

平成 23 年 5 月 31 日現在

| |
|---|
| 研究種目：若手研究 (B) |
| 研究期間：2009～2010 |
| 課題番号：21760416 |
| 研究課題名 (和文) 微生物再増殖を促進する浄水中同化可能有機炭素成分の解明と質的量的制御に関する研究 |
| 研究課題名 (英文) Investigation of assimilable organic carbon components promoting bacterial regrowth in drinking water and their control in quantity and in quality |
| 研究代表者 大河内 由美子 (OHKOUCHI YUMIKO) 京都大学・地球環境学堂・助教 研究者番号：00391079 |

研究成果の概要 (和文) : 安全性、快適性の観点から残留塩素濃度を最小化した水道システムを想定し、微生物学的な安定性維持には約 11 $\mu\text{gC/L}$ 未満の同化可能有機炭素(AOC)レベルが要求されることを示した。また、各処理による AOC 除去能は、生物活性炭処理とナノろ過処理では水温による生物活性・流入水濃度の変動に、陰イオン交換処理では AOC 構成成分の変動に大きく影響されることがわかった。いずれの処理も単独では上記要求レベルを満たせず、プロセス再構築が必要と考えられる。

研究成果の概要 (英文) : The acceptable level of assimilable organic carbon (AOC) in drinking water for biological stability in water supply systems with minimized chlorine residual was determined as less than 11 $\mu\text{gC/L}$. The AOC removals of biological activated carbon and nanofiltration varied largely depending on water temperature. The AOC removal of anion-exchange was also affected by the components of AOC. These technologies did not satisfy the acceptable AOC level, therefore the reassembling of current treatment processes for enhancement of AOC removal would be needed.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2010 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：土木環境システム

科研費の分科・細目：5206

キーワード：残留塩素、同化可能有機炭素、微生物再増殖、浄水処理

1. 研究開始当初の背景

高い普及率と安全性を誇る日本の水道システムであるが、必ずしも高い需要者満足度が得られているわけではない。この一つの理由として、塩素臭に代表される異臭味問題や

水道システムの衛生状態に対する需用者の高い関心が挙げられる。需要者満足度の向上を目的として、残留塩素濃度の低減により塩素臭問題を解決する試みが検討され始めたばかりであるが、消毒剤低減は微生物感染リ

スクの増大に直結することから、残留塩素濃度低減環境における微生物リスク抑止策を同時に進めておく必要がある。

2. 研究の目的

水道水の安全性、快適性の観点から残留塩素濃度を最小化した水道システムを想定し、以下の各項目の検討を通して、微生物学的安定性維持の観点から要求される水質レベルとそれを達成するための浄水処理技術を提案する。微生物学的な安定性を評価する水質指標としては、同化可能有機炭素 (AOC) を用いることとする。

- (1)日本の水道水中 AOC 成分の把握
- (2)微生物増殖を促進する低分子有機物のスクリーニング
- (3)AOC 成分の除去に適した水処理技術の検討

- ・ イオン交換処理
- ・ 逆浸透膜処理
- ・ 生物活性炭処理

- (4) 極低濃度残留塩素存在下においても微生物増殖を抑制可能な AOC 濃度条件の決定

3. 研究の方法

- (1) 日本の水道水 AOC 成分の把握

A 浄水処理施設を対象とした採水調査を夏季、冬季にそれぞれ実施し、アミノ酸類 (*o*-フタルアルデヒド蛍光標識法) の測定を行った。結合アミノ酸は 6 N HCl を添加して 110°C で 24 時間加水分解した後に測定した。

- (2)微生物増殖を促進する低分子有機物のスクリーニング

京都大学桂キャンパスにて採取した水道水を使用した。残留 AOC を低減するため、チオ硫酸ナトリウム添加により残留塩素を中和後、20 °C で培養を行い試料中の AOC を微生物細胞へと変換し、ろ過滅菌した試料を試験水とした。この試験水にアミノ酸 20 種類、カルボン酸 2 種類をそれぞれ 20 µgC/L となるよう添加し、あらかじめ調製した植種菌を植種して 20°C における最大増殖量を調べた。

- (3)AOC 成分の除去に適した水処理技術

まず、淀川表流水を原水とする高度浄水処理を導入した A 浄水処理施設において各プロセス水を採取し、AOC の除去特性を調べた。また、オゾン-活性炭処理後段にナノろ過膜ユニット (日東電工製 ESNA1-4040 型) を導入した実験プラントで、AOC 除去効果を調べた。さらに、陰イオン交換樹脂である MIEX® (Orica 社) を用いて、京都大学桂キャンパスの水道水を対象とした AOC 除去能評価をビーカー試験にて実施した。陰イオン交換樹脂は TOC 溶出が認められなくなるまであらかじめ

め Milli-Q 水で洗浄して用いた。樹脂添加量ならびに反応溶液 pH を変化させて、これらの条件が AOC 除去能に及ぼす影響を調べた。

- (4) 極低濃度残留塩素存在下においても微生物増殖を抑制可能な AOC 濃度条件の決定

アルカリ加水分解-微生物培養により必要に応じて AOC を低減した水道水試料を用いて、3 段階の残留塩素濃度 (0, 0.05, 0.1-0.15 mg/L) 制御条件下で 20 °C における微生物の増殖を調べた。実験は回分培養系で行い、次亜塩素酸ナトリウム溶液を間欠添加することで残留塩素濃度を制御した。経時的に残留塩素濃度を確認するとともに、従属栄養細菌数 (HPC) の測定を行った。

4. 研究成果

- (1) 日本の水道水 AOC 成分の把握

アミノ酸分析の結果、原水における結合アミノ酸濃度は大きく変動したが、浄水の結合アミノ酸濃度は 1 µM 前後で安定した値を示した。高水温期には AOC 濃度が低下するため、炭素ベースでは結合アミノ酸が AOC の 50-100% を占めると試算された。

- (2)微生物増殖を促進する低分子有機物のスクリーニング

種々の有機化合物を試験水に添加し、20°C における増殖 HPC の経時変化を調べた。Glu, Asp のアミノ酸を添加した場合に、HPC の比増殖速度が顕著に増大することが明らかとなった。一方、His や酢酸添加により HPC の最大増殖量が増加した。

表 1 再増殖を促進する低分子有機化合物の

| 添加物質 | μ (h^{-1}) | 添加物質 | μ (h^{-1}) |
|---------|--------------------|------|--------------------|
| Control | 0.053 | | |
| 酢酸 | 0.051 | Gln | 0.068 |
| ギ酸 | 0.044 | Glu | 0.093 |
| Gly | 0.053 | Pro | 0.057 |
| Ala | 0.061 | Leu | 0.052 |
| Ser | 0.045 | Ile | 0.049 |
| Lys | 0.055 | Met | 0.049 |
| Cys | 0.051 | Arg | 0.058 |
| Val | 0.047 | His | 0.061 |
| Thr | 0.040 | Tyr | 0.053 |
| Asn | 0.055 | Phe | 0.045 |
| Asp | 0.083 | Trp | 0.053 |

スクリーニング

- (3) AOC 成分の除去に適した水処理技術の検討

A 浄水場の処理プロセスを対象とした調査結果から、生物活性炭 (BAC) による AOC 除去率は高水温期で約 50%、低水温期ではほ

とんど除去効果が見られないことがわかった。水温低下に伴い活性炭表面の生物活性も低下するためと考えられる。同時に、原水中の AOC も高水温期には 50 $\mu\text{gC/L}$ 程度まで低下し、低水温期には 100 $\mu\text{gC/L}$ 超と大幅に増大することがわかった。水環境中においてもやはり高水温期には生物活性が増大し、AOC のバイオマスへの変換が活発になるためと考えられる。このように、原水 AOC レベルの変動、生物活性炭処理による AOC 除去能の変動の両者が、低水温期における浄水 AOC の顕著な増大を引き起こした。

一方、ナノろ過処理による AOC 除去率は平均 50%、処理水の平均 AOC は 33 $\mu\text{gC/L}$ であった。しかし、図 1 に示すように 20°C を下回る低水温期にはやや除去率が低下し、流入水 (BAC 処理水) の AOC 上昇とも相まって処理水の平均 AOC は 64 $\mu\text{gC/L}$ まで増大した。TOC に関してはナノろ過処理により 90% と安定して高い除去効果が確認できた。このように、比較的水温の影響を受けにくいと予想された物理化学的処理であっても、水温に伴う流入 AOC の変動の影響を大きく受けるため、流入前あるいは処理後にその変動を抑制するための工夫が必要と考えられる。

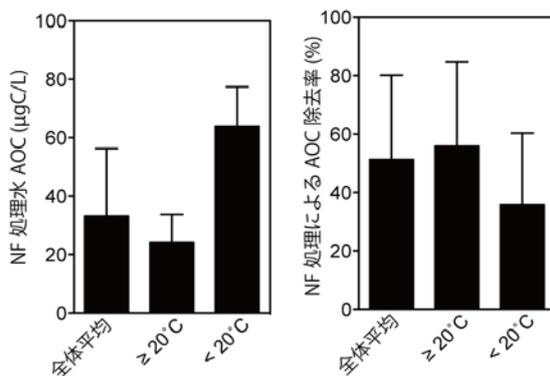


図 1 ナノろ過処理による AOC 除去

さらに、陰イオン交換処理による AOC 除去の結果を表 2 に示す。陰イオン交換処理による AOC 除去量は不安定であり、用いた試験水中の AOC 構成成分の変動が影響していると考えられる。8 mL/L 以上のイオン交換体を添加した場合、50~60% の TOC 除去率が得られた一方で、AOC 除去率は最大でも 38% に留まった。

なお、TOC、AOC ともに弱酸性条件 (pH 5~6) でイオン交換処理を行った場合にやや高い除去効果が得られる傾向を確認した。また表には示していないが、AOC_{P17} 成分 (糖類、アミノ酸等) の除去率は pH 5 で向上した。一方、カルボン酸を中心として構成されている AOC_{NOX} 成分除去は pH 6 付近で向上したも

の、pH 5 ではむしろ低下した。

表 2 陰イオン交換処理による有機物除去

| 試験水 AOC ($\mu\text{gC/L}$) | 処理条件 添加量, 反応 pH | TOC (mg/L) | TOC 除去率 (%) | AOC ($\mu\text{gC/L}$) | AOC 除去率 (%) |
|------------------------------|--------------------|------------|-------------|--------------------------|-------------|
| 75.7 $\mu\text{gC/L}$ | Control | 1.10 | - | 75.7 | - |
| | 8 mL/L pH 6 | 0.54 | 51 | 46.7 | 38 |
| | 8 mL/L pH 7 | 0.67 | 39 | 53.1 | 30 |
| | 8 mL/L pH 8 | 0.64 | 42 | 66.9 | 12 |
| | 4 mL/L pH 7 | 0.71 | 35 | 62.9 | 17 |
| 55.3 $\mu\text{gC/L}$ | 12 mL/L pH 7 | 0.59 | 46 | 64.4 | 15 |
| | Control | 1.06 | - | 55.3 | - |
| | 8 mL/L pH 5 | 0.44 | 58 | 45.0 | 19 |
| | 8 mL/L pH 6 | 0.44 | 58 | 45.0 | 19 |
| | 8 mL/L pH 7 | 0.58 | 45 | 43.5 | 12 |
| | 12 mL/L pH 5 | 0.43 | 59 | 36.6 | 34 |
| | 12 mL/L pH 6 | 0.53 | 50 | 38.9 | 30 |
| | 12 mL/L pH 7 | 0.54 | 49 | 41.9 | 24 |

(4) 極低濃度残留塩素存在下においても微生物再増殖を抑制可能な AOC 濃度条件の決定

培養 10 日後の微生物再増殖結果と初期 AOC 濃度および残留塩素濃度の関係を図 2 に示す。ここでは、培養後の HPC が植種量を超えた場合のみ再増殖ありと判断した。また、残留塩素濃度は培養期間中の平均値で表している。残留塩素濃度 0 mg/L の場合、AOC 濃度 17~250 $\mu\text{gC/L}$ の全ての試料において微生物再増殖が確認された。

ここで、ある水道水が微生物学的に安定であるためには、消毒剤による微生物不活化速度が系内の微生物増殖速度と等しいか、より大きい必要がある。消毒による不活化が Chick-Watson モデルに、微生物増殖が Monod モデルにそれぞれ従うと仮定して、微生物基質 (AOC) と消毒剤 (残留塩素) 濃度の関係を表し、実験により得られた微生物再増殖が認められた最大消毒剤濃度と最小基質濃度を代入することで、消毒剤濃度と基質濃度の関係式を得た。結果を図 2 に示す。

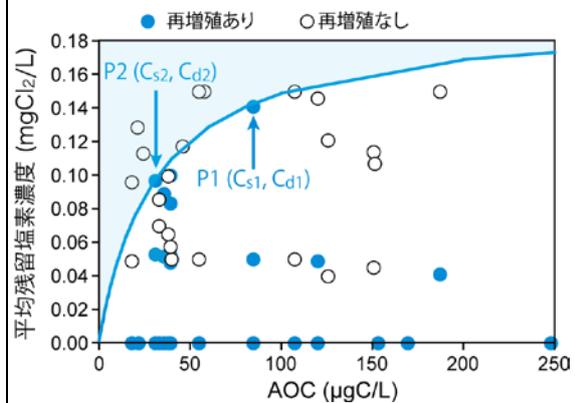


図 2 AOC-残留塩素濃度-微生物増殖の関係 (図中の曲線は微生物学的安定性維持に要求される AOC と残留塩素濃度の関係式)

この関係式を用いることで、カルキ臭低減

を目的として残留塩素濃度を 0.05 mg/L まで最小化した場合の許容 AOC 濃度は、10.9 µgC/L と算出された。

van der Kooij は、オランダ国内の残留塩素なしの水道システムにおいて調査を行い、AOC 濃度が変化せずかつ極端な微生物再増殖を起こさない AOC レベルとして 10 µgC/L を提唱している。本研究で得られた結果は、仮に痕跡程度の残留塩素(0.05 mg/L) が存在したとしても同等の水質が要求されることを意味している。オランダの調査例では給水栓水で 1000 CFU/mL 以下とはいえ HPC が検出されており、この HPC は AOC 10 µgC/L 以下という条件においても配管内で進行したバイオフィーム蓄積に由来すると考えられる点に留意する必要がある。また、上記のオランダ国内調査で報告されている平均水温が 13~14°C と低いこと、それに対して関西地域の水道水平平均水温は 18~20°C であることを考慮しても、やはりバイオフィーム形成を防止するためには、本研究で得られた要求水準まで AOC を低減する必要があると考えられる。

(3)で検討した 3 種の処理技術の中では、上記の AOC 要求レベルを単独適用により達成できるものはなかった。また、生物活性炭処理後に NF 処理を適用した場合にも、十分な AOC 除去効果を継続的に得ることは困難であった。以上の結果から、残留塩素の低減に先立って、AOC 除去の視点から処理プロセスの再構築を行っていく必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Ohkouchi, Y., Ly, B. T., Ishikawa, S., Aoki, Y., Echigo, S., and Itoh, S.: A survey on levels and seasonal changes of assimilable organic carbon (AOC) and its precursors in drinking water, *Environmental Technology*, 査読有, (in press).
- ② 浅田安廣, 大河内由美子, 伊藤禎彦: プロモデオキシウリジン修飾 DNA 量に基づいた浄水中の従属栄養細菌迅速推定法の開発, *環境工学研究論文集*, 査読有, Vol. 47, pp. 119-126, 2010.
- ③ 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司: 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, *環境工学研究論文集*, 査読有, Vol. 47, pp. 99-107, 2010.
- ④ 大河内由美子, 河野圭浩, Ly Bich Thuy, 伊藤禎彦: 残留塩素を最小化した水道システムにおける微生物学的安定性向上を目的とした膜ろ過法の適用, *環境衛生工学研究*, 査読無, Vol.24, No.3, pp. 35-38, 2010.

- ⑤ Ohkouchi, Y., Ly, B.T., and Itoh, S.: Detection of bacterial regrowth in water distribution system using endotoxin as an alternative indicator, *Advances in Asian Environmental Engineering*, 査読有, Vol. 8, No. 1, pp.13-19, 2009.

- ⑥ Ly, B. T., Ohkouchi, Y., and Itoh, S.: Investigation of related factors to biological stability in drinking water distribution system and the possibility of AOC removal by ion exchange, *The 8th International symposium on water supply technology Proceedings*, 査読無, pp.270-278, 2009.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 矢田祐次郎, 大河内由美子, 伊藤禎彦: ナノろ過処理による AOC 低減効果と微生物再増殖特性の変化に関する研究, 第 45 回日本水環境学会年会, 2011 年 3 月 20 日, 北海道大学 (札幌市)
- ② 大河内由美子, Ly Bich Thuy, 石川卓, 河野圭浩, 伊藤禎彦: 残留塩素濃度を低減した水道システムにおける要求水質に関する研究, 第 61 回全国水道研究発表会, 2010 年 5 月 19 日, 朱鷺メッセ (新潟市)
- ③ 河野圭浩, Ly Bich Thuy, 大河内由美子, 伊藤禎彦: 浄水処理過程における生物分解性有機炭素の除去特性, 第 44 回日本水環境学会, 2010 年 3 月 15 日, 福岡大学 (福岡市)
- ④ Aoki, Y., Echigo, S., Ohkouchi, Y., and Itoh, S.: Fate of amino acids in drinking water treatment process, 6th Netherlands-Japan Workshop on Water Technology, 2009 年 10 月 14 日, 京都大学 (京都市)
- ⑤ Ohkouchi, Y., Echigo, S., Hirayama, N. and Itoh S.: Our approaches for reducing chlorinous odor to establish satisfactory water supply systems in Japan, The 6th Netherlands-Japan Workshop on Water Technology, 2009 年 10 月 14 日, 京都大学 (京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大河内 由美子 (OHKOUCHI YUMIKO)
京都大学・地球環境学堂・助教
研究者番号: 00391079