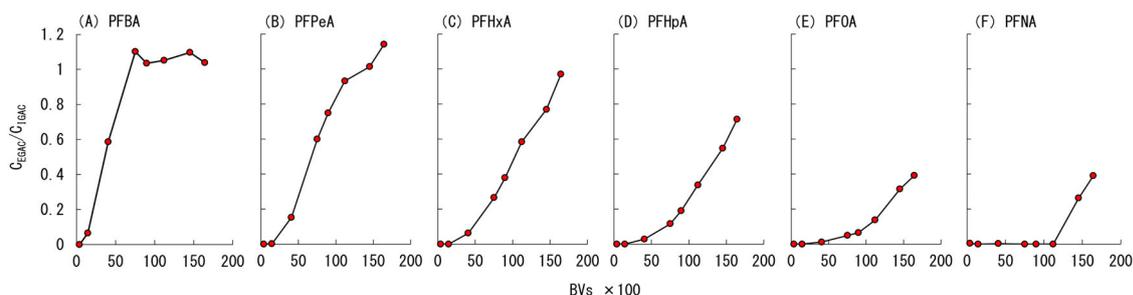


図5 A 浄水場のGAC池におけるPFCAの破過曲線 (C_{EGAC}/C_{IGAC}) (2024年6月~2025年1月). GAC池流出水のPFCA濃度の値をGAC池流入水の値で割ることで破過曲線を算出. パネルA: PFBA、パネルB: PFPeA、パネルC: PFHxA、パネルD: PFHpA、パネルE: PFOA、パネルF: PFNA.

破過曲線を図5に示す。流入水からは7種のカルボン酸類PFAS (PFCA; PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA)、3種のスルホン酸類PFAS (PFSA; PFBS、PFHxS、PFOS)が検出された。これらのうち流入水中での検出濃度が $<1\sim 3\text{ ng/L}$ であったPFDA、PFHxS、PFOSの3物質については流出水中では定量下限未満となった(2025年1月時点)。GAC運用開始から400 BV (BV: 活性炭池の容積の倍率で表される処理水量; 通水後5日時点)まではすべてのPFCAが定量下限値以下に除去されていた(図5)。その後、PFCAの残存率 (C_{EGAC}/C_{IGAC}) は徐々に増加し、その増加速度は鎖長が短く $\log D_{ow}$ が小さいほど大きかった。

短鎖PFCAであるPFBAは、早期(7500 BV)に飽和し C_{EGAC}/C_{IGAC} が1.0を超過した。さらにその後の期間についても、PFBAの C_{EGAC}/C_{IGAC} が1.0を超えていた。また、PFPeAについても15,000 BVで C_{EGAC}/C_{IGAC} が1.0を超過した。この結果はPFBAとPFPeAがGACから脱着したことを示している。その一方で、4種のPFCA (PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA) は2025年1月測定時点では飽和に至らなかった。

②RSSCT (迅速小型カラム試験) による粒状活性炭の有機フッ素化合物除去性調査

活性炭充填量のばらつきについて検討したところ、活性炭の充填層厚相当の乾燥重量を予め算出し、重量管理することで、再現性の高い活性炭層の作製が可能であることがわかった。次に、活性炭のカラムへの充填方法を検討した。上向流で試験を行う際には、活性炭に対し支持体を用いない場合、または支持体に石英ウールのみを用いた際にもその詰め方が悪い場合には、活性炭層内を通過する一部の水流が速くなり破過の開始が早まった。流入側の支持体として円形に抜いたガラス繊維ろ紙を用いることで水流の均一化が可能であることがわかった。

RSSCTにおける水質による結果の違いを検討するため流入水Aと地下水Bを用い実験を行った。活性炭にはGAC1を用い、活性炭層厚は1 cm、流速は4.0 mL/minとした。その結果、地下水Aの方が双方の試料で検出された全てのPFASで破過の開始が遅かった(図5.4のパネルA、B)。PFOAについてBV10 (10%破過に達するBV)を比較すると、地下水Bでは32,000であったのに対し流入水Aでは14000であった。これは地下水Bの方が、活性炭への吸着に関してPFASと競合する物質が少ないことによると考えられた。

GAC種の違いによるPFAS除去性比較のため2種のGACを用いて実験を行った。試料は流入水Aを用い、活性炭層厚1 cm、流速4.0 mL/minで行った。測定対象とした中で比較的親水性の高いPFBAやPFPeAについてはGAC1の破過の方が早く起こったが、PFHpAやPFOAに関してはGAC1の方が、破過開始が遅かった(図6のパネルA、C)。同じ石炭系でもGACによりPFAS除去特性は異なり、各物質の破過開始までのBV、破過の進み方に差があることが示された。

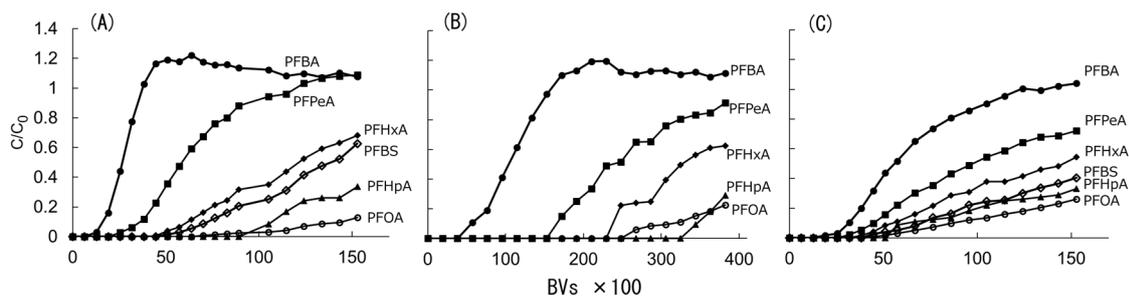


図 6 RSSCT による破過曲線 (C/C_0)。フラクションコレクター採取水の PFCA 濃度の値を試料水の各値で割ること破過曲線を算出。パネル A：流入水 A、GAC1 使用、パネル B：地下水 B、GAC1 使用、パネル C：流入水 A、GAC2 使用。

b) 代謝を考慮したコリンエステラーゼ活性阻害試験の構築とそれを用いた有機リン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（北海道大学）

①ジメトエートについて（代謝なし）

ジメトエートは塩素と速やかに反応して 30 分後には消失し、一部はオキソン体へと変化された。一方で、原体のオキソン体への変換率は最大で 10%程度で他の有機リン系農薬より小さかった。次に、塩素処理試料の ChE 活性阻害性（代謝なし）を調べたところ、いずれの試料も毒性を誘発しなかった。したがって、代謝を考慮しない場合、オキソン体を含むジメトエートの塩素処理生成物は、対象農薬に組み込む必要はないと判断された。

②ジメトエートについて（代謝あり）

代謝を考慮した ChE 活性阻害性試験により塩素処理試料の毒性を調べたところ、いずれの試料も毒性を誘発しなかった。すなわち、代謝を考慮した場合でも、オキソン体を含むジメトエートの塩素処理生成物は、対象農薬に組み込む必要はないと判断された。

③フェントエートについて（代謝なし）

表 4 オキソン体の毒性の比較（代謝なし）

	IC ₅₀ , μM
ピリダフェンチオンオキソン	0.0059
フェントエートオキソン	0.0074
マラチオンオキソン	0.024
ダイアジノンオキソン	0.075
メチダチオンオキソン	0.084
ジメトエートオキソン	14

フェントエートの塩素処理試料の ChE 活性阻害性（代謝なし）を調べたところ、塩素処理前には誘発されなかった ChE 活性阻害性が、塩素添加後に大きく誘発され、塩素処理時間とともに減少することが分かった。すなわち、フェントエートと塩素の反応により生成された分解物の中に、ChE 活性阻害性を有するものが存在することが分かった。

どの物質が ChE 活性阻害性を有するのかを評価するため、ChE 活性阻害性が最も大きかった塩素処理時間 5 分の試料を LC により分画し、得られた各画分を ChE 活性阻害試験（代謝なし）に供した。その結果、LC 保持時間 8~12 分の画分では、塩素処理試料がコントロールより有意に大きかった ($p = 0.01$)。

この LC 保持時間 8~12 分の画分をポジティブイオンモードにて LC/MS 分析したところ、フェントエートのオキソン体と推測された。次に、合成したフェントエートオキソン（林純薬）を測定したところ、塩素処理試料中で確認されていたフェントエートオキソンと推定していたピークと、保持時間と MS/MS スペクトルが一致した（図なし）。

一方、フェントエートオキシソンの毒性を ChE 活性阻害試験（代謝なし）で調べたところ、ChE 活性阻害性を有することが明らかとなった。また、フェントエートオキシソンの ChE 活性阻害性を検討したところ、既に測定対象リストに組み込まれているマラチオン、ダイアジノン、メチダチオンのオキソン体に比べて高かった（表 4）。

④フェントエートについて（代謝あり）

フェントエートについて、代謝を考慮した ChE 活性阻害性試験により塩素処理試料の毒性を調べたところ、いずれの試料も毒性を誘発しなかった。

⑤ジスルホトンについて（代謝なし）

ジスルホトンに塩素を添加したところ、0.25 h の接触でジスルホトンはほぼ消失したが、塩素処理試料からはジスルホトンオキソンは検出されなかった（図なし）。すなわち、塩素との反応により、ジスルホトンはオキソン体以外の物質へと変換されることが分かった。次に、ジスルホトンの塩素処理に伴う ChE 活性阻害性（代謝なし）の変動を調べたところ、塩素添加により 0.5 h までは毒性が大きく増加し、その後、緩やかに減少することが分かった。

塩素処理試料を LC/MS でスキャン分析したところ、いくつかのピークが検出され、塩素との反応により、ジスルホトンが様々な物質へと変換されたことが示唆された（図なし）。そこで、どの物質が ChE 活性阻害性を有するのかを評価するため、塩素処理時間 1 h の試料を LC により 1 分ごとに分画し、得られた 30 フラクションをそれぞれ ChE 活性阻害試験（代謝なし）に供した。その結果、フラクション#12, #13, #16, #17 が毒性を誘発することが分かった。塩素処理初期（≤1 h）では、フラクション#12 と#13 の毒性が支配的であるが、塩素処理時間が長くなるにつれてフラクション#16 と#17 の毒性が支配的になることが分かった。

精密質量分析の結果、フラクション#12 にて観察されたピーク A はジスルホトンオキソンスルホン、また、フラクション#13 にて観察されたピーク B はジスルホトンオキソンスルホキシドの 1 塩素置換体、フラクション#16 と#17 にて観察されたピーク C はジスルホトンオキソンスルホキシドの 2 塩素置換体である可能性が示唆された。

各塩素処理時間におけるフラクション#12 中のジスルホトンオキソンスルホン濃度を測定し（図なし）、その用量反応曲線から、その濃度のジスルホトンオキソンスルホンから誘発される毒性を算出したところ、それぞれのフラクションが誘発した毒性と概ね一致した（有意水準 5% で有意差なし）。

⑥ジスルホトン（代謝を考慮しない毒性（直接毒性））

LC/MS/MS を用い、合成したジスルホトンオキソンスルホン（新成化学）を測定したところ、塩素処理試料中で確認されていたジスルホトンオキソンスルホンと推定していたピークと、保持時間も MS/MS スペクトルも一致した。よって、昨年度の報告にて確認されたピークは、ジスルホトンオキソンスルホン由来であることが分かった。一方、ジスルホトンオキソンスルホンの直接毒性を ChE 活性阻害試験で調べたところ、用量依存的に毒性が増加することが分かった。すなわち、ジスルホトンオキソンスルホンは ChE 活性阻害性を有することが明らかとなった。

そこで、改めてジスルホトンの塩素処理実験を行い、経時的に採取したサンプルを LC 分画することにより、ジスルホトンオキソンスルホンが検出される画分の時系列サンプルを得た。これらのサンプルを毒性試験に供したところ、0.25 時間の塩素との接触により、直接毒性が大きく発現し、その後減少することが分かった（図 7、白）。この結果は、昨年度の報告と定性的に一致した。そこで、各画分に含まれるジスルホトンオキソンスルホン濃度と、その用量-反応曲線から、各画分に含まれるジスルホトンオキソンスルホンが誘発するであろう直接毒性を

算出したところ（図5、網掛け）、算出された直接毒性（計算値）は、各画分が誘発した直接毒性（実験値）と概ね一致した。すなわち、ジスルホトン塩素処理に伴い生成されたジスルホトンオキシンスルホンは直接毒性を誘発し、塩素処理試料が誘発した直接毒性に寄与していることが示された。

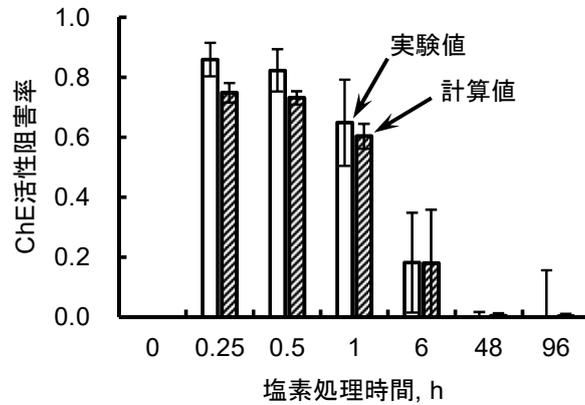


図7 ジスルホトンオキシンスルホンを含む画分の塩素処理に伴う毒性変動（白）とジスルホトンオキシンスルホン（網掛け）の寄与（代謝なし）

⑦ジスルホトン（代謝を考慮した毒性（間接毒性）

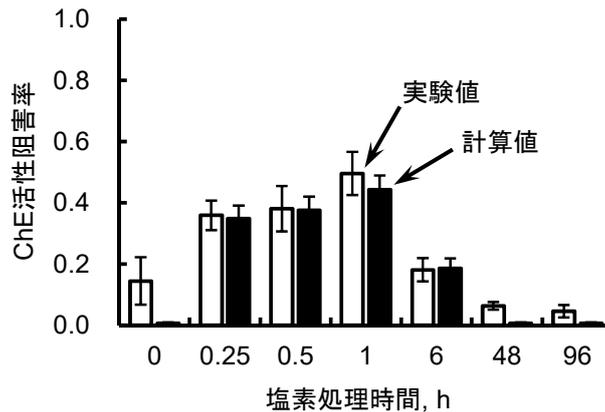


図8 ジスルホトンの塩素処理に伴う毒性変動（白）とジスルホトンオキシンスルホン（黒）の寄与（代謝あり）

代謝を考慮したChE活性阻害性試験によりジスルホトン塩素処理試料の間接毒性を調べたところ、いずれの塩素処理試料も毒性を誘発することが分かった（図8、白）。また、各塩素処理試料に含まれるジスルホトンオキシンスルホン濃度とジスルホトンオキシンスルホンの用量－反応曲線から、各試料に含まれるジスルホトンオキシンスルホンが誘発するであろう間接毒性を算出したところ（図8、黒）、算出された間接毒性（計算値）は、各画分が誘発した間接毒性（実験値）と概ね一致した。すなわち、ジスルホトンの塩素処理により生成されたジスルホトンオキシンスルホンのみで、ジスルホトン塩素処理試料の間接毒性を説明することができることが示された。

⑧ジスルホトン（低濃度塩素処理実験）

⑥、⑦における実験では、試料が誘発するChE活性阻害性を評価する目的があったため、初期ジスルホトン濃度も（86 μM = 24 mg/L）、添加塩素濃度（55 mg-Cl₂/L）も、実際の浄水処理で

想定される濃度と比べて、極めて大きい値であった（ChE 活性阻害性試験での毒性定量感度を確保するため）。そこで、実浄水処理で想定されるような低濃度でも、塩素処理によりジスルホトンオキソンスルホンに変換されるか否かを調べるため、初期ジスルホトン濃度を 4 $\mu\text{g/L}$ 、添加塩素濃度を 1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ といずれも低く設定して、再度塩素処理実験を行った。その結果、低濃度条件下でも、塩素処理により、ジスルホトンからジスルホトンオキソンスルホンが生成されることが確認され、0.5 時間の接触で、初期添加ジスルホトンの 62% がジスルホトンオキソンスルホンへと変換されることが分かった。低濃度条件下でも、塩素処理時間とともにジスルホトンオキソンスルホンは減少したが、24 時間後でも初期添加ジスルホトンの 30% が、72 時間後でも 15% がジスルホトンオキソンスルホンとして残存しており、水道水のような塩素共存下におけるジスルホトンオキソンスルホンの安定性が確認された。一方、0.25 時間というごく短時間の接触で、ジスルホトンスルホキシドと、ジスルホトンオキソンスルホキシドの生成が確認されたが、これらは 0.5 時間までにほぼ消失した。

⑨シアノホス（代謝を考慮しない毒性（直接毒性））

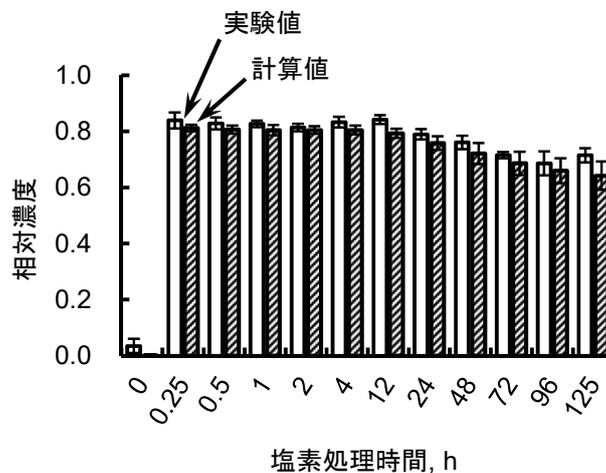


図9 シアノホスの塩素処理に伴う毒性変動（白）とオキソン体（網掛け）の寄与（代謝なし）

シアノホスを塩素処理したとこと、0.25 時間の接触でほぼ消失した。塩素処理試料を、LC/MS にてスキャン分析したところ、オキソン体と同じ m/z を持つピークが確認された。そこで、オキソン体の合成を依頼し（新成化学）、標準品を同様に分析したところ、得られたピークの LC 保持時間と MS/MS スペクトルが、塩素処理試料で検出されたピークと一致した。すなわち、塩素処理試料で検出されたピークは、オキソン体由来であることが示された。この標準品を用いて、塩素処理試料中のオキソン体を定量したところ、0.25 時間で最大濃度となり、その後緩やかに減少することが分かった。シアノホスのオキソン体への変換率は、最大で 95% であった。

次に、塩素処理試料の直接毒性を ChE 活性阻害試験により調べたところ、塩素添加前には誘発されなかった直接毒性が、塩素添加により発現されることが分かった（図 9、白）。すなわち、塩素処理により、シアノホスは直接毒性を誘発する物質へと変換されたと判断された。

一方、合成したオキソン体標準品に対して ChE 活性阻害試験を行ったところ、用量依存的に直接毒性が誘発されることが分かった。よって、塩素処理試料にて観察された直接毒性が、オキソン体由来である可能性が示唆された。そこで、各塩素処理試料に含まれるオキソン体濃度と、オキソン体の用量-反応曲線を用い、各塩素処理試料に含まれるオキソン体が誘発するであろう直接毒性を算出した。このようにして得られた計算値（図 10、網掛け）は、塩素処理試料にて観察された実験値（図 10、白）と概ね一致した。すなわち、塩素処理試料にて観察され

た直接毒性は、これらの試料中に含まれるオキソン体のみ由来するものであり、オキソン体以外の分解生成物は直接毒性を誘発しないことが示された。

⑩シアノホス（代謝を考慮した毒性（間接毒性））

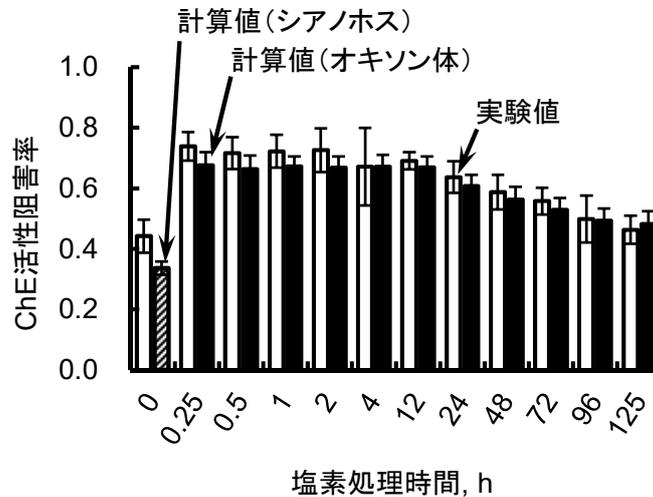


図 10 シアノホスの塩素処理に伴う毒性変動（白）とシアノホス（網掛け）とオキソン体（黒）の寄与（代謝あり）

塩素処理試料の間接毒性を代謝を考慮した ChE 活性阻害試験により調べたところ、塩素処理前の試料にて観察された毒性が、塩素添加により増加することが分かった（図 10、白）。一方、シアノホスとオキソン体の間接毒性を調べたところ、いずれも用量依存的に毒性を誘発することが分かった。よって、これらの物質が、塩素処理前と塩素処理試料の毒性に寄与している可能性が示唆された。

まず、塩素処理前試料のシアノホス濃度と、シアノホスの用量-反応曲線より、塩素処理前試料中に含まれるシアノホスが誘発するであろう間接毒性を算出したところ（図 10、網掛け）、塩素処理前試料が誘発した間接毒性（図 10、白、0h）と概ね一致した。すなわち、塩素処理前試料が誘発した間接毒性は、シアノホスのみで説明ができることが分かった。一方、塩素処理試料のオキソン体濃度と、オキソン体の用量-反応曲線より、塩素処理前試料中に含まれるオキソン体が誘発するであろう間接毒性を算出したところ（図 10、黒）、塩素処理試料が誘発した間接毒性（図 10、白、0.25~125h）と概ね一致した。すなわち、塩素処理試料が誘発した間接毒性は、オキソン体のみで説明ができ、オキソン体以外の分解生成物は間接毒性に寄与しないことが分かった。

3) 我が国の水道水質において対応の優先度の高い物質の提案

a) 対応の優先度の高い農薬類や有機フッ素化合物の提案（国立保健医療科学院、北海道大学、関東学院大学）

農薬類の出荷量の傾向、2022~2024 年度の農薬類の実態調査の結果から、フェンキノトリオンは監視の優先度の高い新規の農薬類として挙げられた。それ以外では、フェンキノトリオンほど高くないものの、殺虫剤であるシアントラニリプロールと殺菌剤であるシメコナゾールが優先度の高い農薬類として考えられた。

有機リン系農薬について、その毒性等の評価を踏まえ、測定すべき分解物として、ピリダフェンチオンオキソン、フェントエートオキソン、シアノホスオキソン、ジスルホトンオキソン

スルホンが挙げられた。

PFOS、PFOA 以外の有機フッ素化合物のうち、PFBS は他の有機フッ素化合物濃度が低い場合でも濃度が比較的高い場合が認められた。PFBS は、米国の水質基準の対象有機フッ素化合物の一つでもあり、監視が望ましい有機フッ素化合物の一つとして挙げられた。

b) 機械学習モデルを用いた測定を推奨する農薬類の選定と対象農薬リスト掲載農薬類の更新に関する検討（北海道大学）

表 5 地域別の測定推奨農薬数のまとめ

優先度		北海道	東北	関東	北陸	東海	近畿	中国	四国	九州	沖縄
A	対象	0	9	27	4	1	17	5	1	13	0
	要検討	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	追加	0	2	4	1	0	4	1	0	1	0
	小計	0	11	32	5	1	21	6	1	14	0
B	対象	1	13	20	8	6	20	12	1	17	0
	要検討	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0
	その他	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0
	追加	0	3	11	1	1	5	4	0	2	0
	小計	1	17	33	10	7	27	17	1	20	0
C	対象	2	10	6	8	4	8	7	2	9	0
	要検討	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0
	その他	0	0	3	1	0	3	0	0	1	0
	追加	0	2	5	2	1	7	1	0	4	0
	小計	2	12	16	11	6	18	8	2	14	0
合計	3	40	81	26	14	66	31	4	48	0	

注) 地域内の出荷量がゼロ、かつ、原体のみ測定の項目は除く

機械学習モデルでは検出可能性として 0~1 の間の予測確率値が出力される。この数値が大きいほど、検出可能性が高いとみなせることから、検出される可能性が高く、測定が推奨される農薬の選定には、この予測確率値を用いることとした。原水中に存在する農薬の見逃しを防ぐためには再現率を高めればよいが、再現率を高めるように閾値を調整することで擬陽性が増加する。擬陽性が増加することで、測定したとしても検出されない確度が低い農薬が多くなる。そのため、測定したら検出される確度が高いものを推奨する必要があると考え、適合率を用いて地域別に推奨する農薬を選定することとした。

高い適合率となるように予測確率値の閾値を設定した場合、地域によっては推奨すべき農薬がまったく選定されないことがある。そこで目標とする適合率を 80%、60%、50% の 3 段階に定めてランク分けし、検出可能性が高い順にランク A、ランク B およびランク C と称する。

2022 年度の農薬出荷量を用いて推定した地域別の測定推奨農薬の数量を表 5 に示す。各地域の測定推奨農薬数は関東が最大の 81 農薬であり、次いで近畿が 66 農薬であった。唯一、沖縄は適合率 50% 以上の範囲に該当する農薬がなく、測定推奨農薬がゼロとなった。2023 年度時点の農薬リストに含まれていない「追加農薬」のうち、フェンキノトリオン（5：東北、関東、近畿、中国、九州）、メソトリオン（3：東北、関東、近畿）、アバメクチン（2：関東、近畿）、トプラメゾン（関東）、トルピラレート（近畿）の 4 農薬が優先度 A と判定された。

格上げの対象として選定された農薬を表 6 に示す。第 1 格上げ基準で選択された農薬は 1 農薬（メソトリオン）であった。メソトリオンは 2010 年に登録された表流水への流出のおそれが高い水田用除草剤であり、評価値は 2022 年度に対象農薬類に格上げされたイプフェンカルバゾンの目標値 2 µg/L と同オーダーの 7.5 µg/L である。地域別リストで 5 つの地域で検出される可能性が高いと推定された水田用除草剤フェンキノトリオンは第 2 格上げ基準であるが、4 年間のすべての年度で検出可能性が高かった。また、メソトリオンやフェンキノトリオンと同様の

水田用除草剤であるランコトリオンナトリウム塩は、2019年に登録され、2021および2022年度で第2格上げ基準に該当しており、今後の出荷量の推移や検出実態について継続的な調査が必要である。

次に、格下げの対象として選定された農薬を表7に示す。第1格下げ基準で選択された農薬はゼロであった。第2格下げ基準では9農薬が選択された。モデルでは評価値や農薬出荷量、分解性が検出可能性の推定に大きな影響を与えることから、これらの特徴量の大小によって検出可能性が低いと評価されたものと考えられる。同表には格下げ対象とされた農薬の検討対象期間における検出実績も示している。6つの農薬において、水道統計では「検出有」とされているが、そのすべてが1つか2つの水道事業体で検出されたものであり、誤記入の可能性が否定できないため、確認が必要である。

表6 格上げ対象農薬

整理番号	原体名	用途	主な 使用先	ADI (mg/kg/day)	評価値 (µg/L)	登録年	格上げ基準（「-」は対象外）			
							2019	2020	2021	2022
要-004	エチプロール	殺虫剤	水田	0.005	10	2005	-	第2	第2	第2
要-005	クロロピクリン	殺虫剤	畑地	0.001	3	1948	第2	第2	第2	第2
他-061	ピメトロジン	殺虫剤	水田	0.013	30	1998	第2	-	-	-
他-069	フラメトビル	殺菌剤	水田	0.007	20	1996	-	第2	第2	-
追-030	オキサジアゾン	除草剤	水田	0.0036	9	2003	第2	第2	第2	第2
追-040	ジアフェンチウロン	殺虫剤	畑地	0.003	7.5	1997	第2	第2	第2	第2
追-105	テブフェンピラド	殺虫剤	畑地	0.0082	20.5	1993	第2	第2	第2	-
追-119	トブラメゾン	除草剤	畑地	0.003	7.5	2013	第2	第2	第2	第2
追-148	イミシアホス	殺虫剤	畑地	0.0005	1.3	2010	第2	第2	第2	第2
追-150	メソトリオン	除草剤	水田	0.003	7.5	2010	第2	第1	第2	第2
追-152	アバメクチン	殺虫剤	畑地	0.0006	1.5	2013	第2	第2	第2	第2
追-177	フェンキノトリオン	除草剤	水田	0.0016	4	2018	第2	第2	第2	第2
追-186	ランコトリオンナトリウム塩	除草剤	水田	0.001	2.5	2019	-	-	第2	第2

表7 格下げ対象農薬

選択 基準	整理番号	原体名	用途	ADI (mg/kg/day)	評価値 (µg/L)	登録年	失効年	地表水の検出実績	
								統計(19-22年)	分科会(19-23年)
第2	対-001	1,3-ジクロロプロベン (D-D)	土壌燻蒸	0.02	50	1950	022年(名張市)	無	
第2	対-032	キャブタン	除草剤	0.125	300	1953	020年(長野県)	無	
第2	対-039	クロロタロニル (TPN)	殺菌剤	0.018	50	1965	0無	無	
第2	対-060	チオファネートメチル	殺虫剤	0.08	300	1971	020年(東総広域)	無	
第2	対-067	トリフルラリン	殺虫剤	0.024	60	1966	0無	無	
第2	対-073	ピラゾリネート (ピラゾレート)	除草剤	0.002	20	1979	020-22年(五所川原市、常陸太田市)	無	
第2	対-097	ベンシクロン	殺虫剤	0.053	100	1985	019,20,22年(諫早市)	無	
第2	対-101	ペンディメタリン	殺菌剤	0.043	300	1981	019年(橋本市)	無	
第2	対-106	マラチオン (マラソン)	殺菌剤	0.02	700	1953	0無	無	

D. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Matsushita, T., Ando, D., Shirasaki, N., Chu, T. M., Ozaki, K., Matsui, Y. Chlorine-substituted transformation products generated during chlorination of the organophosphorus insecticide disulfoton induce anti-acetylcholine esterase activity. *Chemosphere*, 372, 144125, 2025.
- 2) Nakazawa, Y., Kosaka, K., Yoshida, N., Asami, M., Matsui, Y. Maximum desorption of perfluoroalkyl substances adsorbed on granular activated carbon used in full-scale drinking water treatment plants. *Water Research*, 254, 121396, 2024.
- 3) Nakazawa, Y., Kosaka, K., Yoshida, N., Asami, M., Matsui, Y. Long-term removal of perfluoroalkyl substances via activated carbon process for general advanced treatment purposes. *Water Research*, 2023, 245, 120559.
- 4) Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N. Screening priority pesticides for drinking water quality regulation and monitoring by machine learning: Analysis of factors affecting detectability. *Journal*

of Environmental Management, 326 (Part A), 116738, 2023.

5) 高橋秀樹, 玉井健司, 長谷川健太, 小坂浩司, 佐々木万紀子, 松井佳彦, 増田貴則. 水道統計を用いた農薬類の分類見直し後の水道事業の農薬類の測定計画と検出状況の解析. 水道協会雑誌, 1084, 2-13, 2025.

2. 図書

1) 小坂浩司. 浄水プロセスにおける PFAS の活性炭処理とその除去特性. PFAS の規制動向と対応技術. 技術情報協会, 260-269, 2024.

3. 解説・総説

1) 小坂浩司. 水道における化学物質に関する最近の話題. 保健医療科学, 72 (3), 203-211, 2023.

4. 学会発表

1) Nakazawa, Y., Kosaka, K., Yoshida, N., Asami, M., and Matsui, Y. Long-term changes in the removal of perfluoroalkyl substances by activated carbon processes. IWA World Water Congress & Exhibition, 2024.

2) Ando, D., Matsushita, T., Matsui, Y., Shirasaki, N. Evaluating toxicity of phenthoate during chlorination and identifying toxic transformation products generated by reaction with free chlorine. 9th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition 2023, 2023.

3) Nakazawa, Y., Kosaka, K., Asami, M., Matsui, Y. Desorption of perfluoroalkyl substances from granular activated carbon used at a full-scale drinking water treatment plant. 12th Congress of the Asia Pacific Initiative on Reproduction (ASPIRE 2023), 2023.

4) Matsushita, T., Takeuchi, T., Kikkawa, Y., Matsui, Y., Shirasaki, N. Development of metabolism-coupled cell-independent anti-acetylcholinesterase assay for evaluating change in toxicity of organophosphorus insecticides during chlorination. IWA World Water Congress, Copenhagen, 2022.

5) 郷義基, 松下拓, 白崎伸隆, 松井佳彦. 有機リン系農薬シアノホスの塩素処理に伴うコリンエステラーゼ活性阻害性の変動と毒性寄与物質の同定. 第 59 回日本水環境学会年会, 2025.

6) 小崎華怜, 松下拓, 白崎伸隆. 塩素処理とオゾン処理に伴うトリケトン系除草剤の毒性変動: HPPD 活性阻害試験の構築と適用. 第 59 回日本水環境学会年会, 2025.

7) 平田蒼太朗, 松下拓, 白崎伸隆, 松井佳彦. カーバメイト系農薬メソミルとチオジカルブの塩素処理に伴う毒性の変動に寄与する分解生成物の推定. 第 59 回日本水環境学会年会, 2025.

8) 宮本雅史, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理, 増田貴則. RSSCT (迅速小型カラム試験) による GAC 処理での PFAS 除去特性の検討. 第 59 回日本水環境学会年会, 2025.

9) 成田健太郎, 松井佳彦, 小坂浩司. 農薬の検出可能性に基づく対象農薬リスト掲載農薬類の見直しに関する提案. 令和 6 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 736-737, 2024.

10) 井筒祐一, 高田 歩, 中沢禎文, 小坂浩司, 浅見真理. 粒状活性炭処理による PFAS の除去性に及ぼす因子に関する文献調査. 令和 6 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演要旨集, 766-767, 2024.

11) 安藤大将, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. 毒性を誘発する農薬ジスルホトンの塩素処理生成物: LC を用いた分画と精密質量分析による推定. 第 58 回日本水環境学会年会, 342, 2024.

12) 平田蒼太朗, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. カーバメイト系農薬メソミルの塩素処理に伴う毒性の変動に寄与する分解生成物の推定. 第 58 回日本水環境学会年会, 2024.

13) 中沢禎文, 小坂浩司, 浅見真理, 松井佳彦. 有機フッ素化合物の粒状活性炭からの脱着速度と水質の影響. 第 58 回日本水環境学会年会講演集, 128, 2024.

14) 平田蒼太朗, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. 塩素処理に伴うカーバメイト系農薬メソミル

のコリンエステラーゼ活性阻害性の変動. 第 30 回衛生工学シンポジウム, 2023.

15) 中沢禎文, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理. ペルフルオロオクタン酸とペルフルオロオクタンスルホン酸の分岐鎖の分別定量による水道水源の調査. 第 60 回環境工学研究フォーラム講演集, 2023.

16) 中沢禎文, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理. 粒状活性炭処理における有機フッ素化合物の破過におよぼす水質の影響. 令和 5 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 336-337, 2023.

17) 中沢禎文, 小坂浩司, 吉田伸江, 浅見真理. 水源河川における有機フッ素化合物汚染とその発生源調査. 第 57 回日本水環境学会年会講演集, 169, 2023.

18) 安藤大将, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. コリンエステラーゼ活性阻害試験とカラム分画の組み合わせによる農薬フェントエートの毒性を誘発する塩素処理生成物の推定. 第 29 回衛生工学シンポジウム, 2022.

19) 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. 水道における有機リン系農薬由来の消毒副生成物の管理. 第 25 回日本水環境学会シンポジウム, 2022.

20) 小坂浩司, 吉田伸江, 中沢禎文, 浅見真理, 松井佳彦, 秋葉道宏. 浄水場での PFAS の粒状活性炭, 粉末活性炭による除去特性. 京都大学環境衛生工学研究会第 44 回シンポジウム, 環境衛生工学研究, 36 (3), 18-20, 2022.

E. 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

F. 参考文献

1) (一社) 日本植物防疫協会. 農薬要覧 2022~2024. 2022~2024.

2) 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>

3) 農林水産省. 農業資材審議会農薬分科会審議資料.

<https://www.maff.go.jp/j/council/sizai/index.html>

4) 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.

5) Matsushita, T., Kikkawa, Y., Omori, K., Matsui, Y., Shirasaki, N. 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, 2021.

6) Narita, K., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N. Screening priority pesticides for drinking water quality regulation and monitoring by machine learning: Analysis of factors affecting detectability. *Journal of Environmental Management*, 326, 116738, 2023.

7) (公社) 日本水道協会. 水道統計 (水質編) 平成 21~令和 3 年度. 東京, 2011~2023.

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

消毒副生成物に関する調査検討

研究分担者	越後信哉	京都大学大学院地球環境学堂
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	伊藤禎彦	京都大学大学院工学研究科
研究協力者	荘司浩史	茨城県企業局
	上野将太郎	北千葉広域水道企業団
	石田直洋	東京都水道局
	新井和也	川崎市上下水道局
	井澤琢磨	京都市上下水道局
	牟田島健司	奈良県水道局
	吉村誠司	大阪市水道局
	杉野 学	大阪広域水道企業団
	中村英靖	阪神水道企業団
	比嘉元紀	沖縄県企業局
	小牧裕佳子	静岡県立大学

要旨

臭化物イオン(Br⁻)濃度や有機物濃度が極端に高い水道原水について、凝集沈殿と粉末活性炭処理により、ブロモクロ酢酸(BCAA)とブロモジクロ酢酸(BDCAA)の目標値(案)付近、あるいはそれ未満に生成能(FP)基準で制御することができた。これは、実際の水道システムにおいても、BCAAとBDCAAが制御可能であることを示唆するものである。未規制副生成物の全国調査により、BCAA、BDCAAは目標値案の50%を超過している地点があることを示した。また、ジハロ酢酸(DHAA)を除き、トリハロメタン(THM)濃度と消毒副生成物グループの濃度には関連性が認められた。さらに、臭素化消毒副生成物濃度は、同じグループの塩素化消毒副生成物濃度とトリハロメタン濃度から予測可能であった。全国の表流水のBr⁻濃度の分布状況と地域的特性を明らかにした。また、Br⁻濃度が高濃度の地点では、これまで検出が確認されなかったトリブロモ酢酸(TBAA)の検出も確認された。個別の調査では、BDCAA酢酸の生成量は、Br⁻が高い地点では最大で目標値(案)の濃度であったことを確認した。地下水を原水とする全国の浄水場のBr⁻濃度は表流水を原水とする浄水場に比較して、中央値、最大値のいずれも高い値であった。Br⁻が高い原水のTHMFP、DHAAFP、トリハロ酢酸(THAA)FPは、TOCが低い表流水に比べて低い値であったが、BIFは高い値であった。前塩素処理がオゾン処理における臭素酸低減に効果があることを確認した。山間部の浄水場(膜処理)におけるPACl注入/停止を判断にはトリクロ酢酸(TCAA)FPと強い相関があるUV260が適していることを示した。事業所等人為由来のBr⁻が含臭素消毒副生成物の変動に影響する可能性を示した。*Aulacoseira granulata*存在下で塩素処理により生成する臭気物質1-hexen-3-one生成能は、対数増殖期中期から定常期中期までは約2 fg/cellであった。4-amino-3,5-dichlorophenol(DCAP)とその塩素処理物の細胞毒性を評価した。オゾン処理に関し、かび臭物質の残存率からHO[•]ct値を求め、臭素酸(BrO₃⁻)生成量とかび臭物質の処理性の関係を確認し、低水温期にはHO[•]が生成しにくく、オゾン注入率を上げてもBrO₃⁻が高濃度で生成する可能性は低いことを指摘した。

A. 研究目的

目標値（案）が示された臭素化ハロ酢酸（Br-HAA）（具体的にはブロモクロ酢酸（BCAA）およびブromoジクロ酢酸（BDCAA））を中心に、臭素化未規制消毒副生成物とその重要な因子である臭化物イオン（Br⁻、浄水処理対応困難物質）について、分析法、存在実態、臭素化基準消毒副生成物を含めた関連性評価、さらにはその制御手法について調査・検討する。臭素化消毒副生成物について、実態調査に基づき、高濃度での出現条件を整理し、各浄水処理フローに適した対処法について取りまとめる。あわせて、水質基準の改正に際して重要と考えられる消毒副生成物について、生成実態・特性、管理・低減策について調査を行った。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. Br-HAA の生成特性と制御およびその前駆体の存在実態

1.1 極端な原水条件での Br-HAA の生成特性とその制御 (京都大学)

Br濃度とDOCが異なる複数の水道原水の塩素処理後のハロ酢酸生成能（HAAFP）の比較をし、それぞれの試料の浄水処理単位操作後のHAAFPの変化を調査した。また、その結果を踏まえ、Br濃度、DOCの違いによるBr-HAAFPへの生成特性を把握し、Br-HAAの制御可能性を検討した。

1.2 BrおよびBr-HAAの実態に関する調査 (国立保健医療科学院)

対象消毒副生成物をトリハロメタン（THM）、HAA（モノハロ酢酸（MHAA）、ジハロ酢酸（DHAA）、トリハロ酢酸（THAA））、ハロアセトニトリル（DHAN）、ハロアルデヒド（THAL）の20種とし、全国の21浄水場における実態調査と副生成物間の関連性を調査した。さらに表流水を原水とする86浄水場原水中のBr⁻の全国調査と関連性評価、Br-HAAの高濃度地域の調査を行った。加えて、地下水を原水とする全国の66浄水場の原水中のBr⁻や関連項目を測定した。また、一部の試料について、THMとHAAのFPを評価した。

1.3 Br-HAA 及びハロアセトニトリル類（HAN）の生成能調査(北千葉広域水道企業団)

Br-HAAのうち、BCAA及びBDCAAについては、目標値の検討が進められている。過去に深井戸を取水している浄水場原水で消毒副生成物FPの評価を実施した結果、Br⁻が高い地点で目標値（案）を超過する結果が得られた。本調査では、昨年度調査を実施した地点を対象に消毒副生成物生成能に関する調査を行った。

2. 消毒副生成物のモニタリングと制御

2.1 高水温期における前塩素注入の消毒副生成物への影響(大阪広域水道企業団)

大阪広域水道企業団企業団では、オゾン、粒状活性炭（GAC）による高度浄水処理を行っているが、2018年度からGAC処理水の濁度上昇の抑制のために原水に低注入率で塩素注入（前塩素注入）を行っている。また、令和4年度からは処理工程水の微生物の繁殖抑制を目的として高水温期を中心に前塩素注入を強化している。この影響により、前塩素注入を実施していない期間と比べて浄水場浄水の総THM類の濃度が高くなっている（最大で0.025 mg/L 検出：水質基準の25%程度）¹⁾。濃度が高くなる高水温期（7～9月）における消毒副生成物の検出濃度への前塩素注入率及び原水水質の影響について、これまでの定期試験で測定した水質データ等を用いて解析を行った。

2.2 山間浄水場における消毒副生成物の対策事例 (京都市)

京都市の山間部には小規模な浄水場が18ヶ所あり、その水源数は37ヶ所である。水源の多くは深層地下水または浅層地下水であるが、表流水あるいは伏流水を利用している浄水場が6ヶ所ある。これらのうち一部の浄水場において、夏期に消毒副生成物が高く検出されることが課題であった。これまでの調査でポリ塩化アルミニウム（PACl）を注入することで対応が可能となったため、昨年度から実施設でPAClの注入を開始した。既報でも報告している

が、特に問題となっていたのは黒田浄水場の HAA であり、中でもとりわけトリクロロ酢酸 (TCAA) の濃度が高く、過去の最大値では給水で TCAA が基準の 80% で検出された。本調査では、原水での PACl 注入を開始する目安について検討した。

2.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査 (奈良県水道局)

吉野川の取水口で採取した原水において、時折 Br⁻の増大が見られ、また、御所浄水場から送水している C 市受水地においてブロモホルム (BF) が検出されたため調査を行った。

3. 消毒操作による臭気物質の生成に関する調査

3.1 珪藻類由来の樹脂臭に関する調査 (川崎市上下水道局)

相模湖を水源とする長沢浄水場では、2016 年以降、配水池水から樹脂臭、金属臭、ゴムの焼けた臭いに関する苦情が発生するようになった。この臭気の原因物質の一部は、2019 年に導入したにおい嗅ぎ GCMS により、特定の珪藻類から発生する樹脂臭物質 1-hexen-3-one を推定することができた。これまでの調査から樹脂臭を発生させる珪藻類は複数種あることが分かってきており、長沢浄水場原水の生物を単離培養し、調査をおこなっている。

生物の増殖動態には、指数関数的に増殖する対数増殖期、増殖が停滞する定常期、生物が減少していく死滅期があることが知られている。もし、定常期よりも対数増殖期において生成能が高値を示すのであれば、より早期の臭気対策が必要になることが考えられる。そこで、単離培養した珪藻類を用いて、増殖動態 (対数増殖期から定常期まで) と 1-hexen-3-one 生成能との関係について調査した。また、珪藻類が有する光合成色素の吸収波長における吸光度が生物数の推定に利用可能かについても調査した。

4. 消毒副生成物の毒性に関する検討

4.1 DCAP 塩素処理物の細胞毒性評価 (静岡県立大学)

2,6-Dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ) は芳香族アミン類からの生成率が高いと報告されている。*p*-芳香族アミン類から DCBQ が生成する場合、2,6-dichloroquinone-4-chloroimide (DCQC) が中間体となる経路が提唱されてきた²⁾。しかし、新たに 4-amino-3,5-dichlorophenol (DCAP) を中間体とする生成経路が明らかとなってきた。そこで、DCAP を塩素処理した生成物について、細胞毒性評価を行った。

5. オゾン処理に関する調査

5.1 オゾン・ラジカルの運用に関する調査 (阪神水道企業団)

阪神水道企業団では、かび臭対策としてオゾン注入率を上げたが、効果は限定的であり、臭素酸 (BrO₃⁻) の生成も懸念された。本調査では、オゾン及びヒドロキシルラジカル (HO・) がかび臭物質の除去や BrO₃⁻の生成に与える影響を調査し、適切なオゾン注入率を検討した。

B. 研究方法

1. Br-HAA の生成特性と制御およびその前駆体の存在実態

1.1 極端な原水条件での Br-HAA の生成特性とその制御

琵琶湖南湖水(以下琵琶湖水)、A 浄水場原水(以下 A 原水)、C 浄水場原水(以下 C 原水)の 3 種の試料を用いた。これら 3 種の試料の採水日、DOC、Br⁻、pH、濁度を表 1 に示す。A 原水は Br⁻濃度が 320 μg/L と高く、C 原水は DOC が 4.6 mg/L と高い。なお、琵琶湖水を採水した時期はラフィド藻が繁殖していた時期と重なったため、通常時よりも DOC が高かった。また琵琶湖水において、Br⁻濃度が 0、100、200、500 μg/L 増加するように臭化カリウムを加えた試料も調製し、処理実験および HAAFP 試験に供した。

表 1 対象試料の水質

	琵琶湖水	A 原水	C 原水
採水日	2024/11/22	2024/9/20	2024/9/12
DOC (mg/L)	1.5	2	4.6
Br ⁻ (μg/L)	21	320	130
pH	6.8-7.3	7.1-7.4	7.2-7.4
濁度	9.2	6.8	13

本実験では凝集沈殿処理および粉末活性炭処理と凝集沈殿処理の連続処理を行った。また処理後にフィルターカートリッジによるろ過を行い、ろ過前後の2通りの試料を用意した。

凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを (PACl) 使用した。PACl を超純水で溶かした水溶液 (0.6044 g Al₂O₃/L) を琵琶湖水には 10 mg Al₂O₃/L, A 原水には 10, 30 mg Al₂O₃/L, C 原水には 10, 50 mg Al₂O₃/L となるようにそれぞれ添加した。これらの値は実際の A, C 浄水場での添加量 30, 50 mg Al₂O₃/L をもとに添加量を決定した。凝集剤添加後、ジャーテスターで急速攪拌(150 rpm, 5 分), 連続して緩速攪拌(40 rpm, 30 分)を行い、30 分以上静置した。粉末活性炭注入量は 10, 50 mg/L とした。添加後ジャーテスターで 50 rpm, 1 時間室温で接触させた。

HAAFP 試験では、塩素注入率を約 24 時間後の残留遊離塩素が 1-2 mgCl₂/L となるようにし、約 24 時間後にアスコルビン酸ナトリウムで反応を停止した。Br⁻濃度および HAA 濃度は、LC-MS/MS(4000QTRAP, Sciex)によった。

1.2 Br⁻および Br-HAA の実態に関する調査

Br-HAA を含む未規制副生成物の調査回数と時期は、4 回 (2021 年 10 月, 2022 年 1, 4, 7 月) とした。2022 年 7 月の調査では、1 浄水場は 2022 年 8 月に調査を行った。対象とした検水は 21 浄水場の給水栓水で、表流水を原水とする急速ろ過方式としている。このうち 3 浄水場は高度処理 (粒状活性炭処理, オゾン/粒状活性炭処理) を導入している。また、1 浄水場は、HAA のみ調査を行った。

次に、全国の 86 浄水場原水中の Br⁻の全国調査を行った。対象試料：原水 (表流水) で、対象物質は Br⁻, 塩化物イオン (Cl⁻) とした。調査は 2023 年 7 月に実施し、LC-MS/MS (Br⁻), IC (Cl⁻) にて分析を行った。

また、上述の 21 浄水場の消毒副生成物の実態調査を行い、その結果から BCAA と BDCAA は、THM と塩素化ハロ酢酸の結果を用いて、以下の式で予測できることを示した。この式と 2020 年度版の水道統計に記載されている給水栓水の各調査地点のクロロホルム (CF), ブロモジクロロメタン (BDCM), ジクロロ酢酸 (DCAA), TCAA の最高値を用いて、全国の水道における給水栓水中の BCAA と BDCAA の最高値の予測値に該当する施設数の分布を推計した。ただし、調査地点によっては、各消毒副生成物を調査した日が異なる可能性もあるが、同一日であると仮定している。CF が定量下限値未満であった調査地点を除いた 5617 地点中、BCAA, BDCAA それぞれ 37.6%, 57.4%の地点が目標値案の 10%以上であることが推測された。3.2%にあたる 176 地点で BCAA, BDCAA の少なくとも片方が目標値案の 50%以上と推測された。

$$[BCAA]=a1[DCAA]*[BDCM]/[CF]+b1 \quad [BDCAA]=a2[TCAA]*[BDCM]/[CF]+b2$$

これらの式を基に BCAA あるいは BDCAA 濃度が高いと推測された浄水施設のうち、施設能力が比較的大きい施設、あるいは原水の Br⁻濃度が高いと推測された浄水施設のうち、施設能力が比較的大きい 14 施設の給水栓水について、THM, HAA 濃度の調査を行った(2023 年 7 月実施)。

最後に、2024 年 7~8 月に、全国 47 都道府県の地下水を原水とする 66 浄水場の 127 の原水を採取し、Br⁻を測定した。複数の井戸から取水している浄水場で、集合水の採取が困難な場合、

各井戸から採取した。Brが高かった6浄水場(A～E浄水場)について、THMとHAAのFP試験を、反応時間が24h、24h後の遊離塩素が1～2mg Cl₂/L、pHが7、水温が20°Cの条件で行った。THMsはPT-GC-MSにより、HAAとBrはLC-MS/MSにより測定した(定量下限値:いずれも1µg/L)。

1.3 Br-HAA及びHANの生成能調査

対象としたA浄水場は、地下水を水源とした給水能力16,600m³/日の浄水場である。深井戸(計2本、深さ170m)より取水し、浄水処理後、企業団受水と混合し市内へ配水している。調査地点は、①2号井、②3号井、③ろ過水、④配水池の4地点である。調査は、2024年7月から10月まで月1～2回程度、計5回行った。調査期間中の前塩素注入率は、約22mg/L(塩素要求量2号井で16mg/L、3号井で18mg/L)でほぼ一定であった。残留塩素濃度は、ろ過水では2.0mg/L以上であったが、配水では0.7mg/L程度で推移していた。

2. 消毒副生成物のモニタリングと制御

2.1 高水温期における前塩素注入の消毒副生成物への影響 (大阪広域水道企業団)

村野浄水場における12年間(2013年度～2024年度)の結果を用いた。平面系と階層系の2系統の浄水場浄水が第1送水ポンプ所(1P)と第2送水ポンプ所(2P)から送水される。前塩素注入を実施した期間は着水井と急速攪拌池の間で次亜塩素酸ナトリウムを注入している。

2.2 山間浄水場における消毒副生成物の対策事例

2022年11月～2024年11月の期間において、黒田浄水場の給水については消毒副生成物濃度を、原水については消毒副生成物生成能、色度、濁度、UV260を分析し、PAClの注入効果及びPACl注入の目安になる指標の検討を行った。黒田浄水場においては2024年3月～10月の間、PAClを注入していた。

2.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査

原水のBrの変動とC市受水地の臭素化THM(Br-THM)の相関について調査した。

3. 消毒操作による臭気物質の生成に関する調査

3.1 珪藻類由来の樹脂臭に関する調査

原水から*Aulacoseira granulata*を単離し、CSi培地を用いて明暗条件で培養した。培養液を適量分取し、位相差顕微鏡を用いて細胞数を計数するとともに、多くの藻類が有しているクロロフィルaの吸収波長680nmの吸光度を測定し、細胞数と吸光度との相関性を調べた。

分取した培養液は、遠心分離し、上澄みを捨てて超純水で培養液を置換した。この置換操作は、3回おこなった。なお、置換操作により1～2割程度の生物のロスがあるため、再度、細胞数を計数し、1-hexen-3-one生成能の算出に用いた。置換操作後、超音波破碎し、孔径0.45µmのPVDFでろ過した。この試料に次亜塩素酸ナトリウムが3mgCl/Lとなるように添加し、1-hexen-3-oneをPT-GCMSにより測定し、1細胞あたりの1-hexen-3-one生成能を算出した。

4. 消毒副生成物の毒性に関する検討

4.1 DCAP塩素処理物の細胞毒性評価

細胞毒性評価はPlewaらの方法³⁾を参考にした。Chinese hamster ovary (CHO)細胞K-1株は理研セルバンクから購入した。10%のウシ胎児血清(Hyclone)および1%ペニシリン・ストレプトマイシン溶液(Wako)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/100µL/wellとなるように96-well plate(Corning #353072)に添加した。4-amino-3,5-dichlorophenol(DCAP)をdimethylsulfoxide(DMSO)に溶解し、250mMストックを作製した。培養培地にて希釈し、100µL/wellを96-well plateに添加した。96-well plate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を配置

した。揮発と well 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 well をカバーした後、ロッカー式シェーカーで 96-well plate 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-well plate を 5% CO₂, 37°C の環境で 72 時間インキュベートした。

DCAP 塩素処理物の毒性を評価するため、国立保健医療科学院にて DCAP を緩衝液中にて 2 mg/L で調製し、全量 1 L で塩素処理なし、5 段階の塩素注入率 ([HOCl]/[DCAP] = 1, 2, 4, 8, 20) にて 20°C, 1 時間、褐色ねじ口瓶で塩素処理を行った。その後、塩素中和処理は行わず、固相抽出、乾固したものを静岡県立大学にて受け取り、-20°C で保管した。この固相抽出サンプルに 2 mg DCAP 相当が含まれると想定し、250 mM DCAP に相当する濃度となるよう DMSO で溶解し、Phosphate buffered saline (PBS) を入れ完全に溶解した。PBS ストックは -80°C で保存した。培養培地で順次希釈し、上記単物質と同様、100 µL ずつ 96-well plate に添加した。

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。値は平均値 + 標準誤差で示した。

5 オゾン処理に関する調査

5.1 オゾン・ラジカルの運用に関する調査

オゾンは水中で分解して HO・を生成するが、非常に不安定であるため、直接測定することは困難である。*p*-クロロ安息香酸 (*p*-CBA) は、HO・のみと反応し、オゾンとはほとんど反応しないことから、回分実験による *p*-CBA の濃度変化から HO・の暴露量 (ct 値) を推定することが可能である。また、HO・ct 値とオゾン ct 値の比である *Rct* を指標として処理性の評価を試みた。

C. 結果及び考察

1. Br-HAA の生成特性と制御およびその前駆体の存在実態

1.1 極端な原水条件での Br-HAA の生成特性とその制御

クロロ酢酸 (CAA) はすべてのサンプルで定量下限値 (3 µg/L) 未満であり、ブロモ酢酸 (BAA) は一部のサンプルのみ定量下限値 (1 µg/L) を上回ったが、検出濃度は定量下限値付近の低濃度のみであったため、DHAAFP および THAAFP の結果のみを示す。

琵琶湖水に添加した Br 濃度が DHAA, THAAFP に及ぼす影響を図 1 に示す。想定どおり DHAA, THAA とともに Br 濃度の増加につれて含臭素 HAAFP は増加し、塩素のみを含む HAA の FP は減少した。また、DHAA および THAA とともに質量濃度換算での総 FP は増加したが、モル濃度では総濃度は変化しなかった。目標値案が提示された BCAA と BDCAA については、前者は Br-100 µg/L 添加で、目標値案の 10 µg/L 近い値となったが、それ以上添加しても目標値の 10 µg/L をわずかに超える程度であった。一方、BDCAA は、無添加でも 10 µg/L を超え、100 µg/L 添加以降では、FP は 40 µg/L を上回った。これらの結果は、原水を直接塩素処理した場合には、一般的な TOC レベルかつ Br が比較的低濃度の場合でも目標値案の 10 µg/L を FP として超過することを示している。

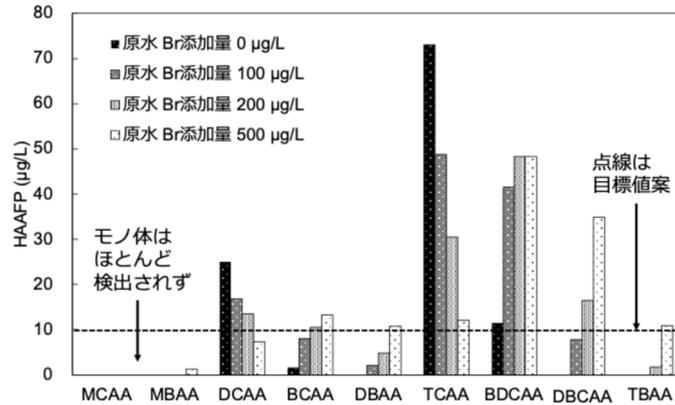


図1 琵琶湖水に Br⁻を添加した場合の HAAFP

次に琵琶湖水, A 原水, C 原水それぞれの HAAFP を図2 に示す。最も DOC が高い C 原水から最も高い DCAAFP および TCAAFP が確認された。また, 最も Br⁻ 濃度が高い A 原水から Br-HAA の DBAA (ジブromo酢酸) FP, DBCAA (ジブromoクロロ酢酸) FP, TBAAFP が最高値として確認された。しかし, DOC では A 原水(2.0 mg/L) > 琵琶湖水(1.5 mg/L)に対し, DCAAFP, TCAAFP は琵琶湖水 > A 原水であり, Br⁻ 濃度では A 原水(320 mg/L) > C 原水(130 mg/L)に対し, BCAA, BDCAAFP は C 原水 > A 原水であり, HAAFP の大小は DOC, Br⁻ 濃度どちらか一方に依存しているのではなく, それぞれが関係していることが確認された。また, A 原水から DBAA, DBCAA, TBAAFP が最高値で確認されたことから, 臭素化の度合いが高い HAA ほど, Br⁻ 濃度への依存が強まるということが分かった。

A 原水および C 原水において, 原水での HAAFP が 10 µg/L を超えた HAA のみを取り上げ, その物質の浄水処理前後の HAAFP を図3 に示す。図中の A 原水に粉炭 50 mg/L, PACl 30 mg Al₂O₃/L 添加しろ過した試料, C 原水に粉炭 50 mg/L, PACl 50 mg Al₂O₃/L 添加しろ過した試料の HAAFP は, どちらも A 原水, C 原水の HAAFP を最小にした浄水処理条件である。原水では基準値, 目標値案を大きく上回っていた場合でも, 粉末活性炭処理, 凝集沈殿処理およびろ過処理により DCAAFP, TCAAFP は基準値 (30 µg/L) の 3 分の 1 程度に抑え, BCAA, BDCAAFP も目標値案 (10 µg/L) 程度に制御できることが示された。

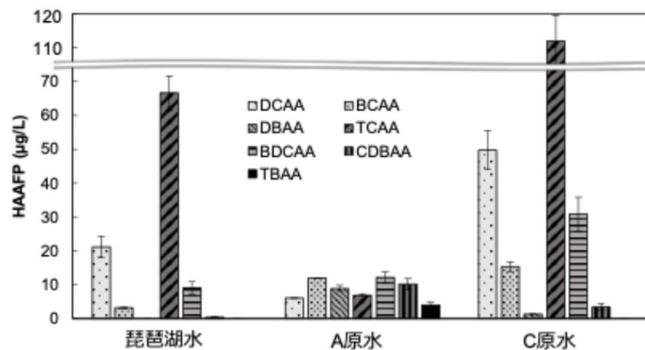


図2 各原水の HAAFP

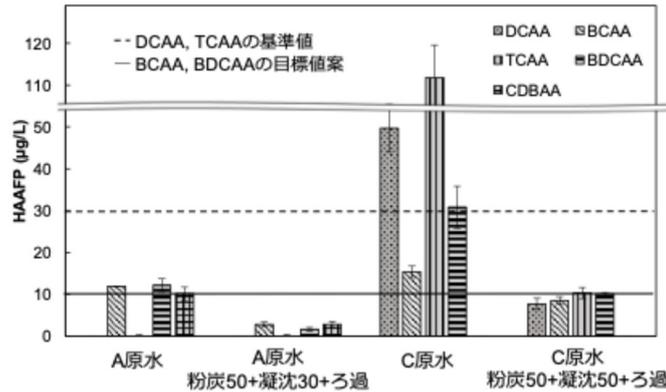


図3 原水 HAAFP と処理後 HAAFP の比較 (いくつかの注入条件のうち効果が高かった処理条件の FP を示している)

また、琵琶湖水原水および Br⁻ を添加した計 4 試料においても同様に、それぞれの試料で処理前水の HAAFP が 10µg/L を超えた物質の浄水処理前後の HAAFP を図 4 に示す。琵琶湖水に Br⁻ を添加した試料では A 原水や C 原水に比べて FP が高かった含臭素 HAAs もあり、また 500 µg Br/L を添加した試料の TBAAFP は 10 µg/L 以上生成されたが、処理後の含臭素 HAAFP は目標値案の 50% 値を十分に下回る結果となった。

図 5 にそれぞれの試料において原水での FP が定量下限値を上回った HAA を取り上げ、各 HAAFP の減少率が最大となった処理操作による各 HAAFP の除去効率を示した。C 原水で、処理によって FP がやや増加した DBAA および DBCAA は、ここでは制御率 0% として表記している。臭素を含まない DCAA や TCAA はすべての試料において 90% 近く制御できているのに対して、含んでいる臭素数が多い HAA ほど、除去効率が低下した。これは、臭素化反応が塩素化反応よりも速度論的に速いこと等によると考えられた。このことから、総じて Br-HAA の方が制御困難であることが指摘できる。

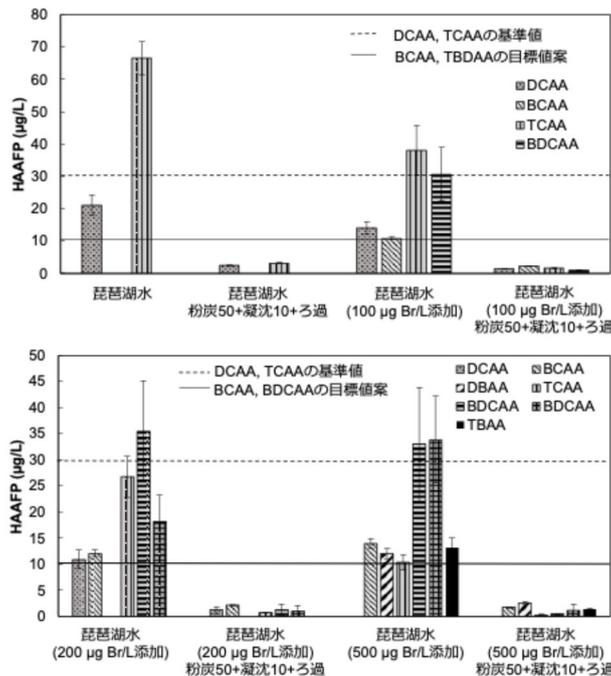


図4 琵琶湖水および Br⁻ を添加した琵琶湖水の処理前後における HAAFP の比較 (処理名の後の数値は凝集剤 (mg Al₂O₃/L) もしくは粉炭添加量 (mg/L) を示す。)

Br濃度やTOCが高い水道原水について、凝集沈殿と粉末活性炭処理により、BCAAとBDCAAの目標値付近、あるいはそれ未満にFP基準で制御することができた。これは、実際の水道システムにおいても、BCAAとBDCAAが制御可能であることを示唆するものである。ただし、本研の結果は、前塩素処理を行わないことを前提としていること、水温を室温としていること、に注意が必要である。

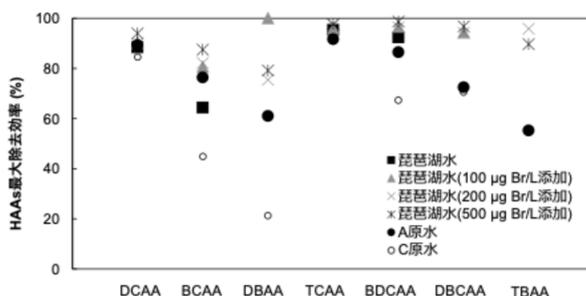


図5 浄水処理によるHAAs最大除去効率率の比較

1.2 BrおよびBr-HAAの実態に関する調査

それぞれ目標値(案)が示されたBCAAとBDCAAの調査結果を整理した。4回の調査で、21浄水場のうち、BCAAは20浄水場で、BDCAAは21浄水場で1回以上、目標値案の1/10以上である1.0 µg/L以上の濃度で検出された。また、各調査での検出率(1.0 µg/L以上)は、それぞれ62~95%, 86~100%であった。したがって、BCAAとBDCAAは、表流水を原水とする全国の水道水中に広く存在していることが示された。

目標値案の50%超で検出されたのは、BCAAでは2022年7月において2浄水場、BDCAAでは2021年10月と2022年7月において異なる1浄水場ずつであった。BCAAとBDCAAの両方が目標値案の50%超で検出された浄水場はなかった。

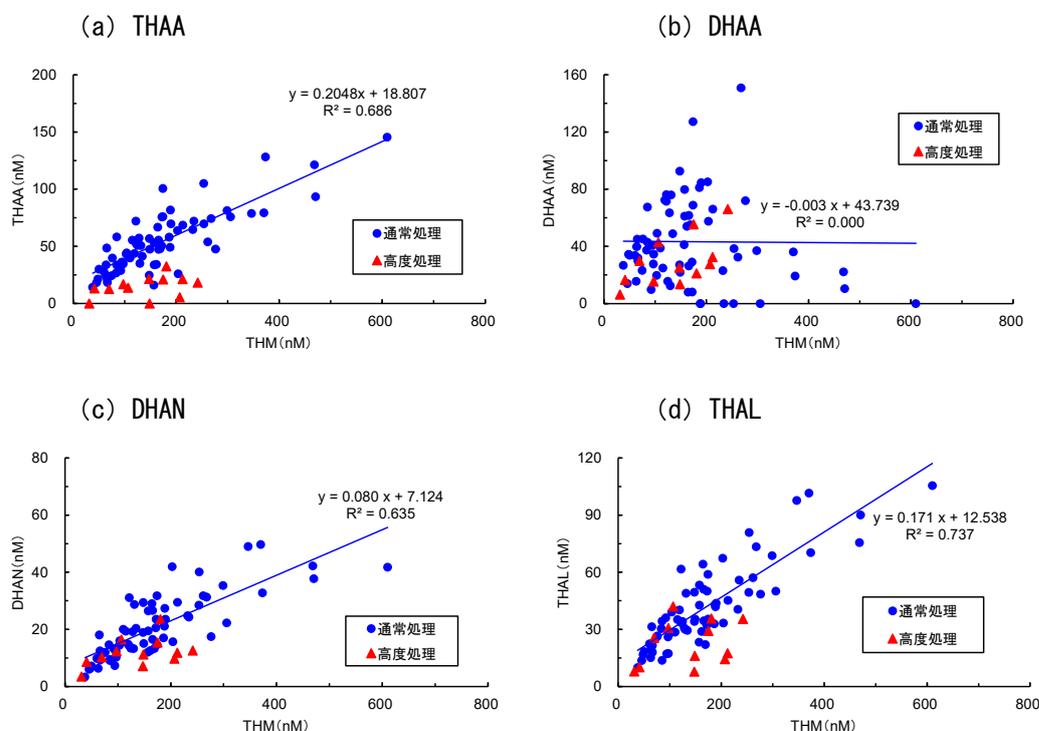


図6 THM濃度と他の消毒副生成物グループ濃度の関連性 ((a) THAA, (b) DHAA, (c), DHAN (d) THAL)

図 6 に、THM 濃度と他の消毒副生成物グループ濃度の関連性を示す。通常処理と高度処理で分けて解析した。DHAA を除き、THM 濃度と消毒副生成物グループの濃度は関連性が認められ、THM 濃度が高い場合に高いことが示された。一方、DHAA との関連性は認められず、THM 濃度が高い場合でも、DHAA が不検出あるいは濃度が低い浄水場もあった。すなわち、DHAA の傾向が他の消毒副生成物グループと異なっていた（配水システム内での分解が疑われる）。また、高度処理の結果は、通常処理と同様の場合もあったが、通常処理に比べて Y 軸のプロットが低い傾向にあった。特に、THAA で顕著であった。この結果から、高度処理では、THM より他の消毒副生成物グループ（あるいはその前駆物質）の除去性が高いと推測された。図 6 は、モル濃度で示しているが、重量濃度でも類似の傾向であった。

消毒副生成物のグループ内の臭素化体の割合を示す指標の一つに、Bromine incorporation factor (BIF) がある。式 (1)、(2) に、THM と DHAA の BIF の算出式を示す。他のトリハロ、ジハロ消毒副生成物の BIF は、これらの式と同様に算出することができる。

$$\text{THM の BIF} = ([\text{BDCM}] + 2[\text{DBCM}] + 3[\text{TBM}]) / ([\text{CF}] + [\text{BDCM}] + [\text{DBCM}] + [\text{BF}]) \quad (1)$$

$$\text{DHAA の BIF} = ([\text{BCAA}] + 2[\text{DBAA}]) / ([\text{DCAA}] + [\text{BCAA}] + [\text{DBAA}]) \quad (2)$$

[XXX] : モル濃度 (M)

THM の BIF と他の消毒副生成物グループの BIF の関連性と各消毒副生成物グループの BIF と原水の臭化物イオンの関連性を評価した結果、いずれの消毒副生成物グループの BIF も THM の BIF と関連性が認められた。THM 濃度との関連性が認められなかった DHAA でも関連していた。高度処理での結果は、通常処理の結果と類似の場合も多かったが、一部の浄水場ではプロットの位置が通常処理から離れていた。臭化物イオンと BIF についても関連性は認められたが、 R^2 は、THM の BIF との関連性より低かった。

THM を除いて、臭素化消毒副生成物を測定している浄水場は少ない。これまでの結果を踏まえ、臭素化消毒副生成物の濃度を塩素化消毒副生成物濃度と THM のデータから、重回帰分析により予測を試みた。通常処理と高度処理の浄水場の両方のデータを用いた。

表 4 に濃度を予測する消毒副生成物と予測に用いる変数の一覧を示す。ジハロ消毒副生成物である BCAA とブromクロロアセトニトリル(BCAN)では、それぞれ塩素化消毒副生成物である DCAA、ジクロロアセトニトリル (DCAN) の濃度と THM の BIF を用いた場合の決定係数が最も高かった。一方、トリハロ消毒副生成物である BDCAA とブromジクロロアセトアルデヒド (BDCAL) では、塩素化消毒副生成物濃度と BDCM/CF を用いた場合の決定係数が最も高かった。ただし、4 物質で、同一の指標を用いる場合、全体的に見ると BDCM/TCMの方が BIF よりも決定係数は高かった。図 7 に、BDCM/TCM を用いた場合の対象とした消毒副生成物の実測値と予測値の比較を示す。

これらの結果から、臭素化消毒副生成物濃度は、同じグループの塩素化消毒副生成物濃度と BDCM/TCM のデータから予測可能であることがわかった。

表 4 濃度を予測する臭素化消毒副生成物と予測に用いる変数

予測する臭素化消毒副生成物	予測に用いる変数 1	予測に用いる変数 2	決定係数
BCAA	DCAA	BDCM/CF	0.885
		BDCM/THM	0.670
		BIF	0.911
BDCAA	TCAA	BDCM/CF	0.749
		BDCM/THM	0.499
		BIF	0.742
BCAN	DCAN	BDCM/CF	0.743
		BDCM/THM	0.586
		BIF	0.802
BDCAL	CH	BDCM/CF	0.689
		BDCM/THM	0.521
		BIF	0.621

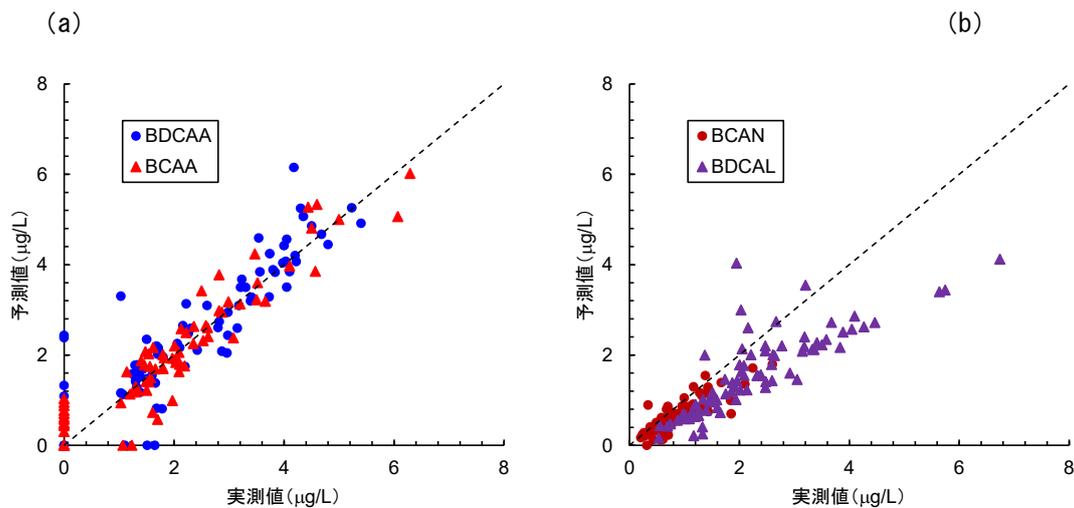


図 7 臭素化消毒副生成物濃度の実測値と予測値の比較 ((a) BDCAA と BCAA, (b) BCAN と BDCAL)

2023 年 7 月の Br⁻と Cl⁻の調査結果 (表流水), 図 8 に Br⁻の累積度数分布を示す。Br⁻は 2~343 µg/L の範囲, 中央値は 24 µg/L, 75%値は 37 µg/L, 90%値は 75 µg/L であった。Cl⁻は 0.6~82 mg/L の範囲, 中央値は 6.9 mg/L, 75%値は 11 mg/L であった。また, Br⁻は Cl⁻と関連性があることが示された。(図 9)

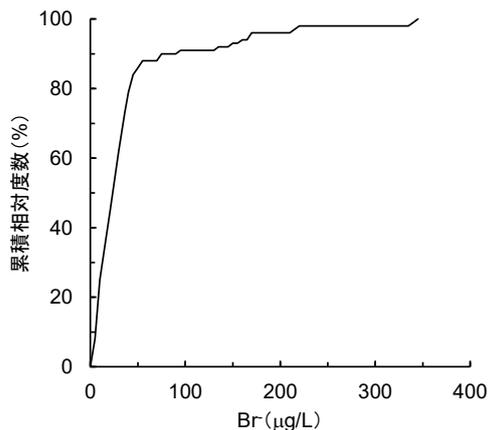


図8 原水中のBr⁻の累積相対度数分布

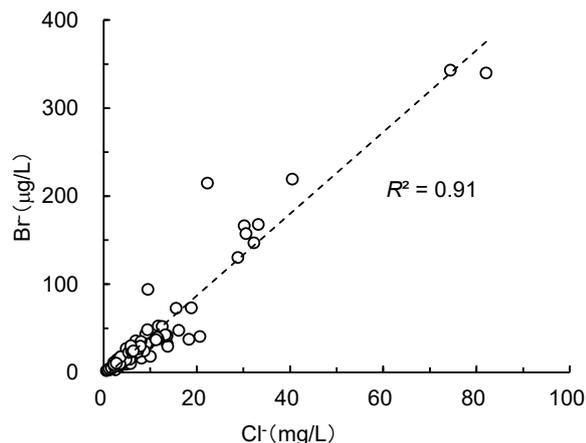


図9 原水中のCl⁻とBr⁻の関係

今回調査を行った86浄水場(100試料)のBr⁻とCl⁻のデータから得られた関係式と水道統計のCl⁻(2021年版)の最高値を用いて、Br⁻濃度の最高値に該当する施設数を推定した。全体の90%以上が90µg/L以下であると推定されたが、極端に高い地点があることも予測された。

次に、14施設におけるBr-HAAの実態について述べる。目標値案が示されているBCAA、BDCAAについて、2023年7月の調査で、14浄水場のうち、BCAAは14浄水場で、BDCAAは13浄水場で、目標値案の1/10以上である1.0µg/L以上の濃度で検出された。また、BDCAAは1浄水場で目標値案の10µg/Lが検出された。

目標値案の50%超で検出されたのは、BCAAでは3浄水場、BDCAAでは1浄水場であった。そのうちBCAAとBDCAAの両方が目標値案の50%超で検出されたのは1浄水場であった。BCAAとBDCAAの値が最も高かったところは利根川最下流域の地点であった。DBAAは14浄水場のうち、7浄水場で検出された。TBAAはほとんどの浄水場で検出されなかったが、Br⁻濃度が高かった2浄水場から検出された。

14浄水場の給水栓のBCAAとBDCAAについて、昨年度の結果で作成した予測式による予測値と実測値の比較を図10に示す。BCAAの予測値がやや低い、どちらも概ね一致していると考えられた。

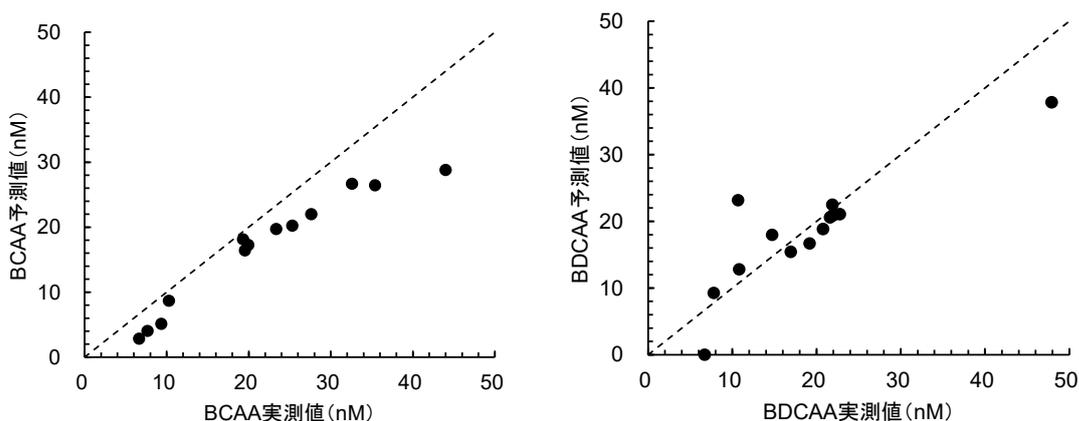


図10 給水栓水中のBCAAとBDCAAの実測値と予測値の比較

図11に、原水中のBr⁻濃度の累積度数分布を示す。原水中のBr⁻濃度は、4~2700µg/Lの範

困, また, 中央値は 44 $\mu\text{g/L}$ であった。2023 年度に行った表流水を原水とする 86 浄水場を対象とした夏季, 冬季の計 200 試料の調査結果に比較して, 中央値, 最大値のいずれも高い値であった (それぞれ 22, 660 $\mu\text{g/L}$)⁴⁾。Br が最も高かった原水は, 脱塩処理を行っており, 海水の影響を受けている地点であると考えられた。他に高い地点は, 必ずしも海域近くではなかった。

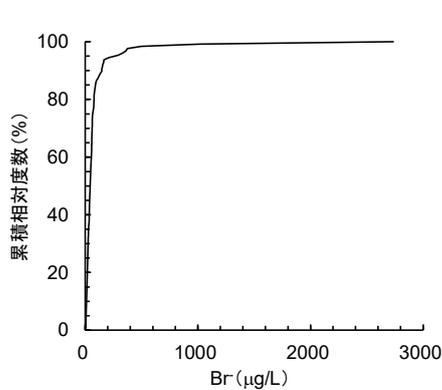


図 11 原水 (地下水) 中の Br⁻濃度の累積相対度数

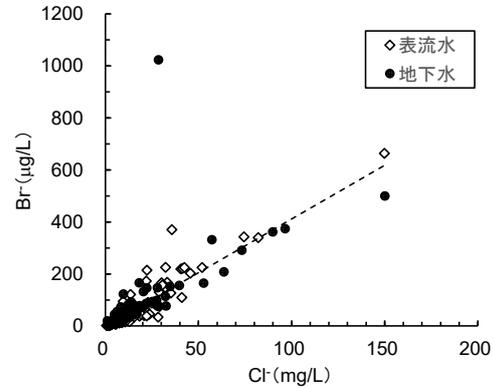


図 12 原水中の Cl⁻と Br⁻の関係

図 12 に原水中の Cl⁻と Br⁻の関係を示す。海水の影響を受け, 他の試料に比べて非常に価が高かった 1 試料は示していない。また, 図には, 過去に行った上述の表流水を原水とする浄水場の原水の結果も示している⁵⁾。地下水試料の場合, 1 試料を除き, Cl⁻と Br⁻は関連性が認められた。関連性が認められなかった 1 試料については, 聞き取り等を行ったが原因は不明であった。また, 電気伝導率と Br⁻の間にも, この 1 試料を除き関連性は認められた。この 1 試料を除いた場合, Cl⁻と Br⁻との関係は, 表流水と地下水に違いは認められなかった。

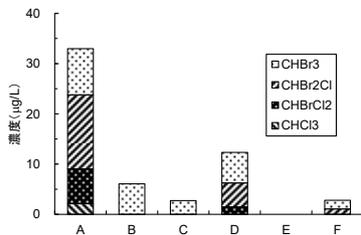


図 13 原水の THM-FP

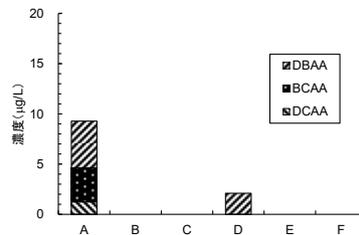


図 14 原水の DHAA-FP

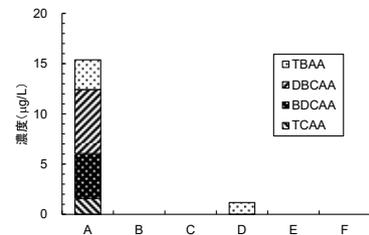


図 15 原水の THAA-FP

図 13~15 に, それぞれ A~F 浄水場の原水の THMFP, DHAAFP, THAAFP を示す。6 試料の THMFP, DHAAFP, THAAFP は, それぞれ<1~33, <1~9.3, <1~15 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。表流水の場合より低い値であったが⁴⁾, これは全有機炭素が<0.2~0.4 mg C/L と低かったためと考えられた。原水中の Br⁻は 210~2700 $\mu\text{g/L}$ と高かったため, 臭素化消毒副生成物の割合を示す Bromine incorporation factor (BIF) は, THMFP, DHAAFP, THAAFP が<1 $\mu\text{g/L}$ の試料を除き, それぞれ 1.8~3.0, 1.2~2.0, 1.5~3.0 と高い値であった。

また, A~F 浄水場の原水の Br/TOC と THMFP, HAAFP の関係を検討した結果, Br/TOC は, 地下水の方が大きかったが, Br/TOC と THMFP, DHAAFP, THAAFP との関係があるように認められた。

1.3 Br-HAA 及び HAN の生成能調査

ブロモ酢酸およびトリブロモ酢酸は、いずれの調査においても下限値未満 (<0.001mg/L) であった。塩素化ハロ酢酸(CI-HAA)の生成量は、TCAA が最も多く、2号井で最大で 0.046mg/L 検出され基準値(0.03mg/L)を超過していた。また、DCAA についても 2号井で 0.019mg/L 検出され、基準値(0.03mg/L)の 6割程度(最大)検出された。臭素化ハロ酢酸の生成量は、BDCAA 酢酸が最も多く、3号井で最大 0.019 mg/L 検出され、目標値(案) (0.01 mg/L)を超過する量であった。BCAA は、3号井で最大 0.005 mg/L 検出され、目標値(案) (0.01 mg/L)の 5割に相当する量であった。各成分において、配水では THM 同様、企業団受水との混合により大きく低下していることがわかった。TCAA の BIF は、2号井 0.09、3号井 0.35、ろ過水 0.19 となり、THM と同様の挙動を示した。

クロロアセトニトリル (CAN), トリクロロアセトニトリル (TCAN) およびブロモアセトニトリル (BAN) は、いずれの調査においても下限値未満 (<0.001mg/L) でありジハロアセトニトリル (DHAN) のみ生成した。生成量は、DCAN が最も多く、2号井で最大で 0.011mg/L 検出され目標値(0.01mg/L)を超過していた。臭素系ハロアセトニトリル (Br-HAN) の生成量は、BCAN が最も多く、3号井で最大 0.005mg/L 検出された。各成分において、配水では THM 同様、企業団受水との混合により大きく低下していることがわかった。DHAN の BIF は、2号井 0.06、3号井 0.33、ろ過水 0.15 となり、THM と同様の挙動を示した。

2 消毒副生成物のモニタリングと制御

2.1 高水温期における前塩素注入の消毒副生成物への影響

高水温期の前塩素注入率と総 THM 濃度は概ね良好な相関があった(決定係数 0.77)。また成分ごとでは CF が最も高く (決定係数 0.79~0.89), 次いで BDCM (決定係数 0.70~0.77), DBCM (決定係数 0.04~0.09), BF (決定係数 0.08~0.10) となり、THM を構成する塩素数が多い方が前塩素注入率と相関が高かった。

前塩素注入の有無では、前塩素注入により CF 濃度の平均値が 5.0~5.8 倍濃度が高くなり、THM を構成する塩素数が小さくなるにつれて増加率が小さくなった。BF 濃度は前塩素注入により濃度は低くなった。なお、BIF 値も前塩素注入有/前塩素注入無が 0.6 倍と低下しており、前塩素注入により THM のグループ内で臭素化体の濃度と割合が低下した。

原水の pH, 水温, 色度, 有機物 (紫外線吸光度, 過マンガンカリウム消費量, TOC), 電気伝導率, 塩素要求量, アンモニア態窒素, Br⁻, Cl⁻と浄水場浄水の総 THM 濃度の関係を解析したところ、以下の傾向が見られた。

- 前塩素注入時は原水水温が高いと浄水場浄水の総 THM 濃度が高い (特に 26 °C より高い場合に 0.015 mg/L ~ 0.025 mg/L 程度となる場合が多い)。
- 前塩素注入時は原水の有機物 (紫外線吸光度, 過マンガンカリウム消費量), 塩素要求量, アンモニア態窒素の濃度が高いと浄水場浄水の THM 濃度が低い。
- 原水の臭化物イオン濃度と浄水場浄水の総 THM 濃度との関係には特に傾向は見られなかったが、浄水場浄水の BF 濃度との関係には原水の Br⁻度の増加に伴い濃度が増加する傾向が見られた。

BrO₃⁻は水中に含まれる Br⁻がオゾン処理によりオゾンと反応して生成される。前塩素注入時の BrO₃⁻生成に与える影響について前塩素注入をしていない期間と前塩素を 1.0 mg/L で注入している期間のオゾン注入率と BrO₃⁻濃度の関係から調査した。

前塩素を 1.0 mg/L 注入した場合は、注入しない場合に比べて BrO₃⁻の生成が抑制された。オゾン注入率を 1.5 mg/L 程度まで上げて浄水の BrO₃⁻濃度は基準値の 35%程度であり、前塩素を注入せずに浄水場浄水で同程度の BrO₃⁻に抑える場合はオゾン注入率の上限を 1.0mg/L 程度に制限する必要がある、前塩素注入を実施することによりオゾン処理を強化しても BrO₃⁻生成を

抑制できることがわかった。

HAA は前塩素注入の有無にかかわらず浄水場浄水でほとんど検出されず、前塩素注入の影響は小さいことがわかった。なお、前塩素注入率 1.0 mg/L 時の各工程水での挙動を調査したところ沈澱処理水で DCAA が 0.002 mg/L、TCAA が 0.004 mg/L 検出されたが、GAC 処理で不検出となり浄水場浄水への影響は小さいことを確認した。

2.2 山間浄水場における消毒副生成物の対策事例

R6 年 3 月～10 月の間、PACl を注入していたが、その間の原水生成能は 0.03 mg/L を超えるような高い値を示すことがあったが、給水については 0.01 mg/L を超えることなく低い値で推移したため、PACl の効果は十分認められると考えられる。

PACl 注入は費用面だけでなく、PACl 由来の泥がたまったりするように浄水施設にも悪影響を及ぼす面もある。そのため PACl は年中通してではなく、原水の TCAAFP を見て、給水のリスクが高まる期間についてのみ注入しているが、その注入時期については原水生成能が給水基準の 0.15 mg/L を超えた場合に注入開始し、安定的に 0.15mg/L を下回るようになれば注入を停止するという運用を試行的に実施している。ただ、現状で原水の生成能試験に頼っているが、将来的に計器を設置して連続監視を実施することも見据えており、原水の生成能試験に代わる評価項目を検討したい。その代替指標として、色度、濁度、UV260 を候補に昨年度から調査をしており、それぞれについて黒田浄水場原水の TCAAFP との相関を調べた。色度と濁度については一定の相関は認められるが、直線近似した際に、その直線からのズレが大きい。一方、UV260 については強い直線性が認められ、しかもその傾きが 1 に近いため単純である。もし原水に UV 計を設置することができれば TCAAFP が 0.15 mg/L \div UV260 の Abs が 0.15 を PACl 注入の開始/停止ラインと考えることができる。

2.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査 (奈良県水道局)

御所浄水場原水の Br 濃度は 1 年を通しておおむね 0.01 未満～0.02 mg/L であるが、令和 6 年度は 0.03～0.05mg/L まで上昇した回数が 4 回あった。0.03 mg/L は 5/27、8/19、8/26 の 3 回で、0.05mg/L は 10/1 の 1 回である。原水の Br 濃度が 0.03～0.05 mg/L まで上昇した約 1 週間後に、C 市受水地の臭素化 THM 濃度が上昇する傾向が見られた。

臭素化 THM のうち、BDCM と DBCM は期間を通して検出され、Br 濃度の変動に応じて増減した。

BF は 8 月と 10 月の 2 回だけ検出された。5 月にも Br 濃度が 0.03 mg/L と比較的高い値になったが、この時は BF は検出されなかった。THM 前駆物質量の目安として、C 市受水地における TOC を確認したところ、期間を通して 0.3～0.5 mg/L と低い値で推移しており、TOC と BF 生成に相関は見られなかった。

水温を確認すると、5 月は約 18 °C で、8 月と 10 月は約 25 °C と、約 7°C の水温差であった。THM の生成は温度依存性が比較的高いことから、BF の生成には、ある一定以上の Br 濃度及び水温が必要である可能性が示唆された。

原水の Br と Cl 濃度との相関を調べたところ、相関係数 $R \approx 0.63$ で、やや相関ありとの結果であった。海水の影響を受けない本県では、Br と Cl の変動は主に人為的な活動（事業場排水等）によるものと考えられることから、吉野川の支川を調査したところ、ある支川において時折 Br が非常に高くなる現象を確認した。

3. 消毒操作による臭気物質の生成に関する調査

3.1 珪藻類由来の樹脂臭に関する調査

増殖動態については、対数増殖期が培養日数 28 日までで、それ以降は定常期に移行した。1-hexen-3-one は、培養日数 14 日から 48 日までの期間で測定をおこなったが、1 細胞あたりの生成能は、約 2 fg/cell*でおおむね一定であった (* f (フェムト): 10^{-15})。この結果から、*Aulacoseira*

granulata の臭気対策は、生物数に基づいた対応が有効であることが示唆された。

珪藻類が有する光合成色素には、クロロフィル a (吸収波長 430 nm, 680 nm) 及びフコキサンチン (吸収波長 450 nm, 480 nm) があるが、本調査ではクロロフィル a の吸収波長 680 nm を採用した。

細胞数と吸光度の関係について、定常期中期にあたる培養日数 41 日までは、直線性は良好であった。しかし、死細胞の比率が徐々に高くなり、近似直線からやや逸脱するようになった。よって、定常期中期までは、吸光度が生物数の推定に利用可能であることが確認できた。

4. 消毒副生成物の毒性に関する検討

4.1 DCAP 塩素処理物の細胞毒性評価

DCAP と塩素処理物の細胞毒性評価の結果、細胞毒性曲線は再現性が確認できた。DCAP 塩素処理物は DCAP よりも細胞毒性が高いという結果が得られたが、塩素注入率の違いによる細胞毒性の差は明確には観察されなかった。これまでの結果にて、DCBQ の IC50 は 31.2 μM と報告しており、塩素注入量が増えるにしたがって DCAP から DCBQ への変換がさらに進んだとしても、これ以上高い毒性を示すことはない可能性が考えられる。

5 オゾン処理に関する調査

5.1 オゾン・ラジカルの運用に関する調査

オゾン ct 値は低水温期に高く、HO・ct 値は高水温期に高くなる傾向にある。これらの比 (= HO・ct 値/オゾン ct 値) として定義される R_{ct} は、低水温期に小さくなることが確認できた。本調査では、地点② (2 槽目の滞留部流入地点) で $6.0 \times 10^{-9} \sim 6.3 \times 10^{-8}$ 、地点③ (3 槽目の滞留部流入地点) では $9.2 \times 10^{-9} \sim 5.4 \times 10^{-8}$ で推移した。地点① (1 槽目の滞留部流入地点) についてはオゾン ct 値、HO・ct 値の推定が困難だったため、取得できたデータのみを示す。なお、 R_{ct} が一定であったことから R_{ct} は時間に依存しない、即ち $R_{ct} = R_c (= [\text{HO} \cdot]/[\text{O}_3])$ とみなせた。

また、すべての地点に対して R_{ct} と k_{O_3} に直線的な相関が得られ、回帰直線の傾きは $1.6 \times 10^{-5} \text{ s}$ で既報 ($0.7 \times 10^{-5} \text{ s}$)⁹⁾と同程度であった。

R_{ct} の値は、 k_{O_3} と同様に水温の上昇とともに高くなり、概ね地点①>地点② \approx 地点③となった。高水温期には地点①の R_{ct} は地点②、③の 2 倍以上の値を示したが、低水温期には全地点で同程度の値を示しており、地点①については高水温期の 1/10 程度まで低下する可能性がある。

次にかび臭物質及び *p*-CBA の残存率から、各地点までの HO・ct 値を求め、 BrO_3^- 生成量 (実測値) との関係を検討した。いずれも強い正の相関が確認できたが、*p*-CBA は HO・ct 値が低くても比較的高い BrO_3^- 生成量を示しており、このことは 1 段目の HO・ct 値が低く見積もられたためと考えられる。

かび臭発生時には、かび臭物質の残存率から推定した HO・ct 値を用いて BrO_3^- の生成量を予測する方法が適していると考えられる。かび臭物質の残存率と BrO_3^- 生成量の関係からかび臭物質を 90% 分解したい場合には、 BrO_3^- が 3 $\mu\text{g/L}$ 程度生成する可能性が示唆された。ただし、これらの結果は高水温期の BrO_3^- 対策として硫酸注入による pH 低下や残留オゾン濃度の低減等を実施した場合のものであることに留意する。

D. 研究発表

1. 論文発表

1) 岸本由紀子, 小坂浩司, 三浦尚之 (2024). 豪雨に伴う高濁度時におけるハロ酢酸生成に与える凝集沈澱処理と前塩素処理の影響評価. 水道協会雑誌 93(8):19-28.

2. 学会発表

- 1) 小坂浩司, 川上陽介, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. 地下水を原水とする全国の浄水場の臭化物イオンの実態調査. 第 59 回日本水環境学会年会講演集 250, 札幌, 2025 年 3 月 17-19 日.
- 2) 川上陽介, 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. 表流水を原水とする全国の浄水場の消毒副生成物生成能の評価. 第 59 回日本水環境学会年会講演集 251, 札幌, 2025 年 3 月 17-19 日.
- 3) 川上陽介, 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. 臭化物イオンが高濃度の浄水場における粒状活性炭処理による消毒副生成物とその前駆物質の処理性評価. 令和 6 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集 352-353, 神戸, 2024 年 10 月 9-11 日.
- 4) 岸本由紀子, 小坂浩司, 三浦尚之. 大雨時におけるハロ酢酸類生成に与える凝集沈澱処理と前塩素処理の影響評価. 令和 6 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 388-389, 神戸, 2024 年 10 月 9-11 日.
- 5) 小坂浩司, 川上陽介, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. 全国の水道における臭化物イオンと臭素化消毒副生成物の実態と関連性評価. 京都大学環境衛生工学研究会第 46 回シンポジウム講演集 (環境衛生工学研究 38 (3)), 43-45, 京都, 2024 年 7 月 26-27 日.
- 6) 友井幹太, 多田悠人, 小坂浩司, 越後信哉. 塩素処理における含臭素ハロ酢酸の高濃度生成条件とその制御. 第 59 回日本水環境学会年会講演集 767, 札幌, 2025 年 3 月 17-19 日.

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) 上野佳子, 竹田泰治, 小笠原和雄 (2024). 前塩素注入に伴う処理水水質への影響. 令和 6 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集 276-277.
- 2) Kosaka, K., Nakai, T., Hishida, Y., Asami, M., Ohkubo, K. and Akiba, M. (2017). Formation of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination. *Water Research* 110: 48-55.
- 3) Plewa, M.J. and Wagner, E.D. (2009) Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of disinfection by-products, *Water Research Foundation, Denver, CO.*
- 4) 川上陽介, 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則 (2025). 表流水を原水とする全国の浄水場の消毒副生成物生成能の評価. 第 59 回日本水環境学会年会講演集 251.
- 5) 川上陽介, 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則 (2024). 全国の浄水場の原水の臭化物イオン及び給水栓水の消毒副生成物の実態調査. 第 58 回日本水環境学会年会講演集 316.

6) Kaiser, H. P., Köster, O., Gresch, M., Perisset, P. M., Jäggi, P., Salhi, E., and von Gunten, U. (2013). Process control for ozonation systems: a novel real-time approach. *Ozone: Science & Engineering* 35(3): 168-185.

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

臭気物質に関する調査検討

研究分担者	越後信哉	京都大学 大学院地球環境学堂
	小坂浩司	国立保健医療科学院 生活環境研究部
	松下拓	北海道大学 大学院工学研究院
研究協力者	井澤琢磨	京都市上下水道局 技術監理室
	伊藤義隆	新潟市水道局 技術部
	古賀舞香	福岡市水道局 浄水部
	清宮佳幸	千葉県企業局 栗山給水場
	西谷内光春	東京都水道局 水質センター

要旨

残留塩素の消去の有無や消去方法が水道水の臭気強度に与える影響を調べ、残留塩素の消去条件など、カルキ臭を含む臭気の評価に適する統一した試験条件を設定した上で、令和4～6年度に、全国5水道事業体の32地点の376水道水について、残留塩素が存在する場合としない場合の臭気強度をそれぞれ評価した。その結果、残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差は0.2～40で、中央値は7.6であることが分かった。残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差の、残留塩素ありの場合の臭気強度に対する割合は、5.9%であった1試料を除くと59%～100%であり、水道水の臭気強度に対するカルキ臭の割合が高いことが示された。水質基準項目である臭気について、告示法では、異常の有無の点から、塩素臭以外の臭気を調べると記載されている。しかし、本研究により、塩素臭（カルキ臭）に由来する臭気は、水道水の臭気強度の多くを占めていること、また、カルキ臭を含む水道水の臭気強度は試料によって異なるものの、多くは一定の値の範囲内にあることがわかった。これらのことから、臭気強度の評価手法として、本研究で用いた残留塩素を消去しない手法は、日本の水道水に適した臭気評価手法の一つとして利用可能であると考えられた。

令和4～5年度に、臭気の評価対象となる物質群の候補物質として、臭素と塩素を両方含むトリハロアミン類のうち、ブロモジクロロアミン（ NBrCl_2 ）についてその分析法について検討を行い、HS-GC/MS法を用いることにより、ブロモジクロロアミンのマススペクトルを世界で初めて取得することに成功するとともに、ガスクロマトグラム上での保持時間を得た。そこで本年度は、ブロモジクロロアミン（ NBrCl_2 ）の水中での挙動について検討したところ、化学量論的にブロモジクロロアミンが生成しやすい条件でも、ブロモジクロロアミンの生成量はトリクロロアミンよりも少ない可能性があることが示された。また、トリクロロアミンが比較的安定とされる酸性条件下（ $\text{pH}2.5$ ）でもブロモジクロロアミンは減衰し（半減期7時間程度）、その減衰速度は中性付近におけるトリクロロアミンよりも大きかった。中性付近（ $\text{pH}6.5$ ）では、ブロモジクロロアミンはより速やかに減衰した（半減期30分程度）。以上より、 pH 調整に用いるリン酸

緩衝液が分解を促進している可能性はあるものの、ブロモジクロロアミンは中性付近では不安定であるため、主要なカルキ臭原因物質として長時間存在せず、臭気強度への寄与は低い可能性が示された。

令和4～5年度のGC/olfactometry (GC/O)を用いた検討にて、臭気の評価対象となる物質群として、ベンズアルデヒド、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンを候補として挙げたが、いずれも浄水カルキ臭への寄与は極めて限定的であることが分かった。そこで本年度はGC/Oによる浄水臭気の官能試験のための試料抽出法について検討した結果、気相SPME法をSep-Pak PS2を用いた固相抽出法に変更することにより、試料の導入量を中央値で22倍にできることが分かった。この手法により、北海道内A浄水場浄水の臭気物質を抽出し、GC/O解析したところ24の臭気が感知され、うち3つの臭気は被験者の半数以上が感知された。今後、臭気強度の大きい浄水に対して適用すれば、高い頻度で臭気の感知が期待できるとともに、より高濃度での試料導入による臭気物質由来のGC/MSピークの確認と、マススペクトル解析による原因物質の解明に繋がるものと期待された。

令和4～5年度に、カルキ臭前駆物質の候補物質である低分子アミン類の分別定量法としてトリニトロベンゼンスルホン酸を用いた誘導体化-LC/MS法を構築することに成功した。そこで本年度は、栗山給水場浄水と給水栓水に適用したところ、メチルアミンが給水栓水から最大で0.5 µg/L検出され、これは1.1 TONに相当すると試算された。また、検出されたメチルアミンは、有機クロラミンに変換された形にて給水栓中に存在していると考えられた。

A. 研究目的

日本では安全で良質な水道水は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。臭気や臭気強度についての試験方法は、告示法、通知法、上水試験方法で示されているが、告示法では、臭気の評価に塩素臭（カルキ臭）を除くと記載されている。臭気強度についても、上水試験方法では、塩素臭（カルキ臭）は対象外とされている。このため、水道水中におけるカルキ臭に由来する臭気強度の実態は、一部の水道水では報告されているが（石井ら, 2022）限定的であり、幅広い地域の水道水については不明である。そこで本研究では、全国の様々な地域の水道水を対象に、統一的な条件を設定し、カルキ臭に由来する臭気強度の実態について調査した。

また、水道水における主要なカルキ臭原因物質として考えられているトリクロラミン(NCl_3)の分子が持つ3つのN-Cl結合のうちの一つが、N-Br結合に置き換わったブロモジクロロアミン(NBrCl_2)の水中での安定性について検討し、水道水中で主要なカルキ臭原因物質となるか否かについて考察した。さらに、浄水に対するGC/olfactometry (GC/O)による官能試験の感度向上のため、浄水試料からの臭気物質の抽出法を見直し、より大量の臭気物質をGC/Oに導入できる抽出法を構築することを試みた。加えて、カルキ臭前駆物質であるアミン類の原水・浄水における実態調査を行うとともに、塩素処理によりアミン類から生成される有機クロラミンに対する残留塩素の影響を調べた。

B. 研究方法

1. 残留塩素存在下での水道水中の臭気強度の評価（国立保健医療科学院，京都大学，京都市，新潟市，福岡市，千葉県，東京都）

(1) 臭気強度の調査対象地点

臭気強度は、5 事業体 (A~D 事業体) の給水栓水とし、一部は浄水であった (表 1)。2022~2024 年度の調査で、各事業体の調査地点は 3~7 で合計 32 地点、各地点では 1~44 回調査した。試料の合計は 376 であった。

(2) 臭気強度の試験条件

告示法の臭気、通知法と上水試験方法の臭気強度の試験方法を基に、共通の試験条件を以下の通り設定した上で、残留塩素が存在する場合としない場合で臭気強度を評価した。その際、残留塩素を消去しない場合には、塩素処理に由来する臭気も臭気強度に含めて評価することとした。一方、昨年度までの検討から、これまでのように残留塩素を消去する場合にも、アスコルビン酸ナトリウムを原則 5.6 mg/mg-Cl_2 と一律に添加するよう設定した。また、残留塩素を消去する/しないに関わらず、① 水温：45 °C (実際は、一部、40, 40~50 °C であった)。② 無臭味水：超純水 (+追加処理 (活性炭等) はそれぞれに任せる)。③ 検査員：5~6 人 (実際は一部 3~4 人)、可能な限りメンバーは固定。④ 検水の使いまわし：検査員ごとに準備すると、準備が大変になるため、各事業体が決める (ただし、いずれであったか記録する) と設定した。

2. ブロモジクロロアミンの安定性に関する評価 (京都大学, 国立保健医療科学院)

(1) ブロモジクロロアミンの調製と減衰実験

2 段階の pH で調製を行った。まず、トリクロラミンが比較的安定である酸性条件で、その後より実際の水道水に近い中性付近 (6.5) で安定性評価を行った。酸性 (pH 2.5) の場合、200 mL フラスコに超純水と所定濃度の硫酸を加え、 NH_4^+ の最終濃度が 1.42 mM となるように塩化アンモニウム保存水溶液を加え、モル比で 3.15 倍となるように次亜塩素酸ナトリウムを加えた (ただし、塩素添加前に次亜塩素酸ナトリウムの 1/3 量の臭化カリウムを加えた)。その後、超純水を加え 200 mL とした。これを、メディウム瓶にヘッドスペースがある状態で、暗所・室温で 1 時間程度反応させた。その後、定期的にヘッドスペースをガラスシリンジで数 mL 取り、HS-GC/MS で分析を行った。

pH 6.5 の場合もほぼ同様の手順で、硫酸にかえてリン酸緩衝液保存液 (最終濃度 5 mM, pH 約 6.5) を加えて調製を試みたが、ブロモジクロロアミンのシグナルが得られないことがあり、またシグナルが得られても極めて弱く、減衰曲線を評価するには不十分なシグナル強度しか得られなかった。そこで、上記の酸性条件で調製した液に、リン酸緩衝液保存液 (最終濃度 5 mM, pH 約 6.5) を添加し、ブロモジクロロアミンが生成した後に、pH を変更することで十分なシグナル強度が得られるように工夫を行った。

(2) 分析方法

トリクロラミンおよびブロモジクロロアミンを HS-GC/MS により分析した。条件は基本的には小坂の方法 (Kosaka et al., 2010) と同様であるが、標準物質がないブロモジクロロアミンを対象としているため、念のため分析モードはスキャンモードとし、確実に同定が行われるようにした。具体的な GC の条件は、GC システム, 7890A (Agilent Technologies); カラム, HP-1MS UI (15 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm, Agilent); キャリアガス, He; カラム流量, 1 mL/min; 注入口温度, 40 °C; 試料導入方式, パルスドスプリッド; 注入パルス圧, 15 psi; ページ流量, 3.0 mL/min; オープン温度, 30 °C (1.5 min) → 30 °C/min → 80 °C (3 min) とした。また、MS 部の条件は、システム, 5975C (Agilent); イオン化法, EI+; 測定モード, SCAN (範囲: $m/z = 50\text{--}260$); インターフェース温度, 150 °C; イオン源温度, 150 °C; 分析部温度, 110 °C とした。なお、試料注入にあたっては、試料が入ったメディウム瓶を 30 秒程度、室温で激しく振とうし、平衡状態に近い状態とした後にヘッドスペースを採取した。注入はマニュアルモードとし、注入量は 1

mLとした。

3. GC/olfactometryによる浄水臭気原因物質の探索（北海道大学）

(1) 固相抽出法による臭気物質の回収

Milli-Q 水に揮発性有機化合物 25 種混合標準液（関東化学）を、それぞれの物質の濃度が 20 $\mu\text{g/L}$ となるように添加し、試料を作製した。これを固相抽出カートリッジ (Sep-Pak PS2, Waters) に 10 mL/min にて 10 L 通水することにより試料中の揮発性有機化合物をカートリッジに吸着させた後、1 mL のメチル-tert-ブチルエーテル (MtBE) で回収し、得られた MtBE のうち 1~5 μL を GC/O に導入した。比較のため、これまでの検討にて用いてきた気相 SPME 法を用い、以下の通り回収を行った。試料 10 mL を 20 mL バイアル瓶に入れて密封し、40 $^{\circ}\text{C}$ の温浴槽に浸漬した。液相部分をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、SPME のニードル (SPME Arrow C-WR/PDMS 1.1 mm, Agilent) をバイアル栓越しに気相部分へと挿入し、気相中の揮発性有機物を 90 分間吸着させた。この SPME ニードルを GC/O に導入した。また、浄水中の臭気物質を固相抽出法により回収する際には、浄水を分画分子量 30 万の UF 膜 (Pellicon XL Ultracel, Millipore, 300 kDa, 0.005 m^2) を用いてろ過した後に、上記の手法により回収した。

(2) GC/O による臭気官能試験

MtBE をガスクロマトグラフ (GC) に導入し、キャピラリーカラム (DB-5ms, 内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 層厚 250 μm , Agilent) にて分離を行った。GC 分離後に試料を含むキャリアガスを二分し、一方を質量分析計 (MS, 5975C, Agilent) に、他方を臭い嗅ぎポート (ODP2, Gerstel) に、MS:ODP の流量比が 1:3 となるように導入した。臭い嗅ぎポートから出る試料を含むキャリアガスを被験者が連続的に嗅ぐことにより、臭気の有無を判断し、臭気が感知された GC リテンションタイム、臭気の主観的強度 (1:弱い臭気, 2:はっきり分かる臭気, 3:強い臭気) と、その臭気的印象を記録した。

4. 浄水中のアミン類の実態調査と有機クロラミン類の安定性評価（千葉県）

(1) 浄水中のアミン類の実態調査

栗山給水場浄水と給水栓水を試料とし、そこに含まれるアミン類をトリニトロベンゼンスルホン酸により誘導体化して、LC/MS により分析した。本分析法の誘導体化は水道用資機材のアミン類分析法 (JWWAZ 110) と同じであるが、試料水を誘導体化後に抽出操作は行わず LC/MS に直接導入した。分析項目はメチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミンの 4 項目とした。

(2) 残留塩素消去が有機クロラミン類に与える影響

0.5 mmol/L リン酸緩衝液 (pH 7) に、アミン類 (メチルアミン、2-プロピルアミン、グアニジン) をそれぞれ 10 $\mu\text{mol/L}$ となるように溶解した。ここに次亜塩素酸ナトリウム (30 $\mu\text{mol/L}$) を添加し、暗所 20 $^{\circ}\text{C}$ にて 1 時間反応させ、有機クロラミン類を生成した。これらの試料にアスコルビン酸を添加して残留塩素を消去し、100 倍希釈したのち、アミン類の濃度を誘導体化 LC/MS 法により測定した。

C. 結果及び考察

1. 残留塩素存在下での水道水中の臭気強度の評価

(1) 給水栓水中の臭気強度

図 1 に、臭気強度の相対累積度数 (残留塩素有り、残留塩素が存在する場合としない場合の差、残留塩素が存在する場合としない場合の差から遊離塩素由来の臭気を差し引いた場合) を

示す。遊離塩素由来の臭気強度は、過去の調査を踏まえて $10 \times$ 残留塩素濃度 ($\text{mg-Cl}_2/\text{L}$) とした。また、図 2 に各調査地点の臭気強度 (残留塩素が存在する場合としない場合の差) を示す。残留塩素が存在する場合、臭気強度は常に検出され、残留塩素が存在しない場合との差は、0.2~40 で中央値は 7.6 であった。残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差の残留塩素がありの場合の臭気強度に対する割合は、5.9%~100% で中央値は 87.5% であり、水道水の臭気強度のカルキ臭の割合が高いことが示された (5.9%の 1 試料を除くと 59%~100%) (図 3)。

各地点での臭気強度は、ほぼ一定の地点と大きく異なる地点が認められたが、中央値の範囲は 2.3~21.6 であった。ただし、中央値が最も大きかった地点は、測定回数は 2 回であった。残留塩素濃度は 0.3~1.0 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ で、各地点の変動は小さかった。したがって、同一地点において臭気強度が変動した地点が比較的多く認められたが、残留塩素濃度の変動以外の要因であると考えられ、これは 2022~2023 年度の傾向と同様であった。

図 4 に、残留塩素濃度と臭気強度 (残留塩素が存在する場合としない場合の差) の関係を示す。全試料に対してノンパラメトリック検定であるウィルコクソンの順位和検定を用いると、両者には有意に関連性が認められた ($p < 0.01$)。これは、2022~2023 年度の傾向と同様の傾向であった。したがって、残留塩素濃度が高い場合には臭気強度が高い傾向にあることが示された。

図中に、遊離塩素由来の臭気に相当する臭気強度について直線を示す (臭気強度 = $10 \times$ 残留塩素濃度 ($\text{mg-Cl}_2/\text{L}$))。直線の上部のプロット数が 317 (84%)、直線上のプロット数が 2 (0.5%)、直線の下部のプロット数が 57 (15%) であった。したがって、カルキ臭のうち、多くが遊離塩素以外の臭気を有していることが示された。このとき、直線の上部にあったプロットの一部は、直線周辺からの乖離が大きく、残留塩素濃度に対して臭気強度が非常に大きかった。

表 2 に、試料の臭気強度 (残留塩素有り) を残留塩素濃度と臭気強度で区分したときの、試料数の分布を示す。上述したように、残留塩素濃度と臭気強度は関連性が認められたが、表 2 の区分では、残留塩素濃度の区分によらず、その約 65~70% が臭気強度が 10 未満に区分された。

(2) 調査を行って気づいた点

2022 年度に引き続き、気づいた点について整理した。2022 年度は、検査方法と臭気の質の両方についてコメントがあったが、2024 年度は 2023 年度と同様に臭気の質についての「残塩があるときは、かび臭は感じられなかった。ジェオスミン濃度が高い時期だった。」というコメントのみであった。

(3) 結論

- ・ 5 事業体の浄水、給水栓水について、2022~2024 年度の調査で、32 地点、376 試料の残留塩素が有るときの臭気強度を測定したところ、残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差は、0.2~40 で中央値は 7.6 であった。
- ・ 残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差の残留塩素がありの場合の臭気強度に対する割合は、5.9%であった 1 試料を除くと 59%~100% であり、水道水の臭気強度のカルキ臭の割合が高いことが示された。
- ・ 全試料を対象としたノンパラメトリック検定であるウィルコクソンの順位和検定により、残留塩素濃度が高い場合には臭気強度が高い傾向にあった。ただし、試料の臭気強度 (残留塩素有り) を残留塩素濃度で区分したとき、いずれの区分でも約 65~70% が臭気強度が 10 未満に区分された。
- ・ 残留塩素がありと無しの場合の臭気強度の差について、試料の残留塩素濃度から遊離塩素由来の臭気に相当する臭気強度を差し引いたとき、87% が正の値で遊離塩素以外のカルキ臭を有していた。特に、一部、遊離塩素以外の臭気強度が大きい試料が認められた。

- ・ 本研究により、塩素臭（カルキ臭）に由来する臭気は、水道水の臭気強度の多くを占めていること、また、カルキ臭を含む水道水の臭気強度は試料によって異なるものの、多くは一定の値の範囲内にあることがわかった。これらのことから、臭気強度の評価手法として、本研究で用いた残留塩素を消去しない手法は、日本の水道水に適した臭気評価手法の一つとして利用可能であると考えられた。

2. ブロモジクロロアミンの安定性に関する評価

(1) クロマトグラおよびマススペクトルの特徴

図 5 に酸性条件下（pH 2.5）で反応させた場合のクロマトグラムを示す。これまでの検討例のように保持時間 1.2 min にブロモジクロロアミンと考えられるピークがみられる。このピークは酸性条件下では、1 日後も存在していた（分解速度については後述する）。このピーク以外、臭素（Br₂）とトリクロロアミンのピークが存在するが、その大小関係を見るとトリクロロアミン > 臭素 > ブロモジクロロアミンとなった。量論関係だけでいえば、ブロモジクロロアミンが生成しやすい比率で反応させているが、それでもブロモジクロロアミンの生成量が少ない可能性がある。ピークが小さくなった原因としては、生成量が少なかったことに加えて、イオン化効率が低いこと、保持時間が長くカラム中で分解が進んだこと等が考えられるが、臭化物イオンなしでのトリクロロアミンのピーク高さのオーダーと比較してもかなりのトリクロロアミンが生成していると想定され、ブロモジクロロアミンへの変換効率は低い可能性が高いと考えられた。

(2) ブロモジクロロアミンの分解速度

図 6 に酸性条件下（pH 2.5）でのブロモジクロロアミンの減衰曲線を示す。上述のように 1 日程度は残存していた。減衰曲線は概ね 1 次反応とみなすことができ、半減期は約 7 時間であった。この半減期は、pH 2-2.5 付近でのトリクロロアミンはもちろん、pH 6.5 のトリクロロアミンよりも短い（1 日で数割から半減程度）。したがって、ブロモジクロロアミンはトリクロロアミンに比べて、かなり不安定であるものと考えられた。

続いて図 7 に、中性条件下（pH 6.5）におけるブロモジクロロアミンの減衰曲線を示す。pH 2.5 の場合よりも遥かに減衰速度が速く、半減期は約 30 分程度であった。したがって、中性付近ではブロモジクロロアミンは極めて不安定であることがわかる。今回の反応系は、通常の水処理の条件よりも 2 オーダーほど高い濃度条件であり、反応条件が大きく異なるが、トリクロロアミンの分解経路の一つは、水との反応すなわち加水分解であり（Kumar et al., 1987）、ブロモジクロロアミンについても類似の反応経路をとるのであれば、半減期のオーダーは、より希薄な条件でも変わらないと推定され、カルキ臭物質として水中に長時間存在し得ないことが示唆される。ただし、リン酸緩衝液が触媒的に加水分解反応を促進する可能性もあり、分解速度を過大評価している可能性に注意が必要である。

(3) 結論

- ・ トリクロロアミンとともに生成しうるブロモジクロロアミンについて検討を行った結果、化学量論的にブロモジクロロアミンが生成しやすい条件でも、ブロモジクロロアミンの生成量はトリクロロアミンよりも少ない可能性があると考えられた。
- ・ トリクロロアミンが比較的安定とされる酸性条件下でも、ブロモジクロロアミンは減衰し、その半減期は 7 時間程度であった。この速度は、pH 6.5 におけるトリクロロアミンの半減期よりも大きかった。
- ・ pH 6.5 では、ブロモジクロロアミンは速やかに減衰し、半減期は 30 分程度であった。このことから、リン酸緩衝液が分解を促進している可能性はあるものの、ブロモジクロロアミンは中性付近では不安定であり、主要なカルキ臭原因物質として長時間存在し得

ない可能性を示した。

3. GC/olfactometry による浄水臭気原因物質の探索

(1) 固相抽出法と気相 SPME 法の比較

揮発性有機化合物 25 種混合標準液を 20 µg/L となるように Milli-Q 水に添加した試料を、固相抽出法と気相 SPME 法で抽出して GC/O に導入し比較したところ、これまでの気相 SPME 法に比べ、固相抽出法ではピーク面積値が大きくなった (図 8)。また、GC/O への有機溶媒相の導入量を大きくするほど、固相抽出でのピーク面積値が大きくなり、中央値では、1 µL の導入で従来法の 2.1 倍に、3 µL の導入で 9.1 倍に、5 µL (用いたガラスインサート容量の 900 µL と、MtBE の気化容量から判断される最大量) の導入で 22 倍となった。すなわち、最大の 5 µL の導入により、これまで用いていた気相 SPME 法回収-GC/O 分析にて感知されていた臭気の強さを、大きく増加できる可能性があることが分かった。

(2) 浄水への適用

このようにして確立された手法を用いて、北海道内 A 浄水場浄水 (2024/6/24 採水) 中の有機物質を回収し、得られた有機溶媒相のうち 5 µL を導入することにより、GC/O による官能試験を行った。#1~6 の 6 名の被験者に、それぞれ 2 回ずつ官能試験を行ったところ、24 の臭気が感知された (表 3)。そのうち、GC 保持時間 18.6 分、25.9 分、27.0 分の臭気は、感知頻度が 0.5 を超えた。これは、昨年度報告した、A 浄水場浄水を気相 SPME で回収した GC/O 結果での「最も高頻度で感知された臭気の感知頻度が、いずれも 0.33」であったのに比べて大きく、本年度構築した固相抽出法の優位性が示唆された。

このことを直接示すため、表 3 の結果を得た浄水中の有機物質を、これまでの研究で用いていた気相 SPME 法でも回収し、GC/O による官能試験を行った。上記の通り、固相抽出法では 24 種類の臭気が感知されたのに対し、気相 SPME 法では 1 種の臭気のみが感知された (表なし)。また、その臭気も、被験者の 1/4 (すなわち感知頻度 0.25) が感知したのみであった。すなわち、濃縮法を気相 SPME 法から固相抽出法に変更したことで、多くの臭気を多くの被験者が感知することができるようになったと評価された。今後、臭気強度の大きい浄水に対して本研究で構築した固相抽出法を適用すれば、さらに高い頻度で臭気の感知が期待できるとともに、より高濃度での試料導入による臭気物質由来の GC/MS ピークの確認と、マススペクトル解析による原因物質の解明に繋がるものと期待された。

(3) 結論

- ・ GC/O に浄水試料を導入するための抽出法について検討したところ、これまで用いていた気相 SPME 法に比べ、固相抽出法を用いることにより、GC/O への試料導入量を大きく増加 (中央値で 22 倍) することができることが示された。

4. 浄水中のアミン類の実態調査と有機クロラミン類の安定性評価

(1) 浄水中のアミン類の実態調査

アミン類の定量下限値は、メチルアミンが 0.4 µg/L, エチルアミン, *n*-プロピルアミン, *n*-ブチルアミンが 0.2 µg/L であった。栗山給水場浄水・給水栓水のいずれも、エチルアミン, *n*-プロピルアミン, *n*-ブチルアミンは定量下限値未満であった (表 4)。一方、メチルアミンは、栗山給水場浄水では全て不検出であったが、給水栓水からは最大で 0.5 µg/L 検出された。メチルアミンが検出された一方、エチルアミンなどより分子量の大きいアミン類が検出されないのは、昨年度と同じ傾向であった。小坂ら (2021) の報告では、5 µmol/L (=155 µg/L) のメチルアミン溶液の塩素処理により発生したカルキ臭が 340 TON だったことから、本年度に検出されたメチル

アミンの最大濃度である 0.5 µg/L は、1.1 TON (= 340/155 × 0.5) であると試算され、この値は昨年度の報告値と同程度であった。

(2) 残留塩素消去が有機クロラミン類に与える影響

浄水中のアミン類の測定では、誘導体化処理の前にアスコルビン酸で残留塩素を消去している。メチルアミンは塩素と反応することが知られており、残留塩素が存在する場合はアミノ基の水素が塩素に置換された有機クロラミンの状態が存在していると考えられる。このため、前節で浄水から検出されたメチルアミンも、浄水中では有機クロラミンとして存在していると想定される。これらの有機クロラミンは、残留塩素消去のために添加したアスコルビン酸により還元され、元のアミン類に戻る可能性が考えられるが、その挙動は明らかではない。そこで、アミン類と塩素との反応後に残留塩素を消去し、アミン類が検出されるか否かを確認したところ、メチルアミン、2-プロピルアミン、グアニジンのいずれも、残留塩素消去後の試料から検出された。塩素添加前のアミン類濃度 (C_0) に対する塩素添加後のアミン類濃度 (C) の比 (C/C_0) を算出したところ、メチルアミン、2-プロピルアミン、グアニジンがそれぞれ 0.95, 0.78, 0.78 であり、いずれのアミン類も、塩素添加で濃度が減少することが分かった (図 9 左青)。小坂ら (2021) は、有機アミン類と塩素の反応でトリクロラミンが生成すると報告しており、本研究で観察された濃度の減少は、有機アミン類の一部が分解してトリクロラミンが生成したためであると考えられた。そこで、小坂ら (2021) の報告におけるメチルアミンとグアニジンからのトリクロラミン生成率を 1 から差し引くことにより、塩素処理後試料に存在しているであろう有機クロラミンの初期アミン類濃度に対する濃度比を試算したところ (図 9 右赤)、塩素添加後のアミン類の測定値 (図 9 左青) と概ね一致した。すなわち、残留塩素との反応により生成されたこれらの有機クロラミンは、残留塩素を消去することにより、ほぼ全量がもとのアミン類へと変換されると考えられた。従って、本研究にて検出されたメチルアミンは、塩素消去前 (すなわち給水栓中) では有機アミン類として存在していたと考えられた。

(3) 結論

- ・ 栗山給水場浄水と給水栓水中のアミン類を定量したところ、メチルアミンが給水栓水から最大で 0.5 µg/L 検出され、これは 1.1 TON に相当すると試算された。また、給水栓水中では、メチルアミンは有機クロラミンに変換された形にて存在していると考えられた。

D. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 小坂浩司, 越後信哉, 松下拓, 今井美江, 清宮佳幸, 庭山秀一 (2023) 水道水中のカルキ臭の生成と制御に関する最新の動向, *水道協会雑誌*, **92**(3), 19–32.

2. 学会発表

- 1) 林美穂, 松下拓, 白崎伸隆, 松井佳彦 (2025) 浄水の GC/olfactometry 分析により候補となったトリハロメタン類のカルキ臭への寄与評価, 第 59 回日本水環境学会年会.
- 2) 山下颯斗, 松下拓, 白崎伸隆 (2025) GC/olfactometry を用いた一級アミン類の塩素処理生成物の浄水カルキ臭への寄与率推定, 第 59 回日本水環境学会年会.

E. 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

F. 参考文献

石井栄勇, 小林真希子, 浅川達志, 木下英二, 吉田岳己 (2022) 水道水の塩素臭を含む臭気強度に関する調査 (IV), 令和3年度日本水道協会全国会議 (水道研究発表会), 634–635.

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, 第58回環境工学研究フォーラム, A27.

Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y., and Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Science and Technology: Water Supply*, **10**(1), 23–29.

Kumar, K., Shinness, R. W., and Margerum, D. W. (1987) Kinetics and mechanisms of the base decomposition of nitrogen trichloride in aqueous solution, *Inorganic Chemistry*, **26**(21), 3430–3434.

Whelton, A. J., Dietrich, A. M. (2004) Relationship between intensity, concentration, and temperature for drinking water odorants, *Water Research*, **38**(6), 1604–1614.

表 1 採取試料の地点、種類、回数

事業体	2022 年度			2023 年度			2024 年度		
	地点	種類	回数	地点	種類	回数	地点	種類	回数
A	—	—	—	A-1, 2	浄水	1, 2	A-1, 3 ~5	浄水, 給水 栓水	2
B	B-1~3	給水 栓水	3, 4	B-4~6	浄水, 給水 栓水	2	B-4, 7, 8	浄水, 給水 栓水	2
C	C-1~4	浄水, 給水 栓水	4, 6, 8, 10	C-1~4	浄水, 給水 栓水	9, 18	C-1~3, 5	浄水, 給水 栓水	8, 16
D	D-1~3	給水 栓水	3, 5	D-4~7	給水 栓水	1, 3	D-4, 5, 7	給水 栓水	2, 3
E	E-1~6	給水 栓水	8, 9	E-1~7	給水 栓水	6, 8, 9	E-1~7	給水 栓水	11, 12

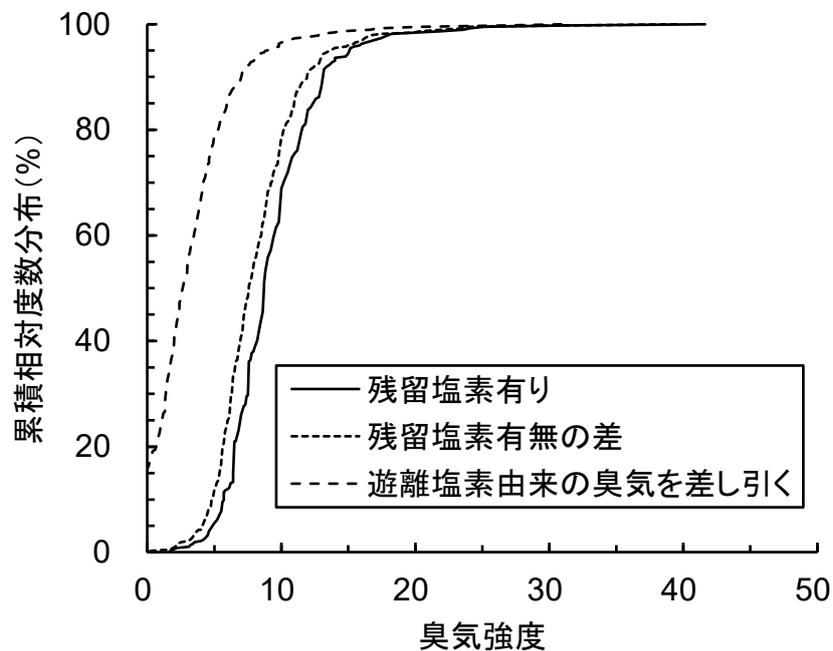


図 1. 臭気強度の相対累積度数 (残留塩素有り、残留塩素が存在する場合としない場合の差、残留塩素が存在する場合としない場合の差から遊離塩素由来の臭気を差し引いた場合)

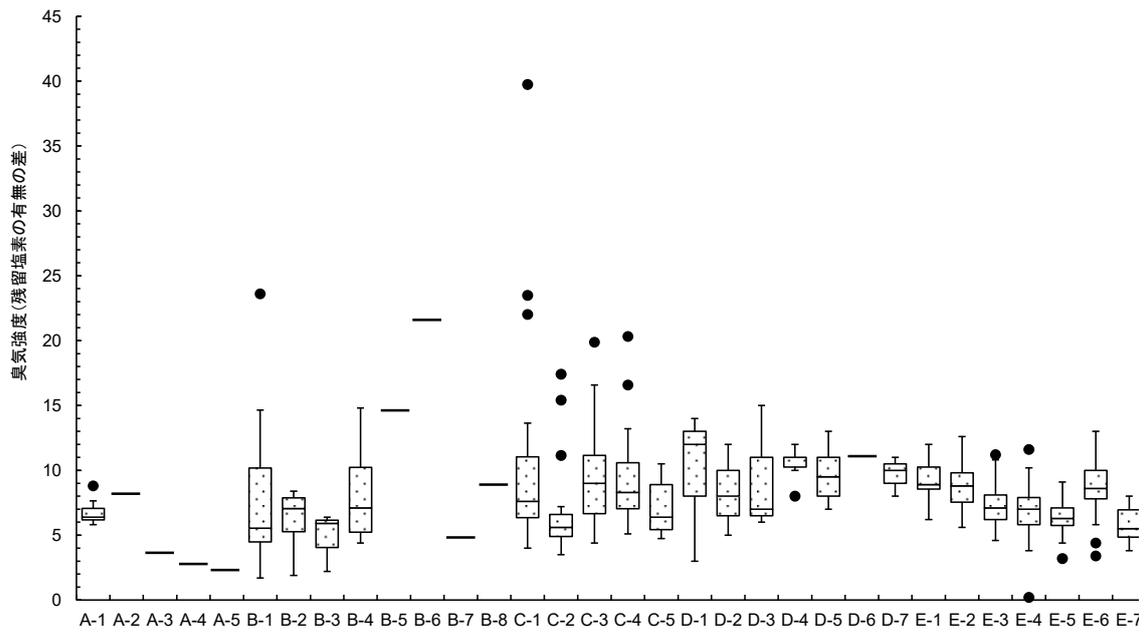


図 2. 各調査地点の臭気強度の分布（残留塩素が存在する場合としない場合の差）

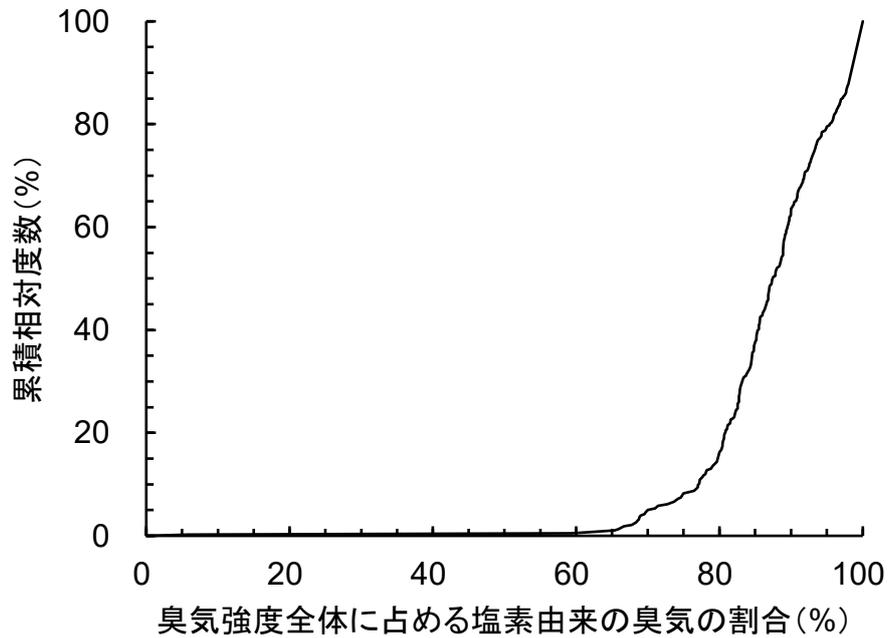


図 3. 臭気強度（残留塩素が存在する場合としない場合の差）の臭気強度（残留塩素が存在する場合）に対する割合の累積相対度数

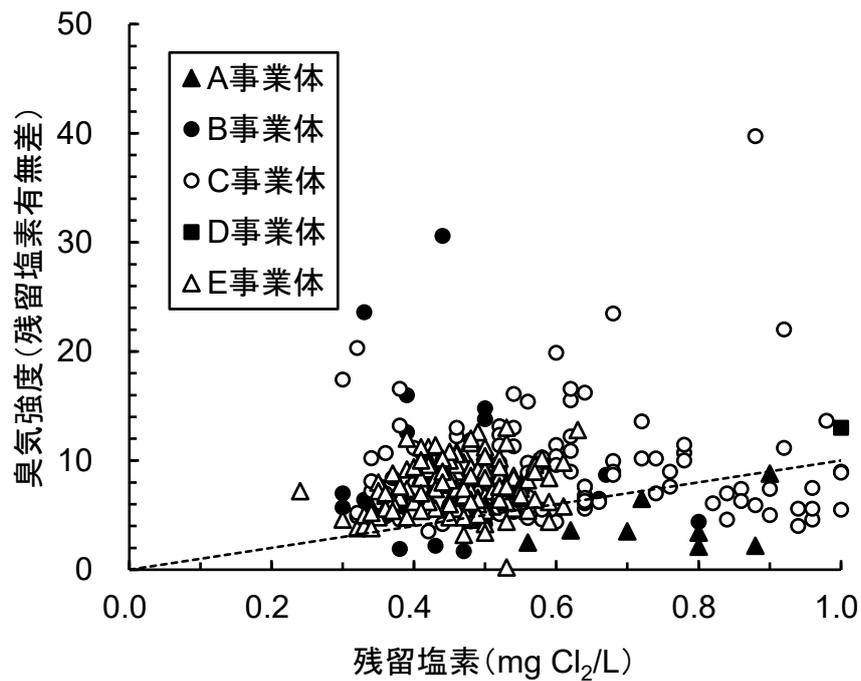


図 4. 残留塩素濃度と臭気強度（残留塩素が存在する場合としない場合の差）の関係

表 2 残留塩素濃度と臭気強度（残留塩素が有る場合）で区分したときの試料数の分布

		残留塩素 (mg Cl ₂ /L)		
		0.2~0.5	0.5~0.7	0.7~1.0
臭気強度	1.7~10	163	71	25
	10~20	64	37	9
	20~45	3	2	2

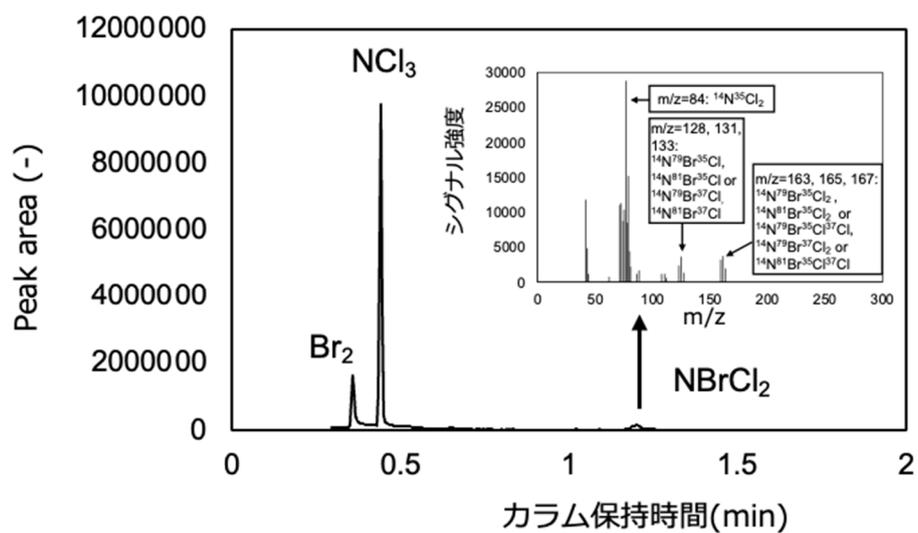


図 5. 次亜塩素酸と次亜臭素酸共存下でアンモニウムイオンのハロゲン化を行った場合のクロマトグラム（酸性条件下）

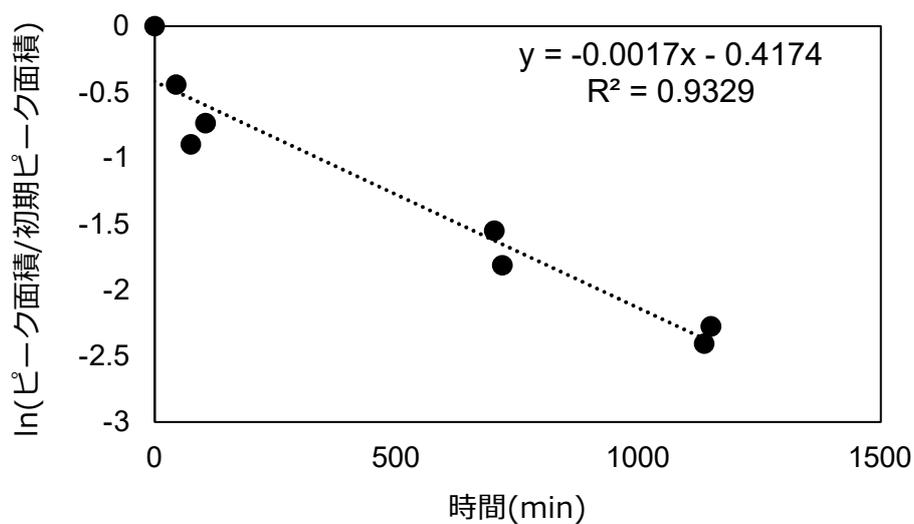


図 6. 酸性条件下のプロモジクロロメタンの減衰曲線

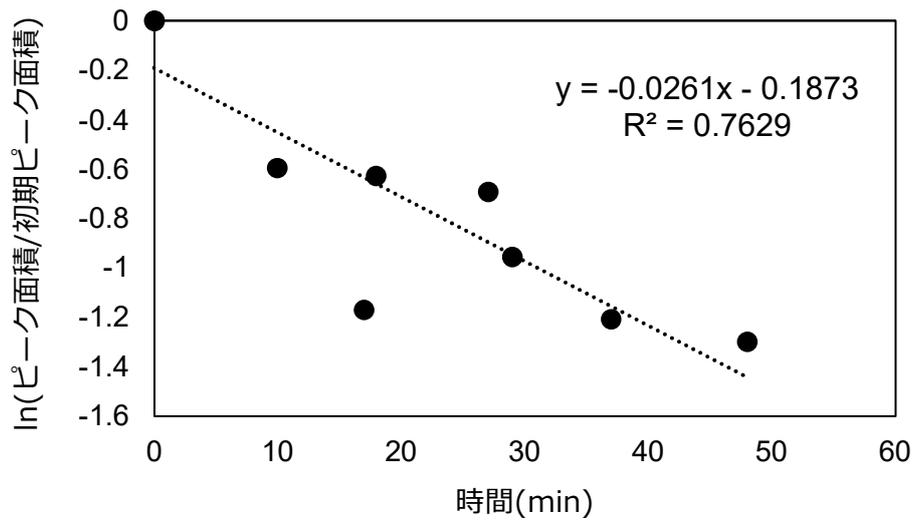


図 7. 中性条件下のブロモジクロロメタンの減衰曲線

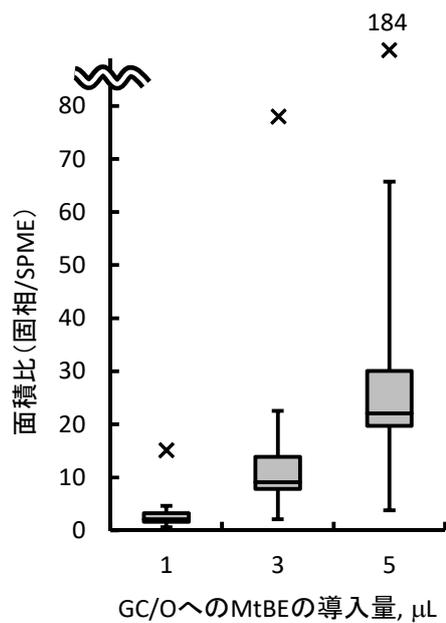


図 8. 揮発性有機化合物 25 種混合標準液を用いた固相抽出法と気相 SPME 法でのピーク面積値の比

表 3.6 名の被験者による A 浄水場浄水の GC/O による官能試験結果 (●: 弱い臭気, ●●: はっきり分かる臭気, ●●●: 強い臭気)

GC保持 時間 min	#1		#2		#3		#4		#5		#6		感知 頻度
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
13.8									●				0.08
16.9									●				0.08
17.1			●										0.08
18.6	●●	●●		●●				●●	●●	●	●●	●●	0.67
19.3								●			●		0.17
20.2								●					0.08
22.0	●										●		0.17
22.5	●												0.08
22.8											●		0.08
24.4	●●	●●	●●	●				●●	●●				0.42
24.7					●●	●							0.17
25.9	●	●	●	●				●		●	●●	●	0.67
26.2			●										0.08
26.4							●						0.08
27.0	●●	●	●	●	●●		●	●●					0.58
27.7						●							0.08
28.0											●	●	0.17
28.7			●										0.08
29.1			●										0.08
29.3	●				●								0.17
29.9			●					●●		●●		●	0.33
30.1	●				●●					●			0.25
31.4	●		●										0.17
31.8				●				●	●		●		0.33

表 4 栗山給水場浄水、給水栓水におけるアミン類の検出状況 (μg/L)

	栗山給水場	給水栓等
メチルアミン	< 0.4	< 0.4~0.5
エチルアミン	< 0.2	< 0.2
n-プロピルアミン	< 0.2	< 0.2
n-ブチルアミン	< 0.2	< 0.2
測定回数※	4	12 (6)

※ 測定回数の括弧はメチルアミンが定量下限値以上検出された回数

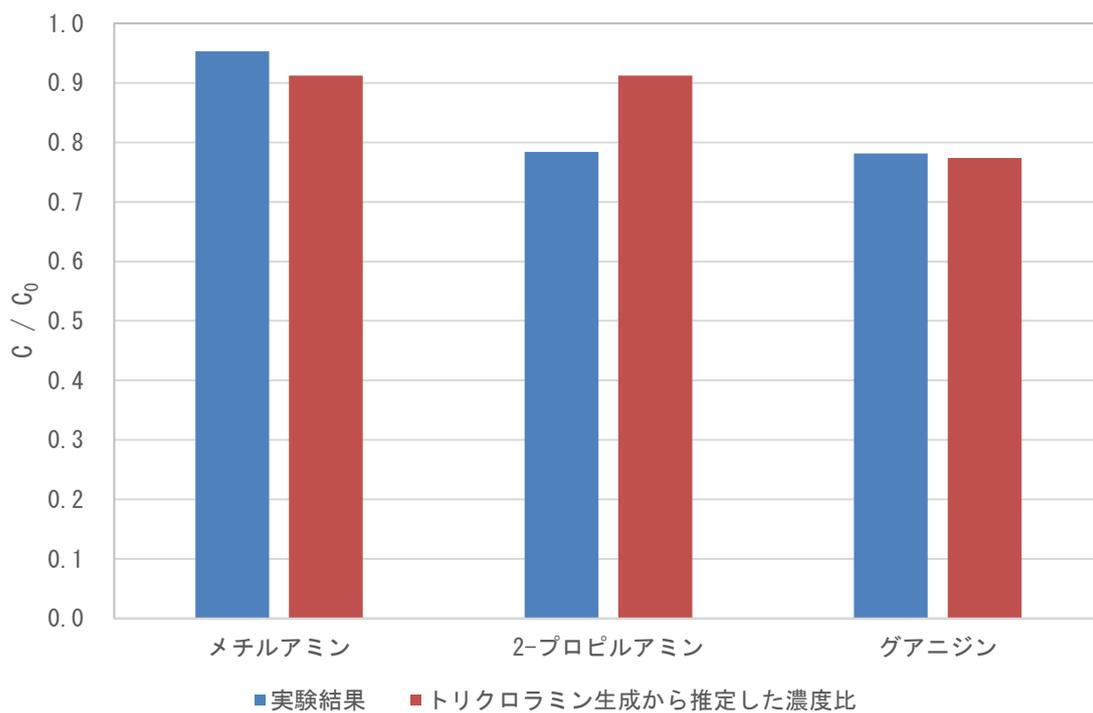


図 9. 塩素添加前後でのアミン類の濃度変化（小坂ら（2021）では、2-プロピルアミンからのトリクロラミン生成について調べられていなかったため、ここでは生成率がメチルアミンと同じと仮定して算出した）

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

リスク評価に関する調査検討

研究分担者	広瀬明彦	一般財団法人化学物質評価研究機構
	松本真理子	国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者	磯 貴子	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
	村田 康允	国立医薬品食品衛生研究所
	福島麻子	一般財団法人化学物質評価研究機構
	林 多恵	一般財団法人化学物質評価研究機構

要旨

水道水の基準値や目標値等の健康影響評価値の改訂においては、国内の曝露情報に加えて国際的に関心の高い水質汚染物質等の安全性評価情報の収集を継続的に行っておく必要がある。そこで、昨今国内外で関心の高いPFOSやPFOAなどの、ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物の総称であるPFAS化合物に関して最新のリスク評価における健康影響評価値の設定手法に関する動向の調査を行った。EFSAでは2018年に続いて2020年に再評価が行われ、PFOA、PFNA、PFHxS及びPFOSの4種合計曝露量による耐容摂取量の設定が行われた。その後、飲料水などの管理について20種類のPFASの合計値でのモニタリングすることがEU指令として決定されたことに加え、環境水の品質基準では24種類のPFAS類の相対毒性強度を用いた複合曝露評価法が提案されている。米国EPAでは、2016年のPFOSおよびPFOAの評価の暫定値を再評価する過程を経て、2023年から2024年にかけて両PFASに加えてPfhxSやPFNA、HFPO-DA (GenX)、PFBSについても第一種飲料水規則によるMCLやMCLGが設定された。我が国では食品安全委員会によりPFOSおよびPFOAの耐容一日摂取量が算定された。欧米では、同時に複数のPFASが検出されるため、PFAS類は複合曝露によるリスク評価が行われるようになってきている。一方、WHOにおける飲料水質ガイドライン (Guidelines for drinking-water quality (GDWQ)) は、最新の安全性情報に基づいた逐次改正方式を採用しており、最新版の第4版 (2022年) では、いくつかの物質についての健康影響評価値のアップデートが行われている (WHO, 2022)。WHOガイドラインの改定で国内規準値と異なる評価がなされたトリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン (PCE) の毒性情報の収集整理した結果、TCEについてはWHOの評価したTDIに現行の日本の割り当て率を適用すると、現行の日本の基準値 (10 µg/L) の約半分 (4 µg/L) になると試算された。また、PCEについてはWHOの評価が現行の日本基準値 (10 µg/L) より大幅に高いGuideline Value (GV) 値 (100 µg/L) に設定されている。TCEやPCEの最近の我が国の検出状況を考慮したところ、最新のWHOの評価を受けた我が国の基準値の改定の必要性は高くないものと考えられた。また、GDWQのChemical hazards in drinking-waterの対象物質のうち、日本の水道水質基準の各項目にない物質は94物質であったが、環境中曝露が見込まれる物質として化審

法の優先評価化学物質を抽出したところ 5 物質 ; Aldicarb、Edetic acid、Ethylbenzene、Nitrobenzene 及び Sodium dichloroisocyanurate が該当した。これらの 5 物質については、日本国内の原水や水道水中での検出の状況に応じて、今後の検討の必要性を判断すべきと考えられる。

A. 研究目的

水道水の水質管理を定量的に行うために必要な水質基準や要検討項目の目標値等について、最新の知見を用い水質基準の逐次改正の検討が行われているが、基準値の改訂や候補の選定のためには、国内の曝露情報にくわえて国際的に関心の高い水質汚染物質等の安全性評価情報の収集を継続的に行っておく必要がある。

昨今、国内でも関心の高い PFOS や PFOA などの、ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物の総称である PFAS 化合物に関しては、欧米では PFOS や PFOA 以外の PFAS 類の規制も進んでいる。欧州では 2021 年から飲料水中の PFOA 及び PFOS を含む 20 種類の化合物についてモニタリングを行い水質管理と規制を開始している。我が国においては、PFOS と PFOA に対する許容一日摂取量の評価が 2024 年の 6 月に食品安全委員会で公表されたところであるが、それ以外の毒性評価は進んでいない、曝露評価においても PFOS と PFOA 以外の水源や飲料水中の検出実態は未だ明らかではない。欧米では検出の可能性を考慮した PFOS と PFOA 規制を検討しており、PFOS と PFOA に加えて、その他の PFAS 類についての国際的なリスク評価動向や毒性情報等を収集しておくことは、今後の水質リスク管理に対して必要と考えられる。

また、我が国では水道法第 4 条に基づき水質基準項目と基準値 (51 項目) が設定されている。水質基準以外にも、水道水中での検出の可能性があるなど、水質管理上留意すべき項目として、水質管理目標設定項目と目標値 (27 項目)、毒性評価が定まらないことや、浄水中の存在量が不明等の理由から水質基準項目、水質管理目標設定項目に分類できない項目として、要検討項目と目標値 (46 項目) があり、必要な情報・知見の収集が行われている (https://www.env.go.jp/water/water_supply/kijun/index.html)。一方、WHO における飲料水質ガイドライン (Guidelines for drinking-water quality (GDWQ)) は、最新の安全性情報に基づいた逐次改正方式を採用しており、最新版の第 4 版 (2022 年) では、いくつかの物質についての健康影響評価値のアップデートが行われている (WHO, 2022)。それに伴い、TCE と PCE などの物質については、健康影響評価値や水質基準値が国内の値と異なっており、国内の水質基準等の改正の必要性を検討する必要がある。また、GDWQ では、飲料水の水質に影響を及ぼすおそれのある 160 以上の広範な化学物質が記載されている (<https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/chemical-hazards-in-drinking-water>) が、これらの化学物質のすべてが日本の水道水質基準に関連しているわけではない。そこで GDWQ において GV が設定されていて、我が国では水質基準項目、水質管理目標設定項目及び要検討項目に入っていない物質の評価については、その国際動向を把握し

ておく必要がある。以上の観点から、リスク評価の調査に関しては、PFAS 類の評価の最新動向調査と GDWQ において水質基準項目と基準値が異なる TDE と PCE の情報収集と我が国で目標値等が設定されていない物質の検討を行った。

B. 研究方法

PFAS 類に関するリスク評価関連の調査に関して、我が国で 2020 年度に PFOS 及び PFOA を水質管理目標設定項目に位置づけて以降、最新のリスク評価動向としては欧州と米国、食品安全委員会における評価書や規制の公表が行われており、それらの評価文書にけるリスク評価の概要、特に健康影響評価値の設定方法についての概要調査を行った。欧州では、EFSA が 2020 年に「食品中の PFAS の存在に関する人の健康へのリスクに関する科学意見書」の再評価を行い、欧州委員会が 2021 年に飲料水指令により PFAS の規制値を公表したことに加え、2023 年には水枠組み指令、地下水指令及び環境品質基準に関する指令の改正を提案し 2024 年には理事会の合意の段階まで進んでいる。米国では、EPA が 2022 年に飲料水の生涯健康勧告値を提案において PFOS と PFOA の評価書案公表し、2023 年に規制値を決定した。他の 4 つの PFAS 類についても 2023 年に規制値を提案し 2024 年に決定した。我が国では、食品安全委員会が 2024 年に PFAS 類の中 PFOA、PFOS、PFHxS に関する評価を行った。本研究では、これらの各評価における評価値や基準値の根拠における毒性学的なリスク評価の概要について取りまとめた。また、欧州の環境品質基準において採用された 24 種の PFAS 類の相対影響力係数 (Relative Effect Potency : REP) についての毒性学的な考え方について調査した。さらに、PFHxS について、食品安全委員会では一日耐容摂取量 (TDI) が設定されなかったが、米国の評価者などで採用された毒性情報に基づき PFOA と PFOS 以外の PFAS 類の健康影響評価値の考え方を検討した。

GDWQ において水質基準項目と基準値が異なる物質においては、TCE および PCE の毒性情報の整理と各々の WHO の評価手法のとの比較整理を行った。また、我が国で目標値等が設定されていない物質の検討においては、GDWQ (2022) の Chapter 12、Chemical fact sheets から対象化学物質の GV および暫定 GV 並びに GV を設定しない根拠について、情報を収集した (WHO, 2022)。次に、これら対象物質が日本の水質基準項目、水質管理目標設定項目および要検討項目 (https://www.env.go.jp/water/water_supply/kijun/kijunchi.html) に該当しているか調査した。まず、GDWQ の Chemical hazards in drinking-water の対象物質と、日本の水質基準項目、水質管理目標設定項目及び要検討項目の対象物質を比較した。次に、GDWQ の対象物質の中で「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(昭和 48 年法律第 117 号。以下「化審法」という。) の優先評価化学物質に該当する物質を検索した (https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/substance_list.html)。化審法の優先評価化学物質は、当該化学物質による環境の汚染により人の健康に係る被害又は生活環境動植物の生息もしくは生育に係る被害を生ずるおそれがあるかどうかについての評価 (リスク評価) を優先的に行う必要がある物質とされており (化審法第 2 条第 5 項)、環境中の水源で検出される可能性のある物質と仮定し、本研究において曝露が見込まれる物質とし

て位置付けた。

C. 結果及び考察

1) PFAS 化合物類の評価法の調査

EU の評価動向

・ EFSA の評価

EFSA の「食品中の PFAS の存在に関する人の健康へのリスクに関する科学意見書」（2020 年）においては 2018 年の意見書から再評価として公開された。2018 年の EFSA の意見書では、以下の 4 点の疫学データが重要なエンドポイントとして評価された。

- ・ 血清総コレステロールおよび LDL コレステロールの増加
- ・ ALT 値の上昇（肝細胞への影響）
- ・ 出生時体重の減少
- ・ 免疫系への影響（抗体の減少）

しかし、このうち免疫系への影響以外のエンドポイントについては、以下の理由で健康影響評価値の設定根拠にならないとされた。

- (1) PFAS と胆汁酸（後者は血清コレステロールレベルに影響する）の腸肝循環に関連すると仮定された生物学的プロセスによる不確実性がある。
- (2) 一般集団研究における ALT レベルの一貫した増加は、動物研究で観察された効果によって支持されているようであるが、はるかに高い曝露を伴う職業研究のほとんどでは観察されなかった。
- (3) 出生時体重減少との関連は、少なくとも部分的には妊娠中の生理学の変化によって説明される可能性がある。交絡因子を調整した後の出生時体重の残りの減少は大きくなく、この減少の潜在的な長期的影響は不明である。これまでのところ、低出生体重児 (<2,500 g) の割合の増加を示す証拠はほとんどない。
- (4) 最も重要な影響の選択を考慮すると、免疫系に対する影響は動物とヒトの両方で最低血清レベルでも観察された。複数の PFAS と複数種で一貫して観察されたので、所見は強固であると考えられた。

2018 年の評価では、PFOS と PFOA それぞれについて一週間耐容摂取量 (TWI) を設定していたが、2020 年の評価では、最終的に PFOA、PFNA、PFHxS 及び PFOS の合計曝露量とジフテリアワクチンを接種した後の 7 歳児の抗体価の減少に関する用量相関データに対してベンチマークドース法を適用した際の 1 歳時点での血中濃度の最低 BMDL₁₀: 17.5 ng/mL を point of departure (POD) とした。これに対応する母親の 4 つの PFAS の合計耐容摂取量として TWI : 4.4 ng/kg/week (TDI として 0.63 ng/kg/day に相当) が設定された。

この評価値は、水質に関する規制値として 2024 年の地下水指令の品質基準値 (Quality Standard : QS) に取り込まれ、70kg の体重で 1 日 2 L の飲水量に対して、割当率 20% を適用した際の飲料水中の濃度として QS: 0.0044 µg/L として設定された。

このような PFAS 類を曝露合計値として基準値を設定する手法は、2020 年の飲料水指令で

も取り入れられ、20種の指定されたPFAS化合物の合計値0.1 µg/Lが基準値として設定されている。20種のPFASの選定法や0.1 µg/Lの科学的な根拠は明らかではないが、基本的な前提として20種のPFAS類の毒性学的な力価はほぼ同様であると見なしていることになる。EFSAの意見書で評価されたTWIにおいても、4種のPFAS類の毒性学的な力価は同等であることが前提とある。しかし、EFSAが評価対象とした4種のPFAS類については、炭素数(6~9)の観点からほぼ同様の毒性学的な力価であることは推定できるが、水指令で選定されたPFAS類(パーフルオロカルボン酸類(PFCA)とパーフルオロオロスルホン酸類(PFSA))の炭素数の範囲は、4から13までと広がっており、それぞれの毒性強度の同等性は同じであるかについては不確実である。一方、2022年に提案された水枠組み指令の改定案では、環境水中の品質基準値(EQS)として24PFAS物質が規制対象となっており、それぞれのPFAS化合物の毒性力価をPFOA相当のREPで定義することで、PFOA相当の毒性学的合計曝露量で管理する仕組みを導入した。その品質基準値としては、各PFAS類の測定値をPFOA相当曝露量に換算した24種のPFAS相当曝露量を、最新のEFSAにおけるTWIを基に0.0044 µg/Lで管理することとなっている。

・24種のPFASのREPの設定根拠：

一日耐容摂取量などの健康影響評価値を設定する為に、慢性影響や様々な毒性エンドポイントに対する十分な毒性情報が得られているPFAS類はPFOAとPFOSに限られている。しかし、その他のPFAS化合物については、十分な毒性情報が得られないかほとんど得られない状況である。一方、環境中においてはPFOAとPFOS以外のPFAS類が同時に検出されることが知られており、これらすべてのPFAS類の複合曝露による健康影響を評価することが必要であるとされ、EUからオランダの公衆衛生研究所(RIVM)に対してPFASの複合曝露に評価手法の開発が依頼された。当初は、PFCA類とPFSA類を中心に、多くのPFAS類の毒性データが得られているげっ歯類への肝臓毒性(肝臓の絶対重量、相対重量、肝肥大)を指標にREPの検討が行われた(RIVM, 2018)が、その後、最も多くの物質でデータ解析が可能であった相対肝臓重量のベンチマークドース(BMDL値)を基に16物質のREPを設定し、データのない物質についてはリードアクロスの手法を用いて、最終的に23物質のPFAS類のREPが評価された(Bil et al., 2021)。水枠組み指令の改訂に向けて同時期に作成されたPFAS_Final EQS Dossierでは、①最も多くの(環境)毒性データおよび分析方法を含む豊富な物理化学的パラメータ、②Bilら(2021)の論文に記載されている相対力価係数の利用可能性、③市販されている最新のPFAS、④他の指令(飲料水指令および地下水指令)との整合性をもとにして、Bilら(2021)の解析でREPが得られた23物質に2,2-difluoro-2-((2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluoromethoxy)-1,3-dioxolan-4-yl)oxy)acetic acid (C6O4)を加えた24物質について、REPが設定された。Bilら(2021)の解析では、データのないPFAS類については、炭素数が前後しているPFASのREPを上下限とする幅を持った値として評価されているが、最新の水枠組み指令案では、上限値と下限値の中央値を単一のREPとして設定することが提案されている。また、C6O4の毒性データも不足しているが、REPは、C6O4とGenXの肝毒性に対するNOAELは1 mg/kgと同様であることや、両物質共にエーテルカルボン酸PFASファミリーとして、カ

ルボン酸とエーテル基を持つ類似の特性を共有していることから GenX と同等であると見なされた。

表 1. EU 水枠組み指令における PFAS 類の **Relative potency factors (REPs)**

PFAS	略名	初期の REPs 案	最終案 REP
Perfluorobutanoic acid	PFBA	0.05	0.05
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	$0.01 \leq RPF \leq 0.05$ *	0.03
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	0.01	0.01
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	$0.01 \leq RPF \leq 1$ *	0.505
Perfluorooctanoic acid	PFOA	1	1
Perfluorononanoic acid	PFNA	10	10
Perfluorodecanoic acid	PFDA	$4 \leq RPF \leq 10$ *	7
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	4	4
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	3	3
Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	$0.3 \leq RPF \leq 3$ *	1.65
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	0.3	0.3
Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	0.02	0.02
Perfluorooctadecanoic acid	PFODA	0.02	0.02
Perfluorobutane sulfonic acid	PFBS	0.001	0.001
Perfluoropentane sulfonic acid	PFPeS	$0.001 \leq RPF \leq 0.6$ *	0.3005
Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS	0.6	0.6
Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	$0.6 \leq RPF \leq 2$ *	1.3
Perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	2	2
Perfluorodecane sulfonic acid	PFDS	2 *	2
2- (Perfluorohexyl)ethyl alcohol	6:2 FTOH	0.02	0.02
2-(Perfluorooctyl)ethanol	8:2 FTOH	0.04	0.04
2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propionic acid	HFPO-DA (Gen X)	0.06	0.06
2,2,3-trifluoro-3-(1,1,2,2,3,3-hexafluoro-3-(trifluoromethoxy)propoxy)propanoateic acid	ADONA	0.03	0.03
2,2-difluoro-2-((2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluoromethoxy)-1,3-dioxolan-4-yl)oxy)acetic acid	C6O4	0.06 *	0.06

* : リードアクロス評価

米国の評価動向

・米国 EPA における PFOS および PFOA の評価：

PFOS と PFOA に対する我が国の暫定目標との根拠となった 2016 年の米国 EPA の評価の改訂として、米国 EPA は、飲料水の生涯健康勧告値（2021 年）としてフェロー諸島における疫学データ（ジフテリアワクチン接種における抗体価減少に与える影響）を基に、PFOS については 0.02ng/L、PFOA については 0.004ng/L と、従来の 3000～15000 倍も低い値を提案した。その後 2023 年（2024 年最終化）に第一種飲料水規則案で飲料水基準である最大許容値（Maximum Contaminant Level : MCL）の提案では、PFOS と PFOA それぞれに 4 ng/L が設定された。その際、上記の免疫影響は再評価されるとともに、免疫影響に加え、血清総コレステロール値低下や低出生体重なども評価して、TDI 相当で 0.03～0.2 ng/kg/day と従来の 100 から 600 倍低い値として再評価されている。さらに、「ヒトに対しおそらく発がん性がある」とされたこと及び発がん性の閾値に関する情報が不十分であることから、法的拘束力はないが MCLG（Maximum Contaminant Level Goal）案としてゼロが示された。発がん性以外の影響から見積もられる飲料水基準でも、通常の測定法による検出限界を下回ることや、水質浄化の実現可能性などを考慮して、最終的な MCL としては 4 ng/L となった。また、2024 年に最終化され第一種飲料水規則案では、PFOS と PFOA 以外に、PFNA、PFHxS、GenX の MCL が提案されたことに加え PFNA、PFHxS、GenX に PFBS を加えた複合曝露に対する評価指標も MCL として設定された。

・PFNA、PFHxS、GenX および PFBS の設定根拠：

PFNA は、PFOA などと同様の毒性プロファイルを示し、肝臓や脂質代謝への影響に加え、生殖発生毒性試験において、児動物に対する影響も示す（ATSDR, 2021）。しかし、生殖発生毒性試験の数に比べ、一般毒性を評価する投与日数は 18 日程度までの短期の試験しか得られておらず、明確な NOAEL の設定は得られていない。ATSDR では、慢性影響に対しての MRL（Minimum Risk Level）は算出していないが、中間曝露期間に対する MRL として、マウスの生殖発生毒性試験における児動物の体重減少や成長遅延における NOAEL（1mg/kg/day）の曝露用量における、曝露期間終了時の最終的な血中濃度（6.8 μg/L）から求めたヒト曝露相当量（HED）：0.0001mg/kg/day を POD とした。これに不確実係数（UF）として種差：3、個人差：10、データベース不足：10 の合計 300 を適用して、3 ng/kg/day を MRL と算出した。第一種飲料水規則における MCL の算定には、曝露量として、NHANES（米国全国健康・栄養調査）の統計データから算出された授乳婦の体重 1kg 当たり一日飲水量の 90 パーセント値（0.0469 L/kg/day）を用いて、割当率を 20%としたときの計算値：14 ng/L を丸めて健康影響評価飲料水濃度（HBWC）として 10 ng/L を導出している。

今回の EPA の評価では、飲水量基準を算出するときの曝露量として NHANES の統計データ（2019 Exposure Factors Handbook Chapter 3, Table 3-63, NHANES 2005–2010a (USEPA, 2019b)) から以下の表 2 に示す平均飲水量を、各 PFAS 類の POD となった毒性の評価の時期や期間などに応じて、適切な一日飲水量を MCL の算定に用いている。

表 2. EPA の第一種飲料水規則案で引用したヒトの飲水量

Population	DWI-BW (L/kg bw-day)	Description of Exposure Metric
Women of childbearing age	0.0354	90th percentile direct and indirect consumption of community water, consumer-only two-day average, 13 to < 50 years.
Pregnant women	0.0333	90th percentile direct and indirect consumption of community water, consumer-only two-day average.
Lactating women	0.0469	90th percentile direct and indirect consumption of community water, consumer-only two-day average.

US.EPA (2024a), Table 2-1 より抜粋

PFHxS の毒性プロファイルについては、PFOS、PFOA などと同様に肝臓や脂質代謝への影響を示す。生殖発生毒性に関しては、一世代試験で一腹当たりの仔ラット数の減少や児動物の肝臓への影響が認められるものの、3 から 10mg/kg/day まで投与した生殖発生毒性試験においては、児動物の体重や成長等について影響は認められていないという知見もある。一方、感度の高い非発がん影響として甲状腺ホルモンに対する影響が認められており、発生毒性試験において 3 mg/kg/day 以上を投与した雄の F0 ラットにおいて、甲状腺濾胞細胞の肥大/過形成の発生率の増加が観察されている。ATSDR では、甲状腺への影響に関する NOAEL: 1mg/kg/day における血中濃度から換算したヒト曝露相当量: 0.0047 mg/kg/day を POD とした。これに、UF として種差: 3、個人差: 10、データベース不足: 10 の合計 300 を適用して、20 ng/kg/day を MRL と算出した。さらに、EPA は第一種飲料水規則における MCL の算定において、ATSDR の MRL に対して短期曝露における影響から長期曝露への影響を担保するために追加の係数 UF: 10 を適用して 2 ng/kg/day を MCL 算出のための出発点とした。曝露量としては、NHANES から求めた妊娠可能年齢の女性の体重 1kg 当たり一日飲水量の 90 パーセンタイル値 (0.0354 L/kg/day) を用いて、割当率を 20% としたときの計算値 12 ng/L を丸めて 10 ng/L を HBWC として導出している。

GenX の毒性は、様々な毒性試験において PFAS 類と同様に、肝臓への影響や甲状腺等のホルモン系への影響、次世代への影響などの毒性を示すが、最も感度の高い非発がん影響は肝臓への有害作用であり、マウスの生殖発生毒性試験における肝臓への影響を根拠にした NOAEL: 0.1mg/kg/day が得られている。EPA は、この NOAEL の血中濃度から換算したヒト相当曝露量: 0.01 mg/kg/day を POD とし、UF: 3,000 (個人差: 10、種差: 3、短期曝露における影響から長期曝露への影響を担保するために追加の係数: 10、データベース不足: 10) を適用して、慢性 RfD: 3 ng/kg/day を算出した。EPA はこの慢性 RfD の算出の基礎となったマウスの経口生殖/発生毒性試験で用いられた曝露間隔を考慮し、妊娠可能年齢の女性に関する NHANES のデータから、最も飲水量の多い授乳中の女性の体重 1kg 当たり一日飲水量の 90 パーセンタイル値 (0.0469 L/kg/day) を曝露量として用い、割当率を 20% としたときの HBWC としての MCL を 10 ng/L と算出した。

PFBS は、PFOS と同様に肝臓への影響、次世代への影響、甲状腺への影響が認められてい

るが、最も感受性の高い非がん性作用は、妊娠マウスに投与した児動物の甲状腺への影響であった。生後1日の総血清T4の減少に対するHEDのBMDL_{0.5SD}値：0.095 mg/kg/dayをPODとして算定した。EPAはUFとして300(個人差：10、種差：3、データベース不足：10)を適用して、慢性RfD：300 ng/kg/dayを算出した。EPAはこの影響が発生のライフステージで観察されたため、亜慢性から慢性の曝露期間のためのUFを適用しなかった。第一種飲料水規則に使用する健康影響評価飲料水濃度の算定には、曝露量としてNHANESから求めた妊娠可能年齢の女性の体重1kg当たり一日飲水量の90パーセンタイル値(0.0354 L/kg/day)を用いて、割当率を20%としたときの計算値：1700 ng/Lを丸めて2000 ng/Lを導出した。

尚、第一種飲料水規則の最終化にあたって、PFBSのMCLは設定しなかったが、後述するように4種のPFAS(PFNA、PFHxS、GenXおよびPFBS)の複合曝露評価を行うためのハザードインデックス(HI)を計算する際のPFBSの健康影響評価飲料水濃度として適用している。

・4種のPFOAのHIの合計に対するMCLGの設定

EPAは、現在の証拠の重みからPFASの正確な構造と機能が異なることを示唆しているが、異なるPFASへの曝露は同一または類似の健康への有害影響をもたらす可能性がある。その結果、PFASへの同時曝露は用量相加的な影響をもたらす可能性が高いため、用量相加的であると評価している。そこで、上記PFAS類の毒性や潜在的な用量の相加性、飲料水中での検出の可能性を考慮して、PFHxS、PFNA、GenXおよびPFBSの2種以上の混合物のMCLGのHIとして1を設定した。PFAS混合物のHIは以下の式に示すように、測定されたPFAS成分濃度を対応する健康影響評価値で割った値であるHQを合計することにより計算される。GenX、PFBS、PFNAおよびPFHxSの2つ以上の混合物に対する最終的なPFAS混合物HI MCLGは、以下の図に示す式で計算される。なお、GenXは式中HFPO-DAで示される。

$$HI_{MCLG} = \left(\frac{[HFPO-DA_{ng/L}]}{[HFPO-DA_{HBWC}]} \right) + \left(\frac{[PFBS_{ng/L}]}{[PFBS_{HBWC}]} \right) + \left(\frac{[PFNA_{ng/L}]}{[PFNA_{HBWC}]} \right) + \left(\frac{[PFHxS_{ng/L}]}{[PFHxS_{HBWC}]} \right) = 1$$

$$HI_{MCLG} = \left(\frac{[HFPO-DA_{ng/L}]}{[10_{ng/L}]} \right) + \left(\frac{[PFBS_{ng/L}]}{[2000_{ng/L}]} \right) + \left(\frac{[PFNA_{ng/L}]}{[10_{ng/L}]} \right) + \left(\frac{[PFHxS_{ng/L}]}{[10_{ng/L}]} \right) = 1$$

図1 EPA第一種飲料水規則における4PFAS類におけるHIMCLGの計算法

それぞれのPFAS類のHIが1に等しいMCLGを設定することは、MCLGが人の健康に対する既知または予想される有害影響がなく、十分な安全マージンを確保するレベルに設定されることをEPAは保証している。但し、このEPAの方法では異なるエンドポイントのリスクを合計しているので、得られた複合リスクは過大評価となる可能性があると思われる。

国内の評価動向

食品安全委員会が2023年よりPFAS類の評価を開始し、2024年6月の最終評価の公表を行った。ここではエンドポイントの選定と採用したPODとTDIについて概要を示す。PFAS類

の毒性は多岐にわたると考えられるが、食品安全委員会では、過去の各国の評価や最近の疫学知見を基に、肝臓毒性、脂質代謝、免疫影響、生殖発生毒性、発がん性を中心に動物試験情報と疫学研究情報の精査を行った。EFSA の評価では、唯一強固な知見であるとした免疫影響も最新の報告も加味しても確かな証拠は得られていないとして、最終的に生殖発生毒性における動物試験の結果を証拠の確かなエンドポイントと判断した。その結果 PFOA および PFOS の生殖・発生毒性試験における児動物への影響を POD として、TDI の設定を行った。PFOS は、ラット 2 世代生殖発生毒性試験 (Luebker et al. 2005) でみられた 2 世代目の児動物における体重増加抑制の NOAEL におけるヒト相当曝露量：0.0005~0.0006 mg/kg/day に不確実係数 30 (種差：3、個人差 10) を適用し、TDI として 20 ng/kg/day を算定した。PFOA はマウス生殖・発生毒性試験 (Lau et al. 2006) でみられた胎児の前肢及び後肢の近位指節骨の骨化部位数の減少、雄の児動物の性成熟促進の LOAEL におけるヒト相当曝露量：0.0053 mg/kg/day に不確実係数 300 (種差：3、個人差 10、LOAEL の使用：10) を適用し、TDI として 20 ng/kg/day を算定した。この評価では PFHxS も評価対象としたが、評価を行う十分な知見は得られていないことから現時点で指標値の算出はできないとした。

なお、現状の水道水質の監視項目の評価値としては PFOA および PFOS の合計値が 50 µg/L とされており、両物質の毒性の相加性を仮定した管理目標が設定されている。50 µg/L は個別の PFOS および PFOA の TDI に対して割り当て率を 10%として、平均体重 50kg のヒトが 1 日 2L 飲水することを仮定したときの目標摂取量として計算された値である。しかし、食品安全委員会の評価では、複合曝露による研究や各分子種の複合影響への寄与度に関する見が少ないことを理由に PFOS と PFOA の個別評価のみが行われ、複合曝露評価は行われていない。一方、これまでの PFAS 類の動物試験による研究では、上述したように共通した影響が観察されていることから、EU や米国の最近の評価では、共通のメカニズムの存在の可能性を考慮した複合曝露によるリスク評価を行ってきている。PFAS 類の複合影響を直接研究した実験動物等の研究は少ないが、妊娠ラットに一定用量の PFOS (2 mg/kg/day) と追加用量の PFOA (3-80 mg/kg/day) を混合した可変比混合実験を行った研究 (Conley ら 2022) では、児動物の体重減少を含む複数のエンドポイントで相加的な影響のあることが示されており、PFOS と PFOA を合算して評価、管理することの妥当性を補強できる報告もある。

PFHxS 及びその他 PFAS 類の評価値に関する検討

食品安全委員会では、TDI の設定はなされなかったが、その他の国では PFHxS の TDI に相当する健康影響評価値は設定されている (表 3)。

表 3. 各評価機関における PFHxS の健康影響評価値

評価機関	エンドポイント	動物試験の NOAEL (mg/k/day)	ヒト相当曝 露量 (mg/k/day)	UF	健康影響評価 値 (ng/k/day)
------	---------	------------------------------	---------------------------	----	---------------------------

ANSES (2017)	ラット反復投与毒性試験と生殖・発生毒性試験における肝臓重量増加、肝細胞肥大 (Butenhoff et al. 2009)	1	0.289	75	4,000
ATSDR (2016)	ラット生殖・発生毒性試験における甲状腺濾胞上皮の肥大/過形成 (Butenhoff et al. 2009)	1	0.0047	300	20
EPA (2023)	同上	1	0.0047	3000	2
参考 EFSA (2020)	子どもの血清抗ジフテリア抗体価の低下 (Abraham et al. 2020)	—	0.63*	1	0.63*

* : PFOA、PFNA、PFHxS 及び PFOS の合計に対する耐容一日摂取量相当量

PFOS や PFOA と同様に、採用したエンドポイントや不確実係数の等の考え方の違いで、評価機関の間で4桁以上の違いがある。EFSA の評価は4種のPFASの単純合計値として健康影響評価値が求められているので、実質的に4種のPFASは同等の毒性学的なポテンシャルであることを想定していることになる。しかし、EUの水枠組み指令の評価ではこの4種の合計値の評価値を基準値として採用しながら、上述したようにげっ歯類への肝臓重量の影響の強度を各PFAS類の相対毒性値として採用している。PFHxSの毒性強度は、PFOAに対して0.6のREP (PFOA相当毒性強度)であると評価している。しかし、米国EPAでは各PFASのHIを合計して複合曝露評価を行う手法を用いているので、毒性の強度の比較は健康影響評価値の強度が用いられていることになる。一方、健康影響評価値に採用したエンドポイントの特徴という観点から、スルホン酸系のPFASは甲状腺への影響が採用される傾向があると考えられた。そこで、PFOSとPFHxSの毒性強度の比較のために、同様の実験条件で行われたNTPの28日試験の結果において、甲状腺ホルモンと肝臓重量への影響についてのベンチマークドーズ(BMDL)を算出しPFOSに対する相対強度の比較を行った。その結果、PFHxSによる肝臓重量への影響は、PFOSの数分の1程度であったが、甲状腺ホルモン濃度への影響は、約半分から同程度の毒性強度であることが示された。

表4. PFOSとPFHxSのNTP試験におけるエンドポイント毎のBMDLの比較

NTP 28日間試験のBMDL ₁₀	PFOS	PFH x S	対PFOS相対強度
Total Thyroxine (µg/dL)	0.030	0.077	0.39
Free Thyroxine (ng/dL)	0.028	0.07	0.4
Total Triiodothyronine (ng/dL)	0.138	0.12	1.15
Liver weight (g)	0.105	0.784	0.13
Relative Liver weight (mg/g)	0.154	1.076	0.14

また、EFSA や EPA で評価された PFAS 類についての毒性強度を REP の考え方を用いて表 5 のように整理してみた。ただし、最終的な健康影響評価値については、不確実係数が含まれているので、その物質の毒性強度を単純に比較することは適切ではないと考え、健康影響評価値導出の POD となった NOAEL の HED で比較した。

表 5. PFAS 類の相対強度 (PFOA=1) の比較

PFAS	EU の肝臓重量に 対する REP	米国 EPA の POD に対する REP	POD _{HED} mg/kg/day	POD のエンドポイント
PFOS	2	1*	0.00051*	児動物への影響
PFOA	1	1*	0.00053*	児動物への影響
PFHxS	0.6	0.1	0.0047	甲状腺への影響
PFNA	10	0.5	0.001	児動物への影響
GenX	0.06	0.05	0.01	肝臓への影響
PFBS	0.001	0.05	0.095	甲状腺への影響

*: PFOS と PFOA の POD_{HED} は、2016 年の動物実験の評価を用いた評価を用いた。

肝臓への影響については、ラットへの PFAS 類による影響は PPAR α 等を介したメカニズムも関与していることが考えられ、ヒトよりも感受性が高く出る傾向が推定されることから、現状ではエンドポイントは異なるものの POD_{HED} を基にした毒性強度の方が適正な REP を求めるのに適切ではないかと思われる。現状では限られた情報ではあるが、予防的な安全管理を目的とする観点から、POD_{HED} で比較した検討結果を参考とすると PFNA と PFHxS は PFOA と同程度から半分程度の毒性強度として、GenX と PFBS は 10 分の 1 程度の毒性強度として扱うことが妥当かもしれない。尚、これら 6 つの PFAS 類に加えて PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA も要検討項目として追加される方向であり、引き続きその他 PFAS 類の毒性情報の調査や、詳細な毒性情報が無いときの管理方法や目標値等の検討も必要になると考えられる。

2) 国内の基準値・目標値と WHO ガイドラインとの比較に関する調査：

TCE の毒性情報と評価手法の情報整理：

TCE の WHO (2020) の評価では、ヒトおよび動物における神経作用；動物の腎臓、肝臓、体重への影響；動物における免疫学的効果；ヒトと動物の生殖への影響；動物における発生への影響が報告されているが発がん性データは確認されておらず、非がん影響について前回 (WHO, 2005 年) 評価より低い POD が設定されている。また、新たに、内部用量を計算するために PBPK モデリングが使用され、種間および種内の薬物動態変動の推定からヒト等価用量の 99 パーセンタイル (HED 99) 値を得た。TDI 算出の評価では Keil et al., (2009)、Johnson et al., (2003)、Keil et al., (2009) の 3 試験が検討された。Keil et al., (2009) では、30 週間飲水曝露後の雌マウスの胸腺重量が減少による LOAEL : 0.35 mg/kg bw/day から PBPK で算出し

た生涯連続曝露の HED 99 : 0.048 mg/kg bw/day を POD とした。Peden-Adams et al. (2006) では、マウスの飲水投与による発生毒性試験で児のプラーク形成細胞反応の減少および遅延型過敏症の増加 による免疫影響に基いた LOAEL : 0.37 mg/kg bw/day を POD とした。得られたデータでは BMD の計算や PBPK の適用は不相当であった。Johnson et al., (2003)では、ラットの飲水投与による発生毒性試験で、推定母体用量>0.048 mg/kg bw/day での胎児心奇形発生率の増加が重大な影響と特定され、BMDL₀₁ の外部投与量 0.0207 mg/kg bw/day に PBPK モデルを適用し HED 99 として 0.0051 mg/kg bw/day を POD とした。WHO は、個々の研究については評価上の限界があるが、3 試験で導出した TDI を総合的に評価している。Keil et al., (2009)の TDI は、HED 99 : 0.048 mg/kg bw/day に不確実係数 : 80 (LOAEL:10、種差 : 2.5、個人差 : 3.2) を適用し 0.0006 mg/kg bw/day とした。Peden-Adams et al., (2006)の TDI は、LOAEL : 0.37 mg/kg bw/day に、不確実係数 : 1000 (LOAEL:1, 種差:10、個人差 10) を適用し 0.00037 mg/kg bw/day とした。Johnson et al., (2003)の TDI は benchmark response (BMR) 1%の 95% 信頼限界の用量下限値 BMDL₀₁ の HED 99 : 0.0051 mg/kg bw/day に不確実係数 : 8 (種差 : 2.5、個人差 : 3.2) を適用し、0.00064 mg/kg bw/day とした。これらの TDI は 0.0003~0.0006 mg/kg bw/day の狭い範囲に収まった。データベースのさらなる裏付けデータとして、ラットの中毒性腎症 (0.0003 mg/kg bw/day) とラットの腎臓重量の増加(0.0008 mg/kg bw/day)もあることから、全体的な TDI は 0.0005 mg/kg bw/day が適切であるとした。WHO では、体重 60 kg 及び飲水量 2L 及び割り当て率 50%を適用して GV 値として 8 µg/L を定めた。一方、日本の水道水の現行の基準値の導出では、胎児の心臓異常の BMDL₁₀ (0.146 mg/kg/day)に不確実係数 100 を適用し TDI を 1.46 µg/kg/day と設定し、経口飲水分と入浴時の吸入・経皮曝露分の合計として 70%の割り当て率、曝露量 5L、体重 50 kg を適用し次式の通り日本の水道水の基準値を 0.01 mg/L と定めている。日本基準値算定手法の WHO の TDI を適用すると 0.004 mg/L と試算され、現行の基準値の半分以下の値になる。令和 4 年の水質基準逐次改正検討会の資料における過去 5 年間の水道水質データから 95-97%の地点 (全 5000 ~8000 地点) で現基準の 10% (0.0001 µg/L) 未満であるが、現行基準の 50%を越える地点が毎年、数地点報告されている状況と、地下水では実測最大濃度として、24 µg/L (H16)、15 µg/L (H17)、12 µg/L (H18)、12 µg/L (H19) という地点報告もある。このような、全体的な曝露状況や対策の可能性から基準を 0.004 mg/L としても、現状に懸念があるという状況にならないと考えられる。しかし、経口曝露以外の曝露寄与による割り当て率の検討や、継続的な検出状況の検討は必要であると考えられた。

PCE の毒性情報と評価手法の情報整理 :

PCE の WHO (2020) による評価では、水道水中の PCE の GV は、旧 GV の 0.04 mg/L から 100 mg/L へと変更された。PCE の毒性情報は、吸入曝露による毒性情報が主であり、経口曝露による毒性情報は少なく、最新の評価で新たに追加されたデータはなかったが、低用量曝露のヒトへの影響へ線形外挿は、最近の PBPK モデリング手法は投与経路における吸入から経口への外挿、内部曝露量の算出に適用しうると考えられた。発がん性の評価および POD 算出として検討されたキースタディは、JISA (1993) および NTP (1986) によるマウスおよび

ラットを用いた PCE 吸入投与による 2 年間発がん性試験であった。PCE のマウスにおける肝臓毒性および発がん性には、代謝物であるトリクロロ酢酸 (TCA) およびジクロロ酢酸 (DCA) に由来すると考えられ、マウス>ラット>ヒトの順番で生成量が高く種のあることが認められている。肝発がんのメカニズムには、遺伝毒性機序によるものではなく、エピジェネティックな影響の同時メカニズムが作用する可能性があり閾値のある毒性として評価できるとされた。用量反応評価にはベンチマークドース (BMD) 法 (BMDS Version 2.2 R67) を用いた。上記 2 試験の両方で、ラットの雌雄において、自然発生率が高いものではあるが単核球性白血病の増加が認められ、PCE 投与では単核球性白血病発生率は対照群および背景データを明らかに上回っていたが、ヒトにおける PCE 曝露と単核球性白血病の関連は不明であったことから、発がん性のエンドポイントとしては肝細胞腺腫および肝細胞癌がより適切であると考えられた。発がん性の POD は、BMR:10%の 95% 信頼限界の用量下限値 BMDL₁₀ とし、1.7 mg/kg/day が算出された。発がん性の TDI は、BMDL₁₀ を UF : 75 (種差 : 2.5、個人差 : 10、発がんポテンシャル : 3) を適用して 0.023 mg/kg/day が設定された。一方、PCE は、非発がん影響として神経毒性の感受性も高いと考えられている。神経毒性症状は、職業曝露を対象とした疫学研究などにおいて認められたことに加え実験動物においても認められたが、疫学研究でより低用量で毒性症状が観察されたことよりキースタディは疫学研究が選択された。しかし、多くの疫学研究は、限定的にしか用量相関性を評価できない等の理由で除外された。結果として、Cavalleri A et al. (1994) が疫学研究をキースタディとして用いられた。Cavalleri A et al. (1994) は、PCE の職業曝露と色覚障害についての疫学研究である。労働者の colour confusion index (CCI) 値の BMDL₁₀ : 6.6 ppm が算出された。吸入曝露量から経口曝露量への変換には PBPK モデルが利用され経口投与量としての POD : 4.7 mg/kg/day が算出された。非発がん性毒性の TDI は、経口曝露の非発がん性の POD に UF : 300 (データ不足:10、個人差:10、曝露期間 (職業曝露→生涯曝露) 補正 : 3) を適用して 0.016 mg/kg/day が設定された。最終的には、GV の算出には、閾値のある毒性として導出した発がん性毒性の TDI : 0.023 mg/kg/day は、非発がん性の TDI:0.016 mg/kg/day よりも高値であったことから、非発がん性の TDI:0.016 mg/kg/day に体重 60 kg 及び飲水量 2L 及び割り当て率 20%を適用して GV 値として 100 µg/L (=96µg/L) を設定した。一方、日本では 1992 年、水道法第 4 条に基づき、PCE の水質基準値は 0.01 mg/L 以下と設定され、現在もこの基準値が維持されている。基準値の根拠の概要は、WHO 飲料水水質ガイドライン (1984) および USEPA-HA の根拠データ (NCI,1977) をもとに、リスク外挿法線形多段階モデルによるライフタイム 70 年に対する発がんリスク 10⁻⁵ の評価より、水質評価値 0.01 mg/L (= 10 µg/L) (国立環境研究所：環境基準等の設定に関する資料集 <https://www.nies.go.jp/eqsbasis/water.html>) とされている。令和 4 年の水質基準逐次改正検討会の資料では、過去 5 年間に全 5661 地点で基準値の 10%を超えた地点はなく、現状の基準値を十分に下回っていることから、WHO の最新評価を受けた改定の必要性はほとんどないものと考えられる。

我が国で目標値等が設定されていない物質の検討：

GDWQ (第 4 版) の chemical fact sheets (chapter12)から Chemical hazards in drinking-

water の対象物質の概要、これらの対象物質について、日本の水道水質基準の各項目にあるかを突合した。GDWQ の Chemical hazards in drinking-water の対象物質は 139 物質で、そのうち 70 物質については GV、14 物質について暫定 GV が記載されていた。残りの 55 物質については GV を設定しない理由が示されていた。Chemical hazards in drinking-water の対象物質のうち、21 物質は日本の水質基準項目、13 物質は水質管理目標設定項目、13 物質は要検討項目であった。また、化審法の優先評価化学物質 (https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/list7.action?category=230&request_locale=ja) のうち、GDWQ の Chemical hazards in drinking-water に 16 物質が該当した。Chemical hazards in drinking-water の対象物質 139 物質のうち、日本の水道水質基準の各項目にない物質は 94 物質であり、そのうち環境中曝露が見込まれる物質として化審法の優先評価化学物質を抽出したところ 5 物質 ; Aldicarb、Edetic acid、Ethylbenzene、Nitrobenzene 及び Sodium dichloroisocyanurate が該当した。GDWQ において Nitrobenzene は、水道水中で健康影響となる濃度で検出されることはほとんどないことが言及されているが、これらの 5 物質については、日本国内の原水や水道水中での検出の状況に応じて、検討の必要性の有無を判断すべきと考えられる。

D. 研究発表

1. 論文発表

該当なし

2. 学会発表

広瀬明彦、土壌・地下水汚染物質の健康影響に関する最近の話題とリスク評価の動向、第 83 回土壌汚染対策普及啓発セミナー、大阪、2024 年 9 月 27 日

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) World Health Organization (2022) , Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda.
- 2) EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel) (2020) Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. EFSA Journal, 18(9):6233. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>
- 3) EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain)(2018) Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food. EFSA

- Journal,16(12):5194. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5194>
- 4) EU Interinstitutional File: 2022/0344(COD) Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy – Mandate for negotiations with the European Parliament, Brussels, 19 June 2024. <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-11383-2024-INIT/en/pdf/>
 - 5) SCHEER (Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks) (2022), Final Opinion on Draft Environmental Quality Standards for Priority Substances under the Water Framework Directive - PFAS, 18 August 2022. https://health.ec.europa.eu/publications/scheer-scientific-opinion-draft-environmental-quality-standards-priority-substances-under-water_en
 - 6) Bil W, Zeilmaker M, Fragki S, Lijzen J, Verbruggen E, Bokkers B. (2021) Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substance Mixtures: A Relative Potency Factor Approach. *Environ Toxicol Chem.* 40(3):859-870. doi: 10.1002/etc.4835.
 - 7) RIVM (2018) Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach. RIVM Report 2018-0070M. doi: 10.21945/RIVM-2018-0070 <http://hdl.handle.net/10029/622164>
 - 8) EU Directive 2020/2184. On the quality of water intended for human consumption (recast). <http://data.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>
 - 9) US.EPA (2023c). PFAS National Primary Drinking Water Regulation Rulemaking. Final Rule. (RIN 2040-AG18). Washington, DC: Submitted for publication in the Federal Register April 2024.
 - 10) US.EPA (2024a), Maximum Contaminant Level Goals (MCLGs) for Three Individual Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) and a Mixture of Four PFAS (FINAL), EPA-815-R-24-004 (https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-04/pfas-hi-mclg_final508.pdf)
 - 11) USEPA (2024a). Maximum Contaminant Level Goals (MCLGs) for Three Individual Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) and a Mixture of Four PFAS. (EPA-815-R-24-004). Washington, DC: EPA, Office of Groundwater and Drinking Water.
 - 12) USEPA (2024b). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Occurrence & Contaminant Background Support Document for the Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation. (EPA-815-R-24-013). Washington, DC: EPA, Office of Groundwater and Drinking Water.
 - 13) USEPA (2024c). OW Final Maximum Contaminant Level Goals (MCLGs) for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) in Drinking Water. (EPA-815-R-24-010). Washington, DC: EPA, Office of Water.
 - 14) USEPA (2021c). Human Health Toxicity Values for Hexafluoropropylene Oxide (HFPO) Dimer Acid and Its Ammonium Salt (CASRN 13252-13-6 and CASRN 62037-80-3). Also Known as “GenX Chemicals.”. (EPA/822/R-21/010). Washington, DC: EPA Office of Water, Health and Ecological Criteria Division. <https://www.epa.gov/chemical-research/human-health-toxicity-assessments-genx-chemicals>
 - 15) USEPA. (2021d). Human Health Toxicity Values for Perfluorobutane Sulfonic Acid (CASRN 375-73-5) and Related Compound Potassium Perfluorobutane Sulfonate (CASRN 29420-49-3). (EPA/600/R-20/345F). Washington, DC: EPA Office of

- Research and Development. <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?>
- 16) ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (2021). Toxicological Profile for Perfluoroalkyls. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=1117&tid=237>
 - 17) USEPA. (2016a). Health effects support document for perfluorooctane sulfonate (PFOS) [EPA Report]. (EPA 822-R-16-002). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Health and Ecological Criteria Division. https://www.epa.gov/sites/production/files/201605/documents/pfos_hesd_final_508.pdf
 - 18) USEPA. (2016b). Health effects support document for perfluorooctanoic acid (PFOA) [EPA Report]. (EPA 822-R-16-003). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, 30 Health and Ecological Criteria Division. https://www.epa.gov/sites/production/files/201605/documents/pfoa_hesd_final_plain.pdf
 - 19) NTP (2022) NTP Technical Report on the Toxicity Studies of Perfluoroalkyl Sulfonates (Perfluorobutane Sulfonic Acid, Perfluorohexane Sulfonate Potassium Salt, and Perfluorooctane Sulfonic Acid) Administered by Gavage to Sprague Dawley (Hsd:Sprague Dawley SD) Rats (Revised), Toxicity Report 96. August 2019. Revised July 2022. https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/htdocs/st_rpts/tox096_508.pdf
 - 20) Luebker DJ, Case MT, York RG, Moore JA, Hansen KJ, Butenhoff JL. (2005) Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats. *Toxicology*. 215(1-2):126-48. doi: 10.1016/j.tox.2005.07.018.
 - 21) Lau C, Thibodeaux JR, Hanson RG, Narotsky MG, Rogers JM, Lindstrom AB, Strynar MJ. (2006) Effects of perfluorooctanoic acid exposure during pregnancy in the mouse. *Toxicol Sci*. 90(2):510-8. doi: 10.1093/toxsci/kfj105.
 - 22) Conley JM., Lambright CS., Evans N, Medlock-Kakaley E, Dixon A, Hill D, McCord J, Strynar MJ., Ford J, Gray Jr.EL.(2022). Cumulative maternal and neonatal effects of combined exposure to a mixture of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) during pregnancy in the Sprague-Dawley rat. *Environment International*, 170, 107631, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107631>.
 - 23) Johnson PD, Goldberg SJ, Mays MZ, Dawson BV (2003). Threshold of trichloroethylene contamination in maternal drinking waters affecting fetal heart development in the rat. *Environ Health Perspect*. 111(3):289–92.
 - 24) Keil DE, Peden-Adams MM, Wallace S, Ruiz P, Gilkeson GS (2009). Assessment of trichloroethylene (trichloroethylene) exposure in murine strains genetically-prone and non-prone to develop autoimmune disease. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. 44:443–53.
 - 25) Peden-Adams MM, Eudaly JG, Heesemann LM, Smythe J, Miller J, Gilkeson GS, et al. (2006). Developmental immunotoxicity of trichloroethylene (trichloroethylene): studies in B6C3F1 mice. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. 41:249–71.
 - 26) WHO (2020) Trichloroethene in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality
 - 27) Cavalleri A et al. (1994) , Perchloroethylene exposure can induce colour vision loss. *Neurosci Lett*. 179 (1–2) :162–6.

- 28) JISA (1993) Japan Industrial Safety Association (JISA) :Carcinogenicity study of tetrachloroethylene by inhalation in rats and mice. Kanagawa: JISA (Data No. 3-1)
- 29) NCI (1977) : Bioassay of tetrachloroethylene for possible carcinogenicity. National Cancer Institute. U.S.Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, National Institutes of Health, DHEW Publ (NIH) 1977; 77-813
- 30) Nong A (2013) . Physiologically-based pharmacokinetic (PBPK) modeling of tetrachloroethylene (PERC) exposure in drinking-water. Ottawa, Ontario: Health Canada, unpublished
- 31) NTP (1986) National Toxicology Program (NTP) : Toxicology and carcinogenesis studies of tetrachloroethylene (perchloroethylene) (CAS No. 127-18-4) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies) . Research Triangle Park, North Carolina: United States Department of Health and Human Services, National Institutes of Health (NTP TR 311) .
- 32) WHO (2003) Tetrachloroethene in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality
- 33) WHO (2020) Tetrachloroethene in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality
- 34) 国立環境研究所、環境基準等の設定に関する資料集 2.水質(2) 人の健康の保護に関する環境基準及び要監視項目(公共用水域) ③項目ごとの基準値及び設定根拠、テトラクロロエチレン <https://www.nies.go.jp/eqsbasis/water.html>

受託調査研究

「令和6年度水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた
水質管理の向上に資する調査検討業務」

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
	高木 総吉	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
研究協力者	内山 奈穂子	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
	荒川 美彩	国立医薬品食品衛生研究所
	石川 愛	国立医薬品食品衛生研究所
	古川 浩司	一般財団法人 三重県環境保全事業団
	原 郁夫	大阪市水道局水質管理研究センター
	坂田 脩	埼玉県衛生研究所
	峯岸 俊貴	埼玉県衛生研究所
	中村 弘揮	一般財団法人岐阜県公衆衛生検査センター
	岩間 紀知	一般財団法人岐阜県公衆衛生検査センター
	大窪 かおり	佐賀県衛生薬業センター
	山本 梓	佐賀県衛生薬業センター
	金子 丈志	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
	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
	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
	大貫 文	東京都健康安全研究センター
	粕谷 智浩	一般財団法人 千葉県薬剤師会検査センター
	松澤 悠	一般財団法人 千葉県薬剤師会検査センター
	山口 和彦	一般財団法人 千葉県薬剤師会検査センター
	中嶋 京介	横須賀市上下水道局 技術部浄水課
	林 千恵子	千葉県衛生研究所
	小倉 裕子	千葉県衛生研究所
	森口 知彦	埼玉県水質管理センター
	三上 雅人	埼玉県水質管理センター
	川崎 光一	川崎市上下水道局水管理センター
	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
	赤木 航	(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
	河相 優子	(地独) 大阪健康安全基盤研究所
	山本 剛	米子市水道局

要旨

水質分析法に関する研究として、水質分析をより簡便・迅速かつ高精度に分析できる新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニングを行うことができる分析手法について検討した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業者、登録検査機関、地方衛生研究所等に普及させることで、水質検査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、今年度は下記の7課題を実施した。

1. GC/MS スクリーニング分析法による河川水中農薬の実態調査と標準検査法との比較では、通知法と GC/MS スクリーニング分析法を用いて河川水中農薬の実態調査を行い、各手法における同定結果および定量値を比較検討した。河川水中農薬の GC/MS スクリーニング分析において、適切なメンテナンスにより装置状態が維持できていれば大部分の農薬については良好な定性・定量精度が得られることが示された。

2. 標準品が入手困難な農薬類の測定方法の検討では、(5Z)-オリサストロピンを含む異性体等が検査対象となっている農薬を対象に、標準品を用いずに GC-MS で定性・定量を行う分析手法について検討した。本定量法は、異性体やオキソン体を含む多くの農薬に適用可能であり、標準品の入手が困難な場合の定量方法として有用と考えられた。

3. かび臭物質（ジェオスミン・2-MIB）の固相抽出-LC/MS/MS 分析条件の検討では、既報を基にかび臭物質（ジェオスミン・2-MIB）の LC/MS/MS 分析条件を検討した。N 含有メタクリレート・スチレン・ジビニルベンゼンポリマー固相を用いた固相抽出法と、LC/MS/MS (APCI) による測定により、良好な結果が得られたことから、本分析法は告示法として採用できると考えられた。

4. PFOS および PFOA 分岐異性体の定量誤差に関するバリデーション試験では、様々なモニターイオンで直鎖体と分岐異性体の標準品を 20 機関で測定し、モニターイオンの違いによる直鎖体と分岐異性体の感度の違い（RRF）について知見を得た。

5. サロゲートの使用による回収率を補正する分析法に関する検討では、サロゲートを使用する検査方法において、補正前の回収率がどの程度必要かを検証した。国立衛研において、PFAS80 物質の前処理方法を検討した際のデータを用いて、サロゲート補正前の回収率と、補正後の回収率（真度）との相関関係を調べた結果、サロゲート補正を行う場合においても、補正前の回収率として最低でも 25%は必要になると考えられた。

6. 液体クロマトグラフ - 四重極飛行時間質量分析計（LC-QTOFMS）を用いた負イオン化モードで測定可能な農薬類スクリーニング分析法の定量精度について評価を行った結果、検量線の再現性、前処理の評価、および実試料での定量精度において概ね良好な結果が得られた。

7. LC-QTOFMS を用いたスクリーニング分析法の定量精度について、PFAS を対象に評価を行った。また、汎用性の高い液体クロマトグラフ - トリプル四重極型質量分析計（LC-MS/MS）を用いたスクリーニング分析法の定量精度についても評価を実施した。その結果、LC-QTOFMS および LC-MS/MS のいずれのスクリーニング分析法においても、実試料での定量精度は概ね良好であった。対応する内部標準物質がない場合には誤差が大きくなる傾向がみられたが、多くの化合物において、その誤差はスクリーニング分析として許容範囲内であった。

A. 研究目的

日本では水道水中の農薬の検査は通常、環境省から示されている標準検査法（通知法）¹⁾に基づいて行われているが、検査に多大なコストや労力を要する。農薬は水質管理上留意すべき「水質管理目標設定項目」に位置付けられており^{2), 3)}、水道事業者等の検査機関は環境省から示された検査対象農薬リスト^{3), 4)}を参考に浄水から検出可能性がある農薬を各々で選定し⁵⁾、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¹⁾。検査機関によっては 100 種類以上の農薬をガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)⁶⁾⁻⁸⁾あるいは液体クロマトグラフィー

一質量分析(LC/MS)⁹⁾⁻¹²⁾による一斉分析を用いて検査を行っていることから、毎回の標準液調製や検量線作成には長時間を要する。そこで我々は、GC/MSを用いて標準品を用いずに簡便かつ網羅的に多成分の分析を行うことができるターゲットスクリーニング分析(以下、スクリーニング分析)の水道水質検査への適用を検討してきた¹³⁾⁻¹⁶⁾。スクリーニング分析とは、検査対象物質の保持時間(RT)、マススペクトル、検量線等の情報を予めデータベースに登録し、検査時には標準液を調製せず、検査試料を全イオンモニタリング(TIM)で測定して、データベースの登録情報を基に定性・定量を行う方法である¹⁷⁾⁻²⁰⁾。これまで我々は168農薬のデータベースを構築し、作成したデータベースの定性・定量精度を検証した¹⁶⁾。また、河川水試料を用いて固相抽出により調製した試験液を、検量線用標準液を用時調製した場合とスクリーニング分析法を適用した場合の定性・定量結果を比較することで、スクリーニング分析の有用性を検証した。ただし、調査試料は5試料のみと限定的かつデータベース作成直後の調査であったため、装置を継続的に使用した場合の定量精度について知見を得ることはできなかった。既報²¹⁾では、装置の継続使用によって感度が低下すると定量誤差が大きくなることが報告されていることから、スクリーニング分析の定性・定量精度について更なる評価が必要と考えられる。そこで今回は、通年にわたって河川水中農薬の実態調査を行うことで、GC/MSスクリーニング分析による解析結果と通知法による解析結果との比較を行った(課題1)。

水質管理目標設定項目に含まれる農薬類の中には、標準品が入手困難、あるいは非常に高価なものが存在する。例えば、「対象農薬リスト掲載農薬類」のオリサストロビンは、「代謝物である(5Z)-オリサストロビンの濃度も測定し、原体の濃度と(5Z)-オリサストロビンの濃度を原体に換算した濃度を合計して算出すること」が「水質管理目標設定項目の検査方法」に記載されているが、(5Z)-オリサストロビン標準品を国内で唯一販売している富士フィルム和光純薬において在庫切れ(原料が入手できないため製造中止)となり、今後は通知法に従った分析が不可能になることが予想される。このような農薬類については、標準品を用いずに定性・定量可能な分析手法の早期確立が求められることから、(5Z)-オリサストロビンを含む異性体等が検査対象となっている農薬を対象に、標準品を用いずに定性・定量を行う分析手法について検討した(課題2)。

近年、GC-MSのキャリアーガスとして用いるヘリウムガスの供給不足が続いており、一部の検査機関では入手困難となっていることから、GC-MSを用いる検査方法の代替法が必要となっている。水道協会雑誌に固相抽出-LC-MS/MSによるカビ臭物質の同時分析法が報告された²⁸⁾。本分析法は、水道水中のジェオスミンと2-MIBを固相抽出後にLC-MS/MS(APCI法)で分析する方法である。告示法として設定されれば非常に有用だが、様々な機種 LC-MS/MS や、様々な地域の水道水に適用できるかどうかはまだ検証されていないため、分析条件の最適化と妥当性評価を行った(課題3)。

国民の関心が高まっている水道水中の有機フッ素化合物PFOS・PFOAの検査方法に関する検討として、PFOSおよびPFOA分岐異性体の定量誤差に関するバリデーション試験を実施した。PFOS・PFOAの直鎖・分岐異性体それぞれの測定に適したモニターイオンが報告されている²⁹⁾ものの、異性体毎に異なるモニターイオンを用いて測定することは時間・労力を考えた場合に現実的ではなく、測定しても分岐異性体の標準品を入手して検量線を作成しなければ正確な定量値が得られない。そこで、様々なモニターイオンで直鎖体と分岐異性体の標準品を測定し、モニターイオンの違いによる直鎖体と分岐異性体の感度の違い(RRF)について知見を得ることで、得られた情報を基に分岐異性体の濃度を正確に定量するための分析条件を提案することを目的とした(課題4)。

水道水質検査方法では、妥当性評価ガイドラインにより真度(70~130%)・併行精度($\leq 10\%$ or 20%)の目標が示されている。サロゲート(内標)を使用する前処理を行う項目(例えば1,4-ジオキサン、陰イオン界面活性剤、PFOS、PFOA、PFHxS)において、サロゲート補正前の検査対

象物質の回収率に関する規定はない。しかし、サロゲートによって検査対象物質の回収率が補正できる検査方法であっても、補正前の回収率が低い場合、良好な検査精度が得られない可能性がある。そこで、サロゲートを使用する検査方法において、補正前の回収率がどの程度必要なのかを検証した（課題 5）。

液体クロマトグラフ - 四重極飛行時間質量分析計（LC-QTOFMS）を用いて農薬類を対象としたスクリーニング分析用のデータベースを構築し、その定量精度を評価した結果、実試料に対して適用可能であることを明らかにした³²⁾。しかし、これまでに評価を行った農薬類は正イオン化モードでのみ測定可能なものであったため、本研究では負イオン化モードのデータベースを構築し、その定量精度を明らかにすることを目的として、検量線の再現性、添加回収実験による前処理法の評価、および河川水等の実試料を用いた定量精度の評価を行った。（課題 6）。

近年問題となっている PFAS について、汎用性の高い液体クロマトグラフ - トリプル四重極型質量分析計（LC-MS/MS）用のデータベースを構築し、検量線の再現性を評価してきた³³⁾。しかし、実試料に対する定量精度は不明であったため、本研究ではその評価を行った。さらに、LC-MS/MS と比較してより正確な定性情報が得られる LC-QTOFMS 用のデータベースについても構築し、検量線の再現性および実試料に対する定量精度を評価した。（課題 7）。

B. 研究方法

1. GC/MS スクリーニング分析法による河川水中農薬の実態調査と標準検査法との比較

1.1 対象物質

既報¹⁶⁾においてデータベースを作成した 168 農薬を本研究の対象とした。対象物質の選定に当たっては、環境省が水道水質検査の対象としてリストアップしている農薬³⁾、⁴⁾に、これらの異性体やオキソン体等を加えた 260 種のうち、標準品が入手でき、GC/MS で分析可能なものを選択した。分析時に添加する内部標準物質（内標準）は通知法¹⁾に記載されているアントラセン-d₁₀、9-ブromoアントラセンおよびクリセン-d₁₂の 3 種を用いた。

1.2 標準物質・試薬

各農薬の標準品は、残留農薬試験用（富士フィルム和光純薬）を用い、小林ら⁷⁾が調製した混合標準液（各 10 mg/L）を本研究でも使用した。内標準は 3 種混合内部標準液（各 100 μg/mL、富士フィルム和光純薬）を用いた。ジクロロメタンは残留農薬・PCB 試験用（富士フィルム和光純薬）を、精製水はミリ-Q SP standard (Merck Millipore 製) により精製したものを使用した。

1.3 検量線用標準液の調製

農薬混合標準液 100 μL をジクロロメタンで希釈して各 1 mg/L および 0.1 mg/L の標準液を調製した。また、3 種混合内部標準液 100 μL をジクロロメタンで希釈して 10 mL とし、各 1 mg/L の内部標準液を調製した。上記の農薬混合標準液（各 10 mg/L、1 mg/L および 0.1 mg/L）の一定量を GC/MS 測定用バイアルに採り、3 種内部混合標準液（1 mg/L）100 μL を添加後、ジクロロメタンで 1000 μL に定容し、各農薬 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 および 2 mg/L の検量線用標準液を調製した。

1.4 GC/MS 分析

ガスクロマトグラフは Agilent 8890 GC、質量分析計はシングル四重極型の Agilent 5977B（いずれもアジレント・テクノロジー株式会社）を用い、既報¹⁶⁾と同じ条件で GC/MS 分析を行った。最初に、2021 年 3 月に 168 農薬のスクリーニング分析データベースを作成した¹⁶⁾。その後、同年 5 月～8 月の各月に 1 回ずつ、多摩川 11 地点において河川水中農薬の実態調査を行った。また、実態調査の期間中に 1 回、調査終了後に 3 回、装置状態の評価のために再度、168 農

薬の検量線作成を行った。すなわち、検量線はデータベース作成時を含め、合計 5 回作成した。4 回目と 5 回目の検量線作成の前には、それぞれ異なる装置メンテナンスを行った。初回のメンテナンスは、GC 注入口インサートを新品に交換した。2 回目のメンテナンスは、GC と MS 部の両方のメンテナンス（フルメンテナンス）を行った。すなわち、GC のメンテナンスとして、注入口インサートと注入口底部に相当するゴールドシールを新品に交換し、GC カラムの注入口側および MS 側の先端を約 15 cm 切断した。MS 部のメンテナンスとして、酸化アルミニウム粉末を用いたイオン源表面の研磨と超音波洗浄を行った。

1.5 河川水中農薬の実態調査

2021 年 5 月～8 月の各月に 1 回ずつ、多摩川本流及び支流の合計 11 地点で河川水試料中の農薬を測定した。採水試料は下記の手順で基本的には通知法¹⁾に従った固相抽出による前処理を行い、GC/MS 分析用の試験溶液を調製した。前処理操作の概要を以下に示す。ジクロロメタン、メタノール及び精製水それぞれ 5 mL で活性化した 2 つの固相カラム Sep-Pak Plus PS-2 と Oasis HLB Plus（いずれも Waters）をそれぞれ上下に連結して、河川水試料を PS-2 側から 10 mL/min で通水した。通水後、30 分以上窒素を通気させて固相カラムを脱水し、ジクロロメタン 5 mL で固相を連結したまま通水方向とは逆から溶出した。溶出時には無水硫酸ナトリウムを充填したカラムを通過させ溶出液を脱水し、溶出液を試験管に回収した。溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて 0.5 mL 以下まで濃縮し、3 種混合内部標準液（10 mg/L）10 μ L を加えジクロロメタンで 1 mL に定容したものを試験溶液とした。

1.6 GC/MS データ解析

GC/MS 測定データの解析には MassHunter Quantitative Analysis（アジレント・テクノロジー株式会社）を用い、同一試料に対して通知法に従った定性・定量と、スクリーニング分析法の定性・定量の両方を適用した。RT 差が ± 0.1 min 以内で SN 比 3 以上のピークを解析対象としたが、目視で明らかなピークとして認められない場合は解析対象外とした。解析対象としたピークに対し、標準品を用いて予め最適化した以下のピーク同定基準（表 1-1）を適用して通知法およびスクリーニング分析法の両方で各農薬のピークとして同定できるかどうかを判定した。

通知法では、河川水試料と検量線用標準液との RT の差と、定量イオンに対する確認イオンの強度比（QT 比）の 2 つの情報に基づいてピーク同定を行った。すなわち、RT 差が 0.05 min（3 秒）以内かつ、強度の高い 2 つの確認イオンの QT 比がいずれも同一シーケンス内の検量線用標準試料から得られた QT 比の 50～200%以内である場合に農薬ピークとして同定した。農薬と同定されたピークは対応する内標準との面積比を求め、同一シーケンス内で測定した検量線用標準試料から作成した検量線から濃度を算出した。

一方、スクリーニング分析法では検量線用標準試料のクロマトグラムは確認せず、EU の残留農薬分析に関わるガイドライン SANTE11312:2021 v2²³⁾を参考として河川水試料とデータベース登録情報のクロマトグラムおよびマススペクトルを比較し、予測 RT の差、検証済みイオン数、マススペクトル一致スコアの 3 つの情報に基づいてピーク同定を行った。ここで検証済みイオン数とは、各農薬における定量イオンと確認イオンのうち、SN 比とピーク形状の一致度を表す共溶出スコア（最大値 100）が 70 以上のイオンの数を差す。また、一致スコアは、デコンボリューション²⁴⁾により取得した試料のマススペクトルとデータベースのマススペクトルとの一致度（最大値 100）を指し、検証済みイオン数が 2 以上かつ一致スコアが 50 以上の場合に農薬ピークとして同定した。農薬と同定されたピークは対応する内標準との面積比を求め、データベースに登録された検量線を用いて濃度を算出した。

2. 標準品が入手困難な農薬類の測定方法の検討

2.1. 対象物質

対象農薬リスト掲載農薬類，要検討農薬類，その他農薬類，除外農薬類の中で，異性体，オキソン体，あるいは代謝物を含めて検査することが規定されている 18 農薬（合計 41 成分）を対象として評価した。

2.2. 検量線の作成

上記の 18 農薬 41 成分の標準物質を入手し，各農薬 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mg/L の 8 段階の標準液を調製して，JMS-Q1050GC（日本電子）を用いて検量線を作成した。装置状態の違いによる検量線の違いについても評価するため，測定は 2017 年から 2021 年にかけて合計 5 回行い，各検量線から算出した定量値にどの程度の差が見られるかを評価した。

2.3. 保持時間の予測手法の検討

検査対象物質の標準物質を用いない場合，その保持時間を正確に予測することができなければ，誤同定・不検出となる可能性がある。そこで，検量線作成時にデータベース作成時に測定した n-パラフィンの保持時間（RT）から各農薬の保持指標（RI）を算出して活用することで，各試料中の農薬ピークの保持時間を予測する方法が適用できるかどうか検討した。

3. かび臭物質（ジェオスミン・2-MIB）の固相抽出-LC/MS/MS 分析条件の検討

3.1. LC/MS/MS 分析条件の検討

ジェオスミン，2-MIB，ジェオスミン-d3 の個別標準液を用いて，MRM および SIM モードでのモニターイオンと分析条件の最適化を行なった。また，念のため 2,4,6-TCA-d3 の標準品も測定し，LC/MS/MS で分析可能かどうかを検討した。

各物質の個別分析条件を確立後，対象物質の一斉分析条件を設定し，SOP に記載の濃度範囲（0.4~8 μ g/L）で検量線を作成し，良好な感度が得られるかどうかを確認した。

3.2. 前処理方法の検討

船附ら²⁸⁾の方法を基に，前処理方法の検討を行った。検水の通水量は 500 mL とし，逆相系の固相カラム 3 種（Sep-Pak C18，Sep-Pak PS-2，Oasis HLB，いずれも Waters）を用いて，流速 20 mL/min で通水した。精製水 10 mL を流した後，窒素ガス通気で固相カラムを乾燥させた。固相カラムを逆方向に接続し，通水方向と逆からメタノール 1 mL を注入して 2 分間静置後，加圧してメタノールを押し出して試験管に約 1 mL を採った。これに窒素ガスを吹き付けて 0.5 mL に濃縮し，メタノールを加えて 1 mL に定容し，試験溶液とした。

かび臭物質（ジェオスミン，2-MIB）は揮発性が高いことから，窒素吹付けによる固相カラムの乾燥と溶出液の濃縮が，各化合物の回収率に与える影響について検討した。次に，最適化した分析条件で，国立衛研の水道水にジェオスミン・2-MIB を各 1 および 10 ng/L となるように添加し，前処理した試料を測定した。

4. PFOS および PFOA 分岐異性体の定量誤差に関するバリデーション試験

4.1. 対象物質

直鎖 PFOS・PFOA（L），1M, 3M, 4M, 5M, 6M, 55DM, 45DM+35DM 分岐異性体を対象とした。

4.2. バリデーション試験の方法

バリデーション試験の参加機関は，国立衛研から送付する PFOS・PFOA 直鎖（L），分岐異性体（1M, 3M, 4M, 5M, 6M, 55DM, 45DM+35DM）の個別標準液（1-10 μ g/L）を LC/MS/MS で測定し，面積値を報告書に記入して提出した。各試料は 3 回ずつ測定した。各機関の条件を揃え

るため、検量線用標準液は図 4-3 に示す順序で測定することとした。各試料 1 回ずつ (1 サイクル) 測定し (45 試料), これを各試料 3 回 (3 サイクル) 測定した。また, 必要に応じてキャリアオーバー確認用ブランク試料は複数回測定した (2 回ずつ測定すると 1 サイクル 53 試料になる)。

4.3. 解析方法

国立衛研に加えて, 地方衛生研究所, 水道事業体, 登録検査機関, 装置メーカー等の合計 20 機関が本バリデーション試験に参加した (水道水質分析法分科会から参加した機関は, 国立衛研, 三重県環境保全事業団, 川崎市上下水道局, 東京都健康安全研究センター, 神奈川県衛生研究所, 埼玉県衛生研究所, 大阪市水道局, 岐阜県公衆衛生検査センター, 埼玉県水質管理センター, 千葉県薬剤師会検査センター, 佐賀県衛生薬業センター, 横須賀市上下水道局, 大阪健康安全基盤研究所の 13 機関であった)。

各異性体の検量線の傾きと, L-PFOS (PFOA の場合は L-PFOA) の検量線の傾きとの比を算出し, これを各分岐異性体の直鎖体との相対感度比 (RRF) とした。

5. サロゲートの使用による回収率を補正する分析法に関する検討

国立衛研において, PFAS80 物質の前処理方法を検討した際のデータ (サロゲートは 30 物質を使用) を用いて, サロゲート補正前の回収率と, 補正後の回収率 (真度) との相関関係を調べた。

6. 農薬類の負イオン化モードのスクリーニング分析法の定量精度の評価

6.1. 対象物質

負イオン化モードのデータベース用の内部標準物質 (IS) として市販の農薬の *d* 体 4 種と ¹³C 体 1 種 (2,4-D-*d*₅, MCPA-*d*₃, フィプロニル-¹³C₄, ベンタゾン-*d*₇, メコプロップ (MCPP) -*d*₆) を使用した。データベース構築対象農薬として 25 種 (2,4-D (2,4-PA), MCPA, アシラム, イナベンフィド, エチプロール, ジウロン (DCMU), ジクロロプロップ, シデュロン, ジフルベンズロン, ダイムロン, チアジニル, チフルザミド, トリクロピル, ハロスルフロンメチル, フィプロニル, フサライド, フラザスルフロン, フルアジナム, フルスルファミド, プロパニル (DCPA), プロピザミド, ベンスリド (SAP), ベンスルフロンメチル, ベンタゾンおよびメコプロップ (MCPP)) に, 近年使用量の増加が報告されているメソトリオンを追加した。

6.2 試薬および装置

農薬類の混合標準液として富士フィルム和光純薬製 66 種農薬混合標準液水質-1-2, 28 種農薬混合標準液水質-3, 63 種農薬混合標準液水質-4, 29 種農薬混合標準液水質-9 および残留農薬試験用メソトリオン標準品を使用した。メソトリオンについては, メタノールで 500 mg/L に調製したものを使用した。IS として 2,4-D-*d*₅ (C/D/N Isotopes inc.), MCPA-*d*₃ (Dr.Ehrenstorfer), フィプロニル-¹³C₄ (MERCK), ベンタゾン-*d*₇ (林純薬工業), メコプロップ (MCPP) -*d*₆ (100 mg/L メタノール溶液, MERCK) を使用した。LC-QTOFMS は ZenoTOF 7600 (Sciex) を使用した。

6.3. 分析条件

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-ネガティブ, 測定モードは Sequential Window Acquisition of All Theoretical Fragment Ion Spectra (SWATH) とし, 走査範囲は TOF-MS は 50~1000 Da, TOF-MS/MS は 50~1000 Da とした。コリジョンエネルギーは 20~50 の範囲で掃引した。

6.4. 検量線の再現性

検量線の再現性を評価するために、検量線を 2024 年 10 月から 12 月にかけて 3 回作成した。作成した検量線の傾きについて相対標準偏差 (RSD) を求め、再現性を評価した。

6.5. 前処理方法の評価

前処理方法の評価として添加回収実験を行った。実験に用いた水道水は大阪健康安全基盤研究所 (大阪市) の給水栓水、河川水試料は淀川河川水を使用した。添加濃度は、河川水に含まれる農薬類濃度を勘案し、100 ng/L に設定した。試料の前処理方法は、正イオン化モードの農薬類と同様に Kadokami らの方法に従い固相抽出法とした^{33, 34)}。定量はデータベースの検量線情報を使用せず、試料測定日に標準液を測定して作成した検量線を用いて濃度を算出した。

6.6. 実試料に対する定量精度の評価

実試料に対する定量精度の評価には、2024 年 7 月から 8 月に採水された水道水 1 試料、水道水源河川水 19 試料、それ以外の河川水 5 試料および下水放流水 3 試料を使用した。これらの試料について前処理を行い、LC-QTOFMS で測定後にデータベースにより定量した。同時に標準液の測定も行い検量線を作成し、この作成した検量線での定量値と比較した。

7. PFAS のスクリーニング分析法の定量精度の検証

7.1. 対象物質

LC-MS/MS 用の対象化合物はすでにデータベースを構築している 21 物質とし、LC-QTOFMS 用の対象化合物はアメリカ合衆国やヨーロッパの状況を考慮し、34 物質とした (表 7-1)。

7.2. 試薬および装置

PFAS の標準液は Wellington Laboratories 製の PFAC-MXC, EPA-533PAR, L-PFUdS, L-PFTrDS, IS として MPFAC-C-ES を使用した。LC-MS/MS は Xevo TQ-S micro (Waters), LC-QTOFMS は ZenoTOF 7600 (Sciex) を使用した。

7.3. 前処理方法

前処理方法は水質管理目標設定項目の検査方法 (平成 15 年 10 月 10 日付け健水発第 1010001 号 (最終改正 令和 6 年 3 月 21 日)) に従った。

7.4. LC-MS/MS によるスクリーニング分析法の定量精度の評価

LC-MS/MS によるスクリーニング分析法の定量精度を評価するために、水道水源河川水 18 試料、水道水試料 1 試料および添加試料 3 試料についてデータベースにより定量した。添加試料にはスクリーニング分析対象の PFAS 21 種類を添加した (添加濃度: 10 ng/L)。同時に標準液の測定も行い検量線を作成し、この作成した検量線での定量値と比較した。

7.5. LC-QTOFMS によるスクリーニング分析法のデータベース構築と定量精度の検証

LC-QTOFMS によるスクリーニング分析法の LC 条件は LC-MS/MS によるスクリーニング分析法と同じとした。また、QTOFMS の条件はモニター方法として SWATH 法を用い、プリカーサーイオンおよびプロダクトイオンを 50~1000 Da までモニターした (表 7-2)。

検量線は 8 月~11 月まで毎月作成し、その傾きを比較して検量線の定量精度を評価した。また、7.4. と同様に実試料 19 試料と添加試料 3 試料を測定し、データベースによる定量値と測定時に作成した検量線による定量値を比較し、実試料測定時の定量精度を評価した。添加試料には LC-MS/MS スクリーニングの 21 種に PFUdS と PFTrDS を加えた 23 種を 10 ng/L になるよう

に添加した。

C. 結果及び考察

1. GC/MS スクリーニング分析法による河川水中農薬の実態調査と標準検査法との比較

1.1 河川水中農薬の実態調査

本調査では 12 種類の農薬 (MPP スルホキシド, アゾキシストロビン, アメトリン, シアナジン, チフルザミド, テブコナゾール, フィプロニル, フルトラニル, プロマシル, プロメトリン, プロモブチド, ピロキロン) がいずれかの試料から定量下限以上の濃度で検出された。これらの農薬は, 米国, EU, 中国, アフリカ等の世界中の表層水や地下水からも検出されている^{25), 26)}。本研究において最も検出回数が多かった農薬はプロマシルで, 36 試料から検出され, 8 月採水試料では全地点 (A~K) から検出された。ただし検出濃度は 0.01~0.16 µg/L と, プロマシルの目標値の 1/100 (0.5 µg/L) を下回る結果となった。一方, フィプロニルのみ目標値の 1/100 (0.005 µg/L) を超え, 3 地点で 0.011~0.016 µg/L の濃度で検出された。

1.2 通知法とスクリーニング分析法の定量値の比較

通知法とスクリーニング分析法の解析の両方で農薬と同定された 66 ピークを対象に, 通知法による定量値とスクリーニング分析法による定量値を比較した結果を図 1-1 に示す。通知法の定量値に対するスクリーニング分析法の定量値は 0.52~1.5 倍 (定量誤差-48~45%) の範囲内にあった。

既報¹⁶⁾においては, 河川水試料から検出された農薬について, 通知法と比較したスクリーニング分析法の定量値は概ね 0.5~2 倍の範囲内であった。本研究では全ての定量値がこの範囲内に収まったことから, 良好な定量精度が得られたと言える。以上の結果から, スクリーニング分析の結果に基づいて過小評価することなく農薬の水質管理を行うためには, スクリーニング分析による定量値に 2 倍の安全率を掛けて評価する方法が考えられる。

1.3 装置状態の評価

GC 注入口インサートのみを交換した後に作成した検量線の傾きの変化率 (と, フルメンテナンス後に作成した検量線の傾きの変化率は, 3 回目に作成した検量線よりもばらつきが小さく, それぞれ 6 農薬, 2 農薬 (オキサジクロメホン, メチルダイムロン) のみが -50~+100% の範囲外にあった。このことから, 装置状態の悪化により検量線の傾きが変化しても, GC 注入口のメンテナンスや MS 部を含むフルメンテナンスによって, データベース作成時点に近い定量精度を得ることが可能であることが示唆された。フルメンテナンス後に検量線の傾きの変化率が +100% を超えた農薬のうち, オキサジクロメホンは, GC の注入口で熱分解しやすい化合物であることが知られており^{12), 27)}, 既報^{13), 16)}においても最大 8.0 倍の定量誤差が報告されている。メチルダイムロンにおいて傾きの比が大きい原因は不明であるが, 傾きの変化率が大きい農薬は検量線の傾きが 1 未満の小さい農薬であることから, GC/MS における感度が低いいため, 他の農薬と比べて定量精度が悪いことが考えられた。

以上のことから, 河川水中農薬の GC/MS スクリーニング分析において, 適切なメンテナンスにより装置状態が維持できていれば大部分の農薬については良好な定量精度が得られることが示された。

2. 標準品が入手困難な農薬類の測定方法の検討

オリサストロビンと (5Z)-オリサストロビンの内標との感度比 (検量線の傾き) と, オリサストロビンに対する (5Z)-オリサストロビンの相対感度比 (検量線の傾きの比) を図 2-1 に示す。

2017~2021 の 5 年間で 5 回作成した検量線データベースでは, いずれの内標を用いた場合も

内標との感度比は最大で2倍程度の変動があった(図2-2左)。このことは、標準品を用いずに同一装置で作成したデータベースに登録された検量線を用いて定量した場合の誤差は最大で±2倍程度となることを示す。

一方、オリサストロビンに対する(5Z)-オリサストロビンの相対感度比は0.8~0.85の範囲にあった(図2-1右)。このことは、オリサストロビン標準品の検量線を用いて(5Z)-オリサストロビンを定量した場合、常に濃度が0.8~0.85倍の過小評価となることを意味しているが、通知法で規定されている誤差範囲(±20%)の範囲内であることから、許容可能な誤差と考えられる。

以上のことから、(5Z)-オリサストロビンの定量に関しては、標準品を用いずに同一機種で作成したデータベースを用いて定量した場合は±2倍の範囲内となり、オリサストロビンの標準品を用いて定量した場合は、0.8~0.85倍とより正確に定量が可能であることが分かった。

オリサストロビンを含む、異性体が検査対象となっている農薬(オリサストロビン、ジメチルルビンホス、ピリみのバックメチル、ペルメトリン、エンドスルファン)について、それぞれの異性体の相対感度比を図2-2に示す。片方の異性体の標準品を用いて、もう片方の異性体を定量した場合、いずれの農薬についても0.8~1.4倍の誤差で定量が可能であることが示された。

オキソン体が検査対象となっている10農薬について、原体に対するオキソン体の相対感度比を図2-3に示す。ブタミホスオキソンを除くオキソン体9物質の相対感度比は概ね0.5~1.5の範囲内であった。ブタミホスオキソンについては原体との感度比が大きく、いずれの内標を用いた場合も、最大で2.5倍の感度比となったことから、原体の標準品を用いてオキソン体を定量した場合、濃度を大きく過大評価することが分かった。

3. かび臭物質(ジェオスミン・2-MIB)の固相抽出-LC/MS/MS分析条件の検討

3.1. LC/MS/MS分析条件の検討

最もSN比が高かったイオンを定量イオンに設定し、検量線用標準液を測定した結果を表3-1(ジェオスミン)および表3-2(2-MIB)に示す。なお、各濃度の標準液は3回繰り返し測定を行い、平均値およびRSDを算出した。

ジェオスミンに関しては、MRMモードではSTD1(0.4 μg/L)からピークが検出できたが、STD1における平均SN比は3.8と低く、0.4 μg/L付近が検出下限と考えられた。SIMモードではSTD3(2.0 μg/L)以上の濃度でピークが検出できたが、STD4(4.0 μg/L)においてもRSDが20%を超えており、SIMモードで正確に分析可能なのはSTD5(8.0 μg/L)以上の濃度と考えられた。

2-MIBはジェオスミンより感度は良好であり、MRMモードではSTD1(0.4 μg/L)からピークが検出でき、SN比にも余裕があることから、より低濃度まで分析可能と考えられた。SIMモードでもSTD1(0.4 μg/L)からピークが検出できたが、STD3(2.0 μg/L)以上でSN比3以上、RSD10%未満となることから、SIMモードで分析可能なのはSTD3(2.0 μg/L)以上の濃度と考えられた。

3.2. 前処理方法の検討

窒素吹付による固相の乾燥・溶出液の濃縮による揮発の影響の検討では、Oasis HLB, Sep-Pak PS-2のどちらの固相を用いた場合も、溶出液の濃縮による真度の低下や併行精度への影響はみられず、固相カラムを完全に乾燥させてから溶出させた方が回収率が高く(表3-3)、併行精度も良好であった(表3-4)ことから、前処理において固相カラムを乾燥させた方がよいことが分かった。

4. PFOSおよびPFOA分岐異性体の定量誤差に関するバリデーション試験

4.1. PFOSの解析結果

バリデーション試験に参加した全 20 機関の結果をまとめた各異性体の L-PFOS に対する相対感度比 (RRF) を図 4-1 に示す。SIM 測定 (m/z 499) が最も RRF が 1 に近い (0.98-1.23)、分岐異性体の濃度を正確に求めることができることが分かった (プロダクトイオンの生成率の違いを考慮しなくてよいため)。ただし、SIM 測定は選択性の観点で問題がある。SRM 測定では、 m/z 499>80 だと 3M-6M を 1.2-2.3 倍、DM を 1.9-2.3 倍過大評価する (1M のみ過小評価) 一方、 m/z 499>99 だと 1M 以外は過小評価、 m/z 499>130 だと 1M 以外の分岐異性体 (3M-6M, DM) は全て過大評価となることが分かった。

4.2. PFOA の解析結果

バリデーション試験に参加した 20 機関の結果をまとめた各異性体の L-PFOA に対する相対感度比 (RRF) を図 4-2 に示す。SIM 測定 (m/z 413) が最も RRF が 1 に近い (3M を除き 0.47-1.1)、3M は 0.19 と感度が低いことが分かった。SRM 測定の場合、 m/z 413>369 では 3M-6M は RRF が 0.24-2.3、DM は 0.001-0.29 と低く濃度が過小評価され、413>169、413>219 でも特定の異性体を除いて RRF が低く、多くの分岐異性体の濃度が過小評価されることが分かった。

5. サロゲートの使用による回収率を補正する分析法に関する検討

サロゲート補正前の回収率によらず、多くの場合において、サロゲート補正後の回収率 (真度) は、妥当性評価ガイドラインの目標である 70~130% の範囲内にあった。ただし、サロゲート補正前の回収率が 25% を切ると真度の平均値については 70~130% の範囲内にあるものの、平均値±SD は範囲外となるデータが存在した。また、サロゲート補正前の回収率 20% を切ると、補正後の平均値が真度 70~130% の範囲外となるデータが見られた。以上のことから、PFAS の前処理においては、サロゲート補正を行う場合においても、補正前の回収率として最低でも 25% は必要になると考えられた。

6. 農薬類の負イオン化モードのスクリーニング分析法の定量精度の検証

6.1. 検量線の再現性

26 種の農薬における検量線の傾きの RSD は 29% (3~103%) であった。対応する IS を使用した 2,4-D、ベンタゾン、フィプロニル、MCPA およびメコプロップ (MCP) では、RSD が 3~10% と小さく、良好な結果が得られた。検量線の定量精度を向上させるため、直線範囲が狭い農薬については低濃度・中濃度・高濃度の複数の検量線を作成した結果、高濃度範囲の検量線は、低濃度範囲の検量線に比べて RSD が小さくなる傾向がみられた。一方、ベンスルフロンメチルおよびハロスルフロンメチルの RSD はそれぞれ 103% および 91% と、他の農薬と比較して大きかった。これらの農薬は装置の状態によって感度が変動しやすく、今回使用した保持時間の近い IS では補正が難しいことが判明した。

6.2. 前処理方法の評価

水道水試料における 26 種の農薬類の平均回収率は 93% であり、測定対象とした農薬の 92% が回収率 70~130% かつ併行精度が 30% 以内となり、水道水質検査法の妥当性評価ガイドラインの目標を満たした。同様に、河川水試料における 26 種の農薬類の平均回収率は 90% であり、92% の農薬が回収率 70~130%、併行精度 30% 以内の基準を満たした。これらの結果から、本前処理法は多数の農薬類を高い精度で回収できる手法であることが明らかになった。一方、アシュラムは水道水試料・河川水試料のいずれにおいても全く回収されなかったが、中性条件下ではアシュラムが固相カラムに吸着しないことが原因であると考えられる³⁵⁾。

6.3. 実試料を用いた定量精度の評価

実試料から検出された9種類の農薬(2,4-D, ベンスルフロンメチル, ベンタゾン, ジウロン, ダイムロン, エチプロール, フィプロニル, メコプロップ(MCPP) およびトリフルザミド)について, スクリーニング分析法による定量値(C_{DB})と, 同時に測定した標準液から作成した検量線による定量値(C_{CC})の比(C_{DB}/C_{CC})を求め, 定量精度を評価した。ベンスルフロンメチルを除く農薬類の C_{DB}/C_{CC} の平均値は0.50~2.0の範囲内に収まった。また, 各 C_{DB}/C_{CC} の相対標準偏差は最大で0.19%とばらつきも小さかった。対応するISがある4種の農薬(2,4-D, ベンタゾン, フィプロニルおよびメコプロップ(MCPP))では, C_{DB}/C_{CC} が0.66~1.2と誤差が小さく, 良好な結果が得られた。一方, ベンスルフロンメチルは C_{DB}/C_{CC} が8.9と高値を示した。以上の結果から, 一部農薬では誤差が大きいものの, スクリーニング分析法を用いた定量において概ね良好な精度が得られることがわかった。

7. PFASのスクリーニング分析法の定量精度の検証

7.1. LC-MS/MSによるスクリーニング分析法の定量精度の評価

表7-1に示したPFASのうち, 実試料からLC-MS/MSで検出された21種類のPFASについて, 実試料をデータベースにより定量した値を C_{DB} , 同時に測定した標準液から作成した検量線で定量した値を C_{CC} とした。その結果, 各PFASの C_{CC} に対する C_{DB} の比の平均値は0.99~1.8となった。また, 各 C_{DB}/C_{CC} の相対標準偏差は0.078~17%と20%未満であった。対応するISがないPFASでは誤差が大きくなる傾向が見られたが, 全体的に概ね良好な結果が得られた。これにより, 検量線を毎回作成せずとも, データベースに登録された検量線情報を用いることで誤差の小さい定量値が得られることが明らかとなった。

7.2. LC-QTOFMSによるスクリーニング分析法の定量精度の評価

7.2.1. 検量線の再現性

表7-1に示したすべてのPFAS(34種類)について, 4回作成した検量線の傾きを比較し, RSDを用いて検量線の再現性を評価した。その結果, RSDは3~27%の範囲であった。4:2 FTS, 6:2 FTSおよび8:2 FTSのRSDは20%を超えたものの, 30%未満に収まった。一方, それ以外のPFASではRSDが20%未満であり, 検量線の再現性が高いことが確認された。

7.2.2. 実試料の定量精度

表7-1に示した34種類のPFASのうち, 実試料からLC-QTOFMSで検出されなかった9種類のPFAS(11Cl-PF3ONS, 9Cl-PF3ONS, PFEESA, 4:2FTS, 8:2FTS, ADONA, PFMPA, PFMBAおよびNFDHA)を除く25種類のPFASについて, 7.1と同様に, 実試料をデータベースにより定量した値と, 同時に測定した標準液から作成した検量線で定量した値を比較した。データベース用の検量線には, 4回作成した検量線のうち最も新しいものを使用した。その結果, 検出されたPFASの C_{CC} に対する C_{DB} の比の平均値は0.99~2.7であり, 相対標準偏差は0.0027~9.8%となった。検量線の再現性と同様に, 6:2 FTSの誤差が大きく, この値を除いた場合の比は0.99~1.4となり, 良好な結果が得られた。以上のことから, LC-MS/MSと同様に, 毎回検量線を作成せずとも, データベースに登録された検量線情報を用いることで誤差の小さい定量値が得られることが明らかとなった。

D. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 小林憲弘, 他: PFASの規制動向と対応技術。(株)技術情報協会, 東京, 516pp. ISBN: 978-4-86798-027-9 (2024).
(第2章 第16節「水道水中PFASの分析」を執筆)

https://www.gijutu.co.jp/doc/b_2255.htm

- 2) 小林憲弘：水道水質基準の逐次改正. PHARM TECH JAPAN, 40(9), 125-126 (2024).
- 3) 小林憲弘：有機フッ素化合物 (PFAS) の水質分析における課題と展望. Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, 73(1), 印刷中 (2024).

2. 学会発表

- 1) 小林憲弘：水環境中の有機フッ素化合物 (PFAS) の規制動向および分析上の課題と展望. 第 31 回クロマトグラフィーシンポジウム (2024.6.5-7 沖縄県那覇市).
- 2) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明：日本の水環境中の 111 医薬品の存在実態の調査. 第 51 回日本学会学術年会 (2024.7.3-5 福岡県福岡市).
- 3) 小林憲弘：水道水質検査におけるスクリーニング分析の社会実装に向けた進捗と課題. 環境科学会 2024 年会シンポジウム「水質スクリーニング分析の社会実装における課題と提言」(2024.9.10 東京都文京区).
- 4) 小林憲弘：有機フッ素化合物 (PFAS) の水質分析における課題と展望. 第 50 回 BMS コンファレンス記念シンポジウム (2024.9.19 神奈川県川崎市).
- 5) 小林憲弘：水道水中の農薬分析における GC/MS スクリーニング分析の実運用化の取り組み. 統計数理研究所共同研究「令和 6 年度 統計学的アプローチによる問題解決のための環境化学分析の最適化・高度化に関する研究集会」(2024.11.29 東京都立川市).
- 6) 小林憲弘, 土屋裕子, 高橋未来, 古川浩司, 安田恭子, 金井正和, 山崎貴子, 松沼孝行, 仲野富美, 緒方幸恵, 峯岸俊貴, 耳塚一正, 鶴田朋子, 杉浦愛野, 竹内謙太郎, 松澤悠, 北原健一, 中嶋京介, 高原玲華, 高木総吉, 川上和宏, 内山奈穂子：PFOS および PFOA 分岐異性体の定量誤差に関するバリデーション試験. 第 32 回環境化学討論会 (第 3 回環境化学物質 3 学会合同大会) (2024.7.2-5 広島県広島市).
- 7) 高木総吉, 味村真弓, 吉田俊明, 吉田仁, 小林憲弘, 高取聡：防水加工スプレー剤中に含まれる中性 PFAS の存在実態と環境負荷量について. 第 32 回環境化学討論会 (第 3 回環境化学物質 3 学会合同大会) (2024.7.2-5 広島県広島市).
- 8) 山本繁史, 丸山 (薦田) 多恵子, 小林憲弘, 山本裕史, 山田隆志：国内の新医薬品の環境影響評価フローにおける action limit 及び PEC 値の妥当性の評価. 第 32 回環境化学討論会 (第 3 回環境化学物質 3 学会合同大会) (2024.7.2-5 広島県広島市).
- 9) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Nahoko Uchiyama: Occurrence of 80 Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Japanese Aquatic Environment. Water and Environment Technology Conference 2024 (WET2024) (2024.7.20-21, 岡山県岡山市).
- 10) 小林憲弘, 土屋裕子：水道用資機材等の浸出液の LC/MS/MS 一斉分析法の検討. 令和 6 年度日本水道協会全国会議 (水道研究発表会) (2024.10.9-11 兵庫県神戸市).
- 11) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Yuki Kosugi, Toshinari Suzuki: Occurrence of 111 Human Pharmaceuticals in River Water in Japan. SETAC North America 45th Annual Meeting (2024.10.20-24 Fort Worth, TX, USA).
- 12) Sokichi Takagi, Jin Yoshida, Mayumi Miura, Toshiaki Yoshida, Norihiro Kobayashi, Satoshi Takatori: Elucidating the environmental impact of neutral PFAS in waterproofing sprays in the Japanese market. SETAC North America 45th Annual Meeting (2024.10.20-24 Fort Worth, TX, USA).
- 13) 吉田仁, 高木総吉, 安達史恵, 小池真生子, 赤木航, 河相優子, 土屋裕子, 小林憲弘：LC-QTOFMS を用いた水試料中農薬類スクリーニング分析法の定量精度の評価. 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会 (2024.11.21-22 大阪府堺市).
- 14) 内野正, 小林憲弘, 内山奈穂子：水系暴露濃度予測モデルによるヒト用医薬品の河川水中濃度の予測精度への季節変動等の影響. 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会 (2024.11.21-

- 22 大阪府堺市).
- 15) 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 小池真生子, 赤木航, 河相優子, 小林憲弘: LC-MS/MS および LC-QTOFMS を用いた PFAS スクリーニング分析法の構築. 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会 (2024.11.21-22 大阪府堺市).
 - 16) 高木総吉, 吉田仁, 味村真弓, 吉田俊明, 小林憲弘, 高取聡: 防水加工スプレー剤中 PFAS の組成分析と環境負荷量の推定. 第 61 回全国衛生化学技術協議会年会 (2024.11.21-22 大阪府堺市).
 - 17) 小林憲弘, 土屋裕子, 中村李, 野原健太, 山崎貴子, 小田智子, 栗田翔, 木下輝昭: 標準検査法と GC/MS ターゲットスクリーニング分析法による河川水中農薬の分析結果の比較. 第 59 回日本水環境学会年会 (2025.3.17-19 北海道札幌市).
 - 18) 山本梓, 北原健一, 金子丈志, 大窪かおり, 小林憲弘: GC/MS 用全自動同定・定量データベースの水道水質中農薬における性能評価. 第 59 回日本水環境学会年会 (2025.3.17-19 北海道札幌市).

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) 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課 (2024) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について. 平成 15 年 10 月 10 日 健水発第 1010001 号 (最終改正令和 6 年 3 月 21 日薬生水発 0324 第 1 号). 別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法,
<https://www.env.go.jp/content/900547462.pdf>
- 2) 環境省 (2024) 水道水質基準について
https://www.env.go.jp/water/water_supply/kijun/index.html
- 3) 環境省 (2024) 水質基準項目と基準値 (51 項目),
https://www.env.go.jp/water/water_supply/kijun/kijunchi.html
- 4) 厚生労働省 (2018) 水道水質管理計画の策定に当たっての留意事項について,
<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000080961.pdf>
- 5) 環境省 (2024) 農薬の考え方について
https://www.env.go.jp/water/water_supply/suishitsu/05.html
- 6) 小林憲弘・久保田領志・田原麻衣子・清水久美子・杉本直樹・西村哲治 (2012) 水道水質管理目標設定項目の候補とされている農薬の GC/MS 一斉分析法の開発. 環境科学会誌, 25(5), 378-390.
<https://doi.org/10.11353/sesj.25.378>
- 7) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 杉本直樹, 木村謙治, 林広宣, 山田義隆, 小林利男, 舟洞健二, 三枝慎一郎, 古谷智仁, 杉本智美, 五十嵐良明: 固相抽出-GC/MS による水道水中の未規制農薬の一斉分析法の妥当性評価. 水道協会雑誌, 82(7), 2-12 (2013).
https://doi.org/10.34566/jwwa.82.7_2

- 8) 小林憲弘, 久保田領志, 木村謙治, 金田智, 茶木哲, 天満一倫, 田中美奈子, 三枝慎一郎, 小林利男, 舟洞健二, 齋藤信裕, 杉本智美, 古谷智仁, 小嶋和博, 平林達也, 五十嵐良明: 水道水中 11 農薬を対象とした固相抽出-GC/MS 一斉分析法の妥当性評価. 水道協会雑誌, 83(9), 11-22 (2014).
https://doi.org/10.34566/jwwa.83.9_11
- 9) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 杉本直樹, 塚本多矩, 五十嵐良明: 水道水中の農薬類の LC/MS/MS 一斉分析法の開発. 環境科学会誌, 27(1), 3-19 (2014).
<https://doi.org/10.11353/sesj.27.3>
- 10) 小林憲弘, 久保田領志, 高玲華, 安藤正典, 五十嵐良明: 液体クロマトグラフィータンデム質量分析 (LC/MS/MS) による水道水中農薬類の一斉分析法の妥当性評価. 水道協会雑誌, 83(4), 3-14 (2014).
https://doi.org/10.34566/jwwa.83.4_2
- 11) 小林憲弘, 土屋裕子, 堀池秀樹, 増田潤一, 五十嵐良明: 液体クロマトグラフィータンデム質量分析による水道水中の 141 農薬の一斉分析法の開発. 水環境学会誌, 42(1), 13-25 (2019).
<https://doi.org/10.2965/jswe.42.13>
- 12) 小林憲弘, 宮本紫織, 佐藤学, 木下輝昭, 高木総吉, 岩間紀知, 粕谷智浩, 古川浩司, 堀池秀樹, 齊藤香織, 京野完, 高原玲華, 五十嵐良明: 液体クロマトグラフィータンデム質量分析による水道水中の 140 農薬の一斉分析法の妥当性評価. 水環境学会誌, 42(6), 247-258 (2019).
<https://doi.org/10.2965/jswe.42.247>
- 13) 小林憲弘・土屋裕子・高木総吉・五十嵐良明 (2020) 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.
<https://doi.org/10.11353/sesj.33.136>
- 14) 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, 環境科学会誌, 35, 34-48(2), 34-48.
<https://doi.org/10.11353/sesj.35.88>
- 15) 小林憲弘・土屋裕子・高木総吉・吉田仁・大窪かおり・北原健一・坂本晃子・木下輝昭・仲野富美・橋本博之・古川浩司・粕谷智浩・岩間紀知・平林達也・小嶋隼・林幸範・古口健太郎・五十嵐良明 (2023) 水道水中農薬の GC/MS ターゲットスクリーニング分析のデータ解析における誤差要因の分析. 環境化学, 33, 26-40.
<https://doi.org/10.5985/jec.33.26>
- 16) 木下輝昭, 小田智子, 栗田翔, 山崎貴子, 猪又明子, 佐久井徳広, 野原健太, 中村李, 土屋裕子, 小林憲弘 (2024) 水道水中農薬の GC/MS スクリーニング分析データベースの構築と定性・定量精度の検証. 環境科学会誌, 37 (2), 53-63.
<https://doi.org/10.11353/sesj.37.53>
- 17) J.A. Staeba, O.J. Epema, P. van Duijn, J. Steevenab, V. A. Klapa, I. L. Freriks (2002) Automated storage of gas chromatography-mass spectrometry data in a relational database to facilitate compound screening and identification. *Journal of Chromatography A*, 974, 223-230.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01309-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01309-2)
- 18) 門上希和夫・棚田京子・種田克行・中川勝博 (2004) 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発. *BUNSEKI KAGAKU*, 53(6), 581-588.
<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.53.581>
- 19) Kiwao Kadokami, Kyoko Tanada, Katsuyuki Taneda, Katsuhiko Nakagawa (2005) Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *Journal of Chromatography A*, 1089, 219-226.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.06.052>

- 20) Alan J. Bergmann, Gary L. Points, Richard P. Scott, Glenn Wilson, Kim A. Anderson (2018) Development of quantitative screen for 1550 chemicals with GC-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410, 3101–3110.
<https://doi.org/10.1007/s00216-018-0997-7>
- 21) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 宮川治彦, 中川勝博, 近藤友明, 楠田哲也 (2011) 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ - 四重極型質量分析計の性能評価物質. *BUNSEKI KAGAKU*, 60(12), 965-975.
<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.60.965>
- 22) 厚生労働省 (2017) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について. 平成 24 年 9 月 6 日健水発 0906 第 1~4 号 (最終改正平成 29 年 10 月 18 日薬生水発 1018 第 1~4 号) .
<https://www.env.go.jp/content/900546879.pdf>
- 23) European Union Reference Laboratory (2022) SANTE 11312/2021 v2: Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed.
https://food.ec.europa.eu/system/files/2023-11/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf
- 24) S.E. Stein (1999) An integrated method for spectrum extraction and compound identification from gas chromatography/mass spectrometry data. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 10, 770-781.
[https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(99\)00047-1](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(99)00047-1)
- 25) Wendi Fang, Ying Peng, Derek Muir, Jun Lin, Xiaowei Zhang (2019) A critical review of synthetic chemicals in surface waters of the US, the EU and China. *Environment International*, 131, 104994.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104994>
- 26) J.P.R. Sorensen, D.J. Lapworth, D.C.W. Nkhuwa, M.E. Stuart, D.C. Gooddy, R.A. Bell, M. Chirwa, J. Kabika, M. Liemisa, M. Chibesa, S. Pedley (2015) Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research*, 72, 51–63
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.002>
- 27) 厚生労働省(2005) オキサジクロメホン及びフェノキサニル試験法. 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 第 3 章 個別試験法 (通知試験法). 平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知.
<https://www.mhlw.go.jp/content/001204167.pdf>
- 28) 船附壮一, 森口泰男, 立石浩之, 平林達也 (2024) 液体クロマトグラフ質量分析法によるジェオスミン及び 2-メチルイソボルネオール の分析方法の検討. *水道協会雑誌* 93, 2, 4-12.
https://doi.org/10.34566/jwwa.93.2_4
- 29) Pim de Voogt (2010) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Vol. 208: Perfluorinated Alkylated Substances*
- 30) 外海泰秀・関口幸弘・津村ゆかり・中村優美子・柴田正 (1995) HPLC による食品中イプロジオン及びその代謝物の分別定量法. *食品衛生学雑誌*, 36 (2), 283-288.
- 31) 小林憲弘・土屋裕子・五十嵐良明 (2021) 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.
- 32) 水質分析法分科会, 2022. 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－
- 33) 水質分析法分科会, 2024. 令和 5 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－
- 34) 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.

<https://doi.org/10.5985/emcr.20200002>

- 35) 中村基, 安川朋子, 五十嵐哲也, 山田眞吉, 會澤宣一. 水中のアシュラムの固相抽出/蛍光光度定量. 分析化学, 49, 1, 65-68 (2000)

表 1-1 通知法とスクリーニング分析法で用いたピーク同定基準

項目	基準	
	通知法	スクリーニング分析法
RT 差	$\leq \pm 0.05$ min	$\leq \pm 0.1$ min
SN 比*1	≥ 3	≥ 3
QT 比 1*2	50~200%	-
QT 比 2*3	50~200%	-
共溶出スコア*4	-	≥ 70
検証済みイオン数*5	-	≥ 2
一致スコア*6	-	≥ 50

*1 ノイズ定義として RMS を採用

*2 定量イオンに対する確認イオン 1 (最も強度の高い確認イオン) の強度比と, 同一シーケンス内の検量線用標準試料から得られた強度比の割合

*3 定量イオンに対する確認イオン 2 (2 番目に強度の高い確認イオン) の強度比と, 同一シーケンス内の検量線用標準試料から得られた強度比の割合

*4 RT とピーク幅から計算される定量イオンと確認イオンのピーク形状の一致度 (最大値 100)

*5 共溶出スコアと SN 比が基準を満たしたイオンの数

*6 試料のマススペクトルとデータベースのマススペクトルとの一致度 (最大値 100)

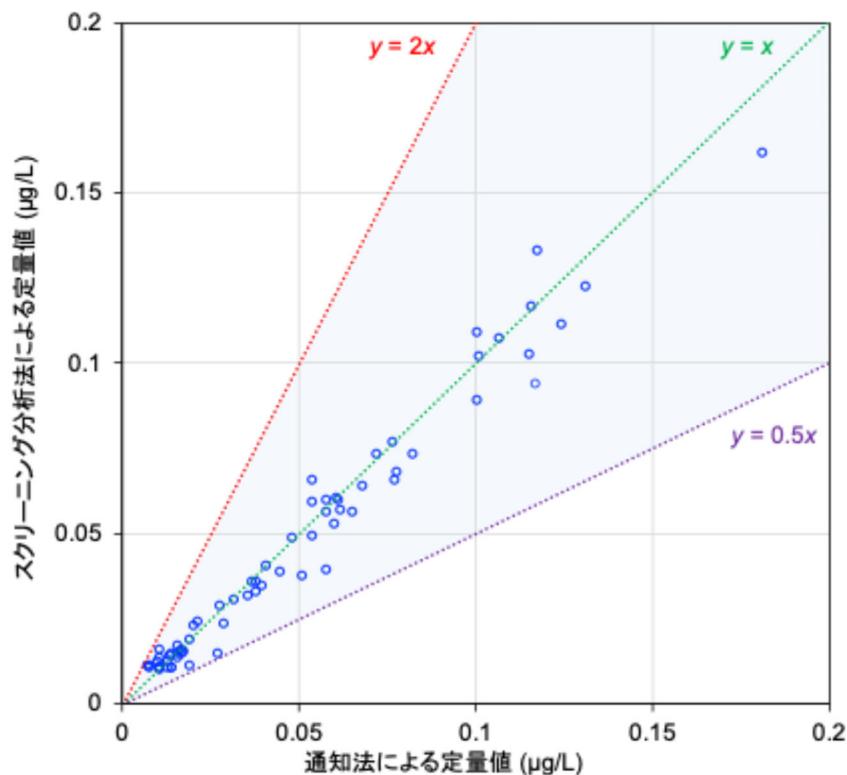


図 1-1 通知法とスクリーニング分析法による定量値の比較

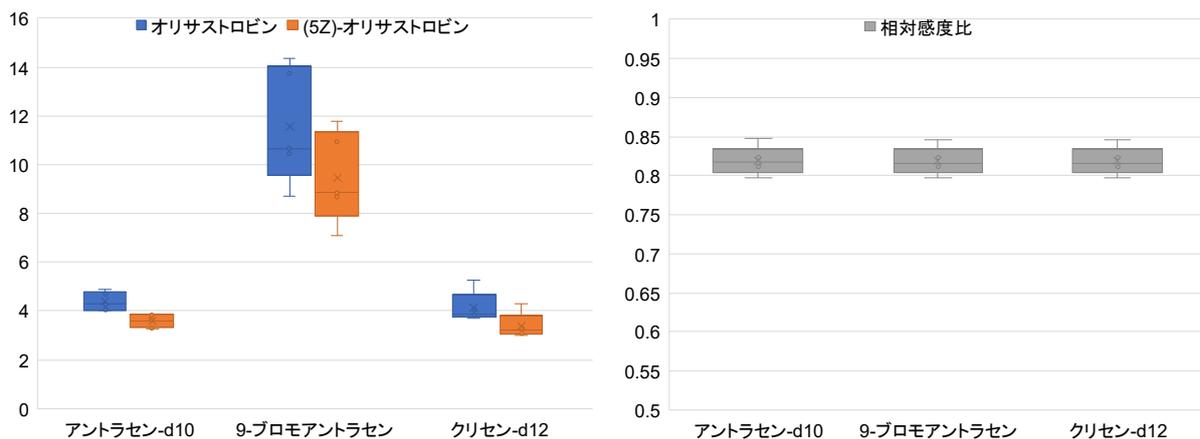


図 2-1. オリサストロビンと(5Z)-オリサストロビンの内標との感度比(左)と相対感度比(右)

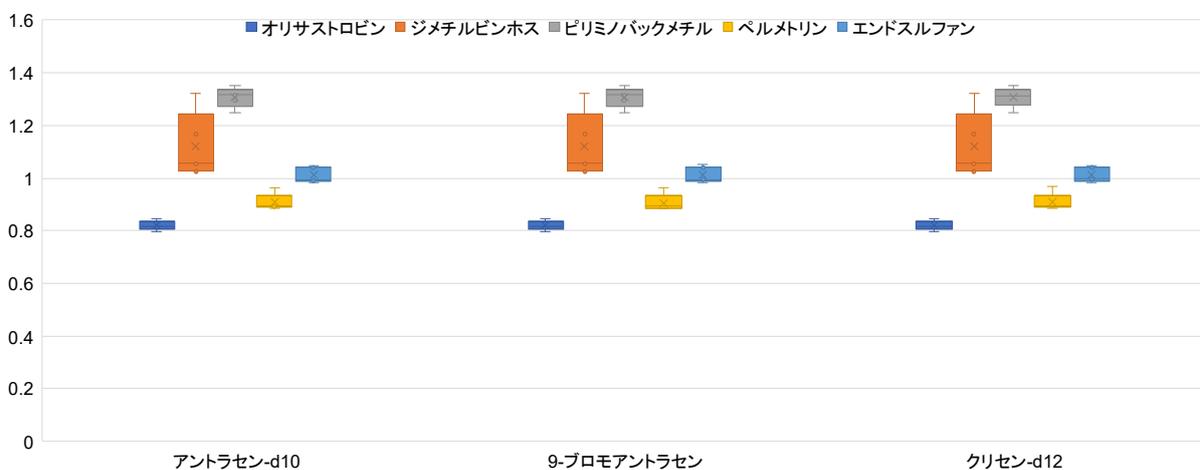


図 2-2. 異性体が存在する農薬の相対感度比

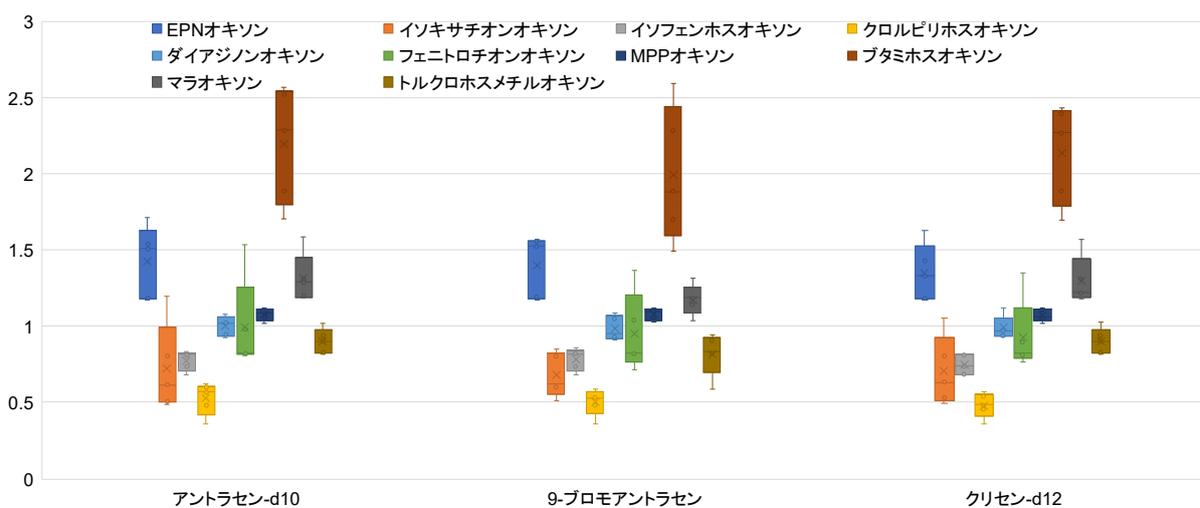


図 2-3. 原体とオキシム体の相対感度比

表 3-1. ジェオスミンの検量線用 STD 測定結果

標準液	濃度 ($\mu\text{g/L}$)	MRM (m/z 165>109)			SIM (m/z 165)		
		平均面積値	平均 SN 比	RSD (%)	平均面積値	平均 SN 比	RSD (%)
STD1	0.4	1,673	3.8	7.0%	N.D.	N.D.	N.D.
STD2	0.8	4,167	7.0	4.5%	N.D.	N.D.	N.D.
STD3	2.0	9,837	17	2.3%	156,766	3.2	15%
STD4	4.0	20,822	30	4.4%	233,498	5.2	22%
STD5	8.0	44,994	68	3.9%	403,453	11	5.2%

表 3-2. 2-MIB の検量線用 STD 測定結果

標準液	濃度 ($\mu\text{g/L}$)	MRM (m/z 151>95)			SIM (m/z 151)		
		平均面積値	平均 SN 比	RSD (%)	平均面積値	平均 SN 比	RSD (%)
STD1	0.4	16,128	29	5.4%	26,558	0.65	13%
STD2	0.8	34,913	58	4.1%	67,740	1.6	8.7%
STD3	2.0	87,370	146	7.6%	141,752	3.3	8.8%
STD4	4.0	170,673	317	5.4%	273,615	7.1	1.4%
STD5	8.0	343,575	445	1.6%	568,073	12	2.2%

表 3-3. 窒素吹付による固相の乾燥・溶出液の濃縮による真度(%)の比較結果

固相	固相の 乾燥	濃縮	ジェオスミン		2-MIB	
			IS 補正無	IS 補正有	IS 補正無	IS 補正有
HLB	無	無	43	101	49	117
	無	有	43	97	44	100
	有	有	73	108	70	105
PS-2	無	有	32	95	32	98
	有	有	74	105	65	93

表 3-4. 窒素吹付による固相の乾燥・溶出液の濃縮による併行精度(RSD%)の比較結果

固相	固相の 乾燥	濃縮	ジェオスミン		2-MIB	
			IS 補正無	IS 補正有	IS 補正無	IS 補正有
HLB	無	無	8.8	8.1	6.1	3.9
	無	有	9.6	5.5	15	9.1
	有	有	4.5	3.7	2.1	1.6
PS-2	無	有	11	14	17	11
	有	有	4.5	6.2	4.8	6.4

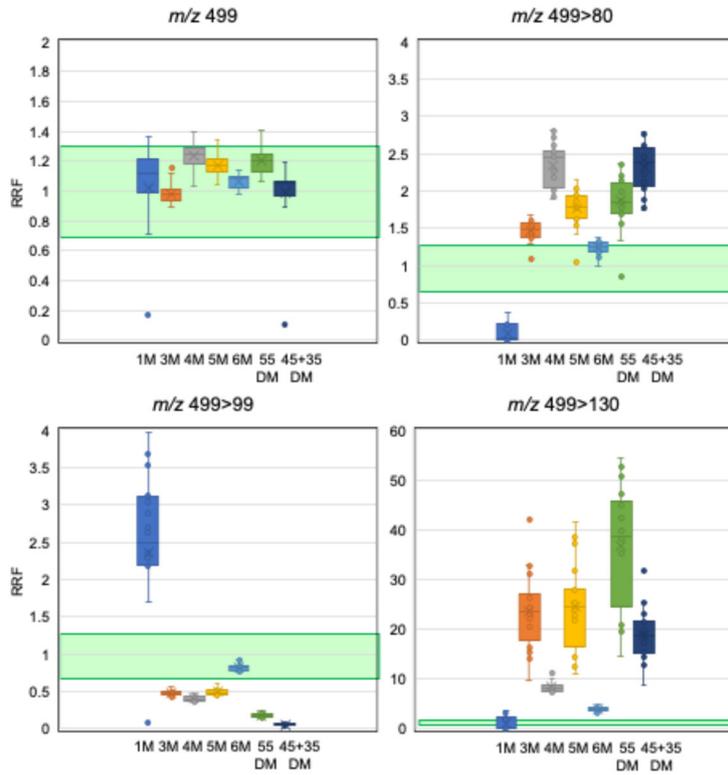


図 4-1. 各異性体の L-PFOS に対する相対感度比 (RRF)

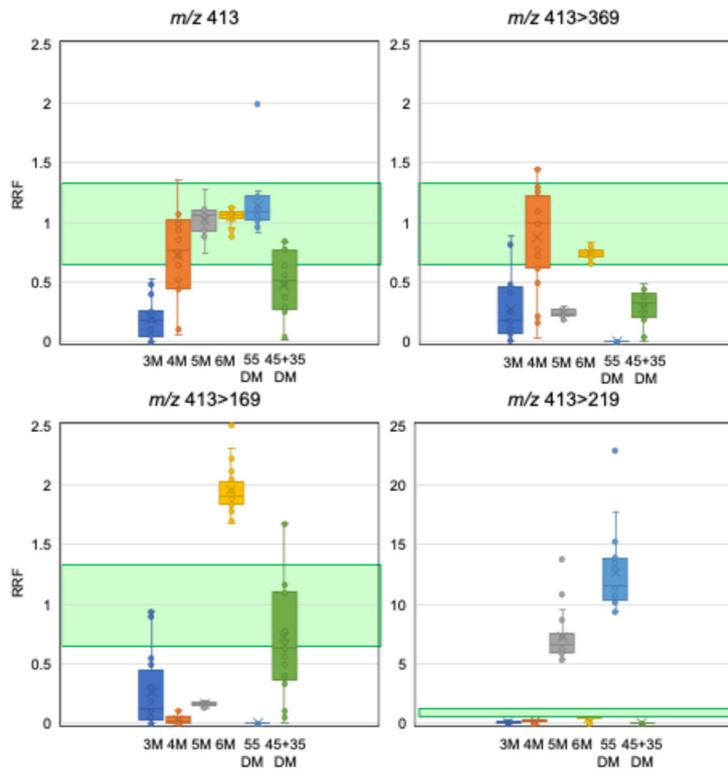


図 4-2. 各異性体の L-PFOA に対する相対感度比 (RRF)

表 7-1. 定量精度評価対象 PFAS

PFAS	LC-MS/MS*	LC-QTOFMS**	PFAS	LC-MS/MS*	LC-QTOFMS**
PFBS†	○	●	PFUdA†	○	●
PFPeS	○	●	PFDoA†	○	●
PFHxS†	○	●	PFTTrDA	○	●
PFHpS	○	●	PFTeDA†	○	●
PFOS†	○	●	PFHxDA	○	●
PFNS	○	●	PFODA	○	●
PFDS	○	●	11Cl-PF3ONS	—	●
PFUdS	—	●	9Cl-PF3ONS	—	●
PFDoS	○	●	PFEESA	—	●
PFTTrDS	—	●	4:2FTS	—	●
PFBA†	○	●	6:2FTS	—	●
PFPeA†	○	●	8:2FTS	—	●
PFHxA†	○	●	HFPO-DA	—	●
PFHpA†	○	●	ADONA	—	●
PFOA†	○	●	PFMPA	—	●
PFNA†	○	●	PFMBA	—	●
PFDA†	○	●	NFDHA	—	●

* ○, LC-MS/MS において実試料を用いた定量精度の評価対象とした PFAS21 種

** ●, LC-QTOFMS において検量線の再現性を評価対象とした PFAS34 種；実試料を用いた定量精度の評価では実試料から検出された PFAS25 種を対象とした

† 対応する IS がある PFAS

表 7-2. PFAS スクリーニング分析の LC-QTOFMS 条件

機器	項目	設定
LC	装置	Nexera XS (島津製作所)
	カラム	InertSustain AQ-C18HP (3μm, 2.1x150 mm) (ジーエルサイエンス)
	Delay カラム	Delay Column for PFAS (ジーエルサイエンス)
	移動相 A	10mmol/L 酢酸アンモニウム溶液
	移動相 B	メタノール
	グラジエント	10%B (0-5 min) – 100%B (26-29 min)
	注入量	5 μL
QTOFMS	装置	ZenoTOF 7600 (Sciex)
	イオン化方法	ESI-Negative
	測定モード	SWATH
	TOF-MS	50~1000 Da, 0.1s
	QTOF-MS	50~1000 Da×22, 0.07s
	コリジョンエネルギー	-35±25 eV

