

「論 文」

ラフィド藻類の塩素処理による給水トリクロロ酢酸濃度の上昇及びその原因調査

横 井 貴 大

京都市上下水道局
技術監理室水質管理センター
水質第1課

荻 野 賢 治

京都市上下水道局
技術監理室水質管理センター
水質第1課

細 田 耕

京都市上下水道局
技術監理室水質管理センター
水質第2課

船 岡 英 彰

京都市上下水道局
技術監理室水質管理センター
水質第1課 担当係長

小 倉 明 生

京都市上下水道局
技術監理室水質管理センター
水質第1課長

要旨：トリクロロ酢酸（TCAA）は、有機物が塩素処理されることで生成する消毒副生成物であり、2015年には水道水質基準値が 0.03mg/L に改正され、より一層の管理が求められている。京都市では2013年に、給水 TCAA が 0.019mg/L と過去最大値を記録したが、同時期の原水ではラフィド藻類が初めて観察されており、その消長は給水 TCAA の推移と一致していた。そこで、ラフィド藻類単藻株を塩素と反応させたところ、細胞数の増加に従い、TCAA 生成量も増加していた。以上のことから、京都市給水 TCAA が上昇した原因は、原水中のラフィド藻類が塩素処理されたためであることがわかった。そのため京都市では現在、原水ラフィド藻類発生時には、前塩素処理の停止等の対策を講じている。

キーワード：消毒副生成物（DBP）、ハロ酢酸類、藻類、ラフィド藻類※、琵琶湖※

分類項目：消毒副生成物（121003）、藻類（120902）

1. はじめに

トリクロロ酢酸（TCAA）は、原水中の有機物が塩素処理されることで、副次的に生成する消毒副生成物（DBP）である¹⁾。代表的な DBP として他にも、クロロホルム（ CHCl_3 ）などが知られており、これらの化合物群は健康影響を有することから²⁾、日本においては水道水質基準項目に設定されている³⁾。1992年には、 CHCl_3 、プロモジクロロメタン（ CHBr_2Cl ）、ジプロモクロロメタン（ CHBr_2Cl ）、プロモホルム（ CHBr_3 ）の4種のトリハロメタン（THM）の合計値である総 THM が水道水質基準項目に追加された。2004年には、TCAA、ジクロロ酢酸（DCAA）、クロロ酢酸（MCAA）の3種類のハロ酢酸（HAA）が水道水

質基準項目に追加された。また、2015年には TCAA の基準値が 0.2mg/L から 0.03mg/L になるなど、TCAA 及び DCAA の基準値が強化された。

DBP の生成量は、水温、塩素添加率、反応時間、pH 値といった様々な条件の影響を受けることが知られている⁴⁾。DBP は水温が高くなるほど生成しやすいため、夏季に DBP 濃度が上昇し、冬季には減少する傾向にある⁵⁾。また、原水中の有機物が多い場合も DBP の生成量は増加するため⁶⁾、京都市では、全有機炭素（TOC）や紫外線吸光度（UV260）などの有機物関連項目を用いた原水監視を行っている。

2013年11月、琵琶湖南湖を主な水源とする京都市において、琵琶湖水の TOC に大きな変化がな

かったにも関わらず、給水 TCAA 濃度が過去最大値を記録した。そこで、同時期に特異的に起こった出来事を調べたところ、ラフィド藻類が原水中で初めて観察されていた。また、奈良県桜井浄水場においても、給水中の TCAA が上昇した際に、水源の室生ダムでラフィド藻類が増加していたと報告されている⁷⁾。そのため、ラフィド藻類の塩素処理によって、TCAA などの DBP が生成したと考えられた。これまでには、沢水、雪解け水、工場排水等の流入によって HAA が上昇した事例はあるが^{8)~10)}、藻類によって給水 HAA が上昇した事例はあまり知られていない。

ラフィド藻類は、2本の鞭毛を有し、細胞長が 50 μm ~100 μm と比較的大きい単細胞の藻類である¹¹⁾。海洋産ラフィド藻類である *Chattonella* 属については、瀬戸内海で赤潮を形成し、魚の大量死を引き起こすことから盛んに調査されているが¹²⁾、淡水産ラフィド藻類についても、人の皮膚刺激などの被害が知られている¹³⁾。2013年に琵琶湖で観察されたラフィド藻類は *Merotrichia* 属であるが、最も一般的な淡水産ラフィド藻類は *Gonyosotomum* 属であり¹⁴⁾、この2属は、遺伝子系統樹上では近接している¹³⁾。淡水産ラフィド藻類についても、大增殖してブルームを形成することから¹⁴⁾、水道への影響が考えられる。

2013年11月、京都市では給水 TCAA が過去最大値を記録し、同時期の原水でラフィド藻類が初めて観察された。そこで本研究では、給水 TCAA 上昇の原因解明を目的とし、給水及び原水水質の挙動調査を行うとともに、ラフィド藻類の DBP 生成能の調査を行った。給水水質の挙動調査として、京都市水質試験年報のデータをまとめ、給水 HAA 及び THM の測定を行った。原水水質の挙動調査として、琵琶湖南湖及び蹴上浄水場着水口での採水を行い、TOC や UV260 などの水質項目の測定、及びラフィド藻類細胞数の計数を行った。また、ラフィド藻類の DBP 生成能調査として、原水ラフィド藻類発生時の原水 HAA 生成能試験、及びラフィド藻類単藻株の DBP 生成能試験を行った。

2. 実験方法

(1) 採水地点

本研究で用いたデータの採水地点は、琵琶湖南湖9地点及び蹴上浄水場着水口(図-1)、並びに京都市給水栓である。琵琶湖は水量273億 m^3 の北湖と2億 m^3 の南湖に分かれており、蹴上浄水場着水口には、琵琶湖南湖から全長7.4kmの琵琶湖第2疏水を経て、琵琶湖水が流入している。蹴上浄水場は、凝集沈澱急速砂戸過方式を採用しており、通常時は前塩素注入を行っている。また、前塩素注入点の前段では、炭酸ガス注入によって pH 値を7.0~7.3に調整している。採水した京都市給水栓は蹴上浄水場の配水末端にあたり、流達時間は浄水場配水池から約24時間である。

(2) THM 及び HAA の測定方法

THM 及び HAA の測定は上水試験法¹⁵⁾に従った。THM はパーミアントラップーガスクロマトグラフ質量分析計、またはヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計で測定し、定量下限値は CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 のいずれも 0.002mg/L とした。

HAA は液体クロマトグラフトリプル四重極質量分析計で測定し、定量下限値は TCAA、DCAA、MCAA のいずれも 0.002mg/L とした。

DCAA 及び THM は月1回、MCAA 及び TCAA は3カ月に1回、京都市給水栓の測定を行った。ま



図-1 蹴上浄水場及び琵琶湖南湖 (○は、琵琶湖南湖における採水地点)

た、2013年10月～12月は、臨時で追加測定を行った。

(3) 水質項目の測定方法

濁度及び色度は比濁法、TOCは全有機炭素計測定法、UV260は吸光光度法によって測定した。クロロフィル a (Chl. a) の測定は、アセトン抽出による蛍光光度法によって行った。

蹴上浄水場着水口においては、毎日1回、濁度及び色度の測定を行った。また、琵琶湖南湖9地点においては月1回、TOC及びChl. a を測定した。2014年には、蹴上浄水場着水口において臨時採水を行い、TOC及びUV260を測定した。

(4) 藻類計数方法

藻類は光学顕微鏡を用いて計数し、同定には淡水藻類入門¹⁶⁾を用いた。琵琶湖南湖9地点及び蹴上浄水場着水口においては、月1回定期的な採水を行っており、0.5mL中の全ての藻類について、同定及び計数を行った。

蹴上浄水場着水口のラフィド藻類については、2013年10月16日から12月27日にかけて、平日は毎日、計数を行った。また、2014年及び2015年についても、ラフィド藻類発生時には、平日は毎日、計数を行った。

(5) 原水 HAA 生成能試験

原水 HAA 生成能は、上水試験方法¹⁵⁾の THM 生成能に準じて行った。採水場所は蹴上浄水場着水口で、2012年は6月～12月に3回、2014年は10月～11月に2回、2015年は11月に8回採水し、試験を行った。

(6) ラフィド藻類単藻株の DBP 生成能調査

ラフィド藻類は、国立環境研究所が収集・保存した微生物保存株 *Gonyostomum semen* NIES-1380 を用い、培養条件は、AF-6培地、温度20℃、照度2,000lux、明暗周期14h : 10hとした。

細胞回収は Hua の方法を参考にした¹⁷⁾。対数増殖期の培養液について、himac CF7D2 (日立製作所)を用いて、300rpm、10minの遠心を行い、上清除去後、超純水に再懸濁した。

藻類と次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) の反応は、Zhang らの方法に準じて行った¹⁸⁾。回収した細胞の TOC を測定した後、NaClO (富士フィルム和光純薬) を $\text{Cl}_2/\text{TOC} = 20\text{mgCl}_2/\text{mgC}$ となるよう加え、 H_2SO_4 (富士フィルム和光純薬) 及び

NaOH (ナカライテスク) で pH7.0 に調整し、ふらん瓶を満水にして栓をした。ふらん瓶を20℃、暗所、24h 静置した後、アスコルビン酸ナトリウム (ナカライテスク) を添加し、THM 及び HAA の測定を行った。

3. 結果

(1) 給水 HAA 及び THM の推移

TCAA が水道水質基準項目に設定された2004年4月から2016年3月までの12年間における、京都市給水 TCAA の推移を図-2に示す¹⁹⁾。2004年～2012年において TCAA は、平均0.003mg/L、最大0.008mg/Lで推移していた。しかし、2013年11月12日に、0.019mg/Lと過去最大値を記録した。

そこで、2013年の HAA の推移を図-3aに示す。TCAA については8月13日に0.003mg/Lであったものの、10月15日に0.009mg/L、11月12日に0.019mg/Lと上昇していた。一方、MCAA については定量下限値以下となっており、DCAA については平均0.003mg/Lで推移し、顕著な上昇は見られなかった。そのため、2013年11月は、HAA の中でも TCAA のみの特異的に上昇していたことがわかった。

次に、THM の推移について図-3bに示す。CHCl₃については、9月10日に0.009mg/Lであったものの、10月15日に0.020mg/L、11月12日に0.025mg/Lと上昇しており、TCAA と同様の傾向を示していた。また、CHBrCl₂については、9月10日の0.006mg/Lから、10月15日には0.010mg/Lとなっており、若干の上昇がみられた。しかし、CHBr₂Cl 及び CHBr₃については、10月及び11月において、上昇は見られなかった。

以上の結果から、2013年11月に京都市給水において、TCAA 及び CHCl₃といった DBP が上昇し

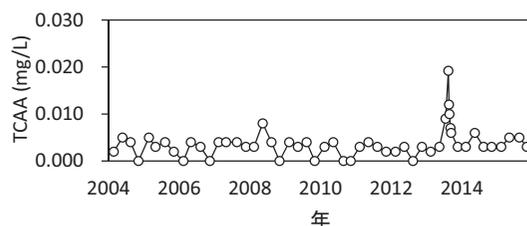


図-2 2004年4月から2016年3月における、京都市給水 TCAA の推移

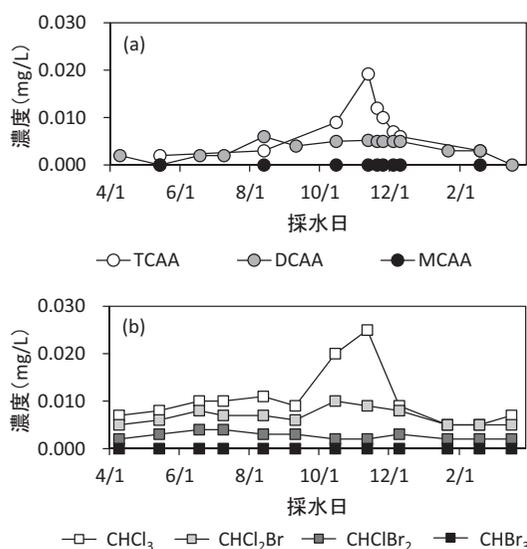


図-3 2013年4月から2014年3月における、京都市給水 HAA (a) 及び THM (b) の推移

ていたことが分かった。

(2) 琵琶湖南湖における TOC 及び Chl. a の推移

琵琶湖水中の DBP 前駆体は主にフミン質と藻類であるとの報告があることから²⁰⁾、琵琶湖第2疏水取水口沖における TOC 及び Chl. a の推移を図-4に示す。2013年11月14日の TOC は 2.1mg/L となっており、他の採水日の平均の1.4倍にとどまっていた (図-4a)。一方、Chl. a については、0.015mg/L と、他の採水日の平均より5.2倍高い値を示しており、給水 TCAA が上昇した11月には、琵琶湖水において Chl. a が特異的に上昇していた (図-4b)。

そこで、11月14日に計数された藻類に着目したところ、ラフィド藻類 *Merotriichia capitata* が観察されていた。ラフィド藻類は、これまで琵琶湖水及び原水で観察されたことがなく、2013年に初めて観察されていた。

ラフィド藻類と Chl. a の関係を調べるため、琵琶湖南湖9地点における、ラフィド藻類細胞数と Chl. a の散布図を図-5に示す。ラフィド藻類と Chl. a の相関係数は0.90 (p<0.05) となっており、ラフィド藻類が増えると Chl. a も増加していた。

上記のことから、給水 TCAA が上昇した11月には、琵琶湖水において、TOC は大きな変化がな

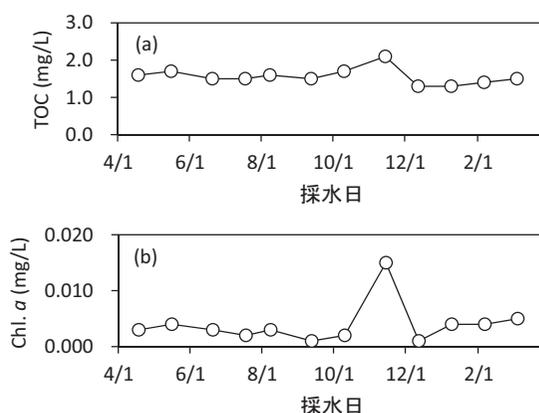


図-4 2013年4月から2014年3月における、琵琶湖第2疏水取水口沖の、TOC (a) 及び Chl. a (b) の推移

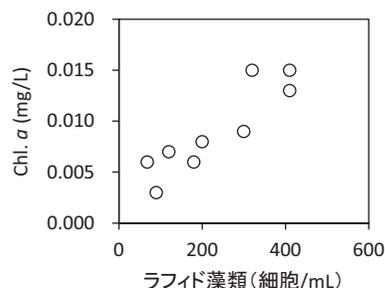


図-5 2013年11月14日、琵琶湖南湖9地点における、ラフィド藻類と Chl. a の散布図

かったが、Chl. a には顕著な上昇がみられた。そこで藻類に着目すると、湖水では同時期に、ラフィド藻類が初めて観察されていたことがわかった。

(3) 原水水質及びラフィド藻類の推移

原水における濁度、色度、及びラフィド藻類の推移を、図-6に示す。濁度については、9月16日及び10月16日に台風による上昇がみられたものの、ラフィド藻類が発生した10月下旬から11月上旬にかけては、上昇はみられなかった (図-6a)。また、色度については、11月10日に15度と、給水 TCAA 上昇時に若干の上昇がみられた。

次にラフィド藻類の推移をみると、計数を開始した10月16日から増加傾向にあり、11月7日に最大250細胞/mL 発生した (図-6b)。また、TCAA が過去最大値を記録した11月12日には、120細胞/mL が計数されていた。その後、原水ラフィド藻

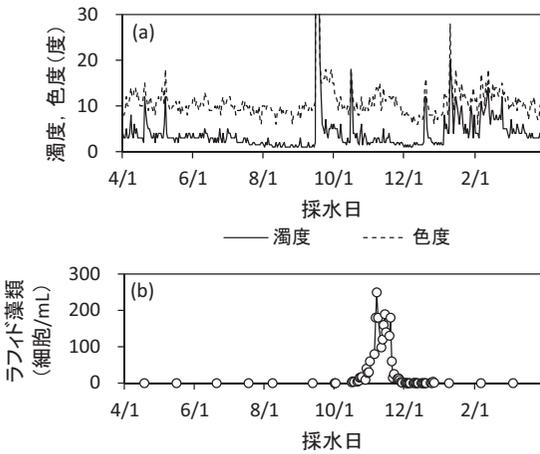


図-6 2013年4月から2014年3月における、原水中の、濁度及び色度の推移 (a)、並びにラフィド藻類の推移 (b)

類が減少するにつれ、給水 TCAA も減少していた。

上記の結果から、原水ラフィド藻類の消長と給水 TCAA の推移は一致していたことがわかった。

なお、2013年10月～12月にかけては、蹴上浄水場では、粉末活性炭の注入はなく、前塩素処理が行われていた。

(4) 原水 HAA 生成能

ラフィド藻類に NaClO を添加した場合の、ラフィド藻類の顕微鏡写真を図-7に示す。細胞膜が破壊される様子が確認できたことから、NaClO 添加後数分で、ラフィド藻類の細胞内有機物と塩素が反応すると考えられた。

2014年のラフィド藻類発生時における原水 HAA 生成能の調査結果を表-1に示す。また、比較対象として、2012年に行った原水 HAA 生成能の調査結果を合わせて示した。2012年の TCAA 生成能は平均0.015mg/Lであったが、ラフィド

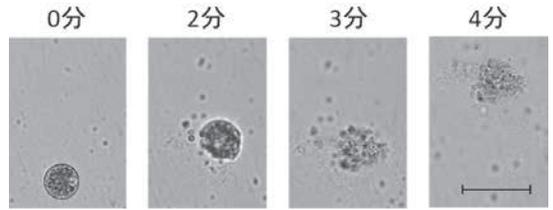


図-7 ラフィド藻類に NaClO を添加した場合の顕微鏡写真 (スケールバー: 50 μm)

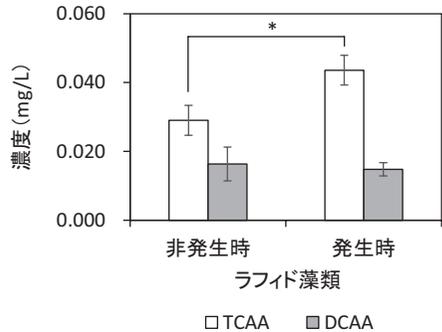


図-8 2015年、原水ラフィド藻類発生時 (20～57細胞/mL、n=5) 及び非発生時 (0～1細胞/mL、n=3) の原水 HAA 生成能 (エラーバーは標準偏差、*両側 t 検定で p<0.05)

藻類が34細胞/mL 観察された2014年10月27日は0.033mg/Lと高くなっていった。

2015年における原水 HAA 生成能の調査結果から、原水ラフィド藻類発生時と非発生時の TCAA 及び DCAA を図-8に示す。DCAA については、発生時と非発生時で差はみられなかったが、TCAA については、発生時のほうが、非発生時よりも濃度が高くなっていった。そのため、ラフィド藻類が発生すると、原水 TCAA 生成能が増加することがわかった。

表-1 2012年及び2014年の原水 HAA 生成能

採水日	ラフィド藻類 (細胞/mL)	UV260 (Abs/cm)	TOC (mg/L)	DCAA 生成能 (mg/L)	TCAA 生成能 (mg/L)
2012/6/7	0	0.148	1.9	0.013	0.017
2012/9/5	0	0.131	1.9	0.012	0.013
2012/12/5	0	0.110	1.6	0.012	0.014
2014/10/27	34	0.156	1.7	0.019	0.033
2014/11/4	6	0.145	1.6	0.014	0.025

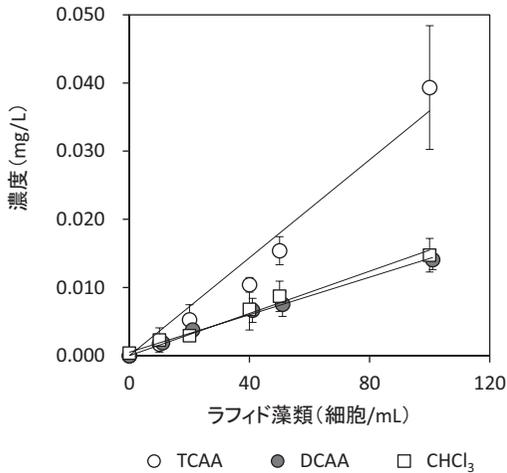


図-9 ラフィド藻類単藻株の塩素処理における、細胞数とDBP濃度の散布図 ($n=3$ 、エラーバーは標準偏差)

以上のことから、原水中のラフィド藻類と塩素が反応することで、TCAAが生成すると考えられた。しかし、原水HAA生成能試験では塩素添加率が一定ではなく、また、ラフィド藻類以外の有機物も含まれることから、ラフィド藻類細胞数とTCAAの相関を確認するまで至らなかった。そこで次節では、ラフィド藻類単藻株を用いて実験を行った。

(5) ラフィド藻類単藻株のDBP生成能

ラフィド藻類 *G. semen* 単藻株と塩素を反応させた場合の、細胞数と生成したDBP濃度の散布図を図-9に示す。測定を行ったHAA3種、THM4種のうち、TCAA、DCAA、CHCl₃の3物質のみが生成していたため、図-9では、この3物質のみの結果を示した。

TCAA、DCAA、CHCl₃のいずれも、細胞数との相関係数が0.9以上(いずれも $p < 0.05$)となっており、ラフィド藻類の細胞数が増加すると、生成するDBPも増加していた。

また、1細胞あたりのDBP生成能は、DCAA及びCHCl₃は0.0002 $\mu\text{g}/\text{細胞}$ となっていた一方、TCAAでは0.0004 $\mu\text{g}/\text{細胞}$ となっており、TCAA生成能は他2物質よりも高くなっていた。

以上のことから、2013年11月に京都市で給水TCAAが上昇し、過去最大値となった原因は、原

水中のラフィド藻類が塩素処理されたためであると結論づけた。

4. 考察

(1) ラフィド藻類の発生原因

ラフィド藻類は、琵琶湖の北に近接する余呉湖では以前から観察されており、余呉湖の水は余呉川を通じて、琵琶湖に流入しているものの、2013年に初めて琵琶湖で増殖した原因については、明らかになっていない。ラフィド藻類は全リン濃度が高い場合に増殖しやすいことが知られているが²¹⁾、11月14日の琵琶湖第2疏水取水口沖における全リン濃度は0.022mg/Lであり、ここ数年と同程度の水準での推移であった。また、ラフィド藻類は細胞が大きく、動物プランクトンに捕食されにくいという特徴を有する²²⁾。近年の琵琶湖においても、大型細胞の藻類の割合が増加していたことから²³⁾、ラフィド藻類が琵琶湖で増殖した原因の1つとして、細胞の大きさが関係している可能性がある。

(2) ラフィド藻類のDBP生成能

琵琶湖水中のDBP前駆体は主にフミン質と藻類であるが、藻類の割合が増え、フミン質の割合が減ると、TOCあたりのDBP生成能は低くなるとの報告がある²⁰⁾。また、藻類のDBP生成能は一般的にフミン質よりも低いとされている²⁴⁾。しかし、図-8では、原水中のラフィド藻類が増えるとTCAAが増加していた。

また、TOCやUV260といった有機物関連項目は、原水DBP生成能と相関があるとされている⁶⁾。しかし、表-1では、TOCやUV260の上昇がみられなかったにも関わらず、ラフィド藻類発生時には、TCAAが上昇していた。

以上のことから、ラフィド藻類は、多くの藻類とは異なり、DBP生成能が高いと考えられた。

(3) ラフィド藻類単藻株と実施設のTCAA生成能の違い

G. semen 単藻株を用いた実験では、細胞当たりのTCAA生成能が0.0004 $\mu\text{g}/\text{細胞}$ であったが(図-9)、2013年京都市の事例では、0.00016 $\mu\text{g}/\text{細胞}$ となっており、単藻株の実験のほうが、2.5倍、生成能が高くなっていた。

単藻株の実験では、反応条件を24時間としたが、実施設における塩素接触時間は約1時間であ

る。反応時間が長くなればDBP生成能は高くなるため⁴⁾、単藻株の実験と実施設のTCAA生成能に差がみられたと考えられた。また、原水中にはフミン質など、他のDBP前駆体が含まれていることから、これらの影響も考えられる。

(4) TCAA/DCAAの濃度比

藻類単藻株の塩素処理によって生成するTCAA/DCAAは、一般的に0.87~1.3とされているが²⁵⁾、ラフィド藻類単藻株での実験では、TCAA/DCAAが2.0となっていた(図-9)。そのためラフィド藻類は、他の藻類よりもTCAA/DCAAが高いと考えられた。

また、京都市給水については、2004年~2012年のTCAA/DCAAの平均が0.84であったにも関わらず、ラフィド藻類が発生した2013年11月には、3.6まで上昇していた(図-3)。奈良県桜井浄水場においても、水源でのラフィド藻類発生時期には、給水中のTCAA/DCAAが3.0以上に上昇したと報告されており、TCAA/DCAAの上昇は、ラフィド藻類発生の指標の1つとなりうると考えられた⁷⁾。

2013年の給水(図-3)や原水HAA生成能試験(図-8)では、ラフィド藻類発生時に、TCAAは上昇したものの、DCAAの上昇はみられなかった。原水HAA生成能試験と単藻株の実験の違いとして、夾雑物の有無があげられる。溶液中に様々な藻類由来有機物が存在することで、DBPの生成が互いに阻害されることが報告されている²⁶⁾。原水中にはラフィド藻類以外の藻類も多く存在しているため、DCAAの生成が抑制され、TCAAのみが上昇した可能性がある。

(5) ラフィド藻類発生時の浄水処理対策

DBPの制御方法はある程度確立されており、いくつかの処理技術を組み合わせることで、より効果的にDBP濃度を低減することができる¹⁾。

蹴上浄水場は凝集沈澱急速砂戸過方式であり、通常時は前塩素処理を行なっている。そのため、原水ラフィド藻類発生時には、DBPの生成を抑制するために、前塩素処理を停止する必要がある。また、ラフィド藻類を沈澱除去するために、凝集処理を強化することが求められる。

藻類は死滅すると細胞外に有機物を放出するが、その有機物もDBP前駆体になりうる²⁷⁾。こ

のようなラフィド藻類由来の溶存態有機物を吸着除去するために、粉末活性炭を注入することもDBP低減に繋がるだろう。

京都市では現在、顕微鏡観察によって、原水中のラフィド藻類を監視している。そして、ラフィド藻類が発生した場合には、発生状況に応じて、前塩素処理の停止、凝集処理の強化、及び粉末活性炭の注入を組み合わせることで、DBP管理を行っている。

5. まとめ

京都市蹴上浄水場では、2013年11月12日に給水TCAAが0.019mg/Lと、過去最大値を記録した。DCAAの上昇はみられなかったため、TCAA/DCAAの濃度比も、3.6まで上昇した。

同時期に、水源である琵琶湖水において、TOCに大きな変化はなかったものの、Chl. *a*が顕著に高くなっており、ラフィド藻類*M. capitata*が初めて観察されていた。また、原水においては、ラフィド藻類は最大250細胞/mLまで増加し、その後減少していたが、その消長は給水TCAAの推移と一致していた。

そこで、原水HAA生成能の調査、及びラフィド藻類単藻株の実験を行ったところ、ラフィド藻類細胞数の増加に伴って、TCAA生成量の増加がみられた。以上のことから、2013年11月に京都市で給水TCAAが上昇し、過去最大値となった原因は、原水中のラフィド藻類が塩素処理されたためであることがわかった。

原水でラフィド藻類が発生した場合は給水TCAAが上昇する可能性があるため、現在京都市においては、原水ラフィド藻類発生時には、前塩素処理の停止などの対策を講じ、DBPの適切な管理を行っている。

謝辞

本研究は、厚生労働科学研究費(健康安全・危機管理対策総合研究事業)H28-健危-一般-005の補助を受けて実施された。

本研究を行うにあたり、京都市上下水道局技術監理室水質管理センター水質第1課の皆様、及び関係者の皆様に多大なるご支援を頂いた。また、京都大学越後信哉准教授、及び国立保健医療科学

院小坂浩司主席主任研究官には、貴重なご助言を頂いた。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 伊藤禎彦、越後信哉：水の消毒副生成物、技報堂出版、2008
- 2) Sadiq, R., Rodriguez, M. J.: Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review. *Sci. Total Environ.* 321 (1-3), pp.21-46, 2004
- 3) 厚生労働省：水道水質データベース、URL: <http://www.jwaw.or.jp/mizu/list.html> (2020年3月時点)
- 4) Hua, G., Reckhow, D. A.: DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature. *J. Am. Water Work. Assoc.* 100 (8), pp.82-95, 2008
- 5) 高橋保雄、森田昌敏：水道水中のハロゲン化消毒副生成物、*環境化学*, 8 (3), pp.455-464, 1998
- 6) Golea, D. M., Upton, A., Jarvis, P., Moore, G., Sutherland, S., Parsons, S. A., Judd, S. J.: THM and HAA formation from NOM in raw and treated surface waters. *Water Res.* 112, pp.226-235, 2017
- 7) 倉田彰弘、前田年宏、桐山秀樹、沼田孝、松本英俊：奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理、平成29年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 日本水道協会, pp.734-735, 2017
- 8) 栃本博、小杉有希、鈴木俊也、保坂三継、中江大：小笠原諸島の水道原水中の溶存有機物の特性と浄水場における特性変化、*水環境学会誌*, 37 (3), pp.79-90, 2014
- 9) Liu, W., Zhao, Y., Chow, C. W. K., Wang, D.: Formation of disinfection byproducts in typical Chinese drinking water. *J. Environ. Sci.* 23 (6), pp.897-903, 2011
- 10) Sérodes, J. B., Rodriguez, M. J., Li, H., Bouchard, C.: Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada). *Chemosphere* 51 (4), pp.253-263, 2003
- 11) Cronberg, G., Lindmark, G., Björk, S.: Mass development of the flagellate *Gonyostomum semen* (Raphidophyta) in Swedish forest lakes - an effect of acidification? *Hydrobiologia* 161 (1), pp.217-236, 1988
- 12) Edvardsen, B., Imai, I.: The Ecology of Harmful Flagellates Within Prymnesiophyceae and Raphidophyceae. In: Granéli E., Turner J. T. (eds) *Ecology of Harmful Algae. Ecological Studies (Analysis and Synthesis)*, 189 Springer, 2006
- 13) Lebre, K., Tesson, S. V. M., Kritzbeg, E. S., Tomas, C., Rengefors, K.: Phylogeography of the freshwater raphidophyte *Gonyostomum semen* confirms a recent expansion in northern Europe by a single haplotype. *J. Phycol.* 51 (4), pp.768-781, 2015
- 14) Pęczuła, W., Grabowska, M., Zieliński, P., Karpowicz, M., Danilezyk, M.: Vertical distribution of expansive, bloom-forming algae *Gonyostomum semen* vs. plankton community and water chemistry in four small humic lakes. *Knowl. Manag. Aquat. Ecosyst.* 419 (28), pp.1-10, 2018
- 15) 上水試験法、日本水道協会、2011
- 16) 山岸高旺：淡水藻類入門 - 淡水藻類の形質・種類・観察と研究 -, 内田老鶴圃、1999
- 17) Hua, L. C., Lin, J. L., Chen, P. C., Huang, C.: Chemical structures of extra- and intra-cellular algogenic organic matters as precursors to the formation of carbonaceous disinfection byproducts. *Chem. Eng. J.* 328, pp.1022-1030, 2017
- 18) Zhang, Y. L., Han, B. P., Yan, B., Zhou, Q. M., Liang, Y.: Genotoxicity of disinfection by-products (DBPs) upon chlorination of nine different freshwater algal species at variable reaction time. *J. Water Supply Res. Technol. -AQUA.* 63 (1), pp.12-20, 2014
- 19) 京都市上下水道局：京都市水質試験年報水道事業編、第57集～第69集、京都市上下水道局、2004～2016
- 20) 小原慎弥、上原隆志、木村圭一郎、吉田哲郎、藤原翔平、水口裕尊、布施泰朗、山田悦：琵琶湖水におけるトリハロメタン前駆物質としてのフミン物質と藻類由来有機物の動態解析、58 (4), pp.231-240, 2006
- 21) Lebre, K., Östman, Ö., Langenheder, S., Drakare, S., Guillemette, F., Lindstorm, E.: High abundances of the nuisance raphidophyte *Gonyostomum semen* in brown water lakes are associated with high concentrations of iron. *Sci. Rep.* 8 (1), pp.1-10, 2018
- 22) Lebre, K., Fernández, M. F., Hagman, C. H. C., Rengefors, K., Hansson, L. A.: Grazing resistance allows bloom formation and may explain invasion success of *Gonyostomum semen*. *Limnol. Oceanogr.* 57 (3), pp.727-734, 2012
- 23) 一瀬論、池谷仁里、古田世子、藤原直樹、池田将平、岸本直之、西村修：琵琶湖に棲息する植物プランクトンの総細胞容積および粘質鞘容積の長期変動解析、*日本水処理生物学会誌*, 49 (2), pp.65-74, 2013
- 24) Plummer, J. D., and Edzwald, J. K.: Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production. *Environ. Sci. Technol.* 35, pp.3661-3668, 2001
- 25) Hong, H. C., Mazumder, A., Wong, M. H., Liang, Y.: Yield of trihalomethanes and haloacetic acids upon chlorinating algal cells, and its prediction via algal cellular biochemical composition. *Water Res.* 42 (20), pp.4941-4948, 2008
- 26) Liao, X., Liu, J., Ma, H., Yuan, B., Huang, C. H.; Evaluation of disinfection by-product formation potential (DBPFP) during chlorination of two algae species - Blue-green *Microcystis aeruginosa* and diatom *Cyclotella meneghiniana*. *Sci. Total Environ.* 532, pp.540-547, 2015
- 27) Tomlinson, A., Drikas, M., Brookes, J. D.: The role of phytoplankton as pre-cursors for disinfection by-product formation upon chlorination. *Water Res.* 102, pp.229-240, 2016

(令和 2 年 3 月 17 日 受付)