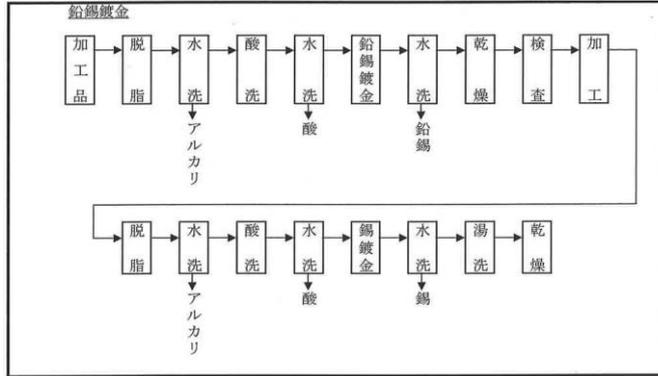


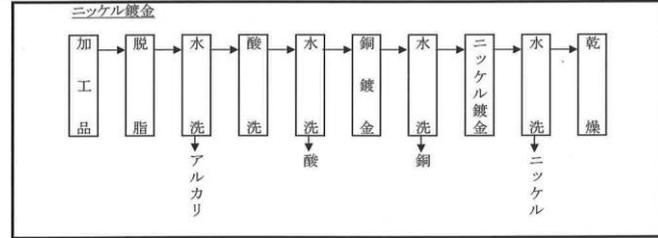
事業場毎のパイロット事業のとりまとめ例（案）  
（事業場 E）



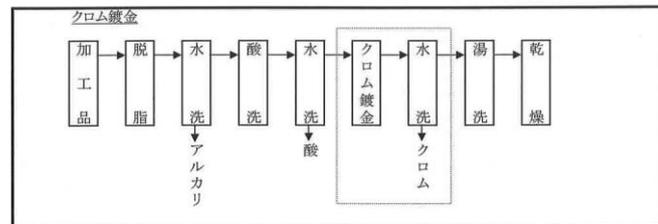
15



16



17



18  
19

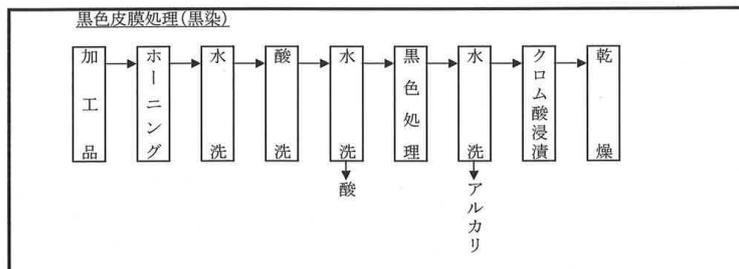
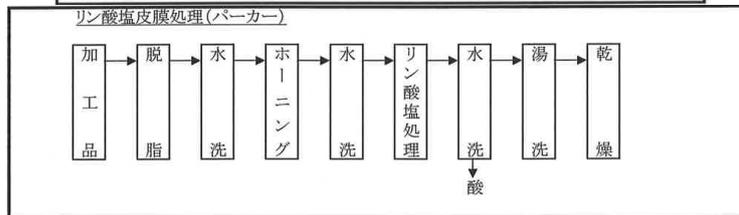
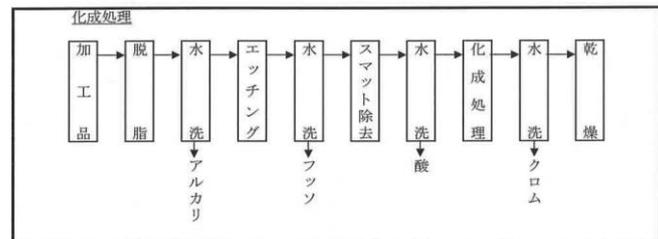
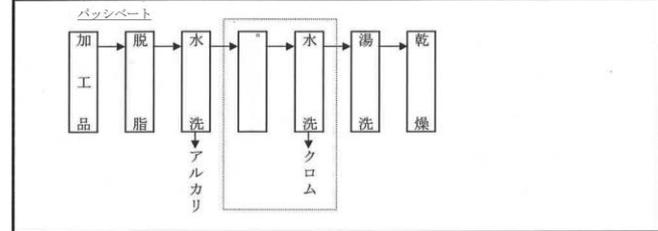


図1 製造工程のフロー

20 (2) 取組の期間、その間の主な設備等の変更点

21 事業場 E は平成 25 年度事業（平成 25 年度生物応答を利用した水環境管理手法検討調査業務 事  
22 業場実態調査）に参加しており、ミジンコに対し TU>10（排水を 10 倍希釈しても生物の致死や繁殖  
23 等に影響がみられることを意味する）となる結果が得られた（後述）。そのため、平成 25 年度から平  
24 成 28 年度の間影響低減のため、以下の排水処理設備等に関する変更が行われたが（2.（2）参  
25 照）、処理方法や設備そのものは大きく変更されていない。

26

27 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由、取組結果の活用方法・内容

28 (1) 取組の実施理由（H28 応募時）

29 事業場 E では、H27 年度以前の事業に参加し、以降約 3 年間実施可能な改善に取り組んできてお  
30 り、これにより排水の生態影響にどのような変化が生じたのかを把握するため。

31

32 (2) 取組結果の活用方法・内容

33 ※H28 時点の内容

34 平成 25 年度の結果を受けて、以下に示す生態影響低減に関連する取組が行われた。

- 35 ・ 一部の排水処理経路を変更
- 36 ・ 重金属が高濃度に含まれる廃液は、自社での排水処理から産業廃棄物として外部に委託処理  
37 するように変更（継続中）
- 38 ・ 定期的（年 1 回）な排水処理前廃液用貯槽の清掃と貯槽へ繋がる排水経路の高圧洗浄を実施  
39 （継続中）（排水処理方法・設備そのものは大きく変更していない）

40 試験の実施実績の CSR 報告書等の形での公表は未実施（今回事業の結果を踏まえ検討予定）であ  
41 る。

42 排水放流先の水生生物保全活動への利用については、放流先が下水道のため、○○○○○○○○○○  
43 ○○○○○○。

44 ※生態影響の原因調査、対策の検討を含めて行った事業場については、その旨を適宜記載する。

45

46 3. パイロット事業における具体的な取り組み内容・事業期間における取組の進捗

47 (1) 取組の経過の概要

- 48 ・ 27 年度以前の取組状況  
49 ミジンコの繁殖に対し TU>80 となる影響がみられ、金属類が原因であると推定された。藻類  
50 および魚類に対しては 80%排水濃度（最高濃度）でも生長およびふ化・生存に影響は示されな  
51 かった。

52

- 53 ・ 28～30 年度の取組の経過  
54 平成 28 年度に排水を 10 倍希釈した場合においてもミジンコに著しい影響がみられていたこ  
55 とから原因究明調査に取り組んでいる。

56 平成 29 年度は過年度の検討結果や検討会等の議論を踏まえて、以下の目的で調査を行った。

- 57 ①排水変動調査
- 58 ②経年調査
- 59 ③原因究明調査（TIE）

60

61 ①排水変動調査では、製造工程が比較的変動しない事業場において、どの程度排水の生物影響  
62 が変動するか調べるため、11 月下旬～12 月中旬に計 3 回採取し、それぞれ試験を行ったところ、  
63 藻類の TU は、1、3 回目は 2.5、2 回目は 5 で比較的変動は小さかった。ミジンコの TU は 800 ま  
64 たは>160 であったが、濃度反応曲線はほぼ同一であり、変動は小さいとみなせる。魚類に対し  
65 ては 3 回とも最高濃度でも影響はみられなかった。3 回目の排水は、試験機関内の再現性を確認  
66 するため、同時に 2 試験実施したが、同じ結果が得られた。

67 ②経年変化では、平成 25、28、29 年度に実施した 6-7 回の試験結果をまとめると、藻類に対

68 し 6 回中 1 回のみ TU>20 を示したが、影響は比較的軽微であり、50%阻害濃度 (IC50) は算出  
69 できなかった (>80%)。ミジンコへの影響は、多少変動はあるものの、7 回中すべて TU>10 の影  
70 響を示した。特に平成 29 年度の排水変動調査時 (11 月~12 月) の TU が大きく (800 または  
71 >160)、Ni 濃度が増加したことが原因であると考えられた。魚類に対しては継続して影響がみら  
72 れなかった。よって本排水では、TU>10 を一つの目安とすると、ミジンコに対する影響の改善を  
73 図ることが考えられる。

74 ③原因究明調査 (TIE) では、金属による影響を確認するため、金属をキレートする EDTA 溶  
75 液を添加して試験を行ったところ影響が低減された。よって原因物質群は金属類であることが  
76 確認された。次に金属分析結果よりニッケル (Ni) が、ミジンコに対する影響が懸念されるレ  
77 ベルで検出されており、Ni 単独試験による濃度反応曲線とほぼ一致したため、Ni が主要な原因物  
78 質であると考えられた。最後にこれまで試験した 6 排水試料の結果から、排水の TUc (=100/IC50)  
79 と、Ni 濃度を Ni 単独 IC50 で割った Ni の TUc との相関性を評価したところ、有意に正の相関  
80 が示された ( $r^2=0.99$ )。Ni の遅延性毒性の症状が観察されたことも合わせ、これらの結果から、  
81 Ni が主要な原因物質であることが確認された。

82 平成 30 年度では、Ni が主要な原因物質であることが確認されたことから、Ni の効率的な除去  
83 のための処理方法 (凝集沈殿法) について検討を行った。○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○  
84 ○○○  
85 ○○○  
86

## 87 (2) 生物応答試験による排水評価

- 88 ・ (試験結果の評価のみで経過観察をした事業場については、この項目のみを時系列で結果を  
89 整理して記載することを想定)
- 90 ・ (各生物応答試験の採水地点・タイミング、並行して行った化学分析による水質測定の結果、  
91 考えられる試験結果についての考察等を記載する)

### 92 93 1) 採取方法、前処理方法

94 すべての調査で工程排水の処理設備放流槽より採取した。表 2 に①排水変動調査および③原因  
95 究明調査で用いた排水の採取に関する情報をまとめた。ポリバケツを用いて各地点より排水を採  
96 取し、ポリビーカーを用いて採取容器を排水で 2 回程度洗って (共洗い) から、排水で容器を気相  
97 部分 (ただし取っ手部分は除く) が残らないよう満水にした。採水後は生物応答試験と水質分析を  
98 担当する、機関 2 (平成 28 年度)、機関 3 (①排水変動調査) および国立環境研究所 (③原因究明  
99 調査) に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

100 冷蔵宅配にて国立環境研究所または機関 2・3 に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシ  
101 ュ (目開き 60  $\mu\text{m}$ ) でろ過した後、①排水処理方法の検討では 1~2 ヶ月以内に、②排水変動  
102 調査では採取後 36 時間以内に生物応答試験を実施した。藻類試験では滅菌のために、さらに  
103 孔径 0.22  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

### 104 105 2) 化学分析による水質測定方法

106 排水受領後、直ちに基本水質項目の測定 (pH、DO、塩分、残留塩素) を行った。さらに試験開  
107 始時および終了時、ミジンコと魚類は換水前後に、水温、pH、DO、ミジンコ試験の場合は塩分 (電  
108 気伝導度) の測定を行った。※多くは事業場間で共通だが今後、一部事業場でアドバンストな分析  
109 を行う可能性がある。

110 また、サンプル情報を伏せた上で、分析会社等に委託し以下の項目の測定に供した。

- 111 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- 112 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- 113 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ) でろ過後、適宜希釈した試料  
114 について ICP-MS を用いて測定した。
- 115 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45  $\mu\text{m}$ ) でろ過後、適宜希釈した試料に  
116 ついて ICP-AES によりカルシウムおよびマグネシウム濃度を測定し、硬度 (CaCO3 mg/L)  
117 に換算した。

表 2 採取排水に関する情報

サンプル名		E-0	E-1
採取地点		メッキ排水処理設備放流槽	メッキ排水処理設備放流槽
採取日		2017/9/28	2017/11/29
採取時間		13:30-13:50	13:10-13:25
採取に使用した器具・装置		2L ロープ付ステンレス製バケツ	2L ロープ付ステンレス製バケツ
採取方法		グラブ採水(メッキ排水処理設備放流槽の開口部より、ステンレス製バケツを用いて貯留水を採取)	グラブ採水(メッキ排水処理設備放流槽の開口部より、ステンレス製バケツを用いて貯留水を採取)
採水容器		プラスチック製 10L 容コンテナ×1 個	プラスチック製 10L 容コンテナ×1 個 プラスチック製 1L 容コンテナ×1 個
状況	天候	くもり	くもり
	気温	24.2℃	18.3℃
排水の性状	外観(色、臭気など)	淡茶色透明(無色透明に近い) 薄い下水臭	色: 淡茶色透明(無色透明に近い) 臭気: 薄い下水臭
	水温	20.3℃	10.2℃
	pH	6.58	6.63
	COD	—	—
サンプル名		E-2	E-3
採取地点		メッキ排水処理設備放流槽	メッキ排水処理設備放流槽
採取日		2017/12/6	2017/12/19
採取時間		13:10-13:25	13:20-13:40
採取に使用した器具・装置		2L ロープ付ステンレス製バケツ	2L ロープ付ステンレス製バケツ
採取方法		グラブ採水(メッキ排水処理設備放流槽の開口部より、ステンレス製バケツを用いて貯留水を採取)	グラブ採水(メッキ排水処理設備放流槽の開口部より、ステンレス製バケツを用いて貯留水を採取)
採水容器		プラスチック製 10L 容コンテナ×1 個 プラスチック製 1L 容コンテナ×1 個	プラスチック製 10L 容コンテナ×1 個 プラスチック製 1L 容コンテナ×1 個
状況	天候	晴れ	晴れ
	気温	10.4℃	10.7℃
排水の性状	外観(色、臭気など)	色: 淡茶色透明(無色透明に近い) 臭気: 薄い下水臭	色: 淡茶色透明(無色透明に近い) 臭気: 薄い下水臭
	水温	8.7℃	5.8℃
	pH	6.57	6.88
	COD	—	—

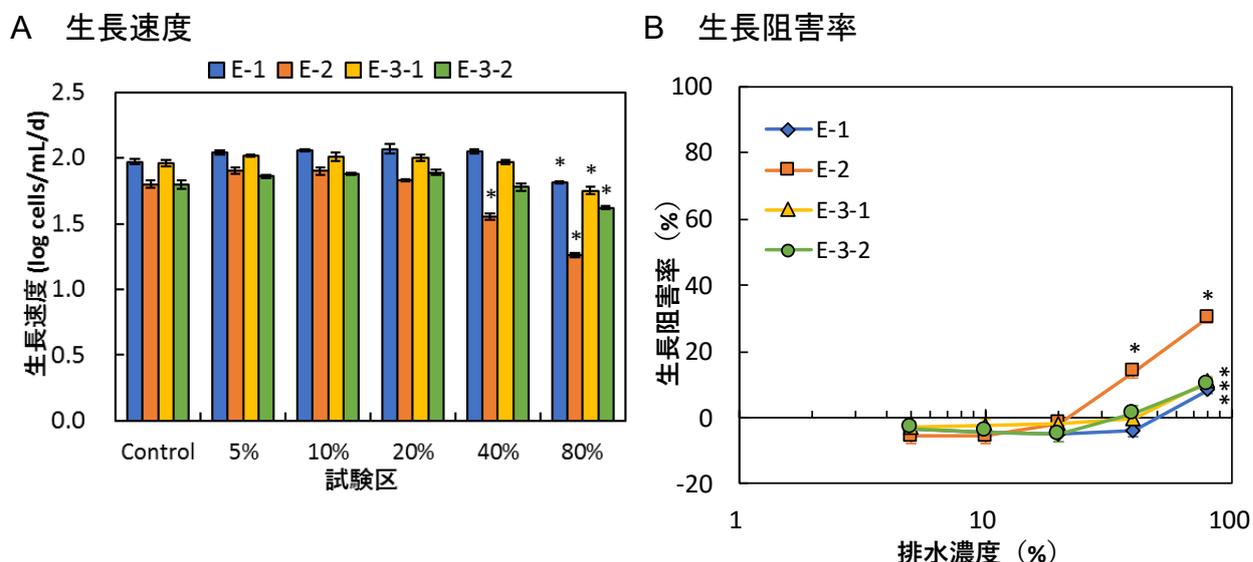
121 3) 排水変動調査

122 藻類に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU、50%阻害濃度 IC50 を表 3 に、生長  
 123 速度と生長阻害率のグラフを図 2 に示す。2 回目のみ、排水 40%濃度まで対照区と比べて有意に生長  
 124 速度が減少しており、NOEC は 20%、40%濃度区における阻害率は 14%、80%濃度区においても  
 125 30%であったため、IC50 は算出不可 (>80%) であった。1 回目および 3 回目の 2 試験 (E-3-1、E-  
 126 3-2) はともに NOEC が 40%で、濃度反応曲線 (図 3B) もほぼ一致していた。よって NOEC の変動  
 127 は±1 濃度区以内であり、藻類に対する影響の変動は比較的小さいと考えられる。

128 表 3 排水変動調査における藻類試験結果

試料名	採取年月	NOEC	TU (=100/NOEC)	IC50
E-1	H29/11 下旬	40%	2.5	>80%
E-2	H29/12 月上旬	20%	5	>80%
E-3-1	H29/12 中旬	40%	2.5	>80%
E-3-2	H29/12 中旬	40%	2.5	>80%

130  
131



132 図 2 排水変動調査における藻類生長阻害試験結果：  
 133 A 生長速度、B 生長阻害率 (平均±標準偏差、n=3(Control は 6))  
 134 \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

137 ミジンコに対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc、親ミジンコの LC50  
 138 とその逆数である TUa を表 4 に、産仔数、繁殖阻害率、親ミジンコの死亡率のグラフを図 3 に示  
 139 す。初めに 5%~80%の 5 濃度区で試験を実施したが、試験開始 2 日目に最小濃度 5%においてもす  
 140 べての親ミジンコが死亡して産仔が観察されなかった。そこで 1%から倍々希釈で 0.063%まで希釈  
 141 して再試験したところ、NOEC は E-1、E-2 とともに 0.13%となった (図 3A 左)。IC50 は E-1 で 0.49%、  
 142 E-2 で 0.28%であり、E-2 の方 TUc が大きく影響が大きいことを意味する。しかし、濃度 - 繁殖阻  
 143 害率のグラフ (図 3B) をみると、標準偏差 (エラーバーで示す) が大きく、曲線はほぼ重なって  
 144 いるため、繁殖影響は同程度であると考えられる。3 回目 (E-3-1、E-3-2) は初めから 0.625%~10%  
 145 で試験に供したが、0.625%でもほとんど産仔がみられず、繁殖阻害率は 93%および 86%であった。  
 146 NOEC、IC50、LC50 とともに 0.625%未満になってしまったため、1 回目および 2 回目より TU/TUc/TUa  
 147 が小さいように見えるが、図 2B および図 2C の濃度反応曲線はほぼ重なっており、影響はほぼ同  
 148 程度でほとんど変動していないと考えられる。

149

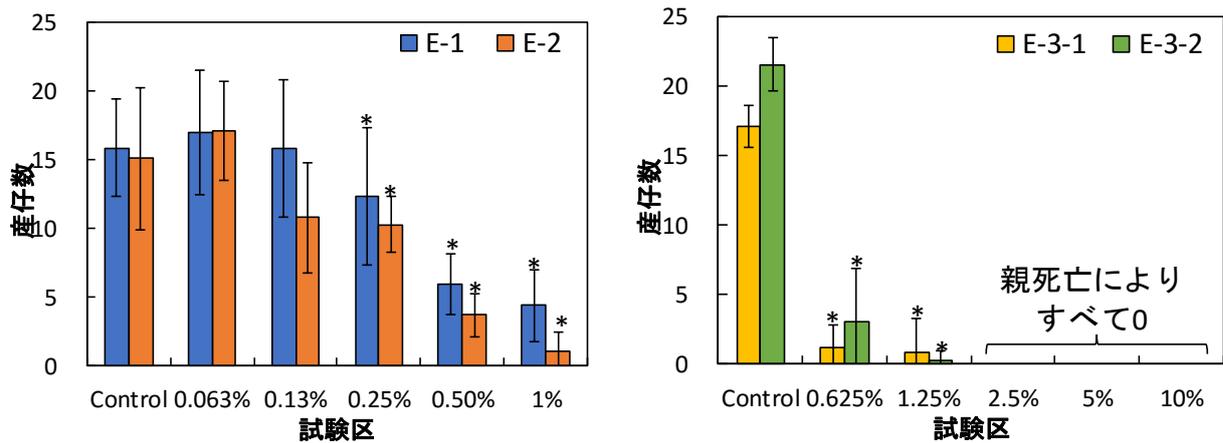
150

表4 排水変動調査におけるミジンコ試験結果

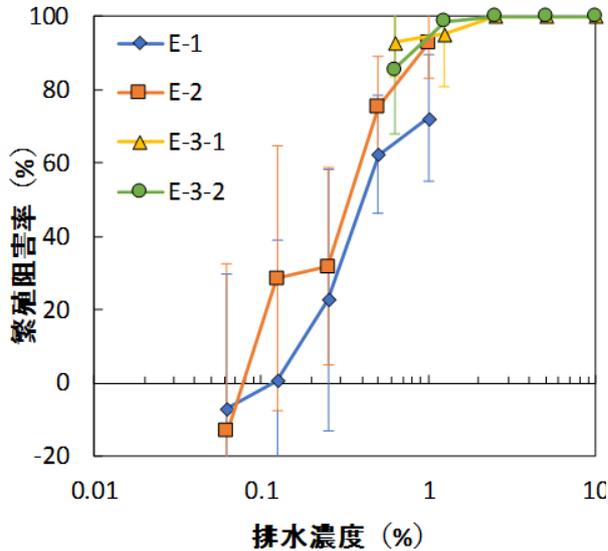
試料名	採取年月	NOEC	TU =100/NOEC	IC50	TUc =100/IC50	LC50	TUa =100/LC50
E-1	H29/11 下旬	0.125	800	0.49	203	0.48	210
E-2	H29/12 上旬	0.125	800	0.28	357	0.43	235
E-3-1	H29/12 中旬	<0.625	>160	<0.625	>160	<0.625	>160
E-3-2	H29/12 中旬	<0.625	>160	<0.625	>160	<0.625	>160

151  
152

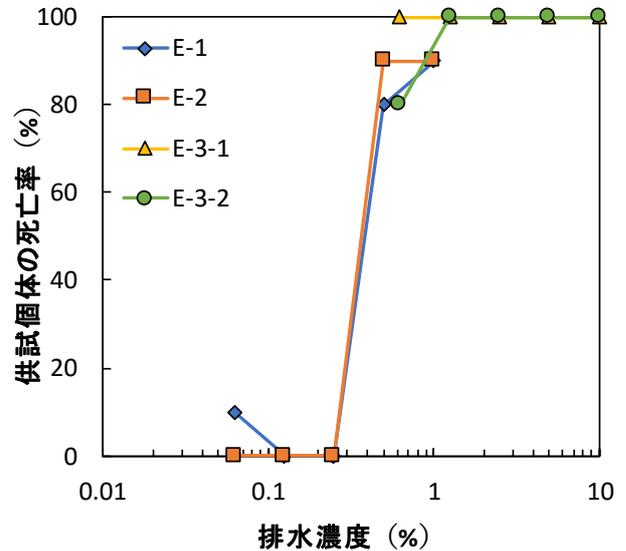
A 産仔数 (ミジンコ)



B 繁殖阻害率 (ミジンコ)



C 親ミジンコの死亡率 (ミジンコ)



153  
154  
155  
156

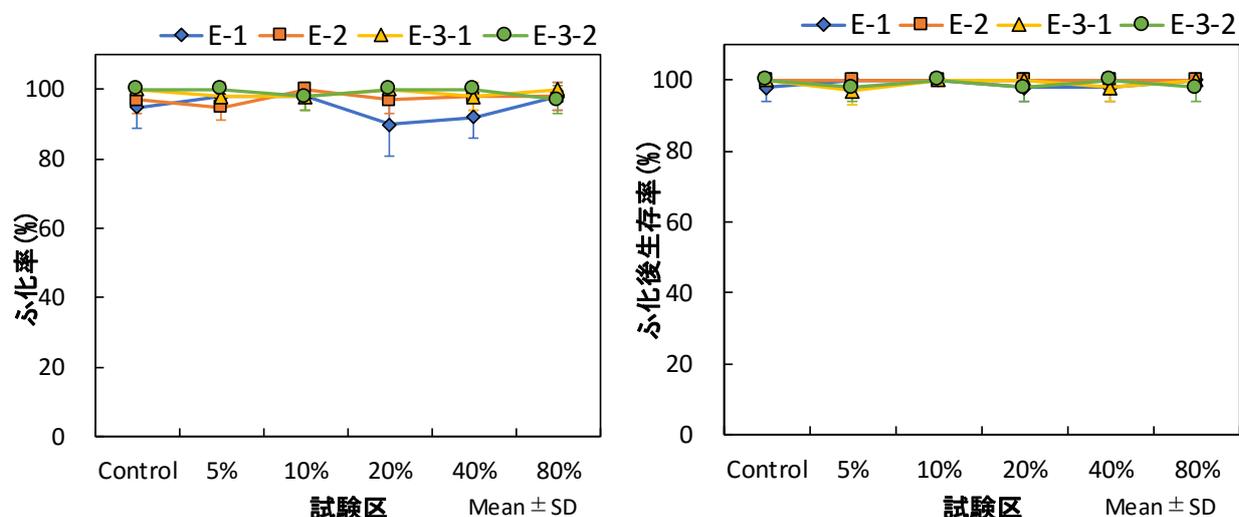
図3 排水変動調査におけるミジンコ繁殖試験結果：  
A 産仔数、B 繁殖阻害率 (平均±標準偏差、n=10)、C 親ミジンコの死亡率  
\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

157 魚類の各エンドポイントに対する NOEC とその逆数である TU を表 5 に、各試験区のふ化率、  
 158 ふ化後生存率、生存率、生存指標を図 4 に示す。  
 159 3 回ともに全てのエンドポイントに対し、対照区と比べて有意な影響はみられなかった。3 回目  
 160 の繰り返し試験も結果は同じであった。  
 161  
 162

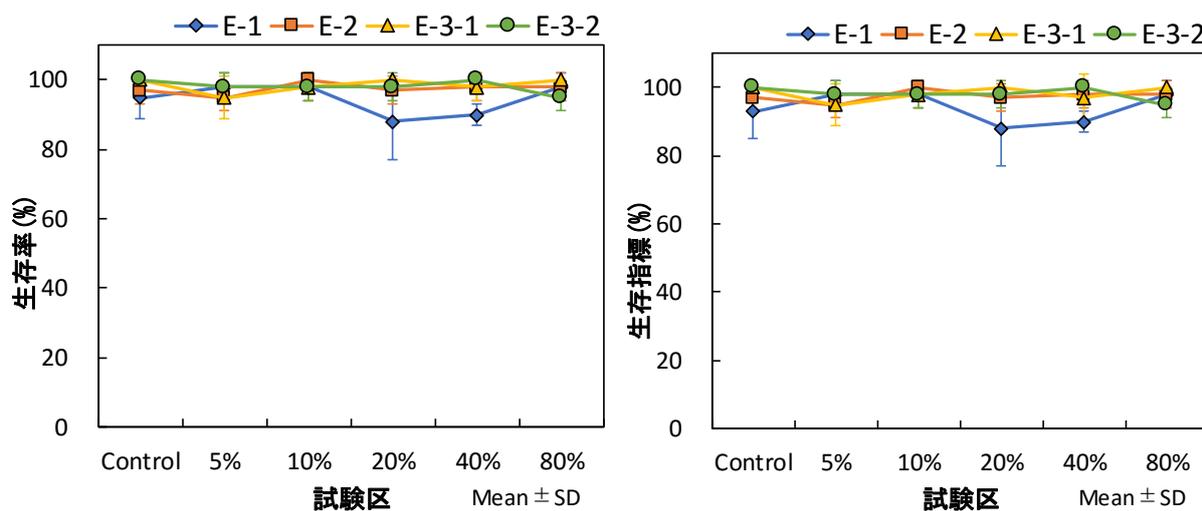
表 5 排水変動調査における魚類試験結果

Sample	NOEC (%)				TU=100/NOEC			
	ふ化率	ふ化後生存率	生存率	生存指標	ふ化率	ふ化後生存率	生存率	生存指標
E-1	80	80	80	80	1.25	1.25	1.25	1.25
E-2	80	80	80	80	1.25	1.25	1.25	1.25
E-3-1	80	80	80	80	1.25	1.25	1.25	1.25
E-3-2	80	80	80	80	1.25	1.25	1.25	1.25

163



164



165

166

167

168

図 4 排水変動調査における魚類試験結果（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）  
 \*は対照区（Control）に対して有意差があることを示す（ $p < 0.05$ ）。

169 排水変動調査における生物応答試験結果を表 6 にまとめた。すべての生物に対する影響の変動  
 170 は小さく、試験機関内の再現性も高いことが分かった。  
 171  
 172

表 6 排水変動調査における生物応答試験結果まとめ

試料名	採取年月	TU=100/NOEC			TUc=100/IC50		
		藻類	ミジンコ	魚類	藻類	ミジンコ	魚類
E-1	H29/12 上旬	2.5	800	1.25	<1.25	203	<1.25
E-2	H29/12 中旬	5	800	1.25	<1.25	357	<1.25
E-3-1	H30/1 中旬	2.5	>160	1.25	<1.25	>160	<1.25
E-3-2	H30/1 下旬	2.5	>160	1.25	<1.25	>160	<1.25

173  
 174 表 7 に基本水質項目の測定結果をまとめた。溶存酸素、残留塩素、有機物濃度 (TOC)、アンモ  
 175 ニア濃度に変動がみられた。すべての項目で大きな変動はみられず、生物影響が懸念される項目は  
 176 なかった。ただし、硬度が高いため、金属の影響を緩和する作用が働いた可能性がある。

177 次に、表 8 に金属類の測定結果をまとめた。ニッケル (以下、Ni) が 3 回とも数百  $\mu\text{g/L}$  で検出  
 178 されており、藻類およびミジンコへの影響が懸念される。ただし、硬度と有機物濃度が高いため、  
 179 金属類の影響が緩和されている可能性があり、原因物質かどうかは更なる検証が必要である。Ni は  
 180 244~434  $\mu\text{g/L}$ 、亜鉛 (以下、Zn) は 0.778~5.89  $\mu\text{g/L}$  とやや変動していたが、Zn は試験生物への  
 181 影響が懸念されるレベルではなかった。  
 182  
 183

表 7 排水変動調査における基本水質項目

ID	pH <sup>a</sup>	溶存酸素 mg/L	電気伝導度 mS/m	塩分 <sup>b</sup> %	硬度 mgCaCO <sub>3</sub> /L	残留塩素 <sup>c</sup> mg/L	TOC mgC/L	アンモニア態窒素 <sup>d</sup> mgN/L
E-1	6.6	9.8	99	0.04 <sup>e</sup>	448	<0.01	4.2	4.2
E-2	6.3	10.2	103	0.05 <sup>e</sup>	446	<0.01	5.0	4.7
E-3	6.5	9.8	108	0.05 <sup>e</sup>	440	<0.01	6.0	5.2

- 184 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)  
 185 b: NaCl の NOEC は藻類 0.06% (1 試験機関データ)、ミジンコ 0.087%、魚類 0.23% (10 試験機関平均)  
 186 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (US EPA 毒性削減評価マニュアル)  
 187 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (US EPA 毒性削減評価マニュアル)  
 188 e: 電気伝導度から換算  
 189  
 190

表 8 排水変動調査における溶存金属類濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )

ID	ベリリウム	アルミニウム	クロム	マンガン	鉄	コバルト	ニッケル
E-1	ND	2.23	0.160	88.5	47.5	0.569	244
E-2	ND	3.28	0.227	<b>115</b>	<b>51.2</b>	0.699	<b>434</b>
E-3	ND	4.74	0.268	112	66.9	0.796	381
排水基準			2,000	10,000	10,000	なし	1,000~2,000*
ID	銅	亜鉛	ヒ素	セレン	カドミウム	鉛	ビスマス
E-1	3.87	5.89	0.032	0.278	0.167	8.09	ND
E-2	2.82	2.79	0.051	<b>0.289</b>	0.126	9.55	ND
E-3	2.88	0.778	0.030	0.263	0.180	9.34	ND
排水基準	3,000	2,000	100		30	100	

191 太字は各金属の最高濃度、ND: 検出下限値未満、\*: ニッケルは一部自治体のみ基準あり

まとめると、排水を採取した11月～12月には生産工程に変化はなく、生物影響への変動も小さかった。原因物質候補であるNiの濃度がやや変動していたが、生産工程や生産量、処理工程にも変化はなかったとのことであった。

#### 4) 経年変化

表9～11に平成25年度からのすべての試験結果をまとめた。平成29年度のE-0は、後述の原因究明調査のため9月末に採取した排水で、ミジンコ試験のみ実施した。比較のため、図5に藻類の生長阻害率、図6にミジンコの繁殖阻害率の濃度反応曲線を示す。

藻類に対する影響は平成28年度のみTU>20となったが、生長阻害率は3-12%であり、TU=1.25～5の他の年度と比べて著しく大きいわけではなかった。改善が推奨されるレベルであるTU>10となったのは6回中1回だけであり、藻類に対しては経過観察が妥当であると考えられる。

一方、ミジンコは平成25年度から継続してTU>10となる影響が検出されており、ミジンコに対する影響の改善を図ることが考えられる。平成25、28年度および平成29年度のE-0ではTUは20～>80であったが、平成29年度のE-1～E-3の>160または800と一桁高くなっていた。図6の繁殖阻害率で比較しても濃度反応曲線が異なっていることが分かる。原因として、E-1～E-3では原因候補物質であるNiの濃度が高くなっていることが挙げられる。生産工程や生産量、処理工程にも変化はなかったため、Ni濃度が高くなった理由は現時点で明らかになっていない(事業場担当者談)。

魚類に対しては過年度から継続して影響は示されなかった。

表9 生物影響の経年変化 (H25、H28、H29)

試験機関	年度	試料名	NOEC (%)			TU			IC50	
			藻類	ミジンコ	魚類	藻類	ミジンコ	魚類	藻類	ミジンコ
NIES	H25	G	80	<1.25	80	1.25	>80	1.25	>80	2.69
機関2	H28	E	<5	5	80	>20	20	1.25	>80	12.3
NIES	H29	E-0	-	1.25	-	-	80	-	-	3.98
機関3	H29	E-1	40	0.125	80	2.5	800	1.25	>80	0.49
機関3	H29	E-2	20	0.125	80	5	800	1.25	>80	0.28
機関3	H29	E-3-1	40	<0.625	80	2.5	>160	1.25	>80	<0.625
機関3	H29	E-3-2	40	<0.625	80	2.5	>160	1.25	>80	<0.625

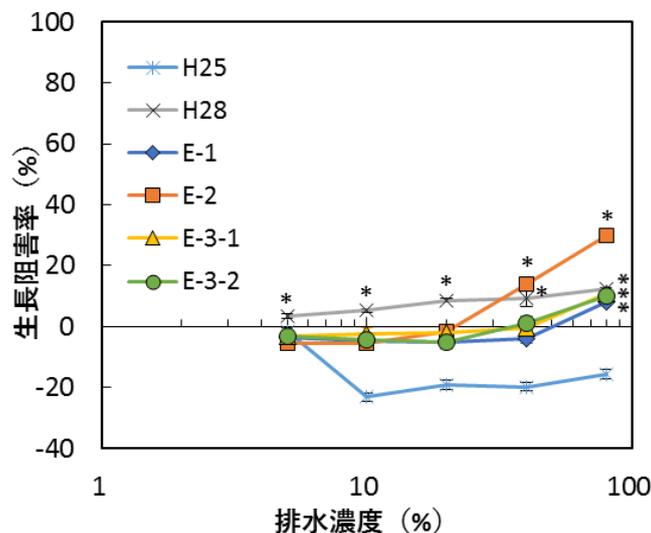


図5 藻類の生長阻害率の経年変化

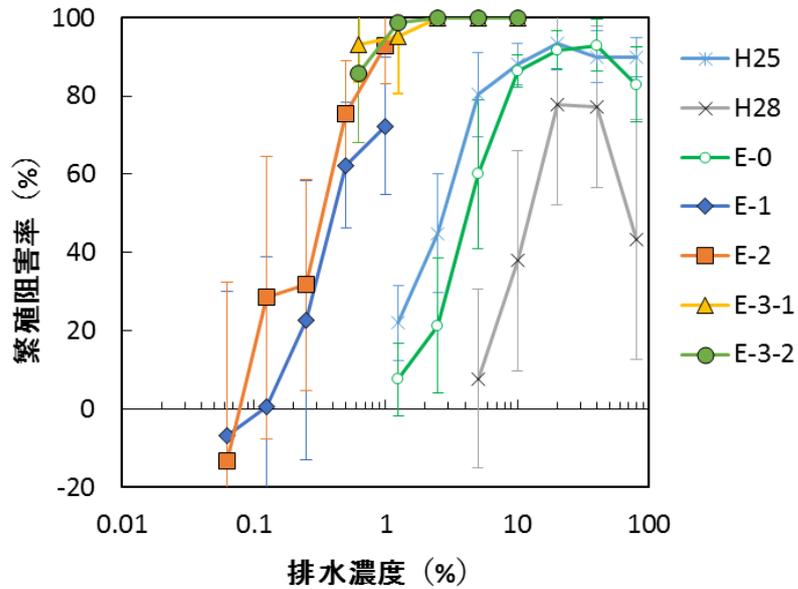


図 6 ミジンコの繁殖阻害率の経年変化

表 10 基本水質項目の経年変化 (µg/L)

採取年月	試料	pH	溶存酸素	電気伝導度	塩分 <sup>a</sup>	硬度	残留塩素 <sup>b</sup>	TOC 全有機炭素	アンモニア 態窒素 <sup>c</sup>
		-	mg/L	mS/m	%	mgCaCO <sub>3</sub> /L	mg/L	mgC/L	mgN/L
H25 年度	<b>G</b>	7.23	9.64	99	0.04	447	<0.02	10.4	3.2
H28 年度	<b>E</b>	6.50	9.10	94	0.04	410	<0.02	4.7	3.6
H29/9	<b>E-0</b>	6.87	9.00	87	0.04	340	/	2.4*	3.8
H29/11	<b>E-1</b>	6.6	9.8	99	0.04 <sup>d</sup>	448	<0.01	4.2	4.2
H29/12 上旬	<b>E-2</b>	6.3	10.2	103	0.05 <sup>d</sup>	446	<0.01	5.0	4.7
H29/12 中旬	<b>E-3</b>	6.5	9.8	108	0.05 <sup>d</sup>	440	<0.01	6.0	5.2

221 \*冷蔵保管中に減衰した可能性がある。

217  
218  
219  
220

表 11 金属類の経年変化

採取年月	試料名	ベリリウム	アルミニウム	クロム	マンガン	鉄	コバルト	ニッケル
H25 年度	G	-	0.950	0.408	12.5	55.9	<b>0.797</b>	103
H28 年度	E	ND	<b>6.89</b>	<b>0.708</b>	21.5	60.7	0.497	79.0
H29/9	E-0	ND	0.130	0.410	148	43.3	0.628	77.9
H29/11	E-1	ND	2.23	0.160	88.5	47.5	0.569	244
H29/12 上旬	E-2	ND	3.28	0.227	<b>115</b>	<b>51.2</b>	0.699	<b>434</b>
H29/12 中旬	E-3	ND	4.74	0.268	112	66.9	0.796	381
排水基準				2,000	10,000	10,000		(1,000~2,000)*
採取年月	試料名	銅	亜鉛	ヒ素	セレン	カドミウム	鉛	ヒ素
H25 年度	G	<b>7.34</b>	1.28	0.055	-	<b>0.359</b>	<b>16.4</b>	-
H28 年度	E	6.01	3.43	0.069	-	0.138	7.42	-
H29/9	E-0	5.08	<b>7.72</b>	<b>0.084</b>	0.192	0.091	12.5	ND
H29/11	E-1	3.87	5.89	0.032	0.278	0.167	8.09	ND
H29/12 上旬	E-2	2.82	2.79	0.051	<b>0.289</b>	0.126	9.55	ND
H29/12 中旬	E-3	2.88	0.778	0.030	0.263	0.180	9.34	ND
排水基準		3,000	2,000	100		30	100	

太字は各金属の最高濃度、ND: 検出下限値未満、\*: ニッケルは一部自治体のみ基準あり

223

224

225

226

### (3) 毒性削減評価・毒性同定評価 (TRE/TIE) の実施

227

#### 1) 概要

228

229

230

231

232

233

234

3.(2)の結果を受けて米国環境保護庁が公表している TRE/TIE ガイダンスを参考に、平成 29 年度に毒性同定評価 (原因究明調査)、平成 30 年度にそれに基づく対策を行った。TRE のフロー図において本事業で実施した手順を図 7 に赤字で示した。毒性同定評価 (原因究明調査) は米国環境保護庁が公表している TIE のガイドダンス文書に基づき、Phase I (特徴化)、Phase II (同定)、Phase III (確認) の 3 つの手順を実施した (詳細は 2) ~ 4) 参照)。それに基づく対策としては、同定した原因化学物質の除去効率を上げるため、現行の排水処理手法の改善検討を行った。

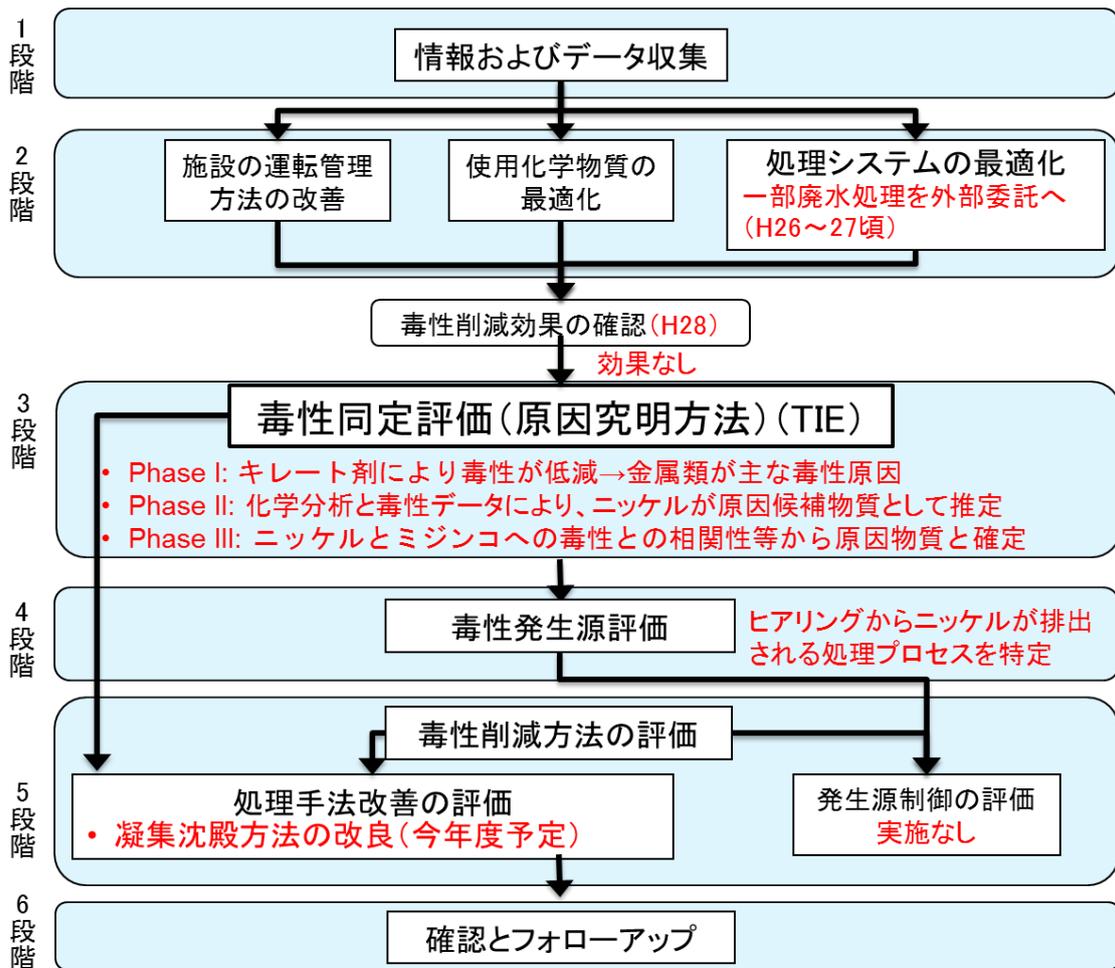


図7 TRE(TIE)のフロー図とパイロット事業での実施概要（赤字部分）

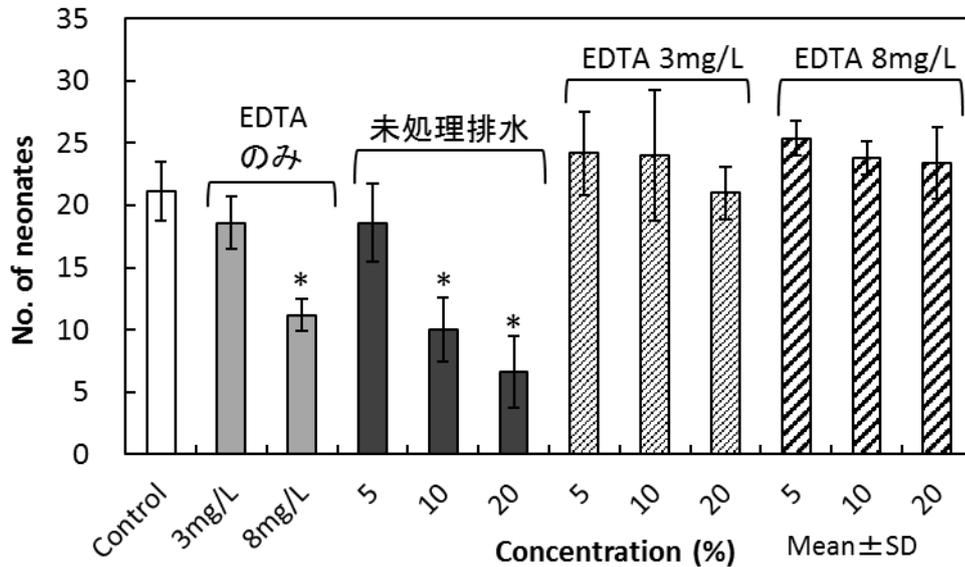
## 2) TIE Phase I（特徴化）

Phase I（特徴化）では、どのような物理的・化学的特性の化学物質群が生物影響に寄与しているのか、排水影響（あるいは原因物質）の特徴化を行う。排水処理を模擬した物理化学的な前処理を行い、未処理排水とともに生物応答試験に供して、生物影響が低減されるかを評価する。生物影響が低減された場合、処理によって除去・分画された化学物質群を主要原因として推定する。

事業場 E では、めっき工程に金属を使用しているため、金属類による毒性が考えられた。そこで、金属の遊離イオン態をキレートして金属による毒性を緩和する、キレート剤の EDTA を添加する処理を行った。濃度は USEPA のガイドラインに準拠し、3 mg/L および 8 mg/L とした。無希釈の排水に EDTA (EDTA・2Na・H<sub>2</sub>O、0.1M 溶液) がそれぞれ 3 mg/L および 8 mg/L になるように添加し、4 時間静置してから、試験用水を用いてそれぞれ 20%、10%、5% に希釈して試験に供した。同時に EDTA を添加していない未処理排水（20%、10%、5%）と、試験用水に EDTA を 3 mg/L および 8 mg/L になるように添加した EDTA のみの系も試験した。排水濃度は、予備試験として未処理排水（事業場において処理された最終放流水であるが、実験室で処理を行っていない排水であることに留意）を試験したところ、NOEC = 1.25%、IC<sub>50</sub> = 3.9% であったことから 20%、10%、5% の 3 濃度区とした。

ミジンコ試験に供した結果（産仔数）を図 8 に示した。未処理排水は対照区に対して濃度依存的に産仔数が減少し、NOEC は 5%、TU は 20 であったが、EDTA を 3 mg/L または 8 mg/L 添加することで産仔数が対照区（Control）以上に増え、NOEC は >20%、TU は <5 となり、影響低減が確認された（TU=20→<5）。よって本排水のミジンコに対する毒性の主要因は金属類であることが確認された。試験用水に EDTA のみを添加した系で、8 mg/L では産仔数の減少

259 がみられた。これは EDTA が試験用水中の必須元素まで取り込みにくくしてしまったため  
 260 であると考えられる。  
 261



262 図 8 EDTA 添加試験 (TIE Phase I) におけるミジンコの産仔数 (平均±標準偏差、n=10)  
 263 \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)  
 264  
 265

266 3) TIE Phase II (同定)

267 Phase II (同定) では、Phase Iにおいて主要原因として推定された化学物質群が広範囲にわた  
 268 たる場合に、さらに絞込み (同定) を行う。Phase Iと同様に排水の物理化学的な前処理と生物  
 269 応答試験を用いて、排水中の特定の物質群の生物影響を確認するとともに、化学分析を併用し  
 270 て物質の同定を試みる。

271 今回は金属類が候補となっているため、追加の物理化学的な前処理は実施せず、化学分析に  
 272 よって排水中の金属濃度を測定し、各金属のミジンコ (ニセネコゼミジンコ) に対する毒性値  
 273 (繁殖影響) との比較を行った。表 8 および表 11 に示したとおり、Ni が 77.9~434 µg/L で検  
 274 出されているのに対し、塩化ニッケルを用いて、試験生物のニセネコゼミジンコに対する Ni  
 275 単独の影響を調べたところ、NOEC が 0.90 µg/L、IC50 が 1.39 µg/L であった (国環研、未発表  
 276 データ)。よって排水中の Ni は NOEC の 80 倍以上であるため、ミジンコに対する影響が懸念  
 277 される。ただし、金属類の影響は水質 (pH、硬度、有機物濃度など) によって変動することか  
 278 ら、Ni 単独の NOEC を超過していたからと言って必ずしも影響を示すわけではないことに留  
 279 意する必要がある。

280 そこで、排水中の Ni 濃度がミジンコへの影響レベルを説明できる濃度かどうか評価するた  
 281 め、各排水濃度区中の Ni 濃度 (無希釈排水の濃度から推定) を横軸、繁殖阻害率を縦軸にと  
 282 り、Ni 単独試験の結果とともに図 9 に示した。E-1~E-3 の結果は Ni 単独試験の結果とほぼ一  
 283 致しており、Ni によって排水の影響が説明できる可能性が示唆された。一方、Ni 単独試験結  
 284 果の濃度反応曲線より右側にプロットされた平成 25 年度、28 年度、29 年度の E-0 では、Ni 単  
 285 独試験時より Ni の影響が緩和されていることを意味する。平成 28 年度の試験時では硬度が  
 286 高いことによって 80%濃度区で影響が緩和された可能性が考えられたが、他の試料でも硬度  
 287 は同程度であった (表 10) もの、同様な傾向はみられなかった。よって pH や有機物による  
 288 影響か、試験のばらつきによるものと考えられる。  
 289

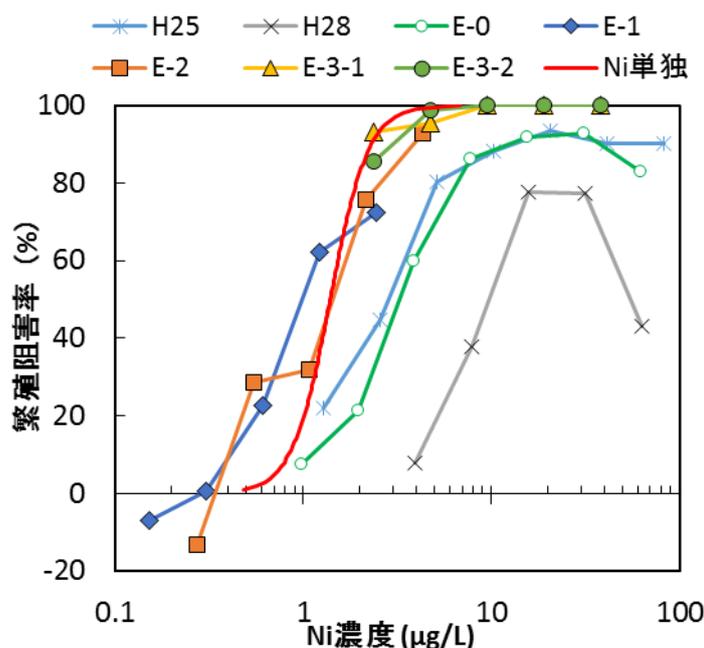


図9 各排水およびNi単独試験時のNi濃度に対する繁殖阻害率

290  
291  
292  
293  
294

#### 4) TIE Phase III (確認)

295  
296  
297  
298  
299

Phase III (確認) では、Phase II で推定された原因物質 (群) 候補が、本当に排水の生物影響に寄与しているかどうか確認試験を行う。確認方法は物質により様々であるが、複数サンプルにおける濃度と生物影響の相関性を評価する方法、毒性症状や種による感受性差を利用する方法、生物影響のない処理排水や試験用水等に原因物質 (群) 候補を添加して生物応答試験に供し、元の排水と同程度の生物影響を示すか確認するスパイク法などがある。

300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307

今回は相関性評価法を用い、排水変動調査および過年度調査で採取した排水の生物影響と、原因候補物質 Ni の各排水中の濃度に正の相関性があるかどうか評価した。排水のミジンコに対する影響値として、IC50 の逆数を取った TUC を縦軸に、これに合わせて Ni 濃度を Ni 単独の IC50 で割った Ni の TUC を横軸として図 10 に図示した。E-3-1 および E-3-2 は同一排水のため、排水の IC50 の平均値 (外挿値) を用いて 1 プロットとしている。Ni と排水影響には有意な正の相関があり、決定係数  $r^2$  は 0.98 と高かった。よって 3. (2) 4) で述べたとおり、排水のミジンコへの影響の変動は Ni の濃度変動に因ると考えられ、Ni が主要な原因物質であることが確認された。

308  
309  
310

さらに、試験中のミジンコの観察から、試験 4 日目以降、産仔開始後に死亡するという特徴があることが分かった。これはミジンコに対する Ni の遅効性毒性の特徴であるため、このことも、Ni が原因物質であることを裏付けたといえる。

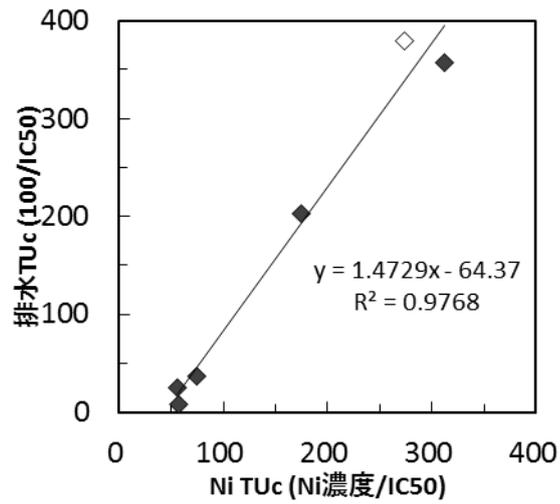


図 10 排水の TUc (100/IC50) と Ni の TUc (濃度/Ni の IC50) の相関図  
 (白抜きプロットは排水の IC50 として E-3-1 および E-3-2 の外挿値の平均値を用いた)

5) 処理手法改善の検討

※H30 年度実施予定

311  
 312  
 313  
 314  
 315  
 316  
 317

