

淀川流域での危害発生地点と  
監視地点等の図示化による監視体制の検討

研究協力者 田川 克弘  
研究協力者 大谷 真巳



厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業)  
「水道における連続監視の最適化および浄水プロセスでの処理性能評価に関する研究」  
分担研究報告書

研究課題：淀川流域での危害発生地点と監視地点等の図示化による監視体制の検討

研究協力者 田川 克弘 大阪市水道局工務部柴島浄水場  
研究協力者 大谷 真巳 阪神水道企業団技術部水質試験所

#### 研究要旨

ガスクロマトグラフ自動連続監視装置 (VOC 計) による原水中油類の検知について検討した。油流出事故時のクロマトグラムを分析したところ、トリメチルベンゼン等が検出されており VOC 計による油類検知可能性が示された一方、密度が低く疎水性が高いアルカン類は検出されなかった。また、沸点が低い VOC は流下過程等で揮発する可能性もあることから、VOC 計による監視対象成分としては密度が高く、疎水性が低く、沸点が高い成分が望ましいと考えられた。VOC 計を用いた油類検知の確立により、淀川流域において発生ポテンシャルの高い VOC と事故発生件数の最も多い油類を同時に監視することが可能となり、水質汚染事故監視体制の更なる強化が期待できる。

### A. 研究目的

河川水を水道水源とする水道事業体は、上流域で有害物質が流入する水質汚染事故や降雨等による原水水質の急激な変動により、安全で良質な水道水を安定的に供給することが困難となる危機に常に晒されている。このような危機に対応するためには、取水口上流域に存在する水質汚染リスクを把握あるいは想定し、原水水質が突発的に著しく変化した場合に備えた水質監視を行い、水質異常の内容や規模に応じた適切かつ迅速な対応が行える体制を整える必要がある。

これまでの調査で、淀川流域では水源水質事故の約 7 割が油の流出であること、及び油以外の水質汚染事故が発生するリスクとしては揮発性有機化合物 (VOC) 流出のポテンシャルが高いことが明らかとなっている。ところで油類には VOC が含まれている。阪神水道企業団 (阪神水道) では、原水中の VOC を速やかに検知する目的で、取水場にガスクロマトグラフ自動連続監視装置 (VOC 計) を設置しており、この VOC 計を活用することで原水中に溶解した油類を連続的に監視できる可能性がある。そこで水質汚染リスクとして油類に着目し、VOC 計を用いた油類の連続監視について検討を行った。本稿ではまず、淀川流域における油類の監視状況を取りまとめた。次に、油流出事故時における VOC 計での油類中 VOC の検出状況をもとに、VOC 計を用いた油類検知可能を検証した。

### B. 研究方法

#### B1 VOC 計の概要

VOC 計のシステム構成図を図 1 に示す。取水場沈砂池の水深数 m 付近より採取した試料水を砂ろ過装置でろ過し懸濁物質を除去した後、スパー

ージャー内で窒素ガスによりパージし、パージされた気体をガスクロマトグラフィーで測定する。検出器は水素炎イオン化検出器 (FID) で、分析周期は 1 時間である。現在監視している VOC (以下「監視対象 VOC」という。) とその警戒体制濃度を表 1 に示す。監視対象 VOC は計 21 種で、水道水質基準項目、水質管理目標設定項目、要検討項目及び臭気を有する成分を監視している。

#### B2 淀川流域における油類の監視状況

油流出事故の検知方法の一つとして、臭気試験が挙げられる。そこで、淀川から取水する水道事業体で構成される淀川水質協議会の構成事業体の水質検査計画の確認や事業体への聞き取りを行い、原水の臭気試験を一日一回以上の頻度で実施している事例を調査した。また、淀川水質協議会の資料<sup>2)</sup>や聞き取りにより、計器を用いた油類の連続監視状況を調査した。以上の結果をもとに、平成 15~25 年度における油流出事故の発生地点<sup>1)</sup>とあわせ、臭気試験及び油類の連続監視の実施箇所をプロットし、淀川流域における油類監視体制を取りまとめた。

#### B3 VOC 計による油類検知可能性

水道施設で油臭が確認された油流出事故のうち、平成 26 年 9 月の油流出事故時及び平成 28 年 3 月に発生した油臭事故時における VOC 計のクロマトグラムを調査した。

### C. 研究結果および D. 考察

#### C1 淀川における油類監視体制

油類事故発生地点、淀川から取水する水道事業体の取水口、臭気検査地点及び油類監視装置の設置箇所を図 2 に示す。油流出事故の発生地点の総

数は 213 箇所、その内訳をみると、淀川上流の桂川流域では 21 箇所、宇治川流域では 75 箇所、木津川流域では 67 箇所、これら三川の合流地点より下流側では 50 箇所であった。

淀川から取水する水道事業者の取水口は、最上流の大阪市楠葉取水地点から最下流の阪神水道柴島取水地点までの約 23km の間に計 12 箇所存在する。両取水地点間の滞留時間は、淀川水質協議会が作成した淀川流達時間表示システム<sup>3)</sup>によれば、河川流量が淀川の平水流量に相当する 180m<sup>3</sup>/s であれば約 30 時間と見積もられている。定期検査における臭気検査の実施状況を見ると、大阪市水道局の豊野浄水場、庭窪浄水場及び柴島浄水場、尼崎市水道局の神崎浄水場(2 取水系統)、大阪広域水道企業団の村野浄水場、庭窪浄水場及び三島浄水場、阪神水道の猪名川浄水場及び尼崎浄水場の 9 浄水場 10 取水系統において、月 1 回以上の臭気検査に加え、一日 1 回以上の頻度で原水の臭気検査を実施している。油の連続監視体制を見ると、大阪広域水道企業団磯島取水場及び一津屋取水場、阪神水道大道取水場及び淀川取水場の 4 箇所に油膜検知器が設置されている。また、大阪市水道局においては、平成 29 年 3 月に楠葉取水場、庭窪第二地点及び柴島地点の 3 箇所に油分モニタを設置予定である。

本稿で油類検知可能性を検討する VOC 計については、大阪広域水道企業団磯島取水場、庭窪浄水場及び一津屋取水場、阪神水道大道取水場の計 4 箇所に設置されている。VOC 計を用いた油類検知の確立により、淀川流域において発生ポテンシャルの高い VOC と事故発生件数の最も多い油類を同時に監視することが可能となり、水質汚染事故監視体制の更なる強化が期待できる。

## G2 VOC 計による油類検知可能性

平成 26 年 9 月の油流出事故時の VOC 計によるクロマトグラムを図 3 に示す。事故発生地点は、大道取水場の上流約 10km に位置する。図 3 には VOC 計による監視対象 VOC、エチルトルエン( $\sigma$ -m-、p-)、トリメチルベンゼン(1,2,3-、1,2,4-、1,3,5-) 及びアルカン類のクロマトグラムもあわせて示した。複数の箇所でピークが見られ、キシレン及びトリメチルベンゼンや、エチルトルエンのものと思われるピークが確認できた。すなわち、VOC 計を用いることで、油臭が感じられる A 重油の流出を検知できる可能性が示された。なお外山らは、本油流出事故時の原水中重油濃度を 0.85ppm と推測している<sup>4)</sup>。また千葉らは、油類を精製水に添加して臭気試験を行い、A 重油については 0.5mg/L の濃度で約 90%の被験者が臭気を感じ、1mg/L の濃度では全ての被験者が臭気を感じたと報告している<sup>5)</sup>。

ところで図 3 において、A 重油中に含まれるアルカン類のピークを識別することができなかった。そこで、さらに、事故時の原水のマススペクトルをガスクロマトグラフ質量分析計で測定し、ライブラリ検索を行うことで含有する VOC を調査した。その結果、A 重油に含まれている成分のうち、トリメチルベンゼン等は確かに検出されたものの、アルカン類を検出することはできなかった。この理由として、アルカン類は他の VOC に比べ密度が低く、オクタノール/水分配係数が高いすなわち疎水性が高いことから、水に溶解しにくかったためであると考えられる。また、山中らが指摘しているように、鉱物油が環境中に流出した場合には低沸点成分が揮散する可能性があり<sup>6)</sup>、トルエンやキシレン、炭素数の少ないアルカン類といった沸点が比較的低い VOC は、河川等の流下過程等で揮発してしまい VOC 計で検出できない恐れがある。以上のことから、VOC 計を用いた原水中油類検知のための監視対象 VOC としては、トリメチルベンゼンのように比較的密度が高く、疎水性が低く、かつ沸点が高い成分が望ましいと考えられる。また伊藤らは、VOC 計のろ過装置にエンジンオイルを数滴垂らしてその影響を調べたが、オイル由来のピークは検出されなかったことを報告している<sup>7)</sup>。この原因は明らかにされていないが、以下に考察を試みる。エンジンオイルのような機械油は、その用途からして燃料油に比べ高い粘度を有する。そのため、機械油に含まれる VOC は燃料油より分子量が大きい、すなわち疎水性及び沸点がより高い傾向にあるものと考えられる。したがって、伊藤らの調査においては、エンジンオイル中の VOC が VOC 計の砂ろ過装置に吸着した、または調査時のカラム昇温条件では揮発しなかった、のいずれかの理由によりピークが検出されなかったものと推測される。本稿では、燃料油、すなわちガソリン、灯油、軽油及び A 重油を調査対象としたが、機械油等、油種によっては VOC 計で検出できない可能性があることに注意が必要である。

平成 28 年 3 月の油臭事故時のクロマトグラムも図 2 に示した。本事故の原因油種は不明であったが、平成 26 年 9 月の油流出事故時と同様、ピーク強度は弱いものの複数の箇所でピークが見られ、キシレン及びトリメチルベンゼンと思われるピークが検出された。本事故時の検出事例からも、VOC 計を用いることで臭気を感じられる油流出事故を検知できる可能性が示された。

本調査の最終目標は、VOC 計を用いて原水中油類を連続監視し、油類流入時には警報を発報させ速やかな対応を可能にすることである。本稿で示したように、VOC 計は油類に含まれる VOC を検出できるものの、油類流出事故時における油類

中 VOC の一部は、河川流下過程での揮発等の影響により VOC 計で検出できるとは限らない。したがって、VOC 計による油類検知手法を確立するにあたっては、油類を用いた調査ではなく、油流出事故時における調査を積み重ね、知見を蓄積していく必要があると考える。

具体的には、取水場への油類の流入が確認された場合、流入水に含まれる VOC をガスクロマトグラフ質量分析計により同定するとともに、VOC 計でのそれら成分の検知状況を確認する。また、油膜や原水着臭の規模と VOC 計による油類検知状況との関連性も検証する。以上の作業を複数回の油類流出事故で繰り返し、事故時に VOC 計で検知する油類中 VOC とその保持時間を見出すと同時に、VOC 計による油類検知の限界も明らかにする。

最終的には、油類中 VOC を VOC 計の監視対象として組み込む予定である。その際、ピークの分離性も考慮し、現監視対象 VOC も含め保持時間範囲を設定する。また、一部の現監視対象 VOC については、油類検知の観点から警戒体制濃度も見直す。なお、VOC 計による油類検知手法を確立できるまでの間は、上流域からの事故情報、取水場の油膜検知器または毎日の臭気試験によって油の流入を検知したうえで VOC 計のクロマトグラムも確認することで、取水場への油類流入をより確実に判定していく考えである。

### C3 油類連続監視方法の比較

聞き取り調査や阪神水道における実績により、油類の連続監視方法として、油膜検知器、油分モニタ及び本稿で検知可能性を検討した VOC 計の特徴等を表 2 に整理した。油膜検知器は、構造が簡単で維持管理性に優れているが、センサーの直下に油膜がないと検出できないというデメリットもある。油分モニタは油膜検知器に比べて構成する機器が多くコストも高いが、油膜にならない油分を検出できるというメリットがある。VOC 計も油分モニタと同様、付属機器やコストが課題となるが、水中に溶解した油分を検出可能で、かつ淀川流域において発生ポテンシャルが高いと推測される VOC の監視も可能である。

一方、本稿で指摘したように、油類中 VOC のうち、密度が低く、疎水性が高く、沸点が低い成分は VOC 計で検出できない可能性がある。また機械油のように疎水性及び沸点が高い VOC となる油類も検出できない可能性がある。これらは、気化した VOC をにおいセンサーで測定する油分モニタについても当てはまるものと考えられる。

### E. 結論

- ・淀川流域では計 4 台の VOC 計が設置されてい

ることから、VOC 計を用いた油類検知手法を確立することで、事故流出リスクの高い油及び VOC を同時に監視することが可能となり、水質汚染事故の監視体制が更に強化されるものと考えられる。

- ・油流出事故時において、VOC 計でキシレンやトリメチルベンゼン等のものと思われる複数のピークが検出された。すなわち、VOC 計による油類検知可能性が示された。
- ・一方で、他の VOC に比べ密度が低く疎水性が高いアルカン類は、水に溶解しにくかったためか検出されなかった。また、沸点が比較的低い VOC は、河川等の流下過程等で揮発する可能性がある。以上のことから、VOC 計を用いた原水中油類検知のための監視対象 VOC としては、比較的密度が高く、疎水性が低く、かつ沸点が高い成分が望ましいと考えられる。

本調査は、VOC 計による原水中油類の連続監視手法の確立を最終目標としている。油流出事故時において知見を蓄積したうえで、実用化していく考えである。

### F. 健康危険情報

該当なし。

### G. 研究発表

#### 1. 論文発表

該当なし。

#### 2. 学会発表

- 1) 北なつ海、田中康夫、橋本久志、VOC 計を用いた原水中油類の連続監視に関する検討、平成 28 年度全国会議（水道研究発表会）講演集、pp.676-677、2016.

### H. 知的財産権の出願・登録状況（予定も含む。）

#### 1. 特許取得

該当なし。

#### 2. 実用新案登録

該当なし。

#### 3. その他

該当なし。

### I. 参考文献

- 1) 渚上知弘、大谷真巳、淀川流域での危害発生地点と監視地点等の図示化による監視体制の検討、平成 26 年度厚生労働科学研究費補助金「水道における連続監視の最適化および浄水プロセスで

の処理性能評価に関する研究」分担研究報告書、pp.39-44、2015.

2) 淀川水質協議会、琵琶湖・淀川水系の水質調査報告書.

3) 石本知子、水源汚染時の淀川水質協議会の連絡体制、水環境学会誌、第 38 巻 (A) 第 3 号、pp.100-103、2015.

4) 外山義隆、春田知昭、益崎大輔、田中航也、瀧上知弘：油流出事故による原水水質への影響及び着臭成分の処理性、第 58 回日本水道協会関西地方支部研究発表会概要集、pp.177-180、2015.

5) 千葉真弘、泉敏彦、伊藤八十男：モデル実験による鉱物油混入水の臭気及び有害成分濃度、北海道立衛生研究所報、第 56 集、pp.27-30、2006.

6) 山中栄美、松原英隆、鉱物油の成分及びその水溶性成分の GC/MS による分析、福岡市衛生試験所報、21 号、pp.87-92、1995.

7) 伊藤保、尾谷正彦、山崎良明、藤好紘一郎：水道原水監視用のガスクロマトグラフ自動連続監視装置の開発と水質事故対応について、水道協会雑誌、第 69 巻第 10 号、pp.17-25、2000.

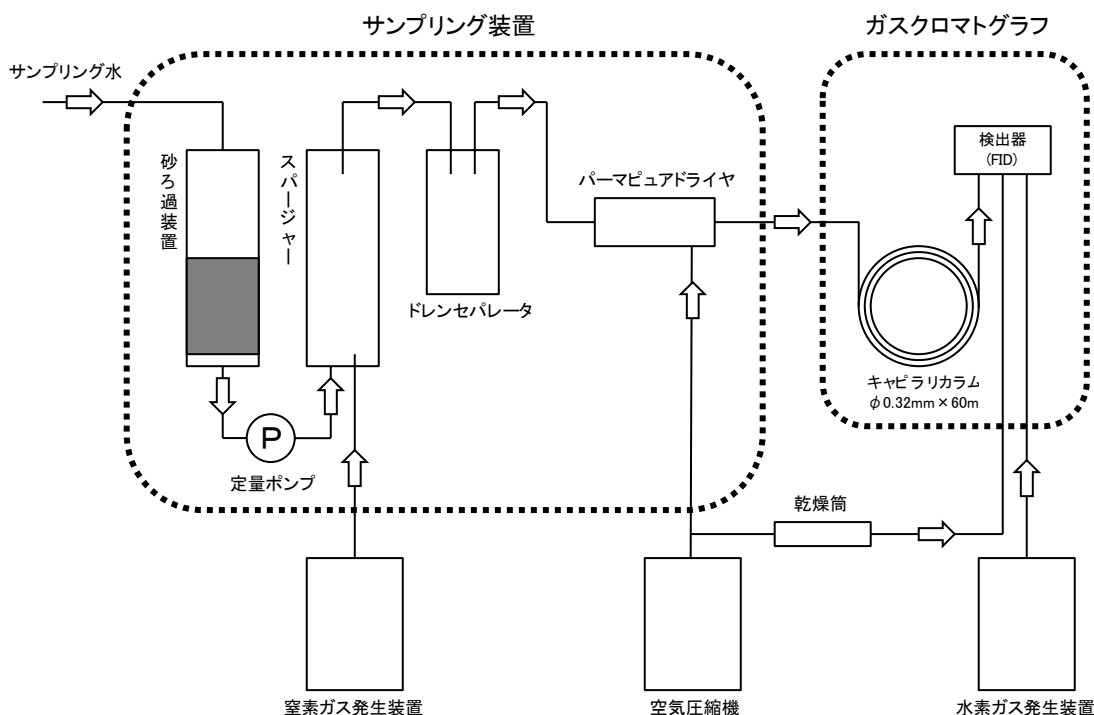


図1 VOC計のシステム構成図

表1 VOC計の監視対象項目

項目名	基準値等 (mg/L)	警戒体制濃度 (mg/L)	保持時間範囲 <sup>※4</sup> (秒)
1,1-ジクロロエチレン	0.1	0.05	約420~450
ジクロロメタン	0.02	0.01	約460~490
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.04 <sup>※1</sup>	0.02	約490~520
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.04 <sup>※1</sup>	0.02	約580~600
クロロホルム	0.06	0.03	約600~620
1,1,1-トリクロロエタン	0.3	0.15	約630~660
四塩化炭素	0.002	0.004	約670~680
1,2-ジクロロエタン	0.004	0.004	約680~710
ベンゼン	0.01	0.004	約680~710
トリクロロエチレン	0.01	0.005	約740~760
ブロモジクロロメタン	0.03	0.015	約790~810
cis-1,3-ジクロロプロペン	0.05 <sup>※2</sup>	0.004	約840~860
トルエン	0.4	0.2	約870~890
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.05 <sup>※2</sup>	0.004	約890~910
テトラクロロエチレン	0.01	0.005	約940~960
ジブロモクロロメタン	0.1	0.05	約970~990
m-キシレン	0.4 <sup>※3</sup>	0.01	約1040~1070
p-キシレン	0.4 <sup>※3</sup>	0.01	約1040~1070
o-キシレン	0.4 <sup>※3</sup>	0.01	約1080~1110
ブロモホルム	0.09	0.045	約1130~1150
p-ジクロロベンゼン	-	0.006	約1270~1300

※1 cis-及びtrans-1,2-ジクロロエチレンの濃度の合計値に対する基準値

※2 cis-及びtrans-1,3-ジクロロプロペンの濃度の合計値に対する目標値

※3 o-, m-及びp-キシレンの濃度の合計値に対する目標値

※4 カラムの劣化等によりVOCの保持時間が変化するため、VOC計の分解点検(年2回)の際に標準物質の保持時間をもとに設定

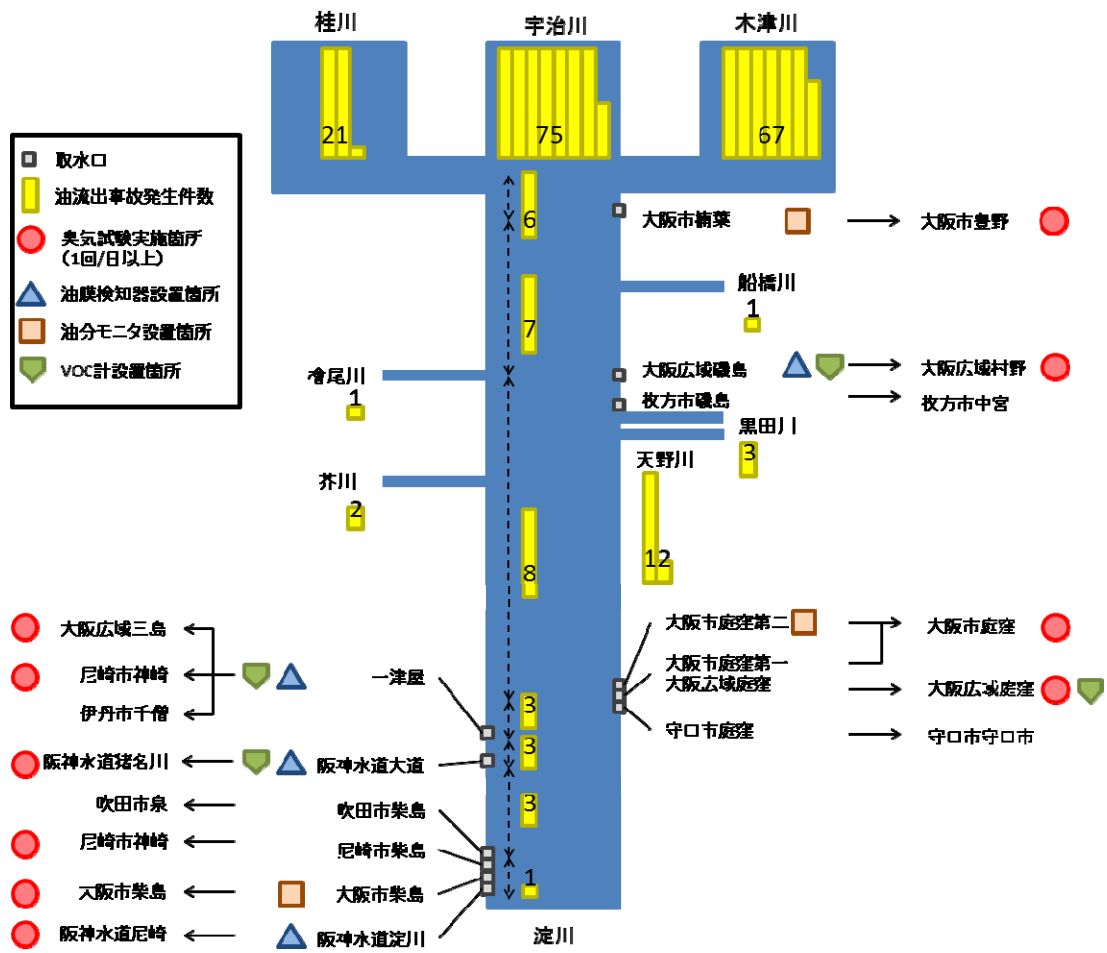
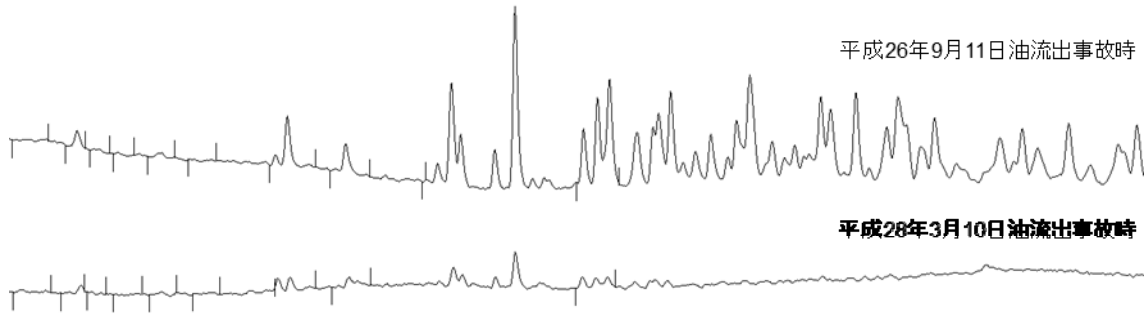


図2 淀川流域における油類の監視状況



### 【油流出事故時クロマトグラム】



### 【標準物質添加時クロマトグラム】

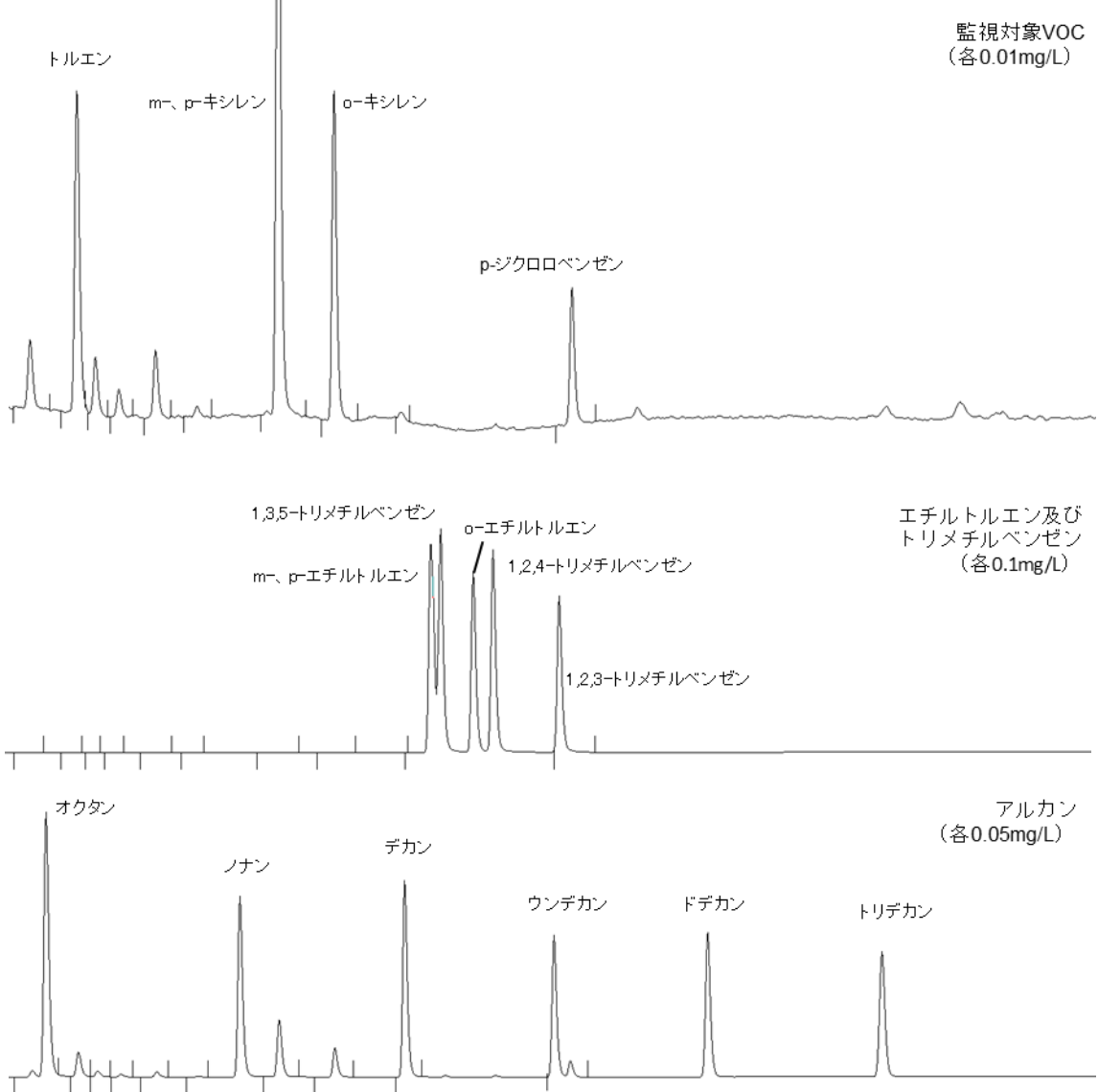


図3 油流出事故時におけるVOC計によるVOC成分の検出状況

表 2 油類連続監視方法の特徴等

	油膜検知器	油分モニタ	VOC計
原理	・水面上に浮いた油膜を光学的に検出	・油分を気化させて、においセンサーで測定	・油分中のVOC成分をGC-FID法で検出
測定対象	・水面上の油膜	・揮発性有機化合物(VOC)	・揮発性有機化合物(VOC)
設置場所	・開放水面への現場設置	・水質計器室	・水質計器室
特徴	・油膜を迅速に検知可能 ・構造が簡単で故障しにくい	・油膜にならない油分を検知可能	・油膜にならない油分を検知可能 ・油分由来でないVOCも検知可能
	・センサーの真下に油膜がないと検知できない ・ゴミ等でも反応する ・油膜にならない油分は検知できない	・構成する機器が多い ・分析に15分程度かかる ・油類中VOCのうち、比重が軽く、疎水性が高く、沸点が低い成分は検出できない可能性がある ・機械油のように疎水性及び沸点が高いVOCからなる油類は検出できない可能性がある	・構成する機器が多い ・分析に1時間程度かかる ・油類中VOCのうち、比重が軽く、疎水性が高く、沸点が低い成分は検出できない可能性がある ・機械油のように疎水性及び沸点が高いVOCからなる油類は検出できない可能性がある
維持管理性	・メンテナンスが少ない	・年4回程度のセンサー取替が必要	・月1回のメンテナンス及び年2回の分解点検が必要
イニシャルコスト	・<1000万円	・>1000万円	・≫1000万円
ランニングコスト	・<100万円/年	・>100万円/年	・>100万円/年