

表 9 連続実験中の事象記録(2/2)

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			
J	○	-	2007/5/28	-	-	-	上流支川で軽油流出	トラック事故	顕著なピークは存在しない
K	○	○	2007/7/2	○	-	-	上流支川で油流出	水路に油流出	深夜から早朝の数時間にトルエン、キシレンのRTに弱いピークがある
L	-	○	2007/7/17	-	-	-	浄水場定期水質検査にて二酸化イオウ検出	不明	顕著なピークは存在しない
M	○	-	2007/9/4	-	-	-	上流支川油事故	上流にて工場から車両オイル流出	顕著なピークは存在しない
N	-	○	2007/9/5	-	-	-	上流にて薬品臭の発生が記録されている	降雨による支流からの流入と考えられる	顕著なピークは存在しない 実験番号7にてバッチ的にも確認した
○	-	○	2007/09/07 00:00-12:00頃	○	-	○	情報なし	-	RT 1280 - 1500 秒にピークが数箇所見られる
P	-	-	2007/10/30 00:20-00.21頃	-	○	-	油分計動作り4.8TON(官能試験とは別定義単位)40秒程度継続	原因不明であり、かつ現実には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
Q	○	○	2007/12/23	-	-	○	上流支川で重油浮遊	工業団地からの流出	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。

表 10 VOC 警報設定例

物質名称	ピーク#	警報設定値 ($\mu\text{g/L}$)	採用 警報設定基準	参考値					
				水質基準値 ()内は 旧基準 ($\mu\text{g/L}$)	水質基準値 $\times 10\%$ ($\mu\text{g/L}$)	臭気閾値 ($\mu\text{g/L}$)	臭気閾値 $\times 50\%$ ($\mu\text{g/L}$)	標準液濃度 100 $\mu\text{g/L}$ の ピーク面積 06/09/19 (mVs)	警報設定 値 に対応する ピーク面積 (mVs)
1,1-ジクロロエチレン	2	2	水質基準	20	2	1500	750	210.550	4.211
ジクロロメタン	3	4	検出限界	20	2	9100	4550	39.998	1.600
トランス-1,2-ジクロロエチレン	4	4	水質基準	40	4	260	130	157.301	6.292
シス-1,2-ジクロロエチレン	5	4	水質基準	40	4	—	—	96.691	3.868
クロロホルム	6	6	水質基準	60	6	100	50	39.053	2.343
※1,1,1-トリクロロエタン	7	30	旧水質基準	(300)	(30)	—	—	137.647	41.294
四塩化炭素	8	3	検出限界	2	0.2	520	260	60.992	1.830
ベンゼン	9	1	水質基準	10	1	72~ 10000	36~ 5000	494.646	4.946
※1,2-ジクロロエタン	9	—	—	(4)	(0.4)	7000	3500	—	—
トリクロロエチレン	10	3	水質基準	30	3	300	150	108.244	3.247
1,2-ジクロロプロパン	11	5	臭気閾値	60	6	10	5	101.918	5.096
プロモジクロロメタン	12	7	検出限界	30	3	—	—	22.371	1.566
※シス-1,3-ジクロロプロペン	13	2	検出限界	(2)	(0.2)	—	—	77.851	1.557
トルエン	14	12	臭気閾値	600	60	24~ 170	12~ 85	444.038	53.285
※トランス-1,3-ジクロロプロペン	15	4	検出限界	(2)	(0.2)	—	—	46.081	1.843
※1,1,2-トリクロロエタン	16	6	検出限界	(6)	(0.6)	—	—	28.096	1.686
テトラクロロエチレン	17	2	水質基準	10	1	300	150	108.670	2.173
ジブロモクロロメタン	18	15	水質基準	100	10	—	—	10.012	1.502
m-キシレン + p-キシレン	19	10	臭気閾値	400	40	20~ 1800	10~ 900	958.000	95.800
o-キシレン	20	10	臭気閾値	400	40	20~ 1800	10~ 900	405.509	40.551
ブロモホルム	21	35	検出限界	90	9	300	150	4.672	1.635
p-ジクロロベンゼン	22	1	検出限界	300	30	0.3~ 30	0.15~ 15	151.890	1.519
警報値設定基準				<p>臭気閾値50%が水質基準値を超える場合は、水質基準値を警報設定値とする。 臭気閾値50%が水質基準値以下で水質基準値10%を超える場合は、水質基準値10%を警報設定値とする。 臭気閾値50%が水質基準値以下で水質基準値10%以下の場合は、臭気閾値50%を警報設定値とする。 臭気閾値が無い場合は、水質基準値を警報設定値とする。現行基準でない場合は切り上げ可とする。 実験は、臭気原因物質検出が目的なので、警報設定値を水質基準値で決める場合は切り上げ可とする。 ノイズによらないクロマトグラムの面積下限を想定して、警報設定の下限値とする。(今回1.5として設定) 1~100 $\mu\text{g/L}$の設定とする。 ※は旧水質基準項目を示す 臭気原因物質としての特性が警報決定要因となるのは着色部。</p>					

表 11 実験期間中リテンションタイム一覧

物質名称	ピーク#	リテンションタイム(秒)			
		2006/6/21	2006/12/11	2007/6/28	2007/8/17
1,1-ジクロロエチレン	2	550.5	553	551	
ジクロロメタン	3	601	603.5	601.5	
トランス-1,2-ジクロロエチレン	4	631.5	634	632.5	
ジイソプロピルエーテル					646
シス-1,2-ジクロロエチレン	5	728.5	732	728	
クロロホルム	6	746	749	745.5	
1,1,1-トリクロロエタン	7	780.5	784	780	
四塩化炭素	8	811.5	815	811	
ベンゼン	9	835	839	835	
トリクロロエチレン	10	892	895.5	891.5	
1,2-ジクロロプロパン	11	909.5	913	909	
ブromoジクロロメタン	12	944	947	943	
シス-1,3-ジクロロプロペン	13	991	994.5	990	
トルエン	14	1028	1032	1027	
トランス-1,3-ジクロロプロペン	15	1044	1048	1043.5	
1,1,2-トリクロロエタン	16	1065	1069	1064.5	
テトラクロロエチレン	17	1091.5	1096	1091	
イソ吉草酸エチル					1126.5
ジブromokロメタン	18	1132	1136	1131	
m-キシレン + p-キシレン	19	1191	1196	1190	
o-キシレン	20	1240.5	1246	1239.5	
アニソール					1305.5
ブromoホルム	21	1306.5	1312	1306	
メタクリル酸ブチル					1318
1,3,5-トリメチルベンゼン					1336
1,2,4-トリメチルベンゼン					1383
1,2,3-トリメチルベンゼン					1443
p-ジクロロベンゼン	22	1455.5	1462	1454.5	
1,2-ジクロロベンゼン					1506.5
アクリル酸2-エチルヘキシル					1676.5

①事象A

2006/7/5 夕方に上流支川で重油浮遊があり、寒川でも弱い油臭が感知されている。当日は午後には 35mm 程度の降雨があった。

実験開始直後で、まだ VOC 測定装置に設置直後の装置内残留接着剤などの影響が残っていた時期であるが、この時間帯にはその残留物質影響によると考えられるクロマトグラムの傾向とは異なる、トルエンと m, p, o-キシレンのリテンションタイムに近いピークが見られた。

ただし、濃度的には 2006 年 11 月以降に決めた物質ごとに感度を高くした警報設定でも検出された濃度ではない。また、既存水質計のデータが記録されていない状態であったため、その他の水質との関連は不明であった。

なお、1400-1500 秒近辺のピークはこの時期特有の装置据付直後の影響と考えられる現象である。

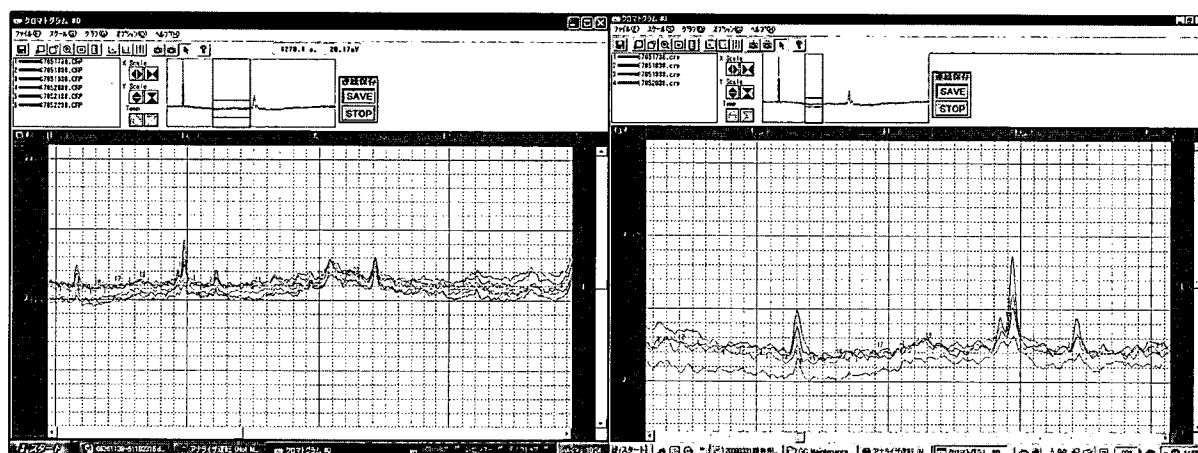
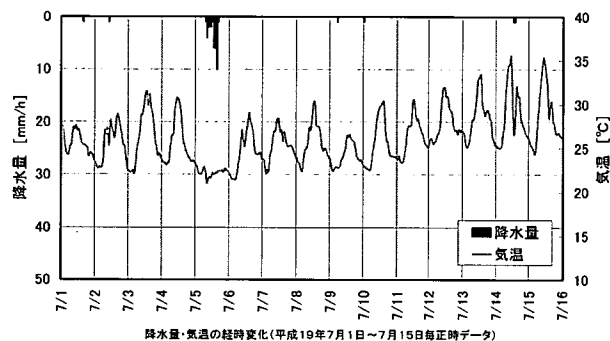
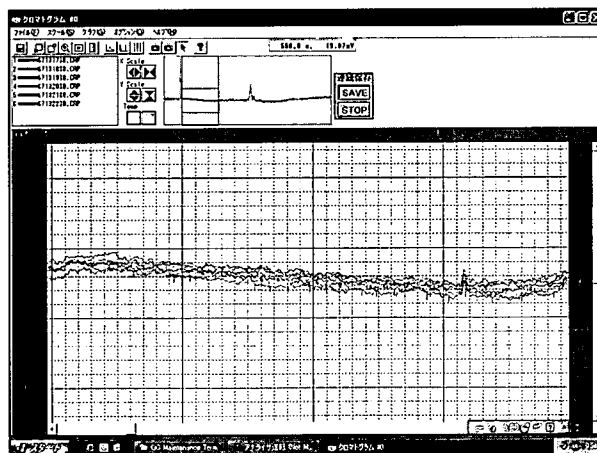
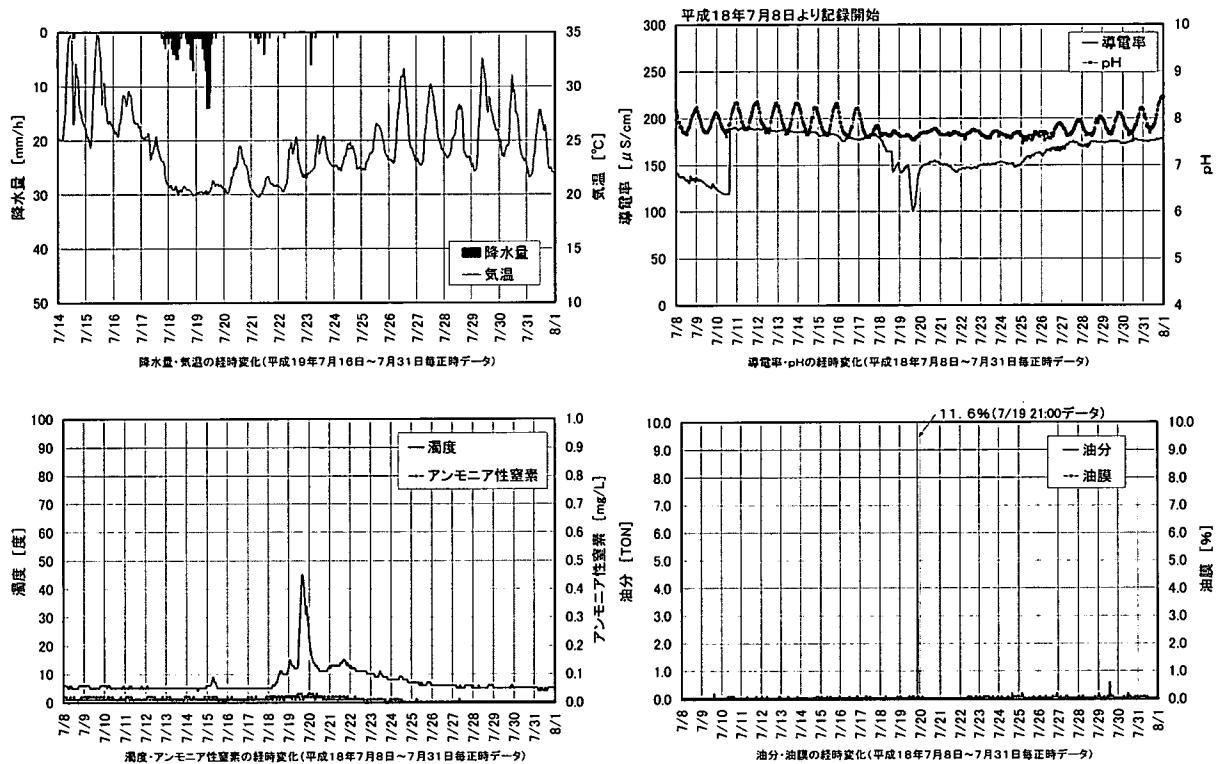


図 28 事象 A に関する連続測定データ

②事象B

2006/7/17 に 8mm/d、7/18 に 53mm/d、7/19 に 73mm/d の降雨があり、その影響が pH、導電率、濁度に現れている。そのような河川の状態を背景として、7/19 21 時近辺の油膜計動作原因として何らかの光学的現象が存在した可能性はあるが、11%値の継続時間は 2 分間だけであり、処理水質に影響する大きな変化があったとは思われない。

また、7/19 夜の VOC 測定装置には特別な変化は見られない。リテンションタイム 1030 秒(トルエン近傍)にピークが存在するが、この部分は特に実験開始直後に継続的に現れているため、配管接続部など装置に起因したものと推測される。



2006/07/19 17:38-22:38 VOC 測定装置クロマトグラム

図 29 事象 B に関する連続測定データ

③事象C

最下段2本のクロマトグラムは2006/08/19-20の期間に記録された、ろ過器洗浄弁からの漏出に起因する洗浄水混入によると考えられるピークを示す。

その上の2本は2006年7月、最上段の2本は2006年10月に記録されたピークの例で、特に装置の運転状況についての確認ができていないが、パターンが事象Bとほぼ一致している。

これらについては、原水水質ではなく装置によるものと判断し検討対象から除外した。

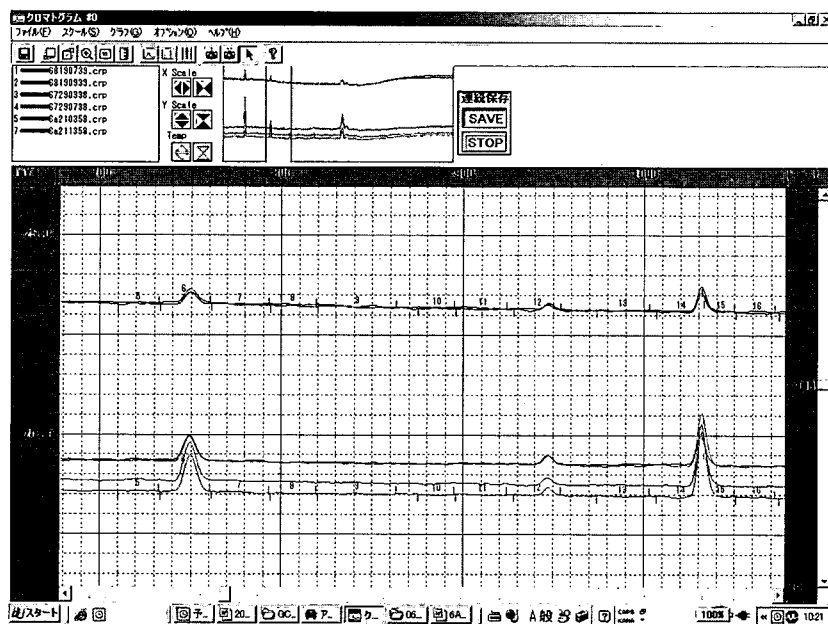


図 30 事象Cに関する VOC 測定装置クロマトグラム

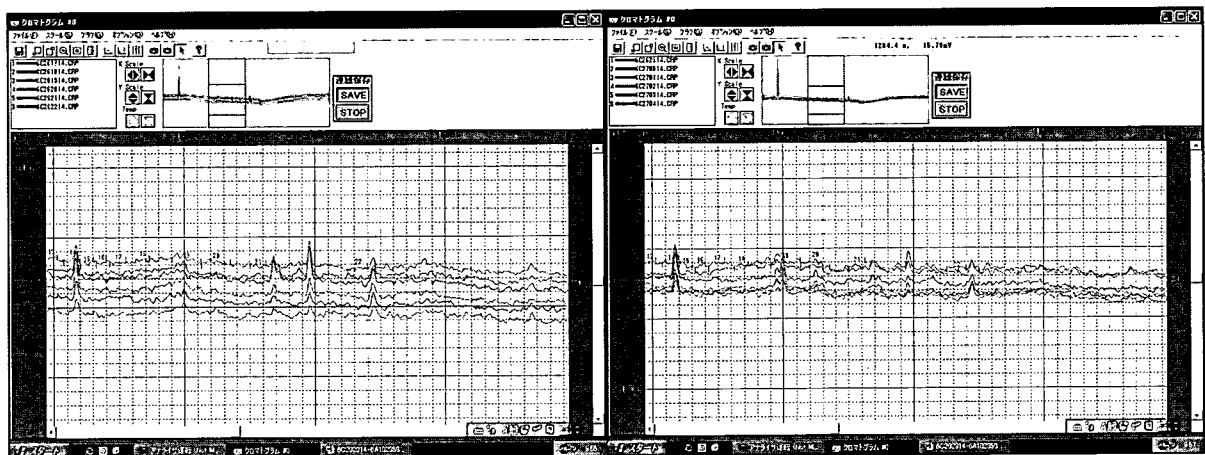
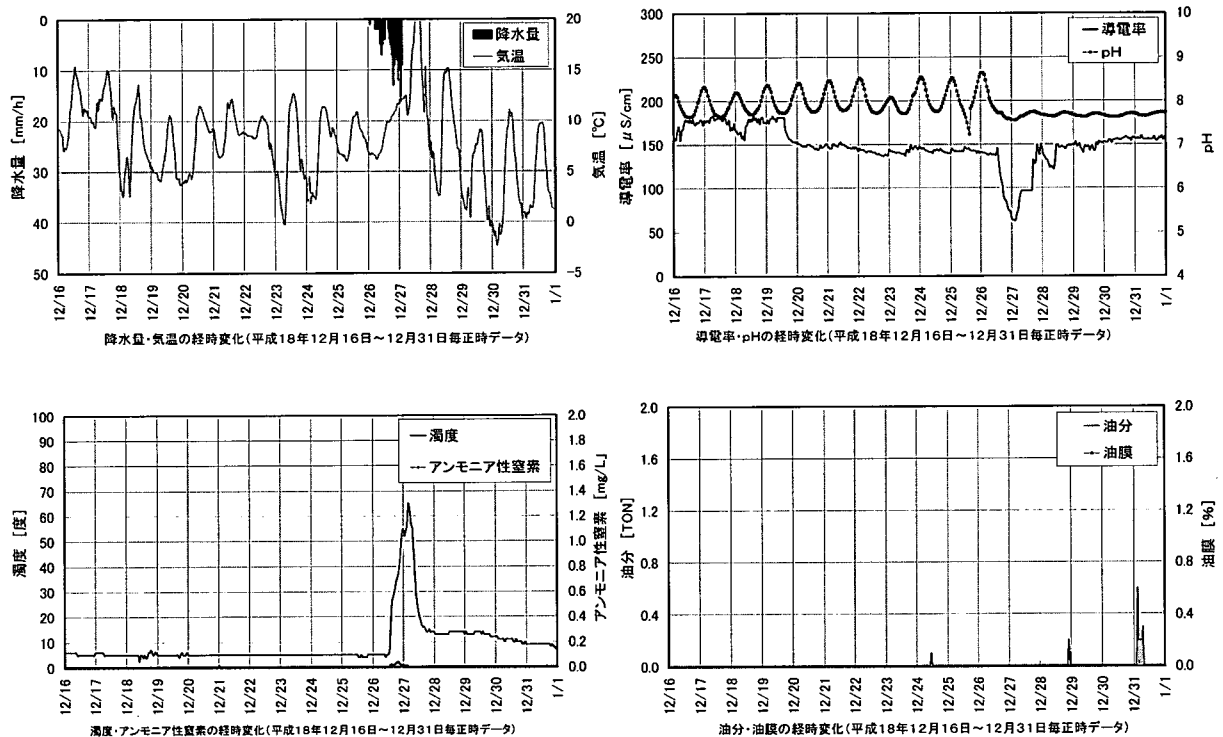
④事象E

事故報告として 2006/12/26 に本川での油浮遊が記録され、寒川にまで影響があった。

2006/12/26 夜間から 12/27 早朝にかけて、警報設定では検出できないレベルであるが目視で確認できるピークが 1032 (トルエン近傍), 1188 (M,P-キシレン近傍), 1196, 1335, 1389 秒に出現している。

12/26 には 111mm/d の降雨があり、pH、導電率、濁度、アンモニア性窒素にも影響が現れており、この流れに乗った VOC の河川流入が考えられる。しかし、油分計と油面計についてはこの期間に出力は無かった。

全実験期間を通じ、河川での事故と測定結果の因果関係が最も明確な事例である。



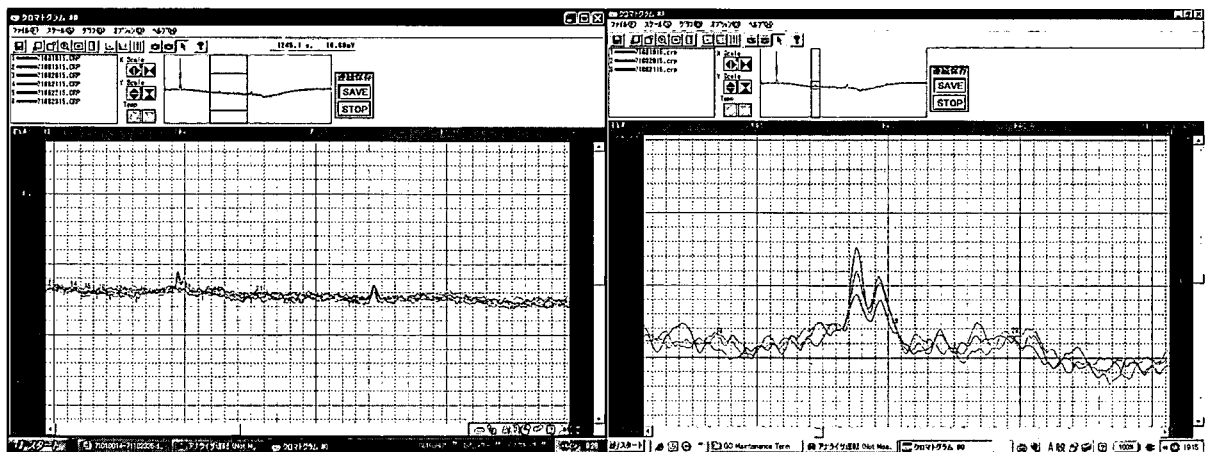
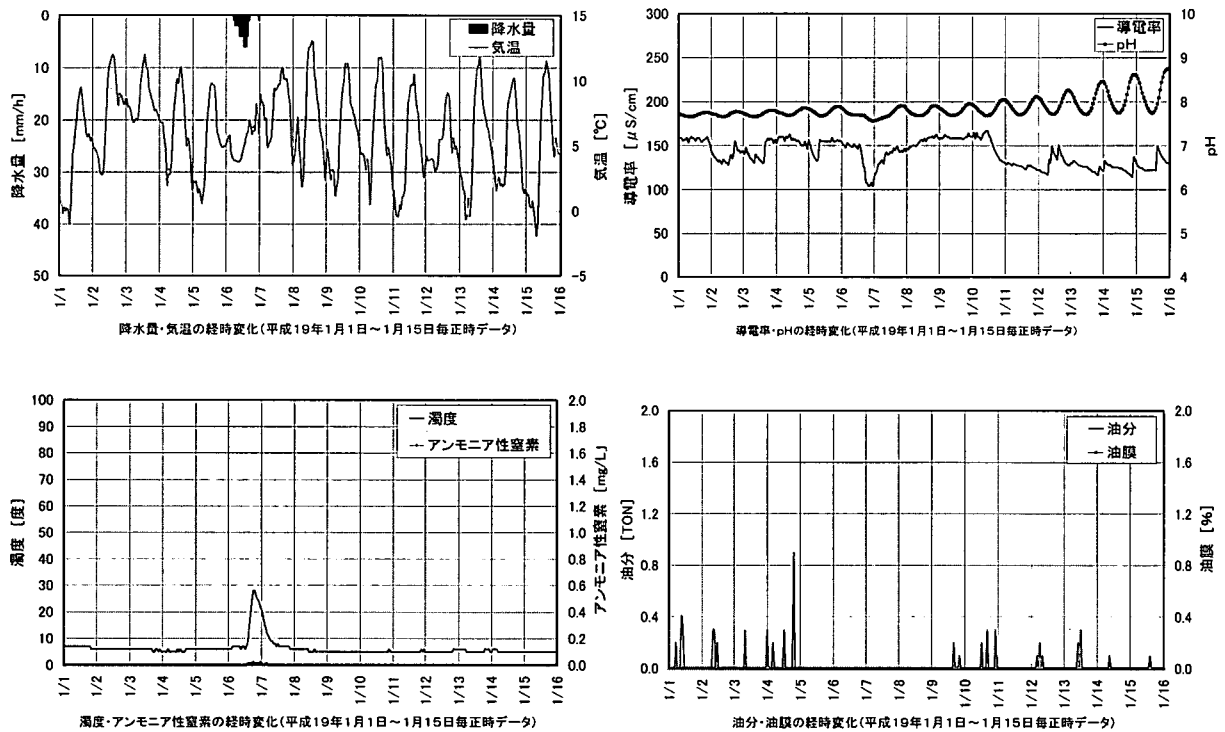
2006/12/26 17:14 - 12/27 04:14 VOC 測定装置クロマトグラム

図 31 事象Eに関する連続測定データ

⑤事象F

2007/1/8の夜間3時間程度と比較的短い期間であるが、リテンションタイム1190秒程度に、重なった形状のピークが記録された。(1480秒近傍のものは3. 1. 1. 3 (6) 4)に前述した装置に起因すると考えられるもの)

2日前に降雨があったが、この時刻にはすでに他の既存水質計器には降雨の影響が見られなくなっており、降雨の影響も考えられる事象E, Oとは異なる傾向を示している。なお、油分計、油面計とも出力は無い。



2007/01/08 18:15 -23:15 VOC 測定装置クロマトグラム

図 32 事象Fに関する連続測定データ

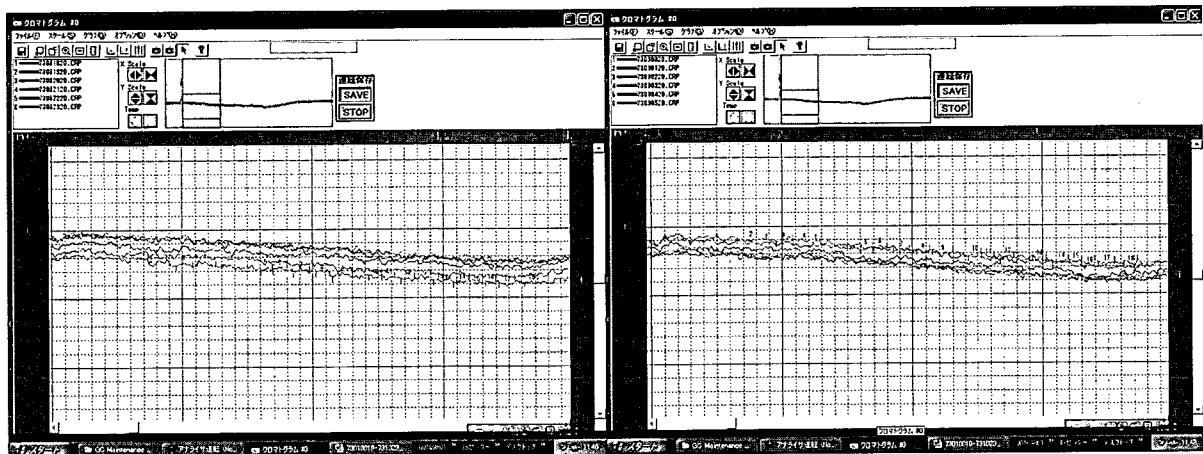
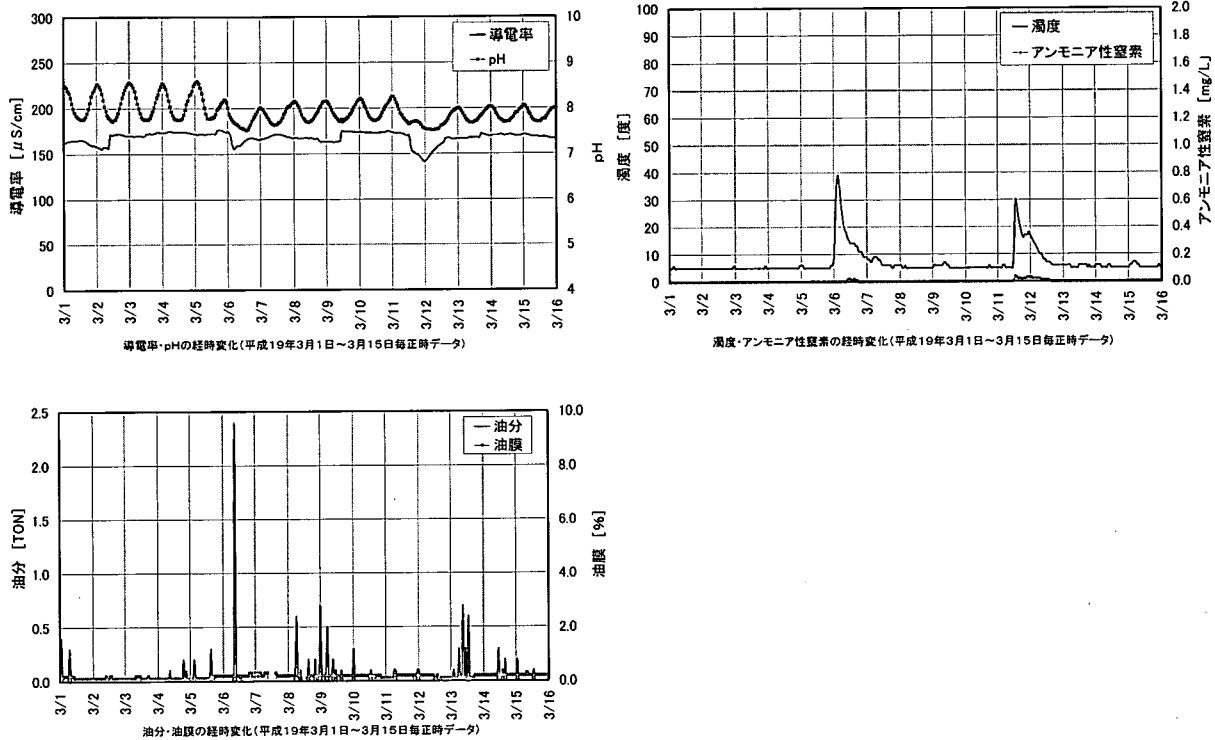
⑥事象H

当日に事故としては着色水の流出が発生している。

2007/3/5 に 16mm/d の降雨があり、pH、導電率、濁度にその影響が現れている。

そのこととの直接関連は確認できないが、この期間油分計でも 2.5 程度の出力が継続しており実際に何らかの物質が流出していた可能性はある。

しかし、2007/3/8 深夜の油分計動作時の前後数時間に VOC 測定装置のクロマトグラムには大きな変化は見られず、VOC として把握できる物質は存在しなかったと推測される。



2007/03/08 18:20 - 03/09 05:20 VOC 測定装置クロマトグラム

図 33 事象Hに関する連続測定データ

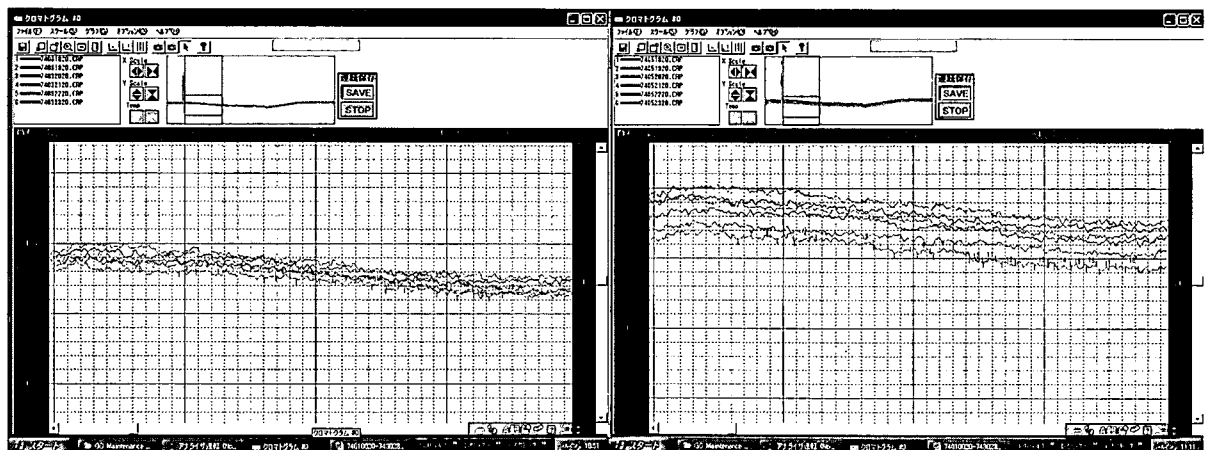
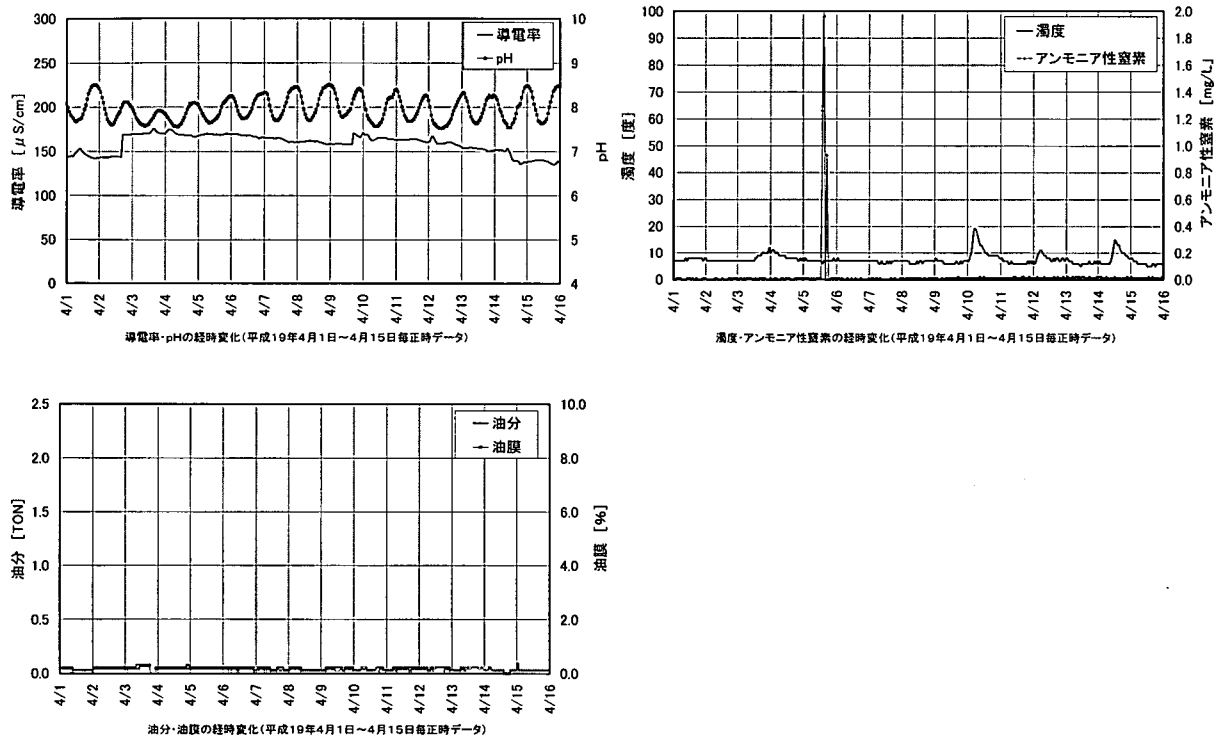
⑦事象 I

降雨による上流施設からの畜産汚泥流出事故が発生している。

2007/4/3 に 9mm/d の降雨があり、その影響は pH、導電率、濁度に現れている。

しかし 4/3 のデータの pH、導電率、濁度、VOC 測定装置について、上流の汚水流入の影響を推測できる動きは確認できない。

4/5 にアンモニア性窒素の数値上昇が見られるが、上流の汚水の関係は不明であり、またその時間帯での VOC 測定装置には大きな変化はない。



2007/04/03 18:20-23:20 (取水停止時) および 04/05 18:20-23:20 (アンモニア濃度上昇時)

VOC 測定装置クロマトグラム

図 34 事象 I に関する連続測定データ

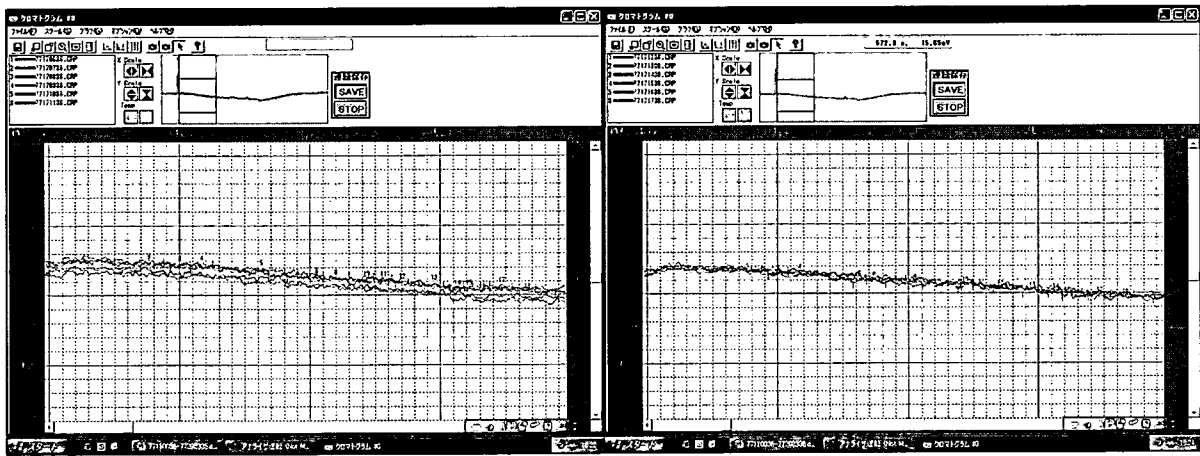
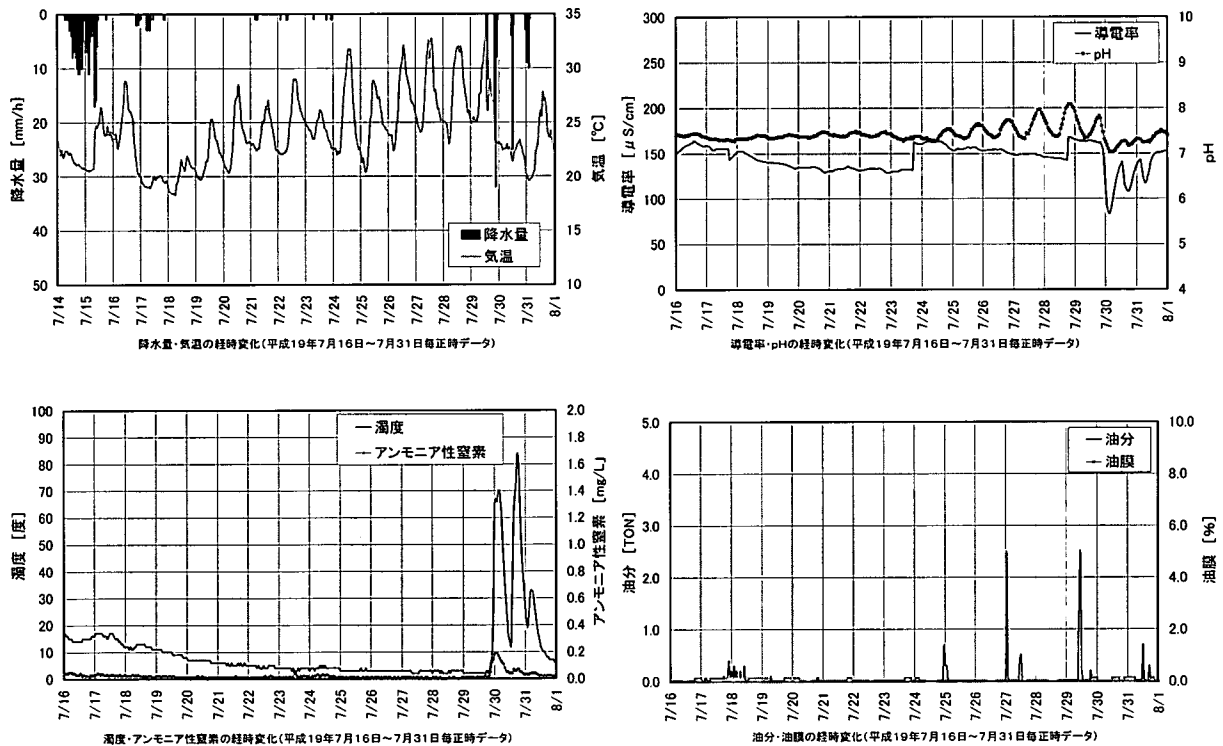
⑧事象L

2007/7/14に100mm/d、7/15に81mm/d、7/16に8mm/d、7/17に14mm/dの降雨があり、その影響が比較的長い期間pH、導電率、濁度に現れている。

二酸化イオウ検出にこの大量の降雨が関連した可能性はあるが、それと各水質計器出力の関連は不明である。

二酸化イオウ検出日の夜7/17深夜に、油分計の微弱な出力が見られるが、日中の水質検査とは時間が離れており、直接の関係はないと思われる。

また、VOC測定装置には変化が見られない。



2007/07/17 06:36-17:36 VOC測定装置クロマトグラム

図 35 事象Lに関する連続測定データ

⑨事象MおよびN

2007/9/4には、上流支川での車両オイル流出が事故として記録されている。

2007/9/5に47mm/d、9/6に93mm/d、9/7に50mm/dの強い降雨があり、影響が比較的長くpH、導電率、濁度に現れている。なお9/4はまだ降雨が始まっていない。

しかし、9/4の車両オイル流出、9/5の薬品臭ともVOC測定装置を含みいずれの計器も特別な変化は示していない。

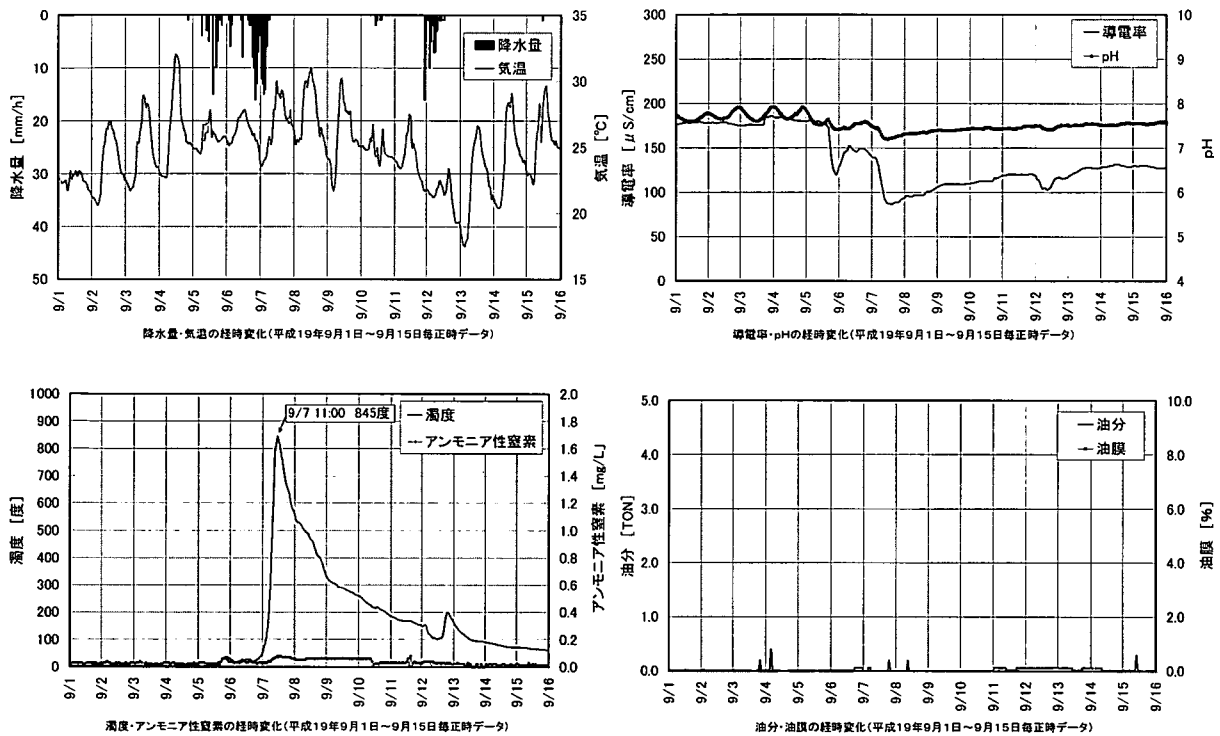


図 36 事象M, N, Oに関する既設センサ類連続測定データ

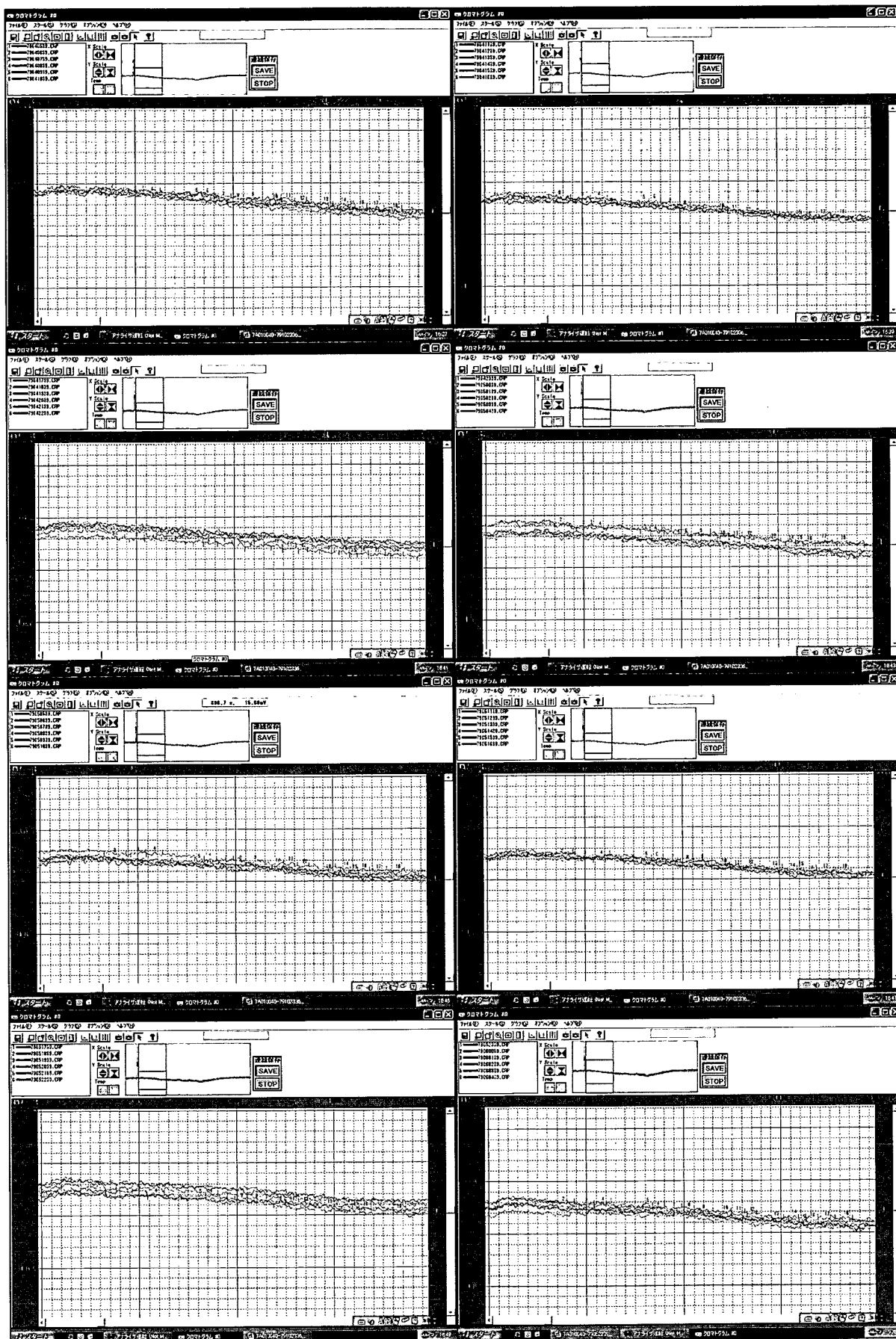


図 37 2007/9/4-9/5 事象M, Nに関する VOC 測定装置クロマトグラム

⑩事象O

事故報告は無いが、2007/09/07 午前中に目視でも判別可能なピークが数時間継続した。このクロマトグラムのパターンは、事象A，E同様比較的リテンションタイムの遅い側にピークが現れていた。参考として拡大した状態も示す。

この時期は警報設定を表 10 の方式として物質ごとに細かく行っていたが、それでもこの程度特徴のある現象でも、警報設定していないリテンションタイムで発生したピークであったためクロスチェックデータが取れず、例えば約 1384 秒に現れたピークが 3. 1. 1. 3 (5) で 1383 秒にピークを示した 1,2,4-トリメチルベンゼンであったか否かも確認できていない。

同時間帯には、図 36 に示されたように濁度の急上昇、電気伝導度と pH の急下降が発生している。このことから、9/4 に発生した油事故の影響で降雨時に特殊な物質が流入したことも推測されるが、関連は不明である。

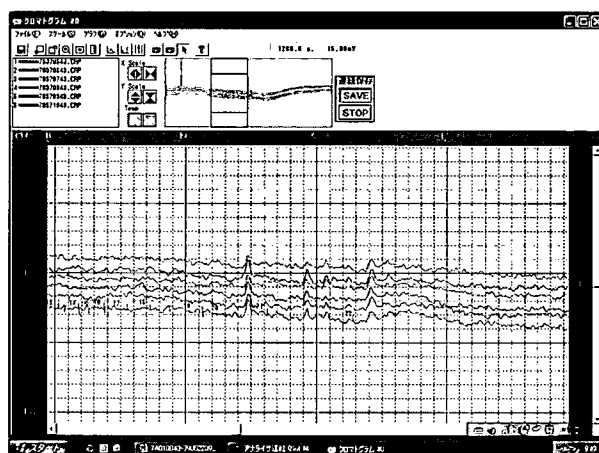


図 38 事象O 2007/09/07 05:40-10:40 VOC 測定装置クロマトグラム

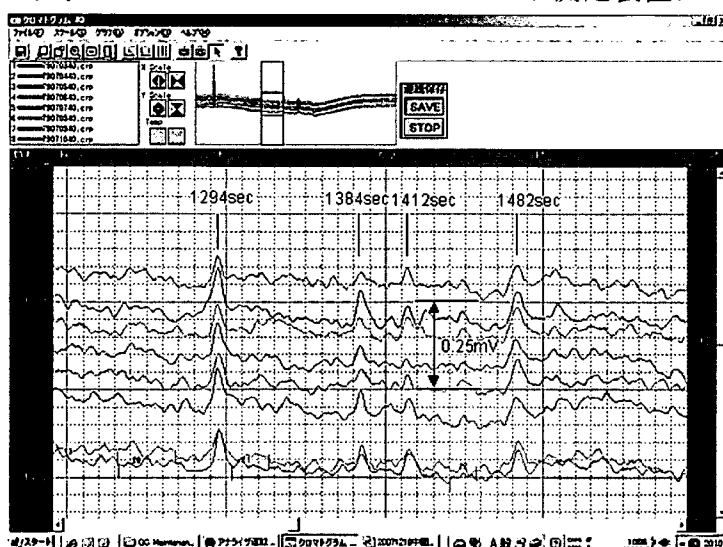
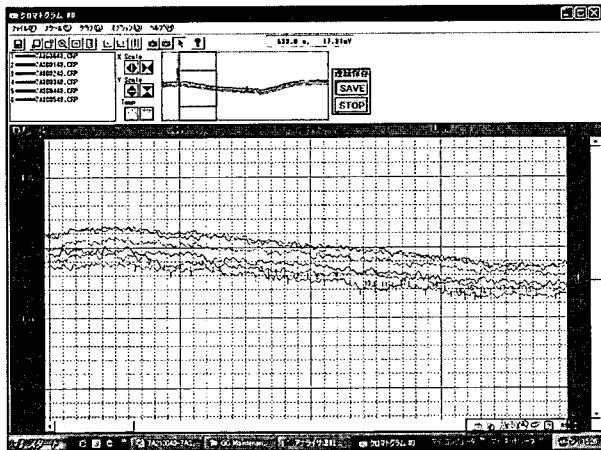
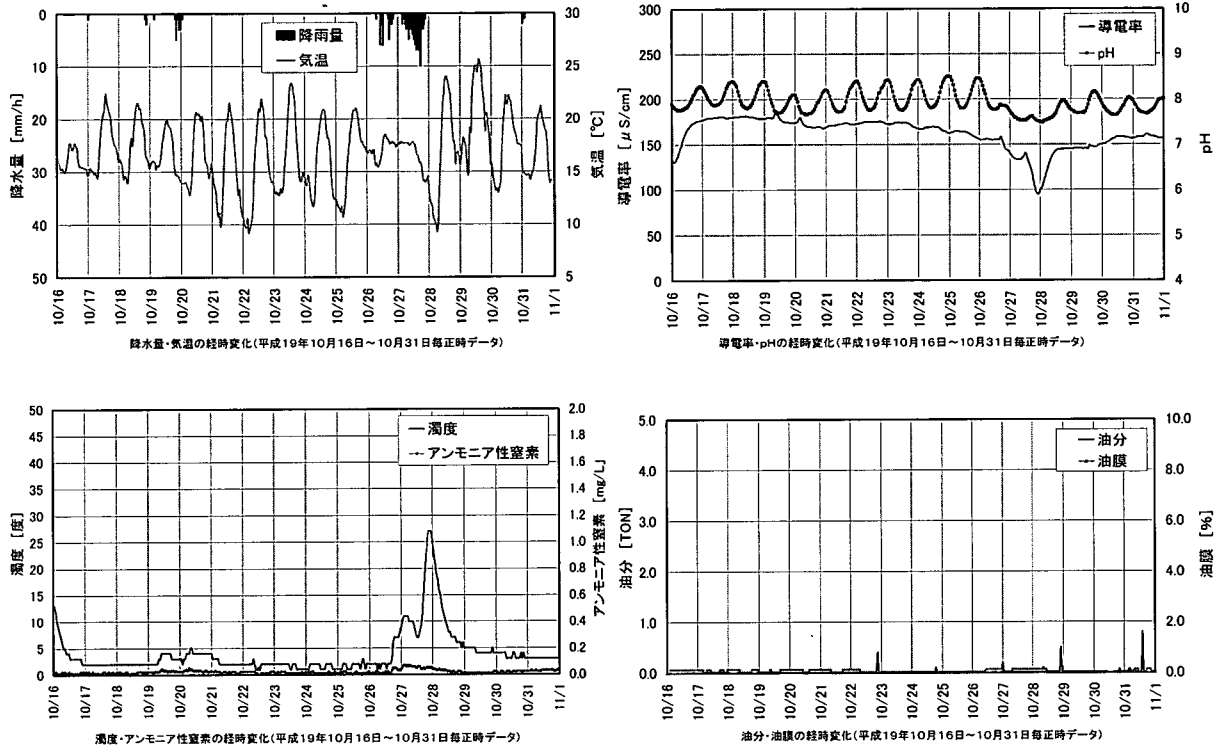


図 39 事象Oクロマトグラムの拡大

⑪事象P

2007/10/29 深夜に油分計の警報動作が生じたが、継続時間は一分間程度と短いため処理に影響を及ぼす現象ではなかったと考えられる。

他の水質計器およびVOC測定装置の変化も見られない。



2007/10/30 00:40-05:40 VOC 測定装置クロマトグラム

図 40 事象Pに関する連続測定データ

3. 1. 1. 5 迅速検知の課題と展望

(1) 不特定物質の存在を警報出力するための VOC 測定装置利用方法案

基本性能の検討の結果、当実験装置の指定面積が特定の単調増加と減少の形状の制限のもとで生じている場合を有意な出力と判断するデータ処理方法を用いると、0.5mVs 程度のピークが何らかの物質の存在の限界と判断できることが判った。

この条件を用い、既存装置の機能を使用し、不特定の VOC 存在による顕著なクロマトグラムが存在を見出し、警報出力する手順案を図 41 とした。

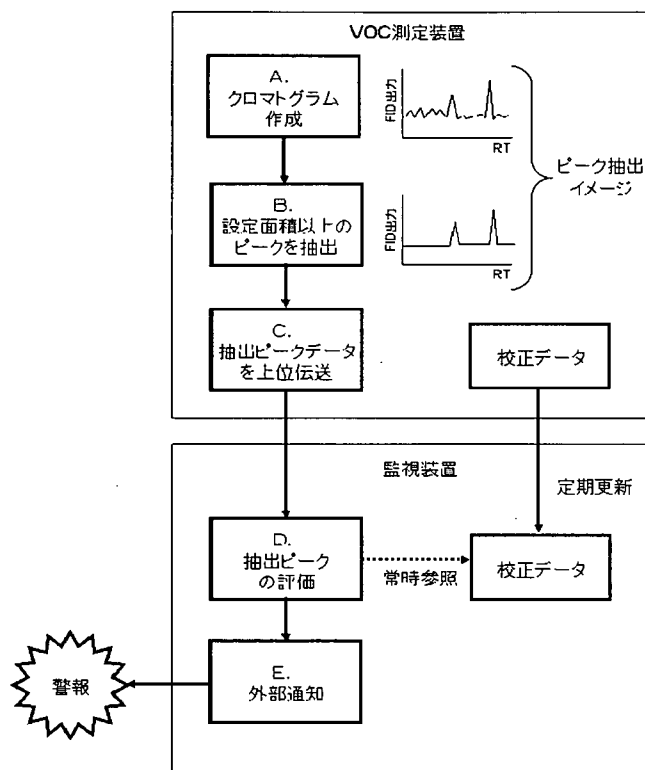


図 41 ガスクロマトグラフ VOC 測定装置による臭気原因物質警報システム案

処理A 連続的にクロマトグラムを求める

処理B キャリアガス成分変化によるベース電圧の出力変動など、特定水中物質の変化と区別がつかないクロマトグラムの動きにフィルタをかけるため、一定の継続時間内で単調増加と減少であったと認められるピークを抽出し面積を計算し設定値以上の結果を記録する。

処理C 処理Bで選定した意味を持つと判断されたピークについて、リテンションタイムとピーク面積を上位の監視装置に伝送する。

処理D 抽出したピークがあらかじめ校正済みの物質によるものか否かを最新校正データのリテンションタイムにより判断し、対応する物質が校正データに存在していれば濃度換算を実施する。

処理E 校正データのある物質、無い物質などの判断を測定結果に追加して外部に通知する。

(2) 既存水質計器の利用について

既存水質計の臭気原因物質との関連を判断するための情報は、2. 6. 3の原水連続測定結果である。

ここで得られた情報としては、下記の二種類になる。

- ① 油分計、油膜計動作時の、濁度、pH、導電率、アンモニア計の既存水質計器出力とVOC測定の結果
- ② VOC測定値に変化のあった場合の、油分計、油膜計を含む水質計器の動き

①に類する状態としては、2. 6. 4の事象B, H, Pが対応しているが、既存水質計器に臭気に係る動きと考えられる大きな変化は見られず、またVOC測定装置にも特別な変化は見られなかった。

これらについては、本実験の範囲では油分計と油膜計の動作と油分の存在そのものが確認できていないため、判断が下しにくい面もある。

逆にこれらの既存水質計器が大きく変化しても、油分計、油膜計、VOC測定装置に何も生じない場合が多いことは事実としてあるので、濁度、pH、導電率、アンモニア計を臭気判断に使用することの難しさを示す例にはなる。

②については、2. 6. 4の事象E, Oが対応するが、ここではVOC測定装置の出力に変化が見られた際に、濁度、pH、導電率、アンモニア計にも変動が見られる。ただし、①の場合でも示したごとく、これらの既存水質計器の出力変化は降雨に伴う河川の水質変動の影響を幅広く反映しており、VOC測定装置ほか臭気関係の測定機器の応答との高い相関は期待できない。

よって、濁度、pH、導電率、アンモニア計のような既存水質計によって臭気原因物質の存在を検出することは、出力を組み合わせる方式を行ってみても難しいと考えられる。

(3) 臭気関連センサの使用方法について

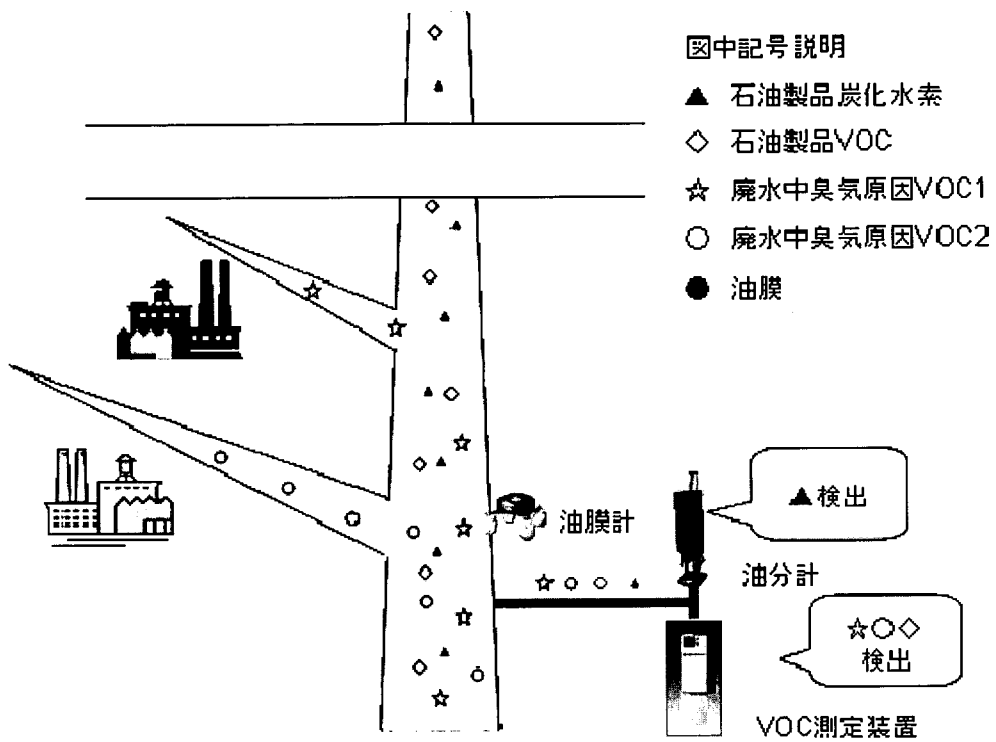
今回実験で検討対象とした油分計、油膜計、VOC 測定装置につき、性能特性を考慮した使い分けの考え方の例を以下に示す。

各センサの機能は下記と言えるのでその性能を参考とする。

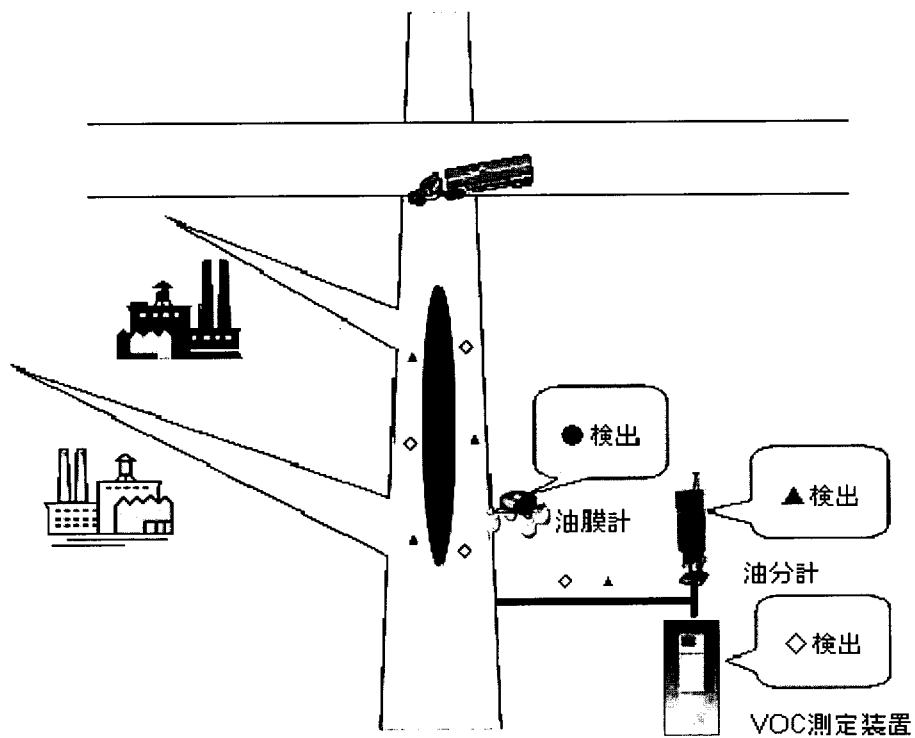
表 12 各センサの比較

	油分計	油膜計	VOC 測定装置
測定対象	水中に混和した状態の油分の炭化水素	水面の油膜	VOC 全般 高沸点炭化水素については今後の課題
リアルタイム性	分程度で応答	即応	1 時間単位の周期測定結果により警報出力
物質の絞込み	難しい	難しい	標準物質を用い校正した特定 VOC については定量可能。 リテンションタイムから定性的な推測も可能な場合があると考えられる。
濃度測定性能参考値	濃度評価は難しい	濃度評価は不可	物質によっては数百 ng/L(PPT)
考えられる用途	石油由来の臭気が特に重要な融雪時の臭気対策。 石油系の臭気については水中に混和した成分に対するリアルタイム監視の意義もある。	油一般による水面汚染の迅速検出。	標準物質を用い校正した特定 VOC の量的な把握。 2. 6. 3 (1) の方法などにより、不特定物質についての監視を行うことも可能である。

上記の各センサの現状での特徴を考慮した設置方法の例を図 42 に示す。



水中に存在する石油製品およびその他VOCの検出イメージ



油膜が存在する状態の検出イメージ

図 42 臭気関係センサ設置例

3. 1. 1. 6 まとめ

FID 検出器とスパーチャ式サンプリングによるプロセスガスクロマトグラフを用いた VOC 測定装置の機能として下記の特性が確認できた。

- A 1. クロマトグラムの解読ソフトウェアのパラメータに、単調増加と減少を示し、かつ最小限度のピーク面積以上になるピークを取り出す条件を設定することにより、微量の物質の存在を検出器の特性に伴うノイズ的信号から区別して検出することが可能である。手法の概要について 3. 1. 1. 5 (1) に示す。
- A 2. 上記 A 1 の方法によりピーク面積を計算すれば、測定限界は物質により異なるが、トリメチルベンゼン、トルエンのように感度良く検出できる物質であれば 100ng/L 以上～1μg/L 未満の検出が可能である。データは 3. 1. 1. 3 (5) の 2) 3)、3. 1. 1. 3 (6) の 2) および 3. 1. 1. 3 (8) を参照。
- A 3. 検出部については 24 時間連続最長 6 ヶ月程度の連続運転が可能なが確認された。ただし、前処理部については定期的な清掃を行うことは必要不可欠である。
- A 4. 3. 1. 1. 4 に示す一連の連続測定の結果から、油事故との関連が推測されるクロマトグラムのピーク出現が 4 例確認できた。しかし、GC/MS でのクロスチェック用採水は実行できなかったため物質特定はできていない。また、同期間に油分計、油膜計には変化は記録されていない。
- A 5. A 4 の現象のうち 1 例は濁度、pH、導電率、アンモニア計の出力変動も記録されていた。ただし、既存水質計の急変には、VOC 測定装置の変化が伴わないことも多く、既存水質計器で VOC 測定装置相当の臭気原因物質検出を行うことは難しいと考えられる。
- A 6. 今回の実験中には油分計、油膜計の動作と VOC 測定装置および既存水質計器の動作に関連がある例は無かった。
- A 7. VOC 分子内の炭素比率と水への溶解度が検出性能に影響する特性が確認された。3. 1. 1. 3 (3) 参照。
- A 8. 3. 1. 1. 3 (5) の 2) 3)、および 3. 1. 1. 3 (6) の 1) 3) で記載しているように、VOC 濃度と臭気強度が常に比例関係にあるとは限らない。そのため、ガスクロマトグラフ法を適用しても臭気の厳密な定量管理をすることは難しい。A 1 の手法により微量物質を検出したとしても、期待できる機能は警報設定機能レベルと考えられる。
- A 9. 一部物質には砂ろ過前処理部分の影響によるものと考えられる流出の遅延が見られた。3. 1. 1. 3 (4) 参照。
- A 10. 測定装置内外の部品などからの特定物質の漏出によると考えられる出力が記録されることが見られた。3. 1. 1. 3 (6) 4) は常時発生している例、3. 1. 1. 4 の事象 C は突発的断続的に発生した例と考えられる。
- A 11. 数ヶ月間の連続運転によりリテンションタイム数百秒付近で 1 秒、1400 秒付近で 5 秒程度の変動があった。物質特定する場合には校正の頻度に配慮を要すが、何らかの異常を知るためであれば影響は少ないと考えられる。