

京都大学工学部○学生員 須沢英児
京都大学工学部 正員 宮川 功
京都大学工学部 正員 山田春美

1はじめに THM前駆物質として藻類あるいは藻類代謝生成物が報告されて以来、藻類の純粋培養下におけるTHM生成能に関する研究が行なわれている。しかし、自然水系にその結果をそのままあてはめることは難しい。本研究では、K市水道原水について3ヶ月にわたる調査を進め、藻類量、藻類の成長等がTHM生成におよぼす影響を考察した。

2実験方法 試料はK浄水場取水口表層水。採水は昭和56年9月2日～11月30日までの1～3日おきの37回。塩素処理は試料原水および0.45μmメンブランフィルター涙水、 $\text{pH} 7.0 \pm 0.2$ に調整、投入塩素量2.9～3.1mg/L、水温20°C、接触時間24時間。THMはアスコリビン酸で脱塩素後、ヘッドスペース法。試料原水、涙水から生成するTHMをそれぞれT-THM、S-THM、T-THMとS-THMの差をP-THM。GC条件は島津GC-4CM-ECD、充填剤20%Silicone DC 550 Chromosorb W AW-DMCS、カラム温度100°C、検出器温度150°C。その他の水質項目は残留塩素、SS、STOC、螢光強度、pH、水温、 NH_4^+ -N、TOC。藻類についてはK市水質試験所データ。

3実験結果および考察 1)THM生成パターン 表1にTHMと水質項目の相関係数を示す。これより、THM生成量とpH、水温、消費塩素量とは $r=0.6\sim0.7$ 程度の相関を持つが、その他の水質項目との相関はあまり高くなかった。S-TOCについては、S-CHCl₃、S-THMとの相関係数がそれぞれ $r=0.310$ 、 $r=0.340$ であり、同一水系においても、藻類の成長等による質的変化によって、THM生成量が変化することが明らかとなった。THM前駆物質の指標になるとされる螢光強度 33% 、Chl.aの代替指標としての螢光強度 42% とも、THM生成量との相関はほとんどなかった。しかし、螢光強度 33% については、それがピークとなる13回のうち11回でS-CHCl₃生成量もピークとなり、螢光強度 33% が何らかのベースを差し引いたS-THM生成能に関する指標となり得ることを示した。

図1、図2にT-CHCl₃生成量とS-CHCl₃生成量の関係およびT-BrTHM生成量とS-BrTHM生成量

の関係を示す。これより、T-CHCl₃生成量のうち約80%が溶解性の前駆物質から生成し、浮遊性の前駆物質からの生成量は約20%であることが明らかとなった。また、S-BrTHM生成量はT-BrTHM生成量より大きくなる場合があることがわかった。その機構については明らかではないが、この結果は凝聚沈殿後の塩素処理ではBrTHM生成量をあまり抑制できないという報告とも一致する。

表1 THMと水質項目の相関

| | T-CHCl ₃ | T-BrTHM | T-THM | S-CHCl ₃ | S-BrTHM | S-THM | P-CHCl ₃ | P-BrTHM | P-THM |
|-------------|---------------------|---------|--------|---------------------|---------|--------|---------------------|---------|--------|
| S-TOC | 0.334 | 0.395 | 0.372 | 0.310 | 0.340 | 0.340 | 0.152 | 0.069 | 0.136 |
| 螢光強度 33% | -0.191 | -0.106 | -0.174 | -0.097 | -0.066 | -0.091 | -0.283 | -0.075 | -0.216 |
| 螢光強度 42% | 0.324 | -0.012 | 0.232 | 0.343 | 0.060 | 0.261 | 0.038 | -0.158 | -0.033 |
| SS | -0.115 | -0.324 | -0.188 | 0.046 | -0.143 | -0.019 | -0.401 | -0.359 | -0.422 |
| pH | 0.625 | 0.382 | 0.602 | 0.690 | 0.314 | 0.598 | 0.051 | 0.095 | 0.073 |
| 水温 | 0.725 | 0.307 | 0.630 | 0.760 | 0.288 | 0.639 | 0.065 | -0.002 | 0.047 |
| T-消費塩素量 | 0.790 | 0.538 | 0.750 | 0.786 | 0.549 | 0.750 | 0.168 | -0.104 | 0.080 |
| S-消費塩素量 | 0.609 | 0.503 | 0.606 | 0.646 | 0.549 | 0.651 | 0.036 | -0.176 | -0.041 |

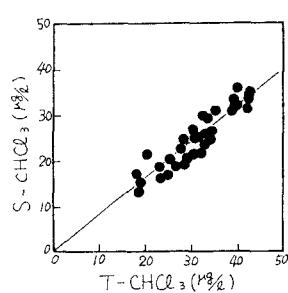


図1 T-CHCl₃とS-CHCl₃の関係

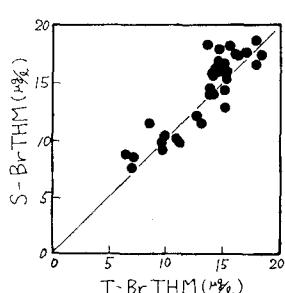


図2 T-BrTHMとS-BrTHMの関係

2) 藻類のTHM生成におよぼす影響 藻類量については個数計数値を体積変換¹⁾したものを用いた。表2にTHMと藻類量、TOの相関係数を示す。珪藻類はTHM生成量と負の相関を持つ傾向にあった。緑藻類はTHM生成量と正の相関を持ち、特にCHCl₃生成量ではS-CHCl₃でr=0.630、S-BrCHCl₂でr=0.660であり、表1のTHM前駆物質の指標とされているS-TOC、懐光強度等に比べ、よい相関を示した。また、TOはS-CHCl₃生成量との相関係数r=0.746など、THM生成量とかなり高い相関を示した。これは臭気を感じる状態下で存在する有機物群がTHM前駆物質となり得るためと考えられる。

図3はS-THM、緑藻類の時系列データの変動を3点移動平均法によって平滑化させたデータをもとに、見かけの変化速度 $dX_i/dt = (X_{i+1} - X_{i-1})/2$ (i日目の変量X_iをx_iとした場合)を示したものである。9月中旬から10月中旬にかけての緑藻類が安定して優占を始めた期間において、S-THMと緑藻類の変化パターンがかなり一致することがわかる。緑藻類代謝生成物がS-THM生成に何らかの影響をおよぼすためと思われる。

図4は藻類の成長状態別にS-TOCとS-CHCl₃-Cの関係をプロットしたものである。I期は藍藻類減少・緑藻類増加、II期は緑藻類優占、III期は珪藻類優占、IV期は珪藻類優占といふ状態である。全体としては、S-CHCl₃-C/S-TOCで表されるTHM生成能は0.07%~0.2%程度であり、藻類細胞外生成物の生成能の範囲にある。しかし、S-TOCがほとんど違わないにもかかわらず、I期・II期に比べてIII期・IV期は、S-CHCl₃-Cが約3.0%から約2.0%と少くなり、緑藻類優占状態に比べて珪藻類優占状態ではCHCl₃生成能が低くなることが明らかとなった。図5にモルベースのS-THM生成比率の平均値を示す。I期のS-BrTHM生成比率約33%に比べIV期のS-BrTHM生成比率は約41%と高くなる。この理由としては、臭素イオン濃度そのものが高くなったとも考えられるが、それ以外、珪藻類優占状態によつてCHCl₃生成能が低下したため、優先的に生成するBrTHMの生成比率を相対的に高めたとも考えられる。

以上、自然水系における藻類量、藻類の成長等がTHM生成におよぼす影響について考察し、緑藻類優占状態が珪藻類優占状態に比べTHM生成能が高いなどの知見を得た。今後は春の珪藻類の増加、夏の藍藻類の急増・優占状態も含めた通年的な調査が必要である。

表2 THMと藻類、TOの相関

| | T-CHCl ₃ | T-BrTHM | T-THM | S-CHCl ₃ | S-BrTHM | S-THM | P-CHCl ₃ | P-BrTHM | P-THM |
|-----|---------------------|---------|--------|---------------------|---------|--------|---------------------|---------|--------|
| 珪藻類 | -0.428 | -0.306 | -0.411 | -0.430 | -0.304 | -0.412 | -0.080 | 0.042 | -0.042 |
| 緑藻類 | 0.630 | 0.253 | 0.543 | 0.660 | 0.198 | 0.536 | 0.057 | 0.086 | 0.074 |
| 藍藻類 | 0.480 | 0.209 | 0.419 | 0.582 | 0.264 | 0.504 | -0.141 | -0.155 | -0.159 |
| TO | 0.694 | 0.371 | 0.627 | 0.746 | 0.361 | 0.655 | 0.017 | -0.033 | 0.000 |

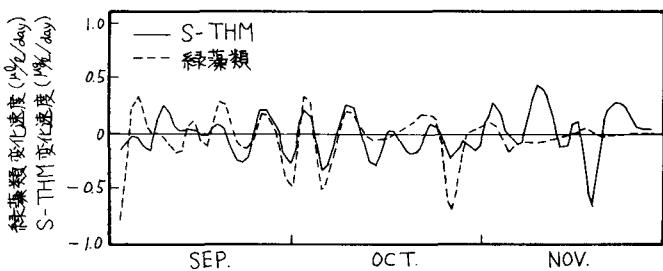


図3 S-THM・緑藻類変化速度の経日変化

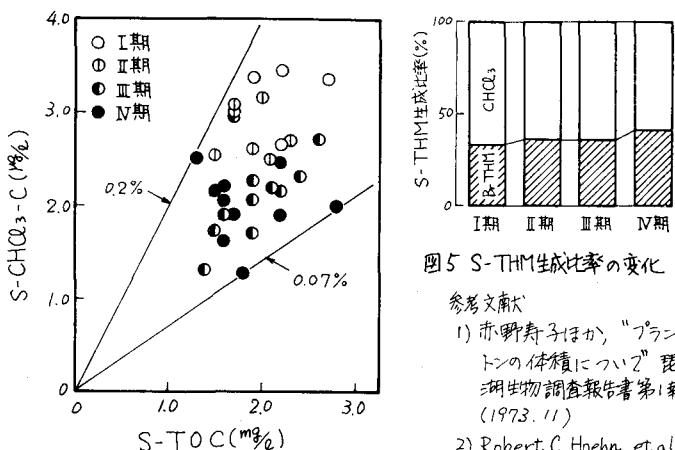


図4 S-TOCとS-CHCl₃-Cの関係

図5 S-THM生成比率の変化

- 参考文献
- 1) 市野寿子ほか、"プランクトンの体積について"琵琶湖生物調査報告書第1報(1973. 11)
 - 2) Robert C. Hohn, et al., "Algae as Sources of Trihalomethane Precursors" J. AWWA, Vol. 72, No. 6, p344~350(1980. 6)