川崎市４水処理センターにおける流入水の多元素一斉分析の基礎調査

川崎市上下水道局　○小俣敦子、竹腰希未、髙橋泰弘

１．はじめに

水処理センターでは、通常とは異なる水（異常流入水）が流入することによって、反応タンク内の微生物がダメージを受け、水処理に異常をきたし、処理水質の悪化を引き起こすことが懸念されている。また、異常物質が流入したときには、一刻も早くその原因物質を特定し、対処しなければならないため、通常時の詳細な流入水質を把握する必要がある。

そこで、本調査では、当市４水処理センターにおける通常時の流入水について、ICP 発光分光分析装置（以下、「ICP」という。）を用いて、流入水に微量に含まれる元素も一斉分析できる方法を検討した。分析方法が確定後、４ 水処理センターにおいて、１ 時間ごとの流入水を分析し、通常時の流入水質の時間変動を把握した。得られた結果は、今後の流入事故等の比較データとして活用するためデータベース化し、また流入事故時に備えて、その分析技術を継承するため定量分析マニュアルを作成したので報告する。

２．調査内容

令和６年９月から令和７年１１月までにおいて、下記の２つの調査を実施した。

（１） 多元素一斉分析方法の確立

最初に流入水に含まれている可能性がある元素を選別するため、令和６年９月から令和７年３月まで、４水処理センター流入水の定性分析を月に１回実施し、23 元素（表－１）を選別した。選別した元素について濃度を測定するため、JIS K0102（工業用水・工場排水試験方法）、下水試験方法等[1～3]を参照して、定量分析方法及び定量下限値の検討を行った。

１）定量分析方法（試料の酸分解方法）

流入水には、分析の妨害となる有機物等が含まれていることから、これらを分解するために前処理として酸添加による加熱操作が必要になる。ここでは、流入水 50mL に硝酸を 2.5mL 添加し、100℃で 5 時間加熱後、水を加えて元の 50mL にするのではなく、より低い濃度が測定できるように 25mL（2 倍濃縮）にした場合について、検討した。

２）定量下限値

下水試験方法[2]、JIS K0116（発光分光分析通則）[4]を参照して下記の①、②の濃度を求め、本調査では両方を満たす値を定量下限値とした。

① 調査対象元素ごとに標準液を段階希釈し、5 回測定した結果、RSD および誤差率がともに 10%以内となる濃度を求めた。

② 方法定量下限値（MLOQ）は、操作ブランクを 10 回測定した際の測定強度の標準偏差の 14.1（$\sqrt{2}\times10$）倍を与える濃度であり、今回は等々力水処理センター流入水を用いて算出した。

（２） ４水処理センター流入水の多元素一斉分析の実施

１回目の調査を８月、２回目を 10 月に実施した。採水は、通常時の流入水質（各元素）の時間変動を把握するため、各水処理センターにおいて、雨の影響のない日の流入水を自動採水器で朝 9 時から翌日８時まで、１時間ごとに 24 時間行った。

3．結果

（1） 多元素一斉分析方法の確立

1）定量分析方法（試料の酸分解方法）

流入水を酸分解後、2 倍濃縮した場合でも ICP の部品に詰まりが生じることなく、分析を実施することができた。そのため、今回の調査では酸分解方法としてより低い濃度を検出できる 2 倍濃縮を行うこととした。

2）定量下限値

調査対象 23 元素について①、②の濃度を求め、両方を満たす値を定量下限値として定めることができた（表－1）。但し、②は流入水を用いた算定方法であるため、流入水に含まれる元素の影響により、Ca、K、Mg、Na の 4 元素については、MLOQ を算出することができなかった。流入事故の原因物質を調査する際は複数機器で測定しており、この 4 元素はイオンクロマトグラフで測定することが可能であるため、ICP による多元素一斉分析の調査対象から除外した。

表－1　多元素一斉分析方法の確立

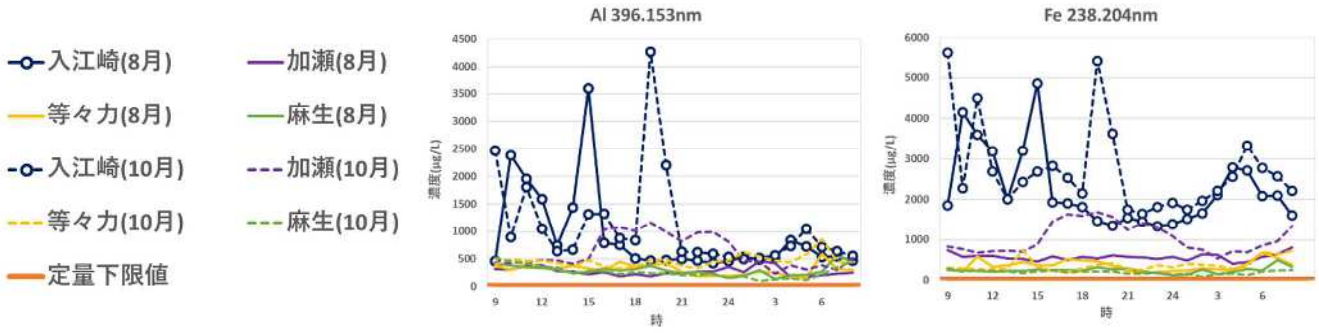
（μg/L）

元素、波長（nm）（JIS等推奨）		① RSD、誤差率 10%以内	② 方法定量下限 MLOQ	定量 下限値
Al(アルミニウム)	396.153	3.0	14	20
B(ホウ素)	249.773	10	6.4	10
Ba(バリウム)	493.409	0.5	8.4	10
Ca(カルシウム)	393.367	10	※	-
Cr(クロム)	267.716	2.0	2.2	3.0
Cu(銅)	327.395	10	3.0	10
Fe(鉄)	238.204	10	27	30
K（カリウム）	766.491	200	※	-
La(ランタン)	333.749	3.0	1.4	3.0
Li(リチウム)	670.784	50	0.4	50
Mg(マグネシウム)	279.553	1.0	※	-
Mn(マンガン)	257.610	0.5	1.8	2.0
Mo(モリブデン)	202.030	10	3.7	10
Na(ナトリウム)	589.592	25	※	-
Nd(ネオジム)	406.110	10	4.3	10
Ni(ニッケル)	231.604	5.0	7.0	10
P(りん)	213.618	100	130	150
S(硫黄)	182.562	1000	830	1000
Si(ケイ素)	251.611	1000	1500	1500
Sr(ストロンチウム)	421.552	0.5	4.8	5.0
Ti(チタン)	334.940	1.0	11	20
V(バナジウム)	311.071	10	6.6	10
Zn(亜鉛)	213.856	10	3.8	10

（測定グループごとに色分け）　　※高濃度で含まれているため、算出が困難

（2）4 水処理センター流入水の多元素一斉分析の実施

8 月と 10 月に実施した調査結果のうち、Li と Nd は、令和 6 年 9 月から令和 7 年 3 月までの定性分析では流入水に存在していることが確認されていたが、定量分析では全てのセンターにおいて定量下限値未満であったことが確認された。その他の元素については、入江崎水処理センター（入江崎総合スラッジセンターの返流水を含む。以下、「入江崎」という。）が他の 3 水処理センターより時間変動が大きいことが確認された（他の 3 水処理センターは時間変動が比較的緩やかであった）。代表例として Al と Fe の結果を図－1 に示す。



図－1　本調査の結果（8 月、10 月）

（3）調査結果から流入事故時に備えたデータベース及び測定マニュアルの作成

（2）の調査結果を基に、流入水の各元素濃度の最大値、平均値、最小値をまとめ、流入事故時に活用できるデータベースを作成した。代表例として、入江崎のデータベースを表－2 に示す。これまで水質データとしては Cr、Cu などの水質規制元素しか存在していなかったが、今回の調査により、その他の元素についても水質データを得ることができた。表－2 のデータベースと流入事故時の水質を比較することで、即座に異常流入元素が特定可能となった。

また、今後、分析担当者が変わっても分析技術レベルを維持して測定ができるよう、標準液の作製方法や定量分析方法をまとめた測定マニュアル、測定メソッドも作成した。

表－2　入江崎水処理センターのデータベース

（μg/L）

入江崎水処理センター	Al	B	Ba	Cr	Cu	Fe	La	Li	Mn	Mo	Nd	Ni	P	S	Si	Sr	Ti	V	Zn
最大値	4300	140	500	22	61	5600	8.5	ND	160	ND	ND	33	12000	23000	14000	150	85	41	280
平均値	990	110	120	5.1	20	2500	4.2	ND	120	ND	ND	ND	5800	17000	10000	120	ND	18	80
最小値	420	73	62	ND	9.6	1300	ND	ND	86	ND	ND	ND	3900	13000	2400	88	ND	12	39
水質データ																			

4．まとめ

これまでの流入事故時の ICP での水質分析では、規制項目以外の元素について、標準液や定量分析マニュアルがなかったため分析が困難であったが、マニュアル等を作成したことにより、今後は試行錯誤することなく短時間で多元素一斉分析が可能となった。

また、当市 4 水処理センター流入水の調査結果を基に作成したデータベースを活用することで、異常流入事故発生時に即座に異常流入元素の判別が可能となった。

参考文献

1）日本規格協会：JIS ハンドブック 53　環境測定II 水質（2025）
2）公益社団法人　日本下水道協会：下水試験方法（上巻）（2012）第 3 編　重金属等の理化学試験
3）中村　智：誘導結合プラズマ発光分析法による大気試料中の硫黄酸化物の定量（2000）
4）日本規格協会：JIS ハンドブック 53　環境測定II 水質（2018）　JIS K0116「発光分光分析通則」