

# 小規模下水処理場における未規制化学物質の挙動と除去特性に関する研究

研究予算：運営費交付金

研究期間：平 29～令元

担当チーム：水質チーム

研究担当者：山下洋正、平山孝浩  
鈴木裕識、小森行也

## 【要旨】

水生生物保全に係る要監視項目は、現時点において下水処理場放流水が規制を受けることはないが、将来の環境基準化・排水規制化の可能性を踏まえ、下水処理場での挙動及び除去特性把握が必要と考えられる。本研究では、下水試料を対象とした分析方法の検討と数ヶ所の下水処理場において要監視項目の除去特性把握調査を行い、下水試料に適した分析方法の提案と要監視項目の流入下水、二次処理水の濃度レベルを明らかにした。また、流入下水から公共用水域での指針値を超える濃度で検出されたフェノールを対象として下水処理場における挙動調査を行った。

その結果、クロロホルム、ホルムアルデヒド、4-t-オクチルフェノール、アニリン、2,4-ジクロロフェノールの5物質の流入下水の濃度は指針値を下回っていること、フェノールは流入下水から指針値を超える濃度で検出されたが下水処理により90%以上除去されて放流水では指針値を下回ることがわかった。また、標準活性汚泥法、嫌気好気ろ床法の下水処理場においてフェノールの挙動調査を行い、両処理方式とも生物反応槽で大きく除去されていることを確認した。なお、標準活性汚泥法の活性汚泥を用いた室内実験によりフェノールは活性汚泥により容易に除去されることがわかった。

キーワード：水生生物保全、要監視項目、分析方法、下水処理、除去特性

## 1. はじめに

水生生物保全に係る要監視項目として、クロロホルム、フェノール、ホルムアルデヒド、4-t-オクチルフェノール、アニリン、2,4-ジクロロフェノールが設定されている。これら物質は、公共用水域における検出状況等からみて、現時点では直ちに環境基準項目とはせず、引き続き環境中の検出状況等に関する知見の集積に努めるべきとされているものである。現時点において、下水処理場放流水が規制を受けることはないが、将来の環境基準化、排水規制化への対応の一つとして下水処理場での挙動及び除去特性把握が必要と考える。我が国の下水処理場、特に小規模下水処理場では、これらを含む未規制化学物質等の挙動及び除去特性についてのデータが少ない。また、これらの要監視項目のうち幾つかの物質については、下水道での調査を実施する際に必要となる下水試料を対象とした分析方法が未確立である。本研究は、下水試料を対象とした要監視項目の分析方法の開発と下水処理場における要監視項目の除去特性把握、挙動解明を目的とした。

## 2. 研究方法

### 2.1 分析方法の検討

分析方法の検討は、下水試験方法<sup>1)</sup>に分析方法が示され

ているクロロホルム、4-t-オクチルフェノールの2物質を除いた以下に示す4物質について、上水又は河川水等の環境水を対象とした既往の分析方法等を参考に行った。下水道の調査では、下水処理水の放流先への環境負荷量把握に必要な二次処理水の分析に加え、下水処理場での挙動又は除去特性把握のため流入下水の分析が必要となる。分析検討に当たっては、二次処理水は浮遊物質(SS)をろ過により除いた「ろ液」、流入下水は、「ろ液」と「SS」に分けて検討した。ろ液試料については既往の分析方法を基本とし、SS試料については参考とした既往分析方法に記述がないことから本研究における独自方法として検討した。分析装置の定量下限値(IQL)は、各物質の指針値の1/10、回収率は80～120%を目標とした。また、サロゲート物質を添加する分析方法においては、サロゲート回収率を50～120%を目標とした。

#### 1) フェノール、2,4-ジクロロフェノール

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法<sup>2)</sup>を参考に2物質同時分析について検討した。新たにサロゲート物質としてフェノール-2,3,4,5,6-d<sub>5</sub>、2,4-ジクロロフェノール-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>を用いる方法とし、分析フローを図-1、GC/MS測定条件を表-1に示す。まず、試料100mLを孔径1μmのガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液とSSに分

けた。ろ液試料は、pH調整の後、固相抽出し、N,O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド（BSTFA）を用いて誘導体化した後、GC/MSで分析した。

SS試料は、サロゲート物質添加後、アセトンによる超音波抽出を行い、その上澄液を濃縮した後、ジクロロメタンを加えた。次に、脱水・濃縮し酢酸エチルを加えた後、再度、濃縮し誘導体化を行いGC/MSで測定した。

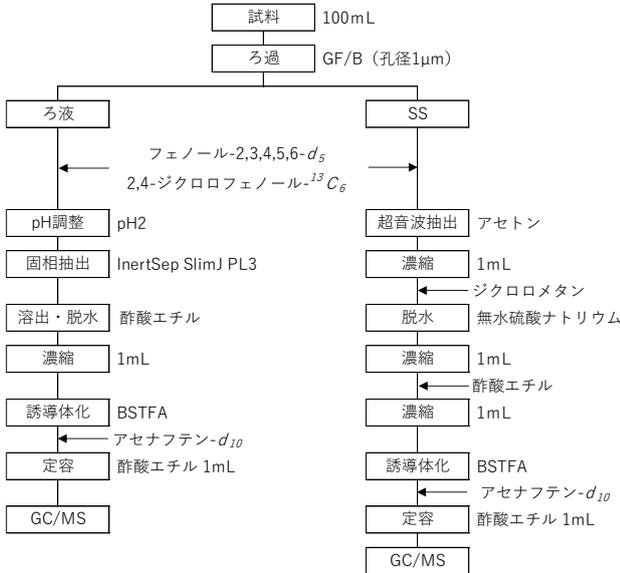


図-1 フェノール、2,4-ジクロロフェノールの分析フロー

表-1 フェノール、2,4-ジクロロフェノールのGC/MS測定条件

測定機器		
・島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件		
・カラム	DB-5 MS, 30m × 0.25mm(id), 0.25µm	
・ラム温度	50°C-(5°C/min)-120°C-(10°C/min)-200°C-(30°C/min)-280°C (2min)	
・入方法	スプリット(1:5)	
・注入口温度	250°C	
・注入量	1µL	
・キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件		
・イオン化法	EI	
・イオン化電圧	70eV	
・インタフェイス温度	250°C	
・イオン源温度	250°C	
・検出モード	SIM	
・モニターイオン設定(m/z)		
測定対象物質	定量用	確認用
フェノール(BSTFA誘導体化物)	151	166
フェノール-2,3,4,5,6-d <sub>5</sub> (BSTFA誘導体化物)	156	171
2,4-ジクロロフェノール(BSTFA誘導体化物)	219	234
2,4-ジクロロフェノール- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> (BSTFA誘導体化物)	227	242
アセナフテン-d <sub>10</sub>	164	-

## 2) ホルムアルデヒド

化学物質分析法開発調査報告書<sup>3)</sup>を参考に検討した。分析フローを図-2、GC/MS測定条件を表-2に示す。まず、試料60mLを孔径1µmのガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液とSSに分けた。ろ液試料は、pH調整後、固相抽出し、酢酸エチルで溶出後、GC/MSで分析した。

ドロキシルアミン (PFBOA) を用いて誘導体化後、ヘキサン抽出しGC/MSで分析した。

SS試料は、ミネラルウォーターによる超音波抽出を行った後、その上澄液を誘導体化し、ヘキサンを加え振とう抽出した。ヘキサン層を脱水した後、GC/MSで測定した。

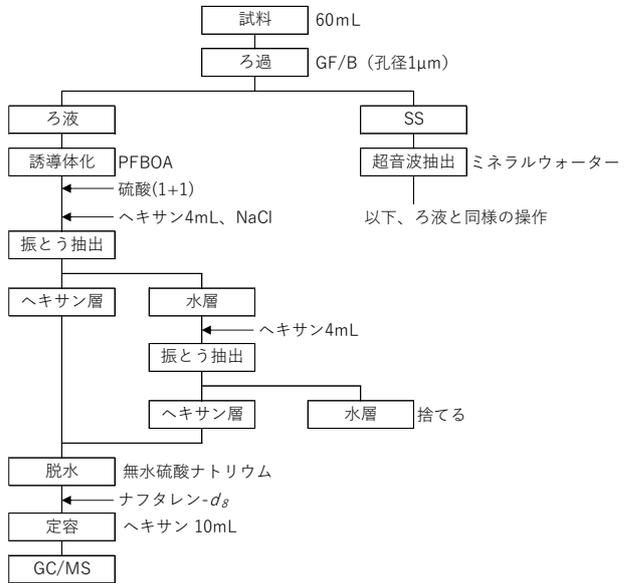


図-2 ホルムアルデヒドの分析フロー

表-2 ホルムアルデヒドのGC/MS測定条件

測定機器		
・島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件		
・カラム	InertCap Pure WAX, 30m × 0.25mm(id), 0.25µm	
・カラム温度	40°C(1min)-40°C/min-60°C(0min)-10°C/min-200°C(0min)-20°C/min-250°C(2min)	
・注入方法	スプリットレス	
・注入口温度	250°C	
・注入量	1µL	
・キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件		
・イオン化法	EI	
・イオン化電圧	70eV	
・インタフェイス温度	250°C	
・イオン源温度	250°C	
・検出モード	SIM	
・モニターイオン設定(m/z)		
測定対象物質	定量用	確認用
PFBOAホルムアルドキシム	181	195
ナフタレン-d <sub>8</sub>	136	134

## 3) アニリン

「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」の付表2 アニリンの測定方法<sup>4)</sup>を参考に検討した。分析フローを図-3、GC/MS測定条件を表-3に示す。まず、試料100mLを孔径1µmのガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液とSSに分けた。ろ液試料は、pH調整後、固相抽出し、酢酸エチルで溶出後、GC/MSで分析した。

SS試料は、サロゲート物質添加後、メタノールによる超音波抽出を行った。次に、その上澄液を濃縮した後、固

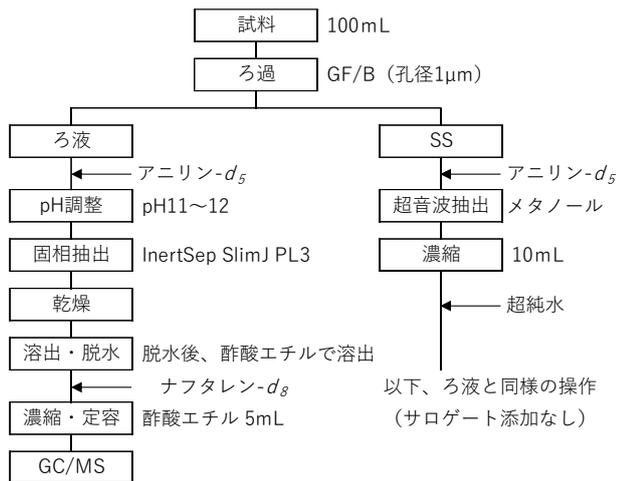


図-3 アニリンの分析フロー

表-3 アニリンのGC/MS測定条件

測定機器		
・島津製作所製ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計, GC/MS-QP2010 Ultra		
GC部条件		
・カラム	Rtx-VolatileAmine, 60m×0.32mm(id), 0μm	
・カラム温度	80°C(1min)-15°C/min-230°C(10min)	
・注入方法	スプリットレス	
・注入口温度	250°C	
・注入量	1μL	
・キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)	
MS部条件		
・イオン化法	EI	
・イオン化電圧	70eV	
・インタフェース温度	240°C	
・イオン源温度	230°C	
・検出モード	SIM	
・モニターイオン設定(m/z)		
測定対象物質	定量用	確認用
アニリン	93	66
アニリン-d <sub>5</sub>	98	71
ナフタレン-d <sub>8</sub>	136	-

相抽出した。固相を乾燥後、酢酸エチルで溶出し、脱水・濃縮した後、GC/MSで測定した。

本研究において分析検討を行った1)フェノール、2,4-ジクロロフェノール、2)ホルムアルデヒド、3)アニリンそれぞれのろ液試料の分析は、検討の参考とした方法とほぼ同じであるが、SS試料の分析は本研究により新たに検討開発した方法である。

## 2.2 下水処理場における除去特性調査

下水処理場における要監視項目の除去特性調査は、2018年9月～10月に現有処理能力1,000～140,000m<sup>3</sup>/d、下水の排除方式は分流又は分流一部合流の下水処理場10ヶ所で行った。処理方式は、標準活性汚泥法(4ヶ所)、オキシゲーションディッチ法(3ヶ所)、嫌気好気ろ床法(3ヶ所)の処理場である。流入下水と二次処理水をスポット採取し、クーラーボックスに入れ氷で保冷し分析所に運搬した後、要監視項目、SS、BOD、COD、DOC、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>x</sub>-N、T-N、T-Pを分析した。

要監視項目の分析は、下水試験方法<sup>1)</sup>と2.1分析方法の

検討で示す方法に準じることとし、SSを含む全試料について行った。他の項目(SS、BOD等)については下水試験方法<sup>1)</sup>により分析した。また、試料採取時に現場において水温、pHを測定した。

## 2.3 標準活性汚泥法の下水処理場におけるフェノール挙動調査

2.2除去特性調査において流入下水から指針値を超える濃度で検出されたフェノールを対象とした。調査処理場は、2.2の標準活性汚泥法4ヶ所のうち、流入下水中のフェノールの濃度が最も高かった下水処理場で、2019年11月6日と2020年1月8日に行った。調査処理場の処理フローを図4に示す。両調査とも降雨の影響の少ない日に調査した。また、1月8日は反応槽内に限り水塊を追うことを想定して試料採取を実施した。この処理場の現有処理能力は約140,000m<sup>3</sup>/d、下水の排除方式は分流式一部合流式である。試料採取を行った系列は、分流区域の下水だけを処理する系列で汚泥処理工程からの返流水が流入している。この処理場では、他の処理場の汚泥を受け入れていることから、濃縮機・脱水機からの分離液に加え、圧送汚泥管の洗管水や当該処理場の床排水等が返流水に含まれている。処理方式は、標準活性汚泥法であるが、試料採取を行った系列は、バルキング対策等のため反応槽8槽のうち1槽目はエアレーションなし・2槽目は微曝気とし、疑似嫌気好気運転としていた。

11月6日には、流入下水・汚泥処理からの返流水・最初沈殿池流入水(以下、初沈流入水とする)および流出水(以下、初沈流出水とする)・反応槽内活性汚泥混合液4か所(反応槽8槽のうち、流下する方向の順で第2槽・第4槽・第6槽・第8槽)・返送汚泥・最終沈殿池流出水(以下、二次処理水とする)を13時から15時(ただし、返流水だけは10時から11時)の間にスポット採取し、

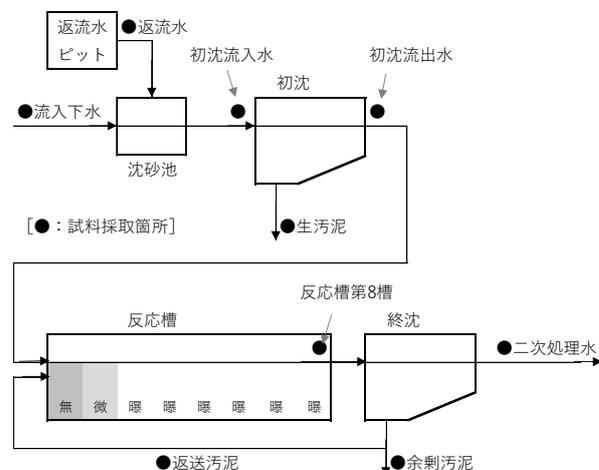


図4 標準活性汚泥法(疑似嫌気好気運転)の処理フロー(無:無曝気、微:微曝気、曝:曝気)

クーラーボックスに入れ氷で保冷し分析所に運搬した後、フェノール、SS、BOD等を分析した。また、試料採取時に現場において水温、pHを測定した。

1月8日には、水塊を追うことを想定して、初沈流出水・反応槽内活性汚泥混合液4か所・返送汚泥を、水塊の移動を流量と反応槽容量から算出される流下時間差で、9時から17時に試料採取するとともに、この他の流入下水等の試料は11月6日と同様に9時から11時にスポット採取し、運搬・分析・現場測定も前回同様に実施した。

フェノールの分析は、2.1に準じる方法とした。活性汚泥や返流水などのSS濃度が500mg/Lを超える試料は、そのままでは分析が困難であるため、遠心分離(3000rpm, 20分)したのち、自然ろ過(GF/B, φ12.5cm)操作を行った後に分析した。11月6日の流入下水・初沈流入水・初沈流出水・二次処理水の試料は、これらの操作をせず分析した。また、これらの操作の有無による相違の確認のため、1月8日の返流水と初沈汚泥は、ろ過等の操作を行わない試料も分析した。

他の項目(SS、BOD等)については下水試験方法<sup>リ</sup>により分析した。

## 2.4 嫌気好気ろ床法の下水処理場におけるフェノール挙動調査

調査処理場は、2.2の嫌気好気ろ床法3ヶ所のうち、流入下水中のフェノールの濃度が最も高かった下水処理場で、2019年9月25日に行った。処理フローの概略を図-5に示す。試料採取は、スクリーン前後の流入下水(流入下水①、流入下水②)、第一分配槽出口、第二分配槽出口、好気槽出口、逆洗水槽上層水の6試料とし、13時50分～14時35分の間スポット採取した。採取試料はクーラーボックスに入れ氷で保冷し分析所に運搬した後、フェノール、SS、BOD等を分析した。また、試料採取時に現場において水温、pHを測定した。フェノールの分析は、2.1に準じる方法とし、SSを含む全試料について行った。他の項目(SS、BOD等)については下水試験方法<sup>リ</sup>により分析した。

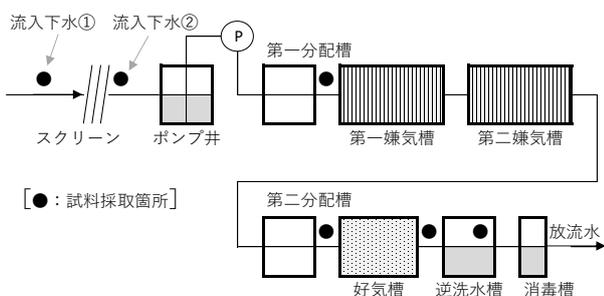


図-5 嫌気好気ろ床法の処理フロー

## 2.5 活性汚泥によるフェノール除去特性の回分実験

活性汚泥によるフェノール除去を確認するため、2.3で調査した処理場の活性汚泥を用いた室内回分実験を行った(図-6、写真-1参照)。

実験ケースは、5リットルのガラスビンに蒸留水(5L)+フェノール1,000μg/Lのコントロール系と蒸留水(3L)+活性汚泥(約2g/2L)+フェノール1,000μg/Lの実験系とした。フェノール供試濃度は後述する3.2下水処理場における除去特性調査結果で得られた流入下水濃度の最大値(88μg/L)の約10倍濃度に設定したものである。

無機塩類としてBOD希釈液に用いるA液、B液、C液、D液を1Lに対して3mL添加した。実験は、試験水の水温を約25°Cにした後、25°Cの室温で行った。それぞれマグネチックスターラーで攪拌しながら小型エアープンプにより空気曝気(0.3L/min)した。実験開始後5分、30分、60分、120分、240分、480分に約100mL採取した。コントロール系はそのまま、実験系は、試料採取後直ちにガラス繊維ろ紙(GF/B)で吸引ろ過を行い、SSとろ液に分けそれぞれフェノール分析を行った。

フェノールの分析は、供試濃度が1,000μg/Lと高濃度であることから2.1の誘導体化しGC/MSで測定する方法とせず、図-7に示すAPGC-ToFMSを用いる方法とした。

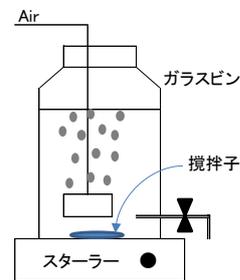


図-6 フェノール除去実験装置



写真-1 フェノール除去実験装置(実験系)

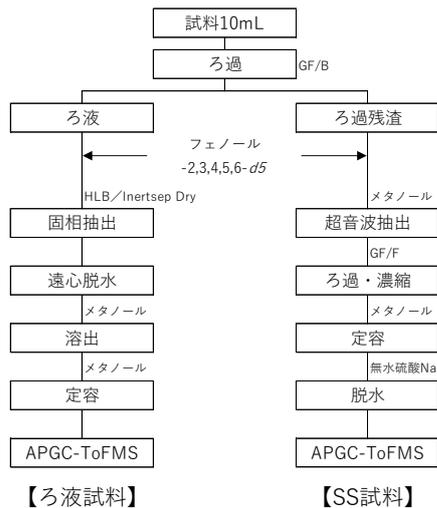


図-7 APGC-ToFMSによるフェノール分析フロー

### 3. 研究結果

#### 3.1 分析方法の検討結果

水生生物保全に係る項目の指針値と分析装置の検出下限値 (IDL)、IQL を表-4、添加回収試験結果を表-5 に示す。IDL、IQL 確認試験では、各物質とも検量線作成用標準溶液の最低濃度を 5 回繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差の 3 倍を IDL、10 倍を IQL とした。表-4 に示すとおり、各物質の IQL はそれぞれの指針値の 1/10 以下であった。

二次処理水のろ液、流入下水のろ液と SS について添加回収試験を行った。ろ液試料への各物質の添加量は、添加後の試料濃度が無添加濃度の 2 倍以上、又は、IQL の 10 倍濃度以上、又は、指針値程度となる量とした。また、流入下水の SS 試料への添加量は、ろ液試料の添加量と同量とした。それぞれの分析項目について、標準物質無添加試料 (n=1)、標準物質添加試料 (n=3) の試験を行い添加回収率を求めた。表-5 に示すとおり、添加回収試験の結果、二次処理水のろ液、流入下水のろ液、SS の回収率は 93~

表-4 水生生物の保全に係る項目の指針値と IDL、IQL

	指針値 [µg/L]	IDL [µg/L]	IQL [µg/L]
フェノール	10 (生物特A)	0.0075	0.025
2,4-ジクロロフェノール	3 (生物特A)	0.020	0.066
ホルムアルデヒド	1,000 (生物特A)	0.073	0.24
アニリン	20 (生物特A)	0.019	0.063

表-5 添加回収試験結果 (回収率・%)

	流入下水		
	ろ液	ろ液	SS
フェノール	96	95	100
2,4-ジクロロフェノール	102	96	98
ホルムアルデヒド	97	93	99
アニリン	105	103	101

105%であり、目標とした回収率 (80~120%) を満足する結果であった。また、サロゲート物質を添加して分析した、フェノール、2,4-ジクロロフェノール、アニリンのサロゲート回収率は 56~90%であり、目標回収率 (50~120%) を満足した。

よって検討した 4 物質について、IQL、回収率、サロゲート回収率のいずれも目標を満たし、下水試料に適用可能な分析方法を提案できたと判断された。

#### 3.2 下水処理場における除去特性調査結果

調査結果について、一般項目を含めた水質分析結果を表-6 に、要監視項目の検出状況について図-8 にそれぞれ示す。水温は 15.6~26.3°C、pH は流入下水が 7.1~7.8、二次処理水が 6.5~7.8 であった。また、調査 10 処理場の二次処理水の SS は 3mg/L 以下、BOD は 8.1mg/L 以下であり良好な処理が行われていた。要監視項目 6 物質の調査結果については、以下のとおりであった。

クロロホルムの検出濃度は、流入下水は LOQ 以下~2.2µg/L (中央値 1.4µg/L)、二次処理水は LOQ 以下~0.58µg/L (中央値 LOQ 以下) であった。二次処理水の濃度レベルは、水生生物保全に係る要監視項目の指針値/淡水域/生物特 A (以下、指針値という) 6µg/L の約 1/10 又はそれ以下であった。

フェノールは、流入下水 3.3~88µg/L (中央値 12µg/L)、二次処理水 0.022~0.32µg/L (中央値 0.081µg/L) であった。流入下水の濃度レベルは、指針値 10µg/L を超える濃度であったが、各調査処理場の下水処理により 90%以上除去された。二次処理水の濃度レベルは指針値の約 1/30 又はそれ以下であった。フェノールは、化学物質審査規制法に基づく好氣的生分解性試験<sup>9)</sup>では、被験物質濃度 100mg/L、活性汚泥濃度 30 mg/L、試験期間 4 週間の条件において、生物化学的酸素消費量 (BOD)測定での分解率は 85%で

表-6 水質分析結果

	LOQ	流入下水			二次処理水			指針値 (生物特A)
		最小値	中央値	最大値	最小値	中央値	最大値	
水温 (°C)	-	15.6	21.0	26.3	16.4	21.6	27.3	-
pH (-)	-	7.1	7.5	7.8	6.5	7.1	7.8	-
クロロホルム (µg/L)	0.39	<LOQ	1.4	2.2	<LOQ	<LOQ	0.58	6
フェノール (µg/L)	0.0068	3.3	12	88	0.022	0.081	0.32	10
ホルムアルデヒド (µg/L)	0.003	1.4	2.7	13	0.13	0.35	0.93	1,000
4-t-オクタチルフェノール (µg/L)	0.0016	0.053	0.068	0.17	0.027	0.034	0.14	0.7
アニリン (µg/L)	0.062	0.26	0.68	1.1	<LOQ	<LOQ	0.24	20
2,4-ジクロロフェノール (µg/L)	0.017	0.036	0.058	0.26	<LOQ	<LOQ	0.024	3
SS (mg/L)	1	49	160	870	<LOQ	2	3	-
BOD (mg/L)	0.5	62	100	240	0.8	1.7	8.1	-
COD (mg/L)	0.5	57	110	180	5.2	6.9	15	-
DOC (mg/L)	1.0	20	27	44	1.9	3.5	9.5	-
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.05	5.8	18	26	0.05	0.44	22	-
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.05	<LOQ	0.07	0.11	0.06	0.09	0.30	-
NO <sub>x</sub> -N (mg/L)	0.025	0.049	0.088	0.29	1.3	4.6	12	-
T-N (mg/L)	0.8	27	37	56	5.8	17	35	-
T-P (mg/L)	0.4	1.7	3.6	8.8	0.7	2.7	3.4	-

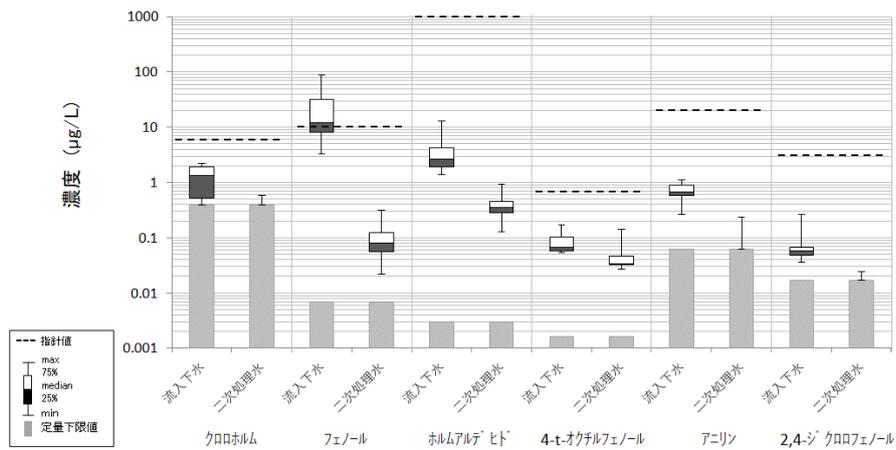


図-8 要監視項目の検出状況

あり、良分解性と判定されている。なお、全有機炭素 (TOC) 測定での分解率は95%、紫外線吸光度 (UV) 測定での分解率は100%である。本調査において、フェノールは各調査処理場の下水処理により90%以上除去されるという結果が得られたが、前述の好氣的生分解性試験結果を比較して考えると下水処理におけるフェノール除去は活性汚泥又は担体付着生物による生物分解が主体であると推測される。

ホルムアルデヒドは、流入下水 1.4~13µg/L (中央値 2.7µg/L)、二次処理水 0.13~0.93µg/L (中央値 0.35µg/L) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 1,000µg/L の約 1/1,000 又はそれ以下であった。

4-t-オクチルフェノールは、流入下水 0.053~0.17µg/L (中央値 0.068µg/L)、二次処理水 0.027~0.14µg/L (中央値 0.034µg/L) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 0.7µg/L の約 1/5 又はそれ以下であった。

アニリンは、流入下水 0.26~1.1µg/L (中央値 0.68µg/L)、二次処理水は LOQ 以下~0.24µg/L (中央値 LOQ 以下) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 20µg/L の約 1/80 又はそれ以下であった。

2,4-ジクロロフェノールは、流入下水 0.036~0.26µg/L (中央値 0.058µg/L)、二次処理水は LOQ 以下~0.024µg/L (中央値 LOQ 以下) であった。二次処理水の濃度レベルは、指針値 3µg/L の約 1/120、又はそれ以下であった。

### 3.3 標準活性汚泥法の下水処理場におけるフェノール挙動調査結果

2019年11月6日調査時の水温は22.6~23.7°C、pHは6.4~7.2、同様に2020年1月8日調査時は、18.2~19.2°C、6.8~7.7であった。また、調査時の二次処理水のSSは両

日ともに2mg/L以下、BODは5.6mg/L以下であり良好な処理が行われていた。

フェノールの調査結果を図-9に示す。11月6日の流入下水・初沈流入水・初沈流出水・二次処理水以外は、ろ過等の操作を行った試料のものである。なお、1月8日の返流水と初沈汚泥は、ろ過等の操作を行わない試料の分析結果と比べると、ろ過等の操作を行った試料ではフェノール濃度が8~14%減少しており、ろ過等の影響が考

えられた。また、サロゲート回収率は93~108%であった。

流入下水のフェノール濃度は、両日の平均で43µg/Lであり、公共用水域の指針値10µg/Lを超える濃度であったが、下水処理により99%以上除去されていた。二次処理水のフェノール濃度は、両日の平均で0.041µg/Lであり、指針値の約1/240であった。また、11月6日の初沈汚泥のフェノールの濃度は、210µg/Lであった。

流下方向の大きな変化としては、初沈流出水と返送汚泥が混合 (比率は、ほぼ3:2) した後の反応槽において、フェノール濃度が大きく低下しており、初沈流出水に比較して第2層の濃度レベルは1/100以下であった。また、反応槽内のフェノール濃度は、今回調査を実施した時間帯 (11月6日; 13時~15時、1月8日; 9時~17時) においては、両日間に大きな相違がなかった。また、返流水の濃度レベルは、流入下水とほぼ同じであった。

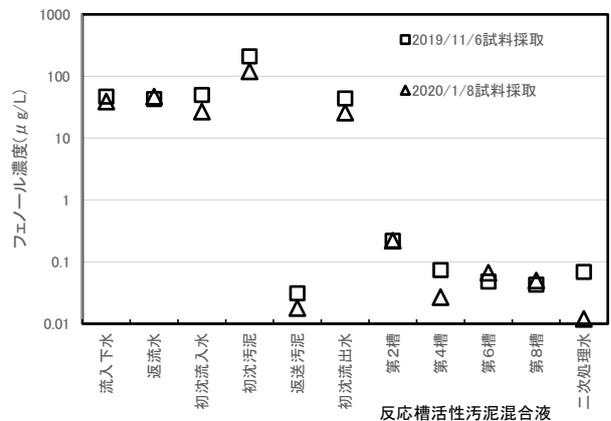


図-9 標準活性汚泥法 (疑似嫌気好気運転) の下水処理場におけるフェノール挙動調査結果

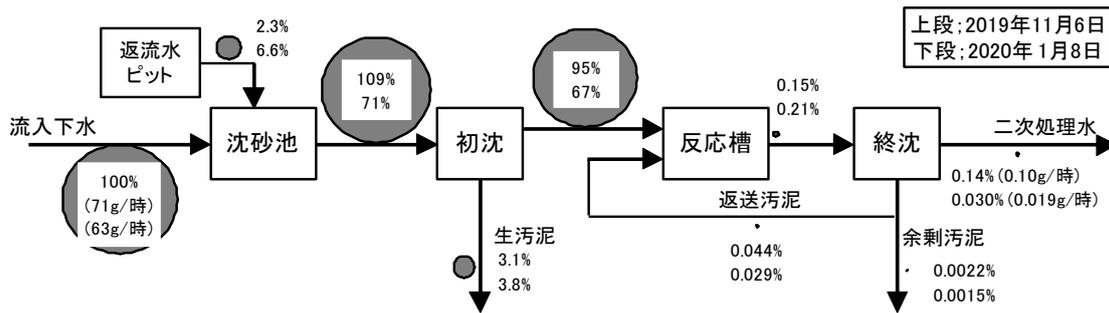


図-10 下水処理工程のフェノール負荷割合の変化  
(流入下水中のフェノールを100%として算出。○の大きさは両日の平均を基に作図)

下水処理工程におけるフェノールの負荷量の変化を、流入下水中の量を基準にした割合として図-10に示す。なお計算に用いた流量は、スポット採取を行った時間帯の1時間分とした。データも少なく誤差もあるが、概略としては流入した下水に返流水分が少々加わり、最初沈殿池汚泥として少々引き抜かれる工程を経るまでは少々減少し、割合としては大きな変化がなく見え、活性汚泥処理を経るとフェノール量が流入下水の1%未満となり、明らかに減少していると見える。

本調査において、フェノールは調査処理場の下水処理により99%以上除去されているという結果が得られたが、前述の好氣的生分解性試験の結果を比較して考えると下水処理におけるフェノール除去は活性汚泥による生物分解が主体であると推測される。また、反応槽に流入した直後の大きな濃度低下は、活性汚泥による吸着や分解が要因と考えられた。

### 3.4 嫌気好気ろ床法の下水処理場におけるフェノール挙動調査結果

9月25日調査時の各採取試料の水温は18.8~20.0℃、pHは6.5~7.3であった。また、調査時の処理水(逆洗水槽)のSSは2mg/L、BODは2.6mg/L、CODは7.7mg/Lであり良好な処理が行われていた。

フェノールの調査結果を図-11に示す。流入下水①、②の濃度はそれぞれ2.0mg/L、3.3mg/L、第一分配槽出口の濃度は0.13μg/L、第二分配槽出口の濃度は0.022μg/L、好気槽出口の濃度は0.011μg/L、逆洗水槽上層水の濃度は0.017μg/Lであった。本処理方式の処理主体となる嫌気槽、好気槽の両反応槽において大きく減少し、その除去率は99%以上であった。本調査では嫌気槽に流入する前の第一分配槽出口において0.13μg/Lと流入下水濃度に比べて大きく減少していたが、ポンプ井、第一分配槽での除去の可能性に加え、本調査試料がスポット採取によることから水質の時間変動が考えられる。

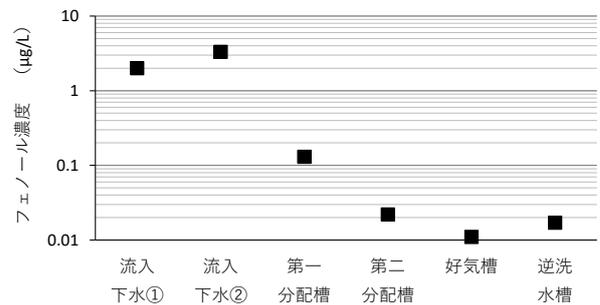


図-11 嫌気好気ろ床法の下水処理場におけるフェノール挙動調査結果

流入下水のフェノール時間変動を確認するため、2020年2月18日~19日にかけて自動採水器を用いた通日調査を行った。流入下水②を1時間間隔で24時間採取し、3時間分を等量コンポジットし分析試料とした。フェノール分析結果を図-12に示す。フェノール濃度が高い時間帯は7:00~15:00で最大濃度が2月19日10:00~12:00の2.3μg/L、最小濃度が2月19日1:00~3:00の0.14μg/Lであった。9月25日の挙動調査時の採取時間帯は、流入下水のフェノール濃度が高い時間帯であり、調査時のフェノール濃度は、2月の通日調査のフェノール濃度とほぼ同じであった。また、9月25日の調査における第一分配槽出口では、ポンプ井の容積と平均流量から算出した平均滞留時間(11.6時間)を考慮するとフェノール濃度が低

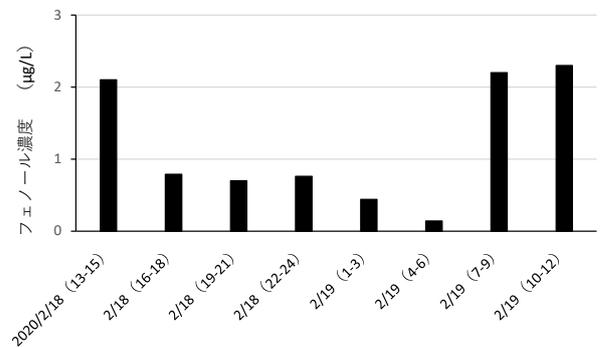


図-12 流入下水②のフェノール時間変動

い時間帯の下水が到達していることになる。これが、第一分配槽出口でのフェノール濃度が、流入下水より低いことの一因と考えられる。

### 3.5 活性汚泥によるフェノール除去特性の回分実験

室内回分実験結果を図-13に示す。実験開始5分後のフェノール濃度は、コントロール系が540 $\mu\text{g/L}$ 、実験系が320 $\mu\text{g/L}$ であった。コントロール系は、8時間後においても410 $\mu\text{g/L}$ であった。実験系は30分後で210 $\mu\text{g/L}$ 、1時間後では検出下限値以下（ND）であり大きく減少した。また、実験系のSSはメタノールを用いた超音波抽出によりフェノール分析を行ったがいずれもNDであり、フェノールのSS吸着は確認されなかった。これらのことから、活性汚泥処理によるフェノールの除去は生物分解によるものと考えられる。

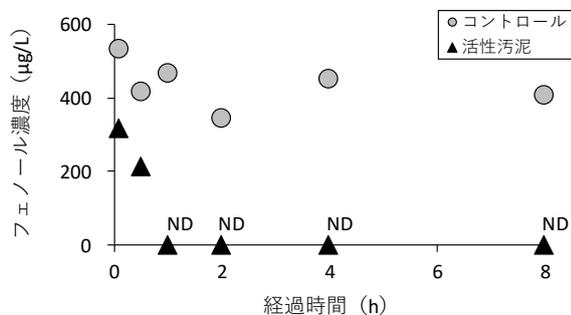


図-13 室内回分実験結果

## 4. まとめ

本研究において下水試料を対象とした要監視項目の分析方法の開発と下水処理場における除去特性調査、挙動把握調査を行い以下の結果を得た。

1) 下水試料の公定分析法がみられない4物質（フェノール、2,4-ジクロロフェノール、ホルムアルデヒド、アニリン）について下水試料を対象とした分析方法を提案した。提案分析方法は、目標とした以下の事項を満足する結果であり、下水試料の分析に適用可能と判断される。

- ・分析装置の定量下限値（IQL）：各項目の指針値の1/10
- ・回収率：80～120%
- ・サロゲート回収率：50～120%（サロゲートを添加する方法）

2) 要監視項目（6物質）の二次処理水の濃度レベルは、公共用水域の各指針値に比べクロロホルムは1/10以下、フェノールは1/30以下、ホルムアルデヒドは1/1,000以下、4-*t*-オクチルフェノールは1/5以下、アニリンは1/80以下、2,4-ジクロロフェノールは1/120以下と低いことが

分かった。また、流入下水からフェノールが公共用水域の指針値を超える濃度で検出されたが下水処理により90%以上除去された。

3) 流入下水から公共用水域の指針値を超える濃度で検出されたフェノールを対象として標準活性汚泥法、嫌気好気ろ床法の2処理場において挙動把握調査を行った。両処理方式とも生物反応槽において大きく除去され、処理水では指針値を下回る濃度であった。また、標準活性汚泥法の活性汚泥を用いた室内回分実験によりフェノールは活性汚泥により容易に除去されることがわかった。

4) 要監視項目6物質について下水道での流入・処理状況を調査した限りでは直ちに問題ないと考えられた。引き続き、要監視項目として環境中での検出状況等に関する集積がなされると考えられる。

## 謝辞

本調査の実施にあたってご協力を頂いた自治体、関係各位に感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 下水試験方法-2012年版、公益社団法人日本下水道協会、平成24年11月30日発行
- 2) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）、[www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000045881.pdf](http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000045881.pdf)（令和2年6月15日確認）
- 3) 環境省、化学物質と環境 平成27年度 化学物質分析法開発調査報告書、平成28年10月、環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課、[https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2015/adoc2015\\_v2.pdf](https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2015/adoc2015_v2.pdf)（令和2年6月15日確認）
- 4) 水質汚濁に係る環境基準（についての一部を改正する件の施行等について（環水大発第1303272号））、<https://www.env.go.jp/hourei/add/e032.pdf>（令和2年6月15日確認）
- 5) 財団法人化学物質評価研究機構、CERI 有害性評価書、フェノール、[https://www.cerij.or.jp/evaluation\\_document/yugai/108\\_95\\_2.pdf](https://www.cerij.or.jp/evaluation_document/yugai/108_95_2.pdf)（令和2年6月15日確認）

# BEHAVIOR AND REMOVAL CHARACTERISTICS OF UNREGULATED CHEMICAL SUBSTANCES IN SMALL-SCALE WASTEWATER TREATMENT PLANTS

Research Period : FY2017-2019

Research Team : Water Environment Research  
Group (Water Quality)

Author : YAMASHITA Hiromasa  
HIRAYAMA Takahiro  
SUZUKI Yuji  
KOMORI Koya

**Abstract** : In Japan, at present, there is no regulation on wastewater for the six substances of monitoring-required water quality for the conservation of aquatic organisms designated by Ministry of the Environment (Hereafter, “the monitoring-required substances”). However, it is important to understand their behavior and removal characteristics through wastewater treatment processes for the possible future control in the national environmental standards and/or effluent standards. In this study, mainly two investigations were conducted as follows: ①Development of analytical methods suitable for the monitoring-required substances in wastewater samples ②Understanding the concentration levels of the monitoring-required substances in the influents and effluents at the wastewater treatment plants by several field surveys.

As a result, the developed analytical methods were satisfactory in terms of the limit of detection (less than 1/10 of the guideline value) and the recovery rates (93-105%, (n=3, standard addition test)). Overall in the field surveys in 2018, concentration of chloroform, formaldehyde, 4-t-Octylphenol, aniline and 2,4-dichlorophenol in the influents were less than the guideline values for public water quality. The concentration of phenol in the influents was found higher than the guideline value while the removal rate of phenol through the wastewater treatment processes were more than 90% and found lower than the guideline value in the effluents. Further investigations on the behavior of phenol were conducted by surveying at two different wastewater treatment plants of standard activated sludge process (WWTP A:) and biological anaerobic-aerobic filters (WWTP B:), respectively. It was found that phenol was significantly removed through biological treatment in both of the treatment plants (removal rate of >99%). Moreover, a laboratory experiment of phenol removal was conducted with activated sludge, resulting in rapid removal of phenol under aerated condition (more than 99.9% removal of initial load of 1,000µg/L within one hour).

**Key words** : conservation of aquatic organisms, monitoring-required substances, analytical method, wastewater treatment process, removal characteristics