

表 2-1 臭気原因物質等の発生原因と流入経路の整理イメージ

No.	発生原因	主な臭気原因物質	流入経路	期間	頻度	備考
1	閉鎖性水域での藻類代謝物の生成	・2-MIB ・ジェオスミン ・未知の有機物	ダム・湖沼	長	高	
2	事業所からの化学物質(水系への排出)	・化学物質(水溶性)	本川、支川	長	高	PRTR で管理
3	事業所からの化学物質(大気への排出)	・化学物質(揮発性)	本川、支川、雨水排水路、ダム・湖沼	短	低	降雨時のみ PRTR で管理
4	事業所からの化学物質(土壌への漏洩・浸透)	・化学物質(油等)	本川、支川、雨水排水路	短	低	降雨時のみ PRTR で管理
5	合流式下水道からの雨天時放流	・アンモニア ・家庭排水(有機物、界面活性剤、油等)	雨水吐き口、ポンプ場等	短	低	降雨時のみ
6	交通事故(水系へ排出)	・化学物質(積荷) ・燃料油	本川、支川、雨水排水路	短	低	
7	水上バイク等の水上交通による水系への排出	・燃料油	本川、支川、ダム・湖沼	中	中	
8	農業排水	・農薬類	本川、支川	中	中	主に水溶性

表 2-2 臭気原因物質等の対策技術の整理イメージ

	発生状況	検出方法	対策技術
1	緊急・突発的	連絡体制強化 オンライン計測	発生源対策、取水停止、オイルフェンス設置、浄水処理(一時的対策:粉末活性炭等)等。ハザードマップ作成や水質事故対策を整理する必要がある。
2	短期的	オンライン計測 水質分析	発生源対策、取水停止、浄水処理(一時的対策:粉末活性炭等)、等。
3	中・長期的	水質分析 (オンライン計測)	発生源対策、浄水処理(恒久的対策:オゾン、粒状活性炭等)。

### 3. 平成18年度の研究報告

#### 3. 1 臭気原因物質等に関する検出・評価方法の検討について

##### 3. 1. 1 合同実験

###### (1) 実験場所

寒川取水場内

###### (2) 実験期間

平成18年7月～平成19年12月頃(1～1.5年)

###### (3) 実験内容

臭気原因物質等の迅速検知を目的として、相模川水系の寒川取水場内にVOC計を設置し、オンライン監視実験を行う。また、油分計、油膜計、濁度計、pH計、アンモニア濃度計、導電率計等の複数のセンサーによる連続記録データと併せて、未知の臭気原因物質との関連因子を模索する。実験の詳細は資料-1に示す。

さらに、上記のVOC計、油分計、油膜計等の警報をトリガーとして採水(10L程度)を行い、採水した試料はGC/MSで原因物質の絞り込みを行う。一方、取水場下流の浄水場で臭気が発生した場合には、状況を記録し、オンライン計測器の計測データとの相互検証を行う。

###### (4) 実験経過

表3-1にVOC計の監視対象物質と水質基準、臭気閾値、警報設定例を示す。通水開始から2/22現在まで、有意な警報発生および臭気発生は見られず、監視継続中である。

表3-1 VOC計の監視対象物質と水質基準、臭気閾値、警報設定例

No.	成分名称	水質基準( $\mu\text{g/L}$ ) ( )内は旧基準	臭気閾値 ( $\mu\text{g/L}$ )	警報設定例 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	1,1-ジクロロエチレン	20	1500	2
2	ジクロロメタン	20	9100	4
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	40	260	4
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	40	不明	4
5	クロロホルム	60	100	5
6	1,1,1-トリクロロエタン	(300)	不明	30
7	四塩化炭素	2	520	3
8	ベンゼン	10	72~10000	※1
9	1,2-ジクロロエタン	4	7000	
10	トリクロロエチレン	30	300	3
11	1,2-ジクロロプロパン	60	10	5
12	プロモジクロロメタン	30	不明	7
13	シス-1,3-ジクロロプロペン	(2)	不明	2
14	トルエン	600	24~170	12
15	トランス-1,3-ジクロロプロペン	(2)	不明	4
16	1,1,2-トリクロロエタン	(6)	不明	6
17	テトラクロロエチレン	10	300	2
18	ジブロモクロロメタン	100	不明	15
19	m-キシレン	400	20~1800	※10
20	p-キシレン	400	20~1800	
21	o-キシレン	400	20~1800	10
22	プロモホルム	90	300	35
23	p-ジクロロベンゼン	300	0.3~30	1

※ No.8～9、19～20については、成分分離は行わず、トータルの濃度値として検出する。

## (5) 性能評価実験

VOC計の校正は23成分の混合標準液（各成分100 μg/L程度）で行っているが、警報設定値はその5 μg/L以下で設定しているものもあり、低濃度における検出値の信頼性の確認が求められた。また、相互検証でのGC/MSでの測定値と、VOC計の測定値について、既知の濃度で比較検証する必要があった。

そこで、VOC23成分混合標準液の5 μg/L希釈液を用いて、VOC計およびGC/MSにおける測定結果比較を行った。結果としては、プロモホルムおよび1,2ジクロロエタンを除く21成分において、0.9以上の相関が得られ、検出値の信頼性が確認された。

## 3. 1. 2 水質予測モデルによるシミュレーションについて

### (1) 調査内容

相模川水系において、水質事故や臭気原因物質等が発生した場合の水質汚染の進行状況を水質予測モデルによるシミュレーションを用いて把握する。ただし、相模川水系が複数の水源や導水路が複雑化しているため、対象区間を下流側約10kmに限定して実施する。対象物質はPRTR管理物質、過去に事故例のあった物質、合同実験で検出された物質および農薬等とし、これらの中から臭気の有無、物性値等で数物質に絞り込みを行う。

臭気の有無による絞り込み例としては、PRTR物質に関する臭気調査結果報告例等がある。表3-2に示すように、実験対象とした254物質のうち、塩素添加後に臭気が確認された物質が28物質あり、臭気閾値に関するデータも得られている。

上記の水質予測モデルを用いたシミュレーション結果に基づき、相模川水系（一部区間）の影響予測を行う。

表 3-2 塩素処理によって発臭する PRTR 物質の閾値調査結果例 (28/254 物質で発臭)

No.	PRTR No.	物質名	50%閾値 (μg/L)	用途等
1	3	アクリル酸	0.28	接着剤、合成樹脂、洗剤等の原料
2	4	アクリル酸エチル	0.15	アクリル系塗料や粘着・接着剤の原料
3	29	ビスフェノール A	0.11	ポリカーボネート樹脂等の原料
4	67	クレゾール	0.15	合成樹脂、農薬等の原料
5	104	サリチルアルデヒド	0.23	有機化学製品用中間物
6	114	シクロヘキシルアミン	0.12	ゴム用薬品、清缶剤、染色助剤他
7	139	o-ジクロロベンゼン	0.16	有機合成原料、溶剤他
8	142	4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-1,3-ジメチル-5-ピラゾリル =4-トルエンスルホナート(別名ピラソレート)	0.33	除草剤
9	157	ジニトロトルエン	0.10	トルエンジアミンの有機合成原料他
10	172	N,N-ジメチルホルムアミド	0.08	溶媒としてさまざまな用途
11	198	ヘキサメチレンテトラミン	0.62	合成樹脂の硬化促進剤、発泡剤他
12	206	テレフタル酸ジメチル	1.01	ポリエステル繊維の原料他
13	215	2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール (別名ケルセン又はジコホル)	0.61	殺ダニ剤(失効)
14	244	ヒクリン酸	0.16	火薬・花火の原料・ニトロ染料の原料
15	253	ヒドラジン	0.08	プラスチック発泡剤、清缶剤他
16	274	2-tert-ブチルイミノ-3-イソピル-5-フェニルテトラヒドロ -4H-1,3,5-チアジアジン-4-オン(別名プロフエジン)	1.36	昆虫成長制御剤

17	291	6,7,8,9,10,10-ヘキサクロロ-1,5,5a,6,9,9a-ヘキサヒドロ-6,9-メタノ-2,4,3-ベンゾジオキサエピン-3-オン (別名エンドスルファン又はベンゾエピン)	0.29	有機塩素系殺虫剤
18	298	ベンズアルデヒド	0.04	食品用香料、安息香酸、医薬品等の原料
19	300	1,2,4-ベンゼントリカルボン酸 1,2-無水物	0.72	プラスチック・合成繊維・ゴム原料
20	317	メタクリル酸 2-(ジエチルアミノ)エチル	0.47	プラスチック・合成繊維・ゴム原料
21	318	メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル	0.62	プラスチック・合成繊維・ゴム原料
22	319	メタクリル酸-n-ブチル	0.24	プラスチック・合成繊維・ゴム原料
23	320	メタクリル酸メチル	0.65	プラスチック・合成繊維・ゴム原料
24	323	N-メチルアニリン	0.36	有機合成、各種染料、ゴム薬、農業他
25	326	N-メチルカルバミン酸 2-イソプロキシフェニル (別名プロボキスル又は PHC)	0.62	殺虫剤
26	329	N-メチルカルバミン酸 1-ナフチル (別名カルバリル又は NAC)	0.65	殺虫剤
27	340	4,4'-メチレンジアニリン	0.19	合成中間体(染料)、硬化剤(エポキシ樹脂)
28	349	りん酸 1,2-ジクロモ-2,2-ジクロロエチル=ジメチル (別名ナレド又は BRP)	0.78	殺虫剤

### (2) シミュレーションモデル構築の目的

水道水源において、油類などの臭気原因物質の流入に対して適切かつ迅速な対応するには、原水の状況をいち早く把握し、浄水プロセス系に入る前に適切な処置を講じる必要がある。上流で検出した油類等の下流への流下状況を予測することができれば、取水停止などの措置を適切にとることができ、効率的な水運用が可能となる。ここでは、相模川において上流における水質変化が下流へ与える影響を予測する水質モデルを構築することを目的とし、特にモデル中のパラメータを通常時の水質データから同定する手法について検討している。

### (3) シミュレーションモデルの概要

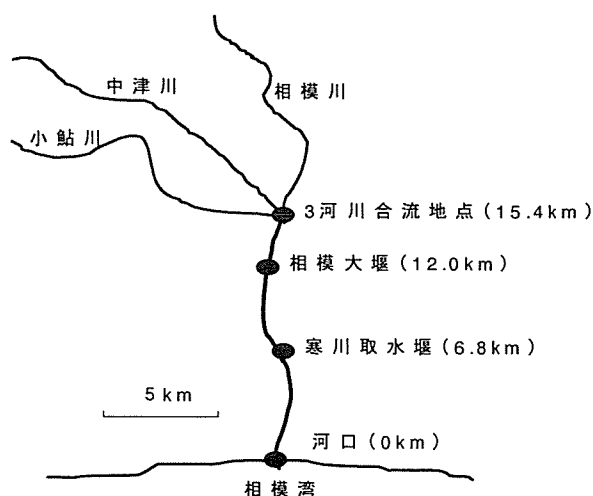


図 3-1 シミュレーションモデルの対象区間

対象区間は図 3-1 に示すように、相模川の三河合流地点から寒川取水堰までとし、この区間に対して、200m間隔で河道断面データを入力した。堰においては一定の越流高さを与えるようにした。

水質モデルにおける基礎方程式は以下のとおりである。

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \quad (1) \quad V = \frac{1}{n} R^{\frac{2}{3}} i^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial AC}{\partial t} + \frac{\partial QC}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( AD \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3) \quad D = aV^b \quad (4)$$

ここに、Q：流量(m<sup>3</sup>/s)、A：断面積(m<sup>2</sup>/s)、C：対象物質濃度、D：拡散係数(m<sup>2</sup>/s)、a：係数、b：係数、V：平均流速 (m/s)、x：距離(m)、t：時間(s)である。

モデルは一次元不等流計算と一次元拡散方程式から構成されている。したがって、流入物質の横断方向および水深方向の拡散については考慮していない。また、油類は水面に浮遊して存在するが、ここでは便宜上水中に溶存して存在しているものと仮定している。

表 3-3 シミュレーションに用いたデータ

項目	観測所名	観測年度及び期間
相模川流量(相模大堰)	社家取水管理事務所	2005/1/1 1:00~2006/9/1 0:00
相模川流量(寒川取水堰)	水道技術研究センター	2005/1/1 1:00~2006/8/1 0:00
相模川河道	相模川総合整備事務所	2004年の測量(200m間隔)
相模川断面	相模川総合整備事務所	2004年の測量(200m間隔)
相模川水位	相模川水系ダム管理事務所	2002年から現在まで
電気伝導率(相模大堰)	社家取水管理事務所	2005/1/1 1:00~2006/9/1 0:00
電気伝導率(寒川取水堰)	水道企業団水質試験所	2005/1/17 1:00~2006/8/1 0:00

表 3-3 はモデル構築のために収集したデータの一覧である。計算には、CTI-MIKE11 (供給元：建設技術研究所(CTI)、DHIwater&enviroment) を用いるものとした。

#### (4) モデルパラメータの同定手法の検討

モデル中のパラメータとして、拡散係数に関する係数 a,b が未知であるが、ここでは b = 1 と考え、a の値を同定する手法について検討した。

図 2 にパラメータの同定に用いた流下区間の設定概要を示す。相模大堰における流量データおよび電気伝導度データをモデルに対する入力条件とし、寒川取水堰における電気伝導度データの出力に関して、計算値をシミュレーション値と比較して、パラメータ a を同定するものとした。

両区間の間には支川等からの流入があると考えられるので、便宜上相模大堰の直下において支川が存在するものと仮定し、支川からの流入流量、電気伝導度を一定値として入力するものとした。また、入力した河道データや流量データなどに起因する誤差を補正する目的で、入力の流量データについては、以下のように補正をするものとした。

$$Q(t) = \alpha Q_{obs}(t) \quad (5)$$

ここに、Q(t)：モデルへ入力する流量データ、Q<sub>obs</sub>(t)：観測された流量データ、α：補正係数

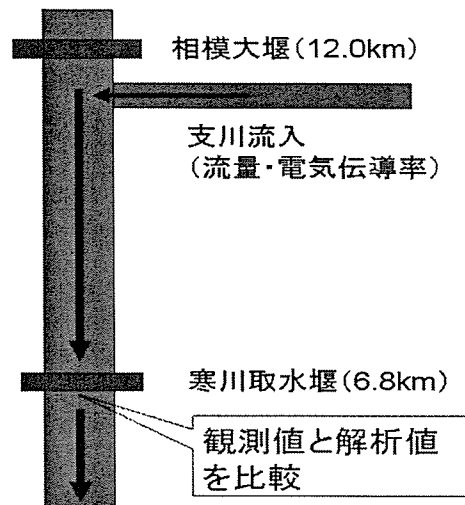


図 3-2 モデル中のパラメータの同定に用いた流下区間の設定概要

下流端（相模川河口）における境界条件としては、水理モデルには馬入橋（2.0km）での水位観測値を、水質モデルには  $\partial^2 C / \partial x^2 = 0$  の条件を与えた。また、マンニングの粗度係数としては  $n=0.030$  を用いるものとした。

#### (5) 計算結果

図 3-3 に計算結果の一例を示す。計算値は  $a=1, \alpha=1.1$ 、支川からの流入水の電気伝導度  $C=250 \mu\text{S/cm}$  の条件である。河川流量の増加に伴う電気伝導度の低下は精度よく再現されている。また、流量の補正係数  $\alpha$  および支川の電気伝導度はほぼ精度良く同定することが可能であった。しかしながら拡散係数に関する係数  $a$  はモデル中での感度があまり高くなく、正確な同定は困難であった。

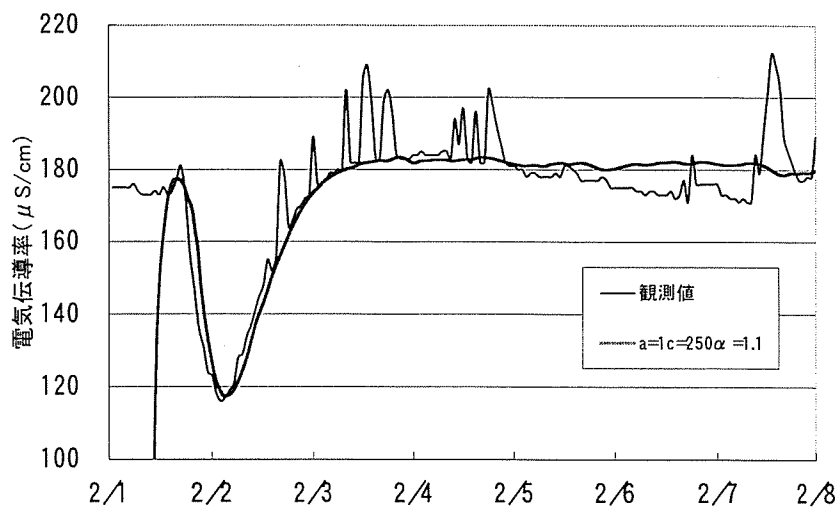


図 3-3 寒川取水堰における電気伝導度の観測値と計算値の比較  
( $a=1, \alpha=1.1$ 、支川からの流入水の電気伝導度  $C=250 \mu\text{S/cm}$ )

また、寒川取水堰における電気伝導度データにはノイズが多く、データの取り扱いにやや困難があった。

## (6) 今後の課題

対象区間における流下および物質拡散はある程度正確に計算することができることを確認したが、拡散に関するパラメータを同定するには至らなかった。これは電気伝導度データが比較的なだらかな時間変化を示しており、拡散パラメータの同定に適した大きな日間変動などがみられなかったことが原因の一つである。今後は、電気伝導度データをさらに精査し、拡散パラメータの同定の可能性について検討をすすめる。また、水中に溶存している物質と油分のように浮上している物質の挙動の違いについても検討を進める。

本検討では相模川本川のみを対象としたが、今後は支川をモデルに組み込み、油分等の発生源近くからの流下シミュレーションの可能性についても検討を加える。

## 3. 2 臭気原因物質等に関する対策技術の確立について

### 3. 2. 1 AOPに関する文献調査

2-MIB、ジェオスミンに関するAOP情報について、文献調査を行った。詳細については資料-2に示す。

### 3. 2. 2 対策技術の整理

個々の臭気原因物質等に関する対策技術について、流入経路や発生頻度を考慮して適用範囲を整理することとした。対策例としては、以下のような事項が考えられる。

- ・発生源、取水対策(取水方法の変更、オイルマット設置等)
- ・浄水処理(一時的対策:粉末活性炭等、恒久的対策:オゾン、粒状活性炭、AOP等)

## 3. 3 ヒアリング調査

また、大阪府および東京都にヒアリング調査を実施した。

大阪府および阪神水道企業団は、VOC計の導入実績があり、運用状況や検出時の対策等に関するヒアリングを行った。VOC計の何度か警報発生した事例があるが、ラボでのGC/MSによる確認試験では検出されない例がほとんどであった。実際にゆうきセンサ(VOC計)で検知した事例は、以下の2例であった。

- ①平成9年9月、村野浄水場磯島取水場で、ジクロロメタン(工場由来)
- ②平成10年6月、三島浄水場一津屋取水場で、ベンゼン、トルエン、キシレン(水上オートバイ由来)

また、VOC成分警報レベルを設定しており、レベルに応じて粉末活性炭を自動注入している。レベル決めの根拠は水質基準の70%および、粉末活性炭処理、生物処理、高度浄水処理による除去率によって決めている。

東京都は、2-MIB、ジェオスミンのオンライン連続測定装置および高度処理に関するヒアリングを行った。オンラインGC/MSにより、2-MIB、ジェオスミンを連続監視し、粉末活性炭の注入率指標として運用している。

#### 4. 平成 19 年度の研究計画

- (1) 臭気原因物質等に関する検出・評価方法の検討について
  - 1) 複数のオンラインセンサー（VOC 計、油膜計、油分計等）によるデータの収集および解析を継続する。
  - 2) 採水サンプルの分析および解析を行う。
  - 3) 臭気関連物質を VOC 計に添加し、応答性を確認する。（添加実験）
  - 4) 水質予測モデルを用いたシミュレーションを行い、影響予測を行う。
- (2) 臭気原因物質等に関する対策技術の確立について
  - 1) AOP、臭気物質に関する収集文献の整理を行う。
  - 2) 臭気原因物質等の流入経路や発生頻度を整理し、対策技術の整理を行う。

#### 5. 参考資料・添付資料

資料－1：合同実験概要

資料－2：最終報告書目次（案）



## 資料 1 合同実験概要

### 1. 実験概要

#### 1.1 基本方針

異臭味被害の原因物質は多様であるため成分を特定して対策するためには、連続的に広範囲の臭気原因物質測定できることが必要となる。

当研究委員会では、連続測定に実績がある多成分測定器である、プロセス用ガスクロマトグラフを用いた VOC 測定システムを用いた臭気原因物質の検出システム研究を行なうとともに、その他の既存水質計器を用いた簡便な臭気原因物質検知能力について調査を行なうこととした。

ガスクロマトグラフは検出カラム、温度制御、検出器の組合せにより多様な測定対象の測定が可能であるため、本来対象物質を定め評価することが望ましいが、研究開始段階では対象物質の確定が困難であったため、今回の実験では測定装置は VOC 用として設計された装置をそのまま用いた。

#### 1.2 ガスクロマトグラフ方式 VOC 測定装置について

VOC 測定装置による実験は、濃度調製した試料を用いたガスクロマトグラフ自体の機能評価と、取水場で連続採水する水道原水に対する連続測定値による臭気発生事象との関連調査分析の二方式により実施する。

いずれの方式においても VOC 測定装置の機能は、同時採水した試料に対する試験室での GC/MS 装置によりクロスチェックし評価する。

なお、調製試料による実験は、大別して下記の四通りを行なう。

- ① 設計対象である VOC 項目に関する測定能力下限の確認
  - ② VOC 測定装置の設計条件に含まれている物質以外の臭気原因物質に関する検出能力の確認
  - ③ 油分に関する検出能力の確認
  - ④ 実験場以外で採水された臭気原因物質を含むと考えられる試料についての測定
- ①～③は計画に基き実施し、④は発生時に適宜実施することとした。

#### 1.3 既存水質計器による簡易検知方式の検討について

既存水質計器による簡易方式は特定成分についての検出力によるものではなく、臭気に関連する汚染源流入に由来する影響を総合的に捕らえることになると考えられる。すなわち、これらの水質計器が応答を示す物質が直接臭気原因物質ではなく、汚染源の特性により同時に流入する他成分に応答していたとしても検出システムとしての機能は果たせるといえる。例えば、濁度、導電率、pH がどうじに変化する場合に発生するというような因果関係が存在するといったことである。その一方、原水の特定な条件下で示される複合的な性質としてとらえる必要があるため、方式を評価するための条件を設定することは不可能である。

よって既存水質計器についての調査は、ガスクロマトグラフで実施するような調整試料による機能評価は実施せず、水道原水での連続測定データのみを使用し、臭気発生が記録された時期のこれら水質計器の状態につき分析検討を行なうことで対処する。

今回実験の対象とした既存水質計器を以下に示す。

- ① 濁度計
- ② pH計
- ③ アンモニア濃度計
- ④ 電気伝導度計
- ⑤ 油分計
- ⑥ 油膜計

## 2. 装置説明

### 2.1 機器構成

#### 2.1.1 全体構成の考え方

実験装置は水道原水の臭気原因物質に対する連続測定能力を確認するための構成を基本とし、その装置を用いて調製試料に関する性能実験も行なう。

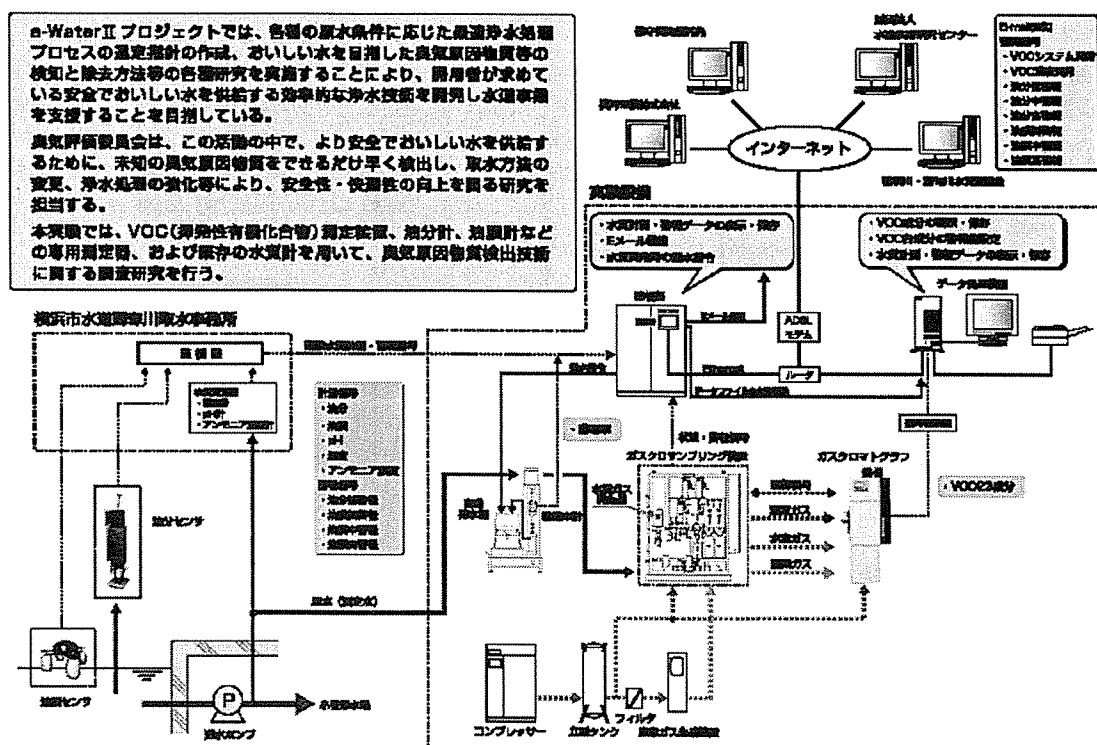
主要構成要素は、実験棟内に設置する VOC の成分測定を担うガスクロマトグラフ関連機器、実験全体のデータ管理を行なう監視システム、および実験棟の外にある既設施設の管理に試用されている油分計、油膜計、およびその他の水質計器である。

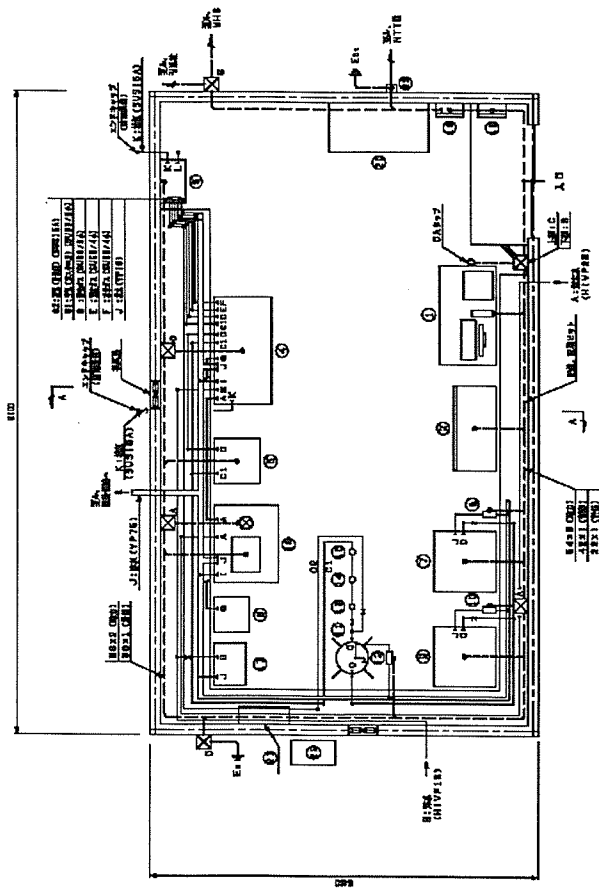
ガスクロマトグラフ関連機器は原水連続測定と調整試料での測定の双方に使用する。

その他の水質計器は原水連続測定のみ使用する。

監視システムは、実験全体を通じてのデータ保管機能を主要機能とし、さらに連続測定時に測定データに特定の値を検出した際の水質試験サンプル採水起動と関係者への通知機能を担う。

図 1 に全体システム構成を示し、図 2 に実験施設の配置を示す。





種別	名称	用途	面積	備考
①	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
②	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
③	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
④	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑤	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑥	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑦	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑧	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑨	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑩	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑪	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑫	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑬	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑭	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑮	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑯	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑰	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑱	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑲	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
⑳	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉑	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉒	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉓	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉔	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉕	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉖	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉗	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉘	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉙	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉚	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉛	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉜	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉝	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉞	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㉟	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊱	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊲	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊳	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊴	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊵	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊶	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊷	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊸	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊹	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊺	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊻	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊼	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊽	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊾	実験室	実験室 (10坪)	10坪	
㊿	実験室	実験室 (10坪)	10坪	

1. 階 (各室 10坪) 計 10室、計 100坪  
 2. 7階 (各室 10坪) 計 7室、計 70坪  
 3. 8階 (各室 10坪) 計 8室、計 80坪  
 4. 9階 (各室 10坪) 計 9室、計 90坪  
 5. 10階 (各室 10坪) 計 10室、計 100坪  
 6. 11階 (各室 10坪) 計 11室、計 110坪  
 7. 12階 (各室 10坪) 計 12室、計 120坪  
 8. 13階 (各室 10坪) 計 13室、計 130坪  
 9. 14階 (各室 10坪) 計 14室、計 140坪  
 10. 15階 (各室 10坪) 計 15室、計 150坪

階	室	面積	用途
1	A	10坪	実験室
1	B	10坪	実験室
1	C	10坪	実験室
1	D	10坪	実験室
1	E	10坪	実験室
1	F	10坪	実験室
1	G	10坪	実験室
1	H	10坪	実験室
1	I	10坪	実験室
1	J	10坪	実験室
1	K	10坪	実験室
1	L	10坪	実験室
1	M	10坪	実験室
1	N	10坪	実験室
1	O	10坪	実験室
1	P	10坪	実験室
1	Q	10坪	実験室
1	R	10坪	実験室
1	S	10坪	実験室
1	T	10坪	実験室
1	U	10坪	実験室
1	V	10坪	実験室
1	W	10坪	実験室
1	X	10坪	実験室
1	Y	10坪	実験室
1	Z	10坪	実験室

階	室	面積	用途
2	A	10坪	実験室
2	B	10坪	実験室
2	C	10坪	実験室
2	D	10坪	実験室
2	E	10坪	実験室
2	F	10坪	実験室
2	G	10坪	実験室
2	H	10坪	実験室
2	I	10坪	実験室
2	J	10坪	実験室
2	K	10坪	実験室
2	L	10坪	実験室
2	M	10坪	実験室
2	N	10坪	実験室
2	O	10坪	実験室
2	P	10坪	実験室
2	Q	10坪	実験室
2	R	10坪	実験室
2	S	10坪	実験室
2	T	10坪	実験室
2	U	10坪	実験室
2	V	10坪	実験室
2	W	10坪	実験室
2	X	10坪	実験室
2	Y	10坪	実験室
2	Z	10坪	実験室

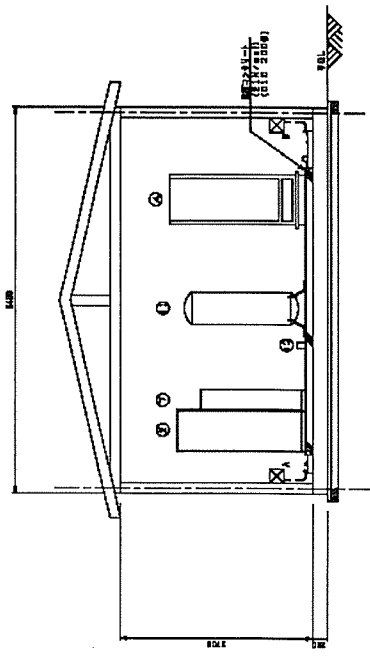


図2 実験棟配置図

### 2.1.2 オンラインガスクロマトグラフの河川原水への適用上の配慮

工業計器としてのプロセスガスクロマトグラフは、24時間連続運転を比較的保守頻度の少ない管理のもとで行なうことが可能となっている。

しかし、測定条件によっては各種前処理を追加することが必要であり、システムとしてはこれらの付帯機器も含んで機能を判断することが必要となる。

水道原水を含む環境水の測定は、測定条件が通常の工業計器用水質計器と同様濁質負荷など外乱のもとにあるため、水関係の可動部は極力減らすことが望ましい。今回の装置では、試料水をろ過したのちキャリアガスにより気散させ直接ガスクロマトグラフ本体に導入する方式によりこれを実現している。この前処理の機構を図3に示す。

図 X-X において F1, F2 は浮遊物を除去する砂ろ過器、SP1 は試料水の加温と窒素ガスによる気散を行なうスパージャ、DT1、DS1 は水分除去のためのトラップとセパレータ、GC はガスクロマトグラフ装置本体を示す。

本装置ではガスクロマトグラフによる分離までであるため、この制約条件も意識したうえで、システムとしてのガスクロマトグラフ方式の臭気原因物質検出性能を評価検討する。

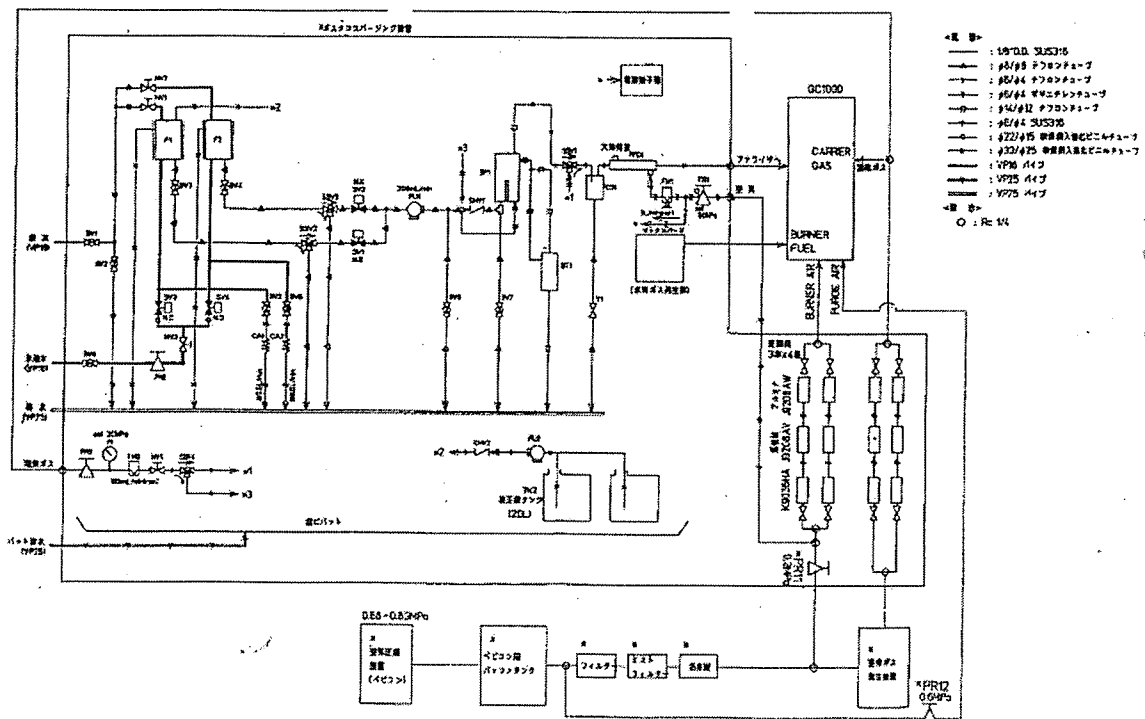


図3 ガスクロマトグラフ前処理装置構成

### 2.1.3 ガスクロマトグラフでの水中成分濃度演算について

クロマトグラムを成分ごとの濃度に換算する処置はデータ処理装置内のプログラムにより実行される。

今回の装置構成における濃度演算の基本手順は下記の方式を採用している。

- ① 市販基準液をろ過した河川水により希釈した校正試料により基準クロマトグラムを作成し、基準ピーク面積とピーク面積積分操作のパラメータを記録する。パラメータ類はガスクロマトグラフ本体側で管理する。
- ② オンライン測定時には、設定したピーク面積積分条件をもとに 1 時間ごとに作成されるクロマトグラムより該当区間のピーク面積を計算し、その値と基準ピーク面積に対する比率で濃度換算する。
- ③ 今回は 3 ヶ月に一度基準液によるクロマトグラムを作成し、個々の成分のピーク面積で初期値を除いた値を補正係数として保管する。その後の演算ではオンライン測定した面積を基準面積で除したのち校正係数を乗じて濃度とする。補正係数は成分ごとのシステムとの関係がことなるので個々に設定する。

$$\text{測定濃度} = \text{基準濃度} \times \text{測定ピーク面積} / \text{基準ピーク面積} \times \text{補正係数}$$

ガスクロマトグラフでは拘束時間の近い成分については分離に限界がある。

このシステムにおける測定対象としては、ベンゼンと 1,2 ジクロロエタンは拘束時間が近く、本システムの方式とした場合水中濃度に対する FID 出力が 14:1 程度になるということから 1,2 ジクロロエタンの量については正確に評価することがむずかしくなっている。しかし市販標準液の成分には含まれているため、本装置ではピーク面積を応答が大きいベンゼン側で代表させて演算している。

また、m-キシレンと p-キシレンも拘束時間の分離が困難であるが、FID への応答が同様なレベルであるため濃度出力値としては総和として演算している。

## 2.2 ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフはガスクロサンプリング装置とプロセスガスクロマトグラフ本体から構成される。

ガスクロサンプリング装置は砂ろ過器で濁質除去した原水を一定温度に加熱しながら窒素ガスにより連続的にパージし、除湿した試料ガスを連続的にガスクロマトグラフに供給する機能を担う。

プロセスガスクロマトグラフ本体には試料ガスとキャリアー窒素ガスが連続的に供給されており、装置のシーケンス機能による試料ガスの計量注入および精密温度制御が行なわれ、キャピラリーカラムによる成分分離と水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector, FID)による検出が実行される。図 4 に自動化測定の主要構成機構を示す。

また今回の装置では、キャピラリーカラムとして適切な極性選択により高分離能を持たせた環境 VOC 専用カラムを使用する。

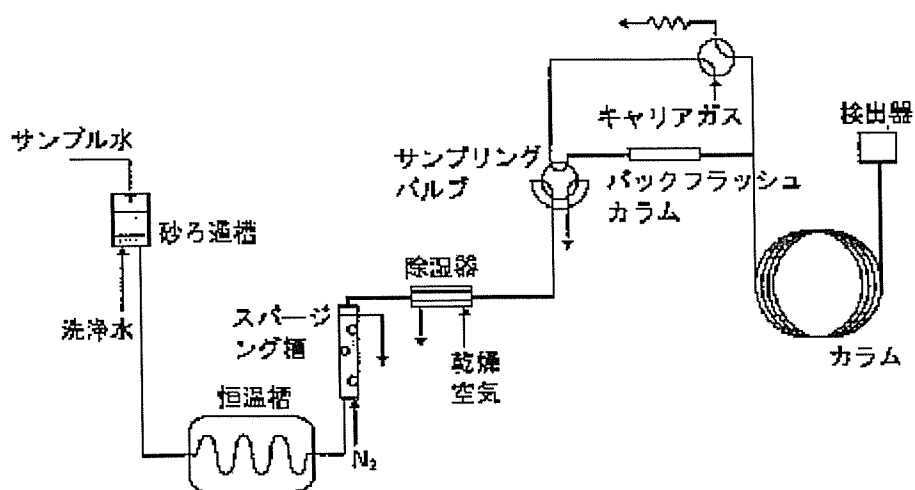


図4 カラム注入機構説明

### 2.3 採水槽

ガスクロマトグラフに適切な水量の原水を供給する機能を担う。

採水槽ヘッドタンクには粗めのスクリーンを設置し、サイズの大きい浮遊物のガスクロサンプリング装置側への流入を防止する。

クロスチェック用の試料は採水槽内に設置した自動採水装置により行なう。

個別水質計器の一要素として、電気伝導度計による測定を採水槽付属のヘッドタンクにて行なう。

### 2.4 監視盤

内蔵したレコーダに短周期で個別水質計器の測定結果および警報を含む状態情報を記録する。

水質測定値結果により発生する警報を編集する。

警報信号のメール機能により外部出力する。メールはクロスチェックを実行する相模川酒匂川水質協議会メンバー、装置の保守担当会社、水道技術研究センターに送付される。

採水槽への自動採水起動出力は、ガスクロマトグラフからの警報の場合は即時、その他の場合はセンサ設置場所との時間差を考慮して行なう。

### 2.5 データ処理装置

ガスクロマトグラフの測定結果に関する保管機能、濃度換算機能、およびその他の現場情報全般の監視機能を担う。

データ処理装置に保管されるデータは下記である。

- ① 1時間単位のクロマトグラム
- ② 濃度変換前データを含む1時間単位の成分ごとデータ
- ③ 10日間の成分ごと濃度データ
- ④ 警報および状態データ

## 2.6 補機類

本装置のガスクロマトグラフでの測定には燃焼用の水素ガス、キャリアーガス用の窒素、温度調節用の空気を使用する。

水素ガス、窒素ガスは装置の安定性の面からは外乱が比較的少ないポンベ方式が望ましいが、連続的な測定を行なう場合使用量が多く搬入搬出作業が比較的頻繁になる。今回は、実験施設を借用地に設置しているという事情があり、施設運営の障害になることは避ける必要があるため搬入作業が不要な発生器方式を採用した。

測定にかかわる気体については測定に入る前に不純物除去を実施し、外乱は極力低減している。



### 3 合同実験経過報告

#### 3.1 調製試料を用いた測定

##### 3.1.1 実験目的

- ① 設計条件の VOC23 成分を用い、装置としての低濃度測定限界を確認する。
- ② VOC測定装置の設計条件に含まれている物質以外の臭気原因物質に関する検出能力の確認。例えば PRTR 管理対象の化学物質中で、塩素処理を行なった後も臭気を確認される物質などを当委員会で選定し評価を行なう。
- ③ 極微量でも臭気が残留する油分に関する測定機能の確認。
- ④ 実験機設置場所以外で採取した臭気を生じた原水についての測定。

##### 3.1.2 試料の調製について

###### (1) 既定 VOC23 成分中の臭気関連 5 成分に関する特性実験

市販標準液\*1 を 2 段階で希釈し低濃度についての測定性能の限度を確認する。

上水試験法によると各成分の参考閾値の最小値は、1,2-ジクロロプロパン 10  $\mu$ g/L、トルエン 24  $\mu$ g/L、m,p-キシレン 20  $\mu$ g/L、o-キシレン 20  $\mu$ g/L、p-ジクロロベンゼン 30~0.3  $\mu$ g/L であり、この値の 50%を管理値として採用することを考えた場合 p-ジクロロベンゼンの下限側を除き 5  $\mu$ g/L 程度について再現性があれば判断基準として利用できると考えられるので、本実験では標準液を希釈し 5  $\mu$ g/L、2.5  $\mu$ g/L に設定した試料による測定を実施しこの装置の測定下限性能について検討を行なうこととした。

###### (2) 委員会にて選定した臭気原因化学物質についての特性実験

委員会にて実験施設の設置場所と関連があると考えられる範囲で、かつ当該装置の構成にて検出の可能性がある臭気原因物質化学物質を選定し、まず直接本装置のガスクロマトグラフ構成にて応答の有無を確認したうえで、オンライン測定での検出機能を確認する。

検討の対象とする化学物質を下記に示す。

- ・イソ吉草酸エチル（エチル-3-メチルブチレート）
- ・イソプロピルエーテル
- ・フェニルエチルメチルエーテル
- ・アクリル酸 2-エチルヘキシル
- ・1,2,3-トリメチルベンゼン
- ・テトラヒドロフラン
- ・アニソール
- ・メタクリル酸-n-ブチル
- ・オルト-ジクロロベンゼン

この実験では物質のクロマトグラムの特性が未知であるためピークの出現を確認するため比較的高い濃度での測定および、それ以下の低濃度での測定を行なうものとする。なお通常販売されている試薬は濃度が高いので一次希釈した後に実験施設に搬入することとする。

### (3) 極微量の油分に関する実験

油分による臭気は数  $\mu\text{g/L}$  以下でも検知される場合がある。そのような極微量の油分に伴う VOC の存在の有無につき確認する。②と同様クロマトグラムについては未知であるが油分の痕跡がシステム内に残留することが懸念されるので、設定濃度は極力低くする。ただし、こちらもピークの発生有無も確認する必要があるので連続測定への影響を配慮したうえで限界内での高濃度試験も行なう。

### (4) 実験機設置場所以外で採取した臭気原因原水

各試料については、同日採水したものにつき GC/MS 測定および感応試験を実施する。

これらの結果に基づき、VOC モニタの検出性能を比較し、臭気原因物質についての機能を検討する。

### 3.1.3 装置操作について

本実験は室温で原水中の物質が発臭原因となることを条件として行なうものであるため、連続測定と基本的に同じ条件での測定を行なう。すなわち、システム化した装置の現場校正を行う際と同じ、試料タンク→砂ろ過器→窒素ガススパージャー→ドレントラップ→ガスクロマトグラフ本体の順に試料が通過する方式で動作させる。通常連続測定との切り換えは下記手順にて行なうものとする。

#### 調製試料測定への切り換え

- ① PC画面ディスプレイの電源を入れる。
- ② アナライザー運転画面を開き、ガスクロの運転状態確認。  
経過時間が、0秒になったところで作業開始する。
- ③ 測定用液の準備  
標準液測定用テフロンチューブを測定用液タンクに入れる。
- ④ サンプル装置裏側 『BV2』を閉→開にする。  
サンプル装置盤にて『SV11-4/RL1 電磁弁/リレー』を停止。
- ⑤ PU1,SV1を外部電源にて動かす。  
以上 ④,⑤によりF1側のみの使用になり、洗浄用浄水も停止する。
- ⑥ F1が空になったなら、PU2を外部電源に切り換える。  
最初は上部指示200、下部ダイヤル100%にて動かし、F1が満たされたら無駄に排水されないよう値を調整する。
- ⑦ F1からスパージャーのラインの空気を抜く為、最初『BV9』を開にしてPU1出口までの空気を抜き、空気が抜けたら『BV9』を閉じる。  
次に、『BV7』をあけスパージャー下部までの空気を抜く。空気が抜けたら『BV7』を閉じる  
スパージャーの出口に排水されている事を確認。  
以上にて試料の測定となります。  
\*②～⑦の作業をおよそ30分にて実施する。

#### 通常連続測定への復旧

- ① 経過時間が、0秒になった後作業開始する。
- ② サンプル装置裏側 『BV2』を開→閉にする。  
サンプル装置盤にて『SV11-4/RL1 電磁弁/リレー』を動作させる。  
PU1,PU2電源を装置内供給に戻す。
- ③ 検水槽後ろ下の常時閉の札のかかっている赤いバルブをゆっくり開ける。  
これにより測定ラインに上水を流し、ラインの空気をぬく。  
空気がぬけたらゆっくり閉にもどし、F1,F2共に十分流れているか確認。
- ④ SV1,SV2共に外部電源にて供給の状態ラインの空気を完全にぬく。  
F1からスパージャーのラインの空気を抜く為、最初『BV9』を開きPU1出口まで

の空気を抜き、空気が抜けきったなら『BV9』を閉じる。

次に、『BV7』を開けスパージャー下部までの空気を抜く。空気が抜けたら『BV7』を閉じる。

スパージャーの出口に排水されている事を確認。

SV1,SV2 共に電源を装置内供給にもどす。

標準液測定用テフロンチューブを復帰する。

\*①～④の作業をおよそ 30 分にて実施する。