

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）

水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の向上に資する研究
令和5年度分担研究報告書
-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	荘司浩史	茨城県企業局
	黒木 隆	北千葉広域水道企業団
	石田直洋	東京都水道局
	新井和也	川崎市上下水道局
	岸本由紀子	神奈川県企業庁
	生野 愛	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
	打上恭平	阪神水道企業団
	山中俊弥	奈良県水道局
	比嘉元紀	沖縄県企業局
	小牧裕佳子	静岡県立大学

研究要旨

臭素化ハロ酢酸に関連する種々の調査を行った。まず、全国の Br⁻濃度の分布状況と地域的特性を明らかにした。また、Br⁻濃度が高濃度の地点では、これまで検出が確認されなかったトリブロモ酢酸の検出も確認された。個別の調査では、ブロモジクロロ酢酸の生成量は、臭化物イオンが高い地点では最大で目標値(案)を超過することを確認した。さらに、台風や豪雨に伴う高濁度時には、原水は TOC の上昇と共にハロ酢酸生成能が増加し、工程水、浄水のハロ酢酸濃度、特にジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の濃度は前塩素処理の影響で上昇することを示した。オゾン処理及び活性炭処理では総トリハロメタン生成能と比べてハロ酢酸生成能は除去されやすいことがわかった。その他の消毒副生成物についても検討を行った。総ハロ酢酸生成能、総アセトニトリル生成能は、高度浄水処理システムによってそれぞれ約 80%、約 70%除去されたが、いずれも処理が後段に進むにつれて、臭素系成分の構成割合が高くなった。ラフィド藻類は、トリクロロ酢酸だけでなく、ブロモジクロロ酢酸の生成にも関与している可能性が考えられた。栗国村における臭素酸増加の原因は、送水ポンプから供給される銅と、塩素が入った浄水(海水淡水化水)の接触によるものと考えられた。4-amino-3,5-dichlorophenol (DCAP)の細胞毒性を 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ)、2,6-dichloroquinone-4-chloroimide (DCQC)、p-quinone-4-chloroimide (QC)と比較したところ、細胞毒性の強さは QC >> DCQC > DCBQ > DCAP となった。また、DCAP 塩素処理物の細胞毒性は DCAP 自体の毒性より高く、DCAP は塩素処理によってより毒性の高い物質に変換されていることが示唆された。珪藻類(*Asterionella formosa*、*Fragilaria crotonensis*)を単離培養し、生成能試験をおこなった。当該生物の生成能は低値であり、異臭リスクは低いことを確認した。国内の水道原水中のヨウ素の形態別濃度について、全体的な分布として大まかには、有機態ヨウ素 > ヨウ素酸イオン > ヨウ化物イオンといった大小関係があることを示した。都道府県別の平均値を見ると特に関東地方の一部で高かった。

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、臭素化ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、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、新規の未規制消毒副生成物やその前駆体に関する検討を行った。

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. 臭素化ハロ酢酸およびその前駆体の存在実態

と制御

1.1 臭化物イオンおよび臭素化ハロ酢酸に関する調査（国立保健医療科学院）

86 浄水場原水中の臭化物イオンの全国調査と関連性評価、臭素化ハロ酢酸の高濃度地域の調査、ジハロ酢酸の配水過程での濃度減少の調査を行った。

1.2 臭素化ハロ酢酸類の生成能調査（北千葉広域水道企業団）

原水の塩化物イオンと臭化物イオン濃度に差があり、有機物濃度（TOC）が高い浄水場の原水及び工程処理水を対象に、消毒副生成物生成能を実施しトリハロメタン及びハロ酢酸の生成状況に関する調査を行った。

1.3 江戸川流域における臭化物イオン分布（北千葉広域水道企業団）

本調査では、江戸川原水中に含まれる臭化物イオンの存在とその他イオンとの関係を含め調査を行った。

1.4 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った。

また、凝集沈澱処理は消毒副生成物前駆物質の除去に有効であるため、豪雨時の原水を用いて、凝集沈澱処理によるハロ酢酸前駆物質の除去に伴うハロ酢酸生成の低減に及ぼす前塩素処理の影響について評価を行った。

1.5 ハロ酢酸の生成状況（大阪広域水道企業団）

大阪広域水道企業団では、1998年からオゾン、粒状活性炭（以下、GAC）による高度浄水処理水を全量通水している。これまでの定期試験で測定してきた水質データを用いて要検討項目の臭素化ハロ酢酸を含む9種のハロ酢酸の生成状況に関する調査を行った。

1.6 浄水処理工程におけるハロ酢酸の実態調査（阪神水道企業団）

阪神水道企業団では、臭素化系ハロ酢酸のうち、ブromo酢酸、ブromoクロロ酢酸、ジブromo酢酸については定量していたが、その他の臭素化

ハロ酢酸を含めて現在の実態を把握するために、令和4年8月よりブromoジクロロ酢酸、トリブromo酢酸及びジブromoクロロ酢酸の3物質についても測定を実施することとした。そのため、本年度は消毒副生成物の1つであるハロ酢酸およびハロ酢酸生成能の実態調査を行った。

2. 消毒副生成物のモニタリングと制御

2.1 高度浄水システムにおける消毒副生成物生成能の処理特性（大阪市）

大阪市では、発がん性の疑いのあるトリハロメタンの低減やかび臭原因物質の除去を主な目的として、オゾン処理と粒状活性炭処理を組み合わせた高度浄水処理を平成10年から平成12年にかけて柴島浄水場下系、庭窪浄水場、豊野浄水場、柴島浄水場上系に順次導入した。その結果、浄水中の総トリハロメタンは中間塩素処理時の約4分の1に低減され、かび臭原因物質については完全に除去できており、想定を上回る結果が得られている。また、平成16年4月に施行された大幅な水質基準改正や、逐次改正により新たに対象となった水質項目全てについても、本市の高度浄水処理により十分対応できることを確認している。

令和3年度の水質基準逐次改正検討会において、要検討項目に設定されているブromoクロロ酢酸及びブromoジクロロ酢酸の原水及び給水栓水における存在実態調査計画が示されたことを受け、ハロ酢酸及び類似の分子構造を有するハロアセトニトリルを対象にして、本市の高度浄水処理システムにおける消毒副生成物生成能の処理特性を調査した。

2.2 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）

奈良県ではクロロホルム(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。昨年度に引き続きこの管理方法の運用状況について取りまとめた。

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18ヶ所あり、その水源数は37ヶ所である。水源の多くは深層地下水または浅層地下水であるが、表流水あるいは伏流水を利用している浄水場が6ヶ所ある。これらのうちの一部の浄水場において、夏期に消毒副生成物が高く検出されることが課題であった。

特に問題となっていたのは黒田浄水場のハロ酢酸類であり、令和4年度の最大値ではジクロロ酢酸が基準の約50%、トリクロロ酢酸が基準の約70%で検出された。

昨年度は、ジャーテストを実施し、PACおよび粉末活性炭によるハロ酢酸類の除去能を比較した。この結果から、膜ろ過の前段でPACを注入することによりハロ酢酸類およびトリハロメタン類の生成能を低減できることが示唆された。

この結果を受け、今年度7月にPAC注入設備が完成し、注入を開始したのでその効果の評価した。

2.4 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）

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(0.010mg/L)を超過したことを契機に原因調査を開始した。昨年度までの報告事項は以下の通りである。

浄水場出口から調整池の間で臭素酸濃度が上昇する事を確認し、次亜塩素酸ナトリウム注入点を浄水場から調整池出口に変更すると、当該区間で臭素酸濃度は上昇しなかった。また、浄水場から調整池までの管内に銅やニッケルなどの金属類の付着を確認した。銅・ニッケル酸化物による触媒作用により臭素酸増加するとの報告があり^{1,2)}、調査対象においても、有機物の少ないRO処理水と金属類触媒、次亜塩素酸ナトリウムの酸化力が作用し臭素酸が増加すると考えた。さらに酸化銅に次亜塩素酸ナトリウムが入ったRO処理水を接触させた実験で臭素酸が増加した。また、金属類が付着している管内に次亜塩素酸ナトリウムが入ったRO処理水を接触させた実験でも同様に臭素酸が増加した。両実験とも接触時間が長いほど臭素酸が増加する傾向があった。その後の調査の結果を取りまとめた。

3. 未規制消毒副生成物に関する調査

3.1 DCBQ, DCQC, QC, DCAP およびその塩素処理物の細胞毒性評価（静岡県立大学）

ハロベンゾキノン類(HBQs)は2010年に水道水中からng/Lオーダーで検出された。発がん性物質であるベンゼンの代謝体である1,4-benzoquinone(BQ)と類似した構造を持つことから、消毒副生成物の発がん性リスクに寄与する物質として注目され、活発な研究が行われている³⁻⁵⁾。

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

3.2 珪藻類由来の樹脂臭に関する調査（川崎市）

相模湖を水源とする長沢浄水場では、2016年以降、配水池水から樹脂臭、金属臭、ゴムの焼けた臭いに関する苦情が発生するようになった。これらの臭いは、珪藻類が増殖する時期に発生することから、一部の珪藻類が原因ではないかと推定されていた。

2019年、におい嗅ぎPT-GC/MSを導入したことにより、特定の珪藻類から発生する樹脂臭物質1-hexen-3-oneを推定することができた。これにより、配水池水の1-Hexen-3-oneを定期的に測定することが可能となり、樹脂臭を数値で把握できるようになった。しかし、当初は主に*Aulacoseira*属の一部が発生させるものであると考えられていたが、2021年に珪藻類*Skeletonema subsalsum*が原水1mLあたり30,000細胞まで増加し、*Aulacoseira*属の一部と同様に浄水処理工程において樹脂臭物質1-hexen-3-oneが増加し、臭気障害の原因となった。このことから、樹脂臭を発生させる珪藻類は複数種あることが判明した。また、浄水処理工程で1-hexen-3-oneが増加したことから、次亜塩素酸ナトリウム添加で1-hexen-3-oneが生成すると想定し、原水に次亜塩素酸ナトリウムを添加して生成する1-hexen-3-oneの経時変化を観察した。その結果、原水に3mgCl/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加し、2時間静置したときに1-hexen-3-oneが最大となった。この試験法を「1-hexen-3-one生成能試験法」とし、

臭気管理のための指標とした。

今回は、生物ごとの生成能を把握するため、長沢浄水場の原水でよく観察される珪藻類を単離培養し、1-hexen-3-one 生成能の試験や超音波破碎して生体内の全ての 1-hexen-3-one 生成量の経時変化を調査した。

3.3 水道原水中のヨウ素の形態別濃度に関する全国調査（京都大学）

ヨウ素を含む消毒副生成物は、類似の構造を持つ塩素化体や臭素化体（例えばヨード酢酸とクロロ酢酸およびブロモ酢酸の比較）よりも毒性が高い可能性が指摘されており、低濃度であっても十分な注意が必要である。このため、その前駆体である水中のヨウ素化合物について全国的な存在実態を把握しておくことが望ましい。ヨウ素の水中での存在形態は、ヨウ化物イオン(I⁻)、ヨウ素酸イオン(IO₃⁻)、有機態ヨウ素(TOI)に大別され、これらは酸化還元反応等の化学的・生物学的作用により、相互に変換される。どの形態のヨウ素が消毒副生成物の観点から重要かは未だに明らかではないが、本研究では、まずはそれぞれの形態が環境中でどの程度存在しているか全国規模での調査を行った。

B. 研究方法

1. 臭素化ハロ酢酸およびその前駆体の存在実態と制御

1.1 臭化物イオンおよび臭素化ハロ酢酸に関する調査

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

また、昨年度、全国浄水場の消毒副生成物の実態調査を行い、その結果から BCAA と BDCAA は、THM と塩素化ハロ酢酸の結果を用いて、以下の式で予測できることを示した（図 1）。この式と 2020 年度版の水道統計に記載されている給水栓水の各調査地点の CF、BDCM、DCAA、TCAA の最高値を用いて、全国の水道における給水栓水中の BCAA と BDCAA の最高値の予測値に該当する施設数の分布を推計した（表 1）。ただし、調査地点によっては、各消毒副生成物を調査した日が異なる可能性もあるが、同一日であると仮定している。CF が定量下限値未満であった調査地点を除いた 5617 地点中、BCAA、BDCAA それぞれ 37.6%、57.4%の地点が目標値案の 10%以

上であることが推測された。3.2%にあたる 176 地点で BCAA、BDCAA の少なくとも片方が目標値案の 50%以上と推測された。

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

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

あわせて、ジハロ酢酸の配水過程での濃度減少の調査を行った（5 施設、2023 年 4 月と 7 月に実施）。

1.2 臭素化ハロ酢酸類の生成能調査

対象とした A 浄水場は、地下水（2 号井、3 号井の 2 つの井戸）を水源とした給水能力 16,600 m³/日の浄水場である。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。

消毒副生成物生成能は、上水試験方法に準じて前処理を行った。着水井試料については、次亜塩素酸ナトリウムを添加し 20 °C、24 時間、暗所にて保存したもので評価した。ろ過水及び配水池試料については、採水時に残留塩素が検出されていたため、前処理時には次亜塩素酸ナトリウムの添加は行わず、着水井試料と同じ処理条件で評価した。

1.3 江戸川流域における臭化物イオン分布

使用したデータは、2011 年 4 月～2022 年 3 月の過去 11 年間に当団で実施した河川調査の結果である。江戸川本川 4 地点、支川 2 地点の採水を月 1 回の頻度で実施した。なお採水は全ての地点を同日に実施している。河川流量は、国土交通省のデータベースを利用した。

1.4 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

梅雨前線の停滞及び台風 2 号の接近により大雨となった 2023 年 6 月 2 日に原水を 3 回、工程水及び浄水を 2 回、降雨後の、原水濁度下降期の 5 日に原水を 1 回、工程水及び浄水を 3 回、6～9、12 日に原水、工程水及び浄水を 1 日 1 回採取した。採取した原水のハロ酢酸類生成能及

び工程水、浄水のハロ酢酸類濃度、それぞれの一般水質項目を測定した。

凝集沈澱処理によるハロ酢酸生成低減への前塩素処理時間の影響について、ジャーテスターを用いて検討した。試料は平常時濁度の原水及び高濁度時原水(2023年6月2、5、9日採水)を用いた。前塩素処理時間は、塩素注入後にPACを注入するまでの時間とし、1分及び60分とした。対照として凝集沈澱処理のみの実験も行った。静置後の上澄水を採取し、ハロ酢酸の測定及びハロ酢酸生成能試験を行った。また、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、原水及び凝集沈澱処理のみの場合、生成能試験開始1時間後の試験を行った。

1.5 ハロ酢酸の生成状況

大阪広域水道企業団の村野浄水場における20年間(2003~2022年度)の結果を採用した。平面系と階層系の2系統の浄水が第1送水ポンプ所(以下、1P)と第2送水ポンプ所(以下、2P)から送水される。

1.6 浄水処理工程におけるハロ酢酸の実態調査

ハロ酢酸とハロ酢酸生成能(9種)を原水、沈澱水、オゾン処理水、活性炭処理水、浄水、管路(篠原)について評価した。なお、ハロ酢酸はR5年4月~11月(4月、5月は活性炭処理水、浄水、管路のみ)、ハロ酢酸生成能はR5年6月~R6年11月、測定頻度は月1回である。生成能試験は、原水、沈澱水、オゾン処理水、活性炭処理水:上水試験方法のとおりで、浄水、管路については採水時の残留塩素のまま、pHを7に調整し、20℃の暗所で静置し、全ての試料において24時間後にアスコルビン酸ナトリウムで塩素を除去した。

2. 消毒副生成物のモニタリングと制御

2.1 高度浄水システムにおける消毒副生成物生成能の処理特性

大阪市の浄水処理では、急速砂ろ過池の前段で2段のオゾン接触池を設けている。オゾン注入はともに溶存オゾン濃度制御としているが、中オゾン接触池では、一定水温以上になるとオゾンの自己分解等により溶存オゾン濃度が検出されないために注入率を0.7mg/Lに設定し運用している。

一方、後オゾン接触池では、高度浄水処理導入時は注入率制御を行っていたが、平成14年度より、臭素酸の生成制御を目的に、目標溶存オゾン

濃度を0.2mg/Lとしたフィードバック制御に変更した。さらに、平成20年度には、かび臭原因物質の分解や後生生物の不活化を考慮し、オゾンCT値に基づく水質評価を開始し、後オゾン接触池におけるオゾンCT値が2.5となるよう溶存オゾン濃度の目標値を段階的に引き下げた。

生成能試験にあたっては、試料に何段階か添加量を変化させ塩素を添加し、24時間後の残留塩素濃度が最も1mg/Lに近い試料を測定し、ハロ酢酸生成能、ハロアセトニトリル生成能を求めた。解析は、本市柴島浄水場3系を対象に、平成12年度から平成18年度にかけて得られたデータ(N=40、4~7回/年)を対象に評価を行った。

2.2 奈良県水道局における消毒副生成物の水質管理

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(260nm)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。

2.3 山間部浄水場における消毒副生成物の対策事例

黒田浄水場に新たに導入されたPAC注入施設の効果を、ジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸濃度に基づいて評価した。

2.4 送水管内における臭素酸濃度上昇事例について

金属類の堆積が少ないと考えられる更新した管内でも臭素酸が増加したため、管内の堆積物を調査した。通常とは反対向きで、調整池から浄水場方向に水を流し管の洗浄を行い、任意の区間に含まれる堆積物の金属類を分析した。洗浄中に発生した濁水を採取し、水に不溶な成分は1%(v/v)になるように硝酸を加え熱分解し溶解させた。金属類はICP-MSで分析した。

また、浄水場を1時間停止した後再度稼働させ、①ミネラル添加槽~送水ポンプ間、②送水ポンプ吐出側から試料を採取し金属類を測定した。

3. 未規制消毒副生成物に関する調査

3.1 DCBQ, DCQC, QC, DCAP およびその塩素処理物の細胞毒性評価

細胞毒性評価はPlewaらの方法⁷⁾を参考にし

た。Chinese hamster ovary (CHO) 細胞 K-1 株は理研セルバンクから購入した。10%のウシ胎児血清 (Hyclone) および 1%ペニシリン・ストレプトマイシン溶液 (Wako) を含む Ham's F12 培地 (Wako) にて 5% CO₂、37°C の環境で維持した。実験作用時には細胞懸濁液をカウントし、3,000 cells/100 μL/well となるように 96-well plate (Corning #353072) に添加した。2,6-Dichloroquinone-4-chloroimide (DCQC, TCI #T0397), 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ, TCI #D0344), p-quinone-4-chloroimide (QC, TCI #Q0019), 4-amino-3,5-dichlorophenol (DCAP) を dimethylsulfoxide (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/well を 96-well plate に添加した。96-well plate には細胞液のみのコントロールウェル、培地のみのブランクウェルを配置した。揮発と well 間のクロスコンタミネーションを防ぐため、AlumaSeal® 96 フィルム (Merck #Z721549) で well をカバーした後、ロッカー式シェーカーで 96-well plate を振とうし、細胞培養液と試験物質希釈液の混合及び細胞播種が均一となるようにした。96-well plate を 5% CO₂、37°C の環境で 72 時間インキュベートした。

DCAP の塩素処理物の毒性を評価するため、国立保健医療科学院にて DCAP を pH 7 の緩衝液中に 1 mg/L で調製し、全量 1 L で塩素処理なし、2 段階の塩素注入率 ([DCAP]:[HOCl] = 1:0.5, [DCAP]:[HOCl] = 1:1) にて塩素処理を行った。その後、塩素中和処理は行わず、固相抽出、乾固したものを静岡県立大学にて受け取り、-20°C で保管した。この固相抽出サンプルに 1 mg DCAP 相当が含まれると想定し、250 mM DCAP に相当する濃度となるよう DMSO で溶解し、Phosphate buffered saline (PBS) を入れ完全に溶解した。培養培地で順次希釈し、上記単物質と同様、100 μL ずつ 96-well plate に添加した。

72 時間のインキュベート後、上清をアスピレートし除去した。メタノールを 50 μL ずつ各ウェルに加え、10 分間静置し細胞固定を行った。メタノールを除去し、1%クリスタルバイオレット溶液 (1 g クリスタルバイオレット (Cica #07470-30) を 50 mL dH₂O + 50 mL メタノールで溶解) を 50 μL ずつ各ウェルに加え、10 分間静置した。クリスタルバイオレットは流水で洗い流し、DMSO : メタノールの 3:1 溶液を 50 μL ずつ各ウェルに加え、10 分間静置した後、595 nm の吸光度をマイクロプレートリーダー (PowerWave XS, Bio-Tek Instruments Inc., Winooski, VT) 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。3 回以上の実験を行い、値は平均値+標準誤差で示した。シグモイド曲線で近似を行い、IC₅₀ (細胞応答が 50%低下する濃度) を算出した。

3.2 珪藻類由来の樹脂臭に関する調査

原水から *Asterionella formosa* 及び *Fragilaria crotonensis* を単離し、CSi 培地を用いて明暗条件で約 1 か月かけて培養した。これを遠心分離した後、上澄みを捨て、希釈液で培養液を置換した。置換操作は 3 回繰り返し、培養液は生物に対する浸透圧を考慮し、ろ過した原水を希釈液として用いた。この試料水を段階的に希釈し、次亜塩素酸ナトリウムを添加した。1 時間振とう後、孔径 0.45 μm の PVDF でろ過し、1-Hexen-3-one を測定した。なお、次亜塩素酸ナトリウムの注入率について、2 時間後も塩素が残留するように 4 mgCl/L とした。

原水から *Aulacoseira granulata* ver. *angustissima* を単離し、CSi 培地を用いて明暗条件で約 1 か月かけて培養した。これを遠心分離した後、上澄みを捨て、超純水で培養液を置換した。置換操作は 3 回繰り返しした。これを超音波破碎し、孔径 0.45 μm の PVDF でろ過した (29,000 細胞/mL)。この試料に次亜塩素酸ナトリウムが 3 mgCl/L となるように添加するものと添加しないものそれぞれの 1-Hexen-3-one を連続測定し、経時変化を確認した。

3.3 水道原水中のヨウ素の形態別濃度に関する全国調査

対象とした水道原水は、1.1 の調査と同様で (100 検体)、国立保健医療科学院が全国の水道事業体に依頼して収集したもの (臭化物イオンの調査と同時期) を京都大学で分析した。

分析については、まず、ヨウ素の総量 (TI) を ICP-MS (Xseries 2Xt, Thermo Scientific; Waltham, MA) で測定した。また別途、ヨウ化物イオン濃度とヨウ素酸イオン濃度を、LC-MSMS (4000 QTARP, AB Sciex, Massachusetts, USA) で分析した。これらの分析はミックスモードカラム (Acclaim Trinity P1, 3 μm, 2.1 × 50 mm, Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA) を使い、同時分析を行うことで、分析時間の短縮を行っている。また、それぞれの定量下限は TI, 1.0; I⁻, 0.05; IO₃⁻, 0.3 μg/L であった。また、有機態ヨウ素は、TI からヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンを差し引いて推定した。

C. 調査結果および D. 考察

1. 臭素化ハロ酢酸およびその前駆体の存在実態と制御

1.1 臭化物イオンおよび臭素化ハロ酢酸に関する調査

表 2 に 2023 年 7 月の Br⁻ と Cl⁻ の調査結果のまとめを、図 2 に Br⁻ の累積度数分布を示す。Br⁻ は 2~343 µg/L の範囲、中央値は 24 µg/L、75%値は 37 µg/L、90%値は 75 µg/L であった。Cl⁻ は 0.6~82 mg/L の範囲、中央値は 6.9 mg/L、75%値は 11 mg/L であった。また、Br⁻ は Cl⁻ と関連性があることが示された (図 3)。

図 4 に各地方における Br⁻ の総濃度の比較を示す。関東地方の濃度が最も高いことが示された。Br⁻ 濃度 80 µg/L を超えたのは東北地方で 1 浄水場、関東地方で 8 浄水場、関西地方で 1 浄水場であった。また、濃度が高かった関東地方について、利根川水系を原水とする A~D の浄水場の Br⁻ の濃度を図 5 に示す。上流から下流につれて、Br⁻ の濃度が増加していることが示された。

今回調査を行った 86 浄水場 (100 試料) の Br⁻ と Cl⁻ のデータから得られた関係式と水道統計の Cl⁻ (2021 年版) の最高値を用いて、Br⁻ 濃度の最高値に該当する施設数を推定した。その推定施設数を表 3 に示す。全体の 90%以上が 90 µg/L 以下であると推定されたが、極端に高い地点があることも予測された。

次に、14 施設における臭素化ハロ酢酸の実態について述べる。表 4 に、HAA を物質ごとに示す。目標値案が示されている BCAA、BDCAA について、2023 年 7 月の調査で、14 浄水場のうち、BCAA は 14 浄水場で、BDCAA は 13 浄水場で、目標値案の 1/10 以上である 1.0 µg/L 以上の濃度で検出された。また、BDCAA は 1 浄水場で目標値案の 10 µg/L が検出された。

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

14 浄水場の給水栓の BCAA と BDCAA について、昨年度の結果で作成した予測式による予測値と実測値の比較を図 6 に示す。BCAA の予測値がやや低い、どちらも概ね一致していると考えられた。

最後に次ハロ酢酸の挙動について述べる。な

お、この調査では配水、給水栓水の採水について、同一管網内で到達時間が異なる地点を対象とした。2023 年 4 月の結果を図 7 に、2023 年 7 月の結果を図 8 に示す。THAA は 4 月、7 月のいずれの調査でも増加傾向にあった。DHAA について、4 月の調査では G~H 浄水場で配水から給水栓水にかけて緩やかに減少、I 浄水場で大きく減少したことが示された。7 月の調査では、配水を複数採取したところで一時増加したところも見られるが、いずれの浄水場でも給水栓水で減少しており、夏季の高温時期に配水過程で DHAA が減少することが示された。

1.2 臭素化ハロ酢酸類の生成能調査

ブロモ酢酸およびトリブロモ酢酸は、いずれの調査においても下限値未満 (<0.001 mg/L) であった。塩素化ハロ酢酸の生成量は、トリクロロ酢酸が最も多く、2 号井で最大で 0.047 mg/L 検出され基準値を超過していた。また、ジクロロ酢酸についてもろ過水で 0.022 mg/L 検出され、基準値の 7 割程度(最大)検出された。臭素化ハロ酢酸の生成量は、ブロモジクロロ酢酸が最も多く、3 号井で最大 0.017 mg/L 検出され、目標値 (案) を超過する量であった。ブロモクロロ酢酸は、3 号井で最大 0.005 mg/L 検出され、目標値 (案) の 5 割に相当する量であった。各成分において、配水ではトリハロメタン同様、企業団受水との混合により大きく低下していることがわかった。トリハロ酢酸の BIF は、2 号井 0.12、3 号井 0.42、ろ過水 0.22 となり、トリハロメタンと同様の挙動を示した。

塩素接触時間と消毒副生物生成量の関係性を評価した。実験は、A 浄水場原水を用い、塩素処理後 (塩素注入率 20 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物生成量の経時変化を測定した。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 2 号井 3 号井ともに 2.0 倍、ハロ酢酸類 (9 種) では 2 号井で 1.6 倍、3 号井で 1.8 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。

トリハロメタン類の生成速度は 2 号井 3 号井で同様の挙動を示したが、ハロ酢酸類 (9 種) では臭化物イオンの存在の有無により生成速度に違いがあった。2 号井では臭化物イオンが少ないため塩素化ハロ酢酸が多く、接触後 1 時間で総量の約 50% 生成していることが分かった。一方で

臭化物イオンの多い 3 号井では臭素化ハロ酢酸が多く生成され、各物質がゆっくり生成されることがわかった。

上述のとおり、臭化物イオンの多い 3 号井では 2 号井と比較して臭素化体が多く生成され、臭化物イオンが多い場合ハロ酢酸はゆっくり生成されることがわかった。このことから、臭化物イオンの存在による影響について調査した。それぞれの着水井試料に臭化物イオンを添加して、それぞれ 0.1 mg/L および 0.2 mg/L となるように調製した。

その結果、試料の臭化物イオン濃度が高くなると、臭素系ハロ酢酸は多く生成され、逆に塩素系ハロ酢酸は生成量が減少した。総ハロ酢酸で比較した場合に違いがみられなかったことから、臭化物イオンの存在により塩素系の消毒副生成物となっていたものが、臭素系の消毒副生成物になったと考えられる。一方で、試料の臭化物イオン濃度が高くなると、総トリハロメタンは多く生成されていた。臭化物イオン添加実験の 3 号井の結果についても同様の結果が得られた。

また、トリハロメタン、トリハロ酢酸ともに、試料の臭化物イオン濃度が高くなるにつれて BIF が高くなった。相関係数は両成分ともに 0.98 程度で強い相関関係があり、試料の臭化物イオンが高い場合消毒副生成物の臭素化体の割合が高くなることが示唆された。

1.3 江戸川流域における臭化物イオン分布（北千葉広域水道企業団）

臭化物イオン濃度は、下流に進むにしたがって、徐々に増加傾向にあった。最も上流の関宿橋と下流の北千葉取水口を比較すると、関宿橋の臭化物イオン濃度が平均 46 $\mu\text{g/L}$ に対し、北千葉取水口では平均 53 $\mu\text{g/L}$ に増加した。100 $\mu\text{g/L}$ 以上の高濃度の地点が一部に見られたが、原因は特定できなかった。

臭化物イオン濃度は、河川の流下に伴い増加していることから、これらは支川の排水等から流入する人為的な影響だと考えられた。また、河川流量の増加に伴い、臭化物イオン濃度は概ね減少していた。さらに、臭化物イオンは、塩化物イオンと電気伝導率と比較的相関が高く、決定係数はそれぞれ 0.6041 と 0.6386 であった

1.4 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

高濁度時は原水濁度の高低に対応して、ハロ酢酸生成能の値も変動していた。TOC の値も濁

度に対応して変動しており、ハロ酢酸の前駆物質となる有機物量も変動していたと考えられた。原水の濁度が同程度でも濁度の上昇期の方が下降期より TOC の値が高く、このためハロ酢酸生成能も濁度上昇期の方が高かったと考えられた。また、原水中のハロ酢酸生成能はジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の寄与が大きく、台風や豪雨による高濁度時にはこれらのハロ酢酸生成能が大きく上昇することが分かった。

なお、平常時と高濁度時において各工程水及び浄水の濁度及び TOC の値に大きな変化は見られなかったが、高濁度時のハロ酢酸濃度は平常時と比較して上昇し、浄水のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の濃度は最大 10 $\mu\text{g/L}$ 程度まで増加した。高濁度時は塩素注入率の上昇、原水の TOC の上昇によりハロ酢酸濃度が上昇したと考えられる。

高濁度時原水を用いて、凝集沈殿処理によるハロ酢酸生成能の低減に対する前塩素処理の反応時間の影響を検討した。その結果、原水の生成能と比較して凝集沈殿処理試料のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸生成能の低減率は、それぞれ最大 95%、96% であった。両物質とも低減率は平常時より高かったが、凝集沈殿水の生成能は平常時と高濁度時で同程度であった。前塩素処理を行った場合は、両物質とも原水の生成能の低減率は、凝集沈殿処理のみと比べて低下したが、低減率は平常時に比べて高かった、また、低減率の低下の程度はジクロロ酢酸生成能の方が大きかった。しかし、高濁度時と平常時で前塩素処理後の凝集沈殿水の生成能を比較すると、トリクロロ酢酸の方が高く、特に濁度上昇期で顕著であった。これは原水の生成能がトリクロロ酢酸の方が高かったためと考えられた。

前塩素処理時間が 1 分と 60 分の凝集沈殿水の生成能の値を比較するとジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸のいずれも 60 分の方が大きくトリクロロ酢酸の方が差が大きかった。原水の生成能の低減率で比較すると同程度であった。

高濁度時の原水及び凝集沈殿水の 1 時間後のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸生成能は、それぞれ平常時の原水の場合と同程度であった。一方、前塩素処理後の凝集沈殿水のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の濃度は、平常時の原水を用いた場合よりも高く、高濁度時には、前塩素処理後の凝集沈殿水のハロ酢酸生成能は、反応初期に生成する割合が高くなることがわかった。

1.5 ハロ酢酸の生成状況

定期試験において生成能を測定していた 2003 年～2011 年度のデータを用いて濃度の変遷を解析した。原水における生成能の濃度は、クロロ酢酸が平均 0.002 mg/L、最大 0.004 mg/L、ジクロロ酢酸が平均 0.016 mg/L、最大 0.024 mg/L、トリクロロ酢酸が平均 0.023 mg/L、最大 0.042 mg/L であった。浄水場出口（浄水）の生成能の濃度は、クロロ酢酸はほとんど不検出であり、最大 0.002 mg/L、ジクロロ酢酸が平均 0.002 mg/L、最大 0.003 mg/L、トリクロロ酢酸は不検出の場合もあり、最大 0.002 mg/L であった。浄水場出口（浄水）におけるこれらの生成能の濃度は水道水質基準値の 10 分の 1 程度であり、浄水処理工程で約 90% 以上除去されていた。

一方、総トリハロメタン生成能の同処理工程における除去率は約 70% であり、これらのハロ酢酸生成能は総トリハロメタン生成能と比べて除去されやすいことがわかった。

さらに、臭素系ハロ酢酸を含む 9 種のハロ酢酸の浄水場出口における 2003 年～2022 年度の濃度変遷を解析した。成分ごとに測定開始の時期が異なるため、データ数が異なることに留意が必要であるが、ジクロロ酢酸、ブロモクロロ酢酸、ジブロモ酢酸は検出される頻度が多いが、それ以外の成分はほとんど検出されていない。なお、検出された濃度の最大値は 0.002 mg/L であった。

次に、臭素系ハロ酢酸を含む 9 種のハロ酢酸の送水幹線の岬分岐における 2003 年～2022 年度の濃度変遷を解析した。岬分岐は村野浄水場出口から 48 時間程度の滞留時間となり、途中で追加塩素されている。成分ごとに測定開始の時期が異なるため、データ数が異なることに留意が必要であるが、データ数に対する検出回数からクロロ酢酸、ブロモ酢酸、トリブロモ酢酸以外は検出される頻度が多かった。なお、検出された濃度の最大値は 0.004 mg/L であった。また、ジクロロ酢酸及びブロモクロロ酢酸は近年濃度が増加しているが、これは前塩素処理や送水における残留塩素濃度管理値の変更等が影響していることが考えられた。

以上をまとめると、ジクロロ酢酸、ブロモクロロ酢酸、ジブロモ酢酸は浄水場出口でも送水幹線でも検出され、浄水場出口から送水幹線では 0.001～0.003 mg/L 程度濃度が増加した。また、トリクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸は浄水場出口ではほとんど検出されていなかったものの、送水幹線では検出される頻度が増えていた。

1.6 浄水処理工程におけるハロ酢酸の実態調査

ハロ酢酸を測定した結果、原水～工程水～浄水～管路のいずれの値も定量下限値未満及び定量下限値をわずかに上回る程度であった。クロロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモクロロ酢酸、トリブロモ酢酸については定量下限値を上回る地点はなかった。また、浄水と管路の結果を比較しても、ハロ酢酸の増加量は限定的であった。臭素化ハロ酢酸は、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の水質基準値(0.02～0.03 mg/L)と比較しても概ね 1/10 以下で、現状では臭素化ハロ酢酸の検出リスクは低いと考えられる。

ハロ酢酸生成能を測定した結果、クロロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモクロロ酢酸、トリブロモ酢酸については、いずれの採水地点も定量下限値を下回る結果となった。これらの 4 項目については、現時点では検出されるリスクは非常に小さいと考えられる。

ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸については、原水で 0.01～0.02 mg/L 程検出されたが、沈澱水、オゾン処理水、活性炭処理水と工程を経るにつれて減少した。浄水での生成能はジクロロ酢酸では最大で定量下限値程度(0.002 mg/L)、トリクロロ酢酸では定量下限値未満であった。

ブロモクロロ酢酸については、各工程水で検出されたが、活性炭処理水で濃度の減少がみられ、活性炭処理水、浄水では 0.001～0.002 mg/L 程度であった。ブロモジクロロ酢酸についても各工程で検出されたが、原水、沈澱水、オゾン処理水と工程を経るにつれて減少し、活性炭処理後は定量下限値である 0.001 mg/L 程度まで減少した。臭素化系ハロ酢酸の前駆物質は沈澱処理、オゾン処理、活性炭処理の各工程で減少するが、その中でも活性炭処理での低減効果が大きいことが示唆された。

また、ジブロモ酢酸については、ほぼすべての工程、測定月で定量下限値未満であったが、9 月の測定時のみ定量下限値以上（原水 0.002 mg/L、沈澱水 0.004 mg/L、オゾン処理水 0.005 mg/L、GAC 処理水 0.002 mg/L、浄水 0.003 mg/L）の値が検出された。そのため、測定時の原水の TOC と臭化物イオンの濃度を調査したところ、TOC にはそれほど変動はなかったが、臭化物イオンの濃度は変動が大きく（0.023～0.072 mg/L）、特に 9 月の臭化物イオンの濃度が猪名川原水 0.072 mg/L と高かった。

上記の結果を踏まえ、臭化物イオンの濃度と臭素化系ハロ酢酸生成能の関係を評価した。ブロモジクロロ酢酸とブロモクロロ酢酸について

は、臭化物イオンと臭素化ハロ酢酸の濃度に正の相関があることが改めて確認できた。ジブロモ酢酸については、9月のデータ以外は定量下限値未満のため判断できないが、同様の傾向があると考えられる。

また、参考までに臭化物イオンと塩素化系ハロ酢酸（ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）生成能を比較した。塩素化系ハロ酢酸生成能と臭化物イオンの近似直線の決定係数は約 0.3 と弱い相関ではあるが、負の相関が確認された。既知の通り、ハロ酢酸の消毒副生成物は臭化物イオンの濃度が上昇すると臭素化ハロ酢酸の方が、塩素化ハロ酢酸より生成しやすくなることが確認できた。

2. 消毒副生成物のモニタリングと制御

2.1 高度浄水システムにおける消毒副生成物生成能の処理特性

原水中の総ハロ酢酸生成能の平均値は、ともに水質基準に設定されているトリクロロ酢酸が 21.1 µg/L、ジクロロ酢酸が 16.5 µg/L とこれらで全体の 4 分の 3 以上を占めていた。原水生成能が 1 µg/L 程度であることから正確な除去率の算出が難しい成分もあるが、処理過程が進むにつれ生成能が減少する成分がほとんどであり、特に原水の生成能が最も高いトリクロロ酢酸は、凝集沈澱処理、砂ろ過処理をはじめ各工程で低下し、砂ろ過池までの過程で 85% 程度除去された。

総ハロ酢酸生成能除去率は、凝集沈澱処理で 46.1%、中オゾン-砂ろ過処理で 28.0%、後オゾン-GAC 処理で 5.6% となっており、GAC 処理水には原水中の 20.3% しか残留せず、約 8 割が除去されていた。Miltner ら⁸⁾は、前段のオゾン処理の有無に関係なく、フラスコ内での生物処理により最大で 75% のハロ酢酸生成能が減少したことを報告しており、Chaiket ら⁹⁾は、ハロ酢酸 9 種類の生成能について高度浄水処理の除去効果を調べたところ、60~80% の除去率が得られたと報告している。これらの報告と同じように、本市の高度浄水処理システムにおいても、ハロ酢酸が顕著に低減できることが明らかになった。

高度浄水処理過程における総ハロ酢酸生成能の構成割合の平均値を算出した結果、原水ではトリクロロ酢酸生成能が最も高い割合を占めていたが、凝集沈澱処理以降はジクロロ酢酸生成能の割合が最も高くなった。また、分子構造中の塩素原子数が多い成分ほど浄水処理による除去性能が高くなっており、処理が後段に進むにつ

れ、臭素系ハロ酢酸の構成割合が高くなる傾向が確認された。

原水中の総アセトニトリル生成能については、水質管理目標設定項目であるジクロロアセトニトリルが 3.8 µg/L と最も高い割合を示しており、GAC 処理水では 0.8 µg/L と大きく低減していたが、次いで構成割合が高かったブロモクロロアセトニトリルは、原水 1.7 µg/L から GAC 処理水 1.2 µg/L と除去率は低かった。また、ブロモジクロロアセトニトリルは原水 1.1 µg/L から GAC 処理水 0.1 µg/L と大きく低減したものの、オゾン処理により生成能が増加する傾向が認められた。

総ハロ酢酸生成能除去率は、凝集沈澱処理で 35.2%、中オゾン-砂ろ過処理で 33.2%、後オゾン-GAC 処理で 6.7% となっており、GAC 処理水中には原水中の 24.9% が残留しており、原水の 4 分の 3 が高度浄水処理システムで除去されていることがわかった。

高度浄水処理過程における総アセトニトリル生成能の構成割合の平均値を算出した結果、ジクロロアセトニトリル、ブロモクロロアセトニトリル、ブロモジクロロアセトニトリルの 3 物質が、全処理過程で 80% 以上占めていた。特に、ブロモジクロロアセトニトリルについては、オゾン処理で生成能が増加するため、中オゾン、後オゾンにおいて占める割合が高くなった。

また、GAC 処理水の生成能から、浄水中のハロアセトニトリルの構成成分を推測すると、含臭素成分の存在割合が 60% 以上を占めることがわかった。

2.2 奈良県水道局における消毒副生成物の水質管理

水源の室生ダムでは、台風接近時やダム放流時等の濁水発生時を除いて浅層曝気による湖水循環(4/28~10/31:アオコ抑制対策として)が実施され、この影響で 5 月上旬から浄水水温が上昇し、消毒副生成物生成促進の要因となっている。また、6 月上旬から 10 月中旬にかけて、降雨による濁水が室生ダムに流入し、原水中の消毒副生成物前駆物質の量が大きく増減するため、それに応じて粉末活性炭注入率を適宜変更している。粉末活性炭の注入量は、昨年度から高機能炭(2-MIB 価:3 以下)に変更したことにより、以前に比べて、低く抑えられている。

給水末端における消毒副生成物濃度は、概ね水質基準値の 70% 以内に維持することができていた。しかし、10 月 11 日に原水ラフィド藻の増殖が認められたため、監視を強化した。さらに 10

月 23 日に生成能比が 3 程度に増加したため、管理方針に基づき、浄水トリクロロ酢酸濃度の目標値を 0.006 mg/L とし、粉末活性炭及び PAC の注入を強化した。その後、原水ラフィド藻は 10 月 30 日には全体的に減少し、11 月 14 日には生成能比が 2.5 程度まで下がったため、監視強化を解除した。

以下に具体的な項目について報告する。クロロホルム濃度においては、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る。ジクロロ酢酸濃度において、令和 5 年度は、6 月～7 月上旬にかけて起こる場合がある B 市給水末端でのジクロロ酢酸濃度低下は確認できなかった。トリクロロ酢酸濃度において、例年であれば、10 月頃から低下傾向であるが、昨年同様に、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、粉末活性炭及び PAC の注入を強化したこと、水温が夏場に比べて低下していること、浄水場内浄水の残留塩素濃度が減少したこと等により、概ね水質基準値の 70%以内に維持することができている。

10 月 11 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 140 細胞/mL 観察され、大量発生が認められた。原水においても同日 28 細胞/mL 観察され、その後 70 細胞/mL まで増加した。それに伴い、原水の生成能比が 3 程度まで上昇していることから、給水末端におけるトリクロロ酢酸濃度の上昇が懸念されたが、粉末活性炭及び PAC の注入を強化させたことや、夏場に比べて送水温度が低下していること、浄水場内浄水の残留塩素濃度が減少したこと等から、給水末端におけるトリクロロ酢酸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。

また、A 市受水地、B 市給水末端での BCAA と BDCAA の実態について調査した。なお、測定地点の A 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。BBCAA, BDCAA どちらも浄水場内浄水 < A 市受水地 < B 市給水末端の傾向であり、今年度は、B 市給水末端での濃度低下はみられなかった。また、原水中のラフィド藻の増加と共に、BDCAAFP も増加していることが確認できた。このことから、ラフィド藻類は、トリクロロ酢酸だけでなく、BDCAA の生成にも関与している可能性が考えられた。

2.3 山間部浄水場における消毒副生成物の対策事例

黒田浄水場給水のジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸を測定した結果、令和 5 年 7 月に PAC の注入を開始して以降、給水の消毒副生成物の濃度が低下した。PAC の注入開始、注入停止の判断について、現在は、過去の給水での検出状況を考慮しつつ、主には原水のトリハロメタン生成能およびハロ酢酸類生成能の実測値から判断しているが、生成能の実測値からの判断では迅速性にかけるため、色度・濁度・UV 吸光度といった連続監視が可能な項目で判断をしたいと考えている。

2.4 送水管内における臭素酸濃度上昇事例について

洗浄中に発生した濁水を採取し測定を行った結果、管路が新しいにも関わらず、金属類の堆積が見られた（※金属類の堆積の有無を調査したもので、洗浄に要した水量等は計測していない）。

堆積している金属は、管路外の浄水場由来の可能性を考えた。

浄水場内の水について、通常、浄水場送水の銅は定量下限値未満であるが、一定の時間ポンプ内に滞留した水には通常より多くの銅が含まれていた。また、当浄水場のポンプインペラ部には銅の合金が使用されているとの情報を得た。

3. 未規制消毒副生成物に関する調査

3.1 DCBQ, DCQC, QC, DCAP およびその塩素処理物の細胞毒性評価

CHO 細胞を用いて測定した細胞毒性評価の結果、DCQC, DCBQ, QC, DCAP の IC50 は、それぞれ 20.2 μ M, 31.2 μ M, 3.84 μ M, 168 μ M であり、細胞毒性の強さは QC >> DCQC > DCBQ > DCAP となった。

DCAP 単体の細胞毒性試験を参考に DCAP 塩素処理物の細胞毒性試験を行った結果、① 1 mg/L DCAP, ② 1 mg/L DCAP, [DCAP]:[HOCl] = 1:0.5, ③ 1 mg/L DCAP, [DCAP]:[HOCl] = 1:1 の固相抽出サンプルの IC50 は、169 μ M, 63.9 μ M, 48.9 μ M (DCAP 初期濃度相当量) であった。DCAP 単体での毒性は、溶解、固相抽出、乾固を経てもほぼ変化しないことが確認できた。また、DCAP は塩素処理によって、より毒性の高い物質に変換されていることが示唆された。

3.2 珪藻類由来の樹脂臭に関する調査

細胞あたりの生成能を算出したところ、*Asterionella formosa* が 0.21 fg/cell、*Fragilaria crotonensis* が 0.070 fg/cell であった。直近 10 年に

おける原水 1 mL 中の最高細胞数は、*Asterionella formosa* が 3,400 細胞、*Fragilaria crotonensis* が 3,900 細胞であり、これを濃度換算するとそれぞれ 0.71 ng/L、0.27 ng/L 相当となる。この濃度は、嗅覚閾値 5 ng/L を大幅に下回っていることから、当該生物については、異臭のリスクとなる可能性は低いことが確認できた。

なお、2021 年に報告した *Aulacoseira granulata* は、生成能 1.9 fg/cell、直近 10 年における原水 1 mL 中の最高細胞数が 3,100 細胞、これを濃度換算すると 5.9 ng/L 相当で嗅覚閾値を上回っている。

単離培養した *Aulacoseira granulata* ver. *angustissima* の 1-Hexen-3-one 生成量の経時変化の調査では、次亜塩素酸ナトリウム無添加試料でも 17 ng/L 確認され、23 ng/L まで増加した。また、添加試料ではさらに増加し、2 時間で 32 ng/L に達した。この実験により、1-Hexen-3-one はもともと細胞内に存在し、さらに塩素処理により増加することが確認できた。細胞由来と塩素処理由来は、それぞれ 54%、46% と算出された。なお、次亜塩素酸ナトリウム無添加試料で約 14 時間、添加試料で約 5 時間以降減少に転じ、1～2 週間で検出されなくなった。

3.3 水道原水中のヨウ素の形態別濃度に関する全国調査

図 9 にヨウ素の各形態のヒストグラムを示す。ヨウ化物イオンについては最大値が 3.8 µg/L で、定量下限値の 0.05 µg/L 未満の地点が多く、およそ半数がこの範囲にあった (図 9(a))。ヨウ素酸イオンについては、最大値が 9.8 µg/L で、定量下限 0.4 µg/L (0.3 µg/L) の地点よりも、それ以上の地点の方が多く、ヨウ化物イオン濃度よりも高い傾向にあった (図 9(b))。ヨウ化物イオンは環境中で、ヨウ素酸イオンに酸化されうるので、妥当な傾向と考えられた。有機態ヨウ素については、最大値で 25.7 µg/L あり、分布を見ても数 µg/L 以上で存在していた地点が大多数であり、ヨウ化物イオンやヨウ素酸イオンと比べて、濃度が高い傾向にあると考えられた (図 9(c))。この傾向は地点別に各形態の比をみても同様であった。ヨウ素については有機態の比率が高いことは、他国や国内に限られた水系では知られているが、全国的な傾向として確認されたのはこれが初めてである。今後は、異なる形態のヨウ素がどのように副生成物の生成に関与しているか評価する必要がある。

図 10(a) に示すように、ヨウ素酸イオンとヨウ

化物イオンの間には明確な相関関係は見られなかった。有機態ヨウ素と無機態ヨウ素を比較すると、一方が高い場合は、他方も高い場合が多いが、明確な相関関係は得られなかった (図 10(b))。条件によって、形態が変化しある形態に偏りが生ずるため、総量が多くても必ずしも各形態の濃度が高くなるとは限らないものと考えられた。

一方で、塩化物イオンや臭化物イオン濃度と総ヨウ素量の間には比例関係が認められた (図 11)。塩化物イオンや臭化物イオンが総ヨウ素量の目安として活用できると考えられた。

図 12 には都道府県ごとの有機態ヨウ素の平均値を取りまとめた。関東地方の一部で高い傾向は臭化物イオンと同様であった。また、千葉県で特に高いが、千葉県ではヨウ素が産出され、人為由来ではないヨウ素の濃度が高いことに対応するものと考えられた。

E. 結論

- 全国の Br⁻濃度の分布状況と地域的特性を明らかにした。
- 昨年度に続き、臭素化ハロ酢酸の調査を行った。Br⁻濃度が高濃度の地点では、これまで検出が確認されなかった TBAA も検出された。
- ジハロ酢酸について、夏季の高温時に配水過程で減少傾向にあった。
- 原水の塩化物イオンと臭化物イオン濃度に差があり、有機物濃度(TOC)が高い浄水場の原水及び工程処理水を対象に、消毒副生成物生成能を実施し、臭素化ハロ酢酸の生成が確認された。ブロモジクロロ酢酸の生成量は、臭化物イオンが高い地点では最大で目標値(案)を超過した。
- 臭化物イオンは河川の流下に伴い増加しており、支川の排水等から流入する人為的な影響が考えられた。
- 台風や豪雨に伴う高濁度時と平常時の原水のハロ酢酸類生成能及び工程水と浄水のハロ酢酸の挙動を調査した。高濁度時には、原水は TOC の上昇と共にハロ酢酸生成能が増加し、工程水、浄水のハロ酢酸濃度、特にジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の濃度は前塩素処理の影響で上昇した。
- オゾン処理及び活性炭処理を用いた場合のハロ酢酸生成能の長期トレンドの結果から浄水処理において安定的に生成能を低減できることを示した。また、オゾン処理及び活性炭処理は総トリハロメタン生成能と比べ

てハロ酢酸生成能は除去されやすいことがわかった。しかし、一部のハロ酢酸において近年、検出濃度が上昇しており、前塩素処理や送水における残留塩素濃度管理値の変更等が影響していることが推察された。濃度は基準値や目標値案と比べて低いが、引き続き前塩素注入が与える影響を調査することは必要であると考えられた。

- ・ 総ハロ酢酸生成能、総アセトニトリル生成能は、高度浄水処理システムによってそれぞれ約 80%、約 70%除去されており、高度浄水処理による低減効果が高いことが確認された。
- ・ ハロ酢酸については、分子構造中の塩素原子数が多い成分ほど浄水処理による除去性能が高くなるため、処理が後段に進むにつれ、臭素系成分の構成割合が高くなった。
- ・ アセトニトリルについては、ジクロロアセトニトリルを除く成分の除去率が大きくないために、臭素系成分の構成割合が高く、浄水で 60%以上を占めることがわかった。
- ・ ラフィド藻類は、トリクロロ酢酸だけでなく、BDCAA の生成にも関与している可能性が考えられた。
- ・ 栗国村における臭素酸増加の原因は、送水ポンプから供給される銅と、塩素が入った浄水（海水淡水化水）の接触によるものと考えられる。
- ・ DCAP の細胞毒性を DCBQ、2,6-dichloroquinone-4-chloroimide (DCQC)、*p*-quinone-4-chloroimide (QC) と比較したところ、細胞毒性の強さは QC >> DCQC > DCBQ > DCAP となった。また、DCAP 塩素処理物の細胞毒性は DCAP 自体の毒性より高く、DCAP は塩素処理によってより毒性の高い物質に変換されていることが示唆された。
- ・ 珪藻類 (*Asterionella formosa*, *Fragilaria crotonensis*) を単離培養し、生成能試験をおこなった。当該生物の生成能は低値であり、異臭リスクは低いことを確認した。
- ・ 単離培養した *Aulacoseira granulata* ver. *angustissima* の 1-hexen-3-one 生成量の経時変化を調査し、1-hexen-3-one は細胞由来と塩素処理由来があることを確認した。
- ・ 国内の水道原水中のヨウ素の形態別濃度について、全体的な分布として大まかには、有機態ヨウ素 > ヨウ素酸イオン > ヨウ化物イオンといった大小関係があることを示した。
- ・ 形態間の濃度の相関関係は明確ではないが、

総ヨウ素と塩化物イオンや臭化物イオン濃度の間には、比例関係が認められた。

- ・ 都道府県別の平均値を見ると特に関東地方の一部で高かった。下水処理水等人為由来と天然由来のヨウ素の影響が考えられるが、特に高かった千葉県については天然由来のものと考えられた。

F. 参考文献

- 1) Liu C, von Gunten U, Croué, JP. Enhanced bromate formation during chlorination of bromide-containing waters in the presence of CuO: catalytic disproportionation of hypobromous acid. *Environmental Science & Technology*. 2012;46:11054-11061.
- 2) Liu C, Gunten U, Croué, JP. Chlorination of bromide-containing waters: enhanced bromate formation in the presence of synthetic metal oxides and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Research*. 2013;47:5307-5315.
- 3) Li J, Moe B, Vemula S, Wang W, Li X-F. Emerging disinfection byproducts, halobenzoquinones: effects of isomeric structure and halogen substitution on cytotoxicity, formation of reactive oxygen species, and genotoxicity. *Environmental Science & Technology*. 2015;50(13):6744-6752.
- 4) Prochazka E, Escher BI, Plewa MJ, Leusch FD. In vitro cytotoxicity and adaptive stress responses to selected haloacetic acid and halobenzoquinone water disinfection byproducts. *Chem Res Toxicol*. 2015;28(10):2059-2068.
- 5) Wang W, Qian Y, Li J, Moe B, Huang R, Zhang H, Hruddy SE, Li X-F. Analytical and toxicity characterization of halo-hydroxyl-benzoquinones as stable halobenzoquinone disinfection byproducts in treated water. *Anal Chem*. 2014;86(10):4982-4988.
- 6) Kosaka, K, Nakai, T, Hishida Y, Asami M, Ohkubo K, Akiba M. Formation of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination. *Water Res*. 2017;110: 48-55.
- 7) Plewa, MJ, Wagner, ED. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of disinfection byproducts. Water Research Foundation: Denver, CO; 2009.
- 8) Miltner RJ, Shukairy HM, Summers RS. Disinfection by-product formation and control by ozonation and biotreatment. *J AWWA*. 1992;84(11): 53-62.
- 9) Chaiket T, Singer PC, Miles A, Moran M, Pallotta C. Effectiveness of coagulation, ozonation, and biofiltration in controlling DBPs. *J AWWA*. 2002;94(12):81-95.

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) 川上陽介, 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. 全国の浄水

場の原水の臭化物イオン及び給水栓水の消毒副生成物の実態調査. 第 58 回日本水環境学会年会講演集, 福岡, 2024. 3/6-8, 316.

- 2) 奥大輔, 川上陽介, 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. ハロ酢酸やその生成能の浄水プロセス及び配水過程での挙動. 第 58 回日本水環境学会年会講演集, 福岡, 2024. 3/6-8, 317.

表 1 給水栓水中の BCAA と BDCAA の最高値の予測値に該当する調査地点数の分布 (図 1 と 2020 年度版の水道統計に記載されている各調査地点の CF、BDCM、DCAA、TCAA の最高値からの予測、調査地点数 : 5617 (CF が定量下限値未満の調査地点は除く))

		BDCAA 濃度の目標値案に対する割合			
		10%未満	10%以上 50%未満	50%以上 100%以下	100%超
BCAA 濃度の 目標値案に 対する割合	10%未満	2218 (39.5)	1280 (22.8)	9 (0.2)	1 (0.0)
	10%以上 50%未満	173 (3.1)	1770 (31.5)	56 (1.0)	3 (0.1)
	50%以上 100%以下	6 (0.1)	40 (0.7)	45 (0.8)	5 (0.1)
	100%超	1 (0.0)	2 (0.0)	3 (0.1)	5 (0.1)

四捨五入により数値の合計は 100%とはなっていない、括弧内の数値は 5617 地点に対する割合 (%)

表 2 原水中の Br⁻、Cl⁻の調査結果のまとめ

物質名	試料数	検出試料数	最大値	最小値	中央値
Br ⁻	100	100	343 μg/L	2 μg/L	24 μg/L
Cl ⁻	100	100	82 mg/L	0.6 mg/L	6.9 mg/L

表 3 Br⁻の最高値に該当する推定施設数

主な 原水 の種 類	施設 数	Br ⁻ 濃度 (μg/L)						
		~15	~40	~90	~190	~500	~1,000	1,000~
地表 水	2,460	1,121 (45.6)	672 (27.3)	434 (17.6)	205 (8.3)	27 (1.1)	1 (0.04)	0 (0.0)
地下 水	4,768	1,680 (35.2)	1,681 (35.3)	985 (20.7)	294 (6.2)	112 (2.3)	13 (0.3)	3 (0.1)
その 他	1,45	724 (49.2)	377 (25.6)	237 (16.1)	75 (5.1)	48 (3.3)	6 (0.4)	4 (0.3)
全体	8,699	3,525 (40.5)	2,730 (31.4)	1,656 (19.0)	574 (6.6)	187 (2.1)	20 (0.2)	7 (0.1)

表 4 BCAA、BDCAA の調査結果

消毒副生成物	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 ($\mu\text{g/L}$)
MCAA	14	3	-	<1.0	1.8
MBAA	14	2	-	<1.0	1.6
DCAA	14	14	4.2	<1.0	15.0
BCAA	14	14	3.4	1.2	7.6
DBAA	14	7	0.8	<1.0	11.0
TCAA	14	12	8.6	<1.0	19.0
BDCAA	14	13	3.8	<1.0	10.0
DBCAA	14	4	-	<1.0	6.1
TBAA	14	2	-	<1.0	4.4

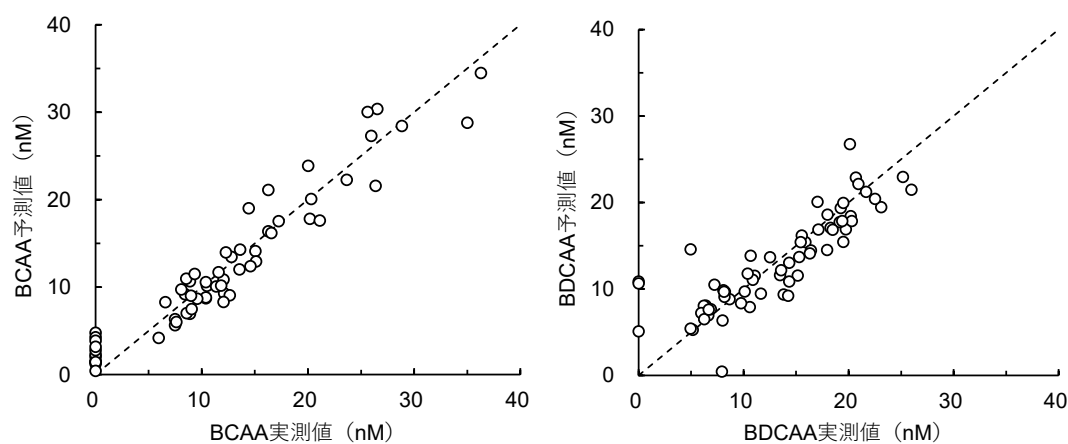


図 1 給水栓水中の BCAA と BDCAA の実測値と予測値の比較

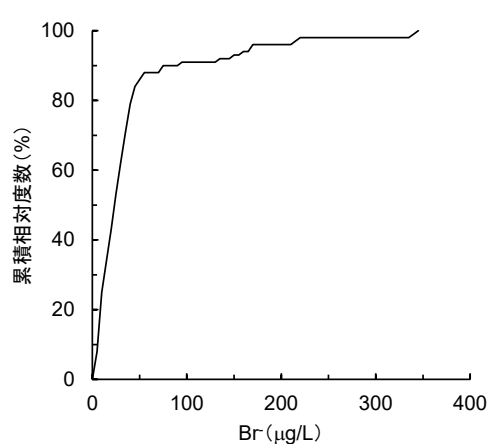


図 2 原水中の Br^- の累積相対度数分布

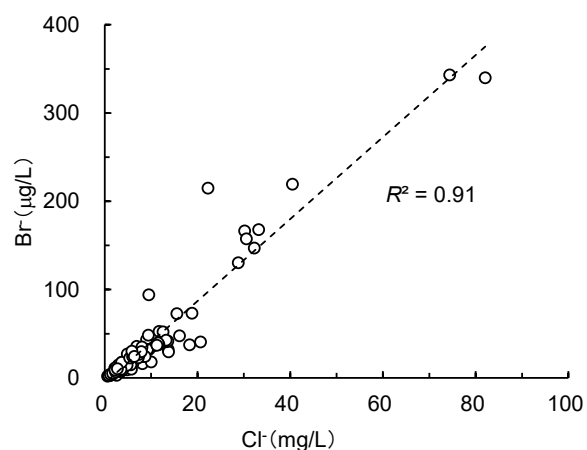


図 3 原水中の Cl^- と Br^- の関係

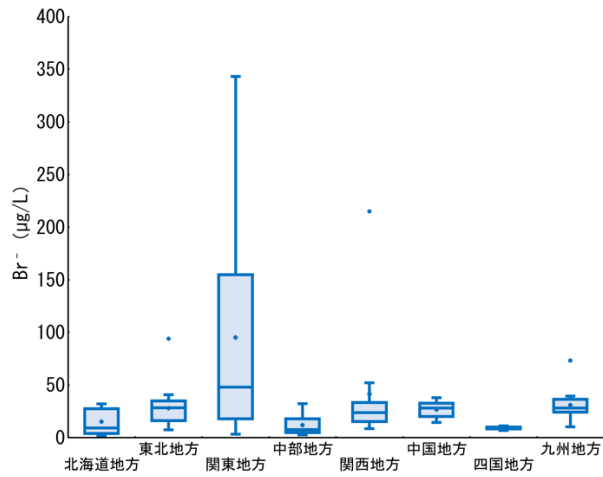


図4 各地方の Br⁻ の濃度

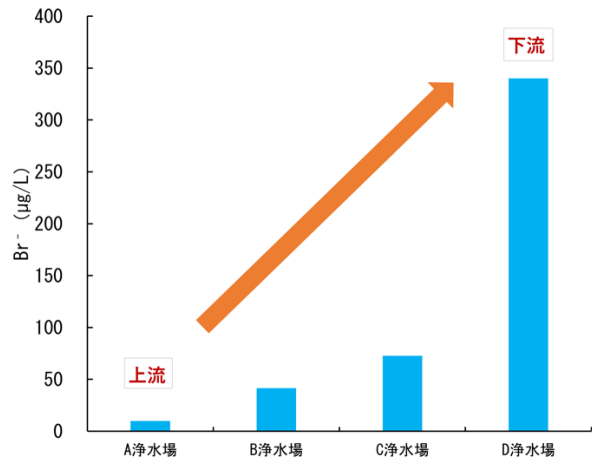


図5 利根川水系の Br⁻

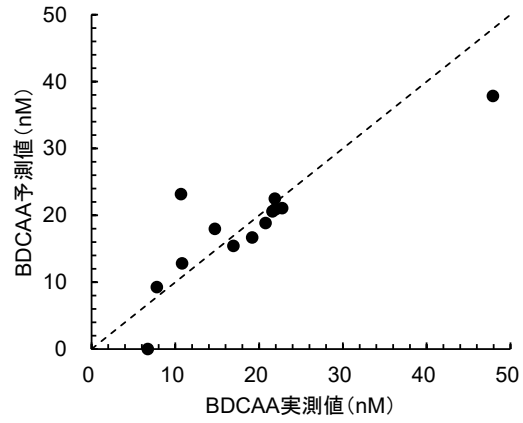
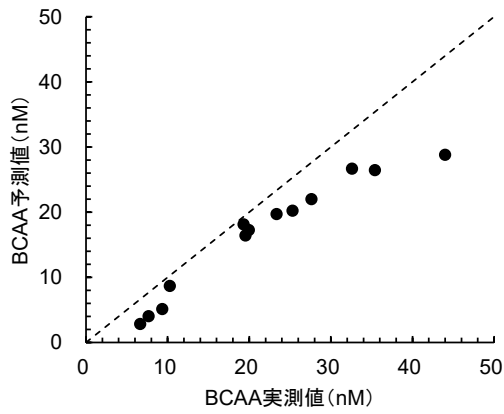


図6 給水栓水中の BCAA と BDCAA の実測値と予測値の比較

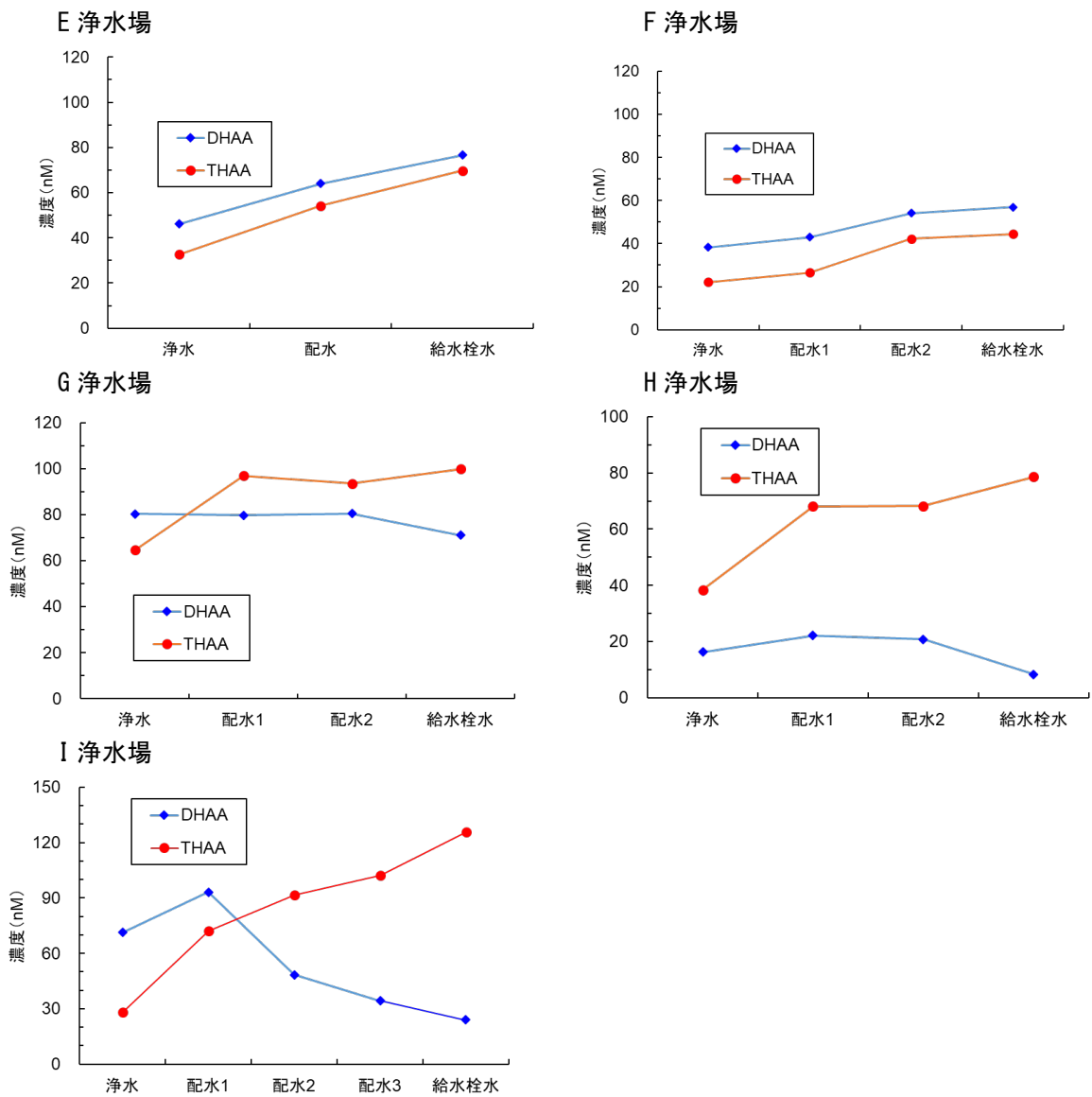


図7 DHAA と THAA の総濃度による挙動 (E~I 浄水場, 2023 年 4 月)

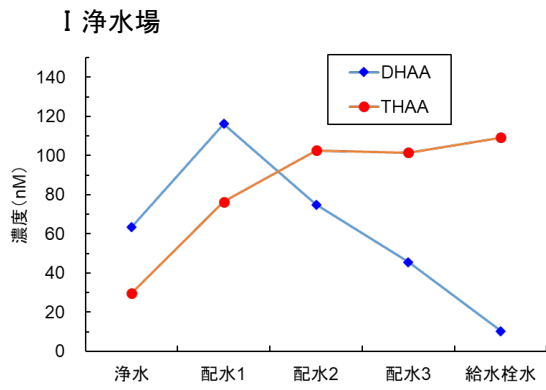
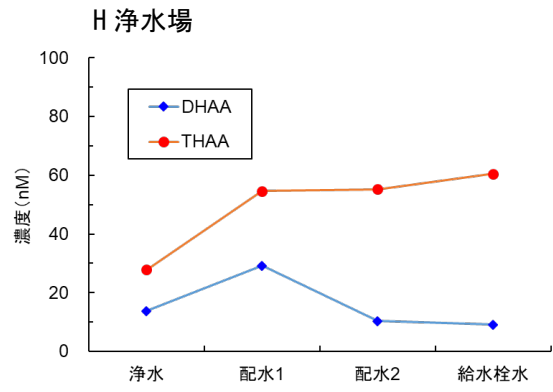
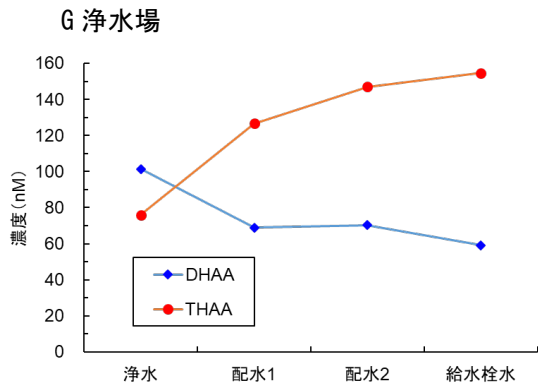
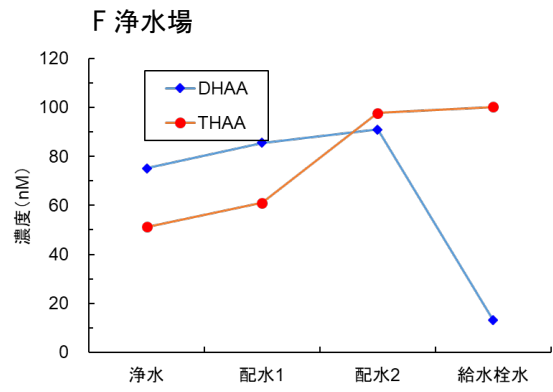
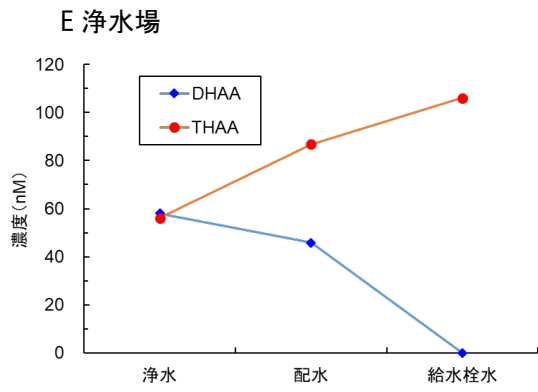


図8 DHAA と THAA の総濃度による挙動 (E~I 浄水場, 2023 年 7 月)

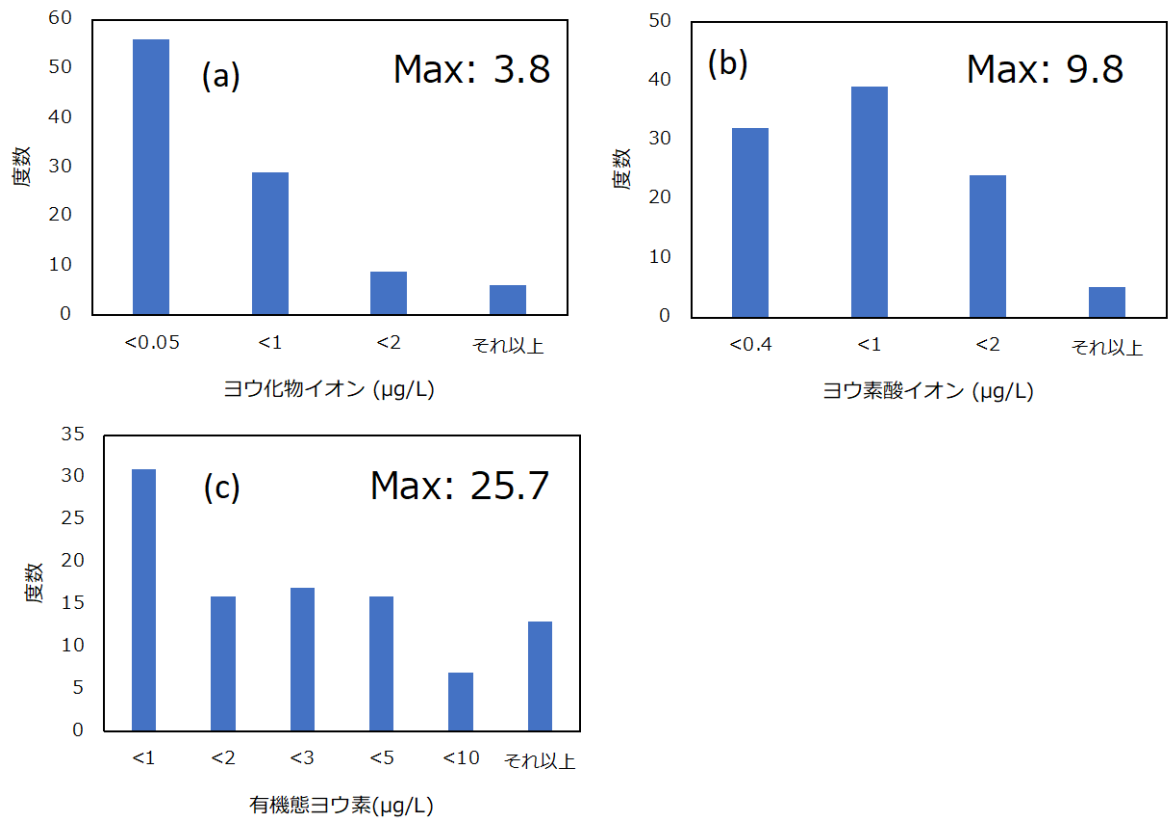


図9 水道原水中ヨウ素の形態別度数分布

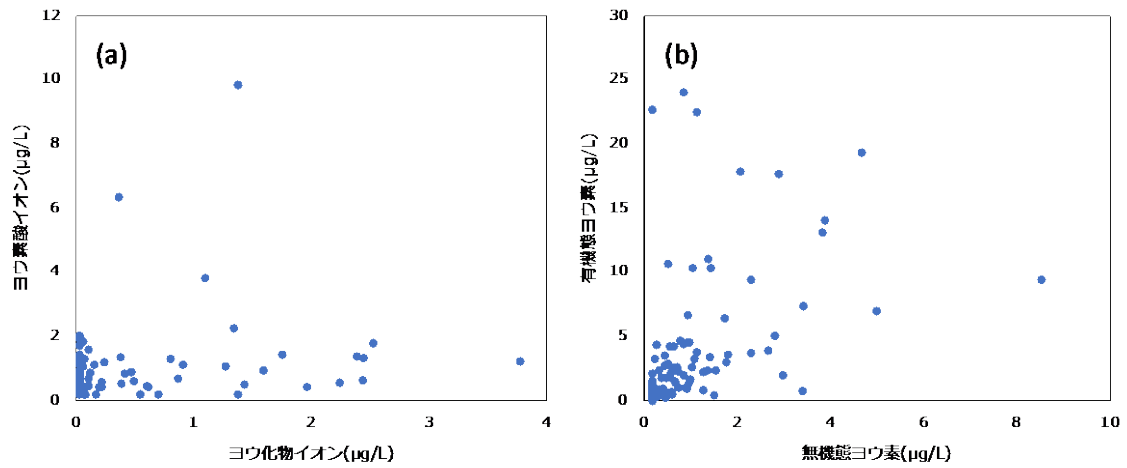


図10 形態別ヨウ素濃度の比較 (a: ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオン、b: 無機態ヨウ素と有機態ヨウ素)

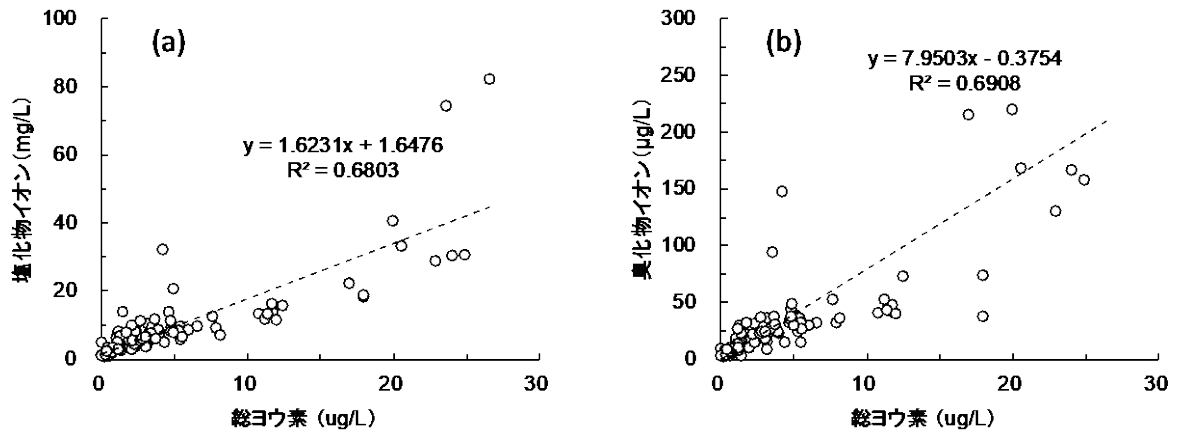


図 11 ヨウ素総量と(a)塩化物イオンや(b)臭化物イオン濃度との比較

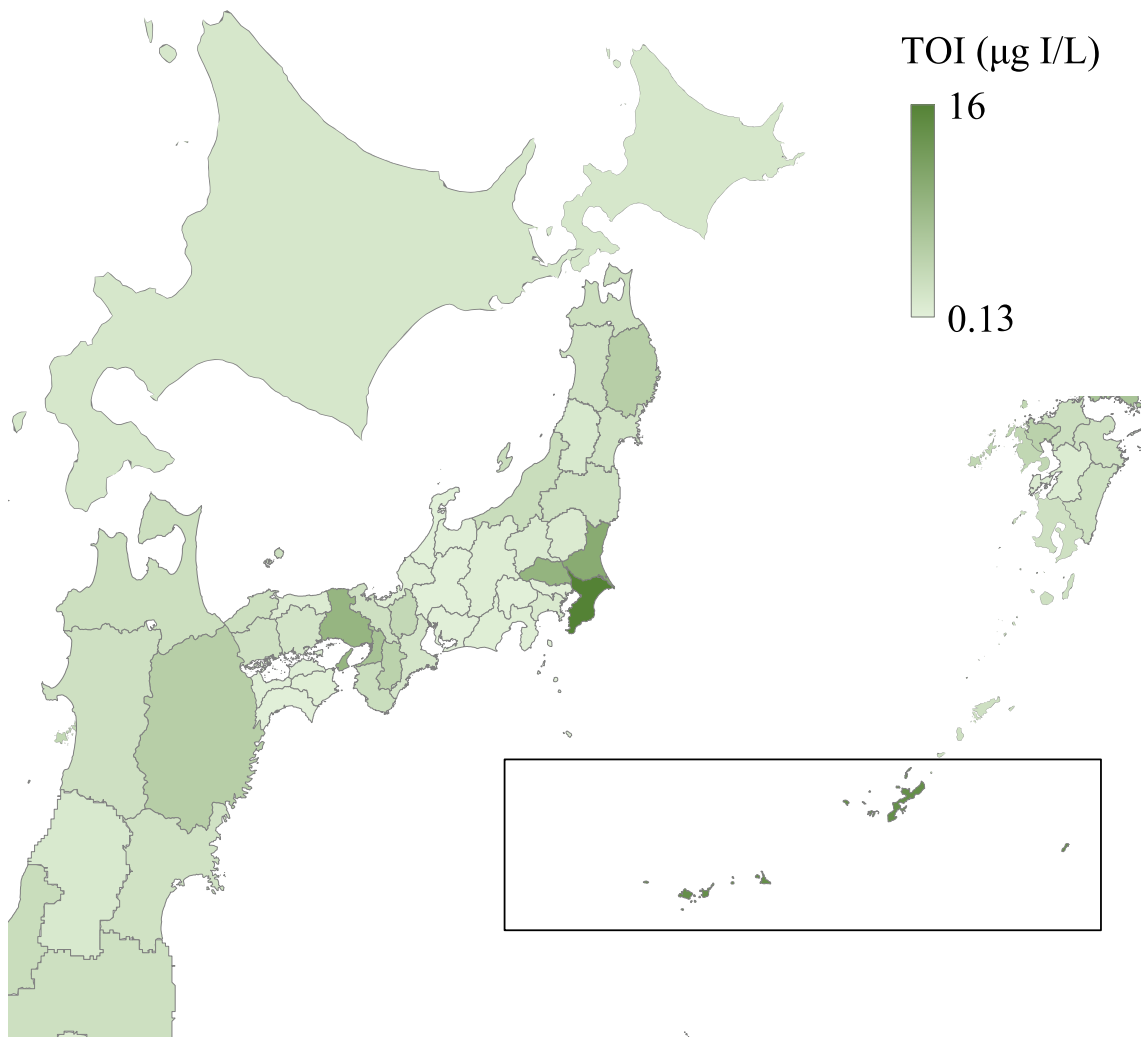


図 12 有機態ヨウ素の都道府県ごとの平均濃度 (注: 都道府県によっては地点数が限られている)