Ⅲ　調 査 研 究

日本水道協会　令和７年度全国会議（水道研究発表会）発表論文

北総浄水場及び成田給水場配水区域における残留塩素低減化

○井上　宏隆（千葉県企業局）　関　新之介（千葉県企業局）
本田　恵理（千葉県企業局）　北村　英興（千葉県企業局）

１．はじめに

千葉県営水道では、お客様のおいしい水への要望にお応えするため、令和３年３月に策定した「安全・おいしい水プロジェクト 2021-2025」に基づき、おいしい水づくりに向けた取組を推進している。本プロジェクトでは、においを感じないおいしい水道水を目指すため、技術的な取組の一環として、残留塩素の低減化を推進している。

本稿では、令和４年度に当局の成田給水場において、次亜塩素酸ナトリウム（以下「次亜塩」）注入点を増設したことに伴い、送水元の北総浄水場と併せて、送り出しの残留塩素濃度（以下「送配水残塩」）を低減する試験を実施したので、その結果について報告する。

２．北総浄水場及び成田給水場の概要（図１）

北総浄水場は利根川を水源とする日量126,700m^3の浄水場であり、印西市及び白井市の一部に配水するとともに、当局の北船橋給水場及び成田給水場に送水を行っている。

また、成田給水場は北総浄水場から送水された水道水を成田市の一部に配水するとともに成田国際空港に送水を行っている。

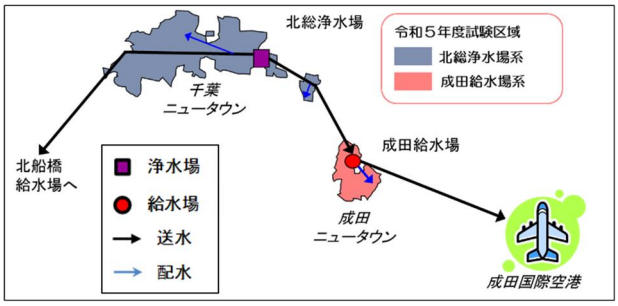


図１　北総浄水場及び成田給水場の送配水系統の概要

３．試験実施の経緯

成田給水場の次亜塩注入設備は、整備後３５年以上が経過し、設備の老朽化が進行していたことなどから、令和４年度に更新した。併せて、従来は配水池前にしかなかった塩素注入点を配水池出口にも増設したことにより、配水池で残留塩素が減少した分を補うことが可能となり、送配水残塩の管理が安定し、成田給水場へ到達する残留塩素濃度を低減することが可能となった。これにより、送水元の北総浄水場の送配水残塩についても、従来より低減できる可能性が生じたことから、北総浄水場及び成田給水場において一時的に送配水残塩を低減し、配水区域末端の残留塩素を測定し、安全性を確認する残留塩素低減化試験を実施した。

４．残留塩素低減化試験

当局では、水温に応じて、最夏期（25℃以上）、夏期（20℃以上25℃未満）、春秋期（15℃以上20℃未満）、冬期（15℃未満）の４段階で浄・給水場の送配水残塩の管理目標値を設定し、運用している。低減化試験は水温が高く送配水過程で最も残留塩素が消費される最夏期と送配水残塩の管理目標値が最も低い冬期に実施した。

北総浄水場及び成田給水場の試験では、令和５年８月及び１２月に表１のとおり各場の送配水残塩を試験的に低減し、各配水区域の末端に設置した水質自動監視装置（公園等に常設）及び事前のシミュレーションで残留塩素が低くなると予想された地点に設置した連続測定装置（試験期間中、消火栓等に設置）により末端で残留塩素が確保されているのを確認しながら、どの程度送配水残塩を低減できるか評価した。

評価基準は、装置により測定した残留塩素濃度が、水道法施行規則第17条第3号に定められた遊離残留塩素濃度0.1 mg/L 以上とした。ただし、付近に受水槽がある箇所については、既往の調査報告[1)、2)]を参考に受水槽での塩素消費を考慮して、最夏期は0.40 mg/L 以上、冬期は0.35 mg/L以上を評価基準とした。

表１　試験時の残留塩素測定地点と送配水残塩管理目標値

試験区域	水質自動監視装置設置箇所数	連続測定装置設置箇所数	最夏期		冬期	
			送配水残塩管理目標値(mg/L)		送配水残塩管理目標値(mg/L)	
			従来	試験時	従来	試験時
北総浄水場	１箇所	７箇所	0.90	0.80	0.60	0.50
成田給水場	１箇所	５箇所	0.70	0.65	0.50	－

なお、成田給水場の冬期においては、事前の調査において、現状の送配水残塩で評価基準(0.1mg/L)に近い地点があることが判明したため、低減化試験を行わず、残留塩素の確保のために必要な送配水残塩の確認を行った。

５．結果

最夏期試験の結果、北総浄水場で 0.10mg/L、成田給水場で 0.05mg/L、送配水残塩を低減可能との評価であった。一方、冬期試験の結果、北総浄水場については、送配水残塩を低減すると一部地点で評価基準を下回ったため、低減できなかった。また、成田給水場については、一部地点において、残留塩素を確保するため、0.05mg/L 上げる必要があるという評価となった。加えて、試験を行っていない夏期及び春秋期について、それぞれの最夏期及び冬期の試験結果を基にシミュレーションを行ったところ、北総浄水場で夏期に 0.10mg/L、成田給水場で夏期に 0.05mg/L、送配水残塩を低減可能との評価であった。以上の結果から令和６年度から表 2 のとおり、北総浄水場及び成田給水場の送配水残塩の管理目標値を変更した。

送配水残塩を低減した効果を検証するため、管理目標値変更前後の令和４年と令和６年の夏期・最夏期期間（７～１０月）における、各配水区域の残留塩素濃度(水質自動監視装置による測定結果)を比較した。表 3 のとおり、北総浄水場の配水区域では令和６年は令和４年より 0.06～0.10mg/L、成田給水場では 0.03～0.06mg/L 減少しており、送配水残塩を低減した効果が確認できた。

６．まとめ

成田給水場の次亜塩注入設備の更新に併せて次亜塩注入点を増設し、北総浄水場及び成田給水場の配水区域において残留塩素低減化試験を実施した結果、送配水残塩を低減することができ、さらには各配水区域の残留塩素を低減することができた。

引き続き、安全性を確認しながら、お客様が求めるにおいの感じないおいしい水道水を目指して、 残留塩素の低減化を推進していきたい。

表２　北総浄水場及び成田給水場の送配水残塩管理目標値

系統	時期	水温(℃)	送配水残塩管理目標値(mg/L)		
			従来	変更後	増減
北総浄水場	冬期	15 未満	0.60	0.60	0
	春秋期	15 以上 20 未満	0.70	0.70	0
	夏期	20 以上 25 未満	0.80	0.70	-0.10
	最夏期	25 以上	0.90	0.80	-0.10
成田給水場	冬期	15 未満	0.50	0.55	+0.05
	春秋期	15 以上 20 未満	0.60	0.60	0
	夏期	20 以上 25 未満	0.70	0.65	-0.05
	最夏期	25 以上	0.70	0.65	-0.05

表３　北総浄水場及び成田給水場の配水区域における残留塩素濃度の比較　（単位：mg/L）

系統	時期	７月	８月	９月	１０月
北総浄水場	令和６年	0.48	0.55	0.59	0.54
	令和４年	0.56	0.61	0.65	0.64
成田給水場	令和６年	0.49	0.57	0.59	0.57
	令和４年	0.55	0.60	0.64	0.61

【参考文献】

1）斎藤：簡易専用水道の適切な管理のために　遊離残留塩素減量の実態調査レポート、設備と管理、vol.26、No.5、pp.40-44、1992.5

2）松永、吉田：使用中の受水槽における塩素消費量の予測モデル、平成26年度全国会議（水道研究発表会）　講演集、pp.474-475

日本水道協会　令和７年度全国会議（水道研究発表会）発表論文

令和６年度に牛久沼で発生した 2-MIB 濃度の上昇と対応

○浅川　達志（千葉県企業局）　　望月　隆馬（千葉県企業局）
栗原　正憲（千葉県企業局）　　丸山　　洋（千葉県企業局）

１．はじめに

千葉県営水道の木下取水場は利根川の水を北総浄水場(施設能力日量 126,700m^3)及び柏井浄水場西側施設(施設能力日量 360,000m^3)へ導水する非常に重要な施設である。木下取水場の上流の湖沼ではかび臭物質である 2-メチルイソボルネオール(以下「2-MIB」)が高濃度となり、その放流により木下取水場原水の 2-MIB が上昇し、浄水処理において、粉末活性炭の大量注入や、場合によっては取水量の減量などの大きな影響を受けることがある[1)]。

令和 6 年 5 月に牛久沼から高濃度の 2-MIB を含む水の放流があり、木下取水場の原水濃度に顕著な上昇が生じた。このことについて、浄水処理による対応に加えて、関係機関の協力による牛久沼からの放流量の調整を行ったので報告する。

２．水源及び原水のかび臭物質の監視体制

図１に位置図を示す。木下取水場は利根川右岸側に位置し、約 1.5km 上流には右岸側に手賀沼の放流地点がある。また、さらに上流には左岸側に小貝川が合流しており、小貝川の上流に牛久沼がある。

水源の監視体制としては、定期調査を原則月１回行い、かび臭物質濃度の状況によっては臨時調査を実施している。牛久沼については沼出口の八間堰、利根川本川との合流地点に近い豊田堰を調査地点としている。また、木下取水場及び手賀沼放流地点にある手賀排水機場において、かび臭物質連続測定装置を設置し常時監視している。



図１　位置図

３．令和６年５月の木下取水場原水及び八間堰の 2-MIB 濃度上昇

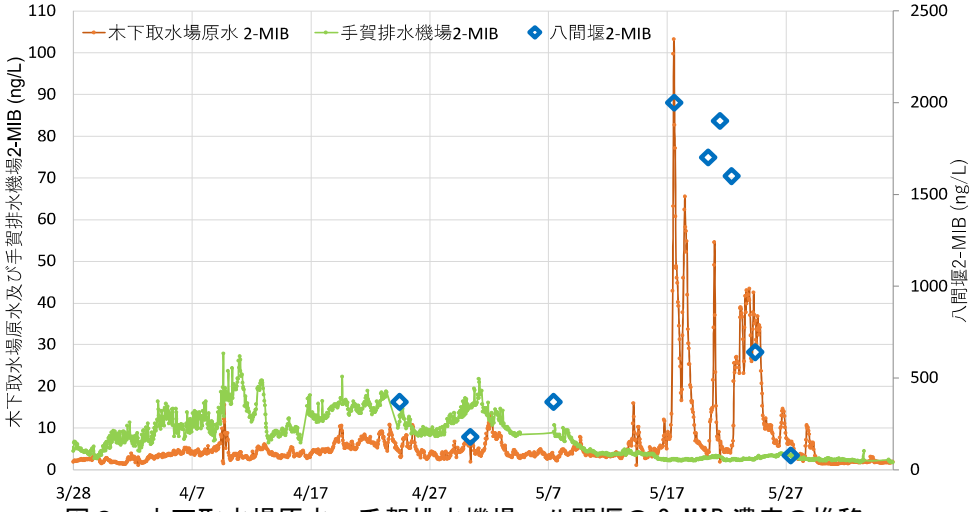


図２　木下取水場原水、手賀排水機場、八間堰の 2-MIB 濃度の推移

木下取水場原水、手賀排水機場、八間堰の2-MIB濃度推移を図２に示す。3月末頃から原水の2-MIB濃度が上昇したが、概ね例年並みの水準での推移であった。ところが、5月17日に原水の2-MIB濃度が急激に上がり始め、同日14時に最大103ng/Lまで上昇した。手賀排水機場の2-MIB濃度が低く手賀沼以外の原因が考えられたことから、牛久沼方面の臨時調査を行ったところ、5月17日の14時の時点で八間堰が2,000ng/Lと高く、豊田堰も280ng/Lと高い状況であることが確認された。また、水位調整のために5月16日15時から5月17日13時15分の間、八間堰のゲートが開かれていたことから、牛久沼からの放流の影響で木下取水場原水の2-MIB濃度が急激に上昇したものと考えられた。

４．対応について

（１）浄水処理対応

2-MIB が最も高濃度となった 5 月 17 日から 19 日の期間の原水と浄水の 2-MIB 濃度、粉末活性炭注入率及び取水量の推移を図３に示す。浄水処理対応として、原水の 2-MIB 濃度の上昇に応じて粉末活性炭の注入強化を行った。原水の 2-MIB 濃度に対応する粉末活性炭注入率は、過去の実績やテーブル実験の結果等に基づき設定し、2-MIB 濃度の上昇に追従するように注入率を制御した。原水の 2-MIB 濃度は最大で 103ng/L に達したが、取水量を減らし、粉末活性炭の注入率を上げることで対応した。その結果、浄水での 2-MIB 濃度上昇を抑えることができ、お客様からかび臭に関する苦情の発生には至らなかった。

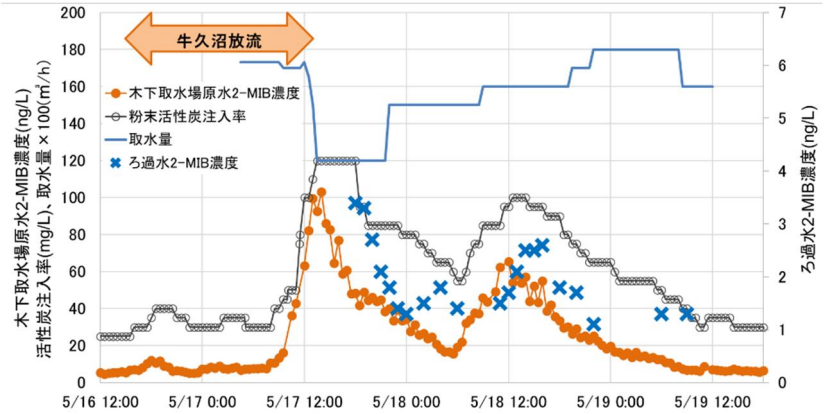


図３　2-MIB 濃度、活性炭注入率及び取水量の推移

（２）関係機関の協力による牛久沼からの放流量の調整

2-MIB 濃度が高い状態での牛久沼の放流は、浄水処理に影響を与えることがあるため、5 月 22 日に八間堰の管理部署を訪れ、ゲート操作が当局の浄水処理において、取水量の減量などの影響を及ぼす可能性があることを説明し、牛久沼等の 2-MIB 濃度の状況や堰操作の情報共有を密に行うこととした。また、牛久沼の 2-MIB 濃度が高濃度の際には、可能な限りゲート開度を抑えて放流するようお願いした。22 日以降も八間堰の 2-MIB 濃度は高かったが、放流時のゲート開度を可能な限り抑えていただいた結果、原水の 2-MIB 濃度は 40ng/L 程度までに留めることができた（図 4）。

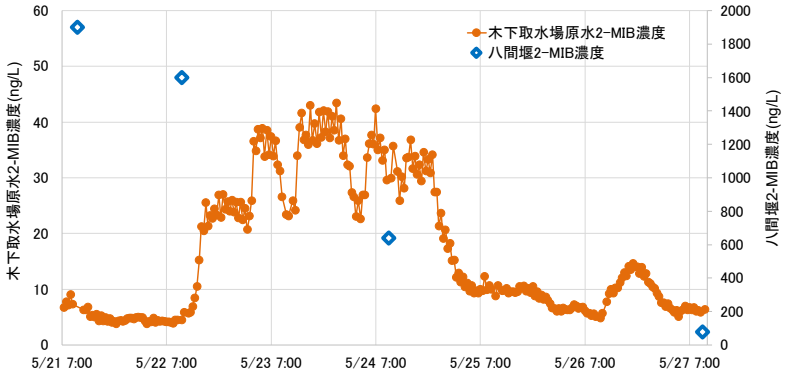


図４　原水及び八間堰の 2-MIB 濃度の推移

５．おわりに

高濃度のかび臭物質を含んだ原水に対し、取水量を下げ、粉末活性炭注入率を上げることにより、取水停止することなく処理の継続が可能であった。また、関係機関の協力により、牛久沼からの放流量を調整したことで原水の 2-MIB 濃度上昇を抑えることができた。

本件を通して、かび臭物質に対しては、定期及び臨時の水源調査、関係機関の協力が重要であることが改めて示された。また、水温が上昇する時期など、かび臭の上昇が想定される際には、あらかじめ粉末活性炭の在庫を十分に確保し、関係機関と情報共有しておくなど、日頃からかび臭物質の流下に備えることが重要である。

県営水道では、水源のかび臭物質濃度上昇時においても、お客様が水道水でかび臭を感じることが無いよう、適切な浄水処理を行うほか、必要に応じ関係機関との情報共有や要請にも引き続き取り組んでいく。

【参考文献】１）坪倉隆：利根川水系におけるかび臭物質流下時の千葉県内の影響、平成 26 年度全国会議(水道研究発表会)講演集，pp.556-557 (2014)

日本水道協会　令和７年度全国会議（水道研究発表会）発表論文

カルキ臭前駆物質である有機アミン類の分析方法の検討

○水野　俊彦（千葉県企業局）　　田中　宏憲（千葉県企業局）
清宮　佳幸（千葉県企業局）　　安田　英幸（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、アンモニアと塩素の反応により生成されるトリクロラミンが代表的なカルキ臭原因物質として知られているが、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小坂らにより報告されている[2)]。

このため、原水から浄水まで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、当局ではこれまで誘導体化-固相抽出-GC/MS 法を用いて当局各浄水場の浄水や浄水処理工程水における有機アミン類の測定を行ってきた[3)]。しかし、前処理から分析に時間がかかることや、一部アミン類の区別がつけられないなど課題があったため、本報告では新たに誘導体化 LC/MS/MS 法を用いた有機アミン類の分析方法の検討を実施したのでその結果を報告する。

２．分析方法の検討

これまでの調査では、誘導体化-固相抽出-GC/MS 法によって有機アミン類の分析を行っていたが、エチルアミン（１級アミン）とジメチルアミン（２級アミン）は保持時間、定量イオン(m/z)が重複し分別定量できないという課題があった。二つのうちエチルアミンについては、小坂らの報告により塩素処理後の臭気強度がアンモニアより高いことが知られており[2)]、よりカルキ臭への影響があるエチルアミン単体の濃度を測定する必要があると考えた。

そこで、水道用資機材のアミン類分析法（JWWA Z 110）[4)]を参考に、試料水中に含まれる有機アミン類を１級アミンのみ誘導体化する 2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下「TNBS」）により誘導体化し、LC/MS/MS で分析する方法を検討した。標準試料及び検水 5mL に 5mg/L メチルアミン-d3 を 100μL、ホウ酸ナトリウム緩衝液（四ホウ酸ナトリウム十水和物 2.5g を精製水で 100mL に定容したもの）を 250μL、TNBS 溶液（TNBS 二水和物 0.1g を精製水で 10mL に定容したもの）を 150μL 添加し混和した。室温で 20 分静置した後、バイアルに分取し LC/MS/MS で測定を行った。分析のフロー及び LC/MS/MS の分析条件を以下の図１及び表１に示す。本分析法の対象物質は、低炭素数の１級アミン４種（メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン）とした。

なお、メチルアミン-d3 はメチルアミンの保持時間が検水ごとにずれる場合があるので、保持時間及び誘導体化の確認に使用した。また、試料に残留塩素がある場合はこれらの有機アミン類は有機クロラミンとして存在していると考えられるため、有機アミン類の形に戻すためアスコルビン酸を添加した。

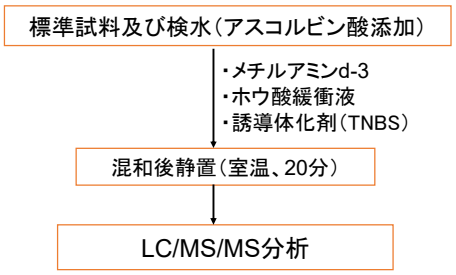


図１　分析フロー図

表１　LC/MS/MS 分析条件

装置	Orbitrap Exploris 120 (Thermo Fisher Scientific)
カラム	Acquity UPLC HSS C18 2.1mm×100mm 1.8um (Waters)
試料注入量	30μL
移動相流量	A:0.1%ギ酸水溶液、B:メタノール
グラジェント	B 0%(0-1min) - 95%(8-12min) - 0%(12.5-15min)
	移動相流量：0.3mL/min
MS条件	イオン化法：H-ESI　　Spray Voltage：Static
	Negative Ion：1000 V　　Vaporizer Temp：450 ℃
	Ion transfer tube temp：220 ℃
	Sheath gas：35 Arb　　Aux gas：5 Arb　　Sweep gas：1 Arb
モニターイオン	メチルアミン：241.0215>241.0215　コリジョン電圧10%
	エチルアミン：255.0371>220.0238　コリジョン電圧20%
	n-プロピルアミン：269.0528>233.0317　コリジョン電圧30%
	n-ブチルアミン：283.0684>233.0317　コリジョン電圧30%
	メチルアミン-d3：244.0403>244.0403　コリジョン電圧10%※

※メチルアミン-d3は誘導体化・保持時間の確認に使用

この方法を用いて、メチルアミン、エチルアミンについて妥当性評価を実施した。また、ジメチルアミンを同様に誘導体化した後測定し、エチルアミンの定量に影響を与えないか確認を行った。さらに、n-プロピルアミン、n-ブチルアミンについても分析可能か検討した。

３．結果及び考察

（１）妥当性評価結果

メチルアミン及びエチルアミンの妥当性評価結果を表２に示す。メチルアミン及びエチルアミン両物質とも妥当

表２　妥当性評価結果

項　目	検量線			水道水添加試料		
	検量線範囲（μg/L）	真度(%)	併行精度(%)	添加濃度（μg/L）	真度(%)	併行精度(%)
メチルアミン	0.4～4	94.0～116.6	0.4～9	0.4	74.5	2.1
エチルアミン	0.4～4	88.2～100.9	4.1～18.6	0.4	121.9	4.5

性評価ガイドラインの目標を満たしており良好な結果となった。

なお、メチルアミンはコンタミネーションしやすく、分析に使用する試験管などのガラス器具を使用前に洗剤で十分に洗浄することが重要であった。

（２）エチルアミンの定量へのジメチルアミンの影響

エチルアミン 0.4μg/L のクロマトグラムとジメチルアミン 100μg/L のクロマトグラムを図２に示す。ジメチルアミンを誘導体化したサンプルの面積値はエチルアミンの定量下限値である 0.4μg/L の面積値を下回り、精製水を誘導体化したブランク試料とほぼ同程度であることからジメチルアミンはエチルアミンの定量に影響を与えないことが確認できた。

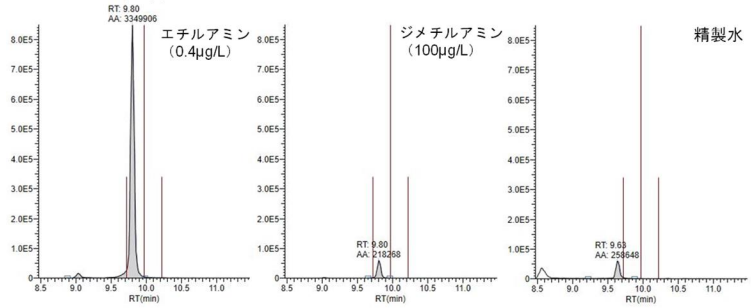


図２　クロマトグラムの比較

（３）その他の１級アミンの検討結果

n-プロピルアミン及び n-ブチルアミンについては、単体の標準液を用いて 0.4～4μg/L の範囲で検量線を作成したところ良好な直線性が得られたが、各々の異性体である i-プロピルアミン及び sec-ブチルアミンを表１の条件で分析したところ、それぞれ n-プロピルアミン、n-ブチルアミンと同じ保持時間、定量イオン(m/z)にピークが出現した。

そのため、今回の条件では n-プロピルアミン及び n-ブチルアミンだけを分析することはできなかった。

（４）給水場及び給水栓での検出状況

今回の分析条件を用いて、残留塩素濃度の変化が有機アミン類の濃度に影響するか確認するため、給水場及び給水栓での有機アミン類の検出状況を確認した。採水は、栗山給水場浄水、栗山給水場系給水栓、船橋給水場浄水、船橋給水場系給水栓の４地点で、残留塩素管理目標値の異なるタイミングで夏期２回、冬期２回の計４回実施し、有機アミン類を分析した。

表３　給水栓での検出状況（夏期調査）

採水地点		栗山給水場		栗山系給水栓		船橋給水場		船橋系給水栓	
残留塩素(実測)	mg/L	0.72	0.9	0.62	0.8	0.70	0.88	0.56	0.8
メチルアミン	μg/L	<0.4	<0.4	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5
エチルアミン	μg/L	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
n-プロピルアミン※	μg/L	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
n-ブチルアミン※	μg/L	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4

※n-プロピルアミン及びn-ブチルアミンは参考値

なお、n-プロピルアミン及び n-ブチルアミンについては、異性体を分別定量できていないので参考値とした。

夏期に実施した結果を表３に示す。メチルアミンのみ栗山系給水栓、船橋給水場及び船橋系給水栓の３地点で検出され、最大 0.5μg/L であった。今回の調査では残留塩素濃度は 0.2mg/L 程度変化しているが、それによって有機アミン類濃度が大きく変化することはなかった。また、栗山給水場では定量下限未満であったものの、給水栓や栗山給水場から送水を行っている船橋給水場で検出されたことから、送配水過程においてメチルアミンが生成された可能性が考えられた。

その他エチルアミン、n-プロピルアミン及び n-ブチルアミンについては、全地点で定量下限値未満であった。また、冬期の調査では、全地点・全項目で 0.4μg/L 未満であった。

４．まとめ

- 誘導体化 LC/MS/MS 法により、メチルアミン及びエチルアミンを測定できた。また、エチルアミンについては、ジメチルアミンと分けて定量することができた。なお、プロピルアミンやブチルアミンについては、異性体との分別等個別に分析するには引き続き条件の検討が必要となる。
- 給水栓等の実測を行った結果メチルアミンが最大で 0.5μg/L 検出された。また、残留塩素濃度の変化による有機アミン類濃度への影響については確認できなかった。
- 今後は、本分析方法を用いて浄水などのモニタリングを行うほか、高分解能 LC/MS を用いたノンターゲット分析を活用し、有機アミン類も含めた原水や浄水処理工程中の含窒素化合物を測定する等、カルキ臭の原因物質となり得そうな物質の探索や知見を収集する。

【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) 安河内巧、田中宏憲、清宮佳幸、石井栄勇、金敷毅：カルキ臭前駆物質である有機アミン類の実態調査、令和５年度全国会議（水道研究発表会）講演集、pp.718-719（2023）
4) 日本水道協会規格 JWWA Z 108,109,110:2016、日本水道協会、pp.122-123（2017）

日本水道協会　令和７年度全国会議（水道研究発表会）発表論文

塩析を行わずに藻体内外のかび臭物質を分析する方法の検討

○山田　義隆（千葉県企業局）　　水野　俊彦（千葉県企業局）
田中　宏憲（千葉県企業局）

１．はじめに

千葉県営水道（以下「当局」）の水源では、特に湖沼系においてかび臭物質を産生する藍藻類が増殖し、粉末活性炭注入強化等の浄水処理対応を要することがある。そのため、藻体内外のかび臭物質について把握し、浄水処理における粉末活性炭の注入量を決定する必要がある。当局では、かび臭物質をパージ・トラップ―ガスクロマトグラフ―質量分析法（以下「PT-GC-MS 法」）で測定しており、水源や浄水場原水の分析の際に、藻体内のかび臭物質を藻体外に放出させる目的で塩析を行っている。

塩析を行うことで、藻体内のかび臭物質が藻体外に放出され、感度が上昇するなどのメリットがあるが、分析機器のラインに塩が頻繁に詰まるなどの問題があり、分析が途中で停止するなど不具合の原因となっている。

そこで、それらの不具合を減らすために塩析を行わず、藻体内のかび臭物質も定量可能とする前処理方法について検討したので報告する。

２．分析条件

前処理方法として、現在行っている塩析と、藻体内のかび臭物質を放出させる方法として報告のある[1),2)]次亜塩素酸ナトリウム（以下「次亜」）の添加及び湯煎の２通りについて、比較を行った。いずれも検水には当局の水源である印旛沼の原水（地点 A～G）を使用した。バイアルは 40mL のものを用い、塩析は塩化ナトリウムを 8g 添加した。次亜を添加する方法は検水に次亜を 10mg/L になるようにバイアルに 25μL 程度添加し、そのまま水封した。湯煎する方法はサンプルをバイアルに詰めてウォーターバスで 40℃、60℃または 80℃で、20 分湯煎し自然に放冷した。前処理実施後は PT-GC-MS 法にて分析を実施した。PT-GC-MS 法の分析条件は表１、表２のとおり。

表１　PT　分析条件

使用機器	AQUAPT　7000（ジーエルサイエンス）		
試料量	20mL	バルブオーブン温度	150℃
トランスファー温度	150℃	デソーブ時間	3min
マウント温度	60℃	デソーブ温度	220℃
プレパージ	0min	デソーブ流量	100mL/min
サンプル温度	60℃	ベイク時間	5min
サンプルプレヒート時間	0.01min	ベイク流量	230℃
パージ時間	12min	ドライパージ時間	1min
パージ温度	40℃	ドライパージ温度	40℃
パージ流量	60mL/min	ドライパージ流量	60mL/min

表２　GC-MS　分析条件

GC部	島津製作所GC-2030
カラム	DB-5MS
昇温条件	60℃(1min)→4℃/min→120℃(0min)→10℃/min
	→170℃(0min)→20℃/min→220℃(5min)
キャリアガス	ヘリウム
MS部	島津製作所QP2020NX
インターフェイス温度	250℃
イオン源温度	200℃
モニターイオン	2-MIB：95,107,108　ジェオスミン：112,111,125
内部標準物質	2,4,6-TCA-d3：213,215

３．次亜塩素酸ナトリウム添加の結果

結果を図１、図２に示す。塩析と次亜添加では、同様の値を示した地点もあるが、一部地点では塩析の方が高い値を示す地点がみられた。次亜を添加する方法では、添加量が少ないと、藻体内のかび臭物質が全て藻体外に放出されないことも確認されており[1)]、今回は添加量が十分でなかったことが考えられる。改善を図る方法としては、適切な量の次亜を添加するか、次亜を過剰添加して藻体内のかび臭物質を全て放出させた上で、アスコルビン酸添加等により、GC-MS 分析に影響のある残留塩素を消す方法が考えられる。

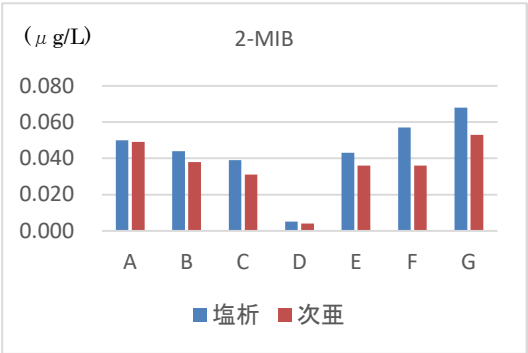


図１　塩析と次亜の比較(2-MIB)

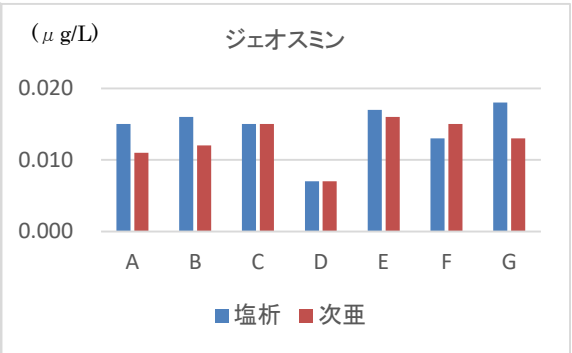


図２　塩析と次亜の比較(ジェオスミン)

４．湯煎の結果

図３、図４へ示すとおり、塩析を行ったサンプルと６０℃で２０分湯煎したものでは、各地点ほぼ同じ結果となった。また、藻体内にかび臭物質が存在するか確認するため、藍藻類をろ紙で除去後、測定を行ったところ、ろ過したサンプルはろ過をしなかったサンプルの半分程度の測定値となった。そのため、おおむね半分程度が藻体内に残っており、それがろ過することで減少したと考えられる（図５）。

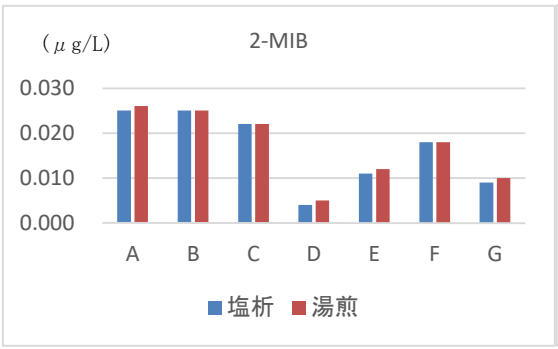


図３　塩析と６０℃湯煎の比較（2-MIB）

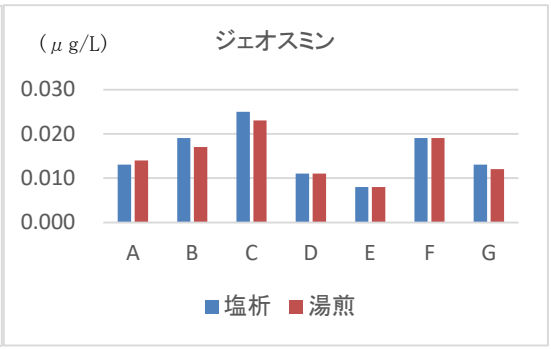


図４　塩析と６０℃湯煎の比較（ジェオスミン）

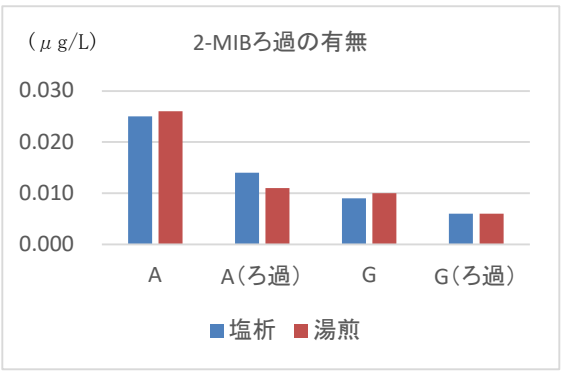


図５　ろ過の有無による比較（2-MIB）

さらに適切な湯煎温度の確認のため４０℃、６０℃、８０℃の３種類と塩析の比較を行った（図６、７）。

４０℃では 2-MIB、ジェオスミン共に塩析の値と比べ低い値となったが、６０℃以上では概ね同等の値となり、６０℃以上で湯煎することで塩析と同等の結果が得られることが確認できた。

なお、神門ら[2)]がジェオスミンについて、HS 法を用いて２０℃、４０℃、６０℃、８０℃で温度変化を確認したところ、２０℃、４０℃では藻体内のジェオスミンが検出できず、６０℃と８０℃では同じ値となったとの報告があるが、今回の実験によって 2-MIB においても同様の傾向がみられることが明らかとなった。

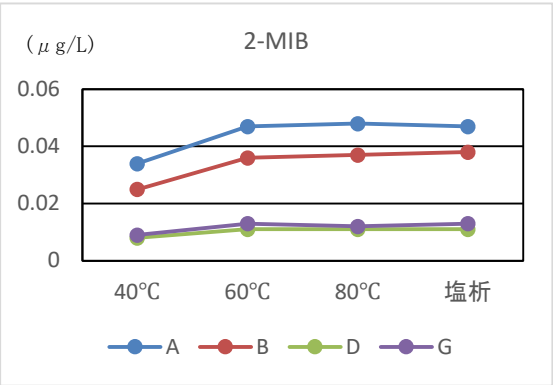


図６　２－ＭＩＢの湯煎温度による比較

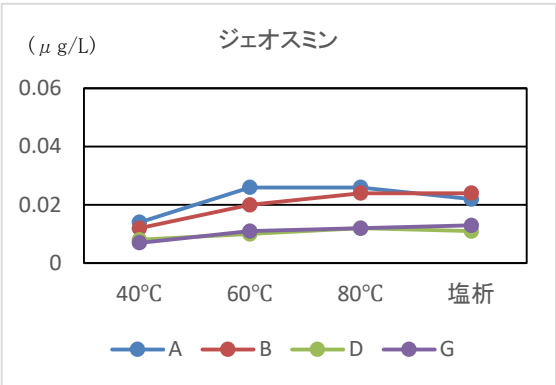


図７　ジェオスミンの湯煎温度による比較

５．まとめ

・湯煎をすることでジェオスミンだけでなく 2-MIB でも塩析を行わずに藻体内外のかび臭物質を定量可能であることが解った。条件は温度６０℃以上で２０分以上あれば十分と思われる。

・次亜の添加については、すでに行っている事業体もあり、条件を検討すれば問題ないと思われるが、塩素添加量について更なる検討が必要と考えられた。

・今後は、次亜添加より簡易である湯煎を採用し、水源におけるかび臭物質の監視に活用していく。

【参考文献】

1)　安河内、田中、川田、木下：塩素処理による藍藻類のかび臭原因物質放出性の調査、令和４年度全国会議（水道研究発表会）講演集：pp. 620-621

2)　神門、大城、野尻、管原、神谷、清家：環境水中ジェオスミンの３つの定量法による測定値の差の要因、分析化学：Vol. 64, No. 10, pp. 769-773 (2015)

ちば野菊の里浄水場における
生物活性炭付着微生物の 16S rRNA 遺伝子解析

○田中　宏憲（千葉県企業局）　関　哲雄（元千葉県企業局）　関　桂子（千葉県企業局）
篠原　成子（千葉県企業局）　鴇田　美香（千葉県企業局）　矢吹　紘子（千葉県企業局）
清宮　佳幸（千葉県企業局）　佐藤　由也（産業技術総合研究所）

１．はじめに

千葉県営水道のちば野菊の里浄水場（以下「野菊」）は、平成 19 年に第 1 期施設（施設能力 60,000 ㎥/日）、令和 6 年 3 月に第 2 期施設（施設能力 186,000 ㎥/日））が通水し、現在、施設能力 246,000 ㎥/日の浄水場として稼働している。

野菊は江戸川から取水しており、処理フローとして、凝集沈澱、ろ過の通常処理に加えて、オゾンと生物活性炭(以下「BAC」)の高度浄水処理を有している(図 1)。なお、通年原水に含まれているアンモニアは、通常 BAC で処理するため、着水井で前塩素を注入していないが、低水温期の BAC のアンモニア処理能力が低下する場合に、前塩素を注入することがある。また、BAC 処理に用いる粒状活性炭については、石炭を原料としており、池によっては製造業者に違いがあるものの、有効径等の寸法やフェノール価等の物性の品質規格は共通している。

これまで、BAC に付着している微生物については、アンモニア処理に関する微生物調査[1]等はされてきたが、付着している微生物を網羅的に解析した事例は少ない。今回、BAC に関する基礎的な知見を得ることを目的として、野菊の BAC に付着している微生物の 16S rRNA 遺伝子解析を行ったのでその結果について報告する。

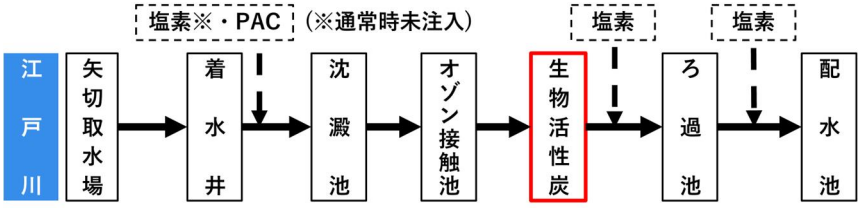


図１　野菊の浄水処理フロー（第 1 期施設と第 2 期施設では各処理に要する時間が異なるが、フローは共通。）

２．試料採取及び遺伝子解析方法

（１）BAC の採取

野菊の浄水処理系統は全部で 4 系統あり(第 1 期施設が 1 系及び 2 系、第 2 期施設が 3 系及び 4 系)、BAC 池は、第 1 期施設では各系統 3 池ずつ、第 2 期施設では 6 池ずつの、合計 18 池設置されている。

BAC の試料採取は池ごとに行い、採取前に逆洗浄を行った。逆洗浄後、通水前の池の上部から、採泥器を用いて BAC 層の表層を採取し、滅菌済み容器に詰め、速やかに 4℃で冷蔵保存した。なお、採取時に降雨はなく、雨水の影響はなかった。冷蔵保存後、30 時間以内に -80℃の冷凍庫に移し、保存した。各池の採取日、使用開始日、使用日数は表 1 のとおり。

表１　各 BAC 池の採取日、使用開始日及び使用日数

BAC池	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
採取日	R6.12.25	R7.1.6	R6.12.24	R7.1.15	R7.1.7	R6.12.20	R6.12.20	R7.1.20	R7.1.15	R7.1.27	R7.1.23	R6.12.25	R7.1.7	R7.1.20	R7.1.27	R7.1.31	R7.1.23	R7.1.6
使用開始日	R2.9.18	R1.9.6	R5.9.1	R6.8.26	R4.9.9	R3.10.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1	R6.3.1
使用日数(日)	1560	1950	481	143	852	1177	295	326	321	333	329	300	313	326	333	337	329	312

（２）遺伝子抽出及び 16S rRNA 遺伝子解析

約 0.2g の BAC 試料から微生物 DNA を抽出してライブラリー調製し[2]、次世代シークエンサー解析に供し、系統解析プログラム QIIME2 を用いて[3]、16S rRNA 遺伝子シークエンスに基づく微生物群集構造解析を行った。解析結果は、いずれかの BAC 池で存在比率が 3%以上検出された微生物について示し、それ以外は「others」として整理した。また、本解析では微生物の属レベルで系統分類を行ったが、属レベルでの同定ができなかったものについては、より上位の分類(門、綱、目、科)で示した。

なお、1-1 の BAC 池については、他の試料と同様の試験操作を行ったものの、結果が得られなかったため、本報告では、1-1 を除いた BAC 池の結果について報告する。

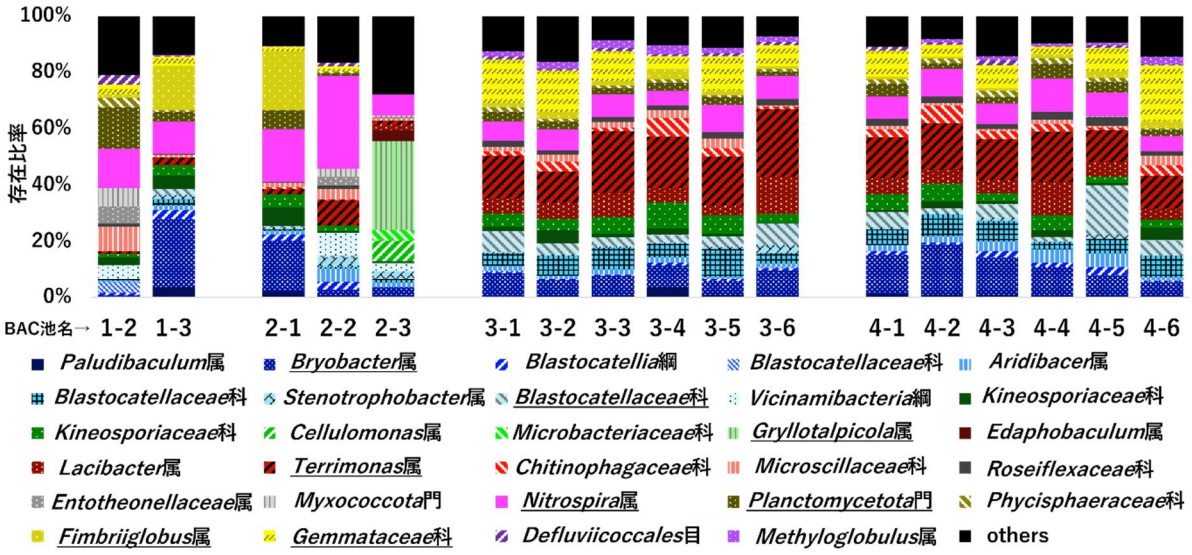


図 2　池ごとの BAC 付着微生物解析結果（いずれかの池で存在比率が最大だった微生物はアンダーライン）

3．　結果と考察

各 BAC 池で最も存在比率の高かった微生物は、*Planctomycetota* 門（1-2：15%）、*Bryobacter* 属（1-3：24%、4-2：18%）、*Fimbriiglobus* 属（2-1：21%）、*Nitrospira* 属（2-2：33%）、*Gryllotalpicola* 属（2-3：31%）、*Gemmataceae* 科（3-1：15%、3-2：15%、4-6：19%）、*Terrimonas* 属（3-3：22%、3-4：18%、3-5：17%、3-6：24%、4-1：15%、4-3：14%、4-4：18%）、*Blastocatellaceae* 科（4-5：17%）であった（図 2）。また、*Nitrospira* 属のみ、全ての BAC 池で 5%以上検出された。

浄水場での窒素除去に重要なアンモニアから硝酸への変換反応は、従来、アンモニア酸化細菌（アンモニア→亜硝酸を分担）と亜硝酸酸化細菌（亜硝酸→硝酸を分担）の協業によってのみ進行するとされてきた。しかし近年、亜硝酸酸化細菌 *Nitrospira* 属の一部が、単独でアンモニアを硝酸に酸化できる完全アンモニア酸化細菌（以下「comammox」）であることが報告[4]されている。本解析でも、この前半の反応を担うアンモニア酸化細菌が検出されておらず、加えて検出された *Nitrospira* 属の 16S rRNA 遺伝子の配列が comammox と類似していたことから、野菊の BAC に付着する *Nitrospira* 属は comammox であると推測された。この *Nitrospira* 属は存在比率も平均 11%（5～33%）と比較的高かったことから、アンモニアが存在する水を BAC 処理することが *Nitrospira* 属の維持に効果的である可能性が考えられた。

系統ごとに比較すると、同時期に使用開始した第 2 期施設の 3、4 系の微生物はいずれも似たような組成であった。一方で、第 1 期施設の 1、2 系の微生物は、BAC 池ごとに異なる組成であったことから、微生物の組成は、使用開始した時期の影響を受ける可能性が考えられた。

なお、BAC 池の使用日数と微生物の存在比率の相関係数を計算したところ、0.7 を超える微生物が 5 種類存在した（表 2）。存在比率 3%未満の微生物の集合体である others にも正の相関関係がみられたことから、使用日数が長いほど、より多様な組成になることが示唆された。

表 2　BAC 池の使用日数と存在比率の相関係数が 0.7 を超えた微生物

微生物名	*Microscillaceae* 科	*Vicinamibacteria* 綱	others	*Blastocatellaceae* 科	*Entotheonellaceae* 属	*Myxococcota* 門
相関係数	0.73	0.74	0.75	0.80	0.86	0.91

4．　おわりに

本解析により、BAC 付着微生物の知見を得ることができた。これらがどのように協調して浄水処理に寄与しているかは今後の調査課題であるが、更なる調査により BAC の機能解明を進め、BAC の効率的な運用や安定的な浄水処理を行うための一助としていきたい。

【参考文献】

1) Ikuro Kasuga *et al.*, Water Research 44 (17), 2010, pp.5039-5049
2) Yuya Sato *et al.*, Communications Biology 2(179), 2019, pp.1-8
3) Evan Bolyen *et al.*, Nature Biotechnology 37(1091), 2019, pp.852-857
4) Holger Daims *et al.*, Nature 528(7583), 2015, pp.504-509

令和７年度日本水道協会関東地方支部水質研究発表会　発表論文

水質自動監視装置における残留塩素濃度の周期的変化の解析

千葉県企業局
清宮佳幸

分類項目：　水質管理一般（120101）、配水系の水質管理（070503）

キーワード：　残留塩素、水質管理、水質計器

１　はじめに

水道水中の残留塩素は水道法に基づき給水栓末端において遊離残留塩素で 0.1mg/L 以上確保することが義務づけられている。残留塩素が存在していることは水系感染症の予防に効果的である一方、残留塩素が高濃度になると塩素臭の発生やトリハロメタンなど消毒副生成物の増加につながるため、多くの水道事業体で残留塩素濃度の低減化に取り組んできた。千葉県企業局でも平成 18 年度から「おいしい水づくり計画」を定めて残留塩素濃度の低減化を進めてきた。

水道水中の残留塩素濃度は時間経過と共に減少していくため、浄・給水場では給水区域末端で必要な残留塩素を確保できるように残留塩素濃度を管理する必要がある。千葉県企業局の場合、以前は給水区域末端で十分な残留塩素濃度を確保するため現在よりも高い残留塩素濃度で送・配水していたが、低減化の取組みの一つとして、給水区域の末端に近い場所 62 ヶ所に設置されている水質自動監視装置（以下「監視装置」とする）により、給水区域の残留塩素濃度の連続監視を行っている。これまでの監視装置の残留塩素のデータから、多くの地点において残留塩素濃度が周期的に変化することが確認できたため、周期を解析して変動が起こる要因を考察した。

２　監視装置の概要

図１は千葉県企業局で設置している監視装置の写真で、残留塩素濃度、濁度、色度、pH、電気伝導度、水温、水圧の７項目を１分おきに測定している。測定したデータはサーバに収集して局内の情報システムで監視できるようになっている。図２は千葉県企業局の給水区域の概要で、各ブロックの末端に近い 62 ヶ所に監視装置を設置している。残留塩素はポーラログラフ法により測定しており、測定精度は±0.05mg/L である。

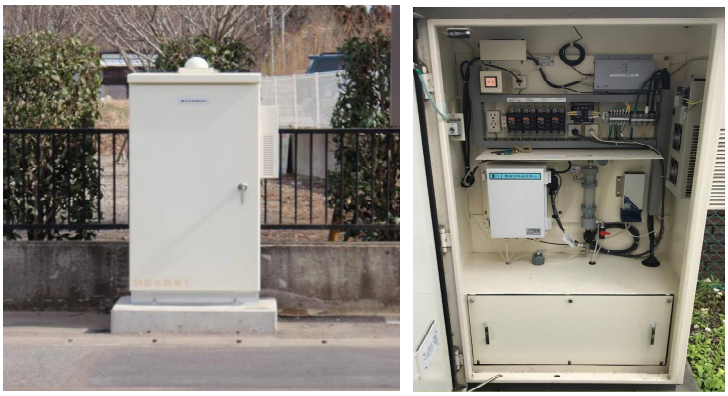


図１　監視装置の概略（外観と内部）



図２　給水区域の概要
（水質管理上、浄水場・給水場ごとに 20 系統に色分けし、さらに細かく 62 ブロックに分割している）

3　残留塩素の挙動

監視装置の残留塩素のデータは図３に示すように、監視装置の設置場所によって周期的な変化をはっきりと示すところと、あまり見られないところがあった。浄・給水場からの送水残塩はほぼ一定になるように制御されていることから、この周期的な変化は送・配水過程での残留塩素消費が周期的に変動していることが原因と考えられる。残留塩素消費の周期的な変動の要因としては、浄・給水場から給水栓末端までにかかる時間が変化していることが想定される。浄・給水場からの配水量は常に一定ではなく、朝から夕方に多く夜間は減少することから、流達時間は配水量に合わせて変化しているとすれば、残留塩素が周期的に変動しその周期は１日になると考えられる。また、給水区域のブロックの多くは図２に示すようにブロックが隣接しておりブロックの境界で一部送水管がつながっているところがあるほか、一部の給水場では夜間の使用量が少ない時間帯に運転を止めるところがあり、水道水の流れが時間により変わる場所も多い。

図３のうち青で示した残留塩素データは、一つの浄水場から浄水が配水されておりかつ他のブロックと接続していない独立したブロックであるが、ここでは１日周期で残留塩素濃度が変動しているように見られる。図３の青で示したデータの変動周期を正確に求めるために、フーリエ変換により周期を求めた。フーリエ変換はエクセルのフーリエ解析を利用して行い、データは 2024 年 7 月 1 日～22 日の１時間おきの残留塩素濃度 512 データを使用した。その結果が図４になるが、１日周期（１日$^{-1}$）が卓越していることが分かる。また、振幅は小さくなるが半日周期（２日$^{-1}$）の成分も見られるほか、さらに早い周期の成分や１日より長い周期の成分も確認できる。一方でこの様な変動が見られないブロックについては、水の流れが複雑で監視装置までの流達時間が単純でない事が考えられる。この様な周期変化が見られないブロックについては、残塩データから水の流れを解析するのは難しいと考えられるが、図３青で示した様な一つの浄・給水場から配水されているブロックについては単純なモデルが作れることからシミュレーションを行った。

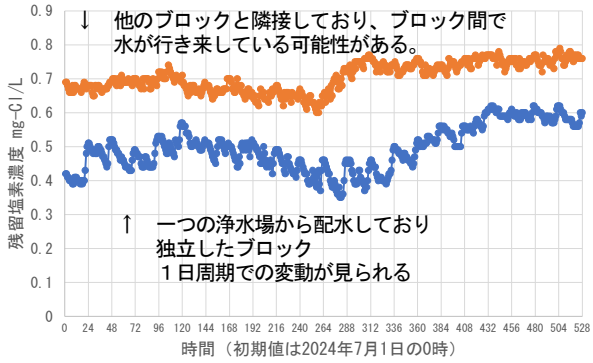


図３　監視装置の残塩データ（１時間毎）

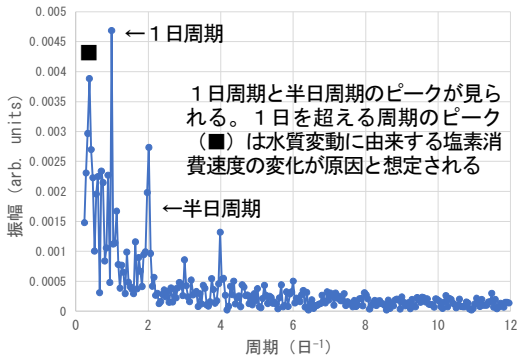


図４　周期的な残塩濃度の変動が見られたデータ

4　シミュレーション

浄・給水場から給水栓までの流達時間をシミュレーションするために、浄・給水場からの配水量を図５に示すように単純化したモデルを仮定した。浄・給水場から出た水は一本の管路で給水栓まで到達するとして、水の需要に応じて配水量 f(t)が以下に示す式（１）に従い周期的に変化するとする。

$f(t) = A + B\sin(at) + C\sin(2at + b)$　・・・（１）

この式での流量変化は図６のとおりとなる。f(t)は適切な係数（α）をかけることで流速になるので、流達時間は次のように求めることができる。浄水場を水道水が出た時刻 t_0 として任意の場所 D に到着した時刻を t_A とすると、水道水の移動距離 D は（１）式を t_0 から t_A まで積分すると求めることができる。（２）の積分を解いて、距離 D と到達時間 t_A を決めた場合、浄水場からの流達時間（t_A-t_0）は、未知数 t_0 を求めることで計算できる。

$$D = \int_{t0}^{tA} \alpha f(t)dt \quad \cdots \text{（２）}$$

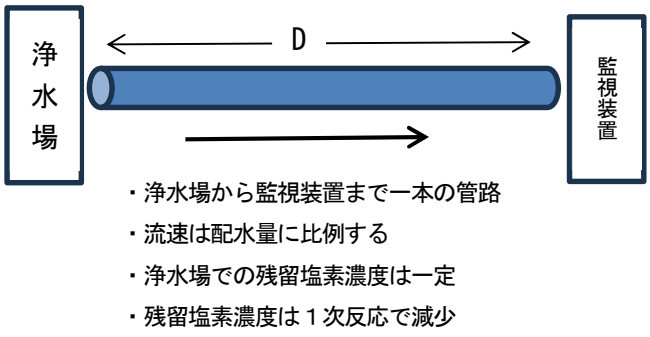


図５　モデルの概要図

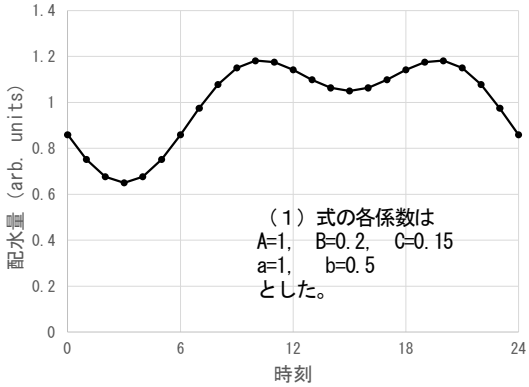


図６　モデルとなる配水量のグラフ

計算を単純にするために１日間の移動距離 D を１、αも１として流達時間を求めた結果を図７に示す。平均流達時間が１日(D=1)になるところでは変動が見られないものの、平均流達時間が１日より短い地点（D<1）では流達時間が周期的に変動する結果となった。また、グラフの形状は移動距離により異なるがいずれも１日に１回大きく変動しており、配水量とはグラフの形状が異なることが分かる。図５のとおり浄水場から給水栓までの残留塩素の減少を１次反応と仮定して、残留塩素濃度の変化をシミュレーションした。図８はシミュレーションと実測がほぼ同じ挙動となる移動距離 D=0.75 の地点を代表として、実測とシミュレーションの残留塩素濃度を比較したものであるが、実測の方が多少複雑な変動を示すものの、１日単位での変動はシミュレーションで再現できた。今回のシミュレーションは単純なモデルであり監視装置の実測値を完全に再現することは難しいが、１日１回の周期で残留塩素濃度が変化することを定性的には再現できたことから、給水栓における残留塩素濃度の周期的変化には流達時間の変化が寄与している可能性があることが分かった。

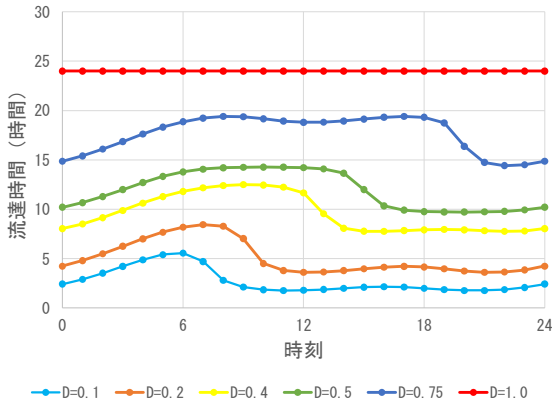


図７　流達時間のシミュレーション結果

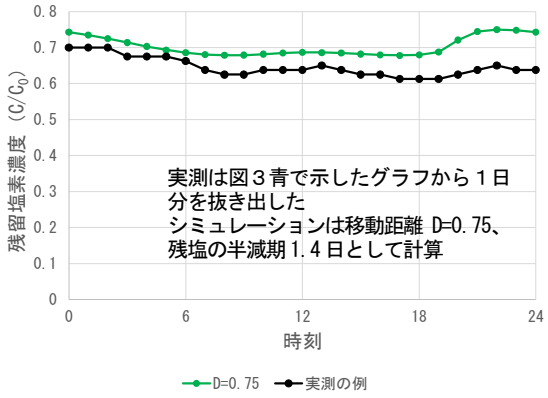


図８　残留塩素濃度の実測とシミュレーションの比較

５　まとめ

ブロック末端近くに設置された監視装置の測定結果から、残留塩素に周期的な変動が見られるブロックがあることが分かった。この様なブロックの残留塩素データをフーリエ変換することで、１日単位・半日単位での周期的な変化が見られる地点があることが確認できた。残留塩素濃度変動の原因を考察するため、単純なモデルを作成して流達時間と残留塩素濃度の変化をシミュレーションしたところ、１日単位での変動については、実測と同じような変動を再現することができた。ブロック末端での残留塩素濃度変化には多くの要因があると思われるが、少なくとも流達時間の変化がその一つとして関係していると推察される。