

〈研究発表〉

徳島県内事業所排水の TRE/TIE 事例

山本 裕史¹⁾, 池幡 佳織²⁾, 安田 侑右²⁾, 田村 生弥²⁾, 鑪迫 典久³⁾

¹⁾ 徳島大学大学院 ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 (〒770-8502 徳島市南常三島町 1-1,
E-mail: hiroschi@tokushima-u.ac.jp)

²⁾ 徳島大学大学院 総合科学教育部 (〒770-8502 徳島市南常三島町 1-1)

³⁾ 国立環境研究所 環境リスク研究センター (〒305-8506 つくば市小野川 16-2)

概要

徳島県内の事業所 5 箇所の放流水について、現在環境省が検討中の米国の WET (全排水毒性) に準じた水生生物 3 種 (魚、ミジンコ、藻類) の亜慢性的生態毒性試験を実施した結果、2 事業所から、特にミジンコの繁殖に対する顕著な毒性が検出された。その 2 事業所の協力を得て、所内工程や水処理プロセスの検討等を実施し、その結果、1 事業所では無機系の処理剤が、もう一方の事業所では工程で発生する無機系イオンについての毒性の影響が大きいことがわかった。

キーワード: 全排水毒性(whole effluent toxicity), 毒性同定評価(toxicity identification evaluation), 毒性削減評価(toxicity reduction evaluation)

1. はじめに

現在、わが国の水質汚濁防止法の対象となる特定事業場の数は、平成 23 年 3 月現在で約 26 万 7000 件ののぼる¹⁾が、全国一律排水基準に加えて放流先水域に応じて都道府県による上乗せ基準を設定することで、深刻な水質汚濁の防止に効果を示してきた²⁾。基準の対象として、重金属や有機塩素系溶剤などの健康項目 28 種と BOD や COD など生活環境項目 15 項目が設定されている³⁾が、これは現在、国内で使用される数万種という化学物質数に比べて極端に少なく、本年 5 月に発生した利根川水系でのヘキサメチレンテトラミンのような未規制物質による水質事故のほか、それぞれの物質の複合的な影響についても対応できていない。また、規制対象物質や項目は増加し続けており、そのモニタリングのコストや手間などは事業者そして規制側にとっても大きな負担となっている。

こういった背景から、諸外国では、化学物質個別の基準に加えて生物応答 (バイオアッセイ) による排水の評価・管理が広く用いられてきた。その代表例が、1985 年から実施される米国の Whole Effluent Toxicity (WET: 全排水毒性) のシステム⁴⁾、放流先水域の生物調査も含むカナダの Environmental Effect Monitoring⁴⁾、ドイツの排水令やフランスの排水の生態毒性に基づく課金システム⁵⁾、昨年開始された韓国の WET⁶⁾などである。国内でも、環境省が 2009 年以来、米国 WET を参考にしてバイオアッセイを用いた排水の評価・管理システムに関する検討をおこなっている⁷⁻⁹⁾。

国内で、バイオアッセイを排水に適用して評価した

報告例は 1970 年代初頭に瀬戸内海西部の工場排水にメダカやウニの胚を適用した例¹⁰⁾や、1980~90 年代にかけて富山県内事業所排水に魚類、ミジンコ、藻類ほかの急性試験を適用した例¹¹⁾などがあるが、米国の WET で中心的な役割を果たす高感度の亜慢性的試験を適用した例は、鑪迫らによる製紙・パルプ工場¹²⁾や化学工場¹³⁾などへの適用例などにとどまっていた。そこで、われわれは国内版 WET の導入に向けた先行的調査として、一般事業所¹⁴⁾や下水処理施設¹⁵⁾などの徳島県内の水質汚濁防止法対象事業場 10 箇所以上について、米国 WET の亜慢性的水生生物 3 種 (魚類、ミジンコ、藻類) の試験法を用いた試験を実施してきた。しかしながら、実際に国内に米国 WET に類似したシステムを導入する場合に重要になってくるのは、排水に毒性が検出された際の毒性削減評価 (Toxicity Reduction Evaluation: TRE) やそのプロセスの 1 つである毒性同定評価 (Toxicity Identification Evaluation: TIE) である¹⁶⁾。この TRE/TIE の事例は、WET が導入されて久しい米国では相当量ある¹⁷⁾が、わが国では報告例¹⁸⁾はまだまだ少ない。そのことから、本研究では、徳島県内の事業所 2 箇所の協力を得て、ミジンコに対する毒性影響を指標として TRE/TIE の実施を試みたのでその結果の一部を紹介する。

2. 実験方法

2.1 水試料の採取・前処理および事業所聴き取り調査

2008 年 10 月から 2009 年 11 月にかけて、対象とした徳島県内の X および Y 事業所の放流水について、魚類、ミジンコ、藻類の亜慢性的試験を 3 回ずつ実施した。その結果、特にミジンコに対する毒性が強いことがわ

かったために、2009年10月から11月にかけて水処理施設の前後での採水と試験、事業所の排水担当者への配管・工程ならびに毒性候補物質の聴き取り調査を実施した。採取した水は、氷冷して速やかに実験室に持ち帰り、大きなごみを2mmのふるいで取り除いた後、水生生物を用いた試験に供した。

2.2 ミジンコ繁殖試験

ミジンコ繁殖阻害試験は、USEPAのWET Test Method No.1002¹⁹⁾ならびにEnvironmental Canadaのガイドライン²⁰⁾に準拠し、生後24時間以内のニセネコゼミジンコ(*Ceriodaphnia dubia*)の仔虫を用いて試験を行った。排水は5濃度区(排水については6.3~100%:公比2)およびブランクを用意し、各濃度区10匹ずつ(1容器につき1匹)曝露した。半止水式で曝露期間は8日間とし、曝露終了後、死亡した親ミジンコ数と3腹目までの累積産仔数を調べ、それぞれ7日間の半数致死濃度(LC₅₀)と産仔数の最大無影響濃度(NOEC)を算出した。

2.3 TRE/TIE手法

TRE/TIEの手法については、米国ではFig.1に示すような方式で実施される²¹⁾。先述した聴き取りの結果から、まずは用水および水処理前の試料のミジンコを用いて毒性試験を実施した。さらに、水処理や事業所内工程での毒性候補物質のミジンコを用いた毒性試験と当該物質の濃度比較によるTIEを実施した。

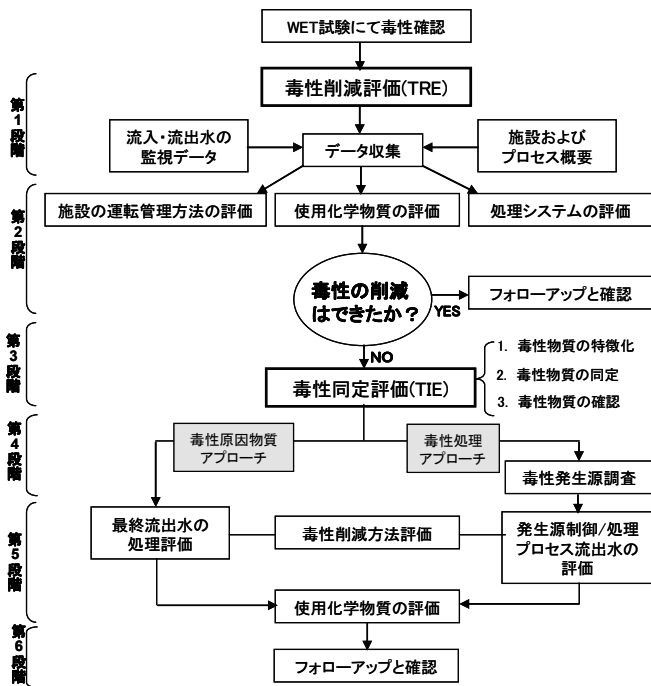


Fig.1: Flow Chart of Toxicity Reduction Evaluation (TRE) and Toxicity Identification Evaluation²¹⁾.

2.4 化学分析

基本的な水質項目として、pH や DO、電気伝導度(EC)、水温などはポータブル水質測定装置(HORIBA D-55 および HACH-40Qd)を用いて測定した。元素・イオン等の濃度測定は工場排水試験法²²⁾に準ずる形で実施した。

3. 結果および考察

3.1 対象事業所の放流水の試験結果

2008年から2009年にかけてX事業所およびY事業所の放流水は3回ともミジンコに対して強い毒性を示した。その一例をFig.2に示す。Fig.2に示すように左側の事業所Xでは排水6.25%という低濃度から繁殖に対する非常に強い影響が検出され、12.5%以上では親ミジンコの大半が死亡した。一方、事業所Yでは50%で繁殖に影響が検出され、100%では親ミジンコがすべて死亡した。

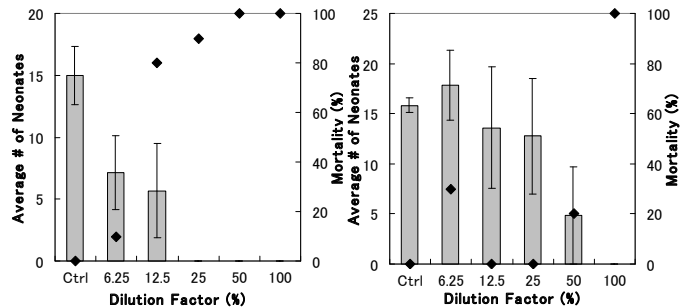


Fig.2: Results of Daphnia Reproduction Tests for the Effluent of Factories X (left) and Y (right).

3.2 X事業所の事例

まずは、事業所担当者との協議に基づいて、事業所内の各工程に使用されている用水(地下水の原水)及び放流前の未処理の排水についてミジンコ繁殖毒性試験を行った。用水では100%でのみ繁殖に有意な影響が検出されたが、50%以下では有意な影響は検出されなかった。そこで、次に未処理の排水について毒性試験を実施したところ、用水と同様に100%のみに影響が認められたが、50%以下では有意な影響は検出されなかった。

このため、次に廃水処理システムの評価に焦点を定めた。X事業所では、主として凝集沈殿が行われている。そこで処理工程での使用試薬(無機系処理剤Aおよび有機系処理剤B)に注目した。実際に排水処理で使用している処理剤AおよびBを試験したところ、無機系のAでは処理槽中の添加濃度の1/10のレベルで毒性影響が確認されたが、有機系のBでは処理槽中の添加濃度でも影響は検出されなかった。

無機系の処理剤 A は、主として C イオンと D イオンの塩であることがわかっている。そこで、C イオンおよび D イオンと毒性が既知のイオンとの塩について毒性試験を実施した。なお、既知のイオンの毒性影響は無視できる濃度で試験を実施した。その結果を Fig.3 に示す。左側の C イオンの結果から、繁殖の NOEC が 0.34 mg/L、LC₅₀ が 3.2 mg/L であることがわかった。一方、右側の D イオンについては、NOEC が 132 mg/L、LC₅₀ が 1060 mg/L であった。これらの値は、米国 USEPA のデータベース ECOTOX²³⁾でもほぼ同程度であった。

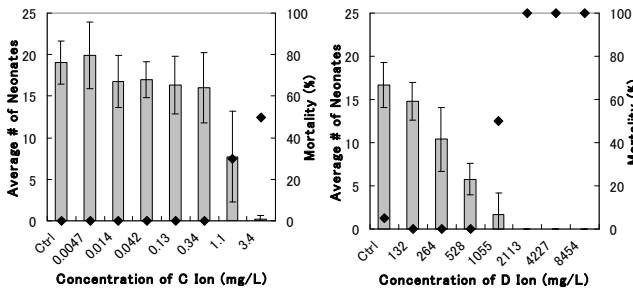


Fig.3: Results of Daphnia Reproduction Tests for the Ingredient of the Inorganic Water Treatment Agent A, C ion (left) and D ion (right).

C イオンと D イオンの放流水中濃度を化学分析したところ、それぞれ 2.5 mg/L と 24 mg/L であった。このことから、C イオンが毒性原因である可能性が高いので、C イオンを含まない、もしくは毒性の弱い処理剤の代替品の使用について事業所とともに検討を実施している。

3.3 Y 事業所の事例

Y 事業所については、事業所担当者との協議に基づいて、まず排水処理前後の試料から検討を実施することとした。排水処理前の排水処理施設流入水と処理後の放流水について同時に試験を実施した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の左側に示すように、処理前の排水処理施設流入水では低濃度でも繁殖への影響が顕著で、NOEC は 13%、LC₅₀ が 66% となった。これは、右側の放流水よりも大幅に強い毒性であり、処理過程で毒性が強まった X 事業所とは異なるケースであることがわかった。

次に、Y 事業所の工程内での使用薬品や、その使用量から毒性候補物質について協議したところ、X 事業所の処理剤の成分でもある D イオンが候補として挙げられた。そこで、この D イオンについて、排水処理施設前後での化学分析を実施したところ、処理前で 1860 mg/L、処理後で 960 mg/L とかなり高濃度であることがわかった。この濃度は、先に示した LC₅₀ 値 (1060 mg/L) と比較すると主要な毒性原因であるこ

とが推定される。

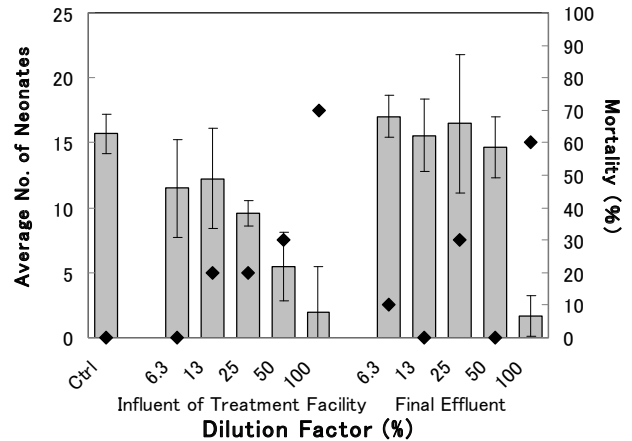


Fig.4: Results of Daphnia Reproduction Tests for the Influent and Effluent of the Wastewater Treatment Facility of Factory Y.

なお、放流水および排水処理施設流入水について、D イオンを除去する処理について、E イオンを添加・沈殿させる処理を実施した。しかしながら、E イオンを添加することで塩濃度や硬度が上昇することで、致死率には改善が見られたが、平均産仔数については改善が確認できなかった。現在、Y 事業所担当者や排水処理施設管理業者との検討を行っているところである。

4. おわりに

本研究では、徳島県内の水質汚濁防止法対象事業所のうち、最終放流水にミジンコ繁殖毒性が検出されて協力が得られた 2 事業所を対象に、TRE/TIE に関する先行的研究を実施した。今後、国内での WET の導入が検討されている中で、事業所にとってはその毒性の削減や原因の同定という TRE/TIE が重要な問題となってきている。そのため、さらなる事例研究を積み重ね、既存の毒性データと合わせて、毒性候補物質や事例のデータベースや診断手法作りが重要なポイントとなると考えられる。

参考文献

- 1) 環境省：平成 22 年度水質汚濁防止法等の施行状況について（お知らせ），記者発表資料，(2011)
- 2) 環境省：水環境関係ホームページ(<http://www.env.go.jp/water/mizu.html>) (Last accessed on Jul. 31, 2012)
- 3) USEPA: WET Implementation Guidance, EPA 832-B-04-003 (2004)
- 4) Environment Canada: National Environmental Effects Monitoring Office (<http://www.ec.gc.ca/esee-eem/>) (Last accessed on Jul. 31, 2012)
- 5) E. A. Power, and R. S. Boumphrey: International Trends in Bioassay Use for Effluent Management, Ecotoxicology, Vol.13, pp.377-398 (2004)
- 6) Korea Ministry of Environment: Water Environment Man-

- agement Master Plan Outline (2006~2015)- Clean Water, Eco River 2015-, Korea Environmental Policy Bulletin, IV, 3 (2006)
- 7) 環境省: WET 手法を活用した排水規制手法検討調査, 平成 21 年度環境省予算(案) 主要新規事項等の概要 (2009)
 - 8) 環境省, 国立環境研究所: 米国における WET システムに関するセミナープログラム・講演資料 (2010)
 - 9) 環境省, 国立環境研究所: 諸外国における生物応答を用いた排水評価・管理に関するセミナープログラム・講演資料 (2012)
 - 10) 浮田正夫, 中西弘, 小林直正: ウニ卵による生物検定, 衛生工学研究討論会講演論文集 Vol.14, pp.122-129 (1978)
 - 11) 楠井隆史, C. Blaise, 佐藤美和子, 清水宏裕, 田嶋美樹, 筒井孝次: 富山県内の産業排水の生態毒性評価, 環境工学研究論文集, Vol.33, pp.215-226 (1996)
 - 12) 鐘迫典久: 紙パルプ工場排水の生物影響と評価法, 紙パルプ技術協会誌 Vol.55, No.8, pp.1110-1109 (2001)
 - 13) 野中祥之, 内田弘美, 水上春樹, 鐘迫典久: WET 法による新しい工場排水管理への試み-2, 第 18 回環境化学討論会講演要旨集, pp.254-255 (2009)
 - 14) 山本裕史: WET 手法を利用した排水管理の実際-徳島県内事業所の排水に対する WET 試験適用例-, 資源環境研究, Vo.47, No.5, pp.76-82 (2011)
 - 15) 山本裕史, 安部香緒里, 池幡佳織, 安田侑右, 中村友紀, 鐘迫典久: 徳島県内の下水処理施設放流水を対象にした WET 試験, 環境工学研究論文集, Vol.47, pp.727-734 (2010)
 - 16) USEPA: Clarifications Regarding Toxicity Reduction and Identification Evaluations in the National Pollutant Discharge Elimination System Program (2001)
 - 17) Norberg-King, T. J., Ausley, L. W., Burton, D. T., Goodfellow, W. L., Miller, J. L., and Waller, W. T.: Toxicity Reduction and Toxicity Identification Evaluations for Effluents, Ambient Waters, and Other Aqueous Media, SETAC Press, (2005)
 - 18) 野中祥之, 内田弘美, 水上春樹, 鐘迫典久: WET 法による新しい工場排水管理への試みと実証試験結果-2, 第 18 回環境化学討論会講演要旨集, pp.834-835 (2009)
 - 19) USEPA: Short-term Methods for Estimation the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms, Fourth Edition, EPA-821-R-02-013, (2002)
 - 20) Environment Canada, Biological Test Method: Test of Reproduction and Survival Using the Cladoceran *Ceriodaphnia dubia*, EPS1/RM/21, Second Edition, (2007)
 - 21) 鐘迫典久, 水上春樹: 今後期待される環境管理手法~WET(生物指標を用いた水質評価), バイオサイエンスとインダストリー, Vol.67, pp.32-38, (2009)
 - 22) 日本規格協会: 詳解工場排水試験法改訂 3 版. (1998)
 - 23) USEPA: ECOTOX Database (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>) (Last accessed on Jul 31, 2012)