

&lt;研究発表&gt;

## 非接触サンプリング・ユニバーサルモニタリングシステムによる流入下水の連続監視手法の開発と応用

Development of Monitoring System for VOCs in Sewage Using Indirect Sampling/Universal Monitoring System

○小森行也<sup>1</sup>, 田中宏明<sup>1</sup>, 三縄義和<sup>2</sup>, 滝野草平<sup>2</sup>, 前田恒昭<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 独立行政法人土木研究所水循環研究グループ / 〒 305-8516 つくば市南原1番地6

<sup>2</sup> 横須賀市下水道部水質管理課 / 〒 237-0062 横須賀市浦郷町5-2931

<sup>3</sup> 東亜ディーケーケー応用開発部 / 〒 180-8630 武蔵野市吉祥寺北町4-13-14

KOYA KOMORI<sup>1</sup>, HIROAKI TANAKA<sup>1</sup>

YOSHIKAZU MINAWA<sup>2</sup>, SOUHEI TAKINO<sup>2</sup>, TSUNEAKI MAEDA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Water Environment Research Group, Public Works Research Institute  
/1-6, Minamihara, Tsukuba City, Ibaraki, 305-8516 Japan

<sup>2</sup> Waste Quality Control Division, Yokosuka City  
/5-2931, Uragou, Yokosuka City, Kanagawa, 237-0062 Japan

<sup>3</sup> R&D Department, DKK-TOA Corporation  
/4-13-14, Kichijoji-kitamachi, Musashino City, Tokyo, 180-8630 Japan

### Abstract

Monitoring of substances are essential in influent as well as effluent in sewage treatment plants, though only a limited number of substances are usually monitored for checking effluent standards. For examples, in sewage there may exist many organic solvents, spilled oil and volatile organic compounds (VOCs) that are suspected to damage Biological wastewater treatment. But no monitoring systems that can observe such substances in sewage were available. We developed indirect sampling/universal-monitoring system that to monitor VOCs can be applied to both water sample and gas sample. The monitoring system has a gas chromatography with an automated concentrator. The monitoring system is performed automated monitoring for VOCs but not limited the regulated components. The system can also monitor hydrocarbon profile that was composed less than C12. The monitoring system can monitor these substances every 40 minutes. This monitoring system could maintain sufficient performance for a long-term field test that were conducted in an actual sewage treatment plant. We also discuss applicability of this system in this paper.

**Key Words :** Sewage, Monitoring System, Organic Pollutants, Gas Chromatography

## 1 はじめに

下水処理場には様々な排水が流入しているが、排水中に含まれる多くの汚濁物質は活性汚泥処理により除去され、きれいな水として放流される。しかし、流入下水中に有害な化学物質が多く含まれる場合、硝化が不安定になることも指摘されている。現在実施されている月1回程度の排水基準項目の監視では

化学物質の流入実態を把握するには十分ではないと考えられる。また、排水基準項目に含まれないが、活性汚泥処理に影響を与える恐れのある物質についても実態は十分に把握されているとは言い難い。そこで、流入下水に含まれる有機系の化学物質の実態を把握するために、非接触サンプリングにより下水から揮発してくる成分を捕集し、濃縮装置を備えた

ガスクロマトグラフにより自動繰り返し分析を行う装置を試作した。この装置では、特に測定対象成分を限定せずに炭素数 12 程度までの成分を一度に測定し、分析周期 40 分で繰り返し測定を行う。この試作した装置を下水処理場に設置し、有機系の汚染物質の流入を監視した。実際のクロマトグラムから得られる情報にはある程度成分を推定するための情報が含まれており、クロマトグラムのプロファイルと共に、汚染の発生源を特定することが期待できる。これにより、処理場に流入する汚染物質の発生源に対する監視が可能となる。また、汚染物質が活性汚泥処理に移行するまでの間に対策を講じることが期待できる。このようなスクリーニングを自動化した監視システムを実際の下水処理場で運用することの有効性を実際の運用例をもとに示す。

## 2 装置及び実験方法

試作した装置の下水処理場への設置状況を Fig.1 に示す。流入下水中の揮発性有機物 (VOCs) を非

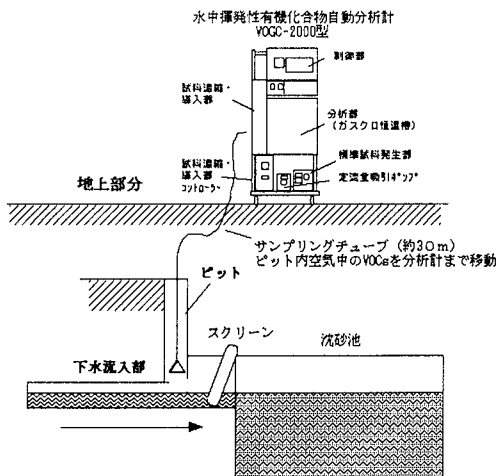


Fig.1 サンプル地点と分析計の配信

接触でサンプリングするために、流入ピット上部にサンプリングチューブを下ろし、水面上約 1m 程度のところの空気を一定流量で分析装置に送った。試料は一旦濃縮された後、加熱回収してキャリアーガスでガスクロマトグラフのキャピラリーカラムに導

入する。この自動分析装置は、ガスクロマトグラフ・水素炎イオン化検出器 (GC/FID) による揮発性有機物の測定を行うが、測定対象物質は固定せず、炭素数 6 から 12 程度の範囲の炭化水素をモニターするというユニバーサルモニタリングを行った。標準試料には環境基準項目の成分と炭化水素を用いてこれらを定期的に測定し、感度の確認と共にある程度成分を特定するための情報を確保した。分析周期は 40 分で、検出感度は試料量 150ml で約 1ppb である。試料採取場所と自動分析装置の設置場所は高低差で約 8m、距離で約 30m 離れている。試料は気体のため、自動分析装置の設置場所に制限はなく、安全な地上部分に設置することが可能である。

流入水中の成分と VOCs との関連を調べるために、一定時間毎に VOCs 用自動採水器 (Volatile Organic Sampler model 6000、イスコ社) で採水し GC/MS により分析した。

## 3 結果と考察

### 3.1 クロマトグラムから得られた汚染のパターン

自動分析により得られたクロマトグラムを解析し、測定範囲内の VOCs 成分のピークからモニタリング場所に特有の流入下水中の揮発性有機物類の指標となる成分を抽出した。クロマトグラムが示す汚染のパターンは幾つかに分類できた。代表的なパターンを Fig.2 に示す。このうち標準試料は環境基準項目の 23 成分である。これらの成分と単位ピーク面積あたりの濃度の関係を Table.1 に示す。

発生源を示す情報として、油に由来するパターン、トルエンやキシレンなどの溶剤のパターン、ヘキサンのように揮発性の高い成分によるパターンなどである。これらの成分間には関連性は見られず、発生源が異なるか或いは別個に排出されていることが推察された。実験期間中に自動分析と同じ間隔で試料を採取してラボ分析を行い、水中のトルエン濃度の変化と自動分析計のピーク面積の関係を求めた (Fig.3)。ラボ分析の結果との関係からピット内の濃度を測定することで流入下水中の濃度を推定することが可能である。

Table.1 採取試料ガス中の各成分濃度と面積の関係

成分名	ピーク面積 (カウント)	濃度換算 (ppb)	
1	1,1-ジクロロエチレン	72159	4.70
2	ジクロロメタン	24261	15.96
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	45313	7.48
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	54421	6.23
5	クロホルム	16712	16.50
6	1,1,1-トリクロロエタン	42226	5.84
7	四塩化炭素	15575	13.74
8	ベンゼン、1,2-ジクロロエタン	196111	2.13
9	トリクロロエチレン	42870	5.75
10	1,2-ジクロロプロパン	66988	4.34
11	ブromoクロロメタン	19794	10.15
12	シス-1,3-ジクロロプロパン	60055	4.92
13	トメチル	205700	1.72
14	トランス-1,3-ジクロロプロパン	54747	5.40
15	1,1,2-トリクロロエタン	41618	5.92
16	テトラクロロエチレン	38454	5.16
17	ジブromoクロロメタン	23084	6.84
18	1,3-1,4-キシレン	400933	1.53
19	1,2-キシレン	193318	1.59
20	ブromoホルム	29279	4.44
21	1,4-ジクロロベンゼン	80797	2.76

(試料量 150ml)

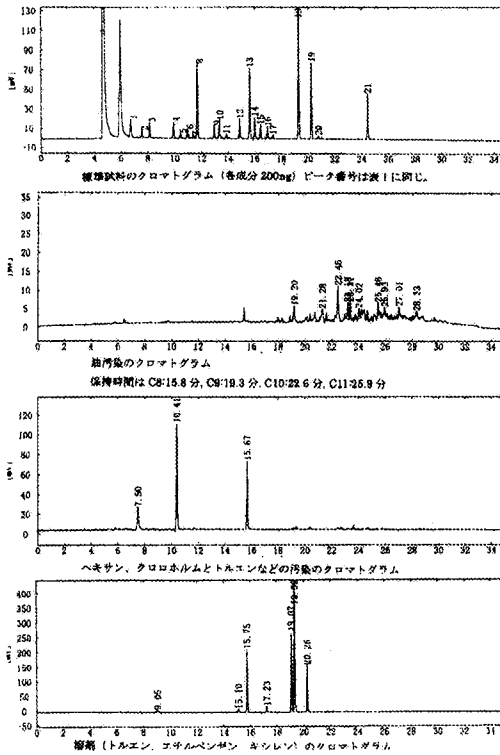


Fig.2 標準試料と汚染物質のクロマトグラムの例

### 3.2 有機溶剤の大量流入と活性汚泥処理の関係

実験期間中にトルエン、エチルベンゼン、キシレンなどが数 mg/L のオーダーで流入した。この間の溶剤成分の濃度変化を Fig.4 に示す。日常監視項目 (pH、活性汚泥濃度:1日1回、UV-COD:連続) 等との比較を行ったところ、3月29日は雨の影響で最初沈殿池出口で UV-COD の値が低くなったが、流入下水中のトルエン濃度は上昇しており異常な流入があったことを確認した。しかし、放流水中の UV-COD には変化はみられず、活性汚泥処理に影響を与えるものではなかった。3月28日にはトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが同時にかなりの量で長時間にわたり流入した。UV-COD には影響はなかったが、流入が終了する頃に若干の活性汚泥の解体がみられた。この関連性については、他の化学物質の情報と合わせてさらに詳しく調査する予定である。

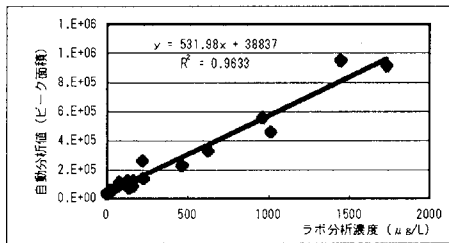


Fig.3 ラボ分析と自動分析の関係

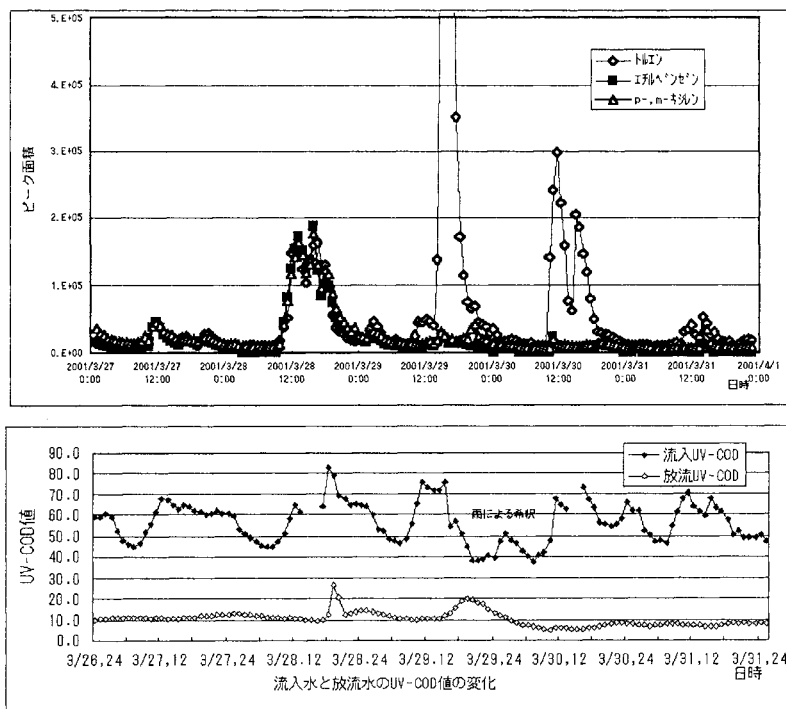


Fig.4 溶剤成分の濃度変化と UV-COD の値の変化

### 3.3 発生源の特定

連続自動分析計により得られた様々な成分の検出結果と、事業所の申告内容（使用溶媒など）の2点から実際の発生源の特定を試みた。今回実験を行った場所では事業所から処理場までの距離が比較的短く、排水は30分程度で処理場に到達する。従って、自動分析で流入水の監視を行うことで直ちに事業所の排出について聞き取り調査を行うことが可能であった。今回、定例の事業所排水調査によりトルエンの濃度が高い事業所が見つかり、溶剤の利用状況の聞き取り調査から発生源となっている事業所が特定できた。放流水質を維持するには反応タンクの制御を対処療法的に行うことが重要であることはいまでもないが、処理に異常が発生する時は汚染物質の流入から数時間以上経過した後であり、フィードバックをかけることは困難である。従って、流入部で早期に異常流入を監視し、発生源に対して放出を止めるよう勧告することは有効な対策である。

## 4 まとめ

流入下水の水質と活性汚泥処理の異常を予測するための一つの指標として VOCs が使えるかどうかについてはさらに詳細な検証が必要である。しかし、化学物質（揮発性有機物）の大量流入の実態を早期に把握することで、活性汚泥処理のフォワードコントロールや発生源に対する処置を早期に実施して実際の異常事態にいたらないよう予防処置を講ずることが可能である。

今回開発したスクリーニング手法の自動化は、異常検出と共に自動採水して異常内容を特定する方法と組み合わせて用いることが必要である。また、実際に活性汚泥処理に影響を与える他の項目を総合的に検出する硝化細菌などを用いた毒性モニターなどと併用することで、より実際的な制御が可能となる。このようなスクリーニング手法の自動化による異常監視システムとラボ分析などの情報を活かした総合マネジメントシステムの構築が今後の課題である。