

(4) VOC 測定装置の臭気原因物質測定性能

前項で FID と連続スパーキングの組合せの総合的な傾向を確認したが、次に本委員会にて選定した前記の臭気原因物質 10 成分に関するクロマトグラムピーク面積値と GC/MS 測定値との比較により、個々の物質につきより詳しい検出性能検討を行った。

図 9,10,11,12 に本委員会にて選定した 10 臭気原因物質に対するガスクロマトグラフ VOC 測定装置の特性に関するデータを示す。図 9 は各物質 1mg/mL に本委員会にて調製した混合試薬を原液とし、約 2.5 μ g/L に希釈して採取した連続 3 回分のクロマトグラムである。トリメチルベンゼン 3 異成体と 1,2-ジクロロベンゼンは明確にピークが現れ、他の物質もピークが確認できないテトロヒドロフランを除き明確なピークが現れた。

図 10 は 5 μ g/L 濃度の、図 11 は 2.5 μ g/L 濃度の各成分のピーク面積を示すグラフである。トリメチルベンゼンと 1,2-ジクロロベンゼンはピーク面積値が大きく、高い分解能で測定できると判断できる。例えば、1,3,5-トリメチルベンゼンの場合、ピーク面積が 2.5 μ g/L の濃度設定で 10mVs 程度であるが、ピーク形状がベースラインの揺れと区別して見極められる面積が 0.5mVs 程度であるため 2.5 μ g/L の 1/20 程度、0.125 μ g/L まで検出できると考えられた。

図 12 は 5 μ g/L および 2.5 μ g/L での GC/MS による測定値である (2.5 μ g/L の 3 回目は欠測)。主に継ぎに述べる前処理の影響と考えられるが、GC/MS で測定してももある程度のばらつきは存在しているので、ガスクロマトグラフ方式によっても、この程度の濃度の測定が可能なが、(2) の市販標準液成分に加え、新たに設定した臭気原因物質についても確認できた。

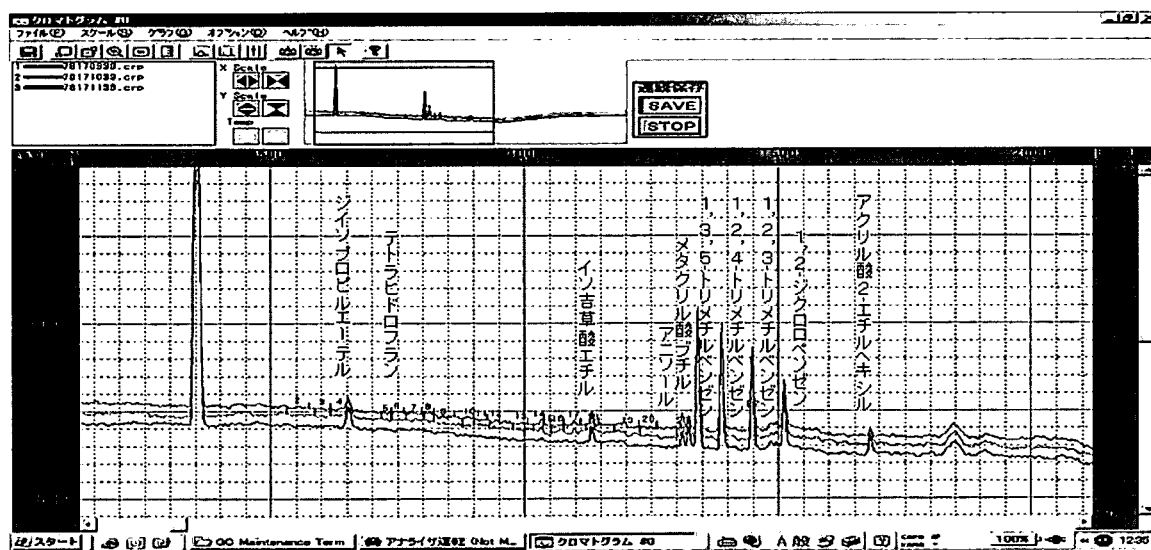


図 9 委員会選定 10 物質 2.5 μ g/L VOC 測定装置のクロマトグラム

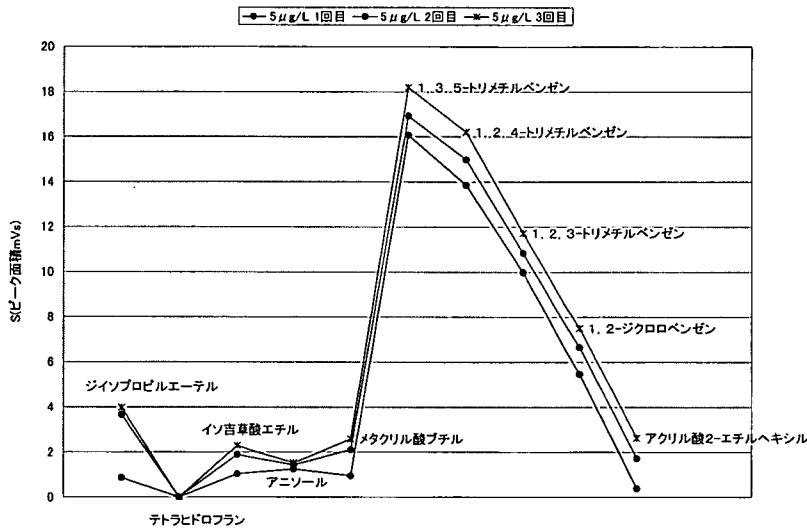


図 10 委員会選定 10 物質 5 μ g/L 希釈時の VOC 測定装置のピーク面積

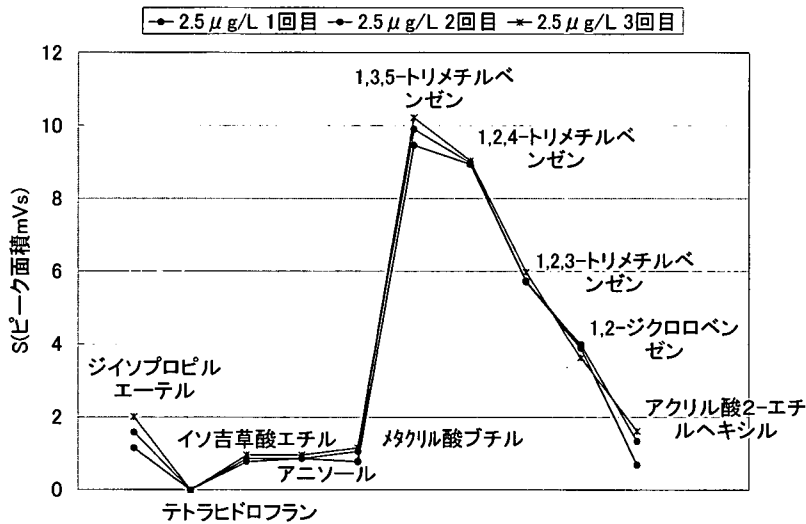


図 11 委員会選定 10 物質 2.5 μ g/L 希釈時の VOC 測定装置のピーク面積

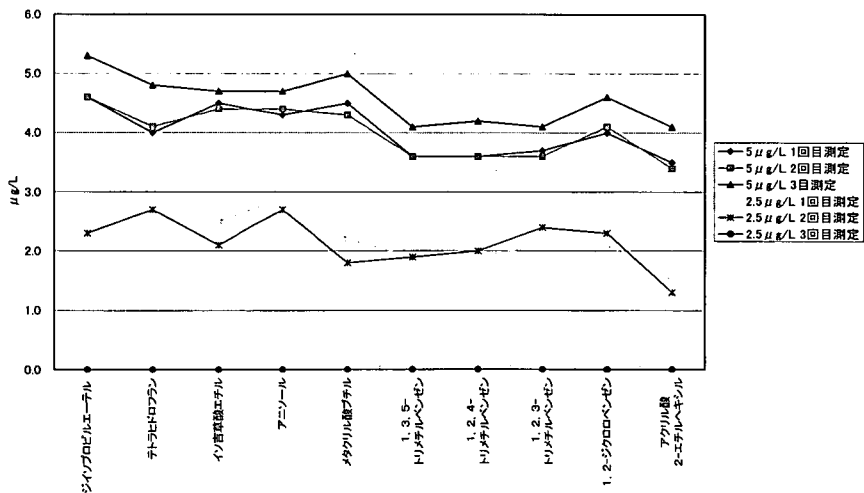


図 12 委員会選定 10 物質 5 μ g/L および 2.5 μ g/L 希釈時の GC/MS 測定値

3回の測定における測定結果の差については、VOC測定装置のみでなくGC/MSにも現れており、検出器の誤差によるものではないと考えられた。図13に実験番号4での3回測定後のVOC測定装置のクロマトグラムの状態を示すが、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼンは早く影響が消えるのに対し、アクリル酸2-エチルヘキシルについては影響が消えるのに時間を要している。

この現象の原因として、物質ごとに前処理の砂ろ過での滞留性に差のあることが推測され、本測定方式を実務にて適用する際に注意すべき点であろう。

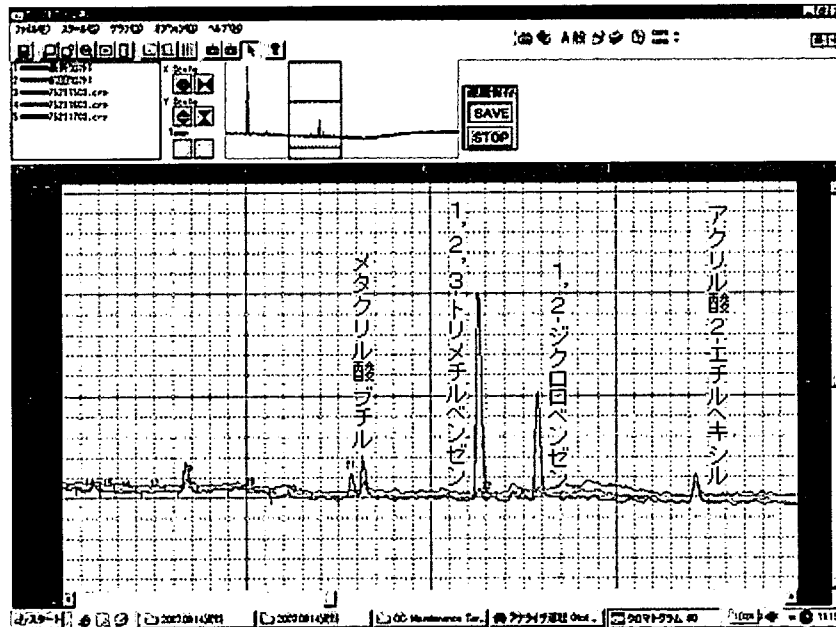


図13 調製試料測定後のクロマトグラム復帰傾向

(5) 石油製品に関する VOC 測定装置の検出性能

1) 実験方法について

ここまでの実験によりガスクロマトグラフ VOC 測定装置の測定能力が把握できたので、臭気発生 of 主要な要素のひとつである石油製品に関する検出機能についての実験を行った。

前記実験によりトリメチルベンゼンが本実験装置に高い感度を示す VOC であることが判明しており、また軽油・灯油など石油製品に比較的多く含まれることが判っているため、これを石油製品混入の指標候補として検出性能の評価実験を行った。

なお、使用した試料の濃度は、前節までで確認された性能の限界値を確認することを目的に、 $1\mu\text{g/L}$ 以下の検出能力の有無を確認できる条件を採用した。

本実験では、臭気原因としての油分として水中に溶けこんだ、ある程度の時間放置しても分離しない状態を想定しているため、次に示す委員会参加事業体が臭気評価実験用に使用している試料調整法を用いた。

- ① 石油製品を超純水にて 20PPM 程度に希釈した後、振盪器にて充分攪拌し水溶成分を混和させ、表面部に分離した不溶解分以外を原液とする。
- ② その原液を実験現場で原水にて 100 倍希釈する。

前節までの実験では、連続測定で VOC23 成分中の臭気原因物質を測定対象として運転していたため固定リテンションタイムでクロマトグラム面積を計算する方式を用いていたが、この実験ではこれを見直し、一定時間内に単調な上昇と下降があるという基準で独立したピークを定義し、さらにある面積以上になるものを有意なピークとして記録する方法で測定した。

この方式でのデータ収集を採用した根拠は、前記実験で 1,3,5-トリメチルベンゼンであれば $2.5\mu\text{g/L}$ で 10mVs 程度のピーク面積出力が得られ、この一桁低い濃度でも常時ベースライン上に存在している 0.1mVs 程度の変動と判別できることが期待できたからである。

2) 軽油の実験【実験番号 9】

図 14 に、軽油実験のリテンションタイム 1200~1450 秒付近のクロマトグラムを示す。

目視レベルでも 1,2,4-トリメチルベンゼンのリテンションタイムである 138 秒周辺には明確な形状を持つピークの発生が確認できる。この程度の微小なピークでも 3 回の測定全てで演算面積値限度を 0.5mVs という低い値に設定しても全て有意なピークと認識された。

1336 秒周辺に出現することが予想された 1,3,5-トリメチルベンゼンのピークは近傍にある 1327 秒程度の他物質と重なっているためかクロマトグラム上にかすかな形状として認められるもののピークとして分離できなかった。

1,2,3-トリメチルベンゼンのリテンションタイム 1443 秒周辺についてはピークの再現性は見られるものの、1,2,4-トリメチルベンゼンに比べ周囲の低いピークとの判別が難しい状態である。

表 4 は実験時のサンプル内のトリメチルベンゼン濃度を GC/MS にて測定したものと、図 14 のピーク面積を濃度換算したものの比較である。濃度換算は該当するリテンションタイムのピークにつき図 10 の VOC 測定装置のピーク面積と、図 11 の GC/MS の測定値により変換率を求め、図 14 の面積に乗じて行った。1,2,4-トリメチルベンゼンについては数値的にも比較的良い一致が見られており、石油含有物の測定においても個別物質での結果が適用できることを示す結果となった。

CERI 財団法人化学物質評価研究機構(有害性評価書 平成 18 年 3 月 1 日)によると 1,3,5-トリメチルベンゼン含有率はプレミアムガソリン 1.1%・レギュラーガソリン 0.9%・灯油 0.7%・軽油 0.13%程度であり、他の石油製品クロマトグラフなどを見ると異性体トリメチルベンゼンについても同様な比率で含まれていると推測される。この数値から判断すると、表 5 の結果は妥当なものであると考えられる。

なお VOC 濃度は比較的低いものであったが、ガスクロマトグラフ VOC 測定装置に通水した試料の臭気強度は 100TON 程度とかなり高いものであった。

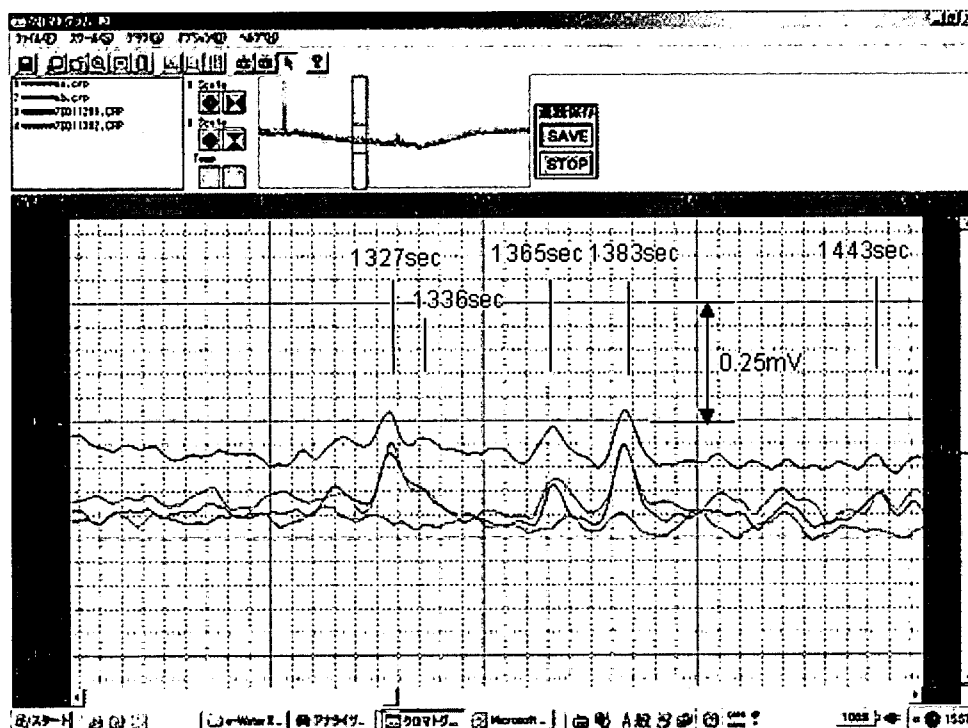


図 14 軽油混和水の VOC 測定装置クロマトグラム

表 4 軽油混和水 GC/MS 測定値-VOC 測定装置比較

| | 1 回目 (µg/L) | | 2 回目 (µg/L) | | 3 回目 (µg/L) | |
|-----------------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| | GC/MS | VOC 測定装置 | GC/MS | VOC 測定装置 | GC/MS | VOC 測定装置 |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン | 0.058 | * | 0.060 | * | 0.059 | * |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | 0.233 | 0.162 | 0.228 | 0.158 | 0.231 | 0.230 |
| 1,2,3-トリメチルベンゼン | 0.115 | * | 0.123 | 0.208 | 0.109 | 0.120 |

GC/MS の測定値は 2 事業体の平均値による。

*印はガスクロマトグラフ VOC 測定装置で対応リテンションタイムに有意なピークとして検出できていないことを示す。

3) 灯油の実験【実験番号 11】

軽油と同じ方法にて調製した灯油試料での結果を以下に示す。

図 15 に、灯油実験のリテンションタイム 1200~1450 秒付近のクロマトグラムを示す。

1,2,4-トリメチルベンゼンのリテンションタイムである 1383 秒周辺には大きなピークが存在する。

1,3,5 および 1,2,3-トリメチルベンゼンのピークは軽油よりは明確な形状であるが、他のピークとの重複があり単独での測定は難しい。

灯油の場合各トリメチルベンゼンは 0.7%程度と考えられるので、軽油同様、今回の測定値は一般的な値を示すものとなっている。

図 15 の一番上部に参考として軽油のクロマトグラムの例を示すが、トリメチルベンゼン以外の VOC についても灯油は多く含むことが判る。

その一方、この試料の臭気強度は 20TON と軽油の場合に比較しかなり低くなっており、石油製品の臭気が、ガスクロマトグラフに出てくる VOC 濃度のみによらないことを示唆する結果となった。ただし、この現象については 2. 6. 3 (7) に示すように、VOC 以外の炭化水素にまで監視範囲を広げても物質量と官能試験結果を比例関係に結びつけることは簡単でない点にも注意する必要がある。

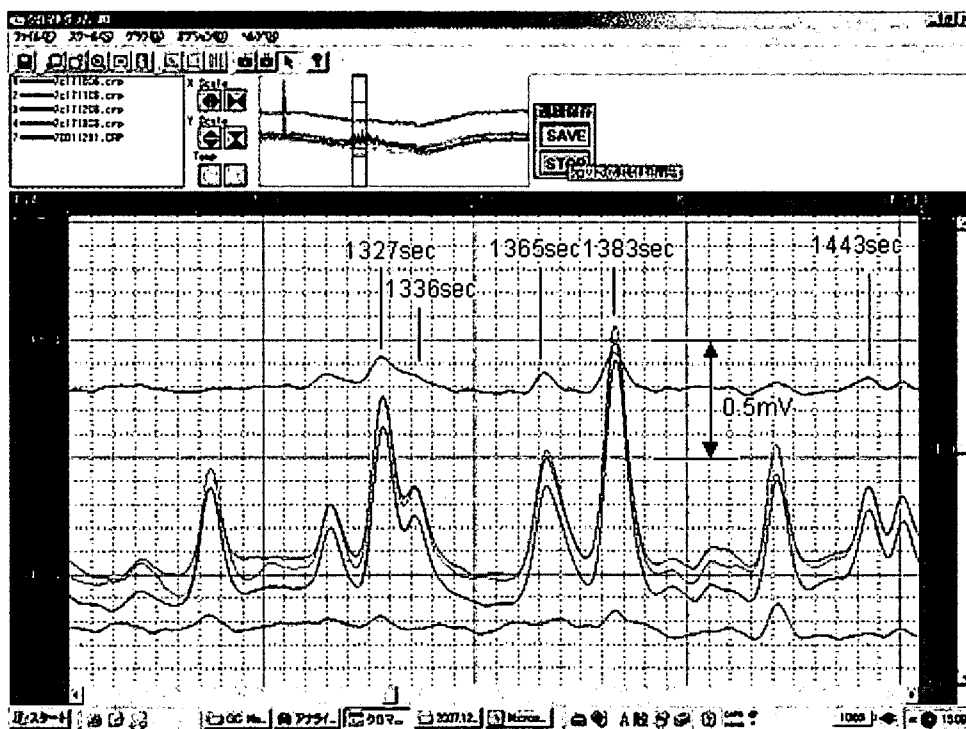


図 15 灯油混和水の VOC 測定装置クロマトグラム

表 5 灯油混和水 GC/MS 測定値-VOC 測定装置比較

| | 1 回目 (µg/L) | | 2 回目 (µg/L) | | 3 回目 (µg/L) | |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | GC/MS | VOC 測定装置 | GC/MS | VOC 測定装置 | GC/MS | VOC 測定装置 |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン | 0.375 | * | 0.36 | * | 0.31 | * |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | 1.38 | 1.236 | 1.33 | 1.328 | 1.185 | 1.281 |
| 1,2,3-トリメチルベンゼン | 0.585 | 0.44 | 0.58 | 0.448 | 0.515 | 0.515 |

GC/MS の測定値は 2 事業体の平均値による。

*印はガスクロマトグラフ VOC 測定装置で対応リテンションタイムに有意なピークとして検出できていないことを示す。

(6) その他の試料に関する VOC 測定装置の測定結果

代表的な臭気原因物質である石油製品以外に臭気を持つ原水などを VOC 測定装置にて測定し確認してみた。

1) 薬品臭を呈す河川水【実験番号 7】

2007 年 9 月に実験施設の上流にて降雨時に薬品臭が観測された。それを現地で採水しポリエチレンタンクに 2 週間保存したものを測定した際のクロマトグラムを図 16 に示す。臭気強度は初期には 100TON 程度あり、測定時には 20TON であった。

リテンションタイムの早い段階でピークが発生しているが、採水した事業者での GC/MS での確認試験の結果、これらのピークは無臭原水を同日数程度保存した場合にも生じ、ポリエチレンタンクの影響によることが確認され、臭気原因の検出と関連付けることができなかった。

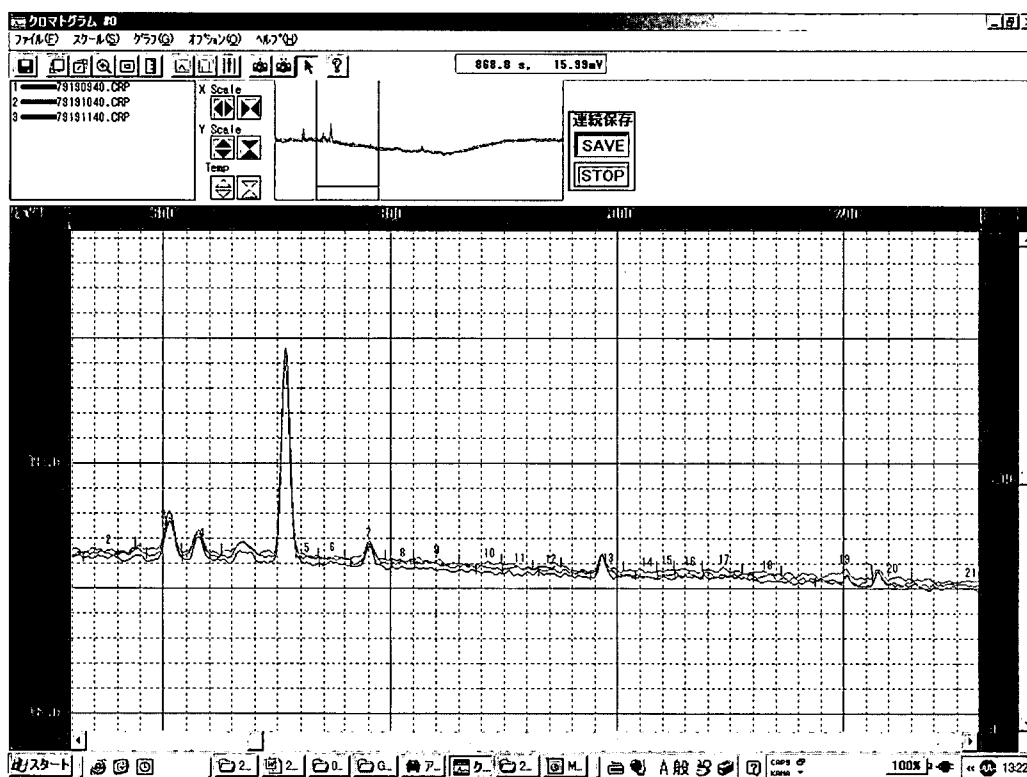


図 16 薬品臭河川水の VOC 測定装置クロマトグラム

2) トルエン含有廃水【実験番号 10】

臭気強度 20TON 程度の臭気がある某社廃水についての測定結果を図 17 に示す。

図 17 の上三本のグラフが廃水の測定結果、下三本は約 9 ヶ月前の市販標準液 23 成分の $2.5\mu\text{g/L}$ での測定結果を示す。

下側の 23 成分測定ではリテンションタイムが 1032 秒のトルエンのガスクロマトグラフ VOC 測定装置測定結果と GC/MS 測定結果の比率は $0.241\mu\text{g/L/mVs}$ であった。上側の当該実験時のトルエンリテンションタイム 1027 秒のピークの面積にこの比率をかけると 1 回目 $0.946\mu\text{g/L}$ 、2 回目 $0.877\mu\text{g/L}$ 、3 回目 $1.022\mu\text{g/L}$ となる。

この試料についての GC/MS による測定結果はトルエンについて 1 回目 $0.7\mu\text{g/L}$ 、2 回目 $0.9\mu\text{g/L}$ であった。

このことにより、図 7,8 および実稼動装置の実績からすでに確認できていたことであるが、トルエンは VOC 測定装置で低濃度を検出できることが判った。

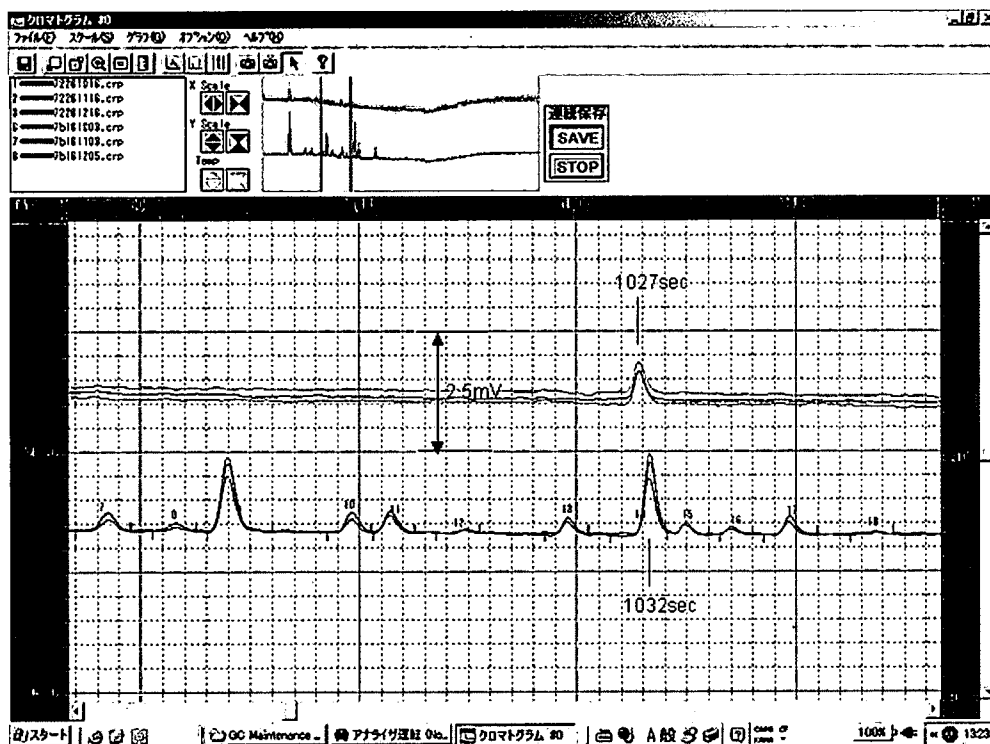


図 17 トルエン含有廃水の VOC 測定装置クロマトグラム

3) 不明油分による油臭を持つ河川水【実験番号 12】

2007 年 12 月 21 日に実験施設上流で発生した不明油分による臭気原水を採水し、20TON 程度の臭気強度の状態になったものを測定したが、図 18 上側に示すように VOC 測定装置では、特別なピークの存在は記録されなかった。

採水してから測定まで 6 日間ポリエチレンタンクに保管していたが、ここでは実験 7 で記録されたような早いリテンションタイムのピークも見られない。

この試料水に関する GC/MS でのクロスチェックでは 100TON 程度の状態においてトルエンの存在が検出されていた。

図 18 下側に示すように、拡大するとリテンションタイム 1027 秒付近にピーク形状が存在するが実験番号 10 のような明確なものではなく周囲の微小な変動と区別がつかない。

このような状態となった原因としては、主要な臭気原因がトルエン以外にあること、また VOC 測定装置の実験段階ではトルエン濃度が下がっていたことなどが考えられるが、真の原因は不明である。

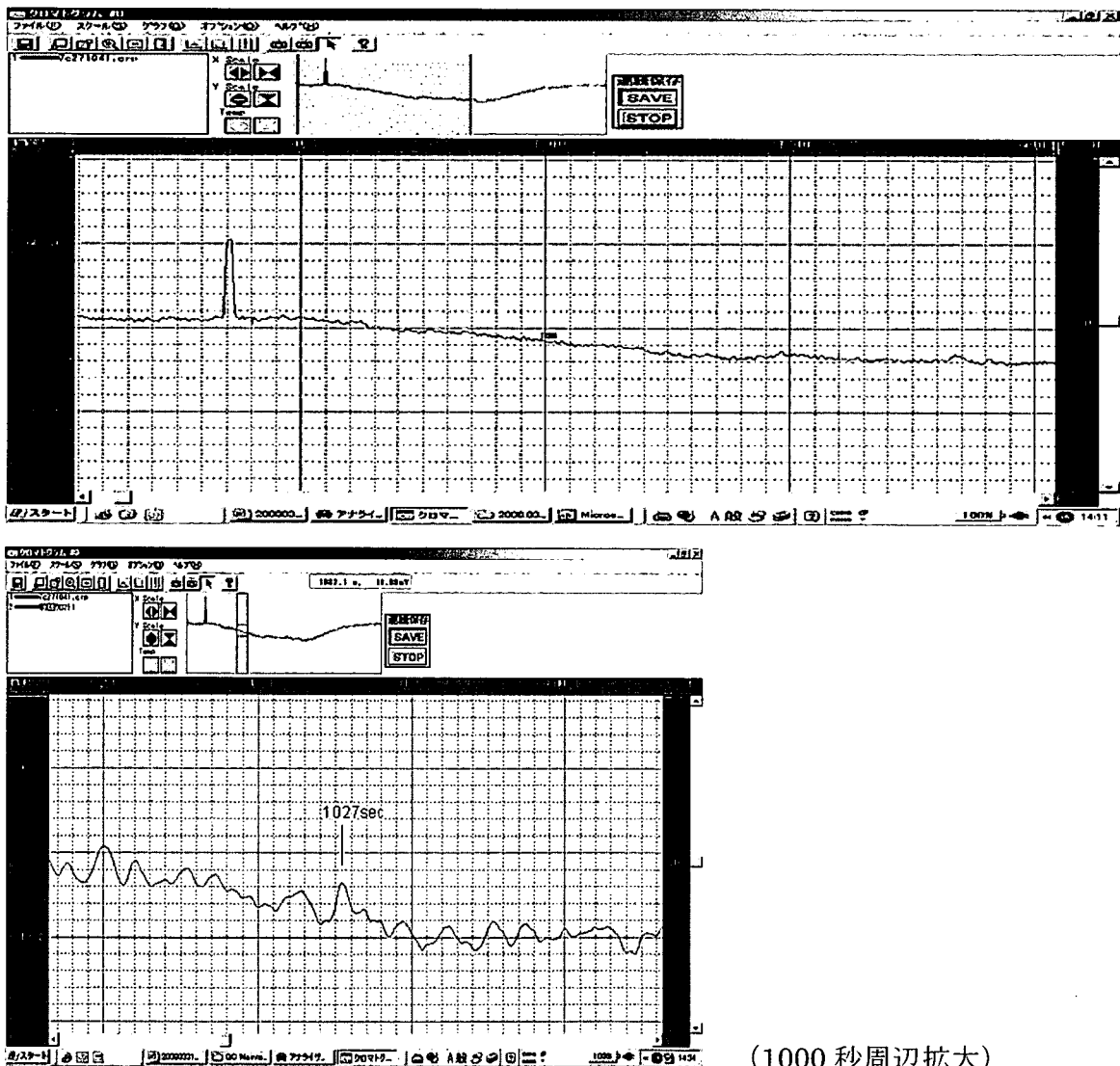


図 18 不明油分混入水の VOC 測定装置クロマトグラム

4) RO 処理水【実験番号 8】

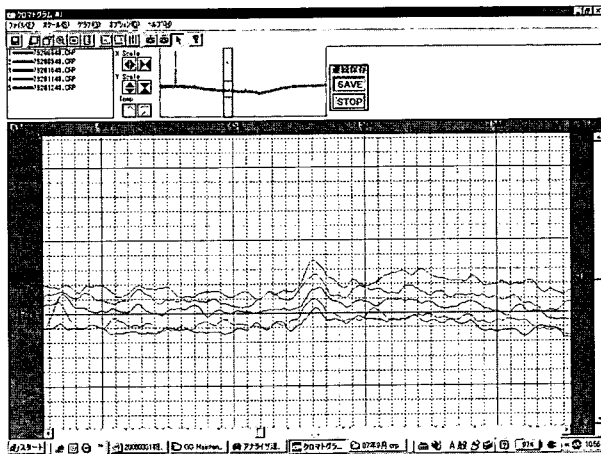
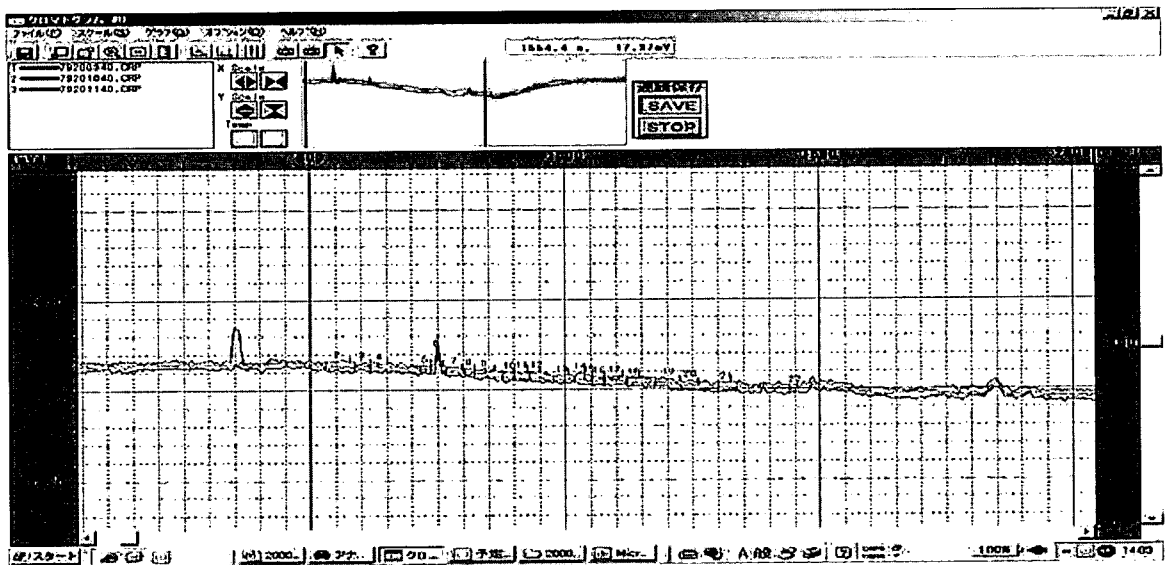
溶解物質の含有量の極めて低い状態のクロマトグラムの傾向を確認する目的で、数 $\mu\text{S}/\text{m}$ の RO 処理水によるクロマトグラムを測定した。通常 VOC の測定範囲としているリテンションタイムについては、図 19 に示すごとく処理前の水道水に含まれていたと考えられる 6 番ピークを除き河川水との差は大きくない。

RO 処理水測定から下記 2 点が確認された。

350 秒程度に発生する非常に早い段階で記録されるピークが RO 処理水の場合見られないこと。河川水中の揮発し易い成分が存在することが想定されるが、臭気との関係はない。

1480 秒程度に通常測定で見られるピークが RO 処理水でも見られること。確定はできないが、ガスクロサンプリング装置以降に、製作か工事に由来する極微量のガスクロマトグラフに反応する物質が混入している可能性がある。

なお 1850 秒付近に見られる比較的大きいピークは、測定のための温度制御終了時に伴い発生するものであり、測定対象外の現象である。



(実験前後を含む 1480 秒付近拡大)

図 19 RO 処理水の VOC 測定装置クロマトグラム

(7) バッチ実験における GC/MS 測定例

以下に、VOC 測定装置でのバッチ方式データ収集と平行して実施した、委員会参加事業体による GC/MS による測定結果を参考とした定性的検討を示す。

なお、A 事業体はヘッドスペース法を B 事業体はパーミアンドトラップ法を用いて測定している。

図 20,21,22,23,24 によると、A,B 両事業体の測定結果において 3. 1. 1. 3 (5) の 2) 軽油での結果同様に 1,2,4-トリメチルベンゼンが、3) 灯油での結果同様 1,2,3 および 1,2,4-トリメチルベンゼンが既知物質として検出されており、VOC 測定装置が VOC 部分につき GC/MS による精密分析の代替機能を果たせることが確認できた。なお、VOC のピーク値は灯油が軽油に比較し高い値を示している。

また A 事業体の結果によると VOC より沸点が高い炭化水素について、軽油と灯油で同位置にピークが検出されており、これについても灯油が高い値である。このことから、炭化水素まで含んで水中に溶解した物質質量としては灯油が多いことが判る。

3. 1. 1. 3 (5) の 3) でも記載したごとく、臭気強度は軽油のほうが高い。そのため、この実験の結果から判断すると、沸点の高い炭化水素までを考慮しても、水中に存在する臭気原因物質は灯油が多いのに、軽油のほうが臭気強度は強いということになっている。

物質濃度測定結果と官能試験の関係が単純でない可能性があり、今後測定装置を実用化するには、濃度と臭気強度との関連には適用限界があることを認識して運用をする必要があると考えられる。

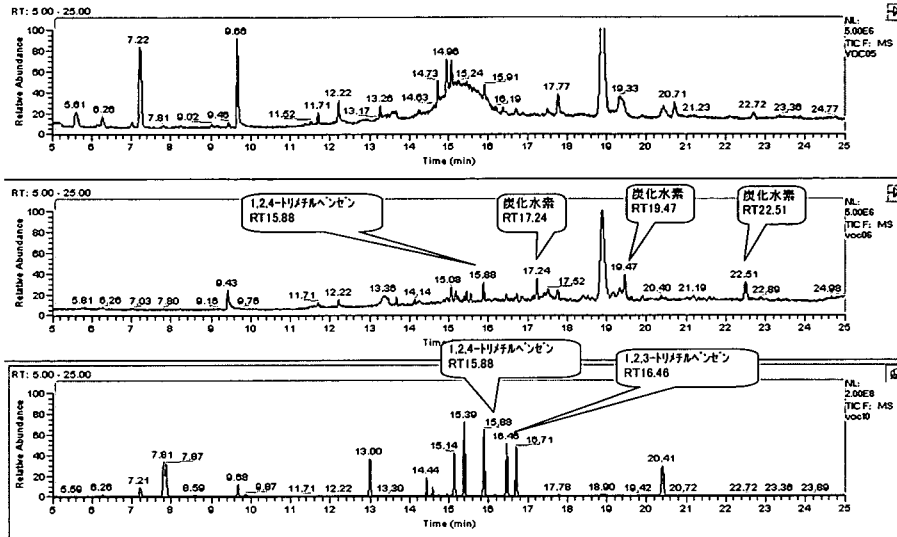
図 25 はトルエンのみが含まれていた場合の事例である。3. 1. 1. 3 (6) の 2) の VOC 測定装置での結果同様、トルエンについてピークが確認できた。この試料の場合は、GC/MS を用いてもトルエン以外の顕著なピークは見られないが、その原因としては特定の工場廃水であったことが考えられる。

図 26,27 では 3. 1. 1. 3 (6) の 4) の結果によると VOC 測定装置には出力がないが、GC/MS 側ではトルエンについてピークが存在している。また沸点の高い物質に用いるカラムでは、他にもいくつかの炭化水素によるピークが検出されており、監視範囲を VOC より広い範囲に設定すれば、VOC のみを検出する場合に比較し臭気原因物質検知の可能性が高まると考えられる結果となっている。

①実験番号9 軽油に関する実験

2007/10/26 軽油含有水の定性分析結果

GC/MS分析使用カラム:DB-VRX(VOC測定用:横河VOC計使用カラムと同等品)



分析試料:ブランク

分析試料:α-Water B実験 11/1
(軽油含有水 約20ppm)

| RT | 物質名 |
|-------|-----------------|
| 7.87 | ジシロルメーテル |
| 8.59 | ジプロピロタン |
| 13.00 | イソ辛酸エチル |
| 14.44 | アニソール |
| 15.14 | 2,4,6-トリメチルフェニル |
| 15.39 | 1,3,5-トリクロロベンゼン |
| 15.88 | 1,2,4-トリクロロベンゼン |
| 16.46 | 1,2,3-トリクロロベンゼン |
| 16.71 | 1,2-ジクロロベンゼン |
| 20.41 | アガリル酸2-エチルヘキシル |

図 20 A 事業体による軽油含有水のGC/MS測定結果

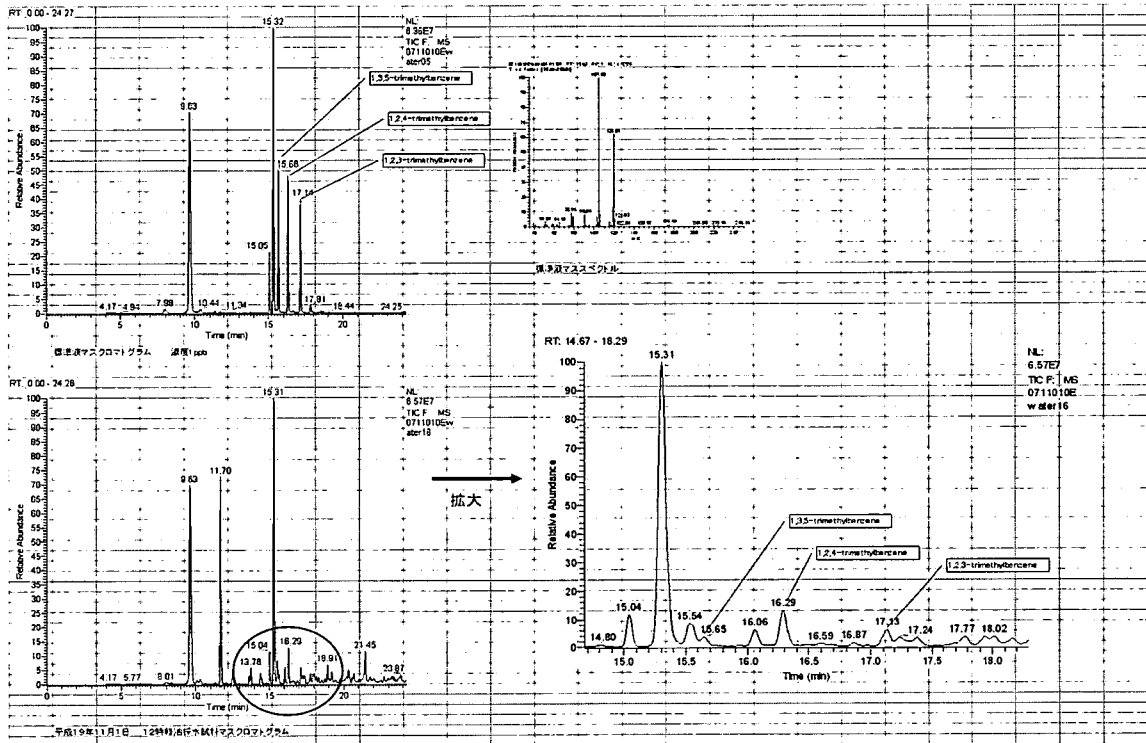


図 21 B 事業体による軽油含有水のGC/MS測定結果

②実験番号 1 1 灯油に関する実験

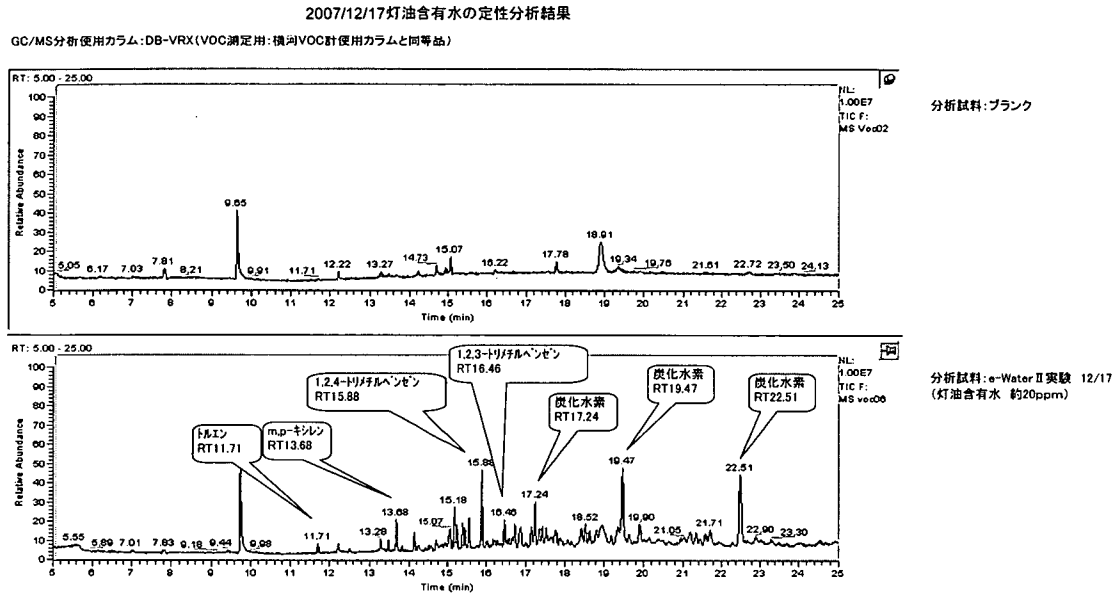


図 22 A 事業者による灯油含有水の GC/MS 測定結果 (1)

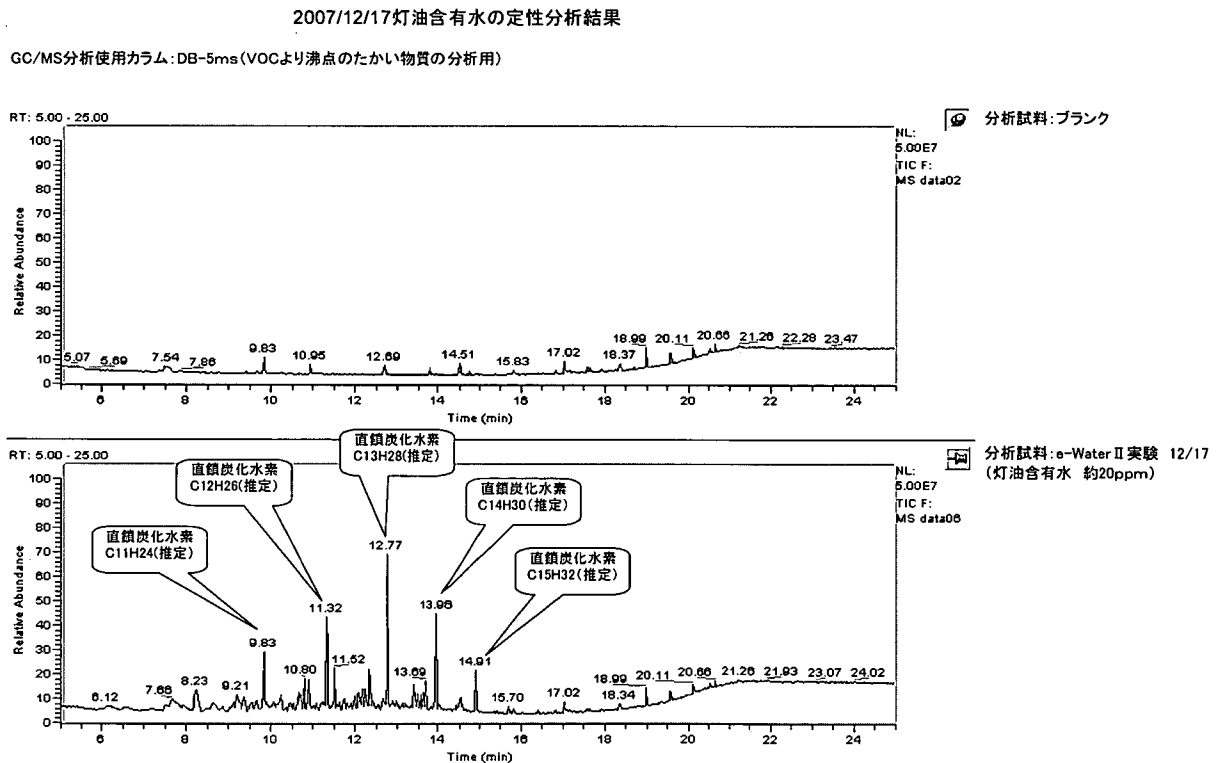


図 23 A 事業者による灯油含有水の GC/MS 測定結果 (2)

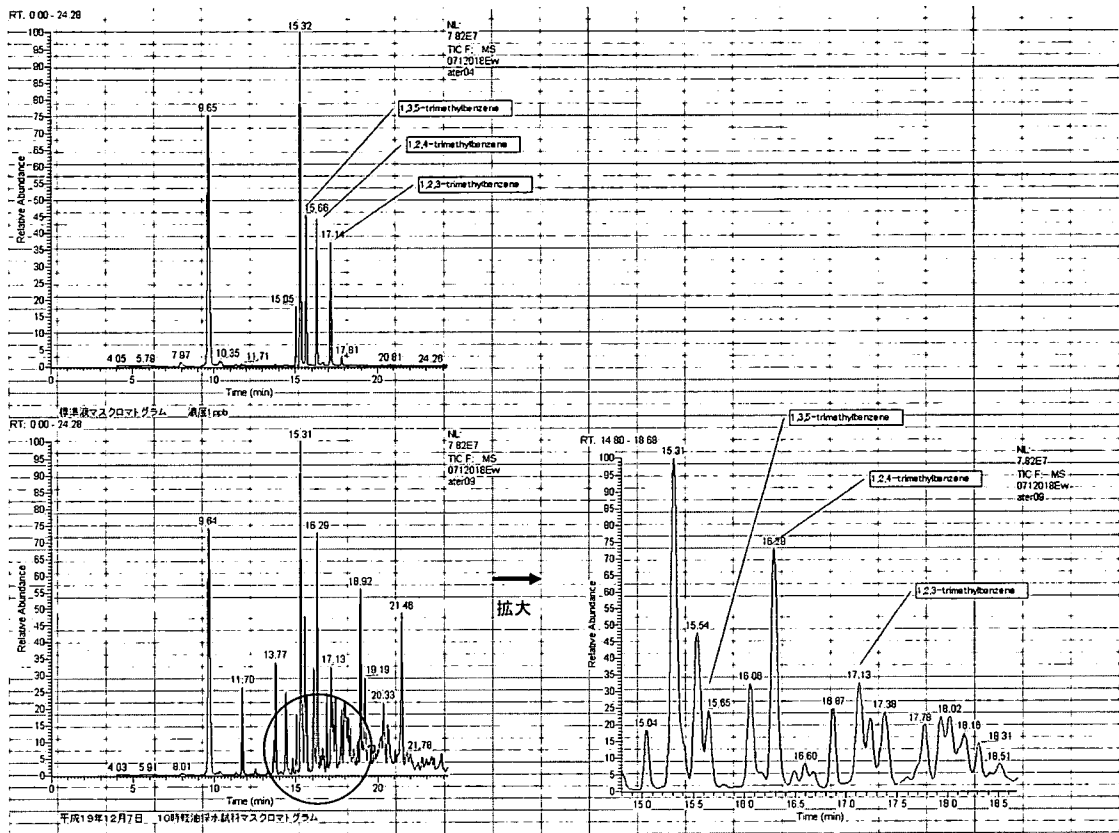


図 24 B 事業体による灯油含有水の GC/MS 測定結果

③実験番号 10 トルエン含有水に関する実験

2007/11/16 トルエンが含まれた事業所排水のGC/MS定性分析結果

GC/MS分析使用カラム: DB-VRX (VOC測定用: 横河VOC計使用カラムと同等級)

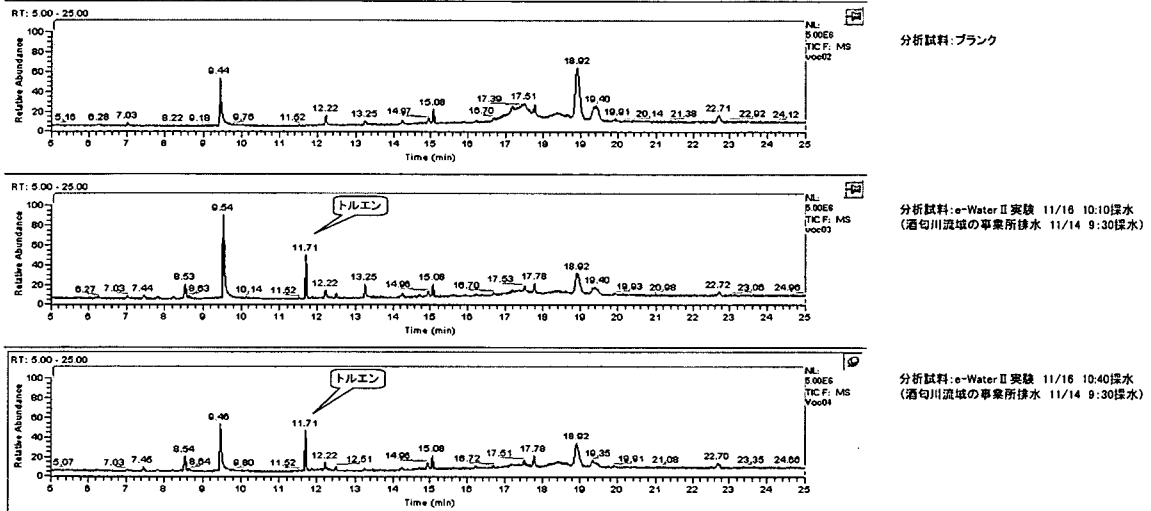


図 25 A 事業体によるトルエン含有水の GC/MS 測定結果

④実験番号 12 不明油分含有水に関する実験

GC/MS分析使用カラム:DB-VRX(VOC測定用:横河VOC計使用カラムと同等品)

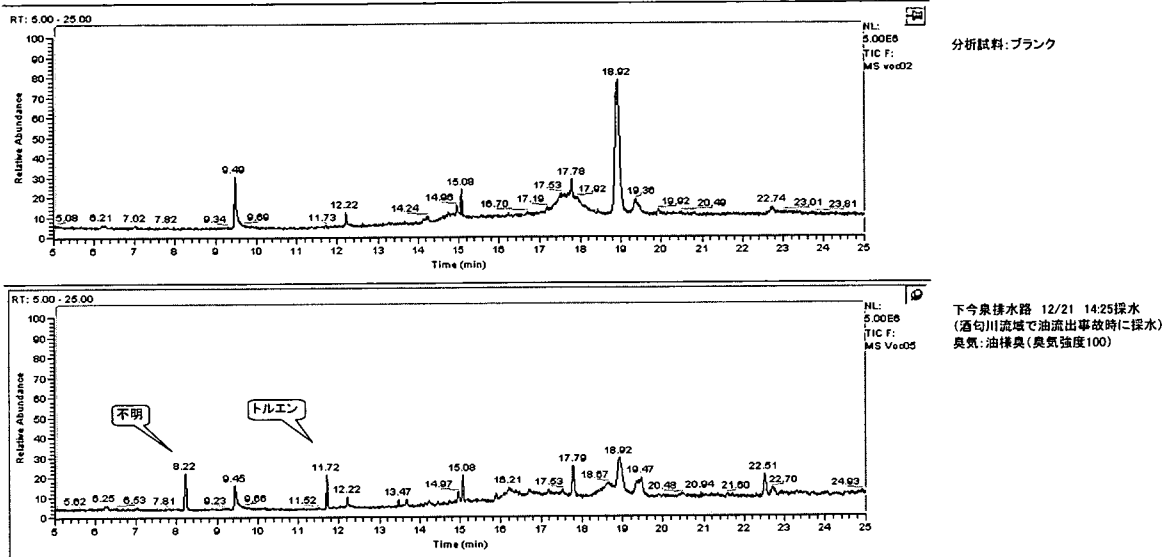


図 26 A 事業体による不明油分含有水の GC/MS 測定結果 (1)

GC/MS分析使用カラム:DB-5ms(VOCより沸点のたかい物質の分析用)

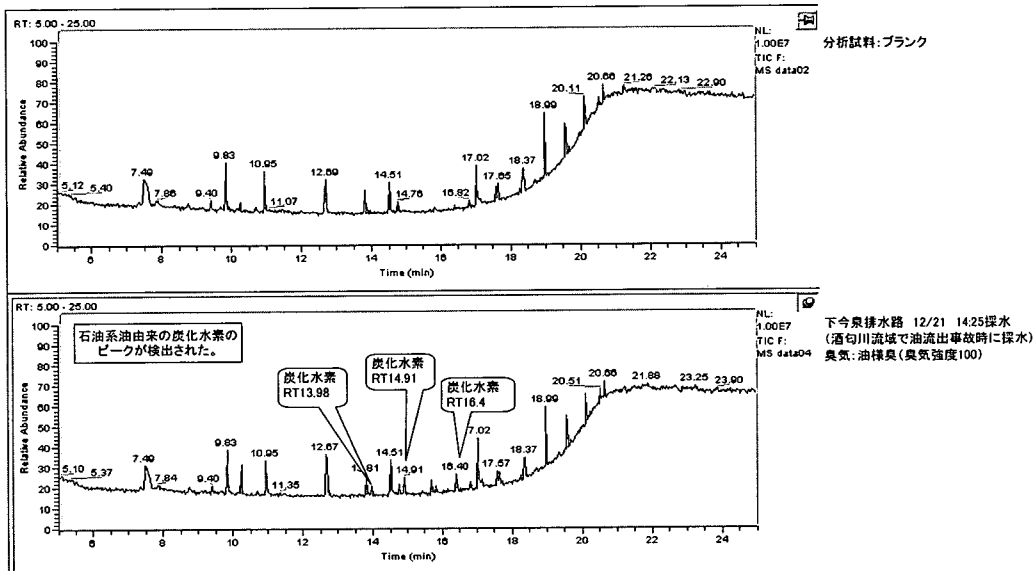


図 27 A 事業体による不明油分含有水の GC/MS 測定結果 (2)

(8) VOC 測定装置の参考定量性

本実験では使用 VOC 測定装置のベースラインに常時発生している変動の傾向を考慮した結果、明確なピークを形成していると読み取れる面積が 0.5mVs 程度になっていると判断した。

この読み取り可能下限値を 2.5 μ g/L の試薬濃度で得られたピーク面積の値と比較し、定量下限の参考値として求めた値を表 8 に示す。

なお、3. 1. 1. 3 (6) 4) に示すごとく、RO 処理した希釈水を用いてもクロマトグラムベースラインの遥動は河水水を用いた場合と同程度存在しているため、希釈水水質の定量下限への影響は無いと判断した。

表 8 定量下限参考値

| | 参照測定時 GC/MS測定値 (μ g/L) | 参照測定時 ピーク面積 (mVs) | 定量下限参考値 ピーク面積0.5mVsに 対応する濃度 (μ g/L) |
|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---|
| 市販VOC23成分試薬 2007/02/26二回目測定値による | | | |
| 1,1-ジクロロエチレン | 2.05 | 4.60 | 0.22 |
| ジクロロメタン | 2.74 | 1.22 | 1.12 |
| トランス-1,2-ジクロロエチレン | 2.17 | 4.31 | 0.25 |
| シス-1,2-ジクロロエチレン | 2.62 | 2.45 | 0.53 |
| クロロホルム | 2.72 | 0.69 | 1.97 |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 2.08 | 3.09 | 0.34 |
| 四塩化炭素 | 1.92 | 1.49 | 0.65 |
| ベンゼン | 2.32 | 11.49 | 0.10 |
| トリクロロエチレン | 2.19 | 2.67 | 0.41 |
| 1,2-ジクロロプロパン | 2.89 | 2.99 | 0.48 |
| ブromジクロロメタン | 3.15 | 0.64 | 2.48 |
| シス-1,3-ジクロロプロペン | 2.78 | 2.00 | 0.69 |
| トルエン | 2.57 | 10.46 | 0.12 |
| トランス-1,3-ジクロロプロペン | 2.79 | 1.31 | 1.06 |
| 1,1,2-トリクロロエタン | 3.54 | 0.81 | 2.17 |
| テトラクロロエチレン | 2.00 | 2.47 | 0.40 |
| ジブromクロロメタン | 3.28 | 0.12 | 13.90 |
| m+p-キシレン | 4.13 | 22.81 | 0.09 |
| o-キシレン | 2.33 | 10.55 | 0.11 |
| ブromホルム | 3.57 | 0.12 | 15.52 |
| p-ジクロロベンゼン | 2.55 | 4.15 | 0.31 |
| 委員会選定10成分 2007/08/17二回目測定値による | | | |
| ジイソプロピルエーテル | 2.30 | 1.58 | 0.73 |
| テトラヒドロフラン | 2.70 | 0.00 | - |
| イソ吉草酸エチル | 2.10 | 0.77 | 1.36 |
| アニソール | 2.70 | 0.86 | 1.57 |
| メタクリル酸ブチル | 1.80 | 1.05 | 0.86 |
| 1,3,5-トリメチルベンゼン | 1.90 | 9.91 | 0.10 |
| 1,2,4-トリメチルベンゼン | 2.00 | 8.98 | 0.11 |
| 1,2,3-トリメチルベンゼン | 2.40 | 5.73 | 0.21 |
| 1,2-ジクロロベンゼン | 2.30 | 3.99 | 0.29 |
| アクリル酸 2-エチルヘキシル | 1.30 | 1.34 | 0.49 |

3. 1. 1. 4 原水連続測定結果

本項では、2006年7月から2007年12月の連続測定中に発生した、既設水質計器を含む実験施設および原水河川関係の特定事象と、VOC測定装置の関連について分析する。

表9に生じた臭気に関連する事象を示す。

表9中事故日に○を付したものは、同期間に「関連事業者として事故と認識する」事象が記録されている項目である。ただし、本表には実験期間の事故の全てではなく、油関係を中心に臭気に関連し、かつ本川に影響した可能性がある、活性炭注入あるいはオイルマットなど何らかの対応処置をとったなど、主要な事象を選択して記載した。

着色部については本項後段にて個別にデータを示す。

表10に2006/11/13から2007/11/1まで用いた警報設定の要領を示すが、設定期間中VOC23成分に対して設定した警報レベルになる有効な測定値は発生しなかった。

また、表11に期間中に確認したリテンションタイムの変動を示す。最大数秒の変化が見られたが測定性能に不都合をきたすものではなかった。

期間中、油関係の事故が平成18年度7月以降は5件、平成19年度12月までで17件発生しているが、多くは現地にて迅速に処置されており、寒川まで影響が及んでいなかった。

実験装置に影響が出たと考えられるのは事象A, E, K, O（Oについては時間遅れがあり関連が不明瞭）の4件で、それもVOC測定装置に微小なピークが記録される程度であった。

しかし微小変動ではあるがこの現象により明確に各種物質の存在が識別できるため、VOC測定装置を用いれば、本委員会の研究目的である臭気原因物質等の存在を幅広く迅速に知ることができることが確認できたといえる。

表9 連続実験中の事象記録(1/2)

| 事象記号 | 事故日扱い | 上流の降雨 | 事象発生日時 | 変化のあったセンサ | | | 事象説明 | 原因 | VOC測定装置記録 |
|------|-------|-------|--------------------------------------|-----------|-------|-----|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| | | | | VOC | 油分・油膜 | その他 | | | |
| A | ○ | ○ | 2006/07/05 17:00 | ○ | 未記録 | 未記録 | 上流支川で油浮遊寒川にて弱い油臭感知 | 上流での重油流出 | トルエン、キシレン関係のRTにピークが存在 |
| B | - | ○ | 2006/07/19 20:59頃 | - | ○ | ○ | 油面計実験装置側警報が11%程度出力動作 10秒程度 | 不明であり、かつ現実に油分が存在したとは断定できず | 顕著なピークは存在しない |
| C | - | - | 2006/08/19-20 | ○ | - | - | VOC測定装置洗浄弁故障 | 配管切削屑の閉塞 | 洗浄装置に由来すると考えられる再現性のあるピークが記録された |
| D | ○ | - | 2006/12/12 | - | - | - | 上流取水施設で油臭を感知 | 支流から不明油流出 | 顕著なピークは存在しない |
| E | ○ | ○ | 2006/12/26 17:00 -12/27 04:00頃 | ○ | - | ○ | 本川上流に不明油の浮遊 | 不明 | RT 1035,1200,1340,1390秒付近にピークが見られる |
| F | - | - | 2007/01/08 18:00-20:00頃 | ○ | - | - | 情報なし | 不明 | RT 1190秒付近に顕著なピークが見られる |
| G | - | - | 2007/1/31 | - | - | - | 支川に油膜 | 不明 | 顕著なピークは存在しない |
| H | ○ | - | 2007/03/09 00:00頃 | - | ○ | - | 油分計動作 4.5TON(官能試験とは別定義単位) 20秒程度継続 | 原因不明であり、かつ現実に油分が存在したとは断定できず 農業用水路から着色水流出した事象が報告されている | 顕著なピークは存在しない |
| I | ○ | ○ | 2007/04/03 夜間 | - | - | - | 取水停止 | 上流の畜舎施設から汚泥の流出が発生したため | 顕著なピークは存在しない |

「事故日扱い」とは関連事業体で事故情報を記録していることを示す。

VOC 測定装置クロマトグラムに面積 0.5mVs 程度を超える単独ピークが確認できた場合を「ピークが見られる」と評価している。

RTはリテンションタイムを示す。

着色部は本項後段にて別途説明。