

LC-E (10⁶MJ/58年)

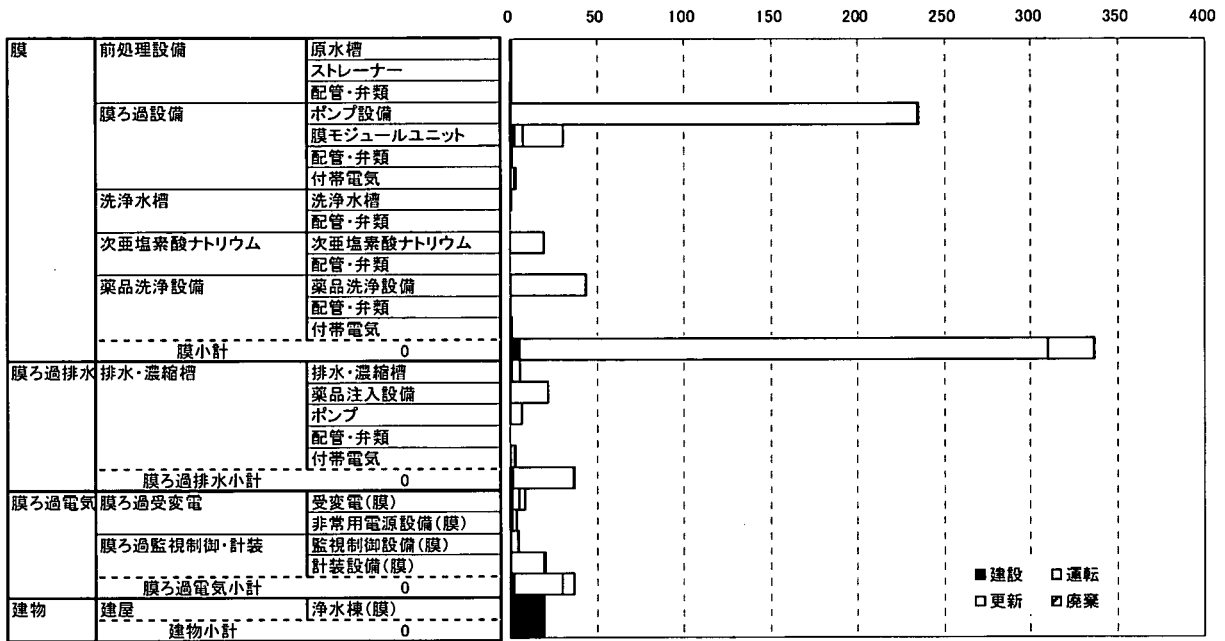


図 3-5-7 膜ろ過施設 (有機膜) のライフサイクルエネルギー消費量 (LC-E)
算出結果 (設備毎の累積)

LC-CO₂ (10⁶kg-CO₂/58年)

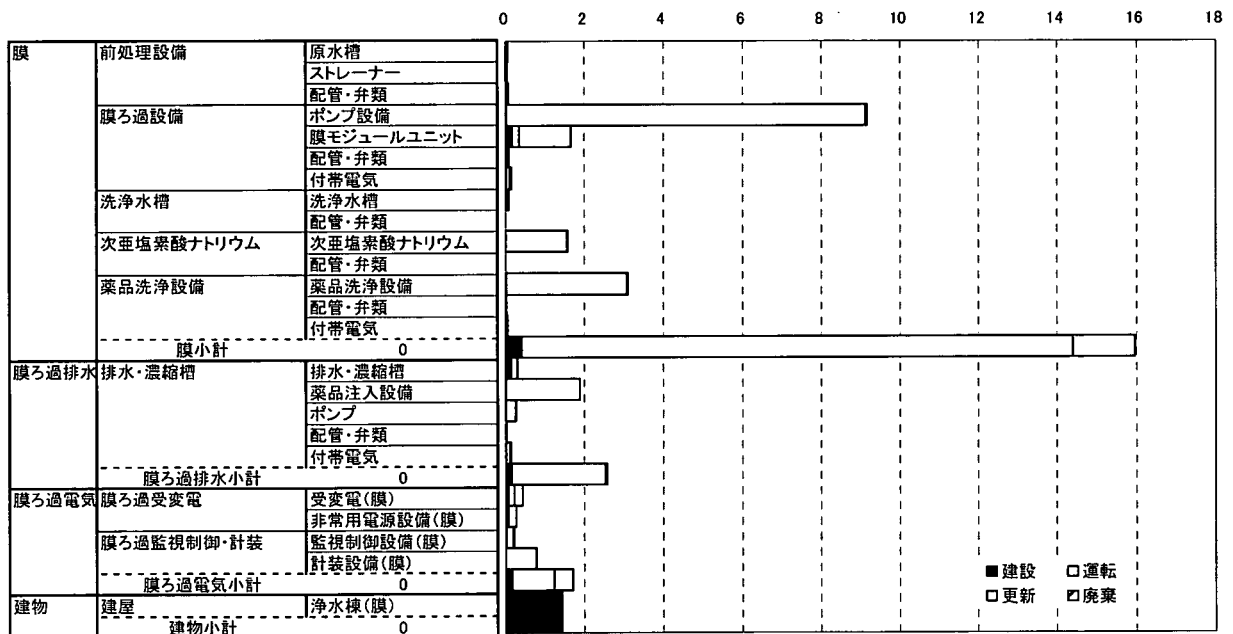


図 3-5-8 膜ろ過施設 (有機膜) のライフサイクル二酸化炭素排出量 (LC-CO₂)
算出結果 (設備毎の累積)

(3) オゾン処理設備

図3-5-9～図3-5-10にオゾン処理設備のLCA算出結果を示す。オゾン処理設備については、オゾン注入設備の消費電力に関する割合が大部分を占めている。この部分については、オゾン注入率の制御方法や機器の仕様などによっても値が変動する部分であり、省エネの工夫の余地が大きい部分である。例えば今回のケーススタディでは、モデルとした浄水場の設備仕様に従ってオゾン注入設備の製造メーカーから同等の機器の構成素材重量や電力消費量に関するデータを収集したが、より高濃度でオゾン注入を行う仕様の場合では機器のコンパクト化・軽量化による素材使用量の削減や電力消費量の低減が可能という報告も得ている。

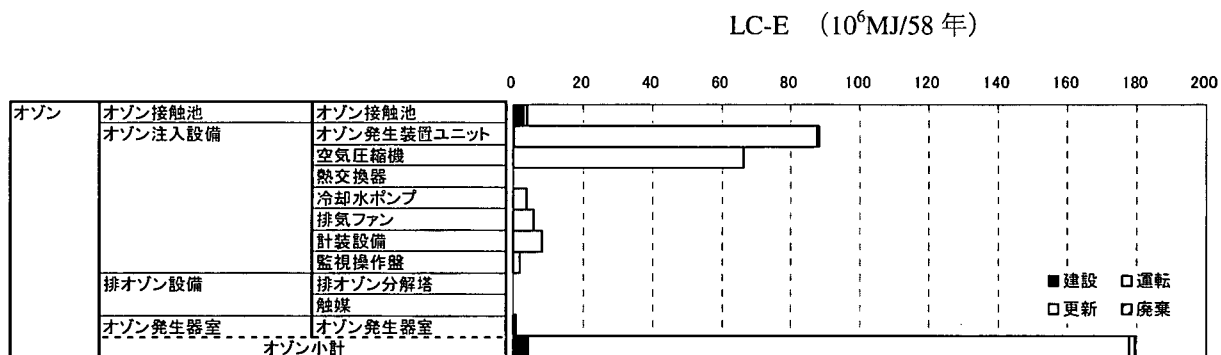


図 3-5-9 オゾン処理施設のライフサイクルエネルギー消費量 (LC-E)
算出結果 (設備毎の累積)

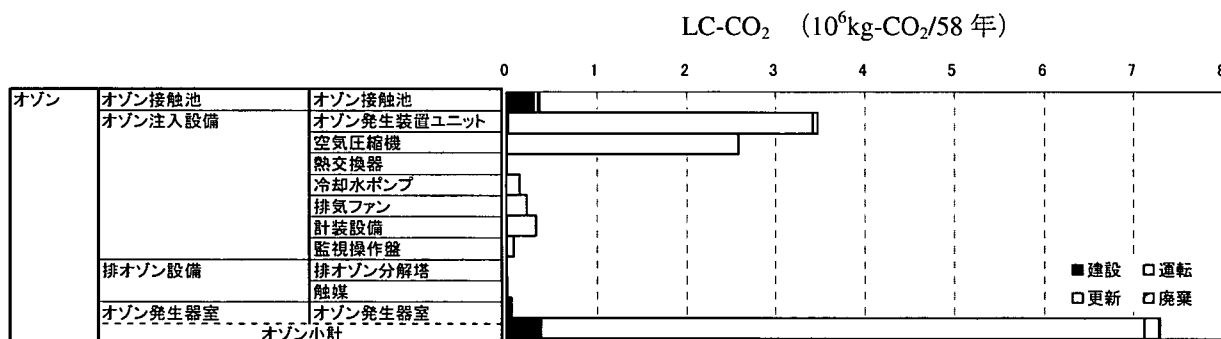


図 3-5-10 オゾン処理施設のライフサイクル二酸化炭素排出量 (LC-CO₂)
算出結果 (設備毎の累積)

(4) 粒状活性炭吸着池

図 3-5-11～図 3-5-12 に活性炭吸着設備の LCA 算出結果を示す。活性炭吸着設備の LCA 算出結果では、LC-E および LC-CO₂ とともに、活性炭の更新における負荷が大きな割合を占める結果となった。

これは、活性炭製品そのものの負荷が高いことによるものである。浄水処理用の活性炭製造法である水蒸気賦活法では、製造段階で高温の加熱処理を行うため、排出される CO₂ 原単位が比較的高い値となる。また、活性炭の交換頻度は、処理水量 10 万 m³/日以下の全国の浄水場の実績調査より、4 年毎に新炭に交換する設定としており、58 年の期間では更新に占める割合が大きい。他のプロセスでは、運転段階の負荷が多くを占める結果となったが、粒状活性炭吸着設備では運転段階における CO₂ 排出量の削減効果は、比較的小さいと考えられる。

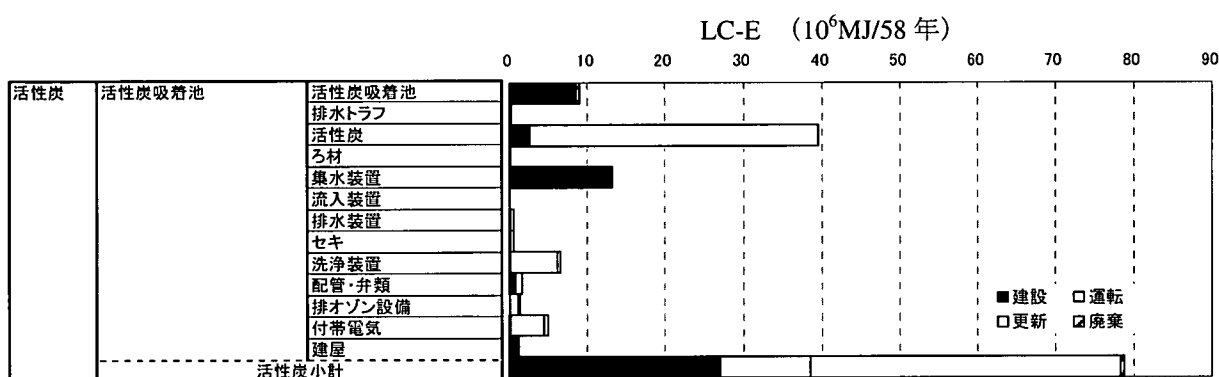


図 3-5-11 活性炭吸着池のライフサイクルエネルギー消費量 (LC-E)
算出結果 (設備毎の累積)

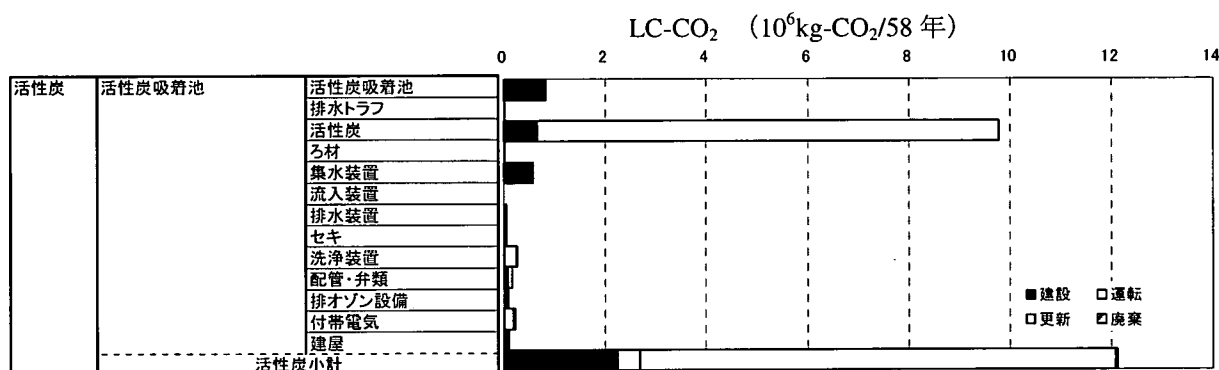


図 3-5-12 活性炭吸着池のライフサイクル二酸化炭素排出量 (LC-CO₂)
算出結果 (設備毎の累積)

(5) 「凝集沈澱+オゾン+活性炭+砂ろ過」

図 3-5-13～図 3-5-14 に上記のプロセスを組み合わせた「凝集沈澱+オゾン+活性炭+砂ろ過」のフロー全体の LC-E、LC-CO₂ の概算を示す。前述の (1) ～ (3) のケーススタディ結果と、オゾン・活性炭の水頭確保のための中間ポンプ（出力 15kW×5 台）の動力を加算したものであり、大まかな推定値である。

運転段階の占める割合が最も大きいのはその他のケースと同様であるが、その中でも中間ポンプの動力が 1 / 3 ～ 半分ほどを占めている。このような動力を最小化できるように施設全体を設計することが重要であることが伺える。

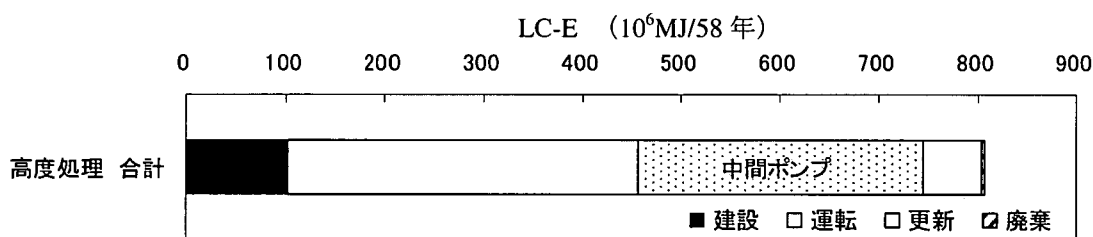


図 3-5-13 「凝集沈澱+オゾン+活性炭+砂ろ過」のフロー全体の LC-E

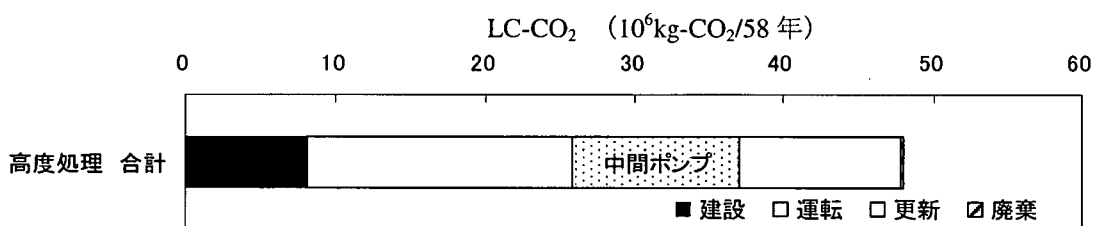


図 3-5-14 「凝集沈澱+オゾン+活性炭+砂ろ過」のフロー全体の LC-CO₂

※ 参考

(1) 配水などを含めた全体で消費するエネルギーとの比較

上記のように、処理水質を向上させるために高度処理プロセスを追加すると、全体としてのエネルギー消費量などは大きくなる。そこでケーススタディの算出結果がどの程度の大きさであるのかについて考察するため、実際の水道事業のエネルギー消費量との比較を行った。

平成 16 年度水道統計より、給水人口 1 万人～25 万人の水道事業（1 日あたり給水量は約 5,000 m³/日～50,000 m³/日程度に相当）について、1 日あたりの給水量と年間電力使用量（平均値）の関係を表すグラフを作成すると、図 3-5-15 のようになる。

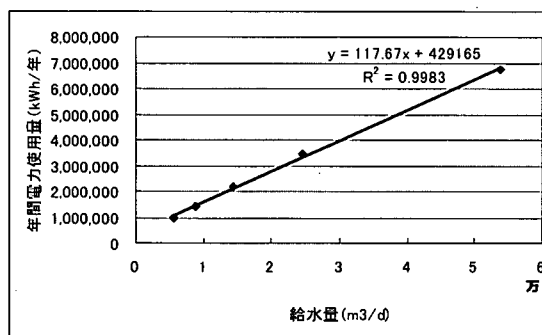


図 3-5-15 給水量と年間電力使用量（平均値）

この結果から、1 日平均浄水量 20,000 m³ の水道事業の電力使用量を推定すると、 2.78×10^6 kWh/年となり、電力の原単位の 9.45 MJ/kWh を用いて 58 年あたりのエネルギー使用

量に換算すると、 $1,525 \times 10^6 \text{MJ}/58$ 年となる。この全体推定値は単年度の電力使用量であり、取水・配水にかかる電力量のほか、事務所の消費電力も含むと考えられる。

一方、前述の「凝集沈澱+オゾン+活性炭+砂ろ過」のフローにおける、運転段階のエネルギー消費量のうち、薬品を除いた動力に起因するエネルギー消費は約 $570 \times 10^6 \text{MJ}/58$ 年であり、上記の全体推定値の約 40%となる。このことから、水道事業全体の省エネには取水・配水等のポンプ動力の削減が欠かせないことが改めて確認できる。

(2) ペットボトルとの比較

平成 16 年度容器包装ライフ・サイクル・アセスメントに係る調査事業報告書—飲料容器を対象とした LCA 調査—財団法人政策科学研究所によると、「ペットボトル耐熱用 (2L)」のライフサイクルのエネルギー消費量は $4.758 \text{MJ}/\text{本}$ (製品の販売店への輸送含まず。リサイクル代替値差し引き後) というデータがある。これを用いて 1m^3 あたりに換算すると、 $2,379 \text{MJ}/\text{m}^3$ となる。

また、ボトル水の輸送について、4t トラック 1 台で 4m^3 のボトル水を輸送できたと仮定し、輸送距離を山梨～東京間程度の距離として 200km、燃費を $8 \text{km}/\text{L}$ と仮定して軽油の単位発熱量 $38.2 \text{MJ}/\text{L}$ を用いて輸送に必要なエネルギーを算出すると $239 \text{MJ}/\text{m}^3$ となる。

上記の条件で試算すると、ボトル本体の製造とボトル水の輸送によるエネルギー消費量の合計は、 $2,618 \text{MJ}/\text{m}^3$ となる。

一方水道水の場合は、前述の 1 日平均浄水量 $20,000 \text{m}^3$ の浄水場の年間電力使用量の推定結果 $2.78 \times 10^6 \text{kWh}/\text{年}$ と電力原単位 $9.45 \text{MJ}/\text{kWh}$ より 1m^3 あたりのエネルギー消費量に換算すると、 $3.6 \text{MJ}/\text{m}^3$ となりペットボトルの $1/727$ のエネルギー消費量となる。

上記の試算は一定の算定基準から試算したものであるが、水道施設がエネルギー効率よく社会へ水を供給していることが伺える。

3. 6 「浄水施設を対象とした LCA 実施マニュアル」の作成

ケーススタディの結果と、LCA 算出のための手順、参考データなどを盛り込んだ「浄水施設を対象とした LCA 実施マニュアル」を作成した。マニュアルには委員会で作成した計算・集計用の「LCA 簡易計算シート」を CD-ROM で添付しており、データの収集方法や計算・集計の具体例を紹介している。水道関係者がマニュアルや計算シートをそれぞれの目的や対象に合わせて適宜修正・アレンジのうえ利用していただくことで、LCA 手法を用いた環境評価の実施例が増えることを期待している。マニュアルの構成の基本的な考え方としては、

1 章 LCA の概念及び手順の概略説明

2 章 浄水施設の LCA 実施に向けた手順

3 章 ケーススタディ結果の活用

の各章に分割することを大まかな枠組みとし、1 章では LCA の意義、LCA の分析・評価・解釈の手法などに関する一般的な内容を、2 章では具体的なプロセス構成要素のデータ収集方法、原単位の調査・収集方法などについて解説する。3 章では、結果の考察、方式別の検討結果の比較における注意点、今後への活用の可能性などについて記述する。また、e-Water II 参加企業の環境負荷低減に寄与する製品情報を添付資料として加えている。

4. まとめ

浄水処理施設のエネルギー消費量や CO₂ 排出量を事業期間全体で評価した場合、ポンプ動力のほか、薬品や活性炭などに関する負荷も比較的大きな値を示すという結果が得られた。

水道分野では実施例の少ない LCA について、データの収集方法や計算・集計方法の具体例を紹介した「浄水施設を対象とした LCA 実施マニュアル」を作成した。

今回の試算では設計数量の拾い出し精度や原単位の含む範囲などに課題があり、各浄水プロセスの環境負荷をより正確に表すには継続的な見直し・精査が必要である。

しかし、ケーススタディの結果を見て分かるとおおり、LCA の手法を用いた評価はプロセスのどの部分の負荷がどの程度の大きさであるか視覚的につかみやすく、プロセスの問題点や改善点を探し出すのに適している。このような定量的かつ長期的な評価を行うことによって、例えばポンプの運転方法や消耗品の使用に関する継続的な改善が図れると考えられる。

同様な LCA 実施例が増えることによって、浄水処理施設の省エネルギー化が推進されることを期待する。

II-5 臭気評価委員会

1. はじめに

水道事業においては、安全でおいしい水を求める需用者の要望に応えるため、臭気原因物質等に対する迅速な検出と適切な処置が求められている。

臭気原因物質等としては2-MIB、ジェオスミン、および油分が代表的物質として知られているが、それらが検出されていない原水に対しても、浄水処理後、又は、給水末端において臭気が発生する場合がある。

より安全でおいしい水を供給するためには、このような臭気原因物質等をいち早く検出し、取水方法の変更や適切な浄水処理を行うことにより、安全性・快適性の向上を図る必要がある。

2. 臭気評価委員会の研究概要

2. 1 研究課題および研究目的

2. 1. 1 研究課題

「臭気原因物質等に関する研究」

2. 1. 2 研究目的

「安全でおいしい水を目指した高度な浄水処理技術の確立に関する研究」の一つの委員会である本委員会は、臭気原因物質等に関する検出・評価方法の検討、対策技術等の整理を図ることを目的とする。

2. 2 研究実施体制

本研究を実施するための研究体制は以下のとおりである。

臭気評価委員会

委員長 ; 伊藤 禎彦 (京都大学)

副委員長 ; 長岡 裕 (武蔵工業大学)

事業体委員 ; 中平 健二 (大阪府水道部^{※1})、三輪 雅幸 (大阪市水道局^{※1})、
込山 健二 (阪神水道企業団^{※1})、天羽 孝志 (横浜市水道局^{※2})、
中道 裕治 (神奈川県企業庁水道電気局^{※2})、
大谷 喜一郎 (神奈川県内広域水道企業団^{※2})

(※1 : 淀川水質協議会、※2 : 相模川・酒匂川水質協議会)

企業委員 ; 中川 浩一 (東芝)、田中 宏樹 (西原環境テクノロジー)、
中江 拓司 (富士電機システムズ)、森山 達朗 (三菱電機)、
川村 幸生 (横河電機)

アドバイザー ; 相澤 貴子 (横浜市水道局)

旧委員 ; 畑澤 智 (横浜市水道局^{※2})
土方 健司 (三菱電機)

2. 3 活動内容

2. 3. 1 研究内容

(1) 臭気原因物質等に関する検出・評価方法の検討

揮発性有機物質（VOC）・油分などの臭気原因物質等を迅速に検出し、適切に対応するための総合的な評価方法について検討する。

(2) 臭気原因物質等に関する対策技術の整理

個々の臭気原因物質等に関する対策技術について、流入経路や発生頻度を考慮して適用範囲を整理する。

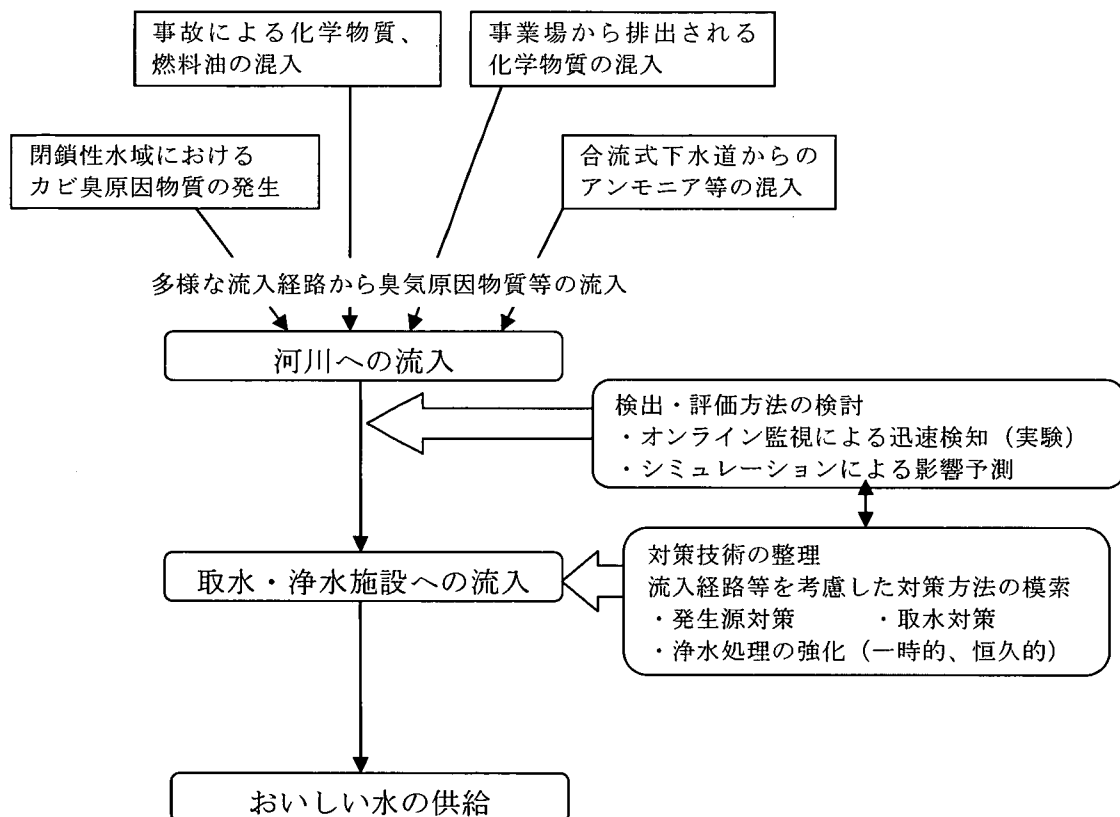


図1 成果のイメージ

2. 4 活動報告

2. 4. 1 委員会開催報告

平成17～19年度において計15回の委員会を開催した。また、合同実験や報告書作成作業を円滑にすすめるべくワーキンググループ（WG）を開催し、詳細事項の調整・検討を行った。

(1) 平成17年度

平成17年度、委員会を3回開催した。

表1-1 平成17年度 委員会・WG開催状況

	会議名称	活動内容
H17.10.19	第1回臭気評価委員会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> ・ e-Water II および臭気評価研究委員会の概要説明（研究体制、組織等） ・ 幹事・副幹事の選出 ・ 臭気評価研究委員会研究基本計画について ・ 「e-Water第3研究グループ」研究成果報告 ・ 本年度の研究内容について
H17.12.16	第2回臭気評価委員会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> ・ AOP認可のための必要事項に関して ・ 臭気評価研究合同実験について ・ 作業WGの立ち上げについて
H18.2.22	第3回臭気評価委員会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 平成17年度報告書について ・ 今後の進め方について
H17.11.14	第1回合同実験準備WG (西谷浄水場、寒川取水場)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 合同実験の装置設置場所について
H17.11.22	第2回合同実験準備WG (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 合同実験の実験内容について
H17.12.7	第3回合同実験準備WG (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 合同実験に関する要望事項について ・ 今後の協議事項について
H17.12.9	第4回合同実験準備WG (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 合同実験に関する調整事項について ・ センサー提供の可否について確認
H18.1.13	第1回対策技術WGに関する 事前打合せ（大阪市水道局職 員研修センター）	<ul style="list-style-type: none"> ・ 対策技術WGへの要望事項について
H18.1.17	第5回合同実験準備WG (西谷浄水場)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 合同実験に関する要望事項について ・ 今後の協議事項について
H18.2.16	第6回合同実験準備WG (寒川取水場)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 合同実験設備の細部調整について ・ 必要な手続きの確認について

(2) 平成18年度

平成18年度は、委員会を6回開催した。

表1-2 平成18年度 委員会・WG開催状況

	会議名称	活動内容
H18.4.21	第4回臭気評価委員会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> 平成17年度研究報告書に関する報告 淀水協によるVOC計調査報告 シミュレーションおよびハザードマップ作成について 文献調査について
H18.7.3	第5回臭気評価委員会 (神奈川県企業庁 水道水質センター)	<ul style="list-style-type: none"> 文献調査について 合同実験装置説明・現地見学
H18.8.29	第6回臭気評価委員会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> 合同実験について 文献調査について
H18.11.7	第7回臭気評価委員会 (於京都大学桂キャンパス会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 合同実験について 今後の作業計画について
H19.1.19	第8回臭気評価委員会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> 合同実験について 文献調査について 今年度報告書について 最終報告書目次(案)について
H19.2.22	第9回臭気評価研究委員会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> 東京都ヒアリングについて 合同実験について 文献調査について 今年度報告書について 最終報告書目次(案)について
H18.5.22	第8回合同実験準備WG (西谷浄水場)	<ul style="list-style-type: none"> 合同実験の進め方に関する調整 シミュレーションおよびハザードマップ作成方法の検討
H18.8.16	第9回合同実験準備WG (神奈川県企業庁 水道水質センター)	<ul style="list-style-type: none"> 実験設備説明 質疑応答
H18.10.12	第10回合同実験作業部会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> 臭気物質検出実験の測定結果について VOC計警報設定値について クロマト表示ソフトウェアの説明
H18.11.6	第11回合同実験作業部会 (於村野浄水場)	<ul style="list-style-type: none"> VOC計の運転管理状況報告 質疑応答
H18.12.15	第12回合同実験作業部会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> VOC計の運転管理状況報告 添加実験について 東京都ヒアリングについて
H19.2.13	第13回合同実験作業部会 (水道技術研究センター)	<ul style="list-style-type: none"> VOC計の運転管理状況報告 添加実験について 東京都ヒアリングについて
H19.2.19	第14回合同実験作業部会 (東京都水質管理センター、 朝霞浄水場)	<ul style="list-style-type: none"> 2-MIB、ジェオスミンのオンライン計測 高度処理施設見学 質疑応答

(3) 平成19年度

平成19年度は、委員会を6回開催した。

表1-3 平成19年度 委員会・WG開催状況

日時	会議名称	活動内容
H19.4.23	第10回臭気評価委員会 (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 前年度報告書について 合同実験について 平成19年度の研究計画について
H19.7.20	第11回臭気評価委員会 (於 京都大学桂キャンパス)	<ul style="list-style-type: none"> 臭気原因物質事件進捗報告 最終報告書の取りまとめについて
H19.9.14	第12回臭気評価委員会 (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 臭気原因物質実験進捗報告及び作業予定 臭気に関する文献調査について
H19.11.3	第13回臭気評価委員会 (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 臭気原因物質実験等進捗状況について 中間報告セミナー資料(案)について 最終報告書作成状況について
H20.1.28	第14回臭気評価委員会 (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 臭気原因物質実験等進捗状況について 最終報告書作成状況について
H20.3.4	第15回臭気評価委員会 (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 臭気原因物質実験等進捗状況について 最終報告書作成状況について
H19.5.11	合同実験 WG (社家ポンプ場)	<ul style="list-style-type: none"> 臭気評価実験部分データ取り状況 臭気原因物質についてのGC実験室応答データ 実験設備での追加実験に関するお願い
H19.5.16	報告書執筆準備 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 最終報告書作成について(企業WG)
H19.6.5	報告書執筆準備 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 最終報告書作成について(企業WG)
H19.7.2	合同実験 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 合同実験報告について 最終報告書作成について
H19.10.11	合同実験 WG (社家ポンプ場)	<ul style="list-style-type: none"> 合同実験報告について 最終報告書作成について(相模川水系)
H19.10.19	報告書執筆 WG (柴島浄水場)	<ul style="list-style-type: none"> 最終報告書作成について(淀川関連)
H19.11.5	報告書執筆 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 最終報告書作成について(企業WG)
H19.12.10	合同実験 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 合同実験報告について 最終報告書作成について(相模川水系)
H19.12.19	報告書執筆 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 最終報告書作成について (相模川、淀川合同)
H20.1.18	報告書執筆 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 最終報告書作成について(企業WG)
H20.2.19	報告書執筆 WG (於 センター会議室)	<ul style="list-style-type: none"> 最終報告書作成について(企業WG)

3. 研究報告

3. 1 臭気原因物質等に関する検出・評価方法の検討について

3. 1. 1 合同実験

3. 1. 1. 1 実験概要

臭気原因物質等の迅速検知を目的として、相模川水系の寒川取水場内に VOC 計（プロセス GC）を設置し、オンライン監視実験を行っている。また、油分計、油膜計、濁度計、pH 計、アンモニア濃度計、導電率計等の複数のセンサーによる連続記録データと併せて、未知の臭気原因物質との関連因子を模索した。

(1) 実験場所：寒川取水場内

(2) 実験期間：平成 18 年 7 月～平成 19 年 12 月末（1.5 年）

(3) 実験内容

全体システム構成図を図 2 に示す。

上記の VOC 計、油分計、油膜計等の警報をトリガーとして採水（10L 程度）を行い、採水した試料は GC/MS で原因物質の絞り込みを行う。一方、取水場下流の浄水場で臭気が発生した場合には、状況を記録し、オンライン計測器の計測データとの相互検証を行う。

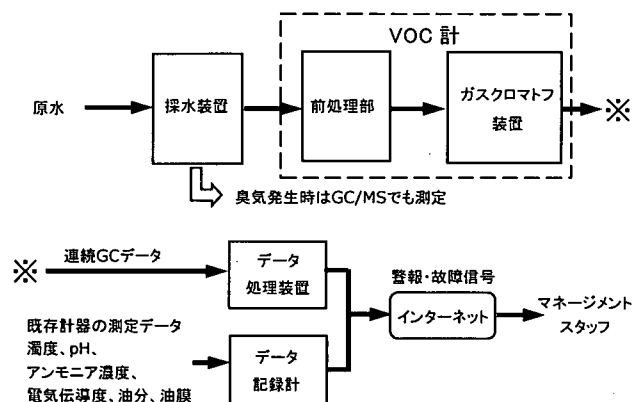


図 2 全体システム構成

VOC 計の計測部分の概要を図 3 に示す。

本装置の特徴は、低温での窒素ガス通気による水中成分の連続気化サンプリングであり、計測部分の主要構成要素は、砂ろ過前処理、スパージャ（恒温気化槽）、除湿機、切換弁、測定カラム、温度制御機構等からなる。

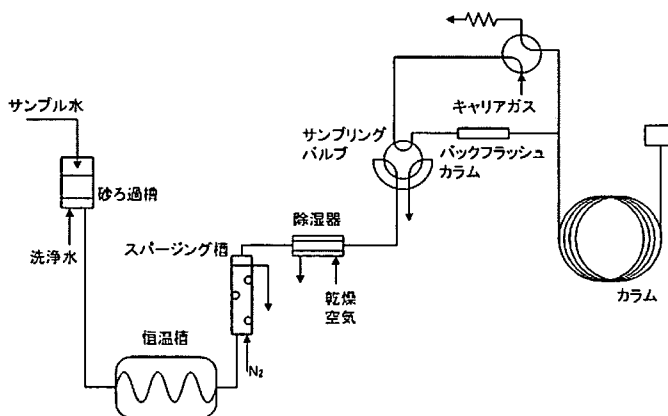


図 3 VOC 計の計測部概要

3. 1. 1. 2 実験結果および経過

プロセス GC を用いた VOC 計の臭気原因物質等検出機能について、次の検討を行った。

- ①GC による検出能力の基本的な特性の把握。特に検出部に使用している FID 検出器（Flame Ionization Detector 水素炎イオン化検出器）の VOC 類測定に関する測定物質の物性と測定値の関係の整理。
- ②VOC や選定臭気原因物質についての VOC 計（プロセス GC）での検出性能確認。
- ③典型的な臭気原因物質である石油（軽油）についての VOC 計での検出性能確認。

3. 1. 1. 3 ガスクロマトグラフ VOC 測定装置の臭気成分検出基本性能

(1) 基本性能実験の目的

装置を設置した河川において臭気関連の事象が発生することは年数回程度と頻繁ではないことが事前に予測されたため、当初より調製試料を使うバッチ式測定での装置性能評価も重視する計画とした。

その基本性能実験としては、下記の四通りを計画した。

- ① ガスクロマトグラフによる検出能力の基本的な特性の把握。装置の設計対象である VOC23 項目に関する測定能力下限の確認。検出部に使用している FID (Flame Ionization Detector 水素炎イオン化検出器) の VOC 類測定に関する測定物質の物性と検出能力の関係を求めること。
- ② 委員会にて選定した、実験装置設置河川などで過去に検出例のある臭気原因物質、および流域に存在する臭気原因物質に関する検出能力の確認。対象物質は、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、イソ吉草酸エチル (エチル-3-メチルブチレート)、アニソール、メタクリル酸-ブチル、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、アクリル酸 2-エチルヘキシルの 10 物質を選定した。
- ③ 主要な臭気原因物質である石油製品 (軽油、灯油) に関する検出能力の確認。
- ④ 実験場以外で採水された臭気を発する試料を用いた応答の確認。

表 2 にバッチ式で行った実験実施記録を示す。

表2 バッチ式データ収集実験実施日

実験番号	実験日	測定試料
1	2007/01/30	VOC23成分標準試薬 5 μ g/L
2	2007/02/26	VOC23成分標準試薬 2.5 μ g/L
3	2007/05/29	委員会選定臭気原因8物質 5 μ g/L
4	2007/05/30	委員会選定臭気原因8物質 2.5 μ g/L
5	2007/08/16	委員会選定臭気原因10物質 5 μ g/L
6	2007/08/17	委員会選定臭気原因10物質 2.5 μ g/L
7	2007/09/19	9/5採水ポリエチレンタンク保管 河川水 薬品臭20TON
8	2007/09/20	RO処理水
9	2007/11/01	軽油200PPB含有水 臭気100TON
10	2007/11/16	トルエン含有 某社廃水 臭気20TON
11	2007/12/17	灯油200PPB含有水 臭気20TON
12	2007/12/27	12/21採水ポリエチレンタンク保管 不明油分含有水 臭気20TON

1 試料についての測定は、実験前後の原水水質記録と測定対象についての3回の記録を下記のタイムテーブルにて実施した。

調製試料通水時は保守モードとして警報を抑制し外部に通知しないように運転しているため、完了後の通常運転への復帰を取水事務所施設施設錠までに完了させる必要がある。しかし、調整試料による測定を行なったあと、装置内の残留量が完全に消滅するまでに1時間以上を要することも想定されるので、全作業時間は6~7時間程度とし、測定は1日1項目とした。

	1時間目	2時間目	3時間目	4時間目	5時間目	6時間目	7時間目
開始通知	→						
試料調製	→						
配管切替	→						
BG測定		→					
BG採水		→					
RUN1			→				
RUN1採水			→				
RUN2				→			
RUN2採水				→			
RUN3					→		
RUN3採水					→		
配管復帰					→		
終了通知							→

図4 調製試料測定タイムテーブル

(2) 市販標準VOC23成分による基本性能実験【実験番号1,2】

始めに市販標準液を希釈し低濃度についてのガスクロマトグラフVOC測定装置の測定性能の限界を確認した。

標準液中の参考臭気閾値が水質基準値より低くなる物質の閾値は、1,2-ジクロロプロパン 10 μ g/L、トルエン 24 μ g/L、m,p-キシレン 20 μ g/L、o-キシレン 20 μ g/L、p-ジクロロベンゼン 30~0.3 μ g/L であり、この値の50%を管理値として採用するとp-ジクロロベンゼンの下側数値を除き5 μ g/L程度について有効な測定が行なえれば判断基準として利用できると考えた。

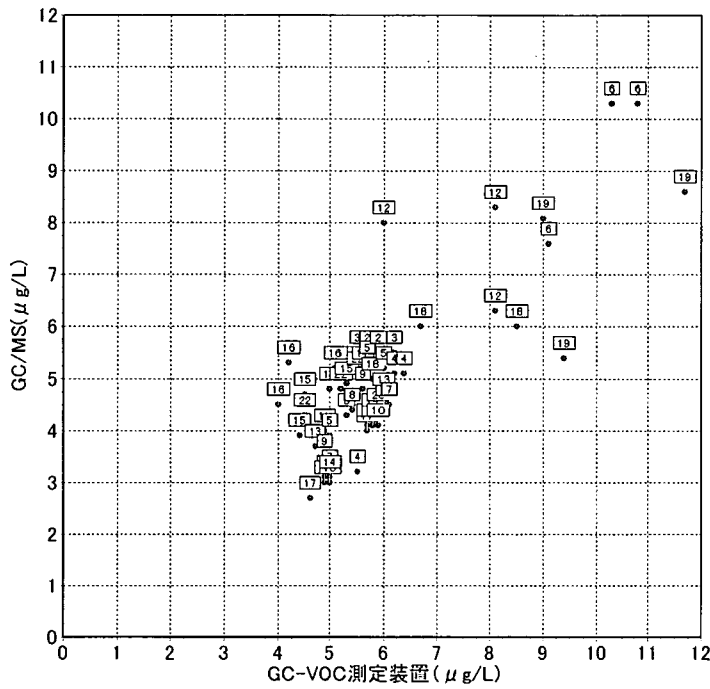
この判断に基づき、市販標準液を5 μ g/L、2.5 μ g/Lに希釈した試料の測定値を実験装置とGC/MSで比較し性能を評価することとした。

なおVOC測定装置の稼働実績から1,2-ジクロロエタンとベンゼン、およびm-キシレンとp-キシレンの分離が困難であることは既知であったため、当初から1,2-ジクロロエタンは評価対象から外し、m,p-キシレンは総和で評価する方式を用い、一回の測定により23成分から21データを求めGC/MSと比較することとした。

5 μ g/Lでの3回の測定で得た全63組のVOC測定装置とGC/MSの測定結果による相関は0.558であった。しかし、21番のブロモホルムについては後述するように、特にFIDでの応答が得にくい物質であるため、これを除いた60組について相関を求めると図5に示すように相関0.823で比較的高い値になる。

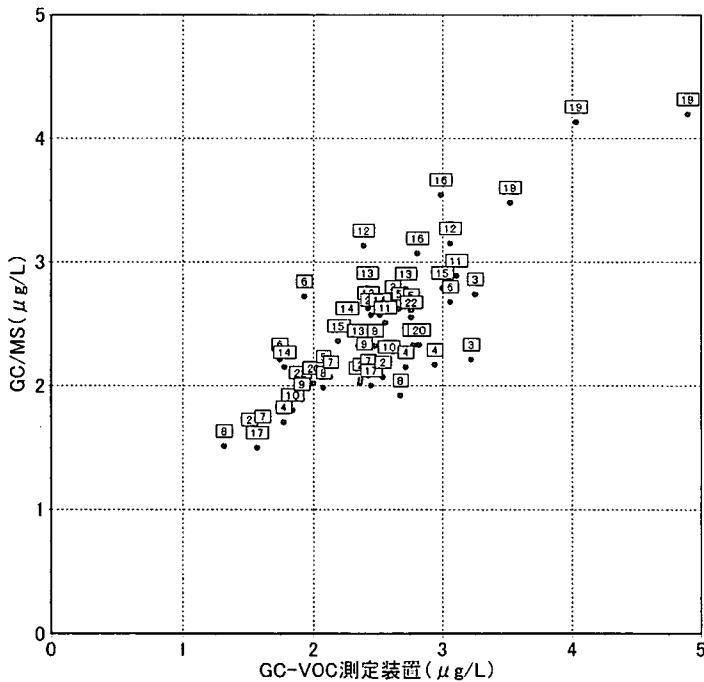
2.5 μ g/LではVOC測定装置で得られるピークが小さくなるため、5 μ g/Lの場合に比較しても前後のピークとの判別が難しくなる。その結果1回目のソフトウェア動作では1,2-ジクロロエタン以外にピーク分離が明確にできず演算結果が得られない項目が4ヶ所発生したので、2回目以降ピーク検出時間帯パラメータの調整を行い改善した。その結果3回の実験で得られたデータは59組となり、相関は0.543であった。2.5 μ g/Lでは21番のブロモホルムに加え18番のジブロモクロロメタンも前後のベースライン変動を含む演算結果となり相関を下げているので、この2物質を除いた53組で相関を求め確認してみると、図6に示す程度のばらつきに収まり、相関0.821とこちらも比較的高いものとなる。

以上の結果により、物質により差はあるものの2.5 μ g/L程度まではFID方式プロセスガスクロマトグラフで測定可能な物質が少なからず存在することが確認できたので、他の臭気原因物質について同様な手順で実験を行うこととした。



2	1,1-ジクロロエチレン
3	ジクロロメタン
4	トランス-1,2-ジクロロエチレン
5	シス-1,2-ジクロロエチレン
6	クロロホルム
7	1,1,1-トリクロロエタン
8	四塩化炭素
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	ブromジクロロメタン
13	シス-1,3-ジクロロプロペン
14	トルエン
15	トランス-1,3-ジクロロプロペン
16	1,1,2-トリクロロエタン
17	テトラクロロエチレン
18	ジブromクロロメタン
19	m-キシレン + p-キシレン
20	o-キシレン
21	ブromホルム
22	p-ジクロロベンゼン

図5 VOC測定装置とGC/MS測定値の相関 5µg/L希釈液の場合



2	1,1-ジクロロエチレン
3	ジクロロメタン
4	トランス-1,2-ジクロロエチレン
5	シス-1,2-ジクロロエチレン
6	クロロホルム
7	1,1,1-トリクロロエタン
8	四塩化炭素
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	ブromジクロロメタン
13	シス-1,3-ジクロロプロペン
14	トルエン
15	トランス-1,3-ジクロロプロペン
16	1,1,2-トリクロロエタン
17	テトラクロロエチレン
18	ジブromクロロメタン
19	m-キシレン + p-キシレン
20	o-キシレン
21	ブromホルム
22	p-ジクロロベンゼン

図6 VOC測定装置とGC/MS測定値の相関 2.5µg/L希釈液の場合

(3) FID 検出器による測定の特性的検討【実験番号 1,2,5,6】

FID検出部を持つガスクロマトグラフはVOC分析の常套手段であり、測定システムとしても実験室レベルでは直接インジェクション法、ヘッドスペース法、パージトラップ濃縮などがありその特性については情報も多い。

しかし、今回は原水の連続測定という条件を考慮し、連続スパーキングというプロセス計測独自の方法を採用しているため実験室同等の性能にならないことが予想された。

そのためFID方式と連続スパーキングの組み合わせの一般的な適用性を確認する目的で、バッチ式測定を行いVOCの物性と検出性能の関連についての基本調査を行った。

この実験は、市販標準液のVOC23物質、および追加選定した臭気原因物質10物質でのデータを用いた。追加した10物質の測定濃度も市販標準液と同条件で評価するため、5 μ g/L・2.5 μ g/Lとした。

この実験で確認した性能は下記の二点である。

- ① 対象物質のラボ仕様ガスクロマトグラフでの直接インジェクションによる特性の確認。
- ② ガスクロマトグラフ VOC 測定装置による対象物質の測定結果と①の直接インジェクションによる測定結果との比較。

なお、ラボ仕様ガスクロマトグラフでの測定とガスクロマトグラフ VOC 測定装置での測定の違いは、1mg/mL(1000,000PPB)の試料をインジェクション部で直接気化させることと、5 μ g/L (5PPB)、2.5 μ g/L (2.5PPB)の水溶液から 50 $^{\circ}$ Cで窒素ガススパーキングにより試料ガスを生成する部分である。

表 3 に各物質の分子式、分子量、沸点、水溶解度を示す。

表3 性能評価対象物質

	分子式	分子量	沸点℃	水溶解度 mg/L
市販VOC23成分試薬				
1,1-ジクロロエチレン	C ₂ H ₂ Cl ₂	97	31.6	2,500
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	84.9	40	13,000
トランス-1,2-ジクロロエチレン	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	48.7	4,520
シス-1,2-ジクロロエチレン	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.9	60.1	6,410
クロロホルム	CHCl ₃	119.4	62	9,300
1,1,1-トリクロロエタン	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.4	74.1	300
四塩化炭素	CCl ₄	153.82	76.8	1,000
1,2-ジクロロエタン	C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96	83.5	8,600
ベンゼン	C ₆ H ₆	78.108	80.1	1,000
トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃	131.39	87	1,000
1,2-ジクロロプロパン	C ₃ H ₅ Cl ₂	112.99	96.4	2,800
ブロモジクロロメタン	CHBrCl ₂	163.83	88	1,230
シス-1,3-ジクロロプロペン	C ₃ H ₄ Cl ₂	111	104	2,700
トルエン	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	110.63	50
トランス-1,3-ジクロロプロペン	C ₃ H ₄ Cl ₂	111	112	2,800
1,1,2-トリクロロエタン	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.4	114	4,400
テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄	165.83	121	150
ジブロモクロロメタン	CHBr ₂ Cl	208.3	119	1,050
m-キシレン	C ₈ H ₁₀	106.17	133.1	175
p-キシレン	C ₈ H ₁₀	106.17	138.4	156
o-キシレン	C ₈ H ₁₀	106.17	144.4	146
ブromoホルム	CHBr ₃	252.7	149~152	1,000
p-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.01	174	79
委員会選定10成分				
ジイソプロピルエーテル	C ₆ H ₁₄ O	102.18	69	11,000
テトラヒドロフラン	C ₄ H ₈ O	72.11	65.4	1,000,000
イソ吉草酸エチル	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.21	134	1,700
アニソール	C ₇ H ₈ O	108.1	153.8	10,000
メタクリル酸ブチル	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	160	800
1,3,5-トリメチルベンゼン	C ₉ H ₁₂	120.2	165	48
1,2,4-トリメチルベンゼン	C ₉ H ₁₂	120.2	169	57
1,2,3-トリメチルベンゼン	C ₉ H ₁₂	120.2	175	50
1,2-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	180	84
アクリル酸 2-エチルヘキシル	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184.3	213.5	100

ラボ仕様ガスクロマトグラフで確認した FID 自体の特性確認結果を図 7 に示す。

FID は分子中の炭素が水素ガス中で燃焼する際に生じるイオンを検出するため、同じ重量の分子を測定すると分子中の炭素重量含有率にほぼ比例した出力となる。瞬時に試料を気化させた図 7 の測定ではこの特徴が顕著に出ている。ただし各物質の正確な濃度は実験手順の影響などにより 1mg/mL になっていないため、各数値は傾向を示す参考値である。

ガスクロマトグラフ VOC 測定装置での結果は図 7 の傾向とは若干異なった結果となる。図 8 に沸点順にガスクロマトグラフ VOC 測定装置の 5 μ g/L 時のピーク高さ出力と前述のラボガスクロマトグラフのピーク高さ出力の比 (■印)、5 μ g/L 時のピーク高さ (◆印)、および水溶解度 (×印) の関係を示す。若干のばらつきはあるが、全体的な傾向として水溶性が高いものは直接インジェクションで行ったラボ測定に比較し VOC 測定装置側で検出されにくい。実験を行った物質の中では、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、吉草酸エチル、アニソールなどがこれにあたる。

この現象の原因は、水中の VOC を比較的低温で気中に放散させガスクロマトグラフに送っているため、水溶性の高いものは水中に多く残留することによるものと考えられる。

なお、1,2-ジクロロエタンは市販の混合試薬に含まれており、取り除くことができないので装置に負荷しているが、ガスクロマトグラフではベンゼンとの分離が困難なため、濃度演算のデータ処理では対応するリテンションタイム周辺のピーク面積を、出力の大部分を占めるベンゼンによるものとして扱っている。

この実験から、ガスクロマトグラフ VOC 測定装置に下記の特性があることが確認された。

- ① 同一重量濃度 VOC の場合、分子中の炭素重量比率が高いほど感度高く検出する。
- ② ①の結果に加え水溶性が高い物質は検出されにくい。

この特性は濃度定量化を考えたとき物質により検出性能が異なるという課題を残すが、空気中に放出され臭気原因となる物質の存在を検知することが実験の目的であることを考えると、許容できる範囲の性能限界であると判断した。

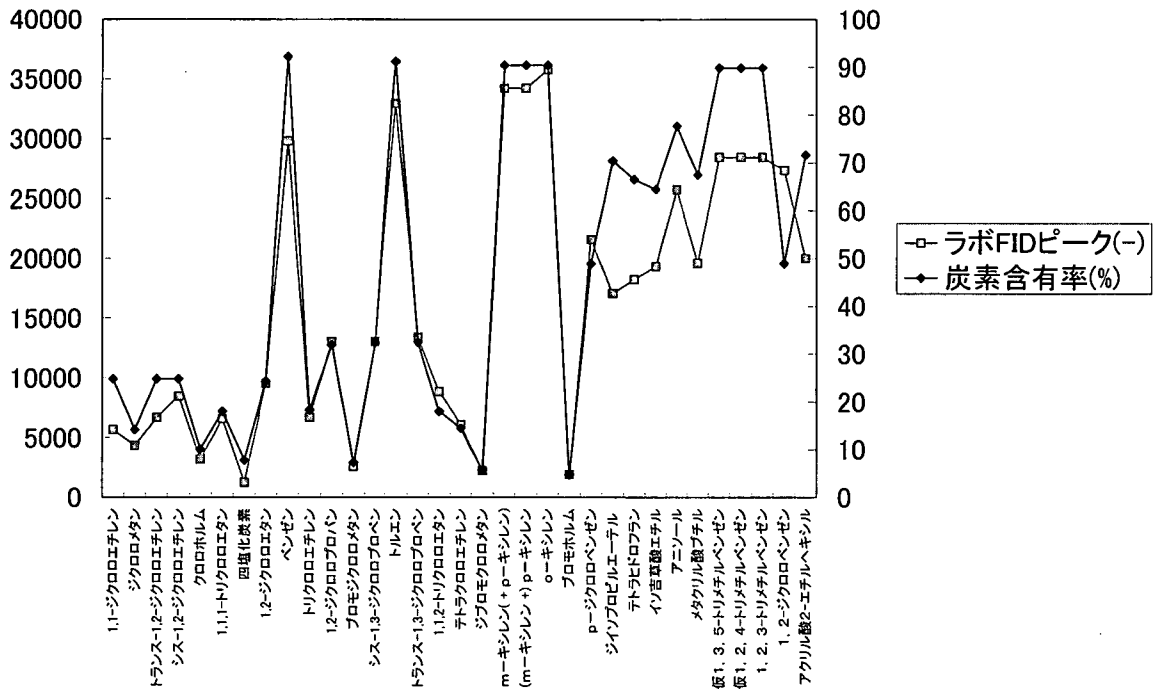


図7 ラボ仕様ガスクロマトグラフのFIDピーク高さと分子内炭素含有率の関係

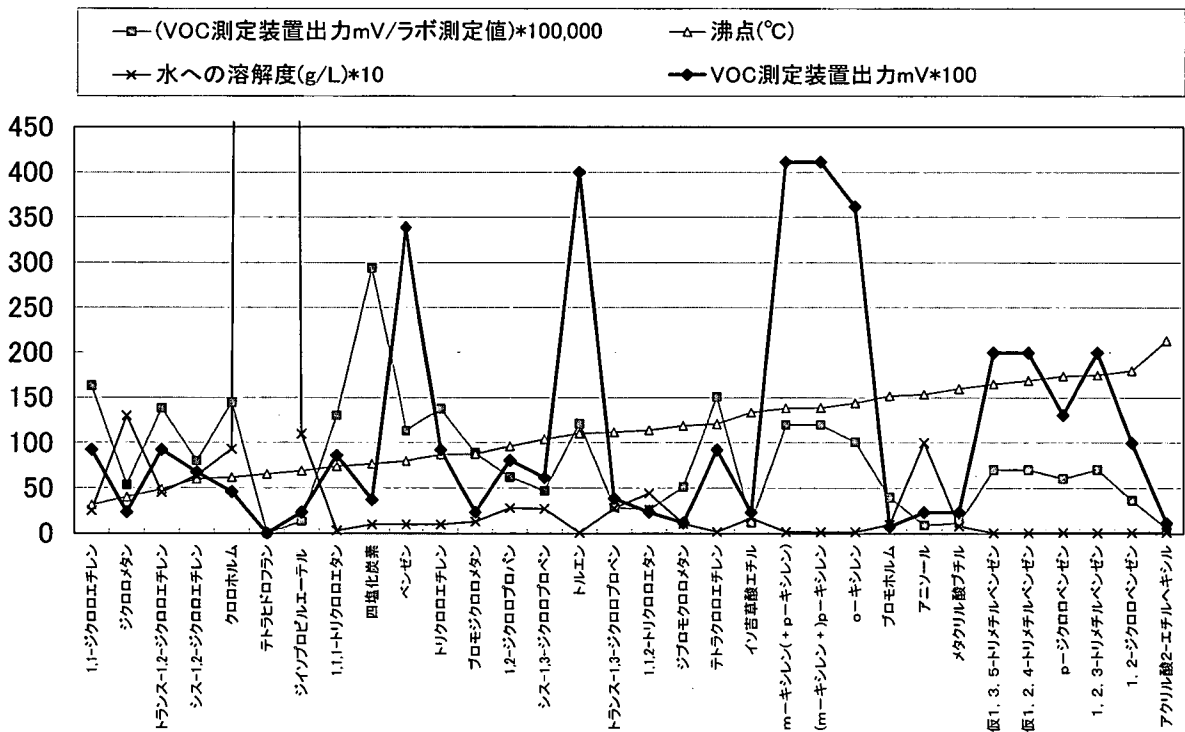


図8 VOC測定装置のピーク高さ・ラボガスクロマトグラフ出力および溶解度の関係