

水環境における水質計測

～ 河川、下水道における常時監視を目的とした水質モニタ開発研究の現状 ～

小森行也、白崎亮、岡安祐司、田中宏明
建設省土木研究所下水道部水質研究室
つくば市大字旭1番地

概要

河川における水質事故等による有害物質の流出は、時には浄水場の取水停止を伴う重大事故となる場合があり、出来るだけ早期に発見する必要がある。また、下水道における有害物質の流出は、下水処理への影響を及ぼす場合もあり、早期に発見し何らかの対策を講じる必要がある。しかし、河川、下水道における有害物質等の監視は、現在のところ、河川管理者あるいは下水道管理者による定期的な水質分析によるものがほとんどであり、その定期的な水質分析では測定頻度に限界があり常時監視にはほど遠い。

ここでは、当研究室が実施している常時監視を目的とした水質モニタ開発に関する研究の現状について報告する。

キーワード

有害物質、常時監視、水質計測、水質モニタ

1 はじめに

河川における水質事故等による有害物質の流出は、時には浄水場の取水を停止させ、市民生活や産業活動に大きな影響を与える場合があり、その対策は河川管理上重要な課題となっている。また、下水道における有害物質の流出は、その有害物質が下水処理場に流入する事態となった場合には、我が国の下水処理場で最も多く採用されている活性汚泥法の処理生物へ影響を及ぼす場合もあり、早期に発見し何らかの対策を講じる必要がある。しかし、河川、下水道における有害物質等の監視は、現在のところ、河川管理者あるいは下水道管理者による定期的な水質分析によるものがほとんどであり、その定期的な水質分析では測定頻度に限界があり常時監視にはほど遠いことから、突発的に起こる水質事故等を早期に発見することは難しい。

土木研究所では、水質事故等による水質異常を早期に発見するための常時監視技術について公募共同研究を行っている。当研究室の河川、下水道における水質常時監視を目的とした水質モニタの開発研究は表-1に示すとおりであり、民間企業との共同研究を実施している。

①微生物を用いた毒物センサーの開発に関する研究、および②水質事故検出技術の開発に関する研究では河川、下水道での油や毒性物質等による水質事故の発生を迅速に検出できる技術として、理化学的方法、生物学的方法、または画像処理的方法などにより現場で水質事故が自動的に検出できるモニタの開発を目的とし、③下水中のオンラインモニタリングシステムの開発では、ガスクロマトグラフ等を用いて、下水処理場流入下水、放流水等の揮発性有機物(VOC)の検出を迅速に行えるモニタリングシステムの開発を目的とし、④水中の微量化学物質の新しい検出技術の開発では、ELISAの手法等を用いて、環境水、下水中の内分泌かく乱化学物質の測定を自動的に行うモニタの開発を目的とし、⑤環境中の非意図的生成物質の簡易測定技術の開発では、従来法と比較して簡易に、環境水中のダイオキシン類等の測定出来る技術の開発を目的としている。

ここでは、河川、下水道における常時監視を目的とした水質モニタ開発研究の現状について報告する。

表一 水質モニター開発に関する共同研究

共同研究名	共同研究期間	共同研究者
① 微生物等を用いた毒物センサーの開発に関する研究	H7～12	富士電機(株)
② 水質事故検出技術の開発に関する研究	H8～10	(株)日立製作所 日本電信電話(株)
③ 下水中の揮発性物質のオンラインモニタリングシステムの開発	H10～12	横河電機(株) 電気化学計器(株)
④ 水中の微量化学物質の新しい検出技術の開発	H11～13	新日本気象海洋(株) 武田薬品工業(株)・日本ガイシ(株)
⑤ 環境中の非意図的生成物質の簡易測定技術の開発	H12～14	(株)矢内原研究所・積水化学工業(株) ・大塚製薬(株)・東洋建設(株)

2 研究開発の現状

2.1 微生物を用いた毒物センサーの開発

1) 背景と目的

本研究では、化学物質の流出による水質事故の検知を目的としたモニタの開発を行うこととした。化学物質の流出が原因である水質事故の件数は油類に比べて少ないが、目視による発見が難しい、多種多様な原因物質が想定されるなど、対応の困難性を抱えている。そのような背景を受けて、ここでは微生物等の生体材料を用いて、水中に含まれる微量な有害物質の検出を迅速に行うことができるバイオセンサの開発を行うこととした。具体的には、環境水や下水中に含まれる微量有害物質を10分程度以内の短時間に検出可能な毒物センサを開発し、モニタレベルまで製作可能なものとするを最終目標とした。

2) 研究成果^{1)～4)}

土木研究所および富士電機(株)が共同開発した硝化細菌を用いた毒物センサ(毒物検知装置とこれを用いた水質監視システム 特開平 05-010921)を用いて、平成8年度～10年度に渡って、河川水質事故監視への適用性を検討した。

(1) 河川水質監視用除濁装置の開発

・河川水には濁質が含まれるため、直接毒物センサに検水として適用することはできない。そこで、河川水質の連続監視を可能とするために、河川水を採水し、濁質の除去を連続的に行う除濁装置の開発を行った。

(2) フィールド(梶戸水質監視所)実験

・毒物センサおよび除濁装置を用いて、河川水を対象とした実証試験を、建設省関東地方建設局江戸川工事事務所管轄の綾瀬川梶戸水質監視所にて3年間実施した。

・除濁装置については、保守作業は1年に1回程度で良好に運用できることが確認された。

・毒物センサについては、保守作業は1ヶ月に1回程度程度で良好に運用できることが確認された。

・実際に水質事故を検出した。また、上記のメンテナンスの範囲において誤作動はなく、アセトンを用いた機能確認からも実用化できることを確認した。

以上の結果を受け、現在、既に水道原水水質監視施設、河川水質監視施設に多く設置、実用化されている。また、平成11年度～12年度では、本システムの下水道施設への適用性を検討している。適用の対象は、特定事業所などからの悪質排水の流入監視であり、現在、下水を対象とした除濁装置の開発、評価を実施している。また、今後、フィールドにて実証試験を実施する予定である。

2.2 水質事故検出技術の開発

1) 背景と目的

河川における水質事故の原因は、工場・事業場等における機械等の破損や操作ミス、廃棄物の不法投棄、

交通事故等に起因する油類や化学物質の流出によるものである。平成11年の1級水系で発生し、建設省が把握している水質事故は481件であり、このうち、重油、軽油などの油の流出は392件で水質事故全体の82%を占め最も多い。油の流出によって突発的に生ずる水質事故は、魚介類を斃死させ、場合によっては浄水場等の取水を停止させ、市民生活や産業活動に大きな影響を与える場合があり、その対策は河川管理上重要な課題となっている。平成11年では、水質事故481件のうち23件が浄水場の取水停止を伴う重大事故となっていた。

水質事故発生時には、被害を最小限にとどめるために流出初期の迅速な対応が効果的であるが、現状は事故発見、通報の遅れといった問題があり、このような課題を解決するために、水質を連続的に監視するシステムの開発・導入が必要となっている。

本共同研究では、河川等の公共用水域で発生する水質事故の多くが油類の流出であることから、発光ダイオードを光源として、水と油の反射率の差異によって油膜を検知する「油膜検知装置の開発」と油の異常臭を検知する「臭いセンサ等の開発」を行った。それぞれの開発装置の感度、信頼性、維持管理性等について検討し、改良を行い現場に設置可能な自動検出モニタの開発を最終目標とした。

2) 研究成果

(1) 油膜検知装置の開発⁵⁾

(株)日立製作所と共同開発した油膜検知装置に関する実験は、平成8年～10年度に渡って室内実験、還流水路(模擬河川)実験、フィールド(古ヶ崎排水機場)実験を行った。それぞれの実験で得られた知見、成果は以下のとおりである。

①室内実験

- ・油膜種類毎の指示値の違いを把握し、適正な判定しきい値を設定することで清水面との識別が可能であることを確認した。
- ・水面の夾雑物(ごみ、流木など)の指示値への影響を把握した。
- ・水面波による指示値低下の度合いを把握した。
- ・上記知見により、近赤外線反射率測定法によって油膜検知が可能であることを確認できた。

②還流水路(模擬河川)実験

- ・流速、水面波立ちや降雨の指示値への影響を把握し、油膜検知が可能な条件範囲を把握した。
- ・油膜検知フロア部と流れの衝突による乱流の発生は、指示値の低下を引き起こし油膜検知性能を下げる場合がある。流速0.33m/s程度以下の場合であれば、問題なく油膜検知できる。

③フィールド(古ヶ崎排水機場)実験

- ・実河川における油流入事故の発生時に、油膜検知警報を正しく発生することを実証した。
 - ・計測異常を発生する割合は計測期間の1%未満であり、安定した長期計測が可能であることを実証した。
- 保守作業は、半年に1回程度で良好に運用できる。

④さざ波の影響評価実験

- ・油膜検知性能にはさざ波の幅が影響を与えることを確認した。反射率の高い油膜であれば、波幅30mmまでは検知可能性がある。

(2) 臭いセンサの開発⁶⁾

河川から発生する水の異常臭を臭いセンサを用いて連続的にモニタするシステムを日本電信電話(株)と共同開発した。

- ①自然環境において測定する場合に不可欠な高精度な温湿度制御を本システムに適用し、温度精度 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 、湿度精度 $\pm 0.1\%$ 以下を実現した。

- ②河川の表面からサンプル水を採取するための採水装置を試作した。
- ③ラボ実験により、臭いセンサの検出感度に影響する外部環境条件（センサセル内の温湿度、サンプル水の温度、測定回数）をパラメータとして、センサ応答を測定し、本システムに対し、適切な条件を設定した。
- ④ラボ実験により、灯油、ガソリンを混入したサンプル水に対するセンサ応答を、混入物質の濃度をパラメータとして測定した。この結果、100ppm 程度の油の混入でも、検出が可能であることを確認した。また、油の種類によるセンサ応答の違いから、種類の判別の可能性が示唆された。
- ⑤還流水路実験により、採水機構の基本的性能を確認した。
- ⑥灯油の流出事故を模擬した還流水路実験により、限られた条件下ではあるが、油類の早期検出が可能であることを確認した。

2. 3 下水中の揮発性物質のオンラインモニタリングシステムの開発

1) 背景と目的

下水道法により有害物質の下水道への排出は規制されているが、未規制の化学物質や規制対象外の施設から有害物質が下水道へ流入する可能性がある。また、水質事故等により有害物質あるいはその他有害な化学物質が下水道に流入する可能性がある。これらの化学物質が下水道に流入し下水処理場に到達した場合、我が国の下水処理場で最も多く採用されている活性汚泥法の処理生物へ影響を及ぼす場合もあり、早期に発見し何らかの対策を講じる必要がある。

一方、大気汚染防止法では揮発性のある化学物質が規制され始めており、下水道施設での大気への移行も考慮した対策を検討する必要性が生じてきた。しかし、現在のところ、揮発性の化学物質の下水処理施設での除去状況、気相や汚泥への移行状況に関する知見が不十分であり、下水道における動態を解明し、大気汚染防止法での規制の動向を考慮し必要に応じ緊急に対策する必要がある。ただし、流入下水中の揮発性物質濃度は、時間変動が大きくスポットサンプルではその動態を把握することは難しいため、一定間隔でモニタリングするシステムの開発が望まれている。

本共同研究は、ガスクロマトグラフ (GC) 等の精密機器を用いて、下水処理場流入下水、放流水等の揮発性有機物 (VOC) の検出を迅速に行えるモニタリングシステムの開発を行うものである。具体的には、既存の GC 等による VOC 分析システムに新たに開発するサンプリングシステム (試料採取・前処理装置) を結合し、流入下水、放流水中の VOC を連続的にモニタリングするシステムを開発する。本共同研究で新たに開発するサンプリングシステムはスパージング型試料採取装置とフロースルー型試料採取装置である。

2) 研究成果

(1) スパージング型試料採取装置を装備したモニタリングシステムの開発⁷⁾

下水試料を窒素ガスによるスパージングを行うためのスパージャーに導入後、窒素ガスを吹き込み試料中の VOC を気相へ追い出す方式のスパージング型試料採取装置を装備したモニタリングシステムを横河電機 (株) と共同開発し、下水中の VOC のオンラインモニタリングを行った。

- ・ GC は長期間の連続自動運転が可能なプロセスガスクロマトグラフを使用し、検出器は安定性に優れ、炭化水素測定に高感度の水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた。
- ・ 分離カラムは VOC 測定用カラムを用い、上水試験用 VOC 23 成分混合試薬について検討した。
- ・ 1,2-ジクロロエタンとベンゼン、m-キシレンと p-キシレンの分離が不十分であった。
- ・ 約 4 ヶ月間、オーバーホールを実施することなく、下水中のオンラインモニタリングを行うことができた。

(2) フロースルー型試料採取装置を装備したモニタリングシステムの開発⁸⁾

ダイナミックヘッドスペース法をフロースルー型として試料採取系を構成したフロースルー型試料採取装置を装備したモニタリングシステムを電気化学計器(株)と共同開発し、下水中のVOCのオンラインモニタリングを行った。

- ・ECD、FID検出器を装備したプロセスガスクロマトグラフを用いた。
- ・1,2-ジクロロエタンとベンゼン、m-キシレンとp-キシレンの分離が不十分であった。
- ・約4ヶ月間連続モニタリングを行った。この期間フロースルー型の試料採取部は安定に作動し、試料による汚染は認められなかった。

2.4 水中の微量化学物質の新しい検出技術の開発

1) 背景と目的

昨今の、建設省などの調査により、環境水や下水中に、内分泌かく乱物質などの微量化学物質が存在することが判明してきている。今後、それらの実態を把握するために、詳細な調査が必要であると考えられるが、現状の水質分析手法では、高価な機器を必要とし、かつ高度な操作技術を要求されるため、測定可能な検体の数量が制限され、結果として、環境水や下水中における微量化学物質の実態の把握が円滑に進まないことが予想される。そのため、簡易に測定可能な手法の開発が急がれるところである。また、微量化学物質の水中での濃度は、大きく変動することが予想されるため、連続的に水質測定を行うことが必要であるが、従来技術では対応が不可能なため、早急に新たな測定手法を開発する必要がある。本研究では、上記のような背景を受け、従来法と比較してより簡易に、かつ連続的に内分泌かく乱物質などの微量化学物質の測定を可能とする技術を開発することを目的とした。

2) 現状

平成11年度より3ヶ年の官民共同研究を行うこととし、民間企業を公募した。その結果、土木研究所と新日本気象海洋、土木研究所と武田薬品工業・日本ガイシのグループで共同研究を実施することとなった。現在、アルキルフェノール類、E2(17 β エストラジオール)を対象とし、検出原理はELISAを用いた測定の自動化に着手した。

2.5 環境中の非意図的生成物質の簡易測定技術の開発

1) 背景と目的

近年、環境中における微量な非意図的生成物質について社会問題化している。このような状況の中で、平成12年1月にはダイオキシン類対策特別措置法の施行がなされた。一般に、上記の化学物質は、水環境中では、移動・生物濃縮などの結果、偏在している。そのため、水環境中における実態・挙動を正確に把握するためには、面的に広く測定分析を行う必要がある。その一方で、現状の測定技術では、高価な機器、高度な操作技術などを必要とするため、測定可能数量に制約があり、上記の社会的ニーズへの対応が難しい状況である。本研究では、従来法と比較してより簡易に、上記の物質を測定できる技術を開発し、環境中、特に水と底質におけるダイオキシン類などの非意図的生成物質の実態・挙動把握を可能とさせることを目的としている。

2) 現状

平成12年度より3ヶ年の官民共同研究を行うこととし、民間企業を公募した。その結果、土木研究所と積水化学工業・矢内原研究所・大塚製薬・東洋建設のグループとで共同研究を実施することとなった。

3 まとめ

当研究室が民間との共同研究で開発中の河川、下水道における常時監視を目的とした水質モニタの概要は以下のとおりである。

- 1) 微生物を用いた毒物センサの開発に関する研究で開発した硝化細菌を用いた毒物センサは、河川水質監視用としては実用化しており既に水道原水水質監視施設、河川水質監視施設に多くの導入実績を有している。また、下水道への適用を目的として夾雑物を除去するための除濁装置の開発、評価を実施している。
- 2) 水質事故検出技術の開発に関する研究では河川における水質事故事例の多い油の流出監視を目的として、油膜検知装置の開発を行い、室内実験、還流水路（模擬河川）実験、フィールド実験において装置の性能を確認した。また、油の臭いを検知する臭いセンサによる油分検出装置については室内及び還流水路において装置の機能を確認した。
- 3) 下水中のオンラインモニタリングシステムの開発では、ガスクロマトグラフに下水試料を導入するための試料採取装置を新たに開発した。スパージング型試料採取装置、フロースルー型試料採取装置を装備した 2 タイプのモニタリングシステムを試作し、約 4 ヶ月間、下水試料のモニタリングを行い試作機の性能確認を行った。
- 4) 水中の微量化学物質の新しい検出技術の開発では、ELISA の手法等を用いて、環境水、下水中の内分泌かく乱化学物質の測定を自動的に行うモニターの開発を目的とし、民間との共同研究を開始したところである。
- 5) 環境中の非意図的生成物質の簡易測定技術の開発では、従来法と比較して簡易に、環境水中のダイオキシン類等の測定出来る技術の開発を目的とし、民間との共同研究を開始したところである。

このような官民連携による共同開発が有効であり、今後も新たな課題の設定と共同研究の実施を行ってきたい。

4 参考文献

- 1) 岡安、磯部、豊田、南山、田中「硝化細菌を用いた毒物モニタによる河川水質モニタリング」土木技術資料 41-9, 44-49、土木研究センター（1999）
- 2) 岡安、磯部、豊田、田中、「硝化細菌を用いた毒物モニタによる河川水質モニタリング」土木学会第 54 回年次学術講演会講演集第 7 部、pp.108-109、土木学会（1999）
- 3) 岡安、友平、磯部、田中、乾、田中「硝化細菌を用いた毒物センサの下水道施設への適用」第 34 回日本水環境学会年会講演集、p.76、日本水環境学会（2000）
- 4) 岡安、田中、乾、田中「硝化細菌を用いた毒物センサの下水道施設への適用」第 37 回下水道研究発表会講演集、pp.1011-1013、日本下水道協会（2000）
- 5) 建設省土木研究所・(株) 日立製作所「水質事故検出技術の開発に関する共同研究報告書（油膜検知装置の開発）」共同研究報告書整理番号第 244 号、建設省土木研究所（2000）
- 6) 建設省土木研究所・日本電信電話（株）「水質事故検出技術の開発に関する共同研究報告書（臭いセンサ等の開発）」共同研究報告書整理番号第 245 号、建設省土木研究所（2000）
- 7) 齋藤美加他「下水中の揮発性有機化合物のオンラインモニタリングシステムの開発」第 37 回下水道研究発表会講演集、pp.996-998、日本下水道協会（2000）
- 8) 前田恒昭他「下水中の排水基準項目（揮発性）連続自動分析装置の試作」Separation Sciences 2000 講演要旨集、pp.119-120、日本分析化学会（2000）