

II. 地球環境保全等試験研究費による研究

1. 生態系の観点から見た下水再生システムのあり方に関する研究

下水処理研究室 室 長 中島 英一郎
主任研究官 小越 真佐司
研 究 官 竹歳 健治

1 はじめに

下水道の普及に伴って、下水処理水の量も増加し、1年間で琵琶湖のおよそ0.4杯分に当たる約124億 m^3 (平成9年度現在)もの下水処理水が、日本全国で放流されている。

そのため、流域で下水道が普及した都市域の河川では、多摩川のように河川水量の大半が下水処理水で占められているところも出てきている。そのような河川では、河川の水質や水理特性等が下水処理水の性状や排出状況に大きく左右され、さらには水辺環境や周辺の生態系まで影響を及ぼすことが懸念されている。

一方、下水処理水を有用な水資源として着目することで、水源に乏しい地域においては、すでに都市用水として再生利用が行われている。また、近年では失われた水辺環境の再生を求める声が強くなり、下水処理水を修景用水として再利用することで、水辺環境を整備する事例も増加している。東京都の玉川上水などもこの例であり、涸れ川になっていた水路に高度処理を施した下水処理水を流すことで、水辺を復活させている。このようにして下水処理水を活用して創出された水辺環境は、水生生物をはじめとした様々な生物が生息する貴重な空間としても位置付けられている。

しかしながら、下水処理水の放流先となっている河川や下水の再生利用で創出される水路等で見られる藻類や水生昆虫、魚類等といった水生生物相は、ある程度汚濁を受けた水域で見られる種が主となっており、水生生物の良好な生息環境が実現できていないのが現状である。これは、下水処理や下水再生システムの設定目標が、BODや衛生学的な安全性、外観に関する水質項目(大腸菌群数やSS、色度等)に限られているためである。そのため、水路などで下水処理水が再生利用される場合でも、砂ろ過レベルの高度処理を行う程度にとどまっており、窒素・りん除去プロセスやオゾン・紫外線消毒等といったさらに高度な処理プロセスを採用している事例は少なく、また、それらのプロセスの水生生物への影響や効果が、十分解明されていないのが現状である。

そのような状況もあり、下水処理水により形成された水辺環境が、良好な水生生物の生息環境であるために必要な下水処理方式や処理レベル(窒素・りん除去や消毒のあり方)等に関する知見が求められている。

その一方で、主として小規模な下水処理場では、既存の高度処理技術を適用することが経済的に困難であることが多い。そのため、それらに代わり得る植生浄化や土壌浸透等といった自然浄化能を活用した水質浄化手法の適用性や、それらの浄化手法が放流先の水生生物相に与える影響等の評価も併せて望まれている。

2 研究目的

本研究では、下水処理水の放流先において、水生生物の良好な生息環境を再生、創出するために、藻類、底生動物、魚類等といった水生生物相と、下水処理水の水質や放流先の水理条件等の環境要因の関係を明らかにし、生態系の観点から効果的かつ経済的な下水再生システムのあり方を提示することを目的とする。

3 研究方法

本年度は、下水処理水の水質が水生生物相に与える影響を検討するため、ラボレベルでの実験を行うことにした。屋内に実験水路を製作し、下水処理方式や処理水質の異なる下水処理水を流下させる対照実験を行い、水路に形成される水生生物相の差異を把握して、処理水質と水生生物相の関係を調査した。

3-1 実験水路

実験水路は、実験施設の屋内に設置することで、自然条件の影響を排除して、実験条件をほぼ均一に保つようにした。実験水路の構造は、長さ2m、幅が50mm及び95mmの2種類のステンレス製水路をそれぞれ6連ずつ設置し、供給水量や流速等の様々な条件に対応できるようにしている。

また、各水路の上流側には付着藻類試験に供する付着板を、下流側には底生生物試験を行うための礫材を設置できるような構造とした。その他、

実験用の試験水や薬液を供給するためのポンプ類、生物の成長に欠かせない光量を確保するための照明等で構成される。図-3.1に、製作した実験水路の写真を示す。

3-2 河床材料

3-2-1 付着藻類用基板

本年度の実験においては、下水処理水中に生息し得る生物のうち、付着藻類及び底生動物の生育状況に重点をおいた分析を行った。

実験水路本体はステンレス製であり、付着藻類が生育する環境としては適切ではない。そこで、付着藻類の生育場所として人工的な基板を水路内に設置することにした。

設置する基板としては、付着藻類の定量採

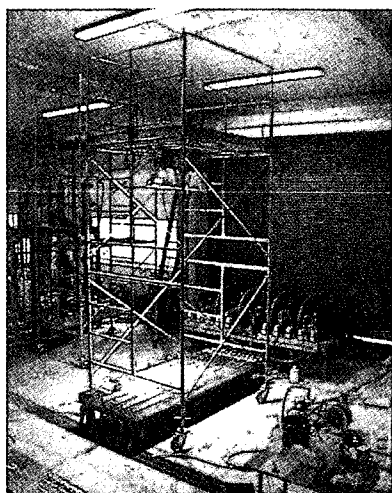
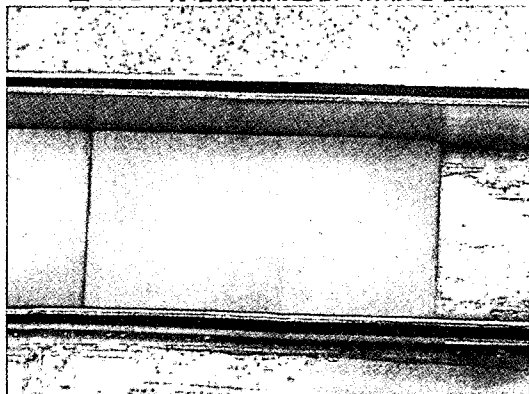


図-3.1 実験水路

取用に通常用いられている素焼きの陶器板を用いることにした。また、大きさは水路幅に合わせて、4.5×9cmのもの、9×9cmのもの2種類を用意した。

図-3.2 付着藻類用基板(素焼き板)



これらの板を、各水路の上流側と中流側、下流側の3ブロックに、それぞれ基板4枚をセットとして、計12枚ずつ設置した。

各水路とも上中下流の各ブロックに4枚ずつ計12枚を設置

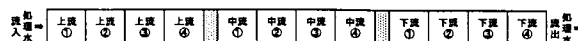


図-3.3 付着板の配置イメージ

3-2-2 底生動物用河床材料

本年度の実験では、各実験の終了時に底生動物の分析を行い、各実験ケースにおける環境条件毎の底生動物の違いを把握することにした。

そこで、水路内に底生動物の生息空間を構成する必要があることから、水路の下流側区間(距離80cm)に礫材を投入して微小な空間を創り、底生動物等の生息空間を確保した。

礫材の大きさは、水路の幅が5.0cmまたは9.5cm、深さが約5cmであることから、礫の密度と形成される間隙の空間を考慮して、径2~3cmの碎石を用いることとした。



図-3.4 水路に設置した礫

これらの礫を、付着基板とほぼ同じ高さになるように水路下流側区間に充填した。

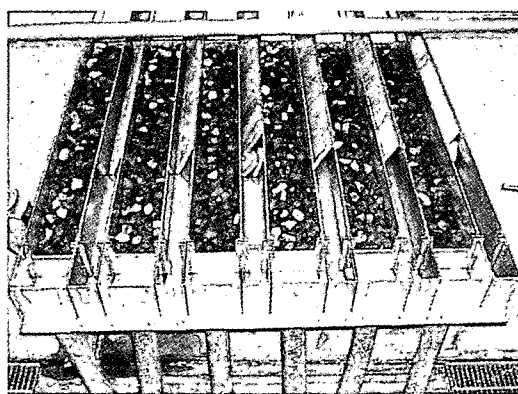


図-3.5 底生動物用礫設置状況

3-3 実験条件

本年度の実験では、下水処理水の栄養塩類濃度と、付着藻類及び底生生物との関連性に着目して、実験条件を設定した。

3-3-1 実験期間

当初の実験予定では実験期間を4週間としていたが、1回目の実験を行ったところ、付着藻類の生育が想定よりも早く、2週間ほどで極相に達してしまうことがわかったため、実験期間を2週間とした。なお、本年度は、実験条件を若干変えて2回の実験を行った。

3-3-2 対象試験水

本年度の水路実験で用いる試験水は、以下の3種類の下水処理水を対象とした。

1) 実下水処理場の高度処理水

処理方式：標準活性汚泥法、嫌気無酸素好気法及び凝集剤添加循環硝化脱窒法による各下水処理水の混合水に、急速砂ろ過処理を施したもの

2) 下水処理実験プラントの二次処理水

処理方式：標準活性汚泥法

3) 下水処理実験プラントの高度処理水

処理方式：嫌気好気法

4) 栄養塩添加下水処理水

栄養塩レベルの影響を検討するために1)の高度処理水に人工的に栄養塩を添加した試験水を調製した。なお、添加条件等は次項の3-3-3で詳細を述べる。

なお、以上の下水処理水に関しては、いずれも消毒処理を行う前のものを用いている。

3-3-3 水質条件

第1回実験、第2回実験ともに試験水の水質条件の設定は以下のとおりとした。

水路 A：下水処理実験プラント二次処理水（原水）

水路 B：下水処理実験プラント高度処理水（原水）

水路 C：実下水処理場高度処理水に
栄養塩を添加

（設定濃度 $\text{NO}_3\text{-N}=45\text{mg/L}$, $\text{PO}_4\text{-P}=3.0\text{mg/L}$ ）

水路 D：実下水処理場高度処理水に
栄養塩を添加

（設定濃度 $\text{NO}_3\text{-N}=15\text{mg/L}$, $\text{PO}_4\text{-P}=1.0\text{mg/L}$ ）

水路 E：実下水処理場高度処理水に
栄養塩を添加

（設定濃度 $\text{NO}_3\text{-N}=4.5\text{mg/L}$, $\text{PO}_4\text{-P}=0.3\text{mg/L}$ ）

水路 F：実下水処理場高度処理水（原水）

なお、本年度の実験では形成生物相に対する栄養塩の影響を中心に検討するため、3種類の下水処理水原水のほか、水路 C-E の3系

列に人工的に栄養塩を制御した下水処理水を流下させることで、栄養塩の影響について、定量的に把握することを目指した。

栄養塩添加試験水の原水としては、比較的栄養塩が除去できており、栄養塩制御が行いやすいことから、水路 F で流下させている試験水と同じ実下水処理場の高度処理水を用いた。

この高度処理水への栄養塩の添加供給方法は、硝酸ナトリウム (NaNO_3 : 分子量 84.99) およびリン酸水素二カリウム (K_2HPO_4 : 分子量 174.18) の高濃度溶液を調製の上、薬液タンクに貯蔵し、ここから定量ポンプで必要量を混合タンクに送り処理水と攪拌混合することで行った。

以下に、栄養塩を処理水に混合する装置を示す。

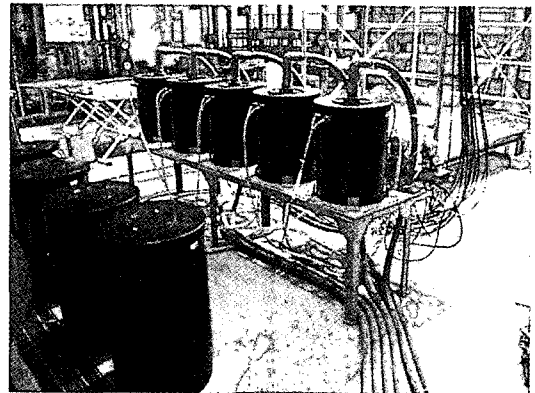


図-3.6 栄養塩濃度調節混合槽

水路 C-E の栄養塩添加試験水の栄養塩設定濃度は先述したとおりである。これらの設定濃度は、原水となる実下水処理場高度処理水の濃度をもとにして、N/P 比が 15 となるように、高濃度側へ段階的に設定している。

3-3-4 水理条件

1) 第1回実験

5cm 幅水路で実験を行った。水理条件は以下の通りとした。

流速：10cm/sec

水深：3cm

従って、1水路当たりの供給水量は

$$5 \times 3 \times 10 = 150 \text{ (cm}^3\text{/sec)} = 9 \text{ (L/min)}$$

と設定した。

2) 第2回実験

第1回実験の状況から、壁面に生育する付着藻類の生育量が想定以上に多かった場合、狭い水路幅では流速や水深等の水理条

件に及ぼす影響が大きいことがわかった。

そこで、第2回実験においては 9.5cm 幅水路で実験を行うこととした。しかし、実験に必要な下水処理水の供給水量に制限があり、第1回実験と同等の条件では水量を確保することが困難であった。そのため、第2回実験では付着藻類相の形成により重要な影響を及ぼすと考えられる流速を一定とするため、水深を変更することとして、水理条件は以下の通りとした。

流速：10cm/sec

水深：2cm

従って、1水路当たりの供給水量は

$$10 \times 2 \times 10 = 200 \text{ (cm}^3\text{/sec)} = 12 \text{ (L/min)}$$

と設定した。

3-4 分析試料の採取

3-4-1 試料採取

前述した条件により、試験水を水路に流下させることで形成された付着藻類及び底生動物を分析定量するため、分析用試料の採取を行った。また、試験水の水質を把握するため、水質分析用試料の採水を併せて行った。

1) 第1回実験

第1回実験では、全ての水路において、同じ方法で試料の採取を行った。

①採取間隔

付着物：

週2回(火・金曜日)採取を行った。期間は2週間で計4回採取した。

底生動物：

2週間経過後の試験終了時に1回採取した。

水質：

週3回(月・水・金曜日)採水を行った。

②採取位置

付着物：

採取位置は、水路内における照度のムラや、流下による水理・水質条件の違いの影響を減らすため、**図-3.7**に示す位置から採取した。

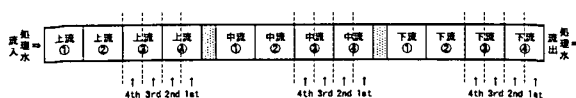


図-3.7 付着物採取位置(第1回実験)

このように、上流側、中流側および下流側から、それぞれ一部ずつ採取し、3箇所からの試料をコンポジットしたものを、クロロフィル a 及び付着藻類についての分析に供した。各水路あたりの付着物採取面積は

$$4.5 \times 4.5 \times 3 = 60.75 \text{ cm}^2$$

であった。

底生動物：

各水路の下流側の礫を全て水路から取りあげてバケツのなかに移し、礫間に生息する生物を洗い落とした。その後、目合い 0.5mm のフルイを用いて生物を選り分け分析に供した。底生動物の採取面積は

$$4.5 \times 80 = 360 \text{ cm}^2$$

であった。

水質：

各水路の最上流側で採水を行った。

2) 第2回実験

第2回実験では、第1回実験の結果から、試験水毎に藻類の生育速度が大きく異なることが判明したため、水路毎に試料採取の間隔を変更して試料の採取を行った。

①採取間隔

付着物：

採取は以下の間隔で行った。

・実験プラント二次処理水(水路A)

実験開始の2日後、4日後、6日後、8日後(2日おき)

・実験プラント高度処理水(水路B)

実験開始の2日後、3日後、4日後、5日後(1日おき)

・実下水処理場高度処理水及び栄養塩添加水(水路C-F)

実験開始の4日後、6日後、8日後、10日後(4日後から2日おき)

水質：第1回実験に同じ。

②採取位置

付着物：

採取位置は、1回目と同様に設定した。ただし、初期の生育量が少ない状態での試料を分析するため、**図-3.8**に示す採取位置に設定して初期の採取量を増やした。

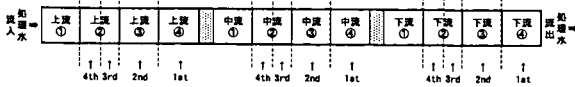


図-3.8 付着物採取位置 (第2回実験)

従って、各水路ごとの採取面積は

$$1 \cdot 2 \text{ 回目} : 9 \times 9 \times 3\text{cm}^2 = 243\text{cm}^2$$

3・4 回目 :

$$9 \times 4.5 \times 3\text{cm}^2 = 121.5\text{cm}^2$$

であった。

水質：第1回実験に同じ。

3-4-2 試料保存・運搬

採取した付着物試料のうち、3分の1を付着藻類用の分析試料として、3分の2をクロロフィルaの分析用試料として分割した。

さらに、付着藻類および底生動物用の試料はホルマリンを10%(v/v)になるように添加することで固定し、持ち帰って分析に供した。

また、クロロフィルa用の試料は、採取後に冷蔵状態で分析室まで搬送し、分析に供した。

水質分析試料に関しては、溶解性項目の試料について、採水後にGF/Bろ紙でろ過を行った。また、窒素・リン分析試料は採水後直ちに硫酸で固定を行った。すべての水質分析試料は保存処理等が終わり次第、冷蔵状態で分析室まで搬送し、分析を行った。

3-5 分析

3-5-1 生物分析

採取試料は、以下の方法で分析を行った。

・クロロフィルa :

河川水質試験方法(案)²⁾ 58.4.1による単波長法により測定した。

・付着藻類 :

試料をよく混合した後、全容量を測定し、その後一定量を取って顕微鏡によって観察し、同定及び計数した。生物が多い場合には、全容量を測定した後、その一部を更に希釈してから同定と計数を行った。表記は単位面積当たりの細胞数(cells/cm²)とした。

・底生動物 :

泥やゴミ等から生物を分離するソーティングを行った後、実体顕微鏡を用いるなどして観察、同定を行った。また、計数(定量)には、単位面積あたりの個体数(個体/m²)として算出した。

3-5-2 水質分析

採水した試料は、各水質項目毎に以下の方法に基づいて水質分析を行った。

・CODCr :

HACH社DR/2000分析計を用いた簡易分析法(JIS準拠、USEPA認可)で測定した。

・窒素

河川水質試験方法(案)²⁾ 53に記載の自動分析法及び総和法により測定した。

・リン

河川水質試験方法(案)²⁾ 54による自動分析法及びペルオキシニ硫酸カリウム分解吸光光度法により測定した。

4 研究結果

4-1 生物分析

1) 第1回実験

①クロロフィルa

第1回実験において採取した付着物について、藻類の生物量を把握する目的でクロロフィルaを測定した。その測定結果を表-4.1に示す。

②付着藻類

第1回実験においては、開始後4日前後で水路Aの標準活性汚泥法及び水路Bの嫌気好気法の下水処理水を流した水路に糸状体の付着藻類が出現し始め、1週間を経過すると水路Fの生物処理+砂ろ過法による下水処理水及び水路C-Eの栄養塩を添加した下水処理水を流した水路にも糸状藻が繁茂するようになった。

第1回実験で採取した付着藻類について同定及び定量した結果を、水路毎に表-4.2へ示す。

表-4.1 クロロフィルa分析結果(第1回実験) 単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

経過日数	標準法 処理水	AO法 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水
	原水	原水	N=45, P=3	N=15, P=1	N=4.5, P=0.3	原水
4日	1.4	6.0	0.2	0.2	0.1	0.1
7日	4.9	16.1	5.3	5.8	4.1	2.5
11日	49.2	22.1	56.0	51.4	38.5	34.2
14日	39.4	42.8	96.6	37.1	58.0	39.1

表-4.2(1) 附着藻類分析結果(第1回実験)

対象処理水 栄養塩添加量 経過日数	標準法	標準法	標準法	標準法	AO法	AO法	AO法	AO法	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過
	処理水 原水 4日目	処理水 原水 7日目	処理水 原水 11日目	処理水 原水 14日目	処理水 原水 4日目	処理水 原水 7日目	処理水 原水 11日目	処理水 原水 14日目	処理水 原水 4日目 N=45, P=3	処理水 原水 7日目 N=45, P=3	処理水 原水 11日目 N=45, P=3	処理水 原水 14日目 N=45, P=3
藍藻類												
Myxosarcina burmensis												
Oscillatoria sp.			110000	24000	12000	49000	20000	150000		14000	610000	1200000
珪藻類												
Achnanthes exigua								890				
Cyclotella meneghiniana					13000	26000	6100	18000		8300	53000	23000
Eunotia sp.									52	1200	2100	1500
Fragilaria sp. (cf. pulchella)					8700	18000	12000	21000		1400	5000	9100
Gomphonema parvulum	1700	40000	55000	23000	4900	14000	2700	5300	52	5000	14000	29000
Gomphonema sp.	1100	14000	8700	3600	4400	7200	5700	14000		7300	18000	26000
Melosira granulata								340	2600	13000	110000	430000
Melosira italica			25000							690		
Melosira varians					350	760	3700	20000				42000
Navicula pupula												1500
Navicula sp.		2100		2400	170	2300	7400	13000	100	350	65000	130000
Navicula sp. (cf. confervacea)	340000	1900000	31000000	14000000	890000	2300000	1600000	26000000	2100	130000	4900000	25000000
Nitzschia acicularis												
Nitzschia amphibia	470	1400		3600	7700	9500	9100	60000	100	1600	4300	7600
Nitzschia clausii												
Nitzschia dissipata					3100	380	1000	14000		520		
Nitzschia linearis					1200	2300	340	11000		350	7100	29000
Nitzschia palea		3600	5000	3600	3100	3000	340	8900	52	520	4300	14000
Nitzschia sp.	630	7100	8700	7100	89000	75000	13000	65000	5500	290000	400000	290000
Pinnularia sp.	470	38000	14000	4700	18000	42000	19000	35000	8900	280000	40000	170000
Synedra acus		1400										
Synedra rumpens							3000	15000				
Synedra ulna	310	6400	2500	1200	1600	16000	9800	14000	100	5700	41000	48000
緑藻類												
Ankistrodesmus falcatus												
Characium sp.	1300	1400	2500	4700					420	170	710	
Chlorophyceae	4700											
Coelastrum microporum												
Dictyosphaerium pulchellum									420		23000	
Kirchneriella diana												
Monoraphidium contortum	160											
Mougeotia sp.		21000	54000	23000			340	1800			3600	36000
Oedogonium sp.	3900		16000									
Pediastrum boryanum								11000	630			
Scenedesmus acuminatus		8500					1500		420	5500	34000	12000
Scenedesmus ecomis		23000								2400	23000	
Scenedesmus ovalternus		2800										
Scenedesmus quadricauda								3600	210	2100	2800	
Scenedesmus spinosus											2800	
Spirogyra sp.	1900		100000	7100	8900	41000	55000	30000	260	690		1500
Stigeoclonium sp.	26000	760000	1400000	600000							71000	
総細胞数 (Cells/cm ²)	382640	2830700	32801400	14708000	1066120	2618940	1768860	26511490	21916	770790	6434710	27500200

表-4.2(2) 附着藻類分析結果(第1回実験)

対象処理水 栄養塩添加量 経過日数	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	
	処理水 N=15, P=1 4日目	処理水 N=15, P=1 7日目	処理水 N=15, P=1 11日目	処理水 N=15, P=1 14日目	処理水 N=4.5, P=0.3 4日目	処理水 N=4.5, P=0.3 7日目	処理水 N=4.5, P=0.3 11日目	処理水 N=4.5, P=0.3 14日目	処理水 N=4.5, P=0.3 4日目	処理水 N=4.5, P=0.3 7日目	処理水 N=4.5, P=0.3 11日目	処理水 N=4.5, P=0.3 14日目	処理水 N=4.5, P=0.3 4日目	処理水 N=4.5, P=0.3 7日目
藍藻類														
Myxosarcina burmensis					1900									
Oscillatoria sp.	10000	27000	550000	2400000	1400	36000	470000	1800000		22000	510000	570000		
珪藻類														
Achnanthes exigua														
Cyclotella meneghiniana	66	19000	25000	7500		460	13000	7700			12000			
Eunotia sp.		1000	2200	2100		760	1500	3100		600	1300			
Fragilaria sp. (cf. pulchella)		4200	1300	2100	47	4100	1800	8500		810	5300	4400		
Gomphonema parvulum		9300	20000	14000	47	1100	8800	25000	38	2200	23000	25000		
Gomphonema sp.	130	5000	11000	3200	140	2700	7900	17000	110	1800	18000	1900		
Melosira granulata	2500	12000	66000	490000	660	5600	83000	140000		5000	34000	30000		
Melosira italica		2000	1800	11000		1500	1200		300		2700	2500		
Melosira varians			6200				9100	2300			890	16000		
Navicula pupula		340	1800				1200							
Navicula sp.	130	1300	25000	63000	47	2400	31000	32000		810	16000	33000		
Navicula sp. (cf. confervacea)		230000	5100000	28000000	7100	240000	4300000	16000000	380	130000	3600000	8800000		
Nitzschia acicularis										200				
Nitzschia amphibia	130	1000	5300	5300	47		7300	12000	38		3600	3700		
Nitzschia clausii							600					620		
Nitzschia dissipata		500					600	3100						
Nitzschia linearis		1500		2100			8200			200				
Nitzschia palea	66	8600	890	8500	95	910	1800	15000		6000	2700	620		
Nitzschia sp.	1800	200000	290000	170000	1300	96000	260000	55000	490	180000	140000	29000		
Pinnularia sp.	8300	150000	28000	41000	3500	63000	33000	35000	2600	240000	180000	43000		
Synedra acus						460					440			
Synedra rumpens							600	3100						
Synedra ulna	530	19000	16000	80000	190	15000	21000	29000	38	3000	51000	21000		
緑藻類														
Ankistrodesmus falcatus			1800											
Characium sp.		1200	2200			1400				400	890			
Chlorophyceae														
Coelastrum microporum		1300	3600				4800							
Dictyosphaerium pulchellum	530													
Kirchneriella diana		3400												
Monoraphidium contortum										200				
Mougeotia sp.		2200	5800	7500			910	4600			2200	13000		
Oedogonium sp.											890			
Pediastrum boryanum						3600		9200						
Scenedesmus acuminatus	530	15000	16000	8500	380	3600	7300	18000		1600	11000	25000		
Scenedesmus ecomis		2700				3600				2400	3600			
Scenedesmus ovalternus						2400	3600			810				
Scenedesmus quadricauda	270	2700	1800	4300		1200	2400	6200		2400	7100			
Scenedesmus spinosus														
Spirogyra sp.	200	2000		32000			1200							
Stigeoclonium sp.	200		49000	53000		13000	130000	15000	110	4000	130000			
総細胞数 (Cells/cm ²)	25382	722240	6230690	31405100	16853	498790	5411810	18240800	4104	604430	4756610	9618740		

③ 底生動物

底生動物については、出現した種の数は少なく、ヒルやユスリカがほとんどであった。

処理方式に関しては、今回の実験では高度処理水の方が、二次処理水よりも底生動物の種類・量とも多く出現していた。

また、供給された処理水が同じ処理系統を経ている場合は、栄養塩濃度と関係なくほぼ同じ種類の底生動物が出現していた。

実験において出現した底生動物の同定及び定量を行った結果を、表-4.3に示す。

表-4.3 底生動物分析結果 (第1回実験) 上表: 個体数/下表: 湿重量

No.	門	綱	目	科	和名	学名	標準法	AO法	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過
							処理水	処理水	処理水	処理水	処理水	処理水
							原水	原水	N=45, P=3	N=15, P=1	N=4.5, P=0.3	原水
1	へん形動物	ウズムシ			ウズムシ綱	Turbellaria					50	
2	環形動物	ミズ	ナガミズ	ミズミズ	ミズミズ科	Naididae					125	250
3		ヒル	ウヰヒル	ウヰシフォニ	ウヰシフォニ科	Glossiphoniidae			75	25	125	150
4			咽蛭	イシヒル	イシヒル科	Erbodellidae		150			50	25
5	節足動物	甲殻	ワラジムシ	ミズムシ	ミズムシ	Asellus hilgendorfi hilgendorfi						25
6		昆虫	ハエ	チウハエ	Psychoda属の一種	Psychoda sp.		75				
7				ユスリカ	ユスリカ属の一種 1	Chironomus sp. 1	50	775	75			50
8					ユスリカ属の一種 2	Chironomus sp. 2		50				
9					ウユスリカ属の一種	Einfeldia sp.			75	25		25
10					ヒケユスリカ族	Tanytarsini		700				50
11					ユスリカ亜科	Chironominae		50		50	75	75
12					ウユスリカ亜科	Orthopelmatinae		100				
13					ユスリカ科 蛹	Chironomidae pupa		75		25	25	
14					ミキワハエ	ミキワハエ科		25				
15	触手動物	カムシ	獲吸	ハネカムシ	ハネカムシ科	Plumatellidae	*	*	*	*	*	*
					種類数		2	10	4	8	7	7
					合計(個体/m ²)		50	2000	225	350	325	575

注: 個体数の*は群体で出現したことを示す。

No.	門	綱	目	科	和名	学名	標準法	AO法	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過
							処理水	処理水	処理水	処理水	処理水	処理水
							原水	原水	N=45, P=3	N=15, P=1	N=4.5, P=0.3	原水
1	へん形動物	ウズムシ			ウズムシ綱	Turbellaria					0.00	
2	環形動物	ミズ	ナガミズ	ミズミズ	ミズミズ科	Naididae					0.00	0.00
3		ヒル	ウヰヒル	ウヰシフォニ	ウヰシフォニ科	Glossiphoniidae			0.00	0.00	0.25	0.25
4			咽蛭	イシヒル	イシヒル科	Erbodellidae		0.25		0.25	0.25	0.00
5	節足動物	甲殻	ワラジムシ	ミズムシ	ミズムシ	Asellus hilgendorfi hilgendorfi						0.00
6		昆虫	ハエ	チウハエ	Psychoda属の一種	Psychoda sp.		0.00				
7				ユスリカ	ユスリカ属の一種 1	Chironomus sp. 1	0.00	0.75	0.00			0.00
8					ユスリカ属の一種 2	Chironomus sp. 2		0.00				
9					ウユスリカ属の一種	Einfeldia sp.			0.25	0.00		0.00
10					ヒケユスリカ族	Tanytarsini		0.25				0.00
11					ユスリカ亜科	Chironominae		0.00		0.00	0.00	0.00
12					ウユスリカ亜科	Orthopelmatinae		0.00				
13					ユスリカ科 蛹	Chironomidae pupa		0.00		0.00	0.00	
14					ミキワハエ	ミキワハエ科		0.00				
15	触手動物	カムシ	獲吸	ハネカムシ	ハネカムシ科	Plumatellidae	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
					種類数		2	10	4	8	7	7
					合計(g/m ²)		0.00	1.25	0.25	0.25	0.50	0.25

注: 湿重量の0.001と0.01g未満を示す。

④ 経時変化

第1回実験における付着物の Chl-a 及び付着藻類の細胞数の分析結果について、経時変化を図-4.1及び図-4.2に示す。

なお、分析結果について、左側グラフが普通のリニア表示、右側グラフが対数表示で示している。

11 日間経過後の Chl-a(mg/cm²)及び藻類の総細胞数(cells/cm²)は、リン濃度が高いほど多くなる

傾向であった。

しかし、付着藻類の生育速度については、リン濃度と必ずしも比例していない。また、生物学ではデータを対数で比較するのが一般的であるが、対数化した場合、付着藻類の細胞増殖量はリン濃度に関係なくほぼ同じレベルであり、上記で見られた Chl-a や総細胞数の差についても、生物学的には実質上の差は無いと見なすことができる。

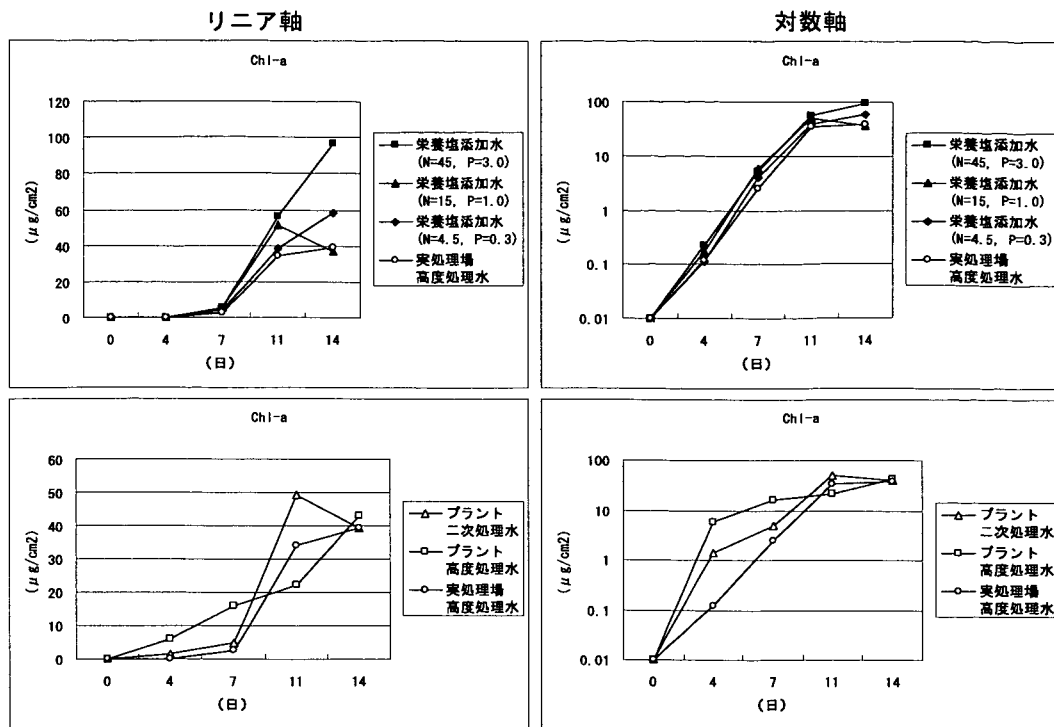


図-4.1 クロロフィルa経時変化 (第1回実験)

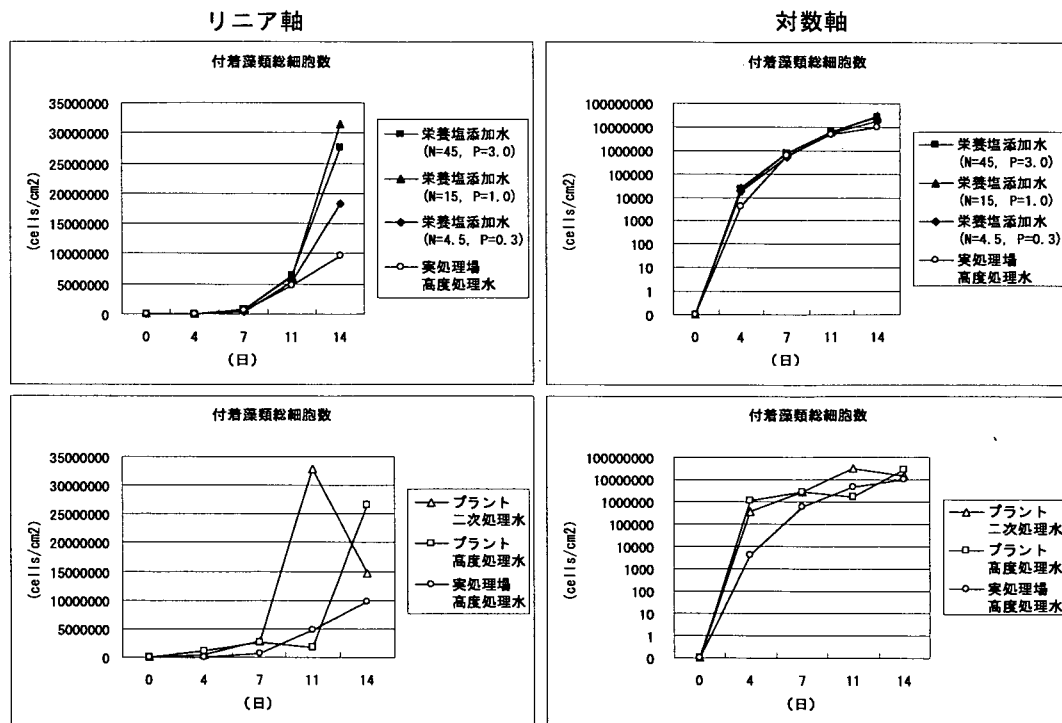


図-4.2 付着藻類総細胞数経時変化 (第1回実験)

2) 第2回実験

①付着藻類

第2回実験においても、付着藻類は第1回実験とほぼ同様の形成傾向が見られ、各処理方法や栄養塩濃度による付着藻類の種類や増殖量への影響

は明確に確認できなかった。

第2回実験における付着藻類の同定及び定量分析の結果を、各水路毎に表-4.4へ示す。

表-4.4(1) 付着藻類分析結果(第2回実験)

対象処理水 栄養塩添加量 経過日数	標準法	標準法	標準法	標準法	AO法	AO法	AO法	AO法	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過	砂ろ過
	処理水 原水 2日目	処理水 原水 4日目	処理水 原水 6日目	処理水 原水 8日目	処理水 原水 2日目	処理水 原水 3日目	処理水 原水 4日目	処理水 原水 5日目	処理水 N=45, P=3 4日目	処理水 N=45, P=3 6日目	処理水 N=45, P=3 8日目	処理水 N=45, P=3 10日目
藍藻類												
Myxosarcina burmensis												
Oscillatoria sp.		4100	14000	110000	1800	23000	4300	81000	1400	13000	130000	400000
Xenococcus sp.							2800					
珪藻類												
Achnanthes exigua								240				
Achnanthes minutissima				270				470				
Cyclotella meneghiniana				270	2100	26000	5300	9500		4400	56000	18000
Eunotia sp.										50	1000	590
Fragilaria sp. (cf. pulchella)					220	4700	3300	4300	40	150	2700	590
Gomphonema parvulum					270	590	1100	3300	40	3100	37000	23000
Gomphonema sp.		200	160	530		2900	1800	4000	60	350	14000	6500
Hantzschia amphioxys												1500
Melosira distans									420	2800	27000	18000
Melosira granulata												590
Melosira italica												5900
Melosira varians					89			2600				880
Navicula pupula								8300	40	350		880
Navicula sp.					44		1000		80	1400	3500	26000
Navicula sp. (cf. confervacea)	8000	170000	660000	1300000	150000	800000	810000	3000000	6000	47000	710000	1900000
Nitzschia acicularis												
Nitzschia amphibia		100		270	130	1800	2400	13000		100	1200	590
Nitzschia clausii		100										290
Nitzschia dissipata							280					
Nitzschia linearis						1200	2700	470		150	4200	11000
Nitzschia palea				270	220	1800	1000	6400	20	1000	1700	
Nitzschia sp.			310	530	130	3100	2800	48000	40	25000	320000	500000
Pinnularia sp.		100	1700	1600	180	780	2000	2400	1000	24000	160000	110000
Synedra acus					89	780	280	470				
Synedra rumpens								240				2000
Synedra ulna					670	2900	4000	2800	40	450	2700	2100
緑藻類												
Ankistrodesmus falcatus												
Characium sp.			160	530						500	3500	8800
Chlorella sp.												
Chlorophyceae			44000	93000								
Coelastrum microporum			1200								2000	2300
Coelastrum sp.												
Dictyosphaerium pulchellum			1900									9400
Kirchneriella diana												
Monoraphidium contortum												1500
Monoraphidium sp.												290
Mougeotia sp.							470					
Oedogonium sp.							17000					
Pediastrum boryanum												
Scenedesmus acuminatus			1200	3200					160	1600	33000	47000
Scenedesmus ecornis										400	16000	8200
Scenedesmus ovalternus										400	4000	
Scenedesmus quadricauda									80	1400	3000	4700
Scenedesmus spinosus												1200
Sphaerocystis schroeteri							1600					
Spirogyra sp.		410	310	2100	620	31000	19000	36000				
Stigeoclonium sp.			4700	61000		3900			200	5000	25000	5900
ミドリムシ藻類												
Euglena sp.				1900					300			
Phacus sp.												
細胞数(Cells/cm ²)	8000	175010	729640	1575470	156562	906050	881060	3223960	9920	132600	1561000	3113320

表-4.4(2) 付着藻類分析結果(第2回実験)

対象処理水 栄養塩添加量 経過日数	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水
	N=15, P=1 4日目	N=15, P=1 6日目	N=15, P=1 8日目	N=15, P=1 10日目	N=4.5, P=0.3 4日目	N=4.5, P=0.3 6日目	N=4.5, P=0.3 8日目	N=4.5, P=0.3 10日目	原水 4日目	原水 6日目	原水 8日目	原水 10日目
藍藻類												
Myxosarcina burmensis												
Oscillatoria sp.	2300	6900	66000	350000		17000	87000	480000	1800	4700	88000	380000
Xenococcus sp.												
珩藻類												
Achnanthes exigua												
Achnanthes minutissima		58										
Cyclotella meneghiniana	120	2800	53000	13000	36	4800	32000	9700	18	2000	12000	8300
Eunotia sp.		58				300						190
Fragilaria sp. (cf. pulchella)				680	36	300	1600	880	590		820	190
Gomphonema parvulum	39	2900	43000	8100	36	3300	8400	10000	18	1500	17000	3600
Gomphonema sp.	20	350	2700	3000	71	590	1200	7600	110	330	1800	3000
Hantzschia amphioxys	20											
Melosira distans												
Melosira granulata	200	1300	6000	6400	110	1800	5000	13000		2300	4500	14000
Melosira italica	78			1400								
Melosira varians			2400	1000		59		2900				
Navicula pupula				340		120						
Navicula sp.	20	1600	13000	15000	110	1000	5300	40000	120	3400	2500	16000
Navicula sp. (cf. confervacea)	3500	76000	820000	1800000	3600	240000	490000	1900000	3200	91000	810000	1900000
Nitzschia acicularis												
Nitzschia amphibia	20	120	1800	2000		300		880			610	190
Nitzschia clausii												
Nitzschia dissipata												
Nitzschia linearis	20	460	2700	5700		360	3400	5900		200	1600	3800
Nitzschia palea	330	170	300		210	59	310		110		1000	
Nitzschia sp.	220	73000	260000	360000	280	110000	430000	460000	210	14000	76000	110000
Pinnularia sp.	940	20000	28000	32000	1200	26000	32000	91000	960	16000	25000	63000
Synedra acus					71							
Synedra rumpens												
Synedra ulna		290	1200	1700		530	1600	3200	18	200	3100	4000
緑藻類												
Ankistrodesmus falcatus												
Characium sp.	39	170	2700	340	110	590	4700	590	36	730	1800	950
Chlorella sp.							19000	18000				
Chlorophyceae												
Coelastrum microporum		690	29000	2700		1200	7500	14000		800	3300	4600
Coelastrum sp.			4800								1600	
Dictyosphaerium pulchellum	78	3700										
Kirchneriella diana												
Monoraphidium contortum											200	
Monoraphidium sp.								1200				
Mougeotia sp.			300			410		880				
Oedogonium sp.									18			
Pediastrum boryanum												
Scenedesmus acuminatus	390	3200	35000	15000	570	15000	130000	70000	280	4800	38000	48000
Scenedesmus eornis	78	1400	25000	2700		1200	14000		71	270	5700	5300
Scenedesmus ovalternus		920		2700								1500
Scenedesmus quadricauda	310	920	6000	1400		240	5000			270	3300	6100
Scenedesmus spinosus						470				530		
Sphaerocystis schroeteri												
Spirogyra sp.				2000		59		590		310		
Stigeoclonium sp.		27000	170000	320000		34000	310000	620000		13000	14000	140000
ミドリムシ藻類												
Euglena sp.	39								18		200	
Phacus sp.						59						
細胞数(Cells/cm ²)	8761	224006	1572900	2947160	6440	459746	1588010	3750320	7595	156470	1112030	2712720

②クロロフィル a

第2回実験において採取した付着物について、クロロフィル a の測定結果を表-4.5に示す。

藻類の生育速度が原水によって大きく異なる傾向が見られたが、Chl-a 増殖量の栄養塩濃度による違いはあまり見られなかった。

表-4.5 クロロフィルa分析結果 (第2回実験) 単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

経過日数	標準法 処理水	AO法 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水	砂ろ過 処理水
	原水	原水	N=45, P=3	N=15, P=1	N=4.5, P=0.3	原水
2日	0.1	2.6				
3日		16.2				
4日	1.1	18.5	0.1	0.2	0.2	0.2
5日		48.0				
6日	6.6		2.2	6.1	4.7	3.0
8日	22.8		18.1	24.8	19.0	11.3
10日			36.1	40.8	45.2	29.6

③経時変化

第2回実験における付着物の Chl-a 及び付着藻類の細胞数の分析結果について、経時変化を図-4.3及び図-4.4に示す。

なお、分析結果について、左側グラフが普通のリニア表示、右側グラフが対数表示で示している。

第2回実験でも、第1回実験とほぼ同様の傾向

を示しており、付着藻類の生育速度については処理方法による差は見られるものの、リン濃度による差は見られていない。また生育速度に差が見られても、最終的なChl-a量や付着藻類の細胞増殖量は、対数で比較した場合、処理方法やリン濃度に関係なくほぼ同じレベルであった。

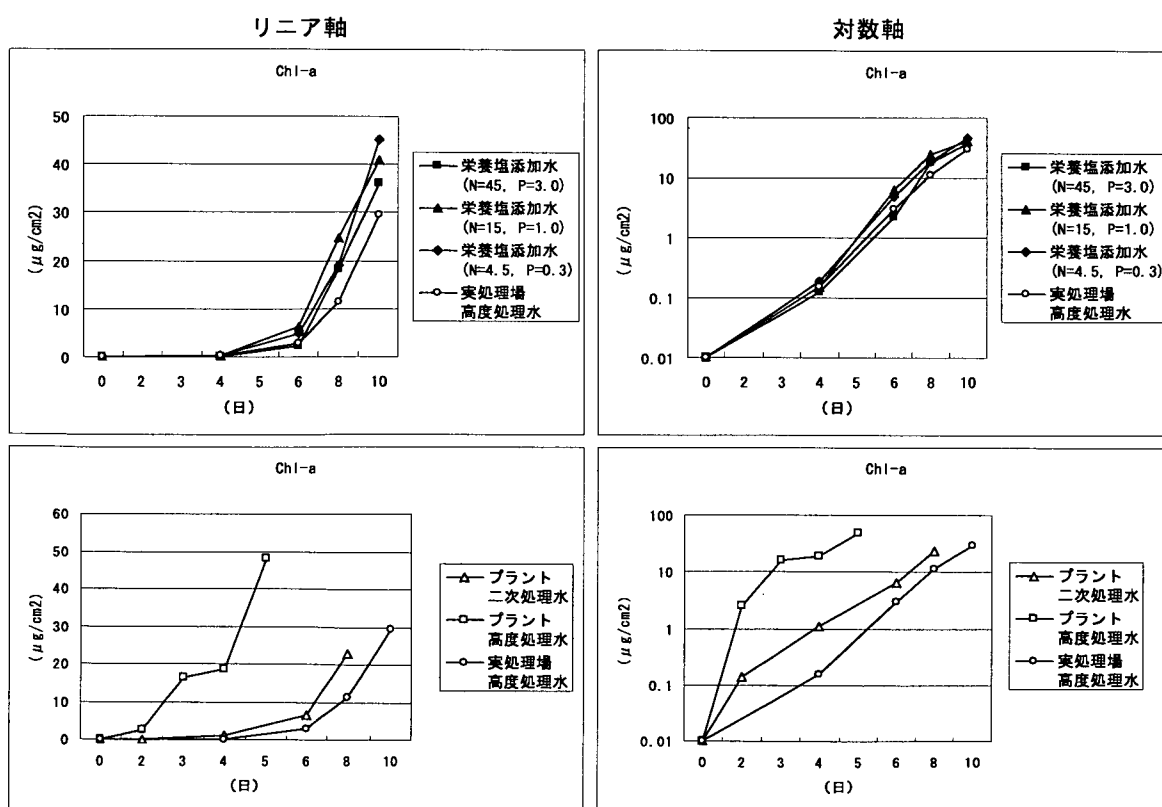


図-4.3 クロロフィルa経時変化 (第2回実験)

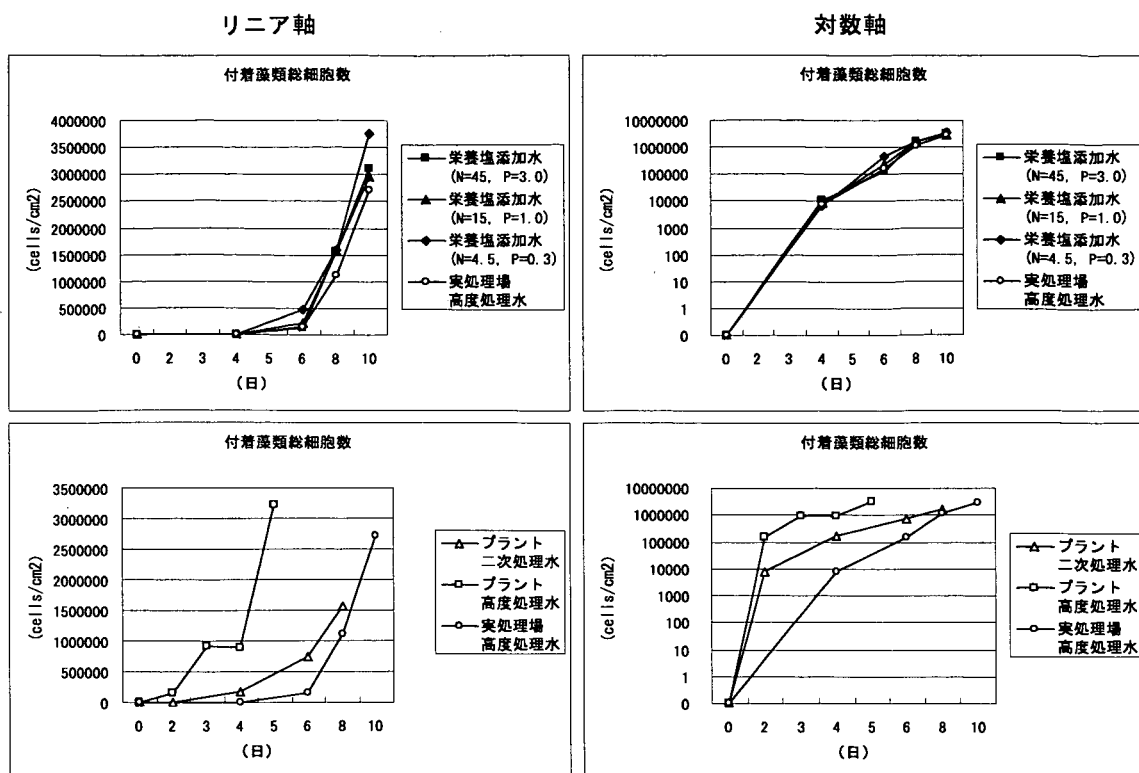


図-4.4 付着藻類総細胞数経時変化 (第2回実験)

4-2 水質分析

第1回実験及び第2回実験の実験期間中における平均水質を各水路毎に表-4.6に示す。

水路Aは標準法、水路Bは嫌気好気法、水路Fは生物処理+砂ろ過による下水処理水の原水であり、水路C,D,Eは水路Fの下水処理水に段階的に

栄養塩を添加したものである。

水路BとFの処理水質は水路Aに比べ、ほぼ同レベルに高度処理されているが、生物分析結果では付着藻類の生育速度に大きな差が出ていることに留意する必要がある。

表-4.6(1) 各試験水の平均水質 (第1回実験) 単位:mg/L

第1回	水路A	水路B	水路C	水路D	水路E	水路F
COD _{cr}	27.60	15.60	20.00	18.40	18.60	15.25
T-N	18.48	7.75	56.17	18.97	6.91	6.86
NO ₃ -N	16.14	6.07	53.87	17.14	5.33	5.34
T-P	1.89	0.09	4.56	1.67	0.52	0.18
PO ₄ -P	1.64	0.02	4.41	1.45	0.45	0.08

表-4.6(2) 各試験水の平均水質 (第2回実験) 単位:mg/L

第2回	水路A	水路B	水路C	水路D	水路E	水路F
COD _{cr}	35.00	19.67	7.80	7.20	7.40	7.80
T-N	17.29	8.05	48.59	18.33	6.17	6.29
NO ₃ -N	12.22	6.91	45.59	16.69	5.00	5.06
T-P	1.96	0.13	3.33	1.53	0.59	0.30
PO ₄ -P	1.59	0.04	3.10	1.42	0.51	0.22

5 考察

付着藻類の生育速度について、リン濃度と必ずしも比例していなかったのは、処理施設や方式の違いによる原水中の含有藻類量の差や、窒素・リン以外の栄養物質の差等が要因としてあげられる。放流先の付着藻類量を考える場合には、栄養塩濃度と併せて処理水から供給される藻類量についても考慮する必要があるものと思われる。

また、栄養塩濃度が高いほど生産される生物量も増えることが想定されるが、今回の実験では、栄養塩濃度が 10 倍以上異なるにもかかわらず、生産される生物量に差が生じなかった。これらの要因としては、以下の要因が考えられた。

- ・リンや窒素などの栄養塩濃度が一定以上の濃度となると、生物が栄養素として利用しきれない余剰分となり、生産される生物量に反映されない。
- ・空間的に生物の増殖が限界となり、生物量の増加に制限がなされる。

今後は、栄養塩濃度が低い場合についても同様の検討を行うことで、栄養塩類と付着藻類との関連性が明確になるとと思われる。また、他の関連因子についても鋭意検討を進め、影響因子の解明を進めていく必要がある。

6 まとめ

藻類、底生動物といった水生生物相と、下水処理水の水質との関連性を把握するために、実験水路を製作し、様々な下水処理水等を用いた対照実験を行った。

本年度は、特に下水処理水中の栄養塩が水生生物相に及ぼす影響について検討を行ったところ、付着藻類の生育速度は、栄養塩濃度に左右されるだけでなく、増殖のもととなる下水処理水から供給される藻類量の影響が考えられた。

また、今回の実験において、藻類の増殖量はリン濃度とは関係なく、ほぼ同等の増殖度であった。今回の実験では試験水中に比較的高濃度の栄養塩が含まれていたことから、一定以上の栄養塩が供給されても、余剰分となって生物生産には利用されない可能性が示唆された。

7 参考文献

- 1) 生態系との共生をはかる下水道のあり方検討会 編：生態系にやさしい下水道をめざして、技報堂出版、2001
- 2) 建設省河川局監修：河川水質試験方法（案）1997 年版、技報堂出版、1997
- 3) 中村栄一、古賀俊行：河川の富栄養化に関する調査、土木研究所資料 平成元年度下水道関係調査研究年次報告書集、1990
- 4) 中村栄一、長谷川清、小森行也、松宮洋介：河川における藻類増殖機構に関する調査、土木研究所資料 平成 5 年度下水道関係調査研究年次報告書集、1994
- 5) 国土交通省土木研究所、(財) 下水道新技術推進機構：下水道の水生物影響に関する調査報告書、2001（内部資料）

2. 下水汚泥有効利用に伴うリスク評価に関する研究

国土交通省

(委託先) 独立行政法人 土木研究所

材料地盤研究グループ リサイクル

鈴木 穰

北村 友一

研究期間 平成13年度～15年度

平成13年度当初予算額 24,076千円

(研究予算総額 58,524千円)

Study on Risk Assessment for Reuse of Sewage Sludge

(FY2001～2004)

Yutaka SUZUKI, Tomokazu KITAMUARA

Recycling Research Team, Material and Geotechnical Engineering Research Group
Independent Administrative Institution Public Works Research Institute

It is necessary to promote the reuse of the sewage sludge in order to form the recycling-based society. At present, the sewage sludge is recycled as construction material and fertilizer. In addition, the sludge safety is important in order to promote the reuse.

PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) law was enforced in 2001. The sewerage manager must measure and reported the behavior of the heavy metal in the sewage treatment process. The goal of this study is to clarify the behavior of the heavy metal in the sewage treatment process and the elution amount of heavy metal from the sludge reuse product.

Optimization of analytical methods of heavy metals (Zn, Sb, Cd, Ag, Cr, V, Co, Se, Cu, Ni, Pb, Ba, As, Be, B, Mn, Mo, In, Tl, Te), which are included in PRTR law, were investigated, and survey on the behavior of the metals in several sewage treatment plants was carried out in fiscal 2001.

Sewage sludge which contained PRTR heavy metals could be decomposed with HNO₃/HF microwave for the analysis by ICP-MS. In the analysis of solid standard sample, 80%-120% recovery rate was obtained. For liquid samples, only HNO₃ was sufficient.

Samples of influent, effluent, dewatered sludge, incinerated ash, molten slag and compost taken from 22 sewage treatment plants in Japan were analyzed by optimized decomposition technique. As the result, B, Mo, Mn, As existed as dissolved in influent sewage, and B, Mo were not hardly removed in sewage treatment plants. V, Cr, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Ba, Pb, Ni existed as solid in influent sewage and, they were accumulated in the dewatered sludge. Be, In, Tl, Co, Sb, Hg of the influent sewage was under the detection limit, but these heavy metals were detected in the sludge. Te, Tl were not detected in influent sewage and sludge sample. Distributions of heavy metals in dewatered sludge, incinerated ash, molten slug and composts were resembled each other.

1 はじめに

下水汚泥は平成11年度において188万トン(DS)発生しており、緑農地還元や建設資材利用による有効利用の推進が求められている。一方、PRTR(Pollutant Release and Transfer Register、環境汚染物質排出移動登録)制度は、人の健康や生態系に有害な影響を及ぼす可能性のある化学物質について、事業者等から環境中(大気、水域、土壌)への排出量及び廃棄物に含まれての事業所外への移動量を、事業者が自ら把握し行政機関に対して届け出ると共に、行政機関は届出データや推計に基づき、排出量・移動量を推計し、公表する制度である。我が国においては1999(平成11)年、「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)により制度化され、平成13年4月より施行されている¹⁾。

下水道事業者も本制度の対象となっている。届出対象物質は下水道法の規定に基づく水質検査の対象となる第一種指定化学物質の排出量であり²⁾、重金属に限定するとZn, Cd, Cr, Cr(VI), Hg, Se, Cu, Pb, As, B, Mnの11物質(ほう素は重金属ではないが本研究の対象に含む)である。しかしながら平成12年度までに実施されたパイロット事業において、Sb, Ag, Co, Ni, Ba, Moといった届出対象外の重金属が、他の事業者から下水道へ移動していることが報告されている^{3) 4) 5) 6)}。下水道事業者の説明責任の観点から、これらの重金属の下水処理プロセスおよび下水汚泥有効利用における挙動を明らかにする必要がある。本研究は、PRTR法で指定されている重金属の流入実態と処理過程での挙動を解明し、汚泥製品への移行量推定手法を検討すると共に、汚泥製品的环境に対する重金属の負荷量を把握することを目的とする。

2 平成13年度の研究目的

平成13年度は、下水試料中に含まれるPRTR法における第1種および第2種指定化学物質のうち重金属(以下、PRTR対象重金属と呼ぶ)の最適な前処理方法および分析条件を決定することを目的とした。さらに最適化された分析条件を実下水試料の分析に適用し、下水処理施設におけるPRTR対象重金属の流入実態および汚泥中の含有量を明らかにすることを目的とした。

3 PRTR対象重金属の前処理および機器分析条件の最適化

3-1 目的

PRTR対象重金属の分析には、多元素同時分析および微量の定量が可能である⁷⁾高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いるものとした。流入下水、放流水、脱水汚泥、焼却灰及び溶融スラグ中に含まれるPRTR対象重金属のICP-MSによる分析に適した前処理方法及び分析条件を検討し、一連の分析方法を最適化することを目的とした。

3-2 分析対象重金属

分析対象重金属は、表3-2に示す元素とした。ただし水銀(Hg)はICP-MS装置内に微量残留するため同時分析不可能であり、別途水銀分析計で測定を行うものとした。

また、インジウム(In)、タリウム(Tl)、テルル(Te)は第2種指定化学物質であり、PRTR法の届出対象外物質であるが、ICP-MSで他の元素と同時分析可能なため、今回の検討対象に含めるものとした。

表3-2 PRTR対象重金属

名 称	元 素 記 号	名 称	元 素 記 号
亜鉛	Zn	ニッケル	Ni
アンチモン	Sb	バリウム	Ba
カドミウム	Cd	砒素	As
銀	Ag	ベリリウム	Be
クロム	Cr	ほう素	B
バナジウム	V	マンガン	Mn
コバルト	Co	モリブデン	Mo
水銀	Hg	インジウム	In
セレン	Se	タリウム	Tl
銅	Cu	テルル	Te
鉛	Pb		

3-3 ICP-MS分析条件の検討

分析装置は、土木研究所所有のICP-MS(横河電機製:PMS2000)を用いるものとし、諸条件に関する検討を行った結果、分析条件を以下の通り決定した。

3-3-1 装置の分析条件

ICP-MSの主要な分析条件は、下記の通りとした。

- 1) 高周波出力：1200W
- 2) ガス流量：プラズマガス 14±0.5l/min
補助ガス 0.8±0.2l/min
キャリアガス 0.84l/min
- 3) 積分時間：1.000sec

3-3-2 装置の検出限界と定量下限値

はじめに、実験に用いる分析装置の性能を明らかにするため、検出限界値と定量下限値を求めた。検出限界値および定量下限値は、各元素を1μg/l含む標準溶液を10回繰り返し測定し、標準偏差の3倍を検出限界値、10倍を定量下限値とした。検出限界および定量下限値の結果を表3-3-2に示す。Bを除く全ての元素において0.1~0.5μg/l以上で定量可能なことが確認できた。

表3-3-2 各元素の検出限界値と定量下限値
(単位：μg/l)

m/z	イオン名	検出限界	定量下限値
9	Be	0.091	0.304
10	B	0.541	1.803
11	B	0.377	1.258
51	V	0.036	0.121
52	Cr	0.057	0.190
53	Cr	0.048	0.161
55	Mn	0.042	0.141
59	Co	0.066	0.221
60	Ni	0.056	0.188
63	Cu	0.074	0.247
64	Zn	0.109	0.365
65	Cu	0.056	0.186
66	Zn	0.042	0.139
75	As	0.090	0.301
77	Se	0.105	0.352
82	Se	0.134	0.446
95	Mo	0.077	0.256
97	Mo	0.082	0.273
98	Mo	0.057	0.192
107	Ag	0.045	0.151
109	Ag	0.032	0.108
111	Cd	0.075	0.251
113	In	0.072	0.239
114	Cd	0.085	0.282
115	In	0.042	0.141
121	Sb	0.052	0.174
123	Sb	0.082	0.272
124	Te	0.177	0.590
125	Te	0.151	0.502
135	Ba	0.059	0.197
137	Ba	0.081	0.270
203	Tl	0.093	0.311
205	Tl	0.098	0.325
206	Pb	0.075	0.249
207	Pb	0.093	0.309
208	Pb	0.056	0.185

3-3-3 検量線の濃度範囲の確認

検量線の濃度範囲0~500μg/l (0, 1, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500)において、全ての元素で直線性が得られ、R²は0.997以上、変動係数は10%以下となることがわかった。

さらに、信頼性のある測定範囲を明らかにするため、0~500μg/lで作成した検量線を用いて0μg/l, 0.25μg/l, 0.5μg/l, 1μg/l, 2.5μg/l, 5μg/l, 10μg/l, 25μg/l, 50μg/l, 100μg/l, 250μg/l, 500μg/lの標準液を測定した。その結果、0.5μg/l以下ではB(10), B(11), Zn(64), Se(77), Se(82)の回収率が低下し、変動係数が10%を越える元素も存在した。

同様に1,000μg/lを測定した結果、回収率はV(51), Cr(52), Mn(55), Co(59), In(115), Tl(205)で90%以上、その他の元素で95%以上であり、変動係数は全て3%以下であった。このことから1~1,000μg/lまでの範囲において信頼性のある測定値が得られる事が確認できた。

3-3-4 内部標準法の標準物質

本実験では、より安定した分析結果を得るために内部標準法を用いることにした。

内部標準物質は、測定対象元素と質量数が近く、質量スペクトルの重なりがなく、プラズマ中で同様の挙動を示し、試料中に含まれていないことが望ましい。本実験の内部標準物質は、下水試料にほとんど含有されないSc, Rh, Biとし、B, Be, Zn, Cr, V, Co, Mn, Cu, Ni, As, SeについてはScを、Cd, Ag, In, Mo, Sb, TeについてはRhを、Ba, Tl, PbについてはBiを内部標準物質として測定を行うものとした。なお、内部標準物質の濃度は50μg/lとした。

3-3-5 マトリクス元素の影響

四重極型のICP-MSによる金属元素の分析では、分子イオンの干渉を受けることが知られている⁷⁾。下水試料特有のマトリクス元素がPRTR対象重金属の測定値に与える影響を把握しておく必要がある。

そこで、グルコース、塩化アンモニウムおよび硫酸アンモニウム各0.1gを混合したものをマイクロウエーブ分解し、Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Pを測定時の濃度が0~100mg/lになるよう添加したものをICP-MSで測定し、PRTR対象重金属の測定値に与える影響を確認した。

表3-3-5 マトリクス元素による干渉の影響

(単位: $\mu\text{g/l}$)

m/z	イオン名	グルコース、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム分解液						ブランク					
		マトリクス元素(Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P)の濃度[mg/l]						マトリクス元素(Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P)の濃度[mg/l]					
		0	20	40	60	80	100	0	20	40	60	80	100
9	Be	-0.04	-0.03	0.01	-0.03	-0.03	-0.03	-0.04	-0.04	-0.02	-0.03	-0.03	-0.02
10	B	-0.02	-0.47	0.00	-0.37	-0.40	-0.39	0.02	-0.57	-0.62	-0.58	-0.58	-0.42
11	B	-0.02	-0.46	0.09	-0.43	-0.49	-0.36	-0.15	-0.60	-0.62	-0.56	-0.53	-0.45
51	V	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04
52	Cr	0.46	2.01	2.63	2.73	3.30	4.19	-0.06	0.60	1.78	2.00	2.68	3.46
53	Cr	0.42	1.15	1.87	2.25	2.77	3.63	0.10	0.70	1.36	2.00	2.68	3.37
55	Mn	1.08	3.39	6.49	8.41	11.16	14.06	0.01	2.73	5.34	8.14	10.85	13.78
59	Co	-0.04	0.02	0.08	0.13	0.19	0.26	-0.04	0.03	0.10	0.17	0.23	0.31
60	Ni	0.19	0.76	1.41	1.98	2.50	3.18	-0.01	0.64	1.30	1.92	2.52	3.22
63	Cu	0.55	1.62	2.93	4.41	5.18	6.55	-0.02	1.24	2.56	3.97	5.30	6.81
64	Zn	9.58	11.91	17.65	16.22	17.94	23.28	-0.07	2.88	5.34	7.44	9.86	12.65
65	Cu	1.18	1.24	1.70	2.02	2.52	3.04	0.00	0.54	1.02	1.54	2.10	2.65
66	Zn	3.01	4.41	8.60	6.57	8.19	10.63	-0.06	1.63	2.97	4.47	5.96	7.71
75	As	0.07	0.07	0.11	0.11	0.13	0.15	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.11
77	Se	-0.13	-0.09	-0.06	-0.12	-0.12	-0.02	-0.18	-0.06	-0.17	-0.06	-0.05	0.00
82	Se	3.68	2.12	2.01	1.38	1.35	1.91	0.06	0.07	0.28	0.47	0.68	1.06
95	Mo	-0.01	0.12	0.32	0.41	0.56	0.73	-0.02	0.16	0.37	0.58	0.80	1.04
97	Mo	-0.03	0.12	0.34	0.43	0.57	0.75	-0.03	0.15	0.38	0.58	0.80	1.03
98	Mo	0.25	0.19	0.35	0.41	0.53	0.69	-0.01	0.16	0.36	0.54	0.75	0.95
107	Ag	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	-0.01	-0.01	0.01	-0.01	-0.01	0.00
109	Ag	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	-0.01	-0.01	0.01	-0.01	-0.01	0.00
111	Cd	0.38	0.24	0.37	0.30	0.36	0.32	0.00	0.01	0.02	0.03	0.05	0.07
113	In	0.17	0.08	0.15	0.11	0.15	0.13	-0.07	-0.06	-0.06	-0.05	-0.04	-0.03
114	Cd	0.32	0.22	0.31	0.25	0.33	0.28	-0.04	-0.02	-0.01	-0.01	0.00	0.03
115	In	-0.04	-0.04	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.04	0.02	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
121	Sb	0.01	0.45	0.98	1.33	1.72	2.18	0.03	0.79	1.61	2.40	3.20	4.01
123	Sb	0.01	0.44	0.98	1.32	1.72	2.20	0.03	0.79	1.59	2.40	3.18	3.99
124	Te	0.23	0.69	1.39	1.71	2.18	2.97	-0.05	0.62	1.56	2.61	3.27	4.12
125	Te	0.01	-0.02	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.03	-0.01	-0.03	-0.01	-0.01
135	Ba	0.13	0.25	0.44	0.56	0.56	0.73	-0.07	0.04	0.16	0.30	0.41	0.58
137	Ba	0.18	0.32	0.47	0.58	0.62	0.80	-0.02	0.10	0.22	0.34	0.48	0.62
203	Tl	-0.02	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	0.00	0.00
205	Tl	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.03	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.01
206	Pb	1.22	0.78	1.04	1.12	1.31	1.73	0.04	0.27	0.44	0.66	0.86	1.07
207	Pb	1.23	0.72	0.97	1.02	1.19	1.63	-0.03	0.17	0.34	0.54	0.72	0.92
208	Pb	1.22	0.71	0.96	1.02	1.19	1.60	-0.03	0.16	0.33	0.52	0.70	0.90

測定結果を表3-3-5に示す。Zn、Mnの測定値にマトリクス元素による干渉の影響が見られたが、分析試料を希釈することによりマトリクス元素の影響は低減されると考えられる。

3-4 前処理方法の検討

3-4-1 標準試料

一般に市販されている以下の環境標準試料(6試料)及び実下水処理場の流入下水と放流水を用いて、ICP-MS分析における前処理方法の検討を行った。

- 1) 湖堆積物 : CANMET LKSD-1
- 2) 小川堆積物 : NCS DC 73309
- 3) 土壌 : NCS DC 73322
- 4) 岩石 : NCS DC 71304
- 5) 石炭灰 : NIST SRM 1633b
- 6) 下水汚泥 : RTC CRM029-050

3-4-2 固体試料の分解酸の種類に関する検討

ICP-MSによる分析を行うために、固体試料は酸分解もしくはアルカリ融解などの前処理を行い溶液として装置に導入する必要がある。前処理方法

は、分解処理を簡便に行うことが可能であり、揮発性元素の飛散が少ないマイクロウェーブ装置による酸分解とした。

硝酸はICP-MS分析に対する妨害が他の酸に比べて少ない⁹⁾。フッ化水素酸は焼却灰や熔融スラグの主成分であるケイ酸塩を分解するために必要である^{9) 10)}。過酸化水素は有機物の分解を促進するのに有効である¹¹⁾。以上のことから、固体試料の分解に用いる酸として、硝酸(HNO₃)、フッ化水素酸(HF)、過酸化水素(H₂O₂)の混酸を用いるものとした。

これらの試薬の最適な量を決定するために、表3-4-1に示す条件で環境標準試料(6試料)を分解し、ICP-MSによる測定を行った。分解方法6(王水分解)はICP-MS測定時にClを含む分子イオンが干渉するため本来不相当であると考えられるが、比較のために行った。なお本実験では、未反応のフッ化水素酸が分解液に残留すると分析装置に損傷を与えるため、未反応のフッ化水素酸は蒸発乾固による揮発により取り除くものとした。

測定結果を図3-4-1~18に示す。硝酸のみ(分解方法1)では回収率が低かったが、HFを添加することにより回収率が向上することがわかった。HF添加量1ml(分解方法2)とHF添加量3ml(分解方法3)では、回収率の相違がほとんどなく、回収率は80~120%となった。さらにH₂O₂を添加した条件も検討したが(分解方法4、5)、回収率

の顕著な向上は見られなかった。また、王水分解と比較すると回収率が高い元素が多かった。

従って、使用する酸の量は硝酸5ml、フッ化水素酸1ml(分解方法2)とした。

ただし測定結果を元素別に見ると、大半の元素は問題なく測定可能であるが、Be, B, As, Se, Baは標準試料の種類によって回収率が低下するものがあった。またTiは分解時のフッ化水素酸を増加させるに従い回収率が悪化する傾向にあった。これらの元素については、蒸発乾固時に揮発により失われたか、難溶性塩がゲル状のSi分に取り込まれ再溶解が妨げられたものと考えられる。

なおIn, Teについては各試料中の含有量が不明もしくは微量のため、回収率の評価を行うことができなかった。

3-4-3 固体試料の乾燥の要否に関する検討

環境標準試料のうち湿潤状態である下水汚泥(標準試料: RTC CRM029-050)を使用し、乾燥(110℃)の有無が、測定値に与える影響について確認を行った。その結果、測定値には大差なく、乾燥による影響は認められなかった。従って、脱水汚泥などの水分を含んだ試料は、試料を均一とするため乾燥後微粉碎した後、試料を分析することとした。

表3-4-1 固体試料の分解方法

	分解方法 1	分解方法 2	分解方法 3	分解方法 4	分解方法 5	分解方法 6
試料量	約0.2g(乾燥重量)を定量					
酸及びミQの量	HNO ₃ 5ml — — ミQ 10ml	HNO ₃ 5ml HF 1ml — ミQ 9ml	HNO ₃ 5ml HF 3ml — ミQ 7ml	HNO ₃ 5ml HF 2ml H ₂ O ₂ 1ml ミQ 7ml	HNO ₃ 5ml HF 2ml H ₂ O ₂ 3ml ミQ 5ml	HNO ₃ 1ml HCl 3ml — ミQ 5ml
分解方法	マイクロウェーブ分解	マイクロウェーブ分解後水冷し、ヒータプレートに少量のミQで分解液を全て洗い流し、ホットプレートで乾固(180℃)				マイクロウェーブ分解
定容方法	分解後水冷し、分解液を100mlメスフラスコ(PP)に入れ、ミQを加え全量を100mlに定容	放冷後、乾固した試料を1% HNO ₃ で溶解させ、100mlメスフラスコ(PP)に入れ、1% HNO ₃ を加え全量を100mlに定容				分解後水冷し、分解液を50mlメスフラスコ(PP)に入れ、ミQを加え全量を50mlに定容
ろ過方法	定容した分解液をロト(PP)を使用し、5Bろ紙でろ過					
検液の保存	100mlポリビン					

※ 分解に用いた酸は、関東化学(株)製 超高純度試薬(Ultrapur)を使用。

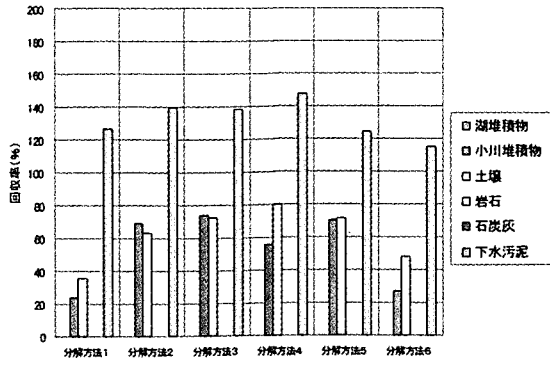


図3-4-1 Be (9)の回収率の比較

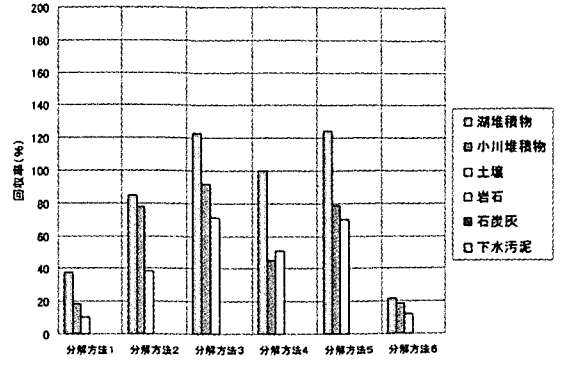


図3-4-2 B (11)の回収率の比較

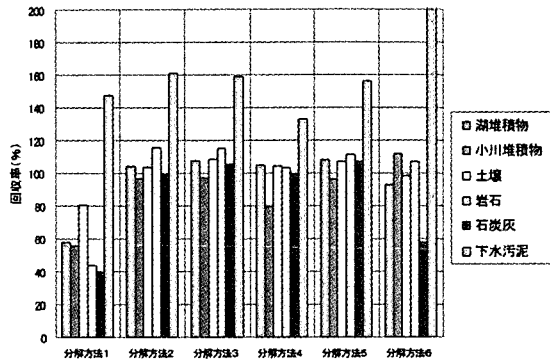


図3-4-3 V (51)の回収率の比較

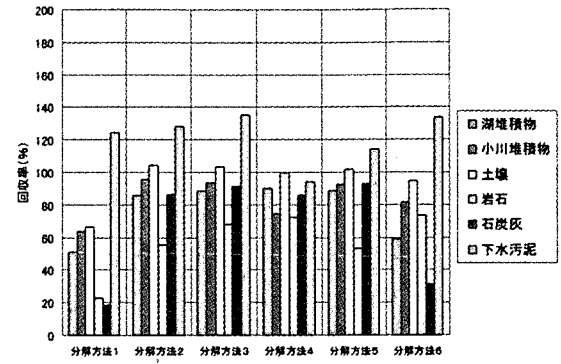


図3-4-4 Cr (52)の回収率の比較

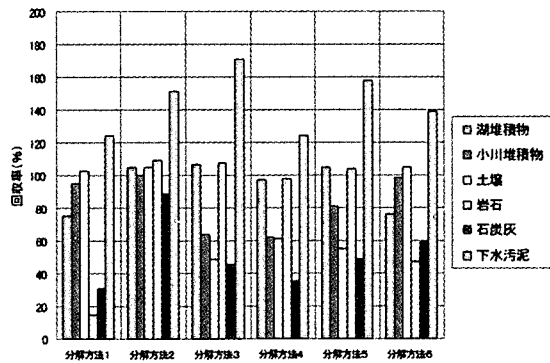


図3-4-5 Mn (55)の回収率の比較

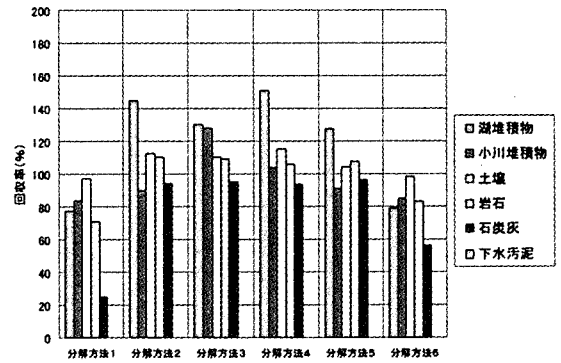


図3-4-6 Co (59)の回収率の比較

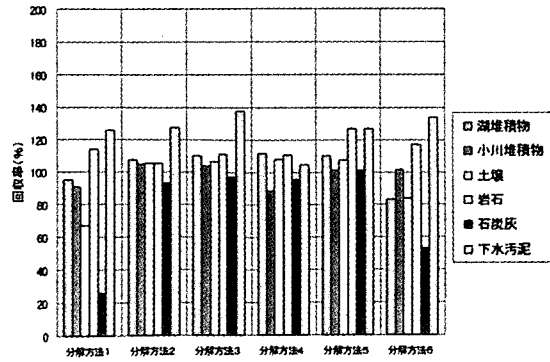


図3-4-7 Ni (60)の回収率の比較

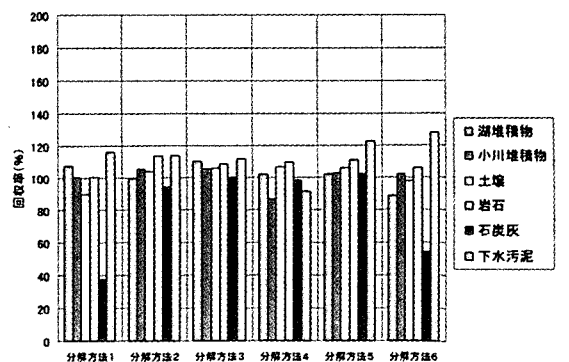


図3-4-8 Cu (63)の回収率の比較

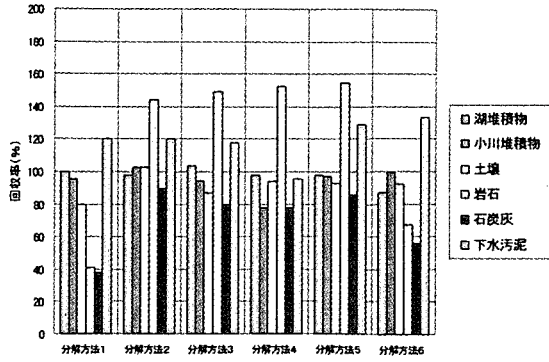


図 3-4-9 Zn(64)の回収率の比較

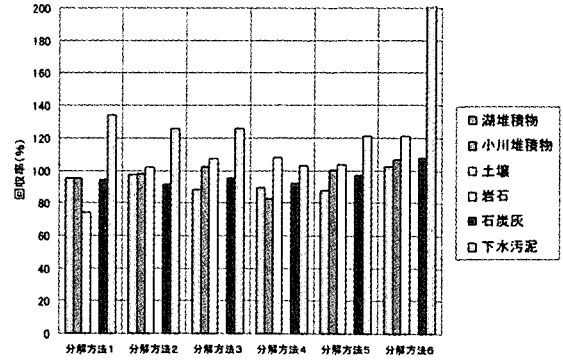


図 3-4-10 As(75)の回収率の比較

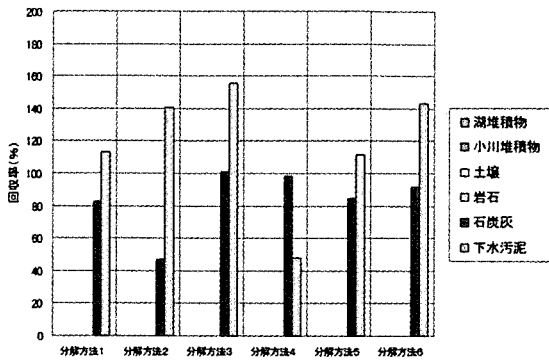


図 3-4-11 Se(82)の回収率の比較

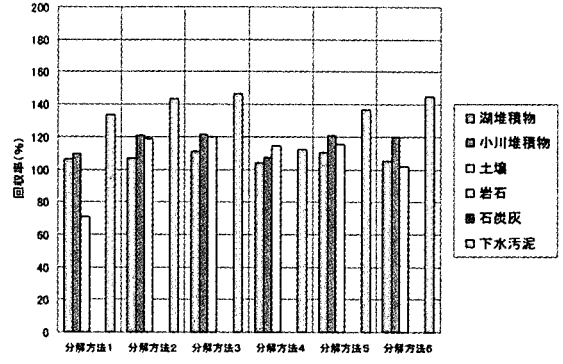


図 3-4-12 Mo(98)の回収率の比較

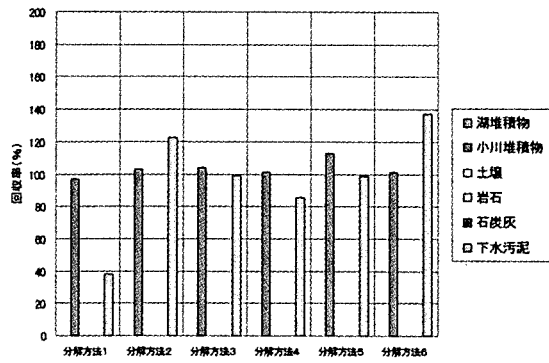


図 3-4-13 Ag(107)の回収率の比較

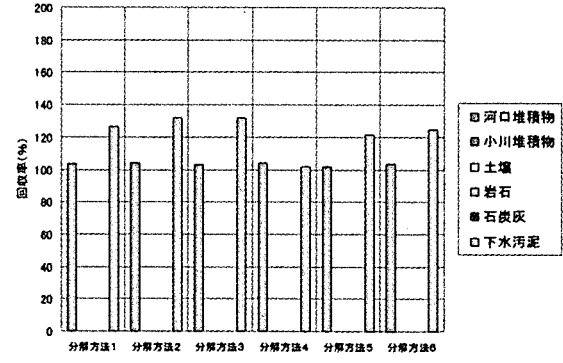


図 3-4-14 Cd(114)の回収率の比較

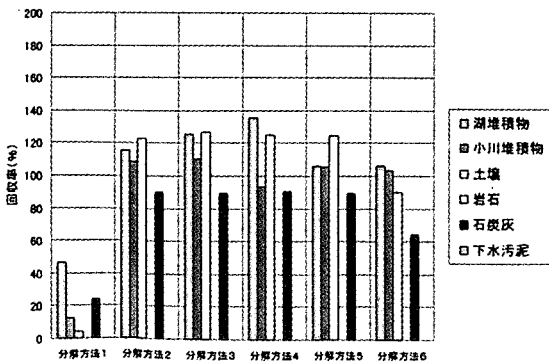


図 3-4-15 Sb(121)の回収率の比較

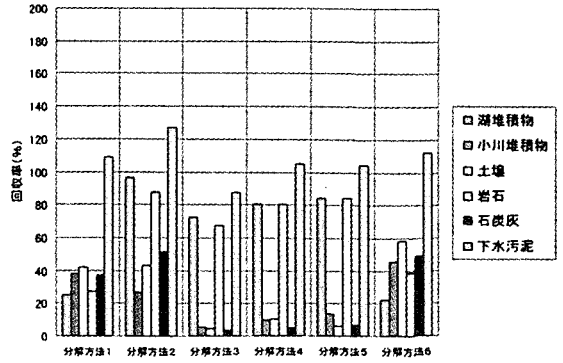


図 3-4-16 Ba(135)の回収率の比較

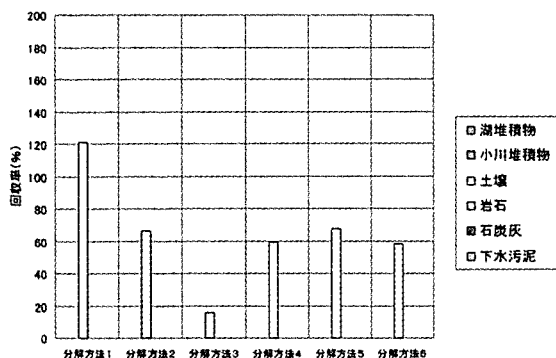


図3-4-17 Tl (205)の回収率の比較

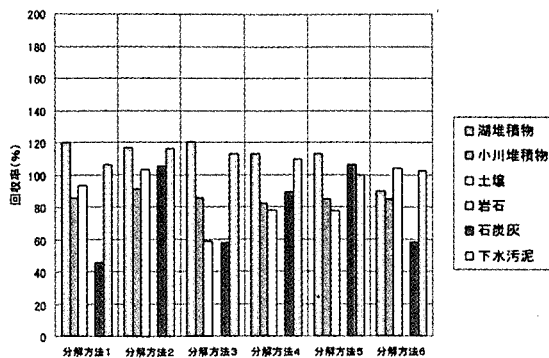


図3-4-18 Pb (208)の回収率の比較

3-4-4 液体試料の分解法に関する検討

液体試料の最適な分解方法を検討するため、表3-4-4に示す条件で実下水処理場の流入下水および放流水を分解し、ICP-MSで測定を行った。フッ化水素酸添加の有無、マイクロウェーブ分解の有無、硝酸の添加量をそれぞれ変化させて測定したところ、すべての分解方法で測定値の相違は認められなかった。

しかしながら実下水試料ではSS分が多く硝酸1mlでは不十分なことが考えられるため、使用する酸の量は硝酸5ml（分解方法11）とした。

3-5 水銀測定時の適正な前処理方法の検討

PRTR対象重金属のうち水銀は他元素と同時に分解及び測定ができないため単独で測定を行うこととした。その際の適正な酸分解法を決定するために、王水分解法と硝酸分解法で環境標準試料（5試料）を分解し、水銀分析計（PERKIN ELMER製：FIMS400、還元気化原子吸光法）で測定を行った。な

表3-4-4 液体試料の前処理方法

	分解方法 11	分解方法 12	分解方法 13	分解方法 14	分解方法 15
試料量	50mlを定量				
酸及びH ₂ Oの量	HNO ₃ 5ml —	HNO ₃ 5ml HF 2ml	HNO ₃ 5ml —	HNO ₃ 5ml HF 2ml	HNO ₃ 1ml —
分解方法	ホットプレートで残量が1mlになるまで加熱濃縮（180℃）		マイクロウェーブ分解後水冷し、ヒータブルビーカーに少量のH ₂ Oで分解液を全て洗い流し、ホットプレートで残量が1mlになるまで加熱濃縮（180℃）		ホットプレートで約15分間加熱分解（180℃）
定容及びろ過方法	放冷後、試料をH ₂ Oで溶解し、ロト（PP）を使用し、5Bろ紙でろ過したろ液を50mlスワラスコ（PP）に入れ、内部標準物質とH ₂ Oを加え全量を50mlに定容				
検液の保存	100mlポリビン				

お、標準試料のうち岩石については、試料中のHg含有量が不明（微量）のため測定対象より除外した。前処理方法については表3-5に示す。測定結果は図3-5に示す通りであった。小川堆積物と石灰灰は定量下限値未満のため除外すると、王水分解法が硝酸分解法より回収率が良く、100~130%の範囲となった。従って水銀測定時の前処理方法は王水分解法によるものとした。

表3-5 水銀測定の前処理方法

	王水分解法	硝酸分解法
試料量	約0.2g（乾燥重量）を定量	
酸及びH ₂ Oの量	HNO ₃ 1ml HCl 3ml H ₂ O 5ml	HNO ₃ 5ml — H ₂ O 5ml
分解方法	マイクロウェーブ分解	
定容方法	分解後水冷し、分解液を50ml比色管に入れ、1ml H ₂ Oを加え全量を50mlに定容	
ろ過方法	定容した分解液をGF/Bろ紙でろ過	
検液の保存	50mlガラスビン	

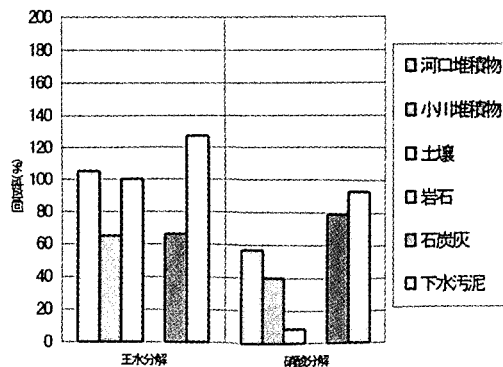


図3-5 水銀の測定結果

4 下水処理施設におけるPRTR対象重金属実態調査

4-1 目的

前項で最適化された分析条件により、下水処理施設で採取された下水試料中のPRTR対象重金属の分析を行い、分布の実態を把握することを目的とした。

4-2 試料

試料の種類は流入下水、放流水、脱水汚泥、焼却灰、熔融スラグ、コンポストの5種とし、全国各地の22処理場より表4-2に示す試料を取り寄せ、分析を行った。

4-3 分析結果

各試料における元素毎の含有量を測定し、元素毎の含有量の範囲を図示したものを図4-3-1～4-3-8に示す。なお、液体試料の流入下水(T)および放流水(T)は固形物、溶解物を含む含有量を測定したものであり、流入下水(D)および放流水(D)は溶解物のみ含有量を測定したものである。

4-4 考察

上記の測定結果を元素毎に整理したものを図4-4-1～4-4-20に示す(Teについては、ほとんど検出されなかったので省略した)。本図では、脱水汚泥中の各元素の含有量が少ない処理

場から順番に並べている。ところが、他の試料における各元素の含有量はこの順番に並んでいないため、各元素の除去率あるいは移行率は、処理場によって異なることが推察された。

また、元素毎の特性としては、以下のことが確認された。B, Mn, Mo, Asは大部分が溶解物として流入するが、下水処理施設での除去率は、Mn > As > B, Moの順であり、B, Moはほとんど除去されない。V, Cr, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Ba, Pbは固形分として流入する割合が高く、脱水汚泥中に移行する。Niは両者の中間であるが、流入下水中の含有量が比較的大きいため、汚泥中の含有量も高くなっている。Be, In, Tl, Co, Sb, Hgは流入下水にほとんど含まれないが、脱水汚泥中に移行する傾向を示した。

脱水汚泥、焼却灰、熔融スラグ、コンポスト中の各元素の分布の傾向は、概ね似通っている。

熔融スラグと焼却灰を比較した場合、各元素の挙動は炉形式の違いなどにより影響を受けるため一概に言えないが、V, Cr, Mn, Ni, Baは熔融スラグ中の含有量が増加する傾向があり、他の元素は減少する傾向があった。これは主に低融点化合物の飛散のためと考えられる。

コンポストと脱水汚泥を比較した場合、コンポスト中の各元素の含有量は、有機分の減少により増加する傾向にあった。

表4-2 PRTR対象重金属実態調査用試料

処理場名	流入下水	放流水	脱水ケーキ	焼却灰	熔融スラグ	コンポスト
A処理場	○*	○	○			
B処理場	○	○	○	○		
C処理場	○	○	○	○		
D処理場	○	○	○	○		
E処理場	○	○	○	○		○
F処理場	○	○	○	○		
G処理場	○*	○	○	○	○	
H処理場	○	○	○			
I処理場			○	○	○	
J処理場	○	○	○		○	
K処理場	○	○	○	○	○	
L処理場	○*	○	○	○		
M処理場	○	○	○	○		
N処理場	○	○	○		○	
O処理場	○*	○	○	○	○	
P処理場	○	○	○		○	
Q処理場	○*	○	○	○	○	
R処理場	○	○	○	○		○
S処理場	○	○	○			
T処理場	○	○	○			
U処理場	○	○	○		○	
V処理場	○	○	○		○	

〔注〕 流入下水の※印は場内返流水と混合された試料を示す。

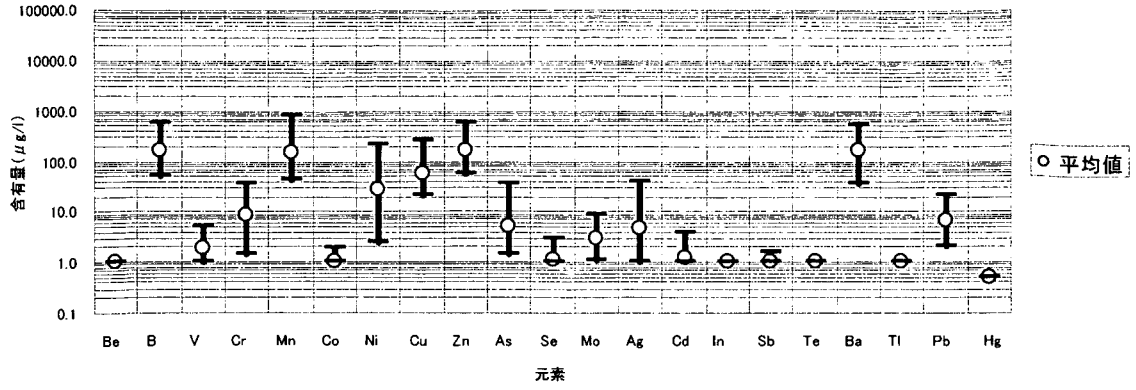


図4-3-1 流入下水 (T) の分析結果

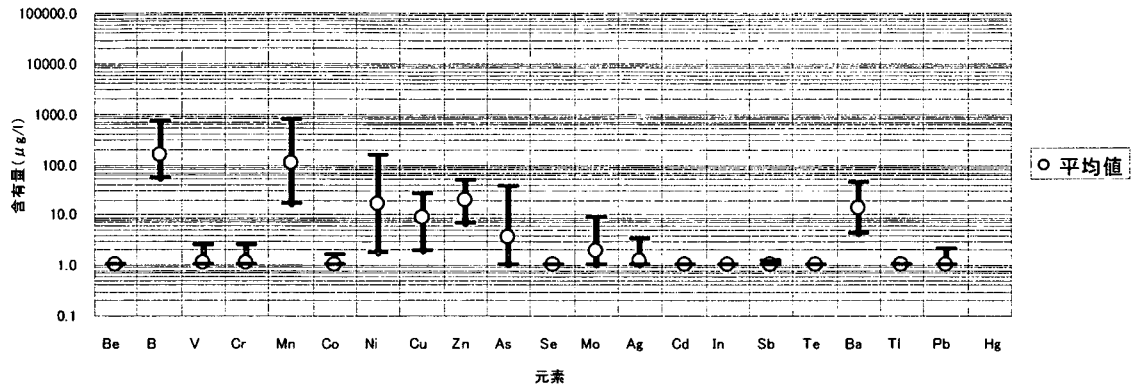


図4-3-2 流入下水 (D) の分析結果

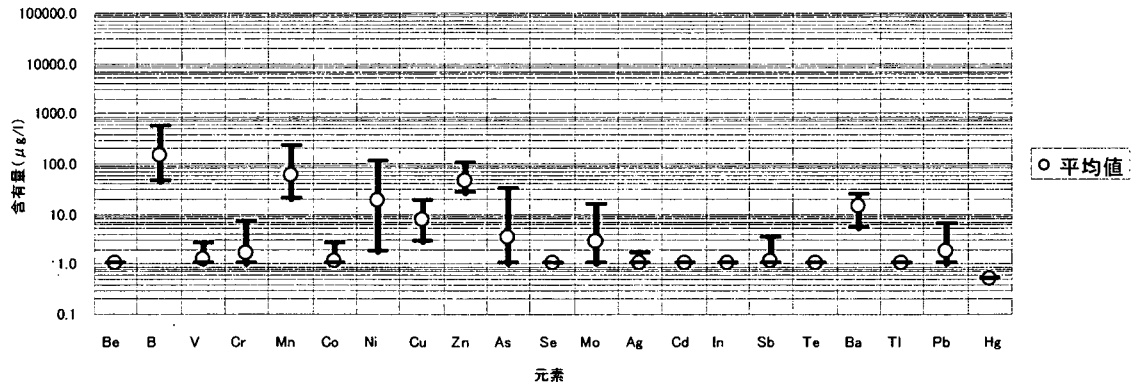


図4-3-3 放流水 (T) の分析結果

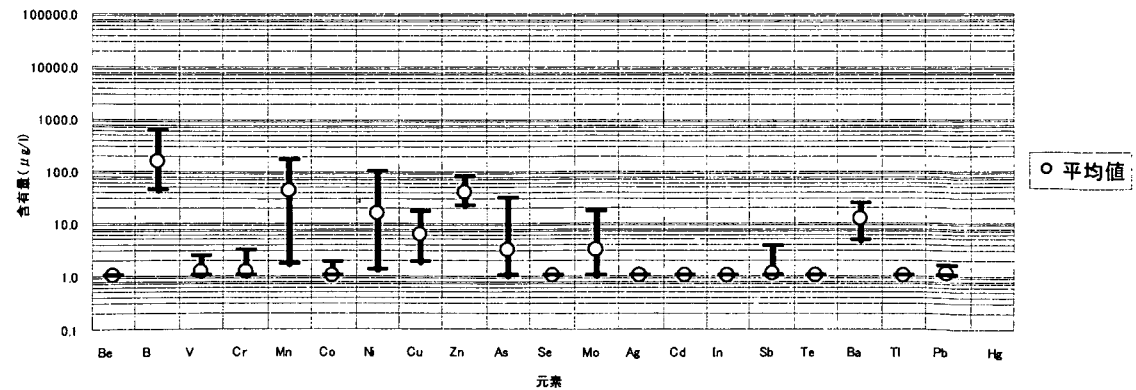


図4-3-4 放流水 (D) の分析結果

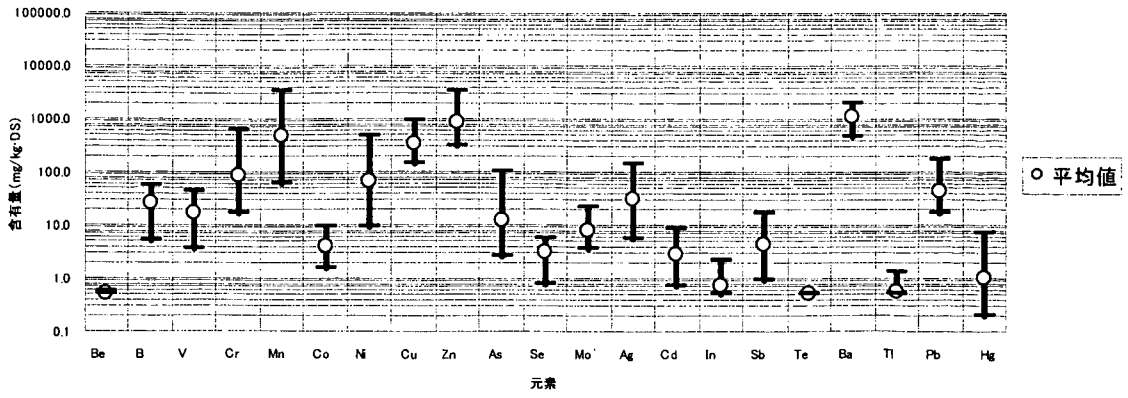


図4-3-5 脱水ケーキの分析結果

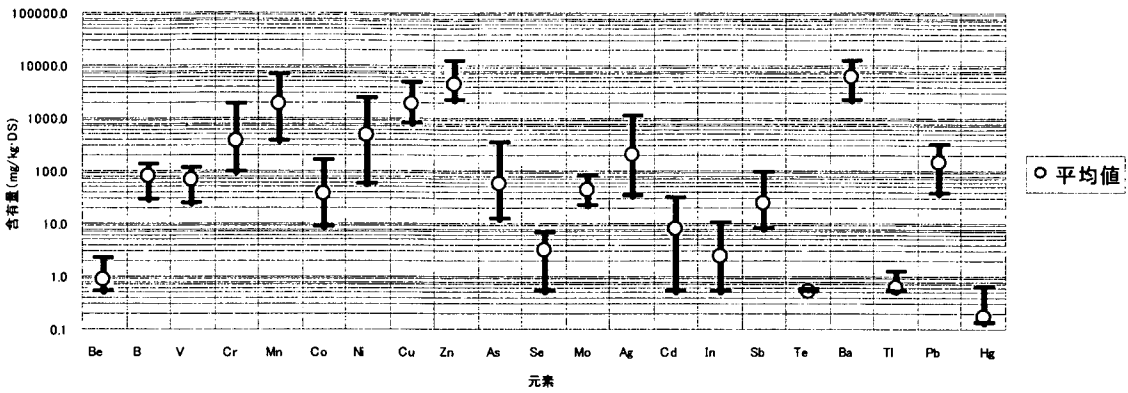


図4-3-6 焼却灰の分析結果

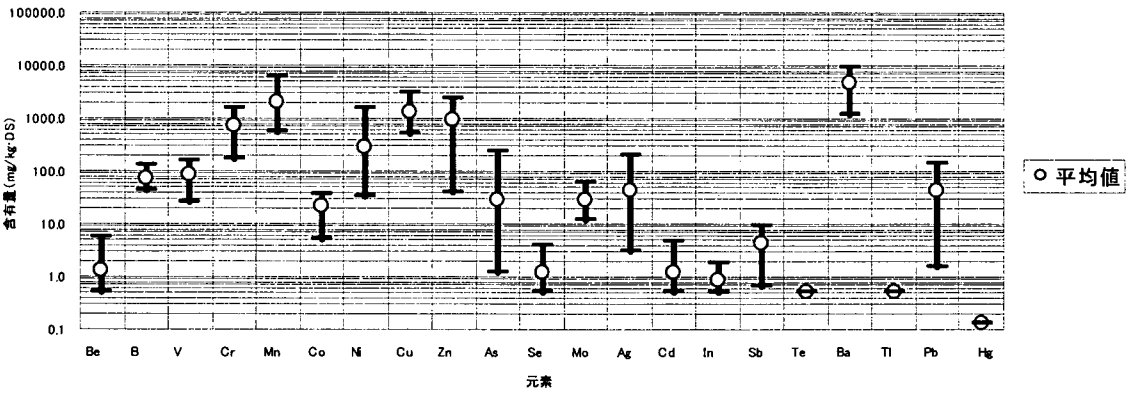


図4-3-7 スラッグの分析結果

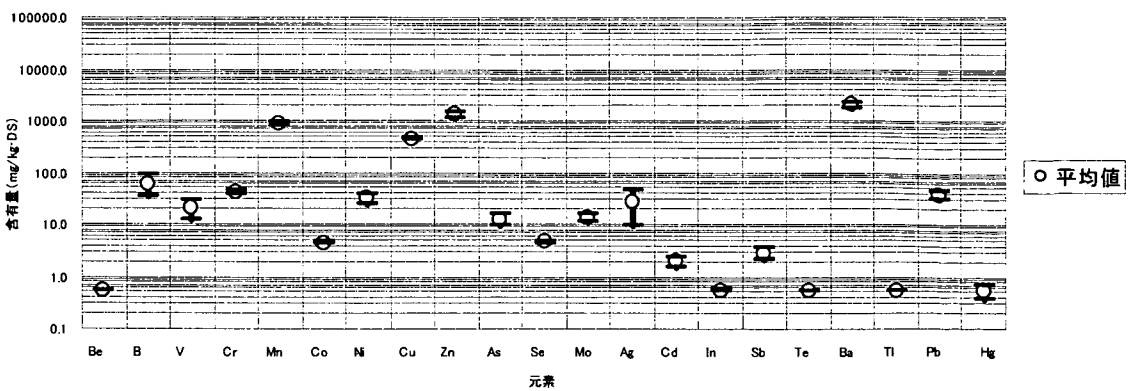


図4-3-8 コンポスの分析結果

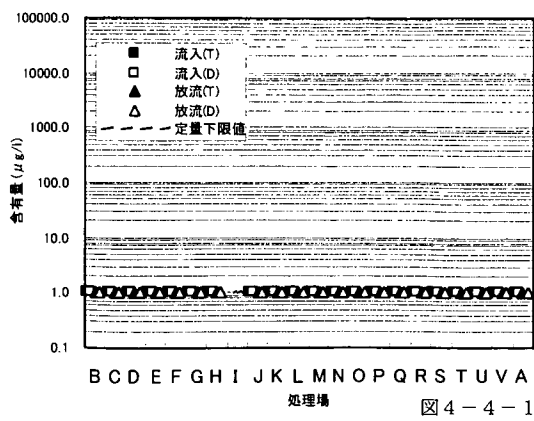
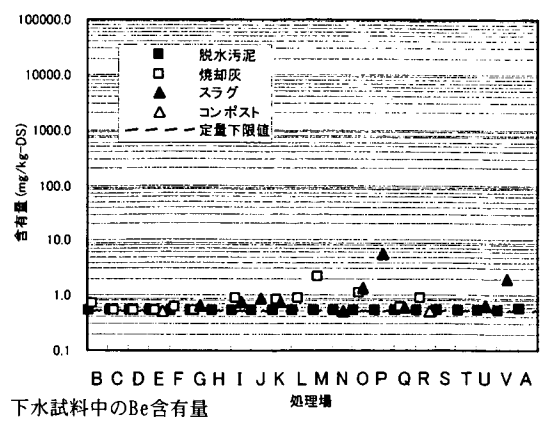


図4-4-1



下水試料中のBe含有量

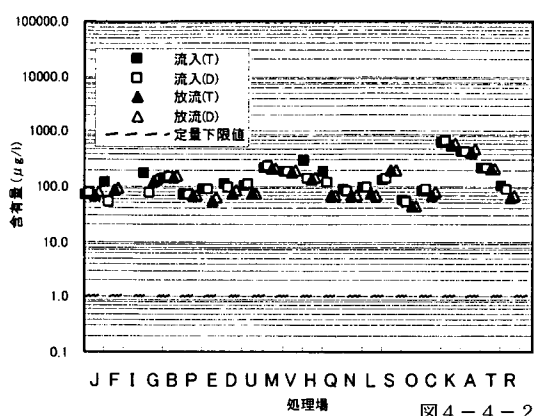
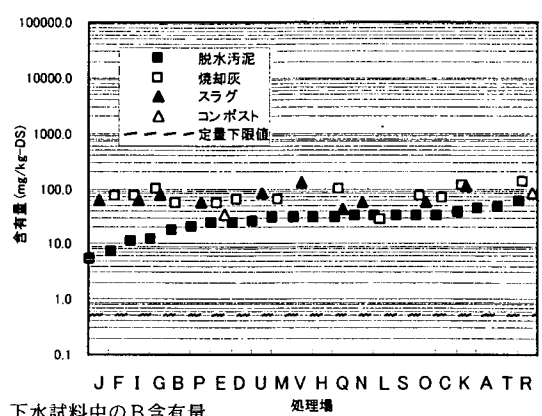


図4-4-2



下水試料中のB含有量

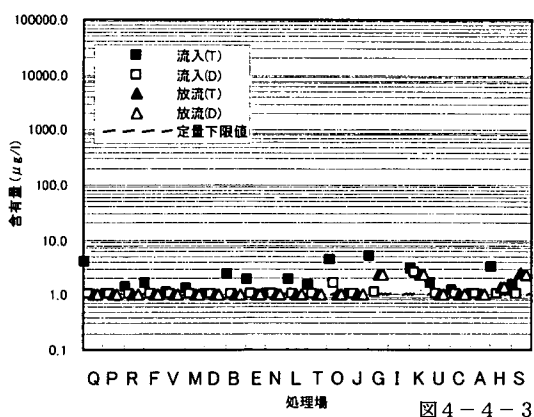
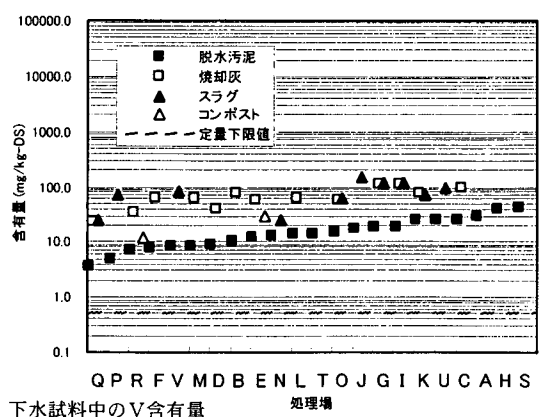


図4-4-3



下水試料中のV含有量

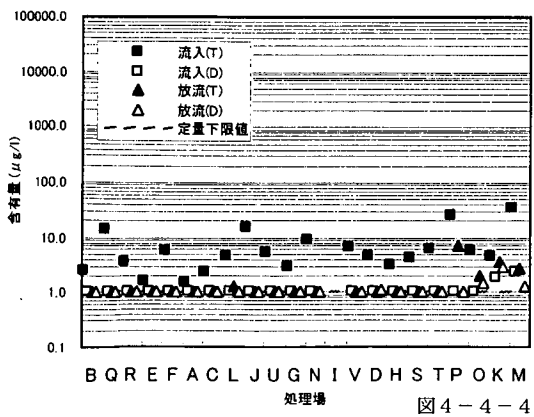
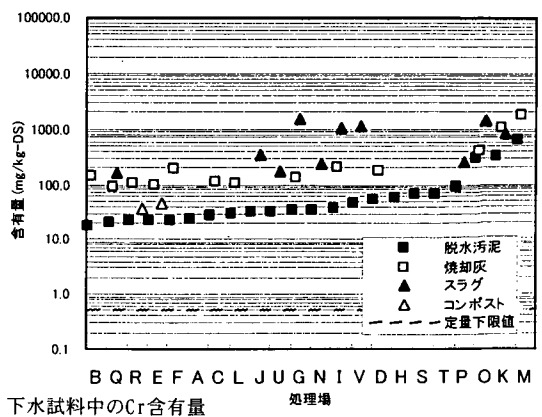


図4-4-4



下水試料中のCr含有量

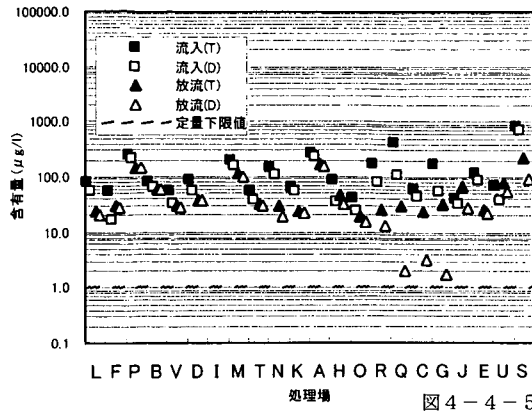
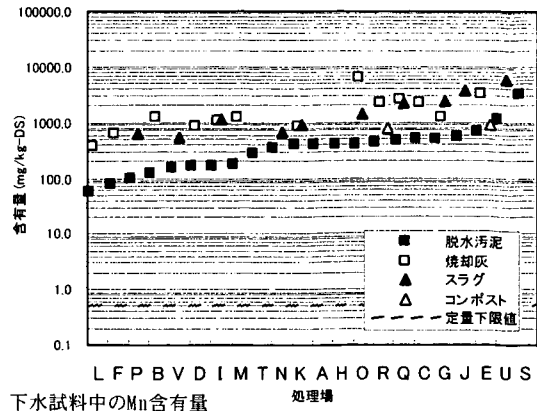


図 4-4-5



下水試料中のMn含有量

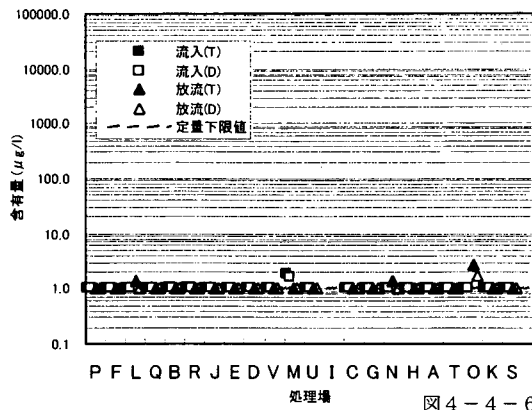
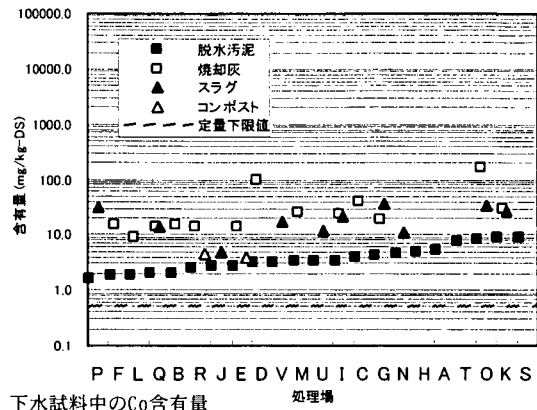


図 4-4-6



下水試料中のCo含有量

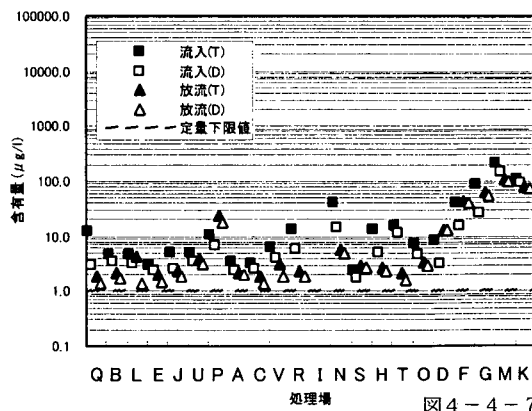
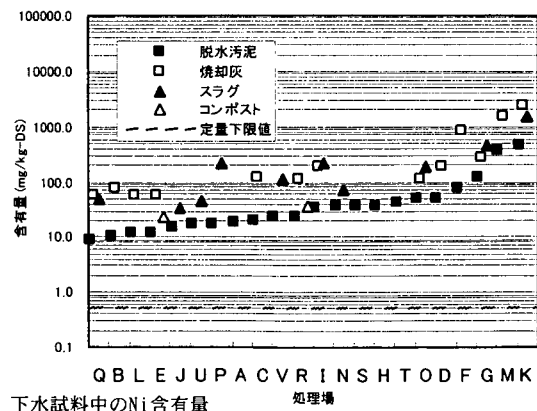


図 4-4-7



下水試料中のNi含有量

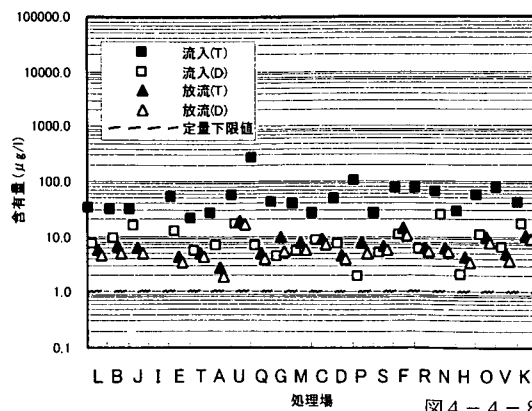
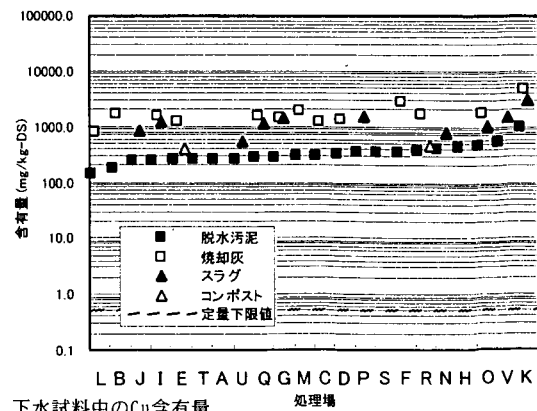


図 4-4-8



下水試料中のCu含有量

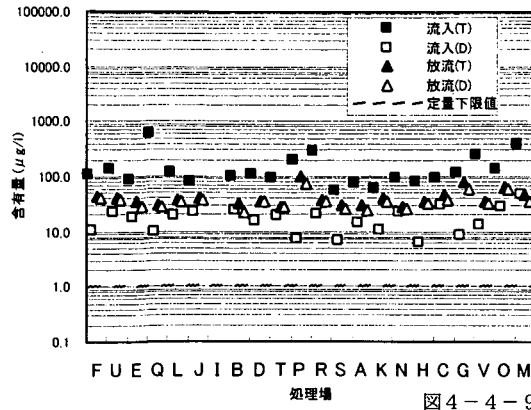
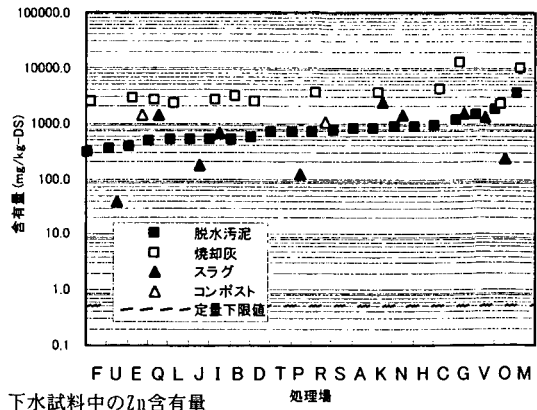


図4-4-9



下水試料中のZn含有量

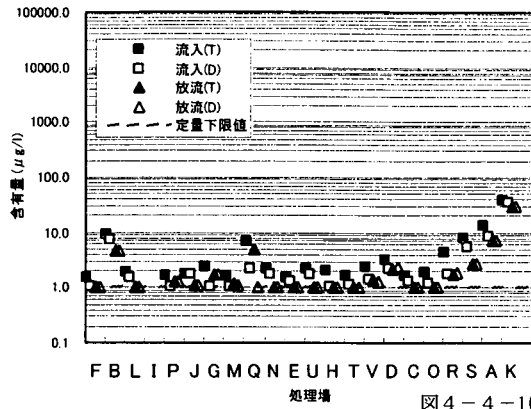
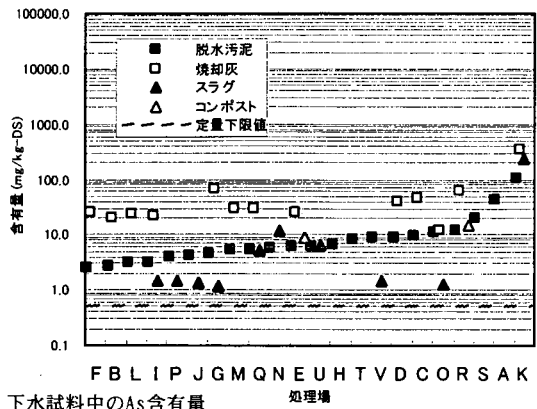


図4-4-10



下水試料中のAs含有量

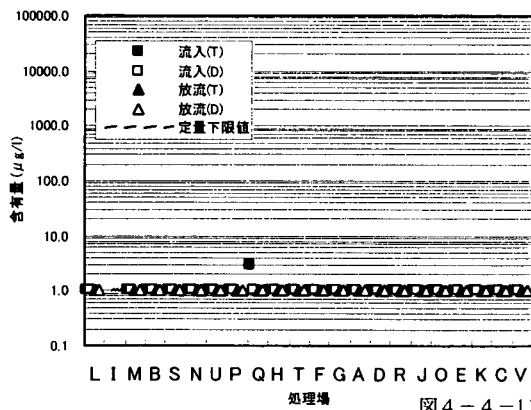
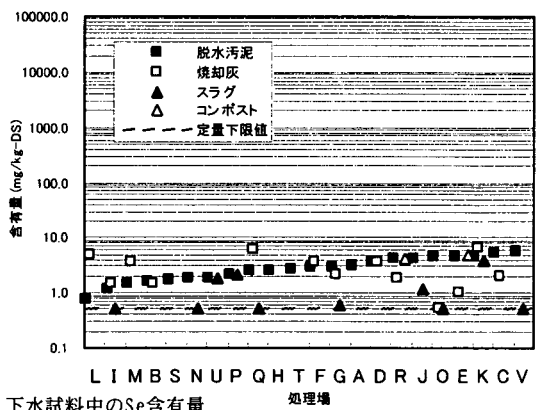


図4-4-11



下水試料中のSe含有量

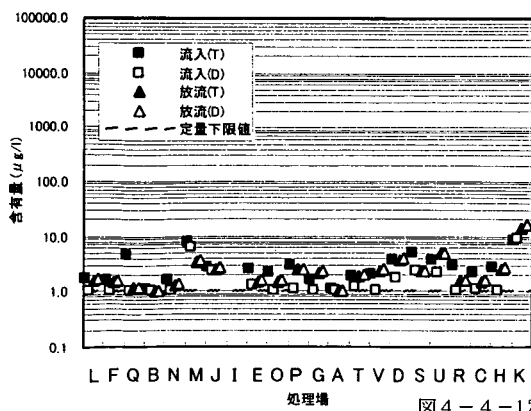
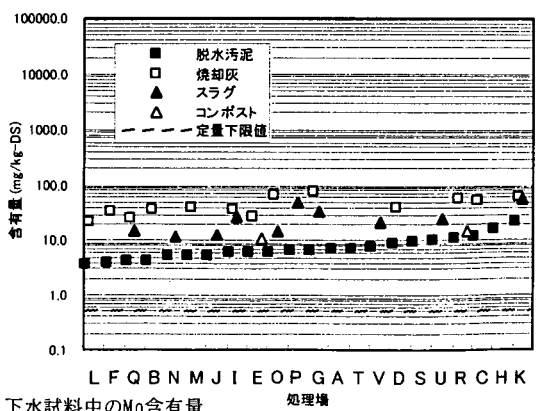


図4-4-12



下水試料中のMo含有量

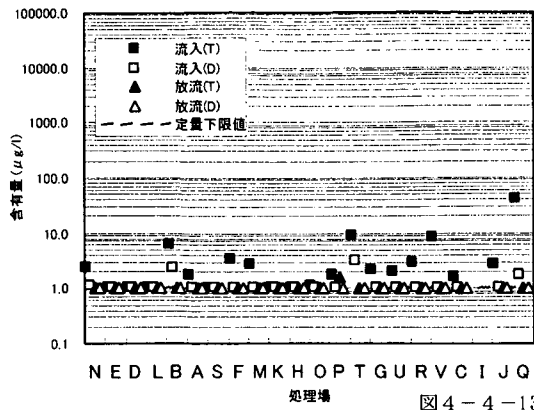
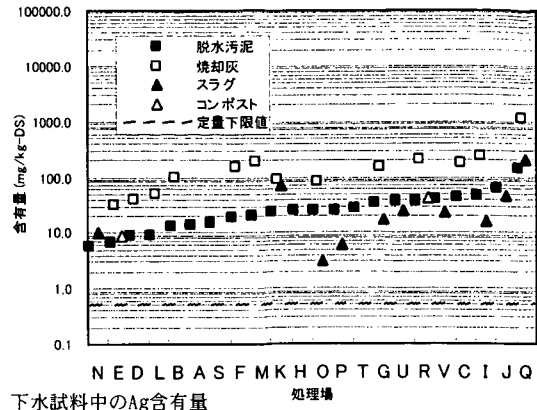


図4-4-13



下水試料中のAg含有量

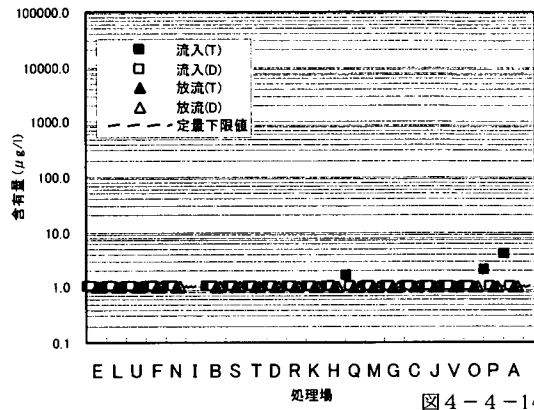
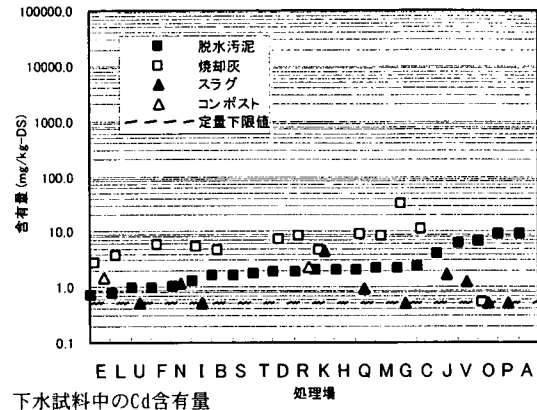


図4-4-14



下水試料中のCd含有量

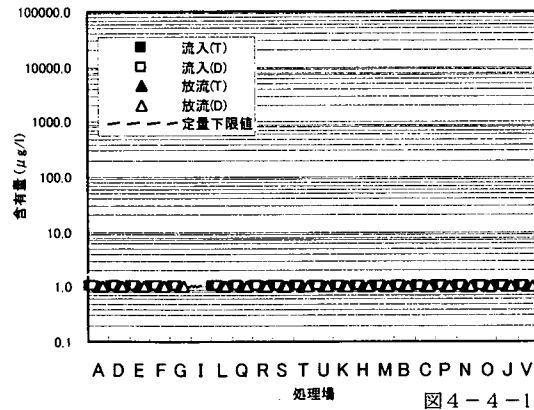
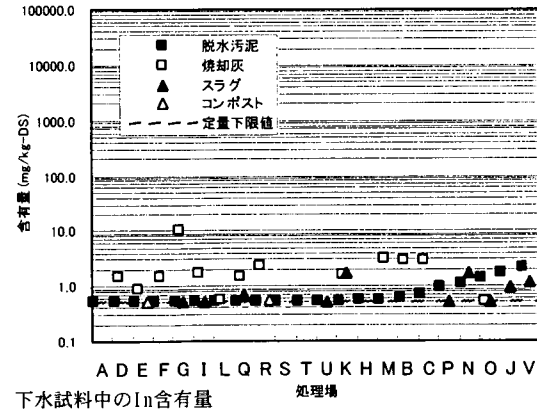


図4-4-15



下水試料中のIn含有量

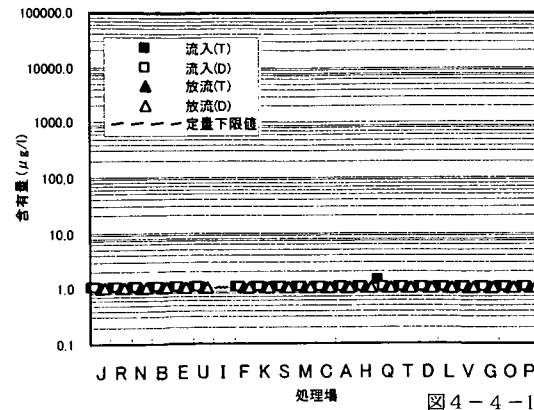
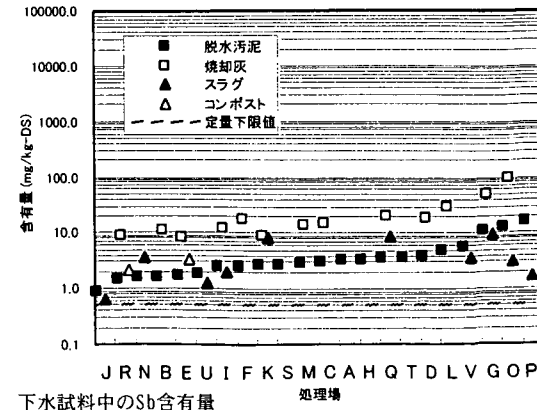
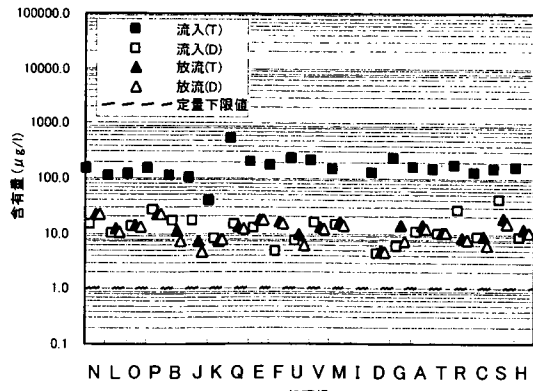


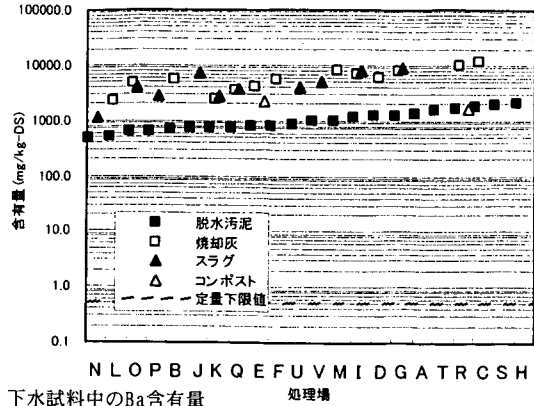
図4-4-16



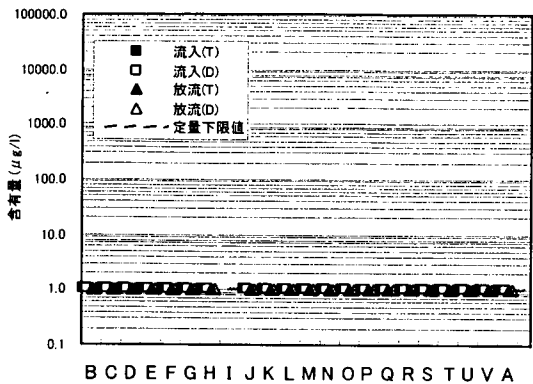
下水試料中のSb含有量



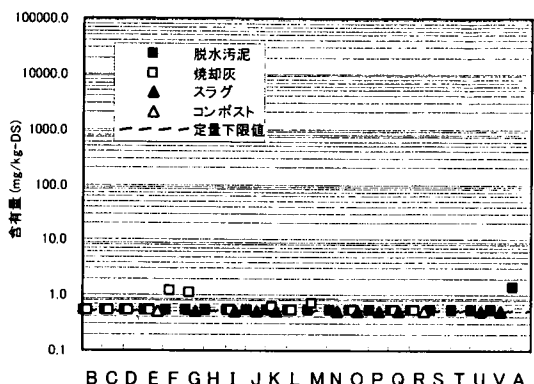
N L O P B J K Q E F U V M I D G A T R C S H
処理場 図4-4-17



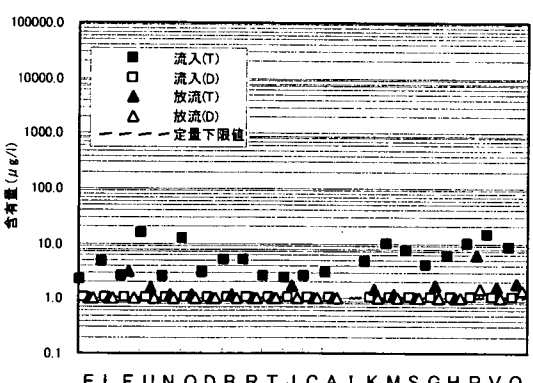
N L O P B J K Q E F U V M I D G A T R C S H
処理場 図4-4-18



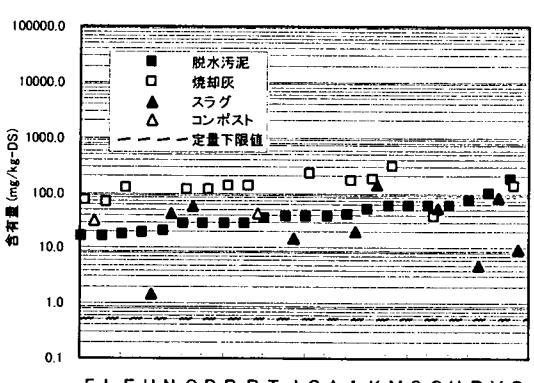
B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V A
処理場 図4-4-19



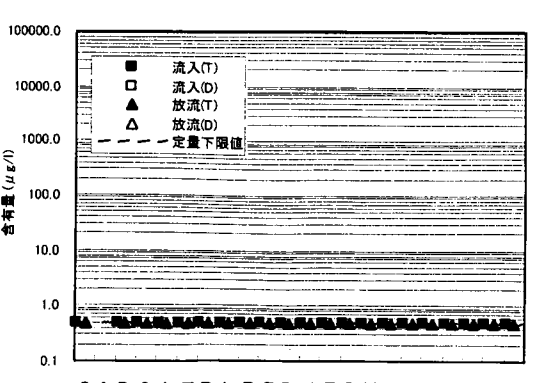
B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V A
処理場 図4-4-20



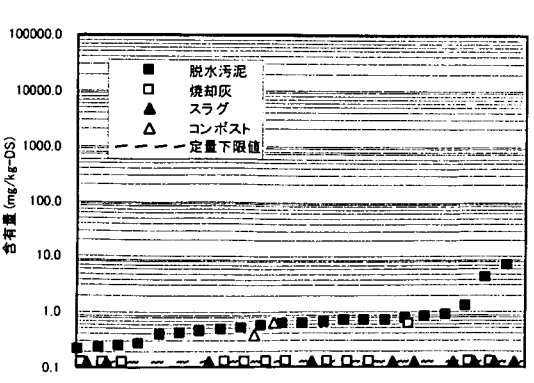
E L F U N Q D B R T J C A I K M S G H P V O
処理場 図4-4-21



E L F U N Q D B R T J C A I K M S G H P V O
処理場 図4-4-22



G I B S A T P L R E D J F C M U Q H N K O V
処理場 図4-4-23



G I B S A T P L R E D J F C M U Q H N K O V
処理場 図4-4-24

5 まとめ

5-1 PRTR対象重金属分析方法の確立

Hg以外の元素についてはICP-MSによる多元素同時分析が適用可能であり、最適な前処理方法を表5-1の通り定めた。またHgについては、水銀分析計による測定するものとし、前処理方法を表5-2の通り定めた。

表5-1 PRTR対象重金属分析(水銀以外)の前処理方法

	固体の前処理方法	溶液の前処理方法
試料量	約0.2g(乾燥重量)を定量	200mlを定量
酸及びミQの量	HNO ₃ 5ml HF 1ml ミQ 9ml	HNO ₃ 5ml — —
分解方法	マイクロ波分解後水冷し、ヒータプレートに少量のミQで分解液を全て洗い流し、ホットプレートで乾固(180℃)	ホットプレートで残量が1mlになるまで加熱濃縮(180℃)
定容及びろ過方法	放冷後、乾固した試料を1% HNO ₃ で溶解させ、100mlメスフラスコ(PP)に入れ、1% HNO ₃ を加え全量を100mlに定容した分解液をロット(PP)を使用し、5Bろ紙でろ過	放冷後、試料をミQで溶解し、ロット(PP)を使用し、5Bろ紙でろ過したろ液を50mlメスフラスコ(PP)に入れ、内標準物質とミQを加え全量を50mlに定容
検液の保存	100mlポリリン	

表5-2 水銀分析の前処理方法

	固体の前処理方法	溶液の前処理方法
試料量	約0.2g(乾燥重量)を定量	200mlを定量
酸及びイオン水の量	HNO ₃ 1ml HCl 3ml イオン水 5ml	HNO ₃ 5ml H ₂ SO ₄ 10ml KMnO ₄ (50g/l) 20ml
分解方法	マイクロ波分解	ペルオキ二硫酸カリウム溶液(50g/l)10mlを加え、約95℃の水浴中に浸漬して2時間加熱後、室温まで冷却した後、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200g/l)10mlを加えて、過剰な過マンガン酸カリウムと生成した酸化マンガンを還元
定容方法	分解後水冷し、分解液を50ml比色管に入れ、イオン水を加え全量を50mlに定容	分解液を250mlメスフラスコに入れ、イオン水を加え全量を250mlに定容
ろ過方法	定容した分解液をGF/Bろ紙でろ過	—
検液の保存	50mlガラスビン	

5-2 下水試料中のPRTR対象重金属の含有量実態調査

本研究により定めた分析方法により実下水試料を分析し、以下の知見を得た。

- ・ B, Mn, Mo, Asは大部分が溶解物として流入するが、下水処理施設での除去率は、Mn > As > B, Moの順であり、B, Moはほとんど除去されない。
- ・ V, Cr, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Ba, Pbは固形分として流入する割合が高く、Niも含めて固形分として流入したものは脱水汚泥中に移行する。
- ・ Be, In, Tl, Co, Sb, Hg, Teは流入下水にほとんど含まれないため実下水試料による挙動の把握は困難であると考えられる。
- ・ 脱水汚泥～焼却灰～熔融スラグ、脱水汚泥～コンポストの各元素の含有量は、概ね似通った分布となる。

5-3 今後の方針

本研究ではリスク評価の前段階として、PRTR対象重金属の分析方法の確立と下水処理施設における実態調査を行った。これに引き続き以下の調査を実施する予定である。

- 1) PRTR対象重金属の汚泥への移行特性を詳細に検討し、元素毎の汚泥への移行率を明らかにする。
- 2) PRTR対象重金属の化学形態別分析方法を検討し、汚泥処理プロセスにおける化学形態変化の傾向を調査する。
- 3) 環境中に暴露された汚泥製品に含まれるPRTR対象重金属の安定性を把握するため、暴露試験、溶出試験を実施し、環境への負荷量を推定する。

6 参考文献

- 1) 環境省: "PRTR", 2002, <<http://www.env.go.jp/c/hemi/prtr/risk0.html>> (2002, Apr 28)
- 2) 内閣府・財務省・文部科学省・厚生労働省・農林水産省・経済産業省・国土交通省・環境省: 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施行規則, 2001
- 3) PRTR技術検討会: P R T Rパイロット事業評価報告書, 1998
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成10年度P R T Rパイロット事業報告書, 1999
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課: 平成11年度P R T Rパイロット事業報告書, 2000
- 6) 環境省環境保健部環境安全課: 平成12年度P R T Rパイロット事業報告書, 2001
- 7) 河口広司、中原武利: プラズマイオン源質量分析, 1994
- 8) S. H. Tan, G. Horlick: *Appl. Spectrosc.*, vol.40, pp445-460, 1986
- 9) S. Wu, Y-H. Zhao, X. Feng, A. Wittmeier: *J. Anal. At. Spectrom.*, vol.11, pp287-296, 1996
- 10) 勝木富美恵、保倉明子、岩畑大悟、生熊崇人、小栗佐知子、原口紘 : 分析化学, vol.47, No.1 1, pp835-844, 1998
- 11) S. Wu, X. Feng, A. Wittmeier: *J. Anal. At. Spectrom.*, vol.12, pp797-806, 1997