

1)-5-chlorobenzotriazole のラット新生児における毒性、第 46 回日本先天異常学会学術集会 (山形、6/29-30), 2006.

長谷川隆一. 第 33 回日本トキシコロジー学会学術年会, 名古屋 “新生児動物における毒性感受性”, 2006.

G. 知的財産権の出願・登録状況

水中浮遊粒子のろ過回収用フィルタならびにこれを用いた水中浮遊粒子の固化回収方法および水質の管理方法 (特願 2006-211340)

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究
—— 無機物質分科会 ——

主任研究者 眞柄 泰基 北海道大学 創成科学研究機構 特任教授
分担研究者 伊藤 雅喜 国立保健医療科学院 水道工学部 水道計画室長
分担研究者 国包 章一 国立保健医療科学院 水道工学部長

研究要旨

浄水中の残留アルミニウム濃度制御を目的として、硫酸添加による pH 制御の効果について検討した。水源によって設定 pH が少しずつ異なるものの、硫酸添加により従来より低pH とすることで、アルミニウム濃度を 0.1 mg/L 以下にすることが可能である。しかしこれは LI を低下させることにもなるので、水道のトータルシステムとして酸注入のコスト、汚泥処理コスト等も含めた評価も必要であろう。

新たな高度処理として期待されるナノろ過では、前処理に使用する凝集剤の違いによりファウリングの発現が異なることが示され、鉄系凝集剤を使用した方がアルミニウム系凝集剤に比べフラックスの低下が小さいことが示された。

PVC 管からの有機スズの溶出試験では試験法に基づく規定のコンディショニング条件では有機スズとして 0.1 µg/L 以下の溶出量であり、特に問題となることはないと考えられるが、洗浄が不十分であった場合には使用開始時に溶出や臭気発生の問題が起こる可能性がある。

硬度成分と関連する LI の調査研究では、日本の水道水の LI に大きく影響しているのは水源の種類によらず、ミネラル分や溶解性成分であると判断された。また、これらの成分は浄水処理の影響をほとんど受けないため、水源地の土質に大きく影響されるものと考えられる。水源腫と LI の関係では地下水水源の LI は地表水の LI に比べ高い値を示した。

その他無機物質に関する調査ではほとんどの項目が基準値または目標値の 70%以内に収まっていた。超過率が高かったのはアルミニウムで、これは凝集剤として使用されていることから、浄水処理との関係からも検討する必要がある。ビスマスについては一部のデータが原水、浄水ともに高い値を示しているものがあり、水源の調査等が必要である。

A. 研究目的

無機物質分科会では水道水に含まれる無機物質等のうち水質基準項目である、アルミニウム、セレン、フッ素、ホウ素の他、監視項目、要検討項目となっているニッケル、モリブデン、バリウム、さらに水道用資機材から溶出の恐れ

が懸念される有機スズ化合物を対象物質とし、原水、浄水処理過程、浄水における存在量、除去性の調査および測定方法の開発や処理技術について調査検討を行うことを目的としている。また WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂項目となっている無機物質に関しては随時

検討項目に取り入れ、存在状況、処理性等、水質基準の逐次改訂作業のための基礎的情報を収集することとした。

B. 研究方法

本研究を実施するにあたり、大学、国立試験研究機関、水道事業者等の分担研究者、研究協力者による分科会を組織し、研究を実施した。平成 18 年度はアルミニウムの低減化と代替凝集剤の効果、水道用資機材からの有機スズ化合物の溶出、硬度及びランゲリア指数に関する実態調査、セレン等無機物質に関する実態調査を行った。

1) アルミニウムの低減化と代替凝集剤の効果に関する研究

アルミニウムは平成 16 年 4 月に施行された新水質基準で 0.2 mg/L の基準値が定められた。WHO 飲料水水質ガイドラインでは大規模浄水場の実用レベルとして 0.1 mg/L が示されるなど、今後、凝集助剤の使用や代替凝集剤への転換の可能性を含め残留アルミニウム低減化に関する調査研究が必要となっている。

平成 18 年度の研究では、1) 実際の浄水場における硫酸添加による pH 調整と残留アルミニウム濃度の制御に関する調査研究、2) ジャーテスト及び実験プラントでの高分子凝集剤および鉄系凝集剤の実用可能性の検討、3) 高度浄水処理プロセスにおける溶解性アルミニウムの挙動に関する調査研究、4) 新しい高度処理として期待されるナノろ過の前処理に用いる凝集剤とファウリング発現について小型回分式実験装置を用いた検討を行った。

2) 水道用資機材からの有機スズ等化合物の溶出に関する研究

水道用硬質塩化ビニル管等の水道用資機材には安定剤として有機金属化合物(主としてジメチル系、ジブチル系およびジオクチル系

有機スズ化合物)が用いられている。

本研究テーマではこれまで毒性に関する情報を収集するとともに、適切な試験方法の検討と汎用性の高い分析方法の確立を目的とし研究を行ってきた。平成 17 年度にこれまで開発してきた分析法により、複数機関による同一条件での有機スズの溶出試験を行った。本年度は昨年度に引き続き複数機関による同一条件での溶出実験を行い、昨年度までに明らかとなってきたコンディショニング日数と有機スズ化合物等の溶出濃度の関係および樹脂様薬品臭の発臭状況について検討を行った。

実験は同一の PVC 管を用い、コンディショニング等試験方法を統一して行った。測定項目は 8 種類の有機スズ、スズ(全量)、臭気(官能法)、TOC、残留塩素とし、有機スズ化合物の測定法は誘導体化 - SPME(HS) - GC/MS 法を用いた。モノおよびジメチルスズについては一部、誘導体化 - HS - GC/MS 法とした。

3) 硬度及びランゲリア指数に関する実態調査

平成 17 年度の研究では文献調査からカルシウム、マグネシウムについてはそれぞれ最低値として 20 mg/L、10 mg/L、適正值として 40 ~ 80 mg/L、20 ~ 30 mg/L が示されている。これらは健康影響リスクの観点から示されたものであるが、一方でカルシウムは水の腐食性の観点からも重要である。

本年度は WHO 飲料水水質ガイドラインのカルシウムの逐次改訂の可能性あることから、わが国での問題としてカルシウム、マグネシウムおよびランゲリア指数(腐食性)に関する水質項目の整理を行うこととした。分科会分担研究者の所属する水道事業者の水質データおよび平成 16 年度水道統計のデータを分析した。

4) セレン等無機物質に関する実態調査

セレンは必須元素であり、WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂により第 4 版で基準が見直される予定がある水質項目である。逐次改訂計画に合わせ、わが国における対応を考えるため分科会分担研究者の所属する水道事業体の原水・浄水のデータについて、水系別にデータを収集し実態の整理を行った。データ収集に当たっては定量下限値以下についても可能な限りデータの整理を行った。

このほかの無機物質については今後の WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂に備え、国内状況の基礎的知見を整理するため水質基準項目、水質管理目標設定項目および要検討項目中の対象物質について国内における水道原水および浄水からの検出状況の実態整理を行った。水質基準項目、水質管理目標設定項目については平成 16 年度水道統計データを元に、要検討項目については水質管理目標設定項目等基準化検討調査資料を基に整理を行った。

C. 研究結果

1) アルミニウムの低減化と代替凝集剤の効果に関する研究

1-1) 硫酸添加による残留アルミニウム濃度コントロール

神奈川県内 I 浄水場における実験では、原水 pH とアルカリ度から目標 pH を設定するフィードフォワード制御と硫酸および前塩素注入後（フロック形成池流入水）の pH と目標 pH の偏差で制御するフィードバック制御の両方を用いた制御方式を採用し、pH6.9、7.1、7.3 で実験を行った。

平成 14 年 9 月～平成 16 年 7 月における実験の結果、硫酸注入後の目標 pH を 7.3 以下とすることにより浄水中のアルミニウム濃度を 0.1 mg/L 以下に制御可能であることが示され

た。PAC のみを使用していた時期の平均凝集剤注入率 35.8 mg/L に対し pH を 7.3 以下とすることで平均注入率は 19.5 mg/L 以下、平均アルミニウム濃度は 0.08 mg/L が 0.06 mg/L 以下となった。pH 調整による硫酸のコストと PAC の低減によるトータルコストは pH 7.1 の場合が最低となった。

神奈川県内 S 浄水場では浄水場を運転しながら浄水のアルミニウム濃度が 0.1 mg/L を超えない範囲で酸注入率を変化させデータを収集した。また pH 調整以上に濁度などの影響が大きくなる場合があるため、pH の下限値は沈澱池入口で 6.9 とした。

測定結果を残留アルミニウム濃度毎にグループ分けし、水温と pH の関係を調べたところ、アルミニウム濃度 0.05 mg/L の場合に水温と pH の間に良い相関関係が見られ、ある温度条件で得られる pH 値以下に制御することにより浄水中のアルミニウム濃度を 0.1 mg/L 以下にすることが可能であると考えられる。

神奈川県内 N 浄水場で行った実験では浄水処理における pH とアルミニウム溶解度、水温の影響を検討し、温度を考慮したアルミニウム溶解度曲線を求めた。この関係より水温に応じて凝集処理水 pH を 7.1～7.4 程度に制御することにより浄水中のアルミニウム濃度が 0.04～0.05 mg/L 程度に維持できると計算され、プラント実験においても実証できた（図-1）。

1-2) 高分子凝集剤および鉄系凝集剤の実用化可能性の検討

ジャーテストおよび実験プラントにおける高分子凝集剤（ポリマー）の実用化の検討を行った。浄水処理については沈澱水濁度の明確な改善は見られなかったが、設定条件が最適でない可能性があるため実験を継続中である。アクリルアミドモノマーの残留量はポリマー注

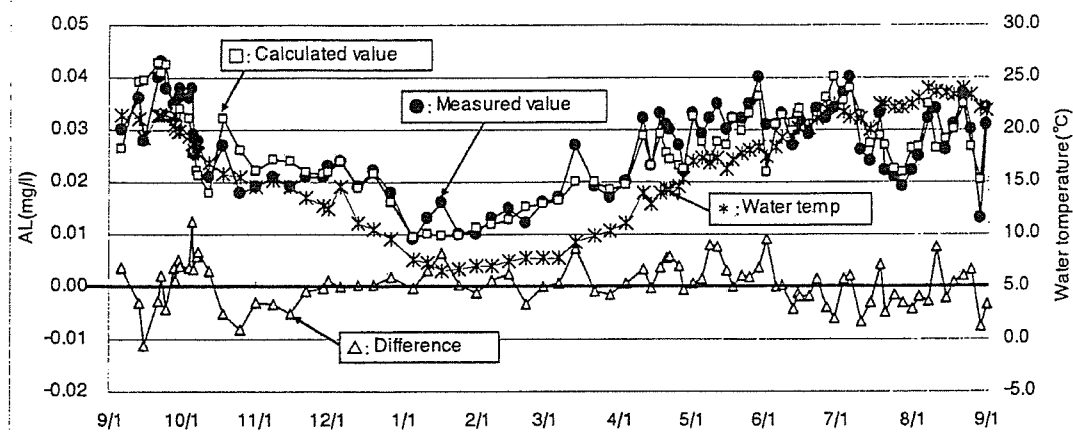


図-1 N 浄水場残留アルミニウム濃度実測値と理論計算値、水温

入率が 0.5 mg/L 以下であれば、最大許容濃度の 1/10 以下であると推定された。このレベルのモノマーはオゾン処理により大部分が分解され、生物活性炭でほぼ完全に除去された。

排水処理ではポリマー添加濃縮によって脱水機ろ過速度は向上したが、濃縮槽上澄水および脱水ろ液では最大許容濃度以上のモノマーが検出された。しかし、返送水経由で浄水に残留するモノマー濃度は原水の希釈により最大許容濃度の 1/100 以下と推定される。

鉄系凝集材については有機物の除去性に優れ、有機高分子凝集剤との併用により冬季においても実使用が可能であることが示唆された。

1-3) 高度浄水プロセスにおける溶解性アルミニウムの挙動

オゾン・粒状活性炭 (GAC) 処理を主体とした高度浄水処理プロセスにおける溶解性アルミニウム濃度の挙動を調査した。大阪府内 K 浄水場における各処理工程でのアルミニウム濃度を測定および実証プラントによる処理性の調査を行った。

アルミニウム濃度は砂ろ過後とオゾン処理後では変化が認められなかったが、GAC 処理水では 30% 程度の減少が見られた。これは

GAC 層内での pH の低下に伴うものと考えられるが、GAC 層内での pH 低下の明確な理由は検討中である。実証プラントにおける高 pH 水の処理実験でも GAC 層下部における pH 低下とそれに伴うアルミニウム濃度の減少が観察された。

1-4) ナノろ過における凝集剤とファウリングの発現に関する研究

小型平膜循環型のナノろ過実験装置を用いて凝集剤の違い、および濃度がファウリングに及ぼす影響を調べた。人工原水を用いて PAC、塩化第二鉄を凝集剤とした前処理を行った水を用いた実験では、どちらの凝集剤でも運転時間の経過とともにフラックスの経過が起こるが、塩化第二鉄を用いた場合の方が PAC を用いた場合に比べフラックスの低下割合が小さくファウリングを起こしにくいと考えられる。しかし河川水を塩化第二鉄で前処理した水と、これを NF 膜で濃縮した水と比較すると鉄濃度はほぼ同等であったが、フラックスの低下は濃縮水の方が早く、ナノろ過の濃縮過程においてファウリング因子が変わっていることが考えられる。

2) 水道用資機材からの有機スズ等化合物の溶出に関する研究

実験は 3 種類 (3 メーカー) の管を用い、4 機

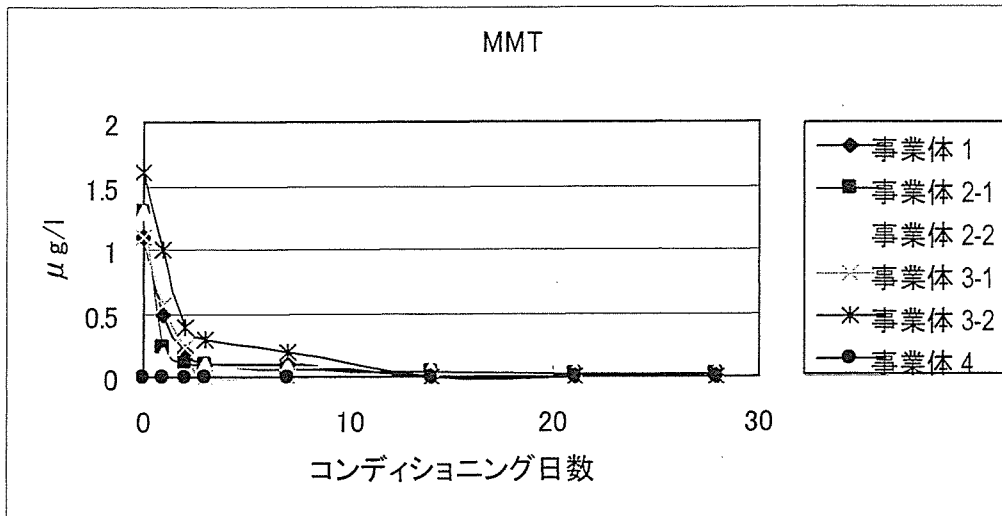


図-2 モノメチルスズのコンディショニング日数と溶出濃度

関で同じ条件で溶出実験を実施した。その結果全試験を通じ有機スズ化合物の溶出が見られたのは1社のPVC管のみであった。コンディショニングを行わなかった場合(0日)、1機関を除き最高で1.7 μg/Lのモノメチルスズが、また別の1機関を除き最高で0.5 μg/Lのジメチルスズ、さらに定量加減の関係で1機関のみでの検出であるが、0.01~0.03 μg/L程度の微量のモノおよびジブチルスズならびにモノオクチルスズも検出された。図-2にモノメチルスズの検出状況を示す。検出された有機スズはいずれも実際に製造工程で添加される時アルキル体よりモノアルキル体の方が高濃度となっており、過去の結果と一致している。

コンディショニング初期に高濃度で溶出したモノメチルスズも2~3日で急激に減少し、規定の14日後には溶出が見られても極微量の値であった。臭気については各機関間のばらつきが大きいですが、コンディショニング初期に樹脂臭あるいは薬品臭が感じられる場合が多かった。

3) 硬度及びランゲリア指数に関する実態調査

研究協力者の属する水道事業体データでは1ヶ所の浄水場を除きランゲリアインデックス

(LI)が目標値である-1以上を満たすものはなかった。重回帰分析および因子分析による解析では季節性も考慮して1, 4, 7, 11月のデータを用いた。各浄水場の1, 4, 7, 11月各のデータから総当たり方で重回帰分析を行い相関係数が0.9以上の組み合わせを抽出した。どの回帰式においても相関係数が高い回帰式はほとんどが硬度とpHのみで構成され、残留塩素、アルカリ度、塩化物イオンなどの回帰係数の絶対値は小さかった。

因子分析の結果では四季データのすべてにおいてミネラル分(硬度、蒸発残留物、アルカリ度)が最も影響を及ぼす因子となったが、7月を除く3データ群で塩化物イオンが第2因子となり、塩化物イオンの濃度が高いほどLIが高くなる傾向が見られた。

水道統計データのまとめからは地下水水源のpHは低い傾向にあるにもかかわらず、LIは地表水水源と比較して高い傾向があり、硬度や蒸発残留物が高いためと考えられる。

4) セレン、等無機物質に関する実態調査

研究協力者の属する事業体のデータでは、原水の最大値として0.484 μg/L、浄水の最大値として0.49 μg/Lの値があった。平均濃度を

比較すると浄水濃度は原水濃度により変化しており、現行の浄水処理では除去できていないことが伺える。千葉県の上 3 原水について流量の逆数と濃度の関係を調査したが、明確な相関は得られず、特定の排出源を持つものとは認められなかった。

その他の無機物質で調査対象とした物質を以下に示す。

・水質基準項目

カドミウム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、フッ素、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム、マンガン、塩化物イオン、硬度、蒸発残留物

・水質管理目標設定項目

アンチモン、ウラン、ニッケル

・要検討項目

銀、バリウム、ビスマス、モリブデン

浄水ではビスマスを除いた各項目は総測定値点の 98%以上が水質基準値または目標値の 70%以下に収まっていた。カドミウム、水銀、セレン、クロム、亜鉛、銅、アンチモン、銀、モリブデンは原水においてもほぼすべての地点で基準値または目標値の 10%以下の濃度であった。一方、水質基準項目中超過率が最大であったのはアルミニウムであった。

D. 考察

1) アルミニウムの低減化と代替凝集剤の効果に関する研究

3 浄水場における処理結果から浄水場により設定 pH に違いはあるものの、硫酸添加による pH 調整を行うことで、浄水中の残留アルミニウム濃度を 0.1 mg/L 以下にすることが可能であることが示された。これにかかるコストと全体の浄水処理を考えると、硫酸添加によるコスト増と凝集剤注入量の低減による相殺効果がどのあたりにあるか、汚泥処理にかかるコストの

削減はあるか、LI が低くなることによる腐食の影響または後処理のコスト等について総合的に検討する必要がある。

ナノろ過におけるファウリングの発現と前処理で用いる凝集剤との関係は、膜面へ供給する物質の構成比、濃度等に影響されると考えられる。現在、実験終了後の膜面に蓄積した金属類と原水の金属類の構成比などから検討を行っている。

2) 水道用資機材からの有機スズ等化合物の溶出に関する研究

今回実験に供した 3 社の製造メーカーのうち 1 社のみから有機スズ化合物が検出されたものの他の 2 社の製品からは有機スズの溶出が認められなくなった。これは安定剤をカルシン (Ca-Zn) 系に変えたことが示唆される。

使用初期では 0.1 µg/L を超える溶出はあったが、試験方法に基づくコンディショニング条件では 0.1 µg/L 以下の溶出量であり、現在までに得られている毒性情報から見て特に問題はないと考えられる。また臭気についても有機スズとはパターンが一致しないものの、コンディショニング初期に臭気を検出されることが確認された。従って PVC 管の出荷時や使用時には十分な洗浄が必要であり、これが不十分であると使用開始時にトラブルが発生する可能性があることが考えられる。

水道用ポリエチレン管からの酸化防止剤やその分解物等の有機物質が水道水中に溶出するという報告もあり、有機スズに限らず資機材からの溶出に留意する必要がある。

3) 硬度及びランゲリア指数に関する実態調査

硬度、蒸発残留物は浄水処理による影響をほとんど受けないことを考慮すると、LI は水源水質に大きく依存すると予想される。低硬度で蒸発残留物が少ない水源をもつ浄水場で LI が低い値となる傾向があると考えられる。

塩化物イオンに関しては、濃度が高いほど腐食性が低い、という結論が導かれた。しかし、塩化物イオンは多くは土質に由来する成分であることから日本の水道水の腐食性は、土壌由来の溶解性成分に強く影響を受けているという可能性が導かれた。

4) セレン、等無機物質に関する実態調査

硬度、マンガンおよび蒸発残留物は水質基準値に対する達成率は概ね良かったが、目標値に対しては超過率が高くなることがわかった。特に硬度と蒸発残留物は味に大きく係わる項目であるので、消費者へ水道水の利用を進めていく上で課題として検討を要するものと考えられる。

E. 結論

硫酸添加による残留アルミニウム濃度の制御は、水源によって設定pHが少しずつ異なるものの、硫酸を添加して従来より低pH側へ制御することで、アルミニウム濃度を0.1 mg/L以下にすることが可能である。しかしこれはLIを低下させることにもなるので、水道のトータルシステムとして酸注入のコスト、汚泥処理コスト等も含めた評価も必要であろう。

「資機材等の材質に関する試験方法」に基づく規定のコンディショニング条件では有機スズとして0.1 µg/L以下の溶出量であり、特に問題となることはないと考えられるが、洗浄が不十分であった場合には使用開始時に溶出や臭気発生の問題が起こる可能性がある。

硬度成分と関連するLIの調査研究では、日本の水道水のLIに大きく影響しているのは水源の種類によらず、ミネラル分や溶解性成分であると判断された。また、これらの成分は浄水処理の影響をほとんど受けないため、水源地の土質に大きく影響されるものと考えられる。水源種とLIの関係では地下水水源のLI

は地表水のLIに比べ高い値を示した。

研究協力者の属する事業体データを収集したセレンを含め、ほとんどの無機物質が基準値または目標値の70%以内に収まっていた。超過率が高かったのはアルミニウムで、これは凝集剤として使用されていることから、浄水処理との関係からも検討する必要がある。ビスマスについては一部のデータが原水、浄水ともに高い値を示しているものがあり、水源の調査等、さらに検討が必要である。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

横川宣弘、伊藤雅喜、原義和、福井啓喜、與儀麻希。「異なる凝集剤を用いた膜ろ過、砂ろ過の濁質処理性と凝集剤の残留性に関する研究」。第57回全国水道研究発表会；2006.5.24-26；長崎。同講演集。P.182-183。
T. Ohgai, Y. Oguchi, K. Ohno, T. Kamei, Y. Magara and M. Itoh "Development of evaluation methods to introduce a nanofiltration membrane process in drinking water treatment" Water Supply Vol 6 No 2 pp 9-17, 2006

厚生労働科学研究費助成金（地球健康危機管理研究事業）
分担研究報告書

最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究
－ 一般有機物分科会 －

主任研究者	眞柄泰基	北海道大学創成科学研究機構	教授
分担研究者	安藤正典	武蔵野大学薬学部薬学研究所	教授
	秋葉道宏	国立保健医療科学院水道工学部	施設工学室長
	西村哲治	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部	第3室長

研究要旨：

有機物の指標として新たに導入した TOC の基準値について検討してきた。平成 13 年度から 15 年度まで実施してきた KMnO_4 消費量と TOC との関連性の検討では、浄水と原水を含めた 1600 以上の全試料で極めて高い相関性を示すことを報告し、その関係も KMnO_4 消費量に対して TOC は 1/3 程度であることを認めた。また、有害性物質でないこと、水質管理的な指標であること、以前の基準項目である KMnO_4 消費量の基準値よりも浄水での値は極めて低いことなどを踏まえ、全国調査で得られた値より基準値を超えないとの考察より 5mg/l に設定した。しかしながら、水道水の質の向上の観点から踏まえて、高品質を求める消費者に対応することも含め、TOC 水質基準項目の導入のその後の検証と基準値の見直しのために、詳細な検討を実施した。このことから、TOC データがある程度蓄積したことから、浄水における TOC の指標性について検討を行った。本年度は、全国における原水と浄水における TOC 値の収集と基準値の見直しを含め、有害性化合物として消毒副生成物と TOC との関連性を検討することとし、全国 27 水道事業体の協力を得て、TOC と消毒副生成物の生成状況、定量下限と安定性等について検証試験を実施した。TOC の基準値の新たな設定のための定量下限を検討した結果、0.05mg/l 前後 (0.0439~0.0687mg/l) となっていた。水道における TOC を正確に測定するためのブランク水の誤差を検討したところ、ブランク水の測定には超純水装置の保守管理および容器の汚染等の影響が大きいこと注意を要することが解った。主要水道事業体における浄水の TOC は 0.5~0.6mg/l が中央値であることを示した。TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関について調べた結果、原水と浄水のすべてについて統計処理を行うとよい相関性が認められたが、浄水ではすでに TOC が少ないこともあって相関性は低い結果であった。代替有機物指標として E260 との間が高い相関性が示された。TOC と塩素処理副生成物との関連性を検討したところ、相関係数 R^2 は給水栓水などでは 0.36~0.58、原水における総トリハロメタン生成能では 0.56~0.82 と極めて高い相関性が認められた。TOC と総トリハロメタンの関係式から、TOC 値は 1.5~2.72mg/l に対して総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l 生成することが予測できることが示された。TOC からの総トリハロメタン生成における水温の寄与は大きく、予測値と実測値の関係式から総トリハロメタン基準値 0.1mg/l を担保する TOC 量は 3mg/l 以下であることが明らかになった。TOC とハロ酢酸類（クロロ酢酸+ジクロロ酢酸+トリクロロ酢酸の合計）とは高い相関性を示し、ジクロロ酢酸の基準値 0.04mg/l に対応する TOC 値は 2.37mg/l となった。しかしながら、ホルムアルデヒドとの相関性は認められなかった。TOC と従属栄養細菌および TOC とカルキ臭の間には何らの相関性は認められなかった。

ベンゾ[a]ピレンと遊離塩素が反応して、一塩素置換体及び二塩素置換体が生成することが確認されているため、臭素イオン濃度が高い場合に、トリハロメタン等の消毒副生成物と同様に、臭素置換体が生成するかどうか検討を行った。臭化物イオンが存在する条件下

では、B[a]P は臭化物イオン濃度に依存して一臭素置換体および二臭素置換体を生成する可能性が明らかとなった。

かび臭物質である 2-MIB およびジェオスミンは特定の藍藻類や放線菌より産生されることが知られている。各水道事業体の水道原水に流入する生活排水中および湖沼や河川等における臭気物質の実態調査を継続した。下水処理場等の放流水からは、濃度の高低はあるが 2-MIB 及びジェオスミンが検出され、環境水におけるかび臭に影響していることが明らかとなった。水道原水の取水口上流に下水処理場がある場合、また特に濁水による河川流量減少に伴う相対的な放流水の比率上昇等が想定される場合のかび臭物質への注意が必要と考えられた。また小規模の閉鎖性水域において夏期に 10,000ng/l を超える臭気物質が突発的に発生する事例がある他、10℃以下の低水温下における臭気物質の発生、またダム湖水循環に由来すると考えられる事例が報告された。

水道システムにおける有機物の制御は生物学的・理化学的安全性の向上に寄与する課題であることから、同化性有機炭素 (AOC) について、浄水処理システムの評価指標の有効性の検討と実態の把握を行った。浄水工程および配水系における一般細菌や従属栄養細菌の増殖能を把握する指標として、試験菌株が利用できる AOC だけではなく AOC 前駆体を含めた AOC 生成能の指標の有効性を明らかとし、その試験方法を提案した。NOX 株の炭素濃度換算には、従来の酢酸収率係数に比較してシュウ酸収率係数を用いることが有効であることが示され、従来の算出方法に比べ理論的な最大細菌増殖潜在能を評価することができた。また、水道原水中には多くの AOC 前駆物質が存在していることが明らかとなった。実験の対象とした浄水処理システムでは、全有機炭素 (TOC) 中に高い割合で AOC およびその前駆物質が含まれて、AOC 生成能と TOC には相関のある可能性が示唆された。

浄水処理過程におけるピコプランクトンの挙動やピコプランクトン細胞数が濁度に及ぼす影響を把握することは水質管理上重要な事項であるが、現在のピコプランクトンの定量法は自家蛍光による検出を基本としているため、浄水処理を経た試料では自家蛍光が消失してしまうため定量できない。そこで、自家蛍光によらない染色法による手法を検討した。DAPI 染色は自家蛍光によらないため、塩素処理を行った細胞でもカウントできることが明らかとなった。ピコプランクトンの細胞数を測定するには、DAPI 染色後少なくとも 2 時間以上は必要であることがわかった。また水道水源におけるピコプランクトンと濁度の関係、凝消毒工程での AOC 生成能につき検討した。浄水場ろ過水中のピコプランクトンと濁度の関係は、春期では、細胞数が 1 万以下でも濁度が 0.1 程度であるが、夏期は 5 万細胞/ml で濁度が 0.1 を超過することがわかった。ピコ植物プランクトンの単位細胞数当たりの AOC 生成量は、 $6.6\sim 9.8\times 10^{-7}$ $\mu\text{g}/\text{cell}$ となった。一方、*Pseudomonas fluorescens* P17 株の単位細胞数当たりの AOC 生成量は、 1.5×10^{-7} $\mu\text{g}/\text{cell}$ となった。貯水池水をサンプルとして求めた値は、細菌単位細胞あたりでは最大で 6.0×10^{-8} $\mu\text{g}/\text{cell}$ 、ピコ植物プランクトンについては 2.3×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{cell}$ となった。

A. 研究目的

水質基準に係わる有機汚染物質および有機物指標に関する項目を中心に、水道水が有すべき性状として必要な項目、障害生物・微生物について以下の内容の調査・研究を行うことを目的とした。

水道水の質の向上の観点を踏まえて、高品

質を求める消費者に対応することも含め、TOC水質基準項目の導入のその後の検証と基準値の見直しのために、詳細な検討を実施した。このことから、TOCデータがある程度蓄積したことから、浄水における TOC の指標性について検討を行った。全国における原水と浄水における TOC 値の収集と基

準値の見直しを含め、有害性化合物として消毒副生成物とTOCとの関連性を検討することとし、全国27水道事業体の協力を得て、TOCと消毒副生成物の生成状況、定量下限と安定性等について検証試験を実施した。

ベンゾ[a]ピレンと遊離塩素が反応して、一塩素置換体及び二塩素置換体が生成することが確認されている。臭素イオン濃度が高い場合に、トリハロメタン等の消毒副生成物と同様に、臭素置換体が生成するかどうか検討を行った。

かび臭物質である2-MIBおよびジェオスミンは特定の藍藻類や放線菌より産生されることが知られているが、閉鎖性水域以外にもパルプ工場排水の活性汚泥処理前後にて濃度が増大するとの事例があり、食品排水や生活排水での処理においても同様にかび臭物質が発生する可能性が指摘されている。また、生活排水が流入する小規模の沼池や、あるいは小河川に堰が設けられているような場合には、溜まり水により上記のような異臭味障害に関わる藻類等の繁殖が観察されるとの事例がある。各水道事業体における生活排水中および湖沼や河川等における臭気物質の実態調査を継続した。

配水系における細菌再増殖の問題で、管内壁に付着した鏽や生物膜が微生物増殖の温床になるとともに、水道水の有機物が増殖の栄養源として関与しているとされている。したがって、水道システムにおける有機物の制御は生物学的・理化学的安全性の向上に寄与する課題であることから、同化性有機炭素（AOC）について、浄水処理システムの評価指標の有効性の検討と実態の把握を行った。

浄水処理過程におけるピコプランクトンの挙動やピコプランクトン細胞数が濁度に及ぼす影響を把握することは水質管理上重要な事項であると考えられる。しかし現在のピコプランクトンの定量法は自家蛍光による検出を基本としているため、浄水処理を経た試料では自家蛍光が消失しまうため定量できない。そこで、自家蛍光によらない核酸染色試薬 DAPI(4'-diamidino-2-phenylindole)を用いて蛍光染色を行う新し

い定量法を検討した。障害性微生物としてのピコプランクトンの実態を把握するため、水道水源におけるピコプランクトンの出現状況を測定し、最大出現数とその時期、季節変動、各処理過程におけるピコプランクトンと濁度の関係、凝集沈殿処理におけるピコプランクトンの除去特性について検討した。培養細胞を用いて細菌、ピコ植物プランクトンそれぞれから AOC 生成原単位を求めた。また、細菌については栄養状態に着目し、栄養状態の異なる細菌に対して AOC 生成原単位を求めた。また、求めた値を用いて、ピコプランクトン全体の消毒工程での AOC 生成リスクがどの程度あるかを明らかにした。

B. 研究方法

数水道事業体の協力を得て、それぞれの原水や給水栓水の TOC を測定してきた。TOC 計はそれぞれの事業体の機器を使用した。従って、厳密にはそれぞれの機関における質感誤差を把握した上で、評価すべきであるが、昨年度の結果より機関間での誤差は少なく、研究協力機関に精度の重要性が認識されていることから、精度管理は実施しなかった。TOC の基準値の低減化の可能性を検討するため、定量下限についても検討した。定量下限値の確認は、標準液 (0、0.1、0.2、1、3mg/l) の 5 回繰り返し併行測定を行い、その回帰式から、CV 値が 10% となる濃度を算出した。TOC 試験においてブランク水より TOC が検出されることから、機器や容器の洗浄等にブランク水を利用するため、ブランク水の TOC 検出状況を調査した。使用機器には、島津製作所製 TOC-VCPH および湿式 TOC 計 SIEVERS900 を用いて、定量下限の確認を月 1 回の割合で実施した。ブランク水は、超純水装置の EQG-5L MILLPORE を用いた。TOC 測定については、1 サンプル当たり 7 回の繰り返し測定（最初の 2 回は削除、 $n=5$ ）を行いその平均値を用いた。試験方法は、各試料を上水試験法に準じ調製後、湿式酸化型 TOC 計を用い測定を行った。また水道事業体における原水、処理水および給水栓水の

TOCの測定と同様に、通常作業時におけるデータを利用することを基本として、水道水および水道原水のTOCの範囲および浄水におけるTOCとKMnO₄消費量との関係につき検討を行った。さらに原水及び沈でん水のトリハロメタン生成能(24時間後)および浄水におけるトリハロメタン量を測定し、試料中TOCと塩素処理に伴う副生成物との関連性を検討した。

多環芳香族炭化水素類の測定方法として、10mMリン酸緩衝液1000mlを臭化物イオン濃度が50mg/l、遊離塩素濃度が2.5mg/lとなるように調整し、ベンゾ[a]ピレン(B[a]P)を1μg/lの濃度で溶解した後、20℃の暗所で16時間静置した。L-アスコルビン酸ナトリウムで遊離残留塩素を除去し、固相抽出を行った。固相に捕捉された成分をジクロロメタン5mlで溶出し、濃縮して検液量を1mlとした(1000倍濃縮)。測定機器として島津製GCMS-QP2010を用い、カラムDB-5MS(30m×0.25mm ID, df 0.25μm)により、60℃(3min)→20℃/min→160℃(0min)→10℃/min→320℃(8min)の昇温条件で、検液を1μl注入してガスクロマトグラフ-質量分析計で分析を行った。注入口の温度は280℃に調整した。塩素置換体及び臭素置換体の標準品が入手できないため、生成の有無はハロゲン化物に特有のマススペクトルから推定を行った。

生活排水処理施設の放流水や水道原水等における2-MIBおよびジェオスミン濃度の実態を、ページ&トラップGC/MS法により測定した。またかび臭発生の原因となる藍藻類や放線菌につき、現場での採取および培養によりかび臭物質の生成を確認した。また高度浄水処理における低オゾン注入率でのかび臭物質除去性につき、処理プラント等での検討を行った。

同化性有機炭素生成能を用いた浄水処理システムの評価として、試料水のオゾン酸化処理を行ったときに生成するAOC濃度が最大となったときの生成量を、同化性有機炭素生成能(AOCFP)と定義し、評価指標とした。試料水2Lに対してオゾン注入率を0.5mg/L/minとし、溶存オゾンが検出され

る時点がAOCFP試験の前処理終点とした。AOC試験では*Pseudomonas fluorescens* P17株と*Aquaspirillum* sp. NOX株を接種して、恒温器内において15℃で培養した。またろ過を必要とする場合は、孔径1μmのガラス繊維ろ紙を約450℃で2時間加熱処理したものをを用いて行った。細菌増殖能については、試料水を精製水で0、25、50、75、100%の割合になるように希釈して炭素濃度を変えて調べた。

ピコプランクTONの定量法の検討として、濃度を調整したピコプランクTONの培養試料に対し、終濃度が3ppmとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、10分間反応させた後にアスコルビン酸Naで塩素を中和させ反応を止めた。その後、試料に染色試薬DAPIを加え、室温にて反応させ0、30、60、90、120分後にそれぞれピコプランクTONの細胞数を計数した。また染色前に60℃で5分間加熱した試料に対しても同様の方法で測定した。なお、計数は界線入計数板に直接試料を載せ、紫外線(UV)、G励起光を照射して顕微鏡観察下(200倍)で行った。水道水源および浄水場におけるピコプランクTON出現状況として、千苺貯水池水および原水、村野浄水場の原水、ろ過水、排水処理からの返送水を採水した。試料水は冷蔵して持ち帰り、1mlを孔径1.0μmの親水性PTFE膜にろ過後、よく乾燥させ、封入剤(PBS40%、グリセロール60%)で封入、これに落射蛍光顕微鏡を用いてG励起光を照射した際に明瞭な自家蛍光を発する長径2μm以下の粒子をピコプランクTONとして計数した。なお、ピコプランクTON数は倍率400倍で10視野計数し、その平均値から算出した。

C. 研究結果

1. 全有機炭素(TOC)の実態と定量下限および消毒副生成物との相関性に関する検討

1.1 TOCの定量下限値について

TOCの基準値の低減化の可能性を検討するため、定量下限について検討した。値は全有機炭素計(島津製作所

TOC-VCPH) の定量下限値の確認を月 1 回行ったものを使用した。その結果、0.05mg/l 前後 (0.0439~0.0687mg/l) となった。定量下限値の確認は、CV 値が 10%となる濃度を算出した。成績書における定量下限値は 0.2mg/l と設定した。

1. 2 ブランク水の TOC について

機器や容器の洗浄等にブランク水の TOC 検出状況を調査した。その結果調査当初 (0~129 回) は 1 サンプル当たりの CV 値は 0.42~28.5%、TOC 値は 0.003~0.16mg/L とバラツキも大きく、高い値を示すときがあった。そこで、130 回以降は、超純水製造装置の管理およびサンプル容器の洗浄・共洗い回数を増加した結果、130 回以降の CV 値は 0.36~13.6%、TOC 値は 0.008~0.037mg/L とバラツキも小さく値も低下した。TOC 値の平均でも 0.039mg/L から 0.016mg/L となり、多くの事業体で設定している報告下限値 (0.2mg/L) の 1/10 以下の値であり、良好な結果が得られた。以上の結果より、ブランク水の測定には超純水装置の保守管理および容器の汚染等の影響が大きいため注意を要することが解った。

1. 3 水道事業体における原水、処理水および給水栓水の TOC

水道事業体における原水、処理水および給水栓水の TOC 濃度として、K 水道事業団では TOC の最小値は 0.3mg/l、最大値は 0.8mg/l であった。S 市浄水場での平成 18 年度における給水栓水の TOC 測定結果は、総データ数 416 件で、平均値は 0.061mg/l であり、定量下限値としている 0.2mg/l 未満のデータ数は、全体の 1.9%となる 8 件であった。また、H 市では浄水では最小値 0.2mg/l、最大値 7.4mg/l で、中央値 0.5mg/l であった。一方、T 市における浄水及び給水栓水の TOC 濃度は、平成 16~18 年度における浄水及び給水栓水の TOC 濃度の範囲は 0.3~1.6mg/L であった。

1. 4 TOC と種々の水質指標

(1) 浄水での TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関

水道事業体の 3 浄水場の原水と浄水での

TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関について調べた結果、原水ではよい相関性が認められたが、浄水では TOC が少ないこともあって相関性は低い結果が認められた。

(2) 過マンガン酸カリウム消費量のおいしい水の要件に相当する TOC の推定

水道事業体の浄水における TOC と KMnO_4 消費量との関連性を「おいしい水の要件」である過マンガン酸カリウム消費量 3mg/l に相当する TOC 濃度は、以下の研鑽式から 2.1mg/l となった。

$$\text{TOC} = 0.5611 \times \text{過マンガン酸カリウム消費量} + 0.3743 = 2.1 \text{mg/l}$$

(3) TOC と E260 代替有機物との相関性
一般に有機物指標とされる TOC、過マンガン酸カリウム消費量、紫外部吸光度の 3 項目について相互の関係を調べたところ、最も高い相関を示す TOC と代替有機物指標として E260 の関連性を検討した。その結果、 $E260 = 0.0946\text{TOC}$ の相関回帰式が求められ、その相関係数は 0.5154 とよい関係が見られた。また、TOC と紫外部吸光度で $y = 0.0507x + 0.0121$ 、 $R^2 = 0.5755$ 、(n=51)であった。また、他の地域において浄水と原水をあわせた関係は極めて高い R^2 値(0.8293)を示した。

1. 5 試料中 TOC と塩素処理に伴う副生成物との関連性の検討

(1) 水道事業体毎の TOC に対する総トリハロメタン

i) 主要水道事業体別の相関性

水道原水や給水栓水における TOC と塩素処理副生成物との関連性を検討した。ここでは、水道源水中の TOC の炭素組成あるいは有機物組成はそれぞれの原水によって異なることが予想されるため、それぞれの水道事業体や原水毎に評価した。代表的な水道事業体の水源別および給水栓水の総トリハロメタン量およびトリハロメタン生成能をみると、いずれの場合もトリハロメタン量は TOC に対して 0.02~0.04 程度を示し、その相関係数 R^2 は給水栓水などでは 0.36~0.58、原水における総トリハロメタン生成能では 0.56~0.82 と極めて高い相関

性が認められた。

i i) 相対比較

主要な水道事業体における給水栓水、浄水および原水 TOC と消毒副生成物との関係を比較した。その結果、給水栓水における比較では TOC 値が非常に狭い範囲に集約されていたために低い結果ながら、相関がみられた。これに対して、原水では $R^2=0.639$ と高いことが認められた。一方、TOC とハロ酢酸の関係は図に示すように、給水栓水や原水では相関性は低い結果であったが、浄水では高い相関性が認められた。

(2) TOC からの総トリハロメタン量の予測

TOC と総トリハロメタンの関係のデータ数は 293、総トリハロメタンの最小値は 0.001mg/l 、最大値は 0.029mg/l であった。 $R^2=0.3993$ ($r=0.63$) であり、関係は有意である (t 検定、危険率 5%)。この回帰直線 ($y=0.0407x-0.0106$) を外挿すると、総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l に対応する TOC 値は 2.72mg/l となった。その他の異なる水道事業体でも、TOC 値は $1.5\sim 2.72\text{mg/l}$ に対して総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l 生成することが示され、TOC が有害性物質としてのトリハロメタンを予測できることが示された。

(3) TOC からの総トリハロメタン生成における水温の寄与

トリハロメタンの生成には水温も大きい影響を与えることが知られている。K 市浄水場においては、水温と総トリハロメタンの関係を調べたところ $R^2=0.4271$ となり、有意であることが確認された (t 検定、危険率 5% 未満)。水温及び TOC で有意な関係が認められたため、総トリハロメタン、水温、TOC 重回帰分析を行い、総トリハロメタン $=0.02771 \times \text{TOC} + 0.0005423 \times \text{水温} - 0.01322$ の式を得た。この式からの予測値と実測値の関係を比較すると、pH 値、流達時間に変動があるにもかかわらず、 $R^2=0.5783$ ($r=0.76$) となり、TOC 単独、水温単独よりも関係が強くなった (データ数 293、 $y=1.0024x-0.00003$)。この回帰直線から求めた、総トリハロメタンの基準

値 0.1mg/l に対応する水温と TOC 値の関係をみると、TOC に対する総トリハロメタンの回帰式は、 $Y=0.0323X-0.0022$ で表され、現行水質基準 TOC 5mg/L に相当する総トリハロメタンは 0.159mg/L と算出された (TOC $3\text{mg/L} \rightarrow$ 総トリハロメタン 0.095mg/L)。

(4) TOC とハロ酢酸、ホルムアルデヒド

TOC とハロ酢酸 (クロロ酢酸+ジクロロ酢酸+トリクロロ酢酸の合計値) の関係を比較した。K 事業体においてはデータ数 293、 $R^2=0.4993$ ($r=0.71$) となり、有意であることが確認された (t 検定、危険率 5% 未満)。ジクロロ酢酸のみを対象とした場合は、やや低下するが ($R^2=0.4668$)、TOC とジクロロ酢酸の回帰直線 ($y=0.019x-0.005$) を外挿すると、ジクロロ酢酸の基準値 0.04mg/l に対応する TOC 値は 2.37mg/l となった。

(5) 高度浄水処理導入における効果

i) TOC の低減化

A 浄水場及び M 浄水場原水の TOC 濃度は共に A 取水堰から取水しているため、ほぼ同じ濃度で推移した。一方、浄水の TOC 濃度は平成 16 年 11 月から A 浄水場で高度浄水施設が稼働したため、それ以降は A 浄水場の方が M 浄水場よりもかなり低い値となった。特に、通水開始直後は粒状活性炭の吸着能力が高く、TOC 濃度は 0.3mg/L という低い値となったが、その後は徐々に高くなり、現在は、平均で 0.6mg/L 程度で推移した。A 浄水場では高度浄水処理導入により、TOC 濃度の低減化が図られた。

i i) TOC と総トリハロメタン (総 THM) 及びジクロロ酢酸の関係

浄水及び給水栓水での TOC と総 THM の関係について水温を含めた重回帰分析を行った。その結果、高水温期でも給水栓水の TOC 濃度を 3mg/L 以下にすれば総 THM が 0.1mg/L を超えることはなかった。総 THM と同様にジクロロ酢酸でも、水温を含めた重回帰分析を行った。その結果、浄水及び給水栓水とも、TOC 濃度を現状の基準値 (5mg/L) 以下にすれば、高水温期でもジクロロ酢酸の基準値を十分下回った。

TOC を指標として消毒副生成物の制御を考えた場合、より厳しい総 THM が基準値を超過しなければ、ジクロロ酢酸等も基準値を超えることはなかった。

(6) 従属栄養細菌数に対する指標性

水中の有機物量が多いと、配水施設内での細菌増殖を促す可能性があると考えられる。このため TOC と従属栄養細菌との関係をデータ数 94、 $R^2=0.0002$ であり、相関は認められなかった。当企業団の給水地点では、受水団体との申し合わせにより遊離残留塩素 0.6mg/l 以上を確保することになっており、施設内でのアフターグロースが生じ難い状況であることが一因かもしれない。

(7) カルキ臭に対する指標性

水中の有機物量が多いことは、通常はアンモニアをはじめ含窒素有機物質など、その他の汚濁も多くなっていることが考えられる。その結果 TOC が高い場合は、浄水中のクロラミンや有機塩素化合物の量も多くなり、カルキ臭も強くなる可能性があるのではないかと考えた。TOC とカルキ臭臭気強度の関係を示す。データ数 63、 $R^2=0.0281$ であり、有意な相関は認められなかった。ただし臭気強度は官能試験であり、試験者個々の感度に大きな影響を受けるので、更なるデータの蓄積が必要かもしれない。

2. 多環芳香族炭化水素類の臭素置換体

固相抽出の際に、試料水の通水方向に対して脱離溶媒であるジクロロメタンの注入方向の違いによる回収率への影響を検討した結果、有意な差は見られなかった。

固相カートリッジとして、SPE-GLF 及び OASIS の 2 種類の固相による回収率の差異を検討した結果、回収率に差は認められなかった。

一塩素置換体及び二塩素置換体と同様、一臭素置換体及び二臭素置換体と思われるピークが確認され、生成すると予想される一臭素置換体では 330 と 332、二臭素置換体では 408、410、412 のそれぞれの分子イオンが同定された。また、それぞれのマス

スペクトルで推定される相対強度比は、理論値と一致した。二臭素置換体と二塩素置換体は、それぞれ異性体と思われるピークが同時に近接して観察された。

臭化物イオン濃度が 2.0mg/l までの範囲で、臭化物イオン濃度が高くなるにつれて、一塩素置換体の生成量は減少し、一臭素置換体の生成量が増加した。臭素化物イオン濃度が 10mg/l のときには、一塩素置換体の生成量は大きく減少し、一臭素置換体の面積値と比較して一塩素化体の面積値は 5% 以下であった。

3. 水道水源および排水処理施設放流水中の臭気物質の実態調査

3. 1 生活排水処理施設中の臭気物質の実態調査

(1) 札幌市

主に 6 月下旬から 12 月上旬にかけて、原水中に 2-MIB 及びジェオスミンが検出されるため、取水上流域にある下水処理場の処理水の臭気物質を測定した。H18 年度における 2-MIB は最大で 500ng/L、ジェオスミンは 190ng/L であった。各臭気物質は取水地点での希釈及び粉末活性炭処理より浄水からはほぼ検出されなかった。

(2) 東京都

荒川の支川に放流している下水処理場処理水でのかび臭物質につき、平成 16 年度より定期的に測定を行ったところ、16 年度の春期に 2-MIB が高濃度（最大値：120ng/L）で検出されたが、17 年度～18 年度では 2-MIB はほとんど検出されなかった。また、ジェオスミンは 16 年度～18 年度の間に若干検出されたが、問題となるような濃度レベルではなかった。

(3) 広島市

発生源としての可能性が考えられる下水道終末処理施設や農業集落排水施設等の生活排水処理施設からの放流水について排出実態を調査した。集水域に点在する 38 施設のうち、調査対象は A 下水道終末処理施設（接続人口 4,262 人）、B 農業集落排水施設（接続人口 449 人）、C 住宅団地大型し尿処理施設（接続人口 8,037 人）、D 農業集落排水施設（接続人口 734 人）とした。測定に

は SPME-GC/MS 法を用いた。本年 9 月末に D 農業集落排水施設にて最大 $104 \mu\text{g/L}$ のジェオスミンが検出されたが、下流域の水源地に対する影響は認められなかった。

3. 2 湖沼及び低水温時の河川等における臭気物質の実態調査

(1) 茨城県

2006 年 5 月、茨城県の上水道水源である鬼怒川および利根川に流下する砂沼で 2-MIB 主としたかび臭物質を観測したため実態調査を行った。5 月中旬から 8 月下旬の間、砂沼流出口及び砂沼から約 20 km 下流の八間堀川明橋において、2-MIB、溶存態 2-MIB、ジェオスミンおよび藻類を測定した。また 5 月中旬から 7 月下旬の間、砂沼内部の 5 地点 (①流入口、②左岸、③中央、④右岸、⑤流出口。①⑤は表層、②④は水深 1.5 m、③は水深 1.5m および底部付近) にて 2-MIB、溶存態 2-MIB、ジェオスミン、水温、pH、*Phormidium spp.*、T-N、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を測定した。砂沼におけるジェオスミンは全て基準値未満の濃度であった。観察された藻類の中で、優占種は形態上の特徴より *Phormidium spp.* と同定された。また 8 月に入って珪藻類の *synedra* が急激に増殖し始め、中旬には 3.6×10^4 個/mL、下旬には 7.6×10^4 個/mL と優占種になった。砂沼内部での 2-MIB 濃度及び水温、pH の分布について、中央部にあたる②③④における 2-MIB 濃度、水温、pH はほぼ同程度であり、均一な状態であったが、⑤では中央部より 2-MIB が高濃度であり、pH も高かった。また①より流入する 2-MIB は微量であり、③底部では中央部の約 60% 程度の濃度であった。①及び③底部の pH は類似した傾向がみられた。T-P については、流入時濃度が中央部までに約 40% 減少し、流出口へ到達するまでに約 60% 減少、すなわち 0.054 mg/L 除去された。また $\text{PO}_4\text{-P}$ は、①から中央部までに約 94% 除去され、 0.003 mg/L まで減少した。

(2) 広島市

2002 年以降毎年夏期に土師ダム貯水池にてかび臭が発生し、貯水放流口よりも下流部に取水口のある 3 浄水場 (いずれも急速

ろ過方式) にて粉末活性炭処理の必要が生じた。また低水温期である 2005 年 11 月末に、広島市安佐南区 (緑井浄水場系) で給水栓水のかび臭苦情が発生したため原因の調査を行った。土師ダム貯水池におけるかび臭は、ジェオスミンについては *Anabaena planctonica* の消長と関連した 2-MIB については補償深度の 2 倍以上深い水底から発生していた。また広島市安佐南区 (緑井浄水場系) でのかび臭苦情の翌日採水した給水栓水のかび臭物質濃度は、ジェオスミン 6 ng/L 、2-MIB 1 ng/L であった。原因を調査したところ、太田川、根谷川及び三篠川合流点下流部右岸側の、緑井浄水場への取水口から数百 m 上流部にある流れが緩やかな水深の浅い箇所の水底一帯で、ジェオスミンが発生していることが確認された。発生場所における河川水のジェオスミン濃度は最高 69 ng/L (2-MIB $< 1 \text{ ng/L}$) であった。また、発生場所の水際土壌表面 1g を 100ml の精製水で希釈した溶液のジェオスミン濃度は最高 195 ng/L (2-MIB $< 1 \text{ ng/L}$) であった。

(3) 福岡市

福岡市水道局の原水である多々良川では、2005 年は水温が 10°C 以下の 2 月初旬から取水口のジェオスミン濃度が上昇し、最大で約 1000 ng/L 検出された。2006 年も水温が 10°C 以下の 1 月からジェオスミン濃度が上昇した。2-MIB はいずれの地点からも検出されなかった。また調査を行ったすべての期間において浮遊性藍藻類の増殖は認められなかった。付着性藍藻類は、ビニール及び葦の表面にオシラトリア属の藍藻類を確認した。2005 年 4 月に堰⑤で採取した検体から高濃度のジェオスミン及び微量の 2-MIB を検出した。放線菌は、堆積泥中のカビ臭濃度は採取地点、採取日によりばらつきが大きかったが、ジェオスミン、2-MIB が検出され、放線菌の存在が示唆された。放線菌培養の結果、多種の放線菌が分離され、各堰の放線菌数は 10 万～100 万個/g (乾重量) であった。ただし水中及び泥中のジェオスミン濃度と放線菌数には相関が認められなかった。多々良取水口の堆積泥から分離したコロニーのカビ臭を測定した結果、

ジェオスミンと 2-MIB をともに産生するものが約 20%、ジェオスミンのみを産生するものが約 30%、2-MIB のみを産生するものが約 6%、どちらも産生しないものが約 40%であった。この結果は、那珂川の取水口でも同様であった。液体培養の結果、ほとんどの放線菌は 4℃でもカビ臭を産生した。また一部の放線菌は 25℃よりも 4℃のほうがより高濃度のジェオスミンを産生した。

4. 同化性有機炭素生成能を用いた浄水処理システムの評価

水道原水の AOCFP 濃度 (酢酸-C μ g/L) は、沈殿池で減少し、その後はろ過池、浄水と浄水工程が進むに従って増加する傾向を示した。また、試験菌株 P17 株と NOX 株の最大増殖量の比が P17 株 : NOX 株 = 51 : 49 であったのに対し、それを炭素換算した比では P17 株 : NOX 株 = 76 : 24 であった。オゾン酸化処理によって多くのシュウ酸が生成され、それを利用して NOX 株が増殖していると推測できることと、浄水処理工程が進むにつれ AOCFP 濃度が増加傾向を示していることから、NOX 株に用いる炭素換算の収率係数を酢酸 (1.2×10^7 CFU/酢酸-C μ g) からシュウ酸 (2.9×10^6 CFU/シュウ酸-C μ g) に変えて AOC 濃度の再算定を行った。その結果、水道原水の AOCFP 濃度 (C- μ g/L) は、沈殿池で減少し、沈殿池以降の処理システムで AOCFP 濃度はほぼ一定に推移する結果となった。また試験菌株の最大増殖量の比も、AOCFP 濃度へ反映された形になった。

AOCFP を用いて浄水処理システムの再評価を行った結果、沈殿池以降の処理工程で AOCFP は除去されずに残存していることが明らかになった。また AOCFP-NOX は処理工程が進むにつれ減少しているのに対し、沈殿池以降の AOCFP-P17 は増加傾向にあり、浄水処理工程が進む過程で、有機物の形態が変化している可能性が示された。

細菌増殖能については、浄水と精製水の混合試料水で、P17 株と NOX 株とも 8 日目程度で定常期に達していたが、精製水の割合が多い試料は 12 日目程度と少し遅れ

て定常期に達する場合があった。すなわち、細菌増殖能は試料によって最大増殖までの日数や定常期間が異なっていることが明らかとなった。

従属栄養細菌は、急速・急激に増殖したため測定できなかった。従属栄養細菌増殖能については、概ね AOC と比例関係を示した。また、AOC が低い場合は従属栄養細菌増殖能のばらつきが大きかった。

これらの結果より、従属栄養細菌が増殖できない AOC は 0.003mg/L 程度以下と思われる、原水が異なる浄水であっても同様の結果が得られる傾向を示した。また、一般細菌増殖能については、浄水 AOC が 0.02mg/L 程度以下で増殖できないと推定された。原水が異なる浄水であっても細菌増殖能は AOC で評価できる可能性が示唆された。

5. ピコプランクトンの定量法および浄水処理過程での挙動

5. 1 ピコプランクトンの定量法の検討

DAPI 染色を行い、0、30、60、90、120 分経過後のピコプランクトンの細胞数はそれぞれ 0、64、38、39、77 個/20[mm²]であり、増加傾向にあった。60、120 分経過後の試料について写真撮影を行い比較すると、60 分では染色されている細胞と染色されていない細胞が共存していたが、120 分では特に染色されていない細胞は見られなかった。また、染色前の加熱の有無による染色速度の大きな違いは特に見られなかった。

5. 2 水道水源および浄水場におけるピコプランクトン出現状況

(1) 千苺貯水池及び浄水場原水のピコプランクトンの季節変動

貯水池では、平成 18 年は 290,000 細胞/ml (9 月 11 日) であった。一方、浄水場原水は、表層から水深 5.5m (20 尺)、水深 7.7 m (28 尺)、水深 10.4m (36 尺) の取水口から取水しており、後者 2 箇所の取水口付近のピコプランクトン数は表層に比べ少ないことが判明している (平成 17 年度報告)。従って、原水のピコプランクトン数は、各年、貯水池表層で最大値を記録した日では、

表層の15~28%に減少していた。

(2) 村野浄水場におけるピコプランクトン出現状況

琵琶湖(瀬田川)では、毎年6月~9月にかけてピコプランクトンが出現する。各年の最大値は16年 3.4×10^5 個/mL、17年 3.7×10^5 個/mL、18年 4.9×10^5 個/mLである。村野浄水場では、ピコプランクトンを含む瀬田川から取水しているため、原水にピコプランクトンが出現するが、排水処理施設からの返送水の影響で、その個体数が増加する。一方、ろ過水濁度へのピコプランクトン個体数の影響の大きさは季節によって異なる。春季では1万個/mL以下でも濁度0.1度となるが、夏季5万個/mLを超過しないろ過水濁度が0.1度とならなかった。

5.3 ピコプランクトン由来AOCの定量

ピコ植物プランクトンの塩素処理によるAOC生成原単位の測定を行った。培養、洗浄、希釈後のサンプルのピコ植物プランクトン数は 1.1×10^5 cells/mlであった。ピコ植物プランクトンの単位細胞数当たりのAOC生成量は、 $6.6 \sim 9.8 \times 10^{-7}$ µg/cellとなった。一方、*Pseudomonas fluorescens* P17株を培養、洗浄後の細菌数は 1.5×10^6 cells/mlであった。細菌の単位細胞数当たりのAOC生成量は、 1.5×10^{-7} µg/cellとなった。貯水池水をサンプルとして求めた値は、細菌単位細胞あたりでは最大で 6.0×10^{-8} µg/cell、ピコ植物プランクトンについては 2.3×10^{-5} µg/cellとなった。

D. 考察

1. 全有機炭素(TOC)の実態と定量下限および消毒副生成物との相関性に関する検討

TOCの基準値の低減化の可能性を検討するため、定量下限について検討した結果、0.05mg/l前後(0.0439~0.0687mg/l)となっていた。

水道におけるTOCを正確に測定するにはTOC試験に使用するブランク水がおおきなプラスの誤差を生ずる可能性がある。そこで、機器からの誤差の他、使用するブ

ランク水について検討したところ、調査当初は1サンプル当たりのCV値は0.42~28.5%、TOC値は0.003~0.16mg/Lとバラツキも大きく、高い値を示すときがあったが、超純水製造装置の管理およびサンプル容器の洗浄・共洗い回数の増加を行った結果、130回以降のCV値は0.36~13.6%、TOC値は0.008~0.037mg/Lとバラツキも小さく値も低下した。以上の結果より、ブランク水の測定には超純水装置の保守管理および容器の汚染等の影響が大きいため注意を要することが解った。

水道事業体における原水、処理水および給水栓水のTOC濃度として、K水道事業団では、TOCの最小値は0.3mg/l、最大値は0.8mg/lであった。主要水道事業体における浄水のTOCは0.5~0.6mg/lが中央値であることを示した。

TOCと過マンガン酸カリウム消費量の相関について調べた結果、原水と浄水のすべてについて統計処理を行うとよい相関性が認められた。しかしながら、浄水ではすでにTOCが少ないこともあって相関性は低い結果であった。TOCとKMnO₄消費量との関連性を「おいしい水の要件」である過マンガン酸カリウム消費量3mg/lに相当するTOC濃度は以下の計算結果から2.1mg/lとなった。また、一般に有機物指標とされるTOC、過マンガン酸カリウム消費量、紫外吸光度の3項目について相互の関係を調べたところ、最も高い相関を示すTOCと代替有機物指標としてE260の関連性を検討した。

試料中TOCと塩素処理に伴う副生成物との関連性について、代表的な水道事業体の水源別および給水栓水の総トリハロメタン量およびトリハロメタン生成能をみると、いずれの場合もトリハロメタン量はTOCに対して0.02~0.04程度を示し、その相関係数R²は給水栓水などでは0.36~0.58、原水における総トリハロメタン生成能では0.56~0.82と極めて高い相関性が認められた。一方、主要な水道事業体における給水栓水、浄水および原水をまとめてTOCと消毒副生成物との関係を比較した結果、給水

栓水における比較では TOC 値が非常に狭い範囲に集約されていたために低い結果ながら、相関がみられた。これに対して、原水では $R^2=0.639$ と高いことが認められた。一方、TOC とハロ酢酸の関係は、給水栓水や原水では相関性は低い結果であったが、浄水では高い相関性が認められた。この結果は、各水道事業体間で試験室間の精度管理が実施していなかったにもかかわらず、相関性を示されたことから、TOC が有害性消毒副生成物の生成を予測することになることを示唆しているものと考えられた。

TOC と総トリハロメタンの関係式から、TOC 値は $1.5\sim 2.72\text{mg/l}$ に対して総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l 生成することが示され、TOC が有害性物質としてのトリハロメタンを予測できることが示された。トリハロメタンの生成には水温も大きい影響を与えることが知られている。総トリハロメタン、水温、TOC 重回帰分析を行い、総トリハロメタン $= 0.02771 \times \text{TOC} + 0.0005423 \times \text{水温} - 0.01322$ の式を得た。この予測値と実測値の関係式から総トリハロメタン基準値 0.1mg/l を担保する TOC 量は 3mg/l 以下であることが求められることが明らかになった。TOC とハロ酢酸（クロロ酢酸+ジクロロ酢酸+トリクロロ酢酸の合計値）の関係を比較した。ジクロロ酢酸のみを対象とした場合は、やや低下するが ($R^2=0.4668$)、TOC とジクロロ酢酸の回帰直線 ($y=0.019x-0.005$) を外挿すると、ジクロロ酢酸の基準値 0.04mg/l に対応する TOC 値は 2.37mg/l となった。しかしながら、ホルムアルデヒドとの相関性は認められなかった。

高度浄水処理導入における効果として、A 浄水場及び M 浄水場原水の TOC 濃度は共に A 取水堰から取水しているため、ほぼ同じ濃度で推移していたが、平成 16 年 11 月から A 浄水場で高度浄水施設が稼働したため、それ以降は A 浄水場の方が M 浄水場よりもかなり低い値となった。現在は、平均で 0.6mg/L 程度で推移している。また TOC と総トリハロメタン（総 THM）及びジクロロ酢酸の関係について、浄水及び給

水栓水での TOC と総 THM の関係について水温を含めた重回帰分析を行った。その結果、高水温期でも給水栓水の TOC 濃度を 3mg/L 以下にすれば総 THM が 0.1mg/L を超えることはなかった。総 THM と同様にジクロロ酢酸でも、水温を含めた重回帰分析を行った。その結果、浄水及び給水栓水とも、TOC 濃度を現状の基準値 (5mg/L) 以下にすれば、高水温期でもジクロロ酢酸の基準値を十分下回った。TOC を指標として消毒副生成物の制御を考えた場合、より厳しい総 THM が基準値を超過しなければ、ジクロロ酢酸等も基準値を超えることはなかった。

従属栄養細菌数に対する指標性について、水中の有機物量が多いと、配水施設内での細菌増殖を促す可能性があると考えられる。このため TOC と従属栄養細菌との関係を調べたが、相関は認められなかった。

水中の有機物量が多いことは、通常はアンモニアをはじめ含窒素有機物質など、その他の汚濁も多くなっていることが考えられる。その結果 TOC が高い場合は、浄水中のクロラミンや有機塩素化合物の量も多くなり、カルキ臭も強くなる可能性があるのではないかと考えたが、有意な相関は認められなかった。

2. 多環芳香族炭化水素類の臭素置換体

塩素処理を行う場合に使用頻度の高い次亜塩素酸ナトリウムに混在する臭化物イオンや、原水中に存在する臭化物イオンにより、臭化物イオンが存在する状況が生じる。臭化物イオン条件下では B[a]P は臭化物イオン濃度に依存して一臭素置換体および二臭素置換体を生成する可能性が明らかとなった。塩化物イオン濃度が臭化物イオン濃度に比べ高い場合は、塩素置換体が優先して生成するが、臭素化イオン濃度の増加にしたがい臭素置換体が増加することが明らかとなり、臭素置換体の生成の可能性が示唆された。しかし、反応生成量については、標準物質の入手が困難であることより明確にはできていない。したがって、ハロゲン置換体の多環芳香族炭化水素類の生体影響評価を含め、標準物質の確保をした上で、

浄水処理工程における多環芳香族炭化水素類のハロゲン化の挙動に関する詳細な検討が今後の課題であると考えられる。

3. 水道水源および排水処理施設放流水中の臭気物質の実態調査

下水処理場放流水からは、濃度の高低はあるが、2-MIB、ジェオスミンが検出され環境水におけるかび臭に影響していることが明らかとなった。従って、水道原水の取水口上流に下水処理場がある場合、かび臭物質に注意が必要と考えられる。ただし生活排水処理施設からの放流量は、通常であれば河川流量と比べてはるかに少ないため、この程度のかび臭物質濃度であれば、全ての施設から常時排出されていたとしても、全く問題がないレベルに希釈されると考えられる。実際に各事業体とも、生活排水処理水において検出された臭気物質は、希釈等により取水地点や水道原水ではほとんど検出されなかった。例として広島市の場合、現在全 38 生活排水処理施設からの総排水量の河川流量への寄与率は、平水時で約 0.2%、渇水時で約 1%と試算される。このため、河川水のカビ臭物質濃度を水質基準値の 10ng/L まで上昇させるためには、平水時で 5,000ng/L、渇水時で 1,000ng/L のカビ臭物質が、全ての施設から排出される必要があり、現実にはそのようなおそれはほとんどないものと試算された。一方、他都市では生活排水処理施設からさらに 1 オーダー高いレベルのカビ臭物質が排出されている実態の報告があることから、渇水による河川流量減少に伴う相対的な放流水の比率上昇等が想定される場合には、このことに留意する必要があるものと考えられる。

茨城県砂沼流出口でのフォルミジウム数と 2-MIB 濃度の関係について、2-MIB が 5/25 に約 1.2×10^4 ng/L と高濃度になり、6 月上旬には 1.0×10^3 ng/L 未満に急激に減少した。このときフォルミジウム数は約 3.0×10^4 個/mL から 1.0×10^3 個/mL と減少し、2-MIB 濃度の推移と同様の傾向にあった。一方、6 月中旬でフォルミジウム数が 5/25 と同数の約 3.0×10^4 個/mL に増殖したのに対し、2-MIB 濃度は最大でも約 1.0×10^3 ng/L であ

り、5/25 時の 10 分の 1 であった。その後 6 月下旬から 8 月下旬にかけてフォルミジウム数は 1.0×10^4 個/mL 未満で増減したのに対し、2-MIB 濃度は 1.0×10^3 ng/L 未満で増減した。以上のことから、2-MIB 濃度上昇にとってフォルミジウム数の増加は必要条件であるが、逆にフォルミジウム数が増加したから 2-MIB 濃度が高くなるとは限らないといえる。流出口における降水量及び日射量と *Phormidium spp.* の相関について、5 月下旬、6 月上旬においては単発的な大雨後に、藻類が約 3×10^4 個/mL に増加した。ここで日射量を比較すると、5 月下旬の日射量が 10 時間以上であるのに対し、6 月上旬は日射量が 5 時間未満であった。一方、6 月中旬における 40mm 以上の大雨後や 7 月上旬から下旬にかけての降り続く降雨状態において、*Phormidium spp.* が激減している傾向がみられた。このことから、降雨の継続状況により、沼内の滞留日数が変化し、*Phormidium spp.* の生育条件が変動したと思われる。*Phormidium spp.* の沼内分布については、中央部②③④ほぼ同程度であり、均一な状態であったといえる。⑤では中央部より多い数であった。しかし、①より流入する *Phormidium spp.* は皆無であり、③底部では中央部の約 70%程度であった。以上のことから、*Phormidium spp.* は沼内で生成し、中央部上層付近で一定数になり、流出口付近まで流れるまでにさらに増殖すると考えられた。広島市水道局の土師ダム貯水池におけるかび臭は、ジェオスミンについては *Anabaena planctonica* の消長と相関したことから、発生原因は *A. planctonica* であると判断された。2-MIB については補償深度の 2 倍以上深い水底から発生していることや、培養実験により把握した放線菌のカビ臭物質産生の温度特性とフィールドにおける水温の挙動が符合することなどから、発生原因は底泥表層に存在する放線菌である可能性が高いと考えられた。また広島市安佐南区（緑井浄水場系）でのかび臭物質は水温が 10℃前後である時期に発生しており、発生原因について藻類、菌類等の各種検討を実施しているが、これまでに解