

## 土木研究所資料

小規模下水処理場における未規制化学  
物質の挙動と除去特性に関する研究

令和 3 年 3 月

国立研究開発法人土木研究所

Copyright © (2021) by P.W.R.I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Chief Executive of P.W.R.I.

この報告書は、国立研究開発法人土木研究所理事長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は、国立研究開発法人土木研究所理事長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。





# 小規模下水処理場における未規制化学 物質の挙動と除去特性に関する研究

水環境研究グループ水質チーム 上席研究員 山下洋正  
元 上席研究員 小川文章※  
主任研究員 平山孝浩  
元 研究員 鈴木裕識※※  
特任研究員 小森行也  
専門研究員 高沢麻里

## 要旨

水生生物保全に係る要監視項目は、現時点において下水処理場放流水が規制を受けることはないが、将来の環境基準化、排水規制化の可能性も踏まえ、下水処理場での挙動及び除去特性把握が必要と考えられる。本研究では、要監視項目 6 物質について、下水試料を対象とした分析方法の検討及び複数の下水処理場における除去特性把握調査を行い、下水試料に適した分析方法の提案を行うとともに、流入下水、二次処理水中の濃度レベル及び除去特性を明らかにした。また、流入下水から公共用水域での指針値を超える濃度で検出されたフェノールを対象として下水処理場における挙動調査を行った。

その結果、クロロホルム、ホルムアルデヒド、4-*t*-オクチルフェノール、アニリン、2,4-ジクロロフェノールの 5 物質の流入下水中の濃度は指針値を下回っていること、フェノールは流入下水から指針値を超える濃度で検出されたが下水処理により 90%以上除去されて放流水では指針値を下回ることがわかった。フェノールについて、標準活性汚泥法、嫌気好気ろ床法の下水処理場において処理工程での詳細な挙動調査を行い、両処理方式とも生物反応槽で大きく除去されていることを確認した。なお、標準活性汚泥法の活性汚泥を用いた回分式除去実験により、フェノールは活性汚泥により容易に除去されることがわかった。

キーワード：水生生物保全、要監視項目、分析方法、下水処理、除去特性

※ 上席研究員在職期間（平成 29 年 4 月～平成 31 年 3 月）

※※ 研究員在職期間（平成 29 年 6 月～令和 2 年 11 月）



## 目 次

1. はじめに	1
2. 研究方法	1
2.1 分析方法の検討	1
2.2 APGC-QToFMSによるフェノール分析	8
2.3 下水処理場における除去特性調査	10
2.4 標準活性汚泥法の下水処理場におけるフェノール挙動調査	11
2.5 嫌気好気ろ床法の下水処理場におけるフェノール挙動調査	13
2.6 活性汚泥によるフェノール除去特性の回分実験	14
3. 研究結果	15
3.1 分析方法の検討結果	15
3.2 APGC-QToFMSによるフェノール分析結果	16
3.3 下水処理場における除去特性調査結果	17
3.4 標準活性汚泥法の下水処理場におけるフェノール挙動調査結果	20
3.5 嫌気好気ろ床法の下水処理場におけるフェノール挙動調査結果	22
3.6 活性汚泥によるフェノール除去特性の回分実験結果	25
4. まとめ	27
謝辞	27
参考文献	28
【参考資料】	29
参考1. 提案分析方法	30
参考2. 公共用水域における水生生物の保全に係る要監視項目及び指針値	48
参考3. 吸引ろ過による各物質の減衰確認結果	49
参考4. 分析に用いた試薬、器具、消耗品	51
参考5. IDL、IQL及び添加回収率試験結果	54
参考6. クロマトグラム(例)	59
参考7. 下水処理場調査の水質分析データ	96





## 1. はじめに

水生生物保全に係る要監視項目として、クロロホルム、フェノール、ホルムアルデヒド、4-*t*-オクチルフェノール、アニリン、2,4-ジクロロフェノールの6物質が設定されている。これらの物質は、公共用水域における検出状況等からみて、現時点では直ちに環境基準項目とはせず、引き続き環境中の検出状況等に関する知見の集積に努めるべきとされているものであり、公共用水域における水生生物の保全に係る要監視項目の指針値（以下、指針値という。）が設定されている（表-参-5 参照）。現時点において、下水処理場放流水が規制を受けることはないが、将来の環境基準化、排水規制化への対応の一つとして下水処理場での挙動及び除去特性把握が必要と考える。我が国の下水処理場、特に小規模下水処理場では、これらを含む未規制化学物質等の挙動及び除去特性についてのデータが少ない。また、これらの要監視項目のうち幾つかの物質については、下水道での調査を実施する際に必要となる下水試料を対象とした分析方法が未確立である。本研究は、下水試料を対象とした要監視項目の分析方法の開発と下水処理場における要監視項目の除去特性把握、挙動解明を目的とした。なお、本研究は、基盤研究としてH29年度からR1年度の3ヶ年で実施したものである。

## 2. 研究方法

### 2.1 分析方法の検討

分析方法の検討は、下水試験方法<sup>1)</sup>に分析方法が示されているクロロホルム、4-*t*-オクチルフェノールの2物質を除いた以下に示す4物質について、上水又は河川水等の環境水を対象とした既往の分析方法等を参考に行った。下水道の調査では、下水処理水の放流先への環境負荷量把握に必要となる二次処理水の分析に加え、下水処理場での挙動又は除去特性把握のため流入下水の分析が必要となる。分析検討に当たっては、二次処理水は浮遊物質（SS）をろ過により除いた「ろ液」、流入下水は、「ろ液」と「SS」に分けて検討した。

ろ液試料については既往の分析方法を基本とし、SS試料については参考とした既往分析方法に記述がみられないことから本研究における独自方法として検討した。分析装置の定量下限値（IQL）は、各物質の指針値の1/10、回収率は80～120%を目標とした。また、サロゲート物質を添加する分析方法においては、サロゲート回収率を50～120%を目標とした。

なお、本検討のろ過は吸引ろ過を用いることとしたことから、事前検討として吸引ろ過による各物質の減衰有無について確認したところ、4物質とも吸引ろ過による減衰は認められなかった。吸引ろ過による各物質の減衰確認試験結果を参考資料の表-参-6～表-参-9に示す。

#### 1) フェノール、2,4-ジクロロフェノール

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法<sup>2)</sup>を参考に2物質同時分析について検討した。新たにサロゲート物質としてフェノール-2,3,4,5,6-*d*5、2,4-ジクロロフェノール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>を用いる方法とし、分析フローを図-1、GC/MS測定条件を表-1に示す。まず、試料100mLを孔径1μmのガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液とSSに分けた。ろ液試料は、pH調整の後、固相抽出し、N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（BSTFA）を用いて誘導体化した後、GC/MSで分析した。

SS試料は、サロゲート物質添加後、アセトンによる超音波抽出を行い、その上澄液を濃縮した後、ジクロロメタンを加えた。次に、脱水・濃縮し酢酸エチルを加えた後、再度、濃縮し誘導体化を行いGC/MSで測定

した。フェノール及び 2,4-ジクロロフェノール分析に用いた試薬、器具、消耗品を参考資料の表-参-10 に示す。

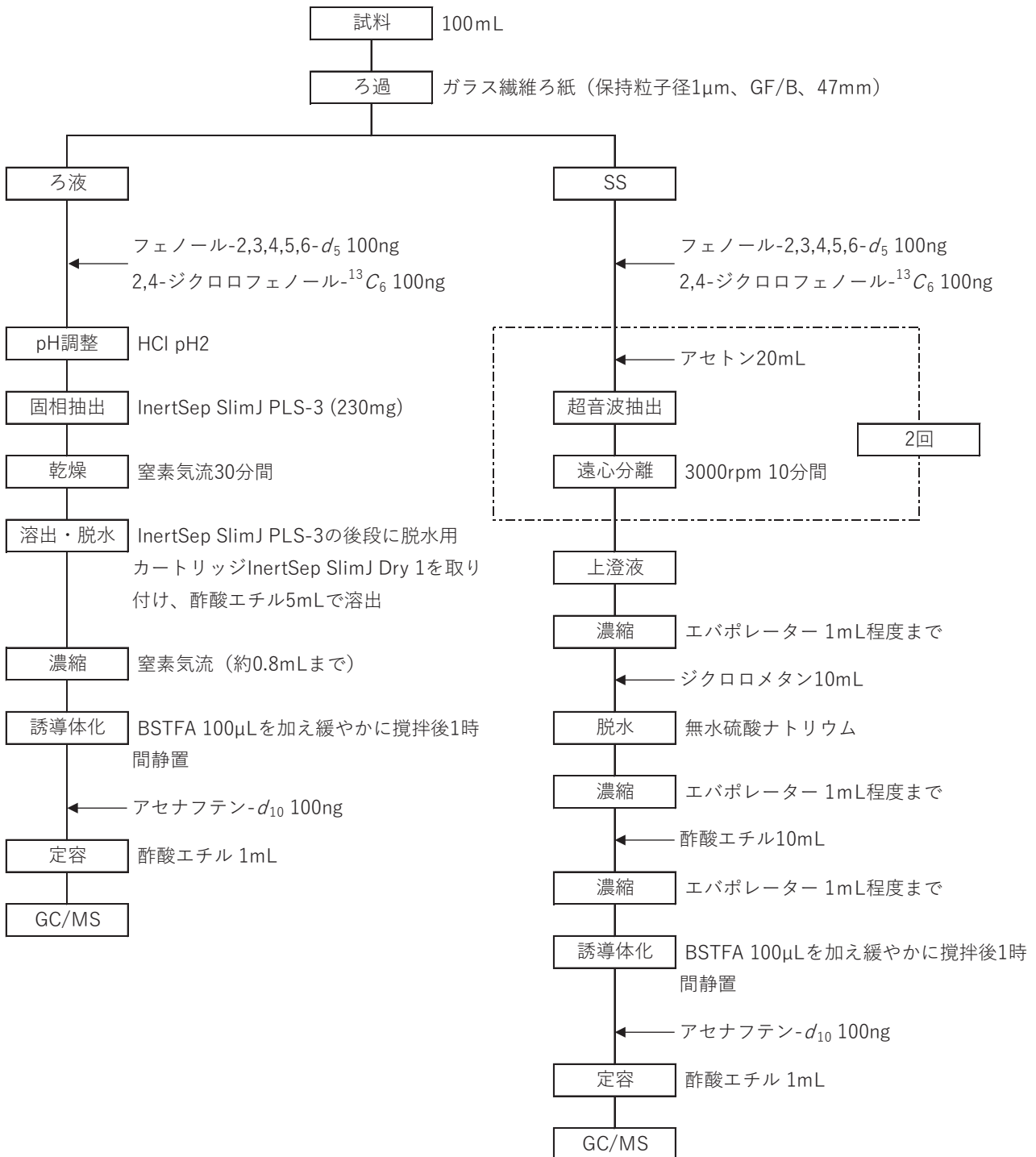


図-1 フェノール及び 2,4-ジクロロフェノールの分析フロー

表-1 フェノール及び2,4-ジクロロフェノールのGC/MS測定条件

測定機器	島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件	カラム	DB- 5 MS (J&W) 30m × 0.25mm(id), 0.25µm	
	カラム温度	50°C – (5°C/min) – 120°C – (10°C/min) – 200°C – (30°C/min) – 280°C(2min)	
	注入方法	スプリット(1:5)	
	注入口温度	250°C	
	注入量	1µL	
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件	イオン化法	EI	
	イオン化電圧	70eV	
	インタフェイス温度	250°C	
	イオン源温度	250°C	
	検出モード	SIM	
モニターイオン設定( <i>m/z</i> )	測定対象物質	定量用	確認用
	フェノール (BSTFA誘導体化物)	151	166
	フェノール-2,3,4,5,6- <i>d</i> <sub>5</sub> (BSTFA誘導体化物)	156	171
	2,4-ジクロロフェノール (BSTFA誘導体化物)	219	234
	2,4-ジクロロフェノール- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (BSTFA誘導体化物)	227	242
	アセナフテン- <i>d</i> <sub>10</sub>	164	–

## 2) ホルムアルデヒド

化学物質分析法開発調査報告書<sup>3)</sup>を参考に検討した。分析フローを図-2、GC/MS 測定条件を表-2 に示す。まず、試料 60mL を孔径 1µm のガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液と SS に分けた。ろ液試料は、ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン (PFBOA) を用いて誘導体化後、ヘキサン抽出し GC/MS で分析した。

SS 試料は、ミネラルウォーターによる超音波抽出を行った後、その上澄液を誘導体化し、ヘキサンを加え振とう抽出した。ヘキサン層を脱水した後、GC/MS で測定した。

ホルムアルデヒド分析に用いた試薬、器具、消耗品を参考資料の表-参-11 に示す。

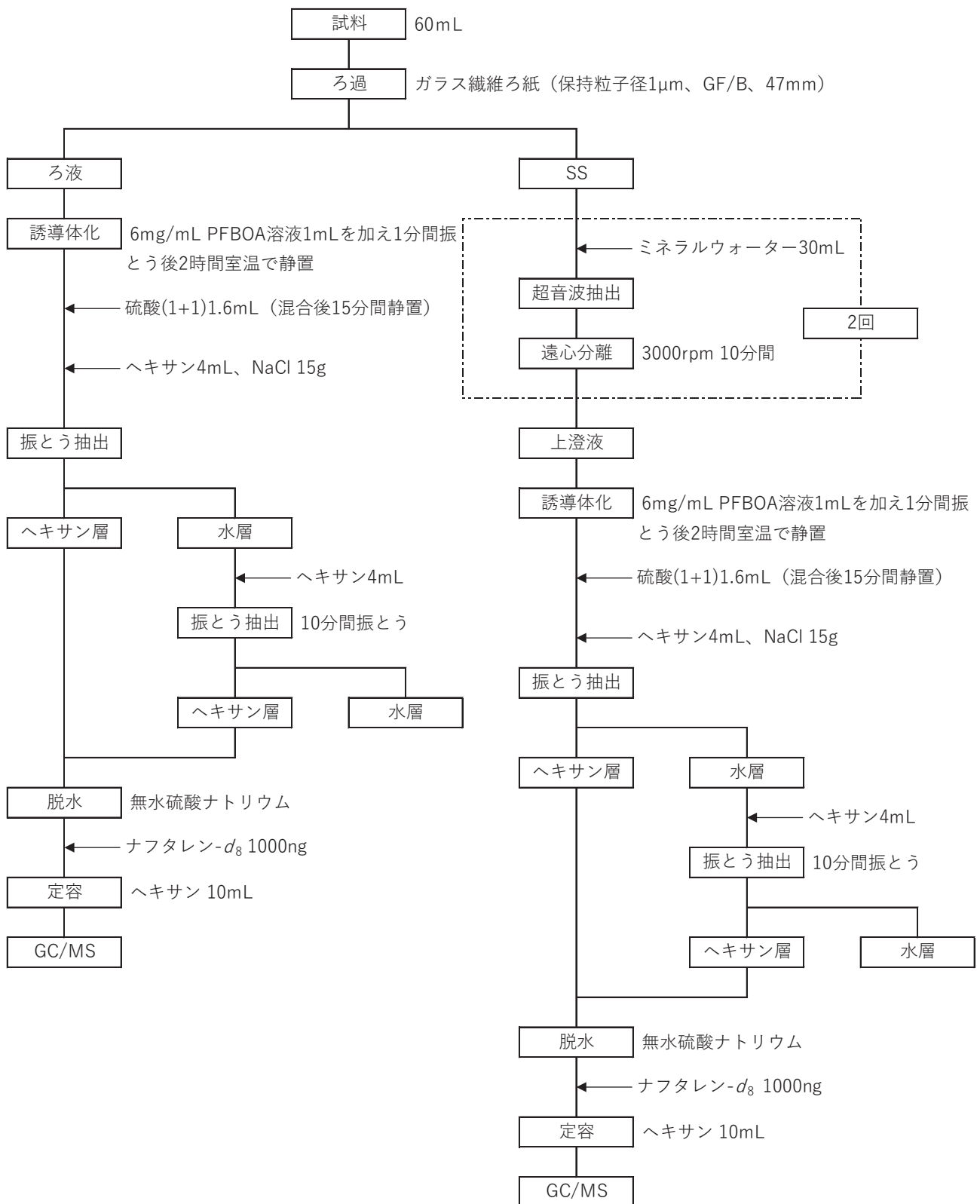


図-2 ホルムアルデヒドの分析フロー

表-2 ホルムアルデヒドの GC/MS 測定条件

測定機器	島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件	カラム	InertCap Pure WAX (GLサイエンス) 30m × 0.25mm(id), 0.25μm	
	カラム温度	40°C(1min) – 40°C/min – 60°C(0min) – 10°C/min – 200°C(0min) – 20°C/min – 250°C(2min)	
	注入方法	スプリットレス	
	注入口温度	250°C	
	注入量	1μL	
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件	イオン化法	EI	
	イオン化電圧	70eV	
	インタフェース温度	250°C	
	イオン源温度	250°C	
	検出モード	SIM	
モニターイオン設定( <i>m/z</i> )	測定対象物質	定量用	確認用
	PFBOAホルムアルドキシム	181	195
	ナフタレン- <i>d</i> <sub>8</sub>	136	134

### 3) アニリン

「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」の付表2 アニリンの測定方法<sup>4)</sup>を参考に検討した。分析フローを図-3、GC/MS 測定条件を表-3 に示す。まず、試料 100mL を孔径 1μm のガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液と SS に分けた。ろ液試料は、pH 調整後、固相抽出し、酢酸エチルで溶出後、GC/MS で分析した。

SS 試料は、サロゲート物質添加後、メタノールによる超音波抽出を行った。次に、その上澄液を濃縮した後、固相抽出した。固相を乾燥後、酢酸エチルで溶出し、脱水・濃縮した後、GC/MS で測定した。

アニリン分析に用いた試薬、器具、消耗品を参考資料の表-参-12 に示す。

本研究において分析検討を行った 1) フェノール、2,4-ジクロロフェノール、2) ホルムアルデヒド、3) アニリンそれぞれのろ液試料の分析は、検討の参考とした方法とほぼ同じであるが、SS 試料の分析は本研究により新たに検討開発した方法である。

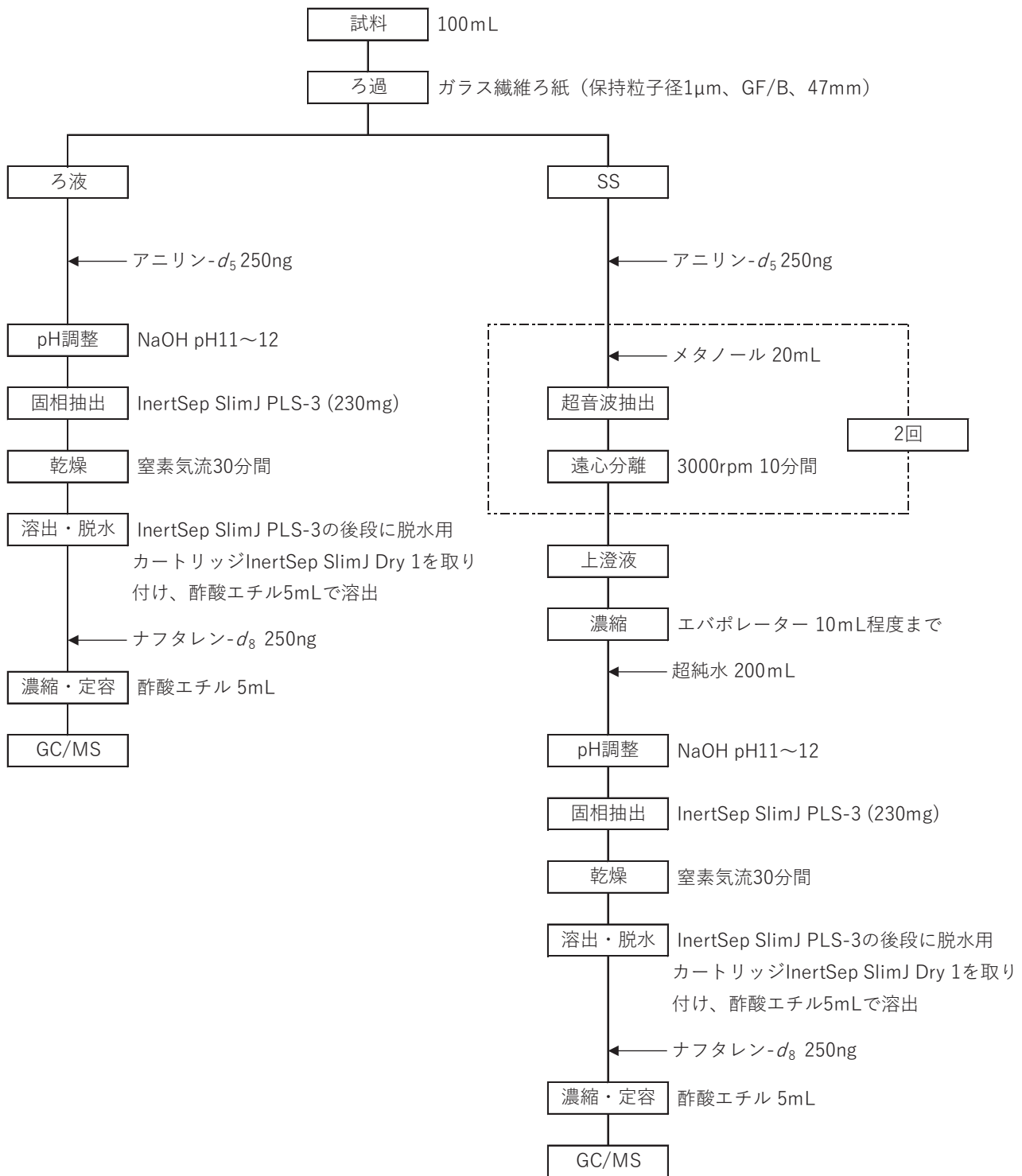


図-3 アニリンの分析フロー

表-3 アニリンの GC/MS 測定条件

測定機器	島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件	カラム	Rtx-VolatileAmine (RESTEK) 60m×0.32mm(id), 0.25μm	
	カラム温度	80°C(1min) – 15°C/min – 230°C(10min)	
	注入方法	スプリットレス	
	注入口温度	250°C	
	注入量	1μL	
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件	イオン化法	EI	
	イオン化電圧	70eV	
	インタフェース温度	240°C	
	イオン源温度	230°C	
	検出モード	SIM	
モニターイオン設定( <i>m/z</i> )	測定対象物質	定量用	確認用
	アニリン	93	66
	アニリン- <i>d</i> <sub>5</sub>	98	71
	ナフタレン- <i>d</i> <sub>8</sub>	136	–

## 2.2 APGC-QToFMS によるフェノール分析

2.1 の 1) に示したフェノール分析法に比べ、誘導体化の必要がなくより簡易な分析法として、大気圧ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (APGC-QToFMS) を用いた分析法を検討した。分析フローを図-4、APGC-QToFMS 測定条件を表-4 に示す。まず、試料 10 mL を孔径 1  $\mu\text{m}$  のガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液と SS に分けた。ろ液試料は、サロゲート物質添加後、固相抽出し、メタノールで溶出後脱水し、APGC-QToFMS で分析した。SS 試料は、サロゲート物質添加後、メタノールによる超音波抽出を行った。次に、その上澄液を濃縮した後、脱水し、APGC-QToFMS で測定した。

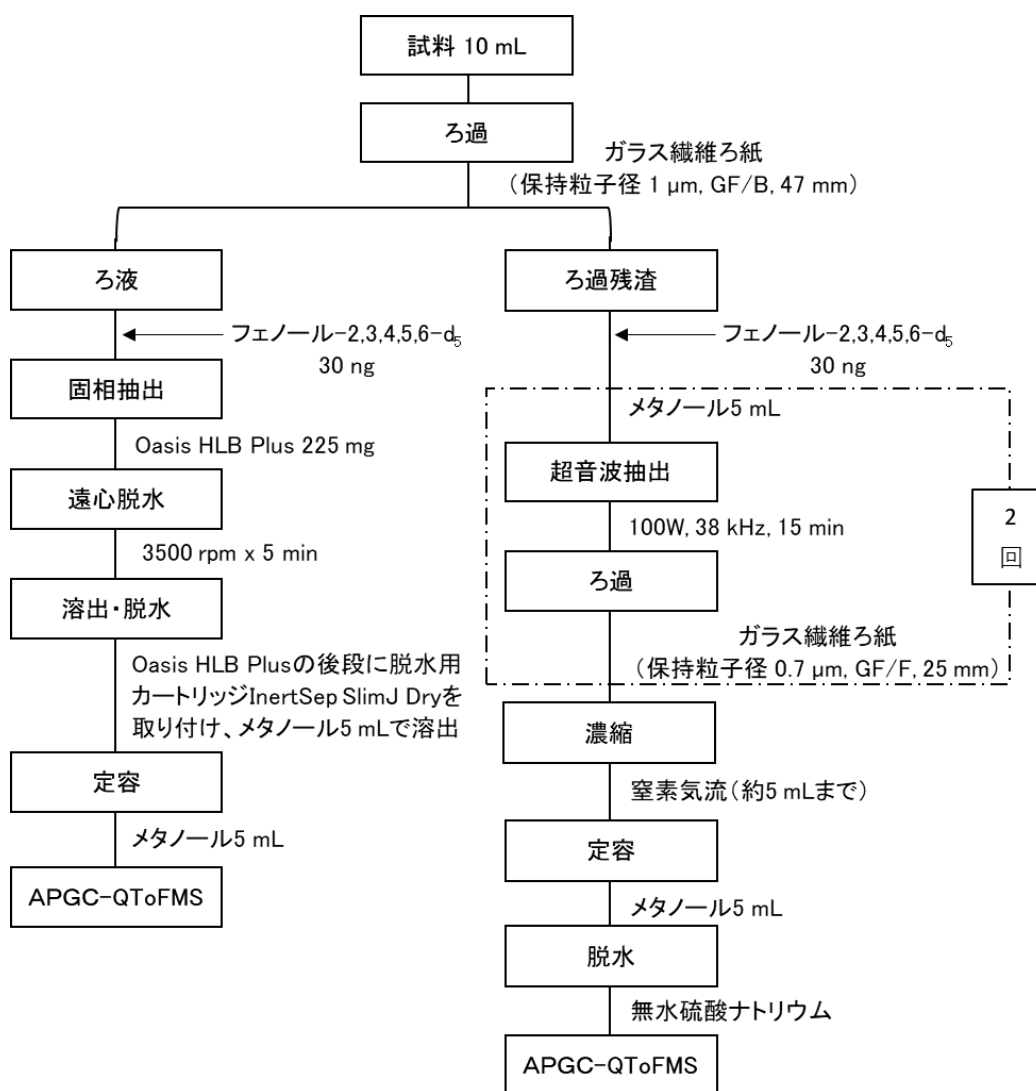


図-4 APGC-QToFMS によるフェノール分析フロー



表-4 フェノールの APGC-QToFMS 測定条件

GC部	
装置	Agilent 7890B
カラム	DB-17MS (J&W) 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm
昇温条件	40°C-(25°C/min)-280°C
注入方法	スプリット-スプリットレス
注入口温度	280°C
注入量	1 μL
キャリアガス	窒素
MS部	
装置	Xevo G2-XS QTof
イオン化法	大気圧イオン化
コロナ電圧	2.5 μA
インターフェイス温度	280°C
質量範囲	m/z 50-300
目的物質のm/z	フェノール : 94.0419 フェノール-d <sub>5</sub> : 99.0732

## 2.3 下水処理場における除去特性調査

下水処理場における要監視項目の除去特性調査は、2018年9月～10月に現有処理能力1,000～144,000m<sup>3</sup>/d、下水の排除方式は分流又は分流一部合流の下水処理場10ヶ所で行った。処理方式は、標準活性汚泥法（4ヶ所）、オキシデーションディッチ法（3ヶ所）、嫌気好気ろ床法（3ヶ所）の処理場である。調査処理場の諸元を表-5に示す。

流入下水と二次処理水をスポット採取し、クーラーボックスに入れ氷で保冷し分析所に運搬した後、要監視項目6物質、SS、BOD、COD、DOC、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>x</sub>-N、T-N、T-Pを分析した。要監視項目の分析は、下水試験方法<sup>リ</sup>と2.1分析方法の検討で示す方法に準じることとし、SSを含む全試料について行った。他の項目（SS、BOD等）については下水試験方法<sup>リ</sup>により分析した。また、試料採取時に現場において水温、pHを測定した。

表-5 調査10処理場の諸元

処理方法	排除方式	現有施設能力 (m <sup>3</sup> /d)	反応タンク		
			SRT (d)	HRT (h)	MLSS (mg/L)
標準活性汚泥法	分流一部合流	20,000	8	11	1,300
標準活性汚泥法	分流一部合流	35,000	8	8	1,400
標準活性汚泥法	分流	42,000	7	11	1,500
標準活性汚泥法	分流一部合流	144,000	7	11	1,500
オキシデーションディッチ法	分流	1,100	—	63	2,400
オキシデーションディッチ法	分流	2,200	—	27	3,000
オキシデーションディッチ法	分流	3,600	—	—	3,400
嫌気好気ろ床法	分流	1,000	—	—	—
嫌気好気ろ床法	分流	1,700	—	—	—
嫌気好気ろ床法	分流	2,300	—	—	—

注：—はデータなし

## 2.4 標準活性汚泥法の下処理場におけるフェノール挙動調査

2.3 除去特性調査において流入下水から公共用水域における指針値を超える濃度で検出されたフェノールを対象として、標準活性汚泥法の処理工程における挙動の詳細調査を実施した。調査対象処理場は、2.3 の標準活性汚泥法4ヶ所のうち、流入下水中のフェノールの濃度が最も高かったA下水処理場で、2019年11月6日と2020年1月8日に行った。A処理場の処理フローを図-5に示す。両調査とも降雨の影響の少ない日に調査した。また、1月8日は反応槽内に限り水塊を追うことを想定して試料採取を実施した。A処理場の現有処理能力は約140,000m<sup>3</sup>/d、下水の排除方式は分流式一部合流式である。試料採取を行った系列は、分流区域の下水だけを処理する系列で汚泥処理工程からの返流水が流入している。A処理場では、他の処理場の汚泥を受け入れていることから、濃縮機・脱水機からの分離液に加え、圧送汚泥管の洗管水やA処理場の床排水等が返流水に含まれている。処理方式は、標準活性汚泥法であるが、試料採取を行った系列は、バルキング対策等のため反応槽8槽のうち1槽目はエアレーションなし・2槽目は微曝気とし、疑似嫌気好気運転としていた。

11月6日には、流入下水・汚泥処理からの返流水・最初沈殿池流入水（以下、初沈流入水とする）及び流出水（以下、初沈流出水とする）・反応槽内活性汚泥混合液4か所（反応槽8槽のうち、流下する方向の順で第2槽・第4槽・第6槽・第8槽）・返送汚泥・最終沈殿池流出水（以下、二次処理水とする）を13時から15時（ただし、返流水だけは10時から11時）の間にスポット採取し、クーラーボックスに入れ氷で保冷し分析所に運搬した後、フェノール、SS、BOD等を分析した。また、試料採取時に現場において水温、pHを測定した。

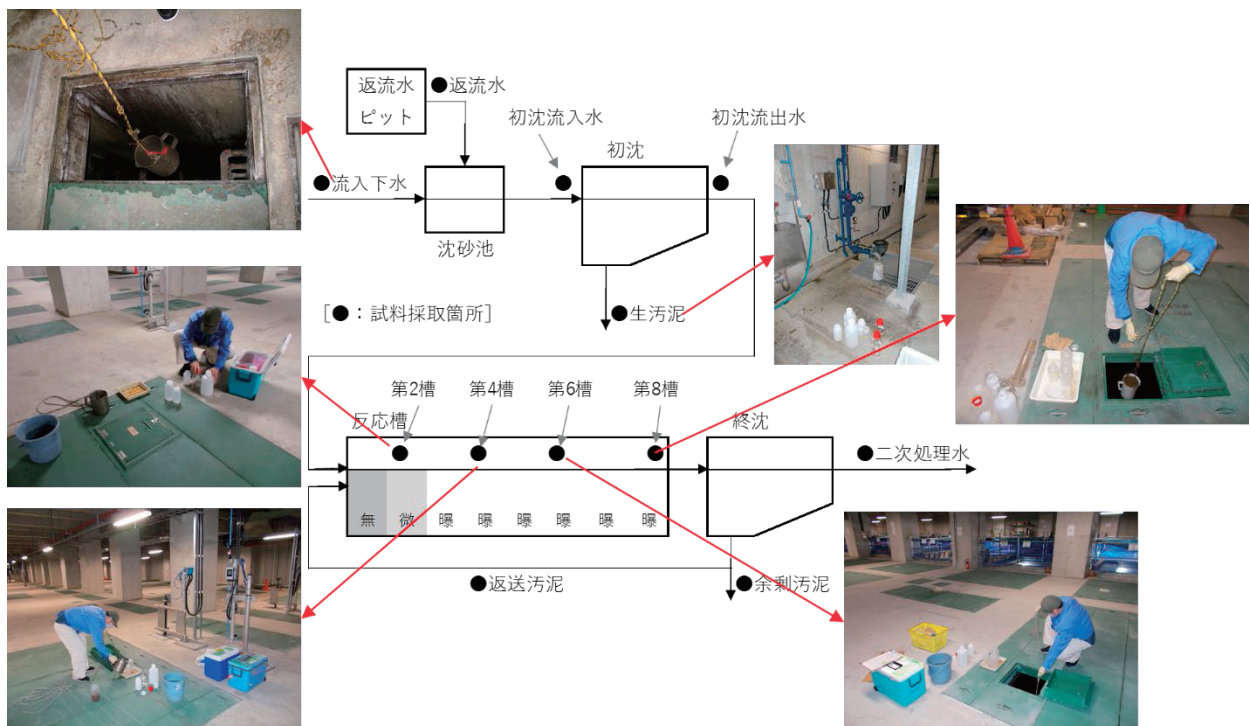


図-5 A 処理場の標準活性汚泥法（疑似嫌気好気運転）の処理フロー  
（無：無曝気、微：微曝気、曝：曝気）

1月8日には、水塊を追うことを想定して、初沈流出水・反応槽内活性汚泥混合液4か所・返送汚泥を、水塊の移動を流量と反応槽容量から算出される流下時間差で、9時から17時に試料採取するとともに、この他の流入下水等の試料は11月6日と同様に9時から11時にスポット採取し、運搬・分析・現場測定も前回同様に実施した。

フェノールの分析は、2.1に準じる方法とした。活性汚泥や返流水などのSS濃度が500mg/Lを超える試料は、そのままでは分析が困難であるため、遠心分離(3000 rpm, 20分)したのち、自然ろ過(GF/B, φ12.5cm)操作を行った後に分析した。11月6日の流入下水・初沈流入水・初沈流出水・二次処理水の試料は、これらの操作をせず分析した。また、これらの操作の有無による相違の確認のため、1月8日の返流水と初沈汚泥は、ろ過等の操作を行わない試料も分析した。

他の項目(SS、BOD等)については下水試験方法<sup>リ</sup>により分析した。

## 2.5 嫌気好気ろ床法の下水処理場におけるフェノール挙動調査

2.3 除去特性調査において流入下水から公共用水域における指針値を超える濃度で検出されたフェノールを対象として、嫌気好気ろ床法の処理工程における挙動の詳細調査を実施した。調査対象処理場は、2.3の嫌気好気ろ床法3ヶ所のうち、流入下水中のフェノールの濃度が最も高かったB下水処理場で、2019年9月25日に行った。B処理場の処理フローの概略を図-6に示す。試料採取は、スクリーン前後の流入下水（流入下水①、流入下水②）、第一分配槽出口、第二分配槽出口、好気槽出口、逆洗水槽上層水の6試料とし、13時50分～14時35分の間にスポット採取した。採取試料はクーラーボックスに入れ氷で保冷し分析所に運搬した後、フェノール、SS、BOD等を分析した。また、試料採取時に現場において水温、pHを測定した。フェノールの分析は、2.1に準じる方法とし、SSを含む全試料について行った。他の項目（SS、BOD等）については下水試験方法<sup>リ</sup>により分析した。

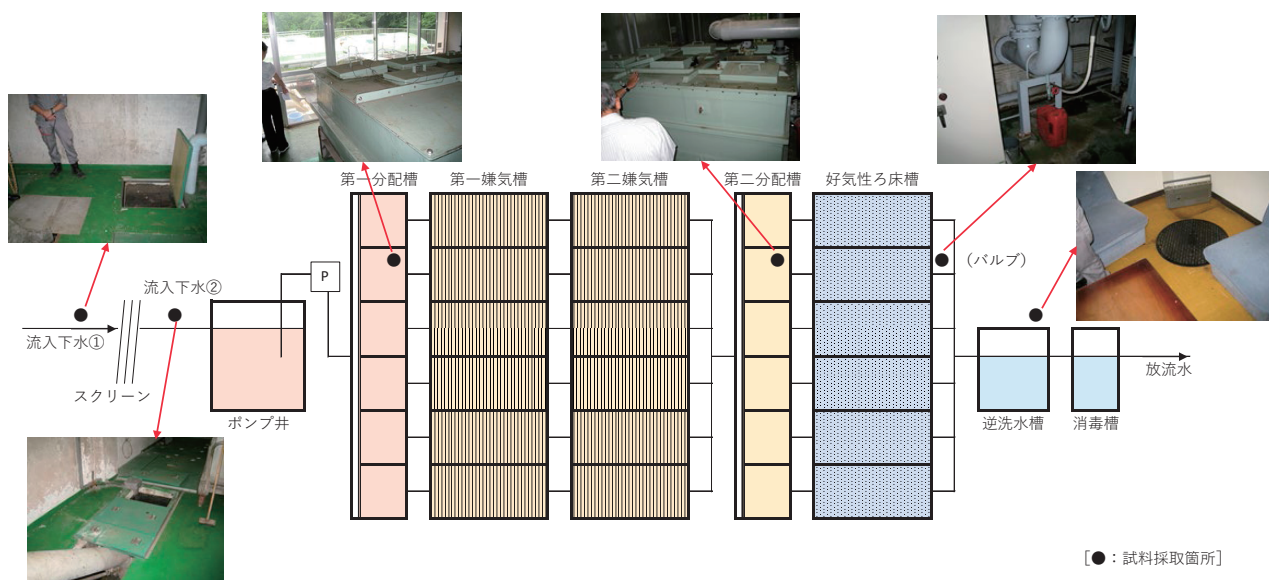


図-6 B処理場の嫌気好気ろ床法の処理フロー

## 2.6 活性汚泥によるフェノール除去特性の回分実験

活性汚泥によるフェノール除去特性を確認するため、2.4 で調査した A 処理場の活性汚泥を用いた室内回分式除去実験を行った（図-7、写真-1 参照）。

実験ケースは、5リットルのガラスビンに蒸留水（5L）+フェノール 1,000 $\mu\text{g/L}$  のコントロール系と蒸留水（3L）+活性汚泥（約 10g/2L）+フェノール 1,000 $\mu\text{g/L}$  の実験系とした。フェノール供試濃度は後述する 3.3 下水処理場における除去特性調査結果で得られた流入下水濃度の最大値（88 $\mu\text{g/L}$ ）の約 10 倍濃度に設定したものである。

無機塩類として BOD 希釈液に用いる A 液、B 液、C 液、D 液を 1L に対して 3mL 添加した。実験は、試験水の水温を約 25 $^{\circ}\text{C}$ にした後、25 $^{\circ}\text{C}$ の室温で行った。それぞれマグネチックスターラーで攪拌しながら小型エアープンプにより空気曝気（0.3L/min）した。実験開始後 5 分、30 分、60 分、120 分、240 分、480 分に約 100mL 採取した。コントロール系はそのまま、実験系は、試料採取後直ちにガラス繊維ろ紙（GF/B）で吸引ろ過を行い、SS とろ液に分けそれぞれフェノール分析を行った。

フェノールの分析は、供試濃度が 1,000 $\mu\text{g/L}$  と高濃度であることから 2.1 の誘導体化し GC/MS で測定する方法とせず、2.2 に示す APGC-QToFMS による方法とした。

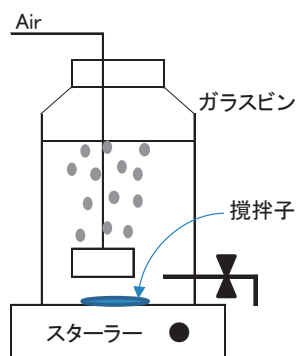


図-7 フェノール除去実験装置の概要



写真-1 フェノール除去実験装置（実験系）

### 3. 研究結果

#### 3.1 分析方法の検討結果

指針値と分析装置の検出下限値（IDL）、定量下限値（IQL）を表-6、添加回収試験結果を表-7 に示す。また、各項目のIDL、IQL 算出結果、回収率算出結果を参考資料の表-参-13～表-参-19 に示す。IDL、IQL 確認試験では、各物質とも検量線作成用標準溶液の最低濃度を5回繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差の3倍をIDL、10倍をIQLとした。表-6に示すとおり、各物質のIQLはそれぞれの指針値の1/10以下であった。

二次処理水のろ液、流入下水のろ液とSSについて添加回収試験を行った。ろ液試料への各物質の添加量は、添加後の試料濃度が無添加濃度の2倍以上、又は、IQLの10倍濃度以上、又は、指針値程度となる量とした。また、流入下水のSS試料への添加量は、ろ液試料の添加量と同量とした。それぞれの分析項目について、標準物質無添加試料（n=1）、標準物質添加試料（n=3）の試験を行い添加回収率を求めた。表-7に示すとおり、添加回収試験の結果、二次処理水のろ液、流入下水のろ液、SSの回収率は93～105%であり、目標とした回収率（80～120%）を満足する結果であった。また、サロゲート物質を添加して分析した、フェノール、2,4-ジクロロフェノール、アニリンのサロゲート回収率は56～93%であり、目標回収率（50～120%）を満足した。各物質のサロゲート回収率は、表-参-16、表-参-17、表-参-19に示す。

よって検討した4物質について、IQL、回収率、サロゲート回収率のいずれも目標を満たし、下水試料に適用可能な分析方法を提案できたと判断された。

表-6 公共用水域における水生生物の保全に係る要監視項目の指針値とIDL、IQL

	指針値 [μg/L]	IDL [μg/L]	IQL [μg/L]
フェノール	10（生物特A）	0.0075	0.025
2,4-ジクロロフェノール	3（生物特A）	0.020	0.066
ホルムアルデヒド	1,000（生物特A）	0.073	0.24
アニリン	20（生物特A）	0.019	0.063

表-7 添加回収試験結果（回収率（%））

	二次処理水	流入下水	
	ろ液	ろ液	SS
フェノール	96	95	100
2,4-ジクロロフェノール	102	96	98
ホルムアルデヒド	97	93	99
アニリン	105	103	101

各物質の標準液のマスキロマトグラム及び実試料に各標準物質を添加したマスキロマトグラムを参考資料の図-参-5～図-参-40に示す。

### 3.2 APGC-QToFMS によるフェノール分析結果

3.1 と同様に、APGC-QToFMS を用いた分析法における IDL および IQL を算出した。その結果、IDL は  $0.1 \mu\text{g/L}$ 、IQL は  $0.34 \mu\text{g/L}$  を示し、指針値の  $1/10$  以下であった。二次処理水のろ液、流入下水のろ液と SS について、標準物質無添加試料 ( $n=1$ )、標準物質添加試料 ( $n=3$ ) の試験を行い、添加回収率を求めた。それぞれの添加回収率は、 $93.9 \pm 3.4\%$ 、 $107 \pm 3.0\%$ 、 $103 \pm 11.2\%$  であった。なお、サロゲートの回収率は、 $96.2 \pm 0.8\%$ 、 $104 \pm 4.4\%$ 、 $102 \pm 7.7\%$  であった。以上の結果から、IQL および添加回収率が良好であり、下水試料への適用可能な方法が開発された。従来法では、試料の pH 調製や誘導体化などの工程が必要であり、前処理操作が煩雑で時間的コストが高い。誘導体化率は、試料の夾雑物の影響を受ける場合があることから、夾雑物が多く含まれる下水試料を対象とする場合は定量値の精度および確度の低下が懸念される。本法では、前処理固相カートリッジを変更し、より極性物質が保持されやすい条件となったことから、pH 調製が不要となった。また、分析カラムとして中極性カラム (DB-17) を選択することで、極性官能基を持つフェノールを誘導体化することなく連続測定可能となった。以上より、定量値の正確性を担保した簡易前処理法を提案できた。

本分析法で測定したフェノール標準品および実試料のクロマトグラムを参考資料の図-参41 に示す。



### 3.3 下水処理場における除去特性調査結果

下水処理場 10 ヶ所の調査結果について、一般項目を含めた水質分析結果を表-8 に、要監視項目の検出状況について図-8 にそれぞれ示す。水温は 15.6～26.3℃、pH は流入下水が 7.1～7.8、二次処理水が 6.5～7.8 であった。また、調査 10 処理場の二次処理水の SS は 3mg/L 以下、BOD は 8.1mg/L 以下であり良好な処理が行われていた。要監視項目 6 物質の調査結果については、以下のとおりであった。

クロロホルムの検出濃度は、流入下水は LOQ 以下～2.2μg/L (中央値 1.4μg/L)、二次処理水は LOQ 以下～0.58μg/L (中央値 LOQ 以下) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 (淡水域/生物特 A) 6μg/L の約 1/10 又はそれ以下であった。

フェノールは、流入下水 3.3～88μg/L (中央値 12μg/L)、二次処理水 0.022～0.32μg/L (中央値 0.081μg/L) であった。流入下水の濃度レベルは、指針値 10μg/L を超える濃度であったが、各調査処理場の下水処理により 90%以上除去された。二次処理水の濃度レベルは指針値の約 1/30 又はそれ以下であった。フェノールは、化学物質審査規制法に基づく好氣的生分解性試験<sup>5)</sup>では、被験物質濃度 100mg/L、活性汚泥濃度 30 mg/L、試験期間 4 週間の条件において、生物化学的酸素消費量 (BOD)測定での分解率は 85%であり、良分解性と判定されている。なお、全有機炭素 (TOC) 測定での分解率は 95%、紫外線吸光光度 (UV) 測定での分解率は 100%である。本調査において、フェノールは各調査処理場の下水処理により 90%以上除去されるという結果が得られたが、前述の好氣的生分解性試験結果を比較して考えると下水処理におけるフェノール除去は活性汚泥又は担体付着生物による生物分解が主体であると推測される。

ホルムアルデヒドは、流入下水 1.4～13μg/L (中央値 2.7μg/L)、二次処理水 0.13～0.93μg/L (中央値 0.35μg/L) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 1,000μg/L の約 1/1,000 又はそれ以下であった。

4-t-オクチルフェノールは、流入下水 0.053～0.17μg/L (中央値 0.068μg/L)、二次処理水 0.027～0.14μg/L (中央値 0.034μg/L) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 0.7μg/L の約 1/5 又はそれ以下であった。

アニリンは、流入下水 0.26～1.1μg/L (中央値 0.68μg/L)、二次処理水は LOQ 以下～0.24μg/L (中央値 LOQ 以下) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 20μg/L の約 1/80 又はそれ以下であった。

2,4-ジクロロフェノールは、流入下水 0.036～0.26μg/L (中央値 0.058μg/L)、二次処理水は LOQ 以下～0.024μg/L (中央値 LOQ 以下) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 3μg/L の約 1/120、又はそれ以下であった。

表-8 10 下水処理場における水質分析結果

	LOQ	流入下水			二次処理水			指針値 (生物特A)
		最小値	中央値	最大値	最小値	中央値	最大値	
水温 (°C)	-	15.6	21.0	26.3	16.4	21.6	27.3	-
pH (-)	-	7.1	7.5	7.8	6.5	7.1	7.8	-
クロロホルム (μg/L)	0.39	<LOQ	1.4	2.2	<LOQ	<LOQ	0.58	6
フェノール (μg/L)	0.0068	3.3	12	88	0.022	0.081	0.32	10
ホルムアルデヒド (μg/L)	0.003	1.4	2.7	13	0.13	0.35	0.93	1,000
4-t-オクチルフェノール (μg/L)	0.0016	0.053	0.068	0.17	0.027	0.034	0.14	0.7
アニリン (μg/L)	0.062	0.26	0.68	1.1	<LOQ	<LOQ	0.24	20
2,4-ジクロロフェノール (μg/L)	0.017	0.036	0.058	0.26	<LOQ	<LOQ	0.024	3
SS (mg/L)	1	49	160	870	<LOQ	2	3	-
BOD (mg/L)	0.5	62	100	240	0.8	1.7	8.1	-
COD (mg/L)	0.5	57	110	180	5.2	6.9	15	-
DOC (mg/L)	1.0	20	27	44	1.9	3.5	9.5	-
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.05	5.8	18	26	0.05	0.44	22	-
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.05	<LOQ	0.07	0.11	0.06	0.09	0.30	-
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.025	0.049	0.088	0.29	1.3	4.6	12	-
T-N (mg/L)	0.8	27	37	56	5.8	17	35	-
T-P (mg/L)	0.4	1.7	3.6	8.8	0.7	2.7	3.4	-

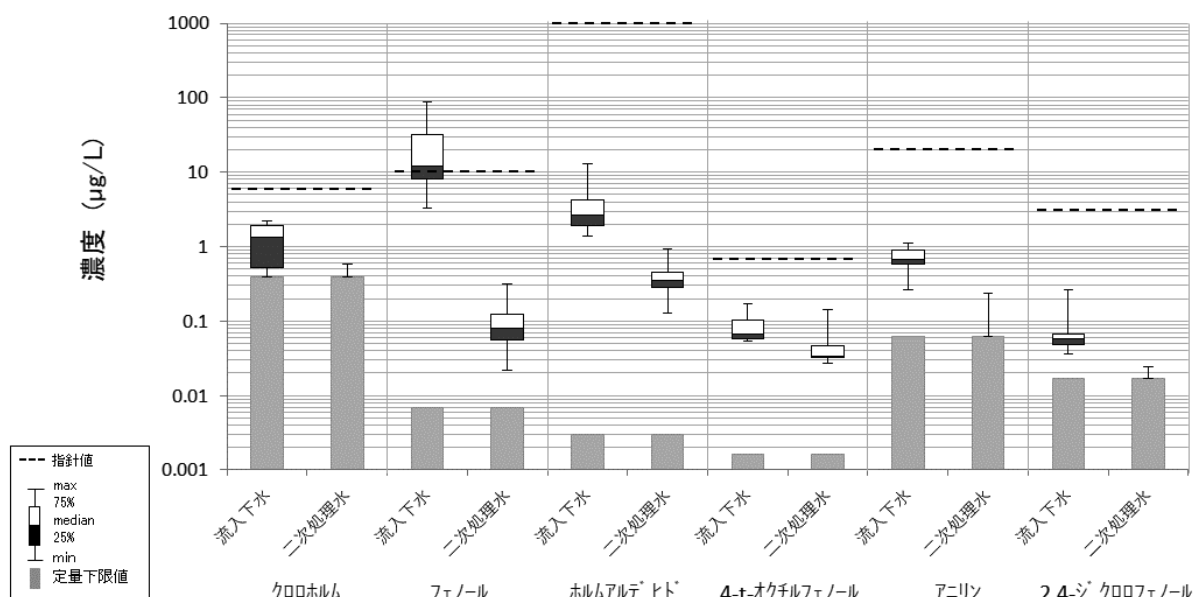


図-8 10 下水処理場における要監視項目の検出状況

また、調査 10 処理場の流入下水、二次処理水の全ての試料において LOQ 以上で検出されたフェノール、ホルムアルデヒド、4-t-オクチルフェノールについて各処理場における除去率を算出し表-9 に示す。

フェノール除去率は、標準活性汚泥法、オキシデーションディッチ法、嫌気好気ろ床法の各処理方法全てにおいて 90%以上の高い除去率であった。ホルムアルデヒド除去率は標準活性汚泥法が 80~99%、オキシデーションディッチ法が 80~92%、嫌気好気ろ床法が 78~84%であり、概ね除去されているもののその除去特性に違いがみられた。4-t-オクチルフェノール除去率は、標準活性汚泥法が 36~81%、オキシデーションディッチ法が 38~56%、嫌気好気ろ床法が-27%~48%であり、処理方法により除去特性が異なることがわかった。なお、嫌気好気ろ床法の処理場 No.⑧では除去率が負の値 (-27%) となったが、流入下水濃度 0.11µg/L に対して二次処理水濃度が 0.14µg/L であったことによる。本調査がスポット採取であったこと、検出濃度が極低濃度であったことが原因と考えられる。

表-9 調査 10 処理場におけるフェノール、ホルムアルデヒド、4-t-オクチルフェノール除去率

処理方法 処理場No.	標準活性汚泥法				オキシデーションディッチ法			嫌気好気ろ床法		
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
フェノール除去率 (%)	100	100	99	100	99	98	100	90	100	98
ホルムアルデヒド除去率 (%)	80	80	99	97	92	88	80	81	78	84
4-t-オクチルフェノール除去率 (%)	36	81	74	60	38	49	56	-27	48	0

なお、調査 10 処理場の水質分析データ一覧を参考資料の表-参-20 に示す。

以上より、要監視項目（6 物質）の二次処理水中の濃度レベルは、公共用水域の各指針値に比べ、クロロホルムは 1/10 以下、フェノールは 1/30 以下、ホルムアルデヒドは 1/1,000 以下、4-t-オクチルフェノールは 1/5 以下、アニリンは 1/80 以下、2,4-ジクロロフェノールは 1/120 以下と低いことがわかった。また、流入下水からフェノールが公共用水域の指針値を超える濃度で検出されたが下水処理により 90%以上除去された。

調査 10 処理場の流入下水、二次処理水の全ての試料で検出されたフェノール、ホルムアルデヒド、4-t-オクチルフェノールについて処理方法による除去率を比較したところ、処理方法により除去特性に違いがみられ、その除去効率は標準活性汚泥法>オキシデーションディッチ法>嫌気好気ろ床法であった。

### 3.4 標準活性汚泥法の下処理場におけるフェノール挙動調査結果

A 処理場における 2019 年 11 月 6 日調査時の水温は 22.6～23.7℃、pH は 6.4～7.2、同様に 2020 年 1 月 8 日調査時は、18.2～19.2℃、6.8～7.7 であった。調査時の日中（9 時から 17 時）の平均的な HRT と SRT は、11 月 6 日では 13.9(h)と 4.1(d)、1 月 8 日では 12.9(h)と 2.8(d)であった。また、調査時の二次処理水の SS は両日ともに 2mg/L 以下、BOD は 5.6mg/L 以下であり良好な処理が行われていた。

フェノールの調査結果を図-9 に示す。11 月 6 日の流入下水・初沈流入水・初沈流出水・二次処理水以外は、ろ過等の操作を行った試料のものである。なお、1 月 8 日の返流水と初沈汚泥は、ろ過等の操作を行わない試料の分析結果と比べると、ろ過等の操作を行った試料ではフェノール濃度が 8～14%減少しており、ろ過等の影響が考えられた。また、サロゲート回収率は 93～108%であった。

流入下水のフェノール濃度は、両日の平均で 43 μg/L であり、公共用水域の指針値 10 μg/L を超える濃度であったが、下水処理により 99%以上除去されていた。二次処理水のフェノール濃度は、両日の平均で 0.041 μg/L であり、指針値の約 1/240 であった。また、11 月 6 日の初沈汚泥のフェノールの濃度は、210 μg/L であった。

流下方向の大きな変化としては、初沈流出水と返送汚泥が混合（比率は、ほぼ 3：2。推定濃度は、11 月 6 日が 27μg/L、1 月 8 日が 16μg/L）した後の反応槽において、フェノール濃度が大きく低下しており、初沈流出水に比較して第 2 層の濃度レベルは 1/100 以下であった。また、反応槽内のフェノール濃度は、今回調査を実施した時間帯（11 月 6 日；13 時～15 時、1 月 8 日；9 時～17 時）においては、両日間に大きな相違がなかった。また、返流水の濃度レベルは、流入下水とほぼ同じであった。

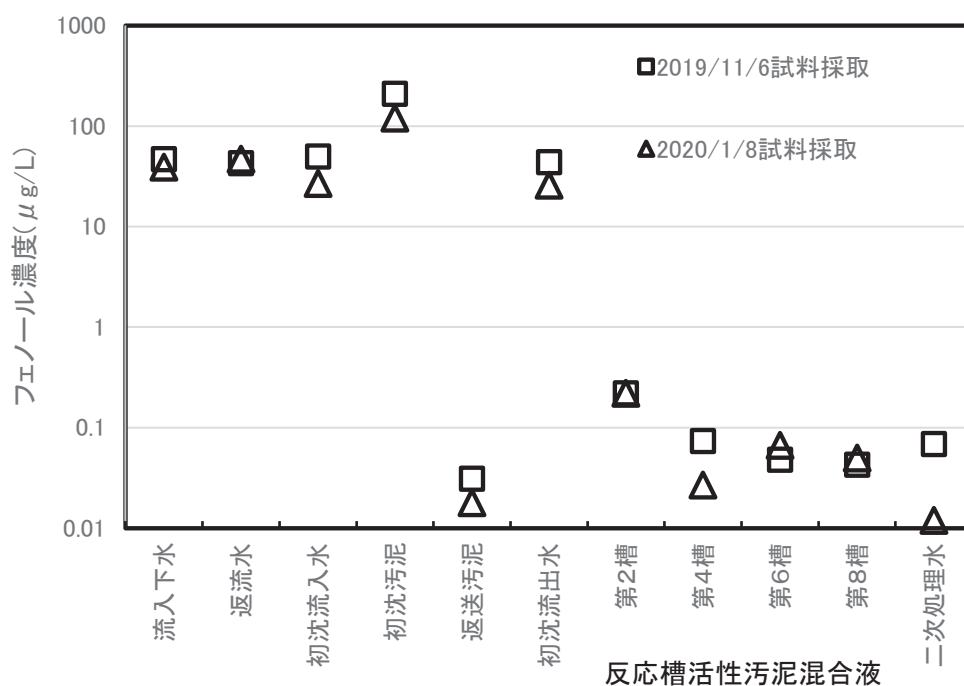


図-9 標準活性汚泥法（疑似嫌気好気運転）の A 下水処理場におけるフェノール挙動調査結果

下水処理工程におけるフェノールの負荷量の変化を物質収支として計算し、流入下水中の量を基準にした割合として図-10 に示す。なお計算に用いた流量は、スポット採取を行った時間帯の 1 時間分とした。データも少なく誤差もあるが、概略としては流入した下水に返流水分が少々加わり、最初沈殿池汚泥として少々引き抜かれる工程を経るまでは少々減少し、割合としては大きな変化がなく見え、活性汚泥処理を経るとフェノール量が流入下水の 1%未満となり、明らかに減少している見える。

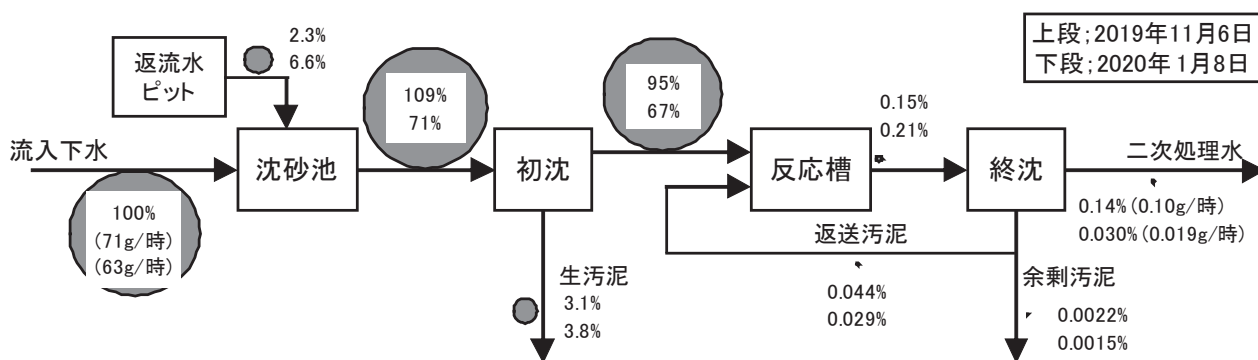


図-10 A 処理場の下水処理工程のフェノール負荷割合の変化

(流入下水中のフェノールを 100%として算出。○の大きさは両日の平均を基に作図)

本調査において、フェノールは調査処理場の下水処理により 99%以上除去されているという結果が得られており、前述の好氣的生分解性試験<sup>5)</sup>結果も踏まえて考えると、下水処理におけるフェノール除去は活性汚泥による生物分解が主体であると推測される。また、反応槽に流入した直後の大きな濃度低下は、活性汚泥による吸着や分解が要因と考えられた。水塊を追うことを想定してサンプリングした 1 月 8 日のデータを用いて、反応槽流入直後の推定濃度から第 2 槽までと第 2 槽から第 4 槽までにおける除去速度 (時間、MLSS 当たり) を算出すると、それぞれ 0.0052、0.000045(フェノール- $\mu\text{g/h}$  /MLSS $\cdot\text{mg}$ )となった。

なお、水質分析データ一覧、運転状況参考情報一覧を参考資料の表・参-21、表・参-22 に示す。

### 3.5 嫌気好気ろ床法の下水処理場におけるフェノール挙動調査結果

B 下水処理場における 2019 年 9 月 25 日調査時の各採取試料の水温は 18.8～20.0℃、pH は 6.5～7.3 であった。また、調査時の処理水（逆洗水槽）の SS は 2mg/L、BOD は 2.6mg/L、COD は 7.7mg/L であり良好な処理が行われていた。なお、本処理場の反応槽（嫌気槽、好気槽）の計画滞留時間は嫌気槽 23 時間、好気槽 3 時間に対し、調査日の流量から算出した滞留時間は嫌気槽 51 時間、好気槽 6.5 時間であった。

フェノールの調査結果を図-11 に示す。流入下水①（スクリーン前）、②（スクリーン後）の濃度はそれぞれ 2.0mg/L、3.3mg/L、第一分配槽出口（嫌気槽流入水）の濃度は 0.13μg/L、第二分配槽出口（嫌気槽流出水）の濃度は 0.022μg/L、好気槽出口の濃度は 0.011μg/L、逆洗水槽上層水の濃度は 0.017μg/L であった。本処理方式の処理主体となる嫌気槽、好気槽を合わせた反応槽において大きく減少し、その除去率は 99%以上であった。本調査では嫌気槽に流入する前の第一分配槽出口において 0.13μg/L と流入下水濃度に比べて大きく減少していたが、ポンプ井、第一分配槽での除去の可能性に加え、本調査試料がスポット採取によることから水質の時間変動が考えられる。

本調査における試料採取はスポット採取であるが嫌気槽、好気槽におけるフェノール除去速度を算出した。嫌気槽の除去速度は第一分配槽出口と第二分配槽出口のフェノール濃度、好気槽の除去速度は第二分配槽出口と好気槽出口のフェノール濃度を用いた。嫌気槽、好気槽におけるフェノール除去速度はそれぞれ 0.0021、0.0017（フェノール-μg/L/h）となった。

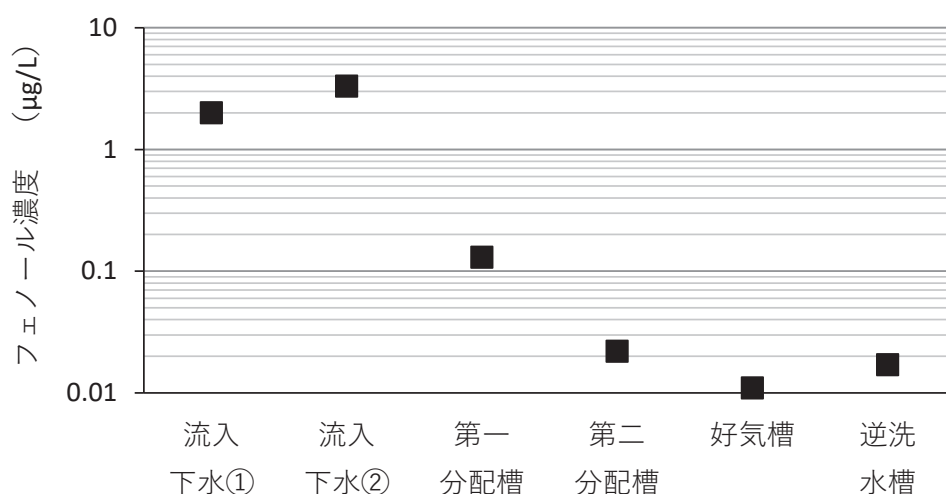


図-11 嫌気好気ろ床法の B 下水処理場におけるフェノール挙動調査結果

流入下水のフェノール時間変動を確認するため、2020 年 2 月 18 日～19 日にかけて自動採水器を用いた通日調査を行った（写真-2 参照）。流入下水②を 1 時間間隔で 24 時間採取し、3 時間分を等量コンポジットし分析試料とした。フェノール分析結果を図-12 に示す。フェノール濃度が高い時間帯は 7 : 00～15:00 で最大濃度が 2 月 19 日 10 : 00～12 : 00 の 2.3μg/L、最小濃度が 2 月 19 日 1:00～3:00 の 0.14μg/L であった。9 月 25 日の挙動調査時の採取時間帯は、流入下水のフェノール濃度が高い時間帯であり、調査時のフェノール濃度は、2 月の通日調査のフェノール濃度とほぼ同じであった。また、9 月 25 日の調査における第一分配槽出口

では、ポンプ井の容積と平均流量から算出した平均滞留時間（11.6 時間）を考慮するとフェノール濃度が低い時間帯の下水が到達していることになる。これが、第一分配槽出口でのフェノール濃度が、流入下水より低いことの一因と考えられる。

なお、水質分析データ一覧を参考資料の表-参-23、表-参-24 に示す。

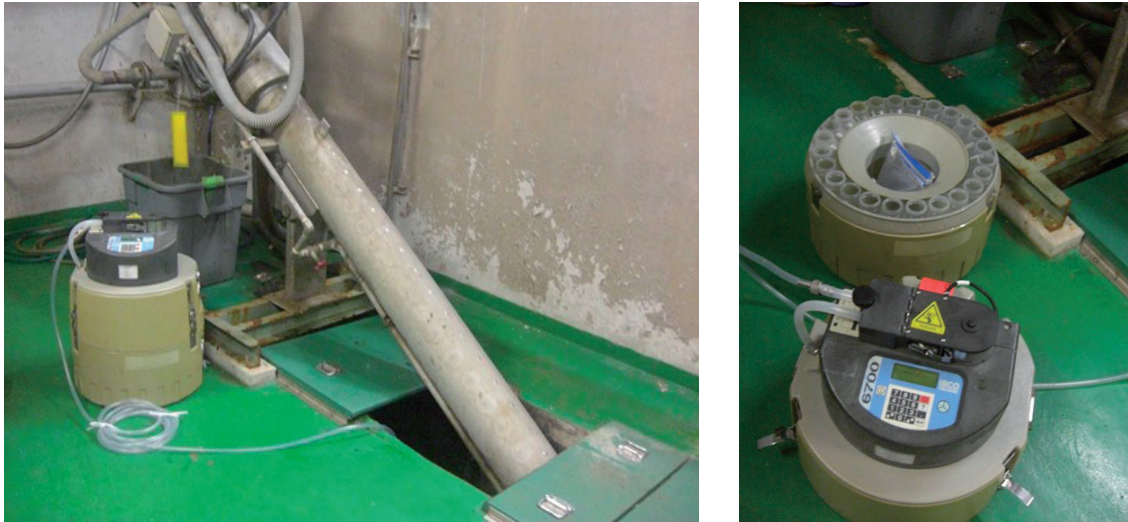


写真-2 自動採水器による B 処理場 24 時間採水の様子

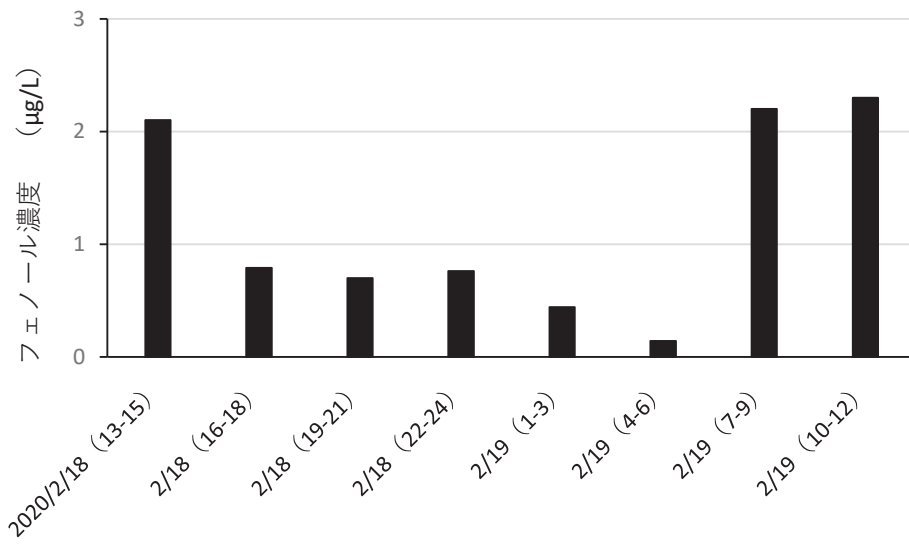


図-12 B 処理場の流入下水②のフェノール濃度の時間変動



### 3.6 活性汚泥によるフェノール除去特性の回分実験結果

室内回分式除去実験結果を図-13に示す。実験装置のMLSSは、設定2,000mg/Lに対し実測濃度は1,840mg/Lであった。実験開始5分後のフェノール濃度は、コントロール系（活性汚泥なし）が540 $\mu$ g/L、実験系（活性汚泥あり）が320 $\mu$ g/Lであった。コントロール系は、8時間後においても410 $\mu$ g/Lであった。実験系は30分後で210 $\mu$ g/L、1時間後では検出下限値以下（ND）であり大きく減少した。コントロール系と実験系を比較すると、後者においてフェノール濃度が顕著に低減されていることがわかった。実験系のSSはメタノールを用いた超音波抽出によりフェノール分析を行ったがいずれもNDであり、フェノールのSS吸着は確認されなかった。これらのことから、活性汚泥処理によるフェノールの除去は生物分解によるものと考えられた。

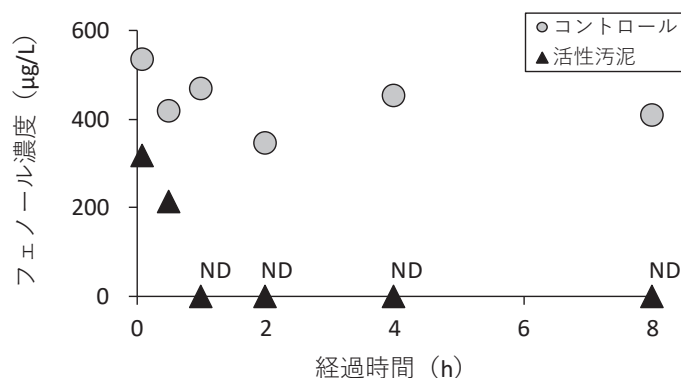


図-13 フェノールの室内回分式除去実験結果

また、本室内回分除去実験の結果に加え、前述した標準活性汚泥法のA処理場におけるフェノール挙動調査の結果より、初沈流出水のフェノール濃度を活性汚泥による処理時間（反応時間）0（h）、反応槽第2槽のフェノール濃度を滞留時間から算出した処理時間（反応時間）1.3（h）とし同一図中にプロットし図-14に示す。A処理場の反応槽第2槽におけるフェノール除去速度は、3.4で記述したとおり0.0052 $\mu$ g/h /MLSS $\cdot$ mg（調査②）である。室内回分除去実験の除去速度は0.17 $\mu$ g/h/MLSS $\cdot$ mgで実下水処理場の約30倍となった。室内回分除去実験の結果は活性汚泥の持つフェノール除去能力と考えることができ、水温や送風量等においてフェノール除去に適した運転条件においては、処理場の許容能力に余裕があると考えることができる。

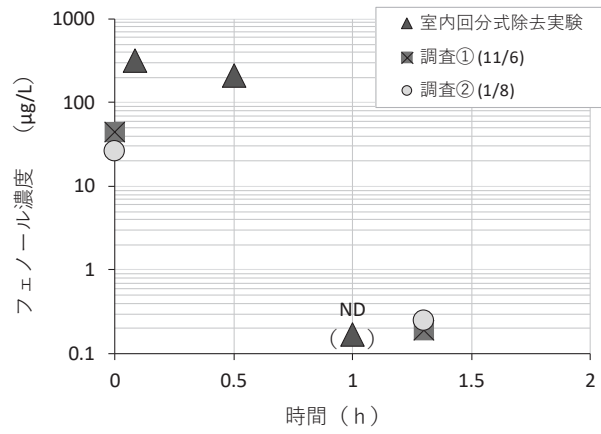


図-14 フェノールの室内回分式除去実験と A 下水処理場における挙動調査（調査①、調査②）の結果

#### 4. まとめ

本研究において下水試料を対象とした要監視項目の分析方法の開発と下水処理場における除去特性調査、挙動把握調査を行い以下の結果を得た。

1) 下水試料の公定分析法がみられない4物質（フェノール、2,4-ジクロロフェノール、ホルムアルデヒド、アニリン）について下水試料を対象とした分析方法を提案した。提案分析方法は、目標とした以下の事項を満足する結果であり、下水試料の分析に適用可能と判断される。また、提案分析方法的概要、試薬、器具及び装置、前処理操作、測定操作、定量計算を参考資料（参考-1）に記載した。

- ・分析装置の定量下限値（IQL）：各項目の指針値の1/10
- ・回収率：80～120%
- ・サロゲート回収率：50～120%（サロゲートを添加する方法）

2) 要監視項目（6物質）の二次処理水中の濃度レベルは、公共用水域の各指針値に比べ、クロロホルムは1/10以下、フェノールは1/30以下、ホルムアルデヒドは1/1,000以下、4-t-オクチルフェノールは1/5以下、アニリンは1/80以下、2,4-ジクロロフェノールは1/120以下と低いことがわかった。また、流入下水からフェノールが公共用水域の指針値を超える濃度で検出されたが下水処理により90%以上除去された。また、調査10処理場の流入下水、二次処理水の全ての試料で検出されたフェノール、ホルムアルデヒド、4-t-オクチルフェノールについて処理方法による除去率を比較したところ、処理方法により除去特性に違いがみられ、その除去効率は標準活性汚泥法>オキシデーションディッチ法>嫌気好気ろ床法であった。

3) 流入下水から公共用水域の指針値を超える濃度で検出されたフェノールを対象として、標準活性汚泥法、嫌気好気ろ床法の2処理場において挙動把握調査を行った。両処理方式とも生物反応槽においてフェノールが大きく除去され、処理水では指針値を下回る濃度であった。また、標準活性汚泥法の活性汚泥を用いた室内回分式除去実験により、フェノールは活性汚泥により容易に除去されることがわかった。

4) 要監視項目6物質について下水道での流入・処理状況を調査した限りでは直ちに問題ないと考えられた。引き続き、要監視項目として環境中での検出状況等に関する集積がなされると考えられる。

#### 謝辞

本調査の実施にあたってご協力を頂いた自治体、関係各位に感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 下水試験方法-2012年版-、公益社団法人日本下水道協会、平成24年11月30日発行
- 2) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）、<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000045881.pdf>（令和3年2月10日確認）
- 3) 環境省、化学物質と環境 平成27年度 化学物質分析法開発調査報告書、平成28年10月、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課、  
[https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2015/adoc2015\\_v2.pdf](https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2015/adoc2015_v2.pdf)（令和3年2月10日確認）
- 4) 環境省水・大気環境局長、水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について（環水大発第1303272号）、平成25年3月27日、<https://www.env.go.jp/hourei/add/e032.pdf>（令和3年2月10日確認）
- 5) 財団法人化学物質評価研究機構、CERI 有害性評価書、フェノール、平成18年3月1日、  
[https://www.cerij.or.jp/evaluation\\_document/yugai/108\\_95\\_2.pdf](https://www.cerij.or.jp/evaluation_document/yugai/108_95_2.pdf)（令和3年2月10日確認）

## 【参考資料】

## 参考-1. 提案分析方法

### 1. フェノール、2,4-ジクロロフェノール

#### 【概要】誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法

試料をガラス繊維ろ紙（保持粒子径 1 $\mu$ m、GF/B、47mm）でろ過し、ろ液は固相カラムに通液し、固相に保持させたフェノール、2,4-ジクロロフェノールを酢酸エチルで溶出する。脱水後、N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド (BSTFA) を用いて誘導体化し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定し、試料中のフェノール、2,4-ジクロロフェノールの濃度を求める。また、ろ紙上のろ過残渣 (SS) はアセトンによる超音波抽出を行い、その上澄液を濃縮した後、ジクロロメタンに転溶する。次に、ジクロロメタンを脱水・濃縮した後、酢酸エチルに転溶・濃縮し誘導体化を行い GC/MS で測定してフェノール、2,4-ジクロロフェノールの濃度を求める。分析装置の検出下限値 (IDL)、定量下限値 (IQL) は、フェノールがそれぞれ 0.0075 $\mu$ g/L、0.025 $\mu$ g/L、2,4-ジクロロフェノールがそれぞれ 0.020 $\mu$ g/L、0.066 $\mu$ g/L である。分析フローを図-参-1 に示す。

#### 【試薬】

- |   |   |
|---|---|
| ・ 塩酸  | 特級  |
| ・ アセトン  | 残留農薬試験・PCB 試験用  |
| ・ 酢酸エチル   | 残留農薬試験・PCB 試験用  |
| ・ ジクロロメタン                                       | 残留農薬試験・PCB 試験用  |
| ・ 無水硫酸ナトリウム                                     | 残留農薬試験・PCB 試験用  |
| ・ フェノール   | 水質試験用 <99.0%  |
| ・ 2,4-ジクロロフェノール                                 | 環境分析用 <99.0%  |
| ・ フェノール-2,3,4,5,6- <i>d</i> <sub>5</sub>        | 98 atom % D   |
| ・ 2,4-ジクロロフェノール- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>   | 99%   |
| ・ アセナフテン- <i>d</i> <sub>10</sub>                | 環境分析用 <99.0%  |
| ・ 誘導体化試薬 : N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド (BSTFA) | 環境分析用   |
| ・ フェノール標準液 (1,000 $\mu$ g/mL)                   | フェノール標準品を正確に 10 mg 量り取り、アセトンで 10 mL として 1,000 $\mu$ g/mL の標準液を調製する。   |
| ・ 2,4-ジクロロフェノール標準液 (1,000 $\mu$ g/mL)           | 2,4-ジクロロフェノール標準品を正確に 10mg 量り取り、アセトンで 10mL として 1,000 $\mu$ g/mL の標準液を調製する。   |
| ・ 混合標準液 (10 $\mu$ g/mL)                         | フェノール標準液 (1,000 $\mu$ g/mL) と 2,4-ジクロロフェノール標準液 (1,000 $\mu$ g/mL) の各 100 $\mu$ L を 10 mL メスフラスコに取り、アセトンで 10mL に定容して 10 $\mu$ g/mL 混合標準液を調製する。 |

- ・フェノール-2,3,4,5,6-*d*<sub>5</sub> サロゲート標準液 (1,000μg/mL) フェノール-2,3,4,5,6-*d*<sub>5</sub>標準品を正確に10mg量り取り、アセトンで10mLとして1,000μg/mLのサロゲート標準液を調製する。
- ・2,4-ジクロロフェノール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub> サロゲート標準液 (1,000μg/mL) 2,4-ジクロロフェノール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>標準品を正確に10mg量り取り、アセトンで10mLとして1,000μg/mLのサロゲート標準液を調製する。
- ・サロゲート混合標準液 (1.00μg/mL) フェノール-2,3,4,5,6-*d*<sub>5</sub>サロゲート標準液 (1,000μg/mL) と 2,4-ジクロロフェノール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>サロゲート標準液 (1,000μg/mL) の各100μLを10mLメスフラスコに取り、アセトンで10mLに定容する。これをアセトンで正確に希釈して1.00μg/mLのサロゲート混合標準液を調製する。
- ・内標準液 (1.00μg/mL) アセナフテン-*d*<sub>10</sub>の標準品を正確に10mg量り取り、アセトンで10mLとして1,000μg/mLの内標準液を調製する。これをアセトンで正確に希釈して1.00μg/mLの内標準液を調製する。
- ・検量線用標準液 混合標準液をアセトンで適宜希釈して、GL-SPE濃縮管に段階的に取り、そこへサロゲート標準液を100ng加え、BSTFA 100μLを添加し酢酸エチルで0.8mL程度とし1時間静置して誘導体化させる。誘導体化後、内標準液を100ngずつ加え、1mLに定容して検量線用標準液を調製する。検量線濃度範囲は20~2000ng/mLとする。

#### 【器具及び装置】

- ・ガラス繊維ろ紙 保持粒子径 1μm、GF/B、47mm
- ・超音波洗浄機 250W、44kHz
- ・固相カラム InertSep SlimJ PLS-3 (230mg)
- ・脱水用カートリッジ InertSep SlimJ Dry 1 (1.4g)
- ・窒素ガス 純度 99.99%以上
- ・GL-SPE濃縮管 5mL
- ・ロータリーエバポレーター 溶媒を1mL程度まで濃縮可能
- ・ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計

#### 【前処理操作】

##### ① ろ液試料

- 1) 試料の適量 (例えば、100mL) をガラス繊維ろ紙でろ過したろ液にサロゲート物質としてフェノール-2,3,4,5,6-*d*<sub>5</sub>、2,4-ジクロロフェノール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>をそれぞれ100ng添加する。
- 2) 塩酸 (例えば、1mol/L) を加えてpHを約2に調整した後、固相カラムに加圧法又は減圧法によって試料を10~20mL/minで通して、対象物質を吸着させる。
- 3) 通液後の固相カラムは、窒素気流による乾燥を行い脱水用カートリッジを取り付け酢酸エチルで対象物

質を溶出する。

- 4) 酢酸エチルは窒素気流により 0.8mL まで濃縮した後、BSTFA100 $\mu$ L を加え緩やかに攪拌し約 1 時間放置する。
- 5) 内標準物質としてアセナフテン- $d_{10}$  を 100ng 添加後、酢酸エチルを加えて 1mL に定容し測定検液とする。

## ② SS 試料

- 1) 試料の適量（例えば、100mL）をガラス繊維ろ紙でろ過したろ紙上残渣（SS）にサロゲート物質としてフェノール-2,3,4,5,6- $d_5$ 、2,4-ジクロロフェノール- $^{13}C_6$ をそれぞれ 100ng 添加する。
- 2) サロゲート物質を添加したろ紙をビーカー（例えば、200mL ビーカー）に移し、アセトン 20mL による超音波抽出（約 10 分）を行った後、遠心分離を行い上澄液を回収する。この超音波抽出は 2 回繰り返す。
- 3) 超音波抽出したアセトンはロータリーエバポレーターを用いて 1mL 程度まで濃縮した後、ジクロロメタン 10mL を加える。
- 4) 無水硫酸ナトリウムにより脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて 1mL 程度まで濃縮した後、BSTFA100 $\mu$ L を加え緩やかに攪拌し約 1 時間放置する。
- 5) 内標準物質としてアセナフテン- $d_{10}$  を 100ng 添加後、酢酸エチルを加えて 1mL に定容し測定検液とする。

### 【測定操作】

ろ液試料及び SS 試料を前処理した測定検液をガスクロマトグラフのオートサンプラーによってガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）に注入する。測定条件を、表-参-1 に示す。測定においては適宜、測定検液間に適切な溶液（酢酸エチル）を測定する等により、測定検液間のクロスコンタミネーション（対象物質の次検液への持ち越し）を防ぐこと。

### 【定量計算】

サロゲート法により定量する。横軸に対象物質とサロゲート物質との濃度比、縦軸に対象物質とサロゲート物質との面積値の比をとり、検量線（直線近似式）を作成する。この検量線に、測定検液中の対象物質とサロゲート物質との面積比を代入して求められる対象物質とサロゲート物質との濃度比から、測定試料中の濃度を算出する。さらに試料量と最終液量の関係から、実際の下水試料中の濃度を算出する。サロゲート回収率はサロゲート物質と内標準物質の面積比から算出する。



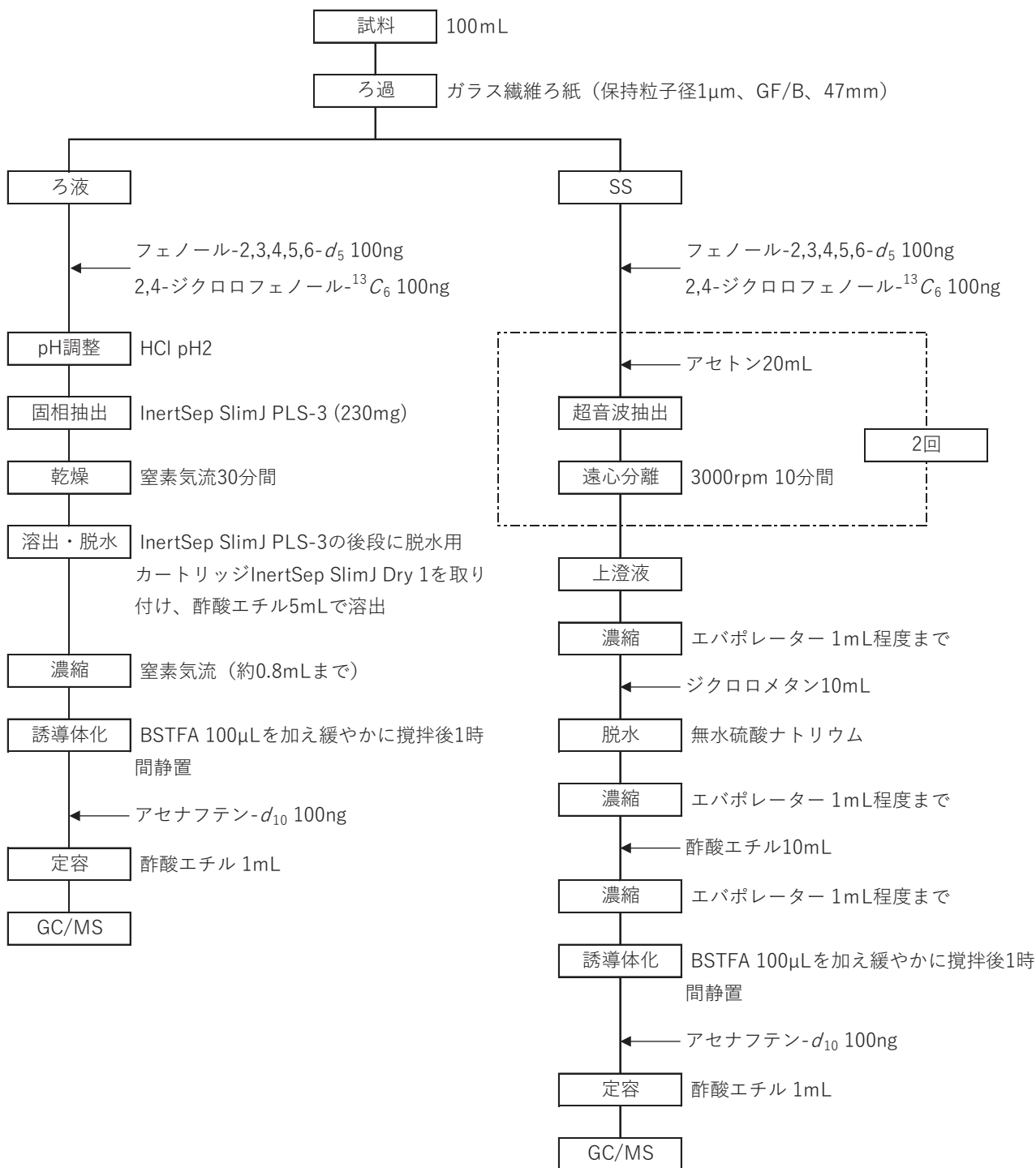


図-参-1 フェノール及び2,4-ジクロロフェノールの分析フロー

表-参-1 フェノール及び2,4-ジクロロフェノールのGC/MS測定条件

測定機器	島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件	カラム	DB- 5 MS (J&W) 30m × 0.25mm(id), 0.25µm	
	カラム温度	50°C – (5°C/min) – 120°C – (10°C/min) – 200°C – (30°C/min) – 280°C(2min)	
	注入方法	スプリット(1:5)	
	注入口温度	250°C	
	注入量	1µL	
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件	イオン化法	EI	
	イオン化電圧	70eV	
	インタフェース温度	250°C	
	イオン源温度	250°C	
	検出モード	SIM	
モニターイオン設定( <i>m/z</i> )	測定対象物質	定量用	確認用
	フェノール (BSTFA誘導体化物)	151	166
	フェノール-2,3,4,5,6- <i>d</i> <sub>5</sub> (BSTFA誘導体化物)	156	171
	2,4-ジクロロフェノール (BSTFA誘導体化物)	219	234
	2,4-ジクロロフェノール- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (BSTFA誘導体化物)	227	242
	アセナフテン- <i>d</i> <sub>10</sub>	164	–

## 2. フェノール

### 【概要】大気圧ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (APGC-QToFMS) 法

試料をガラス繊維ろ紙（保持粒子径 1 $\mu$ m、GF/B、47mm）でろ過し、ろ液は固相カラムに通液し、固相に保持させたフェノールをメタノールで溶出する。溶出液を脱水後、大気圧ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (APGC-QToFMS) で測定し、試料中フェノールの濃度を求める。ろ紙上のろ過残渣 (SS) はメタノールを用いて超音波抽出を行い、その上澄液を濃縮した後、脱水し、APGC-QToFMS で測定して、フェノールの濃度を求める。分析装置の検出下限値 (IDL)、定量下限値 (IQL) は、0.10 $\mu$ g/L 及び 0.34 $\mu$ g/L である。分析フローを図-参-2 に示す。

### 【試薬】

- ・メタノール 99.7+%, LC/MS 用
- ・超純水  $\leq 0.1 \mu\text{S/m}$
- ・無水硫酸ナトリウム 残留農薬試験・PCB 試験用
- ・フェノール <99.0%, 水質試験用
- ・フェノール-2, 3, 4, 5, 6- $d_5$  98 atom % D
- ・フェノール標準原液 (1, 000  $\mu\text{g/mL}$ ) フェノール標準品を 10 mg 量り取り、メタノールで 10 mL に定容して 1,000  $\mu\text{g/mL}$  の標準原液を調製する。
- ・フェノール標準液 (1  $\mu\text{g/mL}$ ) フェノール標準液 (1,000  $\mu\text{g/mL}$ ) 10  $\mu\text{L}$  をメスフラスコへマイクロピペットを用いて量り取り、メタノールで 10 mL に定容して 1  $\mu\text{g/mL}$  の標準液を調製する。
- ・フェノール-2, 3, 4, 5, 6- $d_5$  サロゲート標準原液 (1, 000  $\mu\text{g/mL}$ ) フェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  標準品を 10 mg 量り取り、メタノールで 10 mL に定容して 1,000  $\mu\text{g/mL}$  のサロゲート標準原液を調製する。
- ・フェノール-2, 3, 4, 5, 6- $d_5$  サロゲート標準液 (1  $\mu\text{g/mL}$ ) フェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  標準液 (1,000  $\mu\text{g/mL}$ ) 10  $\mu\text{L}$  をメスフラスコへマイクロピペットを用いて量り取り、メタノールで 10 mL に定容して 1  $\mu\text{g/mL}$  のサロゲート標準液を調製する。
- ・検量線用標準液 フェノール標準液 (1  $\mu\text{g/L}$ ) を GL-SPE 濃縮管へ段階的に量り取り、そこへフェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  サロゲート標準液 (1  $\mu\text{g/L}$ ) 30  $\mu\text{L}$  を加えたのち、メタノールを加えて 1 mL に定容する。検量線濃度範囲は 0.1~1000 ng/mL とする。

### 【器具および装置】

- ・ガラス繊維ろ紙 保持粒子径 1  $\mu\text{m}$ , GF/B, 47 mm  
保持粒子径 0.7  $\mu\text{m}$ , GF/F, 25 mm
- ・超音波洗浄機 100W、38 kHz
- ・固相カラム Oasis HLB Plus (225 mg)

- ・脱水用カートリッジ            InertSep SlimJ Dry 1 (1.4 g)
- ・窒素ガス                        純度 99.99%以上
- ・GL-SPE 濃縮管                5 mL
- ・質量分析計                    大気圧ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (APGC-QToFMS)

#### 【前処理操作】

##### ① ろ液試料

- 1) ガラス繊維ろ紙（保持粒子径 1 $\mu$ m、GF/B、47mm）でろ過した試料のろ液（例えば 10 mL）に、サロゲート物質としてフェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  を 30 ng 添加する。
- 2) 固相カラム（例えば Oasis HLB Plus）を、メタノール 10 mL および超純水 10 mL でコンディショニングしたのち、水試料を加圧法又は減圧法によって 10~20 mL/min で通液し、フェノールを固相カラムへ吸着させる。
- 3) 通液後の固相カラムは、遠心分離機による脱水を行った後、後段に脱水用固相カートリッジ（例えば InertSep SlimJ Dry1）を取り付け、GL-SPE 濃縮管を受器としてメタノール 5 mL でフェノールを溶出する。
- 4) GL-SPE 濃縮管の標線を用いて、メタノールを加えながら 5 mL に定容し、測定検液とする。

##### ② SS 試料

- 1) ガラス繊維ろ紙でろ過した試料のろ過残渣 (SS) に、サロゲート物質としてフェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  を 30 ng 添加する。
- 2) サロゲート物質を添加したろ紙をビーカーへ移し、メタノール 5 mL で超音波抽出（約 15 分）を行ったのち、抽出液をガラス繊維ろ紙（保持粒子径 0.7 $\mu$ m、GF/F、25mm）でろ過する。この超音波抽出は 2 回繰り返す。
- 3) 抽出液は窒素ガス吹付により 5 mL 以下まで濃縮し、メタノールを加えながら 5 mL に定容する。
- 4) 定容した抽出液に、無水硫酸ナトリウムを 1 g 加え脱水し、測定検液とする。

#### 【測定操作】

ろ液試料及び SS 試料を前処理した測定検液を、ガスクロマトグラフのオートサンプラーで、大気圧ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (APGC-QToFMS) に注入する。測定条件を、表-参-2 に示す。測定においては、10~15 測定検液毎に適切な溶液（例えばメタノール）を測定する等により、測定検液間のクロスコンタミネーション（対象物質の次検液への持ち越し）を防ぐこと。

#### 【定量計算】

内部標準法により定量する。横軸に、検量線用標準液で任意に定めたフェノールとフェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  との濃度比を、縦軸に、検量線用標準液の実測より得られたフェノールとフェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  との面積値の比をとり、検量線（直線近似式）を作成する。この検量線に、測定検液中の面積値を代入してフェノールおよびフェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  の濃度比を求めたのち、測定試料中の濃度を算出する。さらに試料量と最終液量の関係から、実際の下水試料中の濃度を算出する。サロゲート回収率は、試料中フェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  面積値と検量線中フェノール-2,3,4,5,6- $d_5$  面積値の比で算出する。

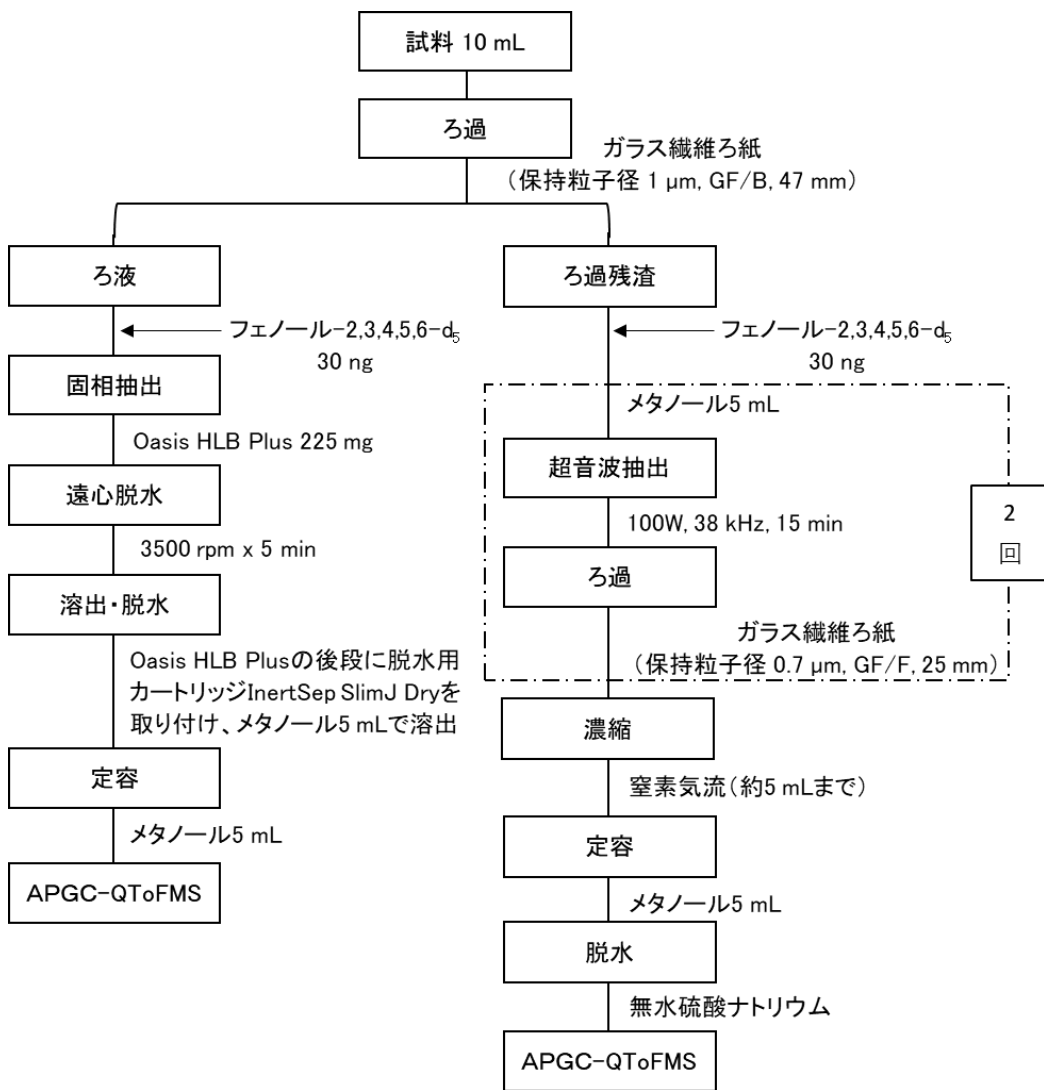


図-参-2 APGC-QToFMS によるフェノール分析フロー

表-参-2 フェノールの APGC-QToFMS 測定条件

GC部	
装置	Agilent 7890B
カラム	DB-17MS (J&W) 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm
昇温条件	40°C-(25°C/min)-280°C
注入方法	スプリット-スプリットレス
注入口温度	280°C
注入量	1 μL
キャリアガス	窒素
MS部	
装置	Xevo G2-XS QTof
イオン化法	大気圧イオン化
コロナ電圧	2.5 μA
インターフェイス温度	280°C
質量範囲	m/z 50-300
目的物質のm/z	フェノール：94.0419 フェノール-d <sub>5</sub> ：99.0732

### 3. ホルムアルデヒド

#### 【試験方法】誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法

試料をガラス繊維ろ紙（保持粒子径 1 $\mu$ m、GF/B、47mm）でろ過し、ろ液はペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン (PFBOA) を用いて誘導体化した後、ヘキサンによる振とう抽出を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定しホルムアルデヒドの濃度を求める。また、ろ紙上のろ過残渣 (SS) はミネラルウォーターによる超音波抽出を行い、その上澄液を PFBOA 誘導体化した後、ヘキサンによる振とう抽出を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定しホルムアルデヒドの濃度を求める。分析装置の検出下限値 (IDL)、定量下限値 (IQL) は、それぞれ 0.073 $\mu$ g/L、0.24 $\mu$ g/L である。分析フローを図-参-3 に示す。

#### 【試薬】

- |   |   |
|---|---|
| ・ 塩酸  | 特級  |
| ・ 硫酸  | 特級  |
| ・ 塩化ナトリウム                                     | 残留農薬試験用 (400 $^{\circ}$ Cで2時間焼き出しを行う。)  |
| ・ ヘキサン  | 残留農薬試験用   |
| ・ ジクロロメタン                                     | 残留農薬試験・PCB 試験用  |
| ・ 無水硫酸ナトリウム                                   | 残留農薬試験・PCB 試験用 (400 $^{\circ}$ Cで2時間焼き出しを行う。)   |
| ・ ミネラルウォーター                                   | 市販水 (ボルヴィック)  |
| ・ ホルムアルデヒド標準原液                                | 1mg/mL、水質試験用  |
| ・ ナフタレン- $d_8$                                | 99 atom % D   |
| ・ 誘導体化試薬：ペンタフル<br>オロベンジルヒドロキシル<br>アミン (PFBOA) | 水質試験用   |
| ・ ホルムアルデヒド標準液<br>(10 $\mu$ g/mL)              | ホルムアルデヒド標準原液 1mg/mL を正確に 1mL 取り、ミネラルウォーターで 100mL として 10 $\mu$ g/mL のホルムアルデヒド標準液を調製する。   |
| ・ 内標準液 (1,000 $\mu$ g/mL)                     | ナフタレン- $d_8$ の標準品を正確に 100mg 量り取り、ヘキサンで 100mL として 1,000 $\mu$ g/mL の内標準液を調製する。   |
| ・ 検量線用標準液                                     | ホルムアルデヒド標準液 (10 $\mu$ g/mL) をミネラルウォーターで段階的に希釈する。図-参-3 に示す液の前処理操作 (誘導体化からヘキサン 10mL の定容まで) を行い、検量線用標準液を調製する。検量線濃度範囲は 5~500 ng/mL とする。 |

#### 【器具及び装置】

- |           |   |
|-----------|---|
| ・ ガラス繊維ろ紙 | 保持粒子径 1 $\mu$ m、GF/B、47mm (50 $^{\circ}$ Cで6時間焼き出しを行う。) |
| ・ 超音波洗浄機  | 250W、44kHz  |
| ・ 比色管     | 100mL   |

・ガスクロマトグラフ質量分析計 ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計  
析計 (GC/MS)

【前処理操作】

① ろ液試料

- 1) 試料の適量 (例えば、60mL) をガラス繊維ろ紙でろ過したろ液に誘導体化試薬 PFBOA の 6mg/mL 溶液 1mL を加え 1 分間振とう後約 2 時間室温で静置する。
- 2) 硫酸 (1+1) 1.6mL を加え混合した後 15 分間静置し、ヘキサン 4mL、塩化ナトリウム 15 g を加えた後、振とう抽出する。静置後ヘキサン層を回収し、水層にヘキサン 4mL を加え再び振とう抽出する。
- 3) ヘキサン層を先のヘキサンに加え、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。
- 4) 内標準物質としてナフタレン- $d_8$  を 1,000ng 添加後、ヘキサンを加えて 10mL に定容し測定検液とする。

② SS 試料

- 1) 試料の適量 (例えば、60mL) をガラス繊維ろ紙でろ過したろ紙上のろ過残渣 (SS) はろ紙をビーカー (例えば、200mL ビーカー) に移し、ミネラルウォーター30mL による超音波抽出 (約 10 分) を行った後、遠心分離を行い上澄液を回収する。この超音波抽出は 2 回繰り返す。
- 2) 超音波抽出した上澄液に誘導体化試薬 PFBOA の 6mg/mL 溶液 1mL を加え 1 分間振とう後約 2 時間室温で静置する。
- 3) 硫酸 (1+1) 1.6mL を加え混合した後 15 分間静置し、ヘキサン 4mL、塩化ナトリウム 15 g を加えた後、振とう抽出する。静置後ヘキサン層を回収し、水層にヘキサン 4mL を加え再び振とう抽出する。
- 4) ヘキサン層を先のヘキサンに加え、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。
- 5) 内標準物質としてナフタレン- $d_8$  を 1000ng 添加後、ヘキサンを加えて 10mL に定容し測定検液とする。

【測定操作】

ろ液試料及び SS 試料を前処理した測定検液をガスクロマトグラフのオートサンプラーによってガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に注入する。測定条件を、表-参-3 に示す。測定においては適宜、測定検液間に適切な溶液 (ヘキサン) を測定する等により、測定検液間のクロスコンタミネーション (対象物質の次検液への持ち越し) を防ぐこと。

【定量計算】

内標準法により定量する。横軸に対象物質と内標準物質との濃度比、縦軸に対象物質と内標準物質との面積値の比をとり、検量線 (直線近似式) を作成する。この検量線に、測定検液中の対象物質と内標準物質との面積比を代入して求められる対象物質と内標準物質との濃度比から、測定試料中の濃度を算出する。さらに試料量と最終液量の関係から、実際の下水試料中の濃度を算出する。



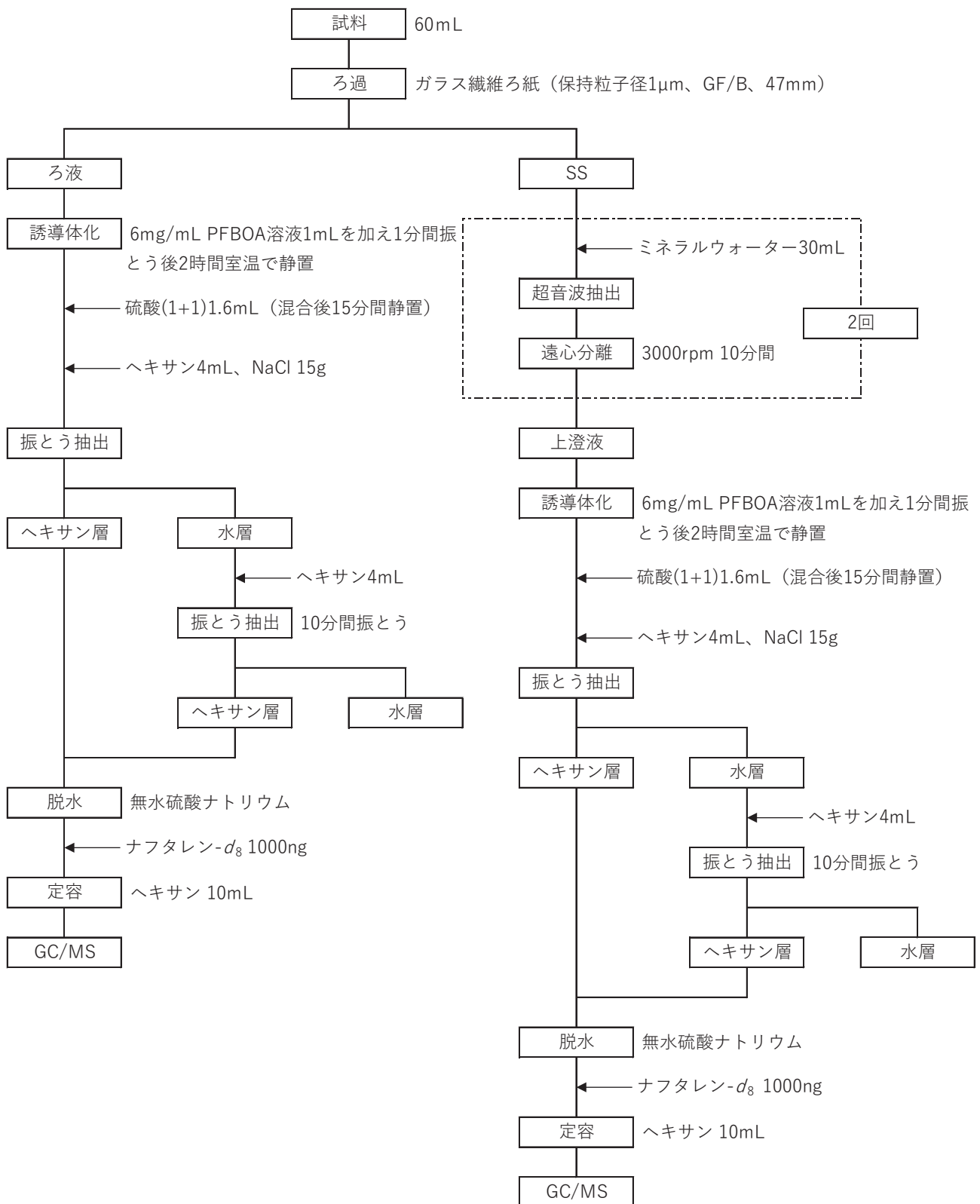


図-参-3 ホルムアルデヒドの分析フロー

表-参-3 ホルムアルデヒドの GC/MS 測定条件

測定機器	島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件	カラム	InertCap Pure WAX (GLサイエンス) 30m × 0.25mm(id), 0.25μm	
	カラム温度	40°C(1min) – 40°C/min – 60°C(0min) – 10°C/min – 200°C(0min) – 20°C/min – 250°C(2min)	
	注入方法	スプリットレス	
	注入口温度	250°C	
	注入量	1μL	
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件	イオン化法	EI	
	イオン化電圧	70eV	
	インタフェース温度	250°C	
	イオン源温度	250°C	
	検出モード	SIM	
モニターイオン設定( <i>m/z</i> )	測定対象物質	定量用	確認用
	PFBOAホルムアルドキシム	181	195
	ナフタレン- <i>d</i> <sub>8</sub>	136	134

#### 4. アニリン

##### 【試験方法】ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法

試料をガラス繊維ろ紙 (保持粒子径 1 $\mu$ m、GF/B、47mm) でろ過し、ろ液は固相カラムに通液し、固相に保持させたアニリンを酢酸エチルで溶出する。溶出液を脱水後、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定しアニリンの濃度を求める。また、ろ紙上のろ過残渣 (SS) はメタノールによる超音波抽出を行い、その上澄液に超純水を加えた後、固相抽出を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定しアニリンの濃度を求める。分析装置の検出下限値 (IDL)、定量下限値 (IQL) は、それぞれ 0.019 $\mu$ g/L、0.063 $\mu$ g/L である。分析フローを図-参4 に示す。

##### 【試薬】

- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| ・ 超純水                           | 測定対象物質を含まない水   |
| ・ 酢酸エチル                         | 残留農薬試験用  |
| ・ 水酸化ナトリウム                      | 特級   |
| ・ 窒素ガス                          | 純度 99.99%以上  |
| ・ メタノール                         | 残留農薬試験・PCB 試験用   |
| ・ アニリン                          | 特級、>99.0%  |
| ・ アニリン- $d_5$                   | 99 atom % D  |
| ・ ナフタレン- $d_8$                  | 99 atom % D  |
| ・ アニリン標準原液<br>(1,000 $\mu$ g/L) | アニリンの標準品を正確に 10mg 量り取り、酢酸エチルで 10mL として 1,000 $\mu$ g/mL の標準原液を調製する。  |
| ・ サロゲート標準液<br>(1.00 $\mu$ g/mL) | アニリン- $d_5$ の標準品を正確に 10mg 量り取り、酢酸エチルで 10mL として 1000 $\mu$ g/mL の標準原液を調製する。これを酢酸エチルで正確に希釈して 1.00 $\mu$ g/mL のサロゲート標準液を調製する。                     |
| ・ 内標準液 (1.00 $\mu$ g/mL)        | ナフタレン- $d_8$ の標準品を正確に 10mg 量り取り、ヘキサンで 10mL として 1,000 $\mu$ g/mL の標準液を調製する。これを酢酸エチルで正確に希釈して 1.00 $\mu$ g/mL の内標準液を調製する。                         |
| ・ 検量線用標準液                       | アニリン標準原液を酢酸エチルで適宜希釈して、5mL メスフラスコに段階的に取り、そこへサロゲート標準液を 250 $\mu$ L、内標準液を 250 $\mu$ L ずつ加え、酢酸エチルで 5mL に定容して検量線用標準液を作成する。検量線濃度範囲は 2~1000ng/mL とする。 |

##### 【器具及び装置】

- |             |                              |
|-------------|------------------------------|
| ・ ガラス繊維ろ紙   | 保持粒子径 1 $\mu$ m、GF/B、47mm    |
| ・ 超音波洗浄機    | 250W、44kHz                   |
| ・ 固相カラム     | InertSep SlimJ PLS-3 (230mg) |
| ・ 脱水用カートリッジ | InertSep SlimJ Dry 1 (1.4g)  |

- ・窒素ガス 純度 99.99%以上
- ・GL-SPE 濃縮管 5mL
- ・ロータリーエバポレーター 溶媒を 10mL 程度まで濃縮可能
- ・ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

#### 【前処理操作】

##### ① ろ液試料

- 1) 試料の適量 (例えば、100mL) をガラス繊維ろ紙でろ過したろ液にサロゲート物質としてアニリン- $d_5$  を 250ng 添加する。
- 2) 水酸化ナトリウム (例えば、1mol/L) を加えて pH を 11~12 に調整した後、固相カラムに加圧法又は減圧法によって試料を 10~20mL/min で通して、対象物質を吸着させる。
- 3) 通液後の固相カラムは、窒素気流による乾燥を行い脱水用カートリッジを取り付け酢酸エチル 5mL で対象物質を溶出する。
- 4) 内標準物質としてナフタレン- $d_8$  を 250ng 添加後、酢酸エチルを加えて 5mL に定容し測定検液とする。

##### ② SS 試料

- 1) 試料の適量 (例えば、100mL) をガラス繊維ろ紙でろ過したろ紙上のろ過残渣 (SS) にサロゲート物質としてアニリン- $d_5$  を添加する。
- 2) サロゲート物質を添加したろ紙をビーカー (例えば、200mL ビーカー) に移し、メタノール 20mL による超音波抽出 (約 10 分) を行った後、遠心分離を行い上澄液を回収する。この超音波抽出は 2 回繰り返す。
- 3) 超音波抽出したメタノールはロータリーエバポレーターを用いて 10mL 程度まで濃縮した後、超純水 200mL を加える。
- 4) 水酸化ナトリウム (例えば、1mol/L) を加えて pH を 11~12 に調整した後、固相カラムに加圧法又は減圧法によって試料を 10~20mL/min で通して、対象物質を吸着させる。
- 5) 通液後の固相カラムは、窒素気流による乾燥を行い脱水用カートリッジを取り付け酢酸エチル 5mL で対象物質を溶出する。
- 6) 内標準物質としてナフタレン- $d_8$  を 250ng 添加後、酢酸エチルを加えて 5mL に定容し測定検液とする。

#### 【測定操作】

ろ液試料及び SS 試料を前処理した測定検液をガスクロマトグラフのオートサンプラーによってガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に注入する。測定条件を、表-参-4 に示す。測定においては適宜、測定検液間に適切な溶液 (酢酸エチル) を測定する等により、測定検液間のクロスコンタミネーション (対象物質の次検液への持ち越し) を防ぐこと。

#### 【定量計算】

サロゲート法により定量する。横軸に対象物質とサロゲート物質との濃度比、縦軸に対象物質とサロゲート物質との面積値の比をとり、検量線 (直線近似式) を作成する。この検量線に、測定検液中の対象物質と

サロゲート物質との面積比を代入して求められる対象物質とサロゲート物質との濃度比から、測定試料中の濃度を算出する。さらに試料量と最終液量の関係から、実際の下水試料中の濃度を算出する。サロゲート回収率はサロゲート物質と内標準物質の面積比から算出する。

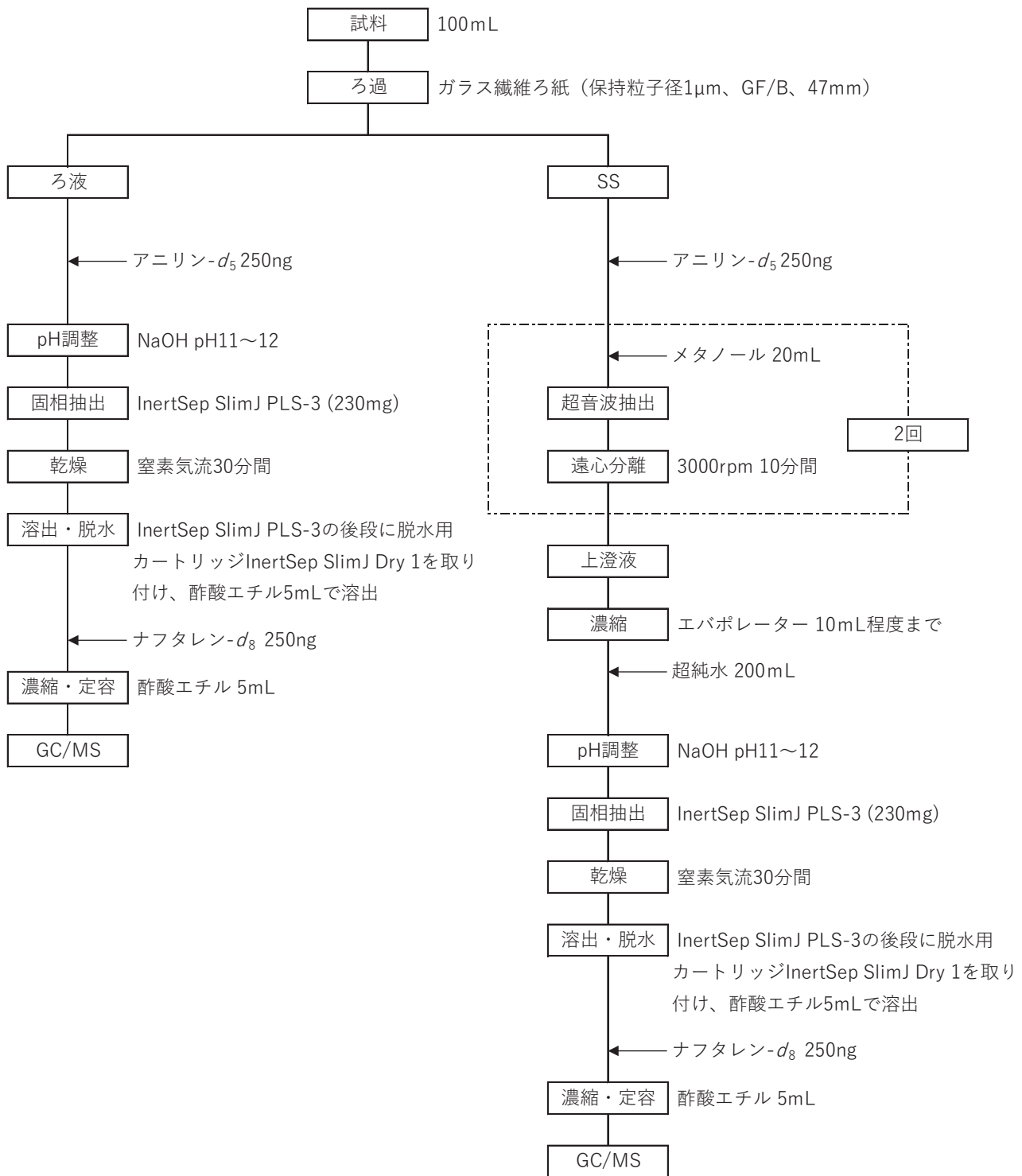


図-参-4 アニリンの分析フロー

表-参4 アニリンの GC/MS 測定条件

測定機器	島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件	カラム	Rtx-VolatileAmine (RESTEK) 60m×0.32mm(id), 0.25μm	
	カラム温度	80°C(1min) – 15°C/min – 230°C(10min)	
	注入方法	スプリットレス	
	注入口温度	250°C	
	注入量	1μL	
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件	イオン化法	EI	
	イオン化電圧	70eV	
	インタフェース温度	240°C	
	イオン源温度	230°C	
	検出モード	SIM	
モニターイオン設定( <i>m/z</i> )	測定対象物質	定量用	確認用
	アニリン	93	66
	アニリン- <i>d</i> <sub>5</sub>	98	71
	ナフタレン- <i>d</i> <sub>8</sub>	136	–

参考2. 公共用水域における水生生物の保全に係る要監視項目及び指針値

表-参-5 公共用水域における水生生物の保全に係る要監視項目及び指針値

項目	水域	類型	指針値
クロロホルム	淡水域	生物A	0.7 mg/L以下
		生物特A	0.006 mg/L以下
		生物B	3 mg/L以下
		生物特B	3 mg/L以下
	海水域	生物A	0.8 mg/L以下
		生物特A	0.8 mg/L以下
フェノール	淡水域	生物A	0.05 mg/L以下
		生物特A	0.01 mg/L以下
		生物B	0.08 mg/L以下
		生物特B	0.01 mg/L以下
	海水域	生物A	2 mg/L以下
		生物特A	0.2 mg/L以下
ホルムアルデヒド	淡水域	生物A	1 mg/L以下
		生物特A	1 mg/L以下
		生物B	1 mg/L以下
		生物特B	1 mg/L以下
	海水域	生物A	0.3 mg/L以下
		生物特A	0.03 mg/L以下
4-t-オクチルフェノール	淡水域	生物A	0.001 mg/L以下
		生物特A	0.0007 mg/L以下
		生物B	0.004 mg/L以下
		生物特B	0.003 mg/L以下
	海水域	生物A	0.0009 mg/L以下
		生物特A	0.0004 mg/L以下
アニリン	淡水域	生物A	0.02 mg/L以下
		生物特A	0.02 mg/L以下
		生物B	0.02 mg/L以下
		生物特B	0.02 mg/L以下
	海水域	生物A	0.1 mg/L以下
		生物特A	0.1 mg/L以下
2,4-ジクロロフェノール	淡水域	生物A	0.03 mg/L以下
		生物特A	0.003 mg/L以下
		生物B	0.03 mg/L以下
		生物特B	0.02 mg/L以下
	海水域	生物A	0.02 mg/L以下
		生物特A	0.01 mg/L以下



参考 3. 吸引ろ過による各物質の減衰確認結果

表-参-6 吸引ろ過によるフェノールの減衰確認結果

試料名		試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 (μg/L)	回収率 (%)
二次処理水	ろ液	0.1	無添加	1	(0.966)	(0.00966)	—
		0.1	100		100	1.00	99
流入下水	ろ液	0.1	無添加	1	10.6	0.106	—
	SS				(2.27)	(0.0227)	—
流入下水	ろ液	0.1	100	1	94.1	0.941	84
	SS				2.59	0.0259	0
操作ブランク	ろ液	0.1	—	1	ND	ND	—
	SS		—		(2.48)	(0.0248)	—

※IDL未満はNDと表記した。

※IDL以上IQL未満は括弧付きで表記した。

表-参-7 吸引ろ過による 2,4-ジクロロフェノールの減衰確認結果

試料名		試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 (μg/L)	回収率 (%)
二次処理水	ろ液	0.1	無添加	1	ND	ND	—
		0.1	100		106	1.06	106
流入下水	ろ液	0.1	無添加	1	11.0	0.110	—
	SS				ND	ND	—
流入下水	ろ液	0.1	100	1	105	1.05	94
	SS				ND	ND	0
操作ブランク	ろ液	0.1	—	1	ND	ND	—
	SS		—		ND	ND	—

※IDL未満はNDと表記した。

表-参-8 吸引ろ過によるホルムアルデヒドの減衰確認結果

試料名		試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 ( $\mu$ g/L)	回収率 (%)
二次処理水	ろ液	0.06	無添加	1	1.59	0.265	—
		0.06	1000		98.7	16.5	97
流入下水	ろ液	0.06	無添加	1	213	35.4	—
	SS				19.6	3.27	—
流入下水	ろ液	0.06	5000	1	715	119	100
	SS				35.0	5.83	3
操作ブランク	ろ液	0.06	—	1	1.56	0.259	—
	SS		—		1.77	0.295	—

表-参-9 吸引ろ過によるアニリンの減衰確認結果

試料名		試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 ( $\mu$ g/L)	回収率 (%)
二次処理水	ろ液	0.1	無添加	1	ND	ND	—
		0.1	500		106	5.31	106
流入下水	ろ液	0.1	無添加	1	(0.690)	(0.0345)	—
	SS				ND	ND	—
流入下水	ろ液	0.1	500	1	98.3	4.92	98
	SS				ND	ND	0
操作ブランク	ろ液	0.1	—	1	ND	ND	—
	SS		—		ND	ND	—

※IDL未満はNDと表記した。

※IDL以上IQL未満は括弧付きで表記した。

#### 参考 4. 分析に用いた試薬、器具、消耗品

表-参-10 フェノール及び2,4-ジクロロフェノール分析に用いた試薬、器具、消耗品

##### (a) 試薬

名称	メーカー	規格等
フェノール	関東化学	水質試験用 >99.0%
フェノール-2,3,4,5,6- <i>d</i> <sub>5</sub>	CDN	98 atom % D
2,4-ジクロロフェノール	和光純薬	環境分析用 >99.0%
2,4-ジクロロフェノール- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	CIL, Inc	99%
アセナフテン- <i>d</i> <sub>10</sub>	関東化学	環境分析用 >99.0%
N,O-ビス(トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA)	和光純薬	環境分析用
酢酸エチル	関東化学	残留農薬試験・PCB試験用
アセトン	関東化学	残留農薬試験・PCB試験用
ジクロメタン	関東化学	残留農薬試験・PCB試験用
塩酸	和光純薬	特級
無水硫酸ナトリウム	関東化学	残留農薬試験・PCB試験用

##### (b) 器具

名称	メーカー	規格等
桐山ロート	桐山製作所	
GL-SPE 濃縮管	GL サイエンス	5 mL

##### (c) 消耗品

名称	メーカー	規格等
ガラス繊維ろ紙	Whatman	GF/B
InertSep SlimJ PLS-3	GL サイエンス	230 mg
InertSep SlimJ Dry 1	GL サイエンス	1.4 g

表-参-11 ホルムアルデヒド分析に用いた試薬、器具、消耗品

(a) 試薬

名称	メーカー	規格等
ホルムアルデヒド標準原液	関東化学	1 mg/mL, 水質試験用
ナフタレン- $d_8$	CIL, Inc	99 atom % D
ペンタフルオロベンジルヒドロキシル アミン塩酸塩(PFBOA)	和光純薬	水質試験用
硫酸	和光純薬	特級
ヘキサン	関東化学	残留農薬試験用
塩化ナトリウム	関東化学	残留農薬試験用
無水硫酸ナトリウム	関東化学	残留農薬試験用
ミネラルウォーター	キリンビバレッジ	市販水 (ボルヴィック)
ジクロロメタン	関東化学	残留農薬試験・PCB試験用
塩酸	和光純薬	特級
無水硫酸ナトリウム	関東化学	残留農薬試験・PCB試験用

注) 塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは 400 °C で 2 時間焼き出しを行った。

(b) 器具

名称	メーカー	規格等
桐山ロート	桐山製作所	
比色管		100 mL

注) 試用するガラス器具は 50 °C で 6 時間焼き出しを行った。

(c) 消耗品

名称	メーカー	規格等
ガラス繊維ろ紙	Whatman	GF/B

注) 50 °C で 6 時間焼き出しを行った。

表-参-12 アニリン分析に用いた試薬、器具、消耗品

(a) 試薬

名称	メーカー	規格等
アニリン	関東化学	特級 >99.0%
アニリン- $d_5$	CDN	99 atom % D
ナフタレン- $d_8$	CIL, Inc	99 atom % D
酢酸エチル	関東化学	残留農薬試験用

(b) 器具

名称	メーカー	規格等
桐山ロート	桐山製作所	
GL-SPE 濃縮管	GL サイエンス	5 mL

(c) 消耗品

名称	メーカー	規格等
ガラス繊維ろ紙	Whatman	GF/B
InertSep SlimJ PLS-3	GL サイエンス	230 mg
InertSep SlimJ Dry 1	GL サイエンス	1.4 g

参考 5. IDL、IQL 及び添加回収率試験結果

表-参-13 フェノール及び2,4-ジクロロフェノールの IDL、IQL 算出結果

対象物質名	フェノール	2,4-ジクロロフェノール
試料量 (L)	0.1	0.1
最終液量 (mL)	1	1
注入液濃度 (ng/mL)	20	20
結果1 (ng/mL)	21.9	23.8
結果2 (ng/mL)	22.0	22.7
結果3 (ng/mL)	21.8	22.2
結果4 (ng/mL)	22.4	22.9
結果5 (ng/mL)	21.8	23.6
平均値 (ng/mL)	22.0	23.0
標準偏差 (ng/mL)	0.249	0.658
IDL (µg/L) ※1	0.0075	0.020
IQL (µg/L) ※2	0.025	0.066
CV (%)	1.1	2.9
目標IDL (µg/L)	0.3	0.1
目標IQL (µg/L)	1.0	0.3

※1 : IDL (µg/L) = 標準偏差 (ng/mL) × 最終液量 (mL) / 試料量 (L) / 1000 × 3

※2 : IQL (µg/L) = 標準偏差 (ng/mL) × 最終液量 (mL) / 試料量 (L) / 1000 × 10

表-参-14 ホルムアルデヒドのIDL、IQL算出結果

対象物質名	ホルムアルデヒド
試料量 (L)	0.06
最終液量 (mL)	10
注入液濃度 (ng/mL)	5.00
結果1 (ng/mL)	4.51
結果2 (ng/mL)	4.53
結果3 (ng/mL)	4.63
結果4 (ng/mL)	4.53
結果5 (ng/mL)	4.86
平均値 (ng/mL)	4.61
標準偏差 (ng/mL)	0.146
IDL (μg/L) ※1	0.073
IQL (μg/L) ※2	0.24
CV (%)	3.2
目標IDL (μg/L)	30
目標IQL (μg/L)	100

※1 : IDL (μg/L) = 標準偏差 (ng/mL) × 最終液量 (mL) / 試料量 (L) / 1000 × 3

※2 : IQL (μg/L) = 標準偏差 (ng/mL) × 最終液量 (mL) / 試料量 (L) / 1000 × 10

表-参-15 アニリンのIDL、IQL算出結果

対象物質名	アニリン
試料量 (L)	0.1
最終液量 (mL)	5
注入液濃度 (ng/mL)	2.00
結果1 (ng/mL)	2.29
結果2 (ng/mL)	2.05
結果3 (ng/mL)	2.15
結果4 (ng/mL)	1.95
結果5 (ng/mL)	2.12
平均値 (ng/mL)	2.11
標準偏差 (ng/mL)	0.126
IDL (μg/L) ※1	0.019
IQL (μg/L) ※2	0.063
CV (%)	6.0
目標IDL (μg/L)	0.7
目標IQL (μg/L)	2.0

※1 : IDL (μg/L) = 標準偏差 (ng/mL) × 最終液量 (mL) / 試料量 (L) / 1000 × 3

※2 : IQL (μg/L) = 標準偏差 (ng/mL) × 最終液量 (mL) / 試料量 (L) / 1000 × 10



表-参-16 フェノールの回収率算出結果

試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 (μg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
二次処理水 (ろ液)	0.1	無添加	1	14.6	0.146	—	—	90
	0.1	100	3	111	1.11	96	1.8	90
流入下水 (ろ液)	0.1	無添加	1	18.9	0.189	—	—	78
	0.1	100	3	114	1.14	95	1.0	93
流入下水 (SS)	0.1	無添加	1	4.56	0.0456	—	—	60
	0.1	100	3	104	1.04	100	1.5	64
操作ブランク (ろ液)	0.1	—	1	16.0	0.160	—	—	85
総和ブランク (SS)	0.1	—	1	4.90	0.0490	—	—	62

表-参-17 2,4-ジクロロフェノールの回収率算出結果

試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 (μg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
二次処理水 (ろ液)	0.1	無添加	1	ND	ND	—	—	82
	0.1	100	3	102	1.02	102	2.3	83
流入下水 (ろ液)	0.1	無添加	1	11.6	0.116	—	—	81
	0.1	100	3	107	1.07	96	1.4	87
流入下水 (SS)	0.1	無添加	1	ND	ND	—	—	56
	0.1	100	3	98.4	0.984	98	3.3	60
操作ブランク (ろ液)	0.1	—	1	ND	ND	—	—	82
総和ブランク (SS)	0.1	—	1	ND	ND	—	—	57

※IDL未満はNDと表記した。

表-参-18 ホルムアルデヒドの回収率算出結果

試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (%)	変動係数 (%)
二次処理水 (ろ液)	0.06	無添加	1	1.90	0.317	—	—
	0.06	1000	3	98.6	16.4	97	1.3
流入下水 (ろ液)	0.06	無添加	1	228	38.0	—	—
	0.06	5000	3	692	115	93	1.3
流入下水 (SS)	0.06	無添加	1	15.4	2.56	—	—
	0.06	5000	3	513	85.4	99	1.1
操作ブランク (ろ液)	0.06	—	1	1.68	0.300	—	—
総和ブランク (SS)	0.06	—	1	1.80	0.280	—	—

表-参-19 アニリンの回収率算出結果

試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	最終液中 濃度 (ng/mL)	試料中 濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
二次処理水 (ろ液)	0.1	無添加	1	ND	ND	—	—	86
	0.1	2000	3	419	20.9	105	1.1	61
流入下水 (ろ液)	0.1	無添加	1	(1.02)	(0.0512)	—	—	84
	0.1	2000	3	415	20.7	103	0.0	60
流入下水 (SS)	0.1	無添加	1	ND	ND	—	—	68
	0.1	2000	3	404	20.2	101	2.0	65
操作ブランク (ろ液)	0.1	—	1	ND	ND	—	—	83
総和ブランク (SS)	0.1	—	1	ND	ND	—	—	68

※IDL未満はNDと表記した。

※IDL以上IQL未満は括弧付きで表記した。

参考6. クロマトグラム (例)

STD 20 ng/mL

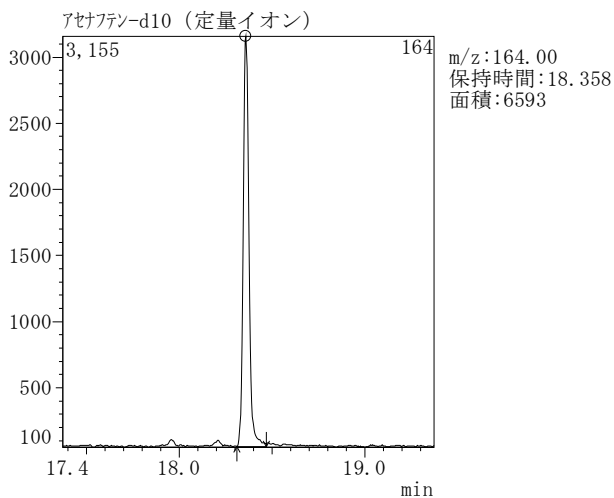
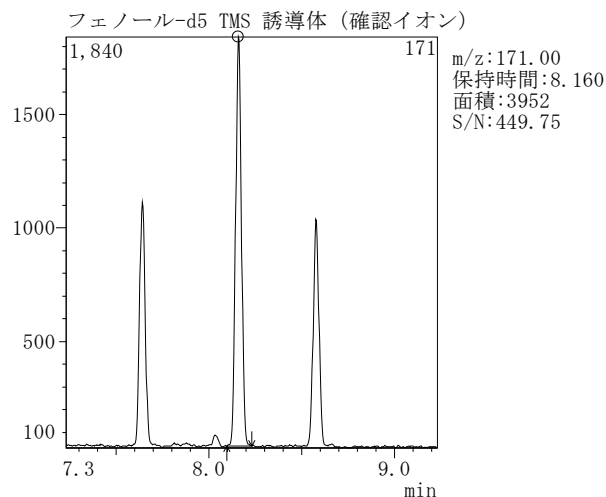
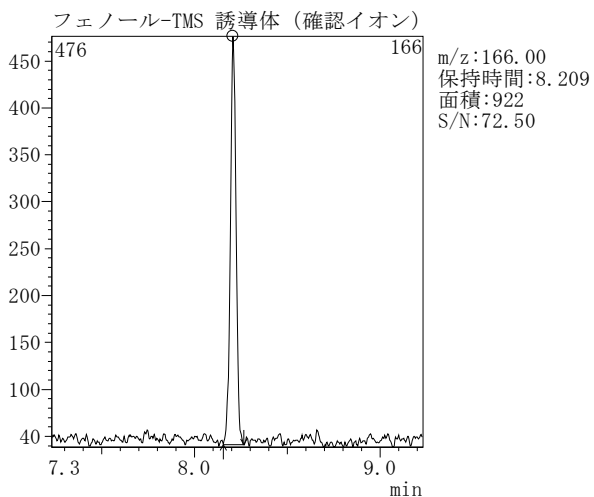
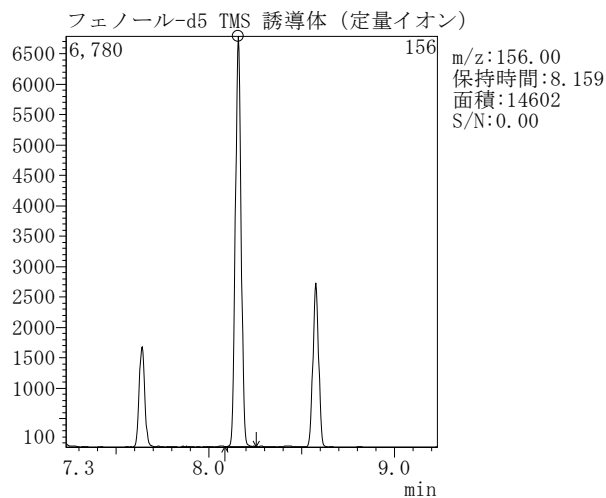
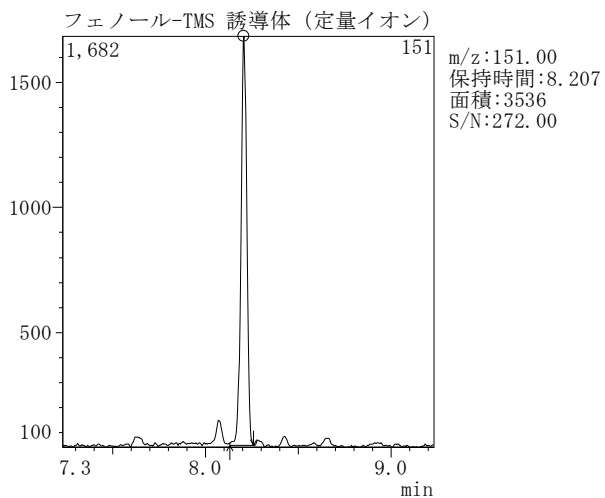


図-参-5 フェノールのマスクロマトグラム (STD 20ng/mL)

操作BLろ液

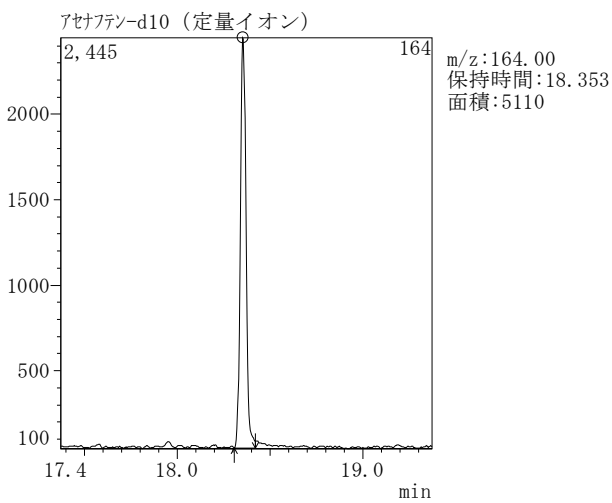
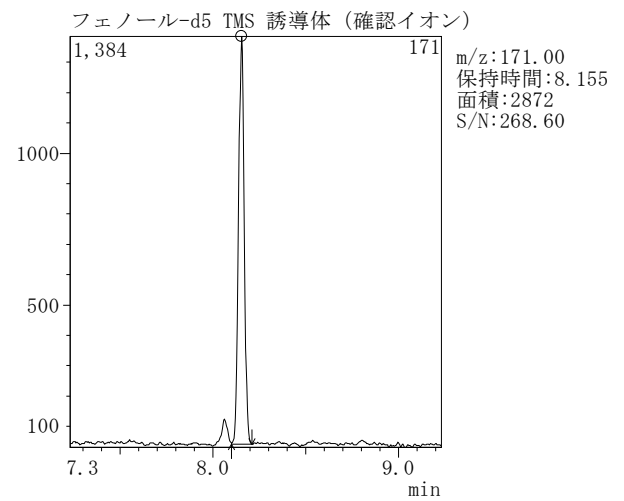
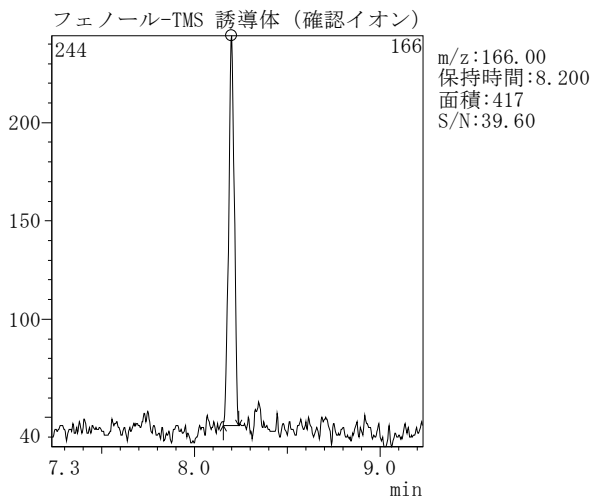
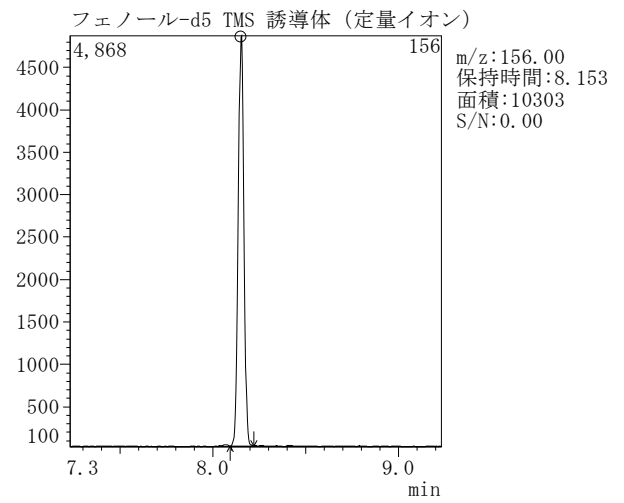
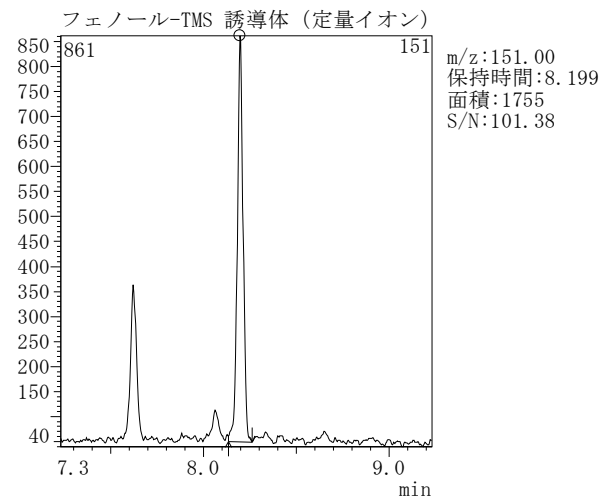


図-参6 フェノールのマスクロマトグラム (操作BLろ液)

操作BL SS

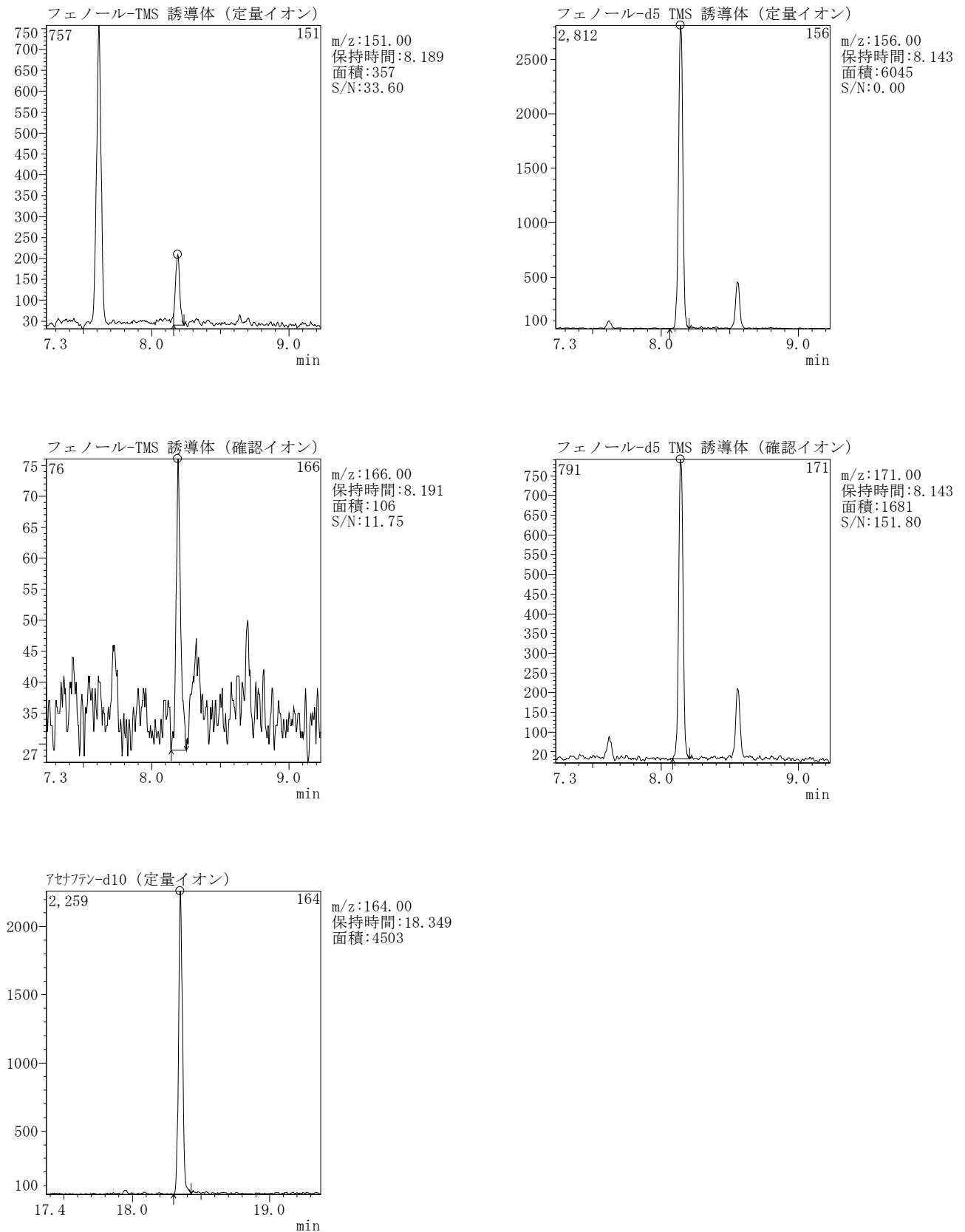


図-参-7 フェノールのマスクロマトグラム (操作BLSS)

二次処理水 ろ液 無添加

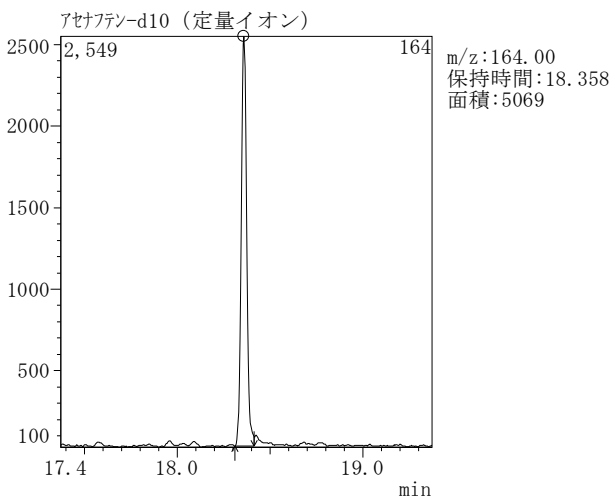
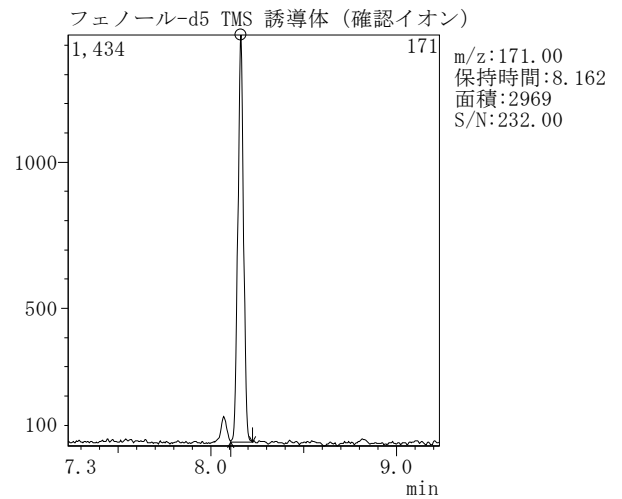
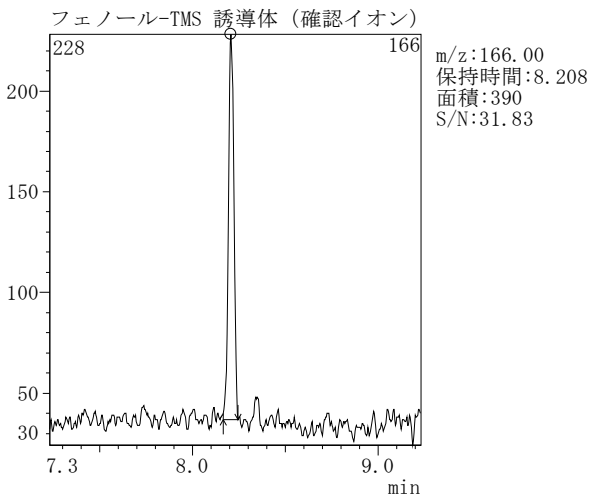
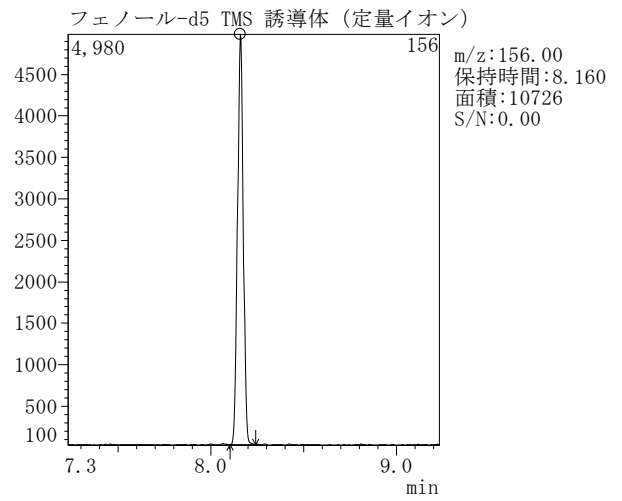
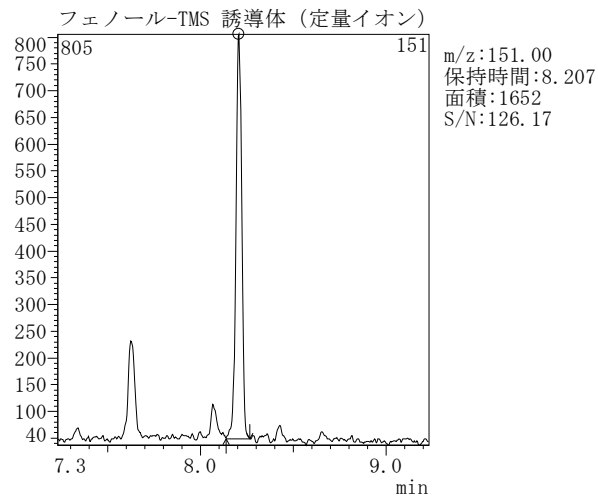


図-参-8 フェノールのマスクロマトグラム (二次処理水 ろ液 無添加)

二次処理水 ろ液 添加-1

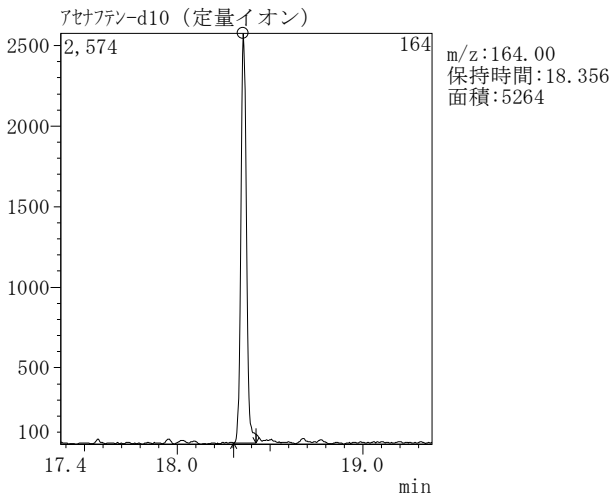
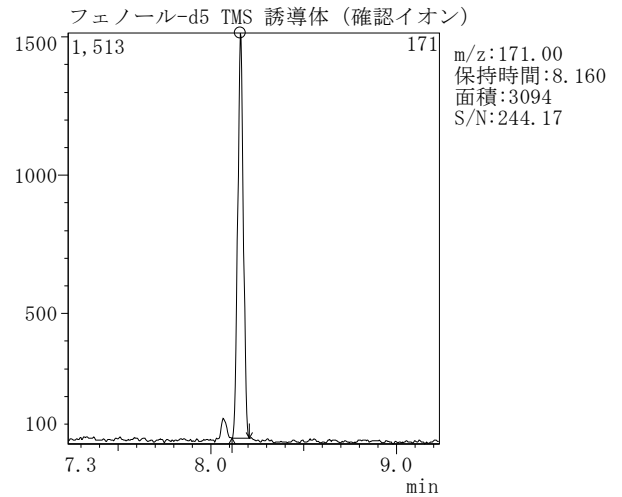
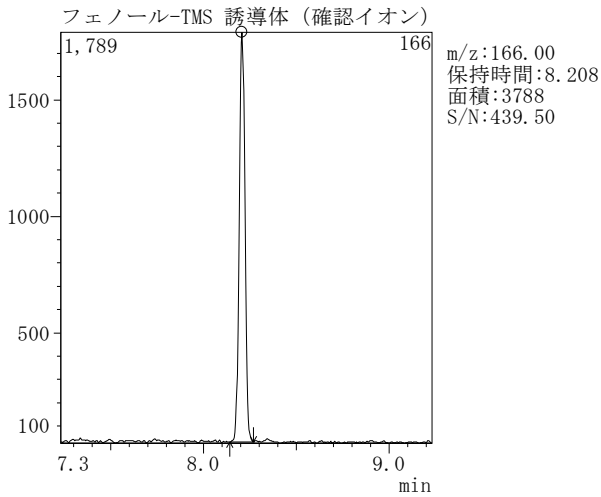
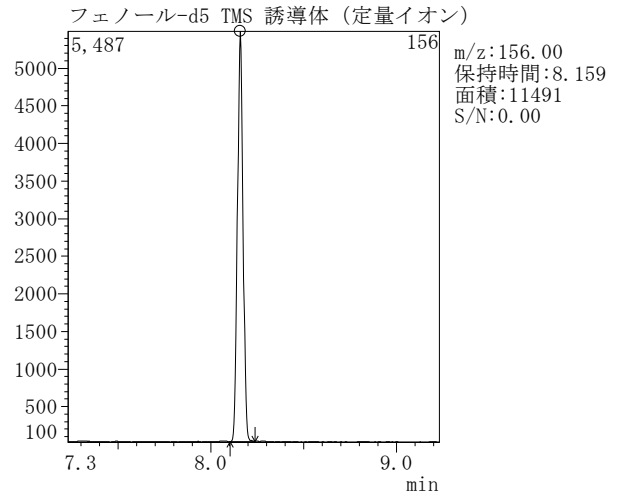
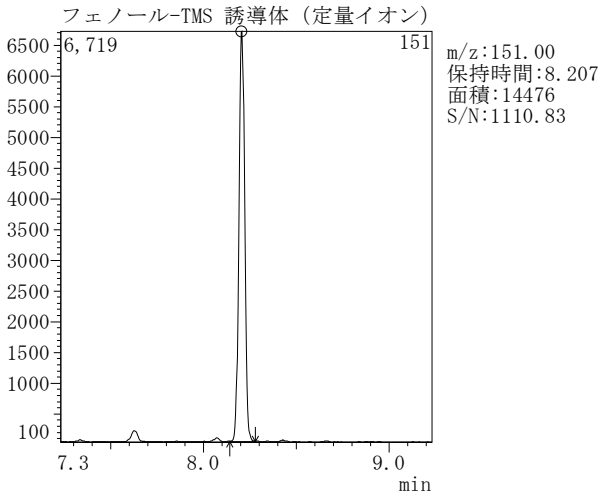


図-参9 フェノールのマスクロマトグラム (二次処理水 ろ液 添加-1、100ng/100mL)

流入下水 ろ液 無添加

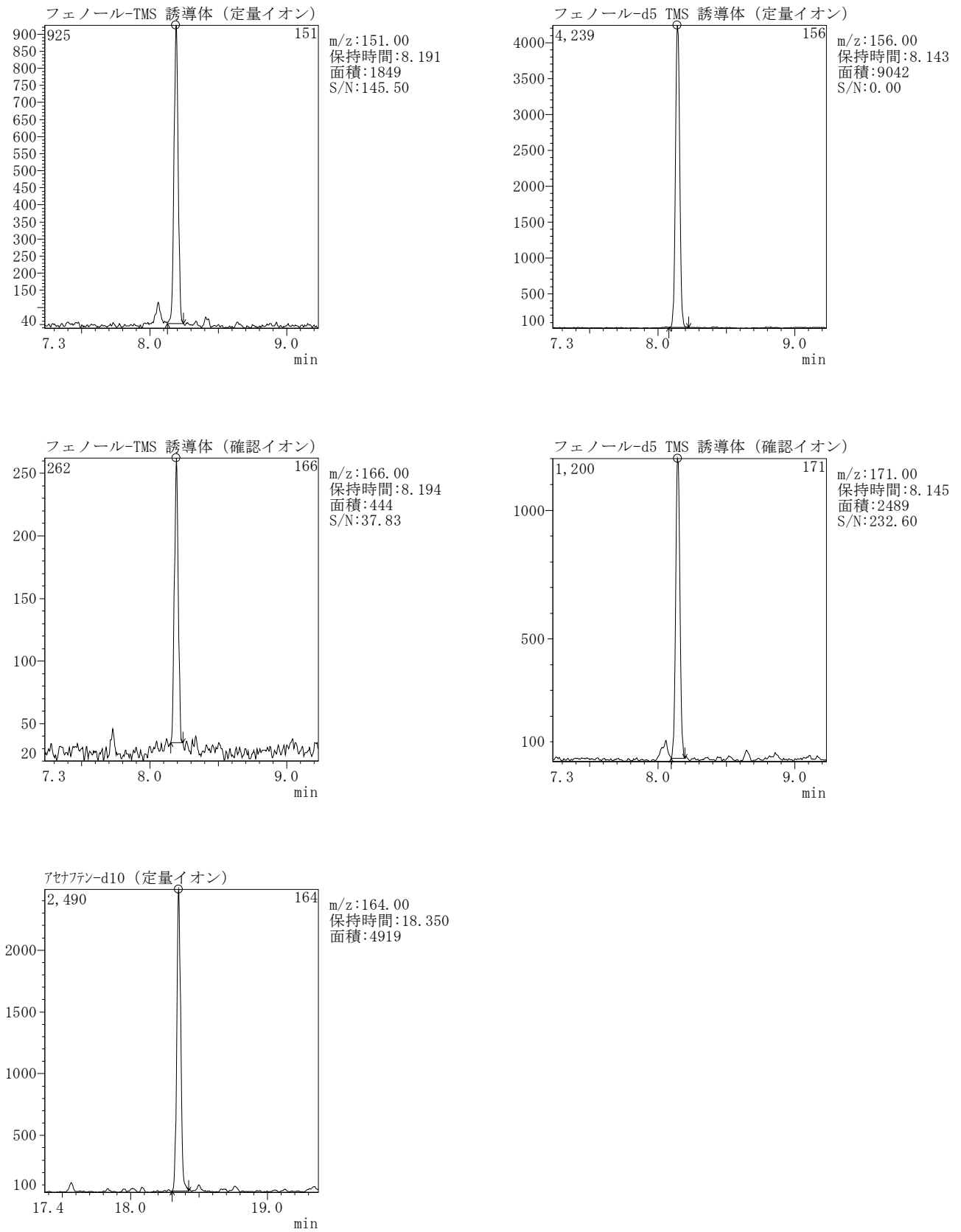


図-参-10 フェノールのマスクロマトグラム (流入下水 ろ液 無添加)



流入下水 ろ液 添加-1

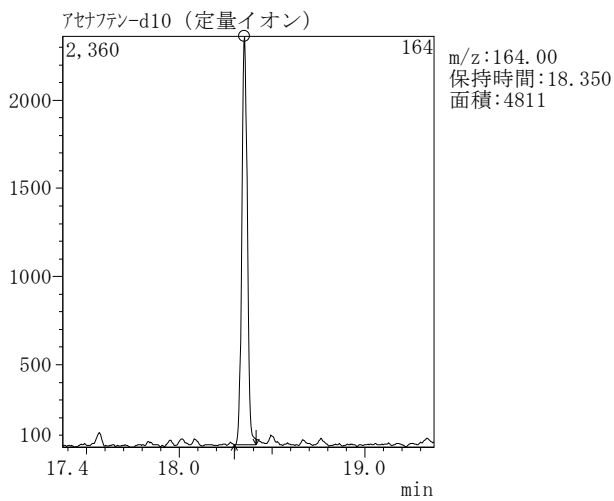
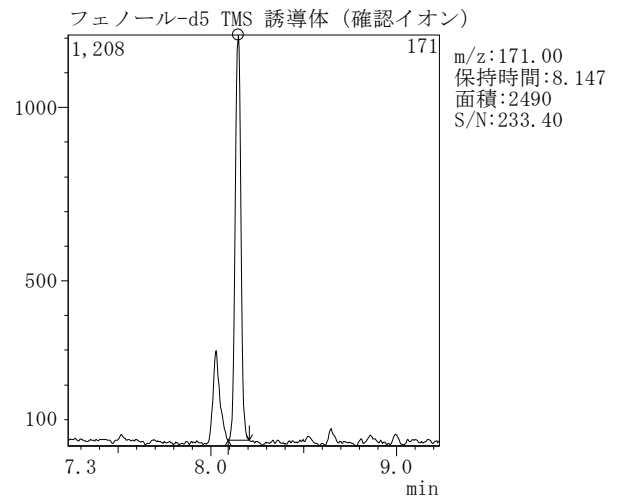
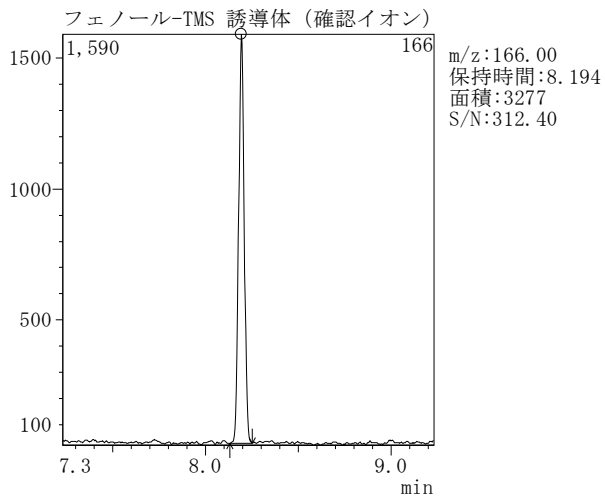
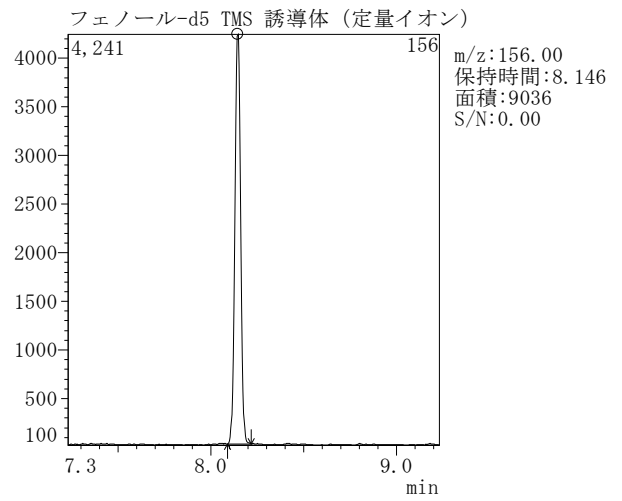
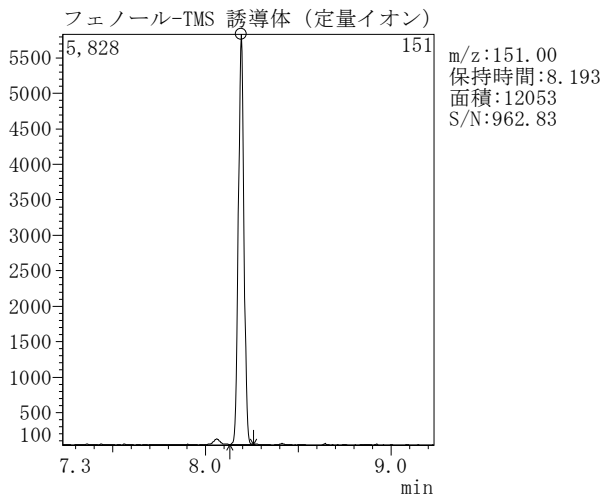


図-参-11 フェノールのマスクロマトグラム (流入下水 ろ液 添加-1、100ng/100mL)

流入下水 SS 無添加

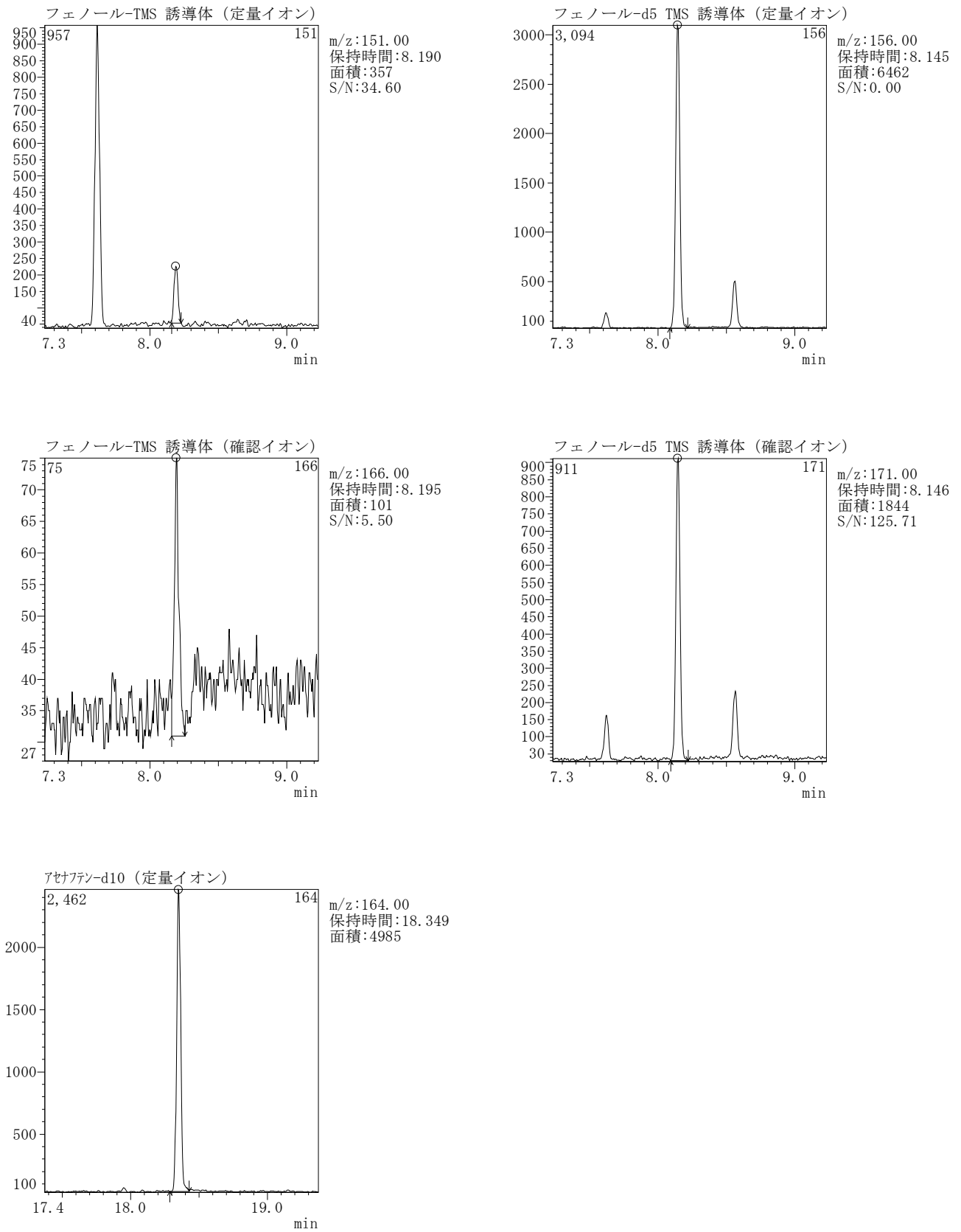


図-参-12 フェノールのマスクロマトグラム (流入下水 SS 無添加)

流入下水 SS 添加-1

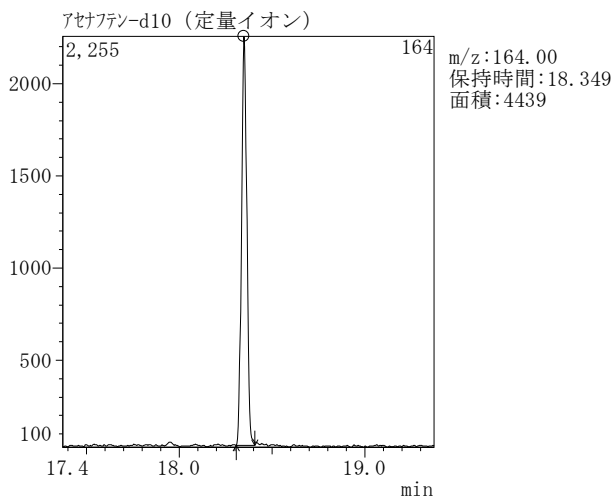
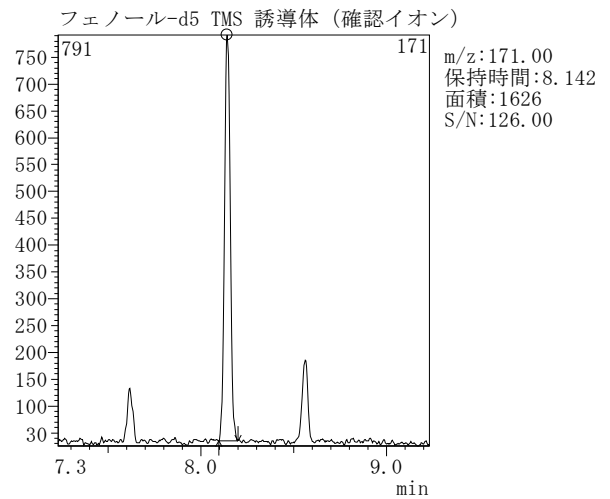
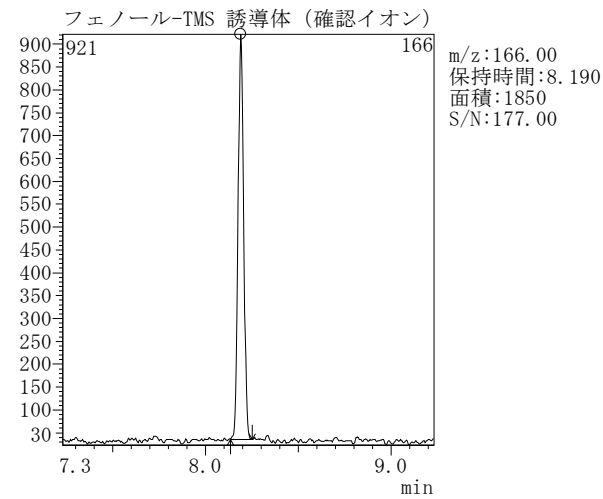
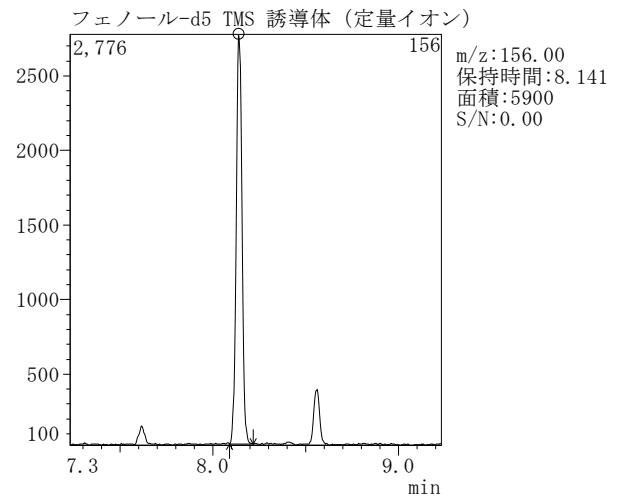
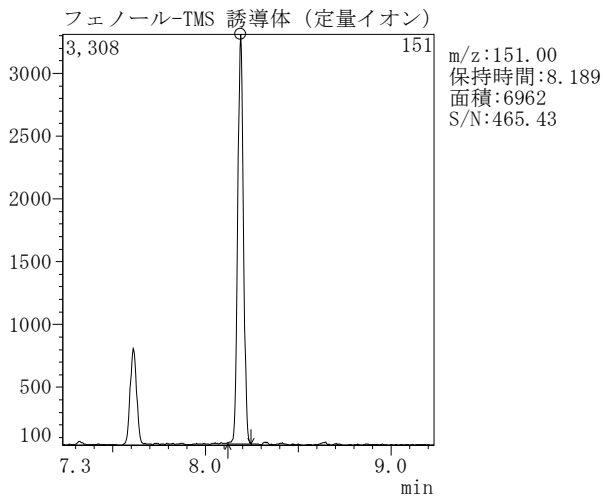


図-参-13 フェノールのマスクロマトグラム (流入下水 SS 添加-1、100ng/100mL)

STD 20 ng/mL

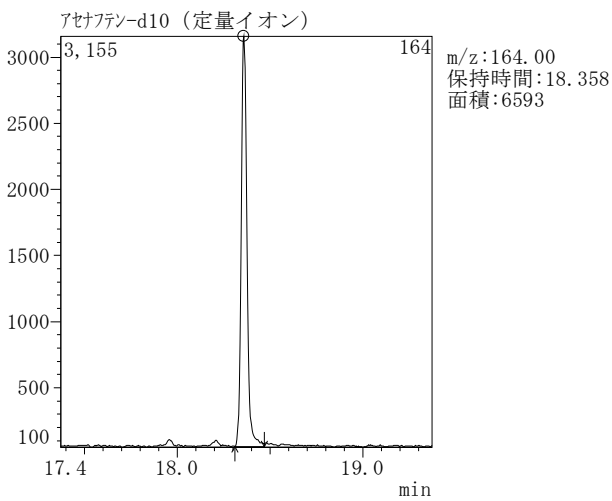
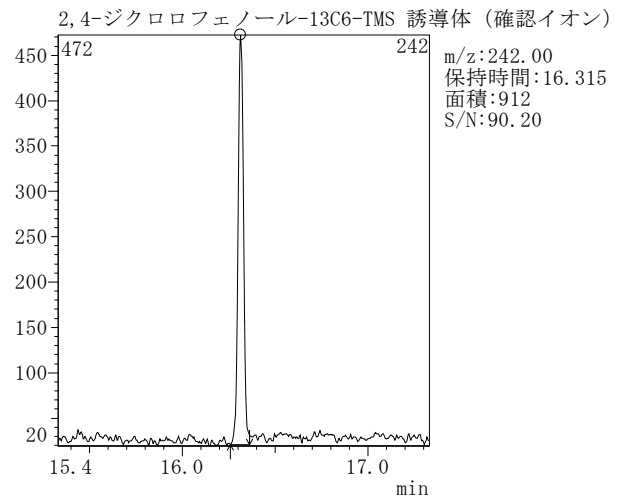
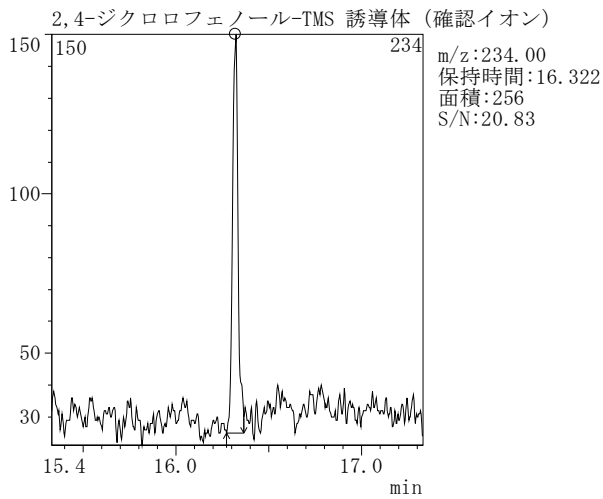
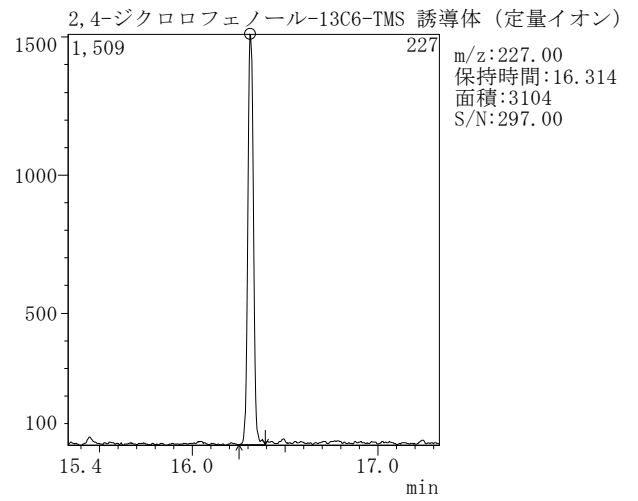
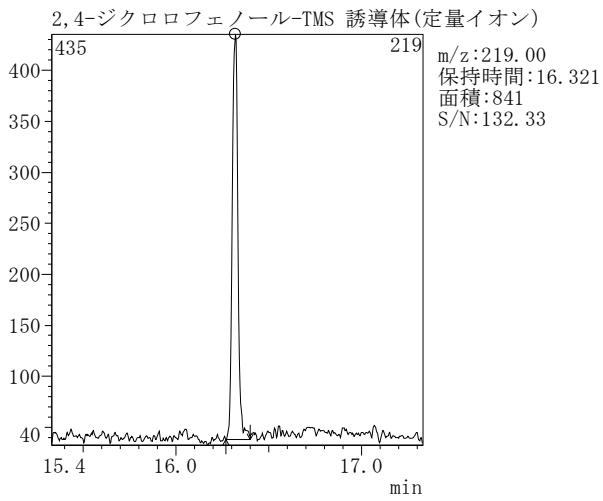


図-参-14 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (STD 20ng/mL)

操作BLろ液

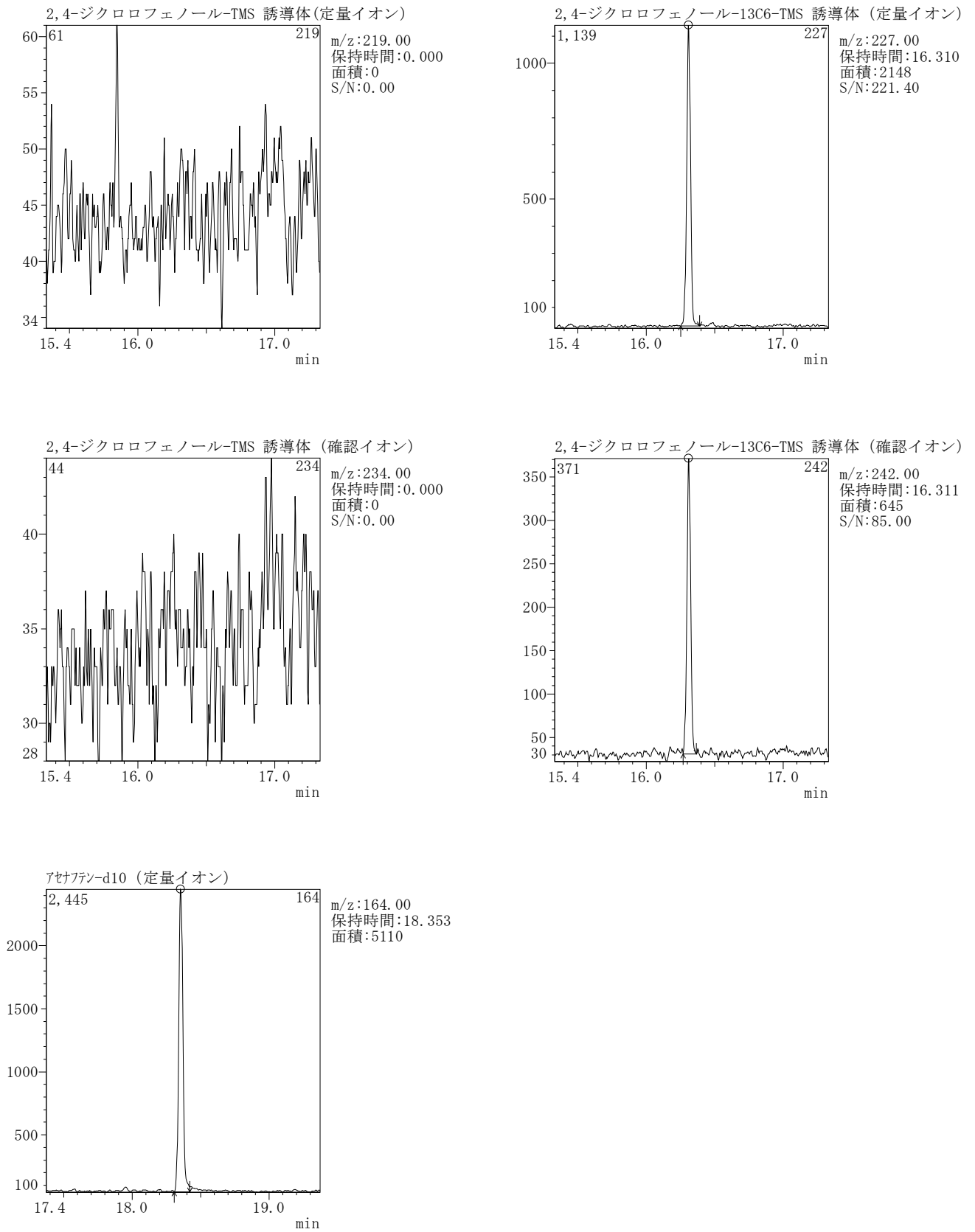


図-参-15 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (操作BLろ液)

操作BL SS

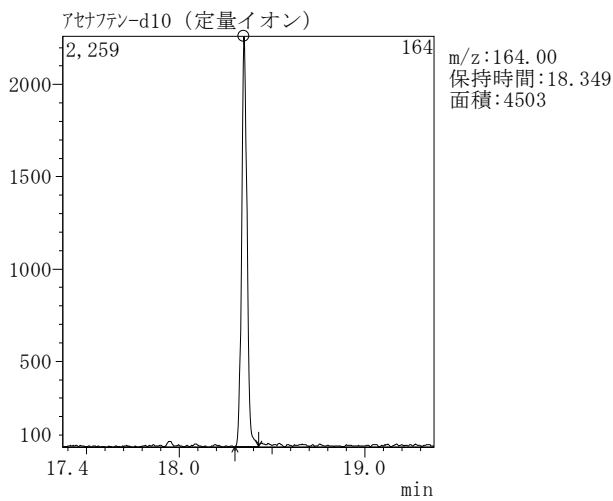
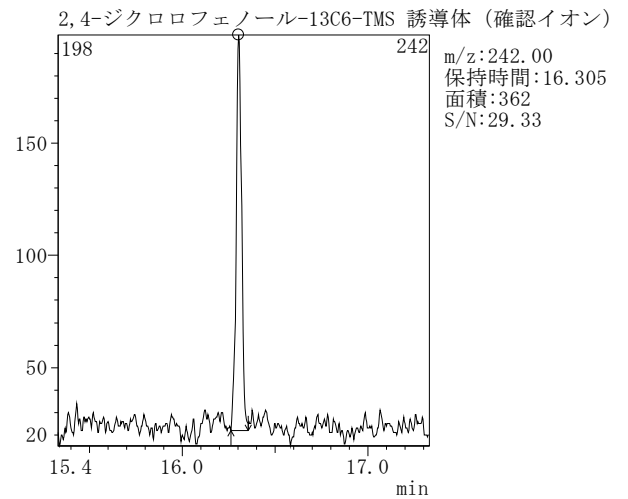
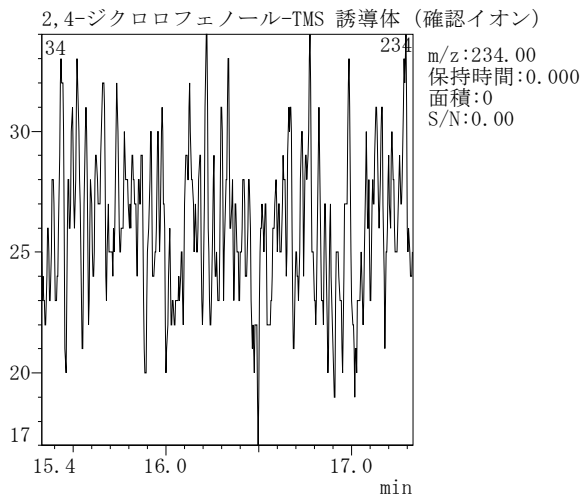
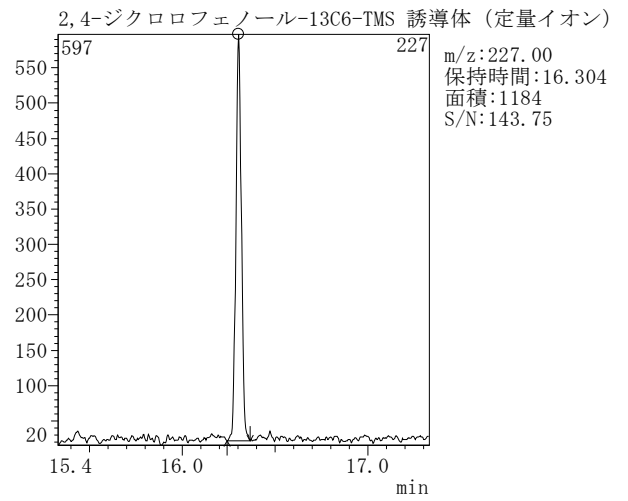
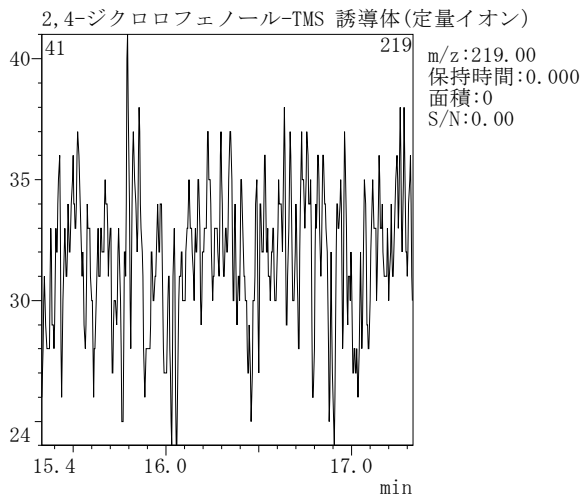


図-参-16 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (操作BLSS)

二次処理水 ろ液 無添加

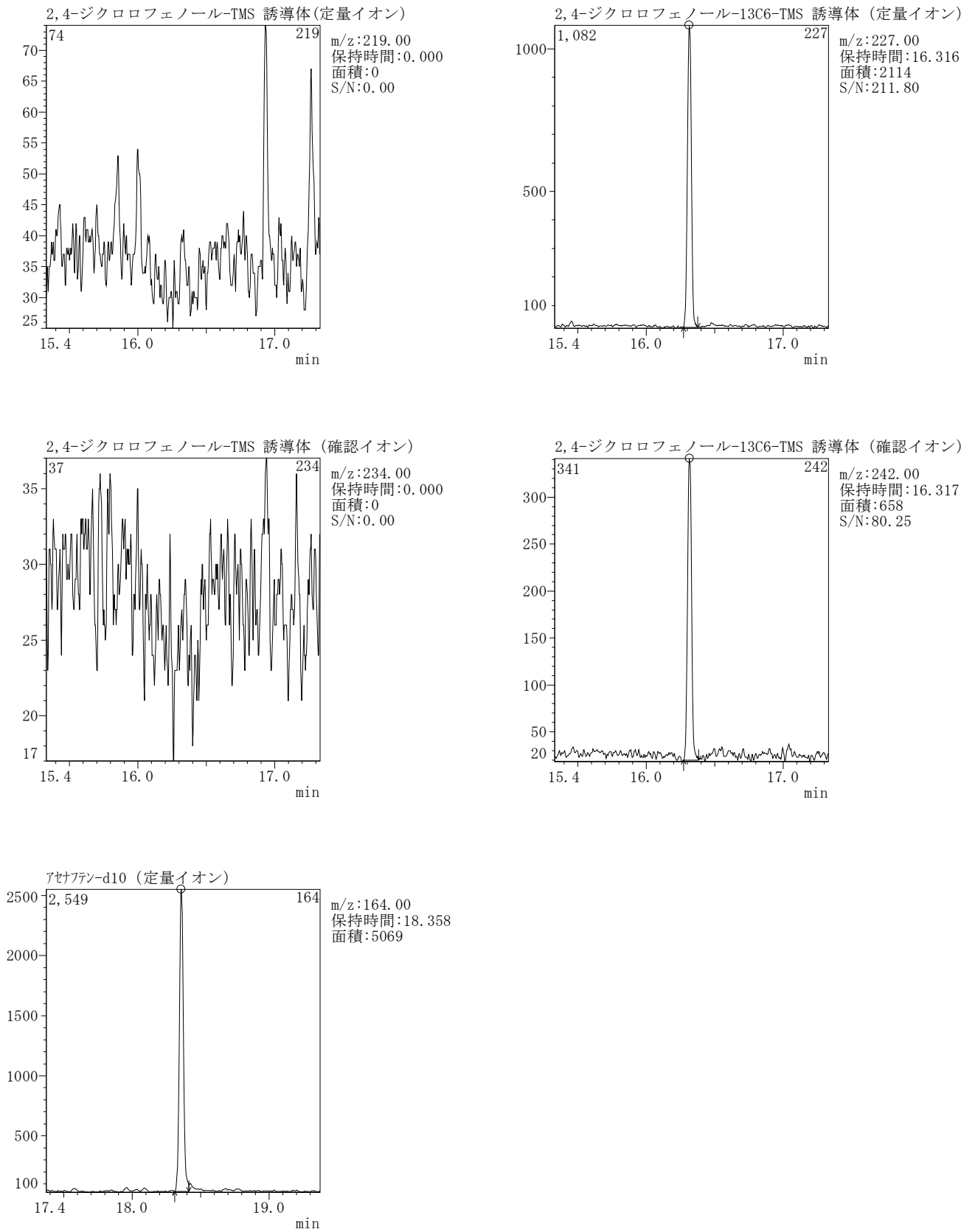


図-参-17 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (二次処理水 ろ液 無添加)

二次処理水 ろ液 添加-1

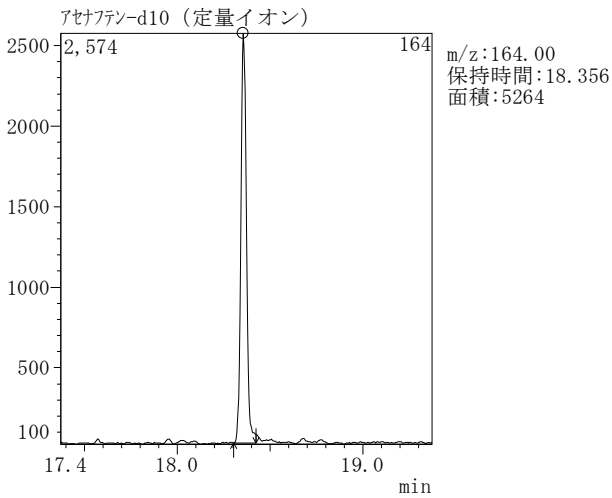
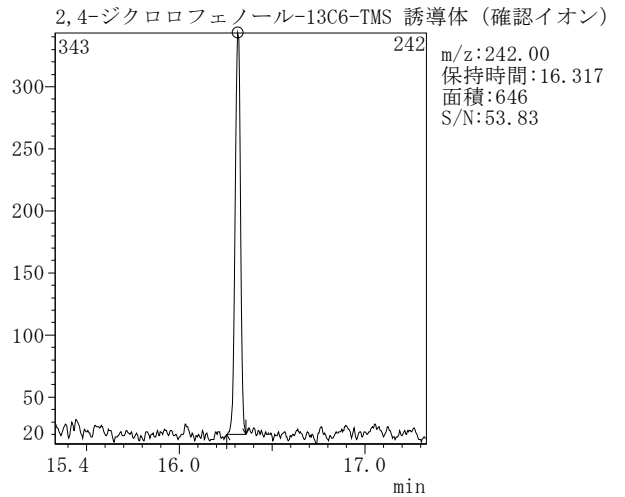
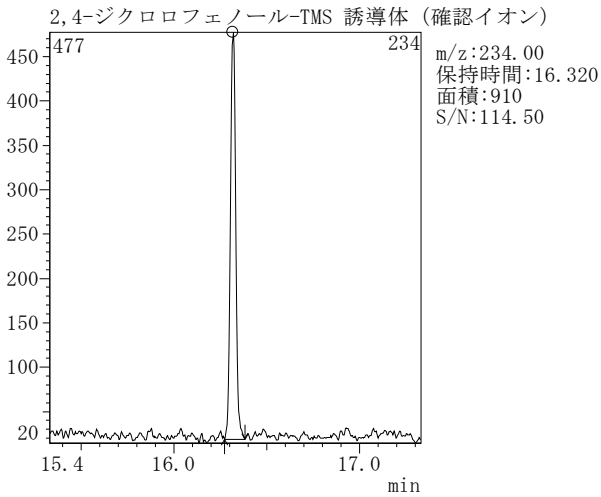
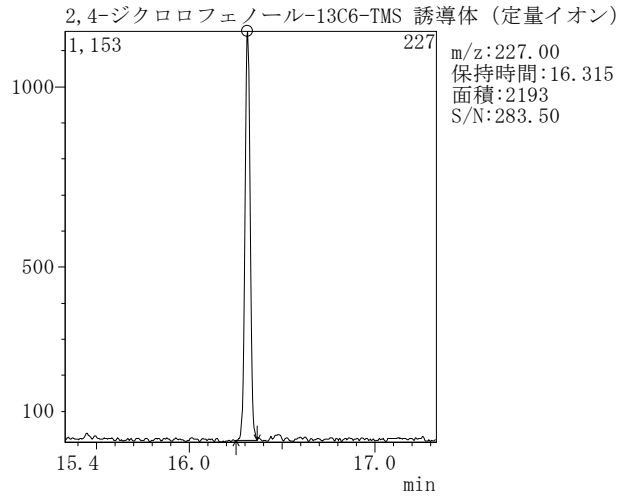
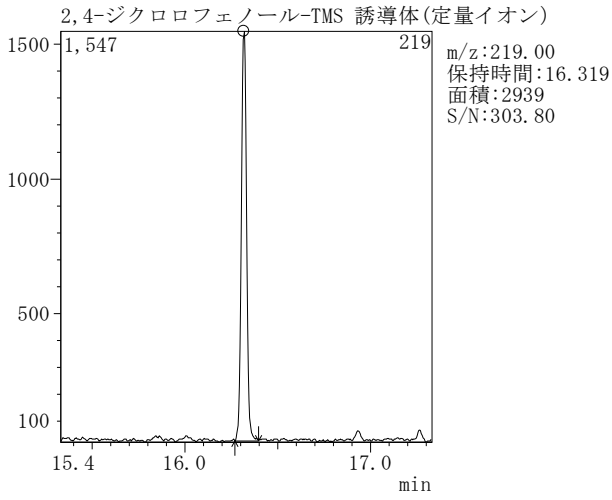


図-参-18 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (二次処理水 ろ液 添加-1、100ng/100mL)



流入下水 ろ液 無添加

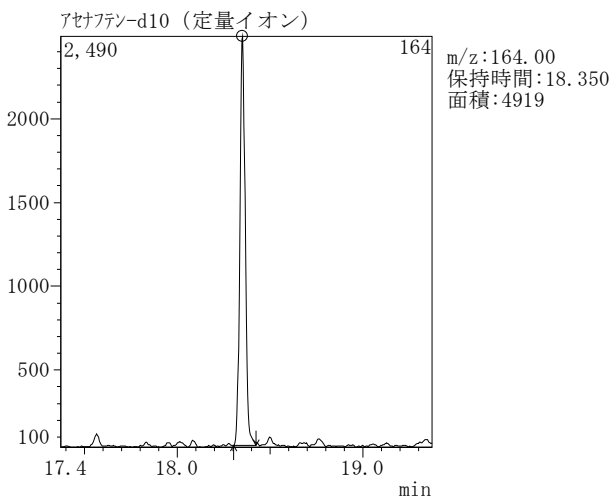
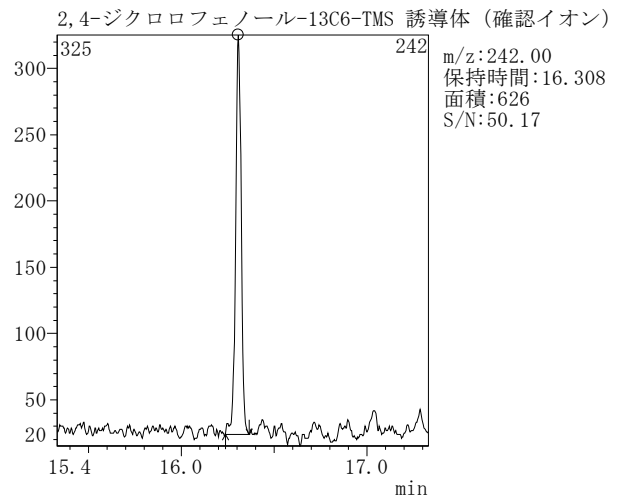
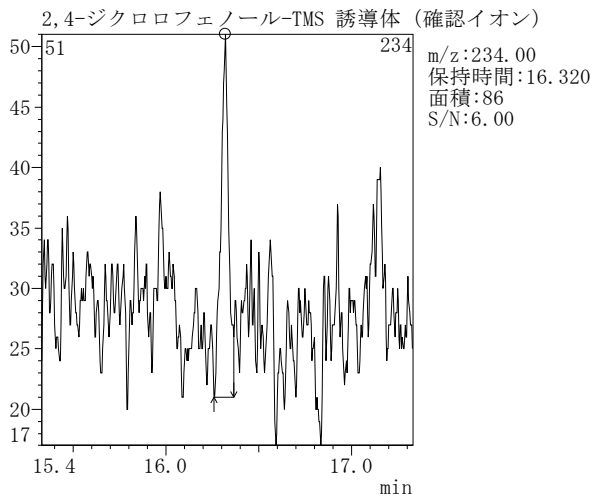
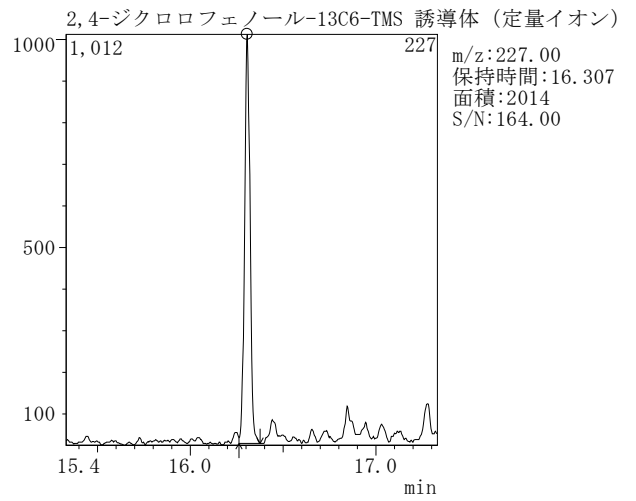
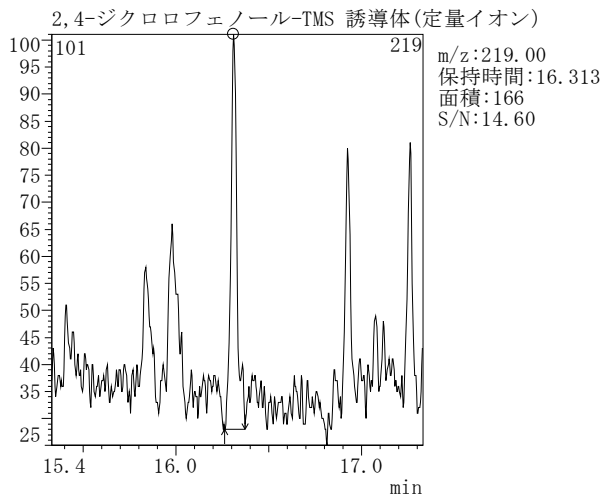


図-参-19 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (流入下水 ろ液 無添加)

流入下水 ろ液 添加-1

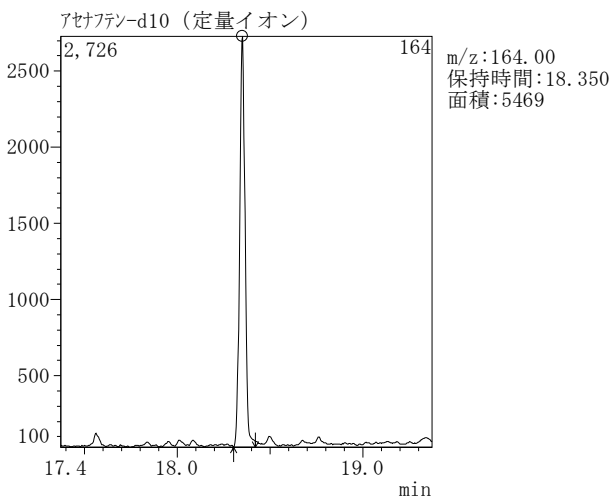
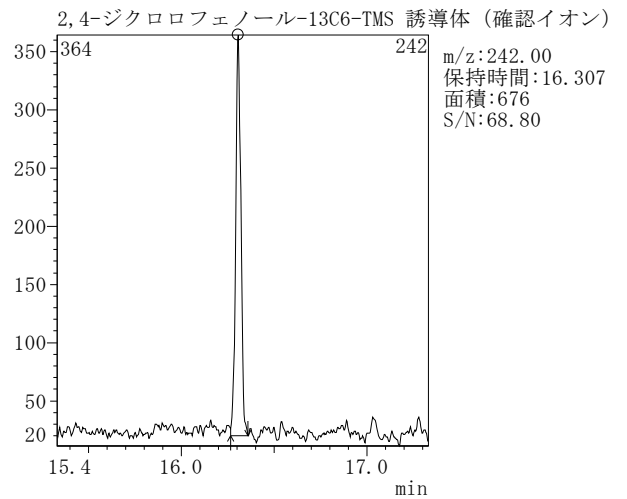
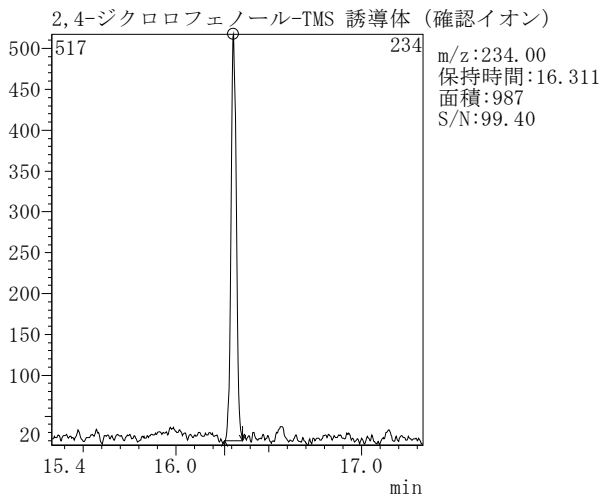
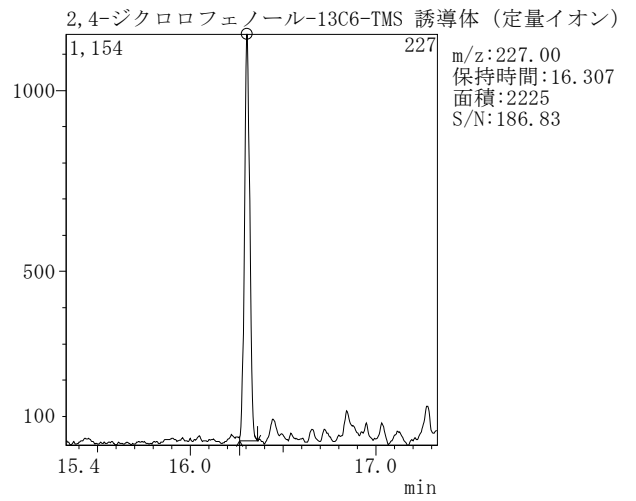
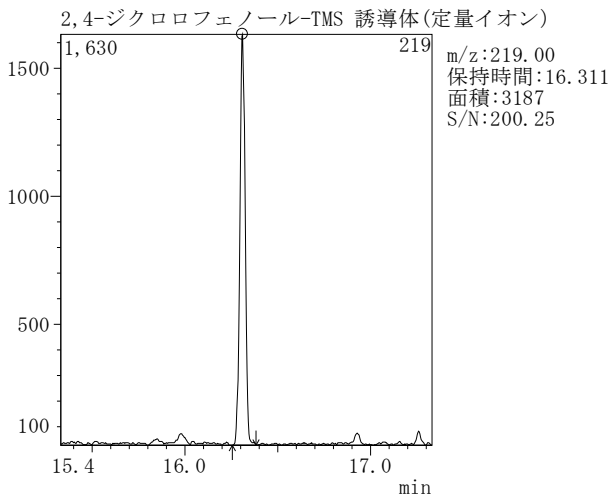


図-参-20 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (流入下水 ろ液 添加-1、100ng/100mL)

流入下水 SS 無添加

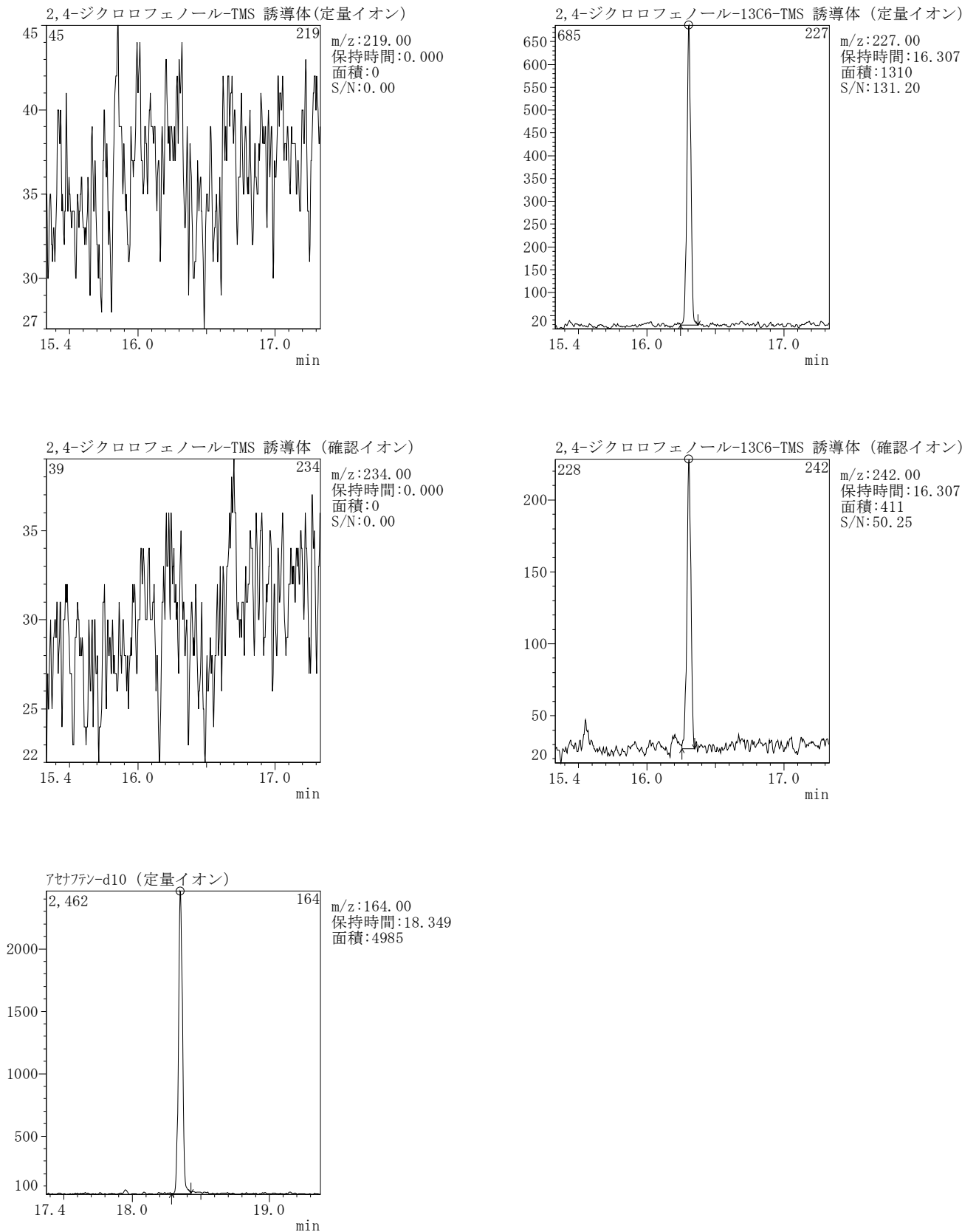


図-参-21 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (流入下水 SS 無添加)

流入下水 SS 添加-1

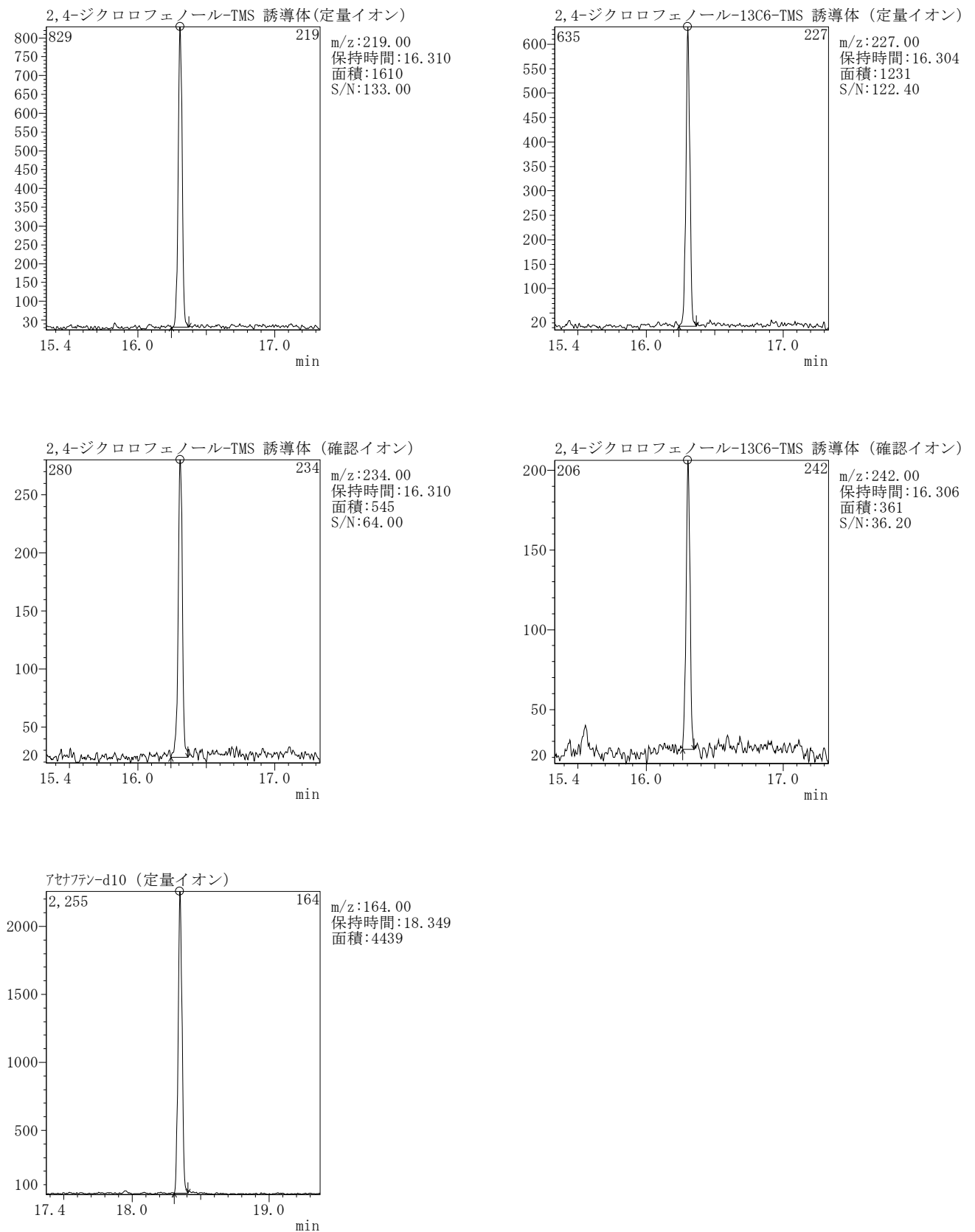


図-参-22 2,4-ジクロロフェノールのマスクロマトグラム (流入下水 SS 添加-1、100ng/100mL)

STD 5 ng/mL

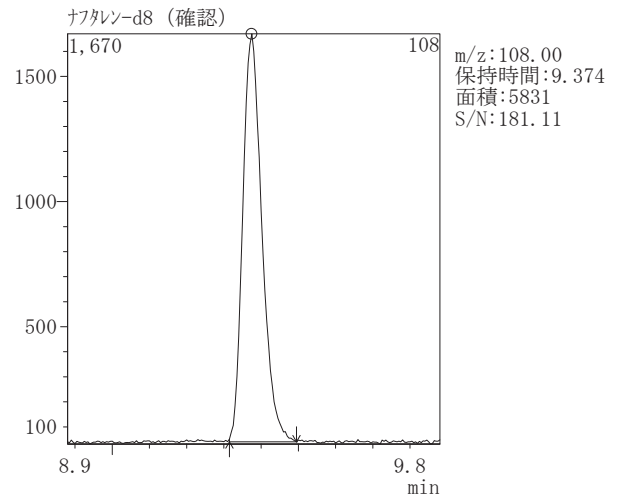
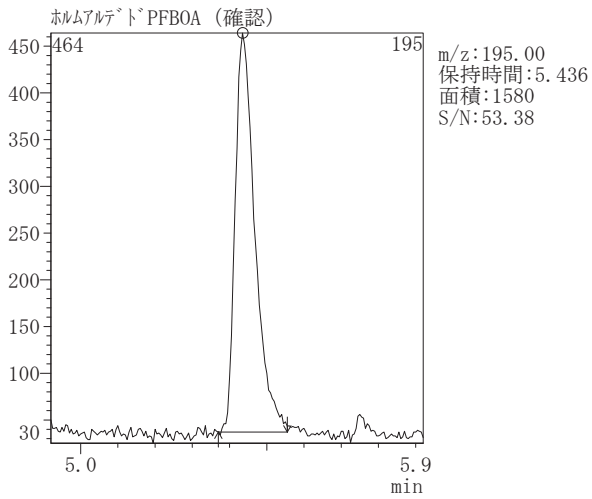
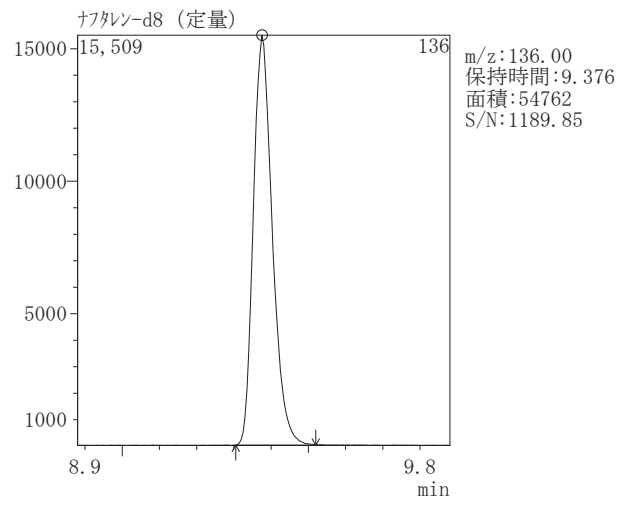
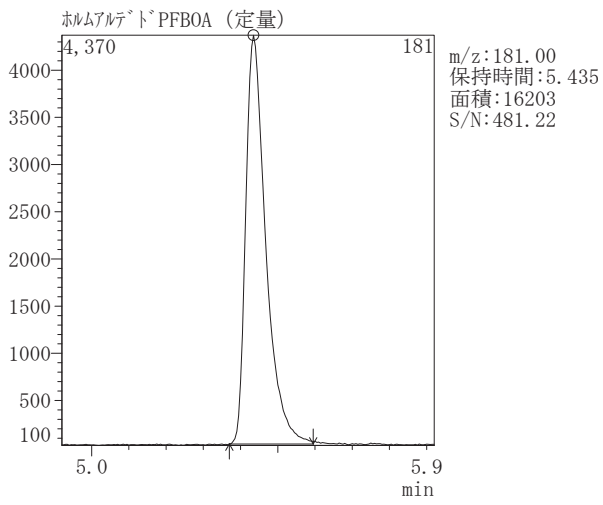


図-参-23 ホルムアルデヒドのマスキングマトグラム (STD 5ng/mL)

操作BLろ液

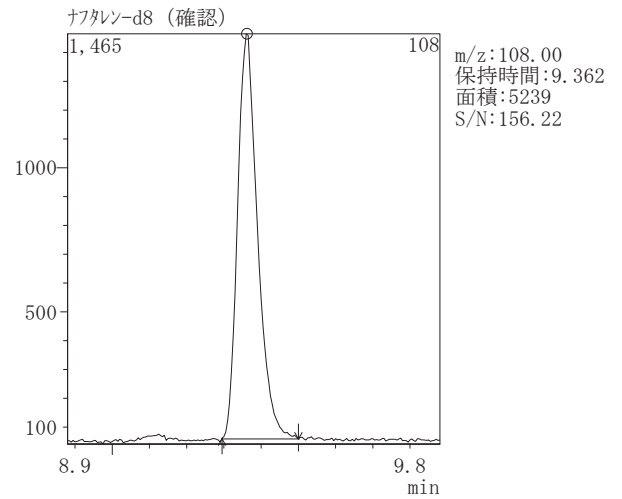
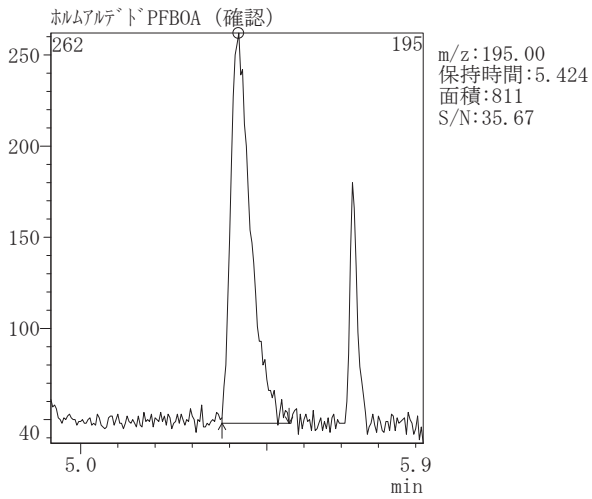
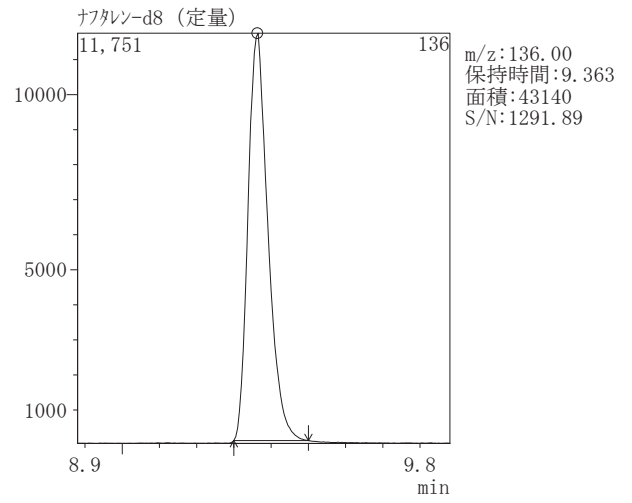
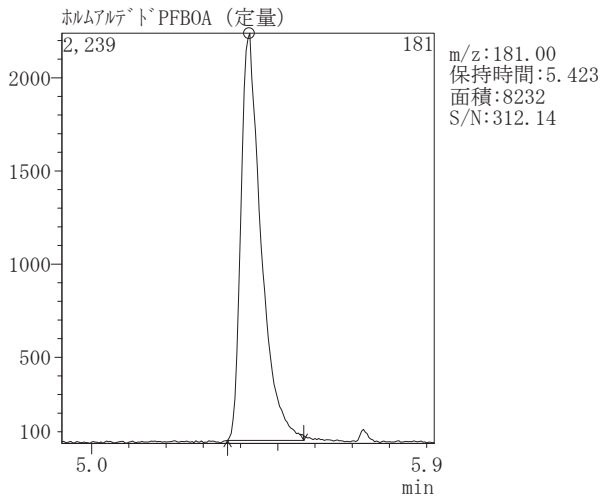


図-参-24 ホルムアルデヒドのマスクロマトグラム (操作BLろ液)

操作BL SS

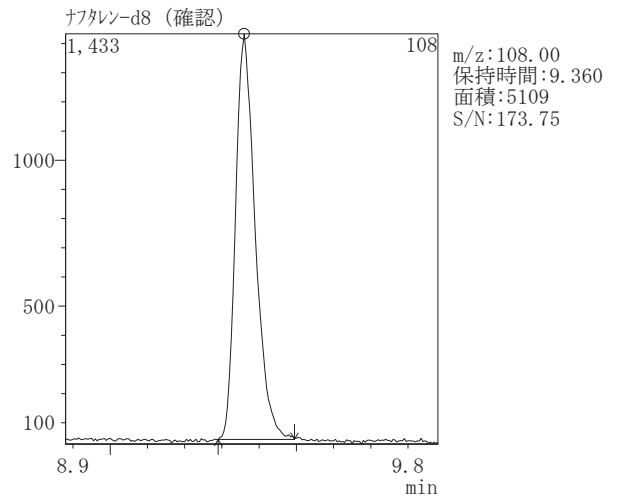
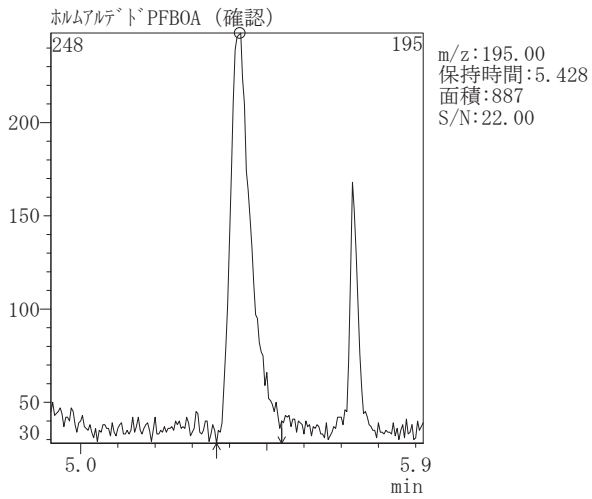
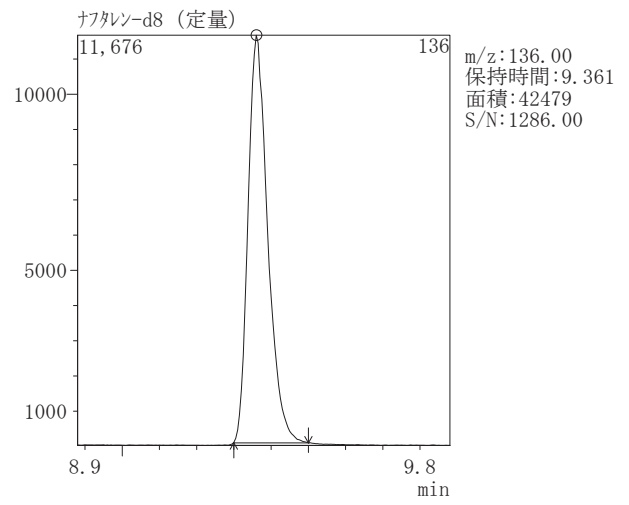
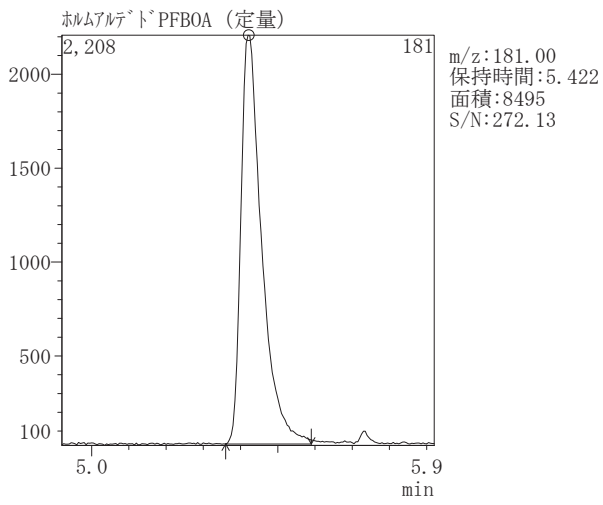


図-参-25 ホルムアルデヒドのマスキロマトグラム (操作BL SS)

二次処理水 ろ液 無添加

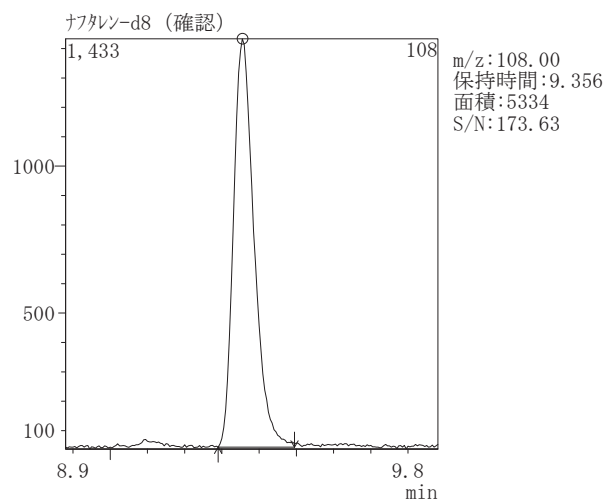
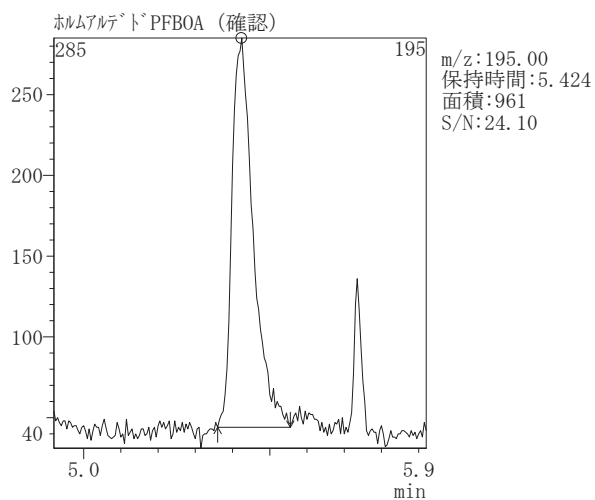
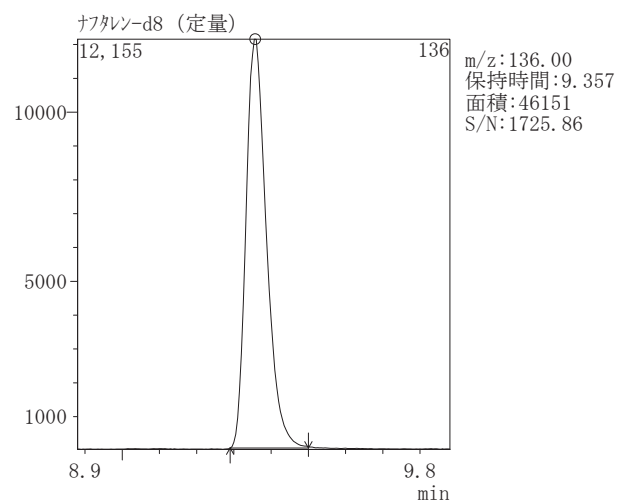
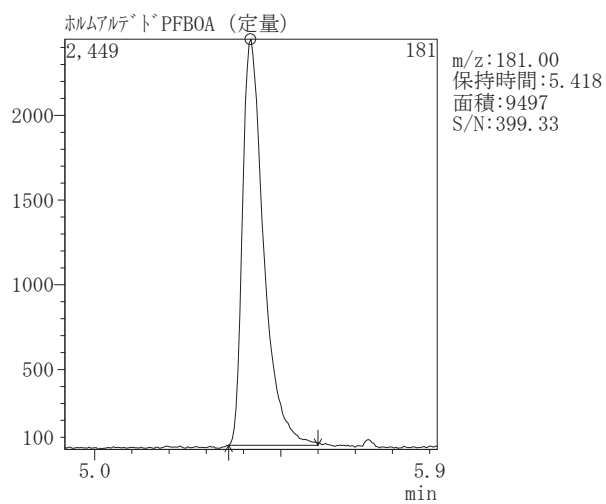


図-参-26 ホルムアルデヒドのマスキロマトグラム (二次処理水 ろ液 無添加)



二次処理水 ろ液 添加-1

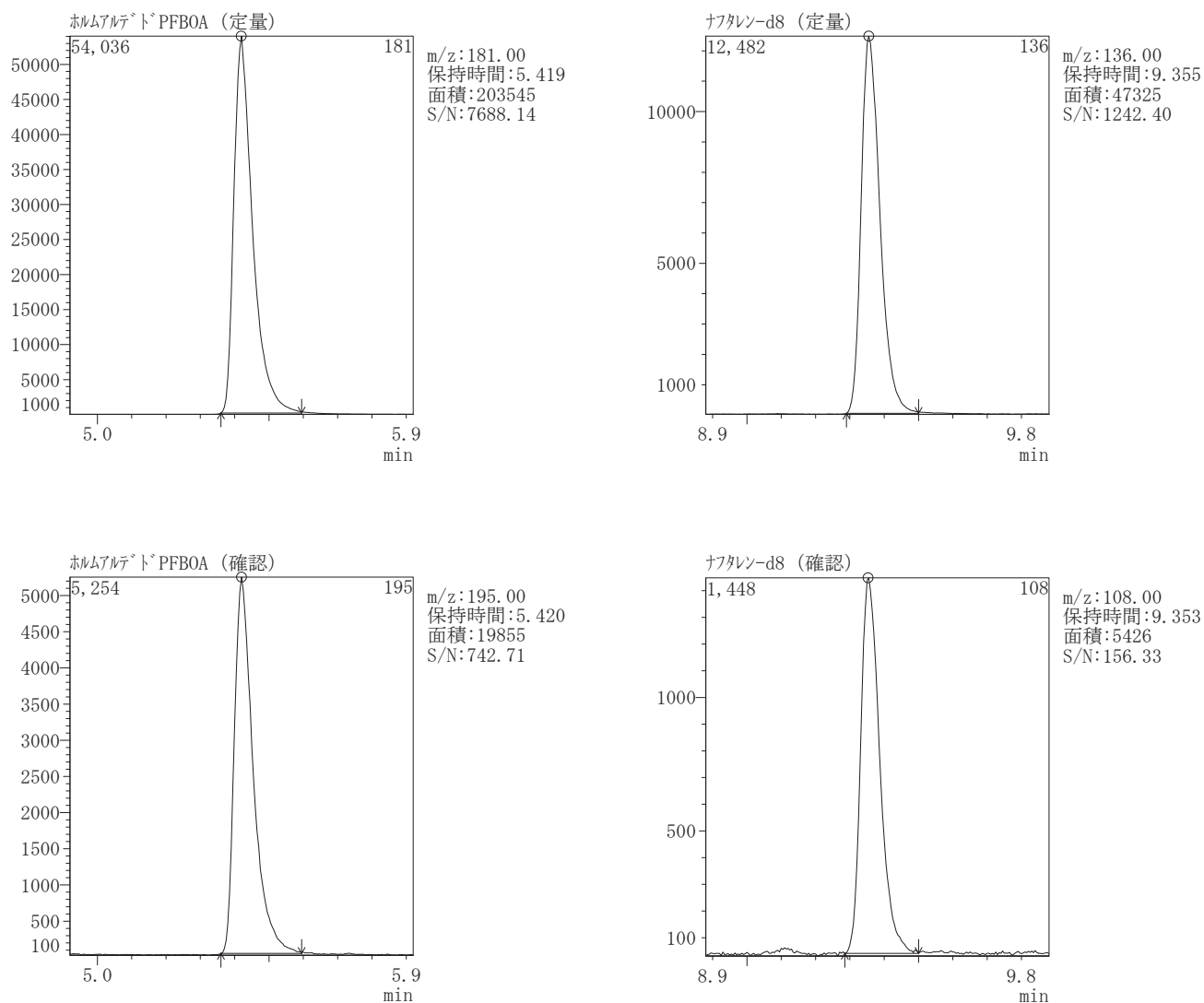


図-参-27 ホルムアルデヒドのマスクロマトグラム (二次処理水 ろ液 添加-1、1000ng/60mL)

流入下水 ろ液 無添加

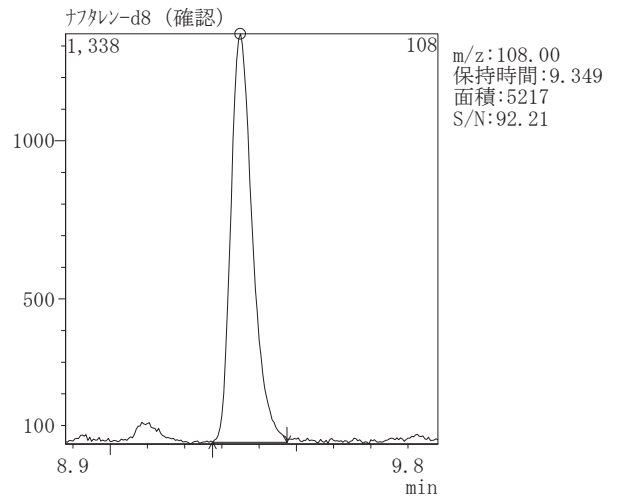
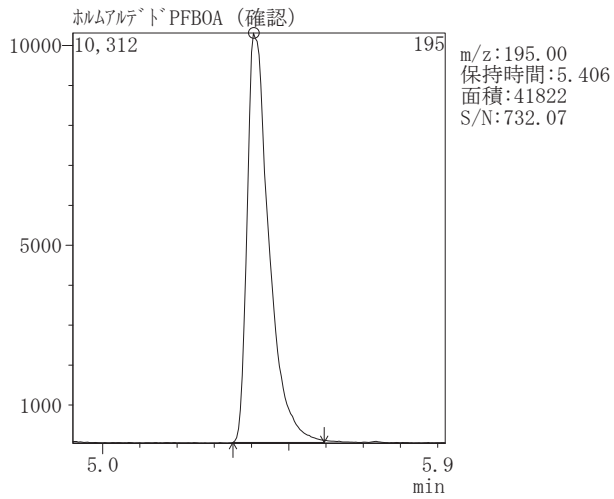
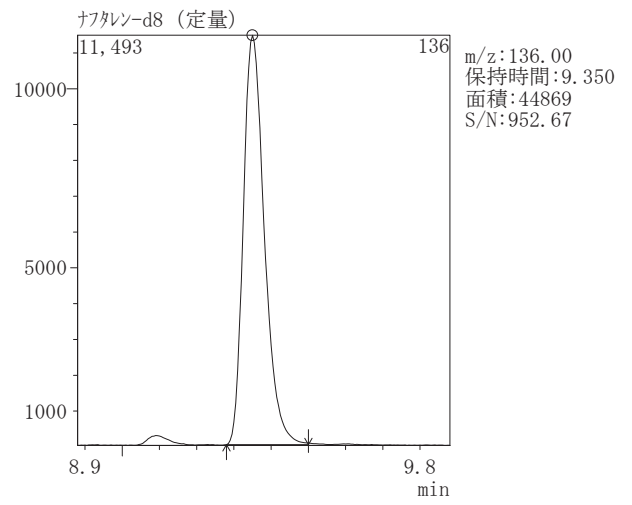
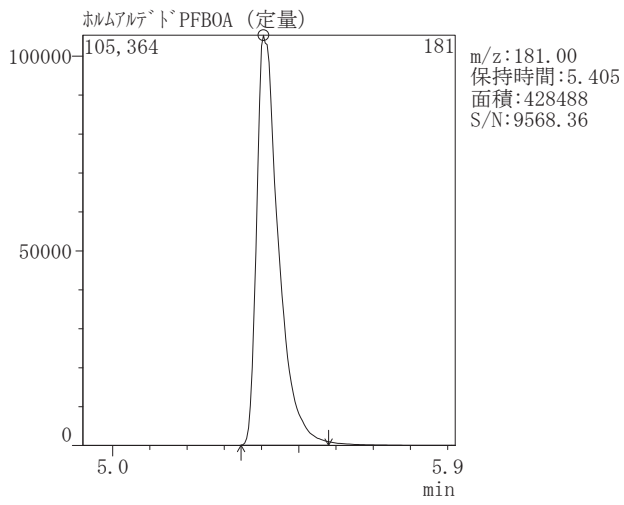


図-参-28 ホルムアルデヒドのマスキロマトグラム (流入下水 ろ液 無添加)

流入下水 ろ液 添加-1

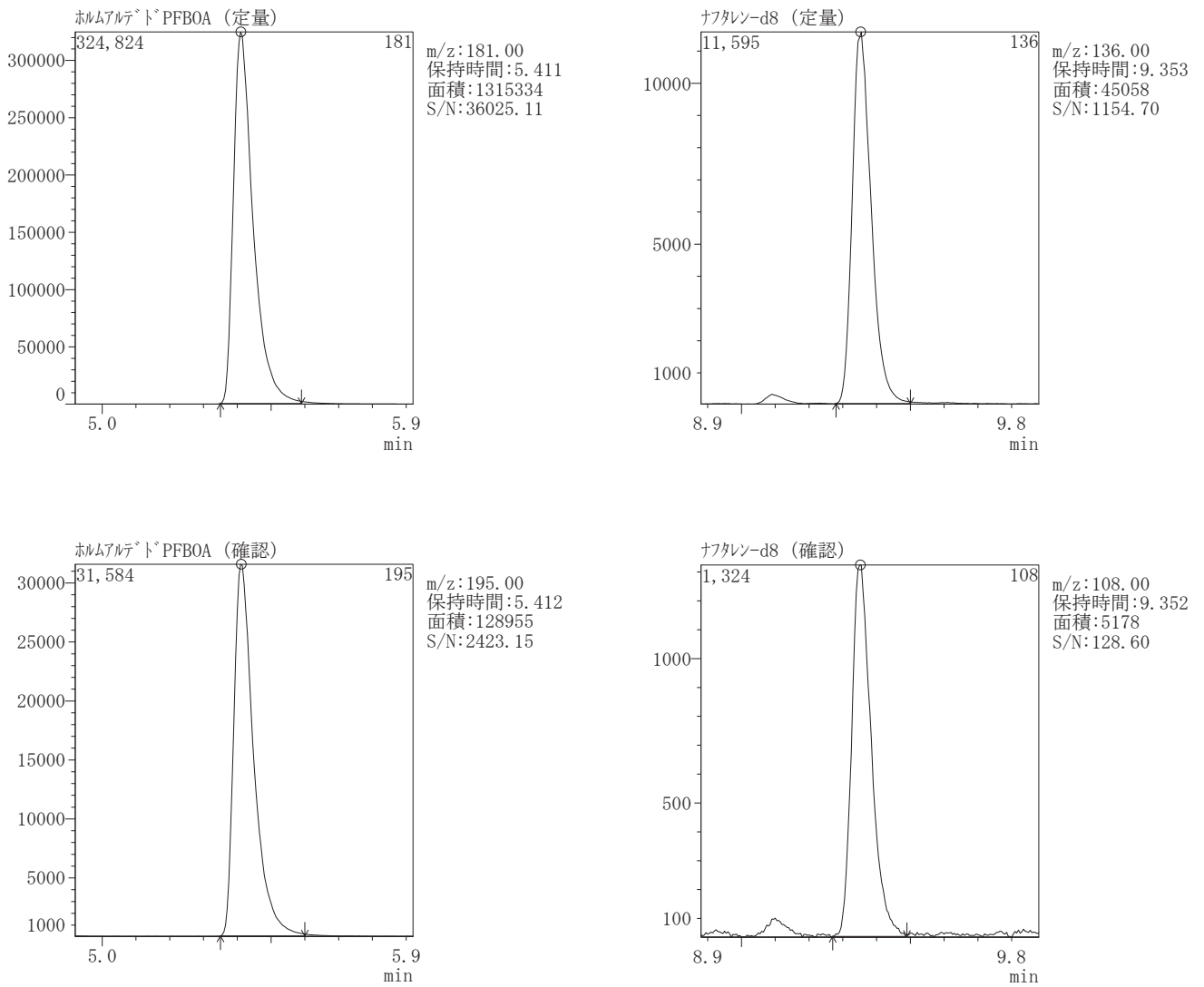


図-参-29 ホルムアルデヒドのマスキロマトグラム (流入下水 ろ液 添加-1、5000ng/60mL)

流入下水 SS 無添加

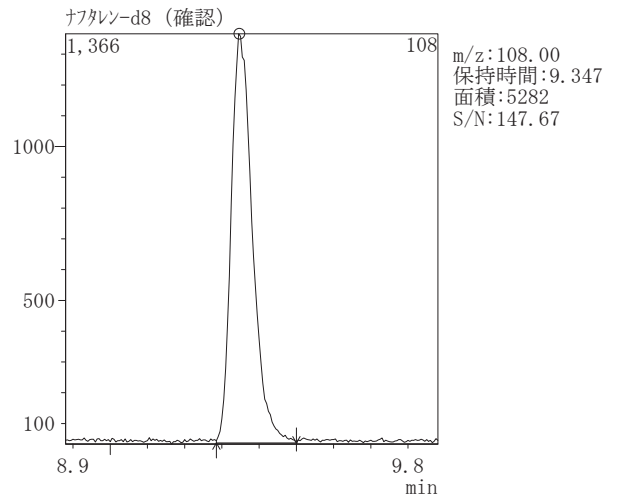
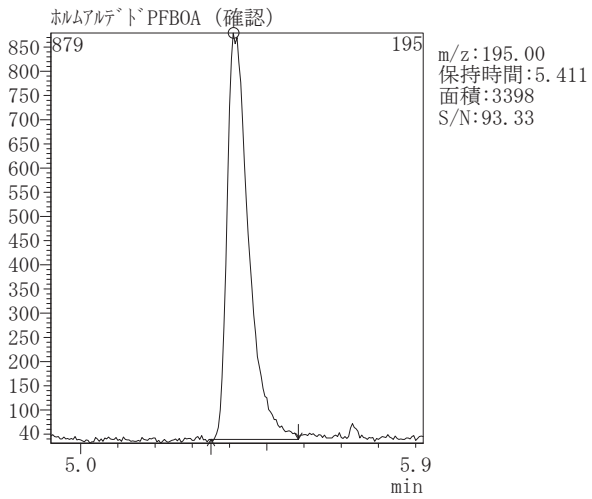
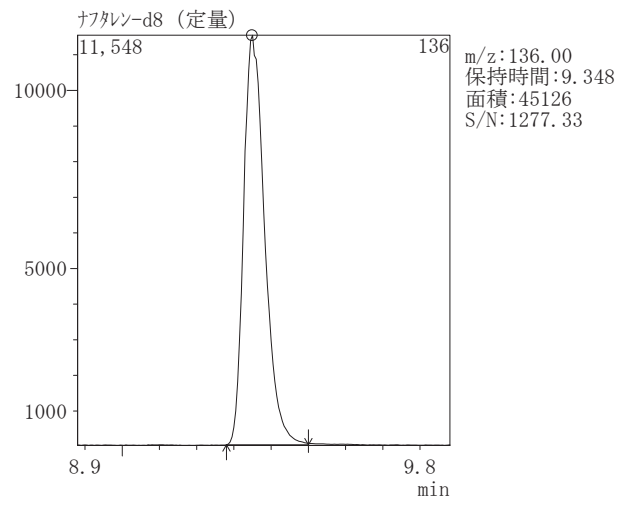
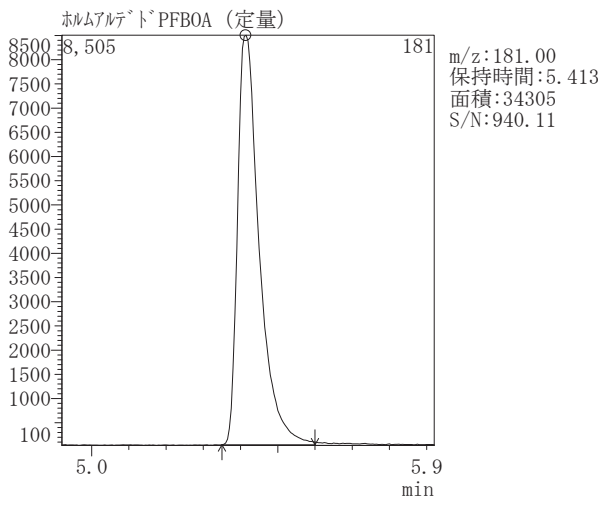


図-参30 ホルムアルデヒドのマスクロマトグラム (流入下水 SS 無添加)

流入下水 SS 添加-1

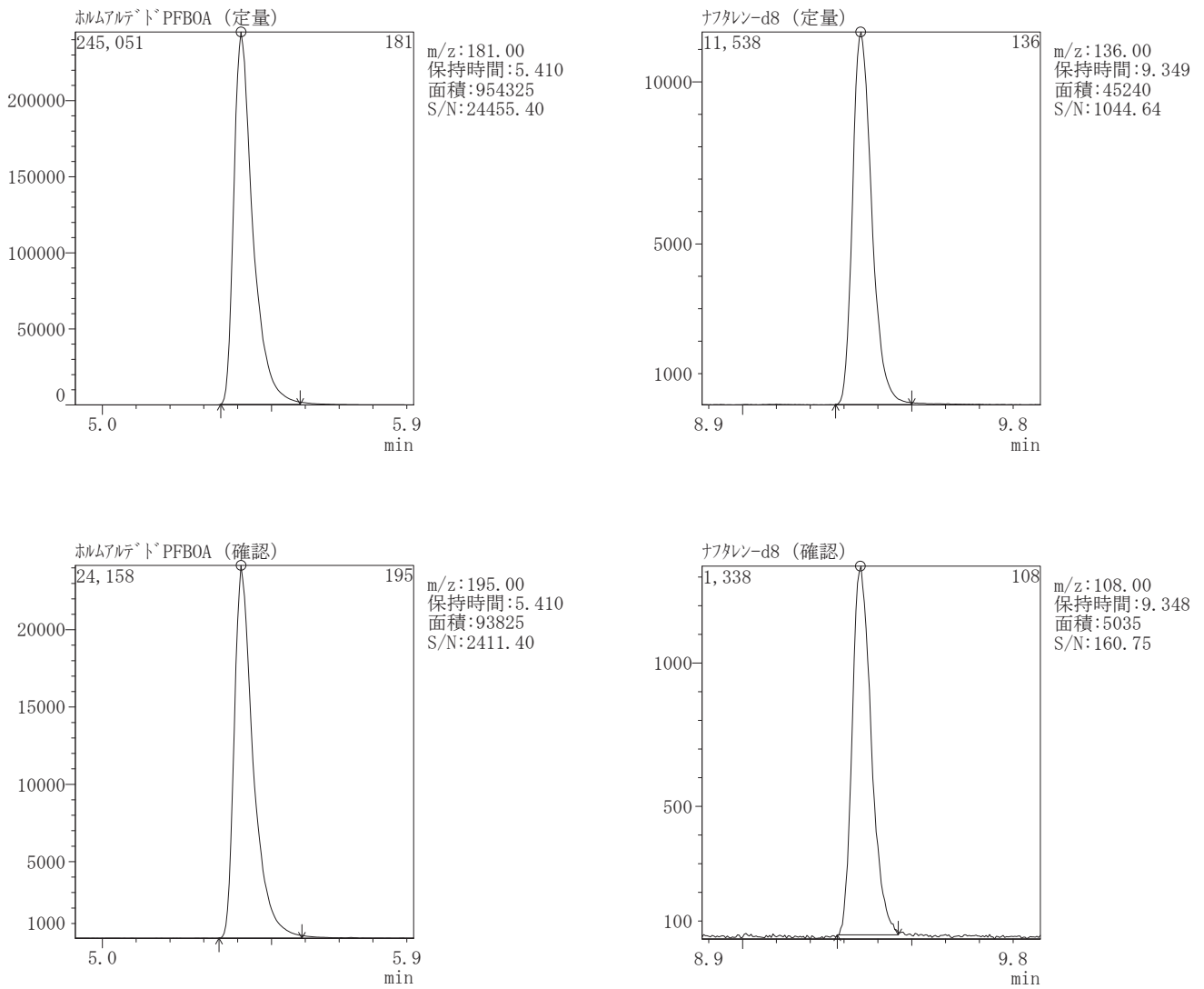


図-参-31 ホルムアルデヒドのマスキングクロマトグラム (流入下水 SS 添加-1、5000ng/60mL)

STD 2 ng/mL

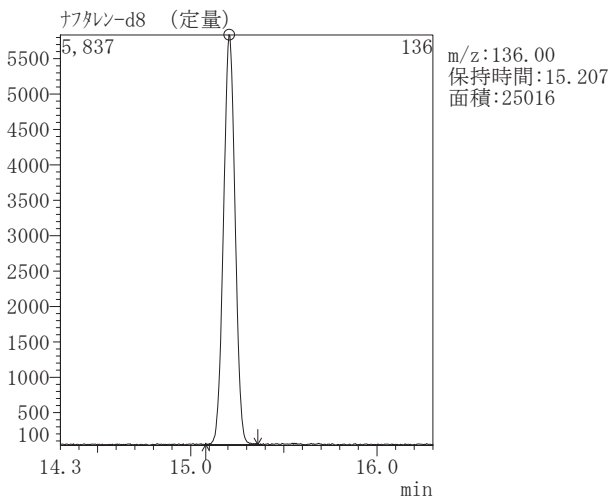
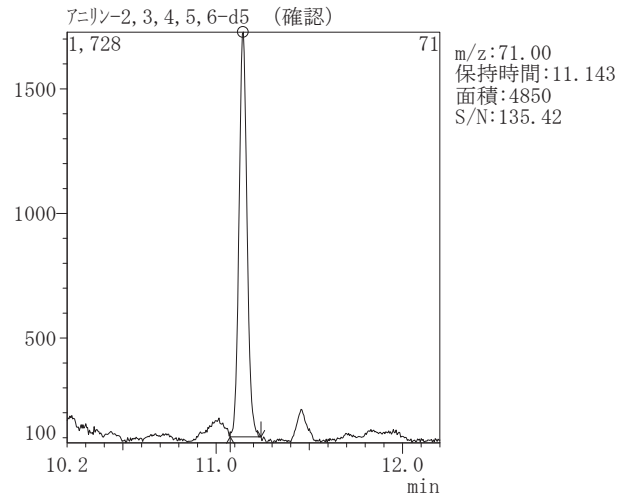
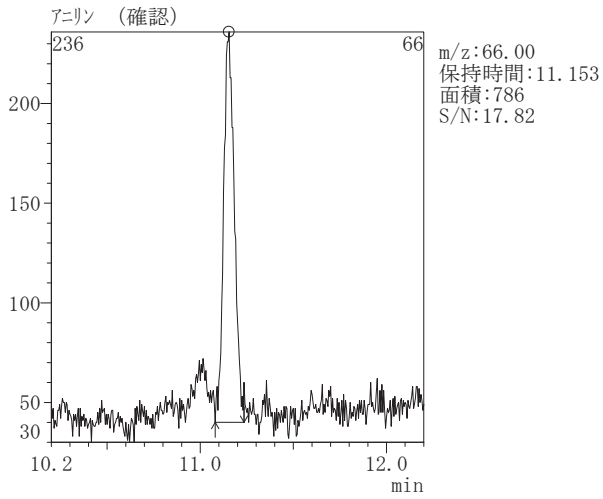
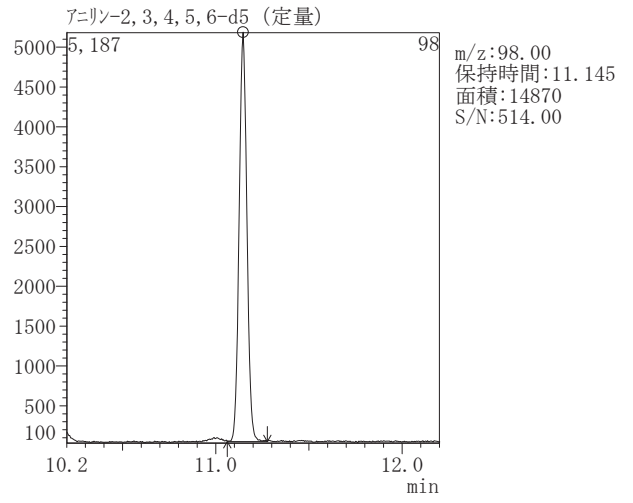
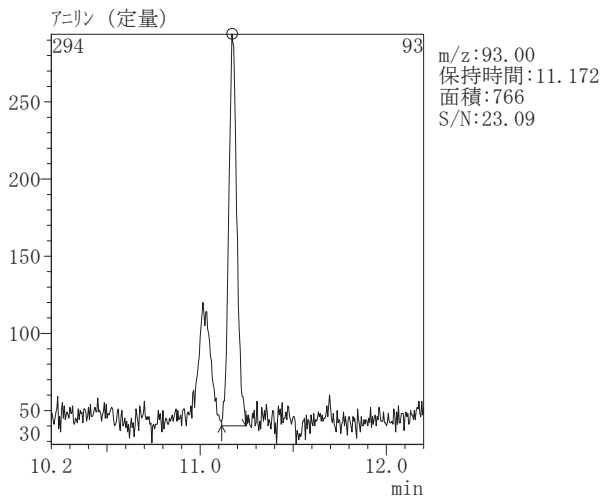


図-参-32 アニリンのマスキングクロマトグラム (STD 2ng/mL)

操作BLろ液

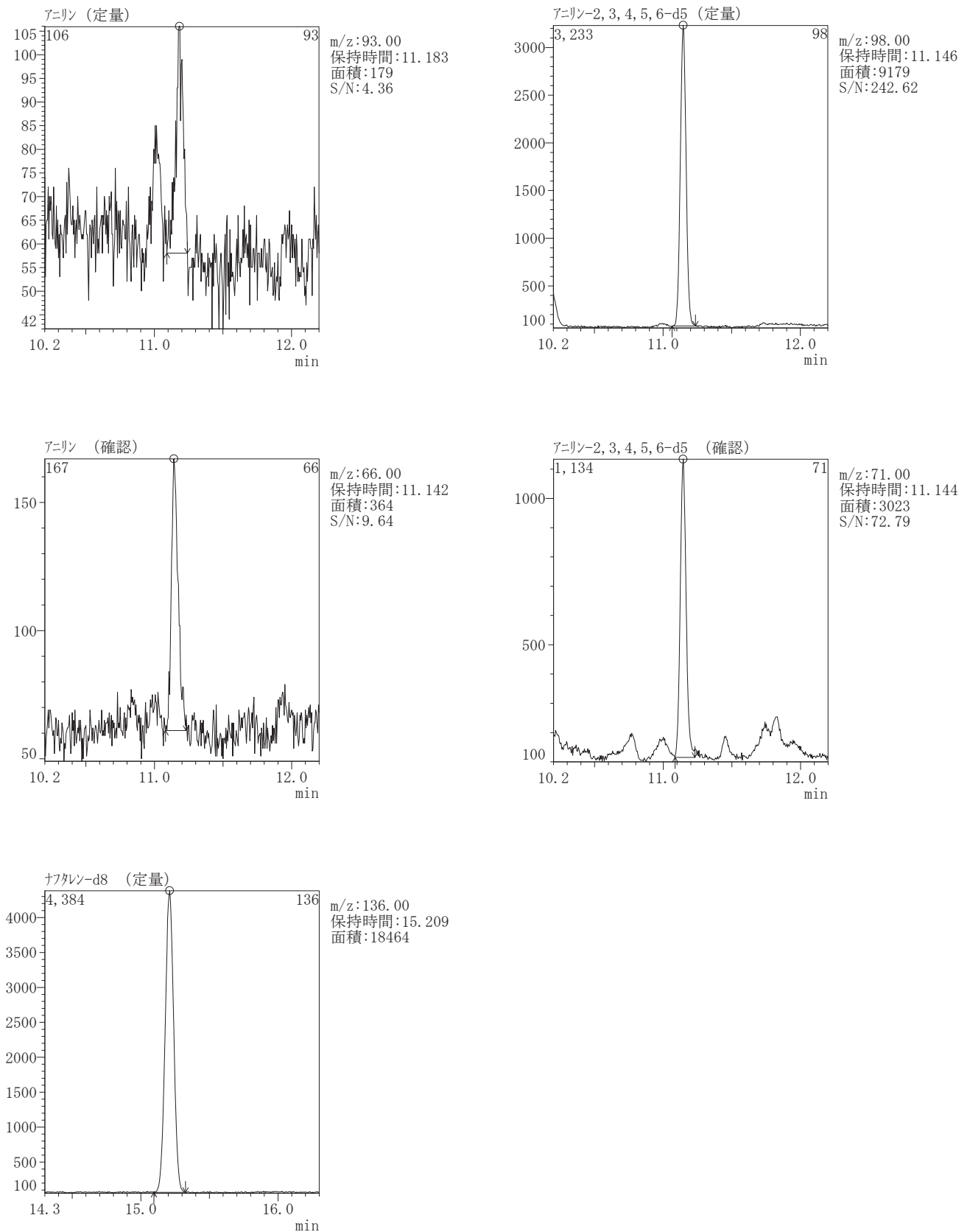


図-参-33 アニリンのマスキングクロマトグラム (操作BLろ液)

操作BL SS

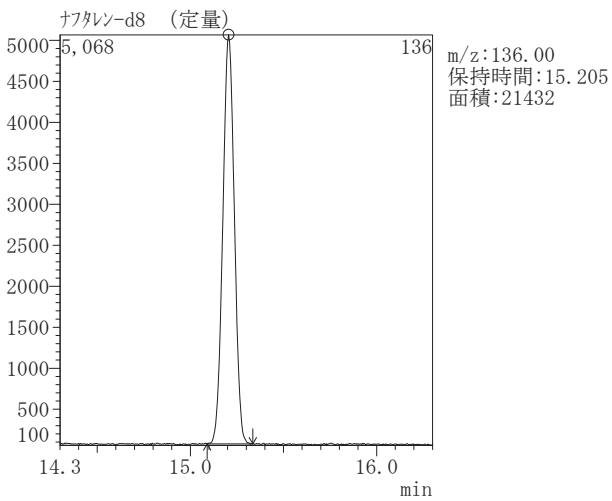
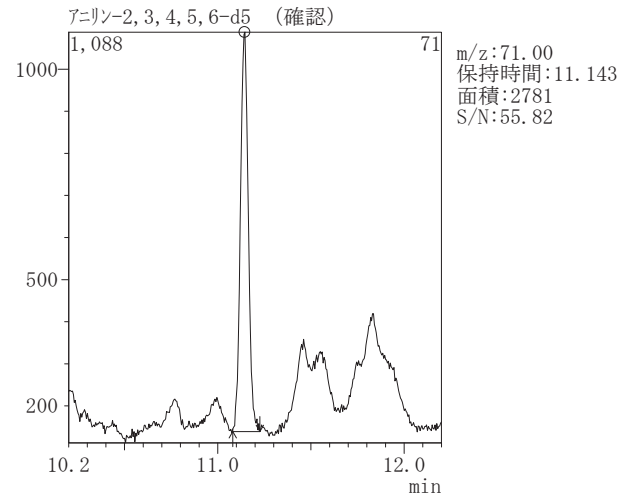
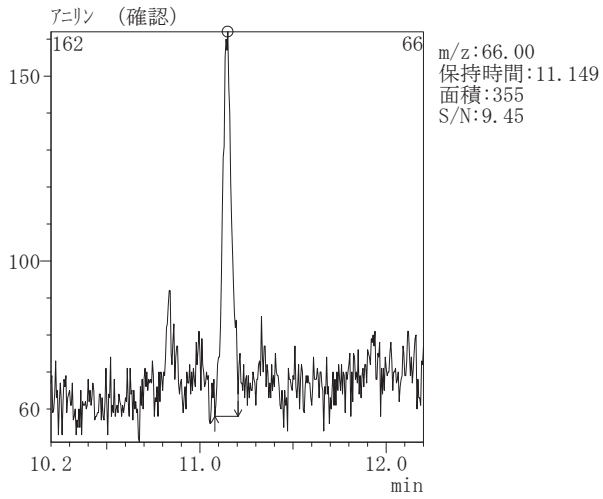
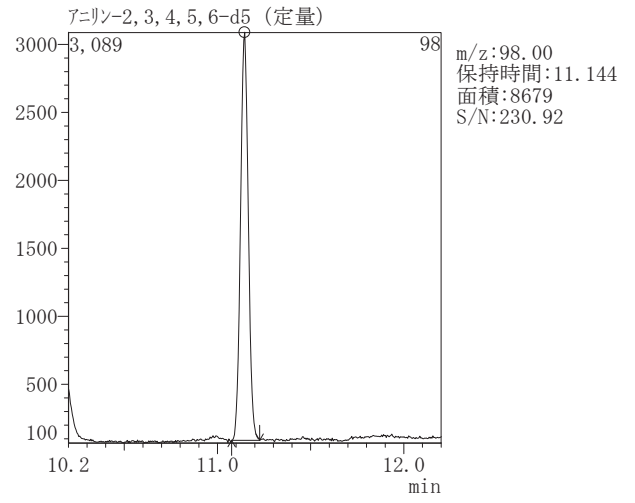
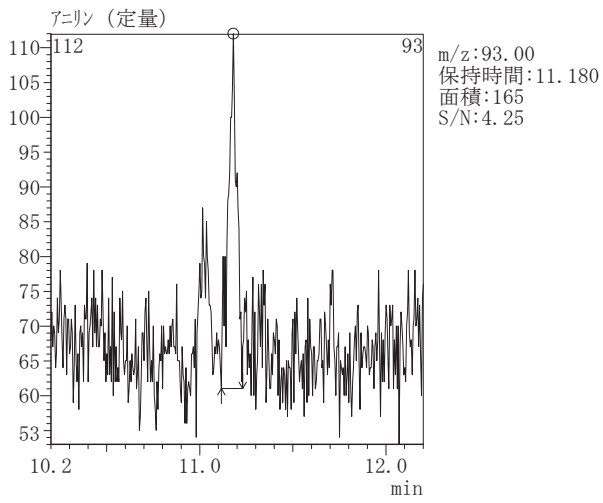


図-参-34 アニリンのマスクロマトグラム (操作BLSS)



二次処理水 ろ液 無添加

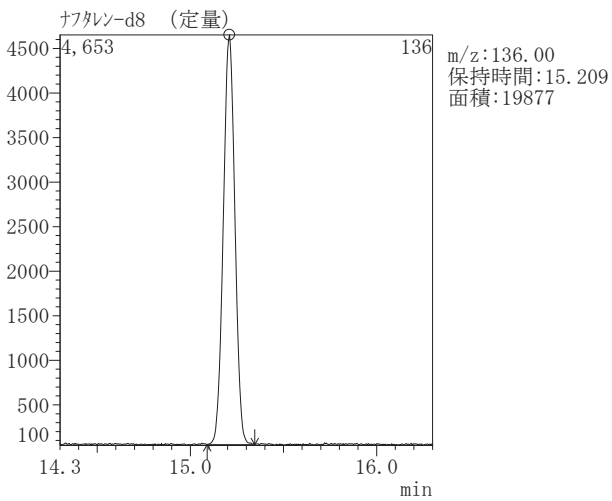
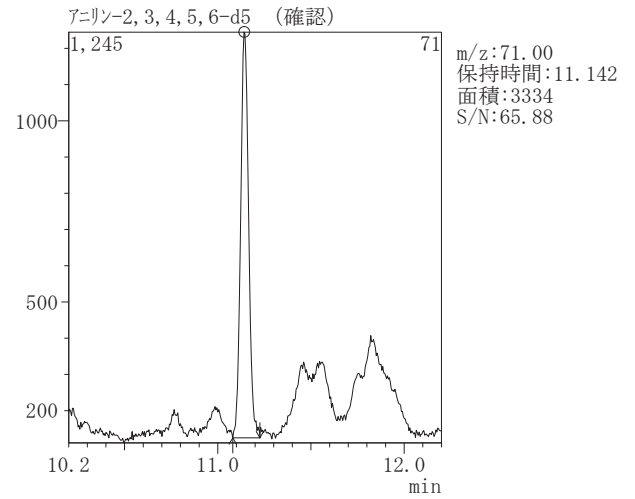
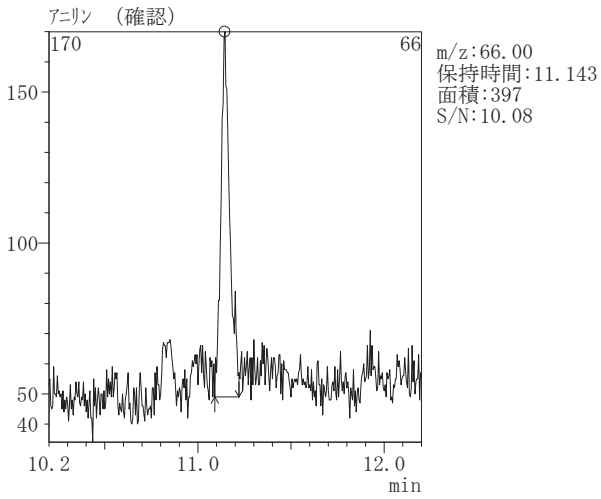
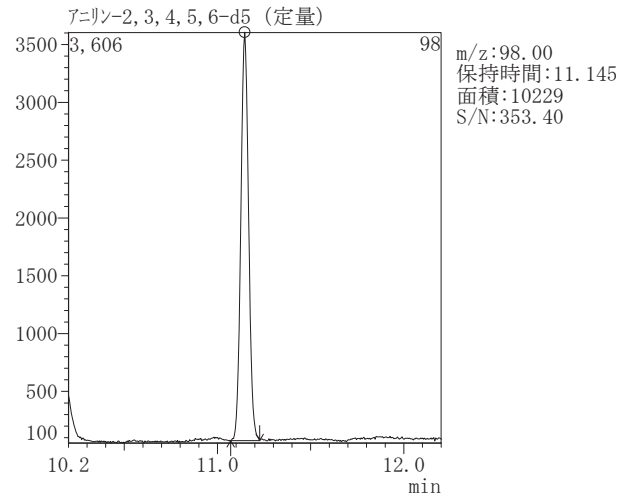
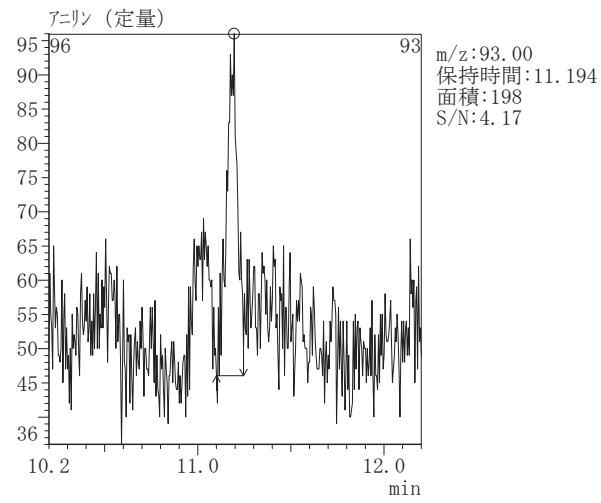


図-参-35 アニリンのマスクロマトグラム (二次処理水 ろ液 無添加)

二次処理水 ろ液 添加-1

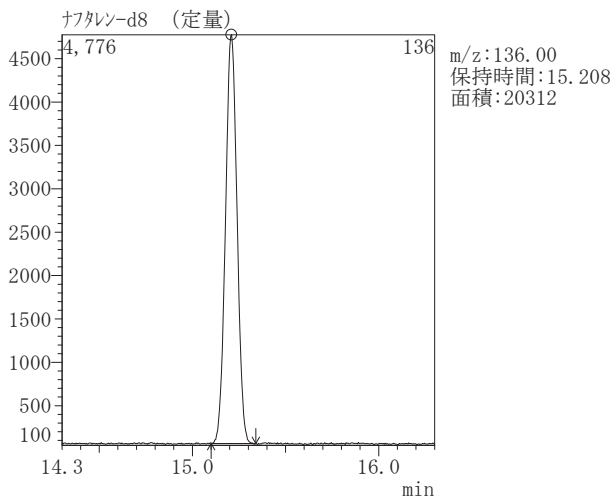
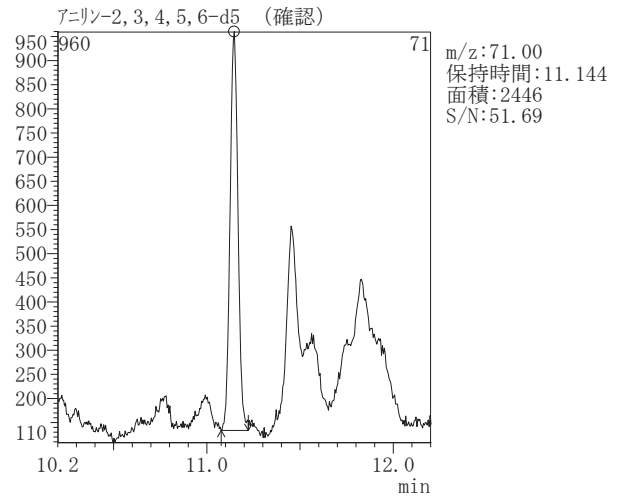
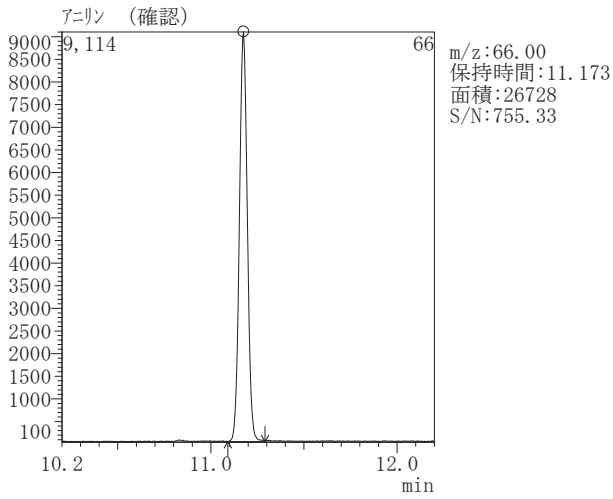
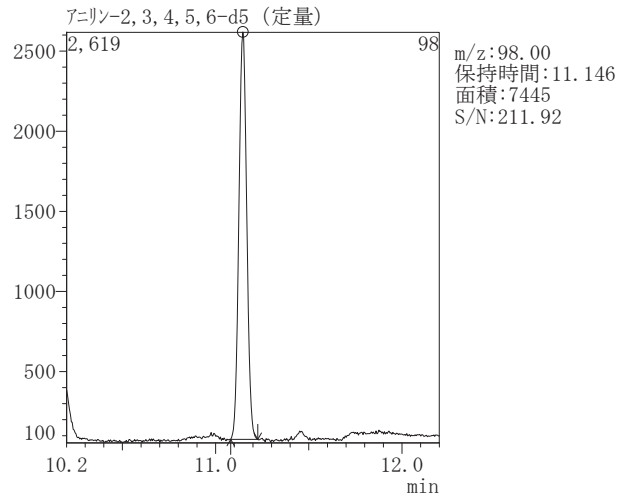
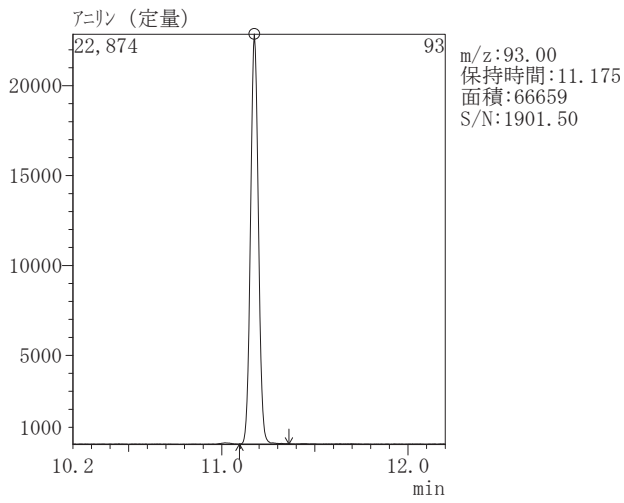


図-参-36 アニリンのマスキングクロマトグラム (二次処理水 ろ液 添加-1、2000ng/100mL)

流入下水 ろ液 無添加

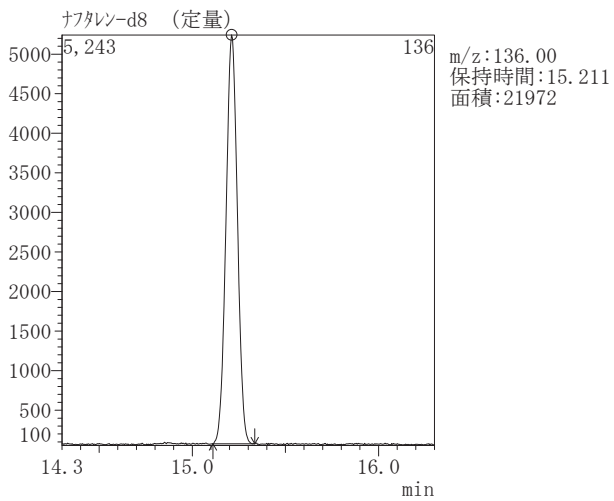
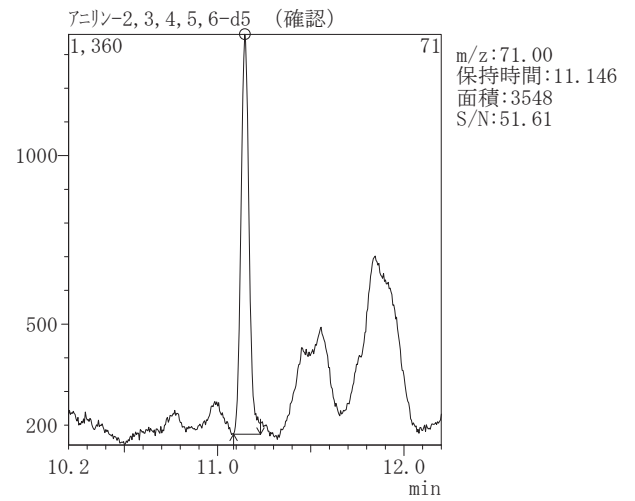
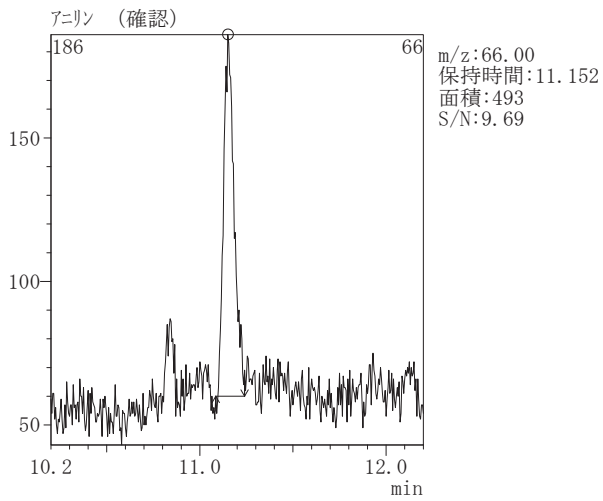
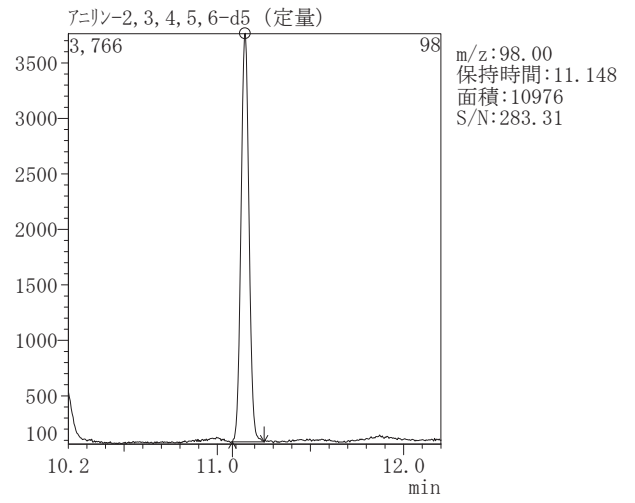
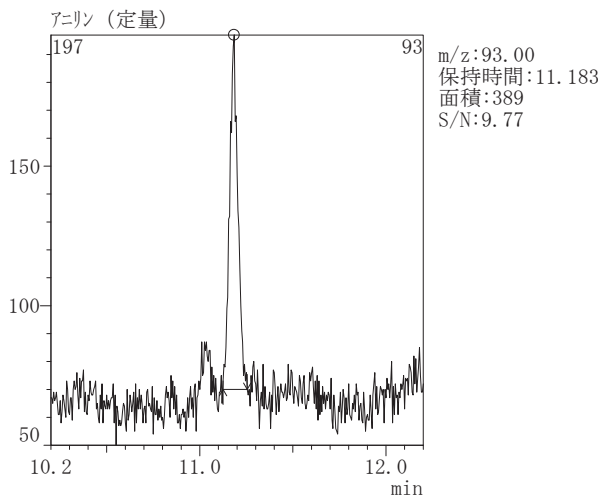


図-参-37 アニリンのマスクロマトグラム (流入下水 ろ液 無添加)

流入下水 ろ液 添加-1

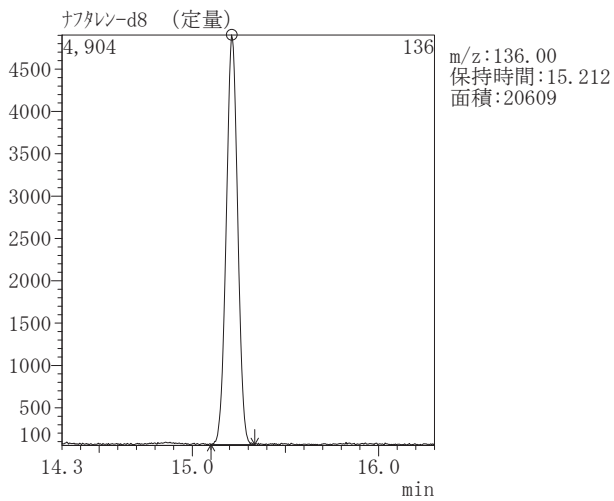
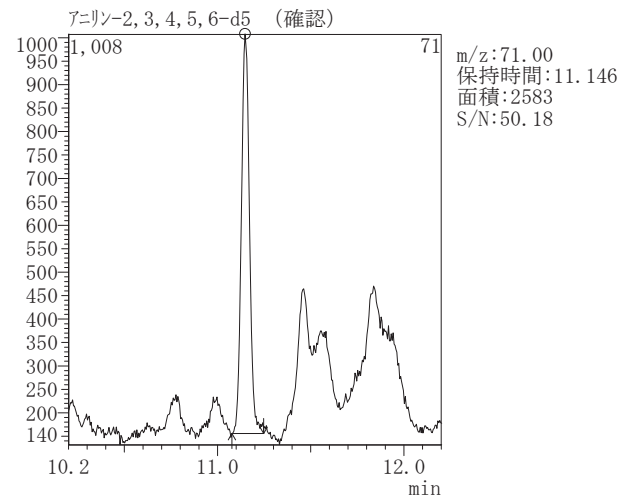
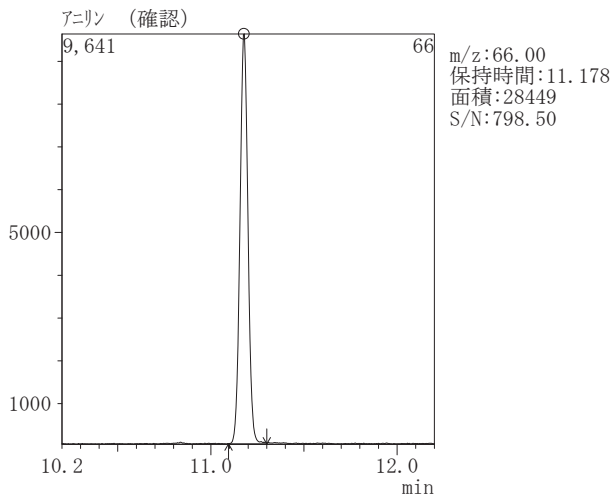
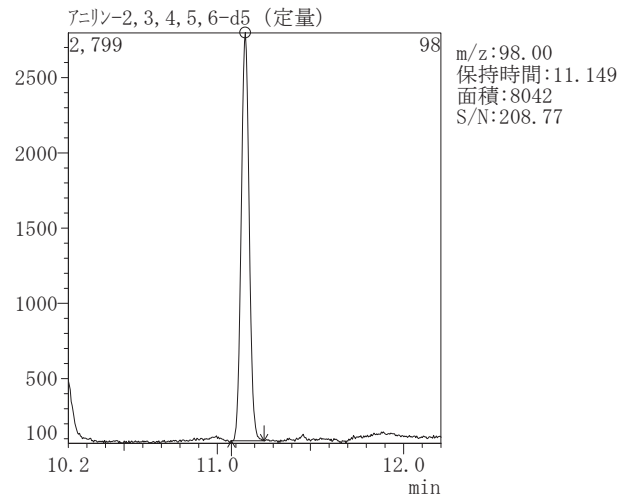
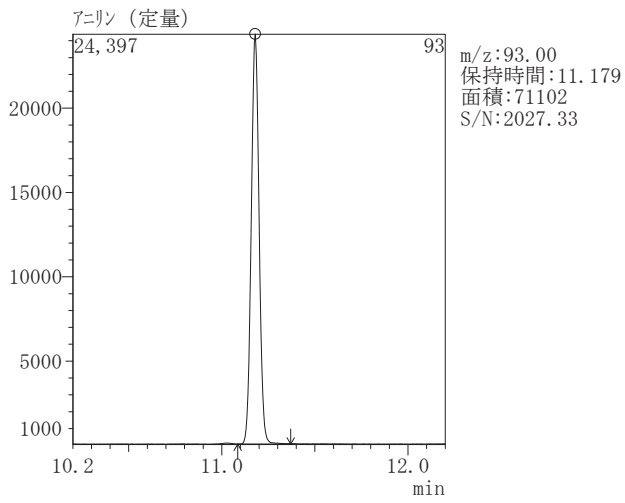


図-参-38 アニリンのマスクロマトグラム (流入下水 ろ液 添加-1、2000ng/100mL)

流入下水 SS 無添加

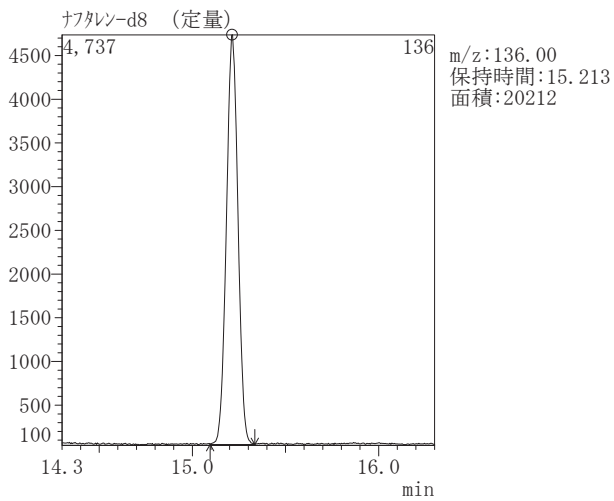
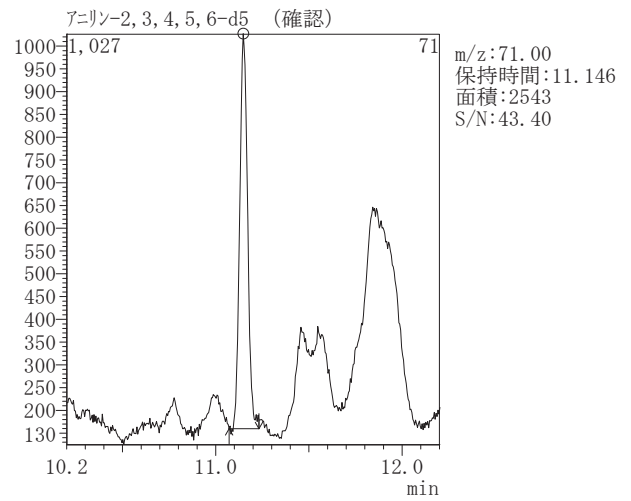
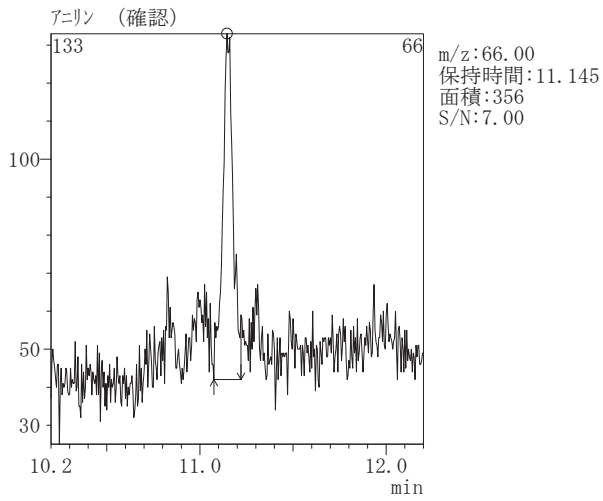
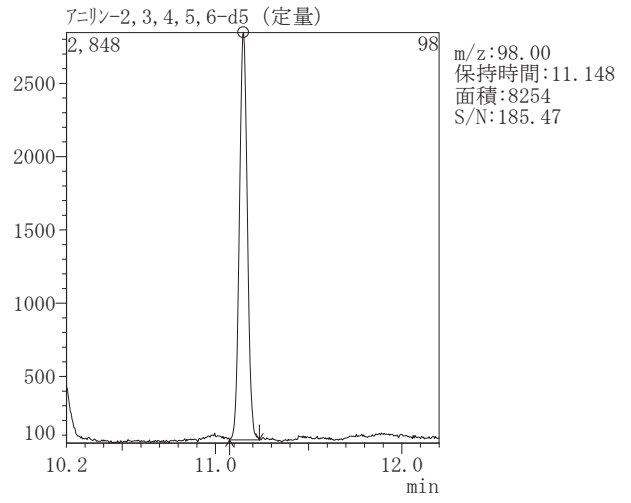
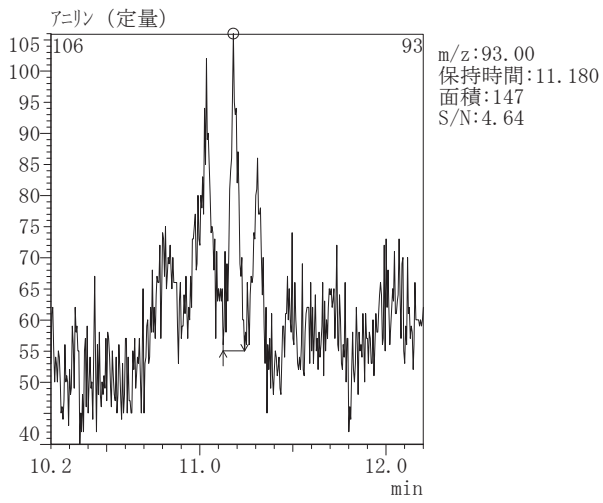


図-参-39 アニリンのマスクロマトグラム (流入下水 SS 無添加)

流入下水 SS 添加-1

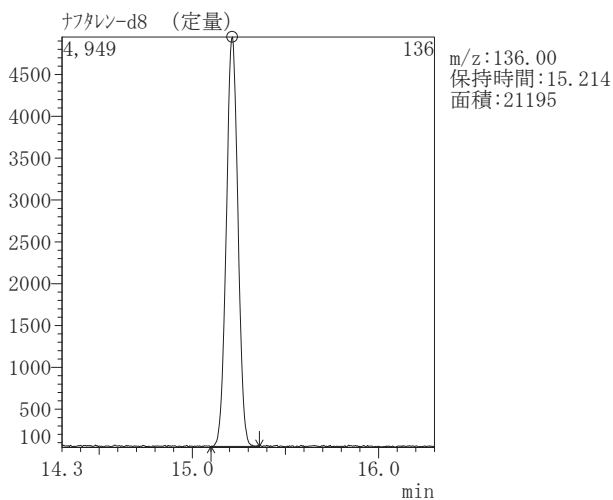
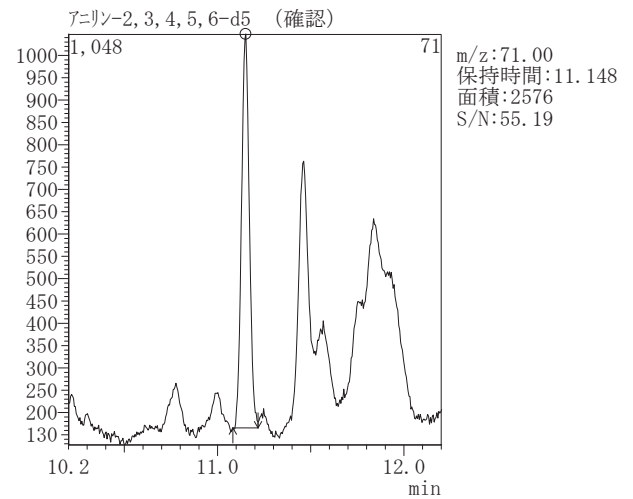
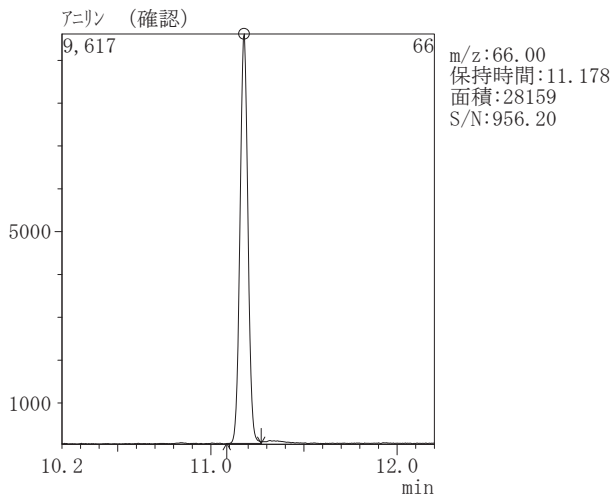
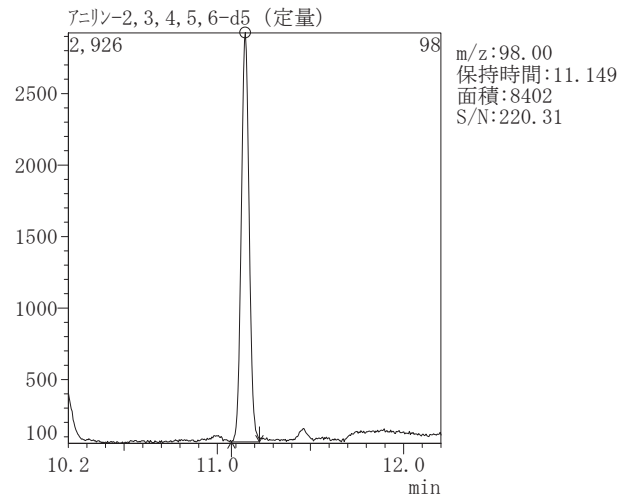
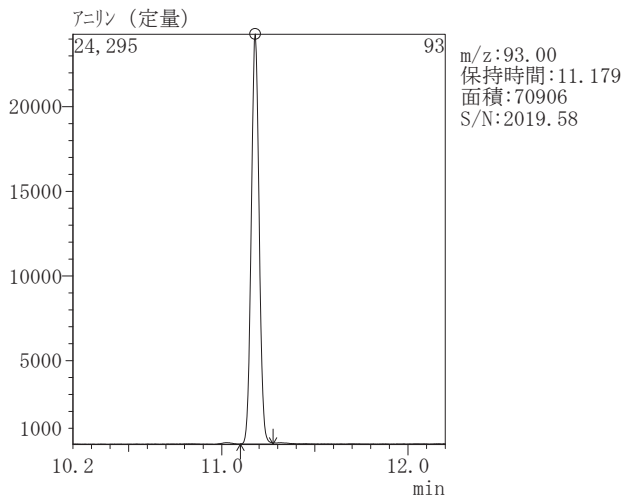


図-参-40 アニリンのマスキングクロマトグラム (流入下水 SS 添加-1、2000ng/100mL)

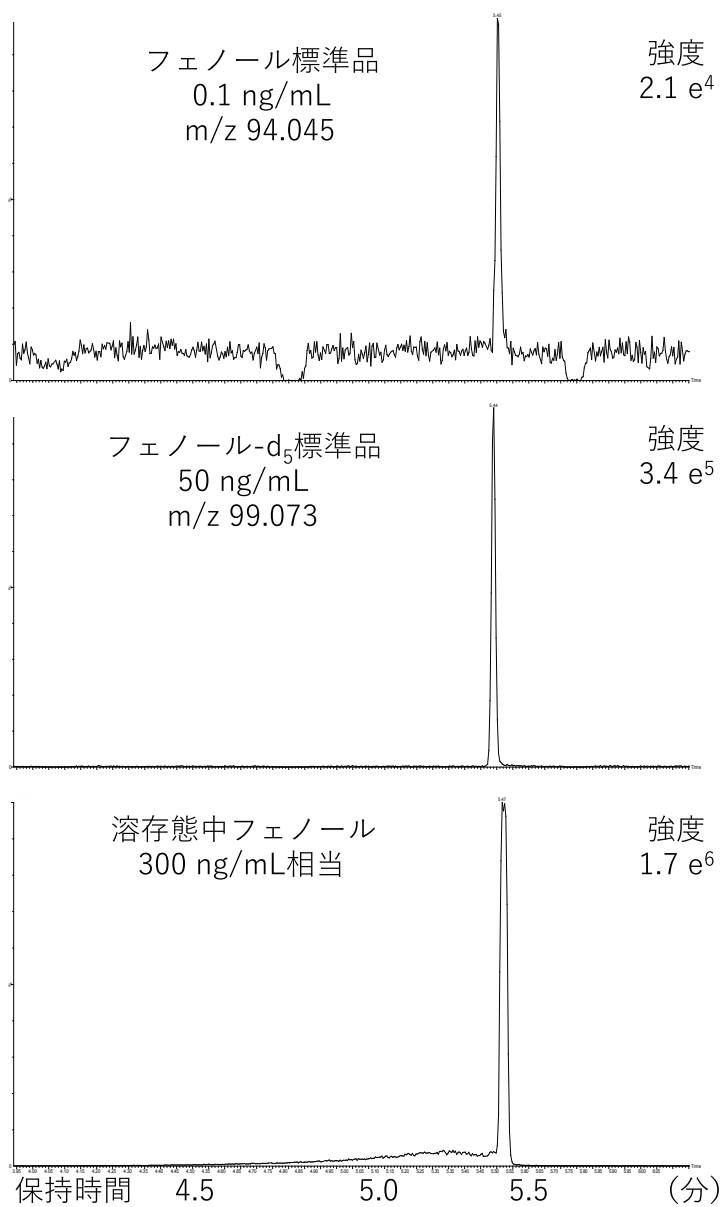


図-参-41 フェノールのマスクロマトグラム  
(標準品 (上)、安定同位体標識体 (中)、流入下水ろ液へ標準品を添加 (下))

参考 7. 下水処理場調査の水質分析データ

表-参-20 下水処理場における除去特性調査の水質分析データ一覧

流入下水

	定量 下限値	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
		Inf.	Inf.	Inf.	Inf.	Inf.	Inf.	Inf.	Inf.	Inf.	Inf.
水温 (°C)	-	24.4	25.9	26.3	26.2	21.0	21.0	18.0	20.6	17.7	15.6
pH (-)	-	7.6	7.3	7.5	7.1	7.4	7.4	7.5	7.3	7.8	7.5
クロロホルム (µg/L)	0.39	2.2	1.5	2.1	1.9	1.9	1.2	<0.39	0.95	<0.39	<0.39
フェノール (µg/L)	0.0068	14	39	8.7	18	9.9	5.8	36	3.3	88	8.0
ホルムアルデヒド (µg/L)	0.003	4.7	1.4	13	13	2.7	2.6	2.4	1.8	1.6	3.0
4-t-オクチルフェノール (µg/L)	0.0016	0.072	0.17	0.17	0.080	0.055	0.053	0.063	0.11	0.063	0.054
アニリン (µg/L)	0.062	0.26	0.80	0.56	1.1	0.64	0.71	0.95	0.95	0.43	0.62
2,4-ジクロロフェノール (µg/L)	0.017	0.042	0.047	0.053	0.068	0.060	0.055	0.10	0.036	0.26	0.067
SS (mg/L)	1	82	180	49	130	150	160	230	110	870	400
BOD (mg/L)	0.5	92	82	62	99	100	130	180	94	240	200
COD (mg/L)	0.5	80	110	57	110	91	100	110	100	180	120
DOC (mg/L)	1.0	40	39	44	33	26	22	29	24	20	23
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.05	17	25	11	18	19	18	26	21	5.8	18
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.05	0.07	0.06	<0.05	<0.05	0.06	0.08	0.11	0.07	0.09	0.07
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.025	0.09	0.16	0.06	0.05	<0.025	0.10	0.21	0.051	0.29	0.083
T-N (mg/L)	0.8	32	34	27	34	36	39	51	52	56	44
T-P (mg/L)	0.4	2.1	2.8	1.7	2.4	3.8	3.5	5.8	5.0	8.8	5.8

二次処理水

	定量 下限値	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
		Eff.	Eff.	Eff.	Eff.	Eff.	Eff.	Eff.	Eff.	Eff.	Eff.
水温 (°C)	-	25.6	26.6	26.8	27.3	21.3	21.9	16.5	20.9	20.1	16.4
pH (-)	-	7.0	6.5	6.6	6.5	7.0	7.1	7.8	7.1	7.3	7.4
クロロホルム (µg/L)	0.39	<0.39	<0.39	0.40	0.39	0.58	<0.39	<0.39	<0.39	<0.39	<0.39
フェノール (µg/L)	0.0068	0.055	0.022	0.11	0.057	0.092	0.13	0.032	0.32	0.069	0.18
ホルムアルデヒド (µg/L)	0.003	0.93	0.28	0.13	0.40	0.22	0.31	0.48	0.35	0.35	0.48
4-t-オクチルフェノール (µg/L)	0.0016	0.046	0.033	0.045	0.032	0.034	0.027	0.028	0.14	0.033	0.054
アニリン (µg/L)	0.062	<0.062	<0.062	<0.062	<0.062	<0.062	<0.062	<0.062	0.24	<0.062	<0.062
2,4-ジクロロフェノール (µg/L)	0.017	<0.017	<0.017	<0.017	<0.017	<0.017	<0.017	<0.017	0.024	<0.017	<0.017
SS (mg/L)	1	1	<1	<1	2	2	<1	2	3	1	3
BOD (mg/L)	0.5	0.8	1.9	1.2	1.4	2.1	1.0	1.0	6.0	2.9	8.1
COD (mg/L)	0.5	5.2	6.6	6.5	7.1	6.8	6.2	6.9	15	7.7	9.8
DOC (mg/L)	1.0	1.9	3.0	3.6	3.8	3.5	3.0	3.0	9.5	4.7	4.8
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.05	0.05	0.88	0.13	0.20	0.59	0.29	0.15	22	2.6	4.9
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.05	0.06	0.10	0.12	0.09	0.16	0.07	0.06	0.09	0.08	0.30
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.025	4.3	6.0	4.9	7.4	1.5	1.3	1.5	3.8	9.2	12
T-N (mg/L)	0.8	19	17	13	21	5.8	7.6	6.5	35	18	23
T-P (mg/L)	0.4	1.3	<0.4	0.68	<0.4	2.8	2.4	3.0	3.4	2.6	3.2

標準活性汚泥法：①、②、③、④

オキシデーションディッチ法：⑤、⑥、⑦

嫌気好気ろ床法：⑧、⑨、⑩



表-参-21 標準活性汚泥法の A 下水処理場におけるフェノール挙動調査の水質分析データ一覧

試料採取日 2019/11/6

	定量 下限値	流入下 水	返流水	初沈流 入水	初沈汚 泥	返送汚 泥	初沈流 出水	反応槽活性汚泥混合液				二次処 理水
								第2槽	第4槽	第6槽	第8槽	
水温 (°C)	-	22.6	13.3	22.6	22.5	23.4	22.7	23.0	23.1	23.7	23.8	23.7
pH (-)	-	7.2	5.8	7.2	6.4	6.4	7.1	6.8	6.8	6.6	6.4	6.5
フェノール (µg/L)	0.0068	47	43	50	210	0.031	44	0.22	0.074	0.048	0.043	0.069
SS (mg/L)	1	170	1,500	170	15,000	4,300	75	2,000	2,000	2,000	2,100	<1
BOD (mg/L)	0.5	120	910	140	3,600	1,200	77	890	990	610	530	4.1
COD (mg/L)	0.5	130	730	130	1,600	1,500	95	810	720	680	690	7.8
DOC (mg/L)	1.0	55	210	51	270	11	52	19	13	8.4	7.0	7.1
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.05	26	27	23	47	5.0	22	20	18	10	3.9	3.1
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.025	0.03	0.04	<0.025	0.06	0.06	0.03	<0.025	<0.025	0.03	0.03	0.07
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.05	<0.05	0.12	<0.05	0.07	0.44	<0.05	<0.05	0.1	2.55	2.9	4.3
T-N (mg/L)	0.2	37	(180)	41	(640)	(500)	37	(270)	(270)	(230)	(290)	10
T-P (mg/L)	0.1	4	(64)	5	(130)	(220)	5	(100)	(100)	(93)	(120)	1

注) フェノールの網掛け欄は、ろ液を分析、それ以外は「SSを含む全量を固相に通水」。T-N・T-Pの()書は参考値。

試料採取日 2020/1/8

	定量 下限値	流入下 水	返流水	初沈流 入水	初沈汚 泥	返送汚 泥	初沈流 出水	反応槽活性汚泥混合液				二次処 理水
								第2槽	第4槽	第6槽	第8槽	
水温 (°C)	-	18.6	19.8	19.1	18.3	18.7	18.8	19.0	18.6	18.8	19.2	18.6
pH (-)	-	7.7	6.7	7.6	6.5	6.6	7.2	7.0	7.0	6.9	6.8	6.8
フェノール (µg/L)	0.0068	39	47(51)	27	120(140)	0.018	26	0.22	0.027	0.067	0.050	0.012
SS (mg/L)	1	150	800	110	10,550	6,500	53	2,200	2,000	2,300	2,000	2
BOD (mg/L)	0.5	130	730	110	4,700	1,200	77	540	920	500	650	5.6
COD (mg/L)	0.5	110	380	83	1,800	1,500	60	740	780	620	680	8.9
DOC (mg/L)	1.0	29	140	24	110	8	21	9	7	4.7	4.4	4.3
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.05	29	29	27	49	14	26	23	22	17	13	9.8
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.025	0.06	0.06	0.05	0.06	<0.025	0.05	<0.025	<0.025	0.05	0.04	0.12
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.05	0.11	0.07	0.07	0.08	<0.05	0.07	<0.05	0.1	1.40	2.5	3.5
T-N (mg/L)	0.2	50	110	41	410	630	32	200	190	190	210	12
T-P (mg/L)	0.1	6	42	6	77	250	5	71	69	73	80	1

注) フェノールの()書は「SSを含む全量を固相に通水」、それ以外は「遠心分離+自然ろ過した液を固相に通水」。

表-参-22 標準活性汚泥法の A 下水処理場におけるフェノール挙動調査の運転状況参考情報一覧

(現地設置計測器の写真記録からの参考値)

試料採取日 2019/11/6

		初沈汚泥	反応槽活性汚泥混合液			
			第 2 槽	第 4 槽	第 6 槽	第 8 槽
濃度	(%)	1.56	-	-	-	-
MLSS	(mg/L)	-	-	-	-	1,750
pH		-	-	-	-	6.18
ORP	(mV)	-	-178	-58	96	105
DO	(mg/L)	-	-	0.59	-	0.20

試料採取日 2020/1/8

		初沈汚泥	反応槽活性汚泥混合液			
			第 2 槽	第 4 槽	第 6 槽	第 8 槽
濃度	(%)	1.87	-	-	-	-
MLSS	(mg/L)	-	-	-	-	1,780
pH		-	-	-	-	6.43
ORP	(mV)	-	-150	34	61	83
DO	(mg/L)	-	-	0.61	-	0.26

表-参-23 嫌気好気ろ床法のB下水処理場におけるフェノール挙動調査の水質分析データ一覧

		定量 下限値	流入下水①	流入下水②	第一分配槽	第二分配槽	好気槽	逆洗水槽
水温	(°C)	-	18.9	18.8	19.7	20.0	19.9	20.0
pH	(-)	-	7.1	7.2	7.3	6.8	6.8	6.5
フェノール	(µg/L)	0.0068	2.0	3.3	0.13	0.022	0.011	0.017
SS	(mg/L)	1	210	88	110	29	2	2
BOD	(mg/L)	0.5	200	120	63	9.7	3.6	2.6
COD	(mg/L)	0.5	140	110	54	19	8.9	7.7
DOC	(mg/L)	1.0	50	49	15	9.0	6.0	5.4
NH <sub>4</sub> -N	(mg/L)	0.14	20	21	12	13	5.5	2.3
NO <sub>2</sub> -N	(mg/L)	0.01	0.01	0.02	0.14	0.01	0.05	0.05
NO <sub>x</sub> -N	(mg/L)	0.01	0.01	0.02	3.2	0.05	5.2	9.8
T-N	(mg/L)	0.8	46	36	25	18	13	16
T-P	(mg/L)	0.4	3.6	3.2	3.2	2.7	2.3	2.3

表-参-24 嫌気好気ろ床法のB下水処理場における通日調査の水質分析データ一覧

()書きは時刻		定量 下限値	2020/2/18 (13-15)	2/18 (16-18)	2/18 (19-21)	2/18 (22-24)	2/19 (1-3)	2/19 (4-6)	2/19 (7-9)	2/19 (10-12)
フェノール	(µg/L)	0.0068	2.1	0.79	0.70	0.76	0.44	0.14	2.2	2.3
SS	(mg/L)	1	100	36	64	37	10	9	77	59
BOD	(mg/L)	0.5	110	33	68	31	12	12	330	540
COD	(mg/L)	0.5	70	38	58	31	9.7	11	310	540
DOC	(mg/L)	1.0	16	12	19	8.6	3.6	4.3	150	260
NH <sub>4</sub> -N	(mg/L)	0.2	12	7.5	5.9	5.4	3.2	5.4	12	7.2
NO <sub>2</sub> -N	(mg/L)	0.01	0.09	0.06	0.08	0.06	0.04	0.04	0.09	0.06
NO <sub>x</sub> -N	(mg/L)	0.02	1.1	1.4	1.0	1.3	1.5	1.6	1.2	1.2
T-N	(mg/L)	3	21	13	14	11	7.4	11	21	16
T-P	(mg/L)	0.1	1.9	1.1	1.2	1.1	0.6	0.9	2.0	1.2





---

土 木 研 究 所 資 料  
TECHNICAL NOTE of PWRI  
No.4409                  March 2021

編集・発行 © 国立研究開発法人 土木研究所

---

本資料の転載・複写の問い合わせは  
国立研究開発法人 土木研究所 企画部 業務課  
〒305-8516 茨城県つくば市南原 1-6 電話 029-879-6754