農業集落排水中の揮発性有機化合物について

A Study on Volatile Organic Compound in Wastewater Treatment plant in Rural Area

高田 誠* 原田昌佳** 吉田 勲**

Makoto Takata* Masayoshi Harada** Isao Yoshida**

(*鳥取県立鳥取工業高等学校 **鳥取大学農学部)

(* Tottori Prefectural Tottori Industrial High School **Faculty of Agriculture, Tottori University)

I はじめに

近年、ダイオキシンや環境ホルモンなどの化学物質による地球環境汚染問題が深刻化しているが、これらの化学物質のその生成過程や種類、環境への影響などについては未解明な部分が多い。日本では、化学物質審査規制法で環境汚染を引き起こす可能性がある物質が指定されており、規制されている物質はその毒性の程度により、第一種特定化学物質（9 物質）と第二種特定化学物質（総数 23 物質）、及び指定化学物質（総数 257 種類）がある。その中には、トリクロロエチレン、テトラクロロエチエン、四塩化炭素（以上は第二種特定化学物質）、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン（以上は指定化学物質）などの揮発性有機化合物（Volatile Organic Compound, 以下 VOC という）が指定されている。

VOC は、数百種類の揮発性を有する有機化合物の総称であり、具体的には塗料や接着剤等に含まれる有機溶剤が主たるものである。環境に対しては光化学スモッグなどの大気汚染、水質汚濁、悪臭、環境ホルモン等の問題を引き起こす有害物質である¹⁾。水質汚濁防止法（以下水濁法という）で排水基準に定められている 24 物質のうちジクロロメタン他 10 物質が VOC であり、有害物質に占める VOC の割合は大きい。

鳥取県における水環境問題の現状を考えた場合、河川では環境基準を概ね達成しているが、湖沼では富栄養化が問題となっている。これは農薬や肥料の大量使用や、大量の下水処理水が流入するこ

とによって引き起こされていると言われている。下水処理施設は大きく広域都市下水道と農村地域における農業集落排水施設に分類される。このうち、農業集落排水施設は農業集落におけるし尿や生活雑排水などの汚水を処理するために設置され、公共用水域の水質保全の役割を果たしている。

ところで、法律面から見た場合、農業集落排水施設は浄化槽法のみ適用を受け、水質検査項目としては BOD、水素イオン濃度、溶存酸素量、透視度、残留塩素濃度が決められている。し尿処理施設や下水道終末処理施設と異なり、水濁法の特定事業場には分類されていない。

鳥取県内の農業集落排水施設は 144 施設ある²⁾。これらの排水処理施設は、し尿処理施設等と異なり有害物質の排水基準が定められていないため、VOC などの化学物質に係る検査が行われていないのが現状である。しかし、農村環境の保全の観点から考えると、農村集落からの排水とその処理水に含まれる VOC の成分や濃度を把握することは重要な課題である。そこで本研究では、排水施設における原水と処理水中に含まれる VOC の日変動および季節変動を調査し、さらに排水施設を通して原水から処理水への VOC 除去率を調べることで、公共用水域の水質保全に資することを目的とする。

II 実験方法

1. 調査対象施設

調査対象施設は、岡井集落排水施設（鳥取県気

高郡鹿野町岡木), ジャルス V 型 (日本農業集落排水協会型名称) で, 処理方式は嫌気性ろ床及び接触ばっ気を組み合わせた方式である (図 1 参照)。計画人口 150 人, 計画戸数 28 戸, 計画日最大汚水量 $49.5\text{m}^3/\text{日}$ で, 1988 年 6 月から共用開始されている。

2. VOC の分析方法

試料の採取は, 原水は排水処理施設内の原水流入路, 処理水は河川への放流水で採水した。採水量は 100ml とし, 褐色瓶を用いて冷蔵保存しておく, 順次に分析に供した。VOC の分析には, ガスクロマトグラフ (SHIMADZU 製) および質量分析装置 (日本電子製) を使用した。表 1 に測定項目, 環境基準値又は指針値, 水濁法の排水基準値ならびに検出下限値を示す。

3. 調査期間

(1) VOC 濃度の一日の時間変動調査

1 日の間での VOC 濃度の時間変動が物質あるいは時期によって違いがあるのかを調べるために, 1999 年 10 月 23 日, 12 月 24 日, 2000 年 2 月 12 日, 4 月 22 日, 6 月 24 日, 8 月 25 日の計 6 回原

表 1 測定項目

VOC成分	環境基準値又は指針値*	水濁法の排水基準値*	検出下限値 (ppb)
1,1-ジクロロエチレン	0.02	0.2	0.01
ジクロロメタン	0.02	0.2	0.14
トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04		0.00
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.4	0.00
クロロホルム	0.06		0.02
1,1,1-トリクロロエタン	1	3	0.01
四塩化炭素	0.002	0.02	0.01
1,2-ジクロロエタン	0.004	0.04	0.02
ベンゼン	0.01	0.1	0.01
トリクロロエチレン	0.03	0.3	0.01
1,2-ジクロロプロパン	0.06		0.01
ブromジクロロメタン			0.04
シス-1,3-ジクロロプロペン	0.002	0.02	0.03
トルエン	0.6		0.03
トランス-1,3-ジクロロプロペン	0.002	0.02	0.01
1,1,2-トリクロロエタン	0.006	0.06	0.02
テトラクロロエチレン	0.01	0.1	0.00
ジブromジクロロメタン			0.03
m-キシレン	0.4		0.03
p-キシレン	0.4		0.03
o-キシレン	0.4		0.01
ブromホルム			0.15
1,4-ジクロロベンゼン	0.3		0.01

(* 単位 mg/l 以下)

水と処理水のサンプリングを実施した。1 日の試料水のサンプリング間隔は 2 時間とした。なお, 8 月 25 日の処理水については濁水のため採水できなかった。

(2) 農業集落排水施設の VOC 除去率調査

生活排水やし尿などの原水が, 農業集落排水施設を通して処理される過程で, VOC がどの程度除去されているかを調査した。調査対象期間は 2000 年 2 月 13 日から 2 月 16 日である。岡井集落排水施設の滞留時間を計算したところ約 62.5 時間であった。そこで, 2 月 13 日 6 時に流入した原水が 62.5 時間経過した 2 月 15 日 20 時 30 分に処理水として放流されるものと仮定して, VOC の除去率調査を行った^{注 1)}。2 月 13 日 6 時~12 時まで 1 時間間隔で原水をサンプリングし, また 2 月 15 日 20 時 30 分~2 月 16 日 2 時 30 分まで処理水を 1 時間間隔でサンプリングした。

図 1 ジャルス V 型における処理工程

III 実験結果及び考察

1. VOC 濃度の一日の時間変動について

測定の結果、原水中または処理水中いずれかに検出された物質は、クロロホルム、ブロモジクロロメタン、シス-1,3-ジクロロプロペン、トルエン、トランス-1,3-ジクロロプロペン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルム、1,4-ジクロロベンゼンの8物質であった。これらの時間変動を図2から図9にまとめる。以下、各物質の変動特性を考察する。

(1) ジブロモクロロメタンとブロモホルムについて

ジブロモクロロメタンとブロモホルムは、ともに浄水過程で水中のフミン質等の有機物質と消毒

剤の塩素が反応して生成されるトリハロメタンの構成物質である³⁾。図2から図6より、原水中のジブロモクロロメタン濃度とブロモホルム濃度はともに時季に関係なく早朝4時ごろに最も低下し、6時～8時の時間帯で上昇しており、生活様式に関連したある一定の類似した傾向を示す。両者は、図7のように良好な相関をもち、類似した経時変化を示すといえる。この結果からトリハロメタンの構成物質である両者は、生活排水中における何らかの物質の増大により発生しているものと考えられる。

図2 原水で検出された VOC 濃度の日変化 (2月12日)

図3 10月23日原水のジブロモクロロメタン、ブロモホルム、1,4-ジクロロベンゼンの日変化

図4 6月24日原水のジブロモクロロメタン、ブロモホルム、1,4-ジクロロベンゼンの日変化

図5 ジブロモクロロメタン濃度の季節的变化

図6 ブロモホルム濃度の季節的变化

図7 ジブロモクロロメタン濃度とブロモホルム濃度の散布図

図8 クロロホルムの濃度変化

図9 トルエンの濃度変化

(2) 1,4-ジクロロベンゼンについて

図2から図4より、1,4-ジクロロベンゼンはジブロモクロメタンおよびブロモホルムと類似した変動傾向を示したが、両者ほどの類似性はなく1日での時間変動は大きかった。

(3) クロロホルムについて

クロロホルムは浄水過程で水中のフミン質等の有機物質と消毒剤の塩素が反応して生成するトリハロメタンの主要構成物質である⁴⁾。図8は原水および処理水中のクロロホルム濃度の日変化を測定月ごとにまとめたものである。クロロホルムは、2月12日の処理水が日平均13ppb(最高で20ppb)と他月よりも特に高い値を示した。これは2月における消毒槽への塩素投入日から測定日までの経過日数が7日後と他月に比べて早かったことに起

表2 測定日と塩素投入日表

測定日	塩素投入日	経過日数
1999年10月23日	9月20日	32日
1999年12月24日	11月17日	36日
2000年2月12日	2月4日	7日
	3月3日	
2000年4月22日	4月7日	14日
2000年6月24日	5月18日	36日
2000年8月25日	7月7日	48日

因すると考えられる(表2参照)。また岡井集落排水施設では消毒剤として無機系塩素錠剤を使用していることにも関連すると考えられる。無機系塩素錠剤を使用する場合、古い錠剤が消化される間に新しい消毒剤が投入されるため、投入日から数日後の間では塩素濃度が高くなる。そのため、2月12日では消毒副生成物であるクロロホルムの濃度が高くなったと考えられる。さらに冬季で水温が低く、揮発が抑制されたことも影響していると思われる。処理水中におけるクロロホルム濃度の1日の時間変動についてみると、濃度は2時～6時の間で低下したのち上昇するが、16時をピークとしてその後低下し、20時から再び上昇する傾向がある。この傾向は4月の処理水でも濃度は1ppb前後で低いもののほぼ同様の変動を示した。

(4) トルエンについて

図9は原水および処理水中のトルエン濃度の日変化を測定月ごとにまとめたものである。2月12日と4月22日の処理水濃度は、それぞれ日平均3.9ppb、3.8ppbであり他月に比べて高い結果となった。これは2月、4月の水温が表3の管理日報に示すように他月に比べて低いため、蒸気圧温度が20℃～30℃であるトルエンが大気中に揮発されにくかったことなどが考えられる。1日の時間変動では、10時から14時の間で上昇し、それ以後20時まで低下を続け、再び24時まで上昇する傾向を示している。このようなトルエンの濃度変動は水温の変動に関係があると思われる。

(5) シス-1,3-ジクロロプロペン、トランス-1,3-ジクロロプロペンについて

表3 岡井集落排水施設点検管理日報

点検日	測定項目 天候	気温 (℃)	曝気ろ床 槽水温 (℃)	放流水 水温 (℃)	放流水残 留塩素 (mg/ l)
1999年10月19日	晴れ	18	23	23	0.1
1999年11月17日	雨時々曇り	11	19	18	0.1
1999年12月17日	晴れ後雨	11	16	16.5	0.1
2000年1月14日	雨	9	14	14	0.1
2000年2月4日	曇り	6	11	11	0.1
2000年3月3日	晴れ	14	12	12	0.1
2000年4月7日	晴れ	18	15	15	0.1
2000年5月18日	晴れ	20	19	20	0.1
2000年6月9日	曇り	21	22	22	0.1
2000年7月7日	晴れ	29	25	25	0.1
2000年8月17日	曇り時々雨	25	27	28.5	0.3

シス-1,3-ジクロロプロペン, トランス-1,3-ジクロロプロペンはともに環境基準値は 2ppb 以下で他の VOC より厳しい基準値が定められている。測定結果では、両者は原水および処理水とも 0.5ppb 以下であり極微量であるため、環境への影響は少ないと思われる。

2. 農業集落排水施設の VOC 除去率について

2月13日から2月16日の調査期間における原水と滞留時間後の処理水の VOC 濃度を表4にまとめる。なお、表中のゼロは検出下限値以下であったことを意味する。実験結果から次のことがいえる。

- (1) ジブロモクロロメタン, プロモホルム, 1,4-ジクロロベンゼンは、ともに原水で含まれていたものが処理水ではほとんど除去されており、除去率は極めて高かった。特にジブロモクロロメタン, プロモホルムの除去率はほぼ100%であった。
- (2) クロロホルムは、原水中にはほとんど含まれていないが、処理水に平均 5.7ppb 検出された。2月12日の処理水の平均値 13ppb と比べるとかなり濃度の低下が見られる。このことから塩素投入日から日数が経過するにつれて、クロロホルムの濃度が低下したと考えられる。
- (3) トルエンも原水中にはほとんど含まれていないが、処理水に平均 4.5ppb 検出され、2月12日の処理水の平均値 3.9 より増加していた。原水中よりも処理水で高い濃度を示したことは、排水処理のある過程で混入したことを意味するが、特に冬期などの水温が低い場合には揮発が抑制されることから時間経過に伴う濃度減少が低いことも考えられる。
- (4) クロロホルムとトルエンを比較すると、時間経過に伴う濃度減少については、クロロホルムはトルエンより大きいと推察できる。しかしながら、トルエン混入のイベントは、クロロホルム生成に直接関わる塩素剤投入のイベントよりも頻繁に発生している可能性があるため、このことは一概には断定できない。

表4 滞留時間を考慮した濃度測定結果

物質名	測定時間	13日原水	6:00	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	平均
	15日処理水	20:30	21:30	22:30	23:30	0:30	1:30	2:30		
クロロホルム	原水	0.0	0.0	1.4	0.0	0.1	0.0	0.3	0.3	
	処理水	4.7	6.0	5.7	6.7	5.9	5.8	5.5	5.7	
トルエン	原水	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	
	処理水	4.1	4.1	4.5	4.6	4.4	4.7	4.5	4.4	
ジブロモクロロメタン	原水	0.3	0.7	2.0	2.0	2.3	3.2	2.8	1.9	
	処理水	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
プロモホルム	原水	0.8	0.9	1.9	2.0	2.2	3.0	2.5	1.9	
	処理水	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1,4-ジクロロベンゼン	原水	2.2	0.8	2.7	3.4	2.5	1.5	7.2	2.9	
	処理水	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	

(単位ppb)

IV 結論

本実験を通して農業集落排水施設における原水、処理水中における VOC の特性について大まかな実態が把握できた。実験で得られた結論は、以下のとおりである。

- (1) 農業集落排水施設中における原水、処理水中に含まれる VOC は、クロロホルム、ブromジクロロメタン、シス-1,3-ジクロロプロペン、トルエン、トランス-1,3-ジクロロプロペン、ジブromクロロメタン、ブromホルム、1,4-ジクロロベンゼンの 8 物質であった。
- (2) トリハロメタンの構成物質であるジブromクロロメタンとブromホルムの 2 物質が、原水中で時間の経過に伴う濃度変動に一定の傾向を示し、高い相関を示したことは、生活排水中の何らかの物質に起因していると考えられる。
- (3) 排水では最も高い値を示したのは、クロロホルムであったが、その値は環境基準値の 60ppb 以下であった。排水中のクロロホルム濃度が高くなる原因は、消毒槽で塩素滅菌として用いられる無機系塩素剤の使用と、塩素投入日からの経過日数、水温などが起因していると考えられる。
- (4) トルエンは、排水処理の過程で混入していることが考えられる。濃度は環境基準値の

100 分の 1 以下であったが、時間経過に伴う濃度減少率は低いと考えられる。

- (5) クロロホルムとトルエン以外の物質は、農業集落排水施設の処理過程を通して、高い除去率を示した。特に、ジブromクロロメタンとブromホルムの除去率はほぼ 100% と高い結果を示した。

注釈

注 1) ジャルスV型は図 1 に示すように、汚泥濃縮貯留層から原水ポンプ槽へ脱離液 (約 0.1m³/日) が返送され、また接触ばっ気槽から嫌気性ろ床槽への返送水 (日平均汚水相当量) があるなど、新旧処理水が混合している。そのため厳密な除去率を求めることは困難である。本論では、原水が平均滞留時間後に放流されたものと仮定して除去率を求めたものである。

参考文献

- 1) 安原昭夫(1999):「しのびよる化学物質汚染」, 合同出版, pp.55~59
- 2) 鳥取県生活環境部環境政策課 (1999):「平成 10 年度版鳥取県環境白書」, pp.62~70
- 3) 日本環境管理学会(1998):「新水道水質基準ガイドブック」, pp.80~82
- 4) 日本環境管理学会(1998):「新水道水質基準ガイドブック」, p.77

The following results were derived from this study. Firstly, eight VOCs in rural sewage treatment plant were found. Two VOCs, dibromochloromethane and bromoform among them, which are main components of trihalomethane, fluctuated in same way with time and showed the good co-relation. Secondly, chloroform showed higher value shortly after inputting chlorine to disinfect *Escherichia coli* and smaller value with time. Finally, rural sewage treatment plant could remove six VOCs except chloroform and toluene. Especially dibromochloromethane and bromoform were almost removed.