

# GCを用いた下水中のVOC連続モニタリング

小森行也\*、田中宏明\*、竹歳健治\*

\*建設省土木研究所下水道部水質研究室  
茨城県つくば市旭1番地

## 概要

下水道法により揮発性有機物（VOC）の下水道への排出はいくつかの項目について規制されているが、未規制のものや規制対象外の施設からのものが下水道へ流入する可能性がある。一方、大気汚染防止法でもVOCが規制され始めており、下水道での大気への移行も考慮した対策を検討する必要がある。流入下水中のVOC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、一定間隔で連続的に定量する必要がある。

筆者らは、市販のガスクロマトグラフ（GC）を用いて、下水中のVOCを連続モニタリングすることを試み、いくつかの知見を得たので報告する。

## キーワード

GC、下水、VOC、連続モニタリング

### 1. はじめに

下水道では、下水道法に基づき特定事業場からの下水の排除に水質基準を設け、この基準に適合しない下水を排除してはならないとの制限を設けている。特定事業場から公共下水道に排除される下水の水質の基準は、人の健康に係る被害又は生活環境に係る被害を生ずるおそれがあり、かつ、終末処理場において処理することが困難なものについて規制している。これらの規制を受ける項目は31項目あり、このうち11項目が揮発性有機物（VOC）である。このように、VOCの下水道への排出はいくつかの物質について規制されているが、未規制のものや規制対象外の施設からのものが下水道へ流入する可能性がある。一方、大気汚染防止法でもVOC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がある。現在のところ、VOC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研究<sup>1)</sup>は少なく、これらに関する知見が不十分であるため、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。しかし、流入下水中のVOC濃度は、時間変動が大きく<sup>2)</sup>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、一定間隔で連続的に定量する必要がある。

筆者らは、市販のガスクロマトグラフ（GC）を用いて、下水中のVOCを連続モニタリングすることを試み、いくつかの知見を得たので報告する。

### 2. VOC連続モニタリング方法の概要

#### 2.1 VOC連続モニタリング装置の構成

VOC連続モニタリング装置の概略図を図-1、構成図を図-2に示す。本装置は、モニタリング対象試料水を選択採取するラインセレクターとVOCを定量するパージ&トラップ（P&T）機能を装備したガスクロマトグラフ（P&T/GC）をパーソナルコンピュータ（PC）で制御する装置であり、ラインセレクター、サンプラー、P&Tユニット、GC、システムコントローラーから構成されている。P&T/GC

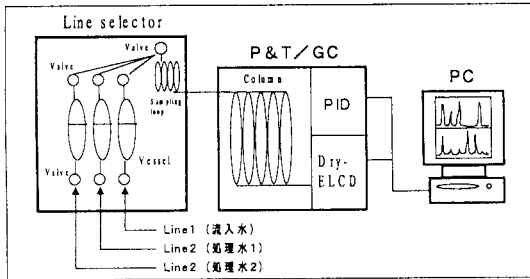


図-1 VOC連続モニタリング装置概略図

は、Tenax GRを充填したトラップ管を装備し、光イオン化検出器 (PID) と乾式電気伝導度検出器 (Dry-ELCD) を同時に備えた市販のGCである。PIDは芳香族化合物を選択的に検出し、Dry-ELCDはハロゲン化合物を選択的に検出する機能を有している。使用したGCの分析条件を表-1、分析可能な化合物を表-2に示した。また、各ユニットの概略を以下に示す。

#### [ラインセレクター]

今回設定した3つの試料水と定量のための標準試料のラインを選択する。ただし、標準試料の選択は定期的なメンテナンスの時にセミオートで行う。試料水の実験は、PCに搭載された分析プログラムタイマーにより任意の時間間隔で行うことができる。分析プログラムタイマーのスタートがかかると試料水は、ポンプによりサンプリング容器 (Vessel) に送り込まれる。15分間送り込んだ後、15分静置することで浮遊物 (SS) を沈殿させる。

#### [サンプラー]

サンプリング容器中で15分間静置した試料水を計量管 (Sampling loop, 7ml) へ注入する。計量された試料水はパージガスによりP&Tユニットのパージチャンバーに移送される。

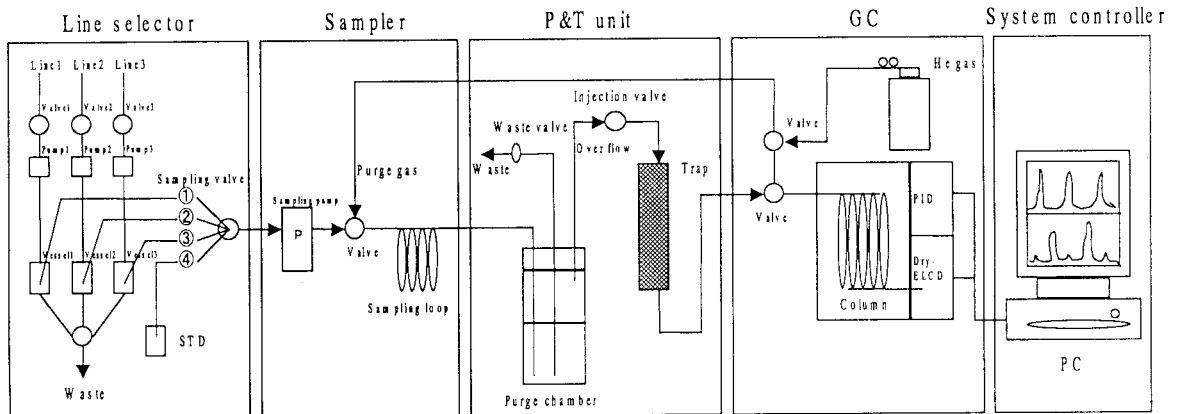


図-2 VOC連続モニタリング装置構成図

表-1 GC分析条件

カラム	キャピラリーカラム, Frontier UA502 長さ30m×内径0.5mm, 液相膜厚3μm
カラム温度	40°Cで2分間保持 5°C/minで60°Cまで昇温 10°C/minで120°Cまで昇温 120°Cで10分間保持
検出器	PID(光イオン化検出器) Dry-ELCD(乾式電気伝導度検出器)
キャリアーガス	He(99.9999%)
トラップ管	Tenax GR(0.4μ)
トラップ管温度	加熱脱離: 200°Cで2分間 再生: 250°Cで20分間(Heガスで追い出し)

表-2 分析項目とRT

検出器	分析項目	RT(min)
PID	1,1-ジクロロエタン	10.1
	trans-1,2-ジクロロエチレン	11.0
	cis-1,2-ジクロロエチレン	12.4
	ベンゼン	14.0
	トリクロロエチレン	15.4
	トルエン	18.2
	テトラクロロエチレン	19.6
	m,p-キシレン	21.9
Dry-ELCD	o-キシレン	22.7
	ジクロロメタン	10.6
	クロロホルム	12.9
	1,1,1-トリクロロエタン	13.4
	四塩化炭素	14.0
	ブromoジクロロメタン	16.3
	トリクロロエタン	19.6
	ジブromoジクロロメタン	19.9
ブromoホルム	23.0	

**[P&Tユニット]**

パージチャンバーでパージされた成分はTenax GRを充填したトラップ管で濃縮捕集される。5分間のパージ後、トラップ管を加熱(200℃)し、捕集された成分を脱離させキャピラリーカラムに導入する。

**[GC]**

PIDとDry-ELCDを装備しており、PIDで芳香族化合物を、Dry-ELCDでハロゲン化合物を選択的に検出する。定量は、20μg/lの標準溶液を用いて作成した1点検量線法により行った。検出下限値は2μg/lである。なお、表-1の条件での分析時間は35分である。

**[システムコントローラー]**

ノート型パソコンにラインセレクターをコントロールする分析プログラムタイマーとGC分析をコントロールする2つのソフトを搭載し、装置全体を制御すると同時に分析結果のデータ処理を行うことができる。

**2.2 VOC連続モニタリング**

前述したVOC連続モニタリング装置を図-3に示す土木研究所がVOCの収支をとるために使用している活性汚泥処理装置に設置した。流入水をLine1、処理水1をLine2、処理水2をLine3としてVOCの連続モニタリングを行う。活性汚泥処理実験装置は、工場排水の流入割合が大きい下水処理場に設置し、標準活性汚泥法で運転している。実験装置は2系列あり、処理能力は各々6m<sup>3</sup>/日である。

VOC連続モニタリングの間隔は、試料水採取開始から分析終了まで70分を要するが、分析途中に次の試料水を採取し始めることから60分間隔で行うことができる。分析プログラムの一例を表-3に示した。VOC連続モニタリングの間隔は1時間間隔であるが、今回設定したモニタリング地点は3ヶ所(流入水、処理水1、処理水2)あり、それぞれの地点でのモニタリング間隔は3時間間隔となる。

分析プログラムタイマーをスタートさせると以下の動作を開始する。

**①試料水採取開始**

Valve 1 [ON], Pump 1 [ON]となり、Vessel 1 に試料水を満たす。

**②試料水採取終了**

15分間オーバーフローさせた後停止し、15分間静置する。(SSを沈殿させる)

**③パージ開始**

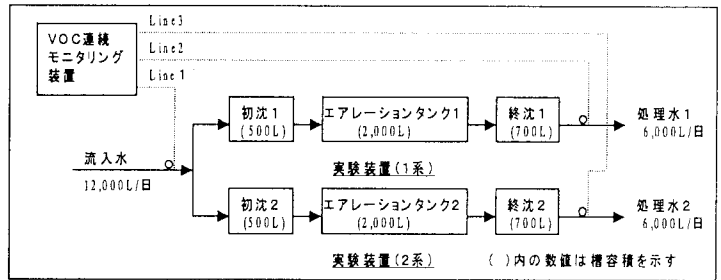


図-3 活性汚泥処理実験装置とVOC連続モニタリング装置

表-3 分析プログラム例

Time	Line1	Line2	Line3
10:00	①試料水採取開始		
10:10			
10:15	②試料水採取終了		
10:30	③パージ開始		
10:35	④分析開始		
11:00		①試料水採取開始	
11:10	⑤分析終了		
11:15		②試料水採取終了	
11:30		③パージ開始	
11:35		④分析開始	
12:00			①試料水採取開始
12:10			
12:15		⑤分析終了	
12:30			②試料水採取終了
12:35			③パージ開始
13:00	①試料水採取開始		④分析開始
13:10			
13:15	②試料水採取終了		⑤分析終了
13:30	③パージ開始		
13:35	④分析開始		
14:00		①試料水採取開始	
14:10	⑤分析終了		
14:15		②試料水採取終了	
14:30		③パージ開始	
14:35		④分析開始	
15:00			①試料水採取開始
15:10		⑤分析終了	
15:15			②試料水採取終了
15:30			③パージ開始
15:35			④分析開始
16:00	①試料水採取開始		⑤分析終了
16:10			
.	.	.	.
.	.	.	.

Sampling valve 1 [ON], Sampling pump [ON]となり、Sampling loop に試料水の上澄水が注入され一定量 (7ml) の試料水を計量する。次にGCがスタートし、計量した試料水を Purge gas で Purge chamber に移送する。

④分析開始

Purge valve [ON], Injection valve [ON]となり分析を開始する。

⑤分析終了

となる。この間、70分である。以降、これらの動作を繰り返す。

3. 連続モニタリング結果

活性汚泥処理実験装置に連続モニタリング装置を設置し、平成10年7月14日14時から8月2日17時まで約3週間 (19日間) VOCの連続モニタリングを行った。

VOC連続モニタリング装置のガスクロマトグラムの一例を図-4に示した。平成10年7月14日19時17分の処理水2 (Line 3) のデータである。PIDでベンゼン、トルエン、m,p-キシレンが検出され、Dry-ELCDでクロロホルムが検出されている。

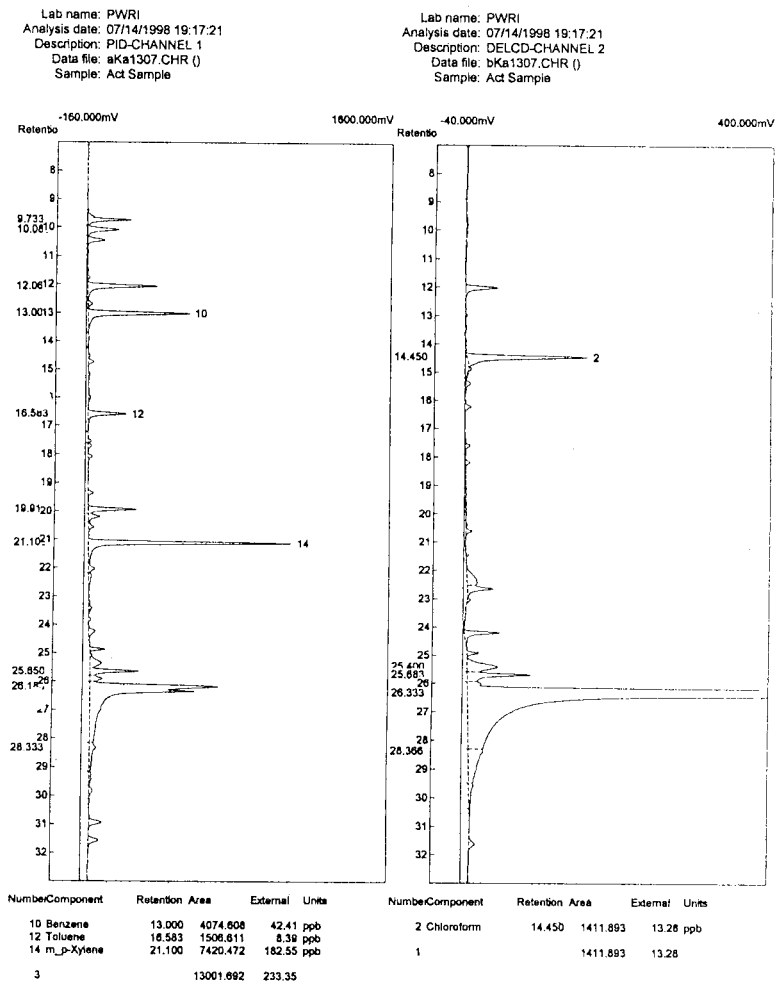


図-4 VOC連続モニタリング装置のガスクロマトグラム例

モニタリング期間中比較的高濃度で検出されたベンゼン、トルエンについて流入水(Line 1)と処理水(Line 3)のモニタリング結果を図-5に示した。図-5の横軸はモニタリング開始からの経過日数で示している。前述したように、流入水、処理水1、処理水2の順番に1時間間隔で測定しているため、各試料の測定間隔は3時間間隔となっている。図-5を見ると流入水のデータがとぎれているように見えるが、この期間、流入水の定量結果が検出下限値(2 μg/l)以下であり処理水の値と重なっているためである。

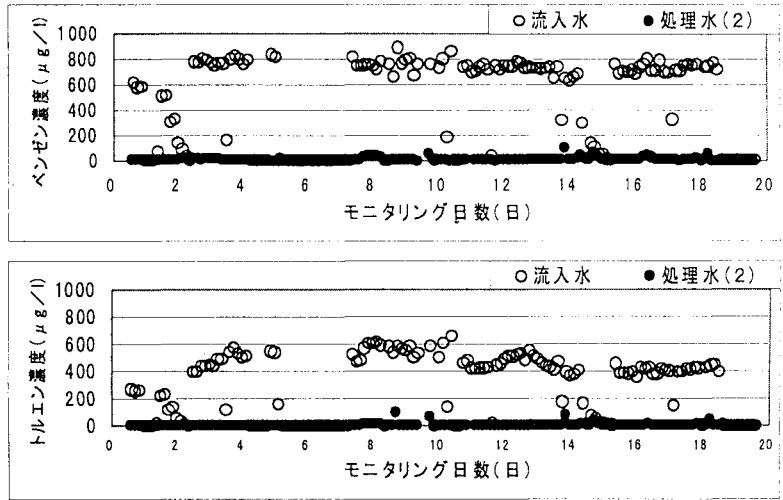


図-5 VOC連続モニタリング結果

また、モニタリング期間中数回GC/MSによるクロスチェックを行った。GC/MSの分析条件はJIS K0125のヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法に従い行った。GC/MSによる定量結果とVOC連続モニタリング装置による定量結果の相関を図-6に示した。7試料についてクロスチェックを行ったが比較的良好な相関が得られた。データ数が少ないが、相関係数を計算するとベンゼンで0.967、トルエンで0.970であった。しかし、VOC連続モニタリングの値は、GC/MSの値に比べベンゼンで1.38倍、トルエンで1.30倍となっていた。VOC連続モニタリングの値は20 μg/lの標準溶液で作成した1点検量線法で求めているが、今回検出した濃度は、ほとんどが20 μg/l以上であり検量線のレンジをはずれていたことに原因していると考えられる。

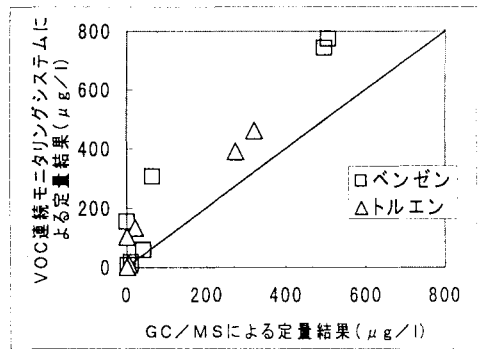


図-6 GC/MSによる定量結果とVOC連続モニタリングシステムによる定量結果の相関

表-4 実験装置(2系)の水質分析結果(980130)

	pH (-)	BOD (mg/l)	SS (mg/l)	MLSS (mg/l)	MLVSS (mg/l)	MLDO (mg/l)
流入水	-	130	94			
初沈流出水2	7.1	120	48	2700	1900	1.1
処理水2	6.8	9.2	8.4			

なお、活性汚泥処理実験装置の処理状況の参考として平成10年1月30日のデータを表-4に示す。実験装置は標準活性汚泥法で運転しており、MLSSが若干高いがBOD除去率は93%、SS除去率は91%と処理は良好で、本期間中もほぼ同様の処理が行われていたものと考えられる。

#### 4. まとめ

市販のGCを用い下水中のVOCを連続モニタリングした。モニタリング期間は約3週間と短い時間ではあったが、下水中のVOC連続モニタリングの可能性があることが分かった。また、GC/MSの定量結果と比較した結果、比較的良い相関が得られたが、測定対象濃度が高いため検量線の取り方に工夫を行う必要がある。

下水の水質モニタリングは、下水の特徴である有機物濃度が高い、夾雑物が多い等の理由により、試料採取ラインの閉塞の問題、試料採取ラインにスライム等が付き水質が変化する問題等、多くの難しい課題が残されているが、これらを今後の課題として取り組んでいきたい。

また、下水中のVOC連続モニタリングだけでなく、エアレーションされた空気中のVOCについても連続モニタリングする方法について検討して行く予定である。

#### 参考文献

- 1) 田中他、下水処理施設での有機有害物質の挙動に関する研究、平成8年度環境保全研究成果集、環境庁企画調整局環境研究技術課編、pp.83.1-83.14、1997
- 2) 田中他、下水道での有害化学物質の管理に関する調査、土木研究所資料第3528号、建設省土木研究所、pp.243-248、1997