

◆ 報文 ◆

PRTR 対象物質の下水処理での挙動推定

岡安祐司* 小森行也** 竹嶽健治*** 田中宏明****

1. はじめに

平成 11 年 7 月、「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」(以下 PRTR 法)が公布された。

PRTR は、Pollutant Release and Transfer Register の略称で、環境汚染物質排出移動登録と訳される。PRTR とは、有害性のある多種多様な化学物質が、どのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所の外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する仕組みである。対象としてリストアップされた化学物質を製造または使用している事業者は、環境中への排出量と、廃棄物として処理するために事業所の外へ移動させた量とを自ら把握し、行政機関に年に 1 回届け出る。行政機関は、そのデータを整理し集計し、また、家庭や農地、自動車などから排出されている対象化学物質の量を推計して、2 つのデータを併せて公表する。PRTR によって、毎年どんな化学物質が、どの発生源から、どれだけ排出されているかを知ることができるようになると考えられる。なお、諸外国でも同様な制度の導入が進んでいる。

2. 下水道における PRTR への対応義務

平成 12 年 3 月の PRTR 法施行令において対象事業者が定められ、下水道終末処理施設を設置している下水道業もその対象となった。対象となる化学物質は、人の健康や生態系に有害な恐れがあるなどの性状を有するもので、環境中にどれくらい存在しているかによって、「第一種指定化学物質」と「第二種指定化学物質」の 2 つに区分されている。このうち PRTR 制度の対象となるのは、基本的には「第一種指定化学物質」の 354 物質である。ただし、平成 13 年 3 月の PRTR 法施行規則で、下水道終末処理施設が設置されている事業

所における対象物質は、第一種指定化学物質のうち当該事業者が測定したものに限るとされた。このため、基本的には、従来からモニタリングが実施されている法規制物質に限定されることとなる。PRTR 法に基づき、対象事業者は 2001(平成 13) 年 4 月から 1 年間の排出量・移動量を把握し、2002(平成 14) 年 4 月以降に都道府県を経由して国に対して届出を行い、以後毎年度排出量の把握・届出をする。第 1 回目の PRTR 結果が集計されて公表されるのは、2002(平成 14) 年度中に予定されている。

3. 下水道における問題点

PRTR では、354 の第一種指定化学物質を製造または使用している事業者は、環境中への排出量と、廃棄物として処理するために事業所の外へ移動させた量とを自ら把握し、行政機関に年に 1 回届け出ることとなっている。製造業などの業種では、工程における化学物質の入力を能動的に制御することが可能であるが、下水道終末処理施設においては、多数の事業者からの排水を受動的に受け入れていることから、現状の施設では入力の制御は困難である。そのため、下水道業は、PRTR の対象事業者とされながら、監視するべき対象物質数が大幅に免除されている。よって、下水道へ接続する事業者が下水道へ排出したと報告した物質のうち、法規制物質を除くものについては、下水道へ実際に排出されたかどうかの検証がなされず、その後、下水処理場においてどのような挙動を経て、環境中へ排出されているのかについての情報も全く無い状態となる。PRTR 法ではリスクコミュニケーションの推進が理念として謳われているが、PRTR 法施行規則への対応のみでは、この理念に対してあまりに不十分であると言わざるを得ない。以上のような問題点を解決するべく、土木研究所水循環研究グループ水質チーム(以下、筆者ら)では、有害性のある化学物質の下水道への流入実態の把握手法、流入した際の挙動を把握・

Estimating of behavior of designated chemicals by the "PRTR" frame in activated sludge process

推定する手法の開発を行っている。ここでは、その進捗状況について報告する。

4. 土木研究所における PRTR 対応研究

4.1 規制項目への対応

平成 5 年 12 月に、水質汚濁防止法に基づく人の健康に係わる水質項目（有害物質）に関する排水基準の改正により、下水処理施設においても、それ以前の、重金属を主とした項目に加えて、新たに 9 物質の揮発性有機化合物（VOC）と 3 種類の農薬の排出が規制された。これらの物質については、下水道法に基づき、水質汚濁防止法と同一のレベルで、下水道へ接続する事業場排水を規制している。このため、規制値以下では下水道へ流入する可能性がある一方で、下水処理施設における、大気への放出、処理水としての公共用水域へ排出、汚泥としての移動、生物処理における生分解、生化学反応や化学反応による生成などの運命についての知見が不十分であった。また、平成 8 年 5 月には、大気汚染防止法が改正され、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの 3 物質について環境基準が設定され、さらにこれらの物質を扱う施設については、そこから大気へ放出されるガスについて抑制基準値が設定された。下水処理場は規制の対象となる施設に指定されなかつたが、自主的に対策をとることも必要だと考えられた。このような背景から、筆者らは、規制項目のうち、特に VOC について、測定手法の開発、下水処理場における挙動実態調査等を実施してきた^{1)~4)}。

4.2 検出装置の開発

下水処理場における実態調査を通じて、下水処理場への流入下水中の VOC 濃度は、時間変動が大きく、スポットサンプリングでは、代表値を把握することが難しく、連続または短い時間間隔でモニタリングする必要があることが判明した。このような多頻度でモニタリングするためには、マンパワーを用いた測定には限界があることから、測定の自動化が不可欠となる。そこで、筆者らは既存の測定装置の現場への適用性を検討し⁵⁾、さらに共同研究「下水中的揮発性物質のオンラインモニタリングシステムの開発」（平成 10~12 年度）を実施し、現場設置型の VOC 自動測定装置の開発を行った。

(1) スパーサー型試料採取装置を装備したモニタリングシステムの開発^{6),7)}

下水試料を、窒素ガスによるスパーサーを行なうためのスパージャーに導入後、窒素ガスを吹き込み試料中の VOC を気相へ追い出す方式のスパーサー型試料採取装置を装備したガスクロマトグラフ（GC）によるモニタリングシステムを横河電機（株）と共同開発し、下水中の VOC オンラインモニタリングを行った。

GC は、長期間の連続自動運転が可能なプロセス GC を使用し、検出器には水素炎イオン化検出器（FID）を用いた。一部測定対象物質の分離が不十分であったが、約 4 ヶ月の間、オーバーホールを実施することなく、下水中のオンラインモニタリングを行うことが可能であった。

(2) フロースルー型試料採取装置を装備したモニタリングシステムの開発^{8),9)}

ダイナミックヘッドスペース法をフロースルー型として試料採取系を構成したフロースルー型試料採取装置を装備したガスクロマトグラフ（GC）によるモニタリングシステム（写真-1）を電気化学計器（株）（現 東亜 DKK（株））と共同開発し、下水中の VOC のオンラインモニタリングを行った。GC は、長期間の連続自動運転が可能なプロセス GC を使用し、検出器には ECD、FID を用いた。一部測定対象物質の分離が不十分であったが、約 4 ヶ月の間、フロースルー型の試料採取部は安定に作動し、試料による汚染は認められなかった。

4.3 下水処理工程での PRTR 対象物質の VOC の挙動について

筆者らは、所有するパイロットプラントにおける VOC の挙動調査、および調査結果のシミュ



写真-1 実験装置の概観

レーションモデルによる再現を実施した。シミュレーションモデルは、既存のモデルの問題点を抽出、改良し開発したもの¹¹⁾で、対象物質の物性、下水処理場における生分解性、運転条件を用いることで、各物質の、各下水処理場における挙動推定への応用が可能である。当然、PRTR 指定物質の下水処理場における挙動の推定に応用が可能である。なお、シミュレーションモデルは、現状では、一部、課題を有しております¹²⁾、実態調査の方法、モデル側の問題の両面から改良を検討しているところである。

4.4 シミュレーションモデルを用いたシナリオ設定

各下水処理場の下水処理工程における化学物質の挙動を推定する、図-1 のようなフローを全て満足することで、より精度の高い予測が可能となると考えられるが、現状では、各下水処理場へ流入する化学物質の濃度や、生分解性に関する情報が不足しているため、以下のような一定の代表的な条件を設定して、その条件における化学物質の挙動について算出を行った。

4.4.1 入力条件の設定

1) 流入濃度の設定

実際には、下水処理場毎、物質毎、時間ごとに異なるが、一律 $0.1\text{mg}/\ell$ ($100\mu\text{g}/\ell$) と設定した。

2) PRTR 第一種指定化学物質の物性の整理

有機化学物質の、下水処理場の活性汚泥処理における挙動としては、大気への放散、処理水として水系へ排出、汚泥処理系への移行が考えられる。揮発性に関しては、液体と気体との界面における移動を表現するヘンリー定数が、吸着性に関しては、液体と固体との界面における移動を表現するオクタノール/水分配係数が指標として考えられる。活性汚泥処理における化学物質の挙動を、単純に上述の 2 つのパラメータのみで解釈することは困難であるが、一定の傾向を捕らえることは可能であると考えられる。ここでは、図-2 に既存の

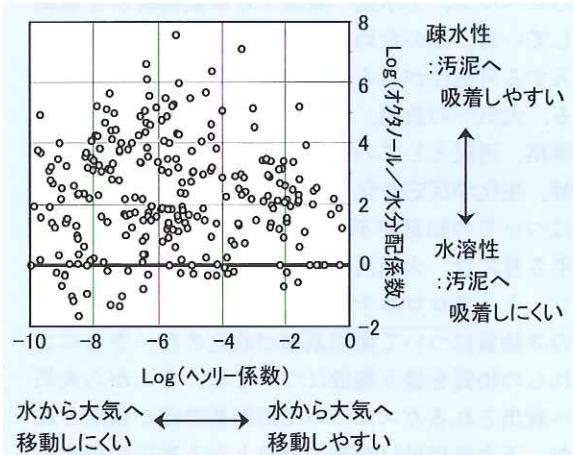


図-2 PRTR 第一種指定化学物質の物性分布

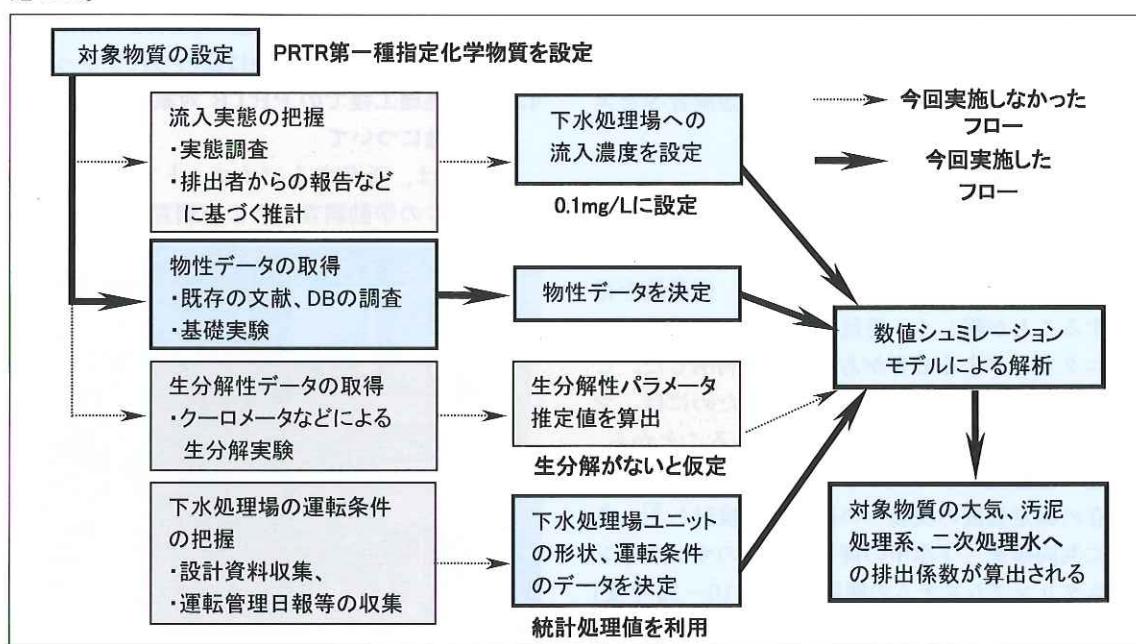


図-1 有機化学物質の活性汚泥処理における運命予測手法のフロー

データベースをもとに、PRTR 第一種指定化学物質の物性整理を行った結果を示す。

3) 下水処理工程の運転条件の整理

既存資料¹³⁾を元に、①標準活性汚泥法、②オ

キシテーションディッチ法、③酸素活性汚泥法の3つの運転方式による下水処理場の運転状況を整理し、①については全国の運転条件パラメータの平均値および標準偏差を、②、③については平均値を整理した(表-1)。

4.4.2 シミュレーションの実施

20 °C 定常状態を想定し、流入水質、運転条件パラメータを入力し、シミュレーションの結果の MLSS (混合液浮遊物質) 濃度や処理水質が想定される濃度になることを確認した

4.4.3 結果および考察

1) 標準活性汚泥法における挙動の推定

我が国の下水処理水量の8割以上を占める 標準活性汚泥法の平均的な運転条件における PRTR 第一種化学物質のうち代表的な物質(表-2)についての各媒体への排出係数(各媒体への移行量/流入量)を表示した(表-2 および図-9)。また、算出結果から求めた等排出係数線を、図-2 の物性分布に重ね合わせたものを、図-3~5 に示す。水/オクタノール分配係数が $10^3 \sim 10^4$ 以上の物質の主な排出先が汚泥となることが推定された。さらに、それ以外の物質のうち、ヘンリイ定数が $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ より大きい物質の主な排出先は大気となることが推定された。

2) 標準活性汚泥法における運転条件パラメータによる感度解析

標準活性汚泥法について、A-HRT(曝気槽滞留時間)、送気倍率、MLSS 濃度について、全国データの平均値と標準偏差の

表-1 処理方式ごとの代表的な運転条件の値

処理方式		A-HRT hr.	送気倍率	MLSS 濃度 mg/l
標準活性汚泥法	平均値	9.9	6.2	1,786
	標準偏差	4.3	3.7	610
OD 法	平均値	24	—	3,000
酸素活性汚泥法	平均値	3	0.2	2,400

表-2 標準活性汚泥法における排出係数

No.	PRTR No.	物質名	排出係数		
			大気	処理水	汚泥
1	11	アセトアルデヒド	0.020	0.953	0.028
2	8	アクロレイン	0.030	0.943	0.028
3	7	アクリロニトリル	0.033	0.939	0.028
4	206	テレフタル酸ジメチル	0.081	0.850	0.069
5	242	ノニルフェノール	0.100	0.010	0.890
6	—	プロモフォルム	0.195	0.759	0.046
7	116	1,2-ジクロロエタン	0.267	0.724	0.009
8	145	ジクロロメタン	0.380	0.613	0.007
9	95	クロロホルム	0.427	0.563	0.010
10	118	1,2-ジクロロエチレン	0.447	0.545	0.009
11	299	ベンゼン	0.526	0.464	0.010
12	177	スチレン	0.537	0.419	0.045
13	96	クロロメタン	0.571	0.424	0.004
14	227	トルエン	0.617	0.362	0.021
15	211	トリクロロエチレン	0.653	0.335	0.012
16	140	1,4-ジクロロベンゼン	0.662	0.238	0.100
17	63	キシレン	0.705	0.249	0.046
18	209	1,1,1-トリクロロエタン	0.737	0.252	0.012
19	77	クロロエチレン	0.782	0.215	0.003
20	200	テトラクロロエチレン	0.817	0.120	0.063

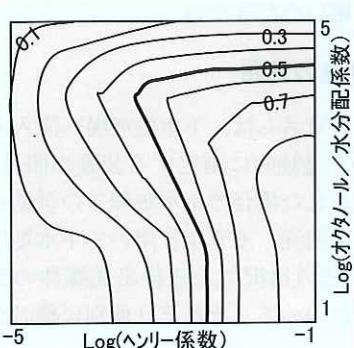


図-3 大気への排出係数

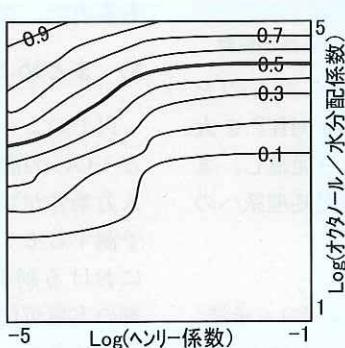


図-4 汚泥処理系への排出係数

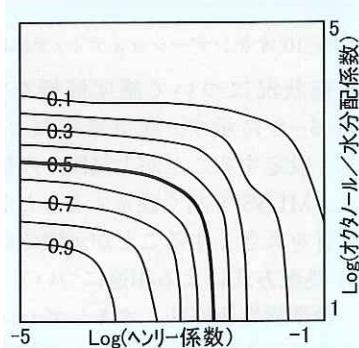


図-5 二次処理水への排出係数

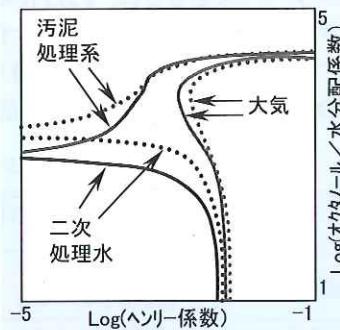
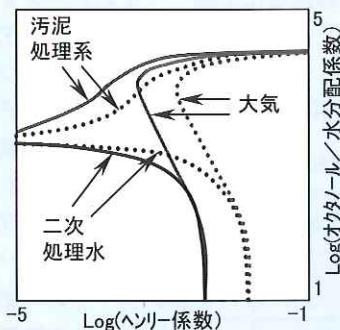
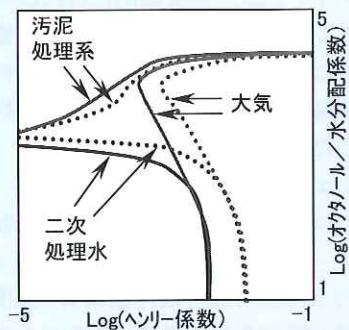


図-6 A-HRT パラメータによる感度解析 図-7 送気倍率パラメータによる感度解析 図-8 MLSS パラメータによる感度解析

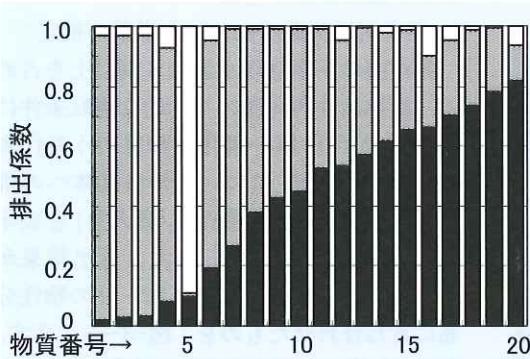


図-9 標準活性汚泥法における排出係数

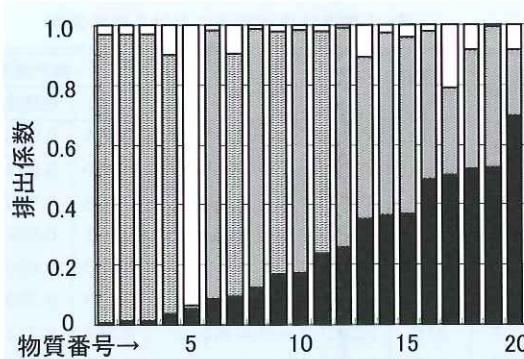


図-11 酸素活性汚泥法における排出係数

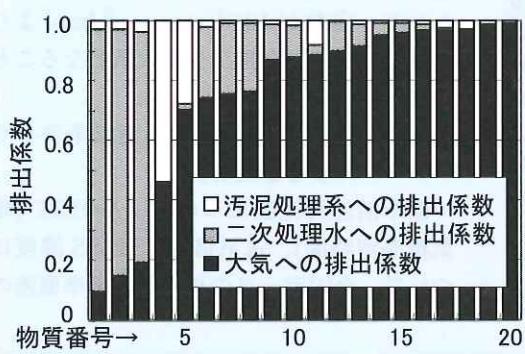


図-10 オキシデーションディッチ法における排出係数

運転状況について感度解析を実施したものを図-6~8に示す。送気倍率およびA-HRTを大きく設定することが大気側への排出を促進し、また、MLSSを高く設定することが汚泥処理系への移行を大きくすることが示唆された。

3) 処理方式による相違について

標準活性汚泥法、オキシデーションディッチ法、酸素活性汚泥法の平均的な運転条件における、代表的な物質(表-2)の排出係数を図-9~11に示す。

大気への排出係数はオキシデーションディッチ法 > 標準活性汚泥法 > 酸素活性汚泥法となり、曝気時間パラメータが大気への排出量に対して影響する事が推定された。

2) および3)に示したように、排出係数は運転条件により変化することが予想されるため、個別の下水処理場における排出係数を算出するためには、その下水処理場のケースについて検討・解析する必要があると考えられる。下水道管理者より筆者らに要望いただければ対応することが可能であるので、ご活用いただきたい。

5.まとめと今後の課題

以上のように、筆者らは、下水処理場へ流入する VOC の濃度を連続的に測定する装置の開発、入力条件が設定された場合の下水処理での挙動を予測するモデルの開発、モデルを用いて下水処理における制御手法の選択による排出先媒体の制御の実施可能性について、それぞれ個別に検討を行ってきた。

今後、水処理系のみでなく汚泥処理系における

挙動推定を行う技術の開発を行うとともに、個々の要素技術について、対象化学物質を拡大し、プラッシュアップしていく必要があると考えられる。さらに、連続測定装置・モデル・制御システムを一体化させ、化学物質の挙動実態把握と、最適制御を同時に達成できるようなシステムを開発することを目標として、目下、研究を行っている。これにより、化学物質の下水道における適切な管理に資することができると考えられる。

参考文献

- 1) 建設省土木研究所：下水処理施設での有機有害物質の挙動に関する研究、土木研究所資料第 3528 号、pp.115-128, 1997.
- 2) 建設省土木研究所：下水処理施設での有機有害物質の挙動に関する研究、土木研究所資料第 3606 号、pp.105-118, 1998.
- 3) 建設省土木研究所：下水処理施設での有機有害物質の挙動に関する研究、土木研究所資料第 3661 号、pp.85-100, 1999.
- 4) 建設省土木研究所：下水処理施設での有機有害物質の挙動に関する研究、土木研究所資料第 3661 号、pp.85-100, 2000.
- 5) 小森行也、田中宏明、竹歳健治：GC を用いた下水中の VOC 連続モニタリング、環境システム計測制御 (EICA) 学会誌、第 3 卷、第 1 号、pp.139-144, 1998.
- 6) 斎藤美加、柴田省三、小森行也、田中宏明：下水中の揮発性有機化合物のオンラインモニタリングシステムの開発、第 37 回下水道研究発表会講演集、pp.996-998, 2000.
- 7) 柴田省三、斎藤美加、小森行也、田中宏明：ガスクロマトグラフによる下水中の揮発性有機化合物の連続モニタリング装置、環境システム計測制御 (EICA) 学会誌、第 5 卷、pp.143-148, 2000.
- 8) 前田恒昭、市岡耕二、熊沢亜紀、小森行也、田中宏明：下水中の排水基準項目（揮発性）連続自動分析装置の試作、Separation Sciences 2000 講演要旨集、pp.119-120, 2000.
- 9) 前田恒昭、市岡耕二、熊沢亜紀、小森行也、田中宏明：下水中の揮発性有機化合物の連続自動分析装置の試作、工業用水、No.505、pp.49-54, 2000.
- 10) 小森行也、白崎亮、岡安祐司、田中宏明：水環境における水質計測、環境システム計測制御 (EICA) 学会誌、第 5 卷、pp.129-134, 2000.
- 11) 岡安祐司、小森行也、竹歳健治、田中宏明：ベンチスケール活性汚泥処理実験装置と数理モデルを用いた揮発性物質の挙動、環境工学研究論文集、第 37 卷、pp.299-310, 2000.
- 12) Y. Okayasu, H. Tanaka, K. Komori and K. Taketoshi: Behavior of Volatile Organic Compounds in Activated Sludge Process Evaluated by Bench-scale Experiment and Mathematical Model, Proceedings of IWA Asian Waterqual 2001 Asia-Pacific Regional Conference, 2001.
- 13) (社) 日本下水道協会編：平成 9 年度下水道統計
- 14) 岡安祐司、小森行也、竹歳健治、田中宏明：数理モデルを用いた PRTR 指定化学物質の活性汚泥処理における挙動の推定、第 38 回下水道研究発表会講演集、pp.163-165, 2001.
- 15) (社) 日本下水道協会編：下水道用語集 2000 年版、2000.

岡安祐司*



独立行政法人土木研究所
水循環研究グループ
(水質) 研究員
Yuji OKAYASU

小森行也**



同 水循環研究グループ
(水質) 上席研究員
Koya KOMORI

竹歳健治***



国土交通省国土技術政策
総合研究所下水道研究部
下水処理研究室研究官
Kenji TAKETOSHI

田中宏明****



独立行政法人土木研究所
水循環研究グループ
(水質) 上席研究員
Hiroaki TANAKA