

広島市水道局 令和3年度水質試験年報（第45集）別冊 調査研究 目次

1	土師ダム貯水池で発生する2-MIBの対策に関する検討（2021年度）	1
2	残塩推定モデルの構築	5
3	鹿ノ道浄水場の次亜塩素酸ナトリウムの劣化調査2	10
4	ブランク水適性調査	12
5	色度測定における温度依存性調査	20
6	クロロフィルaエタノール抽出法の検討	23
7	採水容器の樹脂製容器への変更検討.....	25
8	色度測定による次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度予測法の検討2	27

土師ダム貯水池で発生する 2-MIB の対策に関する検討（2021 年度）

1 はじめに

広島市水道局水質管理課では、2-MIB 濃度の上昇を少しでも早く察知するため、濃度上昇期の土師ダム貯水が保存条件により 2-MIB 濃度を急速に上昇させる性質を持つことを利用して、概ね 5 月から 8 月まで、可部発電放流水を保存して経時的に 2-MIB 濃度を測定することにより、監視している。

また、2-MIB 対策の一助とするため、保存実験を応用して、2-MIB 産生ポテンシャルの季節変化や、カビ臭物質の挙動等について調査している。

本報では、2021 年度に実施した監視及び調査の結果等について、その概要を報告する。

2 2-MIB 濃度上昇監視

(1) 2021 年度夏季における可部発電放流水のカビ臭物質濃度の推移（図 1）

2-MIB 濃度は、6 月 24 日に定量下限値（1ng/L）を上回って以降、大幅に上昇することはない、低いレベルで推移した。最高値は、7 月 7 日の 2ng/L だった。

一方、ジェオスミン濃度は、*Anabaena planctonica* の増殖によって 6 月下旬から 7 月下旬にかけて上昇し、ピークは 7 月 3 日の 77ng/L だった。

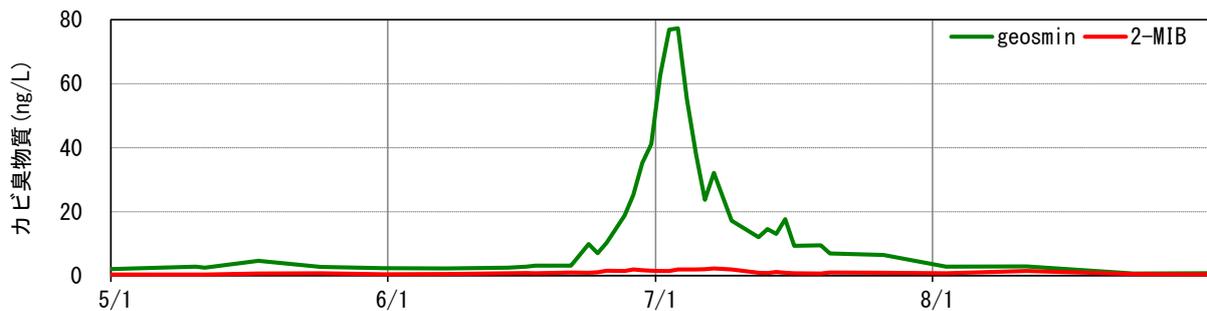


図 1 可部発電放流水カビ臭物質濃度推移（2021 年 5 月～8 月）

(2) 2-MIB 濃度上昇監視結果

ア 監視方法

可部発電放流水 500mL を容量 500mL 強の蓋付ガラス瓶に入れて 30℃ に設定したインキュベーター内に静置し、照明を点けずに 7 日間保存して、カビ臭物質濃度を経時的に測定した。

イ 保存試料の 2-MIB 濃度上昇結果（図 2）

保存試料の 2-MIB 濃度が定量下限値を超過したのは、6 月 14 日に保存を開始した試料の保存 3 日目、6 月 17 日であり、可部発電放流水の 2-MIB 濃度が定量下限値を超える 7 日前のことであった。

ただし、このときの上昇の度合いは小さく、最高値は保存 4 日目に 1ng/L 強に達したにとどまった。

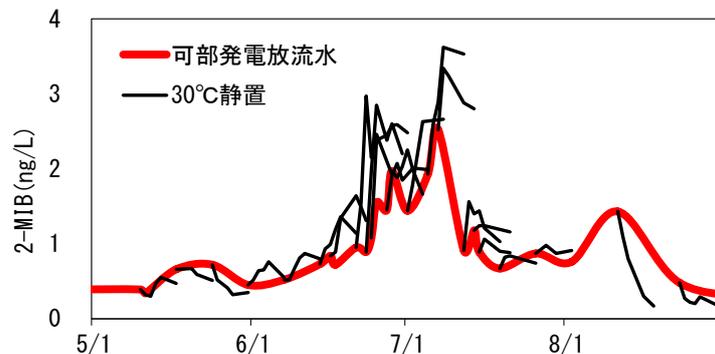


図 2 可部発電放流水及び保存試料の 2-MIB 濃度の推移（2021 年 5 月～8 月）

初めて定量下限値を超過したケースで到達した 2-MIB 濃度の最高値について過去の事例をみると、可部発電放流水の 2-MIB 濃度が 15ng/L まで上昇した 2017 年度は 2ng/L、同じく 19ng/L まで上昇した 2018 年度は 3ng/L、34ng/L の 2019 年度は 4ng/L、6ng/L の 2020 年度は 1ng/L であり、今後はこのあたりの関係にも着目し、ある程度はレベルの予測もできるよう検討したい (図 3)。

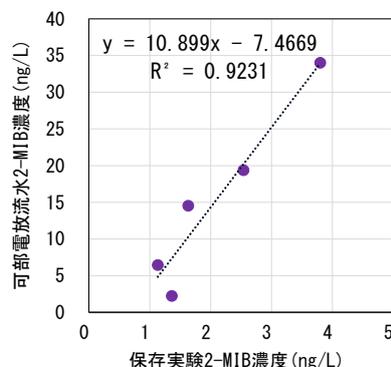


図 3 保存で初めて 1ng/L を超えたときの到達濃度と可部発電放流水の最高濃度との関係 (2017 年～2021 年)

3 2-MIB 産生ポテンシャルの季節変化

2019 年 12 月に可部発電放流水が 2-MIB を産生する能力を持つことを把握したのがきっかけとなり、夏季におけるフィールドでの発生との関係性を調査することによって、2-MIB の発生抑制の一助となる可能性があると考え、以降データを取っている。

(1) 調査方法

可部発電放流水 500mL を容量 500mL 強の蓋付ガラス瓶に入れて 30°C に設定したインキュベーター内に収容し、マグネチックスターラーを用いて緩やかに攪拌しながら、照明を点けずに 7 日間保存して、カビ臭物質濃度を経時的に測定した。

(2) 調査結果 (図 5)

2020 年度夏季の 2-MIB 濃度上昇が比較的軽微だった原因として、2019 年度冬季に 2-MIB 産生因子が貯水池内から流失した可能性が考えられ、翌 2020 年度冬季には 2-MIB 産生ポテンシャルの高い貯水の流出があまりなかったため、2021 年度夏季の 2-MIB 濃度上昇を懸念したが、蓋を開ければ 2020 年度よりもさらに軽微な濃度上昇に終わった。

また、2021 年度は冬季における 2-MIB 産生ポテンシャルの上昇がほとんど見られていない。これが次年度の 2-MIB 発生に繋がる現象なのか、あるいは無関係なのか、2018 年度以前のデータがなく現状では推察できないため、今後も検討を継続して判断したい。

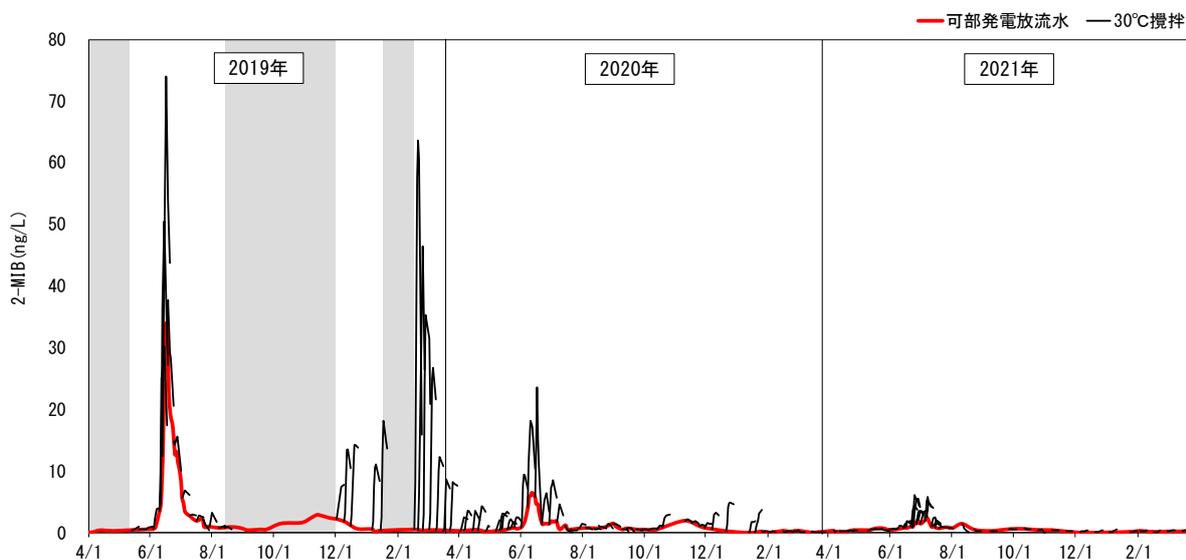


図 5 可部発電放流水及び保存試料の 2-MIB 濃度の推移 (2019 年度～2021 年度)

4 カビ臭物質の挙動調査

土師ダム貯水池における 2-MIB の発生原因は、他に発生に関わる可能性のある因子が存在しないことから放線菌であると推察されるが、放線菌の多くは、純粋培養条件下では 2-MIB だけでなくジェオスミンも少なからず産生する。ところが、貯水池内では、2-MIB 濃度とジェオスミン濃度の挙動が連動することはなく、2-MIB 濃度は単独で上昇する（図 6）。本調査は、この現象の原因を解明することを目的として実施するものである。

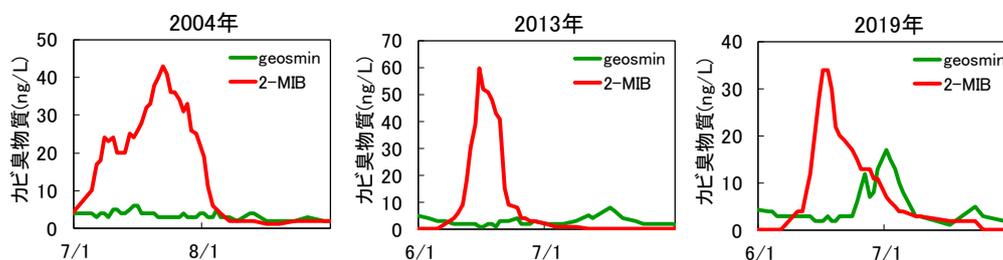


図 6 可部発電放流水のカビ臭物質濃度の推移（2004 年、2013 年及び 2019 年の例）

(1) 調査方法

可部発電放流水にカビ臭物質溶液を添加した試料 240mL を容量 250mL 強の蓋付ガラス瓶に入れ、30℃に設定したインキュベーター内に収容して、マグネチックスターラーを用いて緩やかに攪拌しながら照明を点けずに 7 日間保存し、カビ臭物質濃度等を経時的に測定した。カビ臭物質溶液は、可部発電放流水から分離・培養した放線菌を用いて調製した。放線菌は、2-MIB とジェオスミン双方を産生する株及びジェオスミンのみを産生する株の計 2 菌株を 7~10 日間隔でクレンスキー寒天培地に植え継いで保持し、カビ臭物質溶液を調製する際は、塗布培養により培地表面に生成した複数プレート分のコロニーを精製水中に集め、緩やかに攪拌した後、孔径 1 μm 及び 0.45 μm のフィルターでろ過した。

(2) 調査結果

ア カビ臭物質の挙動

過年度の調査と同様、ジェオスミンは 2-MIB と比べて急速に濃度が低下する傾向を示した（図 7）。

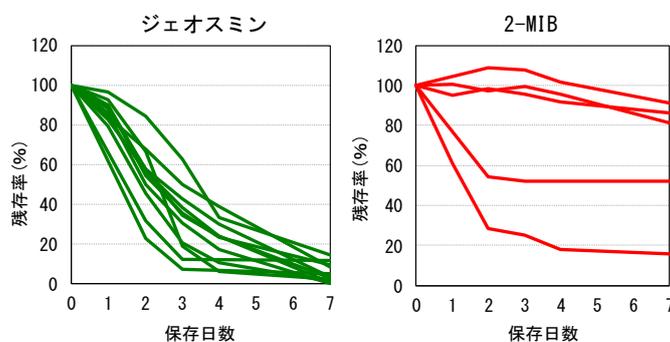


図 7 カビ臭物質添加保存実験結果（2021 年 10 月~12 月）

イ ジェオスミン濃度を低下させる因子

可部発電放流水をろ過してカビ臭物質溶液を添加したところ、孔径 1 μm のフィルターでは無ろ過の場合とジェオスミン濃度低下の推移がほとんど変わらなかったのに対し、孔径 0.45 μm のフィルターでは濃度低下がほぼ見られなくなった（図 8）。また、可部発電放流水にカビ臭物質溶液を添加して 2 日目の試料をろ過したところ、孔径 1 μm のフィルターでは以降も次第に濃度が低下したが、孔径 0.45 μm のフィルターでは以降の濃度が横ばいとなった（図 9）。これらのことから、ジェオスミンの濃度低下を引き起こす因子は、孔径 1 μm のフィルターは通り抜けるが孔径 0.45 μm のフィルターを通過することはできないと判断され、そのサイズは 0.45~1 μm の範囲にあると考えられた。この因子については、過去に実施した実験で可部発電放流水を 121℃で 20 分間加熱後冷却して用いた場合にはジェオスミン濃度の低下がみられなかったことから、細菌類であると推察された。

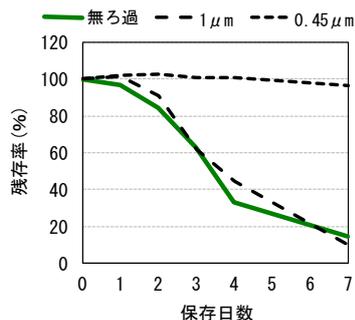


図8 可部発電放流水をろ過したときの
ジェオスミン濃度の推移

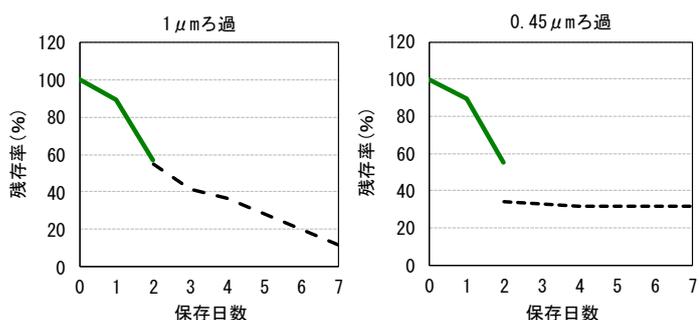


図9 保存2日目の試料をろ過したときの
ジェオスミン濃度の推移

(3) 2-MIB 対策についての見解

放線菌の多くは2-MIB とジェオスミンの双方を産生するが、土師ダム貯水池で2-MIB 濃度のみが上昇するのは、ジェオスミン濃度を低下させる細菌による作用が、放線菌がジェオスミンを産生するレベルを上回るためであると考えられた。

本検討により、土師ダム貯水池での2-MIB の発生原因が放線菌であることを指し示すさらなる根拠が得られた。これにより、土師ダム貯水池における2-MIB 対策については、これまでどおり放線菌を念頭に置いて講じることが妥当であると判断された。このため、曝気式循環施設については、今後も底層ほど多く分布する放線菌の2-MIB 産生を助長するような運用は極力避けることが望ましいと考えられる。

残塩推定モデルの構築

1 はじめに

我が国では、衛生的観点から、水道水で最低限確保すべき遊離残留塩素濃度（以下、「残塩」という。）が法令で定められている。当市は、浄水場系統ごとに設定した代表的な地点で定期的に残塩を測定し、基準を満たすことを確認しながら、浄水場や追加塩素（以下、「追塩」という。）施設で残塩を制御している。

他方、近年では、水道水においしさを求めるニーズが高まっており、カルキ臭の原因となる残塩を低減することが求められることから、当市の水道ビジョンでも残塩低減化を掲げている。しかしながら、個々のお客さまが利用している水道水の残塩はどの程度なのか、その分布はどうなのか等を把握する手段を有していなかった。

このため、給水区域全域の残塩を把握する手段とすべく、管網計算ソフト等を用いた残塩推定モデルの構築を行ったので報告する。

2 残塩消費速度定数 (k) の導出

2. 1 理論

配水池や配水管等、水道水の供給過程における残塩の減少は、式 1 で示す一次反応モデルによって説明される¹⁾。よって、残塩消費速度定数（以下、「k」と略す。）及び経過時間が分かれば、減少後の残塩を求めることができる。

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \dots \quad \text{式 1}$$

C : 調査時点での残塩 (mg/L)

C₀ : 基準時点での残塩 (mg/L)

k : 残塩消費速度定数 (h⁻¹)

t : 基準時点から調査時点までの経過時間 (h)

式 1 を k について解くと、式 2 のとおり k を求めることができる。

$$k = \frac{\ln C_0 - \ln C}{t} \quad \dots \quad \text{式 2}$$

k は水温、水中の有機物量、内面状態等に依存するが、このうち水温による影響が最も大きい²⁾。そのため、実地調査を行って繰り返し求めた k を水温別にプロットすることで、k を水温の関数（以下、「k 式」という。）として求めた。

2. 2 配水管路の k 式及び経過時間 (= 流達時間)

配水管路の k 式として、高陽浄水場系の残塩実態調査時に求めた水温の二次式²⁾を、給水区域全域に一律適用した。また、配水管路における経過時間、すなわち流達時間は、管網計算ソフトに配水管網の構成や使用水量等の諸条件を入力し、水理計算を行って算出した。

2. 3 各配水池の k 式及び経過時間 (= 滞留時間)

各配水池の k 式は、給水区域内の全ての配水池 (185 箇所) に対して実地調査を行って求めた。また、各配水池における経過時間、すなわち滞留時間は、配水池容量、有収水量及び管末排水量から算出した。

2. 4 結果

2. 4. 1 配水管路の k 式

配水管路の k 式は、図 1 内の二次式の通りである。例えば、水温 20℃の k は 0.011 となり、 $e^{-kt} \approx 0.5$ となる t は 62 であるから、62 時間経過すると残塩 C が基準点の残塩 C_0 に対して半分にすることが分かる。同様に、水温 30℃では k は 0.022 で、 $e^{-kt} \approx 0.5$ となる t は 31 であり、半分に時間は 31 時間となる。

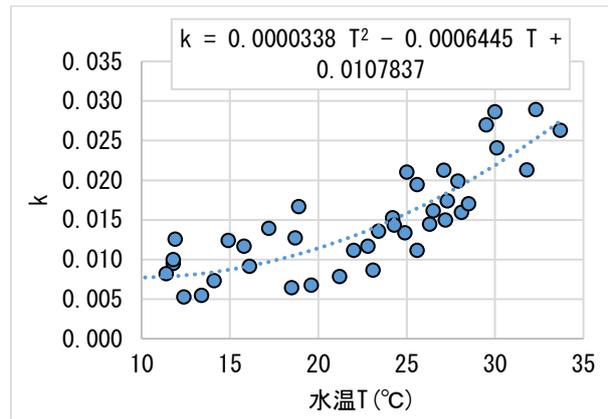


図 1 配水管路の k

2. 4. 2 各配水池の k 式

各配水池の k を水温に対してプロットしたところ、概ね一次式にあてはまった (図 2)。

これら k 式のうち、一次項は様々な値を取っていた。そこで、その傾向を把握するため、20℃における k と容量の関係についてプロットした (図 3)。まず、大部分の配水池の k は配水管路の k よりも小さいことから、配水管路に比べて配水池での残塩消費が小さいことが分かる。

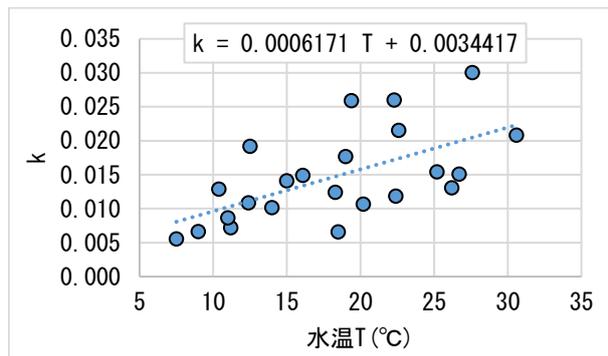


図 2 配水池の k (大塚東第二調整池の例)

また、配水池間で比較すると、当市で多数を占める比較的容量が小さい配水池 (容量 1,000m³ 未満) の一部で k が大きくなる (=残塩が減少しやすくなる) 傾向がみられた。

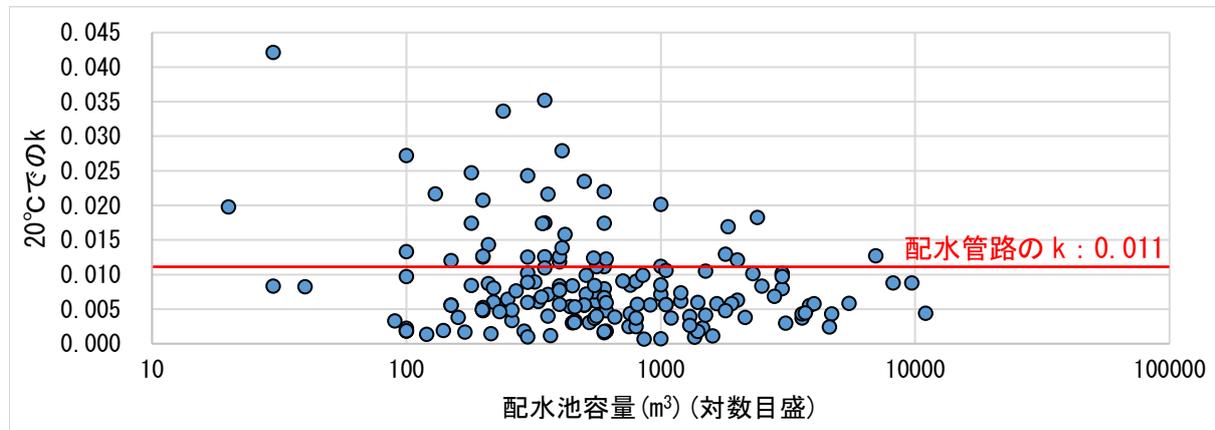


図 3 配水池の k (20℃) と容量の関係

2. 4. 3 各配水池の滞留時間

全配水池について、滞留時間の分布を図 4 に示す。滞留時間の平均値、中央値はそれぞれ 32.7 時間 (1.4 日)、27.2 時間 (1.1 日) であった。なお、最長は 147.8 時間 (6.2 日)、最短は 1.9 時間 (0.1 日) であった。

配水池の滞留時間が大きくばらついている原因として、当市は給水区域内に市街地から山間地や離島までを含んでいること、また、大小様々な規模の配水池を保有していることが考えられる。

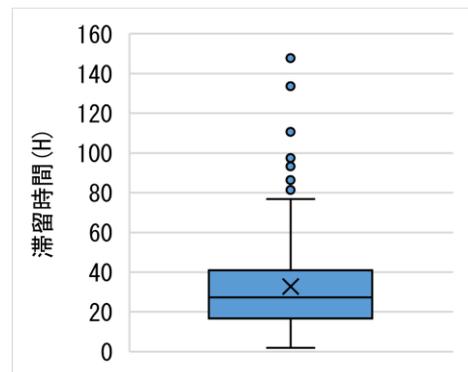


図 4 配水池滞留時間の分布

3 残塩推定モデルの構築

3.1 理論

2.1節のとおり、 k 及び経過時間が分かれば、当該水道施設での減少後の残塩を推定できる。そのため、残塩測定点（例えば浄水場出口）から任意の地点までに経由した各施設における残塩減少を累計すれば、任意の地点における残塩を推定することができる（図5）。

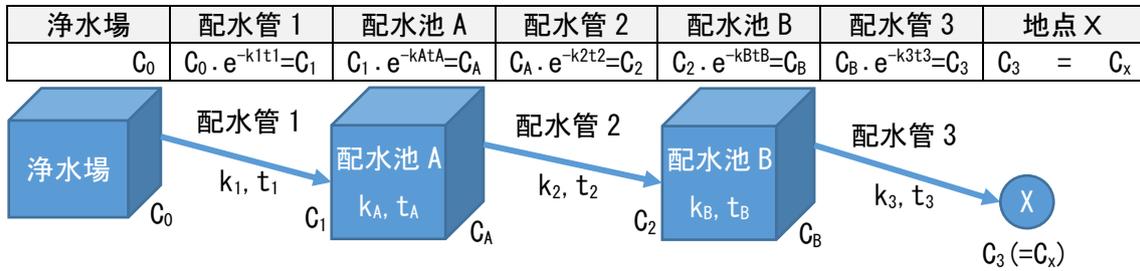


図5 任意の地点における残塩推定の概念図

3.2 残塩推定モデルの構築

当課で用いている管網計算ソフトでは、配水池内の残塩減少を計算できない。そのため、水温、浄水場出口残塩及び追塩施設での追塩量等の諸条件を与えた上で、①各配水池及び配水池間管路における残塩減少を表計算ソフトで算出し、②得られた各配水池出口の残塩に基づき、任意の地点までの残塩減少を管網計算ソフトで算出する手法を採った。これにより、給水区域全域の任意の地点において、残塩推定が可能となった。この構築したフローを残塩推定モデルと呼ぶ（図6）。

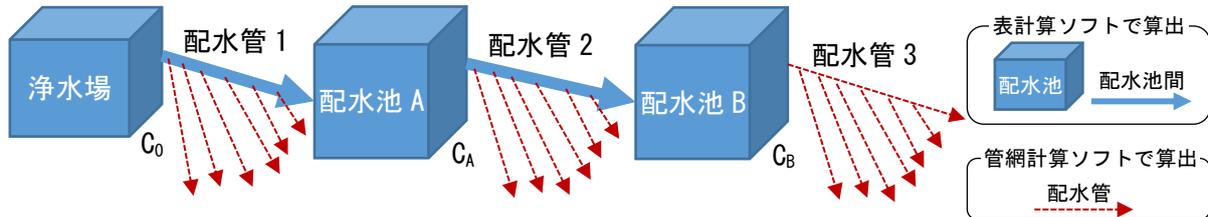


図6 残塩推定モデルの概念図

この残塩推定モデルにより、これまでは各代表地点の残塩しか把握できなかったものが、給水区域全域の残塩を面的に推定することができるようになり（図7）、これを基に残塩別給水戸数等の統計データも得られるようになった（図8）。

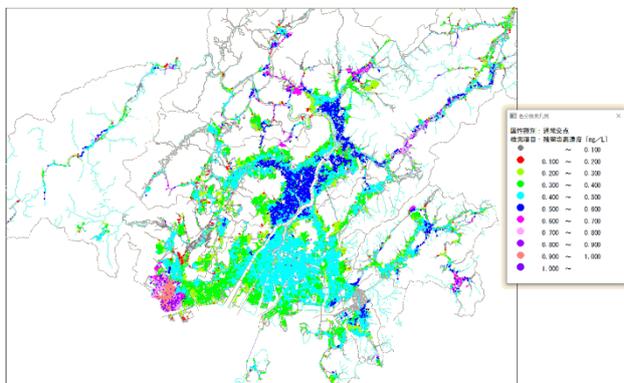


図7 給水区域残塩分布図（イメージ）

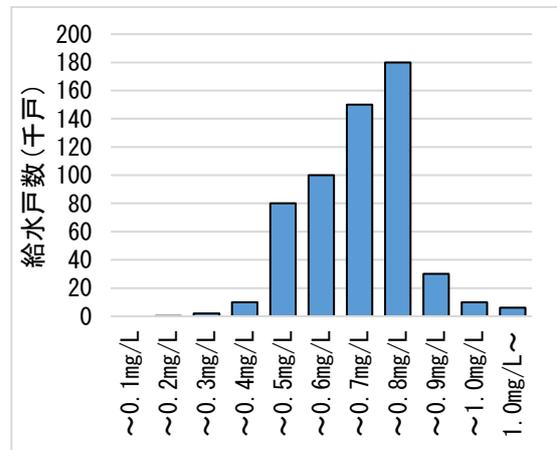


図8 残塩別給水戸数（イメージ）

4 検証

構築した残塩推定モデルについて、当課の定期検査結果（過去4～5年）との突合を行い、有効性を検証した。検証対象は、給水栓で実施した定期検査とし、その配水池系統数は39である。評価方法は、定期検査による実測値と、定期検査実施日の諸条件から残塩推定モデルを用いて求めた推定値とを比較し、その差が概ね $\pm 0.1\text{mg/L}$ 以内であれば良好と判断した。

その結果、約7割の配水池系統が良好に再現できており、残塩推定モデルは有効であると考えられた（表1）。なお、良好でなかった配水池については、今後実施する追加調査の対象とした。

表1 残塩推定モデルの検証結果

	<p>良好・・・27箇所（69%） 【偏り、ばらつきともみられないもの】</p>
	<p>ばらつき・・・3箇所（8%） 【偏りはみられないが、ばらつきが大きいもの】</p>
	<p>下振れ・・・4箇所（10%） 【実測値<推定値の偏りがみられるもの】</p>
	<p>上振れ・・・5箇所（13%） 【実測値>推定値の偏りがみられるもの】</p>

5 まとめ

当市給水区域全域の残塩を把握する手段として用いるため、管網計算ソフト等を用いた残塩推定モデルの構築を行った。残塩の「見える化」を図り、残塩低減化策の効果を評価することが可能になった。また、任意の条件を与えて、仮想的に試行を繰り返すことができるため、浄水場出口残塩の設定や追塩施設の再配置等、残塩低減化策の検討段階においても有用と考えられる。

なお、浄水場系統ごとに代表的な地点を定めて行っている定期検査結果に対して、残塩推定モデルを用いた残塩推定では給水区域全域を把握するため恣意性や偏りが入る余地が無く、より客観的な結果が得られることも長所として挙げられる。

6 課題と展望

残塩推定を行うためには、水温、各浄水場出口の残塩、各追塩施設の追塩量、各配水池の出口残塩（残塩計設置配水池に限る）等、諸条件を与える必要がある。しかしながら、データファイルが分散していたり、紙台帳で管理されていたり等で、収集に手間と時間が掛かっている。これについては、当市で整備が進む水運用システムとの連携により自動化し、負担低減を図りたい。

また、残塩推定モデルの更なる精度向上を図りたい。具体的には、現状で一律適用している配水管路のk式を、管口径や材質、劣化状態等を踏まえて個別適用したり、定期検査場所以外の場所で実地調査を行ったり等して、推定値を実測値により近づけていくよう努めていきたい。

そして、この残塩推定モデルを活用し、検討と実践を重ねながら残塩低減化に努め、最終的にはお客さま満足度の向上につなげていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 後藤圭司. 配水管網における水質変化(Ⅲ)―管路内の残留塩素濃度減少係数―. 水道協会雑誌. 571号, p. 51-65.
- 2) 友永裕一郎, 加登優樹. 残留塩素の低減化にむけた高陽浄水場系濃度実態調査について. 平成30年度全国会議(水道研究発表会). p. 788~789.

鹿ノ道浄水場の次亜塩素酸ナトリウムの劣化状況調査 2

1 調査概要

鹿ノ道浄水場は、塩素剤に有効塩素濃度 3%の次亜塩素酸ナトリウム（以下、「次亜」という。）を使用しているが、夏場に有効塩素濃度の減少及び塩素酸濃度の上昇が特異的に起こることが確認され、この劣化は次亜が空気中の二酸化炭素を吸収し、pH値が低下することが原因と考えられた¹⁾²⁾。

劣化対策として、令和 2 年 5 月より空気中からの二酸化炭素吸収による pH 値低下を防ぐため、図 1 のように次亜貯留槽（以下、「次亜槽」という。）の開口部をビニールで覆い、令和 3 年 3 月までその効果の調査を行った。結果は、pH 値の低下が抑制でき急激な劣化を防ぐ効果があることがわかった³⁾。

令和 3 年度は、調査を継続して劣化の有無を確認するとともに、次亜槽次亜の塩素酸濃度を用いた浄水中の塩素酸濃度の推定方法を検討したので併せて報告する。

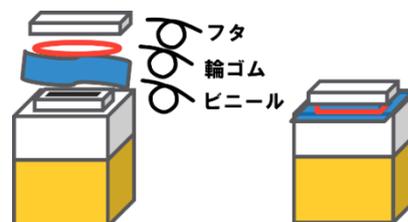


図 1 次亜貯留槽の開口部劣化対策³⁾

2 結果及び考察

(1) 鹿ノ道浄水場の次亜の劣化状況調査

劣化対策がとられた令和 2 年 5 月～令和 3 年 11 月、令和 4 年 1 月に定期的な水質検査に合わせて、前次亜槽と後次亜槽から次亜を採取し、有効塩素濃度、pH 値、塩素酸濃度を測定した。

次亜槽次亜の各項目の推移を図 2～4、浄水及び給水栓水の塩素酸濃度の推移を図 5 に示す。

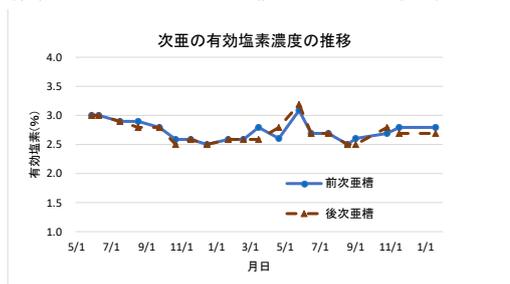


図 2

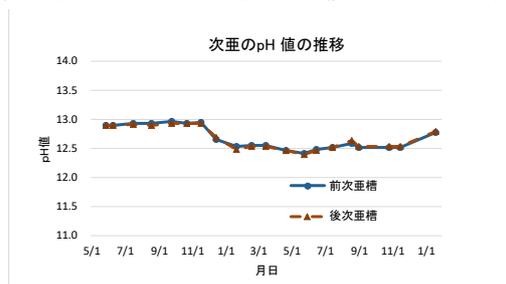


図 3



図 4

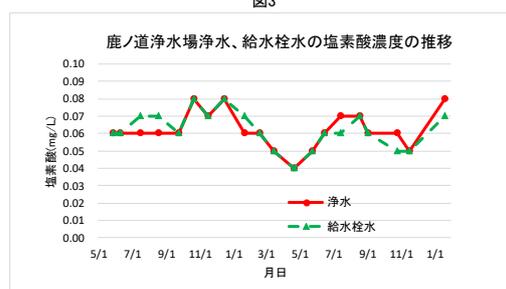


図 5

有効塩素濃度は 2.5～3%で推移し、次亜補充による変動がみられた。pH 値は令和 2 年 5 月から 11 月までは 13 程度、12 月から 0.5 程度下がりそのまま横ばいを推移していた。塩素酸濃度は 1000～2600mg/kg の間で変動がみられた。浄水と給水栓水の塩素酸濃度の推移は次亜槽の塩素酸濃度と同じ挙動を示した。

(2) 次亜槽次亜の塩素酸濃度を用いた浄水中の塩素酸濃度を推定方法

次亜槽次亜により増加する浄水中の塩素酸濃度の推定値は、前次亜槽と後次亜槽の有効塩素濃度と塩素酸濃度を実測し、月報の前次亜注入率と原水流量、後次亜注入率と配水量から前次亜と後次亜による塩素酸増加量を求め、その合計量とした。下記に推定方法、結果を表 1 に示す。推定値は浄水、給水栓水の結果と概ね一致していた。

鹿ノ道浄水場の次亜塩素酸ナトリウム添加による塩素酸の推定方法

前次亜により増加する塩素酸濃度

$$\begin{aligned} \text{前次亜注入量 (g/月)} &= \frac{\text{前次亜注入率 (mg/L)} \times \text{原水流量 (m}^3/\text{月)} \times 1000}{1000} \\ 3\% \text{前次亜使用量 (L/月)} &= \frac{\text{前次亜注入量 (g/月)} \times 100}{3\% \text{前次亜有効塩素濃度 (g/100g)} \times \text{前次亜比重} \times 1000} \\ \text{前次亜により増加する塩素酸濃度 (mg/L)} &= \frac{3\% \text{前次亜中の塩素酸濃度 (mg/L)} \times 3\% \text{前次亜使用量 (L/月)}}{\text{原水流量 (m}^3/\text{月)} \times 1000} \end{aligned}$$

後次亜により増加する塩素酸濃度

$$\begin{aligned} \text{後次亜注入量 (g/月)} &= \frac{\text{後次亜注入率 (mg/L)} \times \text{配水量 (m}^3/\text{月)} \times 1000}{1000} \\ 3\% \text{後次亜使用量 (L/月)} &= \frac{\text{後次亜注入量 (g/月)} \times 100}{3\% \text{後次亜有効塩素濃度 (g/100g)} \times \text{後次亜比重} \times 1000} \\ \text{後次亜により増加する塩素酸濃度 (mg/L)} &= \frac{3\% \text{後次亜中の塩素酸濃度 (mg/L)} \times 3\% \text{後次亜使用量 (L/月)}}{\text{配水量 (m}^3/\text{月)} \times 1000} \end{aligned}$$

浄水における塩素酸の推定濃度

$$\text{浄水中における塩素酸の推定濃度 (mg/L)} = \text{前次亜により増加する塩素酸濃度 (mg/L)} + \text{後次亜により増加する塩素酸濃度 (mg/L)}$$

表1 前次亜塩素酸注入率0.60mg/L、後次亜塩素酸注入率0.40mg/Lの浄水中の塩素酸の推定値と浄水、給水栓水の実測値

		2021年								mg/L
塩素酸測定日		4月21日	5月25日	6月15日	7月15日	8月19日	9月2日	10月26日	11月16日	
浄水における塩素酸の推定濃度	推定値	0.05	0.07	0.07	0.07	0.09	0.07	0.07	0.04	
前次亜により増加する塩素酸濃度	推定値	0.032	0.043	0.044	0.045	0.055	0.042	0.044	0.022	
後次亜により増加する塩素酸濃度	推定値	0.013	0.026	0.022	0.027	0.037	0.029	0.025	0.021	
鹿ノ道浄水場浄水	浄水	0.04	0.05	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05	
鹿ノ道農業集落排水処理施設	給水栓水	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.05	

3 まとめ

(1) 鹿ノ道浄水場の次亜塩素酸ナトリウムの劣化状況調査

令和3年度の継続調査においても次亜槽次亜の大幅な有効塩素濃度の低下と塩素酸濃度の増加、pH値の低下がないことから劣化対策は継続する方がよい。

(2) 次亜槽次亜の塩素酸濃度を用いた浄水中の塩素酸濃度の推定方法

次亜により増加する浄水中の塩素酸濃度の推定値は、次亜槽次亜の有効塩素濃度と塩素酸濃度の実測値、月報の次亜注入率、処理水量（原水流量、配水量）を用いて算出した。推定値は、浄水、給水栓水の結果とかい離がなかったことから、浄水、給水栓水の結果により次亜槽次亜の劣化の推測が可能となり、交換の対応ができると考えられる。

参考文献

- 1) 杉野秀治、土肥武彦、辻幸司、三滝尊幸、加藤猛 貯蔵施設の次亜塩素酸ナトリウムにおける性状の異常事例 水道協会雑誌 2010 Vol.79 No.7 p13-23
- 2) 加登優樹 鹿ノ道浄水場の次亜塩素酸ナトリウムの劣化状況調査 平成30年度広島市水道局調査研究報告書 p16-19
- 3) 吉野泰盛 鹿ノ道浄水場における次亜塩素酸ナトリウム劣化の抑制に向けた検討 令和2年度広島市水道局調査研究報告書 p3-4

ブランク水適性調査

1. はじめに

当課では、ホルムアルデヒド、揮発性有機化合物（以下「VOC」という。）及びフタル酸ジ（2-エチルヘキシル）（以下「フタル酸」という。）のブランク水として Volvic を使用している。

Volvic をこれらの検査方法のブランク水としてきた経緯として、ホルムアルデヒドにおいては、純水製造装置等に使用されている樹脂製部品からホルムアルデヒドの溶出が懸念されブランク水の適性があるのはミネラルウォーターのみとされており、その中でも①加熱滅菌処理されたミネラルウォーターは PET 容器からホルムアルデヒドの溶出があることから、非加熱処理である欧州産ミネラルウォーターであること、②誘導体化-GC/MS 法において、硬度が大きく異なる水では誘導体化効率に違いがあることから、当市の浄水及び給水栓水硬度に近い軟水であること、が必要条件であったため、軟水かつフランス産ミネラルウォーターである Volvic を採用してきた。VOC においては、純水及び超純水では貯留中に環境空気中からのコンタミが懸念されること、フタル酸においてはホルムアルデヒド同様樹脂製部品からの溶出が懸念されていることから、ともにブランク水の適性があるのはミネラルウォーターのみとされていたため、Volvic を共用している。

今回、これまで使用してきた Volvic が令和 2 年 12 月に国内販売が終了となったことから、ホルムアルデヒド、VOC 及びフタル酸の検査に使用するブランク水として、当課が保有する純水製造装置の純水及び超純水、各種ミネラルウォーターについてブランク水適性調査を行った。

2. ブランク水適性調査

2.1. 適性の判定基準

ホルムアルデヒドのブランク水として、ブランク水中の測定対象物質面積値が定量下限濃度における面積値の 1/3 以下であること、硬度等の水質の違いによる感度への影響がないことが要件である。面積値について可能な限り Volvic 相当以下を目標とした。

VOC 及びフタル酸のブランク水については、ブランク水中の測定対象物質面積値が定量下限濃度における面積値の 1/3 以下であることが要件である。面積値について、ホルムアルデヒド同様、可能な限り Volvic 相当以下を目標とした。

判定は以下の評価とした。

適合（変更による影響なし）：Volvic 面積値相当以下

やや適合（変更による影響あり）：Volvic 面積値超かつ定量下限濃度面積値の 1/3 以下

不適合：定量下限濃度面積値の 1/3 超

2.2. 純水及び超純水の適性調査

調査対象とする純水及び超純水を精製する純水製造装置は、令和 2 年度購入の ADVANTEC RFV843HA+ RFU665DA（以下「PW03」という。）とした。純水は水道水を原料として RFV843HA で活性炭及びイオン交換によって精製後貯留タンクに貯留されている水であり、超純水は貯留タンクに溜められている純水を原料として RFU665DA で UF 膜等の処理された水である。

適性調査は、令和 2 年 12 月から令和 3 年 12 月の 13 ヶ月間を調査期間とし、各検査が行われる全項目検査時に定量下限濃度標準検液（ホルムアルデヒド及びフタル酸は STD1、VOC は STD3）、Volvic、純水及び超純水を測定した。また、対象となる STD は全て Volvic を用いて調製した。な

お、PW03 が故障していた令和 3 年 9 月 6 日から 10 月 8 日は調査対象期間としなかった。

2.3. 国産ミネラルウォーターの適性調査

外国産ミネラルウォーターはいつ入手困難になるか不透明であると考え、今回は国産ミネラルウォーターのみを対象とした。比較的容易に入手できた国産ミネラルウォーター4 銘柄（加熱処理 2 銘柄、非加熱処理 2 銘柄）について、メーカーが表示している基礎性状を表 1 に示す。

表 1. 国産ミネラルウォーターの基礎性状

メーカー 銘柄 (採取地)	処理 方法	pH 値	EC [μ S/cm]	TOC [mg/L]	硬度 [mg/L]
サントリー 奥大山の天然水 (鳥取県江府町産)	加熱	6.88	83.1	0.06	21.2
コカ・コーラ 森の水だより 大山山麓 (鳥取県伯耆町産)	加熱	7.18	136.9	0.07	39.9
COOP あずみ野の水 (長野県安曇野市産)	非加熱	7.66	94.5	0.04	18.7
COOP 四季が育てた水 (島根県金城町産)	非加熱	7.98	232.0	0.01	86.1
広島市給水栓 令和 3 (2021) 年度平均値		7.4	86.9	0.47	18.9

3. 調査結果及び考察

3.1. ホルムアルデヒドについて

3.1.1. 純水及び超純水の適性調査結果

ホルムアルデヒドにおける各試料と定量下限濃度である STD1 との面積値との比（以下、「面積値比」という。）を図 1 に示す。調査回数は全 14 回であった。

調査の結果、Volvic は STD1 に対して平均 9.7% の面積値比であり、純水は平均 39.2%、超純水は平均 18.7% であった。純水は、調査期間の前半は判定基準である STD1 との面積値比が 1/3 以下であったが、3 月以降はほとんど 1/3 を超えていた。超純水は調査期間の前半は比較的良好な結果だったが、3 月以降は 5 月を除いて Volvic の面積値比の倍以上となり、PW03 の水質低下時には STD1 との面積値比が 1/3 を超えることがあったが、PW03 のフィルター交換以降は安定して Volvic 以下の面積値比であった。

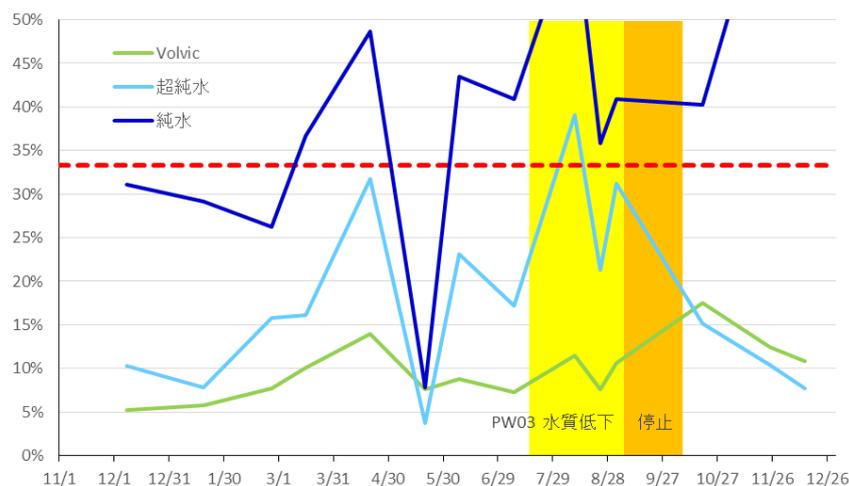


図 1. ホルムアルデヒドにおける超純水、純水の STD1 との面積値比

3.1.2. 純水及び超純水の適性評価

ホルムアルデヒドにおける純水及び超純水のブランク水適性評価を表2に示す。

純水は、STD1 面積値の 1/3 を超えたことが全 14 回中 10 回であったことから「不適合」とした。

超純水は、調査期間中のほとんどにおいて STD1 面積値比の 1/3 以下であったものの、1/3 を超えたことが全 14 回中 1 回、30～33%が 2 回あったことから「やや適合」とした。Volvic の面積値比の 2～3 倍程度検出していることが 8 回あった。なお、PW03 のフィルター交換後は安定して Volvic 以下の面積値比であることから、フィルター性能が維持されている期間であれば「適合」として評価できる可能性がある。

表 2. ホルムアルデヒドにおける超純水及び純水の適性評価

	純水	超純水
評価	不適合	やや適合

3.1.3. 国産ミネラルウォーターの適性調査結果

ホルムアルデヒドにおける国産ミネラルウォーター4 銘柄及び Volvic と定量下限濃度である STD1 との面積値比を図2に示す。

加熱処理されたミネラルウォーターについては、ホルムアルデヒドが検出されると報告されていたが、今回調査した 4 銘柄では加熱・非加熱問わず比較的高い面積値が検出され、STD1 との面積値比が 1/3 以下だったのは「森の水だより 大山山麓」だけであった。

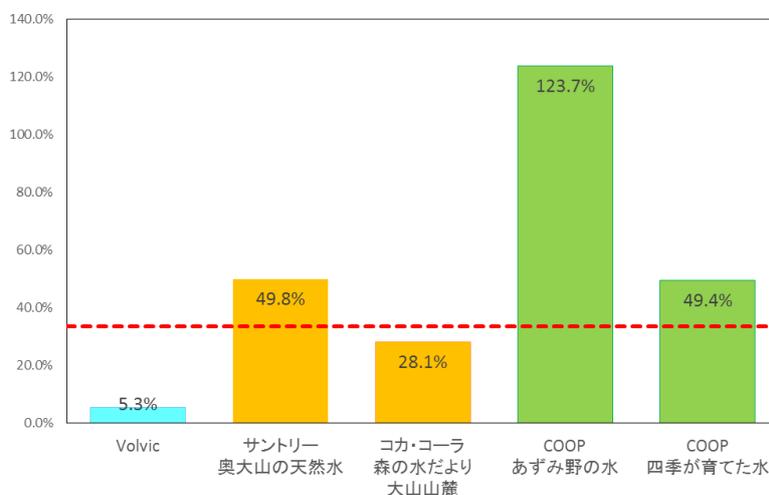


図 2. ホルムアルデヒドにおける国産ミネラルウォーターの STD1 との面積値比

3.1.4. 国産ミネラルウォーターの適性評価

ホルムアルデヒドにおける国産ミネラルウォーターのブランク水適性評価を表3に示す。

「奥大山の天然水」、「あずみ野の水」及び「四季が育てた水」については、STD1 面積値比の 1/3 を超えたことから「不適合」とした。「森の水だより 大山山麓」については、STD1 面積値比の 1/3 以下であったことから「やや適合」とした。

表 3. ホルムアルデヒドにおける国産ミネラルウォーターのブランク水適性評価

	サントリー 奥大山の天然水	コカ・コーラ 森の水だより 大山山麓	COOP あずみ野の水	COOP 四季が育てた水
評価	不適合	やや適合	不適合	不適合

3.1.5. ホルムアルデヒドにおけるブランク水の総合評価

今回調査対象のなかで Volvic 相当の結果が得られる可能性があるのは、PW03 のフィルター性能が良好な時期の超純水のみと考えられた。

今後は PW03 の超純水に絞って調査を続け、良好なフィルター性能を維持できる期間はどれくらいなのか、好成绩となる採水条件があるのかについて確認したい。また Volvic 以前は硬度が高い Evian をブランク水として使用していた実績があることから、比較的入手が安定している欧州産ミネラルウォーターを対象に、ブランク水適性調査を行いたい。

3.2. VOC について

3.2.1. 超純水及び純水の適性調査結果

VOC におけるトリハロメタン(以下「THM」という。)項目等の定量下限値である STD3(0.001mg/L)、超純水、純水及び Volvic の面積値及び STD3 との面積値比を表 4 に示す。調査回数は全 11 回であった。表に記載した測定項目は、VOC として測定している 17 項目のうち、超純水、純水及び Volvic のいずれかでピーク検出されていた 7 項目である。

調査の結果、超純水は Volvic と同程度の面積値比の項目がほとんどだったが、MTBE 及びクロロホルムの面積値比が約 10%高かった。純水は MTBE 及び THM 項目が 1/3 を超過していた。

表 4. VOC における純水、超純水及び Volvic の STD3 との面積値比

測定項目	Volvic	超純水	純水
ジクロロメタン	0~3.7%	0~3.9%	0~5.0%
MTBE	0~8.0%	0~19.5%	0~35.7%
クロロホルム※	0.7~2.4%	0.5~14.4%	37.2~529.1%
ベンゼン	0~3.6%	0~3.5%	0~4.8%
ブロモジクロロメタン※	0~1.9%	0~2.7%	11.2~227.5%
トルエン	0.5~1.5%	0~1.8%	2.0~3.7%
ジブロモクロロメタン※	0~0.7%	0~1.2%	5.7~55.1%

※THM 項目

3.2.2. 超純水及び純水の適性評価

VOC における純水及び超純水のブランク水適性評価を表 5 に示す。

純水は、THM 項目がほとんど除去できていないため「不適合」とした。

超純水は、MTBE 及びクロロホルムの面積値比が約 10%高かったものの 20%以下であり、その他の項目で Volvic と同程度であったため「やや適合」とした。

THM 項目が検出されることについては、超純水装置に供給される給水栓水の影響と考えられることから、浄水等の THM の少ない水を供給水とすれば、純水・超純水ともに面積値を抑えられる可能性がある。

表 5. VOC における純水及び超純水の適性評価

	純水	超純水
評価	不適合	やや適合

3.2.3. 国産ミネラルウォーターの適性調査結果

VOC における国産ミネラルウォーター4 銘柄及び Volvic と STD3 (0.001mg/L) との面積値比を表 6 に示す。

「森の水だより 大山山麓」について、プロモジクロロメタンが約 10%の面積値比であったが、他の項目及び他の銘柄の全ての項目において Volvic と同程度の面積値比であった。

表 6. VOC における国産ミネラルウォーターの STD3 との面積値比

測定項目	Volvic	サントリー 奥大山の天然水	コカ・コーラ 森の水だより 大山山麓	COOP あずみ野の水	COOP 四季が育てた水
ジクロロメタン	2.5%	0%	0%	0%	0%
MTBE	6.1%	6.0%	6.9%	6.8%	6.8%
クロロホルム	1.1%	4.3%	4.3%	1.0%	1.4%
ベンゼン	0.7%	1.0%	0.9%	0.9%	1.0%
プロモジクロロメタン	0%	1.1%	10.3%	0%	1.6%
トルエン	0.7%	0.8%	0%	1.2%	0%
ジブロモクロロメタン	0%	0%	0%	0%	1.6%

3.2.4. 国産ミネラルウォーターの適性評価

VOC における国産ミネラルウォーターのブランク水適性評価を表 7 に示す。

「森の水だより 大山山麓」のプロモジクロロメタンの面積値比のみ約 10%と高かったが、STD3 との比較として十分低く、他の項目は Volvic と同程度の面積値比であったことから「適合」とした。他の 3 銘柄は全ての項目で Volvic と同程度の面積値比であったことから「適合」とした。

表 7. VOC における国産ミネラルウォーターのブランク水適性評価

	サントリー 奥大山の天然水	コカ・コーラ 森の水だより 大山山麓	COOP あずみ野の水	COOP 四季が育てた水
評価	適合	適合	適合	適合

3.2.5. VOC におけるブランク水の総合評価

今回調査した国産ミネラルウォーターは、4 銘柄ともブランク水として問題ないレベルであった。入手が容易な一般的なミネラルウォーターであっても、清浄な天然水が原料であれば VOC 成分が混入する可能性は低いためと考えられ、ミネラルウォーター全般について、VOC のブランク水として使用できる可能性がある。

PW03 については、Volvic 相当の結果が得られる可能性があるのは超純水であった。コスト面から、ミネラルウォーターを購入するより純水製造装置から得られる超純水のほうが望ましいが、調査時にやや THM 項目が検出されていた水質レベルで許容するか、さらに THM 項目がより低くなる供給水を求めて調査を継続するか、判断する必要がある。

3.3. フタル酸について

3.3.1. 純水及び超純水の適性調査結果

フタル酸における定量下限値である STD1 (0.008mg/L)、純水、超純水及び Volvic の面積値及び STD1 との面積値比を図 3 に示す。調査回数は全 13 回であった。

調査の結果、11 月に純水及び超純水ともに面積値比が 30%を超える（純水 38%、超純水 32%）ことがあったが、Volvic でも 22%であり分析操作上の要因で特異的に高かったと考えられる。基本的に常時 Volvic と同程度の面積値比であり、PW03 の水質低下時にも影響は見られなかった。

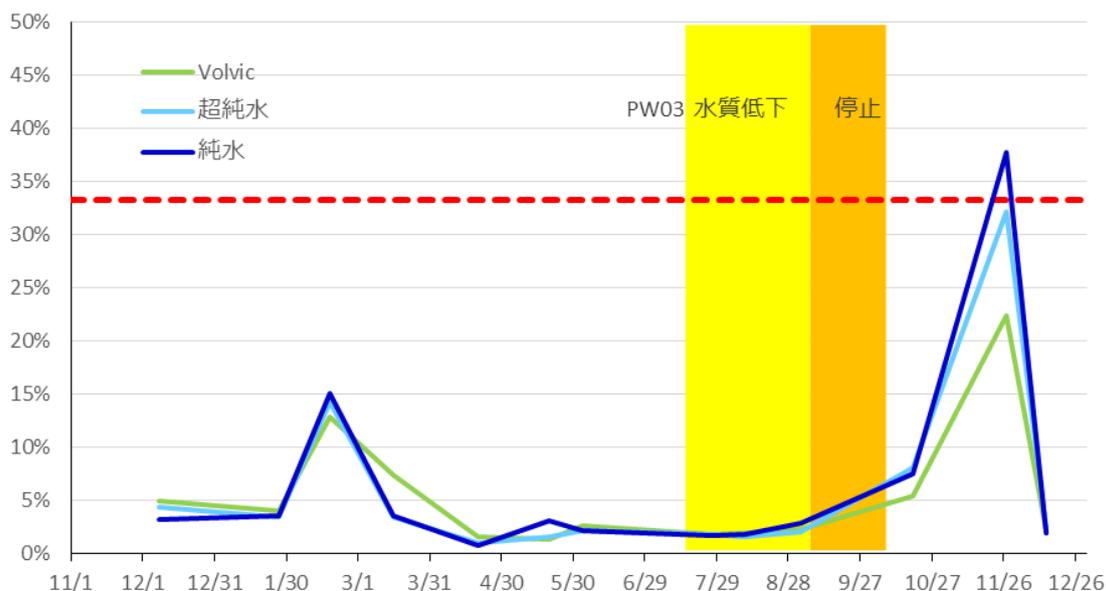


図 3. フタル酸における超純水、純水の STD1 との面積値比

3.3.2. 純水及び超純水の適性評価

フタル酸における純水及び超純水のブランク水適性評価を表 8 に示す。

純水では STD1 面積値の 1/3 超、超純水では 30%超が 1 回あったものの分析操作上の要因と考えられ、その他は常時 Volvic と同程度の面積値比であったことから、ともに「適合」とした。

表 8. フタル酸における超純水及び純水の適性評価

	超純水	純水
評価	適合	適合

3.3.3. 国産ミネラルウォーターの適性調査結果

フタル酸における国産ミネラルウォーター4 銘柄及び Volvic と定量下限濃度である STD1 との面積値比を図 2 に示す。「奥大山の天然水」のみ別日の調査であったため、各検査時の Volvic 面積値比を記載した。

今回調査した 4 銘柄では、加熱・非加熱問わず各検査における Volvic の面積値比より低くなり非常に良好な結果であった。

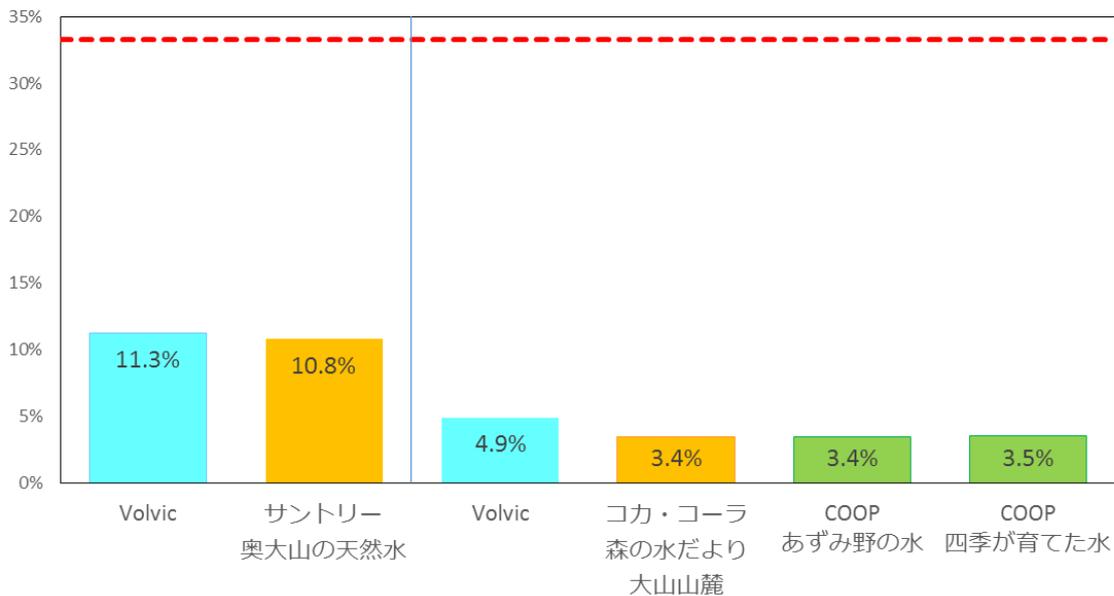


図4. フタル酸における国産ミネラルウォーターのSTD1 との面積値比

3.3.4. 国産ミネラルウォーターの適性評価

フタル酸における国産ミネラルウォーターのブランク水適性評価を表9に示す。

全ての銘柄においてVolvicより良好な面積値比であったことから、全て「適合」とした。

表9. フタル酸における国産ミネラルウォーターのブランク水適性評価

	サントリー 奥大山の天然水	コカ・コーラ 森の水だより 大山山麓	COOP あずみ野の水	COOP 四季が育てた水
評価	適合	適合	適合	適合

3.3.5. フタル酸におけるブランク水の総合評価

今回調査した国産ミネラルウォーターは、4銘柄ともVolvicよりも良好であった。

PW03についても、純水及び超純水ともにVolvic相当の結果が得られており、コスト面を考えれば、ミネラルウォーターを購入するより純水または超純水を使用するべきである。

4. まとめ

以上のブランク水適性調査結果を踏まえ、測定項目ごとに順位をつけ表10に示した。

ホルムアルデヒドは、今回の調査対象範囲では超純水の採用が現実的である。純水製造装置のフィルター性能維持が重要と考えられることから、定期的な部品交換等のメンテナンスは必須である。また、今回の調査結果で優秀な結果を得られなかったことから、Volvic以前に使用実績のあるEvianまたはその他の入手が容易な海外産ミネラルウォーターを対象として、汚染や感度について問題ないことが確認できれば有力候補としたい。

VOCについて、ミネラルウォーターは基本的にVOCにほとんど汚染されていなかったことから、入手が容易なミネラルウォーターを汚染等の確認調査を行ったうえで採用する。ミネラルウォーター

ターではなく超純水を採用する場合、やや THM 項目が検出される現状の水質で許容するのであれば問題ないが、そうでなければ THM 項目が低くなるよう供給水等の調査が必要となる。

フタル酸は、純水、超純水及びミネラルウォーターともに問題ないが、コスト面から純水または超純水の採用が現実的である。

今後、ミネラルウォーターが VOC のみ、または VOC 及びホルムアルデヒドでの採用となった場合、現在購入している 1.5L 容量のものから 500mL～750mL 容量に変更したいと考えている。変更の理由は、VOC、ホルムアルデヒドともにコンタミ防止の観点から開封後速やかに使用することが望ましいと考えられるため、小容量のものを各試験で 1 本使い切る運用とするためである。

表 10 検査項目ごとのブランク水適性最終評価

検査項目	順位	ブランク水	備考
ホルムアルデヒド	①	超純水	<ul style="list-style-type: none"> 超純水装置のフィルター性能の維持が必要と考えられる 良好なフィルター性能維持期間はどれくらいなのか追加調査が必要 良好な採水条件について追加調査する余地あり
	未調査	海外産ミネラルウォーター	<ul style="list-style-type: none"> Evian 等の比較的入手が容易な銘柄が対象 誘導体化 HPLC 法において、誘導体化効率変動等の問題がないのか調査が必要 ホルムアルデヒドのみでの使用なら 500mL 容量でも良い
	×	純水 国産ミネラルウォーター	<ul style="list-style-type: none"> STD1 の 1/3 以下をクリアできない
VOC	①	国産ミネラルウォーター	<ul style="list-style-type: none"> 汚染等の確認調査を行ったうえで、入手が容易で供給が安定している銘柄を採用 VOC のみでの使用なら 500mL 容量でも良い
	未調査	海外産ミネラルウォーター	
	②	超純水	<ul style="list-style-type: none"> 現状の超純水の水質で許容する THM 項目がより低くなる供給水を求めて調査する
	×	純水	<ul style="list-style-type: none"> THM 項目について、STD3 の 1/3 以下をクリアできない
フタル酸	①	超純水	<ul style="list-style-type: none"> 問題なし
	②	純水	<ul style="list-style-type: none"> 問題なし
	③	国産ミネラルウォーター	<ul style="list-style-type: none"> 問題なし コスト面で純水、超純水に劣る

色度測定における温度依存性調査

1 はじめに

水道水質基準の1つである色度は、生活利用上支障を及ぼすおそれのある項目として、水に黄色味を感じさせることがないレベルで基準値 5 度が定められている。色度の測定方法として、390nm の吸光度を測定する透過光測定法が告示法の一つとして規定されており、当課では積分球式濁色度計を用いて濁度と同時測定を行ってきた。

当課の定期試験において、色度精度確認試料 1 度の±20%を超過するという現象がしばしばみられた。この事象は、経験上冬場に起こりやすいと思われたため、水温の変化が原因ではないかと考え、測定前に色度標準液や測定試料を恒温水槽に浸けて室温と同程度に揃え、積分球式濁色度計及び試料で温度差が無い運用とするように変更した。この運用により精度確認試料は規定の範囲内に収まるようになったが、どこまで厳密に水温を揃えれば良いのか、具体的な条件は不明であった。

そこで今回、色度標準液・実試料・色度起因物質等について、水温により吸光度がどの程度変化するか温度依存性の調査を行い、いくつかの知見が得られたので報告する。

2 調査内容

調査に用いた試料を表 1 に示す。5 度の色度標準液 (①)、色度標準液に含まれるヘキサクロロ白金 (IV) 酸カリウム (以下、「 K_2PtCl_6 」という。) 及び塩化コバルト (II) (以下、「 $CoCl_2$ 」という。) をそれぞれ 5 度の標準液に含まれる濃度となるように調製したもの (②、③)、実試料の色度起因物質であるフミン酸、水酸化鉄 (II) をそれぞれ色度 5 度相当になるように調製したもの (④、⑤)、さらに、当市高陽浄水場原水 (色度 2.0 度) (⑥) の 6 種類の溶液を測定用試料とした。 K_2PtCl_6 と $CoCl_2$ の各溶液は、告示法の色度標準液調製方法に準じ、塩酸を加え調製を行った。なお、ブランク水は超純水 (ADVANTEC RFU666EA) を用いた。

表 1 調査試料

試料名	種類	調製色度
① 色度標準液	-	5度
② ヘキサクロロ白金 (IV) 酸カリウム (K_2PtCl_6) 溶液	色度標準液の構成成分	色度標準液5度濃度
③ 塩化コバルト (II) ($CoCl_2$) 溶液	色度標準液の構成成分	色度標準液5度濃度
④ フミン酸溶液	天然の色度起因物質	5度相当
⑤ 水酸化鉄 (II) 溶液	天然の色度起因物質	5度相当
⑥ 高陽浄水場原水	実試料	2.0度

試料は水温を 5°C、10°C、15°C、20°C、30°C に変化させながら分光光度計で吸光度測定を行った。装置構成を図 1 に、測定条件を表 2 に示す。なお、測定の際は、結露によりセルが曇らないように、セル試料室に窒素パージを行った。

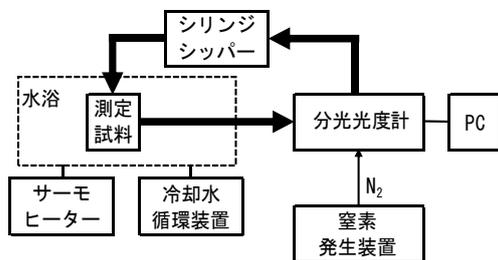


図 1 装置構成図

表 2 分光光度計測定条件

分光光度計	島津製作所 UV-1800
スリット幅	1.0nm
測定セル	ガラスフローセル (光路長10mm)
光源切替波長	340nm
波長範囲 (nm)	380.00~400.00 、 200.00~500.00
サンプリングピッチ	0.05 、 0.2

3 調査結果

色度標準液を分光光度計で測定した結果を図 2 及び図 3 に示す。色度測定に用いられる 390nm において、5 度の色度標準液は水温が 5°C から 30°C へ上昇すると、0.001 程度の吸光度の上昇がみられた。なお、波長 380nm から 400nm にかけて吸光度に緩やかな下降が見られるが、これは色度標準液のスペクトル (図 3) に起因するものと考えられた。

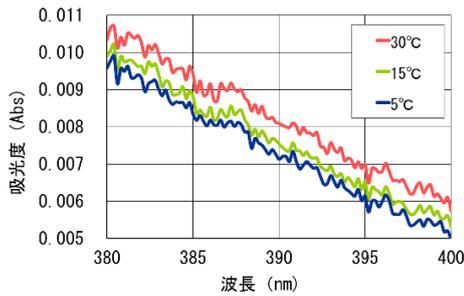


図2 色度標準液 (5度) の吸光度

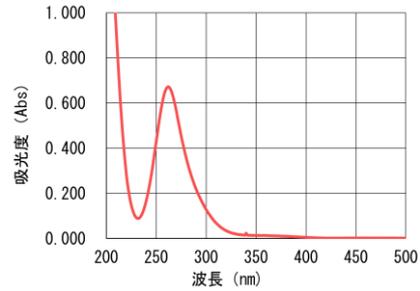
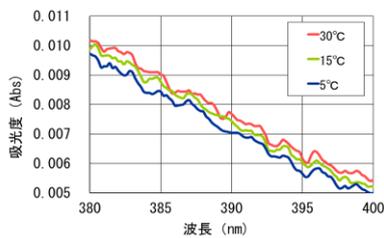
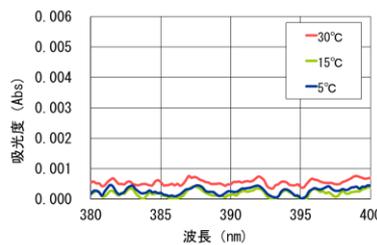


図3 色度標準液 (5度、20°C) のスペクトル

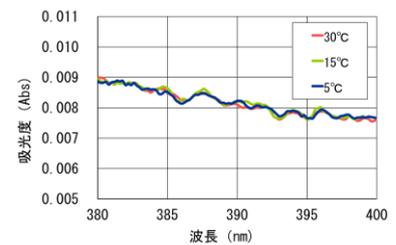
色度標準液の黄色味は主に K_2PtCl_6 によって与えられるものであり¹⁾、 K_2PtCl_6 溶液にも水温上昇による吸光度の上昇が 0.0006 程度みられた。さらに、 $CoCl_2$ 溶液にも同様に吸光度の上昇がみられ、その差は 0.0004 程度であった。これらの和は、色度標準液の上昇した吸光度 0.001 と合致する。他の試料に関しては、ブランクとして用いた超純水も含めて、水温の変化による吸光度の顕著な変化はみられなかった (図 4)。



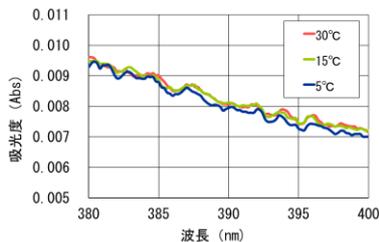
② K_2PtCl_6 (色度5度濃度)



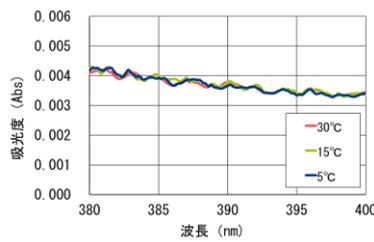
③ $CoCl_2$ (色度5度濃度)



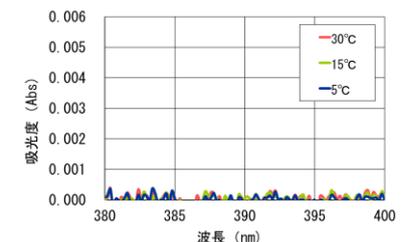
④ フミン酸 (色度5度相当)



⑤ 水酸化鉄(Ⅱ) (色度5度相当)



⑥ 高陽原水 (色度2.0度)



超純水

図4 各試料の吸光度

4 まとめと考察

(1) 温度依存性の有無

水温の変化により吸光度が変化する、温度依存性が見られた試料は、色度標準液、 K_2PtCl_6 溶液及び $CoCl_2$ 溶液であった。フミン酸、水酸化鉄(Ⅱ)、高陽原水及び超純水については、水温による目立った吸光度の変化が見られず、温度依存性は無いと考えられた。

温度依存性の有る 3 試料について、水温 5°C の時の吸光度を基準とした、水温の上昇に伴う吸光度の変化を図 5 に示す。色度標準液及び K_2PtCl_6 溶液は水温の上昇に伴って吸光度が上昇する傾向が見られたが、 $CoCl_2$ 溶液の挙動は異なり、水温 20°C までは吸光度がやや低下し、水温 20°C から 25°C の間で吸光度が大きく上昇した。

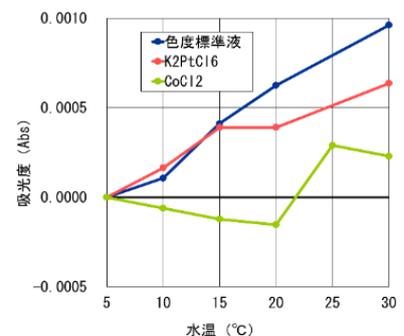


図5 吸光度の変化 (390nm)

(2) 吸光度の変化要因

色度標準液の成分である K_2PtCl_6 及び $CoCl_2$ は、水溶液中では立体的な錯イオンを形成しており、錯イオンは温度変化などの外的要因により配位数などに変化が生じることが知られている²⁾。 $CoCl_2$ 溶液は水温 20℃から 25℃の間で、吸光度が劇的に変化しており、温度変化により配位数が変化したと考えられる。 K_2PtCl_6 溶液については、 $CoCl_2$ 溶液ほどの劇的な変化は見られなかったが、測定範囲内において吸光度が上昇し続けた。配位数の変化とまでは言えないまでも、水温の上昇により Pt 錯イオンの電子状態が変化していったと推察される。

(3) 水温の色度測定への影響

一般に知られるランベルト・ベール則では、溶液の吸光度はその光路の長さ及び濃度に比例する。本調査において光路長は一定であるため、溶液の吸光度は濃度、すなわち色度に比例する。色度5度の色度標準液について、水温20℃の時の吸光度は0.0078であった。これをランベルト・ベール則に適用すると、(1)式が得られる。

$$E = 0.00156c \quad \dots (1) \quad (E: \text{吸光度}, c: \text{濃度})$$

図5について、色度標準液のグラフ形状がほぼ直線であると仮定する。色度5度の色度標準液は水温25℃の上昇に伴い吸光度が0.001上昇したので、色度1度につき吸光度の上昇幅は0.0002となり、色度1度の標準液について(2)式が成り立つ。

$$\frac{\Delta T}{25} = \frac{\Delta E}{0.0002} \quad \dots (2) \quad (T: \text{温度}, E: \text{吸光度})$$

(2)式に(1)式を代入すると、 $\Delta T=195\Delta c$ の式が得られた。この結果、 $\Delta T=1$ のとき、つまり水温1℃の上昇につき、色度は0.00513度上昇すると考えられる。したがって、当市の測定条件において、精度確認試料である色度1度の標準液は、水温約19℃の変化で色度が約0.1度変化する。

現在色度測定で使用しているWA6000及びWA7700は、0.5度の色度標準液についてCV値5%以下で、色度 ± 0.02 度程度の色度変動があるとされている。ランプ出力等機器の揺らぎを考慮すると、測定時の水温にばらつきがある場合は精度確認試料が基準を満たさない事態も起こり得ると考えられる。

5 おわりに

色度の検量線を作成する際は、色度標準液の温度管理が重要であることが分かった。実試料の正確な色度を求め、室間変動や精度管理等、検査機関間での比較評価を行うためには、使用する色度標準液について温度を規定し、その温度で検量線を引くことが必要であると考えられる。温度依存性が見られなかった試料についても、測定機器の安定性を考慮し、色度標準液と同様に水温を揃えるのが望ましい。

参考文献

- 1) APHA, AWWA, WEF. "2120 B. Visual Comparison Method". Standard Methods. Andrew D. Eaton, 19th, Washington, DC, APHA, 1995, 2-2.
- 2) コットン, ウィルキンソン, ガウス. 基礎無機化学. 中原勝. 3版, 山本格, 2002, p. 499-547

クロロフィル a 測定のエタノール抽出法への変更検討

1 目的

クロロフィル a とは、光合成を行う生物中の葉緑体に存在するマグネシウムを含んだ緑色色素である。水中の藻類の存在量を知る指標となるため、当課では土師ダム 0、4、8m 及び王泊ダム 0m の検体について測定している。従来は上水試験方法の「アセトン抽出による吸光光度法」により測定していたが、2020 年度の上水試験方法の改定により「エチルアルコール（以下エタノール）抽出法による吸光光度法」が追加された。アセトンは有機溶剤中毒予防規則の第二種有機溶剤に指定されており毒性が高いことから、より安全な溶媒への変更が可能となるエタノール抽出法について、当課での測定方法の変更可否を検討した。

2 アセトン抽出法とエタノール抽出法

(1) 測定フロー

アセトン抽出法とエタノール抽出法の測定フローを図 1 に示す。エタノール抽出法では炭酸マグネシウム懸濁液の添加、ろ紙をすりつぶすなどの操作が不要となり、抽出時間もアセトン抽出法の 1/3 で済むことからより簡便である。

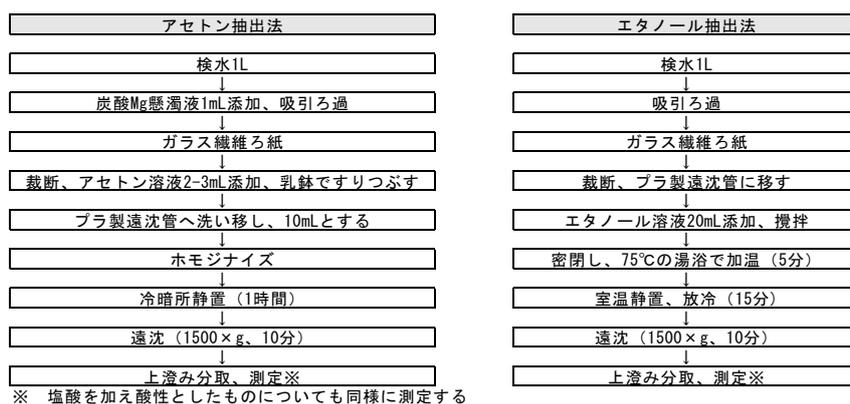


図 1 アセトン抽出法とエタノール抽出法の測定フロー

(2) 算出式

クロロフィル a はアセトン抽出法では表 1 の式①で求められる。当課では妨害物質であるフェオフィチン a（クロロフィル a から Mg がとれたもの）を除去した値についても式②から算出し、参考値として結果台帳に掲載していたが、外部公開用の値としては式①から得られたものを採用していた。今回エタノール抽出法での算出式として上水試験方法に記載されているのは式③のみであるため、式①に対応する濃度は算出できない。このため、エタノール抽出法を採用した場合はこれまでのものと測定値の定義が異なり、比較することはできなくなるが、クロロフィル a は藻類存在量の指標として測定しており、検鏡により藻類の量を実測していることから許容することとした。

表 1 アセトン抽出法とエタノール抽出法のクロロフィル a 算出式

式① (アセトン抽出)	クロロフィル a(μg/L) = $\frac{(11.64A_{750} - 2.16A_{665} + 0.10A_{630}) \times \text{試験溶液(mL)} \times 1000}{\text{検水(mL)}}$
式② (アセトン抽出)	クロロフィル a ₀ (μg/L) = $\frac{26.7\{(A_{665} - A_{750}) - (A_{665} - A_{750})\} \times \text{試験溶液(mL)} \times 1000}{\text{検水(mL)}}$
式③ (エタノール抽出)	クロロフィル a ₀ (μg/L) = $\frac{29.6\{(A_{665} - A_{750}) - (A_{665} - A_{750})\} \times \text{試験溶液(mL)} \times 1000}{\text{検水(mL)}}$
A: 波長 Xnm の吸光度をセル長 1cm に換算した値	
Aa: 塩酸を添加し、酸性化した後の波長 Xnm の吸光度をセル長 1cm に換算した値	

3 調査方法

土師ダム、王泊ダムでの定期検査にあわせ、アセトン抽出法の式②で算出した結果とエタノール抽出法の式③で算出した場合の結果を比較した。また、可部発電放流水についてアセトン抽出法、エタノール抽出法により測定し、結果を比較した。

なお、検水量について、上水試験方法には「クロロフィル a として 2~20 μ g を含む量」が妥当とされており、目安として「(透明度 \div 5)L」が記載されている。過去 10 年間の土師ダム 0m 及び 8m のクロロフィル a の測定結果から、(透明度 \div 5) L 中に含まれるクロロフィル a の量は 240 検体中 191 検体で 2~20 μ g の範囲に入っており、目安の値として妥当と考えられる。現在、ろ過する検水量は一律で 1L としているが、10 年間 120 回の検査で土師ダムの透明度が 5 を超えた回数は 6 回であることから、採水量の削減が可能であると思われたため、表 2 のとおり検水量についても検討した。

表 2 各試料の検水量

試料名	土師 (0, 4, 8m) (2021/6/23)	土師 (0, 4, 8m) 王泊 (0m) (2021/7/20)	可部発電 放流水 (2021/6/7)
アセトン	1L \times 1 回	1L \times 1 回	1L \times 1 回
エタノール	500mL \times 1 回	500mL \times 1 回	1L \times 2 回 500mL \times 2 回

4 結果

(1) 測定値の比較

結果を図 2 に示す。8 検体 11 回測定のうち、8 回はアセトン抽出法とエタノール抽出法の差が 20%以内の範囲に収まっていた。

(2) 検水量の検討

(1)の結果から、今回の検体ではいずれも検水量は 500mL で十分であったと考えられる。

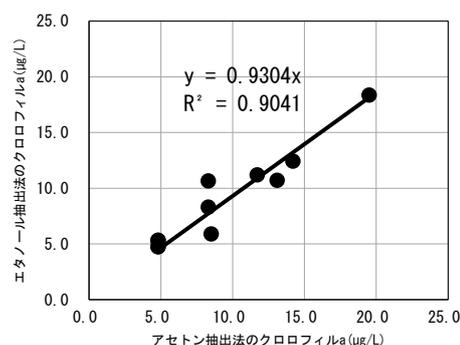


図 2 アセトン抽出法とエタノール抽出法の比較

5 まとめ

アセトン、エタノール抽出法双方について、概ね同程度の値が得られており、アセトン抽出法からエタノール抽出法への変更は可能と考えられる。2022 年 4 月以降の採水試料は、エタノール抽出法で測定した結果を採用する。ろ過する検水量については、(透明度 \div 5) L が採用可能であると思われる。

参考文献

日本水道協会編. “Ⅲ. 有機物編 36. クロロフィル”. 上水試験方法 2020 年版, p. 268-271.

採水容器の樹脂製容器への変更検討

1 目的

現在の公定法（平成 15 年厚生労働省告示第 261 号及び平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号に定める方法）では、採水時に使用する容器について、ガラス製容器を使用するように規定されている項目が複数ある（表 1）。

ガラス製容器は耐溶剤性があり、加熱乾燥が可能である等の利点があるが、割れやすい、重い等の欠点もある。一方、樹脂製容器は軽く割れにくい、耐溶剤性・耐熱性のないものが多く、気密性が低いことによる低分子化合物の透過や、低極性化合物の壁面への吸着が発生しやすいと考えられる。

近年は女性職員や再任用職員が増加しており、採水現場で取り扱いの容易な樹脂製容器への転換が望まれる。そこで、ガラス製容器を使用するよう定められている項目について、樹脂製容器に変更することによって測定結果に影響が出るかを調査し、変更可否を検討した。

2 PE 製容器使用可否調査

(1) 調査方法

一般に販売されている樹脂製採水容器のうち、使用後の容器の洗浄に使用するメタノール及びアセトンの両方にある程度の耐性があり、現在無機物を測定対象物質とする試料の容器として公定法に定められているポリエチレン（PE）製（高密度 PE）を主に検討した。

味・臭気を除く表 1 の項目について、公定法に規定されている脱塩素剤を添加した水道水（NIS は精製水）に標準物質を加えた試料をガラス製容器と PE 製容器に分取し、公定法の条件で 24 時間冷蔵保存後、濃度を測定した（カビ臭物質、TOC については、48 時間冷蔵保存した）。24 時間冷蔵保存により、ガラス製容器と比較して測定値に±20%以上の差が確認されなかった項目について、72 時間冷蔵保存で同様に調査を実施した。

(2) 結果

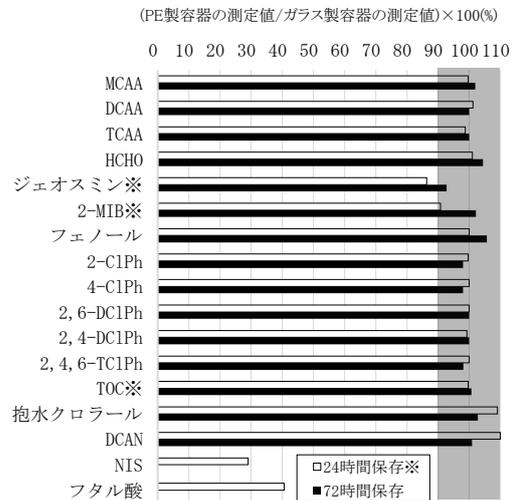
結果を図 1 に示す。数値はガラス製容器で保存した試料の測定値を 100 としたときの PE 製容器で保存した試料の測定値を示す。

表 1 の A～G の項目については、保存期間を 72 時間としてもガラス製容器と PE 製容器で±10%以上の差は確認されなかった。一方で、NIS、フタル酸については PE 製容器を使用し、24 時間冷蔵保存することでガラス製容器を使用した場合と比較して 20%以上の測定値の低下が確認された。測定対象物質の疎水性の高さにより容器壁面への吸着が発生していると考えられる。

なお、MCAA は試料の保存容器の材質に関わらず、72 時間の保存により調製濃度と比較して 50%程度測定値が低下することが分かった（図 2）。対象物質の分解が原因と推測され、検量線の作成に使用する精製水で調製した標準液でも同様の傾向が見られた。

表 1 ガラス製容器の使用が規定されている項目

項目名	保存条件
A ハロ酢酸類 ①クロロ酢酸 (MCAA) ②ジクロロ酢酸 (DCAA) ③トリクロロ酢酸 (TCAA)	冷蔵 72 時間以内
B ホルムアルデヒド (HCHO)	
C カビ臭物質 ①ジェオスミン ②2-メチルイソボルネオール (2-MIB)	
D フェノール類 ①フェノール ②2-クロロフェノール (2-C1Ph) ③4-クロロフェノール (4-C1Ph) ④2,4-ジクロロフェノール (2,4-DC1Ph) ⑤2,6-ジクロロフェノール (2,6-DC1Ph) ⑥2,4,6-トリクロロフェノール (2,4,6-TC1Ph)	試料 1L につき硫酸銅 1g、リン酸(1+9)を加え pH を約 4 とし、冷暗所 72 時間以内
E 全有機炭素 (TOC)	冷暗所 72 時間以内
F 抱水クロラール	冷蔵 72 時間以内
G ジクロロアセトニトリル (DCAN)	
H 非イオン界面活性剤 (NIS)	冷暗所 72 時間以内
I フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (フタル酸)	
J 味	
K 臭気	冷暗所 12 時間以内



※カビ臭物質、TOC は 48 時間保存

図 1 PE 製容器使用可否調査結果

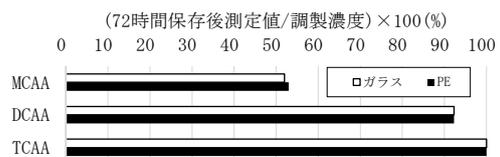


図 2 ハロ酢酸類における調製濃度と 72 時間保存後測定値との比較

3 PE 製以外の容器の使用可否調査

(1) 調査方法

2の結果、24時間冷蔵保存によりPE製容器とガラス製容器で測定値に20%以上の差が出たNISとフタル酸について、PE製以外の容器の使用可否を調査した。

2(1)と同様に試料を調製し、ガラス製、ポリプロピレン (PP) 製、ポリカーボネート (PC) 製、塩化ビニル (塩ビ) 製、ポリメチルペンテン (PMP) 製、ポリエチレンテレフタレート (PET) 製の容器に分取後24時間冷蔵保存し、濃度を測定した。24時間冷蔵保存によりガラス製容器と比較して測定値に±20%以上の影響が確認されなかった項目及び材質について、72時間冷蔵保存で同様に調査を実施した。

(2) 結果

結果を図3に示す。フタル酸は、24時間冷蔵保存の段階でどの材質の容器を使用しても60%程度の測定値の低下が確認されたため、公定法通りの72時間冷蔵保存の調査には至らなかった。NISは、24時間冷蔵保存で±20%以内の差に収まったのはPC製、PMP製、PET製の容器を使用した場合であった。このうち再現性に問題のなかったPMP製とPET製の容器を使用して72時間冷蔵保存した結果、PET製容器を使用した場合、ガラス製容器の測定値と比較して±10%以内の差に収まった。

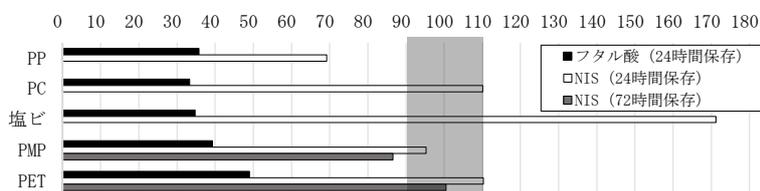


図3 PE製以外の容器の使用可否調査結果

4 味・臭気の使用可能容器調査

(1) 調査方法

メタノール洗浄後、水道水で十分に洗浄したガラス、PE、PP、PC、塩ビ、PMP、PET製の容器に水道水を入れ、室温で24時間程度保存したのち中身を捨て、再度水道水で洗浄し、水道水を満たして15時間程度冷蔵保存した試料の味及び臭気の種類を6名の試験者で確認した。

(2) 結果

結果を表2に示す。主に臭気について問題のある容器が多く、特にPMP製の容器では明らかな容器からの着臭が確認された。PP、PC、塩ビ、PET製の容器では、試験者によっては通常の塩素臭とは異なる臭気を感知した。味・臭気ともに全試験者が異常なしと判定したのは、ガラス製容器で保存した試料以外ではPE製容器で保存した試料のみであった。

表2 味・臭気の使用可能容器調査結果

項目	ガラス	PE	PP	PC	塩ビ	PMP	PET
味	異常なし(6)	異常なし(6)	異常なし(5) カルキ味(1)	異常なし(6)	異常なし(6)	異常なし(5) 酸味(1)	異常なし(6)
臭気	異常なし(6)	異常なし(6)	異常なし(5) カルキ臭(1)	異常なし(4) 違和感(2)	異常なし(5) 違和感(1)	異常なし(2) 樹脂臭(2) 違和感(2)	異常なし(4) 違和感(2)

※異常なし=通常の給水栓水の塩素臭、塩素味 ※()内は判定した試験者数

5 まとめ

72時間冷蔵保存後の試料の測定値がガラス製容器で保存した試料と比較して±10%以内の差に収まること(味・臭気では容器からの着臭が確認されないこと)を樹脂製容器の使用可能条件とした場合、各検査項目の試料の保存に使用可能な樹脂製容器は表3のとおりとなった。フタル酸以外の項目については樹脂製容器への変更が可能であると考えられる。なお、MCAAは72時間の保存により、保存容器の材質に関わらず測定値の低下が確認されたため、試料の保存可能期間を短縮する必要があると考えられる。

表3 項目毎の使用可能樹脂製容器

ハロ酢酸類、ホルムアルデヒド、フェノール類、カビ臭物質、TOC、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリル、味、臭気	PE
NIS	PET
フタル酸	なし

色度測定による次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度予測法の検討 2

1 調査概要

次亜塩素酸ナトリウム(以下、「次亜」という。)は、消毒剤として浄水場や遠方の配水池等の追加塩素に用いており、効率的な管理には注入現場において劣化状況を把握することが望ましい。

令和2年度は、日本電色工業製「水質計 WA-1」を用いて、透過光測定法(測定波長 390nm)により、次亜の色度による有効塩素濃度の予測調査¹⁾を行い、色度と有効塩素濃度に高い正の相関を示す知見が得られ、色度から有効塩素濃度を予測できることがわかった。

令和3年度は引き続き、「色度による有効塩素濃度予測値の精度の向上」及び「色度測定の対象物質の特定」を調査したので報告する。なお、色度の測定は、日本電色工業製「水質計 WA-2M」、吸収スペクトルの測定は島津製作所製「紫外可視分光光度計 UV-1800」を用いた。

2 結果及び考察

(1) 色度による有効塩素濃度予測値の精度の向上

令和2年度の調査は、有効塩素濃度3%以下の次亜において濁・色度計の50mmセルを用いて調査を行われた。50mmセルでは濁・色度計の色度検量線上限は30度であるため、3%次亜の色度約200度を測定するには信頼性が不足するという問題があった。そこで検量線上限が500度である20mmセルを用いて3%以上の次亜においても有効塩素濃度の予測が可能か検討した。結果は、1-11%次亜の有効塩素濃度と色度に高い正の相関がみられた(図1)。また、鹿ノ道浄水場3%次亜においても色度と有効塩素濃度は正の相関があった(図2)。これらのことから、20mmセルを用いることにより色度から有効塩素濃度予測値の精度向上が可能となった。

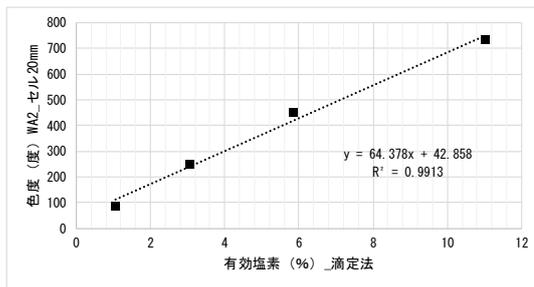


図1 1-11%次亜の色度と有効塩素濃度の関係

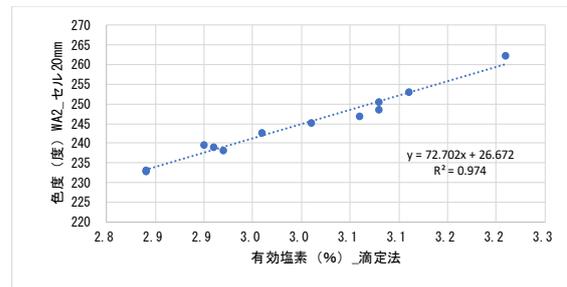


図2 鹿ノ道3%次亜の色度と有効塩素濃度の関係

(2) 色度測定の対象物質の特定

次亜の有効塩素は、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンで存在するが、pH値により存在比率が異なることが知られている。色度測定の対象物質の特定が未調査であったことから、異なるpH値に調整した次亜の吸収スペクトルを採取、①次亜の吸収スペクトルにおける色度測定波長(390nm)の位置②色度測定波長における測定対象物質の特定調査を行った。

ア 次亜の吸収スペクトルにおける色度波長(390nm)の位置

ガラスセル20mmを用いて1-11%次亜の350~450nmの吸収スペクトルを測定した。色度測定波長(390nm)は吸収スペクトルの高波長側のすそ野に位置していた(図3)。

イ 色度測定における測定対象物質の特定

次亜は、pH値により次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの存在比率が異なり、それぞれ最大吸収波長は236nmと292nmにみられるとの報告²⁾がある。そこで、塩酸又は水酸化ナトリウムを用いてpH値を3.68~12.39に調整した0.01%次亜の190~450nmの吸収スペクトルを20mm石英セルを用いて測定した(図4)。また、236nmと292nmの吸光度をグラフ化し、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンの存在状況を確認した(図5)。結果は、pH値5より低い値では次

次亜塩素酸ナトリウム 有効塩素 1、3、6、11%

吸収スペクトル 350-450nm ガラスセル 20mm

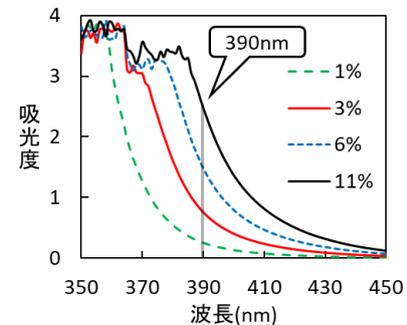


図3 色度測定波長(390nm)の位置

亜塩素酸のみ、pH 値 10 より高い値では次亜塩素酸イオンのみ、pH 値 5～10 では双方が存在し、酸性側では次亜塩素酸が多く、アルカリ側では次亜塩素酸イオンが多く存在していることがわかった。そのため、次亜塩素酸の吸収スペクトル外である 390nm の色度測定では次亜塩素酸を測定できないため、次亜塩素酸が存在する pH10 以下においては色度から正確な有効塩素濃度を予測できない可能性があることがわかった。

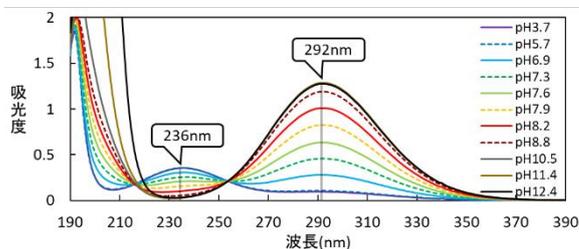


図4 0.01%次亜の190-450nm吸収スペクトル(石英セル20mm)

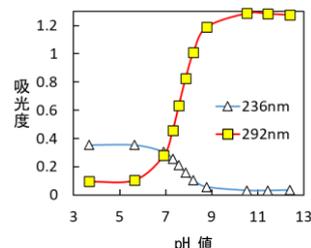


図5 0.01%次亜 pH 値の違いによる236nmと292nmの吸光度

3 まとめ

(1) 色度から求められる有効塩素濃度予測値の精度の向上

色度と有効塩素濃度の関係は、色度検量線上限 500 度の 20mm セルにおいても 1～11%次亜で高い相関が得られた。また、鹿ノ道浄水場 3%次亜においても色度と有効塩素濃度は正の相関が得られた。これらのことから、20mm セルの色度測定により、有効塩素濃度を精度よく、調整池等の追加塩素次亜を現場で予測できる。

(2) 色度測定の対象物質の特定

次亜の色度測定波長(390nm)付近の吸収スペクトルは、次亜塩素酸イオンの吸収スペクトルの高波長側のすそ野に位置し、次亜塩素酸が存在する pH10 以下においては色度から正確な有効塩素濃度を予測できない可能性があることがわかった。

参考文献

- 1) 吉野泰盛 色度による次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度予測法の検討 令和2年度調査研究
- 2) 福崎智司 次亜塩素酸の科学-基礎と応用- 米田出版