

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）  
「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」  
令和4～5年度 総合研究報告書

-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学    |
|       | 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           |
|       | 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           |
|       | 岩谷健斗  | 京都市上下水道局         |
|       | 片木孝徳  | 阪神水道企業団          |
|       | 平良和代  | 沖縄県企業局           |

研究要旨

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、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が示された。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も検出された。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は上昇した。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、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。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。ハロ酢酸とハロアセトニトリルについては、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。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る。GAC の更新周期の目安として、ヨウ素吸着性能 400～500 mg/g-GAC を提案した。ハロアセトアミドについて、物質により活性炭処理の効果は異なった。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。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」について明らかにした。4-amino-3,5-dichlorophenol (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。水道原水中のヨウ素の形態別濃度を明らかにした。

## 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、臭素化ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、臭素酸、ハロアセトアミド、ハロアルデヒドを対象に、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）

8 6 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 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。

#### 1.4 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。

### 1.5 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romokloro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romojikloro酢酸、トリブromo酢酸及びジブromokloro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. 消毒副生成物の制御に関する調査

#### 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romokloro酢酸及びブromojikloro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。

### 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。また、その後導入された PAC 添加の効果について検証した。

### 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)

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。

### 2.5 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。

### 2.6 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。

## 3. 未規制消毒副生成物に関する調査

### 3.1 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。

### 3.2 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)。

### 3.3 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。

### 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。

る<sup>3-5)</sup>。

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<sup>6)</sup>。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 や 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 1 mL 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 3 mgCl/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<sup>-</sup>)、ヨウ素酸イオン(IO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、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<sup>-</sup>)、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)とした。調査は 2023 年 7 月に実施し、LC-MS/MS(Br<sup>-</sup>)、IC(Cl<sup>-</sup>)にて分析を行った。

また、2022 年度(C3.2 も参照のこと)、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 2)。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 m<sup>3</sup>/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℃、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 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。

## 1.4 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。

## 1.5 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. 消毒副生成物の制御に関する調査

### 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、急速砂ろ過池の前後で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0.7 mg/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0.2 mg/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1 mg/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

を接合弁で注入し、A.2.2 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。

### 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。また、この評価により、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

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 2L 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。

また、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。

### 2.5 水処理性能から推定される粒状化活性炭の更新基準

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。

## 2.6 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。

## 3. 新規消毒副生成物に関する検討

### 3.1 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。

### 3.2 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。

### 3.3 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事業者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、原則各事業者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3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、事業者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、特にトリブロモ酢酸はほとんどの浄水場で検出されなかった。また、モノブロモ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。

### 3.4 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<sup>7)</sup>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% CO<sub>2</sub>、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% CO<sub>2</sub>、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 dH<sub>2</sub>O + 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、IC<sub>50</sub> (細胞応答が 50%低下する濃度) を算出した。

### 3.5 珪藻類由来の樹脂臭に関する調査 (川崎市)

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、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。

### 3.6 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 PI, 3  $\mu\text{m}$ , 2.1  $\times$  50 mm, Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA)を用い、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  $\text{TI}$ , 1.0;  $\text{I}$ , 0.05;  $\text{IO}_3^-$ , 0.3  $\mu\text{g/L}$  であった。また、有機態ヨウ素は、 $\text{TI}$  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 4 に 2023 年 7 月の  $\text{Br}^-$  と  $\text{Cl}^-$  の調査結果のまとめを、図 2 に  $\text{Br}^-$  の累積度数分布を示す。 $\text{Br}^-$  は 2~343  $\mu\text{g/L}$  の範囲、中央値は 24  $\mu\text{g/L}$ 、75%値は 37  $\mu\text{g/L}$ 、90%値は 75  $\mu\text{g/L}$  であった。 $\text{Cl}^-$  は 0.6~82  $\text{mg/L}$  の範囲、中央値は 6.9  $\text{mg/L}$ 、75%値は 11  $\text{mg/L}$  であった。また、 $\text{Br}^-$  は  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Br}^-$  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。 $\text{Br}^-$  濃度 80  $\mu\text{g/L}$  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  $\text{Br}^-$  の濃度を図 5 に示す。上流から下流につれて、 $\text{Br}^-$  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  $\text{Br}^-$  と  $\text{Cl}^-$  のデータから得られた関係式と水道統計の  $\text{Cl}^-$  (2021 年版) の最高値を用いて、 $\text{Br}^-$  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 5 に示す。全体の 90%以上が 90  $\mu\text{g/L}$  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 6 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  $\mu\text{g/L}$  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  $\mu\text{g/L}$  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、 $\text{Br}^-$  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が、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romo酢酸およびトリブromo酢酸は、いずれの調査においても下限値未満 (<0.001  $\text{mg/L}$ ) 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  $\text{mg/L}$  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  $\text{mg/L}$  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romoジクロロ酢酸が最も多く、3 号井で最大 0.017  $\text{mg/L}$  検出され、目標値(案)を超過する量であった。ブromoクロロ酢酸は、3 号井で最大 0.005  $\text{mg/L}$  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  $\text{mg/L}$ )、試料を 20  $^{\circ}\text{C}$  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。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。総ハロ酢酸と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 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が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 µg/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。

### 1.4 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いものの、送水幹線では検出される頻度が増えていた。

### 1.5 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. 消毒副生成物の制御に関する調査

### 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<sup>8)</sup>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<sup>9)</sup>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

2023 年度の運用について述べる。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、今年度は、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

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も更に低注入率(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。

その後実施においてPAC注入施設運用開始後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。

### 2.4 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酸注入装置を設置し、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、触媒の可能性の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φ100mm送水管（約1km）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0.002mg/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0.003mg/Lの臭素酸が検出され、4時間後には0.006mg/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、pH8.0、残留塩素を1.0mg/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0.003mg/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、1.0mg/L添加は0.5mg/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。

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。

## 2.5 水処理性能から推定される粒状化活性炭の更新基準

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500mg/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500mg/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。

## 2.6 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<sub>0</sub>) 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<sub>0</sub>) 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<sub>0</sub>) 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。

## 3. 未規制消毒副生成物に関する調査

### 3.1 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 BCAA、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 > BAcAm > 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。

### 3.2 多種消毒副生成物の全国調査と関連性評価

表 7、8 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 9 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 10 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 11 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。

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

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

[XXX] : モル濃度 (M)

図 12 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 13 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、 $R^2$  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 9 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 14 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。

### 3.3 国内の水道事業体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 15 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、値はばらついては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 16 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に、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かった。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、DBCAA 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 17)。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 18 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 19)。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ほぼ同様であった。

### 3.4 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  $\mu\text{M}$ , 31.2  $\mu\text{M}$ , 3.84  $\mu\text{M}$ , 168  $\mu\text{M}$  であり、細胞毒性の強さは  $\text{QC} \gg \text{DCQC} > \text{DCBQ} > \text{DCAP}$  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  $\mu\text{M}$ , 63.9  $\mu\text{M}$ , 48.9  $\mu\text{M}$  (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。

### 3.5 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。

### 3.6 水道原水中のヨウ素の形態別濃度に関する全国調査

図 20 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  $\mu\text{g/L}$  で、

定量下限値の 0.05  $\mu\text{g/L}$  未満の地点が多く、およそ半数がこの範囲にあった (図 20(a))。ヨウ素酸イオンについては、最大値が 9.8  $\mu\text{g/L}$  で、定量下限 0.4  $\mu\text{g/L}$  (0.3  $\mu\text{g/L}$ ) 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 20 (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  $\mu\text{g/L}$  あり、分布を見ても数  $\mu\text{g/L}$  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 20 (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 21(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 21(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 22)。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かんがえられた。

図 23 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  $\text{Br}^-$  濃度の分布状況と地域的特性を明らかにした。
- 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。 $\text{Br}^-$  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。

- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 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。

#### 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, Hruday 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 by-products. *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) 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.
- 4) 川上陽介, 小坂浩司, 吉田伸江, 小島邦恵, 東城まゆみ, 越後信哉, 増田貴則. 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.
- 5) 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 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 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<br>50%未満 | 50%以上<br>100%以下 | 100%超      |
| BCAA濃度の<br>目標値案に<br>対する割合 | 10%未満           | 2218<br>(39.5)     | 1280<br>(22.8) | 9<br>(0.2)      | 1<br>(0.0) |
|                           | 10%以上<br>50%未満  | 173<br>(3.1)       | 1770<br>(31.5) | 56<br>(1.0)     | 3<br>(0.1) |
|                           | 50%以上<br>100%以下 | 6<br>(0.1)         | 40<br>(0.7)    | 45<br>(0.8)     | 5<br>(0.1) |
|                           | 100%超           | 1<br>(0.0)         | 2<br>(0.0)     | 3<br>(0.1)      | 5<br>(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3 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<br>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<br>/給水 28 | 浄水と給水末端で比較            |
| B          | 急速ろ過      | ダム湖水 | 10              | Br <sup>-</sup> 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              |                       |

表4 原水中のBr<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>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 <sup>-</sup> | 100 | 100   | 343 μg/L | 2 μg/L   | 24 μg/L  |
| Cl <sup>-</sup> | 100 | 100   | 82 mg/L  | 0.6 mg/L | 6.9 mg/L |

表 5 Br<sup>-</sup>の最高値に該当する推定施設数

| 主な原水の<br>種類 | 施設数   | Br <sup>-</sup> 濃度 (μg/L) |                 |                 |              |              |             |            |
|-------------|-------|---------------------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|-------------|------------|
|             |       | ～15                       | ～40             | ～90             | ～190         | ～500         | ～1,000      | 1,000～     |
| 地表水         | 2,460 | 1,121<br>(45.6)           | 672<br>(27.3)   | 434<br>(17.6)   | 205<br>(8.3) | 27<br>(1.1)  | 1<br>(0.04) | 0<br>(0.0) |
| 地下水         | 4,768 | 1,680<br>(35.2)           | 1,681<br>(35.3) | 985<br>(20.7)   | 294<br>(6.2) | 112<br>(2.3) | 13<br>(0.3) | 3<br>(0.1) |
| その他         | 1,415 | 724<br>(49.2)             | 377<br>(25.6)   | 237<br>(16.1)   | 75<br>(5.1)  | 48<br>(3.3)  | 6<br>(0.4)  | 4<br>(0.3) |
| 全体          | 8,699 | 3,525<br>(40.5)           | 2,730<br>(31.4) | 1,656<br>(19.0) | 574<br>(6.6) | 187<br>(2.1) | 20<br>(0.2) | 7<br>(0.1) |

表 6 BCAA、BDCAA の調査結果

| 消毒副生成物 | 試料数 | 検出試料数 | 中央値<br>(μg/L) | 最小値<br>(μg/L) | 最大値<br>(μg/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           |

表 7 BCAA の調査結果

| 調査年月     | 試料数 | 検出試料数 | 中央値<br>(μg/L) | 最小値<br>(μg/L) | 最大値<br>(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 8 BDCAA の調査結果

| 調査年月        | 試料数 | 検出試料数 | 中央値<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 最小値<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | 最大値<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|-------------|-----|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 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 9 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 |

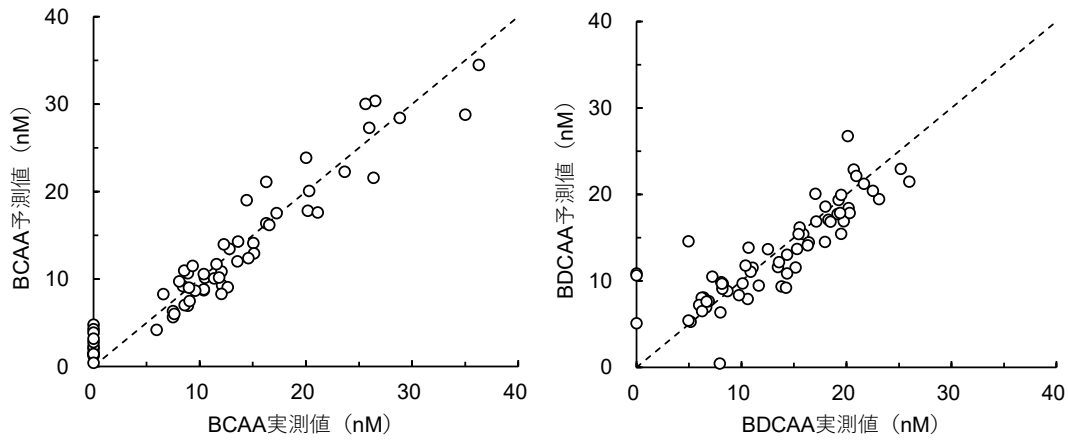


図1 給水栓水中のBCAAとBDCAAの実測値と予測値の比較

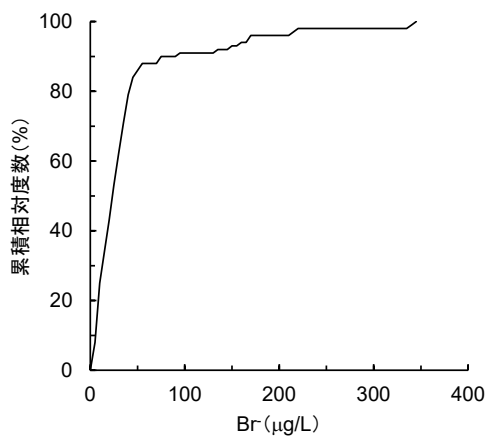


図2 原水中のBr<sup>-</sup>の累積相対度数分布

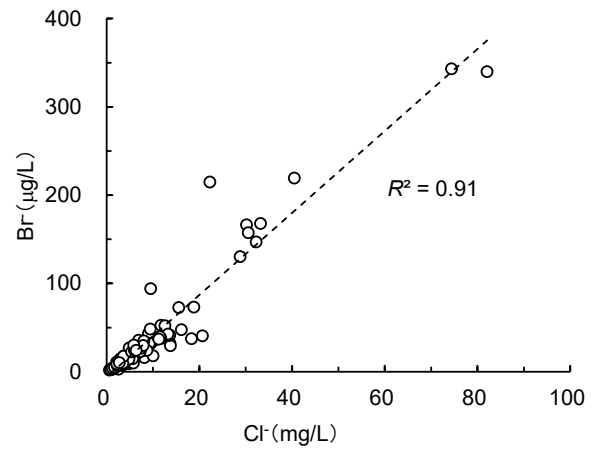


図3 原水中のCl<sup>-</sup>とBr<sup>-</sup>の関係



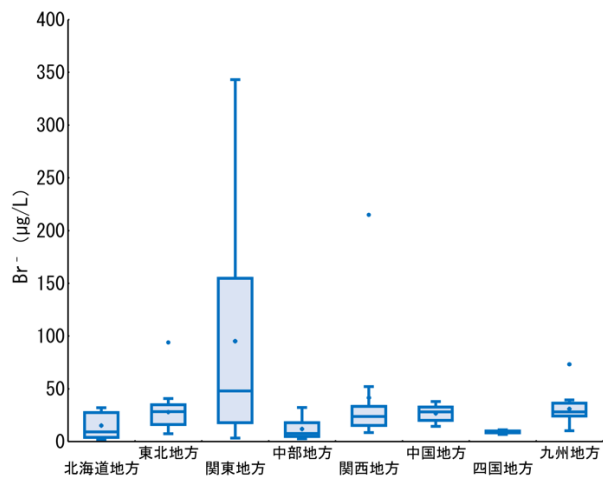


図4 各地方の Br<sup>-</sup> の濃度

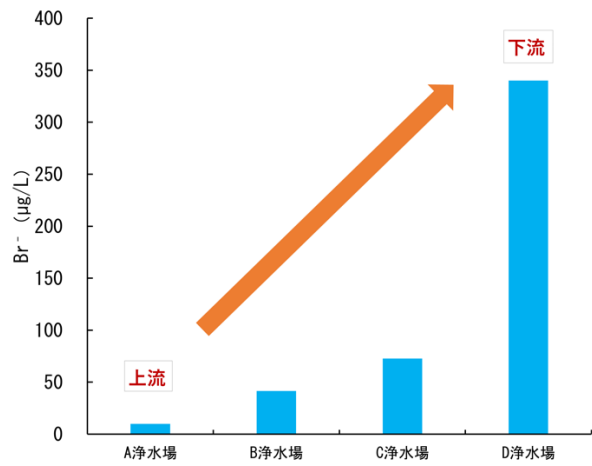


図5 利根川水系の Br<sup>-</sup>

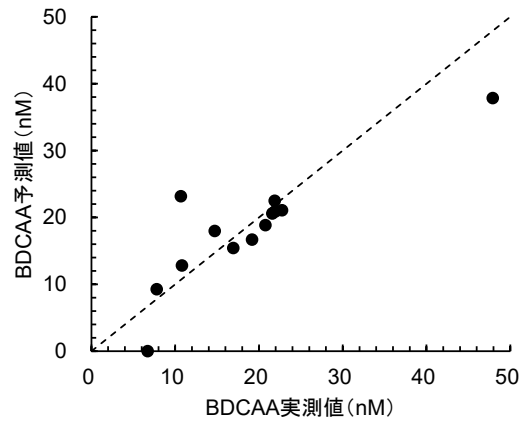
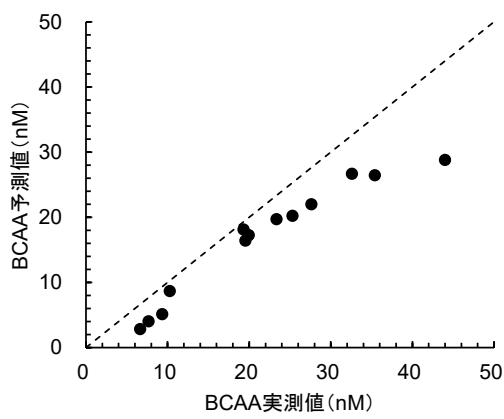


図6 給水栓水中の BCAA と BDCAA の実測値と予測値の比較

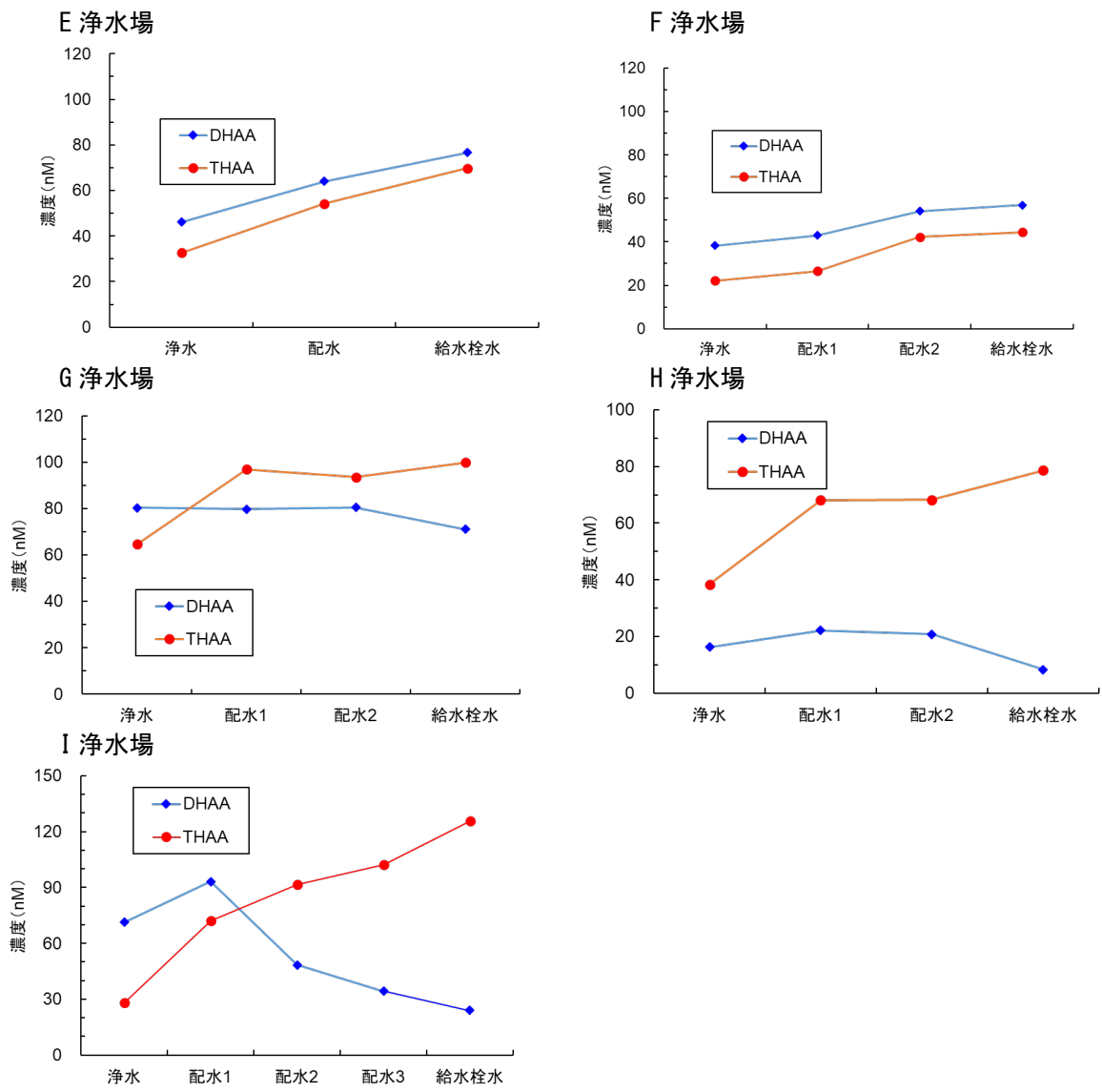


図7 DHAAとTHAAの総濃度による挙動 (E~I 浄水場, 2023年4月)

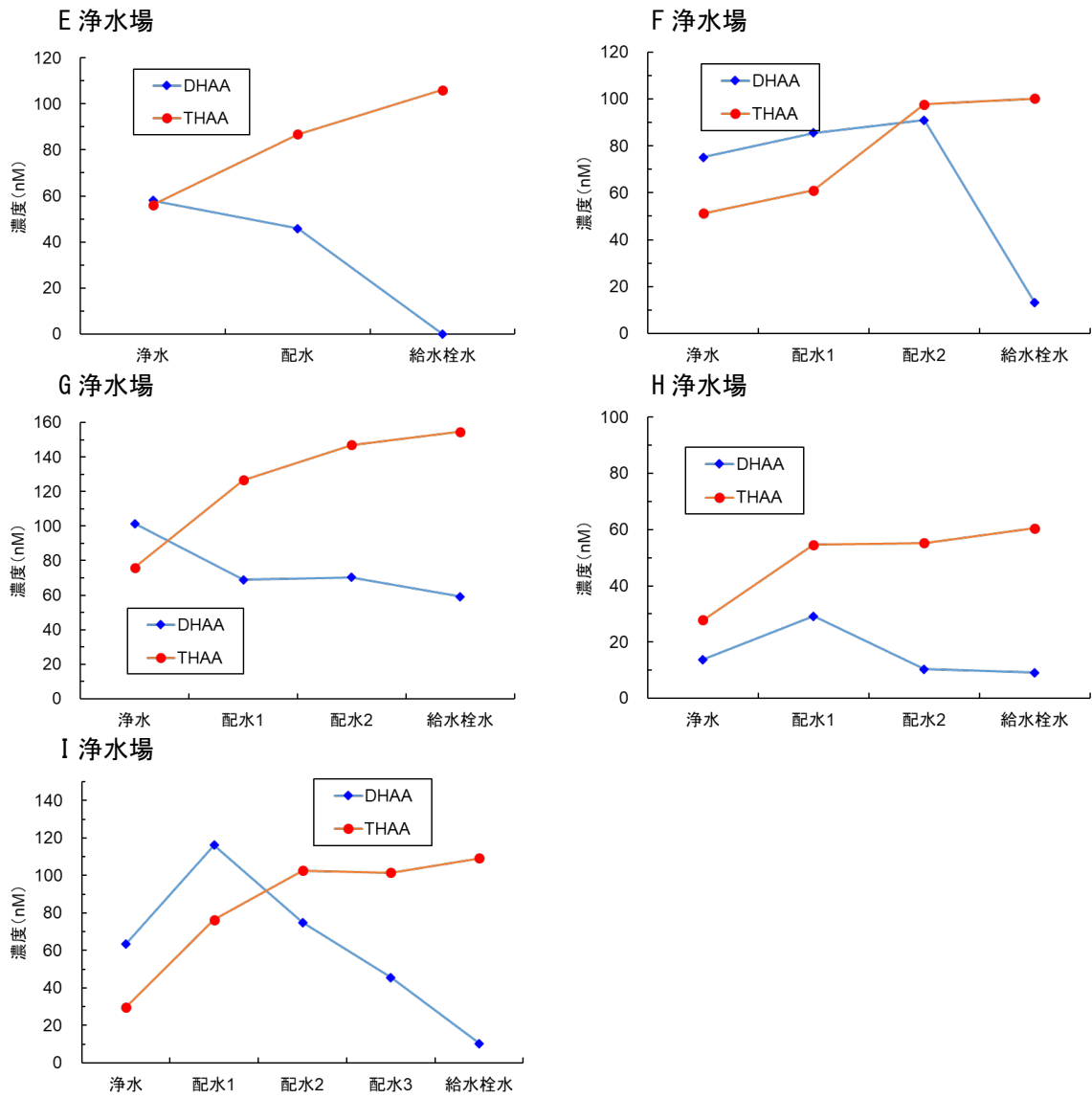


図8 DHAA と THAA の総濃度による挙動 (E~I 浄水場, 2023 年 7 月)

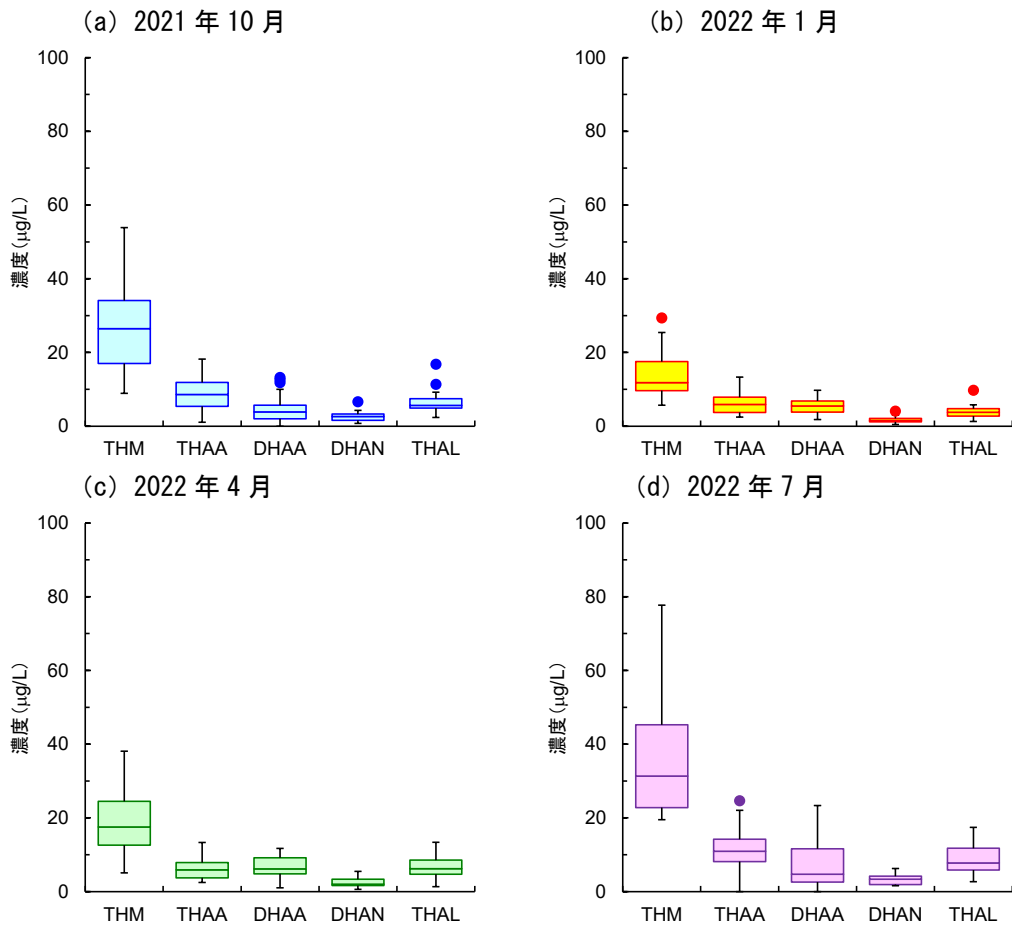


図9 各調査月における各消毒副生成物グループの総濃度の比較 ((a) 2021年10月、(b) 2022年1月、(c) 2022年4月、(d) 2022年7月)

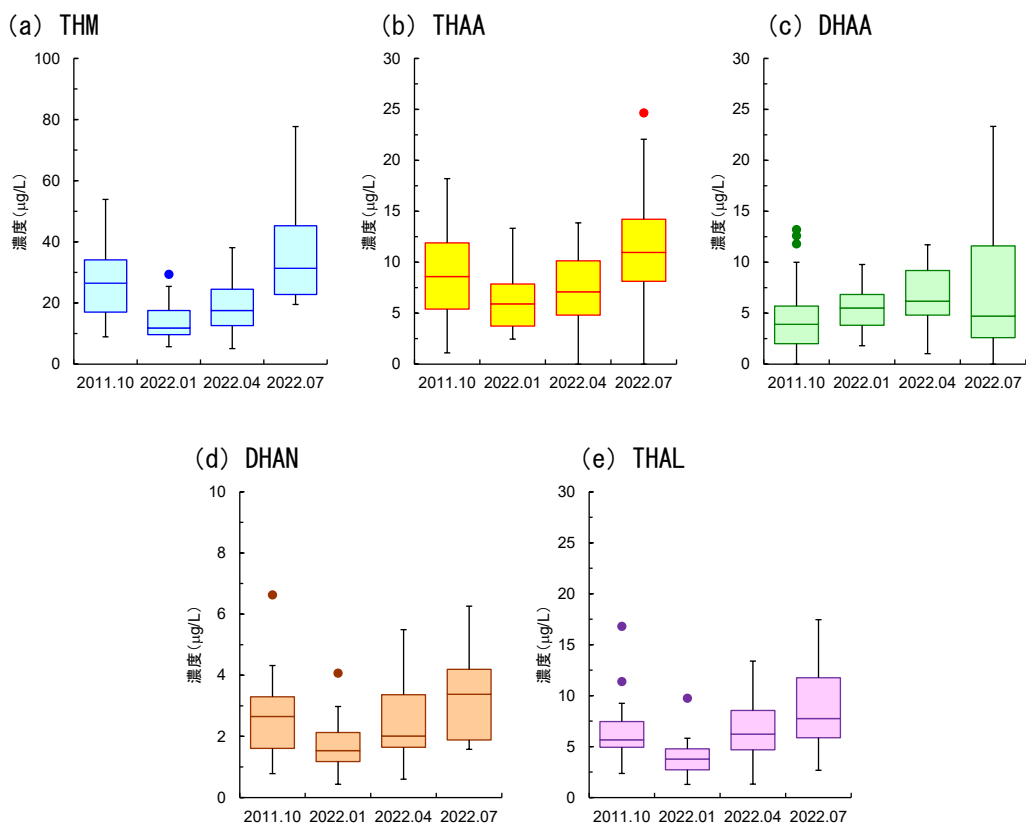


図 10 各消毒副生成物グループの総濃度の季節変動 ((a) THM、(b) THAA、(c) DHAA、(d) DHAN、(e) THAL)

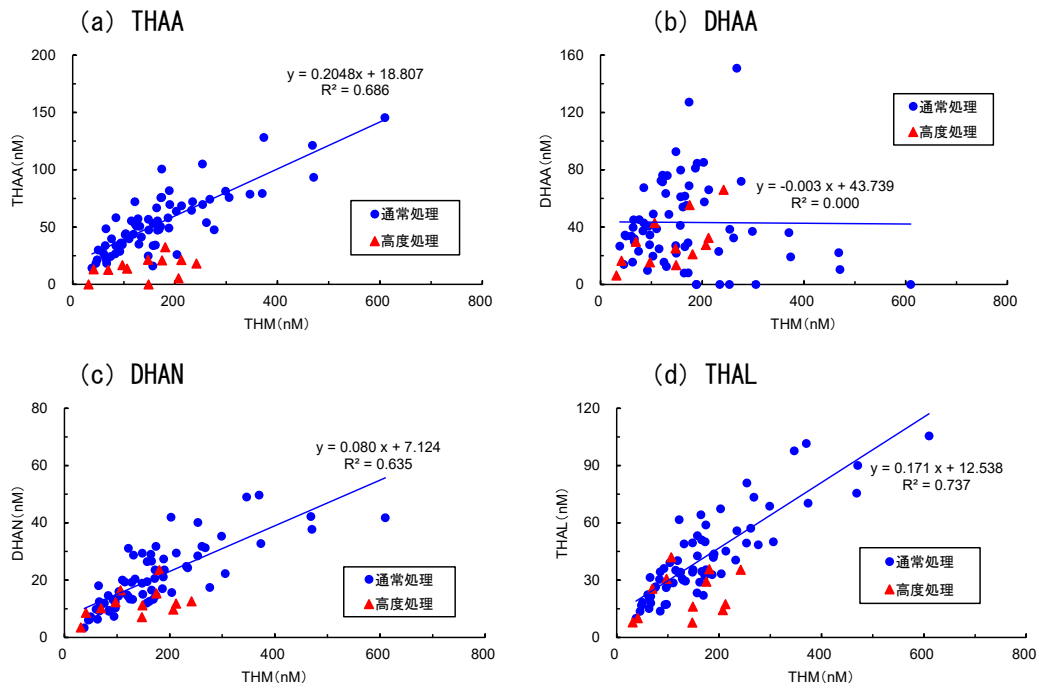


図 11 THM 濃度と他の消毒副生成物グループ濃度の関連性 ((a) THAA、(b) DHAA、(c) DHAN (d) THAL)

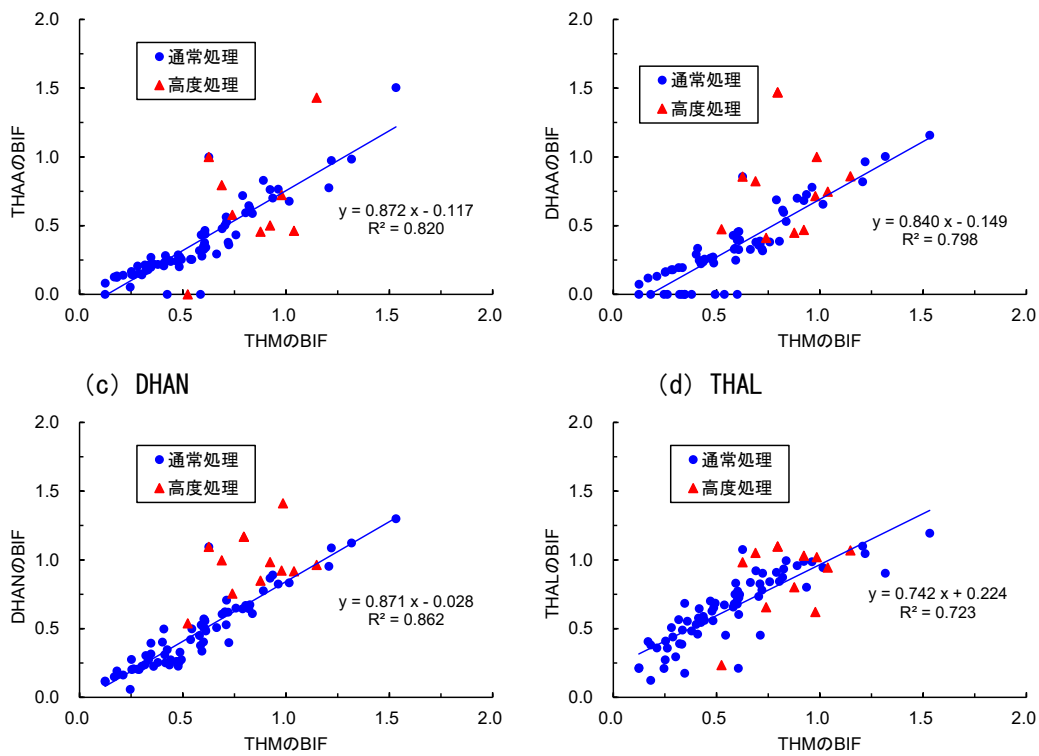


図 12 THM の BIF と他の消毒副生成物グループの BIF との関連性 ((a) THAA、(b) DHAA、(c) DHAN、(d) THAL)

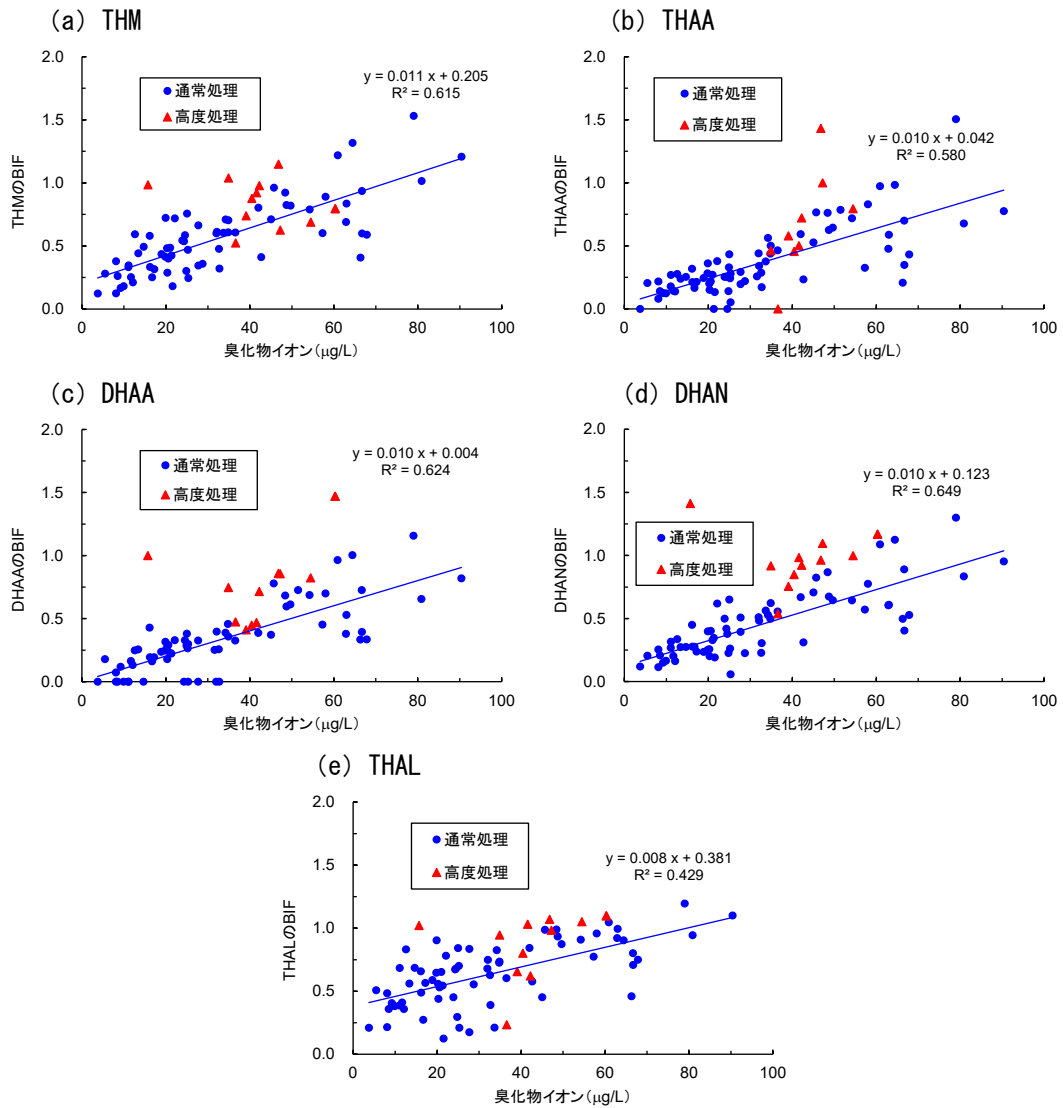


図 13 各消毒副生成物グループの BIF と原水の臭化物イオンとの関連性 ((a) THM、(b) THAA、(c) DHAA、(d) DHAN、(e) THAL)

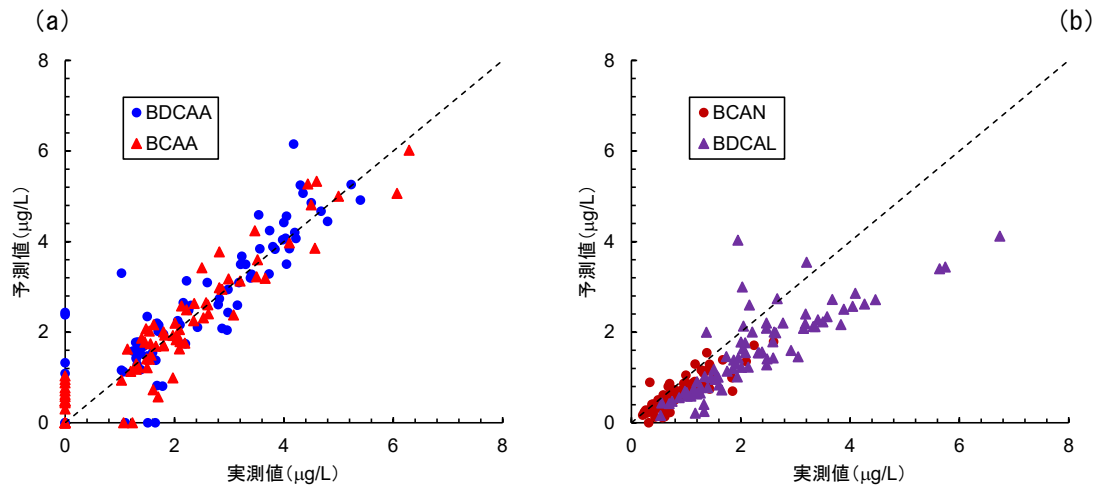


図 14 臭素化消毒副生成物濃度の実測値と予測値の比較 ((a) BDCAA と BCAA、(b) BCAN と BDCAL)

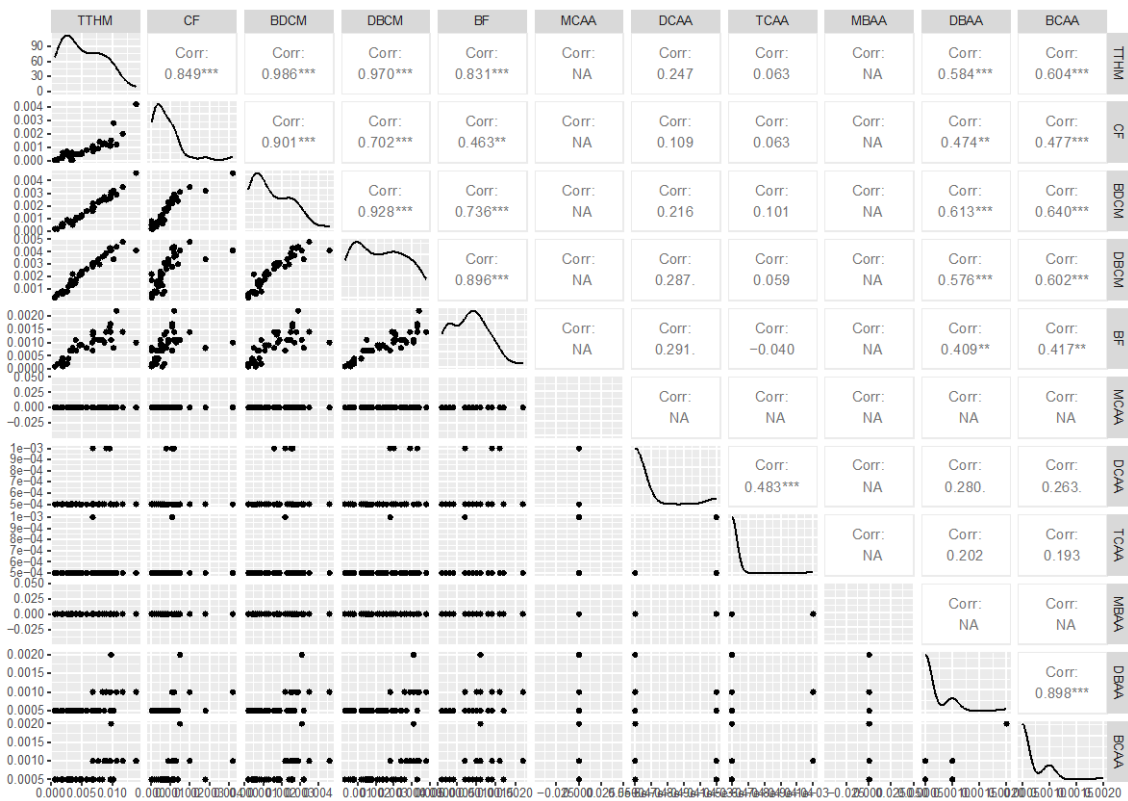


図 15 A 浄水場の浄水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討



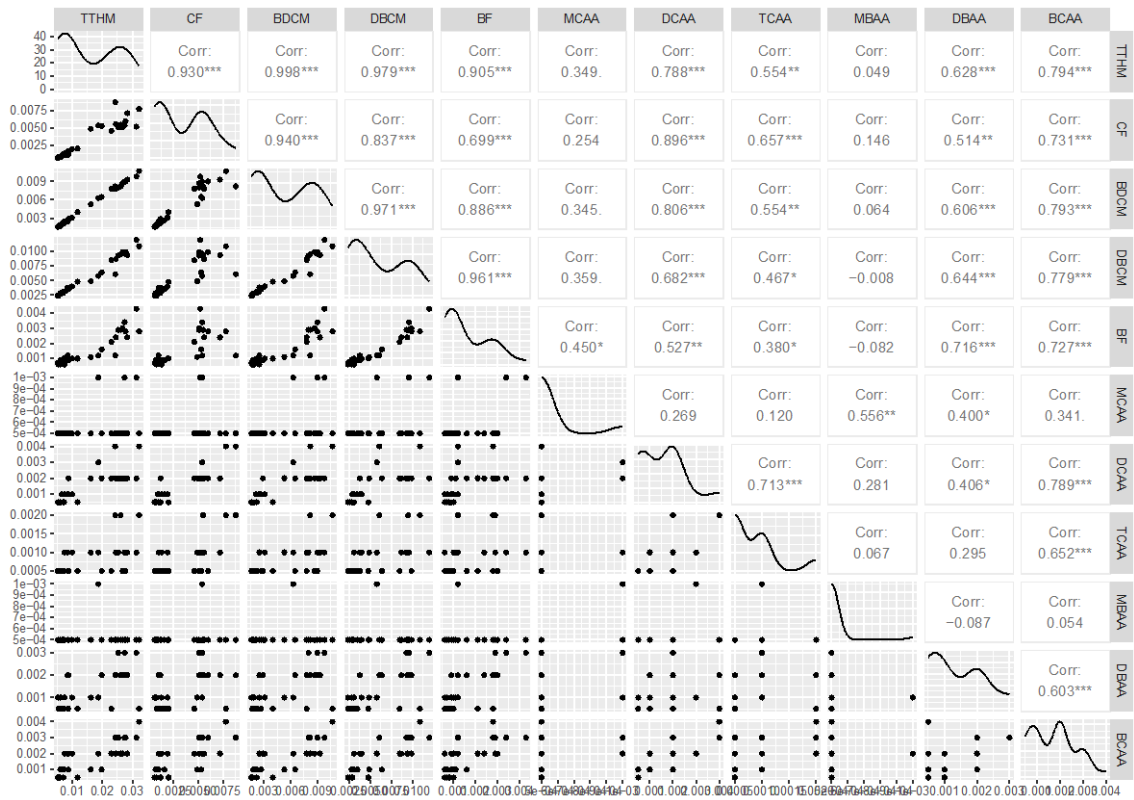


図 16 A 浄水場供給される給水栓水（滞留時間約 2 日）における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

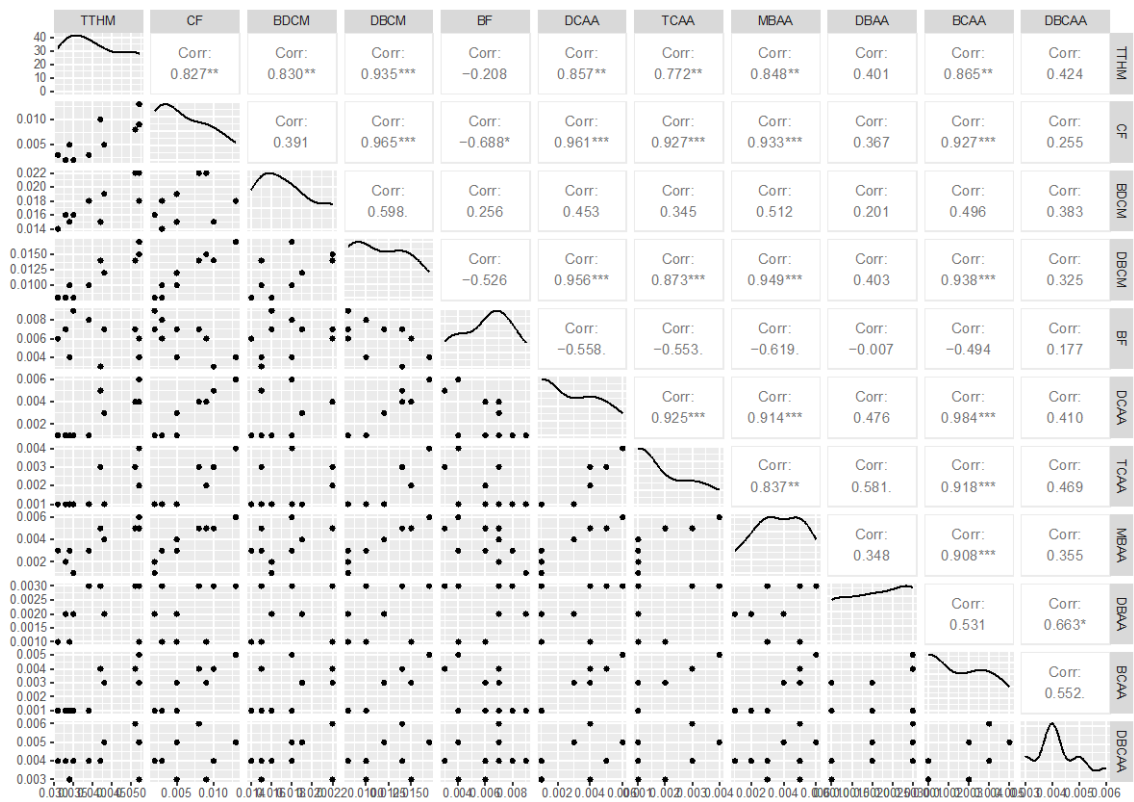


図 17 B 浄水場から供給される給水栓水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

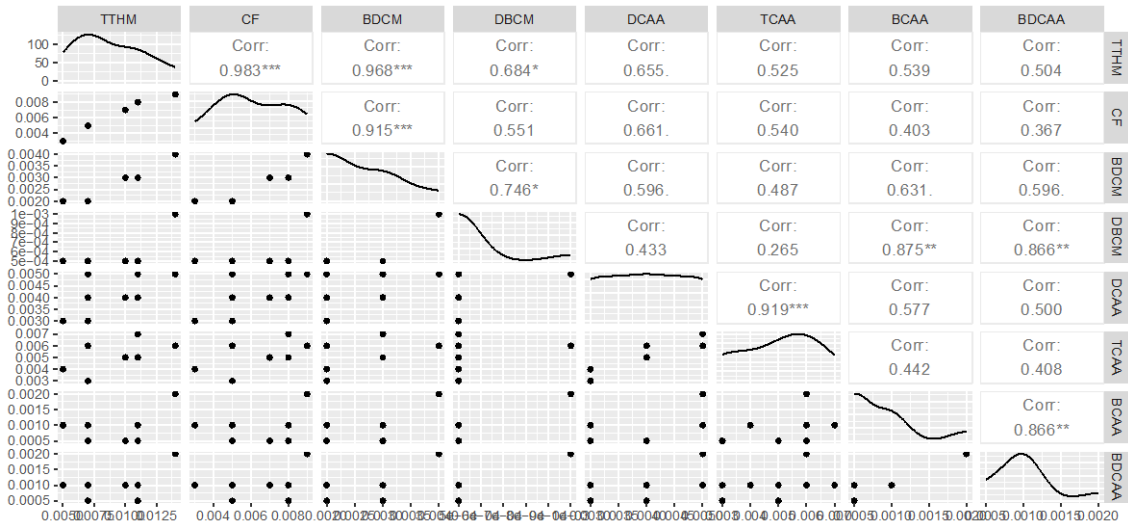


図 18 C 浄水場から供給される給水栓水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

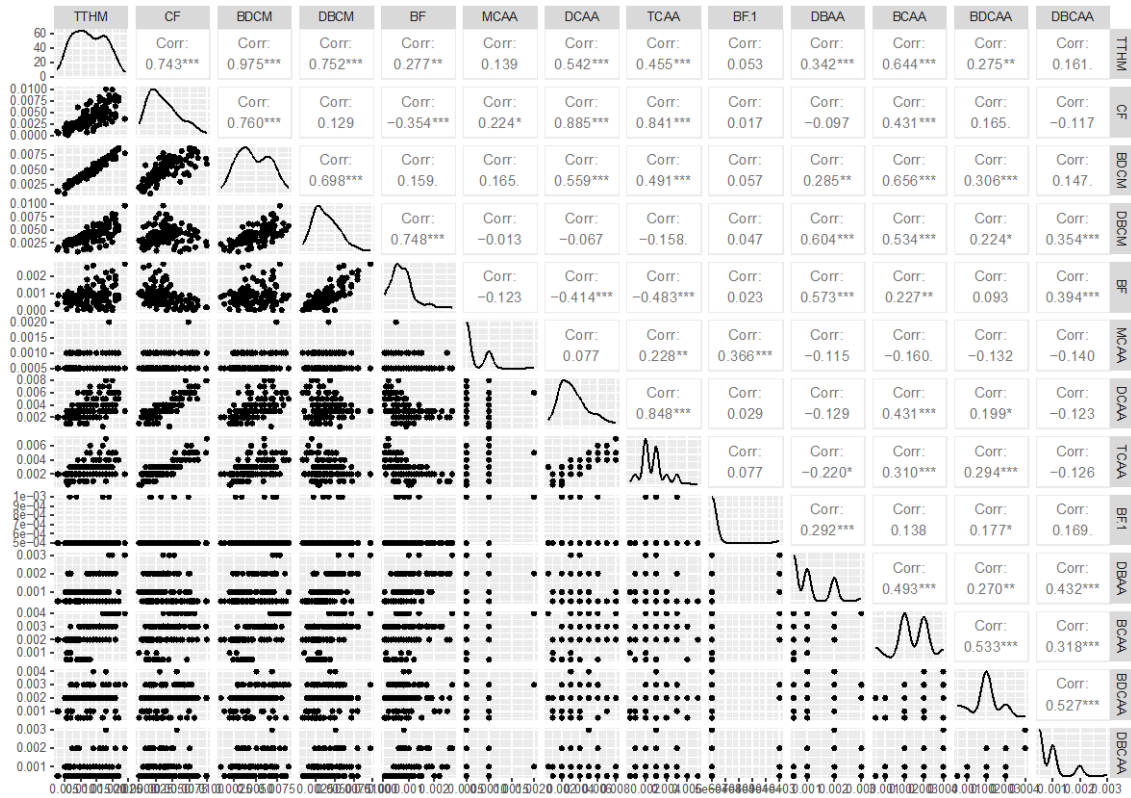


図 19 F 浄水場から供給される給水栓水における臭素化ハロ酢酸のマーカの検討

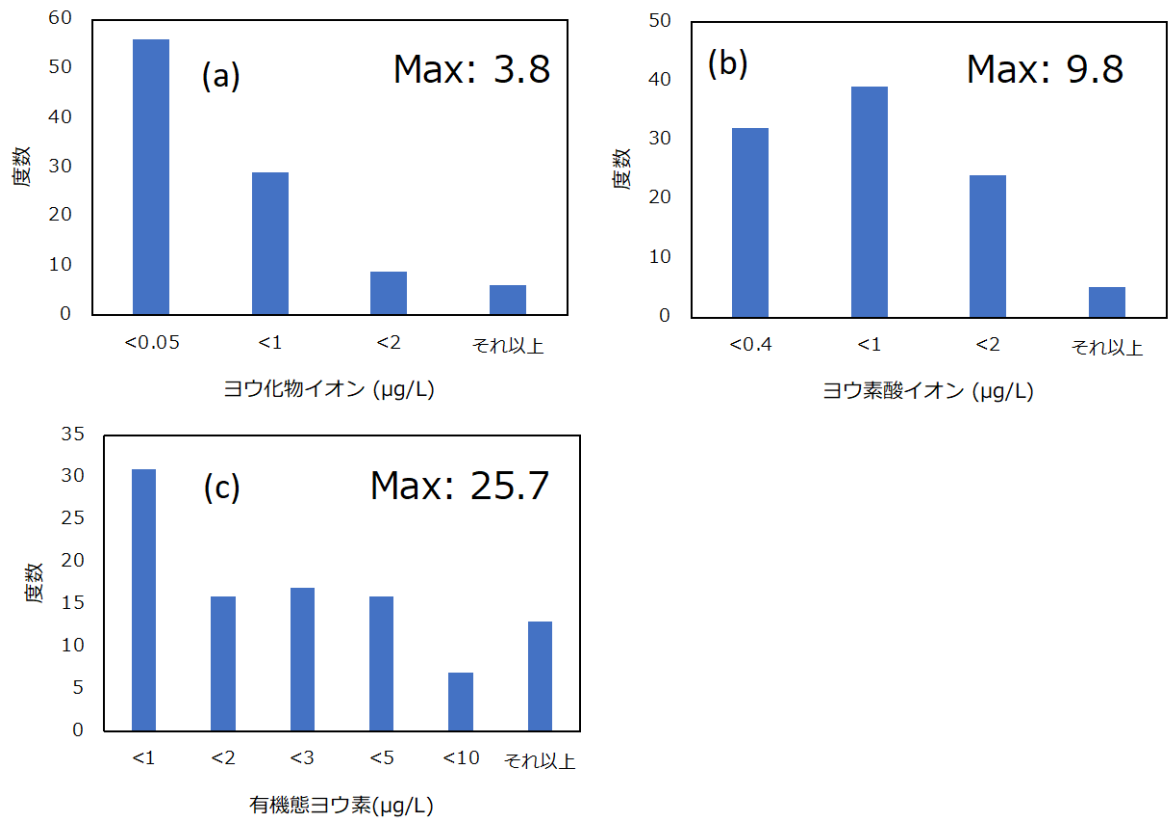


図 20 水道原水中ヨウ素の形態別度数分布

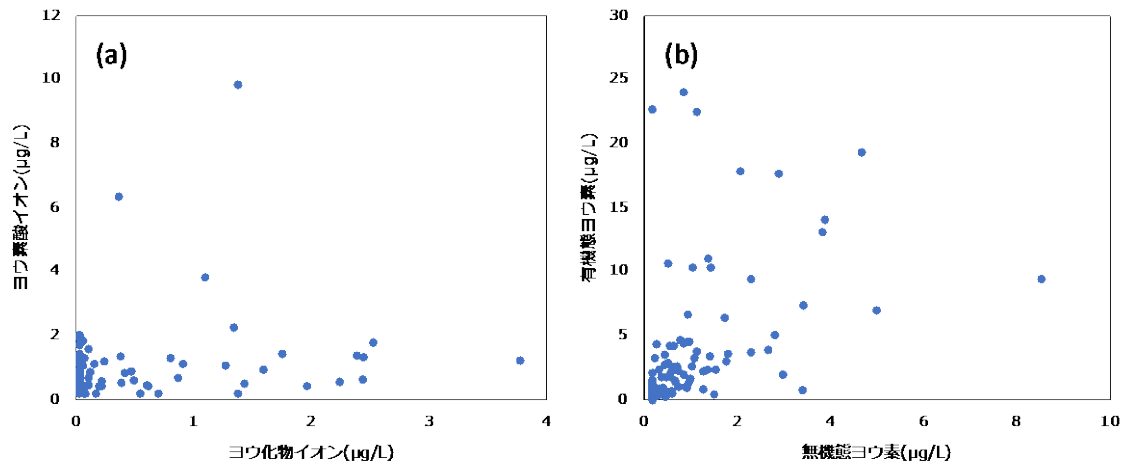


図 21 形態別ヨウ素濃度の比較 (a: ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオン、b: 無機態ヨウ素と有機態ヨウ素)

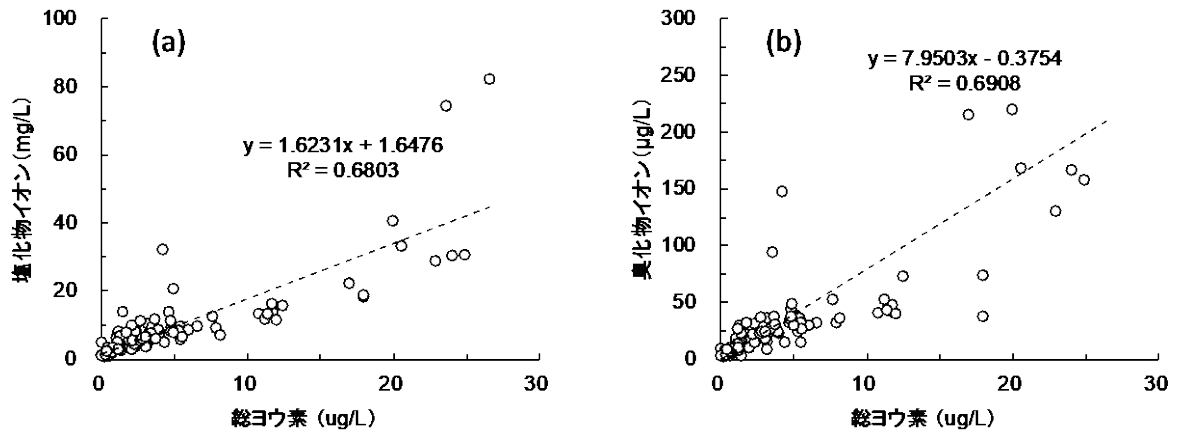


図 22 ヨウ素総量と(a)塩化物イオンや(b)臭化物イオン濃度との比較

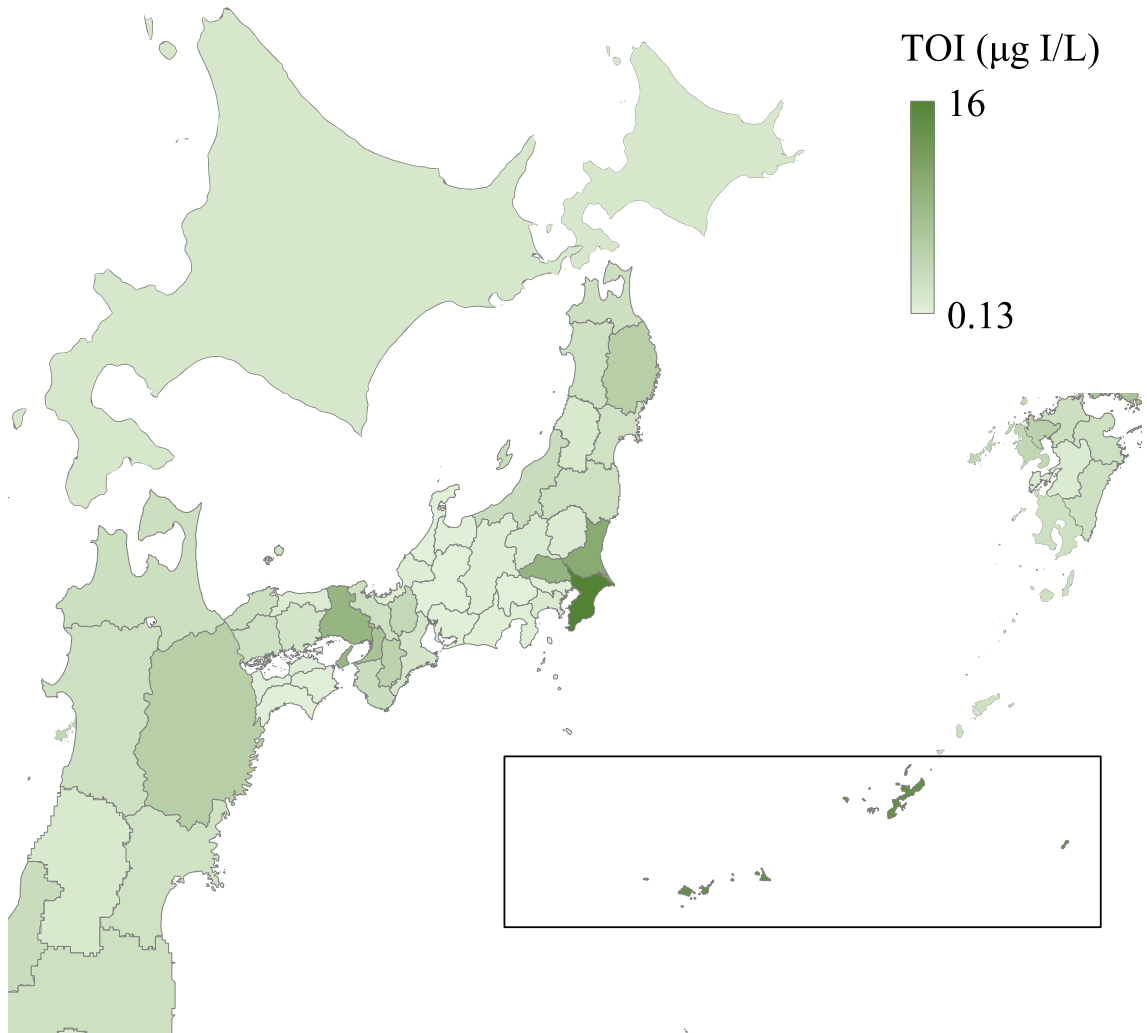


図 23 有機態ヨウ素の都道府県ごとの平均濃度 (注：都道府県によっては地点数が限られている)