

香川県における事業場排水の形態別窒素の実態調査

The Actual State of Nitrate Nitrogen, Nitrite Nitrogen and Ammonia Nitrogen in Wastewater from Industries and Domestics in Kagawa Prefecture

笹田 康子

Yasuko SASADA

石原 暁

Akira ISHIHARA

In 1999, nitrate nitrogen and nitrite nitrogen was added into items of the Environmental Quality Standard. So we investigated the actual state of nitrate nitrogen, nitrite nitrogen and ammonia nitrogen in wastewater from industries and domestics in Kagawa prefecture.

As a result, the following were clarified. Industrial wastewater included higher concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ and Org-N than domestic wastewater. It contained 47% of $\text{NH}_4\text{-N}$ and 32% of Org-N.

Inorganic chemical industry, metal machine manufacturing industry and feed manufacturing industry violated the new standard of ammonia's. These small-scale industries must devise wastewater treatment in a hurry.

We found the problem that one of the sewage treatment plant discharged higher concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ into the sea. We think that sewage water must be treated with management to promote nitrogen removal.

キーワード：硝酸性窒素，亜硝酸性窒素，アンモニア性窒素，硝化脱窒

はじめに

調査方法

平成11年2月22日，人の健康の保護に関する環境基準として「ほう素」「ふっ素」「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」の3項目が追加された。これを受けて，水質汚濁防止法施行令が改正され「ほう素」「ふっ素」「アンモニア，アンモニウム化合物，亜硝酸化合物及び硝酸化合物」(以下「アンモニア等」と記す。)の排水基準が設定されることとなった。

香川県では以前から「ほう素」「ふっ素」は要監視項目として調査されていたが「アンモニア等」の事業場からの排出調査は全窒素のみで形態別窒素は把握されていなかった。そこで今後の排出削減指導を進めるうえで基礎となる資料を得るため，平成11年度から排出実態の調査を実施してきた。その調査結果をとりまとめ若干の知見を得たので報告する。

1. 調査期間

平成11年6月～平成13年3月

2. 調査事業場

調査対象の事業場は212箇所延べ検体数は238件であった。調査検体の産業分類別の数を表1に示した。内訳を図1に示した。なお，中分類は日本標準産業分類(1993)による。日排水量 50m^3 以上の特定事業場については，排水基準監視業務で採水した検水を当センターで形態別に窒素を測定した。日排水量 50m^3 未満の特定事業場については(以下「小規模事業場」という。)，栄養塩類削減対策調査用に各保健所で採水した検水を当センターで同様に測定した。

表1 調査検体

中分類	業種	50t以上	50t未満
12	食料品製造業	50	33
13	飲料・たばこ・飼料製造業	2	2
14	繊維工業	2	2
16	木材・木製品製造業	1	
18	パルプ・紙・紙加工品製造業	5	
20	化学工業	12	1
21	石油製品・木炭製品製造業	4	
25	窯業・土石製品製造業		2
28	金属製品製造業(鍍金業)		4
29	一般機械器具製造業	2	
30	電気機械器具製造業	1	
38	水道業(下水処理)	15	
45	運輸に附帯するサービス業	1	
54	各種商品小売業	8	2
56	飲食料品小売業	3	
60	一般飲食店	1	2
72	洗濯・理容・浴場業	1	5
74	その他の生活関連サービス業	1	
75	旅館業	5	5
76	娯楽業	9	1
87	廃棄物処理業(し尿処理)	9	
88	医療業	5	3
90	社会福祉		1
91	教育	8	4
92	学術研究機関	1	
95	その他サービス業		3
98	地方公務	4	3
99	その他(住宅他)	15	
	合計	165	73

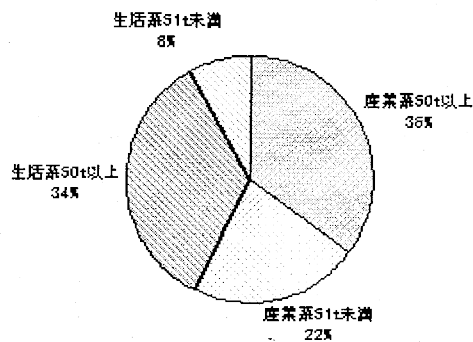


図1 調査した事業場の種類別割合

3. 測定方法

全窒素(以下T-Nと記す。)は、熱分解法にもとづくTN-05型全窒素分析計(三菱化学(株)製)で測定した。硝酸性窒素(以下NO₃-Nと記す。)は、還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法、亜硝酸性窒素(以下NO₂-Nと記す。)は、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法、アンモニア性窒素(以下NH₄-Nと記す。)は、蒸留-インドフェノール青吸光光度法といずれもJISK0102により測定した。T-Nから無機性窒素[NO₃-N]+[NO₂-N]+[NH₄-N]を差し引い

たものを有機性窒素(以下Org-Nと記す。)とした。

結果及び考察

一律排水基準値(120mg/l)を超えた件数は、5件(2%)であった。その内、「アンモニア等」の新排水基準(100mg/l)を超えたのは4件あった。その事業場は無機化学工業製造業(2件)、金属機械製造業(1件)、飼料製造業(1件)であった。

1. 種類別排出実態

図2, 図3に「産業系排水」, 「生活系排水」のT-Nの濃度分布を示した。さらにそれぞれの形態別窒素の内訳を図4, 図5に示した。

「産業系排水」はT-Nの平均濃度が86mg/lと高いが、濃度分布に注目すると、20mg/l以下が全体の73%を占め低濃度であった。しかし排水基準の120mg/lを超える5件は全て産業系の排水が占めており、その5件を除いた平均値は17mg/lであった。暫定基準が定められている事業場で、T-N 4600mg/lを排出しているデータがあり、一部高濃度の排水が平均濃度に大きく影響していた。

高濃度の値を除いたT-Nの形態別内訳を図4に示したが、Org-Nが32%、NH₄-Nが47%と十分に硝化されずに排出されていた。香川県内の規制対象事業場は、たんぱく質やでんぷん質の原材料を用いる食料品製造業の排水が圧倒的に多く、産業系事業場の65%を占めていた。硝酸塩やアンモニウム塩を用いる化学工業、金属製品製造業、機械器具製造業¹⁾は産業系事業場に占める割合の15%に過ぎないことがOrg-NとNH₄-Nが高率に排出される理由と推測された。

生物処理による不十分な硝化の進行は、脱窒への進行を閉ざしてしまう危惧があるので、生物処理機能を高め硝化率を上げる運転管理をする必要があると考えている。

「生活系排水」はT-Nの平均濃度値が23mg/lと低いが高濃度分布が20mg/l以上で67%を占めており、高い濃度であった。T-Nの形態別内訳を図5に示すようにNO₃-N+NO₂-Nが57%を示し硝化が順調に進んだ排水であった。

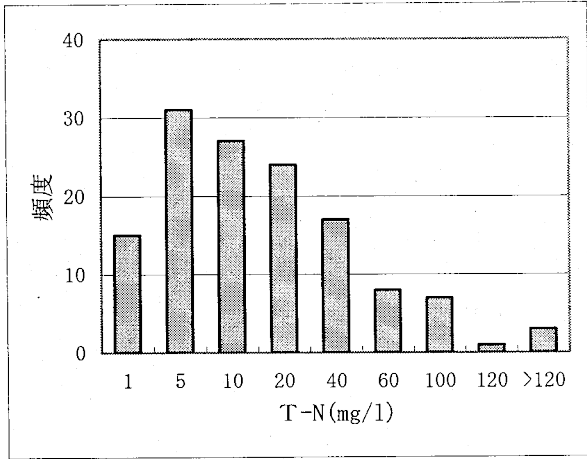


図2 産業系排水のT-N濃度分布

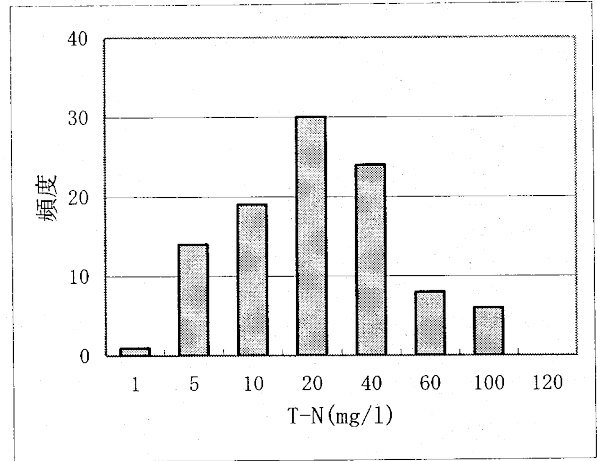


図3 生活系排水のT-N濃度分布

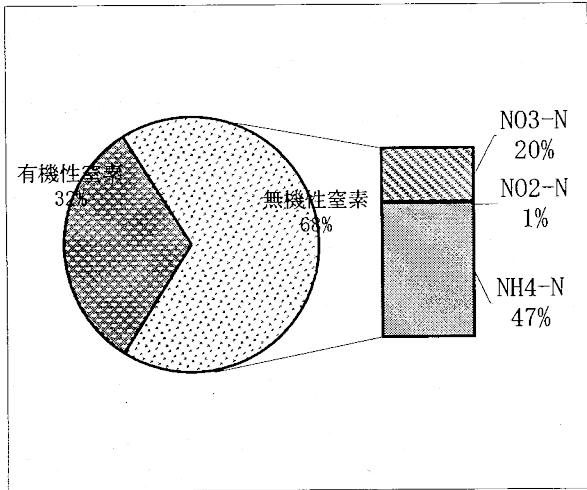


図4 生活系排水の形態別窒素

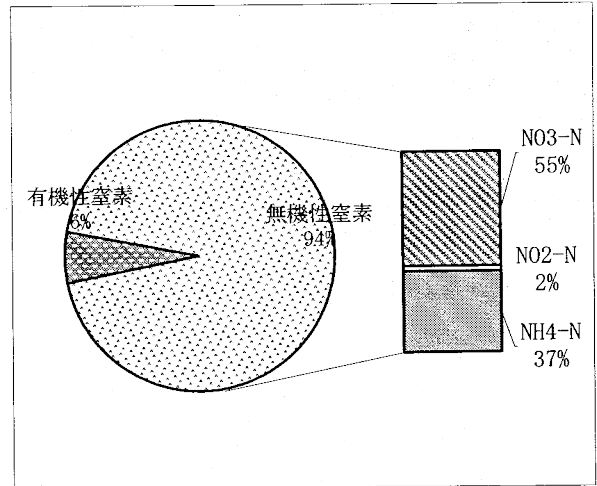


図5 生活排水の形態別窒素

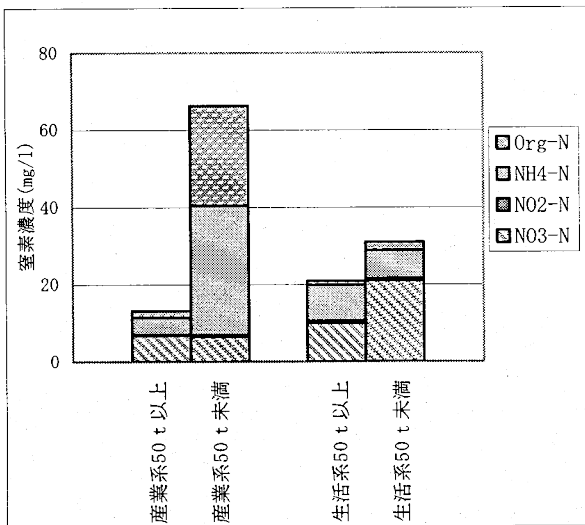


図6 規模別の形態別窒素

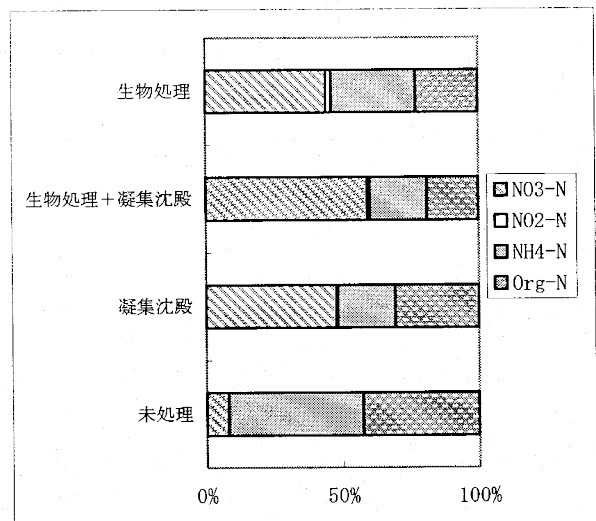


図7 処理方法別窒素の形態割合

「生活系排水」に由来する窒素負荷を原単位から濃度に換算するとT-Nで50mg/lの生活排水が排出されているとの報告がある²⁾が、その濃度から計算して平均的窒素除去率は47%であった。

同様に、原単位が200mg/lであるBOD²⁾は今回の我々の調査では平均9.0mg/lであり、BOD除去率は95%と良好な結果であった。

2. 規模別排出実態

規制対象の日排水量50m³を境として「産業系排水」と「生活系排水」の規模別事業場の窒素濃度を図6に示した。日平均排水量が50m³以上の事業場は瀬戸内海環境保全特別措置法又は水質汚濁防止法の規制対象となり排水基準の適用を受けるので適正な排水処理が行われていると考えられる。T-Nの平均濃度は「産業系排水」が13mg/lを示し(暫定排水基準適用事業場を除く)、「生活系排水」が21mg/lを示したことで、その効果が認められた。概して、水量が大きいほどT-N濃度が低い傾向が見られた。

「産業系排水」で日排水量50m³以上の調査事業場のうち64%は食料品製造業であるが、その平均T-N濃度は16mg/lであり、他の業種に比べると比較的高い濃度を示した。

「生活系排水」に分類される下水処理場の平均T-N濃度は10mg/lを示し、し尿処理場は17mg/lを示した。

形態別窒素「NO₃-N+NO₂-N」:「NH₄-N」:「Org-N」が、「産業系排水」では52:34:12、「生活系排水」では57:37:6の割合を示した。日排水量50m³以上では適正に処理されていたためか「産業系排水」と「生活系排水」に形態別窒素の違いは認められなかった。

小規模事業場では排水基準の適用を受けないので未処理で排出されている場合もあり「産業系排水」の平均T-N濃度は66mg/lと高濃度であった。窒素の形態別割合を見るとNH₄-Nが51%、Org-Nが39%と硝化が進んでいなかった。

「産業系排水」の調査対象検体の39%は小規模事業場であり、その62%は食料品製造業が占めていた。食料品製造業の平均T-N濃度は51mg/lであり、形態別窒素のOrg-Nが62%、NH₄-Nが26%と脱アミノ反応さえ十分進行していない状態がうかがえる。T-N濃度が100mg/lを超えた食料品製造業の小規模事業場が6件あったが、Org-NとNH₄-Nが形態別窒素のほとんどを占めており、いずれも「アンモニア等」の新排水基準(100mg/l)をうまわ

ることはなかった。

小規模事業場で食料品製造業以外の排水は、平均T-N濃度が83mg/lと食料品製造業と比べるとさらに高く検出されていた。形態別窒素はNH₄-Nが74%と高率で検出されていたが、化学工場でのアンモニア塩¹⁾の使用が影響していると考えられた。

小規模事業場でも「生活系排水」の場合は平均T-N濃度が31mg/lを示し、形態別窒素もNO₃-N+NO₂-Nが全体の70%を占め硝化が順調に進行し、日排水量50m³以上の「生活系排水」と濃度的違いはなかった。

小規模生活系事業場の場合、「産業系排水」に比べると未処理の事業場は無く、合併浄化槽による適正な維持管理のもと排出されていると思われた。

3. 処理法の違いによる窒素の形態状況

今回の調査対象事業場の処理方法は、各事業場の排水の水質組成が違うので多岐多様にわたっていた。そこで、処理方式としては、微生物によって分解しやすい有機性物質を含む排水の処理に適しているといわれている生物処理と、無機性物質を含む排水の処理に適しているといわれている凝集沈殿を主に分類した³⁾。その処理方法別施設数を表2に示し、図7に処理方法別窒素形態割合を示した。

表2 処理方法別施設数

処理法	50以上	50未満
生物処理(+高度処理を含む)	74	38
生物処理+凝集沈殿(+高度処理を含む)	66	
凝集沈殿	8	6
その他(含不明)	15	
未処理		29
合計	163	73

活性汚泥法や生物膜法を含む生物処理は、砂ろ過や活性炭ろ過等の高度処理を組み合わせた施設を含めて、全体の47%を占め、生物処理+凝集沈殿の施設が28%あり、凝集沈殿が主たる処理が7%で、未処理が12%あった。

生物処理による処理施設での窒素の形態はNO₃-N+NO₂-Nが約50%を示し、Org-Nは23%程度を示していた。

しかし凝集沈殿による処理施設での窒素の形態はNO₃-N+NO₂-Nが約50%を示していたがOrg-Nは高めの30%を示していた。生物処理と凝集沈殿を組み合わせた処理では、NO₃-N+NO₂-Nが60%を示し最も高率であり、Org-Nは19%と最も低い割合であった。未処理の排水はNH₄-Nが45%、Org-Nが40%を示していた。

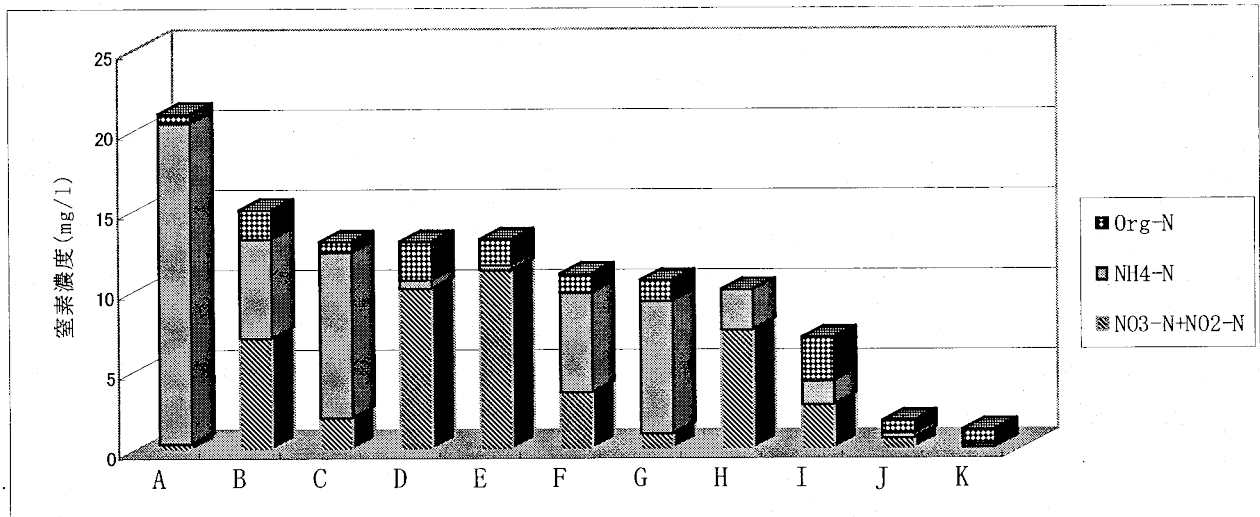


図8 各下水処理場の形態別窒素

処理方法による窒素の形態別違いは認められなかった。強いていえば、処理している排水は、 $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ が約50%の高率で検出されているが、未処理の排水は $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ が約15%で $\text{NH}_4\text{-N} + \text{Org-N}$ が85%と高率に検出されていた。

4. 下水処理場の形態別窒素の排出状況

中分類38の水道業に分類される下水処理場は平成11年度では香川県における総排出量の約30%を占めていた。下水処理人口普及率は27%で全国平均60%に比べ普及が遅れている。平成11年度の窒素負荷量は1900kg/日で県全体の5%であった。今回の調査施設11ヶ所のうち標準活性汚泥法が6ヶ所、オキシデーションデイチ法が3ヶ所、回分式活性汚泥法が2ヶ所あった。全下水処理場の平均T-N濃度は10mg/lであった。図8にT-N濃度の高いものから順に各下水処理場の窒素の形態別濃度を示した。調査数が少ないので処理方式の違いによる傾向は認められなかった。Jはオキシデーションデイチ法で積極的に窒素除去運転をしており、年間平均86%の窒素除去率を保持している施設である。Kは運転開始早々の施設で、計画水量よりはるかに少ないBOD負荷量の小さい下水処理場である。それ以外の施設は取り立てて特徴はなかった。

稲森らは硝化の起こらない運転条件下で放流される $\text{NH}_4\text{-N}$ は水域で $\text{NH}_4\text{-N}$ の4.7倍の酸素を消費し水塊の溶存酸素の多大なる消費を引き起こし、かつ生物毒性²⁾を有し

ていると指摘している²⁾。しかし硝化された $\text{NO}_3\text{-N}$ や $\text{NO}_2\text{-N}$ 自体健康障害や環境への富栄養化の問題を有しているの
で、硝化処理が最終目的でなく、あくまでも生物学的脱窒処理⁶⁾を起こすための環境づくりが重要である。

そこで私たちは標準活性汚泥方式である下水処理場の脱窒量の概算を試みた。通日調査で流入窒素負荷量は1260kg/日であった。放流水中の窒素負荷量は760kg/日と測定された。余剰汚泥として除去される窒素量は260kg/日であった。従って、脱窒素量は320kg/日で、下水原水の24%の窒素が除去されていたことが確認された。運転管理の面からは、調査施設は既存の施設にばっき槽の通気量を抑制し嫌気部位を設けただけであった。東京都が同規模の下水処理場で調査した脱窒率の19%⁶⁾と比較しても、今回の数値は良好な結果と評価できる。

脱窒反応は嫌気性条件下で進行するので標準活性汚泥法のみプロセスでは窒素除去が期待できないといわれている⁷⁾が、汚泥日令の確保、脱窒槽の設置、汚泥返送率の引き上げ等硝化反応が促進される環境⁸⁾を整えれば従来の処理方式でも窒素除去能は確実に上がるはずである。窒素除去型運転管理への移行が早急に求められる。

ま と め

今回の調査で以下の結果が明らかになった。

1. 香川県の「産業系排水」は47%のアンモニア態窒素及び32%の有機態窒素を含む十分に硝化されていない排水であった。小規模事業場の「産業系排水」はその傾向が一段と強い。無機化学工業、金属製品製造業、飼料製造業の排水が、「アンモニア等」の新基準を超えていた。これらの小規模事業者は早急に排水対策の必要がある。
2. 「生活系排水」は全般に適正に処理されていたが、窒素除去率は約50%程度であった。
3. 処理方法による形態別窒素の違いはなかった。
4. 未硝化のアンモニア態窒素を排出していた下水処理場があった。硝化脱窒を促進する運転管理が求められる。

参 考 文 献

- 1) 中島淳：用水と排水，41，10，p904-908，(1999)
- 2) 稲森悠平，藤本尚志，須藤隆一：用水と排水，41，10，p891-898，(1999)
- 3) 須藤隆一：排水処理の生物学，p2，産業用水調査会，(1977)
- 4) 渡辺競編：下水処理水と漁場環境，p57，恒星社厚生閣，(1987)
- 5) 須藤隆一，稲森悠平編著：水処理バイオ入門，p92-96，産業用水調査会，(1994)
- 6) 嶋津暉之，木村賢史，三好康彦：東京都環境科学研究所年報，p201，(1993)
- 7) 須藤隆一，稲森悠平編著：水処理バイオ入門，p5-8，産業用水調査会，(1994)
- 8) 嶋津暉之，木村賢史，三好康彦：東京都環境科学研究所年報，p209-213，(1993)