

I S S N    0386-5878

土木研究所資料第1421号

昭和52年度  
下水道関係調査研究  
年次報告書集

昭和53年 9 月

建設省土木研究所

## 序 文

本報告書集は、昭和52年度に土木研究所下水道部に所属する研究室が実施した調査研究成果の概要及び下水道部に所属しない他部の研究室が下水道事業調査費により実施した調査研究成果の概要を集録したものである。

集録された調査研究課題数は、24であるが、このうち2課題は、河川部都市河川研究室および構造橋梁部基礎研究室がそれぞれ実施したものである。

下水道部が実施した22課題を費目別に分類すると、土木研究所費によるもの3課題、国立公害防止等試験研究費によるもの2課題、下水道事業調査費によるもの15課題、河川事業調査費によるもの2課題となっている。

昭和52年度をもって終了した調査研究課題はない。また、昭和52年度から新規に実施することになった調査研究課題として河川事業調査費による河川水質の変動要因解析に関する調査がある。

下水道事業は、第4次下水道整備5箇年計画にしたがいこの推進が図られており、計画第2年度である昭和52年末までの累計進捗率は27.0%となっている。

下水道の整備を円滑に推進するためには、土木研究所に課せられた役割はきわめて大きいものがあるが、さいわいに地方公共団体、地方建設局の多大なる御協力を得て本報告書をまとめることができ、いささかでも土木研究所に寄せられた御期待に沿うことになったことを感謝する次第である。

昭和53年9月

下水道部長 栗 林 宗 人

## 目 次

### 序 文

#### I 試験研究費による研究

1. 停滞水域の水質汚濁に関する研究……………(水質研究室)… 3
2. 重金属含有汚泥の処理処分にに関する研究……………(下水道研究室)… 9
3. 下水の超高度処理に関する研究……………(三次処理研究室)… 17

#### II 国立機関公害防止等試験研究費による研究

1. 下水処理場及び公共用水域における  
有機汚濁物質の分解過程に関する研究……………(水質研究室)… 25
2. 下水処理施設における窒素除去に関する研究……………(下水道研究室)… 45

#### III 下水道事業調査費による研究

1. 合流式下水道の改良に関する調査……………(下水道研究室)… 71
2. 薬液注入工法を実施した場合の  
地下水に及ぼす影響と監視方法に関する調査……………(下水道研究室)… 83
3. 凝集剤等の添加による二次処理水質の向上に関する調査……………(三次処理研究室)… 95
4. 公共用水域の水質予測手法に関する調査……………(水質研究室)… 105
5. 臭気と脱臭方法に関する調査……………(下水道研究室)… 113
6. リン除去に関する調査……………(三次処理研究室)… 123
7. 窒素の除去に関する調査……………(三次処理研究室)… 131
8. 浮遊性有機物の除去による調査……………(三次処理研究室)… 149
9. 溶解性有機物の除去に関する調査……………(三次処理研究室)… 155
10. 汚泥消化によるエネルギーの日収に関する調査……………(下水道研究室)… 163
11. 高度処理汚泥中の有価資源回収に関する調査……………(三次処理研究室)… 173
12. 下水道への工場廃水受入れに伴う  
監視手法の確立と生物分解性に関する調査……………(水質研究室)… 179
13. 下水道への工場廃水受入れに伴う  
処理水の着色への影響と脱色に関する調査……………(水質研究室)… 187

#### IV 河川事業調査費による研究

1. 河川水質分析精度の評価に関する研究……………(水質研究室)… 195
2. 河川水質の変動要因解析に関する調査……………(都市河川研究室)… 203

#### V 付 録(下水道事業調査費による他部の研究)

1. 雨天時合流式下水道越流水の河川への影響に関する調査……………(都市河川研究室)… 211
2. 大規模な土質土留に関する調査……………(基礎研究室)… 217

## I 試験研究費による研究

## 1. 停滞水域の水質汚濁に関する研究

水質研究室 室 長 村上 健

研究員 大島吉雄

向田隆史

### 1. まえがき

近年、湖沼・ダム湖・湾・海域・河川等でリン及び窒素の蓄積による富栄養化の傾向が全国各地で増加しつつあり、この結果、藻類が発生し環境基準の達成に支障をきたす事態が起きている。藻類の発生を伴う富栄養化の主たる原因物質は無機塩類であるリンと窒素であることはほぼ認められているが、無機塩類の水界中での質的・量的挙動については未だ十分明かとはなっていない。したがって、富栄養化している水域で環境基準を達成するには、流入栄養塩の発生源を把握、その負荷を減少させることが必要であることは勿論、栄養塩の水界中での挙動についても十分把握しておく必要がある。

### 2. 研究目的

前年度までは、水中の栄養塩濃度の相違が藻類の増殖にどのような影響を与えているのかを種々のケースを考慮して、実験水槽を用いた調査検討を行ってきた。本年度は、水中での栄養塩類の挙動の中で、栄養塩類を摂取し増殖した藻類が死滅沈降した場合、どのような状況の下でどの程度の栄養塩類を水中へ回帰しているのかに注目し、その定量的把握を試みている。なお、この場合普通言われている底泥からの栄養塩類の溶出と区別するため、便宜的に底泥を、(1)新生堆積物（藻類の死滅直後のもの）、(2)軽泥（藻類沈降後10日以上経過したもの）、(3)沈泥（沈降後かなりの日数が経過したもの）の3段階に区分し、ここでは特に(1)の新生堆積物からの栄養塩類の水中への回帰について、調べている。また、この死滅藻類からの栄養塩類の回帰実験とは別に、富栄養化防止対策の一手法として、硫酸バンド投入による水中の藻類及びリンの除去法を取り上げ、その手法の適否を室内実験で調査した。

### 3. 実験方法

#### 3.1. 死滅藻類からのN・P回帰実験

霞ヶ浦の湖水を試水とし、秋と冬の二度採水し、図-1に示すような実験水槽中に各々40ℓづつ入れ、光合成の起きないように暗室に設置し、藻類を死滅沈降させN・Pの回帰を調べている。各実験条件の違いをA～Jの10

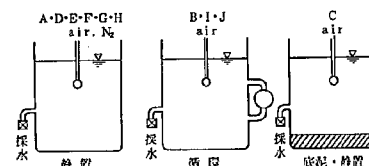


図-1 実験装置

ケースに分けて

表-1 A~Jの各槽における実験条件

表-2 分析項目及び分析方法

表-1に示した。

採水間隔は最初

の一週間は頻度

を多く次週目か

らは週1~2回

程度とした。実

験期間は約30日

と50日であった。

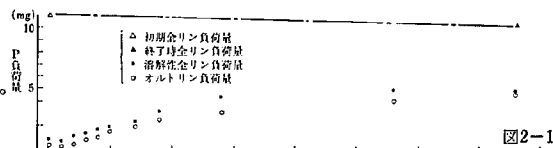
|   |                                |                               |
|---|--------------------------------|-------------------------------|
| A | 20°C・静置・好気・表面air曝気             | 10月下旬開始                       |
| B | 20°C・静置・"・"                    | 土壌付近で採水                       |
| C | 20°C・静置・"・底泥有(3cm)             | Chl.a 約100 $\mu\text{g}/\ell$ |
| D | 20°C・静置・"・"                    |                               |
| E | 10°C・"・"・"                     | 2月下旬開始                        |
| F | 4°C・"・"・"                      | 土壌付近で採水                       |
| G | 20°C・静置・嫌気・表面N <sub>2</sub> 曝気 | Chl.a 約60 $\mu\text{g}/\ell$  |
| H | 4°C・"・"・"                      |                               |
| I | 20°C・静置・好気・"                   |                               |
| J | 10°C・"・"・"                     |                               |

|                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| pH                 | ガラス電極法            |
| 溶 度                | 積分法式測定計           |
| クロロフィルa            | アセトン抽出法           |
| DO                 | ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法 |
| T-P                | 遊離酸分解後混合試薬法       |
| PO <sub>4</sub> -P | 混合試薬法             |
| NH <sub>4</sub> -N | チタニウム-オースチナライザー   |
| NO <sub>3</sub> -N | "                 |
| NO <sub>2</sub> -N | "                 |
| K-N                | 下水試験法             |
| 一般細菌               | 板井培地10日間培養        |

分析項目及び分析方法を表-2に示す。

### 3.2 硫酸バンド投入実験

試水は霞ヶ浦湖水 (chl.a 100  $\mu\text{g}/\ell$  T-P, 0.25  $\text{mg}/\ell$ ) を用い、図-1と同じアクリル製容器に入れ、20°Cの暗室でDOを約8  $\text{mg}/\ell$ に保った場合とDOを変化させた場合の各々につき、 $\Delta\ell$ 無添加 $\Delta\ell$ として1  $\text{mg}/\ell$ , 5  $\text{mg}/\ell$ 添加の計6ケースにつき実験を行い、その後の水質変化を調べ硫酸バンドの投入効果及びその影響を調べている。分析項目及び分析方法是表-2と同じである。



## 4. 実験結果

### 4.1 N・P回帰実験結果

#### 4.1.1 A・B・C各槽での結果

A・B・Cの各槽は表-1にも

示したように、10月下旬採水の

まだChl.aが高い時期の試料で

ある。まずA槽において得られ

た結果を図-2に示す。図2-1

と図2-3は、リン及び窒素が

水中でどのような形態変化を

しているか、つまり深層中に存在

したリン及び窒素がどの程度溶

解性成分として水中に回帰して

いるかを10  $\ell$ 中の負荷量として

経日的に示した図であるが、こ

の負荷量計算は(1)式を用いて行

っている。

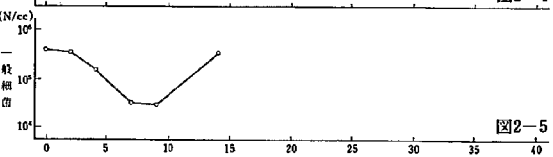
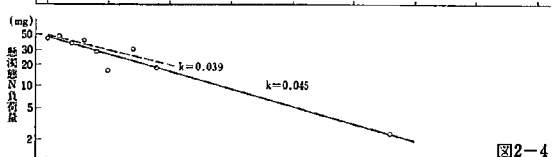
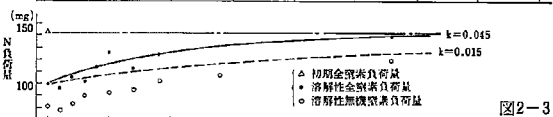
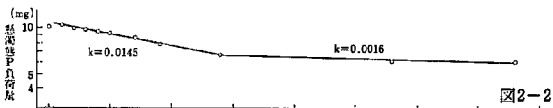


図2-1~5 A槽でのN、Pおよび一般細菌の経日変化

$$L_i = \{ Q - (i-1)q \} C + q \sum_{j=0}^{i-1} C_j \quad \text{..... (1)}$$

ここで  $L_i$  ;  $i$  回目の採用までに増加した負荷量 (mg)       $Q$  ; 初期水量 (今回は 40 ℓ)  
 $C_i$  ;  $i$  回目の採水時の水質 (mg/ℓ)       $q$  ; 採水量 (毎回 1 ℓ)

また、水中で増加してゆく溶解性のリン及び窒素の負荷量以外は、未分解のまま藻類の遺骸として懸濁態のままであるとして、この懸濁態のリン及び窒素を計算し時系列的に片対数にプロットしたのが図 2-2 と図 2-4 である。ここで(2)式を用いて、懸濁態のリン及び窒素の減少係数を

$$L_i = L_0 \cdot 10^{-kt} \quad \text{..... (2)}$$

ここで  $L_0$  ; 初期 ( $t=0$ ) における水槽中の懸濁態リン及び窒素の負荷量 (mg)  
 $L_i$  ;  $t$  日後の水槽中に残存すると計算された懸濁態リン及び窒素の負荷量 (mg)  
 $k$  ; 減少係数

求めてみると、リンについては実験開始後約 10 日を境にして前半と後半とで減少係数の値が異なり、前半では 0.0145 (1/日) 後半で 0.0016 (1/日) となった。窒素に関しては明確な区分はなく全体として 0.045 (1/日) という値が得られている。このリンと窒素の減少係数の違いの理由の一つとして無機化した両者の形態の吸着特性の違いが考えられる。図 2-4 もその回帰線として点線のように求めれば、その減少係数は 0.039 (1/日) となり、両数値の相違を考えると窒素の場合、得られた減少係数はかなりの誤差を含んだものと言える。A・B・C の各槽では一般細菌を測定しているが、図 2-5 に示すように、一般細菌の増減とリン及び窒素の回帰量との間には有意な関係は見られなかった。これは、採水地点が図-1 に示すように水槽の中央で行われ、藻類が沈殿しかつ分解が行われていると考えられる水槽の底から遠い個所での採水であるためと思われる。このことは B・C 槽についても同じことが言えた。

B 槽では、水槽の中の水の循環を実験開始後 28 日まで行い、その後循環を止めているが図-3 に示すように

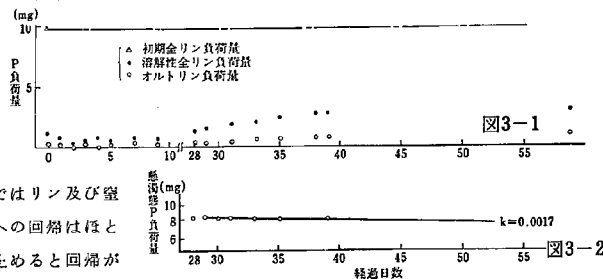


図-3 B槽でのPの経日変化

循環を行っている期間ではリン及び窒素の溶解性成分の水中への回帰はほとんど見られず、循環を止めると回帰が見られ、(2)式を用いて懸濁態リンの減少係数を求めてみると 0.0017 (1/日) の値が得られた。この値は、A 槽の 10 日以降の減少係数と類似しているがその理由については、循環時に回帰が見られない現象と共に不明である。

C 槽では、水槽の底に霞ヶ浦の底泥が 3 cm 程敷いてあるが、この場合、リンについては実験開始後約 10 日で懸濁態リンの約 20 % が水中へ回帰し、その後の回帰は見られず、回帰量は A 槽に比較して小さなものとなっており、藻類の分解により水中に回帰するはずのかなりのリンが泥中に取り込まれていると思われる。窒素について見ると、A 槽よりも多くの溶解性窒素が水中に回帰しており、泥中の窒素成分の加算があるものと思われる。

なおA・B・Cの各槽でのDOは各々8~8.6mg/ℓ, 6.5~7.5mg/ℓ, 7.6~8.3mg/ℓ, pHは各々7.4~7.7, 7.3~7.6, 7.0~7.7であった。

#### 4.1.2 D・E・Fの各槽での結果

このD・E・Fの各槽は、水温により回帰速度がどの程度変化するかを調べるためのものである。D・E・Fの各槽の静置下での水温条件はそれぞれ20℃, 10℃, 4℃とし、その各槽での溶解性全リン及び無機性窒素(硝酸性・亜硝酸性・アンモニア性各窒素の合計)の経日の変化を図-4, 5に示した。各槽の懸濁態リンとしての減少をより明確にするため前述した方法で図化したものが図4-2~4であり、(2)式を用いて実験開始後約20日までの懸濁態リンの減少係数は各水温下でそれぞれ0.012, 0.011, 0.004(1/日)の値を示した。ここでは20日までの期間で減少係数を計算したが、その理由は図2-2のA槽のような二段階の変化が見られなかったからである。しかしながら、D槽では10日を境で若干その傾向が見られ強いて計算すると前半での減少係数0.020(1/日)後半で0.005(1/日)という値が得られた。いずれにしろ、図4-2~4より水温による回帰速度の違いは把握することができる。(図-6参照)窒素に関しては、ケルダール性窒素の測定値に若干問題があり、ここでは溶解性全窒素の換りに無機性窒素を用いて、懸濁態窒素の減少係数を求めて見た。その値は、20℃, 10℃, 4℃で各々0.0094, 0.0077, 0.0064(1/日)であり、この結果からも減少係数は水温上昇と共に変化する関数である事がわかる。(図-5参照)

#### 4.1.3 G・Hの各槽の結果

GH槽は、嫌気条件下におけるリン及び窒素の水中への回帰の状態を調べるためのものであり、G槽は水温20℃, H槽は4℃で行っている。この時の溶解性全リン及び無機性窒素の負荷量の

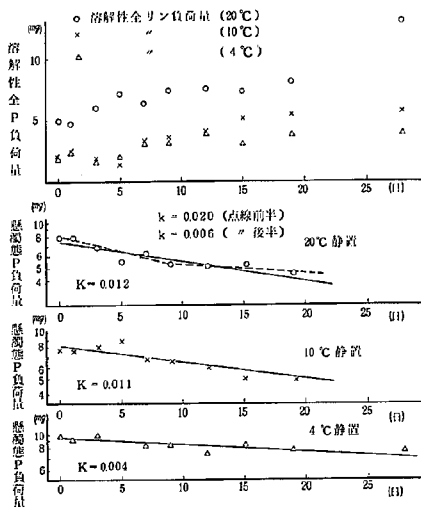


図4-1~4 D・E・F各槽でのPの経日変化

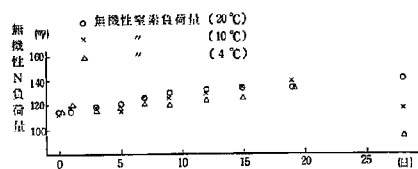


図-5 D・E・Fの各槽でのNの経日変化

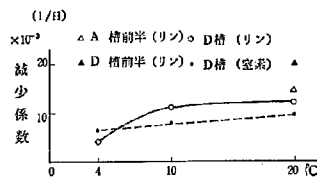


図-6 懸濁態N・Pの減少係数水温との関係

経日変化を図-7に示す。この図を見て分るように、最終的にはリンの回帰がかなりあるようであるが、両槽共に実験開始後最初の5日間に溶解性リンの減少傾向が見られた。したがって(2)式を用いてその減少係数を求めることは無意味と思われるので計算は行っていない。しかしながら、嫌気条件下であるのでリンの回帰は十分期待できると思われる。図7-2は無機性窒素の変化であるが20℃のG槽では、その減少が見られており、勿論これから減少係数は計算できない。この窒素の減少は脱窒のためと思われる。このことは窒素が減少する5日目あたりからpHが上昇(7.5から9近くまで)していることから傍証される。

#### 4.1.4 I・J槽の結果

I・J槽は、水温条件が20℃、10℃とそれぞれ異っているが、共に水の循環がある場合の栄養塩類の水中への回帰を調べるためのものであり、これはC槽の追

試験の意味あいがある。図-8にはリン及び窒素の回帰量を示したが、両槽共に目立った回帰はなく、C槽の結果と共に、水が流動的要素をもっていると沈澱した藻類からの栄養塩類の回帰は無いかもしれないと言えよう。循環がある場合と静置の場合の沈澱した藻類の外観上の相違は、静置の場合フワフワとした綿状の沈澱物であるのに対して循環があるものは沈澱物が底に付着している状態であった。このへんに回帰量の違いがあると思われるがその詳細は不明である。

#### 4.2 硫酸バンド投入実験結果

実験結果を図-9に示す。DOが一定の場合とDOを変化させた場合とでは、各測定項目間に顕著な差は見られず両者とも同様の傾向を示した。Al無添加、Al 1mg/ℓ添加5mg/ℓ添加の違いについて検討してみる。(NO<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub>) - NではAlの添加・無添加に無関係に、かなりの量が、それも実験開始後早い時期に水中に回帰していることがわかり、Al添加の効果はほとんど見られなかった。リンに関してはその差は歴然としており、Al 1mg/ℓ添加では添加直後のリン除去は良いがその後徐々にリンの水中への回帰が見られ、Al 5mg/ℓ添加では、長期にわたってリンの回帰を抑えていることがわかる。この理由として、藻類の分解により水中に回帰すべきリンが、水酸化アルミニウム等のアルミフロックにより捕捉されている事が挙げられ、当然アルミフロックの多いAl 5mg/ℓ添加の方がその捕捉も十分行われ、リンの水中への回帰がほとんど見られ

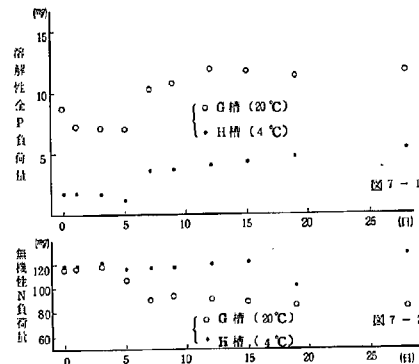


図7-1

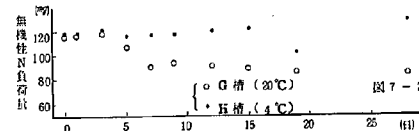


図7-2

図-7 G・H槽の溶解性全リン及び無機性窒素の負荷量変化

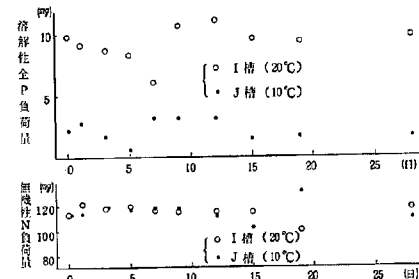


図-8 I・J槽の溶解性全リン及び無機性窒素の負荷量変化

ないこともうなづける。

このように、硫酸バンドを投入すると懸濁物もすみやかに沈降し、リンの除去も有効に行つことができるということが分るが、投入量が多くなると費用が高くなるという問題や、pHが上昇し、水中の動・植物に悪影響を及ぼす事が十分考えられ、その最適投入量を決定する際には十分な注意が必要とされる。

5. まとめ及び今後の問題点  
上記実験結果より次のことが言える。

- (1) 藻類起源の新生堆積物の定義として、死滅沈降後10日までのものとするのが妥当である。
- (2) 秋の採水試料の静置20°Cにおける減少係数は、懸濁態リンで0.015(1/日)懸濁態窒素で0.045(1/日)であり、冬の採水試料の静置で得られた懸濁態リンの減少係数は20°C, 10°C, 4°Cで各々0.012(1/日), 0.011(1/日), 0.004(1/日)であった。

- (3) 死滅沈降した藻類上の水に流れが存在する場合、リン及び窒素共に水中への回帰に阻害が見られた。
- (4) 費用の問題及びpHの制御等に注意を払うならば、硫酸バンドの投入は富栄養化防止対策として有効であり、投入濃度としては1mg/ℓ以上5mg/ℓ以下が適当である。

今回の実験では、減少係数の定量化が不十分であり、より詳細な実験が必要であり、また春・夏の試料を用いた実験も必要と考えている。今後、実験を行うことにより、これらを明確化し、水に流動がある場合にN・Pが水中に回帰しない理由も解明してゆく予定である。

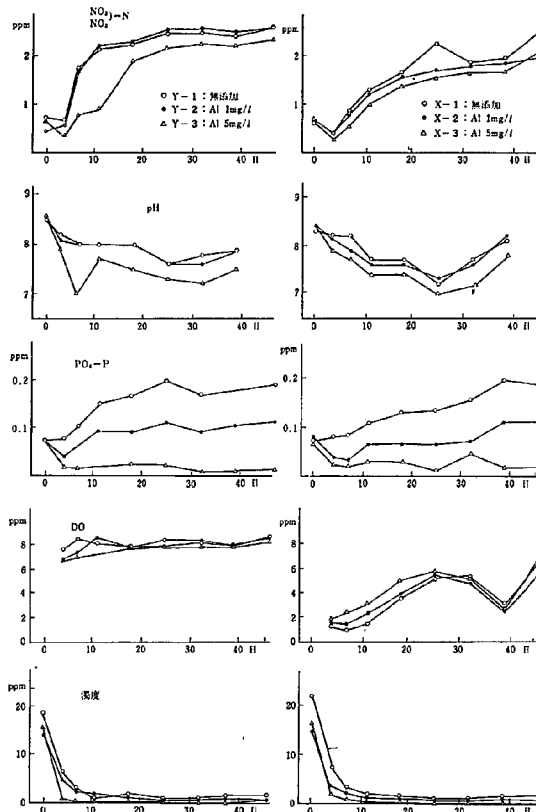


図-9 各水質項目の経日変化

## 2. 重金属等含有汚泥の処理処分に関する研究

下水道研究室 室 長 安藤 茂

岡沢 邦明

### 1. ま え が き

水質汚濁の問題が大きな社会問題として認識されてからすでに10年近くになるが、その対策として、下水道の普及に関する関心が高まり、環境保全に果たす下水道の役割の重要性が広く知られるようになった。そして急速に下水道の普及が広まりつつあり、また、最近の下水道は水質保全と水質の向上のためだけでなく、水需要の確保のためにもより高度な処理をして再利用することも考えられている。

一方、下水処理の過程で必然的に汚泥が発生するが、下水処理場の普及と処理の高度化にともない汚泥の量も急速に増えつつある。しかし、その処理処分に関する対策が水処理技術に比べ、一歩遅れているのが今日の現状である。下水道の普及と下水処理の高度化とともに、汚泥の処理処分に関する対策も今後の下水道問題の一環として重要な問題である。

下水処理の過程で発生する汚泥量は多量で腐敗性に富んだ物質であり、その取り扱いには困難をともなうことが多い。とくに重金属を多量に含有する汚泥は、「有害汚泥」として下水道法、廃棄物処理法、海洋汚染防止法などにより処分方法がきびしく規制されている。一方、下水中の重金属は大部分汚泥中に濃縮されることが明らかになっており、これらの重金属を安定化したうえ適当な方法で処分するための方法を、開発することが急務とされている。

自然界における物質循環の立場からすれば、植物に必要な微量元素や腐植質を比較的多く含有している、下水汚泥を肥料、土壌改良剤等として緑農地還元することが合理的である。緑農地還元の際して、下水処理過程で発生した汚泥を直接利用することは、臭気公害や病原菌等の衛生学的な面での不安が伴ない実施出来ない。しかし、現在行なわれている汚泥処理の1つに汚泥を嫌気性消化させることにより、病原菌等の衛生学的な問題はなくなることはすでに明らかにされており、臭気についても脱水、乾燥することでほとんど解消する。重金属も硫化物等の不溶性化合物に一部変化することが確認されている。

そこで、本年度は下水汚泥を嫌気性消化により安定化した汚泥を最終処分として「緑農地還元」という立場で、農作物に施用した場合の重金属の挙動及び農作物の成育に与える影響等を調査するため住宅団地の下水処理場の消化汚泥と、工場排水を含む都市下水処理場の消化汚泥を用いて、ポット（植木鉢）による植物の生育実験を行なったので、その結果を報告する。

なお、この調査は昭和49年度より継続しているものであるが、実際に野菜栽培を行なったのは、今回が初めてである。

## 2. 研究目的

この研究は、(1)下水汚泥中に含まれる重金属類の存在形態、および、これらの挙動を明らかにする。  
(2)下水汚泥中の重金属類の安定化と、処分方法の開発のための基礎資料を得る。(3)下水処理場ならびに、除外施設の維持管理の適正化をはかるための指針を得ることなどの成果を目的としている。

## 3. 実験方法

実験は、建物の屋上に全面ガラス張りの温室を設置し、白色磁製の試験栽培用ポットで、嫌気性消化汚泥を土壌と混合したものと、対照として土壌のみで野菜を栽培したもので、生育状態および重金属の蓄積について比較検討を行なった。

### 〔実験条件〕

- 1) 使用した土壌……………市販されている園芸用土壌（黒土）
- 2) 施用消化汚泥 

|  |                                 |
|--|---------------------------------|
|  | A汚泥（団地の下水処理場の消化汚泥で含有重金属量は少ない）   |
|  | B汚泥（工場排水を含む都市下水処理場の汚泥で重金属の量が多い） |
- 3) 汚泥の混合比……………（PH調節は消石灰を用いて行なった）

|                    |                |                |             |
|--------------------|----------------|----------------|-------------|
| 対照土壌               | A汚泥系           | A汚泥系 PH調節      | B汚泥系 (PH)   |
| 土壌のみ (PH 5.44)     | 5%混合 (PH 5.44) | 5%混合 (PH 7.05) | 5%混合 (7.72) |
| 土壌 (PH調節, PH 7.05) | 10% ( " )      | 10% ( " )      | 10% (7.94)  |
| 土壌+腐葉土             | 20% ( " )      | 20% ( " )      | 20% (8.26)  |
| 土壌+腐葉土 (PH調節)      |                |                |             |
- 4) 使用したポット……………白色磁製の試験栽培用（高さ 25 cm,  $\phi$  18.5 cm）

### 〔栽培条件〕

- 1) 栽培した野菜……………小松菜（1ポットに3粒播種し、同一条件のものを3ポット～6ポットづつセットして栽培した。）
- 2) 温室内温度……………25°C～5°C（ヒーター等の温度調節器は使用せず）
- 3) 栽培期間……………昭和52年11月24日～昭和53年1月12日（52日間）
- 4) 給水……………平均1日80ml（蒸留水を使用）

### 〔分析条件〕

- 1) 重金属の測定項目 

|  |                                         |
|--|-----------------------------------------|
|  | 有害重金属, 7項目 (As, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, Zn) |
|  | その他参考, 4項目 (Fe, Mn, Ca, Mg)             |

（注意 Asはカルバミン酸銀塩法（DDTC・As法）、その他はすべて原子吸光法）
- 2) PH測定……………土壌養分分析法（サンプル10gに水25ml加えて、良く攪拌して30分放置後、再び良く攪拌して、上澄液がけん濁した状態でPH電極で測定する）による。
- 3) 含水率……………風乾後、乾燥器で105°Cで1時間乾燥させ、デシケーター中で放冷後、秤量して、乾燥前と乾燥後の重量差より算出する。
- 4) 試料の前処理方法……………土壌は王水で処理し、小松菜は硝酸で処理を行なったが、Asの分析には、土壌および小松菜を硫酸と硝酸で処理して分析を行なった。なお、土壌試料のサ

ンブリングは、四分法にて行ない、メノウ乳鉢ですりつぶしてから分析に供した。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 葉菜の生長に与える影響について

発芽状況は播種後5日目に対照土壌系のものと、A汚泥系の5%混合のものが発芽したつぎに3日遅くれて、A汚泥系の10%と20%混合のものと、B汚泥系のもの全部が発芽した。発芽率は対照土壌系のものは100%であり、A汚泥系は80%~90%の発芽率であったが、PH調節した方の20%混合のものだけ45%の発芽率であった。B汚泥系の方は5%混合と10%混合のものは80%~100%であったが20%混合のものは45%の発芽率であった。今回使った種子の発芽テストの表示値は80%以上であるので今回の実験で発芽に影響すると思われる汚泥の混合比が、A、B汚泥系とも20%になると現れはじめると思われる。

つぎに、生育状況を写真-1~3に示した。写真は播種後47日目のものであり収穫5日前に写した(食用には40~70日目まで栽培したものが適当な時期であるが、季節、気候等により異なる。)写真-1は、A汚泥系のPH調節しないものであり、一番右にあるのが対照土壌のものでその右が5%混合のもの、ついで10%混合、20%混合の順に並べてある。対照のものと比較すると葉の色、莖は汚泥を混合したものの方が良く、生長も良い。

写真-2は、同じA汚泥系のPHを調節したものであり、並べた順番は写真-1と同じであるが、対照のものよりはるかに良い生長を示している。特に5%混合と10%混合のものが良く、20%混合は対照のものと同程度であるが葉の色、莖は良い。写真-3はB系のものであり、ポットの配列はA汚泥系と同じであるが、生長は非常に良い。特に5%混合と10%混合のものが良いが、20%混合は低調で、対照土壌のものとほぼ同じ程度であった。以上の生育状況の傾向は、A、B混合土壌とも、5%混合と10%混合したものは、生長が良く肥料効果が現われているが、20%混合のものは、



写真-1



写真-2



写真-3



写真-4

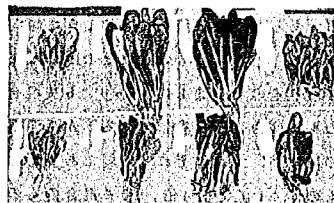


写真-5

何らかの生長阻害があるものと考えられる。つぎに、収穫後のものを写真-4~5に示した。収穫は播種後52日目である。

まず、A汚泥系のものを比較したのが写真-4である。下段はPHを調節しないもので一番左側が対照土壌のものであり、その右方向に5%混合10%混合20%混合の順に並べてあ

表-1 小松菜の生育状態

| 項目         | 土壌のpH    | 葉長   |      |      | 葉数    |     |      | 葉重   |      |      | 根重   |       |        | 1本当り重量 |
|------------|----------|------|------|------|-------|-----|------|------|------|------|------|-------|--------|--------|
|            |          | 最小   | 平均   | 最大   | 最小    | 平均  | 最大   | 最小   | 平均   | 最大   | 最小   | 平均    | 最大     |        |
| 土          | 対照       | 11.2 | 14.1 | 19.5 | 9/9   | 4.1 | 4.8  | 5.6  | 4.0  | 6.56 | 9.5  | 59    | 9.595  | 1.066  |
| 土          | PH調整     | 11.5 | 14.6 | 18.2 | 9/9   | 4.2 | 5.4  | 6.4  | 4.5  | 7.4  | 10.5 | 66.5  | 10.934 | 1.214  |
| 土          | 腐葉土(20%) | 9.0  | 14.7 | 18.7 | 9/9   | 3.0 | 4.9  | 6.1  | 5.0  | 7.6  | 13.5 | 76.5  | 9.474  | 1.053  |
| 土          | 腐葉土+PH調整 | 11.7 | 14.5 | 18.2 | 9/9   | 3.9 | 4.9  | 5.5  | 4.0  | 7.2  | 11.5 | 65.0  | 9.885  | 1.098  |
| A土汚泥混合     | 5%       | 18.8 | 21.9 | 22.5 | 6/9   | 6.5 | 7.4  | 8.2  | 12.5 | 16.3 | 20.5 | 98.0  | 8.324  | 1.387  |
|            | 10%      | 20.8 | 25.4 | 30.0 | 8/9   | 5.8 | 7.5  | 8.4  | 16.5 | 23.8 | 33.0 | 190.0 | 16.596 | 2.074  |
|            | 20%      | 16.0 | 19.7 | 26.8 | 7/9   | 5.5 | 6.9  | 8.7  | 7.5  | 12.8 | 20.0 | 89.5  | 9.929  | 1.418  |
| A土汚泥PH調整混合 | 5%       | 24.5 | 27.4 | 32.7 | 8/9   | 7.2 | 8.8  | 11.5 | 22.0 | 31.6 | 52.0 | 252.5 | 23.230 | 2.904  |
|            | 10%      | 24.0 | 27.0 | 31.1 | 8/9   | 5.3 | 8.3  | 9.5  | 14.0 | 28.9 | 37.0 | 231.5 | 24.174 | 3.022  |
|            | 20%      | 11.2 | 14.6 | 17.4 | 4/9   | 3.6 | 5.2  | 5.2  | 4.5  | 7.8  | 12.0 | 31.5  | 3.700  | 0.928  |
| B土汚泥混合     | 5%       | 24.5 | 30.0 | 37.0 | 15/18 | 7.3 | 9.8  | 12.2 | 16.0 | 45.3 | 62.5 | 580.0 | 62.032 | 4.135  |
|            | 10%      | 23.0 | 31.4 | 36.4 | 16/18 | 8.0 | 10.5 | 13.0 | 21.0 | 40.2 | 67.0 | 723.5 | 62.228 | 3.457  |
|            | 20%      | 11.4 | 15.8 | 22.3 | 6/16  | 3.8 | 5.7  | 7.8  | 3.5  | 15.8 | 23.5 | 114.5 | 12.224 | 1.358  |

る。上段は同じ順序でPH調整したものを並べてある。この写真からも汚泥混合率が5%と10%のものは、対照のものより良い生長を示していることが明らかであるが、20%混合のものは対照のものと同じ程度である。また、同じA汚泥でもPH調整してははPH7.0にした上段の5%混合と10%混合のものは良い生長であることがわかるが20%混合の場合は逆にPH調整してない方が良い生長を示している。

写真-5は、A汚泥系のPH調整してないものとB汚泥系のものとの比較であり、B汚泥系の方が良い生長を示していることが歴然としていることがわかる。以上の傾向を具体的に寸法と重量で示したのが表-1である。まず葉長についての傾向をみると対照の土壌では平均14.5cmでありA汚泥系の5%混合の方は21.9cm 10%混合は25.4cm、20%混合では19.7cmであり、対照のものと比較して5%混合と10%混合のものは8~12cmほど長く、20%混合のものは5cmほど長く、いずれも肥料効果があることが分った。つぎに、A汚泥系のPH調整したものをみると5%混合と10%混合のものは、27.4cmと27.0cmで対照のものより13cmも長い、20%混合のものはほとんど同程度であった。また、B汚泥系の5%混合と10%混合のものは、30.9cmと31.4cmであり対照のものより2倍の長さで生長しているが、20%混合のものは15.8cmで対照のものより1cmほど長い。以上は葉長についての傾向であるが、葉長の比較には本葉の第3葉のもので行なった。つぎに、葉巾であるが傾向は葉長と同じような傾向である。つぎに、重量については1本当りの乾燥重量で比較すると、対照のものはほぼ1.1gであるが、A汚泥系の5%混合は1.4g、10%混合のものは2.1g、20%混合のものは1.4gであり、5%混合と20%混合のものは対照より3割程度の重さであり10%混合のものは約2倍の重量である。A汚泥系のPH調整したものは、5%混合が2.9g、10%混合のものは3g、でそれぞれ3倍弱であり20%混合は0.9gで対照より軽い。B汚泥系では、5%混合のものが4.1gで約4倍、10%混合のものは3.4gで3倍、20%混合のものは1.4gであり3割ほど重くなっている。

以上で明らかのように、多少の大、小の違いはあるが、重金属を含有した汚泥であっても適当な割合で施用してやれば、植物の生長には有効であることが分った。

#### 4.2 重金属の蓄積について

汚泥を緑地還元した場合に最も心配されている問題は、有害重金属の挙動であるが、今回、小松菜を用いた実験結果から有害重金属の蓄積について検討してみる。

使用した土壌及び、汚泥中の 表-2 土壌及び各汚泥と混合土壌中の重金属量

重金属濃度は表-2に示した。

同表の下段の方には、農林関係の一般土壌中の重金属量の範囲と、今回用いたB汚泥と同様に工場排水を含む都市下水処理場の汚泥中の重金属量等を参考に示してある。

今回用いた土壌と汚泥は参考として示したものの濃度範囲内のものであることは、同表をみて分るとおりである。

A汚泥は住宅団地の下水処理場のものであり、工場排水の流入がないので、汚泥中の重金属含有量は、工場排水を含むものより少ないといわれており、B汚泥のものよりすべて低い値を示している。

つぎに、対照土壌および、A汚泥系、B汚泥系の混合土壌で栽培した小松菜を、葉と根の部分に分けて各元素を測定した結果を、葉の方は表-3に示し、根の方は表-4に示した。分析項目は土壌と混合土壌の場合と同じく11元素としたが、ここでは、有害元素としての7項目についてその傾向をみることにする。

Asについては、対照土壌で栽培したものはPHを調節したものと、腐葉土を混合させたものに蓄積がみられるが、その量はごくわずかであり、根に蓄積したものと比べると根の方の濃度が一桁高い値を示している。A汚泥系の混合土壌の方では、葉の方にはほとんど蓄積はなく、A汚泥系のPH調節した混合土壌（以下A汚泥系（PH）混合土壌とする）の20%のものにわずかに蓄積されている。しかし、対照とほぼ同じ程度である。一方、根の方にはPHの調節の有無に関係なく蓄積されており、濃度も対照のもの2～3倍の値となっている。B汚泥系の方は、葉の方にわずかに蓄積されているが、対照のものと同程度であり、根の方には全く蓄積がない。以上全体的にみて、Asは、葉より根の方にほぼ1桁高い濃度で蓄積している傾向がみられる。

Cdは、葉の方には明らかな傾向はみられず、13ケースのうち6ケースが葉に蓄積しているが、濃度は0.7～1.4ppmで、Asと同様に対照のものと同じ程度である。根の方は、対照も混合土壌の方

|                             |     | 単位 (mg/kg・dry) |      |       |      |       |       |         |       |       |       |        |
|-----------------------------|-----|----------------|------|-------|------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|--------|
| 試料                          | 元素  | As             | Cd   | Cu    | Pb   | Cr    | Ni    | Zn      | Fe    | Mn    | Ca    | Mg     |
| 土 壌                         |     | 234            | 3.3  | 31.0  | 24.7 | 26.0  | 12.6  | 273     | 28733 | 150   | 4906  | 1670.0 |
| A 汚 泥                       |     | 1.27           | 3.3  | 160.0 | 20.0 | 31.0  | 35.7  | 912     | 14111 | 93    | 5778  | 2411.0 |
| B 汚 泥                       |     | 3.40           | 9.3  | 765.7 | 60.0 | 430.0 | 205.8 | 2382    | 39555 | 358   | 62223 | 4833.0 |
| A土<br>汚<br>泥<br>混<br>合<br>土 | 5%  | 2.29           | 3.3  | 37.4  | 24.5 | 26.2  | 13.8  | 305     | 27270 | 144   | 4990  | 1747   |
|                             | 10% | 2.22           | 3.3  | 43.9  | 24.2 | 26.5  | 15.0  | 337     | 27270 | 144   | 4990  | 1747   |
|                             | 20% | 2.13           | 3.3  | 56.8  | 23.8 | 27.0  | 17.4  | 400     | 25810 | 138   | 5080  | 1818   |
| B土<br>汚<br>泥<br>混<br>合<br>土 | 5%  | 2.39           | 3.8  | 67.7  | 27.5 | 46.2  | 22.3  | 378     | 29270 | 161   | 7770  | 1823   |
|                             | 10% | 2.45           | 4.3  | 104.5 | 30.2 | 66.4  | 31.9  | 484     | 29820 | 171   | 10640 | 1986   |
|                             | 20% | 2.55           | 5.2  | 178.0 | 35.8 | 106.8 | 51.2  | 695     | 39900 | 193   | 16370 | 2303   |
| *一般土壌                       | 1   | 0.05           | 10   | 20    | 20   | 10    | 10    | —       | —     | —     | —     | —      |
|                             | 20  | 2.0            | 150  | 30    | 30   | 200   | 130   | 200     | —     | 200   | —     | —      |
| **工場排水含<br>有消化汚泥            | 7   | 432            | 166  | 74    | 45   | 2399  | —     | —       | —     | —     | —     | —      |
|                             | 17  | 1802           | 326  | 3393  | 385  | 8842  | —     | —       | —     | —     | —     | —      |
| ***大阪市内<br>の汚泥              | 1.5 | 2.8            | 432  | 154   | 169  | 1620  | —     | 24,000  | 306   | —     | —     | —      |
|                             | 21  | 36             | 3180 | 970   | 2200 | 7160  | —     | 119,000 | 1060  | —     | —     | —      |
| **山形市内<br>土壌                | —   | 0              | 36   | 38    | 130  | 4     | 103   | 17,000  | 451   | 0     | 3800  | —      |
|                             | 2   | —              | 128  | 870   | 1290 | —     | 948   | 23,900  | 1254  | 11800 | 6600  | —      |

\* 「土壌汚染」・公害と防止対策・環境庁土壌汚染調査・白土汚染

\*\* 50年度の調査値（S処理場）\*\* 土壌：10地点のもの

\*\*\* 下水道協会誌 Vol.13 No.145 1975.6

も、蓄積は明らかに認められるが、両者に差はほとんどなく濃度は葉の2～3倍で2～4.4 ppm位である。

Cuについては、葉、根ともすべて蓄積が認められる。まず、葉について比較すると、対照の方は4.5～6.5 ppmで腐葉土を含ん

表-3 小松菜の葉の重金属量 (mg/kg・Dry)

だ方が高めに蓄積している。A汚泥系の混合土壌の方はPH調節しない方が少し高い値を示すと同時に、汚泥の混合率が低いものから12.8 ppm, 8.5 ppm, 5.1 ppmとなり混合土壌中の濃度順位とは全く逆の順位である。PH調節した方は汚泥の混合率の低い方から、8.5 ppm, 7.8 ppm, 10.3 ppm であり、土壌中の濃度順位とはほぼ一致している、対照のものと比較すると

| 試料       | 元素名        | As   | Cd  | Cu   | Pb   | Cr  | Ni   | Zn    | Fe    | Mn   | Ca    | Mg   |
|----------|------------|------|-----|------|------|-----|------|-------|-------|------|-------|------|
| 土        | 腐          | 0.00 | 0.0 | 5.1  | 0.0  | 1.8 | 0.0  | 25.0  | 56.7  | 19.8 | 4300  | 1550 |
| 土        | (PH調節)     | 0.01 | 1.0 | 4.5  | 0.0  | 2.3 | 0.0  | 28.0  | 160.0 | 10.0 | 4000  | 1070 |
| 土        | 腐葉土 (20%)  | 0.03 | 1.4 | 6.5  | 0.0  | 1.7 | 0.0  | 25.1  | 53.5  | 11.8 | 3620  | 1650 |
| 土        | 腐葉土 (PH調節) | 0.07 | 0.0 | 6.3  | 0.0  | 1.7 | 0.0  | 35.5  | 50.0  | 10.5 | 5900  | 1540 |
| A土汚泥混合   | 5%         | 0.0  | 0.0 | 12.8 | 18.6 | 2.3 | 0.0  | 62.5  | 133.0 | 77.5 | 11800 | 3220 |
|          | 10%        | 0.0  | 0.0 | 8.5  | 12.5 | 2.0 | 0.0  | 38.0  | 109.0 | 61.7 | 7330  | 3100 |
|          | 20%        | 0.0  | 0.7 | 5.1  | 7.5  | 0.7 | 0.0  | 30.0  | 59.5  | 41.5 | 2900  | 1220 |
| A土汚泥PH混合 | 5%         | 0.0  | 0.0 | 8.5  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 53.3  | 67.5  | 10.7 | 8000  | 2270 |
|          | 10%        | 0.0  | 1.0 | 7.8  | 0.0  | 2.8 | 0.0  | 63.7  | 72.1  | 11.5 | 6060  | 2080 |
|          | 20%        | 0.04 | 0.0 | 10.3 | 0.0  | 1.4 | 10.1 | 167.2 | 132.4 | 20.2 | 9580  | 3140 |
| B土汚泥混合   | 5%         | 0.0  | 0.7 | 7.5  | 0.0  | 0.9 | 5.0  | 55.0  | 65.7  | 22.7 | 12700 | 3350 |
|          | 10%        | 0.01 | 0.0 | 5.1  | 0.0  | 0.9 | 0.0  | 29.0  | 33.6  | 23.2 | 4250  | 2250 |
|          | 20%        | 0.02 | 1.4 | 5.1  | 0.0  | 0.9 | 0.0  | 25.5  | 30.0  | 17.8 | 9000  | 1280 |

1.5～2.5 倍ほど高い値である。B汚泥の混合土壌の方は土壌中の濃度は一番高いにもかかわらず葉に蓄積した量は対照のものと同じ程度である。一方、根の方は対照のものと汚泥を混合したものもPH調節した方が高い値を示しており、B汚泥系のものも同様に高い値を示している。PHを調節しないものは4.0～5.6 ppmに対してPH調節した方は13.0 ppmであり2～3倍で、対照との濃度差は認めるほどの違いはないが、A汚泥系

表-4 小松菜の根に吸収された重金属量 (mg/kg・Dry)

(PH)20%混合土壌のものだけ43.3 ppmと高い値を示している。

Pbについては、葉に蓄積が認められるのはA汚泥系の混合土壌のみで、混合汚泥中の濃度差はほとんどないにもかかわらず、混合率の低い方から18.8 ppm, 12.5 ppm, 7.5 ppmと蓄積量は低くなっている。根の方は、対照の方でPH調節したものとB汚泥系の混合土壌のみ、18.5 ppmの蓄積があり、A汚泥系のものはPH調節に関係なく、蓄積は認められなかった。

Crについては、根に蓄積したものは全くなく、葉の方では蓄積は認められるけれども特徴すべ

| 試料       | 元素名        | As   | Cd   | Cu   | Pb   | Cr  | Ni   | Zn    | Fe    | Mn    | Ca    | Mg   |
|----------|------------|------|------|------|------|-----|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 土        | 腐          | 0.00 | 3.5  | 5.0  | 0.0  | 0.0 | 37   | 207.0 | 13.5  | 53500 | 1300  |      |
| 土        | (PH調節)     | 0.22 | 3.5  | 13.0 | 18.5 | 0.0 | 0.0  | 35    | 113.0 | 5.0   | 5900  | 1350 |
| 土        | 腐葉土 (20%)  | 0.0  | 2.0  | 3.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 40.0  | 280.0 | 13.0  | 3750  | 1475 |
| 土        | 腐葉土 (PH調節) | 0.1  | 0.0  | 13.0 | 18.5 | 0.0 | 0.0  | 37.5  | 92.5  | 5.0   | 5900  | 1000 |
| A土汚泥混合   | 5%         | 0.38 | 4.37 | 11.2 | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 271.2 | 193.7 | 26.9  | 6937  | 1762 |
|          | 10%        | 0.0  | 2.00 | 4.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 220.3 | 178.0 | 26.0  | 4550  | 2255 |
|          | 20%        | 0.38 | 2.50 | 5.6  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 280.7 | 437.5 | 32.5  | 5062  | 1206 |
| A土汚泥PH混合 | 5%         | 0.1  | 3.5  | 13.0 | 0.0  | 0.0 | 12.5 | 115.0 | 185.0 | 9.0   | 21000 | 2300 |
|          | 10%        | 0.25 | 3.5  | 13.0 | 0.0  | 0.0 | 12.5 | 85.0  | 180.0 | 9.0   | 11500 | 2100 |
|          | 20%        | 0.67 | 0.0  | 43.3 | 0.0  | 0.0 | 41.7 | 150.0 | 241.7 | 16.7  | 7500  | 2060 |
| B土汚泥混合   | 5%         | 0.0  | 0.0  | 13.0 | 18.5 | 0.0 | 5.0  | 5.0   | 130.0 | 10.0  | 8100  | 2259 |
|          | 10%        | 0.0  | 2.0  | 4.5  | 0.0  | 0.0 | 0.0  | 58.5  | 190.0 | 17.5  | 7610  | 1935 |
|          | 20%        | 0.0  | 3.5  | 13.0 | 18.5 | 0.0 | 6.0  | 6.0   | 113.0 | 15.0  | 7500  | 1950 |

き特徴はない。対照の方は 1.7~2.3 ppm の蓄積量であり、A、B 両汚泥系の混合土壌の方は 0.7~2.8 ppm で、ほぼ対照と同じか、それ以下の蓄積量である。Cr は、根にはあまり蓄積しない元素のようである。

Ni については、葉に蓄積が認められるのは、A 汚泥系 (PH) 20% 混合のものと B 汚泥系の 5% 混合のものだけに、蓄積がみられるだけである。また、根の方は A 汚泥系 (PH) 混合土壌全部と B 汚泥系の 5% 混合のだけが蓄積を認めるだけである。

Zn については、まず葉についてみると、対照土壌のものは 25.0~39.5 ppm で、他の元素より多く蓄積しているが、汚泥混合土壌では更に高い蓄積を示している。A 汚泥系の混合率の低い方から 625 ppm, 380 ppm, 300 ppm であり、対照の 10~20 倍の濃度である。また、混合土壌中の濃度順位とは逆の傾向を示している。同じく A 汚泥系 (PH) 土壌の混合率の低い方から 53.3 ppm, 63.7 ppm, 167.2 ppm で、対照のものの、2~4 倍ほどの値である。濃度順位は混合土壌のものと同一傾向を示している。B 汚泥系の混合土壌の方は、混合率の低い方から 55.0 ppm, 29.0 ppm, 25.0 ppm であり、濃度は対照のものとほぼ同じ程度であるが、濃度順位は混合土壌と逆の傾向を示している。根への蓄積は対照土壌の方が 35~40 ppm で、葉の値より高い値を示している。A 汚泥系 (PH) の方は混合率が低い方から 115 ppm, 85 ppm, 150 ppm で、葉より高い値を示している。B 汚泥系の方は、混合率が低い方から 5.0 ppm, 58.5 ppm, 6.0 ppm であり、10% 混合のもの

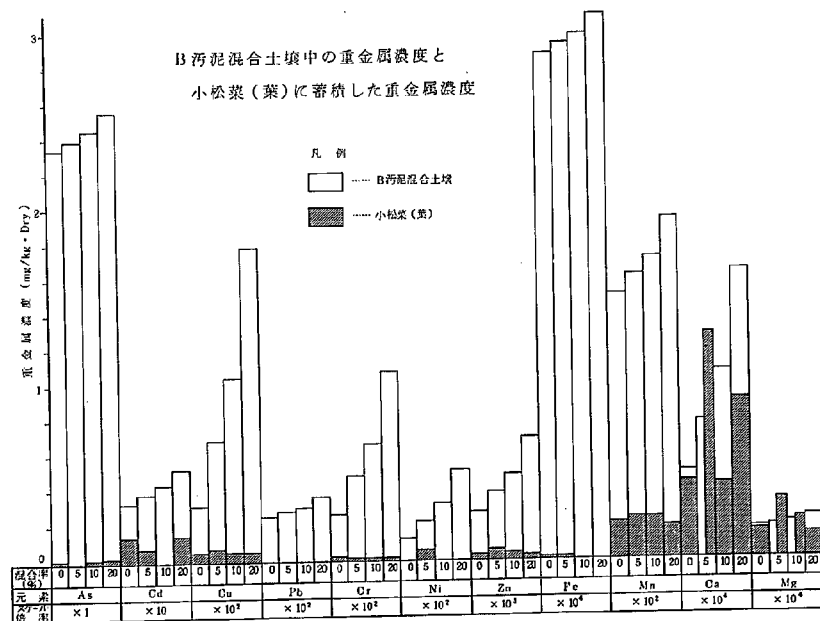


図 - 1

のを除いて葉の値より低くなっている。

以上、今回の小松葉の栽培実験の結果から有害元素のうち小松葉に蓄積しやすい元素として、Cu、Zn が挙げられる。条件によって蓄積するものは、As と Pb と Ni であるが、その傾向は同一ではない。As の場合対照土壌と A 汚泥系 (PH) 混合土壌のものは全部根に蓄積しているが、A 汚泥系の混合土壌の 5% 混合のものと 10% 混合のものにも蓄積している、その反面、混合土壌の PH 値が 8.0 に近い B 汚泥系のものには、すべて蓄積されていない。葉の方には、B 汚泥系の混合土壌と対照土壌には蓄積しており、A 汚泥系の方は PH 調節した 20% 混合土壌にのみにしか蓄積していない。また Pb は、根の方には対照土壌の PH 調節したものと、B 汚泥系の混合土壌に蓄積があって、A 汚泥系には全く蓄積していない。葉の方には、A 汚泥系の PH 調節していないものだけに蓄積している。これは、As の場合とは別の傾向である。Ni については場合は、As および、Pb と違った傾向を示している。また、葉には蓄積するが、根には蓄積されにくい元素として Cr があげられる。

Cd は根には蓄積しやすいが、葉の方には明らかな差異は認められなかった。これらの複雑な傾向の一面を図-1 に示した。本図では対照土壌及び、B 汚泥系の各混合土壌中の重金属濃度と、小松葉の葉に蓄積された重金属濃度を示してある、この図からは良く蓄積するものとそうでないもの。土壌中の濃度に比例するものと逆の傾向を示すもの等がわかる。

#### 4.3 ま と め

今回の実験条件である土壌および汚泥混合土壌中の、重金属の濃度範囲と、汚泥の混合率が 5%、10%、20% の三段階での栽培結果から、次のことが分った。

- 1) 発芽には、汚泥の混合率が 20% になると発芽阻害の傾向が現われる。
- 2) 生長には、汚泥の混合率が 5%、10% のものは良い肥料効果が認められたが、20% になると、発芽とともに生長も悪くなる。
- 3) 重金属の蓄積では、対照土壌より高い蓄積量を示した元素は、Cu と Zn であるがそれ以外の重金属では、異常蓄積するという現象は認められなかった。又、土壌中の重金属濃度と小松葉に蓄積される重金属量との比例関係は、明確ではなく、重金属量の多い B 汚泥系と少ない A 汚泥系との差は認められなかった。

#### 5. 今後の問題点

- 1) 今回の実験では、葉菜類しか対象にできなかったが、今後は、根菜、実菜類などより多くの作物について検討する必要がある。また、林業、園芸関係についても検討すれば利用範囲が広くなり、重金属の問題についても農作物の場合より有利になるであろう。
- 2) 重金属が植物に吸収、蓄積される機構を明らかにする基礎的研究が必要である。
- 3) 汚泥中や、土壌中の重金属の形態と植物に吸収される重金属量との相関等の調査も、汚泥や土壌の重金属管理の面で重要であろう。

### 3. 下水の超高度処理に関する研究

三次処理研究室 室 長 安中徳二

研究員 酒井巖司

小池幸江

小泉秀一

#### まえがき

近い将来に懸念される水資源の不足に対処するための手段として、下水処理水の直接的な再利用が不可欠なものであるという認識は、すでに一般化したものであるといっても過言ではあるまい。下水の直接的再利用の用途は、かんがい用水を主体とした農業利用のほか、冷却水等の工場用水としての利用、家庭用各種雑用水への利用など都市用水としても広範囲にわたっている。これらの用途ごとの要求水質(クオリティ)、給水方法等については、現在多くの面からの提案、検討が行なわれている段階であるが、処理技術の面からは従来の2次処理水を対象とした有機物、栄養塩類の除去を目的としたいいわゆる3次処理の単純な適用だけでは不十分であり、用途に応じた(要求水質に応じた)処理技術の適用が必要になると考えられている。

下水処理水の再利用を行なっていくうえで、水質面から特に問題となるのは、処理水中に残存する可能性のある重金属類、有機塩素化合物等の微量有害物質の他に、下水の循環に伴って蓄積する無機塩類、大腸菌その他の病原性細菌あるいはウィルス等の病原性微生物である。無機塩類は循環型の利用となる都市用水について、病原性微生物は皮膚接触の機会がある農業用水、家庭用水等について特に十分な検討が要求される。三次処理研究室では、逆浸透法および電気透析法等いわゆる下水の超高度処理法の範疇に入るプロセスについての室内実験を行なって、主として下水中の無機塩類の除去の立場から種々の問題点を明らかにしてきた。これらの方法は高度の処理水が期待できるが、費用、維持管理の面で解決すべき問題が多々残されている。本年度は、下水中に残留する病原性微生物の問題把握の第一歩として比較的測定が容易な大腸菌群をとりあげ、その測定上の問題点と、各種三次処理プロセスにおける消長等についての検討を行なった。大腸菌群の処理プロセス内での挙動が他の病原性微生物のそれと類似していることが示されていることもその理由である。本来、病原性微生物の問題は長期の疫学調査が必要とされるが、本研究では各処理プロセスにおけるこれらの消長の把握を目的としている。

#### 1. 大腸菌群と他の病原性微生物との関連

大腸菌群はグラム陰性、無芽胞の短桿菌で一定期間内に乳糖を分解して酸とガスを生成する菌と定義される。下水試験方法等で定められた方法による分析では次の3者を合わせた形で測定される。

a. *Escherichia coli* (*E. coli*)…… 温血動物の腸管中に存在するいわゆる大腸菌

b. *Acrobacter aerogenes* ..... 草原, 穀物畑の土壤中に存在するもので糞尿汚染と無関係

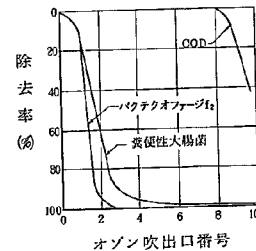
c. *Escherichia freundii* ..... イとロの中間型

培地の組成や培養温度を委えることにより発酵由来の大腸菌のみを計数することは可能であるが、試験操作が煩雑なことなどから敬遠され通常は a ~ c を一緒にした形で測定している。

大腸菌群が浄水をはじめとする水処理の分野で測定されるのはそれ自体が病原性であるということではなく、大腸菌群が他の病原菌に比べて殺菌等に対する耐性が強いいためその不在は病原菌の不在を意味しているからと言われている。ウィルスの場合には大腸菌群より耐性の強いものが存在するという問題があるが、処理により大腸菌群が少なくなった場合ウィルスも除去されているということを示唆する文献は多い。ウィルスについての報告は我が国ではまだ少ないがアメリカ合衆国では多数報告されている。以下これらの文献を参考にして殺菌プロセスにおける大腸菌群とウィルスの消長についてまとめてみる。

Nebel らはウィルスの一種であるバクテリオファージ  $I_2$  を添加した二次処理水を原水としオゾンで 15 mg/l 注入したときのウィルス、糞便性大腸菌 (*E. coli*) 及び溶解性 COD の挙動を調査しており、図-1 のような結果を得ている。この実験ではオゾン接触槽内で流下方向に沿って 9 か所オゾン吹出口があり、図の横軸がそれに相当する。なお 0 は原水流入口、10 は処理水放出口となっている。図-1 よりバクテリオファージ  $I_2$  は *E. coli* より耐性が弱く、後者が 90 多死滅した段階ですでに 100 多死滅していることが分かる。

Katzenelson らは蒸留水にウィルスないし大腸菌を浮遊させた水を原水としてオゾン注入濃度と接触時間の影響を調べている。ウィルスはポリオ I 型と大腸菌ファージ  $T_2$ 、大腸菌には *E. coli* を用いている。実験の結果は図-2 ~ 図-4 に示される。いずれの場合も初期の急速な減少とそれに続く緩やかな減少の 2 段階となっている。反応が 2 段になることの説明として微生物のフロック形成をあげている。微生物の不活性化に必要なオゾン濃度と接触時間は微生物の種類によりかなり異なるが、両ウィルスの挙動と *E. coli* のそれが類似しているこ



注) No. 0 は原水流入口  
No. 10 は処理水放出口  
滞留時間は 22 分

図-1 オゾンによる殺菌、殺ウィルス及び溶解性 COD の除去

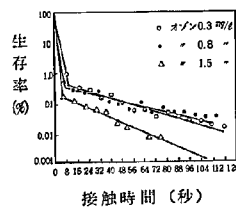


図-2 オゾンによるポリオウィルス I 型の不活性化 (5°C)

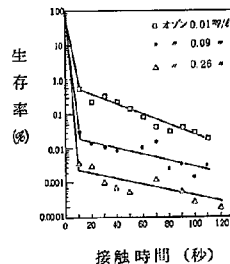


図-3 オゾンによる大腸菌ファージ  $T_2$  の不活性化 (1°C)

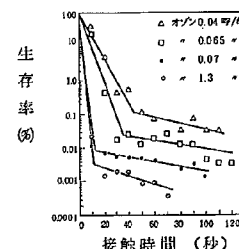


図-4 オゾンによる大腸菌 (*E. coli*) の不活性化 (1°C)

とが分かる。

塩素殺菌については Chambers らが *E. coli* と 3 種のウィルスをとりに上げ、これらを蒸留水に浮遊させた時 99% 死滅させるのに必要な  $\text{HClO}$  の濃度と接触時間の関係を図-5 にまとめている。オゾン殺菌の場合は微生物の耐性が少し異なるが、ウィルスの減少と大腸菌群の減少との間には関係のあることが分かる。

再利用の観点からみて安全な水を得るには大腸菌群及びウィルスの濃度をどこまで下げればよいかという問題が生じる。ウィルスの濃度の測定は難しいためウィルスによる基準はアメリカでもまだ設けられていないが、大腸菌群数については濃度が定められていることが多い。カリフォルニア州では下水処理場の放流水に対して 2.2 MPN/100 cc 以下という基準が設けられている。同州では雨量が極端に少なく河川に下水処理水のみが流れることが多いためである。Dryden らは 5 種の三次処理システムで実験し、大腸菌群数が 2.2 MPN/100 cc 以下になる時はポリオウィルスの除去率が 99.999% 前後になるという結論を得ている。

これらのことから大腸菌群の挙動はウィルスのそれとは必ずしも一致はしないがかなり類似したものであることが分かる。従って再利用時の安全性を検討する際大腸菌群を指標として下水処理水を評価することは有意義なものであると思われる。

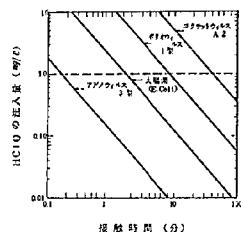


図-5 大腸菌及び各種ウィルスの  $\text{HClO}$  に対する耐性 (蒸留水 0~6°C)

## 2. 大腸菌群数測定における問題点に関する検討

水中の大腸菌群は採取後も増殖し、やがて死滅する。有機物を多量に含む下水ではこの増殖は大きいといわれ、採水後直ちに培養しないと正確な菌数を把むことは難しくなる。JIS、下水試験方法、Standard Methods等各種試験法では採水後直ちに測定操作を行なうこと、それができない場合には 10°C 以下ないし 5°C 以下に保存することを命じている。保存時間は 2~10 時間以内としている。

下水処理による処理成績を比較する際一日一回定時採水のサンプルによる比較では不十分であり、24 時間の混合試料による方が望ましく、当研究室が実施している各種の調査においても混合試料によるデータに基づいている。混合試料を作成する場合どうしても 24 時間経過したサンプルを含むことになる。BOD、COD 等では 24 時間程度ではあまり変化しないといわれているが、大腸菌群数ではどうなのか疑問が残る。本格的に調査を行なう前にサンプルを長時間保存することの影響について把握しておく必要があると考え次のような実験を行なった。

### 2.1 試験操作

下水処理場で採水後実験室に持ち帰った時刻をゼロとし、保存条件を変えて大腸菌群の経時変化を測定した。検水には東京近郊 T 団地下水処理場の流入水と放流水（塩素殺菌前）を用いた。保存条件は室温 (20°C) と低温 (5°C) とし、静置した場合とマグネチックスターラーで攪拌した場合についても検討した。サンプルは測定前に十分攪拌したが超音波分解等は用いなかった。分析は下水試験方法によるデソ法で行なった。

## 2.2. 結果及び考察

得られた結果を図-6, 7に示す。

流入水では室温に置いた場合には増殖現象が見られ、撹拌により促進されている。

放流水では低温に置いた方が減少しにくい傾向があり、図-7では増殖すら生じている。この場合撹拌による影響はあまり認められない。2ケースしか実験を行っていないが、流入水と放流水とでは保存温度に対する対応が異なるように思われる。

保存による大腸菌群数の変動は時刻ゼロの時の値を1とすると24時間以内であれば0.4~1.6の間におさまっている。生水を28~30℃に保ち振とう培養した時、12時間後に13倍まで増殖したという報告もあり、条件がそろえば生水や初流出水ではかなりの増殖が予想されるが、通常の保存操作では24時間以内にオーダーが変わるというまでの変化は見られないと思われる。但し、大腸菌群数の除去率を比較する際には長時間放置したサンプルは用いない方がいいと思われる。以下のデータは全て採水後なるべく速やかに測定して得られたものである。

なお大腸菌群の測定法には大別して最確数(MPN)によるものと平板法の2種類ある。河川、湖沼等の環境基準にはBGLB培地によるMPN法が用いられ、下水処理場放流水の基準にはデソ培地による平板法が用いられている。本年度の研究では分析した場所の事情あり分析法は統一を欠くものとなったが、T団地下水処理場についてはデソ法を、京都市鳥羽下水処理場及び同処理場内の三次処理実験施設についてはBGLB培地によるMPN法を用いた。

## 3. 下水処理における大腸菌群の挙動

本年度は下水処理において大腸菌群がどういった挙動をとるかにについて、下水処理場流入水及び放流水における時間変動と各種処理プロセスにおける除去率の2点に注目して調査を行ない、次のような結果を得た。

### 3.1 時間変動

T団地下水処理場において6月中旬の週に行なった調査より流入水と放流水中の大腸菌群数及び流入水量の時間変動について図-8のような結果が得られた。

流入水では午前7時から8時にかけて大きなピークがある。このピークは流入水量のピークに

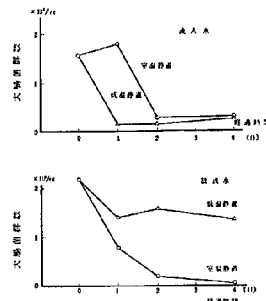


図-6 保存条件の違いによる大腸菌群数の変化(その1)

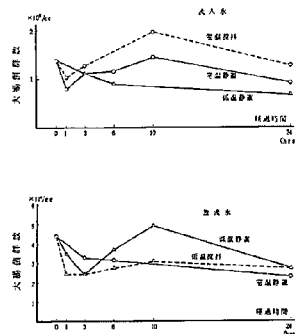


図-7 保存条件の違いによる大腸菌群数の変化(その2)

比べ1時間程早くなっている。放流水では午前11時にピークがあり、流入水のピークに対応しているものと思われる。

ピーク時の値と平均値との比は流入水では2.6、放流水では2.5となっており流入水量での値2.3より少し大きくなっている。水量×濃度で求めた負荷量で考えると流入水でも放流水でも午前中のピークの比重が大きく一日の過半を占めている。

大規模下水処理場では変動の様子が少し変わってくる。京都市鳥羽下水処理場で3月上旬の週日で晴天の日に初沈流出水、二次処理水、汚過水を対象として午前9時から午後6時までの10時間にわたり大腸菌群数の変動を調査した。結果を図-9に示す。

初沈流出水では午前10時から午後5時までの間が谷となっており朝と夕方にピークが予想される。これに反して二次処理水、汚過水ではあまり顕著なピークはみられなかった。図-8の小規模処理場と比べ二次処理水における変動が小さくなっていることが指摘できる。

### 3.2 各種処理プロセスによる除去効果

活性汚泥処理による除去率は図-8ないし図-9から求めることができる。T団地下水处理場の場合には濃度の平均値では87.8%, 負荷量としては92.3%の除去率が得られている。鳥羽下水処理場では図-9の範囲内で濃度の平均値による除去率を求めると99.5%となる。

三次処理プロセスにおける大腸菌群の除去について本年度より調査を開始した。三次処理プロセスのうち急速汚過と硫酸バンドによる凝集沈殿の2つを取り上げて調査した結果を図-10に示す。いずれも二次処理水を原水としたもので滞留時間はそれぞれ10分、2時間である。サンプルは原則として午前10時に二次処理水と同時に採水したもので、凝集沈殿水については少し時間のズレがある。

両プロセスの除去率を比較すると次のようになる。

|      |        |       |
|------|--------|-------|
| 急速汚過 | 30～95% | 平均71% |
| 凝集沈殿 | 30～89% | 平均64% |

図-8 流入水と放流水中の大腸菌群数及び流入水量の日間変動（T団地下水处理場）

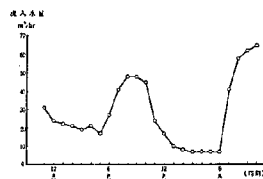
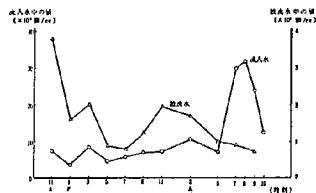


図-9 大腸菌群数の日間変動（鳥羽プラント）

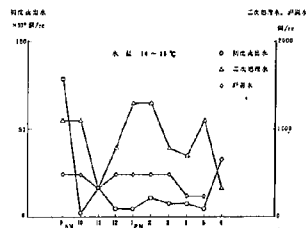
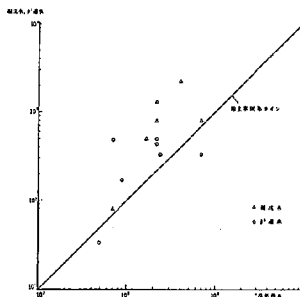


図-10 三次処理による大腸菌群の除去



三次処理プロセスでは原水中の大腸菌群数が低くなっていることもあり除去率は70%前後にとどまっている。

以上の結果から三次処理を含めた現在のフローを考えた場合、大腸菌群の除去においては活性汚泥処理の比重が大きいことが指摘できる。

#### 4. 大腸菌群の簡易試験法の評価

大腸菌群の試験では培地の調整、サンプルの希釈等が作業を煩雑にしている。M社で開発された大腸菌群測定用サンプラーはフィルターを用いたもので、サンプラー中の検水から濾紙が1.0 ccを吸収し、その水により溶解化した培地により培養される仕組みとなっている。サンプラーに刻まれた標線を使うと10倍希釈までは可能である。鳥羽下水処理場の初沈流出水、二次処理水、滲過水についてMPN法と簡易法の両法を用いて測定した結果を図-11に示す。同図によると両法の違いはかなり大きいことが分かる。特に初沈流出水において差が大きくなって

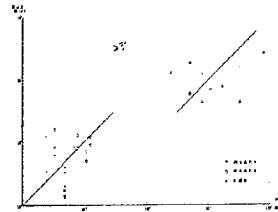


図-11 簡易法とMPN法の比較

いるが、これは検水の希釈の際100倍希釈という少し無理な操作が入ったことと、サンプラー内で十分に混合されなかったためではないかと思われる。下水及びその処理水を対象とする場合には10倍ないしそれ以上の希釈をせねばならず希釈のための装置を正確なものにしておかないと大きな誤差を生ずる恐れがある。

#### 5. 今後の問題点

下水処理水の疫学面での安全性については将来はウィルスの同定定量まで含めて長期的な調査をする必要があるが、当面は大腸菌群を指標として下水処理における消長をさらに詳細に調べておくことが重要である。また有効かつ安全な殺菌方法についても検討して行く予定である。

#### 参考文献

- 1) C.Nebel 他 Ozone disinfection of industrial-municipal secondary effluents WPCF 1973 Dec.
- 2) E.Katzenelson 他 Inactivation Kinetics of viruses and bacteria in water by Use of Ozone AWWA 1974. Dec.
- 3) C.W. Chambers Chlorination for Control of Bacteria and Viruses in Treatment Plant Effluents WPCF 1971 Feb.
- 4) F.D. Dryden 他 Research and Application of Water Reclamation Technology in Southern California  
第5回 日米下水処理委員会セミナー資料
- 5) 吉野 他 活性汚泥法における大腸菌群除去率の安定化 下水道協会誌 1971. 2.

## II 国立機関公害防止等試験研究費による研究

# 1. 下水処理場及び公共用水域における有機汚濁物質の 分解過程に関する研究

建設省土木研究所水質研究室

村上 健・長谷川 清

渡部春樹・小森行也

研究期間 昭和51年度～54年度

52年度予算 10,677千円

## Biodegradation of Organic Substances by Biological Treatment and in Natural Waters

(FY 1976 ~ 1979)

K. Murakami, K. Hasegawa, H. Watanabe and K. Komori  
Public Works Research Institute Ministry of Construction

Effluent from a sewage treatment plant contains various kinds of refractory organic substances. These substances, after being discharged into a receiving water, may accumulate in the water body and may cause adverse effects on water use and the environment, although at least a part of these pollutants is decomposed gradually. If this is the case, it will be necessary to provide additional treatment function in a sewage treatment plant for removing these refractory pollutants.

Therefore the study was started from 1976 to identify the refractory organic substances, to investigate the process of the formation of these substances and to clarify the fate of them in receiving waters.

In this fiscal year, four kinds of investigation were carried out. Summary of the results is as follows:

### 1) The chemical composition of primary sludge and effluents

This analysis was carried out for primary sludge and effluents of two sewage treatment plants. In organic matters of primary sludge, protein, carbohydrates and lipids accounted for 29.7%, 20.5% and 19.4% respectively. Likewise in organic matters of primary effluents, those accounted for 30.3%, 16.0% and 4.4% respectively. The sum of the three components is from about 50 to 70% in total organics. For investigating the chemical composition of organic matters, it is necessary to analyze other components, such as ABS, tannin, lignin, fulvic acid and Humic acid.

### 2) Identification and quantity of trace organic compounds in wastewater

Trace organic compounds such as n-alkans, fatty acids, phthalate esters, sterols,

indol and so on were identified in wastewater. The concentration of these compounds was in the order of ppb or less. The average percent removal of trace organic compounds was more than 90% by secondary treatment.

### 3) Biodegradation of amino acids, organic acids, aromatic compounds

The metabolic compounds remained in the solution after the biodegradation of amino acids, organic acids, aromatic compounds. Gel chromatograms of these metabolic compounds exhibited nearly the same pattern.

### 4) Decay of organic pollutants in natural waters

The first order decay coefficients  $k_1$  for the secondary effluents from well operated and maintained wastewater treatment plants were founded to be less than 0.04 per day at 20°C. The magnitude of  $k_1$  for river and lake waters seemed to become large in proportion to the concentration of organic pollutants. Major portion of these pollutants decayed within about first two weeks and the refractory organic substances remained. The magnitude of  $k_1$  for the latter period was from 0.01 to 0.02 per day.

## 1. はじめに

公共用水域の有機性汚濁の程度や有機物濃度を表わす指標としては、従来からBOD、CODが用いられており、生物処理を主体とする2次処理までの下水処理においてはBODを主目標として処理が行われてきた。従って、下水処理において個々の有機物に注目した場合には必ずしも十分な除去が行われていない可能性があり、公共用水域の有機汚濁を防止するという観点からすれば問題がないわけではない。このような問題点を解明するためには下水中の有機物の分解過程を明らかにして、有機物総量あるいは有機成分を減少させるという観点から処理プロセスの再評価を行なう必要がある。また、下水処理水中に残存する有機物については、それらの有機物が公共用水域でさらに分解されていく過程を調べ、好ましくない有機物が公共用水域に蓄積することを防ぐという観点から処理プロセスの改善に結びつけていかなければならない。

本年度は次の事項について検討した。

(1) 下水、下水汚泥及び河川水中の有機物組成について調査した。

(2) 下水処理場の各処理工程における有機物の除去効果についてガスクロマトグラフの手法を用いて評価を行なった。

(3) 流入下水中の代表的有機物であるアミノ酸や有機酸の分解過程について調査した。

(4) 公共水域内での有機物の減衰過程について、前年度の調査をかまえて、自浄作用の評価を行なった。

## 2. 下水、下水汚染、河川水の有機物組成

下水に含有されている有機物は天然あるいは人工のものを含めてその数は無限といってもよいであろう。その中で

個々の有機物の積み重ねによって全体像を描き出すことは非常に難しい。というのは現在のところ、そのような分析手法が確立されていないことと膨大な時間、労力、費用を要するであろうと考えられるためである。

ここではまず有機物の分類として全炭水化物、全蛋白質、全脂質などを用いて有機物の収支を求めたものである。従って、例えば炭水化物の場合にはセルロースなどもグルコースに分解するものと仮定して、グルコースに換算して求めた。

表-2.1 最初沈殿池の汚泥及び流出水の有機物組成

|     | 蒸発残渣物<br>(mg/l) | 強熱減量<br>(%) | 有機物の組成 (%) |      |      |      |
|-----|-----------------|-------------|------------|------|------|------|
|     |                 |             | 全炭水化物      | 全脂質  | 全蛋白質 | その他  |
| 汚泥  | 12,700          | 69.1        | 20.5       | 19.4 | 29.7 | 30.4 |
| 流出水 | 655             | 69.8        | 16.0       | 4.4  | 30.3 | 49.3 |

表-2.2 二次処理水中の溶解性有機物組成  
—全CODに対する割合(%)—

|                | 都市下水の<br>散水法 | 家庭下水の長時間<br>エアレーション法 |
|----------------|--------------|----------------------|
| 炭水化物           | 5.9          | 4.6                  |
| 蛋白質            | 21.6         | 23.1                 |
| タンニン及び<br>リグニン | 1.3          | 1.0                  |
| 陰イオン性<br>洗剤    | 16.6         | 16.0                 |
| エーテル<br>抽出物    | 13.4         | 16.3                 |
| フルボ酸           | 25.4         | 24.0                 |
| フミン酸           | 12.5         | 6.1                  |
| ハイマ<br>メラニン酸   | 7.7          | 4.8                  |

表-2.3 多摩川水中の有機物の組成  
—全溶解性有機物に対する割合(%)—

|       |                   |
|-------|-------------------|
| 炭水化物  | 16~18             |
| 蛋白質   | 29~36 (アミノ酸 ~25%) |
| 脂質    | ~3                |
| 尿素    | ~1                |
| A B S | 9~16              |

表-2.4 下水汚泥の有機物組成

|                 | 炭水化物<br>(mg/g) | 蛋白質<br>(%) | 有機物の組成(%) |      |      |      |
|-----------------|----------------|------------|-----------|------|------|------|
|                 |                |            | 全炭水化物     | 全脂質  | 全蛋白質 | その他  |
| 初沈及び<br>余剰汚泥    | 39,500         | 74.4       | 23.3      | 19.4 | 32.7 | 24.7 |
| 嫌気性消化<br>汚泥混合液  | 25,300         | 58.7       | 12.4      | 17.2 | 41.4 | 29.0 |
| 嫌気性消化<br>汚泥上澄液* | 4,050          | 65.7       | 3.8       | 2.2  | 82.6 | 11.5 |

表-2.1は2つの下水処理場で採取した最初沈殿池の汚泥と流出水の有機物組成を平均値で示したものである。全炭水化物はグルコース換算のアンスロン比色法、全脂質はトリバリン換算のクロマトオキシサン法、全蛋白質はグルタミン酸換算のニンヒドリン比色法で測定した。炭水化物中の有機物の割合は汚泥も流出水も約70%であった。汚泥中の有機物の組成としては蛋白質、炭水化物、脂質の順に大きく、この3種類で有機物全体の約70%を占めた。流出水の場合にも、占める割合の順序は汚泥と同じ様であったが、この3種類で有機物全体に占める割合は50%にすぎなかった。

表-2.2はJesephら<sup>1)</sup>によって明らかにされている二次処理水中の溶解性有機物の組成を示したものである。エーテル抽出物の中でGC-MSによって同定された物質は脂肪酸、n-アルカン、アルキルベンゼン、多環芳香族化合物などであったとしている。また、土壌の腐食によって生成するといわれているフルボン酸、フミン酸、ハイマトメラニン酸が合計34.9~45.6%も占めているのが注目される。

表-2.3は小倉ら<sup>2)</sup>の示した多摩川水中の有機物組成である。炭水化物、蛋白質、脂質の割合は表-2.1流出水の場合とはほぼ同程度である。ここでもやはり同定された有機物の割合は50~70%であるとしている。

表-2.4は佐藤ら<sup>3)</sup>の示した下水汚泥の有機物組成である。初沈及び余剰汚泥の有機物組成は表-2.1汚泥の場合とはほぼ同程度である。しかし、嫌気性消化汚泥混合液の場合には炭水化物の割合が減少し、蛋白質の割合が増加している。嫌気性消化汚泥上澄液の場合には蛋白質の占める割合が非常に大きく、下水処理場ではこのような溶液が汚泥処理系から水処理系に返送されるものと考えられる。

表-2.1~2.4までの結果として、有機物の全体像は炭水化物、蛋白質、脂質、A B S、タンニン及びリグニン、フルボン酸、フミン酸をおさえることでほぼ描けるのではないかと考える。しかし、下水処理過程あるいは公共用水域内における有機物の質的变化についてはガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、GC-MSなどを用いることによって明らかにしていく必要がある。

### 3. 下水処理場の各処理工程における難水溶性有機物の除去効果

下水のように多種類の有機物が比較的低濃度で存在している系の中で有機物を同定することは、これまで非常に困難であったが、近年の分析技術の進歩によってある程度可能になってきた。しかし、分析方法については今だに確立していないのが現状である。本実験は生物学的に難分解性と考えられる芳香族化合物に着目して、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)による同定方法と同定された物質のガスクロマトグラフ(GC)による定量方法を確立するために実施した。また、確立した方法を応用して、下水中の芳香族化合物などが一次処理、二次処理あるいは三次処理の過程でどのように除去されていくかを検討した。尚、本実験で評価できる範囲はJesephらの分類(表-2.2)のエーテル抽出物に相当すると考えられる。

#### 3.1 同定及び定量方法の検討

##### 3.1.1 実験方法

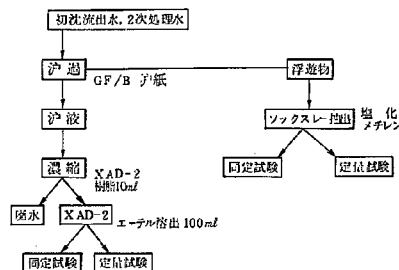


図-3.1 分析のフローシート

試料は川崎市I下水処理場で採取した初沈流出水と二次処理水である。TOCはそれぞれ40.5ppm、12.6ppmであった。図-3.1は分析のフローシートである。初沈流出水と二次処理水はそれぞれGF/B濾紙でろ過して浮遊物とろ液に分け、浮遊物とろ液についてそれぞれ同定試験と定量試験を行なった。下水中の芳香族化合物は微量であることが予想されたので、ろ液についてはXAD-2樹脂に吸着させて濃縮し、それをエーテルで溶出させて各試験を行なった。XAD-2樹脂を通したろ液の量は初沈流出水4

表-3.1 GC-MSの測定条件

|             | 過 液                           |                               |                               | 浮 遊 物                         |                                  |                               |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
|             | 低沸点化合物                        | 中沸点化合物                        | 高沸点化合物                        | 低沸点化合物                        | 中沸点化合物                           | 高沸点化合物                        |
| 固定相液体       | PEG 20M, 5%                   | OV-101, 5%                    | OV-101, 5%                    | PEG 20M, 5%                   | OV-101, 5%                       | OV-101, 5%                    |
| 固定相担体       | Chromosorb W (AW) 80/100 mesh | Chromosorb W (AW) 80/100 mesh | Chromosorb W (AW) 80/100 mesh | Chromosorb W (AW) 80/100 mesh | Chromosorb W (AW) 80/100 mesh    | Chromosorb W (AW) 80/100 mesh |
| カラム         | 1m×2 mm i.d.                  | 1m×2 mm i.d.                  | 1m×2 mm i.d.                  | 1m×2 mm i.d.                  | 1m×2 mm i.d.                     | 1m×2 mm i.d.                  |
| 注入部温度       | 200°C                         | 260°C                         | 260°C                         | 200°C                         | 260°C                            | 270°C                         |
| キャリアガス      | He 30 ml/min                  | He 30 ml/min                  | He 30 ml/min                  | He 30 ml/min                  | He 30 ml/min                     | He 30 ml/min                  |
| カラム温度       | 90°C                          | 50-250°C (2°C/min)            | 200°C                         | 90°C                          | 60-240°C, 2°C/min 初流 80-240°C 2次 | 220-265°C (2°C/min)           |
| チャート速度      | 1 cm/min                      | 1 cm/min                      | 1 cm/min                      | 1 cm/min                      | 1 cm/min                         | 1 cm/min                      |
| イオン化電圧      | 70 V                          | 70 V                          | 70 V                          | 70 V                          | 70 V                             | 70 V                          |
| 全放射電流       | 80 $\mu$ A                    | 80 $\mu$ A                    | 80 $\mu$ A                    | 80 $\mu$ A                    | 80 $\mu$ A                       | 80 $\mu$ A                    |
| イオン加速電圧     | 3,000 V                       | 3,000 V                       | 3,000 V                       | 3,000 V                       | 3,000 V                          | 3,000 V                       |
| 磁場掃引速度      | 3-5                           | 3-5 (m/e 0-500 で 6 秒)         | 3-5                           | 3-5                           | 3-5 (m/e 0-500 で 6 秒)            | 3-5                           |
| ヘリウムセパレータ温度 | 250°C                         | 250°C                         | 250°C                         | 250°C                         | 250°C                            | 250°C                         |
| イオン化室温度     | 230°C                         | 230°C                         | 230°C                         | 230°C                         | 230°C                            | 230°C                         |

れ、二次処理水 10  $\mu$ l である。また、口紙上の浮遊物は塩化メチレンでソックスレー抽出し、測定及び定性試験を行った。

表-3.1 は GC-MS の測定条件を示したものである。実験当初は中沸点化合物の条件についてだけ検討したが、この条件ではアニリンやニトロベンゼン等の低沸点化合物やベンズビレン等の高沸点化合物が検出されないことがわかったので、3 条件に分けて検討した。

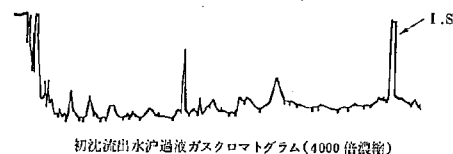


図-3.2 濾過液中の中沸点化合物のガスクロマトグラム

図-3.2 は中沸点化合物の条件でのガスクロマトグラムの 1 例を示したものである。測定時間は約 60 分であるが、大小多数のピークがみられ分離も比較的良好である。二次処理水は初沈流出水に比べてピークも少なく、ピークも低

い。しかし、一部のものは逆に高くなっていることから、濃縮倍率の違いはあるもののこれらは生物学的に除去されない成分と考えられる。

### 3.1.2 実験結果及び考察

XAD-2 樹脂は芳香族化合物のような難水溶性物質の濃縮には非常に有効であることが知られている。XAD-2 樹脂を通過前後の TOC 変化から難水溶性物質の量を推定した結果、初沈流出水では 10.0%, 二次処理水では 6% であった。この値は特に工場排水の占める割合や種類によって変わってくるものと思われるが、下水の溶解性有機物の中で難水溶性有機物の占める割合は比較的小さく、大部分が水溶性物質と考えられる。

表-3.2 は GC-MS で測定された物質を示している。浮遊物に吸着されている物質と濾液中の物質を比較すると、測定条件としてはほぼ同一であるにもかかわらず、両者に共通して検出されたのはフタル酸エステルのみであった。また、初沈流出水と二次処理水では初沈流出水の方がはるかに測定されたものが多かったことから、相対的に濃度の高いことが予想される。初沈流出水浮遊物で測定された主な物質は炭化水素、フタル酸エステル、脂肪酸とそのエステル、ステロイドであり、同族体ごとに区分されてガスクロマトグラム上にあらわれた。初沈流出水濾液で測定されたものはニコチン、カフェイン、オートリジンスルホンアミド等の水溶性物質とフタル酸エステル、ジメチルナフタリン、ベンゼンの塩素置換体、インドールなどであった。二次処理水濾液では主にフタル酸エステルとベンゼンの塩素置換体であった。フタル酸エステルはプラスチックの可

表-3.2 GC-MSにより同定した化合物

| 近沈流出水浮遊物                  | 初沈流出水濾過液                 |
|---------------------------|--------------------------|
| n-dacane                  | indole                   |
| n-undecane                | nicotine                 |
| n-dodecane                | 3-methylindole           |
| n-tridecane               | 1, 3-dimethylnaphthalene |
| n-tetradecane             | 1, 2-dimethylnaphthalene |
| pentadecane (branch)      | dimethyl phthalate       |
| n-hexadecane              | diethyl phthalate        |
| undecylbenzene            | o-toluenesulfonamide     |
| dodecylbenzene (branch)   | pentachlorophenol        |
| diisobutyl phthalate      | caffeine                 |
| pentadecanoic acid        | diisobutyl phthalate     |
| methyl palmitate          | di-n-butyl phthalate     |
| palmitic acid             | di-n-amyl phthalate      |
| methyl stearate           | di-n-heptyl phthalate    |
| oleic acid                | trichlorobenzene         |
| stearic acid              | acetophenone             |
| eicosanoic acid           | 2-phenyl-2-propanol      |
| di-2-ethylhexyl phthalate | 二次処理水濾過液                 |
| silicone oil              | dichlorobenzene          |
| cholestanol               | 1, 2, 4-trichlorobenzene |
| cholesterol               | diethyl phthalate        |
| campesterol               | o-toluenesulfonamide     |
| sitostanol                | diisobutyl phthalate     |
| $\beta$ -sitostanol       | di-n-butyl phthalate     |
| 二次処理水浮遊物                  | di-n-amyl phthalate      |
| diisobutyl phthalate      | di-n-octyl phthalate     |
| di-n-butyl phthalate      | trichlorobenzene         |
| methyl palmitate          |                          |
| di-2-ethylhexyl phthalate |                          |

剤として広く使用されており、環境汚染物質として知られているものである。また、ベンゼンの塩素置換体は難生物分解性物質の分類に属するものである。

同定試験の結果によれば芳香族化合物の分析方法を確立するという目的に対しては今回定めた方法が最良の方法とは必ずしもいえない。というのは試料が複雑な混合物であるためピークが重なって同定不能のものが多かったこと、及びGC-MSの感度まで芳香族化合物が濃縮されなかったことなどの理由による。このため、もう1段階の前処理を加えて粗分離をすること、濃縮倍率を高めることなどによって検出されてくる物質も多くなるであろう。

また、芳香族化合物の存在をさらに検索するために、GC-MSより感度がよく、芳香族化合物に対して選択性もあるマスフラグメントグラフィ(MF)の手法を適用して検討した。この方法は芳香族化合物のマススペクトルに共通するm/e50のフラグメントイオンのモニターを行なうものである。この結果、MFで出現する大きなピークはほとんどGC-MSで同定された物質であった。

定量方法については同定試験のGC条件とはほぼ同一であった。表-3.3は同定された成分の一部について一連の操作を行なって回収率を求めた結果を示している。平均回収

表-3.3 回収率の測定結果

| 濾液             |         |         |        |
|----------------|---------|---------|--------|
| 化合物            | 添加量(μg) | 定量値(μg) | 回収率(%) |
| アニリン           | 106     | 31.0    | 29.2   |
| ニトロベンゼン        | 237     | 196     | 82.7   |
| インドール          | 101     | 74.4    | 73.5   |
| ニコチン           | 1,000   | 15.0    | 1.5    |
| カフェイン          | 333     | 110     | 33.0   |
| 1, 2-ジメチルナフタレン | 11.6    | 5.0     | 43.1   |
| フタル酸ジエチル       | 38.6    | 30.8    | 79.8   |
| o-トルエンスルホンアミド  | 125     | 23.4    | 18.7   |
| フタル酸ジイソブチル     | 95.3    | 78.0    | 81.8   |
| 3, 4-ベンズビレン    | 1,000   | 94.8    | 94.8   |

浮遊物

| 化合物         | 添加量(μg) | 定量値(μg) | 回収率(%) |
|-------------|---------|---------|--------|
| アニリン        | 1,063   | 731     | 68.7   |
| ニトロベンゼン     | 1,197   | 1,176   | 98.1   |
| n-ヘキサデカン    | 91.7    | 78.0    | 85.1   |
| n-ドデシルベンゼン  | 886     | 86.0    | 97.1   |
| フタル酸ジイソブチル  | 1,154   | 1,179   | 102.2  |
| パルミチン酸      | 4,204   | 3,834   | 91.3   |
| ステアリン酸メチル   | 816     | 840     | 102.9  |
| ステアリン酸      | 10,790  | 10,500  | 97.3   |
| コレステロール     | 47,100  | 46,200  | 98.1   |
| 3, 4-ベンズビレン | 83.0    | 36.1    | 43.5   |

率は濾液で52.8%、浮遊物で88.4%であった。濾液の回収率が低かったのはアニリン、ニコチン、カフェイン、o-トルエンスルホンアミド等の水溶性の強い物質であることから、XAD-2樹脂にはほとんど吸着されないためであろう。

表-3.4は初沈流出水と二次処理水について定量した結果を示したものである。個々の物質についてはパルミチン酸、ステアリン酸、コレステロールが100 ppbオーダーである以外はいずれも極く微量で、特に二次処理水ではNDのものが多かった。定量した有機物の濃度の総和は、初沈流出水では浮遊物に1,620 ppb、濾液に68 ppbである。二次処理水では浮遊物に43 ppb、濾液に6 ppbである。

本実験の手法を応用すれば芳香族化合物だけでなく、炭化水素、脂肪酸及びそのエステル、ステロイドなど多くの物質が検出されているので、一般的に難水溶性有機物についての情報が得られると考えられる。従って、下水処理工程における処理効果を評価するには、同定された個々の物質の濃度変化を追跡していくのではなく、ガスクロマトグラム上のピーク面積を積算して、その変化を処理工程と対

表-3.4 下水処理水の定量結果  
存在量=定量値/回収率

|                       | 化 合 物           | 初 沈 液 出 水 |                     | 2 次 処 理 水         |                       |
|-----------------------|-----------------|-----------|---------------------|-------------------|-----------------------|
|                       |                 | 定量値(ppb)  | 存在量(ppb)            | 定量値(ppb)          | 存在量(ppb)              |
| 総<br>液<br>成<br>分      | ア ニ リ ン         | N D       | —                   | N D               | —                     |
|                       | ニ ト ロ ベ ン ゼ ン   | N D       | —                   | N D               | —                     |
|                       | イ ン ド ー ル       | 13.0      | 17.7                | N D               | 0.17 以下               |
|                       | ニ コ チ ン         | 0.4       | 26.7                | N D               | 11.1 以下               |
|                       | カ フ ェ イ ン       | 2.0       | 6.1                 | N D               | 0.5 以下                |
|                       | 1,2-ジメチルナフタレン   | 0.1       | 0.2                 | N D               | 0.1 以下                |
|                       | ソ タ ル 酸 ジ エ チ ル | 1.2       | 1.5                 | 0.7               | 0.9                   |
|                       | o-トルエンスルホンアミド   | 0.25      | 1.3                 | N D               | 0.7 <sup>5</sup> 以下   |
|                       | フタル酸ジイソブチル      | 11.5      | 14.1                | 4.5               | 5.5                   |
|                       | 3,4-ベンズピレン      | N D       | 0.08 以下             | N D               | 0.08 以下               |
| 浮<br>遊<br>物<br>成<br>分 | ア ニ リ ン         | N D       | 0.3 <sup>3</sup> 以下 | N D               | 0.2 <sup>2</sup> 以下   |
|                       | ニ ト ロ ベ ン ゼ ン   | N D       | 0.2 <sup>6</sup> 以下 | N D               | 0.2 以下                |
|                       | n-テトラデカン        | 0.44      | 0.52                | 0.01 <sup>3</sup> | 0.015                 |
|                       | n-ドデシルベンゼン      | 2.6       | 2.7                 | 0.009             | 0.009                 |
|                       | フタル酸ジイソブチル      | 8.8       | 8.6                 | 0.37              | 0.36                  |
|                       | パ ル ミ チ ン 酸     | 471       | 516                 | 11                | 12                    |
|                       | ステアリン酸メチル       | 0.40      | 0.39                | 0.13              | 0.13                  |
|                       | ステアリン酸          | 330       | 339                 | 17                | 17                    |
|                       | コレステロール         | 735       | 749                 | 13                | 13                    |
|                       | 3,4-ベンズピレン      | N D       | 0.6 <sup>5</sup> 以下 | N D               | 0.007 <sup>3</sup> 以下 |

示させていく方が適当ではないかと考える。その理由としては第1に同定されなかった有機物に対する効果も評価に入ること、第2はFID検出器に対する有機物の感度が物質によってそれほど違わないと仮定すれば、ピーク面積が濃度にはば対応すると考えられることの2点からである。

また、今回は行なわなかったが、同定された有機物の生物に対する毒性、生物濃縮性、物質の由来等に関する調査が別途必要であろう。

### 3.2 各処理工程における除去効果

通常の下水処理場は一次処理と二次処理までであるが、本実験では三次処理をパイロットプラントあるいは実施場で実施しているA下水処理場とB下水処理場について各処理工程毎に難水溶性有機物の調査を行なった。A下水処理場は標準活性汚泥法で処理を行っており、我国の代表的な大規模下水処理場である。B下水処理場は主として閉地下水を標準活性汚泥法で処理している。

表-3.5はそれぞれの下水処理場で採取した試料の種類を示したものである。

表-3.6には試料の水質を示す。試料はいずれも1時間あるいは2時間毎に一定量を採水して24時間分を混合したものである。

表-3.5 試料の種類

A 下水処理場及び三次処理パイロットプラント  
一次処理水→二次処理水→凝集沈殿水→活性炭処理水No.6  
→活性炭処理水No.2

B 下水処理場及び三次処理施設  
一次処理水→二次処理水→凝集沈殿水→活性炭処理水

表-3.6 試料の水質

|             | A 下水処理場            |                    | B 下水処理場        |                  |
|-------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------|
|             | TOC<br>(mg/l)      | D-TOC*<br>(mg/l)   | TOC<br>(mg/l)  | D-TOC*<br>(mg/l) |
| 一 次 処 理 水   | 98.2               | 43.6               | 102.8          | 42.0             |
| 二 次 処 理 水   | 17.8<br>(81.8)     | 15.3<br>(64.9)     | 16.8<br>(83.7) | 11.0<br>(73.8)   |
| 凝 集 沈 殿 水   | 18.0<br>(81.7)     | 16.0<br>(63.3)     | 7.0<br>(93.2)  | 7.0<br>(83.3)    |
| 活 性 炭 処 理 水 | No.2<br>13.0(86.8) | No.2<br>13.0(70.2) | 2.0<br>(98.1)  | 2.0<br>(95.2)    |
|             | No.6<br>13.0(86.8) | No.6<br>14.0(67.9) |                |                  |

( ) 内は一次処理水から求めた除去率, \* D-TOCは溶解性TOC

### 3.2.1 有機成分の定量結果

各成分の定量方法及び実験条件は前項3.1には準じて行なった。

表-3.7、表-3.8は各成分の定量結果を示したものである。処理工程毎に定量限界値が異なるのは定量成分以外の有機物による妨害やバックグラウンドの大きさがそれぞれ違うためである。従って、処理の最も進んだ活性炭処理水の定量限界値が最も低くなる。低沸点化合物であるアニリン、ニトロベンゼンは凝集沈殿処理まではいずれも定量限界以下であったものが、活性炭処理水では極く低濃度ではあるが検出されている。これは活性炭処理の段階で生成したのではなく、他の有機物が活性炭処理までに除去されたため、測定における妨害が小さくなり、生物学的に除去されにくいアニリンとニトロベンゼンが検出されたと考える方が妥当であろう。中沸点化合物で一次処理水に検出されたのは、炉過液成分ではニコチン、カフェイン、フタル酸ジイソブチル、1,2-ジメチルナフタレン、フタル酸ジエチルである。これらはB処理場のニコチンを例外としていずれも二次処理の段階ではほとんど除去される。しかし、

インドール、フタル酸ジエチル、カフェイン、フタル酸ジイソブチル、1,2-ジメチルナフタレンは活性炭処理をした段階でもppbオーダーあるいはそれ以下の濃度で検出されている。中沸点化合物の浮遊物成分で一次処理水に検出されたのはn-テトラデカン、コレステロールである。二次処理の段階ではステアリン酸、コレステロール、パルミチン酸、ステアリン酸メチルなどがppbオーダーで検出されているが、これらの成分は活性炭処理によってほとんど除去されている。また、高沸点化合物である3,4-ベンズピレンは浮遊物に吸着された形態でppbオーダー以上検出された。しかし、二次処理以後ではA処理場の凝集沈殿水を除いて、いずれも検出限界以下あるいはppbオーダー以下である。

A下水処理場では有機物除去用の活性炭としてカルゴンSGL 8×30メッシュを使用している。表-3.9はA下水処理場で約6ヶ月間使用した後の老廃炭と新炭について、16成分の吸着率を測定したものである。新炭の吸着率は3,4-ベンズピレンの97%を除けば、すべて99%以上である。しかし、老廃炭の場合にはかなり吸着率が低下し

表-3.7 A下水処理場の各処理水の定量結果

|                       | 化 合 物         | 単 位 ppb   |           |           |                      |                      |
|-----------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|----------------------|
|                       |               | 一 次 処 理 水 | 二 次 処 理 水 | 凝 集 沈 殿 水 | 活 性 炭 処 理 水<br>No. 2 | 活 性 炭 処 理 水<br>No. 6 |
| 過<br>液<br>成<br>分      | ニトロベンゼン       | <0.06     | <0.01     | <0.01     | 0.03                 | 0.06                 |
|                       | アニリン          | <0.6      | <0.08     | <0.08     | <0.02                | <0.02                |
|                       | インドール         | <0.2      | <0.03     | <0.03     | 0.22                 | <0.01                |
|                       | ニコチン          | 3.4       | <0.7      | <0.7      | <0.4                 | <0.4                 |
|                       | 1,2-ジメチルナフタレン | <0.1      | <0.02     | <0.02     | <0.01                | <0.01                |
|                       | フタル酸ジエチル      | <4.4      | 0.14      | 0.06      | 0.65                 | 1.01                 |
|                       | o-トルエンスルホンアミド | <5        | <1        | <1        | <0.5                 | <0.5                 |
|                       | カフェイン         | 11        | 0.1       | 0.1       | 0.1                  | 0.1                  |
|                       | フタル酸ジイソブチル    | 0.4       | 0.14      | 0.11      | 0.01                 | 0.03                 |
|                       | 3,4-ベンズピレン    | 2.8       | <0.01     | 0.3       | <0.005               | <0.005               |
|                       | 計             | <27.96    | <2.23     | <2.41     | <1.94                | <2.14                |
| 浮<br>遊<br>物<br>成<br>分 | ニトロベンゼン       | <0.1      | <0.01     | <0.01     | <0.005               | <0.005               |
|                       | アニリン          | <0.3      | <0.03     | <0.03     | 0.02                 | 0.02                 |
|                       | フタル酸ジイソブチル    | <2        | <0.03     | <0.03     | <0.02                | <1                   |
|                       | n-テトラデカン      | 6.4       | <0.03     | <0.01     | 0.007                | <0.05                |
|                       | n-ドデシルベンゼン    | <1        | <0.1      | <0.05     | <0.01                | <0.1                 |
|                       | パルミチン酸        | <170      | <17       | <10       | <5                   | <5                   |
|                       | ステアリン酸メチル     | <2        | <0.2      | 0.2       | <0.1                 | <0.05                |
|                       | ステアリン酸        | <150      | 15        | <10       | <5                   | <5                   |
|                       | コレステロール       | 160       | 7.3       | 3.4       | 0.9                  | 3.2                  |
|                       | 3,4-ベンズピレン    | 14        | 0.6       | 8.9       | 0.3                  | <0.02                |
|                       | 計             | <505.8    | <40.3     | <32.6     | <11.4                | <14.4                |

表-3.8 B下水処理場の各処理水の定量結果

単位 ppb

|                       | 化合物           | 処理水    |        |       |        |
|-----------------------|---------------|--------|--------|-------|--------|
|                       |               | 一次処理水  | 二次処理水  | 凝集沈殿水 | 活性炭処理水 |
| 過<br>液<br>成<br>分      | ニトロベンゼン       | <0.05  | <0.01  | <0.01 | 0.03   |
|                       | アニリン          | <0.2   | <0.05  | <0.05 | <0.05  |
|                       | インドール         | <0.5   | 0.80   | <0.06 | 0.38   |
|                       | ニコチン          | 18     | 9.0    | <3    | <2     |
|                       | 1,2-ジメチルナフタレン | 1.5    | 0.05   | <0.05 | 0.03   |
|                       | フタル酸ジエチル      | 13.7   | <0.06  | 0.59  | 0.53   |
|                       | o-トルエンスルホンアミド | <10    | <2     | <2    | <1     |
|                       | カフェイン         | 92     | 0.9    | 1.7   | <0.06  |
|                       | フタル酸ジイソブチル    | 2.0    | 0.3    | 0.28  | 0.03   |
|                       | 3,4-ベンズピレン    | <0.05  | 0.01   | <0.01 | <0.005 |
|                       | 計             | <138.1 | <13.18 | <7.75 | <4.11  |
| 浮<br>遊<br>物<br>成<br>分 | ニトロベンゼン       | <0.04  | <0.01  | <0.01 | <0.005 |
|                       | アニリン          | <0.1   | <0.02  | <0.02 | 0.12   |
|                       | フタル酸ジイソブチル    | <5     | <0.02  | 0.5   | <0.005 |
|                       | n-テトラデカン      | <0.5   | <0.01  | 0.15  | <0.01  |
|                       | n-ドデシルベンゼン    | <1     | <0.02  | 0.03  | <0.004 |
|                       | パルミチン酸        | <35    | 8.5    | <10   | <5     |
|                       | ステアリン酸メチル     | <10    | 0.1    | <0.1  | <0.05  |
|                       | ステアリン酸        | <60    | <10    | <10   | <5     |
|                       | コレステロール       | 140    | 6.4    | 0.4   | 0.5    |
|                       | 3,4-ベンズピレン    | 5.2    | 0.4    | <0.03 | <0.02  |
|                       | 計             | <256.8 | <25.48 | <21.2 | <10.7  |

表-3.9 活性炭(新・老廃)についての吸着率測定結果

| 化合物           | 活性炭(新)          |           |        | 活性炭(老廃)         |           |        |
|---------------|-----------------|-----------|--------|-----------------|-----------|--------|
|               | 標準物質<br>添加量(μg) | 活性炭カラム通過液 |        | 標準物質<br>添加量(μg) | 活性炭カラム通過液 |        |
|               |                 | 定量値(μg)   | 吸着率(%) |                 | 定量値(μg)   | 吸着率(%) |
| ニトロベンゼン       | 700             | <0.2      | 99.9   | 700             | 162       | 66.6   |
| アニリン          | 700             | <0.2      | 99.7   | 700             | 7.1       | 92.1   |
| インドール         | 1,040           | 0.6       | 99.9   | 1,040           | 290       | 54.1   |
| ニコチン          | 3,042           | 1.4       | 98.8   | 3,042           | 21.0      | 82.3   |
| 1,2-ジメチルナフタレン | 500             | <0.1      | 99.9   | 500             | 180       | 33.2   |
| フタル酸ジエチル      | 500             | 0.4       | 99.9   | 500             | 155       | 47.5   |
| o-トルエンスルホンアミド | 3,096           | <4        | >99.3  | 3,420           | 176       | 74.1   |
| カフェイン         | 2,120           | 0.2       | >99.9  | 2,120           | 21.0      | 96.7   |
| フタル酸ジイソブチル    | 750             | 1.1       | 99.8   | 750             | 294       | 50.9   |
| n-テトラデカン      | 153             | <0.2      | >99.8* | 153             | <12       | >92*   |
| n-ドデシルベンゼン    | 80              | <0.2      | >99.8* | 400             | 12.6      | 96.9*  |
| パルミチン酸        | 12,020          | <40       | >99.7* | 6,000           | 3,600     | 40.0*  |
| ステアリン酸メチル     | 600             | 0.4       | 99.9*  | 612             | 36.0      | 94.1*  |
| ステアリン酸        | 9,600           | <40       | >99.7* | 4,800           | 780       | 83.8*  |
| コレステロール       | 1,200           | 1.2       | 99.9*  | 1,200           | 45.5      | 96.2*  |
| 3,4-ベンズピレン    | 64.5            | 1.0       | 97     | 54              | 8.5       | 69.4   |

但し、\*印は補正回収率が求められていないため、定量値(μg)から直接回収率を算出した。

ており、平均で73.1%である。特に1, 2-ジメチルナフタレン、フタル酸ジエチル、パルミチン酸は吸着率が50%以下となっている。

表-3.10 老廃活性炭中の有機物の定量結果  
(回収率補正済) 単位 ppm

| 化 合 物          | 老廃活性炭 (鳥羽) No 2 |
|----------------|-----------------|
| ニ ト ロ ベ ン ゼ ン  | 0.2             |
| ア ニ リ ン        | — *             |
| イ ン ド ー ル      | 18              |
| ニ コ チ ン        | 1.8             |
| 1, 2-ジメチルナフタレン | 1.4             |
| フタル酸ジエチル       | 1.9             |
| o-トルエンスルホンアミド  | 2.8             |
| カ フ ェ イ ン      | 4.0             |
| フタル酸ジイソブチル     | 0.4             |
| n-テトラデカン       | 0.3             |
| n-ドデシルベンゼン     | 0.4             |
| パ ル ミ チ ン 酸    | < 60            |
| ステアリン酸メチル      | 0.4             |
| ステアリン酸         | 120             |
| コ レ ス テ ロ ー ル  | 5.5             |
| 3, 4-ベンズピレン    | 0.4             |
| 計              | < 217.5         |

表-3.10はA下水処理場で使用した老廃炭をソックスレ-抽出して、吸着されている有機物を定量した結果を示している。ほとんどの成分がppmオーダーまで濃縮されており、特にインドールとステアリン酸の濃度が高い。

### 3.2.2 各処理工程における処理効果

前項3.1.2で述べたように、難水溶性有機物の処理効果を評価するにはガスクロマトグラムのピーク面積を積算して、その変化を処理工程と対応させていく方がよいであろう。そこで表-3.11のような低沸点化合物から高沸点化合物まで検出できるようなGC条件を設定した。対象とした分析試料中には多種類の有機物が含まれており、GCでは個々の成分に分離はできても、同族体ごとに保持時間で分

表-3.11 GCの測定条件

|         |                               |
|---------|-------------------------------|
| 固定相液体   | OV-101, 5%                    |
| 固定相液体   | Chromosorb W (AW) 80/100 mesh |
| カラム     | 1m × 3mm φ (ガラス)              |
| 注入部温度   | 280°C                         |
| 検出部温度   | 280°C                         |
| キャリアーガス | N <sub>2</sub> 55 ml/min      |
| カラム温度   | 70 → 265°C (3°C/min)          |
| 検出器     | FID                           |
| チャート速度  | 0.5 cm/min                    |

類することはできない。しかし、GC用分離カラムにOV-101を用いると、一次処理水の浮遊物については、GCの保持時間では4系列の同族体群に分類できる。従って、ここでは便宜上これに準じて4区分に分割した。第I区分は保持時間が4~35分のもので炭水化合物群とする。ここにはn-デカン、n-テトラデカンなどの炭水化合物の他に、アニリン、インドール、ニコチン、1, 2-ジメチルナフタレン、フタル酸ジエチル、o-トルエンスルホンアミド、カフェイン、フタル酸ジイソブチルなどが含まれる。第II区分は保持時間36~51分のもので脂肪酸群とする。この中にはパルミチン酸、ステアリン酸メチル、ステアリン酸などが入る。第III区分は保持時間52~61分でフタル酸エステル群とする。この中にはDEHPなどのフタル酸エステルの外に、3, 4-ベンズピレンなどが入る。第IV区分は保持時間66~75分までとし、ステロイド群である。ここにはコレステロール、β-シトステロールなどが入る。

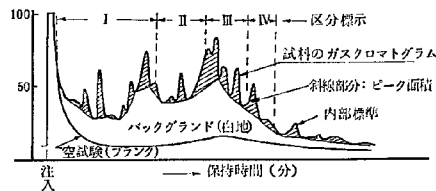


図-3.3 ガスクロマトグラムの区分及び面積積算の模式図

図-3.3は各区分と面積の積算方法を示した模式図である。試料のガスクロマトグラム面積から空試験(ブランク)のガスクロマトグラム面積を除いた部分を試料のガスクロマトグラム検知成分の合計とした。ピーク面積はピークの谷をそれぞれ直線で結んだ線から突起している部分(図-3.3中斜線に相当)である。バックグラウンドは試料のガスクロマトグラフ検知部分の合計からピーク面積を除いた部分とした。これらの面積を内部標準物質(methyl triacontanoate)の面積と対比して、濃度を算出した。

表-3.12はその結果を示したものである。一次処理水、二次処理水、凝集沈殿水ではガスクロマトグラフ検知部分の内、バックグラウンドの占める割合が非常に大きい。また、ピーク面積とバックグラウンドは浮遊成分の場合にはI, II, III区分の占める割合が大きく、浮遊物成分の場合にはII, III, IV区分の占める割合が大きい。

A下水処理場の浮遊液成分が一次処理を基準とした場合に二次処理、凝集沈殿処理、活性炭処理でどの程度除去されるか、その除去率を調べるとそれぞれ53.8%, 72.2%, 92.7%である。同様に浮遊物成分についてはそれぞれ93.7%, 97.3%, 97.1%である。また、全体の除去率はそれぞれ

表-3.12 懸水溶性有機物の各処理工程における濃度

(単位 ppb)

| 処理水名                       |             | 試料対象<br>区分<br>計算内容 | ろ過液成分 |       |       |       |         | 浮遊物成分              |         |         |       |         |
|----------------------------|-------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|---------|--------------------|---------|---------|-------|---------|
|                            |             |                    | I     | II    | III   | IV    | 計       | I                  | II      | III     | IV    | 計       |
| A<br>下<br>水<br>処<br>理<br>場 | 一次処理水       | ピーク                | 34.8  | 20.0  | 11.1  | 5.0   | 70.9    | 67.1               | 70.8    | 81.9    | 441   | 660.8   |
|                            |             | バックグラウンド           | 198   | 124   | 140   | 70.3  | 532.3   | 641                | 1,815   | 1,336   | 805   | 4,597   |
|                            |             | 計                  | 232.8 | 144   | 151.1 | 75.3  | 603.2   | 708.1              | 1,885.8 | 1,417.9 | 1,246 | 5,257.8 |
|                            | 二次処理水       | ピーク                | 6.3   | 17.1  | 28.1  | 1.0   | 52.5    | 4.4                | 18.5    | 6.5     | 12.9  | 42.3    |
|                            |             | バックグラウンド           | 65.0  | 65.1  | 67.4  | 28.4  | 225.9   | 49.0               | 110     | 78.9    | 52.0  | 289.9   |
|                            |             | 計                  | 71.3  | 82.2  | 95.5  | 29.4  | 278.4   | 53.4               | 128.5   | 85.4    | 64.9  | 332.2   |
|                            | 凝集沈殿水       | ピーク                | 4.6   | 11.8  | 5.8   | 0.4   | 22.6    | 1.5                | 5.6     | 3.5     | 7.2   | 17.8    |
|                            |             | バックグラウンド           | 42.9  | 43.8  | 41.9  | 16.4  | 145     | 12.7               | 48.1    | 38.8    | 23.5  | 123.1   |
|                            |             | 計                  | 47.5  | 55.6  | 47.7  | 16.8  | 167.6   | 14.2               | 53.7    | 42.3    | 30.7  | 140.9   |
|                            | 活性炭処理水 No.2 | ピーク                | 1.2   | 2.1   | 8.7   | 0.0   | 12.0    | 1.4                | 4.2     | 2.6     | 4.5   | 12.7    |
|                            |             | バックグラウンド           | 13.3  | 7.3   | 7.3   | 2.0   | 29.9    | 17.7               | 40.5    | 25.2    | 14.4  | 97.8    |
|                            |             | 計                  | 14.5  | 9.4   | 16.0  | 2.0   | 41.9    | 19.1               | 44.7    | 27.8    | 18.9  | 110.5   |
|                            | 活性炭処理水 No.6 | ピーク                | 1.4   | 1.8   | 10.1  | 0.1   | 13.4    | 1.4                | 5.7     | 5.5     | 4.9   | 17.5    |
|                            |             | バックグラウンド           | 11.9  | 7.8   | 9.5   | 3.0   | 32.2    | 39.8               | 76.0    | 47.7    | 16.7  | 180.2   |
|                            |             | 計                  | 13.3  | 9.6   | 19.6  | 3.1   | 45.6    | 41.2               | 81.7    | 53.2    | 21.6  | 197.7   |
| B<br>下<br>水<br>処<br>理<br>場 | 一次処理水       | ピーク                | 170   | 299   | 23.1  | 6.8   | 498.9   | 118                | 921     | 36.6    | 312   | 1,387.6 |
|                            |             | バックグラウンド           | 336   | 684   | 428   | 122   | 1,570   | 309                | 1,050   | 833     | 485   | 2,677   |
|                            |             | 計                  | 506   | 983   | 451.1 | 128.8 | 2,068.9 | 427                | 1,971   | 869.6   | 797   | 4,064.6 |
|                            | 二次処理水       | ピーク                | 12.1  | 4.8   | 3.1   | 0.8   | 20.8    | 0.8                | 2.7     | 3.6     | 4.8   | 11.9    |
|                            |             | バックグラウンド           | 79.2  | 64.9  | 35.4  | 7.1   | 186.6   | 4.0                | 21.5    | 24.3    | 13.9  | 63.7    |
|                            |             | 計                  | 91.3  | 69.7  | 38.5  | 7.9   | 207.4   | 4.8                | 24.2    | 27.9    | 18.7  | 75.6    |
|                            | 凝集沈殿水       | ピーク                | 13.8  | 7.3   | 3.0   | 0.6   | 24.7    | 1.2                | 3.1     | 4.2     | 1.0   | 9.5     |
|                            |             | バックグラウンド           | 73.3  | 61.7  | 39.8  | 13.5  | 188.3   | 17.6               | 21.5    | 14.3    | 6.3   | 59.7    |
|                            |             | 計                  | 87.1  | 69.0  | 42.8  | 14.1  | 213.0   | 18.8               | 24.6    | 18.5    | 7.3   | 69.2    |
|                            | 活性炭処理水      | ピーク                | 5.1   | 1.2   | 1.9   | 0.0   | 8.2     | 0.0                | 0.2     | 4.0     | 0.5   | 4.7     |
|                            |             | バックグラウンド           | 8.4   | 7.2   | 6.5   | 4.5   | 26.6    | 1.3                | 2.7     | 2.8     | 1.5   | 8.3     |
|                            |             | 計                  | 13.5  | 8.4   | 8.4   | 4.5   | 34.8    | 1.3                | 2.9     | 6.8     | 2.0   | 13.0    |
| (ppm)<br>老廃活性炭<br>(A下水処理場) |             | ピーク                | 36.0  | 19.5  | 3.0   | 19.0  | 77.5    | (注) I：炭化水素 II：脂肪酸  |         |         |       |         |
|                            |             | バックグラウンド           | 180   | 122   | 81.5  | 21.5  | 405     | III：フタル酸エステル・シリコン油 |         |         |       |         |
|                            |             | 計                  | 216.0 | 141.5 | 84.5  | 40.5  | 482.5   | IV：ステロイド           |         |         |       |         |

89.6%, 94.7%, 96.6%である。

B下水処理場についても同様に二次処理、凝集沈殿処理、活性炭処理について除去率を調べると、ろ過成分ではそれぞれ90.0%, 89.7%, 98.3%である。また浮遊物成分ではそれぞれ98.1%, 98.2%, 99.7%である。全体の除去率はそれぞれ95.4%, 95.4%, 99.2%である。

また、A下水処理場の老廃炭ではI、II区分の濃度が高いことから、活性炭はこの区分の有機成分をよく吸着することが予想される。

## 3.3 まとめ

下水中の懸水溶性有機物の分析方法については確立した

ものがないため、同定方法と定量方法の確立を行なった。ここで定めた方法を応用して、一次処理水、二次処理水、三次処理水中の懸水溶性有機物の挙動を追跡した。実験結果を要約すると次の通りである。

(1) 初沈流出水浮遊物、ろ過液で同定されたのはそれぞれ24, 17化合物であった。二次処理水浮遊物、ろ過液で同定されたのはそれぞれ4, 9化合物であった。尚、浮遊物とろ過液の同定条件はほぼ同一であるにもかかわらず共通して同定されたのはフタル酸エステルのみであった。

(2) 下水中の個々の有機物濃度は非常に低く、いずれもppbオーダーであった。比較的濃度が高いのはパルミチ

ン酸、ステアリン酸、コレステロール、カフェインなどであった。

(3) 試料のガスクロマトグラムをバックグラウンドとピーク面積に分けて、内部標準物質の面積から濃度を算出すると、ピーク面積に比べてバックグラウンドの占める割合が非常に大きい。

(4) 一次処理水中の難水溶性有機物を基準にして二次処理、凝集沈殿、活性炭処理による除去率はそれぞれ92.5%、95.1%、97.9%であり、二次処理でも非常に高い除去率であった。

#### 4. 流入下水中の代表的有機物の分解過程に関する研究

##### 4.1 河川水中における既知物質の生物分解

###### 4.1.1 実験方法

荒川の秋ヶ瀬付近で採取した河川水をpH 5.0で調整したものに既知物質を添加して、好気性条件下での生物分解性を調べた。分析方法は表-4.1に示す。河川水の水質はpH 7.05、COD 3 mg/ℓ、TOC 2.3 mg/ℓであった。表-4.2に実験試料を示した。試料Ⅱ～Ⅴにはピロリン酸ソーダ25 mg/ℓを添加した。

表-4.1 分析項目と分析方法

|                    |                                  |
|--------------------|----------------------------------|
| BOD                | 一般希釈法 (ATU添加)                    |
| COD                | 100°Cにおける酸性KMnO <sub>4</sub> 消費量 |
| TOC                | オーシャングラフィ                        |
| T-P                | EPA, 混合試薬法                       |
| ortho-P            | " (0.45μ過水)                      |
| K-N                | 下水試, ケルダール分解法                    |
| NO <sub>3</sub> -N | 下水試, ブルシンスルフェニル酸法                |
| NO <sub>2</sub> -N | EPA, スルファニルアミド法                  |
| NH <sub>4</sub> -N | 下水試, インドフェノール青法                  |
| pH                 | 電極法                              |
| 分子量分               | Sephadex G-15使用 (TOC, UV測定)      |

表-4.2 実験試料

|                 | 添加物質名及び濃度                                        |
|-----------------|--------------------------------------------------|
| 試料Ⅰ             | 河川水を調整したもの                                       |
| 試料Ⅱ<br>(有機酸)    | 酢酸 各50 mg/ℓ添加<br>プロピオン酸<br>酪酸                    |
| 試料Ⅲ<br>(アミノ酸)   | L-グルタミン酸, バリン, アラニン, 各50 mg/ℓ添加<br>ロイシン, ヒスチジン   |
| 試料Ⅳ<br>(芳香族化合物) | m-クレゾール, サリチル酸, アニリン, ニトロベンゼン 各50 mg/ℓ添加<br>安息香酸 |
| 試料Ⅴ<br>(混合)     | 上記13物質を各25 mg/ℓ添加                                |

##### 4.1.2 実験結果及び考察

微生物の増殖によると思われる白濁現象が試料Ⅲは実験開始後2日目、試料Ⅱ、Ⅳ、Ⅴは3日目に見られた。7日目では試料Ⅱ白濁、Ⅲ透明、Ⅳ、Ⅴは褐色濁であった。15日目は試料Ⅱ、Ⅲ透明、Ⅳ、Ⅴ褐色透明であった。芳香族化合物を添加したものは褐色になったが、これが下水処理水にみられる褐色成分あるいはフミノ酸と称するものと同じかは不明である。

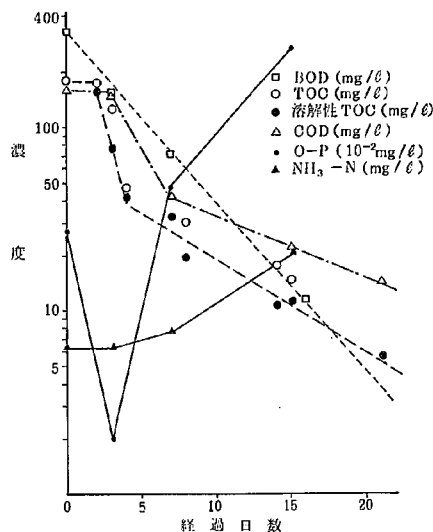


図-4.1 試料Ⅴの生物分解

図-4.1は試料Ⅴの生物分解における各項目の経時変化を示したものである。有機酸、アミノ酸は3日目にはほとんど消失しており、芳香族化合物も8日目にはほとんど消失した。BODは1次反応式で近似できるが、CODと溶解性TOCは2段階になる。このことはBODが基質の取込みと分解という一連の反応であるのに対して、CODとTOCでは基質の減少だけでなく、微生物や代謝物の影響を受けるためであろう。表-4.3は1次反応式における減少係

表-4.3 1次反応式における減少係数 (1/日)

|     | 試料Ⅱ   | 試料Ⅲ   | 試料Ⅳ   | 試料Ⅴ   |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| 溶解性 | 0.783 | 0.527 | 0.299 | 0.656 |
| TOC | 0.031 | 0.009 | 0.019 | 0.116 |
| COD | 0.206 | 0.224 | 0.521 | 0.317 |
|     | 0.005 | 0.014 | 0.022 | 0.076 |

上段：分解初期  
下段：後期

数を求めたもので初期の方が後期より1桁以上大きい。しかし、試料Ⅴのように生物分解性の異なる物質が混合している場合には後期の減少係数がかなり大きくなった。

アミノ酸は易分解性物質であり、3日目にはほとんど消失したが、アミノ酸が分解してアンモニアが放出されるとすれば、アンモニア濃度が高くなるのは相当遅れて、7日以降である。このことは微生物への取込みと物質の分解には時間的ずれがかなりあることを示している。

ニトロベンゼンは芳香族化合物の中でも難生物分解性の物質として知られている。試料Ⅳでは14日目まではほとんど添加量と同じであったが、試料Ⅴでは8日目にはほとんど検出されなかった。このことは難分解性といわれる物質であっても、ある程度低濃度で基質の種類が豊富であれば生物学的処理でかなり対応できるのではないかと考えられる。

試料Ⅱ～ⅤでのCOD除去率はそれぞれ83.3、75、95、90.9%であり、21日目に残存していたCODはそれぞれ4.7、8.9、12.9、14.4 mg/lであった。下水の初流出水には約140 mg/lのアミノ酸が検出されており、生物処理後に存在するCODの内アミノ酸起源のものは5 mg/l程度になろう。

試料Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴを0日目、3日目、15日目に採水し、ゲルろ過を行なった。ゲルろ過は次の要領で行なった。セファデックスゲルG-15約160 gにイオン交換蒸留水を加え、1晩放置して膨潤させる。数回デカンテーションを行なった後ガラスカラム（内径2.6 cm × 100 cm）に膨潤したゲルを充填し、一昼夜、イオン交換蒸留水を通水し、ゲル床の安定をはかる。ブルーテストラン2000の0.1%溶液を用いて、ゲルろ過カラムの間隙体積( $V_0$ )を測定した。 $V_0$ は約175 mlであった。溶出液にはイオン交換蒸留水を用いた。ゲルろ過に用いる試料容量は10 mlとした。尚、15日目の試料は20倍に濃縮した。試料Ⅰ～ⅢはフラクションNo 70まで分画し、試料Ⅳ、ⅤはフラクションNo 180まで分画した。各フラクションは10 mlである。UV 230 nm, TOCの結果より試料Ⅰ～Ⅲについては4群に分類し、試料Ⅳ、Ⅴは7群に分類した。試料Ⅴの0日目、15日目のゲルクロマトグラムを図-4.2に示した。1群はフラクションNo 15～20とし、2群21～26、3群27～34、4群35～50、5群80～90、6群100～110、7群115～125とした。5～7群は試料Ⅳ、Ⅴにしか存在せずUV 400～200 nmまで波長を走査した結果それぞれ、ニトロベンゼン、アニリン、m-クレゾールであった。また試料Ⅳ、Ⅴで0日目の3群は同様に安息香酸とサリチル酸と考えられる。試料Ⅱで0日目のゲルクロマトグラムのTOCをみると、3群が87.6%を占め、試料Ⅲの場合には3群が88.6%を占めていた。このことから、低級脂肪酸、アミノ酸などは3群に溶出されてくることがわかった。下水処理場の流入水のゲルクロマトグラムに対応させ

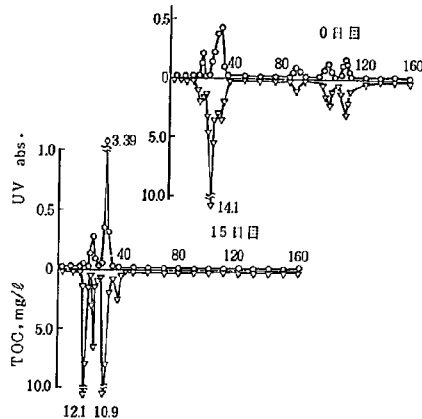


図-4.2 試料Ⅴのゲルクロマトグラム

ると3群にはUV吸収をもつ有機物として安息香酸、サリチル酸などの芳香族化合物等、UV吸収のない有機物としては低級脂肪酸、アミノ酸等の溶出してくる位置であることがわかった。

丹保等<sup>4)</sup>は、生物処理において1～6群でUV 260 nm発現TOCは比較的除去されにくいもの、UV 260 nm非発現TOCは除去されやすいものとして区分している。これを今回の結果に対応させると試料Ⅱ、Ⅲの3群は生物分解されやすいものであり、試料Ⅳの3群は生物分解されにくいものに属する。試料Ⅱ、Ⅲ、Ⅳで0日目と15日目のゲルクロマトグラムから、各群のTOCの割合を比較すると1群、2群、4群が増え、3群、5群、6群、7群が減っている。例えば、試料Ⅳでは0日目に1群1.8%、2群4.8%、3群38.4%、4群3.2%、5群8.9%、6群17.5%、7群25.4%であったものが、15日目では1群54.8%、2群15.3%、3群20.3%、4群9.6%に変わった。試料Ⅱ、Ⅲの場合には3群にそれぞれ87.6%、88.6%あったものが、15日目にはそれぞれ57.1%、37.5%に減少した。1群、2群、4群で増加した有機物は生物学的分解に伴って新たに生成した物質であろう。

また、15日目の試料Ⅱ～Ⅴのゲルクロマトグラムを比較した場合、ほぼ同一のパターンを示している。このことから、基質は違っても生物分解を行えば、残存する有機物は類似してくるものと考えられる。

試料Ⅲ～Ⅴの3群には褐色に着色している部分があり、これは二次処理水の着色成分の溶出する位置とはほぼ一致している。本実験で基質を加えなかった試料Ⅰの場合、着色部分はみられないためこの褐色成分は、アミノ酸、芳香族

化合物の生物代謝生成物と考えられる。従って、下水処理場の二次処理水等を濃縮した場合みられる褐色成分も生物代謝系で生成される有機物であることが考えられる。

#### 4.2 活性汚泥による既知物質の生物分解

##### 4.2.1 実験方法

蒸留水に既知物質と活性汚泥を添加して、好気性条件下で生物分解性を調べた。分析方法は表-4.1と同様である。実験試料を表-4.4に示した。

表-4.4 実験試料

| 添加物質及び濃度 |                                                                                                                                                     |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 試料Ⅰ      | 基礎培養基 3 ml/ℓ 活性汚泥 30 mg/ℓ                                                                                                                           |
|          | 有機酸(酢酸, 酪酸, プロピオン酸) 各 25 mg/ℓ<br>アミノ酸(L-グルタミン酸, アラニン,<br>ヒスチジン, バリン, ロイシン) 各 25 mg/ℓ<br>芳香族化合物(m-クレゾール, サリチル酸,<br>アニリン, ニトロベンゼン, 安息香酸)<br>各 25 mg/ℓ |
| 試料Ⅱ      | 基礎培養基 3 ml/ℓ<br>活性汚泥 30 mg/ℓ                                                                                                                        |
| 試料Ⅲ      | 有機酸(酢酸, 酪酸, プロピオン酸) 各 25 mg/ℓ<br>アミノ酸(L-グルタミン酸, アラニン,<br>ヒスチジン, バリン, ロイシン) 各 25 mg/ℓ<br>芳香族化合物(m-クレゾール, サリチル酸,<br>アニリン, ニトロベンゼン, 安息香酸)<br>各 25 mg/ℓ |
|          | 基礎培養基 3 ml/ℓ<br>アニリン 100 mg/ℓ<br>活性汚泥 30 mg/ℓ                                                                                                       |

尚、本実験は、環保第5号、業発第615号・49基局第392号(昭和49年7月13日)「新規化学物質に係る試験の方法について」(微生物等による化学物質の分解試験)に準じて行なった。

##### 4.2.2 実験結果と考察

図-4.3は試料Ⅰの生物分解における各項目の経時変化を示したものである。有機酸、アミノ酸は2日目ではほとんど消失していた。芳香族化合物ではm-クレゾールが2日目で50.8%残っていたが、4日目で検出されなくなった。ニトロベンゼンは14日目でも3.4 mg/ℓと13.6%残存している。試料ⅠのBOD、COD、溶解性TOCの減少をみると1次反応式で近似できるが、どの項目も2段階になっている。これは単に基質の分解、減少という簡単なものでなく、微生物や生物代謝物の影響を受けるためであると考えられる。1次反応式における減少係数を求め初期と後期の減少係数を比較すると、BODは0.494と0.109、CODは0.297と0.037、溶解性TOCは0.378と0.042になり、後期の方が1/5~1/10小さな値を示している。これは初期に易分解性の基質が分解され、後期にやや分解のしにくい基質の分解が起っているものと考えられる。図

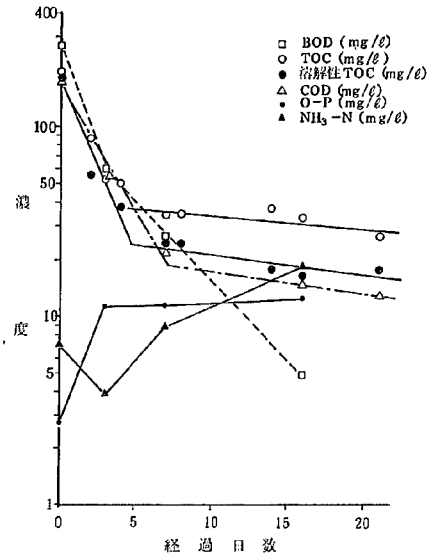


図-4.3 試料Ⅰの生物分解

-4.1と図-4.3を比較すると分解の傾向はよく似ているが、図-4.3の場合には分解におけるラグタイムがないこと、アンモニアの増加が1週間目からみられることなどから、微生物量の多い方が早く分解の始まることを示している。しかし、減少係数では図-4.1の方が大きい。

試料Ⅰ~Ⅳを0日目、3日目、15日目に採水し、必要な場合には濃縮した後ゲル濾過を行なった。試料Ⅰ、Ⅲ、Ⅳはフラクション200まで分画し、試料Ⅱはフラクション80まで分画した。各フラクションは10 mlである。UV 260 nm, TOCの結果より試料Ⅰ、Ⅲは1~7群に分類し、試料Ⅱ、Ⅳはそれぞれ4群、5群に分類した。試料Ⅰの0日目、15日目のゲルクロマトグラムを図-4.4に示した。0日目のゲルクロマトグラムをみると1群はほとんど存在せず、2群はUV吸収をもつ有機物が若干存在し、3群はUV吸収、TOCともに大きく、4群には有機物が存在しない。5、6、7群はUV吸収、TOCともに大きく、UVを200~400 nmまで波長を走査した結果からそれぞれニトロベンゼン、アニリン、m-クレゾールであった。サリチル酸、安息香酸は3群に存在すると考えられる。また3群でUV吸収のないTOC成分は有機酸及びアミノ酸と考えられる。15日目のゲルクロマトグラムをみると、1群はUV吸収のない有機物が存在し2群はUV吸収をもつ有機物が若干存在し、3群はUV吸収をもつ有機物が存

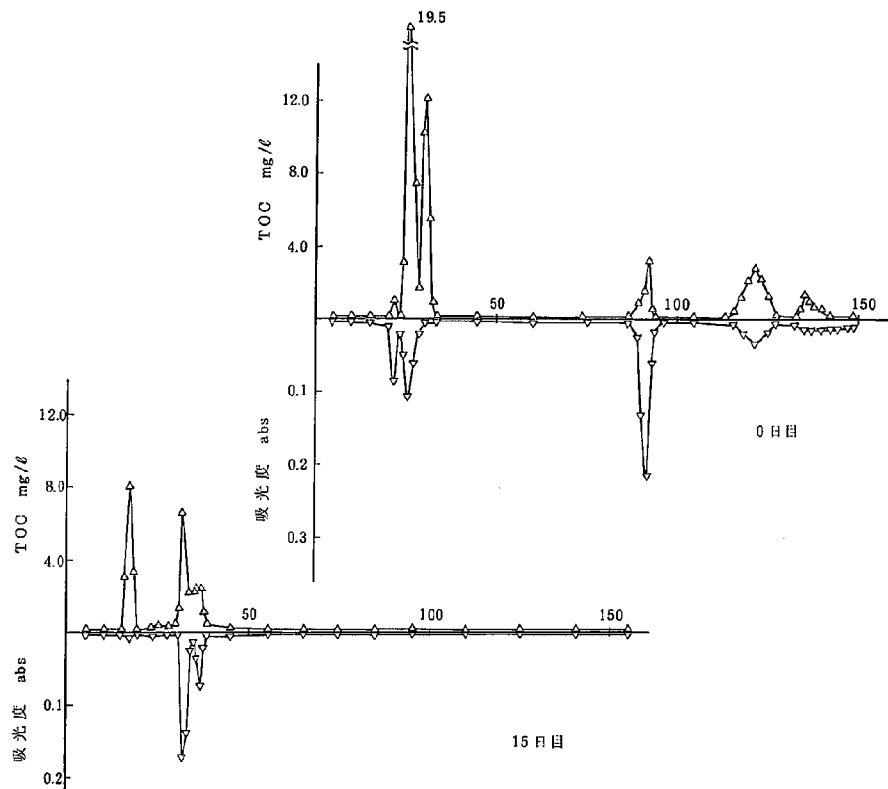


図-4.4 試料Ⅰのゲルクロマトグラム

在し、4群も3群と同様にUV吸収をもつ有機物が存在している。5～7群はほとんど存在していない。各群の占めるTOCの割合をみると、1、4群の割合が増え、2、3群が減っている。また、5、6、7群には有機物が存在しなかった。この結果を表-4.5に示した。1、4群の増加した有機物は、生物学的分解によって新たに生成した物質と考えられる。3群のUV吸収のない有機物は消失し、UV吸収をもつ新たな有機物が溶出してきた。

表-4.5 試料Ⅰのゲル濾過後の  
各群におけるTOCの割合(%)

|      | 1群   | 2群  | 3群   | 4群   | 5群  | 6群   | 7群  |
|------|------|-----|------|------|-----|------|-----|
| 0日目  | 0.6  | 4.7 | 66.7 | 0    | 6.5 | 17.2 | 4.3 |
| 16日目 | 36.4 | 2.7 | 40.3 | 20.6 | 0   | 0    | 0   |

試料Ⅰの15日目のゲルクロマトグラムは前項4.1で実験した試料Ⅴの結果とほぼ同一のパターンを示している。このことから、有機物の分解に関与する微生物が異なっても、残存する有機物は類似している。

試料Ⅰ、Ⅳの15日目の3群に褐色の着色部分が見られた。これは二次処理水、河川水の場合と溶出する位置はほぼ一致している。基質を入れてない試料Ⅱと生物分解のおこらなかった試料Ⅲには着色成分はみられなかった。この褐色成分は生物代謝物と考えられる。

#### 4.3 まとめ

以上の実験結果を要約すると次の通りである。

(1) 基質を微生物分解すると、BODは全期間を1次反応式で近似できる。CODとTOCは1次反応式を2段階にすると近似できるが、減少係数は初期が $10^{-1}$ オーダー、

後期が  $10^{-2}$  オーダーとなる。

(2) 微生物により込まれた基質が分解されるまでには、時間的遅れがある。

(3) 基質の種類や微生物の種類が異なっても、生物分解後に残存する有機物は、ゲル濾過法でみる限り非常に類似したものである。

(4) ゲルクロマトグラムの第3群に出現する褐色成分はアミノ酸や芳香族化合物の生物代謝物である。

(5) 基質を生物分解した後のゲルクロマトグラムでは、第1群に占める有機物の割合が大きい。

(6) ゲル濾過法で有機酸、アミノ酸、芳香族化合物の安息香酸とサリチル酸を分離すると、いずれも第3群に溶出し、有機酸、アミノ酸はUV吸収がなく、生物分解を受けやすいものであり、安息香酸とサリチル酸はUV吸収を持ち、比較的生物分解を受けにくいものに相当する。

## 5. 公共用水域内での有機物の減衰

公共用水域内に存在する有機物の種類と量は地域的、社

会的ならびに歴史的な状況により千差万別である。本研究では通常行なわれている  $BOD_5$ 、 $COD_{Mn}$ 、 $TOC$  の測定結果を用いて有機物の減衰過程を把握し、河川水、湖沼水および下水二次処理水などに含まれている有機物の減衰特性を調べた。又、ゲル濾過分析による分子量分布を用い、公共用水域内での有機物組成の経時変化も検討した。

### 5.1 実験方法

実験は昭和52年の8月から50日間にわたり有機物濃度を測定し、あわせてゲル濾過分析を実施した。試料水はK湖とT川のそれぞれ汚濁の進んだ場所から採取したものと、M処理場の家庭下水を中心とした二次処理水を採取し、各々の試料水20ℓをガラス製ビンに入れ毎分2ℓの割合で空気を曝気を行なった。ガラスビンは20°C恒温室内に設置し、光合成を起さないようにビンの表面を黒色の遮光紙でおおった。

今年度採用した分析方法について若干述べると、有機物の分解過程で生成する窒素、特に亜硝酸態窒素が  $BOD_5$  および  $COD_{Mn}$  の測定値を大きくするため、 $BOD_5$  について

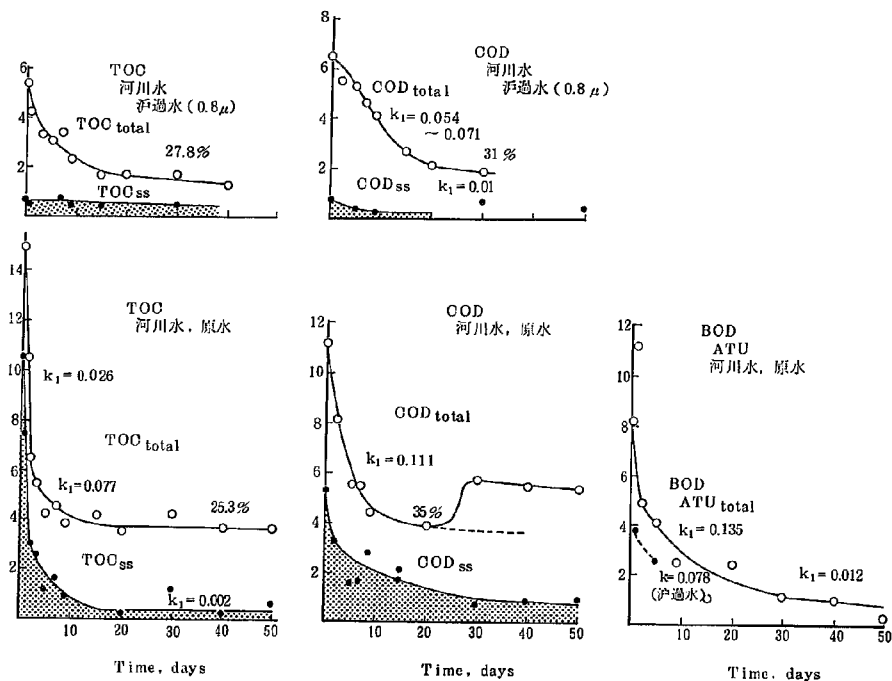
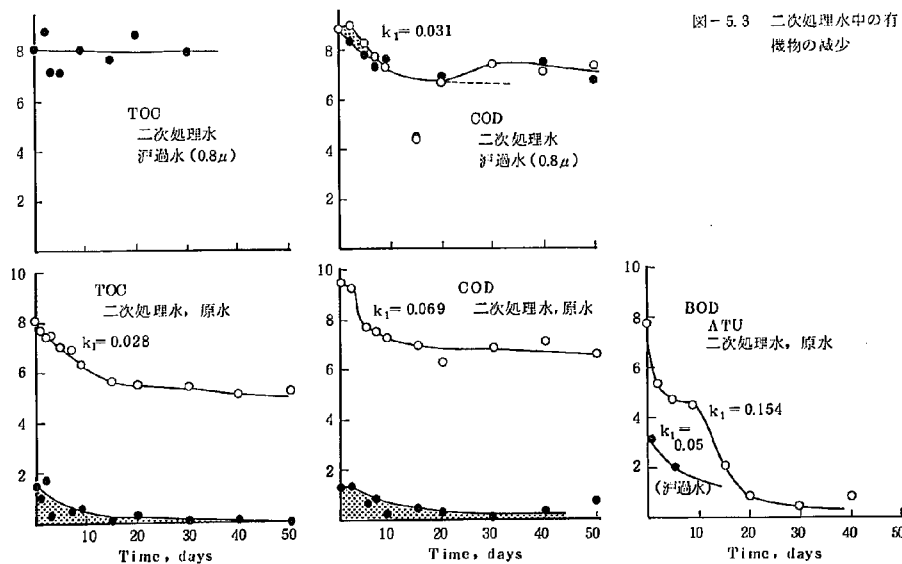
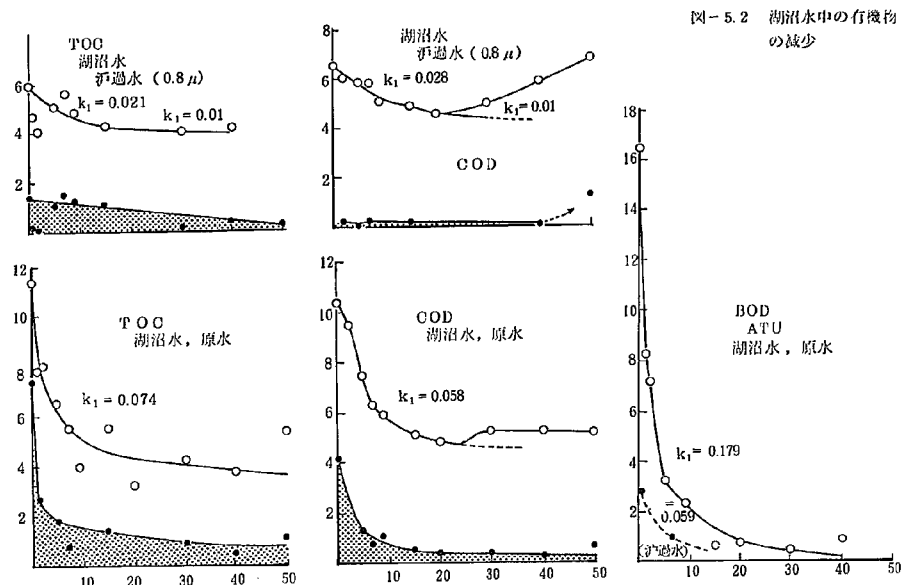


図-5.1 河川水中の有機物の減衰



は硝化抑制剤としてATU (Allylthiourea) を  $0.5 \text{ mg}/\ell$  となるように添加する方法を採用した。 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  の場合には  $\text{KMnO}_4$  と生成した  $\text{NO}_2-\text{N}$  と反応し、100%  $\text{NO}_3-\text{N}$  に変化するため、 $\text{NO}_2-\text{N}$  の当量分だけ  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  増加となる。この為、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  測定値より  $\text{NO}_2-\text{N}$  による増加分を差引くという方法を採用した。 $\text{NO}_2-\text{N}$  から  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  への換算係数は1.14である。なお、このように修正した  $\text{BOD}_5$  および  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  の値は有機物中の炭素源に対応するものと考えられる。

## 5.2 実験結果と考察

各試料水中の有機物の経時変化を図5.1～5.3に示す。分解速度係数  $k_1$  (1/日) は有機物の減少傾向が一次反応式によって近似できるものとして算出したものである。 $k_1$  値は試料水の種類に関わりなく  $\text{BOD}_5$  を指標とした時が最も大きく、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  と  $\text{TOC}$  によるものは同程度の結果を示した。有機物の減少速度を分解速度係数で比較すると河川

水>湖沼水>二次処理水となり、生物処理を受けた下水二次処理水には分解されやすい有機物がかなり除去されていることがわかった。又、河川水より湖沼水の方が  $k_1$  が小さいのは、湖沼の方が滞留時間が長く分解がより進んでいることを反映していると考えられる。

原水と汚過水 ( $0.8 \mu$ ) の減少速度を比べると原水の方が2～3倍程度大きな値をとる。特に河川水 (図-5.1)、湖沼水 (図-5.2) の  $\text{TOC}$  と  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  で示した場合、SS成分の減少効果が大きく影響している。但し、この減少効果は実験開始後二日目までで、それ以降は小さい。

$\text{COD}_{\text{Mn}}$  の減少傾向は  $\text{NO}_2-\text{N}$  による影響を補正しても充分な結果が得られなかった。特に河川水の汚過水 ( $0.8 \mu$ ) と二次処理水の原水を除けば、どの試料水とも30日目から増加する傾向を生じた。 $\text{TOC}$  を指標とした場合には同じような傾向を示さないことから、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$  の測定上の問題である可能性があり、増加する30日前後の  $\text{pH}$ 、 $\text{NO}_2-$

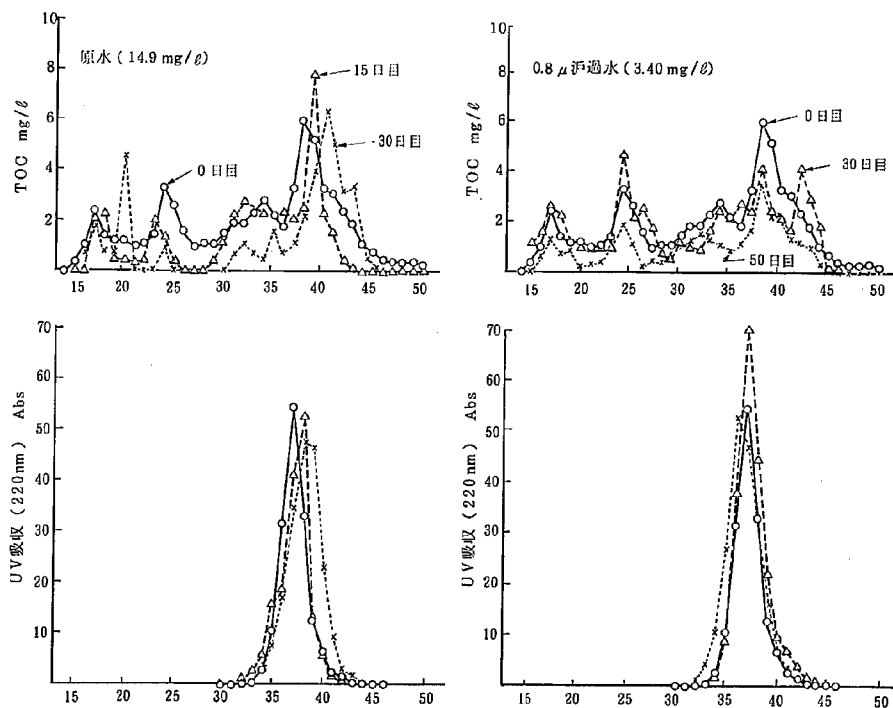


図-5.4 河川水中の有機物の分子量分画 (Sephadex G-15使用)

N,  $\text{NH}_4\text{-N}$ , K-N等を検討したが確かなことは判明しなかった。ただし、炭素量には変化がなくても  $\text{GOD}_{\text{Mn}}$  に検出されうような新たな物質の形成が考えられる。図-5.4はT川に含まれている有機物を分子量分離した時の結果である。原水に含まれる溶解性成分のフラクシオンNo.40に浸出してくる低分子有機物に注目すると、15日目には  $2.2 \text{ mg/l}$  であったものが30日目には  $6.3 \text{ mg/l}$  に増加し、50日目には  $12.3 \text{ mg/l}$  とさらに増加している。濾過水の場合には実験開始時より30日目の方が低分子の量は増加していると言えるが、原水と同じフラクシオンNo.40でのTOCは3.2から  $2.1 \text{ mg/l}$  に減少している。このことから、フラクシオンNo.40に浸出してくる低分子有機物は水中有機物の分解によって形成され、 $\text{GOD}_{\text{Mn}}$  源となっている可能性が高い。

最後に、無数の有機物が含まれる可能性のある公共用水域内の有機物減少パターンは単一物質のように一次反応式に近似することは困難で、一般には高次反応式の方が近似

されやすい場合が多い。図-5.5は今回調査した水域での有機物の減少特性を示したもので、減少傾向は二段階に分ければ各々の段階が一次反応式で近似できることがわかる。比較的分解されやすい有機物は2週間以内で分解が終了し、残留している有機物は分解速度が遅く、速度係数はおよそ  $0.01 \sim 0.02$  程度となっている。

#### 5.4 まとめ

50年度から52年度まで、各公共用水域から採取した試料水中の有機物濃度の経時変化を測定した。表-5.1と図-5.6は有機物の濃度(0日目、7又は9日目、50日目)と分解速度係数  $k_1$  を示した。これらの結果から次のように要約することができる。

1) 下水処理場で処理された二次処理水中の有機物は測定方法に関わりなくその減少速度は遅く、 $k_1$ は  $0.04$  以下となる。すなわち、下水処理場での生物処理が充分行なわれた場合の未処理有機成分は比較的難分解性有機物であるといえる。逆に、 $k_1 > 0.04$  である場合には二次処理が不

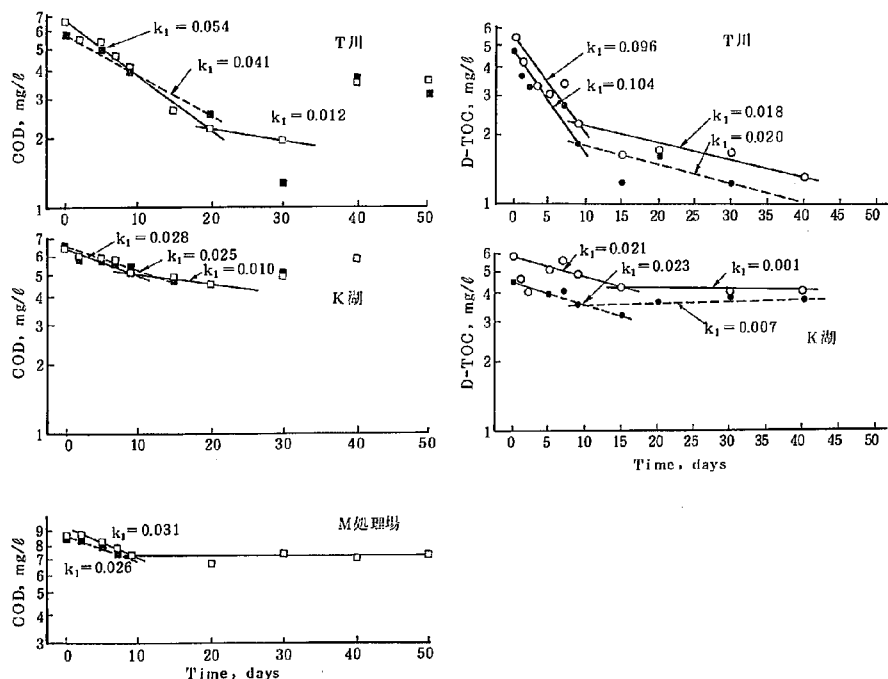


図-5.5  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , TOCによる有機物の分解特性

充分で比較的分解されやすい有機物が処理場から流出している可能性が高い。

2) 湖沼水(記号L)と河川水(記号R)に含まれる有機物の分解速度係数は有機物の濃度に比例している。量は別として、公共用水域内に存在する有機物の種類は、その由来の多様性からして無数であり一概に言えないが、濃度が高い程分解性の高い有機物量も多いことを示している。しかし、2週間程度でこれらの有機物は分解が終了し、 $k_1$ が0.01~0.02程度の難分解性物質が残留することになる。また、 $COD_{Mn}$ およびTOCに比べると $BOD_5$ を指標とした方が濃度に対する $k_1$ は約2倍程度大きくなる。

3) 公共用水域内での有機物が比較的分解の進んだ状態であっても、分解速度の遅い有機物が残存している。今回の調査では $k_1$ が0.02(1/日)、 $COD_{Mn}$ 値で約7mg/ℓ程度となっている。河川の場合、海域に達して海域でのAランク(2mg/ℓ)までに達するに要する時間は約2ヶ月間である。

$$[C_t = C_0 e^{-k_1 t} \text{より, } t = \frac{\ln C_0 / C_t}{K_1} = \frac{\ln 7/2}{0.02} \approx 63 \text{ 日}]$$

## 6. 今後の課題

流入下水中の有機物としては、炭水化物、蛋白質、脂質の分類だけでは100%把握することができない。このため、ABS、フミン酸、タンニン及びリグニン、エーテル抽出物等の項目を追加して、有機物の収支がとれるような分類を確立する必要がある。有機物の収支を基礎にして下水の処理プロセスの評価をしていく必要がある。

また、炭水化物、蛋白質、脂質などの分類だけでは有機物の質的变化については不明であるため、ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフを十分に活用して、物質の質的变化を追跡していく必要がある。検出された物質については生物への毒性、生物濃縮性、生物分解性などの調査を平行して進めていく必要があり、問題となる物質についてはその由来を明らかにしていく予定である。

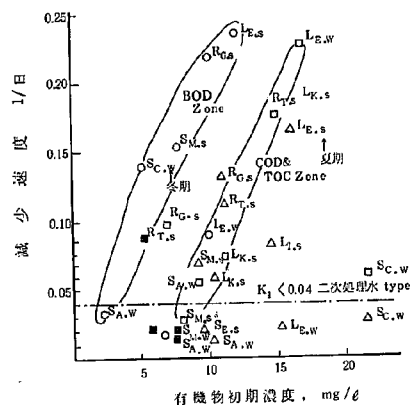


図-5.6 水中有機物の分解速度

- $BOD_5$  L: 湖沼水
- △  $COD_{Mn}$  R: 河川水
- TOC S: 下水二次
- D-TOC 処理水

## 参考文献

- 1) Josepha Manka et al. "Characterization of Organics in Secondary Effluents" Vol. 8, No. 12, 1974. Environmental Science & Technology
- 2) 小倉 他 「多摩川水中の有機化合物の化学組成」 Jap. J. Limnol. 36, 1, 23-30, 1975.
- 3) 佐藤 他 「汚泥消化によるエネルギー回収に関する調査」 昭和52年度 土木研究所年次報告書
- 4) 丹保 他 「微生物利用による都市廃水・汚泥処理の高度化に関する研究報告書」 昭和52年12月, 科学技術庁研究調整局

表-5.1 公共用水域内の有機物の減少

| 公共用水域名    | 測定項目                | 測定値, mg/ℓ   |            |             | 減少係数, 1/日                |                           |
|-----------|---------------------|-------------|------------|-------------|--------------------------|---------------------------|
|           |                     | 0日目         | 7~9日目      | 50日目        | K <sub>1</sub><br>(0~9)  | K' <sub>1</sub><br>(9~50) |
| 50. S E 湖 | BOD <sub>5</sub>    | 12.0        | 3.6        | 2.8         | 0.235                    |                           |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 4.2         | 6.42       | 1.8         | 0.423                    |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 16          | 6          | 6.2         | 0.164                    |                           |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 8           | 5          | 6           | 0.099                    |                           |
|           | BOD <sub>5</sub>    | 8.40        | 3.0        | 1.9         | 0.669                    |                           |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 5.60        | 0.62       | 0.8         | 1.46                     |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 14.5        | 8.3        | 8.2         | 0.082                    |                           |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 7.0         | 6.4        | 6.7         | 0.017                    |                           |
|           | BOD <sub>5</sub>    | 10          | 3.8        | 0.9         | 0.219                    |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 11          | 7.8        | 4.9         | 0.131                    |                           |
|           | TOC                 | 7.0         | 4.8        | 3.1         | 0.143~0.05               |                           |
|           | D-TOC               |             |            |             |                          |                           |
| 51. W E 湖 | BOD <sub>5</sub>    | 10          | (14.24)    | 0.17        | 0.09                     |                           |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 3.43        | 1.27       | 0.71        |                          |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 15.30       | 12.78      | 6.17        | 0.022                    |                           |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 8.59        | 1.27       | 0.71        |                          |                           |
|           | TOC                 | 16.78       | 6.88       | 4.64        | 0.227                    |                           |
|           | D-TOC               | 7.45        | 6.71       | 4.18        |                          |                           |
|           | BOD <sub>5</sub>    | 2.30        | 3.47       | 0.36        | 0.034                    |                           |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 1.77        | 0.96       | 0.15        |                          |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 10.23       | 11.70      | 6.75        | 0.012                    |                           |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 8.89        | 8.78       | 7.57        |                          |                           |
|           | TOC                 | 9.28        | 8.14       | 4.66        | 0.055                    |                           |
|           | D-TOC               | 7.60        | 6.82       | 4.96        | (0.014)                  |                           |
|           | BOD <sub>5</sub>    | 5.18        | 7.55       | 1.09        | 0.192~0.087              |                           |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 1.30        | 3.94       |             |                          |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 21.74       | 19.48      | 15.26       | 0.026                    |                           |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 17.49       | 17.76      | 36.59       |                          |                           |
|           | TOC                 | 21.70       | 12.68      | 11.04       | 0.166~0.039 (平均0.06)     |                           |
|           | D-TOC               | (29.76)     | 13.79      | 11.68       | (0.096)                  |                           |
|           | BOD <sub>5</sub>    | 8.20        | 2.51       | 0.40        | 0.135, 0.012             | ATU添加                     |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 3.86        | 2.52       | 0.78        | 0.078~0.069, 0.009       |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 11.13       | 4.40       | 5.39        | 0.111                    | NO <sub>2</sub> 補正        |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 6.49        | 4.14       | 3.60        | 0.054~0.071, 0.009~0.012 |                           |
|           | TOC                 | 14.9 (4.33) | 3.83 (2.9) | 3.70 (2.95) | 0.426→0.077→0.002        | 一次式は不可                    |
|           | D-TOC               | 5.40        | 2.28       | 0.76        | 0.096, 0.009~0.018       |                           |
|           | BOD <sub>5</sub>    | 16.5        | 2.37       | 0.94        | 0.179                    | 一次式不可 ATU添加               |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 2.86        | 1.04       | 0.87        | 0.059~0.074              |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 10.4        | 5.95       | 5.19        | ~0.058                   | NO <sub>2</sub> 補正        |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 6.55        | 5.08       | 6.75        | 0.028 (0.010)            |                           |
|           | TOC                 | 11.3 (3.9)  | 3.9 (3.9)  | 5.3 (4.2)   | ~0.074                   |                           |
|           | D-TOC               | 9.9         | 4.9        | 5.1         | 0.021 0.001              |                           |
| M 処理場     | BOD <sub>5</sub>    | 7.75        | 4.46       | 0.81        | 0.154                    | 0 ATU添加                   |
|           | D-BOD <sub>5</sub>  | 3.14        | 2.10       | 1.01        | 0.050                    |                           |
|           | COD <sub>Mn</sub>   | 9.51        | 6.28       | 6.54        | 0.069                    | 0 NO <sub>2</sub> 補正      |
|           | D-COD <sub>Mn</sub> | 8.88        | 7.33       | 7.36        | 0.031                    | 0                         |
|           | TOC                 | 8.1 (6.6)   | 6.3 (5.7)  | 5.2 (5.2)   | (0.028)                  | 0                         |
|           | D-TOC               | 7.7 (8.1)   | (8.1)      | 5.6 (4.3)   | (0.020)                  | 0                         |

## 2. 下水処理施設における窒素除去に関する研究

担当機関及び担当者

建設省土木研究所下水道部下水道研究室

安藤 茂, 小堀和夫, 落 修一, 八木橋一郎

研究期間 昭和50年度 ~ 54年度

52年度予算 20,085千円

### Biological Nitrogen Control in the Activated Sludge Plant

(FY 1975 ~ 1979)

Sewage Works Section,  
Public Works Research Institute,  
Ministry of Construction

S. Ando K. Kobori  
S. Ochi I. Yagihashi

The objectives of the study are: 1) to determine physical, chemical and biological operational conditions for effective nitrification in the conventional activated sludge process. 2) to define optimum operational variables to maintain effective nitrification and organic removal at existing sewage treatment plants with the least modification of the facilities. 3) to develop recovery techniques of organic carbon from anaerobic digester supernatant, for carbon source of denitrification process.

In FY 1977, Nitrification-denitrification study was being conducted by operating Laboratory scale plants to determine: 1) Optimum operational conditions of single stage nitrification denitrification process. 2) Effect of fluctuation of hydraulic loadings on the process. 3) Effect of trace elements (Sr, Fe, Mo,) on the acceleration of nitrification. 4) Possibility of recovery of organic carbon from digester supernatant for the every source of denitrification by the physical chemical processes.

Beside above, field survey was conducted at a relatively low organic loading plant to obtain nitrification profiles.

#### Summary of the Results

In FY 1976, nitrification in activated sludge process: 1) Biological fauna in activated sludge is determined by the length of SRT. Generation time of the each organisms at the temperature of 20°C in mixed culture system was; ammonium oxidizers 7.4 hours, nitrite oxidizers 11.6 hours, activated sludge ciliata 2.5 days and rotifera 3.5 days. 2) More than  $10^4$  N/ml of nitrifiers would be necessary to obtain nitrate in the effluent. 3) Nitrification activity of the biomass was not likely to be interfered with a shock load of 2 hours when pH was kept within 4 to 11. 4) Above nitrification activity is affected by organic loadings. When pH of the system goes down from 8, which, is an optimum pH level of nitrification, to the lower, effect of organic loadings become severe. The long SRT is necessary to obtain the same extent of nitrification. 5) As for the biological fauna, activated sludge ciliata and Rotifera were dominant when pH

was within the range of 7 to 8 and Sarcodina was easily to appear when it goes down to 6. This tendency was much clearer when STR of the system was kept longer. 6) Rotifere and Sarcodina could be used as index organisms to determine whether nitrification could be expected or not in the system. 7) Optimum pH for nitrification was 8. To achieve substantial nitrification, SRT of the system should be kept more than 3,6,11 days when pH is 8,7,6 respectively under the temperature of 20°C. 8) Removal efficiency of soluble organics was more than 97% in all the experimental runs regardless to the pH and SRT. High solid removal efficiency was obtained when SRT was maintained between 5 and 10 days. However, when SRT was less than 3 days, solid removal was deteriorated due to the bulking of the sludge and when SRT was more than 10 days, solid washout was observed due to the deflocculation and floatation of the denitrified sludge.

Effect of trace inorganics: 1) Growth rate on ammonium oxidizers in 40% mixture of seawater under the existence of Tris-buffer was about 1.34 times as much as that in 20% mixture. This was probably due to the favorable effect of Mg in seawater. However, ammonium oxidation rate per Nitrosomonas was more in 20% mixture than that in 40%. 2) In a system in which culture time was less than nitrifiers' generation time, phosphate was effective to accelerate ammonium oxidation and optimum dose was 13mM. Nitrification acceleration effect of Mg was not observed when phosphate dose was 2mM. 3) High dose of anions deteriorates the rate of nitrification under the existence of phosphate. Deterioration effect of anions is summarized as follows:  $\text{NO}_3^-$  (29mM) >  $\text{F}^-$  (48mM) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (76mM) >  $\text{I}^-$  (80mM) >  $\text{Br}^-$  (140mM) >  $\text{Cl}^-$  (170mM). Numbers in parenthesis are the critical concentrations which deteriorate the rate of nitrification down to 50%.  $\text{Br}^-$  and  $\text{I}^-$ , however, accelerate nitrification 1.1 to 1.2 times when dose concentration is low enough.

Bacteria culture procedure: 1) Dispersion technique of activated sludge for bacteria determination applied here was ultrasonic shredding. Selected power for the apparatus was 25 W and 2.5 minutes for shredding. Those are recommended values. 2) Recommended procedures for bacteria determination for counting are 10 day incubation for heterotrophs in 20°C with Trypton media and for nitrifiers 20 ~ 40 day when IBP-PF method is applied.

In FY 1977, 1) Laboratory tests. i) Little effect of hydraulic loadings on the rate of nitrification was observed. However, the amount of nitrification was affected by fluctuation of the loadings due to the charges in operation (reaction) time. ii) Single stage nitrification-denitrification in which influent organics are utilized as carbon sources for denitrification is an effective process to remove nitrogen when proper operational conditions are maintained. iii) Effect of trace element (Sr, Fe, Mo) addition on nitrification acceleration was tested by both a short term contact method (contact time less than cell generation time) and a long term contact method (contact time longer than 10 days). Little effect was observed in all cases tested. 2) Carbon recovery tests. i) Soluble organic carbon could be recovered by the combination of lime precipitation and ammonia stripping processes. As to whether this recovered carbon is effective for denitrification or not is being tested. ii) Solid separation was extremely difficult and residual nutrient concentration became high, when supernatant obtained from the upset digester was fed. 3) Field Survey. Effect of temperature on the rate of nitrification was found to be the primary factor. There is, however, a difference in effect when the fluctuation of the loadings exist. Namely, when loadings are kept constant, higher nitrification rate was observed at the same temperature.

## 1. はじめに

河川上流域の都市化現象によって、河川水は有機物とともにアンモニア態窒素が急増している。現在の生物学的処理を主体とする下水処理場では、下水中の有

機態窒素の大部分はアンモニアまでは酸化されるが、硝酸への酸化は特別の条件下を除いてほとんど起こっていない。このため、下水処理場からの放流水中には平均10mg/L、ときには30mg/Lにおよぶアンモニア態

窒素が含まれている。アンモニアは排水基準による規制の対象とはなっていないが、飲料水、水産用水に関しては基準が定められている。アンモニアを多量に含む水を農業用水として使用すると青立現象の原因となる。さらに河川水中のアンモニアは水中の DO を消費し、環境基準の維持にも障害になる。硝酸はアンモニアより毒性は弱い、飲料水として、幼児が連続して摂取した場合には健康に障害のあることが知られている。なお、これらの窒素化合物はリンとともに栄養塩類として水域の富栄養化に関連する主要な要因の1つとされている。したがって、下水の処理水中に含まれる窒素化合物はアンモニア態でも硝酸態でも除去する必要がある。

生物化学的処理により下水中の窒素を除去する方法として、通常土壌中に生息している硝化菌と脱窒菌を用いる方法が開発されてきた。これは好気性状態で硝化菌によりアンモニアを亜硝酸、硝酸に酸化し、次に嫌気性状態で有機性炭素を添加し、脱窒菌の作用により窒素ガスとして放出させる方法である。しかし、現在開発されている方法では建設費、維持管理費ともに高価であり、全国の下水処理場に適用できるものではない。現在の下水処理施設にこの手法を応用することにより、アンモニアを硝酸にまで酸化することができれば、有機物除去と合せ、窒素化合物の安定化を期待することができる。さらに、脱窒菌の生育のための有機炭素源として、下水汚泥処理施設からの消化槽脱離液の利用が可能であれば経済的な窒素除去を行なうことができる。

本研究は下水処理過程において、アンモニアの酸化を促進するための生物化学的な条件を明らかにするとともに、既存下水処理施設において、その施設の改良、増設を最少限度にとどめたくて硝化効率の向上と有機物除去効率の改善策を究明すること、合せて、下水汚泥消化槽脱離液中の有機性炭素を利用して硝酸を除去する手法を開発するために実施するものである。

50年度の概要は活性汚泥の硝化に対する pH の影響、硝化菌の活性に対する合成海水の影響、既設処理場の冬期における活性汚泥中の硝化菌の実態、下水道統計から硝化に関連する因子の検討などについて実施し次のような結果を得た。

1) 反応槽内の pH 7～9 の範囲では、ほぼ90%以上の硝化率が得られた。実験条件は20℃、エアレーション4時間 SRT10日以上であった。

2) 有機物負荷は  $0.24 \text{ kg} \cdot \text{BOD} / \text{日} / \text{kg} \cdot \text{ss}$  程度以下では硝化に対する有機物負荷の影響はないものと考

えられる。

3) 流水下水中のアルカリ度は一般に低濃度 (50～100mg/L) で、下水中の TKN を酸化するには不十分であり、硝化率を高く維持するためにはアルカリ度の補給はかせないものであろう。

4) 淡水性硝化菌を海水40%以上の濃度で培養すると阻害をうける。しかし、海水に対する硝化菌の馴致効果は土壌微生物の分野で確認されており、海水の混合により硝化率が向上する可能性はある。

5) 淡水性と海水性硝化菌が共存している場合の硝化速度は海水100%での培養が最大であった。誘導期の長さは海水40～60%混合が最も短く、採取した活性汚泥がこのような環境にあったことが推察された。なお、供試汚泥は海水の混入があるといわれている下水処理場より採取したものである。

6) 1日1回の pH 補正では硝化に対する海水の影響が海水中の微量成分の影響よりもむしろ、海水の緩衝作用による影響が強いような結果が得られた。

7) 既設処理場における硝化菌は  $10^3 \sim 10^4 \text{ N} / \text{mL}$  (1975 Dec) であった。

8) 下水道統計から硝化率に対する海水の影響は把握できなかったが、硝化率は18～23℃のとき最もよく、DO 飽和率28%から硝化の起る傾向がみられた。

51年度は、生物処理実験では活性汚泥の硝化活性に対する SRT、pH の影響を検討し、硝化菌の活性に対する微量成分の効果についての実験では海水、Mg、陰イオン、リン酸溶液等の影響を検討し、硝化菌、一般細菌については、その生菌数を測定するための培養条件の検討を実施し、次の結果を得た。

硝化実験の場合、1) 活性汚泥中の生物構成は SRT に支配されることがわかった。混合培養系における各生物の世代時間は20℃で、亜硝酸菌7.4時間、硝酸菌11.6時間、活性汚泥性繊毛虫類2.5日、輪虫類3.5日、有殻アメーバ13.6日であった。2) 硝酸を検出するのに必要な硝化菌量は  $10^4 \text{ N} / \text{mL}$  以上であろう。3) 活性汚泥の硝化活性は pH 4～11 の範囲で、2時間程度のショックロードに対して、ほとんど阻害をうけなかった。4) 硝化活性は有機物負荷の影響をうける。その傾向は、硝化菌の最適 pH に近い8程度から、7.6と低下するにつれて影響が大きくなり、同程度の硝化量を得るためには、順に SRT を長くする必要がある。5) 生物構成は pH 7～8 で活性汚泥性繊毛虫類、輪虫類が出現しやすく、pH 6では有殻アメーバ類が出現しやすい。この傾向は SRT が長い場合に著しい。6) 輪虫類、有殻アメーバ類を指標として、活性汚泥

が硝化の起りうる状態にあることを定性的に把握することができると考えられる。7) 有機物質負荷とSRTの関係は次の式で近似することができた。

$$SRT = (1 + \alpha)(0.737 \cdot LCOD + 0.006)^{-1}$$

$$\alpha = 0.368$$

8) 硝化活性と pH・SRT の関係は、同じ SRT であれば、pH を 8 程度に維持する方が有利である。20℃で硝化が起りはじめる SRT は pH 8 で 3 日、pH 7 で 6 日、pH 6 で 11 日程度であった。9) 処理水質は、溶解性有機物で 97% 以上の除去率が得られ、pH、SRT による有意差はみられなかった。処理水中の SS は SRT 5～10 日が最も良好で、SRT が 3 日以下では糸状性細菌による汚泥のマルキングのため汚泥が流出し、SRT が長い場合には汚泥の微細化、脱窒による汚泥の浮上等により流出した。

微量成分の効果については、1) Tris- buffer 存在下での Nitrite bact. の増殖速度は、海水 40% 溶液の場合、海水 20% 溶液に比べ、約 1.34 倍大きく増殖したが、これは、海水中の Mg の為であろうと思われる。短時間培養（リン酸 2 mM 存在下）で、Mg の硝化促進作用は見られなかった。Nitri bact. 1 個体当りの硝化量は海水 20% 溶液の方が大きかった。2) 短時間培養におけるリン酸イオンは亜硝酸化を促進し、最適濃度は 13 mM 程度であった。（なお、リン酸イオン 2 mM の存在下では Mg の硝化促進作用はみられなかった。）3) リン酸イオン 11 mM 存在下でのアニオンの影響を硝化が 50% 低下する濃度で表わすと次の順になった。 $NO_3^- (29 \text{ mM}) > F^- (48 \text{ mM}) > SO_4^{2-} (76 \text{ mM}) \geq I^- (80 \text{ mM}) > Br^- (140 \text{ mM}) > Cl^- (170 \text{ mM})$ であった。なお、 $Br^-$  および  $I^-$  は 1.1～1.2 倍の正の影響を示した。

細菌の培養条件については 1) 細菌試験のための汚泥の分散法は超音波破碎装置を用いる場合、出力 25 W、2.5 分が適当である。2) 一般細菌はトリプトン・グルコース培地で 20℃、10 日間培養、硝化菌は JFP 法を用いたとき、20℃培養では 20～40 日が良いと考えられる。

今年度は 1) 硝化脱窒に関しては、一段階硝化脱窒法と、硝化に対する負荷変動（水量負荷）の影響を室内実験により調査した。2) 硝化に対する微量成分の効果については Sr、Fe、Mo の 3 元素を用い、短時間と長時間での影響を調査した。3) 脱窒液からの有機性炭素液の回収実験は、石灰凝集沈澱とアンモニアストリッピングにより実施した。4) 既設処理場における硝化の実態調査は有機物負荷の比較的低い処理場を選び、主として水温の効果を調査した。

## 2. 一段階硝化脱窒法に関する連続実験

エアレーションタンク内で、生物学的な硝化と脱窒を組み合わせることに由来する一段階硝化脱窒法に関する基礎的実験を実施し、そこでの処理水質や窒素の除去効率等について検討した。

### 2.1 実験方法

実験は、押し出し流れ方式の連続実験装置①と人工下水②を用い 20℃の恒温室で実施した。実験は、脱窒段階で、有機炭素源としてメタノールを用いるケースと、流入下水（ここでは人工下水）を有機炭素源として利用するケースの二つについて実施し、それぞれのケースについて、図-2-1 に示すような二種類の運転法を採用した。前者については、最初、脱窒段階でメタノールを添加せず（I）、内性呼吸による脱窒のみとし、次に、有機炭素源が制限因子となるようメ

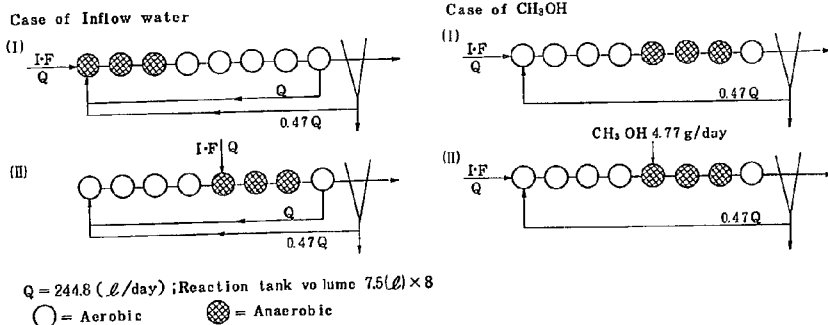


図-2-1 一段階硝化脱窒法による実験装置の運転方法

タノールを添加して(Ⅱ)進め、双方を比較することにより脱窒における有機炭素源としてのメタノールを評価した。後者は、流入下水を有機炭素源として利用する立場から、反応槽末端部から先端部への循環水の存在が特徴であり、ⅠとⅡの運転法の違いによる特徴は、嫌気性タンクの位置の違いにより流入下水の流入地点が異なり、それにより好気性タンクと嫌気性タンクでの単位タンク当たりの滞留時間と活性汚泥濃度が異なることにある。Ⅱでは、硝化をより促進させる為に、好気性タンクでの活性汚泥の存在量と滞留時間をⅠより多く取るよう配慮したものである。ここでは、循環水による窒素の除去効率と、それに対する双方の運転法を評価した。尚、本実験を進めるに当たり、流入下水と、24時間混合試料としての二次処理水の水質を一日置きに分析した。又、各実験装置の窒素除去機能に関する調査や各タンク内での無機性窒素の形態、活性汚泥の性状も一日置きに把握して進めた。ここでの測定や分析項目、その手法等は、前年度①と変わらない。

## 2.2 実験結果と考察

各実験装置の運転成績と、それによる平均処理水質を表-2-1に示した。各実験装置は、BOD-SS負荷  $0.17 \sim 0.23 \text{ g/SS} \cdot \text{g/day}$ 、COD-SS負荷  $0.08 \sim 0.12 \text{ g/SS} \cdot \text{g/day}$  の範囲で維持管理され、そこでのSRTは  $10.7 \sim 16.3 \text{ day}$  と、硝化には充分な日数となっていた。又、各実験装置の活性汚泥は、実験を通して常に良好な状態が保たれていた。

### 2.2.1 有機炭素源としてのメタノール

定常状態における、各タンク内の無機性窒素の存在量を形態別に表わしたのが図-2-2である。前半での硝化は後半の脱窒段階で制限因子とならず、嫌気性タンクでは有機炭素源の有無による影響がみられる。

有機炭素源としてのメタノールを、表-2-1の結果を用いて評価する。窒素の除去率は、溶解性としてⅠ=46.5%、Ⅱ=62.7%であった。これは、それぞれ  $3.70 \text{ N} \cdot \text{g/day}$ 、 $4.77 \text{ N} \cdot \text{g/day}$  の除去量に相当する。今、活性汚泥の増殖に伴う生物学的な窒素の取り込みを、増殖速度から  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$  により換算すると、Ⅰ=  $0.97 \text{ N} \cdot \text{g/day}$ 、Ⅱ=  $0.98 \text{ N} \cdot \text{g/day}$  となり、内性呼吸のみにより除去された量は、Ⅰより  $2.73 \text{ N} \cdot \text{g/day}$  となる。そしてそれは、嫌気性タンク内に存在する単位活性汚泥当たりの除去量として、 $0.0467 \text{ N} \cdot \text{g/SS} \cdot \text{g/day}$  と表わされる。この値を用い、Ⅱでの内性呼吸分を除くと、実質メタノールで除去した量は、 $1.83 \text{ N} \cdot \text{g/day}$  となる。ここで、有機炭素源として添

表-2-1 一段階硝化脱窒法による実験装置の運転成績

| Run<br>Item          |                                         |         | Case of<br>CH <sub>3</sub> OH |                | Case of<br>inflow water |                |
|----------------------|-----------------------------------------|---------|-------------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
|                      |                                         |         | I                             | II             | I                       | II             |
| SRT (day)            |                                         |         | 16.31                         | 11.17          | 10.72                   | 15.71          |
| dS (g/day)           |                                         |         | 8.96                          | 9.78           | 11.54                   | 9.73           |
| Reaction tank        | pH                                      |         | 7.43<br>~ 5.49                | 7.96<br>~ 6.92 | 8.94<br>~ 6.52          | 8.94<br>~ 6.73 |
|                      | MLSS (mg/ℓ)                             |         | 2600                          | 1875           | 2110                    | 2420           |
|                      | MLVSS (mg/ℓ)                            |         | 2270                          | 1516           | 1787                    | 2190           |
|                      | MLVSS<br>MLSS (%)                       |         | 87.1                          | 80.9           | 84.7                    | 90.5           |
|                      | SVI                                     |         | 135                           | 165            | 129                     | 112            |
|                      |                                         |         |                               |                |                         |                |
| Inflow water         | BOD (mg/ℓ)                              |         | 105.9                         | 108.0          | 111.9                   | 111.9          |
|                      | COD (mg/ℓ)                              |         | 54.9                          | 55.9           | 53.5                    | 53.5           |
|                      | K - N (mg/ℓ)                            |         | 32.5                          | 31.1           | 32.1                    | 32.1           |
|                      | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N (mg/ℓ) |         | 16.35                         | 16.31          | 18.27                   | 18.27          |
|                      |                                         |         |                               |                |                         |                |
| Outflow water        | Tr (cm)                                 |         | 30 <                          | 40.0           | 50.1                    | 32.8           |
|                      | SS (mg/ℓ)                               |         | 1.8                           | 4.1            | 8.7                     | 16.0           |
|                      | BOD                                     | Total   | 6.45                          | 10.37          | 4.48                    | 10.77          |
|                      | (mg/ℓ)                                  | Soluble | 1.53                          | 1.30           | 0.48                    | 1.23           |
|                      | COD                                     | Total   | 5.01                          | 6.68           | 4.05                    | 6.65           |
|                      | (mg/ℓ)                                  | Soluble | 3.38                          | 3.56           | 2.73                    | 3.47           |
|                      | K - N                                   | Total   | 4.32                          | 5.55           | 1.78                    | 8.44           |
|                      | (mg/ℓ)                                  | Soluble | 3.99                          | 5.34           | 1.21                    | 7.26           |
|                      | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N (mg/ℓ) |         | 3.53                          | 5.19           | 1.21                    | 7.26           |
|                      | NO <sub>2</sub> - N (mg/ℓ)              |         | 0.08                          | 0.26           | 0.07                    | 0.49           |
|                      | NO <sub>3</sub> - N (mg/ℓ)              |         | 13.30                         | 5.93           | 9.27                    | 3.19           |
|                      |                                         |         |                               |                |                         |                |
|                      |                                         |         |                               |                |                         |                |
|                      |                                         |         |                               |                |                         |                |
| Load<br>(g/SS·g/day) | BOD                                     |         | 0.1656                        | 0.232          | 0.220                   | 0.1976         |
|                      | COD                                     |         | 0.0848                        | 0.1195         | 0.1054                  | 0.0941         |
|                      | T - N                                   |         | 0.0504                        | 0.0669         | 0.0621                  | 0.0542         |
| Removal rate<br>(%)  | BOD                                     | Total   | 93.9                          | 90.0           | 95.9                    | 90.2           |
|                      |                                         | Soluble | 98.6                          | 98.8           | 99.5                    | 98.8           |
|                      | COD                                     | Total   | 90.9                          | 88.1           | 92.5                    | 87.7           |
|                      |                                         | Soluble | 93.8                          | 93.6           | 94.9                    | 93.5           |
|                      | T - N                                   | Total   | 45.5                          | 62.1           | 65.4                    | 62.3           |
|                      |                                         | Soluble | 46.5                          | 62.7           | 67.2                    | 66.0           |

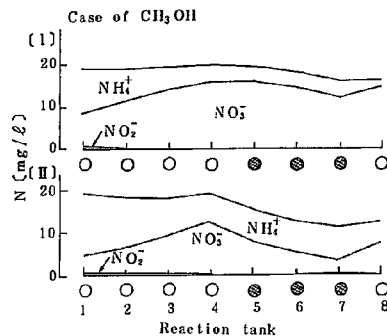
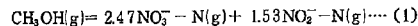


図-2-2 脱窒にメタノールを用いた一段階硝化脱窒法による反応槽内の無機性窒素の変化

加したメタノールの量は、 $4.77\text{g/day}$  であり、本実験では、 $2.61\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{g}/\text{N}\cdot\text{g}$  の比率で、脱窒にメタノールが関与していたことになる。

理論上、脱窒に必要なメタノールは、一般に(1)の関係式で表わされている。



本実験では、タンク内調査の結果、嫌気性タンク流入部での硝化は、大部分が $\text{NO}_2^-$ の形であり、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ としては、硝化量に対して2多前後であった。従って、実質メタノールで脱窒した内訳は、 $\text{NO}_3^- - \text{N} = 1.50\text{g/day}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N} = 0.33\text{g/day}$  である。この結果を(1)式に代入して理論上のメタノール必要量を求めると、 $4.21\text{g/day}$  となり、本実験で添加したメタノール量 ( $4.77\text{g/day}$ ) は、理論に近い効率で脱窒に利用されていたことになり、その効率は、

$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = 2.61\text{N}(\text{g}) \cdots (2)$$

であった。本実験の結果が理論値に近づいたのは、有機炭素源としてのメタノールが脱窒において制限因子となるようにしたこと、嫌気性タンクの容量が脱窒に充分であったことが主な原因と考えられる。実際は、有機炭素源としてメタノール等を添加する場合、それが制限因子となることはない。

### 2.2.2 有機炭素源に流入下水を利用した場合

図-2-1の運転法における、各タンク内の無機性窒素存在量を、定常状態で測定したのが図-2-3である。各タンクにおける無機性窒素の存在形態が、運転法に準じた傾向として良く現われている。特に、Ⅱにおける好気性タンクでの硝化はⅠに比べ著しく、

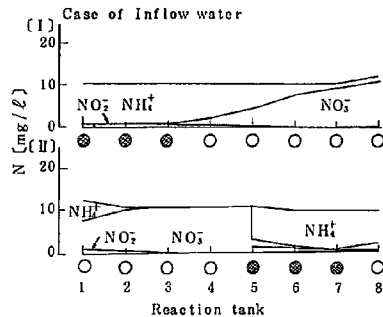


図-2-3 脱窒に流入下水を用いた一段階硝化脱窒法による反応槽内の無機性窒素の変化

運転法の違いが確認できる。

実験に用いた装置の窒素除去機能に関する経目的な調査結果と表-2-1の結果を用いて、本実験における一段階硝化脱窒法を評価する。

本実験で採用したような一段階硝化脱窒法における窒素の除去率(R)は、一般に、流入下水量( $Q_w$ )に対する循環水量( $Q_c$ )の比により(3)式で求められている。窒素の除去率が循環水量で決定されるならば、

$$R(\%) = 100 \cdot Q_c / (Q_w + Q_c) \cdots (3)$$

二次処理プラントにおける返送汚泥量( $Q_r$ )も循環水として扱った方が妥当である(4式)。ところが、(3)

$$R(\%) = 100 \cdot (Q_c + Q_r) / (Q_w + Q_c + Q_r) \cdots (4)$$

式と(4)式は、100%の硝化率と100%の脱窒率での除去率しか表わしていないため、単に目安としてしか用いられない。そこで、本実験では、採用した運転法を図-2-4、-5のようにモデル化し、硝化、脱窒の現象を(5)式と(6)式で表わすことにより、硝化脱窒による実質の除去率が求められるようにした。

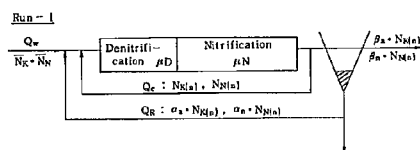
表-2-1から、ⅠとⅡの運転法による窒素の除去率は、全体でⅠ=65.4%、Ⅱ=62.3%、溶解性でⅠ=67.2%、Ⅱ=66.0%と、若干、Ⅰの方が良い結果を示した。ここで除去された窒素の内訳をみるために、それぞれの運転法による窒素の収支を表-2-2に示した。この表中のA・S-Nは、生物体として取り込まれた窒素であり、処理水中のSSも含んでいる。又、N・D-Nは、硝化脱窒可能な窒素として、窒素除去機能に関する経目的な調査から得られた数値を(5)式や(6)式に代入して得られたものである。表中で、除去され

表-2-2 脱窒に流入下水を用いた一段硝化脱窒法の運転による実験装置での窒素の収支

| Run | I · F - N |     | A · S - N |       | S - Org<br>- N |   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N |      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N |       | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N |       | N · D - N |       | N <sub>2</sub> - N     |       |       | others                 |       |
|-----|-----------|-----|-----------|-------|----------------|---|----------------------------------|------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|-----------|-------|------------------------|-------|-------|------------------------|-------|
|     | ①         |     | ②         |       | ③              |   | ④                                |      | ⑤                                |       | ⑥                                |       | ⑦         |       | ⑧ = ⑦ - (④<br>+ ⑤ + ⑥) |       |       | ⑨ = ① - (②<br>+ ③ + ⑦) |       |
|     | g/day     | %   | g/day     | %     | g/day          | % | g/day                            | %    | g/day                            | %     | g/day                            | %     | g/day     | %     | g/day                  | %     | %     | g/day                  | %     |
| I   | 7.865     | 100 | 1.211     | 15.40 | 0              | 0 | 0.017                            | 0.22 | 2.269                            | 28.85 | 0.269                            | 3.78  | 5.430     | 69.04 | 2.848                  | 36.21 | 52.45 | 1.224                  | 15.56 |
| II  |           |     | 1.091     | 13.87 | 0              | 0 | 0.120                            | 1.53 | 0.781                            | 9.93  | 1.777                            | 22.59 | 6.029     | 76.66 | 3.351                  | 42.61 | 55.58 | 0.745                  | 9.47  |

$$A \cdot S - N = \frac{N}{C_5 H_7 NO_2} \cdot \Delta S \cdot \frac{MLVSS}{MLSS} \quad N \cdot D - N = \text{by equation ⑤, ⑥}$$

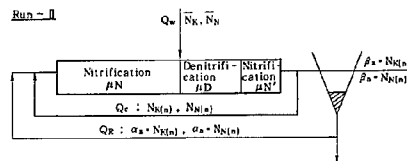
図-2-4 脱窒に流入下水を用いた実験による一段硝化脱窒法のモデル化



| Sign            | mean of Sign                                                | effect of (Run-I)          |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|
| $Q_w, Q_r, Q_k$ | flux ( $L^3 T^{-1}$ )                                       | $Q_w, Q_r, Q_k = 1:1:0.47$ |
| $\bar{N}_k$     | nitrifiable K-N in inflow water ( $ML^{-3}$ )               | ?                          |
| $\bar{N}_n$     | $(NO_2^- + NO_3^-)$ -N in inflow water ( $ML^{-3}$ )        | trace                      |
| $N_{n(a)}$      | $NH_4^+$ -N of n-th recycled water ( $ML^{-3}$ )            | 1.17 mg/l                  |
| $N_{n(a)}$      | $(NO_2^- + NO_3^-)$ -N of n-th recycled water ( $ML^{-3}$ ) | 0.02 mg/l                  |
| $\mu_D$         | denitrification rate                                        | 0.925                      |
| $\mu_N$         | nitrification rate                                          | 0.892                      |
| $\alpha_s$      | variation rate of $NH_4^+$ -N                               | 1.856                      |
| $\beta_s$       | "                                                           | 1.034                      |
| $\alpha_n$      | variation rate of $(NO_2^- + NO_3^-)$ -N                    | 0.729                      |
| $\beta_n$       | "                                                           | 1.035                      |

$$\left. \begin{aligned} T - N_n &= \beta_s \cdot N_{n(a)} + \beta_n \cdot N_{n(a)} \\ N_{n(a)} &= \frac{(1 - \mu_N) \bar{N}_k \cdot Q_w}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \cdot \frac{\beta_s}{\beta_n} \cdot A^{i-1} \\ N_{n(a)} &= \frac{(1 - \mu_D) \bar{N}_n \cdot Q_w}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \cdot \frac{\beta_s}{\beta_n} \cdot B^{i-1} \\ &\quad + \frac{\mu_N \cdot \bar{N}_k \cdot Q_w}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \cdot \frac{\beta_s}{\beta_n} \cdot B^{i-1} \cdot \{1 + A(1 - A^{i-1}) / (1 - A)\} \end{aligned} \right\} \dots (5)$$

図-2-5 脱窒に流入下水を用いた実験による一段硝化脱窒法のモデル化



| Sign            | mean of Sign                                                | effect of (Run-II)         |
|-----------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|
| $Q_w, Q_r, Q_k$ | flux ( $L^3 T^{-1}$ )                                       | $Q_w, Q_r, Q_k = 1:1:0.47$ |
| $\bar{N}_k$     | nitrifiable K-N in inflow water ( $ML^{-3}$ )               | ?                          |
| $\bar{N}_n$     | $(NO_2^- + NO_3^-)$ -N in inflow water ( $ML^{-3}$ )        | trace                      |
| $N_{n(a)}$      | $NH_4^+$ -N of n-th recycled water ( $ML^{-3}$ )            | 7.25 mg/l                  |
| $N_{n(a)}$      | $(NO_2^- + NO_3^-)$ -N of n-th recycled water ( $ML^{-3}$ ) | 3.72 mg/l                  |
| $\mu_D$         | denitrification rate                                        | 0.867                      |
| $\mu_N$         | nitrification rate                                          | 0.915                      |
| $\mu_{N'}$      | "                                                           | 0.224                      |
| $\alpha_s$      | variation rate of $NH_4^+$ -N                               | 1.055                      |
| $\beta_s$       | "                                                           | 1.001                      |
| $\alpha_n$      | variation rate of $(NO_2^- + NO_3^-)$ -N                    | 0.241                      |
| $\beta_n$       | "                                                           | 0.990                      |

$$\left. \begin{aligned} T - N_n &= \beta_s \cdot N_{n(a)} + \beta_n \cdot N_{n(a)} \\ N_{n(a)} &= A \sum_{i=1}^n B^{i-1} \\ N_{n(a)} &= \sum_{i=1}^n \{ (C + B \cdot D) \left[ 1 + \frac{B(1 - B^{i-1})}{(1 - B)} \right] + (D + E) \} \cdot F^{n-i} \\ A &= \frac{(1 - \mu_{N'}) \bar{N}_k \cdot Q_w}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \\ B &= \frac{(1 - \mu_N) (1 - \mu_{N'}) (Q_r + \alpha_s \cdot Q_k)}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \\ C &= \frac{(1 - \mu_N) (1 - \mu_{N'}) \cdot \beta_n \cdot \bar{N}_k \cdot Q_w \cdot (Q_r + \alpha_s \cdot Q_k)}{(Q_w + Q_r + Q_k)^2} \\ D &= \frac{\mu_{N'} \cdot \bar{N}_k \cdot Q_w}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \\ E &= \frac{(1 - \mu_D) \bar{N}_n \cdot Q_w}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \\ F &= \frac{(1 - \mu_D) (Q_r + \alpha_s \cdot Q_k)}{(Q_w + Q_r + Q_k)} \end{aligned} \right\} \dots (6)$$

た窒素は、活性汚泥の増殖にともない生物体として取り込まれるもの(A・S-N)、硝化脱窒により窒素ガスとして除去されるもの(N<sub>2</sub>-N)、反応槽内でのアンモニアの気化等、その他の要因により除去されるもの(Others)に相当する。本実験では、硝化脱窒以外の要因で除去される窒素は、全体の25~30%に相当し、一般に二次処理で除去されると言われている範囲内に納まっている。一方、残りの70~75%が硝化脱窒可能な量であり、硝化脱窒により除去されたのは、その内の約半分で、この量が、本実験で採用した一段階硝化脱窒法により実質除去された分である。本実験では、 $Q_w:Q_c:Q_R = 1:1:0.47$ の運転条件で実施したため、(3)式によると50%の除去率が得られ、(4)式では59.5%の除去率が得られることになる。実際は、 $I = 52.5\%$ 、 $II = 55.6\%$ の除去率であった。この値は、(3)式と(4)式で与えられる除去率の中間に位置する。これは、窒素の除去に対する循環水の効果に、返送汚泥も寄与していることを裏付けており、それは、本実験での平均硝化率が $I = 89.2\%$ 、 $II = 97.5\%$ 、平均脱窒率が $I = 92.5\%$ 、 $II = 86.7\%$ と、高率であったために、確認できたものである。ここでIIの方が若干高い除去率を示しているのは、窒素除去の前段階である硝化がIより高率で進行していたためと考えられる。

一方、IとIIの運転法を処理水質から評価すると、表-2-1で、処理水中の窒素の存在形態をみた場合、Iでは硝酸性窒素が、IIではアンモニア性窒素が大部分を占め、アンモニア性窒素の少ないIの運転法が有利となる。尚、一般的な処理水質指標からみても若干Iの方が良いものとなっている。これらは、運転法からみた場合、当然の傾向と言える。

### 2.3 結 論

(1) 脱窒段階における有機炭素源としてのメタノールの効率を、活性汚泥の内性呼吸による脱窒を考慮して検討した結果、それは、理論値に近い反応で利用されており、効率のよいものである。しかし、本実験のように、脱窒にメタノールだけを用いるとした場合は、残存DOの問題があり、それによるメタノールは、理論上、 $CH_3OH(mg/L) = 0.87DO(mg/L)$ の量が余分必要となる。放流水中の無機性窒素が殆んどゼロに近い状態を要求される場合に、最終的な仕上げとして用いられる以外は、2.2.2で実施したようなフローで、可能な限り循環水量を上げ、脱窒段階で、流入下水による有機炭素源の不足分をメタノールで補なうよう流入下水中に必要量のメタノールを混入して用いる手法が望ましいと考える。これは、メタノールに限

らず、流入下水を除いた他の有機炭素液についても言えることである。

(2) 硝化脱窒に流入下水を利用することは、非常に有効な手段であり、本実験では、一段階硝化脱窒法として二種類の運転法による利用法を採用した。硝化と脱窒が高率で進行するならば、双方の運転法による窒素の除去率は左程影響を受けない。しかし、本手法により窒素の除去率を上げるには、循環水量を増やす必要があり、循環水量を増やした場合、硝化、或いは脱窒に影響がでてくる。硝化菌と脱窒菌の存在量と、その活性から活性汚泥の一般的な傾向をみると、脱窒は容易に起こりやすいものであるが、硝化は種々の物理化学的影響を受けやすく、循環水量を増やすことにより窒素の除去率を上げるとしたら、その影響が硝化に対して少ない運転法であるIIのような手法が有効となってくる。一方、処理水質からみた場合、処理水中には殆んど窒素が存在せず、たとえ検出されたとしても硝酸性窒素であるほうが望ましいが、処理水中の存在形態に関係なく全窒素として少ない方に目差するか、あくまでも存在形態を重要視して進めるかにより、双方の手法の価値が異なる。一般的な水質指標項目に関しては、活性汚泥の特質上、左程影響ないと判断している。

①: 51年度報告書

### 3. 経時的な負荷変動を与えた場合の硝化に関する連続実験及び調査

'76年度までに、常にコンスタントな流量と負荷の基で、硝化に関する連続実験を実施してきた。しかし、実プラントにおいては、流量、負荷とも経時的に変化するものである。そこで今年度は、これらの流量と負荷を一日サイクルで経時的に変化させた場合、どのような硝化パターンが現われるかを、連続実験により検討した。又、実験結果と比較する意味で実プラントの調査も実施した。

#### 3.1 実験及び調査方法

実験は、押し出し流れ方式の連続実験装置①と人工下水②を用い、20℃の恒温室で実施した。流量、負荷の経時的な変化は、流入下水中の基質濃度に経時変化を与えず、流量の変化を与えることにより負荷変動を与えるようにした(II)。ここでの流量の経時変化パターンは、図地下水を処理しているプラントの結果を応用した。又、実験は、対照としてコンスタントな流量と負荷によるもの(I)を同時に運転し、これら(I、II)二台について、エアレーションタンク内をpHコントロールした場合と、しない場合について実施した。尚、対照となる連続実験装置での流量は、負荷変動を与え

た場合の平均流量 ( $Q = 2448 \text{ L/day}$ ) であり、返送汚泥量は、 $0.47Q$  で運転した。負荷変動を与えた場合の返送汚泥量は、経時変化を与えず常に  $0.47Q$  とした。これらの実験装置の維持管理を含め、流入下水と、24 時間混合試料としての二次処理水の水質を一日置きに分析した。又、負荷変動による硝化の実態を調べるために、エアレーションタンク内を含めた 24 時間の調査を定常状態と考えられる時点で実施した。

実プラントの調査は、合流式の大規模下水処理場において、冬期に実施した。調査は、当下水処理場の一処理系列を選び、そこでの初沈流出水とエアレーションタンク内を 6 地点に等分し、各地点での水質を 2 時間間隔で 24 時間追跡した。

本実験や調査に関する測定及び分析の手法は前年度①と変わらない。

### 3.2 実験結果と考察

表-3-1 に実験装置の運転成績と平均処理水質を示した。各実験装置の活性汚泥は、長期間運転のため、その性状が異なったものになったが、硝化が起こる為の条件となる SRT が 7~9 日に保たれていたため、各装置での硝化は充分であり、本実験を進めるに当たり、障害とならなかった。

各実験条件における処理水を、一般的な処理水質指標項目で比較すると、負荷変動を与えた方が悪い傾向となっている。この傾向は、活性汚泥の性状が各実験条件で異なったことが原因か、或いは、負荷変動が原因か判定しかねるが、本実験でみる限り、負荷変動と活性汚泥の性状との有意性は認められない。一方、硝化に関しても、処理水でみる限り負荷変動を与えた方が悪い傾向となっている。各実験条件での活性汚泥中の亜硝酸菌を計数した結果、pH コントロールしない場合は、 $I = 1.66 \times 10^6 \text{ N/SS} \cdot \text{g}$ 、 $II = 1.25 \times 10^6 \text{ N/SS} \cdot \text{g}$  であり、pH コントロールした場合は、 $I = 3.43 \times 10^6 \text{ N/SS} \cdot \text{g}$ 、 $II = 1.63 \times 10^6 \text{ N/SS} \cdot \text{g}$  であった。この結果から、各実験条件での平均存在菌数は、それぞれ (254, 213, 490, 262)  $\times 10^6 \text{ N/mL}$  となり、単位菌量当たりの硝化量を考慮すると、硝化活性は、負荷変動を与えた方が若干良い傾向となっていた。

負荷変動による二次処理水への影響と、エアレーションタンク内での硝化の実態を 24 時間調査により調べたのが図-3-1~4 である。図-3-1 と -2 は pH コントロールしない場合で、図-3-3 と -4 は pH コントロールした場合である。

図-3-1 と -3 で二次処理水質の経時変化をみる

表-3-1 負荷変動に関する実験装置の運転成績

|                   | Run<br>Item                             |         | pH non control |                | pH control     |                |
|-------------------|-----------------------------------------|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                   |                                         |         | I              | II             | I              | II             |
| SRT (day)         |                                         |         | 7.71           | 7.25           | 8.47           | 8.88           |
| ΔS (g/day)        |                                         |         | 11.56          | 13.60          | 12.71          | 11.32          |
| Aeration tank     | pH                                      |         | 7.13<br>~ 5.06 | 7.12<br>~ 4.76 | 7.36<br>~ 6.10 | 7.47<br>~ 5.59 |
|                   | MLSS (mg/ℓ)                             |         | 1591           | 1701           | 1428           | 1609           |
|                   | MLVSS (mg/ℓ)                            |         | 1420           | 1522           | 1250           | 1394           |
|                   | MLVSS<br>MLSS (%)                       |         | 89.3           | 89.5           | 87.5           | 86.6           |
|                   | SVI                                     |         | 233            | 305            | 531            | 190            |
|                   |                                         |         |                |                |                |                |
| Inflow water      | BOD (mg/ℓ)                              |         | 71.8           | 73.3           | 116.0          | 115.0          |
|                   | COD (mg/ℓ)                              |         | 35.6           | 37.0           | 56.2           | 56.2           |
|                   | K - N (mg/ℓ)                            |         | 22.8           | 23.6           | 28.5           | 28.5           |
|                   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N (mg/ℓ) |         | 14.18          | 14.80          | 15.84          | 15.84          |
|                   |                                         |         |                |                |                |                |
| Outflow water     | Tr (cm)                                 |         | 24.5           | 19.8           | 24.5-30        | 19.5-30        |
|                   | SS (mg/ℓ)                               |         | 21.5           | 23.4           | 8.6            | 9.0            |
|                   | BOD (mg/ℓ)                              | Total   | 13.08          | 16.46          | 10.70          | 17.78          |
|                   |                                         | Soluble | 1.54           | 2.27           | 1.65           | 2.38           |
|                   | COD (mg/ℓ)                              | Total   | 13.92          | 17.50          | 10.67          | 16.19          |
|                   |                                         | Soluble | 5.33           | 6.52           | 6.06           | 8.13           |
|                   | K - N (mg/ℓ)                            | Total   | 9.53           | 12.20          | 2.94           | 5.64           |
|                   |                                         | Soluble | 8.72           | 9.56           | 2.46           | 4.20           |
|                   | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N (mg/ℓ) |         | 8.59           | 9.41           | 2.19           | 4.09           |
|                   | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N (mg/ℓ) |         | 0.15           | 0.61           | 1.32           | 2.69           |
|                   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N (mg/ℓ) |         | 10.74          | 8.79           | 16.93          | 11.39          |
|                   |                                         |         |                |                |                |                |
| Load (g/ss-g/day) | BOD                                     |         | 0.1949         | 0.1639         | 0.364          | 0.307          |
|                   | COD                                     |         | 0.0938         | 0.0903         | 0.1649         | 0.1395         |
|                   | T - N                                   |         | 0.0595         | 0.0573         | 0.0942         | 0.0762         |
| Removal rate (%)  | BOD                                     | Total   | 77.9           | 75.4           | 90.7           | 84.4           |
|                   |                                         | Soluble | 97.6           | 97.0           | 98.6           | 97.9           |
|                   | COD                                     | Total   | 54.4           | 46.7           | 79.3           | 68.3           |
|                   |                                         | Soluble | 82.9           | 80.0           | 88.1           | 84.2           |
|                   | T - N                                   | Total   | 11.46          | 5.85           | 25.8           | 30.9           |
|                   |                                         | Soluble | 15.03          | 33.8           | 27.5           | 35.9           |

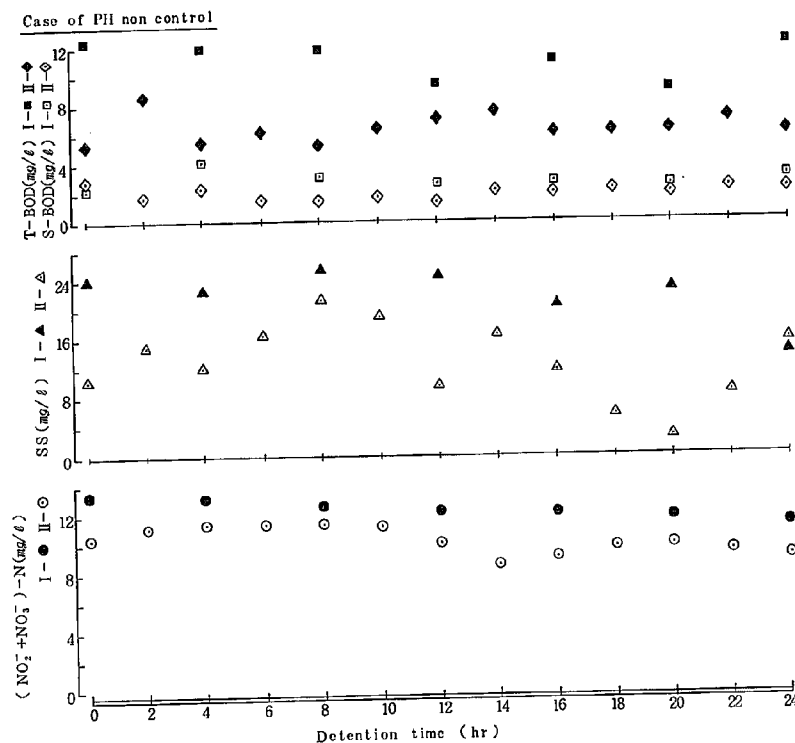


図-3-1 負荷変動に関する実験による二次処理水質の経時変化

と、T-BODとSSは流入下水量のパターンと一致しているが、S-BODは殆んど経時的な変化はみられない。従って、負荷変動を与えた場合の有機物除去に対する影響は、負荷変動による影響よりもむしろ、流入水量の変動によるSSの流出としての影響が大きいと言える。一方、経時的な硝化量をみた場合、ⅡにおいてはT-BODやSSの現象とおよそ逆の傾向が現われている。Ⅰでいずれも後半に硝化量が少なくなっているのは、エアレーションタンクでの採水による影響であり、それは、Ⅱでは確認できないが、いずれに関しても影響が出ているものと思われる。

エアレーションタンク内における経時的な硝化量を図-3-2と-4でみる。これらの図で、実線は硝化の出来高を濃度別に表わしており、破線は流入した下水のエアレーションタンク内での軌跡を示している。

各地点における硝化量は、経時的に変化しており、それは同図の上部に示した流入下水量のパターンと一致するような傾向を示した。pHコントロールしない場合の流入部での硝化量が高いのは、返送汚泥による持ち込みが原因であり、そこでは脱窒現象がみられる。又、pHコントロールしない場合は、エアレーションタンクの後半でアルカリ度が制限因子となり、硝化が進まなくなっている。一方、pHコントロールした場合の調査初期で、硝化が進まなくなっているのは、アンモニア性窒素が制限因子となったためである。これらの図で硝化に対する負荷変動の影響は、エアレーションタンク前半で若干みられるだけで、どちらかという、流入下水量の変化による滞留時間の変化が大きく影響していると言える。活性汚泥の特性からみた場合、本実験のように一日サイクルで負荷が変わる条件であった

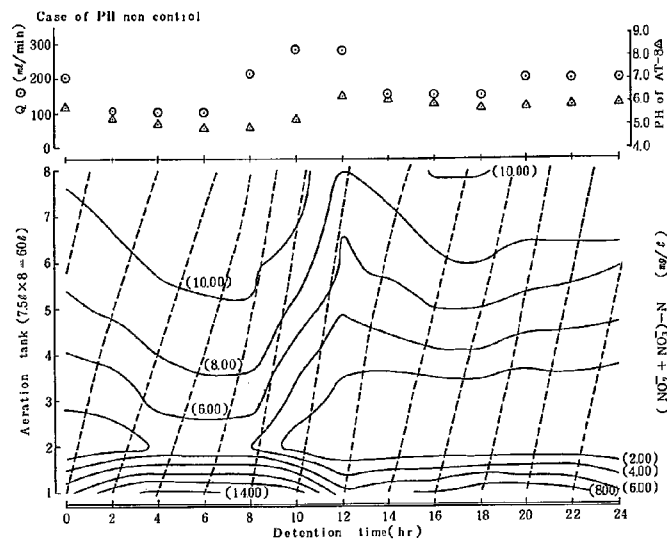


図-3-2 負荷変動を与えた実験装置のアレーションタンク内における経時的な硝化の出来高

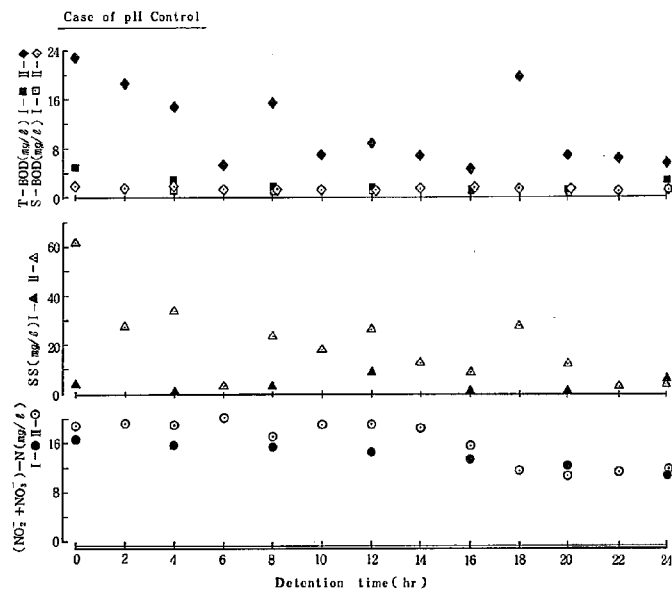


図-3-3 負荷変動に関する実験による二次処理水質の経時変化

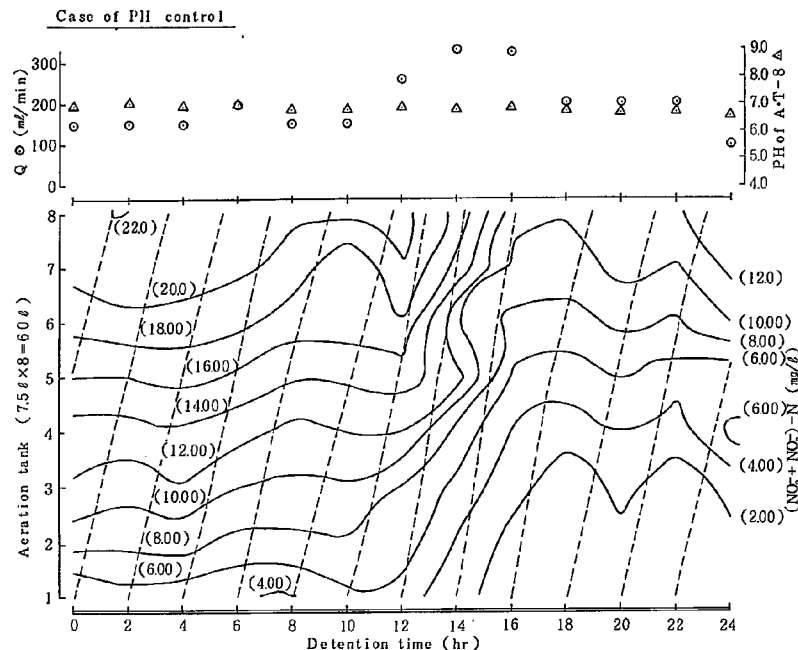


図-3-4 負荷変動を与えた実験装置のエアレーションタンク内における経時的な硝化の出来高

としても、同じ条件で長期間運転した活性汚泥は、そこでの運転条件に完全に馴致されているものと考えられ、そこでの活性汚泥に存在する硝化菌の活性が経時的に変わるとは考えられない。従って、流量変動や負荷変動による硝化への影響をみるためには、コンスタントな流量と負荷の下での硝化と比較しなければならない。しかし、これに関しては本実験でも分かる通り長期間運転すると活性汚泥の性状がそれぞれ異なってくる。この性状の異なりが、これらの変動によるものであるか否か、現段階では判定しかねるため、流入下水が変動する場合としない場合の硝化の比較はできなかった。

### 3.3 実プラントの調査結果と、その評価

調査した処理系列のエアレーションタンクは、コンベンショナル法を採用している幅12.0m×長さ120.0m×有効水深4.5mの施設である。そこでは、返送汚泥量と送風量を流入下水の経時的な流入パターンに合わせるような維持管理手法を採用しており、返送汚泥

率35.3%、空気倍率7である。又、当処理系列では、SRTを20日以上に保ち、硝化が進むよう配慮されている。

調査期間中における流入下水の経時変化を図-3-5に示した。その流入状況の下でのエアレーションタンク内での硝化量を表わしたのが図-3-6である。流入下水量は、1140 ml/hr ~ 3240 ml/hr と2.8倍変動しており、流入BODは、44 mg/l ~ 102 mg/l と2.3倍変動している。そこでの有機物負荷は、BODで0.286 ~ 0.686に変動していた。又、エアレーションタンク内のMLSSは、維持管理手法に従い、良好にコントロールされていた。一方、DOは低流量時に不足する傾向であった。

エアレーションタンクの各地点における経時的な硝化量を表わしている図-3-6で、実線は硝化の出来高を濃度別に表わしており、破線は流入した下水のエアレーションタンク内における軌跡を示している。各地点における硝化量は経時的に変化しており、それは、

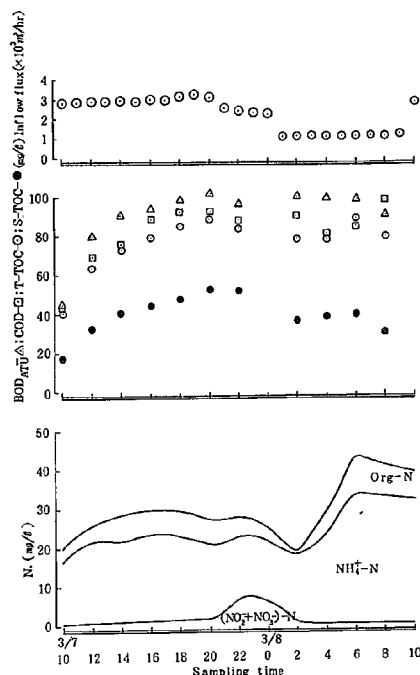


図-3-5 調査した実プラントにおける初沈流  
出水の経時変化

図-3-5に示した経時的な流入下水中の有機物濃度のパターンと一致した傾向が、エアレーションタンク全体において現われている。この傾向を一般的な硝化現象からみた場合、硝化がエアレーションタンクの流入部付近で流入下水中の有機物濃度のパターンと一致するのは、一般的な現象である。しかし、この傾向がエアレーションタンク末端部まで現われていることは、滞留時間からみた場合、一般的でない。当処理系列のように、活性汚泥濃度をコンスタントにコントロールしている場合、硝化量と滞留時間の関係が明確に現われるものであり、滞留時間が長くなる低流量時には、硝化が進みやすくなるのが一般的な現象である。ここでは全く逆の傾向が現われている。その原因として、図-3-6の上部に示したDOが上げられる。DOは、硝化に対して、最も重要な因子である。それが、低流量時に不足していた為に、DOが制限因子となり硝化が進みにくくなっていたものと考えられる。当処理系列の活性汚泥による硝化速度を測定した結果、 $0.995 (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-) - \text{N} \text{ mg} / \text{MLSS} \cdot \text{g} / \text{hr}$ であった。こ

の結果によるとDOが制限因子とならないならば、低流量時におけるエアレーションタンク末端部での硝化の出来高は、 $20 \text{ mg} / \text{l}$ 以上期待できるはずである。これは、流入下水中の平均アルカリ度が $150 \text{ mg} / \text{l}$ であったことからしても可能な量である。従って、当処理系列における硝化は、負荷変動による影響よりも、むしろ維持管理手法からくる他の因子による影響の方が大きいと言える。

本調査期間中における当処理系列の処理の実態を表-3-2に示した。当処理系列での平均硝化率は、88.5%であるが、それは大部分が亜硝酸性窒素のままであり、硝酸への硝化量が少ない。活性汚泥中の亜硝酸菌、硝酸菌を計数した結果、それぞれ $3.1 \times 10^5 \text{ N} / \text{mg}$ 、 $4.9 \times 10^6 \text{ N} / \text{mg}$ であった。菌量からみると、亜硝酸菌から硝酸への移行は可能であるが、この結果にもDOの影響が現われているものと考えられる。

### 3.4 結 論

本実験段階では、有機物除去、或いは硝化に対する負荷変動の影響を、負荷変動がない場合での結果から評

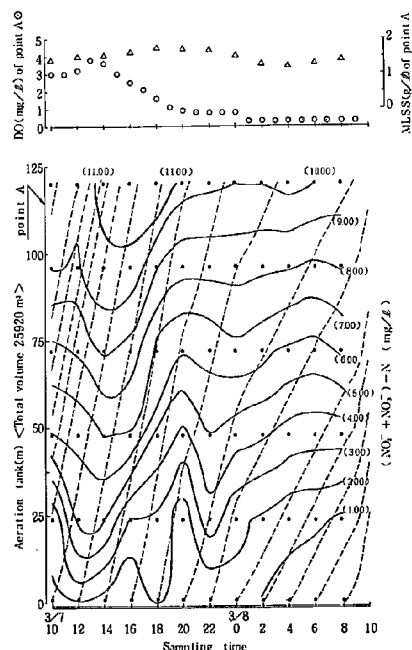


図-3-6 調査した実プラントのエアレーションタンク内における経時的な硝化の出来高

表-3-2 調査した実プラントの調査期間中におけるエアレーションタンクの機能

| Analysis item                   | Inflow water | Outflow water | Removal rate %               |
|---------------------------------|--------------|---------------|------------------------------|
| pH                              | 7.8          | 7.1           | -                            |
| TS                              | 620          | 464           | 25.2                         |
| STS                             | 542          | 453           | 16.4                         |
| SS                              | 78           | 11            | 85.9                         |
| alkalinity                      | 150          | 50            | 66.7                         |
| BOD                             | 153.5        | 12.8          | 91.7                         |
| BOD <sub>Atu</sub>              | -            | 6.6           | -                            |
| NOD                             | -            | 6.2           | -                            |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N | 0.77         | 7.43          | 88.5<br>(Nitrification rate) |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N | 0.19         | 2.69          |                              |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | 15.32        | 1.32          |                              |
| Org-N                           | 8.02         | 5.09          | 36.5                         |
| T-N                             | 24.3         | 16.53         | 32.0                         |

価することはできなかった。そこで、主に負荷変動を与えた場合の現象に関する検討を進めた。その結果、

(1) 負荷変動が有機物除去に与える影響は、負荷変動による影響よりもむしろ、流量変動による終沈からのSS流出としての影響の方が大きい。

(2) 負荷変動が硝化に与える影響は、エアレーションタンク流入部で若干みられるだけで、主に流量変動からくる滞留時間により硝化量が異なる現象として現われてくる。

(3) 実プラントの調査により、負荷変動が硝化に与える影響を検討した結果、(2)と同様のことが言える。一方、実プラントの場合、負荷変動に対する維持管理手法からくる種々の要因が、負荷変動の間接的な影響として現われる可能性がある、それは、硝化に対してプラスに、或いはマイナスに働くものであり、維持管理手法そのものが重要な因子となってくる。調査した処理系では、DOが制限因子となっていたため、起こるべき硝化を抑えさせた形となり、それが、処理水中の亜硝酸性窒素を増やす結果となっていた。

生物学的な窒素除去を図る場合、まず硝化が基本であり、負荷変動による硝化現象を把握しなければ、実プラントへの直接的な応用、或いは、目的に応じた施設の改善策は望めない。これからは、実験においては、もっと単純な負荷変動を与え、それによる硝化、脱窒への影響を確認し、他方では、実プラントの調査により、その実態を把握しながら、各種ケースについての検討を進める予定である。

①：51年度報告書

#### 4 微量成分の添加が硝化促進におよぼす影響に関する室内実験

前年度の結果から、硝化におよぼす微量元素の影響を検討するのに、Phosphate bufferを用いるのは、多くの金属と錯体又は沈殿物を形成し不適当であり、又、Tris bufferは、硝化抑制作用を示した。このようなことから、硝化実験にbufferを用いるのは、あまりこのましくなく、pH制御装置を用いたpHコントロールの必要性が示された。そこで、今年度は、pH制御装置を用い、pH 7.5～8.0にし、実験を行った。

##### 4.1 実験方法

硝化菌は、連続実験装置より得られた余剰汚泥を蒸留水で2～3回洗浄した後、超音波処理（25w, 3～5min）を施したものをを用いた。

短時間接触実験の操作：pH制御装置を取りつけた1ℓのメスシリンダーに、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（設定濃度：50[mg/ℓ as N]）、洗浄した活性汚泥（設定MLSS濃度：2000～5,000mg/ℓ）、各種金属溶液を設定濃度（表-4-1）になるように添加し、ボールフィルターを用い曝気した。検水は、0.5h～1.0hおきに採水し、直ちに飽和HgCl<sub>2</sub>を1～2滴々下し、遠心分離（2000r.p.m, 3min）した後、上澄液をガラス製サンプルビンに入れ、4℃の恒温室で保存した。

表-4-1 各金属溶液の設定濃度

| Element | Compound                                                                           | Atomic weight    | Concentration (M)                                                                        |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sr      | SrCl <sub>2</sub>                                                                  | 87.62            | 0, 10 <sup>-3</sup> , 10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-5</sup> , 10 <sup>-6</sup>             |
| Fe      | FeCl <sub>2</sub>                                                                  | 55.847           | 0, 10 <sup>-3</sup> , 10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-5</sup> , 10 <sup>-6</sup>             |
| Mo      | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>                                                   | 95.94asMo        | 0, 10 <sup>-3</sup> , 10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-5</sup> , 10 <sup>-6</sup>             |
| P       | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub><br>Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 30.97376<br>as P | 0, 10 <sup>-3</sup> , 10 <sup>-4</sup> , 10 <sup>-5</sup> , 10 <sup>-6</sup><br>(pH=8.0) |

長時間培養実験の操作：pH制御装置を取りつけた3ℓメスシリンダーに(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（設定濃度：50mg/ℓ as N）、洗浄した活性汚泥（最終MLSS濃度：0.1～1.0mg/ℓ）、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>溶液（設定濃度：0, 10<sup>-6</sup>, 10<sup>-5</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-2</sup>(M)）をそれぞれ設定濃度になるように添加し、蒸留水で3ℓにベースアップし、ガラス管を用い、曝気した。窒素関係の検水は、採水後、直ちに飽和HgCl<sub>2</sub>1～2滴々下し、4℃の恒温室で保存した。細菌用検水は、3～10日おきに採水し、直ちに植えつけた。

分析方法は、前年度に準ずる。

## 4.2 実験結果

### 4.2.1 短時間接触実験

#### 実験1) 硝化に対する $\text{Sr}^{2+}$ の影響

細菌数, 硝化速度 (無添加に対する硝化速度比) および硝化活性 (Nitrite bacteria 1個当りの硝化速度) に対する  $\text{Sr}^{2+}$  濃度の影響を図-4-1に示した。これより,  $\text{Sr}^{2+}$  は硝化速度に対し, 1 mM付近から影響し始め, 34 mMで10%, 24 mMで50%の阻害を示した。又,  $\text{Sr}^{2+}$  はNitrite bacteria に対して, 1 mM付近から阻害し, 100 mM添加は, 無添加に対し, 約1/6に生菌数が減少していた。しかし, 硝化活性に対しての影響は, 見られなかった。

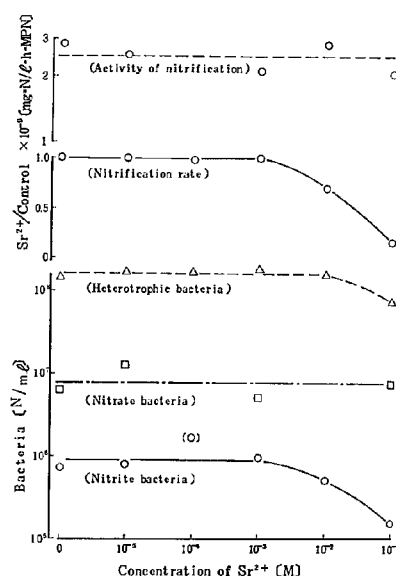


図-4-1 細菌, 硝化速度および硝化活性に対する  $\text{Sr}^{2+}$  の影響

Nitrate bacteria に対しては, 100 mM添加でも, 阻害が見られなかったが, 6時間後の  $\text{NO}_3^-$  の存在量は,  $0 \sim 10 \text{ mM } \text{Sr}^{2+}$ ;  $0 \sim 0.03 \text{ [mg/ℓ as N]}$  に対し, 100 mMでは,  $158 \text{ [mg/ℓ as N]}$  も存在していたことから,  $\text{Sr}^{2+}$  は, Nitrate bacteriaの生菌数には, 影響を与えないが, その活性に対しては, 阻害するものと考えられる。

一般細菌に対しては, 8 mM付近から, 阻害が見られるが, Nitrite bacteria に対するよりも小さく,

100 mM添加でも, 無添加に対し, 1/23しか, 生菌数が減少していなかった。

#### 実験2) 硝化に対する $\text{Fe}^{3+}$ の影響

細菌数, 硝化速度および硝化活性に対する  $\text{Fe}^{3+}$  の影響を図-4-2に示した。これより, 硝化速度は, 0.1 mM付近から影響を受け, 0.9 mM添加で10%阻害を受けた。又, Nitrite bacteria は, 7 mM付近から影響を受け, 10 mM溶液は, 無添加に比べ, 約1/3.3に生菌数が減少していた。しかし, Nitrate bacteria, 硝化活性および一般細菌に対しては, ほとんど影響がみられなかった。

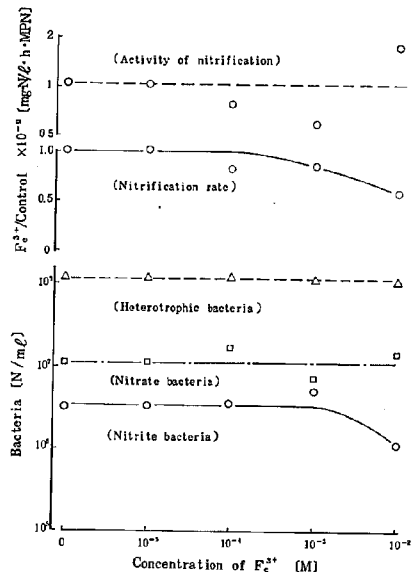


図-4-2 細菌, 硝化速度および硝化活性に対する  $\text{Fe}^{3+}$  の影響

#### 実験3) 硝化に対する $\text{MoO}_4^{2-}$ の影響

細菌数, 硝化速度および硝化活性に対する  $\text{MoO}_4^{2-}$  の影響を図-4-3に示した。これより,  $\text{MoO}_4^{2-}$  を 10 mM添加しても, Nitrite bacteriaの生菌数以外は, 影響が見られない。しかし, 10 mM添加の Nitrite bacteria も, 硝化速度などから考えると, 影響がなかったものと思われる。

#### 実験4) 硝化反応に対する Phosphate buffer の影響

前年度において, Phosphate buffer は, 硝化反

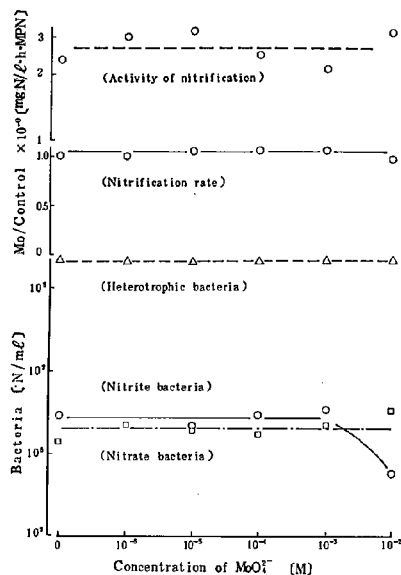


図-4-3 細菌、硝化速度および硝化活性に対する  $\text{MoO}_4^{2-}$  の影響

応を促進すると報告したが、この実験は、冬季に行ったものであり、Nitrate bacteria の個体数が少なく、反応が1時間当たり、0.5~1.0 (mg/l as N) 程度しか進まなかった。そこで、今年は、夏季の汚泥を用い、再度実験を行ったところ、図-4-4 を見てもわかるように、硝化促進作用は見られず、Phosphate buffer を約 1 m M 以上添加することにより、硝化阻害が表われ、9 m M で 10 %、40 m M で 50 % 阻害し、100 m M では、ほとんど反応が進まなかった。

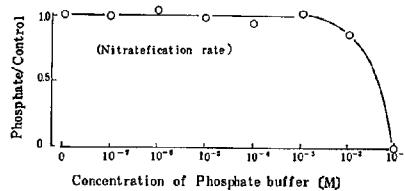


図-4-4 硝化反応に対する Phosphate buffer の影響

#### 4.2.2 長時間培養実験 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ に対する影響)

経過日数に対する  $\text{NH}_4^+$ 、( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) 量および

Nitrite bacteria の生菌数との関係の一例を図-4-5 に示した。又、これからもとめた硝化速度および Nitrite bacteria の増殖速度に対する  $\text{MoO}_4^{2-}$  濃度の影響を図-4-6 に示した。これより、 $\text{MoO}_4^{2-}$  は、硝化速度に対し、1 m M 付近までは、影響を示さないが、10 m M 添加することにより、40 % 程度減少していた。又、Nitrite bacteria の増殖速度に対しても、1 m M 付近から影響を示し、10 m M 添加することにより、50 % 程度減少していた。この時の世代時間は、0 ~ 1 m M  $\approx$  36 h、10 m M  $\approx$  75 h であった。

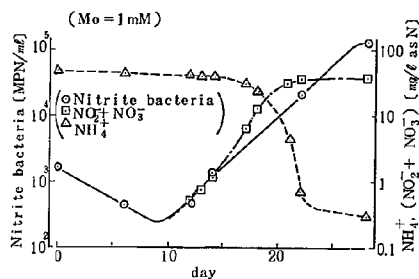


図-4-5 経過日数に対する亜硝酸菌数および  $\text{NH}_4^+$ 、( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) 量 ( $\text{Mo} = 1 \text{ mM}$ )

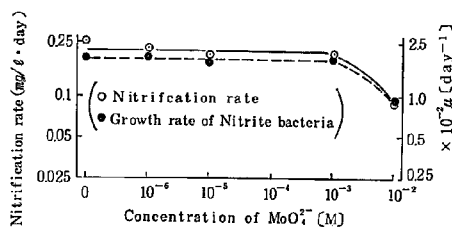


図-4-6 硝化速度および亜硝酸菌の増殖速度に対する  $\text{MoO}_4^{2-}$  の影響

#### 4.3 結 論

1) 短時間接触実験： $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$  添加による硝化促進作用は、見られなかった。亜硝酸菌の菌数に対し、それぞれ 10 m M 添加では、対照に対して、 $\text{Sr}^{2+} \approx 1/6$ 、 $\text{Fe}^{3+} \approx 1/33$ 、 $\text{MoO}_4^{2-} \approx 1$  に菌数が減少した。しかし、亜硝酸菌 1 個当たりの硝化速度は、各元素とも影響はなかった。硝化反応に対し、Phosphate buffer は、40 m M で 50 % 阻害、100 m M では、ほとんど反応が進まなかった。

2) 長時間培養実験： $\text{MoO}_4^{2-}$  添加による硝化反応

および亜硝酸菌増殖に対する促進作用は、見られなかった。硝化速度は、1 mM付近から影響を受け、10 mM添加は、無添加に対し40%程度減少した。亜硝酸菌の世代時間は0~1 mM $\Rightarrow$ 36h, 10 mM $\Rightarrow$ 75hであった。

## 5 消化脱離液からの有機性炭素の回収

生物学的脱窒法では、通性嫌気性菌である脱窒菌が硝酸を還元するときに有機性炭素を必要とする。脱窒に用いられる有機性炭素としてはメタノール、グルコース等の代謝されやすい物質、ビール工場廃水のような炭素化合物に富んでいるもの、その他生下水などがある。特に、メタノールは嫌気性の条件でこれを利用する微生物が少なく、脱窒菌の増殖に対してメタノールの消費がよい指標となるといわれ、また、大部分呼吸に使われ、汚泥の生成が少なく、安価であることなどから、生物学的脱窒では最もよく使われている。

本報告は処理場内に存在する有機性炭素を有効に利用することを目的として実施したもので、嫌気性消化槽の脱離液から、物理化学処理により栄養塩類を除去して、有機性炭素液の回収を試みた結果である。処理方法は石灰凝集沈殿とアンモニアストリッピングの組合せにより行なった。

### 5.1 試料および実験方法

試料はM, Nの2処理場から採取した消化槽脱離液を用いた。回収実験は図5-1の順序で行なった。最初に中和滴定曲線を求め、石灰の添加量を推定し、ジャーテストにより石灰凝集沈殿の効果を測定し、次に、ジャーテストの結果をもとに200 Lの容器を用い石灰凝集沈殿とアンモニアストリッピングを行なった。中和滴定曲線は脱離液にCa(OH)<sub>2</sub>を添加して求めた。

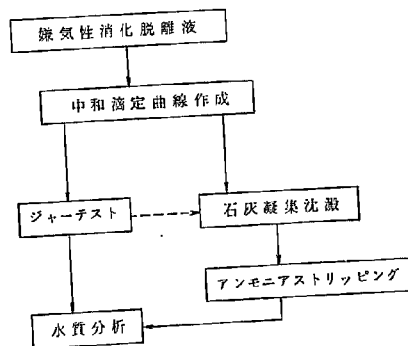


図-5-1 実験のフローシート

ジャーテストは急速攪拌120 rpm, 5分, 緩速攪拌40 rpm, 20分, 静置120分で行なった。アンモニアストリッピングの前処理としての石灰凝集沈殿は急速攪拌1,700 rpm (攪拌器の軸速度), 5分, 緩速攪拌は手動で40 rpm, 10分, 静置120分で行ない、ジャーテストの条件に近づけるようにした。アンモニアストリッピングは気液比3,000倍 (3.540 L/分), 水量負荷4 ml/ml/時 (1180 ml/分), 循環回数7回 (塔の高さ7 m) とした。

実験温度は室温, 水質分析は下水試験方法 (1974) により, 分子分画は試料を0.45 μmで濾過して, Sephadex G-15 を用いて行なった。

### 5.2 結果および考察

M処理場は工場排水の流入が比較的少ない大規模処理場で, N処理場は家庭下水だけ流入する処理場である。両処理場の嫌気性消化槽の運転条件は共に30日消化で, 消化温度はMが40℃, Nが35℃, 攪拌はいずれも蒸気吹込, ガス攪拌を行なっている。脱離液の性状を表5-1に示した。脱離液の外観はMの場合, 黒色で粘性が高く沈降性が非常に悪く, 24時間静置後でもSVが100%近い値であった。Nは暗黄銅色で粘性が低く, 沈降性が良好で, 24時間後のSVは約50%であった。消化の状態と水質の関係を示した表5-2と比較すると, 水質項目によって相違があり, 単純に比較できないが, Mの脱離液は中間が悪い場合で, Nの脱離液は比較的良好な状態であったといえる。

中和滴定曲線はM, Nの脱離液で, ほぼ同一の曲線を示し, pH10で石灰の量は3 g/L, 11で36 g/L, 12で43 g/L程度であった。また, 脱離液を24時間

表-5-1 脱離液の性状 (mg/L)

| 項目                              | M      | N     |
|---------------------------------|--------|-------|
| アルカリ度                           | 2,450  | 2,520 |
| SS                              | 22,000 | 3,300 |
| VSS                             | 11,000 | 1,800 |
| BOD                             | 2,200  | 570   |
| COD                             | 3,220  | 511   |
| TOC                             | 5,700  | 990   |
| 揮発性有機酸                          | 1,100  | 660   |
| TKN                             | 1,322  | 866   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N | 595    | 754   |
| T-P                             | 345    | 64.3  |
| pH                              | 7.4    | 7.9   |

表-5-2 消化脱離液の水質

| 水質                 | 範圍             | 良好    | 中間値    | 悪化     |
|--------------------|----------------|-------|--------|--------|
| pH                 | 7.0 ~ 7.4      |       |        |        |
| SS                 | 1,000 ~ 15,000 | 1,000 | 6,000  | 15,000 |
| TS                 | 2,000 ~ 18,000 | 2,000 | 10,000 | 18,000 |
| TN                 | 500 ~ 1,500    | 500   | 1,000  | 1,500  |
| NH <sub>4</sub> -N | 300 ~ 500      | 300   | 400    | 500    |
| TP                 | 50 ~ 400       | 50    | 200    | 400    |
| PO <sub>4</sub> -P | 30 ~ 200       | 30    | 100    | 200    |
| BOD                | 300 ~ 6,000    | 300   | 3,000  | 6,000  |
| COD                | 800 ~ 9,000    | 800   | 5,000  | 9,000  |
| TOC                | 500 ~ 3,000    | 500   | 2,000  | 3,000  |

エアレーションした後の石灰添加量はこの範囲の pH で M は 0.7 ~ 1.0 g/ℓ, N は約 1.5 g/ℓ 少なくとも所定の pH に調整できることがわかった。

ジャーテストは pH 9, 10, 11, 12 を目標に滴定曲線から求めた石灰の量を添加して実施した。なお、容器内の pH が所定の値にならなくとも再調整は行なわなかった。ジャーテストの結果を表 5-3 に示した。pH と有機物の関係をみると相関性は低いけれども、有機酸、N の COD を除いて相対的に増加の傾向がみられ、凝集沈殿による有機物の損失は少ない。栄養塩では P の除去が期待されたが、M では pH 11 以上で 10 ~ 11 mg P/ℓ 残存し、除去率 81%, N では pH 11 以上で 0.3 mg P/ℓ 程度、除去率 98% であった。M の脱離液は粘性が高く、急速攪拌、緩速攪拌をジャーテスターで行なうことができなかったため、石灰添加後、

手で 1 分間完全混和し、スターラーで 10 分間攪拌して静置沈殿した。SV は pH 12.3 が最もよくて 97% 程度で沈降性も非常に悪く、上澄水の採取が困難であった。N の脱離液は M のような問題はなく、pH 11 以上で上澄水の透視度 2 ~ 3 の液を得ることができた。底部に沈殿した汚泥は対照が黒色で他は灰色で汚泥量は pH 11 が最も多く、試料 5 ℓ に対して約 850 ml であった。ジャーテストの結果は汚泥の消化状況によりかなり相違がみられ、消化が良好でない上澄水の回収が困難になることがわかった。また、脱離液中のリン濃度も高く、凝集沈殿を行なっても N の脱離液程度残留し、リン除去についての問題がある。M, N 処理場の消化条件が、ほぼ同様であったにもかかわらず、脱離液の性状がこのような相違していたことは、流入下水や汚泥の性状についても十分検討する必要がある。

石灰凝集沈殿ではジャーテストの結果と同様に M の脱離液は固液分離が悪く、上澄水の採取ができなかったので連続遠心分離 (6,000 rpm) により上澄水を採取した。N の脱離液は pH 10 ~ 13 で上澄水が 80 ~ 95% 採取できた。なお、透視度は pH 11.6 で 8, 126 で 30 以上であった。

石灰凝集沈殿後アンモニアストリッピングを行なった場合の結果を表 5-4 に示した。アンモニアストリッピングにより変化した溶解性成分は pH が 11 ~ 13 で BOD が増加し、TOC は M で増加、N で減少、有機酸は残存率が 50 ~ 60% になった。TKN の除去率は M で約 80%, N で約 95% であり、T-P は凝集沈殿の結果と同程度であった。ストリッピングによる栄養除去の場合にも脱離液の性状がかなり影響するように

表-5-3 ジャーテストの結果

単位: mg/ℓ

| 区分<br>項目           | M 処理場 W. T. 7.5 °C |       |       |       |       |       | N 処理場 W. T. 14.4 °C |       |       |       |       |       |
|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | Bℓ                 | A     | B     | C     | D     | E     | Bℓ                  | A     | B     | C     | D     | E     |
| pH                 | 7.3                | 8.8   | 9.6   | 10.2  | 10.9  | 12.3  | 7.8                 | 9.1   | 9.6   | 10.1  | 10.8  | 11.1  |
| アルカリ度              | 2,130              | 1,850 | 1,540 | 1,560 | 1,560 | 1,910 | 2,320               | 2,070 | 1,900 | 1,710 | 1,580 | 1,990 |
| BOD                | 500                | 440   | 590   | 520   | 470   | 510   | 300                 | 390   | 360   | 460   | 530   | 510   |
| COD                | 239                | 248   | 260   | 296   | 265   | 315   | 188                 | 180   | 191   | 178   | 146   | 126   |
| TOC                | 570                | 570   | 710   | 970   | 830   | 900   | 480                 | 630   | 640   | 670   | 610   | 590   |
| 揮発性有機酸             | 780                | 760   | 690   | 720   | 730   | 680   | 530                 | 410   | 400   | 460   | 510   | 480   |
| TKN                | 674                | 604   | 566   | 544   | 543   | 589   | 725                 | 703   | 691   | 677   | 650   | 548   |
| NH <sub>4</sub> -N | 576                | 515   | 462   | 433   | 438   | 473   | 683                 | 659   | 648   | 643   | 632   | 558   |
| T-P                | 55.9               | 14.6  | 15.1  | 13.9  | 10.5  | 10.7  | 11.5                | 4.55  | 3.67  | 3.27  | 0.286 | 0.283 |
| Ca                 | 98                 | 62    | 32    | 32    | 55    | 74    | 87                  | 38    | 34    | 35    | 120   | 130   |
| 分析時 pH             | 7.9                | 8.6   | 9.2   | 9.7   | 10.2  | 11.0  | 7.9                 | 8.8   | 9.3   | 9.4   | 10.6  | 12.1  |

表-5-4 脱アンモニア処理液の水質

( ) 内反応時の pH T: Total D: 溶解性 (mg/l)

| 試 料                | M 処 理 場  |      |          |      |          |      | N 処 理 場  |      |          |       |          |       |
|--------------------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|-------|----------|-------|
|                    | 10(10.5) |      | 11(11.3) |      | 12(12.5) |      | 10(10.3) |      | 11(12.3) |       | 12(13.0) |       |
|                    | T        | D    | T        | D    | T        | D    | T        | D    | T        | D     | T        | D     |
| アルカリ度              | 654      | 592  | 432      | 318  | 424      | 358  | 760      | 743  | 210      | 205   | 684      | 642   |
| SS                 | 1,000    | —    | 1,200    | —    | 540      | —    | 54       | —    | 13       | —     | 59       | —     |
| BOD                | 610      | 390  | 750      | 330  | 940      | 710  | 380      | 310  | 490      | 440   | 510      | 500   |
| COD                | 432      | 301  | 443      | 249  | 442      | 397  | 182      | 152  | 122      | 115   | 104      | 102   |
| TOC                | 1,200    | 750  | 1,200    | 780  | 1,000    | 820  | 320      | 270  | 310      | 260   | 290      | 270   |
| TKN                | 405      | 320  | 292      | 189  | 219      | 169  | 256      | 243  | 43.9     | 40.6  | 29.3     | 29.7  |
| NH <sub>4</sub> -N | 256      | 225  | 152      | 118  | 55.8     | 64.8 | 212      | 211  | 30.6     | 30.6  | 23.0     | 23.0  |
| T-P                | 23.7     | 12.5 | 28.3     | 7.04 | 20.9     | 12.1 | 23.6     | 1.92 | 0.408    | 0.259 | 0.138    | 0.118 |
| Ca                 | 48       | 34   | 110      | 62   | 220      | 140  | 35       | 35   | 190      | 190   | 420      | 400   |
| 分析時 pH             | 8.5      | 8.5  | 9.2      | 8.8  | 11.1     | 10.5 | 8.8      | 8.9  | 10.0     | 9.9   | 12.3     | 12.3  |
| 揮発性有機炭             | —        | 500  | —        | 360  | —        | 390  | —        | 250  | —        | 290   | —        | 410   |

思われる。Mの脱離液はTKN中のNH<sub>4</sub>-Nの割合が45%に対してNの脱離液では87%であった。窒素の残留濃度はNの脱離液でpH12.3の場合、NH<sub>4</sub>-Nで約30mg/l、TKNでは40mg/l程度であった。このときのBODは約400mg/lである。この値から、脱離液を脱窒用炭素液として用いた場合の有効な炭素量を求めると次のようになる。脱窒に必要なBODは窒素の約4倍といわれていることから、残留TKNが硝酸になったとして、約40%のBODが消費され、残留BODは約240mg/lとなる。これがすべて脱窒に使われたとすると、脱離液1lで窒素60mg程度の脱窒に相当する。しかし、有機性炭素は硝化槽からのもちこみDO、攪拌により溶解するDO等によって消費され、また微生物体の合成にも使われるため、脱窒に有効な量はさらに少なくなると考えられる。したがって、脱離液を脱窒用炭素源として用いるためには、炭素液の回収方法、経済性、利用方法について更に検討する必要がある。

脱離液のゲルクロマトグラムを原液、石灰凝集沈殿上澄水、アンモニアストリッピング処理水について測定し、処理の段階でそのパターンがどのように変化するかをみた。結果を図5-2に示した。UVとTOCのピークがフラクション番号17~19、31~35附近アンモニアストリッピング等を行なっても、ピークの位置はほとんど変化はなく、かえってピークが高くなった。したがって、これらの処理を行なっても、分子量と同程度の成分が増加する傾向がみられた。

この吸収パターンは二次処理水(渡辺ら, 1976)とはかなり相違していた。

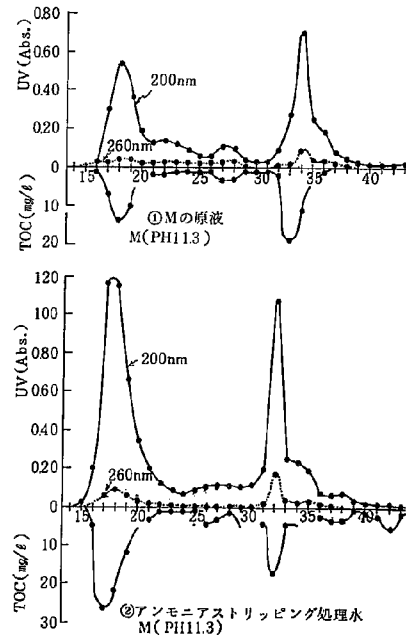


図-5-2 脱離液のゲルクロマトグラム

有機性炭素量を予測するために、脱窒菌の窒化性を知るための分析項目としてBOD<sub>5</sub>を基準にとり、短時間に有効な炭素量が予測できる方法を検討した。方法はBOD<sub>37℃・1H</sub>、COD<sub>Mn</sub>酸柱、COD<sub>Mn</sub>・アルカリ、COD<sub>20℃</sub> TOCについて行なった。その結果、全試料ではBOD<sub>37℃・1H</sub>が相関係数(r) = 0.65、COD<sub>20℃</sub> = 0.77で比較的相関性が高かった。最終処理水(回収液)ではCOD<sub>Mn</sub>・アルカリr = 0.71、COD<sub>20℃</sub> r = 0.71、BOD<sub>37℃・1H</sub> r = 0.75であった。BOD<sub>5</sub>を基準としたが、回収液の脱窒効果と合せて、さらに検討することとしている。

### 5.3 まとめ

1) 脱離液中の溶解性有機炭素量は石灰凝集沈殿、アンモニアストリッピングを行なっても損失は少ない。また、分子分画の結果、TOC成分のパターンも原液とほとんど変わらないように思われる。

2) 消化槽の運転状況によって、石灰凝集沈殿の沈降性が悪くなり、上澄水の回収が困難になる。

3) 今後は脱離液の実態を把握すること、さらに、回収実験を行ない、脱窒に有効な炭素量を算出することが必要である。

## 6 既存下水処理場の実態調査

本調査は既存の下水処理場における硝化の実態を調査し、室内実験の結果と合せて、各種の要因との関係を把握しようとするものである。調査の対象は比較的負荷が低く、ほぼ年間を通じて硝化が検出される処理場である。調査は52年5月から53年3月まで行なった。

### 6.1 調査方法

調査地点は曝気槽の流入部から流出部にかけて等分に4～5地点を設定した。採水時刻は流入水量が比較的安定していると考えられる午前11時頃とし、特に流入

水量、MLSS等の制御は行なわなかった。調査回数は月1回とした。

### 6.2 調査結果

調査結果を表6-1、2に示した。51年5月から52年3月までは、今西らの結果で流入条件、MLSS、送気量等、コンドロールした場合の結果であり、52年5月から53年3月までは通常の運転を行なった場合の結果である。したがって、後者では流入負荷、F/M比、DO等の変動がある。表の測定項目のうち、特に硝化に関連があるといわれている因子を比較すると、SRTは14日以上である。余剰汚泥の引抜きは連続ではなく間歇的に行なっているため、この値より長くなる可能性がある。PHはいずれも中性付近であり、F/M比(BOD-SS負荷)もこの程度の値では硝化を抑制するようなことは考えられない。ただし、表6-2では適日調査を行っていないのでF/M比の変動については不明である。DOについては今西の場合、5mg/l以上、52年度の調査ではかなり変動がみられ、0.3～5.6mg/lであった。DOは測定法が、採水後、沈殿により固液分離を行ない、その上澄液について測定したのでエアレーションタンクの中ではこの値以上のDOが存在していたものと考えられる。しかし、51年度のDOと比較すると52年度の方がDOの影響を受けやすい。これらのタンク内の状況から判断するとコントロールした場合より通常運転を行なった場合、活性汚泥の硝化活性に対し、負の影響を受けやすい環境にあった。

水温は12.5～24.8℃の範囲であった。この温度範囲から、いずれの場合にも硝化速度を律する要因は、水温である。

活性汚泥中の硝化菌数の季節変化は図6-1のようになり、菌数は年間を通じて、Nitrate bact が10<sup>6</sup>

表-6-1 調査結果

(今西他)

| 調 査 月 日      | 5/5/27 | 6/16  | 7/12  | 7/21  | 8/9   | 9/13  | 9/27  | 10/7  | 11/24 | 11/30 | 12/20 | 52/1/17 | 2/21 | 3/10 |
|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|------|------|
| W. T. (℃)    | 19.3   | 19.3  | 21.8  | 22.2  | 24.8  | 21.2  | 21.0  | 21.9  | 17.8  | 16.7  | 15.7  | 13.6    | 12.5 | 16.8 |
| pH           | 6.6    | 6.7   | 6.8   | 7.0   | 6.9   | 6.9   | 6.7   | 6.8   | 6.95  | 7.01  | 6.99  | 6.95    | 6.97 | 7.02 |
| DO (mg/l)    | 5.7    | 4.9   | 6.5   | 7.1   | 9.5   |       |       |       |       |       |       |         |      |      |
| MLSS (mg/l)  | 3500   | 2000  | 2000  | 3000  | 2300  | 1500  | 2500  | 2500  | 4490  | 1960  | 2680  | 2520    | 2510 | 2330 |
| MLVSS (mg/l) | 2230   | 1180  | 1300  | 2040  | 1580  | 880   | 1680  | 1540  | 3160  | 1350  | 1840  | 1900    | 1800 | 1880 |
| MLVSS/MLSS   | 0.64   | 0.59  | 0.65  | 0.68  | 0.69  | 0.59  | 0.67  | 0.62  | 0.70  | 0.69  | 0.69  | 0.75    | 0.72 | 0.81 |
| BOD・SS 負 荷   | 0.047  | 0.094 | 0.034 | 0.023 | 0.027 | 0.020 | 0.053 | 0.064 | 0.032 | 0.091 | 0.14  | 0.17    | 0.12 | 0.22 |
| COD・SS 負 荷   |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |         |      |      |
| 硝 化 率 (%)    | 64.3   | 71.6  | 93.8  | 72.1  | 92.4  | 64.9  | 90.2  | 82.7  | 95.6  | 87.1  | 55.9  | 30.5    | 31.8 | 15.7 |
| エアレーション時間(h) | 5.10   | 5.10  | 5.10  | 4.08  | 4.08  | 5.10  | 4.08  | 5.10  | 4.76  | 5.10  | 5.10  | 4.37    | 5.31 | 5.31 |
| SRT (日)      | 57     | 35    | 71    | 53    | 31    | 62    | 94    | 31    | 71    | 49    | 62    | 134     | 122  | 58   |

表6-2 調査結果

| 調 査 日        | 5/25/10          | 6/13             | 7/13             | 8/11              | 9/13              | 10/11            | 11/7             | 12/13            | 53 1/9           | 2/7               | 3/27             |
|--------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| W. T. (°C)   | 19.9             | 23.5             | 23.2             | 24.8              | 22.5              | 21.5             | 20.5             | 17.0             | 14.5             | 12.5              | 16.5             |
| エアレーション時間(h) | 5.87             | 5.59             | 5.48             | 5.03              | 4.56              | 5.25             | 6.04             | 5.74             | 6.22             | 6.84              | 5.86             |
| pH           | 6.2              | 7.0              | 6.8              | 6.6               | 6.9               | 6.8              | 6.6              | 6.7              | 6.8              | 7.0               | 7.1              |
| DO (mg/L)    | 3.3              | 0.5              | 0.3              | 1.2               | 5.6               | 4.4              | 0.3              | 0.3              | 0.7              | 1.0               | 3.1              |
| MLSS (mg/L)  | 4.205            | 4.700            | 2.237            | 3.400             | 1.434             | 3.000            | 3.849            | 3.300            | 3.300            | 3.714             | 3.000            |
| MLVSS (mg/L) | 2.405            | 3.000            | 1.407            | 2.210             | 9.15              | 1.980            | 2.680            | 2.508            | 2.300            | 2.622             | 1.900            |
| MLVSS/MLSS   | 0.57             | 0.64             | 0.63             | 0.65              | 0.64              | 0.66             | 0.70             | 0.66             | 0.70             | 0.71              | 0.63             |
| BOD・SS 負荷    | 0.06             |                  | 0.16             | 0.03              | 0.06              | 0.03             | 0.04             | 0.05             |                  | 0.07              | 0.09             |
| COD・SS 負荷    | 0.02             | 0.02             | 0.03             | 0.02              | 0.03              | 0.02             |                  | 0.02             | 0.02             | 0.02              | 0.03             |
| 硝 化 率 (%)    | 60.1             | 27.0             |                  |                   | 14.5              |                  |                  | 50.2             | 30.3             | 49.5              | 25.5             |
| 亜硝酸菌(N/mℓ)   | $49 \times 10^5$ | $11 \times 10^5$ | $21 \times 10^5$ | $10 \times 10^5$  | $23 \times 10^5$  | $13 \times 10^5$ | $23 \times 10^5$ | $13 \times 10^5$ | $13 \times 10^5$ | $0.2 \times 10^5$ | $21 \times 10^5$ |
| 硝酸菌(N/mℓ)    | $23 \times 10^6$ | $17 \times 10^6$ | $15 \times 10^6$ | $0.8 \times 10^6$ | $0.5 \times 10^6$ | $49 \times 10^6$ | $23 \times 10^6$ | $33 \times 10^6$ | $11 \times 10^6$ | $0.3 \times 10^6$ | $49 \times 10^6$ |
| SRT (日)      | 69               | 15               | 18               | 32                | 24                | 100              | 60               | 24               | 20               | 26                | 14               |

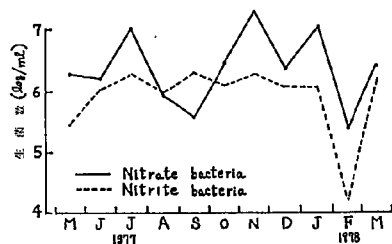


図6-1 エアレーションタンク内の硝化菌の季節変化

～ $10^7$  N/mℓ, Nitrite bactが $10^6$  N/mℓ程度存在することがわかった。硝化に対して最初に関与するNitrite bactについてみると、室内実験(51年度報告)および、長時間エアレーション法の結果からも同程度の菌数が検出され、Nitrite bactの世代時間以上のSRTがあれば、SRTに関係なく $10^6$  N/mℓ程度が、活性汚泥中の飽和菌数と考えられる。したがって、活性汚泥中の一般細菌が $10^8 \sim 10^9$  N/mℓに対して硝化菌は $10^2 \sim 10^3$  N/mℓと少ない。

硝化速度と水温の関係を図6-2に示した。硝化速度は硝化菌当りで求める必要があるが、51年度に菌数の測定が行なわれなかったため、MLSS当りで示した。硝化速度は図にみられるように、コントロールした場合の方が若干高くなっており、通常運転の場合は、水温の影響の他に、タンク内の状況から予測した通り、他の要因の影響が関係し、硝化速度が低下したものであろう。

エアレーションタンク内で経時的に硝化反応をみると、硝化反応が起るまでに遅れがみられた。図6-3に水温と遅れ(誘導期)の関係を示した。データはかなりばらついているが、水温の低下にともない誘導期

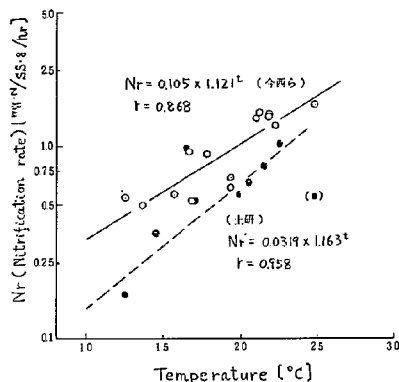


図6-2 硝化速度と水温

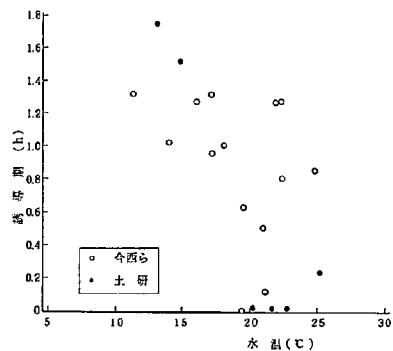


図6-3 誘導期の水温

が長くなる傾向がみられる。誘導期については室内実験でも生ずる現象であるが、エアレーションタンクを

表 6-3 出現頻度の高い生物

| 調 査 日       | 5/25/10 | 6/13 | 7/13 | 8/11 | 9/13 | 10/11 | 11/7 | 12/13 | 53 1/9 | 2/7  | 3/27 |
|-------------|---------|------|------|------|------|-------|------|-------|--------|------|------|
| Litonotus   | 40      | 40   | 591  | 100  | 40   |       | 620  | 400   | 820    | 229  | 1480 |
| Arcella     | 1060    |      | 617  | 1160 | 460  |       | 340  | 1560  | 1460   | 7233 | 1460 |
| Euglypha    | 480     | 340  | 711  | 1400 | 120  |       | 640  | 380   | 40     | 130  | 100  |
| Aspidisca   | 180     | 20   | 720  | 240  | 280  |       | 880  | 940   | 1360   | 3862 | 760  |
| Vorticella  | 1900    | 60   | 231  | 2840 | 840  |       | 3480 | 1080  | 320    | 4123 | 140  |
| Epistylis   | 640     | 1420 | 103  | 620  | 620  |       | 2120 | 1960  | 1060   | 9492 | 20   |
| Opercularia | 220     |      | 180  | 60   | 520  |       | 220  | 340   | 200    | 164  | 60   |
| Acinata     | 60      |      | 51   | 80   | 20   |       | 180  | 80    | 60     | 65   | 60   |
| Rotitera    | 280     | 140  | 696  | 2900 | 340  |       | 40   | 340   | 340    | 229  | 240  |
| W. T. (℃)   | 19.9    | 23.5 | 23.2 | 24.8 | 22.5 | 21.5  | 20.5 | 17.0  | 14.5   | 12.5 | 16.5 |

有効に使うためにはこの誘導期をできるだけ短縮することが重要である。

活性汚泥中の生物相を表 6-3 に示した。生物相は活性汚泥性生物が優占的に出現しており、年間を通して良好な活性汚泥であった。なお、硝化の起るような条件で操作しているときに出現する Euglypha, Rotitera など年間を通して出現していた。Euglypha については硝化速度、水温の関係(図 6-4)、Arcella については水温との関係(図 6-5)を示した。Euglypha は両者に正の相関があり、水温との相関係数  $r$  は 0.64 であった。一方、Arcella は逆相関で  $r$  が 0.72 であり、このアメーバは SRT が長い場合、低温時に出現しやすいものである。

硝化を起すような操作を行なった場合、処理水中の窒素は、標準活性汚泥法で 35 多程度除去されていたものが、ほとんど除去されなくなる。実験値を表 6-4 に示す。TP の除去率も同様の傾向を示す。

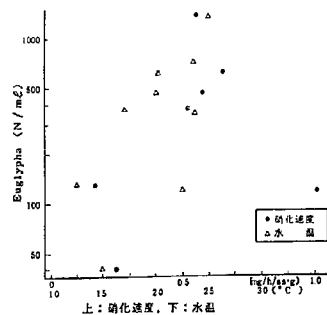


図 6-4 Euglypha 個体数と硝化速度水温の関係

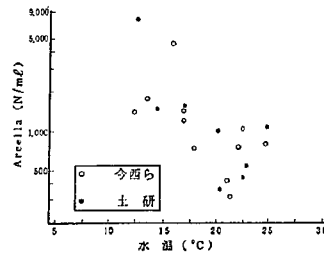


図 6-5 Arcella と水温

以上の結果、1) 活性汚泥中の Nitrite bact. は  $10^6$  N/ml 程度である。2) 既存の下水処理場では多くの要因が関与しているが、硝化に対する環境因子を制御し、定負荷で操作の方が硝化速度が高く維持できる。3) エアレーションタンク内での硝化反応に対する遅れがみられる。これは今後の重要な課題の 1 つである。4) エアレーションタンクの管理に硝化速度と水温の関係をを用い、菌量 (MLSS) とエアレーション時間を算出し、運転条件を設定することが可能である。さらに、誘導期の長さ、他の環境因子等を考慮することにより、より適した設定が可能と考えられる。

表 6-4

| 実 験                      | A    | B    | C    | D    | E    | F                   |
|--------------------------|------|------|------|------|------|---------------------|
| TOC-SS 負荷<br>(mg/h/SSmg) | 0.54 | 0.31 | 0.21 | 0.12 | 0.06 | 0.02<br>(HCl-SS 負荷) |
| SRT (日)                  | 4    | 6    | 10   | 18   | 59   | 46 以上               |
| TKN 除去率(%)               | 43.6 | 50.8 | 59.4 | 92.1 | 93.6 | 92.7                |
| TNP 除去率(%)               | 3.51 | 2.57 | 2.04 | 3.8  | -0.1 | 3.5                 |
| 硝 化 率(%)                 | 1.16 | 3.65 | 5.58 | 97.1 | 99.0 | 96.4                |

## 7. 脱窒菌の検出について

脱窒菌の検出方法は「陸水生物生産研究法」により培養温度 27℃ で行なった。本法によると試験管内に入れたダルハム管中にガスの生成の認められたものを陽性と判定することになっている。

本実験では試験管内の状態を、気泡の大小、培地の濁り、培地中の沈殿の色等に区分し、 $\text{NO}_3\text{-N}$  の消費量と比較して、陽性、陰性の区別を行ない、陽性の場合の外観的な特長を調べた。

今回の調査では、気泡がダルハム管中に認められたものは大部分培地が濁っていた。培地が濁っていても気泡が認められなかったり、また、気泡があっても培地が接種時と同様に清澄である場合も認められた。

これらの試験管について、ブルシンスルフェニル酸法により硝酸を定量し、試験管の  $\text{NO}_3\text{-N}$  の消費量を測定し、対照より  $\text{NO}_3\text{-N}$  が減少しているものを脱窒菌陽性と判定し、試験管内の外観と対比して示したのが表-7-1である。この表から明らかなように、陽性、陰性の判定はダルハム管中の気泡の有無というより、

表-7-1

| 試 料 の 状 態 |     |         |          |      | 水質分析による判定 |
|-----------|-----|---------|----------|------|-----------|
| グルハム管中の気泡 |     | 培地の透明度  | 培地中の沈澱の色 |      |           |
| 有・無       | 大・小 |         | 有・無      | 色    |           |
| ○         | 大   | 濁っている   | ○        | 白    | ⊕         |
| ○         | 大   | 透 明     | ×        |      | ⊕         |
| ○         | 小   | 透 明     | ×        |      | ⊖         |
| ×         |     | 濁っている   | ○        | 白    | ⊕         |
| ×         |     | やや濁っている | ○        | 白    | ⊕         |
| ×         |     | 透 明     | ×        |      | ⊖         |
| ×         |     | 透 明     | ○        | オレンジ | ⊖         |

ダルハム管中の気泡の状態と培地の状態を組み合わせて、判定する方がより正確な計数ができることがわかった。

## 8. 概 要

1) 脱窒用炭素源として、メタノールを用いた場合、本実験においても、メタノールが理論値に近い効率で脱窒に利用されることがわかった。

2) 脱窒用炭素源として流入下水を用いる1段階硝化脱窒法は、窒素除去に有効な方法であり、循環水量、MLSS 等の操作条件を適切に保つことにより窒素の除去率を高くすることができる。

3) 硝化速度に対する有機物負荷変動の影響はほとんど認められなかった。硝化率が低下する原因は水量負荷変動によるエアレーション時間の短縮にあると考えられる。

4) 硝化に対する微量成分の効果は、短時間接触実験の場合、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$  の3元素とも、硝化の促進作用は見られず、亜硝酸菌に対し、それぞれ 10 mM 添加は、対照に対して、 $\text{Sr}^{2+} \approx 1/6$ 、 $\text{Fe}^{2+} \approx 1/3$ 、 $\text{MoO}_4^{2-} \approx 1$  に菌数が減少した。しかし、亜硝酸菌1個当たりの硝化速度は各元素とも影響はなかった。

長時間培養実験の場合、 $\text{MoO}_4^{2-}$  による硝化反応および亜硝酸菌の増殖に対する促進作用は見られなかった。このときの亜硝酸菌の世代時間は、0 ~ 1 mM で 36 h、10 mM で 75 h であった。

5) 脱離液からの有機性炭素回収実験で、脱離液中溶解性有機炭素は石灰凝集沈殿、アンモニアストリッピングを行なっても損失は少なく回収率はよい。消化の不十分な脱離液は上澄水の回収を困難にし、栄養塩の残存率を多くする傾向がみられた。

6) 実処理場の調査結果では、硝化速度に対して、水温の影響が大きいことがわかった。また、硝化速度と温度の関係は、エアレーションタンクを一定負荷（流入水量、MLSS、等）に制御した場合と制御しない場合では相違がみられ、前者の方が対応する温度に対して硝化速度が高いことがわかった。

7) 参考として、MPN法による脱窒菌の検出について示した。陽性の判定はダルハム管内の気泡の存在が指標とされているが濁りがでた場合も脱窒菌陽性の場合がある。

最後に、本実験を行なうにあたり、御指導いただいた土木研究所柏谷部長、安中室長に感謝の意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) D.B.Sharetal.: Kinetics of Nitrification and Denitrification, Biotech. and Bioengin. vol. XX, pp 43~72(1978)
- 2) 試験部報, 日本下水道事業団試験部(1977)
- 3) I B P 編: 陸水生物生産研究法, 講談社(1969)
- 4) 須藤: 活性汚泥処理における原生動物の役割に関する研究
- 5) 渡辺: 農薬と土壤微生物, 農村漁村文化協会
- 6) 今西ら: 年報(1977)
- 7) B.Sharma, et al: Nitrification and Nitrogen Removal, Water Research vol.11, pp.897~925 (1977)

### III 下水道事業調査費による研究

## 1. 合流式下水道の改良に関する調査

下水道研究室 室 長 安藤 茂

研究員 中村栄一

### 1. 調査の目的と必要性

わが国において古くより下水道事業を実施してきた都市においては、そのほとんどが合流式を採用して下水道整備を行ってきた。下水道は本来、都市域における雨水と生活污水の排除をその役割としたものであり、その限りにおいては雨水と汚水を同一管きょで排除する合流式下水道は合理的であったと考えられる。しかし、生活様式の変化や水洗便所の普及などに伴う汚水性状の悪化は、雨天時における合流式下水道越流水による水質汚濁問題をより増幅させるものとなった。また、このような都市の多くが人口の増大や使用水量の増加に伴う下水管きょの容量不足を招いており、雨天時越流水に所定の希釈倍率を維持できない場合が増加している。

このような合流式下水道のもつ欠点を克服するため新しく下水道事業を開始した地域においては近年分流式を採用する場合が増加している。しかし、分流式下水道についても水域の水質保全という立場から2つの問題が指摘されている。1つは分流式雨水管の流出水がかなり汚染されている場合があること、他は汚水管に雨水が浸入するため結果的に合流式と同様な問題を引き起こす場合があることである。

以上のように、水質保全の面から見た場合にも合流・分流のいずれの方式にもそれぞれ得失があり画一的な評価はできないという認識が生まれているように考えられる。本調査の課題である合流式下水道の改良問題も、全体の考え方の変化に伴ってより総合的な把握を必要とする時期にきていると云えるであろう。

本調査は合流式下水道の改良計画策定に必要な資料を収集することを目的として昭和48年度より実施している。前述のように合流式下水道の改良問題は、分流式をも含めた下水道施設全体に対する考え方もしくは改良の方向と不可分の関係にあり、本調査においてもこれらの問題を含めて検討することを目的としている。

### 2. 昭和51年度までの調査成果

①合流式下水道の雨天時下水水質特性として従来から言われていることは、流出初期に晴天時下水濃度を上回るような悪質な下水が流送され（First Flush）、それが過ぎると稀釈効果によって清浄な下水になるということであった。しかしながら、このような現象がすべての降雨時に見られるというのではなく、先行降雨条件、降雨強度、降雨パターンなどの因子がこの現象を大きく左右していることがわかった。また、同じような水文条件下であっても、排水区域の管渠特性（流速時間、管渠勾配、管渠延長など）が異なれば、異なった水質特性を示すことがわかった。

③路面などの管渠系外に堆積している汚濁負荷が、雨天時合流式下水の水質に及ぼす影響の度合は、項目によって異なることがわかった。図-1は、BOD、COD、SSについて雨天時の流送負荷量( $g/s$ )と同時刻の晴天時流送負荷量とを比較したものであるが、BODの雨天時負荷量のうち同時刻の晴天時負荷量を上回った量の合計( $f+$ の分)と流出低減期に晴天時負荷量を下回った量の合計( $f-$ の分)とが等しく、CODでは $f+$ のほうが $f-$ よりも大きく、SSでは $f-$ はほとんど0に等しいということがわかった。

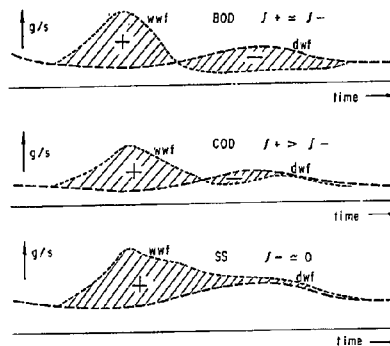


図-1 雨天時合流式下水道のBOD、CODおよびSSの負荷量特性の比較

管渠外堆積物からの流送汚濁負荷総量は( $f+$ ) - ( $f-$ )で表わされるから、結局BOD、COD、SSの三者の中では、SSが管渠外堆積物の影響を最も受け易く、次いでCOD、そしてBODになるとほとんどその影響を受けないということである。

③従来考えられていた希釈というのは、晴天時分の負荷量しか流送されていない所に、雨水流出水という水量が晴天時下水量に加わるため濃度の低下が起ると考えられていたが、図-1を見てもわかるように濃度の減少は必ずしも水量増だけではなく負荷量も減少している場合があるということである。また、濃度が晴天時下水のそれよりも減少したからといって必ず負荷量までもが減少するというわけではなく、とくにSSについては負荷量面からみたら雨天時下水は常に晴天時の負荷量を上回っている傾向にあると言ってよい。

④分流式下水道の雨水渠から流出してくる雨天時下水についても、First Flush が認められる場合があり、汚濁負荷の流送特性は合流式の雨天時下水でも分流式の雨水流出水でも大きな差異はないことがわかった。

⑤純粋な形の土地利用形態があるところでは、土地利用が雨天時下水(合流式、分流式雨水)の水質特性を支配する一つの要因と成り得るが、わが国のようにほとんど混合形態の土地利用になっている場合には、通常云われている土地利用を水質特性の支配要因とする方法は適当ではないことがわかった。

### 3. 昭和52年度の調査成果

#### 3.1 雨水の流出率

下水道施設計画における雨水排除計画で用いる雨水流出量の算定式は、多くの場合「合理式」であり、雨水の流出に関しては「ピーク流出係数」が重要な因子となっている。ピーク流出係数とは、流達時間内平均降雨強度に対するピーク流出量の割合であり、同一の排水区であっても降雨強度が異なれば当然のことながら流達時間が異なり、従ってピーク流出係数も異なってくる。一定の降雨(計画

降雨), 一定の排水区特性(工種等)を設定して計画雨水流出量を求め、それを施設計画に反映させる場合には有効であるが、合流式下水道あるいは分流式下水道の雨水渠からの流出量を、いろいろなタイプの降雨について時系列的に求めていく場合には合理式はそのままの形では使えないと思われる。いろいろな降雨から、流出量を時系列的に求めていく方法は多くのものが発表されているが、そのほとんどの方法が、流入量に対する応答関数を作成して流出量を求めている。流入量とはすなわち降雨量から損失雨量を差し引いて得られる有効雨量であり、単位面積当りの有効雨量  $re$  (mm/hr)は

$$\textcircled{1} \quad re = \begin{cases} f_1 \cdot R (\Sigma R < Rsa) \\ f_1 \cdot R (\Sigma R \geq Rsa) \end{cases} \quad \text{あるいは} \quad \textcircled{2} \quad re = \begin{cases} p \cdot Fimp \cdot R (\Sigma R < dep) \\ Fimp \cdot R (\Sigma R \geq dep) \end{cases}$$

で求めることが多い。前者の場合、 $f_1$ は一次流出率で降雨総量 $\Sigma R$ が飽和雨量 $Rsa$ に満たない場合には浸透域からの流出は起らないというもので、 $\Sigma R$ が $Rsa$ を越える場合には飽和流出率 $f=1$ でもって流出が起るというものである。後者の場合、飽和雨量という考えはないが、凹地貯留(depression storage)の考えを導入し、不浸透域の中でもそのうち $p$ の割合の区域が凹地貯留なしに直接流出が起り、総降雨量 $\Sigma R$ が凹地貯留容量 $dep$ を越えた場合に不浸透域全体から流出が起るというものである。 $Fimp$ は不浸透面積率と呼ばれ、流域面積に対する不浸透面積の割合である。後者の場合さらに浸透域からの流出を考えたものもあるが詳しくは(1)などを参照されたい。

昭和50年度から52年度まで、3ヶ年に渡って行われた全国11都市における降雨量と流出量の関係を求めたものが図-2である。この図は横軸に降雨量、縦軸に流出量をとってプロットしたものであり、図中の破線の勾配は不浸透面積率に等しくとってある。地形的な特徴を言うと、横浜(堀の内)と神戸(北須磨)は急勾配地形であり、神戸(花隈)と北九州(王子)がやや勾配が急な地形で残りの8排水区は緩勾配ないしはフラットな地形である。

2の図からわかることは横浜(堀の内)や神戸(北須磨)のような急勾配地形のところでは①式の考え方すなわち飽和雨量を導入したほうがよくあてはまり、そうでないゆるやかな地形勾配のところでは②式の考え方があてはまるということである。この原因として考えられることは、急勾配地形の浸透域は人や車などによって踏み固められたり、靴や車輪などによって表土を持ち運ばれる機会が少ないため、浸透域からの流出が生じた場合それが直接排水システム(下水管、側溝、雨水マス等)に接続されるのであるが、緩勾配やフラットの地形のところの浸透域は踏み固めや表土の持ち運びの機会が多く、非常に大きな凹地貯留容量を持っていて浸透域からの流出が起き難いということである。横浜(堀の内)や神戸(北須磨)の場合の飽和雨量は、15~20mm前後と考えられ、自然の山地域に比較すると随分小さな値となっている(2)。

結局、地形が急勾配でない地域では雨水流出総量 $Re$ は、 $Re = Fimp \cdot R$ と表わせ、急勾配地形の地域では、 $Re = Fimp \cdot R$  (ただし $R < Rsa$ )、 $Re = Fimp \cdot Rsa + (R - Rsa)$  (ただし $R \geq Rsa$ )という式で表わせる。

### 3.2. 合流式下水道システムでの年間の下水量収支

分流式下水道の場合は、年間降雨量のうちのどれくらいの降雨が有効雨量となって流出してくるかわかれば、雨水渠から放流される負荷量は後述する方法によって容易に求められよう。しかしながら合流式下水道の場合には必ずしも雨水流出量のすべてが雨水吐あるいはポンプ場から放流されるわけ

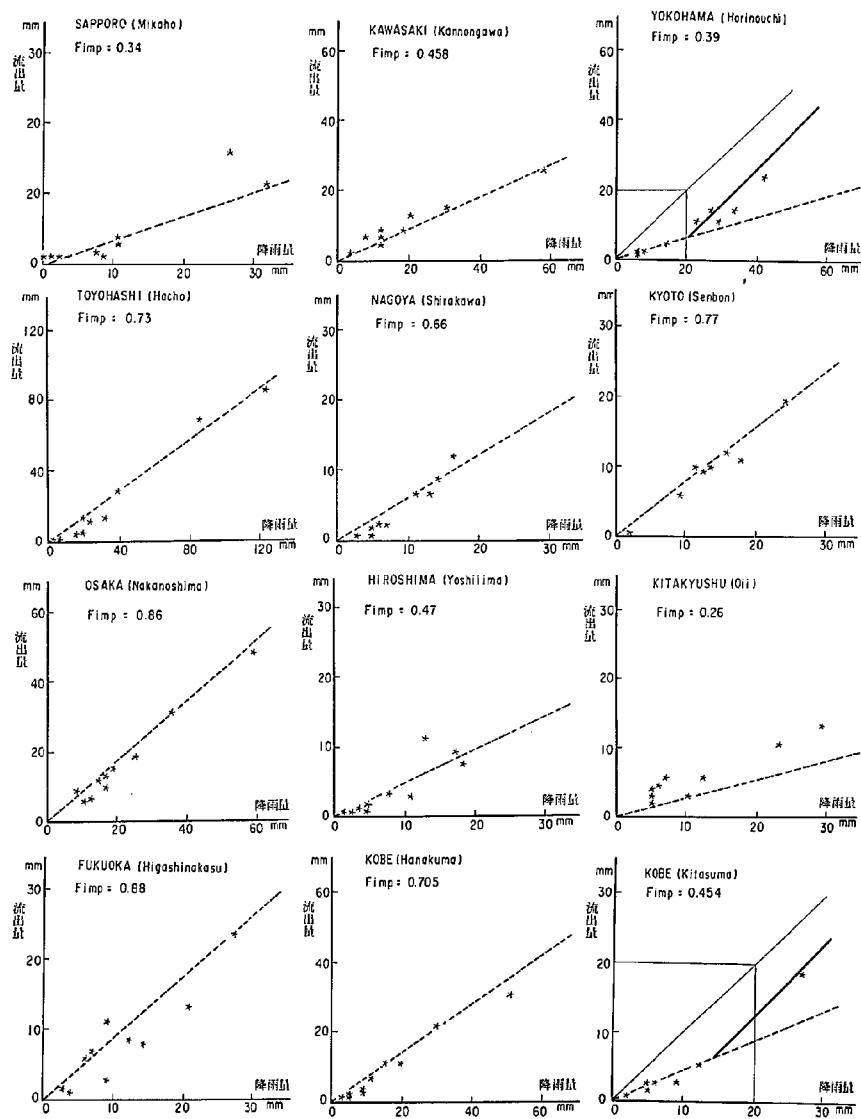


図-2 降雨量，流出量，不透水面積率の関係

ではなく、二次処理まで受けるもの、一次処理だけしか受けないもの、処理場には送水されたものの沈砂池を通してバイパスされてしまうものなど、時と場合によっていろいろな放流形態をとっているのが現状である。

このため、各放流形態別に放流されている

雨水流出量がわからなければ、雨天時下水

による放流負荷量の算定が困難となる。

図-3は表-1に示された各都市の実測

値（大阪市は簡易処理放流だけの場合が

あったので除いた）を平均したものであ

る。図-3を見て気づくことは、表-1

に示されたような大都市では、晴天時下

水量の占める割合が圧倒的に大きく、年

間降雨量の約2.7倍にもなっているとい

うことである。次に雨水流出量960mmの

うち約66%に当たる630mmの下水が未処理

で放流され、残り34%が何らかの処理を

受けているということである。

ところで、どのくらいの雨水流出量が一

次処理を受けたり、雨水吐から放流され

るかということは、遮集管渠の能力＝稀

釈倍率×晴天時時間最大下水流量に左右さ

れるので、一概には云えない。稀釈倍率が同じ3倍量であっても、晴天時時間最大下水流量が、0.5

mm/hrのところと1mm/hrのところでは処理場に取り込まれる雨水流出量には大きな差が生じ、さら

に越流の頻度も大きく異なる。図-4は

中央気象台で5分毎に観測された10年間の降雨データをもとに越流雨水量と稀釈

倍率、晴天時時間最大下水流量との関係を求めたものである。この図から先ほどの

66%という越流雨水量の割合を考えると

現在の大都市の合流式下水道の稀釈倍率

は1.5～2.0倍程度と考えられ、設計時

の3倍量という値が人口増加、水使用量

の増大のため大きく後退していることが

わかる。

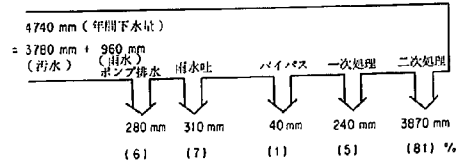


図-3 合流式下水道システムの下水流量収支図

Table-1 Factors of DMF

| name of drainage area  | area(ha) | pop.dens.* (capita/ha) | dwf max (mm/hr) | BOD (kg/day/ha) | COD (kg/day/ha) | SS (kg/day/ha) |
|------------------------|----------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Mikaho-SAPPORO         | 44.33    | 120                    | .46             | 12.1            | 3.3             | 4.9            |
| Oku -TOKYO             | 269.5    | 222                    | .85             | 20.3            | 11.7            | 18.7           |
| Yabata- "              | 542      | 295                    | 1.10            | 20.6            |                 | 15.8           |
| Momozono- "            | 510.6    | 201                    |                 |                 |                 |                |
| Kannongawa -KAWASAKI   | 35.13    | 303                    | 1.54            | 18.2            | 9.8             | 14.1           |
| Horinouchi -YOKOHAMA   | 22.09    | 178                    | .85             | 16.6            | 14.6            | 24.9           |
| Hacho-TOYOHASHI        | 68.37    | 341                    | 1.48            | 21.4            | 10.0            | 18.9           |
| Shirakawa -NAGOYA      | 39.5     | 185                    | 1.66            | 15.2            | 6.3             | 10.4           |
| Senbon-KYOTO           | 148.49   | 210                    | 1.96            | 77.2            | 55.9            | 29.4           |
| Nakanoshima -OSAKA     | 45.5     | 484                    | 3.26            | 21.0            | 9.5             | 19.9           |
| Yoshijima -HIROSHIMA   | 215.14   | 136                    | .44             | 7.7             | 5.0             | 5.3            |
| Oji-KITAKYUSHU         | 57.6     | 68                     | .18             | 1.3             | 0.8             | 1.3            |
| Higashinakasu -FUKUOKA | 17.61    | 526                    | 6.13            | 101.2           | 34.1            | 76.3           |

\*pop. dens. is the average of daytime pop. and resident pop..

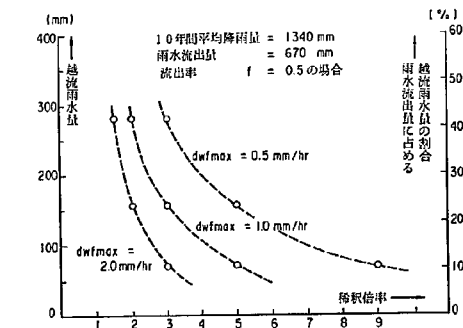


図-4 越流雨水量と稀釈倍率、晴天時流量との関係

雨水流出量から越流雨水量を引いたものは一次処理および二次処理にまわる雨水流出量を表わすわけであるが、図-3の実態調査から各々の量を求めると、240 mm, 90 mm (= 3870 - 3780) となって70%強の量が一次処理を受けていることになる。表-1に示された都市の晴天時時間最大下水量の加重平均を求めると約2.1 mm/hrとなるが、不透透面積率を50%、晴天時時間最大下水量1.0 mm/hrとして先ほどの10年間の降雨データから修正RRL法(1)によって雨天時下水量を求め、そのうちの雨水流出分について放流施設別の放流量割合と稀釈倍率の関係を求めると図-5のようになる。この場合、稀釈倍率を3倍量とすると雨水流出量のうち23%が二次処理を受けて放流され、54%が一次処理のみで放流、残り23%が未

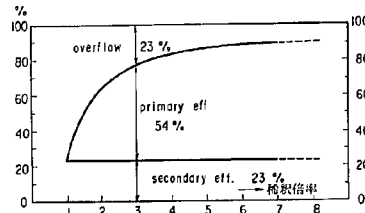


図-5 雨水流出水の放流形態別の比率

処理で放流されるということになる。このような図をいくつかのケースについて求めておくことにより、晴天時時間最大下水量 (mm/hr) と稀釈倍率さえわかれば、現在の合流式下水道システムの放流形態別の放流量比がわかり、後述する方法によって放流負荷量の推定ができる。

### 3.3 雨天時下水の汚濁負荷流出特性

#### 3.3.1. 合流式下水道の雨天時下水の場合

P という残存負荷量があるところに、 $r_e$  という有効雨量があった場合、これによって流送される負荷量はインプットの負荷量を無視すれば

$$\frac{dP}{dt} = -k \cdot P \cdot r_e \quad \text{③}$$

と表わされる。ここで  $k$  は定数である。③式を積分すると

$$P = P_0 \exp(-k \cdot V) \quad \text{④}$$

$P_0$  : 初期残存負荷量

$V : \int_0^t r_e dt$  = 累積有効雨量

となる。ここで  $P/P_0 = \exp(-k \cdot V)$  は、累積有効雨量が  $V$  になったときに残っている負荷量と初期負荷量との比であり、累積有効雨量  $V$  のときの残存負荷量の残存確率を表わすものと解釈できる。すると  $\phi = 1 - P/P_0$  は累積有効雨量  $V$  の状態における累積流出負荷量の流出確率を示しており、

$$\phi = 1 - \exp(-k \cdot V) \quad \text{⑤}$$

の両辺を  $V$  で微分することにより  $\phi$  の確率密度関数  $f(V)$  は

$$f(V) = k \cdot \exp(-k \cdot V) \quad \text{⑥}$$

となる。一方流体中にある物体に作用する流体力の大きさは流速の自乗に比例するから流送負荷量は

$$F = \lambda \cdot r_e^2 \quad \text{⑦}$$

に比例すると考えられる。結局、累積有効雨量が  $V$  という状態における流送汚濁負荷量  $q(g/s)$  は

$$q \propto P_0 \cdot F \cdot f(V) = \lambda \cdot k \cdot r_e^2 \cdot P_0 \cdot \exp(-k \cdot V) \quad \text{⑧}$$

となろう。 $P_0$  を支配する要因としては、同一の排水区であれば先行降雨状態が最も重要であり、次式で表わす先行降雨係数  $APF$  (Antecedent Precipitation Factor) を考えた。

$$APF = \sum_{i=1}^n R_i / i \dots \dots \dots \textcircled{9}$$

$R_i$  :  $i$  日前の降雨量 ( $i = 1, 2, \dots, n$ )

⑨式より、一回の降雨で流送される負荷量は、総流出量 $\Sigma Re$ 、平均有効降雨強度 $\bar{re}$ およびAPFで表わされると思われる。そこで晴天時の負荷量を積極的に上回って出て来た雨天時の負荷量(図-1の+分)を $y$  (kg/ha)として

$$y = a \cdot \Sigma Re + b \cdot \bar{re} + c \cdot APF + d \dots \dots \dots \textcircled{10}$$

$a, b, c, d$  : 定数

で雨天時負荷量(BOD, COD, SS)を求めてみた。(⑩式の $n$ は $n=5$ として求めた)

表-2に札幌市の美香保排水区における50年度から52年度までの雨天時負荷量のうち、晴天時負荷量を上回った分の累積値を示してある。表-3は表-2に示してあるデータを用いて、⑩式を適用した場合のBOD, COD, SSの各回帰係数と重相関係数を示したものである。また図-6 a, b, cは各々の場合の予測値と実測値を示したものである。⑩式における各因子の流出負荷量に因与する重みということで、偏相関係数を

表-2 ひと雨による流出負荷量(合流式下水道)

| SAPPORO    |        |         |         | ( ): kg/ha |
|------------|--------|---------|---------|------------|
| DATE       | Re(mm) | BOD(kg) | COD(kg) | SS(kg)     |
| S.50.11.15 | 15.33  | 275.72  | 312.60  | 1093.78    |
| -- 16      |        | ( 6.22) | ( 7.05) | ( 24.67)   |
| S.50.11.27 | .15    | 35.02   | 29.56   | 141.72     |
|            |        | ( .79)  | ( .67)  | ( 3.20)    |
| S.51.11.08 | .33    | 46.46   | 24.35   | 86.47      |
|            |        | ( 1.05) | ( .55)  | ( 1.95)    |
| S.51.11.26 | 3.50   | 258.85  | 192.97  | 1072.87    |
|            |        | ( 5.84) | ( 4.35) | ( 24.20)   |
| S.52.08.04 | 2.69   | 118.31  | 77.23   | 807.08     |
|            |        | ( 2.67) | ( 1.74) | ( 18.21)   |
| S.52.09.26 | 1.78   | 139.94  | 61.26   | 620.13     |
|            |        | ( 3.16) | ( 1.38) | ( 13.99)   |
| S.52.11.01 | 1.02   | 39.68   | 36.97   | 91.55      |
|            |        | ( .90)  | ( .83)  | ( 2.07)    |
| S.52.11.08 | 10.82  | 135.87  | 192.34  | 1101.77    |
|            |        | ( 3.06) | ( 4.34) | ( 24.85)   |

求めてみると、BODの場合には、 $\bar{re}$ の寄与が最も大きく、次いでAPF、 $\Sigma Re$ となっている。CODの場合には、 $\Sigma Re$ 、APF、 $\bar{re}$ の順、SSの場合には $\bar{re}$ 、APF、 $\Sigma Re$ と

Table-3 Regression Coefficient (SAPPORO)

|     | a    | b      | c      | d     | multiple corr. coeff. |
|-----|------|--------|--------|-------|-----------------------|
| BOD | .111 | 3.747  | -0.675 | 1.824 | .860                  |
| COD | .301 | 1.978  | -0.468 | 1.168 | .961                  |
| SS  | .558 | 19.512 | -3.962 | 9.245 | .925                  |

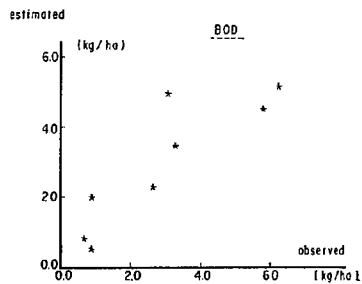


図-6 a BODの予測値と実測値

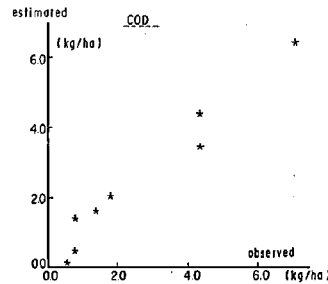


図-6 b CODの予測値と実測値

なっていて、CODの場合が他の2つの項目とは異なった順序の因子寄与率となっている。この原因が何によるか今のところ定かではない。

④式で示される回帰係数が排水区特性によってどのように変化するかを明確にし、人口密度、晴天時発生負荷密度 ( $\text{kg/ha/日}$ )、管渠密度、平均管径などの因子によって係数を決定する方法を開発することは今後の課題であろう。

汚濁負荷の流出特性という点に関しては、他の項目について解析は行っていないが、重金属の汚濁源について面白いデータを得たので報告しておく。表-4は、降下ばい塵中に含まれる重金属量 ( $\mu\text{g/m}^3$ ) と合流式下水道の雨天時下水中に含まれる重金属量 ( $\mu\text{g/l}$ ) とを比較したものである。晴天時下水においても高い濃度 (fall out) を示すZnを除くと、他の4つの重金属の構成比は非常に似かよったものであり、合流式下水道の雨天時下水中に含まれる重金属の汚濁源は降下ばい塵を含んだ

屋根あるいは路面からの雨水流出水であると結論出来るであろう。分流式下水道地域での降下ばい塵に関するデータがないので何とも云えないが、分流式の雨水流出水にも相応の重金属が含まれており、これらは現在のところそのまま放流先の河川、海に放流されている。合流式、分流式いずれの場合でも雨天時下水による重金属の排出を防ぐにはその汚濁源を制御しなければならないと思われる。

### 3.3.2. 分流式下水道の雨水流出水の場合

分流式下水道の雨水流出水による流出汚濁負荷量についても④式をあてはめて解析を行った。使用したデータは表-6に示してある、神戸市北須磨排水区のデータである。回帰係数、重相関係数は表-5に示すような値が得られたが

BODの場合には満足すべき重相関係数が得られていない。またSSの場合には先行降雨係数APFの回帰係数cがプラスとなって理論的におかしな結果となっている。図-7a, b, cに回帰式による予測値と実測値との関係をプロットしたが、SSの場合には中間をフォローするデータがないため上述のような結果になったものと思われる。また各因子の流出負荷量に及ぼす影響の度合ということで偏相関係数を比較してみると、BODの場合にはAPF,  $\bar{r}_c$ ,  $\Sigma \bar{r}_c$  の順で各

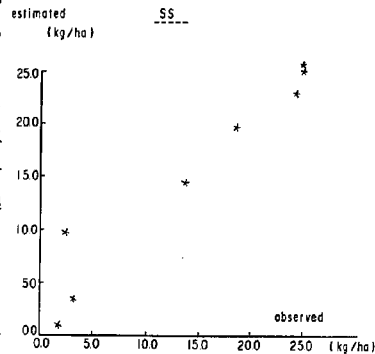


図-6c SSの予測値と実測値

|                       | Zn    | Cu    | Pb    | Cd    | Ni    |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| max.                  | 1.30  | 3.60  | 0.95  | 0.017 | 0.153 |
| min.                  | 0.35  | 0.08  | 0.13  | 0.003 | 0.032 |
| ave.                  | 0.64  | 0.80  | 0.44  | 0.009 | 0.053 |
| ( $\mu\text{g/m}^3$ ) | 71    | 89    | 49    | 1     | 7     |
| (combined sewage)     |       |       |       |       |       |
| max.                  | 0.692 | 0.193 | 0.100 | 0.002 | 0.020 |
| min.                  | 0.133 | 0.016 | 0.010 | ND    | ND    |
| ave.                  | 0.415 | 0.080 | 0.050 | 0.001 | 0.012 |
| ( $\text{mg/l}$ )     | 415   | 80    | 50    | 1     | 12    |

Table-5 Regression Coefficient (KOBÉ)

|     | a      | b     | c      | d      | multiple corr. coeff. |
|-----|--------|-------|--------|--------|-----------------------|
| BOD | -0.003 | 0.169 | -0.013 | 0.243  | 0.792                 |
| COD | 0.099  | 0.044 | -0.009 | 0.147  | 0.992                 |
| SS  | 1.784  | 0.824 | 0.151  | -3.656 | 0.986                 |

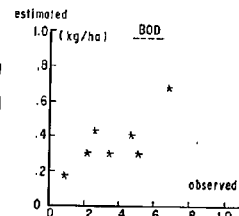


図-7a BOD予測値実測値

表-6 ひと雨による流出負荷量(分流式雨水)

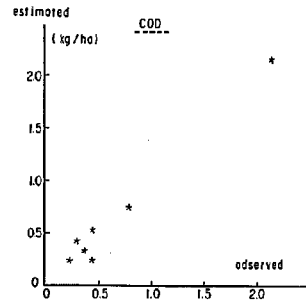


図-7b CODの予測値と実測値  
因子の重みとなっているが、CODお  
よびSSの場合には $\Delta \bar{r}_e$ ,  $\Delta P F$ ,  $\bar{r}_e$   
の順となっている。

CODの場合には、分流式でも合流式でも因子の寄与順序は  
不変であるが、SSの場合には $\bar{r}_e$ と $\Delta \bar{r}_e$ , BODの場合には $\bar{r}_e$   
と $\Delta P F$ とが分流式の場合と合流式の場合とで因子の寄与順序  
が変わってくる。排水区の特徴が異なるということも考えられ  
るが、 $\Delta P F$ を決定する際どのくらいの $n$ をとればよいか明確  
な根拠がないことも原因していると思われる。

### 3.4. 雨天時合流式下水の簡易処理

#### 3.4.1. 処理場における簡易処理

雨天時の合流式下水の何割かは、沈砂池→最初沈殿池→塩素  
混合池という処理プロセスを経て、いわゆる簡易処理放流され  
るのであるが、従来このプロセスの処理効率については十分な調査をしていなかったので未知の部分  
が多い。図-8はある処理場における雨天時のSSについて、処理場流入水、初沈流入水、初沈流出  
水とを比較したものである。この処理場の場合、流入量が $5500 \text{ m}^3/\text{hr}$ 以上になると簡易処理放流が  
行われるが、8時過ぎの初沈流出水質は $100 \text{ mg}/\ell$ 以下であり、同時刻における二次処理水質  
が $25 \text{ mg}/\ell$ 前後であるから流量ピーク時におい  
ても処理場から放流される水質は

$$\frac{550 \times 100 + (1090 - 550) \times 25}{1090} = 63 \text{ mg}/\ell$$

以下と考えられる。

簡易処理が起きている間のBOD, COD,  
SSに対する簡易処理効率を求めてみると、

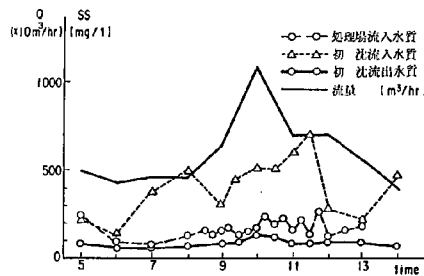
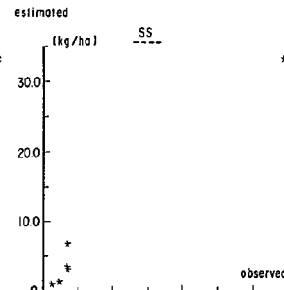


Fig-8 Efficiency of Primary Treatment (SS)

BOD = 2.0%, COD = 3%, SS = 4.0%

となり、CODについてはほとんど簡易処理が期待できないと考えられる。この原因は、図-8からも察せられるように、汚泥処理系統からの脱離液が沈砂池へ戻されているため、処理場流入水よりも初沈流入水のほうがはるかに高濃度になり、見かけ上処理場流入水に対する初沈流出水の濃度が十分に下がらないためと思われる。

### 3.4.2. スワール固液分離装置による簡易処理

スワール固液分離装置は写真-1に見られるような円筒形の処理装置で、英国で開発されたヴォルテックス型の固液分離装置にヒントを得て、米国BPAが雨天時下水の簡易処理装置として開発を行ったものである(3, 4, 5)。写真のものは昨年度土研で製作したもので直径90cm、設計流量 $0.6 \text{ m}^3/\text{分}$ という非常に小さなものであり、粒子の除去効率をフルスケールのものと比較する場合には相似性を考慮する必要がある。



写真-1 スワール固液分離装置と量水槽

今年度は、試験的に実際の雨天時合流式下水を用いて除去効率の調査を行った。図-9は $0.5 \text{ m}^3/\text{分}$ の流入量に対する流入水質と越流水質の比較を行ったものであり、この場合のSS除去率は約12%で期待したほどの効果があがっていない。この原因は、原水濃度が低かったこと、遮集管へ十分な流量が流れていなかったこと、SSの比重が1.0に近く固液分離が十分にできなかったことなどが考えられる。ちなみに、この場合の滞留時間は約15秒であった。

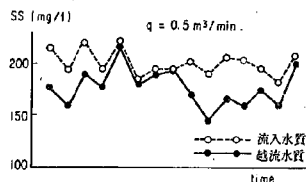


Fig-9 SS removal efficiency by Swirl Concentrator/Regulator

### 3.5. 滞水池の運用システムについて

合流式下水道の雨天時下水を滞水池に導入させる場合、どの時点で滞水池への流入を開始させるかということは設計者にとって大きな関心事の一つであろう。また滞水池が満杯になった場合にその後流下してくる雨天時下水をどのような形で放流するかということも重要な問題であろう。そこで滞水池流入開始条件と滞水池が満杯になった以降の流下下水の放流条件から、図-10に見られる4種の滞水池システムについて効果の比較検討を行った。

A, Bシステムでは、流下下水が $3Q_s$ を上回ったときに滞水池への流入が始まり滞水池流入量は $Q - 3Q_s$ である。Aでは滞水池が満杯になっても、 $3Q_s$ を上回る下水量は滞水池への流入が続行され、滞水池下流端から滞水池流入量と等しい下水量が放流される。Bでは滞水池が満杯になるとそれ以降の流下下水は、 $3Q_s$ を上回っていても滞水池へは流入せず、 $Q - 3Q_s$ の量が直接放流される。なおこ

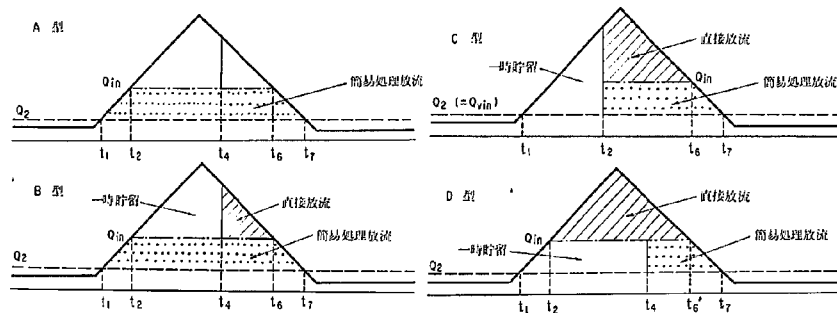


図-10 各種の滞水池運用システムの比較

の間に処理場へ送られる下水量は  $3Q_s$  であるが、このうち  $2Q_s$  は簡易処理放流され、 $Q_s$  のみが 2 次処理まで受けて放流される。

システム C では、流下下水流量  $Q$  が  $Q_s$  を上回ったときに滞水池への流入が始まる。A、B のシステムでは滞水池が満杯にならなくとも、処理場へは  $3Q_s$  が送られるので  $2Q_s$  の簡易処理が生ずるのであるが、C のシステムでは滞水池が満杯になるまでは処理場へ送られる量は  $Q_s$  であるので全量が 2 次処理を受けることになる。滞水池が満杯になると、 $3Q_s$  を上回る下水流量は直接放流され、処理場へは  $3Q_s$  が送られる。このようなシステムは、既存の雨水吐室あるいはポンプ場の上流に新たに分流施設を設置することによって容易に遂行される。

D のシステムは、処理場内部あるいは周辺に滞水池を設ける場合であり、 $3Q_s$  を上回る下水流量は既に上流の雨水吐室あるいはポンプ場で直接放流されていると仮定した。流下下水流量が  $Q_s$  を上回ると滞水池への流入が始まるが、流下下水流量は高々  $3Q_s$  であり、このうち  $Q_s$  は 2 次処理まで受けるが残りの  $2Q_s$  は滞水池へ流入する。滞水池が満杯になると  $3Q_s$  のうち  $2Q_s$  は滞水池へ流入せず、簡易処理放流されることになる。

表-7 滞水池の比較に用いた降雨特性

| 降雨量<br>(mm) | 到達時間<br>(分) | ピーク<br>流量<br>( $m^3/s$ ) | BOD <sub>5</sub><br>( $mg/l$ ) | SS<br>( $mg/l$ ) | 滞留時間<br>(hr) | 滞留時間の<br>係数 | 流出合流量 ( $kg$ ) |
|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------------|------------------|--------------|-------------|----------------|
| S. 16.8.1   | 15.2        | 10.6                     | 9.1                            | 17~246           | 3.9          | 85          | 13038 32586    |
| S. 4.11.10  | 78.3        | 50.0                     | 46.2                           | 11~368           | 7.3          | 99          | 12147 44514    |
| S. 30.7.12  | 9.0         | 5.5                      | 8.6                            | 55~166           | 3.2          | 66          | 5621 9299      |

各滞水池システムの効果を比較する

ために用いた実測データは表 7 に示すような性格を持っている。晴天時最大下水流量  $Q_s = 1.6 m^3/s$  に対して各降雨によるピーク流量は、 $5.7Q_s$ 、 $3.0.8Q_s$ 、 $3.5Q_s$  である。

3 種類の降雨に対して各システムによってどのくらい直接放流負荷量が削減されるかを比較してみると B のシステムが最も効率が良いことがわかった (図 12)。A のシステムが良くない原因は、いわゆる初期流出を滞水池

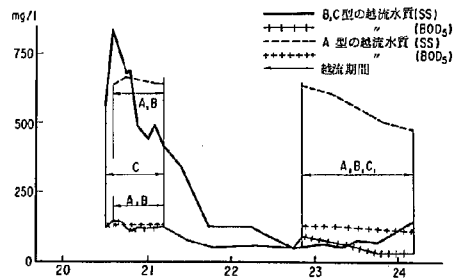


図-11 直接越流水質の比較

へ導きながら、滞水池が満杯になった以降にこれを逃がしてしまうためである。図11は滞水池が満杯になった以降の直接放流水の水質を示したものであるが、B、Cのシステムだと滞水池が満杯になるとそれ以降の越流水は直接放流されるので、稀釈された下水が放流される。しかし、Aのシステムでは滞水池内で完全混合された下水が放流されるので流入水質よりも放流水質のほうが悪い結果となる。

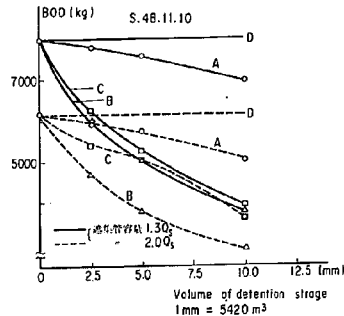


図-12 直接越流負荷量の削減

#### 4. 今後の調査課題

①汚濁負荷の流出特性に関しては、 $y = (BOD, COD, SS) \text{ kg/ha}$ ,  $x = (\Delta Tc, \bar{Tc}, APF)$  において、変換行列Aを重相関によって求めれば  $y = A \cdot x^T + b$  (bは残差ベクトル) と表わされることがわかったが、各種の地域特性(例えば、晴天時の発生汚濁負荷量、管渠勾配、管渠延長等)を表わす因子を用いて、変換行列Aの決定方法を開発する必要がある。

②モデルの目的を明確化する意味でも、数少ないパラメーターで流出負荷量を推定できるレベルの低いモデルおよび時系列的に流出負荷量を推定するレベルの高いモデルの双方を開発する必要がある。

これについては現在年間降雨量と晴天時流量・負荷量の3つのパラメーターから流出負荷量を推定するモデルを開発中である。

③スワールの調査を継続するとともに、雨水沈殿池、滞水池、雨天時下水の消毒などの対策案についても調査を進め、短期的な対策案の確立と長期的な対策の展望を行う必要がある。

④雨天時の合流式下水および分流式の雨水流出水による汚濁は、根本的には雨天時に都市が洗われるために生ずる問題であり、③の対策と並行して最適管理手法(Best Management Practice)による対策についても検討しておく必要があろう。

#### —参考文献—

- (1) 建設省土木研究所：都市域からの降雨流出調査報告，土木研究所資料第1018号
- (2) 岡本等：全国流出調査結果による
- (3) 建設省土木研究所：合流式下水道に関する日米間の技術交流，土木研究所資料第1294号
- (4) 建設省合流式下水道問題研究会(訳)：都市雨水による汚濁の管理と技術の評価
- (5) USEPA: Urban Runoff Pollution Control Technology Overview,

EPA-600/2-77-047

## 2. 薬液注入工法を実施した場合の地下水に及ぼす影響と 監視方法に関する調査

下水道研究室 室 長 安藤 茂  
石田 淳子

### 1. 研究の目的と必要性

薬液注入工法は、永年に亘って、多くの土木建築工事において採用され大きな役割を果たして来た。しかし昭和49年福岡県下で薬液注入工法に起因するとみられる地下水汚染が発生し、問題視されるようになった。このため、建設省は同年とりあえず、薬液注入工法を用いる場合の「暫定指針」を定めて、その使用を規制した。けれども、この暫定指針を本指針とするには、薬液注入工法を実施した場合の地下水に及ぼす影響とか監視方法についての基礎的な情報知見は不足しており、多くの調査が必要とされている。本調査は地盤中における薬液の挙動を明らかにするとともに、監視方法を確立して「本指針」策定に資することを目的としている。

### 2. 昭和51年度までの調査成果

本調査は昭和50年度から開始したものであるが、昭和51年度までに、主要薬液（水ガラス系、尿素系、アクリルアミド系）を用いて、室内実験、横型モールド実験を行ない、各種薬液の固結特性、再溶性、地盤中での挙動特性（吸着、抽出、生物分解、拡散特性）を検討した。この結果、

#### (1) 薬液の固結性については

- (i) 薬液に含まれる化学成分は反応してゲルを形成するものと、ゲルを形成しない成分があり、前者は流出することが少ないが後者は流出する事がある。従って固結率は化学成分によって異なる。
- (ii) 地下水流速が極端に早いと薬液の固結率は低下するが、通常の地下水流速ではその影響はない。
- (iii) 薬液によつては若干希釈されても固結するものがあり、この時固結範囲は広がる。
- (iv) ゲルタイムが長い程、また地盤の間隙率が大きくなる程、各成分の流出率は大きくなる。
- (v) カルサイト混入地盤では尿素系薬液の固結性が、ゼオライト混入地盤ではアクリルアミド系薬液の固結性が悪く、薬液の固結性は地盤の化学特性に左右される。

#### (2) 再溶性については

- (i) 薬液の化学成分によって再溶出する割合は異なり、ゲル形成成分はほとんど再溶出しなが、非形成成分は再溶出することがある。
- (ii) 同一成分でも、再溶出には短期的なものと長期的なものの二つがあるようである。

#### (3) 地盤中での挙動については

- (i) 薬液中の化学成分は土壌の吸着作用を受ける。粘土は特にNa、Kなどの金属成分を吸着しや

すく、濃度が高いほど吸着量も大きい。有機物等は吸着されることが少ない。

(ii) 薬液中の化学成分は土壌中の化学成分を抽出する。水ガラス系のアルカリ成分は土壌中の腐植質と結合している鉄を抽出し、尿素系の酸成分が、金属類を抽出することがある。

(iii) 薬液中の有機化学成分は、土壌中、地下水中の微生物の働きによって分解消滅する。

(4) 拡散特性については

(i) 薬液は地下水流に乗って縦方向には希釈されるが、密度が大きいため、密度流となりやすい。ことなどがわかった。

そのほか、地下水水质監視手法の簡易化を図るため一河川流域を対象として地下水の実態調査を行ない、その水质バックグラウンド値の分布を把握したり、簡易測定方法の検討を行なった。

### 3. 昭和52年度の調査成果

#### 3.1 調査の概要と各実験の位置づけ

本調査は、①薬液が地盤中に注入されたあと、どのように挙動して地下水に影響を与えるかという点の解明と②その薬液の地下水への影響をどのように監視すれば良いかという点の解明の2つが中心となっ

て構成されている。このほか、影響をどの様に評価し、対応するかなどの検討もある。①は謂わば汚染機構の問題であり②は監視体制の確立の問題である。このうち、汚染機構については、およそ図1のような経路が考えられるので、これに沿った調査実験を行ない、②については基礎的な資料の集積を行なっている。従って、これまで実施してきた調査実験を含め、調査項目は表1ようになる。

表1 地下水への影響と監視体制に関する主要調査項目

| (I) 汚染機構の解明に関する調査項目  | (II) 監視体制の確立に関する調査項目    |
|----------------------|-------------------------|
| 1. 薬液の固結特性又は流出特性(継)  | 1. 薬液の潜在的汚染ポテンシャルの把握(新) |
| 2. 固結物からの薬液成分の再溶出(完) | 2. 非汚染実地地下水の水質値の把握(完)   |
| 3. 地盤成分と薬液成分の化学反応(継) | 3. 地下水監視方法の確立(継)        |
| 4. 薬液成分の生物学的分解特性(完)  | (i) 観測井の配置方法と構造、監視頻度    |
| 5. 薬液成分の運動機構(新)      | (ii) 監視項目とその測定方法、サンプリング |
| 6. 特殊注入形態における諸特性(新)  | 4. 水质分析方法の検討の簡易化(継)     |

注 表中、完：過年度迄に既成、継：過年度に一部着手本年度も実施、新：本年度着手を示す。

過年度来、これらの各項目を解明するため、室内実験、模型モールド実験、実態調査、現場実験等を進めているが、本年度は、過年度に引き続き、次の様な調査実験を実施した。

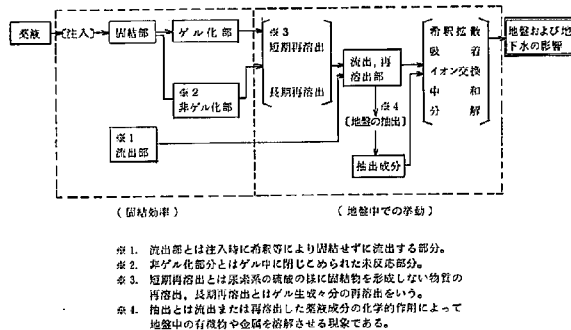


図1 地盤中における薬液の挙動の模式図

- (1) 土の化学特性が薬液の固結性に与える影響に関する実験（地盤中の化学成分と薬液の化学成分との反応の程度を検討。10種類の土について化学特性、薬液との反応性を調べた。I-1関連）
- (2) 吸着及び抽出実験（地盤中に流出・再溶出した成分の土壌への吸着と土壌成分の抽出について検討。薬液の種類、濃度、地盤の種類による吸着・抽出程度の相違を調べた。I-4関連）
- (3) シミュレーションモデルの検討（地下水による希釈拡散現象を中心に吸着とか生物分解を含めたモデルの開発。モデル式の種類、個別現象の数量化を検討した。I-5関連）
- (4) 脈状注入に関する室内模型実験（脈状注入の様子を室内で再現するための基礎的定性的実験。アクリル水槽中で透明地盤を作成、これに着色薬液を注入して定性的な観察を行なった。I-6関連）
- (5) 薬液の汚染ポテンシャルの測定（薬液が未固結で環境中に全量散逸した場合の汚染負荷原単位を把握。代表的配合の希釈薬液を用い、各種薬液の水質汚染指標濃度を測定した。II-1関連）
- (6) 横型モールド実験（一方向地下水流のある人工地盤を作り、これに薬液を注入して、その成分の流出、再溶出ならびに、地下水流による流送の状況などの把握。有機物硬化剤使用の水ガラス系薬液について実験した。I-1, I-2, I-5, II-3に関連）
- (7) 現場実験（A県下の国有地において、有機物硬化剤使用の水ガラス系薬液を注入。若干の補足実験含む。II-3関連）実験工事と同規模の薬液注入を行ない周辺への影響を測定。
- (8) 簡易分析法の検討実験（地下水監視における水質測定の簡易化について検討。PHと $\text{KMnO}_4$ 消費量について、種々の簡便法を検討。II-4関連）

これらの各種調査のうち、(1)、(2)は過年度行なった実験を補足するものであり、(3)、(4)は着手したばかりで報告に足りる結果がない。そこで本稿では(5)～(8)の各調査実験について結果を報告する。

### 3.2 薬液の汚染ポテンシャルの測定

#### 3.2.1 実験の方法

〔対象とした薬液〕 現在、良く使用されている水ガラス系薬液16種のほか、尿素系薬液2種、アクリルアミド系薬液1種について測定した。

〔測定した水質項目〕 pH, Na, K, Mg, Ca,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , T-SiO<sub>2</sub>, pH 5.4 アルカリ消費量, pH 8.3 酸消費量, 電動度 (EC), 蒸発残留物, T-N,  $\text{NH}_4\text{-N}$ , T-P,  $\text{PO}_4\text{-P}$ , TOC, COD,  $\text{KMnO}_4$  消費量を測定した。

〔測定方法〕 注入時の標準配合濃度を基準に測定した。但し、希釈割合通りに値が変わらない pH と EC についてはキャリブレーションカーブを求めた。

#### 3.2.2 実験の結果と考察

〔標準配合時の汚染ポテンシャル〕 表2に各種薬液の水質汚濁指標の濃度を示す。

〔pH, ECのキャリブレーションカーブ〕 図2に各種薬液を10倍から10,000倍に希釈したときのpHの変化の様子 図3にECの変化の様子を示す。

〔考察〕 表2および図2, と図3より、一般的地下水汚染という観点からみても、各種薬液は潜在的に汚染能力を持っており、施工に失敗して、未固結率を大きくすると、地下水に多大な汚染負荷を与えてしまうことがわかる。またECについては、実際の地下水監視において、その値の上昇値より、希釈倍数がわかり、希釈率とポテンシャル値から他の水質項目の濃度を推定することができる。

表-2 各種薬液の汚染ポテンシャル測定結果(その1)

| 薬液種             | 混合液単配合<br>(A+B液で1ℓ中)                                                                                                     | 配合注入液の成分濃度及び負荷量 (単位:g/ℓ) |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------|------|-----|-------------------------------|-----------------|--------------------|-------|-----|------|------|------|-------------------|
|                 |                                                                                                                          | Na                       | K    | Mg   | Ca  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | T-SiO <sub>2</sub> | T-S   | T-N | T-P  | TOC  | COD  | KMnO <sub>4</sub> |
| W <sub>1</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 28.1                     | 10.8 |      |     | 5.5                           | 5.5             | 101                | 262   |     |      | 7.7  | 0.68 | 15                |
|                 | B エチレン・カーボネート(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 21.0g<br>塩化ナトリウムNaCl 9.0g<br>炭酸水素カリウムKHCO <sub>3</sub> 27.5g             |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>2</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 24.6                     |      |      |     |                               |                 | 101                | 266   |     | 5.3  | 6.1  | 135  | 218               |
|                 | B グリоксиザール (CHO) <sub>2</sub> 47.3g<br>リン酸 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 23.0g                                         |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>3</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 33.9                     |      |      |     |                               |                 | 101                | 284   |     |      |      |      |                   |
|                 | B 粉末アルミナNa NaACl <sub>2</sub> (P) 30.0g<br>炭酸アルミナNa NaACl <sub>2</sub> (L) 22.0g                                         |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>4</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 32.3                     |      | 0.74 |     | 2.9                           |                 | 101                | 246   |     |      |      |      |                   |
|                 | B 硫酸マグネシウム MgSO <sub>4</sub> 7.5g<br>炭酸水素ナトリウム NaHCO <sub>3</sub> 28.0g                                                  |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>5</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 29.3                     |      |      |     |                               |                 | 101                | 256   |     | 13.6 |      |      |                   |
|                 | B リン酸 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 31.0g<br>トリポリリン酸Na Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> 15.0g             |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>6</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 28.7                     |      |      | 5.2 |                               | 9.3             | 101                | 245   |     |      |      |      |                   |
|                 | B 炭酸水素ナトリウム NaHCO <sub>3</sub> 15.0g<br>塩化カルシウム CaCl <sub>2</sub> 15.0g                                                  |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>7</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 35.5                     | 4.9  |      |     |                               |                 | 101                | 266   |     |      |      |      |                   |
|                 | B 炭酸水素ナトリウム NaHCO <sub>3</sub> 40.0g<br>炭酸カリウム K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 12.5g                                      |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>8</sub>  | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 28.7                     |      |      |     |                               |                 | 101                | 238   |     |      | 4.9  | 8    | 3.5               |
|                 | B エチレンジアミンの酢酸セテート C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 20ml<br>炭酸水素Na NaHCO <sub>3</sub> 15g |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |
| W <sub>10</sub> | A 水ガラス 0.25ℓ                                                                                                             | 28.0                     |      |      |     |                               |                 | 101                | 269.3 |     |      | 16.5 | 16.2 | 25.5              |
|                 | B 炭酸水素Na NaHCO <sub>3</sub> 12.5g<br>ガンマブチラクトンC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> 32.5g                         |                          |      |      |     |                               |                 |                    |       |     |      |      |      |                   |

表-2 各種薬液の汚染ポテンシャル測定結果(その2)

| 薬液名                                  | 配合液名<br>(A+B液で1ℓ中) | 配合注入液の成分濃度及び負荷量 (単位: g/ℓ)                                                               |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|------|----|-------------------------------|-----------------|--------------------|------|-----|-----|------|-------|-------------------|
|                                      |                    | Na                                                                                      | K    | Mg   | Ca | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | T-SiO <sub>2</sub> | T-S  | T-N | T-P | TOC  | COD   | KMnO <sub>4</sub> |
| 水<br>ガ<br>ス<br>液                     | W <sub>11</sub>    | A 水ガラス 0.35ℓ                                                                            |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | グリオキザール (CHO) <sub>2</sub> 85.5g                                                        | 34.5 |      |    |                               |                 | 142                | 392  |     |     | 158  | 187   | 394               |
|                                      |                    | B エチレンカーボネート (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO 4.0g                                    |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      | W <sub>12</sub>    | A 水ガラス 0.35ℓ                                                                            |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | グリオキザール (CHO) <sub>2</sub> 85.5g                                                        | 34.5 |      |    |                               |                 | 142                | 381  |     |     | 263  | 341   | 876               |
|                                      |                    | B エチレングリコールアセテート C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 32.2g |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      | W <sub>13</sub>    | A 水ガラス 0.35ℓ                                                                            |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | グリオキザール (CHO) <sub>2</sub> 85.5g                                                        | 34.5 |      |    |                               |                 | 112                | 415  |     |     | 298  | 291   | 462               |
|                                      |                    | B ガンマ-ブチラクトン C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> 33.7g                         |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      | W <sub>14</sub>    | A 水ガラス 0.35ℓ                                                                            |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | 酸性硫酸Na 90.0g                                                                            | 50.6 |      |    |                               | 67.5            | 142                | 141  | 1.6 |     |      |       |                   |
|                                      |                    | B リン酸 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5.0g                                               |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      | W <sub>15</sub>    | A 特殊水ガラス 0.20ℓ                                                                          | 16.9 |      |    |                               | 67.5            | 645                | 224  | 1.4 |     |      |       |                   |
|                                      |                    | B 酸性硫酸Na 90.0g                                                                          |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
| 尿<br>素<br>系                          | W <sub>16</sub>    | A 特殊水ガラス 0.20ℓ                                                                          | 16.9 | 0.7  |    |                               | 10.5            | 645                | 181  |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | B 硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 438g                                                |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | 重炭酸K 17.1g                                                                              |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      | U <sub>1</sub>     | A U <sub>1</sub> (主剤) 200g                                                              | 6.3  |      |    |                               | 25.4            |                    | 170  |     |     | 47.1 | 58.2  | 1650              |
|                                      |                    | B 尿 素 47.5g                                                                             |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | 酸性硫酸Na 35.0g                                                                            |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
| ア<br>ラ<br>リ<br>ル<br>ア<br>ミ<br>ン<br>系 | A <sub>1</sub>     | A U <sub>2</sub> (主剤) 4232g                                                             | 1.6  |      |    |                               | 6.9             |                    | 93.6 |     |     | 80.1 | 104.4 | 3890              |
|                                      |                    | B 酸性硫酸Na 9.2g                                                                           |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    | 主 剤 DMAFN 108.8g<br>K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 8.75g<br>(フェラレン化カリ) 0.025g       | 2.9  | 0.01 |    |                               |                 |                    | 21.6 |     |     | 27.8 | 47.6  | 188               |
| ア<br>ラ<br>リ<br>ル<br>ア<br>ミ<br>ン<br>系 | B                  | 過硫酸ソーダー 5.0g                                                                            |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |
|                                      |                    |                                                                                         |      |      |    |                               |                 |                    |      |     |     |      |       |                   |

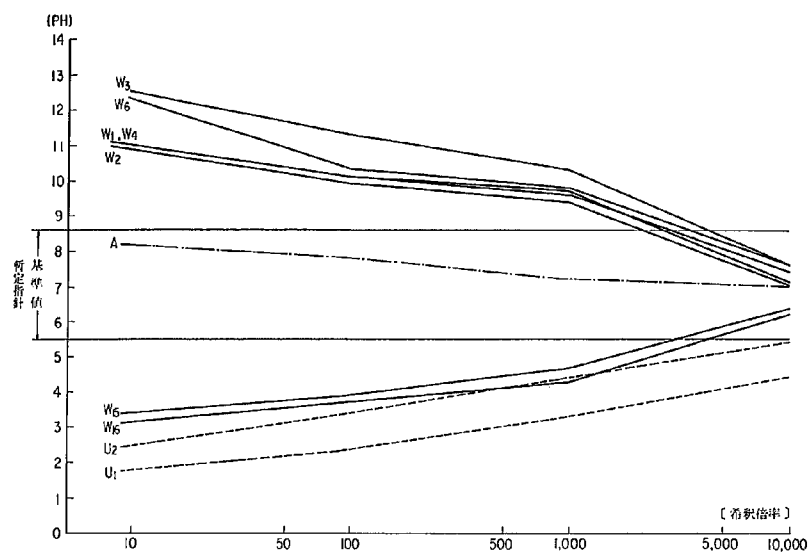


図2 各種薬を希釈した場合のpHの変化

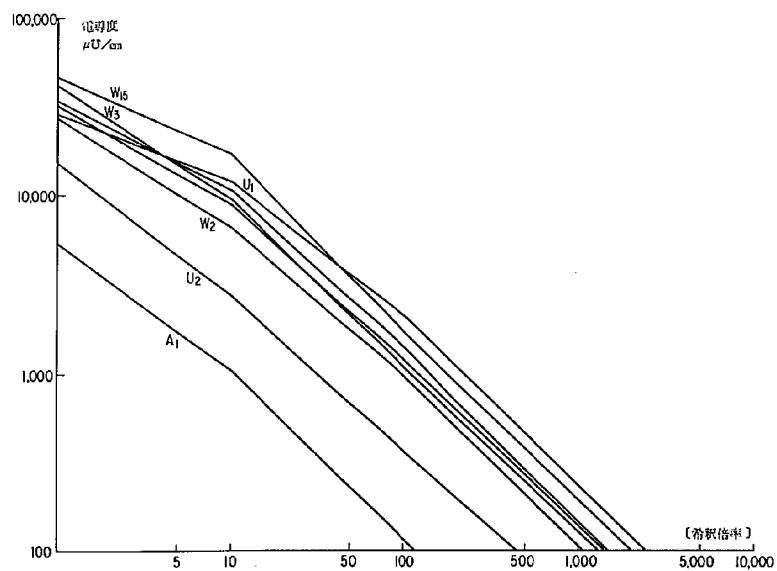


図3 各種薬液を希釈した場合の電導度の変化

### 3.3.1 実験の方法

### 3.3.1 実験の方法

〔実験条件〕 使用した薬液はエチレンカーボネートを硬化剤とする水ガラス系薬液で、主剤6ℓ硬化剤6.2ℓを注入した。グルタイム3分の配合であった。浸透水流量は1,330ℓ／分で、実流速は注入位置で4.6mm／分であった。

$\text{SiO}_2$ 、TOC、 $\text{KMnO}_4$ 消費量を分析した。ECの測定点の位置は縦断的に図5の通りとした。

### 3.3.2 実験の結果と考察

〔断面各点におけるECの変化〕 図6に、横型モールド各断面の各点におけるECの変化状況を示す。同図から、注入後4時間ないし5時間目位にECの変化が現われ始めて12時間後にはピークに達し、以後、徐々に濃度は低下するが、28日後もなお中央下部では残留するものがあることがわかる。しかし、その濃度は高々 $380\mu\text{U}/\text{cm}^2$ であり、バックグラウンドのEC値が $310\mu\text{U}/\text{cm}^2$ 程度であったことを考えると、その差は $70\mu\text{U}/\text{cm}^2$ であるから図3から推定して2,000倍から3,000倍に希釈されたものが検知されていることになる。なおピーク時において最大EC値は $580\mu\text{U}/\text{cm}^2$ 程度であり、バックグラウンドとの差は $270\mu\text{U}/\text{cm}^2$ となるから、図3より推定して約500倍位に希釈された薬液が通過している勘定となる。又、密度差により濃度の高いものが底部をほう傾向がみられる。

〔各断面流心における水質の経時変化〕 図7に注入点から70mという至近距離にあるⅢ断面の流心における通過浸透水の各水質項目の変化の様子を示す。図より判ることは① pHは変化しないものであること、②  $\text{Na}$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、消費量、TOCはほぼ同じ挙動を示すこと、③  $\text{Si}$ のピーク到達が早いこと、従って $\text{Si}$ の流出が想定されること などである。

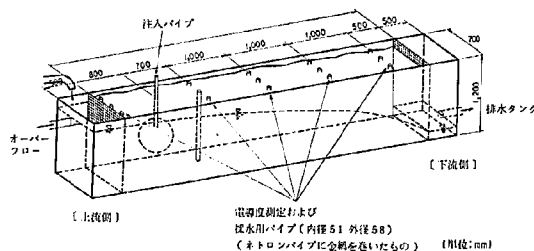


図4 横型モールド(水槽 0.7×6.0×1.2)

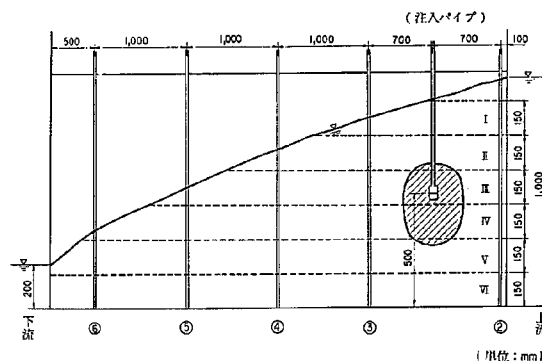


圖 5 電導度測定位置

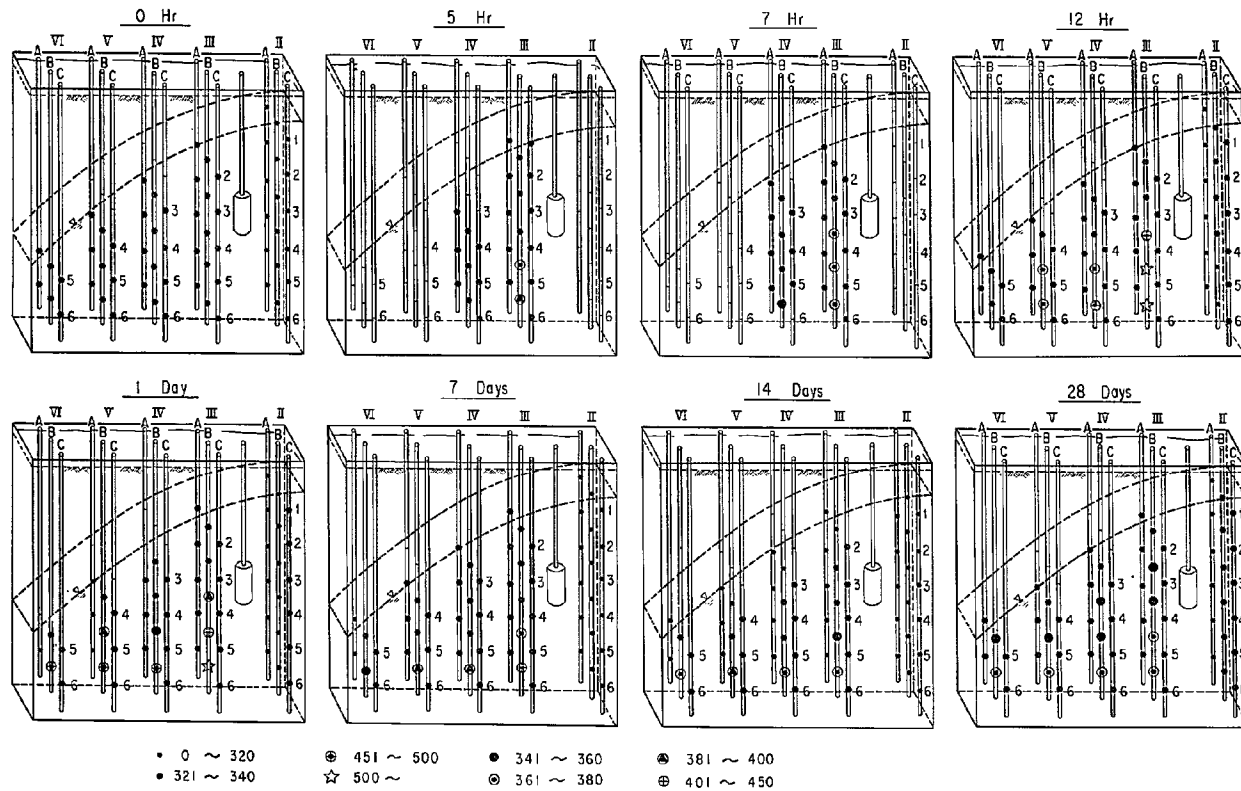


図-6 横型モデル実験電気伝導度経時変化図

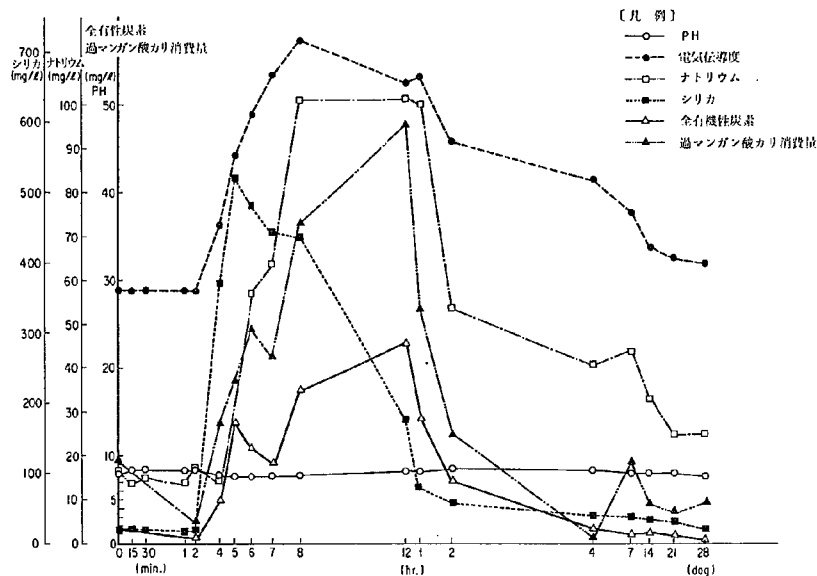


図7 横型モールド実験における断面Ⅲの水質経時変化

### 3.4 現場実験

この実験は、適切な注入工法を徹底的な施工管理の下に実際現場で実施したとき、周辺の土壌や地下水に本当に影響を与えるか否かを把握すると共に、地下水質の監視手法の問題点を探るため行なったものである。実験は東京近郊A県下にある国有地の、周囲数百米内に民家のない荒地で実施した。

#### 3.4.1 実験の方法

〔実験地盤〕 実験を行なった地盤は、往古、沼地か池であった所で、この窪みに比較的均質な砂質土が流れ込んで埋ったあと、粘性土や表土が堆積してできた地盤である。図7の土質柱状図に示す様に、不透水性の粘土混り砂、粘土に上下を挟まれてGL-48mから-8.8mの間に4m厚の砂質土層がある。薬液はこの砂層を狙って注入された。

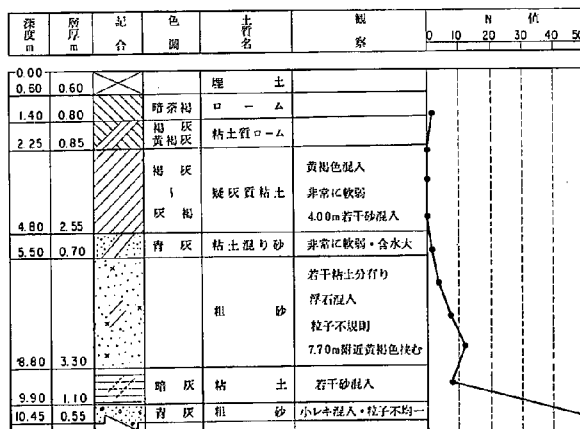


図8 実験地附近の代表的土質柱状図

〔注入薬液と注入方法及び量〕

実験に用いた薬液は表2に示した水ガラス系薬液のW<sub>1</sub>に相当するもので、設定ゲルタイムは3分10秒から3分20秒であった。注入には1.5ショットのストレナ方式を用い、セメント・水ガラス系の薬液でカバーロックした後、図8のように7つの注入孔から3段階に分け、1step当り2,198ℓ、計6,600ℓの薬液を実験6時間で注

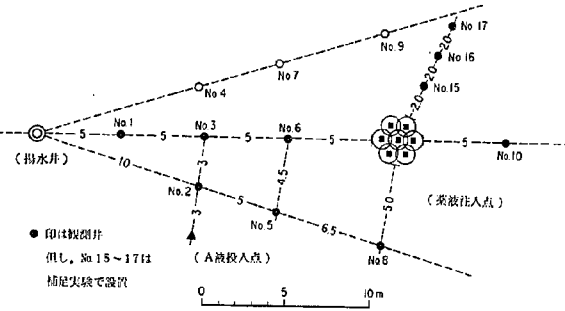


図9 現場実験における観測井の配置

〔地下水流の起生と観測井の配置〕 実験地は地形的に平坦で地下水流がほとんどなさそうに見えたため、薬液注入点から20m離れた地点に鑿井し、ケーシング径350mm、深さGL-8.8mの揚水井を設け、ポンプ揚水によって地下水流を起させることにした。これに伴って観測井は図8のような位置に配置した。

〔水質の測定〕 観測井の水質はGL-4mから-8mまで1m間隔に5つの測定点を設けて測定した。水質項目はpH、水温、ECを原則とし、ECにバックグラウンドの2倍以上の変動がみられたとき、採水してKMnO<sub>4</sub>消費量などを測定することとした。ECは投込み式の電導計で、pHは真空ポンプで層別に採水した試料をガラス電極によって測定した。

〔実験期間〕 実験は昭和52年11月23日の薬液注入から開始され、昭和53年3月16日まで続けられたが、薬液注入に先立って実験地の土質調査、地下水位、地下水質のバックグラウンド値測定などの事前調査を行った。

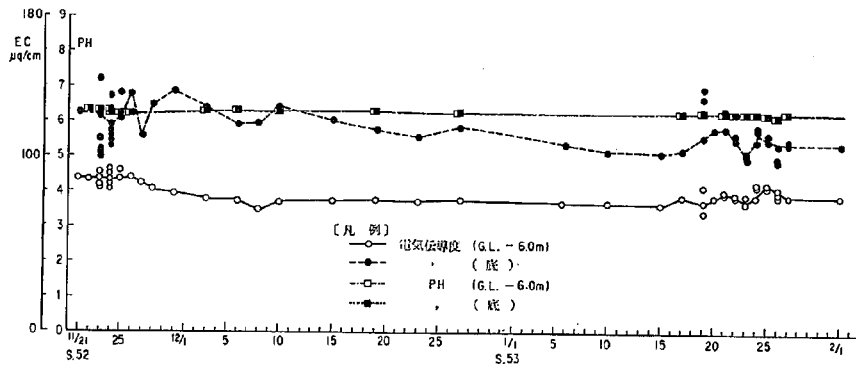


図10 観測井No.6における水質の経時変化

### 3.4.2 実験の結果と補足実験

〔実験の結果〕 図10に観測井 $\#6$ におけるGL-6mと底部のECおよびpHの測定結果を示す。観測井 $\#6$ は理論上、地下水流の下流側最近傍点であるが、ECにもpHにも大きな変化は現われていない。同様に上流側の最近傍点である観測井 $\#10$ においても殆んど変化はみられなかった。結局、 $\#1$ 、 $\#10$ 方向への影響はなかったものと考えられる。しかし、横方向の観測井 $\#8$ では、底部のECに若干変化が現われ、1週間後突然50%程急上昇して $120 \sim 130 \mu\text{U}/\text{cm}$ になり、以後その値で安定した。この原因が何なのかは未解明である。なおGL-6.0mではECの変化はなかった。以上より、適正な工法を選び、厳重な施工管理の下に工事を行えば、注入点から5mの至近距離であっても地下水々質には殆んど変化を与えないものであることがわかった。なお、揚水井からの地下水汲揚げは、透水係数が予想より小さく $10^{-4} \text{ cm/sec}$ 程度であつたため、ポンプ井の水位がすぐ低下するにも係らず周辺水位が低下せず充分な地下水流を起し得なかった。

〔補足実験その1〕 5m至近点でほとんど影響が現われなかったので、観測井 $\#8$ とは反対側の2m、4m、6mの位置に新たにボーリングを行なって観測井 $\#15$ 、 $\#16$ 、 $\#17$ を設置し、昭和53年1月17日より監視測定を行なってみた。しかし最も注入点に近い観測井 $\#15$ でも、観測井 $\#6$ と比べて、pHは全く変らず、ECが底部で $50 \mu\text{U}/\text{cm}$ 程高くなっている程度であった。この結果からも、施工を上手に行なえば、僅か2mの至近距離にさえ影響を与えずに薬液を注入できることがわかった。

〔補足実験その2〕 補足実験その1に平行して、A液だけの拡散現象を別途に追跡してみた。即ち観測井 $\#2$ から、 $\#3$ と反対側3mの地点にGL-8.8mまでのボーリングとストレーナセットを行ない、ここから水頭差5.0mの圧力で2,000ℓのA液を投入してみた。この投入量は、完全に混合したとしても、不透水層に挟まれた砂質土層を半径3mの円筒で切取った中に含まれる間隙水のECを $3,600 \mu\text{U}/\text{cm}$ は上昇させられるだけの量に相当する。しかし、測定結果をみると図11に示す様に、観測井 $\#2$ では投入の翌日から変化が始まっているのにも係らず、ピーク値の出現は1週間後であり、その値もバックグラウンドの2~3倍、 $280 \mu\text{U}/\text{cm}$ にしかならなかった。これらから考えて、この地盤が相当に大きな吸収力、自浄作用をもつものであることがわかる。

### 3.5 簡易分析法の検討

#### 3.5.1 pH測定の見直し

暫定指針によると、pHの測定はガラス電極法で行なうことになっている。ガラス電極は測定操作

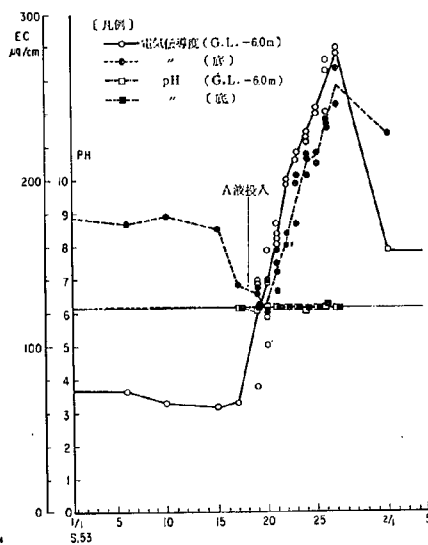


図11 観測井 $\#2$ における水質の経時変化

自体それほど難しいものではないが標準液による校正を頻繁に行なう必要があること、ガラス電極を破損しやすいこと、等からあまり現場向きではない。そこでこれらの欠点をカバーする簡便法として、比色法、万能試験紙法、範囲別試験紙法などが考案されセット製品として市販されている。そこで、それらのいくつかを選び、水ガラス系5種、尿素系1種の薬液を用い、その希釈液によって段階別にpHを測定し、ガラス電極法と比較してみた。結果は図12に示す通りで、比色法がまずまずの成績であるほかは各試験紙法ともあまり信頼できるものとはいえないものであることがわかった。

### 3.5.2 $\text{KMnO}_4$ 消費量の簡便化

最終的には公的機関に依頼して判断するにしても現場で簡単に地下水の $\text{KMnO}_4$ が暫定指針の基準値を越えていないかどうか判断できれば、監視ももっと効率的に行なえよう。そこで従来の分析法を利用して、一定の $\text{KMnO}_4$ を加えて加熱したあと、 $\text{KMnO}_4$ の色が残っているか、消えたかで、基準値をクリアされているかオーバーしたかを判断する手法を考案した。図13は有機物を含む各種薬液と2, 3の有機物を何段階かに希釈し、その $\text{KMnO}_4$ 消費量を公定法で測定すると共に、 $\text{KMnO}_4$ の添加量を種々変化させて沸とう水浴中に十分間放置したあと、 $\text{KMnO}_4$ の消色がきえたものと残留しているものことから、消色点の添加量を求め、 $\text{KMnO}_4$ 消費量・消色点添加濃度座標にプロットしたものである。勿論、有機物の種類によって値は違うと思われるが、おとむね検水100ml当たり、 $1/100 \text{ NKMnO}_4$ 溶液4mlを添加すれば、10分間ふつと加熱後の消色程度で、 $\text{KMnO}_4$ 消費量が基準値 $10 \text{ mg/l}$ を越えているか否かを判断できることがわかった。

### 今後の研究課題

土粒子間の間隙水を駆逐して薬液が浸透し固結する場合については、地下水に与える影響を記述するようなシミュレーションモデルを開発して解析を行なうと共に、強制的に土壤に間隙を作つて薬液が浸入する脈状注入については、実験的にあるいは理論的に解明し、脈状の薬液注入が地下水々質に及ぼす影響を検討しておく必要がある。又現地での詳細な監視データの収集とその検討が必要である。

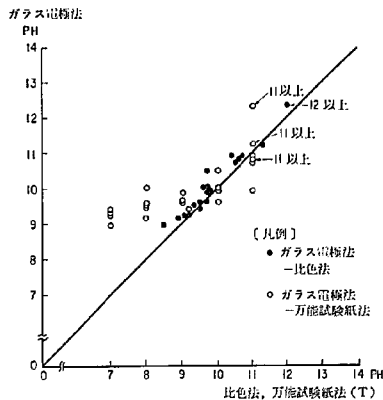


図12 ガラス電極法と簡易pH測定法の比較

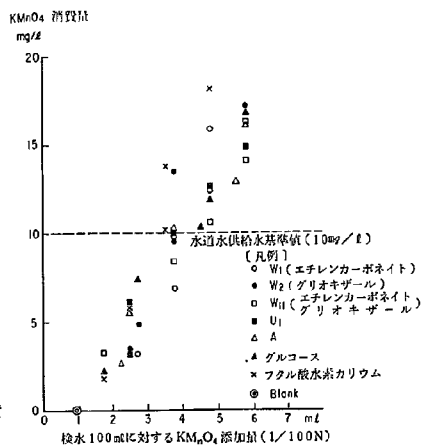


図13  $\text{KMnO}_4$ 消費量測定簡便法の実験結果

### 3. 凝集剤等の添加による二次処理水質の向上に関する調査

三次処理研究室 室 長 安中徳二

研究員 酒井悠司

板山孝一

#### 1. 調査の目的と必要性

水質汚濁にかかわる環境基準の設定、湖沼、海域等の閉鎖水域における富栄養化の進行に伴ない、放流水基準の強化が推しすすめられている。このため、従来の下水処理施設が有するBODなどの有機物、窒素、リンなどの栄養塩類に対する除去機能では不十分で、放流先によっては現在の処理機能の向上をはからなければならない場合が増加するものと考えられている。新らしく計画する場合は別にして、大都市内あるいは既成の市街地を処理区域に有する既設の下水処理場では用地の拡張が極めて困難場合が多く、既設の処理施設の大巾な改造、拡張なしに二次処理水質の向上をはかる手法の開発が望まれている。

このような背景のもとに、当研究室では昭和49年度より凝集剤等を既設の処理施設に添加して、二次処理水質の全体的な向上をはかる手法の実用性に関する調査を行なってきた。薬品貯留タンク、注入ポンプ等の設置のほか、薬注の結果増加する汚泥量に見合った汚泥処理能力の増加をはかることによって従来の施設をそのまま生かすことができるため欧米の一部でもすでに用いられていて既設処理場の有力な改善策とみなされている方法であるが、我が国の下水を対象とした場合の設計および維持管理上の指針を得ることが本調査の目的である。調査の内容はリン除去、硝化の促進、有機物の除去、発生汚泥量および濃縮脱水特性、プロセスの制御法、凝集剤の添加が活性汚泥生物に与える影響をはじめとして既設の処理機能に及ぼすインパクトなど広い範囲にわたっている。

本調査はその特性上、既設の下水処理施設を使用する必要があるため、名古屋市下水道局の協力のもとに同市の西山下水処理場を調査施設として用いて調査を行なっている。

#### 2. 昭和51年度までの調査成果

- 1) エアレーションタンクへの硫酸バンドの添加により、リン除去をはじめ有機物等の水質の向上が相当程度期待できる。特に処理水の清澄度が増加する。
- 2) 処理水中の残留リン濃度はバンドの添加率と関係するが、我が国の家庭下水の場合、 $6\text{mg/L}$ 程度の添加で処理水中のTPを $0.5\text{mg/L}$ 以下、溶解性Pを $0.2\text{mg/L}$ 以下にすることができる。
- 3) 我が国の下水中のリン濃度で対象となる $8\text{mg/L}$ までの添加率では、活性汚泥の生物相に対する影響は、少なくとも処理水質の面からはほとんどない。
- 4) バンドの添加によって生成する無機汚泥には高いリン除去特性がある。このため、バンド添加

系列の返送汚泥によって流入下水の溶解性リンの大半な除去が期待できる。

5) 汚泥の増加量は凝集剤の注入率によって左右され、その発生固形物量は理論値から推定できる。  
A $\ell$ として6 $\text{mg}/\ell$ の注入率で約60%, 4 $\text{mg}/\ell$ で約40%それぞれ無薬注の場合の余剰汚泥より発生固形物が増加する。

6) アルミを含む余剰汚泥の濃縮、脱水性は通常の余剰汚泥のそれより増加する。

7) バンドの添加によって下水中のアルカリ度が消費されるため、完全な硝化を生じさせるためには、アルカリ剤の添加が必要である。また、硝化菌の活動に對するアルミニウムの阻害はこの調査の添加率ではほとんどないと考えられる。

8) エアレーションタンクへのバンドの添加位置は、タンクの端末が最もよい。  
などである。

### 3. 昭和52年度の調査成果

本年度の調査は大別してつぎの3点に分けられる。1) モル比制御等凝集剤注入方式の検討, 2) 最初沈澱池に硫酸バンドを注入した場合の処理特性等の調査, 3) 凝集剤として硫酸第1鉄をエアレーションタンクへ添加した場合の処理特性の調査。

これらのうち、3)の硫酸第1鉄の添加は53年2月から開始したものであり、現在、この運転の初期段階にあるため、ここでは、主として1), 2)について報告するものとする。

#### 3-1 調査施設の概要および調査方法など

西山水処理場は計画日最大処理水場が3万 $\text{m}^3$ /日の比較的小規模の下水処理場であり、分流式を採用した住宅地を処理区とするため流入負荷の変動が大きいことが特徴である。標準活性汚泥法の施設として設計されており、2系列ある施設の一方を薬注系、もう一方をコントロール（無薬注）系として使用するために、初沈流出水は流出水路を角落して仕切り、最終沈澱池（以下終沈と略記）は別途にポンプを設置して分離を行なっている。施設のフローは図-1に示すがその他の詳細は前年度までに報告したとおりである。なお、本処理場では汚泥は他の専用処理場で別途に処理しており、脱離液等の汚泥系返送水の循環はない。

##### 凝集剤と注入方法

硫酸バンド ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ):

A $\ell_2\text{O}_3$  換算で約8%の市販品（浄水用）である。

硫酸第1鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ): 工場の副産物を用いることとし、近郊の工場の酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の生産工程から発生する硫酸第1鉄をFeとして約5%となるように調整して用いた。

凝集剤はいずれもタンクローリーで場内に搬入してタンク（容量15 $\text{m}^3$ ）に貯

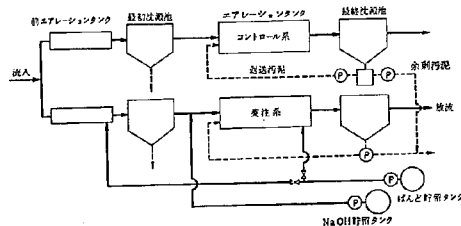


図-1 施設のフロー図

採水と分析 採水は日常的には自動採水機を用いてグラブ試料を採取し、流量にあわせて24時間の混合試料を作成したほか、適宜マニュアルによって行なった。分析はリンについては混合試薬法、その他については下水試験方法によった。また、この施設には連続水質分析計として濁度計(5台)、アンモニア計(3台)、溶解性リン計(3台)、T-O-C計(1台)が設置しており、これらの測定値も用いている。汚泥の引き抜き量および固形物濃度はそれぞれ電流計、超音波濃度計によって測定し、引き抜き固形物量を算出した。

本年度の調査は6つのケースに分類できる。各実験ケースごとの運転条件等の総括を表-1に示した。実験Ⅰはモル比制御による凝集剤の添加方法に関するもの、Ⅱは初沈の片系列にバンドを添加した場合の影響を知るための実験である。ⅢおよびⅣは初沈の全池にバンドを添加したのち、エアレーションタンクの一方向の系列に苛性ソーダを添加し、硝化等に及ぼす影響を知るための実験でありⅢとⅣではバンドの添加量が異なっている。Ⅴは初沈の片系列にバンドを添加し、この系列の初沈流出水中に苛性ソーダを添加した実験である。Ⅵは、凝集剤として硫酸第Ⅰ鉄をエアレーションタンクに添加する実験であり、引き続き53年度に継続されている。実験ⅦからⅨまでは硫酸バンドを最初沈凝池へ添加した場合の効果に関するものである。

| 項<br>目                                     | 類 別    | 5 2 - I                       |        | 5 2 - II                      |        | 5 2 - III                     |        | 5 2 - IV                      |        | 5 2 - V                       |        | 5 2 - VI                      |        |          |  |
|--------------------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|----------|--|
|                                            |        | 実 験 号                         |        | 5 2 - I                       |        | 5 2 - II                      |        | 5 2 - III                     |        | 5 2 - IV                      |        | 5 2 - V                       |        | 5 2 - VI |  |
|                                            |        | 実 験 号                         |        | 5 2 - I                       |        | 5 2 - II                      |        | 5 2 - III                     |        | 5 2 - IV                      |        | 5 2 - V                       |        | 5 2 - VI |  |
| 実 験 号                                      |        | 5 2 - I                       |        | 5 2 - II                      |        | 5 2 - III                     |        | 5 2 - IV                      |        | 5 2 - V                       |        | 5 2 - VI                      |        |          |  |
| 実 験 時 間                                    |        | 5 2 - I                       |        | 5 2 - II                      |        | 5 2 - III                     |        | 5 2 - IV                      |        | 5 2 - V                       |        | 5 2 - VI                      |        |          |  |
| 使用腐蝕剤                                      |        | A <sub>1</sub> H <sub>2</sub> |        | A <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |        | A <sub>3</sub> H <sub>2</sub> |        | A <sub>4</sub> H <sub>2</sub> |        | A <sub>5</sub> H <sub>2</sub> |        | A <sub>6</sub> H <sub>2</sub> |        |          |  |
| 添加位置                                       |        | エアー・ポンタック                     |        | 凝 結 汽 液 池                     |        | 前 曝 気 水 箱                     |        | 前 曝 気 水 箱                     |        | 凝 結 汽 液 池                     |        | エアー・ポンタック                     |        |          |  |
| コ<br>ン<br>ト<br>ル                           | 添<br>注 | コ<br>ン<br>ト<br>ル              | 添<br>注 | コ<br>ン<br>ト<br>ル              | 添<br>注 | コ<br>ン<br>ト<br>ル              | 添<br>注 | コ<br>ン<br>ト<br>ル              | 添<br>注 | コ<br>ン<br>ト<br>ル              | 添<br>注 | コ<br>ン<br>ト<br>ル              | 添<br>注 |          |  |
| 処理水量 (×10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> /日)  |        | 1.6                           |        | 1.5                           |        | 1.6                           |        | 1.3                           |        | 1.2                           |        | 1.3                           |        |          |  |
| 初 沈 沈 降 時 間 (hr)                           |        | 1.9                           |        | 1.7                           |        | 1.9                           |        | 1.5                           |        | 1.7                           |        | 1.9                           |        |          |  |
| 同水面積負荷 (m <sup>3</sup> /日/m <sup>2</sup> ) |        | 5.1                           |        | 5.3                           |        | 5.1                           |        | 4.6                           |        | 4.5                           |        | 4.3                           |        |          |  |
| 曝 気 時 間 (分) (hr)                           |        | 2.55                          | 2.06   | 2.47                          | 2.01   | 2.55                          | 2.06   | 2.65                          | 2.13   | 2.96                          | 2.32   | 3.15                          | 2.97   |          |  |
| 返 送 汚 泥 率 (%)                              |        | 21                            | 49     | 20                            | 47     | 21                            | 49     | 22                            | 52     | 25                            | 59     | 27                            | 34     |          |  |
| 平均 MLSS (mg/l)                             |        | 4.4                           | 15.89  | 5.05                          | 17.96  | 7.03                          | 21.25  | 6.87                          | 19.99  | 8.31                          | 26.07  | 5.26                          | 11.63  |          |  |
| 平均 MLVSS (mg/l)                            |        | 3.09                          | 11.27  | 3.89                          | 12.07  | 5.62                          | 13.82  | 5.02                          | 13.61  | 6.43                          | 18.32  | 4.15                          | 7.91   |          |  |
| MLVSS/MLSS (%)                             |        | 69.7                          | 7.04   | 77.0                          | 6.72   | 79.9                          | 6.50   | 73.1                          | 6.81   | 77.4                          | 70.3   | 78.9                          | 68.0   |          |  |
| SVI                                        |        | 209                           | 72     | 145                           | 71     | 97                            | 63     | 98                            | 69     | 113                           | 90     | 194                           | 71     |          |  |
| BOD-SS 負荷 (kg/kg/日)                        |        | 1.30                          | 0.35   | 1.09                          | 0.22   | 0.45                          | 0.15   | 0.69                          | 0.24   | 0.67                          | 0.15   | 1.29                          | 0.59   |          |  |
| SRT (日)                                    |        | 0.9                           | 3.9    | 1.4                           | 11.0   | 6.3                           | 21.4   | 2.9                           | 13.4   | 1.9                           | 13.5   | 1.4                           | 8.1    |          |  |
| 終 沈 沈 降 時 間 (hr)                           |        | 1.46                          | 2.92   | 1.04                          | 2.03   | 1.46                          | 2.92   | 1.53                          | 3.06   | 1.75                          | 3.49   | 1.89                          | 3.78   |          |  |
| 同水面積負荷 (m <sup>3</sup> /日/m <sup>2</sup> ) |        | 5.84                          | 2.92   | 6.07                          | 3.04   | 5.83                          | 2.91   | 5.87                          | 2.78   | 4.87                          | 2.44   | 4.81                          | 2.25   |          |  |
| 凝 集 剤 添 加 濃 度 (mg/l)                       |        | 3~8                           |        | 6                             |        | 6                             |        | 3                             |        | 6                             |        | 10                            |        |          |  |
| (As Al or Fe)                              |        |                               |        |                               |        |                               |        |                               |        |                               |        |                               |        |          |  |
| 備 考                                        |        | モル比制御                         |        |                               |        | NaOH 添<br>加                   |        | NaOH 添<br>加                   |        | NaOH 添<br>加                   |        |                               |        |          |  |

### 3-2 モル比添加に関する実験

凝集剤の添加方法は基本的には3つに分けられる。1) 流入下水量あるいは濃度と無関係に一定率で注入する方法——定量注入法 2) 流入下水量に比例させて注入する方法——水量比例法 3) 流入下水量と濃度の積、すなわち負荷量に対して一定率になるように注入する方法——モル比制御

これらのうち、2) の水量比例注入が従来から本実験で用いられてきた手法である。エアレーションタンクへの注入の場合、前年度の報告で詳しく触れたように返送汚泥によるリン除去が生ずるため、注入地点でのリン濃度の時間変化がならされてしまいモル比注入の効果がそれほど顕著に表われないことが予想される。また、注入方法を変えることによる汚泥の除去ポテンシャルを知るためには相当長期間の調査が必要になる。一方、初沈へのモル比注入はこうした緩衝作用がないことの他に、本処理場の場合、水量で平均時の1.59倍、リン負荷量で3.43倍にもなるためモル比注入の効果が大きいものと考えられる。

ここでは、リンの連続分析計と組み合わせてエアレーションタンクおよび初沈へのモル比注入を行った。前者についてはモル比1:1, 1:1.3, 1:1.5の3ケース、後者についてはモル比1:2による添加である。図-2、図-3にこの間の流入、流出水質の変化の様子を示した。また、このときのリンの除去率、バンドの添加量等を総括して表-2に示した。短期間の実験であるため十分な結果を得るまでに至っていないが、このときの実験からは、1) モル比制御のシステム自体は十分満足に稼動した。2) 初沈への流入水(生下水)の測定では分析計への配管がつまり易いというトラブルがみられた。3) 初沈へのモル比(1:2)注入によっても処理水中のリン濃度のピークを消し去ることができていない。これは、ピーク時には水量負荷も急増するため、下水と凝集剤の急速攪拌が十

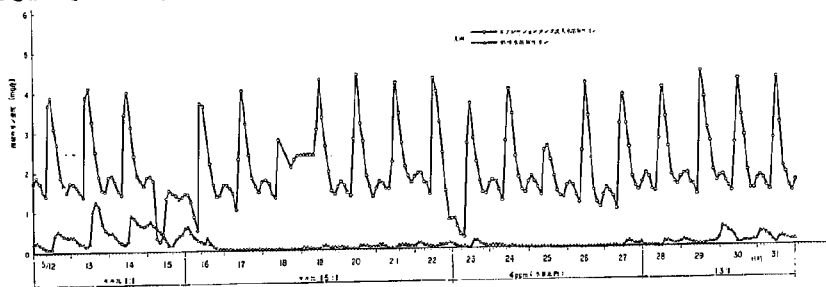


図-2 モル比制御の結果(エアレーションタンク)

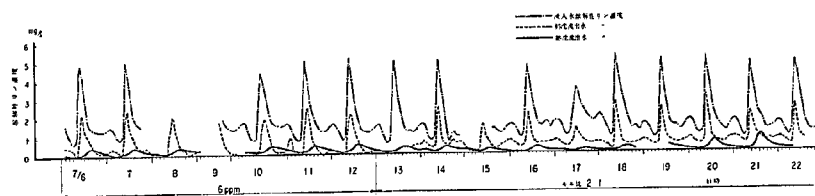


図-3 モル比制御の結果(最初沈澄池)

分に行なわれないことが影響していること、モル比2では不十分であることなどが原因であると考えられる。4) エアレーションタンクへの注入については、ここで選択したモル比ではその効果は判然としなかった。しかしながら、モル比1.5と4 $\text{mg}/\ell$ の水量比例注入の結果でわかるように、モル比注入を行なうことによってほぼ同量のリン除去を行なうためのA $\ell$ の添加量を少なくできるといえよう。等々の点が明らかになった。モル比注入の適用性についてはさらに検討すべき問題点が多い。

表-2 モル比制御実験の総括

| 注入モル比                        | 添加量 $\ell$     | 流入水リン<br>( $\times 10^3 \text{ mg}/\text{H}$ ) | 流入水A $\ell$<br>( $\text{kg}/\text{H}$ ) | 除去P量 $\ell$<br>( $\text{kg}/\text{H}$ ) | モル比<br>(%) | バンド添加量<br>( $\text{mg}/\text{H}$ ) | エアレーション<br>への注入量 $\ell$ | モル比  |
|------------------------------|----------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------|------------------------------------|-------------------------|------|
| モル比1.2                       | エアレーション<br>タンク | 123                                            | 2.89                                    | 2.23                                    | 83         | 187                                | 0.84                    | 0.80 |
| モル比1.3                       | "              | 128                                            | 3.02                                    | 2.76                                    | 91         | 312                                | 1.13                    | 1.33 |
| モル比1.5                       | "              | 119                                            | 2.60                                    | 2.52                                    | 93         | 317                                | 1.26                    | 1.57 |
| モル比1.5<br>4 $\text{mg}/\ell$ | "              | 125                                            | 2.64                                    | 2.61                                    | 97         | 4.9                                | 1.72                    | 1.98 |
| モル比1.2                       | バンド            | 118                                            | 2.63                                    | 1.656                                   | 61         | 513                                | 0.33                    | 22   |
| モル比1.2<br>4 $\text{mg}/\ell$ | "              | 119                                            | 2.63                                    | 1.918                                   | 73         | 8.7                                | 0.22                    | 30   |

### 3-3 最初沈澱池への硫酸バンドの添加

初沈へのバンド添加は前述の如く4つのケースに分かれる。表-3にケースⅠのときの流入流出水質を、前年度に実施したエアレーションタンクへの添加(同一注入率)実験の結果とともに例として示した。以下に、初沈にバンドを添加したときの効果、問題点等についてエアレーションタンクへ添加した場合と比較しながらのべていく。

#### 3.3.1 リンの除去

初沈へバンドを添加した場合、同一の注入率であってもエアレーションタンクへ添加した場合よりも低い除去率しか得られなくなる。本年度の実験ではモル比は1.6~3.5までになったが、この範囲では溶解性リンの除去率は70~85%であり、初沈流出水中の残留リンは0.3~0.6 $\text{mg}/\ell$ であった。このプロセスでは2次処理での大巾な除去は期待できず、結果として最終の処理水のリン濃度はエアレーションタンクに添加した場合より1桁高い値となっており、リン除去の面か

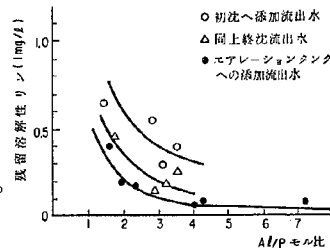


図-4 残留リンとA $\ell$ /Pモル比(対流入水溶解性T-P)の関係

表-3 流入流出水質の総括(バンド添加率6 $\text{mg}/\ell$ )

| 項目         |                      | 最初沈澱池流出水  |        |           |        | 最終沈澱池流出水  |        |            |        |
|------------|----------------------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|------------|--------|
|            |                      | 無添加       |        | 初沈へ注入     |        | 初沈へ注入     |        | エアレーションへ注入 |        |
|            |                      | 平均        | 除去率(%) | 平均        | 除去率(%) | 平均        | 除去率(%) | 平均         | 除去率(%) |
| PH         |                      | 6.67~7.30 | —      | 6.70~7.16 | —      | 6.53~6.76 | —      | 6.70~7.02  | —      |
| SS         | ( $\text{mg}/\ell$ ) | 144       | 46.7   | 67.6      | 39.8   | 724       | 23     | 582        | 4.7    |
| アルカリ度      | "                    | 80        | 88     | —         | 45     | —         | 18     | —          | 48     |
| T-BOD      | "                    | 126       | 706    | 44.0      | 14     | 65.1      | 20     | 545        | 45     |
| S-BOD      | "                    | 45.5      | 432    | 12.7      | 24.5   | 51.5      | 51     | 792        | 2.8    |
| T-COD      | "                    | 67.5      | 465    | 31.4      | 24.6   | 63.7      | 14.9   | 394        | 7.9    |
| S-COD      | "                    | 232       | 221    | 4.7       | —      | —         | —      | 61         | 222    |
| T-TOC      | "                    | 732       | 521    | 28.8      | 25.0   | 65.8      | 17.0   | 320        | 10.9   |
| S-TOC      | "                    | 27.7      | 258    | 6.9       | 11.0   | 60.3      | 9.0    | 182        | 66     |
| TKN        | "                    | 25.4      | 233    | 8.3       | 14.2   | 44.1      | 7.6    | 165        | 17.1   |
| NH $_3$ -N | "                    | 128       | 142    | —         | 89     | 30.5      | 5.0    | 438        | 145    |
| NO $_2$ -N | "                    | 0.03      | 0.02   | —         | 0.02   | —         | 232    | —          | 0.04   |
| NO $_3$ -N | "                    | 0.09      | 0.08   | —         | 0.04   | —         | 0.20   | —          | 0.49   |
| T-P        | "                    | 373       | 31.4   | 15.8      | 14.4   | 61.4      | 1.19   | 174        | 0.17   |
| Ort-P      | "                    | 198       | 2.01   | —         | 0.72   | 63.7      | 0.56   | 222        | 0.09   |
| S-T-P      | "                    | 2.07      | 2.09   | —         | 0.32   | 84.6      | 0.26   | 188        | 0.05   |

※ それぞれの流入水に対応する除去率

らは初沈への添加は不利であることがわかる。この関係を溶解性リンに対する注入  $Al$  のモル比との関係で図-4 に示した。この除去能力の差は流入下水中に占めるオルトリンの比率が少ない(約50%)ことも一因であろうが、発生する汚泥の返送が行えないことが主な原因であろうと考えられる。一方、残留  $T-P$  は初沈流出水、終沈流出水とも溶解性リンに比較して高くたが、これは流出水中に微小なフロックが多く含まれているためであると思われる。初沈流出水中の平均  $Al$  濃度は  $0.89 \sim 1.45 \text{ mg } Al/l$  (溶解性  $Al$   $0.1 \text{ mg/l}$  以下)であった。

初沈への添加プロセスの場合、リン除去の面からはエアレーションタンクへも注入する分割注入法あるいは急速砂過池との組み合わせが必要になると考えられる。

### 3.3.2 有機物の除去

初沈における有機物 ( $BOD_5$ ,  $TOC$ ,  $COD$ ) 除去率は無薬注の場合に比較し20%以上向上しそれぞれ60%以上の除去率が得られた。凝集沈殿における有機物の除去は、浮遊性有機物の除去が主体となると考えるのが一般的であるが、この場合には、表-3 にみられるように溶解性有機物の除去率が大幅に向上した。溶解性有機物の分画は  $1.2 \mu$  の  $GFC$  フィルターで行なっているが、恐らくはコロイド状の有機物の相当部分が凝集除去され、これが、除去率の向上に関与しているものと考えられる。後述するように初沈にバンドを添加した場合、余剰汚泥の発生量は少なくなるが、有機物の大幅な除去が、後段の生物処理に種々の面で影響しているものと考えられる。全体としての有機物の除去率はエアレーションタンクに添加したときの方が良好である。

### 3.3.3 浮遊物の除去

初沈へバンドを添加した場合、見かけ上  $SS$  の除去率は無薬注の場合に比較してそれほど良好にならない。前述のように、流出水中に細かなフロックが混入し、これが現在の初沈の設計条件では除去しきれないためであろう。ただし、流出水の外観は無薬注の場合に比較して極めて消澄となる。初沈の場合と同様、終沈においてもフロックの流出がみられ、表-3 に示すように、終沈流出水中の  $SS$  は日平均値が  $20 \text{ mg/l}$  以上となっている。また、終沈流出水は、わずかではあるが常時白濁を呈するという結果となった。これは前年度でも触れたように、初沈流出水中に含まれる水酸化アルミニウムのフロックが、エアレーションによってさらに細かくせん断されること、あるいは、混合液中に約4.5% ( $Al/TSS$ ) 蓄積する  $Al$  が、比較的長く維持される  $SRT$  のために放出されることが原因であろうと考えられる。京都パイロットプラントにおける2次処理水を対象とした凝集沈殿の結果でも、汚泥の返送を行なって  $SRT$  を5日以上に維持すると処理水の白濁が著しくなるという結果が得られている。

### 3.3.4 硝化と窒素の除去

初沈へバンドを添加した場合、これがどの程度硝化に影響するかは興味のあるところである。表-3 に示されるように、初沈への  $6 \text{ mg } Al/l$  の添加によって、 $TKN$  の除去率が向上すること、有機物(溶解性有機物を含めて)の除去率が高くなること、大幅なアルカリ度の消費があり(理論上は  $Al$  1の添加に対してアルカリ度  $5.5 \text{ mg/l as } CaCO_3$  の消費)、これに伴って  $pH$  の低下することなどが硝化に関係する要因としてあげられる。一方、活性汚泥のシステム内では、余剰汚泥量の発生量の減少に伴ない、長い  $SRT$  の維持が容易になるという操作上の利点も得られている。これら

の要因のうち、硝化に対してマイナスの要因となるのは、バンドの添加によるアルカリ度の消費である。このプロセスではアルカリ度不足の影響は大きくでるようであり、表-3にみられるように十分なSRTのもとでも硝化が完全に生じするまでには至らなかった。このため、実験Ⅲ～Ⅴまでは、苛性ソーダ（20%溶液）を初沈流出水のpHが8.0（アルカリ度で100～150 $\text{mg/l}$ の補給）になるように定量で添加した。この結果を窒素の濃度変化の総括として表-4に示す。

表-4に示されるようにアルカリの添加を行っていない実験Ⅱでは両系列とも硝化が生じていないが、実験Ⅲからは苛性ソーダを加えることによってA $\beta$ 系の硝化が著しくなり、水温の低下した実験Ⅴにおいてもこの状態は維持されている。このことから、我が国の下水のようにアルカリ度の低い下水を対象にこのプロセスを採用する場合には、完全な硝化の達成のためにアルカリ剤の添加が不可欠であることがわかる。また、最終処理水中にはアンモニアが残留しているが、これはアンモニア負荷のピーク時に硝化が完全に進行しないためであり、苛性ソーダの注入制御および操作条件の変更によってどの程度これが無くせるかについての検討が必要であることが認められた。

なお、この実験期間中、SRTは10日以上に維持されたが、このために特に操作上のトラブルが生ずることはなかった。

### 3.3.5 汚泥の脱水性

バンドの添加によって発生する汚泥の脱水性は、汚泥処理のうえでの重要な要因となるが、一般に、薬品を加えない汚泥に比較して脱水性は相当悪いと評価されている。ここでは、発生した汚泥を、濃縮—調整—脱水する場合を想定して、小型の加圧脱水機を用いて脱水試験を行なった。調整剤は通常用いられる消石灰および塩化第2鉄を用いているが、結果の1例として消石灰2.5 $\text{g}$ 、塩化第2鉄5 $\text{g}$ （対固形物）添加の場合の各汚泥の滲過速度、ケーキ含水率と、初沈汚泥と余剰汚泥の混合比率の関係を図-5に示す。滲過速度の算出は調整剤による増量分を除いて行なっている。図-5に示されるように、初沈にバンドを添加した場合の汚泥は、コントロール汚泥に比較して滲過速度、ケーキ含水率とも悪化し

表-4 流入流出水中の窒素濃度の変化

数字は期間中の日平均値の平均（単位 $\text{mg/l}$ ）

| 区別<br>実験<br>項目 | 流入水                    | 最初沈澱池            |                      | 最終沈澱池  |                            |
|----------------|------------------------|------------------|----------------------|--------|----------------------------|
|                |                        | 流出水              |                      | 流出水    |                            |
|                |                        | コントロール<br>（無添加系） | A $\beta$ 添加系        | コントロール | A $\beta$ 系<br>II-V NaOH添加 |
| I              | TKN                    | 21.8             | 16.9                 | 13.2   | 8.1                        |
|                | $\text{NH}_4\text{-N}$ | 10.0             | 10.0                 | 9.7    | 15.2                       |
|                | $\text{NO}_3\text{-N}$ | 0.01             | 0.00                 | 0.01   | 0.22                       |
|                | $\text{NO}_2\text{-N}$ | 0.06             | 0.23                 | 0.05   | 0.66                       |
|                | TKN                    | 24.2             |                      | 17.7   | 11.3                       |
| II             | $\text{NH}_4\text{-N}$ | 11.3             | 全系列C<br>A $\beta$ 添加 | 10.7   | 7.5                        |
|                | $\text{NO}_3\text{-N}$ | 0.01             |                      | 0.03   | 1.90                       |
|                | $\text{NO}_2\text{-N}$ | 0.13             |                      | 0.14   | 1.28                       |
|                | TKN                    | 26.7             |                      | 21.0   | 16.7                       |
|                | $\text{NH}_4\text{-N}$ | 12.8             | 同上                   | 12.2   | 12.6                       |
| IV             | $\text{NO}_3\text{-N}$ | 0.00             |                      | 0.00   | 0.02                       |
|                | $\text{NO}_2\text{-N}$ | 0.06             |                      | 0.04   | 0.10                       |
|                | TKN                    | 29.6             | 24.7                 | 23.2   | 20.2                       |
|                | $\text{NH}_4\text{-N}$ | 14.4             | 12.2                 | 12.7   | 10.2                       |
|                | $\text{NO}_3\text{-N}$ | 0.02             | 0.03                 | 0.02   | 0.01                       |
| V              | $\text{NO}_2\text{-N}$ | 0.12             | 0.09                 | 0.11   | 0.48                       |
|                | TKN                    | 29.6             | 24.7                 | 23.2   | 20.2                       |
|                | $\text{NH}_4\text{-N}$ | 14.4             | 12.2                 | 12.7   | 10.2                       |
|                | $\text{NO}_3\text{-N}$ | 0.02             | 0.03                 | 0.02   | 0.01                       |
|                | $\text{NO}_2\text{-N}$ | 0.12             | 0.09                 | 0.11   | 0.48                       |

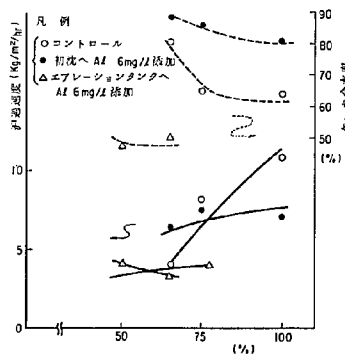


図-5 各汚泥の脱水性の比較例（加圧脱水）  
（Ca(OH)<sub>2</sub> 2.5 $\text{g}$ 、FeS<sub>2</sub> 5 $\text{g}$ 添加  
打込み6分、4 $\text{kg/cm}^2$   
脱水 6分、1.5 $\text{kg/cm}^2$ ）

特にケーキの含水率に問題があることがわかる。ケーキの含水率を80%以下にするためには、石灰の添加率を40%以上にする必要があった。また、はく離性が極端に悪くなることも問題点の1つである。一方、エアレーションタンクへバンドを添加し、余剰汚泥としてA<sub>2</sub>汚泥が発生する場合、このプロセスの発生汚泥の脱水性は、コントロール汚泥に比較して良好であり、特にケーキの含水率が改善されている。このようなことからすると、初沈にバンドを添加する場合、汚泥の増量に対する対応のほか、脱水工程についても十分な検討が必要であることが示される。

### 3.3.6 汚泥の発生量

凝集剤の添加による発生汚泥量の増加は、この方法の最も大きな問題点である。発生量の増加分はばん土の添加によって生成するA<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>、A<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>等を主体とする無機物であり、理論上の増加量は、発生濃度(流入下水量ベース)としてはバンド中のA<sub>2</sub>濃度の約4倍となる(ばん土を6mg A<sub>2</sub>/ℓで添加するときの汚泥発生濃度は約24mg/ℓ)。実際には下水中に含まれる微細な有機物等の粒子も凝集沈殿されて汚泥を形成するため、これより大きくなるとされているが、A<sub>2</sub>の添加濃度が汚泥の増加分に大きく関与してくる。

初沈へバンドを添加した場合には、2次処理における余剰汚泥の発生量が、無薬注の場合に比較して少なくなることは先に述べたが、この様子を表-5に示した。同表には、同じ注入率でエアレーションタンクに注入した場合の比較も示した。

表-5に示すように、初沈において6mg A<sub>2</sub>/ℓの注入率でばん土の添加を行なうと、無添加の場合に比較して汚泥の発生固形物量は1.48倍増加し、その濃度換算(発生固形物量を流入水量で除した値)増加分は26.7mg/ℓとなっている。しかしながら、2次処理の過程では、無薬注の場合に比較して発生する固形物の絶対量が少なく、しかも流入固形物量より発生固形物量の方が少なく正味の発生分がみかけ上全くないという結果が得られている。また、処理水中に含まれて流出する固形物の割合が高く、余剰汚泥としての引き抜き量が少なくなるのもこのプロセスの特徴といえる。無薬注の場合に比較して系のSRTが長くなり易くなるというのも特性の1つとしてあげられよう。

エアレーションタンクに添加した場合には表-5に示すように2次処理における固形物の増加は、無薬注の場合に比較して1.57倍であり

表-5 汚泥発生量の比較 (6mg A<sub>2</sub>/ℓ添加)

| 項目   | 添加位置                 |        | エアレーションタンク |        | 最終沈降池 |  |
|------|----------------------|--------|------------|--------|-------|--|
|      | 種別                   | コントロール | 薬注         | コントロール | 薬注    |  |
| 一次処理 | ① 流入下水中の固形物量 (kg/日)  | 1,633  |            | 1,690  |       |  |
|      | 同 濃度 (mg/ℓ)          | 123    |            | 112    |       |  |
|      | ② 初沈引き抜き汚泥量 (kg/日)   | 724    |            | 822    | 1,216 |  |
|      | 同 濃度 (mg/ℓ)          | 52     |            | 55.5   | 82.2  |  |
| 二次処理 | ③ 増加濃度               | —      |            | 26.7   |       |  |
|      | ④ 初沈汚泥増加率            | —      |            | 1.48   |       |  |
| 二次   | ⑤ 初沈流出固形物量 (kg/日)    | 491    |            | 667    | 569   |  |
|      | 同 濃度 (mg/ℓ)          | 42     |            | 46.7   | 39.8  |  |
|      | ⑥ 余剰汚泥量 (kg/日)       | 374    | 754        | 483    | 206   |  |
|      | ⑦ 処理水固形物量 (kg/日)     | 140    | 55         | 192    | 340   |  |
| 三次処理 | ⑧ 発生汚泥量 (kg/日) ⑥+⑦   | 514    | 807        | 675    | 546   |  |
|      | 同 濃度 (mg/ℓ)          | 43.9   | 68.9       | 47     | 38    |  |
|      | ⑨ 正味発生汚泥量 (kg/日) ⑧-① | 23     | 316        | 8      | -23   |  |
|      | ⑩ 同 濃度 (mg/ℓ)        | 2.0    | 27.0       | 0.5    | -1.6  |  |
| 全体   | ⑪ 増加濃度               | —      | 25         | —      | —     |  |
|      | ⑫ 発生汚泥増加率            | —      | 1.57       | —      | —     |  |
| 全体   | ⑬ 処理場全発生汚泥量 (kg/日)   | 1,238  | 1,531      | 1,497  | 1,762 |  |
|      | ⑭ 同 濃度 (mg/ℓ)        | 105    | 130        | 104    | 123   |  |
|      | ⑮ 増加率                | —      | 1.23       | —      | 1.17  |  |

倍となっている。増加率そのものは、流

入下水の水質特性、各施設の運転条件によって変るが、初沈へ添加する場合には二次処理過程における汚泥発生のポテンシャルが下げられるため、エアレーションタンクに添加する場合よりも全体としての増加率は少なくなるといえよう。ただし、脱水性のところでものべたように、生成する汚泥の特性は大きく異なるため、体積としての増加分を加味したうえでの汚泥処理施設の設計上の配慮が必要となる。初沈にバンドを添加すると濃縮性は悪化するが、エアレーションタンクへ添加すると余剰汚泥の濃縮性は無薬注の場合より良好となる結果が得られている。

#### 3-4 エアレーションタンクへの硫酸第1鉄塩の添加

昭和53年1月末より第1鉄塩をエアレーションタンクへ添加する実験を開始した。現時点ではまだ初期運転の段階にあり、ここでは約2ヶ月の運転で得られた結果の概要のみを報告する。

- 1)  $\text{Fe}^{2+}$ として10ppm/lの添加によってリンの除去率は90%以上得られており、硫酸バンドの添加の場合とほとんど差がみられない。
- 2) 現時点では、BOD等有機物の除去率は硫酸バンドの添加に比較して劣っている。
- 3) 第1鉄塩は第2鉄塩に酸化してからリンと反応するため添加位置はエアレーションタンクの流入部付近にする必要がある。このことと関係すると思われるが、処理水の濁度は若干高い。
- 4) 処理水中に残留する溶解性Feは0.1ppm/l以下であり、放流先河川で着色等の現象はみられていない。

などである。第1鉄塩の注入による実験は53年度も引きつづき継続する予定である。

#### 4. 今後の研究課題

第1鉄塩を凝集剤として用いた場合の処理に与える影響の検討、汚泥の発生量、汚泥の濃縮脱水性の検討、特に脱水時にどの程度鉄塩の添加量を減少できるか等について検討していく予定である。また、一般に凝集剤を添加した場合に発生する比較的無機物(Fe, Al等)の多い汚泥の処分についてはその方法が確立していないため、我が国の実状に合った処分方法の検討を行なっていくことが今後の大きな研究課題になると考えている。

末語であります。調査に御協力いただいた名古屋市下水道局の関係各位に感謝の意を表する次第である。

## 4. 公共用水域の水質予測手法に関する調査

水質研究室 室 長 村上 健

研究員 大島吉雄

工藤宏平

### 1. 研究の目的と必要性

下水道事業の最も大きな役割の1つは公共用水域に排出される汚濁負荷量を削減し、環境基準その他によって定まる水域の望ましい水質を達成・保持することにある。したがって、下水道計画の策定に際しては、水域の望ましい水質を達成するということを目標とすべきであり、現在主要な水域について策定されつつある流域別下水道整備統合計画においても、この観点からの検討が主体となっている。このような検討においては、水域の水質予測を行う必要があるが、特に海域・湖沼などの水域については現在の所、必ずしも予測手法が確立されているとは言えない。これら水域における予測手法上の問題点としては、(i)流れや拡散などの水理的な計算手法が完成されていないこと、(ii)富栄養化による生物生産などの汚濁の機構が十分明らかになっていないことなどが挙げられる。この調査においては、51年度までは、上記(i)に関しては拡散方程式の差分法および有限要素法による数値計算手法について、(ii)に関しては底・浦をモデルとしたリンおよび窒素のシミュレーション計算について調査を行ってきた。52年度は、富栄養化機構の中での内部生産と環境基準の指標であるCODとの関係の実験を行なって検討し、その定式化を試みるとともに、富栄養化シミュレーション手法としての生態学的ダイナミックモデルの適否の検討を行なった。

上記の如く本研究の目的は湖沼・海域などの水域について、下水処理場などから流入する汚濁負荷と水域の水質との応答関係を明らかにするための水質予測手法を確立し、下水道整備計画の合理的な策定及び実施に資することにある。

### 2. 昭和51年度までの研究成果

前年度までは拡散方程式の差分法による数値計算法について調査を行い、次の結果を得た。

土木研究所の方法として、拡散方程式の移流項を陰形式の後方差分で、拡散項は陰形式でそれぞれ表示するという項別差分方式を提案し、この差分方式とLax-Wendroffの方法・Crank-Nicholsonの方法・Stone-Brianの方法等の2次の差分方式との比較を種々の観点から行い、非常に特殊な条件の下での計算以外では、ここで提案した土木研究所の方法の計算誤差が最も小さい事を示した。また土木研究所の方法のもう一つの利点は、1次元の計算を繰り返して行なうことによって、2次元、3次元の計算が行なえることであり、多次元への拡張が極めて容易である。なお、3次元以上の高次の差分式は、反射境界における物質収支を保存するのが困難であり、実際の応用には問題がある。

### 3. 昭和52年度の研究成果

#### 3.1 藻類の内部生産に関する実験<sup>1)</sup>

富栄養化の主たる原因物質は栄養塩類であるリン及び窒素であると言われるが、栄養塩類の水中の挙動や内部生産された藻類の有機汚濁指標であるCODなどの水での挙動についての定量的把握は今だ十分に行われていない。ここでは、富栄養化した水域においてCOD及びSSを定量的に把握するための試みとして、COD及びSSを光合成を行なう部分、藻類の遺骸の部分、溶解している部分に大別し、この部分間の相互関係について検討した。

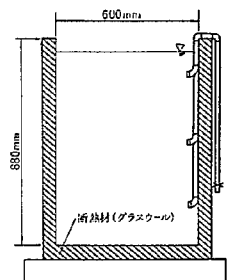


図-1 実験装置

#### 3.1.1 実験方法

昭和52年6月21日より8月25日までの

表-1 初期条件

約2ヶ月間、図-1に示す200ℓの水槽を土木研究所の屋上にA～E槽の5槽設置し、表-1に示す初期条件の下での水質の経時変化を週2回の間隔で、水槽上中下のコンボジットとして採水し観測した。実験に用いた試水は水道水であり、植種水として霞ヶ浦湖水(chl-a:160μg/ℓ, T-P:0.19mg/ℓ)を18ℓ入れた。水槽は雨水自由の開放系のため、雨水による水位上昇がある場合は放置し、蒸発により水位が180ℓ以下に下がった場合のみ各槽

|   |   | COD | TOC | T-P   | PO <sub>4</sub> -P | NO <sub>3</sub> -N<br>NO <sub>2</sub> -N | NH <sub>4</sub> -N | アルカリ度 | chl-a | pH  |
|---|---|-----|-----|-------|--------------------|------------------------------------------|--------------------|-------|-------|-----|
| A | 非 | 2.3 | 6.5 | 0.071 |                    |                                          |                    | —     | 7.4   | 8.0 |
|   | 溶 | 2.6 | 6.0 | 0.060 | 0.063              | 1.13                                     | 0.078              |       |       |     |
| B | 非 | 2.4 | 5.9 | 0.124 |                    |                                          |                    | 2.3.8 | 5.3   | 8.0 |
|   | 溶 | 2.8 | 4.3 | 0.115 | 0.131              | 1.16                                     | 0.082              |       |       |     |
| C | 非 | 2.3 | 3.6 | 0.087 |                    |                                          |                    | 2.0.2 | 6.6   | 7.8 |
|   | 溶 | 2.3 | 3.6 | 0.060 | 0.077              | 1.11                                     | 0.031              |       |       |     |
| D | 非 | 2.4 | 3.8 | 0.106 |                    |                                          |                    | 2.2.0 | 5.4   | 8.0 |
|   | 溶 | 2.2 | 4.8 | 0.089 | 0.111              | 1.13                                     | 0.060              |       |       |     |
| E | 非 | —   | —   | 0.111 |                    |                                          |                    | 1.6.5 | 8.1   | 8.1 |
|   | 溶 | 1.7 | 3.6 | 0.091 | 0.117              | 0.58                                     | 0.058              |       |       |     |

(注) 非は非溶解性、溶は溶解性

る場合は放置し、蒸発により水位が180ℓ以下に下がった場合のみ各槽表-2 測定項目及び方法  
共初期濃度での水位補給を水道水を用いて行ない、水容をできるだけ180ℓに保つようにした。添加栄養塩としては硝酸カリウム及びリン酸二水素カリウムを用いている。なお、A槽では初期濃度設定後、硫酸バンドをAℓとして3mg/ℓ添加し、B槽では7月6日と7月13日の2回Aℓとして3mg/ℓ、1.5mg/ℓ添加し、その後の水質変化を観察している。実験での測定項目及び方法を表-2に示す。また、溶解性及び非溶解性との区別は0.45μのミリポアフィルターで行なった。

| 測定項目               | 測定器具及び方法              |
|--------------------|-----------------------|
| 水温                 | 温度計                   |
| DO                 | クエンテラ-アキシナトリウム変式      |
| 濁度                 | 分光線式濁度計               |
| pH                 | ガラス電極法                |
| NO <sub>3</sub> -N | テラニコン自動分析計            |
| NO <sub>2</sub> -N | テラニコン自動分析計            |
| NH <sub>4</sub> -N | テラニコン自動分析計            |
| ケルダール元素            | 下水試験法                 |
| PO <sub>4</sub> -P | テラニコン自動分析計            |
| T-P                | テラニコン自動分析計            |
| COD                | KMnO <sub>4</sub> 酸性法 |
| TOC                | 2チャンネルTOC測定器          |
| クロロフィル-a           | アセトン抽出法               |
| SS                 | GFP法                  |
| 生物同定               | 顕微鏡                   |

#### 3.1.2 実験結果

##### 3.1.2.1 各槽内の水質変化

図-3にA～Eの各槽での水質の濃度変化を示す。A槽でのchl-aの発生が遅れて発生しても濃度が低いのはAℓの効果であり、7月11日以降のchl-aの発生は補給や雨水に含まれていたリンの影響と考えられる。B槽ではchl-aの増加時にAℓを投入したが、1回目は晴天時の午後2時頃の光合成が盛んな時であったため、沈殿速度以上の気泡による上昇速度があり沈殿効果は見られな

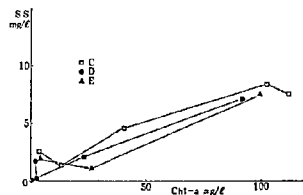


図-3 SSとChl-aの関係

かったが、2回目は日没直前でのA<sub>6</sub>投入で沈殿効果が見られた。chl-aとSSの関係を見ると各槽共にピークにずれがあり、chl-aが減少を始めた後でもSSは増加している。この減少はCOD、TOCでもあり、藻類の遺骸や動物プランクトンの増加によるものと思われる。

### 3.1.2.2 chl-aとSS

この実験で風塵の水槽への落下がSSとして無視し得るものとする。SSは植物プランクトン、動物プランクトン及びその遺骸が主体となって構成されている。ここで、実験開始後chl-aが最初の

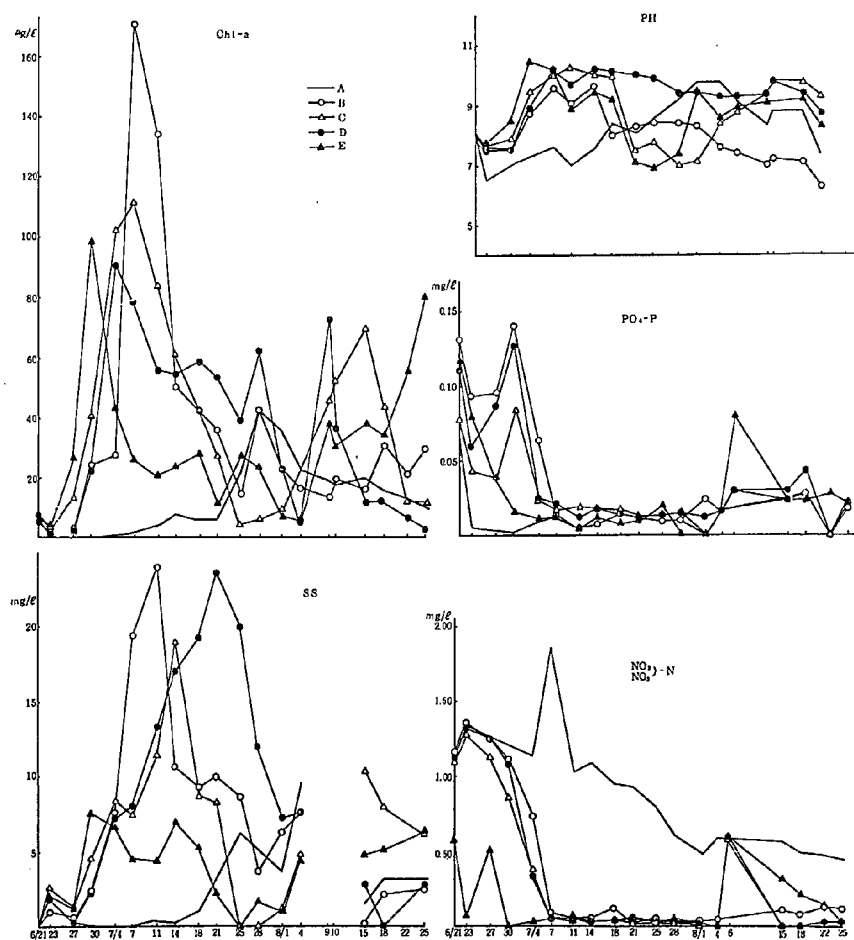


図-2 経時変化

ピークを現わすまでの期間でのSSとchl-aとの関係は図-3に示すような直線関係が得られる。この期間でのSSは植物プランクトンの遺骸も少なく動物プランクトンも少ないと考えるとSSとchl-aとは生きている藻類とchl-aとの関係を現していると言える。したがってこの図より各槽ともほぼ $SS/chl-a = 70$ の関係があるとして、その後のSSの変化を生きた藻類の分( $SS_e$ )、藻類の遺骸及び動物プランクトンその他( $SS_{zd}$ )との二つに大別することを試みた。

$$SS = SS_e + SS_{zd} \quad \text{..... (1)}$$

$$SS_e = 70 \cdot chl-a \quad \text{..... (2)}$$

この式で計算した $SS_e$ と $SS_{zd}$ の変化は、 $SS_e$ のピーク後の勾配が緩やかで現在量が多い程 $SS_{zd}$ は長期にわたって増加あるいは持続する傾向が見られる。この理由として、光合成を行う藻類から発生する気泡が死滅した藻類を押し上げる働きをして、死んだ藻類が水中に浮遊し徐々に蓄積されるためと考えられる。実験によると、このように浮遊している $SS_{zd}$ のSS中に占める割合は80~90%にまでなることがあり、 $SS_{zd}$ の沈降特性に関係する因子として風などの物理条件以外に生きている藻類( $SS_e$ )も考える必要があると思われる。

### 3.1.2.3 chl-aとCOD

藻類による内部生産量の評価に環境基準で決められた指標であるCODやP・CODを用いる場合が多いが、評価の対象であるP・CODの中にもSSと同様に生きている藻類だけでなく(3)式のように示すことができる。

$$COD = PCOD + DCOD$$

$$= PCOD_e + PCOD_{zd} + DCOD \quad \text{..... (3)}$$

ここで PCOD<sub>e</sub> : 生きている藻類による懸濁態COD

PCOD<sub>zd</sub> : PCOD<sub>e</sub>以外の懸濁態COD

DCOD : 溶解性COD

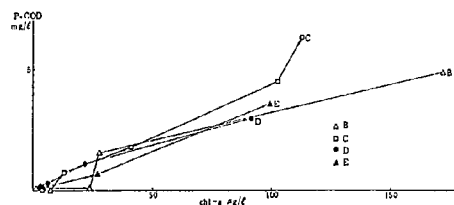


図-4 P-CODとchl-aの関係

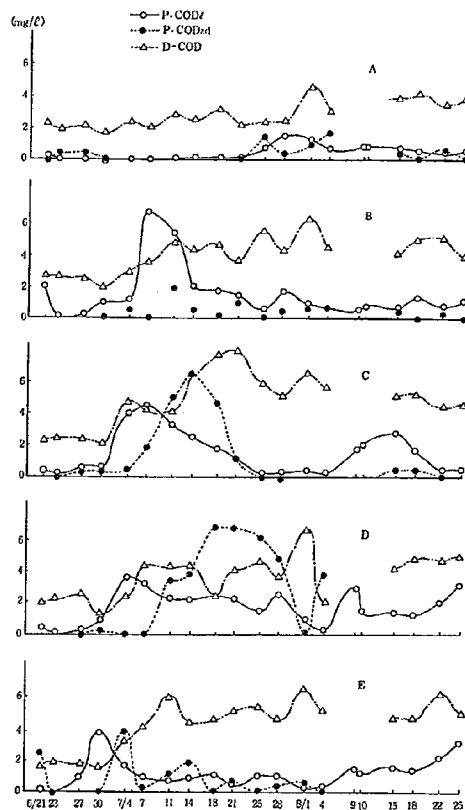


図-5 COD経時変化

SS と同様に、利用可能な窒素・リンが豊富に存在している期間で chl-a が最初のピークを示すまでの PCOD/chl-a 比を求めると図-4 のようになり、B, C, E の各槽ではほぼ  $PCOD\epsilon/chl-a=40$  の値が得られる。この比率より計算した PCOD $\epsilon$ , PCOD $_{zd}$  と DCOD との相互の関係を図-5 に示す。この図中、C 槽を見ると 7 月 7 日 PCOD $\epsilon$  のピークを迎え、その後 7 日目に DCOD のピークが現われるという典型的な PCOD $\epsilon$  の変遷過程を示している。しかし、一般的には PCOD $\epsilon$  から PCOD $_{zd}$  への変化、PCOD $_{zd}$  の沈降、PCOD $_{zd}$  から DCOD への変化などが同時平行的に起きていると思われる。B 槽では 7 月 6 日と 7 月 13 日に A $\epsilon$  を槽内に投入しているが、その効果は特に PCOD $_{zd}$  の極端な減少として図の中に顕著に示されている。また各槽とも共通して PCOD $\epsilon$  が増加を始める直前で DCOD の減少が起きており、DCOD が増殖のために利用されることを示している。また DCOD の経時変化には水槽壁面に付着している藻類に起因する DCOD の増減の影響も無視できないと思われ図-5 での DCOD の評価には注意が必要と考える。以上、PCOD $\epsilon$ , PCOD $_{zd}$ , DCOD の区分を行うことでより詳細な COD の評価が可能となると考える。

#### 3.1.2.4 ブランクトン同定結果

前節まで chl-a と SS $\epsilon$ , PCOD $\epsilon$  とは一定の比率で表わされるとして SS $_{zd}$ , PCOD $_{zd}$  を計算したが、この計算では生物の遷移がある場合、つまり chl-a との比率を求める時点で動物プランクトンによる捕食を受けていたり、chl-a との比率を求めた時点とその後とで藻類の遷移が起きた場合などでは正しい比率で計算したことにならない。そこでプランクトン同定結果より検討を行なった。A $\sim$ D の各槽のプランクトンの同定結果を藻類各種毎の細胞数と動物プランクトンの個体数の変化を図-6 に示す。実験開始直後、初期の動物プラ

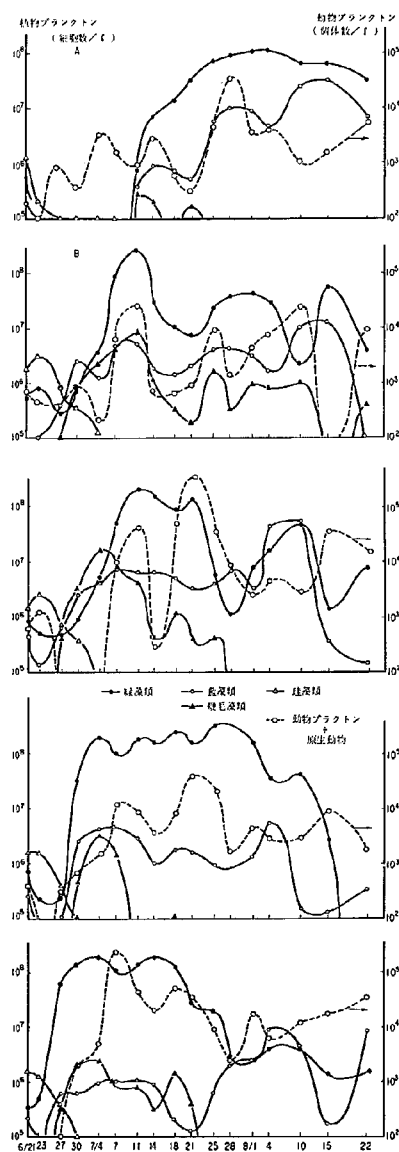


図-6 動・植物プランクトン経時変化

ンクトン数は各槽ともに植物プランクトンと同時に増殖しているが、動物プランクトンは少なく両者の間には明確な捕食関係は見られない。したがって比率決定時での動物プランクトンによる捕食はなかったと思われる。次に藻類種の遷移を見ると、A, D, Eの各槽ではchl-aが増殖するにつれ緑藻が優先種となっており、8月以降藍藻もかなり増殖している。B, C槽では、実験初期のchl-aの増加期に藻類種の遷移があり緑藻が優先種となるが、いずれも実験後半では藍藻が増殖している。この結果を踏まえて図-3, 4を見るとD槽でのchl-aとSS, chl-aとPCODの回帰は他槽に比べて安定しており、優先種が安定している程求めた比率は精度が良く、比率より計算するSS<sub>zd</sub>, PCOD<sub>zd</sub>の値も信頼性が高まるといえる。

次に、今回の実験より求めた(zd)成分中、主体を占めるのが藻類の遺骸であるか動物プランクトンであるかの検討を、動物プランクトンとSS<sub>zd</sub>との相関を調べる方法で行った結果、両者の間には相関はみられず(zd)成分のほとんどが藻類の遺骸であったと思われる。

### 3.2 生態学的数理モデルとシミュレーション

生態学的なシミュレーションの意義としては、モデル化することにより自然現象を再現できた場合はシステムの挙動に関する予測や目的に合うように対象を変えるような計画のための数値実験ができることである。さらにモデルと化の精度が向上すれば、流入負荷の削減、底泥の浚渫などの富栄養化対策の効果をより正確に評価できるようになる。しかしながら今回のモデル化、シミュレーション計算に当っては不確定なパラメータが多いため、それらのパラメータの決定は行わず植物プランクトンの増殖に対する各パラメータの影響を調査した。

#### 3.2.1 基礎方程式<sup>2)3)</sup>

ここで取り上げている項目は、有機窒素、無機窒素、植物プランクトン、動物プランクトン、全リンを考え、すべて窒素換算濃度として計算した。図-7に水界における物質循環を簡単に示した。この図からモデル化すると次の様になる。

$$\begin{aligned}\frac{dN_0}{dt} &= -K_1 \cdot N_0 + D_P \cdot P_N + (D_Z - G_Z) \cdot Z_N + \frac{1}{\tau} (W_1 - N_0) \\ \frac{dN_1}{dt} &= K_1 \cdot N_0 - G_P \cdot P_N + \frac{1}{\tau} (W_2 - N_1) \\ \frac{dP_N}{dt} &= (G_P - D_P) \cdot P_N + \frac{1}{\tau} (W_P - P_N) \\ \frac{dZ_N}{dt} &= (G_Z - D_Z) \cdot Z_N + \frac{1}{\tau} (W_Z - Z_N)\end{aligned}$$

ここに  $N_0$  : 有機-Nの濃度 (mg/l),  $N_1$  : 無機-Nの濃度 (mg/l),  $P_N$  : 植物プランクトンの現在量 (mg/l),  $Z_N$  : 動物プランクトンの現在量 (mg/l),  $K_1$  : バクテリアによる総合的な有機-Nから無機-Nの分解反応係数 (1/day),  $G_P, G_Z$  : 植物および動物プランクトンの増殖率 (1/day),  $D_P, D_Z$  : 植物および動物プランクトンの死滅率 (1/day),  $W_1, W_2$  : 有機-Nおよび無機-Nの外部よりの流入濃度 (mg/l),  $W_P, W_Z$  : 植物および動物プランクトンの外部よりの流入濃度 (mg/l),  $\tau$  : 滞留時間 (day)

である。植物および動物プランクトンの増殖率・死滅率を詳細にすると

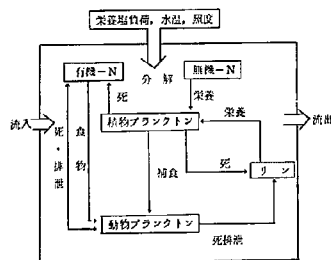


図-7 水界における物質循環

$$G_F = \mu(I, T) \cdot \frac{N_i}{K_N + N_i} \cdot \frac{P_h}{K_P + P_h}$$

$$\mu(I, T) = k_i T \cdot \frac{e \cdot f}{K_e \cdot H} \{ \exp(-\alpha_i) - \exp(-\alpha_e) \}, \quad \alpha_i = \frac{I_a}{I_s} \exp(-K_e \cdot H), \quad \alpha_e = \frac{I_a}{I_s}$$

$$D_P = K_z \cdot T + C_g Z_N$$

$$K_e = m P_N + n \quad K_e: \text{減衰係数} \quad m = 1.906$$

$$G_Z = a_{ZP} \cdot C_g \cdot \frac{K_{mp} \cdot P_N}{a_{NP} \cdot K_{mp} + P_N}$$

$$T: \text{水温}, \quad I_a: \text{日射量} \quad n = 1.3$$

$$I_s: \text{基準日射量 (356 cal/cm}^2\text{/day)} \quad H: \text{水深}$$

$$D_Z = K_s \cdot T + K_o \quad K_o: \text{高次植物プランクトン等による捕食 (今回は } K_o = 0 \text{)}$$

これらを前式に代入すると

$$\frac{dN_0}{dt} = -K_1 N_0 + (D_{PT} + \alpha Z_N) P_N + (D_{ZT} - \beta \frac{P_N}{K_Z + P_N}) Z_N + (\text{他ブロックとの収支})$$

$$\frac{dN_i}{dt} = K_1 N_0 - \mu \cdot \frac{N_i}{K_N + N_i} \cdot \frac{P_h}{K_P + P_h} P_N + (\text{他ブロックとの収支})$$

$$\frac{dP_N}{dt} = (\mu \frac{N_i}{K_N + N_i} \cdot \frac{P_h}{K_P + P_h} - D_{PT} - \alpha Z_N) P_N + (\text{他ブロックとの収支})$$

$$\frac{dZ_N}{dt} = (\beta \frac{P_N}{K_Z + P_N} - D_{ZT}) Z_N + (\text{他ブロックとの収支})$$

$$\frac{dP_h}{dt} = \{ (D_{PT} + \alpha Z_N) P_N + (D_{ZT} - \beta \frac{P_N}{K_Z + P_N}) Z_N - \mu \frac{N_i}{K_N + N_i} \cdot \frac{P_h}{K_P + P_h} \} \cdot \theta + (\text{他ブロックとの収支})$$

となる。これらは複雑な非線型方程式のため、解析的には解けず適当な初期値とパラメータを与えることにより Runge-Kutta-Gill 法を用いて数値解を得た。また各パラメータの意味と用いた数値を表-3に示した。全リンは全窒素 ( $N_0 + N_i$ ) を求めリンに変換した。

### 3.2.2 シミュレーション結果

地理的因子等を図-9に示す。水温、日射量の年間変化式は次のような調和級数型時系列表示で表わした。

$$T = 16.17 - 1.263 \sin\left(\frac{2\pi}{360}t + 2.11\right) + 0.77 \sin\left(\frac{4\pi}{360}t - 5.60\right) + 0.62 \sin\left(\frac{8\pi}{360}t - 6.30\right)$$

$$I_a = 247.3 + 79.3 \sin\left(\frac{2\pi}{360}t - 1.25\right) + 27.2 \sin\left(\frac{4\pi}{360}t - 0.64\right) + 26.2 \sin\left(\frac{8\pi}{360}t - 1.53\right)$$

t = 0 は 1 月 1 日

流入負荷は無機窒素とリンについてのみ考慮した。上記計算条件のもとでの計算結果を図-8に示す。植物プランクトンの増殖に対する影響因子として、発生時期に関しては水温の影響がある。ここでは水温 T の代りに次の最適曲線型の関数型を用いて計算を行なった。

$$T' = T \left\{ \frac{T}{T_s} \exp\left(1 - \frac{T}{T_s}\right) \right\}^2 \quad T_s = 27^\circ\text{C}$$

表-3 パラメーター一覧表

| 記号       | 意 味                                                              |
|----------|------------------------------------------------------------------|
| $K_1$    | $N_0 \rightarrow N_i$ の分解係数 0.01 1/day                           |
| $D_{PT}$ | 植物プランクトンの死滅率 $-K_2 \cdot T$ 1/day                                |
| $D_{ZT}$ | 動物プランクトンの死滅率 $-K_3 \cdot T$ 1/day                                |
| $K_2$    | 植物プランクトンの自然呼吸率 0.005 1/day $\cdot C^*$                           |
| $K_3$    | 動物プランクトンの自然呼吸率 0.005 1/day $\cdot C^*$                           |
| $\alpha$ | $C_g/a_{NZ}$ 0.65 $\cdot K$ $l/kg \cdot N \cdot day$             |
| $\beta$  | $a_{NZ} \cdot C_g \cdot K_{mp} \cdot C/chl$ 0.23 $\cdot K$ 1/day |
| $C_g$    | 植物プランクトンのP利用率 0.13 $l/kg \cdot N \cdot day$                      |
| $a_{ZP}$ | 植物プランクトンの利用効率 0.6 $mg \cdot C/kg \cdot C$                        |
| $K_{mp}$ | 植物プランクトンのミカエリス定数 0.6 $mg \cdot chl/l$                            |
| $K_N$    | 窒素のミカエリス定数 0.10 $mg \cdot N/l$                                   |
| $K_P$    | リンのミカエリス定数 0.02 $mg \cdot P/l$                                   |
| $K_Z$    | $K_{mp} \cdot C/chl \cdot a_{NP}$ 0.612 $mg \cdot N/l$           |
| $a_{NZ}$ | 植物プランクトンのN/C比 0.2 $mg \cdot N/kg \cdot C$                        |
| $C/chl$  | 植物プランクトンのC/chl比 60 $mg \cdot C/kg \cdot chl$                     |
| $\theta$ | 植物プランクトンのP/N比 0.16 $mg \cdot P/kg \cdot N$                       |
| $a_{NP}$ | 植物プランクトンのN/C比 0.17 $mg \cdot N/kg \cdot C$                       |
| K        | 系全体の解を適合させるための係数 $\cdot 8$                                       |

とすると164日目から発生するが、発生時期を早めるためには次式に変えればよい。

$$T = T_s \left( \frac{T}{T_s} \exp \left( 1 - \frac{T}{T_s} \right) \right)^3$$

とすると135日目から発生し春の大発生に適合できる。また、植物プランクトンの増殖期間を持続させるためには動物プランクトンによる捕食を抑えればよく、動物プランクトン増殖率の式中の係数  $K_{mp}$  を小さくすればよい。 $K_{mp}=0.06$  の時植物プランクトン濃度  $1.0 \text{ mg/l}$  以上が15日に対し、 $K_{mp}=0.01$  にすれば87日に延ばすことができるが動物プランクトンはほとんど発生しない。

いずれにしても、動物、植物プランクトンの変化は係数  $\alpha$ 、 $\beta$  に関連しており、そのため  $\alpha$ 、 $\beta$  式中の  $C_R$ ,  $\alpha_{zn}$ ,  $K_{mp}$ ,  $K$  を変化することにより実測に適合させることができると思われる。

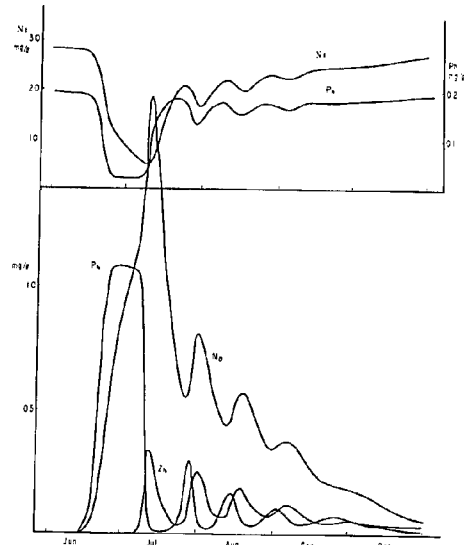


図-8 計算結果

#### 4. 今後の研究課題

本調査において今後検討すべき事項は次の通りである。

(1) 拡散方程式の有限要素による数値解において、2次の形状関数として別の形の関数を用いた場合についても検討を加えると共に、計算量の短縮を計り、更に、実際水域に応用して適用性の最終的検討をする必要がある。

(2) 停滞水域の内部生産項の取り扱いについては、今年度の成果にとどまらず、より詳細な調査、具体的には栄養塩類と有機汚濁示標との関係の定量化を図り、沈殿・溶出・回帰等の項目の定量化を行なうと共に、より実際的なシミュレーションモデルを作成する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 大島, 工藤「水域における藻類生産に関する一考察」第14回衛生工学研究討論会
- 2) 土木学会 琵琶湖の将来水質に関する調査報告書 昭和50年度版
- 3) 津野, 相崎, 合川 「霞ヶ浦高浜入における藻類増殖シミュレーションに関する研究」  
第12回水質汚濁研究に関するシンポジウム

下水道研究室 安藤 茂  
石田 淳子

下水道の終末処理場やポンプ場等の建設に際して、建設予定地周辺地元住民による反対運動が起り施設用地の取得や工事着手が遅れる例が近年多くなっている。これらの施設建設に反対する理由は場所によって多少差があるものの、大部分は処理場のつイメージに対する抵抗感と悪臭等の2次公害に対する危惧感である。この様な現状に鑑み、本調査では、終末処理場等の下水道各施設から発生する悪臭成分の内容とその濃度を明らかにすると共に悪臭発生源毎の脱臭方法を含めた総合的な除臭対策を検討するもので、市街地や住宅隣接地域における終末処理場等の計画・設計法の確立ならびに悪臭防止対策の確立を目的としている。

上記の確な目的を達成するために必要な調査事項およびそれらの相互関係はおおよそ図1のようになるものと思われる。図に示した項目以外にも、たとえば、工場廃水を受入れる下水道施設における臭気の水質、水量との関係、実態調査で明らかにされた物質の閾値の決定、気象条件と臭気拡散状況との関係、施設配置と敷地境界における臭気強度の関係等、派生的項目として調査すべき事項は多い。

[illegible]

図 1. 臭気と脱臭方法に関する調査項目と相互関係

のため、既往の文献や調査資料により、下水道施設から発生する臭気の質や濃度の実態を調べ、昭和52年度以後に予定している実態調査に必要な試料の採取方法や分析方法に関し、基礎的な検討を行なった。

調査の結果の詳細については別途に報告しているので、ここではそれらから判明できる要点だけの指摘にとどめる。即ち、昭和51年度の調査で判明した主要な点は

- (1) 下水道施設から発生する臭気の実態を組織的・計画的に調査した例が少ない。このため、各施設から発生する臭気の季節的変化は勿論、時間的変動、工程の変動は不明であるし、化学分析結果と官能試験値との相関を見出すことができない。
- (2) 臭気に関するサンプルの採取方法、化学分析方法、官能試験方法はある程度確立されているので今後は低濃度レベルの検出限界を上げることと、測定簡易化が望まれる。
- (3) 脱臭対策のうち、臭気を捕集する技術に統一の見解がない。
- (4) 脱臭対策のうち、脱臭設備については、色々な装置が開発され、適用可能となっているが、その設計理論、諸元はまちまちで、経済性、脱臭効率も不明なものが多い。
- (5) 一方、終末処理場の様に面的な臭気発生源に対する大気拡散現象の記述方法が確立されてないため、環境の許容値から、発生源の許容値を算出することが難しく、従って脱臭装置に要求される脱臭効率も定まらない、などの諸点である。

### 3. 昭和52年度の調査成果

#### 3.1 調査の概要

昭和52年度は、図1の調査項目のうちの実態調査部分を中心に調査を進めた。すなわち、家庭下水の処理が中心で、脱臭装置も備えているある都市の2つの処理場を対象に、水処理や汚泥処理の各工程から発生する臭気について、濃度、性質等を詳細に測定して臭気の排出状況の実態を把握し、化学分析値と官能試験値との相関、水質と臭気との関係など種々の観点から検討を加えた。

また上記の詳細調査のほか、脱臭装置の比較検討や異質下水臭の実態を把握するため、2、3の処理場においても簡単な調査を行なった。調査ではサンプリングのみを現地で行ない、試験分析は分析所に持帰って実施した。

#### 3.2 調査の方法

臭気調査および水質調査に用いる測定方法は、悪臭防止法で定めのあるものについてはこれに従い、その他についてもJISなどの公定法や現在、最も精度の高いと考えられる方法によった。

##### 3.2.1 官能試験法

- (1) 臭気濃度の測定(3点比較式におい袋法)

〔資料の採取〕 図2に示すように6ℓのマイラーバッグを約14ℓのアクリルの容器に入れ、携帯用の吸引ポンプで容器内を減圧することにより、

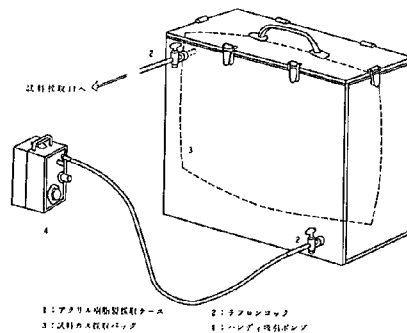


図2. 試料ガス採取器

試料ガスをバックに採取した。

〔希釈試料の調整〕 図3に示すように3ℓにおい袋を活性炭層を通した室内空気中で2～3分間置換したあとと充滿させ、所定の希釈倍数になるよう試料を採取バックより注射筒で採取し、におい袋に注入する。試料の希釈段階は原則として、3倍づつとした。(例、3、10、30、100等)

〔検査方法〕 活性炭を通した室内空気ですすいだにおい袋に清浄空気を満たし、この2袋と先の試料を入れた1袋 図3. におい袋への清浄空気導入装置にランダムに1～3の番号

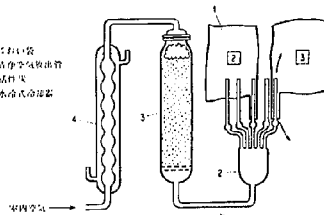


表1 臭気濃度の求め方

を記入する。パネル(検査者)は袋からノーゾコーンを通してにおいを嗅ぎ、においが一番強いと判定された袋の番号を記入する。原則的にパネルの回答が正答の場合に順次希釈倍数を上

| 希釈倍数 | 30 | 100 | 300 | 1000 | 3000 | 各パネルの<br>対数値 | ED <sub>50</sub><br>(臭気濃度)        |
|------|----|-----|-----|------|------|--------------|-----------------------------------|
| A    | 〇〇 | 〇〇  | 〇×  |      |      | 2.24         | $\log ED_{50} = \frac{1}{6}(2.24$ |
| B    | 〇〇 | 〇〇  | 〇〇  | 〇〇   | ×    | 3.24         | $+3.24+2.74+2.24$                 |
| C    | 〇〇 | 〇〇  | 〇〇  | 〇×   |      | 2.74         | $+2.74+2.24) =$                   |
| D    | 〇〇 | 〇〇  | ×   |      |      | 2.24         | 2.573                             |
| E    | 〇〇 | 〇〇  | 〇〇  | ×    |      | 2.74         | $ED_{50} = 10^{2.573}$            |
| F    | 〇〇 | 〇〇  | 〇×  |      |      | 2.24         | $= 370$                           |

げてゆき、パネル個人の解答が誤答になった希釈倍数でそのパネルのテストを終了する事とした。

〔結果のもとめ方〕 いずれも同一の希釈倍数の試料についてそのパネルが2回とも正常であった場合のみ「においを検出できる」ものとした。この場合、不明の判断は認めないものとした。この結果各パネル毎に、においを検出できることのできた最弱の希釈倍数とその段階濃度の薄い希釈倍数とその幾何平均値を、そのパネルの閾値(ED<sub>50</sub>と表示)とし、log ED<sub>50</sub>の算術平均値の真数をもって、その試料の臭気濃度とした。この方法による結果の求め方の一例を表1に示す。

〔パネルメンバー〕 パネルは処理場所在都市近郊の家庭の主婦で構成した。いずれも、スクリーニングテストにより、正常な嗅覚力を有する者と認められた人達である。

### 3.2.2 臭気強度の測定

臭気の発生源および、処理場周辺において試料を採取する場合、同時ににおいの強さを表2のような6段階に分けて表示するものとした。

### 3.3.3 機器分析法

(1) 硫黄化合物(硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチルなど)

テトラパックで臭気を採取し、環境庁告示9号と47号で定められた測定方法に基づき蛍光光度検出器(FPD)および水素炎イオン化検出器(FIP)を備えたガスクロマトグラフで分析を行なった。試料の採取は図2に準じた方法で行ない、濃縮は図4に示すような方法で行なった。

(2) アンモニアの測定

0.5モル濃度溶液20mlを吸収液とし、毎分1～2ℓの流速でアンモニアの濃度に応じて数ℓ～数

表2 臭気強度の6段階表示

|   |                   |
|---|-------------------|
| 0 | 無臭                |
| 1 | やっと感知できるにおい       |
| 2 | 何のにおいであるかわかる弱いにおい |
| 3 | らくに感知できるにおい       |
| 4 | 強いにおい             |
| 5 | 強烈なにおい            |

百ℓ程度通気し、JISK 0099 排ガス中のアンモニア分析法に基づくインドフェノール法で測定した。

(3) 低級脂肪族アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド類）

2・4-ジニトロフェニルヒドラジンの飽和2Nリン酸水溶液20mℓの入ったフリテッドバブラー2本を直列に連結し、毎分1～2ℓの吸引速度で通気し、アルデヒド類を捕集する。生成したヒドラゾンを経過した10mℓ 四塩化炭素で抽出し抽出液をKD濃縮器を用いて1 mℓ 以下に濃縮後、抽出液を0.5 mℓ にメスアップする。このうち5 μℓ をFID付ガスクロマトグラフに注入して定性定量分析を行なう。

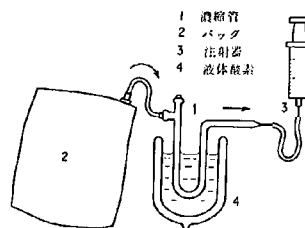


図4 濃縮操作法

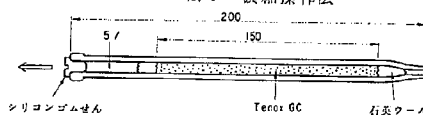


図5 Tenax-GC充填試料捕集管

(4) 低級脂肪酸類（脂肪酸など）の測定

図5に示す様なTenax-GC充填捕集管と同一のバイレックスガラス管に1φの水酸化ストロンチウムを塗付したアルカリビーズを12cmの長さで充填し、これを捕集管とした。試料採取は毎分2ℓ以内の吸引速度で図の矢印の方向で行なう。試料を採取した捕集管に注射針とシリコン栓をつけて、ニクロムヒーターにより180℃に加熱し、この中を純酸素ガス1ℓを流して不純物を取除いた。次いでシリコン栓の側からマイクロシリンジで蟻酸20μℓを注入し、通常のTenax管の分析操作でFID付ガスクロマトグラフにより分析した。加熱温度は同じく180℃とした。

(5) 低級脂肪族アミン類（トリメチルアミン、ジメチルアミン類）の測定

アミン類の測定は0.1N硫酸水溶液を吸収液とし、これに試料ガスを毎分1～2ℓの流速で通気させて捕集し、環境庁告示9号に準じた方法でFID付ガスクロマトグラフによる分析を行なった。

(6) 炭化水素類の測定

低沸点成分についてはテドラーバッグに採取した試料ガスを真空ポンプで吸引し、液体酸素で冷却された濃縮管に低温濃縮した。その後は常法に従ってFID付ガスクロマトグラフで分析に供した。

高沸点成分については環境庁告示47号に定めるスチレンの測定方法に準じ、その試料採取は図5のTenax-GC 充填捕集管によった。

(7) フェノール、クレゾール類の測定

炭化水素で示した常温吸着法と同様の方法（告示47号）でガスクロマトグラフ分析を行なった。

(8) GC-MS法による有機物の組成分析

テドラーバッグに採取した試料ガスを真空ポンプで吸引して液体酸素で冷却された濃縮管に低温濃縮し、低沸点成分のGC-MS分析を行なった。一方高沸点成分については試料ガスを真空ポンプで吸引し、Tenax-GCを充填した試料濃縮管に濃縮したあと、GC-MS分析を行なった。

3.3 調査対象の処理場と試料採取箇所

3.3.1 対象処理場の概要

前述の様に詳細調査の対象とした処理場は2箇所であったが、紙面の都合上、本報告では1箇所のみについて記述するので、この処理場について概要をふれておく。この処理場の供用開始は昭和50年であるから比較的新しいものである。全体計画をみると、処理人口280千人、処理水量270千 $\text{m}^3$ /日であり、このうち70千人50千 $\text{m}^3$ /日分の施設が、103800 $\text{m}^2$ の敷地に設置されている。処理方式は標準活性汚泥法による高級処理で、昭和52年度末現在で35千人21千 $\text{m}^3$ /日の下水を実際に処理している。処理水の一部は工業用水に利用され、発生する汚泥は嫌気性消化のうえ脱水され埋立処分されている。環境対策と

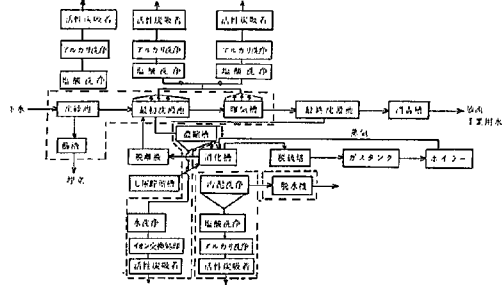


図6 対象処理場の下水処理、脱臭施設のフロー図

して、水処理系統では終沈を除くすべての施設に二重の覆蓋が施され、酸・アルカリ洗浄、活性炭吸着法による脱臭が行なわれている。また汚泥処理系統の大部分の施設は屋内に収納され、そこから発生する臭気は酸・アルカリ洗浄と活性炭吸着、あるいは水洗・イオン交換と活性炭吸着などの方法で脱臭を行なっている。図6にこの処理場の下水処理施設、排ガス処理のフローシートを示す。

### 3.3.2 試料の採取箇所

官能試験および機器分析用の臭気ガス試料は上記処理場の次の各箇所から採取した。①沈砂池系、②篩渣掻揚機付近、③前曝気槽、④初沈、⑤曝気槽、⑥水処理系総合系 ⑦濃縮槽系、⑧洗浄槽系、⑨脱水機室、⑩脱水汚泥貯場、⑪敷地境界、なお、①については①-2酸・アルカリ洗浄後、①-3活性炭吸着後、②については②-2酸・アルカリ洗浄後、②-3活性炭吸着後、③については③-2水洗後、③-3イオン交換後、④については④-2酸・アルカリ洗浄後、④-3活性炭吸着後、のガス試料についても測定を行ない、排ガス脱臭装置の効率も検討した。また①系については2回、⑩については2箇所を調査を行なった。

### 3.4 調査の結果と考察

調査の結果を表3にまとめて示す。同表において一つの欄に2つの数値があるものは、2～3日後の別の時間に採取したものである。また( )書きは、①系統の排ガスダクトとし尿投入槽からの排ガスダクトとが結合したあとのものである。したがって濃縮槽からの排ガスを代表したものとはいえず、し尿投入槽排ガスの影響を極端に強く受けたものとなっている。

#### 3.4.1 処理施設から発生する臭気的一般特性

〔官能試験法による臭気濃度〕 臭気濃度の大きなものから順に並べると、濃縮槽は別格として、篩渣貯場、沈砂池及び前曝気槽、汚泥洗浄槽、初沈、曝気槽、脱水機室、敷地境界の順となっているが初沈以降は100以下であるから、処理場で臭気発生源として注意しなければならないのは、沈砂池周辺、前曝気槽、汚泥処理施設であり、水処理系のうち、初沈以降は濃度としてはさほどでないことがわかる。つまり臭気が発生しているとしても、臭突等によって100倍に薄めることが出来れば臭気を感じさせなくなる濃度だからである。

表3 下水処理施設および脱臭施設の各工程からの排ガスの臭気濃度と臭気物質濃度 (ppb)

| 記<br>号 | 名 称 | 化 学 式           | 記 号                                                                                                                           |               |               |                |              |      |     |       |                |   |
|--------|-----|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|----------------|--------------|------|-----|-------|----------------|---|
|        |     |                 | 採取箇所                                                                                                                          | ①             | ①-2           | ①-3            | ②            | ③    | ④   | ⑤     | ⑥              | ⑦ |
|        |     |                 |                                                                                                                               | 花砂池系<br>沈 降 後 | 成アサリ<br>沈 降 後 | 汚 性 炭<br>吸 着 後 | 脱臭機<br>機 付 近 | 前曝気槽 | 初 沈 | 曝 気 槽 | 水 処 理<br>系 終 合 |   |
|        | 臭 気 | 濃 度             |                                                                                                                               | 310,730       | 730,190       | 550, 31        | 230,980      | 730  | 98  | 73    | 98             |   |
| 1      | N   | アンモニア           | NH <sub>3</sub>                                                                                                               | 95            | 23            | 17             | 68           | 24   | 32  | 3     | 45             |   |
| 2      |     | トリメチルアミン        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N                                                                                             | 14            | -             | -              | 04           | T    | T   | T     | T              |   |
| 3      | S   | 硫化水素            | H <sub>2</sub> S                                                                                                              | 92,642        | 50,563        | 6,207          | 1,170        | 124  | 115 | -     | 115            |   |
| 4      | 化   | メチルメルカプタン       | CH <sub>3</sub> SH (1)                                                                                                        | 18, 34        | 15,103        | 1, 07          | 55           | 349  | 46  | -     | 82             |   |
| 5      | 合   | 硫化メチル           | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S                                                                                             | 4, 09         | 3, 17         | 2, 08          | 33           | 369  | 126 | -     | 67             |   |
| 6      | 物   | 二硫化メチル(1)       | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                                                                                | 4, T          | 4, ND         | 1, 1           | ND           | 35   | ND  | -     | ND             |   |
| 7      |     | ホルムアルデヒド        | HCHO                                                                                                                          | T, -          | -             | -              | T            | T    | T   | T     | T              |   |
| 8      |     | アセトアルデヒド        | CH <sub>3</sub> CHO                                                                                                           | T, -          | -             | -              | T            | T    | T   | T     | T              |   |
| 9      | リ   | フェノール           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH                                                                                              | T, -          | -             | -              | T            | T    | T   | T     | T              |   |
| 10     | ン   | 0-クレゾール         | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )OH                                                                            | T, -          | -             | -              | ND           | ND   | ND  | ND    | ND             |   |
| 11     | 類   | m-クレゾール         | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )OH                                                                            | T, -          | -             | -              | ND           | ND   | ND  | ND    | ND             |   |
| 12     |     | p-クレゾール         | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )OH                                                                            | T, -          | -             | -              | ND           | ND   | ND  | ND    | ND             |   |
| 13     |     | イソペンタン          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                             | 18            | 17            | 2              | V            | 10   | 25  | 13    | 15             |   |
| 14     |     | n-ペンタン          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>                                                               | 25            | 22            | 24             | V            | 7    | 46  | 25    | 17             |   |
| 15     | 臭   | 2メチルペンタン        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                                             | 48            | 44            | 17             | V            | 202  | -   | -     | 14             |   |
| 16     |     | 3メチルペンタン        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                             | 13            | 17            | 11             | V            | 119  | -   | -     | 11             |   |
| 17     | 化   | n-ヘキサン          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                                                               | 119           | 103           | 115            | V            | 341  | 123 | -     | 556            |   |
| 18     |     | メチルメルカプタン       | CH <sub>3</sub> SH (2)                                                                                                        | -             | -             | -              | V            | -    | -   | -     | -              |   |
| 19     | 水   | メチルクロロペンタン      | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> Cl                                                                              | 21            | 22            | 12             | V            | 587  | 68  | 33    | 26             |   |
| 20     |     | 硫化メチル(2)        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S                                                                                             | -             | -             | -              | V            | -    | -   | -     | -              |   |
| 21     | 臭   | 2メチルヘキサン        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>                                             | 08            | 09            | 11             | V            | -    | -   | -     | 05             |   |
| 22     |     | 3メチルヘキサン        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                                             | 10            | 09            | 2              | V            | 26   | -   | -     | 06             |   |
| 23     |     | n-ヘプタン          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>                                                               | 08            | 09            | 17             | V            | 86   | -   | -     | 04             |   |
| 24     | 有   | ジクロロメタン/アセトン    | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO                                                          | 159           | 83            | 12             | V            | 991  | 913 | 102   | 40             |   |
| 25     | 機   | 四塩化炭素           | CCl <sub>4</sub>                                                                                                              | -             | -             | 136            | V            | 221  | -   | -     | -              |   |
| 26     | 堆   | ベンゼン/クロロホルム     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + CHCl <sub>3</sub>                                                                             | 36            | 31            | 56             | V            | 1450 | 898 | 381   | 202            |   |
| 27     | 素   | トリクロルエチレン       | C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>                                                                              | 128           | 12            | 91             | V            | 156  | 351 | 261   | -              |   |
| 28     | 化   | トルエン(1)         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                 | 81            | 68            | 10             | V            | 2470 | 129 | 12    | 102            |   |
| 29     | 合   | デトクロルエチレン       | C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl                                                                         | 14            | 3             | -              | V            | -    | 20  | 115   | -              |   |
| 30     | 物   | トルエン(2)         | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                 | 313,915       | V             | 275            | 129          | 497  | 843 | 486   | 83             |   |
| 31     |     | n-ノナン           | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>                                                               | 47,40         | V             | 43             | 193          | 27   | 24  | 13    | 57             |   |
| 32     |     | エチルベンゼン+mp-4クレン | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 278,502       | V             | 214            | 260          | 364  | 18  | 369   | 366            |   |
| 33     |     | n-デカン           | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>                                                               | 42,739        | V             | 54             | 431          | 48   | 31  | 147   | 91             |   |
| 34     |     | 0-4シレン          | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                                 | 131,411       | V             | 93             | 181          | 81   | 69  | 117   | 125            |   |
| 35     | 臭   | イソプロピルベンゼン      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                               | 45,411        | V             | 25             | 321          | 14   | 18  | 48    | 27             |   |
| 36     |     | n-プロピルベンゼン      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                 | 103,122       | V             | 45             | 115          | 36   | 39  | 102   | 81             |   |
| 37     | 化   | メチルトルエン/ノジナレン   | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | 166,297       | V             | 96             | 371          | 129  | 90  | 241   | 152            |   |
| 38     |     | n-ウンデカン         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>                                                              | 106,564       | V             | 5              | 366          | 82   | 53  | 143   | 125            |   |
| 39     | 水   | 1,2,4トリメチルベンゼン  | C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                                 | 197,137       | V             | 81             | -            | 115  | 82  | 215   | 146            |   |
| 40     |     | ナフタレン+ノドデカン     | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>                             | 57,378        | V             | 15             | 27           | -    | 34  | 77    | 61             |   |
| 41     |     | n-トリデカン         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>                                                              | 25,167        | V             | -              | 159          | 16   | 12  | 23    | 18             |   |
| 42     |     | n-テトラデカン        | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>                                                              | 24, 69        | V             | -              | 78           | 12   | 08  | 16    | 15             |   |
| 43     |     | n-ペンタデカン        | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>                                                              | 12, 32        | V             | -              | -            | 03   | 04  | 09    | 07             |   |
| 44     |     | n-ヘキサデカン        | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>                                                              | 04, 04        | V             | -              | -            | 03   | 02  | 04    | 03             |   |
| 45     |     | n-ヘプタデカン        | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>                                                              | 03, 04        | V             | -              | -            | -    | -   | -     | -              |   |
| 46     |     | ジブチルブタレート       | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>                                                | 11, -         | V             | 18             | 06           | -    | -   | 02    | -              |   |
| 47     | 酸   | 酢 酸             | CH <sub>3</sub> COOH                                                                                                          | 12            | 16            | 02             | 07           | 11   | T   | 07    | V              |   |
| 48     | 低   | プロピオン酸          | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH                                                                                          | 02            | 03            | -              | 01           | 01   | -   | 01    | V              |   |
| 49     | 級   | イソ酪酸            | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH                                                                                        | 01            | 02            | 01             | 05           | -    | 03  | 03    | V              |   |
| 50     | 肪   | n-酪酸            | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH                                                                          | 06            | 07            | T              | 07           | T    | 01  | 01    | V              |   |
| 51     | 防   | n-吉草酸           | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH                                                        | -             | 01            | -              | -            | -    | -   | -     | V              |   |
| 52     | 酸   | n-吉草酸           | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH                                                                          | T             | T             | T              | T            | T    | T   | T     | V              |   |

注1. TはTrace, NDは検出せず, -は測定値なし, Vは測定せずを示す。

注2. 一欄に2つの数字があるものは日をかえて二回調査したものを示す。

表3 の続き

|    | ⑥-2          | ⑥-3        | ⑦         | ⑦-2     | ⑦-3        | ⑦-4        | ⑧    | ⑧-2          | ⑧-3        | ⑨    | ⑩            | ⑪          |
|----|--------------|------------|-----------|---------|------------|------------|------|--------------|------------|------|--------------|------------|
|    | 酸アルカリ<br>洗浄後 | 活性炭<br>吸着後 | 濃縮倍率      | 水洗後     | イオン<br>交換後 | 活性炭<br>吸着後 | 洗浄倍率 | 酸アルカリ<br>洗浄後 | 活性炭<br>吸着後 | 濃縮倍率 | 酸アルカリ<br>洗浄後 | 活性炭<br>吸着後 |
| 0  | 55           | 17         | 130(3000) | (55000) | (17000)    | (9800)     | 410  | 98           | 10以下       | 10以下 | V            | 10以下       |
| 1  | 68           | 41         | (69)      | (53)    | (59)       | (29)       | 85   | 61           | 41         | 308  | V            | 39,23      |
| 2  | -            | -          | -         | -       | -          | -          | T    | -            | -          | T    | V            | -          |
| 3  | 165          | 96         | (65,100)  | (66800) | (11200)    | (41)       | 429  | 25           | 23         | 17   | V            | -          |
| 4  | 8.6          | ND         | (328)     | 802     | (278)      | (352)      | 62   | 14.9         | 27         | 03   | V            | -          |
| 5  | 5.9          | 66         | (59.4)    | (15.4)  | (127)      | (36)       | 0.8  | 0.6          | 03         | 15   | V            | -          |
| 6  | ND           | ND         | ND        | ND      | ND         | T          | ND   | ND           | ND         | ND   | V            | -          |
| 7  | -            | -          | T         | -       | -          | -          | T    | -            | -          | T    | V            | -          |
| 8  | -            | -          | T         | -       | -          | -          | T    | -            | -          | T    | V            | -          |
| 9  | -            | -          | -         | -       | -          | -          | -    | -            | -          | -    | V            | -          |
| 10 | -            | -          | -         | -       | -          | -          | -    | -            | -          | -    | V            | -          |
| 11 | -            | -          | -         | -       | -          | -          | -    | -            | -          | -    | V            | -          |
| 12 | -            | -          | -         | -       | -          | -          | -    | -            | -          | -    | V            | -          |
| 13 | 1.4          | 1.2        | (07)      | (12)    | (12)       | (1.1)      | 2.4  | 1.1          | 1.4        | 11.7 | 25.6         | V          |
| 14 | 2            | 1.7        | (09)      | (09)    | (08)       | (09)       | 1.6  | 0.1          | 99         | 63   | 9.6          | V          |
| 15 | 0.1          | 0.8        | -         | -       | -          | (0.8)      | 2    | 1.1          | 1.4        | 6    | 6.1          | V          |
| 16 | 1.1          | 0.9        | (137)     | (15)    | (18)       | (0.7)      | 3.2  | 1            | 21         | 4    | 33           | V          |
| 17 | 58.8         | 82.6       | (18)      | (14)    | 2          | (12)       | 7.6  | 3.3          | 5.4        | 7    | 5.5          | V          |
| 18 | -            | -          | -         | (143)   | (898)      | -          | -    | -            | -          | -    | -            | V          |
| 19 | 3            | 32         | -         | -       | -          | -          | 5.8  | 1.1          | 39         | 2    | -            | V          |
| 20 | -            | -          | -         | (468)   | (195)      | (241)      | -    | -            | -          | -    | 15.5         | V          |
| 21 | -            | -          | -         | -       | -          | -          | -    | 0.5          | -          | 1.7  | 23           | V          |
| 22 | 0.4          | 0.3        | (03)      | (03)    | -          | (03)       | 1    | 0.8          | 0.9        | 27   | 21           | V          |
| 23 | -            | -          | (04)      | (03)    | -          | (03)       | 1    | 0.5          | 0.6        | 2    | 21           | V          |
| 24 | 86.3         | 45.4       | (413)     | (588)   | (632)      | (357)      | 28.8 | 16.3         | 81.6       | 133  | 78.8         | V          |
| 25 | -            | -          | (7.4)     | -       | (68)       | -          | 11.4 | -            | -          | 35   | -            | V          |
| 26 | 23.8         | 8.6        | (4.4)     | (13)    | (45)       | (36)       | 5    | -            | 25         | 10.3 | 17.6         | V          |
| 27 | 13.4         | 2.2        | (15.4)    | (48)    | (19)       | -          | -    | -            | -          | -    | -            | V          |
| 28 | 118          | 22.6       | (121)     | (46)    | (842)      | (128)      | 170  | -            | 44.8       | 18.6 | 18.8         | V          |
| 29 | -            | 10.4       | -         | -       | -          | -          | -    | -            | -          | -    | -            | V          |
| 30 | 80.9         | 56.4       | (34.5)    | (539)   | (545)      | (105)      | 85.8 | 88.5         | 52.6       | 16.7 | 21.2         | V          |
| 31 | 1.5          | 2.3        | (29)      | (12)    | (25)       | (43)       | 3.1  | 2.5          | 18.9       | 2.7  | 2.1          | V          |
| 32 | 11.7         | 17.5       | (20.5)    | (85)    | (213)      | (402)      | 41   | 43.1         | 22.2       | 31.1 | 19.2         | V          |
| 33 | 3.7          | 2.5        | (18.5)    | (18)    | (38)       | (68)       | 5.8  | 7            | 3.9        | 4.5  | 4.7          | V          |
| 34 | 4.6          | 5.2        | (9.3)     | (43)    | (75)       | (139)      | 8.5  | 10.3         | 7.2        | 8.8  | 7.2          | V          |
| 35 | 1.2          | 1.1        | (2)       | (13)    | (16)       | (18)       | 2.5  | 2.7          | 2.9        | 1    | 1.6          | V          |
| 36 | 2.9          | 3.2        | (8.4)     | (22)    | (45)       | (56)       | 5.9  | 8.1          | 5.5        | 3.2  | 5.8          | V          |
| 37 | 6.1          | 8.2        | (15.8)    | (32)    | (7.4)      | (134)      | 11.3 | 8.9          | 11.4       | 11.4 | 9.4          | V          |
| 38 | 5.1          | 3.8        | (19)      | (18)    | (51)       | (59)       | 8.6  | 13.5         | 6.4        | 5.2  | 8.9          | V          |
| 39 | 6.5          | 5.4        | (17.3)    | (29)    | (7)        | (11)       | 10.9 | 9.4          | 9          | 10.6 | 8.5          | V          |
| 40 | 3.1          | 2.7        | (9.5)     | (86)    | (112)      | (15.4)     | 4.4  | 4.6          | 5.7        | 2.9  | 4.8          | V          |
| 41 | 0.8          | 5.5        | (1)       | (0.4)   | (1)        | (0.6)      | 1.3  | 4.9          | 2.6        | 0.9  | 1.9          | V          |
| 42 | 0.6          | 1.2        | (1)       | (0.2)   | (1.7)      | (0.6)      | 0.9  | -            | 3          | 1.1  | 1.4          | V          |
| 43 | -            | 0.5        | (0.3)     | -       | (0.8)      | (0.4)      | -    | -            | 0.7        | 0.1  | 0.4          | V          |
| 44 | -            | 0.3        | (0.2)     | -       | -          | -          | -    | -            | -          | -    | 0.3          | V          |
| 45 | -            | 0.2        | (0.1)     | -       | -          | -          | -    | -            | -          | -    | 0.2          | V          |
| 46 | -            | 4.4        | -         | -       | (3)        | (28)       | 1.3  | -            | -          | -    | -            | V          |
| 47 | 0.7          | 0.7        | -         | -       | (0.4)      | (0.1)      | V    | V            | V          | V    | V            | V          |
| 48 | 0.2          | 0.1        | (0.1)     | (0.2)   | (0.1)      | (0.2)      | V    | V            | V          | V    | V            | V          |
| 49 | 0.3          | 0.2        | (0.1)     | (0.3)   | (0.4)      | (0.1)      | V    | V            | V          | V    | V            | V          |
| 50 | 0.1          | 0.1        | (0.2)     | (0.9)   | T          | (0.3)      | V    | V            | V          | V    | V            | V          |
| 51 | -            | -          | -         | T       | -          | T          | V    | V            | V          | V    | V            | V          |
| 52 | T            | T          | -         | T       | -          | T          | V    | V            | V          | V    | V            | V          |

注3. ( ) 内は処理投入槽排ガス配入後の系統を示す。

注4. 同一の物質名が複数掲載されているのは測定法が異なるものである。

表4 下水処理施設の各工程から発生する臭気のGC-MS分析の結果

| 名 称     | 構 造              | 前曝気槽           | 初 沈 | 曝 気 槽 | 水 解 系 | 凝 縮 槽 | 洗 浄 槽 | 脱 臭 室 | 名 称     | 構 造           | 前曝気槽 | 初 沈 | 曝 気 槽 | 水 解 系 | 凝 縮 槽 | 洗 浄 槽 | 脱 臭 室 |
|---------|------------------|----------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------------|------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 炭 化 水 素 | $C_nH_{2n+2}$    | $C_{12}H_{26}$ | ○   | ○     |       |       |       |       | 炭 化 水 素 | ベンゼン          | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{13}H_{28}$ |     | ○     |       |       |       |       |         | トルエン          | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{14}H_{30}$ |     | ○     |       |       |       |       |         | キシレン          | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{15}H_{32}$ |     | ○     |       |       |       |       |         | $C_nH_{2n+6}$ | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | $C_nH_{2n+4}$    | $C_{15}H_{34}$ |     | ○     |       |       |       |       |         | "             | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | $C_nH_{2n}$      | $C_{16}H_{34}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | "             | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{17}H_{36}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | ナフタレン         | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{18}H_{38}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | ジメチルナフタレン     | ○    | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{19}H_{40}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | フェニルエーテル      |      |     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{20}H_{42}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | ベンゾフェノン       |      |     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{21}H_{44}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | 2,6-ジタージャリン   |      |     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{22}H_{46}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | ジテトラメチルフェノール  |      |     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | $C_nH_{2n+2}$    | $C_{23}H_{48}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | クレゾール         |      |     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{24}H_{50}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | ジクロロベンゼン      |      | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | $n-C_{10}H_{22}$ | $C_{25}H_{52}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | モノクロロベンゼン     |      | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 無 機 質   | "                | $C_{26}H_{54}$ |     | ○     |       |       |       | ○     | 無 機 質   | クロロベンゼン       |      | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{27}H_{56}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | クロロトルエン       |      | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{28}H_{58}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | クロロフェノール      |      | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | "                | $C_{29}H_{60}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | その他           |      | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|         | $n-C_{12}H_{26}$ | $C_{30}H_{62}$ |     | ○     |       |       |       | ○     |         | トリクロロエチレン     |      | ○   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |

〔化学分析データ〕 測定結果はいずれもppb単位で表示されているが、絶対量で多いものを拾ってみると、アンモニア、硫化水素、メチルメルカプタン、ローヘキサン、ジクロロメタン、アセトン、ベンゼン、クロロホルム、トリクロロエチレン、トルエン、n-ノナン、エチルベンゼン、mpキシレン、n-デカン、o-キシレン、プロピルベンゼン、エチルトルエン、メンチレン、n-ウンデカン、1,2,4-トリメチルベンゼン、ナフタレン、n-ドデカンなどである。勿論、これらの物質は、施設によって、その濃度が様々ではあるが、共通して高い値を示している。これらの物質は閾値がすべて明らかにされているわけではないので、官能論的な比較はできないが、例えば、1.アンモニア(46700 ppb)、24.四塩化炭素(21400)、26.ベンゼン(4680)、27.トリクロロエチレン(21400)、28.トルエン(2140)などは閾値が高いので、あまり問題とならず、閾値に比べて物質濃度が高い、3.硫化水素(4.7 ppb)、4.メチルメルカプタン(2.1)、5.硫化メチル(1.0)などの硫化化合物がやはり悪臭の主要物質となっているようである。表4はガスクロマト質量分析により各水処理施設からの発生ガスを定性的に分析したものであるが、炭化水素類について初沈と曝気槽を比べてみると、初沈に見られる「Cに対してHの少ない物質」は曝気槽ではなくなり、反対に初沈には見られない「Cに対してHの多い物質」が発生している。正常な運転が行なわれている処理場を訪れた人なら良く経験する、初沈の下水臭と曝気槽のカビ臭との違いを、このデータは実証しているものと思われる。

#### 3.4.2 脱臭装置の効果

表3には①の沈砂沈系、②の水処理系、③の濃縮槽(し尿投入槽含む)、④洗浄槽系の脱臭装置の各プロセス入口・出口の臭気についての測定結果を併せて掲載してある。これにより脱臭装置の効果簡単に検討しておく。なお、各脱臭装置の仕様は表5のとおりである。

〔沈砂池系脱臭装置〕 沈砂池室内の換気空気を捕集し、酸・アルカリ洗浄と活性炭吸着処理を行なっている。測定結果をみると、臭気濃度、臭気物質とも原臭より酸・アルカリ洗浄後の方が大きな値

表5 脱臭設備運転状況概略

| 脱臭方式                              | 比 砂 池<br>酸・アルカリ・<br>活性炭脱臭 | 水処理系 (1)<br>酸・アルカリ・<br>活性炭脱臭 | 水処理系 (2)<br>酸・アルカリ・<br>活性炭脱臭 | 洗 淨 槽<br>酸・アルカリ・<br>活性炭脱臭 | 吸 着 槽<br>水洗・イオン交換<br>活性炭脱臭 |
|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| 風 量 (m <sup>3</sup> /min)         | 335                       | 540                          | 400                          | 170                       | 100                        |
| 酸 洗 淨 水 量 (ℓ/min)                 | 300 (380)                 | 500 (500)                    | 400 (800)                    | 550 (650)                 | 水洗淨水量                      |
| アルカリ洗淨水量 (ℓ/min)                  | 300 (380)                 | 500 (500)                    | 400 (800)                    | 640 (650)                 | 200                        |
| 吸 着 槽 水 量 (m <sup>3</sup> /day)   | 10~14 (520)               | 10~14 (238)                  | 10~14 (432)                  | 28 ( 25)                  | イオン交換樹脂塔                   |
| アルカリ供給水量 (m <sup>3</sup> /day)    | 10~14 (237)               | 10~14 (137)                  | 10~14 (228)                  | 28 ( 25)                  | 2000ℓ                      |
| 35% HCl 使用量 (m <sup>3</sup> /day) | 24                        | 25                           | 17.6                         | 4.0                       |                            |
| 20% NaOH 使用量 (ℓ/day)              | 31                        | 32                           | 28.8                         | 39                        |                            |
| 酸 P H 設 定 値                       | 2.0~3.0                   | 2.0                          | 1.5~3.0                      | 3.0以下                     |                            |
| アルカリ P H 設 定 値                    | 11.0~12.2                 | 11.8                         | 12.0~13.0                    | 12.0以上                    |                            |
| 活 性 炭 充 填 厚 (mm)                  | 600                       | 600                          | 600                          | 500                       | 550                        |
| 活 性 炭 容 量 (m <sup>3</sup> )       | 7.2                       | 11.3                         | 7.9                          | 5.3                       | 2.4                        |
| 吸 着 槽 水 量 (ℓ/U)                   | 0.7 (0.9)                 | 0.7                          | 0.6 ( 1.5)                   | 2.5~2.9 ( 2.9)            |                            |
| 洗淨塔ガス流速 (m/sec)                   | ( 1.4)                    | ( 2.0)                       | ( 1.4)                       | ( 1.0)                    | ( 1.2)                     |
| 洗淨塔ガス接触時間 (sec)                   | ( 1.5)                    | ( 1.17)                      | ( 1.51)                      | ( 3.25)                   | ( 1.50)                    |
| 活性炭塔ガスの空塔速度 (m/sec)               | ( 0.47)                   | ( 0.48)                      | ( 0.50)                      | ( 0.28)                   | ( 0.50)                    |

( ) 内の数字は設計仕様書による数字

を示し、酸・アルカリ洗淨の効果に疑問が残るが、次の活性炭吸着排出口（右欄）ではまずまずの効果を示している。酸・アルカリ洗淨でなぜ臭気が増巾されたのかは、今の所不明であるが、後述の水洗淨における増巾現象と共に今後詳細に検討してみたいと考えている。

〔水処理系脱臭装置〕 前曝気槽、初洗、曝気槽に設置した覆蓋（二重覆蓋の下部）内の空気を捕集し、酸・アルカリ洗淨、活性炭吸着によって脱臭している。臭気濃度については98~55~17と順調に値が低下しており、排出口ですでに敷地境界なみ（東京都の条例で20~10）の値となっている。臭気物質としてはメチルメルカプタンとか、有機塩素化合物、ある種の炭化水素の濃度の減少が目立つ。

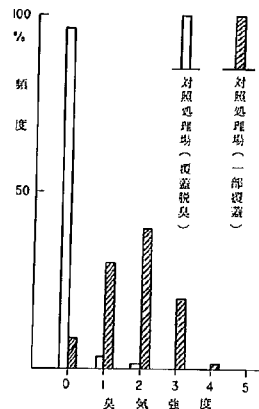
〔濃縮槽系脱臭装置〕 濃縮槽上層内から捕集した臭気とし尿投入槽からの臭気を混合し、水洗、イオン交換、活性炭吸着によって脱臭している。し尿投入槽からの臭気が強いため、原臭の臭気濃度は10000台と高く、硫化水素、メチルメルカプタンも非常に高い、プロセス毎の脱臭効果をみると、臭気濃度は水洗後に増巾されて高くなっており、その原因は硫黄化合物の増加にあるようである。イオン交換を行なうと臭気濃度も1/3以下に下がり、硫黄化合物も減っている。しかし有機塩素化合物や、炭化水素類の減少には効果がなくむしろ増巾する傾向がある。活性炭吸着後は、臭気濃度のオーダーは1桁下がるものの高い値であり、もし東京都のような規制(300~1000)が行なわれると、それを越えてしまうこともありうる値を示している。また興味深いのは、炭化水素（記号で30~40）の濃度が脱臭処理するほど段々と高くなってゆくことである。一方、これらの物質は水洗での効果が高いことから、プロセスの組合せを再検討してみる価値がありそうである。またし尿投入槽からの臭気はこのデータでみるかぎり分離し、直接蒸餾法など別途の方法を検討した方がよいようである。

〔洗淨槽系脱臭装置〕 濃縮槽と同様、洗淨槽上層内の臭気を捕集し、酸アルカリ洗淨、活性炭吸着によって脱臭している。臭気濃度は410~98~10以下とプロセスが進むに従って確実に低下し、脱臭効率が高い。恐らく硫化水素の減少が、これに寄与しているものと思われる。しかし、酸・アルカリ洗淨ではメチルメルカプタンが増加し、炭化水素（記号で30~40）も少しであるが増加している。又活性炭吸着後は、ペンタンなどの炭化水素とジクロルメタン+アセトンの増加が目立つ。

以上より推察するに、下水処理場の臭気の主因は、硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物にあり、これらの物質を除去することによって相当大巾な脱臭が図れそうである。しかし、水洗浄とか、酸・アルカリ洗浄などのような単一操作だけではその除去が難しく、活性炭吸着などとの組合せがどうしても必要そうである。がその組合せ順序についてはなお検討が必要と思われる。

### 3.4.3 臭気強度の判定結果

パネル3名が1組となり、処理場周辺を歩行巡回し、風下に当る敷地境界線において臭気強度の判定を行なった。判定は15分間、15秒毎に臭気強度を判定し記録した。パネル3名の判定結果を集計して、強度別の頻度分布を作成した。結果を図7に示す。同図において白棒が調査対象の処理場であり、黒棒は、覆蓋や脱臭装置のない対照の処理場である。これらの結果から、覆蓋・脱臭装置のある処理場の敷地境界では95%以上が無臭であり、どんなに強い場合でも何のにおいであるかわかる弱いにおい程度であることがわかり、対照処理場と比べてみると、覆蓋や脱臭装置を施した効果を明らかに認めることができる。



### 3.4.4 臭気排出強度 (Oder Emission Rate) の算定

原臭及び脱臭後の臭気濃度および換気量や排気量から、個々の施設のOERを算出することができ、それを合計することによって、全臭気排出強度 (TOER) を求めることができる。調査対象とした処理場についてTOERを求めると、原臭段階では  $1.6 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{分}$  であり「現在小規模の公害が起っているがその可能性を内在している」範ちゅうに入り、脱臭後は  $1.2 \times 10^3 \text{ Nm}^3/\text{分}$  となって、92.5%程TOERが減少していることがわかる。

### 3.4.5 その他の検討項目

上記のTOERに関連して、TOERを処理水量で除した原単位の比較、臭気物質濃度を閾値で除した臭気濃度の合計と実測臭気濃度との比較、水質と臭気の質や量との関係などについても若干の検討は行なったが、紙数の都合もあり、脱臭の経済性とともにも本稿では記述を省略した。

## 4. 今後の課題

昭和51年度の予備的調査をもとに、本年度は覆蓋や脱臭装置を設置している処理場を対象に、発生臭気や、脱臭装置の実態を調べた。しかし、予算的・時間的制約があつて極めて限られたケースでの調査しかできなかった。このため、今後は、ケースを増やし臭気発生の季節的な変動、日間、週間の時間的な変動、および空間的な変動 (例えば曝気槽の流下方向変化) などをより精密に調査するとともに処理場で検知し得た化学物質の閾値濃度を、三点比較法など、ある程度公定化された方法により決定したり、物質毎の刺激係数 (ウェバフェヒナー法測、 $E = K \log C, E$ : 刺激の強さ、 $C$ : 物質濃度、における定数  $K$ ) をもとめるなど基礎的なデータを収集し、さらに脱臭のメカニズム、大気中の拡散メカニズムの解明を行なって、合理的、効率的な脱臭対策手法の確立を図る必要がある。

## 6. リン除去に関する調査

三次処理研究室 室長 安中 徳二

研究員 京才 俊則

研究員 小越真佐司

太田 久昭

### 1. 調査の目的と必要性

琵琶湖、諏訪湖、瀬戸内海など、湖沼、海域等停滞水域の富栄養化が社会的な問題になっているがその主要な原因物質は水に含まれる窒素、リンなどの栄養塩類であるとされている。

下水道研究室の調査によると、わが国の家庭下水中の窒素は約  $27\text{mg}/\ell$ 、リンは約  $4\text{mg}/\ell$  であるが現行の活性汚泥を中心とする2次処理ではこれらを十分に除去することはできない。一方、富栄養化する栄養塩類の限界濃度はきわめて微量で、2次処理水が大量に滞留するような水域では、2次処理水のため富栄養化する可能性がある。したがって水域によっては流入する下水中の窒素、リンを除去するために、下水の3次処理、あるいは高度処理を実施する必要があると考えられる。

本調査は、栄養塩類のうちリンを凝集沈殿によって除去する手法の確立と、設計条件、建設費、維持管理費、および維持管理上の問題点等を解明することを目的としている。

### 2. 51年度までの調査成果

51年度までの調査成果は、石灰凝集沈殿法および金属塩凝集沈殿法によるリン除去に大別される。

#### 2.1 石灰凝集沈殿法

a. 石灰添加後の残留リン濃度の第一義的な影響因子は、石灰注入により上昇する下水のpHであり、pHと残留リン濃度の関係を明らかにした。 b. 目標とするpHまで上昇させるのに必要な石灰添加量と下水のMアルカリ度との関係を明らかにした。 c. 凝集剤としての消石灰と生石灰を比較し、消石灰の方が優れていることを見出した。 d. 横須賀パイロットプラントを設置し、パイロットプラント規模における有機物、リン等の除去状況を求めた。 e. パイロットプラントに発生した炭酸カルシウムのスケールについて調査した。 f. 再炭酸塩化の最適条件を求めた。 g. 2次処理プロセスにおける汚泥系循環水による水処理系へのリンの負荷の回帰が大きいことを指摘し、これを凝集沈殿によって除去する手法を調査した。 h. 遠心分離機による炭酸カルシウムと他の不純分の分別回収方法を明らかにした。 i. 回収した炭酸カルシウムからの生石灰再生法の基礎的実験を行った。 j. 石灰沈殿池における沈殿効率、およびリン除去効率改善について種々の因子を取り出しその効果を調査した。 k. 石灰沈殿池越流水中に残留する浮遊性リンがアンモニアストリッピング、再炭酸塩化と流下し、pHが低下するのに伴って再溶解化することを指摘し、石灰沈殿池越流水を直接 $\text{H}_2\text{O}_2$ 過する手法の実用性を調査した。

## 2.2 金属塩凝集沈殿法

- a. 金属塩凝集沈殿における  $Al/P-D, Fe/P-D, (Al+Fe)/P-D$  で表わされるモル比、および原水中の溶解性リン ( $P-D$ ) によって、処理水の溶解性リンを推定する方法を見出した。
- b. 金属塩として硫酸バンド、 $PAC$ 、アルミン酸ソーダ、塩化第2鉄および  $MICS$  をリン除去効率、沈降性、および汚泥脱水性から比較し、総合的には硫酸バンドが優れていることを見出した。
- c. 硫酸バンドを用いて、モル比制御の有効性を室内実験により調査した。
- d. 金属塩沈殿池における沈殿効率、およびリン除去効率改善について種々の因子を取り出しその効果を調査した。
- e. 横須賀パイロットプラントで発生した硫酸バンド等の金属塩汚泥を遠心分離機で脱水する方法を確立した。
- f. 京都パイロットプラントに凝集沈殿装置を設置し、リンの連続自動分析装置、汚泥界面計、汚泥濃度計、濁度計、 $pH$  計等、金属塩凝集沈殿関連の分析装置の実用性、有効性について調査した。

## 3. 52年度の調査成果

### 3.1 調査の概要

52年度に行った調査の概要は次の通りである。

- a. 硫酸バンド汚泥の最適返送方法を求める調査—京都パイロットプラント：硫酸バンド汚泥にはまだリン除去能力が存在しており、これを返送することによって硫酸バンド凝集沈殿によるリン除去性が向上することが知られてきた。本調査より、硫酸バンド汚泥の  $SR T$  を 0.6 程度に保つことにより、最も効果的に硫酸バンド汚泥を利用できることが分った。
- b. 再凝集法の実用性に関する調査—横須賀パイロットプラント：硫酸バンド汚泥の有効利用等を目的として再凝集法を考察し、本法の実用性と問題点を明らかにしてきた。
- c. 生下水の物理化学処理の調査—横須賀パイロットプラント：凝集沈殿—浮遊—活性炭吸着から成る生下水、および1次処理水の物理化学処理と、従来の2次処理とを比較し、物理化学処理によって2次処理水と同程度以上の水が得られることを確認した。
- d. 硫酸バンド汚泥と2次処理汚泥の混合脱水：京都パイロットプラント、横須賀パイロットプラントより発生した硫酸バンド汚泥を2次処理汚泥と混合し、リーフテスト、加圧浮遊テストを行い硫酸バンド汚泥を2次処理汚泥と混合脱水することにより、硫酸バンド汚泥の脱水性が改善されることを明らかにした。
- e. 硫酸バンド凝集沈殿におけるゼータ電位測定の有効性：2次処理水の硫酸バンド凝集沈殿においては凝集剤添加量を増加させてもゼータ電位が変化しないことを認め、リンの除去が十分であれば濁質も十分除去されることを推論した。
- f. 硫酸バンド汚泥のリン除去能力に関する室内実験：凝集沈殿において汚泥の返送によりリンが除去されるがこの機構をジャーテストにより調べ、汚泥が保持しているリンとアルミの比と水中に残留するリン濃度との間には Freundlich や Langmuir の吸着平衡式が成り立っていることを見出した。なおまだ確認中のため本文は省略する。

### 3.2 硫酸バンド汚泥の最適返送方法を求める調査—京都パイロットプラント

表-1に実験条件及び水質分析結果を示す。沈殿池水面積負荷はいづれの実験でも30m<sup>2</sup>/日とした。

表-1 実験条件及び水質分析結果

投入水：2次処理水

| 実験区         |              | I     |       |       |       |       | II    |       |       |       |       | III   |       |       |        |
|-------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 実験番号        |              | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14     |
| 実験期間        |              | 1/1~  | 1/22~ | 3/14~ | 5/28~ | 8/11~ | 6/25~ | 7/13~ | 7/22~ | 8/3~  | 8/20~ | 9/3~  | 9/17~ | 9/30~ | 10/20~ |
| 運転条件        | 返送率 %        | 227   | 0     | 208   | 83    | 12    | 0     | 0     | 82    | 17    | 0     | 218   | 65    | 10    | 50     |
|             | 余剰引込率 %      | 0.3   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.5   | 0.6   | 2.6   | 0.5   | 0.6   | 0.6   | 0.7   | 0.7   | 0.7    |
|             | Al注入率 mg/l   | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 6     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 6     | 9     | 12     |
|             | モル比 m/P-D    | 5.1   | 4.8   | 7.6   | 3.6   | 5.2   | 7.9   | 3.6   | 3.4   | 2.8   | 3.4   | 7.2   | 9.1   | 11.6  | 11.6   |
|             | SRT 日        | 1.61  |       | 1.49  | 0.90  | 0.58  |       |       | 0.64  | 0.66  | 1.54  | 0.88  | 0.71  | 0.71  | 1.05   |
| 全リン         | 投入水 mgP/l    | 158   | 1.69  | 108   | 135   | 1.42  | 297   | 104   | 112   | 146   | 141   | 107   | 110   | 125   | 154    |
|             | 流出水 mgP/l    | 124   | 1.01  | 070   | 096   | 0.97  | 238   | 068   | 271   | 059   | 103   | 092   | 070   | 035   | 023    |
|             | 引抜汚泥 mgP/g   | 175   | 2.67  | 278   | 305   | 2.66  | 107   | 326   | 403   | 306   | 404   | 274   | 233   | 210   | 70     |
|             | 急速攪拌池水 mgP/l | 794   |       | 892   | 692   | 9.94  |       |       | 355   | 709   | 1.44  | 371   | 673   | 170   | 894    |
|             | 除去率 %        | 215   | 4.82  | 3.52  | 2.89  | 3.17  | 60.8  | 34.6  | 3.66  | 5.95  | 30.3  | 1.40  | 3.63  | 72.0  | 85.0   |
| 溶解性リン (P-D) | 投入水 mgP/l    | 134   | 1.10  | 0.91  | 1.22  | 1.32  | 0.87  | 0.97  | 1.01  | 1.25  | 1.14  | 1.01  | 0.95  | 1.14  | 1.21   |
|             | 流出水 mgP/l    | 042   | 0.44  | 0.22  | 0.28  | 0.24  | 0.09  | 0.31  | 0.31  | 0.36  | 0.47  | 0.41  | 0.24  | 0.09  | 0.05   |
|             | 引抜汚泥 mgP/l   | 035   | 0.19  | 0.13  | 0.15  | 0.16  | 0.12  | 0.26  | 0.25  | 0.31  | 0.44  | 0.39  | 0.33  | 0.24  | 0.11   |
|             | 急速攪拌池水 mgP/l | 049   |       | 0.25  | 0.30  | 0.33  |       |       | 0.76  | 0.74  |       | 1.02  | 0.46  | 0.83  | 0.13   |
|             | 除去率 %        | 68.7  | 6.85  | 7.58  | 7.70  | 8.18  | 8.97  | 6.80  | 6.93  | 7.12  | 5.85  | 5.94  | 7.50  | 9.21  | 9.59   |
| SS          | 投入水 mg/l     | 119   | 97    | 84    | 82    | 82    | 92    | 74    | 78    | 83    | 79    | 93    | 112   | 116   | 127    |
|             | 流出水 mg/l     | 324   | 248   | 207   | 158   | 167   | 105   | 93    | 103   | 87    | 110   | 110   | 125   | 102   | 90     |
|             | 引抜汚泥 mg/l    | 2180  | 1,081 | 1,568 | 1,813 | 2,384 | 3,876 | 1,210 | 584   | 1,382 | 921   | 847   | 2,395 | 2,572 | 4,946  |
|             | 急速攪拌池水 mg/l  | 430   |       | 314   | 1.65  | 1.22  |       |       | 61    | 79    |       | 170   | 174   | 136   | 284    |
|             | 除去率 %        | 68.7  | 6.85  | 7.58  | 7.70  | 8.18  | 8.97  | 6.80  | 6.93  | 7.12  | 5.85  | 5.94  | 7.50  | 9.21  | 9.59   |
| SS          | 流入 g/日       | 3630  | 2939  | 2562  | 2501  | 2501  | 2806  | 2251  | 2379  | 2532  | 2410  | 2837  | 3416  | 3533  | 3874   |
|             | 流出 g/日       | 5882  | 7561  | 6314  | 4819  | 5094  | 3233  | 2827  | 3142  | 2854  | 3355  | 3355  | 3813  | 9111  | 2746   |
|             | 余剰 g/日       | 1944  | 3025  | 3002  | 3263  | 4291  | 6980  | 2178  | 1051  | 2488  | 1588  | 1525  | 4975  | 5401  | 10387  |
|             | 発生 g/日       | 8,995 | 7,631 | 6,754 | 5,881 | 6,884 | 7,407 | 2,758 | 1,614 | 2,610 | 2,003 | 2,043 | 5,272 | 4,974 | 9,258  |
|             | 除去率 %        | 68.7  | 6.85  | 7.58  | 7.70  | 8.18  | 8.97  | 6.80  | 6.93  | 7.12  | 5.85  | 5.94  | 7.50  | 9.21  | 9.59   |
| PH          | 投入水          | 7.2   | 7.2   | 7.2   | 7.1   | 7.0   | 6.8   | 6.8   | 6.9   | 6.8   | 7.0   | 7.0   | 6.3   | 6.9   | 7.1    |
|             | 流出水          | 6.7   | 6.9   | 6.9   | 6.8   | 6.8   | 6.6   | 6.7   | 6.7   | 6.6   | 6.8   | 6.9   | 6.6   | 6.6   | 6.6    |
| M・アルカリ度     | 投入水 mg/l     | 1545  | 1587  | 1764  | 1483  | 1475  | 1138  | 1240  | 1251  | 1182  | 1140  | 1239  | 1256  | 1225  | 1492   |
|             | 流出水 mg/l     | 1330  | 1347  | 1543  | 1026  | 1232  | 830   | 1046  | 1102  | 1003  | 970   | 1000  | 1105  | 1053  | 962    |
| 出度比         | 一般池          | 180   | 205   | 217   | 232   | 234   | 242   | 268   | 278   | 206   | 361   | 371   | 246   | 230   | 226    |

汚泥の系内滞留時間を表わす示標として、活性汚泥法で用いられているSRTの式を利用した。

$$SRT = \frac{(V_a + V_s) \cdot X}{Q \cdot X_e + Q_w \cdot X_r} \quad (\text{日})$$

ここで、 $V_a$ ：攪拌池溶積 (m<sup>3</sup>)  $V_s$ ：沈殿池容積 (m<sup>3</sup>)  $X$ ：攪拌池のSS (mg/l)  $Q$ ：流入水量 (m<sup>3</sup>/日)  $X_e$ ：流出水のSS (mg/l)  $O_w$ ：余剰汚泥量 (m<sup>3</sup>/日)  $X_r$ ：余剰汚泥のSS (mg/l)

P-Dの除去率と注入汚泥濃度との関係が、SRTによってどのように変化するかをパッチテストによって求め、図-1に示した。ただし試料は2次処理水で、SRT=0の汚泥は実験室で作った汚泥である。図より、汚泥濃度が一定の場合には、P-Dの除去率はSRTが増大するに伴って低下し、

SRTが一定の場合には汚泥濃度の増大に伴って増大することがわかる。一方、連続運転では、SRTと汚泥濃度が比例するため、汚泥返送によるP-Dの除去率を最大にするSRT及び汚泥濃度が存在することが予想される。図-2に実験区I及びIIのP-Dの除去率とSRTの関係を示した。ただし、実験区I-6は流入水質が大きく変化したので除外した。いずれの実験区においても、SRT=0.6付近にP-Dの除去率を最大にする点があることがわかる。これが、流入水のP-Dに対するアルミニウムのモル比増大のためでないことは、実験区Iで、必ずしもモル比の大きくない

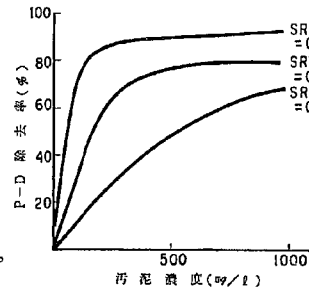


図-1 パッチの場合のP-D除去率と汚泥濃度の関係

実験5が最大のP-D除去率を示していることや、実験区Ⅱで、モル比のいちばん小さい実験9が最大のP-D除去率を示していることから明らかである。

実験区ⅠとⅡの汚泥1g当りのP-Tを平均値と比較すると、それぞれ $24.4\text{mg}\cdot\text{P}/\text{g}\cdot\text{SS}$ 及び $36.0\text{mg}\cdot\text{P}/\text{g}\cdot\text{SS}$ となり、実験区Ⅰの汚泥1g当りのP-Tが実験区Ⅱに比べて少ない。これは、実験区Ⅰでは、汚泥中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の $\text{AlPO}_4$ に対する比率が実験区Ⅱに比べて大きいことによると考えられる。また、返送汚泥のみによるP-Dの除去率は、実験区Ⅰの方が実験区Ⅱより大きい。以上のことから、返送汚泥中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ がP-Dの除去に寄与していることが推察される。

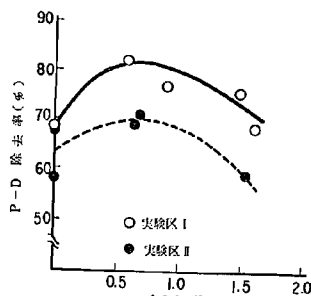


図-2 連続運転の場合のP-D除去率とSRTの関係

### 3.3 再凝集法の実用性に関する調査—横須賀パイロットプラント

硫酸バンド汚泥にはまだリン除去能力が存在し、3.2より硫酸バンド汚泥のSRTを0.6程度にすることによってこの効果を最大に利用できることが分った。表-1において、急速攪拌池水のP-Dとは、返送汚泥と2次処理水のみを混合したときのP-Dを示すものであるが、この値と流出水のP-Dを実験区Ⅰ-1, 3, 4および5で平均して比較すると前者が0.34, 後者が0.29 $\text{mg}/\ell$ , またP-D除去率ではそれぞれ72%, 76%となっている。すなわち、表-1の結果を別の角度から考察すると、汚泥返送後に硫酸バンドを $6\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ 添加してもP-D除去量が0.05 $\text{mg}/\ell$ , 除去率が4%しか向上して

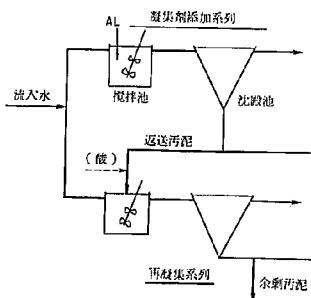


図-3 再凝集法

いないことになる。このため、1系列は凝集剤添加系列とし、他系列は凝集剤を添加しないで、2系列から発生した汚泥を返送し、これのみで凝集沈殿を行い（再凝集系列と呼ぶことにする、図-3）、硫酸バンド汚泥のリン除去能力を最大に利用することを考案した。この方法を再凝集法ということとする。

本法の実用性をほぼ同一の凝集沈殿池2系列のある横須賀パイロットプラントで調査した。実験条件を表-2に、結果を表-3に示す。実験1では凝集剤添加系列（以下A系列という）で沈殿池から引抜かれた汚泥を全量、再凝集系列（以下B系列という）に戻し、ブランク実験とした。しかし、B系列のP-D除去率はわずか9%にとどまっ

表-2 再凝集法の実験条件

| 実験番号                                                                                        | 1 | 2     | 3   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---|-------|-----|
| 流入水(A, B系列) <sup>1)</sup>                                                                   |   | 2次処理水 |     |
| 沈殿池水面積負荷( $\text{m}^2/\text{h}$ , A, B系列)                                                   |   | 5.0   |     |
| 硫酸アルミニウム添加量( $\text{mg}\cdot\text{Al}/\ell$ , A系列)                                          |   | 4     |     |
| 汚泥引抜量( $\text{g}$ , A, B系列) <sup>2)</sup>                                                   |   | 0.66  |     |
| ポリマー添加量( $\text{mg}/\ell$ , A, B系列)                                                         | 0 | 0.2   | 0.2 |
| 返送汚泥率( $\%$ , B系列)                                                                          | 0 | 2.0   | 0   |
| 返送汚泥への硫酸添加量( $1\text{N}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{CC}/\text{汚泥1g}\cdot\text{分}$ ) | 0 | 0     | 5.0 |

1) A系列：凝集剤添加系列，B系列：再凝集系列

2) A系列の引抜汚泥は全量B系列に戻している。

た。実験2は実験1の条件に、B系列で汚泥返送の条件を加えた。この結果P-D除去率は多少上昇したが、それでも14%と満足のいく値ではなかった。実験1, 2の沈殿水のpHを表-3より考察すると、A系列では2次処理水にくらべ、わずかに低下しているが

表-4 汚泥のpHのP, ortho-D除去に及ぼす影響

| 1次処理添加量 (mg/l) | 原水 | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 | 195 | 200 | 205 | 210 | 215 | 220 | 225 | 230 | 235 | 240 | 245 | 250 | 255 | 260 | 265 | 270 | 275 | 280 | 285 | 290 | 295 | 300 | 305 | 310 | 315 | 320 | 325 | 330 | 335 | 340 | 345 | 350 | 355 | 360 | 365 | 370 | 375 | 380 | 385 | 390 | 395 | 400 | 405 | 410 | 415 | 420 | 425 | 430 | 435 | 440 | 445 | 450 | 455 | 460 | 465 | 470 | 475 | 480 | 485 | 490 | 495 | 500 | 505 | 510 | 515 | 520 | 525 | 530 | 535 | 540 | 545 | 550 | 555 | 560 | 565 | 570 | 575 | 580 | 585 | 590 | 595 | 600 | 605 | 610 | 615 | 620 | 625 | 630 | 635 | 640 | 645 | 650 | 655 | 660 | 665 | 670 | 675 | 680 | 685 | 690 | 695 | 700 | 705 | 710 | 715 | 720 | 725 | 730 | 735 | 740 | 745 | 750 | 755 | 760 | 765 | 770 | 775 | 780 | 785 | 790 | 795 | 800 | 805 | 810 | 815 | 820 | 825 | 830 | 835 | 840 | 845 | 850 | 855 | 860 | 865 | 870 | 875 | 880 | 885 | 890 | 895 | 900 | 905 | 910 | 915 | 920 | 925 | 930 | 935 | 940 | 945 | 950 | 955 | 960 | 965 | 970 | 975 | 980 | 985 | 990 | 995 | 1000 | 1005 | 1010 | 1015 | 1020 | 1025 | 1030 | 1035 | 1040 | 1045 | 1050 | 1055 | 1060 | 1065 | 1070 | 1075 | 1080 | 1085 | 1090 | 1095 | 1100 | 1105 | 1110 | 1115 | 1120 | 1125 | 1130 | 1135 | 1140 | 1145 | 1150 | 1155 | 1160 | 1165 | 1170 | 1175 | 1180 | 1185 | 1190 | 1195 | 1200 | 1205 | 1210 | 1215 | 1220 | 1225 | 1230 | 1235 | 1240 | 1245 | 1250 | 1255 | 1260 | 1265 | 1270 | 1275 | 1280 | 1285 | 1290 | 1295 | 1300 | 1305 | 1310 | 1315 | 1320 | 1325 | 1330 | 1335 | 1340 | 1345 | 1350 | 1355 | 1360 | 1365 | 1370 | 1375 | 1380 | 1385 | 1390 | 1395 | 1400 | 1405 | 1410 | 1415 | 1420 | 1425 | 1430 | 1435 | 1440 | 1445 | 1450 | 1455 | 1460 | 1465 | 1470 | 1475 | 1480 | 1485 | 1490 | 1495 | 1500 | 1505 | 1510 | 1515 | 1520 | 1525 | 1530 | 1535 | 1540 | 1545 | 1550 | 1555 | 1560 | 1565 | 1570 | 1575 | 1580 | 1585 | 1590 | 1595 | 1600 | 1605 | 1610 | 1615 | 1620 | 1625 | 1630 | 1635 | 1640 | 1645 | 1650 | 1655 | 1660 | 1665 | 1670 | 1675 | 1680 | 1685 | 1690 | 1695 | 1700 | 1705 | 1710 | 1715 | 1720 | 1725 | 1730 | 1735 | 1740 | 1745 | 1750 | 1755 | 1760 | 1765 | 1770 | 1775 | 1780 | 1785 | 1790 | 1795 | 1800 | 1805 | 1810 | 1815 | 1820 | 1825 | 1830 | 1835 | 1840 | 1845 | 1850 | 1855 | 1860 | 1865 | 1870 | 1875 | 1880 | 1885 | 1890 | 1895 | 1900 | 1905 | 1910 | 1915 | 1920 | 1925 | 1930 | 1935 | 1940 | 1945 | 1950 | 1955 | 1960 | 1965 | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1990 | 1995 | 2000 | 2005 | 2010 | 2015 | 2020 | 2025 | 2030 | 2035 | 2040 | 2045 | 2050 | 2055 | 2060 | 2065 | 2070 | 2075 | 2080 | 2085 | 2090 | 2095 | 2100 | 2105 | 2110 | 2115 | 2120 | 2125 | 2130 | 2135 | 2140 | 2145 | 2150 | 2155 | 2160 | 2165 | 2170 | 2175 | 2180 | 2185 | 2190 | 2195 | 2200 | 2205 | 2210 | 2215 | 2220 | 2225 | 2230 | 2235 | 2240 | 2245 | 2250 | 2255 | 2260 | 2265 | 2270 | 2275 | 2280 | 2285 | 2290 | 2295 | 2300 | 2305 | 2310 | 2315 | 2320 | 2325 | 2330 | 2335 | 2340 | 2345 | 2350 | 2355 | 2360 | 2365 | 2370 | 2375 | 2380 | 2385 | 2390 | 2395 | 2400 | 2405 | 2410 | 2415 | 2420 | 2425 | 2430 | 2435 | 2440 | 2445 | 2450 | 2455 | 2460 | 2465 | 2470 | 2475 | 2480 | 2485 | 2490 | 2495 | 2500 | 2505 | 2510 | 2515 | 2520 | 2525 | 2530 | 2535 | 2540 | 2545 | 2550 | 2555 | 2560 | 2565 | 2570 | 2575 | 2580 | 2585 | 2590 | 2595 | 2600 | 2605 | 2610 | 2615 | 2620 | 2625 | 2630 | 2635 | 2640 | 2645 | 2650 | 2655 | 2660 | 2665 | 2670 | 2675 | 2680 | 2685 | 2690 | 2695 | 2700 | 2705 | 2710 | 2715 | 2720 | 2725 | 2730 | 2735 | 2740 | 2745 | 2750 | 2755 | 2760 | 2765 | 2770 | 2775 | 2780 | 2785 | 2790 | 2795 | 2800 | 2805 | 2810 | 2815 | 2820 | 2825 | 2830 | 2835 | 2840 | 2845 | 2850 | 2855 | 2860 | 2865 | 2870 | 2875 | 2880 | 2885 | 2890 | 2895 | 2900 | 2905 | 2910 | 2915 | 2920 | 2925 | 2930 | 2935 | 2940 | 2945 | 2950 | 2955 | 2960 | 2965 | 2970 | 2975 | 2980 | 2985 | 2990 | 2995 | 3000 | 3005 | 3010 | 3015 | 3020 | 3025 | 3030 | 3035 | 3040 | 3045 | 3050 | 3055 | 3060 | 3065 | 3070 | 3075 | 3080 | 3085 | 3090 | 3095 | 3100 | 3105 | 3110 | 3115 | 3120 | 3125 | 3130 | 3135 | 3140 | 3145 | 3150 | 3155 | 3160 | 3165 | 3170 | 3175 | 3180 | 3185 | 3190 | 3195 | 3200 | 3205 | 3210 | 3215 | 3220 | 3225 | 3230 | 3235 | 3240 | 3245 | 3250 | 3255 | 3260 | 3265 | 3270 | 3275 | 3280 | 3285 | 3290 | 3295 | 3300 | 3305 | 3310 | 3315 | 3320 | 3325 | 3330 | 3335 | 3340 | 3345 | 3350 | 3355 | 3360 | 3365 | 3370 | 3375 | 3380 | 3385 | 3390 | 3395 | 3400 | 3405 | 3410 | 3415 | 3420 | 3425 | 3430 | 3435 | 3440 | 3445 | 3450 | 3455 | 3460 | 3465 | 3470 | 3475 | 3480 | 3485 | 3490 | 3495 | 3500 | 3505 | 3510 | 3515 | 3520 | 3525 | 3530 | 3535 | 3540 | 3545 | 3550 | 3555 | 3560 | 3565 | 3570 | 3575 | 3580 | 3585 | 3590 | 3595 | 3600 | 3605 | 3610 | 3615 | 3620 | 3625 | 3630 | 3635 | 3640 | 3645 | 3650 | 3655 | 3660 | 3665 | 3670 | 3675 | 3680 | 3685 | 3690 | 3695 | 3700 | 3705 | 3710 | 3715 | 3720 | 3725 | 3730 | 3735 | 3740 | 3745 | 3750 | 3755 | 3760 | 3765 | 3770 | 3775 | 3780 | 3785 | 3790 | 3795 | 3800 | 3805 | 3810 | 3815 | 3820 | 3825 | 3830 | 3835 | 3840 | 3845 | 3850 | 3855 | 3860 | 3865 | 3870 | 3875 | 3880 | 3885 | 3890 | 3895 | 3900 | 3905 | 3910 | 3915 | 3920 | 3925 | 3930 | 3935 | 3940 | 3945 | 3950 | 3955 | 3960 | 3965 | 3970 | 3975 | 3980 | 3985 | 3990 | 3995 | 4000 | 4005 | 4010 | 4015 | 4020 | 4025 | 4030 | 4035 | 4040 | 4045 | 4050 | 4055 | 4060 | 4065 | 4070 | 4075 | 4080 | 4085 | 4090 | 4095 | 4100 | 4105 | 4110 | 4115 | 4120 | 4125 | 4130 | 4135 | 4140 | 4145 | 4150 | 4155 | 4160 | 4165 | 4170 | 4175 | 4180 | 4185 | 4190 | 4195 | 4200 | 4205 | 4210 | 4215 | 4220 | 4225 | 4230 | 4235 | 4240 | 4245 | 4250 | 4255 | 4260 | 4265 | 4270 | 4275 | 4280 | 4285 | 4290 | 4295 | 4300 | 4305 | 4310 | 4315 | 4320 | 4325 | 4330 | 4335 | 4340 | 4345 | 4350 | 4355 | 4360 | 4365 | 4370 | 4375 | 4380 | 4385 | 4390 | 4395 | 4400 | 4405 | 4410 | 4415 | 4420 | 4425 | 4430 | 4435 | 4440 | 4445 | 4450 | 4455 | 4460 | 4465 | 4470 | 4475 | 4480 | 4485 | 4490 | 4495 | 4500 | 4505 | 4510 | 4515 | 4520 | 4525 | 4530 | 4535 | 4540 | 4545 | 4550 | 4555 | 4560 | 4565 | 4570 | 4575 | 4580 | 4585 | 4590 | 4595 | 4600 | 4605 | 4610 | 4615 | 4620 | 4625 | 4630 | 4635 | 4640 | 4645 | 4650 | 4655 | 4660 | 4665 | 4670 | 4675 | 4680 | 4685 | 4690 | 4695 | 4700 | 4705 | 4710 | 4715 | 4720 | 4725 | 4730 | 4735 | 4740 | 4745 | 4750 | 4755 | 4760 | 4765 | 4770 | 4775 | 4780 | 4785 | 4790 | 4795 | 4800 | 4805 | 4810 | 4815 | 4820 | 4825 | 4830 | 4835 | 4840 | 4845 | 4850 | 4855 | 4860 | 4865 | 4870 | 4875 | 4880 | 4885 | 4890 | 4895 | 4900 | 4905 | 4910 | 4915 | 4920 | 4925 | 4930 | 4935 | 4940 | 4945 | 4950 | 4955 | 4960 | 4965 | 4970 | 4975 | 4980 | 4985 | 4990 | 4995 | 5000 | 5005 | 5010 | 5015 | 5020 | 5025 | 5030 | 5035 | 5040 | 5045 | 5050 | 5055 | 5060 | 5065 | 5070 | 5075 | 5080 | 5085 | 5090 | 5095 | 5100 | 5105 | 5110 | 5115 | 5120 | 5125 | 5130 | 5135 | 5140 | 5145 | 5150 | 5155 | 5160 | 5165 | 5170 | 5175 | 5180 | 5185 | 5190 | 5195 | 5200 | 5205 | 5210 | 5215 | 5220 | 5225 | 5230 | 5235 | 5240 | 5245 | 5250 | 5255 | 5260 | 5265 | 5270 | 5275 | 5280 | 5285 | 5290 | 5295 | 5300 | 5305 | 5310 | 5315 | 5320 | 5325 | 5330 | 5335 | 5340 | 5345 | 5350 | 5355 | 5360 | 5365 | 5370 | 5375 | 5380 | 5385 | 5390 | 5395 | 5400 | 5405 | 5410 | 5415 | 5420 | 5425 | 5430 | 5435 | 5440 | 5445 | 5450 | 5455 | 5460 | 5465 | 5470 | 5475 | 5480 | 5485 | 5490 | 5495 | 5500 | 5505 | 5510 | 5515 | 5520 | 5525 | 5530 | 5535 | 5540 | 5545 | 5550 | 5555 | 5560 | 5565 | 5570 | 5575 | 5580 | 5585 | 5590 | 5595 | 5600 | 5605 | 5610 | 5615 | 5620 | 5625 | 5630 | 5635 | 5640 | 5645 | 5650 | 5655 | 5660 | 5665 | 5670 | 5675 | 5680 | 5685 | 5690 | 5695 | 5700 | 5705 | 5710 | 5715 | 5720 | 5725 | 5730 | 5735 | 5740 | 5745 | 5750 | 5755 | 5760 | 5765 | 5770 | 5775 | 5780 | 5785 | 5790 | 5795 | 5800 | 5805 | 5810 | 5815 | 5820 | 5825 | 5830 | 5835 | 5840 | 5845 | 5850 | 5855 | 5860 | 5865 | 5870 | 5875 | 5880 | 5885 | 5890 | 5895 | 5900 | 5905 | 5910 | 5915 | 5920 | 5925 | 5930 | 5935 | 5940 | 5945 | 5950 | 5955 | 5960 | 5965 | 5970 | 5975 | 5980 | 5985 | 5990 | 5995 | 6000 | 6005 | 6010 | 6015 | 6020 | 6025 | 6030 | 6035 | 6040 | 6045 | 6050 | 6055 | 6060 | 6065 | 6070 | 6075 | 6080 | 6085 | 6090 | 6095 | 6100 | 6105 | 6110 | 6115 | 6120 | 6125 | 6130 | 6135 | 6140 | 6145 | 6150 | 6155 | 6160 | 6165 | 6170 | 6175 | 6180 | 6185 | 6190 | 6195 | 6200 | 6205 | 6210 | 6215 | 6220 | 6225 | 6230 | 6235 | 6240 | 6245 | 6250 | 6255 | 6260 | 6265 | 6270 | 6275 | 6280 | 6285 | 6290 | 6295 | 6300 | 6305 | 6310 | 6315 | 6320 | 6325 | 6330 | 6335 | 6340 | 6345 | 6350 | 6355 | 6360 | 6365 | 6370 | 6375 | 6380 | 6385 | 6390 | 6395 | 6400 | 6405 | 6410 | 6415 | 6420 | 6425 | 6430 | 6435 | 6440 | 6445 | 6450 | 6455 | 6460 | 6465 | 6470 | 6475 | 6480 | 6485 | 6490 | 6495 | 6500 | 6505 | 6510 | 6515 | 6520 | 6525 | 6530 | 6535 | 6540 | 6545 | 6550 | 6555 | 6560 | 6565 | 6570 | 6575 | 6580 | 6585 | 6590 | 6595 | 6600 | 6605 | 6610 | 6615 | 6620 | 6625 | 6630 | 6635 | 6640 | 6645 | 6650 | 6655 | 6660 | 6665 | 6670 | 6675 | 6680 | 6685 | 6690 | 6695 | 6700 | 6705 | 6710 | 6715 | 6720 | 6725 | 6730 | 6735 | 6740 | 6745 | 6750 | 6755 | 6760 | 6765 | 6770 | 6775 | 6780 | 6785 | 6790 | 6795 | 6800 | 6805 | 6810 | 6815 | 6820 | 6825 | 6830 | 6835 | 6840 | 6845 | 6850 | 6855 | 6860 | 6865 | 6870 | 6875 | 6880 | 6885 | 6890 | 6895 | 6900 | 6905 | 6910 | 6915 | 6920 | 6925 | 6930 | 6935 | 6940 |
|----------------|----|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|----------------|----|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|

表-6 生下水の物理化学処理実験の結果

| 処理プロセス                | BOD (mg/l) |      |     | P (mg/l) |       |       | P-D (mg/l) |       |       | COD (mg/l) |      |     | BOD (mg/l) |      |      | ABS (mg/l) |      |      |
|-----------------------|------------|------|-----|----------|-------|-------|------------|-------|-------|------------|------|-----|------------|------|------|------------|------|------|
|                       | 1          | 2    | 3   | 1        | 2     | 3     | 1          | 2     | 3     | 1          | 2    | 3   | 1          | 2    | 3    | 1          | 2    | 3    |
| 飲 入 水                 | 187        | 114  | 111 | 26.97    | 22.36 | 27.10 | 1.836      | 1.505 | 1.596 | 702        | 440  | 418 | 126        | 68.8 | 70.5 | 40.8       | 2.33 | 1.96 |
| " (D)                 |            |      |     |          |       |       |            |       |       | 232        | 253  | 259 | 590        | 665  | 305  |            |      |      |
| 石灰処理水                 | 115        | 55   | 80  | 0.582    | 0.518 | 0.616 | 0.131      | 0.141 | 0.137 | 320        | 217  | 273 | 565        | 324  | 356  |            |      |      |
| " (D)                 |            |      |     |          |       |       |            |       |       | 294        | 177  | 224 | 285        | 242  | 276  |            |      |      |
| 硫酸バンド処理水              | 35         | 15   | 21  | 0.634    | 0.227 | 0.601 | 0.139      | 0.075 | 0.166 | 262        | 189  | 186 | 643        | 210  | 291  |            |      |      |
| " (D)                 |            |      |     |          |       |       |            |       |       | 169        | 167  | 151 | 408        | 249  | 195  |            |      |      |
| 1 次 汚 水               | 84         | 8.6  | 8.5 | 0.138    | 0.144 | 0.148 | 0.079      | 0.130 | 0.117 | 110        | 139  | 147 | 202        | 128  | 173  | 360        | 186  | 122  |
| N <sub>1</sub> 活性炭処理水 |            |      |     |          |       |       |            |       |       | 91         | 7.8  | 191 | 87         | 6.6  | 107  | 0.98       | 0.89 | 0.81 |
| N <sub>2</sub> "      |            |      |     |          |       |       |            |       |       | 63         | 4.1  | 57  | 6.8        | 6.9  | 8.1  | 0.28       | 0.34 | 0.28 |
| N <sub>3</sub> "      | 87         | 6.0  | 1.5 | 0.086    | 0.201 | 0.121 | 0.032      | 0.137 | 0.103 | 60         | 3.7  | 59  | 7.2        | 5.9  | 7.4  | 0.19       | 0.28 | 0.17 |
| 2次処理水                 | 59         | 1.66 | 6.6 | 1.427    | 1.613 | 1.463 | 1.128      | 1.339 | 1.332 | 93         | 10.3 | 87  | 11.3       | 7.7  | 10.2 | 0.53       | 0.51 | 0.34 |

て、物理化学処理で2次処理水以上の水質が得られるといえる。しかし、活性炭吸着塔で2つの問題が生じた。ひとつは硫化水素が発生し、処理水が白濁したこと、ひとつは処理水が黄変したことである。後者は鉄バクテリアのためと考えられた。このため、濁度、色度は2次処理水の方が優れていた。凝集剤として石灰と硫酸バンドを比較すると、殆どどの水質項目で硫酸バンド凝集沈殿水の方が優れていた。凝集剤添加後の緩速攪拌地のMLSSから流入水中のSSを引いて、これを添加凝集剤量で割り、汚泥発生量を求めると、硫酸バンドで5.4mg/mg・Aℓ、石灰で2.9mg/mg・C℔となった。2次処理における汚泥処分量は流入水中のSSにはほぼ等しいので、物理化学処理を行うと、この添加凝集剤による汚泥発生量分だけ、2次処理にくらべ汚泥処分量が増加することになる。

物理化学処理汚泥を遠心分離機で脱水した結果は次の通りである。硫酸バンド汚泥を乾泥当り0.5%のポリマーを添加して脱水すると、脱水汚泥含水率は80%、固形物回収率94.5%、分離液SSは186mg/ℓとなり、先年度行った3次処理としての硫酸バンド汚泥の結果と同様の結果が得られた。また石灰汚泥をCaCO<sub>3</sub>の選択的回収を目的に脱水した結果によると、不純物が多い分だけ、3次処理としての石灰汚泥の場合より、脱水汚泥中のCaCO<sub>3</sub>の割合は低下した。

### 3.5 3次処理硫酸バンド汚泥と2次処理汚泥の混合脱水

京都および横須賀パイロットプラントで得られた3次処理バンド汚泥の脱水性をリーフテストと加圧濾過テストによって調査した。バンド汚泥の脱水性は2次処理濃縮汚泥や消化汚泥より劣るといわれているので濃縮汚泥または消化汚泥との混合脱水を試みた。混合は容積比で行いバンド汚泥1に対して濃縮または消化汚泥を1～3の比で加えた。ブランクとしてバンド汚泥と濃縮または消化汚泥単独の脱水実験も行った。脱水助剤は塩化第2鉄と石灰で汚泥のTSまたはSSに対する重量比で添加した。実験結果を表-7に示す。加圧濾過はリーフテストで良好な脱水性を得た薬品添加率に近い薬品添加率で行った。実験に用いたバンド汚泥は引き抜き後1昼夜重力沈降濃縮を行ったものである。

#### a. リーフテスト

汚泥脱水工程では塩化第2鉄5%石灰25%が一般的な薬品注入率とされている。この程度の薬注率でもバンド汚泥と濃縮汚泥を1:1に混合すれば濃縮汚泥単独の場合と同程度に脱水できることがわかる。薬注率を増加させると濾過速度は大きくなる。しかしケーキ含水率については京都と横須賀で異なる結果を得た。すなわち京都では一部の汚泥を除きケーキ含水率も向上するのに対し横須賀では

表-7 3次処理硫酸バンド汚泥と2次処理汚泥の混合脱水実験結果

|        | 汚泥の種類       | 乾泥に対する薬品添加率(%)    |                     | 汚泥物(ワ/ℓ) |       | 含水率(%) |      | 脱水汚泥として回収した固形物(%) | 乾ケーキの含水率(%) |      |
|--------|-------------|-------------------|---------------------|----------|-------|--------|------|-------------------|-------------|------|
|        |             | FeCl <sub>3</sub> | Ca(OH) <sub>2</sub> | 原汚泥      | 分離液   | 原汚泥    | 脱水汚泥 |                   |             |      |
| リーフテスト | 京浜バイロッドプラント | バンド汚泥             | 7.5                 | 25.2     | 10600 | 1270   | 98.9 | 90.0              | 718         | 2.0  |
|        |             |                   | 15.1                | 50.5     |       | 265    |      | 64.0              | 98.3        | 126  |
|        |             | 消化汚泥              | 6.5                 | 12.9     | 21000 | 500    | 97.9 | 79.0              | 98.1        | 7.67 |
|        |             |                   | 21.9                | 66.4     |       | 235    |      | 84.0              | 99.4        | 21.8 |
|        |             | 1:1               | 6.8                 | 23.1     | 15800 | 395    | 98.4 | 75.0              | 98.1        | 8.2  |
|        |             | 混合汚泥              | 6.8                 | 22.6     |       | 208    |      | 71.5              | 99.3        | 1.10 |
|        |             | 2:1               | 6.8                 | 22.6     | 17500 | 392    | 98.3 | 86.0              | 98.3        | 5.61 |
|        |             | 混合汚泥              | 13.3                | 67.7     |       | 174    |      | 62.5              | 99.5        | 29.5 |
|        |             | 3:1               | 6.6                 | 22.4     |       | 404    |      | 83.5              | 98.3        | 6.55 |
|        |             | 混合汚泥              | 6.6                 | 22.4     | 18400 | 131    | 98.2 | 83.5              | 99.6        | 15.7 |
|        |             |                   | 5.0                 | 20.0     |       | 1700   |      | 90.5              | 90.7        | 2.66 |
|        |             | バンド汚泥             | 10.0                | 60.0     | 14700 | 512    | 98.7 | 89.6              | 98.0        | 10.9 |
| 加圧テスト  | 京浜バイロッドプラント | 濃縮汚泥              | 5.0                 | 20.0     | 27600 | 580    | 97.2 | 86.0              | 98.3        | 3.36 |
|        |             |                   | 5.0                 | 60.0     |       | 51     |      | 81.0              | 99.9        | 17.7 |
|        |             | 1:1               | 5.0                 | 20.0     | 21200 | 356    | 97.9 | 85.7              | 98.7        | 7.87 |
|        |             | 混合汚泥              | 10.0                | 60.0     |       | 75     |      | 84.9              | 99.8        | 17.1 |
|        |             | 2:1               | 4.1                 | 16.3     | 23300 | 312    | 97.7 | 84.7              | 98.9        | 7.15 |
|        |             | 混合汚泥              | 8.1                 | 48.9     |       | 79     |      | 84.5              | 99.8        | 15.6 |
|        |             | 3:1               | 7.4                 | 14.8     | 24100 | 265    | 97.6 | 86.5              | 99.1        | 7.29 |
|        |             | 混合汚泥              | 11.0                | 44.1     |       | 117    |      | 85.4              | 98.7        | 19.8 |
|        |             | バンド汚泥             | 7.6                 | 30.5     | 10600 | 536    | 98.9 | 88.0              | 98.6        | 2.6  |
|        |             |                   | 15.1                | 50.5     |       | 108    |      | 83.0              | 99.4        | 6.6  |
|        |             | 消化汚泥              | 6.5                 | 62.7     | 21000 | 8000   | 97.9 | 68.8              | 77.7        | 11.2 |
|        |             |                   | 12.7                | 65.7     |       | 3940   |      | 70.5              | 99.5        | 14.3 |
| 加圧テスト  | 京浜バイロッドプラント | 混合汚泥              | 13.7                | 69.3     | 15800 | 9940   | 98.4 | 75.6              | 65.6        | 9.8  |
|        |             | 2:1               | 27.3                | 59.3     |       | 6210   |      | 81.0              | 80.0        | 8.2  |
|        |             | 混合汚泥              | 13.3                | 45.1     | 17500 | 5390   | 98.3 | 75.5              | 80.6        | 7.8  |
|        |             | 3:1               | 13.3                | 57.1     |       | 2650   |      | 69.5              | 91.6        | 10.0 |
|        |             | 混合汚泥              | 6.6                 | 57.3     | 18400 | 3190   | 98.2 | 65.0              | 92.0        | 13.6 |
|        |             |                   | 13.2                | 57.3     |       | 5080   |      | 74.8              | 84.7        | 11.8 |
|        |             | バンド汚泥             | 10.0                | 60.0     | 14700 | 12900  | 98.5 | 87.4              | 48.4        | 16.2 |
|        |             |                   | 10.0                | 80.0     |       | 1420   |      | 71.9              | 97.0        | 12.3 |
|        |             | 濃縮汚泥              | 10.0                | 80.0     | 27600 | 1190   | 97.2 | 78.9              | 97.7        | 17.4 |
|        |             | 1:1               | 7.5                 | 60.0     | 21200 | 3190   | 97.9 | 77.2              | 91.0        | 7.6  |
|        |             | 混合汚泥              | 10.0                | 60.0     |       | 2890   |      | 78.6              | 98.0        | 8.8  |
|        |             | 2:1               | 8.1                 | 48.9     | 23300 | 2060   | 97.7 | 77.0              | 94.4        | 11.5 |
| 混合汚泥   | 12.3        | 48.9              |                     | 2130     |       | 82.0   | 94.3 | 10.1              |             |      |
| 加圧テスト  | 京浜バイロッドプラント | 3:1               | 3.7                 | 44.1     | 24400 | 1980   | 97.5 | 76.1              | 94.5        | 6.3  |
|        |             | 混合汚泥              | 7.4                 | 44.1     |       | 1530   |      | 73.8              | 95.9        | 9.9  |

リーフテスト 実験条件

真空度: 550 mmHg

脱液比: 1/3

回転数: 1/6 rpm

濾液圧: 100 cm

濾布: P-810

加圧テスト 実験条件

汚泥圧入: 4 kg/cm<sup>2</sup> 6分

付帯時間: 1分

逆洗水: 10 kg/cm<sup>2</sup> 6分

濾液面: 108 cm

濾布: P-810

一部を除きケーキ含水率の改善ができなかった。ケーキの剥離性はケーキの含水率80%以下で良好であり、90%以上であれば剥離困難であった。

#### b. 加圧濾過テスト

リーフテストの場合より全般的に脱水性が劣っている。ケーキ含水率は薬品（とくに石灰）の注入率を上げることによって70%程度にすることが可能であるが分離液のSSが高く固形物回収率が劣る。ケーキ含水率が80%以下ではケーキの剥離性なども良好であった。バンド汚泥の脱水性改善は濃縮あるいは消化汚泥との混合比を高くすれば可能である。リーフテストの場合に比較して分離液のSSが高いなど濾布の選定に問題があったと考えられる。

#### 3.6 硫酸バンド凝集沈殿におけるゼータ電位測定の有効性

ゼータ電位はコロイド粒子の安定に影響する因子であり、凝集沈殿の効果に影響を与えるものと思われる。そこで2次処理水程度のPを含むカオリン懸濁液と下水2次処理水を対象に硫酸アルミニウム凝集沈殿処理を行い、凝集沈殿処理に伴う水中の微粒子のゼータ電位の変化を調べた。ゼータ

一電位の測定法はブリッグスセルを用いた顕微鏡観測法である。実験はジャーテストでpHおよび凝集剤添加量を変化させて行った。実験結果を表-8に示す。あらかじめ凝集剤を添加しないカオリン懸濁液のpHのみを変化させてカオリン粒子のゼータ電位の変化を調べたところ、その変化はわずかであった。しかし凝集剤を添加した場合(表-8-①、②)にはpHと凝集剤添加量の両方がゼータ電位を変化させている。したがって凝集剤は粒子の負荷電を中和する方向に働き、その働き方がpHによって大きく変化する、と考えることができる。すなわち低pH側で荷電中和力が大きく、高pH側では小さい。またP除去率を上げるためにA/EをP-Dの3倍モル添加した時にはP除去率が最大になるpH6付近でカオリン粒子は等電点を越えて正荷電となっている(表-8-①)。この状態でも濁度はよく除かれており、必ずしもゼータ電位が0に近いほど濁質の除去効果が良いとは言えない。

2次処理水凝集沈殿の場合は凝集剤添加量の増加とともにゼータ電位が変化する傾向も濁度が低下する傾向も見られない(表-8-④)がpH変化に対しては変化量は小さいもののカオリンの場合と同様の傾向が見られる(表-8-③)。また、ゼータ電位が0に近いほど濁質除去効果が良いとはいえない(表-8-③)。A処理場の処理水はP濃度が低く添加したA/Eの絶対量が少なかったため凝集作用が弱められたことも考えられる。全般的に見て2次処理水の凝集沈殿ではP除去が十分であれば濁度も十分除去されていると考えられる。今回の実験では特に浮遊粒子と生成されたフロックとを分離して測定していないので次年度以降にはこれらを分離して測定し、生成したフロックの沈降性について調査を行う予定である。

#### 4. 今後の調査課題

横須賀パイロットプラントでは、再凝集法の実用性の検討、および最適運転条件を見出す実験を実施する。京都パイロットプラントでは、3次処理としての硫酸バンド凝集沈殿法と、エアレーションタンクへの硫酸バンド添加法とを、同一A/E添加量で平行に運転し、比較する予定である。

表-8 凝集沈殿に伴うゼータ電位の変化

| ① pH変化 |             |            |             |      | ② 凝集剤比(モル比)変化 |             |            |             |      |
|--------|-------------|------------|-------------|------|---------------|-------------|------------|-------------|------|
| pH     | ゼータ電位<br>mV | 濁度<br>mg/l | P-D<br>mg/l | カオリン | A/E<br>P-D    | ゼータ電位<br>mV | 濁度<br>mg/l | P-D<br>mg/l | カオリン |
| 初期値    | -6.7        | 3.5        | 4.1         |      | 初期値           | -4.8        | 1.7        | 1.6         |      |
| 5.0    | -2.2        | 3.3        | 0.01        |      | 0.25          | -2.9        | 1.6        | 1.4         |      |
| 5.5    | 2.0         | 0.5        | 0.02        |      | 0.5           | -3.0        | 1.8        | 1.5         |      |
| 6.0    | 1.9         | 0.4        | 0.01        |      | 0.85          | -1.5        | 1.5.5      | 1.0         |      |
| 6.5    | 1.0         | 0.6        | 0.02        |      | 1.0           | -1.3        | 3.6        | 1.0         |      |
| 7.0    | 4           | 1.7        | 0.02        |      | 1.5           | 3           | 1.3        | 0.4         |      |
| 7.5    | -1.2        | 1.3        | 0.08        |      | 2.0           | 6           | 1.1        | 0.06        |      |
| 8.0    | -3.5        | 2.0        | 0.18        |      |               |             |            |             |      |

A/E/P-D モル比3.0

pH=6.0 一定

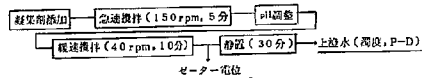
| ③ pH変化 |             |            |             |         | ④ 凝集剤比(モル比)変化 |             |            |             |         |
|--------|-------------|------------|-------------|---------|---------------|-------------|------------|-------------|---------|
| pH     | ゼータ電位<br>mV | 濁度<br>mg/l | P-D<br>mg/l | A処理場処理水 | pH            | ゼータ電位<br>mV | 濁度<br>mg/l | P-D<br>mg/l | A処理場処理水 |
| 初期値    | -2.8        | 1.8        | 3.5         |         | 初期値           | -2.7        | 1.2        | 0.29        |         |
| 5.0    | 6           | 0.2        | 0.15        |         | 5.0           | -1.0        | 1.0        | 0.04        |         |
| 5.5    | 3           | 0.0        | 0.04        |         | 5.5           | -1.2        | 0.2        | 0.04        |         |
| 6.0    | 4           | 0.1        | 0.04        |         | 6.0           | -1.2        | 0.1        | 0.06        |         |
| 6.5    | 3           | 0.0        | 0.05        |         | 6.5           | -1.2        | 0.0        | 0.07        |         |
| 7.0    | -1.2        | 0.1        | 0.06        |         | 7.0           | -1.5        | 0.2        | 0.09        |         |
| 7.5    | -8          | 0.1        | 0.17        |         | 7.5           | -1.9        | 0.1        | 0.10        |         |

A/E/P-D モル比3.0

| ⑤ 凝集剤比(モル比)変化 |             |            |             |         | ⑥ 凝集剤比(モル比)変化 |             |            |             |         |
|---------------|-------------|------------|-------------|---------|---------------|-------------|------------|-------------|---------|
| A/E<br>P-D    | ゼータ電位<br>mV | 濁度<br>mg/l | P-D<br>mg/l | T処理場処理水 | A/E<br>P-D    | ゼータ電位<br>mV | 濁度<br>mg/l | P-D<br>mg/l | A処理場処理水 |
| 初期値           | -2.0        | 3.6        | 2.8         |         | 初期値           | -1.7        | 1.6        | 0.27        |         |
| 0.6           | -2.1        | 0.4        | 2.1         |         | 0.5           | -1.8        | 0.6        | 0.19        |         |
| 0.9           | -2.0        | 0.5        | 1.8         |         | 0.75          | -1.6        | 0.6        | 0.18        |         |
| 1.2           | -1.7        | 0.5        | 1.6         |         | 1.0           | -1.5        | 0.5        | 0.16        |         |
| 1.6           | -1.7        | 0.3        | 1.2         |         | 1.25          | -1.7        | 0.6        | 0.14        |         |
| 1.9           | -2.0        | 0.5        | 0.84        |         | 1.5           | -1.6        | 0.4        | 0.12        |         |
| 2.2           | -1.9        | 0.3        | 0.68        |         | 1.75          | -1.8        | 0.3        | 0.11        |         |
| 2.5           | -2.1        | 0.4        | 0.47        |         | 2.0           | -1.7        | 0.5        | 0.27        |         |

pH=6.0 一定

実験操作フロー



## 7. 窒素の除去に関する調査

|             |       |      |
|-------------|-------|------|
| 三次処理研究室     | 室 長   | 安中徳二 |
|             | 研究員   | 酒井惣司 |
|             |       | 榎山孝一 |
| 水 質 研 究 室   | 室 長   | 村上 健 |
|             | 研究員   | 渡部春樹 |
|             |       | 小森行也 |
| 下 水 道 研 究 室 | 室 長   | 安藤 茂 |
|             | 主任研究員 | 小堀和夫 |
|             |       | 落 修一 |

### 1. 調査の目的と必要性

下水の一次処理および二次処理によって流入下水中の窒素の20～40%は除去されるが、通常の生物処理ではこれ以上の窒素の除去は困難である。このため、放流水にはかなり高濃度の窒素化合物が含まれている。その成分はアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、有機性窒素などであるが、この形態は季節によって変化し、通常の場合夏期においては硝酸性窒素、その他の季節においてはアンモニア性窒素が主成分となる。放流水中に残留する窒素化合物は閉鎖水域において富栄養化をもたらす栄養塩の1つとされているほか、アンモニア性窒素は放流先における溶存酸素の消費、魚類に対する毒性、下流の浄水場における塩素要求量の増加などの面でも問題となる。このため、放流先の状況に応じて窒素の除去を要求される下水処理場がかなりの数に達するものと考えられている。

本調査は、窒素を物理化学的手法および生物学的手法によって除去する手法の確立と設計、維持管理上の問題点等を解明することを目的としている。

### 2. 昭和51年度の調査成果

#### 2.1 アンモニア性窒素の不連続点塩素処理

(1) 水中のアンモニア性窒素を窒素ガスまで酸化するために必要な塩素量についてパイロットプラント実験を行ない、 $CE/N$ の重量比が理論値より増加することを明らかにし、このとき生成する硝酸、トリクロロアミン等の生成条件、水中の還元性物質や有機物による塩素の消費等についての検討を行なうとともに活性炭による残留塩素の除去条件を検討した。

(2) 自動制御に関する検討を行ない、パイロットプラントにおいて、比色式アンモニア連続分析装置を系に組み込むことにより、塩素注入量のフィードフォワード制御により不連続点を維持する手法を確立した。

(3) 塩素注入により生成する有機塩素化合物の検索を目的としてガスクロマトグラフーマススペ

クトル装置により低級ハロゲン化合物（四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、ジブロムメタン等）、芳香族ハロゲン化合物（モノクロルベンゼン、m,p-ジクロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、1,2,4-トリクロルベンゼン、1,2,3-トリクロルベンゼン等）の定量方法の検討を行なった。また、不連続点塩素処理水にはハロゲン化合物として12成分を同定し、このうち臭素化合物が3成分含まれていることを確認した。

(4) 原水として2次処理水、急速濾過水、活性炭処理水の3種を用いた塩素注入実験を行ない、塩素注入量とクロロホルム生成量の関係について検討した。この結果、原水の差による生成量の差はそれほど顕著ではなく（残留TOCに大きな差がないため）、不連続点付近まで塩素の注入量を上げるとクロロホルムの生成量が多くなることがわかった。

(5) 活性炭吸着によるクロロホルムの除去についての検討を行なった。

## 2.2 選択的イオン交換によるアンモニア性窒素の除去

(1) わが国が産出する産地の異なる9種類の天然ゼオライトを用いて実用化のための一般性試験試験を行なった。試験内容は、陽イオン交換容量、動水耐摩耗度、耐薬品（アルカリ）性等についてである。この結果、秋田県の下館山で産出するクリノプチロライトが総合的に最も優れていることがわかった。

(2) アンモニウムイオンの選択性に関する基礎実験を行ない、吸着前にゼオライトをNa型にしておき、Na塩で再生することが吸着には最も有利であることを示した。

(3) 選択的イオン交換法において最も問題になるゼオライトの再生方法について、一過式再生、循環式再生の両者についての基礎実験を行ない、両再生法における基本的特性を検討した。

## 3. 昭和52年度の調査成果

本年度より、塩素処理等の物理化学的窒素除去法に加えて生物学的手法による窒素除去法に関する調査を開始した。単一汚泥法による脱窒硝化プロセスの実用化が調査の目的である。このため京都市鳥羽下水処理場に標準処理量600m<sup>3</sup>/日の生物処理パイロットプラントを建設し（52年度は1/2系列が完成）、現在はその初期運転の段階にある。本年度は、我が国の下水で問題となるアルカリ度の不足に関する検討、消化槽脱離液からの脱窒用有機炭素液の分離プロセスの実験等、生物学の窒素除去法の実施にあたっての基本問題の検討を行なった。

不連続点塩素処理法については、下水中への塩素注入によって生成する有機塩素化合物に関する基礎的な調査を継続した。また、選択的イオン交換法については、下水中に存在する陽イオンとその妨害の問題、再生プロセス等の実用化にあたっての問題の検討を行なった。

### 3.1 不連続点塩素処理

下水中のアンモニア性窒素を除去するために不連続点塩素処理のパイロット実験を京都市の鳥羽下水処理場で実施してきた。この実験からアンモニア性窒素の除去に関しては自動制御運転で短時間に90%以上の除去率が得られている。しかし、下水中の有機物と塩素が反応してクロロホルム等の有機塩素化合物を生成するという新たな問題が生じている。このため、前年度では京都パイロットプラントでの検討結果について報告したが、本年度は東京及びその近郊の下水処理場の処理水について、

滅菌レベル、不連続点塩素処理レベルで塩素を添加した場合の有機塩素化合物の生成状況について調査した。また、塩素と反応しやすいと思われる含窒素有機物について塩素消費曲線及び反応生成物について検討した。

### 3.1.1 有機塩素化合物の生成

実験は東京及びその近郊の5ヶ所の下水処理場で7月から8月にかけて初沈流出水と二次処理水を採取して、塩素処理する前の原水、滅菌レベルと不連続点レベルの塩素添加の3ケースについて有機塩素化合物を測定した。塩素添加量は滅菌レベルで5mg・Cl<sub>2</sub>/ℓ、不連続点レベルで100～200mg・Cl<sub>2</sub>/ℓ程度である。また、同様の実験は人工下水とその処理水についても行なった。有機塩素化合物の分析は昭和51年度に土木研究所で実施した「下水中の有機塩素化合物の分析方法に関する調査報告書」に準拠した。

図-1は二次処理水、滅菌レベル及び不連続点レベルで塩素処理した二次処理水についてクロロホルム等の低級塩素化有機物の分析結果をまとめたものである。全体で23本のピークが検出されたが、すべてのピークが下水の塩素処理で生じたものでないことは同図から明らかである。

下水の塩素処理と関連しているものはピーク番号で1, 2, 5, 6, 9, 12～14, 16～21の計14本であった。この中で物質名の明らかにされているものはCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl, CHBr<sub>3</sub>である。その他の1, 1.1-トリクロロエタン, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>は下水の塩素処理に由来するものではないと考えられる。

二次処理水で検出されたピーク数の平均は9.9本であったが、滅菌レベル及び不連続点レベルの塩素処理ではそれぞれ125本になることから、塩素処理によって新たに2～3本のピークが生じることを示す。

また、二次処理水を基準にして滅菌レベルと不連続点レベルでの低級塩素化有機物の生成量を単純に計算するとそれぞれ169倍及び148倍であった。初沈流出水におい

ても同様の傾向を示しており、それぞれ1.18倍及び16.6倍であった。不連続点レベルでの低級塩素化有機物の生成量は二次処理水に比べて初沈流出水が約1.8倍であった。

不連続点レベルには未知の大きなピークが検出されておりさらに検討が必要である。クロロホルムは水道水で検出されている濃度と同程度であるが、臭素を含むハロホルムの濃度は水道水より高いようである。特に流入水に海水の混入している下水処理場の場合には流入水中の臭素イオン濃度が高い

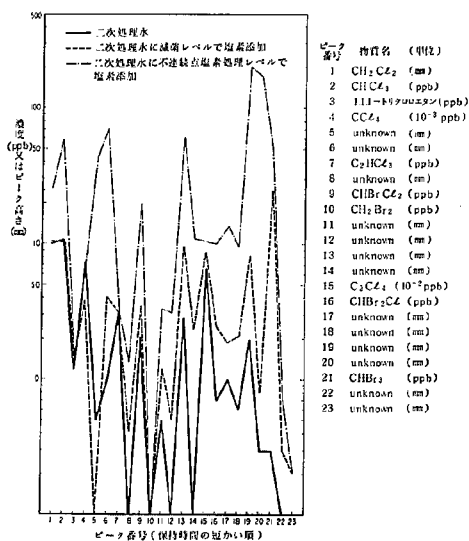


図-1 塩素添加量と有機塩素化合物生成の関係

ため臭素化合物の生成量が多かった。従って、下水の塩素処理の場合には特に臭素化合物の挙動に注目していく必要がある。

### 3.1.2 含窒素化合物と塩素の反応

下水中には塩素を消費する物質としてアンモニアの他に含窒素有機物があり、これらは一般に有機クロアミンになるといわれている。しかし、含窒素化合物といってもその形態によって塩素との反応性が異なることから、アミン類、アミド化合物、アミノ酸、アゾ化合物、フミン酸について塩素消費曲線を作成し、一部の物質についてはその反応生成物を調査した。

### 3.1.3 塩素消費曲線

アミン類としてアニリンと2塩酸カダベリン、アミド化合物としてN-1ナフチルアセトアミドとチミジン、アミノ酸としてヒスチジンとチロシン、アゾ化合物として4-アミノアゾベンゼン、及びフミン酸の計8物質についてそれぞれ20mg/L溶液を調製し、それにNaOCl溶液を10mg・Cl/L、一部については15mg・Cl/L、50mg・Cl/Lになるよう添加して遊離残留塩素、結合型残留塩素の経時変化を調べた。図-2はその結果を示したもので太線と細線の差分が有機クロアミンである。

有機クロアミンを生成するのは2塩酸カダベリン、ヒスチジン、チロシンの3物質であり、その反応は $R-NH_2 \rightarrow R-NHCl + R-NCl_2$ であろう。ヒスチジンとチロシンは時間の経過につれて残留塩素が減少していることから最終的にはアルデヒドに変化することも考えられる。

チミジンはほとんど塩素を消費しないことから、塩素とは反応しない物質の1つであろう。

アニリン、N-1ナフチルアセトアミド、4-アミノアゾベンゼン、フミン酸はいずれも有機クロアミンをほとんど生成しないが、塩素との反応性は高い。これらの物質はすべて芳香環を有している

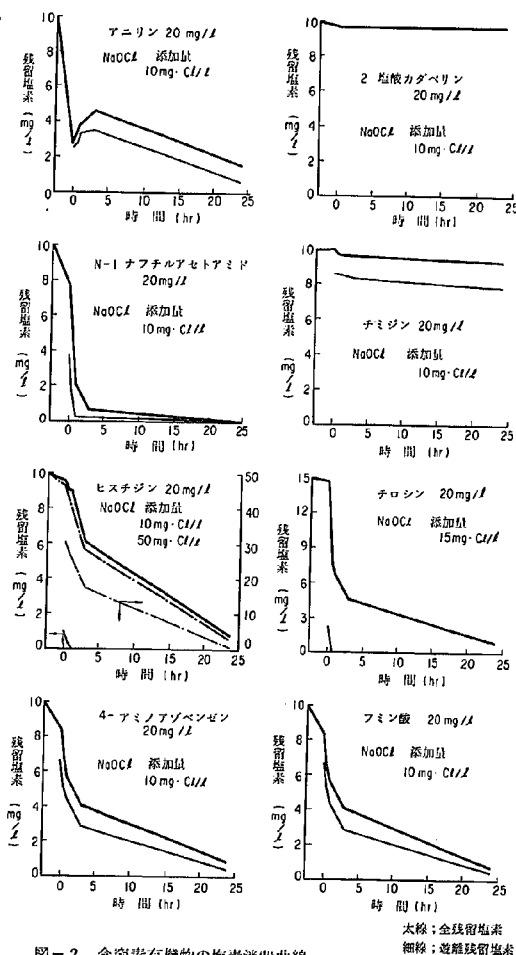


図-2 含窒素有機物の塩素消費曲線

ことから、塩素が置換あるいは付加反応に関与していると思われる。

以上の8物質からクロロホルム等の低級塩素化有機物が生成するかどうかを検討した結果、塩素添加24時間後の4-アミノアゾベンゼン及びフミン酸溶液からそれぞれ15及び60 ppbのクロロホルムが検出された。また、ヒスチジン溶液から145 ppbの $\text{CHBrCl}_2$ が検出された。

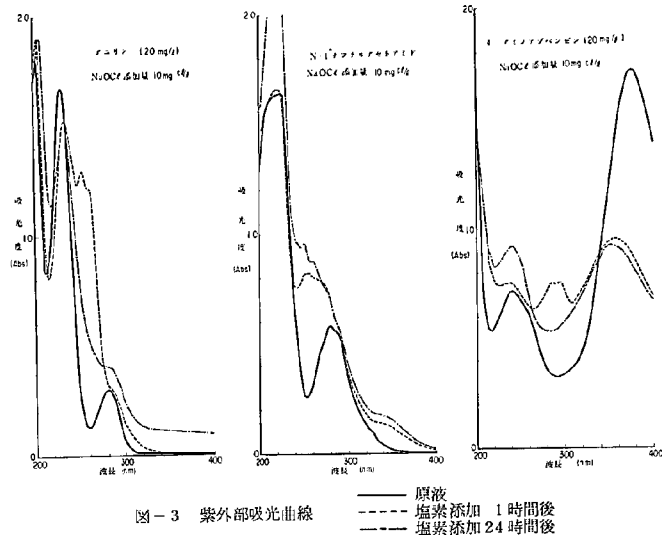


図-3 紫外部吸収曲線

図-3はアニリン、N-1ナフチルアセトアミド、4-アミノアゾベンゼンの紫外部吸収曲線を示したものである。これらの3物質は吸収極大の位置が塩素添加1時間後、24時間後としだいに変化しており、塩素消費曲線と考えあわせると反応速度はかなり遅いと思われる。

表-1はアニリン、N-1ナフチルアセトアミドの塩素添加24時間後の反応生成物をGC-MSで同定した結果を示したものである。アニリンの反応生成物はほとんどが置換反応物である。N-1ナフチルアセトアミドは塩素の置換したもの、付加したもの、あるいは有機クロロミンの形態に変化したものが同定された。

表-1 塩素処理に伴う反応生成物

|       | アニリン<br><chem>Nc1ccccc1</chem>                                                                 | N-1ナフチルアセトアミド<br><chem>NC(=O)c1cccc2ccccc12</chem>                                                                                                                                                                            |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 反応生成物 | <chem>Nc1ccccc1Cl</chem><br><chem>Nc1ccccc1C(Cl)Cl</chem><br><chem>Nc1ccccc1C(Cl)(Cl)Cl</chem> | <chem>NC(=O)c1cccc2ccccc12Cl</chem><br><chem>NC(=O)c1cccc2ccccc12C(Cl)Cl</chem><br><chem>NC(=O)c1cccc2ccccc12C(Cl)(Cl)Cl</chem><br><chem>NC(=O)c1cccc2ccccc12C(Cl)(Cl)C</chem><br><chem>NC(=O)c1cccc2ccccc12C(Cl)(Cl)C</chem> |

### 3.2 選択的イオン交換によるアンモニア性窒素の除去

#### 3.2.1 下水中の各種陽イオンの影響

選択的イオン交換によるアンモニア除去はゼオライトが有している高い陽イオン交換能とアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) に対する選択吸着能を利用して行うが、下水中には  $\text{NH}_4^+$  以外に各種の陽イオンが存在し吸着除去に妨害を与える。このため本年度は各種の陽イオンがアンモニア除去に与える影響を検討した。

# (1) 下水中の各種陽イオンの濃度

下水中に存在し、ゼオライトによるアンモニア除去を妨害する陽イオンとしてアルカリ、アルカリ土類金属および各種重金属イオンがあげられる。下水中に存在する陽イオンの一例として家庭下水のみを対象とする処理場の2次処理水（標準活性汚泥法）の実測値を表-2に示した。同表に示すように2次処理水中に含まれる陽イオンは $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ が主なものであり、これ以外の陽イオンは極めて微量であることがわかる。工場廃水の流入する処理場においてはFe, Cu, Zn等の金属イオンが増加することがあるが、前述のイオンと較べると量的に少なく、アンモニア除去の妨害物質として考慮すべき陽イオンは、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ の4種にやると思われる。

表-2 2次処理水中の陽イオン（分流式下水道、家庭下水のみ）

| 陽イオン | $\text{NH}_4^+$<br>(mg/l) | K<br>(mg/l) | Na<br>(mg/l) | Ca<br>(mg/l) | Mg<br>(mg/l) | Fe<br>(mg/l) | Cu<br>(mg/l) | Zn<br>(mg/l) | Al<br>(mg/l) | Cl<br>(mg/l) | Ni<br>(mg/l) |
|------|---------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0時   | 18.4                      | 8.47        | 338          | 314          | 203          | 0.50         | ND           | 0.18         | ND           | ND           | ND           |
| 4時   | 16.2                      | 7.71        | 300          | 316          | 185          | 0.50         | ND           | 0.15         | "            | "            | "            |
| 8時   | 13.9                      | 8.92        | 255          | 329          | 156          | ND           | 0.01         | 0.08         | "            | "            | "            |
| 12時  | 18.8                      | 6.99        | 228          | 411          | 213          | ND           | 0.01         | 0.08         | "            | "            | "            |
| 16時  | 28.7                      | 8.23        | 328          | 312          | 208          | 0.50         | 0.01         | 0.14         | "            | "            | "            |
| 20時  | 22.6                      | 8.16        | 330          | 312          | 192          | ND           | 0.01         | 0.16         | "            | "            | "            |

(注) 数値はすべてイオン量として表示

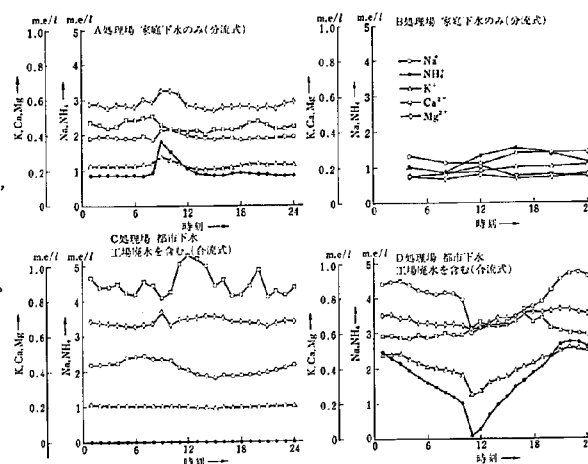


図-4 2次処理水中の陽イオン濃度の時間変動

(注)  $\text{m} \cdot \text{e} / \ell$  : 1 ℓ当りのミリグラム当量  
 $1 \text{m} \cdot \text{e} / \ell$ :  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4 - \text{N}$ として14mg/ℓ,  $\text{Na}^+ \rightarrow 23 \text{mg} / \ell$   
 $\text{K}^+ \rightarrow 39.1 \text{mg} / \ell$ ,  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 20.0 \text{mg} / \ell$ ,  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 12.2 \text{mg} / \ell$

図-4に4処理場の2次処理水の陽イオン濃度の時間変動の実測結果を示す。処理水中の $\text{NH}_4^+$ は硝化の状況により変動するが、その他の陽イオンは $\text{NH}_4^+$ に較べて変動は少ないようである。また一般に都市下水より家庭下水のほうが $\text{NH}_4^+$ を除く陽イオンの濃度は低いようである。この調査では各陽イオンの最高値は $\text{Na}^+$ で $5 \text{m} \cdot \text{e} / \ell$  (115mg/ℓ),  $\text{K}^+$ で $0.6 \text{m} \cdot \text{e} / \ell$  (24mg/ℓ),  $\text{Ca}^{2+}$ で $12 \text{m} \cdot \text{e} / \ell$  (25mg/ℓ),  $\text{Mg}^{2+}$ で $0.8 \text{m} \cdot \text{e} / \ell$  (10mg/ℓ)であった。一般には高濃度の無機塩類を含む廃水や、海水の混入等、特別な要因がない限り各陽イオンは上記の数値を大幅に上まわることはないと考えてよいであろう。

## (2) 各陽イオンの妨害特性および妨害度

下水中に存在する陽イオンがゼオライトの除去特性に与える影響を知るため、カラム通水実験およびジャーテストを行った。

カラム通水実験では $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ をそれぞれ2, 0.2, 0.3, 0.3  $\text{m} \cdot \text{e} / \ell$  (46, 78, 6.1, 3.7mg/ℓ),  $\text{NH}_4^+$ を1および2  $\text{m} \cdot \text{e} / \ell$  (14, 28mg/ℓ)に調整した人工下水をSV=12でCV=600まで通水し、その間の各陽イオンの濃度変化を測定した。結果を図-5, 6, 7に示す。

ジャーテストでは  $\text{NH}_4^+$  が 1 および  $2\text{m}\cdot\text{e}/\ell$  になるよう調整し、単独の陽イオンを濃度を変えて添加した溶液にゼオライトを  $2.4\text{g}/\ell$  添加し、アンモニア吸着量の検討を行った。結果を図-8に示す。

各陽イオンの妨害の特性はイオンの濃度変化によく現われている。 $\text{Mg}^{2+}$  および  $\text{K}^+$  は通水初期では吸着されるが、次第に脱着が生じはじめ  $\text{NH}_4^+$  の Total の吸着量にはそれほど大きな影響を与えないようである。 $\text{Ca}^{2+}$  は吸着されるのみであり脱着は生じない。 $\text{Ca}^{2+}$  の吸着量は通水とともに減少してくるが、これはゼオライトのイオン交換量の低下によるものであり、全体の吸着容量に占める割合は増加する傾向がある。すなわち、 $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{NH}_4^+$  の吸着に大きな妨害となると思われる。 $\text{Na}^+$  による影響はカラム通水実験では表われてないが、ジャーテストにおいて溶液中の  $\text{Na}^+$  が増加するとともに  $\text{NH}_4^+$  吸着量が減少した。これから推定すると、ゼオライト中の交換イオンである  $\text{Na}^+$  の放出を妨げるという面で  $\text{NH}_4^+$  とのイオン交換を阻害しているものと思われる。

各陽イオンの濃度による妨害度は図-8によく現われている。この結果によれば各陽イオンの妨害度は  $\text{Na}^+$  で 5,  $\text{Ca}^{2+}$  で 5,  $\text{K}^+$  で  $1\text{m}\cdot\text{e}/\ell$  まではそれほど大きくなく、各イオンごとの差も少ない。しかしながらいずれの陽イオンの場合でも添加濃度が高くなると  $\text{NH}_4^+$  吸着量は減少し、陽イオンの妨害は顕著となっている。添加濃度の増加による妨害が最も著しいのは  $\text{K}^+$  であり、比較的低濃度 ( $5\sim 10\text{m}\cdot\text{e}/\ell$ ) でも  $\text{NH}_4^+$  吸着量はかなり減少する。高濃度での妨害が最も少ないのは  $\text{Mg}^{2+}$

であり  $50\text{m}\cdot\text{e}/\ell$  でも  $\text{NH}_4^+$  吸着量はそれほど低下していない。 $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Na}^+$  でも高濃度では  $\text{NH}_4^+$  吸着量が減少する傾向がはっきりと現われている。ゼオライトの陽イオンに対する選択性は  $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  であり、同一濃度であれば妨害度の順位はイオンの選択性と一致すると思われるが、この実験における妨害度の順位は必ずしも選択性に一致しないという興味ある結果が得られた。すなわち  $\text{Ca}^{2+}$  の妨害が相当大きく現われており、濃度が  $10\text{m}\cdot\text{e}/\ell$  程度までは  $\text{Na}^+$  より大きくなっている。また各陽イオンが  $\text{NH}_4^+$  吸着量に与える妨害の度合は  $\text{NH}_4^+$  の濃度が高い方が少なくなっている。

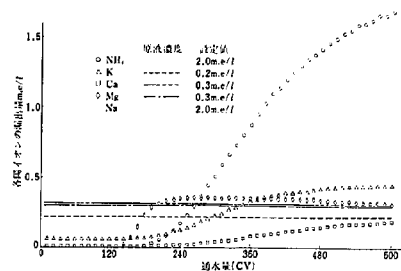


図-5 カラム通水時の陽イオンの濃度変化

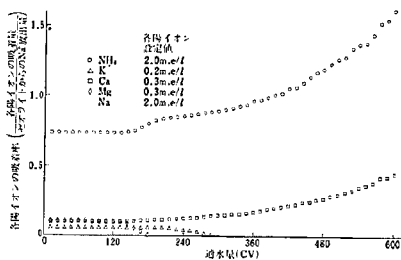


図-6 各陽イオンのゼオライトへの吸着率

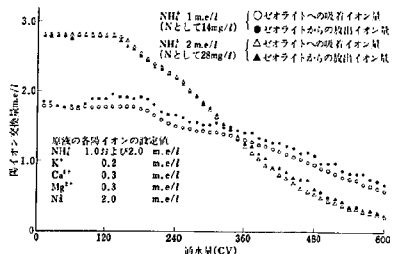


図-7 イオン交換量の推移および収支

(注) 使用ゼオライト  $\text{Na}^+$  型クリノプテロライト  
粒度  $10\sim 20\text{mesh}$   
CEC  $165\text{m}\cdot\text{e}/100\text{g}$   
ゼオライト充填量  $300\text{cc}$

ここで問題となるのは実際の下水中に含まれる各陽イオンがゼオライトによるアンモニア除去に与える妨害がどの程度なのかということである。上述の陽イオンの存在により、これらを含まない場合に較べて $\text{NH}_4^+$ 吸着量がある程度減少するのは明らかであるが、表-2、図-4に示したように各陽イオンの濃度はいずれも妨害度の小さい範囲にあり、これから判断すると通常の場合、下水中に存在するような陽イオン濃度では、アンモニア除去への妨害はそれほど考慮しなくてもよいと思われる。しかしながら各陽イオンの濃度が極端に高い場合にはアンモニア除去の大きな妨害となることを認識しておかなければならない。特に海水の混入は1%につき $\text{Na}^+$ を約 $5\text{m}\cdot\text{e}/\ell$ 増加させるので十分に留意する必要がある。

### 3.2.2 再生に関する検討

#### (1) 通液速度による再生液量の減少に関する検討

一過式再生において再生液の通液速度がSV（一時間当り充填量の何倍通すかという数値）が5～50において同時間における再生効果にほとんど差がなく、通液速度が遅いほど再生に必要な液量は少なくなることは昨年度に報告した。今年度はSVを1～10までとし、再生液量の減少についての検討を行った。

図-9は再生液の通液速度がSV=10, 6, 4, 2, 1のときの再生液量と再生率を示したものである。同図に示すように通液速度が遅いほど少ない液量で再生が可能である。これは通液速度を遅くすることにより単位通液量当りの接触時間の増加によるものと思われる。本実験において十分な再生効果を得るのに必要な最小液量はSV=1で $\text{C}_V=10$ （充填量の10倍の液量）であった。しかしながらこの場合再生には10時間必要とすることになり、充填塔の利用効率の面か

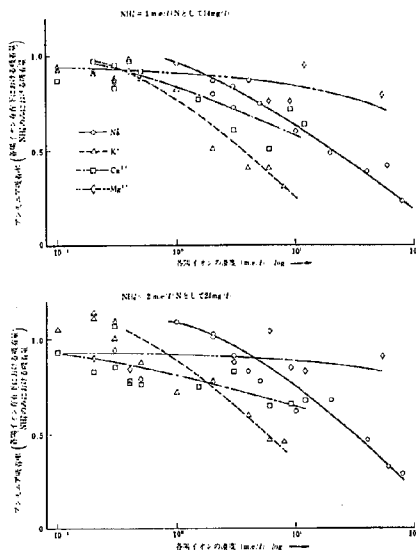


図-8 個別の陽イオン共存時の $\text{NH}_4^+$ 吸着量  
(注) 使用ゼオライト  $\text{Na}^+$ クリノプチロライト  
粉末ゼオライトを使用  
CEC  $165\text{m}\cdot\text{e}/100\text{g}$   
攪拌条件  $60\text{r}\cdot\text{p}\cdot\text{m}$  3hr

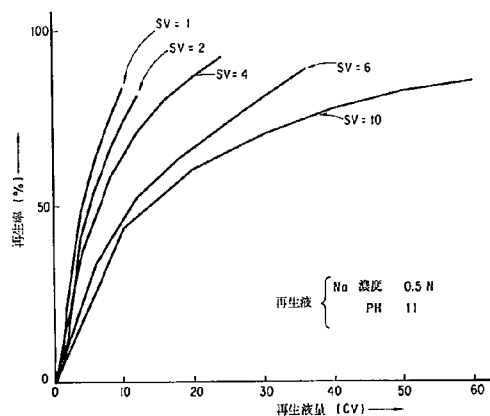


図-9 各通液速度における再生能力

ら見ると再生時間が長くなることは好ましくない。本実験の結果から判断すると  $SV=2\sim4$  の範囲で再生を行なえば所要時間は 5~6 時間であり、再生液量も  $CV=12\sim20$  の範囲で可能であると思われる。

## (2) 繰り返し使用による再生液量の減少に関する検討

再生廃液にはアンモニアが高濃度に濃縮されるので脱アンモニア処理を行って再生能力を回復させ再使用する。ここで再生能力を回復させるまでに数回の繰り返し使用が可能ならば再生液量の減少と廃液中のアンモニア濃度の増加が可能となる。繰り返し使用については再生を前半と後半に分け、後半の再生廃液を次回の再生の前半に通す方法を検討した。これは再生において脱着するアンモニア量は時間とともに減少するため後半の廃液の濃度は比較的低濃度であり、次回の再生前半に用いた場合、十分な再生能力があると思われるからである。

実験は通液速度を  $SV=2$  および 4 とし、2 回の繰り返し使用を前提とし、後半の廃液のアンモニア濃度 ( $SV=2$  で約  $300\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ ,  $SV=4$  で約  $100\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ ) となるよう調整した再生液を 4 時間、仕上げとしてアンモニアを含まない再生液を 4 時間通液して再生効果を検討した。廃液部分の pH を 9 および 11 としたのはこの部分の pH は 9 付近に低下しておりそのまま用いた場合と pH を再調整した場合を想定したものである。

図-10, 11 に  $SV=2$  および 4 の時の結果を示す。同図に示すようにアンモニアを含む再生廃液を用いた場合、フレッシュな再生液のみの場合に比べて再生効果は低い。その傾向は液中のアンモニア濃度が高いほど、また pH の低い再生廃液を用いるほど著しい。したがって通液速度を遅くし液中のアンモニア濃度が高くなった場合、pH を上げてやることにより再生効果の低下を防止することが重要となってくる。本実験においてフレッシュな再生液で仕上げをすることにより十分な再生が可能であり、廃液 4 時間 + 新液 4 時間の再生で新液のみで 6 時間分に相当する再生効果が得られた。したがって一回の再生に要するフレッシュな再

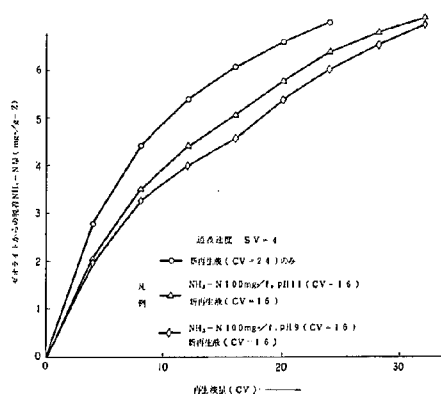


図-10 繰り返し使用時の再生能力(1)

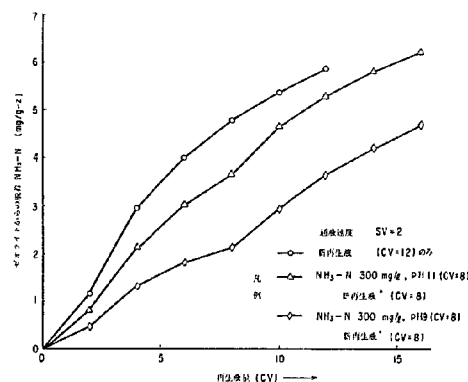


図-11 繰り返し使用時の再生能力(2)

生液量は廃液を用いることにより1/3減少させることが可能であり1塔1回の再生においてそれぞれ $CV=8$  ( $SV=2$  において),  $CV=16$  ( $SV=4$ ) であった。また液中の濃度はそれぞれ750, 450 $\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ まで濃縮可能であった。

### (3) 回復再生液の再生能力の検討

再生廃液の再生能力の回復にはアンモニアストリッピングで行うのが最も一般的であると思われる。アンモニアストリッピングに関しては後述する操作条件の検討結果を参考とすると80~95%の除去が可能である。したがって再生廃液の回復を行った場合でも10~150 $\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ のアンモニアが残留していることになる。このためこの液を再生液として用いた場合の再生能力を検討しておく必要がある。

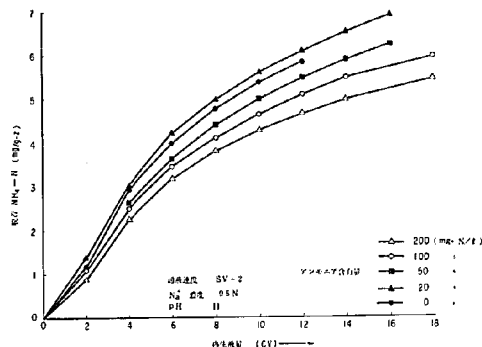


図-12 アンモニアを含む再生液の再生能力

図-12は再生液中に0, 20, 50, 100, 200 $\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ のアンモニアが残留する場合の再生能力を比較したものである。同図に示すように再生能力はアンモニアの残留量が増加するにともない減少している。しかしながら残留量が50 $\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ 以下であるならば再生能力の低下はわずかであり再生液量を多少増加させるかpHを多少上げてやるならば解決できるので実用上差しつかえないと思われる。この結果から再生廃液の回復のためには残留量を50 $\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ 以下にすることが望ましいことがわかる。

### (4) 再生後における吸着能の低下の検討

アンモニアの吸着を繰り返して行う場合ゼオライトのイオン交換能の低下によるアンモニアの除去率の低下が問題となる。その原因としては繰り返し使用によるゼオライトの摩耗, 付着有機物の蓄積等も考えられるが第1の原因としては $\text{NH}_4^+$ の蓄積が上げられる。再生においてゼオライト中に $\text{NH}_4^+$ がある程度残留するのは避けられない問題であり,  $\text{NH}_4^+$ の蓄積によるゼオライトの吸着能の低下についての検討を行っておく必要がある。

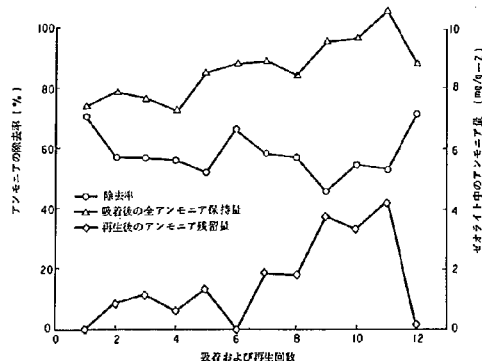


図-13 再生後における除去率

実験は吸着時の原水として水道水に塩化アンモニウムを添加し濃度が約20 $\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ となるよう調整し,  $SV=12$ で $CV=600$ まで通水した。再生液は $\text{Na}^+$ 濃度を0.5N, pHを11に調整した溶液を用い, 吸着および再生を12回繰り返した。なお

再生時においてはSVおよびCVは種々の条件で行っており必ずしも十分な再生が行われているとはいえない。

図-13は本実験における吸着開始時のアンモニア残留量、吸着終了時のアンモニア全保持量およびCV=600までの平均除去率を表わしたものである。新ゼオライトおよびほぼ完全に再生されたゼオライト(6, 12回目)においては除去率は70%以上であり、ゼオライト1g当りの吸着量は8~9mg・N/gであった。しかしながらゼオライト中のアンモニアをほぼ完全に脱着するにはCV=50~60(SV=2において)の再生液を必要とし、あまり現実的な方法と言いがたい。アンモニアの残留するゼオライトにおいては除去率は50~60%であり、この時の吸着量は6~7mg・N/gであった。除去率は吸着開始時の残留量が多くなるほど低下する傾向はあるが、吸着終了時のアンモニア全保持量も増加し吸着量の減少はそれほど大きくなく、除去率が大幅に低下することはない。したがって再生においてアンモニアの残留量の増加を抑えることができればそれ以後の除去率の低下はないと思われる。本実験の結果から判断するならば再生時にゼオライトから7mg・N/gのアンモニアを脱着してやるならば60%程度(CV=600までの平均値)の除去率を得ることが可能であると思われる。この時の再生液量は前述の実験から判断するとそれほど多量のものではない。

### 3.2.3 まとめと問題点

以上、吸着時における各種陽イオンの影響と再生液量の減少についての検討を行った結果次のような知見が得られた。

- (1) 一般的な下水では各種陽イオンによる妨害はそれほど考慮する必要はないと思われる。一般的な下水の陽イオン濃度において特に問題になるとすれば $\text{Ca}^{2+}$ のようである。
- (2) 再生液の最適通液速度はSV=2~4であり、液量がCV=12~20で再生が可能であった。
- (3) 再生液は繰り返し使用することにより液量を1/3程度減少させることが可能であり、最小必要量をCV=8まで減少させることが可能であった。
- (4) アンモニアを含む再生液でも残留濃度が50mg・N/l以下であるならば実用上問題はないと思われる。したがって再生廃液の回復においてはこの数値以下にすることが望ましい。
- (5) 上記の条件で再生を行うならば、吸着において除去率の低下を招くことなく安定な運転が可能であると思われる。

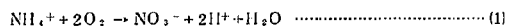
再生廃液の回復にはアンモニアストリッピングを検討しているがアンモニアガスは溶解性の高いガスであり大気中に放出した場合、全体的に見て環境改善とならない場合もあり、アンモニアガスの回収も含め再生廃液の回復についての検討をして行く予定である。

## 3.3 生物学的窒素除去法

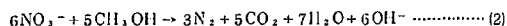
### 3.3.1 生物学的硝化脱窒に伴うアルカリ度の変化

わが国の下水は一般にアルカリ度が低く、家庭下水の場合で100~120mg/l as $\text{CaCO}_3$ であることが多い。このため、生物処理の過程で硝化を生じさせようとする場合アルカリ度が制限因子となることが予想されアルカリ剤の添加が必要となる場合が多いものと考えられる。苛性ソーダを用いてアルカリ度の補給をする場合、費用および維持管理の面での問題がありできるだけ薬品添加を行わない手法をとることが望ましい。ここでは、硝化脱窒法におけるアルカリ度の収支について検討した。

下水中の窒素を生物学的に除去するには大別して2つの方法がある。一つは汚泥中に微生物体の代謝に必要な量を取り込ませる方法であるが、通常の下水ではC:N比が微生物体のそれより低いため取り込まれる窒素量は高々数mg/lである。もう一つの方法が生物学的脱窒と呼ばれるもので $\text{NO}_2-\text{N}$ ないし $\text{NO}_3-\text{N}$ の形の窒素を脱窒菌の活性を利用して $\text{N}_2$ ガスに還元するものである。この場合脱窒の前段階として下水中の窒素を硝化しておく必要がある。硝化は硝化菌によるアンモニアの酸化反応であり菌の生体合成を無視すると化学的には次のように表わされる。



脱窒素反応では炭素源として何を用いるかで反応式は少し変わるがメタノールを用いた場合の例を示すと次のようになる。



(1)、(2)式より硝化では $\text{H}^+$ が、脱窒では $\text{OH}^-$ がそれぞれ生成し液のpHを変える因子となる。

硝化、脱窒のいずれも反応速度は液のpHに左右されるため、 $\text{H}^+$ ないし $\text{OH}^-$ がどのくらい生成するかが問題となり、アルカリ度の挙動を把握する必要がある。(1)、(2)式から硝化、脱窒によるアルカリ度( $\text{CaCO}_3$ 換算)の変化を求めると、1gの窒素に対してそれぞれ7.14gの減少、3.57gの増加となる。硝化を受けるのは $\text{NH}_4-\text{N}$ だけでなく有機性-Nから分解生成した窒素も含まれるため硝化量としては $\text{K}-\text{N}$ (ケルダール性窒素)の減少量、脱窒量としては $\text{T}-\text{N}$ (総窒素)の減少量をとればよく、アルカリ度減少量( $\Delta \text{Alk}$ )の計算式として次式がえられる。

$$\Delta \text{Alk} = 7.14 \cdot \Delta(\text{K}-\text{N}) - 3.57 \cdot \Delta(\text{T}-\text{N}) \quad (3)$$

(3)式がどの程度実用に供しうるかを、名古屋市西山水処理場のデータを用いて検証した。同処理場では凝集剤等の添加による二次処理水質向上に関する実験が行なわれているが、ここで用いたのはその実験でコントロールとして使用されている系列のものである。

結果を図-14に示す。計算値の方が実測値を上回っているがこれは汚泥への窒素取込量を硝化脱窒量として計算したため、 $y=x$ (計算値=実測値)の直線を平行移動すれば回帰式に一致することが分かる。汚泥への取込量を $a$ として(3)式を補正した式を次にあげる。

$$\Delta \text{Alk} = 7.14 \{ \Delta(\text{K}-\text{N}) - a \} - 3.57 \{ \Delta(\text{T}-\text{N}) - a \} \quad (4)$$

流入下水のアルカリ度ないし硝化脱窒すべき窒素量が分かれば(4)式からアルカリ度の過不足量を求めることができ、pH制御をする場合に必要となる薬剤添加量を推定できると思われる。

### 3.3.2 消化槽脱離液から脱窒用有機炭素液の分離実験

生物学的脱窒法では、脱窒用有機炭素液として、汚泥の生成が少ないこと、安価であることなどから一般にメタノールが使用されている。本実験は、消化槽脱離液が有機性炭素に富んでいることから、

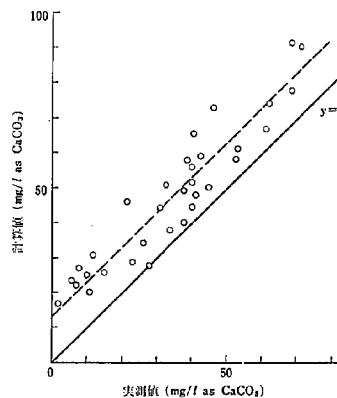


図-14 硝化・脱窒におけるアルカリ度の変化

脱離液を物理化学処理することによって、脱離液中に多く含まれているN、Pを除去して脱窒素に有効な有機性炭素液を分離、回収しようとするものである。

今年度は、石灰凝集沈殿法とアンモニアストリッピング法を組合せることにより脱離液の分離実験を行なった。なお、アンモニアストリッピングについては操作条件の検討も合わせて実施した。

#### 試料および実験方法

試料はM、Nの2処理場から採取した消化槽脱離液を用いた。実験は図-15の順に行なった。ジャーテストの条件は常法によった。アンモニアストリッピングにかかる試料はジャーテストの結果をもとに200ℓの容器で凝集沈殿処理を行ない調整した。実験温度は室温で行ない、水質分析は下水試験方法(1974)によった。

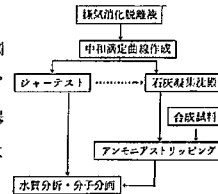


図-15

#### 調査結果

M、N処理場の消化条件は、共に30日消化で、消化温度はMが40℃、Nが35℃、いずれも蒸気吹込、ガス攪拌を行なっている。脱離液の性状を表-3に示した。外観はMの場合、黒色で粘性が高く、沈降性が非常に悪い(24時間後、SV100%)、Nは暗黄銅色で粘性は低く、SV50%程度であった。汚泥の消化状況はNが良好な状態で、Mは中間ないし悪い場合の状態であったと考えられる。

表-3

| 項目                 | 採水場所 | M     | N    |
|--------------------|------|-------|------|
| アルカリ度              |      | 2450  | 2520 |
| SS                 |      | 22000 | 3300 |
| VSS                |      | 11000 | 1800 |
| BOD                |      | 2200  | 570  |
| COD                |      | 3220  | 511  |
| TOC                |      | 3700  | 990  |
| 揮発性有機炭             |      | 1100  | 660  |
| TKN                |      | 1322  | 866  |
| NH <sub>4</sub> -N |      | 595   | 754  |
| T-P                |      | 345   | 643  |
| pH                 |      | 7.4   | 7.9  |

#### 石灰凝集沈殿

pH調整のための石灰添加量は脱離液の中和滴定曲線を求めて予測した。滴定曲線はM、Nとも、ほぼ同一の曲線を示し、pH10で3g/ℓ、11で3.6g、12で4.3g程度であった。ジャーテストの結果を表-4に示した。pHと有機物の関係は両者で相関性は低いが、有機酸とNのCODを除いて相対的に増加の傾向がみられ、凝集沈殿による有機物の損失は少ない。炭炭塩ではP除去を期待したが、MではpH11以上で10~11mg・P/ℓ残存し、除去率81%、Nでは98%の除去であった。Mは粘性が高く、ジャーテスターで攪拌ができず手動、スターラー等で攪拌した。また沈降性も悪く、上澄水の採取が不可能なため、遠心分離後ろ過(GF/B)した。NはMのような問題はなく、上澄液の透視度が2~3の液を得ることができたが、分析試料はGF/Bでろ過した。ジャーテストの結果は汚泥の消化状況により相違し、消化が良好でない上澄液の回収が困難になる。ただし、粘性を

表-4 ジャーテストの結果

GF/B 汚液 単位: mg/ℓ

| 項目                 | 区分 | M 処理場 WT.7.5% |      |      |      |      |      | N 処理場 WT.14.4% |      |      |      |       |       |
|--------------------|----|---------------|------|------|------|------|------|----------------|------|------|------|-------|-------|
|                    |    | Bf            | A    | B    | C    | D    | E    | Bf             | A    | B    | C    | D     | E     |
| pH                 |    | 7.3           | 8.8  | 9.6  | 10.2 | 10.9 | 12.3 | 7.8            | 9.1  | 9.6  | 10.1 | 10.8  | 11.1  |
| アルカリ度              |    | 2130          | 1880 | 1540 | 1560 | 1560 | 1010 | 2320           | 2070 | 1900 | 1710 | 1580  | 1990  |
| BOD                |    | 500           | 440  | 590  | 520  | 470  | 510  | 300            | 390  | 360  | 460  | 530   | 510   |
| COD                |    | 239           | 248  | 260  | 296  | 265  | 315  | 189            | 180  | 191  | 178  | 146   | 128   |
| TOC                |    | 570           | 570  | 710  | 970  | 830  | 900  | 480            | 630  | 640  | 670  | 610   | 590   |
| 揮発性有機炭             |    | 780           | 750  | 690  | 720  | 730  | 680  | 530            | 410  | 400  | 460  | 510   | 480   |
| TKN                |    | 674           | 604  | 566  | 544  | 543  | 589  | 725            | 703  | 691  | 677  | 650   | 548   |
| NH <sub>4</sub> -N |    | 576           | 515  | 462  | 433  | 438  | 473  | 683            | 659  | 648  | 613  | 632   | 558   |
| T-P                |    | 559           | 119  | 151  | 139  | 105  | 107  | 115            | 455  | 367  | 327  | 0.286 | 0.283 |
| Ca                 |    | 98            | 62   | 32   | 32   | 55   | 74   | 87             | 38   | 34   | 35   | 120   | 130   |
| 分析時 pH             |    | 7.9           | 8.6  | 9.7  | 9.2  | 10.2 | 11.0 | 7.9            | 8.8  | 9.3  | 9.4  | 10.6  | 12.1  |

高める成分、油分などを分析していないので、単純に消化の良否を決めることは問題で、さらに検討する必要がある。

#### アンモニアストリッピングによる窒素除去

石灰凝集

表-5 脱アンモニア処理液の水質 ( ) 内反応時の pH, T: Total, D: 溶解性 (mg/l)

沈殿+アンモ  
ニアストリ  
ッピングの  
結果を表-  
5に示す。  
ストリッピ  
ングにより  
変化した溶

| 試料                 | M 処理場   |     |         |      |         |      | N 処理場   |     |         |       |         |       |
|--------------------|---------|-----|---------|------|---------|------|---------|-----|---------|-------|---------|-------|
|                    | 10(105) |     | 11(113) |      | 12(125) |      | 10(103) |     | 11(123) |       | 12(130) |       |
| 設定 pH              | T       | D   | T       | D    | T       | D    | T       | D   | T       | D     | T       | D     |
| アルカリ度              | 554     | 592 | 432     | 318  | 424     | 358  | 769     | 743 | 219     | 205   | 684     | 642   |
| SS                 | 1,000   | —   | 1,200   | —    | 540     | —    | 54      | —   | 13      | —     | 59      | —     |
| BOD                | 610     | 390 | 750     | 330  | 940     | 710  | 380     | 310 | 490     | 440   | 510     | 500   |
| COD                | 432     | 301 | 443     | 249  | 442     | 397  | 182     | 152 | 122     | 115   | 104     | 102   |
| TOC                | 1,200   | 750 | 1,200   | 780  | 1,000   | 820  | 320     | 270 | 310     | 260   | 290     | 270   |
| TKN                | 405     | 320 | 292     | 189  | 219     | 169  | 255     | 243 | 439     | 406   | 293     | 297   |
| NH <sub>4</sub> -N | 256     | 225 | 152     | 118  | 168     | 118  | 212     | 211 | 306     | 306   | 230     | 230   |
| T-P                | 237     | 125 | 283     | 79.1 | 209     | 12.1 | 235     | 192 | 640.8   | 0.259 | 0.138   | 0.118 |
| Ca                 | 48      | 34  | 110     | 62   | 220     | 140  | 35      | 35  | 190     | 190   | 420     | 400   |
| 分析時 pH             | 8.5     | 8.5 | 9.2     | 8.8  | 11.1    | 10.5 | 8.8     | 8.9 | 10.9    | 9.9   | 12.3    | 12.3  |
| 揮発性有機酸             | —       | 509 | —       | 360  | —       | 390  | —       | 250 | —       | 290   | —       | 410   |

解性成分は pH が 11~12 で BOD が増加し、TOC は M で増加、N で減少、有機酸は残存率が 50 ~ 60 % になった。TKN の除去率は M で 80 %, N で 95 % であり、T-P は凝集沈殿の結果と同程度であった。ストリッピングによる窒素除去の場合も汚泥の消化の状態が影響するように思われる。良好な N の脱離液でも NH<sub>4</sub>-N が約 30 mg/l 残留した。残留 BOD を 400 mg/l とするとこの窒素の脱室のために約 30 % の BOD が消費され、有効な BOD は 280 mg/l 程度になるであろう。

#### 脱離液のゲルクロマトグラム

分析は原液、石灰凝集沈殿、アンモニアストリッピング処理水について行なった。結果の 1 部を図-16 に示した。UV と TOC のピークが、フラクション 17~19、31~35 附近にみられ、石灰凝集、アンモニアストリッピング等を行なっても、ピークの位置はほとんど変化はなく、ピークが高くなった。したがって、処理を行なっても分子量としては同程度の成分が増加する傾向であった。この吸収パターンは、二次処理水とはかなり相違していた(渡辺ら, 1976)。

有機炭素量予測のための分析項目: 脱窒菌の資化性を知るための項目として BOD<sub>5</sub> を基準とし、短時間に有効な炭素量が予測できる方法を検討した。その結果、全試料では BOD<sub>5</sub> と COD<sub>7.2</sub> が相関係数  $r=0.65$ , COD<sub>20</sub>  $r=0.77$  であった。最終処理水(回収液)では COD<sub>7.2</sub>  $r=0.71$ , COD<sub>20</sub>  $r=0.71$ , BOD<sub>5</sub>  $r=0.75$  であった。さらに、回収液の脱窒効果と合せて検討する。

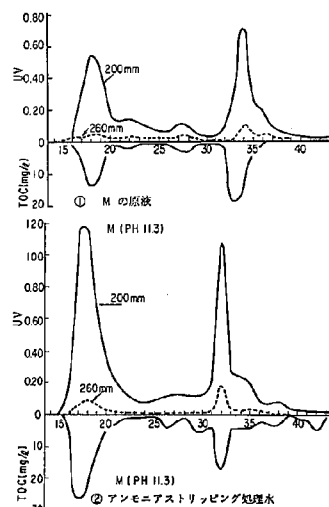


図-15 脱離液のゲルクロマトグラム

### 合成試料によるアンモニアストリッピングの操作条件の検討

操作条件の検討は水道水に塩化アンモニウムを添加し濃度を調整した合成試料を用い、pH、風温、原水のアンモニア濃度、散水負荷、気液比、塔高について1条件のみを変化させ他の条件を固定して行った。なお塔高の検討は実験装置の充填高は1m(内径15cm)であるため、循環回数から実質上の塔高を算出した。

#### (1) pH

pHの検討は原液のpHを9, 10, 10.5, 11, 11.5, 12に設定して行った。結果を図-16に示す。

アンモニアの除去率は他の条件が一定ならば遊離のアンモニアの存在割合に左右される。したがってpHが11以上ならば除去率はほぼ一定となる。本実験においても処理液のpHが11程度で除去率は95%程度ではほぼ一定となっている。しかしながらアンモニアストリッピングにおいては空気中の炭酸ガスの吸収等によるpHの低下の問題があり処理液のpHを11以上に保つには原液のpHを12以上にする必要があった。

#### (2) 原液のアンモニア濃度

原液のアンモニア濃度の検討は初期濃度を200, 400, 600, 800, 1,000mg・N/lに設定して行った。結果を図-17に示す。

除去率は原液濃度にかかわらずほぼ一定である。したがって原液の濃度が高くなるほど処理液中に残留するアンモニアは増加することになる。

#### (3) 風温

遊離アンモニアは他のガス体同様低温側ほど溶解度が高いため除去効率が悪くなる。本実験では液温を一定とし風温を10°, 15°, 20°, 25°, 30°Cに保ち行った。結果を図-18に示す。

アンモニアの除去率は風温にかかわらずほぼ一定である。これは液温および気温が約10°Cと低いため風温を上げても液温の上昇は2°C以下と低く溶解度に差が出ないためと思われる。したがって除去率を向上させるには液温も同時に上げてやる必要があると思われる。

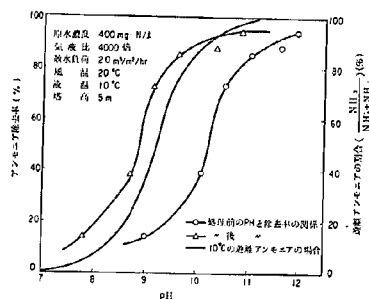


図-16 pHと除去率の関係

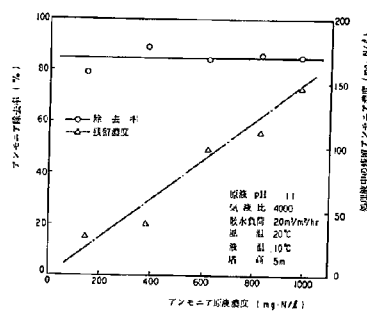


図-17 原水濃度による除去率の変化

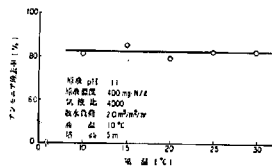


図-18 風温と除去率の関係

#### (4) 気液比 (G/W)

気液比の検討では風量を液量の2,000, 3,000, 4,000, 5,000, 6,000倍の5段階で行った。結果を図-19に示す。

アンモニアの除去率は気液比が高くなるほど高くなる傾向があり、除去率が低い場合ほどその傾向が顕著となっている。したがって他の条件が十分であるならば気液比の影響は小さくなるわけであり、その場合3,000倍以上の気液比で十分な除去率が得られるものと思われる。

#### (5) 散水負荷

散水負荷の検討は負荷量を0.5, 1, 2, 3, 4  $\text{m}^3/\text{hr}$ の5段階で行った。結果を図-20に示す。

本実験では散水負荷1  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ の時に最高の除去率が得られた。高負荷時には負荷量が高くなるにしたがい除去率が減少する傾向が見られた。しかしながら散水負荷が0.5~4  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ では除去率に大差なく、したがって負荷量はこの範囲ならば大きくとつた方が有利であると思われる。

#### (6) 塔高

塔高の検討結果の1例を図-21に示す。本実験において塔高1 m当りの除去率はほぼ一定である。これを実施設に当てはめた場合、塔の下部ほど低濃度の液が供給されるわけであり、この部分の除去量は全体に占める割合としては小さくなる。本実験でも塔高が4~5 m程度で除去率の増加が頭打ちになっており、5 m程度で十分な効果が得られるものと思われる。

以上の結果から実規模の装置では気温および液温10℃、5 mの充填塔において散水負荷4  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$ 、気液比3,000倍で原液のpH11で運転した場合80~90%の除去率が期待できる。処理液のpHが11以上なら90%以上の除去も可能であると思われる。

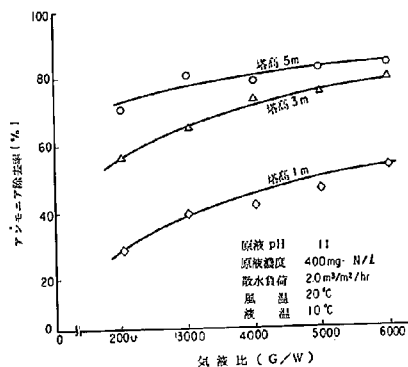


図-19 気液比と除去率の関係

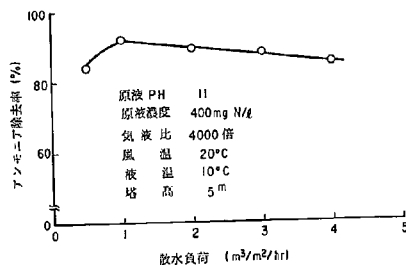


図-20 散水負荷と除去率の関係

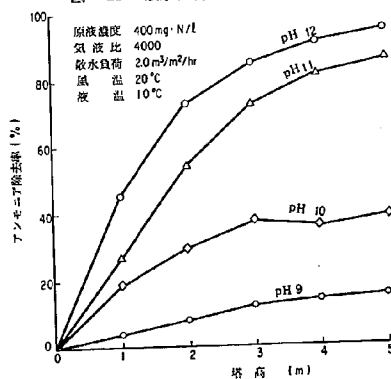


図-21 塔高と除去率の関係

#### まとめと問題点

- 1) 脱離液中の溶解性有機炭素量は石灰凝集、アンモニアストリッピングを行なっても、損失は少ない、また、分子分画の結果、T O C成分の分子量も原液とほとんど変わらないように思われる。
  - 2) 消化槽の運転状況によって、石灰凝集沈殿の沈降性が悪くなり上澄液の回収が困難になる。
  - 3) アンモニアストリッピングの運転条件と除去率の関係が明らかとなった。
- 今後は、1) 脱離液成分の実態を把握すること、2) 回収実験を継続し、有機性炭素量、窒素、リンの含有量を調査し、脱窒に有効な炭素量を算出する。

#### 4. 今後の問題点など

下水中の窒素の除去法は物理化学的手法、生物学的手法など多岐にわたっている。また、それぞれの窒素化合物ごとに除去の手法が異なるため、既存の二次処理施設の運転条件によっても要求水質によっても除去プロセスの適用に対する考え方が変わってくるものである。このため、各処理場の特性に応じた、実用的な窒素除去システムの体系づくりが、個別のプロセスの開発、改良とともに必要になると考えられる。

## 8. 浮遊性有機物の除去に関する研究

三次処理研究室 室 長 安中徳二

研究員 京才俊則

小泉秀一

### 1. 調査の目的と必要性

生活環境の保全に係る水質環境基準は、現在、主として水域の溶存酸素不足をまねくBOD、CODなどの有機物を代表する項目で値が定められている。環境基準はすでに全国主要水域の大部分で設定が終了しているが、これを維持達成するために下水処理場からの放流水中の有機物も極めて微量にする必要が生じている。しかし従来の生物処理を中心とする2次処理ではその有機物除去能力に限界があり、放流水域によっては付加的な3次処理、ないしは高度処理が必要とされる。生下水、2次処理水等に含まれる有機物は、大きく浮遊性のものと溶解性のものに分けられるが、本調査はこのうち浮遊性有機物の除去技術を開発することを目的としており、当面は汙過池による2次処理水中の浮遊物除去技術の開発を、京都パイロットプラントの汙過池を用いて行っている。

### 2. 51年度までの調査成果

#### 2.1 2次処理水の下向流式汙過池による汙過

a 2層汙過池のアンスラサイト層の厚さは、全汙層厚の60%以上とすることが望まれる。  
b 混合汙材（3層汙材）の2層汙材に対する優位性は認められず、2層汙材で十分である。 c  
2層汙材に用いるアンスラサイトの有効径は、粒度が小さい（B S 0.95）ものより大きい（B S 1.62）ものの方が有利である。 d 2層汙過池の汙材深度は、汙過成績からみると600 mmより1,000 mmの方が優れている。 e 減衰汙過と定量汙過を比較すると、減衰汙過に余り有利な面がないので、減衰汙過を採用する価値はない。 f 定量汙過と変動汙過を比較すると、S S除去率、S S捕捉量とも多少低下するが、変動汙過は実施可能である。 g 変動汙過においては流入水量増加時に、設定損失水頭に達し汙過が停止する可能性が大きいため、流入水量増加前に汙過池を洗浄することが望ましい。

#### 2.2 2次処理水の直接汙過における下向流式汙過池と上向流式汙過池の比較

a 下向流入汙過池のアンスラサイト粒径を大とすれば汙過持続時間に大差はない。 b SS、BOD除去率は同等である。 c 上向流式汙過池では、汙過方向と洗浄方向が共に上向きであるが、汙過中、汙層内にリークが生じ、全損失水頭が低下し、処理水質が悪化することがある。 d 上向流式汙過池の方が洗浄行程が複雑で、洗浄水量を多量に必要とする。

### 3. 52年度の調査成果

### 3.1 調査の概要

a 2年半用いた濾材に関する調査 京都パイロットプラントで約2年半、2次処理水の濾過に用いてきた2層濾材を深度別に搬出し、濾材汚染状況、濾材摩滅状況、濾材混合状況等を調査した。この結果、2層濾材における砂部の汚染が著しく、洗浄方法として表面洗浄、逆流洗浄だけでは不十分なこと、濾材は多少、摩滅、成層化していること、アンスラサイトと砂の混合部は、8cm程度であったことなどが判明した。

b アンスラサイト粒度の比較実験 有効径1.62mmのアンスラサイトの方が、0.95のものより2次処理水の濾過には適していることが見い出されているが、さらにアンスラサイト粒度の範囲を絞って比較実験を行った。用いたアンスラサイトのESは1.12, 1.51, 1.85mmで、砂は有効径0.58mmのものを同様に敷き込んだ。実験は継続中であるが、現在までの結論では、洗浄方法、及び砂の粒度を検討することによって、1.85mmを用いることによって濁度負荷量を最大にすることができる。

c 2次処理水の濾過における粒度分布変化 濾過池流入水と濾過水中のSSの粒度分布をコーンカウンター法で測定し、流入水中の10μ以上のSSの除去率が10μ以下のそれより大きいことを見い出した。

### 3.2 2年半用いた濾材に関する調査

次の節で述べるアンスラサイト粒度の比較を行うため、約2年半、2次処理水の濾過に用いてきた濾材を搬出し、この時、種々の項目について使用済濾材の調査を行った。結果の一部を表-1に示す。水道用ろ砂試験方法に従って、濾層洗浄後、濾材へのSS付着量を測定した。アンスラサイト表面のSS付着量は8.3g/ℓと下部のアンスラサイトと比較多いが、これは、洗浄後洗浄排水桶まで到達せずに濾材上部に残ったSSが沈殿したためと考えられるので、アンスラサイトには全層に渡って2~4g/ℓ程度のSSが付着していたと推察される。これに反し、砂部のSS付着は著しく15~18g/ℓもあり、アンスラサイト部に比べ、砂部の洗浄が不十分であることが示された。本濾材交換時に上向流式濾過池は濾材交換を行わなかった。また、この後No2池に搬入した濾材は、これまで用いてきた濾材とほぼ同様(表-2)なものであるため、濾材交換前後で、上向流式濾過池をベースにSS除去率の変化を調査した。この結果、表-1に示す濾材を用いた濾過では上向流式濾過よりSS除去率で約6%低いことが示された。これが砂部汚染のためかどうかは判然としないが、その可能性は大きいと考えられる。またこのような砂部の汚染は初期損失水頭を上昇させる。このため、表面洗浄、逆流洗浄のみの洗浄方法を検討する必要があるといえよう。

表-1には各層別の有効径、均等係数を示しているが、同表によれば、アンスラサイトは多少、摩滅し、また成層化していることがうかがえる。しかし均等係数は搬入時の値と大差なく、約2年半と

表-1 濾材調査結果

| 濾材<br>構成                    | 濾材<br>深度<br>(cm) | SS付着量<br>(g/ℓ) | ES<br>(mm) | UC   |
|-----------------------------|------------------|----------------|------------|------|
| アン<br>ス<br>ラ<br>サ<br>イ<br>ト | 0                | 8.3            | 1.40       | 1.29 |
|                             | 10               | 3.5            | 1.50       | 1.31 |
|                             | 20               | 2.3            | 1.59       | 1.32 |
|                             | 30               | 2.3            | 1.60       | 1.31 |
|                             | 40               | 2.5            | 1.60       | 1.33 |
|                             | 50               | 2.2            | 1.65       | 1.33 |
|                             | 60               | 9.2            | 0.65       | 2.90 |
| 砂                           | 70               | 16.5           | 0.52       | 1.50 |
|                             | 80               | 15.4           | 0.62       | 1.26 |
|                             | 90               | 17.8           | 0.52       | 1.26 |
|                             | 100              | 15.1           | 0.62       | 1.27 |

・搬入時の濾材  
アンスラサイト ES 1.62, UC 1.33  
砂 ES 0.61, UC 1.26  
・濾材深度60cmはアンスラサイトと砂の混合部

いう期間を考慮すると、濾材を流動（逆流膨張比は20%としている。）させても1.3程度以下にはな  
りにくいことが分る。

この他、濾材搬出によって得られた知見を列挙すると次のようである。径1～4mmで少し押せばつ  
ぶれる程度のマッドボールが見られ、アンスラサイト下部、及びアンスラサイトと砂の混合部（約8  
cm）に多かった。濾過池4隅が汚れていた。下部集水装置のレオポルドブロックは目づまりしていな  
かった。

### 3.3 アンスラサイト粒度の比較実験

表-2に示す濾材を用いて、2次処理水を直接濾過するの  
に選んでいるアンスラサイト粒度の選定実験を行っている。アン  
スラサイトは有効径1.12 (No 1池), 1.51 (No 2池), および  
1.85 mm (No 3池) のものを用い、砂は有効径0.58 mmのものを三  
池とも同様に放いた。実験は流速180, 300, 420, 500m/日  
で500m/日を除く流速では定常濾過と変動濾過を、また500  
m/日では定常濾過のみとし、これを1サイクルの実験として繰り返し実験を行って来ている。全損  
失水頭が3mに達した時点で濾過を停止し、表面洗浄（0.2m/分、9分）、逆流洗浄（膨張比20%  
9分）、表面洗浄と逆流洗浄の重複時間7分から成る洗浄を行っている。

濾過実験に先立ち、逆流洗浄速度決定のための実験を行い、図-1(a)より20%の膨張比を得るの  
に必要な流速をNo 1, 2, 3池についてそれぞれ0.61, 0.79, 0.94m/分とした。図-1(b)は、(a)  
を得たときに、砂部の膨張比を観測した結果であるが、同図によると2層濾材としたときの砂部の膨  
張は、砂単独の膨張にくらべて小さくなること、すなわちアンスラサイトによって膨張が押えられて  
いることが分る。この傾向はアンスラサイトの粒度が大きくなる程大きくなっている。しかし2層  
濾材全体の膨張比と、砂部の膨張比を比較すると(図-1(c)参照)、全体の膨張比20%における砂部  
の膨張比は、アンスラサイト粒度が大きくなる程20%に近づいている。これらのことから、No 3濾過  
池の濾材構成での砂部が最も洗浄し易いと考えられるが、反面、アンスラサイトと砂が逆転すること  
も十分予想された。

表-2 実験に用いた濾材

| 濾過池/倍 |         | 1                                                 | 2    | 3    |      |
|-------|---------|---------------------------------------------------|------|------|------|
| 材     | アンスラサイト | ES (mm)                                           | 1.12 | 1.51 | 1.85 |
|       |         | UC                                                | 1.19 | 1.19 | 1.24 |
|       | 砂       | 光沢度 (mm)                                          | 625  |      |      |
|       |         | ES (mm)                                           | 0.58 |      |      |
|       |         | UC                                                | 1.28 |      |      |
|       |         | 光沢度 (mm)                                          | 375  |      |      |
| 支持砂利  |         | 200~336, 336~673, 673~1250, 1250~1900の砂利を50mmづつ光沢 |      |      |      |
| 集水装置  |         | レオポルドブロック                                         |      |      |      |

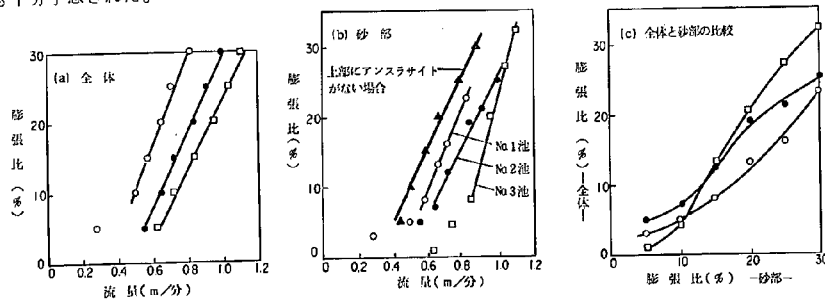


図-1 逆流洗浄における濾層の膨張比

図-2は、汚材搬入直後に、各汚過速度における初期損失水頭を調査した結果で次式に従って同帰式を求めたものである。

$$H = (a \cdot R + b)^2$$

ここに、 $H$  = 初期全損失水頭、 $R$  = 汚過速度、 $a$ ・ $b$  = 定数  
図-3にアンスラサイト粒度の比較実験結果を示す。図中(d)の相対初期損失水頭とは、汚過開始後のそれぞれの初期損失水頭を図-2の結果で割って、汚過速度の初期損失水頭に及ぼす影響を取り除いたものである。但し、ここでは水温の影響を考慮していない。

連続式濁度計を用いて測定した各汚過における濁度除去率の平均はNo 1, 2, 3汚過池でそれぞれ54, 64, 64%で、No 2, 3汚過池は等しい。No 1汚過池は最も小さいアンスラサイトを用いているのに、濁度除去率

が低いのは次の理由によると考えられる。すなわち、No 1汚過池において砂と支持砂利の反転現象が生じ、このため、砂部の汚過が不十分であったと推察される。この原因は現在調査中である。しかし、アンスラサイトの有効径0.95と1.62の比較実験において、汚過水質に大差はないことが示されているので、No 1汚過池でも砂と支持砂利の反転がなければ、No 2, 3池と同様の濁度除去率が得られたと考えられる。

No 1, 2汚過池の濁度負荷量(汚過水量×除去濁度)を、No 3池のそれに対する割合として(c)に示してあるが、平均値はNo 1, No 2 それぞれ0.83, 1.00となっており、No 2池とNo 3池の濁度負荷量は等しくなっている。図(c)を見ると、汚過回数18回程度まではNo 3池の濁度負荷量の方が大きい。以降、No 2池の方が大きくなっている。この原因として次の2つが考えられる。ひとつは、18回以降、No 3池の相対初期損失水頭が大きくなり、汚層が十分に洗浄されていないことである。ひとつは、このころから、No 3池においてア

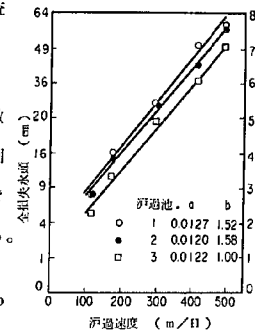


図-2 新汚材時の初期損失水頭

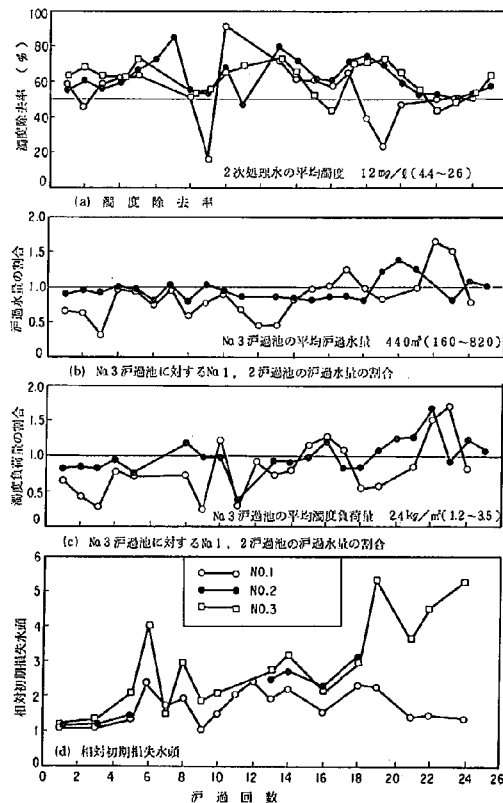


図-3 アンスラサイト粒度の比較実験結果

ンスラサイトと砂の反転が一部に生じたことである。前者は、No 3 池において、フロックが浮層深部まで最も進入し、現在用いている表面洗浄と逆流洗浄から成る浮層洗浄方法ではこれらを十分に洗い出せない可能性を示している。また後者は、先に述べたように、No 3 池では、逆流洗浄時のアンスラサイト層による砂層の膨張を抑える傾向が最も大きい、洗浄を繰り返していく過程で、砂が少しずつアンスラサイト層内に進入していった結果と考えられる。なお、No 1 池では、アンスラサイトと砂の混合帯は殆んど観察されず、No 2 池では 5 ～ 6 cm 程度あったが、このような現象は生じていない。以上のことから、No 3 池に用いている有効径 1.84 mm のアンスラサイトに、浮過水質を低下させない範囲で有効径 0.58 mm より大きな砂を組み合わせること、及び浮層深部まで洗浄できる洗浄方法（例えば空気洗浄）を組み込むことによって、濁度負荷量を大きくとることのできる浮過が可能と考えられる。

### 3.4 2 次処理水の浮過における粒度分布変化

2 次処理水の浮過特性と解明することを目的として 2 次処理水、及びその浮過水中に残存する浮遊物の粒度分布測定を試みた。

懸濁液中の粒度分布測定法には光透過法、顕微鏡写真を用いた実測法、浮紙分離法等があるが、ここではコールター・カウンター法とイメージアナライザー法（顕微鏡等を用いた実測法を機械化した方法）を比較検討し、イメージアナライザー法では微粒子の陰影が明瞭でなく、微粒子の測定に誤差が伴うことが判ったので、コールター・カウンター法を採用した。コールター・カウンター法は、電解液を検水中に所定量添加した試料を、両端に電極のある小孔に流す。浮遊物が小孔を通ると、浮遊物の直径に比例して電流変化が起こる。これを換算して浮遊物の直径を求め、所定の粒度範囲内の粒子が何個通過したかを計測する方法である。また、別に検水の SS を測定（GF 法、使用浮紙ワットマン GF/B、3 回の測定結果を平均し、実測値とした）し、各粒度範囲の SS の変化量を求めた。この調査方法には次に示すような問題点が考えられる。

- 電解液を検水中に添加し、これを攪拌するため、検水が乱され粒度分布が変化することが考えられる。
- 粒子を真球としているが、活性汚泥の破片は必ずしも真球でない。
- ここでは粒度によって比重は変化しないと仮定している。
- コールター・カウンターの小孔を、複数の粒子が同時に通過し、実際よりも大きく計測される可能性があるが、これは式を用いて修正している。

このため、本調査結果は上記の問題点を含んだ結果であり、必ずしも乱さない検水の結果ではないといえる。コールター・カウンターの計測条件は次のようである。

a コールター・カウンターモデル：Model B

b 小孔径（アパーチャー径）：200  $\mu$ （粒度測定範囲は 2 ～ 100  $\mu$  で、2  $\mu$  以下はノイズの影響が大きく、100  $\mu$  以上はつまることがある。100、200、560  $\mu$  のアパーチャーで比較検討したが、検水中の粒度範囲は 2 ～ 80  $\mu$  と考えられたので 200  $\mu$  を選定した。

c 検水量：380 cc

表-3 上向流式浮過池（No 4 池）の浮材構成

|      | 粒 度        |     | 充填率<br>(%) |
|------|------------|-----|------------|
|      | EC<br>(mm) | UC  |            |
| 浮 材  | 116        | 123 | 1550       |
|      | 201        | 131 | 300        |
| 支持砂付 | 10～15mm    |     | 250        |
|      | 20～30mm    |     | 100        |
| 集水装置 | 多孔板        |     |            |

d 電解液：NaCl 1% 溶液 20cc

午前中に検水を採水し、粒度分布、及びSSはその日中に測定した。調査に用いた $\mu$ 過池の仕様は、下向流式 $\mu$ 過池は表-2に示したものと同様で、上向流式 $\mu$ 過池については表-3に示す

図-4にNo4  $\mu$ 過池（上向流式）の調査結果を示す。同図は、流入水の累積体積を100%とし、 $\mu$ 過水の累積体積を、SSの残存%として求めている。 $\mu$ 過することによって流入水中のSSがせん断されたり、凝集したりして、粒度が変化することが考えられるが、これを無視すると図-4より、①本調査条件における2次処理水中のSSは80 $\mu$ 以下である。②10 $\mu$ あたりで除去率が変わり、2次処理水中に残存する10 $\mu$ 以上のSSの方が、10 $\mu$ 以上のものより除

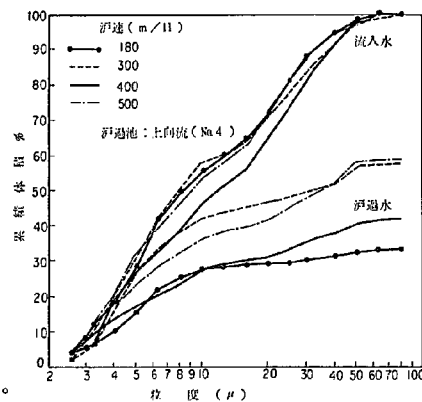


図-4

去率が高いことが認められる（図-5参照）。そこで、調査結果を粒度10 $\mu$ 以上のものと10 $\mu$ 以下のものとに大別して表-4にまとめた。同表より、③実験に用いた $\mu$ 過池間にはSS除去率、および $\mu$ 過によるSSの粒度分布変化に大差はない（データNo4~7の比較）。④調査時の2次処理水中のSSの約50%は10 $\mu$ 以上である。⑤ $\mu$ 過水中のSSに占める10 $\mu$ 以上のSSの割合は、 $\mu$ 過速度の増加とともに増している。ことなどが分かる。

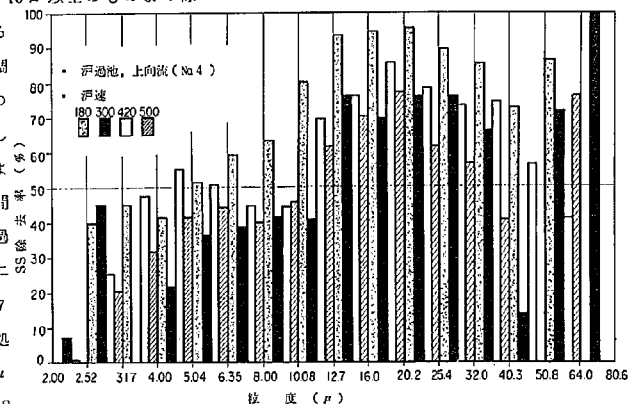


図-5 各粒度におけるSS除去率

表-4 調査結果の総括

| データ<br>No. | 検水日  | $\mu$ 過池<br>No. | $\mu$ 過<br>速度<br>(m³/d) | SS (mg/l) |          | 除去率 (%) |             |             |             | 粒度の分布割合     |             |             |             |             |             |
|------------|------|-----------------|-------------------------|-----------|----------|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|            |      |                 |                         | 流入水       | $\mu$ 過水 | 全体      | 10 $\mu$ 以下 | 10 $\mu$ 以上 | 10 $\mu$ 以下 | 10 $\mu$ 以上 | 10 $\mu$ 以下 | 10 $\mu$ 以上 | 10 $\mu$ 以下 | 10 $\mu$ 以上 | 10 $\mu$ 以上 |
| 1          | 3.13 | 3               | 180                     | 373       | 123      | 670     | 502         | 863         | 559         | 441         | 13          | 844         | 156         | 54          |             |
| 2          | "    | 4               | "                       | "         | 137      | 633     | 467         | 843         | "           | "           | 11          | 811         | 189         | 43          |             |
| 3          | 2.24 | 4               | 300                     | 543       | 313      | 424     | 261         | 644         | 576         | 424         | 14          | 738         | 262         | 28          |             |
| 4          | 2.7  | 1               | 420                     | 400       | 167      | 582     | 422         | 723         | 467         | 533         | 9           | 646         | 354         | 18          |             |
| 5          | "    | 2               | "                       | "         | 183      | 543     | 359         | 703         | "           | "           | "           | 654         | 346         | 19          |             |
| 6          | "    | 3               | "                       | "         | 187      | 523     | 348         | 694         | "           | "           | "           | 651         | 349         | 19          |             |
| 7          | "    | 4               | "                       | "         | 167      | 582     | 410         | 734         | "           | "           | "           | 660         | 340         | 19          |             |
| 8          | 2.21 | 3               | 500                     | 497       | 297      | 400     | 328         | 469         | 538         | 462         | 12          | 605         | 395         | 15          |             |
| 9          | "    | 4               | "                       | "         | 293      | 410     | 320         | 515         | "           | "           | 12          | 621         | 379         | 16          |             |

#### 4. 今後の調査 課題

昭和52年度に予定している調査項目 a 下向流式 $\mu$ 過池の洗浄方法の検討 b 粒度分布変化調査の継続 c 可変減衰 $\mu$ 過の実用性に関する検討。

## 9. 溶解性有機物の除去に関する調査

三次処理研究室 室 長 安中 徳二  
研究員 京才 俊則  
研究員 酒井 憲司  
小泉 秀一

### 1. 調査の目的と必要性

生活環境の保全に係る水質環境基準は、現在、主として水域の溶存酸素不足をまねくBOD、CODなどの有機物を代表する項目で値が定められている。環境基準はすでに全国主要水域の大部分で設定が終了しているが、これを維持達成するために下水処理場からの放流水中の有機物も極めて微量にする必要が生じている。しかし、従来の生物処理を中心とする二次処理ではその有機物除去能力に限界があり、放流水域によっては付加的な三次処理、ないしは高度処理が必要とされる。生下水、二次処理水等の中に含まれる有機物は、大きく浮遊性のものと溶解性のものに分けられるが、本調査はこのうち、溶解性有機物の除去技術を開発することを目的としており、当面は我国屈指の代表的下水処理場である京都市烏羽下水処理場内に設置した下水高度処理施設のうち活性炭吸着塔によるパイロット実験を中心に行っている。

### 2. 52年度までの調査成果

a. 活性炭処理水のBODの方が流入水のそれよりも大きくなることもある。これは吸着塔内で生じる硝化作用によるものと考えられ、炭素系有機物指標としてBODを用いる場合には硝化菌の活動を抑制したBODで測定するべきである。 b. 接触時間36分で処理した結果、COD、TOCの除去率が安定して50%以上得られる期間は、吸着開始から2～3か月間である。 c. 窒素化合物のうち有機性窒素の除去が期待できる。 d. 以上の結果は二次処理（凝集沈殿）→浮遊のプロセスを経た下水に対する結果であるが、粒状活性炭吸着塔で、前処理としての浮遊池を省略して浮遊・吸着を行った場合浮遊物除去、及び再生炭の性能はほぼ満足できる。有機物除去に関してはさらに検討する必要がある。

### 3. 52年度の調査成果

京都パイロットプラントで実施してきた活性炭の繰り返し実験が終了し次のことが見いだされた。 a. 再生収率は容積、及び重量基準でそれぞれ88～90%、93～98%であった。 b. 繰り返し再生によって300Å以下の細孔が減少し、300Å～15μの細孔は増加した。しかし全細孔容積は大きく変化しなかった。 c. 下水中のTOC吸着力、糖密脱色力、フェノール価は繰り返し再生によっても低下しなかったが、メチレンブルー脱色力、よう素吸着力、及びABS価は低下した。 d. 投入活性炭乾燥重量当りのプロパンガス消費量は約94ℓ/kg、再加熱用重油消費量は約0.22ℓ/kgであった。 また既設下水処理場におけるCOD除去状況を調査し次のことが見いだされた。 a. 活性汚泥

法による処理水のCOD濃度、及びCOD除去率は処理場による差が大きい。 b. 活性汚泥法によるCOD除去には平均エアレーション時間の影響が大きい。

### 3. 1. 活性炭の繰り返し再生実験

昭和48年10月より活性炭吸着—老廃炭再生の繰り返し実験を行い、本年度7回目のサイクルの実施とともに本実験を終了した。活性炭吸着塔は $1\text{m} \times 0.7\text{m} = 0.7\text{m}^2$ の重力式下向流で6塔あり、2塔づつの直列運転を行った。4回目までの流入水は1, 3塔については二次処理一回流水, 5塔については2回まで二次処理一回流水, 3, 4回は二次処理一回流—不連続点塩素処理水とした。5~7回は, 先行塔(1, 3, 5塔)には別の活性炭を充填し, 繰り返し実験に用いている活性炭は後行塔(2, 4, 6塔)に充填しなおし, 先行塔への流入水をNo.1塔, 3, 5塔についてそれぞれ二次処理一回流水, 二次処理水, 硫酸バンド凝集沈殿水とした。

| 项目 |  | 1          |  | 2          |  | 3     |  | 4           |  | 5     |  | 6     |  |
|----|--|------------|--|------------|--|-------|--|-------------|--|-------|--|-------|--|
| 姓名 |  | CALSON SGL |  | CALSON CAL |  | 12X40 |  | 武庫SHIRASAKI |  | 8X30  |  | 8X30  |  |
| 姓名 |  | 石炭         |  | 石炭         |  | 石炭    |  | 石炭          |  | 石炭    |  | 石炭    |  |
| 原形 |  | 粉          |  | 粉          |  | 粉     |  | 粉           |  | 粉     |  | 粉     |  |
| 原形 |  | 粉          |  | 粉          |  | 粉     |  | 粉           |  | 粉     |  | 粉     |  |
| 1  |  | 1.73       |  | 1.67       |  | 1.77  |  | 1.69        |  | 1.78  |  | 1.73  |  |
| 2  |  | 0.84       |  | 0.82       |  | 0.82  |  | 0.79        |  | 0.83  |  | 0.83  |  |
| 3  |  | 0.72       |  | 0.72       |  | 0.73  |  | 0.72        |  | 0.56  |  | 0.56  |  |
| 4  |  | 0.79       |  | 0.72       |  | 0.80  |  | 0.73        |  | 0.82  |  | 0.74  |  |
| 5  |  | 1.49       |  | 0.56       |  | 0.48  |  | 0.54        |  | 0.42  |  | 0.48  |  |
| 6  |  | 0.58       |  | 0.58       |  | 0.60  |  | 0.60        |  | 0.60  |  | 0.60  |  |
| 7  |  | 0.52       |  | 0.52       |  | 0.50  |  | 0.50        |  | 0.50  |  | 0.50  |  |
| 1  |  | 0.12       |  | 0.07       |  | 0.16  |  | 0.08        |  | 0.12  |  | 0.08  |  |
| 2  |  | 0.15       |  | 0.07       |  | 0.17  |  | 0.08        |  | 0.16  |  | 0.07  |  |
| 3  |  | 0.13       |  | 0.047      |  | 0.16  |  | 0.061       |  | 0.096 |  | 0.48  |  |
| 4  |  | 0.17       |  | 0.067      |  | 0.20  |  | 0.079       |  | 0.13  |  | 0.072 |  |
| 5  |  | 0.062      |  | 0.062      |  | 0.074 |  | 0.074       |  | 0.058 |  | 0.058 |  |
| 6  |  | 0.089      |  | 0.089      |  | 0.15  |  | 0.15        |  | 0.12  |  | 0.12  |  |
| 7  |  | 0.054      |  | 0.054      |  | 0.064 |  | 0.064       |  | 0.053 |  | 0.053 |  |
| 1  |  | 0.149      |  | 0.114      |  | 0.193 |  | 0.172       |  | 0.188 |  | 0.134 |  |
| 2  |  | 0.53       |  | 0.19       |  | 0.170 |  | 0.159       |  | 0.172 |  | 0.140 |  |
| 3  |  | 0.105      |  | 0.079      |  | 0.105 |  | 0.111       |  | 0.111 |  | 0.088 |  |
| 4  |  | 0.115      |  | 0.006      |  | 0.155 |  | 0.089       |  | 0.138 |  | 0.093 |  |
| 5  |  | 0.089      |  | 0.089      |  | 0.110 |  | 0.110       |  | 0.110 |  | 0.073 |  |
| 6  |  | 0.130      |  | 0.130      |  | 0.112 |  | 0.112       |  | 0.133 |  | 0.133 |  |
| 7  |  | 0.153      |  | 0.153      |  | 0.193 |  | 0.193       |  | 0.173 |  | 0.173 |  |

### 3. 1. 1. 実験の方法

実験に用いた装置は活性炭再生炉本体、再生炭回収設備、排ガス処理設備、水蒸気発生設備などからなっている。全体のフローは図1に示すような流れであるが、このうち再生本体は内径が750mm、高さ

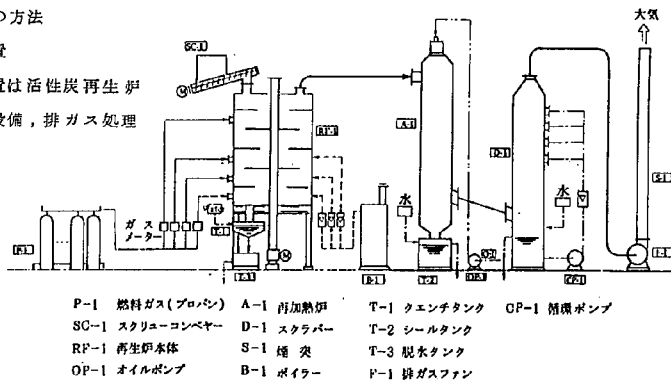


圖-1 再生實驗裝置概略圖

1.500%，の堅型多段炉で、段数は6段，8基のガスバーナーを有するものである。

#### b. 測定項目

実験において測定した活性炭の特性を示す項目は物理特性（平均粒径，硬度，熱灼残渣，比表面積，平均細孔径，細孔容積，細孔分布），一般吸着性能（メチレンブルー脱色力，よう素吸着力，精密脱色力，フェノール価，A B S価），水中有機物吸着力，吸着負荷率<sup>\*</sup>で測定方法は，J I SやJ W W A規格にできるだけ準拠したが詳細については省略する。

#### c. 再生条件

再生炉で活性炭を再生する場合の条件として，①炉内温度とその分布，②活性炭の炉内滞留時間，③炉内雰囲気，④再賦活用水蒸気量と供給位置，⑤活性炭投入負荷率が重要である。実験では，炉内温度を最高で930～940℃とし，賦活段（4，5，6段）はできる限り同温度となるように設定した。活性炭の炉内滞留時間は炭の種類負荷量に関係なくすべて30分とし，炉内雰囲気は空気の流入による炭の焼失を避けるため各段のO<sub>2</sub>は0.1%以下となるように制御した。活性炭負荷量，種類の変化に対しては再生回復率の指標として即刻に結果が判明する充填密度を目安に賦活段温度をかえた。水蒸気は再生炭乾燥重量1kgに対し約1kgを加え，4段に約 $\frac{1}{3}$ 量，6段に残りを供給した。活性炭の投入負荷率は使用済炭乾燥重量基準で11～15kg/m<sup>2</sup>/時とした。

### 3.1.2. 実験の結果

表-2 活性炭再生収率と充填密度

#### a. 再生収率と充填密度（表-2）

活性炭の再生収率として，容積基準のものと重量基準のものをを用いた。前者は吸着塔内の活性炭引抜き直前の活性炭充填高さを，再生炭を充填しこれを洗浄した後の活性炭充填高さで割った値である。後者（R<sub>w</sub>）は老廃炭乾燥重量（W<sub>s</sub>），吸着負荷率<sup>※</sup>（a），再生炭乾燥重量（W<sub>R</sub>）から次式で求めた。

$$R_w = W_R (1 + a) / W_s$$

容積基準収率は，活性炭引抜き直前の活性炭充填高さが，初期の充填高さに等しければ，所定の充填高さを保つために補充しなくてはならない未使用活性炭量を示すが実際にはこの2つの充填高さは等しくないことが多い。これには次の2つの問題が考えられる。ひとつは吸着実験中の洗浄操作等による活性炭の目盛りである。ひとつは初期の充填高さ以上に活性炭引抜き直前の充填高さが大きくなる現象で，本実験でも数多く見られている。これは活性炭表面に発生して，洗浄後も残

| 項目                 | 再生回数 | 炭種等  |      |       |       |       |       |
|--------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
|                    |      | 1    | 2    | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 容積基準<br>収 率<br>(%) | 1    | 95.6 | 94.1 | 97.4  | 94.1  | 95.8  | 96.1  |
|                    | 2    | 88.0 | 89.6 | 90.0  | 91.1  | 93.4  | 91.8  |
|                    | 3    | 90.2 | 84.7 | 83.2  | 86.3  | 84.8  | 93.4  |
|                    | 4    | 83.0 | 80.0 | 86.1  | 87.1  | 87.4  | 90.6  |
|                    | 5    | —    | 92.0 | —     | 89.9  | —     | 90.1  |
|                    | 6    | —    | 89.8 | —     | 85.0  | —     | 80.7  |
|                    | 7    | —    | 88.6 | —     | 83.4  | —     | 91.0  |
|                    | 平均   | 89.2 | 88.4 | 89.2  | 88.1  | 90.4  | 90.5  |
| 重量基準<br>収 率<br>(%) | 1    | 96.2 | 94.0 | 102.3 | 98.1  | 100.2 | 97.0  |
|                    | 2    | 91.9 | 96.8 | 95.1  | 105.1 | 99.6  | 93.8  |
|                    | 3    | 94.7 | 93.0 | 98.5  | 89.7  | 87.7  | 98.7  |
|                    | 4    | 90.6 | 91.9 | 99.8  | 94.1  | 89.6  | 95.1  |
|                    | 5    | —    | 90.9 | —     | 91.5  | —     | 94.4  |
|                    | 6    | —    | 95.1 | —     | 89.7  | —     | 95.8  |
|                    | 7    | —    | 98.5 | —     | 99.9  | —     | 105.2 |
|                    | 平均   | 93.4 | 94.5 | 98.9  | 95.4  | 94.3  | 97.1  |
| 充 填 密 度<br>(mg/l)  | 新炭   | 481  | 481  | 449   | 449   | 496   | 496   |
|                    | 1    | 485  | 485  | 450   | 450   | 482   | 482   |
|                    | 2    | 472  | 467  | 447   | 438   | 475   | 463   |
|                    | 3    | 457  | 455  | 423   | 426   | 459   | 445   |
|                    | 4    | 462  | 445  | 423   | 423   | 450   | 452   |
|                    | 5    | —    | 467  | —     | 440   | —     | 459   |
|                    | 6    | —    | 442  | —     | 425   | —     | 445   |
|                    | 7    | —    | 450  | —     | 424   | —     | 437   |

※ 老廃炭の充填密度は先行塔平均で542mg/l（490～575），後行塔平均で500mg/l（463～555）である。

<sup>\*</sup> 使用済活性炭乾燥試料100gをN<sub>2</sub>ガス気流中で900℃に調節した電気炉で1.5時間加熱しこの時の重量減少量から下式で求める。吸着負荷率=減少量(g)/収量(g)。

るスライムの影響とも考えられる。このため、先の規定による容積基準による再生収率は、実際より小さくなる可能性がある。一方、重量基準収率は、吸着負荷率が活性炭吸着物質重量を意味すれば実際の再生収率に近いと考えられる。表-2によると、容積、及び重量基準の再生収率は各塔の平均でそれぞれ88~90%、93~98%と両者には6%程度の差があるが、この差は以上の傾向を意味すると考えられる。

充填密度は3回の再生までは減少傾向を示しているが、以降は一定値になっているようである。

#### b. 活性炭物理特性の変化(表-3)

表-3より、活性炭の再生を繰り返すことによって30Å以下の細孔、特に12Å以下の細孔が減少し、300Å~15μの細孔は増加し、30Å~300Åの細孔の増減は明確でないこと、すなわち、既略、ミクロポアは減少、トランジショナルポアは大きな変化なし、マクロポアは増加する傾向がうかがえる。この結果、全細孔容積に大きな変化がないにも拘らず、比表面積が減少し、~300Åの平均細孔径は増加している。

同表の老廃炭と新炭あるいは再生炭との比較からも分るように、吸着による細孔容積の減少はミクロポアが最も著しく、したがって活性炭による吸着にはミクロポアが最も密着すると考えられることから、このミクロポア容積の減少は活性炭の劣化とみなすことができよう。

#### c. 活性炭吸着特性の変化

一般性能について表-4に示す。表中、フェノール価、A B S価とはそれぞれの物質の所定量を吸着するのにどれだけの活性炭を必要とするかという指標である。したがって、それぞれの値が小さいほど活性炭の吸着能力は大きいことになる。

メチレンブルー脱色力、よう素吸着力、及び

表-3 活性炭物理特性の変化

| 活性炭           |                           | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
|---------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 項目            | 単位                        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 比表面積          | ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 980   | 980   | 1,065 | 1,065 | 970   | 970   |
| 先行塔           | 433                       | 905   | 905   | 935   | 935   | 850   | 850   |
| 後行塔           | 003                       | 770   | 770   | 800   | 800   | 760   | 760   |
| (454~690)     |                           | 815   | 770   | 785   | 870   | 790   | 885   |
| 先行塔           | 260                       | 730   | 760   | 665   | 940   | 815   | 795   |
| 後行塔           | 250                       | 710   | 710   | 752   | 752   | 850   | 850   |
| (220~326)     |                           | 673   | 673   | 691   | 691   | 772   | 772   |
| (220~312)     |                           | 631   | 631   | 694   | 694   | 705   | 705   |
| ~300Åの平均      | 細孔径(Å)                    | 205   | 205   | 218   | 218   | 206   | 206   |
| 先行塔           | 260                       | 224   | 224   | 224   | 224   | 220   | 220   |
| 後行塔           | 250                       | 229   | 229   | 236   | 236   | 229   | 229   |
| (220~326)     |                           | 248   | 239   | 264   | 249   | 236   | 239   |
| (220~312)     |                           | 242   | 249   | 269   | 245   | 252   | 249   |
| 先行塔           | 260                       | 247   | 247   | 253   | 253   | 232   | 232   |
| 後行塔           | 250                       | 251   | 251   | 265   | 265   | 248   | 248   |
| (220~312)     |                           | 241   | 241   | 256   | 256   | 252   | 252   |
| 全細孔容積         | (cc/g)                    | 0.820 | 0.820 | 0.901 | 0.91  | 0.787 | 0.787 |
| (0~15, cc/g)  |                           | 0.825 | 0.825 | 0.866 | 0.86  | 0.808 | 0.808 |
| 先行塔           | 0.586                     | 0.770 | 0.770 | 0.860 | 0.86  | 0.764 | 0.764 |
| (0.535~0.647) |                           | 0.924 | 0.841 | 0.998 | 0.93  | 0.880 | 0.919 |
| 後行塔           | 0.723                     | 0.854 | 0.913 | 0.932 | 1.03  | 0.966 | 0.901 |
| (0.594~0.862) |                           | 0.857 | 0.857 | 0.89  | 0.89  | 0.864 | 0.864 |
| 先行塔           | 0.586                     | 0.869 | 0.869 | 0.97  | 0.97  | 0.899 | 0.899 |
| 後行塔           | 0.723                     | 0.831 | 0.831 | 0.99  | 0.99  | 0.882 | 0.882 |
| 300Å~15μの     | 細孔容積(cc/g)                | 0.317 | 0.317 | 0.321 | 0.31  | 0.287 | 0.287 |
| 先行塔           | 0.307                     | 0.319 | 0.319 | 0.343 | 0.33  | 0.310 | 0.310 |
| 後行塔           | 0.348                     | 0.331 | 0.331 | 0.389 | 0.350 | 0.346 | 0.346 |
| (0.257~0.562) |                           | 0.417 | 0.382 | 0.460 | 0.42  | 0.414 | 0.399 |
| 先行塔           | 0.307                     | 0.422 | 0.441 | 0.486 | 0.49  | 0.451 | 0.407 |
| 後行塔           | 0.348                     | 0.419 | 0.419 | 0.431 | 0.431 | 0.371 | 0.371 |
| (0.274~0.442) |                           | 0.446 | 0.446 | 0.50  | 0.50  | 0.421 | 0.421 |
| 先行塔           | 0.279                     | 0.442 | 0.442 | 0.446 | 0.44  | 0.445 | 0.445 |
| 後行塔           | 0.375                     | 0.423 | 0.423 | 0.47  | 0.47  | 0.478 | 0.478 |
| (0.320~0.449) |                           | 0.389 | 0.389 | 0.44  | 0.44  | 0.445 | 0.445 |
| 30~300Åの細     | 孔容積(cc/g)                 | 0.058 | 0.058 | 0.065 | 0.05  | 0.054 | 0.054 |
| 先行塔           | 0.042                     | 0.057 | 0.057 | 0.074 | 0.04  | 0.055 | 0.055 |
| 後行塔           | 0.053                     | 0.053 | 0.053 | 0.062 | 0.06  | 0.059 | 0.059 |
| (0.037~0.049) |                           | 0.063 | 0.062 | 0.064 | 0.01  | 0.060 | 0.073 |
| 先行塔           | 0.042                     | 0.053 | 0.053 | 0.060 | 0.07  | 0.065 | 0.063 |
| 後行塔           | 0.053                     | 0.064 | 0.064 | 0.06  | 0.01  | 0.062 | 0.062 |
| (0.040~0.062) |                           | 0.056 | 0.056 | 0.05  | 0.05  | 0.062 | 0.062 |
| 先行塔           | 0.083                     | 0.046 | 0.046 | 0.09  | 0.09  | 0.060 | 0.060 |
| 後行塔           | 0.120                     | 0.176 | 0.176 | 0.218 | 0.28  | 0.163 | 0.163 |
| (0.079~0.148) |                           | 0.163 | 0.163 | 0.177 | 0.17  | 0.131 | 0.131 |
| 先行塔           | 0.083                     | 0.127 | 0.127 | 0.153 | 0.15  | 0.130 | 0.130 |
| 後行塔           | 0.120                     | 0.154 | 0.149 | 0.149 | 0.15  | 0.148 | 0.169 |
| (0.059~0.093) |                           | 0.119 | 0.141 | 0.124 | 0.14  | 0.156 | 0.154 |
| 先行塔           | 0.083                     | 0.152 | 0.152 | 0.15  | 0.15  | 0.150 | 0.150 |
| 後行塔           | 0.120                     | 0.111 | 0.111 | 0.11  | 0.11  | 0.128 | 0.128 |
| (0.079~0.148) |                           | 0.113 | 0.113 | 0.11  | 0.11  | 0.128 | 0.128 |
| ~12Åの細孔       | 容積(cc/g)                  | 0.205 | 0.205 | 0.206 | 0.26  | 0.216 | 0.216 |
| 先行塔           | 0.074                     | 0.185 | 0.185 | 0.180 | 0.10  | 0.198 | 0.198 |
| 後行塔           | 0.104                     | 0.163 | 0.163 | 0.150 | 0.15  | 0.153 | 0.153 |
| (0.066~0.129) |                           | 0.157 | 0.112 | 0.138 | 0.13  | 0.147 | 0.161 |
| 先行塔           | 0.074                     | 0.154 | 0.140 | 0.126 | 0.19  | 0.150 | 0.145 |
| 後行塔           | 0.104                     | 0.108 | 0.108 | 0.10  | 0.10  | 0.124 | 0.124 |
| (0.066~0.129) |                           | 0.140 | 0.140 | 0.16  | 0.16  | 0.136 | 0.136 |
| 先行塔           | 0.074                     | 0.122 | 0.122 | 0.14  | 0.14  | 0.136 | 0.136 |
| 後行塔           | 0.104                     | 0.122 | 0.122 | 0.14  | 0.14  | 0.136 | 0.136 |

※ 老廃炭の性状で平均値(範囲)を示す。

A B S 価は活性炭の繰り返し再生に伴い減少し、精密脱色力、フェノール価には明確な傾向がないようである。この結果と前節の結果を考慮すると、メチレンブルー脱色力、よう素吸着力、及び A B S 価の傾向は、前節でいうマイクロポアに、また精密脱色力、フェノール価はトランジショナルポアに相当するようである。

表-4には先に述べた電気炉で室内実験的に再生した再生炭のよう素吸着力が示してある。この結果を、多段炉で再生した結果と比較すると、多段炉による再生炭のよう素吸着力は、殆んどの場合電気炉のそれより小さく、平均では95% (85~100) となっている。このことは、先に示した電気炉の条件に、多段炉の条件を近づけることが出来れば、さらに優れた再生炭が得られること、及び、電気炉再生は再生条件を一定に保つことが容易であるため、電気炉による再生炭の吸着能力と、検討を加えようとする再生方法による再生炭の吸着能力を比較することによって、再生方法の評価の一助となることを示している。

#### d. 下水中の有機物吸着特性

c 項で述べた吸着特性を得るのに用いる純物質と、処理対象となる下水中の有機物の吸着特性は一致しないことも多い。しかし、条件が揃え易いこと、物質によっては実験が容易なこと等から、純物質による吸着特性の評価は広く行われている。このため、本実験では、純物質の吸着と同時に、京都パイロットプラントの二次

表-4 活性炭吸着特性の変化(一般性能)

| 吸着塔番号<br>再生回数                               |    | 1    | 2    | 3     | 4     | 5    | 6    |
|---------------------------------------------|----|------|------|-------|-------|------|------|
| メチレンブルー<br>脱色力 (ml/g)                       | 新炭 | 170  | 170  | 200   | 200   | 180  | 180  |
|                                             | 1  | 150  | 170  | 170   | 190   | 160  | 150  |
|                                             | 2  | 150  | 170  | 170   | 190   | 160  | 180  |
|                                             | 3  | 140  | 160  | 150   | 170   | 150  | 170  |
|                                             | 4  | 120  | 150  | 120   | 160   | 140  | 150  |
|                                             | 5  | 130  | 130  | 130   | 130   | 140  | 140  |
|                                             | 6  | 120  | 120  | 120   | 120   | 130  | 130  |
| よう素吸着力<br>(mg/g)                            | 新炭 | 950  | 950  | 1,000 | 1,000 | 950  | 950  |
|                                             | 1  | 880  | 880  | 940   | 940   | 890  | 890  |
|                                             | 2  | 880  | 900  | 880   | 920   | 860  | 890  |
|                                             | 3  | 810  | 840  | 820   | 900   | 830  | 880  |
|                                             | 4  | 750  | 820  | 940   | 860   | 780  | 750  |
|                                             | 5  | 760  | 760  | 780   | 780   | 810  | 810  |
|                                             | 6  | 720  | 720  | 760   | 760   | 780  | 780  |
| 精密脱色力 (%)                                   | 新炭 | 63.7 | 63.7 | 67.2  | 67.2  | 64.5 | 64.5 |
|                                             | 1  | 60.9 | 60.9 | 68.2  | 68.2  | 63.0 | 63.0 |
|                                             | 2  | 67.4 | 70.2 | 72.5  | 72.9  | 68.6 | 70.5 |
|                                             | 3  | 67.3 | 70.8 | 72.2  | 73.9  | 69.3 | 72.7 |
|                                             | 4  | 65.5 | 70.8 | 69.9  | 74.8  | 70.6 | 72.0 |
|                                             | 5  | 67.4 | 67.4 | 71.5  | 71.5  | 71.8 | 71.8 |
|                                             | 6  | 68.5 | 68.5 | 68.5  | 68.5  | 68.8 | 68.8 |
| フェノール価                                      | 新炭 | 25   | 25   | 26    | 26    | 26   | 26   |
|                                             | 1  | 27   | —    | 27    | —     | 28   | —    |
|                                             | 2  | 28   | 27   | 30    | 28    | 30   | 30   |
|                                             | 3  | 22   | 22   | 21    | 23    | 22   | 23   |
|                                             | 4  | 28   | 23   | 30    | 22    | 26   | 21   |
|                                             | 5  | —    | —    | —     | 25    | —    | 24   |
|                                             | 6  | —    | —    | —     | 25    | —    | 24   |
| A B S 価                                     | 新炭 | 45   | 45   | 42    | 42    | 43   | 43   |
|                                             | 1  | 49   | —    | 46    | —     | 48   | —    |
|                                             | 2  | 46   | 42   | 47    | 42    | 50   | 47   |
|                                             | 3  | 57   | 49   | 51    | 46    | 53   | 49   |
|                                             | 4  | 72   | 55   | 54    | 44    | 56   | 47   |
|                                             | 5  | 57   | 57   | 53    | 53    | 54   | 54   |
|                                             | 6  | 58   | 58   | 58    | 58    | 56   | 56   |
| よう素吸着力<br>900℃, N <sub>2</sub> ガス<br>(mg/g) | 新炭 | 950  | 950  | 1,000 | 1,000 | 950  | 950  |
|                                             | 1  | 930  | 950  | 960   | 990   | 930  | 950  |
|                                             | 2  | 910  | 930  | 920   | 1,020 | 940  | 970  |
|                                             | 3  | 820  | 880  | 820   | 910   | 830  | 920  |
|                                             | 4  | 790  | 860  | 770   | 880   | 820  | 880  |
|                                             | 5  | 810  | 810  | 810   | 810   | 830  | 830  |
|                                             | 6  | 800  | 800  | 800   | 800   | 850  | 850  |

※ 老廃炭の性状で平均値(範囲)を示す。

処理一戸過水を原水としてT O Cの等温吸着実験も行ってきた。結果の一例を図-2に示す。図中丸で軸は、1gの活性炭で何gのT O Cを吸着したかを示し、横軸は、吸着後の残存T O C濃度を示す。したがって、横軸のある値に対して、点が上側にある方が、同一濃度の処理水を得るのに必要な活性炭量が少ない。すなわちその活性炭の方が優れていることを示す。同図によると、老廃炭の点は新炭再生炭よりずっと下側にあり、再生効果が明瞭にわかる。新炭と再生炭を比較すると次のようである。3回、及び7回の再生炭は新炭よりT O C吸着能力が低下しているようであるが、その他の再生炭は新炭とほぼ同等、又は新炭以上のT O C吸着能力を示している。この結果から、T O C吸着能力は、

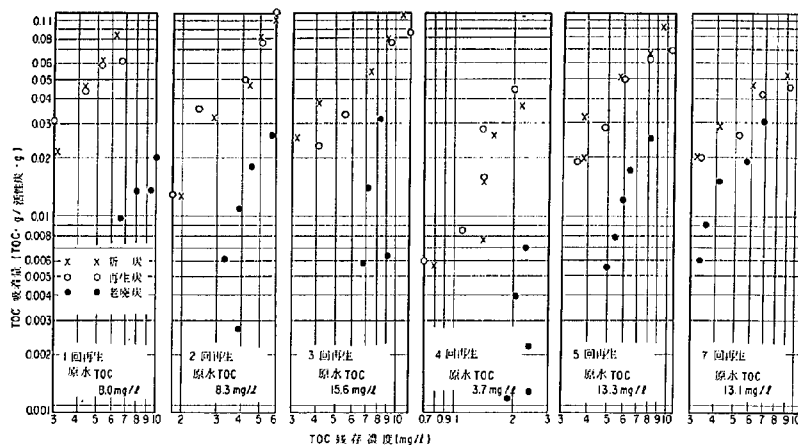


図-2 新炭、再生炭、老廃炭のTOC等温吸着(SGL炭)

再生回数の増加とともに減少することはなさそうである種の一般性能の低下と一致しないといえる。

表-5 活性炭再生燃料消費関係基礎資料

#### c. 活性炭再生に要する燃料

活性炭の再生は高価であるため、場合によっては新炭を購入の方が得策であるとさえいわれる。しかし再生の場合には原材料が不要なわけであるから燃料費、電力費、労務費を少しでも削減し、再生収率を高めることができれば新炭購入よりは廉価になる筈である。上記3つの費用のうち、大きなウエイトを占めるのは恐らく燃料費であると思われるので、今回の実験で得られたデータから燃料費に関連する項目を表5にまとめてみた。今回の実験で再生炉に投入した使用済炭の含水率は40~50%であるが、同表から、この程度の含水率におけるプロパンガス消費量は乾燥重量ベースで約9.4ℓ/kgであり、排ガス処理のための再加熱用重油消費量は投入炭乾燥重量当り約0.22ℓ/kg、ガス燃焼用供給ガス量はプロパンガス1ℓ当り約2.2ℓといえよう。

この他、排ガス中の臭気成分を測定したが、再生炉出口では相当高濃度であるが、再加熱室出口では閾値より低いものが増えていた。

| 項目    | 再生回数 | 炭 類   |       |       |       |       |       |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       |      | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 投入炭   | 1    | 0.737 | 0.962 | 0.919 | 0.941 | 0.870 | 0.864 |
| 乾燥重   | 2    | 0.535 | 1.006 | 0.899 | 0.919 | 0.819 | 0.823 |
| 量当り   | 3    | 0.901 | 1.013 | 1.199 | 1.052 | 0.826 | 0.951 |
| 水蒸気   | 4    | 0.875 | 0.909 | 0.926 | 0.993 | 0.801 | 0.867 |
| 供給量   | 5    |       | 0.935 |       | 0.965 |       | 0.968 |
| kg/kg | 6    |       | 1.059 |       | 1.035 |       | 1.050 |
| DSC   | 7    |       | 0.965 |       | 1.038 |       | 0.918 |
| 平均    |      | 0.762 | 0.978 | 0.985 | 0.992 | 0.829 | 0.922 |
| 投入炭   | 1    | 8.00  | 8.26  | 8.52  | 7.89  | 7.71  | 7.59  |
| 乾燥重   | 2    | 9.52  | 10.13 | 9.44  | 9.31  | 9.33  | 9.39  |
| 量当り   | 3    | 89.0  | 99.0  | 117.0 | 103.7 | 109.1 | 92.7  |
| プロパン  | 4    | 9.63  | 9.71  | 9.74  | 10.09 | 10.63 | 9.35  |
| ガス    | 5    |       | 8.39  |       | 8.68  |       | 8.12  |
| 消費率   | 6    |       | 11.83 |       | 10.76 |       | 11.10 |
| ℓ/kg  | 7    |       | 8.92  |       | 8.64  |       | 8.03  |
| DSC   |      | 9.01  | 9.31  | 9.86  | 9.40  | 9.65  | 8.66  |
| 平均    |      | 0.138 | 0.185 | 0.185 | 0.220 | 0.166 | 0.202 |
| 投入炭   | 1    | 0.237 | 0.287 | 0.249 | 0.277 | 0.204 | 0.272 |
| 乾燥重   | 2    |       | 0.233 | 0.189 | 0.281 | 0.163 | 0.216 |
| 量当り   | 3    | 0.299 | 0.242 | 0.206 | 0.272 | 0.166 | 0.221 |
| 再加熱   | 4    |       | 0.192 |       | 0.219 |       | 0.249 |
| 用重油   | 5    |       | 0.268 |       | 0.263 |       | 0.297 |
| 消費率   | 6    |       | 0.313 |       | 0.288 |       | 0.269 |
| ℓ/kg  | 7    |       | 0.193 | 0.246 | 0.207 | 0.260 | 0.175 |
| DSC   |      | 2.25  | 2.46  | 2.39  | 2.53  | 2.51  | 2.50  |
| 平均    |      | 2.02  | 1.89  | 1.84  | 1.90  | 1.81  | 1.72  |
| プロパン  | 2    | 2.27  | 2.15  | 2.09  | 2.08  | 2.04  | 2.17  |
| ガス1ℓ  | 3    | 2.16  | 1.96  | 2.16  | 2.05  | 2.10  | 2.23  |
| 当り空   | 4    |       | 2.21  |       | 2.12  |       | 2.36  |
| 気供給   | 5    |       | 2.21  |       | 2.41  |       | 2.25  |
| N-1/  | 6    |       | 3.73  |       | 3.19  |       | 3.01  |
| N-1G  | 7    |       | 2.18  | 2.37  | 2.11  | 2.33  | 2.12  |
| 平均    |      | 2.18  | 2.37  | 2.11  | 2.33  | 2.12  | 2.32  |

### 3.2. 既設下水処理場におけるCOD除去

既設の下水処理場ではほとんどが活性汚泥法を主体とする二次処理を行なっているが、BODの除去に比べCODの除去は劣ることが指摘されている。二次処理水に残留するBODはSSによるものが多いのに比べCODでは溶解性の割合が高いためこれを三次処理として除去するには急速沈降や凝集沈降では不十分であり活性炭吸着などの方法が提案されており、本調査でもそれらの方法の実用化について検討している。COD除去用の施設の設計及び運転の合理化のためには二次処理水のCODについて十分把握しておく必要がある。

そこでこれまでに得られたデータから処理場におけるCODの除去状況について検討を行なった。データを整理するにあたり次の条件を満たす処理場を対象にした。

a. 活性汚泥法で、日平均流入水量が1万 $\text{m}^3$ 以上の処理場。  
但し高速エアレーション沈殿法、及び他方式と併用している処理場は除く。

b. CODの測定法がJISによる過マンガン酸カリウム酸性法であること。

c. 測定値が日平均値ないし混合試料による値であること。  
なおa～cの条件に該当する処理場は50あった。各処理場の測定値の単純平均値をもって年間の代表値とした。

各処理場放流水のBODとCODとの相関を図-3に、BOD除去率とCOD除去率の相関を図-4に示す。

モディファイドエアレーションの処理場も含まれているため図-3では高い値を示すものもあるが、BODでは10 $\text{mg/l}$ 前後、CODでは10～20 $\text{mg/l}$ に点が集中しておりCODの方が全般的に高いことが指摘できる。放流水のBODとCODの比は処理場によりかなり異なっており0.2～2.8と1.0倍もの開きが見られる。図-4から除去率で比較するとBODではほとんどが90%以上であるのに対しCODでは62～94%となっておりBODより低く、また処理場による差が大きいことが分かる。

活性汚泥法ではエアレーションタンクにおけるエアレーション時間が長い程汚泥との接触時間が長くなり難分解性物質の分解が促進されるといわれている。また難分解性物質を多量に含む工場排水が流入すると処理水中への残留量も大きくなるといわれる。

COD除去に影響をもつと思われる因子をさらにいくつかあげることができるが、今回の調査では比

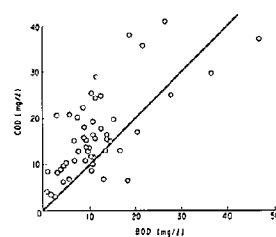


図-3 放流水のBODとCODの相関

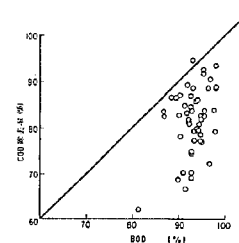


図-4 BOD除去率とCOD除去率の相関

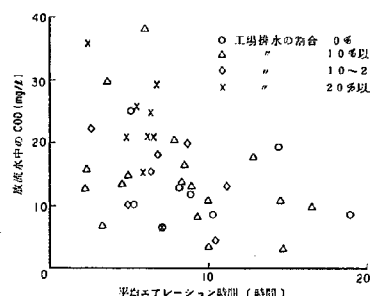


図-5 COD除去に及ぼす

平均エアレーション時間と工場排水の影響

般的データのそろっている2つの因子、エアレーション時間及び流入水中の工場排水の割合について検討を行なった。なおエアレーション時間はエアレーションタンク容量を晴天時日平均下水量で割った値である。現在の設計基準で定められた値は日最大下水量に基づいているためここで求めた値より小さい。

COD除去と平均エアレーション時間及び工場排水との関係を図-5、図-6に示す。

図より平均エアレーション時間が長くなる程放流水中のCODは低くなり、それに伴い除去率が向上していることが指摘できる。工場排水の割合とCOD除去の関係は明確ではない。

COD除去との比較のためBOD除去と平均エアレーション時間及び工場排水との関係を図-7、図-8に示す。平均エアレーション時間との相関がCODの場合より強いことが指摘できる。工場排水の影響はあまり顕著でない。

以上の結果をまとめると次のようである。活性汚泥法による処理水のCOD濃度、及びCOD除去率は、処理場によって大きく異なり、年平均値でそれぞれ3~41mg/l、及び62~94%の範囲にあった。また活性汚泥法によるCOD除去には平均エアレーション時間の影響が大きいことが指摘できる。

#### 4. 今後の調査課題

今年度は上に述べた調査の他に、昨年度より実施してきている活性炭による戸過・吸着実験を行ってきたが、本実験は来年度前期まで継続予定のため、来年度の報告書で一括して報告する。

今後は、水質総量規制の実施の可能性に伴って、二次処理施設における溶解性有機物除去の向上、オゾン酸化の実用性について調査するとともに、さらに活性炭吸着方法の調査を実施する予定である。

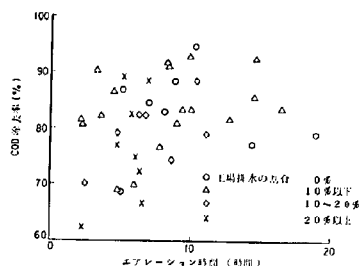


図-6 COD除去に及ぼす  
平均エアレーション時間と工場排水の影響

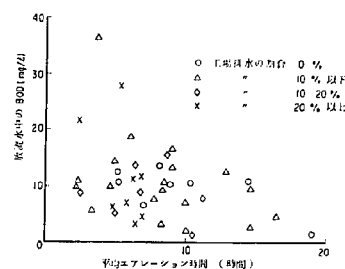


図-7 BOD除去に及ぼす  
平均エアレーション時間と工場排水の影響



図-8 BOD除去に及ぼす  
平均エアレーション時間と工場排水の影響

## 10. 汚泥消化によるエネルギーの回収に関する調査

下水道研究室 室 長 安藤 茂

研究員 佐藤和明

船山 祐清

### 1. 研究の目的と必要性

下水処理場の消化タンクより発生する消化ガスは、メタンガスを主成分とし、有効な熱源となるものである。わが国では、消化タンクは汚泥の減量と安定化を主目的として運転されてきているが、動力費の高騰が予想される現在、発生する消化ガスの有効利用に関する一層の技術的検討が必要となってきた。

欧米では、消化ガスをエンジンに導入し発電機を回すことによって、処理場内の消費電力を補っている例などがみられるが、わが国においても、生活様式の向上に伴う流入負荷原単位の増加や合流から分流への排除方式の転換などにより、発生汚泥量が欧米の水準に近付くものと予想されるので、消化ガスの積極的な利用方式も極めて実現性のある課題となっているものと考えられる。

以上の観点から、本調査では、わが国の下水汚泥の消化ガス発生量を計測することを始めとし、消化ガスの有効利用に関する技術的な問題を整理すると共に、その経済的な価値も含めて調査を行っていく予定である。

### 2. 昭和51年度までの研究成果

本調査は昭和50年度から開始しているので、50年度、51年度の調査結果の概要を述べる。

既存の消化タンクの現地調査を行ない、維持管理上の問題点を明らかにすると共に、消化タンク回りの物質収支図の作製を行なった。この調査の結果、大部分の消化タンクの脱離液の性状が悪く、固形物濃度もかなり高いものであることが重要な問題点として指摘された。このことは、いわゆる汚泥処理系統からの返送水の負荷を高める主要原因となっている。又、ガス発生量に関しては、投入有機物当りで $0.2 \sim 0.4 \text{ m}^3/\text{kg VS}$ とかなり低く、上記のように投入汚泥中に一度ガス化された消化汚泥が何割か含まれていることがその原因となっているものと考えられる。

室内実験においては、数箇所の処理場の発生汚泥を対象として、そのガス発生量を測定した。その結果わが国の下水汚泥の最終ガス発生量は、投入有機物当り $0.35 \sim 0.55 \text{ m}^3/\text{kg VS}$ の範囲にあることがわかった。又、最初沈殿池汚泥と余剰汚泥では前者の方がガス発生量が高いことを確認した。

消化温度を $30^\circ\text{C}$ にして消化日数を10日、20日、30日、40日と段階的に設定した実験により、消化日数を20日以上長期にしても明確なガス発生量の増加は期待できないことがわかった。その他、消化温度、撹拌などの消化に及ぼす諸因子の検討も行なっている。

### 3. 昭和52年度の研究成果

#### 3.1 下水処理場の消費電力実態調査

##### 3.1.1 調査方法

本調査は、下水処理場における電力を主体としたエネルギー消費の実態を調査したもので、消化ガスによる回収エネルギーの程度および有効利用形態に検討を加えるための基礎資料を得ることを目的として行なったものである。調査の対象とした処理場は、水処理が活性汚泥法、汚泥処理が嫌気性消化脱水方式を採用しており、施設容量と現在流入水量が同程度となっている箇所の中から選定した。調査箇所数は6箇所であるが、3万 $m^3$ /日、10万 $m^3$ /日、30万 $m^3$ /日の3段階の規模に対して、各々2箇所である。調査を行なった処理場の概要を表-1に示す。

調査方法は、消費電力量等の数値を月別に管理月報から移しとる形式をとり、調査対象期間は、S.51.4～52.8とした。但し、 $\Delta$ 52

の処理場に関しては、対象期間のデータの収集ができなかったため、S.50.4～51.8のデータに置き換えている。

以上の調査に加えて、消費電力の時間変動などを調べるため、 $\Delta$ 52の処理場を対象として、各機器の電力消費状況の読み取り調査を行なった。

表-1 調査対象処理場概要

| 処理場名 | 処理面積<br>(ha) | 処理人口    | 精製方式        | 処理能力<br>(日最大処理量)<br>( $m^3$ /日) | 日平均<br>処理水量<br>( $m^3$ /日) | 水処理方式       | 汚泥処理方式                                     |
|------|--------------|---------|-------------|---------------------------------|----------------------------|-------------|--------------------------------------------|
| 1    | 608          | 46250   | 分置          | 27,000                          | 26,000                     | ステップエアレーション | 沈降濃縮<br>↓<br>嫌気性消化<br>↓<br>洗浄<br>↓<br>機械脱水 |
| 2    | 343          | 55000   | 合流          | 34250                           | 33803                      | ステップエアレーション | 但し、 $\Delta$ 51.8<br>直接脱水                  |
| 3    | 737          | 115400  | 合流          | 84240                           | 81259                      | 標準活性汚泥法     |                                            |
| 4    | 587          | 140800  | 合流          | 150,000                         | 102,037                    | 標準活性汚泥法     |                                            |
| 5    | 1,842        | 354,250 | 合流          | 285,000                         | 198,275                    | ステップエアレーション |                                            |
| 6    | 2,275        | 280,800 | 合流<br>一部分分置 | 275,000                         | 253,479                    | 標準活性汚泥法     |                                            |

##### 3.1.2 調査結果

###### 1) 電力消費量とその内容

表-2に今回の調査期間にわたる総消費電力量とその内容を1日の平均値として示す。同時に総消費電力量を流入水量および2次処理水量で割った値を示すが、総消費電力量の中には簡易放流などに起因する電力量も含まれるため、簡易放流分のポンプ電力量を差し引き補正を加えた上で、2次処理水量に対する単位消費電力量を算出している。なお、 $\Delta$ 55の処理場においては、隣接するゴミ焼却場

表-2 下水処理場における電力消費量

| 処理場名 | 総消費電力量<br>kwh/日 | ポンプ<br>kwh/日 | 水処理<br>( $\Delta$ 55)<br>kwh/日 | 汚泥処理<br>kwh/日 | 流入水量<br>(日平均)<br>$m^3$ /日 | 2次処理水量<br>$m^3$ /日 | 総電力量/流入水量<br>kwh/ $m^3$ | 補正電力量/<br>2次処理水量<br>kwh/ $m^3$ | 備 考                         |
|------|-----------------|--------------|--------------------------------|---------------|---------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1    | 5464            | -            | (2450)                         | 939           | 26100                     | 26100              | 0209                    | 0209                           |                             |
| 2    | 9117            | 1933         | (3949)                         | -             | 42700                     | 33800              | 0214                    | 0257                           |                             |
| 3    | 17353           | 3895         | 9538<br>(6985)                 | 1710          | 88700                     | 80100              | 0195                    | 0213                           |                             |
| 4    | 31407           | 5735         | 21148<br>(21092)               | 3575          | 110100                    | 102000             | 0313                    | 0337                           |                             |
| 5    | 36184           | 13381        | 15152<br>(-)                   | 6874          | 222500                    | 200000             | 0163                    | 0261                           | ポンプ2台分15984kwh/日<br>を加算して補正 |
| 6    | 55993           | 11098        | 30673<br>(19750)               | 9793          | 266400                    | 253500             | 0210                    | 0218                           |                             |

より供給される蒸気により2台のプロワが常時運転されているという事情があるため、この分を電力換算し、加算した上で2次処理に対する単位消費電力量を算出した。表より1 m³の下水を2次処理するために、0.2～0.3 Kwhの電力量が使用されていることがわかる。

表-3は、電力消費の内容を百分率で示したものである。各処理場により、配電系統が異なっていると共に、配電系統が明確に各処理施設に対応していない箇所も存在したが、正確な区分は別として、表に示すような形で大まかな区分けを行なってみた。表より電力消費の内容を概観すると、水処理系統で約6割、ポンプ関係で2割強、汚泥処理で1～2割という電力消費の構成が平均的なものである様に考えられる。又、消費電力の内、最も大きな比率を占めるものはプロワであり、その量は半量近くにものぼっている。

表-3 消費電力構成率

| 処理場名 | ポンプ            | 水処理            | 汚泥処理           | その他            | プロワ    |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| 1    | — %            | — %            | 17.2 %         | — %            | 44.8 % |
| 2    | 21.9           | —              | —              | —              | 43.3   |
| 3    | 22.5           | 55.5           | 9.9            | 12.1           | 40.3   |
| 4    | 16.7           | 70.2           | 10.4           | 2.7            | 61.3   |
| 5※   | (36.9)<br>25.1 | (41.9)<br>60.4 | (1.90)<br>1.29 | ( 2.2 )<br>1.6 | —      |
| 6    | 24.8           | 53.9           | 17.2           | 4.0            | 34.7   |
| 平均値  | 22.2           | 50.0           | 13.5           | 5.1            | 44.9   |

※ プロワ分を補正して計算。( )内は補正前のデータによる。

## 2) 単位消費電力量の検討

以上の調査の結果、下水処理における消費電力は、ポンプ、プロワで約3分の2が構成されていることがわかった。そこでポンプ、プロワの単位当りの消費電力がどの様になっているかを検討してみた。ポンプでは1 m³の汚水を1 m揚げるために要する電力量を、又、プロワでは1 m³の送気に必要な電力量をそれぞれ単位電力量とした。6処理場に対する計算結果を表-4に示す。計算された単位電力量を処理水量を横軸にとりて図-1、2に示すが、大体一定の範囲に収まってくることがわかる。図にはRobert Smith<sup>1)</sup>によってモデル的に計算された値を示すが、これらの計算値は今回の実態調査により得られた値のほぼ下限値となっている。

以上のポンプ、プロワ

表-4 ポンプ、プロワの単位消費電力量

に対して実態調査により得られた単位消費電力量を使用して、2次処理における処理水量1 m³当りの消費電力量を概算する式を作成した。係数には調査結果の単位電力量の平均値を用い、第3項の定数は、ポンプ、プロワ〔消費電力概算式〕：

| 処理場名 | ポンプ電力量<br>揚水量<br>kwh/m³ | 揚程<br>m    | ポンプ電力量<br>揚水量×揚程<br>kwh/m³ | プロワ電力量<br>処理水量<br>kwh/m³ | 送風率<br>倍 | プロワ電力量<br>送风量<br>kwh/m³ | 総電力量<br>処理水量<br>kwh/m³ | 概算式値<br>kwh/m³ |
|------|-------------------------|------------|----------------------------|--------------------------|----------|-------------------------|------------------------|----------------|
| 1    | —                       | 35         | —                          | 0.0939                   | 464      | 0.0202                  | 0.209                  | 0.214          |
| 2    | 0.0453                  | 95         | 0.00477                    | 0.1168                   | 421      | 0.0278                  | 0.257                  | 0.232          |
| 3    | 0.0439                  | 105        | 0.00418                    | 0.0872                   | 370      | 0.0236                  | 0.213                  | 0.224          |
| 4    | 0.0521                  | 90         | 0.00579                    | 0.2068                   | 967      | 0.0214                  | 0.337                  | 0.356          |
| 5    | 0.0757<br>0.0537        | 160<br>108 | 0.00473<br>0.00495         | —                        | 508      | —                       | 0.261                  | 0.267          |
| 6    | 0.0312                  | 80<br>130  | 0.00390                    | 0.0779                   | 245      | 0.0318                  | 0.218                  | 0.189          |
| 平均   | —                       | —          | 0.00472                    | —                        | —        | 0.0250                  | —                      | —              |

$$〔処理水量1 m³当り消費電力量〕(Kwh/m³) = 0.0047 \times [ポンプ揚程](m) + 0.025 \times [送風量倍率](倍) + 0.082$$

以外の消費電力量の平均的な比率から算出したものである。この概算式によって、6 処理場の処理条件に対して計算された値を表-4 に併記したが、大体 1 割以内の誤差で良く合うことが確かめられた。

### 3) 処理場内消費エネルギーと消化ガスエネルギー

表-5 は、電力に加えて重油、都市ガスの年間使用量を 1 日当りの平均値で示し、これをカロリー換算したものを、発生消化ガス量のカロリー値と比較したものである。計算の対象としたデータは 51 年 9 月から 52 年 8 月までの 1 年間のものである。消費電力量は処理水量に大体対応していることは前述の通りであるが、重油使用量は、処理場によってまちまちであり、消化ガス発生量が低い箇所では重油の使用量が高く出ている。これは、消化タンクの加温に要する消化ガス量の不足を重油で補っているためである。

※1, 3, 5 の処理場の発生消化ガスのエネルギー量は、消費電力のエネルギー量と同レベルに達しており、このことは消化ガスの積極的な有効利用の可能性を十分裏付けるものである。例えば、消化ガスをガスエンジンプロセスを用いて電力に変換した場合には、消費電力の約 3 分の 1 が生産される計算となる。

以上の情况は※6 の処理場にもあてはまり、直接脱水されている約 4 割量の汚泥のガス化も加味されれば、消化ガスのエネルギー量はほぼ消費電力エネルギー量に等しくなる。一方、※2 の処理場の発生ガス量は低く、又、※4 の処理場も重油使用量などから推測すると、かなりそのレベルは低いものと考えられる。これら処理場間で消化ガス量に大きな差が出る原因については、今回の調査では明確な答が得られておらず、今後の検討課題である。しかしながら、以上の様に、わが国の下水処理場のエネルギー消費量および消化ガス発生量を調査した結果、消化ガスの積極的な有効利用が現実の課題となる箇所が少なからず存在することが確かめられた。

表-5 下水処理場内における消費エネルギーおよび消化ガスエネルギー

| 処理場名 | 消費電力量<br>kwh/日    | カロリー換算<br>$\times 10^6$ kcal | 消費重油量<br>kg/日 | カロリー換算<br>$\times 10^6$ kcal | 発生消化ガス量<br>m <sup>3</sup> /日 | カロリー換算<br>$\times 10^6$ kcal | 総消費カロリー<br>$\times 10^6$ kcal | 消化ガス発生量<br>m <sup>3</sup> /日 | カロリー換算<br>$\times 10^6$ kcal | 備 考                           |
|------|-------------------|------------------------------|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1    | 5,572             | 479                          | 423           | 363                          | 0                            | 0                            | 842                           | 944                          | 519                          | 重油：加温用                        |
| 2    | 9,812             | 844                          | 493           | 423                          | 0                            | 0                            | 1,267                         | 502                          | 276                          | 重油：加温用                        |
| 3    | 17,392            | 1,496                        | 103           | 0.09                         | 69                           | 0.35                         | 1,540                         | 2,857                        | 1,571                        | 重油：自家発電<br>都市ガス：加温用           |
| 4    | 35,302            | 3,036                        | 1,723         | 1,479                        | 0                            | 0                            | 4,515                         | -                            | -                            | 重油：1.627 t/日加温用<br>96 t/日自家発電 |
| 5※   | (5,081)<br>33,826 | (4352)<br>2,892              | 379           | 325                          | 0                            | 0                            | (4,577)<br>3,217              | 6,855                        | 3,770                        | 重油：301 t/日加温用<br>78 t/日自家発電   |
| 6    | 58,400            | 5,022                        | 0             | 0                            | 30                           | 0.15                         | 5,037                         | 6,268                        | 3,447                        |                               |

1kwh=860kcal

重油 1t=8520kcal

都市ガス 1m<sup>3</sup>=5,000kcal

消化ガス 1m<sup>3</sup>=5,500kcal として計算

※ ( ) 内プロット追加

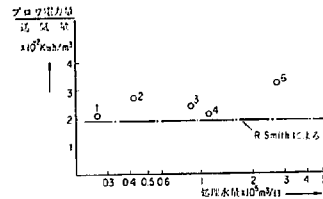


図-1 送気量 1 m<sup>3</sup> 当りのプロット消費電力量

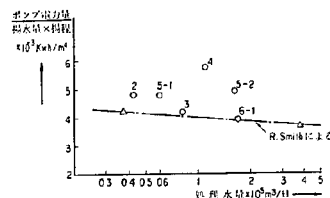


図-2 下水 1 m<sup>3</sup> を 1 m 揚げるためのポンプ消費電力量

#### 4) 消費電力および消化ガス発生量の季節変動

図-3は6処理場における消費電力量、処理水量、発  
 生消化ガス量の相対的な変動を月別に表したものである。  
 まず消費電力についてみると、比較的その変動は少なく、  
 処理水量の変動と同程度か或いはそれ以下となっている。  
 ㊦2と㊦6の消費電力量の変動に段差が認められるのは、  
 ㊦2では2次処理の系列が増えたためであり、㊦6では  
 新規脱水機による直接脱水の運転が開始されたためであ  
 る。一般的に消費電力の動向は、ポンプ、ブロー、脱水  
 機の運転状況によって説明することがほぼ可能であり、  
 三者の変動量の大小を比較することにより、処理場にお  
 ける総電力の変動パターンを規定する主因子をみつけれ  
 ることができる。例えば、㊦1においては、ブロー、脱水  
 機の消費電力が一定であるため、ポンプの消費電力のパ  
 ターンに従って総電力量の変動が規定されている。又、  
 ㊦4においては、ブローの消費電力に占める比率が高い  
 ため、ブロー消費電力が総消費電力のパターンを規定し  
 ている。

消化ガス発生量に関しては、㊦3、5、6の処理場  
 における季節変動を図に書き加えた。この3ケースからみ  
 る限りにおいては、かなり大きな変動幅が認められる。  
 ㊦3においては51年9月～12月の期間に一部の消化  
 タンクに清掃作業が行なわれたこと、又、㊦6において  
 は、52年3月より新規脱水機による直接脱水の本格的  
 な運転が開始されたことなどの特殊事情もこの変動の一  
 因となっているが、これらの事情を差し引いてもまだか  
 かなりの変動が残るものと考えられる。

これらの消化ガス発生量の季節変動が、下水処理場における発  
 生汚泥量自体の変動によるものか、  
 或いは消化タンクを中心とした汚泥管理操作によるものかは、  
 これからの検討課題となるものと思わ  
 れるが、現状では正負2割程度の変動域が存在することを考  
 慮に入れて消化ガスの有効利用方法を計  
 画する必要があるものと考えられる。尚3ケース共に夏期より  
 も冬期にガス発生量が大きくなっている  
 ことが認められるが、この現象が一般的なものであるか否  
 かの検討も、今後更に事例を重ねて吟味  
 する必要がある。㊦1、㊦2については、その変動幅が更  
 に大きいためグラフに記述できなかったが、  
 ㊦1は調査対象期間内に消化タンクの増設があったことが  
 主な原因となっている。

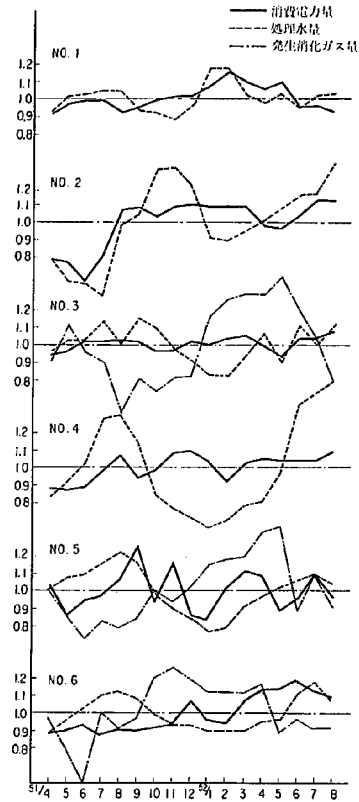


図-3 電力量、処理水量、消化ガス量の月別変動

下水処理場内の消費電力の時間的な変動および各処理機器に関する電力消費の実態を調査するため、72時間にわたる使用電力実測調査を行なった。対象とした処理場は前項で示す62の処理場である。調査方法は、1時間毎に各機器に備え付けである積算電力計、もしくは電流計を読み取る作業より使用電力を測定し、積算時間計を同時に読むことにより時間毎の稼働率を求めるものである。

に少量の降雨の影響が見られる他は、代表的な晴天時パターンを示している。なお、流入水は定水位運転の回転数制御ポンプによって水処理系列へ送られている。その他の時計事項としては、脱水機の運転が、1日目の午後から2日目にかけて停止したことがあげられる。

表-6は、各処理ユニット毎の機器に対し、その定格出力、測定電力および稼働率の調査期間内の平均値を列記し、これから算出した時間当りの平均消費電力量およびその全消費電力量に対するシェアを示したものである。同種の機器が複数台稼働している場合は、合計値で示している。ポンプ、ブロー以外の機器は全て電流値を読みとっているが、読みとった電流値の平均値から次式を用いて電力値を算出している。 $\cos\phi$  は便宜的に0.9の値をとった。

$$= [\text{測定電流値(A)}] \times [\text{電圧(V)}] \times \sqrt{3} \times \cos\phi$$

| 施設名         | 調査機器名                                                                             | ①<br>定額出力<br>kW                               | ②<br>実出力<br>平均値<br>kW                        | ③<br>稼働率<br>%                                        | ④<br>電力<br>②×③<br>kW/h                     | ⑤<br>電力<br>②×③×<br>稼働率<br>%                   | 備考         |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------|
| 洗砂池         | 除塵機                                                                               | 37                                            | 26                                           | 10                                                   | 26                                         | 0.5                                           | 4台中1機稼働時   |
| ポンプ室        | 汚水ポンプ                                                                             | 38~<br>110                                    | 699                                          | 10                                                   | 699                                        | 146                                           | 4台中1台稼働時   |
| 最初洗設池       | メインコレクター<br>クロスコレクター<br>生汚泥ポンプ                                                    | 7.5<br>37.5<br>18.5                           | 6.5<br>37.5<br>16.2                          | 10<br>10<br>0.12                                     | 6.5<br>10<br>19                            | 1.1<br>0.8<br>0.4                             | 5台ローテーション化 |
|             | 計                                                                                 |                                               |                                              |                                                      | 124                                        | 26                                            |            |
| エアーレーションタンク | ブローア                                                                              | 300                                           | 251.5                                        | 074                                                  | 1858                                       | 388                                           | 4台中3台稼働    |
| 最終洗設池       | メインコレクター<br>クロスコレクター<br>返送汚泥ポンプ<br>余剰汚泥ポンプ                                        | 13.2<br>4.5<br>30<br>11                       | 9.3<br>4.8<br>33.4<br>0.11                   | 10<br>10<br>10<br>※0.17                              | 9.3<br>4.8<br>33.4<br>19                   | 1.9<br>1.0<br>7.0<br>0.4                      | 空<br>稼働値   |
|             | 計                                                                                 |                                               |                                              |                                                      | 494                                        | 10.3                                          |            |
| 濃縮槽         | クラリファイア<br>濃縮汚泥投入ポンプ                                                              | 1.5<br>7.4                                    | 1.4<br>9.7                                   | 10<br>006                                            | 1.4<br>6.5                                 | 0.3<br>0.1                                    |            |
|             | 計                                                                                 |                                               |                                              |                                                      | 19                                         | 0.4                                           |            |
| 消化槽         | 攪拌ブローア<br>汚泥移送ポンプ                                                                 | 30<br>7.5                                     | 17.3<br>11.2                                 | 10<br>0.17                                           | 17.3<br>19                                 | 36<br>4.0                                     | 3台中2台稼働時   |
|             | 計                                                                                 |                                               |                                              |                                                      | 192                                        | 4.0                                           |            |
| 洗淨槽         | クラリファイア<br>洗淨汚泥投入ポンプ                                                              | 1.5<br>11                                     | 1.4<br>11.2                                  | 10<br>10                                             | 1.4<br>11.2                                | 0.3<br>2.3                                    | 4台中2台稼働時   |
|             | 計                                                                                 |                                               |                                              |                                                      | 126                                        | 2.6                                           |            |
| 脱水機室        | 原本機ドラム駆動<br>デウスチャージール<br>フロッグター<br>真空ポンプ<br>蒸発ポンプ                                 | 1.5<br>0.4<br>1.5<br>30.0<br>37               | 1.1<br>0.6<br>1.5<br>35.7<br>2.7             | 0.81<br>0.81<br>0.81<br>0.81<br>0.81                 | 0.9<br>0.5<br>0.8<br>289<br>22             | 0.2<br>0.1<br>0.2<br>60<br>0.6                | 3台中1台稼働時   |
|             | 小計                                                                                |                                               |                                              |                                                      | 333                                        | 7.0                                           |            |
|             | 販売用和槽攪拌機<br>デウスチャージール<br>消石灰定量フィーダー<br>消石灰コンベア<br>消石灰貯槽駆動機<br>駆動供給ポンプ<br>汚泥貯留槽攪拌機 | 22<br>1.5<br>1.5<br>37<br>0.75<br>0.75<br>0.8 | 1.2<br>2.0<br>1.0<br>21<br>0.9<br>0.7<br>1.2 | 0.81<br>0.81<br>0.83<br>0.81<br>0.81<br>0.81<br>0.81 | 10<br>1.5<br>0.8<br>17<br>0.7<br>0.6<br>10 | 0.2<br>0.3<br>0.2<br>0.1<br>0.1<br>0.1<br>0.2 |            |
|             | 小計                                                                                |                                               |                                              |                                                      | 74                                         | 1.5                                           |            |
|             | 計                                                                                 |                                               |                                              |                                                      | 407                                        | 8.5                                           |            |
| 総計          | 調査範囲内                                                                             |                                               |                                              |                                                      | 3945                                       | 823                                           |            |
|             | 全消費電力<br>主幹線電力計より                                                                 |                                               |                                              |                                                      | 4786                                       | 1000                                          |            |

換気、空調設備の他、変圧器ロスなどが測定対象外となっているが、更にこの未調査分については検討する必要があるものと思われる。

図-4には各処理施設ユニットの消費電力量の構成を示した。今回の調査期間においては脱水機の運転時間が通常の運転スケジュールよりも1.5倍程度長くなっているが、晴天時における消費電力構成が概ね表示されたものと考えられる。但し、返送汚泥ポンプなどの汚泥ポンプ類をどの処理ユニットに属させるかについての問題は残る。

調査期間内の、総消費電力値、ブロワ電力値・汚水ポンプ電流値、流入汚水量の時間変動を図-5に示す。汚水ポンプの電流値変動は、そのまま電力値変動に対応するものである。まず総電力値の変動であるが、変動域は上下2割程度であり、ピーク時はブロワの消費電力のピーク時と一致している。ブロワは流入水量の増減に従って2台ないし3台で運転されているが、その構成比が平均で4割にも達するため、ブロワ運転が台数制御で行なわれている今回の調査例では、変動の主因となっている。

汚水ポンプの汲み上げ量と電流値の変動は非常に良い一致を示しており、流入水量の変動パターンによりポンプに係わる消費電力の変動特性が決定されてくる。今回の例では上下4割程度の変動幅が認められるが、総消費電力に対するポンプの比率は15%程度なので総消費電力の変動に対しては、数%のオーダーでしか影響を与えていない。

総消費電力値が1日目から2日目にかけて低レベルに停っているのは、前述の脱水機の運転休止によっているものと考えられ、脱水機の運転が連続でない場合は、10%前後(50KW)の変動が総消費電力値に現れるものと考えられる。その他、間欠的に稼動する機器として考えられるのは、濃縮汚泥投入ポンプ、余剰汚泥ポンプなどであるが、いずれも出力が少なく1~2%前後の変動要因となるにすぎない。

以上の検討の結果、処理場総消費電力の時間的な変動は、ブロワ、ポンプ、脱水機の運転状況によって、その概要が決まってくるものと考察され、このことは同様な処理方式をとっているならば他の下水処理場に関してもあてはまるものと考えられる。

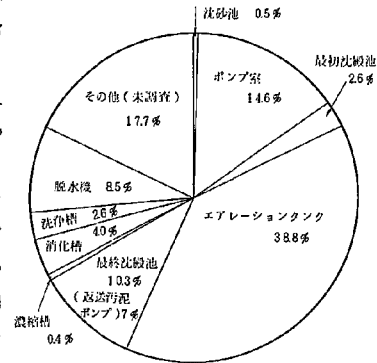


図-4 処理ユニット別消費電力構成

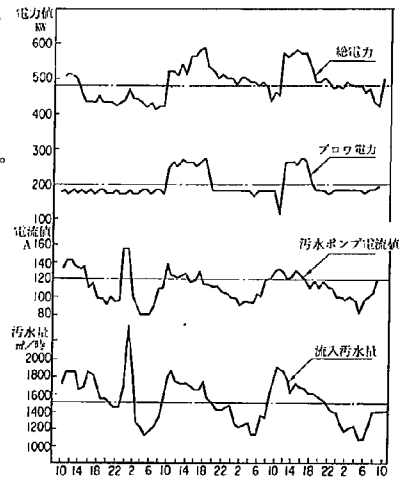


図-5 総電力、ブロワ、ポンプの時間変動

### 3.2 下水汚泥の有機物成分とガス発生量に関する実験

#### 3.2.1 実験方法

本実験は、各種の下水処理場発生汚泥を対象として、これを嫌気性消化した場合に発生する消化ガス量を測定すると共に、汚泥内の有機物成分を定量することによりガス発生量と有機物成分の置および量に関する関係について検討したものである。

実験は、図-6に示す装置を用い、消化温度30℃、消化日数30日の条件で8週間行なった。実験形態は1日に1回、汚泥の投入および引抜きを行なう半連続投入方式であり、1週間分の投入汚泥量の5分の1量を月曜日から金曜日の5日間に分割投入した。実験槽内の汚泥量を8ℓと設定したので、1回の投入汚泥量は370mlである。

実験に供した汚泥は、表-7に示す様に6種類であり、3箇所の処理場から各々最初沈殿池汚泥、余剰汚泥を採取した。但し、A3の処理場に対しては、最初沈殿池汚泥の代替として濃縮槽より混合汚泥を採取した。汚泥は実験開始時と中間時、2回に別けて採取しており、それぞれ実験前期、後期の投入汚泥の調整に供している。採取汚泥は、粉碎し篩別した後、約4%の濃度に調整し実験供試汚泥とした。供試汚泥の固形物濃度、強熱減量などの分析値を2回目の採取汚泥について示すが、初回の採取汚泥も大体同程度の値となっている。分析方法は、TS、VS、T-Pに関しては下水道試験方法、T-C、T-Nは湿サンプルをC/Nコーダーで、発熱量は乾燥サンプルを熱量計で測定したものである。

実験を開始するに当たっては、各実験槽に同一の消化汚泥を種汚泥として7ℓ封入し、約2週間の期間をかけて1ℓの供試汚泥を投入添加することにより、種汚泥の馴致を行なうと共に、槽内の汚泥量を8ℓとした。

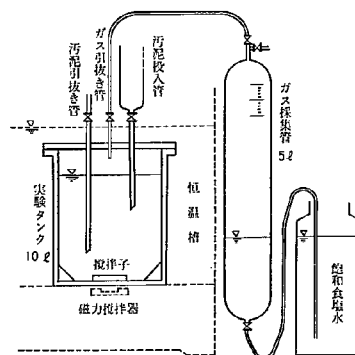


図-6 消化実験装置

#### 3.2.2 実験結果

##### 1) ガス発生量

8週間の実験期間に渡って、週間総ガス発生量およびメタンガス発生量を投入汚泥の有機物量当り

表-7 供試汚泥成分表 (後半4週平均)

| 実験対象汚泥 | TS<br>mg/ℓ | VS<br>mg/ℓ      | T-C<br>mg/ℓ     | T-N<br>mg/ℓ   | T-P<br>mg/ℓ | C/N  | 発熱量<br>cal/g | 汚泥採取処理場概要                   |
|--------|------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------|------|--------------|-----------------------------|
| 1-初沈   | 40,100     | (846)<br>33,900 | (421)<br>18,890 | (42)<br>1,690 | (08)<br>304 | 1.00 | 4,310        | 分液<br>標準活性汚泥法<br>汚泥処理施設なし   |
| 1-余剰   | 37,100     | (850)<br>31,500 | (482)<br>17,870 | (98)<br>3,640 | (14)<br>519 | 4.9  | 4,900        | 分液一部合流<br>標準活性汚泥法<br>直接脱本方式 |
| 2-初沈   | 38,400     | (618)<br>23,700 | (340)<br>13,060 | (52)<br>2,000 | (11)<br>440 | 5.5  | 3,580        | 分液一部合流<br>標準活性汚泥法<br>直接脱本方式 |
| 2-余剰   | 42,500     | (692)<br>29,500 | (334)<br>11,220 | (67)<br>2,850 | (11)<br>465 | 5.0  | 3,660        | 分液一部合流<br>標準活性汚泥法<br>直接脱本方式 |
| 3-混合   | 37,900     | (676)<br>25,600 | (358)<br>13,950 | (17)<br>1,770 | (12)<br>449 | 7.9  | 3,730        | 合流<br>標準活性汚泥法<br>嫌気性消化脱本方式  |
| 3-余剰   | 41,000     | (779)<br>31,900 | (417)<br>17,080 | (86)<br>3,520 | (15)<br>619 | 4.9  | 4,370        | 合流<br>標準活性汚泥法<br>嫌気性消化脱本方式  |

( )内はTSに対する%

(VS) で除した値を図-7, 8に示す。ガス発生は第1週から8週まで大体同レベルを示しているが、余剰汚泥では多少の変動が認められる。余剰汚泥を対象とした実験槽では1~5cm程のスカムの生成が認められ、スカムの生成、破壊がガス発生量に変動を及ぼしたものと考えられる。

表-8は、6種の汚泥のガス発生量を後半の4週の平均値をとり比較したものであるが、まず各処理場の汚泥間にかんがりのガス発生量の差が認められる。ガス発生量の高い順に処理場を並べると底1、底3、底2となるが、これら処理場発生汚泥の有機物含有率(VS/TS)も80%台、70%台、60%台となっており、有機物含有率の高い汚泥程、単位有機物当りのガス発生量が高くなることが推察される。

一方、最初沈殿池汚泥と余剰汚泥間のガス発生量の差異に注目すると、単位有機物当りのガス発生量は最初沈殿池汚泥の方が高くなっていることが認められる。余剰汚泥の有機物含有率は最初沈殿池汚泥と同程度か或いは高くなっており、上記に示した関係からは説明できない。この様に、異なった種類の汚泥間のガス発生量の差異を検討するに当たっては、単に有機物含有率という指標だけでは不十分であり、更に有機物を構成する成分にまで遡って議論をする必要があるものと考えられる。

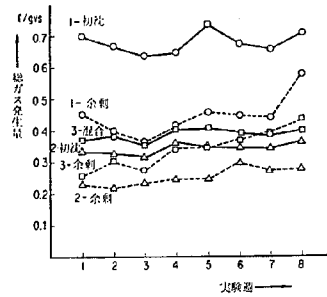


図-7 投入VS当りガス発生量

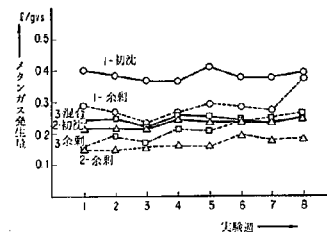


図-8 投入VS当りメタンガス発生量

## 2) 含有有機物成分とガス発生量

汚泥中の有機物の内容を把握するため、表-9に示す分析方法により、炭水化物、脂肪、蛋白質の定量を行なった。実験に供した投入汚泥および消化汚泥に関する分析結果を表-10, 11に示す。以上の三成分によって、汚泥中の有機物の内容が7~8割程度記述されているが、消化汚泥の方が若干その割合が低いようである。投入汚泥についてみると、炭水化物は最初沈殿池汚泥で高く、脂肪は余

表-8 供試汚泥のガス発生量

|      | 投入VS当り<br>ガス発生量l/g | 投入VS当り<br>メタンガス発生量l/g | メタン成分比<br>% |
|------|--------------------|-----------------------|-------------|
| 1-初沈 | 0.688              | 0.389                 | 56.5        |
| 1-余剰 | 0.478              | 0.306                 | 64.0        |
| 2-初沈 | 0.349              | 0.238                 | 68.2        |
| 2-余剰 | 0.274              | 0.179                 | 65.3        |
| 3-混合 | 0.393              | 0.243                 | 61.8        |
| 3-余剰 | 0.385              | 0.238                 | 61.8        |

表-9 有機物成分分析法<sup>2)</sup>

| 全炭水化物    | 全脂肪            | 全蛋白質       |
|----------|----------------|------------|
| 風乾汚泥     | 風乾汚泥           | 風乾汚泥       |
| ↓        | ↓              | ↓          |
| 炭酸処理     | クロロホルム-メタノール抽出 | 花酒         |
| ↓        | ↓              | ↓          |
| 1N炭酸に希釈  | 無水炭酸ナトリウム脱色    | 炭酸         |
| ↓        | ↓              | ↓          |
| 加熱加水分解   | 減圧乾燥           | 分解         |
| ↓        | ↓              | ↓          |
| 濾過       | 秤量             | 水蒸気蒸留      |
| ↓        | ↓              | ↓          |
| アンモニウム比色 |                | インドフェノール比色 |

有機性窒素量×6.25=全蛋白質量

刺汚泥の方が高いという傾向が認められる。又、蛋白質はⅡの初沈で低い他は一定の値となっている。これらの投入汚泥の値を消化汚泥の値と比較してみると、炭水化物では投入汚泥の含有率の大小にかかわらず、消化汚泥で大体一定の値に減少しているが、脂肪の消化汚泥中の残留量は投入汚泥の脂肪含有率と多少の相関があることが認められる。又、蛋白質の減少率は炭水化物、脂肪のそれに較べあまり高くないことが認められる。

表-10 投入汚泥有機物成分分析表

| 実験供試汚泥 | TS<br>mg/g | VS<br>% | 全炭水化物<br>% | 全脂肪<br>% | 全蛋白質<br>% |
|--------|------------|---------|------------|----------|-----------|
| 1-初沈   | 40.100     | 8.45    | 49.2       | 7.0      | 11.9      |
| 1-余剰   | 37.100     | 8.50    | 13.2       | 26.9     | 27.5      |
| 2-初沈   | 38.400     | 6.18    | 6.9        | 12.2     | 26.3      |
| 2-余剰   | 42.600     | 6.22    | 6.0        | 12.1     | 26.3      |
| 3-混合   | 37.900     | 6.76    | 19.5       | 8.1      | 26.3      |
| 3-余剰   | 41.000     | 7.79    | 9.0        | 20.3     | 27.5      |

以上のことから、投入汚泥中の有機物成分のうち炭水化物および脂肪の含有率が一定の値(数%)よりも大幅に高くなっている場合に、これが分解の対象となり顕著なガス発生を示すものと考えられる。特にこの傾向は脂肪よりも炭水化物で強く認められる。この様な差異は脂肪の分解速度が低いか或いは難分解性のものの割合が高いという理由によっているものと考えられる。

表-11 消化汚泥有機物成分分析表

| 実験供試汚泥 | TS<br>mg/g | VS<br>% | 全炭水化物<br>%   | 全脂肪<br>%      | 全蛋白質<br>%      |
|--------|------------|---------|--------------|---------------|----------------|
| 1-初沈   | 19.100     | 5.91    | 7.6<br>(3.6) | 9.8<br>(4.7)  | 20.0<br>(9.5)  |
| 1-余剰   | 22.000     | 6.88    | 6.8<br>(1.0) | 11.4<br>(8.5) | 31.9<br>(18.9) |
| 2-初沈   | 32.500     | 5.13    | 7.9<br>(5.9) | 8.3<br>(7.0)  | 21.3<br>(16.0) |
| 2-余剰   | 23.200     | 5.47    | 7.5<br>(4.1) | 7.3<br>(4.0)  | 24.4<br>(13.3) |
| 3-混合   | 27.700     | 5.37    | 7.9<br>(5.8) | 8.3<br>(6.1)  | 20.0<br>(14.6) |
| 3-余剰   | 27.000     | 6.47    | 8.9<br>(4.5) | 12.4<br>(8.2) | 28.1<br>(18.5) |

以上の考察により、余剰汚泥がその有機物含有率は最初沈殿池汚泥より高いもののガス発生量は低いという理由が、脂肪、蛋白質が余剰汚泥の有機物の主成分となっているという事項から理解できるものと考えられる。

#### 4. 今後の研究課題

下水処理場内の消費電力調査の結果、処理場内消費電力の約3分の1が消化ガス発電によりまかなえる処理場が、わが国にも少なからず存在することが確かめられた。又、場内電力消費パターンは大体ブロー、ポンプ、脱水機により構成されるので、これらの運転状況と見合せて消化ガスエネルギーの用途が決定できるものと思われる。今後は、消化ガスの発生量を安定化させる技術的方策、廃熱を最大限に利用するガスエンジンシステムおよびエネルギー回収形の消化タンクの立案設計が検討課題となるところであり、更には経済的な検討も含めて消化ガス利用の将来性について調査を行なっていく予定である。

一方、わが国の下水汚泥のガス発生量の調査に関しては、更に事例を増やし、又、外国の例と比較することによって、現状を確認分析すると共に、ガス発生量を増大させる技術的方策について調査研究を続けていく予定である。

#### <参考文献>

- 1) Environmental Protection Technology Series, "Electrical Power Consumption For Municipal Wastewater Treatment", EPA-R2-73-281 July 1973.
- 2) 小山他 ; "湖水と海水の分析", 講談社 1972

## 11. 高度処理汚泥中の有価資源回収に関する調査

三次処理研究室 室 長 安中徳二  
研究員 京才俊剛  
研究員 小越真経司  
太田久昭

### 1. 研究の目的と必要性

下水に含まれる除去対象物質には水環境保全から見れば有害であっても資源としてみれば有用なものも多い。リン除去のために下水に石灰、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄などを添加し凝集沈殿することによって発生する汚泥中には多量のリン及び添加凝集剤の反応物が含まれている。この汚泥からリン及び凝集剤が回収できれば資源の乏しい我が国において資源の有効利用が図れる。また高度処理汚泥の処理・処分問題を軽減できる。石灰凝集沈殿より発生した汚泥からの石灰等の回収方法はすでに確立しているが、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄等を用いて発生する汚泥については未だ確立した方法はない。そこで当研究室では前年度より金属塩汚泥から凝集剤及びリンを回収することを目的とした調査を開始した。

### 2. 昭和51年度までの研究成果

前年度は硫酸アルミニウム凝集沈殿汚泥を対象とした調査を行った。リン除去を目的とした下水の硫酸アルミニウム凝集沈殿処理から発生する汚泥（以下バンド汚泥という）中にはリン酸アルミニウム〔 $AlPO_4$ 〕、水酸化アルミニウム〔 $Al(OH)_3$ 〕及びアルミニウム（以下 $Al$ と記す）、リン（以下 $P$ と記す）の回収からみると不純物である有機物・無機物等がある。これらのうち $AlPO_4$ 、 $Al(OH)_3$ は酸性域、アルカリ性域で共に溶解する性質を持っている。酸性域、アルカリ性域とも $Al$ の溶出と同時に $P$ の溶出も生じるので $Al$ を $P$ 除去のための凝集剤として回収する際には溶出してきた $P$ と $Al$ を分別しなければならない。前年度はこの点に関して $AlPO_4$ 、 $Al(OH)_3$ の溶出特性、酸性法のうち $pH$ 調整法とイオン交換樹脂法、及びアルカリ法の基礎的実験を実施した。その結果、 $pH$ 調整法では $Al$ と $P$ の分別が困難であること、酸処理－イオン交換樹脂法では良好な再生 $Al$ を分別回収できるが再生に要する薬品費のみで619円/再生 $Al \cdot kg$ と硫酸アルミニウム購入価格（355円/ $Al \cdot kg$ ）より割高になること、アルカリ法では分別回収は可能であるが再生 $Al$ の $P$ 除去能力が低くかつカルシウムを用いるために汚泥発生量が増加することなどがわかった。

### 3. 昭和52年度の研究成果

本年度も前年度に継続してバンド汚泥を対象に調査を行った。再生 $Al$ は凝集剤として再利用する

こととし、回収効率の改善、薬品費の低減、操作の簡素化を目的とした。Aℓ、Pの分別回収法として新たに酸性-鉄塩法の基礎的実験を行ったほか、アルカリ法とイオン交換樹脂法の基礎的実験も昨年度に引き続いて実施した。

### 3.1. 酸性-鉄塩法

酸性-鉄塩法（以下鉄塩法という）は酸性域（pH 2～3）で溶出したAℓ及びPをpH 2～4付近において $\text{FePO}_4$ の溶解度が $\text{AlPO}_4$ のそれより小さいという性質を利用し、Pを $\text{FePO}_4$ の沈殿としてAℓと分別回収するものである。本法は操作法と使用する鉄塩の種類で更に細分される。

#### 3.1.1. 2段階法

2段階法はバンド汚泥を酸で溶解して固液分離（遠心分離機による）した後、上澄液に塩化第2鉄を加えpH調整して $\text{FePO}_4$ の沈殿を形成させる。その後さらに固液分離を行いAℓは上澄液として、Pは $\text{FePO}_4$ の沈殿として分別回収する。操作フローを表-6に、京都バンド汚泥に本法を適用した結果を表-1に示す。

表-1 鉄塩-2段階法によるAℓ、Pの分別回収結果

| Fe/P<br>モル比 | pH  | 固 液 分 離      |            | Aℓ 回 収      |           | P 回 収         |             | COD濃度<br>mg/l | 固形物濃度<br>g/l |
|-------------|-----|--------------|------------|-------------|-----------|---------------|-------------|---------------|--------------|
|             |     | Aℓ濃度<br>mg/l | Aℓ回収率<br>% | P濃度<br>mg/l | P除去率<br>% | COD濃度<br>mg/l | COD除去率<br>% |               |              |
| 1           | 2.0 | 1311         | 75         | 110         | 76        | 190           | 25          | 25            |              |
|             | 2.5 | 1267         | 71         | 96.4        | 84        | 101           | 21          | 33            |              |
|             | 3.0 | 1190         | 69         | 80          | 90        | 319           | 18          | 39            |              |
|             | 3.5 | 1105         | 64         | 50.0        | 92        | 306           | 16          | 44            |              |
|             | 4.0 | 936          | 54         | 34.9        | 94        | 266           | 14          | 53            |              |
| 2           | 2.0 | 1228         | 73         | 91.2        | 84        | 283           | 14          | 39            |              |
|             | 2.5 | 1258         | 74         | 32.8        | 94        | 224           | 11          | 53            |              |
|             | 3.0 | 1228         | 73         | 166         | 97        | 179           | 9           | 59            |              |
|             | 3.5 | 1156         | 68         | 122         | 98        | 167           | 9           | 64            |              |
|             | 4.0 | 958          | 58         | 140         | 98        | 166           | 9           | 73            |              |
| 3           | 2.0 | 1260         | 78         | 176         | 68        | 267           | 14          | 32            |              |
|             | 2.5 | 1264         | 76         | 70.0        | 87        | 199           | 10          | 51            |              |
|             | 3.0 | 1189         | 71         | 17.0        | 97        | 149           | 8           | 71            |              |
|             | 3.5 | 1115         | 67         | 6.6         | 99        | 121           | 6           | 82            |              |
|             | 4.0 | 818          | 50         | 6.1         | 99        | 125           | 6           | 93            |              |

○回収率、除去率は原汚泥SS中のAℓ、Pを100%として計算した。COD除去率は濃度比。  
○Fe/Pは酸添加後の水中P（437mg/l）に対する添加Fe量（モル）  
○固形物 SS: 7871mg/l P: 523mg/l COD: 195mg/l Aℓ: 180mg/l

#### 3.1.2. 1段階法

2段階法で2回必要とした固液分離操作を1回にして操作を簡素化することを目的とした方法である。バンド汚泥に塩化第2鉄を加えた後pHを調整しAℓの溶出と $\text{FePO}_4$ の沈殿形成を同時に行う。反応終了後固液分離してAℓを上澄水として回収する。操作フローを表-6に、京都バンド汚泥に本法を適用した結果を表-2に示す。

1段階法ではpH 2～2.5でAℓ回収率80～87%、P除去率73～74%を得ることができた。これは2段階法で得られたAℓ回収率73～74%、P除去率84～94%に比べるとP除去率で少し劣る。しかし操作が簡単になったことによるメリットは大きいと思われる。

#### 3.1.3. 再生Aℓ濃縮法

回収した再生Aℓ溶液中のAℓ濃度が高いと貯留槽を小さくできる等の利点がある。本法は再生Aℓ溶液にアルカリを加え $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿としてAℓを濃縮した後、硫酸で再溶解させる方法である。添加するアルカリ剤の検討も行った。その結果アルカリ剤として $\text{NaOH}$ を用いると、生じた $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈降性が改善でき、かつAℓ濃度を15000 mg/l程度に高めることができた。

#### 3.1.4. 濃縮1段階法

あらかじめバンド汚泥の固形物濃度を高めておき、1段階法で分別回収を行って高濃度の再生Aℓ溶液を得る方法である。本法では原汚泥濃度を3倍に濃縮しても5500 mg/l程度のAℓ濃度しか得

表-2 鉄塩-1段階法によるAℓ、Pの分別回収結果

| Fe/P<br>モル比 | pH  | 固 液 分 離      |            | Aℓ 回 収      |           | P 回 収         |             | COD濃度<br>mg/l | 固形物濃度<br>g/l |
|-------------|-----|--------------|------------|-------------|-----------|---------------|-------------|---------------|--------------|
|             |     | Aℓ濃度<br>mg/l | Aℓ回収率<br>% | P濃度<br>mg/l | P除去率<br>% | COD濃度<br>mg/l | COD除去率<br>% |               |              |
| 2           | 2.0 | 2471         | 87         | 188         | 73        | 776           | 12.5        |               |              |
|             | 2.5 | 2306         | 80         | 175         | 74        | 109           | 13.3        |               |              |
|             | 3.0 | 1709         | 58         | 91.2        | 87        | 292           | 15.6        |               |              |
|             | 3.5 | 636          | 21         | 66          | 98        | 176           | 17.8        |               |              |
|             | 4.0 | 286          | 10         | 19          | 100       | 166           | 18.5        |               |              |

○回収率、除去率は原汚泥SS中のAℓ、Pを100%として計算した。  
○Fe/Pは酸添加後の水中Pに対する添加Fe量（モル）  
○固形物 SS: 1538g/l COD: 4877mg/l Aℓ: 153mg/l P: 368mg/l

られない。その時のAℓ回収率56%P除去率71%と低くあまり良い方法ではない。

### 3.1.5. 鉄塩として第1鉄塩を用いる方法

第2鉄塩と比べて安価な第1鉄塩を用いて、Aℓ回収に要する薬品費を低くおさえることを考えた。しかし、Pをリン酸第1鉄として沈殿させるのは理論的に不可能であり、第1鉄を第2鉄にしなればPを分離除去できない。そのために余分な操作と薬品が必要になり、操作上も薬品費の点でも第1鉄塩を用いた場合の利点はほとんどない。酸化剤としてアンチホルミン(NaClO)を第1鉄に対して2倍当量用いた場合には第2鉄塩を用いた場合と同程度のAℓ回収率、P除去率を得ることができた。

表-3 アルカリ法によるAℓ、Pの分別回収結果

| Ca(OH) <sub>2</sub> 添加量(g/l) | pH | 上澄み液Aℓ回収率% | 上澄み液P除去率% | 水相COD除去率% | 沈殿物Aℓ濃度g/l |
|------------------------------|----|------------|-----------|-----------|------------|
| 0                            | 13 | 100        | 0         | 71        | 21         |
| 2.5                          | 13 | 91         | 30        | 66        | 53         |
| 5.0                          | 13 | 88         | 51        | 65        | 85         |
| 7.5                          | 13 | 80         | 64        | 63        | 120        |
| 10.0                         | 13 | 78         | 77        | 63        | 146        |
| 12.0                         | 13 | 70         | 83        | 62        | 181        |
| 15.0                         | 13 | 58         | 91        | 59        | 213        |

○回収率、除去率は原液中のAℓ、P量に対する割合

COD除去率は濃度比

○原液 SS:927g/l COD:2013mg/l Aℓ:159mg/l

P:5mg/l

### 3.2. アルカリ法

本法はアルカリ性域(pH13程度)でAℓ、Pを溶出させた後カルシウムとリンを溶出させCa<sub>3</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等の沈殿としてPを分離除去する方法である。NaOHで、pH13とした後、固液分離をせずに石灰を加える方法について調査した。その結果を表-3に示す。Ca/Pモル比が10以上あれば80%程度のP除去率が得られ、石灰の添加をこの時点で止めればAℓも80%程度回収できる。しかし上澄み液はCOD濃度が高い、黒味を帯びたコロイド溶液である。黒味をとるため石灰添加量を増すと色はとれるがAℓも除去されてしまう。

### 3.3. イオン交換樹脂法

酸性域で溶出したAℓとPを強酸性陽イオン交換樹脂を用いて分離し、樹脂に捕獲されたAℓを樹脂再生時に回収する方法である。本年度は樹脂のくり返し使用による性能変化を調査した。結果を表-4に示す。再生レベルが均一の場合には

反復使用により樹脂中に残存するAℓが徐々に

に増えるようであるが回収率の変化は少ない。

反復回数3~5にかけて原液pHが上昇したため樹脂に吸着されるPが多くなった。回収液(再生液と押し出し液を混合したもの)のAℓ回収率54%、P濃度の減少20~50%であり、Pは80%程度除去されたことになる。

表-4 イオン交換樹脂によるAℓ回収くり返し試験結果

| 回 | 原液pH | 原液中のAℓ、P濃度 |        | 再生液(押し出し液)中のAℓ、P濃度 |        | 押し出し液のAℓ、P濃度 |        | 再生液と押し出し液を混合したもののAℓ、P濃度 |        | 回収率  |      |
|---|------|------------|--------|--------------------|--------|--------------|--------|-------------------------|--------|------|------|
|   |      | Aℓ mg/l    | P mg/l | Aℓ mg/l            | P mg/l | Aℓ mg/l      | P mg/l | Aℓ mg/l                 | P mg/l | Aℓ % | P %  |
| 1 | 2.1  | 1,169      | 265    | 4,200              | 220    | 50           | 335    | 0.95                    | 1.85   | 0.53 | 0.53 |
| 2 | 2.1  | 1,810      | 191    | 1,200              | 240    | 87           | 338    | 1.63                    | 1.85   | 0.61 | 0.61 |
| 3 | 2.1  | 1,477      | 390    | 4,100              | 230    | 90           | 328    | 1.10                    | 1.82   | 0.67 | 0.67 |
| 4 | 2.5  | 1,127      | 207    | 3,500              | 220    | 72           | 285    | 1.15                    | 1.55   | 0.82 | 0.82 |
| 5 | 3.0  | 1,501      | 253    | 3,200              | 120    | 56           | 300    | 1.29                    | 1.43   | 1.10 | 1.10 |
| 6 | 1.7  | 1,595      | 231    | 2,900              | 240    | 85           | 292    | 1.29                    | 1.75   | 0.88 | 0.88 |

イオン交換樹脂: IR-121 1ℓ

原液 ① 濃度: SV10(16~20ℓ) ② 濃度: 毎基+30%程度(本通水10ℓ)

③ 再生: SV05(10%NaCl 2ℓ) ④ 押し出し: SV0.5(本通水1ℓ)

⑤ 洗浄: SV15(本通水 10ℓ)

○回収Aℓとは再生及び押し出し液と混合して得られたAℓの量、回収Pとは再生及び押し出し後も樹脂中に残存しているAℓの量を示す。

### 3.4. 再生アルミニウムのリン除去効果

本年度は鉄塩法(2段階法)により回収した再生Aℓ溶液を用いて下水2次処理水の凝集沈殿を行い、硫酸アルミニウム及びアルミニウム酸ナトリウムを用いた場合と比較した。再生Aℓ液中に含まれるPは原水中のオルトリン[Port]に含め、鉄はAℓと共に凝集剤として働くこと仮定して、[Aℓ+Fe]/Portのモル比で加えジャーテストを行った。結果を表-5に示す。実験では特にpH調整を行わなかったため凝集剤添加後もpHが7以上と高く、全般にP除去率は低かった。しかし京都再生バンドでは新バンドと同等程度のP除去能力を示し、西山再生バンドでもろ過後は新バンドと同

等程度のP除去率が得られている。西山再生バンドのろ過前のP除去率が低いのは $F/P$  /  $[Al + P]$  比が高くpH7程度では $F/P O_4$  のフロックが微小であるためと思われる。アルミン酸ナトリウムはpH調整なしではP除去率を高くできないようである。

### 3.5. 各回収方法の総合比較

本年度までに2か年にわたってバンド汚泥からのAlの回収方法について基礎的実験を行ってきた。その結果いくつか実用可能と考えられる方法も見出された。そこでバンド汚泥からのAl回収各法の利点、欠点等をまとめた総合比較表を作成してみた。結果を表-6に示す。回収方法としては、操作が簡単でAlとPの分離がよくでき回収率が高いこと、回収コストが低いこと、回収に伴い汚泥量が減らせること及び回収に伴って新たな問題が生じないこと等が理想である。

表には再生Al 1 ㍑の回収に必要な薬品費を実験時に使った薬品量を基準として計算して示している。実際には運転・維持費等が加算されるが一応の参考にはなると思われる。この表によれば鉄塩法のうち再生Al濃縮法以外の薬品費は硫酸アルミニウム購入価格(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として8%溶液355円/Al・㍑)を下回っている。鉄塩法のうち2段階法は最終沈殿物として得られるF<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>主体の汚泥を資源化できるならば、操作はやや複雑となるが、理想に最も近く実用可能な方法だと思われる。1段階法はAlとPの分別ができAl回収率が高く操作も簡単である。しかし汚泥量をほとんど減らすことができない。F<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>主体の2段階法最終沈殿物が資源化できない場合は2段階法でも汚泥量の減少が図れないので、同程度のAl回収率で操作が簡単な1段階法が有望になると思われる。その他の方法はコストや回収率の点で不利である。

### 3.6. アルミニウム及びリンの資源状況 (1)(2)(3)

#### 3.6.1. アルミニウム

主要原料であるボーキサイトの国内産出が皆無であるためAl資源は100%海外に依存している。ボーキサイト埋蔵量の世界合計は約155億tである。これは1969年の採掘ペース(5000万t/年)で300年分以上に相当する。また鉄床の賦存地域が熱帯の未開発地であるため今後の調査の進展に応じて埋蔵量はさらに増大することが期待されている。しかし我が国に近い東南アジア地域では埋蔵量が少ないほか鉄床規模も小さいので、この地域のみには依存できない。現在すでにボーキサイトの60%はオーストラリアからの輸入であり、将来はアフリカ西部地域等遠隔地からの輸入も考えな

表-5 再生AlによるP除去実験結果

| 試料                | Al/F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (モル比) | pH  | T-P除去率 (%) |       | Port 除去率 (%) |        |
|-------------------|-------------------------------------------------------|-----|------------|-------|--------------|--------|
|                   |                                                       |     | T-P        | T-P-D | Port         | Port-D |
| 京 都 再 生 Al        | 1                                                     | 7.5 | 13         | 30    | 8.2          | 3.3    |
|                   | 2                                                     | 7.5 | 24         | 18    | 1.9          | 1.7    |
|                   | 3                                                     | 7.1 | 37         | 6.8   | 3.5          | 6.9    |
|                   | 1                                                     | 7.3 | 51         | 8.3   | 5.0          | 8.1    |
|                   | 5                                                     | 7.2 | 58         | 9.2   | 6.1          | 9.3    |
|                   | 6                                                     | 7.2 | 66         | 9.5   | 6.5          | 9.6    |
| 西 山 再 生 Al        | 1                                                     | 7.6 | 1.1        | 3.3   | 0.12         | 3.1    |
|                   | 2                                                     | 7.5 | 1.7        | 5.7   | 1.9          | 6.0    |
|                   | 3                                                     | 7.1 | 2.3        | 7.7   | 2.0          | 7.8    |
|                   | 1                                                     | 7.3 | 4.7        | 9.1   | 2.6          | 9.3    |
|                   | 5                                                     | 7.2 | 13         | 9.7   | 15.5         | 9.7    |
|                   | 6                                                     | 7.1 | 5.5        | 9.8   | 8.5          | 9.8    |
| 鉄 塩 バ ン ド         | 1                                                     | 7.5 | 4.5        | 1.9   | 2.5          | 2.0    |
|                   | 2                                                     | 7.5 | 7.5        | 3.7   | 6.0          | 3.8    |
|                   | 3                                                     | 7.4 | 7.5        | 5.0   | 6.9          | 5.9    |
|                   | 1                                                     | 7.1 | 16         | 6.8   | 1.1          | 6.9    |
|                   | 5                                                     | 7.1 | 11         | 8.1   | 1.1          | 8.4    |
|                   | 6                                                     | 7.3 | 16         | 8.1   | 1.5          | 8.1    |
| ア ル ミ ニ ウ ム 濃 縮 法 | 1                                                     | 7.1 | 9          | 2.1   | 0.7          | 2.7    |
|                   | 2                                                     | 7.2 | 8.8        | 5.0   | 0            | 6.0    |
|                   | 3                                                     | 7.3 | 1.7        | 7.8   | 1.2          | 8.1    |
|                   | 1                                                     | 7.1 | 1.9        | 7.8   | 1.3          | 8.1    |
|                   | 5                                                     | 7.2 | 1.7        | 1.6   | 1.3          | 5.3    |
|                   | 6                                                     | 7.0 | 1.7        | 1.7   | 1.3          | 2.1    |

実験条件 急速攪拌 (120rpm) 5分  
低速攪拌 (10rpm) 10分  
30分静置後上澄水を試料とする。  
ろ過1.2μm ろ紙法

原水の組成

|   | pH   | アルミ濃度 (ppm) | T-P (ppm) | T-P-D (ppm) | Port (ppm) | Port-D (ppm) |
|---|------|-------------|-----------|-------------|------------|--------------|
| 1 | 7.75 | 112         | 0.751     | 0.706       | 0.869      | 0.658        |
| 1 | 6.91 | 41          | 1.35      | 1.28        | 1.22       | 1.24         |

汚泥組成

|    | 京 都     | 西 山     |
|----|---------|---------|
| SS | 12.6g/g | 9.5g/g  |
| Al | 15.3g/g | 81.0g/g |
| P  | 35.9g/g | 45.4g/g |
| Fe | 6.6g/g  | 29.2g/g |

再生Al濃度の組成 (g/g)

|    | 京 都   | 西 山  |
|----|-------|------|
| Al | 1.725 | 29.1 |
| P  | 8.88  | 23.2 |
| Fe | 1.19  | 1.13 |

注: 西山はエアレーションタンク内にバンドを添加した余剰汚泥

表-6 バンド汚泥からのA<sub>6</sub>回収各法の総合比較表

| 分 類   | 回 収 法                | 操 作 フ ロ ー                                                                                                      | A <sub>6</sub> 回収率 % | P 除去率 %   | 汚泥量の変化等                                                                                                | 再生A <sub>6</sub> 溶液の組成 mg/l                                     | A <sub>6</sub> 1kg 回収に要する薬品費 | 総 合 評 価                                                                                         |                                                                                                      |
|-------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|       |                      |                                                                                                                |                      |           |                                                                                                        |                                                                 |                              | 利 点                                                                                             | 欠 点                                                                                                  |
| 性 質 法 | pH法                  | バンド汚泥 → 硫酸 (pH2) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>汚泥残渣                                                                     | 80<br>~90            | 0         | SS 30%減少<br>VSS 50%→70~80%<br>SS                                                                       | A <sub>6</sub> 2,000<br>P 400                                   | 103円                         | ○操作が単純<br>○安価<br>○汚泥減少率が大きい                                                                     | ○リンを除けないので再生A <sub>6</sub> のリン除去能力が劣る                                                                |
|       |                      | バンド汚泥 → 硫酸 (pH2) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>汚泥残渣<br>↓<br>FeCl <sub>3</sub> , MgO (pH3) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>沈殿       | 64<br>~74            | 84<br>~97 | SS 0~20%増<br>もしFePO <sub>4</sub> を主体とする沈殿を生成化できると汚泥残渣のみの成分となるのでpH法と同等のSS30%減少<br>VSS/SS 50%→70~80%となる。 | A <sub>6</sub> 1,600<br>P 80<br>Fe 1.44<br>回収率 64%              | 277円                         | ○比較的安価<br>○リンの回収が可能<br>○A <sub>6</sub> の純度が高い                                                   | ○操作が複雑<br>○再生A <sub>6</sub> 溶液のA <sub>6</sub> 濃度が低い<br>○汚泥量の減少はFePO <sub>4</sub> 主体の沈殿を生成化できるか否かによる。 |
|       | 再生A <sub>6</sub> 濃縮法 | 2段階法の最終上澄水 → 静置<br>↓<br>MgO (pH5) → 上澄水<br>↓<br>沈殿 → A <sub>6</sub> 溶液                                         | 64<br>~74            | 84<br>~97 | 同 上                                                                                                    | A <sub>6</sub> 1,400<br>P 720<br>Fe 1,300<br>回収率 64%            | 523円<br>(277+256)            | A <sub>6</sub> 濃度の高い再生A <sub>6</sub> 溶液が得られるので保存には好都合                                           | ○操作が複雑<br>○コスト高<br>○汚泥量の減少はFePO <sub>4</sub> 主体の沈殿を生成化できるか否かによる                                      |
|       |                      | バンド汚泥 → 硫酸 (pH2) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>汚泥残渣<br>↓<br>FeCl <sub>3</sub> , MgO (pH2~3) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>沈殿     | 58<br>~87            | 73<br>~87 | SS 0~16%減<br>VSS 50%→60~70%<br>SS                                                                      | A <sub>6</sub> 1,750<br>P 150<br>Fe 270<br>回収率 70%              | 273円                         | ○操作が比較的簡単<br>○比較的安価                                                                             | ○2段階法に比べリン除去率が少し劣る<br>○汚泥量はわずかしが減少しない                                                                |
|       | 濃縮1段階法               | バンド汚泥 → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>沈殿<br>↓<br>硫酸 FeCl <sub>3</sub> (pH2) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>MgO (pH3) → 汚泥残渣         | 55<br>~80            | 65<br>~75 | 汚泥量はほとんど変化しない                                                                                          | A <sub>6</sub> 4,500<br>P 450<br>Fe 1,000<br>回収率 60%<br>(濃縮率3倍) | 319円                         | ○濃縮しない方法よりA <sub>6</sub> 濃度が2倍~3倍高い再生A <sub>6</sub> が得られるので再生A <sub>6</sub> 濃縮法ほどではないが保存には都合がよい | ○回収率が低い<br>○操作が複雑<br>○汚泥量が減少しない                                                                      |
|       |                      | バンド汚泥 → 硫酸 (pH2) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>汚泥残渣<br>↓<br>10%NaCl → イオン交換樹脂 → 再生・押し出し液<br>↓<br>水道水 → 流出液 (P)          | ~50                  | ~80       | pH法と同じ<br>SS 30%減<br>VSS 50%→70~80%<br>SS                                                              | A <sub>6</sub> 3,000<br>P ~4,000<br>P 200~<br>回収率 50%           | 717円                         | ○A <sub>6</sub> 濃度が比較的高くかつ一定濃度の再生A <sub>6</sub> 溶液が得られる。<br>○汚泥減少率が大きい                          | ○コスト高<br>○回収率が低い<br>○操作が複雑<br>○流出液 (Pを含む) の処分を考えなければならない。                                            |
| アルカリ法 | 石灰法                  | バンド汚泥 → 硫酸 (pH2) → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>汚泥残渣<br>↓<br>NaOH (pH13) → Ca(OH) <sub>2</sub> → 固液分離 → 上澄水<br>↓<br>汚泥残渣 | 50<br>~78            | 77<br>~91 | SS 60~130%増<br>VSS 46%→11~30%<br>SS                                                                    | A <sub>6</sub> 2,000<br>P 180<br>回収率 80%                        | 541円                         | ○操作が比較的簡単                                                                                       | ○汚泥が増加する<br>○再生A <sub>6</sub> 溶液のCODが高い<br>○再生A <sub>6</sub> のリン除去能力が低い                              |

注: バンド汚泥として SS 156g/l A<sub>6</sub> 160mg/l P32mg/l を仮定して再生液組成とコストを計算した。

ければならないようである。またAℓの生産には巨額の投資と大量の電力が必要であり遠隔地からの資源輸入とも相まって、たとえ埋蔵量が豊富でも省資源・省エネルギーの観点から有効利用を図ることの意味は大きいものと思われる。

### 3.6.2. リン

Aℓと同様にPの主原料である磷鉱石の国内産出は皆無に等しく全量輸入している。磷鉱石の埋蔵量は500億t以上といわれ1969年の採掘ベース(5000万t/年)で千年分に相当する。輸入されたP原料のうち工業用に使用されるものが15%で他は全て肥料用であり、工業用に使用されるもののうち洗剤のビルダーとして使われるものが60%以上である。図-1は輸入されたリンの移動を次に示す仮定をもとに計算したものである。①肥料中のPの75%が土壤中に残り、作物には約16%が吸収される。②工業用に使われたPは100%大気中または水中に放出される。その結果土壌以外の環境中へ1.4万t/年のPが放出されたことになる。一方下水中のP濃度2g/m<sup>3</sup>、下水発生量を1日あたり1000万m<sup>3</sup>とし80%のPが回収できるものとするとき年間6千tが回収できることになる。これは土壌以外の環境中からの回収率で4%資源化できた場合には再利用率1.6%にあたる。したがって下水から回収されるPは資源量としてはわずかであり、再利用に際してはその質的特性を生かして行かなくてはならないものと思われる。

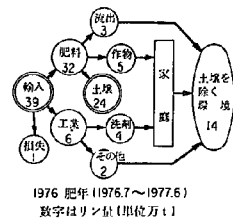


図-1 リンの移動模式図

### 3.7 FePO<sub>4</sub>を主体とする汚泥の最終処分について

FePO<sub>4</sub>主体の鉄塩-2段階法最終沈殿物は焼却後にP14~16% Fe28~33% Aℓ3~8%(重量比)の組成となる。P成分の比率をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に換算すると32~37%となりP含有率では並の磷鉱石程度である。これがP資源として用いられるとAℓ、Pの分別回収により3次処理バンド汚泥の処分量が乾燥重量で30%焼却後重量では70%(2次処理に凝集剤を添加した場合の余剰汚泥ではそれぞれ10%及び25%)程度減少することになる。しかし現在のリン酸製造法ではAℓ、Fe共にリン酸損失の原因となるためFe、Aℓ含有率の高いこの種の汚泥をリン酸原料として利用することはできないようである。一方、肥料原料としての価値評価は未だ定まっていない。

## 4. 今後の研究課題

本年度はバンド汚泥からのAℓ・P分別回収法のうち酸性-鉄塩法により70~80%のAℓ回収率・P除去率が得られかつ薬品コストの低下を図れることがわかった。次年度以降は再生Aℓの反復使用による性能変化、他の金属塩汚泥からの凝集剤とPの回収法及び最終生成物の処分方法等について、調査・検討を行う予定である。

## 参考文献

- (1) 将来の資源問題：科学技術庁資源調査会報告第60号
- (2) リン酸塩の化学と利用：化学工業社
- (3) 昭和53年版 肥料年鑑：肥料協会新聞部

## 12. 下水道への工場廃水の受入れに伴う監視手法の確立と生物分解性に関する調査

水質研究室 室 長 村上 健  
研究員 渡部春樹  
小森行也

### 1. 研究の目的と必要性

下水道区域内に存在する工場からの廃水を公共下水道に受入れる場合には、下水処理あるいは汚泥の処理・処分に悪影響を受けないよう十分な処置を構じなければならない。このため、主として有害物質を対象とした水質監視体制の確立をはかる必要があると共に、必ずしも有害ではないが処理機能を全体として低下させるような物質、たとえば難分解性の有機物の流入を制御する必要がある。本調査では、工場廃水の受入れによって生じるこれらの問題の解決の一助とすべく、必要な調査研究を行なうものである。

### 2. 昭和51年度までの研究成果

本調査は昭和49年度より実施しており、過去3年間は主として、下水中に含まれる重金属など毒性物質の監視に関して、水質自動監視装置開発のための基礎調査および現場用簡易比色分析機器の評価を行なってきた。また、その他先年度より高分子凝集剤の毒性の調査を開始した。なお、水質自動監視装置については、本調査では開発の基本方針を定めるなど、基礎的な調査のみを行なっており、実際の開発・実用化は他の課題で実施されている。

#### 2.1 毒性物質用水質自動監視装置開発のための基礎調査

シアン、カドミウム、銅、鉛用の各イオン電極の実用性について調べ、いずれの電極についても通常知られている妨害イオン（多価の金属イオンなど）のほかに、多くの有機物が妨害することを明らかにし、下水についての測定を可能とするためには有機物の妨害の除去が必要なることを示した。またその他の利用可能性のある検出方法については、簡易試薬を用いて比色分析では銅および亜鉛、陽極溶出法では鉛および銅、フレイムレス原子吸光法では銅、ニッケル、鉄の測定は、妨害物質に関する限り比較的問題が少ないことがわかった。さらに、SS中の重金属の溶解化についても検討し、亜鉛およびニッケルについては、pHを2程度に下げ加熱攪拌することによってほぼ完全に溶解化できるが、他の金属に関してはこれでは不十分であるという結果が得られた。

#### 2.2 現場用の簡易比色分析機器の評価

市販の簡易比色分析機器のうち、比較的精度が高いと思われる携帯用光電比色計を用いる方式のものについてその分析精度を調べた結果、銅および亜鉛についてはいずれの製品でも分析誤差は±50%を超えることは殆んどなく、6価クロムおよびシアンについても良い製品を選べば銅、亜鉛と同程度

の精度で測定を行なうことができるが、鉛およびカドミウムについてはいずれの製品も精度が極めて悪く、簡易分析に頼るのは危険であることがわかった。また、測定誤差は、一般には真値よりも低い測定値が得られるという形で現われた。

### 2.3 高分子凝集剤の毒性に関する調査

カチオン系3種、ノンオン系1種、アニオン系1種の高分子凝集剤とアクリルアミドモノマについて、ヒメダカ、イトミミズ、ハゴロモ、クロレラをそれぞれ供試生物とする急性毒の試験を行なった結果、毒性はカチオン系のものが最も強く、しかも魚（ヒメダカ）に対して最も強くあらわれた。ヒメダカの鰓袋に損傷が起らない濃度は、試験した3種類のカチオン系凝集剤に関する限り、いずれも10 ppbのオーダーと判断された。

## 3. 昭和52年度の研究成果

### 3.1 重金属用自動水質監視装置開発のための基礎調査

本年度は前年度に引続いて、酸添加・加熱処理による下水中の重金属の溶解化について検討すると共に、検出部に比色分析を用いる場合に簡易比色分析用の試薬を利用する可能性、および陽極溶出法を用いる可能性の検討を行なった。

#### 3.1.1 実験方法

下水処理場の流入下水（8種類）について、総クロム、銅、カドミウム、総鉄の4項目を対象とし、原水中の全濃度と、原水のpHを塩酸または硫酸で4, 2, 1, 0.5にそれぞれ調整した後にろ過したろ液中の濃度、およびpH調整後に加熱してからろ過したろ液中の濃度を測定して、酸添加、加熱によって下水中の重金属をどの程度溶解化できるかを調べた。ろ過は0.45μmのメンブレンフィルターによって行ない、加熱は300℃ホットプレート上で軽い沸騰が起った状態（水温は95℃程度）で5分間とした。分析は、原水については硫酸・硝酸分解を行なった後に原子吸光直接噴霧法によって、ろ過検水については原子吸光直接噴霧法によってそれぞれ行なったほか、ろ過検水については簡易比色分析および陽極溶出法による測定もあわせて行なった。なお、原水中の重金属濃度が低いものについては、同じ処理場の返送汚泥を4~10%の範囲で添加して濃度を高めた。さらに、カドミウムについては汚泥の添加によってもなお濃度が低いので、半数以上の試料にはカドミウムを塩化カドミウムの形で添加し、濃度を高めた。

#### 3.1.2 実験結果および考察

図-1~4に塩酸でpHを低下させた場合の、ろ液中の濃度と原水中の全濃度との比を示す。ただし、図-3のカドミウムに関する図は、塩化カドミウムを添加した試料のみのデータである。また、

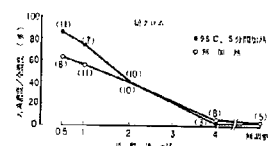


図-1 固型物中重金属の酸添加による溶解：総クロム

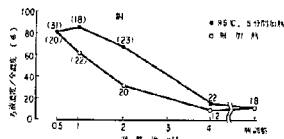


図-2 固型物中重金属の酸添加による溶解：銅

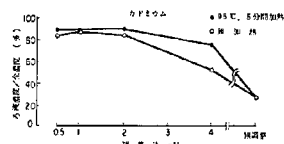


図-3 固型物中重金属の酸添加による溶解：カドミウム

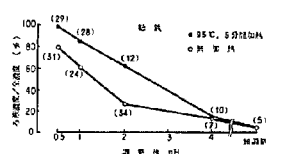


図-4 固型物中重金属の酸添加による溶解：総鉄

図中のカッコ内の数字は%で表わした標準偏差である。これらの図によれば、カドミウムを除けばpHを0.5に上げて加熱を行なうことによって、ようやく80~90%が溶解性になることがわかる。カドミウムについては、pHをあまり低下させなくても溶解性の割合が大きくなっているが、これは試薬を用いてカドミウムを添加したためと考えられる。

pH調整に用いた酸の種類に関しては、試験した塩酸と硫酸に関する限り、有意な差はみられなかった。また、重金属の濃度レベルの影響については、図-5に1例を示すように非常に低濃度の所で溶解化される割合が多少小さくなるともみられるが、全般的には濃度レベルに殆んど無関係とすることができよう。

pH調整後ろ過したる液の重金属を簡易比色分析および陽極溶出法によっても行ない、原子吸光直接噴霧法による測定値と比較して、これらの分析法を自動監視装置の検出部に用いる可能性について検討した。簡易比色分析装置は前年度までの調査で比較的良好なもの（銅はY社、鉄はH社、総クロムはD社のそれぞれの製品）を用いた。その結果、銅については原子吸光法の値と非常によく一致し、鉄は高濃度で簡易分析の値が多少小さくなる傾向はあったが概ね満足できる程度に一致した。しかし、総クロムについては市販品をそのまま用いると全く不満足な結果しか得られなかった。このため、種々の検討をした結果次のような分析操作を行なうことによって原子吸光法の測定値によく一致する値が得られることがわかった。（検水のpHを中性付近に調整）→（次亜臭素酸ナトリウムを被酸化物質に対して過剰に添加）→（加熱、沸騰後5分）→（硫酸にてpH1程度に調整）→（加熱、沸騰後5分）→（定容にした後発色試薬添加）→（比色）

また、陽極溶出法については自動測定に適していると思われるB社の水銀電着したグラファイト電極を用いる装置によって測定した。その結果、銅については原子吸光法による値と比較的良好に一致し利用できる可能性はあったが、カドミウムについては、恐らくは有機物によると思われる電極表面の劣化が著しく、直接測定するのは困難であると判断された。

### 3.1.3 まとめ

(1) 浮遊物質中に含まれる重金属を溶解させるための前処理に関しては、亜鉛およびニッケルについてはpH2程度にして加熱攪拌することによってほぼ完全に溶解させることができるが、銅、クロム、鉄はpHを0.5程度に下げ加熱攪拌して、ようやく80~90%を溶解性となることがわかり、少くともこの程度の前処理が必要であろう。また、加熱は非常に有効であることがわかった。

(2) 検出部にイオン電極を用いる場合には、有機物の妨害が非常に大きいため、対象金属は除去しないで有機物のみを除去するための前処理が必要である。また、検出部として利用する可能性のあるその他の方法については、簡易試薬を用いた比色分析では銅、総クロム、鉄、亜鉛の各項目、陽極溶出法では鉛およびカドミウム、フレームレス原子吸光法では銅、ニッケル、鉄のそれぞれの項目は、妨害物質に関する限り比較的問題が少ないことがわかった。

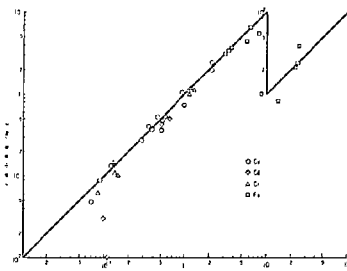


図-5 原水中の金属濃度とpH調整後のろ過液の濃度との関係（硫酸にてpH10.5に調整、95℃5分間加熱）

### 3.2 芳香族化合物の検索

特定事業所から公共下水道に排除される下水の水質基準では有機物に関してBOD<sub>5</sub> 600 mg/ℓ未満, SS 600 mg/ℓ未満と規定されており, この基準を満足している排水については現在下水道で受け入れている。しかし, 現在の下水処理場では生物処理を主体としたプロセスであるため, 下水中のあらゆる有機物を処理できるわけではなく, 生物学的に難分解性物質や生物分解されない物質については十分な対応がなされているかどうか不明である。ところが下水といっても家庭排水, 工場排水あるいは雨水というようにその由来はいろいろで, それぞれ多種多様な有機物を含んでいることから, 従来はBOD, CODというような有機物総量という考え方ができなかった。近年の分析装置あるいは技術の進歩によって, 多成分系のものについてもある程度物質を明らかにできるようになってきたが, 下水のように多種類の有機物が比較的低濃度に存在している系では分析方法が確立していないのが現状である。このため, 本実験は生物学的に難分解性と考えられる芳香族化合物に着目して, ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)による同定方法と同定された物質のガスクロマトグラフ(GC)による定量方法を確立するために実施した。

#### 3.2.1 実験方法

試料は川崎市I下水処理場で採取した初沈流出水と二次処理水である。TOCはそれぞれ40.5 ppm, 12.6 ppmであった。図-6は分析のフローシートである。初沈流出水と二次処理水はそれぞれGF/B紙で濾過して浮遊物と濾液に分け, 浮遊物と濾液についてそれぞれ同定試験と定量試験を行なった。下水中の芳香族化合物は微量であることが予想されたので濾液についてはXAD-2樹脂に吸着

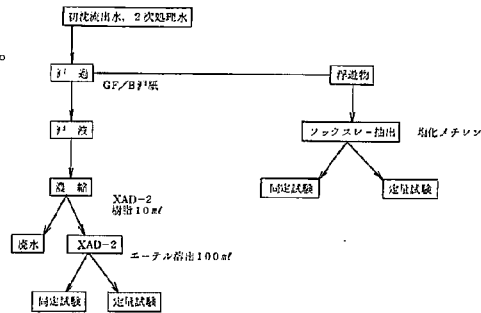


図-6 分析のフローシート

表-1 GC-MSの測定条件

|                           | 初 沈 水            |                  |                  | 二 次 水            |                  |                  |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                           | 低沸点化合物           | 中沸点化合物           | 高沸点化合物           | 低沸点化合物           | 中沸点化合物           | 高沸点化合物           |
| 固定相液体                     | PEG 20M, 5%      | OV-101, 5%       | OV-101, 5%       | PEG 20M, 5%      | OV-101, 5%       | OV-101, 5%       |
| 固定相担体                     | Chromosorb W(AW) | Chromosorb W(AW) | Chromosorb W(AW) | Chromosorb W(AW) | Chromosorb W(AW) | Chromosorb W(AW) |
| カラム径                      | 80/100 mesh      | 80/100 mesh      | 80/100 mesh      | 80/100 mesh      | 80/100 mesh      | 80/100 mesh      |
| 注入温度                      | 1 m × 2 m i.d.   | 1 m × 2 m i.d.   | 1 m × 2 m i.d.   | 1 m × 2 m i.d.   | 1 m × 2 m i.d.   | 1 m × 2 m i.d.   |
| 各試験を行なった、XAD-2樹脂を通した濾液の量は | 200℃             | 260℃             | 260℃             | 200℃             | 260℃             | 270℃             |
| 初沈流出水                     | He 30 ml/min     | He 30 ml/min     | He 30 ml/min     | He 30 ml/min     | He 30 ml/min     | He 30 ml/min     |
|                           | 90℃              | 50-250℃(2℃/min)  | 200℃             | 90℃              | 60-240℃, 2℃/min  | 220-260℃(2℃/min) |
|                           | 1 cm/min         | 1 cm/min         | 1 cm/min         | 1 cm/min         | 1 cm/min         | 1 cm/min         |
|                           | 70V              | 70V              | 70V              | 70V              | 70V              | 70V              |
|                           | 80 nA            | 80 nA            | 80 nA            | 80 nA            | 80 nA            | 80 nA            |
|                           | 3000V            | 3000V            | 3000V            | 3000V            | 3000V            | 3000V            |
|                           | 3-5              | 3-5 (0-500)      | 3-5              | 3-5              | 3-5 (0-500)      | 3-5              |
|                           | 250℃             | 250℃             | 250℃             | 250℃             | 250℃             | 250℃             |
|                           | 230℃             | 230℃             | 230℃             | 230℃             | 230℃             | 230℃             |

4 ℓ, 二次処理水 10 ℓ である。また、  
ロ紙上の浮遊物は塩化メチレンでソックスレー抽出し、同定及び定量試験を行なった。

表-1 は GC-M S の測定条件を示したものである。実験当初は中沸点化合物の条件についてだけ検討したが、この条件ではアニリンやニトロベンゼン等の低沸点化合物及びベンズピレン等の高沸点化合物が検出されないことがわかったので、3 条件に分けて検討した。

図-7 は中沸点化合物の条件でのガス chromatogram の 1 例を示したものである。測定時間は約 60 分間であるが、大小多数のピークがみられ、分離も比較的良好である。二次処理水は初沈流出水に比べてピーク数も少なく、ピークも低い。しかし、一部のものは逆に高くなっていることから、これらは生物学的に除去されない成分と考えられる。

### 3.2.2 実験結果及び考察

X A D-2 樹脂は芳香族化合物のような難水溶性物質の濃縮には非常に有効であることが知られている。X A D-2 樹脂を通過前後の T O C 変化から難水溶性物質の量を推定した結果、初沈流出水では 17.5 %, 二次処理水では 6 % であった。この値は特に工場排水の占める割合や種類によって変わってくるものと思われるが、下水の溶解性有機物は大部分が水溶性物質と考えられる。

表-2 は GC-M S で同定された物質を示している。浮遊物に吸着されている物質と液中の物質を比較すると、測定条件としてはほぼ同一であるにもかかわらず、両者に共通して検出されたのはフタル酸エステルのみであった。

また、初沈流出水と二次処理水では初沈流出水の方がはる

かに同定されたものが多かったことから、濃度的にも相対的に高いことが予想される。初沈流出水浮遊物で同定された主な物質は炭化水素、フタル酸エステル、脂肪酸とそのエステル、ステロイドであり、いずれも難水溶性物質である。初沈流出水<sub>2</sub>液で同定されたものはニコチン、カフェイン、0-トリジンスルホンアミド等の水溶性物質とフタル酸エステル、ジメチルナフタリン、ベンゼンの塩素

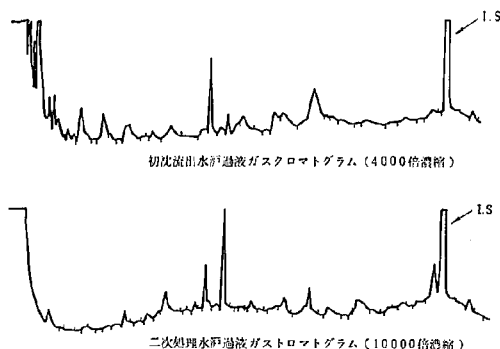


図-2 浮遊液中の中沸点化合物のガス chromatogram

| 初沈流出水浮遊物                  | 初沈流出水浮遊液                |
|---------------------------|-------------------------|
| n-dacane                  | indole                  |
| n-undecane                | nicotine                |
| n-dodecane                | 3-methylindole          |
| n-tridecane               | 1,3-dimethylnaphthalene |
| n-tetradecane             | 1,2-dimethylnaphthalene |
| pentadecane(branch)       | dimethyl phthalate      |
| n-hexadecane              | diethyl phthalate       |
| undecylbenzene            | o-toluenesulfonamide    |
| dodecylbenzene(branch)    | pentachlorophenol       |
| diisobutyl phthalate      | caffeine                |
| pentadecanoic acid        | diisobutyl phthalate    |
| methyl palmitate          | di-n-butyl phthalate    |
| palmitic acid             | di-n-amyl phthalate     |
| nethyl stearate           | di-n-heptyl phthalate   |
| oleic acid                | dichlorobenzene         |
| stearic acid              | acetophenone            |
| sicosanoic acid           | 2-phenyl-2-propanol     |
| di-2-ethylhexyl phthalate | 二次処理水浮遊液                |
| silicone oil              | dichlorobenzene         |
| cholestanol               | 1,2,4-trichlorobenzene  |
| cholesterol               | diethyl phthalate       |
| campesterol               | o-toluenesulfonamide    |
| sitostanol                | diisobutyl phthalate    |
| β-sitostanol              | di-n-butyl phthalate    |
| 二次処理水浮遊物                  | di-n-amyl phthalate     |
| diisobutyl phthalate      | di-n-octyl phthalate    |
| di-n-butyl phthalate      | trichlorobenzene        |
| methyl palmitate          |                         |
| di-2-ethylhexyl phthalate |                         |

置換体、インドールなどであった。

二次処理水では主にフタル酸エステルとベンゼンの塩素置換体であった。フタル酸エステルはプラスチックの可塑剤として広く使用されており、環境汚染物質として知られているものである。また、ベンゼンの塩素置換体は難生物分解性の分類に属するものである。

表-3 回収率の測定結果

| 溶 液                 |                          |                          |            | 浮 遊 物      |                          |                          |            |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|------------|------------|--------------------------|--------------------------|------------|
| 化 合 物               | 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 定量値<br>( $\mu\text{g}$ ) | 回収率<br>(%) | 化 合 物      | 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 定量値<br>( $\mu\text{g}$ ) | 回収率<br>(%) |
| アニリン                | 106                      | 310                      | 292        | アニリン       | 1062                     | 731                      | 68.7       |
| ニトロベンゼン             | 237                      | 196                      | 82.7       | ニトロベンゼン    | 1197                     | 1176                     | 98.1       |
| インドール               | 103                      | 744                      | 735        | ノニタラダカン    | 917                      | 789                      | 85.1       |
| ニコチン                | 1000                     | 150                      | 15         | ノニタラダカン    | 880                      | 869                      | 97.1       |
| カフェイン               | 333                      | 110                      | 33.0       | フタル酸ジイソブチル | 1154                     | 1179                     | 102.2      |
| 1,2-ジクロロベンゼン        | 116                      | 50                       | 43.1       | バルミチン酸     | 1204                     | 2834                     | 235.3      |
| フタル酸ジエチル            | 386                      | 308                      | 79.8       | ステアリン酸メチル  | 816                      | 840                      | 102.9      |
| 1,4-ビス(2-ヒドロキシ)ベンゼン | 125                      | 234                      | 187        | ステアリン酸     | 10790                    | 10590                    | 97.3       |
| フタル酸ジイソブチル          | 953                      | 780                      | 81.8       | コレステロール    | 47100                    | 46200                    | 98.1       |
| 3,4-ベンズビレン          | 1000                     | 940                      | 94.0       | 3,4-ベンズビレン | 830                      | 761                      | 91.6       |

同定試験の結果では芳香族化合物の分析方法を確立するという目的に対して必ずしも最良の方法とはいえない。というのは試料が複雑な混合物であるためピークが重なって同定不能のものが多かったこと、及びGC-MSの感度まで芳香族化合物が濃縮されなかったことなどが予想される。このため、マスフラグメントグラフィ(MF)の手法を用いて芳香族化合物のマススペクトルに共通するm/e 50 イオンのモニターを行なったところMFで出現する大きなピークは殆んどGC-MSで同定された物質であった。以上のことから、芳香族化合物についてはかなり検出されていることがわかったが、同定されなかった物質も多いことからもう1段階の前処理を加えることでかなりの物質が明らかになってくものと考えられる。

定量試験は同定試験とほぼ同一のGC条件で実施した。表-3は同定された成分について一連の操作を行なって回収率を求めた結果を示している。平均回収率は浮遊物で52.8

表-4 下水処理水の定量結果  
存在量一定量値/回収率

| 化 合 物               | 初沈沈出水        |              | 二次処理水        |              |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                     | 定量値<br>(ppb) | 存在量<br>(ppb) | 定量値<br>(ppb) | 存在量<br>(ppb) |
| アニリン                | ND           | —            | ND           | —            |
| ニトロベンゼン             | ND           | —            | ND           | —            |
| インドール               | 130          | 17.7         | ND           | 0.17以下       |
| ニコチン                | 0.4          | 267          | ND           | 11.1以下       |
| カフェイン               | 2.0          | 61           | ND           | 0.5以下        |
| 1,2-ジクロロベンゼン        | 0.1          | 92           | ND           | 0.1以下        |
| フタル酸ジエチル            | 1.2          | 15           | 0.7          | 0.9          |
| 1,4-ビス(2-ヒドロキシ)ベンゼン | 3.25         | 1.3          | ND           | 0.7以下        |
| フタル酸ジイソブチル          | 1.5          | 1.1          | 1.5          | 55           |
| 3,4-ベンズビレン          | ND           | 0.06以下       | ND           | 0.06以下       |
| アニリン                | ND           | 0.3以下        | ND           | 0.2以下        |
| ニトロベンゼン             | ND           | 0.2以下        | ND           | 0.2以下        |
| ノニタラダカン             | 0.14         | 0.32         | 0.013        | 0.015        |
| ノニタラダカン             | 2.6          | 27           | 0.009        | 0.009        |
| フタル酸ジイソブチル          | 8.8          | 86           | 0.37         | 0.36         |
| バルミチン酸              | 171          | 516          | 11           | 12           |
| ステアリン酸メチル           | 0.40         | 0.39         | 0.13         | 0.13         |
| ステアリン酸              | 330          | 339          | 17           | 17           |
| コレステロール             | 735          | 749          | 13           | 13           |
| 3,4-ベンズビレン          | ND           | 0.6以下        | ND           | 0.007以下      |

%, 浮遊物で88.4%であった。浮遊物の回収率が低かったのはアニリン、ニコチン、カフェイン、ノニタラダカン等の水溶性の強い物質がXAD-2樹脂に殆んど吸着されないためであろう。

表-4は初沈沈出水と二次処理について定量した結果を示したものである。定量した有機物の濃度の総和は、初沈沈出水では浮遊物に1620 ppb、浮遊物に68 ppbである。二次処理水では浮遊物に43 ppb、浮遊物に6 ppbである。しかしながら、今回定量した物質は同定されたものの中の一部であり、さらに同定されなかったものも多いことから、下水処理過程における処理効果を評価するには不十分である。しかし、本実験の手法でガスクロマトグラムをとり、検出されたピーク面積を積算して処理工程毎に比較していくことで、芳香族化合物も含めた下水中の難水溶性有機物の処理効果がある程度把握できるのではないかと考えている。

### 3.3 有機高分子凝集剤の毒性に関する調査

前年度に引続いて、下水処理の分野で

表-5 調査対象とした高分子凝集剤等

用いられている各種高分子凝集剤の中から表-5に示すようにカチオン系3種、ノニオン系1種、アニオン系1種の高分子凝集剤を選び、その他にアクリルアミドモノマーを加えて各種水棲生物に対する毒性を調査した。なお、カチオン系Cはアルキレンジアミンエピクロロヒドリン重縮合物である。

| 呼 称    | 概 略 組 成            |
|--------|--------------------|
| カチオン系A | ポリアクリル酸アミノエステル共重合体 |
| カチオン系B | ポリアクリルアミドカチオン変成物   |
| カチオン系C | ポリアミン系             |
| ノニオン系  | ポリアクリルアミド系         |
| アニオン系  | ポリアクリルアミド系         |
| モノマー   | アクリルアミドモノマー        |

本年度は細菌、原生動物（ゾウリムシ）に対するT<sub>1</sub>m試験に準じた急性毒の試験と、魚類（コイ）に対する長期間曝露の影響、河床附着生物群に対する影響、魚卵（ニジマス卵）のふ化に対する影響を調べた。調査結果を要約すると以下のようである。

(1) 一般細菌に対する急性毒： 調査対象としたすべての凝集剤について、50 mg/l以下では毒性は認められず、むしろ増殖を促進する傾向がある。

(2) ゾウリムシに対する急性毒： カチオン系Aについては、50 mg/lでは生存できず、5 mg/lでは144時間後に死滅する。0.5 mg/l以下では毒性は認められない。カチオン系Bでは、50 mg/lでは生存できず、5 mg/lでは増殖に遅れが生じる。0.5 mg/l以下では毒性は認められない。カチオン系Cおよびアニオン系については、50 mg/lでは生存できず、5 mg/l以下では毒性は認められない。ノニオン系は50 mg/l以下では毒性は認められない。モノマーでは、50 mg/lで144時間後に死滅、5 mg/l以下では毒性は認められない。

(3) コイに対する長期間曝露の影響： 前年度とメダカを用いた短期間曝露で影響があった0.2 mg/lの濃度レベルで、コイを供試生物とした130日間の曝露試験を行なったが、この範囲の曝露では成長状態、血液成分、骨格、内臓諸器官のいずれに対しても影響は認められなかった。

(4) 河床附着生物群に及ぼす影響： 78日間流下接触させた結果、カチオン系C 0.2 mg/lで群集構成の多様性指数が低下する傾向が認められたが、カチオン系C 0.02 mg/l以下、アニオン系0.2 mg/l以下では影響が認められず、全体的にみて著しい影響はなかった。

(5) ニジマス卵のふ化に対する影響： 調査対象としたすべての凝集剤について、0.2 mg/l以下ではふ化に対する影響は認められなかったが、カチオン系C 0.2 mg/lではふ化 魚に対して致死的影响があった。

### 4. 今後の研究課題

本調査の調査対象とすべきか否かは別にして、水質、特に有害物質を対象とした監視システム確立、自動監視装置の開発、各種有機物の処理に伴う変化と放流先水域内での挙動、処理水中に残存する可能性のある微量有害物質の水棲生物に対する影響などに関して、今後強力に調査・研究を進める必要がある。

### 13. 下水道への工場廃水の受入に伴う処理水の着色への影響と脱色に関する調査

水質研究室 室長 村上 健  
板倉 公子

#### 1. 目的および必要性

水の清浄さ、または汚なさの程度は、本質的には水に含まれている個々の汚濁物質の量によって規定すべきではあるが、一方、人が水の清浄さを判断する場合には、水の色、濁り、臭気、泡立ちなど個々の成分によっては必ずしも規定できない感覚的な要因が大きく影響する。中でも水の色に関しては、現在は環境基準、排水基準、あるいは除害施設設置基準のいずれにおいても、直接的、間接的を問わず実質的な規制は殆んど行なわれていないが、下水道の分野においても、染色工場廃水その他の着色廃水を多量に受入れている下水処理場では、処理水に色が残存し、放流先水域に不快な外観を与えている事例もいくつかみられる。このため、水の着色の評価方法の検討や、着色廃水を一旦公共の下水道へ受入れた後に脱色処理する場合と除害施設によって処理する場合のそれぞれについて技術的・経済的な観点からの検討を行なう必要があり、昭和51年度より調査を開始した。

#### 2. 昭和51年度までの調査成果

水の着色の測定方法について検討し、種々の問題は残っているが、純水との色差によって着色の強さを表示するのが現段階では適当であるとした。この場合、ろ過試料の分光正透過率の測定によって求めた色差で溶解性物質による着色を、ろ過しない試料の分光全透過率測定によって求めた色差で浮遊物質の影響も含めた着色の強さをそれぞれ表示し、これらの色差を着色度と呼ぶこととした。

種々の染料を混合して含む工場廃水を家庭下水に対して1～16%の範囲で混合した下水を用いて、活性汚泥処理による脱色の実験、および2次処理水に残存する着色の物理化学処理による脱色の実験を行なった結果、活性汚泥処理によつては溶解性物質による着色は殆んど除去されないこと、2次処理水に残存する着色はオゾン処理および活性炭吸着によつてよく除去できることがわかった。活性炭については、トランジショナルポアを多く持つ活性炭が特に有効であった。また、薬品凝集沈澱による処理は、脱色のみを目的とする限り効率的ではないと考えられた。なお、本調査の成果の大部分は浜松市への委託調査によって得られたものである。

#### 3. 昭和52年度の調査成果

##### 3-1 染色工場廃水排出の実態調査

染色工場廃水の排出状況を調べるため、浜松市内の染色工場について特定の染料のみを用いている工程を選び、各々の染料について2～3工場を対象として、工程の詳細、染料および助剤の使用量、水質の時間的な変動の実態などを調べた。なお、日本全体での染料使用量は、顔料もあわせて5.0年

時点で年間約19千tonであり、このうち、調査対象とした浜松市中部浄水センターの処理区内で2%弱の約330ton/年が用いられている。染料の種類別でみると、日本全体では分散染料が約40%と圧倒的に多く、その他の染料は顔料を除くといずれも10%未満であるが、浜松市においては反応染料が35%と非常に多く、使用染料の構成がかなり異なっていた。

染色工場廃水の水質は同じ種類の染料を用いる場合でも加工工程が異なる場合があり、それによって使用する助剤等も異なるため、代表的な水質を把握することは困難ではあるが、1年の間に5回、1日の全操業時間の間の水質変動を調査した。その結果を要約すると次の通りである。

反応染料廃水の特徴は他の染料廃水に比べて着色度が大きいことであり、親水性の染料であるため殆んどが溶解性物質による着色である。また、着色助剤として尿素を使用しているため、窒素も多いのも特徴の一つである。調査対象の工場が比較的大規模なためか、時間変動はそれ程は大きくなかった。分散染料廃水は洗浄工程において還元洗浄を行なうため、廃水中に苛性ソーダ、ハイドロサルファイトなどを含み、pH、アルカリ度、ヨウ素消費量、CODが非常に高い。SS、濁度、着色度は比較的小さいが、着色度の時間変動は著しい。建染染料は苛性ソーダ、ハイドロサルファイトにより溶解して用いるため、その廃水は一般にはpHが高く、ヨウ素消費量も大きいといわれている。しかし、浜松市内では建染染料はゆかた地の染色のために注染染色という特殊な方法が用いられており、この方法では染料使用量に対する水洗水量の比率が高いため、pH、ヨウ素消費量はあまり高い値にはなっていなかった。しかし、注染染色では防染剤としてベントナイトを用いるため、一般の場合とは異なり濁度、SSは非常に高かった。ナフトール染料廃水は機械染染工程廃水のため、SS、濁度なども低く、また、着色度も低い。

### 3.2 染色工場廃水混入下水の活性汚泥処理による処理実験

#### 3.2.1 実験方法および実験条件

表-1 染色工場廃水等原廃水の着色度

先年度は種々の染料が混合した染色廃水（ただし、主体は反応染料）が家庭下水に混入した場合について実験を行なったが、本年度は染料による違いをみるため、個々の染料のみを含む廃水を用いて実験を行なった。染料の種類としては、反応、硫化、分散、塩基性の各染料を選び、それぞれ原則として実際の染色工程からの廃水を用いることとした。ただし、塩基性染料については、この種の染料を使用している工場が浜松市内にないので、染料を溶解して作成した合成廃水を用いた。表-1にこれらの各廃水の着色度（定義および測定方法については前年度の報告を参照）を、比較実験に用いた生し尿の値とともに示す。また、染色廃水と混合させる家庭下水としては、浜松市遠州浄水センターの流入下水を用いた。その水質を表-2に示す。

|         | 着色度(S)<br>(測定セル100mm) | 着色度(S)<br>(測定セル10mm) | 着色度(T)<br>(測定セル10mm) | 着色度(S)<br>(測定セル10mm) | 着色度(T) |
|---------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 反応染料排水  | 85.0<br>(359~1095)    | 64.3<br>(43~89.1)    | 66.1<br>(48~90.7)    | 95.5%<br>(895~982)   |        |
| 硫化染料排水  | 59.8<br>(9.7~789)     | 9.6<br>(1.08~118)    | 37.7<br>(27.3~53.5)  | 26.4%<br>(29~49.3)   |        |
| 分散染料排水  | 73.3<br>(300~1001)    | 16.1<br>(3.3~34.1)   | 38.5<br>(139~59.0)   | 39.4%<br>(82~57.8)   |        |
| 塩基性染料排水 | 122.0<br>(778~1395)   | 65.3<br>(11.6~1125)  | 75.4<br>(185~116.0)  | 82.5%<br>(605~99.5)  |        |
| 生し尿     | 102.4<br>(1008~1034)  | 64.6<br>(45.1~79.9)  | 86.6<br>(852~88.7)   | 73.2%<br>(52.1~87.0) |        |

表-2 遠州浄化センター流入下水（家庭下水）の水質

| 濁度<br>(度)           | SS<br>(mg/l)           | COD<br>(mg/l)       | 着色度(S)<br>(測定セル100mm) | 着色度(S)<br>(測定セル10mm) | 着色度(T)<br>(測定セル10mm) |
|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 113.2<br>(330~3820) | 107.0<br>(23.3~41.7.7) | 57.3<br>(23.1~9.07) | 15.3<br>(5.5~27.1)    | 1.3<br>(0.4~1.6)     | 2.3<br>(0.4~5.9)     |

活性汚泥処理実験は表-2の家庭下

水に表-1の染料廃水をそれぞれ10多(ただし、生し尿は1多)添加したものを原水として行なった。それぞれの実験ケースの原水の水質を表-3に示す。表-1または表-3において、着色度(S)と着色度(T)との比は溶解性物質に起因する着色の割合を示す目安となるが、当然の事ながら疎水性の染料である硫化、分散染料については

小さく、親水性の染料である反応染料については大きい。

同じく親水性染料である塩基性染料については、表-1の原廃水については溶解性のものの割合が非常に大きいが、家庭下水と混合後は疎水性染料と同程度になっている。これは、塩基性染料廃水が実廃水でないために染料がSSに吸着されやすかったためと推定され、このような処理実験においては実廃水を用いなければ誤った結果が得られる可能性を示している。

使用した活性汚泥処理実験装置は先年度の報告書に記載したものと同一のものであり、表-4のような条件で運転した。種汚泥としては、染料廃水の試験ケースでは浜松市中部浄化センターの活性汚泥、生し尿の試験ケースでは浜松市弥生浄化センターの活性汚泥を用いた。実験期間は1ケースにつき4週間とし、最初の2週間は馴致期間をした。MLSSは概ね1000mg/Lとなるよう運転したが、反応染料のケースのみ600mg/L程度となった。エアレーションタンクに対するBOD負荷は実験ケースによって若干異なり、最も低い硫化染料の場合で0.18kg/MLSSkg/日、最も大きい反応染料の場合で0.52程度であった。

### 3.2.2 実験結果および考察

活性汚泥処理実験によって得られた濁度、SSおよびCODの除去率を図-1に、着色度の除去率を図-2にそれぞれ示す。先年度の実験結果によれば、家庭下水単独の場合の濁度、SSの除去率は90%程度、CODの除去率は75%程度であったので、これらと比較するといずれの場合も若干除去率が低い。特に、硫化染料および塩基性染料の場合に、は濁度、SSの除去率が悪くなっているが、SVIは実験期間中の平均でそれぞれ64、117であり、家庭下水単独の場合と同程度であって、バウキングは特に起っていない。このように、染色

表-3 活性汚泥処理実験供給原水水質

| 実験ケース名      | 濁度 (度)                | SS (mg/l)             | COD (mg/l)           | 着色度 (S) (基準値=100mm) | 着色度 (T) (基準値=10mm) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
| 反応染料廃水 10多  | 11.42<br>(5.02~18.50) | 891<br>(46.0~1390)    | 508<br>(39.6~60.7)   | 74.1<br>(12.9~92.6) | 1.54<br>(.32~2.00) |
| 硫化染料廃水 10多  | 6.61<br>(3.65~16.60)  | 738<br>(52.7~1050)    | 40.4<br>(32.4~47.9)  | 1.54<br>(1.02~2.22) | 5.6<br>(.36~7.9)   |
| 分散染料廃水 10多  | 16.15<br>(4.05~36.80) | 1726<br>(730~2638)    | 820<br>(387~1168)    | 23.5<br>(1.55~54.7) | 8.9<br>(.40~27.5)  |
| 塩基性染料廃水 10多 | 108.3<br>(45.0~167.0) | 1063<br>(690~1500)    | 481<br>(36.4~56.2)   | 24.5<br>(.93~10.21) | 1.33<br>(.53~4.83) |
| 生し尿 1多      | 15.61<br>(9.00~32.00) | 123.7<br>(67.0~33.50) | 64.3<br>(47.5~112.9) | 2.51<br>(2.07~3.26) | 5.4<br>(.31~11.5)  |

表-4 実験条件

|               |                    |
|---------------|--------------------|
| 処理水量          | 55ml/min           |
| 最初投菌施設時間      | 約1.2hr             |
| エアレーション時間     | 約5.5hr             |
| 最終投菌施設時間      | 約2.3hr             |
| エアレーションタンク内温度 | 20℃                |
| エアレーション方式     | 標準活性汚泥法            |
| 実験期間          | 28日間(前半の14日間は馴致期間) |

図-1 活性汚泥処理による濁度、SS、CODの除去

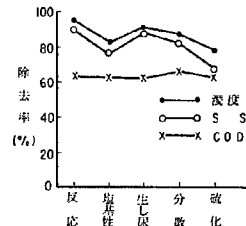
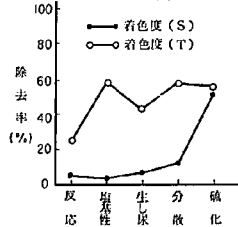


図-2 活性汚泥処理による着色度の除去



廃水の混入によって若干処理効率が悪くなるという問題があるが、本実験では着色の変化を調べることに主目的を置いたのでそれ以上の検討は行なわなかった。さて、活性汚泥処理による着色度の除去率は図-2に示したようである。浮遊物質による色も含めた着色の指標である着色度(T)の除去率は、疎水性染料である分散染料と硫化染料の場合には60%程度の除去率があり、浮遊物質による着色は殆んど除去されるものと考えられる。親水性染料である反応染料の場合の除去率は25%程度と当然のことながら小さいが、同じく親水性染料の塩基性染料の場合には着色度(T)の除去率は非常に高くなっている。これは前述のように実験に使用した廃水が実廃水ではないため、染料が直接的、間接的に活性汚泥に吸着されたものと思われる。

溶解性物質による着色度(S)の除去率は、硫化染料の場合を除くと、いずれも10%以下の除去率しか得られていない。家庭下水のみの場合には先年度の実験結果によれば30~40%の除去率があるので、染料分の着色は全く除去されていないものと推定される。硫化染料の場合に除去率が高いのは、この染料では溶解性成分に分類されるものの殆んどが実際にはコロイド状の粒子であり、これが活性汚泥に吸着されたためと考えられる。なお、家庭下水に生し尿を1%添加した場合は、家庭下水単独の場合よりもかなり除去率が低下するのが注目される。

溶解性成分による着色の除去についてより詳しく検討するため、原水および処理水を0.45μのメンブレンフィルタによってろ過した試料について色度図を作成した。図-3~5に家庭下水単独、分散染料廃水10%混入下水、反応染料廃水10%混入下水の場合をそれぞれ示す。家庭下水単独の場合は、吸光の主波長は処理の前後ともあまり変化せずほぼ575nm(黄色)である。活性汚泥処理することによって刺激純度は低下し明度は増加しているので、明らかに脱色されていることがわかる。

しかし、分散染料の場合には原水の色相が赤色あるいは黄色のいずれであっても、処理水の色相は黄色になり、刺激純度は多少増加している。また、反応染料の場合も、原水の赤紫色の色相が処理することによって620nm附近の赤色に変化し、刺激純度もかなり大きくなっている。このように、家庭下水単独の場合には活性汚泥処理によって刺激純度が低下するが、染料廃水が混入している下水の場合には、家庭下水が90%を占めているにもかかわらず処理によって刺激純度は大きくなり、また色相も変化することから、活性汚泥処理によって染料が変化し、より強い色を示すようになったものと考えられる。なお、硫化染料の場合については、処理水の色度図はほぼ家庭下水単独のそれと一致しており、溶解性成分も活性汚泥処理によってよく除去できることを示している。また、生し尿を

図-3 活性汚泥処理による色度座標上での色の変化(家庭下水単独)

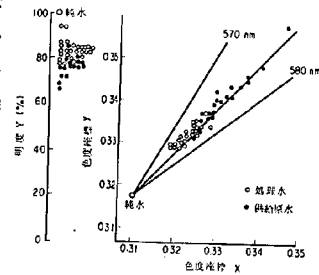


図-4 活性汚泥処理による色の色度座標上での変化(分散染料廃水10%混入下水)

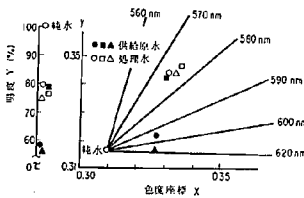
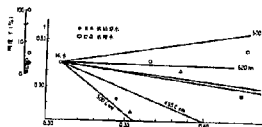


図-5 活性汚泥処理による色の色度座標上での変化(反応染料廃水10%混入下水)



1%添加した場合の色度図は家庭下水単独の場合のものに似ているが、刺激純度の低下の割合が小さい。この理由としては、生し尿の混合により活性汚泥に対する有機物負荷が増加し、それに応じて処理効率が全般的に低下したことが考えられるが、そのみでは十分に説明することができず、活性汚泥によって除去される色は家庭下水中のし尿以外の雑排水に起因する色が主体とも考えられる。

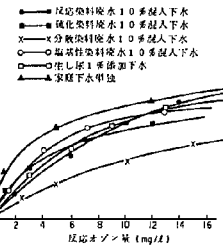
### 3.3 2次処理中に残存する着色の除去

#### 3.3.1 実験方法等

染色工場廃水混入下水の活性汚泥処理を行なった場合、前述のように浮遊物質による着色は除去できるが、溶解性成分による着色は、特に反応染料や分散染料の場合には、除去されないで、逆に強まる傾向さえある。このため、前述の活性汚泥処理実験で得られた2次処理水を用いて、3次処理としての脱色処理実験を行なった。対象とした処理方法は、先年度の種々の染料が混在している廃水を用いた実験で効果のあったオゾン処理および活性炭処理である。オゾン処理の実験は最大発生量0.9g/時間の小型のオゾン発生機を用い、添加量を種々にかえて回分式で行なった。また、活性炭処理実験は等温吸着実験によって行なった。試験方法の詳細については先年度の報告を参照されたい。

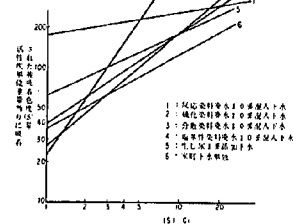
#### 3.3.2 実験結果の要約

前述の活性汚泥処理実験で得られた2次処理水についてオゾン処理を行ない、オゾンの消費量と着色度の除去率を調べた。図-6に着色度(S)の除去率を示すが、分散染料の場合の脱色効率がかなり悪いことを除けば、他の染料については大差なく、比較的良好に脱色されている。しかし、家庭下水単独の場合に較べると多少除去率が悪い。なお、先年度実験した混合染料の場合は図-6の塩基性染料の曲線と同程度であった。また、図示してはいないが、図-6と同様な関係を着色度(T)についてみると、分散染料のみならず、硫化染料の場合の脱色率が悪くなった。図-6 オゾン処理による2次処理水中の残存着色の除去



これらは疎水性染料であることから、オゾンによる酸化は浮遊物質による色の除去に対しては、あまり有効ではないといえる。活性炭の等温吸着実験に用いた供試炭は、先年度の混合染料廃水の2次処理水を対象とした実験で最もよかった活性炭H、比較的良好な活性炭B、最も劣っていた活性炭Iである。等温吸着実験の結果によれば、活性炭の種類による吸着力の相違は単独の種類の染料が混入している場合でも同じ傾向であったが、特に反応染料の場合に活性炭の種類による相違が大きく現われた。また、同じ活性炭に対しても染料の種類によって吸着のし易さがかなり異なることがわかった。図-7は活性炭IIを用いて行なった等温吸着実験結果であるが、反応染料による着色(2次処理を受けた後に残存する着色)は比較的良好に吸着されることがわかる。

図-7 活性炭IIによる等温吸着曲線



### 3.4 染色工場廃水の物理化学的処理による脱色

#### 3.4.1 実験の概要

染色工場廃水を公共下水道に受入れる前に除害施設によって脱色処理する場合を相定して、凝集沈降処理を中心として、オゾン

処理、活性炭吸着処理や、これらの組合せによる処理の実験を行なった。処理実験の対象とした試料は、浜松市内の染色工場において採取したもので、建築、ナフトール、分散、反応の各染料をそれぞれ単独に含む廃水である。

#### 3.4.2 実験結果の要約

(1) 建築染料廃水： 建築染料は疎水性の染料であり、無機凝集剤の添加により容易に脱色できた。硫酸アルミニウム（以下の添加量は $Al_2(SO_4)_3$  16～18112gとして）、PAC（以下の添加量はアルミナ分10%のPACとして）によって、着色度(S)は400mg/L程度の添加で、着色度(T)は600mg/L程度の添加で、いずれも90%以上の除去率が得られた。鉄塩の場合には、着色度(S)は除去できるが、鉄分が残留するため着色度(T)の除去率は低くなる。また、ポリマーの併用によって汚泥量を減少させることができた。Penton 試薬（過酸化水素および硫酸第一鉄の混合物）およびオゾン処理は、廃水中にヒドロサルファイトなどの還元剤が含まれているため、有効ではなかった。

(2) ナフトール染料廃水： ナフトール染料も疎水性染料であり、凝集沈澱処理が有効であった。実験結果は建築染料の場合とほぼ同様であるが、Penton 試薬も有効であったこと、汚泥が比較的高密度なため、ポリマーの添加は汚泥量の減少に効果がないことなどが異なっていた。

(3) 分散染料廃水： 分散染料も疎水性染料であり、凝集沈澱処理である程度の脱色は可能であったが、添加量を増加しても、ポリマー等との併用を行なっても、除去率は着色度(S)、着色度(T)ともに高々80～90%であり、処理水に黄色の着色が残存した。残存する黄色の着色を除去するためオゾン酸化および活性炭吸着の実験を行なったが、オゾン酸化は廃水中に還元物質が存在しているため、また、活性炭吸着は染料が疎水性染料であるため、いずれも有効ではなかった。

(4) 反応染料廃水： 反応染料は親水性染料であるため、凝集沈澱は脱色に関する限り殆んど効果がなかった。ただし、精練・漂白廃水を分離して漂白のための酸化剤やアルカリ分の混入を除くと、ヒドロサルファイト150mg/L、硫酸第一鉄2000mg/L（ $FeSO_4$ として）の添加で着色度が90%以上除去できる場合があった。また、凝集沈澱処理はオゾンや次亜塩素酸ソーダによる酸化処理の前処理として用いれば、酸化剤の必要量を減少させることができる。オゾン処理では、十分な量添加すれば90%以上の除去率は得られるが、添加量をいくら多くしても除去できない黄色の着色が残存する。この黄色の残存着色は活性炭によっても除去され難い。また、原廃水の活性炭処理については、吸着除去は可能ではあるがあまり効率が良いとは云えない。なお、反応染料廃水を含む下水を活性汚泥処理した処理水中に残存する着色を除去するのに効果的な活性炭は、原廃水中の着色の除去に対しては必ずしも効果的ではなく、生物処理によって反応染料の分子が変化するものと推定される。

#### 4. 今後の研究課題

3次処理として脱色を行なう場合および除害施設によって脱色処理する場合のそれぞれについて、未検討の種類の染料廃水を対象として今年度と同様な実験を行なうとともに、可能性強い処理方式について必要に応じてパイロット規模の試験を行ない、経費性その他の検討を含めて総合評価する必要がある。更に、染色工場廃水以外の着色廃水、パルプ工場廃水、ある種の化学工場廃水などについても同様な調査を行なう必要があろう。

#### IV 河川事業調査費による研究

## 1. 河川水質分析精度の評価に関する研究

水質研究室 室長 村上 健

研究員 長谷川 浩

研究員 渡部 春樹

### 1. まえがき

建設省においては最近、水質汚濁として公共用水域での富栄養化現象が目立っており、このため栄養塩類関係の項目を測定する機会が検体数と共に増えてきている。このため、技術管理業務連絡会水質部会（仲西部会長）では52年の調査項目として窒素、リンおよび浮遊物質を実施することにした。

本文は、土木研究所、各地建の技術事務所及び北海道開発庁土木試験所が協力して、窒素・リンおよび浮遊物質の共同分析を行なった結果を解析したもので、分析精度の把握と共に、分析精度を向上させるための検討を行なった。

### 2. 調査項目と調査方法

調査項目、調査方法、実施時期など水質共同分析に必要な実施要領を決めるために、合成試料については昭和52年6月16日（土研於）、河川水試料については10月19～20日（中部地建於）にそれぞれ担当者会議を開いた。なお、実施要領の内容はかなり細部までとり決めてあり、表-1にその項目だけを列記した。

#### 2.1 試料の調整

水質分析の調査項目は窒素関係としてアンモニウム態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）、有機態窒素（ $\text{Org-N}$ ）の三項目、リン関係としてオルトリン（ $\text{ortho-P}$ ）と総リン（ $\text{T-P}$ ）の二項目をとり上げた。

なお、浮遊物質については河川試料のみ実施した。表-2は分析項目に対する実施内容を示している。表-3には合成試料を作製するために用いた物質を載せてある。試料の配布は合成試料については50me入りアンプルを各分析に送付し、河川水については中部地建に集まり、分取後、各分析所に持帰り、24時間以内で分析を開始するよう意志統一した。

#### 2.2 分析方法

各項目ごとに指定法を定め、J S法、上水試験法、下水試験法及びB P A法を基礎として若干の修正を加え、水質部会で意志統一した。実施に当ってはこの指定法と各分析所で通常実施しているルーチン法との両方を行なうこととした。各項目の詳しい分析操作フローシートを図-1に示した。

表-1

実施要領作成の要点

- |             |
|-------------|
| ①参加する分析機関   |
| ②分析項目と分析方法  |
| ③分析実施期間     |
| ④分析者と測定機器   |
| ⑤試料の取扱い     |
| ⑥測定の繰返し数    |
| ⑦分析結果の報告    |
| ⑧測定条件の報告    |
| ⑨意見、特記事項の報告 |
| ⑩その他        |

表-2 分析項目と実施内容

| 分析項目 |                    | 試料内容            |                                                                                                                                                                                          | 濃度レベル/mg/l     | 試料の保存方法                 | 分析期間               | 担当機関    |
|------|--------------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------|--------------------|---------|
| N    | NH <sub>4</sub> -N | 合成              | NH <sub>4</sub> Cl + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(Org-N成分を含む)                                                                                                     | 0.05, 0.1, 0.5 | 無処理                     | 昭和52年<br>7月12~14日  | 土木研究所   |
|      |                    | 河川 <sup>※</sup> | 試料A：本管川(起)<br>試料B：中川運河(中川橋)                                                                                                                                                              | 0.05, 0.3      | 試水1ℓ当り conc-HCl 10ml 添加 | 昭和52年<br>10月19~21日 | 中部技術事務所 |
|      | NO <sub>3</sub> -N | 合成              | KNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>                                                                                                                                                     | 0.1, 0.7, 1.5  | 無処理                     | 7/12~14            | 土木研究所   |
|      |                    | 河川 <sup>※</sup> | 試料A, B                                                                                                                                                                                   | 0.5, 1.0       | 試水1ℓ当り conc-HCl 10ml 添加 | 10/19~21           | 中部技術事務所 |
|      | Org-N              | 合成              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SC(NH)NH <sub>2</sub> ・HCl<br>+ NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ・COOH                                                      | 0.5, 2, 4      | 無処理                     | 7/12~14            | 土木研究所   |
|      |                    | 河川 <sup>※</sup> | 試料A, B                                                                                                                                                                                   | 0.5, 3.0       | 試水1ℓ当り conc-HCl 10ml 添加 | 10/19~21           | 中部技術事務所 |
| P    | ortho-P            | 合成              | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>                                                                                                                        | 0.03, 0.1, 0.5 | 無処理                     | 7/12~14            | 土木研究所   |
|      |                    | 河川 <sup>※</sup> | 試料A, B                                                                                                                                                                                   | 0.05, 0.3      | 無処理                     | 10/19~21           | 中部技術事務所 |
|      | T-P                | 合成              | (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ・10H <sub>2</sub> O<br>C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> P・H <sub>2</sub> O | 0.03, 0.1, 0.5 | 無処理                     | 7/12~14            | 土木研究所   |
|      |                    | 河川 <sup>※</sup> | 試料A, B                                                                                                                                                                                   | 0.05, 0.3      | 無処理                     | 10/19~21           | 中部技術事務所 |
| SS   | SS                 | 河川 <sup>※</sup> | 矢田川の泥を精製して試料A、<br>Bに添加                                                                                                                                                                   | 10, 50         | 無処理                     | 10/19~21           | 同上      |

\*河川水質(10/17) 試料A: PH=7.1, NO<sub>2</sub>-N=0.02, NO<sub>3</sub>-N=0.470, SS=0.6, DO=9.7, BOD=0.5, COD=1.5, Cl=5.1, 水温=17.2℃  
[単位: mg/l] 試料B: PH=7.8, " = 0.46, " = 0.679, " = 2.5, " = 3.4, " = 1.3, " = 1.3, " = 12×10<sup>-3</sup>, " = 20.5℃

表-3 合成試料に用いる試薬類

—窒素関係—

塩化アンモニウム, Ammonium Chloride, NH<sub>4</sub>Cl = 53.49  
硫酸アンモニウム, Ammonium Sulfate, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 132.15  
硝酸カリウム, Potassium Nitrate, KNO<sub>3</sub> = 101.11  
硝酸ナトリウム, Sodium Nitrate, NaNO<sub>3</sub> = 85.00  
塩酸ベンジルイソチオ尿素, Benzyl-iso-thiourea  
Hydrochloride, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>SC(NH)NH<sub>2</sub>·HCl = 202.71  
β-アラニン, β-Alanine, NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH = 89.09

—リン関係—

リン酸一カリウム, Potassium Phosphate, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = 136.09 (Monobasic)  
リン酸二カリウム, Potassium Phosphate, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> = 174.18 (Dibasic)  
ヘキサメタリン酸ナトリウム, Sodium Hexametaphosphate  
(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> = 611.77  
ピロリン酸ナトリウム, Sodium Pyrophosphate  
Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O = 446.05  
アデノシン-5'-リン酸(結晶), Adenosine-5'-phosphate (Crystalline) C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>P·H<sub>2</sub>O = 355.24

## 2.3 水質分析結果の統計学的処理

実施要領に従い各分析所から報告のあった測定結果を統計処理し、水質分析の精度を算出した。  
(解析方法については昭和51年度河川事業調査費報告を参照)。各分析方法の精度向上を計るために用いた検定方法としては、スチューデントのt分布を利用した測定日の違いによる差の検定、感度と測定値との相関、Spearmanの順位相関(Rank Correlation)などである。

## 3. 分析結果と考察

## 3.1 窒素の分析精度について

NH<sub>4</sub>-N: アンモニウム態窒素は有機物の分解によって生じたり、無機イオンの形で自然界に放出されたりし、生物化学的に酸化されるか、生物に再利用されたり、コロイド物質に吸着したりして水中

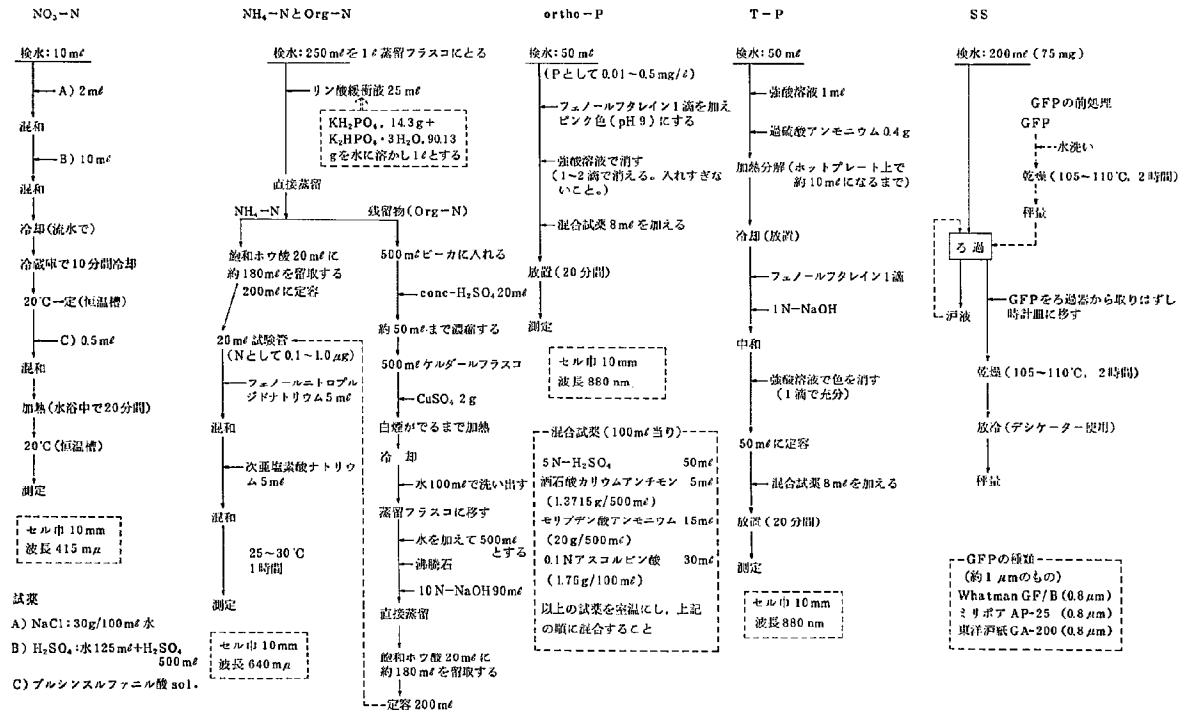


図 - 1 水質共同分析の指定法 (操作フローシート)

から消失していく不安定な物質である。合成試料は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を蒸留水（無菌）に溶解したもので有機態窒素も含有している。試料の保存を良くするために二種類のアンモニウム塩を混合し、共通イオン効果を働かせたり、無菌による生物化学的作用を無くしたため、アンモニウム態窒素の保存は良く回収率は 84.5～99.5% と良い結果となった。しかし、低濃度の  $\text{NK}-1$  ( $\mu=0.032\text{mg/l}$ ) の場合は回収率が 153% と非常に高く、実験中に外部から持込まれる可能性が大きい。こうした誤差の入りやすい分析のために、精度は比較的悪く、 $\text{CV}\sigma\bar{x}$  でみると 18～30% 程度の結果となった。河川水試料は試水 1 l 当り  $\text{conc-HCl}10\text{ml}$  を添加したが、生物活動を完全に停止できるかは疑問であり、各分析機関への分取の際の均一性の問題、合成試料の分析と同じ分析操作上の誤差など精度を低下させる要因が多い。実際、測定結果からの精度は  $\text{CV}\sigma\bar{x}$  で 40～80% にもなった。河川水試料の場合には真値（調整値）は不明であるが、推定値の範囲は約  $\pm 10\sim 20\%$  程度である。

$\text{NO}_3\text{-N}$ ：硝酸態窒素は上記アンモニウム態窒素が酸化され、 $\text{NO}_3\text{-N}$  を経て生成される。 $\text{NO}_3\text{-N}$  は生物に利用されたり、脱窒菌の作用により  $\text{N}_2$  に還元されて水中より消失する。合成試料は  $\text{NaNO}_3$  と  $\text{KNO}_3$  を蒸留水に溶解させたもので、測定結果から回収率が 95～108% であったので、保存はほぼ完全であったと言える。合成試料の分析精度は  $\text{CV}\sigma\bar{x}$  で 10～24% となり  $\text{NH}_4\text{-N}$  よりも良い結果となった。しかしながら  $\text{CV}$  が 10% 以下となったのは  $\text{NK}-2$  ( $\mu=0.506\text{mg/l}$ ) のみであった。河川水試料の場合も 1 l 当り  $\text{conc-HCl}10\text{ml}$  を添加して保存処理を加えてあるが、分析精度は  $\text{CV}$  で 20～30% となり合成試料よりも 10% 程度悪くなっている。 $\text{NO}_3\text{-N}$  の推定値の範囲は約  $\pm 5\sim 10\%$  程度である。

$\text{Org-N}$ ：有機態窒素とはアミノ酸、ポリペプチド、蛋白質など生物学的生産物をはじめ、種々の有機化合物に含まれている窒素をさす。有機態窒素は生物化学的作用を受けて  $\text{Org-N} \rightarrow \text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$  (or  $\text{N}_2$ )  $\rightarrow$  生物として水中から消失していく。合成試料中の  $\text{Org-N}$  としては塩酸ベンジルイソチオ尿素と  $\beta$ -アラニンを溶解させてあり、回収率はすべての濃度レベルとも 100% 以下で約 87～94% の範囲であった。回収率の低下は分解の不十分さも影響するが、精度は 12～16% と比較的良い結果となっている。 $\text{Org-N}$  の推定値の範囲としては  $\pm 6\sim 12\%$  程度である。

### 3.2 リンの分析精度について

$\text{ortho-P}$ ：オルトリン酸塩  $(\text{PO}_4)^3$  には  $\text{H}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_4$  のような 1 価の陽イオンとの水溶性化合物と、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  のような多価の陽イオンとの不溶性化合物とがあり、溶解性と浮遊性との状態で水中には存在している。リンは窒素と異なり比較的安定な物質である。 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  が溶解してある合成試料の測定結果では、回収率が 101～107% と良く、低濃度程高くなっている。器具洗浄に用いる洗剤等が器具の内壁面に付着している場合にはプラスの誤差として影響する。分析精度は低濃度の  $\text{PO}-1$  ( $\mu=0.0204\text{mg/l}$ ) で  $\text{CV}=18\%$  と悪いが、 $\text{PO}-2$ ,  $3$  の試料では 3.4% 以下と高い精度が得られた。河川水試料の精度は  $\text{CV}$  で約 28% と高く、分析精度以外にサンプリングによる誤差もかなりあると思われる  $\text{ortho-P}$  の推定値の範囲は約  $\pm 10\%$  以下である。

$\text{T-P}$ ：総リンは前記オルトリン酸以外にポリリン酸塩、有機性リン、鉱物性リンなどその種類は多い。 $\text{EPA}$  の過硫酸アンモニウムによる加熱分解でほぼ分解されるが、一部安定な物質が加水分解されないこともある。合成試料はピロリン酸ナトリウムとアデノシン-5'-リン酸の混合溶液で、測

定結果から回収率は96~102%の範囲であり、精度も低濃度（PT-1）以外は6~8%と良い結果となった。

T-Pの精度がOrtho-Pの精度よりすべて4%程度低下しているのは、T-Pの前処理操作によって持込まれる誤差ではないかと考えられる。

SS：浮遊物質，Suspended solid は現在JSK0102によれば「化学分析用濾紙」中のセルロース濾紙6種（平均3μm）か、あるいはWhatman GF/B（0.8~1.0μm）同等品のメンブランフィルター又はガラス繊維濾紙で行なうようになっている。環境庁告示64号によれば1μmのガラス繊維濾紙（GFP）を指定している。いづれにしても、最近の濾紙が精度良く作られるようになり、検水

表-4 合成試料と河川水試料の測定精度一覧

| 分析項目                           | 試料 | 調整値<br>μ, mg / l | 推定値<br>$\bar{x} \pm t_{0.95}(n-1) \frac{S}{\sqrt{n}}$ | 変動係数<br>CV%     | パーセントエラー<br>P.E ( % ) | $\frac{t_{0.95}(N-1) \frac{S}{\sqrt{N}}}{\bar{x}}$ ( % ) |      |
|--------------------------------|----|------------------|-------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------|----------------------------------------------------------|------|
| アンモニア態窒素<br>NH <sub>3</sub> -N | 合成 | NK-1             | 0.032                                                 | 0.049 ± 0.012   | 28.9                  | 53.1                                                     | 24.5 |
|                                |    | 2                | 0.158                                                 | 0.132 ± 0.033   | 31.1                  | -16.5                                                    | 2.5  |
|                                |    | 3                | 0.475                                                 | 0.473 ± 0.068   | 17.7                  | - 0.5                                                    | 14.4 |
|                                | 河川 | A                |                                                       | 0.099 ± 0.023   | 83.7                  |                                                          | 23.2 |
|                                |    | A*               |                                                       | 0.077 ± 0.012   | 54.8                  |                                                          | 15.6 |
|                                |    | B                |                                                       | 0.525 ± 0.101   | 65.8                  |                                                          | 19.2 |
|                                |    | B*               |                                                       | 0.411 ± 0.055   | 42.6                  |                                                          | 13.4 |
| 硝酸態窒素<br>NO <sub>3</sub> -N    | 合成 | NN-1             | 0.152                                                 | 0.148 ± 0.027   | 24.2                  | - 2.9                                                    | 18.2 |
|                                |    | 2                | 0.506                                                 | 0.546 ± 0.039   | 8.5                   | 7.8                                                      | 7.1  |
|                                |    | 3                | 1.52                                                  | 1.44 ± 0.182    | 16.7                  | - 5.0                                                    | 12.6 |
|                                | 河川 | A                |                                                       | 0.401 ± 0.032   | 28.7                  |                                                          | 8.0  |
|                                |    | A*               |                                                       | 0.404 ± 0.035   | 30.1                  |                                                          | 8.7  |
|                                |    | B                |                                                       | 1.59 ± 0.08     | 18.8                  |                                                          | 5.0  |
|                                |    | B*               |                                                       | 1.59 ± 0.08     | 18.8                  |                                                          | 5.0  |
| 有機態窒素<br>Org-N                 | 合成 | NK-1             | 0.492                                                 | 0.460 ± 0.046   | 12.4                  | - 5.5                                                    | 10.0 |
|                                |    | 2                | 1.97                                                  | 1.71 ± 0.226    | 15.5                  | -13.2                                                    | 13.2 |
|                                |    | 3                | 4.43                                                  | 3.95 ± 0.465    | 14.4                  | -10.9                                                    | 11.8 |
|                                | 河川 | A                |                                                       | 0.284 ± 0.031   | 37.3                  |                                                          | 10.9 |
|                                |    | A*               |                                                       | 0.273 ± 0.034   | 40.9                  |                                                          | 12.5 |
|                                |    | B                |                                                       | 10.4 ± 0.75     | 25.2                  |                                                          | 7.2  |
|                                |    | B*               |                                                       | 10.8 ± 0.70     | 21.9                  |                                                          | 6.5  |
| オルトリン<br>ortho-P               | 合成 | PO-1             | 0.0204                                                | 0.022 ± 0.003   | 18.0                  | 6.9                                                      | 13.6 |
|                                |    | 2                | 0.154                                                 | 0.156 ± 0.004   | 3.4                   | 1.1                                                      | 2.4  |
|                                |    | 3                | 0.408                                                 | 0.412 ± 0.007   | 2.3                   | 0.9                                                      | 1.7  |
|                                | 河川 | A                |                                                       | 0.030 ± 0.003   | 33.7                  |                                                          | 10.0 |
|                                |    | A*               |                                                       | 0.028 ± 0.002   | 28.5                  |                                                          | 7.1  |
|                                |    | B                |                                                       | 0.329 ± 0.025   | 27.8                  |                                                          |      |
|                                |    | B*               |                                                       | 0.329 ± 0.025   | 27.8                  |                                                          |      |
| 総リン<br>T-P                     | 合成 | PT-1             | 0.0234                                                | 0.0238 ± 0.0037 | 20.4                  | 1.7                                                      | 15.5 |
|                                |    | 2                | 0.176                                                 | 0.175 ± 0.011   | 8.1                   | - 0.6                                                    | 6.3  |
|                                |    | 3                | 0.467                                                 | 0.447 ± 0.022   | 6.4                   | - 4.2                                                    | 4.9  |
|                                | 河川 | A                |                                                       | 0.063 ± 0.010   | 55.8                  |                                                          | 15.9 |
|                                |    | A*               |                                                       | 0.054 ± 0.007   | 43.9                  |                                                          | 13.0 |
|                                |    | B                |                                                       | 1.17 ± 0.06     | 18.0                  |                                                          | 5.1  |
|                                |    | B*               |                                                       | 1.13 ± 0.07     | 16.1                  |                                                          | 6.2  |
| 浮遊物質<br>SS                     | 河川 | A                |                                                       | 8.2 ± 0.7       | 24.2                  |                                                          | 8.5  |
|                                |    | A*               |                                                       | 8.2 ± 0.7       | 24.2                  |                                                          | 8.5  |
|                                |    | B                |                                                       | 70 ± 6          | 22.1                  |                                                          | 8.6  |
|                                |    | B*               |                                                       | 65 ± 5          | 26.0                  |                                                          | 7.7  |

\*印：河川水試料AおよびBのデータから異常値を除いた解析結果である。（上段の結果は全データを用いた結果である。）

量も少なくすむようになってきているので、濾紙の保留粒子は1μm以下ということになって来ている。

ただし、この1μmという孔径も均一ではなく、あくまでも平均孔径あるいは有効孔径という意味であり、通常、0.8~3μm位いの巾を持つ。このためサンプリング誤差以前の問題として、使用する濾紙の種類、濾過の際の操作圧（濾過速度に影響する）など分析精度を低下させる原因が存在する。

河川水試料の分析精度は試料A ( $\bar{x}=8.2\text{mg/l}$ )でCV=23%, 試料B ( $\bar{x}=70\text{mg/l}$ )でCV=22%であり、異常値を除けば試料Aが $\bar{x}=8.2\text{mg/l}$ で精度24%, 試料Bが $\bar{x}=65\text{mg/l}$ で26%となった。この結果は窒素関係の分析精度よりも若干良いことになる。操作上の問題で指摘されるのは、塩分の影響である。感潮域での試料はかなりの塩分を含み、試料Bでは12,000mg/lである。指定法では濾紙を濾過液で再度洗浄することになっており、濾紙中に含まれる塩素イオンを増加するだけであり、ある分析所では指定法にのっとり平均値を求めたところ $\bar{x}=65.9\text{mg/l}$  (CV=10.3%)であったが、濾紙を蒸留水で洗浄後測定した結果では平均値が $\bar{x}=58.7\text{mg/l}$  (CV=7%)となった。濾紙の減量すべて塩素イオンとすれば、濾紙1枚当り1.4mgの塩素イオンを含んでいたことになる（試料水0.12mgに相当）。

#### 4. 分析精度向上のための検討

##### 4.1 測定日の違いによる測定結果の差について

非保存性物質である硝酸態窒素について検討する。河川水試料Aの保存期間（採水日~測定日）、2日と4日目の測定結果について“保存期間によるデータの差はない”という仮説を検定してみる。スチューデントのt分布を用いると次式により $t_0$ は

$$t_0 = \frac{x_1 - x_2 - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\phi_1 S_1 + \phi_2 S_2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} = 4.017 \quad \text{となる。}$$

但し、両者の真値に差はないとの仮定より $\mu_1 - \mu_2 = 0$ とした。  
棄却限界値を自由度 $\nu = n_1 + n_2 - 2 = 38$ ,  $\alpha = \frac{0.05}{2}$ より $t = \pm 2.33$ となり、 $t_0 (4.017) > 1 (2.33)$ から有意水準5%で有意である。すなわち河川水Aを測定する場合、保存期間の違いによって測定結果は異なると言える。河川水Bの2日目と4日目に測定した結果を検定すると、 $t_0 = 5.03$ を得る。 $t_0 (5.03) > 1 (2.35)$ より河川水Aと同様保存期間による測定値の差が認められた。すなわち非保存性物質である $\text{NO}_3\text{-N}$ の試料は刻々と変化しているので、測定日が異なれば異なる試料を測定していることになるので、分析方法が良くても、測定値は当然違ったものとなる。図-2は $\text{NO}_3\text{-N}$ の経日変化を示したもので、河川水Aでは3日目から急激に増加し1日当り0.12mg/lである。河川水Bでは採水日から増加しており、その速度は1日当り0.19mg/lとなっている。

| 〔河川水A〕           |         |         |  |
|------------------|---------|---------|--|
| 保存期間(日)          | 2       | 4       |  |
| 検体数(n)           | 20      | 20      |  |
| 平均値( $\bar{x}$ ) | 0.3500  | 0.4775  |  |
| 分散( $S^2$ )      | 0.00520 | 0.01494 |  |

| 〔河川水B〕           |         |        |  |
|------------------|---------|--------|--|
| 保存期間(日)          | 2       | 4      |  |
| 検体数(n)           | 15      | 20     |  |
| 平均値( $\bar{x}$ ) | 1.330   | 1.700  |  |
| 分散( $S^2$ )      | 0.02594 | 0.0613 |  |

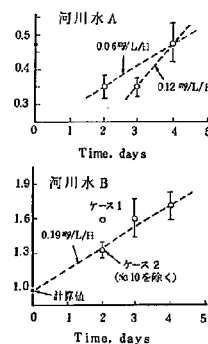


図-2  $\text{NO}_3\text{-N}$ の経日変化

#### 4.2 検出感度と測定値の関係

各機関の検水 10 ml 当りの感度 (Abs/μg) を求めるために検量線の勾配の逆数を算出した。NO<sub>3</sub>-N の感度は  $2.5 \sim 5.0 \times 10^{-2}$  Abs/μg の範囲で平均  $3.4 \times 10^{-2}$  Abs/μg であった。感度が良いと検量線の勾配は大きくなり、精度も良くなるが、直線性の範囲が狭くなるという欠点が生じる。図-3 に感度と直線性が認められる範囲の上限値との関係を示した。

直線性にある範囲は吸光度で約 0.2~0.3 Abs であり濃度換算すると 6~9 μg/10 ml である。感度の違いによる測定結果への影響は直接的には考えられない。図-4 は感度と測定結果の相関を示したもので、河川水 A のデータから両者の相関係数は  $r_A = 0.1925$ 、河川水 B では  $r_B = 0.3055$  と低い相関になった。

#### 4.3 分析所の特性

河川水 A、B の結果から高い値を検出するところ、低い値を検出するところと分析所による傾向があるようで、Spearman の順位相関数 (Rank Correlation coefficient) を算出し検定を行なってみる。河川水 A の測定結果 ( $x_i$ ) を小さい順に並べ、それぞれのデータに対応する河川水 B の結果の順位を図-5 のように配列し ( $y_i$ )、その差である  $d_i (= x_i - y_i)$  を求める。但し、同順位の場合は平均値とし、 $i$  は順位を示すので整数である。順位相関係数  $r_s$  を算出し “両者 ( $x_i, y_i$ ) は独立変数である” との仮説を検定する。

$$r_s = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}{n(n^2 - 1)} = 0.682$$

$n=10$  のときの  $r$  の 5% 棄却値 (片側検定) は 0.564 であるので  $r_s (0.682) > 0.564$  から 5% で有意である。すなわち、“独立している” との仮説が否定され、順位相関が認められる結果となった。

#### 4.4 統一分析法へのアプローチ

化学分析は昔から “迅速かつ正確に” をモットーとして行なわれてきたが、建設省が対象とする公共用水域の水質は多種多様であるため、測定項目と分析方法が決められても試料に合った前処理、妨害物質対策などはおのずと差異が生ずるところである。たとえば、NO<sub>3</sub>-N の発色を波長 415 nm で読み取る訳であるが、塩分濃度により発色は非常に妨げられる。この場合、塩素イオンを除去するか、マスティング剤を添加して塩分効果無くすか、あるいは、標準液も含めてすべて同じ塩分濃度にし、塩分効果を相殺するか三通りの手段が考えられる。指定法では三番目の塩分添加による相殺法を採用した。このように前処理の

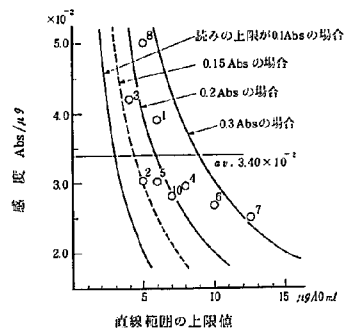


図-3 感度と直線性の関係

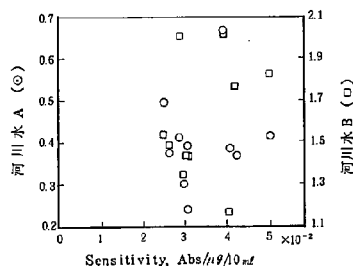


図-4 感度と測定結果の関係

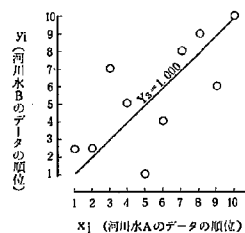


図-5 順位相関図

みにしてもいくつかの方法を選択する必要がある、単に簡便であるだけでなく、その効果も調べる  
ことが大切である。このような問題、すなわち「誰れでも簡単に精度良く測定できる」分析方法を建設  
省が作り採用する方向が必要である。これまでの水質共同分析で得られたデータを基にして、JISZ  
8402 附属書1「室内精度・室間精度を向上させたいときの検討方法」を利用し、さらに検討を進め  
ていく予定にしている。

## 5. ま と め

窒素、リンおよび浮遊物質の水質共同分析を実施した結果をまとめると次の通りである。

(1)非保存物質である窒素系の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{Org-N}$ 等の分析は採水後すみやかに行なう必要  
がある。分析法のチェックには純粋な試薬を無菌蒸留水に溶解して作った標準液を用いて行なうこと  
が、経日変化のない合成試料の安定な結果からも可能である。

(2)窒素系の分析では回収率が100%以下になることがほとんどで、窒素の非保存性が影響している。  
又、分析精度も比較的悪い項目と言えるので、誤差が入らないための検討が必要である。たとえば、  
使用するガラス器具をdil-HCl中に浸漬した場合、ブランク値は0.04~0.10Abs程度あったものが、  
使用前にHot-HClで洗浄したところ0.003~0.008位まで下げることができ、洗浄方法には特に注  
意する必要がある。

(3)リンは保存性物質であるので合成試料による回収率は100%前後の良い結果が得られた。分析精  
度も良くCV=10%以下となったが、リン濃度が定量下限値に近い0.02mg/l位になると精度は悪  
くなりCVで約20%にもなった。

(4)総リンにおける分解過程で過硫酸アンモニウムを使用したのが、この酸化剤によるリンの回収率  
は安定な結果が得られる反面、酸化力が弱く、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 分解結果より15%低い値であると報告  
してきた分析所もあり、さらに強力な酸化剤である過塩素酸（硝酸併用）などと回収率の比較検討を  
行なうことも必要である。

(5)合成試料に比べ河川水試料の分析精度はCVで約10~20%程度悪くなっている。このことは河  
川水のサンプリングの均一性に起因しているものと思われ、分析方法自体の精度と別にサンプリング  
による誤差を小さくする検討が必要である。

(6)浮遊物質の分析精度は20%程度であり、均一性の面で溶解性物質より扱いにくい。

(7)意見欄に記載されたもののうち、今後検討していく必要のあるものとしてはブランク値の取扱い  
が指摘される。ブランクの考え方と表示方法、換算方法などは統一すべきであろう。また、試料の保  
存方法としては、conc-HCl、conc- $\text{HNO}_3$ の添加方式、氷+NaClで4°C以下にする低温方式以外  
に、ドライアイスによる冷凍方式（-20°C）も検討していくことが必要と思われる。

## 2. 河川水質の変動要因解析に関する調査

水質研究室 室 長 村上 健

研究員 大島吉雄

板倉 公子

### 1. はじめに

河川の水質は流量や流入負荷量等の変化に応じて変動するものであり、水質あるいは負荷量を正確に把握するためには、水質変動を十分に考慮した調査を行わなければならない。しかし、水質変動の状況は各河川によって非常に異なるため、現状では水質変動の特性が明らかになっていない場合が多く、必ずしも水質変動に対応できる調査測定計画に基づいて調査が行われているとは言いがたい。したがって、水質変動要因を解明することは、より合理的な調査計画を策定し、より効率的な河川水質管理を行うために必要である。

### 2. 調査の目的

水質変動要因の解明が目的であるが、本年度は特に、河川や水質項目の違いによる水質変動特性の違いについて、流量と負荷量に重点を置き数種類の変動予測式の比較検討を行っている。また、その応用として、湖沼水質は気象条件のみでどの程度シミュレートできるのかについて検討を行った。

### 3. 調査方法および結果

#### 3.1 霞ヶ浦流入三河川の水質データを用いた負荷量推定式の検討

##### 3.1.1 データの特性

使用したデータは、霞ヶ浦へ流入している山王川・園部川・恋瀬川の三河川の昭和47年5月1日より昭和48年3月28日までの全リン・ケルダール性窒素（以下T-P、K-Nと記す）および流量の毎日観測データであり、T-P、T-Nは流量比例の時間コンポジットサンプルより得られた水質で、流量は一日の平均流量である。図-1、2に恋瀬川のT-P

表-1 各河川の回帰定数

およびK-Nの負荷量と流量との関係を両対数紙にプロットして示し、表-1に各河川の各水質項目と流量との回帰係数と相関係数とを示した。表-1を見ると、相関係数の悪い山王川・全リン以外ではrの値は1の付近にあり、負荷量は流量にほぼ比例していることがわかる。山王川の相関係数が小さいのは、山王川が小河川であり、その流量が0.4 l/sの付近に集中しているためと思われる。

| 項 目            | 河 川 名 | a      | b      | r    |
|----------------|-------|--------|--------|------|
| 全 リ ン          | 山 王 川 | 0.8779 | 0.6613 | 0.57 |
|                | 園 部 川 | 0.5502 | 0.9859 | 0.82 |
|                | 恋 瀬 川 | 0.1365 | 1.0187 | 0.84 |
| ケルダール<br>性 窒 素 | 山 王 川 | 4.5740 | 0.8486 | 0.77 |
|                | 園 部 川 | 3.9168 | 0.8090 | 0.80 |
|                | 恋 瀬 川 | 1.3665 | 1.0942 | 0.89 |

$y = ax^b$      $x$ : 流量     $y$ : 負荷量     $r$ : 相関係数

次に、スベクトル解析を用いた水質変動特性の検討について述べる。ここでは、時系列的なデータ  $x(t)$  の周期性を調べる自己相関関数（コレロ

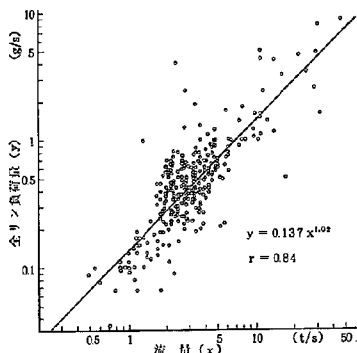


図-1 利根川の流量と全リン負荷量

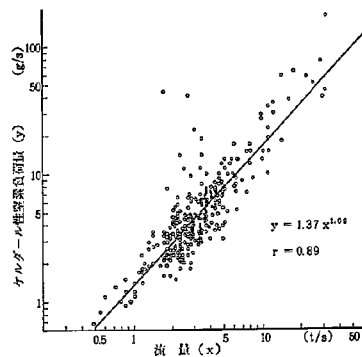


図-2 利根川の流量とケルダール性窒素負荷量

グラム)と二変動  $x(t)$ ,  $y(t)$  間の各周波数成分ごとの線形性の程度を表わすコヒーレンスを用いて解析を試みている。コレログラム、コヒーレンスの定義を以下に示す。

$$C(\tau) = \frac{R(\tau)}{R(0)} = \frac{1}{R(0)} \left\{ \frac{1}{n-\tau} \sum_{q=1}^{n-\tau} x_q x_{q+\tau} \right\} \quad \dots\dots(1)$$

ここで  $C(\tau)$  : 自己相関関数

$R(\tau)$  : ラグが  $\tau$  の時の自己相関係数

$\tau$  : ラグ

$n$  : データの個数

$$\text{coh}^2(\omega) = \frac{|S_{xy}(\omega)|^2}{S_{xx}(\omega)S_{yy}(\omega)} = \frac{K_{xy}^2(\omega) + Q_{xy}^2(\omega)}{S_{xx}(\omega)S_{yy}(\omega)} \quad \dots\dots(2)$$

ここで  $S_{xx}(\omega)$ ,  $S_{yy}(\omega)$  :  $x(t)$ ,  $y(t)$  のスペクトル

$S_{xy}(\omega)$  :  $x(t)$ ,  $y(t)$  のクロススペクトル

$K_{xy}(\omega)$ ,  $Q_{xy}(\omega)$  : コスベクトル, クオッドベクトル

$\omega$  : 角周波数

$\text{coh}^2(\omega)$  : コヒーレンス

$$O_{xy}(\omega) = \tan^{-1} \left( \frac{Q_{xy}(\omega)}{K_{xy}(\omega)} \right) \quad \dots\dots(3)$$

ここで  $O_{xy}(\omega)$  はフェイズであり、二変動  $x(t)$ ,  $y(t)$  間の時間遅れを表わしている。なおスペクトルとは時間領域を周波数領域へフーリエ変換して得られる。

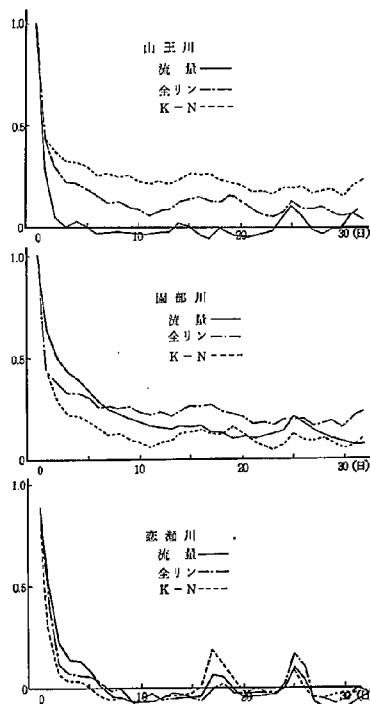


図-3 各河川・各項目のコレログラム

上記(1), (2)式より求めた各河川, 各項目のコレログラムおよびコヒーレンスをそれぞれ図-3, 図-4に示す。図-3のコレログラムで特徴的なことは, 恋瀬川の流量全リン負荷量・K-N負荷量および山王川の流量の減衰が早いことである。減衰が急でありその後の値が0付近にある場合は, その変動がランダム変動であることを意味している。それに比べ, 園部川の各項目および山王川的全リンおよびK-N負荷量は減衰が緩やかで以前の履歴の影響を受けていることがわかる。以上より, 負荷量推定を行う際, 恋瀬川ではせいぜい一日前の考慮をすればよく, 園部川では数日前までの影響を考える方がよいと言える。次に, 図-4のコヒーレンスを見ると, 雨と流量の場合, 0.3 cycle/日付近を境として性質の異なる二つの領域に分けることができ, 周波数0.3 cycle/日(3日以内)以上の成分は表面流出成分であり, 低周波成分は浸透流出成分であると解釈される。全リンおよびK-N負荷量について見ると, 山王川では全リン・K-N負荷量共に恋瀬川では全リン負荷量が, ほとんど全ての領域で高いコヒーレンスの値を示しており, その負荷量は流量との線形式で規定が可能であることがわかる。しかし, 園部川的全リン・K-N負荷量や恋瀬川のK-N負荷量では流量との非線形の領域が存在し, その負荷量推定も一考を要すると思われる。

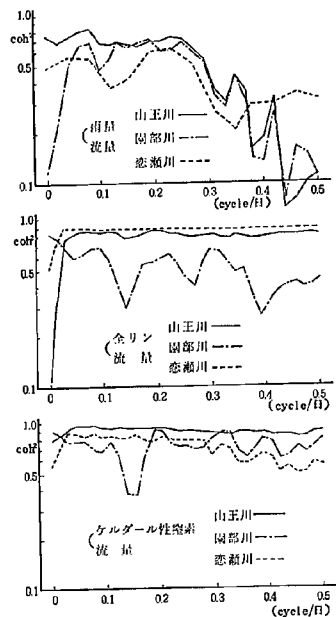


図-4 コヒーレンス

### 3.1.1 負荷量の推定

今まで述べてきたように, 全リンおよびK-N負荷量は流量と強い相関があるので, ここでは(4)~(8)式の負荷量推定式を考え, 各々の式を一年間のデータに回帰させその係数を求め, その係数を用いた回帰式による予測値が, どの程度実測値と適合するかを調べてみた。

$$y = ax + b \quad (4)$$

$$y = ax^b \quad (5)$$

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 \quad (6)$$

$$\log y = a_0 + a_1 \log x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 \quad (7)$$

$$y = a_0 + a_1x_m + a_2x_n + a_3x_m^2 + a_4x_n^2 + a_5x_mx_n \quad (8)$$

ここで  $y$  : 負荷量  $x, x_1$  : 流量

$x_2$  : 当日雨量  $x_3$  : 先行晴天日数

$x_4$  : 前期降雨量

$x_m, x_n$  :  $x_1, x_2, x_3, x_4$  の中から計算実行中に選択される因子

(8)式は, GMDH法で用いた基本構造式であり, GMDH法とは計算途中で因子の取捨選択を自動

的に行う発見的自己組織化法のアルゴリズムを持つ手法である。なおこのGM D H法の詳細は前年度の報告書に記述してあるので参照されたい。

約一年間のデータより、これら(4)~(8)式の精度を誤差合計その他で表わした結果を図-2に、また代表例として恋瀬川の全リン負荷量についてlog回帰とGM D H法とで得られた計算値と実測値との比較を図-5および図-6に示した。

各負荷量推定式自体の比較を行う前に全リン負荷量に注目し、各河川別に負荷量推定の難易について調べて見ると、(誤差平均/平均負荷量)の値は恋瀬川が最も小さく次に関部川、山王川の順であった。これは図-3のコレログラムの全リン負荷量の減衰の早さと合致しており、

GM D H法以外の手法では因子の中に流量として当日流量のみで前日流量以前の流量が入っていないことに関係している。したがって山王川や関部川のようにコレログラムの減衰が緩やかに尾を引いている場合は、当日以前の流量も因子として入れる必要がある。

次に、(4)~(8)式の手法別に精度を調べて見ると、一般に単なる回帰式や重回帰式によるよりも流量と負荷量の対数値を用いたlog回帰式やlog重回帰式の方が誤差合計が小さくなっており、特に、関部川の全リン負荷量と恋瀬川のK-N負荷量とでその傾向が顕著であった。この理由として、この二ケースでは流量と負荷量とを線形式で近似するよりも非線形式で近似した方がよい、つまり、図-4のコヒーレンスを見てわかるように、流量と負荷量との関係は非線形性が他よりもかなり強いことが挙げられる。しかし、非線形式を用いた場合、表-2を見てわかるように誤差のバラッキ程度を表わす誤差の標準偏差はやや大きくなる傾向が見られた。またGM D H法の中で最終的に選択された因子が何であるかを調べてみると、当然のことながら、当日あるいは前日の流量が

表-2 各種手法の誤差比較

|                | 手 法     | 誤差合計<br>(g/s) | 誤差平均<br>(g/s) | 標準偏差  | 平均負荷量<br>(g/s) | 誤差平均<br>平均負荷量 |
|----------------|---------|---------------|---------------|-------|----------------|---------------|
| 山 王 川          | 回 帰     | 73.73         | 0.225         | 0.266 | 0.656          | 0.343         |
|                | log 回 帰 | 72.46         | 0.222         | 0.417 |                | 0.338         |
|                | 重 回 帰   | 72.70         | 0.222         | 0.265 |                | 0.338         |
|                | log 重回帰 | 68.30         | 0.212         | 0.376 |                | 0.323         |
| 全 リ ン          | G M D H | 63.44         | 0.194         | 0.238 | 1.160          | 0.296         |
|                | 回 帰     | 122.33        | 0.374         | 0.556 |                | 0.322         |
|                | log 回 帰 | 119.66        | 0.356         | 0.570 |                | 0.316         |
|                | 重 回 帰   | 128.69        | 0.394         | 0.556 |                | 0.340         |
| 関 部 川          | log 重回帰 | 115.41        | 0.353         | 0.585 | 0.711          | 0.304         |
|                | G M D H | 116.98        | 0.358         | 0.555 |                | 0.308         |
|                | 回 帰     | 67.45         | 0.206         | 0.381 |                | 0.290         |
|                | log 回 帰 | 66.00         | 0.202         | 0.390 |                | 0.284         |
| 全 リ ン          | 重 回 帰   | 69.63         | 0.213         | 0.363 | 2.77           | 0.300         |
|                | log 重回帰 | 62.99         | 0.193         | 0.365 |                | 0.271         |
|                | G M D H | 66.19         | 0.202         | 0.308 |                | 0.284         |
| 恋 瀬 川          | 回 帰     | 907.6         | 2.76          | 6.40  | 7.77           | 0.355         |
|                | log 回 帰 | 817.6         | 2.50          | 7.60  |                | 0.322         |
|                | 重 回 帰   | 948.1         | 2.90          | 6.24  |                | 0.373         |
|                | log 重回帰 | 821.0         | 2.51          | 7.84  |                | 0.323         |
| ケルダール<br>性 窒 素 | G M D H | 1034.6        | 3.16          | 5.50  |                | 0.407         |

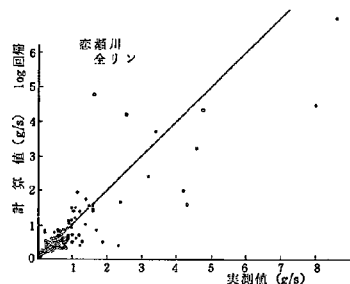


図-5 恋瀬川全リンによるlog回帰値と実測値

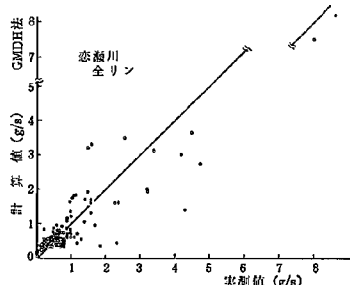


図-6 恋瀬川全リンによるGM D H法による値と実測値

中心となつて選ばれており、他の選択因子としては雨量と前期降雨量があった。選択因子として先行晴天日数が入っていないのは、使用した水質負荷量がリンおよび窒素であったためと考えられる。また重回帰式を見ても GMDH法と同じく流量のウェイトが大きく次に当日雨量が続いている。

以上、各種手法の検討を行ってきたわけであるが、これらの検討は年間データを用いて回帰係数を同定し同じ年間データで精度の検討を行っているためオーバーフィッティングの危険性がある。そこで半年間のデータで係数を同定し、その後の半年間のデータで、どの程度の精度の負荷量推定値が得られるかを、恋瀬川の全リン負荷量を用いて、log 回帰式・log 重回帰式・GMDH法の三手法とて比較した。結果はlog 回帰・log 重回帰式・GMDH法で誤差平均はそれぞれ0.263, 0.265, 0.255, 標準偏差は0.452, 0.443, 0.527, (誤差平均/平均負荷量)は0.411, 0.414, 0.398 という値が得られた。これらの値を表-2の恋瀬川の全リンの値と比較してみると、すべての点で若干悪い値が得られている。手法自体を比較してみると、誤差平均でGMDH法が最も良い結果が得られていた。

### 3.2 琵琶湖のクロロフィルaの予測について

使用したデータは、琵琶湖南湖における昭和51年4月1日より昭和52年3月2日までの週2回定期観測より得られたクロロフィルaと同期間の毎日観測の水温・日最大風速・日射量・雨量・南湖から瀬田川へ流れ出る流量である。ここでは、まず水温・日最大風速・日射量・雨量・流量を説明変数として、クロロフィルaをGMDH法により季節別に同定し同定式を作ることを試み、次にGMDH法本来の機能を生かし季節別にクロロフィルaを5回後まで予測することを試み、同様に年間のデータを用いて10回後までのクロロフィルaの予測を試みた。

表-3に週2回観測のクロロフィルaと各説明因子との相関係数を示した。この表で特徴的なことは、秋と冬でクロロフィルaと流量あるいは水温との間に

表-3 琵琶湖(南湖) Chlaと各因子との単相関

| 季節   |     | 流量    | 日射量   | 風     | 水温    | 雨     |
|------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 51年春 | 当日  | 0.24  | -0.13 | 0.10  | 0.22  | -0.04 |
|      | 1日前 | 0.25  | -0.05 | 0.05  | 0.22  | -0.22 |
|      | 2日前 | 0.20  | 0.27  | 0.01  | 0.20  | -0.11 |
|      | 3日前 | 0.20  | 0.23  | 0.16  | 0.23  | -0.23 |
| 51年夏 | 当日  | -0.48 | -0.16 | -0.00 | 0.28  | -0.11 |
|      | 1日前 | -0.47 | 0.26  | -0.17 | 0.33  | -0.28 |
|      | 2日前 | -0.52 | 0.33  | -0.13 | 0.43  | -0.34 |
|      | 3日前 | -0.47 | 0.10  | -0.05 | 0.37  | -0.09 |
| 51年秋 | 当日  | -0.67 | -0.45 | -0.11 | -0.59 | -0.16 |
|      | 1日前 | -0.70 | -0.61 | 0.42  | -0.59 | -0.00 |
|      | 2日前 | -0.64 | -0.14 | -0.01 | -0.61 | -0.16 |
|      | 3日前 | -0.63 | -0.46 | -0.09 | -0.62 | -0.25 |
| 51年冬 | 当日  | -0.44 | -0.18 | 0.09  | -0.32 | -0.17 |
|      | 1日前 | -0.51 | -0.31 | -0.04 | -0.60 | -0.13 |
|      | 2日前 | -0.52 | -0.38 | -0.03 | -0.51 | -0.14 |
|      | 3日前 | -0.59 | -0.36 | -0.20 | -0.49 | -0.27 |

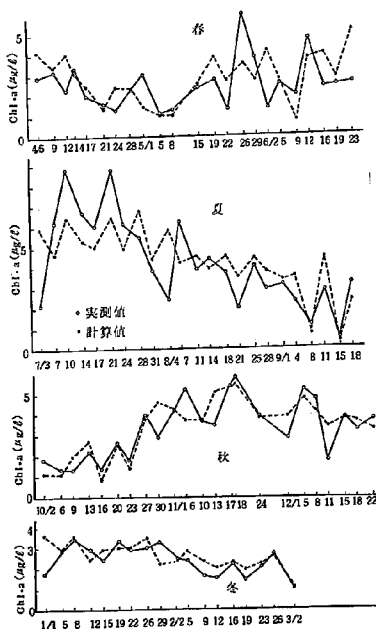


図-7 GMDH法による計算値と実測値

他に較べかなり高い逆相関があることである。クロロフィルaと流量との逆相関は、南湖からの流出量分だけ北湖からきれいな湖水が南湖へ流入するということで説明できるが、水温に関してはその理由は不明である。

図-7にGMDH法を回帰式として係数を決定し予測したクロロフィルaの値と実測値との比較を行った。ただし計算を行う際、クロロフィルaは実測値を用い他の因子は週2回毎に平均した値を用いている。図の通り、説明変数としては気象条件だけでも、各季節ともほぼ傾向として満足できる計算値が得られた。なお採用された因

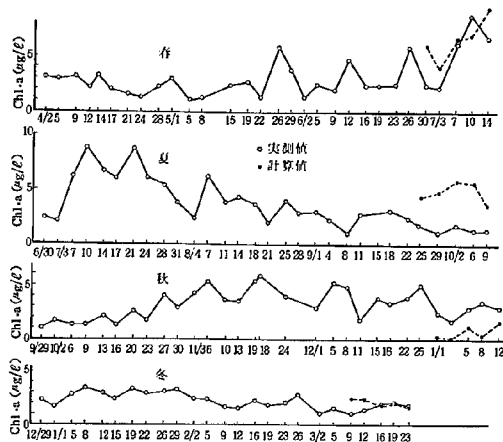


図-8 季別データを用いた5回後までの予測(GMDH法)

子は、春で日射量・水温、夏で流量・風、秋と冬とは流量と水温であった。このように回帰式によるクロロフィルaの予測がほぼ満足いく値を示したので、次にGMDH法本来のダイナミック性を

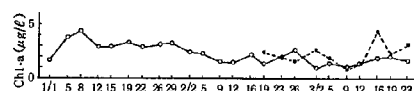


図-9 年間データを用いた10回後までの予測(GMDH法)

取り込んで季別データ後5回までの予測を行ってみた。結果を図-8に示す。この図を見てわかるように春と秋とは予測値と実測値とがかなり異った値となっている。この理由としてチェックとトレーニングとに用いたデータは季別のものであるのに対して、予測を行った期間がずれていた事と、予測を行う際の説明変数として気象条件だけでは無理があったことが挙げられる。そこで、期間のずれの問題の改良として、年間のすべての状態をチェックとトレーニングのデータとして、その後の10回までの予測を行ってみた。結果を図-9に示すが、この場合、季別のものよりも予測精度は改善されていると思われる。なお、この時クロロフィルaの説明変数として採用された因子は、10回後までの10個の式の中で流量・日射量・水温であり雨量と風とは因子として採用されなかった。

#### 4. まとめ

- (1) 負荷量(水質)を予測する場合、スペクトル解析等の情報を有益に使う必要がある。
- (2) 流量と負荷量に関しては対数を取ることににより、より精度よい予測式を作成することができる。
- (3) SSや濁度のような項目の場合、流量との非線形性が強くなると思われ、予測式作成の場合その点に注意を払う必要があるし、また降雨時の特性に対する配慮がより重要となる。
- (4) 湖沼のクロロフィルaの予測の場合、GMDH法は回帰式としては有効と思われるが、本来の利用法である短期予測として使用する場合、気象条件のみの因子では律し切れず、自分自身を因子として入れるべきである。

## V 付 録

(下水道事業調査費による他部の研究)

## 1. 雨天時合流式下水道越流水の河川への影響に関する調査

都市河川研究室 室長 山口 高志

研究員 吉川 勝秀

山守 隆

綿貫 克彦

### 1. 研究の目的と必要性

我国の都市域では、合流式下水道が敷設されている所が多い。合流式下水道はたしかに公共用水域の水質改善に寄与しているが、雨天時には汚濁物質を多量に含む越流水が放流されるために、必ずしも最善の水質保全対策であるとは考えられてはいない。停滞水域の水質保全や雨天時の水質管理のためには、この越流水が公共用水域の水質（短期的影響）、底質富栄養化（長期的影響）に与える影響を把握しておく必要がある。そこで、本研究では合流式下水道が河川に与える影響と負荷量および底質に関連して把握し、合流式下水道の適切な改善策について検討する。

### 2. 昭和51年度までの研究成果

本研究は昭和52～55年までの継続研究であり、昭和52年度が初年度に当たっている。したがって本研究としての昭和51年度の成果はないが、以前から都市河川研究室では合流式下水道の水質および流量を測定するとともに、水質をシミュレートするための水文学的なモデル（パラメトリックなモデル）を作成している。そしてそのモデルを用いることにより、合流式下水道から河川に排出される汚濁負荷量の算定を行っている。

なお、本研究室では昭和52年度に①合流式下水道の水質・水質・負荷量（雨天時越流水含む）の実態調査（case study としての調査）、②河川の水質調査結果の解析、③都内小河川の水質観測を実施し、昭和53年度に④合流式下水道が流入する河川の水質観測と、それをもとにした河川水質・負荷量シミュレーション・モデルの作成、⑤下水放流河川の底質調査を行い、昭和54～55年度には①シミュレーション・モデルのリファイン、②ノンポイントソースからの汚濁流出量の調査、③公共用水域の水質・底質面からみた合流式下水道改善案の検討とそれに対するケース・スタディの実施を行う予定である。

### 3. 昭和52年度の研究成果

昭和52年度は、①淀川の河川水質の調査と京都市が淀川水質に与える影響の調査、②京都市の合流式下水道の河川への汚濁排出量調査、③石神井川における水質測定（雨天時のみ）、④ポイント・ノンポイントソースの負荷量調査を行い、次のような結果を得た。

### 3. 1. 淀川の河川水質の調査と京都市が淀川水質に与える影響の把握

#### 3. 1. 1 調査の方法

この調査では、淀川の磯島・庭窪・柴島地点の日観測水質データ（濁度・BOD・ $\text{KMnO}_4$ ・ $\text{NH}_4\text{-N}$ ・ABS）および枚方地点の流量と、上流の桂川水系（園部、京都市）・宇治川水系（島ヶ原）・木津川水系（大島居）の雨量およびこれら3川の合流前の流量（納所・淀・八幡）データを過去5年間（1972～1976）について収集し、これをもとにして京都市街地が淀川下流に与える影響を把握しようとした。その際に、次の2つの方法により影響を推定しようと試みた。

- ①京都市街地にのみ降雨があり、他の上流域には降雨がないケースを全データからひろいあげ、その場合の京都降雨と淀川下流の水質・汚濁負荷量の関係を定量化する（調査1）。
- ②上流域の各観測地点の雨量・流量と淀川下流の水質・負荷量の関係を、収集した全データを用いて統計的に定量化する。この時、手法としては重回帰分析法を用いる（調査2）。

#### 3. 1. 2. 調査の結果

##### a) 調査1の結果

図-1に上流域の園部・京都市街地・島ヶ原・大島居 ~~納所~~ 地点の日雨量および磯島地点の流量・濁度・白土と土換算負荷量（1日1回の定時測定）を例示する。同図からも分るように、京都市街地だけに降雨が生じている場合がほとんどなく、京都市街地に降雨があれば他の地域にも同時に雨が降っており、調査1の方法による京都市が淀川下流の水質・負荷量に与える影響を把握する試みはうまく行かなかった。

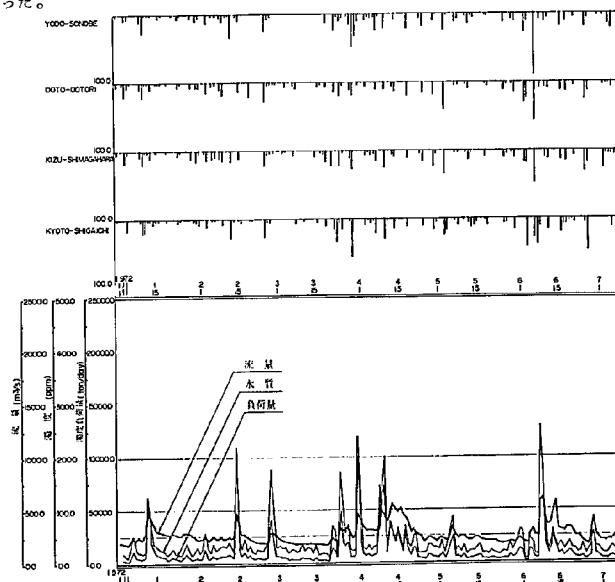


図-1 淀川流域の降雨と下流（磯島）の水質・負荷量（濁度を例として）

#### b) 調査2の結果

調査2では、淀川下流地点の水質・負荷量と上流域の雨量・流量の関係を線形式および対数線形式により重回帰分析を行った。この時、データは日単位およびそれを月単位に変換したものを用いて、各種の代替的な関係式を同定した。そして、同定した式の各説明変数（上流域の各地点雨量・流量）が水質・負荷量に寄与している程度から、京都市の影響（合流式下水道越流水の影響含む）を把握することを試みた。それにより、上流の各地区が淀川下流の水質・負荷量にどの程度寄与しているかを知ることができた<sup>1)</sup>。しかし、その程度は水質項目によって異なり、そのみから京都市合流式下水道が水質・負荷量に与える影響を明確にとらえることはできなかった。

### 3. 2. 京都市の合流式下水道の河川への汚濁排出調査

#### 3. 2. 1. 京都市下水道の概観と調査方針

京都市には鳥羽・吉祥院・伏見の3つの下水処理場とそれらに流入する下水道敷設地域がある。これらの処理場の下水処理能力は、昭和50年度でそれぞれ615.0、92.9、55.0千 $m^3$ /日となっており、鳥羽処理場の規模が最も大である。そこで、本年度は鳥羽処理場を例にとって、京都市下水道が淀川に与える影響を把握するために、流入下水量・各処理段階ごとの水量・水質を整理するとともに、河川への排出負荷量の推定を行った。

#### 3. 2. 2. 鳥羽処理場の規模と仕組み

鳥羽処理場の下水処理能力は615千 $m^3$ /日であり、3処理場の全能力の87.9%を占めており、昭和50年度の流入下水量も全流入下水量の76.4%となっている。したがって、case study としては、鳥羽処理場が放流先の桂川に与える影響を把握すれば十分であると考えられる。下水処理場の仕組みを簡略して整理すると図-2のようになる。図-2から分るように、合流式下水道から公共用水域には次の4つの部分から排出されている。

- ① 雨水吐からの越流水
- ② 予備処理放流水
- ③ 簡易処理放流水
- ④ 高級処理放流水

図-2の①～⑤については月3

回の水質観測が行われている。

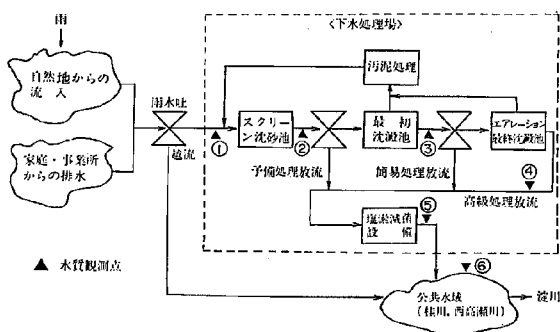


図-2 下水処理過程と放流の種類

#### 3. 2. 3 各地点の水質

各地点の水質は、月3回の測定値を用いて、BOD・COD・浮遊物・ $NH_4-N$ の平均値とその信頼区間（1-検定による）を求めた。このようにして求めた水質により全天候時（雨天時・晴天時）の汚濁負荷量（特に雨天時越流水や予備処理・簡易処理放流量の負荷量）を算定することには問題がある。しかし、本年度はこのデータしか入手できなかったために、その値を用いていくつかの試算を行った。

### 3.2.3. 鳥羽処理場の汚濁負荷収支と河川への排出負荷量の試算

3.2.3で求めた水質をもとにして、昭和50年度の年間の平均的な汚濁負荷収支を試算すると表-1のようになる。

ただし、表-1には雨水吐から河川に排出される負荷量は含まれていない。

以上の試算により、次のような結果が得られた。

・昭和50年度の1日の平均値としてみるとBODは118.3～145.3 ton 下水処理場に流入し、109.3～124.7 ton 除去され、

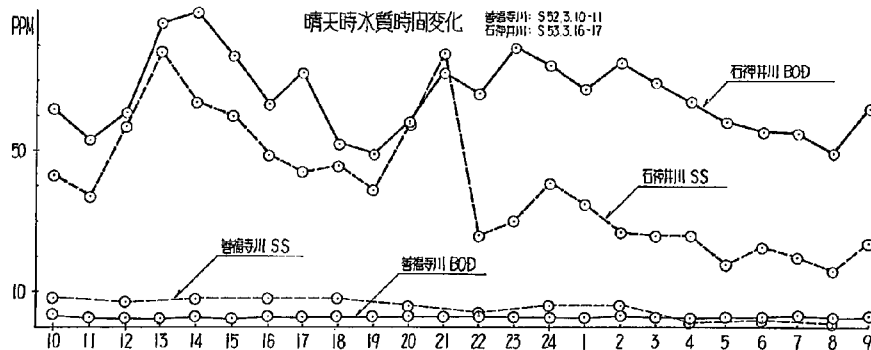
9.0～20.6 ton 西高瀬川と桂川へ排出されている。これを河川への排出率としてみると7.7～14.2%となる。

・COD・浮遊物質はBODと同様な傾向にあるが、NH<sub>4</sub>-Nは処理場でほとんど除去されることなく河川へ流入している。

・予備処理放流水は14.413 m<sup>3</sup>/日であり、水量的には流入下水量458715 m<sup>3</sup>/日の3.1%となっているにもかかわらず、河川への放流汚濁負荷量の30～50% (BOD・浮遊物質の場合) という高い割合を占めている。したがって、予備処理放流水は、河川の水質管理上、下水道の影響として無視できない汚濁源となっている可能性がある。

### 3.3 石神井川における水質測定

東京都石神井川上流域(18km)は、保谷市、田無市および小平市を流下するが、下水道がほとんど整備されておらず、水質はあまりよくない。そこでこれらの雨天時および晴天時の水質観測を意図して約7日間の泊り込みで観測を行ったが、雨天に恵まれず、晴天時観測のみに終った。



### 3.4 河川汚濁負荷量に占るポイント・ノンポイントソースの負荷量調査

合流式下水道が河川の水質・負荷量に与える影響を明確にとらえるためには、河川の水質・負荷量特性を明らかにしておく必要がある。そこで、河川流下汚濁負荷量に占るポイント・ノンポイントソースからの負荷量の割合を知るために、淀川・猪名川・多摩川・利根川・千歳川および山王川・関部川・恋瀬川の水質・流量の毎日観測データおよび流域データ（例えば人口・出荷額・農地面積など）を収集し、①原単位を用いた試算、②比負荷量（負荷量／流域面積）の概念を用いた、河川（流域）間の比較による大規模点源と面積負荷量の分離を行った<sup>1)</sup>。

### 4. 今後の課題

昭和52年度は調査の初年度であり、データの収集といくつかの試算を行うにとどまった。今後の課題としては、2)において本研究の調査項目（52年度分は除く）として述べたようなものがある。昭和53年度の課題としては、①52年度に収集したデータの解析、②合流式下水道が流入する河川の水質シミュレーション・モデル（晴天時・雨天時水質を含む）の作成と、③同様の河川における底質調査と底質からみた合流式下水道の影響の把握等である。また本年度の調査内容の精度を向上させるための、合流式下水道の水量・水質の実測やポイント・ノンポイントソースからの負荷量のより精度の高い分離も今後の課題である。

### 参考文献

- ①山口・吉川；河川の水質・負荷量解析、1978（予定）

## 2. 大規模な土留に関する調査

基礎研究室 長 塩井 幸武  
主任研究員 吉屋 敏夫  
島崎 一男  
千野 啓次  
渡辺 一郎  
山本 洋司

### 1. まえがき

下水道処理施設には多種多様な構造物が含まれている。しかも、下水道の普及とともに一つの処理場の集水面積は広がる傾向にあるので、下水の処理能力を高めるために施設の規模は次第に大きくなってきている。

一方、集水のための下水管は主として自然流下ができるように計画されるために、その終末である処理場に到るときには地盤面よりかなり深いところに配管されることになる。多くの場合はそこから揚水して処理するので、かなり深い構造物を構築する必要がある。しかも、そのような条件の場所では、低理で軟弱な地盤地帯や埋立地が多い。そのため、構築時の振動にともなう土留め工や締切り工に多くの技術的な問題がある。特に、下水道施設は他の土木構造物と比べて規模が大きいので、その土留め工の設計施工にあたって既存の他の構造物のための技術基準の適用範囲をほみだすことがある。また、連続地下壁による土留め工などが本体構造物と一体化させることも多いので、土留め工の力学的性状に関する技術的な説明が必要である。

それとともに、下水道施設を構成する各種の構造物の基礎の設計、施工法を合理化する必要もある。一般に、下水道構造物の基礎は自然流下できるように構造物間の相対変位を生じないようにすること、広大な構造物の底面や隣接構造物間の取合いの不一致とを避けなければならないことなど、荷重が小さくとも変位に拘束されることが多い。また、被圧室のように荷重が大きく、変位変位量の小さい構造物もある。このような要件を異なる構造物、多種多様な地盤に対して同じ考え方で下で満たそうにする必要がある。さらに、下水道の普及とともに下水道施設の機能への信頼度を高めるを得なくては、耐震性の問題もこれまでに以上に真剣にとりあつて必要を生じている。

以上のような背景から、大規模土留めと下水道処理施設の基礎との設計の合理化をはかるとともに、両者の連続性のあるものにするための調査を昭和50年度より開始した。

昭和50年度には、実際の構造物基礎および締切りの設計例を分析し、問題点の提示を行なった。51年度は、これらの問題のなかから処理場施設の耐震設計と土留め、締切りの土圧、水圧について模型実験、試算設計を行なった。52年度は、主に土留め、締切りの設計施工上の大きな問題であるクランク現象の実験、解析を行ないながら、合理的な設計手法の確立のための準備を進めた。

## 2. クイックサンド現象に関する模型実験

### 2-1. 概説

下水道処理施設は他の構造物に比して規模が大きく、また軟弱地盤に建設されることも多く、掘削に伴う土留めに多くの技術的解明が必要であり、その一環として本年度は、クイックサンド現象に対する安全性について模型実験により検討した。

浸透流による地盤の破壊現象は、地下水面以下の掘削工事などで経験される事である。掘削深の大きい大規模掘削においては、その対策の良否の工事全体に及ぼす影響は少なくない。

この現象は地盤の不均一性や地盤条件に強く支配されるので理論的に対処することは一般的に困難である。従来、対策は理論的検討の外に経験的な判断を加えて行なわれているのが実情である。一方、この対策は砂質土盤を対象に行なわれているが、地盤がシルト質、粘土質に変化した場合の考え方は明確でない。そこで地盤が玉石層の場合から粘土層の場合までを覆って現状の解明が必要である。

最近、浸透流による地盤の破壊現象に対して、種々の方向から理論的・実験的研究成果が発表されている。しかし、実際に適用し、工場の問題を全面的に解決するまでには至っていないようである。そこで実験を通してクイックサンド現象の一般的性状を明らかにし、合理的な対策を立てるための検討を開始した。

### 2-2. 目的

本実験においては、矢板等の下を切る浸透流によって生ずる地盤の破壊現象に着目し、既設の計算式との適用性を検討し、同時により合理的な安全率を求める方式を目的として実験・検討を行なった。

### 2-3. 実験方法

(1) 実験槽 側面に強化ガラスを入れて砂地盤の破壊状況を計測できる実験槽を使用した。図-1に実験槽の概要を示す。

(2) 地盤材料 実験用の砂は、通常既設の実験結果と比較が容易なものとして豊前標準砂を用いる事が検討された。土が入りが困難であるため、比較的類似した値の高嶺砂(砂砂)を用いる事とした。また、実際の地盤に近い材料として浅間山砂を用いた。各々の砂の諸元を表-1に示す。

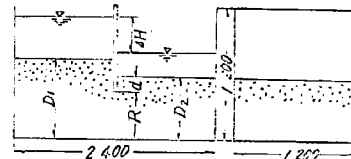


図-1 実験槽の概要

(3) 地盤作成 砂はベルトコンベアーにより搬入したがこの際、実験槽に予め水を張っておき、砂は水中に落下するように棒状バイブレータにより振動締め固めを行ない、気泡を追い出しながら所定の高さまで敷きならした。

(4) 測定項目および測定方法 水位の設定は下流側の水位を固定(越流によるオーバーフロー)して、上流側の水位を上昇させ、 $\Delta H=5\text{cm}$ 毎に流量、流線、ポテンシャルの測定を行、 $T_c$ 。

(5) 流量 上下流の水位差  $\Delta H=5\text{cm}$  毎にストップウォッチ

表-1 各砂の諸元

|                      | 豊前標準砂 | 高嶺砂  | 浅間山砂 |
|----------------------|-------|------|------|
| 比重 $G_s$             | 2.70  | 2.65 | 2.75 |
| 最大粒径 $D_{max}$       | 1.0   | 1.0  | 4.0  |
| 4.75mm 以下 $D_{4.75}$ | 0.05  | 0.05 | 0.05 |
| 60mm 以下 $D_{60}$     | 0.5   | 0.3  | 0.3  |
| 10mm 以下 $D_{10}$     | 0.3   | 0.1  | 0.2  |
| 均等係数 $U$             | 2.0   | 2.4  | 1.5  |
| 75μm 以下 $T_{75}$     | 1.50  | 1.55 | 1.50 |
| 100μm 以下 $e$         | 0.74  | 0.71 | 0.80 |

チとメスシリンダーを用いて測定を行。た。

② 流線 流線観測用には色素フローレンサーを用い、ガラス面で観測を行。た。

③ ポテンシャルの測定 ポテンシャルは、実験槽背面にセットした 80 点のマノメーターを、上下流の水位差  $\Delta H = 10 \text{ cm}$  毎に測定を行。た。

(5) 実験種類 実験は表-2 に示すようにケース1〜3 をろ過機の砂について、 $3 \times 3 \times 2 = 18$  ケースの予定を行。た。

## 2-3. 実験結果

(1) クイックサンドの適度

①  $\Delta H_c > \Delta H$  ( $\Delta H_c$ : クイックサンドの 限界状態)

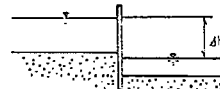
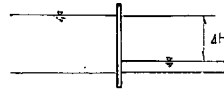
水頭差  $\Delta H$  が小さい時は、特別な変化はないが  $\Delta H$  が  $\Delta H_c$  に近づくこと、下流側表面の矢板近くの砂粒子が左右に微振動を始める、翼母片は振動を始める。

②  $\Delta H = \Delta H_c$

矢板の極近くでの粒子は、上下振動を始める。表面の盛り上がりは肉眼では、確認できないが、翼母片は浮遊し表面の砂粒子は不安定状態にある事が確認できる。

③  $\Delta H > \Delta H_c$

2 つの形態に分けられる。



④  $\Delta H = \Delta H_c$  を過ぎると瞬時的に破壊に至り、矢板近くの砂の盛り上がりも確認し得ない事も多い。砂が盛り上がると、それが砂の全体破壊に直結する。

⑤  $\Delta H = \Delta H_c$  の状態から、水位差の増加に伴い、矢板近くの砂の盛り上がりも顕著になり砂の移動が矢板表面近くから、だんだん矢板先端に及び、ついには矢板背面に陥没が生じる。砂の移動は④に比して緩慢であり、下流側は、いわゆるボーリング状態が継続する。水位差がより増加すると、砂の供給が不足して急激に全体の破壊に至る。

(2) 矢板板入れ長と限界水頭差の関係

図-2 に  $\Delta H_c \sim d$  の関係を示す。

この図から砂による限界水頭差の差がわかる。浅間山砂については割れ土分の影響と推定される。割れ土分はふちい分け試験では表われない程の微塵でありながら、その影響は非常に大きいものであることがわかる。

図-2 に示したものはケース1であるがケース2、3 において同様な傾向がみられ、浅間山砂は南嶺砂に比し、1.4 ~ 2.2 倍程度の限界水頭差を有する。

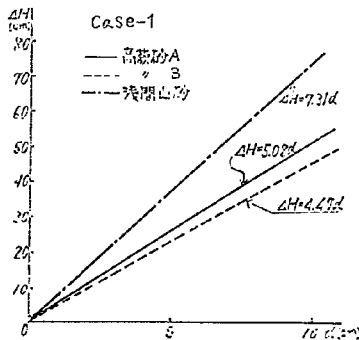


図-2  $\Delta H_c \sim d$  の関係

### (3) 透水係数

浸透流量を測定し、透水係数を計算したものを表-3に示す。

また、浸透流量と境界水頭差との関係を図-3に示す。

これによると、透水係数に表わされている様に、高粒砂A、Bは、ある一定の範囲の値であるのに対し、浅間山砂は、かなりのばらつきが表われている。

### 2-4 理論的考察

クイックサンドは、浸透流下における砂の破壊現象であるから水の流れと砂粒子構造崩壊との相互作用として把握する必要がある。よって浸透流の解析と砂の破壊に対する解析の2つを組合せて考察する必要がある。

実験結果との照合を図る実験においては、諸条件を組み込む事の出来る方法で検討する事が望ましい。

ここでは有限要素法を用いて照合を行ない、併せて簡便化された理論式で安全性に対する検討を行なった。

クイックサンドに対する安全率 $F_s$ を、簡便化された理論式では、

$$F_s = \frac{W_{sat} + W_w + (UL - UR) \tan \phi + C \times (L + \Delta X)}{U}$$

ここに  $W_{sat}$  ; 崩壊砂柱の飽和重量

$W_w$  ; 下流側の水量

$UL, UR$  ; 崩壊砂柱の左右面に作用する間隙水圧

$\phi$  ; 砂の内部摩擦角

$C \times (L + \Delta X)$  ; 崩壊砂柱の右面の粘着力によるせん断強さ

$U$  ; 崩壊砂柱の底面に作用する間隙水圧

と定義する。

ここで各々の成分について考えてみる。砂柱の幅を $\Delta X$ とすれば

$$W_{sat} = \gamma_{sat} \cdot d \cdot \Delta X \quad d; \text{矢板板入長}$$

$$W_w = \gamma_w \cdot H_2 \cdot \Delta X \quad H; \text{下流側水深}$$

任意点の間隙水圧は、動水ポテンシャル $\phi$ を用いて、

$$h = \left( 0.5 - \frac{\phi(x, y)}{\pi} \right) \cdot dH \cdot \gamma_w + (H_2 + y)$$

$$dH = H_1 - H_2$$

$H_1$  ; 上流側水深

表-3 各砂の透水係数

|      | 透水係数 $k$ (cm/s)                              |
|------|----------------------------------------------|
| 高粒砂A | $5.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ |
| 高粒砂B | $1.5 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ |
| 浅間山砂 | $5.0 \times 10^{-3} \sim 5.6 \times 10^{-2}$ |

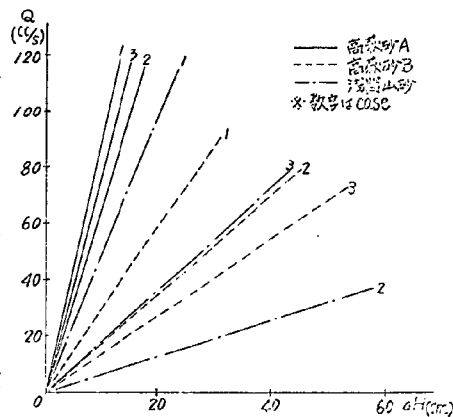


図-3 浸透流量と境界水頭差との関係

$$S = (UL - UR) \tan \phi + CL$$

$$= \left\{ \int_0^a h(\phi) dx - \int_0^a h_{x=a}(\phi) dx \right\} \tan \phi + CL$$

$$U = \int_0^a h_{y=a}(\phi) dx$$

となる。これらの値は、数値積分によって求められる。さらに、簡単に算く事も考へるならば矢板の先端の  $h_a$  が水平に  $dx$  の点の  $h$  とを用いて分布を台形と考へて計算して、 $U$  を用いてポテンシャル分布を数値積分した結果を  $U$  とし、台形と仮定して計算して大差がないことがわかった。

実験結果との対応 —— 浸透水圧を浸透値から得ることが望ましいが矢板の根入れ長が地質分層く局所的分布を得るまでのデータは得られていない。ここでは計算値をそのまま採用する。

根入れ、5cm、10cm に對して矢板厚さ 7cm を選視する事はできるので、F.E.M を用いて、矢板先端付近のポテンシャル分布を求めた。次に下流側のポテンシャル分布を上下流・厚さが等しいとした場合の分布に相似であると仮定して、水頭差  $\Delta H$  を換算し、実験値との比較を行った。

また、既往の計算式としてここでは、Terzaghi 式と首都高速道路公団の式について比較を試みた。

・ Terzaghi 式 
$$F = \frac{r_{sub} \cdot D}{r_w \cdot h_a}$$

・ 首都公式 
$$H_s = a \cdot \frac{G_s - 1}{1 + e} \cdot \frac{D_c}{P_c} \quad a: 1.08$$

その結果を表-4 に示す。

## 2-5. まとめ

今回の実験から得られたことは次のとおり 表-4 各計算式の比較 (限界水頭差  $\Delta H$ )

りである。

○ 安定計算のためには、特に矢板先端の精度の良いポテンシャルを得る必要がある。

○ 根入れ長に對して矢板厚く、その影響が式を過ぎた。

○ クイックサンド発生は危難は困難で破壊のメカニズムを模索して先端部の観察が必要である。

○ 安全率は崩壊幅によって大きく異なり、

側面の摩擦 (矢板との摩擦、及び崩壊面に

かけるせん断抵抗) を無視すれば、幅が狭いほど安全率は小さくなる。

○ 今回提案した簡便な手法では、崩壊幅は Terzaghi の仮定した  $D/2$  よりかなり小さく  $D/5 \sim D/6$  程度と推定され、実験によって検証する必要がある。

| ケース | d (cm) | 高砂 A | 高砂 B | 本式   | Terzaghi 式 |            | 首都公式  |            |
|-----|--------|------|------|------|------------|------------|-------|------------|
|     |        |      |      |      | $h_a$      | $\Delta H$ | P     | $\Delta H$ |
| 2   | 5      | 0.28 | 0.25 | 0.28 | 0.252      | 0.22       | 0.271 | 0.20       |
|     | 10     | 0.56 | 0.51 | 0.46 | 0.320      | 0.31       | 0.325 | 0.33       |
| 3   | 5      | 0.32 | 0.34 | 0.42 | 0.154      | 0.32       | 0.180 | 0.30       |
|     | 10     | 0.64 | 0.65 | 0.63 | 0.229      | 0.44       | 0.274 | 0.45       |

### 3. 下水道処理施設の基礎の基準案

#### 3-1 概要

近年の社会的要請は下水道整備事業の量的拡大を促し、精力的に各種構造物が計画され、設計施工されている。ところが、下水道構造物基礎や構築時の振動にともなう土留め工、締切り工に関する統一された基準はなく、土木建築関係の種々の基準を準用しているのが現状である。したがって、設計者により設計内容が異なることもあり、下水道構造物基礎や大規模な仮設構造物に関する基準が望まれている。このため基礎研究では、下水道処理施設独特の設計条件、施工条件を加味した下水道構造物基礎および仮設構造物設計基準の作成を目標として、昭和50年度より調査を開始した。

今年度は、下水道構造物基礎および仮設構造物設計基準作成の準備として目次(案)を作成したので以下に示す。

#### 3-2 設計基準目次(案)

##### (仮設構造物)

##### ※1節 適用の範囲

##### ※2節 設計計画

###### 2.1 調査

###### 2.2 施工計画と仮設の形式選定

##### ※3節 設計一般

###### 3.1 設計方針

###### 3.2 荷重

###### 3.3 構造材料と許容応力度

###### 3.4 地盤常数

##### ※4節 土留め工

###### 4.1 土留め工一般

###### 4.2 設計計算

###### 4.3 構造細目

##### ※5節 締切り工

###### 5.1 締切り工一般

###### 5.2 設計計算

###### 5.3 構造細目

##### (基礎構造物)

##### ※1節 適用の範囲

##### ※2節 設計計画

###### 2.1 調査

###### 2.2 基礎形式の選定

オ3節 設計一般

- 3.1 基礎の設計方針
- 3.2 基礎の設計方法の区分
- 3.3 荷重
- 3.4 材料および許容応力度
- 3.5 地盤常数

オ4節 地盤改良工法

- 4.1 地盤改良工法一般
- 4.2 地盤改良工法の種類と効果
- 4.3 地盤改良工法の選定
- 4.4 設計計算

オ5節 直接基礎

- 5.1 定義
- 5.2 直接基礎一般
- 5.3 設計に必要な諸量の計算
- 5.4 安定計算
- 5.5 変位量の計算
- 5.6 構造細目

オ6節 くい基礎

- 6.1 定義
- 6.2 くい基礎一般
- 6.3 設計に必要な諸量の計算
- 6.4 くい反力およびフーチング変位量の計算
- 6.5 くい本体の設計
- 6.8 構造細目

オ7節 ユーソン基礎

- 7.1 定義
- 7.2 ユーソン基礎一般
- 7.3 設計に必要な諸量の計算
- 7.4 ユーソンの地盤反力度と変位の計算
- 7.5 ユーソン本体の設計
- 7.6 構造細目