

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。

1. 8 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。

1. 9 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。

1. 10 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、更にデータの蓄積が必要かもしれない。

2. 塩化ビニルに関する調査

水道原水である地下水源と河川水、給水についても塩化ビニルモノマーおよび揮発性有機化合物類について調査した。

塩化ビニルモノマーの検出濃度は、地下水 3 カ所すべてにおいて要検討項目目標値の 1/100 である 0.00002mg/L 未満であった。また、河川水 4 カ所、給水 4 カ所についても、すべての地点において 0.001mg/L 未満であった。

塩化ビニルの前駆物質であるテトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンの検出状況は、平成 17 年度の緊急用地下水源（1 回/年×3 カ所）および各浄水場原水（1 回/3 ヶ月×5 カ所）の調査においてもすべて 0.001mg/L 未満であった。

河川水および給水中の酢酸ビニル、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、スチレン、キシレン、N,N-ジメチルアニリンについても全ての地点において 0.001mg/L 未満であった。

3. 有機フッ素化合物の分析法に関する検討

3. 1 前処理方法の検討

(1) 固相カラムの検討

和光純薬製 Presep-C Agri と Waters 製 Sep-Pak Plus PS-2 の 2 つの固相カートリッジについて、水溶液濃度 0.005 ,

0.05 μ g/l (n=3) で回収率を比較した結果、PFOS および PFOA とともに、両固相カートリッジに大きな差は認められなかった。

(2) 最適 pH の検討

試料を固相に吸着させる際の最適な pH を検討した。PFOS の回収率は pH 4 ~10 の範囲で 80~100% と高かった。一方、PFOA は 50~80% で pH 9 の条件での回収率が最も高かった。以上の結果から試料の pH を 9 に上げることが両物質を同時に吸着させるのに良いことが明らかとなった。

(3) 装置及び測定条件の一例

LC-MS 測定条件

LC 部: Agilent 製 Agilent 1100 Series

①カラム: GLサイエンス製 Inertsil ODS-3 (2.1 \times 150mm, 5 μ m) ②カラム温度: 30 $^{\circ}$ C ③移動相: アセトニトリル/10mM 酢酸アンモニウム水溶液 グラジエント, アセトニトリル:10mM 酢酸アンモニウム水溶液 (50:50); 4分, \rightarrow (6分) \rightarrow アセトニトリル:10mM 酢酸アンモニウム水溶液 (95:5) \rightarrow (0.5分) \rightarrow アセトニトリル:10mM 酢酸アンモニウム水溶液 (50:50); 9.5分 ④移動相流量: 0.2ml/分, 試料注入量: 10 μ l

MS 部: Micromass 製 Quattro Ultima

① 測定モード: ESI negative, SIM ② Capillary 電圧(kV): 2.75 ③ Source Temperature($^{\circ}$ C): 100 ④ Desolvation Temperature($^{\circ}$ C): 300 ⑤ Cone Gas Flow(L/Hr): 50 ⑥ Desolvation Gas Flow(L/Hr): 500 ⑦ 測定イオンと Cone 電圧(V) 保持時間 9.0min で測定イオンを PFOA から PFOS に切替え, PFOA; 定量イオン(m/z)412.9, 確認イオン(m/z)368.9, コーン電圧 25V, PFOS; 定量イオン(m/z)498.8, 確認イオ

ン(m/z)499.8, コーン電圧 100V で測定を行った。保持時間はそれぞれ, 5.4分 (PFOA), 13.0分 (PFOS)であった。⑧ Dwell(SeCS): 0.80 ⑨ inter-Channel Delay(SeCS): 0.1 ⑩ inter-Scan Delay(SeCS): 0.1 ⑪ Span: 0

3. 2 分析方法

検水 200mL を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液により pH 9 に調整し, 流速 10ml/分でコンディショニングした固相カートリッジ PS-2 に通水した。通水後, 精製水 15ml を流速 3ml/分で通水し容器内を洗浄した。窒素を 5分間通気して乾燥した後, メタノール 2ml により捕捉物質を溶出した。溶出液は, 30 $^{\circ}$ C 加温状態で窒素気流により 1ml まで濃縮し, その検液の一定量を LC/MS に導入して PFOA および PFOS を測定した。

定量下限値は, PFOS, PFOA いずれも 0.005 μ g/l であった。

3. 3 実態調査

検討結果に基づき, 多摩川の 2 地点及び主要浄水場の原水 (井戸水), 浄水について PFOS, PFOA の実態調査を行った。多摩川下流の調布取水堰で採水した試料水から PFOS が 38ng/l, PFOA が 9ng/l 検出された。表流水系の原水 (8ヶ所) および浄水 (8ヶ所) からは両物質とも検出されなかったが, 地下水系浄水場の原水 (井戸水) から PFOS は 7ヶ所中 6ヶ所から 7~42ng/l, PFOA は 7ヶ所中 5箇所から 8~14ng/l, 地下水系浄水場の浄水から, PFOS が 25ng/l, PFOA が 10ng/l 検出された。

4. 多環芳香族炭化水素類の塩素化および臭素化に関する検討

水中に存在する BaP を含む 6種の多環芳香族炭化水素は, 塩素と反応して一塩素置換体もしくは二塩素置換体を生成し, 24時間後にも塩素置換体の存在を確

認することができた。

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。

5. 臭気に関する検討

5. 1 生活排水処理施設中の臭気物質の実態調査

札幌市水道局の取水上流域にある下水処理場では、2-MIB は最大で H15 年度 140ng/L (但しデータ数が少ないため参考値)、H16 年度 600ng/L、H17 年度 600ng/L、H18 年度 500ng/L であった。ジェオスミンは H15 年度 60ng/L、H16 年度 170ng/L、H17 年度 40ng/L、H18 年度 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。

東京都水道局の水道水源における臭気物

質は、多摩川の支川に排水している F 社の処理水 (2-MIB: 6000ng/L) および荒川の支川に放流している G 下水処理場処理水 (2-MIB: 320ng/L) に起因していた。当該の下水処理場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、B 下水処理場では 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。

広島市の各生活排水処理施設におけるジェオスミン濃度の最高値は、2006 年 9 月における施設 C の 104ng/L、2-MIB 濃度の最高値は、2005 年 8 月における施設 D の 57ng/L であった。

福岡市の下水処理場にて A0 法と A20 法の処理過程ごとのかび臭物質濃度について比較したところ、2-MIB は一次処理である最初沈殿池までは処理方法にかかわらず検出されなかった。二次処理である生物処理では、A0 法の AT 出口水において最高 200ng/l という高濃度の 2-MIB が検出されたが、A20 法の処理過程である無酸素槽および好気槽からは <2~18ng/l と低濃度であった。最終沈殿池出口水では A0 法、A20 法共に生物処理の溶解性と同量程度検出された。ジェオスミンは、二次処理である生物処理では処理の違いによる傾向が現れ、A0 法においては溶解性で 43~88ng/l、全量で 250~320ng/l 検出されたのに対し、A20 法では、10ng/l 以下と低濃度であった。最終沈殿池出口水においても、生物処理と同様の傾向を示し A0 法が約 50ng/l に対し A20 法では 5ng/l と低い値であった。

5. 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

茨城県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 $PO_4\text{-P}$ 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。

道志川系の実踏調査では、両調査とも水稻やクレソンの茎、および湿土上、農業用水路壁面などに付着・繁殖した藍藻類 (*Phormidium spp.*) の群落がみられた。また、8 月の調査ではかび臭は水が抜かれた水田よりもクレソン栽培地が強く、クレソンの水耕栽培が付着藻類繁殖の適地と思われた。ジェオスミンは農業用地の少ない本川上流部の善之木とクレソン栽培地流入点では不検出であった。しかし、その流出点では 8 月には 7.1 ng/L、9 月では 5.2 ng/L のジェオスミンが検出された。また、この流出排水が道志川へ合流した直後の川原畑では 1.1 ng/L、その下流の両国橋では不検出であった。ジェオスミン溶出試験の結果、8 月に採取した藍藻類では明状態で 32.2 ng、暗状態で 16.3 ng であった。一方、9 月に採取したものでは明状態で 3.9 ng、暗状態で 2.7 ng であった。このことから、ジェオスミンは明状態で活発に産生され、藻体外へと溶出されるが、暗状態でも藻体外へと溶

出され続けることが明らかになった。

神奈川県内広域水道企業団の原水中の臭気物質濃度は、2-MIB は 6 ng/L、ジェオスミンは 8 ng/L であり、当企業団の処理目標値である 5 ng/L を共に超えていた。流域のダム湖においては、かび臭産生藻類の発生や湖水のかび臭着臭は確認されなかった。

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 관련된 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 ng/L) であった。また、発生場所の水際土壌表面 1 g を 100 ml 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 ng/L) であった。

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℃ 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℃ 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。

5. 3 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

実証プラント実験の結果から、かび臭物質の除去率はかび臭物質濃度、オゾン注入率(D)、オゾン接触時間(T)に依存し、 $D \times T$ 値が20での除去率が2-MIBで80%、ジェオスミンで90%程度であり、かび臭は完全に除去できることが期待できた。しかし、臭素酸イオン対策としてオゾン注入率を削減するため、実際の $D \times T$ 値は6-10程度になっている。平成17年夏に琵琶湖で比較的高濃度のかび臭が発生した。原水で最高240ng/Lのジェオスミン、9ng/Lの2-MIBが流入したが、完全に除去できている。ただし、当該年度は沈澱ろ過工程にて大部分が除去されており、オゾン処理前の濃度はジェオスミン23ng/L、2-MIB 5ng/Lまで低下していた。

5. 4 水道用資機材から溶出する臭気物質の調査

4名の検査員により各溶剤毎の臭気の閾値を求めたところ、トルエンのみが0.05mg/lと著しく閾値が低かった。他の4

物質の閾値は5-20mg/lの範囲であった。接着剤の溶剤組成を模した混合試料による臭気試験では、単成分で最も閾値の低いトルエンを含むBの閾値が最も低く、その閾値でのトルエンの濃度は0.04mg/lであり、単成分での閾値とほぼ一致する結果となった。また閾値の低かったトルエン及びシクロヘキサノンについて、遊離残留塩素の有無による影響及び試料水の温度による影響をみたところ、トルエンは揮散しやすいためか、検査員7名間でかなり個人差の大きい判定となった。加温することにより臭気を強く感じられるようになっているが、臭気が無くなるのも早く、測定者が同様に臭気を感じられないと思われる結果となった。その一方、シクロヘキサノンではトルエンとは異なり全検査員とも同様の判定となった。

6. 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。

7. 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、 $6.6 \sim 9.8 \times 10^{-7}$ μ g/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。

凝集沈殿処理におけるピコプランクトンの除去特性を把握するためジャーテストを行い、検討した。水道水源貯水池の表層水を原水として用いた。原水水質は、ピコプランクトン細胞数 1.4×10⁴ 個/mL、濁度 6 度であった。濁度は PAC の添加濃度 1.5～3.0 mgAl/l で急激に 0.7 まで低下したが、その後添加濃度を 4.0～6.0 mgAl/L まで増加しても濁度の低下はほとんど見られなかった。一方、ピコプランクトン細胞数は、PAC 添加濃度 3.0 mgAl/L で、ピコプランクトンの除去率は約 60%であったが、添加濃度 6.0 mgAl/L まで増加させると、80%の除去率が得られた。

8. 水道水源、浄水場における障害生物の出現状況

平成 16 年から 18 年の 3 年間の千苺貯水池取水塔前表面水と浄水場原水のピコプランクトンの季節的変動を調べた千苺貯水池では夏期に *Microcystis aeruginosa* によるアオコが発生し、そのため表面から水深 5 m 層までの水量に対し、0.25mg/l の濃度で硫酸銅を貯水池全体に散布し、殺藻処理を実施している。貯水池では、調査した 3 年間とも散布後、ピコプランクトンの増殖が認められ、それぞれの年の最大値は、平成 16 年は 570,000 細胞/ml (8 月 17 日)、平成 17 年は 450,000 細胞/ml (8 月 22 日)、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 7.7m (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。

相模川水系における平成 16 年 1～12 月までの 1 年間にわたり (頻度: 1 回/月) ピコプランクトン汚染実態を把握した。採水地点は、桂川橋、相模湖表層、弁天橋、沼本ダム、三井大橋 (津久井湖)、城山ダムえん堤前 (津久井湖)、高田橋、座架衣橋、相模大橋、寒川取水口を選んだ。この期間においては細胞数が 10⁴ 個/ml 以上をカウントした地点は、桂川橋、三井大橋、城山ダムえん堤前、座架衣橋、相模大橋、寒川取水口であった。細胞数が大きな値を示したのは、津久井湖内の 2 地点で、三井大橋 5.6×10⁴ 個/mL (9 月)、城山ダムえん堤前 8.2×10⁴ 個/mL (9 月)、次いで相模大橋 1.4×10⁴ 個/mL (9 月)、桂川橋 1.2×10⁴ 個/mL (9 月) であった。

A 浄水場の水源である琵琶湖 (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 3.4×10⁵ 個/mL、17 年 3.7×10⁵ 個/mL、18 年 4.9×10⁵ 個/mL である。A 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 を超過しないところ過水濁度が 0.1 度とならなかった。

線虫 (不快生物) の B 浄水場における挙動及び給水栓水中の実態調査を行った。浄水処理工程の各工程における原水に対する線虫の除去率は、沈殿処理で 17.3% 及びろ過処理で 58.8% (ろ過処理のみ 50.2%) であり、浄水への漏出率は 38.0% であった。給水栓水の代表的な調査地点 (39 箇所) から検出した線虫の平均値 (個体数/L) は、河川系 1 の 0 地点で 2.3/L 及び河川系 2 の

T地点で3.9/L、湖沼系1のY地点で1.4/L及び湖沼系2のS地点で2.1/Lであった。船舶給水地点(11箇所)で検出した線虫の平均値(個体数/L)については、河川系のK埠頭は5.9/Lと河川系の浄水場浄水に対して同程度の検出であった。湖沼系の平均値(個体数/L)は、Y埠頭で6.9/Lと湖沼系の浄水場浄水に対して5.5倍検出されたが、その他の湖沼系の平均値は0.3~2.0/Lで湖沼系の浄水場浄水に対して0.24~1.6倍の検出であった。

急速ろ過法式のC浄水場における線虫の挙動は、沈澱処理で20%除去され、ろ過処理で50%除去(沈澱・ろ過処理で60%除去)され、浄水処理後の漏出は40%と考えられた。測定回数44回において、平均個体数は2.2個体/L、最大13.3個体/L、最小0.2個体/Lであった。

9. 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

9.1 消毒工程におけるピコプランクトン由来AOCの生成

貯水池原水を沈澱濃縮液(ピコ植物プランクトン濃度が高い)と上澄み液(ピコ植物プランクトン濃度が低い)に分別した結果、ピコ植物プランクトンを完全に沈澱分離することはできないが、沈澱濃縮液と上澄み液ではピコ植物プランクトン濃度は16倍異なり、一方で細菌数はほとんど変わらない2液を得ることができた。それぞれの液を塩素処理し、AOCを測定した。溶存として持ち込んだAOCは沈澱濃縮液と上澄み液でそれぞれ77 $\mu\text{g}/\text{l}$ と69 $\mu\text{g}/\text{l}$ となった。塩素を添加した時のAOCの値にこの溶存由来のAOCを引いた値がピコプランクトン(植物+細菌)由来のAOCとなる。沈澱濃縮液と上澄み液の残留塩素濃度がほぼ一致したとき(沈澱濃縮液については塩素添加量2.0、上澄み液については1.0)のピコプ

ランクトン(植物+細菌)由来のAOCはそれぞれ141 $\mu\text{g}/\text{l}$ (218-77)と33 $\mu\text{g}/\text{l}$ (102-69)であった。この差(AOC108 $\mu\text{g}/\text{l}$)は、両液の細菌濃度が等しいことからピコ植物プランクトンの違いによって生じたと考えられ、両液のピコ植物プランクトン数の差は 1.41×10^5 cells/mlであることから、ピコ植物プランクトン由来のAOC原単位を計算すると $0.77 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{cell}$ となった。

一方、沈澱濃縮液のピコ植物プランクトン数は 1.5×10^5 cells/mlであり、原単位からピコ植物プランクトン由来のAOC生成は、116 $\mu\text{g}/\text{l}$ となり、細菌由来のAOC生成は25 $\mu\text{g}/\text{l}$ となる。上澄み液のピコ植物プランクトン数は 9.3×10^3 cells/mlであり、原単位からピコ植物プランクトン由来のAOC生成は、7 $\mu\text{g}/\text{l}$ となり、細菌由来のAOC生成は26 $\mu\text{g}/\text{l}$ となる。沈澱濃縮液のデータを用い、細菌由来のAOC生成は25 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、細菌数 9.3×10^5 cells/mlの値を用いて細菌由来のAOC原単位を計算すると $0.27 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{cell}$ となった。

以上のように、ピコ植物プランクトン1細胞当たりAOC生成原単位は、細菌1細胞当たりAOC生成原単位より1オーダー以上大きな値となった。ピコ植物プランクトンのサイズは、琵琶湖で単離された4種では、 $2.2 \times 1.1 \mu\text{m}$ 、 $2.7 \times 1.4 \mu\text{m}$ 、 $2.0 \times 0.9 \mu\text{m}$ 、 $0.9 \times 0.8 \mu\text{m}$ であり、細菌サイズと比べて大きいことが考えられる。

9.2 同化性有機炭素の調査

残留塩素、濁度、pH、全有機炭素、一般細菌は全ての試料で水質基準項目の範囲内であった。しかしながら、電気伝導率は300 $\mu\text{s}/\text{cm}$ を超える事業体もあり、溶存物質が多く含まれている試料が見受けられた。従属栄養細菌は22試料中5試料で検出されていたが、その菌数は

2CFU/ml以下であった。また、以上の項目で浄水場出口水と給配水との明確な違いは見受けられなかった。

AOC成分と考えられる有機酸のギ酸と酢酸は全ての試料で検出されなかったが、しゅう酸は検出される場合が多かった。一般細菌増殖能は検出されない場合が多かったのに比べ、従属栄養細菌増殖能とAOCは検出される場合が多かった。検出された試料では、浄水場出口水より給配水の値が高い場合が多く、細菌の増殖ポテンシャルは高まる傾向を示していた。

試料を希釈して有機炭素濃度を変えた試料については、AOC濃度が多いほど細菌増殖能も多くなっていた。その中でAOCが低い場合は、従属栄養細菌増殖能、一般細菌増殖能は共にほとんど検出されなくなっていた。

一般細菌と従属栄養細菌は残留塩素が検出されなくなると検出され、それ以降は時間の経過に伴って増殖していた。このことは、遊離塩素を0.1mg/L保持するとした水質基準の妥当性を再確認した結果であった。

9.3 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×

10⁷CFU/酢酸-C μ g)からシュウ酸(2.9×10⁶CFU/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。

D. 考察

1. 全有機炭素に関する検討

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結果、0.05mg/l 前後（0.0439～0.0687mg/l）となっていた。

1. 2 ブランク水の TOC について

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。

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

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。

1. 4 TOC と種々の水質指標

1. 4. 1 浄水での TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関

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。

1. 4. 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

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 3 mg/l に相当する TOC 濃度は以下の計算結果から 2. 1 mg/l となった。

1. 4. 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。

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

平成 13～15 年度における調査において、TOC と過マンガン酸カリウム消費量は比較的高い相関性を示した。しかしながら、TOC が単なる有機物指標であるのか、あるいはより有用な情報をもたらしているのか検討した。その指標として消毒副生成物質の代表例として総トリハロメタンを選び関係を調べた。

1. 6 水道事業体毎の TOC に対する総トリハロメタン

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。

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、各水道事業者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。

1. 7 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。

1. 8 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。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。

1. 9 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。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。

1. 10 高度浄水処理導入における効果

1. 10. 1 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。

1. 10. 2 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。

1. 11 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調べたが、相関は認められな

かった。

1. 12 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が、有意な相関は認められなかった。

2. 塩化ビニルに関する調査

測定した試料水の塩化ビニルの検出状況は、全てにおいて設定した定量下限値未満であった。塩化ビニルの前駆物質であるテトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンの検出状況は、平成 17 年度の緊急用地下水源（1 回/年×3 カ所）および各浄水場原水（1 回/3 ヶ月×5 カ所）の調査においてもすべて 0.001mg/l 未満であった。この結果より、水道原水がテトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンに汚染されていないことから、塩化ビニルの環境中における生成も微量であると推測され、全地点で不検出となったものと考えられた。

塩化ビニルモノマーの生成量は、塩素との接触時間が長いほど、残留遊離塩素濃度が高濃度であるほど、また反応温度が高いほど、増加する傾向が認められた。また、塩化ビニルモノマー生成の反応は、トリハロメタン生成に比べ長時間直線的に延びる傾向が認められ、その反応速度は遅いと推測された。トリハロメタン生成では反応温度が 20℃ 以上となっても生成量に大きな変化は認められないが、塩化ビニルモノマー生成は温度による影響を受けやすいことが明らかとなった。水溶液の pH 値の影響については、中性からアルカリ性側の方が酸性よりも塩化ビニルモノマーの生成量は増加する傾向が見られた。水溶液の pH 値

については、トリハロメタン生成と同様アルカリ性になるほど生成量が増加すると考えられる。残留遊離塩素濃度が検出される条件下では、塩化ビニルモノマーの生成量に大きな差は認められなかったが、有効塩素濃度が高いほど生成量が増加する傾向が見られた。一方、原水の汚濁成分に依存するとの結論には至らなかったが、少なくとも汚濁成分の一部から塩化ビニルモノマーが生成することが示唆された。今回の検討結果では、一例（0.11 μg/L）を除いて、WHO 飲料水水質ガイドラインの指針値の 5 μg/L の 1/100 を超えることはなかった。また、一例においても指針値の 1/10 未満であった。

揮発性有機物の一つである塩化ビニルの検出状況を検討した結果、水道原水あるいは塩素処理水において僅かに検出され、実験的には生成は認められるが、実際の浄水工程の条件での生成は低濃度であると推定される。その存在濃度は非常に低いことから、我が国における検出状況について継続して監視していくことが必要であるものの、現時点で問題となる濃度ではないと評価した。

今回の検討で得られた結果では、塩化ビニルの生成原因物質の一部が汚濁性物質であることが示唆されていることも含め、浄水処理が十分に行われている限り問題となる濃度の生成が起こる可能性は低いと考えられる。しかし、生成原因物質を明らかにすることは、浄水処理をより適切に行うための情報を提供するものであり、水道水源を含めた水環境の清浄化に向けた取り組みの一環として、塩素消毒、塩素処理やオゾン処理等の処理における副生成物の把握と削減への貴重な情報を提供するものと考えられる。

3. 有機フッ素化合物の分析法に関する検討

固相抽出-LC/MS 法による PFOS および PFOA の測定条件を検討し、測定を可能とすることができた。定量下限値はいずれも 5ng/l であった。この分析方法で多摩川の 2 地点及び主要浄水場の原水、浄水を測定した結果、多摩川下流の調布取水堰、地下水系浄水場の原水（井戸水）及び浄水から、PFOS、PFOA がわずかながら検出された。

PFOS および PFOA が検出された浄水の源となっている各井戸の混合割合と検出濃度から、PFOS、PFOA 濃度を推計すると、0.026、0.010 $\mu\text{g/l}$ となり、浄水の濃度（0.025、0.010 $\mu\text{g/l}$ ）とほぼ一致していた。

PFOS は基準値等が設定されていない。そこで、環境省が設定した暫定無毒性量（NOAEL、0.025mg/kg/d）を使用して評価値を試算したところ、0.625 $\mu\text{g/L}$ となった。検出された浄水の PFOS 濃度は、評価値の 4% に相当した。

$(\text{評価値} = 0.025 / 100 \times 50 / 2 \times 10\% = 0.000625 \text{mg/L} = 0.625 \mu\text{g/l})$

不確実係数 100、体重 50kg、1 日 2L、浄水の寄与率 10%

4. 多環芳香族炭化水素類の塩素化および臭素化に関する検討

検討した 6 種の多環芳香族炭化水素類は、塩素と反応して塩素置換体を生成することが明らかとなった。塩素置換体の生成は、BaP が最も顕著で、検出可能な塩素置換体が短時間で観察された。

BaP は、塩素接触後 1 時間目には初期濃度の 9% となり、時間とともに減少した。24 時間後には初期濃度の 1% 未満となった。この結果は、BaP が塩素に対して反応性が高く、塩素を注入される浄水処理過程を経た水道水中では BaP 原体はほとんど検出されないことを示唆している。塩素置換体は、一塩素置換体および二塩

素置換体が生成することを確認した。一塩素置換体は、塩素添加後 1 時間目に検出されて 4 時間目まで減少し、24 時間目まではほぼ同程度の量が検出され、生成物として一塩素置換体の存在が高いことが推測された。二塩素置換体は、1 時間目に検出され、24 時間目まで時間に依存して増加した。現時点では塩素置換体の標準物質が入手できないため、定量的な考察はできないが、BaP は速やかに一塩素置換体を形成し、二塩素置換体に移行していくと推測される。この傾向は、その他 5 種の多環芳香族炭化水素類についても認められた。これらの結果から、今後、塩素置換体の健康に対する影響を検討することが重要であると考えられる。

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。

5. 臭気に関する検討

5. 1 生活排水処理施設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。また下水処理では、処理方法の違いにより A0 法に比べ A20 法は 2-MIB およびジェオスミン共にかび臭物質を産出する生物が発生しにくいことがわかった。

5. 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

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。

道志川水系におけるかび臭は、水が抜かれた水田よりもクレソン栽培地が強く、クレソンの水耕栽培が付着藻類繁殖の適地と思われた。ジェオスミンは農業用地の少な

い本川上流部の善之木とクレソン栽培地流入点では不検出であった。しかし、その流出点では8月には7.1 ng/L、9月では5.2 ng/Lのジェオスミンが検出された。また、この流出排水が道志川へ合流した直後の川原畑では1.1 ng/L、その下流の両国橋では不検出であった。これらの測定結果から、ジェオスミンはクレソン栽培地により産生されることが明らかになった。しかし、そのジェオスミンが下流域にまで影響を及ぼすことがあるのか明らかではなかった。またジェオスミン溶出試験に用いた藍藻には10gあたり8月では約 5.5×10^7 糸状体、9月では約 2.2×10^8 糸状体の*Phormidium spp.*が見られた。それゆえ、1時間当たり産生され藻体外へと溶出されるジェオスミンは8月では明状態で 5.9×10^{-7} ng/糸状体、9月では 1.7×10^{-8} ng/糸状体となる。このように、8月に採取した藍藻類群落は活性が高く、9月では低かった。その原因として、8月のクレソン栽培地の流出水の水温は21℃、9月では14℃で7℃の差があり、9月には藍藻の生育適温から外れた環境にあったものと考えられる。当該年度は例年より晴天が続き、気温が高く、降雨量も多かった。このような環境の変化による条件が、ジェオスミンを産生する付着性藍藻類の繁殖に適應して、クレソン等の水耕栽培地及び農業用水路壁面等に大量に発生したため、ジェオスミンによるかび臭が原水中で確認されたものと考えられる。水田などの用水路等に付着性藍藻類が多量に発生することが再び起こると考えられることから、今後調査を続けていく必要がある。

神奈川県内広域水道企業団の原水である流域のダム湖においては、かび臭産生藻類の発生や湖水のかび臭着臭は確認されなかったため、河床の洗い出し等により、濁質とともにかび臭物質が混入したものと推察された。

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*の消長と関連したことから、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、これまでに解明できていない。

福岡市多々良川におけるジェオスミンの高濃度発生には付着性藍藻類と放線菌が関与していると考えられる。放線菌は土壤中に広く存在する菌であり、カビ臭の発生の有無にかかわらず河川の底泥中にはカビ臭産生能力を持つ放線菌が多数存在することから、同じ放線菌でも環境条件等の違いにより、放線菌の発育やカビ臭の産生量が変化すると考えられる。かび臭が発生しやすい栄養条件、温度条件等につき明らかにすることが必要である。

5. 3 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

オゾンでのかび臭物質除去率は、 $D \times T$ 値が20未満では除去率が急激に低下することがわかっているため、臭素酸イオン対策として低オゾン注入率にてオゾン処理を行っている場合に高濃度のかび臭が発生した場合には、かび臭物質の除去率に注意する必要がある。

5. 4 水道用資機材から溶出する臭気物質の調査

接着剤の溶剤組成を模した混合試料による臭気試験では、単成分で最も閾値の低い

トルエンを含む試料の閾値が最も低く、その閾値でのトルエンの濃度は 0.04mg/l であり、単成分での閾値とほぼ一致する結果となった。ただし、トルエンは揮散しやすいため、加温等によりかなり個人差の大きい結果となる点に留意する必要がある。

6. ピコプランクTONの定量法の検討

これまで、ピコプランクTONの定量法は、蛍光顕微鏡でG励起の波長を用いて自家蛍光している細胞数をカウントしていたが、この方法では塩素処理等により自家蛍光が消失してしまうため、その定量性に問題があった。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。

7. ピコプランクTON由来AOCの定量

細菌とピコ植物プランクTONの存在率や凝集沈殿処理における除去率から、浄水処理後の塩素消毒による生成AOCは、原水のピコ植物プランクTON濃度が最大となる夏場において、培養したAOC生成原単位を用いるとおよそ18 µg/l程度であるが、貯水池中のピコ植物プランクTONから求めたAOC生成原単位で計算すると生成AOCは300 µg/l以上となった。

凝集剤の添加量と残留濁度や残留ピコ植物プランクTON数の関係、あるいは凝集pHの影響を検討した結果、濁質に対する最適な凝集条件がピコ植物プランクTONの除去にとっても最適とはいえず、ピコ植物プランクTON除去のためには高凝集剤添加量、低pHでの凝集が効果的であることがわかった。ここでの濁度除去の最適値でのピコ植物プランクTONの除去率は6割程度であり、さらにパイロット規模の砂ろ過カラムによる急速ろ過での除去を検討した結果、凝集剤が付着している場合は5割程度の除去が可能であることがわかった。

8. 水道水源、浄水場における障害生物の出現状況

平成16年から18年にかけて、神戸市の

水道専用ダム湖である千苅貯水池でのピコプランクTONの季節変動と浄水場での処理対策について調査・検討した。千苅貯水池では夏期に*Microcystis aeruginosa*によるアオコが発生し、そのため表面から水深5m層までの水量に対し、0.25mg/lの濃度で硫酸銅を貯水池全体に散布し、殺藻処理を実施した。貯水池では、調査した3年間とも散布後、ピコプランクTONの増殖が認められ、取水塔前表面水の最大値は、平成16年は570,000細胞/ml(8月17日)、平成17年は450,000細胞/ml(8月22日)、平成18年は290,000細胞/ml(9月11日)であった。また、平成17年8月18日の取水塔前でのピコプランクTONの垂直分布を調査した結果、表面から水深5.5mには320,000~370,000細胞/ml分布していたのに対し、水温躍層部の水深7.9mでは表面の細胞数の4.5%、水深10.4mでは0.5%に減少していた。

一方、浄水場原水は、表面からの水深が5.5m、7.9m、10.4mに位置している3箇所の取水口の内、2箇所から取水した。後者2箇所の取水口付近のピコプランクTON数は表面に比べ少なく、原水のピコプランクTON数は、各年の貯水池表面水で最大値を記録した日では、表面水の15~28%に減少していた。

8月から9月に、浄水場では原水中のピコプランクTON数の増加に伴い、ろ過水での濁度の上昇が認められた。このため浄水場では凝集剤(PAC)の増量や中間塩素処理から前塩素処理に切り替え対処した結果、ろ過水の濁度の上昇を抑制することができた。なお、原水中の塩素を消費する有機物量にも左右されるが、原水で100,000細胞/ml程度の密度のピコプランクTONに対しては0.5mg/lの前塩素処理が有効であることが判明した。

相模川水系10地点の平成16年1~12月

までの1年間にわたる(頻度:1回/月)ピコプランクトン出現状況は、各調査地点ともに夏季の高水温期(6~9月)に増加した。この期間においては細胞数が 10^4 個/ml以上をカウントした地点は、6地点あった。

A 浄水場においては原水中のピコプランクトンは、水源からの流入に加えて、排水処理からの返送水の影響でも原水のピコプランクトン数が増加した。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。これは、出現するピコプランクトンが季節により異なり、細胞径の大きいほど濁度に寄与することがわかった。

原水の線虫については、湖沼系原水より河川系原水で多く、12月、3月より6月、9月に多い傾向であった。湖沼系原水は年間を通して同じ検出状況であった。

9. 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

9.1 浄水処理システムにおける同化性有機炭素の生成および除去の評価

AOC濃度は凝集・沈殿処理により減少し、急速ろ過池ではその直前の中塩素処理を行うと凝集・沈殿処理後のAOCより増加していることが分かった。AOC+AOCFP濃度は原水の場合、 $112\mu\text{g/L}$ で、AOC濃度 $95\mu\text{g/L}$ より大きかった。これは原水におけるAOC前駆物質の存在を意味する。急速ろ過処理水に対するAOC+AOCFP濃度は凝集・沈殿処理水のAOC+AOCFP濃度より増加していることが分かった。このような結果が得られたのは、ろ過池において懸濁性有機物質が塩素と反応し、溶存態のAOC成分を溶出させたためと考えられた。

9.2 消毒工程におけるピコプランクトン由来AOCの生成

Pseudomonas fluorescens P17株を塩素処理(残留塩素 $1.2\sim 1.5\text{mg/l}$ の条件)したときに生成するAOCは、 $0.27\times 10^{-6}\mu\text{g/cell}$ となった。この値は、先に貯水池水をサンプル水として求められた細菌のAOC原単位 $0.27\times 10^{-7}\mu\text{g/cell}$ と比べると1オーダー低い値である。この原因として、*Pseudomonas fluorescens* P17株の細胞サイズが、 $1.5\sim 3.0\times 0.5\sim 0.8\mu\text{m}$ と細菌にしては大型であり、ピコ植物プランクトンに匹敵するサイズであることが考えられる。事実、このAOC原単位は、同じく貯水池水をサンプル水として求められたピコ植物プランクトンのAOC原単位 $0.77\times 10^{-6}\mu\text{g/cell}$ と近い値である。また、今回用いた細胞は培養細胞であるため、自然界に存在する場合と比べて栄養状態がよかった可能性もある。今後は、サイズの異なる細菌についても検討すると同時に、栄養状態の異なる培養細胞についても検討する必要がある。昨年度調査した貯水池におけるピコ植物プランクトンの最大値は、 $1.3\times 10^5\text{cells/ml}$ であり、琵琶湖では 10^6cells/ml オーダーのピコプランクトンが計数されている。凝集沈殿処理におけるピコ植物プランクトンの除去率は60%程度からせいぜい80%であることから、急速ろ過処理もあわせて90%の除去がせいぜいと仮定する。すると消毒工程に流入する水中のピコ植物プランクトン数は、もっともピコ植物プランクトンが増殖する夏季を想定して、 $10^4\sim 10^6\text{cells/ml}$ と考えられ、これが塩素により可溶化してAOCを生成する量は、 $7.7\sim 77\mu\text{g/l}$ となる。一方、6~9月を除く時期では、ピコ植物プランクトン濃度は1オーダー以上小さくなることから、ピコ植物プランクトン由来のAOC生成はほとんど無視できるレベルまで小さくなる。

今回の AOC 原単位は残留塩素 1.0 mg/l の時のものであり、ポテンシャル、すなわち最大リスクに近い値である点も考慮に入れる必要がある。

貯水池水をサンプルとして、ピコ植物プランクトン及び細菌の AOC 生成原単位を求めたところ、残留塩素 1.0 mg/l の塩素処理でそれぞれ $0.77 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{cell}$ 、 $0.27 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{cell}$ となった。両者を比較すると細菌の AOC 生成原単位は、ピコ植物プランクトンの 1/30 程度であった。この違いは、細胞サイズに由来するのではないかと考えられる。

一方、*Pseudomonas fluorescens* P17 株の培養細胞を用いて求めた AOC 生成原単位は、 $0.27 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{cell}$ となり、貯水池水をサンプルとした場合に比べて、1 オーダー高い値となった。*Pseudomonas fluorescens* P17 株は細胞サイズが $1.5 \sim 3.0 \times 0.5 \sim 0.8 \mu\text{m}$ と細菌にしては大型であり、ピコ植物プランクトンに匹敵するサイズであったために、AOC 生成原単位も大きな値となったと考えられる。

9. 3 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

浄水工程および配水系における細菌増殖能の把握指標として、試験菌株を利用して算出できる AOC としての把握だけでは、原水から給水栓水に至る過程で種々の処理や反応を受ける結果に対して十分な評価ができないことが示唆された。本研究の成果として、前駆体を含めて評価できる AOC 生成能が浄水工程の挙動を把握するためには有効な指標であることを明らかとした。

また、特にオゾン処理を工程に含む場合には、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唆された。シュウ酸収率係数を用いて評価した結果、実験の対象とした浄水処理システム

では沈殿池以降の処理工程で AOC 生成能がほぼ一定に推移することがわかり、AOC と併用することにより、浄水工程の変動や処理性、配水系における潜在的な最大細菌増殖能をこれまでの手法に比べより明確に評価できることが示された。また、この浄水処理システムでは原水 AOC 生成能の約 35% は除去されずに残留しており、水道原水中には多くの AOC 前駆物質が存在し、浄水工程においても完全に除去できていないことが明らかとなった。さらに、試験水に懸濁成分を含んでいる場合、試験菌株が効率的に AOC を利用できていない可能性がある結果が得られたことから、試験方法の確立へ更なる検討の必要性が示された。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、AOC 生成能と TOC には相関のある可能性が示唆された。

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、一般細菌増殖能とともに炭素濃度に依存して増殖能が高くなる傾向が見られ、水道原水中の炭素は AOC の源となりうることを、前述のアプローチとは別の方法でも明らかすることができた。浄水場以降の配水システム中の AOC の挙動について調査した結果、給配水は浄水場出口水より高い場合が多い傾向を示していた。本研究の結果より、従属栄養細菌が増殖できない浄水の AOC は 0.003mg/L 程度以下で、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。一般細菌増殖能については浄水の AOC が 0.02mg/L 程度以下で増殖できないと推定され、原水が異なる浄水であっても細菌増殖能についても AOC で評価できる可能性が示唆された。

E. まとめ

1. 全有機炭素に関する検討

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、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、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。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 3 mg/l に相当する TOC 濃度は以下の計算結果から 2. 1 mg/l となった。一

般に有機物指標とされる TOC は、代替有機物指標として E260 の関連性が高い相関性を示した。

水道事業体毎の TOC に対する総トリハロメタン生成量は 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、TOC とハロ酢酸の関係は、室間の精度管理を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 1.5~2.72mg/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が大きく、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) 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。

2. 塩化ビニルに関する調査

塩化ビニルモノマーの検出状況は、地下水 3 カ所、河川水 4 カ所、給水 4 カ所において、すべての地点において定量下限値未満であった。また、塩化ビニルの前駆物質であるテトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンについても、全て定量下限値未満であり、水道原水がテトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンに汚染されていないことから、塩化ビニルモノマーの環境中における生成も微量であることが推測され、全地点で不検出の結果となったと考えられた。

3. 有機フッ素化合物の分析法に関する検討

固相抽出-LC/MS 法による PFOS および PFOA の測定条件を検討し、測定を可能とすることができた。定量下限値はいずれも 5ng/l であった。この分析方法

で多摩川の2地点及び主要浄水場の原水、浄水を測定した結果、多摩川下流の調布取水堰、地下水系浄水場の原水（井戸水）及び浄水から、PFOS、PFOAがわずかながら検出された。検出された浄水のPFOS濃度は、環境省が設定した暫定無毒性量から試算した評価値の4%程度であった。

4. 多環芳香族炭化水素類の塩素化および臭素化に関する検討

検討した6種の多環芳香族炭化水素類は、塩素と反応して塩素置換体を生成することが明らかとなった。塩素置換体の生成は、BaPが最も顕著で、検出可能な塩素置換体が短時間で観察された。

BaPは、塩素接触後1時間目には初期濃度の9%となり、時間とともに減少した。24時間後には初期濃度の1%未満となった。この結果は、BaPが塩素に対して反応性が高く、塩素を注入される浄水処理過程を経た水道水中ではBaP本体はほとんど検出されないことを示唆している。塩素置換体は、一塩素置換体および二塩素置換体が生成することを確認した。一塩素置換体は、塩素添加後1時間目に検出されて4時間目まで減少し、それから24時間目までほぼ同程度の量が検出された。二塩素置換体は、1時間目に検出され、24時間目まで時間に依存して増加した。

BaPは、塩素添加後1時間目には初期濃度の9%となり、時間とともに減少した。24時間後には初期濃度の1%未満であった。塩素置換体は、一塩素置換体および二塩素置換体が生成することを確認した。一塩素置換体は、塩素添加後1時間目に検出されて4時間目まで減少し、24時間目までほぼ同程度の量が検出された。二塩素置換体は、1時間目に検出され、24時間目まで時間に依存して増加した。検

討したその他の5種の多環芳香族炭化水素類も同様の傾向が認められた。

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。出発物質である多環芳香族炭化水素類と、それらの塩素置換体および臭素置換体の標準物質を確保し、生体影響評価を含め、浄水処理工程における溶存している多環芳香族炭化水素類の挙動の詳細な検討が今後の課題であると考えられる。

5. 臭気に関する検討

5.1 生活排水処理施設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、また特に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、かび臭物質に注意が必要と考えられる。また下水処理では、処理方法の違いによりAO法に比べA2O法は2-MIBおよびジェオスミン共にかび臭物質を産出する生物が発生しにくいことがわかった。

5.2 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

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、またダム湖水循環や水耕栽培に由来すると考えられる事例等が報告された。臭気物質の主たる原因は各々の現場の状況に大きく依存しており、多くの場合は原因となる生物種が明確でなく、また臭気物質を産生し放出する環境条件が不明である。今後各現場においてさらなる検討が必要である。

5. 3 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

臭素酸イオン対策として低オゾン注入率にてオゾン処理を行っている場合に高濃度のかび臭が発生した場合には、かび臭物質の除去率に注意する必要がある。

5. 4 水道用資機材から溶出する臭気物質の調査

単成分で最も閾値の低いトルエンを含む混合試料の閾値が最も低く、単成分での閾値とほぼ一致する結果となった。

6. ピコプランクトンの定量法の検討

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。

7. 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、 $1.5 \times 10^{-7} \mu\text{g}/\text{cell}$ 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 $6.0 \times 10^{-8} \mu\text{g}/\text{cell}$ 、ピコ植物プランクトンについては $2.3 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{cell}$ となった。

浄水処理による除去率を用いて処理水中のピコプランクトン由来の AOC 生成量を算出すると、夏季ではピコプランクトン由来だけで数十 $\mu\text{g}/\text{L}$ となることが示唆された。

8. 水道水源、浄水場におけるピコプランクトン出現状況

千苜貯水池では夏期に *Microcystis aeruginosa* によるアオコが発生し、そのため表面から水深 5m 層までの水量に対し、 $0.25\text{mg}/\text{l}$ の濃度で硫酸銅を貯水池全体に散布し、殺藻処理を実施した。貯水池では、調査した 3 年間とも散布後、ピコプランク

トンの増殖が認められ、取水塔前表面水の最大値は、平成 16 年は $570,000$ 細胞/ml (8 月 17 日)、平成 17 年は $450,000$ 細胞/ml (8 月 22 日)、平成 18 年は $290,000$ 細胞/ml (9 月 11 日) であった。また、平成 17 年 8 月 18 日の取水塔前でのピコプランクトンの垂直分布を調査した結果、表面から水深 5.5m には $320,000 \sim 370,000$ 細胞/ml 分布していたのに対し、水温躍層部の水深 7.9m では表面の細胞数の 4.5%、水深 10.4m では 0.5% に減少していた。

一方、浄水場原水は、表面からの水深が 5.5m、7.9m、10.4m に位置している 3 箇所取水口の内、2 箇所から取水した。後者 2 箇所の取水口付近のピコプランクトン数は表面に比べ少なく、原水のピコプランクトン数は、各年の貯水池表面水で最大値を記録した日では、表面水の 15~28% に減少していた。

相模川水系 10 地点の平成 16 年 1~12 月までの 1 年間にわたる (頻度: 1 回/月) ピコプランクトン出現状況は、各調査地点ともに夏季の高水温期 (6~9 月) に増加した。この期間においては細胞数が 10^4 個/ml 以上をカウントした地点は、6 地点あった。

A 浄水場における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。

原水の線虫については、湖沼系原水より河川系原水で多く、12 月、3 月より 6 月、9 月に多い傾向であった。湖沼系原水は年間を通して同じ検出状況であった。

9. 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

Pseudomonas fluorescens P17 株を塩素処理 (残留塩素 $1.2 \sim 1.5\text{mg}/\text{l}$ の条件) したときに生成する AOC は、 $0.27 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{cell}$ となった。