

<特集>

ゆうきセンサーによる水道原水の揮発性有機物の モニタリングと測定事例

Volatile Organic Carbon (VOC) Monitoring and Identifications of Spills
by Automatic and Continuous GC System on the Yodo River

伊藤 保

大阪府水道部水質管理センター* 企画調査課長

Tamotsu Ito

Osaka Prefectural Waterworks, Water Quality Control Center
Management and Research Section, Director

1 ゆうきセンサー導入の経緯と目的

大阪府水道部では以下に記述する理由から、水道水の原水中の揮発性有機化合物(以下 VOC)を連続的に測定するため、ガスクロマトグラフを用いた監視装置を開発・設置して運用している。この装置の愛称が「ゆうきセンサー」である。

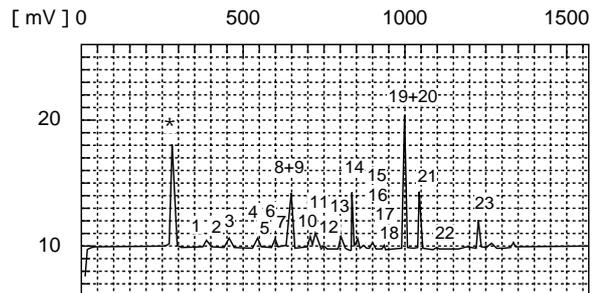
大阪府水道部は、淀川を水源として日最大 233 万 m³ を大阪府内 41 市町村に給水している用水供給事業者であり、大阪府水道部が供給する水道水の水質が府民に与える影響は大きく、常に細心の注意を払って給水する必要がある。水源である淀川は、上流域に京都市をはじめ人口が多く産業も活発で、流域の平均人口密度は利根川や木曾川、ライン河よりも高い。このため、取水・排水が混在した、いわゆる水の高度な反復利用が行われている。淀川流量に占める排水量は濁水流量に対して約 3 割にも達し、水道原水が汚染を受け易い状況になっている。

これを裏付けるかのように、平成 6 年に取水口の直上流で、不法投棄の疑いがある有機溶剤による原水水質の汚染事故が発生し、異臭(溶剤臭)がするとの苦情が多く寄せられた。この事故を契機にして、VOC などの有害物質を監視する装置を開発することを決定し、従来から設置していた濁度計などの水質計器及び精度良く、多くの項目を対象とする手分析による水質試験結果と合わせ

て、総合的に原水水質を監視して突発水質汚染に対応できる体制を構築することにした。

2 ゆうきセンサーの概要

ゆうきセンサーは、水道水の水質基準項目等になっている VOC23 成分を対象として連続測定する装置 (Fig.1) で、財団法人大阪科学技術センターに委託し、平岡正勝京都大学名誉教授、津村和志京都大学助手の指導、横河電機の協力のもとに開発された。



*:メタン

1:1,1-ジクロロエチレン 2:ジクロロメタン 3:trans-1,2-ジクロロエチレン
5:クロロホルム 6:1,1,1-トリクロロメタン 7:四塩化炭素 8:1,2-ジクロロエタン
9:ベンゼン 10:トリクロロエチレン 11:1,2-ジクロロプロパン 12:プロモジクロロメタン
13:CIS-1,3-ジクロロプロペン 14:トルエン 15:trans-1,3-ジクロロプロペン
16:1,1,2-トリクロロエタン 17:テトラクロロエタン 18:ジプロモクロメタン
19:m-キシレン 20:p-キシレン 21:o-キシレン 22:プロモホルム 23:p-ジクロロベンゼン

Fig.1 ゆうきセンサーでの VOC 測定のカロマトグラム
(各 0.01mg/L)

*〒 573-0014 枚方市村野高見台 7-2
TEL:072-840-3183 FAX:072-840-2281
E-mail:ItoTam@wwms.pre.osaka.jp

装置はサンプリング部とガスクロマトグラフ部、水素発生器などのユーティリティー部によりシステム化されている（詳細は既報¹⁾を参照のこと）。本装置は低濃度のVOC検出という目的と、無人連続監視のためにメンテナンスが容易なことを考え合わせた装置であり、主な特徴として次の3点、① 検出器にメンテナンスが容易で感度が高い水素炎イオン化検出器（FID）を用いたこと、② 前処理装置としては捕集トラップを用いないパージ方式を採用したこと、③ 分離カラムの前に高沸点成分補足のバックフラッシュカラムを置いて測定終了後に高沸点成分を排出するシステムとしたこと、が挙げられる。

ゆうきセンサーの測定及びサンプリング条件を次に示す。

測定 カラム：AQUATIC（内径 0.32mm、長さ 60m）
 カラム温度：40°C、3分間保持 -82°C まで 6°C/
 分昇温 -200°C まで 12°C/分昇温 -15分間保持
 サンプリング条件
 水槽の水温：60°C
 サンプリング水流量：50ml/分
 パージガス流量：窒素ガス 100ml/分
 ドライヤーガス流量：乾燥空気 3,300ml/分

3 ゆうきセンサーでの水質監視の概要

ゆうきセンサーは、平成9年度から運用を開始した。稼働時の検量線はFig.2に示すように、傾きはほぼ1で良い直線性を示していた。

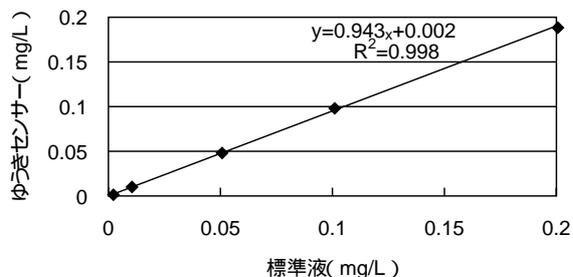


Fig.2 ゆうきセンサーの検量線（クロロホルム）

1号機は大阪府の基幹浄水場である村野浄水場から4km離れた磯島取水場に設置され、その後、残る2箇所の浄水場に設置された。測定は1時間に1回行われ、結果は現場のパソコンで処理されるほかに浄水場に伝送され、各浄水場でもガスクロマトグラフのチャート及び各項目の測定値を確認できる。警報にはシステム異常と測定値異常の2種類がある。測定値異常の警報（以下 単に警

報）が発生した時には、職員が以下の対応を取っている。警報にはいわゆる誤報も含まれるが、水質事故に際しては迅速な対応が重要であるために、初期対応はゆうきセンサーの警報によることとしており、誤報対策としては、これらの初期対応と平行して、職員による採水・GC/MS分析による確認を行っている。

- ① 粉末活性炭を投入するなど浄水処理の強化：ゆうきセンサーの設置により、VOC汚染を素早く検知できるようになり、原水でVOCが検出された時にも浄水では通常レベルの水質で送水できた。
- ② 関係する部署への連絡：河川管理者や流域の水道事業者などへの迅速な通報が可能となり、③と併せて対応することで発生源を究明することがこれまでよりも容易になった。なお、本装置は厚生労働省の水質検査施設等整備費の対象事業であり、警報の時には淀川から取水している近隣の水道事業体にも通報される。
- ③ 水源調査の実施：VOC対策では素早く出勤・採水・分析して発生源を特定し、発生源対策を要求することが最も重要である。ゆうきセンサーでの監視により、突発的・短時間の汚染であっても発生源での排出が続いている時点で検知することができるケースが増え、発生源を究明し易くなった。

4 ゆうきセンサーでの測定事例

ゆうきセンサーが検知したVOC汚染事例を以下に紹介する。ゆうきセンサー設置以前にも大阪府水道部では月に1回淀川水系の主要地点及び浄水場原水でVOCを測定していた（他の事業体等の測定も考慮すれば、測定回数はかなり多くなる）が、検知されることはほとんどなかった。そこで、ゆうきセンサーの役割は極めてまれに突発的に発生する流出事故を素早く検知することであると考えていたが、以下に記述するようにVOC検知は予想をはるかに超えるものであった。また、ゆうきセンサーの検知結果を水源水質保全・汚染の未然防止へ活用できていることは更なる成果であると考えている。

4.1 ジクロロメタン

平成9年9月に村野浄水場のゆうきセンサーがジクロロメタンのピークを初めて検知した。その後翌年3月までに合計23回、内2回は環境基準（0.02mg/L）を超えて検知され、最高値は0.040mg/Lであった。これらの検

知はいずれも夜間であったことから、通常のモニタリングではこのような状況を知ることはできなかったと考えられ、自動連続監視装置であるゆうきセンサーならではの成果であった。

ゆうきセンサーの情報と併せて上流の発生源調査を繰り返した結果、ジクロロメタン流出には2つの型があり、1つは高濃度・短時間型で桂川に、他は低濃度・長時間型で宇治川に発生源があることがわかった (Fig.3)。

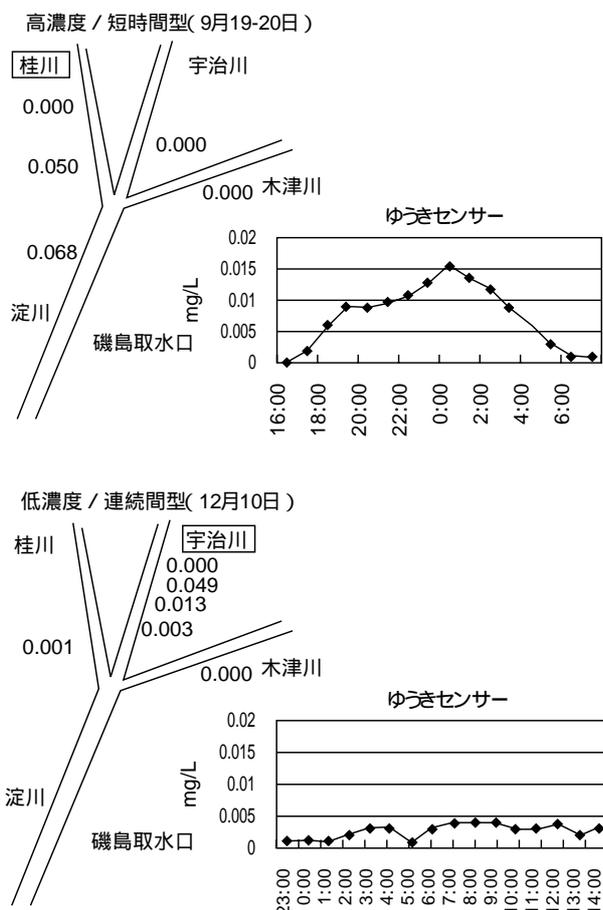


Fig.3 ゆうきセンサーでのジクロロメタンの検知パターンと起因した河川

さらに粘り強く調査した結果、どちらについても発生源の工場を特定することができた。この結果を元にして、1つは行政当局による強い指導、他は自発的に対策がとられた結果、以降の汚染はまったくなくなった。

4.2 ベンゼン等

淀川の下流部に位置する三島浄水場では平成10年度にゆうきセンサーが稼動したが、稼動直後からベンゼン

ン、トルエン、キシレン（以下ベンゼン等）を検知するようになった。最高値はベンゼン 0.003mg/L、トルエン 0.045mg/L、m-キシレンとp-キシレンの合計値 0.009mg/Lであった。三島浄水場でのベンゼン等の検知状況を整理すると次の特徴があった (Fig.4)。

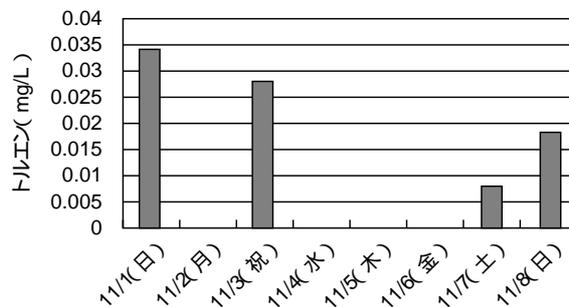


Fig.4 ゆうきセンサーでの VOC 検出状況の例

- ① 検知されたのはすべて土曜・日曜・祝日であった。
- ② 検知は午後から夜半にかけてで、ピークは夕方であった。

このような汚染状況から推察すると、この汚染についても通常のモニタリングでの検知は困難であったと考えられる。ゆうきセンサーがベンゼン等を検知した時には直ちに上流を調査したが、調査を繰り返しても上流では検出されなかった。当初は発生源からの汚染が短時間だけであるために、上流で検出できないものと思われていた。しかし、さらに各種の調査を粘り強く継続して行った結果、ベンゼン等の発生源は取水口付近の淀川で遊興している水上オートバイ群であることがわかった。当時水上オートバイは常時40台程度が遊興していたので、水上オートバイによる水へのベンゼン負荷は概算であるが約 0.1kg/台 × 日と見積もられた。

この結果を元にして、河川管理者や環境部局などに対策を要望した結果、水上オートバイ業界・利用者が遊興時間や遊興地域について自主規制をすることになり、現在のところ以前ほどの汚染はなくなった。しかし、取水口近傍で汚染されている事実は変わらないので、水道事業者としては遊興場所を移転するよう要望している。

5 ゆうきセンサー出力値の検証・メンテナンス・装置の長期安定性

警報が出た時には、同時に採水してガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) でクロスチェックを行っている。

Tab.1 点検項目

装置		作業	周期 (月)	作業 時間 (分)
サンプリング部	砂ろ過装置	補砂	1	2
		フィルター板取替え	3	10
	ローラポンプ	チューブ移動	1	10
	サンプリング配管	水道水で洗浄	1	30
	恒温水槽	水位の確認	—	目視
	パージ装置	清掃	1	5
		ドレン抜き	1	
		ばっきの有無	—	
		水温	—	
	圧力/流量	温度設定の変更	3	1
検水流量		1	5	
GC部	FID	窒素ガス流量	—	
		燃焼後の水滴の確認	—	
ユーティリティー部	水素発生器	純水の補充	1	3
		シリカゲル交換	3	60
	コンプレッサー	ドレン抜き	1	5
		運転切り替え	2	1
		異音・異臭	—	
		フィルター清掃	2	10
システム全体	クロスチェック	6	2	

日常点検項目

- ・サンプリング水流量メーター確認
- ・水素発生器圧力メーター確認
- ・窒素発生器圧力メーター確認
- ・コンプレッサー圧力メーター確認
- ・コンプレッサーの異音・異臭の有無

ジクロロメタン汚染時の結果は Fig.5 に示すとおりであり、ゆうきセンサー出力値と GC/MS 値とは良好な相関関係があり、ゆうきセンサーの信頼性が実証された。

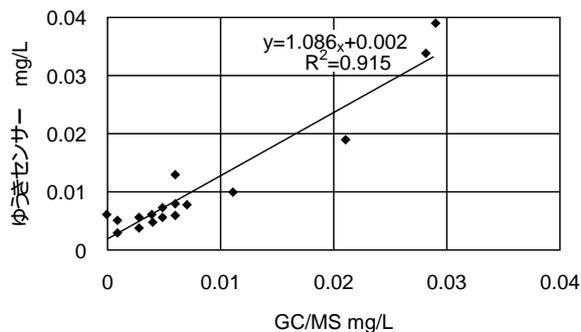


Fig.5 ゆうきセンサーと GC/MS との相関 (ジクロロメタン)

ベンゼン等を検知した時のクロスチェック結果も、回帰式はほぼ原点を通り、相関係数はトルエンで 0.90、ベンゼンで 0.89、キシレンで 0.99 と高く、監視装置としての十分な性能を確認している。

ゆうきセンサーの警報は水道水質基準に十分に適合するレベルを目安にしており、四塩化炭素については水道水質基準が 0.002mg/L と低く、警報値も低く設定してい

る。そこで、四塩化炭素の場合、警報値がゆうきセンサーの開発目標である検出レベル (0.001mg/L) に近づいているために、これまでに数回誤報 (ゆうきセンサーが四塩化炭素を検知した時に GC/MS では不検出) が発生している。しかし、この程度はこれまでのゆうきセンサーの貢献を考えると十分に許容範囲であると認識している。

ゆうきセンサーは開発段階からメンテナンスにも考慮しており、比較的容易である。点検項目・周期・方法について表に示す。ゆうきセンサーを 1 年間使用した後に校正を行ったが、ほとんどの項目は約 1 年使用後も良好な検量線を示した。また、稼働後 2 年を経過した時点で分離カラムを交換し、新旧カラムでのピーク面積、繰返し精度を比較した。その結果、ピーク面積の違いは通常の定期的な校正時の違い程度であり、精度も本機の開発目標濃度であった水道水質基準の検知には十分であり、ゆうきセンサーが長期間・安定して使用できることが分かった。

また、淀川水系では油流出事故が多いので、装置に油が流入したことを想定して、装置内の砂ろ過槽にエンジンオイルを数滴垂らしてその影響を調べたが、クロマトグラムに変化はなかったし、実際の油事故にも異常は生じていない。

6 まとめ

- ① 大阪府水道部では独自にガスクロマトグラフを用いたVOC連続監視装置(愛称「ゆうきセンサー」)を開発・運用している。
- ② ゆうきセンサーによって、これまでに工場を発生源とするジクロロメタン汚染事故及び遊興する水上オートバイを発生源とするベンゼン等汚染事故を検知し、迅速な対応をとることができた。
- ③ ゆうきセンサーの出力値とGC/MS値とは良好な相関関係があり、信頼性が実証されている。また、2年間使用後と稼動当初を比較した結果からもゆうきセンサーが長期間・安定して使用できることが分かった。

[参考文献]

- 1) 尾谷正彦, 齋藤方正: 水質連続計測器による微量有機物質の原水モニタリング, 学会誌「EICA」第1巻第2号 pp.266-267 (1996)