

Environment Research and Technology Development Fund

## 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

課題番号S-17-2

課題名 「災害・事故における異常検知と影響予測手法の開発」

(JPMEERF18S1720)

平成30年度～令和4年度

Development of detecting methods and predicting the impact of disasters and accidents

〈研究代表機関〉

国立保健医療科学院

〈研究分担機関〉

京都大学大学院

芝浦工業大学

国立医薬品食品衛生研究所

産業技術総合研究所

東京医科歯科大学

名古屋大学大学院

〈研究協力機関〉

大阪市水道局

名古屋市立大学

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和5年5月

## 目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	16
II-1 災害・事故時の非定常環境汚染の異常検知と影響予測に関する研究 （国立保健医療科学院）	16
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 水質事故迅速モニタリング手法の開発と拡充 （国立医薬品食品衛生研究所）	29
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-3 災害・事故事象に対応する迅速拡散予測手法の開発 （産業技術総合研究所）	44
要旨	

1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-4 迅速予測手法の統合プラットフォームの開発 (東京医科歯科大学)	..... 58
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	..... 71
IV. 英文Abstract	..... 78

## I. 成果の概要

課題番号S-17-2 課題名「災害・事故における異常検知と影響予測手法の開発」  
(JPMEERF18S1720)

課題代表者名 浅見 真理 国立保健医療科学院生活環境研究部 上席主任研究官

研究実施期間 平成30年度～令和4年度

### 研究経費

286,180千円（合計額）

（各年度の内訳：平成30年度：53,380千円，31年（令和元）年度：58,200千円，令和2年度：58,200千円，令和3年度：58,200千円，令和4年度：58,200千円）

### 研究体制

（サブテーマ1）災害・事故時の非定常環境汚染の異常検知と影響予測に関する研究（国立保健医療科学院）（JPMEERF18S11705）

（サブテーマ2）水質事故迅速モニタリング手法の開発と拡充（国立医薬品食品衛生研究所）（JPMEERF18S11706）

（サブテーマ3）災害・事象に対応する迅速拡散予測手法の開発（産業技術総合研究所）（JPMEERF18S11707）

（サブテーマ4）迅速予測手法の統合プラットフォームの開発（東京医科歯科大学）（JPMEERF18S11708）

### 研究協力機関

大阪市水道局

名古屋市立大学

本研究のキーワード 水質事故，異常検知，影響予測，災害・事故，迅速モニタリング手法，拡散予測，統合プラットフォーム

## 1. はじめに（研究背景等）

日本では、約2/3の水道システムが表流水やダムを水源としており、日々水質変動のリスクに晒されている。原水の汚染や水道で特段の対応を要した国内の水質事故は、平成26年には100件程度であったが、年々増加し令和元年度には200件程度となった。地下水も一度汚染されると浄化が困難で、水源汚染の原因となっていることがある。水環境分野においては、2011年4月から水質汚濁防止法が改正され、施設の破損などの事故が発生し、有害物質等が河川等の公共用水域や地下に排出されたことにより、人の健康や生活環境に被害を生ずるおそれがあるときには、事故時の措置（応急の措置を講じるとともに、その事故の状況等を都道府県知事等に届け出る）をとることが義務付けられた。2012年の利根川ホルムアルデヒド前駆物質流出事故では、ヘキサメチレンテトラミン（HMT）の流出により、87万人が給水停止となるなど、水系汚染は市民生活への影響が極めて大きい。

加えて、災害・事故時は化学物質の大気を経由した汚染の拡散も重要である。特に漏出や拡散により地域住民に影響が及ぶ恐れがある場合は、迅速に対応を行う必要がある。

半数以上の水質事故で原因は不明であり、多くの場合排出源や物質が不明の中で、油の浮遊や魚の浮上、異臭などにより対応を余儀なくされる。また、工場等の原因によるものもあり、溶媒等工場の原料や中間生成物が原因となっている場合もある。このような水質事故においては、一刻も早く異常を検

知し原因物質の同定を行う必要がある。

S-17研究では、環境の視点から災害・事故に伴う環境保全上の支障に対処する方法について、監視、予測、評価及び対応力の諸課題に体系的に取り組むことにより、環境科学としての新たな領域を創出するとともに、科学的成果の社会実装までの道筋を提示することを目標とする。このため、必要とされる課題と研究構成をS-17研究に先立つ課題調査研究で詳細に検討して4テーマによって取り組むこととし、科学研究としての革新性、先導性及び社会実装に結び付く将来への方向性を提示する目標により研究を開始した。

## 2. 研究開発目的

本戦略研究課題S-17は、4つのテーマ（テーマ1「災害・事故に対する化学物質リスク管理基盤の構築」、テーマ2「災害・事故における異常検知と影響予測手法の開発」、テーマ3「速やかかつ網羅的な化学物質把握のための分析手法の開発」およびテーマ4「災害・事故への対応力強化に関する研究」）で構成されている。

本テーマ(S-17-2)では、水質事故の影響を受ける水道事業者や分析を担う可能性のある衛生研究所、水道の給水区域や大気拡散により影響を受ける可能性のある住民、そして、それらの統合的な管理を担う地方行政、国の担当部署の支援のため、水質事故や化学物質爆発事故、地震災害等における環境の異常検知と影響予測に関する手法の開発を行う。サブテーマ1で非定常状態の汚染について、連続モニタリングの異常検知の手法検討と化学物質の異常検知の分析手法について検討を行い、関係者らのネットワークにより情報共有を行うと共に、サブテーマ2で実際の試料の迅速モニタリングの手法の開発、サブテーマ3で河川及び大気汚染に関する迅速な影響予測手法の開発とそれらの共有方法の検討、サブテーマ4で周辺情報等と統合し、多媒体でのモデル、迅速予測、統計的な視点からの感度解析、不確実性解析などさまざまな要因の影響を加味して横断的に統合し、必要な情報の結果を提示するプラットフォームを開発する。

## 3. 研究目標

全体目標	災害・事故に起因する化学物質の異常検知手法の確立と迅速測定手法の開発を行い、地方機関と連携した検証を行う。また、河川および大気に拡散した場合の迅速な影響予測とその情報共有基盤の開発を行う。
サブテーマ1	災害・事故時の非定常環境汚染の異常検知と影響予測に関する研究
サブテーマリーダー /所属機関	浅見真理／国立保健医療科学院
目標	水道の上流の施設等を把握し、報告されている排出先と実際の一致について解析し、取水口の位置と合わせ水質異常の監視に適した地点を抽出する。連続監視データの解析を行い異常検知方法の開発を行う。自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローを提案する。水質異常時の精密質量分析を用いた物質同定手法を提案し、優先度の高い化学物質を用いて検証を行う。
サブテーマ2	水質事故迅速モニタリング手法の開発と拡充
サブテーマリーダー /所属機関	小林憲弘／国立医薬品食品衛生研究所
目標	水質事故の端緒情報を、広範囲の物質に対して迅速（例えば数時間～1日以内）

	に取得することを可能にするためのモニタリング手法を開発するとともに、その検査精度および適用可能性について検証し、水質事故発生時に端緒情報の迅速解析結果を即座に共有できる基盤となる手法を開発する。
サブテーマ3	災害・事故事象に対応する迅速拡散予測手法の開発
サブテーマリーダー/所属機関	恒見清孝/産業技術総合研究所
目標	①事故や災害による事故的排出の代表的な汚染物質排出シナリオを明確化し、迅速予測に必要な情報を整備する。②大気汚染について、汚染影響範囲の迅速な判断に資するモデルの最適な時空間解像度を検討し、特徴的な物性を持つ物質について大気中濃度を予測する。③水域汚染についても同様の時空間解像度と物性に対応した移流拡散モデルを設定し、迅速な水中濃度予測手法を開発する。
サブテーマ4	迅速予測手法の統合プラットフォームの開発
サブテーマリーダー/所属機関	高橋邦彦/東京医科歯科大学
目標	多媒体でのモデル、迅速予測、統計的な視点からの感度解析、不確実性解析などさまざまな要因影響を加味して横断的に統合し、必要な情報の結果を提示するプラットフォームを構築する。

#### 4. 研究開発内容

(1) サブテーマ1: 水道の上流の施設等を把握し、報告されている排出先と実際の一致について解析し、取水口の位置と合わせ水質異常の監視に適した地点を抽出すると共に、連続監視データの解析を行い異常検知方法の開発を行った。自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローを提案する。水質異常時の精密質量分析を用いた物質同定手法を提案し、優先度の高い化学物質を用いて検証を行った。浄水処理における化学物質の処理性について、データがない物質については、実験的な取得とモデルによる予測を実施し、データ共有手法を検討した。浄水場の浄水工程における連続データを収集し、各項目の相互相関と浄水処理制御項目の抽出を行った。また自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローの検討を行い発生源が分かっている場合、両方が不明である場合それぞれに応じたフローを作成した。

##### (2) サブテーマ2「水質事故迅速モニタリング手法の開発と拡充」

水質汚染事故発生時には即座に濃度把握が必要（汚染物質が水質基準を超過するおそれがある場合には、速やかに取水停止等の対策が必要）となる。そのため、事故発生時には、標準検査方法（公定法）よりも精度は劣っても迅速にデータを得られる分析法が有用である。本サブテーマでは、水質の迅速モニタリング手法の開発と普及により、水質検査・監視のネットワークを構築することを目的に、以下の研究を実施した。

1) 簡易分析法の検討: 公定法よりも迅速（～1時間以内）に、採水現場において測定が可能な方法について検討した。ホルムアルデヒド、陰イオン界面活性剤8種を対象に、簡易分析法による定量精度について検討した結果、市販の測定器を用いた場合は濃度が過大評価となる可能性も示されたが、最も迅速・簡便な方法として有用であることが示された。

2) スクリーニング分析法の検討: 標準物質を使用せずに広範囲の物質を分析可能なGC/MSスクリーニング分析法について検討した。農薬約200物質のデータベースを構築し、複数の装置による検量線

および定量値の誤差について評価した。異なる装置で作成した検量線を用いた場合も、対象物質の多くを5倍以内の誤差で定量できることが示された。

3)水質検査・監視のネットワーク構築：事故発生時に対応に当たる機関で同じ結果が得られるように、スクリーニング分析法のバリデーション試験を実施した。実試料を用いたバリデーション試験により、機関による定性・定量結果の違いを検証した。解析者のトレーニングを行うことにより、各農薬の定量下限の2倍以上であれば解析者の判断はほぼ一致した。

水質汚染事故発生時に、全国の衛生研究所等と連携して、簡易分析法、スクリーニング分析による迅速検査により対応に当たることができる体制の構築とサポートは今後も継続する

(3)サブテーマ3：化学物質の事故を起こしやすい代表的な物質を対象に排出シナリオを決定して拡散解析を実施して急性影響閾値を超過する距離範囲を示す早見表を作成した。水域では化学物質濃度の非定常解析モデル(AIST-SHANEL)を集中豪雨時にも対応させた。災害・事故時の大気及び河川における拡散予測手法を開発するため、大気および水域における化学物質の排出シナリオを作成した。

具体的には、漏洩流出事故データの解析を行い、代表的な化学物質の非定常排出時における平均およびワーストケースの漏洩規模を特定した。大気は、既存の拡散モデルの時空間解像度を検討して適用可能な定常モデルを特定した。そのモデルを用いて、具体的な漏洩条件(排出シナリオ、気象状況)に対応した大気拡散解析をアンモニア、塩素、揮発性有機化学物質(VOC)について実施した。これらを取りまとめて急性影響閾値を超過する範囲を示す早見表を作成した。水域は産総研の河川モデルを改良し、平常時だけではなく雨天時や集中豪雨時の時間的空間的な流下状況も把握可能とした。さらに、全国河川を流域面積や流量で類型化し、流域規模が異なる代表的な3水系について事故発生地点、気象状況、排出量、物性の異なるシナリオで拡散状況を解析し、これらを要因とする暴露濃度の変化を定量的に示したほか、早見表をクロロホルムについて作成した。早見表および漏洩流出事故事例をS17の災害・事故時の環境リスク管理に関する情報基盤に、拡散濃度分布および早見表をST2-4の統合プラットフォームにそれぞれ掲載した。

(4)サブテーマ4：化学物質等の流出が伴う災害・事故に際し、特に事故発生時の初期対応では、流出した物質の拡散状況を迅速に把握することが重要である。また、その物質の健康への影響に関する情報を収集し、適切な対応を検討することも求められる。本研究では、このような場合の行政等での初期対応を支援する「災害・事故時における化学物質リスク管理のための迅速予測手法統合プラットフォーム」を開発する。本プラットフォームでは、1)化学物質取扱施設や環境測定局等の地図表示、2)大気中における化学物質濃度の空間分布・経時変化の可視化、3)河川における化学物質濃度と経時変化の視覚化、4)化学物質の健康影響に関する既存情報の検索、5)化学物質の人への曝露量の迅速な推計を行うツール等を装備し、事故発生時及び事故後の実態把握等に有効活用できるツールとして開発した。また無償のソフトを利用しており、操作も簡便であるため、汎用性が高いものとなっている。表示される推計結果は精密なものではないこと、提示される化学物質情報は既知の情報をすべて網羅したものではないが、開発途中での行政担当者等を対象とした試作デモ・ヒアリングや講演会でのアンケートからも、行政における初期対応においてこのようなプラットフォームが有効的であると考えられる。

なお、本業務は、国立保健医療科学院、芝浦工業大学、京都大学、国立医薬品食品衛生研究所、産業技術総合研究所、名古屋大学と共同研究により実施した。

## 5. 研究成果

### 5-1. 成果の概要

化学物質の事故については当初より汚染源や汚染物質情報がある場合もあるが、異臭などによる通報から始まり、汚染源や汚染物質情報がない場合も多い。これらの場合分けを図0.1に示すが、危機管理上の状況把握や対応、事故収束の見込みを立てるためにも、汚染源や汚染物質情報の情報は極めて重要である。水道の上流の施設等を把握し、報告されている排出先と実際の一致について解析し、取水口の位置と合わせ水質異常の監視に適した地点を抽出し、情報基盤に組み込むことができた。連続監視データの解析を行い異常検知方法の開発を行った。精密質量分析を応用した異常検知手法を実際の水道原水に適用し、前処理と物質同定を組み合わせた手法による異常検知の方法を開発することができた(図1.2に検出結果と標準物質のピーク強度比, 図1.8に実際の事故時のピークの解析例を示す。図1.5に示すように、実際の水質事故の汚染源情報、物質同定の有無による対応フローを提案することができた。

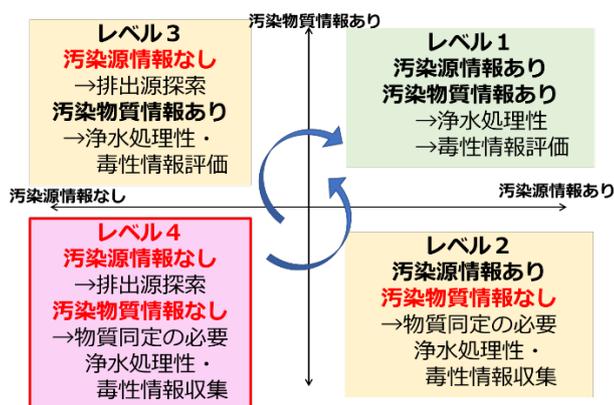


図0.1 汚染源・物質情報の有無による対応の違い



図1.2 模擬汚染物質の自動検知の様子(左:検出結果,右:標準物質のピーク強度比とp値)(成果の詳細より再掲)

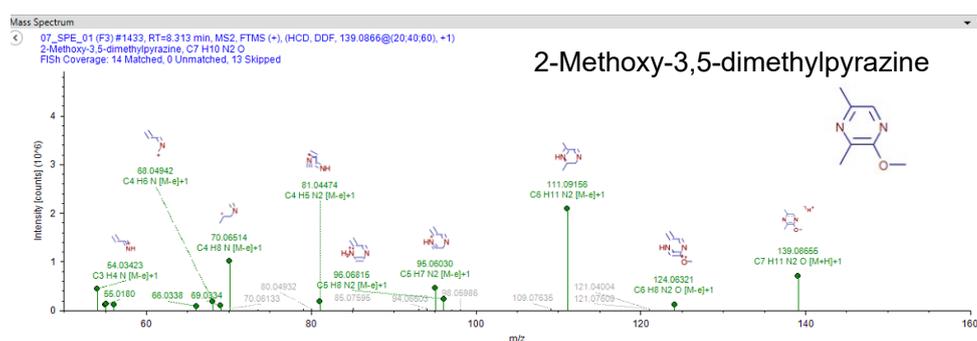


図1.8 2-Methoxy-3,5-dimethylpyrazine (MDMP) のMS/MSスペクトル帰属例(成果の詳細より再掲)

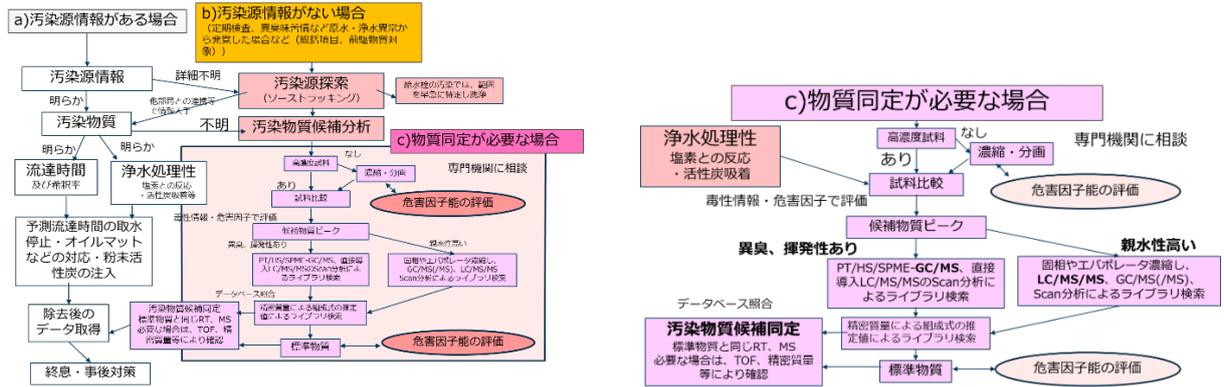


図1.5 水質事故の汚染源情報、物質同定の有無による対応フロー（成果の詳細より再掲）

スクリーニング分析法の複数機関におけるバリデーション試験の結果を解析し、同一手法を複数機関が適用した場合の定性・定量誤差を明らかにした。また、分析条件に関する基礎的検討を行うとともに、農薬類および揮発性有機化合物（VOC）のデータベースを構築し、検出値に関する検討を行った。簡易分析法の検討に関しては、ホルムアルデヒド、陰イオン界面活性剤8種を対象に、簡易分析法による定量精度について検討し（図2.1）、市販の測定器を用いた場合は濃度が過大評価となる可能性もあったが、迅速・簡便な方法として有用であることが示された。スクリーニング分析法の検討に関しては複数の装置により作成した検量線および定量値の誤差について評価した結果、異なる装置で作成した検量線を用いた場合も、対象物質の多くを5倍以内の誤差で定量できることが示された（図2.5）。水質検査・監視のネットワーク構築に関しては、実試料を用いたバリデーション試験により、機関による定性・定量結果の違いを検証し、バリデーション試験を繰り返し行い、解析者のトレーニングを行うことにより、各農薬の定量下限の2倍以上であれば解析者の判断はほぼ一致することが示された。

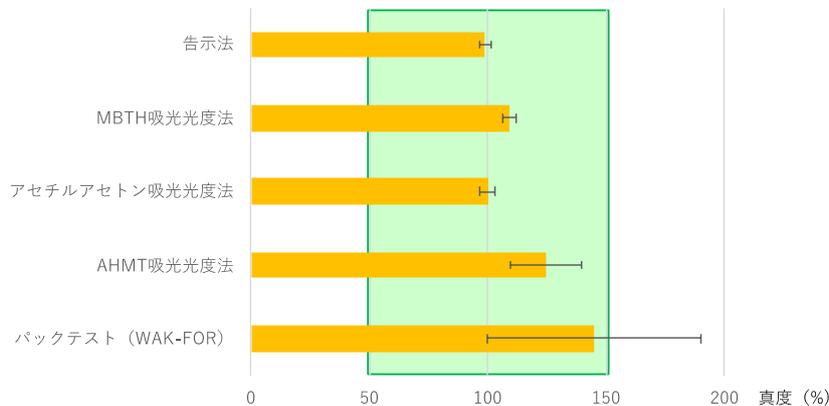


図2.1 ホルムアルデヒドの告示法と簡易分析法の添加回収試験結果（平均値±標準偏差）  
（成果の詳細より再掲）

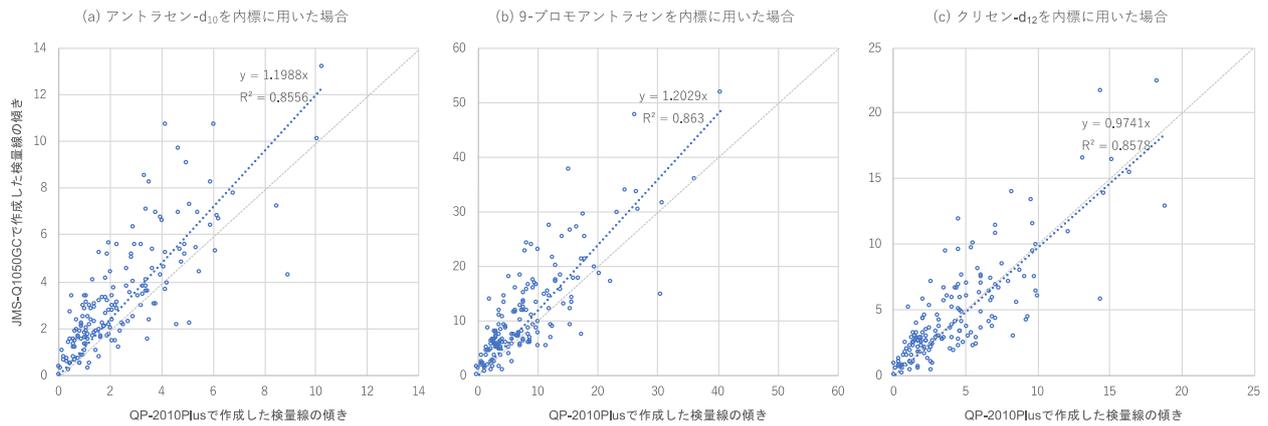


図2.5 異なる装置での検量線の比較（成果の詳細より再掲）

災害・事故時の大気及び河川における拡散予測手法を開発するため、解析したこれまでの事故の規模（図3.1）を考慮し、大気および水域における化学物質の排出シナリオを作成した。大気はトルエン等を例とした移流拡散シミュレーションを実施し、毒性値を超過する範囲を示す早見表を作成した。水域では集中豪雨時対応モデルについて懸濁態化学物質濃度の推定精度向上を図り、LAS等を例とした大気と同様の早見表を作成した。大気は物性や気象状況等に対応したシナリオごとの大気拡散解析事例を作成し、水域は物性や気象状況等に対応したプログラムの改良を行い、検証結果を示した。

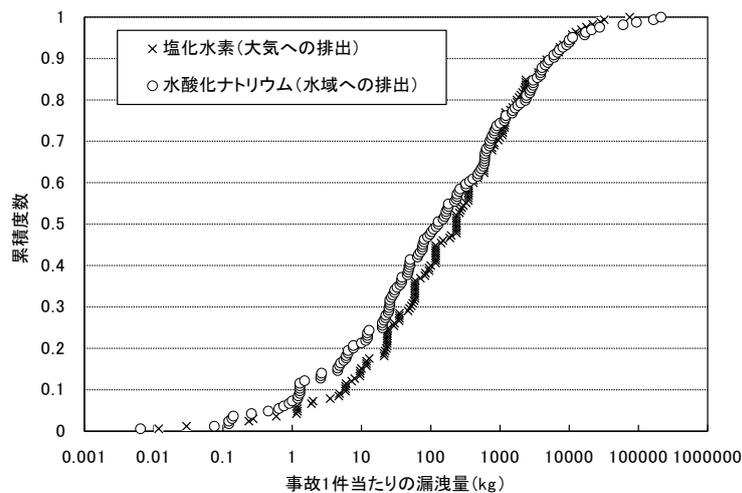


図3.1 塩化水素（大気への排出）、水酸化ナトリウム（水域への排出）の事故1回あたり漏洩量の累積度数分布（成果の詳細より再掲）



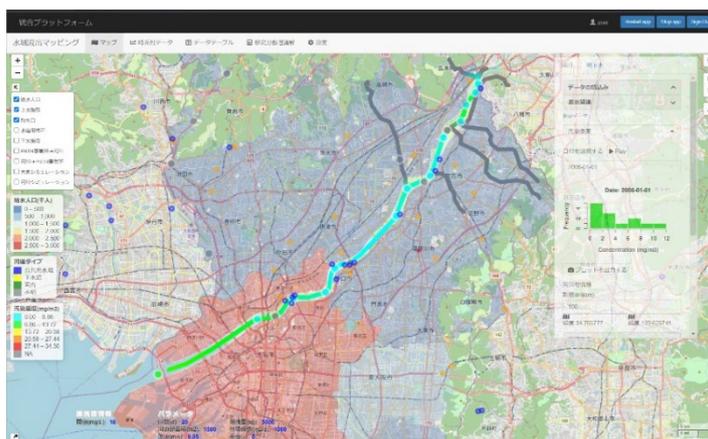


図4.8 測定データの視覚化例（給水人口、水道取水口等施設と重ね合わせた表示）  
（成果の詳細より再掲）

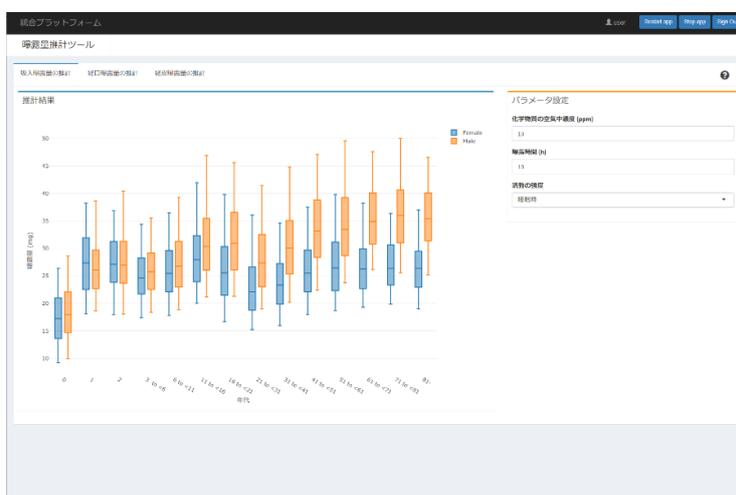


図4.14 健康影響情報検索ツール画面（成果の詳細より再掲）

## 5-2. 環境政策等への貢献

水環境中の化学物質の水質事故において強い影響を受けるのは水道関連施設であり、これまでも水道と環境は連携して水質事故等への対応にあたってきたが、一層の連携が重要とされるところである。災害・事故に備え、PRTR 施設やその排水口の位置と取水口の位置の関係性を解析することや、浄水場の連続監視データを用いた水質解析、水質事故時に備えた対応フローや前処理方法の確立、精密質量による物質同定方法の確立は、環境政策への貢献度が大きいと考えられる。

日本では、安全な水道水の供給はほぼ達成されているが、2012年度に発生した利根川水系での水質事故のように、特に水道水源での危害が懸念される状況にある。水質事故・異常を検知するための、水質異常監視の果たす役割は大きい。事故時の未知物質の同定など水質事故への対応は、国民的ニーズが極めて高いほか、環境省、厚生労働省における審議会、委員会等でも議論され、必要性が高い。大気経由の拡散についてもシミュレーションや汚染状況の迅速な把握が必要である。

関係者らの情報共有によりネットワークを強化し、曝露量の推定と影響予測を可能とする監視手法の最適化及び情報共有手法を試行したため、実際に水質汚染事故が発生した際に水道事業者や環境部局、防災関連機関等が迅速に原因を特定して必要な対応をより速やかに行うことができる。本研究で開発した手法の普及を図り、協力体制を構築し、対応体制の基盤を強化することにより、環境汚染拡大防止や安全な水道水の供給、化学物質曝露の低減化につなげることができる。

<行政等が既に活用した成果>

環境省の令和2年度及び3年度災害事故時化学物質漏洩流出対応検討会において、検討委員として参画し、「化学物質管理指針の改正」や「自治体環境部局における化学物質に係る災害・事故対応マニュアル策定の手引きの作成」にあたり、本研究の成果・知見を活用し助言等を行った。本研究の知見は、日本水道協会発行「水質異常の監視・対策指針2019」の内容にも寄与した。分析方法については現在のところ、直接活用した成果がないが、過去の水質事故事例の再解析などにより物質同定が可能となる事例が示された。

#### <行政等が活用することが見込まれる成果>

本研究で構築した情報プラットフォームにおける排出源情報と取水口の関係、水質異常時の物質の同定方法、浄水処理性に関する情報は、今後水質事故事例の解析などに活用されることが見込まれる。

### 5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
<p>災害・事故に起因する化学物質の異常検知手法の確立と迅速測定手法の開発を行い、地方機関と連携した検証を行う。また、河川および大気に拡散した場合の迅速な影響予測とその情報共有基盤の開発を行う。</p>	<p><u>目標を上回る成果をあげた</u></p> <p>災害・事故の際の対策の一つとして水質異常の場合の原因物質を予測する手法を開発した。関係者らの情報共有によりネットワークを強化し、曝露量の推定と影響予測を可能とする監視手法の最適化及び情報共有手法を開発し、S-17全体の情報基盤に知見を掲載することができた。</p> <p>実際に水質汚染事故が発生した際に水道事業者や関連機関が迅速に原因を特定して必要な対応を速やかに取ることができるように、分析方法や定量法の検討を行い、地方自治体の協力者に試行してもらうことができ、当初の想定よりもこれらの機関との緊密なネットワークを構築することができた。今後とも、本研究で開発した手法の普及を図り、協力体制を構築することで、対応体制の基盤を強化し、環境汚染の拡大を防止し、水道等の利用者の安全確保に資することができる。</p>
サブテーマ1目標	目標の達成状況
<p>水道の上流の施設等を把握し、報告されている排出先と実際の一致について解析し、取水口の位置と合わせ水質異常の監視に適した地点を抽出する。連続監視データの解析を行い異常検知方法の開発を行う。自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローを提案する。水質異常時の精密質量分析を用いた物質同定手法を提案し、優先度の高い化学物質を用いて検証を行う。</p>	<p><u>目標を上回る成果をあげた</u></p> <p>淀川水系内に存在するPRTR届出事業所2424事業所のうち、報告された下水道終末処理施設の名称と国環研が作成した下水道DBとの関連付けを行うと、18事業所で報告されている下水道施設が異なる場合があった。当初の予定では表示が可能か不明であったが、サブテーマ4の統合プラットフォームに表示させることができた。</p> <p>厚生労働省や水道関係者等の情報から化学物質の事故に関する事例の収集を行った。</p> <p>浄水場の浄水工程における約10年分の3000項目余りの毎分データ全約70GBを収集し、天候と各項目の相互相関、浄水処理制御の関連項目の抽出を行い、動向を把握することができた。気候や天候の影響を受け、例えば、京都での強い雨から、約9時間後に柴島浄水場の取水直後の原水の濁度に</p>

	<p>影響し始めることなどが解明された。</p> <p>自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローの検討を行った。発生源・物質が分かっている場合、発生源が分かっている場合、両方が不明である場合などにより対応が異なるため、フローの作成を行った。作成した分析法を用いて、年間を通じある河川水（水道原水）の分析を行ったところ、5 ng/L以上で計70種の物質が検出された。この他に、模擬汚染物質に関して芳香族のような極性の低い物質を含め環境水中の条件で分析法の検討を行ったところ、50物質以上検出できることが分かった。水質異常時の物質が不明時のデータを用い、精密質量分析を用いた物質同定、物質感度等について検討を実施した。これまでのソフトでは同定が困難であった過去の事例について再解析を行ったところ、新たな手法により候補物質の分子式、可能性の高い構造の同定に至ることができた。</p> <p>文献等にある情報を収集するとともに水道事業者等と協力して浄水処理性に関する情報を収集検討し、情報共有を行うことができた。</p>
--	--

サブテーマ2 目標	目標の達成状況
<p>水質事故の端緒情報を、広範囲の物質に対して迅速（例えば数時間～1日以内）に取得することを可能にするためのモニタリング手法を開発するとともに、その検査精度および適用可能性について検証し、水質事故発生時に端緒情報の迅速解析結果を即座に共有できる基盤となる手法を開発する。</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u></p> <p>迅速測定手法として簡易分析法とGC/MSスクリーニング分析法について検討を行った。簡易分析法の検討に関しては、ホルムアルデヒド、陰イオン界面活性剤8種を対象に、簡易分析法による定量精度について検討し、市販の測定器を用いた場合は濃度が過大評価となる可能性もあったが、迅速・簡便な方法として有用であることが示された。スクリーニング分析法の検討に関しては複数の装置により作成した検量線および定量値の誤差について評価した結果、異なる装置で作成した検量線を用いた場合も、対象物質の多くを5倍以内の誤差で定量できることが示された。水質検査・監視のネットワーク構築に関しては、実試料を用いたバリデーション試験により、機関による定性・定量結果の違いを検証し、バリデーション試験を繰り返し行い、解析者のトレーニングを行うことにより、各農薬の定量下限の2倍以上であれば解析者の判断はほぼ一致することが示された。</p> <p>実際のこれらの検討を通じ、水道事業者、地方衛生研究所関係者、分析機器メーカーの有力なネットワークが構築された。</p>

サブテーマ3 目標	目標の達成状況
<p>①事故や災害による事故的排出の代表的な汚染物質排出シナリオを明確化し、迅速予測に必要な情報を整備する。②大気汚染について、汚染影響範囲の迅速な判断に資するモデルについて最適な時空間解像度を検討し、特徴的な物性を持つ物質について大気中濃度を予測する。③水域汚染についても同様の時空間解像度と物性に対応した移流拡</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u></p> <p>災害・事故時の大気及び河川における拡散予測手法を開発するため、大気および水域における化学物質の排出シナリオを作成した。漏洩流出事故データの解析を行い、代表的な化学物質の非定常排出時における平均およびワーストケースの漏洩規模を特定した。大気は、既存の拡散モデルの時空</p>

<p>散モデルを設定し、迅速な水中濃度予測手法を開発する。</p>	<p>間解像度を検討して適用可能なモデルを特定した。そのモデルを用いて、具体的な漏洩条件（排出シナリオ、気象状況）に対応した大気拡散解析をアンモニア、塩素、揮発性有機化学物質（VOC）について実施した。これらを取りまとめて急性影響閾値を超過する範囲を示す早見表を作成した。水域は産総研の河川モデルを改良し、平常時だけではなく雨天時や集中豪雨時の時間的空間的な流下状況も把握可能とした。全国河川を流域面積や流量で類型化し、流域規模が異なる代表的な3水系について事故発生地点、気象状況、排出量、物性の異なるシナリオで拡散状況を解析し、これらを要因とする暴露濃度の変化を定量的に示したほか、早見表をクロロホルムについて作成した。</p>
-----------------------------------	---

サブテーマ4目標	目標の達成状況
<p>多媒体でのモデル、迅速予測、統計的な視点からの感度解析、不確実性解析などさまざまな要因影響を加味して横断的に統合し、必要な情報の結果を提示するプラットフォームを構築する。</p>	<p><u>目標を上回る成果をあげた</u></p> <p>1年目に迅速予測手法の統合プラットフォームのプロトタイプ（第1次）プログラムを製作し、化学物質の空間拡散事故を想定した人への曝露量推計方法と評価についての基礎的な検討を行った。2年目においては迅速予測手法の統合プラットフォームのプロトタイプ（第2次）プログラムを製作し、事故対応を想定した地理情報システム、物質濃度推計ツール、健康影響情報検索ツール、曝露量推計ツールの実装について検討を行った。3年目には迅速予測手法の統合プラットフォームの第3次プログラムを作成し、その他の情報との統合、曝露量推計ツールの検討を行い、行政担当者らを対象に試行を行った。また、化学物質の健康影響データベースの一部の日本語化を行った。4年目において迅速予測手法の統合プラットフォームの拡充、改善を検討して第4次プログラムを作成した。具体的には、他のサブテーマの成果などと連携のためのデータ入出力、河川流出マッピング、シミュレーション機能、日本語環境での化学物質・健康影響情報検索ツール、濃度・曝露時間・活動強度に応じた曝露量推計視覚化ツールを開発した。最終年度において他のサブテーマの情報の連携機能を実装し、全体の情報基盤への組み込み体制を整え、実務者らの試行により当初目標を上回る改善を行うことができた。</p>

## 6. 研究成果の発表状況

### 6-1. 査読付き論文

#### <件数>

11件

#### <主な査読付き論文>

- 1) Cordero, J. A., He, K., Janya, K., Echigo, S., and Itoh, S. (2021). Predicting formation of haloacetic acids by chlorination of organic compounds using machine-learning-assisted quantitative structure-activity relationships. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124466.
- 2) Hinneh, K. D., Kosaka, K., Echigo, S., and Itoh, S. (2022). Predictable Liquid Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry Fragmentation of Ozone-Reactive N-Nitrosodimethylamine Precursors Coupled with In Silico Fragmentation and Ion Mobility-Quadrupole Time-of-Flight Facilitates Their Identification in Sewage. *Environmental Science & Technology*, 56(4), 2345-2354.
- 3) 高橋英司, 川瀬悦郎, 小坂浩司, 浅見真理. 工場排水中の未知物質に由来する阿賀野川水系における原水の異常臭気への対応 : 原因物質の特定に関する連携と知見. *水道協会雑誌*. 2021;90(8):5-15.
- 4) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 五十嵐良明. 水道水中農薬のGC/MSスクリーニング分析法の開発と実試料への適用. *環境科学会誌*, 33(5), 136-157 (2020).  
<https://doi.org/10.11353/sesj.33.136>
- 5) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明. GC/MSターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の定量精度の評価. *環境科学会誌*, 35(2), 34-48 (2022).  
<https://doi.org/10.11353/sesj.35.88>
- 6) 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: *環境化学*, 33, 26-40 (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. <https://doi.org/10.5985/jec.33.26>
- 7) 小野恭子, 吉田愛, 加藤悦子, 恒見清孝. 化学物質非定常排出シナリオ構築のための事故情報解析. *安全工学* 60(1) 15-23. 2021年2月
- 8) 石川百合子, 村田道拓, 川口智也, 小野恭子, 恒見清孝. 化学物質流出事故対策に活用可能な河川流下予測早見表の開発 —多摩川, 淀川, 日光川におけるクロロホルムを例として—. *水環境学会誌 (論文受理済)*
- 9) Takahiro Otani, Kunihiro Takahashi, Ayano Takeuchi, Mari Asami. Comparison of Spatial Interpolation Methods based on Exposure Assessments of Air Pollutants: A Case Study on Nuclear Substances in Fukushima. *Proceedings of the 12th International Joint Conference on Biomedical Engineering Systems and Technologies*. 2019; 5: 415-421.
- 10) Takahiro Otani, Kunihiro Takahashi. Flexible scan statistics for detecting spatial disease clusters: the rflexscan R package. *Journal of Statistical Software*. 2021; 99(13): 1-29.

### 6-2. 知的財産権

該当なし。

## 6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	2件
その他誌上発表（査読なし）	11件
口頭発表（学会等）	53件
「国民との科学・技術対話」の実施	26件
マスコミ等への公表・報道等	3件
本研究費の研究成果による受賞	0件
その他の成果発表	0件

## 7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

## 8. 研究者略歴

## 研究代表者

浅見 真理

東京大学大学院工学系研究科修士課程修了。環境衛生工学。博士（工学）。現在、国立保健医療科学院生活環境研究部上席主任研究官。

## 【テーマ1】

## サブテーマリーダー

浅見 真理（上述）

## 【テーマ2】

## サブテーマリーダー

小林 憲弘。横浜国立大学大学院 環境情報学府環境マネジメント専攻博士課程修了。博士。環境化学。元産業技術総合研究所 安全科学研究部門研究員。現在、国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部第三室長

## 【テーマ3】

## サブテーマリーダー

恒見 清孝。大阪大学大学院修了。工学博士。現在、産業技術総合研究所安全科学研究部門研究グループ長。

## 【テーマ4】

## サブテーマリーダー

高橋 邦彦。筑波大学大学院数学研究科修了。博士。生物統計学。元名古屋大学大学院医学系研究科生物統計学分野准教授（平成30～令和元年度）。令和元年度～現在、東京医科歯科大学M&Dデータ科学センター 生物統計学分野教授。

## II. 成果の詳細

### II-1 災害・事故時の非定常環境汚染の異常検知と影響予測に関する研究

国立保健医療科学院生活環境研究部 浅見 真理  
 国立保健医療科学院生活環境研究部 小坂 浩司  
 芝浦工業大学システム理工学部 市川 学  
 京都大学都市地球環境学学教授 越後 信哉

#### [要旨]

淀川水系内に存在するPRTR届出事業所2424事業所のうち、報告された下水道終末処理施設の名称と国環研が作成した下水道DBとの関連付けを行うと、18事業所で報告されている下水道施設が異なる場合があった。サブテーマ4の統合プラットフォームに表示させることができた。

厚生労働省や水道関係者等の情報から化学物質の事故に関する事例の収集を行った。

浄水場の浄水工程における約10年分の3000項目余りの毎分データ全約70GBを収集し、天候と各項目の相互相関、浄水処理制御の関連項目の抽出を行い、動向を把握することができた。気候や天候の影響を受け、例えば、京都での強い雨から、約9時間後に柴島浄水場の取水直後の原水の濁度に影響し始めることなどが解明された。

自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローの検討を行った。発生源・物質が分かっている場合、発生源が分かっている場合、両方が不明である場合などにより対応が異なるため、フローの作成を行った。水質異常時の物質が不明時のデータを用い、精密質量分析を用いた物質同定、物質感度等について検討を実施した。候補物質の分子式、可能性の高い構造の同定に至ることができた。文献等にある情報を収集するとともに水道事業者等と協力して浄水処理性に関する情報を収集検討し、情報共有を行うことができた。

#### 1. 研究開発目的

本テーマ(S-17-2)では、水質事故の影響を受ける水道事業者や分析を担う可能性のある衛生研究所、水道の給水区域や大気拡散により影響を受ける可能性のある住民、そして、それらの統合的な管理を担う地方行政、国の担当部署の支援のため、水質事故や化学物質爆発事故、地震災害等における環境の異常検知と影響予測に関する手法の開発を行う。サブテーマ1で非定常状態の汚染について、**連続モニタリングの異常検知の手法検討と化学物質の異常検知の分析手法**について検討を行い、関係者らのネットワークにより情報共有を行う。河川への流路を解析し流れを把握する(3.1)と共に、浄水場の連続データを解析し水質変動を把握し(3.2)、過去の事例を元とした対応フローを作成する(3.2)。一方、分析において、高分解能質量分析を用いたスクリーニング方法の検討(3.4)により、未知物質を特定する方法を検討(3.5)する。優先度の高い物質群について迅速検知が可能か検討行う(3.6)。

#### 2. 研究目標

水道の上流の施設等を把握し、報告されている排出先と実際の一致について解析し、取水口の位置と合わせ水質異常の監視に適した地点を抽出する。連続監視データの解析を行い異常検知方法の開発を行う。自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローを提案する。水質異常時の精密質量分析を用いた物質同定手法を提案し、優先度の高い化学物質を用いて検証を行う。

#### 3. 研究開発内容

##### 3.1 PRTR関連施設の存在状況と河川への影響に関する解析

淀川水系内に存在するPRTR届出事業所のうち、下水道への移動を報告しているが、報告された下水道終末処理施設の名称と下水道DBに報告されている下水道施設が異なる場合について、解析を行った。

### 3. 2 浄水場におけるビッグデータの解析 浄水処理工程の理解

浄水場の浄水工程における約10年分の3000項目余りの毎分データ全約70GBを収集し、天候と各項目の相互相関、浄水処理制御の関連項目の抽出を行った。浄水場フローとデータの関係を図1.1に示す。ほとんどの場合フィードバック制御が機能していたため、異常な天候から制御の困難な場合を予測する手法について検討を行った。

- 浄水処理工程の理解
- 約10年分の毎分データ
- 浄水データの収集
- 天候と各項目の相互相関
- 浄水処理制御の関連項目の抽出

1year = 1 Double Side DVD ≒ 10GB  
19種類、3864個のセンサー項目  
毎分のデータ記録があり、総計70GB以上

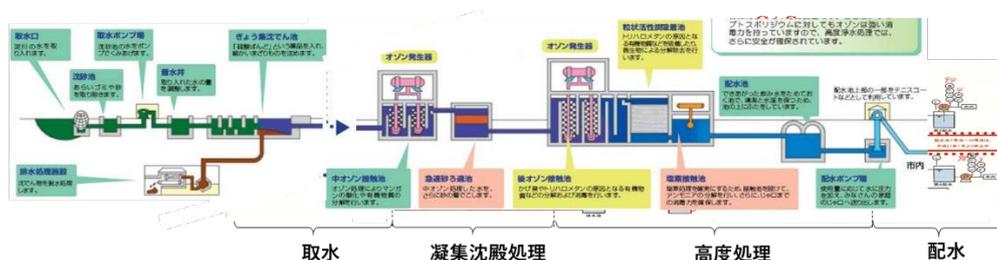


図1.1 浄水場におけるフロー

### 3. 3 過去の事例を参考とした水質事故に対する対応フローの検討

国内外で起こっている自然災害による化学物質の事故 (NATECH) 事例等をまとめた。

事故事例等から、a)汚染源情報がある場合、b)汚染源情報がない場合、c)物質同定が必要な場合により、対応が変わる。物質の匂い、揮発性、浄水処理工程において吸着性がある場合、塩素による反応性がある場合等により対応を変える必要がある。

### 3. 4 高分解能質量分析を用いたスクリーニング分析

LC-高分解能質量分析 (HRMS) を用いた、化学物質のスクリーニング分析について検討した。241物質 (197農薬類, 40医薬品, 4工業薬品) を対象とした。異性体は、分離可能な場合は別物質として取り扱った。サロゲートは、正イオン用は5種のサロゲート混合標準溶液 (Methomyl-d<sub>3</sub>, Imidacloprid-d<sub>4</sub>, Thiabendazole-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, Carbaryl-d<sub>7</sub>, Imazalil-d<sub>5</sub>; 林純薬), 負イオン用は2,4-D-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>を用いた。試薬は、特級以上を用いた。溶液の調製等には、超純水製造装置 (IQ7003; Merck Millipore) で製造した超純水を用いた。

試料500 mLに、酢酸緩衝液 (最終濃度: 5 mM) を添加してpHを約5に調製し、サロゲートを添加した。10 mLジクロロメタン, 10 mLメタノール, 10 mL超純水でコンディショニングした、直列につないだHLBおよびAC2カートリッジに、10 mL/minで試料を400 mL通水した。窒素ガスで乾燥後、5 mLメタノール, 4 mLジクロロメタンで溶出し、窒素ガス吹き付け器で0.2 mLまで減容した後 (40 °C), 超純水で1 mLとした。この濃縮試料をLC-Orbitrap/MS (Q Exactive; Thermo Fisher) で分析した。2種の溶離液には、いずれも5 mM酢酸アンモニウムと0.02%酢酸を添加した水溶液, およびメタノールを用いた。カラムはACQUITY UPLC HSS C18 (2.1×100 mm; Waters), 流量は0.3 mL/min, 注入量は10 mLであった。MSのスクリーン範囲はm/z 70~1,000, 分解能70,000, Data dependent MSMSモードで分析した。同一濃縮試料について、正, 負イオン化モードで別々に分析した。検量線の範囲は、0.2~50 mg/L (一部の最小, 最大濃度は、それぞれ0.1および300~600 mg/L) とした。検量線用試料も、濃縮試料と同様に、メタノールと超純水の比率を2:8とした。正イオン用のサロゲートは、各対象物質について、添加回収試験におい

て、5種のうち（相対）回収率が良好であったものを選定した。

対象物質の添加回収試験について検討した。添加回収試験は、X浄水場原水、あるいはアスコルビン酸ナトリウムで塩素を消去した水道水を用いた（ $n = 5$ ）。原水は、ガラス繊維ろ紙（GF/F；Whatman）でろ過した後の水を使用した。対象物質の添加濃度は、多くの物質で25 ng/Lとしたが、感度が低かった物質については、添加濃度750 ng/Lでも検討した。

2022年4月～2023年3月、Y浄水場の原水を毎月採取し実態調査を行った。試料は、上記ガラス繊維ろ紙でろ過した後に濃縮を行った。Y浄水場の原水のTOCは0.9～2.1mg C/L、pHは7.3～7.8であった（ただし、2022年7月の原水のTOCは未測定）。一部の物質は、作成済みの検量線で定量した。検量線を外挿して定量した場合もあった。

### 3. 5 高分解能質量分析による未知物質の特定

2016年1月、阿賀野川水系の浄水場で異常臭気が検知され、その後、未知の原因物質は、GC-MSを用いて新潟県保健環境科学研究所により、2-Methoxy-3,5-dimethylpyrazineと特定された。事故当時、発生源の事業所排水の濃縮試料を、LC-Orbitrap/MSで分析し、ソフトウェア（Compound discoverer 2.0）で解析したところ、精密質量に基づいて、MDMPに相当する組成式（ $C_7H_{10}N_2O$ ,  $[M+H]^+$ ）は推定されたものの、特定には至らなかった。ソフトウェアの更新版（Compound discoverer 3.0）を用いて、取得したデータの再解析を行い、MDMPが特定されるか検討した。

### 3. 6 高分解能質量分析による精密質量分析を用いた人為由来化学物質の迅速検知に関する検討

精密質量分析を用いた人為由来化学物質の迅速検知の適用可能性について評価を行った。対象物質はPRTR制度対象物質から環境水中で検出されうる物質について選定を行い、それぞれの物質の精密質量分析を用いた検出可能性について、濃度、水質マトリクスの影響の検討及び、イオン化方法や溶離液等の分析方法の最適化を目的とした。なお、迅速分析のためカラムを用いずに直接導入による分析を対象とした。

検討対象は、2021年改正前のPRTR制度第1種指定化学物質462化合物のうち、以下の基準を満たす154化合物を選定した：(1)炭素原子の数が1以上11以下であること、(2)水溶解度が0.1 g/L以上であること。これらの物質を(1)フェノール類、(2)フェノール類を除く芳香族類、(3)カルボン酸、アルデヒド、エステル類、(4)アミン、アミド類、(5)それ以外の物質、の5種類に分類を行い評価した。

対象とした物質（以降模擬汚染物質）の溶液は以下の手順で調製した。まず各模擬汚染物質を50%メタノール水溶液に溶解し、0.1 g/Lの保存溶液を調製した。次に、超純水と淀川河川水で、模擬汚染物質の濃度が1 mg/L、0.1 mg/L、0.01 mg/Lとなるように希釈した。河川水に溶解した模擬汚染物質と超純水中に溶解した模擬汚染物質の精密質量分析を用いた検出結果を比較することによって、実際の水質マトリクスにおける精密質量分析を用いた異常検出の有効性を評価した。また、3段階の濃度で測定を行うことで、各物質検出可能濃度範囲の把握を試みた。

測定にはOrbitrap 質量分析計（Thermo Fisher Scientific）を利用し、表1.1に示す3通りの測定条件において模擬汚染試料及びブランク試料の分析を行った。ブランク試料として、超純水に模擬汚染物質を溶解した場合には超純水をブランク試料とし、淀川河川水に模擬汚染物質を溶解し模擬汚染試料とした場合には淀川河川水をブランク試料とした。サンプルの注入には付属のHPLCのポンプ及びオートサンプラーを用いた。イオン化法として、ESI法及びAPCI法のポジティブモード、ネガティブモードそれぞれで分析を行った。溶離液として水とメタノールがそれぞれ50%となるように200  $\mu$ L/minで送液を行なった。加えて、模擬汚染物質のイオン化促進を目的とし、ESI法においては0.1%のギ酸を移動相とした実験も行った。

表1.1 Orbitrap質量分析の条件

機種		UltiMate 3000 UHPLC (Thermo Fisher Scientific)	UltiMate 3000 UHPLC (Thermo Fisher Scientific)
LC 部	移動相	A液：MQW, B液：メタノール (それぞれ50%)	A液：0.1%ギ酸, B液：メタノール (それぞれ50%)
	注入量 ( $\mu$ L)	20	20
	流量 ( $\mu$ L/分)	200	200
	分離カラム	なし	なし
機種		Q Exactive	Q Exactive
スキャンタイプ		Full MS	Full MS
ランタイム (分)		5	5
イオン化法		HESI-, HESI+	APCI- APCI+
スキャン範囲		50-750	50-750
解像度		70,000	70,000
AGCターゲット最大		3,000,000	3,000,000
注入時間 (ms)		100	100
MS 部	シースガス流量 (L/分)	45	20
	Auxガス流量 (L/分)	10	5
	スweepガス流量 (L/分)	2	0
	スプレー電圧 (kV)	4.5	-
	放電電流 ( $\mu$ A)	-	20.0 5.0
	キャピラリー温度 ( $^{\circ}$ C)	400	225 225
	S-レンズRFレベル	50	50 50
	Auxガスヒーター温度 ( $^{\circ}$ C)	400	350 350

精密質量スペクトルの解析には、Compound Discoverer 3.1.0.305 (Thermo Fisher Scientific) を利用した。解析手法としてワークフローメタボロミクスを使用し、スペクトルのピークエリアが50,000を超えるものについて検出した。その他のパラメータはデフォルト値を利用した。ブランク試料及び模擬汚染試料にて検出されたピークについて差異解析を行った。差異解析の際には、模擬汚染試料のみで検出された物質のうち、以下の条件を満たすものを検出可能物質とみなした：(1)p値が0.01未満、(2)ピーク強度がブランク試料と比較して10倍以上。

この解析方法の流れを予備実験の結果とともに示す。なお環境水は関東地方の主要な水源（河川水）をろ過したものを用いた。模擬汚染物質として3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸を用いた。ろ過後の試料に模擬汚染物質を0.01, 0.1, 1mg/Lとなるように添加したものと、無添加の試料をOrbitrap質量分析計で測定し、Compound Discoverを用いて、精密質量の自動解析を行った。それにより、模擬異常物質がどの濃度で自動解析により判定できるかを確認した。さらに、無添加試料の採水日が異なる水道原水を比較対象とした場合でも、模擬汚染物質を添加した試料が自動的に解析できるかを確認するため、採水日が約2ヶ月異なる同一地点で採取した水無添加の試料と、上記の模擬汚染物質を添加した試料を比較し、同様に模擬汚染物質が自動解析で検出できるかを確認した。

模擬汚染物質の添加試料と無添加試料を比較したところ、0.1mg/L以上の濃度条件で、自動解析により模擬汚染物質が検出されていた。検出された組成式も模擬汚染物質のものと一致しており、物質の推定を行うことができた。図1.2は模擬汚染物質0.1mg/Lを測定したときの解析の様子である。無添加試料と添加試料の検出強度比や、t検定の有意確立などから、通常の水（無添加試料）では含まれない物質を判定し、精密質量分析から、混入した物質が第一位に判定された。別の日に採水した無添加試料と、模擬汚染物質添加試料を比較しても、0.1mg/Lから有意な差を示した。水質事故発生時は、通常時との比較に用いる原水は、必ずしも直近のものでなくても異常検知が可能であると考えられた。

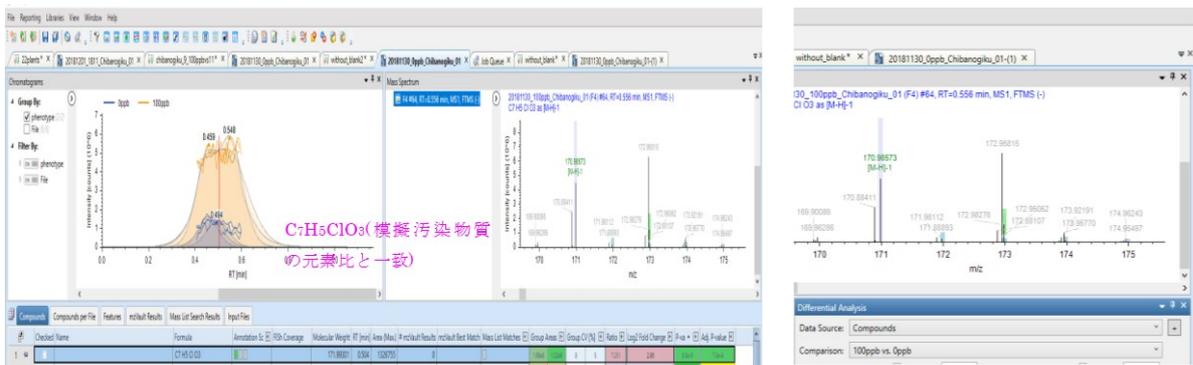


図1.2 模擬汚染物質の自動検知の様子（左：検出結果，右：標準物質のピーク強度比とp値）

## 4. 結果及び考察

### 4.1 PRTR関連施設の存在状況と河川への影響に関する解析

淀川水系内に存在するPRTR届出事業所2424事業所のうち、231事業所は下水道への移動を報告しているが、報告された下水道終末処理施設の名称と国環研が作成した下水道DBとの関連付けを行うと、報告されている下水道施設が異なる場合が18事業所あった。（図1.3）

#### PRTR届出事業所と下水処理場吐口の関連付け②

- 下水移動を報告しているPRTR届出事業所について、下水道吐口、下水道集水域を地図上に表示し、関連付けが正しく行われているか確認を行った。
  - PRTR届出事業所が届出している下水道終末処理施設の名称が誤りの可能性がある場合（12事業所）
    - 正しい下水道終末処理施設が確認できなかったため、修正は行わなかった。
  - 国環研 下水道DBに存在しない下水道終末処理施設の名称が届出されている場合（6事業所）
    - 国環研DBに「なわて水みらいセンター」、「竜潭水みらいセンター」が存在しないため、公開データからこれら下水道処理場の場所を確認し、単位流域LinkID860610159、860610112と関連付けた。



図 報告されている下水道終末処理施設の名称に誤りの可能性がある例  
赤丸: PRTR事業所, 文字は報告している下水道終末処理施設, 緑四角: 下水道吐口, 色つな領域: 下水道集水域

#### 表示及び今後の追加に必要な出力形式に関する検討

- 利水事故発生の際に、上流に存在するPRTR事業所を迅速に確認する必要がある。
- そこで、ある特定の河道を指定すれば、その上流の一覧が表示可能な出力形式のGISデータ（シェープファイル）を作成した。
- 地理情報システム ArcGISで情報を知りたいLinkIDを入力すると、その上流に存在する事業者の一覧が表示されると共に、地図上で水色で表示される。

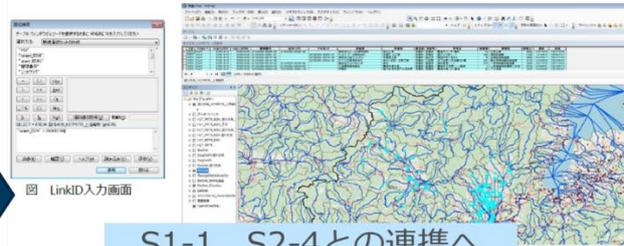


図 LinkID入力画面

S1-1、S2-4との連携へ

図1.3 PRTR届け出事業所と排出先情報の統合

利水事故発生の際に、上流に存在するPRTR事業所を迅速に確認する必要がある。そこで、ある特定の河道を指定すれば、その上流の一覧が表示可能な出力形式のGISデータ（シェープファイル）を作成した。地理情報システム ArcGISで情報を知りたいLinkIDを入力すると、その上流に存在する事業者の一覧が表示されると共に、地図上に水色で表示される。（図1.3右）

### 4.2 浄水場における連続監視データの解析 浄水処理工程の理解

ほとんどの場合フィードバック制御が機能していたため、異常な天候から制御の困難な場合を予測する手法について検討を行った。プランクトン処理において殺藻剤注入の影響は軽微であることや、途中で注入されるオゾン濃度の低下がプランクトン増加によって発生すること、京都での強い雨から、約9時間後に柴島浄水場の取水直後の原水の濁度に影響し始めることなどが解明された（図1.4）。

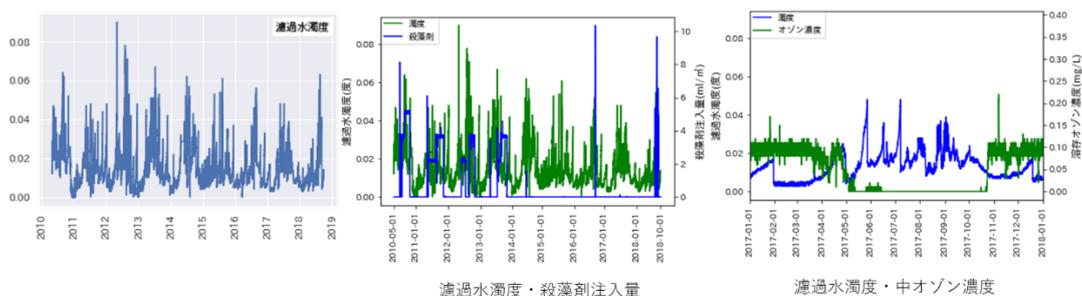


図1.4 浄水場における連続監視データの解析例

#### 4. 3 過去の事例を参考とした水質事故に対する対応フローの検討

国内外で起こっている自然災害による化学物質の事故（NATECH）事例等を表1.2にまとめた。これらの事例からも、油やアクリロニトリル、農薬、シアン、シクロヘキサン、プロピレン等の化学物質の拡散と水系汚染の影響が時間的にも空間的にも大きいことがわかる。

表1.2 自然災害による化学物質事故（NATECH）事例

地震	
日本（千葉） 2011 石油精製工場	東日本大震災と津波により、多数の化学物質貯蔵施設等が被害を受けた。製油所が浸水し、構造的な損傷が起きた。火災は硫黄、アスファルト、ガソリンを含む貯蔵タンクから始まり、硫黄の発火と有毒ガス雲の形成後、施設周辺の半径2kmの避難指示が出された。別の製油所での火災と爆発は、近隣の化学施設でさらなる火災を引き起こした。
トルコ 1999 産業施設、石油精製 タンク工場	大地震に伴い、原油、リン酸、アクリロニトリルを含む8つの工業施設からの化学物質放出があった。タンク工場では、3つの別々の同時火災があった。影響を受けた施設の電力、通信システム、現場の緊急用水の損失によって対応が一層困難となった。
洪水	
中央ヨーロッパ 2002 化学工場	長い間の大雨が一般化した洪水を引き起こした。チェコ共和国のエルベ川に近い化学工場が浸水し、80トンの塩素を含む化学物質の放出が起きた。洪水の後、水や堆積物にかなりの濃度の水銀とダイオキシンが見つかり、周辺の農地は何年もの間農業用途に適していないと考えられた。同じ雨が原因でドイツのムルデ川のダムが損壊した。化学施設が浸水し、化学物質が川に流されるのを防ぐために緊急作戦が必要であった。
ルーマニア 2000 金鉱山廃水池	突然の融雪と豪雨が重なり、廃水池（鉱滓ダム）が決壊し、シアン化合物と有毒金属を含む大量の排水が、ハンガリーとセルビアに国境を越えた河川システムに放出された。河川の初期シアン化合物濃度は許容限界を超えていたため、飲料水の取水を止めなければならなかった。多数の魚が犠牲となった。
米国 1994 石油・ガスパイプ ライン	豪雨により、サンジャシント川が氾濫し、8つのパイプラインが破裂し、29の設備が損壊した。その結果、36,000バレルの原油と約2億m <sup>3</sup> の天然ガスが放出された。着火し、主に煙と蒸気の吸入のために545人の負傷を引き起こした。
米国 2005 製油所等	ハリケーン・カトリーナで、強風と高潮が重なり、製油所からの原油流出、放棄された車両、タンク、廃棄物施設からのディーゼル燃料の放出、土壌汚染物質の流出が起った。ヒ素とベンゾ(a)ピレンが、住宅地周辺の堆積物中に高濃度で発見された。（製油所および石油化学施設、車両、燃料店、廃棄物処分場等が原因）
サイクロン	
ホンジュラス 1998年 廃棄物処分場	ハリケーンミッチによる豪雨により、多くの廃棄物処分場の流出が起きた。農薬が環境に放出された。
寒波	
フランス 2002 化学工場	凍結により、シクロヘキサンがパイプ内で固化し、閉塞した。パイプの温度制御が不十分で、内部の温度が変化するため、閉塞の間に閉じ込められた液体シクロヘキサンが拡大し、パイプの一部が破裂しました。漏出箇所は30時間特定できず、それまでに1200トンのシクロヘキサンが漏出した。
熱波	
米国 2005 ガス保管所	加熱プロピレンガスボンベの周囲温度が高く、強い太陽光が、内圧を増加させ、シリンダーバルブの安全装置を開いてプロピレンを放出した。これに着火し、貯蔵エリアを掃引する火災を開始し、他のシリンダーが爆発し、周囲の家や車への衝撃があった。寄与要因は、圧力安全装置の設定が状況に対して低すぎたことであった。

(WHO, Chemical releases caused by natural hazard events and disasters, 2018)

これらの他にも利根川におけるシクロヘキシルアミンの流出，淀川におけるジメチルピラゾールの流出，利根川における過塩素酸の検出（2006年），淀川流域でのN-ニトロジメチルアミン前駆物質（2006～2013年），利根川ホルムアルデヒド前駆物質流出事故（2012年），米国チャールストン活性炭洗浄剤流出事故（2014年），新潟水道水異臭事故（2016年）等の国内の事故事例等から，a) 汚染源情報がある場合，b) 汚染源情報がない場合，c) 物質同定が必要な場合により，対応が変わる。物質の匂い，揮発性，浄水処理工程において吸着性がある場合，塩素による反応性がある場合等により対応を変える必要があり，それらの流れを図1.5にまとめる。

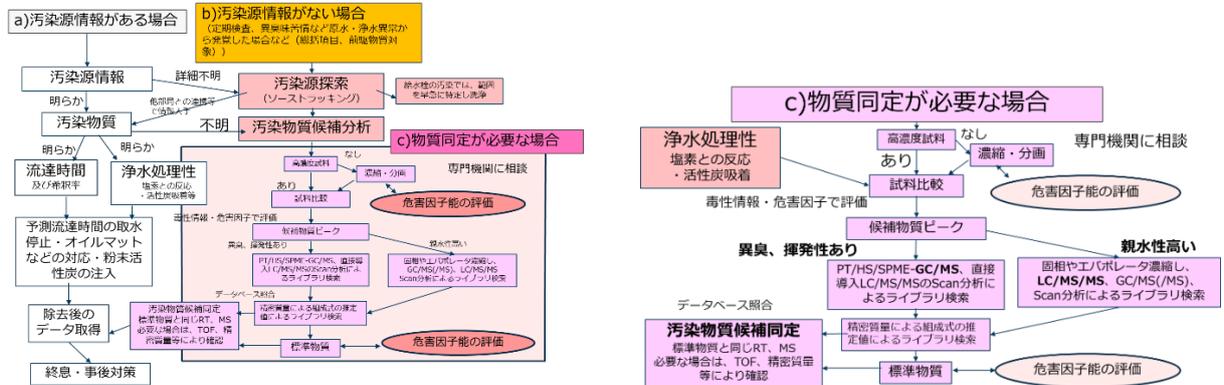


図1.5 水質事故の汚染源情報，物質同定の有無による対応フロー

#### 4. 4 高分解能質量分析を用いたスクリーニング分析

添加回収試験を行ったところ，グループA（平均回収率：46～164%（相対標準偏差が $\leq 31\%$ ））が232，グループB（平均回収率が $< 30\%$ ，あるいは試料中の対象物質濃度が高かったため評価できなかった）が6，グループC（対象物質の感度が低かった，あるいは濃縮後に対象物質のピークが認められなかった）が3であった（原水または水道水での結果）。グループBは，定量性は低いと考えられるが，グループAとBについて，実態調査を行った。グループA，Bの物質について実態調査を行った。

表1.3に，Y浄水場原水から1回以上5 ng/L以上で検出された物質を示す。該当する物質は，農薬類が55種，医薬品が11種，工業薬品が4種で，合計70種であった。検出された物質は農薬類が多かったが，農薬類は対象物質に占める割合が高かったためとも考えられた。図1.6に，検出された物質数の推移を示す。農薬類は，5～9月に多く検出され，6月に最も多かった。10月以降は検出された数が少なかった。一方，医薬品，工業薬品では，検出数は調査月によってあまり変わらなかった。図1.7に，各物質群の総濃度の推移を示す。農薬類は，検出数が多かった6月に最大濃度で，その後，低下した。医薬品は冬季において濃度が高い傾向にあったが，農薬類のような変動はなかった。工業薬品は，総濃度はほぼ一定であった。なお，検出された物質のうち，2物質（Saccharin, Sucralose）は医薬品に分類したが，グループBであったため，実際にはより高い濃度で検出された可能性がある。

検出された物質について，最高濃度と検出率の点から整理した（表1.4）。検出率が $\geq 50\%$ で，最高濃度がIIIに分類された6物質は，農薬類のBoscalid, Bentazon, 医薬品のCaffeine, Sucralose, 工業薬品の3,5-Dimethylpyrazole, Caprolactamで，最高濃度は100～530 ng/Lの範囲であった。農薬類の2種は，他の4種よりも月による変動が大きかった。農薬類は変動が大きく，検出率が $< 50\%$ で，最高濃度がIIIに分類された物質も認められた（Bromobutide, Flutolanil, Metolachlor, Tolclofos-methyl, Flusulfamide）。また，検出率が $\geq 50\%$ で，最高濃度がIIに分類された物質は5種であった（農薬類：Bromacil, 医薬品：Crotamiton, 工業薬品：4-/5-Methyl-1H-benzotriazole, Benzotriazole）。本調査により，平常時におけるY浄水場における物質の検出特性が示されたため，水質事故等の異常検知の判断に活用されると考えられた。

表1.3 Y浄水場水道原水で年間に1回以上検出された物質

分類	物質
農薬類 (55)	Ferimzone, (E)Pyriminobac-methyl, Acephate, Alachlor, Boscalid, Bromacil, Bromobutide, Bromobutide-debromo, Butachlor, Butamifos, Cadusafos, Clothianidin, Cumyluron, Diazinon, Dichlorvos (DDVP), Dimethametryn, Dinotefuran, Esprocarb, Fenobucarb (BPMC), Fentrazamide, Flutolanil, Imidacloprid, Iprobenfos (IBP), Isoprothiolane, Linuron, Mefenacet, Metalaxyl, Methyldymron, Metolachlor, Molinate, Pencycuron, Phenthoate (PAP), Pretilachlor, Propoxur (PHC), Pyraclonil, Quinoclamine (ACN), Simetryn, Tefuryltrione, Thiamethoxam, Tolclofos-methyl, Tolclofos-methyl oxon, Triflumizole, Azoxystrobin, Bensulfuron, Methyl Diuron (DCMU), Dymron Methomyl, Flusulfamide, MCPA, Propyzamide, Thifluzamide, 2, 4-D, Asulam, Bentazon, Mecoprop (MCP)
医薬品 (11)	Sulfamethoxazole, Sulfapyridine, Trimethoprim, Acetaminophen, Caffeine, Carbamazepine, Crotamiton, DEET, Ibuprofen, Saccharin, Sucralose
工業薬品 (4)	3,5-Dimethylpyrazole, 4/5-Methyl-1H-benzotriazole, Benzotriazole, Caprolactam

5 ng/L以上で検出された物質

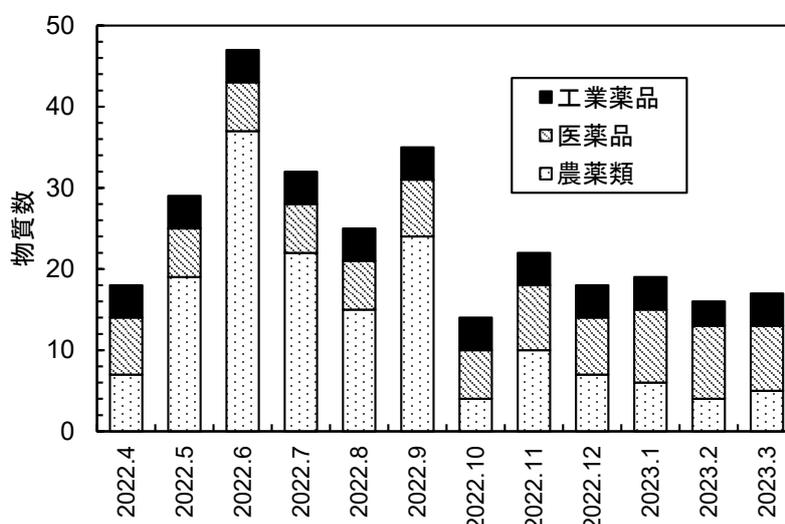


図1.6 検出された物質数の推移 (5 ng/L以上で検出された物質)

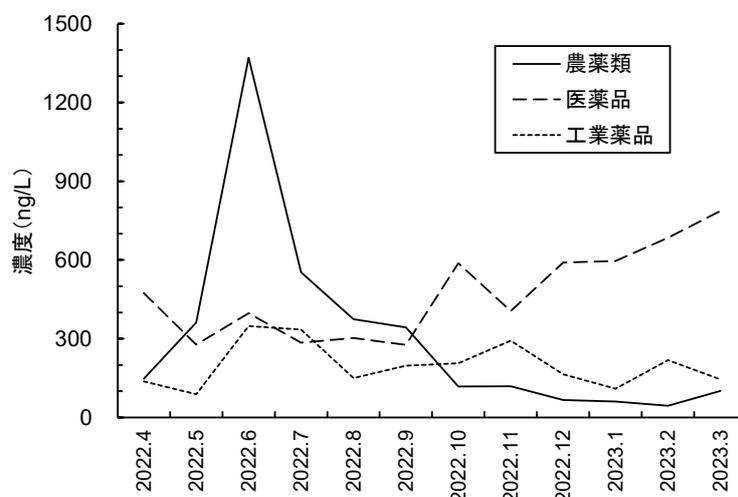


図1.7 検出された物質濃度の推移

表1.4 検出された対象物質の検出率，最高濃度による分類

検出率 (%)	最高濃度 (ng/L)					
	I		II		III	
≥50	農薬類	3	農薬類	1	農薬類	2
	医薬品	4	医薬品	1	医薬品	2
	工業薬品	0	工業薬品	2	工業薬品	2
<50	農薬類	40	農薬類	4	農薬類	5
	医薬品	3	医薬品	0	医薬品	0
	工業薬品	0	工業薬品	0	工業薬品	0

数値は物質数；I (5～50 ng/L)，II (50～100 ng/L)，III (100～ ng/L)

#### 4.5 高分解能質量分析による未知物質の特定

2016年1月，阿賀野川水系の浄水場で異常臭気が検知された事例の再解析では，当初，mzCloudライブラリ検索 (MS/MSスペクトルデータベース) ではスコアの高い化合物はヒットしなかった。そこで，組成式 $C_7H_{10}N_2O$ に当てはまる物質について，Chempidderを用いて抽出したところ221物質が該当した。このうち，Reference数の多いTop 100物質について，FISHスコアリング (MS/MSスペクトルの帰属を推定し，それを用いて元物質の構造を推定する方法) により評価した。事故当時のバージョンであるCompound Discoverer 2.0では，候補物質ごとに手動で解析を行わなければならないが，実質上，検討困難であったが，今研究で使用できたCompound Discoverer 3.0では，複数化合物をバッチでFISHスコアリングを行うことができた。

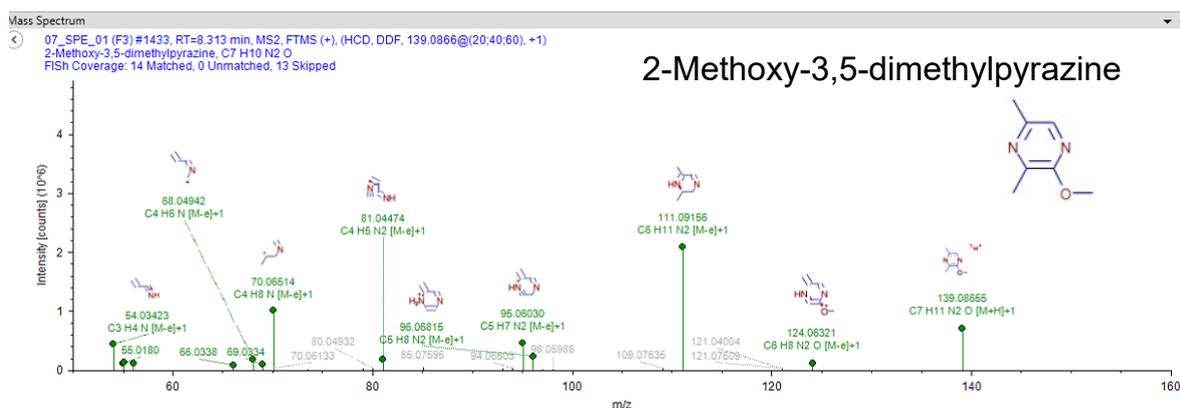


図1.8 2-Methoxy-3,5-dimethylpyrazine (MDMP) のMS/MSスペクトル帰属例

各100候補物質のMS/MSスペクトルの帰属例と濃縮試料のMS/MSスペクトルの結果から，FISH Coverageのスコアが高得点 (100) であった物質として14種が挙げられた (1-Methyl-1,2-dihydro-3-pyridinecarboxamide, 1-Ethyl-5-methyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde, 3569 ( $C_7H_{10}N_2O$ , 物質名なし), 2-Ethyl-4-Methyl-1H-Imidazole-5-Carbaldehyde, (4-Oxo-1-piperidiny)acetonitrile, 2-Methoxy-3,5-dimethylpyrazine (MDMP), 1,4,5-Trimethyl-1H-imidazole-2-carbaldehyde, 2-Ethoxy-5-methylpyrazine, 3-Amino-4,6-dimethyl-1H-pyridin-2-one, 1-butyryl-1H-imidazole, 1-Propyl-1H-imidazole-4-carbaldehyde, 1-Methyl-1,4-dihydro-3-pyridinecarboxamide, 2-OXO-1-PYRROLIDINEPROPIONITRILE, 5-Isopropyl-2(1H)-pyrimidinone)。この中には，MDMPも含まれていた (図1.8にMDMPの場合のMS/MSスペクトルの帰属例を示す)。未知物質の候補として，1物質に絞ることはできなかったが，14物質まで絞り込むことができ，その中に実際に臭気の原因物質である物質が含まれたことがわかった。すなわち，これまでのソフトでは同定が困難であった過去の事例について再解析を行ったところ，新たな手法により候補物質の分子式，可能性の高い構造の同定に至ることができた。

事故時では，その後の作業として，14物質のうち，標準物質が市販されているものを購入し，LC-Orbitrap/MSのスペクトルや保持時間，さらには臭気の質を濃縮試料と比較して判断することになる。今回は，既に原因物質が特定されていたが，ソフトウェアを用いたMS/MSスペクトルの解析は未知物質の特

定に有効であることが確認された。

#### 4. 6 高分解能質量分析による精密質量分析を用いた人為由来化学物質の迅速検知に関する検討

まず、対象となる模擬汚染物質が超純水中での検出を試みた。ESIモードによるグループ別の検出物質数を結果を表1.5に示す。まず初めにフェノール類はネガティブモードにおける検出率が高く、16の対象物質のうち、1.0 mg/Lでは10物質、0.1 mg/Lでは8物質、0.01 mg/Lでは3物質が検出された。また、アミン、アミド類はポジティブモードにおける検出率が高く、33の対象物質のうち、1.0 mg/Lでは18、0.1 mg/Lでは16、0.01 mg/Lでは3物質が検出された。

表1.5 超純水中での模擬汚染物質のESIによる検出数  
(+, ポジティブモード; -, ネガティブモード; ×, 不検出)

	総物質数	1.0 mg/L			0.1 mg/L			0.01 mg/L		
		(-)	(+)	×	(-)	(+)	×	(-)	(+)	×
フェノール類	16	10	0	6	8	0	8	3	0	13
フェノール類を除く芳香族類	39	5	8	28	4	7	29	3	5	32
カルボン酸, アルデヒド, エステル類	24	6	4	16	1	0	23	0	0	24
アミン, アミド類	33	5	18	14	5	16	16	0	3	30
上記の4分類に属さない物質	42	1	6	35	1	5	36	1	4	37

本実験の結果においては、検出したピークの質量数を全て目視で確認を行い、量数の合致により検出の可能性について検討を行った。その結果、水質マトリクスが非常に単純なMQW中であっても検出不可な物質が半数以上を占めた(表1.6)。ただし、今回の対象物質の選定にあたっては、イオン化のし易さは考慮されていない。先に述べたように、フェノールやアミン・アミド類に限れば、0.1 mg/Lの濃度において約半数の物質が検出可能であることがわかった。なお、0.1 mg/Lは平成24年における利根川水系における、水質事故のヘキサメチレンテトラミンの流出濃度レンジに該当する。

表1.6 超純水中での模擬汚染物質のESIによる検出率 (MQWは超純水)

	ESI in MQW		
	1.0 mg/L	0.1 mg/L	0.01 mg/L
検出不能数	99	112	136
ネガティブモードのみで 検出された物質数	19	14	6
ポジティブモードのみで 検出された物質数	28	23	11
ネガティブ・ポジティブモード双方で 検出された物質数	8	5	1
検出総数	55	42	18
検出率 (%)	35.7	27.3	11.7

次に模擬汚染物質が超純水中に溶解している場合(表1.5)と環境水中(表1.7)に溶解している場合で検出可能な物質数の差異について検討を行った。検出物質数の減少率は1.0 mg/Lでは14.5%、0.1 mg/L及び0.01 mg/Lでは33.3%となった。全てのグループにおいてネガティブモードによる分析と比較し、ポジティブモードによる分析は水質マトリクスの影響を大きく受けることがわかった。実

際に、MQWに溶解した場合に検出可能であった物質のうち、淀川河川水に溶解した場合に検出できなかった物質数はどの濃度においてもポジティブモードの方が多かった(表1.8)。一般にポジティブモードはネガティブモードよりもバックグラウンドが高く、これによって水質マトリクス複雑化に伴いポジティブモードでの再分析での検出が難しくなると考えられる。

表1.7 河川水中での模擬汚染物質のESIによる検出数  
(+, ポジティブモード; -, ネガティブモード; ×, 不検出)

	総物質数	1.0 mg/L			0.1 mg/L			0.01 mg/L		
		(-)	(+)	×	(-)	(+)	×	(-)	(+)	×
フェノール類	16	7	4	6	6	2	9	4	1	11
フェノール類を除く芳香族類	39	5	7	28	4	3	33	3	2	35
カルボン酸, アルデヒド, エステル類	24	5	2	18	1	0	23	0	0	24
アミン, アミド類	33	5	15	17	4	10	22	0	2	31
上記の4分類に属さない物質	42	1	3	38	1	2	39	1	0	41

表1.8 環境水中と超純水中での模擬汚染物質のESIによる検出状況の比較  
(+, ポジティブモード; -, ネガティブモード; ×)

	1.0 mg/L		0.1 mg/L		0.01 mg/L	
	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
MQW 中において検出可能であった物質数	27	36	17	28	7	12
上記の物質のうち、 淀川河川水中において未検出の物質数	4	14	2	15	0	8
淀川河川水中において 未検出の物質数の割合 (%)	14.8	38.9	11.8	53.6	0	66.7

環境水中に溶解した模擬汚染物質を、0.1%ギ酸とメタノールを同量混合した溶離液を用いた場合、対象物質をフェノール類、フェノール類を除く芳香族、カルボン酸、アルデヒド、エステル化合物、アミン及びアミド化合物、上記に分類されない物質群というグループに分類をして考えたところ、pH調整によって、フェノール類以外の芳香族及びアミン、アミド化合物のグループに属する模擬汚染物質を対象としたポジティブモードでの検出数が向上した(表1.9)。

表1.9 河川水中での模擬汚染物質のESIによる検出数  
(ギ酸添加; +, ポジティブモード; -, ネガティブモード; ×, 不検出)

	総物質数	1.0 mg/L			0.1 mg/L			0.01 mg/L		
		(-)	(+)	×	(-)	(+)	×	(-)	(+)	×
フェノール類	16	6	4	7	4	2	11	0	1	15
フェノール類を除く芳香族類	39	3	10	27	2	8	30	1	5	33
カルボン酸, アルデヒド, エステル類	24	2	2	21	1	1	22	0	0	24
アミン, アミド類	33	3	19	12	3	17	14	0	6	27
上記の4分類に属さない物質	42	1	4	37	1	2	39	0	0	42

APCI法を用いて、淀川河川水に溶解した模擬汚染物質の検出可能性を確認した(表1.10)。またESI法による淀川河川水に溶解した模擬汚染物質の検出可能性と比較した結果を表1.11に示す。APCI法は、ESIより高感度である傾向にあった。特にグループ別にAPCI法を用いた検出結果とESI法を用いた検出結果を比較すると、0.01 mg/L で溶解した場合におけるフェノールを除く芳香族類の検出数が、APCI法を用いた場合では5物質だったのに対し、APCIモードでは9物質の検出が確認された。これはフェノールを除く芳香族の極性によるものだと考えられる。

表1.10 河川水中での模擬汚染物質のAPCIによる検出数

(+, ポジティブモード; -, ネガティブモード; ×, 不検出)

	総物質数	1.0 mg/L			0.1 mg/L			0.01 mg/L		
		(-)	(+)	×	(-)	(+)	×	(-)	(+)	×
フェノール類	16	7	1	9	5	1	11	3	1	13
フェノール類を除く芳香族類	39	9	10	25	8	9	25	7	9	27
カルボン酸, アルデヒド, エステル類	24	2	1	8	2	1	8	1	2	9
アミン, アミド類	33	14	20	12	13	18	13	8	5	23
上記の4分類に属さない物質	42	2	5	37	2	5	37	2	3	39

表1.11 河川水中での模擬汚染物質検出数のAPCIとESIの比較

	APCI in Yodo river			ESI in Yodo river		
	1.0 mg/L	0.1mg/L	0.01mg/L	1.0 mg/L	0.1mg/L	0.01mg/L
検出不能数	102	107	124	107	126	142
ネガティブモードのみで 検出された物質数	13	11	9	16	11	7
ポジティブモードのみで 検出された物質数	16	17	10	24	12	4
ネガティブ・ポジティブモード双方で 検出された物質数	23	19	11	7	5	1
検出総数	52	47	30	47	28	12
検出率 (%)	33.8	30.5	19.5	30.5	18.2	7.8

人為由来化学物質が水道原水に流出した際に、精密質量分析を用いて簡易的なメソッドで異常検知が可能か検討を行った。ESI法を用いてノンターゲットで異常物質の検出を行うことによって、フェノールやアミン・アミド類の多くは0.1 mg/Lのレンジで検出可能であることがわかった。環境水中においては、超純水中の結果と比較し、特にポジティブモードにおいて感度が低下することが判明した。また、APCIを併用することにより、芳香族のような極性の低い物質の検出に関して、検出可能物質数や感度が改善され、一定の範囲のイオン性物質を中心とした化合物について、カラムなし、直接導入での異常検知の可能性を示した。

## 5. 研究目標の達成状況

目標を上回る成果をあげた

淀川水系内に存在するPRTR届出事業所2424事業所のうち、報告された下水道終末処理施設の名称と国環研が作成した下水道DBとの関連付けを行うと、18事業所で報告されている下水道施設が異なる場合があった。サブテーマ4の統合プラットフォームに表示させることができた。

海外情報や厚生労働省、水道関係者等の情報から化学物質の事故に関する事例の収集を行った。

浄水場の浄水工程における約10年分の3000項目余りの毎分データ全約70GBを収集し、天候と各項目の相互相関、浄水処理制御の関連項目の抽出を行い、動向を把握することができた。気候や天候の影響を受け、例えば、京都での強い雨から、約9時間後に柴島浄水場の取水直後の原水の濁度に影響し始めることなどが解明された。

自然災害等による化学物質の放出の事例等を参考にして事故に対する対応フローの検討を行った。発生源・物質が分かっている場合、発生源が分かっている場合、両方が不明である場合などにより対応が異なるため、フローの作成を行った。ある河川水（水道原水）から5 ng/L以上で計70種検出された。模擬汚染物質に関して芳香族のような極性の低い物質を含め環境水中の条件で50物質以上検出できることが分かった。水質異常時の物質が不明時のデータを用い、精密質量分析を用いた物質同定、物質感度等について検討を実施した。これまでのソフトでは同定が困難であった過去の事例について再解析を行ったところ、新たな手法により候補物質の分子式、可能性の高い構造の同定に至ることができた。

文献等にある情報を収集するとともに水道事業者等と協力して浄水処理性に関する情報を収集検討し、情報共有を行うことができた。

## 6. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

## II-2 水質事故迅速モニタリング手法の開発と拡充

国立医薬品食品衛生研究所

生活衛生化学部 第三室 小林憲弘

生活衛生化学部 第三室 土屋裕子<研究協力者>

### [要旨]

水質汚染事故時に活用できる迅速分析法（簡易分析法，スクリーニング分析法）を開発し，その精度を評価した。簡易分析法の検討に関しては，ホルムアルデヒド，陰イオン界面活性剤8種を対象に，簡易分析法による定量精度について検討した。市販の測定器を用いた場合は濃度が過大評価となる可能性も示されたが，最も迅速・簡便な方法として有用であることが示された。スクリーニング分析法の検討に関しては，複数の装置により作成した検量線および定量値の誤差について評価した。異なる装置で作成した検量線を用いた場合も，対象物質の多くを5倍以内の誤差で定量できることが示された。水質検査・監視のネットワーク構築に関しては，実試料を用いたバリデーション試験により，機関による定性・定量結果の違いを検証した。解析者のトレーニングを行うことにより，各農薬の定量下限の2倍以上であれば解析者の判断はほぼ一致した。

### 1. 研究開発目的

水道水源における油類，有機物，農薬，界面活性剤等による水質汚染事故の被害は年々，増加以降にあることが報告されており，ここ数年は年間100件を超過している<sup>1)</sup>。その一例として，平成24年には利根川水系において化学工場で使用されたヘキサメチレンテトラミン廃液が河川に流入する水質汚染事故が発生したことが挙げられる<sup>2)~6)</sup>。この事故では，廃液が流入した水道原水の塩素処理によりホルムアルデヒドが高濃度で発生し，水質基準を超過したため，取水停止により広範囲で断水が発生した<sup>7)~9)</sup>。

水質汚染事故の発生時には，即座に原因物質を特定するとともに，濃度を把握することが必要となる。汚染物質が水質基準<sup>10)</sup>を超過するおそれがある場合には，速やかに取水停止等の措置が必要となるためである。水道水質基準の標準検査方法は，厚生労働大臣が定める「告示法」<sup>11)</sup>であり，検水が水質基準に適合しているかどうかを判定する際には，告示法を用いて検査しなければならない。一方，農薬等の水質管理目標設定項目の標準検査方法は，厚生労働省水道課長が定める「通知法」<sup>12)</sup>であり，必ずしも通知法を用いて検査をする必要はないが，各検査機関で妥当性が評価された検査方法を用いる必要がある。

しかしながら，上記の観点から水質汚染事故発生時には，告示法や通知法より精度は劣っても迅速にデータが得られる分析法の方が有用である。著者らは，水質汚染事故時の迅速モニタリング手法として，簡易分析法とスクリーニング分析法の2種類の分析法の検討を行なっている（表2.1）。ここで，簡易分析法とは，標準検査方法よりも迅速（例えば1時間以内）に，採水現場において測定が可能な方法を指し，通常は標準色と比較する比色法や，吸光光度法による測定が行われる。一方，スクリーニング分析法とは，毎回の測定に標準物質を使用せず，予めデータベースに登録した情報を用いて網羅的かつ迅速に定性・定量を行う方法である。

本研究では，これらの水質の迅速モニタリング手法の開発と普及により，水質検査・監視のネットワークを構築することを目的として研究を行った。

### 2. 研究目標

水質事故の端緒情報を、広範囲の物質に対して迅速（例えば数時間～1日以内）に取得することを可能にするためのモニタリング手法を開発するとともに、その検査精度および適用可能性について検証し、水質事故発生時に端緒情報の迅速解析結果を即座に共有できる基盤となる手法を開発する。

表2.1 標準検査方法・簡易分析法・スクリーニング分析法の比較

分析法	標準検査方法 (告示法・通知法等)	簡易分析法	スクリーニング分析法
分析対象	個別分析 あるいは一斉分析	個別分析	網羅分析
主な測定方法	SIM (GC/MS, LC/MS) SRM (LC/MS/MS)	比色法 吸光光度法	TIM (GC/MS) SRM (LC/MS/MS)
定性方法	対象物質の標準品を毎回測定	-	データベースの相対保持時間とマススペクトルを利用
定量方法	対象物質の検量線を毎回作成	標準色と比較 あるいは吸光度測定	データベースの検量線を利用 (事前に装置性能評価が必要)
主な用途	水質基準・目標値の適合評価	平常時・汚染事故時の迅速分析	検出物質の評価 平常時・汚染事故時の迅速分析 汚染事故時の原因究明
目標とする分析精度	真度：70～130% <sup>※</sup> 併行精度：10%あるいは20% <sup>※</sup>	-	-
目標とする定量下限	水質基準の1/10 (農薬は1/100)	水質基準未滿	水質基準の1/10 (農薬は1/100)
分析場所	実験室	採水現場	実験室

※水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン<sup>13)</sup>

### 3. 研究開発内容

#### 3.1 簡易分析法の検討

水質検査で使用されている迅速分析法には市販の簡易検査キットがあるが、検水に発色試薬を添加して反応させた後、標準色との比較により大よその濃度を判断する単純な方法であるため、検査対象物の濃度を数値として得られない。また、定量下限が比較的高いため十分低濃度まで検査できないこと、比色法の問題として、類似した検査対象物を誤って同定する可能性（偽陽性）がある等の問題点がある。水質検査・監視を行う機関から、より優れた迅速分析法が求められている。

そこで、過去に水質汚染事故の原因となった物質を対象に、迅速モニタリング手法を検討した。以下では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類と、アルキルベンゼンスルホン酸（ABS）等の陰イオン界面活性剤の簡易分析法の検討状況について記載する。

ホルムアルデヒド、陰イオン界面活性剤はどちらも水質基準項目であり、これらの告示法はいずれも水試料を実験室に持ち帰り、誘導体化や固相抽出等の前処理後にGC-MS等の機器分析を行うため、検査に数時間～半日を要する。これらをより迅速に、なおかつ採水現場においても測定が可能な方法について検討した。

##### 3.1.1 ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドの標準検査法と一般的に知られている簡易分析法を表2にまとめた。告示法はGC/MS、HPLCおよびLC/MS（あるいはLC/MS/MS）による検査方法があるが、試料の前処理（特に誘導体化）や分析機器による測定に時間を要し、測定結果を得るまでに時間が掛かる。また、GC/MS等の分析機器を要するため、採水現場で検査できないため、水質汚染事故発生時の分析法として不適である。

表2.2に記載したように、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類はMBTH、アセチルアセトン、AHMT等の反応で発色させると、吸光光度計により分析が可能である。また、MBTH吸光光度法の測定原理を用いたパケットテスト（標準色と比較）も市販されている。これらの方法が水質検査に適用できるかどうか検討した。

表2.2 ホルムアルデヒドの標準検査方法と簡易分析法の比較

分析法	告示法 (溶媒抽出-誘 導体化-GC/MS)	告示法 (誘導体化- HPLC, LC/MS)	MBTH吸光光度法	アセチルアセト ン 吸光光度法	AHMT吸光光度法	パックテスト WAK-FOR
反応試薬	ペンタフルオロ ベンジルヒドロ キシルアミン (PFBOA)	2,4-ジニトロ フェニルヒドラ ジン (DNPH)	3-メチル-2-ベン ゾ チアゾリノン ヒドラゾン (MBTH)	アセチルアセト ン	4-アミノ-3-ヒ ドラジノ-5-メ ルカプト -1,2,4-トリア ゾール (AHMT)	3-メチル-2-ベン ゾ チアゾリノン ヒドラゾン (MBTH)
測定機器	GC/MS	HPLC (UV) LC/MS LC/MS/MS	吸光光度計	吸光光度計	吸光光度計	標準色と比較
定量下限	0.001 mg/L	0.001 mg/L	0.04 mg/L	0.02 mg/L	0.1 mg/L	0.1 mg/L
分析時間	半日	数時間	数十分	数十分	数十分	数分
分析場所	実験室	実験室	採水現場	採水現場	採水現場	採水現場

### 3.1.2 陰イオン界面活性剤

陰イオン界面活性剤の標準検査方法と一般的に知られている簡易分析法を表2.3にまとめた。告示法は、検水500 mLを固相抽出して2 mLに濃縮した後に、HPLCを用いて測定する方法であるため、採水現場で定量値が得られず、また前処理にも時間が掛かるため、水質汚染事故発生時の分析法としては適さない。一方、パックテストやポナールキット等は告示法よりも前処理方法が簡便であるが、キットでは標準色との比較により大よその濃度を判断する方法であるため、検査対象物の濃度を数値として得られない。陰イオン界面活性剤は、メチレンブルーやCo(III)-5-C1-PADAP等の反応試薬により会合体を形成し、吸光光度計によっても検出が可能であるため、これらの反応試薬で水質検査に最適な反応条件と前処理法について検討を行なった。

表2.3 陰イオン界面活性剤の標準検査方法と簡易分析法の比較

分析法	告示法 (固相抽出- HPLC)	LC/MS/MS	メチレンブルー 吸光光度法	パックテスト WA-DET	ポナールキット- ABS
反応試薬	-	-	メチレンブルー	メチレンブルー	Co(III)-5-C1- PADAP
測定機器	HPLC (蛍光検出器)	LC/MS/MS	吸光光度計	標準色と比較	標準色と比較
定量下限	0.02 mg/L	0.02 mg/L	0.05 mg/L	0.05 mg/L	0.03 mg/L
分析時間	数時間	数時間	数十分	数分	数分
分析場所	実験室	実験室	採水現場	採水現場	採水現場

### 3.2. スクリーニング分析法の検討

簡易分析法は採水現場で迅速に分析結果を出すことができる一方、主として比色法や吸光光度法による分析であるため、測定対象物質と類似した物質の区別(定性)ができず、擬陽性の可能性等の問題がある。そこで、標準物質を用いずに網羅的に広範囲の物質を分析するスクリーニング分析法を、複数の機関・機器で検討している。標準検査方法では、測定対象物質の標準品を毎回測定して定性および定量を行うが、スクリーニング分析法では代わりに事前にデータベースに登録した情報を用いて網羅的かつ迅速に定性および定量を行う。そのため、水質汚染事故時にはデータベース登録物質の中から原因物質を特定したり、その大まかな濃度を求めるのに有用と考えられる。

#### 3.2.1 スクリーニング分析データベースの構築

厚生労働省が水道水質検査の対象農薬としてリストアップしている対象農薬リスト掲載農薬(114種)、要検討農薬(17種)、その他農薬(86種)および除外農薬(19種)に加え、これらの農薬の異性体・オキソン体等23種を加えた合計259農薬のうち、GC/MSで分析でき、標準品が入手可能であった172

農薬を対象とした（表2.4）。

また、スクリーニング分析においては、検量線情報をデータベースに登録して定量するため、測定時の検出器の感度変動を補正するために、内部標準物質を用いる必要がある。本研究では、内部標準物質はアントラセン-d<sub>10</sub>、9-ブロモアントラセン、クリセン-d<sub>12</sub>の3物質を用いた。これら3種類の内部標準物質は、厚生労働省から通知されている農薬の標準検査方法（通知法）に記載されているため、農薬を検査している水道水質検査機関であればスクリーニング分析のために新たに内部標準物質を用意する必要がなく、スクリーニング分析のために前処理を行なった試料を、必要に応じて通知法での分析に使用できる。

表2.4 GC/MSスクリーニング分析対象物質

分類	農薬名
対象農薬	EPN, EPNオキソン, アセフェート, アトラジン, アニロホス, アミトラズ, アラクロール, イソキサチオン, イソキサチオンオキソン, イソフェンホス, イソフェンホスオキソン, イソプロカルブ (MIPC), イソプロチオラン (IPT), イプロベンホス (IBP), インダノファン, エスプロカルブ, エディフェンホス (EDDP), エトフェンプロックス, エトリジアゾール, $\alpha$ -エンドスルファン, $\beta$ -エンドスルファン, エンドスルフェート, オキサジクロメホン, オリサストロビン, カズサホス, カフェンストロール, カルバリル (NAC), カルボフラン, キノクラミン (ACN), キャプタン, クミルロン, クロメプロップ, クロルニトロフェン (CNP), CNP-アミノ体, クロルピリホス, クロルピリホスオキソン, クロロタロニル (TPN), シアナジン, シアノホス (CYAP), ジクロベニル (DBN), ジクロルボス (DDVP), ジスルホトン, ジチオピル, シハロホップブチル, シマジン (CAT), ジメタメトリン, ジメトエート, シメトリン, ジメピペレート, ダイアジノン, ダイアジノンオキソン, チオベンカルブ, テルブカルブ (MBPMC), トリクロピル, トリクロルホン (DEP), トリシクラゾール, トリフルラリン, ナプロパミド, ピペロホス, ピラゾキシフェン, ピリダフェンチオン, ピリプチカルブ, ピロキロン, フィプロニル, フェントロチオン (MEP), フェントロチオンオキソン, フェノブカルブ (BPMC), (E)-フェリムゾン, (Z)-フェリムゾン, フェンチオン (MPP), MPPスルホキシド, MPPスルホン, MPPオキソン, MPPオキシンスルホキシド, MPPオキシンスルホン, フェントエート (PAP), フサライド, ブタクロール, ブタミホス, ブタミホスオキソン, ブプロフェジン, フルアジナム, プレチラクロール, プロシミドン, プロチオホス, プロチオホスオキソン, プロピコナゾール, プロピザミド, プロベナゾール, プロモブチド, ペンシクロン, ペンタゾン, ペンディメタリン, ベンフルラリン, ベンフレセート, ホスチアゼート, マラチオン, マラオキソン, メタラキシル, メチダチオン (DMTP), メチルダイムロン, メトミノストロビン, メトリブジン, メフェナセート, メプロニル, モリネート
要検討農薬	アセタミプリド, テブコナゾール, パラチオンメチル, ヒドロキシイソキサゾール, ピラクロホス, フルスルファミド, ブロマシル, ペントキサゾン, ホサロン, メタアルデヒド, メトラクロール, MCPBエチル
その他農薬	アメトリン, ウニコナゾールP, エトベンザニド, キザロホップエチル, クロルタルジメチル (TCTP), クロルピリホスメチル, ジクロフェンチオン (ECP), ジクロメジン, ジコホル, ジフェノコナゾール, シフルトリン, シプロコナゾール, シプロジニル, シペルメトリン, シメコナゾール, (E)-ジメチルビンホス, (Z)-ジメチルビンホス, シラフルオフエン, シンメチリン, チアクロプリド, チアメトキサム, チオシクラム, チフルザミド, テトラクロルビンホス (CVMP), テトラコナゾール, トリフルミゾール, トルフェンピラド, パクロブトラゾール, (E)-ピリミノバックメチル, (Z)-ピリミノバックメチル, ピリミホスメチル, ピレトリン (ピレトリン I, ピレトリン II, シネリン I, シネリン II, ジャスモリン I, ジャスモリン II), フェノキサニル, フェンバレレート, フラメトピル, プロパニル (DCPA), プロパホス, プロパルギット (BPPS), プロボキシル (PHC), プロメトリン, cis-ペルメトリン, trans-ペルメトリン, ベンダイオカルブ, ボスカリド, メタミドホス, モノクロトホス
除外農薬	アゾキシストロビン, イプロジオン, クロロネブ, テニルクロール, トルクロホスメチル, トルクロホスメチルオキソン, ビフェノックス, ピリプロキシフェン, フルトラニル, ベンスリド (SAP)
未掲載	アミトラズ代謝物, (5Z)-オリサストロビン, イプロジオン代謝産物

### 3.3. 水質検査・監視のネットワーク構築

#### 3.3.1 バリデーション試験の概要

本バリデーション試験では、実試料のGC/MS測定データを参加者に配布し、参加者は同一ソフトウェアを用いて同試料からのデータベース登録農薬の検出・不検出を評価し、各試料中の検出と判断した農

薬のピーク積分した面積値を報告した。また、解析者の農薬分析の経験年数と、年間のおおよその分析試料数を併せて報告した。解析にあたっては、事前にソフトウェアの解析パラメータの最適化を行い、最適化によって得られたパラメータを各解析者に提示した。

データの集計にあたっては、データベースの定量下限（検量線標準試料の測定においてピークが検出された最低濃度）以上の濃度で検出された農薬を解析対象とし、クロマトグラム上でピーク検出と判断されても定量値として各農薬の定量下限未満となった場合は解析対象外とした。ほとんどの農薬の定量下限は抽出液として0.01 mg/Lであり、検水を固相抽出により500倍濃縮した抽出液を測定することを想定しているため、これを検水中濃度に換算すると0.02  $\mu$ g/Lに相当する。

バリデーション試験には、国立医薬品食品衛生研究所（国立衛研）、大阪健康安全基盤研究所、佐賀県衛生薬業センター、東京都健康安全研究センター、神奈川県衛生研究所、千葉県衛生研究所、三重県環境保全事業団、千葉県薬剤師会検査センター、岐阜県公衆衛生検査センター、大阪市水道局、埼玉県企業局水質管理センター、横須賀市上下水道局、川崎市上下水道局の13機関から合計16人の解析者が参加した。大阪健康安全基盤研究所からは2人、佐賀県衛生薬業センターからは3人の解析者が参加したが、いずれも解析者が個人でデータ解析を行って結果を報告したため、16人の解析者（A～P）による独立したデータとして集計した。

### 3.3.2 試料

バリデーション試験に用いた試料は、2018～2019年に掛けて関東、中部、近畿地方の大河川で採水した河川水6試料（試料#1～#6）であり、これらは国立衛研において通知法<sup>6)</sup>にしたがって前処理（固相抽出）を行い500倍濃縮した抽出液を、JMS-Q1050GCを用いてスクリーニング分析用の条件で測定してクロマトグラムを取得した。上記の6試料は、事前の解析により検出農薬数が特に多かった試料や、特定の農薬濃度が高かったものを選択した。また、定性の参考として用いるために、これらとは別に2019年のデータベース作成時<sup>13)</sup>に測定した検量線標準液のデータも合わせて配布した。

### 3.3.3 解析ソフトウェア

本バリデーション試験における実試料のクロマトグラムのデータ解析にはAXEL-NAGINATA（Ver. 1.2.7, 西川計測株式会社）を用いた。AXEL-NAGINATAは、多くのGC/MSメーカーで共通のデータフォーマットとして使われているnetCDF（AIA）形式のファイルを解析できることから、著者らがこれまでに取得したデータをnetCDF形式のファイルに変換することで、同ソフトウェアでのデータ解析が可能となる。本バリデーション試験の実施にあたっては、JMS-Q1050GCで2019年に測定した標準液のデータをnetCDF形式のファイルに変換し、検量線およびマススペクトルデータをAXEL-NAGINATAでの解析用のデータベースとして登録した。構築したデータベースはnetCDF形式に変換された実試料のデータファイルと共にバリデーション試験の参加者に配布し、参加者は実試料のクロマトグラムをAXEL-NAGINATAを用いて解析を行った。

### 3.3.4 RTの予測方法

スクリーニング分析では、毎回の分析時には測定対象物質の標準品を測定しないことから、試料中の測定対象物質のRTが予測RTと大きく異なるとピーク同定が困難になる。そのため、試料中の測定対象物質のRTを正確に予測することが重要となる。本バリデーション試験では、試料中の各農薬のRTは、n-アルカンを基準にした保持指標（RI）に基づいて、以下の手順で予測した。すなわち、データベース作成時には、各農薬の標準品と炭素数10～32のn-アルカンを同時に測定し、各測定対象農薬および内標3物質（アントラセン-d<sub>10</sub>、9-プロモアントラセン、クリセン-d<sub>12</sub>）のRIを算出してデータベースに登録した。一方、各試料中の測定対象農薬のRTを予測する際には、各試料中の内標3物質の測定データを直線外挿してRTとRIの相関式を作成し、この相関式を用いて各試料中の測定対象農薬のRTを予測した。

### 3.3.5 ピーク同定および積分方法

ピーク同定の判断はRI, QT比, マススペクトルの一致度に基づいて行い, 必要に応じて検量線標準試料の同一物質のピーク形状を比較して判断した。AXEL-NAGINATAでは各物質のクロマトグラム上のピークのRI, QT比, マススペクトルの一致度が, 設定したピーク同定パラメータの基準範囲内にあるかどうかを判定できるが, 最終的な検出・不検出の判断は, ユーザー自身が複数のピーク同定パラメータの適合度を総合的に評価して行う必要がある。また, ピーク同定・積分パラメータの数値についてもユーザーが独自に最適な値を設定する仕様となっていることから, 本研究においては以下のようにパラメータを設定した。

ソフトウェアのピーク同定パラメータとして, RIの誤差の許容範囲はソフトウェアのデフォルト値である±30を, マススペクトルの一致度(ライブラリーサーチの一致率で, 0~100の範囲で表示)の下限値は6を設定した。AXEL-NAGINATAにおいてマススペクトルは「バックグラウンド減算マススペクトル(ピークトップのマススペクトルから, 積分開始・終了時間のマススペクトルの平均を減算したもの)」と「Trueマススペクトル(ライブラリで強度の高いイオンと, 分子量, 分子量-1, +1, +2, +4, +6のイオンを抽出したもので, 強度の高いイオン数は10, 15, 20から選択可)」の2種類が表示できる。本バリデーション試験前の予備検討において, バックグラウンド減算マススペクトルはマススペクトルの一致度が0の場合でも実際には検出と判断できる農薬があったのに対し, Trueマススペクトルでは一致度が5以下の場合には全て不検出, 57以上では全て検出と判断されたことから, Trueマススペクトルの一致度が6~56の範囲にあるピークを確認すればよいと考えられた。また, QT比の許容範囲は理論値の0.5に設定した。

ソフトウェアのピーク積分パラメータ(ピークとして認識するための下限値)は, スレッショルド(ピーク高さ): 40, ピーク幅: 0.010, 面積リジェクト(ピーク面積): 30,000をデフォルトとして設定し, 各解析者の判断で必要に応じて変更した。

## 4. 結果及び考察

### 4.1 簡易分析法の検討

#### 4.1.1 ホルムアルデヒド

水道水にホルムアルデヒド標準液を添加して水道水質基準の濃度(0.08 mg/L)になるように試料を調製し, 各試験法につき5試料ずつ試験を実施した。告示法は, 固相抽出-誘導体化-GC/MS法のみを検討した。また, パックテストは標準色との比較ではなく吸光光度計により測定し, 検量線から濃度を求めた。添加回収試験の結果を図2.1に示す。告示法が真度・精度ともに最も良好であったが, MBTH, アセチルアセトン, AHMT吸光光度法も概ね良好な結果が得られ, いずれの試験結果も真度が50~150%の範囲内となった。これらの3種の簡易分析法については, 水質汚染事故時の簡易分析法として活用できる可能性がある。一方, 市販のパックテストは定量下限値(0.1 mg/L)がホルムアルデヒドの基準値(0.08 mg/L)よりも高いことから, 試験結果には大きなばらつきが見られ, 分析法のスペックとして基準値超過の判断に用いるには感度不足であった。

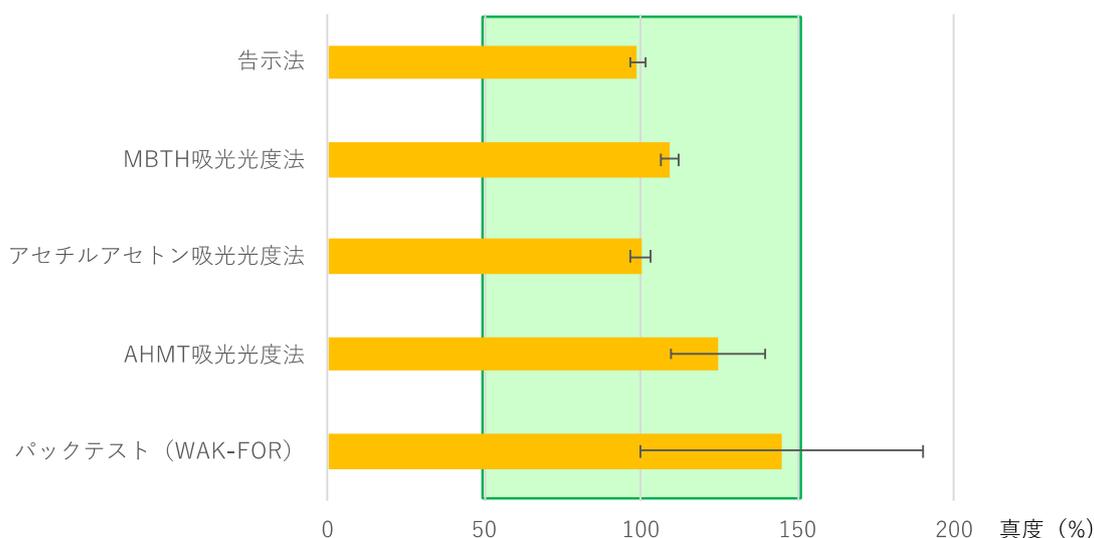


図2.1 ホルムアルデヒドの告示法と簡易分析法の添加回収試験結果（平均値±標準偏差）

#### 4.1.2 陰イオン界面活性剤

水質基準（0.2 mg/L）の精製水添加試料を調製し、パックテストの手順に従って前処理を行い、吸光度（650 nm）を測定した結果、検査員によるばらつきが大きい結果となった。また、各陰イオン界面活性剤の検量線を図2.2に示す。界面活性剤の種類により、感度が最大で2倍程度異なることが分かった。このことは、市販のデジタルパックテストはC12-ASで校正されているため、含まれる界面活性剤の種類によっては濃度が2倍以上も過大評価されることがあり、簡易分析法を用いる場合に留意する必要がある。

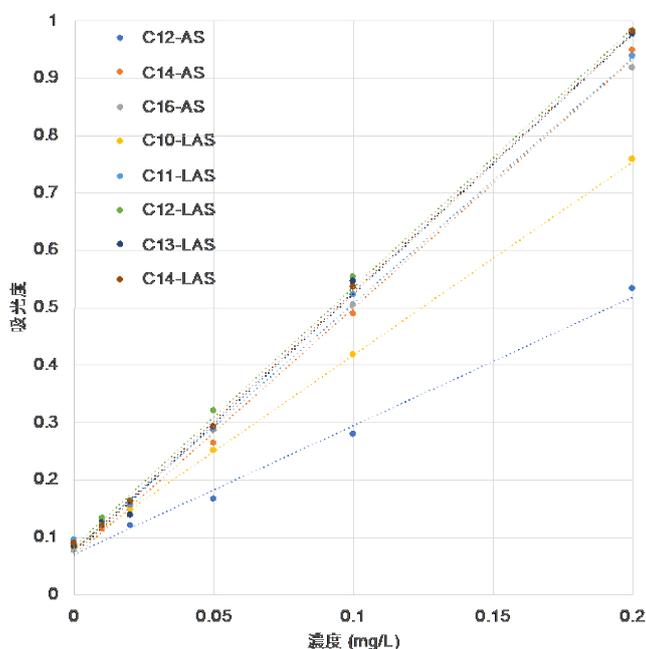


図2.2 各陰イオン界面活性剤の検量線

### 4.2. スクリーニング分析法の検討

#### 4.2.1 GC/MS分析条件の確立

農薬の水道水質検査に用いるターゲットスクリーニング分析用のGC/MS分析条件を確立した（表2.5）。門上らの研究<sup>14)~16)</sup>を参考として各温度条件等を設定し、GCカラムは水質検査でも汎用的に使用

されているDB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm, Agilent) を用いた。GCオーブンの昇温は、著者らのこれまでの農薬分析例<sup>17)~19)</sup>を基に、分析時間を30分以内に抑えつつ、分析対象とした農薬のピーク形状が概ね良好で、各ピークが適度に分離できる条件を設定した。

確立した分析条件を基に、GCMS-QP2010 Plus (島津製作所) およびJMS-Q1050GC (日本電子) の2台の装置を用いて、検量線標準試料を分析し、各農薬の定性・定量データベースを構築した。分析に当たっては、測定毎にMSのオートチューニングを行い、検量線標準試料を全イオンモニタリング (TIM) で低濃度試料から順番に分析した。各分析は3回繰り返しを行い、2台それぞれの装置における各農薬の保持時間、MSスペクトル情報をデータベースに登録した。定量イオンは、基本的には各農薬のマススペクトルを元に最も感度がよいモニターイオンを選択したが、複数の農薬のピークが重なって現れる場合は、それぞれの農薬に特徴的なイオンを定量イオンとして選択した。また、強度が同程度のイオンが複数見られた場合は、 $m/z$ の数値の大きいイオンを選択し、各農薬の定量イオンのピーク面積と内部標準物質の定量イオンとの面積比の平均値を用いて検量線を作成した。各農薬につき、内部標準物質としてアントラセン-d<sub>10</sub>、9-ブロモアントラセン、クリセン-d<sub>12</sub>それぞれを用いた検量線を作成した。各農薬の検量線の濃度範囲は、測定した検量線標準試料のうち最も低濃度でピークが確認された濃度を検量線の下限とし、各検量点の真度が50%~200%の範囲内に収まる濃度を上限として設定した。

表2.5 GC/MSスクリーニング分析条件

	項目	設定値
GC	カラム	DB-5 ms (30 m×0.25 mm i.d, 0.25 μm, Agilent)
	カラム温度	50°C (1 min) - 20°C/min - 200°C (0 min) - 5°C/min - 300 °C (1.5 min) (Total 30 min)
	注入口温度	250 °C
	キャリアガス	He
	ガス流量	40 cm/s (1.2 mL/min)
	注入法	スプリットレス (パージオフ時間1 min)
	注入量	2 μL
MS	イオン化法	EI
	イオン化電圧	70 eV
	測定モード	Scan ( $m/z$ : 40~500)
	インターフェイス温度	280°C
	イオン源温度	250°C

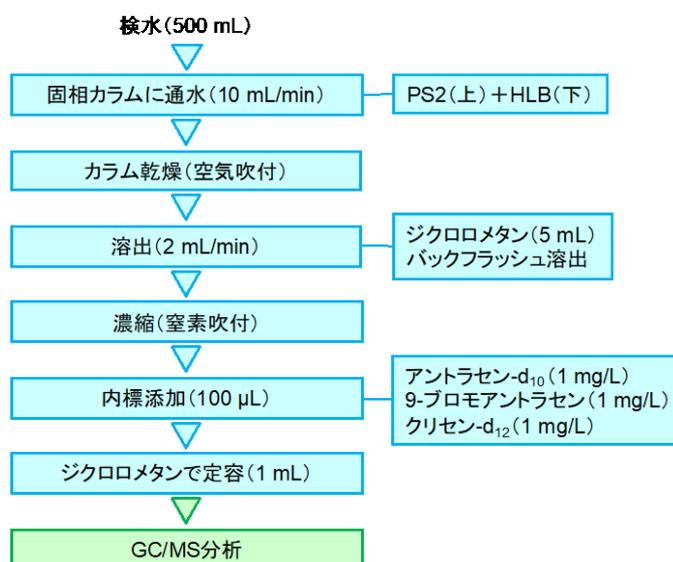


図2.3 試料の前処理方法

#### 4.2.2 スクリーニング分析法の実試料への適用

本研究で構築したターゲットスクリーニング分析法が実試料に適用できるかどうかを評価するため、標準検査方法（別添方法5あるいは別添方法5の2）<sup>12)</sup>に従って（図2.3）前処理を行なった試料をスクリーニング分析法で分析した。

試料は、研究協力機関が2017年～2019年にかけて各県で採水した水道水、浄水、地下水、水道原水、河川水、湖水等合計241試料の供与を受けた。これを、GCMS-QP2010 PlusおよびJMS-Q1050GCの2台の装置で分析し、それぞれの装置で構築したスクリーニング分析用データベースを用いて172農薬の定性・定量を行った。各農薬の定性は、クロマトグラム上に見られたピークの保持時間およびマススペクトルの情報と、データベース上の情報との一致度を基に総合的に判断し、ピークが同定された農薬は、データベースに登録された検量線を用いて定量した。また、各装置の測定結果を相互に比較するとともに、一部の試料については採水機関が標準検査方法で定性・定量した結果と比較した。なお、標準検査方法では内標として9-ブロモアントラセンが最も広く用いられているため、本報では全ての農薬について9-ブロモアントラセンを内標に用いた検量線で定量した結果を示した。

実試料をスクリーニング法により分析した結果、全ての試料において2台の装置で同一の農薬が検出され、分析した241試料から75農薬が検出された（図2.4）。これらの中には、ブロマシル（要検討農薬）、シメコナゾール（その他農薬）等、対象農薬リストに掲載されていない農薬も含まれており、目標値の1/100を超える濃度で検出された。これらの農薬は、多くの水質検査機関が分析対象としておらず、現状では検出実態が十分には把握されていない。スクリーニング分析法は、水質汚染事故時だけでなく、これらの農薬を効率よく測定する方法としても有用と考えられる。

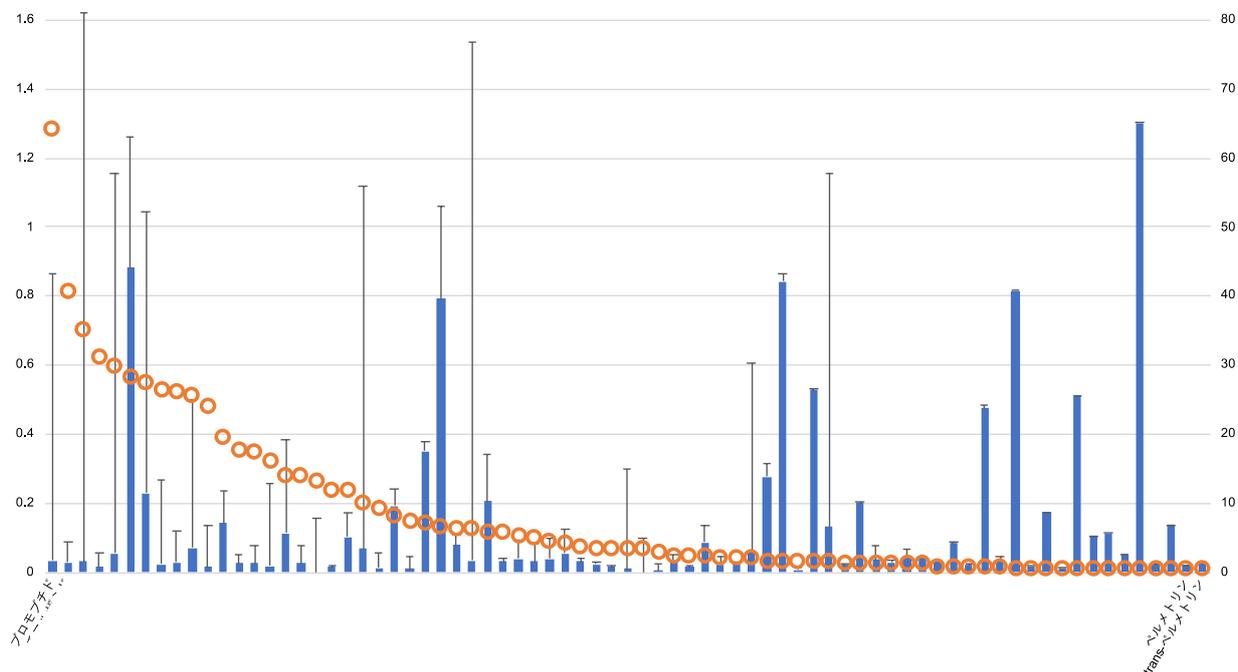


図2.4 GC/MSスクリーニング分析による実試料の分析結果

#### 4.2.3 スクリーニング分析の定量精度の検証

2台の装置（GCMS-QP2010 PlusとJMS-Q1050GC）の両方で検量線が作成できた168農薬を対象に、両装置の検量線の傾きを内標毎に比較した（図2.5）。両装置の検量線の傾きが等しい農薬は、図2.5において $y=x$ の線の上にプロットされることになるが、アントラセン-d<sub>10</sub>あるいは9-ブロモアントラセンを内標に用いて作成したそれぞれの検量線の傾きを比較したプロットの回帰直線は傾きが約1.2であり、全体

的にはJMS-Q1050GCの検量線の傾きの方がGCMS-QP2010 Plusの検量線の傾きよりも大きい傾向にあることが分かった。一方、クリセン-d<sub>12</sub>を内標に用いて作成した検量線の傾きを比較したプロットの回帰直線は傾きが1により近く、他の2つの内標よりも両装置の検量線の傾きが近いことが分かった。

図2.5にプロットした個別の農薬について、検量線の傾きの比（JMS-Q1050GC/GCMS-QP2010 Plus）を算出したもの表2.6に示す。いずれの内標を用いた場合も114～130農薬は検量線の傾きの比が0.5～2の範囲内にあったことから、異なる装置で作成した検量線を用いて定量した場合でも、およそ2倍以内の誤差で定量できると考えられる。一方、各内標3～5農薬は検量線の傾きの比が0.2よりも小さいか5を超え、これらの農薬の中にはGCの注入口で熱分解しやすいことが知られているオキサジクロメホン<sup>20)</sup>やトリクロルホン(DDP)<sup>21)</sup>等が含まれていた。これらの農薬については各装置による熱分解の程度が異なることから、検量線の傾きが大きく異なり、異なる装置で作成した検量線を利用した場合の誤差は5倍以上生じると考えられる。

本研究の結果から、2台の装置で分析した各農薬のマスペクトルはほぼ同一であり、大部分の農薬については検量線の傾きの差も2倍以内であったことから、異なる装置で作成したスクリーニング分析用データベースを用いて定性・定量することも可能と考えられる。しかし、一部の農薬については装置間での検量線の傾きが大きく異なったことから、これらの農薬についてより正確な定量値を得たい場合は、同一機種で作成したスクリーニング分析用データベースを用いて定量を行う必要があると考えられる。

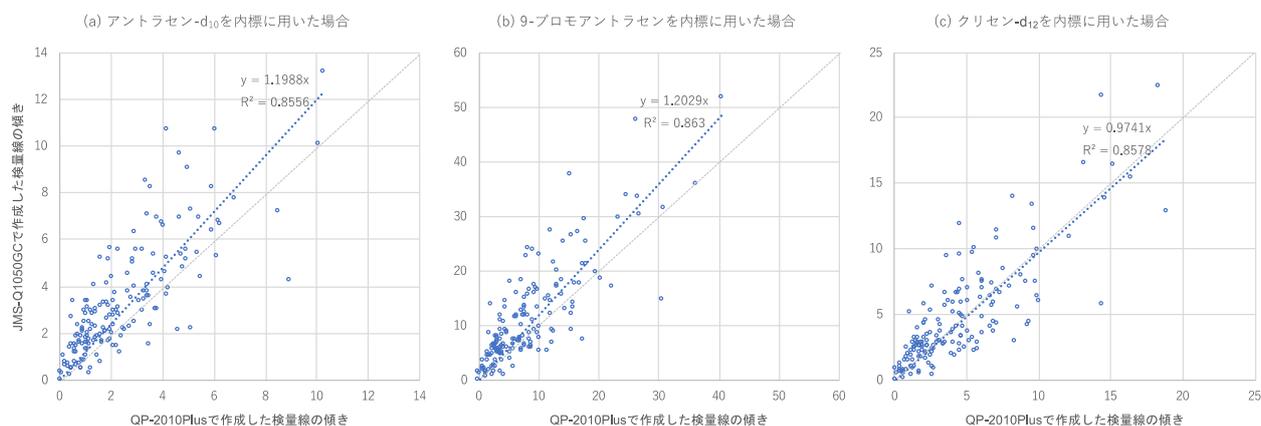


図2.5 異なる装置での検量線の比較

表2.6 GCMS-QP2010PlusとJMS-Q1050GCで作成した各農薬の検量線の傾きの比

傾きの比 <sup>※1</sup>	アントラセン -d <sub>10</sub>	9-プロモアントラセン	クリセン-d <sub>12</sub>
<0.2	1農薬（フルアジナム：0.13）	1農薬（フルアジナム；0.17）	2農薬（オキサジクロメホン：0.12, フルアジナム：0.12）
0.2～0.5	10農薬	8農薬	17農薬
0.5～2	114農薬	120農薬	130農薬
2～5	39農薬	36農薬	17農薬
>5	3農薬（クミルロン：5.34, トリクロルホン：7.5, フェニトロチオンオキソン：5.7）	2農薬（トリクロルホン：9.0, フェニトロチオンオキソン：5.9）	1農薬（トリクロルホン：8.0）
合計	167農薬	167農薬	167農薬

※1：JMS-Q1050GCの検量線の傾き/GCMS-QP2010Plusの検量線の傾き

### 4.3. 水質検査・監視のネットワーク構築

#### 4.3.1 RTの予測結果

試料に添加した内標3物質で作成した2本のRT-RI相関式を用いて各農薬のRTを予測した場合、すなわ

ち各農薬のRTに応じて下記の(1)式あるいは(2)式を用いてRTを予測した場合、アントラセン-d10よりもRTが遅い物質はn-アルカンを基準に予測したRTとほぼ同じであったが、アントラセン-d10よりもRTが早い物質では両者の差が大きく、最大で約3 minの誤差が生じた。

$$RT < 14.94 \text{ min} \quad RI = 86.8 RT \text{ (min)} + 857 \quad (1)$$

$$RT \geq 19.94 \text{ min} \quad RI = 71.8 RT \text{ (min)} + 1082 \quad (2)$$

このことから、内標3物質のみで作成した上記の(1)式および(2)式を用いて各農薬のRTを予測した場合、アントラセン-d10よりもRTが早い物質はRTの予測精度が悪いと考えられた。そのため、全ての農薬のRTを正確に予測するためには、アントラセン-d10よりもRTが早い物質を予測指標に加えて相関式を作成する必要があると考えられた。

そこで本研究では、解析に用いた6試料全てにおいてRT 5 min付近にデカンのピークが見られたことを利用して、アントラセン-d10よりもRTが早い物質については、試料に含まれるデカンとアントラセン-d10の測定データを直線外挿して作成したRT-RI相関式（下記の(3)式）を用いて各農薬のRTを予測することとした。

$$RT < 11.23 \text{ min} \quad RI = 135 RT \text{ (min)} + 315 \quad (3)$$

内標3物質にデカンを加えて予測指標に用いた場合、すなわち各農薬のRTに応じて上記の(1)～(3)式を使い分けてRTを予測した場合、全てのRT領域でn-アルカンと同程度のRTの予測精度が得られ、RTの差は0.16 min（約10秒）以内に収まった（図2.6）。なお、デカンのピークは、本バリデーション試験で用いた6試料のみならず、小林らがこれまでに分析したほぼ全ての環境水試料(11)-(13), 22)でピークが見られたことから、試料中に含まれるデカンと試料に添加した内標3物質を指標としてRT-RI相関式を作成し、各農薬のRTを予測する方法は有用と考えられる。

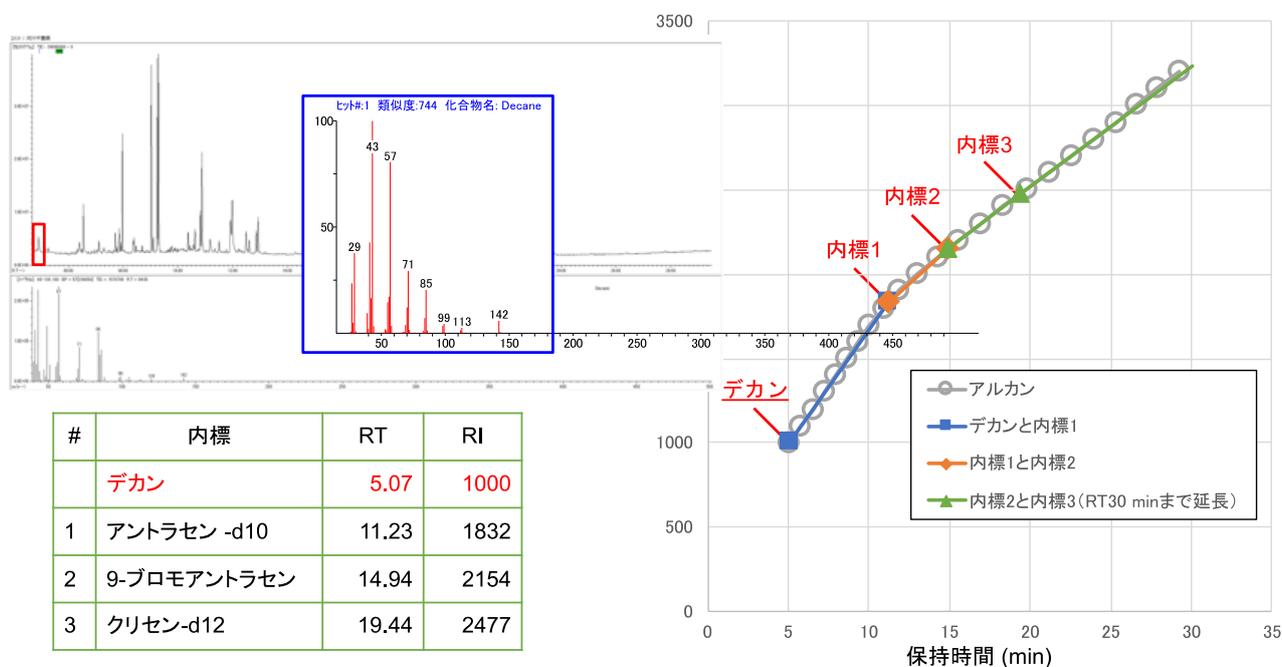


図2.6 保持時間の予測精度

#### 4.3.2 解析者による同定結果の比較

各試料において、それぞれの解析者が「検出」と評価した農薬の報告結果は各試料とも、解析者に

より検出農薬に大きな違いが見られた。例えば、試料#1における検出農薬数は解析者により14～30農薬と、最大と最小で2倍以上の差があった。また、6試料全ての検出農薬数の合計値は、平均で87農薬であったのに対し、最も多くの農薬を検出と判断した解析者Pは175農薬と平均の2倍以上の農薬を検出した。一方、検出農薬数が最も少なかった解析者Lは6試料合計で57農薬のみの検出であった。

また、解析者の検出農薬数と、農薬分析経験との間に明確な関連性は見られなかった。解析者の経験年数は1年未満（解析者C, F）から20年以上（解析者E, K）と幅広く、年間の分析試料数も10試料程度（解析者J, M）から100試料以上（解析者A, B, D）と様々であった。ほとんどの解析者において、データベースに登録された農薬数は通常行っている農薬分析の数よりも多く、これまで分析経験がない農薬も含まれていることに加え、スクリーニング分析では通常の農薬分析とは異なる手順で定性を行うことから、農薬分析の経験が必ずしも生かされるとは限らず、クロマトグラム上の予想保持時間の近くにピークが見られた場合に全て検出と判断してしまう解析者もいた。

本バリデーション試験において、解析者による同定結果に差が生じた原因は主として2つあった。原因の1つは定量下限に近い低濃度ではピーク検出の判断が解析者によって異なることが多かったためであり、多くの農薬では定量下限の3倍の濃度を境に、解析者の判断の一致度が大きく異なった。例えば、試料#1のオリサストロビン（定量下限0.01 mg/L）は16人中14人とほとんどの解析者が検出と判断し、その濃度は0.033～0.035 mg/Lの範囲にあった。一方、同試料中の(5Z)-オリサストロビン（定量下限0.01 mg/L）は半数の8人の解析者のみが検出と判断し、その濃度は0.028～0.030 mg/Lの範囲にあった（図2.7）。データベースに登録された定量下限は、検量線標準試料の測定で設定されたものであり、実試料では試料中のマトリックスの影響等によってベースラインのバックグラウンドが上がり、定量下限付近ではピークの同定が困難になる場合がある。そのような場合、解析者によって同定結果に差が生じたものと考えられる。

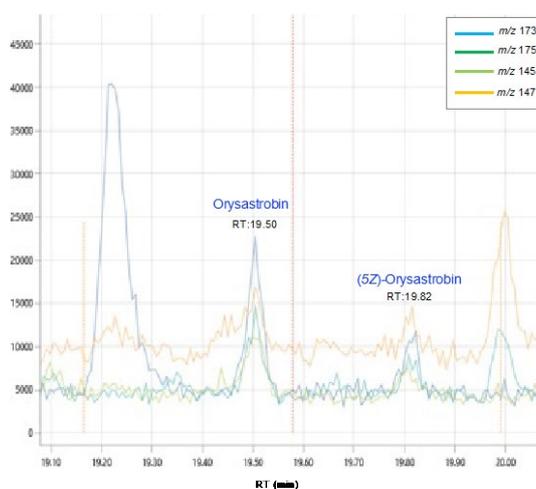


図2.7 オリサストロビン及び(5Z)-オリサストロビンのクロマトグラム

もう1つの原因は、明らかな誤同定と思われる検出報告例が幾つか見られたためである。各試料において検出・不検出の判断が分かれた全ての農薬について、実試料のクロマトグラムを再度解析し、マススペクトルをデータベースと比較した結果、誤同定により検出と判断されたとと思われる農薬が幾つか特定された。複数の試料あるいは解析者において誤同定と考えられるピーク検出の報告があった農薬を解析したところ、試料#1, #5, #6のプロピザミド（RT10.90 min）はピロキロン（RT10.97 min）を誤同定、試料#2のメトリブジン（RT11.94 min）はシメトリン（RT11.98 min）を誤同定、試料#2と#5のプレチラクロール（RT15.10 min）はイソプロチオラン（RT15.14 min）を誤同定して検出として報告されたものと考えられた。また、試料#2のシマジン、トリシクラゾールはいずれもデータベースに登録された農薬ではない何らかの物質のピークを誤同定して検出として報告されたものと考えられた。上記以外にも、試料#1のイプロベンホス、#2のメタラキシル、メトミノストロビン、#5のチオシクラム、ブタクロ

ール、#6のクミルロン、ジメピペレート、ペントキサゾンも同様の理由により、データベース登録農薬ではない妨害ピークを誤同定して検出として報告されたと考えられた。これらの例はいずれも予想RTとほぼ一致あるいは近くに出現したピークを同定しているが、QT比がデータベースに登録されたものとは異なっているか、マススペクトルの一致度が低かったため、これらの指標を確認すれば検出と判断されることはなかったと考えられる。スクリーニング分析におけるクロマトグラムのデータ解析にあたっては、RTだけでなく、QT比やマススペクトルの一致度等を総合的に評価してピーク検出を判断するとともに、データベース上でRTが類似した物質との誤同定に特に留意する必要がある。また、判断が難しい場合は、同物質の標準試料のクロマトグラムを確認し、ピーク形状等を比較することも有用と考えられる。

上記2つの誤差要因を考慮して、定量下限の3倍未満の濃度で検出された農薬は不検出として扱い、明らかな誤同定の結果を削除した場合の各試料の検出農薬数の分布を、修正前の結果と比較したものを図2.8に示す。図2.8において各ボックスのエラーバーの幅は、解析者による検出農薬数の違い（ばらつき）を表しており、報告結果そのままと解析者による差が大きいものでも、定量下限を修正し、明らかな誤同定を削除することにより、解析者による差はほとんど見られなくなった。

以上のことから、スクリーニング分析においては定量下限付近での同定結果には解析者による不確実性が大きいことに留意して結果を取り扱う必要がある。また、水質検査機関においてスクリーニング分析を実運用するためには、本研究で実施したバリデーション試験の方法を参考として、実試料のデータ解析において実用的な定量下限の設定や、解析者間でのピーク同定・定量方法の擦り合わせを行うことが重要であると思われる。

なお、定量下限の3倍未満で検出された農薬を不検出と評価した場合でも、データベース登録農薬の中で目標値が設定されている168農薬のうち132農薬は目標値の1/100以下まで、163農薬は目標値の1/10以下まで分析できた。他の5農薬のうち、クロロニトロフェン（CNP）、CNP-アミノ体、フィプロニルの3農薬は、いずれも検量線標準試料は最低濃度の0.01 mg/Lまで分析できたが、目標値が0.0001～0.0005 mg/Lと他の農薬と比べて非常に低濃度のため、目標値の1/10以下まで分析できなかった。トリクロピルとベンスリド（SAP）は感度が悪く、目標値の濃度以下まで分析できなかった。上記の結果は使用する装置や装置状態によっても異なると考えられるが、ほとんどのデータベース登録農薬に関しては定量下限よりも高い濃度を不検出として評価しても、水道水質検査においては実用的な検査として運用可能と考えられる。

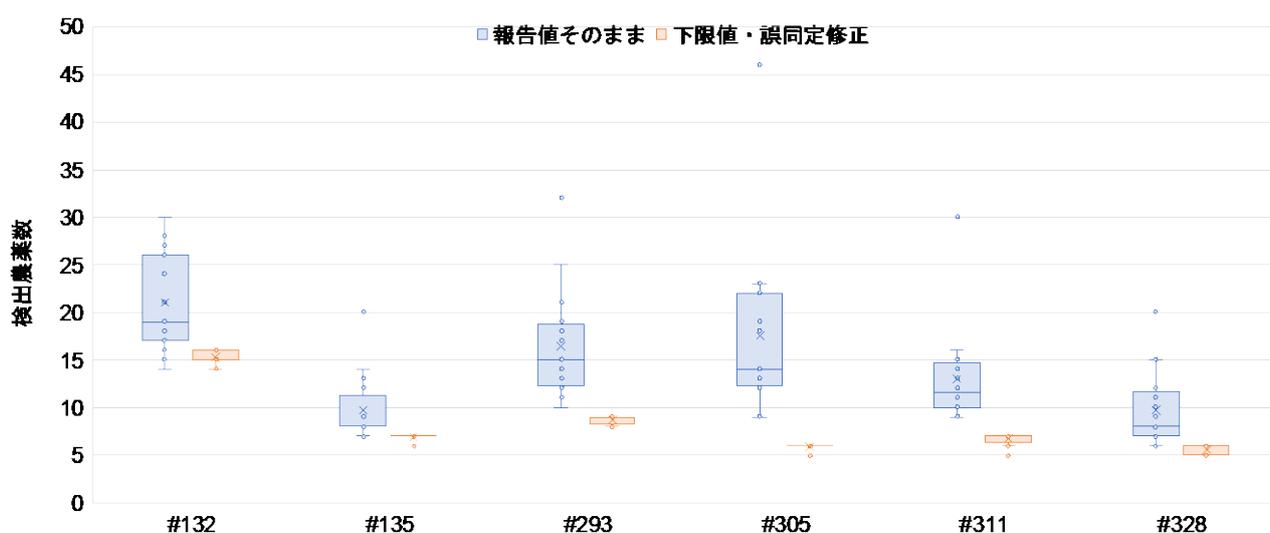


図2.8 各試料からの検出試料数の分布

## 5. 研究目標の達成状況

目標どおりの成果をあげた。簡易分析法の検討に関しては、ホルムアルデヒド、陰イオン界面活性

剤8種を対象に、簡易分析法による定量精度について検討し、市販の測定器を用いた場合は濃度が過大評価となる可能性もあったが、迅速・簡便な方法として有用であることが示された。スクリーニング分析法の検討に関しては複数の装置により作成した検量線および定量値の誤差について評価した結果、異なる装置で作成した検量線を用いた場合も、対象物質の多くを5倍以内の誤差で定量できることが示された。水質検査・監視のネットワーク構築に関しては、実試料を用いたバリデーション試験により、機関による定性・定量結果の違いを検証し、バリデーション試験を繰り返し行い、解析者のトレーニングを行うことにより、各農薬の定量下限の2倍以上であれば解析者の判断はほぼ一致することが示された。

## 6. 引用文献

- 1) 厚生労働省：水質汚染事故による水道の被害及び水道の異臭味被害状況について（2018）.  
<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000546324.pdf>
- 2) 厚生労働省：利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について．平成24年5月19日（2012）.  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002ccqf-att/2r9852000002ccub.pdf>
- 3) 厚生労働省：利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について（第2報）．平成24年5月20日（2012）.  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002cc15-att/2r9852000002ccpa.pdf>
- 4) 厚生労働省：利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について（第3報）．平成24年5月21日（2012）.  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002ccul-att/2r9852000002ccyh.pdf>
- 5) 厚生労働省：利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について（第4報）．平成24年5月22日（2012）.  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002ccyr-att/2r9852000002cd2n.pdf>
- 6) 厚生労働省：利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について（第5報）．平成24年5月23日（2012）.  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002cd2z-att/2r9852000002cd6v.pdf>
- 7) 厚生労働省：利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について（第6報・速報）．平成24年5月24日（2012）.  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002cd75-att/2r9852000002cdb1.pdf>
- 8) 小林憲弘，杉本直樹，久保田領志，野本雅彦，五十嵐良明：利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定．水道協会雑誌，81(7)，63-68（2012）.
- 9) 小林憲弘，杉本直樹，久保田領志，野本雅彦，五十嵐良明：ホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定に至る経緯と水道水中の未規制物質の管理における今後の課題．日本リスク研究学会誌，23(2)，65-70（2013）.
- 10) 厚生労働省：水質基準項目について（2021）.  
<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html>
- 11) 厚生労働省：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法，平成15年7月22日厚生労働省告示第261号（最終改正令和2年3月25日厚生労働省告示第95号）（2020）.  
<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000615898.pdf>
- 12) 厚生労働省：水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について 別添4 水質管理目標設定項目の検査方法．平成15年10月10日付健水発第1010001号（最終改正 令和2年3月30日）（2020）.  
<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000615899.pdf>
- 13) 厚生労働省：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）（2017）.

[http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618\\_2.pdf](http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618_2.pdf)

- 14) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博: 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 (2004).
- 15) Kiwao Kadokami, Kyoko Tanada, Katsuyuki Taneda, Katsuhiko Nakagawa: Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. Journal of Chromatography A, 1089, 219-226 (2005).
- 16) 川瀬敬三, 門上希和夫: GC/MS 向け汎用ターゲットスクリーニングシステムの検討. BUNSEKI KAGAKU, 64 (1), 43-50 (2015).
- 17) 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: 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 (2012).
- 18) 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).
- 19) 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).
- 20) 厚生労働省: 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 (2005).  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/2-037.html>
- 21) 日本水道協会: 上水試験方法2011年版 IV. 有機物編, 社団法人日本水道協会, 東京, p. 39 (2011).

## II-3 災害・事故事象に対応する迅速拡散予測手法の開発

国立研究開発法人産業技術総合研究所

安全科学研究部門 排出暴露解析グループ

恒見 清孝

安全科学研究部門 環境暴露モデリンググループ

石川 百合子

安全科学研究部門 排出暴露解析グループ

小野 恭子

### 【要旨】

災害・事故時の大気及び河川における拡散予測手法を開発するため、大気および水域における化学物質の排出シナリオを作成した。漏洩流出事故データの解析を行い、代表的な化学物質の非定常排出時における平均およびワーストケースの漏洩規模を特定した。大気は、既存の拡散モデルの時空間解像度を検討して適用可能な定常モデルを特定した。そのモデルを用いて、具体的な漏洩条件（排出シナリオ、気象状況）に対応した大気拡散解析をアンモニア、塩素、揮発性有機化学物質（VOC）について実施した。これらを取りまとめて急性影響閾値を超過する範囲を示す早見表を作成した。水域は、モデルを改良して、平常時だけではなく雨天時や集中豪雨時の時間的空間的な流下状況も把握可能とした。さらに、全国河川を流域面積や流量で類型化し、流域規模が異なる代表的な3水系について事故発生地点、気象状況、排出量、物性の異なるシナリオで拡散状況を解析し、これらを要因とする暴露濃度の変化を定量的に示したほか、早見表をクロロホルムについて作成した。早見表および漏洩流出事故事例をS17の災害・事故時の環境リスク管理に関する情報基盤に、拡散濃度分布および早見表をST2-4の統合プラットフォームにそれぞれ掲載した。

### 1. 研究開発目的

迅速な化学物質影響予測手法の開発とそれらの共有方法を検討する。

### 2. 研究目標

- ①事故や災害による事故的排出の代表的な汚染物質排出シナリオを明確化し、迅速予測に必要な情報を整備する。
- ②大気汚染について、汚染影響範囲の迅速な判断に資するモデルについて最適な時空間解像度を検討し、特徴的な物性を持つ物質について大気中濃度を予測する。
- ③水域汚染についても同様の時空間解像度と物性に対応した移流拡散モデルを設定し、迅速な水中濃度予測手法を開発する。

### 3. 研究開発内容

災害・事故時の大気及び河川における拡散予測手法を開発するため、大気および水域における化学物質の排出シナリオを作成した。大気は移流拡散シミュレーションにより物性や気象状況等に対応したシナリオごとの大気拡散解析事例を作成し、影響範囲の迅速な判断に資する、急性影響閾値を超過する範囲を示す早見表を作成した。水域は集中豪雨時対応モデルについて懸濁態化学物質濃度の推定精度向上を図り、適切な時空間解像度を持つ移流拡散モデルにより迅速な水中濃度予測手法として、大気と同様の早見表を作成した。大気、水域ともに、早見表および漏洩流出事故事例をS17の災害・事故時の環境リスク管理に関する情報基盤に、拡散濃度分布および早見表をST2-4の統合プラットフォームにそれぞれ掲載した。

まず、事故の事前から事後の各段階でのリスク判定方法を設定した。事故時の排出曝露シナリオを

作成し、表3.1のとおり取りまとめた。、非定常排出シナリオ構築を目的とした、漏洩流出事故データ解析を行い、化学物質の非定常排出時における平均およびワーストケースの漏洩規模を特定し、以降の解析において事故時排出速度設定ための情報として用いた。

表3.1 排出曝露シナリオ

項目	大気	水域
シナリオの範囲	1事業所での事故による化学物質排出 大気拡散 周辺住民曝露・避難	化学物質の河川への排出（晴天時・雨天時・集中豪雨時） 河川での動態
場所	特定の事業所を対象にしない。 場所を特定しない。	流域面積等で対象水系を類型化
排出曝露経路	タンクからの液体排出 水溜りからの蒸発 大気拡散	タンクからの液体排出 河川流入移動
住民曝露	屋内・屋外での曝露濃度、急性毒性を考慮 事故の際に避難すべき距離範囲を早見表で示す	河川水の水質基準・環境基準にもとづく事故の際に基準を超過する時間帯と距離範囲を早見表で示す

大気に関して、米国環境保護庁が定めているAEGL（急性曝露ガイドラインレベル）を急性影響評価の閾値として用いることとし、エンドポイントや暴露継続時間の情報収集と取りまとめを行った。シミュレーションについては既存の大気拡散モデルの予測結果を比較し、風向・風速が一定とみなせる時間・空間スケールや、適用可能な時空間解像度を整理した。検討の結果、定常モデルCANARY（Quest Consultants Inc., USA）が本研究の目的に最も合致し、かつ適用可能なモデルと判断し、今後これを用いて拡散シミュレーションを実施することとした。物性や気象状況等に対応したシナリオごとの大気拡散解析事例を作成し、アンモニア、塩素、VOC（トルエン、アクリロニトリル、1,2-ジクロロエタン、1,4ジオキサン、ナフタレン）について、毒性値を超過する範囲を示す早見表を作成した。VOCについてはさらに物性と拡散距離について検討するため、同一の拡散計算条件で、トルエン濃度を1とした場合の他の物質の濃度比（対トルエン比）を求め、蒸気圧）を入力変数とする濃度推定の可能性を考察した。

水域に関して、化学物質の河川流下早見表（以下、早見表）を作成するため、流域規模が異なる3水系で水系毎に集水面積と河床勾配の大きさの違いを反映させた事故発生地点を設定し、降水量に応じて流況が変化したときの化学物質濃度をシミュレーションモデルで解析した。そのためにまず、近年気候変動に伴う集中豪雨の増加により水害による化学物質の流出事故も増えていることを考慮し、雨天時や集中豪雨時の時間的空間的な流下状況も把握可能なモデルへと改良した。本モデルを用いて拡散計算を行い、縦軸を事故発生地点からの流下距離、横軸を流下時間とした濃度の早見表を、対象物質をクロロホルムとして作成した。基準値を超過する濃度を色付けすることにより、リスクを視覚的に把握できるようにした。さらに任意の河川で事故発生地点のおおよその集水面積と河床勾配が分かればそれに対応する晴天時、雨天時、集中豪雨時の早見表を参照できるよう、早見表の体系化を試みた。

## 4. 結果及び考察

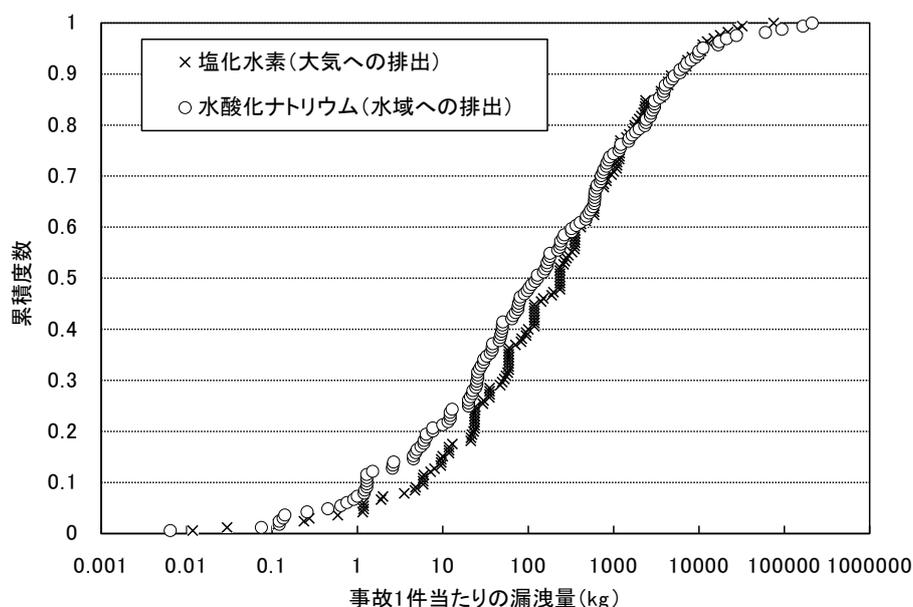
### 4.1 漏洩流出事故データからの非定常排出シナリオ構築

拡散予測モデルの重要な入力値の一つに、事故時に排出される化学物質量がある。この量を根拠に基づき設定するため以下の解析を行った。

事故時の化学物質排出解析は、その多くが事業所内の事故再発防止のために行われているのが現状である。国内では敷地境界外側の影響を推定することを目的とした解析は限られている。これまでに

われているものとしては、化学物質のハザードを考慮した事故シナリオの特定や類型化の試み<sup>1), 2)</sup>, および漏洩流出量と関係が大きいと推察される, 事業所における化学物質の保管量を推測する試み<sup>3)</sup>などがある。小山ら<sup>2)</sup>は, 事故発生時の事業所における取扱物質やそれらの環境中への排出状況等に関してアンケート調査を試みており, 結果の代表性が課題となっている。

本研究において小野ら<sup>4)</sup>は, 日本において化学物質の漏洩・流出事故のデータベースがいくつか整備されていることに着目し, 典型的な事故シナリオ構築を目的として, 実際の事故を解析することで被害状況, および現実に即した漏洩・流出量を化学物質ごとに抽出し, 類型化できると考えた。この研究では, 「毒物又は劇物の流出・漏洩事故情報」(以下, 毒劇物事故DB)を調査し, 代表的な物質について一般環境における被害の特徴を抽出するとともに, 影響を受けると想定される排出先ごとに, 漏洩・流出の規模を定量化する解析を行った。用いたデータは, 1999-2018年の毒劇物事故DBに届け出られた1540件であり, 主要な事故の特徴や想定される影響の性質について整理した。毒劇物事故DBの各データは発生年月日, 発生都道府県, 毒物又は劇物の別, 毒物又は劇物の名称, 事件の概要, 事件発生事業所等の登録等の状況, 事件の原因(推定含む), 被害状況からなる。各データの事件の概要および被害状況から毒劇物が流出して影響を受ける対象(以下, 影響先という)を, 「大気」「水域」「気・水」, 「火災爆発」の4カテゴリーに分類した。物質ごと, 影響先ごとに事故の届出数をカウントし, 漏洩・流出量は「事件の概要」欄にテキストベースで記載されていた数値を抜き出して得た。



**図3.1** 塩化水素(大気への排出), 水酸化ナトリウム(水域への排出)の事故1回あたり漏洩量の累積度数分布。「毒物又は劇物の流出・漏洩事故情報」のデータを解析したもの<sup>4)</sup>。

その結果, 毒劇物事故DBでは128物質について事故届出がなされていた。届出数は物質により大きな差があり, 影響先が大気の場合, 塩化水素, アンモニア, 塩素で全体の半分強, 水域では水酸化ナトリウム, 硫酸, 塩化水素で全体の6割を占めていたことが明らかになった。漏洩・流出量の情報が記載されていたデータは全体の約6割であった。影響先が大気の場合, 一般住民等, 広域に及ぶヒトへの影響が懸念される事象が起こる場合が多く, 水域の場合, 特に, 魚のへい死, 鳥の死亡の数が多いことが示された。このことはテキスト分析によっても裏付けられた。それぞれ届出数が上位10位の物質について, 漏洩・流出量の5, 50, 95パーセンタイル値を求めた。漏洩量データが多く届けられていた塩化水素(大気), 水酸化ナトリウム(水域)について, 漏洩量の累積度数分布を図3.1に示す。どちらも漏洩量の対数と頻度をプロットすると対数正規分布に類似した分布となった。この傾向は, 届出データ数の多いほかの物質についても同様であった。このように, 主要な物質について漏洩・流出量の平均値と

ばらつきを求めることができた。

本解析の結果は、毒劇物を取り扱う工程に限られているものの、化学物質の非定常排出時における平均およびワーストケースの漏洩規模を示すものである。今後、具体的な漏洩・流出の条件を設定するにあたっては個別の事故事例も参考に、現実的なシナリオを構築できると期待される。また、あらかじめいくつかの事故シナリオにおいて拡散予測を実施しておくことで、水質事故や化学プラント等の爆発事故、地震災害によって生じる影響の見積もりや対応を迅速に行うことができると期待される。

## 4.2 大気拡散計算による早見表作成

### 4.2.1 拡散モデルに関する検討

大気モデルを用いた拡散計算については、まず定常モデルと3次元流体力学モデルについて、それぞれの特徴を検討した。3次元流体力学モデルは、化学産業事故における爆発影響や漏洩の範囲の予測に用いられるものとしてはFLACS（開発元：米国Gexcon社）などが知られている。物質の排出速度、排出場所の条件を任意に設定可能であり、拡散挙動も式を設定すれば自由に記述できる。時空間解像度が任意に設定可能である。ただし、入力パラメータが多く、施設の境界条件がある程度特定されている必要があるため、データがない場合は不確実性が増すほか、非定常計算のため計算時間が長い。したがって、ここでの解析のような、特定の施設を対象にしない排出シミュレーションの場合、入力パラメータが限られている定常モデルのほうが適していると判断される。この点を踏まえて、ここでは定常モデルのMETI-Lis<sup>5)</sup>、ALOHA<sup>6)</sup>、CANARY<sup>7)</sup>を取り上げ比較した（表3.2）。

METI-Lisは、国内で入手可能なソフトウェアであり、日本の気象条件が取り込み可能であることのほか、既存研究でも条件次第で非定常排出事象への適用が示唆されている例がある<sup>8), 9)</sup>ことから比較のために示した。METI-Lisも、空気と排出ガスの密度の差が無視できる場合は、利用可能である<sup>7)</sup>。しかし非定常排出では多くの場合、空気と気体密度が大きく異なる重ガス（瞬時に大量に放出される場合もある）の拡散挙動を模擬できることが重要であるため、その計算モジュールを有していないMETI-Lisは、この中では適用の優先順位が低い。したがって、ALOHAやCANARYのようなプルーム拡散式および高密度拡散モデルを備えたモデルが解析の目的に合致していると判断された。

表3.2 事故解析に適用可能な定常型大気拡散モデルの比較表

	METI-Lis (ver3.02.) <sup>5)</sup>	ALOHA (ver. 5.4.4) <sup>6)</sup>	CANARY (ver. 4.6) <sup>7)</sup>
開発主体	経済産業省（日本）	米国EPA/NOAA	米国Quest Consultants Inc.
主な利用目的	長期平均濃度予測。	事故時の短時間濃度予測。米国大気清浄法におけるリスク管理プログラムで利用可能とされている。	事故時の漏洩・爆発影響予測。
使用モデル	プルーム・パフ拡散式、3次元。	プルーム型拡散式および高密度拡散モデル。2次元。	プルーム型拡散式（Momentum jetと称する）および高密度拡散モデル。3次元。
排出量設定	ガス態での排出。定常排出のみ設定可能。	ガスまたは液だまりからの蒸散を選択。排出速度の時間変動を1分単位で考慮可能（パターン化あり）、排出持続時間60分まで。	ガス、液だまりからの蒸散を自動計算。排出速度の時間変動を考慮可能。排出持続時間が任意に設定可能。
高密度ガスの考慮	×	○	○
空間解像度（計算範囲）	～数km。定常とみなせる範囲。	自動計算（計算範囲10km程度）。	自動計算（計算範囲は影響の見られる濃度に応じて異なるが最大10km程度）。
時間解像度	1～数時間、1日、年平均、等を選択。	プルームの重ね合わせ：数分～（有毒物質ガスの場合）。結果出力は排出持続時間に同じ（エンドポイントの曝露継続時間*と同一）。	プルームの重ね合わせ：数分～（有毒物質ガスの場合）。結果出力は排出持続時間に同じ（エンドポイントの曝露継続時間*と同一）。
問題点	時間分解能が限定される。	発生源近くや無風～微風時への適用は困難。	排出量設定のための詳細なパラメータがあることが望ましい。ALOHAより推定値が低濃度になる傾向がある。

\* エンドポイントの曝露継続時間：急性曝露の影響を判断する際に用いる参照値（ERPG, AEGL等）が考慮している、急性曝露が継続する時間。

#### 4.2.2 アンモニア、塩素の拡散計算および早見表作成

物質漏洩時の混合気体が空気より重くなりやすい物質（アンモニア、塩素）は、通常の拡散挙動と重ガスとしての挙動のどちらが卓越するかを解析し、漏洩シナリオにより挙動が異なったため、個別の物質ごとに早見表を作成するものとした。早見表では、避難すべき範囲の判断基準として、US EPAが定めているAEGL（急性曝露ガイドラインレベル）を用いた。AEGLの意味は以下のとおりである。

- ▶ AEGL-1：これ以上で、顕著な不快感、刺激、無症状の影響が一般の集団に知覚されうる濃度。
- ▶ AEGL-2：これ以上で、避難能力の欠如や不可逆的あるいは重篤な影響が増大するとされる濃度。
- ▶ AEGL-3：これ以上で、公衆の生命が脅かされる健康影響や死亡が増加するとされる濃度。

拡散計算においては、図3.2のように、タンクからの漏洩を仮定した。アンモニア、塩素ともに10分間、一定速度で漏洩があると仮定し、排出速度を0.02-10 kg/sで設定した。拡散計算には重ガス挙動を模擬できる米国のCANARY ver. 4.6を使用した。アンモニア、塩素はその物性から通常の拡散挙動に加えて重ガスとしての挙動のいずれも取りうるが、条件によってどちらの挙動が卓越するかは確認が必要で

あったため、図3.3のように様々な設定条件で拡散解析し、濃度の寄与においてどちらの挙動が大きいかを検討した。アンモニアでは重ガス型の濃度への寄与が大きい傾向があり、塩素では重ガス型拡散とブルーム拡散で、条件によって寄与が逆転する場合があることが分かった。

この知見をもとに、急性影響閾値を超過する範囲を示す早見表を作成した。例として、アンモニアの事故時漏洩（10分間）における早見表を表3に示す。

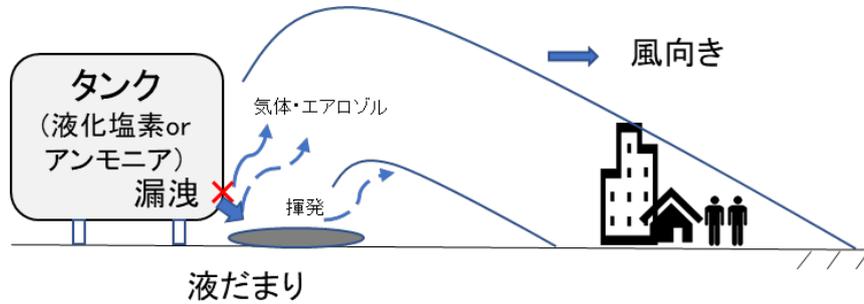


図3.2 アンモニア、塩素において考慮した漏洩拡散プロセス。設定した仮定：タンク温度 $-30^{\circ}\text{C}$ ，容量100%で貯蔵，タンク圧力1.001 MPa，配管径：20 mm，漏洩源の高さ：1 m。防液堤設定なし。

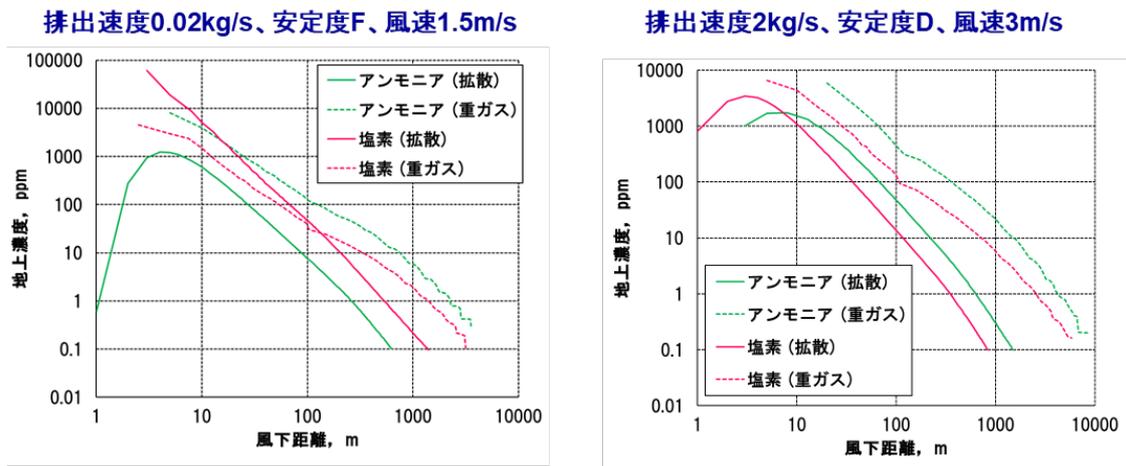


図3.3 アンモニアと塩素の拡散形態別濃度分布（左：排出速度 $0.02\text{kg/s}$ ，安定度F，風速 $1.5\text{ m/s}$ 。右：排出速度  $2\text{ kg/s}$ ，安定度D，風速  $3\text{ m/s}$ ）

表3.3 アンモニアの事故時漏洩（10分間）を想定し，排出速度，安定度，風速を変化させた場合のAEGL2を超える風下方向の距離[m]を示した早見表

大気安定度 風速	D（昼間，曇天時）		F（夜間等）	
	1.5 [m/s]	3 [m/s]	1.5 [m/s]	3 [m/s]
排出速度[kg/s]				
0.02	63	51	89	81
0.04	78	62	100	98
0.06	90	73	130	110
0.08	95	74	150	130
0.1	93	81	160	150
0.2	110	93	200	180
0.4	130	110	260	250
0.6	180	110	330	310
0.8	200	130	370	360
1	230	170	410	400
2	310	250	580	570
4	480	380	800	800
6	590	480	1000	1100
8	680	570	1000	1200
10	640	530	1000	1100

注：アンモニアのAEGL2に対応する濃度は220 ppm。オレンジ色：距離が200m以上となる条件。一般家屋が200m離れて存在すると想定した。

#### 4.2.3 VOCの拡散計算および早見表作成

物質漏洩時の混合気体が空気より軽くなりやすい物質（揮発性有機化学物質（VOC）等）について，拡散計算を実施し早見表を作成した。対象物質をトルエン，アクリロニトリル，1,2-ジクロロエタン，1,4ジオキサン，ナフタレンとした。対象物質の物性値・急性影響閾値を表3.4に示す。大気中濃度推定にはCANARY ver. 4.6を使用した。計算条件を図3.4に示す。定常排出とし，排出（流出）継続時間を10分または60分と設定し，タンクからの直接排出，液体排出，水溜りからの蒸発，大気拡散の各プロセスを計算した。流出時間は，漏洩の遮断が成功した場合（10分または60分で漏洩/流出がストップ）を仮定した。

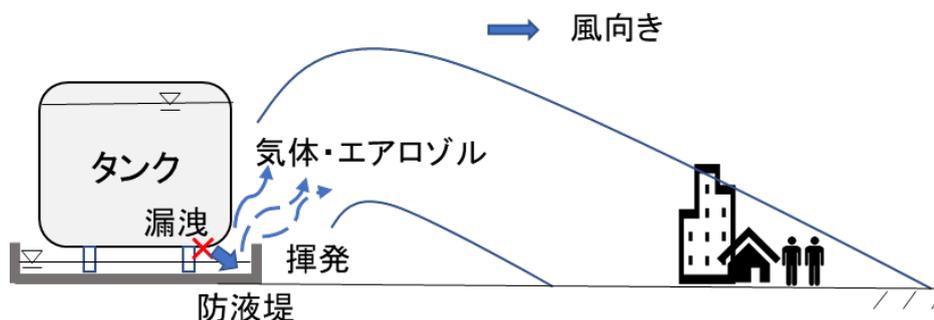


図3.4 揮発性有機化合物において考慮した漏洩拡散プロセス。タンク内：温度15℃（ナフタレンのみ100℃），容量100%で貯蔵，圧力120 kPa，配管径：20 mm，漏洩源の高さ：1 m。防液堤設定あり。

表3.4 VOC対象物質の物性値・急性影響閾値

		トルエン	ナフタレン	1,4-ジオキサン	1,2-ジクロロエタン	アクリロニトリル
物理化学的 性状	分子量g/mol	92.14	128.18	88.11	98.96	53.06
	融点[°C]	-94.9	80	11.8	-35.6	-83.51
	沸点[°C]	110.6	218	101.1	83.4	77.2
	蒸気圧[kPa] (@25°C)	3.8	0.011	4	11	15
	log(Kow)	2.73	3.3	-0.27	1.48	0.25
急性影響閾 値(60分 値)	AEGL1[ppm]	67	15	17	50	NR
	AEGL2[ppm]	560	83	320	200	1.7
	AEGL3[ppm]	3,700	500	760	300	28

気象パラメータ（安定度，風速）がAEGLを超える範囲に与える影響を解析したところ，安定な条件（安定度F）においてAEGLを超える範囲が最も大きくなることが示された。安定な条件で風速が大きくなると，移流の影響か，AEGLを超える範囲が大きくなる傾向が見られた。さらに，屋外で急性影響閾値（AEGL）を超える距離範囲を判定し，早見表を作成した（表3.5）。AEGL1を超える範囲では，避難による影響の低減が図れる。AEGL2を超える範囲では，濃度低減等，避難以外の対策（屋内退避等）が必要である。

表3.5 トルエンの事故時漏洩（10分間および60分間）を想定し，流出速度，安定度，風速を変化させた場合のAEGL2を超える風下方向の距離[m]を示した早見表。

大気安定度	D（昼間，曇天時）				F（夜間等）			
	1.5 [m/s]		3 [m/s]		1.5 [m/s]		3 [m/s]	
風速	10	60	10	60	10	60	10	60
流出時間[分]								
流出速度[kg/s]								
2	2	8	1	2	14	21	12	19
4	14	24	2	3	19	30	16	26
6	18	31	2	3	23	37	19	32
8	22	36	2	4	26	42	22	37
10	24	40	3	4	29	48	25	41
20	38	59	30	50	41	66	34	57
40	53	77	42	71	58	90	49	82
60	64	90	52	87	70	110	60	100
80	73	100	60	100	81	120	69	110
100	80	110	68	110	90	130	77	130
200	100	130	94	140	120	160	110	170
400	130	170	130	190	160	200	150	230
600	150	190	160	220	180	240	180	270
800	170	230	180	240	200	260	210	310
1,000	190	240	200	270	240	280	240	340

注：オレンジ色：距離が200m以上となる条件。一般家屋が200m離れて存在すると想定した。

VOCについては，拡散挙動のみで濃度を説明できると想定されたため，トルエンを基準とした簡易な濃度推定の可能性について検討した。同一条件の拡散計算で，トルエン濃度を1とした場合の他の物質の濃度比（対トルエン比；ppm（重量）ベース）を求めたところ，濃度の対トルエン比は，蒸気圧増加

と共に大きくなった（図3.5）。よって、物性（蒸気圧）を入力変数とする濃度推定が条件によっては可能であることが示された。このことを用いて、対トルエン比をアクリロニトリル、1,2-ジクロロエタン、1,4ジオキサン、ナフタレンについてそれぞれ、6、2.5、1.5、0.8と仮定すると、表3.6に示すように、トルエンを基準とした風下距離に対する濃度が導出された。

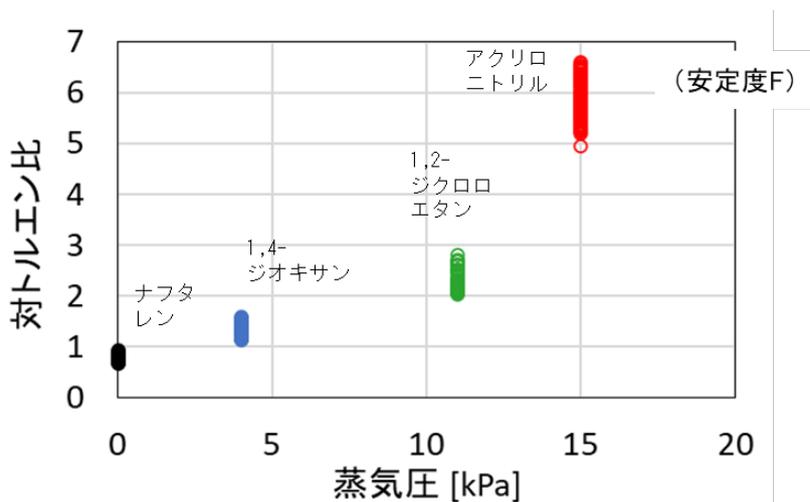


図3.5 物質の蒸気圧と濃度の対トルエン比との関係。安定度Fの場合。

表3.6 対トルエン比を用いたVOC濃度簡易推定結果

(排出速度10kg/s, 60分排出, 風速1.5m/s, 安定度Fの場合)

風下距離 [m]	トルエン [ppm]	推定濃度[ppm]			
		ナフタレン	1,4-ジオキサン	1,2-ジクロロエタン	アクリロニトリル
25	1,595	1,300	2,400	4,000	9,600
50	516	410	770	1,300	3,100
75	262	210	390	650	1,600
100	155	120	230	390	930
125	99	79	150	250	590
150	67	53	100	170	400

注：オレンジ色はAEGL2を超過する濃度を、赤色はAEGL3を超過する濃度を示す。

### 4.3 水域での移流拡散計算による早見表作成

化学物質の河川流下早見表（以下、早見表）を作成するため、流域規模が異なる3水系で水系毎に集水面積と河床勾配の大きさの違いを反映させた事故発生地点を設定し、降水量に応じて流況が変化したときの化学物質濃度をシミュレーションモデルで解析した。そのためにまず、近年気候変動に伴う集中豪雨の増加により水害による化学物質の流出事故も増えていることを考慮し、モデルを改良して、平常時だけではなく雨天時や集中豪雨時の時間的空間的な流下状況も把握可能とした。その結果から縦軸を事故発生地点からの流下距離、横軸を流下時間とした濃度の早見表を作成し、水質基準を持つ化学物質については基準値を超過する濃度を色付けすることにより、リスクを視覚的に把握できるようにした。さらに任意の河川で事故発生地点のおおよその集水面積と河床勾配が分かればそれに対応する晴天時、雨天時、集中豪雨時の早見表を参照できるよう、早見表の体系化を試みた。方法と結果を以下に示す。

#### 4.3.1 適用した水域モデル

化学物質の流下予測に使用したシミュレーションモデルは、全国の河川水系で時空間的な化学物質濃度を推定できる産総研-水系暴露解析モデル(AIST-SHANEL) Ver. 3.0 (250mメッシュ全国水系版)<sup>10)</sup>を改良したものである。改良内容は、①化学物質が分単位で流下する状況を再現できるようAIST-SHANELの時間解像度を詳細化し、計算時間間隔を熱収支解析では1日から1分、流れ解析は150秒から60秒、化学物質濃度解析は75秒から60秒に変更したこと、②河川水中の物質流下は流量や流速に依存し、流量は基本的に降水量と上流側の集水面積、流速は河床勾配によって変化するため、既存モデルで設定している河床勾配をより実態に近い公表資料の値に変更したこと、③集中豪雨時のモデル解析で国土交通省が公開している250mメッシュ・1分単位の降雨レーダデータのXRAIN<sup>11)</sup>を降水量の入力値に適用可能とするようプログラムを改良したことである。集中豪雨時の流量推定値の妥当性を確認するため、淀川水系で集中豪雨が観測された2018年7月5日から7日までの枚方地点の推定値と観測値を比較した結果、図3.6に示す推定値と観測値のピーク位置および増減傾向は概ね一致していたことから集中豪雨時の流量の再現性は概ね良好と判断した。

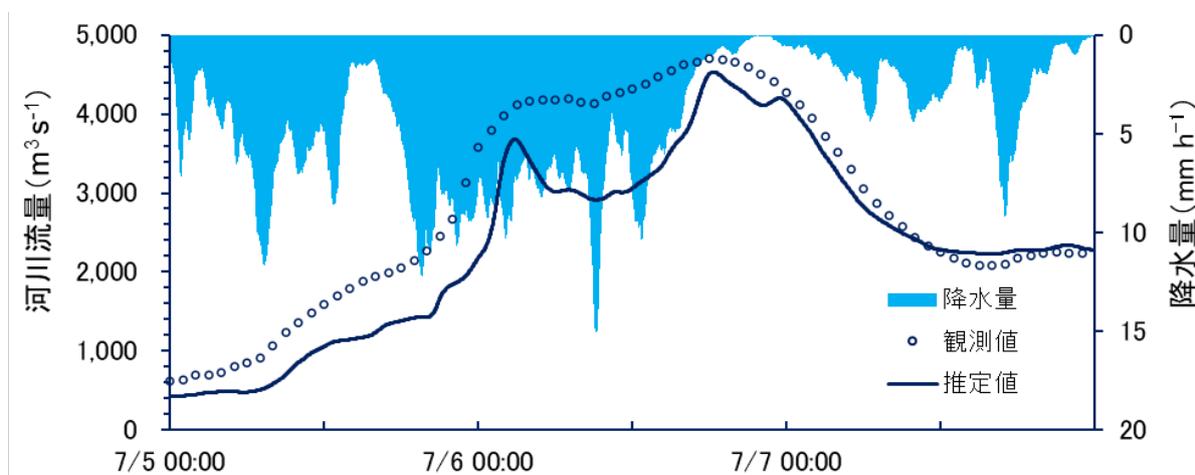


図3.6 淀川枚方地点における2018年7月5日から7日までの集中豪雨時の河川流量の観測値と推定値  
降水量は淀川水系内の平均値を示す。

#### 4.3.2 複数の水域における移流拡散計算および早見表作成

化学物質は生分解や吸着等の物性の影響がなく、水質基準を持つものを対象とし、難分解で吸着しにくく、水道水質基準および公共用水域での要監視項目及び指針値を有するクロロホルムとした。クロロホルムが水域へ排出された場合は75%程度が水中に残留すると推定されているため、揮発の影響は考慮せず流下状況のみ予測することを前提として解析を実施した。モデルに入力した物性パラメータは蒸気圧 $2.13 \times 10^4$  Pa, 分子量 $1.194 \times 10^2$  g/mol, 水溶解度 $8.0 \times 10^3$  g/m<sup>3</sup>, 有機炭素水分配係数45 L/kg<sup>1</sup>, 河川水半減期 $1.0 \times 10^4$  dayを設定した。

対象水系は、化学物質の流出事故が人口や産業が多い都市域で発生しやすいことから人口の多い東京都、神奈川県、大阪府、愛知県を流下する都市河川から選定し、東京都と神奈川県を流下し、上流域では河床勾配が大きく流域面積は中程度の多摩川水系、下流側で大阪府を流下する流域面積が大きく河床勾配が地域により異なる淀川水系、愛知県を流下する流域面積が小さく河床勾配が小さい日光川水系の3水系とした。事故発生地点は水系毎に河床勾配に係る公表資料で示されている区間と各水系の流域図を照らし合わせ、各水系の最上流から事故発生地点までの集水面積と事故発生地点における河床勾配の違いが反映されるように上流、中流、下流の地点を設定した。

気象条件に関しては降水量が河川の流量に影響を及ぼすため、晴天時、雨天時、集中豪雨時を設定した。降雨は時間的空間的に一様ではないことや降雨後に流量が増加するまでには時間遅れがあることを考慮すると、降水量で事故シナリオの気象条件を設定することは適当ではないため、晴天時および雨天時はAIST-SHANELによる2011年の気象データで推定した最下流地点の流量を用いて、晴天時は低水流量日、雨天時は豊水流量日となる日とした。集中豪雨時については、多摩川水系は石原水位観測所、淀

川水系は枚方水位観測所での流量観測値の2018年から2021年まで（XRAINを入手し得た期間）の最大の日を仮定し、流量は2018年のXRAINの1分間隔データを用いて解析した。日光川水系のXRAINデータは入手できなかったため、名古屋地方気象台の2011年の1時間間隔の降雨データを用いて1時間降雨量が最大の日を集中豪雨時とした。これらの気象条件で3水系の事故発生日を設定し、事故発生日の0時（淀川水系の集中豪雨時は河川流量がピークに近い2018年7月6日12時）にクロロホルム1tが河川へ流出したとするシナリオを立て、3水系の上流、中流、下流の事故発生地点で晴天時、雨天時、集中豪雨時の計27ケースのシミュレーションを実施した。

前述の事故シナリオによるシミュレーションの結果から、縦軸を事故発生地点からの流下距離、横軸を事故発生からの流下時間とした河川水濃度の早見表を作成した。ここでは流下距離の間隔は1km、流下時間の間隔は1時間とし、クロロホルムの基準値（0.06 mg/L）を超過する濃度を色付けすることによりリスクを把握しやすいようにした。さらに、任意の河川や事故発生地点での早見表を参照するための一覧を作成するため、事故発生地点毎に作成した晴天時、雨天時、集中豪雨時の早見表の色付けした部分を1つの早見表に重ね合わせ、各地点での気象条件による流下状況の違いを視覚的に比較しやすくした。集水面積と河床勾配についてそれぞれ25パーセント以下を「小」、25パーセントから75パーセントまでを「中」、75パーセント以上を「大」として分類し、それぞれの集水面積と河床勾配に応じてこれらの早見表を一覧に配置した。

以下に結果を述べる。

図3.7は事故発生地点毎の化学物質流下状況を比較するため、多摩川の晴天時における河川水濃度の解析結果を流下距離と時間ごとに示したものである。集水面積が大きいほど流量が大きくなるため下流の河川水濃度が低くなり、河床勾配が大きい上流ほど化学物質の流下時間は短くなることが示された。

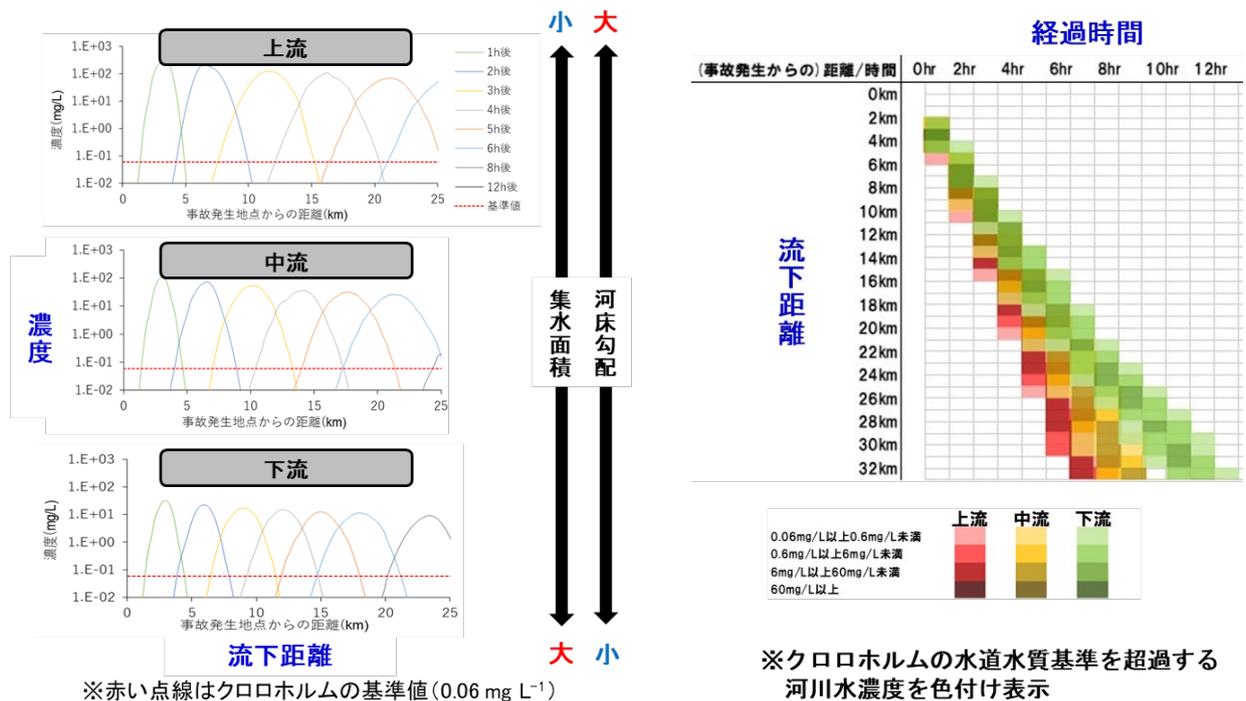


図3.7 多摩川の晴天時における事故発生地点毎のクロロホルム流下状況の比較  
(左図：事故発生後一定時間ごとの流下方向の濃度分布，右図：流下予測早見表)

図3.8は多摩川の上流地点における気象条件別のクロロホルムの流下状況を比較したものである。晴天時と比べて雨天時、集中豪雨時の方が流量が多いため希釈効果によりピーク濃度が低下し、流速が速くなるため流下時間が短い傾向が見られた。また、事故発生地点からの距離が大きいほど、気象条件の違いによる流下時間への影響が示されていた。物質は拡散しながら流下するため、流量の少ない晴天時に時間の経過に伴いクロロホルムの基準値を超える濃度範囲が広がる傾向があった。雨天時や集中豪

雨時にも拡散はしているものの、本モデルが一次元移流拡散方程式を基本としているため、河川流量が多い場合は拡散よりも移流による影響が強くと表れる傾向になっていた。

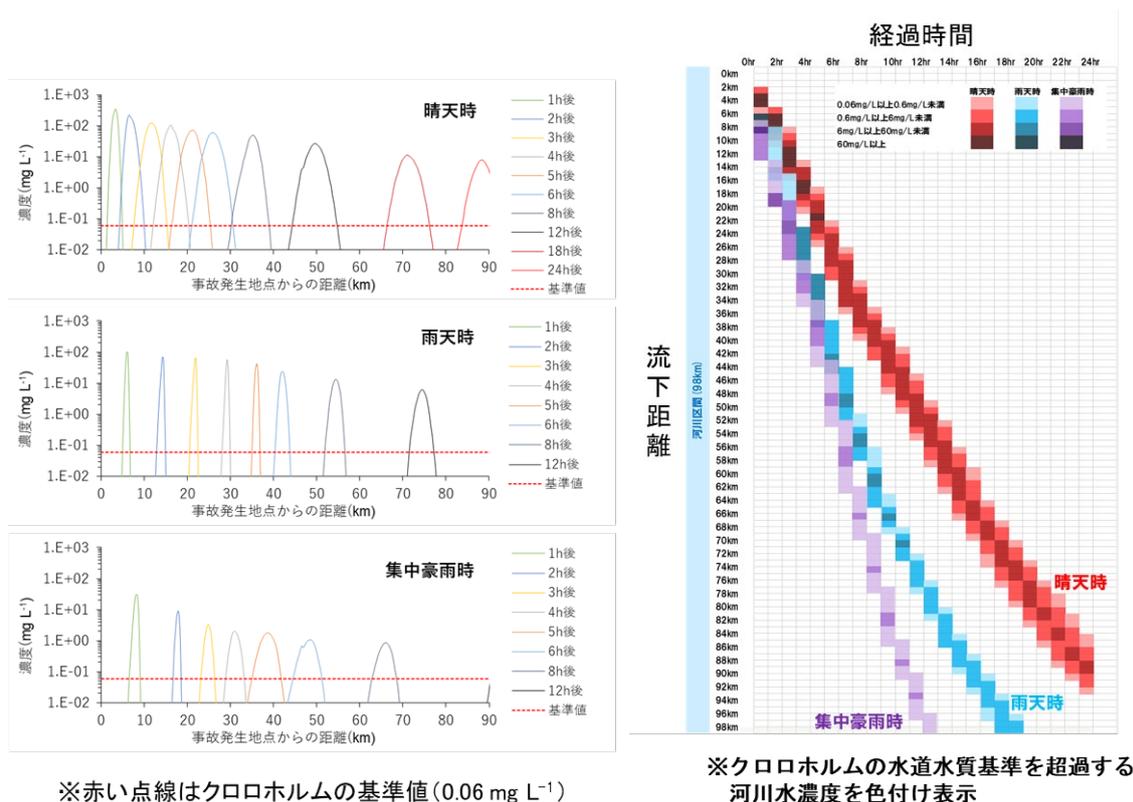


図3.8 多摩川上流地点における気象条件別のクロロホルム流下状況の比較  
(左図：事故発生後一定時間ごとの流下方向の濃度分布，右図：流下予測早見表)

図3.9に全地点の早見表を集水面積と河床勾配に応じて配置した一覧を示す。この結果から河床勾配が大きい上流ほど化学物質の流下速度が速く流下時間は短くなる傾向が見られた。一覧に濃度は表示されていないが、集水面積が大きいほど流量が大きくなるため、希釈効果により化学物質のピーク濃度が低い傾向が見られた。日光川水系では河床勾配が最も小さい下流地点で流下速度が速くなっていたが、その要因として一般的に河床勾配が小さいほど流下速度は遅くなるが、日光川は上流地点の集水面積が9 km<sup>2</sup>と非常に小さく流量が少ないため、上流側の流速が下流側よりも遅くなったことが考えられる。また、日光川の中流地点と下流地点のシナリオ解析では晴天時と雨天時で流下速度が同程度となったが、日光川は集水面積が小さく晴天時と雨天時の流況差がそれほど大きくなかった可能性があること、中流や下流の河床勾配が緩く流速が遅いため流況による明確な違いが出にくかったことが理由として挙げられる。なお、流下する物質濃度は拡散速度の影響を受けるが、今回のような非定常性の高い事象においては移流による影響が卓越するため、拡散速度の影響はほとんど無視できる。このため、基本的には流出量に比例して河川水濃度が高くなると考えて問題はないと考える。

## 事故発生からの経過時間 (h)

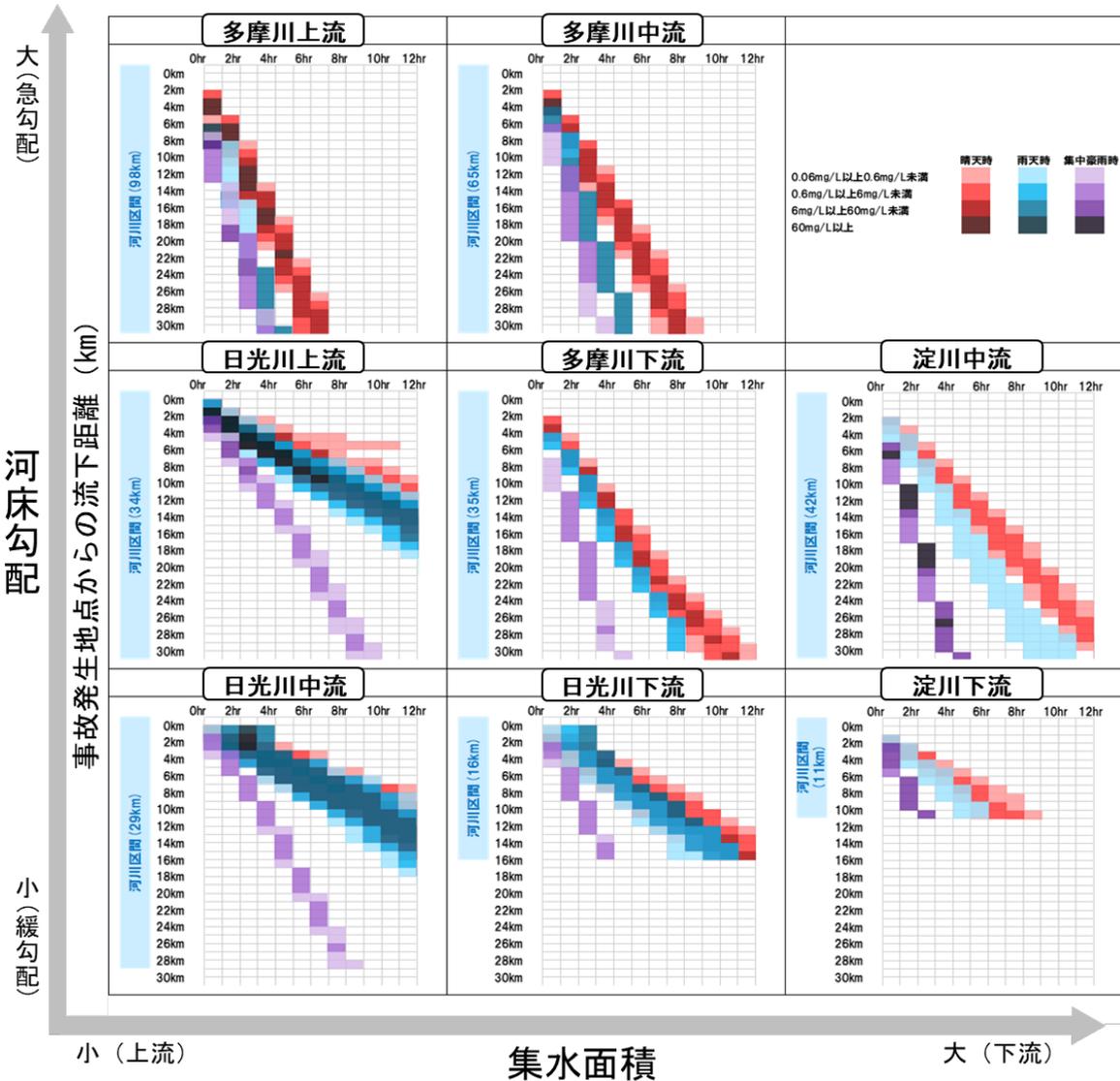


図3.9 対象3水系の集水面積と河床勾配によるクロロホルム流下予測早見表の体系化。

本研究での河床勾配の小は $3.1 \times 10^{-4}$ 以下，中は $3.1 \times 10^{-4}$ から $2.3 \times 10^{-3}$ ，大は $2.3 \times 10^{-3}$ 以上，集水面積の小は $130 \text{ km}^2$ 以下，中は $130 \text{ km}^2$ から $2,560 \text{ km}^2$ ，大は $2,560 \text{ km}^2$ 以上の範囲である。

## 4.3.3 水域の早見表に関する今後の展開と課題

河川水系や降水量の変動が異なる場合，今回の結果と同様にはならないことが予想されるが，化学物質の流下状況を示す早見表の大局的な傾向は理論上矛盾しないと考える。ただし，本モデルには感潮域や合流地点における背水影響は含まれておらず，背水影響を受ける水域では流れが遅くなるため，事故時の化学物質の到達時刻はより遅くなり，化学物質の滞留時間はより長くなることに留意する必要がある。このような早見表を現場で活用できるようにするためには，より多くの河川水系を対象に集水面積と河床勾配に関するデータや知見を蓄積し，同様の解析を実施することにより，より活用可能な早見表へと更新していくことが重要である。化学物質の分解性や吸着性等の物性によっても早見表の傾向が異なることが考えられるため，物性の異なる複数の化学物質についても早見表を作成する必要がある。このように国や自治体からのニーズに合わせた有用な流下予測早見表へと改良する必要があるものの，現時点での早見表の方向性は妥当と考える。

## 5. 研究目標の達成状況

### 目標どおりの成果をあげた。

災害・事故時の大気及び河川における拡散予測手法を開発するため、大気および水域における化学物質の排出シナリオを作成した。漏洩流出事故データの解析を行い、代表的な化学物質の非定常排出時における平均およびワーストケースの漏洩規模を特定した。大気は、既存の拡散モデルの時空間解像度を検討して適用可能なモデルを特定した。そのモデルを用いて、具体的な漏洩条件（排出シナリオ、気象状況）に対応した大気拡散解析をアンモニア、塩素、揮発性有機化学物質（VOC）について実施した。これらを取りまとめて急性影響閾値を超過する範囲を示す早見表を作成した。水域はモデルを改良して、平常時だけではなく雨天時や集中豪雨時の時間的空間的な流下状況も把握可能とした。全国河川を流域面積や流量で類型化し、流域規模が異なる代表的な3水系について事故発生地点、気象状況、排出量、物性の異なるシナリオで拡散状況を解析し、これらを要因とする暴露濃度の変化を定量的に示したほか、早見表をクロロホルムについて作成した。

## 6. 引用文献

- 1) 小山陽介, 鈴木規之, 災害・事故における化学物質汚染の管理対象物質の考察, 環境化学, 29-3, pp. 95-105 (2019)
- 2) 小山陽介, 化学物質放出事故における排出シナリオの類型化, 国環研ニュース, 39-2, <http://www.nies.go.jp/kanko/news/39/39-2/39-2-03.html> (2021年4月15日確認)
- 3) 杉浦 隆介, 水谷 聡, 中村 智, 貫上 佳則 (2019). 震災時における化学物質汚染の予測に向けた化学物質の排出・移動量と取扱量の関係の評価 -大阪府化学物質管理制度を活用して-. 土木学会論文集G(環境) 75(7): III\_65-III\_72.
- 4) 小野恭子, 吉田愛, 加藤悦子, 恒見 清孝 (2021). 化学物質非定常排出シナリオ構築のための事故情報解析. 安全工学 60(1): 15-23.
- 5) 経済産業省 (2012). 有害大気汚染物質に係る発生源周辺における環境影響予測手法マニュアル(経済産業省一低煙源工場拡散モデル: METI-Lis) ver3.02. <https://www.jemai.or.jp/tech/meti-lis/dd4ht300000008b5-att/a1498700929138.pdf>
- 6) The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) (2013). ALOHA® (Areal Locations of Hazardous Atmospheres) 5.4.4 technical documentation. <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/2669>
- 7) Quest Consultants Inc. CANARY® by Quest User Guide Version 4.6
- 8) 嶋村幸仁, 岡本真一 (2017). 化学プラント等のリスクマネジメントでの濃度予測モデルMETI-LIS利用上の課題. 安全工学56(5): 349-355
- 9) 大野香代, 岡本真一 (2019) 安全・防災リスクアセスメントのための大気環境シミュレーション技術. 安全工学 58(1): 6-11
- 10) 国立研究開発法人産業技術総合研究所: 産総研-水系暴露解析モデル AIST-SHANEL Ver.3.0.
- 11) 国土交通省: 高性能レーダ雨量計ネットワーク XRAIN (eXtended RAdar Information Network) .

## II-4 迅速予測手法の統合プラットフォームの開発

国立大学法人 東京医科歯科大学

M&Dデータ科学センター

高橋 邦彦

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学

大学院医学系研究科 社会生命科学講座 予防医学分野  
 <研究協力者>

若井 建志

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学

大学院医学系研究科 社会生命科学講座 予防医学分野

菱田 朝陽 (平成30～令和4年度)

公立大学法人 名古屋市立大学

大学院医学研究科 公衆衛生学分野

大谷 隆浩 (平成30～令和4年度)

### [要旨]

化学物質等の流出が伴う災害・事故に際し、特に事故発生時の初期対応では、流出した物質の拡散状況を迅速に把握することが重要である。また、その物質の健康への影響に関する情報を収集し、適切な対応を検討することも求められる。本研究では、このような場合の行政等での初期対応を支援する「災害・事故時における化学物質リスク管理のための迅速予測手法統合プラットフォーム」を開発する。本プラットフォームでは、1)化学物質取扱施設や環境測定局等の地図表示、2)大気中における化学物質濃度の空間分布・経時変化の可視化、3)河川における化学物質濃度と経時変化の視覚化、4)化学物質の健康影響に関する既存情報の検索、5)化学物質の人への曝露量の迅速な推計を行うツール等を装備し、事故発生時及び事故後の実態把握等に有効活用できるツールとして開発した。また無償のソフトを利用しており、操作も簡便であるため、汎用性が高いものとなっている。表示される推計結果は精密なものではないこと、提示される化学物質情報は既知の情報をすべて網羅したものではないが、開発途中での行政担当者等を対象とした試作デモ・ヒアリングや講演会でのアンケートからも、行政における初期対応においてこのようなプラットフォームが有効的であると考えられる。

### 1. 研究開発目的

東日本大震災をはじめとする大規模自然災害や、日常における火災・事故等の発生は人々の生活に大きな被害を及ぼし、健康への影響も重大な問題となる。特に化学物質等の流出が伴う災害・事故に際しては、発災直後の緊急対応とともに、人体や環境への長期的な影響も検討する必要がある。そのような課題に対して、化学物質の短期・長期的な時空間拡散の迅速予測や事前の想定を行うことは、行政や医療現場などの対応ならびに予防の判断に有効な情報を提供することができる。

一方、発災直後の対策において拡散する化学物質の予測値は重要であるが、必ずしも精緻な予測値ではなく、大まかな概況を迅速に予測することも重要となる。さらに化学物質の曝露に伴う人への影響についても、短期的影響とともに長期的なリスクに関する情報や評価も必要になってくる。これら人の健康への影響を化学物質の拡散と連動させて予測することは、事故に対する対応・対策・予防を検討する際に重要な情報となる。

本研究では、物質等の時空間拡散に関連した国内外における既存予測モデル・手法ならびに利用可能データの情報を収集し、化学物質事故発災直後の迅速対応に結びつけるための、拡散予測や迅速な異常検知、短期・長期の健康影響の評価ツールを組み込んだ統合プラットフォームの開発を試みる。特に行政での利用を重点的に想定し、国内の地理情報、疫学情報、人口動態情報などを適切に取り込んだ統合プラットフォームの構築について検討を行うことを目的とする。

### 2. 研究目標

多媒体でのモデル、迅速予測、統計的な視点からの感度解析、不確実性解析などさまざまな要因影響

を加味して横断的に統合し、必要な情報の結果を提示するプラットフォームを構築する。

### 3. 研究開発内容

災害・事故に伴う化学物質の流出・拡散の発生直後において、地方公共団体の環境部局をはじめとした行政等での初期対応を支援する迅速予測手法統合プラットフォームの開発を目的として、事故対応を検討する際に必要となる情報コンテンツを整理した。その上で、周辺地域の位置情報把握、測定データの収集・視覚化、化学物質・健康影響情報の収集、人への曝露量把握を行うためのツールを優先的に開発するものとし、試作版アプリケーションソフトウェアの制作を行った。

ソフトウェアを制作するために、まず地理情報のオープンデータや化学物質・健康影響に関連するガイドライン、文献等の既存の情報を収集した。これをもとに、① 事故発生地点周辺の情報を把握するための基盤GIS（地理情報）ツール、② 大気中における化学物質濃度の空間分布・経時変化のマッピングツール、③ 水域における各測定地点の化学物質濃度とその経時変化の視覚化ツール、④ 化学物質の健康影響に関する既存情報の迅速な検索ツール、⑤ 化学物質のヒトへの曝露量を推計するツールを作成した。

まず、化学物質事故対応マニュアル策定の手引き<sup>1,2)</sup>や過去の事故対応事例を参考に、事故発生直後に実施される対応手順を表4.1のようにまとめた。

表4.1 事故対応の項目

対応手順	作業内容	本研究で制作するツール
事故直後の対応	発生場所・周辺情報の把握	基盤GIS（地理情報）ツール
測定データ収集	大気拡散・水域流出状況の把握	大気拡散・水域流出状況マッピングツール
化学物質情報の収集	人への影響の有無	化学物質・健康影響情報検索ツール
人への曝露量把握	事後の疾病発生	曝露量推計ツール

「事故直後の対応」では、化学物質の漏洩・流出事故に適切に対応するために、事故発生・通報場所とその周辺地域の情報を把握する必要がある。そのため、化学物質を取り扱う各事業所に関する情報として所在地、業種、取扱いのある化学物質の種類及び定量的な情報、施設の種類、排水・排ガスの処理や排出状況等、及び環境モニタリングの結果について、地図情報として整理することが重要である。さらに、事故の影響範囲内に医療機関や福祉施設などがある場合、行政の保険部局や福祉部局などを通じて情報提供を行う必要があるため、それらの周辺施設もあわせて情報を整理する必要がある。「測定データ収集」では、化学物質の大気中への拡散および水域への流出状況を把握し、地域住民及び周辺環境への影響等の情報を収集するため、周辺環境の調査を行い測定データを収集する。そして、収集したデータを地図上にマッピングすることで、環境中への物質の拡散状況を視覚的に把握する。「化学物質情報の収集」では、化学物質の健康影響に関する既存データベースの横断的な探索を通じて、事故にともなう人への影響の有無について情報を収集する。「ヒトへの曝露量把握」では、当該事故にともなう化学物質の人への曝露量を推計し、事後の疾病発生の可能性について検討する。

この対応手順をもとに、プラットフォームに組み込む情報コンテンツ・ツールを整理し、ソフトウェアの制作を行った。行政等でも導入しやすいよう無償で利用できるソフトウェアとし、パソコンにインストールして利用するスタンドアロン版と、サーバーにプログラム実行環境を構築しWebブラウザを介して利用するWebアプリケーション版を制作した。ツール開発ならびに統計解析には、オープンソースの統計解析ソフトRと、アプリケーション開発用パッケージShinyを用いた。Webアプリケーション版の制作では、多ユーザーの同時利用に対応できるよう、コンテナ仮想化技術Docker上で動作する

ShinyProxyを使用した。

事故対応を行う際には化学物質取扱事業所、環境測定局、周辺施設等の地図情報や、化学物質の健康影響に関する情報が必要となることから、プラットフォームには表4.2に示す既存の公開データ、および、各サブテーマとの連携により得たデータを基盤的な情報として組み込んだ。

表4.2 プラットフォームの開発に用いた情報

	出典
二次医療圏	地域保健医療計画（平成25年12月31日時点）
メッシュ人口	平成27年国勢調査（総務省）
PRTR届出事業所緯度経度	PRTRマップデータ（独立行政法人 製品評価技術基盤機構）サブテーマ4-1との連携
医療機関・上下水道施設・集客施設緯度経度	国土数値情報（国土交通省）
大気環境測定局緯度経度	国立環境研究所 環境展望台 大気汚染常時監視データ
公共用水域水質測定点緯度経度	水環境総合情報サイト（環境省）
水道取水口・PRTR施設緯度経度	サブテーマ2-1との連携
背景地図、ハザードマップ	OpenStreetMap, 国土地理院タイル
化学物質危険有害性情報	IARC, ACGIH, IRIS, GHS, サブテーマ1-1との連携

## 4. 結果及び考察

### 4.1 統合プラットフォームの開発

事故発生直後に実施される対応手順で必要になると考えられる、基盤地図情報ツール、大気拡散マッピングツール、水域流出マッピングツール、健康影響情報検索ツール、曝露量推計ツールを制作した。さらに、これらのツールを統合したプラットフォームのアプリケーションソフトウェアを構築した（図4.1）。プラットフォーム上では様々なコンテンツやツールを切り替えて表示し、事故発生時の状況把握や化学物質・健康影響に関する情報の検索など、事故対応の検討のために利用できるものとした。

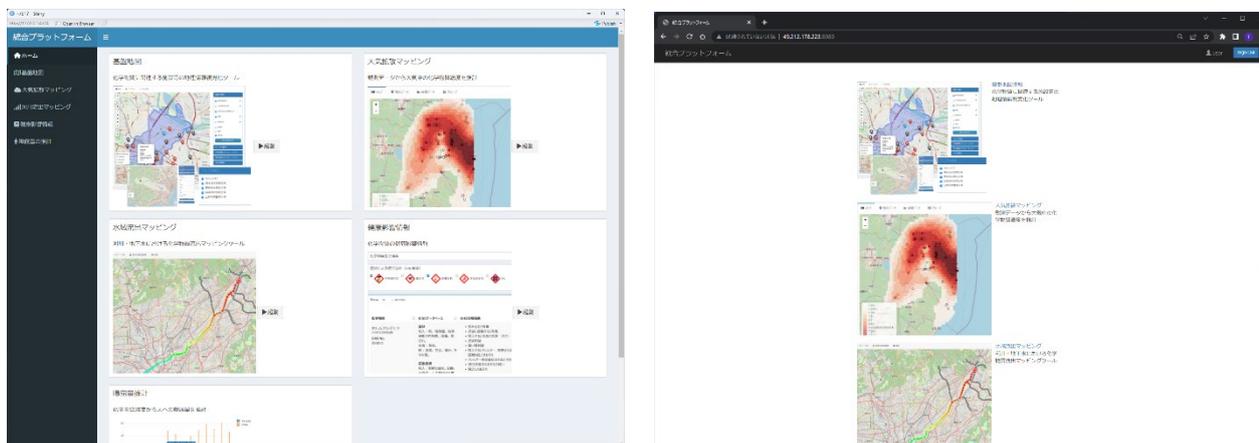


図4.1 プラットフォーム起動画面（左：スタンドアロン版，右：Webアプリケーション版）

#### 4.1.1 基盤地図情報ツール

基盤地図ツールは、事故発生場所や周辺情報を把握するために必要となる基盤的な地図情報を統合したものである。ツールに登録されている施設・マップの一覧を表4.3に示す。

表4.3 基盤地図ツールに登録されている施設・マップ

項目	データ形状	登録情報
PRTR届出事業所	点	事業所名, 住所, 業種, 化学物質の排出・移動量, サブテーマ4-1による化学物質推計在庫量
大気環境測定局	点	測定局名, 住所, 測定項目

公共用水域水質測定点	点	測定地点名, 水域名称
浄水場	点, 面	事業主体, 事業名, 日最大給水量(m <sup>3</sup> ), 給水区域
病院	点	病院名, 住所, 診療科目, 開設者分類, 病床数, 救急告示・災害拠点病院の分類
福祉施設	点	施設名, 住所, 施設分類
保健所	点	施設名, 住所
学校	点	学校名, 住所, 学校分類, 管理者分類, 開校・休校分類
二次医療圏	タイル	地域保健医療計画に基づく医療圏
メッシュ人口	タイル	500mメッシュ人口
ハザードマップ	タイル	洪水浸水想定区域, 津波浸水想定区域, 高潮浸水想定区域, 土砂災害警戒区域

ツールの実行画面を図4.2に示す。ツール上では化学物質を取り扱う施設を地図上に表示し、事故発生の際にはその影響範囲を描くことでその規模を把握することができる。そして、周辺の環境測定局の場所を表示し、環境中の化学物質濃度を得るための情報源も把握できる。加えて、事故の影響範囲内に医療機関や福祉施設などがある場合、行政の保健部局や福祉部局などを通じて情報提供を行う必要があるため、それらの周辺施設もあわせて表示することができるようにした。あわせて、範囲内の人口データを重ねて表示することで曝露人口を大まかに推測することも可能とした。

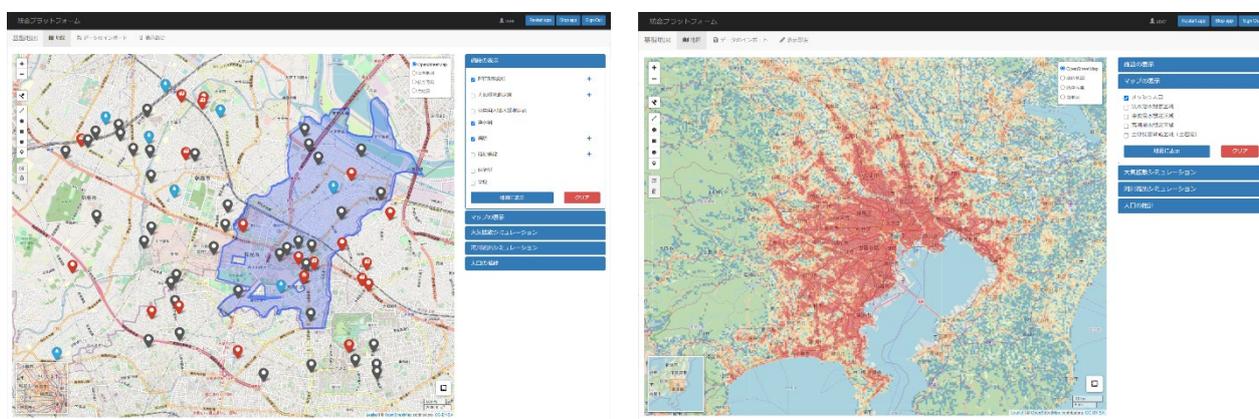


図4.2 プラットフォーム起動画面（左：施設の表示，右：人口メッシュ）

さらに、サブテーマ2-3と連携し、大気拡散シミュレーションおよび河川流出シミュレーションの結果を組み込み、地図上で視覚化する機能を搭載した。

大気拡散シミュレーションメニューではサブテーマ2-3において実施された、CANARY ver. 4.6を使用したシミュレーション結果を地図上で視覚化できる。地図上で流出地点の緯度経度を設定、表4に示す指定項目を設定した上で表示を行う。地図上ではシミュレーション結果に基づくコンター図が描かれる。このコンター図は急性曝露ガイドライン濃度（AEGL）に基づいており、AEGL-1（不快レベル）、AEGL-2（障害レベル）、AEGL-3（致死レベル）の別に色分けされ表示される（図4.3）。

表4.4 大気拡散シミュレーションの指定項目

項目	指定可能値
化学物質	8種類
流出速度 (kg/s)	2, 4, 6, 8, 10 20, 40, 60, 80, 100 200, 400, 600, 800, 1000
流出継続時間	60
大気安定度	D (昼間, 曇天時), F (夜間等)
風速 (m/s)	1.5, 3.0
風向	北, 北東, 東, 南東, 南, 南西, 西, 北西
気温 (°C)	15

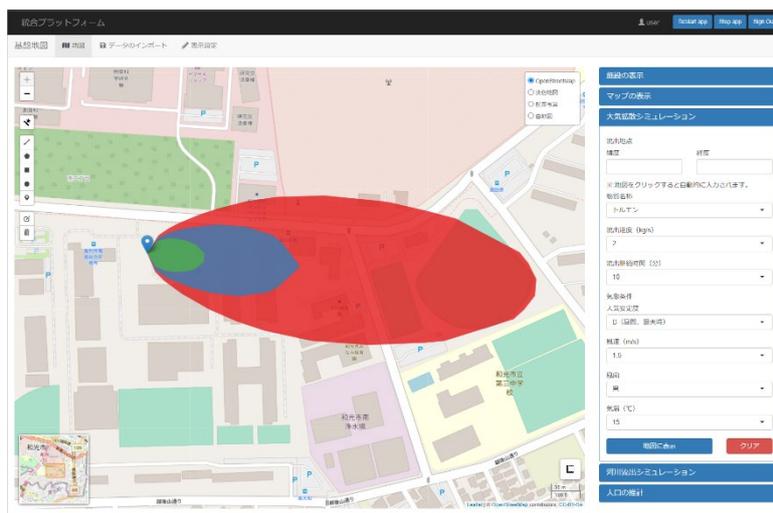


図4.3 大気拡散シミュレーション結果の視覚化例

河川流出シミュレーションメニューではAIST-SHANEL ver. 3.0を使用したシミュレーション結果を地図上で視覚化できる。表5に示す指定項目を設定した上で表示を行う。対象河川は、多摩川（山梨県，東京都，神奈川県），淀川（滋賀県，京都府，大阪府），日光川（愛知県）の3つであり，事故発生地点は河川ごとに上流，中流，下流の3つが用意されている。地図上では事故発生地点をマーカーで表示するとともに，河川中の化学物質濃度を色分けして視覚化する（図4.4）。

表4.5 河川流出シミュレーションの指定項目

項目	指定可能値
化学物質	トリエタノールアミン4級塩（TEAQ，アミノオキシド（A0），エステルアミド型ジアルキルアミン塩（EA），クロロホルム
流出量（t）	0.1，1，10
河川	多摩川，淀川，日光側
流出地点	上流，中流，下流
天候	晴天，雨天，集中豪雨
流出からの経過時間	1時間，3時間，12時間，24時間，48時間

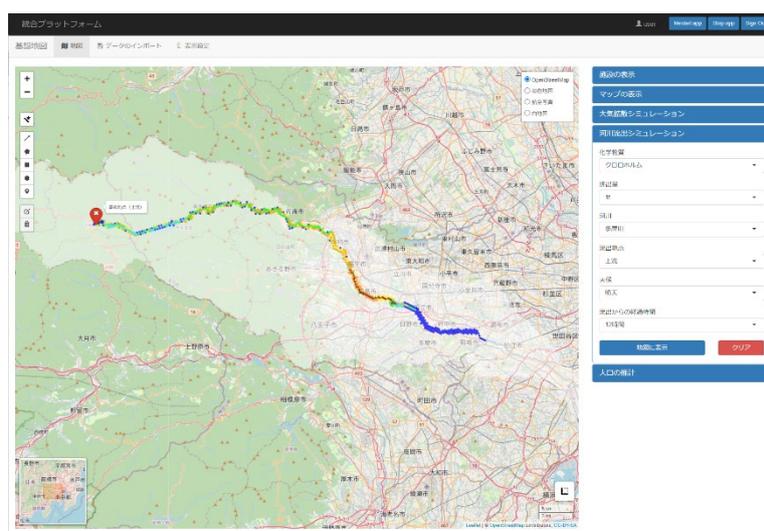


図4.4 河川流出シミュレーション結果の視覚化例

#### 4.1.2 大気拡散マッピングツール

大気拡散マッピングツールは，環境中の化学物質濃度の測定データを元に，大気中の化学物質の拡散状況を地図上で視覚化するものである。このツールに入力するデータの例を図4.5に示す。事故直後

に用意できるデータは、測定地点の緯度経度と、その場所での時間ごとの計測データからなると想定される。事故直後の測定は予め計画されたものではないため、途中で測定点が追加されることや、欠測値が多数あることなどが考えられる。

1	位置	緯度	経度	単位	3月17日AM	3月17日PM	3月18日AM	3月18日PM	3月19日AM	3月19日PM	3月20日AM
13	福島県Nb9	140.554447	37.61763	μSv/h	4.7	4.7			6	6	6
14	福島県Nb10	140.578995	37.59628	μSv/h	4.5	3.8	3.3	4	2.4	2.5	5.2
15	福島県Nb11	140.576935	37.57071	μSv/h	5	4.9	4.8	5	3.5	4.2	5.1
16	福島県Nb12	140.587921	37.43998	μSv/h	1.6	1.5	0.6	1	0.7	0.6	0.7
17	福島県Nb13	140.62912	37.44106	μSv/h	1.7	1.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.9
18	福島県Nb14	140.653152	37.4367	μSv/h	1.7	1.4	0.8	0.7	0.5	0.7	0.7
19	福島県Nb15	140.674438	37.44979	μSv/h	3.2	3.3	2	1.6	1.3	1.7	3.7
20	福島県Nb16	140.713577	37.45687	μSv/h	5.5	5.5					
21	福島県Nb20	140.610924	37.65257	μSv/h	1.3	0.8	2	2	0.8	1.8	2.6
22	福島県Nb21	140.715637	37.50818	μSv/h	6.2	7.3	8.7	8.5	6	5.8	12.1
23	福島県Nb22	140.644913	37.51299	μSv/h	1.1	0.7	2.2	2	1.5	1.3	4
24	福島県Nb23	140.615387	37.50591	μSv/h	1.3	1.3	2.8	2.8	1.8	1.8	2.8
25	福島県Nb31	140.745506	37.5969	μSv/h	59.6	61.6	45	40	42.1	39.8	45
26	福島県Nb32	140.753231	37.59288	μSv/h	167	158	150	140	132	132	110
27	福島県Nb33	140.746955	37.6106	μSv/h	84.9	70.9	60	60	67.1	67.1	66

図4.5 測定データファイル（想定）

これらのデータを元に、大気拡散の状況を提示できるツールを開発した。図4.6に実行画面の例を示す。このツールは、図4.5に示した表形式の測定データファイルを読み込むことで、地図上にデータを表示することができる。また、クリックすることで、その地点での経時変化をグラフで確認することができる。

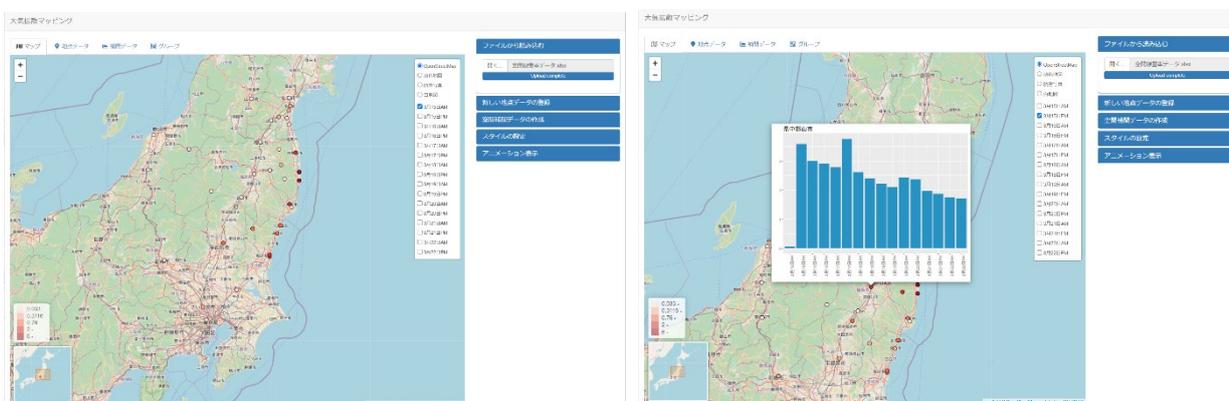


図4.6 測定データの視覚化例（左：地図へのマッピング、右：経時変化のグラフ表示）

これらのデータをもとに統計的な空間補間処理を行うことにより、環境中の物質濃度を推計し地図上に表示することもできる（図4.7）。必要に応じて色や表示範囲を設定することで、拡散状況がひと目でわかる図を作成できる。本ツールは、アニメーション表示を行うことにより、地域全体の拡散状況の経時変化を把握することができる。これにより、より詳細なデータ分析が可能となる。

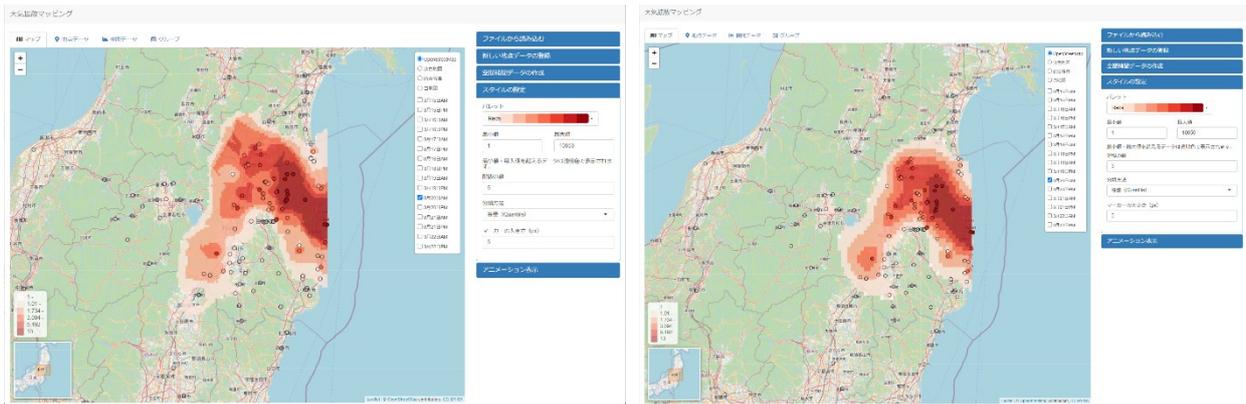


図4.7 大気拡散状況の推計例（左：逆距離加重法，右：通常クリギング法）

#### 4.1.3 水域流出マッピングツール

水域流出マッピングツールでは河川中の化学物質濃度の測定データを地図上にマッピングすることや、地下水中の化学物質濃度を推計し経時的な変化を視覚的に表示することができる。さらに、流域の浄水施設や水道取水口等の位置情報、給水エリア、給水人口等の領域情報を重ねて表示することで、影響範囲を把握することができる（図4.8）。また、データをグラフ・表形式で確認できる（図4.9）

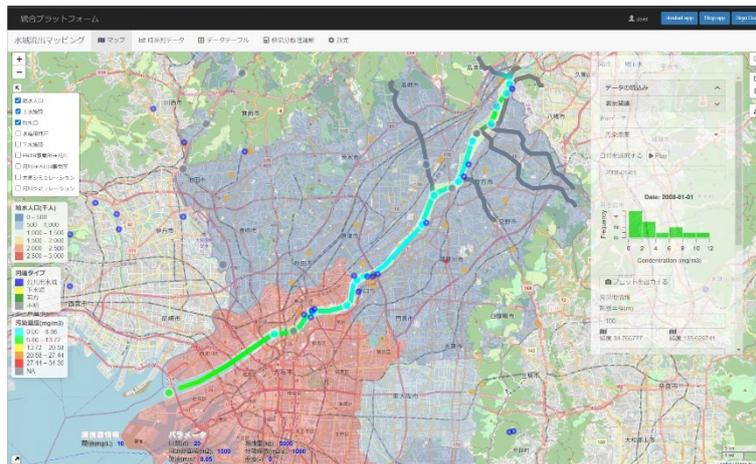


図4.8 測定データの視覚化例（給水人口、水道取水口等施設と重ね合わせた表示）

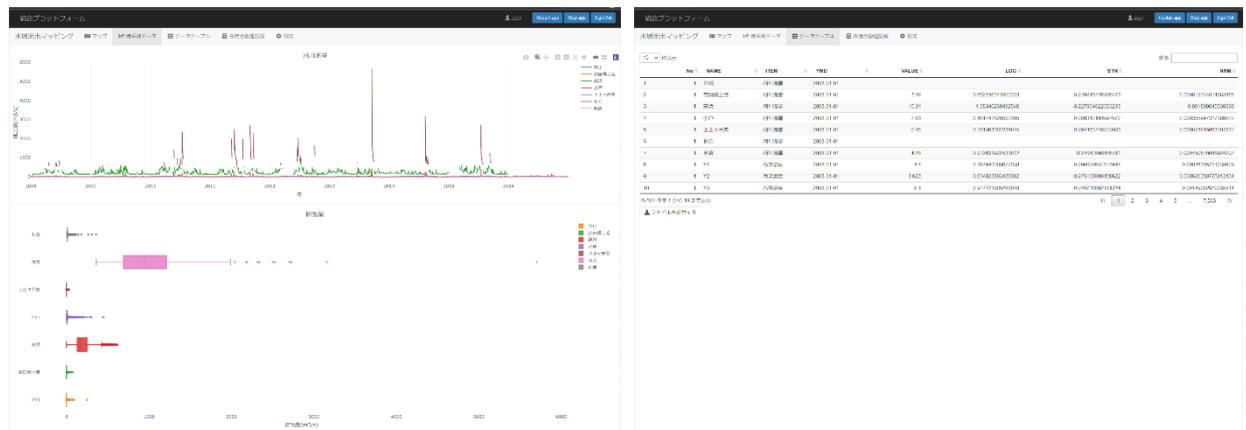


図4.9 水域流出マップの視覚化例（左：河川への流出，右：地下水への流出）

さらに、サブテーマ2-1と連携し、PRTR届出事業所と排出先河川をリンクしたデータベースに基づく検索機能を搭載している。特定のPRTR届出事業所を選択すると排出先河川が表示される機能と、河川を地図上で選択するとその河川を化学物質の排出先として届け出ている事業所を表示する機能が搭載されて

いる（図4.10）。

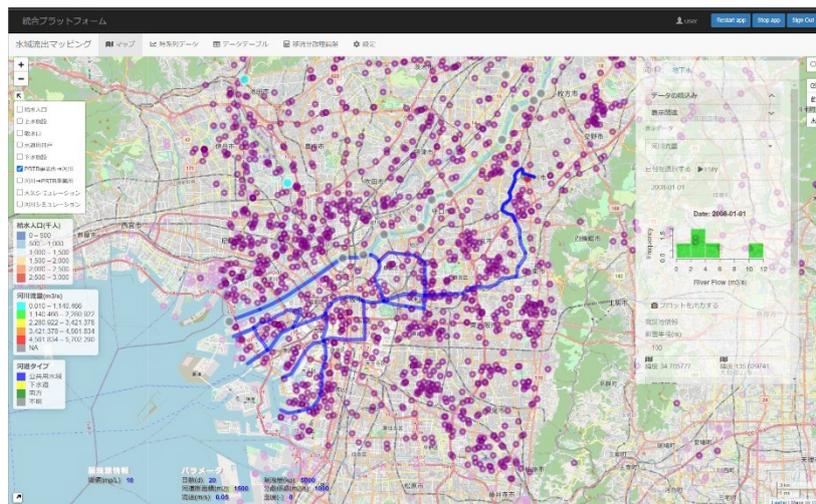


図4.10 PRTR届出事業所と排出先河川の視覚化

また、一次元移流分散方程式に基づき、河川水中の化学物質濃度を求める機能もツールに組み込んである。物質濃度は以下の式で推計する<sup>3)</sup>。

$$C(x, t) = \frac{M}{A\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x-ut)^2}{4Dt}\right) \left(1 - \gamma H_3\left(\frac{x-ut}{\sqrt{2Dt}}\right)\right)$$

$C$  = 化学物質の濃度 (kg/m<sup>3</sup>)

$x$  = 流出地点からの距離 (m)

$t$  = 時刻 (s)

$M$  = 漏洩量 (kg)

$A$  = 河道断面積 (m<sup>2</sup>)

$D$  = 分散係数 (m<sup>2</sup>/s)

$u$  = 流速 (m/s)

$\gamma$  = 歪度

$H_3(\cdot)$  = 3次エルミート多項式

上記のパラメータを入力することで、特定の位置、時刻での河川中の化学物質の濃度を迅速に推計することができる。入力パラメータは、それぞれの範囲と分割数を入力し、感度解析を実行することもできる。また、シミュレーション結果を地図上で視覚化することも可能とした（図4.11）。

地下水中の化学物質濃度については、3次元地下水輸送・運命モデルAT123D<sup>4)</sup>に基づく推計を行い、地図上で推計結果を視覚化できる（図4.12）。

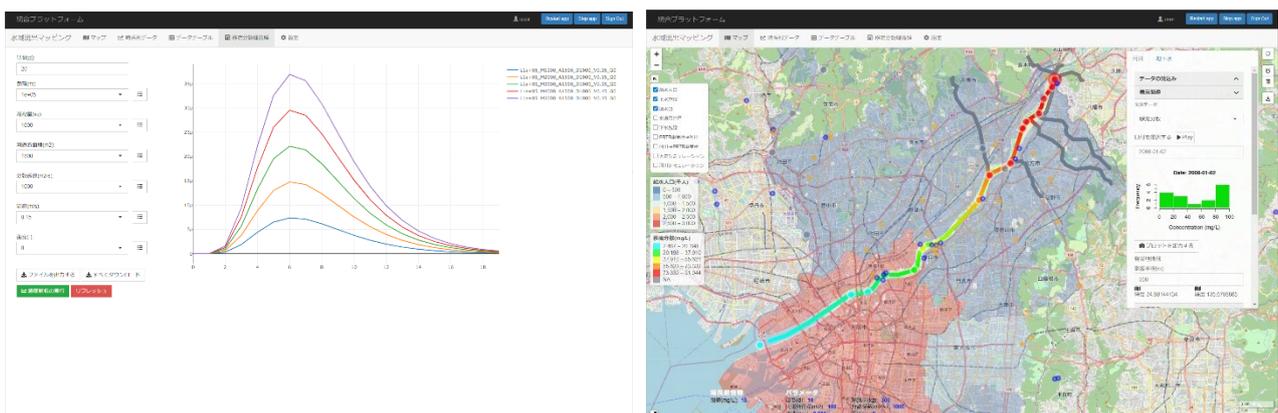


図4.11 移流分散方程式に基づく化学物質濃度の推計（左：推計結果の表示，右：地図上での視覚化）

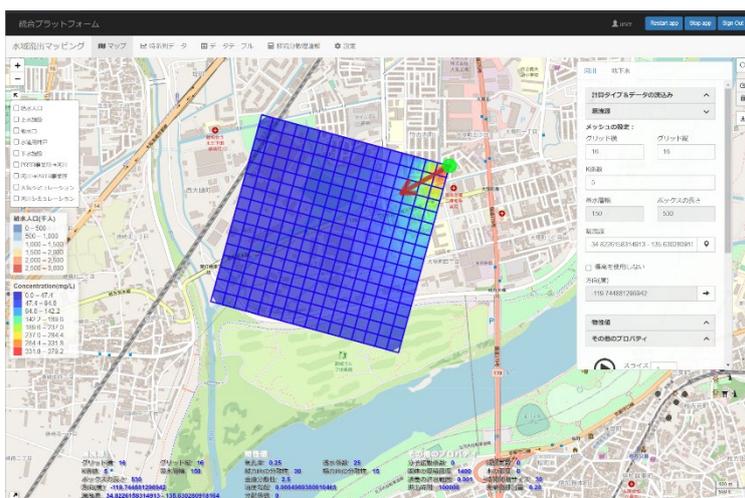


図4.12 地下水中の化学物質濃度の推計

#### 4.1.4 健康影響情報検索ツール

このツールでは化学物質名で検索することで関連する健康影響情報を表示し、さらに症状による絞り込みを行うこともできる。各データには出典元となる外部データベースへのリンクがあり、詳細情報の収集を支援する（図4.13）。表4.6にツールに登録されている情報を示す。

表4.6 健康影響情報検索ツールに登録されている情報

項目	登録情報	出典
ICSCデータベース	曝露経路（吸入・皮膚・眼）ごとの症状、応急処置・予防の方法	日本語版ICSCデータベース（国立医薬品食品衛生研究所）
GHS分類結果	危険性・有害性情報	NITE統合版GHS分類結果（独立行政法人 製品評価技術基盤機構）
IRIS	外部データベースへのリンク	United States Environmental Protection Agency (USEPA)
IARC	発がん性評価の分類	環境数値データベース（国立環境研究所）
S17情報基盤	D.ChemCore（S17情報基盤）へのリンク	サブテーマ1-1との連携

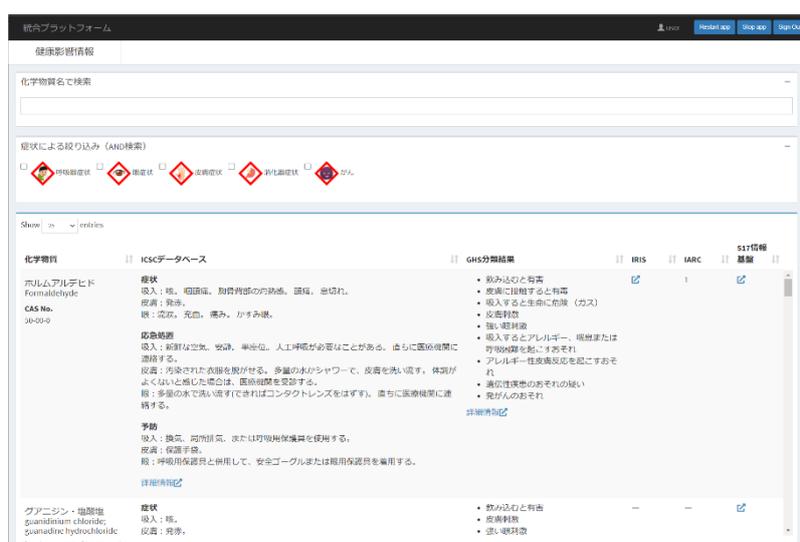


図4.13 健康影響情報検索ツール画面

#### 4.1.5 曝露量推計ツール

曝露量推計ツールはアメリカ環境保護庁(USEPA)が公開している曝露評価ガイドライン<sup>5)</sup>に準拠した

手法により、化学物質の人への曝露量を迅速に推計するツールである。環境中の化学物質濃度と、その環境への滞在時間を入力すると曝露量の推計結果が表示される（図4.14）。曝露量は、性、年齢の別、そして活動量を考慮して推計する。

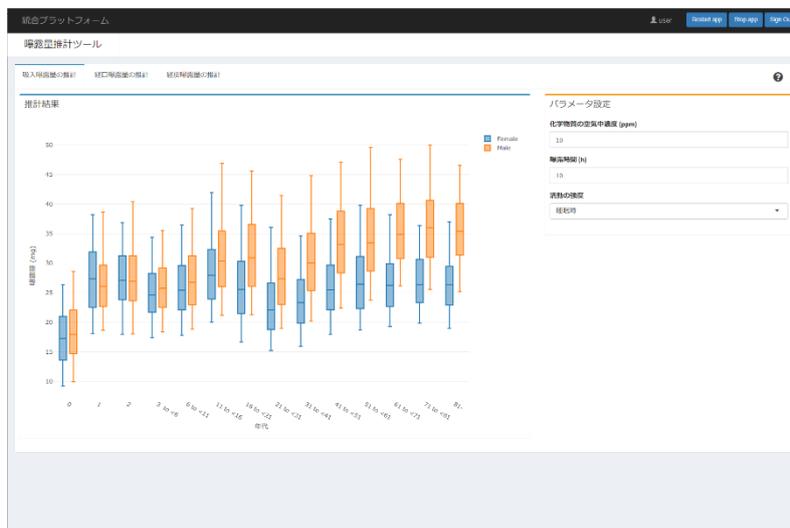


図4.14 健康影響情報検索ツール画面

吸入曝露量は、人の呼吸域の空気中の化学物質の平均濃度に吸入率を乗じたものとし、以下の式で推計する<sup>3)</sup>。吸入率 $IR$ は対象者の性別、年齢、環境中での活動量に応じて変化する。この値についてはUSEPAが公開している推奨値<sup>6)</sup>を参照して推計を行う。

$$E_{inh} = C_a \times IR \times D$$

$E_{inh}$  = 吸入曝露量（単位時間あたりの質量）

$C_a$  = 化学物質の空気中濃度（呼吸域の空気量あたりの化学物質の質量）

$IR$  = 吸入率（単位時間あたりに呼吸した空気の量）

$D$  = 曝露期間

## 4.2 行政担当者等を対象とした操作性等に関する検証

### 4.2.1 行政担当者等を対象とした試作デモ・ヒアリング（2021年2月12日実施）

行政担当者等を対象として、プラットフォームの試作版のデモンストレーションおよびヒアリングをオンライン開催により実施した。参加者には事前に統合プラットフォームのスタンドアロン版を配布しインストールと試用を促すとともに、当日、研究代表者らの操作によるデモンストレーションを行った。その後、プラットフォームの評価される点、利用に際しての懸念、要望について口頭でのヒアリングを行った。

表4.7にヒアリングで得られたコメントを示す。評価される点としてはフリーのGISでPRTR施設や河川、化学物質の拡散の様子などを可視化できることが挙げられた。一方で懸念点として、セキュリティ上の理由によりパソコンに新たなソフトウェアをインストールすることが難しいこと、比較的性能の高いパソコンが要求されることが行政での導入が困難となる要因として挙げられた。このため、クラウド環境で動作する方式がよいのではないかという意見があったが、一方で、インターネットの利用規制が厳しくクラウドへのアクセスは難しいという意見もあった。情報機器・ソフトウェアの利用については地方公共団体ごとに事情が異なり、複数の導入方法に対応する必要があることから、スタンドアロン版とWebアプリケーション版の制作を進めることとした。その他、視覚化する際の表示方法に関する指摘や、組み込みデータだけでなくユーザーが用意したデータの取り込みに関する機能の充実の要望などがあり、完成版に向けて対応していくこととした。

表4.7 ヒアリングで得られたコメント

項目	コメント
評価される点	フリーのGISでPRTR施設や河川がわかる。 図作成用に加工できる。 拡散のコンターで拡散や移流が可視化できる。 デフォルトのデータでイメージを得ることができる。
利用に際しての懸念点, 要望点	インストールや使用許可を得るのに時間がかかる。 クラウドでの動作の方がよいのではないか。 行政によってはインターネットの利用規制が厳しい。 行政上はデータの使い方のイメージがもう少し必要。 行政で持っているまたは入力するデータ形式のイメージが必要。 マシンスペック, 容量が必要。 縮尺で表示が出たり出なかったりするので戸惑う。 縮尺・凡例の表示が必要。 自身のデータを取り込む機能の充実。
その他	英語文献情報は行政では難しいのでは。

#### 4.2.2 S-17予定成果講演会での演習（2023年2月28日実施）

S-17予定成果講演会にて、サブテーマ1-1で開発されたD. ChemCoreと本サブテーマの統合プラットフォームを試用する演習を実施した。参加者には事前に統合プラットフォームのサーバー版へアクセスするためのURLを知らせるとともに、当日、使用方法を説明した動画を上映し、その上で実際に参加者自身のパソコン・スマートフォン等を用いて試用していただいた。演習終了後に、参加者に対してアンケート調査を実施した。

表4.8に統合プラットフォームについて得られたコメントを示す。特に多くの意見として、プラットフォームにアクセスできない、正しく動作しないというものが挙がった。複数のユーザーが同時にアクセスすることによってサーバーの負荷が大きくなったこと、通信速度の遅い環境では読み込みに時間がかかり正常に動作しないことなどが原因として考えられる。また、参加者が使用しているネットワーク環境にあるファイヤーウォールなどの情報セキュリティシステムにより動作しないことも考えられた。評価される点としては、特に大気拡散・水域流出マッピングツールが事故発生時に有用であるという意見が多かった。

表4.8 統合プラットフォームに対するコメント

項目	評価される点
評価される点	大気・水質の簡易的な拡散シミュレーションは非常に有用。 作図機能, 漏洩時の河川濃度推定が特に有用。 河川の流れが表示され, 濃度予測がされる場所。 水域流出マッピングは汚染源となる事業所や, 到達時間が便利 輸送において他自治体を走行するが, 地形及び環境がわからない ので, 非常に役立つと思われる。 作図機能が非常に良いと感じた。 河川の濃度推測も漏洩時に非常に助かる。
利用に際しての懸念点, 要望点	統合プラットフォームが動かせなかった (ブラウザ: google chrome, Win 10 pro) 接続を何度か試したが接続できなかった。 プロットや描画したものの共有ができればよい。 「事業所名称」で検索できると, なお使いやすい。 各自治体には, 環境法令の届出をシステムで管理しているところ も多い。基盤等システムと自治体の届出システムをAPI連携すれ ばさらに実用性の高いものになる。 一般にわかりやすい説明資料が必要。

	<p>アクセス方法が難しい。  WQHDモニターでは多少表示が小さくなるので動作性が確保されるのであればもう一段階高解像度での表示も対応して貰いたい。  より簡単なモードも用意して貰いたい。(例, 地図クリック等で地点選定→物質, 漏洩量入力→河川の流量(小~大の5段階程度, 可能であればアメダスカ国交省 川の防災情報から自動計算で結果表示だと簡便)  公開時にはシステム自体の名称をわかりやすいものにしてもらいたい。  河川流量の表示ができるが, 地点情報がほしい。調査地点の流量を比流量を用いて算出する際に, 流量調査地点での流域面積を計算する必要があるが, 地点情報がないと計算できないので。  各ページに使い方の説明書を掲載していただきたい。  使うには練度が必要。  水域流出マッピングは河川毎の情報を表示できればとてもありがたい。  水域流出マッピングについて, データを読み込む必要があるが, どのようにデータを用意すればよいのか分からなかった。  入力者, データの入力法, 出力法によって, 異なる結果が得られ, それが混乱を招くことにならないか。</p>
--	--

## 5. 研究目標の達成状況

目標を上回る成果をあげた

1年目に迅速予測手法の統合プラットフォームのプロトタイプ(第1次)プログラムを製作し, 化学物質の空間拡散事故を想定した人への曝露量推計方法と評価についての基礎的な検討を行った。2年目においては迅速予測手法の統合プラットフォームのプロトタイプ(第2次)プログラムを製作し, 事故対応を想定した地理情報システム, 物質濃度推計ツール, 健康影響情報検索ツール, 曝露量推計ツールの実装について検討を行った。3年目には迅速予測手法の統合プラットフォームの第3次プログラムを作成し, その他の情報との統合, 曝露量推計ツールの検討を行い, 行政担当者らを対象に試行を行った。また, 化学物質の健康影響データベースの一部の日本語化を行った。4年目において迅速予測手法の統合プラットフォームの拡充, 改善を検討して第4次プログラムを作成した。具体的には, 他のサブテーマの成果などと連携のためのデータ入出力, 河川流出マッピング, シミュレーション機能, 日本語環境での化学物質・健康影響情報検索ツール, 濃度・暴露時間・活動強度に応じた曝露量推計視覚化ツールを開発した。最終年度において他のサブテーマの情報の連携機能を実装し, 全体の情報基盤への組み込み体制を整えることができた。

## 6. 引用文献

- 1) 環境省：地方公共団体環境部局における化学物質に係る災害・事故対応マニュアル策定の手引き(2022)
- 2) 環境省：自治体環境部局における化学物質に係る事故対応マニュアル策定の手引き(2009)
- 3) G. J. A. A. Broer : Alarm System for Accidental Pollution on the River Rhine. Hydrology for the Water Management of Large River Basins, IAHS Publ. no. 201 (1991)
- 4) G. T. Yeh : AT123D: Analytical Transient One-, Two- and Three-Dimensional Simulation of Waste Transport in the Aquifer System. Oak Ridge National Lab., ORNL-5602 (1981)
- 5) USEPA : Guidelines for Human Exposure Assessment. EPA/100/B-19/001 (2019)
- 6) USEPA : Exposure Factors Handbook 2011 Edition. EPA/600/R-09/052F (2011)



### Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

#### (1) 誌上発表

##### <査読付き論文>

##### 【サブテーマ1】

- 1) Cordero, J. A., He, K., Janya, K., Echigo, S., and Itoh, S. (2021). Predicting formation of haloacetic acids by chlorination of organic compounds using machine-learning-assisted quantitative structure-activity relationships. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124466.
- 2) Hinneh, K. D., Kosaka, K., Echigo, S., and Itoh, S. (2022). Predictable Liquid Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry Fragmentation of Ozone-Reactive N-Nitrosodimethylamine Precursors Coupled with In Silico Fragmentation and Ion Mobility-Quadrupole Time-of-Flight Facilitates Their Identification in Sewage. *Environmental Science & Technology*, 56(4), 2345-2354.
- 3) 高橋英司, 川瀬悦郎, 小坂浩司, 浅見真理. (2021) 工場排水中の未知物質に由来する阿賀野川水系における原水の異常臭気への対応 : 原因物質の特定に関する連携と知見. *水道協会雑誌*. 90(8):5-15.
- 4) Cordero, J.A., He, K., Okuta, E., Echigo, S. and Itoh, S. (2020) Effect of biodegradation on haloacetic acid formation potentials of anthropogenic compounds during chlorination. *Environmental Science and Pollution Research*. 27;18117-18128 doi:10.1007/s11356-020-08125-4.

##### 【サブテーマ2】

- 5) 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>
- 6) 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(2), 34-48.  
<https://doi.org/10.11353/sesj.35.88>
- 7) 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>

##### 【サブテーマ3】

- 8) 小野恭子, 吉田愛, 加藤悦子, 恒見清孝. 化学物質非定常排出シナリオ構築のための事故情報解析. *安全工学* 60(1) 15-23. 2021年2月
- 9) 石川百合子, 村田道拓, 川口智也, 小野恭子, 恒見清孝. 化学物質流出事故対策に活用可能な河川流下予測早見表の開発 一多摩川, 淀川, 日光川におけるクロロホルムを例として一. *水環境学会誌 (論文受理済)*

##### 【サブテーマ4】

- 10) Takahiro Otani, Kunihiko Takahashi, Ayano Takeuchi, Mari Asami. Comparison of Spatial Interpolation Methods based on Exposure Assessments of Air Pollutants: A Case Study on Nuclear Substances in Fukushima. *Proceedings of the 12th International Joint Conference on Biomedical Engineering Systems and Technologies*. 2019; 5: 415-421.

- 11) Takahiro Otani, Kunihiro Takahashi. Flexible scan statistics for detecting spatial disease clusters: the rflexscan R package. Journal of Statistical Software. 2021; 99(13): 1-29.

### <査読付き論文に準ずる成果発表>

#### 【サブテーマ1】

- 1) 浅見真理, 小坂浩司. 水道に関連する化学物質の環境汚染とその対応. 環境化学, 2019;29(3):107-115.
- 2) Asami M. Spectrum of Environmental Risk -Assessment, Management and Communication. Overcoming Environmental Risks to Achieve Sustainable Development Goals. Editors:Tamie Nakajima, Keiko Nakamura, Keiko Nohara, Akihiko Kondo, Springer. Singapore. pp.157-176, 2022.

### <その他誌上発表(査読なし)>

#### 【サブテーマ1】

- 1) 浅見真理(分担). 上下水道のリスク. リスク学事典. 丸善. 2019.
- 2) 水質異常の監視・対策指針. 公益社団法人 日本水道協会. 2019(改訂委員会副委員長として一部執筆)
- 3) 浅見真理. 水道に関係するクライシスコミュニケーションと水道法改正(日本の事例). 公衆衛生情報. 2019;3:13-15.
- 4) 浅見真理. 水道に関係するクライシスコミュニケーション(米国の事例). 公衆衛生情報. 2019;4:13-15.
- 5) 小坂浩司. 水環境学会誌, 45(A), 395-399(2022) 水道における異臭による水質汚染事故と原因物質の特定.

#### 【サブテーマ2】

- 6) 小林憲弘. 水道水中の農薬分析法に関する研究動向. 水環境学会誌, 42(A)(11), 386-389(2019).
- 7) 小林憲弘. 2020年4月の水道水質基準と検査方法の改正について. 環境と測定技術, 47(9), 17-24(2020).
- 8) 小林憲弘. 水質事故迅速モニタリング手法の開発. 環境と測定技術, 48(4), 5-13(2021).
- 9) 小林憲弘. 水道水質検査で使用できる標準物質. 計測と制御, 60(8), 595-598(2021).  
<https://doi.org/10.11499/sicejl.60.595>
- 10) 小林憲弘. 水道事業における水質検査のあり方の見直しと今後の課題. 水環境学会誌, 45(A)(9), 316-320(2022).

#### 【サブテーマ3】

- 11) 小野恭子. 災害・事象事象に対応する化学物質拡散予測と評価に関する現状と課題. 安全工学. 2021;60(3):168-174.

### (2) 口頭発表(学会等)

#### 【サブテーマ1】

- 1) 浅見真理, 金見拓. 水のリスクコミュニケーション. 日本公衆衛生学会. 郡山. 2018年10月.
- 2) Ichikawa, M, Asami M, Arai T, Nakai Y, Tanaka K. Anomaly detection by analysis of water quality data of Osaka City waterworks bureau in Japan, 3rd International Conference on Econometrics and Statistics (EcoSta 2019) 2019.6.25-27, A0594. 2019年6

- 月, 台湾. (2019)
- 3) 浅見真理, 越後信哉, 高橋邦彦, 市川学, 小坂浩司, 大谷隆浩. 環境分析における異常検知について. 第22回日本水環境学会シンポジウム講演集. 2019. 9. 5-6. 札幌. 271-272. (2019)
  - 4) 浅見真理, 金見拓. 水のリスクコミュニケーション. 第77回日本公衆衛生学会総会抄録集. 2018. 10:p. 106. 郡山. (2018)
  - 5) 金見拓, 浅見真理, 秋葉道宏, 大野浩一. 水道の水質異常時の給水停止や飲用制限に対する住民意識調査. 日本リスク学会. 2019. 11. G4-3. 東京. (2019)
  - 6) 浅見真理. 水系の化学物質汚染事故におけるリスク評価とリスク管理. 日本リスク研究学会第33回年次大会講演論文集. Vol. 33, Nov. 20-22 (2020)
  - 7) 浅見真理, 越後信哉, 小坂浩司. 災害・事故時及びそれに備えた水道水源水質の異常検知と影響予測手法の開発. 日本公衆衛生学会. シンポジウム災害・事故時の化学物質のリスク評価・管理—河川や大気のリスクの見える化—. 日本公衆衛生学会. C2-4. 2020年10月22日. (2020)
  - 8) 浅見真理, 小坂浩司, 越後信哉. 水質事故に伴う水質汚染のリスクとその対応. 京都大学衛生工学研究会. 2021. 7. 京都. (2021)
  - 9) 浅見真理, 越後信哉, 小坂浩司. (2021). 水源における有害化学物質の流出事故への対応と管理. 第29回環境化学討論会, 浅見真理, 特別公開セッション. 大阪. 2021. 6.
  - 10) 小坂浩司, 小島邦恵, 吉田伸江, 浅見真理, 三浦尚之, 秋葉道宏 (2022) 第59回全国衛生化学技術協議会年会. LC-HRMSを用いた環境水中の化学物質のターゲットスクリーニング分析. <ポスター発表>

## 【サブテーマ2】

- 11) 小林憲弘: 日本質量分析学会・日本プロテオーム学会 2018年合同大会 セッション「環境分析における質量分析の利用と期待」 (2018)  
質量分析を用いた水道水質検査方法の開発.
- 12) 安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 中島孝江, 北村雅世, 鳥居将士, 吉田直志, 小林憲弘: 第27回環境化学討論会 (2018)  
水道原水および浄水中における農薬類代謝物の分析方法の検討および実態調査.
- 13) 高木総吉, 小林憲弘, 宮脇崇, 安達史恵, 吉田仁, 木下輝昭, 中川慎也, 梅津萌子, 仲野富美, 辻清美, 上村仁, 大窪かおり, 門上希和夫: 第27回環境化学討論会 (2018)  
ガスクロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中農薬類のスクリーニング分析法の検討.
- 14) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 第27回環境化学討論会 (2018)  
GC/MSスクリーニング分析法を用いた水道原水・水道水中農薬の実態調査.
- 15) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 第21回日本水環境学会シンポジウム (2018)  
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.
- 16) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 環境科学会2018年会 (2018)  
GC/MSスクリーニング分析による水道原水・水道水中の176農薬の実態調査.
- 17) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Takashi Miyawaki, Kiwao Kadokami, Yoshiaki Ikarashi: SETAC North America 39th Annual Meeting (2018)  
Monitoring of 176 agricultural chemicals in raw water and tap water by GC/MS screening analytical method.
- 18) Sokichi Takagi, Norihiro Kobayashi, Takashi Miyawaki, Fumie Adachi, Jin Yoshida, Yuko Tsuchiya, Kiwao Kadokami: SETAC North America 39th Annual Meeting (2018)  
Development of an analytical screening method for agricultural chemicals in drinking

water using GC-MS.

- 19) 土屋裕子, 小林憲弘, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 第55回全国衛生化学技術協議会年会 (2018) 水道原水・水道水中の176農薬のGC/MSスクリーニング分析による実態調査.
- 20) 高木総吉, 小林憲弘, 宮脇崇, 安達史恵, 吉田仁, 土屋裕子, 木下輝昭, 中川慎也, 梅津萌子, 仲野富美, 辻清美, 上村仁, 大窪かおり, 門上希和夫: 第55回全国衛生化学技術協議会年会 (2018) 176種農薬を対象としたGC-MSによるスクリーニング分析法の定量精度について.
- 21) 土屋裕子, 小林憲弘, 高木総吉, 五十嵐良明: 第28回環境化学討論会 (2019) 水道水中農薬のGC/MSターゲットスクリーニング分析法に用いる検量線の定量精度に関する検討.
- 22) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 第28回環境化学討論会 (2019) GC/MSターゲットスクリーニング分析法を用いた水道水・水道原水中農薬の実態調査とその定量精度の検証.
- 23) 高木総吉, 小池真生子, 長谷川有紀, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘, 山口進康: 第28回環境化学討論会 (2019) 水道水質における農薬類検査法としてのGC-MSターゲットスクリーニング分析法の有用性評価.
- 24) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 五十嵐良明: 第22回日本水環境学会シンポジウム (2019) GC/MSターゲットスクリーニング分析法による水道水・水道原水中農薬の実態調査とその分析精度の評価.
- 25) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Yoshiaki Ikarashi: SETAC North America 40th Annual Meeting (2019) Application and quantitative accuracy evaluation of GC/MS target screening analytical method for agricultural chemicals in raw and ground water.
- 26) 高木総吉, 小池真生子, 長谷川有紀, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘, 山口進康: 第56回全国衛生化学技術協議会年会 (2019) 水質監視手法としてのGC/MSターゲットスクリーニング分析法の応用について.
- 27) 土屋裕子, 小林憲弘, 高木総吉, 五十嵐良明: 第56回全国衛生化学技術協議会年会 (2019) 水道原水・水道水中の農薬類のGC/MSターゲットスクリーニング分析法による実態調査と定量精度の評価.
- 28) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Yoshiaki Ikarashi: SETAC North America 41st Annual Meeting (2020) GC/MS target screening method for 176 agricultural chemicals in drinking water samples.
- 29) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Yoshiaki Ikarashi: Nontarget Analysis for Environmental Risk Assessment, SETAC Focused Topic Meeting (2022) GC/MS target screening method for 176 agricultural chemicals in raw and drinking water samples.
- 30) 吉田仁, 高木総吉, 安達史恵, 小池真生子, 小林憲弘, 土屋裕子, 山口進康: 第57回日本水環境学会年会 (2023) LC-QTOFMSによる河川水中の農薬類ターゲットスクリーニング分析法の定量精度.

### 【サブテーマ3】

- 31) 石川百合子, 村田道拓, 川口智也. 集中豪雨時にも対応可能な河川モデルAIST-SHANELの開発. 第53回日本水環境学会年会. 甲府. 2019年3月. (ポスター発表)
- 32) 石川百合子, 村田道拓, 川口智也. 河川モデルAIST-SHANELを用いた集中豪雨時の懸濁態化学物質の濃度推定. 第54回日本水環境学会年会. 盛岡. 2020年3月.
- 33) 村田道拓, 川口智也, 石川百合子. 任意の河川流域における懸濁物質に係るL-Q式係数の推定. 第57回環境工学研究フォーラム. オンライン. 2020年12月.

- 34) 小野恭子, 恒見清孝. 化学物質非定常排出シナリオ構築のための毒劇物の漏洩・流出事故情報解析. 第53回安全工学研究発表会. オンライン. 2020年12月.
- 35) 石川百合子, 村田道拓, 川口智也. 化学物質流出事故の発生条件が河川下流域への拡散状況に及ぼす影響解析. 第55回日本水環境学会年会. オンライン. 2021年3月. (ポスター発表)
- 36) 小野恭子, 吉田愛, 恒見清孝. 災害・事故における化学物質の拡散予測と評価に関する現状と課題. 第34回日本リスク学会年次大会. オンライン. 2021年11月.
- 37) 村田道拓, 坂口絢香, 川口智也, 石川百合子. 河川の流域特性が化学物質流出事故における下流域への拡散状況に及ぼす影響解析. 第56回日本水環境学会年会. オンライン. 2022年3月.
- 38) 村田道拓, 大内義之, 川口智也, 石川百合子. AIST-SHANEL による化学物質拡散シミュレーションを用いた水質事故のリスク管理方法の提案. 第57回日本水環境学会年会. 松山. 2023年3月.
- 39) 小野恭子, 吉田愛, 恒見清孝, 石川百合子. 災害・事故時における化学物質拡散予測とその管理への適用. 第35回日本リスク学会年次大会. 2022年11月.
- 40) 恒見清孝, 石川百合子, 小野恭子. 化学物質流出事故による水域拡散の早見表作成. 第35回日本リスク学会年次大会. 2022年11月.

#### 【サブテーマ4】

- 41) Takahashi K, Shimadzu H. Detection and evaluation of multiple clusters in spatial epidemiology. 3rd International Conference on Econometrics and Statistics (EcoSta 2019). National Chung Hsing University, Taiwan, 2019.
- 42) Otani T, Takahashi K. Development of chemical risk assessment and management system in environmental accidents. 3rd International Conference on Econometrics and Statistics (EcoSta 2019), invited session. Taiwan, 2019.
- 43) Otani T, Takahashi K, Takeuchi A, Asami M. Comparison of Spatial Interpolation Methods based on Exposure Assessments of Air Pollutants: A Case Study on Nuclear Substances in Fukushima. 12th International Conference on Health Informatics (HEALTHINF 2019), Prague, Czech Republic, 2019.
- 44) 大谷隆浩, 高橋邦彦, 若井建志, 浅見真理. 災害・事故に伴う化学物質拡散の迅速視覚化ツールの開発: 福島第一原発事故を例として. 第77回日本公衆衛生学会総会, 福島県郡山市, 2018.
- 45) 大谷隆浩, 高橋邦彦, 竹内文乃, 浅見真理. 空間線量率の測定に基づく放射性セシウム曝露量推計の検討. 第29回日本疫学会学術総会, 東京都千代田区, 2019.
- 46) 浅見真理, 越後信哉, 高橋邦彦, 市川学, 小坂浩司, 大谷隆浩. 環境分析における異常検知について. 第22回日本水環境学会シンポジウム, 北海道札幌市, 2019.
- 47) 高橋邦彦, 大谷隆浩. 化学物質等の空間拡散推計と健康リスク評価のための曝露量推計. リスク研究学会第32回年次大会, 企画セッション「災害・事故に起因する化学物質リスクの評価・管理手法(1)」。東京都目黒区, 2019.
- 48) 大谷隆浩, 高橋邦彦, 菱田朝陽, 若井建志, 浅見真理. 化学物質流出・拡散への迅速対応統合プラットフォームの開発に向けた検討. 第78回日本公衆衛生学会総会, 高知県高知市, 2019.
- 49) 大谷隆浩, 高橋邦彦. Flexible scan 法を用いた疾病集積性を解析するための R パッケージ “rflexscan” の開発と評. 第30回日本疫学会学術総会, 京都府京都市, 2020.
- 50) 高橋邦彦, 大谷隆浩. 迅速予測手法の統合プラットフォームの開発 - 大気, 河川への化学物質等流出を想定して -. 第79回日本公衆衛生学会総会, シンポジウム「全国各地の災害・事故時における化学物質リスクの見える化 - 河川や大気のリスク評価・管理・対応について - », オンライン, 2020.
- 51) 大谷隆浩, 高橋邦彦. 複数の疾病集積性を解析するための R パッケージ “multicluster” の開発と評価. 第31回日本疫学会学術総会, オンライン, 2021.

- 52) 大谷隆浩, 高橋邦彦. 疾病の時間集積性を解析するための R パッケージの開発と評価. 第32回日本疫学会学術総会, オンライン, 2022.
- 53) 大谷隆浩, 高橋邦彦, 菱田朝陽, 若井建志, 浅見真理. 化学物質流出・拡散を想定した迅速対応統合プラットフォームの開発. 第81回日本公衆衛生学会総会, 山梨県甲府市, 2022.

### (3) 「国民との科学・技術対話」の実施

#### 【サブテーマ1】

- 1) 浅見真理. 水環境に関する規制とその課題. 第31回環境工学連合講演会「レギュラトリーサイエンスと環境工学」日本学術会議講堂. 2018年5月. 東京. 抄録集 p.41-44.
- 2) 浅見真理, 小林憲弘, 日本水道協会会議室, 2019年3月, 水質事故に対応する新しい水質分析.
- 3) 浅見真理. 水質事故等の異常検知と影響予測手法の開発. S17公開講演会（主催：国立研究開発法人国立環境研究所, 2020年2月21日, TKP東京駅日本橋カンファレンスセンター, 参加者約200名）にて講演.
- 4) 浅見真理. 水道・環境のリスク管理. 水質検査精度管理研修会. 2021.5.21
- 5) 浅見真理. 環境研究総合推進費S-17のご紹介. 令和3年度環境研究総合推進費S17セミナー「化学物質事故等に備えた化学物質分析データベースに関するセミナー」. 2021.9.2. 市ヶ谷
- 6) 小坂浩司. 未知物質同定に関する取り組み. 令和3年度環境研究総合推進費S17セミナー「化学物質事故等に備えた化学物質分析データベースに関するセミナー」. 2021.9.2. 浅見真理.
- 7) 浅見真理. 異常検知と影響予測に関する研究. 災害・事故に伴う化学物質リスクへの対処をどうするか? 環境研究総合推進費 戦略的研究開発課題S-17「災害・事故に起因する化学物質リスクの評価・管理手法の体系的構築に関する研究」予定成果講演会（2023.2.28 東京都港区, 参加者約100名）にて講演.

#### 【サブテーマ2】

- 8) 小林憲弘: 水道水の検査について. 市民公開講座: 「安全な水道水をめざしてー水質基準に関する研究の最前線」(2018.5.12 東京都千代田区, 参加者約100名)にて講演.
- 9) 小林憲弘: 水質検査の現状の課題と最新の検討状況. 第27回環境化学討論会 自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市, 参加者約50名)にて講演.
- 10) 小林憲弘: 水道水質検査のためのGC/MSスクリーニング分析法の開発と適用. 環境科学会2018年会 シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区, 参加者約20名)にて講演.
- 11) 小林憲弘: 水質管理・水質異常での応用例2. 新しい水質分析に関するワークショップ 水道への展開(2019.3.22 東京都千代田区, 参加者約100名)にて講演.
- 12) 小林憲弘: 水道水質検査方法はこれからどこに向かうのか～近年の改正のまとめと今後の展望～. 水道水質・環境分析セミナー2019(2019.4.23 東京都千代田区, 参加者約100名)にて講演.
- 13) 小林憲弘: 水道水質検査における質量分析の活用. 環境科学会2019年会シンポジウム「環境研究における質量分析の役割と課題」(2019.9.13 愛知県名古屋市, 参加者約20名)にて講演.
- 14) 小林憲弘, 土屋裕子: 水道水中農薬のGC/MSターゲットスクリーニング分析法の開発. 統計数理研究所共同研究「令和元年度 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」(2019.10.11 東京都立川市, 参加者約20名)にて講演.
- 15) 小林憲弘: 水質事故迅速モニタリング手法の開発. 第79回日本公衆衛生学会総会2020シンポジウムC2-4 災害・事故時の化学物質のリスク評価・管理 -河川や大気のリスクの見える化-

(2020.10.22 オンライン, 参加者約50名)にて講演.

- 16) 小林憲弘: 水道水の安全性評価と検査の最前線. 静岡県立大学【第6回】環境科学専攻月例セミナー (2020.12.9 オンライン, 参加者約50名)にて講演.
- 17) 小林憲弘, 土屋裕子: 水道水中農薬のGC/MSスクリーニング分析法のバリデーション試験. 統計数理研究所共同研究「令和2年度 情報科学による環境化学分野の問題解決と新展開に関する研究集会」(2021.2.15 オンライン, 参加者約20名)にて講演.
- 18) 小林憲弘: 迅速分析に関する取り組み. 令和3年度環境研究総合推進費S17セミナー「化学物質事故等に備えた化学物質分析データベースに関するセミナー」(2021.9.2 オンライン, 参加者約100名)にて講演.
- 19) 小林憲弘: 水質事故時の迅速分析手法の開発と連携体制の構築. 災害・事故に伴う化学物質リスクへの対処をどうするか? 環境研究総合推進費 戦略的研究開発課題S-17「災害・事故に起因する化学物質リスクの評価・管理手法の体系的構築に関する研究」予定成果講演会 (2023.2.28 東京都港区, 参加者約100名)にて講演.

### 【サブテーマ3】

- 20) 恒見清孝. 平成30年度化学物質の安全管理に関するシンポジウム. (主催: 内閣府, 2018年11月20日, 東京大学生産技術研究所コンベンションホール, 参加者約200名)にて講演.
- 21) 恒見清孝. 第26回毒物劇物安全管理研究会 (主催: 山口県, 2020年1月31日, 山口県周南総合庁舎「さくらホール」, 参加者約200名)にて講演.
- 22) 恒見清孝. S17公開講演会 (主催: 国立研究開発法人国立環境研究所, 2020年2月21日, TKP東京駅日本橋カンファレンスセンター, 参加者約200名)にて講演.
- 23) 小野恭子, 石川百合子, 恒見清孝. 令和2年度産総研安全科学研究部門部門講演会. (主催: 国立研究開発法人産業技術総合研究所, 2021年2月11日, オンライン, 参加者約100名)にてポスター発表.
- 24) 恒見清孝. 令和4年度産総研安全科学研究部門部門講演会. (主催: 国立研究開発法人産業技術総合研究所, 2023年2月7日, 産業技術総合研究所臨海副都心センター, 参加者約100名)にて講演.

### 【サブテーマ4】

- 25) 行政担当者等を対象とした試作デモ・ヒアリング (2021年2月12日実施, オンライン)
- 26) S-17予定成果講演会での講演および演習 (2023年2月28日実施)

## (4) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 浅見真理. 「水道水質を取り巻く課題と求められる対策」(特集 水質管理) 日本水道新聞. 2020年5月25日. 5-6頁.
- 2) 浅見真理. 原点に立ち返る水質管理. 日本水道新聞. 2021.10.22
- 3) 浅見真理. 専用水道の安全管理と水道事業者の留意点. 課題を追うチェンジ上下水道. 水道産業新聞. 2022.2.21

## (5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

## (6) その他の成果発表

特に記載すべき事項はない。



#### IV. 英文Abstract

##### Development of detecting methods and predicting the impact of disasters and accidents

Principal Investigator: Mari ASAMI

Institution: Department of Environmental Health  
National Institute of Public Health  
2-3-6 Minami, Wako, Saitama 371-0197, Japan  
Tel: +81-48-458-6304  
E-mail: asami.m.aa@niph.go.jp

Cooperated by: Kyoto University Graduate School, Shibaura Institute of Technology,  
National Institute of Health Sciences, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tokyo  
Medical and Dental University, Nagoya University Graduate School  
<Research Partner Institutions>  
Osaka City Waterworks Bureau, Nagoya City University

[Abstract]

**Key Words:** Water quality incidents, anomaly detection, prediction of impact, disasters/accidents, rapid monitoring methods, diffusion prediction, integrated platform

Water pollution has an extremely high impact on the lives of citizens. In Japan, many water supply systems use surface water or dams as their source of water and are exposed to the risk of water quality fluctuations on a daily basis.

In more than half of the water quality accidents, the cause is unknown, and in many cases, while the source or substance of the discharge is unknown, we are forced to deal with the situation due to floating oil, floating fish, or strange odors. It is necessary to detect abnormalities as soon as possible and identify the causative substance.

We analyzed the monitoring data and developed an abnormality detection method. An abnormality detection method based on accurate mass spectrometry was applied to actual raw tap water, and an abnormality detection method combining pretreatment and substance identification was developed.

We analyzed the results of validation tests of the screening analysis method by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) at multiple institutions, and clarified the qualitative and quantitative errors when the same method was applied by multiple institutions. We also conducted basic studies on screening analysis conditions by liquid chromatography-mass spectrometry (LC/MS) and purge trap (PT)-GC/MS, and constructed a database for pesticides and volatile organic compounds (VOCs).

In order to develop a method for predicting atmospheric and riverine dispersion in the event of a disaster or accident, emission scenarios for chemical substances in the atmosphere and water were developed. Advection-diffusion simulations were conducted for toluene and other chemicals in the atmosphere, and a table was created to show the range of exceedance of toxicity values. For water bodies, the model for torrential rainfall was used to improve the accuracy of suspended solids concentration estimation, and the same table was developed for LAS as for the atmosphere.

We provided a program for an integrated platform for rapid prediction methods, and studied the implementation of a basic geographic information system, a tool for estimating the concentration of chemical substances, a tool for retrieving health effects information, and a tool for estimating the amount of exposure. Especially focusing on atmospheric dispersion and river discharge, we improved and expanded the tools and data, and integrated them into the information infrastructure based on the study of integration with surrounding information.