

図6 色度と有機物指標との相関図

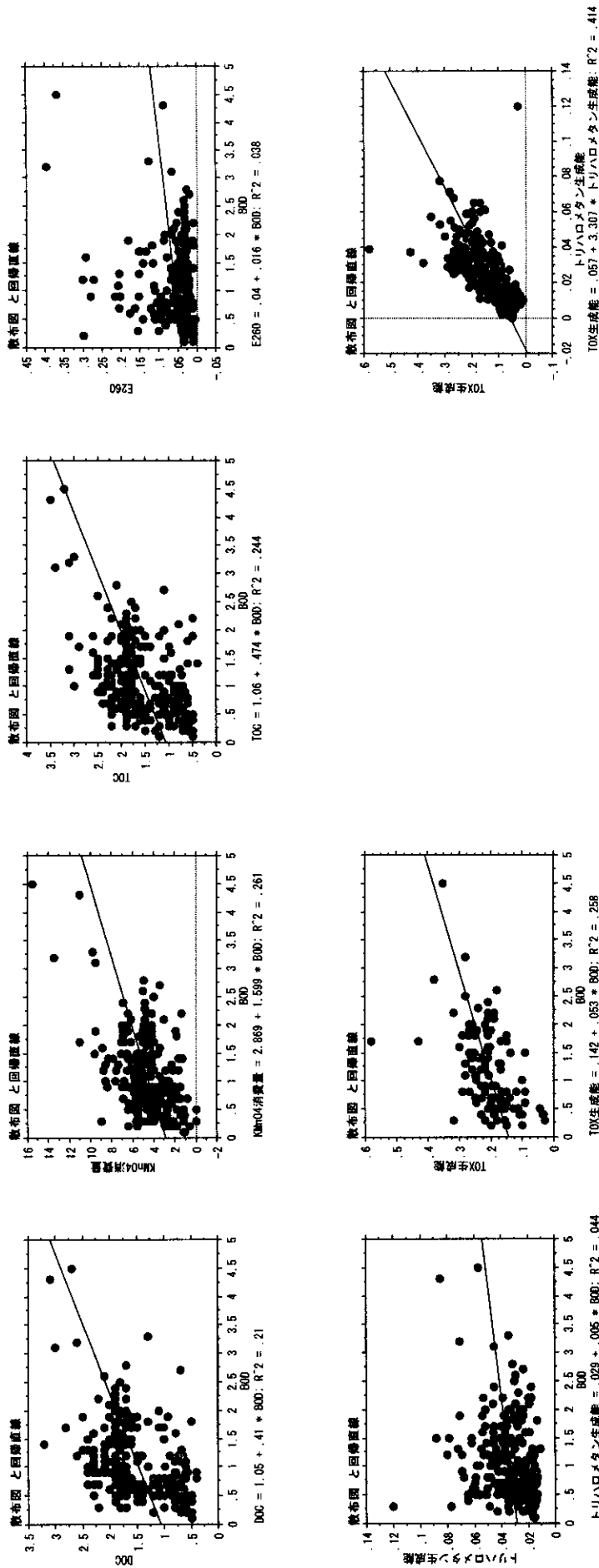


図7 BODとその他の有機物指標との相関図

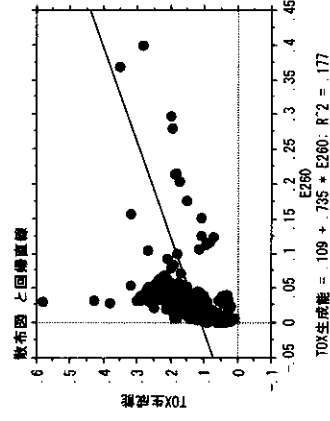
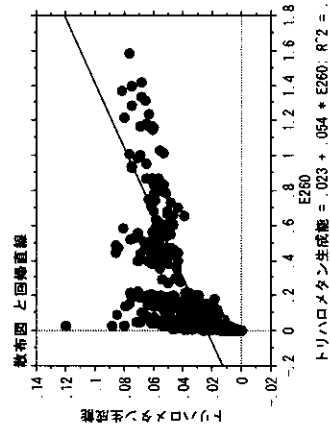
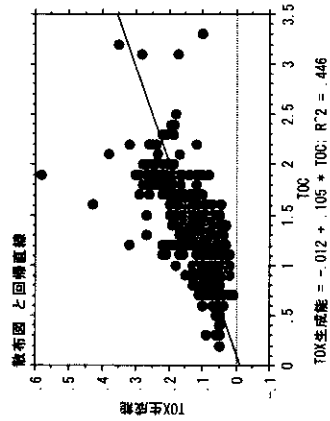
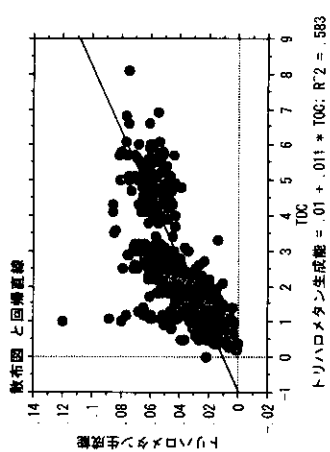
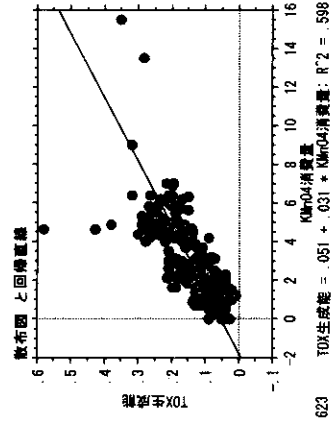
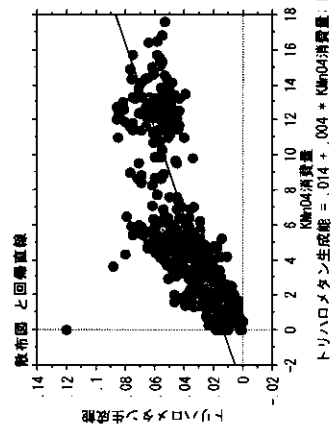
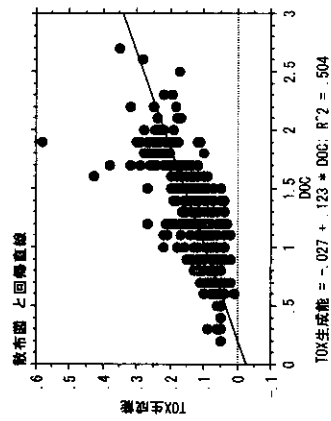
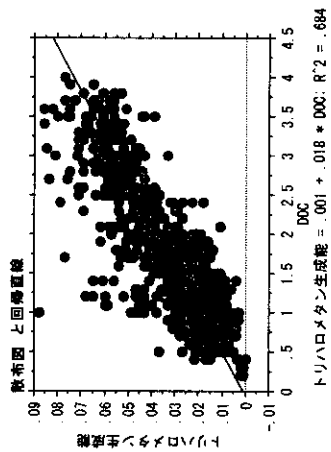


図8 トリハロメタン生成能、TOXと有機物指標との相関図

表4 環境水におけるCODとTOCの関係

試料名	試料の特性	検体数	COD濃度範囲	平均COD	TOC濃度範囲	平均TOC	相関係数(r)	比率	換算式	使用TOC計	平均SS濃度
①	ダム有	26/1ヶ月	2.2~9.1ppm	4.0ppm	DOC 1.8~7.5ppm	DOC 3.4ppm	0.936	COD/DOC 1.18		燃焼酸化 /NDIR	4.9ppm
②	都市河川	23/1ヶ月	9.1~38.4ppm	23.9ppm	DOC 7.6~30.5ppm	DOC 20.7ppm	0.770	COD/DOC 1.15		同上	33.5ppm
③	河川	52/3ヶ月	2.7~43.0ppm	9.4ppm	DOC 4.6~41.1ppm	DOC 10.7ppm	0.902	COD/DOC 0.88		同上	9.1ppm
④	河川	107/10ヶ月	6.3~38ppm	18.7ppm	DOC 2.5~16.1ppm	DOC 7.3ppm	0.651	COD/DOC 2.56		同上	29.2ppm
同上	同上	同上	同上	同上	3.5~39.2ppm	15.7ppm	0.865	COD/TOC 1.19		同上	29.2ppm
⑤	河川	96/2年間			1.2~4.0ppm*	2.0ppm	0.854				
⑥	都市河川	70/2年間			2~21.7ppm*	4.5ppm	0.972			酸化剤+加熱 /NDIR	
⑦	都市河川	22/1年間	18~78ppm*		14~60ppm*		0.807			同上	
⑧	都市河川	22/1年間	3~15ppm*		3~19ppm*		0.892			同上	
⑨	都市河川	22/1年間	2.5~12ppm*		2.6~14ppm		0.659			同上	
⑩	都市河川	22/1年間	7~31ppm*		7.2~38ppm*		0.869			同上	
⑪	都市河川	22/1年間	6.7~26ppm*		6.4~27ppm*		0.873			同上	
⑫	都市河川	21/10日間	2~21.4ppm	3.83ppm	1.23~6.19ppm	1.92ppm	0.959	COD/TOC 1.99	COD=3.68TOC-3.41	燃焼酸化 /NDIR	15.5ppm
⑬	地方河川	12/3日間	2.7~7.3ppm	3.6ppm	2.0~6.1ppm	3.0ppm	0.930	COD/TOC 1.2	COD=1.09TOC+0.34	同上	22.7ppm
⑭	湖沼	108					0.933	COD/TOC 1.25±0.12	COD=1.10TOC+0.80		
⑮	湖沼	36/3年間					0.796	COD/TOC 1.02±0.24	COD=0.65TOC+5.30		
⑯	湖沼	36/3年間					0.686	COD/TOC 1.29±0.28	COD=0.81TOC+5.55		
⑰	湖沼	36/3年間					0.823	COD/TOC 1.32±0.21	COD=1.03TOC+2.95		
⑱	湖沼	96	DCOD 2~8ppm*		DOC 1.7~5.4ppm*		0.813	DCOD/DOC 1.29±0.22	DCOD=1.10DOC+0.55		
同上	湖沼	96	PCOD 0.8~8.7ppm*		POC 1.3~8.1ppm*		0.956	PCOD/POC 0.93±0.12	PCOD=0.89POC+0.14		
⑲	河川	40	DCOD 1.5~5.6ppm*		DOC 1~5.6ppm*		0.944	DCOD/DOC 1.15±0.12	DCOD=1.00DOC+0.43		
同上	河川	40	PCOD 0.3~6.7ppm*		POC 0.5~6ppm*		0.676	PCOD/POC 0.94±0.46	PCOD=0.86POC+0.28		
⑳	湖沼	18	DCOD 1.5~2.8ppm*		DOC 1.3~1.8ppm*		0.960	DCOD/DOC 1.35±0.11	DCOD=2.49DOC-1.66		
(21)	湖沼	21	DCOD 0.9~5.8ppm*		DOC 0.7~3.7ppm*		0.961	DCOD/DOC 1.22±0.22	DCOD=1.59DOC-0.55		

DCOD:溶解性COD、PCOD:懸濁体COD、DOC:溶解性TOC、POC:懸濁体TOC *印の数値は、文献にある散布図から読み取った数値。

5. 同化性有機炭素

研究要旨

水道水中における微生物増殖の指標といわれている同化性有機炭素（AOC）について、全国の主要な水道事業体の水道水の状況を明らかにすることを目的とし調査を行った。11事業体における水道水のAOCは1回目が0.018～0.054mg/L、2回目が0.019～0.072mg/Lの範囲で、平均は0.036mg/Lと0.048mg/Lであった。AOCと各項目の相関係数AOCと相関のある項目はシュウ酸、低分子有機酸であった。AOCは、DOCとシュウ酸という理化学的水質項目により迅速に求められ、全国調査で測定した水道水に当てはめたと、ほぼ実測値と同じ値を算出できることが判明した。

A. 研究目的

水道水における微生物は、塩素耐性菌、従属栄養細菌等が水道の管理における停滞や滞留、その他の要因によって存在したり、増殖することによって水質の悪化をまねくことが知られ、水道水質の大きな課題となっている。このことから、水道水の良質な水質を評価する手法の開発が求められている。このため、水道水中における微生物の増殖に対する指標といわれる同化性有機炭素（AOC）について、全国の主要な水道事業体の水道水における実態を明らかにすることを目的とし調査を行った。また、一部の試料において、AOCは低分子有機酸（蟻酸、シュウ酸、酢酸）と良好な相関関係にあることが、これまでの調査で判明していることから、今年度はP17株によるAOC（AOC(P17)）やNOX株によるAOC（AOC(NOX)）とAOCを別々に分けて測定し、各項目との関連性を調べた。

B. 研究方法

1. 調査方法

同化性有機炭素については、データの信頼性を高めるため各水道事業体における原水を阪神水道企業団に送付し、測定すると共に、有機酸などの他の項目も同時に測定した。

1) 全国調査

第1回目の調査は平成14年7月16、17日に、第2回目は11月12、13日に実施した。11事業体（札幌市水道局、仙台市水道局、茨城県企業局、東京都水道局、川崎市水道局、横浜市水道局、大阪市水道局、阪神水道企業団、神戸市水道局、広島市水道局、福岡市水道局）の水道水について、AOC（*Pseudomonas fluorescens* P17株 ATCC 49642と*Aquaspirillum* sp. NOX株 ATCC 49643を用い、炭素換算の酢酸濃度で算出）、生物分解性有機炭素（BDOC）、全有機炭素（TOC）、溶存有機炭素（DOC）、260nm紫外線吸光度（UV260）、過マンガン酸カリウム消費量（KMnO₄）、低分子有機酸（蟻酸、シュウ酸、酢酸）、pH、水温（WT）、残留塩素（遊離残留塩素：F-RCl、総残留塩素：T-RCl）、電気伝導率（EC）、一般細菌（GB）、従属栄養細菌（HPC：R2A培地）を測定した。また、HPCについては、上水試験方法で定められている培養温度上限付近の25℃と常法の20℃の2通りで測定し、さらに、第2回目の調査では各原水のGBとHPCも測定した。

2) AOC関連項目調査

P17株によるAOC（AOC(P17)）とNOX株によるAOC（AOC(NOX)）のAOC、蟻酸、シュウ酸、酢酸、KMnO₄、DOC及びUV260の6項目を同時に測定していた試料（阪神水道企業団の原水から水道水までの各処理工程水）を選択し、各々の関連性を回帰分析に

より求めた。

2. 測定方法

1) 同化性有機炭素 (AOC)

環境由来の微生物を不活化¹⁾した試料に試験菌株の *Pseudomonas fluorescens* P17 株と *Aquaspirillum* sp.NOX 株を同時に植種²⁾、培養 (15℃、暗所に静置) し、各々の最大増殖菌数を R2A 寒天培地による培養法で求める³⁾。各最大増殖菌数と収率計数⁴⁾を用いて、P17 株と NOX 株の炭素換算濃度 (酢酸-C $\mu\text{g/L}$) を算出後、両者を合わせる。

注釈 1) 75℃で 30 分加熱する。

注釈 2) 試料中の濃度が 1000CFU/ml となるように植種する

注釈 3) 最大増殖菌数に達するまで 20 日間程度必要な試料もある。

注釈 4) 別途に、P17 株と NOX 株の各々について、酢酸塩濃度と最大増殖菌数の検量線を作成し、その傾き (収率係数) を求めておく。

2) 生物分解性溶存有機炭素 (BDOC)

ろ過除菌した試料に、環境水 (原水から砂ろ過水までで細菌が存在する水) を 1% 添加して、培養 (20℃、暗所に静置) の初めと終わりの (10~30 日間) の溶存有機炭素の差を求める。

3) 一般細菌 (報告では GB としている)

標準寒天培地の混釈法を用いて 36℃で 24 時間培養後に形成する全ての集落を計数する。

4) 従属栄養細菌 (HPC)

R2A 寒天培地¹⁾ の混釈法を用いて 20℃で 1 週間²⁾培養後に形成する全ての集落を計数する。

注釈 1) PGY 寒天培地を用いる場合もあるが、AOC 測定には R2A 寒天培地を用いる。

注釈 2) AOC 測定には 4 日間の培養で P17 株と NOX 株の計数が可能。

C. 研究結果および考察

1. 全国調査

第 1 回目の調査で試料を採取した 7 月 16、17 日の日本列島は台風が通過していたことから、地下水を取水する事業体を除いて、降雨の影響を強く受けた原水を浄水処理した水道水が試料となった。

各種測定項目の結果を表 1,2 に示し、その中の AOC の測定結果を図 1 に示した。12 事業体における水道水の AOC は 1 回目が 0.018~0.054mg/L、2 回目が 0.019~0.072mg/L の範囲で、平均は 0.036mg/L と 0.048mg/L であった。湖沼水を水源とした水道水について 2 回の測定値を比べると、いずれも 1 回目が半分程度であり、これは降雨の影響によって浄水処理で除去されにくい AOC 成分が少なくなったことに起因しているものと考えられた。また、河川水を水源とする水道水でも 1 回目が少ないという傾向は見受けられたが、水が滞留する湖沼水ほど明確な影響は現れなかった。

浄水処理で AOC を低減化するには、生物処理が有効との報告がなされている。今回の調査では、地中を通過することにより長時間の生物処理を経た地下水を水源とする A の水道水が AOC0.018、0.019mg/L と調査事業体の中で一番濃度が低い結果であった。一方、生物処理を取り入れた処理システムの C、D、E、F、G と、それ以外の B、H、I、J、K の水道水の AOC は、前者が平均 0.045mg/L、後者が平均 0.044mg/L と違いが見受けられなかった。これは、生物処理で低減される影響に比べ、各水道水に固有な変動が大きかったことに起因しているものと考えられ、生物処理の有効性の確認には原水を含めた AOC

の測定が必要と考えられた。従属栄養細菌の再増殖抑制には AOC を 0.01mg/L 以下に低減する必要があるとの報告¹⁾があるが、今回実施した結果を比べると、いずれの試料も微生物増殖の可能性は否定できない結果であった。

AOC と各項目の相関係数を表 3 に示す。AOC と相関のある項目はシュウ酸、低分子有機酸であり、酸化処理された試料中の AOC と低分子有機酸は有意な関連性があるとのこれまでの調査内容と一致する結果であった。それ以外の項目は、AOC との関連性は見受けられず、特に、微生物を植種する AOC と同じ手法の BDOC との相関も有意ではなかった。第 1 回目の BDOC は C の水道水が調査事業体の中で一番濃度が高かったことが大きな特徴であったのに比べ、第 2 回目は全ての試料で定量下限値付近という低い値であり、この要因は明確にならなかった。

有機物指標としての TOC とその他の項目と関連性を把握することを目的として、UV260 及び KMnO_4 との相関係数を求めた。その結果、TOC との相関係数は、UV260 は 0.78、 KMnO_4 は 0.88 であり、両者とも TOC との関連性が大きいという結果となった。

水道水の GB は 2CFU/ml 検出されることが 1 回あったものの、それ以外の場合は検出されなかった。HPC は培養温度が 20℃と 25℃の両者とも検出される場合が多かったものの、いずれも 4CFU/ml 以下と少なく、明確な傾向は見受けられなかった。遊離塩素が残留する水道水で GB 及び HPC が検出されたのは、AOC への影響を抑えるために、採水時に蛇口の薬品消毒を行わなかったことに起因する汚染の可能性も否定できないものと考えられた。2 回目の調査で原水の細菌を測定した結果、HPC における培養温度の明確な影響は認められず、また、C を除くと、HPC は GB に比べ 1～2 LOG 多く検出されていた。

2. AOC 関連項目調査

これまで阪神水道企業団で測定した AOC と各項目について回帰分析を行った結果、P17 株による AOC (AOC (P17)) の AOC は DOC、UV260、 KMnO_4 と、NOX 株による AOC (AOC (NOX)) の AOC は蟻酸、シュウ酸、酢酸と 5%の危険率で有意な相関であった。これらの散布図を図 2～7 に、回帰式を表 4 の式 1～6 に示す。その中で、図 2 において、AOC が指数的な分布を示していることから、P17 株による AOC (AOC (P17)) の AOC を対数に変換し DOC と関係性を求め直したのが式 7 である。その回帰線は、図 8 に示すように相関係数が 0.712 から 0.725 となり、直線回帰に比べ関連性は優れている結果となった。P17 株による AOC (AOC (P17)) の AOC と関連性が強い DOC、UV260、 KMnO_4 の中で、 KMnO_4 は過マンガン酸カリウムの酸化力に依存しているため、被酸化物により測定値が大きく異なる等の問題が指摘されている。UV260 は水中の有機物の不飽和結合に吸収を示し、有機物濃度と相関関係があるといわれているが、有機物そのものを測定しているわけではない。それらと比べ DOC は全ての有機物を燃焼法で測定している。従って、P17 株による AOC (AOC (P17)) の代替指標として式 7 を用いた DOC を選択した。次に、NOX 株による AOC (AOC (NOX)) の AOC の代替指標としては、回帰線の周りの分布幅が一番狭いシュウ酸を選択することにした。AOC は P17 株による AOC (AOC (P17)) と NOX 株による AOC (AOC (NOX)) の合計値であることから、式 5 と式 7 を併せた式 8 が AOC を求める式となった。式 8 による計算値と実測値の関係は、図 9 に示すように相関係数 0.777 と有意な相関関係となった。また、先の全国調査で測定した AOC、DOC、シュウ酸の結果を用い、AOC 実測値と計算値を比較したのが図 10 である。図中に相関係数と回帰線を示すように、実測値と計算値は相関がなかった。しかし、詳細に調べると試料 C の 2 つの測定値が他と比べてかけ離れており、それを外して計算し直したところ、図 11 に示すように、実測値と計算値は相関係数 0.774 と関連性があることが判明した。試料 C の AOC 計算値は回帰線の下側に分布しており、実測値より高くなって

いる。この原因は明確には判断できないが、水道水 C の水源が湖沼水であり、TOC、KMnO₄、UV260 が他の試料と比べ高い反面、AOC は際だって高くはないことを考慮すると、AOC に捕捉されない有機物質が影響を与えているものと考えられた。

以上のことから、試験操作が煩雑で長い培養時間が必要な AOC は、DOC とシュウ酸という理化学的水質項目により迅速に求められた。又、その計算式を全国調査で測定した水道水に当てはめたところ、一方所を除いて、ほぼ実測値と同じ値を算出できることが判明した。今後は、AOC の浄水処理の日常管理への活用等の方法を検討したいと考えている。

3. 水道水源（釜房ダム湖流域）における AOC の測定

同化性有機炭素（AOC）は配水系統内での微生物再増殖ポテンシャルを表す指標として用いられている。浄水場の各処理過程を経ることによって、AOC 濃度は増加または減少することが知られている。その変化量は処理対象とする原水の水質に大きく影響される。また近年、水源の流域保護も浄水の AOC 濃度を減少する面で重要な役割を果たしていることが確認されている。そこで、本研究は、仙台市の主要な水道水源である釜房ダム湖およびその流入河川の太郎川、北川、前川の AOC を測定し、水道水源における AOC の存在の特性を解析することを目的とした。

測定結果によると釜房湖の AOC は 111~193 $\mu\text{g/L}$ で、流入 3 河川より 1~4 倍高いことがわかった。また、釜房ダムの AOC は季節的な変化がよく見られるが、各支流においては明らかではない。釜房ダム湖の藻類数がピークを迎える 3~5 月は、AOC の濃度が最も高かった時期（4 月）と一致する。これらのことから釜房ダムと各支流の間の AOC の濃度差および季節的に変化する特性は、湖内への直接流入負荷とともに藻類等の代謝による内部負荷によって影響されている可能性が高いことが伺われる。7 月のデータで流入 3 河川と釜房ダム間の AOC の差が最も低いことは梅雨時期の降水の影響が原因と考えられる。これらの結果を踏まえて、藻類がその増殖過程で代謝する有機物質が AOC 濃度に及ぼす影響について検討するため、*Phormidium tenue*（藍藻類）と *Melosira granulata*（珪藻類）を供試藻類として室内純粋培養を実施した。その結果、藻類が増殖過程において代謝する有機物質は AOC 濃度を増加させ、藻類種によって P17 株による AOC（AOC（P17））と NOX 株による AOC（AOC（NOX））の増加割合が大きく異なることがわかった。

今後は調査を継続し、AOC の年間を通しての挙動を把握するとともに、各流域において AOC の増加をもたらす要因について検討を行う必要がある。特に藻類が生産する有機物質が AOC 濃度の増加にもたらす影響についてさらに調べる必要があると考える。

D. 結論

水道水中における微生物増殖の指標といわれている同化性有機炭素（AOC）について、全国の主要な水道事業者の水道水の状況を明らかにすることを目的とし調査を行った。11 事業者における水道水の AOC は 1 回目が 0.018~0.054mg/L、2 回目が 0.019~0.072mg/L の範囲で、平均は 0.036mg/L と 0.048mg/L であった。AOC と各項目の相関係数 AOC と相関のある項目はシュウ酸、低分子有機酸であった。AOC は、DOC とシュウ酸という理化学的水質項目により迅速に求められ、全国調査で測定した水道水に当てはめたところ、ほぼ実測値と同じ値を算出できることが判明した。

参考文献

- 1) Van der Kooij D., Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth, J.AWWA, 84(2), 1992.

表 1. 平成 14 年 7 月における各項目測定結果

事業体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
水源	地下水	湖沼水	湖沼水	湖沼水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
処理方式	Cl,F,Cl	Cl,CFS, B,Cl,		BAC,CFS, Cl,F,Cl	CFS,O, BAC,Cl,	CFS,O, F,O,BAC,	CFS,O, BAC,Cl,	CFS,Cl, F,Cl	CFS,Cl, F,Cl	CFS,Cl, F,Cl	CFS,Cl, F
		F,Cl		F,Cl	Cl	F,Cl					
AOC	0.018	0.038	0.033	0.032	0.035	0.042	0.041	0.033	0.034	0.035	0.054
AOC(P17)	0.005	0.014	0.009	0.010	0.008	0.011	0.005	0.011	0.012	0.014	0.023
AOC(NOX)	0.013	0.024	0.024	0.022	0.027	0.031	0.036	0.023	0.022	0.021	0.031
BDOC	0.1	0.1	0.6	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3
TOC	0.8	1.0	2.6	1.4	0.9	1.2	1.4	1.4	1.2	0.9	1.0
DOC	0.8	0.9	2.4	1.3	0.8	1.0	1.2	1.2	0.8	0.8	1.0
UV260	0.015	0.016	0.023	0.013	0.013	0.015	0.009	0.016	0.015	0.013	0.015
KMnO4	0.7	0.9	2.5	1.2	0.7	1.0	0.7	1.4	1.0	0.7	1.0
蟻酸	<0.002	0.003	0.002	0.008	0.003	0.008	0.021	0.004	0.003	0.012	0.040
シュウ酸	0.003	0.018	0.008	0.013	<0.002	0.012	0.014	0.015	0.009	0.017	0.016
酢酸	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.025
低分子有機酸	0.001	0.008	0.003	0.006	0.001	0.005	0.009	0.005	0.003	0.008	0.025
pH	6.8	7.2	7.0	7.3	7.1	7.6	7.3	7.1	6.9	7.1	7.5
WT	21.4	18.3	26.9	19.8	24.6	27.5	27.3	14.8	22.6	25.2	23.7
F-RCI	0.6	1.1	1.1	0.8	1.4	0.5	0.9	0.7	0.7	0.8	1.1
T-RCI	0.7	1.1	1.2	0.9	1.4	0.6	1.0	0.7	0.8	1.1	1.2
EC	288	94	361	126	194	183	167	96	141	94	129
GB	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
HPC	2	3	2	1	1	2	2	1	0	1	4
HPC(25°C)	2	2	2	1	2	1	1	2	2	2	1

注 1 CFS は凝集沈殿,F はろ過,Cl は遊離塩素,B は生物処理,O はオゾン,GAC は活性炭,BAC は生物活性炭の処理。

注 2 AOC(P17)、AOC(NOX)は P17 株による AOC(AOC(P17))と NOX 株による AOC(AOC(NOX))の AOC のことで、両者をあわせたものが AOC となる。

注 3 単位は HPC と GB は CFU/ml、UV260 と pH は単位なし、WT は °C、EC は μ S/cm でその他の項目は mg/L。

注 4 低分子有機酸は蟻酸、シュウ酸、酢酸の各炭素量を合わせたもの。

注 5 HPC(25°C)は 25°C で培養したもの。

表 2. 平成 14 年 10 月における各項目測定結果

事業体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
水源	地下水	湖沼水	湖沼水	湖沼水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
GB	0	210	51000	130	6900	1100	3400	1400	4200	510	1200
HPC	5	8000	100000	7100	130000	120000	50000	45000	230000	6800	31000
HPC(25°C)	13	8000	68000	8000	110000	120000	53000	32000	110000	6000	24000
処理工程	Cl,F,Cl	Cl,CFS, Cl,F,Cl	B,Cl, CFS,GAC F,Cl	BAC, CFS,Cl, F,Cl	CFS,O, BAC,Cl, F,Cl	CFS,O, F,O, BAC,Cl	CFS,O, BAC,Cl, F,Cl	CFS,Cl, F,Cl	CFS,Cl, F,Cl	CFS,Cl, F,Cl	CFS,Cl, F
AOC	0.019	0.072	0.065	0.065	0.042	0.046	0.054	0.065	0.036	0.036	0.033
AOC(P17)	0.004	0.037	0.027	0.031	0.012	0.011	0.012	0.028	0.016	0.013	0.008
AOC(NOX)	0.015	0.035	0.038	0.034	0.030	0.035	0.042	0.037	0.020	0.023	0.025
BDOC	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.2	0.2	<0.1
TOC	0.8	0.9	2.1	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	0.8	0.7
DOC	0.8	0.9	2.1	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	0.7	0.7	0.7
UV260	0.011	0.012	0.023	0.016	0.009	0.009	0.010	0.015	0.010	0.009	0.009
KMnO4	0.6	0.9	2.6	1.6	0.6	0.9	0.6	1.6	0.5	0.8	0.7
蟻酸	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.010	0.002	<0.002	<0.002	<0.002
シュウ酸	0.004	0.034	0.013	0.033	0.015	0.017	0.022	0.021	0.016	0.021	0.016
酢酸	<0.005	0.005	<0.005	0.006	<0.005	<0.005	<0.005	0.005	<0.005	<0.005	<0.005
低分子有機酸	0.001	0.011	0.003	0.011	0.004	0.005	0.008	0.008	0.004	0.006	0.004
PH	6.6	7.1	7.0	7.5	7.4	7.5	7.6	6.9	7.4	7.1	7.5
WT	18.9	10.6	12.8	15.2	13.0	13.7	14.2	6.9	14.6	13.5	14.3
F-RCI	0.7	1.0	0.9	1.1	0.9	0.5	0.8	0.7	0.7	0.8	1.1
T-RCI	0.8	1.0	1.0	1.2	1.0	0.6	0.9	0.7		0.9	1.2
EC	269	103	369	144	298	252	217	140	192	84	167
GB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HPC	0	2	0	1	1	0	1	1	0	0	0
HPC(25°C)	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0

注 1 CFS は凝集沈殿,F はろ過,Cl は遊離塩素,B は生物処理,O はオゾン,GAC は活性炭,BAC は生物活性炭の処理。

注 2 AOC(P17)、AOC(NOX)は P17 株による AOC(AOC(P17))と NOX 株による AOC(AOC(NOX))のことで、両者をあわせたものが AOC となる。

注 3 単位は HPC と GB は CFU/ml、UV260 と pH は単位なし、WT は°C、EC は $\mu\text{S/cm}$ でその他の項目は mg/L。

注 4 低分子有機酸は蟻酸、シュウ酸、酢酸の各炭素量を合わせたもの。

注 5 HPC(25°C)は 25°C で培養したもの。

表 3. AOC と各項目の相関関係

	BDOC	DOC	UV260	KMnO4	蟻酸
相関係数 (R)	-0.041	0.238	0.148	0.357	0.33
有意確率 (P)	0.881	0.246	0.431	0.0907	0.296

	シュウ酸	酢酸	低分子有機酸	GB	HPC
相関係数 (R)	0.783	-0.238	0.656	-0.149	0.117
有意確率 (P)	0.000038	0.7	0.00111	0.534	0.517

表 4. AOC と関連項目の相関式

式 1 : P17 株による AOC (AOC (P17)) (mg/L) = 0.0514 × DOC(mg/L) - 0.0380
式 2 : P17 株による AOC (AOC (P17)) (mg/L) = 1.60 × UV260(cm) - 0.0384
式 3 : P17 株による AOC (AOC (P17)) (mg/L) = 0.0135 × KMnO4(mg/L) - 0.00449
式 4 : NOX 株による AOC (AOC (NOX)) (mg/L) = 1.17 × 蟻酸(mg/L) + 0.0224
式 5 : NOX 株による AOC (AOC (NOX)) (mg/L) = 0.698 × シュウ酸(mg/L) + 0.0248
式 6 : NOX 株による AOC (AOC (NOX)) (mg/L) = 3.04 × 酢酸(mg/L) + 0.0314
式 7 : P17 株による AOC (AOC (P17)) (mg/L) = 0.0101 × 8.55 ^{DOC(mg/L)}
式 8 : AOC(mg/L) = 0.0101 × 8.55 ^{DOC(mg/L)} + 0.698 × シュウ酸(mg/L) + 0.0248

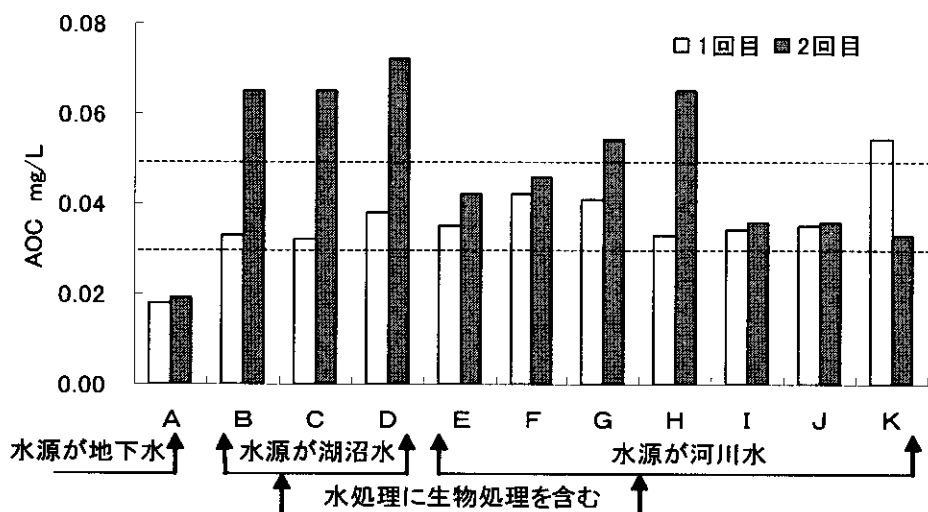


図 1. AOC 測定結果

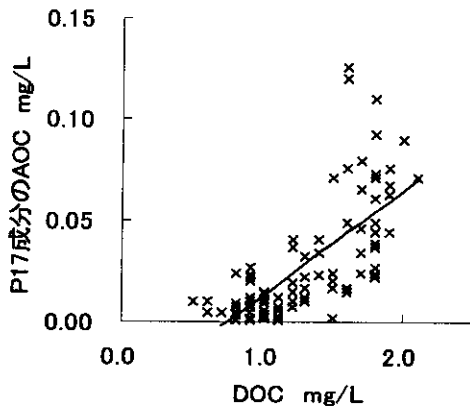


図 2. DOCとP17株によるAOC(AOC (P17))のAOCの関係

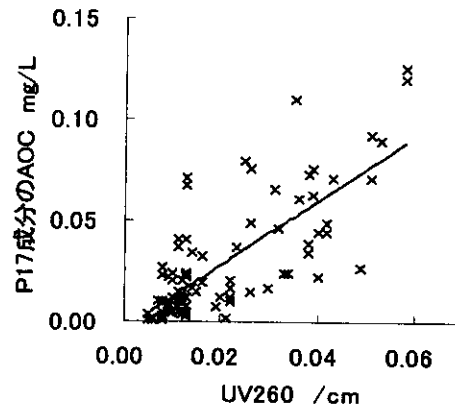


図 3. UV260とP17株によるAOC(AOC (P17))のAOCの関係

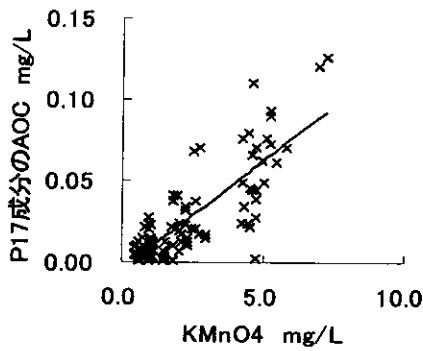


図 4. KMnO4とP17株によるAOC(AOC (P17))のAOCの関係

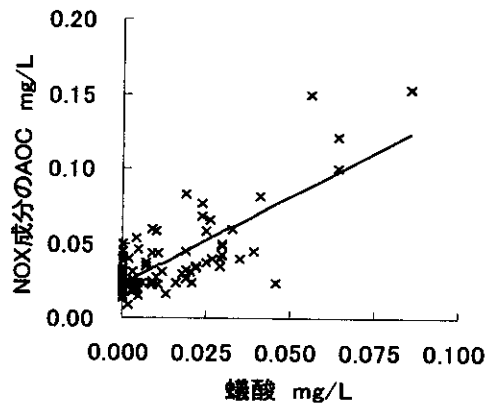


図 5. 蟻酸とNOX株によるAOC(AOC (NOX))のAOCの関係

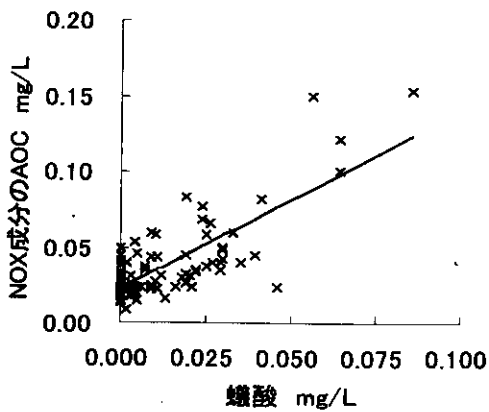


図 6. シュウ酸とNOX株によるAOC(AOC (NOX))のAOCの関係

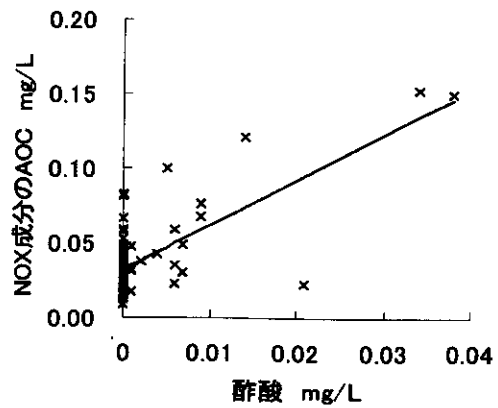


図 7. 酢酸とNOX株によるAOC(AOC (NOX))のAOCの関係

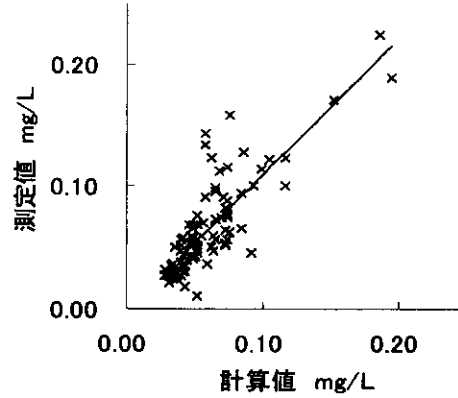
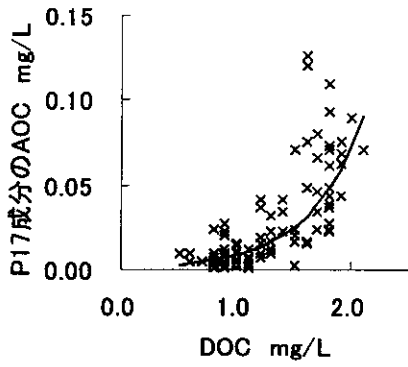


図 8. DOCとP17株によるAOC(AOC(17)) 図 9. DOCとシュウ酸を用いたAOC計算値のAOCの関係(その2)

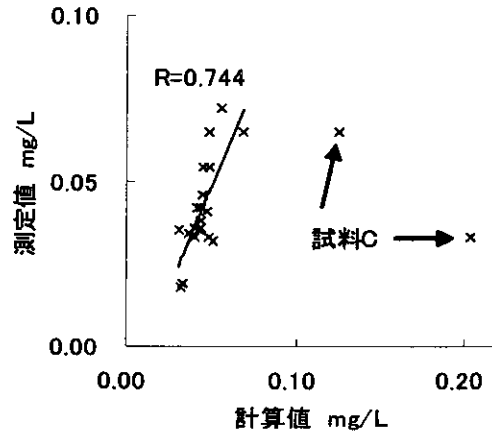
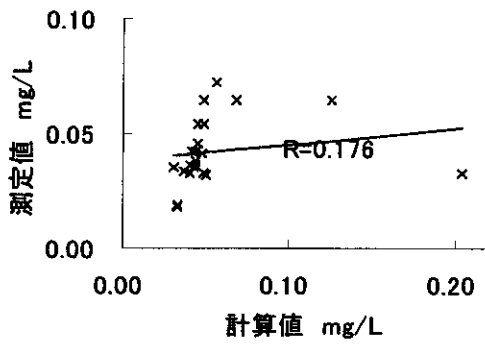


図 10. 全国調査のDOCとシュウ酸を用いたAOC計算値とAOC実測値の関係

図 11. 全国調査のDOCとシュウ酸を用いたAOC計算値とAOC実測値の関係(その2)

IV. 消毒副生成物分科会 報告書

WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質に関する研究
—— 消毒副生成物分科会 ——

主任研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授
分担研究者 伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科 教授
分担研究者 国包 章一 国立保健医療科学院水道工学部 部長

研究要旨

オゾン処理または塩素処理副生成物のうち、臭素酸イオン、MX、ハロ酢酸類を主たる検討対象とした。

臭素酸イオン濃度の生成状況は、平均値 4 ~ 5 $\mu\text{g/L}$ であっても最高値は 10 $\mu\text{g/L}$ レベルに達する場合があった。生成した臭素酸イオンは除去が困難であるが、溶存オゾン濃度の制御、pH 制御、アンモニア添加などによる削減効果を把握した。一方、市販および製造次亜塩素酸ナトリウム中には、臭素酸イオンが存在することが確認された。電気分解実験によって、原料塩中の臭素イオンの約 90% が臭素酸イオンとなることがわかった。製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、原塩、精製塩といった臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性があることを指摘した。

MX について、LC/MS/MS 法、固相抽出-GC/MS 法による分析法を整備した。また、高度浄水処理実証プラントでの処理過程における MX 前駆物質量を測定した結果では、トリハロメタン前駆物質あるいはハロ酢酸前駆物質と同様に、高度浄水処理により効率よく除去されており、GAC 処理水での MX 生成前駆物質量は定量下限値 (0.5ng/L) 付近であることが認められた。

ハロ酢酸類等について、高度浄水処理施設を導入したところでは、その生成に対して高い抑制効果が発揮できていることが確認された。また、浄水中ジクロロ酢酸濃度が増加した場合に粉末活性炭処理を行う方法の有効性についても把握することができた。

臭化物イオン共存下における塩素およびオゾン/塩素処理水の安全評価に関する検討では、①生成する有機臭素化合物は低濃度でも有害性への寄与が高い場合がある、②HOBr の反応は HOCl との反応に優先し、添加する HOCl 濃度に比べて初期 Br⁻濃度が低くても、HOBr とフミン質の反応は無視できない、③TOBr が高い方が染色体異常誘発性が高い、④Br⁻の共存下でオゾン/塩素処理を行った場合、染色体異常誘発性は塩素単独処理に比べて低減する、⑤オゾン/塩素処理水の有害性に関する臭素酸イオンの寄与は有機塩素化合物と有機臭素化合物のそれに比べて無視できる、などの結果を得た。

A. 研究目的

オゾン処理または塩素処理副生成物の中の臭素酸イオン、MX、ハロ酢酸類を主たる検討対象とした。臭素酸イオンはオゾン処理で生成しその除去が困難なものであるが、毒性が強く、水質基準項目とすることが検討されてきた。また、消毒に使用する塩素剤の中にも臭素酸イオンが含まれることが指摘されてきており、その存在について詳細な検討を行った。塩素処理水中副生成物中の強変異原物質であるMXは測定が容易ではなく、その実態もなかなか明らかとはなっていない。分析方法を整備するとともに、浄水中での濃度を把握することを試みた。一方、ハロ酢酸類については、従来から調査研究を行っているが、引き続き実態調査を行うとともに、制御技術を確立することを目的とした。この他に、臭化物イオンが共存する場合の塩素処理水及びオゾン／塩素処理水の安全評価に関する基礎的研究も行った。

B. 研究方法

臭素酸イオンの生成については、大阪府、阪神水道企業団、奈良県で調査を行った。また、生成に関する解析、ならびに制御方法については奈良県、大阪府、大阪府で検討を行った。

臭素酸イオンは、主に臭素イオンを含む原水のオゾン処理で生成される。しかし、東京都における浄水場の原水・浄水の実態調査では、次亜塩素酸ナトリウム注入後に臭素酸イオンが増加すること、特に次亜製造設備を有する浄水場での増加が顕著であることが確認されている。このため、次亜塩素酸ナトリウム製造設備における製造過程での臭素酸イオンの挙動調査、簡単な電

気分解装置による臭素酸生成実験等を実施し、臭素酸イオンの挙動について検討を行った。

MXについては、LC/MS/MS および固相抽出-GC/MS 法による分析手法を検討した。また、本分科会に参加している水道事業体のサンプル中のMX濃度を把握すること試みた。

ハロ酢酸類およびその他の副生成物については、大阪府、阪神水道企業団、大阪府、奈良県、東京都、北千葉広域水道企業団において、生成実態、浄水処理過程での挙動、給配水過程での濃度変化、削減技術などに関する調査・検討を行った。

ところで、フミン質等の有機物を含んだ水を塩素処理すると有機塩素化合物が生成するが、 Br^- 存在下では有機臭素化合物も生成する。一般にはこの有機臭素化合物の生成量は有機塩素化合物のそれよりも少ないものの、単位濃度あたりの有害性は有機臭素化合物の方が高いとされる。しかしながら、水道水の有害性全体に対するその寄与の程度についての詳細な知見はない。そこで、染色体異常試験と化学分析（特に全有機臭素(Total Organic Bromine, TOBr)と全有機塩素(Total Organic Chlorine, TOCl)を個別に定量する分析法)を併用し、 Br^- を含む塩素処理水の有害性に占める有機臭素化合物の寄与の程度を評価するための検討を行った。

C. 研究結果及び考察

大阪水道部は3浄水場で旧来の凝集沈澱処理、急速砂ろ過処理の後段にオゾン処理、GAC処理を加えた高度浄水施設を稼働した。また前塩素処理を廃止して後塩素処理のみに転換している。平成12～14年度3浄

水場での臭素酸イオン濃度の平均値は4～5μg/Lであった。

阪神水道企業団では、中間オゾン・活性炭流動層システムを主プロセスとした高度浄水施設の整備を進め、平成13年4月全量高度処理水となった。臭素酸イオンの生成状況を示す。調査期間中(平成12年4月～15年3月)の各処理過程では、着水原水(淀川表流水) <0.3～0.6μg/L、沈澱処理水 0.3～1.3μg/L、オゾン処理水 0.4～5.1μg/L、活性炭処理水 0.5～5.5μg/L、砂ろ過水 0.6～5.8μg/L、浄水 0.6～6.0μg/L の範囲で検出された。オゾン処理ではオゾン注入率が高い夏期に高い値を示した。オゾンの自己分解によるOHラジカルの増加や、生成抑制として働くアンモニア性窒素濃度が低いことなどが、生成濃度を高くしたものと推察される。また、オゾン処理後段の活性炭処理での臭素酸イオンの除去は、期待できない結果であった。一方、不連続点中間塩素処理後の砂ろ過水では、微量ながら臭素酸イオンは増加しており、消毒剤に用いる次亜塩素酸ナトリウム中に含まれる臭素酸イオンに起因しているものと考えられた。

このように、浄水プロセス(特にオゾン処理)で生成した臭素酸イオンの除去は期待できないため、臭素酸抑制には原因となる臭化物イオンの低減やオゾン処理条件の制御による生成抑制の方法を確立していくことが重要と考えている。

奈良県桜井浄水場での臭素酸イオンの測定結果は以下のようなものである。オゾン処理を定率注入(1.5ppm)で行っていた期間では、残留オゾン濃度とともに臭素酸イオン濃度も高くなる傾向があり、最大濃度は10μg/Lであった。しかし、残留オゾン制御(0.3ppm)に変更後は、最大濃度は、4μg/Lにとどま

っていた。

臭素酸イオンの生成はオゾン処理条件、pH、水温に強く影響される。大阪府では、オゾン処理での生成濃度について次式を導いた。ここでCT値はオゾン接触池出口の溶存オゾン濃度とオゾン接触池の滞留時間(分)の積、Tmは水温(℃)である。

$$\text{BrO}_3^- = [\text{CT}]^{1.04} \times [\text{pH} - 6]^{0.281} \\ \times \exp(0.08 \cdot T_m - 0.613)$$

この式を基に、ろ過水pHを7.0、浄水の臭素酸イオン生成濃度を仮に10μg/Lとしたときの溶存オゾン濃度(GAC池入口)と水温の関係を修正予測式をもとに算定し、オゾン注入操作図を描いた。低水温期(5～20℃)には10μg/L以下を満足する溶存オゾンの上限値が比較的高いため、臭素酸イオンの生成を低濃度で維持することができるが、概ね25℃以上の高水温期には溶存オゾンの上限値が極めて低くなる。現状では、高水温期に臭素酸イオンを、常に低濃度に抑制することは厳しい状況にあることを示した。

大阪市の高度浄水処理実証プラントを用いて、オゾン処理時に生成される臭素酸イオンの生成制御方法について、①オゾン注入率、②硫酸添加によるpH制御、③アンモニア添加、の3点を中心に検討した。アンモニア性窒素が<0.02mg/L、臭化物イオンが0.04mg/L、pHが6.9、水温が19.0℃の時、後オゾン注入率を増加させると、溶存オゾン濃度の増加とともに、臭素酸イオンの濃度も増加した。後オゾン注入率が0.7mg/Lの時、溶存オゾン濃度は0.2mg/L、臭素酸イオンの生成量は約1μg/Lであった。希硫酸を用いて、後オゾン処理でのpH値を7.0から6.2まで段階的に下げて臭素酸イオンの生成量を調査したところ、pH

値が 6.2 の時、低水温時(12.5℃)では約 88%、高水温時(29.0℃)では約 65%、臭素酸イオンの削減効果が認められた。また、pH 値が 6.4 ではそれぞれ、約 61%、約 47%となった。後オゾン処理の前段にアンモニア性窒素(塩化アンモニウム)を添加して、臭素酸イオンの生成量を調査したところ、アンモニア性窒素の添加量が 0.05~0.25mg/L の時、臭素酸イオンの生成量は急激に低下した。アンモニア性窒素の添加量が 0.10mg/L では約 27%、0.25mg/L では約 40%、臭素酸イオンの削減効果が認められた。

次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸イオンに関する結果は以下に示すとおりである。

市販および製造次亜中には、臭素酸イオンが存在することが確認された。特に、有効塩素濃度が低い製造次亜においては、塩素注入率が低くても添加される臭素酸イオンが多くなることから、製造過程における臭素酸イオンの生成が問題となる。

次亜製造過程の調査および塩水の電気分解実験で、原料塩中の臭素イオンの約 90% が臭素酸イオンとなることがわかった。また、原料塩中の臭素イオン含有量は、塩の種類により大きく異なり、原料塩の製造方法に原因があることがわかった。

塩水の電気分解実験の結果から、次亜製造過程において、臭素イオンは直ちに臭素酸イオンに変化するのではなく、次亜臭素酸等を経て生成されると推測された。また、臭化ナトリウム溶液の電気分解においては、次亜臭素酸及び臭素酸イオンが同時に生成され、それぞれが安定的に存在していることから、塩水の電気分解に伴う臭素酸イオンの生成には次亜塩素酸の強力な酸化力も寄与しているものと考えられた。

製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イ

オン濃度上昇を抑制するためには、原塩、精製塩といった臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性がある。なお、今後、原料塩における臭素含有量の規格化等の検討も必要と考えられた。

MX について、本分科会に参加している水道事業体のサンプル中の濃度を、ひとつの分析機関で把握すること試みた。結果として、クロマトグラム上に MX とみられるピークが検出されたものの、バックグラウンドも無視できず、信頼できる濃度値を提示するには至らなかった。

東京都では、LC/MS/MS により MX を測定した。また、測定値の算出は標準添加法及び通常の検量線法を比較した。検量線法を 1 としたとき標準添加法では 1.3~1.9 倍高い濃度となった。浄水と給水栓水とを比較すると、給水栓水で濃度が低くなっていた。

名古屋市では、固相抽出-GC/MS法によるMXの分析法の開発を行っている。S/N比10:1から求めた凝集処理水中のMXの定量下限は0.2ng/Lであり、夾雑物を含む実試料でもMXを1ng/L以下のレベルまで定量できることを確認した。浄水場浄水について測定したMX濃度は2.1ng/Lであった。

大阪市では、高度浄水処理実証プラントでの各処理過程におけるMX前駆物質量を測定した。GAC 処理水のMX前駆物質量は定量下限値(0.5ng/L)付近であり、原水のMX前駆物質量の約 5ng/L に対して 10 分の 1 まで低下した。また、MX前駆物質量は、トリハロメタン前駆物質量と比較して、いずれの処理過程でも 1 万分の 1 程度であった。このように、MX生成前駆物質は、

トリハロメタン前駆物質あるいはハロ酢酸前駆物質と同様に、高度浄水処理により効率よく除去されており、GAC 処理水でのMX生成前駆物質量は定量下限値 (0.5ng/L) 付近であることが認められた。

阪神水道企業団の浄水処理過程及び浄水で検出されたハロ酢酸類はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブromo酢酸及びブromoクロロ酢酸の4物質で、比較的検出頻度が高いのはジクロロ酢酸であった。浄水で検出されるハロ酢酸濃度は非常に低く、米国環境保護局で示されたハロ酢酸類5物質の総量は、最高でも総量の1/10濃度でしかなかった。高度浄水処理導入以降、ハロ酢酸類等の生成に対して高い抑制効果が発揮できている結果となっているが、水道の広域化や配水容量の確保等によって送配水過程での滞留時間が増加し、その間の水質変化も重要視されてきており、これまでの水質管理指標であるトリハロメタン及び同生成能と同様に、ハロ酢酸類も管理すべき項目であると考えられた。

大阪市における平成13年度における浄水場(柴島、庭窪、豊野)浄水のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の濃度はいずれも定量下限値(ジクロロ酢酸は0.002mg/L、トリクロロ酢酸は0.03mg/L)未満であった。また、市内給水栓水中では、42回検査のうち2回、ジクロロ酢酸が定量下限値付近で検出されたものの、そのほかはすべて定量下限値未満であった。

また、高度浄水処理実証プラントにおける原水及びGAC処理水について8種類のハロ酢酸の前駆物質量を調査した。原水ではジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸が全体の約70%を占めた。一方、GAC処理水では、高度浄水処理によりいずれのハロ酢酸も、

その前駆物質は効率よく除去され、特にジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸は著しかった。

奈良県桜井浄水場では、水温、生成能の上昇に伴い浄水ジクロロ酢酸濃度が管理目標値(0.012mg/L)近くまで増加したため粉末活性炭処理を行った。今期の最大注入率は、20mg-dry/Lであった。

原水の水質悪化のため、前塩素と中間塩素の併用処理を行ったが、この間のジクロロ酢酸最大値は、浄水0.026mg/L、送水末端0.038mg/Lであり、濁水時の濁水流入によるものであった。粉末活性炭によるジクロロ酢酸、クロロホルム生成能除去率は20%~30%であった。しかし、送水末端においては、ジクロロ酢酸指針値(0.02mg/L)を約60日間、超過したものと推測された。

東京都では都内給水栓34箇所についてTHM、ハロ酢酸類(9項目)、抱水クロラール、ハロアセトニトリル(5)、アルデヒド類(11)を5~9月及び11、2月に測定している。基準値等の10%を超過した項目はTHM(基準値の53%)、ジクロロ酢酸(指針値の70%)、抱水クロラール(同43%)、ホルムアルデヒド(同18%)であった。

北千葉広域水道企業団でのハロ酢酸の実態調査結果を示す。

①浄水場においてクロロホルムを指標としてジクロロ酢酸を制御した結果、到達時間6日間の給水栓St2においてもジクロロ酢酸は最大値0.011mg/Lであり指針値の7割以下に制御できた。②ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromoクロロ酢酸の3成分を合わせると総ハロ酢酸の約70%を占めた。③到達時間が5日間~6日間の地点では到達時間が1日程度延長になってもトリハロメタン、ハロ酢酸の増加は数%と僅かである。④ジクロロ酢酸制御の基本とし

ているクロロホルム／ジクロロ酢酸が平成14年度は平成12、13年度に比べ0.4ほど大きくなったが原因について明らかでないので、継続して調査を行う必要がある。

臭化物イオン共存下における塩素およびオゾン／塩素処理水の安全評価に関する検討結果は以下に示す通りである。

①フミン酸とHOBrの反応生成物はフミン酸とHOClの反応生成物に比べて染色体異常誘発性が高く、浄水プロセスで生成する有機臭素化合物は低濃度であっても有害性への寄与は高い場合がある。②Br⁻の共存下で塩素処理を行った場合、有機臭素化合物の有害性全体に対する寄与率は塩素化合物の寄与に比べて無視できない。③HOBrの反応はフミン酸とHOClとの反応に優先し、添加するHOCl濃度に比べて初期Br⁻濃度が低くても、塩素処理中においてはHOBrとフミン質の反応は無視できない。④TOBrと染色体異常誘発性の間には反応時間一定の場合には対応関係が認められた。すなわちTOBrが高い方が染色体異常誘発性が高い。⑤Br⁻の共存下でオゾン／塩素処理を行った場合、染色体異常誘発性は塩素単独処理に比べて低減する。⑥オゾン／塩素処理水の有害性に関する臭素酸イオンの寄与は有機塩素化合物と有機臭素化合物のそれに比べて無視できる。

D. 結論

臭素酸イオン濃度の生成状況は、平均値4～5μg/Lであっても最高値は10μg/Lレベルに達する場合がある。生成した臭素酸イオンは除去が困難であるが、溶存オゾン濃度の制御、pH制御、アンモニア添加などによる削減効果を把握した。

市販および製造次亜塩素酸ナトリウム中

には、臭素酸イオンが存在することが確認された。電気分解実験によって、原料塩中の臭素イオンの約90%が臭素酸イオンとなることがわかった。製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、原塩、精製塩といった臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性がある。

MXについて、LC/MS/MS法、固相抽出-GC/MS法による分析法を整備した。高度浄水処理実証プラントでの処理過程におけるMX前駆物質量を測定した結果では、トリハロメタン前駆物質あるいはハロ酢酸前駆物質と同様に、高度浄水処理により効率よく除去されており、GAC処理水でのMX生成前駆物質量は定量下限値(0.5ng/L)付近であることが認められた。

ハロ酢酸類等について、高度浄水処理施設を導入したところでは、その生成に対して高い抑制効果が発揮できていることが確認された。また、浄水中ジクロロ酢酸濃度が増加した場合に粉末活性炭処理を行う方法の有効性についても把握することができた。

臭化物イオン共存下における塩素およびオゾン／塩素処理水の安全評価に関する検討では、①浄水プロセスで生成する有機臭素化合物は低濃度でも有害性への寄与が高い場合がある、②HOBrの反応はHOClとの反応に優先し、添加するHOCl濃度に比べて初期Br⁻濃度が低くても、HOBrとフミン質の反応は無視できない、③TOBrが高い方が染色体異常誘発性が高い、④Br⁻の共存下でオゾン／塩素処理を行った場合、