

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）

水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究
令和4年度分担研究報告書
-消毒副生成物分科会-

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	越後信哉	京都大学大学院地球環境学堂
	伊藤禎彦	京都大学大学院工学研究科
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
研究協力者	田子大幹	茨城県企業局
	渡邊みどり	北千葉広域水道企業団
	広木孝行	東京都水道局
	新井和也	川崎市上下水道局
	岸本由紀子	神奈川県企業庁
	岩谷健斗	京都市上下水道局
	今中壮一	大阪市水道局
	杉野 学	大阪広域水道企業団
	片木孝徳	阪神水道企業団
	山中俊弥	奈良県水道局
	平良和代	沖縄県企業局
	小牧裕佳子	静岡県立大学

研究要旨

ハロアセトアミドの制御について、経年炭では、一部は物理吸着により高効率で除去されたものの、一部の除去性は低下し、低水温ほど低下することを示した。ハロベンゾキノン類の毒性評価について4-アミノ-3,5-ジクロロフェノールの毒性はこれまで評価を行った関連物質より低いことを明らかにした。未規制副生成物の全国調査により、臭素化副生成物は広く存在していること、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸は目標値案の50%を超過している地点があることを示した。また、ジハロ酢酸を除き、トリハロメタン濃度と消毒副生成物グループの濃度には関連性が認められた。さらに、臭素化消毒副生成物濃度は、同じグループの塩素化消毒副生成物濃度とトリハロメタン濃度から予測可能であった。また、未規制ハロ酢酸（臭素化ハロ酢酸）濃度と総トリハロメタン（TTHM）等基準項目の浄水場ごとの関係性について、多くの浄水場で臭素化ハロ酢酸について TTHM や個別の臭素化トリハロメタンと緩い関係性が認められた。一方で、臭素化ハロ酢酸のマーカーとして TTHM と臭素化トリハロメタンを比較すると大きな差は認められなかった。消毒副生成物の制御に関連して、粒状活性炭の更新周期の目安を推定したところ、ヨウ素吸着性能として 400～500mg/g-GAC 必要になることがわかった。また、GAC における微小生物対策（塩素水洗浄、洗浄周期の短縮）は GAC による TTHM 生成能及び一部のハロ酢酸生成能の処理性を悪化させたが、水質基準値等と比較して問題となる程度ではないことが分かった。海水淡水化で浄水処理を行っている浄水場で、臭素酸濃度が上昇する事例について、酸化銅が生成に関係する可能性を示した。ハロ酢酸等のモニタリング・管理について、前塩素処理では、塩素と凝集剤を入れるタイミングの間隔が短いほどハロ酢酸の生成率が低いこと、その影響はジハロ酢酸よりもトリハロ酢酸への方が大きいことを指摘した。さらに、ジクロロ酢酸と同様に一部の臭素化ハロ酢酸が、配水システム内で減少すること、浄水中のクロロホルム濃度は給水末端のハロ酢酸の管理指標として有効であることを示した。

A. 研究目的

水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ハロアセトアミド類（HAcAms）、ハロベンゾキノン類（HBQs）、臭素化ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、ハロアルデヒド、臭素酸を対象に、生成実態・特性、管理・低減策について調査を行った。あわせて、消毒副生成物に関する全国

調査を行い、物質間の関係性について検討した。さらに、現行の基準項目であるトリハロメタン類が臭素化ハロ酢酸のマーカーとして利用できるか検討を行った。

以下に研究課題ごとの具体的な研究の目的・概要を示す。

1. 新規消毒副生成物に関する調査

1.1 ハロアセトアミド類に関する調査（阪神水道企業団）

未規制消毒副生成物であるハロアセトアミドについて、活性炭における処理性評価を行った。

1.2 ハロベンゾキノン類毒性評価（静岡県立大学）

新たに 4-アミノ-3,5-ジクロロフェノール (DCAP) が中間体となる生成経路が明らかとなってきた。そこで、DCAP の細胞毒性評価を行った。

1.3 多種消毒副生成物の全国調査と関連性評価

対象消毒副生成物をトリハロメタン (THM)、ハロ酢酸 (MHAA, DHAA, THAA)、ハロアセトニトリル (DHAN)、ハロアルデヒド (THAL) の 20 種とし、全国の 21 浄水場における実態調査と副生成物間の関連性を調査した (表 1)。

1.4 国内の水道事業者のデータにおける基準項目と未規制消毒副生成物の関係性の調査:臭素化ハロ酢酸のマーカーに関する検討（京都大学）

これまで種々の未規制消毒副生成物について、総トリハロメタン (TTHM) やクロロホルム (CF または TCM) がマーカーとなりえないか検討をし、比例関係のような厳密な関連性に加えて、基準項目に対して一定の比率以下、あるいは基準項目が低い場合は未規制物質も低い等の関係性も、マーカーとして許容すると TTHM や CF が多くのケースでマーカーとなることを示してきた。本年度は、臭素化トリハロメタンが、臭素化ハロ酢酸のより良いマーカーになるか、国内事業者から収集したデータに基づいて検討した。

2. 消毒副生成物の制御に関する調査

2.1 水処理性能から推定される粒状化活性炭の更新基準（大阪市水道局）

GAC 性状や水処理性能は納入時期により異なることから、使用年数や通水倍率に基づく一律的な更新基準を設定することは適切でないと考えられたため、高度浄水処理システムにおける水処理性の評価に加え、ヨウ素吸着性能と水処理性能の関係から GAC 更新目安の検討を行った。

2.2 GAC における微小生物対策が消毒副生成物の浄水処理に与える影響（大阪広域水道企業団）

大阪広域水道企業団では、従来から GAC における微小生物対策として塩素水による洗浄や、洗浄周期の短縮等を実施している。これらの対策は微小生物の抑制には有効であるが、浄水処理性への影響については必ずしも明らかではない。そこで、室内水処理実験装置を用いて GAC の洗浄条件が GAC 処理性に与える影響を調査し

た。

2.3 山間部浄水場における消毒副生成物の対策事例（京都市）

京都市の山間部には小規模な浄水場が多数あり、表流水・伏流水を水源とする浄水場では、主に膜処理を浄水処理に採用している。しかし、一部の浄水場において、ハロ酢酸等の消毒副生成物が夏期に比較的高く検出される傾向が続いていることから、当該浄水場における消毒副生成物生成能低減のための新たな浄水フローについて検討を行った。

3. 基準項目等のモニタリングおよび生成特性に関する調査

3.1 浄水場の処理過程における臭素化ハロ酢酸の生成状況（北千葉広域水道企業団）

原水中の臭化物イオン濃度が高く、臭素化トリハロメタン濃度が高い浄水場を対象に、処理過程における臭素化ハロ酢酸の生成状況に関する調査を行った。

3.2 送水管内における臭素酸濃度上昇事例について（沖縄県企業局）

沖縄県企業局は県内離島の水道広域化に取り組んでいる。その一つである粟国浄水場は表流水がほとんど無いため、海水淡水化による浄水処理を行っている。

平成 29 年 12 月、粟国村の給水末端において臭素酸が基準値 (0.010 mg/L) を超過したことを契機に原因調査を行ったところ、浄水場出口から調整池の間で臭素酸濃度が上昇している事が確認された。当時は劣化していた RO 膜の交換や次亜塩素酸ナトリウムを低食塩次亜へ入れ替える等の対応を行い、その後の粟国村の定期検査や企業局の給水開始前検査で基準値以下となったことを確認できたため、それらが原因だったと考えていた。しかし、再び粟国村供給地点（調整池出口）や給水末端で基準値の超過が散見されたため、さらに調査を行った。

3.3 水道におけるハロ酢酸類の生成実態調査と対応策に関する研究（神奈川県企業庁 水道水質センター）

ハロ酢酸類の高濃度生成原因の一つとして台風等豪雨があげられ、原水の高濁度時には前駆物質濃度も高濃度になると考えられるため、台風等豪雨時のハロ酢酸類の前駆物質やハロ酢酸類の挙動について実態把握を行い、制御方法を検討した。特に、塩素注入の条件（タイミング、注入の有無）が凝集沈澱における消毒副生成物前駆物質の除去に影響を与えるか評価を行うため、神奈川県営水道の寒川浄水場の平常時の原

水を用いてジャーテストを行った。

3.4 奈良県水道局における消毒副生成物の水質管理 (奈良県水道局)

奈良県ではCF、ジクロロ酢酸(DCAA)及びトリクロロ酢酸(TCAA)が水質基準値の70%値を超過することのないよう、送水における消毒副生成物増加量を予測し、水質管理を行うものである。通常時は、上記3物質における濃度の相関が高いことから、これらの予測値をCFとして換算し、得られた換算値の中で最も厳しい値であるDCAAのCF換算値(0.011 mg/L)を浄水CF濃度の管理目標値として制御することで、消毒副生成物を一括管理している。ただし、室生ダム湖内でプランクトン(ラフィド藻)が増殖し、かつTCAAとDCAAの生成能比(=TCAAFP/DCAAFP以下、生成能比)が3を超過した時は、浄水TCAAについて、新たに管理目標値(0.006mg/L)を設定している。この管理方法の運用状況について取りまとめた。

B. 研究方法

1. 新規消毒副生成物に関する調査

1.1 ハロアセトアミド類に関する調査

ハロアセトアミド(HAcAms)のうち、クロロアセトアミド(CAcAm)、ブロモアセトアミド(BAcAm)、ジクロロアセトアミド(DCAcAm)、ブロモクロロアセトアミド(BCAcAm)、ジブロモアセトアミド(DBAcAm)、トリクロロアセトアミド(TCAcAm)を対象とした。特に、活性炭(新炭及び経年炭)を用いて、水温の影響や、活性炭の生物処理性の有無の影響について処理性の調査を行った。分析にはGC/MSを用いた。より具体的には、全量交換から1ヶ月で、物理吸着性は高いが生物処理性をまだ有していないと想定される活性炭(以下、新炭)、全量交換から3年経過し、物理吸着性が低下した一方で生物処理性があると想定される活性炭(以下、経年炭①)、全量交換から4年経過後、以後毎年20%量を交換補充(計5又は6回)して9~10年経過し、物理吸着性を一定程度維持しつつ生物処理性もあると考えられる活性炭(以下、経年炭②)の3種類を用いた。また、採取時期により生物処理性が異なると考えられたため、夏季(令和4年7月、尼崎浄水場)及び冬季(令和5年1月、猪名川浄水場)に各々採取した。処理性試験はバッチ試験とした。

1.2 ハロベンゾキノン類細胞毒性評価

細胞毒性評価はPlewaらの方法(2009)を参考にした。Chinese hamster ovary (CHO) 細胞 K-1 株は10%のウシ胎児血清(Biosera)および1%ペニシリン・ストレプトマイシン溶液を含むHam's F12 培地(Wako)にて5% CO₂、37°Cの環境で維持した。実験作用時には細胞懸濁液をカウントし、3,000

cells/100 µL/ウェルとなるように96 ウェルプレート(Corning #353072)に添加した。DCAPをジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解し、250 mMストックを作製した。培養培地にて希釈し、100 µLずつ96 ウェルプレートに添加した。96 ウェルプレートには細胞液のみのコントロールウェル、培地のみのブランクウェル、希釈系列を配置した。試験物質の揮発とウェル間のクロスコンタミネーションを防ぐため、AlumaSeal® 96 フィルム(Merck #Z721549)でウェルをカバーした後、ロッカー式シェーカーで96 ウェルプレートを振とうし、細胞培養液と試験物質希釈液の混合及び細胞播種が均一となるようにした。96 ウェルプレートを5% CO₂、37°Cの環境で72時間インキュベートした。

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

1.3 多種消毒副生成物の全国調査と関連性評価

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

1.4 国内の水道事業者のデータにおける基準項目と未規制消毒副生成物の関係性の調査:臭素化ハロ酢酸のマーカに関する検討

今回の調査では、2021年度に国内の11の事業者から提供を受けたデータの一部を用いた。これらの事業者に、過去(原則2004~2021年)に測定した浄水または給水栓水中の未規制副生成物および関連基準項目の濃度についてデータの提供を依頼した。このうち、同一地点について、臭素化ハロ酢酸(ブロモ酢酸(MBAA)、ジブロモ酢酸(DBAA)、トリブロモ酢酸(TBAA)、ブロモクロロ酢酸(BCAA)、ブロモジクロロ酢酸(BDCAA)、ジブロモクロロ酢酸(DBCAA))に関する測定が一定数(9回以上)ありかつ同じ検水

についてトリハロメタン (TTHM, CF, ブロモジクロロメタン(BDCM), ジブロモクロロメタン (DBCM), ブロモホルム(BF)) の測定値がある 7 事業体のデータを今回の解析に用いた。複数の浄水場、採水地点について情報が得られた場合もあったが、原則各事業体から一つの浄水場を抽出し解析に用いた。対象とした浄水場の基本情報を表 5 に示す。

解析は、基本的には収集したデータからトリハロメタン (TTHM, CF, BDCM, DBCM, BF) と臭素化ハロ酢酸の濃度を比較する散布図をもとに行った。その際、定量下限値未満のデータは定量下限値の半分の値として扱った。なお、事業体によっては一部の臭素化ハロ酢酸は全て定量下限未満であった。この場合には、解析の対象外とした。多くの THAA, 特にトリブromo酢酸はほとんどの浄水場で検出されなかった。また、モノブromo酢酸の検出率も低かった。このため、解析対象とした物質が各浄水場で異なることに注意されたい。

判断基準としては、以下の 3 つの判断基準のうちどれか 1 つを満たせば、基準項目と臭素化ハロ酢酸の間に関係があるとして解析を進めた。基準 1 は一定程度の相関があること(無相関検定で有意差がある)、基準 2 は目視によりある直線の下側に分布するとみなせる場合、基準 3 は対象未規制物質最大値であるときに基準項目も最大値かつその対象未規制物質の最大値が基準項目濃度の低い領域ではすべてそれ未満であること、である。

2. 消毒副生成物の制御に関する調査

2.1 水処理性能から推定される粒状活性炭の更新基準

柴島浄水場 3 系における浄水処理フローの各工程より試料を採水し、一般有機物指標及び消毒副生成物指標の測定を行った。本調査では、GAC 吸着池の水処理性に基づき GAC 更新の目安を検討することが目的であるため、5~6 年周期で各系統(柴島下系、柴島上系、庭窪系、豊野系)の GAC を一斉に更新する一括更新を行っていた平成 12 年から平成 19 年に得られた水質データを採用した。

測定指標は、一般有機物指標として過マンガン酸カリウム消費量、消毒副生成物指標として紫外線吸光度(E260)、蛍光強度(Ex330 nm/Em430 nm)、総トリハロメタン生成能、総ハロ酢酸(9 種)生成能、ホルムアルデヒド生成能、抱水クロラール(CH)生成能、アセトニトリル生成能、TOX 生成能を対象とした。

採水時における GAC 吸着池のヨウ素吸着性能の値は、通水倍率とヨウ素吸着性能の関係から推定した。また、GAC 吸着池への流入水及び流出水の水質を測定することで除去率を計算し、

ヨウ素吸着性能との関係を整理した。なお、水温による水処理性能の違いを平準化させ概括的な傾向を把握するために、採水年度毎の平均値を用いて評価を行った。

2.2 GAC における微小生物対策が消毒副生成物の浄水処理に与える影響

調査は、高水温期と低水温期の 2 回、室内水処理実験装置(I 系, II 系)を用いて実施した。溶存オゾン濃度はオゾン出口で 0.2 mg/L とし、GAC は通水開始から約 2 年程度経過したものをを用いた。GAC の洗浄条件は、調査期間以外は I 系, II 系ともに無塩素のろ過水で 3 日に 1 回、15 分間の洗浄を実施した。なお、ろ過水で GAC を洗浄している点、さらに洗浄は水洗浄のみであり、空気+水洗浄の工程がない点が実施の洗浄条件と異なる。

高水温期と低水温期で、下記のとおり生物対策を実施しない I 系(対照系)と生物対策を実施する II 系(実験系)で GAC の洗浄条件を変更し、生物対策の浄水の処理性に与える影響を評価した。

2.3 山間部浄水場における消毒副生成物の対策事例

京都市の A 浄水場と B 浄水場は、同一の水系から原水を取水し、ともに MF 膜ろ過が主な浄水処理であるものの、膜ろ過の前段で A 浄水場は塩素のみを注入し、B 浄水場は塩素とポリ塩化アルミニウム(PAC)を注入して処理を行っている。その給水水質を比較した結果、PAC を注入している B 浄水場の給水の方が消毒副生成物の濃度が低い傾向にあった。また、A 浄水場において、膜処理の前段に PAC 注入のフローを追加することを主な検討対象として調査を行った。加えて、溶存有機物質除去に効果的と考えられる、粉末活性炭による処理についても調査を行った。具体的には、A 浄水場の原水 3L を試料とし、高塩基度 PAC 又は粉末活性炭(高機能 wet 炭(乾燥減量 50%))を各条件で注入・攪拌するジャーテストを行い、直後に孔径 1 μm のガラスフィルターでろ過したものを検体とした。測定項目は色度、紫外吸光度(UV260)とし、更に一部の検体については、その検体を「トリハロメタン生成能に係る水質の検査の方法について(厚生省生活衛生局水道環境部長通知)」と同様の方法で塩素処理を行った上で、トリハロメタン(CF, BDCM, DBCM, BF(または TBM))及びハロ酢酸(クロロ酢酸(MCAA), DCAA, TCAA, BCAA, BDCAA)の測定を行った。

3. 基準項目等のモニタリングおよび生成特性に関する調査

3.1 浄水場の処理過程における臭素化ハロ酢酸の

生成状況（北千葉広域水道企業団）

対象とした浄水場は、地下水を水源とした給水能力 26,600 m³/日の浄水場である。深井戸（計 11 本、深さ 170~350 m）より取水し、浄水処理後、企業団受水と混合し市内へ配水している。調査地点は、①集合井、②沈澱池、③ろ過水、④配水池の 4 地点である。調査は、夏季（令和 4 年 7~9 月、計 5 回）と冬季（令和 5 年 1~2 月、計 3 回）に行った。

調査項目は、水温、残留塩素、pH、臭化物イオン、トリハロメタン（4 項目）、ハロ酢酸（9 項目）、TOC、紫外線吸光度（E260）、蛍光強度、消毒副生成物生成能を対象とした。

3.2 送水管内における臭素酸濃度上昇事例について

まず、実態調査を行った。以前から浄水場出口では臭素酸は不検出~0.001 mg/L と低く、調整池流入以降で高く検出されていたため、送水管内部で臭素酸がどのように濃度変化するのか、浄水場出口を起点として水塊を追って採水し、経時変化を調査した。

次に、金属酸化物が触媒として作用する可能性があることから、実施設で水を 24 時間滞留させて金属部分と接触時間を設けた調査を行った。採水箇所は RO 膜出口、送水ポンプ、浄水場出口及び平成 15 年度に布設した送水管とした。また、室内実験でも確認を行った。

さらに、栗国調整池流入で銅イオンの濃度が高かったことから、酸化物ではなくイオンでも生成するのか、あるいは栗国浄水場で使用している寒水石（ミネラル添加剤）に臭素酸生成に影響を及ぼすような物質が含まれているのか確認するため、北谷浄水場海水淡水化施設の生産水を用いて調査を行った。

残留塩素 1.1 mg/L、pH 8.0 の生産水 2 L に酸化銅及び銅イオンはそれぞれ 0.05 mg/L、寒水石は 200 mg/L の濃度で添加し、遮光した三角フラスコをマグネチックスターラーを用いて室温で連続攪拌した。

3.3 水道におけるハロ酢酸類の生成実態調査と対応策に関する研究

原水を凝集沈澱せずに生成能試験を行った条件①及び凝集沈澱を行った条件②の比較を行った。また、凝集剤注入前に塩素を加えることによる凝集沈澱の効果への影響及び塩素との接触時間の影響を評価するため塩素注入後凝集沈澱を行い、塩素の注入条件を凝集剤注入の 0 分前（同時）（条件③）、1 分前（条件④）、30 分前（条件⑤）、60 分前（条件⑥）で行った。

更に、24 時間の生成能のうち、早い段階で生成する生成能の値を評価するため、条件①②に関しては、生成能試験開始 1 時間後の試験を行っ

た。条件③~⑥に関しては、凝集沈澱の静置後の試験を行った。

また、塩素化体と比較して臭素化体は、凝集沈澱において除去されにくい傾向があり、臭素化ハロ酢酸の生成への影響を評価するため、条件①②③に関して各条件の原水に臭化物イオンを添加（100 µg/L）して行った。

3.4 奈良県水道局における消毒副生成物の水質管理（奈良県水道局）

消毒副生成物の低減対策として、粉末活性炭を接合井で注入し、A.3.4 で述べた管理目標値を超過しないよう、CF、DCAA 及び TCAA の生成能及び浄水中の濃度、さらに原水及び浄水処理過程の紫外線吸光度（260 nm）等を測定し、その注入率を適宜変更している。なお、粉末活性炭は期間注入を実施している。

C. 調査結果および D. 考察

1. 新規消毒副生成物に関する調査

1.1 ハロアセトアミド類に関する調査

HAcAms の活性炭における処理性は、新炭や経年炭の違い、活性炭の生物処理性の有無、水温により結果は異なった。

新炭では水温や活性炭の生物処理性の有無によらず、いずれの成分も物理吸着により 100% 近く除去された。

一方、経年炭では成分ごとに処理性が異なっており、BCAcAm、TCAcAm 及び DBAcAm はいずれも物理吸着で 90% 以上除去された。

しかし、CAcAm、BAcAm 及び DCAcAm は、経年炭①では、BCAcAm、TCAcAm 及び DBAcAm に比べて除去性が低下し、夏季で約 61~98%、冬季で約 72~93% であった。これら各成分について、水温により除去性が異なる傾向であった。また、夏季に採取した活性炭は、生物処理性を有するものの、冬季に採取した活性炭ではわずかに有する傾向であった。

経年炭②では、CAcAm、BAcAm 及び DCAcAm は、同様に BCAcAm、TCAcAm 及び DBAcAm に比べ除去性が低下し、夏季は約 67~100%、冬季は約 77~93% であった。また、水温による除去性が異なる傾向であった。夏季に採取した活性炭は、わずかに生物処理性を有する傾向であったが、冬季に採取した活性炭は有しなかった。

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

なお、各成分の除去性について、TCAcAm、DBAcAm、BCAcAm の除去性が高く、DCAcAm、

BAcAm, さらに CAcAm の除去性が低下した理由として、オクタノール/水分配係数(D)の違いが考えられる。pH 7.4 付近では LogD (D:分配係数) が TCACAm > DBACAm > BCACAm > DCACAm > BACAm > CACA であるため、BAcAm や CAcAm は活性炭に移動しにくく除去率が低下したと考えられる。

1.2 ハロベンゾキノロン類毒性評価

DCAP の IC₅₀ の概算値は 162 μM であり、これまでに測定した 2,6-ジクロロキノロン-4-クロロイミド (DCQC), 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノロン (DCBQ), *p*-キノロン-4-クロロイミド (QC) に比べ細胞毒性が低いことが分かった。

1.3 多種消毒副生成物の全国調査と関連性評価

表 2, 3 に、それぞれ目標値案が示された BCAA と BDCAA の調査結果のまとめを示す。4 回の調査で、21 浄水場のうち、BCAA は 20 浄水場で、BDCAA は 21 浄水場で 1 回以上、目標値案の 1/10 以上である 1.0 μg/L 以上の濃度で検出された。また、各調査での検出率 (1.0 μg/L 以上) は、それぞれ 62~95%, 86~100% であった。したがって、BCAA と BDCAA は、表流水を原水とする全国の水道水中に広く存在していることが示された。

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

図 1 に各調査月における各消毒副生成物グループの総濃度の比較を示す。MHAA は、ほとんどの浄水場で検出されなかったため、解析では対象外とした (以降も同様)。いずれの調査月でも THM の濃度が最も高く、DHAN が最も低かった。残りの 3 グループは、THAA, THAL, DHAA の順に高い傾向にあったが、調査月によっては順番が異なっていた。THAA と DHAA は検出されない場合もあったが、これはグループを構成する消毒副生成物の定量下限値が DHAN, THAL より高かったためと考えられた。

図 2 に、各消毒副生成物グループの総濃度の季節変動を示す。DHAA を除く 4 グループは、7 月が最も高く、1 月が最も低かった。10 月と 4 月を比べると、10 月の方が高い傾向にあったが、同程度のグループも認められた。したがって、従来から言われているように、消毒副生成物濃度は水温と関係し、水温が高い場合に濃度も高くなった。一方、DHAA については必ずしもその傾向は認められなかった。各調査月の最大値は 7 月で最も高く、また、75%ile も最も高かったが、一部の浄水場では不検出であり、中央値は 1, 4 月よ

り小さかった。この理由については、今後の課題である。

図 3 に、THM 濃度と他の消毒副生成物グループ濃度の関連性を示す。通常処理と高度処理で分けて解析した。DHAA を除き、THM 濃度と消毒副生成物グループの濃度は関連性が認められ、THM 濃度が高い場合に高いことが示された。一方、DHAA との関連性は認められず。THM 濃度が高い場合でも、DHAA が不検出あるいは濃度が低い浄水場もあった。すなわち、(c) のように、DHAA の傾向が他の消毒副生成物グループと異なっていた。また、高度処理の結果は、通常処理と同様の場合もあったが、通常処理に比べて Y 軸のプロットが低い傾向にあった。特に、THAA で顕著であった。この結果から、高度処理では、THM より他の消毒副生成物グループ (あるいはその前駆物質) の除去性が高いと推測された。図 3 は、モル濃度で示しているが、重量濃度でも類似の傾向であった。

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

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

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

[XXX] : モル濃度 (M)

図 4 に、THM の BIF と他の消毒副生成物グループの BIF の関連性を、図 5 に、各消毒副生成物グループの BIF と原水の臭化物イオンの関連性を示す。(e) と同様に、通常処理と高度処理の浄水場で分けた。いずれの消毒副生成物グループの BIF も THM の BIF と関連性が認められた。THM 濃度との関連性が認められなかった DHAA でも関連していた。高度処理での結果は、通常処理の結果と類似の場合も多かったが、一部の浄水場ではプロットの位置が通常処理から離れていた。臭化物イオンと BIF についても関連性は認められたが、R² は、THM の BIF との関連性より低かった。

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

表 4 に濃度を予測する消毒副生成物と予測に

用いる変数の一覧を示す。ジハロ消毒副生成物である BCAA とブロモクロロアセトニトリル (BCAN) では、それぞれ塩素化消毒副生成物である DCAA, ジクロロアセトニトリル (DCAN) の濃度と THM の BIF を用いた場合の決定係数が最も高かった。一方、トリハロ消毒副生成物である BDCAA とブロモジクロロアセトアルデヒド (BDCAL) では、塩素化消毒副生成物濃度と BDCM/TCM を用いた場合の決定係数が最も高かった。ただし、4 物質で、同一の指標を用いる場合、全体的に見ると BDCM/TCM の方が BIF よりも決定係数は高かった。図 6 に、BDCM/TCM を用いた場合の対象とした消毒副生成物の実測値と予測値の比較を示す。

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

1.4 国内の水道事業者のデータにおける基準項目と未規制消毒副生成物の関係性の調査: 臭素化ハロ酢酸のマーカに関する検討

図 7 に A 浄水場浄水の結果を示す。この解析で対象となっているのは DBAA と BCAA である。左下の散布図群に着目すると、値はばらばらしているものの総トリハロメタン (TTHM) が高い場合の方が、DBAA および BCAA が高い傾向にあることがわかる。実際、相関係数も有意である (図中の右列)。このように DBAA および BCAA とともに TTHM との緩い関係性が認められる一方で、個別の臭素化トリハロメタンに着目しても、相関係数が若干大きくなるものの、傾向は大きくは変わらなかった。

図 8 に、同じ A 浄水場の配水区域で比較的滞留時間が長い地域での測定結果を用いた解析結果を示す。滞留時間は約 2 日である。濃度レンジは DBAA および BCAA とともに高くなるが、得られた傾向は同様で、臭素化トリハロメタンの方が若干相関係数が改善するが、傾向としては大きく変わりはない。これらの結果から、総トリハロメタンと臭素化トリハロメタンは臭素化ハロ酢酸のマーカとしてはほぼ同等であること、またその傾向は滞留時間が異なっても大きく変化しないと考えられた。

B 浄水場は原水臭化物イオン濃度が比較的高く、その結果臭素化トリハロメタンの濃度レンジが高い (特に BDCM は CF の倍程度) 傾向にある。解析対象は、MBAA, DBAA, BCAA, BDCAA である。いずれについても TTHM とは、基準 2, 3 に分類される傾向が得られた (図 9)。また、相関係数については、MBAA と BCAA で有意であった。他の臭素化トリハロメタンとの関係も類似していたが、大きな改善 (例えば相関係数が有意となる状況) は認められなかった。

C 浄水場は原水臭化物イオン濃度が比較的低い浄水場であり、TTHM のうち CF が占める割合が相対的に高い傾向にある。このような場合でも、図 10 に示すように、BCAA と BDCAA について緩い関係性が TTHM について得られていた。また、臭素化トリハロメタンについても同様の傾向であったが、一部相関係数がお大幅に改善する場合もあったが、散布図として極端に関係性が強まることはなかった。

長期間に亘る比較的多数のデータがあるケースである。対象の臭素化ハロ酢酸、DBAA, BCAA, BDCAA, DBCAA が解析対象となったが、DBAA と BCAA については、TTHM と目視でも基準 2 にする関係性があることがわかる (図 11)。また、BDCAA については弱いながらも相関係数が有意であるとの結果を得た。一方、DBCAA については、BDCM や BF と弱い相関があったが、TTHM を含め目視では関係性があると判断することができなかった。

なお、その他の浄水場については、上述で紹介した結果とほぼ同様の傾向が見られた。すなわち、多くの場合 TTHM と臭素化ハロ酢酸は関係性が認められ、臭素化トリハロメタンと臭素化ハロ酢酸の関係とはほぼ同様であった。

2. 消毒副生成物の制御に関する調査

2.1 水処理性能から推定される粒状活性炭の更新基準

各処理過程における原水中の濃度に対する過マンガン酸カリウム消費量の除去率は、凝集沈澱処理で 44.9%、中オゾン-砂ろ過処理で 22.9%、後オゾン-GAC 処理で 7.6% となり、トータルシステムとして約 75% 除去されていた。

また、GAC 吸着池における除去率は、ヨウ素吸着性能が 500 mg/g-GAC 程度までは安定的に 30% 程度を示したが、さらにヨウ素吸着性能が低下すると 10% 程度まで低下し、更新直前までほぼ同じ値を示した。このことから、過マンガン酸カリウム消費物質の安定除去のためには、ヨウ素吸着性能 500 mg/g-GAC 程度が必要になることが推測された。

各処理過程での UV260 除去率は、凝集沈澱処理で 35.2%、中オゾン-砂ろ過処理で 36.5%、後オゾン-GAC 処理で 11.2% となり、トータルシステムとして約 83% 除去されていた。GAC 吸着池の除去率は、使用開始直後は 70% 程度と高い値を示していたが、ヨウ素吸着性能の低下とともに減少し、200mg/g-GAC 程度を下回ると負の値となり、流入水よりも流出水の方が高くなることがわかった。

TTHM 生成能の除去率は、凝集沈澱処理で 35.3%、中オゾン-砂ろ過処理で 26.5%、後オゾン-GAC 処理で 7.4% であり、トータルシステムとして約 69% 除去されていた。トリハロメタン

成分毎の除去率は、高い方から CF, BDCM, DBCM の順になっており、BF については除去されなかった。

GAC 吸着池の除去率は、使用開始直後は 40% 程度であったが、ヨウ素吸着性能の低下とともに減少し、流出の方が高くなるヨウ素吸着性能 500 mg/g-GAC 程度が必要であると考えられた。

TTHM 生成能の除去率は、GAC 更新直後は 40% 程度であったが、ヨウ素吸着性能の低下とともに徐々に減少し、GAC 吸着池における除去性能を維持するためにはヨウ素吸着性能 500 mg/g-GAC 程度が必要であると考えられた。

また、トリハロメタン生成能との相関が高い蛍光強度については、通水倍率 80,000 程度を超過すると流出水の方が高くなるが、これに相当するヨウ素吸着性能を計算すると、おおよそ 500 mg/g-GAC 程度となった。

ホルムアルデヒド生成能は、中オゾン処理で増加後、砂ろ過処理で低減し、後オゾン処理により再度増加し、GAC 処理で低減する傾向が認められた。

各処理過程における除去率は、凝集沈殿処理で 28.7%、中オゾン-砂ろ過処理で 30.8% 低下、後オゾン-GAC 処理で 6.6% 低下し、トータルシステムで約 66% 除去された。なお、詳細は記載していないが、凝集沈殿処理水と中オゾン処理水、砂ろ過処理水と後オゾン処理水には高い相関が認められ、共にオゾン処理することで約 2 倍程度生成能が増加していた。

また、ホルムアルデヒド生成能は、後オゾン処理により原水程度まで増加するため、浄水処理トータルの水処理性は GAC 吸着池による除去性能に依存するが、ヨウ素吸着性能の値にかかわらず 50~70% 程度の除去率を示した。この要因として、GAC 層内に生息する微生物がホルムアルデヒド生成能の低減に有効に機能しているものと推測された。

その他の物質について、CH 生成能、アセトニトリル生成能については、ホルムアルデヒド生成能と同様、生物分解作用によりヨウ素吸着性能の値によらず一定の除去率を示したために評価対象外としたが、他の項目については 400~500 mg/g-GAC 程度のヨウ素吸着性能が保持されれば GAC 吸着池において必要な除去性能を維持できることがわかった。

2.2 GAC における微小生物対策が消毒副生成物の浄水処理に与える影響

高水温期では、TTHM 生成能は I 系、II 系とも同程度の低減であったが、生成能の流出比 (C/C_0) では対策の経過とともに生物対策を実施した II 系と実施していない I 系の差が増え、II 系の方が高い傾向を示した。

低水温期では、生物対策を実施した II 系 GAC

の方が若干高い結果となり、流出比 (C/C_0) では、II 系の方が I 系よりも流出比が高い場合が多かった。

低水温期では調査開始から I 系と II 系 GAC の流出比において差が見られた。高水温期と低水温期の調査の間の期間は II 系 GAC は I 系 GAC と同じ洗浄条件で生物対策は実施していないが差が見られたことから高水温期における生物対策の影響が残っている可能性が考えられた。

MCAA 及び TCAA 生成能は、高水温期、低水温期ともに生物対策を実施した II 系の方が実施していない I 系よりも高い傾向を示した。また、流出比 (C/C_0) においても概ね同様の傾向が観察された。

要検討項目のハロ酢酸 6 成分の生成能は、高水温期では、GAC 処理水まで検出されたのは BCAA 生成能と BDCAA 生成能であり、生物対策を実施した II 系の方が実施していない I 系よりも高い傾向を示した。

低水温期では、GAC 処理水まで検出されたのは DBAA, BCAA と BDCAA 生成能であり、I 系と II 系の差は特に見られなかった。

2.3 山間部浄水場における消毒副生成物の対策事例

まず、粉炭(5, 20 ppm)と PAC(10, 20, 30 ppm)について、消毒副生成物生成能の除去効果を比較し、また、PAC 処理における pH 調整の効果を確認した。その結果、粉炭より PAC の方が、低注入率で大きな除去効果があることが確認できた。また、PAC では、pH を酸性 (6.6) に調整した方が除去率は高くなったが、大きな差は見受けられなかった。以上の結果から、追加する浄水フローは PAC に絞り、pH 調整も行わないこととした。

次に PAC による処理について、最初の検討よりもより更に低注入率(1, 3, 5 ppm)・短時間接触(1 or 5 min, 5 ppm については 5 min のみ)とした場合の効果を確認した。その結果、注入率 1 ppm および 3 ppm では、消毒副生成物生成能の大きな除去効果はないことがわかった。また、注入率 3 ppm と 5 ppm では、色度及び UV260 の減少率に大きな差があったため、注入率 3~5 ppm の間に、除去効果が大きく変化する点があると考えられる。以上の結果から、追加する浄水フローは PAC 注入率 5 ppm 前後に絞り、短時間接触における除去効果を検討することとした。

PAC による処理の条件の最適化として、注入率 5 ppm で短時間接触を行った場合の除去効果を確認することを目的とし、その近辺の条件での除去効果について再度確認した。その結果、注入率 5 ppm、接触時間 1 min で消毒副生成物生成能の高い除去効果があり、注入率を 10 ppm に増加させても除去効果は大きく変わらないことがわかった。また、注入率 5 ppm において、接触時

間を増加させても除去効果は大きく変わらないことがわかった。以上の結果から、追加する浄水フローは PAC 注入率 5 ppm 程度で十分であり、反応槽などを設ける必要がないことがわかった。

3. 基準項目等のモニタリングおよび生成特性に関する調査

3.1 浄水場の処理過程における臭素化ハロ酢酸の生成状況（北千葉広域水道企業団）

まず、原水水質について述べる。期間中 8 回調査を行ったが、原水水質に大きな変動はみられず、原水の EEM では、Ex230 nm/Em430 nm および Ex320 nm/Em420 nm 付近にフルボ酸様のピークが認められた。有機物量を示す TOC と紫外線吸光度 (E260, 50 mm セル使用) は、公益社団法人日本水道協会水質データベース (令和 2 年度) 記載の地下水を水源とする浄水場と比較すると、高い傾向にあることから、原水中の消毒副生成物前駆物質が比較的多く存在すると推察された。

次にトリハロメタンについて述べる。沈澱水、ろ過水、配水の TTHM の平均は、夏では、0.031 mg/L, 0.057 mg/L, 0.028 mg/L, 冬では 0.024 mg/L, 0.046 mg/L, 0.024 mg/L であった。配水におけるトリハロメタン濃度が大きく低下しているのは、企業団受水との混合のためである。

生成量については、DBCM が最も多かったが、水質基準値に対する割合は、BDCM が最も高く、ろ過水で基準値の 7 割弱 (最大) に達していた。

物質間で比較した場合の各トリハロメタンの構成比は CF の比率が最も大きく、沈澱水では全体の約 40%、ろ過水では約 35% を占めていた。DBCM と BF の構成比は、沈澱水では約 24%、約 5%、ろ過水では約 28%、約 7% であった。BDCM は、処理工程による違いはみられず、いずれの処理工程においても約 30% であった。

また、消毒副生成物の生成量は、調査日や処理工程により異なっていたが、トリハロメタンの構成比に大きな違いはみられなかった。ただし、臭素置換数の多いトリハロメタンの構成割合は、ろ過水でわずかに大きくなる傾向にあり、臭素化体の割合を示す BIF (Bromine incorporation factor) は沈澱水では 0.94 であったが、ろ過水では 1.1 であった。

ハロ酢酸については、塩素化ハロ酢酸の生成量は、TCAA が最も多く、沈澱水、ろ過水ともに最大で 0.008 mg/L 検出された。臭素化ハロ酢酸の生成量は、BDCAA が最も多く、沈澱水、ろ過水ともに最大 0.008 mg/L 検出され、目標値 (案) の 8 割に相当する量であった。BCAA は、ろ過水で最大 0.006 mg/L 検出され、目標値 (案) の 6 割に相当する量であった。TBAA は、沈澱処理水ではいずれも検出下限値未満であったが、ろ過水では夏季の調査期間中に 2 回 0.001 mg/L 程度検出された。また、比率で比較すると TCAA の比

率が最も大きく、沈澱水では全体の約 52%、ろ過水では約 46% を占めていた。DBCAA と BDCAA の構成比は、沈澱水では約 16%、約 32%、ろ過水では約 18%、約 33% であった。トリハロメタンと同様に、調査日や処理工程の違いによる構成比に大きな違いはみられなかったが、臭素置換数の多い THAA の構成割合は、ろ過水でわずかに大きくなる傾向にあり BIF は沈澱水では 0.64 であったが、ろ過水では 0.75 であった。

夏季調査期間中の原水水質、塩素注入率、原水水温は、ほぼ一定であったが、沈澱水の消毒副生成物の生成量にバラツキがみられた。対象浄水場の取水量は配水量に応じて変更しているため沈澱水の滞留時間が一定でなく、滞留時間に応じて沈澱池出口の残留塩素濃度が異なることから、これらが消毒副生成物の生成量に影響したと考えられた。

続いて、沈澱池の入替回数 TTHM の関係について検討した。調査期間中の採水は、いずれも 9 時前後であったため、0~9 時における取水量を基に、取水量と沈澱池容量から入替回数を計算した。取水量は、深夜に少なく、早朝に多くなっており、入替回数が多くなるほど、TTHM は低くなる傾向にあった。

さらに、塩素接触時間と消毒副生物生成量の関係を検討した。実験は、対象浄水場原水を用い、塩素処理後 (塩素注入率 18 mg/L)、試料を 20 °C で静置し、1, 4, 8, 24 時間後の残留塩素濃度及び消毒副生成物生成量の経時変化を測定した。なお、当該浄水場の処理条件を勘案し、塩素添加後の pH 調整は実施していない。時間経過とともに残留塩素濃度の低下と消毒副生成物量の増加が確認され、24 時間後の生成量は、4 時間後の生成量に対し、トリハロメタン類 (4 種) で 1.9 倍、ハロ酢酸類 (9 種) で 1.7 倍であった。塩素添加後数時間以内に消毒副生成物の顕著な増加がみられた。これらの結果から、取水量の減少に伴う沈澱池の滞留時間の延長と塩素との接触時間の増加が、消毒副生成物増加の原因になったと推測された。

あわせて、塩素注入量の影響を評価した。実験は、対象浄水場原水を用い、塩素添加 24 時間後の残留塩素濃度が 0.5 mg/L 以下、1.0 mg/L 程度となるように、2 段階の塩素注入率 (17 mg/L, 18 mg/L) で塩素処理を行った。残留塩素濃度を 0.5 mg/L 以下に低減させた場合の 24 時間後の抑制率は、トリハロメタン類 (4 種) で 3.5%、ハロ酢酸類 (9 種) で 15% 程度であり、低減効果は大きくなかった。各物質の抑制率を比較すると、THAA (TBAA を除く) は 20% 前後の抑制率が得られたものの、BF や DBAA は増加する傾向にあった。

消毒副生成物は、塩素と原水中の有機物との

反応により生成されるが、これらの反応は、還元性物質やアンモニアとの反応と比較し、反応速度が遅いことが知られている。また、水中の臭化物イオンは、次亜臭素酸に速やかに酸化され、これが有機物と反応し、有機臭素化合物が生成される。対象浄水場の原水中のアンモニア態窒素濃度は 2.0 mg/L と高いことから、塩素との反応により生じたクロラミンやブロマミンの存在により、反応が複雑になったことで各物質の低減効果に差が生じたと推察された。

3.2 送水管内における臭素酸濃度上昇事例について

まず、実態調査について述べる。浄水場出口、送水管、調整池流入の 3 地点を測定したところ、臭素酸は送水管内部で顕著に増加していることがわかった。また、臭素酸の生成とは対照的に残留塩素の減少がみられたため、残留塩素が臭素酸の生成に何らかの影響を及ぼしているのではないかと考え、浄水場出口の残留塩素を一時的に減少させて同様な調査を行った。なお、調査実施時は事前に検討し、調整池流出側での残留塩素は保持するように行った。その結果、予想されたとおり、残留塩素が無い状態では臭素酸は生成されなかった。この結果を受けて、栗国調整池に仮設の次亜塩素素注入装置を設置し、平成 30 年 5 月に塩素の注入点を浄水場から調整池に変更する暫定運用を行ったところ、調整池流入で臭素酸を不検出とすることができた。

次に、触媒の可能性がある金属類に関する調査を行った。これら金属酸化物に接触する可能性として、場内配管（ステンレス）や老朽送水管が考えられる。確認のため浄水場出口、調整池流入、調整池出口を採水し、水に溶出している金属類の分析を行ったところ、ニッケルは各地点で不検出であったが、銅は調整池流入において高い濃度で検出された。

臭素酸濃度の上昇が見られた φ 100 mm 送水管（約 1 km）は昭和 61 年に布設されたものである。その内部はライニングが剥がれ落ち骨材が見えている状態で、老朽化が著しかった。そのため、更新事業の前倒しを行い、令和 2 年 6 月から新管の運用を開始した。それと同時に、暫定運用していた調整池での塩素注入を浄水場に変更し、本来の運用に戻した。しかし解決には至らず、令和 2 年 8 月から再び臭素酸が検出されるようになった。

送水管一部取り替え後も臭素酸が検出されるため、栗国浄水場内で金属を使用している箇所での生成状況を確認しておく必要があると考え、水を 24 時間滞留させて金属部分と接触時間を設けた調査を行った。採水箇所は RO 膜出口、送水ポンプ、浄水場出口及び平成 15 年度に布設した送水管とした。その結果、RO 膜についてはすべ

てで不検出であった。

また、送水ポンプでは最大で 24 時間滞留させたが不検出であった。浄水場出口は 4 時間経過で 0.002 mg/L 検出されたが、これは送水管から逆流したものと考えられた。送水管では 2 時間経過で 0.003 mg/L の臭素酸が検出され、4 時間後には 0.006 mg/L 検出された。したがって、臭素酸は浄水場内の金属露出部との接触では生成せず、送水管内で生成することが確認できた。

次に、室内実験の結果について述べる。令和 2 年度に沖縄本島の北谷浄水場にある海水淡水化施設の生産水を試料水とした実験では、臭素酸は生成しなかった。令和 4 年度は条件を変え、栗国浄水場の生産水を試料水とし、pH 8.0、残留塩素を 1.0 mg/L に調整した後、紫外線を遮断した状態で旧送水管に満水封入し、室温で静置した。時間を追って測定したところ、臭素酸は経過時間に比例して増加し、24 時間後には 0.003 mg/L の生成が確認できた。また、臭素酸濃度と反比例して、臭化物イオン濃度は減少した。

また、酸化銅、銅イオン、寒水石の影響を評価した。酸化銅では 24～96 時間にかけて臭素酸の生成が見られたが、銅イオンと寒水石では見られなかった。次に、酸化銅に対する臭素酸生成の濃度依存性を確認した。今回は酸化銅の添加量を先の実験の 10～20 倍にしたため、2 時間経過後から臭素酸の生成が確認された。時間の経過につれて臭素酸濃度は増加し、1.0 mg/L 添加は 0.5 mg/L より多く生成され、酸化銅の濃度が高くなるにつれて臭素酸も多く生成されることがわかった。

3.3 水道におけるハロ酢酸類の生成実態調査と対応策に関する研究

塩素と凝集剤を入れるタイミングの間隔が短いほどハロ酢酸の生成率が低かった。また、ジハロ酢酸系よりもトリハロ酢酸系の方が差が大きかった。ジハロ酢酸系は比較的速やかに生成するため、前塩素注入時には概ね生成し、注入するタイミングを変えても変化は大きくないが、THAA は緩やかに生成するため前塩素をどのタイミングで行うかは生成しやすさの制御に影響すると考えられる。臭素化体は 2 臭素化体、3 臭素化体は生成しておらず、1 臭素化体のみであった。

また、1 時間後または静置後と 24 時間後の生成能試験の結果を比較すると、1 時間後までに 24 時間後までの約 3 割のハロ酢酸類が生成していることが分かった。時間とともに生成するハロ酢酸生成能の増加傾向は凝集沈澱処理を行った場合でも原水と同程度だが、その濃度の違いは前駆物質の除去によるものと推測される。

原水に臭化物イオンを添加した場合、臭素化体は 1 臭素化体及び 2 臭素化体が検出された。3

臭素化体は検出されなかった。DCAA と TCAA の生成量は大幅に減少した。臭化物イオン添加の有無で生成の傾向が異なるということが分かった。

3.4.3.4 奈良県水道局における消毒副生成物の水質管理

桜井浄水場浄水、A 市受水地及び B 市給水末端における、各種消毒副生成物濃度の最大値を整理した。CF 濃度においては、A 市受水地では浄水の約 2 倍、B 市給水末端では浄水の 3 倍強の濃度で推移していた。クロロ酢酸濃度において、残留塩素濃度が低い時に起こる場合がある DCAA 濃度の低下が B 市給水末端で、6 月～7 月上旬にかけて起こっている。

TCAA 濃度において、例年であれば、10 月頃から低下傾向であるが、ダムでのラフィド藻の発生により、B 市給水末端において低下がみられない。しかしながら、水温が夏場に比べて低下していることや、送水残留塩素濃度が低下したこと等により、概ね水質基準値の 70%以内に維持することができている。

取水塔表層におけるラフィド藻は 10 月、11 月頃にその年の最大量まで増殖することが多く、今年度も同様の傾向があった。また、取水塔表層でのラフィド藻検出数は例年と比較しても同程度で推移していたが、取水塔の上流に位置する場所において増殖が確認され、原水への影響が懸念されたことから、監視を強化した。

今年度は 10 月 24 日の水源水質調査の際、取水塔表層においてラフィド藻が 230 細胞/ml 観察され、大量発生が認められた。同日に原水においても 32 細胞/ml 観察され、その後 96 細胞/ml まで増加した。原水ラフィド藻の増加に伴い、原水の生成能比が 3 程度まで上昇していることから、給水末端における TCAA 濃度の上昇が懸念されたが、夏場に比べて、送水温度が低下していたことや送水残留塩素濃度が低下したこと、また、凝集強化のために PAC 注入率を上げたことやラフィド藻が水面近傍に集まる傾向にあったことから底層に近い位置から取水したこと等によって、給水末端においての TCAA 濃度は概ね水質基準値の 70%以内に維持することができていた。なお、1 月 4 日の取水塔表層では、ラフィド藻が 5 細胞/ml まで、原水では 1 細胞/ml まで減少したこと収束を迎え、影響は限定的であった。

あわせて、2018 年 4 月から 2023 年 3 月までの約 5 年間の消毒副生成物濃度の定点測定結果を整理した。測定地点の B 市受水地は浄水場から約 40 時間、B 市給水末端は約 168 時間後に到達する。DCAA について、概ね浄水場浄水(S3)<B 市受水地<B 市給水末端の傾向があるが、一部の期間で浄水場浄水や B 市受水地よりも B 市給水末端で減少する傾向がある。TCAA について、浄

水場浄水(S3)<B 市受水地<B 市給水末端の傾向があり、B 市受水地で浄水の 2 倍、B 市給水末端で浄水の 3 倍程度になっていた。BCAA について、浄水場浄水(S3)<B 市受水地であるが、B 市受水地よりも B 市給水末端で濃度が減少する場合もあり、DCAA と似た傾向を示した。BDCAA について、概ね浄水場浄水(S3)<B 市受水地<B 市給水末端の傾向があるが、一部 B 市給水末端で濃度が減少することも確認された。

E. 結論

- 全量交換から交換補充せず 3 年経過した経年炭は、BCAcAm, TCACAm, DBAcAm が 90%以上物理吸着により除去されたものの、CACAm, BAcAm 及び DCACAm の除去性は低下し、低水温ほど低下した。夏季に採取した場合、生物処理性の寄与は冬季に比べ高かった。
- DCAP の IC₅₀ の概算値は 162 μM であり、これまでに測定した 2,6-ジクロロキノン-4-クロロイミド(DCQC), 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン(DCBQ), *p*-キノン-4-クロロイミド(QC)に比べ細胞毒性が低いことが分かった。
- 全国調査により、臭素化副生成物は広く存在していること、BCAA, BDCAA は目標値案の 50%を超過している地点があることが示された。
- DHAA を除き、THM 濃度と消毒副生成物グループの濃度は関連性が認められ、THM 濃度が高い場合に高いことが示された。
- いずれの消毒副生成物グループの BIF も THM の BIF と関連性が認められ、また、原水の臭化物イオン濃度が高い場合に BIF も高い傾向にあった。
- 臭素化消毒副生成物濃度は、同じグループの塩素化消毒副生成物濃度と BDCM/TCM のデータから予測可能であることがわかった。
- 未規制ハロ酢酸(臭素化ハロ酢酸)濃度と TTHM 等基準項目の「緩い関係性」について、国内水道事業者の測定データを用いて解析を行った。その結果、多くの浄水場で臭素化ハロ酢酸について TTHM や個別の臭素化トリハロメタンと関係性が認められた。一方で、臭素化ハロ酢酸のマーカーとして TTHM と臭素化トリハロメタンを比較すると大きな差は認められなかった。
- 近年の浄水処理用 GAC は、性状や水処理性能が納入時期により異なることが確認されたことから、水処理性能を指標にした更新周期の目安を推定したところ、ヨウ素吸着性能として 400~500 mg/g-GAC 必要

- ・ になることがわかった。
- ・ 室内水処理実験装置を用いた調査の結果、GACにおける微小生物対策（塩素水洗浄、洗浄周期の短縮）はGACによる総トリハロメタン生成能及び一部のハロ酢酸生成能の処理性を悪化させたが、水質基準値等と比較して問題となる程度ではないことが分かった。
- ・ 海水淡水化で浄水処理を行っている浄水場で、浄水場出口から調整池の間で臭素酸濃度が上昇する事が確認された。水中の臭素酸は一般的に、オゾン処理による臭化物イオンの酸化、臭素酸が含まれている次亜塩素酸ナトリウムの注入、次亜塩素酸ナトリウムへの紫外線照射による臭化物イオンの酸化で増加することが知られているが、これらはあてはまらず、酸化銅が臭素酸の生成に関与する可能性が示された。
- ・ 前塩素処理について、塩素と凝集剤を入れるタイミングの間隔が短いほどハロ酢酸の生成率が低かった。また、DHAAよりもTHAAの方が差が大きかった。
- ・ DCAAと同様に一部の臭素化ハロ酢酸が、配水システム内で減少することを示した。
- ・ 浄水中のクロロホルム濃度は給水末端のハロ酢酸の管理指標として有効であることを示した。

F. 参考文献

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

G. 健康危機情報
なし

H. 研究発表
1. 論文発表
なし

2. 学会発表
- 1) 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. 全国の浄水場における水道水中の多種の消毒副生成物の実態調査と関連性評価. 令和4年度全国会議（水道研究発表会）講演集, 名古屋, 2022. 10/19-21, 646-647.
 - 2) 岸本由紀子, 小坂浩司, 三浦尚之. 台風等豪雨時におけるハロ酢酸類の生成実態. 令和4年度全国会議（水道研究発表会）講演集, 名古屋, 2022. 10/19-21, 652-654.
 - 3) 越後信哉, 奥村夏子, 多田悠人, 小坂浩司, 伊藤禎彦. 国内の水道事業者のデータにおける基準項目と未規制消毒副生成物の関係性. 令和4年度全国会議（水道研究発表会）講演集, 名古屋, 2022. 10/19-21, 565-567.

表1 調査対象の消毒副生成物と定量下限値

グループ	定量下限値 (µg/L)	対象物質
THM	1	TCM, BDCM, DBCM, TBM
MHAA	1	MCAA, MBAA
DHAA	1	DCAA, BCAA, DBAA
THAA	1	TCAA, BDCAA, DBCAA, TBAA
DHAN	0.2	DCAN, BCAN, DBAN
THAL	0.2	CH, BDCAL, DBCAL, TBAL

表2 BCAAの調査結果

調査年月	試料数	検出試料数	中央値 (µg/L)	最小値 (µg/L)	最大値 (µg/L)
2021年10月	21	15	1.3	<1.0	5.0
2022年1月	21	20	1.8	<1.0	3.5
2022年4月	21	18	2.1	<1.0	3.7
2022年7月	21	13	1.6	<1.0	6.3

表 3 BDCAA の調査結果

調査年月	試料数	検出試料数	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	最小値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)
2021年10月	21	20	2.6	<1.0	5.4
2022年1月	21	21	2.0	1.0	4.2
2022年4月	21	19	2.3	<1.0	4.7
2022年7月	21	18	3.2	<1.0	5.2

表 4 濃度を予測する臭素化消毒副生成物と予測に用いる変数

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

表 5 臭素化ハロ酢酸のマーカに関する検討における対象浄水場基礎情報

浄水場 コード	処理システム の特徴	水源	データ数	その他
A	オゾン/活性炭 あり	河川水	浄水 45 /給水 28	浄水と給水末端で比較
B	急速ろ過	ダム湖 水	10	Br ⁻ が高い傾向
C	急速ろ過	ダム湖 水	9	
D	オゾン/活性炭 あり	河川水	20	
E	急速ろ過	湖水	15	
F	急速ろ過	河川水	129	
G	急速ろ過	湖水	25	

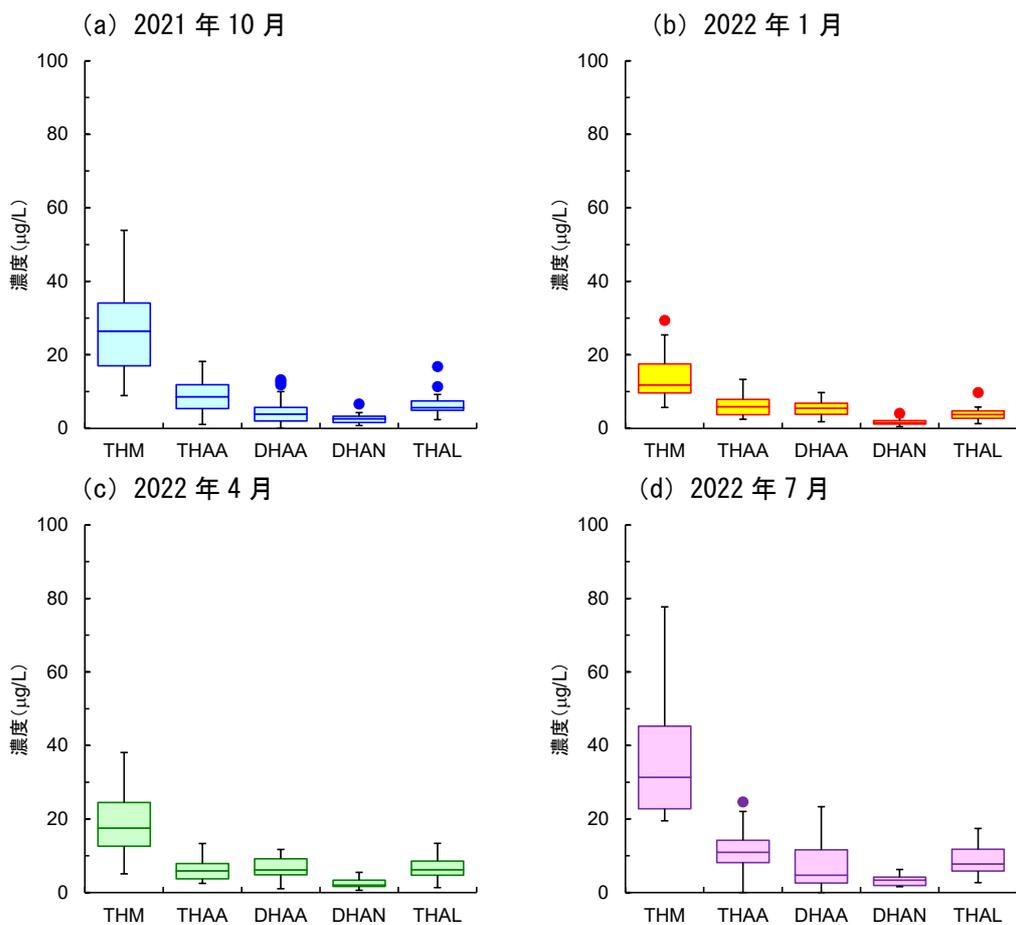


図1 各調査月における各消毒副生成物グループの総濃度の比較 ((a) 2021年10月, (b) 2022年1月, (c) 2022年4月, (d) 2022年7月)

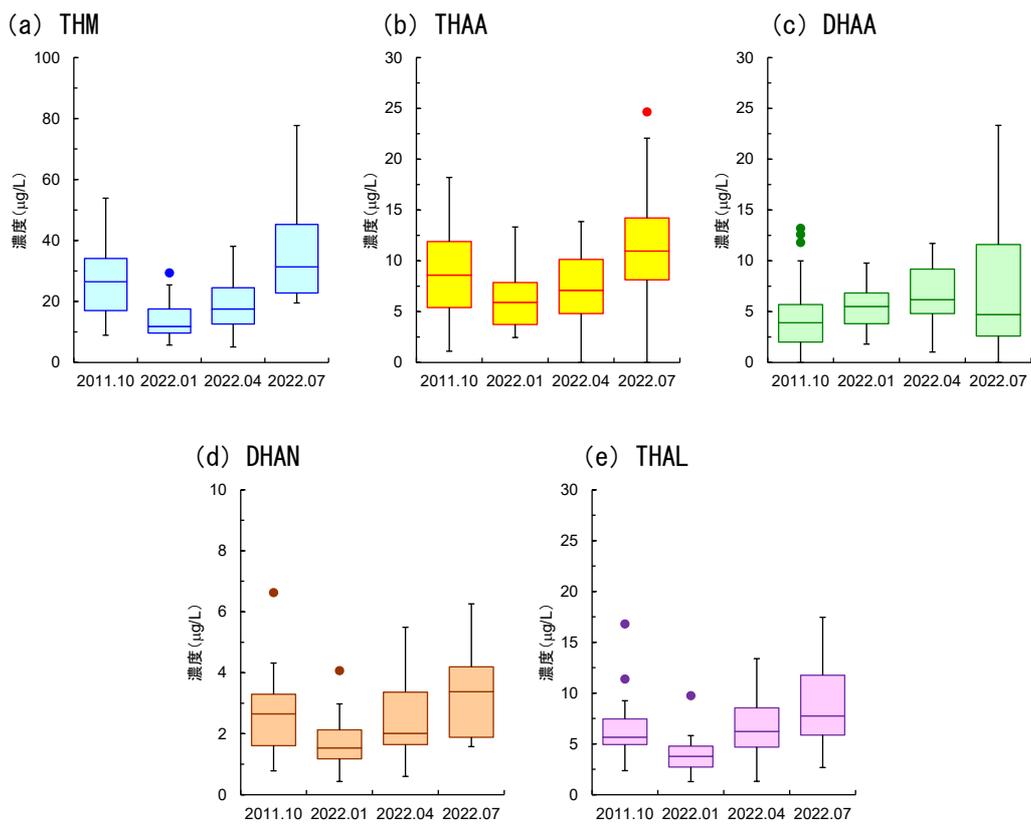


図 2 各消毒副生成物グループの総濃度の季節変動 ((a) THM, (b) THAA, (c) DHAA, (d) DHAN, (e) THAL)

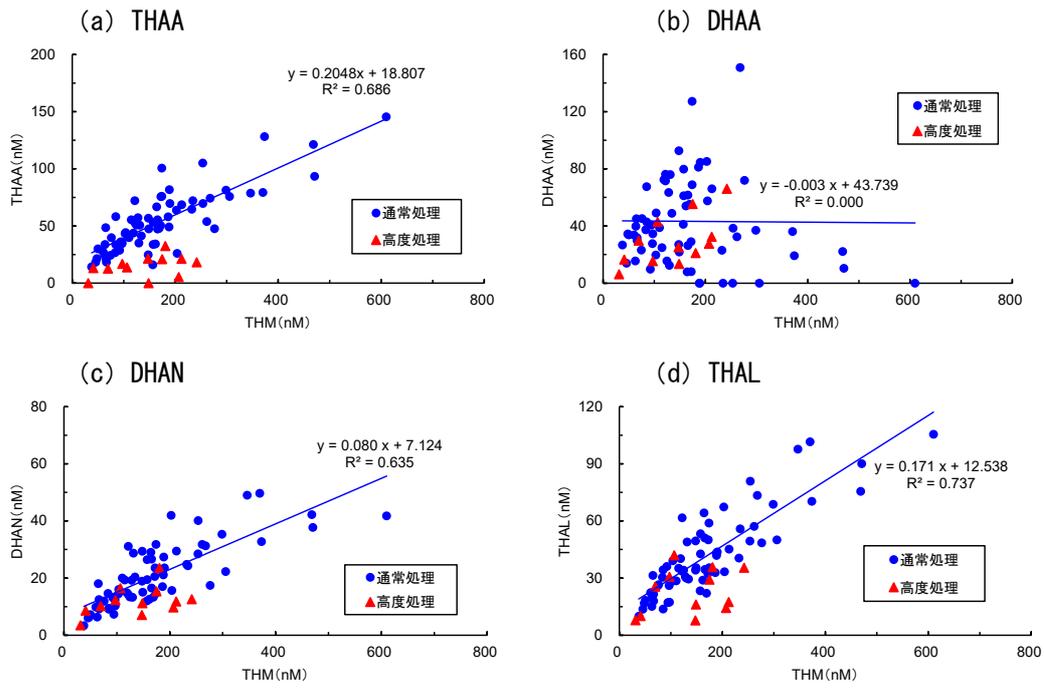


図3 THM 濃度と他の消毒副生成物グループ濃度の関連性 ((a) THAA, (b) DHAA, (c) DHAN (d) THAL)

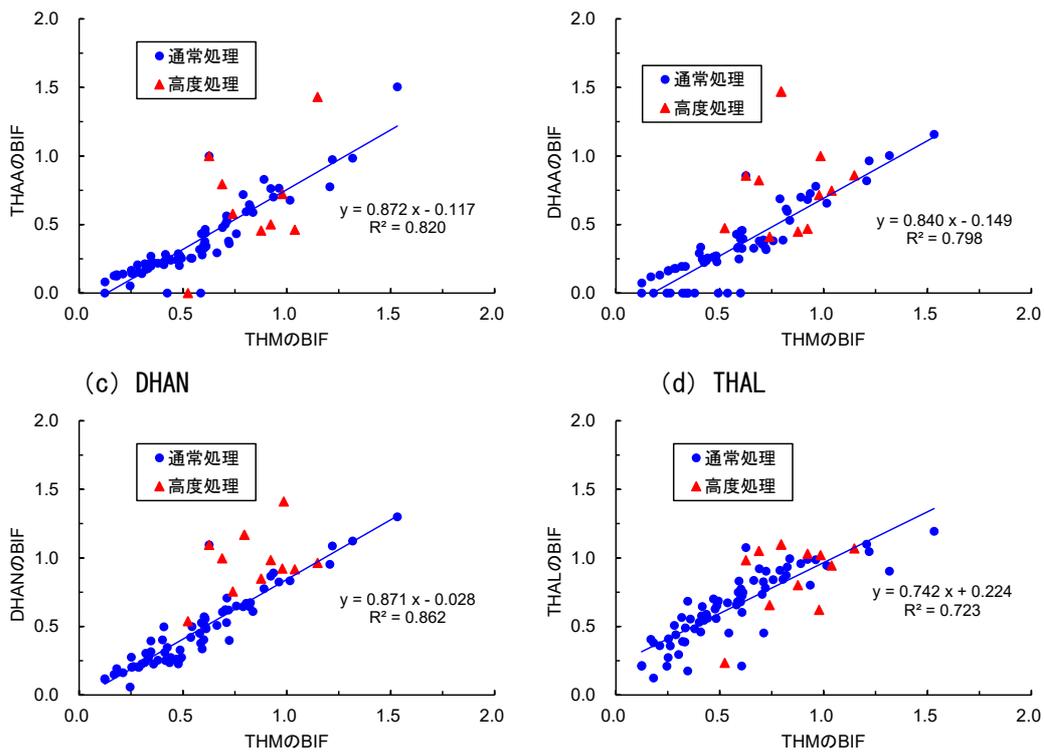


図4 THM の BIF と他の消毒副生成物グループの BIF との関連性 ((a) THAA, (b) DHAA, (c) DHAN, (d) THAL)

(a) THM

(b) THAA

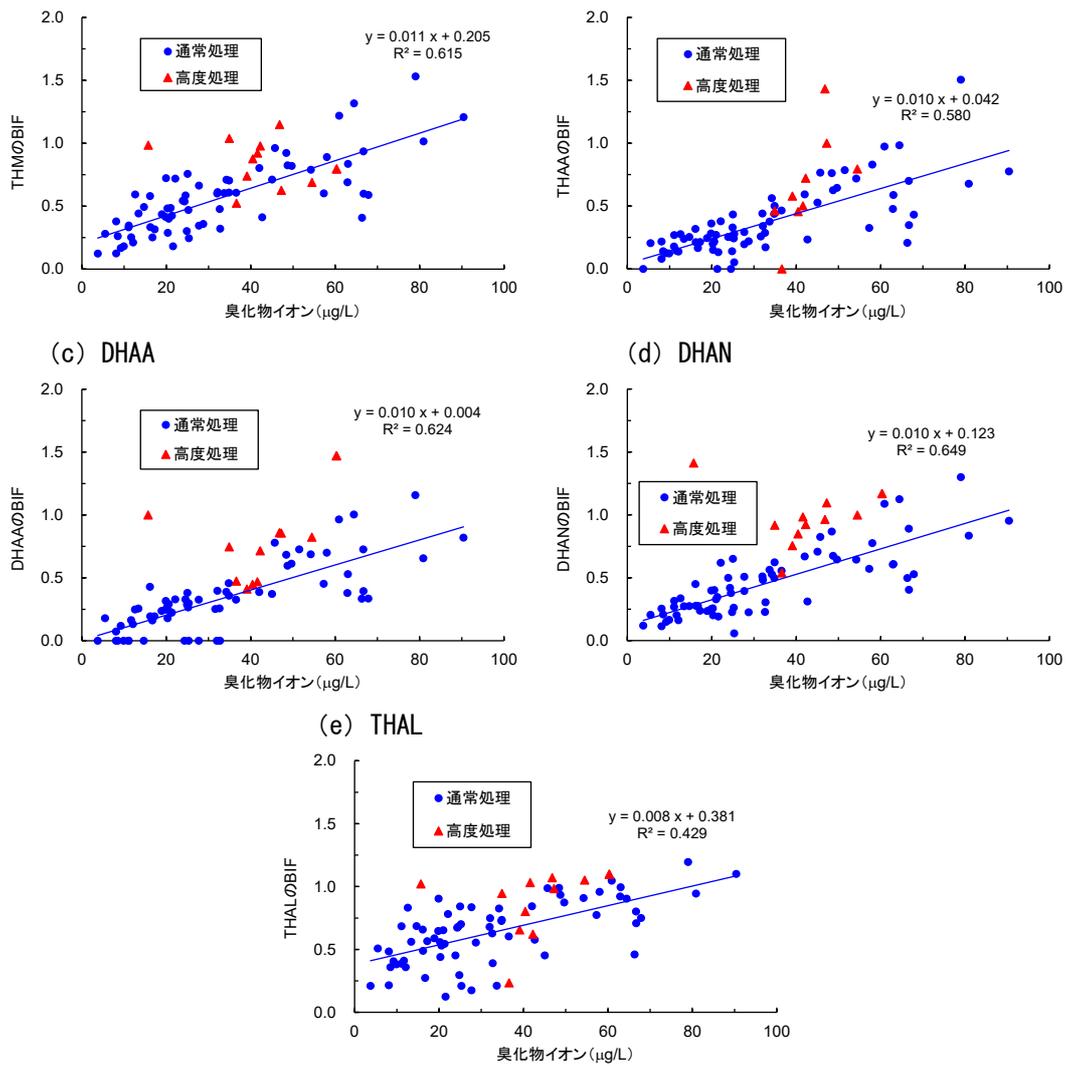


図5 各消毒副生成物グループのBIFと原水の臭化物イオンとの関連性 ((a) THM, (b) THAA, (c) DHAA, (d) DHAN, (e) THAL)

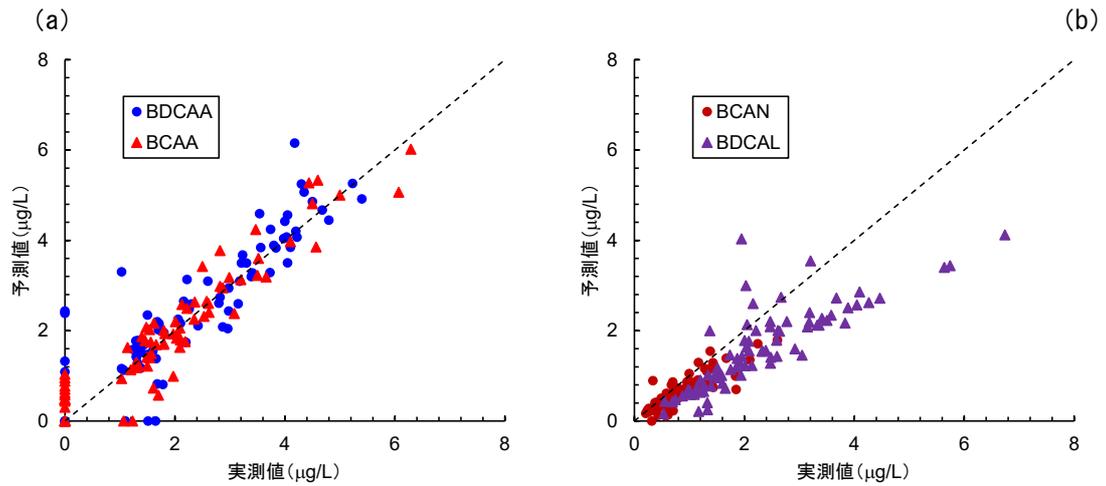


図6 臭素化消毒副生成物濃度の実測値と予測値の比較 ((a) BDCAA と BCAA, (b) BCAN と BDCAL)

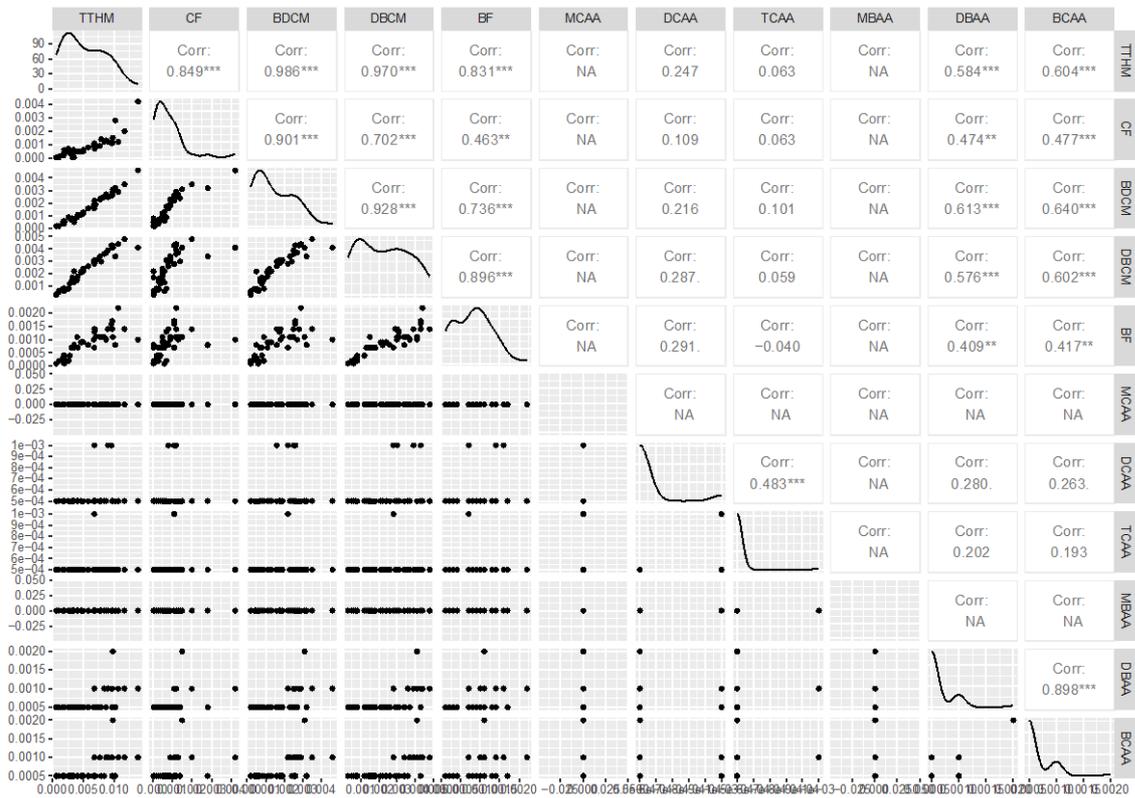


図7 A 浄水場の浄水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

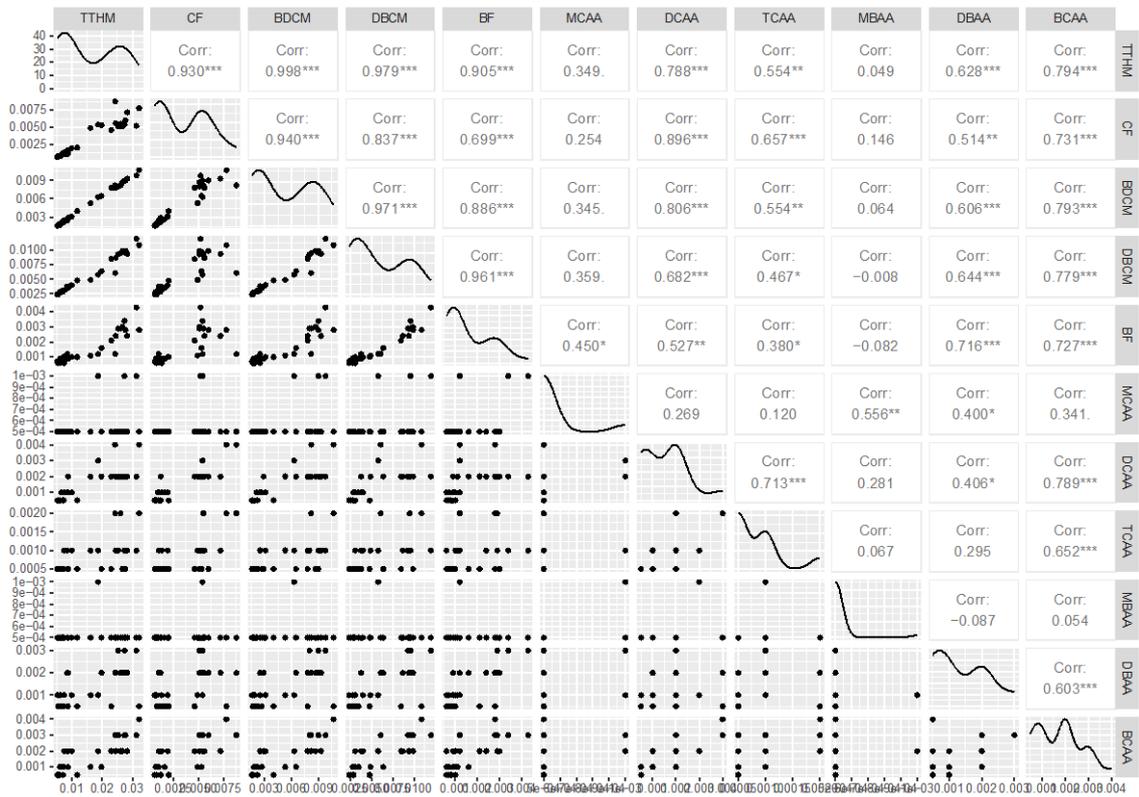


図8 A 浄水場供給される給水栓水（滞留時間約2日）における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

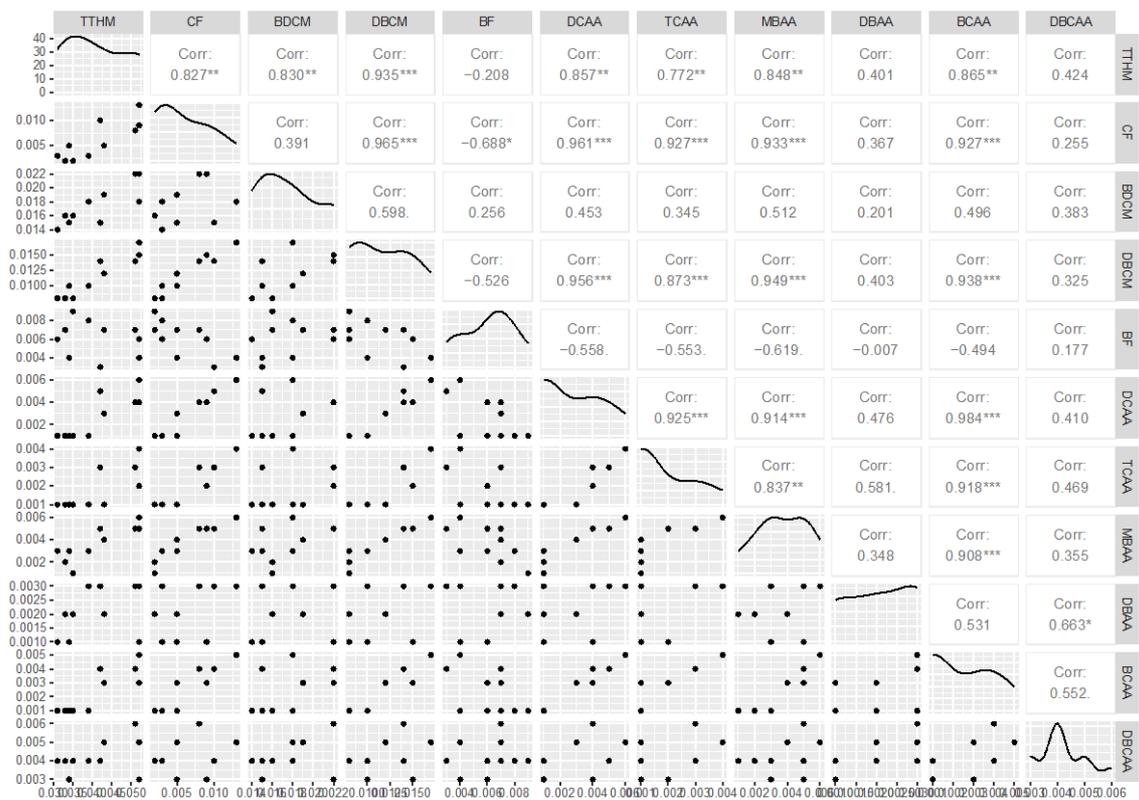


図9 B 浄水場から供給される給水栓水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

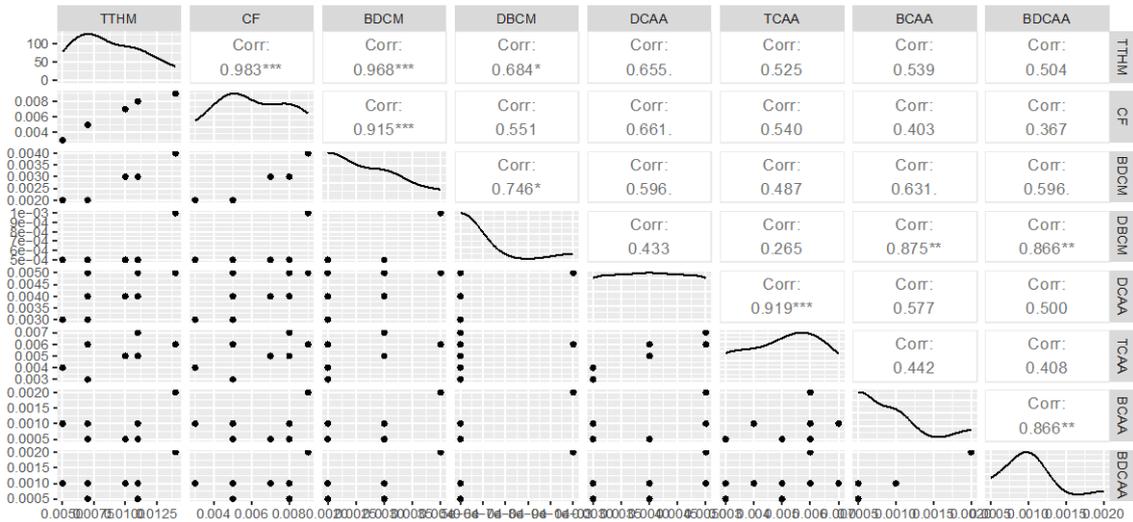


図 10 C 浄水場から供給される給水栓水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

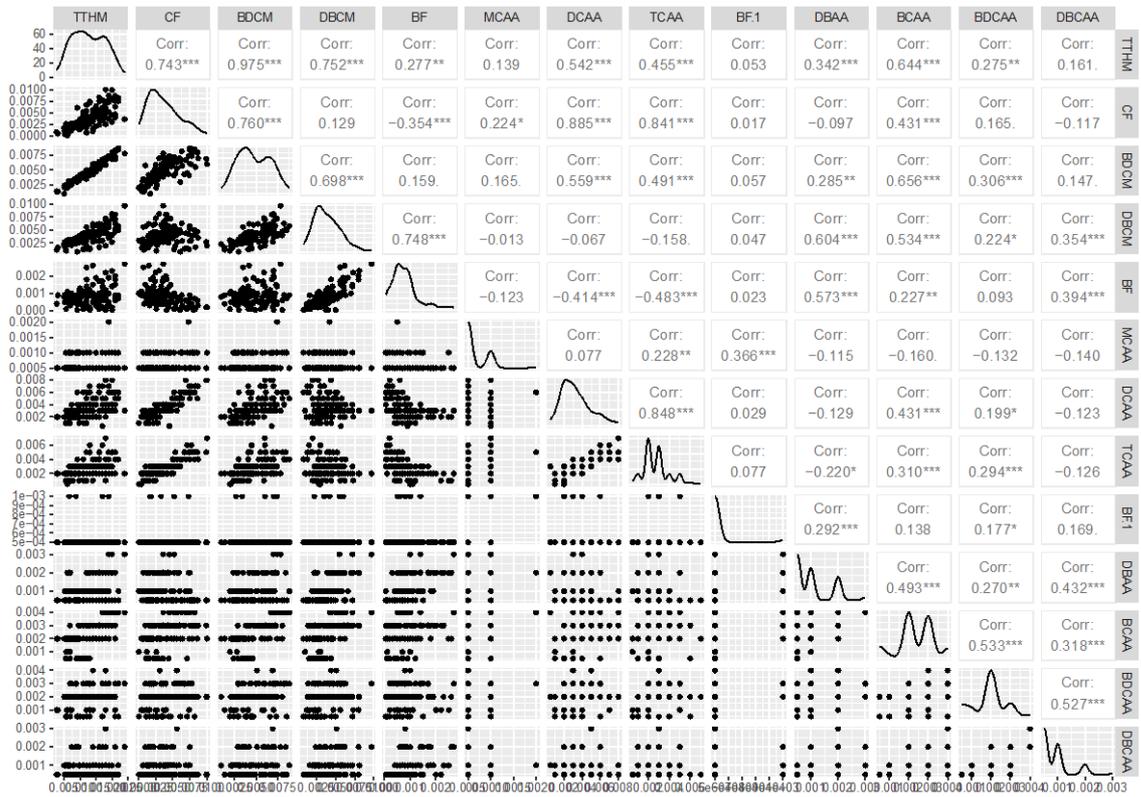


図 11 F 浄水場から供給される給水栓水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討