

広島市水道局 令和6年度水質試験年報（第48集）別冊 調査研究 目次

1 鹿ノ道浄水場原水の硝酸態窒素に係る調査と対応.....	1
2 近年の農薬類検出傾向について .....	4
3 土師ダム貯水池及び河川で発生したカビ臭の動向と原因調査.....	8
4 戸坂取水場沈砂池で発生したアカウキクサについて .....	12
5 電気伝導率計等を用いた原水アルカリ度の推定.....	14
6 牛田浄水場沈でん池で発生した藻類について .....	19
7 原水の pH 上昇傾向と凝集性について .....	23
8 固形塩素剤による追加塩素管理の検討Ⅱ .....	27
9 遊離炭酸の測定方法に関する調査 .....	32
10 イオンクロマトグラフィーにおける標準原液のアンモニア態窒素汚染調査.....	35

# 鹿ノ道浄水場原水の硝酸態窒素濃度上昇に係る調査と対応

## 1. 調査概要

令和5年度、鹿ノ道浄水場1号井戸原水の硝酸態窒素濃度（以下NO<sub>3</sub>-N）が非公式ではあるが5.0mg/L程度と高い状況であった。今年度の11月～2月の結果を表1に示す。ポンプ稼働終了後から採水までの時間が長い場合に、NO<sub>3</sub>-Nが高くなることについて以前報告したが、令和5年度も同様の状況であった。

今回は、ポンプ稼働後のNO<sub>3</sub>-Nの挙動を計測し、浄水への影響及び安定した検査結果を得るための対応策を調査することとした。

表1. 令和5年度冬季のNO<sub>3</sub>-Nの結果

	11月14日	12月14日	1月16日	2月6日
採水時刻	9:44	9:50	9:59	10:00
1号稼働終了後時間(hr)	1.0	8.0	0(稼働中)	6.5
原水1号NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	2.07	5.59	2.20	4.96
浄水NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	1.73	1.72	1.70	1.67

## 2. 調査方法

緑井浄水場に依頼し、前日から1号井戸ポンプの稼働を行わず、採水時に稼働した。ポンプ停止時間は14時間であった。ポンプ稼働後、電気伝導率及び水温を測定しながら、間隔を空けて採水を行った。採水した試料は、持ち帰ってNO<sub>3</sub>-N等の測定を行った。

## 3. 調査結果

ポンプ稼働後の時間とそれぞれの試料の水温、電気伝導率及びNO<sub>3</sub>-Nを表2に示す。

ポンプ稼働直後は、NO<sub>3</sub>-Nが12月、2月同様に5mg/Lを超える濃度であるのに対し、時間の経過とともに下がつていき、1時間で2.5mg/L程度でほぼ一定となった。電気伝導率は、NO<sub>3</sub>-Nと同様の挙動を示しており、水温については、大きく変動していなかった。

取水量は、37L/minで井戸容量が360L程度とすると、10分程度で水が入れ替わることになる。また、完全混和とした場合の濃度予測を、下記の式で計算した。

$$\text{初期濃度} \times (1 - \text{取水量}(37\text{L}/\text{min}) / \text{全水量}(360\text{L})) + \text{混入水濃度}(2.5\text{mg/L}) \\ \times (\text{取水量}(37\text{L}/\text{min}) / \text{全水量}(360\text{L})) = 1\text{分後濃度}$$

表2. 1号井戸調査結果

ポンプ稼働後 経過時間(分)	水温(°C)	電気伝導率 (μS/cm)	NO <sub>3</sub> -N (mg/L)
1	15.1	153	6.2
4	15.7	153	6.1
14	16.1	141	4.8
25	16.2	132	3.7
40	16.0	126	3.0
55	15.9	123	2.7
70	16.1	120	2.6
80	16.1	120	2.5

初めの取水前濃度を 6.2mg/L とし、取水後濃度は 1 分後の予測濃度になる。次に取水後濃度を取水前濃度に代入して計算して、次の 1 分後の予測濃度を算出することを繰り返す。この算出方法で求めると、30 分程度で 2.5mg/L になる。しかし、実際には濃度が下がって一定になるまで 1 時間程度かかっている。この理由は、井戸の外の地下水まで高 NO<sub>3</sub>-N となっているおり、水の入れ替わりに時間がかかっているためや、混入水の NO<sub>3</sub>-N 濃度がポンプ稼働時は、2.5mg/L より高く、その後下がるため等が考えられるが、不明である。

#### 4. 净水への影響

3 の調査結果を基に、1 号井戸原水のポンプ稼働直後の高 NO<sub>3</sub>-N が净水にどの程度影響しているか推測した。まず、1 号井戸から、初めの 1 時間は 3 の結果から得られた NO<sub>3</sub>-N 濃度で取水し、その後 6 時間 2.4mg/L 一定として 7 時間取水を行ったとする。次に、2 号井戸の NO<sub>3</sub>-N 濃度は約 1.1mg/L のため、1.1mg/L の原水を 7 時間取水したと仮定する。これらが配水池で混和するとした場合、净水の濃度は 1.9mg/L 程度と推定される。表 1 の净水が概ね 1.7mg/L、今回の調査で同時に採水・測定した净水が 1.8mg/L で、推定値とほぼ一致していた。したがって、ポンプ稼働直後の 1 号井戸原水の NO<sub>3</sub>-N が 5mg/L を超過する高濃度であっても、净水では 2mg/L 以下になると考えられ、净水への影響は少ないと考えられる。

#### 5. 安定した検査結果のための対応策と検証

採水するタイミングなどによって NO<sub>3</sub>-N の濃度が変動する原水を検査することには、問題があると考えた。このため、1 号井戸ポンプについては、採水時の 1 時間前（採水当日の 9 時位）からポンプを稼働し、採水するのが適切であると設定した。令和 6 年 4 月より、緑井浄水場に依頼して、採水の約 1 時間前に 1 号井戸ポンプを稼働し、1 号井戸原水を採水することとした。

令和 6 年度と令和 5 年度の 1 号井戸原水の NO<sub>3</sub>-N 測定結果の推移を図 1 に示す。採水前の早めのポンプ稼働を採用した令和 6 年度は、令和 5 年度と比較して 4mg/L を超過することがなく数値が安定していた。

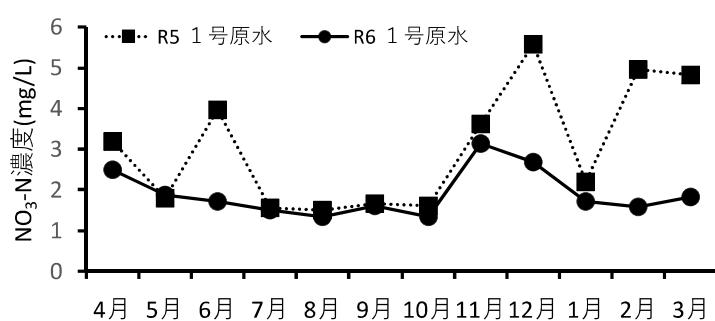


図 1. 令和 5 年度と 6 年度の 1 号原水の比較

#### 6. まとめ

今のところ、1 号井戸の高 NO<sub>3</sub>-N 水が净水に大きく影響していない。したがって、NO<sub>3</sub>-N は净水で判断すればよいと思われる。ただ今後、净水の硝酸態窒素濃度が 2.5mg/L を超えた場合、1 号井戸のポンプ停止後濃度が 10mg/L 程度になっていることが想定されるため、今

回と同様の調査を行い、状況を把握する必要がある。また、1号原水の高  $\text{NO}_3\text{-N}$  状態は、ポンプ稼働後、1時間程度で解消されると分かったため、検査のための採水時は、1時間程度早くポンプを稼働させておけば、安定した検査結果を得られることから、この運用を継続することとした。

## 近年の農薬類検出傾向について

### 1. はじめに

近年、広島市における農薬類の定量下限値を超える検出(以下、単に「検出」という)数が減少している。表1に広島市の高陽・緑井浄水場原水における当該年に1回以上検出された農薬類の数及び名称の経年変化を示す。2020年までは毎年10種類以上が検出されていたが、2021年に突然減少して2種類のみになり、以降はその状態が続いている。

表1 2023~2016年の高陽・緑井浄水場原水 農薬類検出数

農薬類検出数	2023年	2022年	2021年	2020年	2019年	2018年	2017年	2016年
農薬名	2	2	2	12	11	17	10	14
検出された農薬名	イブフェンカルバゾン テフリルトリオン	イブフェンカルバゾン テフリルトリオン	イブフェンカルバゾン テフリルトリオン	イソプロチオラン イブフェンカルバゾン ダイムロン テフリルトリオン トリシクラゾール ピロキロン フェノブアルブ プレチラクロール ベンゾフェナップ ベンタゾン ベンフラカルブ ジノテフラン	イソプロチオラン イブフェンカルバゾン カフェンストロール ダイムロン テフリルトリオン トリシクラゾール ピラクロニル ピロキロン フェノブカルブ ブタクロール ベンタゾン ジノテフラン シメコナゾール クロチアニジン	イソプロチオラン イブフェンカルバゾン カフェンストロール ダイムロン テフリルトリオン トリシクラゾール ピラクロニル ピロキロン フェノブカルブ ブタクロール ベンタゾン プロモブチド ペノミル ベンゾフェナップ ベンタゾン メフェナセット ジノテフラン	カフェンストロール ダイムロン テフリルトリオン トリシクラゾール ピロキロン フェノブカルブ ブタクロール ベンタゾン メプロニル ジノテフラン	イソプロチオラン カafenストロール カルボフラン シアナジン ダイムロン テフリルトリオン トリシクラゾール ピロキロン フェノブカルブ ブタクロール ベンタゾン メプロニル ジノテフラン

この変化については、以下の原因が考えられた。

- ・ここ10年ほどで実施した、段階的な農薬類定量下限値の引き上げ
- ・水源流域や広島県内における農薬類使用量の減少
- ・農薬類検査方法を直接注入LC/MS法に統合したこと、または、検査機器が経年劣化したことによる検出能力の低下
- ・農薬類の検査回数を減らしたことによる検出能力の低下

これらの原因についてそれぞれ検証を行ったので、その結果について報告する。

### 2. 農薬類定量下限値の段階的な引き上げ

表2に2016年から2023年までの農薬類定量下限値(μg/L)、及びその定量下限値の各農薬管理目標値に対する割合(%)を示す。なお、表には2018年に検出された17農薬のみを抜粋しており、記載のない年(例えば2022年)は定量下限値が前年と同一だったことを示している。

2020年までは、妥当性がある範囲でできるだけ低い値を定量下限値とする方針だったため、管理目標値の1%を大きく下回る定量下限値を持つ農薬類が多数存在していた。しかし、水質試験年報など

表2 農薬類定量下限値の変遷

区分	農薬名	目標値 (μg/L)	2023年 定量下限値 (μg/L) (%)	2021年 定量下限値 (μg/L) (%)	2018年 定量下限値 (μg/L) (%)	2017年 定量下限値 (μg/L) (%)	2016年 定量下限値 (μg/L) (%)
対-015	イソプロチオラン(IPT)	300	3 (1.0 %)	0.05 (0.017 %)	0.01 (0.003 %)	0.01 (0.003 %)	0.01 (0.003 %)
対-016	イブフェンカルバゾン	2	0.02 (1.0 %)	0.02 (1.0 %)	0.01 (0.5 %)	0.01 (0.5 %)	0. (0.0 %)
対-027	カafenストロール	8	0.08 (1.0 %)	0.05 (0.625 %)	0.01 (0.125 %)	0.01 (0.125 %)	0.01 (0.125 %)
対-055	ダイムロン	800	8 (1.0 %)	0.2 (0.025 %)	0.01 (0.001 %)	0.004 (0.001 %)	0.004 (0.001 %)
対-062	テフリルトリオン	2	0.02 (1.0 %)	0.02 (1.0 %)	0.005 (0.25 %)	0.04 (2.0 %)	0.04 (2.0 %)
対-066	トリシクラゾール	100	1 (1.0 %)	0.2 (0.2 %)	0.005 (0.005 %)	0.002 (0.002 %)	0.002 (0.002 %)
対-071	ピラクロニル	10	0.1 (1.0 %)	0.1 (1.0 %)	0.02 (0.2 %)	0.02 (0.2 %)	0.02 (0.2 %)
対-076	ピロキロン	50	0.5 (1.0 %)	0.05 (0.1 %)	0.01 (0.02 %)	0.01 (0.02 %)	0.01 (0.02 %)
対-079	フェノブカルブ(BPMC)	30	0.3 (1.0 %)	0.05 (0.167 %)	0.01 (0.033 %)	0.01 (0.033 %)	0.01 (0.033 %)
対-085	ブタクロール	30	0.3 (1.0 %)	0.05 (0.167 %)	0.2 (0.667 %)	0.2 (0.667 %)	0.2 (0.667 %)
対-089	プレチラクロール	50	0.5 (1.0 %)	0.05 (0.1 %)	0.01 (0.02 %)	0.01 (0.02 %)	0.01 (0.02 %)
対-095	プロモブチド	100	1 (1.0 %)	0.05 (0.05 %)	0.1 (0.1 %)	0.1 (0.1 %)	0.1 (0.1 %)
対-096	ペノミル(MBC)	20	0.2 (1.0 %)	0.2 (1.0 %)	0.02 (0.1 %)	0.02 (0.1 %)	0.02 (0.1 %)
対-099	ベンゾフェナップ	5	0.05 (1.0 %)	0.05 (1.0 %)	0.02 (0.4 %)	0.02 (0.4 %)	0.02 (0.4 %)
対-100	ベンタゾン	200	2 (1.0 %)	0.2 (0.1 %)	0.01 (0.005 %)	0.004 (0.002 %)	0.004 (0.002 %)
対-113	メフェナセット	20	0.2 (1.0 %)	0.05 (0.25 %)	0.01 (0.05 %)	0.01 (0.05 %)	0.01 (0.05 %)
他-031	ジノテフラン	600	6 (1.0 %)	0.2 (0.033 %)	0.05 (0.008 %)	0.04 (0.007 %)	0.04 (0.007 %)

外部への報告書には、管理目標値の1%以上となったもののみを報告しており、1%未満の値は利用されていない実態があった。このため、業務効率化を目的として2021年から定量下限値の引き上げを始め、2023年からはすべての農薬類の定量下限値を管理目標値の1%とした。

農薬類検出数の減少は2021年の定量下限値引き上げが原因であると言えるか確認するため、2020年以前に検出された農薬類の濃度が引き上げ後の定量下限値でも検出と判定されるか検証した。結果を表3に示す。

2021年の定量下限値で判定してもなお、多くの年で3~7種類の農薬が検出と判定された。このため、2021年の定量下限値引き上げ

は農薬検出数減少の一因ではあるものの、これだけが原因とは言えないと考えられた。

表3 2021年の定量下限値に当てはめた場合に検出と判定される農薬類(2020年以前)

	2020年	2019年	2018年	2017年	2016年
当時の定量下限値における農薬類検出数	12	11	17	10	14
2021年の定量下限値における農薬類検出数	3	5	7	1	7
2021年の定量下限値における検出農薬名	イブフェンカルバゾン テフリルトリオン ジノテフラン	イブフェンカルバゾン カルボフラン テフリルトリオン ビロキロン ベンタゾン	イブフェンカルバゾン テフリルトリオン ビラクロニル ビロキロン ブタクロール ブチラクロール プロモチド	テフリルトリオン	カルボフラン シアナジン テフリルトリオン フェノブカルブ ブタクロール ブチラクロール ジノテフラン

### 3. 広島市の水源流域及び広島県における農薬類使用量の傾向

広島市の水源流域の農協における農薬類出荷量(t)の推移を図1に、広島県全体の農薬類出荷量(t)の推移を図2に示す。

水源流域農協における農薬類出荷量調査は2020年までのデータしかないが、全体としては減少傾向と見ることができ。同様に広島県全体の農薬類出荷量を見ても同じく減少傾向が見て取れる。

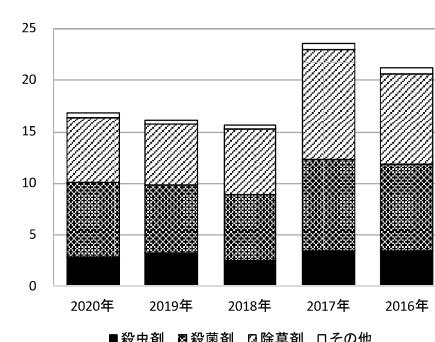


図1 水源流域の農薬類出荷量の推移

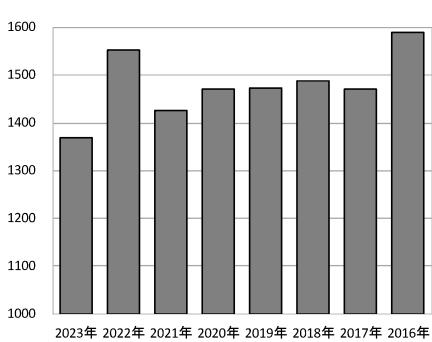


図2 広島県の農薬類出荷量の推移

ここまで検証結果からは、定量下限値の引き上げと、農薬類使用量の減少の双方が原因となって農薬類検出数が減少したと推察される。

### 4. 農薬類検査方法の統合または検査機器の経年劣化による影響

他の農薬類検出数減少の原因として、農薬類検査方法を直接注入LC/MS法に統合してきたこと(表4を参照)、また、検査機器が経年劣化したことにより検出能力が低下し、存在しているはずの農薬類が検出されなくなった可能性が考えられた。

そこで、現在の農薬類検査方法である直接注入LC/MS法の妥当性を再度確認するため、原水及び浄水への添加回収試験(添加濃度0.05及び1μg/Lの2種類)を実施した。また、2023年の原水及び浄水への添加回収試験(添加濃度0.1μg/L)、及び2022年の検査法導入検討時の浄水への添加回収試験(当

表4 農薬類検査方法の変遷

	農薬類検査方法		
2017年まで	固相抽出GC/MS法	固相抽出LC/MS法	直接注入LC/MS法
2018~2022年	固相抽出GC/MS法		直接注入LC/MS法
2023年以降	直接注入LC/MS法		

時の検量線の下から 2 番目の濃度を添加)についても併せて確認した。いずれの試験でも、添加前の原水や浄水に含まれる農薬類はすべて定量下限値未満だったため、原水・浄水分の農薬検出濃度を差し引く処理は行っていない。

標準添加試料の添加回収率を表 5 に示す。なお、文字が薄い箇所は添加濃度が現在の検量線範囲外であることを、回収率の背景が灰色の箇所は妥当性評価の基準(130%超または 70%未満)を逸脱する回収率だったことを示している。

農薬名	現在の定量下限値 ( $\mu\text{g/L}$ )	2024年						2023年						2022年		
		原水			浄水			原水			浄水			原水		
		回収率 (%)	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )													
イソプロトオラン(IPT)	3	97	0.05	118	1	98	0.05	103	1	89	0.1	143	0.1	99	0.2	
イプフェンカルバゾン	0.02	130	0.05	99	1	144	0.05	104	1	79	0.1	81	0.1	84	0.02	
カフェンストロール	0.08	100	0.05	93	1	121	0.05	90	1	71	0.1	97	0.1	123	0.05	
ダイムロン	8	89	0.05	104	1	44	0.05	99	1	97	0.1	109	0.1	108	0.2	
テフリルトリオン	0.02	106	0.05	68	1	102	0.05	56	1	137	0.1	170	0.1	109	0.02	
トリシクルゾール	1	-31	0.05	111	1	-29	0.05	104	1	108	0.1	108	0.1	125	0.2	
ピラクロニル	0.1	145	0.05	113	1	147	0.05	94	1	133	0.1	119	0.1	132	0.1	
ピロキロン	0.5	104	0.05	107	1	108	0.05	110	1	107	0.1	121	0.1	127	0.2	
フェノフルカルブ(BPMC)	0.3	129	0.05	110	1	134	0.05	89	1	98	0.1	101	0.1	99	0.2	
ブタクロール	0.3	49	0.05	110	1	64	0.05	122	1	89	0.1	128	0.1	92	0.2	
フレチラクロール	0.5	106	0.05	98	1	103	0.05	106	1	78	0.1	84	0.1	92	0.2	
プロモブチド	1	158	0.05	119	1	159	0.05	109	1	94	0.1	100	0.1	95	0.2	
ペノミル(MBC)	0.2	102	0.05	126	1	105	0.05	124	1	126	0.1	124	0.1	106	0.2	
ベンジフェナップ	0.05	118	0.05	113	1	123	0.05	141	1	8	0.1	101	0.1	130	0.5	
ベンタゾン	2	-105	0.05	136	1	-20	0.05	116	1	104	0.1	105	0.1	86	0.2	
メフェナセット	0.2	160	0.05	110	1	166	0.05	105	1	81	0.1	101	0.1	107	0.2	
ジノテフラン	6	110	0.05	112	1	106	0.05	112	1	(未実施)						

全体として、添加濃度が検量線範囲内ならば回収率 130% 超・70%未満となるものは少数だった。検量線範囲内で最も回収率が悪かったのは 2023 年原水添加時のベンゾフェナップ 8% であるが、同じ年の浄水や、2024 年の原水・浄水添加回収率に問題がないことから、一時的なトラブルと考えられる。

その他、イプフェンカルバゾン・テフリルトリオン・ピラクロニルに 130% を超える箇所があるが、ベンゾフェナップと同様他の年の添加回収率には問題がないこと、イプフェンカルバゾン・テフリルトリオンについては表 1 に示すとおり 2022 年以降も検出され続けていること、ピラクロニルについては 2018 年以外には検出されていないことから、今回のテーマである 2021 年以降の農薬類検出数減少とは無関係と考えられる。

以上のことから、現在の検査方法に対する添加回収試験にはおおむね問題がないこと、また、2021 年以降の農薬類検出数減少とは無関係であることが分かった。

なお、その他の妥当性評価項目である検量線直線性、真度、精度、キャリーオーバーについては検査法導入時の報告書<sup>1)</sup>のとおり確認済みである。

## 5. 農薬類の検査回数減少による影響

高陽・緑井浄水場における農薬類の検査回数は、2021 年まで 4~10 月に月 2 回測定だったが、2022 年以降は業務効率化のために月 1 回に減少させている。このため、測定回数が少なすぎて低頻度でしか検出されない農薬を検出できなくなった可能性が考えられた。

これを検証するため、2024 年は表 6 に示す頻度で農薬類の詳細調査を実施した。例年との違いは、高陽・緑井浄水場で農繁期(4~7 月)に月 1 回のところ月 4 回、11 月~1 月は検査なしのところ月 1 回の調査を実施した。また、水源の河川・発電放流水・ダムは例年検査なしのところ表 6

表 6 2024 年の農薬詳細調査頻度及び調査地點

浄水場名	高陽浄水場	緑井浄水場	牛田浄水場	湯来水道ステーション	樋净水場	大谷净水場	鹿ノ道净水場
調査回数	4~7月:月4回、8月~1月:月1回	4~10月:月1回			5~7月:月1回		
調査地点名	太田川本流	三篠川	根谷川	太田川発電所放流水	可部発電所放流水	土師ダム(表層)	土師ダム(水深8m)
調査回数		4~6月:月1回			6月:月1回		4~7月:月1回

に示す頻度で検査を実施した。

結果を表7に示す(検出された農薬のみ記載)。

本年の調査では、イプフェンカルバゾン・テフリルトリオン・ブタクロール・チウラムが検出された。

イプフェンカルバゾンでは、原水における検出最大濃度が高陽浄水場原水の $0.06\mu\text{g}/\text{L}$ (検出指標値 $0.030$ )、浄水では高陽浄水場浄水の $0.07\mu\text{g}/\text{L}$ (検出指標値 $0.035$ )であった。また、水源においては可部発電所放流水で最高値の $0.10\mu\text{g}/\text{L}$ (検出指標値 $0.050$ )が検出された。

テフリルトリオンは原水と水源において高い濃度で検出され、原水では高陽浄水場原水の $0.24\mu\text{g}/\text{L}$ (検出指標値 $0.120$ )、水源では土師ダム貯水池表層にて $0.41\mu\text{g}/\text{L}$ (検出指標値 $0.205$ )が最大となった。ただし、テフリルトリオンは塩素剤添加により分解されるため、浄水においては検出されていない。

また、ブタクロールが高陽浄水場浄水で、チウラムが水源の土師ダム貯水池で検出されたが、いずれも非常に低濃度(検出指標値で $0.010\sim0.015$ )であった。

本年は、農繁期である4~7月を中心に調査地点・頻度を増やし、また、降雨後やゴールデンウィーク等連休の後など、特に農薬類濃度が高くなると考えられる時を狙って調査を行った。しかし、例年検出されるイプフェンカルバゾン・テフリルトリオンの他には、ブタクロールとチウラムが非常に低濃度で検出されたのみであった。このことから、検査回数を減らしたことは農薬類検出数減少の原因ではないと考えられる。

## 6.まとめ

今回の調査結果から、農薬類検出数が減少した原因是、定量下限値の引き上げと農薬出荷量の減少によるものであり、検査の妥当性、検査回数の減少が原因ではないと考えられる。

このため、来年以降の農薬類調査では、これまでどおり4~10月に月1回の農薬類調査に戻すこととした。

## 【参考文献】

- 同免佳澄：固相抽出-GCMS測定農薬のダイレクト-LCMS法への変更検討（2022年度課内報告書）

表7 2024年の農薬詳細調査結果

農薬名	目標値 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	定量下限値 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	調査地点		調査回数	検出数 <sup>*</sup>	検出率 (%)	最大濃度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	最大濃度を 検出した日	最大濃度の 検出指標値
イプフェンカルバゾン	2	0.02	高陽	原水	22	5	23%	0.06	6月3日	0.030
			高陽	浄水	22	4	18%	0.07	6月3日	0.035
			緑井	原水	22	3	14%	0.05	6月3日	0.025
			緑井	浄水	22	4	18%	0.04	6月3日	0.020
			牛田	原水	7	2	29%	0.03	6月19日	0.015
			牛田	浄水	7	1	14%	0.03	6月19日	0.015
			太田川本流		3	1	33%	0.02	6月12日	0.010
			三篠川		3	2	67%	0.07	6月12日	0.035
			可部発電所放流水		1	1	100%	0.10	6月12日	0.050
			土師ダム	表層	4	3	75%	0.07	6月12日	0.035
			土師ダム	水深8m	4	3	75%	0.08	6月12日	0.040
テフリルトリオン	2	0.02	高陽	原水	22	7	32%	0.24	6月3日	0.120
			高陽	浄水	22	4	18%	0.22	6月3日	0.110
			牛田	原水	7	1	14%	0.07	6月19日	0.035
			牛田	浄水	3	2	67%	0.08	5月9日	0.040
			三篠川		3	2	67%	0.15	5月9日	0.075
			根谷川		3	1	33%	0.02	6月12日	0.010
ロブタールク	30	0.3	太田川発電所放流水		3	1	33%	0.02	6月12日	0.010
			土師ダム	表層	4	2	50%	0.41	6月12日	0.205
			土師ダム	水深8m	4	2	50%	0.38	6月12日	0.190
チウラム	20	0.2	高陽	浄水	22	1	5%	0.3	5月1日	0.010
			土師ダム	表層	4	1	25%	0.2	6月12日	0.010
			土師ダム	水深8m	4	1	25%	0.3	6月12日	0.015

※ 定量下限値以上を検出した回数  
なお、湯来水道ステーション・大谷浄水場・桐淨水場・鹿ノ道浄水場ではすべて不検出(調査回数3回)

# 土師ダム貯水池及び河川で発生したカビ臭の動向と原因調査

## 1 はじめに

広島市では水安全計画において、カビ臭原因物質であるジェオスミン、2-メチルイソボルネオール（以下、「2-MIB」という）の高陽浄水場、緑井浄水場及び牛田浄水場の管理基準を各取水工程以降でそれぞれ 8.0 ng/L、4.0 ng/L に定めている。水質管理課では、浄水場で管理基準を超えないよう各監視地点で独自の管理基準を設けており（表 1、以下、「水質管理基準」という）、水質管理基準を超えた場合は監視強化を行い、各浄水場と連携して、適宜、粉末活性炭処理を実施している。2024 年度は、水質管理基準を超過し、監視強化となったのは①6 月 3 日～、②7 月 31 日～、③9 月 17 日～の 3 回であった。また、1 月に水質管理基準は超過しなかったものの、基準値に迫る上昇をみせた。その際のカビ臭の動向と実施した調査について報告する。

表 1 水質管理基準

監視地点	浄水場原水	可部発電放流水	太田川発電放流水	太田川本流
ジェオスミン(ng/L)	4	5	4	5
2-MIB(ng/L)	2	2	2	3

## 2 2024 年度のカビ臭発生状況

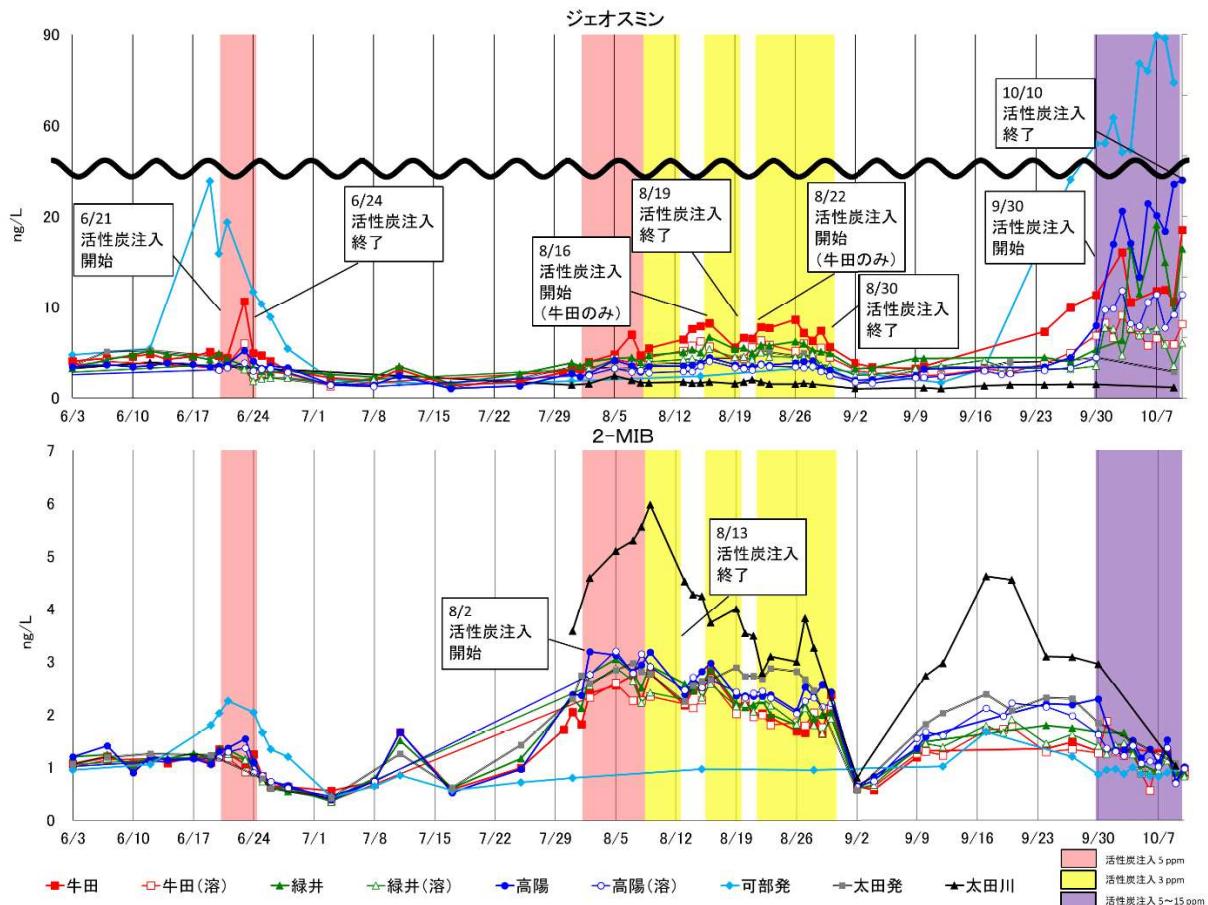


図 1 カビ臭濃度推移と活性炭注入状況

#### (1) 可部発電放流水におけるカビ臭（ジェオスミン）の発生について（6月3日～）

土師ダム貯水池において、5月からジェオスミン濃度が高めに推移し、昨年度から放流停止となっていた可部発電所が放流を再開した6月初旬より牛田浄水場原水のジェオスミン濃度が水質管理基準を超過し、また、他の浄水場においても上昇傾向となった。6月19日には可部発電放流水のジェオスミン濃度が24 ng/Lまで上昇したため、21日から活性炭注入を開始した。

#### (2) 太田川本流及び太田川発電放流水におけるカビ臭（2-MIB・ジェオスミン）の発生について（7月31日～）

太田川本流及び太田川発電放流水において、2-MIB濃度が上昇し、7月31日から各浄水場原水の水質管理基準を超過したため、8月2日から活性炭注入を開始した。2-MIB濃度については8月9日をピークに太田川本流及び太田川発電放流水とともに減少傾向となったが、一方でジェオスミン濃度については太田川発電放流水において上昇傾向となった。それに加えて牛田浄水場においては導水管内でのジェオスミン濃度の上昇が疑われたため、牛田浄水場のみ活性炭注入を実施した。

#### (3) 可部発電放流水におけるカビ臭（ジェオスミン）の発生と太田川本流及び太田川発電放流水におけるカビ臭（2-MIB）の発生について（9月17日～）

可部発電放流水において、ジェオスミン濃度が上昇し、9月17日から各浄水場原水の水質管理基準を超過したため、9月30日から活性炭注入を開始した。その後もジェオスミン濃度が高い状況が続いたが10月10日に可部発電所の工事に伴い放水が停止されたため、活性炭の注入を終了した。

同時期に太田川本流及び太田川発電放流水において、2-MIB濃度が上昇し、太田川本流の水質管理基準を超過したが、その後大きな上昇はなく（最大5 ng/L）、次第に減少した。

#### (4) 可部発電放流水におけるカビ臭（ジェオスミン）の発生について（1月20日～）

可部発電放流水において、水質管理基準は超えなかつたものの、ジェオスミン濃度が高い状況（最大4.7 ng/L）が約4週間続いた。

### 3 保存実験による発生予測方法の検討

土師ダム貯水池における2-MIB濃度は、30°C暗所で静置保存して経時的に2-MIB濃度を測定し、その濃度上昇をみることで発生予測が可能なことが当課の調査により判明している<sup>1)</sup>。

4月から9月にかけて可部発電放流水（放流停止期間は土師ダム8m試料）及び太田川発電放流水について保存実験を行った。

#### (1) 調査方法

500 mL共栓ガラス瓶に試料約350 mLを入れ、静置又は攪拌子とマグネチックスターラーを用いて緩やかに攪拌し、30°Cに設定したインキュベーター内で、照明を点げずに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

可部発電放流水及び太田川発電放流水のジェオスミン濃度が急激に高くなる前に、保存実験において顕著なジェオスミン濃度の上昇は確認できなかった。

なお、2-MIBについては、今年度はどちらの放流水についても顕著な濃度上昇は見られな

かつたため、検討できていない。

#### 4 原因生物の調査

##### (1) 可部発電放流水におけるジェオスミンの発生について

9月末に発生した可部発電放流水におけるジェオスミンの発生について原因生物を調査した。1LビーカーにNaCB培地を用いて温度20°C、照度5000Lxに設定したインキュベーター内で培養した。

培養したものを実体顕微鏡で観察したところ、*Dolichospermum* sp.と考えられる糸状体（写真1）を確認した。この糸状体を採取し、さらに9日培養したものでGC/MSで測定したところ、ジェオスミンが検出された。

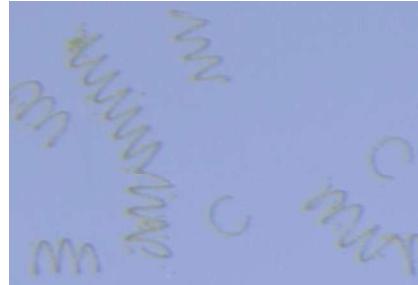


写真1 *Dolichospermum* sp.

##### (2) 冬季の可部発電放流水におけるジェオスミンの発生について

1月に土師ダム貯水池及び可部発電放流水のジェオスミン濃度が高めに推移したことについて原因生物を調査した。

採水試料から*Aphanizomenon* sp.と考えられる糸状体が束状になって浮遊しているのが確認された（写真2）。他の事業体で冬季にカビ臭が発生した事例の原因生物として*Phormidium* sp.や*Aphanizomenon* sp.があり、このことから、今回の原因生物の可能性があると考えた。1LビーカーにNaCB培地を用いて温度20°C、照度5000Lxに設定したインキュベーター内で培養した。培養したものを光学顕微鏡で観察したところ、分岐しない糸状体が集まり束状となっており、円筒形のトリコームとアキネートが確認された（写真3）。また、末端部細胞に近づくにつれて直径は細くならず、無色の長い細胞で終わる特徴があった。これらの特徴から*Aphanizomenon* sp.の可能性が高いと考えられた。この糸状体を採取し、GC/MSで測定したが、ジェオスミンは検出されず、ジェオスミン産生は確認できなかった。今回のジェオスミンの発生原因は不明である。

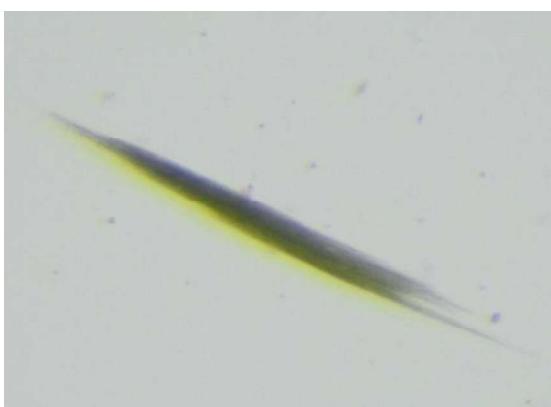


写真2 *Aphanizomenon* sp.

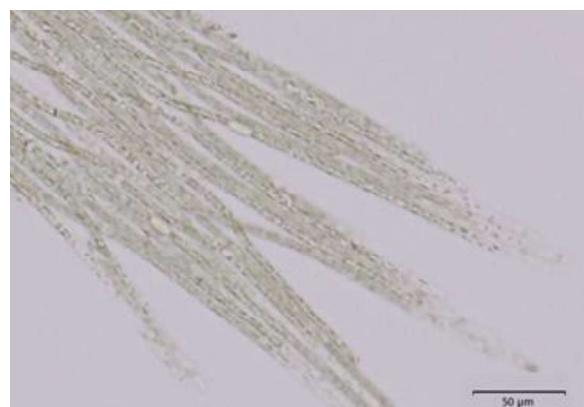


写真3 *Aphanizomenon* sp.

## 5 調査結果及び考察

可部発電放流水及び太田川発電放流水における保存実験において、ジェオスミンについては土師ダム貯水池における 2-MIB 濃度のような発生予測につながる傾向は示されなかった。

9 月に発生したジェオスミンの原因生物は *Dolichospermum* sp. であることが示唆された。一方、冬季に土師ダム貯水池で発生した *Aphanizomenon* sp. はカビ臭産生能がないことが示唆された。

今後は、土師ダム貯水池や太田川に生息するカビ臭産生能を持つ原因生物を特定し、増殖しやすい環境因子を把握することにより、カビ臭の発生抑制及び発生予測につなげていきたい。

### 参考文献

- 1) 中田浩三ほか：土師ダム貯水池で発生する 2-MIB の原因に関する調査，平成 29 年度全国会議（水道研究発表会）講演集，pp. 726～727，2017

## 戸坂取水場沈砂池で発生したアカウキクサについて

### 1. 経緯

2024年（令和6年）7月30日、牛田浄水場より「戸坂取水場沈砂池にアカウキクサが多量に発生しており、カビ臭が心配なので調査してほしい」と依頼があった。発生したアカウキクサは、すでに連絡当日の午前中に大部分除去したことだが、除去した際のアカウキクサの一部を調査用として水質管理課に持ち込まれた。

### 2. 調査内容

アカウキクサはシダ植物の一種であり、自身がカビ臭物質を産生するわけではない。しかし、アカウキクサの内部にカビ臭を産生するアナベナ (*Anabaena*) の一種を共生させていることが知られている。また、過去にアカウキクサの根にカビ臭を産生する生物が増殖した事例がある。

今回持ち込まれたアカウキクサは、そのままではカビ臭を感じないものの、根を指ですり潰すようにすると若干のカビ臭を感じられた。

そこで、根に付着しているカビ臭産生生物の剥離を試みた。アカウキクサ適量（10個弱）を10mLポリ遠沈管に採り、精製水10mLを添加して、ボルテックスを1~2分間かけた。その後アカウキクサを除去した上澄み液を抽出液とした。この抽出液を試料として、顕微鏡による観察及びGCMSによるカビ臭発生の確認を行った。また、アカウキクサ除去前後で、牛田浄水場原水のカビ臭濃度測定結果を比較した。



図1 アカウキクサ

### 3. 調査結果

#### 3.1. 顕微鏡による生物観察

抽出液を顕微鏡によって観察したところ、藍藻類（図2）が観察され、外観からはフォルミジウム (*Phormidium sp.*) 又はオシラトリア (*Oscillatoria sp.*) と推察された。フォルミジウム、オシラトリアとともにジェオスミンの原因生物としての事例がある。



図2 抽出液中の藍藻類 (200倍)

### 3.2. GCMSによるカビ臭発生確認

抽出液中の藍藻類がカビ臭を産生するのか確認するため、抽出液をバイアル瓶に採取してGCMS測定したところ高濃度(75ng/L)のジェオスミンが検出された。また、2-MIBについては定量下限値未満であり不検出であった。

生物観察の結果と合わせて推察すると、抽出液中の藍藻類は、ジェオスミンを産生する能力を有しているものの、実際には藻体外に放出するほど産生していないと考えられる。

### 3.3. アカウキクサ除去前後の原水中カビ臭濃度比較

アカウキクサ除去前後の牛田浄水場原水のカビ臭濃度に変化があったのかを確認した。アカウキクサ除去前の7月30日及び除去後の31日、それぞれの牛田浄水場原水のカビ臭濃度測定結果を表1に示す。アカウキクサ除去前後でジェオスミン濃度はほとんど変化しておらず、アカウキクサの有無とジェオスミン濃度に関係性は見られなかった。また、2-MIBについても同様の結果であった。

表1 牛田浄水場原水のカビ臭濃度測定結果

	ジェオスミン	2-MIB
アカウキクサ除去前(7月30日)	2.77 ng/L	1.72 ng/L
アカウキクサ除去後(7月31日)	3.25 ng/L	2.05 ng/L

## 4.まとめ

戸坂取水場で多量に発生していたアカウキクサを調査したところ、根にジェオスミンを産生する藍藻類(*Phormidium sp.*又は*Oscillatoria sp.*)が付着していたことが確認された。なお、原水中のカビ臭濃度上昇をもたらすほどのカビ臭物質は放出されていなかった。

今回はアカウキクサの影響は無かったが、増殖の規模等によっては問題を引き起こす可能性が十分ある。そのため、今後もアカウキクサの増殖について注視していく必要がある。

# 電気伝導率計等を用いた原水アルカリ度の推定

## 1 はじめに

原水アルカリ度（以下、アルカリ度）は、凝集処理において薬品注入率を決定するための重要な水質項目である。これに関して、電気伝導率計等の監視用水質計器を用いたアルカリ度の推定方法について検討したので報告する。

## 2 方法

アルカリ度は電気伝導率と相関することが知られており、例えば、（公財）水道技術研究センターは「高濁度原水への対応の手引き」において、電気伝導率によるアルカリ度の監視方法を報告している<sup>1)</sup>。

これに着想を得て、本市において 2023 年度に運用開始した水運用システムのデータベースから得た、牛田浄水場および戸坂取水場の各監視計器のデータ（毎正時）を用いて解析を行った。なお、戸坂取水場から牛田浄水場までの導水管内流達時間は、実際には取水ポンプ運転台数により増減するが一律 1 時間とした。

解析対象期間は、データを入手可能な 2023 年 4 月 1 日から 2024 年 12 月 31 日までとした。また、以下は牛田浄水場の原水を「原水」、戸坂取水場で取水した水を「取水」と表記する。

## 3 結果

### 3. 1 EC を説明変数とした単回帰分析

アルカリ度と取水の電気伝導率（以下、EC）間に正の相関がみられたため、アルカリ度を目的変数、EC を説明変数として、最小二乗法を用いた単回帰分析によりアルカリ度の推定式を作成した（図 1）。これを用いて推定値と実測値を比較したところ、推定値に対する実測値のばらつき幅は約 12 mg/L 相当であった（図 2）。

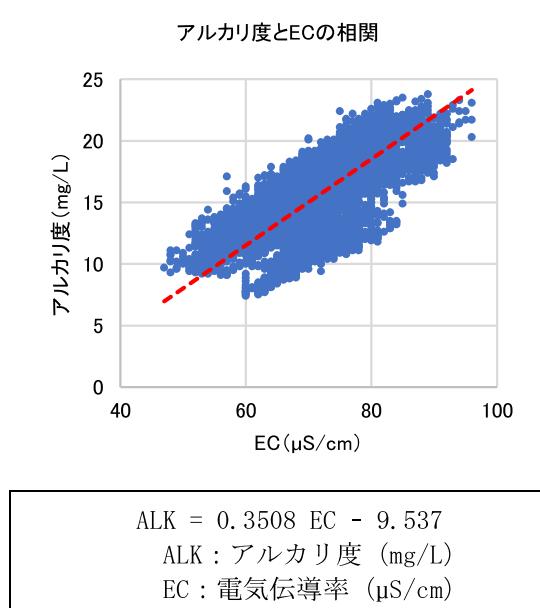


図 1 アルカリ度と EC の相関

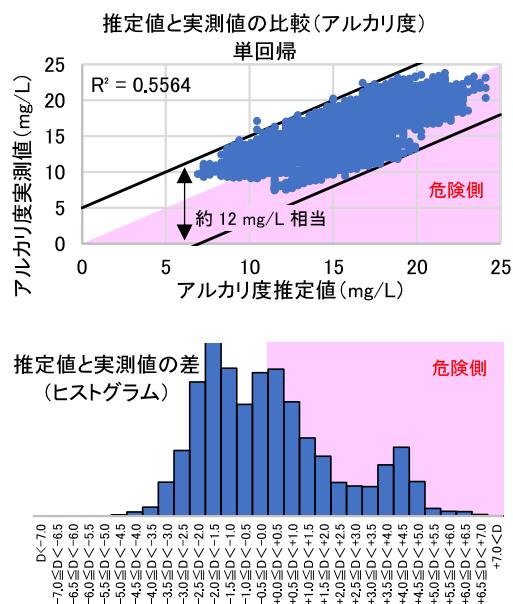


図 2 推定値と実測値の比較（アルカリ度）-単回帰

アルカリ度が不足する場合に凝集不良が起きやすいことから、推定値が実測値に比べて高い場合に着目すると（図 2 の「危険側」、以降も同様）、アルカリ度の実測値トレンドとの比較において、最大で+7.1 mg/L の差が生じていた（図 3、図中矢印）。また、R<sup>2</sup> の値は 0.5564 であり、前出の「高濁度原水への対応の手引き」における他都市の運用例で示されている値（R<sup>2</sup> = 0.8141～0.8639）と比べて低いことから、推定の精度はやや不足していると考えられた。

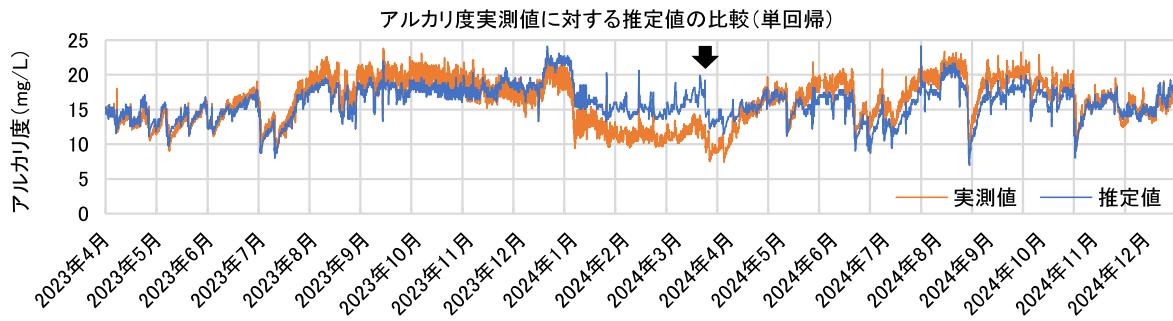


図 3 アルカリ度実測値に対する推定値の比較（単回帰）

### 3. 2 水温を説明変数に加えた非線形重回帰分析①

図 3 のトレンドをよくみると、7～10 月の夏期では推定値が実績値に比べ低く、逆に 11 月～4 月の秋～冬期では推定値が実績値に比べ高くなっている。そこで、原水水温を説明変数に加え、最小二乗法を用いた非線形重回帰分析によりアルカリ度の推定式を作成した。

$$\text{ALK} = 0.01304 \text{ EC}^{1.647} + 72.59 \text{ T}^{0.05439} - 83.93$$

ALK : アルカリ度 (mg/L)  
EC : 電気伝導率 (μS/cm)  
T : 水温 (°C)

推定値と実測値の比較では、推定値に対する実測値のばらつき幅は約 8.0 mg/L 相当に改善された（図 4）。また、実測値トレンドとの比較においても、単回帰に比べて全体的に精度が改善されており、推定値との差は最大で+3.4 mg/L となった（図 5、図中矢印）。

なお、本市が監視している水質項目のうち、アルカリ度に影響を及ぼしうる水質項目として取水の pH 値もあるが、これを含めた重回帰分析を行っても結果に差異がなかったため、ここでは割愛する。

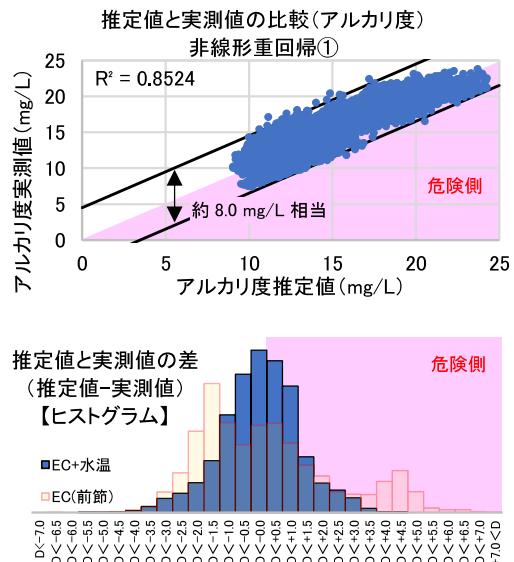


図 4 推定値と実測値の比較（アルカリ度）-非線形重回帰①

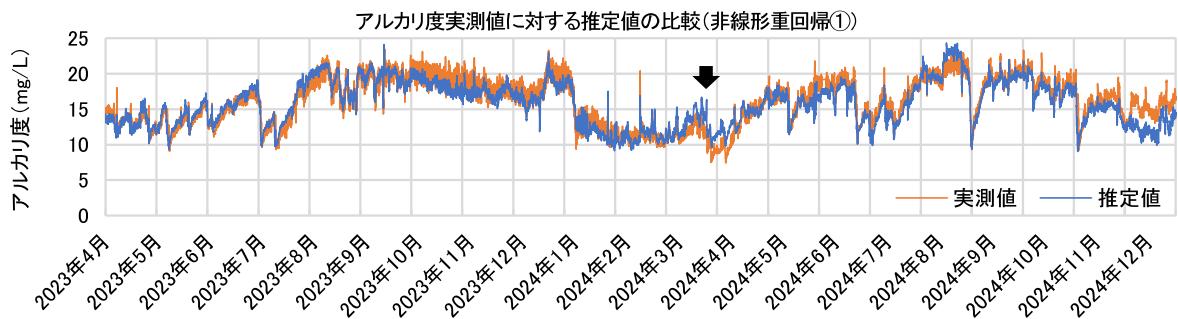


図 5 アルカリ度実測値に対する推定値の比較（非線形重回帰①）

### 3. 3 矢口第一観測所の水位を説明変数に加えた非線形重回帰分析②

さらに、図 5 のトレンドを注意深くみると、2023 年 10~12 月に実測値が推定値を上回る期間がある。この期間に特徴的な水質変化について説明しうるデータを探したところ、戸坂取水口の上流に位置する矢口第一水位観測所（国土交通省管理）の水位について、同期間において低水位状態が継続していたことが分かった（図 6、図中矢印）。無降雨が続いて河川流量が少なくなった結果、河川水中に含有されるアルカリ成分が他の期間と比べて相対的に高くなっていたのではないかと考えられた。

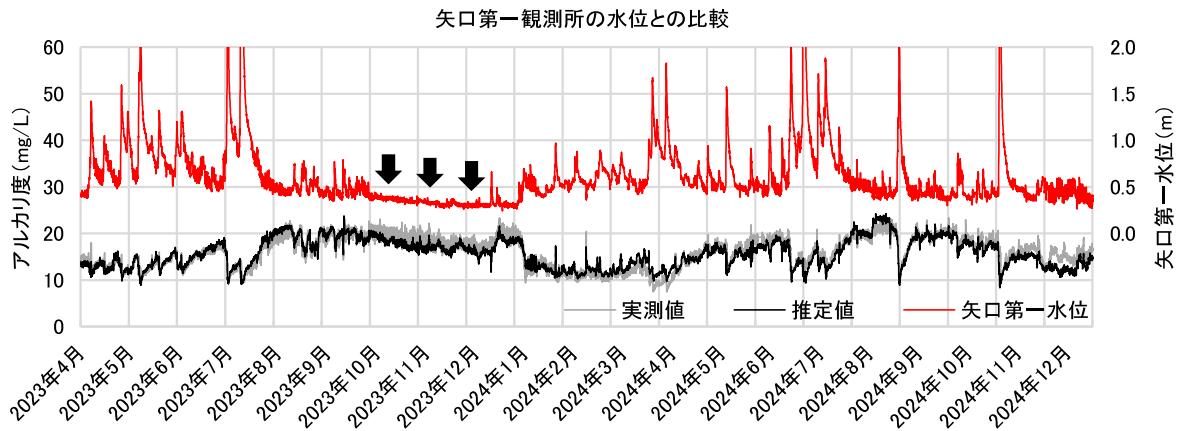


図 6 矢口第一観測所の水位との比較

そこで、さらに矢口第一観測所の水位を説明変数に加え、非線形重回帰分析によりアルカリ度の推定式を再度作成した。

$$\text{ALK} = 0.03682 \text{ EC}^{1.389} + -153.5 \text{ T}^{-0.03343} + 0.3174 \text{ H}^{-1.777} + 140.4$$

ALK : アルカリ度 (mg/L)  
EC : 電気伝導率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )  
T : 水温 (°C)  
H : 矢口第一観測所水位 (m)

推定値と実測値の比較では、推定値に対する実測値のばらつき幅は約 7.5 mg/L 相当に、 $R^2$  の値は 0.8765 にそれぞれ向上し、全体的な精度がさらに改善された（図 7）。また、実測値トレンドとの比較でも、前節で示した結果に比べて若干の改善がみられ、推定値との差は最大で +3.2 mg/L であった（図 8、図中矢印）。

なお、戸坂取水場に設置している水位計から得られる取水口水位を説明変数に加えて解析を行っても、推定値の精度は改善しなかった。これは、貯水されている戸坂取水堰内に戸坂取水口が位置しており、取水口水位が太田川本川の流量変化を反映していないためと考えられる。

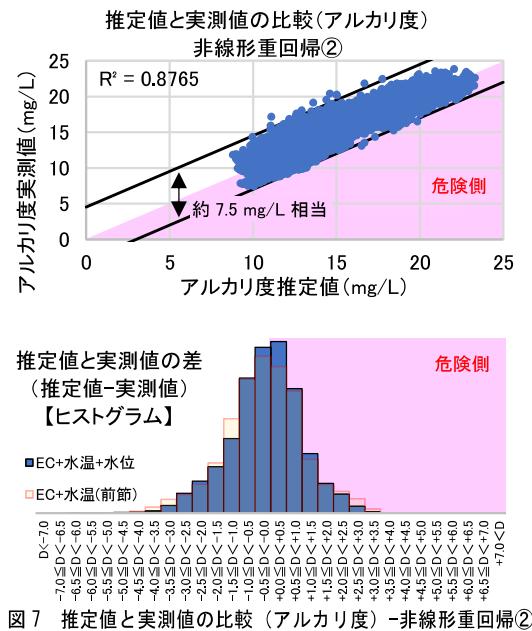


図 7 推定値と実測値の比較（アルカリ度）-非線形重回帰②

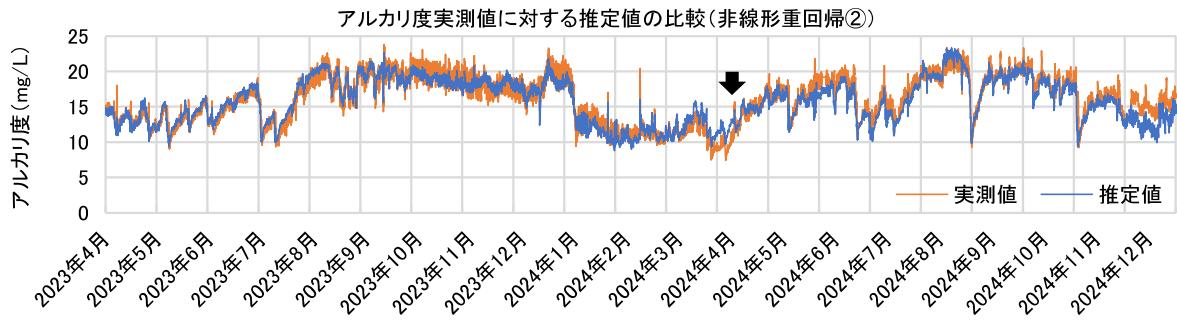


図 8 アルカリ度実測値に対する推定値の比較（非線形重回帰②）

#### 4 アルカリ度計と電気伝導率計の比較

監視用水質計器としてのアルカリ度計及び電気伝導率計の導入にかかる初期費用、維持管理の内容について表 1 に比較した。なお、点検等にかかる費用は、直営・委託等の種別により大きく異なるため算出していない。

これをみると、アルカリ度計と比べて電気伝導率計は初期費用、維持管理の両面で大きな利点があることが分かる。

表 1 アルカリ度計と電気伝導率計の比較

	初期費用	維持管理
アルカリ度計	約 800 万円	試薬の交換・補充：月 1 回、校正：月 1~2 回、機械部の点検：年 1~2 回
電気伝導率計	約 200 万円	基本的にメンテナンス不要

※初期費用は複数都市の公開調達情報から算出

※水温測定は電気伝導率計の機能に包含、水位測定は国土交通省の測定データを利用

## 5 おわりに

取水場に設置されている電気伝導率計を用いて、アルカリ度を推定する手法について検討した。原水水温及び河川水位を説明変数に加えた最小二乗法を用いた非線形重回帰分析により、牛田浄水場においては±3.8 mg/L 程度の精度でアルカリ度を推定できることが分かった。概ね実用的な精度が得られていると考える。

本市では、浄水場にアルカリ度計を設置しており、取水場には設置していない。そのため現状では、原水が浄水場に到着するまでアルカリ度の変化が分からない。豪雨等の出水時には、急変する水質に応じて薬品注入率を決定する必要があるが、その際、アルカリ度が取水時点で把握できれば、より早い対応が可能になる。

アルカリ度計は、機器本体が高額である、強酸性の希硫酸等を用いる、定期的な校正やメンテナンスが必要である等といった問題がある。この点、取扱いが簡便である既設の電気伝導率計、水温計及び水位計を用いてアルカリ度を推定する手法は、既存のアルカリ度計のバックアップとしても活用できると考える。

なお、今回の検討では、アルカリ度及び水温は牛田浄水場、電気伝導率は戸坂取水場でそれぞれ測定した値を用いた。前述のとおり、戸坂取水場から牛田浄水場までの間には導水管内流達時間が存在することから、この差を詰めて同一の水を対象に解析を行うことができれば、さらに推定精度が向上する可能性がある。

今後、蓄積データの解析を進め、更なる精度向上や他浄水場の推定式作成に取り組みたいと考えている。

## 参考文献

- 1) 公益財団法人 水道技術研究センター. “高濁度原水への対応の手引き”. 2014-06, p. 48-49.  
[https://www.jwrc-net.or.jp/docs/research-development/keinenka/koudakudo/0\\_all.pdf](https://www.jwrc-net.or.jp/docs/research-development/keinenka/koudakudo/0_all.pdf), (参照 2025-02-07)

## 牛田浄水場沈でん池で発生した藻類について

### 1. 経緯

2024年（令和6年）7月22日に、牛田浄水場から「牛田浄水場沈でん池後段に緑色の藻類が急速に繁茂しており、数日間のうちに目に見えて増殖しているようである。ロンダーに増殖した藻の一部が流入している様子も見られ、ろ過池のろ抗が上昇傾向にある。」との連絡を受けた。

7月26日に牛田浄水場と協議したところ、牛田浄水場では5月からPAC連続注入実験を行っており、フロックの沈降性が良いため、特に沈でん池後段の傾斜板にフロックがあまり溜まっていないとのことだった。このことで、傾斜板に藻類が付着しやすい環境となっており、藻類の大量発生になってしまったのではないかと考えられた。

実際に沈でん池を確認したところ、沈でん池中段から後段にかけてフロックはほとんど見られず非常に透明度も高い状態であった。そして傾斜板のいたるところに薄緑色の藻類が塊となって繁茂しており、ごく少量ではあるがロンダーへ流入している様子も確認できた。また、繁茂した藻類がクモの巣のように傾斜板間に延びている様子も見られ、一見したところスピロギラのような糸状体の緑藻類と思われた（図1）。

発生した藻類の特定及び対策について、水質管理課で早急に検討することとなったが、対策が定まるまでは、ろ過池の洗浄サイクルを短縮（80時間←120時間）することで対応することとした。



図1 牛田浄水場沈でん池の様子（7月29日）

### 2. 採取した試料の観察

採取した試料の外観は、薄緑色の糸状体であり、ピペット等に絡みつくような様子が見られ、やや粘着性があるようだった（図2）。

顕微鏡では、ヒザオリ (*Mougeotia* モウゲオチア) と推察される緑藻類が観察された（図3）。日本の水道生物<sup>1)</sup>によると、ヒザオリの特徴は長さ24～40μm、幅6～8μmで接合部が膝を折ったような形になる。また、「緩速ろ過池に普通にみられ、ときには激しく繁殖して集合するとボロ布状に浮上することがある。」「外観が悪いばかりでなく、枯死し



図2 採取試料の外観

たときにもろ過池をつまらせたり悪臭の原因になる。また、湖沼で大増殖し、原水の pH 値を 9 近くにまで上昇させ、凝集障害を起こしたこともある。」との記載がある。

表 1 に各処理工程で採水した試料水中の大まかなヒザオリ存在量を示す。ヒザオリは極細なため、肉眼ではほとんど確認できないものの、ロンダー や もろ過池流入水でもある程度存在していた。もろ過池逆洗水では、死んだヒザオリの塊が 1 個存在していたが浮遊しているようなものはみられなかった。

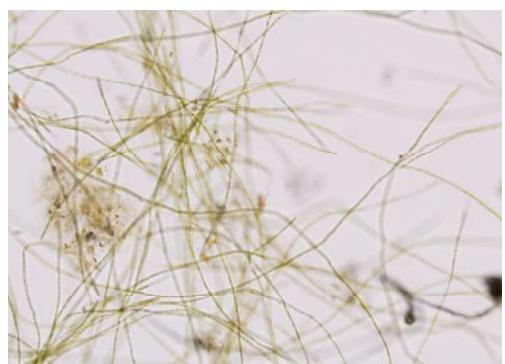


図 3 採取試料の顕微鏡画像 (200 倍)

表 1 処理工程における検出状況

処理工程	ヒザオリ存在量
沈でん池（中段）	多量なため計測不能
沈でん池（下段）	多量なため計測不能
ロンダー	約 1,000 単位/L
もろ過池流入水	約 50 単位/L
もろ過池逆洗水	(1 塊/L)

1 単位は  $100 \mu\text{m}$

### 3. 対策方法の検討及び結果

#### 3.1. 塩素処理による不活化実験

過去に、緑井浄水場においてもろ過閉塞を起こしたスピロギラへの対策としては、前塩素処理により、スピロギラを不活化させて浮上性を失わせることで、凝集処理での除去性が良くなりもろ過池への流入を防ぐことができた。ヒザオリについても、塩素処理によって不活化できるのか確認した。

沈でん水に多量のヒザオリが存在する状態で、添加濃度  $0.4\text{mg/L}$  になるよう次亜を添加し、30 分後に残留塩素を測定したところ、ほぼ完全に消費されていた。一方、ヒザオリの様子に変化はみられなかつた。30 分おきに  $0.4\text{mg/L}$  で 4 回（計  $1.6\text{mg/L}$  相当）を添加したところ、塩素は 30 分で全て消費されるものの、ヒザオリ自体はやや緑色が薄くなる程度で浮上性・沈降性に変化はみられなかつた（図 4）。

塩素処理の効果が見られなかつたのはヒザオリの量が多すぎた可能性があると考え、ヒザオリを少量にして再度実験を行つた。ヒザオリの量は肉眼でようやく確認できる程度であ

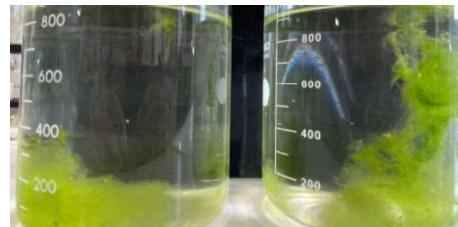


図 4 塩素処理実験 (1 回目)  
(左 : 未処理、右 : 次亜添加)



図 5 塩素処理実験 (2 回目)  
(左 : 未処理、右 : 次亜添加)

る（図5）。前回同様、添加濃度0.4mg/Lになるよう次亜を添加し、30分後に残留塩素を測定したところ、30分後の残留塩素濃度は0.25mg/Lであった。ヒザオリの色も前回に比べて薄くなっていたが、浮上性・沈降性に大きな変化は見られず、検鏡による確認でも不活性化されているようにはみえなかった。

よって、前塩素処理はヒザオリの不活性化にはほとんど効果がないと判断した。

### 3.2. 乾燥による枯死実験

次に、ヒザオリを乾燥により枯死させることにより不活性化できると考え、ヒザオリをシャーレ上に取出し、日向日陰でそれぞれ1～3時間乾燥させ、その後水に戻して活性を取り戻すのか観察した。実験時の状況としては、気温33～35°C、日差しの強い日であった。実験結果を表2に示す。

表2 乾燥条件による枯死状況

乾燥場所（条件）	1時間後	2時間後	3時間後
日向	枯死	枯死	枯死
日陰	枯死せず	枯死	枯死

シャーレ上のヒザオリは、概ね乾燥しきって水分が抜けた状態だったが、日陰で1時間しか乾燥させていないものはややウェット状態であり、塊の内部は死んでいないのが明らかであった。乾燥実験後の塊を水に戻すと、枯死したものは色素も抜けており乾燥した形状のまま沈んでいたが、日陰で1時間乾燥させたものは再び水中に分散し、浮上性も失っていなかった。

よって、ヒザオリを完全に乾燥させ枯死させることができれば不活性化させることができるが、不十分な乾燥では再増殖の可能性も考えられる。

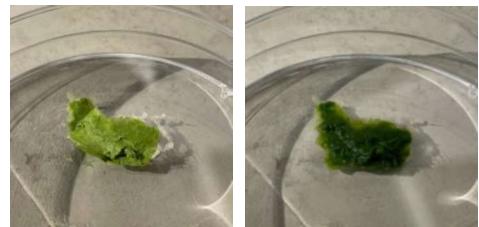


図6 乾燥実験  
(左：日向1時間、右：日陰1時間)

## 4. その後

### 4.1. 牛田浄水場での対応

今回の調査に際して、牛田浄水場で実施した対応は次のとおりである。

- ・ 7/26 にろ過池洗浄サイクルを120時間から80時間に短縮
- ・ 7/26 に凝集剤をPACからバンドに切り替え
- ・ 7/31 に凝集剤をバンドからPACに戻した
- ・ 7/31 に人力である程度ヒザオリを除去
- ・ 8/1 から8/2にかけて、1系沈殿池を空にし、2日間維持
- ・ 8/5 から沈殿池の水を張り直して通常運用

これらの対策により、1系沈殿池にヒザオリはほとんど見られなくなり、2系沈殿池においても自然消滅のような状態になった。

#### 4.2. ヒザオリの再伸長

対応から2週間ほど経過した8月20日に、牛田浄水場から「1系沈でん池で枯死したヒザオリのようなものが伸長しているようなので確認してほしい」と連絡があった。牛田浄水場から、1系沈でん池でヒザオリの枯死したようなものが伸長している画像（図7）と、実際に採取したもの（図8）が持ち込まれた。現地画像及び採取試料の外観からヒザオリが枯死し、干からびて固まっているように見えた。



図7 牛田浄水場沈でん池の様子（8月20日）



図8 採取試料の様子

外観から、採取試料は葉緑素が失われ干からびて固まっているようだが、枯死して固まっている中心部分等の一部にやや緑色が失われていない部分が見られた。緑色の部分を顕微鏡で観察すると、ヒザオリであることが確認できたが、葉緑素が失われており、大部分が死滅している状態と推察された。部分的に生き残って伸長していると考えられるものの、ほとんどが死滅しているとして問題ないと考え、特に対応せず様子を見ることとした。

#### 5.まとめ

- 牛田浄水場沈でん池で発生している藻類はヒザオリ (*Mougeotia*) と推測された。
- ヒザオリは、発生していた沈でん池だけではなく、ロンダーやろ過池洗浄水中にも少量ながら流入していた。
- ヒザオリに対して、前塩素処理による不活化は効果が少ないと考えられた。
- ヒザオリに対して、乾燥による枯死は十分効果はあったと考えられた。
- 牛田浄水場沈でん池で再伸長していたものは、ヒザオリと推測された。
- 再伸長していたものについて、外観では緑色に見える部分もあるものの、顕微鏡で確認すると葉緑素が失われており、大部分が死滅しているものと推測された。

#### 参考文献

- 日本水道協会. 日本の水道生物 —写真と解説—. 改訂版, p. 72

# 原水の pH 上昇傾向と凝集性について

## 1 概要

本市の高陽浄水場、緑井浄水場及び牛田浄水場では、太田川中流域の表流水を原水として浄水処理を行っている。この原水の pH は、夏季を中心に大きく上昇することがあり、浄水処理、特に凝集沈殿に影響を及ぼす可能性が考えられる。そのため、本市では原水に窒素を吹き込んで疑似的に高 pH 原水を作成して調査した事例等がある。今回、改めて原水の監視データを用いて直近の pH 上昇傾向を確認すると共に、pH が異なる原水を使用して凝集性の違いを確認したので報告する。

## 2 調査方法等

### (1) pH 上昇傾向の調査

調査期間は令和 6 年 4 月 1 日～令和 7 年 3 月 31 日とし、調査対象は高陽取水及び高陽原水とした。pH 等の測定値は、4 月 1 日 0 時 00 分から 1 時間毎の瞬時値を本市浄水場に導入している水運用システムから抽出し、1 時間毎の全天日射量（広島地方気象台、前 1 時間）及び降水量（三入、前 1 時間）は気象庁ホームページ<sup>1)</sup>から気象データをダウンロードした。得られた測定値及び気象データを用いてグラフ化し、pH 上昇傾向の確認や比較等を行った。

### (2) 凝集剤の違いによる凝集性の調査

硫酸バンドとポリ塩化アルミニウム（以下「PAC」）という。での凝集性の違いを確認するため、調査当日 9 時に採水した高陽原水をビーカーに 1L 入れ、硫酸バンドと PAC それぞれでジャーテスト（搅拌 60rpm→凝集剤添加→搅拌 120rpm, 30sec→搅拌 90rpm, 60sec→搅拌 60rpm, 30min→静置 10min）を行った。ジャーテスト後、ビーカー中央付近から約 300mL 採水し、pH 及び濁度の測定を行った。

### (3) 原水 pH の違いによる凝集性の調査

原水 pH の違いによる凝集性の変動を確認するため、原水 pH が高くなる調査前日 22 時及び調査当日 9 時の高陽原水をそれぞれ採水した。採水した高陽原水をビーカーに 1L 入れ、硫酸バンドを用いてジャーテストを行った。ジャーテスト後、ビーカー中央付近から約 300mL 採水し、pH 及び濁度の測定を行った。

凝集剤に PAC を使用した調査についても後日同様の手順で実施した。

## 3 結果及び考察

### (1) pH 上昇傾向の調査

高陽取水 pH と全天日射量（以下「日射量」という。）の変化を図 1 及び図 2 に示す。pH が高くなるのは夏に限らず、4、5、10 及び 11 月にも pH8 を超える日があることが分かった。実際、令和 6 年度で最も高陽取水 pH が高かったのは 5 月 11 日で、pH は 8.7 であった。また、pH は昼と夜とで大きく変化している。これは、水中の植物等による呼吸や光合成による二酸化炭素濃度の変化に起因するものと考えられる。取水 pH は夏季と冬季で明確に変動幅が異なる。

るが、日射量にはそれほど大きな差が無いように見える。冬季において日射量が大きいにも関わらず pH が上昇しないのは、その他要因により生物活性が低くなっているためと推測される。

高陽取水 pH と降水量（三入）の変化を図 3 に、図 3 のうちジャー テストを実施した 7 月について拡大し、日射量と高陽原水水温を併記したものを図 4 に示す。図 3 及び図 4 から、降水量の多い時期に高陽取水の pH 上昇が抑えられる場合が多く、降雨後徐々に pH 上昇していく傾向があることが分かった（高陽原水についても概ね同じ傾向）。この要因として、降雨による水量増加で植物等の活動影響が小さくなったりことや、降雨で流されて減少した植物等が段階的に増加し、二酸化炭素排出量が増えていることなどが考えられる。なお、日射量や水温に比例しているとは言えないが、水温が高いと pH の上昇速度が早い傾向にあるように見えた。このことは、冬季において pH が全体的に低い傾向にあることと一致する。

高陽取水と高陽原水の pH を図 5 に示す。高陽取水口から高陽浄水場着水井までの滞留時間は約 3 時間であるが、取水量等により異なる。そのため、取水に対応する原水の厳密な pH は不明であるものの、浄水場へ届くまでに pH が大きく変化していることが分かる。

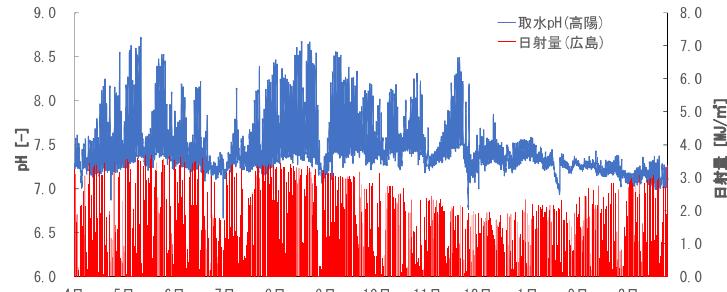


図 1 高陽取水 pH と日射量

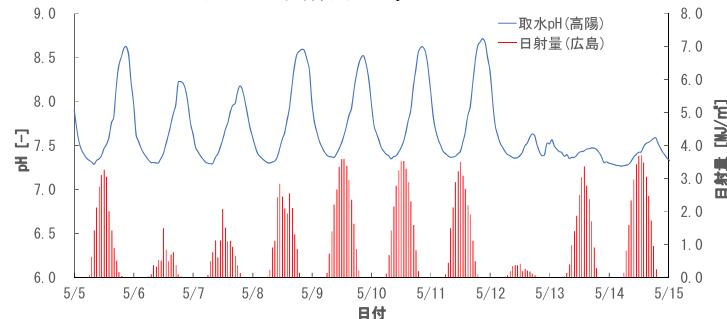


図 2 高陽取水 pH と日射量（一部拡大）

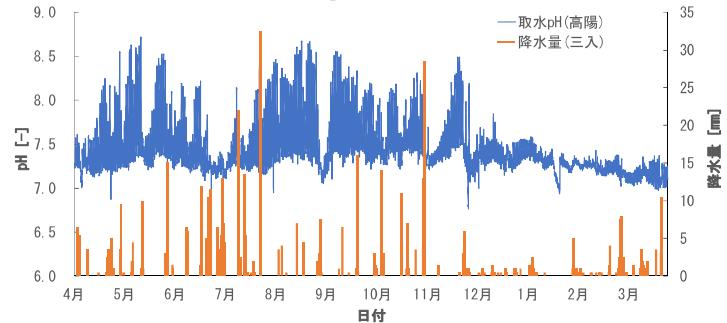


図 3 高陽取水 pH と降水量

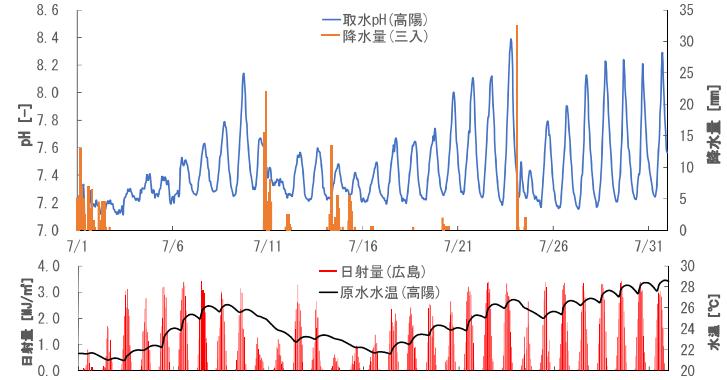


図 4 高陽取水 pH と降水量等の関係（7 月）

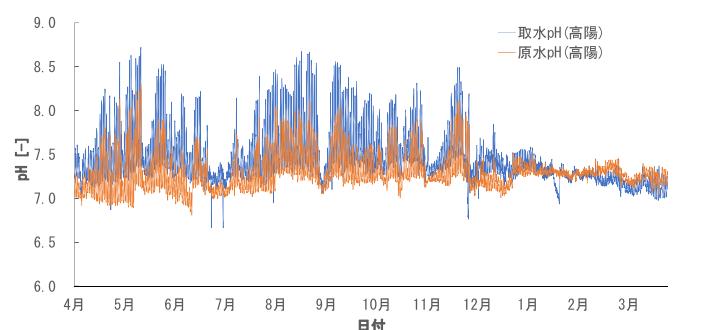


図 5 高陽取水 pH と高陽原水 pH

## (2) 凝集剤の違いによる凝集性の調査

同じ pH の高陽原水について、異なる凝集剤（硫酸バンド又は PAC）を使用してジャーテストを行った結果を図 6 及び図 7 に示す。硫酸バンドを使用した場合は、PAC を使用した場合と比較してジャーテスト前後の pH 変化量が大きいことが分かった。濁度については、両方とも 8~12ppm の間で大きく低下しており、どちらの凝集剤を使用しても概ね同程度であった。なお、ほぼ同時に採水を行ったにも関わらず初期濁度が異なるが、これは採水時の水質が微妙に異なるか、採水タンク等からの汚染が原因と考えられる。また、以後の実験結果にも共通するが、ジャーテスト後の濁度測定試料の採取について、ビーカーごとに静置時間に差が生じたため、その誤差を含む可能性がある。

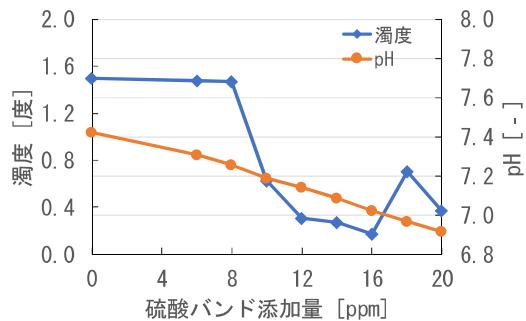


図 6 ジャーテスト結果（硫酸バンド）

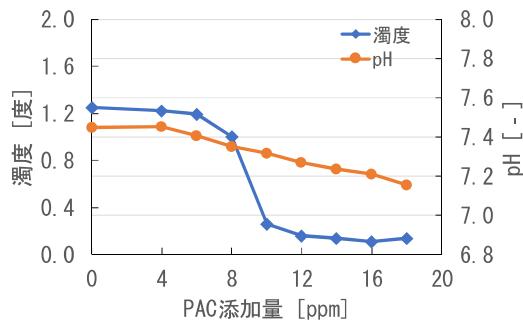


図 7 ジャーテスト結果（PAC）

## (3) 原水 pH の違いによる凝集性の調査

調査前日 22 時及び調査当日 9 時に採水した pH の異なる高陽原水について、硫酸バンドを凝集剤として使用したジャーテスト結果を図 8 及び図 9 に示す。高陽原水の初期 pH は 22 時原水の方が 9 時原水より 0.5 高かった。22 時原水は 9 時原水より初期濁度が低いにも関わらず、凝集剤添加量は 9 時原水よりも約 2ppm 多く必要であった。なお、濁度が著しく低下する付近の pH はいずれも約 7.2 であった。

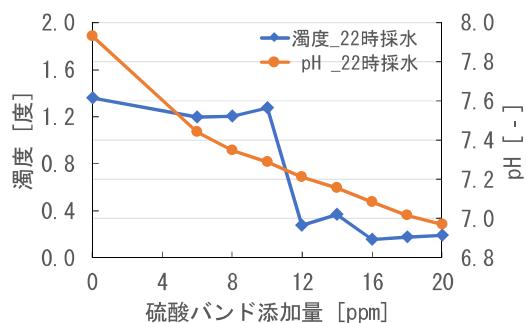


図 8 ジャーテスト結果（硫酸バンド、22 時採水）

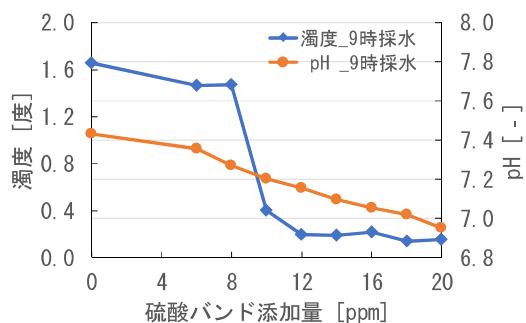


図 9 ジャーテスト結果（硫酸バンド、9 時採水）

同様に、pH が異なる高陽原水について、PAC を凝集剤として使用したジャーテスト結果を図 10 及び図 11 に示す。PAC 添加量に対する濁度の変化量は、硫酸バンドを使用した時ほど大きな差は見られなかった。ただし、10ppm 付近の濁度変化量に僅かな差が見られるため、pH の高い 22 時原水の方が 1ppm 程度多く必要となる可能性がある。なお、濁度が低下し始める付近の pH は約 7.3~7.4 であり、硫酸バンドを使用した時よりも pH は高めであった。

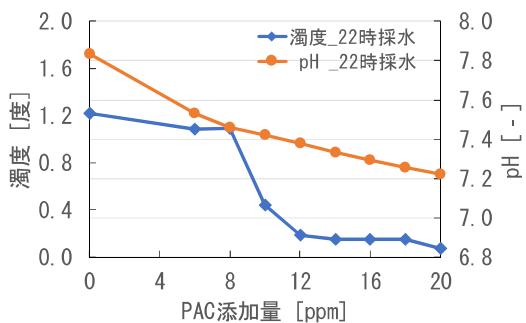


図10 ジャーテスト結果 (PAC、22時採水)

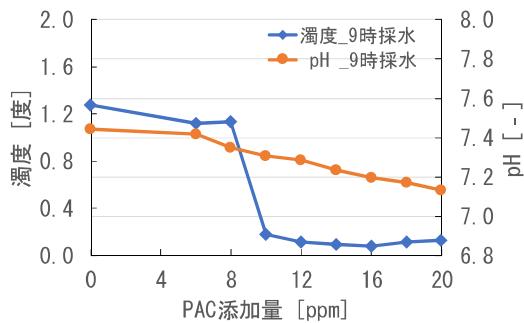


図11 ジャーテスト結果 (PAC、9時採水)

#### 4 まとめ

今年度調査した高陽取水及び高陽原水の pH は、日中と夜間で大きく変動しており、pH が高くなる頻度は夏季が高いものの、年間を通じて pH の高い日があることが分かった。このことは、pH の変動が水中の植物等の活動に大きく影響されることを示唆するものであった。また、高くなった pH は降雨によって一旦低下し、その後段階的に上昇していくことが分かった。

ジャーテストでは、原水 pH が高いと凝集剤の必要添加量がやや増加することが確認できた。

#### 参考文献

- 1) 気象庁ホームページ <https://www.data.jma.go.jp/risk/obsdl/index.php>

## 固形塩素剤による追加塩素管理の検討Ⅱ

### 1 はじめに

当市における配水系統末端部の残留塩素（以下、「残塩」という）は、配水池やポンプ所に整備された追加塩素（以下、「追塩」という）設備で適正に塩素注入を行うことにより管理している。近年、水需要の変化により追塩を必要とする地点が変化しており、給水栓における残塩確保（水安全計画における管理基準として 0.2mg/L 以上）に苦慮している。また、追塩設備を既存の配水池等へ追加で整備する場合、コストがかかる上に電力や通信設備を必要とするため設置上の制約を受けやすい。そこで、安価で設置上の制約を受けない簡便な追塩方法として図形塩素剤（次亜塩素酸カルシウム）に着目し、市販の簡易塩素供給器（以下、「供給器」という）を用いた追塩管理方法について、昨年度に引き続いて検討を行った。

なお、本検討では 100～1000m<sup>3</sup> 程度の配水池への追塩を想定しており、配水池等の点検頻度を踏まえ、塩素供給を 1 か月程度安定的に持続させることを目指した。

### 2 これまでの調査

2023 年 12 月から 2024 年 2 月にかけて実施した調査<sup>1)</sup>では、供給器の選定を主な目的として、水面に浮かべて連続的に塩素供給する「浮遊式」と任意の高さに固定して水位変動に伴って断続的に塩素供給する「懸垂式」の 2 種類の供給器を比較した。調査の結果、長期間塩素供給を持続できることと追塩量の調整がしやすいことから、「懸垂式」供給器の方が優れていると考えられた。一方で、当調査で使用した容量 0.2m<sup>3</sup> のステンレス製タンクでは容量が小さく、供給された塩素が実際の配水池でも拡散されるか不安が残ったため追加調査を行うとともに、「懸垂式」供給器を使用した持続性、供給安定性ともに優れた追塩手法の検討を行った。

### 3 実験装置

図 1 に装置図を示す。本検討では容量 5m<sup>3</sup> の FRP（繊維強化プラスチック）製のパネルタンク（以下、「タンク」という）を使用して、実際の配水池の水位変動を再現した。タンクへの流入は電磁弁の開閉で制御し、低（開）水位と高（閉）水位の水位差を 30cm とした。また、流入量と流出量はそれぞれ約 25L/分と約 2.6L/分に調節し、流出は常時行われる。残塩濃度は、タンクからの流出水が高濃度になることを考慮して、水道水で約 10 倍に希釈したものを水質連続測定装置で測定した。

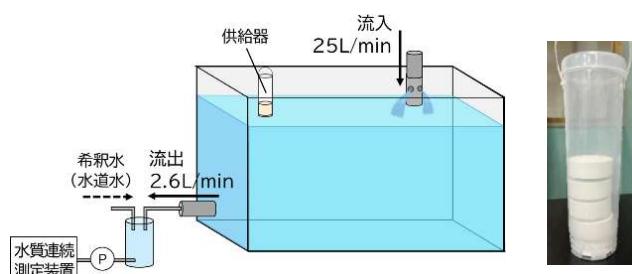


図 1 装置図



図 2 供給器

供給器（図 2）は主に浄化槽での塩素消毒に使用されている円筒形の市販品を使用した。供給器の下方には縦 2cm、横 1.5cm の開口部が 6 か所あり、ここから塩素が供給される構造となっている。供給器内には後述する図形塩素剤を複数個充填し、浸漬数（高水位時に浸漬させる図形塩素剤の錠数）は 1 錠と設定し、供給器の高さを 1 錠が浸かる高さに固定した。

固体塩素剤は表1に示したとおり、塩素供給が長期間持続されるように市販品の中でも大粒のものを選定し、A剤またはB剤を使用した。なお、A剤よりB剤の方が溶解しやすいとされている。

表1 固体塩素剤の仕様

	A剤	B剤
製品名	トヨケン PTBS10	トヨケンファイン PT-BH
メーカー名	東ソ一株式会社	
重量・寸法	200g、直径70mm、高さ33mm	
成分	次亜塩素酸カルシウム 水酸化カルシウム 水	70% (有効塩素として) 4~8% 9~16%
溶解性		9~16%
	低い	高い

#### 4 追塩位置による塩素拡散の違い（実験①）

##### （1）実験方法

実際の配水池への供給器の設置は、多くの場合、人孔の足場等に取りつけることになり、追塩位置が限定される。そこで、供給器をタンクの流出側に設置した時と流入側に設置した時とで、それぞれ7日間の測定を行い、拡散の程度について比較した。この時、固体塩素剤はいずれもA剤を使用し、平均水温は27°Cであった。

##### （2）結果

流出側で追塩した時の残塩濃度の経時変化を図3、流入側で追塩した時の残塩濃度の経時変化を図4に示す。また、装置指示値（水質連続測定装置による希釈した試料の濃度）を実線で、推定値（希釈比率から算出した希釈前の流出水の濃度）を破線で表している。

いずれの結果においても、固体塩素剤が水に浸かった時に残塩濃度が一時的に急上昇し、その後水位が下がり、固体塩素剤による塩素供給が停止すると数時間後には残塩濃度は一定の濃度に安定した。この濃度の変動が水位の変動に伴って繰り返し見られたが、流入側で追塩した時の方が濃度の変動幅が小さかった。長期的な変動について見てみると、追塩開始から徐々に濃度が上昇したが、概ね3日目を境に濃度が下降し、測定終了の7日目まで濃度が再び上昇することはなかった。

当初、測定期間を7日間と設定していたが、7日間では1錠目も溶けきらなかったため、流入側での実験時に14日目まで継続して測定を行った。その結果、8日目に濃度が上昇に転じ、11日目に3日目と同程度まで濃度が上昇した。

##### （3）考察

残塩濃度の一時的な急上昇について、追塩された高残塩濃度の水が拡散する前に一部短絡して流出したことが原因と考えられる。しかしながら、その後の濃度は比較的安定していたため、塩素はタンク内に拡散されたものと考えられる。また、流入側で追塩した時の方が濃度の変動幅が小さかったことについて、流出口までの距離が長いため短絡による影響が小さくなつたと考えられる。以上のことから、流入側で追塩した方が拡散されやすいが、流出側で追塩しても問題なく拡散されると思われる。

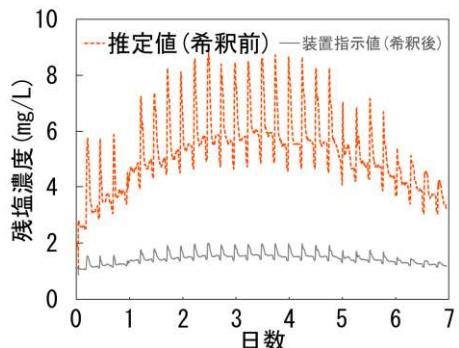


図3 残塩濃度の経時変化\_流出側

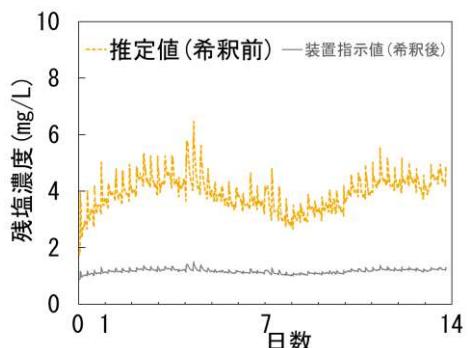


図4 残塩濃度の経時変化\_流入側

長期的な変動について、通常、錠剤の表面積が大きいほど塩素供給量が増えるため濃度のピークは初日に迎えると予想されたが、溶解性の低い固形塩素剤を使用したことで測定開始当初の塩素供給量が抑えられ、濃度のピークが遅くなったと考えられた。3日目以降に濃度が下降した要因については、溶解により表面積が小さくなり塩素供給量が減ったことに加え、溶解して小さくなったり固形塩素剤やその残渣によって、その上に充填された新たな固形塩素剤が想定どおりに下がらず、塩素供給量が増えなかつたことが考えられた。そのため、1錠目が溶解し新たな固形塩素剤が溶解し始めたと推測される8日目に濃度が再上昇したものと考えられる。そして、8日目以降も8日目までと同様の濃度変動を周期的に繰り返すと予想された。

## 5 供給安定性向上のための供給器の改良検討（実験②）

### （1）実験方法

実験①において、溶解して小さくなったり固形塩素剤やその残渣によって新たな固形塩素剤が想定どおりに下がらず塩素供給が安定しなかつたことを受け、供給器の改良を行った。改良方法としては、樹脂製漏斗の上下を切り落とし、高さ約3cmの円錐台の物体（図5）（以下、「土台」という）を供給器の底に設置するというもので、その上から固形塩素剤（A剤）を充填した。土台を設けた狙いは、固形塩素剤の残渣や小さくなったり固形塩素剤が土台から落ち、供給器開口部の詰まりや新たな固形塩素剤がなかなか浸漬されないのを防ぐことにある。なお、固形塩素剤はA剤を使用し、供給器は流出側に取りつけ、測定期間は28日間とした。また実験時の平均水温は9°Cであった。



図5 土台

### （2）結果

供給器に改良を加えた時の残塩濃度の経時変化を図6に示す。

実験①と同様に水位の変動に伴う一時的な濃度の変動が見られたが、ピーク時の濃度や変動幅が小さかつた。長期的な変動については、5日目にピークを迎えた後、10日目にかけて徐々に低下したが、10日から15日目まで低濃度を維持したまま推移していた。15日目には2度目の濃度上昇が見られたが、25日目には再び低濃度で安定した。

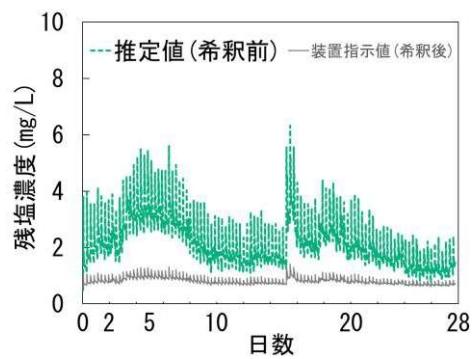


図6 残塩濃度の経時変化\_土台有

### （3）考察

一時的な濃度変動については、実験①よりも平均水温が9°Cと低かったことから固形塩素剤が溶解しにくくなり、ピーク時の濃度や変動幅が小さくなつたと考えられる。長期的な変動については、10日までの変動が実験①でも見られた変動に類似しており、溶解性の低い固形塩素剤に起因していると考えられる。しかしながら、10日目から15日目まで、低濃度ながらも濃度が安定した期間が見られ、土台が狙いどおりに作用して供給安定性が向上したと考えられる。また、15日目の濃度上昇は、小さくなったり固形塩素剤が土台から落ち、新たな固形塩素剤が浸漬したことによるものと推測される。

## 6 固形塩素剤の種類の変更検討（実験③）

### （1） 実験方法

実験①及び②では持続時間を可能な限り延ばすため、敢えて溶解性の低いA剤を使用してきた。しかしながら、小さくなつた固体塩素剤がいつまでも供給器内で溶け残ってしまう上に、低濃度で安定するまでに時間を要していた。そこで、固体塩素剤をA剤から溶解性が高いB剤に変更することで、供給安定性が向上しないか調査した。なお、供給器は土台を設置した上で流出側に取りつけ、測定期間は28日間とした。また、実験時の平均水温は7°Cであった。

### （2） 結果

固体塩素剤にB剤を使用した時の残塩濃度の経時変化を図7に示す。

実験①、②と同様に水位の変動に伴う一時的な濃度の変動が見られた。長期的な変動については、1日目にピークを迎えた後、5日目までに濃度が低下したもの、20日目まで低濃度を維持して推移した。そして、20日目に濃度が再上昇した後、22日目以降は再び低濃度で安定した。

### （3） 考察

溶解性の高いB剤を使用することで溶け出しが早くなり、固体塩素剤の表面積が最も大きい測定開始当初の濃度が最も高くなったと考えられる。また、低濃度で安定するまでの期間を図6と比較すると10日から5日に短縮され、濃度の安定期間も5日から15日に延び、供給安定性がさらに向上した。なお、20日目の濃度上昇は土台の働きにより新たな固体塩素剤が浸漬したことによるものと推測される。

## 7 高水位時における浸漬数の変更（実験④）

### （1） 実験方法

これまでの実験では浸漬数を1錠としてきたが、配水池の容量が大きくなると追塩に必要な塩素量が増えるため浸漬数が2錠以上必要になる場合もある。そこで浸漬数を2錠とした時の残塩濃度の推移や溶解速度を調査した。なお、固体塩素剤はB剤を使用し、土台を設けた供給器を流出側に取りつけ、測定期間は28日間とした。また、実験時の平均水温は10°Cであった。

### （2） 結果及び考察

浸漬数を2錠にした時の残塩濃度の経時変化を図8に示す。

1錠から2錠に変更したことで固体塩素剤が水に浸漬する時間が50分から90分に延びた。これに伴い塩素供給量は増加し、図7と比較すると一時的な変動における変動幅及び長期的な変動における安定期間の濃度がおよそ2倍になった。供給安定性については1錠でも2錠でも大差はなかったが、土台の働きで新たな固体塩素剤が浸漬したことによる濃度の再上昇が頻繁に見られた。

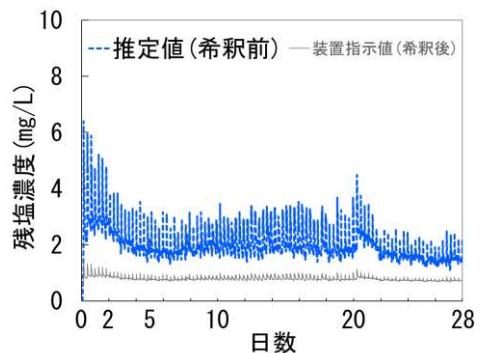


図7 残塩濃度の経時変化\_土台有/B剤

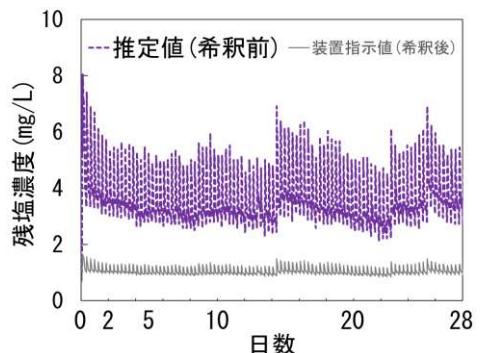


図8 残塩濃度の経時変化\_土台有/B剤/2錠

## 8 固形塩素剤の消費速度と必要浸漬数の推定

実験①\_流出側、②および③について、各測定結果から流出水 1 分あたりに溶解している固体塩素剤の量を算出し、図 9 に固体塩素剤の消費量の推移を示す。また、実験①\_流出側のみ近似線を破線で表した。

図 9 から固体塩素剤 (A 剤) 1 錠 (200g) の消費にかかる日数は、水温の高い夏場で約 8 日、水温の低い冬場で約 23 日となることがわかった。

さらに、図 9 の各グラフの傾きから導かれた固体塩素剤の消費速度を表 2 に示す。

表 2 から実際の配水池で運用する場合に必要な固体塩素剤の浸漬数を推定することが可能となった。例えば、使用水量 150m<sup>3</sup>/日の配水池において、夏場に残塩濃度を 0.1mg/L 上昇させるために必要な浸漬数は 1 錠、冬場であれば 3 錠と試算された。ちなみに冬場の必要浸漬数が夏場より多くなるのは、冬場の方が水温が低く固体塩素剤が溶けにくいためである。

本検討では夏場に溶解性の高い B 剤による実験を行えていないため、B 剤の夏場の消費速度が不明であるが、A 剤の夏場の消費速度を上回ると予測される。

## 9 まとめ

固体塩素剤（次亜塩素酸カルシウム）と市販の簡易塩素供給器を組み合わせ、配水池の水位変動を利用した追塩管理方法について検討を行った。検討の結果、溶解して小さくなった固体塩素剤やその残渣が影響しないよう、供給器内の底に土台を設け、固体塩素剤は比較的溶解しやすいものを使用した方が供給安定性に優れていると考えられた。持続性についても、運用の仕方次第で 1 か月間持続させることは可能と考える。また、追塩位置については流入側に設置した方が拡散されやすいが、流出側でも濃度変動が大きくなるものの拡散は期待できると考えられる。

今後、実際の配水池で検証を行う予定としており、候補地として高陽高々地区調整池（容量 350m<sup>3</sup>、有収水量 147m<sup>3</sup>/日）や魚切調整池（容量 40m<sup>3</sup>、有収水量 14m<sup>3</sup>/日）等を検討している。

## 参考文献

- 1) 小波石佳奈. 固体塩素剤による追加塩素管理の検討. 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. p. 16-20

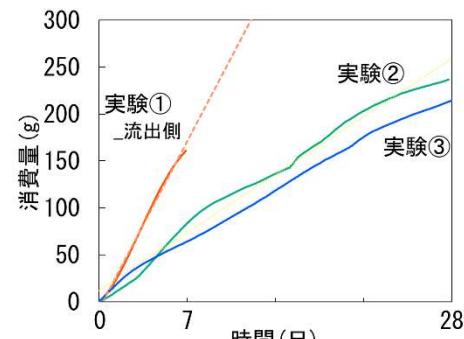


図 9 固体塩素剤消費量の推移

表 2 固体塩素剤の消費速度

(単位 : g/日)

実験①_流出側(A 剤/27°C)	25.6
実験② (A 剤/9°C)	8.8
実験③ (B 剤/7°C)	7.3

# 遊離炭酸の測定方法に関する調査

## 1 はじめに

地下水を水源とする桐净水場及び鹿ノ道净水場では原水の遊離炭酸濃度が高く、また、その変動も大きいため、測定結果のばらつきが大きくなっている。

この原因として、試料の採水・輸送から滴定による分析を行うまでの間で遊離炭酸が気相中へ放出され濃度が減少していることが考えられる。

そこで、試料の輸送方法及び試験操作方法について、遊離炭酸が変動しにくい条件を調査した。

## 2 現行の測定法による遊離炭酸濃度の変動の把握

平成 26 年度から令和 6 年度までの過去 11 年間の定期検査結果を整理し、各净水場原水の遊離炭酸濃度の変動の状況を把握した（表 1 及び図 1）。

表 1 定期検査結果

試料 (各净水場 原水)	遊離炭酸濃度 (mg/L)			
	最高値	最低値	平均値	RSD (%)
桐净水場	24.6	10.6	19.7	13.1
鹿ノ道净水場 1号井	54.1	22.5	44.4	12.8
鹿ノ道净水場 2号井	59.0	22.4	48.2	12.9
高陽净水場	3.5	1.8	2.5	15.4
緑井净水場	3.5	1.8	2.6	15.4
牛田净水場	3.1	1.8	2.5	14.1
湯来水道ステーション	3.1	1.3	2.1	18.0
大谷净水場	10.1	2.6	5.7	33.6

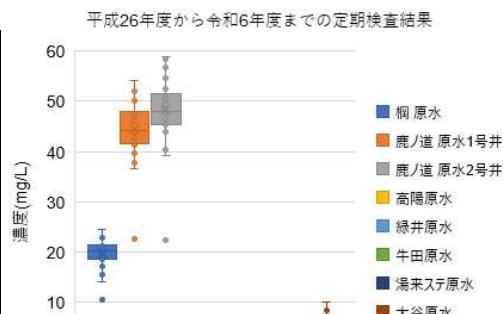


図 1 定期検査結果（箱ひげ図）

定期検査結果における桐净水場原水及び鹿ノ道净水場原水の RSD(%)は、3 净水場(高陽、緑井、牛田)の原水と同程度であった(表 1)が、箱ひげ図においては外れ値が認められた(図 1)。

## 3 実験及び結果

### (1) 輸送方法の検討

令和 5 年度、常温輸送（従来どおり）と冷蔵輸送とを比較し、試料の輸送中における遊離炭酸濃度の変化を調査した。調査は 5 月から 9 月までの月 1 回実施した。

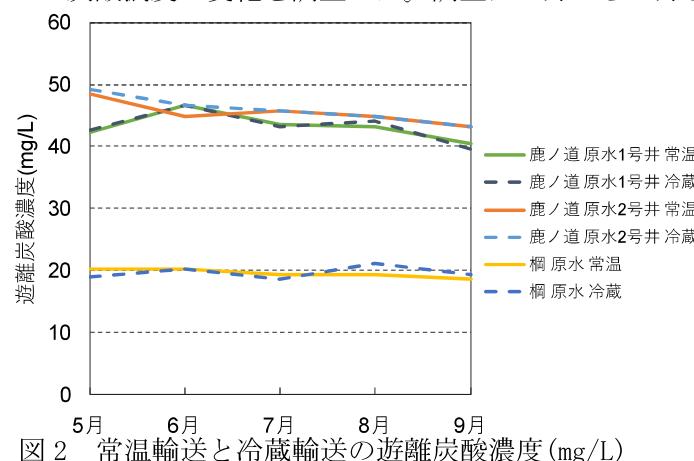


図 2 常温輸送と冷蔵輸送の遊離炭酸濃度 (mg/L)

表 2 常温輸送に対する冷蔵輸送時の遊離炭酸濃度の割合

	桐原水	鹿ノ道原水1号井	鹿ノ道原水2号井
5月	93%	101%	102%
6月	100%	100%	104%
7月	95%	99%	100%
8月	109%	102%	100%
9月	105%	98%	100%
平均	101%	100%	101%
RSD(%)	6.4%	1.7%	1.7%

遊離炭酸濃度は月ごとで大きな変動はなく（図2）、冷蔵の有無による差もみられなかった（表2）。

## （2）分析方法の検討

### ア 現行の試験方法及びその問題点の整理

遊離炭酸の測定は、滴定法によるものであって共栓比色管を用いた転倒搅拌を伴うが、搅拌の状況によって遊離炭酸が気相中へ放出されて濃度が低下していることが想定される。

これを防止するため、上水試験方法では、予備試験を行った上で本試験を行うこととされている<sup>1)</sup>。

予備試験：0.02N水酸化ナトリウム水溶液を少量ずつ滴下・転倒搅拌し、滴定量を把握する。

本試験：予備試験で得られた滴定量の0.02N水酸化ナトリウム水溶液を一気に添加し、不足があれば追加する。

この方法では、予備試験を行うものの転倒搅拌のやり方に個人差があるため、測定結果にばらつきが生じるおそれがある。

### イ 調査方法

上記の問題点を確認するため、搅拌方法による測定結果の違いを比較した。

転倒搅拌におけるばらつきを解消するため、一定の搅拌状態を継続して滴定を行うことが可能となる搅拌方法としてスターラーで搅拌する方法を検討した。

スターラーで搅拌する方法について、比色管を用いる方法と搅拌中に横から色の変化を確認しやすい三角フラスコを用いる方法の2とおりとし、また、転倒搅拌に代えて比色管を激しく搅拌する方法について測定を行い、転倒搅拌の結果と比較した。

スターラーの搅拌速度は、液面が大きくへこまない範囲で最大となるように設定した。

調査は、6月から11月までの月1回、樺及び鹿ノ道浄水場の原水について実施した。

搅拌方法の評価に当たっては、同一試料においてより高濃度の結果が得られる方法が試験操作中の遊離炭酸の気相への放出が少なく、より正確に測定できているものとした。

## （3）結果

それぞれの試料について、搅拌方法ごとの遊離炭酸の濃度を転倒搅拌の値に対する割合として整理した（表3）。

表3 転倒搅拌に対する搅拌方法ごとの遊離炭酸濃度の割合(%)

搅拌方法	試料	6月	7月	8月	9月	10月	11月	平均	RSD(%)
比色管 ＋スターラー	樺 原水	98	107	※	106	102	105	104	3.2
	鹿ノ道 原水1号井	99	102	102	104	107	98	102	3.0
	鹿ノ道 原水2号井	100	101	105	100	103	99	101	1.9
三角フラスコ ＋スターラー	樺 原水	—	98	※	92	98	96	96	2.6
	鹿ノ道 原水1号井	—	96	105	96	94	91	96	5.1
	鹿ノ道 原水2号井	—	93	94	89	94	98	94	3.1
激しく搅拌	樺 原水	—	84	※	83	93	—	87	5.3
	鹿ノ道 原水1号井	—	99	94	87	95	—	94	4.4
	鹿ノ道 原水2号井	—	99	99	82	94	—	93	7.6

※樺 原水の8月分は欠測

比色管を用いてスターラーで攪拌する方法の遊離炭酸濃度は、転倒攪拌と比較して-2～+7%であり、試料ごとの平均では1～4%高く、攪拌中の炭酸の放出が最も少ない結果となつた。

三角フラスコを用いてスターラーで攪拌する方法の遊離炭酸濃度は-11～+5%であり、試料ごとの平均では4～6%程度低い値となつた。

激しく攪拌した場合の遊離炭酸濃度は-18～-1%、試料ごとの平均では6～13%低い結果となつた。

これらの結果から、比色管を用いてスターラーで攪拌する方法が最も遊離炭酸濃度が高く、より正確に測定できているものと考えられた。三角フラスコを用いてスターラーで攪拌する方法では、比色管を用いるよりも気液界面積が増大するため、遊離炭酸濃度が低くなつたものと考えられた。また、激しく攪拌した場合、全ての測定で対照よりも遊離炭酸濃度が低くなつており、密栓した状態でも攪拌の状況により、遊離炭酸濃度が低くなることが示された。

なお、この時対照とした、転倒攪拌により測定した遊離炭酸の濃度は、過去の定期検査結果と同程度であり、ばらつきも大きくなかった（表4）。

表4 調査期間における遊離炭酸濃度の平均値と定期検査結果

試料	遊離炭酸濃度(mg/L)				(過去定期検査結果)	
	最高値	最低値	平均値	RSD(%)	平均値	RSD(%)
樺 原水	21.1	18.9	20.0	4.7	19.7	13.1
鹿ノ道 原水 1号井	46.2	37.4	41.7	6.2	44.4	12.8
鹿ノ道 原水 2号井	51.0	38.7	46.0	8.1	48.2	12.9

#### 4 まとめ

試料の輸送方法及び試験操作方法について遊離炭酸が変動しにくい条件を調査した。

試料の輸送方法について、冷蔵の有無による違いを調査したが有意な差は認められなかつた。

測定における攪拌方法については、比色管を用いてスターラーで攪拌する方法が最も遊離炭酸濃度が高く、他の方法と比較して良好な結果が得られたことから、遊離炭酸の測定方法として有効であると考えられる。

#### 参考文献

- 日本水道協会編. “II-3 一般理化学 14.3 酸度”. 上水試験方法 2020 版 II. 一般理化学・無機物編, p. 140-141.

## イオンクロマトグラフィーにおける 標準原液のアンモニア態窒素汚染調査

### 1. 経緯

当課では、イオンクロマトグラフィー（以下「IC」）において、2020年4月から、必要とされる測定項目についてのみ標準物質（以下「標準原液」）を添加して標準試料を調製し、検量線を作成することとしている。そのため、IC陽イオンにおいては、原水試料を測定しない検査時にはアンモニア態窒素（以下「NH<sub>4</sub>-N」）標準原液を添加していない。しかし、2022～2023年頃からNH<sub>4</sub>-N標準原液を添加していない標準試料にもかかわらず、無視できない大きさのNH<sub>4</sub>-N面積値が検出されるようになった。このNH<sub>4</sub>-N面積値は標準検水2（または1）から標準検水5にかけて段階的に増えていることが確認されている（図1）。このことから、他の標準原液がNH<sub>4</sub>-Nで汚染されていることが疑われる。特にマグネシウム（以下「Mg」）標準原液及びカルシウム（以下「Ca」）標準原液については、0.1mol/L硝酸溶液である原子吸光分析（以下「AAS」）用を購入・使用していることから、硝酸を窒素源としてNH<sub>4</sub>-Nで汚染されている可能性が高いと推測した。

今回、NH<sub>4</sub>-N汚染の実態調査及びMg及びCa標準原液のIC用とAAS用の比較検討を行った結果を報告する。

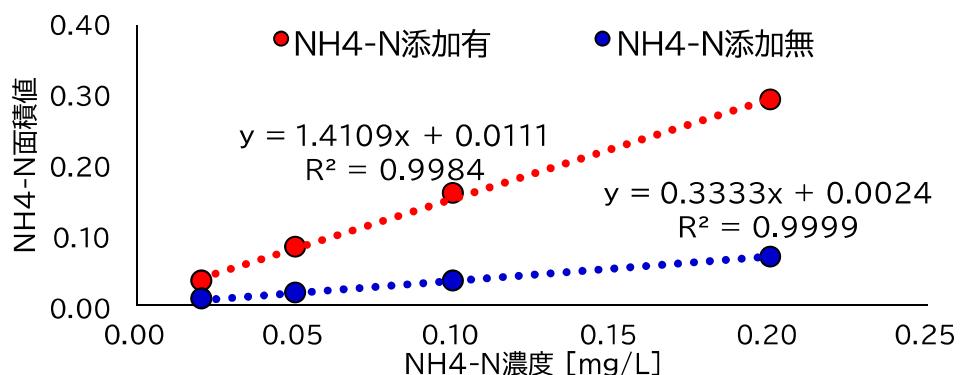


図1 NH<sub>4</sub>-N 添加有・無時のNH<sub>4</sub>-N 検量線（標準検水2～5）

### 2. 調査方法

#### 2.1. 汚染の実態確認

NH<sub>4</sub>-Nの汚染の実態について、過去データから、標準検水5におけるNH<sub>4</sub>-N面積値をNH<sub>4</sub>-N標準原液添加有及び添加無で集計・確認した。

#### 2.2. IC用標準原液とAAS用標準原液の比較検討

IC用標準原液とAAS用標準原液のNH<sub>4</sub>-N汚染について比較を行った。

IC用及びAAS用標準原液で標準検水を調製し、NH<sub>4</sub>-N面積値を比較した。調製濃度は、最も検出面積値が大きくなる標準検水5（Mg標準原液添加量：0.5mL/100mL、Ca標準原液添加量：4mL/100mL）とした。

また、AAS用標準原液のNH<sub>4</sub>-N汚染が使用中に徐々に進行するのか確認するため、AAS用標準原液を開封する時期に合わせて、経時的にNH<sub>4</sub>-N面積値を確認した。それに合わせてIC用標準原液を開封・測定し、NH<sub>4</sub>-N面積値を比較した。この調査を、AAS用標準原液の使用期限となる2024年3月まで、定期検査等に合わせて継続して行った。

### 3. 調査結果

#### 3.1. 汚染の実態確認

標準試料の調製方法が各標準原液を混合するようになった 2020 年 4 月以降 2023 年 8 月までの標準検水 5 における NH<sub>4</sub>-N 面積値を、NH<sub>4</sub>-N 添加有・無それぞれに集計した。結果を図 2 に示す。

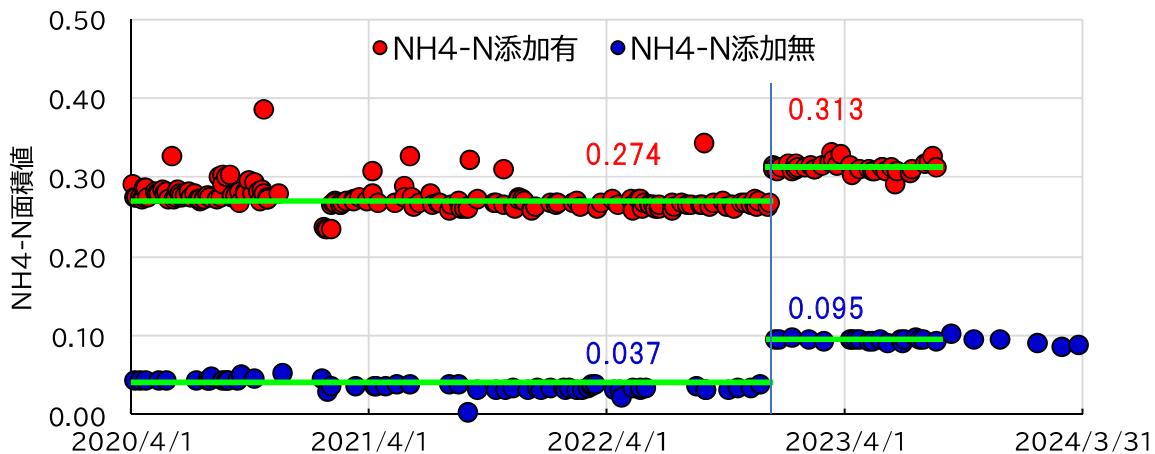


図 2 標準液 5 における NH<sub>4</sub>-N 面積値の推移及び平均値

NH<sub>4</sub>-N 面積値の推移をみると、2022 年 12 月 8 日から 12 日の間に NH<sub>4</sub>-N 添加有・無ともに NH<sub>4</sub>-N 面積値が上昇しており、汚染が酷くなっていることが確認された。

汚染が酷くなった 2022 年 12 月 12 日前後で NH<sub>4</sub>-N 面積平均値をみると、NH<sub>4</sub>-N 添加有では上昇前は 0.274、上昇後は 0.313 と 0.039 増加しており、1 割以上面積値が増えていた。

NH<sub>4</sub>-N 添加無では上昇前は 0.037、上昇後は 0.095 と 0.058 增加していた。NH<sub>4</sub>-N 添加有の標準検水 5 の NH<sub>4</sub>-N 面積値と比較すると、上昇前で約 10%、上昇後は 30%に相当する面積値であった。また、汚染が酷くなる 2022 年 12 月 12 日以前においても一定の汚染があることが確認された。

そこで、図 3 に標準検水 5 における NH<sub>4</sub>-N 面積値と重ねて、Mg 及び Ca 標準原液を切り替えたタイミングを図示した。

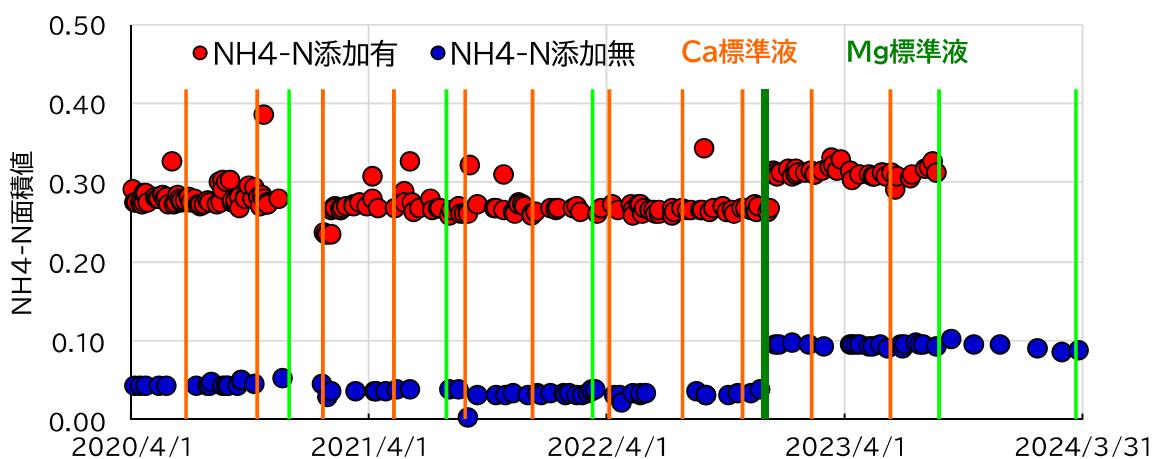


図 3 標準液 5 における NH<sub>4</sub>-N 面積値の推移及び標準原液切替時期

NH<sub>4</sub>-N 面積値が上昇していた 2022 年 12 月 8 日から 12 日の間にあたる、12 月 12 日に Mg 標準原液を切り替えており、これが NH<sub>4</sub>-N の汚染が酷くなった原因と考えられる。

### 3.2. IC用標準原液とAAS用標準原液の比較

汚染が酷くなつた原因と考えられる Mg 標準原液を切り替えるタイミングに合わせて、IC 用と NH4-N 面積値の比較を行つた。AAS 用の新 Mg 標準原液は、2023 年 8 月 28 日に開封し 2024 年 3 月 21 日まで使用した。IC 用の Mg 標準原液は 2023 年 7 月 10 日に開封し、2024 年 3 月末まで使用した。2023 年 4 月以降の IC 用と AAS 用の Mg 標準原液の NH4-N 面積値の推移を図 4 に示す。

IC 用 Mg 標準原液を使用した標準検水 5 の NH4-N 面積値は常に低い値であり、平均値 0.0012、最大値でも 0.0021 であった。これは NH4-N 添加有の標準検水 5 の NH4-N 面積値の 0.5%程度であり、AAS 用と比較すると 1/20～1/60 以下の汚染である。

また、各標準原液の使用期間中の汚染については、IC 用、AAS 用とともに、各使用期間中に NH4-N 面積値の増加は見られず、標準作業手順書を遵守した通常の使用であれば環境中からの汚染は無いと考えられる。つまり、汚染されている標準原液は、開封時から NH4-N 面積値が高いと言える。

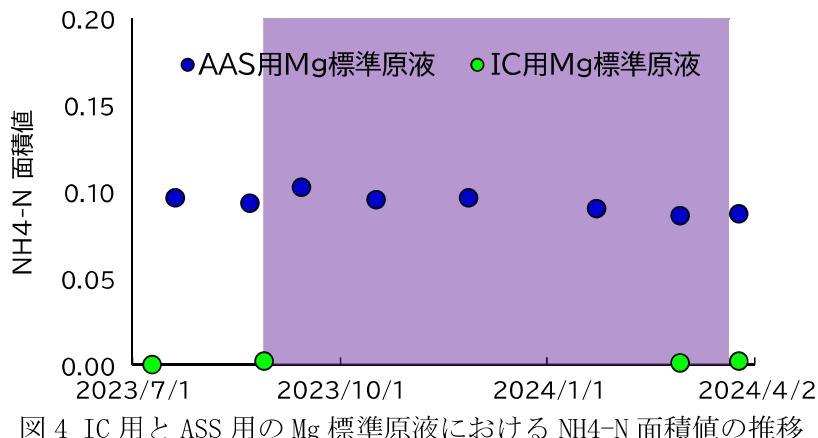


図 4 IC 用と AAS 用の Mg 標準原液における NH4-N 面積値の推移

### 4. まとめ

2022 年 12 月頃から NH4-N 汚染が酷くなつてゐることが確認され、その原因是 2022 年 12 月 12 日から使用開始した AAS 用 Mg 標準原液で間違いないと考えられた。この時の AAS 用 Mg 標準原液の汚染は、それまでに使用していた Mg 標準原液よりも NH4-N 面積値が 3 倍程度であった。

全ての AAS 用標準原液の NH4-N 汚染が酷いとは言い切れないが、今回使用していた AAS 用 Mg 標準原液は、NH4-N 添加有標準試料の NH4-N 面積値に対して 10～30%程度の正の誤差をもたらした。一方、IC 用標準原液の NH4-N は、0.5%程度の正の誤差をもたらした。全体的に、AAS 用標準原液は、IC 用と比較すると、より NH4-N で汚染されていることが確認された。

各標準原液の使用期間中の汚染については、IC 用、AAS 用とともに、各使用期間中に NH4-N 面積値の増加は見られず、標準作業手順書を遵守した通常の使用であれば環境中からの汚染は無いと考えられる。