Ⅲ　調 査 研 究

ピコプランクトン添加凝集試験の蛍光微粒子・非蛍光微粒子数による評価

水質センター

1. はじめに

ピコプランクトンは、ろ過漏洩障害の生物として知られており、これまで千葉県営水道においても浄水処理に影響を与えている。栗山浄水場においては、濃縮層で増殖したピコプランクトンが返送水とともに着水に流入したことでろ過水濁度を上昇させた[1)]。北総浄水場においては、取水場上流の手賀沼放流量増加に伴い、ろ過水濁度が上昇した事例[2)]があり、このときの手賀沼のピコプランクトンは本川の約3倍存在していた。

これらのろ過水濁度の上昇事例は原水中のピコプランクトンが一時的に増加したことが原因の1つと考えられ、その対応策検討に資する知見を得ることを目的として、ピコプランクトンを原水に添加した凝集試験を行った。また、比較対象として、ピコプランクトン未添加と、濁度標準液を添加した凝集試験も実施した。凝集試験の指標とする濁度に加え、今回はピコプランクトン測定装置による微粒子（蛍光及び非蛍光粒子）による評価も行った。

2. 方法

凝集試験のため、令和5年1月11日の柏井浄水場西側施設原水（粉末活性炭注入率10mg/L）を用い、9:50に20Lタンク2個に採水した。採水した原水を用いて、ピコプランクトンを添加した試料（以下、「ピコ添加」という。）と濁度標準液添加試料（以下、「濁度添加」という。）及びいずれも未添加の試料（以下、「未添加」という。）を用意した。ピコプランクトンは、北総浄水場においてろ過水濁度上昇が発生したときに単離したものを使用し、濁度が0.7度上昇するよう添加した。この際添加したピコプランクトン試料については、試験の際の培地の影響を避けるため、当日の試験前に培地をミリQに置換した。濁度添加試料については、濁度標準液を用い、濁度が1度上昇するよう添加した。ピコ添加、濁度添加及び未添加の凝集試験に用いた原水の微粒子数及び濁度は表1のとおり。

凝集試験にあたっては、各原水1 Lを1Lビーカーに8検体ずつ採り、pHが7.0となるよう硫酸を添加、塩素注入率1.4 mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加したのち、凝集剤であるPACを注入率20,25,30,35,40,45,50,55 mg/Lとなるよう添加した。凝集試験は、急速撹拌3分、緩速撹拌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、ポンプを用いて上清を200mL程度採取した。濁度は積分球方式で測定し、微粒子は蛍光及び非蛍光を区別し、1 mL中の0.5 µm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。

表1 各原水中の微粒子数及び濁度

		粒子数（個/mL）							濁度(度)
		0.5～0.7μm	0.7～1.0μm	1.0～1.2μm	1.2～1.5μm	1.5～2.0μm	2.0μm以上	合計	
未添加	蛍光粒子	339,800	319,300	137,700	172,400	195,700	344,500	1,509,400	12.0
	非蛍光粒子	11,000,000	6,197,300	1,425,000	1,015,000	660,600	521,200	20,819,100	
ピコ添加	蛍光粒子	1,145,300	936,800	255,500	216,400	225,700	355,000	3,134,700	12.7
	非蛍光粒子	10,643,300	5,906,600	1,340,100	955,600	608,100	487,500	19,941,200	
(未添加との差)	蛍光粒子	805,500	617,500	117,800	44,000	30,000	10,500	1,625,300	
	非蛍光粒子	-356,700	-290,700	-84,900	-59,400	-52,500	-33,700	-877,900	
濁度添加	蛍光粒子	354,500	325,200	152,900	172,000	204,500	359,600	1,568,700	13.0
	非蛍光粒子	11,623,900	6,834,300	1,799,800	1,069,200	834,100	601,800	22,763,100	
(未添加との差)	蛍光粒子	14,700	5,900	15,200	-400	8,800	15,100	59,300	
	非蛍光粒子	623,900	637,000	374,800	54,200	173,500	80,600	1,944,000	

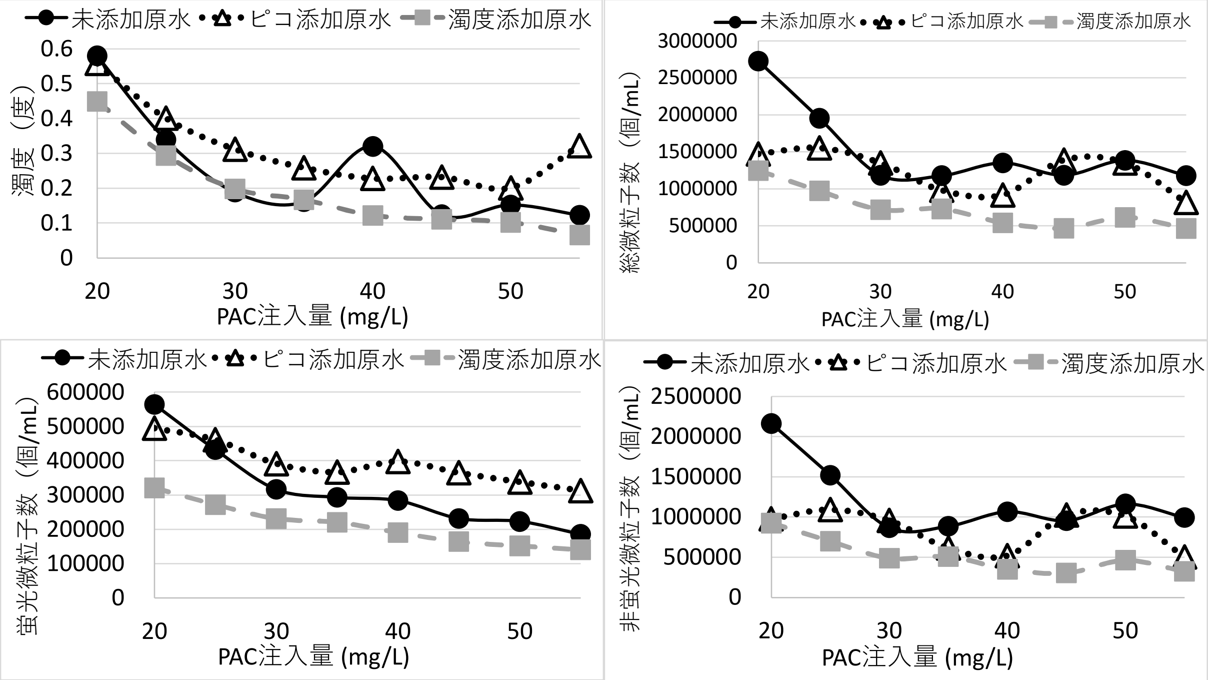


図1　凝集試験後の各試料の濁度及び残存微粒子数（総粒子、蛍光及び非蛍光粒子）

3. 結果

(1)濁度及び残存微粒子数

濁度については、各試料ともにPAC注入率が増加するほど低下する傾向にあった(図1左上)。PAC注入率20、40 mg/Lを除き、未添加と濁度添加の濁度に大きな違いはなかったが、ピコ添加は未添加や濁度添加と比べて高い傾向にあった。一方、総微粒子数は濁度添加が最も低く推移し、PAC注入率が高いほど少なくなる傾向がみられた。濁度と異なり、総微粒子数においては、ピコ添加と未添加との明確な差はみられなかった(図1右上)。

濁度に大きな差がみられなかった未添加と濁度添加を比較すると、残存総微粒子数は未添加の方が多かった。これは、濁度標準液に含まれるポリスチレン粒子が凝集補助剤のような効果を発揮し、凝集沈澱の効率が高まった可能性が考えられた。一方で、濁度で差がみられた未添加とピコ添加を比較すると、PAC注入率25、35、55 mg/Lにおいて、残存総微粒子数は未添加の方が多かったが、濁度はピコ添加の方が高かった。この原因として、微粒子の質ごとに濁度測定光の散乱が異なることが寄与している可能性も考えられるが、主要因としてはフロック形成の違いによるものと推察される。濁度は凝集試験終了後速やかに測定したが、微粒子数は希釈して測定したため、希釈操作により形成されたフロックが壊れたことに起因したものと考えられた。

残存蛍光微粒子数はいずれもPAC注入率が増加するほど減少する傾向がみられた(図1左下)。粒子数はピコ添加が最も高く推移し、未添加、濁度標準添加の順に低く推移した。一方、非蛍光微粒子数は、蛍光微粒子よりも多く残存し、濁度添加については、PAC注入率が増加するほど微粒子数が減少する傾向がみられたが、未添加とピコ添加はその傾向はみられなかった(図1右下)。未添加に対し、濁度添加の非蛍光粒子数がいずれのPAC注入率においても少なく、ポリスチレン粒子は凝集補助剤として蛍光粒子及び非蛍光粒子のいずれにおいても機能していたと考えられた。

(2)粒径区分ごとの残存した蛍光粒子数及び非蛍光粒子数

粒径別にみると、蛍光粒子は、0.7 μm以上ではPAC注入率の増加とともに残存粒子数が減少する傾

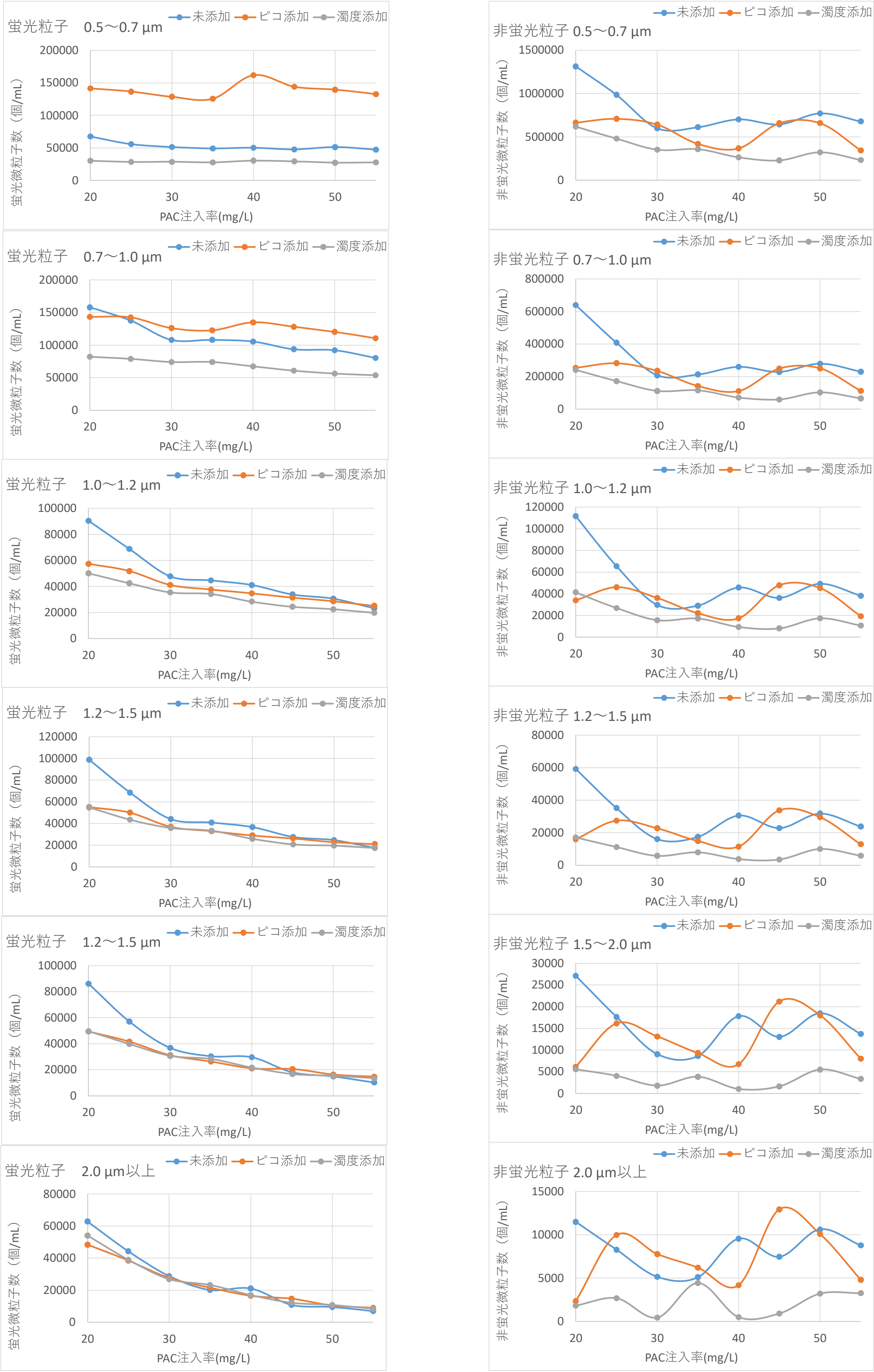


図2 各試料の粒径別残存蛍光粒子数及び非蛍光粒子数(粒径区分ごとに図示)

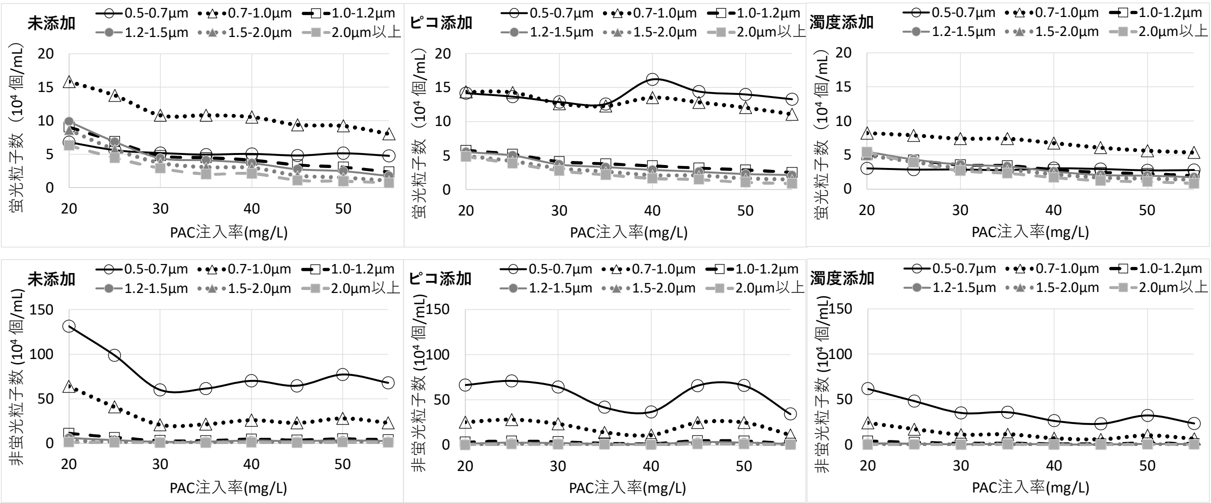


図3 各試料の粒径別残存蛍光粒子数及び非蛍光粒子数(試料ごとを図示)

向がみられたが、0.5～0.7 μmでは横ばいであった(図2左)。未添加とピコ添加を比較すると、ピコ添加は0.5～1.0 μmでの残存粒子数が多く、1.0 μm以上では明確な差はみられなかった。この差がピコ添加の濁度が高かった理由の一つと考えられた。また、未添加と濁度添加を比較すると、濁度添加は0.5～1.2 μmでの残存粒子数が少なかった。

一方で非蛍光粒子については、PAC注入率30 mg/L以上では、いずれの粒径においても残存粒子数は横ばいであった(図2右)。未添加とピコ添加の差はみられなかったが、未添加と濁度添加を比較すると、いずれの粒径区分においても濁度添加は残存粒子数が少なかった。

次に、同一試料中の残存した粒径別の蛍光微粒子数及び非蛍光微粒子数を図3に示す。非蛍光粒子では、どの試料でも粒径区分が小さいほど残存する傾向がみられた一方で、蛍光粒子では未添加と濁度添加において0.5～0.7 μmよりも0.7～1.0 μmの区分が多く残存している等、凝集沈澱後の残存粒子数は粒径だけに依存しないことがわかった。

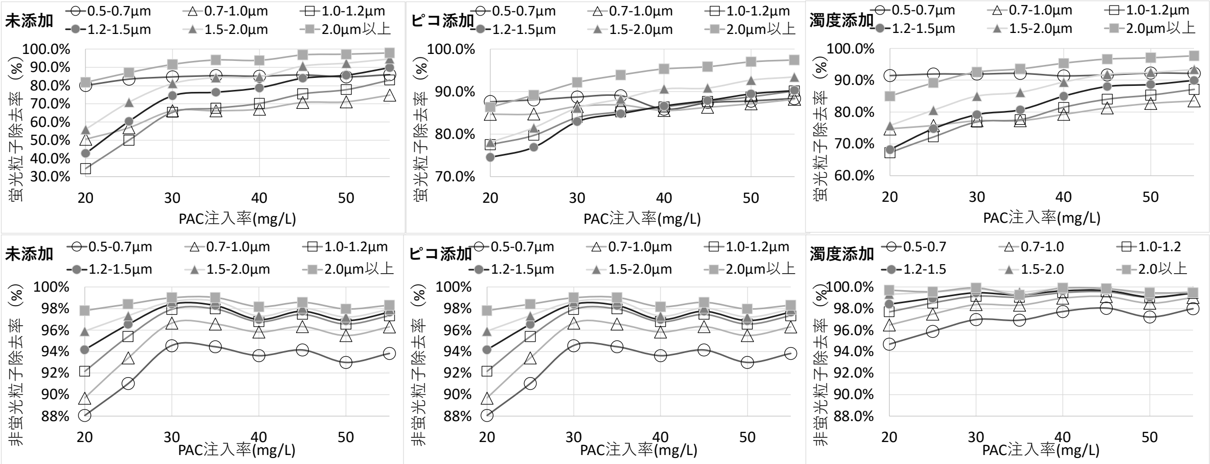


図4 各試料の粒径別蛍光粒子及び非蛍光粒子の除去率

(3)蛍光粒子及び非蛍光粒子の除去率

蛍光粒子については、全ての試料の0.5～0.7 μmの区分とピコ添加の0.7～1.0 μmの区分以外は、PAC注入率が高いほど除去率が上がる傾向がみられた(図4)。その除去率上昇の程度は粒径区分ごとに異なっており、蛍光粒子の除去率は粒径だけに依存していないことが分かった。

一方で、非蛍光粒子の除去率は、必ずしもPAC注入率が高いほど高まるということはなかった。非蛍光粒子の除去率は粒径が大きいほど高い傾向にあり、蛍光粒子と異なり、非蛍光粒子の除去には粒径が重要と考えられた。

4. 考察

(1)凝集沈澱における蛍光粒子の挙動

今回用いた原水試料は、0.5～0.7 μmと0.7～1.0 μmの蛍光粒子数は同程度であったが、未添加の結果を見ると、0.7～1.0 μmの方が凝集沈澱処理によって除去し難かった。ピコ添加の結果をみると、今回添加したピコプランクトンの影響で0.7～1.0 μmだけでなく0.5～0.7 μmの蛍光粒子も残存しやすくなった。この結果から、ピコプランクトンが一時的に増加した場合、凝集沈澱後においても、ピコプランクトンが残存しやすくなるデータが得られた。蛍光微粒子はPAC注入率が高いほど除去率が増加する傾向がみられたが、この残存しやすい小径のピコプランクトンはPAC注入率を増加させても除去率に大きな変化はみられなかった。

残存したピコプランクトンがろ過処理で除去されるためには、凝集し、フロックを形成していることが重要である。今回は微粒子測定時の希釈操作により、フロックが壊れたと考えられるので、残存ピコプランクトンのフロック形成の状況については、今後調査する必要がある。

また、蛍光粒子の除去率は微粒子数の大きさだけに依存しなかった。凝集沈澱に関わる要素として、ゼータ電位や密度が考えられるが、これらとの関係性についても今後調査する必要がある。

(2)凝集沈澱における非蛍光粒子の挙動

今回用いた原水試料は、粒径が小さいほど非蛍光粒子数が多かった。凝集沈澱後はいずれの試料においても、粒径が小さいほど多くの粒子が残存し、除去率も粒径が小さいほど低くなった。この結果から、凝集沈澱処理における非蛍光粒子の除去は、粒径によって影響を受け、粒径が小さいほど残存しやすいことがわかった。非蛍光粒子は、蛍光粒子ほどPAC注入率の増加に伴う除去率の増加効果はみられなかったが、未添加のPAC注入率20～30 mg/Lや濁度添加の0.5～1.0 μmの結果をみると、PAC注入率が高いほど除去率が高くなっている部分もあった。特に0.5～1.0 μmの非蛍光粒子数は他の区分より粒子数が多いため、PAC注入の強化は非蛍光粒子の残存粒子数減少に一定の役割があると考えられた。

5. まとめ

今回の調査結果から、ピコプランクトンが一時的に増加したときの凝集沈澱処理における対応策を検討するうえで重要と考えられることは以下の3点である。

(1)原水中のピコプランクトン数トレンドの把握

今回の調査により、ピコプランクトンが一時的に増加した場合、凝集沈澱処理後の残存ピコプランクトン数の粒径別割合が変化することがわかった。この対応策を考えるために前提となることは、原水中のピコプランクトンをモニタリングし、トレンドを把握することである。

(2)PAC注入率の強化と、その指標及びタイミングの設定

PAC注入率の強化は、蛍光粒子の除去率を向上させ、また残存非蛍光粒子の減少に一定の効果がみられた。一方で過剰なPAC注入率の強化は凝集の悪化を招くほか、薬品費の増加や汚泥脱水の悪化等のコストの増加にもつながる。そのため、PAC注入を強化させる指標の設定とタイミングを見極める必要がある。

(3)残留微粒子数を減少させる凝集補助剤となる物質の研究

今回の調査では、PAC注入率を強化しても、残存しやすい蛍光粒子があることや、非蛍光粒子の除去率向上に必ずしもつながらない結果が得られ、PAC注入率の強化だけで全ての対策ができるわけではないことがわかった。濁度添加と未添加の結果を比べると、濁度添加において、添加したポリスチレン粒子が凝集補助剤のように機能し、蛍光粒子では0.5～1.2 μmの区分で、非蛍光粒子では全ての区分で残存粒子数が少なくなった。この微粒子数の差は濁度で評価できるものではなかったが、ピコプランクトンカウンターで測定することで明らかとなった。ろ過漏出障害のリスクを減少させるためには、凝集沈でん処理において残存微粒子を少なくすることが重要であることから、それを促す凝集補助剤として機能する物質を調査することも重要と考えられた。

【参考文献】

1）関哲雄, 山崎正明, 石橋美幸, 渋谷沙也香(2010),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, pp.526-527

2）北総浄水場水質課, 北総浄水場のろ過水濁度上昇に関する調査について, 令和2年度業務報告書, pp.74-79

担当：調査課

固相抽出-GC/MS 法による農薬類分析の前処理について

水質センター

１．はじめに

当センターでは、固相抽出-GC/MS 法による農薬類の一斉分析において、ジクロロメタンを固相抽出溶媒として用いている。ジクロロメタンは農薬類の溶出に優れるが、使用者への健康影響や隣室で行う VOC 分析への影響が懸念され、使用節減が望ましい。

そこで、ジクロロメタンの代替溶媒として報告されている[1)]、ヘキサン・アセトン混合溶媒について、ジクロロメタンとの比較検討を実施した。併せて、固相カラムの検討も行ったので報告する。

２．検討方法

測定対象項目は表２に示す農薬類等 95 項目とした。固相抽出にはジーエルサイエンス製ASPE-900 を、質量分析装置として日本電子製 JMS-Q1500GC を使用し、測定条件は表１のとおりとした。抽出溶媒として、ジクロロメタン（残留農薬・PCB 試験用）又はヘキサン（特級）：アセトン（残留農薬・PCB 試験用）を 9：1 の比率で混合した溶媒（以下混合溶媒）を、固相カラムカートリッジとして Waters 製 Sep-Pak PS-2（以下 PS-2）又はジーエルサイエンス製 InertSep PLS-3（以下 PLS-3）を用いた。

表１　GC/MS 測定条件

注入口温度	200℃
注入モード	パルスドスプリットレス
注入量	3μL
カラム	DB-5MS（30m×0.25mm、0.25μm）
カラム温度	70℃（2min）－170℃（10℃/min、6min）－ 230℃（5℃/min）－290℃（10℃/min、7min）
キャリアガス	He（初期流量 1mL/min、パージ流量 50mL/min）
測定モード	SIM
インターフェース温度	260℃
イオン源温度	230℃

精製水に各物質濃度 0.1μg/L となるよう標準液を添加し、固相抽出により 1000 倍濃縮した（500mL→0.5mL）。濃縮後の各物質濃度になるよう調製した希釈標準試料の面積値を基準とし、それぞれの固相抽出条件における各項目の回収率を算出した。

３．結果

各固相抽出条件における回収率の算出結果を表２に示す。回収率 70%未満のセルを青色、130%以上のセルを赤色で塗りつぶしている。

PS-2 使用時、混合溶媒ではジクロロメタンと比べて回収率は全体的に低かったが、回収率 70%以上 130 以下の項目数としては、ジクロロメタンが 54 項目、混合溶媒が 56 項目とほとんど変わらなかった。ただし、混合溶媒では回収率 30%未満が 12 項目（ジクロロメタン３項目）と多かった。

PLS-3 使用時の回収率は、ジクロロメタンでは PS-2 よりやや高く、混合溶媒では PS-2 より低く、使用溶媒によって異なっていた。混合溶媒－PLS-3 による固相抽出は全体的に回収率が悪かった。

４．おわりに

本検討により、抽出溶媒にヘキサン：アセトン（9：1）混合溶媒を使う場合、PLS-3 より PS-2 の方が回収率が良いが、ジクロロメタンと比べて回収率は劣るとの結果が得られた。

今後は、LC-MS/MS への移行とヘリウム代替キャリアガスの検討も併行して進める。

参考文献

１）森口泰男、平林達也：ヘキサン－アセトン混合溶媒を用いた固相抽出-GC/MS 法による農薬類の一斉分析、水道協会雑誌、第 90 巻、第２号、3-12、2021

表２　各固相抽出条件における回収率

測定物質名	PS-2 ジクロロメタン	PLS-3 ジクロロメタン	PS-2 混合溶媒	PLS-3 混合溶媒	測定物質名	PS-2 ジクロロメタン	PLS-3 ジクロロメタン	PS-2 混合溶媒	PLS-3 混合溶媒
CNP-アミノ	5%	13%	0%	1%	トリフルラリン	53%	54%	45%	35%
EPN	118%	118%	97%	30%	ナプロパミド	127%	130%	129%	48%
EPNオキソン	91%	160%	123%	2%	ピペロホス	122%	125%	127%	44%
MPPオキソン	32%	56%	7%	3%	ピラクロホス（要）	195%	204%	198%	11%
MPPオキソンスルホキシド	407%	417%	15%	4%	ピラゾキシフェン	206%	223%	141%	8%
MPPオキソンスルホン	206%	239%	10%	6%	ピリダフェンチオン	139%	140%	124%	9%
MPPスルホキシド	257%	239%	103%	9%	ピリブチカルブ	45%	40%	37%	30%
MPPスルホン	142%	144%	78%	3%	ピロキロン	129%	136%	21%	30%
α-エンドスルファン	102%	97%	94%	64%	フェニトロチオン	115%	128%	87%	34%
β-エンドスルファン	104%	108%	94%	51%	フェニトロチオンオキソン	132%	140%	74%	5%
アトラジン	133%	134%	117%	35%	フェノブカルブ	125%	134%	105%	47%
アニロホス	133%	140%	136%	22%	フェンチオン	33%	46%	9%	22%
アラクロール	119%	126%	112%	68%	フェントエート	129%	133%	122%	64%
イソキサチオン	119%	133%	114%	46%	フサライド	112%	112%	92%	34%
イソキサチオンオキソン	107%	166%	164%	31%	ブタクロール	121%	121%	120%	77%
イソフェンホス	94%	98%	79%	61%	ブタミホス	114%	115%	91%	43%
イソフェンホスオキソン	143%	187%	204%	14%	ブタミホスオキソン	127%	141%	145%	15%
イソプロカルブ	120%	130%	62%	41%	ブプロフェジン	93%	99%	93%	64%
イソプロチオラン	118%	121%	114%	55%	プレチラクロール	119%	123%	122%	73%
イプロベンホス	152%	167%	148%	76%	プロシミドン	113%	118%	112%	57%
インダノファン	124%	133%	114%	36%	プロチオホス	60%	62%	59%	40%
エスプロカルブ	120%	124%	105%	83%	プロチオホスオキソン	113%	121%	113%	49%
エトフェンプロックス	39%	38%	39%	23%	プロピコナゾール	179%	181%	180%	35%
エンドスルフェート	112%	116%	88%	18%	プロピザミド	127%	129%	113%	36%
オリサストロビン	132%	137%	132%	13%	プロベナゾール	112%	122%	46%	7%
オリサストロビン５Z	138%	138%	136%	9%	ブロモブチド	124%	132%	117%	59%
カズサホス	250%	136%	114%	85%	ブロモブチドデブロモ	118%	129%	100%	66%
カフェンストロール	168%	186%	175%	7%	ペンシクロン	978%	1076%	868%	127%
キノクラミン	127%	133%	21%	1%	ペンディメタリン	98%	101%	87%	55%
キャプタン	289%	311%	290%	58%	ベンフルラリン	47%	47%	40%	32%
クロルニトロフェン（CNP）	117%	114%	89%	45%	ベンフレセート	124%	129%	118%	58%
クロルピリホス	93%	93%	81%	61%	ホサロン（要）	136%	140%	132%	26%
クロルピリホスオキソン	47%	118%	106%	8%	ホスチアゼート	109%	142%	89%	14%
クロロタロニル	152%	447%	108%	11%	マラオキソン	116%	134%	95%	17%
シアノホス	107%	129%	84%	26%	マラチオン	123%	121%	114%	60%
ジクロベニル	98%	107%	91%	59%	メタラキシル	129%	132%	118%	42%
ジクロルボス	14%	15%	5%	2%	メチダチオン	131%	139%	115%	31%
ジスルホトン	3%	1%	3%	1%	メチダチオンオキソン	196%	212%	24%	10%
ジチオピル	95%	98%	94%	65%	メトラクロール（要）	120%	126%	119%	77%
シハロホップブチル	79%	80%	88%	25%	メフェナセット	149%	158%	73%	6%
シマジン	133%	137%	62%	19%	メプロニル	145%	148%	147%	11%
ジメタメトリン	124%	134%	116%	55%	モリネート	124%	135%	111%	95%
ジメトエート	147%	160%	10%	12%	アントラセン-d10	66%	70%	53%	40%
シメトリン	113%	131%	93%	21%	9-ブロモアントラセン	71%	72%	44%	36%
ジメピペレート	123%	128%	112%	81%	Chrysene-D12	81%	80%	5%	10%
ダイアジノン	130%	132%	121%	89%					
ダイアジノンオキソン	135%	163%	141%	55%	回収率70%未満の項目数	12	10	22	84
チオベンカルブ	117%	122%	106%	76%	回収率70%～130%の項目数	54	40	56	11
テルブカルブ	119%	125%	116%	69%	回収率130%を超過した項目数	29	45	17	0
トリクロピル-2-ブトキシエチル	281%	109%	358%	69%	（要）の付いた項目は要検討農薬類				

担当：調査課

冬期に単離された藍藻類の温度別増殖特性及びかび臭原因物質産生特性

○田中　宏憲（千葉県企業局）　安河内　巧（千葉県企業局）
川田　裕紀子（千葉県企業局）　木下　英二（千葉県企業局）

1. はじめに

かび臭は水温 15℃以上で発生しやすいと言われているが [1]、千葉県企業局の水源の 1 つである印旛沼において令和 3 年 2 月 9 日に水温が 6.1℃と低かったにもかかわらず、ジェオスミンが 52 ng/L、2-MIB が 3ng/L 検出された。このかび臭の原因生物の特定のため、当日の試料水から藍藻類の単離を試みたところ、ジェオスミン産生種の *Aphanizomenon* sp.と 2-MIB 産生種の *Phormidium* sp.を単離培養することができた。本論では、これら藍藻類の水温による増殖とかび臭産生の特性を調査することを目的として、30℃、20℃、10℃と異なる温度条件による室内培養を行った。

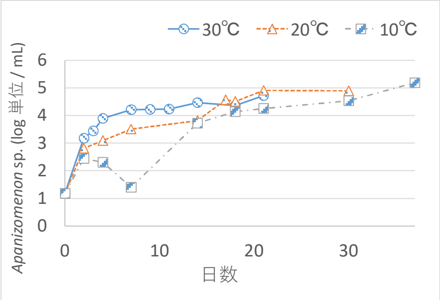
2. 方法

(1)培養方法

CT 培地 [2]を約 10 mL 入れた試験管を滅菌後、藍藻類を添加し、温度：25℃、照度：2000 lx、12L:12D の条件下で 6 日間前培養した。CT 培地を 200 mL 入れた 300 mL 三角フラスコを滅菌後、前培養した藍藻類を、約 10 単位(1 単位：100 μm)になるよう添加し、照度：5000 lx、12L:12D の条件下で、30℃、20℃、10℃に設定したインキュベーター内で単藻培養した。

(2)ジェオスミン、2-MIB 及び藍藻類の測定方法及び比増殖速度の計算方法

ジェオスミン及び 2-MIB の分析は、各培養液の濃度が 1~100 ng/L になるよう希釈しパージトラップ GCMS 法により行った。藍藻類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顕微鏡で計数し、不検出の場合は 1 単位として取り扱った。比増殖速度は片対数グラフで直線性がみられた期間を対数増殖期とし、当該期間の近似直線の傾きから 1 日あたりの速度を計算した。



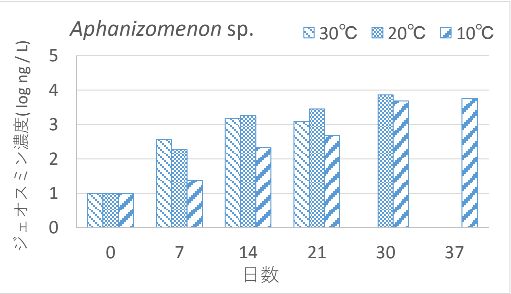
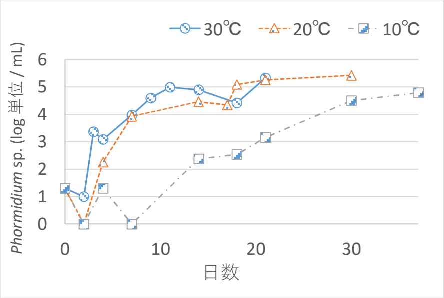


図 1 *Aphanizomenon* sp.の単位数(左)及びジェオスミン濃度(右)



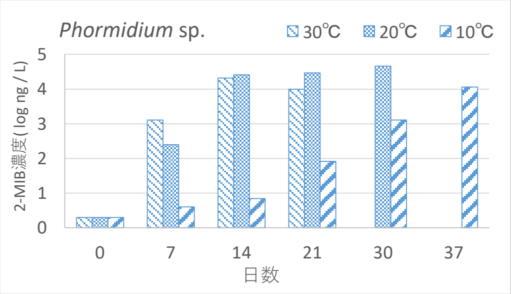


図 2 *Phormidium* sp.の単位数(左)及び 2-MIB 濃度(右)

3. 結果

(1) *Aphanizomenon* sp.

Aphanizomenon sp.の単位数とジェオスミン濃度を図 1 に示す。増殖の早さは 30℃が最も早く、7 日間で約 1100 倍増殖した。一方、20℃と 10℃は 30℃より遅かったものの、20℃は 21 日で 80,000 単位、10℃では 37 日に 150,000 単位まで増殖し、温度が低いほど単位数の最大値は多かった。

ジェオスミン濃度も 30℃が最も早く増加し、14 日で 1,500 ng/L であった。20℃では 30 日で 7,200 ng/L、10℃では 37 日で 5,700 ng/L であり、いずれもジェオスミン最大濃度は 30℃より高かった。

(2) *Phormidium* sp.

Phormidium sp.の単位数と 2-MIB 濃度を図 2 に示す。増殖の早さは 10℃よりも 30℃と 20℃の方が早く、30℃は 21 日で 210,000 単位、20℃は 30 日で 260,000 単位となった。10℃では 14 日から増殖が確認され、37 日に 61,000 単位となった。

2-MIB 濃度も 30℃と 20℃が早く増加し、7 日では 30℃の方が高かったが、14 日では 30℃で 21,000ng/L、20℃で 26,000ng/L と同程度となった。10℃は 37 日に 12,000 ng/L で 20℃の最大値(30 日：46,000 ng/L)の約 1/4 であった。

表１　対数増殖期における藍藻類の温度別比増殖速度及び等倍に要する時間

藍藻類	*Aphanizomenon* sp.			*Phormidium* sp.		
培養温度	30°C	20°C	10°C	30°C	20°C	10°C
対数増殖期(日)	2~7	2~17	7~21	2~11	2~14	2~30
対数増殖期1日あたりの比増殖速度	1.6	1.3	1.6	2.9	2.1	1.5
対数増殖期の等倍に要する時間(時間)	30	38	30	16	23	31

4. 考察

Aphanizomenon sp.、*Phormidium* sp.ともに温度が高いほど増殖が早く、かび臭原因物質濃度も高くなる傾向にあった。ともに 20℃以上が増殖に適した温度と考えられたが、10℃でも増殖可能であり、増殖に伴いかび臭原因物質濃度も上昇した。6℃の低水温時期に単離されたことから、これらは低温でも生息可能と考えられた。冬期の印旛沼ではこれまで平成 8、12、31 年に水質基準値の 10 倍である 100 ng/L 以上のかび臭原因物質が検出されているが、これらのような低温でも生息可能な藍藻類がその原因であった可能性が考えられた。

また、対数増殖期の比増殖速度を算出した結果(表 1)、温度が低いほど対数増殖期の始期が遅い傾向があり、その期間も長い傾向がみられた。対数増殖期に達すれば、10℃においても *Aphanizomenon* sp.と *Phormidium* sp.の等倍に要する時間は約 30 時間と早く、実際の水源においても、これら藍藻類が増殖する環境が整えば、高濃度のかび臭が発生する可能性があると考えられた。

本論の知見は、全国的に珍しい低水温期のかび臭発生の原因生物を調査したものであるが、捕食者となる生物がおらず、栄養塩も十分量存在する藍藻類の増殖に適した条件下で得られたものであった。したがって、水源のかび臭発生リスクを把握するためには、低水温期の水源でこれらが実際にかび臭を産生する環境条件を詳細に調査することが重要と考えられた。

5. まとめ

今回調査したかび臭産生株2種は20℃以上が増殖に適した温度と考えられたが、10℃でも増殖可能であり、それに伴いかび臭を産生することがわかった。また、これらは低水温期に検出されたことから、低温でも生息可能と考えられた。低水温期のかび臭発生リスクを把握するためには、今後更なる調査が必要と考えられた。

【参考文献】1) 日本水道協会編「生物起因の異臭味水対策の指針」(1999) p.232
2) 国立環境研究所ホームページ：https://mcc.nies.go.jp/medium/ja/ct.pdf

塩素処理による藍藻類のかび臭原因物質放出性の調査

○安河内　巧（千葉県企業局）　　田中　宏憲（千葉県企業局）
川田　裕紀子（千葉県企業局）　木下　英二（千葉県企業局）

１．はじめに

利根川を水源とする当局の浄水場は、いずれも凝集・沈澱の通常処理であり、かび臭原因物質は木下取水場で注入される粉末活性炭で処理している。しかしながら、藻体内のかび臭原因物質は粉末活性炭で除去できないため、藻体からかび臭原因物質を放出させることを目的として、取水場で粉末活性炭注入前に次亜塩素酸ナトリウムを注入する「前々塩素処理」を導入している。前々塩素処理の導入にあたり、かび臭原因物質除去性の改善効果や消毒副生成物の生成状況等について検討を実施してきたところである[1), 2)]。今回、当局の水源から単離された 4 種類のかび臭原因物質産生藍藻類を用いて、塩素処理による藻体からのかび臭原因物質放出性を明らかにすることを目的として、藻体試料への塩素添加実験を行った。

２．調査方法

調査には、当局で単離した、ジェオスミン産生 *Anabaena* sp.、ジェオスミン産生 *Aphanizomenon* sp.及び 2-MIB 産生 *Phormidium* sp.並びに国立保健医療科学院から譲り受けた 2-MIB 産生 *Oscillatoria* sp.を使用した。前培養として、CT 培地[3)]を 200mL 入れた 300mL 三角フラスコを滅菌後、各株を添加し、温度：30℃、照度：5000Lux、12L:12D の条件下で約 2 週間単藻培養を行った。250ng 程度のかび臭原因物質を含む培養液（*Anabaena* sp. 100mL、*Aphanizomenon* sp. 200mL、*Oscillatoria* sp. 50mL、*Phormidium* sp. 25mL）を孔径 0.7μm の GF フィルターで吸引ろ過（0.013MPa 以下）した。フィルター上の藻体を、孔径 0.2μm の PTFE フィルターで吸引ろ過した木下原水 250mL で懸濁した。この懸濁液を 50mL チューブ 5 本に 50mL ずつ分注し、塩素注入率が 0、0.5、1.0、1.5、2.0mg/L となるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加した。20℃の暗所にて 20 分間静置した後、残留塩素濃度を測定した。アスコルビン酸添加により残留塩素を除去した後、各試料を超純水で 100 倍希釈し、パージ・トラップ―ガスクロマトグラフ―質量分析法により、かび臭原因物質濃度を測定した。保持粒子径 1μm のろ紙による自然ろ過を行った試料のかび臭原因物質濃度を「藻体外濃度」、ろ過操作を行わない試料のかび臭原因物質濃度を「藻体内と藻体外の合計濃度」として、かび臭原因物質の藻体外割合を算出した。

なお、実験に用いた木下原水の pH は 7.5、アンモニア態窒素は 0.07mg/L であり、本実験条件におけるろ過原水自体の塩素消費量は約 1mg/L であった。

表１　藍藻種・塩素注入率ごとの残留塩素濃度及びかび臭原因物質の藻体外割合

	塩素注入率(mg/L)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Anabaena sp.	残留塩素濃度(mg/L)	0.00	0.00	0.08	0.36	0.74
	ジェオスミン藻体外割合(%)	4	36	93	88	98
Aphanizomenon sp.	残留塩素濃度(mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06
	ジェオスミン藻体外割合(%)	5	84	90	94	89
Oscillatoria sp.	残留塩素濃度(mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.12	0.42
	2-MIB藻体外割合(%)	10	103	99	94	93
Phormidium sp.	残留塩素濃度(mg/L)	0.00	0.00	0.16	0.60	1.05
	2-MIB藻体外割合(%)	14	98	100	103	103

３．調査結果

調査結果を表１に示す。

（１）　*Anabaena* sp.

ジェオスミンの藻体外割合は、塩素注入率 0.5mg/L のとき 36%、1.0-2.0mg/L のときは 90%前後であり概ね全てのジェオスミンを放出していたと考えられる。残留塩素は、塩素注入率 1.0-2.0mg/L で検出された。

（２）　*Aphanizomenon* sp.

ジェオスミンの藻体外割合は、塩素注入率 0.5mg/L のとき 84%、1.0-2.0mg/L のときは 90%前後であり概ね全てのジェオスミンを放出していたと考えられる。残留塩素は塩素注入率 2.0mg/L で検出され、塩素注入率 1.0、1.5mg/L においては、残留塩素が検出されなくてもほぼ全てのジェオスミンを放出していた。

（３）　*Oscillatoria* sp.

2-MIB の藻体外割合は、塩素注入率 0.5-2.0mg/L のとき、90%以上で推移しており概ね全ての 2-MIB を放出していたと考えられる。残留塩素は塩素注入率 1.5、2.0mg/L で検出され、塩素注入率 0.5、1.0mg/L においては、残留塩素が検出されなくてもほぼ全ての 2-MIB を放出していた。

（４）　*Phormidium* sp.

2-MIB の藻体外割合は、塩素注入率 0.5-2.0mg/L のとき、100%程度で推移しており概ね全てのジェオスミンを放出していたと考えられる。残留塩素は塩素注入率 1.0-2.0mg/L で検出され、塩素注入率 0.5mg/L においては、残留塩素が検出されなくてもほぼ全ての 2-MIB を放出していた。

４．考察

藍藻種によって残留塩素が検出され始めた塩素注入率が異なった。これは、かび臭原因物質濃度をそろえて実験したため、種によって 1 試料に含まれる藻体量に差があったことが原因の一つと考えられる。例えば、実験に用いた培養液量が最も多かった *Aphanizomenon* sp.は、塩素注入率 1.5mg/L でも残留塩素が検出されなかった。

本調査では、*Aphanizomenon* sp.、*Oscillatoria* sp.、*Phormidium* sp.は、残留塩素が検出されなくてもほぼ全てのかび臭原因物質を放出していた。一方、*Anabaena* sp.のように、残留塩素が検出されないと十分にかび臭原因物質を放出しない種もあり、塩素処理によるかび臭原因物質の放出性は種によって異なる可能性が示唆された。そのため、安全側をとれば塩素接触後の残留塩素濃度計の計器値を元に、残留塩素が僅かでも検出されるように前々塩素注入率を決めるのが合理的であると考えられる。本調査ではろ過原水を用いており、他の生物や濁質等による影響を考慮していないため、今後は原水中での塩素処理による藍藻類のかび臭原因物質放出性について調査を進め、最適な前々塩素注入率の決定方法を検討していきたい。

５．まとめ

・塩素接触時間を 20 分間とするとき、残留塩素が僅かでも検出される程度に前々塩素を添加すれば、藻体からほぼ全てのかび臭原因物質が放出されると考えられた。

・藍藻種によって、塩素処理によるかび臭原因物質の放出性が異なる可能性が示唆された。

【参考文献】

1）小川勝吉、渡部祐介、清宮佳幸、渡邉貴之：前々塩素処理による臭気物質除去性改善の検討、平成 18 年度全国会議(水道研究発表会)講演集、pp284-285(2006)

2）渡部祐介、井上孝夫、清宮佳幸、渡邉貴之、鎌形香子：前々塩素処理による臭気物質除去性改善の検討（Ⅱ）、平成 19 年度全国会議(水道研究発表会)講演集、pp242-243(2007)

3）国立環境研究所ホームページ：https://mcc.nies.go.jp/medium/ja/ct.pdf