

広島市水道局 令和5年度水質試験年報（第47集）別冊 調査研究 目次

1	シネドラによるろ過閉塞障害の発生とその対応方法	1
2	調整池における水質変化予測.....	5
3	ジクロロ酢酸の濃度変化に関する調査.....	9
4	固形塩素剤による追加塩素管理の検討.....	16
5	有害な有機溶剤を使用しないシアン化合物イオン及び塩化シアンの検査方法の検討.....	21
6	PFASのカラム濃縮-ダイレクトLCMS法に関する検討.....	23
7	PFASの活性炭除去性に関する調査.....	27
8	陰イオン界面活性剤のLCMS法に関する検討.....	29
9	吸光度測定による次亜塩素酸ナトリウムにおける有効塩素濃度の簡易測定方法.....	40
10	新人・異動者を対象とした勉強会の実施及び課内研修に関するアンケート調査報告.....	43

シネドラ (*Synedra acus*) によるろ過閉塞障害の発生とその対応方法

1. はじめに

2023年10月、針状の珪藻類 *Synedra acus* (図1、以下「シネドラ」という。)が広島市の緑井・高陽浄水場の原水及び凝集沈でん処理水(以下「処理水」という。)に多数含まれていたため、ろ過地のろ過抵抗(以下「ろ抗」という。)が急激に上昇し、ろ過継続時間の短縮が見られた。このため、凝集剤変更や前塩素処理によりシネドラを除去し、ろ過池の負担軽減を行った。

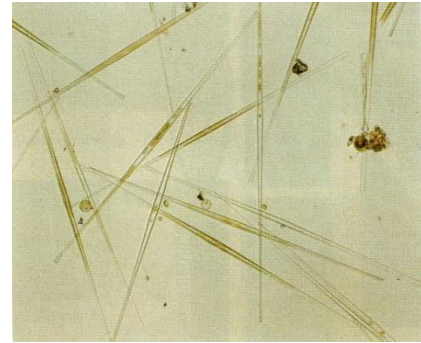


図1 *Synedra acus*

また、広島市では過去、1992年と2001年にもシネドラによるろ過閉塞障害が発生しており、今後も同様の現象が繰り返し発生する可能性がある。

本報告は、広島市及び他都市のシネドラ発生事例について発生時期、シネドラ数の推移及び対応方法に着目してまとめ、今後のシネドラによるろ過閉塞障害に備えるものである。

2. 2023年10月のシネドラによるろ過閉塞障害及び対応方法

(1) 発生状況

広島市では、主要三取水口の上流にある可部発電所(以下「可部発」という。)及び太田川発電所(以下「太発」という。)からの放流水に含まれる生物種について定期的な調査を実施している。2023年9月25日、太発放流水に含まれるシネドラ数(平常時10細胞/mL以下)が44細胞/mLに、そして10月3日には250細胞/mLへと急増した。

同年10月5日、緑井浄水場よりろ抗上昇がみられるため原因を調査してほしい旨の依頼があり確認したところ、処理水で25細胞/mLのシネドラが確認され、これが原因と推測された。また、遅れて10月16日に高陽浄水場でもろ抗上昇がみられた。

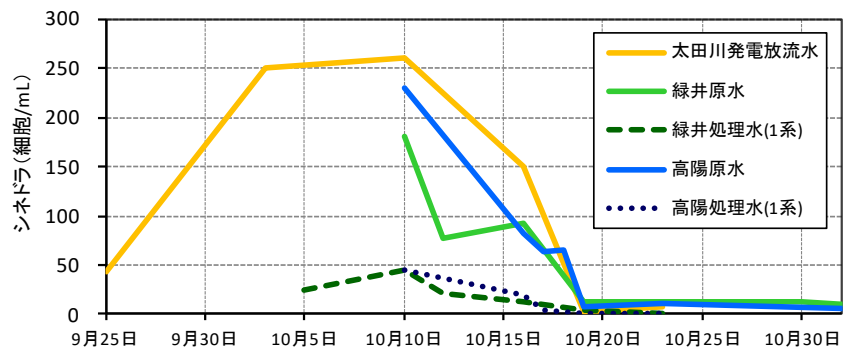


図2 放流水・原水・処理水のシネドラ数推移

太発放流水及び緑井・高陽浄水場の原水・処理水のシネドラ数推移を図2に示す。

(2) 対応方法

緑井浄水場では凝集剤を硫酸バンドからポリ塩化アルミニウム(以下「PAC」という。)に変更し、凝集処理強化によるシネドラの除去率向上を試みた。その結果、表1に示すとおり除去率の向上が見られた。

また、高陽浄水場では前塩素(1.0 ppm)処理により殺藻を行うことでシネドラの除去率向上を試みたところ、表2に示すとおり除去率の向上が見られた。なお、この際には消毒副生成物増加を抑制するため活性炭10 ppmを併せて注入している。

表1 凝集剤によるシネドラ除去率の変化(緑井浄水場)

	シネドラ数(細胞/mL)		除去率
	原水	処理水	
硫酸バンド処理(10月10日)	180	45	75%
PAC処理(10月16日)	92	13	86%

表2 前塩素によるシネドラ除去率の変化(高陽浄水場)

	シネドラ数(細胞/mL)		除去率
	原水	処理水	
硫酸バンド処理(10月10日)	230	45	80%
前塩素+硫酸バンド処理(10月18日)	65	3	95%

その後、10月19日に太発放流水のシネドラ数が2細胞/mLまで激減したため、本件ろ過障害は終息となった。

3. 広島市における過去のシネドラ障害及び対応方法

今後、同様の障害が発生しうることを考慮し、広島市で過去に発生した障害事例について、発生時期、シネドラ数の推移、対応方法などを確認した。

(1) 1992年1月の障害及び対応方法¹⁾

1992年1月10日、高陽浄水場のろ抗上昇及びろ過継続時間の減少が著しいため調査したところ、可部発放流水にシネドラが大量に含まれており、処理水で320細胞/mLのシネドラが確認された。

これに対応するため、処理水中のシネドラが100細胞/mL以下となるよう前塩素+PAC処理または前塩素+硫酸バンド処理のいずれかを実施したところ、ろ過継続時間が回復した。

図3にシネドラ数の推移を、表3に対応方法によるシネドラ除去率実績値を示す。表3の前塩素+硫酸バンド処理による除去率は2023

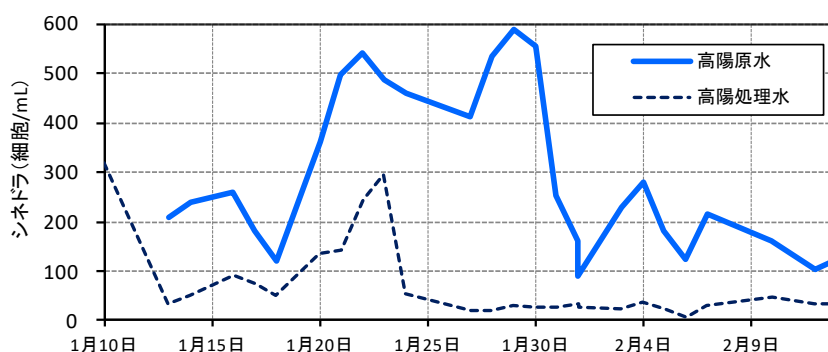


図3 1992年 高陽原水・処理水のシネドラ数推移

年の除去率より数段低いですが、これは冬季の低水温によりシネドラの凝集性が低下していたことが考えられる。

(2) 2001年4月の障害²⁾

2001年4月18日、太発放流水のシネドラ数が最大62細胞/mLとなり、そこから8日間の間に緑井浄水場原水で最大33細胞/mL、処理水で最大30細胞/mLとなった。このときは、8日間程度で終息したこともあり、シネドラの計数頻度を上げた以外に特別な対応を行わなかった。

図4に原水及び処理水の2時間ごとのシネドラ数推移を示す。原水よりも処理水のシネドラ数が多いタイ

表3 1992年のシネドラ除去率

	除去率
前塩素+PAC処理	95%
前塩素+硫酸バンド処理	60%
(参考)2023年の前塩素+硫酸バンド処理	95%

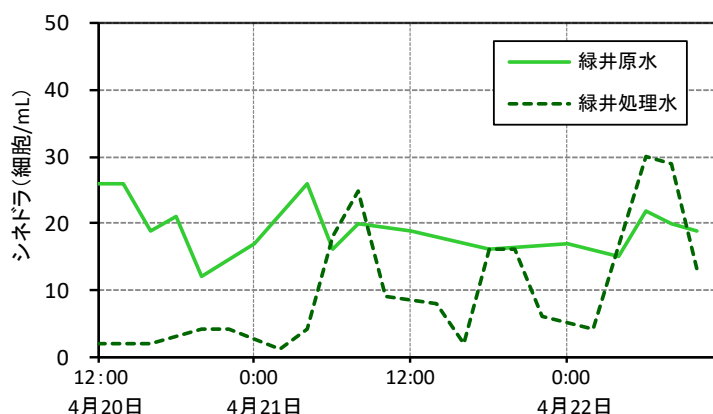


図4 2001年 緑井原水・処理水のシネドラ

ミングがあるが、これは高速凝集沈でん池のスラリーに保持されていたシネドラが、何らかの要因で浮力を得て越流したためと考えられる。

4. 他事業体のシネドラ障害及び対応事例

広島市における過去の事例が 20 年以上前のものだったため、最近のシネドラ障害についても確認するべく、他事業体の対応事例を調査した。

(1) 福岡県南広域水道企業団の事例(2009 年 4～5 月)³⁾

上流のダム湖でシネドラが増殖したため、原水における企業団の管理基準 100 細胞/mL を超える最大 850 細胞/mL のシネドラが確認された。

対応として、①前次亜注入率を 1.0 mg/L(通常の倍)注入、②PAC を最大 60 mg/L(通常の 2～3 倍量)注入という対応をとったが効果が薄く、③前次亜注入量を 1.5～2.2 mg/L まで上昇させることでシネドラの除去率が 75%から 90%以上まで向上、④アンストラサイト(厚さ 5cm)による複層ろ過を一部のろ過池に緊急導入するといった対応により、ろ抗の上昇を劇的に抑制することができた。

その後の恒久的な対応として、原水生物及びろ抗の監視体制強化及びそれらのレベルに応じたマニュアルの作成、アンストラサイトの全池への導入などを行っている。

(2) 八戸圏域水道企業団の事例(2009 年 6～8 月)⁴⁾

上流のダム湖でシネドラが増殖し、原水で最大 740 細胞/mL のシネドラが確認された。

対応として、①ジャーテストにより PAC 注入率増強による効果が確認されたため、PAC 120 ppm での処理を実施、②取水設備に簡易的な次亜注入装置を設置し、注入率 1.5 ppm で 90～180 分接触させる、などの対応により沈でん除去率をほぼ 100%にすることができた。

その後の恒久的な対応として、監視体制の強化、取水設備の次亜注入装置の本格導入、アンストラサイトによる急速ろ過池の複層化などの対応を行っている。

(3) 日本水道協会 編「生物障害を起こさないための浄水処理の手引き」の記載事項⁵⁾

ろ過閉塞障害の原因生物としては *Synedra acus* を含むシネドラ類の事例が全体の 70%を占める(p. 21)。原因として、シネドラ類の凝集沈でんによる除去率が平均 60%程度と非常に悪く(p. 70)、また、特に単層ろ過においてシネドラの形状のためろ過池表層のみで捕捉される傾向が強いため、処理水中に 1 細胞/mL 存在するだけでろ過閉塞障害となった事例がある(p. 73)など、注意が必要とされている。

掲載各事業体の対応事例として、①アンストラサイトの追加による複層ろ過の導入(p. 139)、②前塩素処理(p. 131)、③凝集剤注入量の増強または凝集剤の変更(pp. 133～134)、④凝集補助剤(赤土)の添加(p. 134)、⑤ろ過池の表面洗浄強化(p. 138)、⑥マイクロストレーナの設置(p. 127)などが掲載されている。特に、①の複層ろ過は、シネドラによるろ抗上昇速度を 30 分の 1 程度まで抑制することが可能(p. 75)とされており、導入に伴う追加設備なども不要であることから、有力な対応方法と言える。

またシネドラ数の管理基準の目安として、20 時間でろ過池の損失水頭を 2m 上昇させるシネドラ数は、中型種(長さ 200 μ m)なら 25 細胞/mL、大型種(長さ 300 μ m)では 11 細胞/mL とされている(p. 75)。

5. 今後のシネドラ発生に向けた対応方法の検討

まとめとして、これまでに紹介した広島市及び他事業者での対応事例をふまえ、今後の広島市におけるシネドラ対応方法について検討した。

(1) シネドラ管理基準の設定

広島市の2023年の事例から、処理水のシネドラ数が25細胞/mLの時点ですでにろ抗上昇が発生していたこと、また、4-(3)に記載のシネドラ管理基準の目安にて、大型種で11細胞/mLとなっていることから、処理水で10細胞/mL以下を管理基準とする。

また、原水の管理基準については、凝集沈でんによるシネドラ除去率を最低で50%と見積もり20細胞/mL以下を管理基準とする。

管理基準は今後の継続監視結果により適宜見直す。

(2) 生物監視頻度

広島市の3回に渡る発生事例(2023年10月、2001年4月、1992年1月)から、シネドラ障害は季節を問わず起こると考えられる。このため、一年を通して週1回程度のシネドラ計数を行う。

なお、他の生物監視(スピロギラ等)との試料共通化などを目的として原水を監視対象とし、原水の管理基準を超過した場合に監視頻度の増加及び処理水の監視を行う。

(3) シネドラ増加時の対応方法

シネドラ増加時には凝集剤変更(硫酸バンド→PAC)と前塩素処理を組み合わせることで、シネドラの除去率を高めろ抗上昇を抑制する。なお、前塩素処理を行う際は消毒副生成物対策のため同時に粉末活性炭の注入を行う。

他事業者の対応で効果ありとされている凝集剤注入率の増強は、広島市の浄水処理がクローズドシステムであり、ろ過池洗浄排水池から着水井に返送された薬品フロックが原水に混入することによる凝集不良が懸念されることから、一時的には可能だが長期間の継続は困難と考える。

また今後、経年的にシネドラの流入及びその増加が見込まれる場合、既存の設備を更新することなく導入可能でろ抗抑制効果の高いアンスラサイト導入による複層ろ過での対応が有力である。

参考文献

- 1) 広島市水道局：平成4年高陽浄水場におけるろ過閉塞調査報告書
- 2) 広島市水道局：緑井浄水場の取水に関わる *Synedra acus* 調査結果について
- 3) 石橋健二ほか： *Synedra acus* によるろ過閉塞障害の発生とその対応、第61回全国水道研究発表会講演集、pp. 178-179
- 4) 小池友佳子ほか：シネドラアクスによるろ過閉塞障害、第61回全国水道研究発表会講演集、pp. 180-181
- 5) 日本水道協会：生物障害を起こさないための浄水処理の手引き

調整池における水質変化予測

1. はじめに

調整池は、一定期間に一定量の水道水が出入りする。高い有機物量の水が入ってきた場合、調整池内の残留塩素の低下が大きくなるほか、消毒副生成物の上昇も起こる可能性が高くなる。このため、調整池に異質な水質の水が入ってきた際の水の挙動を知ることは、残留塩素及び消毒副生成物を管理する上で重要である。

これまで、水は調整池内で混和しないとして予測を行ってきたが、複数の調整池を経た水質予測では下記の現象が起こっていた。

- ・ 到達時間が予測より実測が早くなる
- ・ 影響時間が予測より実測が長くなる
- ・ 実測濃度が予測より低くなる

特に調整池が直列に並んでいる場合の後ろ側の調整池で、この傾向が顕著になっていた。これは、調整池での溶存成分の混和を考慮していなかったためと考えられた。今回、混和を考慮したモデルを検討したので報告する。

2. 調整池の水の混和モデル

調整池での水の混和モデルとしては、極端には大きく2つが想定される。一つは、調整池内では全く混和せず、入る水が槽内の水を順次押し出す型（以下押し出し型）であり、もう一つは、入る水が槽内で直ちに完全に混和し順次出てくる型（以下混和型）である。

湯来水道ステーション系の楠谷調整池を例に、図1にTOC0.6mg/Lの水が充填されている調整池に、TOC1.5mg/Lの水が調整池容量の半分入り、その後再び0.6mg/Lの水に戻った場合の出口TOC濃度の推移を押し出し型と混和型で示す。押し出し型の場合、値の変動が大きいのにに対し、混和型の場合、緩やかであることが分かる。

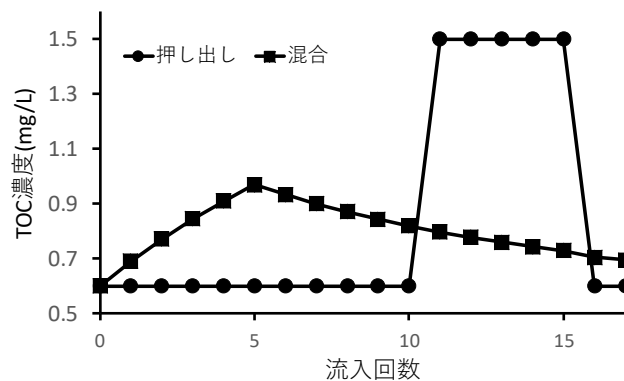


図1. TOCの想定濃度

これまででは、調整池内での混和を予測に入れることが難しかったため、基本的に押し出し型で濃度影響や到達時間を予測していた。しかし、経験上混和を考慮する必要がある場合が多く、今回検証することとした。

3. 実験室での検証

調整池の水の動きを模して、10L タンクで混和実験を行った。タンクを低色度（0.9 度）の水で満たし、これに高色度（3.7 度）水をタンクの上部から 0.5L 加え、次にタンク下部から同量を採取し、その色度を測定した。これを高色度水の添加が合計 4L となるまで繰り返し、次に添加する水を低色度水に替え、同様に 10L 添加するまで繰り返した。図 2 に出口色度と混和型の想定値を示す。この結果から、タンクモデルでは、混和型とかなり挙動に近いことが分かった。

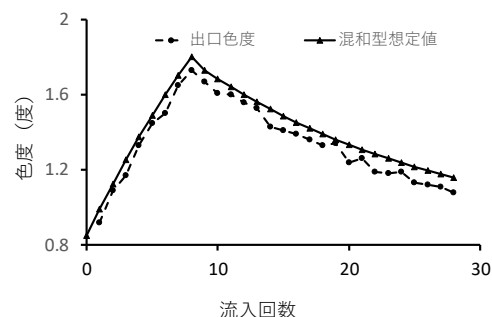


図 2. 混和実験結果

この結果から、調整池での混和型濃度予測式として、下記の式を適用した。

$$\text{混入前濃度} \times (1 - \text{水位差} / \text{満水位}) + \text{混入水濃度} \times \text{水位差} / \text{満水位} = \text{混入後濃度}$$

調整池の水位差は、満水位と設定最低水位（ポンプが作動して水が入り始める水位）の差である。また、1 日当たりの流入回数により流入回数から時間への換算を行うこととした。

4. 実際の調整池における検証

調整池出口では、色度や TOC をモニタリングする計器がないため、直接的なデータでの検証は難しい。そこで、湯来水道ステーション系の浄水と 2 つの定期検査箇所（湯来出張所と水内駅公園）の 3 地点について、5 年分の TOC 濃度の変動を比較した。湯来出張所は、浄水場配水池の後、楠谷及び菅澤調整池を経た地点で、水内駅公園は、さらに和田調整池、麦谷調圧井、下調整池を経た地点である（図 3）。

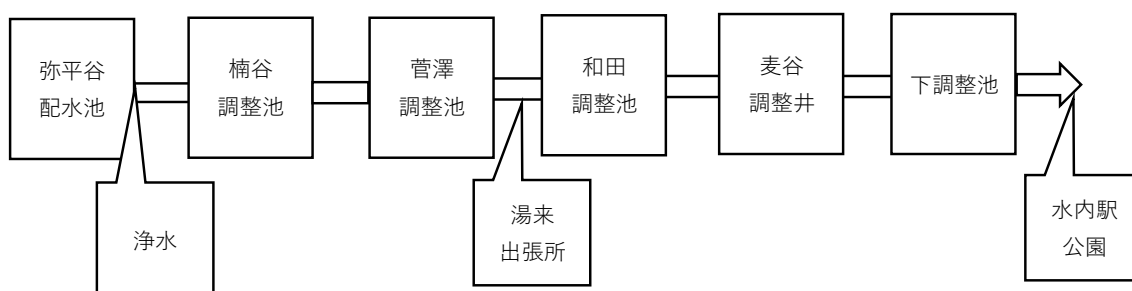


図 3. 湯来水道ステーション系の調整池と検査箇所

表 1 に示すように、TOC 平均濃度は大きく変わらないが、変動係数は水内駅公園、湯来出張所、浄水の順で小さくなっていることが分かった。これは、水が混和することで濃度のばらつきが小さくなっているためと考えられた。

表 1. 湯来 ST の TOC 濃度

	浄水	湯来出張所	水内駅公園
平均濃度(mg/L)	0.44	0.42	0.41
最高値(mg/L)	1.76	1.06	0.73
標準偏差(mg/L)	0.28	0.17	0.10
変動係数(%)	64.5	40.4	24.5

次に、TOC 濃度の最高値に着目すると、変動係数と同様に水内駅公園、湯来出張所、浄水の順で小さくなっていった。このことから、調整池で水が混和していることが考えられた。これまでの TOC 高濃度時のデータから浄水で 1.8mg/L 程度が湯来出張所で 0.8mg/L 程度、水内駅で 0.6mg/L 程度となることが分かっている。そこで、通常時を 0.4mg/L とし

て、浄水で 10 時間程度 1.8mg/L の高 TOC 水が発生した場合をシミュレーションして、3 で示した式を用いて湯来出張所及び水内駅公園の TOC 濃度を推定した。その結果、楠谷、菅澤調整池を経て湯来出張所で 0.80mg/L 程度になり、その後和田調整池、麦谷調圧井、下調整池を経て水内駅公園で 0.60mg/L 程度となる計算になった (図 4)。この計算結果は、これまでの調査結果とほぼ一致していた。

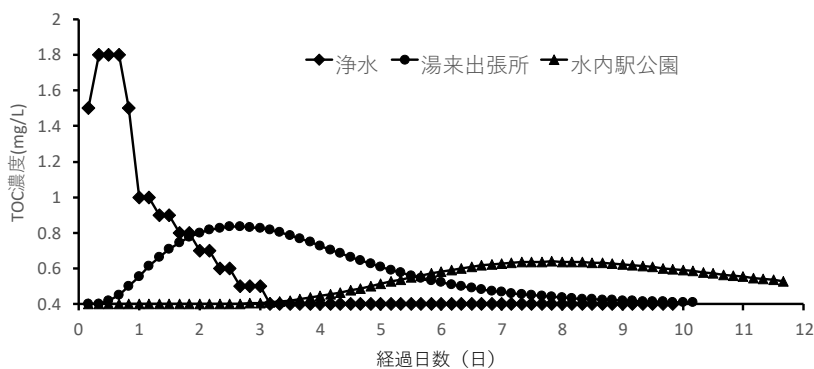


図 4. 湯来 ST 系の TOC 想定結果

次に、TOC 高濃度時の予想濃度と調整池出口に設置されている残留塩素計による残留塩素値の推移の比較を行った。令和3年11月9日の定期検査で、湯来水道ステーション浄水のTOC濃度が1.8mg/Lとなった。11月9日～18日の9日間の楠谷調整池、麦谷調圧井、下調整池の出口残留塩素値と浄水濃度を基に算出した各調整池出口のTOCの予測濃度を図5～7に示す。それぞれ比較すると、TOCの濃度上昇と塩素低下及びその後の回復の経過日数が類似していた。

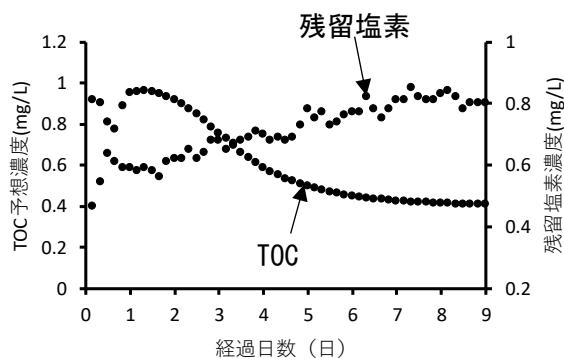


図5. 楠谷調整池の残留塩素値とTOC濃度予測の比較

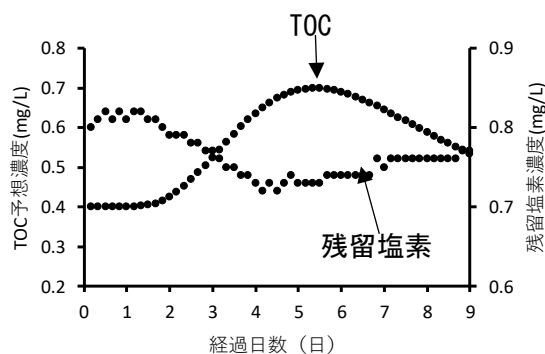


図6. 麦谷調圧井の残留塩素値とTOC濃度予測の比較

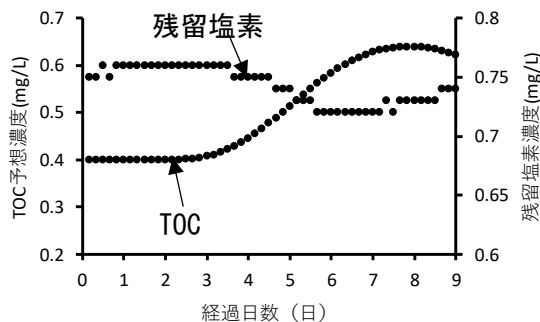


図7. 下調整池の残留塩素値とTOC濃度予測の比較

5. おわりに

今回、調整池での混和を考慮した影響推定の手法を検討し、実測に近い方法を示すことができた。これにより、調整池での残塩低下や高濃度の消毒副生成物の影響時間をより正確に予測できると考える。

ジクロロ酢酸の濃度変化に関する調査

1 調査概要

ハロ酢酸は、塩素消毒処理で生成する消毒副生成物として知られ、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸については水質基準項目に設定されている。このうち、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸は、本市水質検査においても定量下限値以上の濃度で検出されており、本市浄水中におけるこれらの物質に関する知見を得ることは、その対策を講じる上で重要である。

消毒副生成物はその性質上、配水中で徐々に増加すると想定されるが、到達時間が長く、追塩施設が無い地点において、ジクロロ酢酸の濃度が逆に減少する地点があることが判明している¹⁾。また、高陽浄水場ろ過水（以下「ろ過水」という。）を用いた当課の室内実験により、クロロ酢酸及びジクロロ酢酸が時間経過で減少することが判明しており、その要因として従属栄養細菌や残留塩素濃度との関係を考察している²⁾。

今回、次亜塩素酸ナトリウムを添加する前の高陽浄水場沈でん処理水（以下「処理水」という。）にハロ酢酸混合標準液（以下「標準液」という。）を添加し、残留塩素が存在しない系におけるジクロロ酢酸等の変化を調査した。同時に、標準液の安定性評価、紫外線照射による影響調査及び塩素含有試料を用いた調査も併せて行った。これらの調査により、本市原水及び浄水におけるハロ酢酸の挙動に関する知見が得られたので報告する。

2 調査方法

(1) 試薬、器具及び装置

標準液は、関東化学(株)製ハロ酢酸4種混合標準液（各1mg/mL、MTBE溶液）を、富士フィルム和光純薬(株)製メタノール5000（残留農薬・PCB試験用）で希釈し、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸及びブromo酢酸を各10mg/L含むように調製した。超純水は、(株)東洋製作所製超純水製造装置（RFV742HA+RFU665DA）により精製したものを使用し、ミネラルウォーターは、キリンビバレッジ(株)Volvicを使用した。

処理水等の試料の保存に用いた褐色瓶及び透明瓶は、超音波洗浄及びアルカリ洗剤での浸漬洗浄を行った後、超純水で濯いで160℃で乾燥したものを使用した。

試料のろ過は、ガラスフィルター（Merck Millipore Ltd.、AP4004705）を用いた減圧ろ過により行った。ハロ酢酸濃度の測定には、(株)島津製作所製LC/MS（LC-40D X3/LCMS-8060NX）を使用し、塩化物イオン濃度の測定にはThermo Fisher Scientific Inc.製IC（Dionex Integriion）を使用した。移動相等の機器の測定条件は、当課水質検査で使用する条件とした。

(2) 実験手順

ア 標準液の安定性評価

調製した標準液を褐色ガスクロカプセルに移し、約-21℃で保存した。その後、当課水質検査時に、保存していた標準液の一部をメタノールで希釈した試料（ハロ酢酸各0.01mg/L）を2試料調製してLC/MS測定を行った。定量は当課水質検査で開封したハロ酢酸4種混合標準液のサンプルで調製した新規標準液により行い、試料濃度は2試料の平均とした。

初期濃度は、標準液調製時に作成した検量線用メタノール溶液（ハロ酢酸各0.01mg/L）

の濃度とし、ハロ酢酸濃度の経日変化を確認することで安定性の評価を行った。

イ 処理水を用いたジクロロ酢酸の挙動調査

検水ポンプから処理水を採取してろ過した後、ろ液を全量併せて攪拌・均一化した。処理水ろ液の一部を採取し、ハロ酢酸を各 15 μ g/L 含むように標準液を添加して定容し、試料とした（以下「処理水 (UV 無し)」という。）。続いて、処理水ろ液の一部をビーカーに取り、殺菌灯 (15W、以下同じ。) を 1 時間照射した後、ハロ酢酸を各 15 μ g/L 含むように標準液を添加して定容し、試料とした（以下「処理水 (UV 照射)」という。）。

対照として、超純水及びミネラルウォーターもろ過し、ろ液をそれぞれ全量併せて攪拌・均一化した。ろ液をビーカーに取り、殺菌灯を 1 時間照射した後、ハロ酢酸を各 15 μ g/L 含むように標準液を添加して定容し、それぞれ試料とした。

これらの試料を 500mL 褐色瓶に移し、それぞれ約 5 $^{\circ}$ C 及び 20 $^{\circ}$ C で保存した。処理水 (UV 無し) 及び処理水 (UV 照射) については、500mL 透明瓶にも移しとって約 20 $^{\circ}$ C で保存すると共に、120mL 褐色瓶に空隙なく移しとり、パラフィンフィルムで密閉して約 20 $^{\circ}$ C で保存した。

任意の期間経過ごとに、500mL 褐色瓶及び透明瓶から試料を一部採取し、LC/MS 測定を行った。また、試料作成から 16 日経過後、500mL 褐色瓶の試料を一部採取し、一般細菌 (標準寒天培地、36 $^{\circ}$ C 24 時間) 及び従属栄養細菌 (R2A 寒天培地、20 $^{\circ}$ C 7 日) の混積培養を行うと共に、塩化物イオン濃度の測定を行った。約 20 $^{\circ}$ C で保存していた 120mL 褐色瓶については、試料作成から 28 日経過後に開封し、以後同様に LC/MS 測定を行うと共に、開封 2 日後に従属栄養細菌の混積培養を行った。

ウ 塩素含有試料を用いたジクロロ酢酸の挙動調査

処理水、ろ過水及び高陽浄水場配水池入口水 (以下「浄水」という。) を、検水ポンプから水質が概ね揃うように滞留時間を考慮して採取した。処理水はろ過した後、ろ液を全量併せて攪拌・均一化し、ハロ酢酸を各 15 μ g/L 含むように標準液を添加して定容し、試料とした。ろ過水及び浄水は、攪拌・均一化した後、一部をそのまま無添加試料とした。また、ろ過水及び浄水の一部は、ハロ酢酸を各 15 μ g/L 含むように標準液を添加して定容し、試料 (以下「ろ過水 (添加)」及び「浄水 (添加)」という。) とした。ただし、ろ過水及び浄水は消毒副生成物としてハロ酢酸を最初から含むため、ろ過水 (添加) 及び浄水 (添加) の初期濃度は 15 μ g/L 以上となる。

これらの試料を 500mL 褐色瓶に移し、それぞれ約 5 $^{\circ}$ C 及び 20 $^{\circ}$ C で保存した。また、処理水以外の試料は 120mL 褐色瓶に空隙なく移しとり、パラフィンフィルムで密閉して約 20 $^{\circ}$ C で保存した。

任意の期間経過ごとに、500mL 褐色瓶から試料を一部採取し、DPD 法による残留塩素濃度測定及び LC/MS 測定を行った。約 20 $^{\circ}$ C で保存していた 120mL 褐色瓶については、試料作成から 42 日経過後に開封し、LC/MS 測定を行った。また、試料作成から 42 日経過後、それぞれの試料を一部採取し、チオ硫酸ナトリウムを添加した後、従属栄養細菌 (R2A 寒天培地、20 $^{\circ}$ C 7 日) の混積培養を行った。このチオ硫酸ナトリウム添加試料について、添加から 8 日

後に各種条件（20℃、25℃及び 30℃で 7 日）で従属栄養細菌の混釈培養を追加で行った。

3 実験結果

(1) 標準液の安定性評価

クロロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の全てにおいて、濃度調製誤差等による起伏はあるが、一月経過後も初期濃度の 90%以上を維持しており、試験期間内での安定性は良好であった（図 1）。ただし、クロロ酢酸はジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸に比べて濃度減少が早い傾向にあった。これは、別に調製・保存した標準液での並行試験においても同様で、再現性があった。

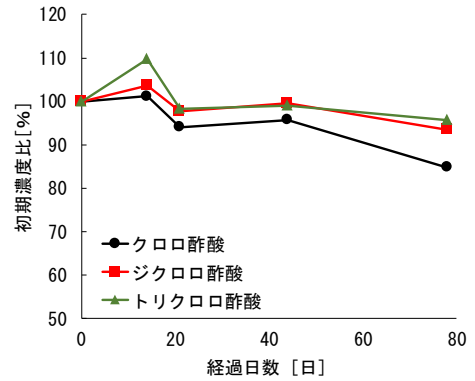


図 1 標準液の濃度変化

(2) 処理水を用いたジクロロ酢酸の挙動調査

約 5℃で保存した試料のジクロロ酢酸の濃度変化を図 2 に、約 20℃で保存した試料のジクロロ酢酸の濃度変化を図 3 に示す。なお、120mL 褐色瓶で未開封のまま保存していた試料の濃度変化は図 3 中に点線で示している。

5℃保存試料のジクロロ酢酸は濃度変化が小さいのに対し、20℃保存試料では未開封保存処理水（UV 照射）を除いて大きく減少する傾向が見られ、特に超純水と処理水（UV 照射）は 7 日後以降に急激な減少が見られた。未開封保存処理水（UV 照射）の開封時は 5℃保存の試料と同程度の濃度であるのに対し、未開封保存処理水（UV 無し）の開封時は 20℃保存の試料と同程度の濃度まで減少していた。開封後、未開封保存処理水（UV 照射）は濃度変化が遅いのに対し、未開封保存処理水（UV 無し）は 1 週間程度で激減し、処理水（UV 無し）の試料よりも早く消失した。

また、透明瓶で保存したジクロロ酢酸の濃度変化は、処理水（UV 照射）は褐色瓶と同じ傾向で減少したが、処理水（UV 無し）では 21 日経過後から減少速度に差が見られた（図 4）。なお、トリクロロ酢酸については、全試料及び全条件において大きな変化は見られなかった。

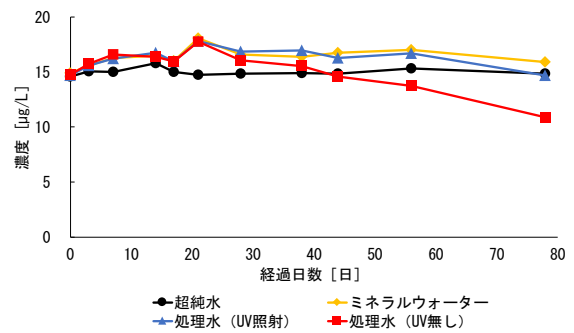


図 2 ジクロロ酢酸の濃度変化（5℃保存）

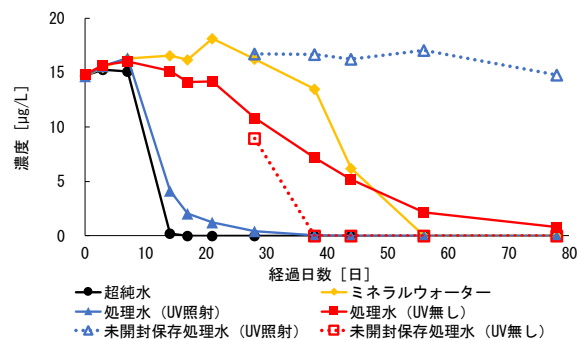


図 3 ジクロロ酢酸の濃度変化（20℃保存）

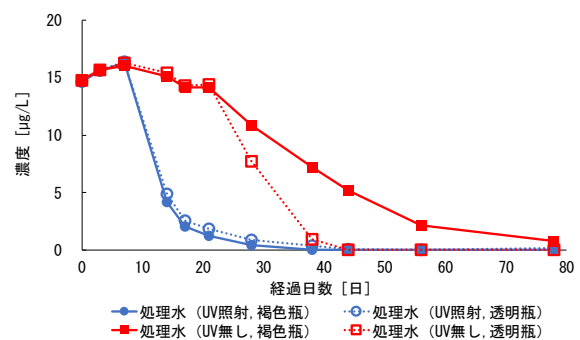


図 4 保存瓶の違いによるジクロロ酢酸濃度の比較

試料作成から 16 日経過後に行った一般細菌試験では、5℃及び 20℃保存の処理水（UV 無し）で生育が確認された。一方、従属栄養細菌試験においては、5℃保存試料では処理水（UV 無し）でのみ生育が確認され、20℃保存試料では超純水、処理水（UV 照射）及び処理水（UV 無し）で生育が確認された。処理水（UV 無し）の従属栄養細菌試験では、大きさや色の異なる多様なコロニーが確認されたが、超純水及び処理水（UV 照射）の 20℃保存試料では、円形や楕円形のピンク色コロニーのみが確認された（図 5、図 6）。未開封保存処理水（UV 無し）では、処理水（UV 無し）と同様に多様なコロニーが確認された一方、未開封保存処理水（UV 照射）からはコロニーの生育は確認できなかった。

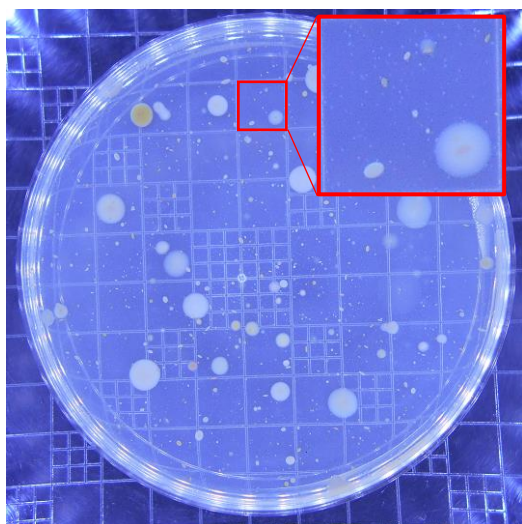


図 5 20℃保存の処理水（UV 無し）の従属栄養細菌試験結果

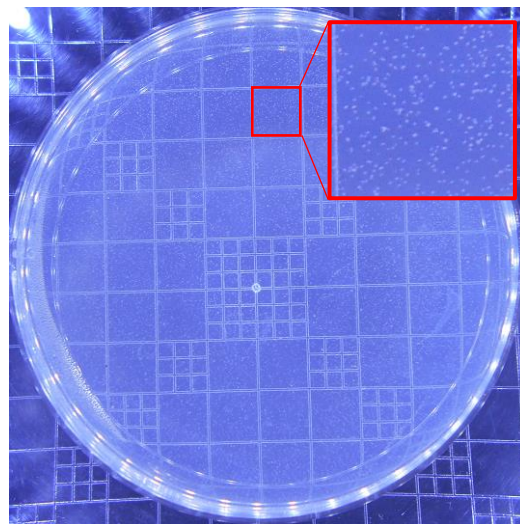


図 6 20℃保存の処理水（UV 照射）の従属栄養細菌試験結果

5℃保存試料及び 20℃保存試料の塩化物イオン濃度測定では、超純水で定量下限値（1.0mg/L）以下であることに加え、5℃と 20℃での測定値の差が 0.1mg/L 以下であり、正確な評価はできなかった。

(3) 塩素含有試料を用いたジクロロ酢酸の挙動調査

対照のため行ったろ過水及び浄水のハロ酢酸無添加試料での挙動調査において、ジクロロ酢酸は 5℃保存では徐々に増加して概ね一定濃度となるが、20℃保存では一旦増加した後に激減して消失した（図 7）。ハロ酢酸添加試料の挙動も無添加試料と似た傾向にあり、20℃保存でのろ過水（添加）と浄水（添加）は、ある時期に激減し、消失していた（図 8）。42 日経過後に開封した 20℃保存未開封試料においても、ジクロロ酢酸は消失していた。なお、塩素含有試料のトリクロロ酢酸については、増加は見られるが大きな減少は確認できなかった。

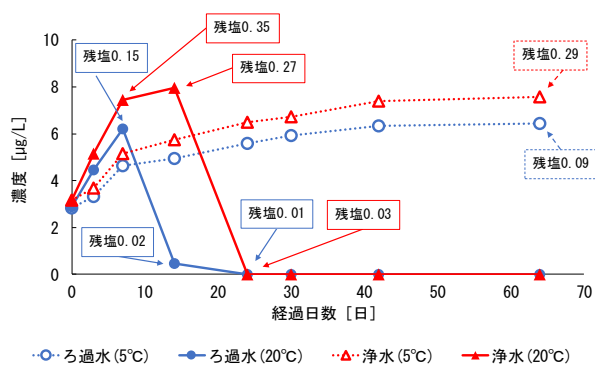


図 7 ハロ酢酸無添加試料のジクロロ酢酸濃度変化

20℃保存試料でのジクロロ酢酸の激減は、無添加試料及び添加試料のいずれにおいても、まずろ過水で始まり、次いで浄水で起こっていた。ろ過水及び浄水の最初の残留塩素濃度は、

それぞれ 0.49mg/L 及び 0.74mg/L であったが、20℃保存のろ過水（添加）及び浄水（添加）の 14 日経過後の残留塩素濃度は、それぞれ 0.05mg/L 及び 0.26mg/L となり、消失を確認した時点での残留塩素濃度はいずれも 0.01mg/L であった（図 8 参照）。ジクロロ酢酸濃度の減少は残留塩素濃度の低下と相関が見られるが、残留塩素が完全に無くなる前から濃度減少は始まっていた。なお、図 8 中に示した処理水は、(2)の実験で用いた処理水とは異なる日に採水したものであるが、(2)の実験と同様の減少傾向であった。

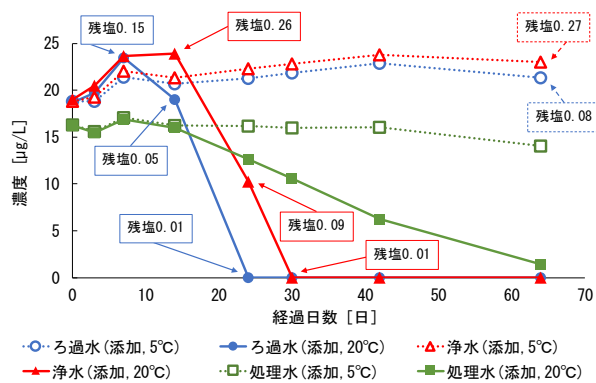


図 8 ハロ酢酸添加試料のジクロロ酢酸濃度変化

従属栄養細菌試験では、処理水からは(2)の実験と同様に多数のコロニーが生育したが、その他の試料からは全くコロニーを確認できなかった。温度を変えて行った培養試験においても、7日ではコロニーの生育を確認できなかった。

4 考察

細菌培養試験において、5℃及び 20℃保存の処理水（UV 無し）からは、多数の細菌が生育したのに対し、5℃保存の処理水（UV 照射）からは生育を確認できず、20℃保存の処理水（UV 照射）からも超純水で生育したのと同種 of 従属栄養細菌のコロニー以外は確認できなかった。このことから、実験で行った紫外線処理の条件で、殺菌が効果的に行われていると言える。処理水（UV 照射）は、処理水（UV 無し）と同じ処理水であるにも関わらず異なった減少傾向を示し、超純水と似た傾向を示している。これは、紫外線照射によって殺菌されることで、清浄な状態になった為と考えられる。

処理水を用いたジクロロ酢酸の挙動調査において、褐色瓶の 20℃保存試料では、超純水及び処理水（UV 照射）のジクロロ酢酸が 7 日後以降に激減している。その一方で、透明瓶で 20℃保存した処理水（UV 無し）や開封後の未開封保存処理水（UV 無し）は異なる傾向で減少していることに加え、開封後の未開封保存処理水（UV 照射）では濃度があまり変化していない。このような規則性の無い濃度変化は、系内の化学物質のみによる反応とは考えにくく、生物が関与しているの考えるのが自然である。今回、処理水を用いたジクロロ酢酸の挙動調査において、16 日経過後に行った細菌培養試験では、濃度の激減が確認された 20℃保存の超純水及び処理水（UV 照射）からのみ、ピンク色のコロニーが確認されている。そのため、この細菌がジクロロ酢酸等の分解に関与していると推測できる。このことは、同じ諸元を持つが、ジクロロ酢酸の濃度が減少していなかった未開封保存処理水（UV 照射）において、当該コロニーが確認されなかったことから支持される。厳密には、紫外線照射によって生じる溶存有機物等の分解生成物の影響も考慮すべきであるが、処理水（UV 照射）と超純水が同じ結果を示していることもあり、今回の実験では議論していない。

超純水及び処理水（UV 照射）で生育した細菌は、ピンク色のコロニーであることから、断定はできないが、環境中に広く存在する *Methylobacterium* 属の一種である可能性が疑われる。*Methylobacterium* 属は、その由来によって強い塩素抵抗性を持つものがあり、水道水やプール

水、実験用精製水のほか、落下細菌として空気環境からも検出される一方、河川水等の自然環境水からの検出率は非常に低い事が報告されている³⁾。このことは、本実験において、ピンク色コロニーの生育が処理水（UV 無し）では確認できず、超純水及び処理水（UV 照射）からのみ確認されたことと矛盾しない。この細菌の本実験における由来については、原水中の紫外線耐性菌の可能性も考えられるが、超純水でも生育していることなどから、環境汚染に由来するものであると推測される。また、*Methylobacterium* sp. CPA1 由来の DL-2-ハロ酸デハロゲナーゼと呼ばれる脱ハロゲン化酵素は、2-ハロ酸を脱ハロゲン化して 2-ヒドロキシ酸を生成する反応を触媒することが知られているほか、起源の異なる種々の脱ハロゲン化酵素が知られており、その立体構造等が研究されている^{4) 5)}。これらのことから、今回の実験で生育した細菌がジクロロ酢酸等の脱ハロゲン化に関与している可能性が考えられる。

処理水を用いたジクロロ酢酸の挙動調査から、ジクロロ酢酸は環境中に存在する細菌によって分解されている可能性が高く、分解は清浄な環境の方が進行しやすいと推測される。また、20℃保存の処理水（UV 無し）や未開封保存処理水（UV 無し）のジクロロ酢酸が減少していることから、処理水中にもハロ酢酸を分解可能な細菌が生息していることが分かる。また、ミネラルウォーターにおけるジクロロ酢酸の減少速度が比較的遅いことから、これらの細菌が硬度成分や塩化物イオン等の濃度が高い水中では生育しにくい可能性があるが、試行回数が少ないため断定できない。

塩素含有試料における挙動調査においても、ある時期からジクロロ酢酸の濃度が激減することから、環境中に存在する塩素抵抗性菌による分解が疑われる。残留塩素濃度が低いろ過水から激減し、次いで残留塩素濃度の高い浄水が激減する点、残留塩素濃度が低下してから激減する点により、生物分解の疑いは更に深まる。しかしながら、従属栄養細菌の培養試験（20℃7 日）では、処理水を用いたジクロロ酢酸の挙動調査で確認されたピンク色のコロニーのみならず、生育菌は全く確認できなかった。塩素消毒によって水中の菌数はかなり減少していると推定されるため、従属栄養細菌が発育しやすいとの報告⁶⁾がある 25℃及び 30℃で培養を試みたが、7 日では発育を確認できなかった。今回、従属栄養細菌試験は検水量 1mL で行ったが、同報告では接種水量 10mL 及び 100mL 相当でコロニーが確認されており、培養温度を上げると共に検水量を増やして試験することで原因菌を培養できる可能性がある。

5 まとめ

今回の調査から、ジクロロ酢酸は環境中に存在する細菌によって分解されている可能性が高いことが分かった。

今後議論を深めるには、従属栄養細菌試験の検水量を増やすなど培養条件の検討や顕微鏡観察等により浄水中の細菌の存在を直接確認すると共に、温度や残留塩素濃度によるジクロロ酢酸等の挙動の違いを詳細に把握する必要がある。

参考文献

- 1) 加登優樹, 今田美由紀. 高陽浄水場系の消毒副生成物の挙動. 広島市水道局 平成 30 年度水質試験年報 (第 42 集) 別冊 調査研究. P. 8-10.

- 2) 吉野泰盛. 配水過程におけるジクロロ酢酸の減少に関する調査. 広島市水道局 令和元年度水質試験年報 (第43集) 別冊 調査研究. p.8-11.
- 3) 古畑勝則. 飲料用タンク水中に生息する耐塩素性 *Methylobacterium* 属菌に関する研究. 麻生大学博士論文 (獣医学). 1995.
- 4) Rie Omi, Keiji Jitsumori, Takahiro Yamauchi, Susumu Ichiyama, Tatsuo Kurihara, Nobuyoshi Esaki, Nobuo Kamiya, Ken Hirotsu, Ikuko Miyahara. Expression, purification and preliminary X-ray characterization of DL-2-haloacid dehalogenase from *Methylobacterium* sp. CPA1. Acta Crystallogr Sect F Struct Biol Cryst Commun. 2007, F63, p. 586-589.
- 5) 畑安雄, 藤井知美. L-2-ハロ酸脱ハロゲン化酵素の立体構造と反応機構の解析. 日本結晶学会誌. 1997, 39, p. 358-365.
- 6) 保坂三継, 眞木俊夫. 水の従属栄養細菌試験における培地並びに培養条件の検討. 東京衛研年報. 2001, 52, p. 245-249.

固形塩素剤による追加塩素管理の検討

1 はじめに

本市における系統末端部の残留塩素(以下、「残塩」)は、主に水質監視モニター装置や定期検査での残塩測定結果に基づき、調整池やポンプ所に整備された追加塩素(以下、「追塩」)施設で適正に塩素注入を行うことにより管理している。追塩施設は、監視制御がしやすく、残塩を効果的に維持できる反面、高コストであり、かつ、電力や通信設備を必要とするため設置上の制約を受けることから、既存の配水池等へ追加で整備する場合のハードルは非常に高くなっている。さらに近年、水需要の変化により追塩を必要とする地点が変わってきており、残塩の低減化・均一化のためには、追塩施設について設置の最適化が求められている。

そこでコストも安価で設置上の制約を受けない手軽な追塩方法として固形塩素剤(次亜塩素酸カルシウム)による追塩管理方法について検討を行ったので報告する。

2 検討概要

現状、追塩施設を必要とする調整池は 100~1000m³ 程度の比較的小規模のものがほとんどであり、固形塩素剤を定期的に調整池へ直接投入する方法でもある程度の追塩が可能である。しかしながら、固形塩素剤を単に投入するだけでは追塩の持続時間が数日しか持たないため、補充のため頻繁に現地に赴く必要がある。また、調整池出口の残塩を常時監視できない地点もあるため、仮に追塩効果が無くなり、残塩が低下しても異常を察知できないという問題点もある。ゆえに固形塩素剤による追塩管理方法として、

- ①1回の補充で塩素供給を長期間持続できること
- ②追塩が途絶えることなく安定して供給可能なこと

の2点が要求される。

そこで、他の用途に使用される市販の簡易塩素供給器である「浮遊式」と「懸垂式」の2種類の供給器を対象に、それぞれ追塩実験を行い、供給器を用いた有効な供給方法について検討した。なお、塩素供給持続期間は当市の施設数等を考慮して1か月程度を目標に設定した。また今回の実験は、最大容量 0.2m³(実際の調整池の数百~数千分の一の容量)のステンレス製タンク(以下、「タンク」)を調整池に見立てて、実験室レベルで行った。実施時期は12月から2月で、この時の水温は10度前後であった。

3 浮遊式供給器を用いた追塩方法の検討

(1) 固形塩素剤の仕様

使用した固形塩素剤の仕様を表1に示す。塩素供給の持続を考慮して、市販品の中でも溶解速度が遅く、大粒のものを選定した。

(2) 供給器の仕様

使用した供給器は浮遊式供給器(矢切薬品製)(図1)で、主にプールの塩素消毒を目的として販売されているものである。水面に浮かべて注入ができ、供給器の下方に開口部が6か所ある。ま

表1 固形塩素剤の仕様

製品名	トヨクロンファイン PT-BH	
メーカー名	東ソー株式会社	
重量	200g	
サイズ	直径 70 mm、高さ 33 mm	
成分	次亜塩素酸カルシウム	70%(有効塩素として)
	水酸化カルシウム	4~8%
	水	9~16%

た、上述した固形塩素剤を5錠充填可能である。



図1 浮遊式供給器の外観

(3) 実験方法

ア 水位を変動させずに溶解させた場合

まず、供給器に入れた5錠の固形塩素剤がどのくらい持続するのかを調査した。5錠の固形塩素剤を一度に溶解させると、タンク内の残塩が高濃度になり溶解速度が遅くなることが予想された。このことを避けるため、タンク内の水が2時間程度で入れ替わるよう、タンクには十分に水道水を供給し、同時にタンク内の水位が満水位を維持するように排水を行った。そこに固形塩素剤を充填した供給器を浮かべ、供給器内から固形塩素剤の固形物が無くなるまでの時間を持続時間として計測した。

イ 水位を変動させた場合

装置図を図2に示す。実際の調整池では1日に数回ポンプが稼働し、起動水位と停止水位の間で水位が変動する。ここでは、高陽高々地区調整池の水位変動(水位差0.3m)とポンプ稼働回数(冬場で1日3回)を参考にして、表2のとおり充水時および排水時の流量と時間を設定し、水位変動を再現した。また、供給器には固形塩素剤を3錠充填し、水面に浮かべた。さらに排水を浄水で希釈して水質連続測定装置(WQA7000、日本電色工業製)の残塩計で残塩濃度を計測した。

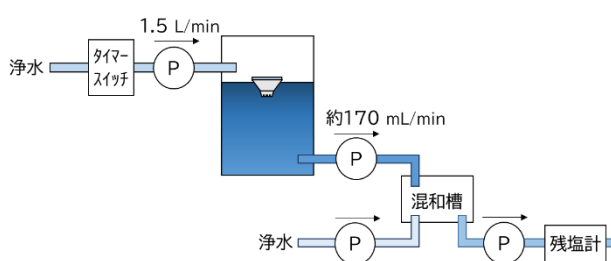


図2 装置図(浮遊式の場合)

表2 条件

	充水時	排水時
流量	約 1.5L/min	約 170mL/min
時間	50 分間	常時
回数	1, 9, 17 時の3回	—

(4) 結果

ア 水位を変動させずに溶解させた場合

固形塩素剤の持続時間は約4.5日だった。1日後からタンクの底に固形塩素剤の残渣が堆積し、実験終了時まで溶け残っていた。

イ 水位を変動させた場合

図3に残塩濃度の経時変化を示す。縦軸は残塩計の測定可能上限を大幅に超えており正確な値ではないため指示値としている。充水によって一時的にタンク内の残塩濃度が薄まるが、次の充水が始まるまで濃度が上昇する挙動を示していた。2日後から徐々に残塩値が低下し、5日後には供給器内の固形塩素剤は無くなり、追塩効果も無くなっていた。また、(4)アと同様に固形塩素剤の残渣がタンクの底に溶け残っていた。

(5) 考察

固形塩素剤が常に水に浸かった状態になるため、追塩が途絶えることなく安定して供給できる

反面、固形塩素剤の消費が早く持続性は悪いと考えられる。また、供給器内部の水位は一定であるため、追塩量を調整するには固形塩素剤の錠数や供給器の台数を増減させるしか方法がなく、細かなコントロールは難しいと思われる。

タンクの底に残っていた残渣は、固形塩素剤に含まれる水酸化カルシウムが水中の二酸化炭素と反応して生成した炭酸カルシウムだと考えられる。タンク内が激しく搅拌されるような状況がない限り、沈降した残渣が拡散することはないと、さらに実際の調整池であれば容量も大きく深さもあるため、配水に混ざる可能性は低いと考えられる。

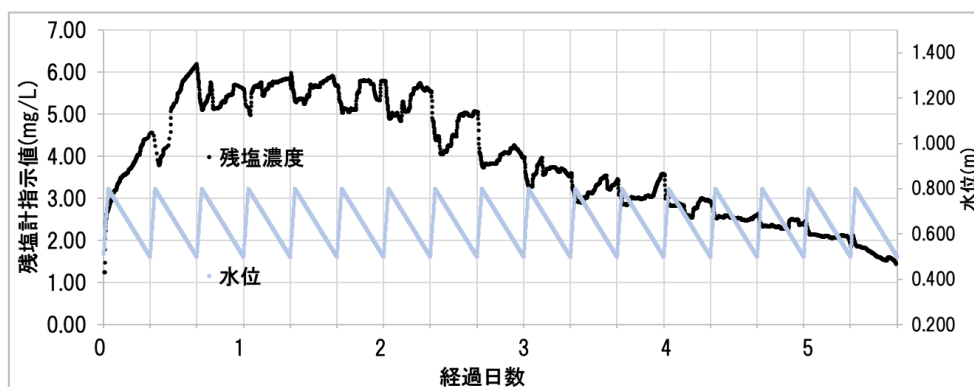


図3 残塩濃度の経時変化(浮遊式_3錠)

4 懸垂式供給器を用いた追塩方法の検討

(1) 固形塩素剤の仕様

3 (1)と同様のものを使用した。

(2) 供給器の仕様

懸垂式供給器(図4)は主に浄化槽での塩素消毒に使用されるもので浮遊式と同様に下方に開口部が6か所ある。また、固形塩素剤は9錠充填可能である。



図4 懸垂式供給器の外観

(3) 実験方法

図5は懸垂式供給器を用いた場合の装置図である。装置や充水と排水の流量などは3 (3)イと同様で、供給器のみを懸垂式に変更した。供給器には固形塩素剤5錠を充填し、高水位(停止水位)時に3錠が浸かる高さに供給器を固定した。これにより、水位が上昇すると固形塩素剤が浸かり、水位が下がると固形塩素剤が浸からなくなるため、計算上、塩素が供給される時間はポンプ1回の稼働あたり約2時間30分となる。

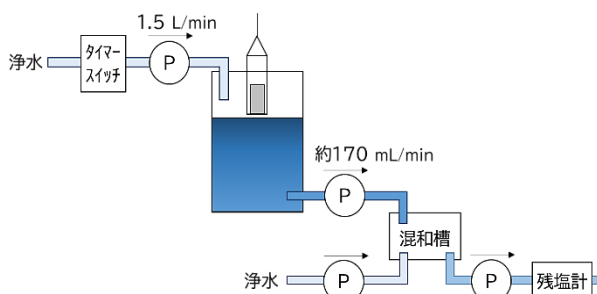


図5 装置図(懸垂式の場合)

(4) 結果

図 6 に残塩濃度の経時変化を示す。縦軸は残塩計の測定可能上限を大幅に超えており正確な値ではないため指示値としている。充水によって一時的にタンク内の残塩濃度が薄まるが、固形塩素剤が水に浸かり始めると残塩濃度が上昇する。その後、充水が停止し排水されることによって固形塩素剤が水に浸からなくなると追塩が止まり、次の充水が始まるまで濃度は一定となる挙動を示していた。計測開始から 7 日経過した時点で最初に浸かった 3 錠が溶解したことを目視で確認した。それまでの残塩値はほぼ横ばいで、その後、固形塩素剤の量が少なくなるにしたがって残塩値は低下し、12.5 日後に追塩の効果が無くなった。この時も 3 (4) と同様にタンクの底に固形塩素剤の残渣が堆積していた。ちなみに 1 日経過後のタンク内の残塩実測値は 102mg/L であった。

(5) 考察

水位の変動によって固形塩素剤が水に浸かっている時間と浸かっている時間があることで、浮遊式のように連続的に浸かっている時より溶解にかかる時間を伸ばすことが可能となった。残塩も安定して供給されていたため、懸垂式での断続的な追塩は有効であると考えられる。また、装置としてもシンプルであり、充填する固形塩素剤の量や供給器の本数を増やすことで、1 か月間持続させることも可能と思われる。さらに固形塩素剤が水に浸かる量を調整することで塩素供給量もコントロールが可能であると考えられる。

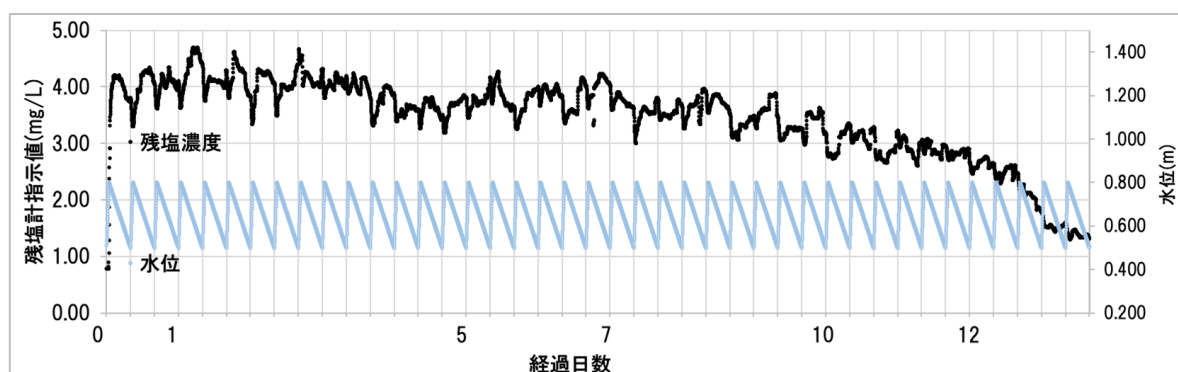


図 6 残塩濃度の経時変化(懸垂式_5錠)

5 まとめ

今回、固形塩素剤による追塩方法として、「浮遊式」と「懸垂式」の 2 種類の供給器を用いた実験を行った結果、以下のことがわかった。

- ・塩素供給の持続時間について、浮遊式供給器を使用した場合は 1 台当たり固形塩素剤 3 錠の充填で 4.5 日間持続する。懸垂式供給器の場合は、1 台当たり固形塩素剤 5 錠の充填で、高水位時に 3 錠分が浸かるように高さを調整して 12.5 日間持続する。なお、最初の 3 錠が溶けきるまで 7 日かかった。
- ・持続時間を比較すると連続的に塩素が供給される浮遊式よりも、断続的に供給される懸垂式の方が固形塩素剤の消費は遅く、懸垂式において高水位時に浸かる錠数を少なくすれば、持続時間をさらに伸ばすことも可能になる。
- ・追塩量の調整について、浮遊式は細かなコントロールが難しいのに対し、懸垂式は供給器の設置の高さを変えるだけで細かく調整することができ、1 回の補充で塩素供給を長期間持続することも

可能と考えられる。

6 今後の予定

今後の予定として、高陽浄水場内の設備研修室にある容量 5m³のタンクを用いて懸垂式供給器による追塩実験を行う。このとき、固形塩素剤がタンク全体に拡散されるかどうかの確認や供給器を固定する位置を流入側と流出側とで変えた場合の濃度変動の違いを確認する。さらに固形塩素剤の残渣が配水に影響しないかどうか水質連続測定装置で濁度についても計測を行う。

有害な有機溶剤を使用しないシアン化物イオン及び塩化シアンの検査方法の検討

1. はじめに

水質基準項目の検査実施に当たっては、水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法(平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号)(以下、告示法)に則り、有機溶剤中毒予防規則(以下、有機則)や労働安全衛生規則(以下、安衛則)により規制される有機溶剤を含めた様々な試薬を取扱うこととなる。一方で、平成 28 年 6 月に改正労働安全衛生法が施行され、化学物質リスクアセスメント実施が義務化されるなど、労働者の危険や健康障害を防止するための措置が求められている。加えて、環境負荷低減の観点からも、有害な検査廃液の発生は抑制すべきである。

これらを踏まえ、シアン化物イオン及び塩化シアン(以下、シアン化合物)の検査における発色液の調製について、N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMF)より安全な有機溶剤であるエタノールへの代替について検討した結果を報告する。

2. DMF 及びエタノールについて

発色液の調製について、石井ら¹⁾によればエタノールも有効であったとのことから、DMF の代替としてエタノールを選定した。なお、DMF は人体への有害性がある物質として、有機則で第二種有機溶剤に指定されており、加えて、安衛則でがん原性物質等に令和 5 年 4 月 1 日から指定されている。これにより、取扱う場合には局所排気装置等の設置(有機則)や作業記録の 30 年保存(安衛則)が義務付けられている。一方、エタノールは指定されておらず、これらの義務はない(表 1)。

表 1 DMF とエタノールの規制の比較

	有機則	安衛則
DMF	第二種有機溶剤	がん原性物質
エタノール	指定なし	指定なし

3. 検討方法

3.1 試薬調製

検討に当たって、各試薬は、告示法の別表第 12 に示されている濃度で調製した。但し、発色液については次のとおり 2 種類調製した。なお、これ以降の濃度はシアン化物イオン相当濃度として表す。

○DMF 発色液

1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン 0.25 g を DMF 15 mL に溶かしたもの、及び 4-ピリジンカルボン酸ナトリウム 0.7 g を精製水約 30 mL に溶かしたものを合わせ、精製水を加えて全量を 50 mL としたもの

○エタノール発色液(以下、EtOH 発色液)

上記 DMF 発色液について DMF をエタノールで置き換えたもの

これ以降は、DMF 発色液を用いた操作全般については DMF 系、エタノール発色液を用いた操作全般については EtOH 系と表す。

3.2 スペクトル測定

石井ら¹⁾によれば、DMF 系では呈色液の最大吸収波長は長波長側にシフトするとのことであった。そのため、EtOH 系とのスペクトルの差異を調べた。操作フローを図 1 に示す。

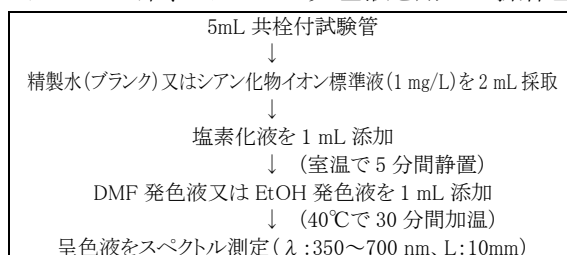


図 1 スペクトル測定の操作フロー

3.3 イオンクロマトグラフーポストカラム吸光光度法(以下、IC-PC 法)による測定

IC-PC 法を用いたルーチン検査においても、DMF 発色液から EtOH 発色液への移行が可能であることを確かめるため、DMF 系と EtOH 系との検量線の比較及び EtOH 系における妥当性評価(検量線:n=3、添加試料:n=5)を行った。測定条件及び評価に用いた試料について表 2 及び表 3 に示す。

表 2 IC-PC 法の測定条件

測定装置	EXTREMA シアン分析システム(日本分光)
試料注入量	100 µL
ガードカラム	Shodex Rspak KC-G φ6.0×50 mm
分析カラム	Shodex Rspak KC-811 6E φ6.0×250 mm
カラム温度、移動相	40°C、1.0 mmol/L 硫酸(1.0 mL/min)
塩素化液、発色液流量	共に 0.5 mL/min
反応槽温度	100°C
検出器	UV/VIS 検出器(波長 638 nm)

表 3 IC-PC 法における評価用試料

検量線	シアン化物イオン及び塩化シアンについて、各 0.0005、各 0.001、各 0.002、各 0.005 及び各 0.010 mg/L の 5 段階
原水及び浄水	高陽浄水場原水、高陽浄水場浄水
添加試料	原水及び浄水に各 0.0005 mg/L となるように標準液を添加したもの(リン酸緩衝液で pH 調整)

4. 結果

4.1 試薬調製

1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンは、DMF に比べるとエタノールには溶解しにくかった。具体的には、DMFであれば数秒で溶解するのに対し、エタノールでは手振りで5分間程度を要した。このように、EtOH 発色液の調製時に、完全溶解させるためにはより強く、より長い時間をかけて攪拌する必要があることが分かった。その他は、DMF 発色液との差はみられなかった。

4.2 スペクトル測定

両者のスペクトルはほぼ同形状であり、吸光度も同等であった(図 2)。そして、吸収最大波長のシフトは 2 nm 程度とわずかであった(EtOH 系:636.4 nm, DMF 系:638.6 nm)。測定波長については、告示法で 638 nm が指定されているが、EtOH 系においても 638 nm 吸光度に対する 636.4 nm 吸光度の比は 0.9977 であるため、測定波長を変更しなくても差し支えないと考えられる。

4.3 IC-PC 法による測定

検量線について EtOH 系を DMF 系と比較したところ、直線性($R^2 > 0.999$)及び応答値(高さ)ともに同等であった(図 3)。

EtOH 系における妥当性評価においても、検量線の真度及び併行精度並びに添加試料の真度及び併行精度の 4 指標について良好な結果が得られた(表 4 及び表 5)。

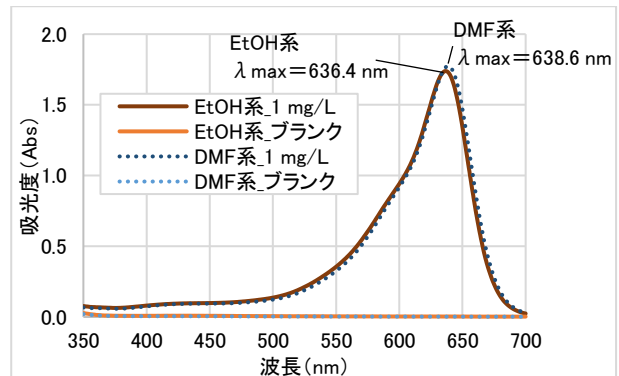


図 2 シアン化物イオン標準液(1 mg/L)におけるスペクトルの比較

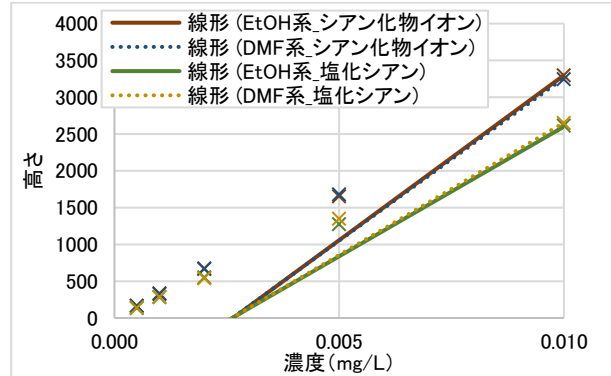


図 3 IC-PC 法における検量線の比較

表 4 EtOH 系における検量線の妥当性評価結果

	検量線濃度範囲	再定量濃度の真度	精度(RSD)
シアン化物イオン	0.0005~0.01 mg/L	96.5~101.2%	0.8~3.9%
塩化シアン	0.0005~0.01 mg/L	93.8~104.5%	1.5~8.5%

表 5 EtOH 系における添加試料の妥当性評価結果

添加試料	シアン化物イオン		塩化シアン	
	定量値の平均(真度)	併行精度(RSD)	定量値の平均(真度)	併行精度(RSD)
原水	0.000517 mg/L(103%)	0.72%	0.000546 mg/L(109%)	2.05%
浄水*			0.001050 mg/L(105%)	2.39%

*浄水中では、残留塩素の存在によりシアンが塩化シアンに変化するため、合算値で評価

5. まとめ

シアン化合物測定において、EtOH 発色液を用いることができるかを検討した。

操作性・定量性の観点から EtOH 系と DMF 系とを比較し、同等に取扱うことができることが分かった。

DMF 発色液から EtOH 発色液へ変更することにより、より安全にシアン化合物測定を行えると考えられることから、告示法への採用を念頭に、日本水道協会の水質試験方法等調査専門委員会(無機物部会)へ提案する。

参考文献

- 1) 石井恵一郎, 岩本武治, 山西一彦. イソニコチン酸-ピラゾロンを用いるシアンイオンの定量. 分析化学. 1973, vol.22, No.4, p.448-450.

PFASのカラム濃縮-ダイレクト LCMS 法に関する検討

1. はじめに

現在、当課の有機フッ素化合物（以下「PFAS」）検査方法は、通知法である「固相抽出-LCMS法」（以下「従来法」）を採用している。従来法の前処理には最短でも4時間程度かかり、非常に手間と時間がかかる検査方法である。そのため、今後実施の必要の可能性があるPFAS実態調査や活性炭除去性調査などのためにも、簡便に測定できる検査方法が求められている。

このような状況から、当課では以前から従来法に置き換えられる検査方法として、PFASのダイレクトLCMS法についての検討を調査研究において行ってきた。しかし、従来法で1000倍濃縮して測定していた試料を濃縮せずに測定することは感度的に非常に困難であり、定期の検査方法として採用する（従来法に置き換える）ことは断念することにした。また、現在PFOS・PFOAの目標値は合算で50ng/Lとなっているが、今後の厚生労働省・環境省の動向によってはさらに目標値等が引き下げられる可能性があることを考えると、低濃度まで測定可能な手法として濃縮処理は残さざるを得ないと考えられる。

今回、試料を繰返し注入し分析カラムで測定対象物質の濃縮を行うことで大量注入と同じ効果を得る、カラム濃縮-ダイレクトLCMS（以下「CCD-LCMS」: Analytical Column Concentration Direct Injection LCMS）法について検討した内容を報告する。

2. 検査方法の検討

2.1. 測定対象物質について

水質管理目標設定項目としてPFOS及びPFOA、要検討項目としてPFHxSがあるが、現在当課で購入している標準物質（以下「標準」）及び内部標準物質（以下「内標」）はWELLINGTON LABORATORIES JAPAN INC.製の「PFAC-MXA」と「MPFAC-MXA」である（表1）。なお、アンプル1本における価格は、標準は約7万円、内標は26万円である。

表1 PFAS標準物質一覧

	略称	物質名	分子量	炭素数
P F A C - M X A	PFBA	Perfluoro-n-butanoic acid	214.04	4
	PFBS	Perfluoro-n-butane sulfonate	300.01	4
	PFPeA	Perfluoro-n-pentanoic acid	264.05	5
	PFHxA	Perfluoro-n-hexanoic acid	314.05	6
	要 PFHxS	Perfluoro-n-hexane sulfonate	400.12	6
	PFHpA	Perfluoro-n-heptanoic acid	364.06	7
	目 PFOA	Perfluoro-n-octanoic acid	414.07	8
	目 PFOS	Perfluoro-n-octane sulfonate	500.13	8
	PFNA	Perfluoro-n-nonanoic acid	464.08	9
	PFDA	Perfluoro-n-decanoic acid	514.08	10
M P F A C - M X A	¹³ C ₄ -PFBA	Perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]butanoic acid	218	4
	¹³ C ₂ -PFHxA	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]hexanoic acid	316	6
	¹⁸ O ₂ -PFHxS	Perfluoro-1-hexane [¹⁸ O ₂]sulfonate	404	6
	¹³ C ₄ -PFOA	Perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanoic acid	418	8
	¹³ C ₄ -PFOS	Perfluoro-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanesulfonate	504	8
	¹³ C ₅ -PFNA	Perfluoro-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]nonanoic acid	469	9
	¹³ C ₂ -PFDA	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]decanoic acid	516	10
	¹³ C ₂ -PFUdA	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]undecanoic acid	566	11
¹³ C ₂ -PFDoA	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]dodecanoic acid	616	12	

2.2. メソッドの作成

CCD-LCMS法は、測定対象物質を分析カラム入口部分の充填剤に保持させ、それを複数回繰り返して保持量を蓄積していき、最終的にグラジエントで一斉溶出させるという手法である。この手法を実現するため、注入用メソッドと測定用メソッドをそれぞれ作成し、バッチで注入用メソッドを複数行実

行後に測定用メソッドを実行することにした。

注入用メソッドは、測定メソッドの初期移動相比率のまま一定とし、メソッド時間 0.5 分間とした。

測定用メソッドは、開始 2 分間は初期移動相比率のまま一定とし、2 分以降はグラジエントで有機溶媒比を 95%まであげて溶出を行い、終わりは初期条件に戻り 10 分間安定化を図るようにした。

CCD-LCMS 法の各メソッドの設定値の抜粋を表 2 に、質量テーブルを表 3 に示す。

表 2 CCD-LCMS 法における PFAS の注入用及び測定用メソッドの設定値 (抜粋)

項目		注入用メソッド	測定用メソッド
メソッド時間		0.5min	40min
ポンプ	移動相 A	10mM 酢酸アンモニウム溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	
	初期混合比率 (A : B)	90 : 10	
	流量	0.2mL/min	
	グラジエント (A : B)	90 : 10(0min)→90 : 10(2min)→ 5 : 95(22min)→5 : 95(30min)→ 90 : 10(30.01min)→90 : 10(40min)	
カラム オープン	リテンションギャップ カラム	GL サイエンス Inertsil ODS-2 5 μ m 4.6*50mm	
	分析カラム	資生堂 CAPCELL PAK C18 AQ 3 μ m 2.0*150mm	

表 3 CCD-LCMS 法における PFAS の質量テーブル

略称	R. T.	m/z	略称	R. T.	m/z
PFBA	5.4	213→169	PFOA	19.5	413→169
PFPeA	14.8	263→219	PFHxS	19.7	399→80
PFBS	17.1	299→80	PFNA	20.4	463→419
PFHxA	17.2	313→269	PFDA	21.2	513→469
PFHpA	18.5	363→319	PFOS	21.5	499→80

2.3. バッチの作成

CCD-LCMS 法における 10 回注入測定時のバッチファイルの作成例を図 1 に示す。1 回の注入量を従来法の 10 倍の 50 μ L (サンプルループ最大容量) とし、注入用メソッドを 9 回実行して 450 μ L 分を分析カラムに保持させ、10 回目の注入時に測定用メソッドを実行し合計 500 μ L 分の注入量の感度を得る。

従来法と比較すると、注入量 5 μ L から 50 μ L に変更で 10 倍、注入回数 100 回で従来法と同じ 1000 倍となる。なお、1 検体をバイアル瓶 1 本と限定すれば、一般的なバイアル瓶容量が 1.5mL 以上であることから、計算上 30 回注入が可能であり、さらに同一試料を複数バイアル瓶に分取し 30 回以上注入して測定することも可能である。

なお、ソフトの仕様上、注入のみの行においてもファイル名を設定する必要があり、これらのファイルはデータの中身が存在しないファイルであるものの、通常通り重複しないファイル名を設定する必要があるなど、バッチファイルの作成には大きな労力を要することが分かった。

今回の検討については、注入回数 20 回で従来法の 1/5 濃縮濃度相当になるため、これをベースとして検討していく。

7	30	DL	主成分名/濃度/単位	PFAS_Direct.lcm	PFAS231208_007.lcd	30
8	41	調査E1	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0081.lcd	50
9	41	調査E2	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0082.lcd	50
10	41	調査E3	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0083.lcd	50
11	41	調査E4	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0084.lcd	50
12	41	調査E5	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0085.lcd	50
13	41	調査E6	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0086.lcd	50
14	41	調査E7	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0087.lcd	50
15	41	調査E8	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0088.lcd	50
16	41	調査E9	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Injection.lcm	¥PFAS231208_0089.lcd	50
17	41	調査E	evian_0.005ug/L(PP)	PFAS_Direct.lcm	PFAS231208_008.lcd	50

図 1 バッチファイルの作成例 (10 回注入)

2.4. 測定結果

2.4.1. 測定感度等の確認

標準液（500ng/L）を用いて、繰返し注入によって分析カラムに測定対象物質が保持されるのか、注入回数分の感度上昇が見られるのか、ピーク形状に異常がみられたいしないか確認した。

水質管理目標設定項目である PFOS、PFOA 及び要検討項目である PFHxS について、標準液（500ng/L）試料を注入回数 1、5 及び 10 回で比較したところ、面積値は元の標準液の約 500%及び 1000%になっていることを確認した（表 4）。

表 4 標準液（500ng/L）の測定結果（面積値比）

回数	PFOS	PFOA	PFHxS
1 回	100%	100%	100%
5 回	521%	568%	493%
10 回	971%	1010%	918%

続いて PFOS、PFOA 及び PFHxS のピーク形状

を図 2～4 に示す。それぞれ左図が 1 回注入、右図が 10 回注入時のピーク形状である。それぞれピーク形状についてみると、1 回注入と変わらずシャープであり、問題なく測定できていることを確認した。

なお、従来法では内標法であるが、内標添加を省略しても十分精度を確保できそうであること、そして非常に高価である内標を使用したくないこともあり、絶対検量線法で検討することとした。

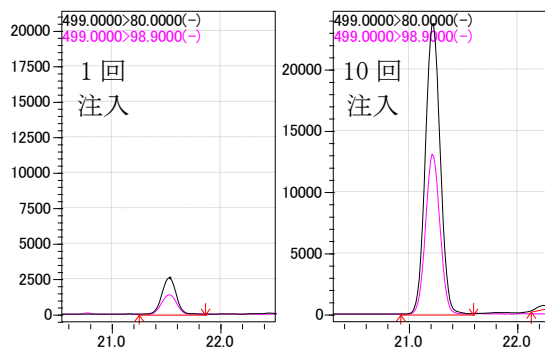


図 2 PFOS

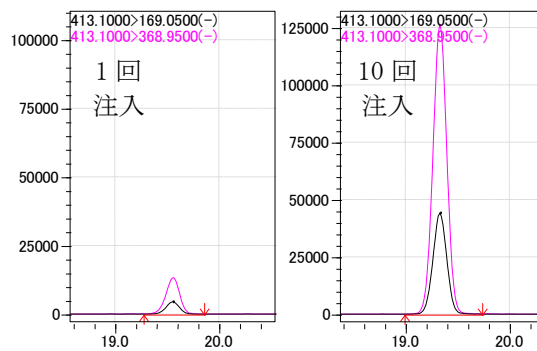


図 3 PFOA

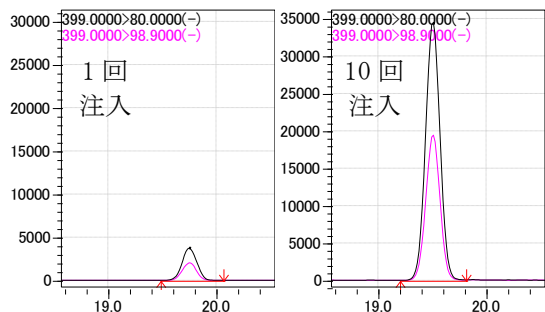


図 4 PFHxS

2.4.2. メタノール添加の影響

絶対検量線法を採用することにより、試料へのメタノール添加が必須ではなくなったことから、メタノール添加の有無が測定感度にどのような影響があるのか確認した。標準液（50ng/L）試料をメタノール 50%及び 0%で比較したところ、若干の面積値変動は見られたものの優劣がつけられるほどの明確な違いは見られなかった（表 5）。

表 5 標準液（50ng/L）の測定結果（面積値）

メタノール濃度	PFOS	PFOA	PFHxS
50%	46,981	79,176	69,457
0%	54,773	69,321	71,666

2.4.3. 測定困難になった物質について

分子量が小さく溶出時間が早い PFBA、PFBS、PFPeA、PFHxA の 4 物質（以下「測定困難 PFAS 物質」）については、繰返し注入によってピーク形状に異常が見られるようになった。これらの測定困難 PFAS 物質は、炭素鎖が短く溶出時間が比較的早い物質群であることから、現在の分析カラムである ODS カラムへの保持が弱い物質と推測され、濃縮操作中にカラム中で拡散してしまっただのではないかと考えられる。

現状、水質管理目標設定項目である PFOS、PFOA 及び要検討項目である PFHxS には影響がみられないことから、水道水対象の検査・調査においては CCD-LCMS 法で十分であると言える。また、現状では測定困難 PFAS 物質の測定が必要なケースはほとんどないと考えられることから、測定が必要な場合のみ従来法で対応することにしたい。

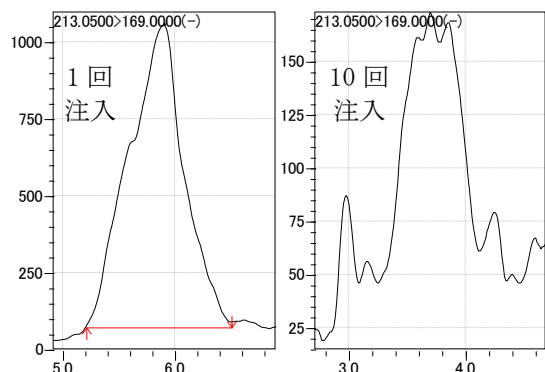


図 5 PFBA

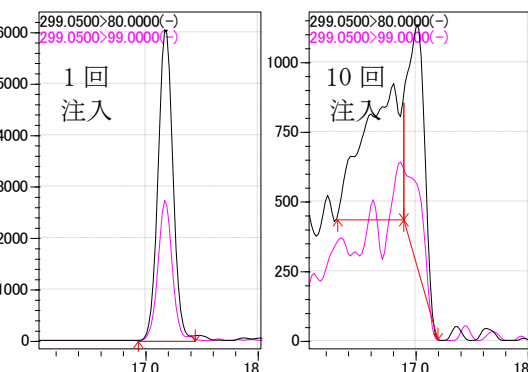


図 6 PFBS

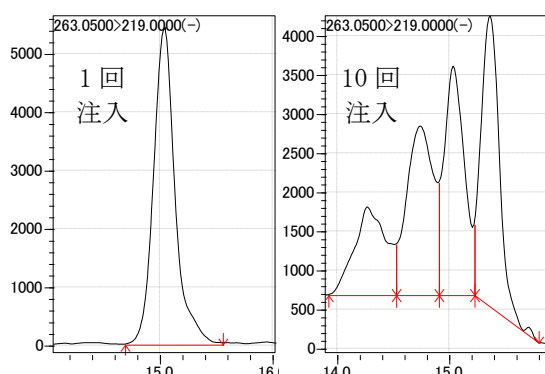


図 7 PFPeA

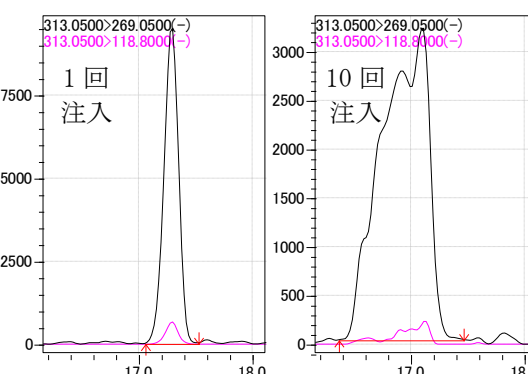


図 8 PFHxA

3. おわりに

今回検討した CCD-LCMS 法は、調査等であれば十分実用に耐えうる検査方法であると考えており、妥当性評価の結果に問題がなければ CCD-LCMS 法を用いて PFAS 実態調査、AC 除去性調査等を行いたいと考えている。

最後に、現時点での CCD-LCMS 法の利点・欠点を以下に示す。

【利点】

- ・濃縮倍率を任意に設定することが可能である。
- ・測定機器にセットする前に、濃縮操作が不要である。
- ・濃縮操作にかかるコスト（固相カラム、溶出溶媒、窒素ガス）が不要となる。
- ・濃縮操作において、溶出溶媒等の有害な有機溶媒に接触する機会がなくなる。

【欠点】

- ・分析カラムへの保持が弱いと推測される物質についてはピーク形状に異常が見られる。
- ・試料注入回数を増やすほど、1 検体当たりの注入を含めた測定時間が長くなる。
- ・バッチを作成する際に、注入用の行を複数設定する必要があり、大きな労力を要する。
- ・機器メーカーが想定していない使用方法のため、測定機器、特にオートサンプラーや MS インターフェース部にダメージを与える可能性がある。

欠点のうち、ピーク形状の異常は測定条件又は分析カラムの最適化によって改善できる可能性がある。また、MS インターフェース部については、流路切替可能なシステム構成とすることでダメージを回避可能と考えられる。

他の欠点については、分析機器メーカーの協力（大量注入可能又は繰返し注入に強いオートサンプラー、バッチ 1 行で繰返し注入可能なソフトウェア、1 メソッドで繰返し注入回数を設定可能なメソッド等）によって改善されていくことを期待したい。

PFAS の活性炭除去性に関する調査

1. はじめに

近年、有機フッ素化合物（以下「PFAS」）が地下水のみならず河川水からも検出され、全国的に水道への影響が懸念されている。広島市においても PFAS への関心が高まっているが、今のところ原水や浄水への影響は無い。

これまでに、浄水処理において PFAS を除去するには、粉末活性炭（以下「AC」）処理が有効との報告がある¹⁾。当市においても、PFAS に対応できるよう備える必要があることから、PFAS の AC 除去性を調査することとした。

2. 調査方法

調査対象としたのは、水質管理目標設定項目である Perfluoro-n-octane sulfonate（以下「PFOS」）、Perfluoro-n-octanoic acid（以下「PFOA」）及び要検討項目である Perfluoro-n-hexane sulfonate（以下「PFHxS」）の 3 物質である。これら 3 物質のうち PFOS 及び PFOA については、近いうちに水質基準項目への格上げが見込まれている。

調査に使用した AC は、高陽浄水場で使用している Wet 活性炭（宝燃料工業㈱製、T-4W）を使用した。

1L ビーカーに精製水 1000mL を採り、検量線最大濃度（各 25ng/L）になるよう PFAS 混合標準液（各 50 μg/L）を 500 μL 添加した。各ビーカーをジャーテスターで攪拌（60rpm）しつつ、AC 溶液（1000mg/L）を順次添加し、15 分接触させ、500mL 分を AC 除去操作（ガラスフィルターによるろ過）した。なお、AC 除去操作に 1 試料あたり 5 分程度要することから、各試料の AC 添加は AC 接触時間を揃えるよう AC 添加は 5 分間隔で行った。ろ過後の試料は冷蔵庫で 1 晩保存し、翌日定期試験に合わせて固相抽出、固相カラム乾燥、溶出、濃縮、LCMS 測定を行った。

表 1 PFAS の AC 除去実験試料の調製方法

試料名	各標準添加濃度 [ng/L]			AC 添加濃度 [mg/L]
	PFOS	PFOA	PFHxS	
AC 0ppm	25	25	25	0
AC 5ppm				5
AC 10ppm				10
AC 15ppm				15
AC 20ppm				20
AC 25ppm				25
AC 30ppm				30

3. 調査結果及び考察

今回の条件（精製水、初期 PFAS 濃度：各 25ng/L、接触時間：15 分間、攪拌速度：60rpm）における各試料の測定結果を表 2 及び図 1 に示す。

AC の添加量が増えるにつれ、PFOS、PFOA 及び PFHxS の残留濃度は減少しており、AC による除去効果があることを確認した。今回の条件における最大除去率は PFOS で 65%、PFOA で 56%、PFHxS で 65%であった。

表 2 PFAS の AC 除去実験結果

試料名	残留濃度 [ng/L]			除去率 [%]		
	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS
AC 0ppm	24.2	24.7	26.3	0	0	0
AC 5ppm	21.2	19.6	20.8	12	20	20
AC 10ppm	15.3	17.3	17.3	37	30	30
AC 15ppm	14.0	15.1	14.3	42	39	39
AC 20ppm	10.2	12.1	11.9	58	51	51
AC 25ppm	8.5	10.7	10.0	65	56	56
AC 30ppm	9.0	11.0	9.2	63	55	65

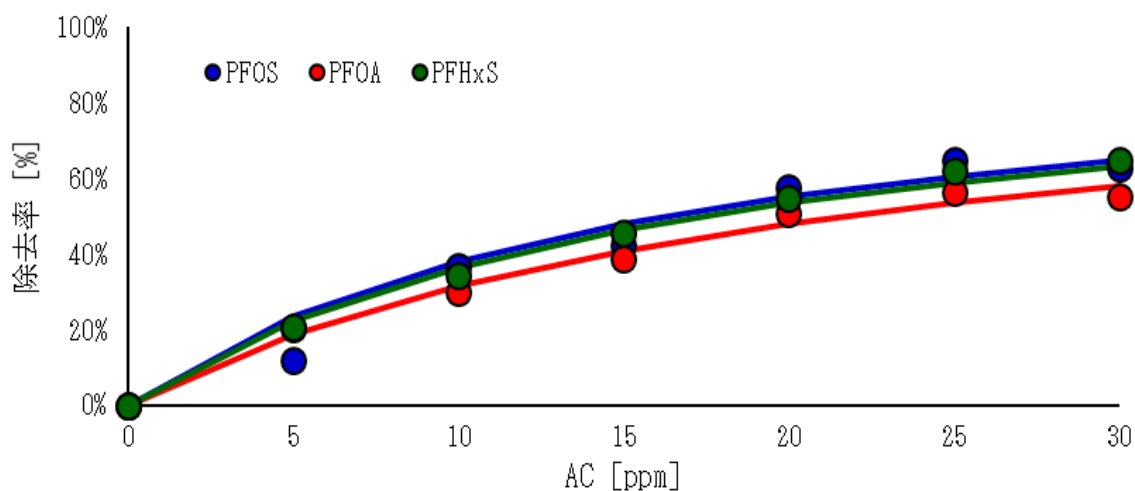


図 1 : PFAS の AC 除去率

なお、今回の結果は除去率を高めに見積もっている可能性が高い。

その理由は、今回の調査では、AC 接触・ろ過したのち、約 20 時間後に固相抽出操作を行った。その際、固相カラム入口部がうっすら黒く染まっており、ガラスフィルターでのろ過では AC を完全に除去しきれておらず、残存していたものと考えられる。つまり、微量とはいえ AC と接触し続けていたため、除去率が高くなる方向に影響した可能性を否定できない。

また、精製水での実験だったことも除去率が高くなる方向に影響した可能性がある。一般的に、精製水を用いての除去率は、原水・浄水を用いた場合よりも高くなる傾向がある。木村らの報告¹⁾では、溶存性有機体炭素の存在下 (DOC : 3.8mg/L) では AC 除去能が半分以下になる PFAS 項目があり、特に PFOA はほぼ除去できなかったとしている。当市の通常時 TOC は、表流水系で約 1.0mg/L、地下水系は 0.2mg/L 未満であることから、全く除去されないという可能性は低いかもしれないが、今回の結果よりも除去能が低下することは十分考えられる。

4. まとめ

限定された条件ではあるが、AC の添加量が増えるにつれ、PFOS、PFOA 及び PFHxS の残留濃度は減少しており、AC による除去効果があることを確認した。今回の条件における最大除去率は PFOS で 65%、PFOA で 56%、PFHxS で 65%であった。

なお、今回の調査において除去率を高めに見積もってしまった可能性があることから、正確なデータを得るためにも条件等を見直しながら繰り返し調査する必要がある。

参考文献

- 1) 木村功二ら、粉末活性炭による残留性有機フッ素化合物類の吸着除去特性および影響要因の検討、環境工学研究論文集, vol.45, pp.301-308, 2008

陰イオン界面活性剤のダイレクト-LCMS 法に関する検討

1. はじめに

2023年4月時点における液体クロマトグラフ質量分析計（以下「LCMS」）の測定項目と測定機器割り当ては、4つの検査法（ハロ酢酸類、臭素酸、PFOS及びPFOA、農薬類）を3台のLCMSで測定することとなっているが、2023年10月から、新たに陰イオン界面活性剤（以下「LAS」）の検査方法を固相抽出-HPLC法からダイレクト-LCMS法に変更し、LCMS01で測定する計画である。

今回、LASのダイレクト-LCMS法を当課の検査方法として採用するにあたり、測定メソッドの作成、最適化、妥当性評価及び内部精度管理を行った内容について報告する。

2. 検討内容

2.1. 測定メソッドの作成

LASのダイレクト-LCMS法の測定メソッドは、2019年に日本水道協会の水質試験方法等調査専門委員会有機物部会で行われたバリデーションに参加した際に作成したメソッド（以下「基本メソッド」）をベースにすることとした（表1）。なお、今回採用予定の測定機器LCMS01は、2019年のバリデーション時の測定機器と同じである。また、別表24の2（以下「告示法」）では、「検液1mLに対してアセトニトリル1mLの割合で加えて混合し、内部標準物質濃度がおおむね5 μ g/Lとなるよう定量注入し、これを試験溶液とする。」となっており、ダイレクト注入法ではあるが、前処理が全くないわけではない。

さらに続けて、「ただし、検水中の硬度などの夾雑成分に影響されず必要な精度が得られる場合は、内部標準物質の添加を省略することができる。」とされている。本市の水道水は軟水であり、硬度などの夾雑成分が少ないと考えられることから、内部標準物質による補正を行わない絶対検量線法として検討することとした。

表1 LAS基本メソッド

項目		設定値
ポンプ	移動相A	0.5%(v/v)ギ酸水溶液
	移動相B	0.5%(v/v)ギ酸アセトニトリル
	混合比率(A:B)	35:65
	流速	0.3mL/min
オートサンプラー	注入量	20 μ L
カラムオープン	分析カラム	Waters Acquity UPLC BEH C8 1.7 μ m 2.1 \times 100mm
	オープン温度	40 $^{\circ}$ C
MS	インターフェイス	ESI
	データ採取時間	10min
	ネブライザーガス流量	1.5L/min
	DL温度	150 $^{\circ}$ C
	ヒートブロック温度	400 $^{\circ}$ C
略号	化合物	m/z (プリカーサーイオン > プロダクトイオン)
C10	デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	297.20 > 183.00
C11	ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	311.20 > 183.00
C12	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	325.20 > 183.00
C13	トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	339.20 > 183.00
C14	テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	353.30 > 183.00

2.2. 測定感度の確認

基本メソッドにおいて、定量に必要な感度が得られるかを確認することとした。

2.3. 測定条件の検討

定量に必要な感度が得られるよう、基本メソッドの測定条件について検討することとした。

3. 各種検討

3.1. 測定感度の確認

基本メソッドで各標準検液を測定した結果を表 2 及び図 1 に示す。また、2019 年に実施したバリデーション時の結果について表 3 に、基本メソッドとバリデーション時との Std3 (0.02mg/L) での比較を図 2 に示す。

表 2 基本メソッド測定結果 (面積値)

略号	Std1	Std2	Std3	Std4
	0.004mg/L	0.008mg/L	0.020mg/L	0.040mg/L
C10	29,029	58,741	146,259	291,498
C11	48,814	72,796	175,182	372,233
C12	34,345	53,776	118,301	240,553
C13	36,757	63,823	147,859	280,586
C14	14,044	27,530	68,372	142,833

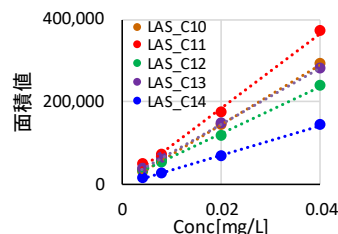


図 1 基本メソッドでの検量線

表 3 2019 年バリデーション時測定結果 (面積値)

略号	Std1	Std2	Std3	Std4
	0.005mg/L	0.010mg/L	0.020mg/L	0.050mg/L
C10	693,327	1,419,107	2,713,974	7,030,181
C11	732,343	1,473,570	2,893,575	7,302,600
C12	793,046	1,562,597	3,049,643	7,639,578
C13	779,506	1,534,514	2,973,247	7,617,209
C14	762,337	1,562,955	3,011,078	7,814,940

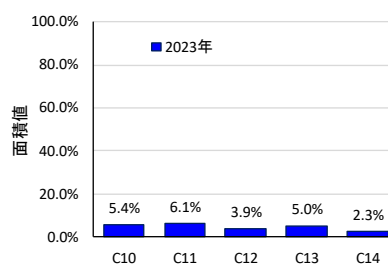


図 2 Std3 面積値比較

検量線直線性については問題なかったものの、バリデーション時の面積値を 100%として同濃度である Std3 (各 0.02mg/L) で比較すると、2.3~6.1%に面積値が減少していた。メソッド自体に変更を加えていないため、LCMS01 のメンテナンス状態など外的要因によって感度低下が起きているものと推測されるが、現環境において少しでも感度上昇を目指して測定条件の最適化を検討することにした。

3.2. 測定条件最適化の検討

3.2.1. ネブライザーガス流量

ネブライザーガスとは、ESI インターフェースにおいて、試料を噴霧するキャピラリの外側に流すガスのことで、イオン化を促す効果があることから流量が多いと感度が上がると考えられる。

基本メソッドの設定値である 1.5L/min から、ESI インターフェースの最大値である 3.0L/min に変更し面積値を確認した。Std4 (各 0.04mg/L) での比較結果を 1.5L/min を 100%として図 3 に示す。

ネブライザーガス流量を 1.5L/min から 3.0L/min に変更することで、各面積値は 2.7~3 倍に増加した。明らかに感度上昇が見込めることから、以降、ネブライザーガス流量を 3.0L/min に変更することとした。

3.2.2. プリカーサーイオンの整数化

基本メソッドにおける質量テーブルにおいて、プリカーサーイオンが小数点以下 1 位まで端数が設定されている。これは、LAS のメソッド作成時において、プリカーサーイオンस्कаныで最も感度の高い質量数で設定したためと考えられる。当課の他の LCMS 項目 SOP では、測定対象物質の質量数は整数で設定しており、可能であれば LAS の質量数も整数に揃えたいとの要望があったことから、質量数を整数に丸めて変更しても感度等に問題ないか確認した。

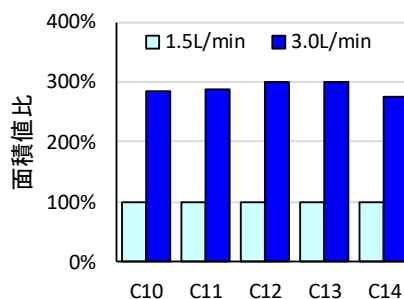


図 3 ネブライザーガス流量比較

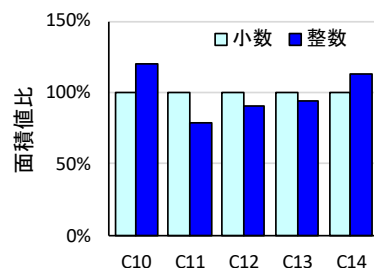


図 4 プリカーサーイオン変更比較

Std4 (各 0.04mg/L) での比較結果を小数を 100%として図 4 に示す。設定変更の前後で面積値がやや変動しているものの、誤差レベルといえる程度の変動であり、質量数を整数に丸めて設定することは問題ないと判断した。以降、プリカーサーイオンの質量数は、整数で設定することとした。

3.3. 前処理操作の検討

3.3.1. 濁質除去操作について（通常ろ過）

原水等の濁質除去（ろ過）操作は、以前の固相抽出法では試料 500mL を GF でろ過後、固相抽出したものを濃縮後、検液としていた。今回、ダイレクト LCMS 法となるため、試料のろ過はバイアル瓶に採る分だけろ過できれば良いことから、プラスチックシリンジで試料を採取し 25mm カートリッジ型フィルターでろ過する方式が最適と考えられる。現在当課で 25mm シリンジフィルターとして採用されている PTFE 及び PES と、カビ臭物質溶存態測定用の GF フィルターでのろ過を比較することにした。

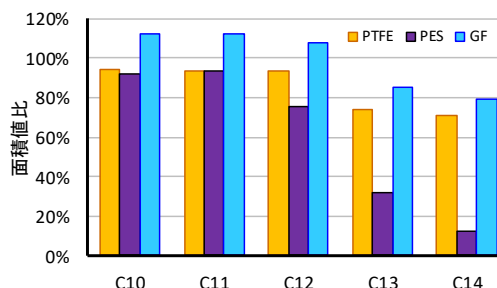


図 5 ろ過フィルター比較 (1回目)

ろ過無しの Std3 (各 0.02mg/L) を 100%として、各フィルターでろ過処理した結果を図 5 に示す。PES では、C13 及び C14 で大きく面積値が減少しており、最も減少した C14 では 12%の面積値しか検出されなかった。PTFE についても PES ほどではないが面積値の減少が見られ、C13 及び C14 で 80%以下であった。GF については、PES 及び PTFE と比べると最も面積値の減少は見られなかったが、やはり炭素鎖が長いほど面積値は減少しており、C14 では 79%であった。

どのフィルターにおいても、炭素鎖が長いほど面積値は減少する傾向がみられたが、別日に行った 2 回目の調査 (図 6) では全体的に面積値が大きく減少しており、特に PES はほとんど面積が出ないという結果であった。

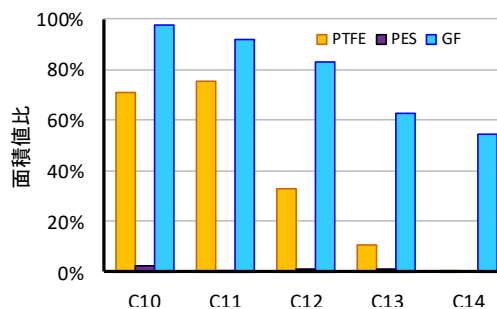


図 6 ろ過フィルター比較 (2回目)

面積値が大きく変動した要因について推測してみると、1 回目の調査ではろ過試料採取前のフィルター洗浄において、しっかり通液することで吸着が飽和状態となり、バイアルに採取したときにはこれ以上フィルターに吸着できなくなった状態であったため、検液から LAS が検出された可能性が考えられる。しかし、この検討では標準液添加試料であるため、洗浄すればするほど十分吸着が進み飽和になっていくが、ほとんど LAS を含まない未知試料の場合はいくら洗浄しても吸着が飽和にならず、バイアルに採取した検液から LAS がほとんど検出されない可能性がある。あくまで推測の域を出ないが、面積値が大きく変動する可能性があるろ過方法を検査方法として採用することは不適切であると考えられる。

3.3.2. 濁質除去操作について（有機溶媒混合→ろ過）

告示法では、バイアル瓶に試料採取後、試料と等量のアセトニトリルを混合して検液とすることになっている。このアセトニトリルの混合は、測定感度上昇が目的と考えられるが、LAS がバイアル瓶への吸着することを防ぐ役割も果たしていると考えられる。そこで、フィルターろ過前にアセトニトリルと混合することでフィルターへの LAS 吸着を抑制できるのではないかと考えた。

3.3.1. と同様に、ろ過無しの Std3 (各 0.02 mg/L) を 100%として、アセトニトリル混合をろ過前に行う場合と比較した結果を図 7 に示す。アセトニトリル混合をろ過前に行った場合、PTFE、PES 及び GF 全てにおいて C10 から C14 まで 91~113%と良好な回収率であった。同様の調査を繰り返し行ったが、ほぼ 90~110%の回収率であったことから、アセトニトリル混合をろ過前に行うことでフィルターの種類に

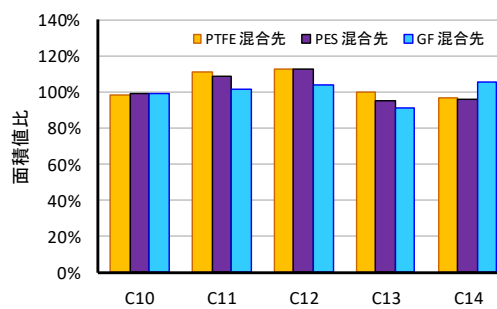


図 7 混合先ろ過でのろ過フィルター比較

よらずフィルターへの吸着を防ぐことができた。

実際の操作へ反映は、GF フィルターはろ過器を組み立てる必要があるため、操作が簡易なプラスチックシリンジを用いて PTFE または PES のカートリッジ型フィルターでろ過する方法を採用することが現実的である。

3.3.3. 標準液調製後時間について

告示法では、バイアル瓶に試料採取後、試料と等量のアセトニトリルを混合して検液とすることになっている。各標準液は精製水で調製されるため、アセトニトリルと混合するまでにメスフラスコへ吸着することが危惧された。

そこで、Std4 (各 0.04mg/L) をメスフラスコで調製してバイアル瓶に採取する際までの時間を、調製直後を 100%として、1 時間後、2 時間後で比較した結果を図 8 に示す。面積値の変動は 92~110%であったため、メスフラスコへの吸着はほとんどないものと考えられた。

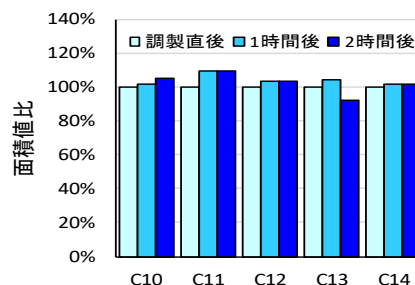


図 8 標準液調製後経過時間の影響

3.3.4. アセトニトリル混合のタイミングについて

告示法では、標準液調製後に検水に等量のアセトニトリルを混合することになっている。LAS のガラスへの吸着が迅速であった場合を想定し、告示法とは異なるが、念のためメスフラスコで調製時にアセトニトリル 50%として調製する場合と比較した。

メスフラスコ内での接触時間は 2 時間とし、Std4 (各 0.04mg/L) を告示法通りに調製したものを 100%として比較した結果を図 9 に示す。アセトニトリルを先に混合しても面積値の変動は 87~106%であり、面積値に大きな変動は見られなかったことから、メスフラスコへの吸着はほとんどないものと考えられた。

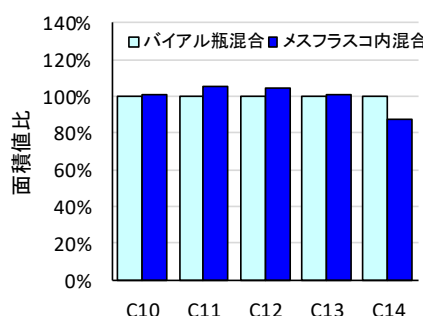


図 9 アセトニトリル混合タイミングの影響

3.3.5. ブランク等試料の汚染について

ここまで各種検討を行ってきた中で、徐々にブランク試料や低濃度試料の面積値が大きくなってきており、検量線の直線性が悪くなっていることが確認された (図 10)。具体的には、ブランク試料や Std1 の面積値が Std2 や 3 よりも多くなるのが幾度も見られた。表 4 に汚染試料の検量線作成例を示す。この汚染は、検量線直線性の不安定さから推測すると、低濃度試料で目立っているだけで、中・高濃度でも発生していると考えられた。この現象の原因について、ブランク水の汚染又は高濃度試料測定後のキャリーオーバーではないかと推測し、調査を行った。

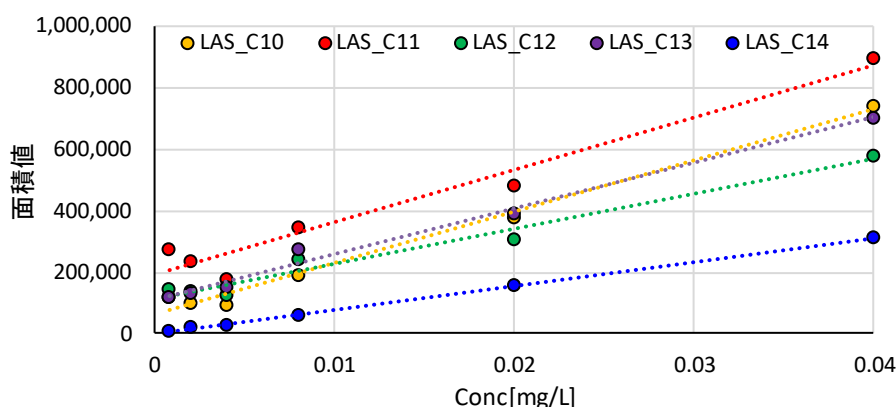


図 10 汚染試料による検量線作成例

まず、ブランク試料 (精製水 50%+アセトニトリル 50%) を測定すると、すでにピークが検出され、汚染無し標準試料と比較して Std1 (各 0.004mg/L) に迫るほどの面積値が検出されていた (表 4)。C11~C13 で定量下限試料の 1/3 を超えるほどの面積値が検出され、C10 及び C14 でやや少ないという検出傾向は、実試料での検出傾向と同様であり、市販されている洗剤等による汚染の可能性が高いと考えられた。

表 4 汚染ブランク試料と汚染無し標準試料との比較（面積値）

略号	汚染有	汚染無				
	Sample (Blank)	Blank	Std1	Std2	Std3	Std4
		0mg/L	0.004mg/L	0.008mg/L	0.020mg/L	0.040mg/L
C10	17,824	0	81,858	161,516	405,482	810,666
C11	58,676	1,144	76,185	154,783	380,071	742,328
C12	34,083	2,077	58,028	115,822	283,204	550,141
C13	29,050	819	74,867	124,557	314,718	596,336
C14	1,058	0	36,539	76,563	208,428	386,433

汚染源を特定するために、精製水、オートサンプラー洗浄用メタノール、試料調製用アセトニトリル、バイアル瓶、バイアル蓋について、精製水は汚染の無いよう採取、溶媒は開封直後、バイアル瓶及び蓋は事前洗浄の有り無しで測定したにもかかわらず、ほとんどの試料で汚染レベルの面積値が出るという結果であった（図 11）。

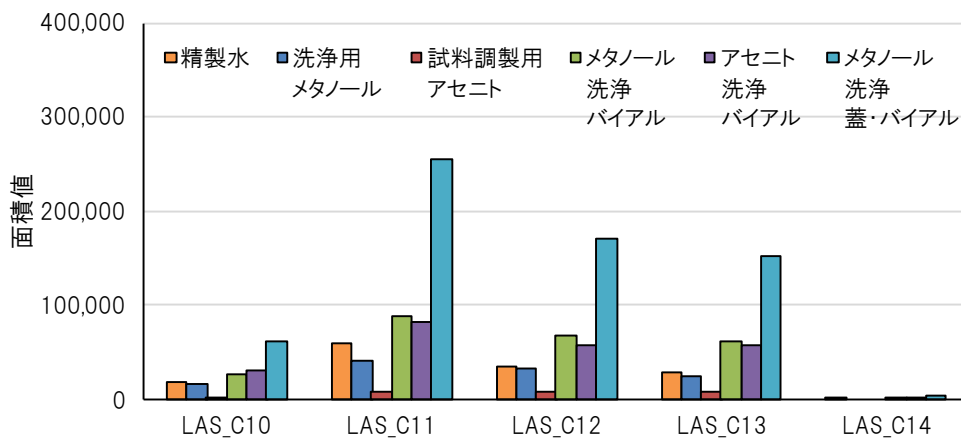


図 11 汚染源調査結果

その中で、試料調製用のアセトニトリルのみ、他試料と比べて面積値が 1/10 程度と明確に汚染がみられなかった。この試料のみバイアル瓶採取時にマイクロシリンジを使用していない（他の試料はアセトニトリルと等量混合する必要があるためバイアル瓶採取時にマイクロシリンジを使用）ことから、試料及びアセトニトリルをバイアル瓶に採取するために使用していた 500 μ L マイクロシリンジが汚染源である可能性が出てきた。

そこで、未開封を新たに開封したマイクロシリンジとこれまで調査で使用していたマイクロシリンジを用いて、それぞれブランク試料を調製して測定したところ、新マイクロシリンジを使用したブランク試料からは全く面積値は検出されず、旧マイクロシリンジを使用した試料からは汚染と考えられる面積値が検出された（表 5）。今回の汚染源はバイアル瓶採取時に使用したマイクロシリンジで間違い無いと考えられた。

そこで、このマイクロシリンジの汚染が有機溶媒等での洗浄によって除去可能であるかを確認した（表 6）。マイクロシリンジを分解し、メタノールに浸漬して超音波洗浄 1 時間以上行ったが、面積値はむしろ増えており、洗浄効果は見られなかった。

これまでもマイクロシリンジの使用前にメタノール洗浄や使用溶媒による洗浄は行ってきた

表 5 新旧マイクロシリンジ比較（面積値）

略号	Blank	
	新シリンジ	旧シリンジ
C10	0	4,633
C11	0	12,741
C12	0	8,015
C13	0	7,485
C14	0	0

表 6 マイクロシリンジ洗浄比較（面積値）

略号	Blank	
	洗浄前	洗浄後
C10	4,633	9,641
C11	12,741	25,269
C12	8,015	13,751
C13	7,485	11,149
C14	0	0

が、汚染が発生してしまったため、今後も起こりうる汚染と考えられた。

3.3.6. マイクロシリンジ代替としてのマイクロピペット

試料採取時のマイクロシリンジの使用は、除去できない汚染が発生するリスクがあるため、マイクロピペットでチップを使い捨てにすることで汚染を回避できると考えた。マイクロピペット使用で懸念されるのは、シリンジ内の空隙容量で定容しているため、蒸気圧が異なる有機溶媒では、精製水と有機溶媒で採取容量が異なったり、採取容量の不安定さが出ないかということである。また、同一検査において1チップを使いまわして汚染が出ないのか、つまりチップを1試料毎に交換する必要の有無についても確認する必要がある。

まず、同一検査において1チップとして、標準列を測定し検量線を作成した。各試料の調製は、アセトニトリルで10回以上チップを洗浄したのち汚染されていないアセトニトリル500 μ Lを全バイアル瓶にとり、その後チップはそのまま交換せず精製水で10回以上洗浄してから、各試料500 μ Lを全バイアル瓶に追加した。測定結果から、作成した検量線を図12に示す。

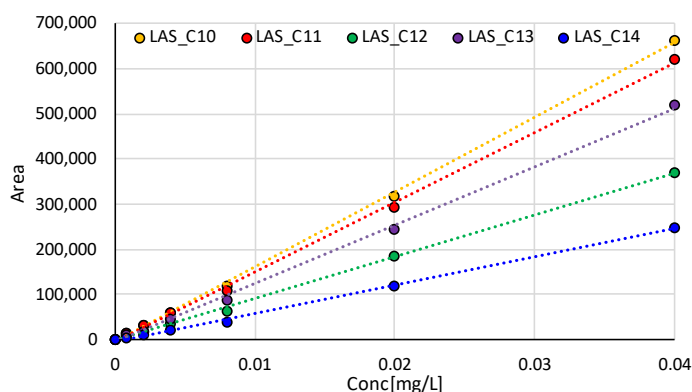


図12 マイクロピペット使用での検量線

各検量線は十分な直線性を持っており、ブランク試料への検出も見られなかった。同一検査内でチップを使いまわしても汚染等は見られないことから、マイクロシリンジに変えてマイクロピペットを使用することとし、同一検査において1チップを使いまわしても問題ないと結論付けた。

3.3.7. 溶出時間の遅れについて

「3.3.5. ブランク等試料の汚染について」と同様、各種検討を行ってきた中で、C10～C14の各溶出時間が徐々に遅くなっていることが確認された。検討中は、偶然溶離液の調製濃度誤差で溶出時間が遅くなったものと考えていたが、もっとも遅く溶出するC14の溶出時間がメソッド測定時間である10分に収まらなくなってきたことから、原因の究明及び対策を行うことにした。各溶出時間を表7に、C14の検討開始時からの溶出時間の変遷を図13に示す。なお、検討開始直後のC14溶出時間は8.86分である。

表7 各LASの溶出時間

略号	検討開始時	最遅時
C10	3.50分	4.37分
C11	4.28分	5.37分
C12	5.36分	6.75分
C13	6.83分	8.63分
C14	8.86分	11.20分

図13に示す溶出時間はピークトップの時間であり、ピーク末端はさらに0.5分程度遅くなる。基本メソッドではデータ採取時間を10分としていたが、C14のピーク末端が10分に収まらなくなってきたので、データ採取時間を10分から11～12分へと徐々に伸ばしていたが、10月後半にはピークトップで11.2分となったことから、早急に溶出時間の遅れ対策を行うこととした。

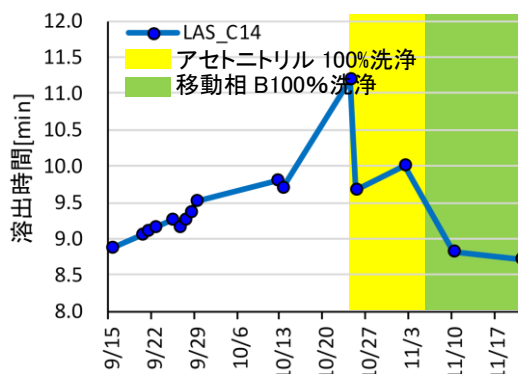


図13 C14の溶出時間の変遷

この溶出時間の遅れは、分析カラムの汚染によるものと推測して、分析カラムの洗浄操作を行うこととした。洗浄操作は、まずアセトニトリル100%で1時間洗浄してみたところ、C14の溶出時間は11.2分から9.7分まで短縮することができた。しかし、それ以上の溶出時間短縮等の洗浄効果は見られず、再び溶出時間が遅くなっていた。そこで、アセトニトリルよりも移動相Bである0.5%(v/v)ギ酸アセトニトリルのほうが洗浄効果があるのではと考えて、移動相B100%で1時間洗

浄したところ、大きな洗浄効果が得られ、溶出時間を 8.73 分まで短縮することができた。その後、各検討におけるバッチ測定後に、移動相 B100%での洗浄メソッドを組み込むようにしたところ、C14 の溶出時間は 8.7~8.9 分で安定している。移動相 B での洗浄は、分析後に洗浄メソッドで移動相 B を 100%にして流すだけで良く、アセトニトリル 100%での洗浄に比べるとわざわざ移動相を置換する必要がなく好都合である。

3.4. 検討のまとめ

3.4.1. 前処理等について

原水等の濁質除去（ろ過）操作は、試料とアセトニトリルを 1:1 で混合した後、プラスチックシリンジを用いて 25mmPTFE カートリッジ型フィルターでろ過し、バイアル瓶に採取する方法を採用する。

試料及びアセトニトリルをバイアル瓶に採取する操作は、マイクロピペットを使用することとし、同一検査において 1 チップを使いまわしても問題ないとした。

標準液の調製後の時間及びアセトニトリル混合のタイミングについては、調製から 2 時間以内では器具類への吸着等は見られず、特に気にする必要はないと考えられた。

3.4.2. メソッドについて

基本メソッドからの変更点は、ネブライザーガス流量の増加及びプリカーサーイオンの整数化である。LAS の最終メソッドを表 8 に示す。

表 8 LAS 最終メソッド

項目		設定値
ポンプ	移動相A	0.5% (v/v) ギ酸水溶液
	移動相B	0.5% (v/v) ギ酸アセトニトリル
	混合比率 (A : B)	35 : 65
	流速	0.3mL/min
オートサンプラー	注入量	20 μ L
カラムオープン	分析カラム	Waters Acquity UPLC BEH C8 1.7 μ m 2.1 \times 100mm
	オープン温度	40 $^{\circ}$ C
MS	インターフェイス	ESI
	データ採取時間	10min
	ネブライザーガス流量	3.0 L/min
	DL 温度	150 $^{\circ}$ C
	ヒートブロック温度	400 $^{\circ}$ C
略号	化合物	m/z (プリカーサーイオン > プロダクトイオン)
C10	デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	297.00 > 183.00
C11	ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	311.00 > 183.00
C12	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	325.00 > 183.00
C13	トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	339.00 > 183.00
C14	テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	353.00 > 183.00

3.4.3. 測定感度について

検討終了時の Std3 (各 0.02mg/L) の測定結果を 2019 年バリデーション当時の面積値を 100%として比較した結果は、9.3~14.9%という結果であった。検討開始前と比較すると、2~3 倍の面積値増加となったが、バリデーション当時の測定感度を得ることはできなかった。現在の測定機器の状況では、これ以上の大幅な感度上昇は見込めないと判断し、また定量測定するのに十分な面積値は得られているものと考え、検討を終了することとした。

4. 測定精度の確認

2023年10月からの検査方法変更に向けて、ダイレクト-LCMS法の妥当性評価を検量線及び添加試料について、測定精度確認をCV許容率値及び添加試料について行った。

4.1. 妥当性評価

妥当性評価の結果詳細については、妥当性評価書「妥書基24の2_LCMS01-230929-1」を参照のこと。

4.1.1. 検量線の妥当性評価

LASの標準列について、3回の測定結果の定量値平均を表8に、キャリアオーバーを表9に、真度平均を表10に、精度(変動係数)平均を表11に示す。いずれも判定は適合であった。

表8 定量値平均[mg/L]

項目名	Std1 (0.004)	Std2 (0.008)	Std3 (0.02)	Std4 (0.04)	BLANK
C10	0.00410	0.00785	0.02007	0.03999	0.00000
C11	0.00406	0.00793	0.02002	0.04000	-0.00037
C12	0.00411	0.00773	0.02025	0.03992	-0.00048
C13	0.00422	0.00743	0.02052	0.03983	-0.00060
C14	0.00368	0.00770	0.02107	0.03956	0.00000

表9 キャリーオーバー[%]

項目名	1回目	2回目	3回目	判定
C10	0.0	0.0	0.0	適合
C11	-5.4	-12.3	-9.9	適合
C12	-9.0	-12.1	-15.0	適合
C13	-21.9	-10.6	-12.8	適合
C14	0.0	0.0	0.0	適合

表10 真度平均[%]

項目名	Std1	Std2	Std3	Std4	判定
C10	102.4	98.1	100.4	100.0	適合
C11	101.4	99.1	100.1	100.0	適合
C12	102.7	96.6	101.2	99.8	適合
C13	105.6	92.8	102.6	99.6	適合
C14	91.9	96.2	105.3	98.9	適合

表11 精度(変動係数)平均[%]

項目名	Std1	Std2	Std3	Std4	判定
C10	1.85	1.30	0.44	0.09	適合
C11	5.56	2.69	1.44	0.31	適合
C12	6.97	3.76	0.25	0.14	適合
C13	2.06	1.30	0.26	0.06	適合
C14	2.23	0.92	0.70	0.16	適合

4.1.2. 添加試料の妥当性評価

精製水、水道水(高陽庁舎3F給水栓水)、原水(高陽浄水場原水)及びミネラルウォーター(エビアン)に定量下限濃度(各0.004mg/L)を添加した試料について、5検体平衡測定を行った結果を表12~15に示す。いずれも判定は適合であった。

表12 精製水添加(0.004mg/L)

項目名	定量値平均 [mg/L]	標準偏差	真度 [%]	並行精度 [RSD%]	選択性 (無添加/定量下限 STD)(%)	判定
C10	0.00421	0.000127	105.3	3.00	0	適合
C11	0.00447	0.000216	111.8	4.82	1.55	適合
C12	0.00424	0.000127	106.1	2.99	2.77	適合
C13	0.00338	0.000096	84.5	2.83	2.04	適合
C14	0.00323	0.000068	80.6	2.10	0	適合

表13 水道水(高陽庁舎3F給水栓水)添加(0.004mg/L)

項目名	定量値平均 [mg/L]	標準偏差	真度 [%]	並行精度 [RSD%]	選択性 (無添加/定量下限 STD)(%)	判定
C10	0.00360	0.000067	90.0	1.79	3.24	適合
C11	0.00355	0.000123	88.8	3.43	8.44	適合
C12	0.00361	0.000209	90.3	6.20	5.00	適合
C13	0.00364	0.000160	91.0	5.82	1.98	適合
C14	0.00285	0.000079	71.3	2.77	0	適合

表 14 原水（高陽浄水場原水）添加（0.004mg/L）

項目名	定量値平均 [mg/L]	標準偏差	真度 [%]	並行精度 [RSD%]	選択性 (無添加/定量下限 STD) (%)	判定
C10	0.00386	0.000050	96.5	1.29	1.33	適合
C11	0.00402	0.000071	100.5	1.83	5.07	適合
C12	0.00380	0.000158	95.0	4.46	4.34	適合
C13	0.00371	0.000133	92.7	4.56	4.07	適合
C14	0.00301	0.000175	75.2	6.04	1.33	適合

表 15 ミネラルウォーター（エビアン）添加（0.004mg/L）

項目名	定量値平均 [mg/L]	標準偏差	真度 [%]	並行精度 [RSD%]	選択性 (無添加/定量下限 STD) (%)	判定
C10	0.00384	0.000174	95.9	4.53	0	適合
C11	0.00383	0.000173	95.7	4.87	1.08	適合
C12	0.00369	0.000117	92.2	3.53	1.82	適合
C13	0.00365	0.000091	91.3	3.38	0.68	適合
C14	0.00286	0.000131	71.5	4.56	0	適合

4.2. 測定精度確認（内部精度管理）

測定精度確認の結果詳細については、測定精度確認記録簿（CV 許容率値算出用）「測簿 基 24 の 2-230929-1」及び測定精度確認記録簿（定量下限値確認用）「測簿 基 24 の 2-230929-2」を参照のこと。

4.2.1. CV 許容率値の測定精度確認

LAS の標準列について、5 回繰返し測定結果の定量値平均を表 16 に、濃度変動係数を表 17 に、回収率を表 18 に、誤差率を表 19 に、検量線（全濃度）の相関係数及び CV 許容率値を表 20 に示す。検量線（全濃度）の相関係数及び CV 許容率値、いずれも判定は合格であった。

表 16 定量値平均[mg/L]

項目名	BLANK	STD 1/5 (0.0008)	Std 1/2 (0.002)	STD1 (0.004)	STD2 (0.008)	STD3 (0.02)	STD4 (0.04)
C10	-0.00014	0.00070	0.00224	0.00410	0.00790	0.01999	0.04000
C11	-0.00028	0.00059	0.00252	0.00416	0.00781	0.01998	0.03998
C12	-0.00029	0.00059	0.00242	0.00433	0.00775	0.02023	0.03987
C13	-0.00022	0.00055	0.00226	0.00451	0.00771	0.02054	0.03973
C14	0.00009	0.00082	0.00189	0.00394	0.00806	0.02098	0.03960

表 17 濃度変動係数[CV%]

項目名	BLANK	STD 1/5 (0.0008)	Std 1/2 (0.002)	STD1 (0.004)	STD2 (0.008)	STD3 (0.02)	STD4 (0.04)
C10	0	2.9	3.9	3.3	2.4	2.0	1.8
C11	-9.3	15.2	5.7	7.3	3.3	3.7	2.7
C12	-10.1	10.3	4.7	7.3	3.1	2.1	1.6
C13	-17.5	12.9	4.6	4.2	4.8	2.4	2.2
C14	0	13.4	5.4	1.5	1.9	1.9	2.1

表 18 回収率[%]

項目名	BLANK	STD 1/5 (0.0008)	Std 1/2 (0.002)	STD1 (0.004)	STD2 (0.008)	STD3 (0.02)	STD4 (0.04)
C10	-	87.8	111.8	102.5	98.8	100.0	100.0
C11	-	74.2	125.8	104.1	97.6	99.9	100.0
C12	-	73.4	121.1	108.1	96.9	101.1	99.7
C13	-	68.3	112.8	112.8	96.3	102.7	99.3
C14	-	102.2	94.7	98.5	100.7	104.9	99.0

表 19 誤差率[%]

項目名	BLANK	STD 1/5 (0.0008)	Std 1/2 (0.002)	STD1 (0.004)	STD2 (0.008)	STD3 (0.02)	STD4 (0.04)
C10	-	12.2	11.8	2.7	1.8	1.5	1.4
C11	-	25.8	25.8	7.0	3.0	2.8	2.2
C12	-	26.6	21.1	9.9	3.3	1.7	1.4
C13	-	31.7	12.8	12.8	4.1	2.7	2.0
C14	-	10.0	5.8	1.5	1.6	4.9	2.0

表 20 検量線（全濃度）の相関係数及び CV 許容率値

項目名	検量線相関係数	CV 許容率値[mg/L]
C10	0.99992	0.0008
C11	0.99960	0.0008
C12	0.99955	0.0008
C13	0.99927	0.0008
C14	0.99899	0.0008

4.2.2. 定量下限値確認

LAS の定量下限値濃度 (0.004mg/L) について、5 回繰返し測定結果を表 21 に示す。総合判定は、いずれも許容範囲をクリアしていることから適合であった。

表 21 定量下限値確認

項目名	平均定量値 [mg/L]	検量線 相関係数	変動係数 [%]	回収率 [%]	総合判定
C10	0.00421	1.0000	3.0	105.3	適合
C11	0.00447	0.9999	4.8	111.8	適合
C12	0.00424	0.9999	3.0	106.1	適合
C13	0.00338	0.9996	2.8	84.5	適合
C14	0.00323	0.9987	2.1	80.6	適合

5. まとめ

今回、LAS のダイレクト-LCMS 法を当課の検査方法として採用するにあたり、測定メソッドの作成、最適化、妥当性評価及び内部精度管理を行った。

2019 年に日本水道協会の水質試験方法等調査専門委員会有機物部会で行われたバリデーションに参加した際に作成したメソッドをベースにして、測定感度を確認したところ、バリデーション時より大幅に感度が低下していたことから、測定条件の最適化の検討を行った。ネブライザーガス流量を 1.5L/min から 3.0L/min に変更することで測定感度が約 3 倍になった。またプリカーサーイオンの設定値を整数化しても測定感度に影響がないことから、整数に丸めて設定することにした。

前処理については、濁質除去操作において試料をそのままフィルターろ過するとフィルターへ

の吸着が起こることが明らかとなった。そこで、アセトニトリルと等量混合する操作をろ過前に行うことでフィルターへの吸着を防ぐことができることから、アセトニトリルと等量混合後にプラスチックシリンジを用いて PTFE または PES のカートリッジ型フィルターでろ過する方法を採用する。また、検討中にマイクロシリンジの汚染が見られたことから、マイクロシリンジに変えてマイクロピペットを使用することとし、同一検査においてチップを使いまわしても問題ないと結論付けた。標準液の調製後の時間及びアセトニトリル混合のタイミングについては、調製から 2 時間以内では器具類への吸着等は見られず、特に気にする必要はないと考えられた。測定を続けていると C10～C14 の各溶出時間が徐々に遅くなっていくことが確認されたが、移動相 B である 0.5% (v/v) ギ酸アセトニトリルで洗浄することで溶出時間の遅れを回復可能であったことから、バッチ測定後に洗浄メソッドとして移動相 B100% で 1 時間で流路洗浄するようにした。

測定精度の確認については、妥当性評価及び測定精度確認（内部精度管理）ともに良好な結果が得られ、全て適合または合格という判定結果であった。

6. 今後について

今回の結果から、予定通り LAS の検査方法を 2023 年 10 月 1 日からダイレクト-LCMS に変更することとなった。

2023 年 10 月からの LCMS 測定項目の割り当ては表 22 のとおりである。

表 22 2023 年 10 月からの LCMS 測定項目の割り当て

機器番号	LCMS01	LCMS02	LCMS03
機種名	LCMS-8040	LCMS-8060	LCMS-8060NX
項目名 (検査方法)	LAS (ダイレクト-LCMS 法)	臭素酸 (ダイレクト-LCMS 法)	ハロ酢酸類 (ダイレクト-LCMS 法)
	PFAS (SPE-LCMS 法)	農薬類 (ダイレクト-LCMS 法)	

吸光度測定による次亜塩素酸ナトリウムにおける有効塩素濃度の簡易測定方法

1 はじめに

次亜塩素酸ナトリウム（以下「次亜」という。）は塩素消毒剤として、浄水場や配水池等で使用されている。次亜の性質として、保管時の温度上昇、空気との接触による pH 低下、異物接触など保管状況によっては、有効塩素濃度が減少していくとともに、水質基準項目である塩素酸の濃度が上昇していく（以下「劣化」という。）。

水道水の残留塩素濃度を適切に管理するためには、次亜の注入設備がある現場で適宜有効塩素濃度を測定し、次亜の劣化状況を把握しておくことが望ましい。また、配水池では希釈した次亜を用いる場合があり、正確に希釈が行われているかを確認する必要がある。しかし、次亜の有効塩素濃度測定の標準的な方法である滴定法や DPD 比色法は、滴定や希釈の操作が煩雑で現場での測定には適しておらず、次亜の有効塩素濃度を現場で測定する簡易的な方法は今までのところ確立されたものはない¹⁾。

これまでの当市の調査により次亜の色度（測定波長：390 nm）は有効塩素濃度と高い相関を示すことが明らかとなっており²⁾、この色度は次亜塩素酸イオン（極大吸収波長：294 nm）に由来している³⁾。しかし、有効塩素濃度が約 9% 以上の場合、色度計（WA-2M、日本電色工業製）の検量線上限を超過するため、希釈操作が必要となる課題があった。そこで本研究では、色度の測定波長より長波長側である測定波長：420 nm の吸光度を測定できるポータブル吸光光度計（DR900、HACH 社製）（以下「DR900」という。）の現場での活用を想定して、色度と同様に次亜の吸光度から有効塩素濃度を推定する簡易測定方法について検討を行ったので、結果を報告する。

2 調査方法

(1) 紫外可視分光光度計による次亜の 420 nm における吸光度と有効塩素濃度の相関

試料は、次亜原液（有効塩素濃度：12.3%）及び次亜原液を精製水で 5 種類の濃度（希釈倍率：1.2 倍、1.5 倍、2 倍、4 倍、10 倍）に希釈した希釈液とした。この試料を紫外可視分光光度計（島津製作所、UV-1800）を用いて、10 mm 石英セルで 420 nm の吸光度を測定した。また、同時に有効塩素濃度を滴定法により測定した。その後、420 nm の吸光度及び有効塩素濃度から検量線を作成した。

(2) 劣化した次亜に対する簡易測定方法の有効性

次亜の劣化による影響を調査するために、次亜原液を表 1 の条件にて保管して劣化させ、吸光度を測定し(1)で作成した検量線から有効塩素濃度を算出した（以下「推定値」という。）。この推定値と滴定法による有効塩素濃度（以下「測定値」という。）を比較し、簡易測定方法の有効性を確認した。

表 1 次亜の劣化条件

	劣化条件	保管方法
条件 1	温度上昇	30℃で 28 日間保管
条件 2	pH 低下	容器の蓋を開けて 28 日間保管
条件 3	金属接触	クリップを添加して 28 日間保管

※それぞれ 500mL ポリプロピレン製容器に次亜を 200mL 入れて、暗室で保管した。

(3) DR900 による次亜の 420 nm における吸光度と有効塩素濃度の相関の確認

(1)と同様の方法で、次亜原液（有効塩素濃度：12.2%）及び希釈液（希釈倍率：2 倍、4 倍、

10 倍) を試料として、DR900 を用いて 1 インチガラスセルで 420 nm の吸光度を測定し、検量線を作成した。

3 結果及び考察

(1) 紫外可視分光光度計による次亜の 420 nm における吸光度と有効塩素濃度の相関

次亜の 420 nm における吸光度と有効塩素濃度を測定し、検量線を引いた結果を図 1 に示す。色度と有効塩素濃度の相関と同様に 420 nm の吸光度と有効塩素濃度でも高い相関を確認することができた。

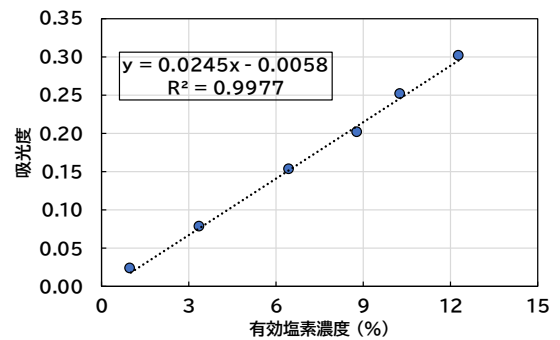


図 1 420nm の吸光度と有効塩素濃度の検量線

(2) 劣化した次亜に対する簡易測定方法の有効性

劣化した次亜 (温度上昇、pH 低下、金属接触) における有効塩素濃度の経時変化とともに推定値及び滴定値の比較をした。

温度上昇により劣化した次亜の結果を図 2 に示す。開始時点の有効塩素濃度は滴定値が 12.2% から終了時点では 10.0% まで減少しており、経過日数とともに有効塩素濃度は減少していた。また、終了時点での推定値 (10.6%) と滴定値 (10.0%) を比較すると、有効塩素濃度で +0.6 ポイントの差があった。

pH 低下により劣化した次亜の結果を図 3 に示す。開始時点の有効塩素濃度は滴定値が 12.2% に対して終了時点では 2.7% まで減少していた。pH を確認したところ、開始時点での pH が 12.6 から終了時点では 9.5 まで減少していた。また、終了時点での推定値 (3.3%) と滴定値 (2.7%) と比較すると、有効塩素濃度で +0.6 ポイントの差があった。

金属接触により劣化した次亜の結果を図 4 に示す。有効塩素濃度は、開始時点の滴定値が 12.2% から終了時点で 10.6% まで減少しており、温度上昇及び pH 低下の条件と同様に減少していた。しかし、日数が経つにしたがって、推定値 (13.8%) と滴定値 (10.6%) の差が終了時点で +3.2 ポイントと大きく乖離していた。この要因としては、変色や濁りにより吸光度が増加して、その結果、滴定値より推定値が高くなったことが考えられる。

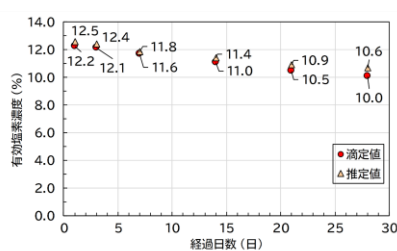


図 2 温度上昇による経時変化

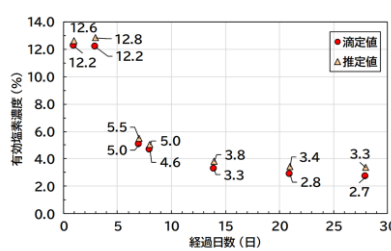


図 3 pH 低下による経時変化

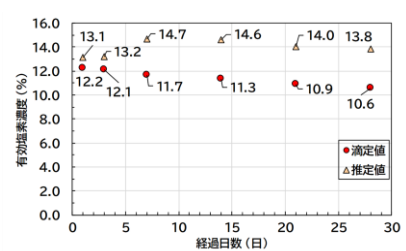


図 4 金属接触による経時変化

推定値と滴定値の差について、次亜の原液の有効塩素濃度を DPD 比色法で測定するとなると、10~20 万倍の希釈が必要となり有効塩素濃度で 1~2 ポイントの誤差が生じると考えられる¹⁾。このことを踏まえると、吸光度による有効塩素濃度の推定は金属接触による劣化を除く、温度上昇及び pH 低下による劣化では、大きな乖離も見られることなく、原液でも希釈操作を必要としない測定となるため、有効な方法であると考えられる。

(3) DR900 による次亜の 420 nm における吸光度と有効塩素濃度の相関の確認

DR900 についても同様に、420 nm における吸光度と有効塩素濃度には高い相関があること

を確認した（図 5）。この検量線をもとに検量線に使用した次亜とは別ロットの原液次亜を使用したところ、有効塩素濃度は滴定値では 12.3%に対して、推定値は 12.5%であった。また、水道水（遊離残留塩素：0.6 mg/L）で希釈した次亜でも同様に行ったところ、有効塩素濃度は滴定値 3.4%に対して、推定値は 3.6%であった。

高濃度の次亜においても検出器の測定上限の超過は見られず、測定波長 420 nm を採用することで有効塩素濃度約 13%の次亜でも希釈操作を行うことなく測定可能であることが分かった。

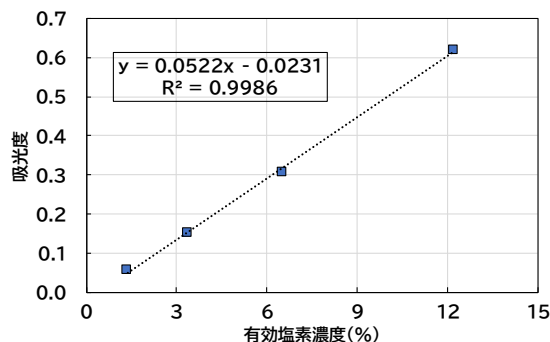


図 5 DR900 による吸光度と有効塩素濃度の検量線

4 まとめ

次亜の有効塩素濃度と 420 nm における吸光度との間に高い相関があることを確認した。また、保管時の温度上昇や空気との接触による pH 低下で劣化した次亜でも同様に吸光度を測定することで有効塩素濃度を推定することができた。ただし、金属接触により次亜に変色が生じた場合は有効塩素濃度の推定が困難である。現場での測定を想定した DR900 の使用では、次亜を直接測定することにより、有効塩素濃度を推定することができた。

今後は現場において、次亜の劣化有無の確認及び希釈した次亜の調製濃度の確認に役立てたい。

参考文献

- 1) 公益社団法人 日本水道協会. 水道用次亜塩素酸ナトリウムの取扱い等の手引き (Q&A) 第2版, 2023, p. 11.
- 2) 友永裕一郎, 吉野泰盛, 杉田育生, 加登優樹. 色度測定による次亜塩素酸ナトリウム劣化状況の推定及び次亜塩素酸ナトリウムの劣化挙動と管理方法. 令和4年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 2022, p. 694-695.
- 3) 福崎智司: 次亜塩素酸の科学—基礎と応用—, p. 20~24, 米田出版

新人・異動者を対象とした勉強会の実施及び課内研修に関するアンケート調査報告

1 はじめに

水質管理課において、配属1年目の新規採用職員及び異動者への研修プログラムとしては「GLP 新規着任研修」や「水質検査基礎技術習得プログラム」が用意されている。一方で、浄水処理や水道法に関する研修は局内の「新規採用職員研修」や「水質関係技術講習会」等、受講できる機会が限られているうえ、水道局職員の新人として広く浅く基礎を学ぶ構成となっており、水質管理課の一員として活躍できるだけの知識を習得するのに十分な内容になっているとは言い難い。

また、令和4年度は課内の若手職員を対象とした勉強会（ひよこ会）が不定期に実施されていたが、どちらかというと中堅職員向けの内容が多く、今年度の新人及び異動者計4名に向けた研修で同じ内容を取り扱うには少々難しいと考えられた。

そこで今回、当課職員に求められる基礎知識を習得してもらう目的で資料を作成し、新人・異動者を対象とした勉強会を実施した。この勉強会の感想と今後の課内研修の有り方についてアンケート調査を実施し、結果をまとめたので報告する。

2 令和5年度に実施した新人・異動者を対象とした勉強会

(1) 概要（令和6年3月実施分まで、計20回）

受講者：新人・異動者 計4名（2名ずつ分けて実施）

開催頻度：月1～2回

時間：毎回30分～2時間程度

内容：水質管理課の業務、水道の定義、給水方式、水源・ダム、急速ろ過、緩速ろ過、膜ろ過、高度浄水処理・活性炭、消毒、クリプトスポリジウム等、水道水質基準、定期・臨時の水質検査、貯水槽・排水の試験、水道法、水道の基盤強化、配水系統、障害生物、請求対応

(2) 配付資料

勉強会で使用する資料は、当課で所蔵している書籍や厚生労働省ホームページの抜粋及び要約を基本とし、専門用語の解説と当市または当課独自の情報や事例を加えたものを作成した。作成にあたっては、勉強会後の復習のしやすさを考慮し、1つの内容につき6ページ以内で完結する情報量となるよう留意した。

(3) 勉強会後のアンケート結果

勉強会を受講した4名を対象に、勉強会の感想についてアンケート調査を行った（表1）。

勉強会の感想は概ね好評であった。開催頻度や1回あたりの時間についても全て適当であるとの回答だったが、業務への理解度を高めるためにもっと早い時期に開催してほしいとの意見があった。配付資料に関しては、参考文献を見るきっかけになっていることがうかがえた。また、勉強会の初期においては専門用語についてもっと解説が必要であるとの意見があり、より丁寧な説明と資料作成が求められていることが判った。

3 今後の課内研修の有り方について

新人・異動者に対する課内研修の有り方について、課内でアンケートを実施した（表2）。回答人数は17名であった。なお、趣旨が重複する意見については一部割愛した。

新人・異動者を対象とした勉強会は実施した方が良いとして全体の意見が一致していたが、開催方式及び講師担当者については意見が割れた。勉強会の受講を希望する中堅職員が複数おり、希望者をまとめて開催する方式が最も票を集めたが、質問のしやすさを優先して少人数での開催を選択する回答も多くあった。また、受講対象者を新人・異動者と希望者で分けるべきとの意見や、講師の負担を考慮して資料配布のみでも良いとの意見があった。講師担当者は中堅職員とベテラン職員という回答が多かった。講師のスキルアップに繋げるため中堅職員が担当するという意見と、扱う内容や資料作成でベテラン職員の協力を仰ぐべきという意見が複数あった。

勉強会で取り上げるべき内容にはGLP関係、システム関係、検査機器の原理など非常に多くのテーマが挙げられた。このうち、複数回答があったのは、請求検査事例、汚染事故対応、水質検査計画であった。当課の研修として既に取り扱っている内容が一部あるため、現行の研修との棲み分けが必要と考えられる。

表1 勉強会受講アンケート結果

質問内容	回答内容		
勉強会を受講した感想をお聞かせください。	非常に有意義だった	4票	<ul style="list-style-type: none"> 水道の基礎的な部分や水道法について、全く知らなかったので、勉強になった。また、その勉強会で聞いたキーワードから他のことについても調べるきっかけにもなった。 始めは基礎知識をほとんど持たない状態だったので、勉強会を通じていろいろな情報に触れることができ、非常に有意義な時間になったと思います。 浄水場での水処理方法などが他の研修より深掘された内容でよかった。
勉強会のペース（月1回～2回）は適当でしたか？	適当	4票	<ul style="list-style-type: none"> 業務遂行にあたり、基礎知識がある方が試験等への理解度も高まるので、今回1年間で行った内容をより短い期間（例えば半年や3か月）で出来れば良いと思う。 毎月1テーマ決まっており、分量的にもちょうど良かった。 今のままが丁度良いかと思います。
毎回の受講時間（30分～2時間）は適当でしたか？	適当	4票	<ul style="list-style-type: none"> 適宜、質問のできる時間もあり、時間的にちょうどよいものであった。 今のままで良いと思う。 1時間程度が丁度よかった。
講義の内容（難易度）はどうか？	どちらでもない 難しかった	3票 1票	<ul style="list-style-type: none"> 初めて聞くような語句などは理解するのに時間がかかったが、勉強会の回数を重ねるうちに話を理解するのに時間は減った。最初に浄水場や水質に関する語句などの説明があれば、後々の講義の難易度が下がるような感じがした。 専門的すぎると理解が難しくなるので現状の程度で良いかと思います。
担当者の説明はわかりやすかったですか？	非常にわかりやすかった わかりやすかった	3票 1票	<ul style="list-style-type: none"> 質問に対しても聞きたいところをしっかりと説明してもらえたので、良かった。 資料の内容以上の知識を得ることができました。
配付資料はわかりやすかったですか？	非常にわかりやすかった わかりやすかった	3票 1票	<ul style="list-style-type: none"> 勉強会の後でも、見返した時にも理解しやすいものであった。 情報量が豊富であり、今資料を見返しても得られる知恵がたくさんありました。
配付資料の量は適当ですか？	適当	4票	<ul style="list-style-type: none"> 説明時間も適切と感じているため、資料の量も適当だと思います。 多すぎず少なすぎず、ちょうどよいと感じました。
配付資料に記載されている参考文献を見ましたか？	見た	4票	厚労省HP、水道施設設計指針、水道法逐条解説、水道法関係法令集
勉強会後に配布資料をどの程度見返すことができましたか？	たまに見た	4票	<ul style="list-style-type: none"> 資料を作成する際に参考にした。浄水場の処理フローを参考するのに使用した。 業務の合間に復習するというよりは、その知識が必要となったときに見返すことが多かった。 だいたい週1～2回見返していた。
勉強会の受講内容のうち、役に立った内容、役に立たなかった内容を教えてください。	<ul style="list-style-type: none"> 急速ろ過等の原理、高陽浄水場の実際の構造など 水道法、浄水場について 高度浄水処理、塩素消毒 各浄水場の原水や処理方法に関する内容 		
勉強会で取り上げてほしい内容があれば教えてください。	<ul style="list-style-type: none"> 各浄水場の詳細情報 漏水と請求検査の事例について スピロギラなど原水の検査に関する内容 		
勉強会以外の研修と内容が重複している等、勉強会に不必要な内容があれば教えてください。	<ul style="list-style-type: none"> 多少の内容の重複はあれど、不必要だと感じたものはなかった。 急速ろ過などは他の研修でも行われていたが、大まかな説明だったので重複している情報は少なかった。 		
その他、感想や気付きなどあれば自由に記載してください。	<ul style="list-style-type: none"> 勉強会のあとに、その会で学んだ内容を自分なりに説明する機会がもたらえたのは、すごく良かった。さらにフィードバックももらえて足りない部分などを認識することができた。 水道のことや水質に関する知識はほぼゼロからのスタートだったので、勉強会は非常に有意義な時間になったと思います。 		

表2 課内研修に関するアンケート結果

質問内容	回答内容		
来年度以降も新人職員・異動者を対象として勉強会を行うべきだと思いますか？	行った方が良い 資料配布のみ	17票 1票	<ul style="list-style-type: none"> 水質管理課の全体像を早くつかむために、体系的に。 人材育成という観点で言えば行ったほうがよいのは間違いなく、来年度以降も行うのであれば水質検査基礎技術習得プログラムに盛り込むなど、腰を据えてルーティン化して行うべきだと思います（なんとなくやらなくなったというのを避けたい）。そうなると、勉強会資料の作成など講師の負担がそれなりにあるかと思いますが、定期業務の一つとして位置づけるなど業務量の調整が必要かと思います。 新人職員・異動者は、なにがわからないのかわからない状態だと思うので、勉強会のように重要なテーマを選んでもらい、教わる場が必要だと思うから。 新人職員・異動者のみならず、経験の浅い人にも実施してほしい。
勉強会はどのような形で開催するのが適当だと思いますか？	①対面方式(まとめて) ②対面方式(少人数) ③資料配布のみ	10票 9票 1票	<ul style="list-style-type: none"> ① 新人・異動者でなくても、希望者にも門戸を広げたら良いと思う。また、終了後は資料をフォルダに入れて周知するとお良いと思う。 ① 資料配布だけでは知識を深く理解するのが難しいと思うから。希望者全員を選んだ理由は、私も勉強会に参加したいからです。日常業務に追われてなかなか勉強できずにいるため、勉強会の時間を作ってもらえるので集中して学ぶことができるのでありがたいです。 ①or② 分らないことを直接聞ける対面形式が良いと思うが、対象が少人数（同内容で複数回開催）だと講師の負担が大きいし、対象者まとめて1回であれば人数が多くて質問が出にくいかもしれない。気軽に質問できる環境であれば①が適当と思う。 ① 人数が多くて質問しにくい雰囲気なら②も採用。他者の質問が参考となる場合もあるので多くで（数人程度）で実施したほうが良い。 ② 新人職員を対象とした勉強会と希望者を対象とした勉強会は切り離して考えるべき。希望者を対象とした勉強会は①でよいかと。 ② 人数が増えると質問しにくいこともあるかと思うので、基本的には新規採用者及び異動者のみが良いと思う。 ② あくまで新人・異動職員の教育の場で良いと思う。 ③ 講師役の負担が大きいように感じるので、資料配布のみにしても良いのでは。

質問内容	回答内容		
<p>勉強会の講師は誰が担当するのが適当だと思いますか？</p>	<p>①中堅職員 8票 ②ベテラン職員 7票 ③新人教育担当者 5票 ④その他 4票 ⑤自己啓発担当者(SD) 2票 ⑥資料配布のみ 1票</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・① 講師のスキルアップにも繋がるので、中堅職員が良い。ただし、教材などはベテランのチェックを受けるべき。 ・① 年が近いほうが聞きやすいから。自分も講師を担当すると思うと、人に教えられるようにしっかり勉強しようとモチベーションが上がるから。 ・①及び② 一人で切り盛りするのはかなりしんどいと思うので、テーマを事前に設定して(しなくてもよいが)輪番制で担当するようにしたいと思う。また、中堅以上に対しても、資料作成や講師経験等で勉強になるので、積極的に関与してもらった方が良いと思う。 ・①及び② ある程度、講義の題目や資料が固定されてきたら③や⑤でも良いが、それまでは講義ごとに詳しい人(②または①)を固定し、ベースとなる資料作成や講義内容を年々ブラッシュアップしていくほうが良いと思う。 ・③ 新人教育担当者の方が話をする機会も多く、相談しやすいため。 ・③ 希望者を対象とした勉強会については②で。 ・③ 新人教育担当の力量的に難しいようであれば、①や②へ委託してもよいと思います。 ・④ 基本は③、勉強会の内容や当年度の業務分担によって①、②も混ぜると新人・異動者が色々な人と関われるし、様々な話も聞けるので良いと思う。ただ③の人は水質検査基礎技術習得プログラムも担当しているので負担が大きいかも？ ・④ 水質管理課に籍歴が長く、詳しい方 ・④ 負担が大きいので全員で分担する方が良いと思う。 ・④ 中堅以上の職員が全員年1回以上実施。テーマも各人が決める。 ・⑥ 配布資料の精査はベテラン職員にしてもらうのが良いと思います。 	
<p>勉強会開催の日程・時間等はどのようにすべきだと思いますか？</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・今年と同じくらい(年12回、各1~2時間)でちょうど良いと思う。 ・1~2カ月に1回1時間程度だと余裕をもって開催できそう。また、おおまかな年間スケジュール(実施月・内容・講師担当など)があればお互い見通しが立てやすいように感じる。 ・講義の種類(回数)にもよりますが、この月にこの講義を行うと決めてはどうでしょうか。 ・着任時と経験後の2回程度。着任時、初期に覚えておくべき基礎的な事(試薬の注意点、安全衛生関係、器具の使用法、GLP関連、毎日検査項目など)は、早々に実施する。経験後、ある程度業務を熟してから疑問に思うような事(業務の法的根拠、広島の水道施設、浄水処理方法、各水質項目の傾向、水質基準値等の根拠等)は、中間期(10月くらい?)に実施したほうが良いと思う。 ・不定期でよいと思うが、忘れ去られてしまいそうな点に注意しなければいけない。 ・各講師が自由に設定 		
<p>今年度の勉強会で取り上げた内容以外に、扱った方が良い内容があれば教えてください</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・請求検査事例(ケーススタディ等絡めても面白い) ・生物障害について(他の項目に入っているならよい) ・汚染事故対応(ケーススタディ等絡めても面白い) ・理論以外のこと(良くわからないまま今利用しているもの)、GLPやWSPで実際に何をやるのか。 ・課内のシステム(検査結果台帳、試薬管理・・・)の概要について ・水安全計画 ・各項目の水質検査方法の詳細(検査法の原理等)、各検査機器の詳細(原理や特性、メンテナンス等)、文献検索手法や文章作成スキルの向上など ・水質検査計画(策定背景や根拠となる法律、検査場所や検査頻度の回数設定の背景など) 		
<p>今年度の勉強会で取り上げた内容のうち、他の研修と内容が重複しているなど、不要な内容があれば教えてください</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・題目は重複していても、水質として必要なところを(他の研修よりも詳しく)講義するのであれば、今のままで良いと思う。 ・今年度の勉強会の内容を正確には把握していませんが、局の新人研修や実務研修などと重複する内容は避けてはどうでしょうか。 		
<p>課内及び局内の研修のうち、もっと研修を行うべきと感じていた内容があれば教えてください</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・自分が新人のときは課内業務の理解を深める研修はなかった。ただ、業務をこなすだけで意味を理解せずにいた。他部署から質問されたり、水質検査計画などを作成していく中で初めて業務の意味を知ること多かった。通常の業務をこなすだけでは理解が深まらない部分も多いので、新人への教育強化はよい取り組みだと思う。 ・ちょっと逸れるかもしれないが、汚染事故対応が最近全くない分、訓練や研修等手厚くしなければならぬのではないかと感じている(現在進行形)。 ・法令関係(なぜこの業務が必要なのか実際の業務と対応させて講義をする+後から確認できるような一覧表・対応表があると良いと思う) ・自分が新人の頃は課内の研修そのものがありませんでしたが、昨年度に渡辺専門員が行った水質基準制定に関する講義を若い時に聞いておきたかったです。 ・水質検査計画について ・異動してきた当時は、局内研修も課内研修もほとんどなかったため、心許なかった。 ・緊急時対応(水質事故や高濁度時対応など現場による判断力が必要なスキル) ・LCMS、GCMSなどの検査機器について知りたいです。 		
<p>その他、勉強会や新人・異動者研修に対する感想や気付きなどあれば自由に記載してください</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・勉強会で使用した資料等は水質webに掲載してもよいのでは。 ・できれば火を消さずに続けていってほしいと思う。研修・講習をやるのが当たり前、という感じになれば。 ・理論的な部分は網羅されてきていると思うので、なんとなくしている日常業務(GLPの各担当者等の業務や関わり等、誰に相談すべきかが分かる程度)が良い。詳しい内容は担当になってから。についても説明があると良いかも。例えば、初心者向けの資料だけでも用意しておき、勉強会で軽く説明して「興味があれば〇〇に資料があるので各自で見てください」程度でも良いかもしれない。 ・新人・異動者以外にも資料を提供していただくと嬉しいです。 ・中堅職員に講師をお願いしたいのは講師のスキルアップにも繋がるからですが、講師が受講者から質問を受けた場合に分からない事柄や自信が無い時もあるかとは思っています。このような時に自分の考えで安易に回答せず、回答は一旦保留して調べてみるかベテラン職員等詳しい職員へ聞き取ってから回答して頂きたいです。もし自分の考えが間違っていたら、講習生全員に間違った知識を与えることになってしまいます。講師本人の勉強にもなりますし、分からないことは分かる人に聞いてから回答してほしいです。 ・水質検査基礎技術習得プログラムとの区別またはこの勉強会との合体といった検討も必要に感じる。 ・課内の業務引継書が詳細で手順を踏めば業務を遂行できるが、目的がまったくわからない状態です。やらなければならない勉強会等で学んでおけば、業務の理解度も上がり、効率も上がると思う。 ・あらかじめ勉強会で使用する資料などを事前に配布しておいたら、時間が空いた時の読み物としても活用できそう。 		

質問内容	回答内容					
よく参考にしていた文献(書籍、HP等)を教えてください。	文献名	初心者	中級以上	文献名	初心者	中級以上
	広島市水道局 HP・広報物	3		水道施設設計指針	1	2
	水質 Web	1		水道維持管理指針	1	2
	水質検査計画	2		浄水技術ガイドライン		1
	水質試験年報	1		浄水の技術		1
	請求対応 Q&A	1		水道水質管理 Q&A	1	
	水道水質事典	6		狸の水呑場(Web)	2	2
	上水試験方法	4		厚労省水道対策 HP	1	1
	各分析機器メーカーHP	1	1	水道六法		1
	日本分析機器工業会 HP		1	水道法関係法令集		2
	回覧雑誌・業界新聞		1	水道法逐条解説	1	3