

## 「事例報告」

給水過程における残留塩素の消失と亜硝酸態窒素の生成  
-地下水をシャワー水に給水するホテルの事例-

|          |          |
|----------|----------|
| 吉川 循江    | 堀切 佳代    |
| 横浜市衛生研究所 | 横浜市衛生研究所 |
| 鈴木 敦郎    | 小野 香緒里   |
| 横浜市保健所   | 横浜市保健所   |
| 新井 朝子    |          |
| 横浜市保健所   |          |

**要旨：**横浜市内のホテルにおいて  $\text{NH}_4\text{-N}$  を含む地下水を揚水してシャワー水・浴槽水に給水する過程で、給水栓から残留塩素が検出されない事例があった。当初一因として不連続点塩素処理されておらず、原水の  $\text{NH}_4\text{-N}$  から結合塩素と  $\text{NO}_2\text{-N}$  が生成して、注入した次亜塩素酸 Na を消費していると考えられた。 $\text{NO}_2\text{-N}$  は浄水・給水の過程で地下水原水に含まれる  $\text{NH}_4\text{-N}$  から生成したと推定された。施設の給水設備を変更することなく、次亜塩素酸 Na の注入量を調節して  $\text{NO}_2\text{-N}$  の生成を抑制し、地下水に含まれる  $\text{NH}_4\text{-N}$  を利用して結合残留塩素を生成させることにより、安定して結合残留塩素が検出されるように改善した当該施設の取組みを報告する。最終的に結合塩素の分解および  $\text{NO}_2\text{-N}$  の生成は  $25^\circ\text{C}$  で活性を示す硝化細菌などの関与が示唆された。平成30年度全国会議（水道研究発表会）pp784-785において一部発表した。

キーワード：結合塩素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素、硝化、地下水

分類項目：アンモニア態窒素・硝酸態窒素除去（050909）、水質管理一般（120101）

## 1. はじめに

神奈川県横浜市の地下水を水源としている専用水道<sup>1)~6)</sup>は地下水量の確保と安定した水質を求めて被圧（深層）地下水を取水している施設が多い。そのため地下水の水質は還元性を示し、しばしばアンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）が検出される。これらの施設では浄水処理の過程で亜硝酸態窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）が生成することがあり<sup>4),7)</sup>残留塩素濃度管理において課題となっている。他県における  $\text{NO}_2\text{-N}$  の検出事例としては、さいたま市<sup>8)</sup>の非常災害用井戸水として利用されている地下水の事例、三沢市<sup>9)</sup>の次亜塩素酸ナトリウム（次亜 Na）を注入している地下水の取水を停止したところ硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）が還元されて  $\text{NO}_2\text{-N}$  に変化し、これが残留塩素濃度低下の原因であるとの事例がある。一方、建物内の給水配管内における  $\text{NO}_2\text{-N}$  の生成事例は見当たらない。

遊離残留塩素（遊離塩素）濃度を安定して保持するには不連続点塩素処理して  $\text{NH}_4\text{-N}$  を分解する必要があり、上水道では次亜 Na で  $\text{NH}_4\text{-N}$  を分解する<sup>10)</sup>前塩素あるいは中塩素処理が用いられる。または緩速汚過池や生物活性炭吸着で硝化細菌による  $\text{NH}_4\text{-N}$  の硝化により<sup>11),12)</sup>、 $\text{NH}_4\text{-N}$  が除去される。上水道における  $\text{NH}_4\text{-N}$  の硝化は地表水に含まれる  $1\text{ mg/L}$  程度の低濃度が対象とされている<sup>13)</sup>。

横浜市内の旅館業施設において  $\text{NH}_4\text{-N}$  を含む地下水を揚水してシャワー水・浴槽水に給水する過程で、給水末端の給水栓から残留塩素が検出されない事例があった。施設の給水設備（注入ポンプなど）を変更することなく、次亜 Na の注入量を調節して  $\text{NO}_2\text{-N}$  の生成を抑制し、地下水に含まれる  $\text{NH}_4\text{-N}$  を利用して結合残留塩素（結合塩素）を生成させ、安定して結合塩素が検出される

ように改善した当該施設の取組みを報告する。さらに、地下水給水システムでNO<sub>2</sub>-Nが検出された要因を考察した。

2. 方法

2.1 施設概要

旅館業法に該当する4階建ホテルである。地下水を各客室のシャワー水や浴槽水に利用している。各客室の洗面所には水道水（横浜市水）を使用している。横浜市旅館業法施行細則では各客室の浴室に給水された上がり用水・上がり用湯（シャワー水・カラン水）には6項目（色度、濁度、pH、過マンガン酸カリウム消費量、大腸菌群、レジオネラ属菌）の水質基準が、浴槽水には4項目（濁度、過マンガン酸カリウム消費量、大腸菌群、レジオネラ属菌）の水質基準が設定されている。施設には1年に1回以上の水質検査で水質基準に適合確認が求められている。なお、循環汙過器を設置するような大浴場は設けられていない。

2.1.1 浄水処理・給水設備概要

地下水の浄水処理・給水設備の概要を図-1に示した。地下水（深度80m前後）のみを原水としている。地下水の平均給水量は30~40m<sup>3</sup>/日。地下水の浄水処理方式は次亜Na注入のみである。

2.1.2 給水開始時の状況

平成8（1996）年11月給水開始している。施設が水質検査機関に委託して行った給水開始前の検査結果を表-1に示した。1996年9月の地下水原水の水質検査（13項目）では、原水から一般細菌が360cfu/mL検出された。1996年11月に給水末端で当時の水道法水質基準46項目、NH<sub>4</sub>-Nおよび残

留塩素の検査が行われ、給水末端水からヒ素が0.006mg/L検出されていたが、一般細菌が基準値以下になったことを確認して給水開始された。この検査は平成4（1992）年当時の水道水質基準46項目に基づく検査だった。以降、水道水質基準が改正されたが水道水質基準に係る検査は実施されていない。

2.1.3 次亜Naの注入量の増加方法

残留塩素が検出されることを目標として以下のように、次亜Naの濃度と注入量を変化させた。次亜Naを薬液貯槽（屋内設置）から採取した。

表-1 給水開始時の水質検査結果

| 検査項目<br>(mg/L) | 1996年  | 1996年          |
|----------------|--------|----------------|
|                | 地下水原水  | 給水末端<br>(一部抜粋) |
| 一般細菌 (cfu/mL)  | 360    | 5              |
| 大腸菌群           | 不検出    | 不検出            |
| ヒ素             | -      | 0.006          |
| 硝酸及び亜硝酸態窒素     | 1.5    | 1.3            |
| フッ素            | -      | 0.14           |
| 亜鉛             | -      | 0.028          |
| 鉄              | 0.03未満 | 0.04           |
| ナトリウム          | -      | 32             |
| マンガン           | -      | 0.016          |
| 塩化物イオン         | 12     | 18             |
| 硬度             | 63     | 74             |
| 蒸発残留物          | -      | 220            |
| pH             | 7.6    | 7.5            |
| 色度 (度)         | 4      | 3              |
| 濁度 (度)         | 0.5未満  | 0.5未満          |
| 味              | 異常なし   | 異常なし           |
| 臭気             | 異常なし   | 異常なし           |
| 過マンガン酸カリウム消費量  | 2.5    | 2.1            |
| アンモニア態窒素       | -      | 1.3            |
| 遊離残留塩素         | 0.05未満 | -              |
| 結合残留塩素         | -      | 0.8            |

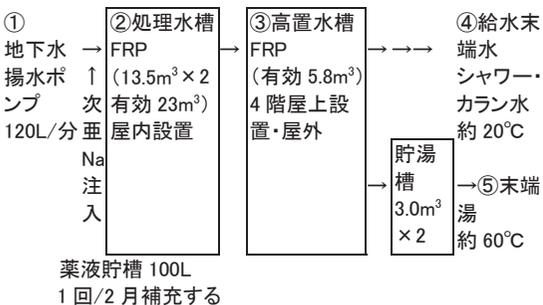


図-1 給水システム概略

2016年 10月：6%次亜 Na 1.89mL/分注入  
 2017年 2月：6%次亜 Na 4.41mL/分注入  
 2017年 7月：12%次亜 Na 4.41mL/分注入  
 2017年 10月：12%次亜 Na 4.41mL/分注入  
 2018年 7月：12%次亜 Na 4.41mL/分注入

### 2.1.4 試料の採水場所・日時

地下水の給水過程の順に5か所①原水（1階屋内）、②処理水槽水（処理水）、③高置水槽水（4階屋上・屋外）、④給水末端水（1階給水栓、以下末端水）、⑤貯湯槽経由湯（1階給水栓、以下末端湯）から、2016年10月、2017年2月、7月、10月、2018年7月の5回採水した。④末端水と⑤末端湯は同じ混合給水栓から採水した。

なお、①原水の採水は次亜 Na の注入を止めて排水したのち、処理水槽に落とし込まれる前に柄杓で採水した。

### 2.2 試料の経日変化調査（2017年7月および2018年7月採水分）

2017年7月の5試料および2018年7月の5試料を4℃保存し、その後約25℃（室温）に保存した。数日ごとに取り出し結合塩素、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-Nを測定した。

### 2.3 検査項目・検査方法

水質検査は水質基準に関する省令（平成15年厚生労働省令第101号）の規定に基づき、厚生労働大臣が定める検査法告示（厚生労働省告示第261号平成15年7月22日）に準じて行った。硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、塩化物イオン、フッ素、塩素酸、硫酸イオンはイオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法 Dionex ICS-1600（Thermo Fisher Scientific）、臭素酸はイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法 Dionex ICS-1600+PCM520B（Thermo Fisher Scientific）、TOCは全有機炭素計測定法 multi N/C UV HS（Analytic Jena）、pH値はガラス電極法、色度、残留塩素は吸光光度法 V-560（JASCO Corporation）、濁度は積分球式光電光度法 V-650（JASCO Corporation）、カドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、マンガンは誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法 XSERIES 2（Thermo Fisher Scientific）、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム等（硬度）、アンモニ

ア態窒素、カリウムイオン、リチウムイオンはイオンクロマト（陽イオン）による一斉分析法 Dionex ICS-1600 ion chromatograph（Thermo Fisher Scientific）、有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）は滴定法にて行った。

## 3. 結果

### 3.1 施設における残留塩素検出状況調査

検討にあたっては既存の次亜 Na 注入ポンプを

表-2 原水水質検査結果（一部抜粋）

| 検査項目<br>(mg/L)    | 2016年  | 2017年  | 2017年  | 2018年  |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
|                   | 10月    | 7月     | 10月    | 7月     |
| ヒ素                | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| 亜硝酸態窒素            | <0.004 | 0.0088 | <0.004 | 0.012  |
| 硝酸態窒素             | 0.41   | 0.74   | 0.37   | 0.67   |
| フッ素               | 0.20   | 0.15   | 0.19   | 0.16   |
| ホウ素               | 0.16   | 0.13   | 0.17   | 0.14   |
| 塩素酸               | <0.06  | <0.06  | <0.06  | <0.06  |
| 臭素酸               | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| 亜鉛                | <0.005 | 0.0078 | <0.005 | <0.005 |
| 鉄                 | 0.011  | <0.01  | 0.017  | <0.01  |
| ナトリウム             | 52     | 47     | 51     | 50     |
| マンガン              | 0.013  | 0.017  | 0.013  | 0.015  |
| 塩化物イオン            | 3.7    | 6.0    | 4.1    | 5.5    |
| 硬度                | 52     | 73     | 49     | 66     |
| 蒸発残留物             | 250    | 260    | 240    | 260    |
| 有機物 (TOC)         | 0.77   | 0.67   | 0.70   | 0.65   |
| pH                | 8.0    | 7.8    | 8.0    | 7.9    |
| 色度 (度)            | *6.1   | 3.9    | *5.8   | 4.8    |
| 濁度 (度)            | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   |
| 過マンガン酸<br>カリウム消費量 | 3.3    | 2.7    | 4.0    | 3.5    |
| リチウム              | <0.01  | 0.010  | <0.01  | <0.01  |
| アンモニア態窒素          | 2.7    | 2.3    | 2.5    | 2.5    |
| カリウム              | 7.8    | 7.4    | 7.2    | 7.5    |
| マグネシウム            | 4.0    | 6.2    | 4.0    | 5.5    |
| カルシウム             | 14     | 19     | 13     | 17     |
| 硫酸イオン             | 7.1    | 21     | 7.3    | 17     |
| 遊離残留塩素            | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   |
| 結合残留塩素            | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   |

\*：横浜市旅館業法施行細則で水質基準超過に相当

活用し、水質検査結果をもとに次亜 Na 注入量を見直して残留塩素が検出される方法とした。

### 3.1.1 原水①の水質検査結果

地下水原水の水質検査結果の一部を表-2に示した。2016年から開始した4回の検査ではヒ素は検出されなかった。NO<sub>3</sub>-Nは0.37mg/L~0.74mg/L検出された。NH<sub>4</sub>-Nは2.3mg/L~2.7mg/L検出し、1996年の1.3mg/Lから増加していたが季節変動は少なかった。NO<sub>2</sub>-Nは2017年7月に0.0088mg/L、2018年7月に0.012mg/L検出された。色度は4回の検査のうち2回は水質基準（5度）超過に相当した。次亜 Na を消費する有機物量（TOC）は0.65mg/L~0.77mg/L、鉄は0.01mg/L未満~0.017mg/L、マンガンは0.013mg/L~0.017mg/Lであった。主要イオンである硫酸イオンの変動が7.1mg/L~21mg/L、マグネシウムの変動が4.0mg/L~6.2mg/L、カルシウムの変動が13mg/L~19mg/L認められ、硬度として49mg/L~73mg/L変動して

いた。

### 3.1.2 次亜塩素酸 Na の検査結果

注入している次亜 Na の検査結果を表-3に示した。6%次亜 Na の有効塩素は5.9%と6.2%で劣化はなかった。12%次亜 Na の2017年7月の有効塩素は10.2%で、6%次亜 Na が薬液貯槽に残る状況で12%次亜 Na を補給したため濃度が低下していた。10月には11.8%になった。

表-3 次亜塩素酸 Na の検査結果

| 検査項目        | 次亜塩素酸 Na 6% |      | 次亜塩素酸 Na 12% |       |       |
|-------------|-------------|------|--------------|-------|-------|
|             | 2016        | 2017 | 2017         | 2017  | 2018  |
|             | 10月         | 2月   | 7月           | 10月   | 7月    |
| 塩素酸 (mg/kg) | 2,200       | 750  | 2,400        | 5,300 | 4,800 |
| 臭素酸 (mg/kg) | 1.1         | 0.56 | 1.8          | 2.5   | 2.3   |
| 有効塩素濃度 (%)  | 5.9         | 6.2  | 10.2         | 11.8  | 12.1  |

表-4 給水過程水（②処理水槽水、③高置水槽水）の水質検査結果（一部抜粋）

| 検査項目<br>(mg/L)    | ②処理水槽水<br>(1階処理水槽) |        |        |        |        | ③高置水槽水<br>(4階屋上直下) |        |        |        |        |
|-------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------|--------|
|                   | 2016               | 2017   |        |        | 2018   | 2016               | 2017   |        |        | 2018   |
|                   | 10月                | 2月     | 7月     | 10月    | 7月     | 10月                | 2月     | 7月     | 10月    | 7月     |
| ヒ素                | <0.001             | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | -                  | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| 亜硝酸態窒素            | 0.094              | 0.089  | 0.23   | 0.081  | 0.026  | -                  | 0.40   | 0.31   | 0.15   | 0.089  |
| 硝酸態窒素             | 0.47               | 0.46   | 0.44   | 0.47   | 0.30   | -                  | 0.42   | 0.57   | 0.51   | 0.39   |
| 塩素酸               | <0.06              | <0.06  | 0.11   | 0.24   | 0.27   | -                  | <0.06  | 0.10   | 0.24   | 0.27   |
| 鉄                 | <0.01              | 0.013  | <0.01  | <0.01  | 0.012  | -                  | 0.013  | <0.01  | 0.010  | 0.012  |
| マンガン              | 0.014              | 0.014  | 0.011  | 0.014  | 0.012  | -                  | 0.014  | 0.011  | 0.013  | 0.012  |
| カルシウム、マグネシウム等（硬度） | 51                 | 49     | 47     | 51     | 48     | -                  | 46     | 50     | 48     | 48     |
| 有機物（TOC）          | 0.82               | 0.74   | 0.82   | 0.72   | 0.79   | -                  | 0.79   | 0.83   | 0.74   | 0.78   |
| pH                | 8.0                | 8.0    | 7.9    | 8.0    | 8.2    | -                  | 7.9    | 7.8    | 8.0    | 8.1    |
| 色度（度）             | *5.9               | 4.9    | 4.6    | 4.6    | 4.3    | -                  | *5.5   | 4.9    | 4.9    | 4.7    |
| 濁度（度）             | <0.1               | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | -                  | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   |
| 過マンガン酸カリウム消費量     | 3.4                | 3.0    | 3.7    | 4.7    | 5.8    | -                  | 3.9    | 3.9    | 3.5    | 5.3    |
| アンモニア態窒素          | 2.2                | 2.4    | 2.2    | 2.2    | 2.5    | -                  | 1.9    | 1.7    | 1.9    | 2.3    |
| 遊離残留塩素            | <0.1               | <0.1   | <0.1   | <0.1   | 0.14   | -                  | <0.1   | <0.1   | <0.1   | 0.13   |
| 結合残留塩素            | 0.35               | 2.1    | 1.9    | 4.0    | 5.8    | -                  | 0.63   | 0.82   | 2.2    | 4.6    |

\*：横浜市旅館業法施行細則で水質基準超過に相当する

### 3.1.3 給水過程の水質調査

給水過程②処理水、③高置水槽水の水質検査結果の一部を表-4に、④末端水、⑤末端湯の水質検査結果の一部を表-5に、結合塩素の変化を図-2に示した。約2年かけて次亜Naの注入量や濃

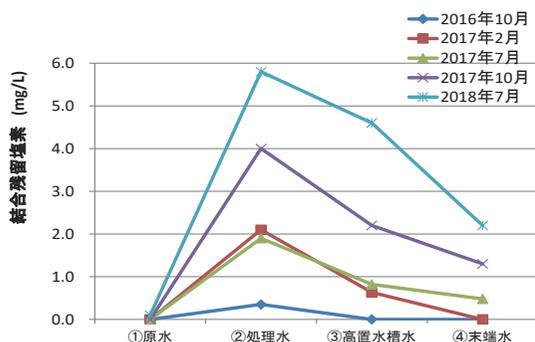


図-2 結合残留塩素濃度の変化

度を段階的に増加させ検査したが、5回の検査で④末端水から遊離塩素が0.1mg/L以上検出されたことはなかった。

#### 3.1.3.1 結合残留塩素の水質検査結果

④末端水の結合塩素は2017年2月までは0.1mg/L未満であったが、2017年10月に1.3mg/L検出されるようになり、2018年7月に2.2mg/L検出された。次亜Naの注入率が同じ2017年7月、10月、2018年7月を比較すると結合塩素の生成量は月を追うごとに増加し、④末端水の結合塩素濃度は0.48mg/L、1.3mg/L、2.2mg/Lと上昇した。

NH<sub>4</sub>-Nと次亜Naの反応で生成した結合塩素濃度はいずれも②処理水で濃度が高く、給水過程において減少した。例えば2017年10月は②処理水で4.0mg/L、③高置水槽水で2.2mg/L、④末端水で1.3mg/Lだった。この日の結合塩素濃度の減少は処理水槽から高置水槽までの上り配管での減少幅が1.8mg/L、高置水槽から1階給水末端までの流

表-5 給水過程水 (④給水末端水⑤貯湯槽経由湯) の水質検査結果 (一部抜粋)

| 検査項目<br>(mg/L)     | ④末端水<br>(1階客室 シャワー水) |        |        |        |        | ⑤貯湯槽経由湯<br>(1階客室 シャワー水) |        |        |        |        |
|--------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                    | 2016                 | 2017   |        | 2018   | 2016   | 2017                    |        | 2018   |        |        |
|                    | 10月                  | 2月     | 7月     | 10月    | 7月     | 10月                     | 2月     | 7月     | 10月    | 7月     |
| ヒ素                 | <0.001               | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001                  | <0.001 | <0.001 | <0.001 | <0.001 |
| 亜硝酸態窒素             | 1.1                  | 0.96   | 0.61   | 0.19   | 0.49   | 0.61                    | 0.49   | 0.33   | 0.17   | 0.13   |
| 硝酸態窒素              | 0.49                 | 0.46   | 0.71   | 0.59   | 0.64   | 0.48                    | 0.44   | 0.67   | 0.59   | 0.55   |
| 塩素酸                | <0.06                | <0.06  | 0.10   | 0.24   | 0.26   | <0.06                   | <0.06  | 0.10   | 0.24   | 0.27   |
| 鉄                  | <0.01                | 0.012  | <0.01  | <0.01  | 0.011  | <0.01                   | <0.01  | 0.010  | <0.01  | <0.01  |
| マンガン               | 0.014                | 0.014  | 0.011  | 0.013  | 0.012  | 0.012                   | 0.012  | 0.012  | 0.011  | 0.0079 |
| カルシウム、マグネシウム等 (硬度) | 49                   | 45     | 50     | 48     | 48     | 51                      | 46     | 52     | 48     | 48     |
| 有機物 (TOC)          | 0.81                 | 0.76   | 0.82   | 0.81   | 0.79   | 0.89                    | 0.81   | 0.85   | 0.74   | 0.82   |
| pH                 | 7.8                  | 7.5    | 7.7    | 7.9    | 8.0    | 8.0                     | 8.0    | 7.9    | 7.9    | 8.3    |
| 色度 (度)             | *6.6                 | *5.8   | *5.2   | 5.0    | *5.5   | *5.8                    | 4.7    | 4.3    | 4.1    | 4.0    |
| 濁度 (度)             | 0.11                 | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1                    | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   |
| 過マンガン酸カリウム消費量      | 7.3                  | *11    | 5.1    | 3.5    | 4.0    | 5.7                     | 4.7    | 4.0    | 3.4    | 4.5    |
| アンモニア態窒素           | 1.1                  | 0.20   | 1.3    | 1.7    | 1.6    | 1.8                     | 1.9    | 1.7    | 1.9    | 2.1    |
| 遊離残留塩素             | <0.1                 | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1                    | <0.1   | <0.1   | <0.1   | <0.1   |
| 結合残留塩素             | <0.1                 | <0.1   | 0.48   | 1.3    | 2.2    | <0.1                    | 0.36   | 0.32   | 1.6    | 3.0    |

\*: 横浜市旅館業法施行細則で水質基準超過に相当する

下配管での減少幅が0.9mg/Lであり、上り配管での減少が大きかった。2018年7月は上り配管での減少幅が1.2mg/L、流下配管での減少幅が2.4mg/Lであり、流下配管での減少が大きかった。

3.1.3.2 NH<sub>4</sub>-N の濃度変化

給水過程でNH<sub>4</sub>-Nは減少し④末端水で最低濃度になった。結合塩素の生成に際し前駆物質として利用されたNH<sub>4</sub>-Nは①原水と②処理水の差から0 mg/L~0.5mg/Lと算出された。一方、②処理水と④末端水のNH<sub>4</sub>-Nの差は0.5mg/L~2.2mg/Lで前者より大きかった。

約60℃に加温された⑤末端湯のNH<sub>4</sub>-Nは④末端水に比べて濃度が高かった。2017年2月、7月、10月は③高置水槽水と⑤末端湯の濃度に変化がなかった。

3.1.3.3 NO<sub>2</sub>-N の濃度変化

給水過程でNO<sub>2</sub>-Nが生成し④末端水の濃度が高く、いずれも水道法水質基準(0.04mg/L)超過に相当した。NO<sub>2</sub>-Nの検出濃度は次亜Naの注入量を増加させた2017年7月に0.61mg/Lになり2016年10月の1.1mg/Lと比べて生成量は減少した。2018年7月には0.49mg/L検出された。⑤末端湯のNO<sub>2</sub>-Nの検出濃度は④末端水より低かった。

3.1.3.4 色度・濁度・pHの検査結果

水質基準のある色度は④末端水で基準超過が(4/5回)認められ、②処理水と④末端水で比べると④末端水が高く、給水過程でさらに高くなっていた。同じ給水栓から採水した貯湯槽を経由する⑤末端湯と比べても④末端水の色度は高かつ

た。処理水槽の底には茶色の沈澱が認められていた。濁度はいずれも0.1度未満~0.11度であった。pHは7.5~8.3まで変動した。

3.1.3.5 有機物の検査結果

過マンガン酸カリウム消費量は④末端水で3.5mg/L~11mg/Lと変動していて基準(10mg/L)を2017年2月に超過し、①原水2.7mg/L~4.0mg/Lの変動幅と比べて、2016年10月、2017年2月、7月は給水過程で2~4倍に増加していた。有機物汚染量の別の指標であるTOCは④末端水で0.76mg/L~0.82mg/Lの範囲にあった。④末端水でNO<sub>2</sub>-Nが0.19mg/Lに下がった2017年10月は過マンガン酸カリウム消費量が3.5mg/Lであり給水過程で増加することはなかった。

3.1.3.6 塩素酸の検査結果

次亜Na注入量を2倍以上増加させ、濃度を6%から12%に2倍にしたことで、塩素酸濃度の上昇が懸念されたが、④末端水の塩素酸濃度は2017年7月0.10mg/L、2017年10月の0.24mg/L、2018年7月の0.26mg/Lだった。

3.2 試料の経日変化

検討にあたっては平均給水量、処理水槽の有効容量、水使用量と湯使用量の違いなどから建物内の滞留時間を数日と想定し、水温を考慮した経日変化調査の結果を図-3、図-4に示した。

3.2.1 2017年7月の結果

2017年7月の5試料を50日間4℃保存したところNH<sub>4</sub>-Nの減少は0.1mg/L~0.2mg/Lだった。その後約25℃(室温)に移し保存すると①原水、③

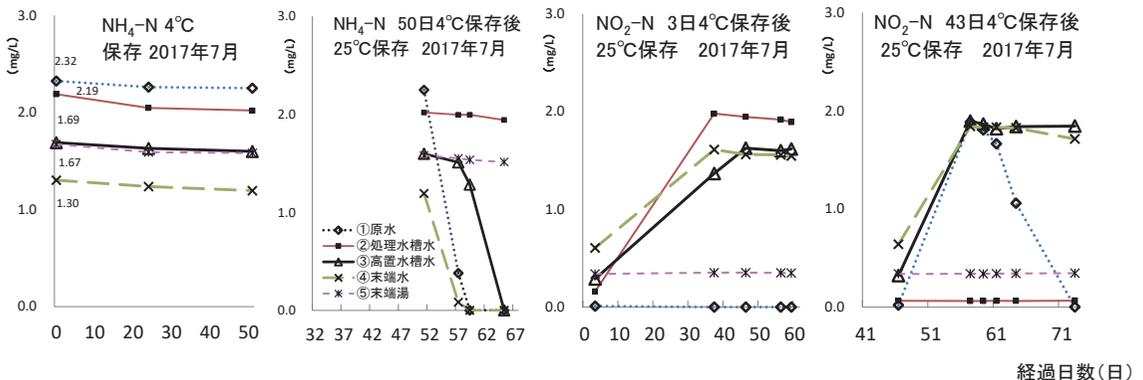


図-3 NH<sub>4</sub>-N (4℃、25℃)、NO<sub>2</sub>-N (25℃) 濃度の経日変化 2017年7月

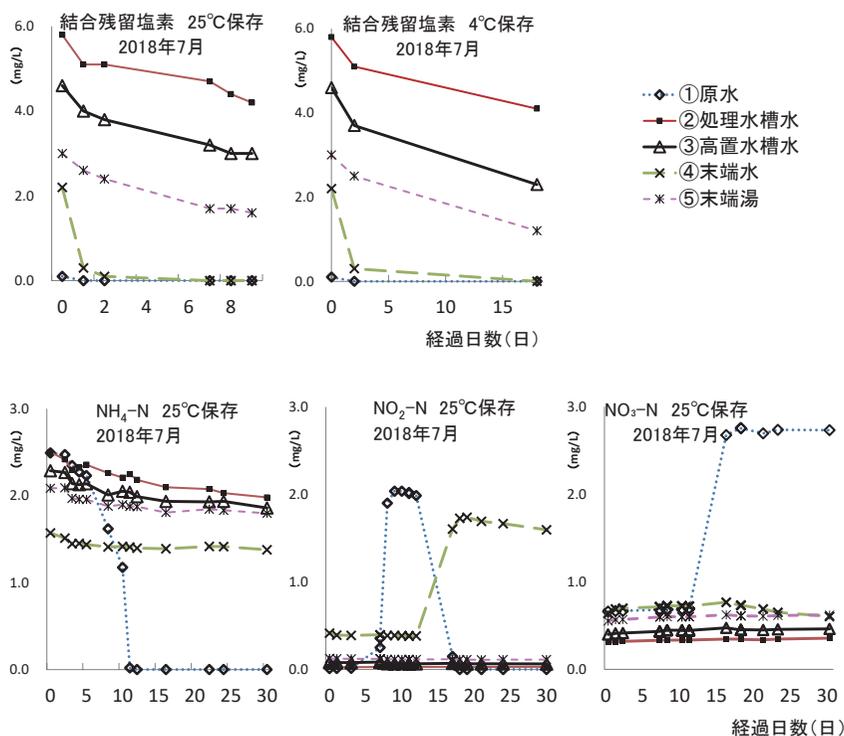


図-4 結合残留塩素 (25°C、4°C)、NH<sub>4</sub>-N (25°C)、NO<sub>2</sub>-N (25°C)、NO<sub>3</sub>-N (25°C) 濃度の経日変化 2018年7月

高置水槽水、④末端水は NH<sub>4</sub>-N が数日で減少・消失し、②処理水 (2.0mg/L → 1.9mg/L)、⑤末端湯 (1.6mg/L → 1.5mg/L) では NH<sub>4</sub>-N は 0.1mg/L の減少でほぼ一定に保持できた。

NO<sub>2</sub>-N は 3 日間 4°C 保存しその後室温に移し保存したところ②処理水、③高置水槽水、④末端水で NO<sub>2</sub>-N が 1.6mg/L 以上に増加し、①原水、⑤末端湯では濃度変化がなかった。これとは別に 43 日間 4°C 保存しその後室温に移し保存すると①原水、③高置水槽水、④末端水では NO<sub>2</sub>-N が約 1.9mg/L に増加し①原水だけはその後消失した。保存期間によらず NH<sub>4</sub>-N が減少し、NO<sub>2</sub>-N が増加したのは③高置水槽水と④末端水だった。保存期間によらず NH<sub>4</sub>-N を一定に保持でき NO<sub>2</sub>-N が増加しなかったのは⑤末端湯だった。②処理水は 4°C 保存期間が 3 日から 43 日に延びたことで、NO<sub>2</sub>-N が増加しなくなった。

### 3.2.2 2018年7月の結果

結合塩素の 25°C (室温) 保存における変化は 1 日目に②処理水では 5.8mg/L から 5.1mg/L にな

り、③高置水槽水では 4.6mg/L から 4.0mg/L になった。④末端水では 2.2mg/L から 1 日目に 0.3mg/L、4°C 保存でも 2 日目には 0.3mg/L になり、1.9mg/L も減少することが分かった。一方、貯湯槽 (約 60°C) 経由した⑤末端湯では 3.0mg/L が 2 日目に 2.4mg/L に減少したが減少量は④末端水に比べて少なかった。結合塩素の分解は④末端水で早いですが、③高置水槽水と⑤末端湯では分解されにくかった。これらの結果から③高置水槽水の結合塩素濃度の保持には 4.6mg/L の濃度が必要であった。貯湯槽の水温 60°C が⑤末端湯の結合塩素の保持には有効だった。

①原水は室温保存時に NH<sub>4</sub>-N が 7 日目から減少しはじめ 11 日目に消失した。この時 NO<sub>2</sub>-N は 8 日目に約 2.0mg/L に達しその後消失した。16 日目に NO<sub>3</sub>-N が 2.7mg/L 生成された。

④末端水は NO<sub>2</sub>-N が増加し 17 日目に約 1.6mg/L に達したが、その減少は緩やかで NO<sub>3</sub>-N は増加しなかった。

## 4. 考察

### 4.1 地下水原水の水質変動

給水開始から20年経過し、主要イオン組成の違いなどから地下水原水の水質が1996年当時とは変化した可能性が考えられた。取水するスクリーンの位置や数が不明であり、硝酸態窒素を含む不圧(自由)地下水と $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む被圧地下水が混合されて、その混合比率が降雨などの影響をうけ変動する可能性も考えられた。引き続き原水水質の季節・経年変動の把握が必要である。

### 4.2 給水過程の残留塩素濃度調査経過

④末端水から遊離塩素が検出されない一因として、不連続点塩素処理されておらず、原水の $\text{NH}_4\text{-N}$ から結合塩素と $\text{NO}_2\text{-N}$ が生成して注入した次亜Naを消費しているためと考えられた。 $\text{NO}_2\text{-N}$ は浄水・給水の過程で地下水原水に含まれる $\text{NH}_4\text{-N}$ から生成したと推定された。

揚水量を測定し原水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度から計算したところ、既存の次亜Na注入ポンプの注入量を最大にしても不連続点塩素処理することは難しかった。次亜Na注入ポンプを交換せずにこれ以上次亜Na注入を増量することはできなかったため、結合塩素で管理することとした。結合塩素での消毒管理にあたっては、これまでの検討に加えて地下水原水を用いて不連続曲線を作成したところ総残留塩素の極大は約7mg/Lであった。安定した結合塩素濃度で管理するには、次亜Na注入量が $\text{Cl}_2:\text{NH}_4\text{-N}$ の重量比率を極大(5:1)よりさげる必要がある。次亜Na注入量が極大をすぎ不安定な領域になっていないことを揚水量や検査結果から確認した。

結合塩素の殺菌力は遊離塩素に比べて弱く、同等の効果を発揮するには濃度で25倍、接触時間で100倍必要である<sup>14)</sup>ことが知られている。次亜Na注入後に攪拌槽がなく接触時間が充分とれている処理水槽ではないので、結合塩素の消失状況を考慮して④末端水での結合塩素1.5mg/Lを目標にすることにした。

消毒効果を弱める過マンガン酸カリウム消費量の高値(11mg/L、7.3mg/L)は有機物汚染ではなく、生成された $\text{NO}_2\text{-N}$ 約1mg/Lの影響を受けている<sup>15)</sup>と推測された。

### 4.3 $\text{NH}_4\text{-N}$ の酸化による $\text{NO}_2\text{-N}$ 生成要因の検討

結合塩素は遊離塩素より安定で長時間残留することが知られていたが、本事例では②処理水から④末端水までの長く見積もって数日間の給水過程で結合塩素濃度が減少した。 $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成は、次亜Naで $\text{NH}_4\text{-N}$ を分解したことによると考えるよりも硝化細菌<sup>16)</sup>などの微生物により $\text{NH}_4\text{-N}$ が $\text{NO}_2\text{-N}$ に酸化されたことによると考え、経日変化調査を行った。

経日変化調査では次亜Naを作用させていない①原水からも $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成が認められた。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ から $\text{NO}_2\text{-N}$ に酸化される現象は約25℃に保存した場合に4℃保存より強く観察された。このことから結合塩素の分解および $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成は25℃で活性を示す硝化細菌などの関与が示唆された。

2018年7月の経日変化調査では①原水は室温保存時に $\text{NH}_4\text{-N}$ が7日目から減少しはじめ11日目に消失した。この時 $\text{NO}_2\text{-N}$ は8日目に約2.0mg/Lに達しその後消失した。 $\text{NO}_2\text{-N}$ から $\text{NO}_3\text{-N}$ にする硝化反応が進んだと考えられた。

約25℃で活動した硝化細菌は②処理水や⑤末端湯のように結合塩素が5.8mg/L以上検出された場合、または貯湯槽で60℃程度に加温された場合に活動が抑制され、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の生成が抑制することが確認された。

2017年7月～2018年7月の結果の相違は、次亜Naの注入量は同じであるが配管内面や槽内に付着している硝化細菌の存在割合や種類が1年の間に变化した可能性がある。

$\text{NH}_4\text{-N}$ の硝化は $\text{NO}_2\text{-N}$ を経て $\text{NO}_3\text{-N}$ になる逐次反応である<sup>11)</sup>ことが知られている。2段階硝化を構成する、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が $\text{NO}_2\text{-N}$ に酸化されるアンモニア酸化と $\text{NO}_2\text{-N}$ が $\text{NO}_3\text{-N}$ に酸化される亜硝酸酸化が同等であれば、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は蓄積せず、酸化された $\text{NH}_4\text{-N}$ は全て $\text{NO}_3\text{-N}$ に変換される。しかしこの施設では、地下水給水系統で $\text{NO}_2\text{-N}$ が検出された。アンモニア酸化に比べて亜硝酸酸化の速度が遅く、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が残留したためと考えられる。その原因として、亜硝酸酸化はアンモニア酸化よりも結合塩素による消毒効果を受けやすかったと推測される。アンモニア酸化細菌が生成する

NO<sub>2</sub>-N は結合塩素と反応して結合塩素を分解する<sup>17)</sup>と報告されており、結合塩素濃度の安定化には硝化細菌の活性制御が必要である。

#### 4.4 地下水に含まれる NH<sub>4</sub>-N を利用した結合 残留塩素濃度管理

上水道における硝化活性は、結合塩素濃度が 1 mg/L を下回ると高く、2 mg/L ~ 3 mg/L においても完全には阻害されない<sup>18)</sup>と報告されている。

本調査の施設においては給水過程の処理水槽と高置水槽の結合塩素濃度管理は2018年7月の③高置水槽水の結合塩素4.6mg/L が指標のひとつと考えられた。この時の③高置水槽水は NO<sub>2</sub>-N の生成が0.089mg/L にまで抑制され、NH<sub>4</sub>-N が2.3mg/L で②処理水の2.5mg/L からの減少が0.2mg/L と少なく、NH<sub>4</sub>-N の濃度が保持され結合塩素が安定であった。④末端水での結合塩素濃度管理は1.5mg/L を目標にすることにした。

地下水に含まれる NH<sub>4</sub>-N を利用して結合塩素で管理するには NH<sub>4</sub>-N の濃度管理も不可欠であり、原水の変動を把握し、給水過程で分解されないように④末端水で NH<sub>4</sub>-N 濃度1.7mg/L 程度を保持するような維持管理が求められる。

残留塩素を消費する NO<sub>2</sub>-N の生成<sup>19)</sup>を抑制し、NO<sub>2</sub>-N と NH<sub>4</sub>-N を測定しつつ処理水槽、高置水槽と末端水の結合塩素濃度管理に務める必要がある。

#### 5. おわりに

地下水を営業施設のシャワー水、カラン水、浴槽水、遊泳用プール水として利用するには公衆浴場法、旅館業法、水浴場等に関する条例が適用され、地下水の給水量が20m<sup>3</sup>/日を超えていても専用水道に該当させていない。したがって、地下水を利用しているシャワー水やカラン水については水道法に基づく51項目の水質検査は行われていない。しかし、水系感染症を防止するために残留塩素濃度管理が重要となる。NH<sub>4</sub>-N を含む地下水をシャワー水としている事例において旅館業法で求められている6項目の水質検査結果だけでは基準超過の原因や残留塩素が消失する原因を推定することは難しい。濃度変動する可能性がある地下水原水、浄水処理工程水および給水過程水について消毒効果に影響を及ぼす項目を定期的に水質検査

することで浄水処理工程などの見直しや残留塩素管理が可能となる。次亜 Na 注入量を適正化し、必要に応じた処理工程の見直し等で水質を適正に管理していくことは利用者の安心・安全につながると考えられる。

#### 参 考 文 献

- 1) 吉川 他、"地下水を水源とする専用水道の浄水処理の相違とその水質、" 環境技術、Vol.43、No. 9、pp539-545、2014。
- 2) 吉川 他、"地下水を水源とする専用水道の硫化亜鉛検出事例、" 水道協会雑誌、Vol.83、No. 8、pp 2-12、2014。
- 3) 吉川 他、"地下水を水源とする専用水道の茶褐色異物発生事例を踏まえた課題、" 水道協会雑誌、Vol.82、No.11、pp 9-18、2013。
- 4) 吉川 他、"都市部の地下水を水源とする専用水道水の無機態窒素調査 -浄水処理方式の違いによるアンモニア態窒素等を指標とした浄水処理効果の確認-"、環境技術、Vol.38、No. 9、pp656-663、2009。
- 5) 吉川 他、"都市部の地下水を水源とする専用水道水の揮発性有機化合物調査 -地下水汚染状況と地質的背景-"、環境技術、Vol.42、No.10、pp625-633、2013。
- 6) 吉川 他、"都市部の地下水を水源とする専用水道水の金属元素調査 -浄水処理方式の違いによるマンガン、鉄、ヒ素等の処理性-"、環境技術、Vol.42、No. 1、pp41-48、2013。
- 7) 吉川 他、"地下水が関与する亜硝酸態窒素の検出事例、" 水道研究発表会平成27年度、pp610-611、2015。
- 8) 相良玲 他、"アンモニア態窒素を含有する非常災害用井戸における亜硝酸態窒素の挙動、" 水道研究発表会平成27年度、pp608-609、2015。
- 9) 寺沢修 他、"亜硝酸態窒素による井戸水汚染事例、" 第60回水道研究発表会平成21年、pp100-101、2009。
- 10) 寺嶋勝彦 他、"塩素によるアンモニアの分解反応機構及び分解反応速度、" 水道協会雑誌、Vol.52、No. 6、pp33-42、1983。
- 11) 藤田賢二 他、"曝気戸過池によるアンモニア態窒素の硝化、" 水道協会雑誌、Vol.56、No. 8、pp 2-15、1987。
- 12) 豊田大晃 他、"BAC 池粒状活性炭交換後の稼働時期に関する一考察、" 令和元年度水道研究発表会 pp442-443、2019。
- 13) 木村克輝 他、"低濃度アンモニア態窒素の酸化を行う硝化細菌が膜戸過抵抗の増加に及ぼす影響、" 環境工学研究論文集、Vol.36、pp287-294、1999。
- 14) "浄水技術ガイドライン2010、" 水道技術研究センター、pp115-116、pp185-188。
- 15) 吉川 他、"公衆浴場水における過マンガン酸カリウ

- △消費量に関する考察 -有機汚染指標としての全有機炭素量およびアンモニア態窒素-, 横浜市衛生研究所年報 Vol.46、pp135-141、2007.
- 16) M. C. Cruz, "Nitrifying niche differentiation in biofilms from full-scale chloraminated drinking water distribution system," *Water Research* Vol.176, No.1、pp1-11, 2020.
- 17) P. Keshvardoust, "Nitrite production by ammonia-oxidizing bacteria mediates chloramine decay and resistance in a mixed-species community," *Microbial Biotechnology*, Vol.12, No.6, pp1847-1859, 2020.
- 18) A. Wilczak, "Occurrence of nitrification in chloraminated distribution systems," *American Water Works Association* Vol.88, No.7, pp74-85, 1996.
- 19) Y. Zhang, "Nitrification in Drinking Water Systems," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , Vol.39, pp153-208, 2009.

(令和 4 年 3 月 10 日 受付)