

### 3.1.4 試料測定標準タイムテーブル

1 試料についての測定は下記のタイムテーブルにて実行することを基本とする。

試料の調製に先駆けて、バックグラウンド用 20L と測定用希釈水 40L (20L×2) の準備を前日までに完了させておくものとする。

調整試料使用中は保守モードとして警報を外部に通知しないため完了後、復帰を施設施設員までに完了させる必要がある。しかし、調整試料による測定を行なったあと、装置内の残留量が完全に消滅するまでに1時間以上を要し、全作業時間は7時間程度となる。よって、測定は1日1項目を基本とする。

	1時間目	2時間目	3時間目	4時間目	5時間目	6時間目	7時間目
開始通知	→						
試料調製	→						
配管切替	→						
BG測定		→					
BG採水		→					
RUN1			→				
RUN1採水			→				
RUN2				→			
RUN2採水				→			
RUN3					→		
RUN3採水					→		
配管復帰					→		
終了通知							→

図1 標準作業タイムテーブル

### 3.1.5 実験日程

- ① 既定 VOC23 中、上水試験法にて臭気閾値が示されている 5 成分を対象とした低濃度の測定限界の確認。  
→ 1 回目および 2 回目で実施
- ② 委員会にて選定した臭気原因化学物質についての測定性能の確認。高濃度から直接気化させた際のキャピラリーカラムと FID の組合せによる応答性を実験室で確認した後、水溶液を用いた本システムでの測定を行なう。  
→ 3 回目から 5 回程度実施
- ③ 油分に関する測定性能の確認。  
→ 実験期間の終盤実施
- ④ 実験機設置場所以外で採取した実際に臭気を生じた原水についての測定。  
→ 発生時に適宜実施

基本的な実施日は定期点検の翌日とする。

2007	1週	2週	3週	4週
1月				①1/30
2月				①2/26
3月			カラムの単独臭気成分への応答性調査	
4月	②	②		
5月	②	②		
6月	②			
7月				
8月				
9月				
10月				
11月				④
12月	④			

図 2 試料実験日程計画

### 3.1.6 測定結果

#### (1) 希釈 VOC 標準液測定

1) 2007/01/30 VOC23 成分標準液  $5 \mu\text{g/L}$  希釈試料

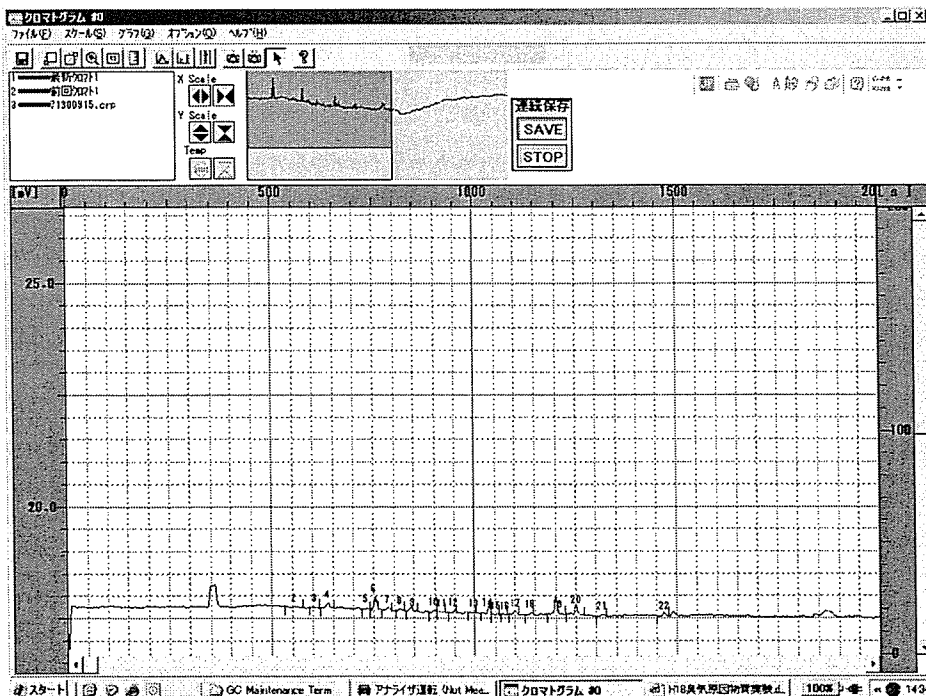


図 3.1 ゼロ水クロマトグラム

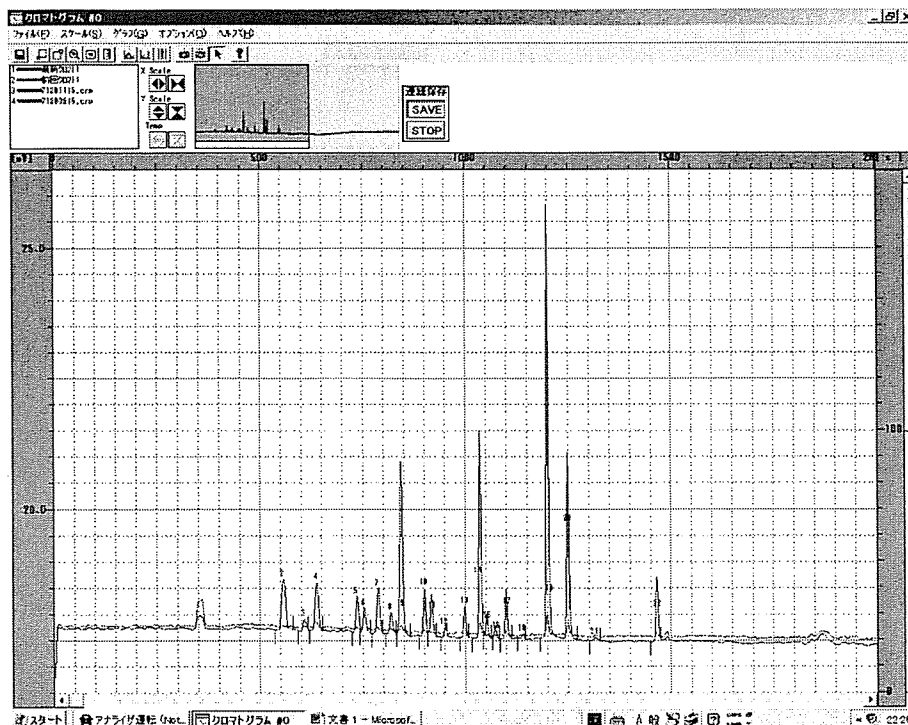


図 3.2 RUN1 クロマトグラム

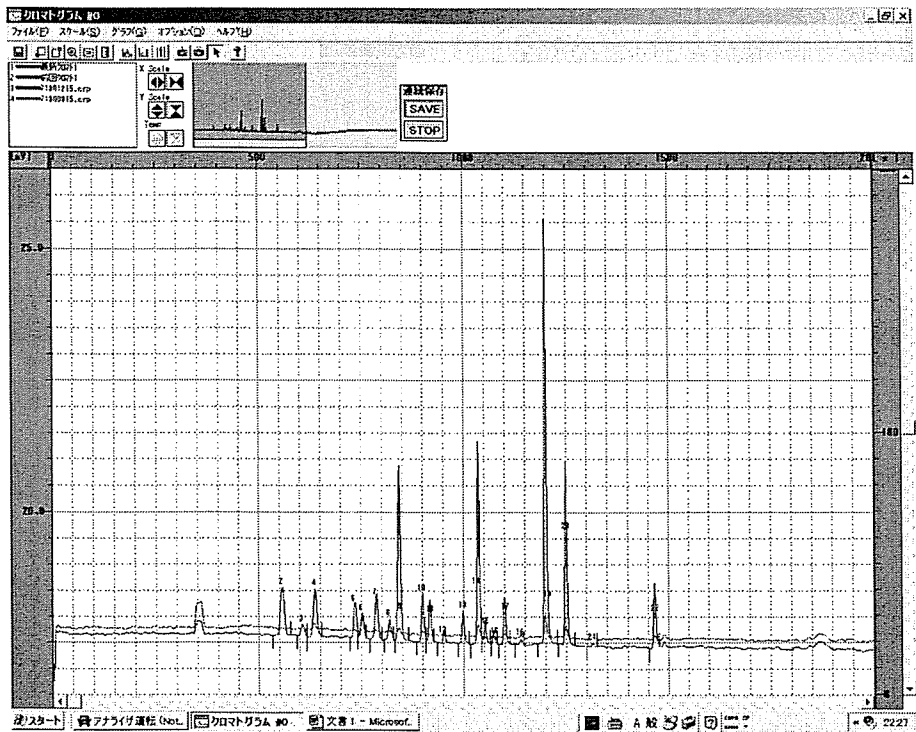


図 3.3 RUN2 クロマトグラム

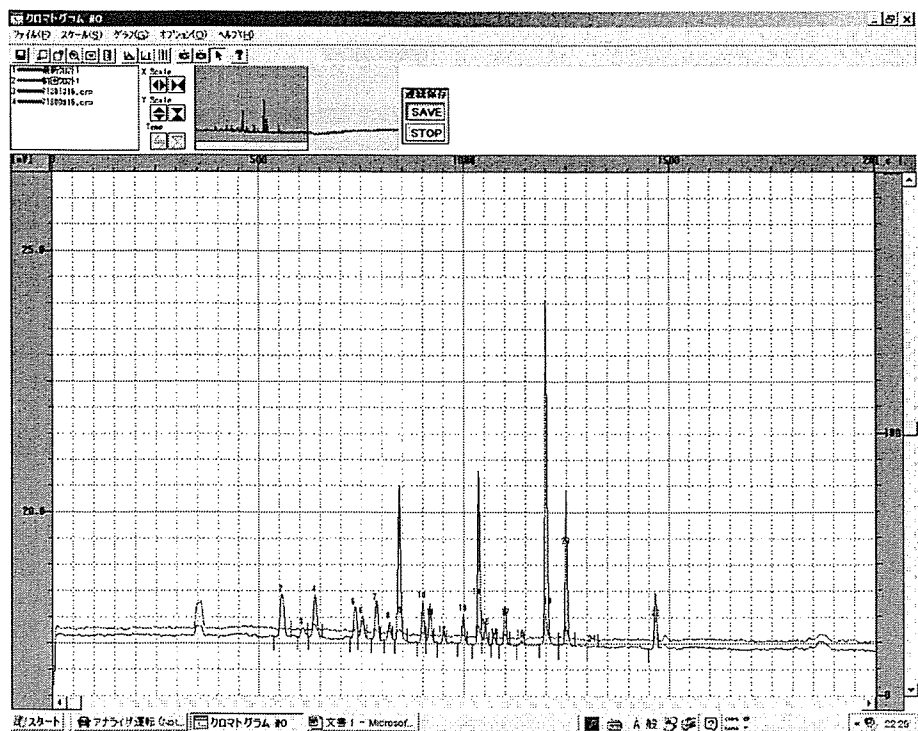


図 3.4 RUN3 クロマトグラム

表 1 VOC23 成分標準液 5 $\mu$ g/L の測定結果

	ゼロ水		RUN1		RUN2		RUN3	
	GC	GC/MS	GC	GC/MS	GC	GC/MS	GC	GC/MS
1,1-ジクロロエチレン	0.24	0	5.90	5.5	5.65	5.5	4.69	3.7
ジクロロメタン	0.58	0	5.48	5.5	6.22	5.5	5.29	4.3
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.83	0	6.16	5.1	6.37	5.1	5.52	3.2
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.25	0.2	6.01	5.2	5.75	5.3	5.03	3.9
クロロホルム	6.80	6.8	10.75	10.3	10.35	10.3	9.09	7.6
1,1,1-トリクロロエタン	0.46	0.1	5.99	4.5	6.06	4.5	5.04	3.2
四塩化炭素	0.92	0.1	6.03	4.5	5.40	4.4	4.89	3.1
ベンゼン	0.27	0.2	5.64	4.8	5.56	4.8	4.92	3.5
1,2-ジクロロエタン	-	0.1	-	5.6	-	5.6	-	4.5
トリクロロエチレン	0.36	0.3	5.76	4.1	5.91	4.1	5.01	3
1,2-ジクロロプロパン	0.00	0.2	5.58	5.2	5.50	5.2	4.94	4
プロモジクロロメタン	4.05	3.7	8.07	8.3	6.04	8	8.08	6.3
シス-1,3-ジクロロプロペン	0.40	0.3	5.01	4.8	5.97	4.7	4.70	3.7
トルエン	0.35	0.5	5.91	4.4	5.78	4.3	5.05	3.1
トランス-1,3-ジクロロプロペン	0.19	0.4	5.26	4.9	4.48	4.7	4.44	3.9
1,1,2-トリクロロエタン	0.00	0.3	4.17	5.3	5.08	5.2	4.00	4.5
テトラクロロエチレン	0.44	0.4	5.84	4.1	5.74	4	4.65	2.7
ジブロモクロロメタン	4.92	2.1	6.68	6	8.51	6	5.76	5
m-キシレン+p-キシレン	0.63	0.3	11.66	8.6	9.05	8.1	9.42	5.4
o-キシレン	0.33	0.5	5.85	4.4	5.70	4.1	4.90	3
ブロモホルム	8.79	0.7	20.10	5.4	3.18	5.1	4.14	5.1
p-ジクロロベンゼン	0.38	0.4	5.24	4.8	5.54	4.3	4.50	4.3

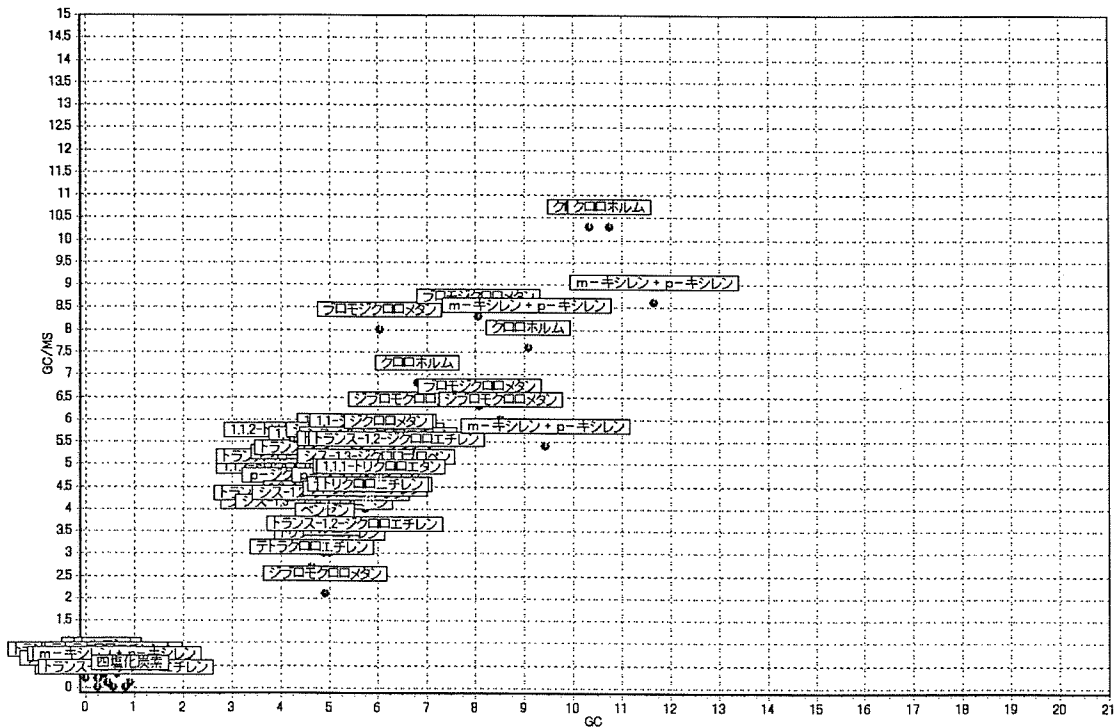


図 4 ガスクロ VOC 測定装置と GC/MS の測定結果比較 (ブロモホルム除外)

2) 2007/02/26 VOC23 成分標準液 2.5  $\mu$ g/L 希釈試料

図 5.1 ゼロ水クロマトグラム

図 5.2 RUN1 クロマトグラム

図 5.3 RUN2 クロマトグラム

図 5.4 RUN3 クロマトグラム

表 2 VOC23 成分標準液 2.5  $\mu$ g/L の測定結果

図 6 ガスクロ VOC 測定装置と GC/MS の測定結果比較（プロモホルム除外）

3) 希釈 VOC 標準液による実験結果まとめ

希釈 VOC 標準液を用いた VOC 測定装置の性能試験により下記の事項が確認された。

1000  $\mu$ g/L の原試薬を約 5  $\mu$ g/L と 2.5  $\mu$ g/L に希釈した試料につき、それぞれ 3 回の測定を実行した結果、本システムで気相に分離測定することが困難なプロモホルム、およびベンゼンとの分離が困難な 1,2-ジクロロエタンを除く 21 成分に関する本 VOC 測定装置と水質試験室での GC/MS の相関は 5  $\mu$ g/L 希釈時に 0.937 と 2.5  $\mu$ g/L 希釈時に 0.XXX であった。

基準クロマトグラムを作成する際設定したピーク面積計算区間設定パラメータでは成分の分離計算が行なわれない場合があり、後続する成分の面積が先行する成分に取り込まれる例がみられた。パラメータを変更し、ピークが低くなった状態でも成分区分が行なえるようにすることによりこの問題は解決した。

以上の結果から、今回の装置要素の組合せ範囲内であれば、使用しているカラムの分離能力に制限は受けるが特定の成分 2~5  $\mu$ g/L 程度での管理は可能と考えられ、当初の VOC23 成分以外を対象とした成分評価にも適用検討する意義があると判断できる。

(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

未完 (2/26 実験後報告書整理中)

実験要領を追加。

委員会選定の 9 成分についての実験室での応答確認結果。

9 試料クロマトグラムデータを添付

参考に 23 成分の直接 GC 注入時のクロマトグラムも。

各試料の BG,RUN1~3 クロマトグラム特性の目視によるピークの確認。

付属プログラムに準じた処置によるピーク面積とリテンションタイムの計算。

ピークの出現傾向についての分析。

### 3.2 原水連続測定結果

#### 3.2.1 連続測定データを用いた解析方針

##### (1) ガスクロマトグラフに起因する警報が発生した場合

データ処理装置に保管された当該時刻のクロマトグラム、成分ごと濃度データ、警報発生要因を確認する。

対応する時刻の周辺の単機能水質計器の測定値を確認する。

GC/MS とガスクロマトグラフの測定値の比較を行なう。

##### (2) 油分計、油膜計に起因する警報が発生した場合

データ処理装置に保管された当該時刻のクロマトグラム、成分ごと濃度データ、警報発生要因を確認する。

対応する時刻の周辺の単機能水質計器の測定値を確認する。

GC/MS とガスクロマトグラフの測定値の比較を行なう。

油分計、油膜計の当該時刻周辺の 10 秒単位データの特性を各センサメーカーにて分析する。

##### (3) ガスクロマトグラフ、油分計、油膜計から警報が発生しなかったが臭気発生した場合

データ処理装置に保管された当該時刻のクロマトグラム、成分ごと濃度データ、警報発生要因を確認する。

対応する時刻の周辺の単機能水質計器の測定値を確認する。

### 3.2.2 条件設定

#### (1) 警報設定

##### 1) VOC 関係警報設定要領

オンラインガスクロマトグラフでの VOC 測定結果を水質試験室での分析により確認するため高濃度が記録された際に自動採水するための起動指令を出すために、装置の警報設定機能を利用する。

臭気原因評価という実験の趣旨を考慮したうえで、以下に列挙する条件を定め表 X-X として設定した。

- ① 臭気閾値 50%が水質基準値を超える場合は、水質基準値を警報設定値とする。
- ② 臭気閾値 50%が水質基準値以下で水質基準値の 10%を超える場合は、水質基準値 10%を警報設定値とする。
- ③ 臭気閾値 50%が水質基準値の 10%以下の場合は、臭気閾値 50%を警報設定値とする。
- ④ 臭気閾値が示されていない場合は、水質基準値を警報設定値とする。現行基準でない場合は適宜数値の切り上げ可とする。
- ⑤ 実験は、臭気原因物質検出が目的なので、警報設定値を水質基準値で決める場合は数値の切り上げを可とする。
- ⑥ 1~100  $\mu\text{g}/\text{L}$  の設定とする。1  $\mu\text{g}/\text{L}$  未満になる場合は 1  $\mu\text{g}/\text{L}$  とし、100  $\mu\text{g}/\text{L}$  以上は 100  $\mu\text{g}$  とする。
- ⑦ これらの数字がノイズによらないクロマトグラム面積下限いかになる場合は、クロマトグラム面積下限値から濃度を逆算し警報設定値とする。(今回下限面積を 1.5 として設定)

最後のクロマトグラム面積下限条件は、主にキャリアガス中の成分変動に起因する FID のベースライン変動が存在し、微量の場合成分によるピークとの区別がつかないため、明確なピークを示す面積の限界を決めることが必要と考えて設定した。



表2 VOC警報設定要領

成分名称	ピーク#	警報設定値 ( $\mu\text{g/L}$ )	採用 警報設定基準	参考値					
				水質基準値 ( )内は 旧基準	水質基準値 $\times 10\%$	臭気閾値	臭気閾値 $\times 50\%$	標準液濃度 100 $\mu\text{g/L}$ の ピーク面積 06/09/19	警報設定値 に対応する ピーク面積
				( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )	( $\mu\text{g/L}$ )		
1,1-ジクロロエチレン	2	2	水質基準	20	2	1500	750	210.550	4.211
ジクロロメタン	3	4	検出限界	20	2	9100	4550	39.998	1.500
トランス-1,2-ジクロロエチレン	4	4	水質基準	40	4	260	130	157.301	6.292
シス-1,2-ジクロロエチレン	5	4	水質基準	40	4	-	-	96.691	3.868
クロロホルム	6	6	水質基準	60	6	100	50	39.053	2.343
※1,1,1-トリクロロエタン	7	30	旧水質基準	(300)	(30)	-	-	137.647	41.294
四塩化炭素	8	3	検出限界	2	0.2	520	260	60.992	1.830
ベンゼン	9	1	水質基準	10	1	72~ 10000	36~ 5000	494.646	4.946
※1,2-ジクロロエタン	9	-	-	(4)	(0.4)	7000	3500	-	-
トリクロロエチレン	10	3	水質基準	30	3	300	150	108.244	3.247
1,2-ジクロロプロパン	11	5	臭気閾値	60	6	10	5	101.918	5.096
プロモジクロロメタン	12	7	検出限界	30	3	-	-	22.371	1.566
※シス-1,3-ジクロロプロペン	13	2	検出限界	(2)	(0.2)	-	-	77.851	1.557
トルエン	14	12	臭気閾値	600	60	24~ 170	12~ 85	444.038	53.285
※トランス-1,3-ジクロロプロペン	15	4	検出限界	(2)	(0.2)	-	-	46.081	1.843
※1,1,2-トリクロロエタン	16	6	検出限界	(6)	(0.6)	-	-	28.096	1.686
テトラクロロエチレン	17	2	水質基準	10	1	300	150	108.670	2.173
ジプロモクロロメタン	18	15	水質基準	100	10	-	-	10.012	1.502
m-キシレン+p-キシレン	19	10	臭気閾値	400	40	20~ 1800	10~ 900	958.000	95.800
o-キシレン	20	10	臭気閾値	400	40	20~ 1800	10~ 900	405.509	40.551
プロモホルム	21	35	検出限界	90	9	300	150	4.672	1.535
p-ジクロロベンゼン	22	1	検出限界	300	30	0.3~ 30	0.15~ 15	151.890	1.519

臭気原因物質の下限側を警報決定要因としたものは着色部で示す

※のついたものは旧水質基準の対象物質を示す

## 2) 油分計警報設定要領

既設油分計からは油分高としての警報入力が 15%FS で行われる。

実験装置でそれより低い値で採水が可能となるように油分中・低を 10%,5%FS に設定。

## 3) 油膜計警報設定要領

既設油膜計から油膜高・中・低の警報が入力される。

### (2) 自動採水器のクロスチェック採水動作設定

ガスクロマトグラフからの警報による起動の場合は、採水場所と測定点は同じであるため即刻採水を実行する。ただし、クロマトグラフでの分離時間があるため最大 30 分程度の遅れが発生するため水質変化が速い場合、試験室用サンプリングが適切にできない場合もありうる。

油分計と油膜計については、センサ設置場所とサンプリングポンプ設置場所の距離を考慮して油分計警報による起動の場合 10 分、油膜計警報による起動の場合 20 分遅延させて実行する。

### 3.2.3 連続測定データ

#### (1) 概要

連続測定は平成 18 年 7 月より開始しているが、これまでのところ VOC 測定装置での連続測定では臭気閾値による警報起動を設定した 5 項目を含み、警報レベルを超える状況は発生していない。

また、既設水質計器の油分計、油膜計についても警報が生じておらず、油汚染との関係を調査する事態にもなっていない。

現在の警報設定値を適用する以前の状態で、臭気関係ではなく水質基準側で警報設定した項目について VOC 測定装置に警報レベルに達するデータが記録されているが、採水が行なわれなかったため水質試験室でのチェックはできなかった。

7 月からの測定結果を見ると、夏期のほうが冬期よりもデータの動きが頻繁であるため、平成 19 年度でのデータ収集に注力する。

今回報告では参考として、以下の二面から測定結果を示す。

① 臭気閾値で警報設定している VOC5 項目とその他の水質計データの平成 18 年 6 月から 11 月の 6 ヶ月の傾向。

② 水質試験室での分析がされていないが、VOC 測定装置が特定の成分を検出したと考えられる事例を例とした今後の解析方針の紹介。

## (2) 長期連続データの傾向

平成 18 年 9 月～平成 18 年 11 月の連続測定記録より、臭気閾値側で警報設定を行なった VOC5 項目の測定値とその他水質計器のデータを図 5 と図 6 に示す。

図 5 によれば、臭気関連 VOC については期間中最大値でも  $1\mu\text{g/L}$  しか記録されなかった。1,2-ジクロロプロパンとして演算された部分に比較的発生回数が多いが、この数値の意味をクロマトグラムのピーク面積に戻って確認してみると 1,2-ジクロロプロパンのピークが低いことに起因し自動演算区間の設定の関係で面積積分処理に後の波形面積が加算されたことによる結果が多く、自動積分の区間の見直しが必要と考えられた。

この件については、1.6 で述べたように希釈標準液での性能確認時に、 $2.5\mu\text{g/L}$  程度で分離読み取りできるように調整をしたため、今後は改善されると考える。この設定は、ここに記載した 5 項目以外の同様の傾向を持つ項目についても見直している。

図 6 にその他の水質関係データの事例を示すが、pH については昼夜の変動が規則的に存在し、降雨が発生した際にこれが緩和される傾向がある。濁度は安定して低い状態にあるが降雨時に日単位で上昇がみられる。電気伝導度については、数日で測定面への汚れ付着が進行するため長期の安定した測定はむずかしいが、降雨による変動などは敏感に検知している。

油分計、油膜計についての高い測定値は、本実験の期間ではまだ検出されていない。

また、平成 19 年 2 月までは VOC 測定装置の計測値とその他の水質関係データとの間に関連性のある状況は記録されていない。

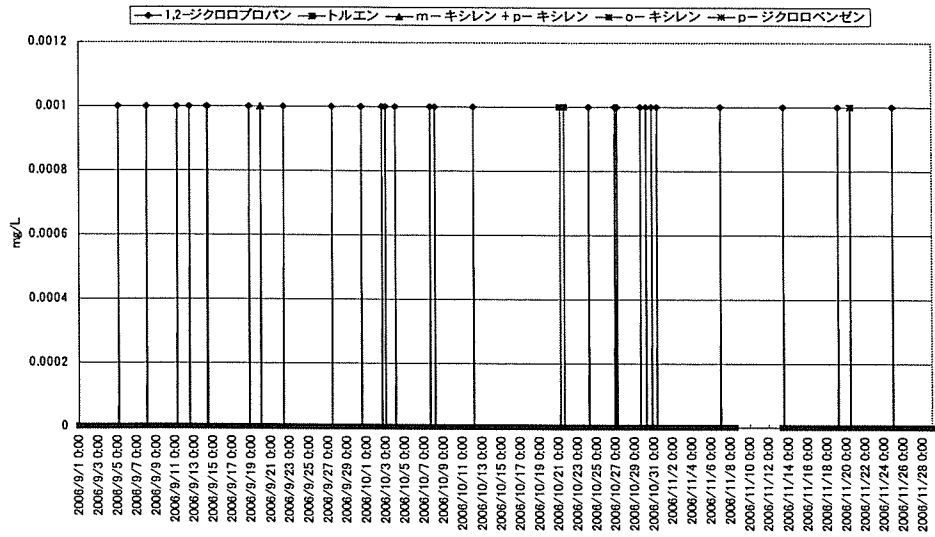


図5 臭気閾値により警報設定した5項目の長期測定記録

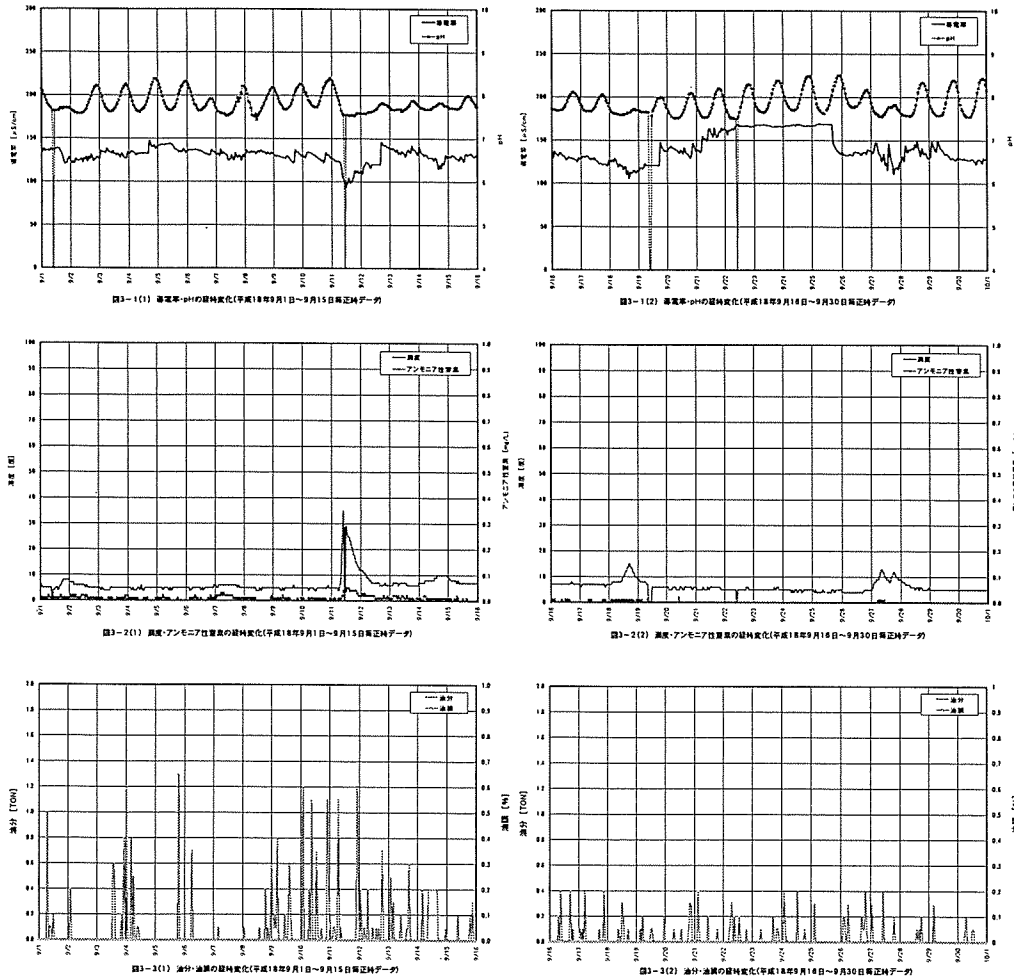


図6 その他水質関係データ

### 3.2.4 警報発生時のデータ分析方針について

水質試験での成分確定がされていないが、連続測定中に比較的明確なピークを記録した事例があったため、このデータを参考に今後臭気発生などの事象が発生した際の解析方針を提案する。

図 7.1～7.7 は 7/29 に特定のクロマトグラムピークが記録された際の、周辺データのクロマトグラムおよび関連データを示す。

図 8.1～8.8 は同様の組合せでピークが記録された 10/21 のデータを示す。

この事例では、最高値が記録される周辺数時間帯に離散的にはあるが通常よりは高めの状態が記録されており、このようなデータを使つての管理が可能と考えられる。

また、この例では VOC 測定装置でピークが生じている時間帯近辺に、他の水質データの特徴的な変動が見られないがこれらの時系列データも参考とする。

臭気に関係した事象としては下記の項目が考えられるので、いずれの場合もクロマトグラムデータと他の水質測定値、気象情報などとの関連を前後数時間につき時系列的に分析する。クロマトグラムについては、調整試料により得られた情報も参考にする。

- ① VOC 測定装置から臭気関係成分で警報発生した場合。
- ② 油分計、油膜計から警報発生した場合。
- ③ 計器からは警報が発生せず、感応試験などにより臭気発生が検出された場合。

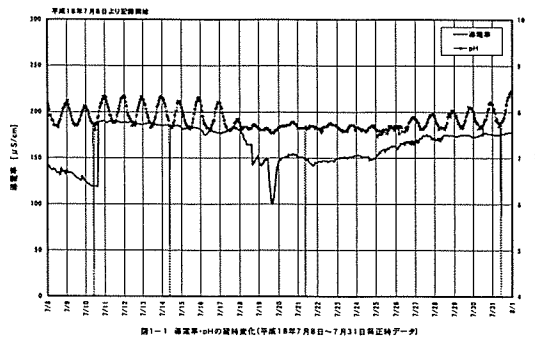
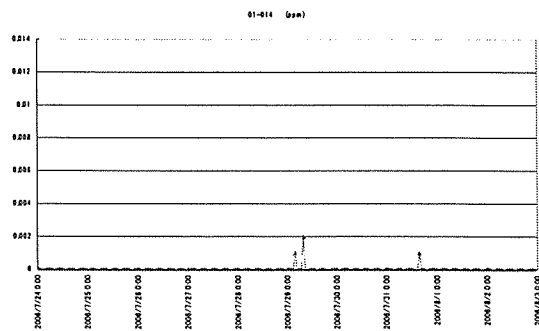
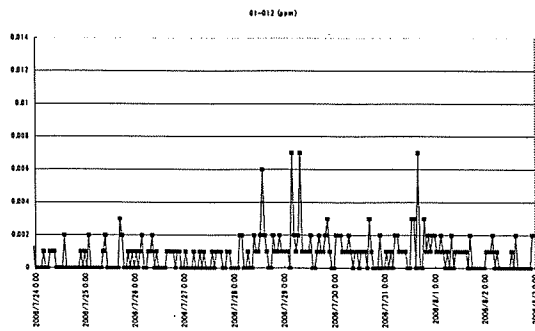
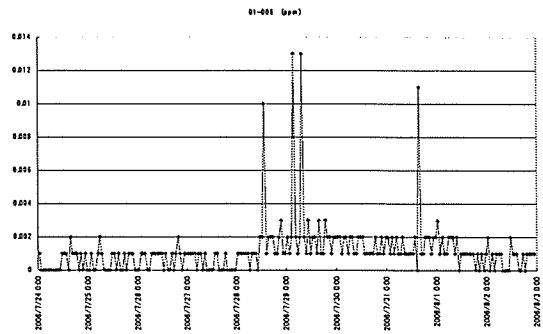
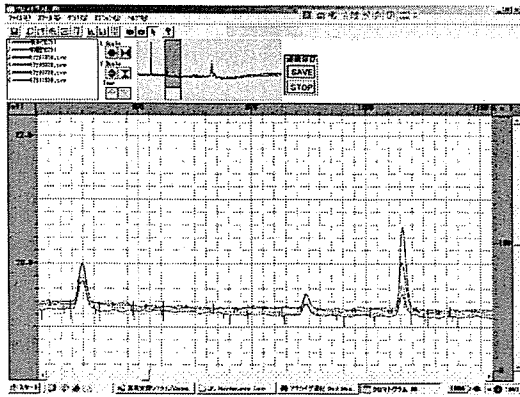


図1-1 濃度・pHの経時変化(平成18年7月8日～7月31日毎正時データ)

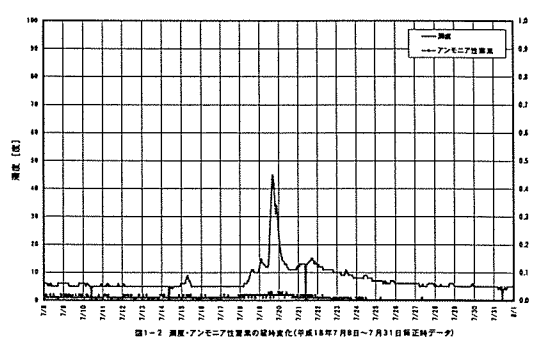


図1-2 濃度・アンモニア性窒素の経時変化(平成18年7月8日～7月31日毎正時データ)

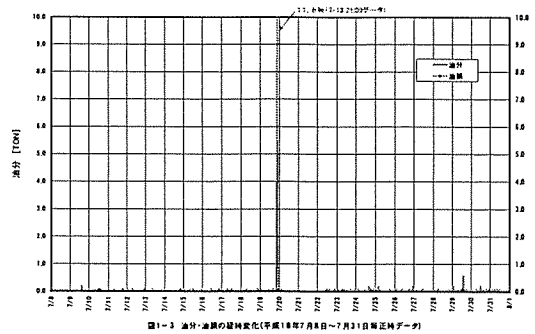


図1-3 濃分・油分の経時変化(平成18年7月8日～7月31日毎正時データ)

図7 7月29日 周辺の水質計データ

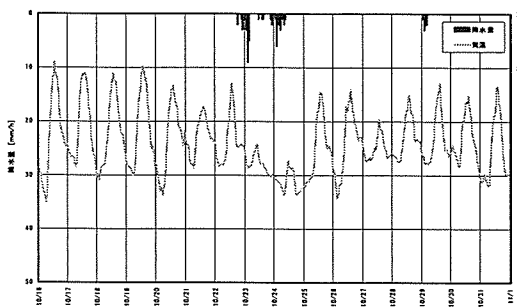
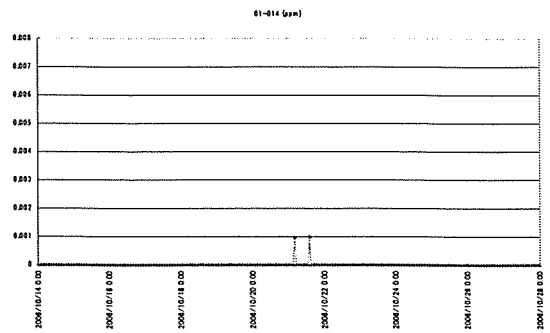
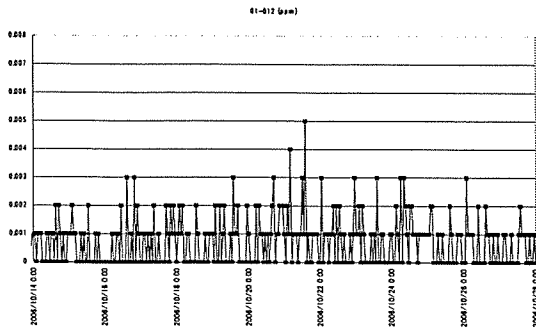
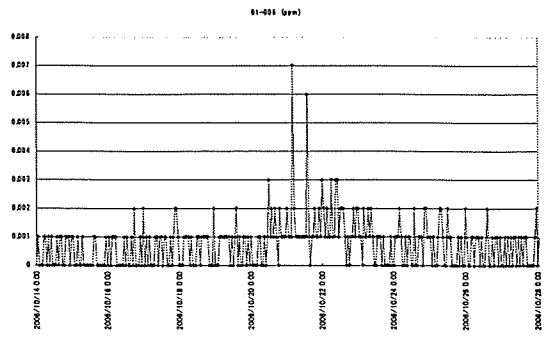
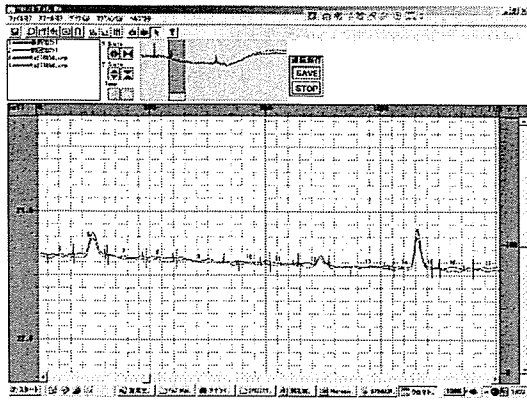


図4-0(2) 降水・気温の観測変化(平成18年10月14日～10月31日毎日観測データ)

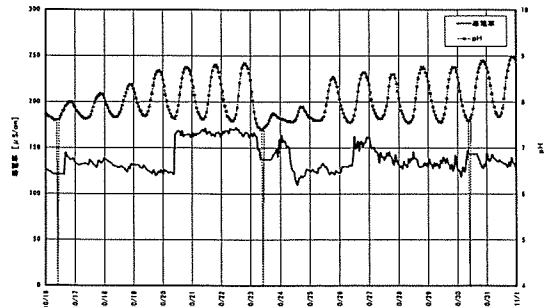


図4-1(2) 水温・pHの観測変化(平成18年10月14日～10月31日毎日観測データ)

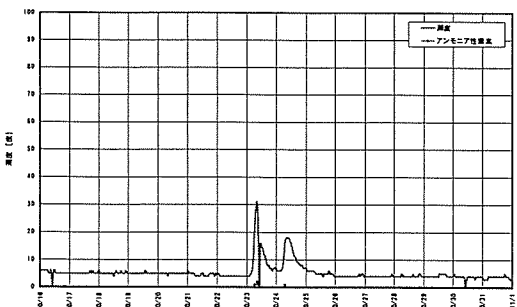


図4-2(2) 濁度・アンモニア性窒素の観測変化(平成18年10月14日～10月31日毎日観測データ)

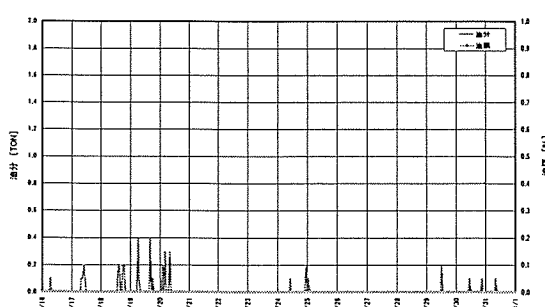


図4-3(2) 油分・油膜の観測変化(平成18年10月14日～10月31日毎日観測データ)

10月21日 周辺のデータ



目次(案)

項目	主な記載内容	備考
<b>序文</b>		
<b>1. 目的と構成</b>	・本書の目的と構成について記載。	
<b>2. 臭気原因物質等の検出・評価</b>		
<b>2.1 臭気原因物質等の検出</b>		
2.1.1 おいしい水の条件	・味、臭気の種類(臭気原因物質等を中心に取り上げる旨を記載) ・水質(水質基準の快適項目)、異臭味で苦情がでる有機物濃度等。	
2.1.2 異臭味分類と発生原因	・臭気の種類(7種32分類) ・異臭味の原因物質と発生原因、発生期間を整理	
2.1.3 臭気原因物質等の測定と定量	・臭気強度、2-MIB、ジェオスミンの測定方法(簡便法があれば追記) ・生物によるその他臭気の影響(未知の臭気原因物質) ・既知の臭気閾値情報を整理。	
2.1.4 臭気原因物質等の検知方法	・既存のセンサ情報と測定対象物質を整理。	
<b>2.2 臭気原因物質等の評価</b>		
2.2.1 現状の検出状況	相水協および淀水協のケースについて	
(1)概要	・水系、処理場、処理フロー	
(2)水質事故発生状況	・水質事故発生状況	
(3)臭気原因物質等に関する問題	・臭気について抱えている問題点や考えられる原因	
(4)水質異常検知方法	・設置しているセンサ情報、水質分析の頻度等。	
(5)水質異常時の連絡および対策	・連絡体制や緊急時対策情報。	
2.2.2 求められる要件	・臭気原因物質を検出・評価するために、何が求められているか。ハザードマップ、シミュレーション、オンライン計測の重要性を記載。	
2.2.3 河川への流入経路等の把握	・ハザードマップ例やPRTR管理情報の利用	
2.2.4 水質予測モデルによる影響予測	・シミュレーションによる河川への流入影響の予測	
2.2.5 水質連続測定による迅速検知	・オンライン水質連続測定による臭気原因物質等の迅速検知(合同実験結果を反映)	

項目	主な記載内容	備考
<b>3. 臭気原因物質等の対策技術</b>		
3.1 対策技術の概要	発生原因の分類と対策技術の概要。詳細は次項以降で記載。	
3.2 緊急・突発的な発生原因への対策		
3.2.1 原因と対策の概要	主に油分等による水質事故。浄水場に流入させない対策が重要。	
3.2.2 緊急連絡体制の整備	「2.2.1」を整理	
3.2.3 水質事故時の対策	「2.2.1」を整理、粉末活性炭処理を含む。	
3.3 中・長期的な発生原因へ対策技術		
3.3.1 原因と対策の概要	主に2-MIBやジェオスミン対策。	
3.3.2 発生源対策	殺藻処理等の抑制技術等。	
3.3.3 浄水場での対策技術		
(1)活性炭処理	粉末活性炭(一時的対策)、粒状活性炭(恒久対策)	
(2)オゾン・活性炭処理		
(3)促進酸化(AOP)処理	文献調査結果より得られた知見を反映。	
(4)その他処理	必要に応じて。	

## 管路施設の機能診断・評価に関する研究

# 目 次

1. 要約	
1.1 研究目的	1
1.2 研究体制	2
1.2.1 プロジェクト組織	2
1.2.2 委員会構成	3
1.2.3 幹事会構成	6
1.3 研究計画	7
2. 第1研究グループ	
2.1 研究目的	9
2.2 研究方針	10
2.3 老朽管路と水質劣化の実態調査	11
2.3.1 調査概要	11
2.3.2 水質と残留塩素減少に係る調査（ラボ実験）	13
2.3.3 管材質と残留塩素減少に係る調査（ラボ実験）	27
2.3.4 管の水理特性・老朽度と残留塩素減少に係る調査 （フィールド調査）	43
2.3.5 石灰注入による水質劣化防止効果に係る調査	88
2.3.6 管路における塩素注入に係る調査	98
2.3.7 文献調査	101
2.4 調査結果まとめ	104
2.5 来年度以降の予定	107