

水生生物の保全に係る水質環境基準について(検証)

1) 本検討の枠組等については国際的にも調和のとれたものであり、根幹に関しては特段の意見はない。

2) 他方、導出手順の詳細について

・ 前回専門委員会において、藻類に関しては慢性毒性と急性毒性を分けるのは困難であり、よって急性慢性毒性比を魚類及び甲殻類と同列に考えてよいのか、という趣旨の疑問を呈した。

・ 藻類のみについて急性慢性毒性比を解析すると化審法の際に提示されたデータでは幾何平均値は「4」となる。この値は、魚類及び甲殻類の急性慢性毒性比を原則「10」としたものと比べ、小さい。このため、藻類(増殖阻害)を用いた急性慢性毒性比を適用する際には、「4」を原則として用いるべきと考える。

3) また、IPCS・EHC や最近の毒性考察した試験結果を勘案し、亜鉛について導出された基準値について考察してみた。内容については別紙に添付する。

結論的には、亜鉛については、淡水域 30 µg/L、海域 20 µg/L 及び海域特別域 10 µg/L は妥当と思量した。

別紙

1. 亜鉛の水質環境基準導出についての考察

A. 生態系に留意した水環境保全のための許容濃度導出の方法としては、今回示されている方法はほぼ妥当なものである。しかしながら、特定の一種の生物のしかも唯一の学術論文に依って基準の数字が決まってしまうのではなく、専門家の総合的判断（エキスパートジャッジメント）が働くことが必要と考えられる。亜鉛の環境基準設定においては、亜鉛が身近な金属として身の回りに多く用いられていること、亜鉛が生物にとって必須な元素であること、その毒性（及び必須性も）は化学形に依存することなどから、単に実験室における毒性学的なアプローチだけでなく、エキスパートジャッジメントを含め総合的な科学的知見をもって、判断することが必要である。

亜鉛の環境基準は、生活環境項目として位置づけられ、その目標は広く水生生態系の保全を目指すものではあるが、より直接的には水産資源の保全を背景としており、この点がもっとも意識されるべきリスク評価の対象となっている。日本水産資源保護協会は、水産用水の水質基準を提示している。それによれば水産用水基準として淡水 $1 \mu\text{gZn/L}$ 、海水 $5 \mu\text{gZn/L}$ が示されている。一方で、亜鉛は生活系及び鉱工業系からの人為的起源により（及び自然的起源もあり）陸水、海水にそれ以上の高濃度で検出されることが少なくない。安全側に偏りすぎることなく、可能な限り精密に許容濃度をみきる上で許容濃度値は、多くの専門家の知恵が求められる。

B. 淡水系の基準レベルについて

B-1 淡水魚

水産用水基準としては、亜鉛濃度として $1 \mu\text{g/L}$ の数値が示されている。この根拠となったものは、ニジマス仔魚への急性毒性（28日間 LD_{50} 値） $10 \mu\text{g/L}$ であり、これに $1/10$ をかけて $1 \mu\text{g/L}$ が導出されている。（文献1）

WHO（IPCS）の環境保健クライテリア（EHC）において淡水生物に対する毒性結果がかなり良くとりまとめられている（文献2）。長期・慢性毒性に対応した淡水魚の無影響濃度（NOEC）又は、許容濃度（MATC）は7種の淡水魚について求められており、 $80.6 \mu\text{g/L}$ から $852 \mu\text{g/L}$ に分布している。一方、急性毒性（ LC_{50} 値）はより多くの魚について求められており、魚種、魚のライフステージにより $61 \mu\text{g/L}$ から $52,000 \mu\text{g/L}$ まで広く分布している。一般的に成魚は強く、ふ化直後の魚は弱い。また、水の硬度やフミン質濃度が高い時、亜鉛の毒性は弱くなる。

ニジマス等のサケ・マス類は特に幼稚魚において亜鉛の急性毒性をうけやすい。近年の新たな研究報告を含めると、ニジマスの急性毒性（ LC_{50} 値）は $100 \mu\text{g/L} \sim 7,210 \mu\text{g/L}$ に分布している（表1,表2）。ニジマスの成魚（若魚を含む）での LC_{50} 値は、 $1,760 \mu\text{g/L}$ （硬度 83mg/L ） $\sim 2,600 \mu\text{g/L}$ （硬度 137mg/L ）とされ、一方、ふ化直後や幼魚はより敏感であり、特に硬度が低い水において著しい。（表1）また、Cutthroat

Trout の稚魚も比較的敏感で 61 µg/L ~ 600 µg/L の LC₅₀ 値が報告されている。

ニジマスへの亜鉛の急性毒性は、硬度や pH の影響をうけることが知られている。特に硬度（でもカルシウムが重要）は重要であり、例えば軟水（硬度 10mg/L）では 103 µg/L、硬水（硬度 120mg/L）では 1,800 µg/L とされる。亜鉛の急性毒性には大きな幅がみられるが、これらの各種のデータの中央値（50 パーセントイル）をとると 257 µg/L であり、その 1/10 は 26 µg/L に相当する。ニジマスと同じように亜鉛に弱い魚として Mottled Sulpin(Cottus Bairdi)があり、30d-LC₅₀として 32 µ/L が報告されている。（文献 5）

WHO (IPCS) EHC

Organism	Size/age	Stat/flow	Temp ()	Hardness (mg/litre)	pH	Zinc salt	Parameter	Concentration (mg/litre)	Reference
Rainbow trout	alevin	stat	12	41	7.1-8.0	chloride	96-h LC ₅₀	2.17 (n)	Buhl & Hamilton (1990)
O. mykiss	0.60 g	stat	12	41	7.1-8.0	chloride	"	0.17 (n)	Buhl & Hamilton (1990)
	juvenile	flow			6.4-8.3	acetate	"	0.550 (m)	Hale (1977)
	alevin	flow	12	23	7.1		"	0.815 (n)	Chapman (1978b)
	swim-up	flow	12	23	7.1		"	0.093 (n)	Chapman (1978b)
	parr	flow	12	23	7.1		"	0.136 (n)	Chapman (1978b)
	smolt	flow	12	23	7.1		"	>0.651 (n)	Chapman (1978b)
	2.7 kg	flow	10	83	7.45	chloride	"	1.76 (n)	Chapman & Stevens (1978)
	juvenile	flow	15	26	6.8	sulfate	"	0.43 (n)	Sinley et al. (1974)
	juvenile	flow	15	333	7.8	sulfate	"	7.21 (n)	Sinley et al. (1974)
	25-70 g	flow	12.7	137	7.3	sulfate	"	2.6 (m)	Meisner & Quan Hum(1987)
	160-290 g	flow	12.9	143	7.1	sulfate	"	2.4 (m)	Meisner & Quan Hum(1987)

表 2 新しい研究報告（文献3,4）

Organism	Size/age	Stat/flow	Temp ()	Hardness (mg/litre)	pH	Zinc compound tested	Parameter	Concentration (mg/litre)	Reference
Rainbow trout (Oncorhynchus mykiss)	3-10 g	stat	10	10	5.8	sulphate	96-h LC ₅₀	0.103(n)	Alsop et al.(1999)
			10	120	8.0	sulphate	96-h LC ₅₀	1.8(n)	Alsop et al.(1999)
	0.263-1.6 g	flow	8	30	6.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.109(n)	Hansen et al. (2002)
			8	30	6.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.124(n)	Hansen et al. (2002)
			8	30	7.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.0533(n)	Hansen et al. (2002)
			8	30	7.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.0268(n)	Hansen et al. (2002)
			8	30	7.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.0239(n)	Hansen et al. (2002)
			8	90	7.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.184(n)	Hansen et al. (2002)
			8	90	7.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.257(n)	Hansen et al. (2002)
			12	30	7.5	sulphate	120-h LC ₅₀	0.333(n)	Hansen et al. (2002)

B-2 淡水無脊椎動物

WHO (IPCS) の EHC で、淡水無脊椎動物のうち比較的大型種である巻貝や 2 枚貝においては 3,200 µg/L ~ 28,100 µg/L の高い LC₅₀ 値が報告されている。一方ミジンコなどの小型種は相対的に敏感であり、その LC₅₀ 値は 40 µg/L ~ 2,290 µg/L にある。これらのデータ（15 データ）の中央値（50 パーセントイル）は 240 µg/L である。仮にこの 1/10 を NOEL とするとすると、24 µg/L が導出される。尚、亜鉛濃度の比較的高い培地で飼育すると、耐性を獲得することが知られている。

B-3 淡水藻類

淡水藻で最も低濃度での影響は *Raphidocelis subcapitata* (旧名 *Selenastrum Capricornutum*) でみられており、72-h EC_{50} (成長) で $150 \mu\text{g/L}$ 、その NOEC が $50 \mu\text{g/L}$ (van Woensel 1994) 及び $170 \mu\text{g/L}$ その NOEC として $30 \mu\text{g/L}$ (van Grinneken 1994) が報告されている。一方 *Chlorera vulgaris* は 96-h EC_{50} 値は $2,400 \mu\text{g/L}$ であり、敏感ではない。

B-4 淡水域毒性データのとりまとめ

WHO (IPCS) の EHC では、 $20\text{-}50 \mu\text{g/L}$ の可溶体の亜鉛濃度は、軟水 (硬度 $100 \mu\text{g/L}$ 以下) での淡水域生物に悪影響を与えている。悪影響の程度にもよるが、 $30 \mu\text{g/L}$ の基準レベル (全亜鉛濃度) は、影響が最小限である限界と考えられる。尚、ニジマスをはじめとする河川上流部の清浄域に生息する一部の魚が亜鉛の毒性に敏感であることには今後とも注意をしていく必要がある。

C . 海域

C-1 WHO (IPCS) の EHC では、海域の生物に対する毒性影響の記述は余り多くない。海水は、カルシウムを多く含むため、魚の急性毒性は軽減される。このため魚への毒性は淡水系に比較して低い。一方で、比較的強い毒性が、貝、ウニ、甲殻類の幼生や藻類にあらわれる。低濃度で影響ありとされる報告として以下のものが記されている。

カキ (*Crassostrea rirginica*)、二枚貝 (*Mercenaria mercenaria*)、ムラサキガイ (*mytilus edulis*) の胚発生、幼生成長の EC_{50} 値として $310 \mu\text{g/L}$ 、 $61.6 \mu\text{g/L}$ 、 $60 \mu\text{g/L}$ としている。

また赤アワビ *Haliotis rufescens* の 48-h EC_{50} (発生) 9日 EC_{50} (変態) をそれぞれ $68 \mu\text{g/L}$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ としている。NOEC としてそれぞれ $37 \mu\text{g/L}$ 、 $19 \mu\text{g/L}$ としている。

Yellow Crab の胚についての報告では $10 \mu\text{g/L}$ で有害な減少があるという報告がある。

C-2 水産用水基準の海域設定に対して、かなり多くの論文が引用されている。基準設定の判断材料となっているのは、海藻、アワビ類、甲殻類の急性毒性値である。珪藻 *Skeletonema costatum* の増殖阻害濃度 $20 \mu\text{g/L}$ 、緑藻 *Ulva fasciata* の 96-h EC_{50} (配偶体の成長阻害) の $73 \mu\text{g/L}$ が引用されている。一方で大型藻であるカジメやノリへの影響は極めて高濃度 (それぞれ EC_{50} 値は $18\text{-}19\text{mg/L}$ 、 48mg/L) でのみ見いだされている。アワビ類 (*Haliotis rufescence*) の胚の 48-h EC_{50} (殻の形態) 及び 48-h (変態) としてそれぞれ $40 \mu\text{g/L}$ 、 $34 \mu\text{g/L}$ 、マガキ幼生の着底阻害 ($10 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$ 、20 日間) やイガイ幼生の成長阻害開始濃度 $90 \mu\text{g/L}$ が引用されている。

また甲殻類としてクルマエビの 96-h EC_{50} 370 μ g/L、ウシエビ（ゾエア）の 24-h LC_{50} 73 μ g/L、コウテイエビ（ノープリウス）の 96-h LC_{50} 48 μ g/L、mud crab の発生おくれ（50 μ g/L、16 日間）が引用されている。上記の海草、アワビ類、甲殻類の急性毒性を判断基準として、5 μ g/L という水産用水基準が導出されている。

C-3 ウニの受精、発生も低濃度の亜鉛で影響を受けるとされる。WHO（IPCS）の EHC では、Dinnel 等（1989）のムラサキウニ（*Strongylocentrotus purpuratus*）ミドリウニ（*S. dreebachieusis*）及び赤ウニ（*S. franciscanus*）の 120-h 精子 / 受精試験、棘皮動物 Sand Dollar（*Dendraster excentricus*）の 72-h 試験が引用されており、それぞれの EC_{50} 値として 260, 380, 310 及び 28 μ g/L が示されている。

その後に発表された亜鉛のウニに対する毒性論文がいくつかある。

Phillips ら（文献 6）によると *Strongylocentrotus purpuratus* の 96 時間後の幼生の成長（腕の伸長程度）を観察して、亜鉛の EC_{50} 値を $97.2 \pm 21.9 \mu$ g/L（ただし、野生のうにを用いた場合）としている。受精阻害に関する彼らのデータは EC_{50} 値が 4.1 μ g/L \rightarrow 100 μ g/L と幅広い値を示しており試験の不安定さがうかがえる。Radenac G. ら（文献 7）は *Pracentrotus lividis* の亜鉛による幼生の腕の伸長への影響は 50 μ g/L 以下では影響が小さいが 250 および 500 μ g/L ではほぼ 100% に異常が認められたと報告している。King C.K ら（文献 8）は、*Sterechinus neumayeri* 6-8 日目の胞胚に対する亜鉛の EC_{50} 値は 2230 μ g/L、20-23 日の 2 腕プルテウスまでの EC_{50} 値は 326.8 μ g/L とし、それぞれ NOEC 値は 800 と 160 μ g/L であった。

Riveros L.A ら（文献 9）は受精膜形成を判断基準とした受精阻害試験を行っている。*Arabica spatuligera*（ムラサキウニ属）で亜鉛の EC_{50} 値を $116 \pm 61 \mu$ g/L と求めている。他の文献によるムラサキウニ属の値は *A. punctulata* で 110-113 μ g/L が知られている（文献 10）。

以上の試験結果から、ウニに対する亜鉛の EC_{50} 濃度は受精試験、幼生の成長試験ともに > 100 μ g/L であることから、それより十分に低い 20 μ g/L において問題が生じないと考えられる。ただ *Arabica* 属の繁殖に関しては、急性試験である受精阻害試験の数値（ $116 \pm 61 \mu$ g/L および 110-113 μ g/L）の 10 分の 1 の値である 10 μ g/L が安全値として好ましい。

尚、最近有機スズの代替品として防汚塗料に用いられる亜鉛錯塩（ジンクピリチオン）が超低濃度でウニの受精 / 発生に悪影響を与えるという論文が報告され信頼性の評価を含め留意する必要がある。

C-4 海域のまとめ

WHO（IPCS）の EHC では海域の生物への影響についての記述が少ない。毒性試験法が必ずしも国際的に確立しておらず信頼出来る論文が少ないこともあろう。とりまとめの中で、亜鉛濃度 50-100 μ g/L が、mysids に対して急性影響が、100 μ

g/L-200 µg/L が魚に対する急性影響の発現の最小濃度としている。一方で我が国の主要水産資源が海にあることを考えると、海域の生態系の保全は重要である。微細藻類、貝や甲殻類の幼生、ウニの受精等で示される亜鉛の急性毒性影響は 100 µg/L 付近或いはそれ以下の濃度でみられ、定式により導出される 10 µg/L (特別域) 及び 20 µg/L (一般海域) の基準値案には合理性がある。

参考文献

- (1) 日本水産資源保護協会「水産用水基準 2000 年版」P66 ~ 67
- (2) WHO Environmental Health Criteria 221 Zinc.
- (3) Aslop D.H. and Wood C.M. 1999, Can. J. Fish Aquat. Sci. 56, 2112-2119
- (4) Hansen J.A., Welsh P.G., Lipton J. Cacela D. And Dailey A.D. 2002, Environ Toxicol Chem 21, 67-75
- (5) Woodling, J., Brinkman S., and Albeke S. 2002, Environ. Toxicol. Chem 21, 1922-1926
- (6) Phillips B.M. 1998, Environ. Toxicol. Chem. 17; 453-459
- (7) Radenac G. 2001, Marine Environmental Research 51; 151-166
- (8) King C.K. 2001, Mar Ecol Prog Ser 215;143-154
- (9) Riveros L.A. 1999, Bull Environ Contam Toxicol 62; 749-754
- (10) Burgess M. R. 1993, Environ Toxicol Chem ETOCDK 12; 127-138