

# 下水道施設における 微量化学物質に関する現況と対策 についての調査研究（その2）

## 1. 研究目的

現在、産業活動や日常生活を通して生産や使用が行われている化学物質は非常に多岐にわたっている。これらの中には、最近になってその有害性が明らかになり、たとえ微量であってもその影響が無視できないものも多数含まれている。また、国際的な動きとして、有害化学物質のリスク管理を目的とし、化学物質の環境媒体への影響を把握し、情報の整理を行うPRTR（Pollutant Release & Transfer Register, 環境汚染物質移動登録）が制度化され、日本においても「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）」により届出が義務付けされるなど、社会的にも環境への関心が高まっている。

本調査は、上記の背景から下水道における微量化学物質の現状把握と化学物質の環境保全対策を目的として平成9年度から6ヶ年の予定で実施されているものであり、平成9～10年度に行われたその1調査では消毒副生成物の包括的な指標として用いられるTOX（全有機ハロゲン化合物）と水道水源法により規制されているTHMFP（トリハロメタン生成能）の調査を実施している。平成11～12年度に行われたその2調査では、アンチモン、モリブデン、ほう素、ニッケルの4物質を選定し、全国の下水処理場において実態調査を行い流入状況および挙動の把握を行った。

## 2. 研究内容

### 2.1 研究計画

本調査の検討フローを図-1に示す。

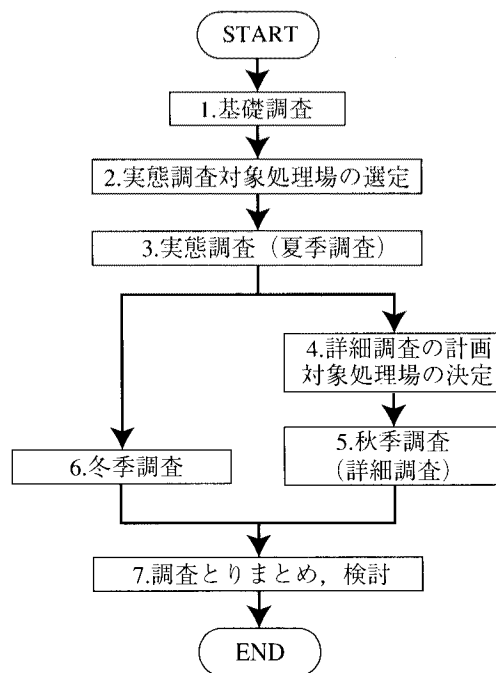


図-1 研究計画フロー

## 2.2 平成11年度の研究内容

- ① 対象物質の基礎データの収集  
対象物質の基本データとして、物性情報の整理を行った。
- ② 基礎調査  
基礎調査として、全国96の下水処理場における流入水の実態調査結果を調べ、対象物質の流入状況を把握した。
- ③ 対象処理場の選定  
選定条件を設定し、実態調査を行う処理場（13ヶ所）を選定した。

## 2.3 平成12年度の研究内容

- ① 実態調査(夏季調査)  
平成11年度に選定した全国の13下水処理場において水処理過程を中心にそれぞれ5地点の採水調査を実施した。
- ② 詳細調査の設定  
汚泥処理過程での挙動を把握するための詳細調査を行う処理場の絞り込みを行い、3処理場を選定した。
- ③ 実態調査(秋季・冬季調査)  
夏季調査と同様に2回の調査を実施した。秋季調査では、詳細調査を行う処理場で追加の試料採取(3処理場)を行った。
- ④ 調査結果の整理、検討  
調査結果から、流入水に対する各処理過程での削減効果や、汚泥への移行状況や、固形物収支を算定し、対象物質の下水道における挙動の整理を行った。

# 3. 平成11年度の研究結果

## 3.1 対象物質の基礎データの収集

本調査では、都市の実態調査事例が少なく下水道での実態把握が必要な物質で、有害性で懸念のある物質を選定した結果、アンチモン、モリブデン、ほう素、ニッケルを選定した。

### ① ほう素の概要

自然界に広く存在し、火山地帯の地下水や温泉排水、金属・ガラス工場等の排水に混入が見られる。主な工業用途として鉄合金、ガラス、陶器、ホーロー、ペイント、原子炉の中性子吸収材等に用いられている。国内での生産はなく、輸入のみ(ほう砂)となっている。

### ② モリブデンの概要

存在量は少ないが環境中には広く分布してい

る。自然水中にはほとんど存在せず、金属製造や顔料製造業排水、肥料等からの混入が考えられる。

主な工業用途としてはステンレス鋼、合金類、触媒、潤滑剤、電子材料、色素顔料等があげられる。

### ③ ニッケルの概要

自然界中には塩類の形で存在するため、化合物は水に不溶なものが多く、自然水中に存在することはまれであるが、鉱山廃水、めっき業等の工業排水や重油等の混入が考えられる。

主な工業用途としては、ステンレス鋼、ニクロム線、貨幣、金属めっき、電池等があげられる。

### ④ アンチモンの概要

自然界中では金属・酸化物・硫化物の状態で存在するが、その量は少ない。水中への混入は、工場排水によるものが多く、通常の浄水処理では除去できない。主な工業用途は活字、電池の電極、合金類や半導体の材料として、更に染料、マッチ、火花等に使用されている。

これら4物質は全てがPRTRの第1種指定化学物質と指定されている。

表-1に対象物質の概要を示す。

表-1 対象物質の概要

項目	ニッケル	モリブデン	アンチモン	ほう素
元素記号	Ni	Mo	Sb	B
基準値				1.0mg/l
指針値		0.07mg/l		
PRTR指定	第1種	第1種	第1種	第1種
発がん性	○			
変位原性	○			
経口毒性		○	○	○

## 3.2 基礎調査

基礎調査として、全国96の下水処理場において流入下水での検出状況を調査したところ、表-2のような結果が得られた。

検出率ではほう素が最も高く(98%)、以下ニッケル(67%)、アンチモン(同)、モリブデン(18%)となり、モリブデンは多くの処理場で不検出であった。これに対し、モリブデン以外の3物質は処理場によって非常に高濃度を示す点を示された。

表-2 基礎調査の結果

単位：mg/ℓ

項目	ほう素	ニッケル	モリブデン	アンチモン
環境基準値	1.0	(0.01)	(0.07)	(0.0002)
定量下限値	0.01	0.001	0.005	0.0002
最小値	<0.01	<0.001	<0.005	<0.0002
最大値	13.2	0.424	0.016	0.0226
50%値	0.11	0.007	<0.005	0.0005
検出率(%)	97.9	66.7	17.7	66.7

### 3.3 調査対象処理場の選定

基礎調査の結果に基づき、調査対象処理場の選定を行った。選定の基準は下記の通りとした。

- ・ 水処理過程の挙動把握が行えるよう、流入下水中の濃度が比較的高い処理場を選定する
- ・ 水処理方式が異なる処理場を選定し、それぞれの特徴を把握する
- ・ 汚泥処理方式が異なる処理場を選定し、それぞれの特徴を把握する

この結果、全国の13箇所の下水処理場を選定した。

## 4. 平成12年度の研究成果

### 4.1 実態調査の手法

#### 1) 実態調査地点

水処理過程における物質の挙動並びに地域特性や季節変動の把握のため、水処理過程で下記の5地点を基本として調査を実施した。図-2に、本調査の基本的な調査地点を示す。

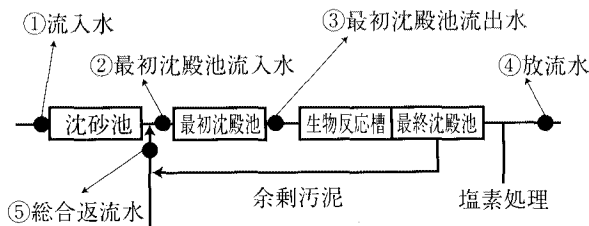


図-2 基本的な調査地点

調査に先立ち各処理場に事前の現地踏査を行い、必要に応じた調査地点数の変更や、実際の採水地点の確認を行った。

また、調査は3季節（夏季、秋季、冬季）に各1回実施した。

#### 2) 詳細調査

本研究の対象物質である金属類は、処理過程で最初沈殿池汚泥、活性汚泥への移行が既往の研究等において示唆されており、今回の実態調査においても汚泥処理工程で調査地点の追加する詳細調査を実施した。

対象処理場は4処理場を夏季調査結果より選定し、秋季調査時に追加項目の試料採取を行った。

#### 3) 採取方法

実態調査は、基本的に7月～12月の処理場の法定調査日と同一日に実施し、昼間3回のコンポジット試料を分析に用いた。また、分析項目は、ほう素、ニッケル、アンチモン、モリブデンの他にpH、水温、SS、CODを対象とした。

更に、秋季及び冬季の調査では、対象物質それぞれでろ過により溶解性金属(1μmろ紙によるろ過液)の分析を実施した。

#### 4) 定量下限値

調査対象物質の定量下限値は、基礎研究時に収集した各都市の測定実績を勘案し、できるだけ低い下限値を設定した。表-3に本研究で設定した定量下限値を示す。

表-3 定量下限値

単位：mg/ℓ

項目	ほう素	ニッケル	モリブデン	アンチモン
定量下限値	0.01	0.001	0.001	0.0002

### 4.2 実態調査の結果

#### 1) 濃度のまとめ

水処理過程における各調査地点での濃度について整理を行った。表-4に各物質の調査結果を示す。

##### ① ほう素

調査結果の標準的な濃度と考えられる50%値(中央値)の処理過程における濃度変化は、流入下水で0.26mg/ℓ、最初沈殿池流入水で0.22mg/ℓ、最初沈殿池流出水で0.26mg/ℓ、放流水で0.20 mg/ℓであったが、温泉排水を受け入れる2箇所の処理場については、その濃度が他の処理場の10倍から100倍程度高くなっている。

##### ② モリブデン

今回の調査結果のおよそ6割以上が不検出の結果となり、下水道におけるモリブデンは非常に微量濃度であることが示された。このため、流入水

から放流水までの過程での50%値は全て不検出となった。

③ ニッケル

流入下水で0.023mg/l, 最初沈殿池流入水で0.024mg/l, 最初沈殿池流出水で0.019mg/l, 放流水で0.008mg/lであった。

④ アンチモン

流入下水で0.0011mg/l, 最初沈殿池流入水で0.0011mg/l, 最初沈殿池流出水で0.0009mg/l, 放流水で0.0007mg/lであった。削減率は最初沈殿池で18.2%, 反応タンクで22.2%となっており, 流入水から放流水の過程で36.3%の削減が見られた。

2) 削減率のまとめ

各処理場における各物質の処理過程での削減

率をとりまとめた。表-5に全処理場の削減率の整理を示す。

削減率については, 各物質共に大きなばらつきが見られた。これは, 濃度が定量下限値程度の低濃度である場合, 分析の誤差が大きく作用するためであると考えられる。

① ほう素

ほう素については, 温泉排水を受け入れる2処理場を含めた場合と, 除いた場合について分けて算出を行った。

削減率の50%値で見ると, 全処理場(温泉排水受け入れ分含む)で流入下水から最初沈殿池流入水で0.0%, 最初沈殿池流入水から最初沈殿池流出水(最初沈殿池での削減率)で5.8%, 最初沈殿池流出水から放流水(反応タンクでの削減率)で16.7%となり, 流入下水から放流水(水処理過程

表-4 実態調査結果のまとめ

		ほう素		モリブデン	ニッケル	アンチモン	
		全処理場	除温泉排水系処理場				
環境基準値 ( ) 従来指針値	(mg/l)	1		(0.07)	(0.01)	(0.002)	
定量下限値	(mg/l)	0.01		0.001	0.001	0.0002	
流入下水	最小値	(mg/l)	0.09	0.09	<0.001	0.002	0.0003
	平均値	(mg/l)	1.65	0.26	0.007	0.106	0.0022
	最大値	(mg/l)	14.2	0.64	0.050	1.14	0.0178
	50%値	(mg/l)	0.26	0.21	<0.001	0.023	0.0011
	標準偏差		3.72	0.14	0.014	0.219	0.0033
	検出率	(%)	100.0	100.0	36.1	100.0	100.0
最初沈殿池 流入水	最小値	(mg/l)	0.07	0.07	<0.001	<0.001	<0.0004
	平均値	(mg/l)	0.25	0.25	0.007	0.076	0.0026
	最大値	(mg/l)	0.73	0.73	0.045	0.503	0.0241
	50%値	(mg/l)	0.22	0.22	<0.001	0.024	0.0011
	標準偏差		0.14	0.14	0.0012	0.128	0.0048
	検出率	(%)	100.0	100.0	46.7	96.7	100.0
最初沈殿池 流出水	最小値	(mg/l)	0.08	0.08	<0.001	<0.001	<0.0002
	平均値	(mg/l)	1.61	0.22	0.004	0.067	0.0020
	最大値	(mg/l)	15.3	0.43	0.043	0.612	0.0187
	50%値	(mg/l)	0.26	0.21	<0.001	0.019	0.0009
	標準偏差		3.65	0.10	0.009	0.118	0.0033
	検出率	(%)	100.0	100.0	28.2	94.9	97.4
放流水	最小値	(mg/l)	0.05	0.05	<0.001	<0.001	<0.0002
	平均値	(mg/l)	1.59	0.18	0.003	0.034	0.0010
	最大値	(mg/l)	15.0	0.35	0.024	0.321	0.0052
	50%値	(mg/l)	0.20	0.17	<0.001	0.008	0.0007
	標準偏差		3.71	0.09	0.007	0.068	0.0010
	検出率	(%)	100.0	100.0	23.1	87.2	92.3

全体の削減率)で16.7%であった。

これに対し、温泉系の処理場を除外した場合は、最初沈殿池流出水から放流水(反応タンクでの削減率)で16.7%，流入下水から放流水(水処理過程全体の削減率)で21.4%となり、温泉排水を含む物よりも削減効果が高いという結果となった。

#### ② モリブデン

検出された資料数が少ないため、信頼性の点では劣るが、同様に50%値で算出すると、流入下水から最初沈殿池流入水で8.3%，最初沈殿池流入水から最初沈殿池流出水(最初沈殿池での削減率)で26.7%，最初沈殿池流出水から放流水(反応タンクでの削減率)で25.0%となり、流入下水から放流水(水処理過程全体の削減率)で52.3%であった。

#### ③ ニッケル

50%値で流入下水から最初沈殿池流入水で-1.9%，最初沈殿池流入水から最初沈殿池流出水(最初沈殿池での削減率)で37.1%，最初沈殿池流出水から放流水(反応タンクでの削減率)で47.5%となり、流入下水から放流水(水処理過程全体の削減率)で69.2%であった。試料結果の範囲が広く、ばらつきが多く見られた。

#### ④ アンチモン

ニッケルと同様で試料の濃度範囲が広く、50%値で流入下水から最初沈殿池流入水で-20.0%，最初沈殿池流入水から最初沈殿池流出水

(最初沈殿池での削減率)で33.3%，最初沈殿池流出水から放流水(反応タンクでの削減率)で26.1%となり、流入下水から放流水(水処理過程全体の削減率)で36.4%であった。アンチモンは、流入下水よりも最初沈殿池濃度が高い結果を示しているが、これは総合返流水の混入、返送汚泥の混入が算出に影響を及ぼしているものと考えられる。

#### 3) 負荷量比率の算出

水質濃度結果より、各物質の負荷量を求めることにより、流入水に対する各処理過程における負荷量比率の算出を行った。

負荷量比率の算出にあたっては、流入下水、最初沈殿池の濃度が定量下限値以上のデータを有効とし、実測値から(流量×水質濃度)により各処理工程における負荷比率を算出し、流入下水を100とした場合の割合を示すものとした。

図-3～6に各物質の負荷量比率(平均値並びに中央値)を示す。

この結果から、ほう素は今回調査の4物質中で最も放流水での削減が低く、流入下水中濃度のおよそ8割が放流水に含まれる結果から、下水処理過程で除去が難しいことが改めて示された。

また、モリブデンでは放流水での削減効果がおよそ5割となっている。

ニッケルについては、放流水での削減効果はお

表-5 各処理工程における削減率

		流入下水～初沈流入水 (%)	最初沈殿池削減率 (%)	反応タンク削減率 (%)	流入下水～放流水 (%)
ほう素	最小値	-100.0	-28.6	-21.4	-161.5
	平均値	-7.7	6.6	15.0 (17.8)	11.2 (16.2)
	最大値	30.0	50.0	55.2	68.8
	50%値	0.0	5.8	12.5 (16.7)	16.7 (21.4)
モリブデン	最小値	-60.0	-9.1	-20.0	4.0
	平均値	11.3	41.1	49.2	56.8
	最大値	100.0	100.0	100.0	100.0
	50%値	8.3	26.7	25.0	52.3
ニッケル	最小値	-900.0	-57.1	-200.0	-733.3
	平均値	-56.7	31.1	34.1	21.9
	最大値	100.0	85.7	100.0	100.0
	50%値	-1.9	37.1	47.5	69.2
アンチモン	最小値	-200.0	-54.5	-60.0	-33.3
	平均値	-34.4	30.4	27.5	35.8
	最大値	26.7	100.0	100.0	100.0
	50%値	-20.0	33.3	26.1	36.4

( ) は温泉排水系処理場を除いたもの

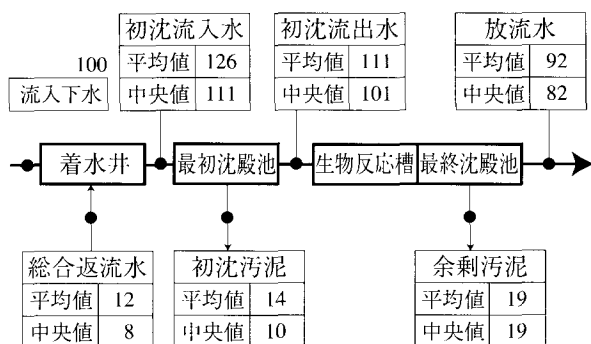


図-3 ほう素の負荷量比率

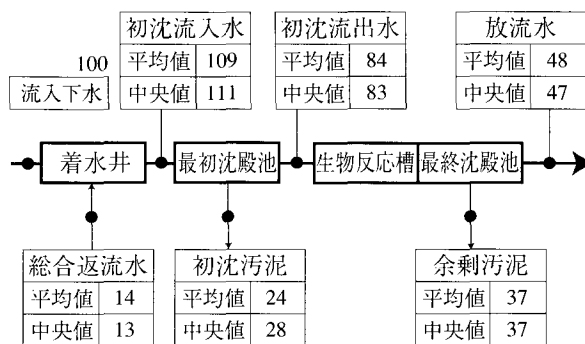


図-4 モリブデンの負荷量比率

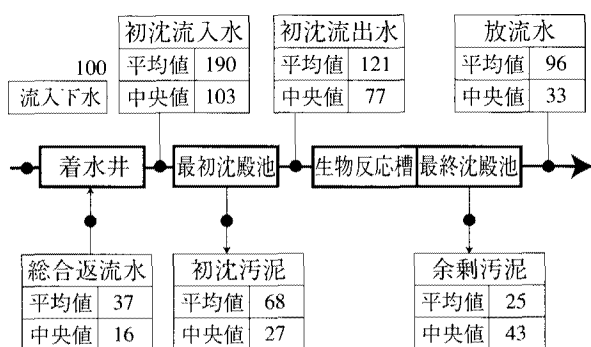


図-5 ニッケルの負荷量比率

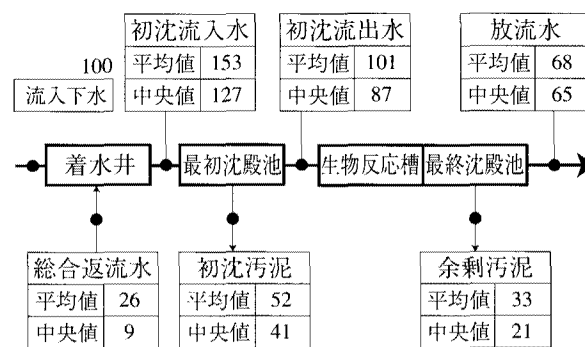


図-6 アンチモンの負荷量比率

よそ7割と、今回調査の中で一番除去効果が見られる数値が出ているが、逆にばらつきが大きく、平均値と中央値の差違が大きく見られた。

アンチモンは放流水での削減効果は約35%であり、ほう素と同様に汚泥系への移行が高いことがわかった。

4) 排ガスでの挙動把握

詳細調査では、それぞれの物質の検出度合いが高い3処理場を対象として汚泥系について更に詳しい調査を行った。

この調査では、排ガス調査も併せて実施したが、ニッケルでは一部の処理場で検出が見られたものの、それ以外の物質では排ガス中での検出はなかった。

5. まとめ

本調査では、通常の下水道維持管理において把握する機会が少ない物質について調査を行っているものであるが、PRTR制度を始め、下水道における化学物質のリスク管理の観点から見ると、これらの物質に関する知見が少なく、更なる情報収集や調査結果の蓄積が重要と考えられる。

本調査では、来年度も引き続き微量化学物質の流入状況の把握並びに下水処理過程での挙動について実態調査を行う予定である。

●この研究を行ったのは

研究第一部長	江藤 隆
研究第一部総括主任研究員	栗林 栄
研究第一部研究員	新海 幸男
研究第一部研究員	野尻 希守

●この研究に関するお問い合わせは

研究審議役兼研究第一部長	宮原 茂
研究第一部総括主任研究員	栗林 栄
研究第一部主任研究員	笹尾佳哉子
研究第一部研究員	野尻 希守