# 第8 調査実験

#### 水源流域のため池におけるかび臭発生状況に関する調査

水質センター 監視課

#### 1 はじめに

平成31年4月に栃木県小山市の大沼でかび臭原因物質である2ーメチルイソボルネオ ール(以下「2-MIB」という。)が高濃度になった事例など、農業用水用等の沼や池(以下 「ため池」という。)で発生した高濃度のかび臭原因物質が、当局の水源河川に流入し、浄 水処理に影響した事例が複数発生し、問題になっている。ため池は当局の水源流域に数多 くあるものの、かび臭発生状況を常時把握できているため池は、過去にかび臭事故が発生 した経緯があり、定期的な調査を実施しているごく一部に限られている。そこで、かび臭 発生状況の実態を把握できておらず、かつ、今後かび臭が高濃度となりうるため池につい て、平成29年度及び平成30年度にかび臭発生状況等の調査を行ったので報告する。

なお、調査に当たっては、利根川・荒川水系水道事業者連絡協議会の水源水質リスク分 科会(以下「リスク分科会」という。)の協力を得て実施している。

#### 2 調査内容

茨城県、栃木県、群馬県、埼玉県及び東京都内のため池の数は約1,400か所存在し、そ のうち、かび臭が発生した際の影響が大きいと思われる総貯水量が 30,000m3以上のため 池は88か所であった。これらのため池について、平成29年度に放流状況等の現場調査を 行った。さらに、その結果、水源河川への放流が確認された 51 のため池について、平成 30年度に調査を実施した。

#### 3 調査結果

表1に調査結果を示す。 平成 30 年度調査におい て、かび臭濃度が 3ng/L 以 全体の30%程度を占めた。

表1 平成30年度調査の結果

かび臭濃度	第1回 (7/	31~8/13)	第2回 (8/	20~8/31)	第3回 (9/	10~9/21)	第4回 (10)	<sup>'</sup> 9∼10/19)
(ng/L)	2-MIB	Geosmin	2-MIB	Geosmin	2-MIB	Geosmin	2-MIB	Geosmin
3未満	21	30	22	34	23	32	25	33
3以上100以下	17	12	16	6	18	12	22	16
100以上	4	0	2	0	3	0	2	0
採水不可 <sup>※</sup>	9	9	11	11	7	7	2	2

また、2-MIB 濃度が 100ng/L を超過した地点数は全体の 5%程度に上った。2-MIB の最 大濃度は、第 2 回調査の埼玉県熊谷市にある大沼で 3200ng/L であり、ジェオスミンの最 大濃度は、第1回調査の埼玉県入間郡にある箕和田湖で57ng/Lであった。

本調査の結果から、高濃度のかび臭が発生する可能性の高いため池が把握できた。今後、 水源河川で高濃度のかび臭が発生した場合、本調査結果を活用することで、かび臭発生原 因地点の特定が容易になると考えられる。新たなかび臭事故等の情報についても、リスク 分科会において共有し、随時更新していく。さらに、今年度のリスク分科会において、た め池の放流規則について情報収集を行うなど、より迅速なかび臭事故対応につなげていく。

#### 平成30年度荒川第一調節池におけるかび臭の発生原因調査

水質センター 検査課

#### 1 はじめに

秋ヶ瀬取水堰下流に位置する荒川第一調節池(以下「彩湖」という。)は、利水と治水を目的とした多目的ダムであり、荒川の水位低下時には、彩湖の水は秋ヶ瀬取水堰上流に補給される。平成28年度の夏季は、彩湖でかび臭原因物質である2-MIBの濃度が最大30,000 ng/Lまで上昇した。当時、彩湖から荒川への補給が断続的に行われていたため、秋ヶ瀬取水堰で取水する朝霞・三園浄水場で、原水の2-MIB濃度の急激な上昇等の問題が生じた。検査課では、原因生物を特定するために湖水の生物試験を行ったが、2-MIBを産生する藍藻は検出されなかった。湖沼や貯水池のかび臭は、藍藻の他に放線菌も原因生物となりうることが知られているが、検査課では放線菌の試験を実施できる態勢がなかったため、原因を究明することができなかった。そこで、放線菌の試験態勢を整え彩湖で2-MIBを産生する生物を特定し、かび臭発生機構を解明することを目的に調査を行った。今回は原因生物についての知見が得られたので、現場調査の結果とともに報告を行う。

#### 2 調査内容

調査期間は、平成30年6月から平成31年1月までとし、おおむね月1回の頻度で、彩湖の湖水(表層水・底層水)と底泥を採取した。湖水試料は、かび臭濃度(総・溶存)等の水質項目の測定と、顕微鏡を用いた生物試験を行った。底泥試料は、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、数分間静置後にかび臭濃度を測定する他、培養法を用いた放線菌の計数を行った。

また、かび臭を産生すると思われる藍藻と放線菌を、湖水又は底泥からそれぞれ純粋分離し、かび臭を産生するかを培養法で確認した。

#### 3 調査結果

湖水の 2-MIB 濃度は  $0 \sim 20$  ng/L 程度で推移し、表層と底層で差はなかった。溶存態 2-MIB と総 2-MIB の濃度を比較すると、ほとんどの時期で両者は一致していたが、秋季では差が見られた。生物試験では、ほとんどの時期でかび臭を産生する藍藻は検出されなかったが、溶存態と総 2-MIB の濃度差が見られた秋季では、藍藻の Oscillatoria が検出された。これを純粋分離し培養液の 2-MIB を測定したところ、高い 2-MIB 産生能を確認した。そのため、秋季はこの Oscillatoria が 2-MIB の発生に寄与したと考えられた。

一方、底泥からも 2-MIB が検出された。総 2-MIB 濃度は  $0 \sim 400$  ng/kg-dry 程度で推移し、冬季に高くなる傾向であった。

また、底泥の放線菌は調査期間のすべての試料から検出され、2-MIBと同様に冬季に菌数が多くなる傾向であった。さらに、これらを純粋分離して培養液の2-MIBを測定したところ、多数の株で2-MIBの産生を確認した。以上のことから、彩湖での2-MIBの発生に、藍藻の他に放線菌が寄与した可能性が示された。

#### 1 背景及び目的

平成24年5月の利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド検出事故を契機に、通常の浄水処理により副生成物として水質基準項目等を高い比率で生成する化学物質が「浄水処理対応困難物質」と位置付けられた。当局では、浄水処理対応困難物質の検知を目的として、クロラミン生成能計及びクロロホルム生成能計を製作し、原水水質異常を検知する手法を検討している。平成30年度は更に測定感度や安定性を向上させるため、クロラミン生成能計及びクロロホルム生成能計を改良して調査を行った。

#### 2 調査内容

クロラミン生成能計では表1に示した7物質、クロロホルム生成能計では表2に示した6物質の浄水処理対応困難物質を調査物質とした。金町浄水場の原水に調査物質を添加し、無添加時と添加時のクロラミン又はクロロホルムの生成量の変化から水質異常として検知可能な濃度等を調査した。

平成30年度の装置の改良点は次のとおりである。

①クロラミン生成能計は試料水の希釈装置を追加して検 出器の測定上限を超過しないようにした。これは、原水水 質悪化時に不足しない濃度で塩素を定量注入すると水質安 定時は検出器の測定上限を超過するためである。

### 表1 クロラミン生成能計 調査物質物質名(略号)

ヘキサメチレンテトラミン (HMT)
1,1-ジメチルヒドラジン塩酸塩 (DMH)
N,N-ジメチルアニリン (DMAN)
トリメチルアミン塩酸塩 (TMA)
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)
N,N-ジメチルエチルアミン (DMEA)
ジメチルアミノエタノール (DMAE)

### 表2 クロロホルム生成能計 調査物質物質名(略号)

アセトンジカルボン酸 (ADC) 1,3-ジヒドロキシルベンゼン (DHB) 1,3,5-トリヒドロキシベンゼン (THB) アセチルアセトン (AcA) 2'-アミノアセトフェノン (2'-AAP) 3'-アミノアセトフェノン (3'-AAP)

②クロロホルム生成能計は高濁度時の安定性を向上させるため、濁度対策として追加 していたろ過ユニットを凝集沈殿ユニットに変更した。

#### 3 調査結果

各調査物質の検知レベル(水質異常として検知可能な濃度と水質基準値を比較した際の倍率のことで、数値が低いほど水質異常を鋭敏に検知したといえる。)を表3及び表4に示した。

クロラミン生成能計の調査結果を平成29年度と平成30年度で比較すると、夏期の調査では5つ、冬期の調査では2つの調査物質で水質異常の検知レベルが向上した。

クロロホルム生成能計の調査結果を平成29年度と平成 30年度で比較すると、夏期の調査では3つ、冬期の調査 ではすべての調査物質で水質異常の検知レベルが向上した。

#### 表3 クロラミンFP計 検知レベル 夏期 冬期

調査物質	- 2	2///		
- 神里初貝	H29	H30	H29	H30
HMT	3	3	2	1.5
DMH	3	3	2	2
DMAN	3	2	1	1
TMA	2	1	0.5	0.5
TMED	2	1	1	0.5
DMEA	2	1	0.5	0.5
DMAE	2	1	0.5	0.5
+	<b></b> /	I	10 601	** 11

#### 表4 クロロホルムFP計 検知レベル 夏期 冬期 調査物質 H29 H30 H30 H29 ADC 0.5 1 1 1 DHB 1 0.5 0.33 1 THB 2 0.331 1 AcA 1 0.5 0.33 1 2'-AAP 3 3 3 2 3'-AAP 0.5

### 水質事故時等の対応力強化に向けた LC-TOF-MS、SPME-GC-MS による 未知物質特定手法の検討

水質センター 検査課

#### 1 はじめに

平成 24 年、利根川水系の浄水場でホルムアルデヒドが高濃度で検出される水質事故が発生した。本水質事故を受け、水質センターでは LC-MS/MS に比べ高い分解能を持った液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計(以下「LC-TOF-MS」という。)や長時間の前処理を必要としない固相マイクロ抽出-ガスクロマトグラフ質量分析計(以下「SPME-GC-MS」という。)を導入し、水質事故が発生した際、迅速に未知物質を特定することができる体制作りを行ってきた。これらの機器を使い、これまでに未知物質特定に向けたライブラリーの構築や平常時の水源水質分析に向けた測定条件の検討を行ってきた。調査検討を続けてきた結果、未知物質特定に向けたライブラリーの拡充や平常時の水源水質分析データの蓄積が進んできたことから、その結果を報告する。

また、LC-TOF-MSでは検出下限値の検討や他事業体と分析条件などの情報共有、SPME-GC-MSでは固相抽出-GC-MS法と比べた分析時間短縮の効果を検討することで、水質事故時の対応力強化にも努めてきたので併せて報告する。

#### 2 水質事故対応に向けた検討

#### 2.1 未知物質特定に向けた LC-TOF-MS のライブラリーの拡充

未知物質の特定に向け、LC-TOF-MSではこれまでに 71 物質のライブラリーの登録を報告してきた。その後、調査検討を継続した結果、PRTR 対象物質を中心に浄水処理対応困難物質、農薬類、要検討項目など合計 103 物質までライブラリーを拡充させた。

#### 2.2 平常時の水源水質分析データの蓄積

水質事故時の未知物質の迅速な特定に向けて、LC-TOF-MS と SPME-GC-MS を 用い、浄水場原水や水源河川の平常時のデータを蓄積した。これまでの測定の結果、 平常時の測定では水系の違いや季節変動に由来する特異的なピークが見られないこ とが分かった。

#### 2.3 LC-TOF-MSの検出下限値の検討

実際の水質事故時の分析条件における知見を収集するため未知物質として浄水処理対応困難物質を設定し、超純水に 0.001、0.01、0.1、1mg/L となるように添加した試料を LC-TOF-MS で分析することで、解析精度と検出下限値の検討を行った。

#### 2.4 SPME-GC-MSと固相抽出-GC-MS法による分析時間短縮効果の比較検討

未知物質として農薬類を設定し、超純水に 0.01、0.1、 $1\mu g/L$  となるように添加した試料を用い、SPME-GC-MS と固相抽出-GC-MS 法で分析を行うことで、SPME-GC-MS による解析精度と分析時間の優位性を検討した。

多摩川中下流域の河川水は下水処理水の割合が高いため、他水系と比較して硝酸態窒素などの濃度が高い。また、低水温期には高濃度のアンモニア態窒素(NH4-N)が流入することがある。そのため研修・開発センター開発課では、硝酸態窒素が除去可能な NF 膜を中心に、浄水処理方法の総合的な調査を行ってきた。本報告では、NF 膜処理の前段に、NH4-N 除去を目的に設置した上向流式生物活性炭及び生物担体(3種類)での処理について、その処理性や運転管理性を調査し、平成 30 年度に得られた知見について報告する。

#### 2 実験方法

#### (1) 水処理性の調査

多摩川からの原水をストレーナでろ過した後、上向流式生物活性炭(静止時層厚  $1.5 \, \mathrm{m}$ )には  $\mathrm{SV}=9.5 \, \mathrm{Z}$ は  $14 \, \mathrm{h}^{-1}$ の上向流で、各生物担体(層厚  $2.5 \, \mathrm{m}$ )には  $\mathrm{SV}=4.0 \, \mathrm{h}^{-1}$ の下降流で通水した。さらに、高濃度  $\mathrm{NH_4}\text{-N}$  の流入を想定し、夏の高水温期と冬の低水温期に  $\mathrm{NH_4}\text{-N}$  添加実験(添加濃度 約  $0.65 \, \mathrm{mg}\text{-N/L}$ )を行い、その処理性などを調査した。

#### (2) 運転管理性の調査

上記の条件で通水を行い、活性炭及び各生物担体のろ層厚などの経時変化を調査した。

#### 3 実験結果

#### (1) 水処理性の調査

高水温期には、上向流式生物活性炭、各生物担体のいずれも、NH4-N添加開始から2~3日で除去率が100%に達した。

また、添加直後の除去率は、上向流式生物活性炭が最も高く、約 80 %であった。これに対して、低水温期には除去率 100 %に達するのに、上向流式生物活性炭は  $9\sim13$  日、生物担体は  $13\sim25$  日を要した。

また、添加直後の除去率は、上向流式生物活性炭が最も高く、約 40~50 %であった。 なお、流入水の水質が異なるので単純な比較はできないが、上向流式生物活性炭による UV<sub>260</sub>除去率は、一般的な下向流式生物活性炭の半分程度であった。

#### (2) 運転管理性の調査

上向流式生物活性炭、各生物担体とも、ろ層厚などに大幅な変動はなく、安定した運転 を継続した。

#### 4 まとめ

上向流式生物活性炭、生物担体のいずれも NH<sub>4</sub>-N の低減効果はあるが、除去率 100 % に達するまでの期間は上向流式生物活性炭処理の方がやや短かった。

現在、当局の高度浄水処理で使用されている生物活性炭 (BAC) 池の活性炭は、4年を目安に更新している。利根川系浄水場における高度浄水処理率の100%達成によるBAC池数の増加の結果、現在の年間更新池数は50池程度となり、更新に関わる費用や活性炭廃棄量が増加している。一方で、活性炭需要の高まりから、メーカーによる技術開発が進み、従来品よりも吸着能力が高い活性炭が開発されている。この新規開発品を用いてBAC池の更新間隔を延長することができれば、廃棄物削減による環境負荷低減及び更新費用削減が期待されることに加え、年間更新池の減少により、より効率的なBAC池の運用が可能となる。

このような背景の下、当センター場内の水処理実験プラントを使用し、新規開発品 4 種について、通年通水による水処理性の推移及び運転管理性について調査することで、現在 浄水場の BAC 池で使用している従来品 2 種との比較を行った (表-1)。

#### 2 調査方法

【水処理性】BAC 流入前後の水を毎日定時に採水し、UV260、DOC、THMFP を測定することで、それぞれの BAC 池における除去率を求めた。アンモニア態窒素処理性については、高水温期及び低水温期にアンモニアを添加し、ナフトール法により BAC 処理後のアンモニア濃度を測定することで、除去率が 100%となる日数を調べた。このときのアンモニア添加量は、玉川原水における最高濃度を参考に、高水温期及び低水温期ともに 0.5 mg-N/L とした。

【運転管理性】日々の層厚変化及び損失水頭を調べた。

#### 3 結果

【水処理性】通水開始からおおむね6か月程度は、UV<sub>260</sub>、DOC、THMFP除去率ともに従来品よりも新規開発品の方が優れていたが、徐々に差異が小さくなり、通水1年半後ではすべて同程度の除去率となった。アンモニア態窒素処理性は、高水温期では新規開発品、従来品ともに同程度であり、7日前後で除去率100%に到達した。BAC化の進行が遅い低水温期については、調査期間中に除去率100%に到達しなかったが、調査期間最終日である添加44日後では植物炭の新規開発品が優位である傾向が見られた(表-1)。

【運転管理性】新規開発品は従来 品と同程度の層厚変化、損失水頭 であり、安定運転が可能であった。

表-1. 本調査に使用した活性炭の通水前物性試験 結果及び低水温期におけるアンモニア除去率

				網掛け:従3	まよりも優れ	ているもの	
	石炭系				植物系		
項目	従来品	新規①	新規②	従来品	新規③	新規④	
有効径 [mm]	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	
硬さ[%]	98.4	99.8	97.4	98.6	98.4	99.3	
ヨウ素吸着量 [mg/g]	1,010	1,220	1,050	1,110	1,330	1,190	
メチレンブルー脱色力 [mL/g]	190	230	190	220	270	220	
強熱残分 [%]	8.4	3.9	2.6	2.5	1.3	1.2	
低水温期におけるアンモニア 添加44日後の除去率 [%]	68	51	34	38	83	83	

#### 膜ろ過施設における色度フィルターに関する調査

#### 多摩水道改革推進本部調整部 技術指導課

#### 1 はじめに

色度成分であるフミン質は消毒用の次亜塩素酸ナトリウムと反応して、消毒副生成物を生成する。山間部浄水所の原水は色度が高いため、消毒副生成物の濃度が水質基準値又は管理強化水準を超過するおそれがある。色度の除去方法として、色度フィルター(粒状活性炭塔。以下「AC」という。)があり、多摩地区では二俣尾(使用年数:13年)、小河内(使用年数:4年)、乙津(使用年数:1年)の3浄水所に設置されている。しかし、AC設置以降、性能調査等は未実施であったため、ACの除去性能や物性等について調査を行った。

#### 2 調査内容

- (1) 2018年8月から2019年9月まで、AC 設置の3浄水所にて、原水及びAC 前後で月1回程度採水を実施し、測定試料とした。主な分析項目は、クロロホルム及びトリクロロ酢酸の消毒副生成物生成能(以下「消副P」という。)とした。
- (2) 2018年9月に二俣尾、2019年2月に乙津にてAC 中の活性炭を採取し、一般細菌 試験、走査型電子顕微鏡(以下「SEM」という。)による観察及び物性試験を実施 した。

#### 3 調査結果

- (1) 各浄水所の AC 前を基準とした場合の消副 P の除去率を図1に示す。使用年数が長い二俣尾は、消副 P の除去能力は低くなっていた(クロロホルム:平均 35%、トリクロロ酢酸:平均 40%)。しかし、AC 通過後の消副 P の濃度は、全浄水所で管理強化水準を下回り、現状の除去能力で問題ないことを確認した。
- (2) 二俣尾の活性炭物性試験結果は新炭規格と比べ、有効径が約54%、平均粒子径が約71%、硬さが約37%と低下していた。乙津は新炭規格と比べ、有効径が約48%、平

均粒子径が約71%、硬さが約80%で硬さ以外は二 侯尾同様のレベルであった。二侯尾の活性炭+超純 水を振とう器にかけ、その後の上澄み液にて一般細 菌試験を実施、細菌の存在を確認した。SEM によ る観察においても、活性炭表面に生物の痕跡があり、 BAC 化している可能性が示唆された。

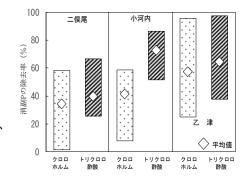


図1 各浄水所の AC 前後の消副 P の除去率

#### 4 考察

調査した3浄水所では、調査期間を通じて除去性能に

問題はなかった。一方、二俣尾の活性炭は劣化が見られたため、令和2年度中に活性炭の 交換を実施することになった。乙津の結果より、早い時点でも活性炭の劣化が考えられる ため、今後は定期的に活性炭の物性を確認し、より正確な交換時期を検証する必要がある。

#### 平成30年度利根川水系の高度浄水処理に関する調査

#### 水質センター 企画調査課

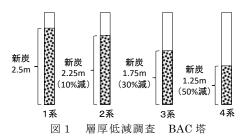
#### 1 はじめに

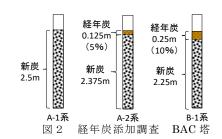
当局の浄水場で広く導入している高度浄水処理のより効率的な管理技術の確立に向け、BAC池の新たな運用方法について検討した。今回は、処理能力の確保とコスト削減の両立を目指したBAC層厚低減の可能性及び低水温期に活性炭を更新した場合のBAC化促進方法について調査を行った。

#### 2 調査内容

三郷浄水場内に調査プラントを設置し、BAC 層厚を  $1.25\sim2.5$  m に変化させた際のアンモニアや有機物等の処理性について調査した(図 1)。また、10 月下旬から新炭に経年炭(4 年経年炭)を  $0\sim10$  %添加した BAC 塔へ通水を開始し、アンモニアや有機物等の処理性を調査した(図 2)。

なお、いずれの系列も通水量は一定とした。

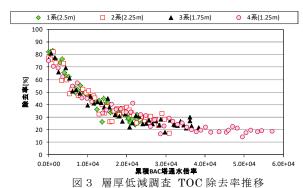




#### 3 調査結果

層厚低減調査の TOC 除去率推移を図 3 に示す。各系列の累積通水倍率(累積通水量÷ BAC 充填量)に対する TOC 除去率は、BAC 層厚によらず同様に推移していた。

次に、経年炭添加調査のアンモニア除去率推移を図 4 に示す。経年炭添加により、通水当初から一定のアンモニア処理性を有することが確認できた。添加割合が多いほど除去率は大きく、除去量もおおむね比例していた。通水開始から約 70 日後に全系列で硝化能力が上がり、低水温期でもほぼ 100 %の除去率となった。また、有機物等の処理性は、経年炭を 10 %添加しても新炭のみの場合とほぼ同等であった。



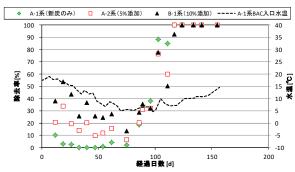


図4 経年炭添加調査 アンモニア除去率推移

非イオン界面活性剤は、水道水の水質基準項目(基準値:0.02 mg/L以下)の1つである。その分析は、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(以下「告示法」という。)の固相抽出ー高速液体クロマトグラフ法で行っている。前処理の固相抽出は、試料を固相カラムに通水、乾燥後に溶出し、錯化、発色する方法である。これらの分析操作が煩雑でかつ、非イオン界面活性剤が器具に吸着しやすい性質を持つため、分析の難易度は非常に高い。これまでも固相カラムの通水方法の変更等の改良を重ねてきたが、検量線の直線性及び回収率が安定しないことが課題であり、更なる改善が求められていた。

そこで、今回は告示法の範囲内で主に固相カラムの溶出や錯化の操作を工夫することで、 検量線の直線性や回収率が改善するか検討した。

#### 2 方法

まず、分析手順の中で重要な錯化の振とう方法を検討するため、従来法である横振とうとボルテックスミキサーの強振とうとで検量線の直線性を比較した。次に、前処理に用いる試料容器を従来法のポリ瓶からガラス製コニカルビーカーに変更し、面積値を比較した。さらに、固相カラムの乾燥時間を従来法の20分から40分、60分に延長したときの面積値を比べるとともに、固相カラムの溶出で浸漬操作を追加する検討を行った。最後に、今回の検討を経て改善した方法(以下「改善法」という。)と従来法とで面積値を比較し、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの評価を実施した。

#### 3 結果

錯化の振とう方法は、従来法の横振とうよりボルテックスミキサーの強振とうの方が検 量線の直線性が良好であった。次に、前処理の試料容器を従来法のポリ瓶からガラスビー カーに変更すると面積値は約3割増加した。

また、固相カラムの乾燥時間を従来法の 20 分から 40 分に延ばすと面積値が約 1 割増加し、固相カラムの溶出に浸漬操作を追加するとバラツキが減少することを確認できた。最後に、改善法は、従来法に比べて面積値が 2~3 割増加し、バラツキが減少していた。妥当性評価ガイドラインの検量線及び添加試料の結果も良好であることを確認できた。

#### 4 まとめ

改善法を用いることにより、従来法と比べて検量線の直線性が向上するとともに、回収率を  $2 \sim 3$  割増加させ、バラツキを減少させることができた。このため、水質センターでは ISO 認定範囲外システムの標準操作手順書を改訂し、2019 年度から改善法による分析を開始している。

#### 1 背景

当局では、「おいしさに関する水質目標」を独自に定め、給水栓水の残留塩素濃度を 0.1mg/L 以上、0.4mg/L 以下としている。この目標を達成するため、水質センター監視課では区部 47 か所の自動水質計器により日々の水質を監視し、浄水場等における塩素注入率の決定を行うなどきめ細かな残塩管理を行っている。今まではベテラン職員の知識や経験によるところが大きく、残塩管理能力の維持・向上に課題があった。そこで、これまで培ってきた技術や知識を確実に継承するとともに、新たな知見をその都度表出化し、組織力向上を図るため、平成 30 年3月に残留塩素管理に関する網羅的なマニュアルを作成したので報告する。

#### 2 残塩管理マニュアルの内容

本マニュアルは3部構成となっている。

第1部は残留塩素管理の手順についてまとめた。 毎日の電気伝導率等の原水水質、河川流況、天気予報 等、多様な視点から給水栓の残塩変動予測を行い、 浄水場や給水所での塩素注入率を決定するプロセスを 図やフローチャート(図1)等で示して分かりやすく 説明した。

また、都内の水道管は網の目のように張り巡らされているため、一つの給水栓に対して複数の浄水場の水が混合されて配水される。浄水場出口残留塩素や給水所追加塩素の注入率を変更する時は、配水系統を常に把握しながら自動水質計器への寄与度を確認することが重要であることから、図2の配水系統図等により、水の流れを理解しやすくした。

第2部は、第1部で適切な残塩管理を行うために必要な各種資料の作成方法をまとめた。

第3部は残留塩素管理に関わるこれまでの経緯や検討会等の資料をまとめた。

## 

図1 残塩管理のプロセス (一部抜粋)

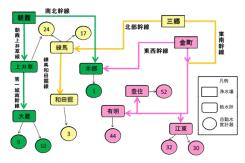


図2 配水系統図(一部抜粋)

#### 3 今後の活用

現在、本マニュアルを日々の残留塩素管理や課内 OJT に活用している。今後は、施設の運用状況の変更などの情報を随時更新するなどの継続的な見直しを行い、より一層高精度な残留塩素管理を目指していく。

#### 三次元蛍光分光分析を用いた水道水での水質異常検知時の原因推定手法の検討

水質センター 検査課

#### 1 はじめに

平成 29 年度に発生した水道水と下水三次処理水のクロスコネクション事故を契機に、 違法接続等による水道水の水質異常検知時に、その汚染原因や汚染範囲の推定に迅速に対 処するため、事故時の水質検査結果の活用方法を検討している。

現在、水質異常検知時には濁度、色度、残留塩素及び電気伝導率などの測定を実施しているが、汚染水の混合比率が低い場合は、汚染の有無の判定が困難であった。

そこで、煩雑な前処理を必要とせず、有機物の混入に高感度に反応する三次元蛍光分光 分析を用いて、水道水での水質異常を検知できる新たな評価手法の検討を行ったので報告 する。

#### 2 調査内容

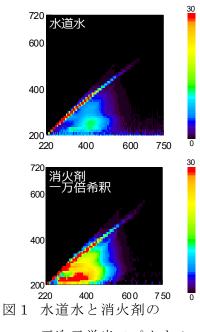
水道水及び種々の汚染の原因水で三次元蛍光スペクトルを測定し、水道水の結果と比較することで水道水への汚染の原因水の混入を判定した。水道水に混入するおそれのある汚染の原因水として、本報では井戸水、工業用水、下水再生水、雑用水、油類及び消火剤を分析に用いた。

また、水道水と井戸水等の混合比率を変えて、水道水にどの程度混入すれば検知可能かも併せて調査した。

#### 3 調査結果

水道水及び種々の汚染の原因水の三次元蛍光スペクトルを測定した。その結果、水道水では蛍光はほとんど検出されなかった。一方で、井戸水の一部、工業用水、下水再生水、雑用水、油類及び消火剤では水道水とは異なり、それぞれ特徴的な蛍光を発することから、その蛍光パターンから水道水への汚染の原因水の混入に係る判定が可能であることが示された。

また、蛍光強度の解析によって、混入比率が低い場合の判定も可能であり、工業用水及び井戸水の一部では約10%、下水再生水では水道水への数パーセントの混入で検知可能であった。油類及び消火剤については、数千倍以上の希釈でも検知可能であった(図1)。一方で、混入比率の低い雑用水や蛍光強度の弱い井戸水では検知が困難であった。



三次元蛍光スペクトル

以上の結果、水道水での水質異常検知時の判定手段として、三次元蛍光分析は有効な手 法の一つであることが明らかとなった。

#### かび臭原因物質用 GC/MS の水質異常対応への活用

#### 朝霞浄水管理事務所 技術課

#### 1 はじめに

朝霞浄水場では、かび臭原因物質測定用のパージ&トラップガスクロマトグラフ質量分析計(以下「GC/MS」という。)の有効活用のため、定量用のSIM分析の他に、定量用にSCAN分析も同時に測定し、原水等の異常についても定期的に確認を行っている(測定メソッドは、かび臭原因物質用をそのまま使用しているため、やや沸点の高い揮発性物質がターゲットとなる)。

平成 31 年 2 月に、上流からの油流下とみられる油臭事故が発生し、朝霞浄水場原水において油臭が確認され、GC/MS の SCAN 分析においても、通常と異なるピークが確認された。

本報告では、上記油臭事故時に実施した油臭対応の内容及び GC/MS を使用した原因物質の推定等について報告する。

#### 2 油臭事故対応概要並びに原因物質の推定及び工程水での挙動

朝霞浄水場では平成 18 年に、 油分を検知するための微量水中油 分モニター(以下「油分計」とい う。)を接合井に設置し、原水を常 時監視することにより、油事故へ の対応をしている。平成 31 年 2 月 18 日午後より油分計の数値が 上昇、16 時採水の原水で油臭を感 じたため(計器値 0.4mg/L)、17 時

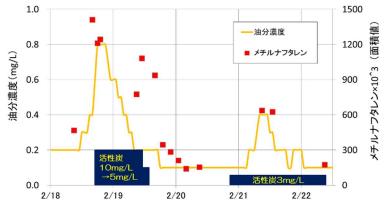


図1 油分計と活性炭注入率の推移

より粉末活性炭 10 mg/L の注入を開始した。計器値は 18 時~21 時をピーク(0.8 mg/L)に低下傾向を示し、2 月 19 日には活性炭注入を停止した。しかし、2 月 21 日にも原水で油分計の数値上昇及び油臭が確認されたため、再度粉末活性炭を注入した(図 1 参照)。

2月 18 日原水の GC/MS 分析時に、SCAN 測定において通常と異なる複数のピークが検出された。解析を行ったところ、メチルナフタレン等と、C15 より大きいアルカン類が検出 (GC/MS のライブラリーよる推定) されたことより、原水の油臭の原因は A 重油又は軽油であると推定された。

また、油分計とメチルナフタレン濃度の傾向は似ており(図1参照)、今回の油臭の指標としてメチルナフタレンが有効であると考えられた。

工程水について分析を行ったところ、メチルナフタレンについては、活性炭注入と凝集 沈殿、前ろ過処理により85%程度、その後オゾン処理により100%除去、アルカン類については、活性炭注入と凝集沈殿、前ろ過処理により100%除去出来ていることを確認した。

#### 金町浄水場の浄水処理状況等について(平成30年度)

#### 金町浄水管理事務所 技術課

#### 1 はじめに

平成30年6月~9月は、野田地点における江戸川流量(以下「野田流量」という。)が過去5年平均の50%~70%と少なく、6月下旬以降、野田流量の減少に伴う中川からの導水に加えて、北千葉導水路、三郷放水路等からの導水により原水水質が悪化した。そのため、金町浄水場では臭素酸濃度や沈殿水濁度の上昇など、浄水処理に苦慮した。ここでは、原水水質悪化時の金町浄水場の対応等について報告する。

#### 2 夏期の浄水処理状況

6月下旬に浄水の臭素酸濃度が管理強化水準の 0.005mg/L 検出されたため、臭素酸濃度抑制の目的で凝集 pH 値を 6.8 に、更に、翌日には 6.7 に変更した。

7月上旬には第二高度浄水施設のオゾン注入率が 2.5mg/L と高くなり、臭素酸濃度の更なる上昇が懸念されたため、 6 群沈殿池に前次亜塩素酸ナトリウム (以下「前次亜」という。) の注入を開始した。

更に浄水の臭素酸濃度が管理強化水準を超過したため、全沈殿池を対象に前次亜の注入を開始した。前次亜注入を実施してもオゾン注入率が低下しなかったため、溶存オゾン濃度の制御位置を滞留槽出口から接触槽出口(第3槽)に変更し、オゾン注入率を抑制した。その結果、浄水の臭素酸濃度は大きく低下した。

その後、降雨により一時的に野田流量が増加し、北千葉導水路等からの導水が停止したが、再度、野田流量が減少し、北千葉導水路等からの導水も開始され、原水水質が再び悪化した。7月中旬には夜間の沈殿水濁度が管理強化水準の5度を超えたため、凝集 pH 値を 6.6 に変更した。しかし、改善が見られなかったため、再度、前次亜注入を開始した。これらの対応により、沈殿水濁度は大幅に改善された。

#### 3 有機物の処理性

7月の原水の溶存性有機物(以下「DOC」という。)は3 mg/L を超えることがあり、浄水のおいしさに関する水質目標値(1 mg/L 以下)を満足できないことが懸念された。そのため、凝集 pH 調整等による DOC の処理性を把握するため、ジャーテストを行った。

凝集 pH 値を低くすれば、DOC の除去性は向上するが、pH 値を 6.0 にしても 50%程度の除去率しか得られなかった。次に pH 調整と併せて、前次亜を注入した。前次亜の注入率が高いほど除去率が高くなる傾向があり、pH 値を 6.6 程度に調整し、前次亜を 6 mg/L 程度(塩素要求量)注入すれば 50%程度の除去率が期待できた。

原水の DOC が 2.8mg/L を超える場合には、凝集沈殿での除去性を向上させるよう、凝集 pH 調整や前次亜注入を検討する必要がある。

#### 戸倉浄水所におけるトリクロロ酢酸低減化対策

#### 多摩水道改革推進本部調整部 技術指導課

#### 1 はじめに

トリクロロ酢酸(以下「TCAA」という。)などの消毒副生成物は、色度成分のフミン質等と消毒剤の次亜塩素酸ナトリウムが反応することで生成される。TCAAの水質基準値は2015年4月に0.2 mg/Lから0.03 mg/Lに強化され、併せて管理強化水準値も引き下げられた。これにより、給水栓水でのTCAA濃度が管理強化水準値を超過する危険性が高まった。

戸倉浄水所は盆堀川及び秋川を水源とし、前塩素処理を行う急速ろ過方式の浄水所である。通常時の原水水質は清浄であるが、降雨時には色度が高くなり、TCAA生成量が多くなるが、戸倉浄水所には色度計が整備されておらず、色度変化に応じた水質管理ができない。その結果、2017年7月に給水栓水でTCAA濃度が管理強化水準値を超過した。戸倉浄水所は直配区域を持っており、他系統からの受水ができないため、高色度時においても浄水所を停止することができない。このため、戸倉浄水所のTCAA低減化対策として、色度を考慮した凝集剤注入指針の検討を行った。

#### 2 調査結果

#### (1) 降雨による原水水質挙動の確認

降雨時に原水濁度は急激に上昇し、ピークに到達後急激に下降する(図1)。一方、色度は濁度の上昇に遅れて約3時間後にピークに到達し、その後も高い値を維持することが分かった。このことから、従前の濁度を指標とした凝集剤注入指

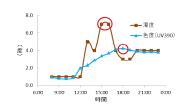


図1 原水濁度と色度の挙動

針では TCAA 生成の原因である色度の上昇時に適切な凝集剤の注入ができない。このため、TCAA 低減化対策として色度を指標とした注入指針を作成する必要性が示唆された。

#### (2) 凝集剤注入率の強化によるTCAA等の消毒副生成物除去性の確認

戸倉浄水所の混合原水(色度 4、濁度 0.5)を用いて、前塩素注入率 0.75 mg/L、凝集 剤注入率を 0 mg/L、30 mg/L、50 mg/L でジャーテストを実施した。その結果、凝集剤注入率 30 mg/L と 50 mg/L で TCAA 生成量が各々55%、60%に抑制でき、凝集剤注入率強化が TCAA 等の除去に有効であることが確認できた(表 1)。

表 1 トリクロロ酢酸生成能

#### 3 今後の予定

これまでの濁度のみを指標とした凝集剤注入指針から色度変動も 50 大 考慮した凝集剤注入指針に変更し、TCAAの生成抑制に効果があるか検証する。

	24h			
注入率(mg/L)	TCAA濃度(mg/L)	注入率0 mg/Lに対 する減少率(%)		
0	0.037	1		
30	0.017	55		
50	0.015	60		

#### 平成30年度高濃度かび臭除去に関する調査

#### 水質センター 企画調査課

#### 1 背景及び目的

近年、多摩川水系において、2-メチルイソボルネオール(以下「2-MIB」という。)が高 濃度で検出され、水質管理上の大きな課題となっている。このため、多摩川から取水する 上流部浄水場(仮称)の整備に当たり、2-MIBの適切な処理方法を検討する必要がある。 粉末活性炭を更に破砕した微粉末活性炭(以下「微粉炭」という。)は、粉末活性炭よ りも 2-MIB の処理性は良好であるが、凝集沈殿による沈降性は劣る。2-MIB を吸着した

りも 2-MIB の処理性は良好であるが、凝集沈殿による沈降性は劣る。2-MIB を吸着した活性炭は、中間塩素処理によって 2-MIB を再放出するため、その前段にある凝集沈殿で微粉炭を除去することが望ましい。そこで、微粉炭の粒径の変更や新たな凝集剤の使用によって、微粉炭を効率的に沈殿除去し、2-MIB の再放出を抑制することを目的に調査を実施した。

#### 2 調査方法

ジャーテスト及び東村山浄水場に設置した実験プラントによって、2-MIB の除去性や沈殿水濁度等の調査を行った。活性炭は、平均粒径  $1\,\mu m$ 、 $3\,\mu m$ 、 $5\,\mu m$  の 3 種類の微粉炭及び比較対照用の粉末活性炭を使用した。凝集剤は、通常のポリ塩化アルミニウム(以下「PAC」という。)及び高塩基度 PAC を使用した。あわせて、凝集補助剤である高分子凝集剤(以下「ポリマー」という。)の有無による比較を行った。

#### 3 調査結果

ジャーテストの結果を図1に示す。高塩基度 PAC を用いた場合、通常の PAC よりも沈殿水 濁度がやや低かった。

また、ポリマーを併用することで、フロックが大きくなり、沈殿水濁度が大幅に低下した。

実験プラントの調査では、 $1 \mu m$ 、 $3 \mu m$  及び $5 \mu m$  の微粉炭を比較した結果、 $5 \mu m$  の微粉炭を使用した場合に最も 2-MIB 再放出を抑制できた。

また、凝集は、高塩基度 PAC とポリマーの併

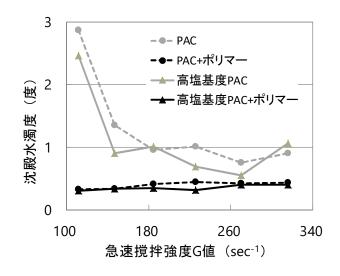


図1 ジャーテスト結果

用が最も沈殿水濁度の低減が可能であり、2-MIBの再放出を抑制できた。

ポリ塩化アルミニウム(以下「PAC」という。)の塩基度を約70%に高めたPAC(以下「高塩基度PAC」という。)は、現在使用しているPAC(以下「現PAC」という。)と比較すると凝集性の向上や高pHでも凝集性が低下しにくい等の利点を有している。他事業体では高塩基度PACの調査事例や導入事例があるが、当局における知見は少ない。そこで、高塩基度PACの導入に向けて、浄水薬品使用量の削減効果等について検討するため、ジャーテストによる基礎調査を行った。

#### 2 調査内容

金町、朝霞、長沢及び小作浄水場の原水について、以下の実験を行った。

- (1)変 PAC 実験:凝集 pH を一定にしたときの PAC 注入率の低減効果の調査を行った。原水を pH7.0 程度に調整し、PAC 注入率を段階的に変更してジャーテストを行い、各項目(濁度、pH値、アルカリ度、UV260、DOC)の測定を行った。
- (2)変 pH 実験: PAC 注入率を一定にしたときの凝集 pH の凝集性への影響の調査を行った。 酸注入率を段階的に変更し、凝集 pH7.0~硫酸無注入 pH に調整してジャーテストを行い、 各項目(濁度、pH 値、アルカリ度、UV260、DOC、アルミニウム)の測定を行った。

#### 3 結果及び考察

(1)変 PAC 実験: 原水濁度が 4~10 度の金町、朝霞及び長沢浄水場では、高塩基度 PAC の注入率を 1 割削減しても、現 PAC と同等の沈殿水濁度が得られた。一方、原水濁度が 1~2 度の小作浄水場では、高塩基度 PAC と現 PAC で沈殿水濁度に差がなかった。

また、UV260 及び DOC については、高塩基度 PAC 導入時に PAC 注入率を 5mg/L 程度削減しても、同程度の水質を確保できることが確認された。

(2)変 pH 実験: 図1に凝集 pH に対する沈殿水濁度(金町浄水場)を示す。凝集 pH7.5 における高塩基度 PAC 使用時の沈殿水濁度は、現在の各浄水場の凝集 pH である pH7.0 に

おける現 PAC 使用時の沈殿水濁度と同程度であった。DOC 及びアルミニウム溶出量についても沈殿水濁度と同様の結果を得られた。これらの結果より、高塩基度 PACを導入した場合、凝集 pH を高く設定できることから、前酸、後苛性等の浄水薬品使用量の削減が図れると考えられる。

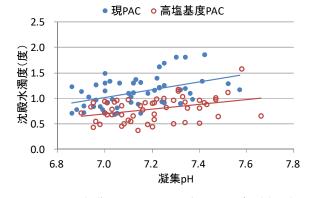


図1 凝集 pH に対する沈殿水濁度(金町)