

地下式受水槽における異臭味の原因調査

中山 真治¹・松原 英隆¹・久間 英城²・吉田 眞一³

Investigation of Cause of a Nasty Smell and Taste in an Underground Water Tank

Shinji NAKAYAMA, Hidetake MATSUBARA,
Hideki KUMA, and Shin-ichi YOSHIDA

福岡市内のA社のビル内の水道水に異味・異臭がするという連絡を受け、その原因調査を行った。受水槽流入水、受水槽内の表面水（受水槽水）、および受水槽内部の空気についてGC/MSを用いて分析を試みた結果、受水槽内部の空気中から、高濃度の飽和炭化水素類が検出され、炭化水素類は受水槽の水面上の空間部分からガス体として混入したと推察された。実際に受水槽内の水を抜き原因を調査したところ、受水槽の水面より上のドレイン部から炭化水素が気体状態で侵入していることを確認した。

Key words : 地下式受水槽 underground water tank, 異臭味 nasty smell and taste,
ガスクロマトグラフ質量分析 gas chromatography mass spectrometry,
炭化水素 hydrocarbon, ヘッドスペース法 head space method

I はじめに

現代においては、種々の化学物質が広く使用されており、これらの化学物質が飲用水や生活環境水中に混入する事故¹⁾を我々はしばしば経験している。

今回筆者らは、保健所を通じて、ビル内の水道水に異味・異臭がするという連絡を受け、その原因調査を行った。問題の水道水は、福岡市内のA社のビル内で使用されており、数カ月前から異味・異臭が続いているとのことであった。このA社のビルでは、図1に示すように、水道水は一時、地下の受水槽に貯められ、そこからビル内に配水されていた。異臭味の汚染状況を調査するため、受水槽への流入水、受水槽内部の空気、受水槽内の水道水、ビル内の給水栓水について臭気試験およびGC/MSによる分析を行い、原因を究明した。

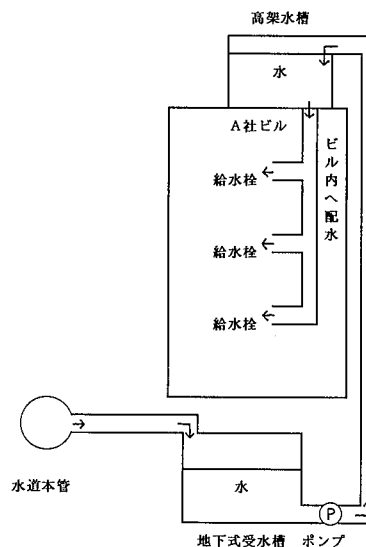


図1 地下式受水槽略図

II 実験方法

1. 試薬

飽和炭化水素の標準試薬のうちn-ヘキサンは残留農薬試験用、シクロヘキサンは高速液体クロマトグラフ用、n-ヘプタン、n-オクタンは特級試薬（いずれも和光純薬工業社製）を用いた。ジエチルエーテルは残留農薬試験用（和光純薬工業社製）を用いた。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課
2. 福岡市博多保健所 衛生課
(現所属 福岡市城南保健所 衛生課)
3. 福岡市博多保健所 衛生課

2. 受水槽内の空気のGC/MS分析方法

受水槽内から比較的強い臭気を感じられたため、GC/MSによる原因物質の同定を試みた。すなわち、受水槽内の空気をエアサンプラーを用いてテドラパックに3l採取して持ち帰り、この一部をガスタイトシリンジでGC/MSに注入し、TIC (Total Ion Chromatogram) 測定を行った。次にそれぞれのピークのマスマスペクトル検索を行い、化合物の推定を行った。化合物の同定は、推定した化合物のスタンダードをGC/MSに注入し、保持時間とマスマスペクトルを比較することにより行った。さらに、同定した化合物についてSIM (Selected Ion Monitoring) 分析を行い、これらの化合物のガス中濃度を測定した。なお、定量は各スタンダードのジエチルエーテル溶液をGC/MSに注入し、検出された化合物とスタンダードとの面積比を求め、さらに大気換算することにより行った。分析条件を下に示す。

装置：島津GC-14 A/QP 2000

カラム：BONDED Halo-Matics 624 30m*0.32mm*
3.0 μ m

注入口温度：100 $^{\circ}$ C

カラム槽温度：30 $^{\circ}$ C (3min) -10 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C

インターフェイス温度：100 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：He 0.25 kg/cm² (splitless 1min)

イオン化法：EI

イオン化電圧：70 eV

注入量：1 ml (TIC)、100 μ l (SIM)

3. 受水槽流入水中および受水槽水中の低沸点有機化合物のヘッドスペース法によるGC/MS分析方法

溶媒抽出法では、注入量に限界があることや、濃縮できない等の問題があり、検出感度が不足する。また、今回の異臭味原因物質は揮発性の高い物質であることが予想されたため、ヘッドスペース法²⁾による分析を試みた。すなわち、受水槽流入水 50 ml および受水槽水 50 ml をそれぞれバイアル瓶に採り、密封、振とう後、恒温槽 (20 $^{\circ}$ C) に1時間静置してそのヘッドスペースをGC/MS-TICおよびGC/MS-SIM法で分析した。分析条件は2. に同じ。ただし、SIM分析の際の注入量は1 mlとした。

III 結果および考察

1. 受水槽内の空気のGC/MS分析結果

受水槽内の空気からは、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、およびn-オクタンのような中・低沸点有機化合物のピークが多種多量検出された (図2)。

さらに検出されたn-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、およびn-オクタンについてSIM (図3) により

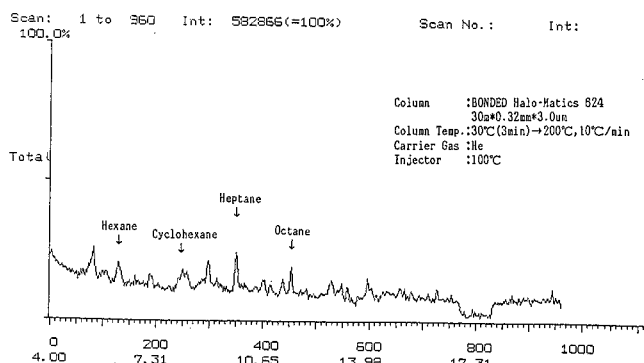


図2 受水槽内の空気のGC/MS分析結果 (TIC)

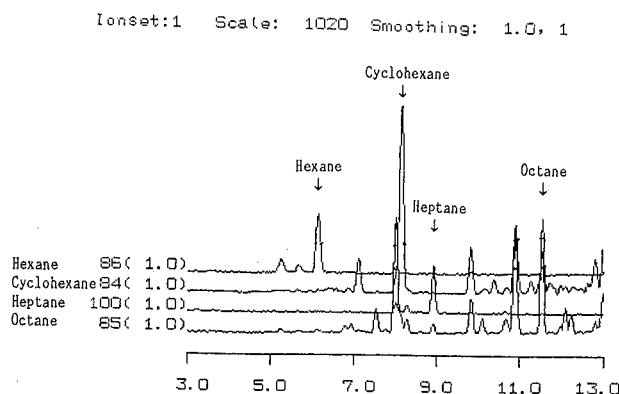


図3 受水槽内の空気のGC/MS分析結果 (SIM)

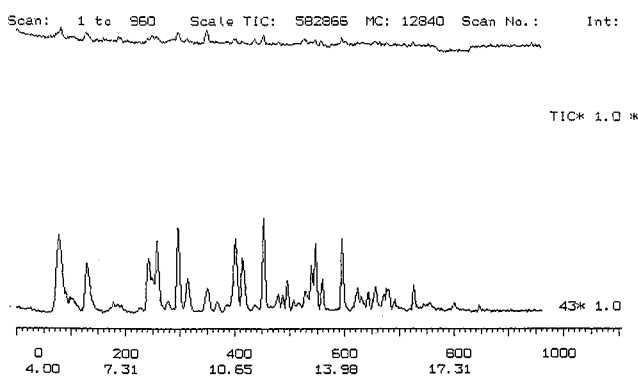


図4 受水槽内の空気のGC/MS分析結果 (MC)

定量分析を行った結果、n-ヘキサン 0.45 ppm、シクロヘキサン 0.23 ppm、n-ヘプタン 0.19 ppm および n-オクタン 0.10 ppm と高濃度で検出された (ppmは、いずれもV/V)。

また、飽和炭化水素に特徴的なフラグメントイオン m/z: 43 (C₃H₇) のマスマスペクトル (図4) を見ると、これからも中・低沸点有機化合物が多く存在することがうかがわれた。

2. 受水槽流入水および受水槽水のヘッドスペース法によるGC/MS分析結果

受水槽流入水および受水槽水をバイアル瓶に封入後振とうし20 $^{\circ}$ Cで1時間静置した気相中の有機物濃度は、TICチャート (図5、6) から判断して、受水槽内の空

気中の濃度（図2）よりかなり低濃度であった。また、飽和炭化水素に特徴的なフラグメントイオン m/z : 43のマスキロマトグラム上でも各ピークはかなり小さく、痕跡程度しか検出されなかった。なお、図4、5および6のマスキロマトグラムスケール（感度）はすべて同じとした。

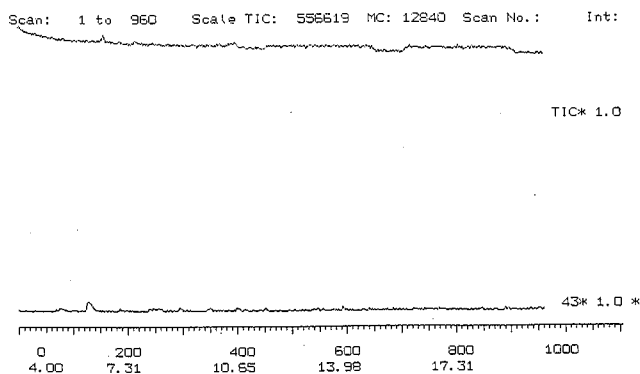


図5 受水槽流入水のGC/MS分析結果(TIC, MC)

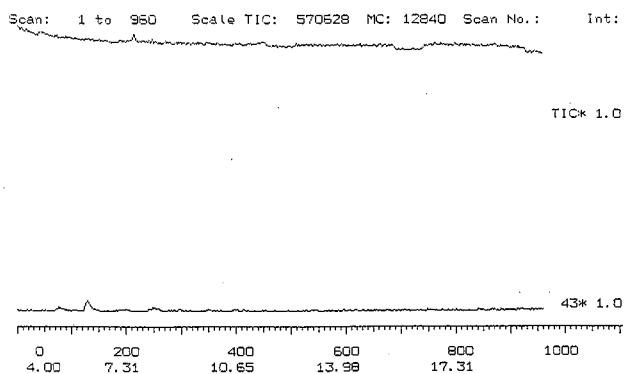


図6 受水槽水のGC/MS分析結果(TIC, MC)

3. 異臭味原因物質の混入過程の推定

臭気物質が流入水と共にあるいは受水槽の水面下から混入したか否かを知るにはこれらの試料を振とう静置したヘッドスペース中の有機物濃度と受水槽内の有機物濃度を比較すれば可能となる。

上記1. 2.の実験結果をまとめると、受水槽内の空気から飽和炭化水素類が検出されたが、受水槽流入水および受水槽水からは飽和炭化水素類は痕跡程度しか検出されなかった。

異臭味原因物質の混入過程としては、次の4つの場合が考えられた。

- ① 受水槽に入る前の水道水に混入（流入水にすでに混入）
- ② 受水槽水面下から混入
- ③ 受水槽を出た後、給水栓までの間に混入
- ④ 受水槽水面上の空間部分から混入

はじめに①の場合であると仮定すると、受水槽流入水から、高濃度の炭化水素が検出されるべきである。また、低濃度の炭化水素が長期間にわたり継続して流入し続けた場合や、断続的に流入して採水時に異臭味原因物質が低濃度であった場合には、揮発しにくい炭化水素類（*n*-ヘプタン、*bp*= 98.3℃、*n*-オクタン：*bp*= 125.7℃）は受水槽中で濃縮され、受水槽水から高濃度で検出されるはずである。ところが実際にはその傾向はなかった。よって、①のことはありえないことが明らかとなった。

次に②の場合であると仮定すると、受水槽流入水と比較して受水槽水から炭化水素類が高濃度検出されるはずである。しかしながら、実際には受水槽水からは流入水と同程度（痕跡程度）しか検出されず、②のこともありえないことが明らかとなった。

次に③の場合であるが、現地調査の結果、給水栓水よりも受水槽でかなり強い異臭がすること、さらに、受水槽内の空気から高濃度の炭化水素類が検出されたことから③ではないことが明らかである。

最後に④の場合であるが、受水槽水面上の空間部分から炭化水素類が気体状態で混入し、それが受水槽水中に徐々に溶けこんでいたと仮定すると、受水槽内の空気から高濃度の炭化水素類が検出された実験結果と合致する。また、受水槽流入水からも若干の異臭が感じられたのは、採水時に受水槽内の炭化水素が溶けこんだためと考えられる。

以上の考察から、④の受水槽水面上の空間部分から炭化水素類が気体状態で混入したと推察した。

4. 異臭味原因物質の混入過程の解明

以上の考察に基づき、実際に受水槽中の水を抜き異臭味原因調査を行った。その結果、受水槽の水面より上の部分に過去において使用されていたと思われるオーバーフロー用の穴が発見された。この穴はコンクリートでふさがれていたが十分にシールドされていないようであった。この穴の付近から炭化水素の臭気が感じられたので、測定したところ検知管でもかなり高濃度（約400 ppm）の炭化水素が検出された。したがって、ここから炭化水素が気体状態で侵入していることが確認された。すなわち、何らかの原因でオーバーフロー管の末端部にガソリンあるいは軽油等が混入し、その中に含まれる揮発性有機化合物が気化して侵入してきたものと考えられる。

ただし、事故発生地点の特定はできなかった。

なお、この後エポキシ樹脂によって、この穴を完全にふさぎ、受水槽に滞水し1年以上使用しているが水道水に異臭味の問題は生じていない。

IV ま と め

地下式受水槽由来の水道水の異臭味の原因調査を行うにあたり、受水槽内の空気、受水槽流入水、および受水槽水の分析を行った。その結果、受水槽内の空気からn-ヘキサン0.45 ppm、シクロヘキサン0.23 ppm、n-ヘプタン0.19 ppm、およびn-オクタン0.10 ppmが検出された。しかしながら、受水槽流入水および受水槽水からは飽和炭化水素類は痕跡程度しか検出されなかった。

炭化水素類が流入水と同時に混入し、受水槽で濃縮されたと仮定すると、高沸点部の炭化水素の受水槽表面水中濃度は流入水と比較して高い値を示すはずであるが、その傾向は認められなかった。また、受水槽の水面下から炭化水素類が混入した場合にも、受水槽表面水中の炭化水素濃度が高い値を示すはずであるが、その傾向は認められなかった。したがって、炭化水素類は受水槽の水面上の空間部分からガス体として混入したと推察され

た。これに基づき、実際に受水槽内の水を抜き原因調査を行った。その結果、受水槽の水面より上の部分にオーバーフロー用の穴が発見され、この穴から炭化水素の臭気を感じられ、検知管でも炭化水素が検出されたことから、炭化水素が気体状態で侵入していることが確認された。

なお、この報告の一部は、第19回環境保全・公害防止研究発表会で発表済みである。

文 献

- 1) 中山真治、松原英隆：油事故等の鉱物油および植物油の同定、用水と廃水、32 (7)、574～580、1990
- 2) 半野勝正：ジクロロエチレン類の測定について（第1報）、千葉県水保研年報、121～124、1992