

Ⅲ 調査研究

カルキ臭前駆物質である有機アミン類の実態調査

○安河内（千葉県企業局） 田中（千葉県企業局）
清宮（千葉県企業局） 石井（千葉県企業局）
金敷（千葉県企業局）

1. はじめに

千葉県営水道（以下「当局」）では、平成18年度においしい水づくり計画（現計画名：「安全・おいしい水プロジェクト 2021-2025」）を策定以降、残留塩素低減化への取組やカルキ臭原因物質に関する調査等を行ってきた¹⁾。カルキ臭については先行研究により、アンモニアは塩素との反応により代表的なカルキ臭原因物質であるトリクロラミンを生成するが、有機アミン類をはじめとする一部の含窒素化合物の中には、塩素処理後の臭気強度がアンモニアより高いものもあることが報告されている²⁾。このため、原水～浄水中の有機アミン類の実態を明らかにすることが、カルキ臭対策の基礎情報として重要であると考えられる。今回、当局の浄水および浄水処理工程水における有機アミン類を誘導体化GC/MS法により測定したため、結果を報告する。

2. 調査方法

浄水試料は、当局浄水場6施設（ちば野菊の里（以下「野菊」）、栗山、柏井浄水場東側施設（以下「柏井東」）、柏井浄水場西側施設（以下「柏井西」）、北総、福増）の浄水について、令和3年12月、令和4年1、2、3、5、7、10月、令和5年2月の8回測定を行った。浄水処理工程水試料は、共に江戸川の矢切取水場原水を処理する野菊（高度浄水処理）と栗山（通常処理）について、令和4年8月、令和5年2月に測定を行った。

炭素数1～4の有機アミン類9種（エチルアミン、ジメチルアミン、メチルアミン、i-プロピルアミン、t-ブチルアミン、ジエチルアミン、n-プロピルアミン、sec-ブチルアミン、n-ブチルアミン）を測定した。ただし、エチルアミンとジメチルアミンは保持時間、定量イオン(m/z)が重複し分別定量できないため、ジメチルアミンの標準液を用いてこれら2物質の混合物（以下「エチルアミン+ジメチルアミン」）として評価した。

試料は、アスコルビン酸ナトリウムを添加後、アミン類をベンゼンスルホニルクロリドにより誘導体化、C18固相カラムで濃縮し、GC/MSにより定量分析した。分析方法については既報³⁾を参考とした。

3. 調査結果および考察

(1) 浄水測定結果

浄水から検出された4項目（エチルアミン+ジメチルアミン、メチルアミン、t-ブチルアミン、ジエチルアミン）の平均濃度、濃度範囲、検出率を表1に示す。令和5年2月の柏井東、柏井西、北総のt-ブチルアミンは、検量線データ不良のため欠測とした。i-プロピルアミン、n-プロピルアミン、sec-ブチルアミン、n-ブチルアミンは不検出(<0.1µg/L)だった。エチルアミン+ジメチルアミンは、ほぼ全ての試料から平均して最も高濃度で検出された。t-ブチルアミンとジエチルアミンは似た検出傾向を示し、0.5µg/L以下の低濃度で検出された。なお、物質や地点によって傾向が異なり、季節性変動と思われるものは確認できなかった。

また、同一原水である野菊と栗山の結果を比較すると、検出濃度、検出率ともに野菊の方が低い傾向にあり、今回測定した有機アミン類の濃度抑制には、高度浄水処理の方が有利である可能性が示された。

表1 浄水における有機アミン類の実態調査結果

浄水場	エチルアミン +ジメチルアミン		メチルアミン		t-ブチルアミン		ジエチルアミン	
	平均値(範囲) (µg/L)	検出率	平均値(範囲) (µg/L)	検出率	平均値(範囲) (µg/L)	検出率	平均値(範囲) (µg/L)	検出率
野菊	1.7 (<0.5~3.8)	7/8	0.5 (0.3~1.1)	8/8	0.1 (<0.1~0.3)	4/8	<0.1 (<0.1~0.3)	3/8
栗山	2.1 (1.0~4.0)	8/8	0.8 (0.5~1.1)	8/8	0.2 (<0.1~0.4)	5/8	0.2 (<0.1~0.5)	5/8
柏井東	3.2 (1.3~5.8)	8/8	1.0 (0.6~1.4)	8/8	0.1 (<0.1~0.2)	5/7	0.1 (<0.1~0.3)	5/8
柏井西	2.8 (1.6~6.5)	8/8	1.0 (0.6~1.4)	8/8	0.1 (<0.1~0.3)	3/7	0.1 (<0.1~0.4)	4/8
北総	2.3 (1.7~3.9)	8/8	1.0 (0.7~1.3)	8/8	0.1 (<0.1~0.3)	4/7	0.1 (<0.1~0.3)	5/8
福増	2.7 (0.8~6.4)	8/8	0.3 (0.2~0.4)	8/8	不検出 (<0.1)	0/8	<0.1 (<0.1~0.1)	1/8

カルキ臭前駆物質である有機アミン類の実態調査

(2) 浄水処理工程水測定結果および考察

測定結果を図1に示す。浄水と同様に、i-プロピルアミン、n-プロピルアミン、sec-ブチルアミン、n-ブチルアミンは不検出 (<0.1 $\mu\text{g/L}$) だった。野菊では、アンモニア態窒素の上昇時や生物活性炭(BAC)の活性の低下する低水温期に、前塩素を注入する。前塩素処理を行っていた野菊2月と栗山では、処理の前後で有機アミン類の増加傾向がみられた。これは、原水中の有機アミン類前駆物質が、塩素により酸化分解されることで生じた可能性が考えられる。後塩素処理では、栗山はエチルアミン+ジメチルアミン、メチルアミンで増加がみられた一方、野菊ではメチルアミンのみ増加したもの、t-ブチルアミン、ジエチルアミンで減少がみられた。

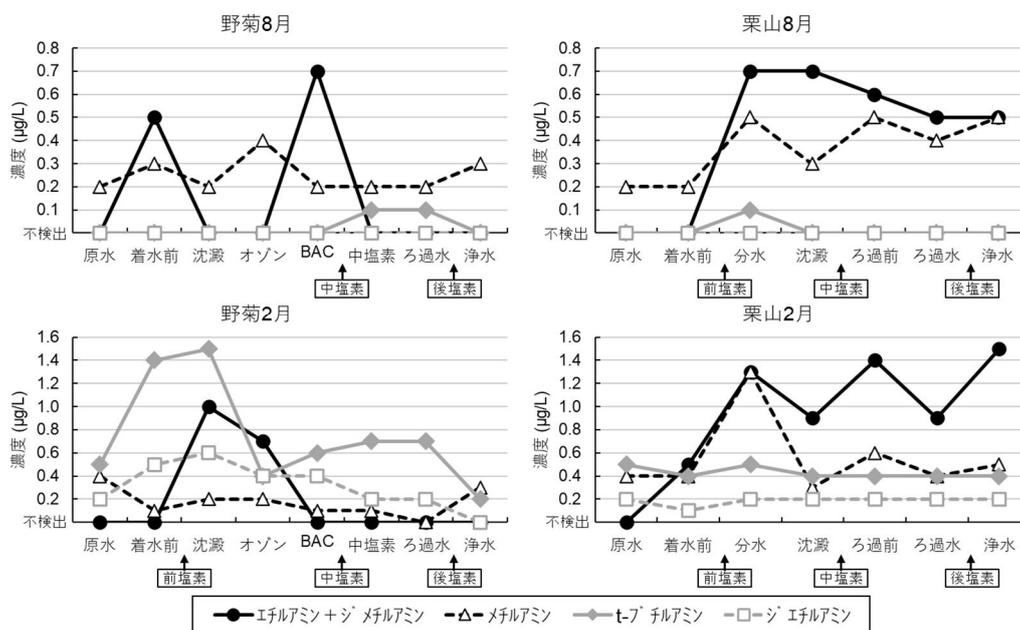


図1 浄水処理工程水における有機アミン類の実態調査結果

4. まとめ

浄水および浄水処理工程水の有機アミン類濃度を測定し、以下の結果が得られた。

- ・浄水試料からは、エチルアミン+ジメチルアミンとメチルアミンが年間を通して検出され、t-ブチルアミンとジエチルアミンは一部の試料から0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下の低濃度で検出された。
- ・i-プロピルアミン、n-プロピルアミン、sec-ブチルアミン、n-ブチルアミンは、いずれの試料からも検出されなかった。
- ・今回測定した有機アミン類の濃度抑制には、高度浄水処理の方が有利である可能性が示された。
- ・浄水処理工程水で検出された有機アミン類は、前塩素処理により増加する傾向がみられたが、高度浄水処理後の後塩素処理では減少する物質もみられた。

今後は、今回未測定の浄水場の処理工程水における有機アミン類を測定し挙動を明らかにする等、引き続きカルキ臭の少ないおいしい水づくりに向けてデータを蓄積していく。

【参考文献】

- 1) 石井栄勇、小林真希子、浅川達志、木下英二、吉田岳己：水道水の塩素臭を含む臭気強度に関する調査(IV)、令和3年度全国会議(水道研究発表会)講演集、pp.634-635 (2021)
- 2) 小坂浩司、施昊、松本創、越後信哉、伊藤禎彦：塩素処理による含窒素化合物由来のカルキ臭生成特性、土木学会論文集G(環境)、Vol.77、pp.Ⅲ_261-Ⅲ_268 (2021)
- 3) Zhang, H., Ren, S., Yu, J. and Yang, M.: Occurrence of selected aliphatic amines in source water of major cities in China. J. Environ. Sci., Vol.24(11), pp.1885-1890 (2012)

ピコ植物プランクトン添加凝集試験の蛍光・非蛍光微粒子数による解析

○田中（千葉県企業局）	安河内（千葉県企業局）
栗原（千葉県企業局）	平山（千葉県企業局）
佐藤（千葉県企業局）	丸山（千葉県企業局）
丸山（東総広域水道企業団）	金敷（千葉県企業局）

1. はじめに

ピコ植物プランクトンは、ろ過漏洩障害の原因生物の1つとして知られている。千葉県企業局においても、排水処理施設で増殖したピコ植物プランクトンが着水井に流入したことでろ過水濁度を上昇させた事例があり、ピコ植物プランクトンが一時的に増加することがろ過漏洩障害の原因の1つと考えられた。今回、その対応策検討に資する知見を得ることを目的として、ピコ植物プランクトンを水道原水に添加した凝集試験を行い、ピコ植物プランクトンが蛍光を発する原理を利用したピコプランクトン測定装置を用いて、濁度だけでなく、蛍光・非蛍光微粒子数による解析を行ったので報告する。

2. 方法

(1)凝集試験に用いた原水試料の作製方法

令和5年1月11日9:50、千葉県企業局柏井浄水場西側施設原水（以下「原水」）を20Lポリタンク2個に採水した。原水は濁度12.0度で、粉末活性炭が10mg/L注入されていた。原水にピコ植物プランクトンを濁度が0.7度上昇するように添加した試料（以下「ピコ添加原水」）を作製した。このピコ植物プランクトンは過去に千葉県企業局でろ過水濁度上昇が発生した際に単離したものであり、培地の影響を避けるため、試験前に孔径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過後、超純水に置換した。また、原水に濁度標準液を濁度が1.0度上昇するように添加した試料（以下「濁度添加原水」）も作製した。原水、ピコ添加原水及び濁度添加原水の微粒子数を図1に示す。

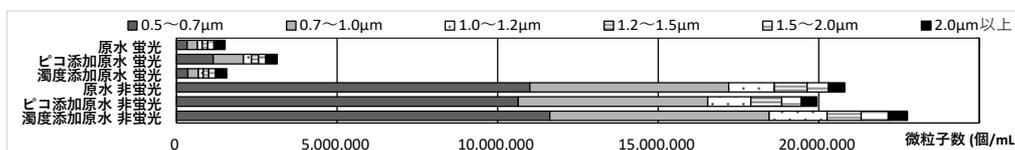


図1 原水、ピコ添加原水及び濁度添加原水の粒子径区分別の蛍光・非蛍光微粒子数

(2)凝集試験の方法

各原水1Lを1Lビーカーに8検体ずつ採り、pH7.0となるよう硫酸を添加、塩素注入率が1.4mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加した後、PAC注入率が5mg/L刻みで20~55mg/Lとなるよう各ビーカーに添加した。凝集試験はジャーテスターを用い、急速攪拌3分、緩速攪拌15分、静置15分の条件で行い、濁度及び微粒子の測定用試料はポンプを用いて上澄水を200mL程度採取した。濁度は積分球式濁度計で測定し、微粒子は蛍光及び非蛍光を区別し、0.5μm以上の大きさの粒子をピコプランクトン測定装置で測定した。なお、微粒子測定の際には、試料を10倍または100倍に希釈した。

3. 結果と考察

(1)濁度および残存蛍光・非蛍光微粒子数

凝集試験後の濁度は、全ての原水で全体的にPAC注入率が増加するほど低下する傾向にあり、ピコ添加原水は原水や濁度添加原水と比べて高い傾向にあった。（図2左）また、残存蛍光微粒子数は全ての原水でPAC注入率が増加するほど減少する傾向にあり（図2中央）、ピコ添加原水が最も多く、原水、濁度添加原水の順に少なかった。一方、残存非蛍光微粒子数は蛍光微粒子よりも多く、PAC注入率が増加するほど、濁度添加原水は微粒子数が減少する傾向にあったが、原水とピコ添加原水は増加することもあった。（図2右）濁度添加原水は、原水と比べて濁度に大きな違いはみられなかったが、蛍光・非蛍光微粒子数で解析すると、最も残存粒子数が少なかったことから、今回の凝集試験では、濁度標準液の成分が凝集補助剤として機能していたと考えられた。

ピコ植物プランクトン添加凝集試験の蛍光・非蛍光微粒子数による解析

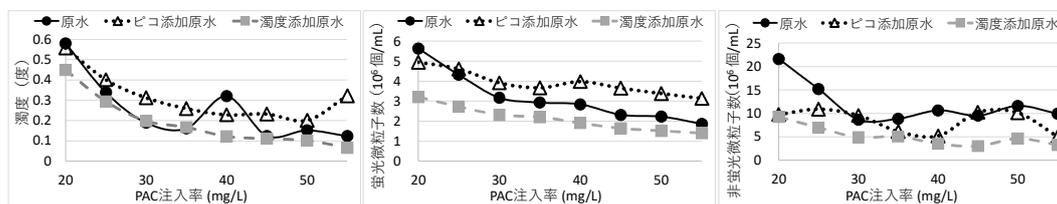


図2 凝集試験結果(左:濁度、中央:残存蛍光微粒子数、右:残存非蛍光微粒子数)

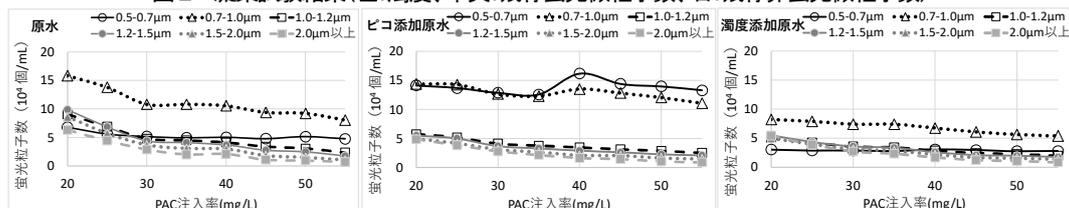


図3 凝集試験後の粒子径区分別の残存蛍光微粒子数(左:原水、中央:ピコ添加原水、右:濁度添加原水)

(2) 粒子径区分別の残存蛍光・非蛍光微粒子数

粒子径区分別にみると、残存蛍光微粒子数は、 $0.7\mu\text{m}$ 以上ではPAC注入率の増加に伴い減少する傾向にあったが、 $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ では横ばいであった。(図3) 原水と濁度添加原水では、 $0.7\sim 1.0\mu\text{m}$ の区分のみ多く残存したが、ピコ添加原水では $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ の区分も $0.7\sim 1.0\mu\text{m}$ と同程度残存した。この結果から、ピコ植物プランクトンが原水中に増加した場合、凝集沈殿処理後においても残存しやすくなる知見が得られた。濁度添加原水では、原水よりも $0.5\sim 1.2\mu\text{m}$ の区分の残存蛍光微粒子数が少なかったことから、ピコ植物プランクトンの除去には凝集補助剤の利用が有効である可能性が示唆された。(図3左右) 残存非蛍光微粒子数は、PAC注入率に関わらず、全ての原水において粒子径区分が小さいほど多い傾向にあった。また、濁度添加原水は全ての粒子径区分において、原水より残存非蛍光微粒子数が少なかった。

(3) 蛍光・非蛍光微粒子の除去率

蛍光微粒子は、全ての原水の $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ の区分とピコ添加原水の $0.7\sim 1.0\mu\text{m}$ の区分以外は、PAC注入率が高いほど除去率が上がる傾向であった。(一例として図4上) 蛍光微粒子の除去率は、粒子径が大きいほど高いというわけではなく、蛍光微粒子の除去は粒子径以外の要素の影響が大きいと分かった。また、本凝集試験では $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ の区分の除去率はどのPAC注入率でも横ばいであり、除去率向上のためには、凝集pH値の変更や凝集補助剤の注入等の検討が必要と考えられた。一方、非蛍光微粒子の除去率はPAC注入率 30mg/L 以上で横ばいであり、必ずしもPAC注入率増加による向上はみられなかった。(一例として図4下) 非蛍光微粒子の除去率は粒子径が大きいほど高い傾向にあり、蛍光微粒子と異なり、非蛍光微粒子の除去率は粒子径の影響が大きいと考えられた。

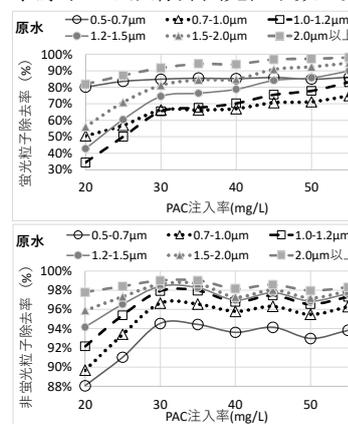


図4 原水の微粒子除去率

(上: 蛍光、下: 非蛍光)

4. まとめ

本凝集試験の結果、ピコ添加原水は原水よりも残存蛍光微粒子が多い傾向であったが、濁度添加原水は原水よりも残存蛍光微粒子が少なかった。また、非蛍光微粒子は粒子径が小さいほど除去率が低い傾向であったが、蛍光微粒子の除去率は粒子径以外の要素の影響が大きいことが分かった。今後は、ピコ植物プランクトンによるろ過漏洩障害の対策検討のため、ピコ植物プランクトンが多い夏季に同様の実験を行うほか、フロック形成状態やろ過処理への影響等の調査に取り組んでいく。

【参考文献】1) 関哲雄、山崎正明、石橋美幸、渋谷沙也香、高度浄水処理(オゾンBAC)におけるピコプランクトンの処理性、第61回全国水道研究発表会講演集(2010)、pp.526-527

Anabaena 属及び *Oscillatoria* 属の単藻・混合培養における温度別増殖

千葉県企業局

○田中、安河内、金敷

東総広域水道企業団

丸山

分類項目：水質－(生物に関する調査研究)－藻類 (120902)

キーワード：かび臭、藍藻類

1. はじめに

藍藻類によるかび臭は異臭味だけでなく、処理限界を超える場合は取水停止を引き起こす等、安定給水にも影響を与える問題である。かび臭の予測手法や制御方法の開発が求められている中で、千葉県企業局水質センターにおいては、水源から藍藻類を単離し、増殖特性やかび臭産生特性の調査等を行っている。

今回、藍藻類の増殖に関する知見を得ることを目的として、千葉県営水道の水源の1つである高滝ダム貯水池から令和3年度に単離した *Anabaena* 属の一種 (*Anabaena* sp.) と *Oscillatoria* 属の一種 (*Oscillatoria* sp.) を用いて室内培養実験を行った。令和3年度の高滝ダム貯水池では、6月に *Anabaena* 属が、8月に *Oscillatoria* 属が優占したことから、水温が生育に及ぼす影響に着目し、異なる温度でそれぞれの単藻培養に加え混合培養も行ったので報告する。

2. 実験方法

(1) 藍藻類及び培養方法

培養実験には、高滝ダム貯水池から令和3年5月に単離したジェオスミン産生種の *Anabaena* sp. と令和3年7月に単離した2-MIB産生種の *Oscillatoria* sp. を用いた。培養実験を行う前の培養として、CT培地¹⁾を用いて温度：25℃、光合成光量子束密度：80 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 、明暗：12L:12Dの条件下で6日間インキュベーター内で培養した。それぞれの糸状体の長さ100 μm を1単位とした。

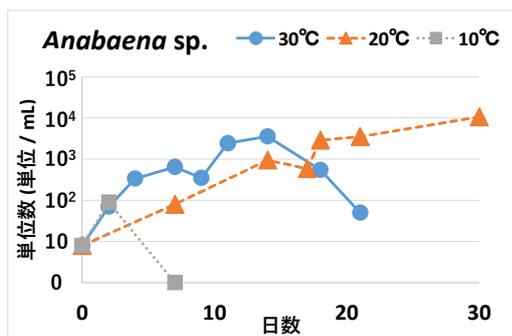
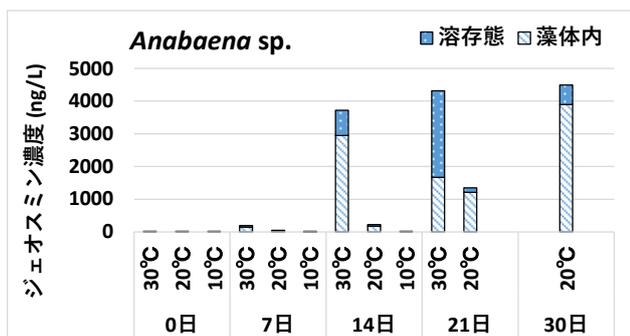
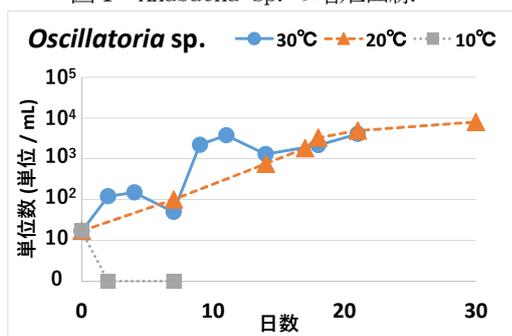
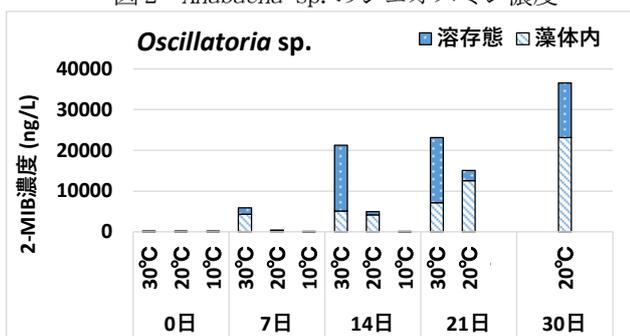
単藻培養実験は、200mLのCT培地を入れた300mL三角フラスコをオートクレーブ滅菌したのち、*Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. をそれぞれ10単位/mL程度になるよう添加した。培養条件は、光合成光量子束密度：100 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 、明暗：12L:12Dの条件下で、10℃、20℃及び30℃のインキュベーター内で培養した。

混合培養実験は、200mLのCT培地を入れた300mL三角フラスコをオートクレーブ滅菌したのち、*Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. がともに2単位/mL程度になるよう添加した。培養条件は、光合成光量子束密度：100 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 、明暗：12L:12Dの条件下で、20℃及び30℃のインキュベーター内で培養した。

(2) 藍藻類の計数方法ならびにジェオスミン及び2-MIBの定量方法

藍藻類数は、界線入りスライドグラスに10～100 μL の培養液を乗せ、カバーガラスをかけてプレパラートを作成し、生物顕微鏡200倍で計数した。

ジェオスミン及び2-MIBの分析は、各培養液中の濃度が1～100ng/Lになるよう希釈し、ページ・トラップ

図1 *Anabaena* sp. の増殖曲線図2 *Anabaena* sp. のジェオスミン濃度図3 *Oscillatoria* sp. の増殖曲線図4 *Oscillatoria* sp. の2-MIB濃度

GCMS 法により行った。なお、溶存態濃度については、各培養液を No. 5C フィルターで自然ろ過した後と同様に希釈して測定し、藻体内濃度は、各培養液中の測定値から溶存態の濃度を差し引いて計算した。

3. 結果

(1) *Anabaena* sp. の単藻培養結果

今回実験に用いた *Anabaena* sp. は 10°C では 2 日以降藻体が確認されず、ジェオスミン濃度も変動がなかったことから、10°C では増殖できなかつたと考えられた (図 1)。30°C では 20°C よりも早く増殖し、14 日で 3,600 単位/mL になった。一方、20°C では 30 日で 11,000 単位/mL となった。

ジェオスミン濃度も 30°C では 20°C より早く増加し、7 日で溶存態 50ng/L、藻体内 140ng/L、14 日で溶存態 770ng/L、藻体内 3,000ng/L となった (図 2)。30°C の 21 日は溶存態 50% 以上で、死滅し始めていたと考えられた。20°C は 21 日で溶存態 140ng/L、藻体内 1,200ng/L、30 日で溶存態 600ng/L、藻体内 3,900ng/L となった。

(2) *Oscillatoria* sp. の単藻培養結果

今回実験に用いた *Oscillatoria* sp. は *Anabaena* sp. 同様、10°C では増殖できなかつたと考えられた (図 3)。30°C では 20°C よりも早く増殖し、11 日で 3,800 単位/mL となった。一方、20°C では 30 日で 8,000 単位/mL となった。

2-MIB 濃度も 30°C では 20°C よりも早く増加し、7 日で溶存態 1,600ng/L、藻体内 4,300ng/L となった (図 4)。20°C では 30 日で溶存態 13,000ng/L、藻体内 23,000ng/L となり、30°C よりも高い 2-MIB 濃度となった。

単藻培養の結果、*Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. はともに 20°C よりも 30°C の方が早く増殖した。かび臭原因物質も 20°C より 30°C の方が早く増加し、日数が経つほど溶存態の割合が増える傾向にあった。

(3) *Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. の混合培養結果

混合培養の 20°C と 30°C のフラスコ各 3 本の平均値による増殖曲線を図 5 に示す。20°C では、18 日までは全

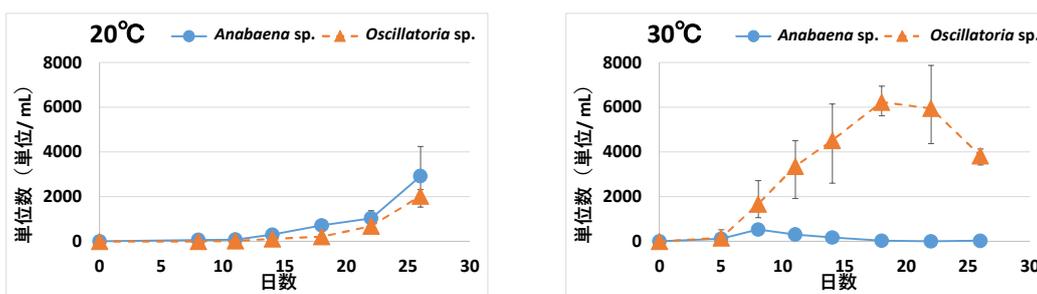


図5 混合培養時の増殖曲線(左:20°C、右:30°C) (プロットは平均値、誤差範囲は最小値及び最大値)

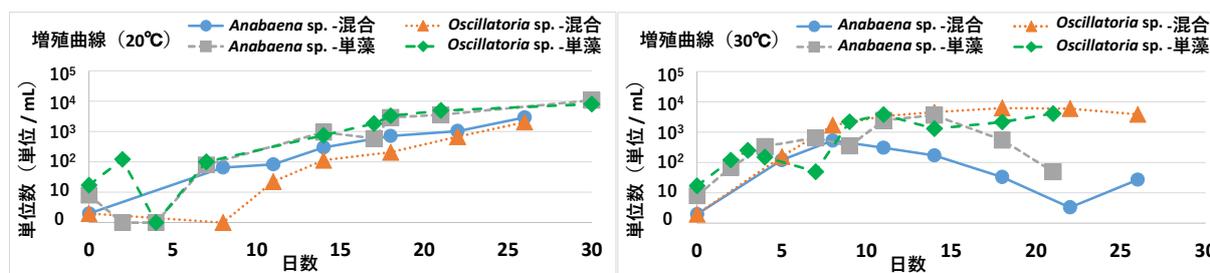


図6 *Anabaena* sp. 及び *Oscillatoria* sp. の単藻培養と混合培養の増殖曲線(左:20°C、右:30°C)

てのフラスコで *Anabaena* sp. の方が *Oscillatoria* sp. よりも単位数が多く、*Anabaena* sp. の方が多い傾向にあった。(図5左)。一方、30°Cは20°Cと異なり、全てのフラスコで5日までは *Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. はほとんど同じ単位数であったが、その後は *Oscillatoria* sp. の方が多くなった(図5右)。

4. 考察

混合培養と単藻培養の増殖曲線を図6に示す。20°Cにおける *Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. の増殖確認後の約10日間の比増殖速度は、単藻培養では0.28/日(7-18日)と0.31/日(7-18日)、混合培養では0.26/日(8-18日)と0.29/日(11-22日)であり、単藻・混合培養間で大きな差はみられなかった。単藻培養では *Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. はともに7日で増殖が確認されたが、混合培養では *Anabaena* sp. の方が早く増殖が確認された。この *Anabaena* sp. の方が早く増殖した理由は現時点で不明であり、更なる調査が必要である。

30°Cにおける *Anabaena* sp. と *Oscillatoria* sp. の増殖確認後約7日間の比増殖速度は、単藻培養では0.23/日(2-9日)と0.24/日(2-9日)、混合培養では0.16/日(5-11日)と0.51/日(5-11日)であり、単藻培養と比較して、混合培養では、*Anabaena* sp. は増殖が遅く、*Oscillatoria* sp. は増殖が早かった。混合培養において、*Anabaena* sp. は8日以降減少し、増殖できなかったことから、30°Cにおいては、*Oscillatoria* sp. は *Anabaena* sp. の増殖を抑制した可能性が示唆された。

5. まとめと今後の展望

本実験により、30°Cで *Oscillatoria* sp. が *Anabaena* sp. の増殖を抑制する可能性が示唆され、温度によって藻類間の増殖に及ぼす影響が異なる可能性が考えられた。令和3年度の高滝ダム貯水池では、*Anabaena* 属が優占した際の水温が約20°Cであり、*Oscillatoria* 属が優占した際の水温が約30°Cであった。実際の水源においても、藍藻類の優占化メカニズムにこのような藻類間の関係が関わっている可能性が考えられるため、今後も引き続き、同様の実験を行い、かび臭の予測手法や制御方法の開発に向けた調査を進めていきたい。

【参考文献】1) 国立環境研究所ホームページ : <https://mcc.nies.go.jp/medium/ja/ct.pdf>