

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3)

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)」<平成11年7月>により、第一種指定化学物質の排出量および移動量の届出が義務付けられ、下水道終末処理施設も対象となった。

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対策を目的として平成9年度から6カ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)、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、そして平成13～14年度の予定で実施されるその3調査ではバナジウム、セレン、バリウム、ひ素、アルミニウムの5物質を対象物質

に選定し、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 検討フロー

本調査の検討フローを図-1に示す。

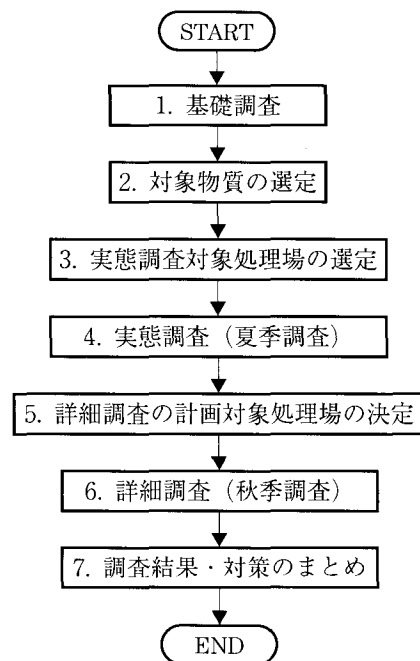


図-1 研究計画フロー

2.2 研究内容

- ① 対象物質の選定
- ② 調査対象処理場の選定
選定条件を設定し、実態調査を行う処理場の選定を行った。
- ③ 実態調査
選定された13処理場において夏季・秋季の2回にわたって実態調査を行った。
- 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負荷量を算定し、対象物質の下水道における挙動の整理を行った。

3. 対象物質および調査対象処理場の選定

3.1 対象物質の選定

本調査では、次に示す観点から調査物質の選定を行った。

- ・PRTR法の第一種指定化学物質であること
「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）」の第一種指定化学物質であり、有害性の懸念があり広範な地域の環境において排出が見られると判断される物質。
- ・下水道に流入している可能性が高い物質
PRTRパイロット事業における報告で製造・取扱い量が多かった物質。または、下水道への排出が報告されている物質。
- ・引き続き実態調査による把握が必要と考えられる物質

既往の実態調査での実績があるものの、データ蓄積の必要性から引き続き調査を行い、濃度の把握を要する物質。

- ・下水道での実態調査実績が少ない物質
この結果、本調査ではバナジウム、セレン、バリウム、ひ素、アルミニウムの5物質を対象物質と定めた。特にセレン、ひ素については汚泥の有効利用の観点からデータ蓄積の必要性を勘案したもので、アルミニウムについては、現在はPRTR法の第一種指定化学物質ではないものの、下水道への流入が多く、かつ下水道施設内での使用が多く、下水道での調査事例が少ないことから対象とした。

① バナジウムの概要

主として製鋼原料として用いられるほか、触媒、電子材料として用いられている。有害性とし

ては、吸入による急性毒性が知られている。

② セレンの概要

化学的性質は硫黄に似ているが、その化合物は有毒なものが多い。主な用途は園芸用殺虫剤、陶磁器等の着色剤、半導体等への利用が見られる。有害性としては、吸入による急性毒性や皮膚への長期暴露による皮膚等の炎症が挙げられる。

③ バリウムの概要

化合物の硫酸バリウムは染料、塗料、プラスチック・ゴムの充填材、X線検査の造影剤等に用いられ、その他、有機酸バリウムや炭酸バリウムとしてプラスチック安定剤、潤滑材等への使用が見られる。有害性としては、水溶性のバリウムイオンは急性毒性としての炎症や嘔吐の症状が見られる。

④ ひ素の概要

化合物の亜ヒ酸は触媒、農薬、染料、防腐剤等への使用がみられ、有害性としては経皮・経口による急性毒性が挙げられるほか、発がん性の恐れもある。

⑤ アルミニウムの概要

日常生活に広く使用されており、圧延品、電線、鋳鍛造製品等に使用されている。代表される化合物のフッ化アルミニウムは吸入等による急性毒性が危惧されるものの、データは乏しく危険性は低いものと考えられる。

表-1に対象物質の概要を示す。

表-1 対象物質の概要

項目	バナジウム	セレン	バリウム	ひ素	アルミニウム
元素記号	V	Se	Ba	As	Al
排水基準	—	0.1mg/l	—	0.1mg/l	—
溶出基準	—	0.01mg/l	—	0.01mg/l	—
PRTR指定	第1種	第1種	第1種	第1種	—
発がん性	データなし	クラス2	データなし	クラス1	—
変異原性	データなし	データなし	データなし	データなし	—
経口毒性	あり	クラス2	クラス4	クラス2	—

3.2 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。選定の基準は次のとおりとした。

- ・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. 実態調査の内容と結果

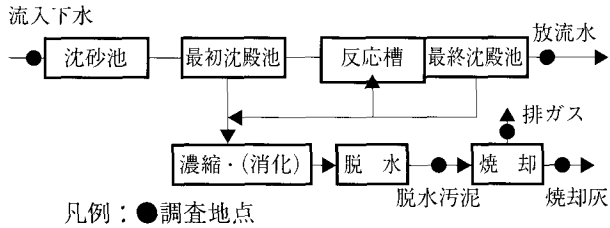
4.1 実態調査の手法

1) 実態調査地点

流入負荷量および排出負荷量を把握することを目的とし、下記の地点を基本に調査を実施した。

図-2に、本調査の基本的な調査地点を示す。

① 焼却施設を有する処理場



② 焼却施設を有しない処理場

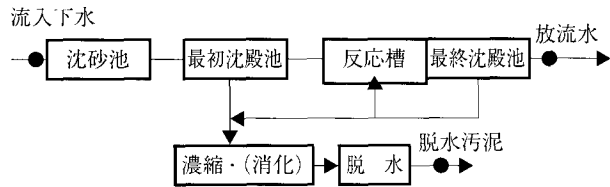


図-2 基本的な調査地点

2) 調査項目

調査対象5項目の他にpH, SS, COD, ダスト濃度を対象とした。また、挙動・実態を把握することを目的として、夏季調査で総量, 溶解性について測定した。調査項目は表-2に示すとおり。

表-2 調査項目

分類	水質		汚泥等		排ガス
	流入下水	放流水	脱水ケーキ	もしくは焼却灰	煙突等
調査項目	総量	溶解性	含有	溶出	総量
バナジウム	○	●	○		●
セレン	○	●	○	○	●
バリウム	○	●	○		●
ひ素	○	●	○	○	●
アルミニウム	○	●	○		●

凡例○：夏季・秋季調査2回 ●：夏季調査1回

排ガス調査は、負荷が排水系汚泥系より非常に小さいため、対象物質の検出の有無を確認した。

溶出試験は、下水汚泥等有効利用の観点および溶出試験の実施状況等から、対象をひ素, セレン

とした。

3) 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。

夏季調査結果より詳細調査の対象処理場を5箇所選定し、秋季調査時に追加項目の試料採取を行った。

4) 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採取し、分析に用いた。

5) 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

項目	バナジウム	セレン	バリウム	ひ素	アルミニウム
水質	0.01	0.001	0.05	0.001	0.1
mg/l	(0.003)	(0.0003)	(0.015)	(0.0003)	(0.03)
汚泥・焼却灰	0.5	0.1	0.5	0.1	1.0
mg/kg	(0.15)	(0.03)	(0.15)	(0.03)	(0.3)

() 内は、検出下限値を示す。

4.2 実態調査の結果

1) 濃度のまとめ

流入下水, 放流水, 脱水汚泥, 焼却灰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 バナジウム

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<0.01mg/l, 放流水で<0.01 mg/l, 脱水汚泥で11.0 mg/Kg乾泥, 焼却灰で49.5 mg/Kg乾泥, 排ガスで<0.1 mg/m³Nであり、排水中は定量下限値以下であるが、脱水汚泥, 焼却灰中に濃縮される傾向が見られる。

② セレン

流入下水で<0.001mg/l, 放流水で<0.001 mg/l, 脱水汚泥で1.4 mg/Kg乾泥, 焼却灰で0.8 mg/Kg乾泥, 排ガスで<0.01 mg/m³Nであった。

③ バリウム

流入下水で<0.12mg/l, 放流水で<0.05 mg/l, 脱水汚泥で680mg/Kg乾泥, 焼却灰で64 mg/Kg乾

泥、排ガスで<0.1 mg/m³Nであり、脱水汚泥、焼却灰中に濃縮される傾向が見られる。

却灰中に濃縮される傾向が見られる。

④ ひ素

流入下水で<0.001mg/ℓ，放流水で<0.001 mg/ℓ，脱水汚泥で1.7mg/Kg乾泥，焼却灰で3.0mg/Kg乾泥，排ガスで<0.01 mg/m³Nであり，排水中は定量下限値以下であるが，脱水汚泥，焼

⑤ アルミニウム

流入下水で1.3mg/ℓ，放流水で0.2 mg/ℓ，脱水汚泥で14,000mg/Kg乾泥，焼却灰で54,500 mg/Kg乾泥，排ガスで<0.1 mg/m³Nであり，処理工程において脱水汚泥，焼却灰中に濃縮される傾向が見られる。

表-4 実態調査結果のまとめ

		バナジウム	セレン		バリウム	ひ素		アルミニウム	
流入下水	データ数	—	26	26	26	26	26	26	
	定量下限値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	0.01	0.001	0.05	0.001	0.001	0.1	
	最小値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(0.003)	<0.0003	(0.032)	<0.0003	<0.0003	0.4	
	平均値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(0.007)	0.0003	0.133	(0.0005)	(0.0005)	1.3	
	最大値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	0.020	0.0020	0.32	0.0014	0.0014	2.7	
	50%値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(0.006)	<0.0003	0.12	(0.0005)	(0.0005)	1.3	
	標準偏差	—	0.004	0.0005	0.072	0.0004	0.0004	0.7	
	検出率 (%)	(%)	19.2	11.5	88.5	15.4	15.4	100.0	
放流水	データ数	—	26	26	26	26	26	26	
	定量下限値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	0.01	0.001	0.05	0.001	0.001	0.1	
	最小値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	<0.003	<0.0003	<0.015	<0.0003	<0.0003	0.1	
	平均値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(0.006)	<0.0003	0.020	(0.0004)	(0.0004)	0.20	
	最大値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	0.01	0.0008	0.045	0.001	0.001	0.4	
	50%値 (mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(0.006)	<0.0003	(0.018)	(0.0004)	(0.0004)	0.2	
	標準偏差	—	0.002	0.0002	0.013	0.0003	0.0003	0.07	
	検出率 (%)	(%)	3.8	0.0	0.0	3.8	3.8	100.0	
脱水汚泥	データ数	—	26	26	26	26	26	26	
	定量下限値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	0.5	0.1	0.001	0.5	0.1	0.001	1.0
	最小値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	4.9	0.4	<0.0003	43	0.8	<0.0003	6,300
	平均値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	16.7	1.4	<0.0003	605	1.8	0.0039	14,712
	最大値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	62.0	2.1	0.001	1,100	3.8	0.012	25,000
	50%値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	11.0	1.4	<0.0003	680	1.7	<0.0003	14,000
	標準偏差	—	14.6	0.5	—	340	0.7	—	5,373
	検出率 (%)	(%)	100.0	100.0	0.0	100.0	100.0	0.0	100.0
焼却灰	データ数	—	16	16	16	16	16	16	
	定量下限値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	0.5	0.1	0.001	0.5	0.1	0.001	1.0
	最小値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	19.0	0.4	<0.0003	16	0.8	<0.0003	33,000
	平均値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	65.5	1.2	0.045	609	3.1	0.038	52,375
	最大値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	220	2.9	0.120	4,800	8.5	0.089	61,000
	50%値 (mg/kg乾泥)	(mg/kg乾泥)	49.5	0.8	0.041	64	3.0	0.038	54,500
	標準偏差	—	56.5	0.9	—	1,437	2.1	—	7,509
	検出率 (%)	(%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

() : 検出下限値以上，定量下限値未満 検出率：定量下限値以上の検出率
セレン，ひ素における脱水汚泥・焼却灰は，含有(左)および溶出(右)に分けて表示

2) 水質削減率

水質削減率は、流入下水濃度と放流水濃度の差を流入水濃度で除したものである。バナジウム、セレン、ひ素については、流入下水で定量下限値以上の検出率が得られないことから、水質削減率はバリウムとアルミニウムを対象とした。結果を表-5に示す。

3) 負荷量特性

流入水負荷から脱水汚泥負荷への移行状況、および脱水汚泥負荷から焼却灰負荷への移行状況の相関について、対象物質毎に示す。

バリウムは、脱水汚泥負荷量と焼却灰負荷量の相関より、一部を除き焼却灰への移行率はかなり低い。

アルミニウムは、流入水負荷量が同程度の場合、流入下水濃度が低くなるほど脱水汚泥への移行率が高くなる傾向がみられた。また、脱水汚泥負荷は、一部を除きほぼ全てが焼却灰へ移行している。

バナジウムは、流入水負荷量と脱水汚泥負荷量に正の比例関係がみられ、脱水汚泥負荷は流入下

水負荷の約25%であった。脱水汚泥負荷のほとんど全てが焼却灰負荷へ移行している。

セレンは、それぞれの相関からいずれも移行率が低い傾向がみられた。

ひ素は、セレンと同様に移行率は低い、焼却炉形式や投入汚泥性状により相関パターンが異なる。

4) 対象物質の挙動把握

対象物質の流出負荷合計を100%とした放流水負荷、脱水汚泥負荷および焼却灰負荷の各流出比率を表-6に示す。焼却施設の有無に分けてまとめた。

分析の結果、分析試料が脱水汚泥や焼却灰ではすべての試料で検出が確認されたが、流入下水と放流水における検出率は物質により大きく異なり、バリウム、バナジウム、セレンおよびひ素の検出率は、低く定量下限値未満であった。

各流出負荷比率は、次式により求めた。

$$\text{放流水} \cdot \text{脱水汚泥} \cdot \text{焼却灰} \cdot \text{排ガスの負荷比率} (\%) = \text{各流出負荷} / \text{流入負荷} \times 100$$

表-5 水質削減率 (13処理場の統計値)

統計値		温度 (mg/ℓ)				削減率 (%)	
		夏季		秋季		夏季	秋季
		流入下水	放流水	流入下水	放流水		
バリウム	最小値	0.048	0.022	0.035	0.015	54.2	57.1
	平均値	0.133	0.025	0.132	0.018	76.9	81.2
	最大値	0.320	0.024	0.195	0.012	92.5	93.8
	50%値	0.120	0.022	0.120	0.015	71.7	86.5
アルミニウム	最小値	0.600	0.200	0.700	0.200	66.7	50.9
	平均値	1.362	0.185	1.246	0.225	82.9	75.8
	最大値	2.700	0.200	2.260	0.150	92.6	93.4
	50%値	1.200	0.200	1.350	0.230	83.3	82.4

表-6 各流出負荷比率結果 (流出負荷計を100%)

項 目			放流水	脱水汚泥	焼却灰	排ガス	項 目			放流水	脱水汚泥	焼却灰	排ガス			
バナジウム	焼却施設有	n	15		15	8	ひ素	焼却施設有	n	11		11				
		平均値	%	79.1		20.9			0.0	平均値	%	82.6		17.4		
		中央値	%	77.0		23.0				中央値	%	54.3		15.7		
		75%値	%	83.5		25.5				75%値	%	91.7		22.3		
	25%値	%	74.5		16.5			25%値	%	77.7		8.3				
	焼却施設無	n	10	10					焼却施設無	n	5	5				
		平均値	%	85.1	14.9					平均値	%	80.2	19.8			
		中央値	%	83.0	17.0					中央値	%	84.4	15.6			
75%値		%	91.4	20.2			75%値	%		85.3	15.9					
25%値	%	79.8	8.6			25%値	%	84.1	14.7							
セレン	焼却施設有	n	4		4		アルミニウム	焼却施設有	n	16		16	8			
		平均値	%	96.1		3.9				平均値	%	13.5		86.5	0.0	
		中央値	%	86.2		3.8				中央値	%	12.8		87.1		
		75%値	%	97.6		5.3				75%値	%	15.0		91.0		
	25%値	%	94.7		2.4			25%値	%	9.0		84.9				
	焼却施設無	n	2	2					焼却施設無	n	10	10				
		平均値	%	73.6	26.4					平均値	%	13.4	86.6			
		中央値	%	73.6	26.4					中央値	%	15.0	85.0			
75%値		%	73.7	26.6			75%値	%		17.3	92.6					
25%値	%	73.4	26.3			25%値	%	7.4	82.7							
バリウム	焼却施設有	n	9		9			焼却施設有	n							
		平均値	%	88.4		11.6				平均値	%					
		中央値	%	90.5		9.5				中央値	%					
		75%値	%	92.9		14.2				75%値	%					
	25%値	%	85.8		7.1			25%値	%							
	焼却施設無	n	10	10					焼却施設無	n						
		平均値	%	41.1	58.9					平均値	%					
		中央値	%	34.7	65.3					中央値	%					
75%値		%	54.1	76.2			75%値	%								
25%値	%	23.8	45.9			25%値	%									

5) 排ガスでの挙動把握

対象物質の検出度合いが高い8処理場を対象として、汚泥系について排ガス調査を行った。

実施結果は、セレン、アルミニウムについて1~2箇所の処理場で検出が見られたものの、それ以外の物質は排ガス中には検出されなかった。

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たものであるが、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、これらの対象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、来年度も引き続いて微量化学物質の流入状況の把握なら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

研究審議役兼研究第一部長
研究第一部総括主任研究員
研究第一部主任研究員
研究第一部研究員

宮原 茂
栗林 栄
笹尾圭哉子
野尻 希守

●この研究に関するお問い合わせは

研究第一部長
研究第一部総括主任研究員
研究第一部研究員
研究第一部研究員

田中 修二
武 亨
池内 隆司
一松 雄太