〈研究発表〉

脱水汚泥に含まれる化石炭素の調査とその挙動および影響推定

大下和徹[1)]，仲宇飛[2)]，福谷哲[3)]，高岡昌輝[4)]

[1)] 京都大学大学院　工学研究科都市環境工学専攻
（〒 615-8540　京都市西京区京都大学桂 C-1-3-463　E-mail：oshita@epsehost.env.kyoto-u.ac.jp）

[2)] 京都大学大学院　工学研究科都市環境工学専攻（現パクテラ・テクノロジー・ジャパン㈱）
（〒 135-0047　東京都江東区富岡 2-11-6 HASEMAN BLDG. 6 階　E-mail：yufei.zhong@pactera.com）

[3)] 京都大学複合原子力科学研究所
（〒 590-0494　大阪府泉南郡熊取町朝代西 2 丁目　E-mail：fukutani.satoshi.6m@kyoto-u.ac.jp）

[4)] 京都大学大学院　工学研究科都市環境工学専攻
（〒 615-8540　京都市西京区京都大学桂 C-1-3-461　E-mail：takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp）

概　要

全国 28ヵ所の下水処理場における脱水汚泥中化石炭素を調査した。その結果，中央値は 12.8±6.40%C であったが，その分布は低割合部分と高割合部分の二峰性の形状を示した。過去の調査結果，および汚泥性状パラメータとの単相関分析，ならびに下水処理システム構成との数量化一類の結果から，この分布形状は嫌気性消化の有無によるものと推定された。最後に焼却経由で排出される化石炭素由来 CO_2 量を全国レベルで試算し，汚泥処理由来で直接的に排出される GHG 排出量のうち 9.8% から 28.0% を占め，無視できないことが示された。

キーワード：化石炭素，温室効果ガス，数量化一類，嫌気性消化，液体シンチレーションカウンター
原稿受付 2024. 7. 16　　**EICA**: 29(2・3) 93-97

1. 背景と目的

2019 年度における下水道からの温室効果ガス（GHG）発生量は，約 511.2 万 t-CO_2eq/年とされており[1)]，この量は，下水汚泥の乾燥ベースでの年間発生量約 234 万 t/年よりはるかに多い。その内訳は，半分以上を電力消費が占めるが，CH_4，N_2O などが高い割合を占めていることが特徴的である。気候変動に関する政府間パネル（IPCC）は，下水処理過程で直接的に排出される CO_2 はすべて生物起源であると仮定し，2006 年の GHG インベントリに含めなかった。しかし，その後の研究で，下水には石油製品に由来すると考えられる化石炭素が相当量含まれていることが指摘されている[3,4)]。そこで，2019 年，IPCC は下水処理場における化石炭素の評価を推進するようガイダンスを改訂した。これにより，下水処理や処理水の放流に関連する非生物的発生源からの排出量推定の精度向上が期待されている[5)]。

日本においては，Liu らが，消化の有無で選定した 2 つの下水処理場の脱水汚泥等に含まれる化石炭素を測定し，消化汚泥の脱水汚泥中の化石炭素は炭素ベースで 16.4%C，未消化汚泥の脱水汚泥中化石炭素は 10.9%C と報告している。また対象とした 2 つの下水処理場でこれらが焼却された後，汚泥処理から直接的に排出される CH_4，N_2O に化石炭素由来の CO_2 排出が加わり，その比率は 36～70% に相当することを指摘している[6)]。しかしながら，2 つの下水処理場のみの結果であり，汚泥処理システムからの GHG 排出量を精緻に見積もるためには，さらに多くの下水処理場で，かつ季節の影響も考慮した調査が必要であり，これにより汚泥処理における化石炭素の挙動や由来予測に資するデータが提供できる。

そこで本研究では，日本全国の下水処理場から採取した汚泥中の化石炭素を調査し，その挙動や温室効果ガス排出量全体に与える影響を予測することを目的とした。具体的には，国内 28ヵ所の下水処理場の脱水汚泥中の ^{14}C を液体シンチレーションカウンターにより測定し，得られた生物炭素割合から化石炭素割合を算出し，その割合のレベル，およびその分布を明らかにするとともに，汚泥性状との単相関分析，下水処理システム構成との数量化一類を行うことにより，その挙動や由来を予測することを試みた。最後に得られた結果を用いて日本全国における化石炭素由来 CO_2 排出が汚泥処理由来の温室効果ガスに与える影響を試算した。

2. 研究方法

2.1　汚泥試料とその基礎分析

本調査で対象とした脱水汚泥は，全国の 32ヵ所の

下水処理場から 2015 年 7 月～2016 年 5 月に季節ごとに採取したものであり，これらを乾燥，粉砕し，密封された PE ボトルに入れ，冷蔵庫にて 4℃以下で冷暗保存したものである。採取箇所となる下水処理場は，下水道統計[7]を参考に，下水排除方式，汚泥種（混合生汚泥，消化汚泥），汚泥調質方法（一液薬注，二液薬注）および脱水機種に着目し，可能な限りこれらの組み合わせが網羅的にカバーできるよう，かつ下水処理場の位置が地理的にも偏りがないことを考慮して決定した。**Table 1** にこれらの下水処理場の内訳を示す。

Table 1　Details of targeted wastewater treatment plants

No.	脱水機種	排除方式	汚泥種類	薬注方式
1	遠心脱水機	合流	混合生汚泥	一液薬注
2	遠心脱水機	合流	消化汚泥	一液薬注
3	遠心脱水機	合流	消化汚泥	二液薬注
4	遠心脱水機	分流	混合生汚泥	一液薬注
5	遠心脱水機	分流	混合生汚泥	二液薬注
6	遠心脱水機	分流	消化汚泥	一液薬注
7	遠心脱水機	分流	消化汚泥	二液薬注
8	スクリュープレス	合流	混合生汚泥	一液薬注
9	スクリュープレス	合流	混合生汚泥	二液薬注
10	スクリュープレス	合流	混合生汚泥	二液薬注
11	スクリュープレス	分流	混合生汚泥	一液薬注
12	スクリュープレス	分流	混合生汚泥	二液薬注
13	スクリュープレス	分流	消化汚泥	一液薬注
14	スクリュープレス	分流	消化汚泥	二液薬注
15	多重円盤脱水機	合流	消化汚泥	一液薬注
16	多重円盤脱水機	分流	混合生汚泥	一液薬注
17	多重円盤脱水機	分流	混合生汚泥	二液薬注
18	多重円盤脱水機	分流	混合生汚泥	二液薬注
19	多重円盤脱水機	分流	消化汚泥	一液薬注
20	ベルトプレス	合流	混合生汚泥	一液薬注
21	ベルトプレス	合流	混合生汚泥	一液薬注
22	ベルトプレス	合流	混合生汚泥	二液薬注
23	ベルトプレス	合流	混合生汚泥	二液薬注
24	ベルトプレス	合流	消化汚泥	一液薬注
25	ベルトプレス	分流	混合生汚泥	一液薬注
26	ベルトプレス	分流	消化汚泥	一液薬注
27	ベルトプレス	分流	消化汚泥	二液薬注
28	ロータリープレス	合流	混合生汚泥	一液薬注
29	ロータリープレス	合流	混合生汚泥	二液薬注
30	ロータリープレス	分流	混合生汚泥	一液薬注
31	ロータリープレス	分流	混合生汚泥	二液薬注
32	ロータリープレス	分流	消化汚泥	一液薬注

（Gray cells are outside the scope of this study）

脱水汚泥の含水率や強熱減量，元素組成，発熱量などについては，下水試験方法に従って分析し，既報に示すとおりである，適宜参照されたい[8,9]。

本研究にて対象とした脱水汚泥は，32ヵ所の下水処理場のうち化石炭素の測定に十分な量が残っていた 28ヵ所の下水処理場で，各季節に得られた乾燥粉末サンプルを，炭素含有量が 1:1:1:1 となるように混合したものである（一部は量の関係で 3 つの季節の混合物とした）。**Table 1** におけるグレーの下水処理場は本研究の対象外である。

2.2　^{14}C 分析

試料中の ^{14}C は，ISO 21644 等[10,11]，に従って，京都大学複合原子力科学研究所における液体シンチレーションカウンター（LSC）によって分析された，LSC では，光電子増倍管が ^{14}C から放出される低エネルギーの β 線を検出し，試料中の生物炭素割合を直接測定することができる[12]。LSC 測定の前に，燃焼前処理を行った。燃焼装置を **Fig. 1** に示す。まず，3 ゾーン管状炉（KTF453N1，㈱ジェイテクトサーモシステム製）にセットした石英管から CO_2 を含む自然空気を除去するため，21 vol.%O_2/79 vol.%N_2 の標準空気（Air Zero-A，住友精化製）（流量：70 mL/min）を 45 分間石英管に流した。1.43 g の炭素を含む試料を石英ボート上に置き，550℃で 1 時間，その後温度を 700℃まで 1.5 時間かけて上昇させ，完全燃焼させた。生成した CO は，900℃で 200 g の酸化銅（線状，キシダ化学株式会社製）によって CO_2 に変換される。燃焼ガスの SO_2 を除去するために $KMnO_4$ 溶液（0.5 w/v% で 100 mL）を使用し，水分を除去するためにシリカゲルを使用し，発生した CO_2 の吸収には Carbo-Sorb E（PerkinElmer Co., Ltd., Waltham, MA, USA）（35 mL），CO_2 がすべて Carbo-Sorb E に捕捉されたかどうかの確認には Ba(OH)$_2$ 水溶液（0.15 mol/L で 100 mL）を使用した。燃焼後，吸収された Carbo-Sorb E を 10 mL ずつ 3 サンプル用意し，それぞれと Permafluor E＋（PerkinElmer Co., Ltd.）10 mL を 20 mL ガラス計数バイアル中で混合した。この混合物を LSC（Tri-Carb 2700; PerkinElmer Co., Ltd.）を用いて 200 分間分析した。

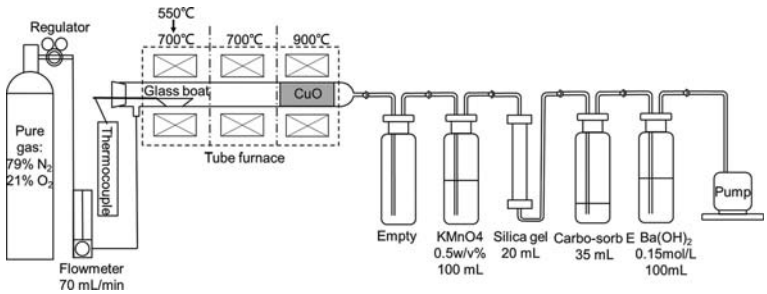


Fig. 1　Scheme of the pre-combustion system for liquid scintillation counting method

これらの操作は 1 種類の脱水汚泥につき 2 回実施した。

2. 3　化石炭素濃度の算出

G2022（2022. 10 月に京都大学桂キャンパスで採取された草）と PP（ポリプロピレン，PPW-5J: 株式会社セイシン企業製）の 2 つの試料を混合して，化石炭素と生物炭素の割合が異なるサンプルを作成し，LSC の検量線を作成した（**Fig. 2**）。この検量線から LSC 測定によるカウント率 $^{14}C_{DPM}$（DPM/g-C）を生物炭素割合に変換し，化石炭素割合 FC（%C）は以下の式（1）により求めた。

$$FC = 100 - {}^{14}C_{DPM}/0.1252 \quad (1)$$

また，化石炭素割合の検出限界と定量限界を調べるために，ブランク試料を数回燃焼させた。上本（2010）の方法[13]によると，検出限界は 3.3%C，定量限界は 6.5%C であった。

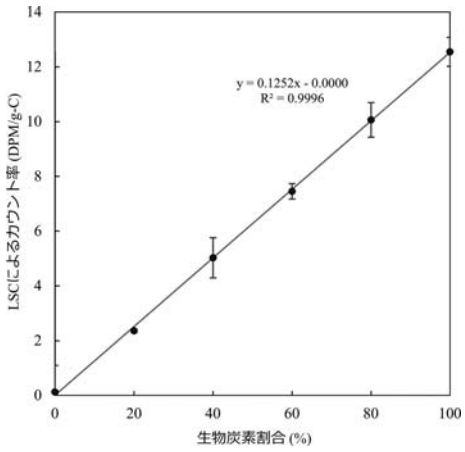


Fig. 2　Calibration curve for liquid scintillation counting method

3. 結果および考察

3. 1　化石炭素割合の測定結果

各脱水汚泥中の化石炭素割合の測定結果を 2 回測定の平均値として，**Fig. 3** にそのヒストグラムを示す。全体としての中央値は 12.8%C（標準偏差 6.40%C）であったが，ヒストグラムの分布は二峰性を示し，中央値が 5.58%C（標準偏差 3.57%C）の低割合部分と，中央値が 16.5%（標準偏差 3.22%C）の高割合部分に分けることができる。この理由としては，何らかの要因が考えられるが，Liu らは，消化を経た脱水汚泥中の化石炭素割合は 16.4%C，未消化の脱水汚泥中化石炭素割合は 10.9%C と報告しており[6]，**Fig. 3** の濃度範囲とも概ね整合し，嫌気性消化の影響が主要因である可能性が示唆された。

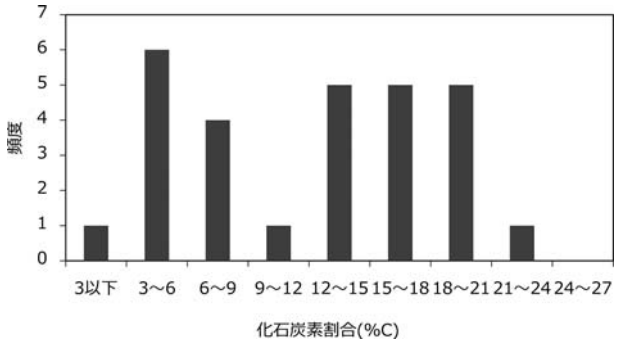


Fig. 3　Histogram of fossil carbon percentage in dewatered sludge of 28 species

3. 2　化石炭素割合と汚泥性状の相関

28 種類の脱水汚泥については，前述のように本研究グループにて強熱減量，元素組成，発熱量を明らかにしている[9]。そこでこれらのデータと，化石炭素割合との相関を評価した。ここで化石炭素割合は 2 回測定値のそれぞれを用い，汚泥性状データは，各季節の算術平均値を用いた。**Table 2** に化石炭素割合と各汚泥性状パラメータの線形相関における相関係数と p 値を示す。表より，明確に高い相関を示すパラメータはなかったが，強熱減量，高位発熱量，C，H，O な

Table 2　Correlation coefficients and p-values for linear regression between fossil carbon and each sludge property parameter in 28 sludge species

	相関係数	p 値
含　水　率	−0.0477	0.727
強 熱 減 量	**−0.314**	**0.0184**
高位発熱量	**−0.307**	**0.0214**
低位発熱量	−0.0783	0.566
C	**−0.331**	**0.0126**
H	**−0.293**	**0.0286**
N	0.0522	0.702
O	**−0.294**	**0.0277**
S	0.201	0.138
Al	0.134	0.323
Ca	**0.361**	**0.0063**
Fe	0.0942	0.490
K	−0.169	0.213
Mg	**0.382**	**0.0037**
P	**0.338**	**0.0108**
Si	0.189	0.164
Cl	−0.160	0.238
Ti	0.250	0.063
Ba	0.176	0.194
Na	−0.059	0.664
Zn	0.173	0.203
Cu	0.191	0.159
Mn	0.139	0.306
Br	−0.216	0.110
Ni	0.0942	0.490
Pb	0.0616	0.652
Cr	0.117	0.393
Cd	0.154	0.256

（$p < 0.05$ is in bold）

ど汚泥中の有機分を示すパラメータと化石炭素割合の間には弱い負の相関がみられた。この結果は有機分の減少した消化汚泥等は化石炭素割合が高くなる可能性があり，**Fig. 3** の結果を支持するものである。すなわち，化石炭素の由来成分の多くは，難嫌気分解性を有することが予想され，Liu らの結果[6]とも矛盾しなかった。逆に Ca，P，Mg などの無機成分とは弱い正の相関がみられた。嫌気性消化によって汚泥中の有機成分が分解され消化ガスへ移行した結果，これらの元素の乾燥汚泥ベースでの濃度は高くなる傾向にあり[9]，多くの化石炭素と同様の挙動を示すことによるものとも考えられたが，同様の挙動を示す無機成分である Si や Ba[9]などとの相関は高くなく，化石炭素の由来物質が Ca，P，Mg などの元素を特異的に含んでいる可能性も示唆された。

3. 3 化石炭素割合と下水処理システム構成との相関

前述のように 28ヵ所の下水処理場は，脱水汚泥性状に影響を与えると想定されるシステム構成が網羅的にカバーできるように選定されたものである。そこで，多変量解析の数量化一類を用いて，下水排除方式，消化の有無，脱水の調質条件，および脱水機種の脱水汚泥中化石炭素割合に与える影響を明らかにした．数量化一類とは，目的変数を量的変数で，説明変数が質的変数（以下アイテム変数とする）の場合の重回帰分析に相当する方法である．アイテム変数としては，下水排除方式（2 カテゴリ），消化の有無（2 カテゴリ），脱水の調質条件（2 カテゴリ），脱水機種（5 カテゴリ）とした。目的変数は，化石炭素割合とし 2 回測定値のそれぞれを用いた。数量化 1 類は，統計解析ソフトウェア JMP®（Ver 17.0, SAS Institute Inc.）を用いた。

数量化一類の結果，重相関係数が 0.584，寄与率が 0.341，自由度調整済寄与率 0.245 であり，今回のアイテム変数では，化石炭素割合を高い相関で表現できるわけではなかった。**Table 3** にカテゴリスコアや p 値を示す。各カテゴリ変数の影響度は，各カテゴリ変数の p 値が十分に低く，カテゴリスコアが大きいことにより判断される．この観点からは，表より，汚泥種，すなわち嫌気性消化の有無が高い影響度を有すると考えられた．具体的なカテゴリスコアを見ると，消化汚泥は化石炭素割合に強い正の影響を与えており，化石炭素割合の測定結果や，汚泥性状との相関分析とも同様の結果が得られた。脱水機種においてはベルトプレスを用いた場合に正の影響があるが，この原因ははっきりしなかった。

Table 3 Summary of the influencing factors on the fossil carbon ratio in dewatered sludge based on Hayashi's quantification method I

アイテム変数	カテゴリ変数	カテゴリスコア	標準誤差	t 値	p 値 (Prob>|t|)
下水排除方式	合流	−0.448	1.27	−0.35	0.727
	分流	0.448	1.27	0.35	0.727
汚泥種	混合生汚泥	**−4.55**	1.29	−3.53	**0.0009**
	消化汚泥	**4.55**	1.29	3.53	**0.0009**
調質方式	一液薬注	−1.29	1.25	−1.04	0.304
	二液薬注	1.29	1.25	1.04	0.304
脱水機種	遠心脱水機	−3.02	2.38	−1.27	0.211
	スクリュープレス	−4.80	2.53	−1.89	0.064
	多重円盤脱水機	−0.448	2.58	−0.17	0.863
	ベルトプレス	**6.87**	2.26	3.04	**0.0038**
	ロータリープレス	1.39	2.57	0.54	0.590

（p＜0.05 is in bold）

3. 4 脱水汚泥中の化石炭素が GHG ガス排出量に与える影響

下水処理場から GHG は，汚泥処理からは焼却由来の N_2O が主であるとされ，2019 年度は，この値は全体の 20.2% であり[1]，104.4 万 t-CO_2eq/年と算出できる。3.1 で求めた化石炭素の割合：12.8±6.40%C と，汚泥中の標準的な炭素割合 40.3±3.56DS[9]，2019 年度の汚泥焼却量：131.7 万 tDS/年[7] を用いると，全国の下水処理場における汚泥焼却から排出される化石炭素 CO_2 の量は 11.3 万～40.5 万 t-CO_2eq/年と見積もることができ，実質的な排出量に上乗せされる。これらの値は N_2O 由来も含めた汚泥処理からの直接的な GHG 排出量の 9.8% から 28.0% を占めており，Liu らの値[6]よりも低いが，個別の下水処理場での計算と全国を対象とした試算との差によるものと考えられる。

Fig. 3 では化石炭素割合が二峰性の分布であること，これには嫌気性消化の有無が考えられることから未消化汚泥および消化汚泥の焼却に分けて計算することによりこれらの値は今後より精緻化が見込めるが，バウンダリーを拡大すると，乾燥/炭化後下水処理場外でセメント原燃料化，固形燃料化など汚泥中の炭素が最終的に CO_2 となるプロセスでも，未消化/消化別に試算が必要であり。これらの点は今後の課題である。

4. 結　　論

本研究では，日本全国の 28ヵ所の下水処理場から採取した脱水汚泥中化石炭素を液体シンチレーションカウンター法により調査し，その挙動や温室効果ガス排出量全体に与える影響を予測した。以下に得られた知見を示す。

・化石炭素割合の中央値は 12.8±6.40%C であったが，ヒストグラムの分布は二峰性を示し炭素割合の低い部分と，高い部分に分けることができ，嫌

気性消化の有無によるものと推測された。

・化石炭素割合と各汚泥性状パラメータとの単相関分析を行ったところ，化石炭素割合は，強熱減量，高位発熱量，C，H，O など有機分を示すパラメータとの間に弱い負の相関を示し，嫌気性消化の影響が窺えた。

・下水処理システム構成との数量化一類の結果，重相関係数が 0.584 であり，化石炭素割合を高い相関で表現できるわけではなかったが，消化汚泥は化石炭素割合に強い正の影響を与えており，嫌気性消化の影響が確認できた。

・全国の下水処理場における汚泥焼却から排出される化石炭素 CO_2 の量は 11.3 万～40.5 万 t-CO_2 eq/年と見積もることができ，実質的な排出量に上乗せされる。これらの値は N_2O 由来も含めた汚泥処理からの直接的な GHG 排出量の 9.8% から 28.0% を占め，無視できない量であると考えられた。更なる精緻化のためには，セメント原燃料化や固形燃料化への影響も含め，未消化/消化別に分けて試算することが必要である。

・化石炭素の由来成分については，難嫌気分解性を有することが予想されたが，具体的な物質を明らかにすることはできかなった，今後は候補物質とされるマイクロプラスチックや界面活性剤などとの対応を評価すること，また水処理段階や，汚泥濃縮段階などより上流側での調査が求められよう。

謝　辞

本調査の趣旨を理解いただき，脱水汚泥の提供や採取にご協力いただいた各自治体の担当者，下水処理場の方々に感謝いたします．また，化石炭素の分析には，京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻環境デザイン工学講座の塩田憲司技術専門職員，Yoo Junyeong 特定研究員，修士課程の松永透馬君にご協力いただいた，ここに記し感謝申し上げます。なお，本研究は京都大学複合原子力科学研究所の 2023 年度共同利用 R5068 にて実施するとともに，JSPS 科研費基盤研究（B）23H01538，23K26232 の助成を受けたものです。

参 考 文 献

1）国土交通省水管理国土保全局下水道部ウェブサイト：脱炭素化／資源・エネルギー利用，各処理場における水処理に係るエネルギー消費量と原単位 https: //www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/content/001587778.xlsx（閲覧日 2024/7/15）

2）IPCC. Wastewater Treatment and Discharge. In 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories; Institute for Global Environmental Strategies（IGES）: Hayama, Japan, 2006; 5, 6-22.

3）Law, Y., Jacobsen, G. E., Smith, A. M., Yuan, Z., & Lant, P.（2013）. Fossil organic carbon in wastewater and its fate in treatment plants. Water Research, 47（14）, 5270-5281.

4）Tseng L. Y., Robinson A. K., Zhang X., Xu X., Southon J., Hamilton A. J., Sobhani R., Stenstrom M. K., Rosso D.: Identification of preferential paths of fossil carbon within water resource recovery facilities via radiocarbon analysis, Environmental Science & Technology, Vol. 50, No. 22, pp. 12166-12178（2016）

5）IPCC: 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Calvo Buendia, E., Tanabe, K., Kranjc, A., Baasansuren, J., Fukuda, M., Ngarize S., Osako, A., Pyrozhenko, Y., Shermanau, P. and Federici, S.（eds）. Published: IPCC, Switzerland（2019）

6）Liu, C., Oshita, K., Takaoka, M. and Fukutani, S.: Behaviors of fossil and biogenic carbon in sewage sludge treatment processes and their impacts on greenhouse gas emission, Chemical Engineering Transactions, Vol. 83, pp. 97-102（2021）

7）日本下水道協会：下水道統計（平成 25 年度版），Vol. 70（2015）

8）Mahzoun, Y., 大下和徹，高岡昌輝，藤森崇：下水汚泥脱水ケーキの全国組成調査による有機物構成元素を中心とした変遷推定と高位発熱量の予測，下水道協会誌論文集，Vol. 54, No. 659, pp. 86-95（2017）

9）Chen, M., Oshita, K., Mahzoun, Y, Takaoka, M., Fukutani, S. and Shiota, K.: Survey of elemental composition in dewatered sludge in Japan, Science of the Total Environment, Vol. 752, 141857（2021）

10）ISO 21644: 2021 Solid recovered fuels ― Methods for the determination of biomass content（2021）

11）高田茂，斎藤正明，長谷川純子：天然物中の炭素 −14 濃度の簡便な測定法，東京都立産業技術研究所研究報告，Vol. 3, pp. 59-62（2000）

12）Edler R., 2009, The use of liquid scintillation counting technology for the determination of biogenic materials, LSC 2008 in Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, 261-267.

13）Uemoto M., 2010, Concept of detection limit and quantification limit, Japan Society for Analytical Chemistry, 5, 216-221.