

## パイロット事業事例集

平成 年 月

生物を用いた水環境の評価・管理手法に関する検討会



## はじめに

「生物応答試験を用いた排水の評価手法（仮称）」（以下、本手法という。）の国内での実施事例は限られているため、手法の意義、生物影響低減等に活用する場合の技術的な有効性、課題等について検討していくためには、関係者が共通の理解を持つことができるような形で実態を把握することが重要である。そのため環境省では、主に以下の項目についての知見が得られるよう、平成28年度から平成30年度にかけてパイロット事業を行った。

- ① 事業場排水を対象に生物応答試験を用いる際の技術的な有効性、課題
- ② ①の結果を踏まえた原因究明調査や影響低減策を実施する場合の技術的な有効性、課題
- ③ 事業者にとっての本手法を実施するメリット、課題等

対象事業場は平成28年に公募し（環境省報道発表：<http://www.env.go.jp/press/102994.html>、応募ページ：[http://www.nies.go.jp/risk\\_health/wet\\_survey2016.html](http://www.nies.go.jp/risk_health/wet_survey2016.html)）、応募のあった14事業場について平成28年度に事業場毎に1回、生物応答試験を実施した。その試験において、いずれかの生物の生物応答（生長、生存、繁殖、ふ化等）に影響が検出された（本事業においては $TU>10$ を目安に判断）事業場については、パイロット事業として、原因究明調査や影響低減策に係る技術的課題等を追加的に調査する対象とし（なお、事業者に継続希望がなかった場合はこの限りではない）、それ以外の事業場についても、できるだけ多くの知見を得るために、現時点の測定結果から原因候補物質に関する考察を行った。また、自主的に継続調査等を行いたい旨申し出があった場合には、事業場毎の状況に応じて、経年・季節変動調査、排水経路別調査、残留塩素影響調査等も行った。

②の原因究明調査や影響低減策の検討には、米国環境保護庁が発行している毒性削減評価（TRE: Toxicity Reduction Evaluation）や毒性同定評価（TIE: Toxicity Identification Evaluation）のガイダンスを参考としつつ、各事業者から提供された使用化学物質や排水処理工程等の情報に基づき、各事業場に応じて具体的な検討を国立研究開発法人国立環境研究所（以下「国環研」という。）が支援して実施した。パイロット事業において実施した原因究明調査の具体的な手順例について図1～3に示した。これらの手順は、中間とりまとめ参考資料5に記載のTRE/TIEの手順のうち、第3段階の毒性同定評価部分に該当する。パイロット事業における水質測定項目から、原因候補物質として「金属類」、「塩分」、「残留塩素」、「アンモニア」、「有機化学物質」について、各事業場の試験結果等に応じて評価を行った。なお、パイロット事業では各事業者の意向を踏まえつつ調査を進めており、すべての事業場において一般的に実施すべき取組を示したものではないことに留意が必要である。また、中間とりまとめ第2章4.に記載の通り、生物応答試験の結果をどのように評価・解釈するのかは、本手法を活用する自身の目的等に鑑みて各事業者が判断することが考えられる。

③については、各事業者にアンケートを実施し、整理した。

本事例集は、本手法の使用・活用について事業者等が具体的にイメージすることができるよう整理したものである。本事例集が、本手法の使用・活用を自ら考える事業者等の取組の一助となれば幸いである。

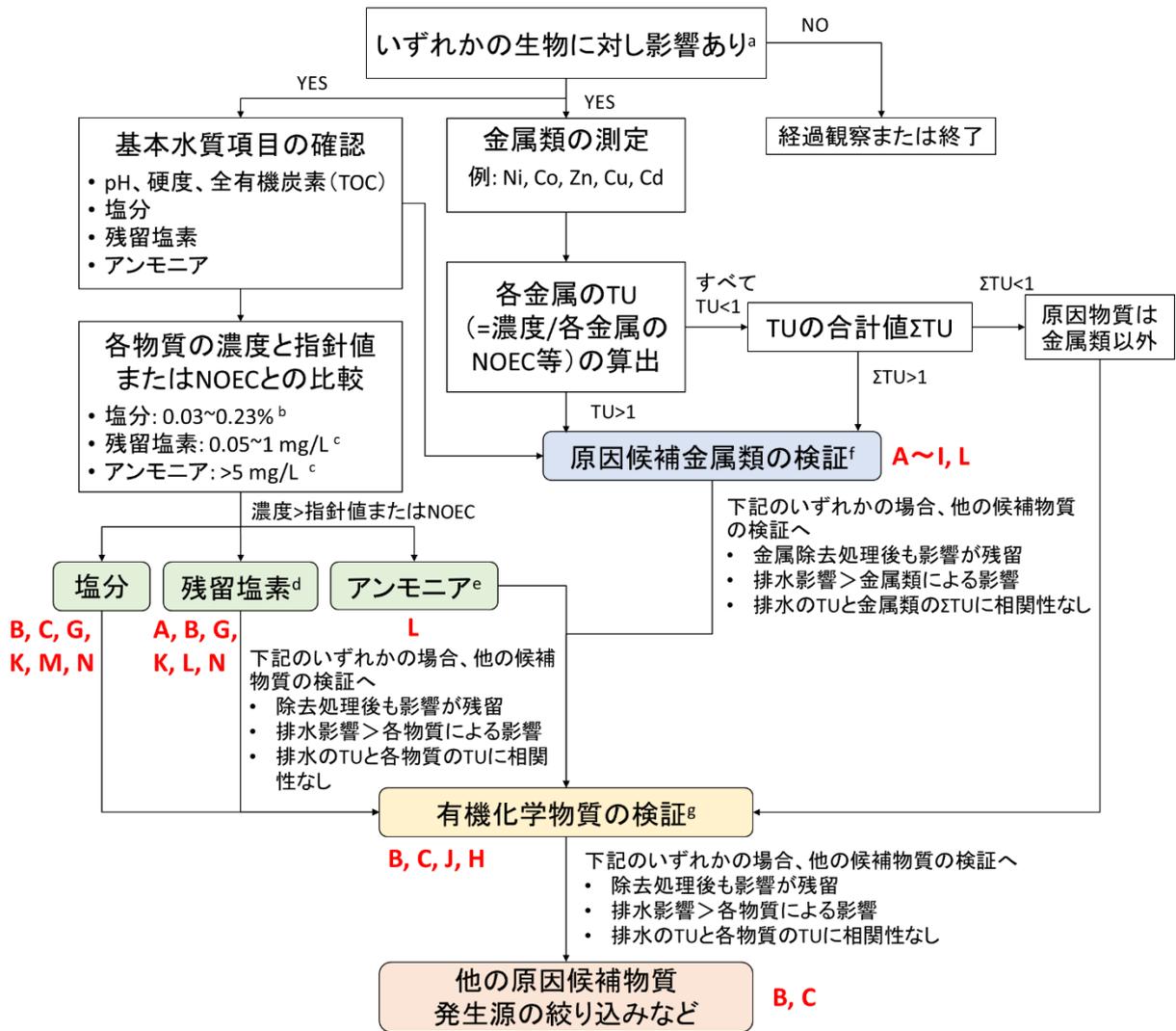


図1 パイロット事業において実施した原因究明調査の手順

図中の赤字アルファベットは各原因候補物質に該当する事業場を示す。

a: 影響ありとする目安については、生物応答試験を用いた排水の評価手法（仮称）の活用の手引き（中間とりまとめ）（案）の第2章4を参照のこと。パイロット事業においては  $TU > 10$  を目安とした。

b: NaClの生物応答試験によるNOEC

c: 米国環境保護庁（USEPA）毒性削減評価ガイドンスによる指針値

d: チオ硫酸ナトリウム添加によって影響が低減するか確認、または塩素消毒前と比較するとよい

e: pH調整・ゼオライト処理などによって影響が低減するか確認するとよい

f: 図2参照

g: 図3参照

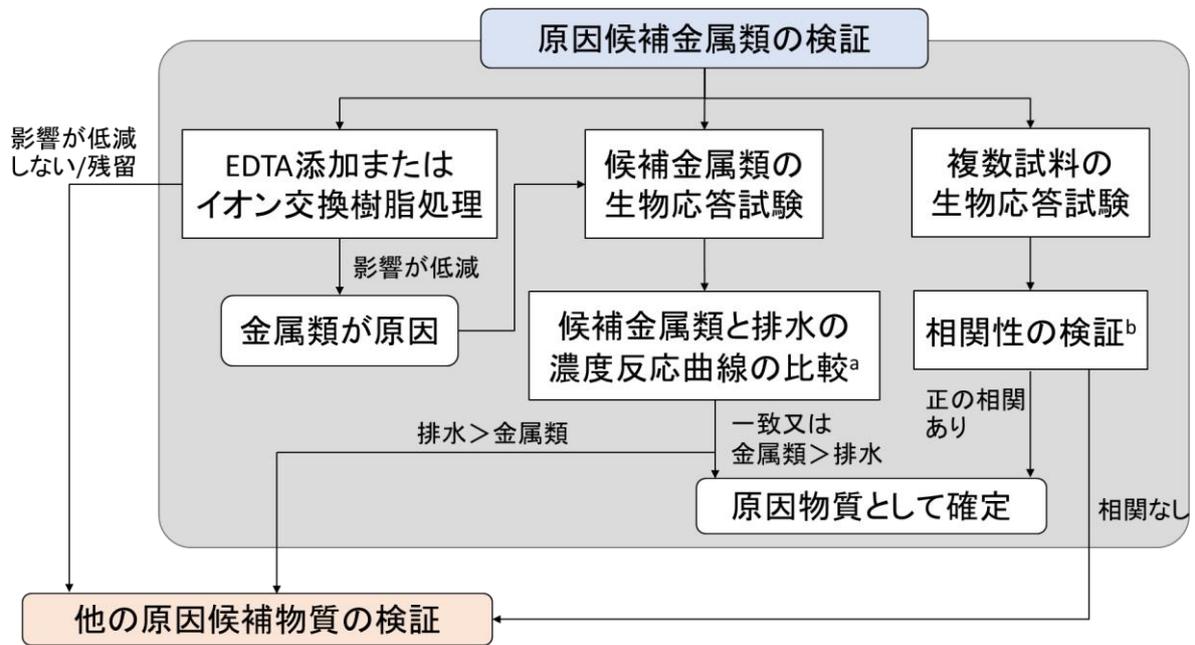


図2 パイロット事業において実施した原因究明調査の手順（原因候補金属類の検証）

- a: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が複数の場合は複合影響モデルを適用する。
- b: 排水の TU と、原因候補物質の濃度を各物質の NOEC 等で割った TU（複数の場合は合計値）との相関性を評価する。

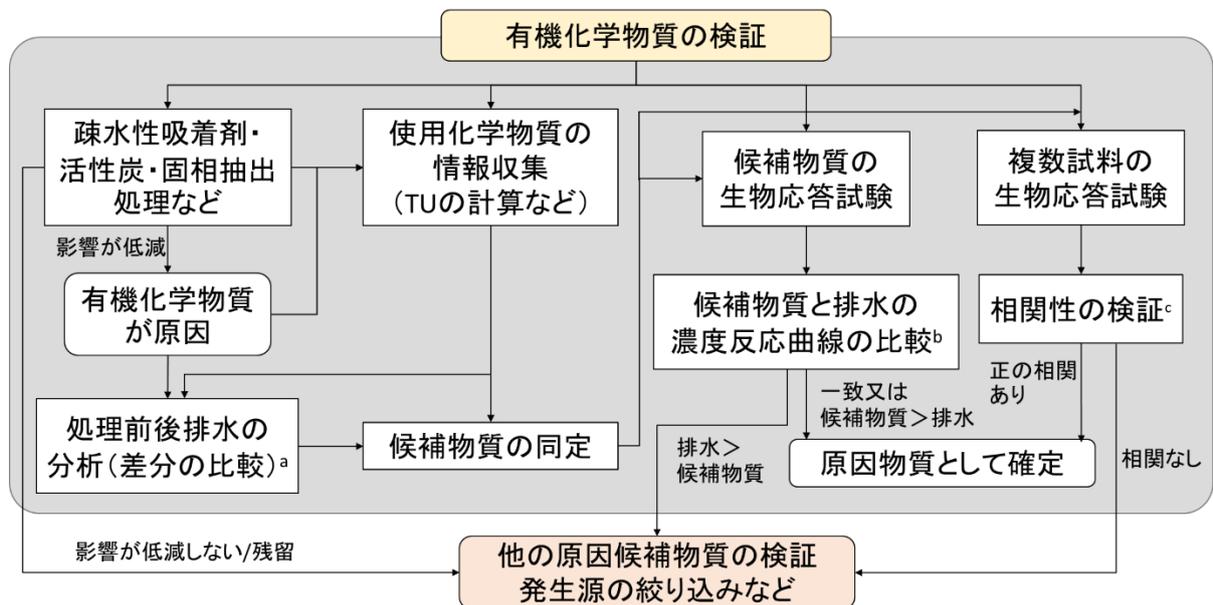


図3 パイロット事業において実施した原因究明調査の手順（有機化学物質の検証）

- a: 処理後に除去された物質を原因候補物質として同定する。
- b: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が複数の場合は複合影響モデルを適用する。
- c: 排水の TU と、原因候補物質の濃度を各物質の NOEC 等で割った TU（複数の場合は合計値）との相関性を評価する。

## 目次

|            |     |
|------------|-----|
| はじめに.....  | i   |
| A 事業場..... | 1   |
| B 事業場..... | 15  |
| C 事業場..... | 65  |
| D 事業場..... | 89  |
| E 事業場..... | 101 |
| F 事業場..... | 125 |
| G 事業場..... | 135 |
| H 事業場..... | 151 |
| I 事業場..... | 171 |
| J 事業場..... | 181 |
| K 事業場..... | 207 |
| L 事業場..... | 233 |
| M 事業場..... | 257 |
| N 事業場..... | 267 |

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31

A 事業場  
(印刷・同関連業)

平成 31 年 3 月時点

## 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 32 |                                             |    |
| 33 | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 34 | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1  |
| 35 | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1  |
| 36 | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1  |
| 37 | 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..... | 2  |
| 38 | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2  |
| 39 | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 3  |
| 40 | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 3  |
| 41 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 3  |
| 42 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 7  |
| 43 | (3) 原因候補物質に関する考察.....                       | 9  |
| 44 | (4) 放流先における影響の推定.....                       | 11 |
| 45 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 12 |
| 46 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 12 |
| 47 | (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組.....              | 12 |
| 48 | (3) 今後の取組予定.....                            | 12 |
| 49 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 12 |
| 50 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 12 |
| 51 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 12 |
| 52 | 6. 参考文献.....                                | 12 |
| 53 |                                             |    |

54 1. 事業場の概要

55 A 事業場は印刷・同関連業であり、主に包装関連製品を製造している。4つの排水系統があり、  
56 工程内排水（経路2～4）および生活系排水（経路1）は、活性汚泥処理または炭酸ガス中和処理を  
57 されて合流した後、直前に塩素処理されてから河川放流される（表1）。排水量は工程内排水より  
58 生活系排水の方が多い。

60 表1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                                                         |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | A                                                                                       |
| 業種                       | 印刷・同関連業                                                                                 |
| 主な製造品目等                  | 包装関連製品                                                                                  |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 非公表                                                                                     |
| 生産工程のフロー                 | 非公表                                                                                     |
| 利用水源                     | 工業用水                                                                                    |
| 水濁法等の排水規制                | 水濁法適用対象                                                                                 |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 非公表                                                                                     |
| 排出放流先                    | 河川                                                                                      |
| 排水処理方式                   | 生物処理(活性汚泥法)、中和処理                                                                        |
| 排水処理フロー                  | 経路1: 活性汚泥<br>経路2: 生物処理装置<br>経路3: 炭酸ガス中和装置<br>経路4: 処理なし<br>経路1+経路2+経路3+経路4 → 塩素処理 → 最終放流 |
| 排水処理で使用する薬剤              | 凝集剤(ポリ塩化アルミニウム)、中和剤(水酸化ナトリウム)、炭酸ガス                                                      |
| 排水口の数                    | 複数(工程系+生活系は1箇所)                                                                         |
| 塩素処理                     | あり                                                                                      |
| 中和処理                     | あり                                                                                      |
| 海水混入                     | なし                                                                                      |

61  
62

63 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

64 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

65 排水基準は厳守しているが、排水の生物影響については未知の部分も多いことから、社として基  
66 礎的データ収集に継続して取り組んでおり、今回事業もこの一環として参加した。

67  
68 (2) パイロット事業以前の取組状況

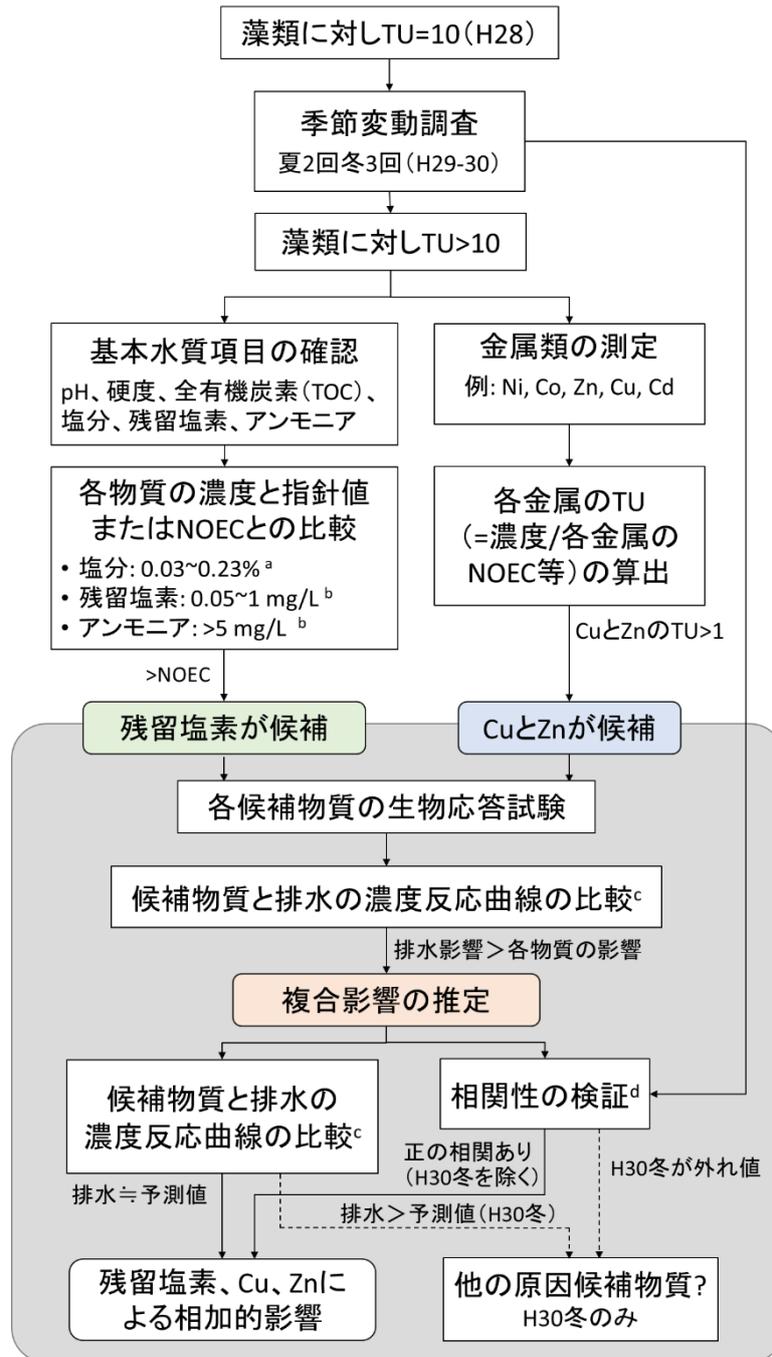
69 特に実施なし。

70  
71  
72

73 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

74 (1) 取組の経過の概要

75 図1に取組の経過をフローチャートで示した。平成28年度の冬季に排水を採取・試験したところ、 $TU > 10$ となる影響はみられなかったが、有機物濃度が高く、ミジンコの産仔数が増加する影響がみられた。原因として季節による事業場の周辺環境の変化が影響していると推定されたことから、平成29年度より季節変動による影響を評価するため、夏季(9月)と冬季(12-1月)にそれぞれ採取し、結果の比較を行った((2)参照)。藻類に対しては、平成29年度および平成30年度に排水を10倍希釈しても影響がみられたことから、現時点の水質測定結果から原因候補物質に関する考察を行った((3)参照)。



82 図1 A事業場における取組経過のフローチャート

84 a: NaClの生物応答試験によるNOEC, b: USEPA毒性削減評価ガイドンスによる指針値  
 85 c: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が複数の場合は複合影響モデルを適用する。  
 86 d: 排水のTUと原因候補物質の濃度を各物質のNOEC等で割ったTU(複数の場合は合計値)の相関性を評価する。  
 87

88 (2) 生物応答試験による排水評価

89 1) 採取方法、前処理方法

90 すべての排水試料は工程内排水および生活系排水の処理系統が合流した最終放流口より採取し  
 91 た。表2に排水の採取に関する情報をまとめた。プラスチック製バケツおよびステンレス製ひしゃ  
 92 くを用いて排水を採取し、採水容器（プラスチック製10L容テナおよび1L容瓶）を2回程  
 93 度洗ってから、気相部分（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  
 94 答試験と水質分析を担当する、機関2および国立環境研究所に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵  
 95 輸送した。

96 冷蔵宅配便にて機関2および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ（目  
 97 開き約60μm）でろ過した後、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  
 98 のために、さらに孔径0.22μmのメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

100

表2 採取排水に関する情報

| 試料名          |                  | H28 冬       | H29 夏      | H29 冬       | H30 夏        | H30 冬       |
|--------------|------------------|-------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| 採取地点         |                  | 最終放流口       | 最終放流口      | 最終放流口       | 最終放流口        | 最終放流口       |
| 採取日          |                  | 2017/1/19   | 2017/9/13  | 2018/1/11   | 2018/9/20    | 2018/12/11  |
| 採取時間         |                  | 11:30-11:40 | 9:10-9:20  | 14:50-15:10 | 15:20-15:50  | 15:00-15:10 |
| 採取に使用した器具・装置 |                  | ひしゃく        | ひしゃく       | ひしゃく        | ひしゃく         | ひしゃく        |
| 採取方法         |                  | グラブ採水       | グラブ採水      | グラブ採水       | グラブ採水        | グラブ採水       |
| 状況           | 天候               | 晴れ          | 晴れ         | 晴れ          | 雨(晴れ一時曇り)    | 曇り          |
|              | 気温               | 10.8°C      | 32.2°C     | 8.1°C       | 21.8°C       | 7.7°C       |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など)       | 無色<br>ほぼ無臭  | 無色<br>ほぼ無臭 | 無色<br>ほぼ無臭  | ごく薄い褐色<br>無臭 | 無色透明、<br>無臭 |
|              | 水温               | 17.9°C      | 27.2°C     | 18.4°C      | 26.6°C       | 19.9°C      |
|              | pH               | 7.4         | 7.5        | 7.9         | 7.3          | 7.49        |
|              | COD <sup>1</sup> | 13-20 mg/L  | 20-50 mg/L | 5-10 mg/L   | 13-20 mg/L   | 約 13 mg/L   |

<sup>1</sup> パックテストによる簡易測定

101

102

103

2) 生物応答試験結果

104 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 105 を各試験用水で5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 106 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では人工調製水、魚類試験では活性炭ろ過  
 107 した水道水を試験用水に用いた。藻類生長阻害試験では、試験用水である培地の濃度が対照区を含  
 108 め全ての試験区で20%濃度になるように調整して実施した。各生物応答（藻類：生長速度、ミジン  
 109 コ：産仔数、供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、試  
 110 験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、排  
 111 水をNOECにするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換算  
 112 した。対照区に対する生長速度および産仔数の阻害率、または死亡率や魚類のふ化率等が50%を超  
 113 える場合は、濃度反応関係から50%阻害濃度 IC50 または50%致死濃度 LC50 を算出し、その逆数  
 114 である TUc (=100/IC50) または TUa (=100/LC50) に換算した。

115 平成28年度に採取した試料（H28 冬）は藻類にのみ NOEC=10%、TU=10 となる影響がみられた  
 116 （表3）。平成29年度は夏季（H29 夏）・冬季（H29 冬）ともに藻類に対し TU>20 の影響がみられ、  
 117 ミジンコに対する影響も平成28年度と比べて増加傾向にあった。平成30年度は平成28および29  
 118 年度では影響がみられなかった魚類に対して夏季（H30 夏）・冬季（H30 冬）ともに最高濃度80%  
 119 で影響がみられた。藻類に対しても夏季・冬季継続して TU>20、ミジンコに対しては冬季（H30 冬）  
 120 にさらに影響が増加して TU=10 となった。以下に各生物に対する影響の詳細をまとめた。

121

122

123 藻類に対する NOEC とその逆数である TU、50%阻害濃度 IC50 とその逆数である TUc を表 4 に、  
 124 生長速度と生長阻害率のグラフを図 2 に示す。平成 28 年度冬季 (H28 冬) の NOEC は 10%、TU  
 125 は 10 であったが、平成 29 年度以降はすべて最小濃度 5%でも有意な差が示され、NOEC は<5%、  
 126 TU>20 であった。TUc で比較すると、平成 30 年度の夏季まで、冬季より夏季の方が大きく、影響  
 127 がやや大きい傾向が示されていたが、平成 30 年度の冬季はこれまでで最も大きな影響がみられた。  
 128  
 129

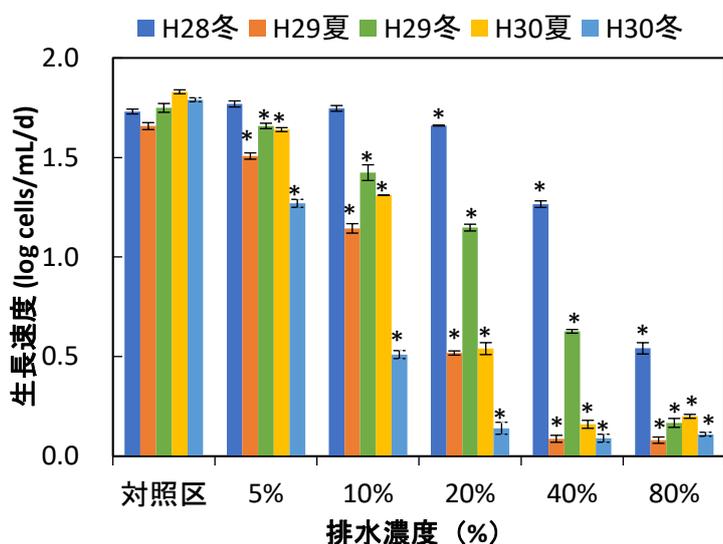
130 表 3 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC と TU (=100/NOEC)

| 試料名   | 採取年月    | NOEC |      |     | TU (=100/NOEC) |      |      |
|-------|---------|------|------|-----|----------------|------|------|
|       |         | 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |
| H28 冬 | 2017/1  | 10%  | 80%  | 80% | 10             | 1.25 | 1.25 |
| H29 夏 | 2017/9  | <5%  | 40%  | 80% | >20            | 2.5  | 1.25 |
| H29 冬 | 2018/1  | <5%  | 20%  | 80% | >20            | 5    | 1.25 |
| H30 夏 | 2018/9  | <5%  | 20%  | 40% | >20            | 5    | 2.5  |
| H30 冬 | 2018/12 | <5%  | 10%  | 40% | >20            | 10   | 2.5  |

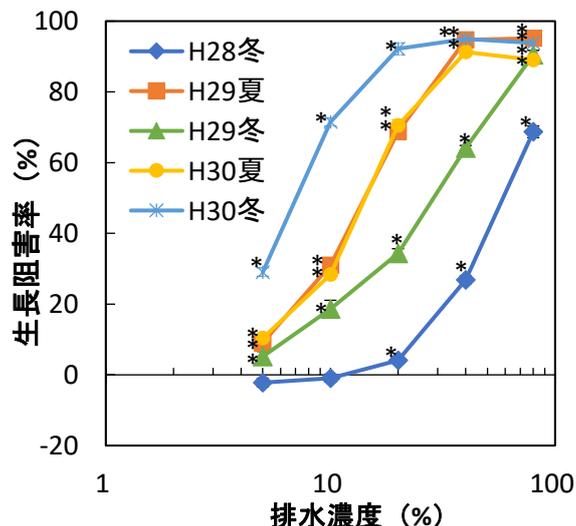
131 表 4 藻類試験結果のまとめ

| 試料名   | 採取年月    | NOEC | TU<br>(=100/NOEC) | IC50 | TUc<br>(=100/IC50) |
|-------|---------|------|-------------------|------|--------------------|
| H28 冬 | 2017/1  | 10%  | 10                | 59%  | 1.7                |
| H29 夏 | 2017/9  | <5%  | >20               | 14%  | 7.0                |
| H29 冬 | 2018/1  | <5%  | >20               | 28%  | 3.6                |
| H30 夏 | 2018/9  | <5%  | >20               | 14%  | 7.1                |
| H30 冬 | 2018/12 | <5%  | >20               | 7.0% | 14                 |

133 A 生長速度



B 生長阻害率



134 図 2 藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率

135 平均±標準偏差 (n=3(対照区は 6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区に対して  
 136 有意差があることを示す (p<0.05)。  
 137  
 138

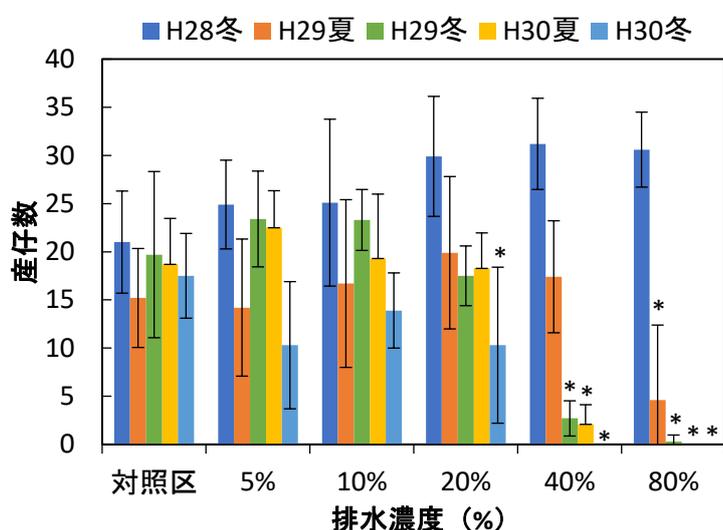
139 ミジンコに対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc、供試個体の 50%  
 140 致死濃度 LC50 とその逆数である TUa を表 5 に、産仔数、繁殖阻害率、供試個体の死亡率のグラフ  
 141 を図 3 に示す。H28 冬は対照区に対して産仔数が増加したが、H29 夏以降、濃度依存的な産仔数の  
 142 低下がみられるようになった。濃度-繁殖阻害率のグラフ（図 3B）で比較すると、H29 夏<H29 冬  
 143 =H30 夏<H30 冬の順で繁殖阻害率が大きくなっており、TUc で比較すると H29 冬と H30 夏は同  
 144 程度で、藻類と同様に H30 冬に最大となった。TUa も同様の傾向を示した。

表 5 ミジンコ繁殖試験結果のまとめ

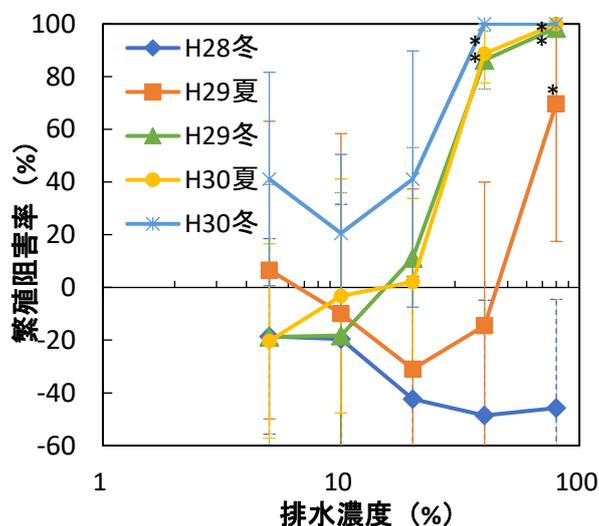
| 試料名   | 採取年月    | NOEC | TU<br>=100/NOEC | IC50 | TUc<br>=100/IC50 | LC50 | TUa<br>=100/LC50 |
|-------|---------|------|-----------------|------|------------------|------|------------------|
| H28 冬 | 2017/1  | 80%  | 1.25            | >80% | <1.25            | >80% | <1.25            |
| H29 夏 | 2017/9  | 40%  | 2.5             | 72%  | 1.4              | >80% | <1.25            |
| H29 冬 | 2018/1  | 20%  | 5               | 28%  | 3.5              | 71%  | 1.4              |
| H30 夏 | 2018/9  | 20%  | 5               | 31%  | 3.2              | 65%  | 1.5              |
| H30 冬 | 2018/12 | 10%  | 10              | 12%  | 8.2              | 21%  | 4.7              |

147

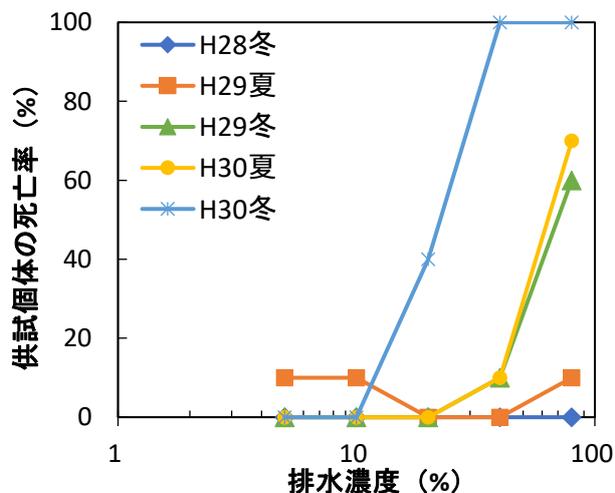
A 産仔数



B 繁殖阻害率



C 供試個体の死亡率

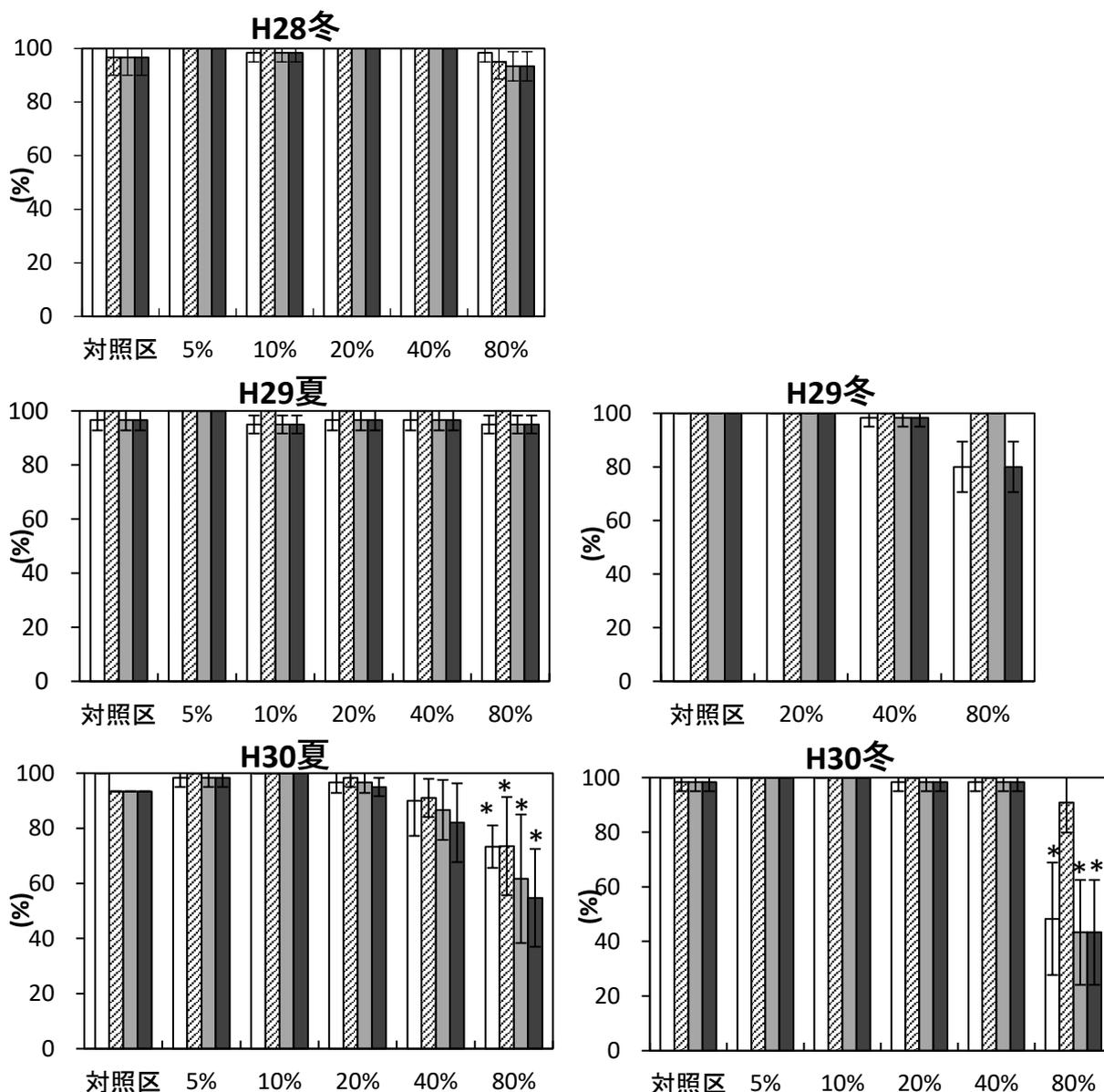


148 図 3 ミジンコ繁殖試験結果：A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率  
 149 産仔数及び繁殖阻害率は平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区に対する産仔数の阻害率、\*は対照  
 150 区に対して有意差があることを示す (p<0.05)  
 151

152 魚類の各指標に対する NOEC とその逆数である TU を表 6 に、各試験区のお化率、お化後生存  
 153 率、生存率、生存指標を図 4 に示す。H29 冬は最初の試験で 20%および 40%濃度区のみ影響がみ  
 154 られたが、濃度依存性がなかったため、20~80%の 3 濃度区で再試験を実施した。その結果、80%  
 155 濃度区でお化率がやや低下したものの有意な差はみられなかったため、NOEC は 80%とした。H30  
 156 夏はすべての指標について、H30 冬はお化後生存率以外、NOEC は 40% (TU=2.5) であった。  
 157  
 158

表 6 魚類試験結果のまとめ

| 試料名   | NOEC (%) |        |     |      | TU=100/NOEC |        |      |      |
|-------|----------|--------|-----|------|-------------|--------|------|------|
|       | お化率      | お化後生存率 | 生存率 | 生存指標 | お化率         | お化後生存率 | 生存率  | 生存指標 |
| H28 冬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29 夏 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29 冬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H30 夏 | 40       | 40     | 40  | 40   | 2.5         | 2.5    | 2.5  | 2.5  |
| H30 冬 | 40       | 40     | 80  | 40   | 2.5         | 2.5    | 1.25 | 2.5  |



159 図 4 魚類試験結果：□お化率 ▨お化後生存率 ▩生存率 ■生存指標  
 160 平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

### 3) 化学分析による水質測定結果

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 (電気伝導度) の測定を行った。

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。

- ・ 全有機炭素 (TOC) : JIS K 0102 22 により測定
- ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料について ICP-MS を用いて測定した。
- ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料について 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L) に換算した。

表 7 に基本水質項目の測定結果をまとめた。平成 28・29 年度は冬季に塩分がやや高くなる傾向がみられたが、H30 冬は H30 夏と同程度であった。硬度は H30 冬以外すべての排水で 130 程度と高かった。平成 28 年度冬季 (H28 冬) は全有機炭素 (TOC) が 25 mg/L と高かった。周辺環境状況から冬季に TOC が高くなる傾向が懸念されたが、平成 29・30 年度では冬季は夏季よりやや低かった。残留塩素濃度は平成 29 年度以降 0.03~0.05 mg/L とやや高くなった。米国環境保護庁 (USEPA) の毒性削減評価ガイドランスによると、残留塩素によるミジンコへの影響が懸念されるレベルは 0.05~1 mg/L であるが、次亜塩素酸ナトリウム単独試験によると、藻類に対しては検出下限値未満 (<0.01 mg/L) でも影響があり、IC50 は推定値で 0.008 mg/L であることから (詳細は K または L 事業場の事例集参照)、残留塩素による藻類への影響が懸念される。アンモニアは、H28 冬は同ガイドランスの生物影響が懸念されるレベル (5 mg/L) をやや超過していたが、平成 29・30 年度は夏季・冬季ともに低くなっていた。

金属類は全て排水基準を満たしていた (表 8)。藻類およびミジンコに対して比較的影響が強いとされる銅と亜鉛が、特に夏季 (H29 夏、H30 夏) に高濃度で検出された。ただし、硬度や有機物濃度が高いため、金属の影響を緩和する作用が働いた可能性がある。

表 7 基本水質項目の測定結果

| 試料名   | pH <sup>a</sup><br>- | 溶存<br>酸素<br>mg/L | 電気<br>伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | 全有機<br>炭素<br>mgC/L | アンモニア態<br>窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-------|----------------------|------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------|------------------------------------|
| H28 冬 | 7.4                  | 8.3              | 141               | 0.06                 | 130                          | 0.01                      | 25.0               | 5.1                                |
| H29 夏 | 7.6                  | 6.5              | 69                | 0.03                 | 132                          | 0.04                      | 8.4                | 0.5                                |
| H29 冬 | 7.8                  | 8.1              | 168               | 0.08                 | 136                          | 0.04                      | 6.4                | 1.7                                |
| H30 夏 | 7.5                  | 7.4              | 67                | 0.03                 | 133                          | 0.05                      | 15.2               | 0.5                                |
| H30 冬 | 7.5                  | 7.9              | 59                | 0.02                 | 83                           | 0.03                      | 11.4               | 0.01                               |

a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

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)<sup>1)</sup>

c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

表 8 排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 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         |
|-------|--------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H28 冬 | ND           | 103        | 0.375        | 23.1         | 28.4         | 0.049        | 1.97         |
| H29 夏 | ND           | 131        | 0.247        | 22.1         | 29.7         | 0.107        | 1.86         |
| H29 冬 | ND           | 221        | <b>0.703</b> | 18.2         | <b>245</b>   | 0.172        | 1.92         |
| H30 夏 | 0.001        | <b>254</b> | 0.336        | 19.0         | 40.9         | <b>0.208</b> | <b>3.36</b>  |
| H30 冬 | <b>0.014</b> | 182        | ND           | <b>30.0</b>  | 12.1         | 0.156        | 2.27         |
| 排水基準  |              |            | 2,000        | 10,000       | 10,000       | なし           | 1,000~2,000* |
| 試料名   | 銅            | 亜鉛         | ヒ素           | セレン          | カドミウム        | 鉛            | ビスマス         |
| H28 冬 | 10.9         | 67.6       | 4.10         | NA           | 0.048        | 0.123        | NA           |
| H29 夏 | <b>50.4</b>  | 117        | <b>5.01</b>  | 0.361        | 0.056        | 0.185        | ND           |
| H29 冬 | 19.3         | 76.1       | 3.75         | 0.425        | 0.030        | <b>1.06</b>  | ND           |
| H30 夏 | 38.8         | <b>198</b> | 3.99         | <b>0.568</b> | 0.075        | 0.192        | <b>0.113</b> |
| H30 冬 | 24.2         | 45.9       | 4.22         | 0.230        | <b>0.367</b> | 0.033        | ND           |
| 排水基準  | 3,000        | 2,000      | 100          |              | 30           | 100          |              |

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

201 (3) 原因候補物質に関する考察

202 本排水は藻類に対して平成 29 年度以降、20 倍希釈しても影響が示された (TU>20) ため、藻類  
 203 に対する原因候補物質について考察を行う。現時点の水質測定結果 (表 7,8) より、残留塩素、銅、  
 204 亜鉛が原因候補物質として挙げられた。これを確認するため、まず排水中の候補物質の濃度を、各  
 205 物質の生物応答試験 (金属類：国環研データ<sup>3)</sup> 他)、残留塩素：K・L 事業場事例集) で得られた  
 206 NOEC で割った TU を求めた (表 9)。いずれの年度においても銅、亜鉛、残留塩素の TU が>1 で  
 207 あったため、原因候補物質であると考えられる。ただし、各物質の TU は排水の TU より低く、合  
 208 計すると排水の TU に近くなるため、各物質単独ではなく、これらの物質が相加的に影響している  
 209 可能性が示された。

210 各候補物質単独では排水影響を説明できないことは、排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、  
 211 排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較することでも確認できる。図 5 に示した銅の例のよう  
 212 に、各排水試料の濃度反応曲線は銅単独の濃度反応曲線より上回っており、排水中の銅以外に原因  
 213 候補物質がある可能性を示唆している。

214 そこで、残留塩素、銅、亜鉛がそれぞれ独立に作用したと仮定して、各物質の生物応答試験と排  
 215 水中の各物質の濃度から、排水中のこれらの物質による複合影響の予測を行った (図 6)<sup>3)</sup>。H28  
 216 冬、H29 夏および H30 夏の結果は予測値と実測値の濃度反応曲線がほぼ一致しており、すなわち  
 217 排水の藻類に対する影響は、これらの物質による独立作用による相加的影響によって説明でき  
 218 と推定された。排水中の各物質による寄与率をみると、残留塩素による影響がほとんどを占めてい  
 219 る。しかし実際には、冷蔵保管中の減衰や、排水中の有機物等と反応することで毒性の強い遊離態  
 220 が消費され、塩素単独試験時より影響が緩和されている可能性がある。つまり残留塩素による影響  
 221 を過大評価しており、そのため H29 冬では予測値が実測値より大きくなったと考えられる。同様  
 222 に H28 冬、H29 夏および H30 夏においても残留塩素の影響を過大評価しているとすると、他に原  
 223 因候補物質が存在している可能性もある。一方、H30 冬は実測値が予測値より大きく上回ってお  
 224 り、他の原因候補物質が存在する可能性が示唆された。

225

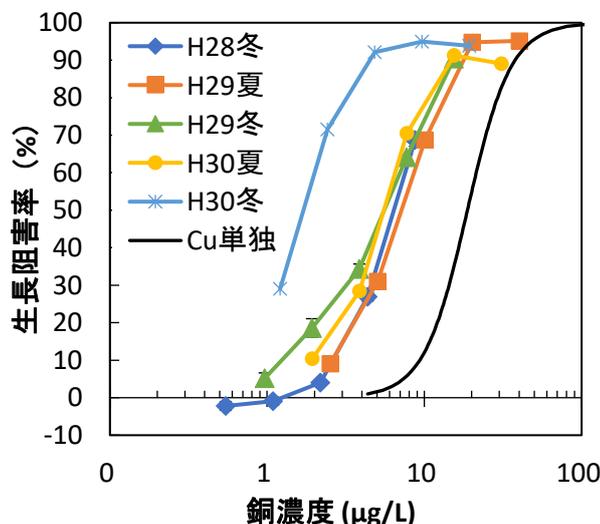
226 表 9 排水中の Cu、Zn、残留塩素の TU (=濃度/NOEC) および排水の TU(=100/NOEC) (藻類)

|       | TU <sub>Cu</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>残留塩素<sup>a</sup></sub> | TU 合計 | 排水の TU |
|-------|------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------|
| H28 冬 | 1.5              | 4.4              | 2.0                            | 8.0   | 10     |
| H29 夏 | 7.1              | 7.7              | 8.0                            | 22.8  | >20    |
| H29 冬 | 2.7              | 5.0              | 8.0                            | 15.7  | >20    |
| H30 夏 | 5.5              | 13.1             | 10.0                           | 28.5  | >20    |
| H30 冬 | 3.4              | 3.0              | 6.0                            | 12.4  | >20    |

227

a: NOEC は 0.005 mg/L 未満のため仮に 0.005 mg/L を用いた。

228



229

230

図 5 排水および排水中の銅による濃度反応曲線 (横軸は排水中の銅濃度)

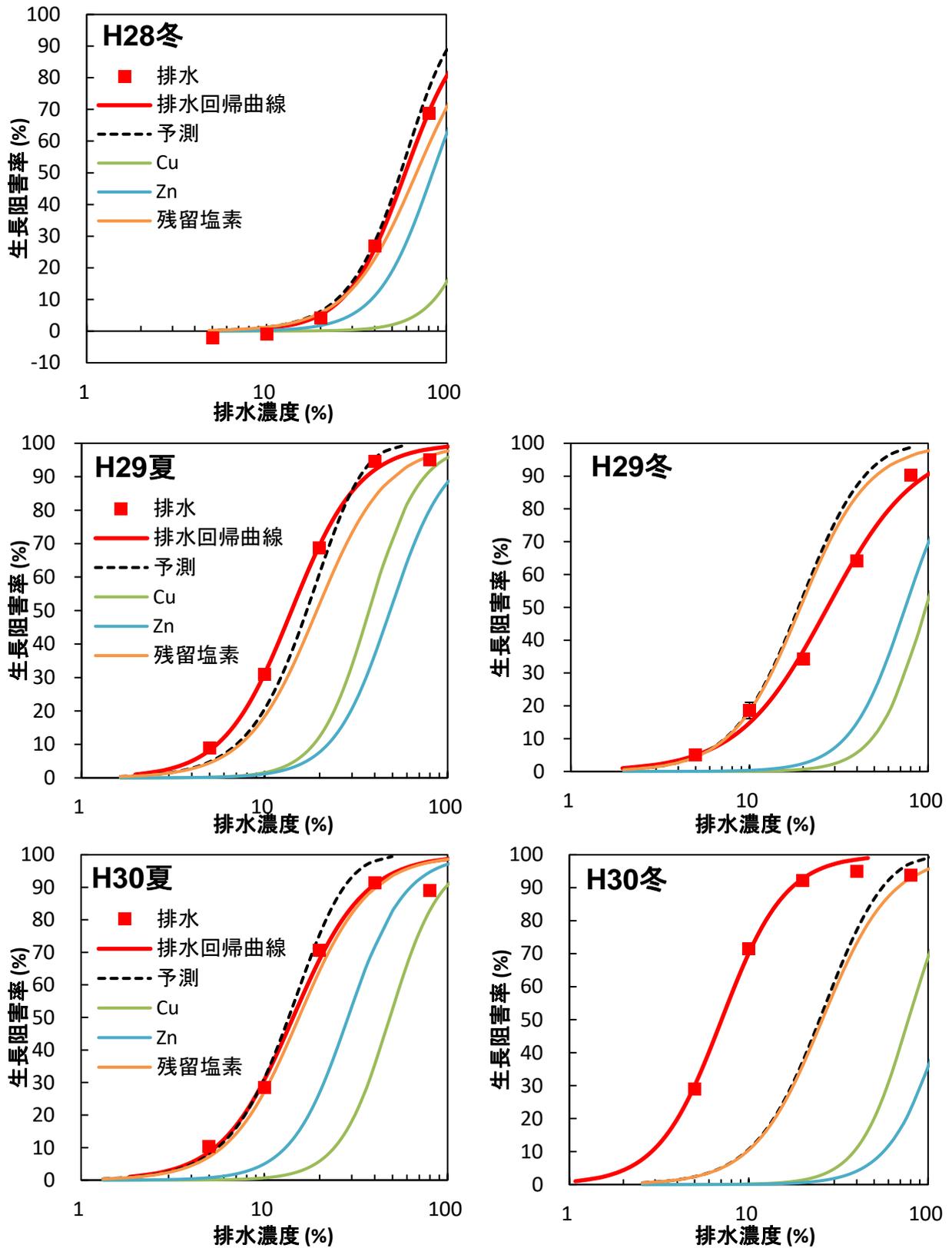
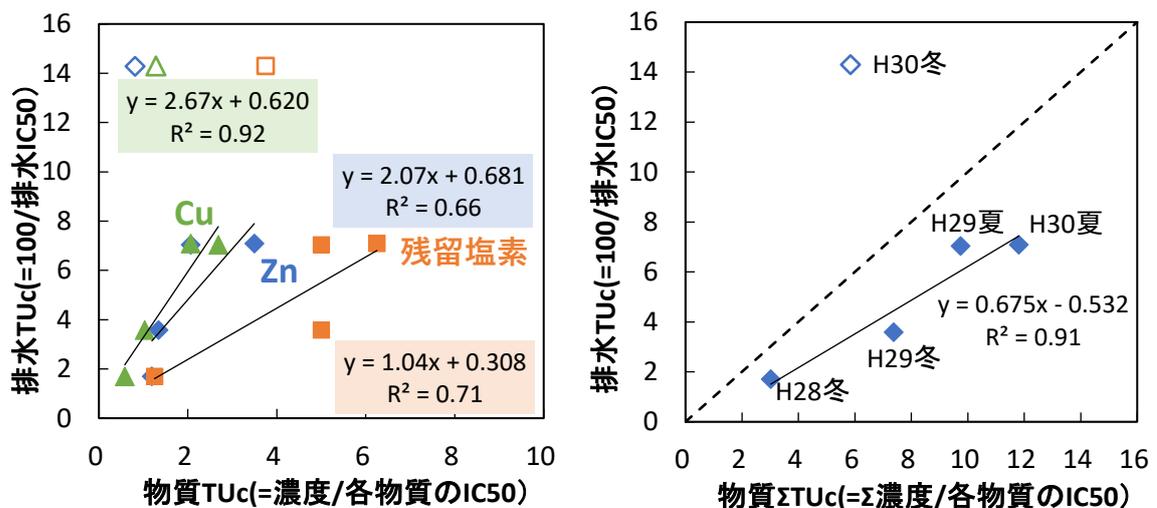


図6 Cu・Zn・残留塩素による相加（独立）影響予測値と排水影響実測値との比較（藻類）  
各物質による曲線は、排水中の濃度における各物質単独による予測生長阻害率を示す。

232  
233  
234  
235

236 最後に、3年間で試験した計5試料の排水の生物影響と、原因候補物質の排水中の濃度との間に  
 237 正の相関性があるか評価するため、藻類のIC50の逆数を取ったTUcを縦軸に、排水中の各物質濃  
 238 度を各物質単独試験によるIC50で割ったTUcを横軸として図7に図示した。各物質のTUcが1  
 239 以上するとき、その物質が阻害率50%以上の影響を示す可能性があることを意味する。H30冬を除く  
 240 と、すべての候補物質と排水影響には正の相関があり、決定係数r2は残留塩素が0.71、亜鉛が0.66、  
 241 銅が0.92と高かった。さらにこれらのTUcの合計値と排水TUcにも、H30冬を除くと正の相関が  
 242 示された。よってH30冬以外は、藻類に対する影響の原因物質は残留塩素、銅、亜鉛であり、これ  
 243 らの物質の濃度変動によって排水影響の季節変動が生じたと推定される。一方、H30冬は他の原因  
 244 候補物質によって影響が異なると考えられる。

245 なお、残留塩素による影響を過大評価している可能性があるため、残留塩素による影響を裏付け  
 246 るためには、チオ硫酸ナトリウムを添加して塩素を還元させ、影響が消失するか確認することが考  
 247 えられる。  
 248



249 図7 排水の藻類に対するTUc (100/IC50) と各物質および3物質合計のTUc (濃度/各物質の  
 250 IC50) の相関図 (白抜きのH30冬は近似直線から除外)  
 251  
 252  
 253

#### 254 (4) 放流先における影響の推定

255 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、放流先河川の河川整備計画による正常流量  
 256 に対する平均排水量の希釈率を計算すると140倍であった。TUは排水を無影響濃度にするために  
 257 必要な希釈率を意味するが、本排水の藻類に対するTUは>20であり、希釈率より十分に小さいか  
 258 どうか正確なところは不明である。藻類試験における検出可能な最小阻害率は2~6%と算出され  
 259 ている<sup>1)</sup>。よってNOECは小さくともIC1(1%阻害濃度)程度だとすると、影響が最大であった  
 260 H30冬でIC1=1.1%、TU=92と推定され、排水の放流先希釈率はこれより大きいことから、単純に  
 261 河川水による希釈効果だけで考えると、藻類に対する排水の影響は放流先で希釈されて無視でき  
 262 ると推定される。  
 263

## 264 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

### 265 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 266 ・ 当初、季節風等の外部要因による季節変動を予測していたが、繰り返し評価を行うことで工程内に原因がある可能性がみえてきた。推定される原因物質もある程度絞り込めたので、今  
267 後は真因の特定を進め、生物影響の低減を図りたい。
- 268 ・ 当事業場では排水基準を守るため、それよりも厳しい自主基準を設けて管理しているが、生  
269 物影響の観点での管理は行っていなかったため、排水基準のない項目が生物に影響を与えて  
270 いることが分かり、さらなる改善の方向性に気づかされた。

271

272

### 273 (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組

274 現在のところ、製造工程の変更や排水処理プロセスの変更などは行っていない。

275

### 276 (3) 今後の取組予定

- 277 ・ 可能な範囲で排水の生物影響を低減したいと考えているため、原因物質として推定された金  
278 属元素がどこに起因しているのか、使用材料等を再調査し、代替化を検討したい。
- 279 ・ 銅や亜鉛が影響している可能性があるという結果が出ているが、これらを意図的に高濃度で  
280 含有している材料は使用していないため、具体的な原因については現段階では不明である。  
281 今後、非意図的な使用（不純物など）も含めて調査する。

282

### 283 (4) 試験結果の活用・情報発信等

284 現時点で対外的な情報発信は行っていないが、事業場の環境報告書または CSR レポートでの開  
285 示を考えている。

286

### 287 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

288 排水の生物影響を自主的に評価しようとした場合、多額の費用がかかることから、継続的な評価  
289 は難しいと感じている。

290

291

## 292 5. 本事例のまとめ

293 排水影響の季節変動を調べるため、平成 28～30 年度の間には夏季 2 回、冬季 3 回の計 5 回試験した  
294 結果、藻類は 4 回 TU>10 の影響がみられた。藻類に対する影響は平成 30 年度夏季まで、冬季より夏  
295 季に大きい傾向がみられたが、平成 30 年度冬季に最も大きい影響がみられた。ミジンコおよび魚類  
296 は藻類のような季節変動の傾向はみられなかったが、平成 28 年度より徐々に影響が増加する傾向が  
297 みられた。

298 藻類に対する原因候補物質として残留塩素、銅、亜鉛が挙げられ、平成 30 年度冬季を除いて、季  
299 節変動はこれらの相加的影響によって説明できることが推定された。平成 30 年度冬季はこれら以外  
300 の原因候補物質の存在が示唆された。

301

302

## 303 6. 参考文献

- 304 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
305 43-53.
- 306 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
307 EPA/833B-99/002.
- 308 3) 国立環境研究所 (2018) 平成 29 年度化学物質複合影響評価手法確立のための生物試験等実施業  
309 務報告書, 環境省請負業務.

B 事業場  
(化学工業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1  |
| 6  | 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..... | 3  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 3  |
| 8  | (2) 排水変動調査（週間変動）.....                       | 5  |
| 9  | 1) 目的.....                                  | 5  |
| 10 | 2) 採取方法、前処理方法.....                          | 5  |
| 11 | 3) 生物応答試験結果.....                            | 5  |
| 12 | 4) 水質測定結果.....                              | 10 |
| 13 | 5) 原因候補物質に関する考察.....                        | 12 |
| 14 | 6) まとめ.....                                 | 15 |
| 15 | (3) 経年変化.....                               | 16 |
| 16 | (4) 排水経路別調査.....                            | 18 |
| 17 | 1) 目的.....                                  | 18 |
| 18 | 2) 方法.....                                  | 18 |
| 19 | 3) 生物応答試験結果.....                            | 19 |
| 20 | 4) 水質測定結果.....                              | 24 |
| 21 | 4) まとめと考察.....                              | 25 |
| 22 | (5) 影響低減対策（処理方法）の検討.....                    | 26 |
| 23 | 1) 背景と目的.....                               | 26 |
| 24 | 2) 活性汚泥処理（予備検討）.....                        | 26 |
| 25 | 3) 膜分離活性汚泥処理（MBR）および促進酸化処理（AOP）の検討.....     | 30 |
| 26 | 4) 膜分離活性汚泥法（MBR）処理およびMF膜ろ過処理の検討.....        | 38 |
| 27 | (6) 原因究明調査.....                             | 43 |
| 28 | 1) 排水変動調査および排水経路別調査に基づく考察.....              | 43 |
| 29 | 2) 原因候補物質の特徴化.....                          | 43 |
| 30 | 3) ノンターゲット分析による原因候補物質の推定.....               | 45 |
| 31 | (7) 放流先における影響の推定.....                       | 46 |
| 32 | 4. パイロット事業を受けた取組・活用方法・課題.....               | 46 |
| 33 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 46 |
| 34 | (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組.....        | 46 |
| 35 | (3) 今後の取組予定.....                            | 46 |
| 36 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 46 |
| 37 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 46 |
| 38 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 47 |
| 39 | 6. 参考文献.....                                | 48 |
| 40 |                                             |    |

41 1. 事業場の概要

42 B 事業場は化学工業であり、有機化学物質の構成品を製造している。事業場内には複数の生産系  
 43 統とその排水処理経路があり、日々で各系統の稼働状況や排水量は異なっている。一部の排水経路  
 44 は塩素処理や生物処理を経てから、すべて原水槽に合流し、中和・凝集沈殿処理後、放流される。  
 45 放流後は工業用導水路を経て海域に直接放流される。降雨時には雨水が排水経路に混入する。  
 46  
 47

表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                             |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | B                                                           |
| 業種                       | 化学工業                                                        |
| 主な製造品目等                  | 有機化学物質の合成品                                                  |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 非公表                                                         |
| 生産工程のフロー                 | 非公表                                                         |
| 利用水源                     | 工業用水                                                        |
| 水濁法等の排水規制                | 水濁法適用対象                                                     |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 8000                                                        |
| 排出放流先                    | 海域(淡水水路経由)                                                  |
| 排水処理方式                   | 塩素処理、生物処理(活性汚泥法)、中和処理、凝集沈殿                                  |
| 排水処理フロー                  | 各排水経路(一部、塩素処理、凝集沈殿、生物処理あり)<br>→合流後、中和・凝集沈殿処理                |
| 排水処理で使用<br>する薬剤          | ・凝集剤(ポリ塩化アルミニウム、高分子凝集剤)<br>・消毒剤(次亜塩素酸ナトリウム)<br>・中和剤(硫酸、消石灰) |
| 排水口の数                    | 1 箇所、生活系:1 箇所                                               |
| 塩素処理                     | あり                                                          |
| 中和処理                     | あり                                                          |
| 海水混入                     | なし                                                          |

48  
49

50 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

51 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

52 10 年前から排水の環境負荷低減に興味があり、モノづくりメーカーとして環境影響リスクを定  
 53 量的に見て問題があると判断される場合には、可能な限り低減させたいと考えているため。パイロ  
 54 ット事業以前の取組から、生産品によって排水の生物影響が変動することがわかっているため、変  
 55 動範囲を把握しておきたい。

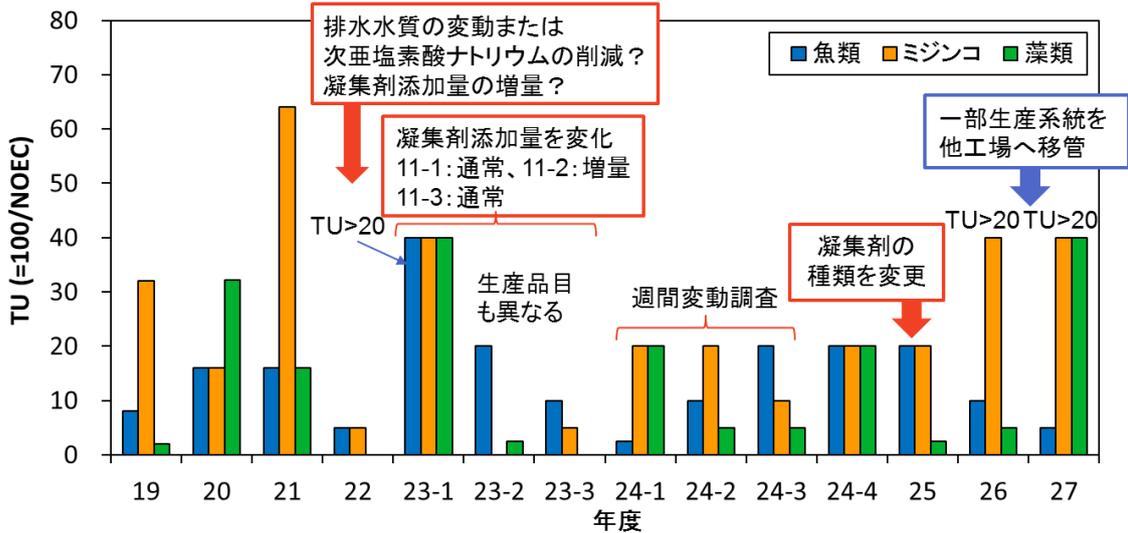
56  
57 (2) パイロット事業以前の取組状況

58 平成 19 年度以降、国立環境研究所との共同研究で継続的に調査しており、平成 21、22、24、26、  
 59 27 年度の環境省事業にも参加した。各年度・採取時期によって生物応答試験の結果は異なり、毒  
 60 性単位 TU（最大無影響濃度 NOEC の逆数）の大小に変化はあるが、藻類、ミジンコ、魚類のそれ  
 61 ぞれで TU>20 となる生物影響が検出されたことがある（図 1）。さらに、生産工程の切り替えに伴  
 62 う生物影響の変動を把握するため、週間・月間変動調査等も実施したところ、採取毎に影響のある  
 63 試験生物や TU も異なることが分かった（図 1 の 11-1～11-3 は 1-2 ヶ月に一度、12-1～12-3 は週に  
 64 一度排水を採取）。

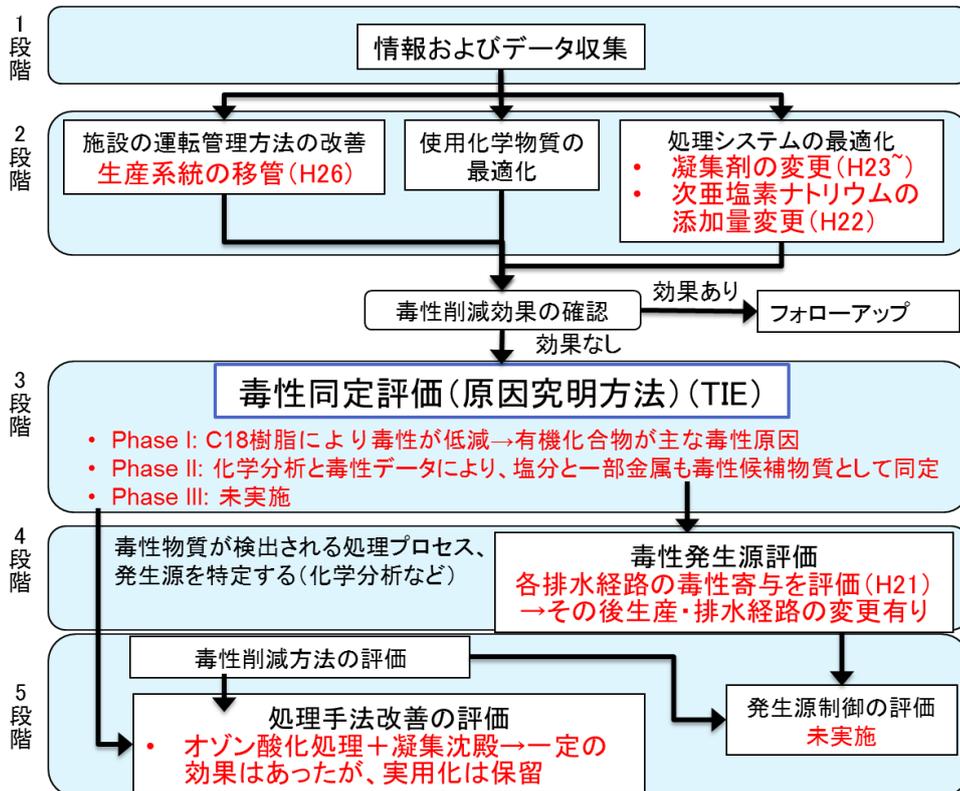
65 各年度の調査結果に応じて、図 2 に示す原因究明調査や影響低減対策を実施してきている。原因  
 66 究明調査としては、米国環境保護庁が公表している Toxicity Identification Evaluation (TIE) のガイダ  
 67 ンス文書<sup>1)3)</sup>を参考に TIE 試験を実施した。有機化学物質を吸着する C18 樹脂カラムに通水した  
 68 排水と生物応答試験に供したところ、ミジンコに対する影響が減少した。よって有機化学物質が主  
 69 な原因候補物質群であると推定された。一方、化学分析と個別物質の生物影響情報より、塩分と一

70 部金属（有機金属化合物を含む）も原因候補物質に挙げられた。  
 71 影響低減対策としては、以下に示す取組が実施され一定の効果が得られた。

- 72 ・ 次亜塩素酸ナトリウムの添加量の削減（平成 21 年度頃）
- 73 ・ 凝集剤の添加量の増減（平成 23 年度頃）
- 74 ・ 凝集剤の種類を変更（平成 25 年度頃）
- 75 ・ 生産拠点の一部を別の事業場に移管（平成 27 年 3 月以降）。これにより排水に混入する成分
- 76 の一部が減少し、魚類への影響が減少傾向にある。
- 77 ・ 処理手法の改善としてオゾン酸化処理を検討（平成 26-27 年度）。オゾン酸化処理+凝集沈殿
- 78 により一定の影響削減効果があったが、コスト面等から実用化は保留中。
- 79



80 図 1 パイロット事業以前の生物影響（TU=100/NOEC）の経年変化



81 図 2 原因究明調査・影響低減対策（TRE/TIE）のフロー（パイロット事業以前）

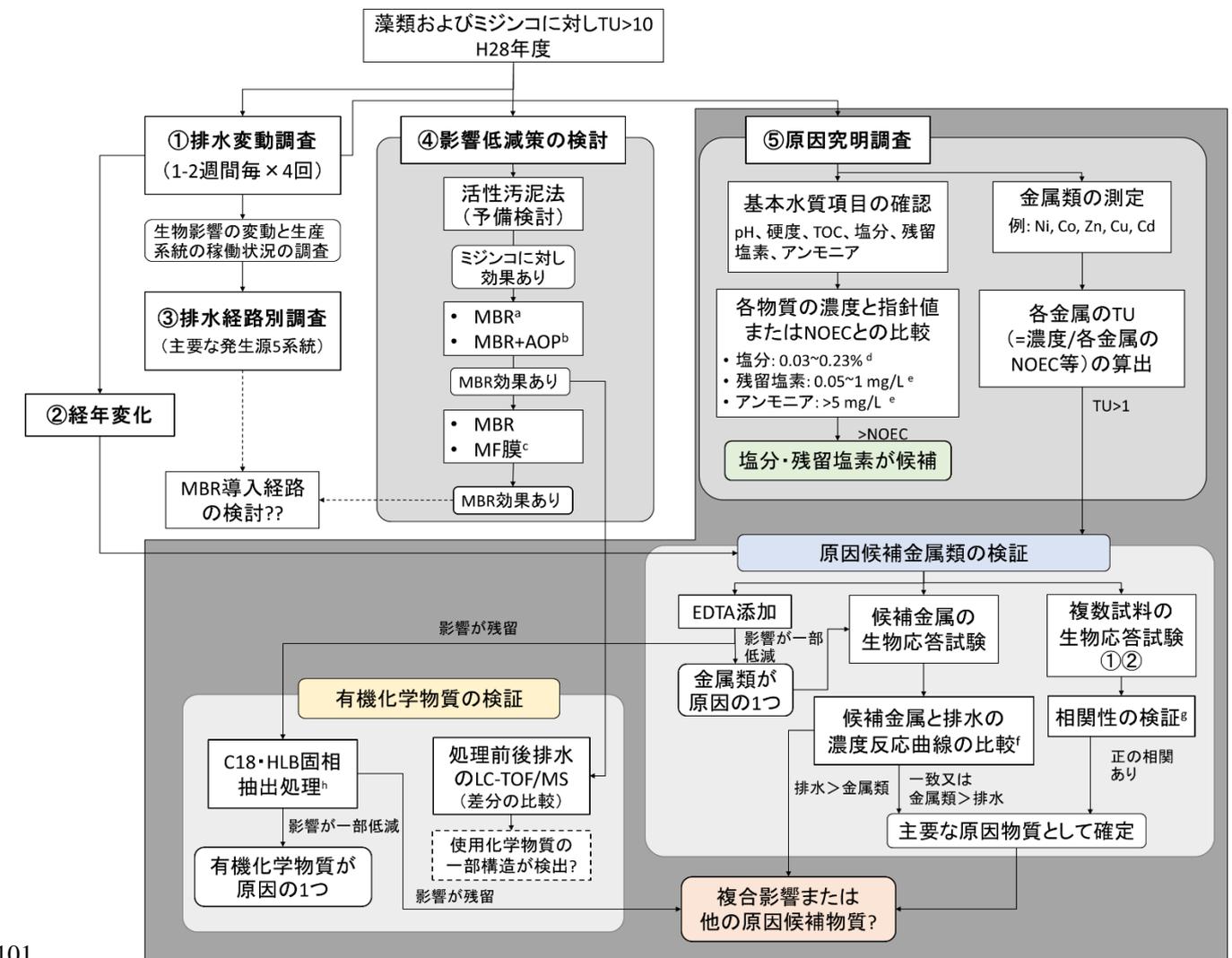
85 さらに生物影響の発生源や各排水経路の生物影響に対する寄与を評価するため、平成 21 年度に  
 86 各排水経路の排水の試験を実施し、生物影響の寄与が大きい排水経路が明らかとなった。平成 26  
 87 年度には生産品の変更に伴い、生物影響が比較的大きい一部生産系統の移管などが実施された。な  
 88 お、調査時以降に生産系統や排水経路が変更されたため、現在の状況は調査時とは異なっていると  
 89 考えられる。  
 90

91 **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**

92 **(1) 取組の経過の概要**

93 図 3 に取組の経過をフローチャートで示した。平成 28 年度調査でも藻類とミジンコに対して  
 94 TU=20 の影響がみられたことから、平成 29、30 年度は原因究明調査および影響低減対策に取り組  
 95 むとともに、過去の検討結果や検討会等の議論を踏まえて、以下の調査を行った。

- 96 ①排水変動調査 (3. (2))
- 97 ②経年変化 (3. (3))
- 98 ③排水経路別調査 (3. (4))
- 99 ④影響低減策 (処理方法) の検討 (3. (5))
- 100 ⑤原因究明調査 (3. (6))



101 図 3 B 事業場における取組経過 (H28-30) のフローチャート

102  
 103 a: 膜分離活性汚泥法, b: 促進酸化処理, c: 精密ろ過膜, d: NaCl の生物応答試験による NOEC, e: USEPA 毒性削減評価  
 104 ガイドンスによる指針値, f: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原  
 105 因候補物質が複数の場合は複合影響モデルを適用, g: 排水の TU と候補物質の濃度を各物質の NOEC 等で割った TU  
 106 (複数の場合は合計値) の相関性を評価する, h: C18 は疎水性有機物、HLB は親水～疎水性有機物を吸着除去する。

107 ①排水変動調査では、製造工程の切り替えに伴う排水変動が各生物に与える影響を調べるため、  
108 平成 29 年度 12 月上旬に 2 回 (B-1, B-2)、1 月下旬に 2 回 (B-3, B-4) に採水し、それぞれ試験を  
109 行った。

110 ②経年変化では、①やパイロット事業以前の取組も含めて、生物影響や水質の経年変化を評価し  
111 た。

112 ③排水経路別調査では、優先的に発生源対策をとるべき排水経路を明らかにするため、①の排水  
113 変動調査期間に稼動していた生産系統および排水経路から、有機汚濁負荷量の高い排水経路を 5 つ  
114 選定し、比較を行った。

115 ④影響低減策では、はじめに活性汚泥処理について、工程内処理施設の活性汚泥を用いた予備検  
116 討を行い、処理前後の排水を生物応答試験に供して処理による効果の確認を行った(平成 29 年度)。  
117 その結果を踏まえて、排水処理専門業者に膜分離活性汚泥処理 (MBR) を委託し、さらに後段にオ  
118 ゾンおよび過酸化水素を用いた促進酸化処理 (AOP) を実施して、それぞれ生物応答試験等を実施  
119 した。平成 30 年度には MBR の処理条件を見直した再検討を行った。また、膜ろ過処理だけでも  
120 影響低減が図れる可能性があることから、MF 膜による膜ろ過処理水の評価も行った。

121 ⑤原因究明調査では①～③の結果を踏まえて、現時点の水質測定結果から原因候補物質を推定  
122 した。また、原因候補物質が金属類または有機化学物質であることを確認するため、キレート剤添  
123 加や固相抽出処理後に生物応答試験を実施した。さらに、①排水変動調査において影響が変動した  
124 原因物質や、④で影響低減した排水処理によって除去された物質を推定するため、排水を  
125 LC/QToFMS を用いたノンターゲット分析に供した。

126  
127

128 (2) 排水変動調査 (週間変動)

129 1) 目的

130 B 事業場は複数の製造工程および排水経路があるが、設備の稼働状況は日々異なる。製造工程の  
 131 変化に伴う排水性状の変化により、排水の生物影響がどの程度変動するのか調べるため、平成 29  
 132 年度の 12 月上旬および 1 月中旬に 2 週間に 1 回程度の頻度で計 4 回排水を採取し、試験を実施し  
 133 した。

134 2) 採取方法、前処理方法

136 排水はすべて最終放流口より採取した (表 2)。バケツやひしゃくを用いて排水を採取し、ポリ  
 137 ビーカーを用いて採取容器 (プラスチック製 10 L 容コンテナおよび 1 L 容瓶) を排水で 2 回程度  
 138 洗って (共洗い) から、排水で容器を気相部分 (ただし取っ手部分は除く) が残らないよう満水に  
 139 した。採水後は生物応答試験と水質分析を担当する、機関 3 および国立環境研究所 (以下、国環  
 140 研)、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

141 冷蔵宅配便にて機関 3 または国環研に搬入された排水は、ナイロンメッシュ (目開き 60 μm) で  
 142 ろ過した後、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  
 143 孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

144 表 2 採取排水に関する情報

| 試料名              |     | B-1            | B-2            | B-3            | B-4            |
|------------------|-----|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 採取地点             |     | 最終放流口          | 最終放流口          | 最終放流口          | 最終放流口          |
| 採取日              |     | 2017/12/5      | 2017/12/12     | 2018/1/16      | 2018/1/23      |
| 採取時間             |     | 16:50-17:00    | 17:30-18:00    | 17:30-18:00    | 17:30-18:00    |
| 採取に使用した<br>器具・装置 |     | ひしゃく、<br>ポリバケツ | ひしゃく、<br>ポリバケツ | ひしゃく、<br>ポリバケツ | ひしゃく、<br>ポリバケツ |
| 採取方法             |     | グラブ採水          | グラブ採水          | グラブ採水          | グラブ採水          |
| 状況               | 天候  | 晴れ             | 晴れ             | 晴れ             | 晴れ             |
|                  | 気温  | 15℃            | 11℃            | 11℃            | 11℃            |
| 排水<br>の<br>性状    | 水温  | 27℃            | —              | 29℃            | 27℃            |
|                  | pH  | 7.4            | 7.4            | 6.9            | 7.1            |
|                  | COD | —              | —              | 45 mg/L        | 50 mg/L        |

146 3) 生物応答試験結果

148 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験 (検討案)」(以下、試験法検討案) に基づき、排水  
 149 を各試験用水で 0.063~80% に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性  
 150 試験を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験ではまたは市販のミネラルウォーター  
 151 (機関 3)、魚類試験では活性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。各生物応答 (藻類: 生長速  
 152 度、ミジンコ: 産仔数、供試個体の死亡率、魚類: ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標) に  
 153 ついて、試験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度 (NOEC (%))  
 154 を算出し、排水を NOEC にするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU (Toxic  
 155 unit=100/NOEC(%)) に換算した。対照区に対する生長速度および産仔数の阻害率、または死亡率や  
 156 魚類のふ化率等が 50% を超える場合は、濃度反応関係から 50% 阻害濃度 IC50 や 50% 致死濃度 LC50  
 157 を算出し、その逆数である TUc (=100/IC50) または TUa (=100/LC50) に換算した。

159 藻類に対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc を表 3 に、生長速度と  
 160 生長阻害率のグラフを図 4 に示す。4 回とも継続して TU>10 となる影響がみられた。1 回目の NOEC  
 161 は 5%、IC は 93%、2~4 回目はすべて NOEC が 5%未満であるが、IC50 は、32%、>100%、11%と  
 162 阻害率の強さに違いがあり、IC50 の逆数である TUc で評価すると、毒性の強い順に B-4>B-2>B-  
 163 1>B-3 であった。図 4B の濃度反応曲線が 4 回それぞれ異なることから、TU では明確に評価され  
 164 ないが、TUc で評価すると藻類に対する原因物質が変動していることが示唆される。

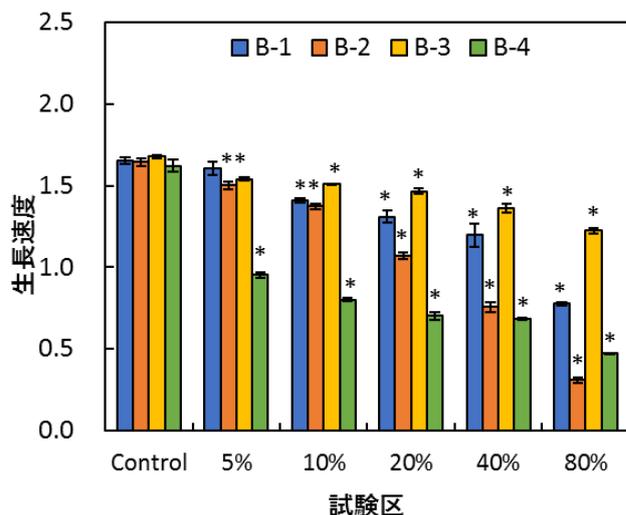
表 3 排水変動調査における藻類試験結果

| 試料名 | 採取年月     | NOEC | TU<br>(=100/NOEC) | IC50 | TUc<br>(=100/IC50) | 毒性順位* |
|-----|----------|------|-------------------|------|--------------------|-------|
| B-1 | H29/12 上 | 5%   | 20                | 93%  | 1.1                | 3     |
| B-2 | H29/12 中 | <5%  | >20               | 32%  | 3.2                | 2     |
| B-3 | H30/1 中  | <5%  | >20               | >80% | <1.3               | 4     |
| B-4 | H30/1 下  | <5%  | >20               | 11%  | 8.8                | 1     |

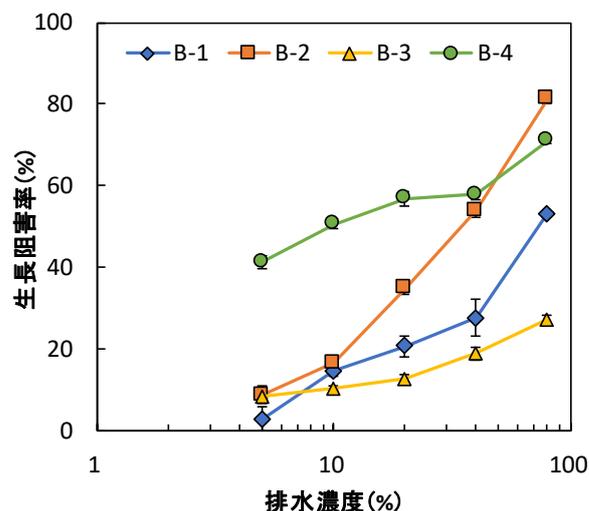
\*毒性の強い順

167  
168

A 生長速度



B 生長阻害率



169 図 4 排水変動調査における藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率  
 170 平均±標準偏差 (n=3(Control は 6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区 (Control)  
 171 に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 172

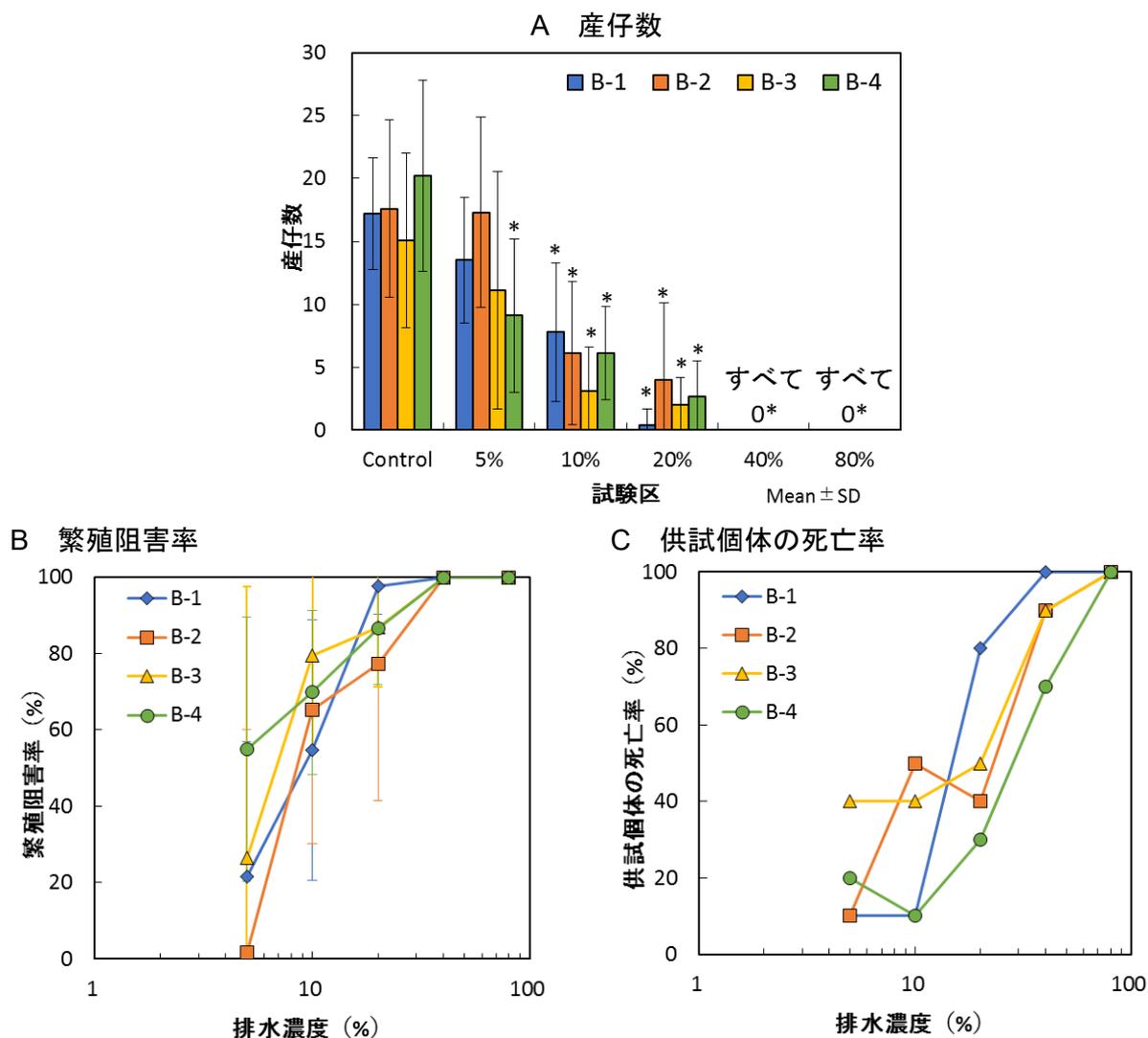
173 ミジンコに対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc、供試個体（親ミジンコ）の LC50 とその逆数である TUa を表 4 に、産仔数、繁殖阻害率、供試個体の死亡率のグラフを図 5 に示す。藻類と同様に、4 回継続して TU>10 の影響がみられた。NOEC はほぼ同じであるが、TUc (=100/IC50) で比較すると、影響が大きい順に B-4>B-3>B-1>B-2 であった。親ミジンコの死亡について算出した TUa (=100/LC50) では、B-3>B-1>B-2>B-4 の順に毒性が強かった。ただし、濃度反応曲線（図 5B および図 5C）をみると 4 回ともほぼ同等であり、ミジンコに対する原因物質の変動は少ないことが示唆される。

180  
181

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<br>=100/NOEC | IC50 | TUc<br>=100/IC50 | LC50 | TUa<br>=100/LC50 | 毒性<br>順位* |
|-----|----------|------|-----------------|------|------------------|------|------------------|-----------|
| B-1 | H29/12 上 | 5%   | 20              | 9.4% | 11               | 14%  | 7.0              | 3         |
| B-2 | H29/12 中 | 5%   | 20              | 9.8% | 10               | 15%  | 6.5              | 4         |
| B-3 | H30/1 中  | 5%   | 20              | 6.8% | 15               | 11%  | 8.9              | 2         |
| B-4 | H30/1 下  | <5%  | >20             | 5.4% | 18               | 29%  | 3.5              | 1         |

182 \*TUc で評価  
183



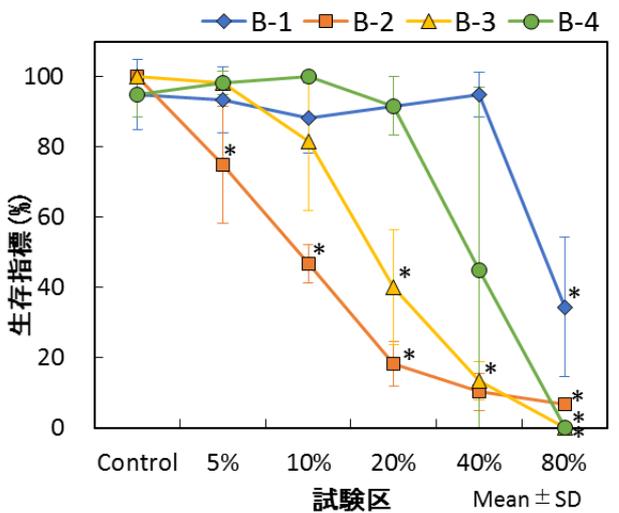
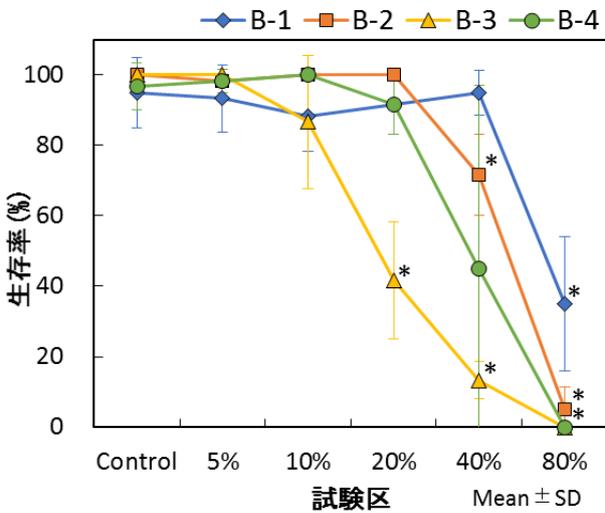
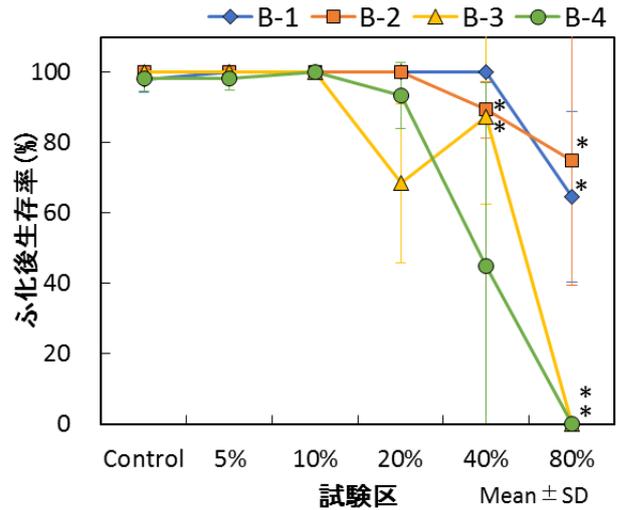
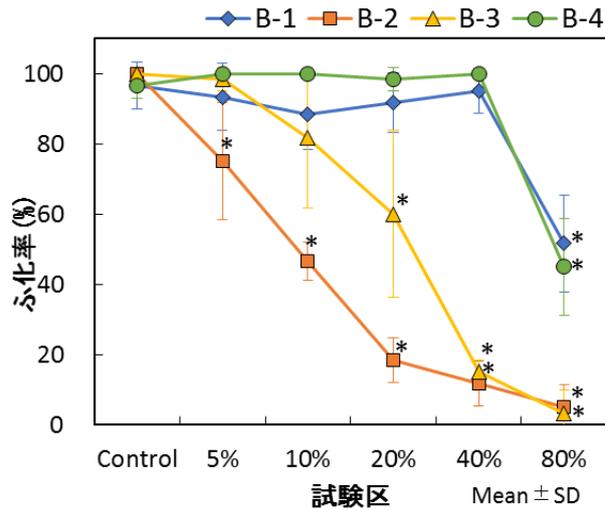
184 図 5 排水変動調査におけるミジンコ繁殖試験結果：  
185 A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率  
186 A, B は平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区 (Control) に対する産仔数の阻害率、\*は Control に  
187 対して有意差があることを示す(p<0.05)。

188 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、IC50 とその逆数である TUc を  
 189 表 5 に、ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標の濃度反応曲線を図 6 に示す。従来どおり生存  
 190 指標で評価すると、NOEC の逆数である TU が 10 を超過したのは 2 回目だけであった。2 回目 (B-  
 191 2) ではふ化率への影響が大きい、これは試験 5 日目のふ化率であり、1 日後の 6 日目のふ化率  
 192 は 40%濃度区で平均 80%に達していた。よって、生存指標ではふ化遅延による影響を過大に評価  
 193 することになる。生存指標の IC50 から算出した TUc では影響が大きい順に B-2>B-3>B-4>B-1  
 194 であるが、生存率 (胚と仔魚の両方) で評価すると、B-3>B-4>B-2>B-1 となる。3 回目 (B-3)  
 195 はふ化、胚および仔魚の生存に満遍なく影響が大きい、総合的にみても最も影響が大きく、反  
 196 対に 1 回目 (B-1) は最も影響が小さく、B-2 と B-4 はその間で B-2 はふ化遅延に特徴があると言  
 197 える。ふ化遅延の影響は小さいとすると、総合順位は生存率の順位の B-3>B-4>B-2>B-1 が妥当  
 198 であると考えられる。このように、各回で影響のあるエンドポイントが異なることから、魚類対  
 199 する原因物質の変動が大きいことが示唆される。

200  
201  
202 表 5 排水変動調査における魚類試験結果

| 試料名 | 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 |
| B-1 | 40       | 40     | 40  | 40   | 2.5          | 2.5    | 2.5 | 2.5  |
| B-2 | <5       | 80     | 20  | <5   | >20          | 1.3    | 5   | >20  |
| B-3 | 10       | 40     | 10  | 10   | 10           | 2.5    | 10  | 10   |
| B-4 | 40       | 40     | 40  | 40   | 2.5          | 2.5    | 2.5 | 2.5  |
| 試料名 | IC50 (%) |        |     |      | TUc=100/EC50 |        |     |      |
|     | 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 |
| B-1 | 82       | 85     | 76  | 76   | 1.2          | 1.2    | 1.3 | 1.3  |
| B-2 | 9.3      | >80    | 47  | 9.2  | 11           | <1.3   | 2.1 | 11   |
| B-3 | 22       | 49     | 18  | 18   | 4.6          | 2.1    | 5.4 | 5.7  |
| B-4 | 79       | 39     | 39  | 40   | 1.3          | 2.6    | 2.6 | 2.5  |

203



204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

図6 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）  
平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

まとめると4回採取した排水の影響に関して、生物ごとに異なる変動がみられた(表6)。藻類は4回目が最も影響が強く、ミジンコも同様に比較的4回目の影響が強いが、ほぼ同程度の影響が継続していた。魚類は3回目が最も影響が強く、2回目はふ化遅延の影響が特徴的であった。

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 |      |     |      | 毒性順位 |      |     |
|-----|----------|-------------|------|-----|--------------|------|-----|------|------|------|-----|
|     |          | 藻類          | ミジンコ | 魚類* | 藻類           | ミジンコ | 魚類  |      | 藻類   | ミジンコ | 魚類* |
|     |          |             |      |     |              |      | 生存  | 生存指標 |      |      |     |
| B-1 | H29/12 上 | 20          | 20   | 2.5 | 1.1          | 11   | 1.3 | 1.3  | 3    | 3    | 4   |
| B-2 | H29/12 中 | >20         | 20   | >20 | 3.2          | 10   | 2.1 | 11   | 2    | 4    | 3   |
| B-3 | H30/1 中  | >20         | 20   | 10  | <1.3         | 15   | 5.4 | 5.7  | 4    | 2    | 1   |
| B-4 | H30/1 下  | >20         | >20  | 2.5 | 8.8          | 18   | 2.6 | 2.5  | 1    | 1    | 2   |

\*生存指標

216

217

218

219 4) 水質測定結果

220 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  
 221 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  
 222 気伝導度) の測定を行った。

223 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。

- 224 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- 225 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定、平成 25 年度、30 年度は簡易法により測定。
- 226 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 227 について ICP-MS を用いて測定した。
- 228 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 229 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 230 に換算した。

231  
 232 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  
 233 ニア濃度に変動がみられた。塩分濃度は継続して生物影響が懸念されるレベルで高いが、特に 12  
 234 月採水の B-1、B-2 において、1 月採取の B-3、B-4 より高かった。残留塩素は B-2 と B-3 で 0.05  
 235 mg/L を超過し、生物影響が懸念された。TOC は B-1 が最も高く、他は同程度であった。一方、ア  
 236 ンモニア濃度は B-4 が最も高く、他は同程度であった。B-2 と B-4 の溶存酸素が低かったため、緩  
 237 やかにエアレーションしてから試験に供した。

238 金属類はすべて排水基準を満たしていた (表 8)。金属 F はすべての生物への影響が懸念される  
 239 レベルで検出されており、特に B-3 で他と比べて高かった。金属 F 以外の金属は 4 回目 (B-4) で  
 240 最も高く、特に金属 E の濃度はミジンコへの影響が懸念されるレベルであった。ただし、硬度と有  
 241 機物濃度が高いため、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  
 242 証が必要である。

243  
 244 表 7 排水変動調査における基本水質項目

| 試料名 | pH <sup>a</sup> | 溶存酸素<br>mg/L | 電気伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア<br>態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----|-----------------|--------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|------------------------------------|
| B-1 | 7.7             | 6.5          | 339           | <b>0.19</b>          | 231                          | 0.02                      | 75           | 1.8                                |
| B-2 | 7.5             | <b>1.7</b>   | 345           | <b>0.17</b>          | 193                          | <b>0.07</b>               | 31           | 1.9                                |
| B-3 | 7.1             | 7.1          | 262           | <b>0.13</b>          | 209                          | <b>0.08</b>               | 42           | 1.9                                |
| B-4 | 7.2             | <b>1.1</b>   | 247           | <b>0.12</b>          | 239                          | 0.02                      | 43           | 3.6                                |

245 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

246 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<sup>4)</sup>)

247 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>5)</sup>)

248 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>5)</sup>)

249 太字は上記の指針値等を超えたものを示す。

250

251

表 8 排水変動調査における溶存金属類 (A~J) 濃度 (µg/L)

| 試料名 | A           | B            | C            | D            | E            |
|-----|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| B-1 | 105         | 0.792        | 4.10         | 4.72         | 0.920        |
| B-2 | 70.3        | 0.787        | 4.85         | 8.36         | 1.60         |
| B-3 | 42.1        | 1.365        | 4.00         | 8.97         | 1.95         |
| B-4 | <b>92.8</b> | <b>1.827</b> | <b>9.84</b>  | <b>15.5</b>  | <b>4.32</b>  |
| 試料名 | F           | G            | H            | I            | J            |
| B-1 | 80.5        | 3.74         | 0.262        | 0.038        | 0.226        |
| B-2 | 426         | 6.54         | 0.360        | 0.045        | 0.032        |
| B-3 | <b>859</b>  | 13.4         | 0.220        | 0.053        | 0.144        |
| B-4 | 529         | <b>18.7</b>  | <b>0.721</b> | <b>0.077</b> | <b>0.685</b> |

太字は各金属の最大値

252

253

254 5) 原因候補物質に関する考察

255 生物影響と水質との相関性から原因候補物質について考察するため、下記の 3 つの観点で評価  
 256 を行った。

- 257 ①単独で各生物に影響を及ぼす濃度レベルで検出されているか。
- 258 →各物質の TU (=排水中の各物質濃度>各物質単独の NOEC) >1 の場合、候補物質とする。
- 259 ②各試料の排水 TU (または TUc) と候補物質の TU (または TUc) に相関はあるか
- 260 ③排水と原因候補物質単独の濃度反応曲線 (排水は排水中の候補物質濃度を横軸にとる) は一致  
 261 するか。

262  
 263 まず、現時点の水質測定結果からは、塩分、残留塩素、金属 E、F が、それぞれ以下の生物に対  
 264 し、各物質の TU > 1 であり (表 9)、各生物への原因候補物質として挙げられる。

- 265 ・ 塩分：藻類、ミジンコ (NOEC は参考文献 4)
- 266 ・ 残留塩素：藻類、ミジンコ (NOEC は K および L 事業場の事例集参照)
- 267 ・ 金属 E：ミジンコ (NOEC は国環研データ他)
- 268 ・ 金属 F：藻類、ミジンコ、魚類 (NOEC は国環研データ)

269 表 9 排水中の塩分、残留塩素、金属 E、F の TU (=濃度/NOEC)

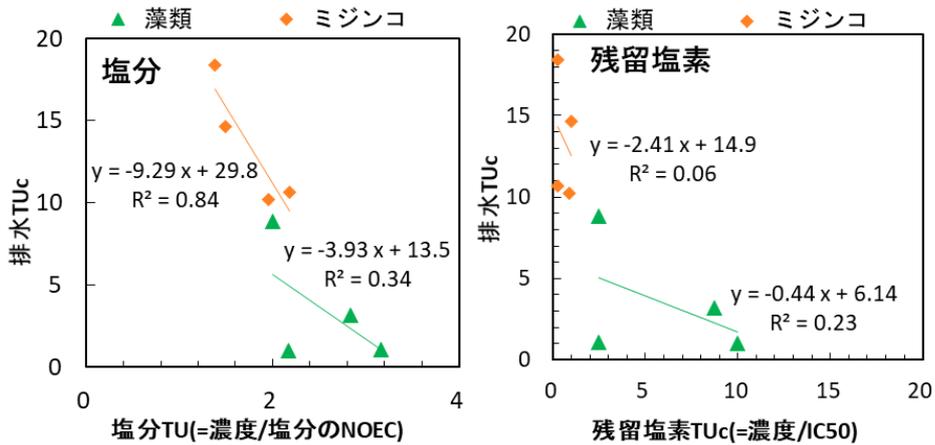
| 試料名 | 残留塩素 TU |      |     | 塩分 TU |      |     | 金属 E TU |      |      | 金属 F TU |      |     |
|-----|---------|------|-----|-------|------|-----|---------|------|------|---------|------|-----|
|     | 藻類      | ミジンコ | 魚類  | 藻類    | ミジンコ | 魚類  | 藻類      | ミジンコ | 魚類   | 藻類      | ミジンコ | 魚類  |
| B-1 | 4.0     | 0.7  | 0.1 | 3.2   | 2.2  | 0.8 | 0.1     | 1.0  | 0.02 | 11      | 10   | 20  |
| B-2 | 14      | 2.3  | 0.4 | 2.8   | 2.0  | 0.7 | 0.2     | 1.8  | 0.04 | 60      | 54   | 106 |
| B-3 | 16      | 2.7  | 0.4 | 2.2   | 1.5  | 0.6 | 0.3     | 2.2  | 0.05 | 121     | 109  | 214 |
| B-4 | 4.0     | 0.7  | 0.1 | 2.0   | 1.4  | 0.5 | 0.6     | 4.8  | 0.1  | 75      | 67   | 132 |

271 赤字は TU (=濃度/各物質の NOEC) > 1 であることを示す。

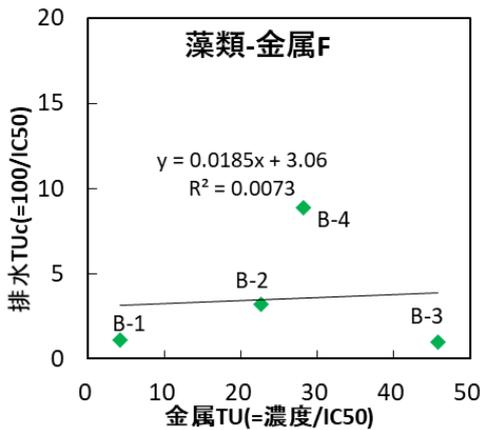
272  
 273 次に、排水の TUc と原因候補物質の TU または TUc の相関図を図 7 に示す。ここで排水の TU  
 274 を用いなかったのは、藻類とミジンコは試料間でほぼ同値であり、相関性の比較に適さないため  
 275 である。塩分、残留塩素は藻類、ミジンコに対して試料間に正の相関は示されなかった。よって藻類  
 276 及びミジンコに対する影響変動の主要な原因は、塩分および残留塩素ではないと考えられる。藻類  
 277 に対する原因候補である金属 F は、B-3 で最大であるが藻類に対する影響は最小であったため、排  
 278 水 TUc と金属 F の TUc との間には正の相関は示されなかった (相関係数 r=0.086)。ミジンコに対  
 279 する原因候補である金属 E および F は、試料間に正の相関が示された (金属 E の r=0.92、金属 F  
 280 の r=0.54)。一方、魚類の原因候補である金属 F は、生存指標の TUc より生存率の TU で強い正の  
 281 相関が示された (生存率の r=0.94、生存指標の r=0.32)。よって生物影響が懸念され、かつ排水変  
 282 動の要因となっていると考えられるのは、金属 E (ミジンコ) および金属 F (ミジンコ、魚類) で  
 283 あると考えられる。

284 藻類に対する排水の濃度反応曲線は、原因候補である金属 F 単独の濃度反応曲線より右側にプ  
 285 ロットされた (図 8)。よって金属 F による影響は、排水の硬度や有機物濃度が高いため、排水中  
 286 で緩和されていると考えられる。一方、ミジンコに対する排水の濃度反応曲線は、原因候補である  
 287 金属 E 単独の濃度反応曲線より左側にプロットされているため、金属 E 以外の原因物質の存在が  
 288 示唆される。金属 F に対しては、B-1 の濃度反応曲線は、金属 F の濃度反応曲線の左側にプロット  
 289 されているため、金属以外の原因物質の存在が示唆されるが、B-1 以外の影響は、金属 F による影  
 290 響が緩和されていると考えられる。魚類生存率に対する濃度反応曲線は、B-1 は金属 F 単独の濃度  
 291 反応曲線と重なっており、金属 F によって排水影響が説明できる可能性が示された。一方、B-1 以  
 292 外は金属 F による影響が排水中で緩和されていると考えられる。

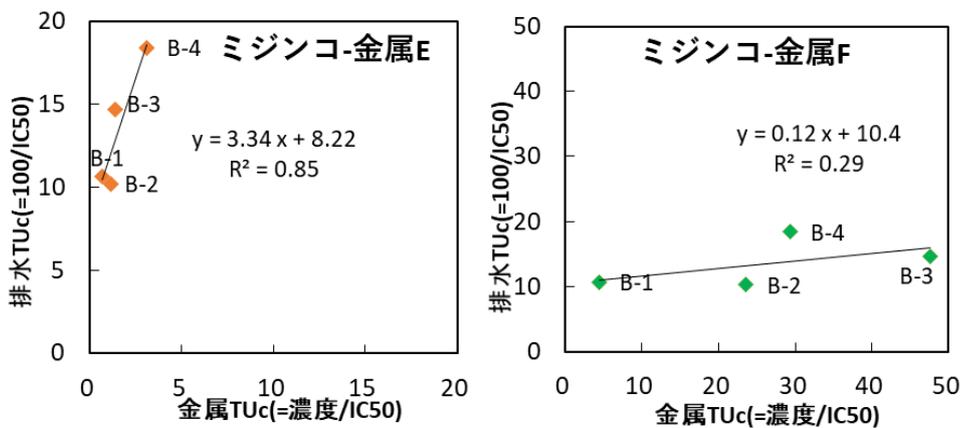
293



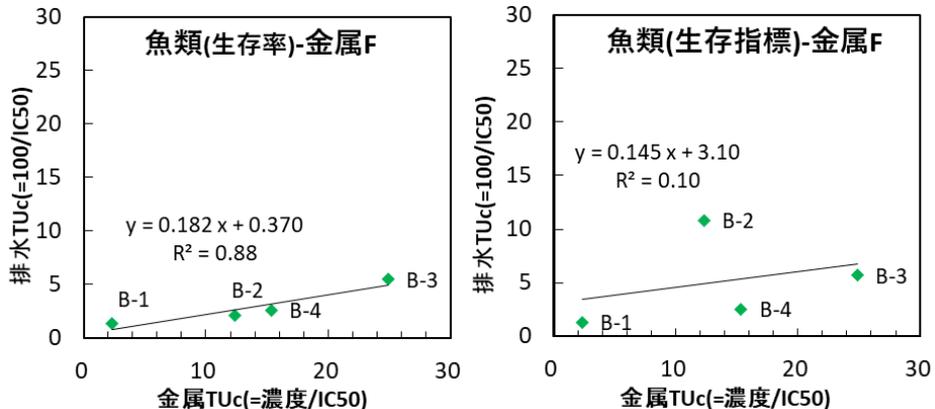
294



295



296



297

298

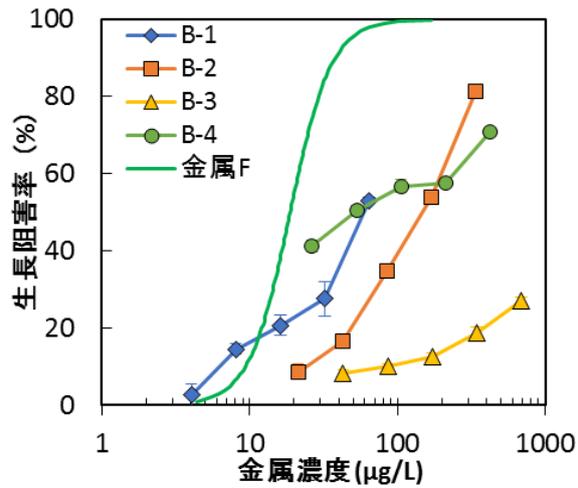
299

300

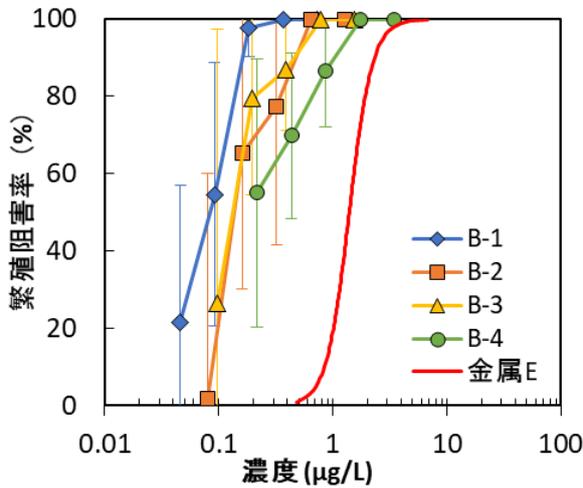
301

図7 排水変動調査における各排水・各生物の TUc と排水中の塩分の TU (=濃度/各物質の NOEC)、残留塩素、金属 E、金属 F の TUc (=濃度/各物質の IC50) との相関図

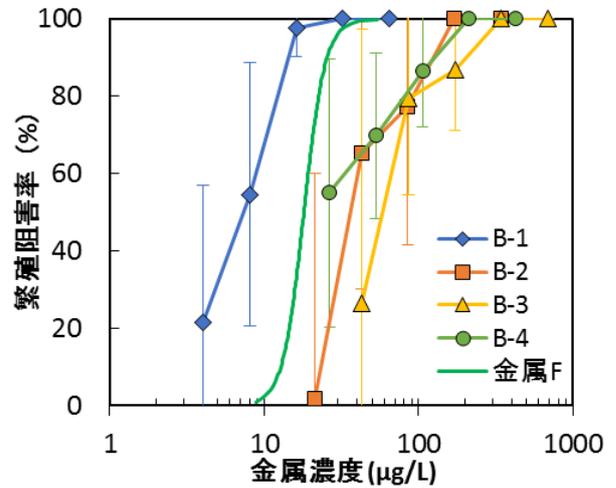
A 藻類-金属 F



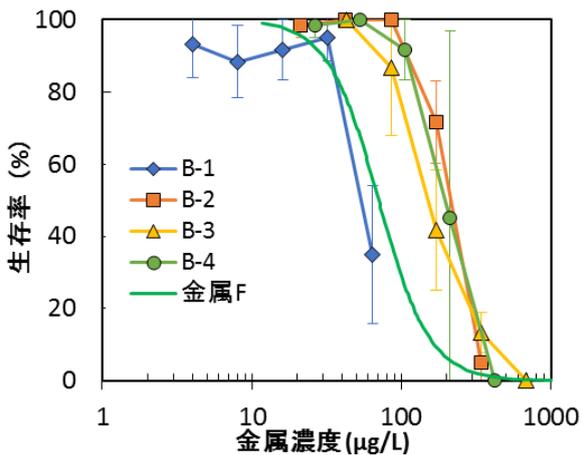
B ミジンコ-金属 E



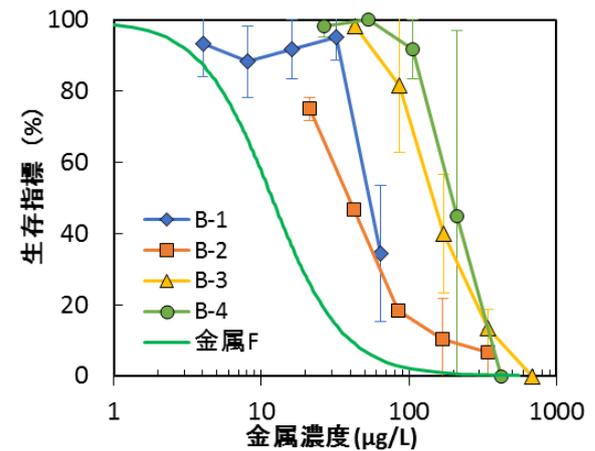
C ミジンコ-金属 F



D 魚類 (生存率) -金属 E



D 魚類 (生存指標) -金属 F



302  
303  
304  
305  
306  
307  
308

図8 排水 (B-1~B-4) の濃度反応曲線と金属 E または金属 F 単独の濃度反応曲線との比較  
排水の横軸は排水中の各金属濃度

309 6) まとめ

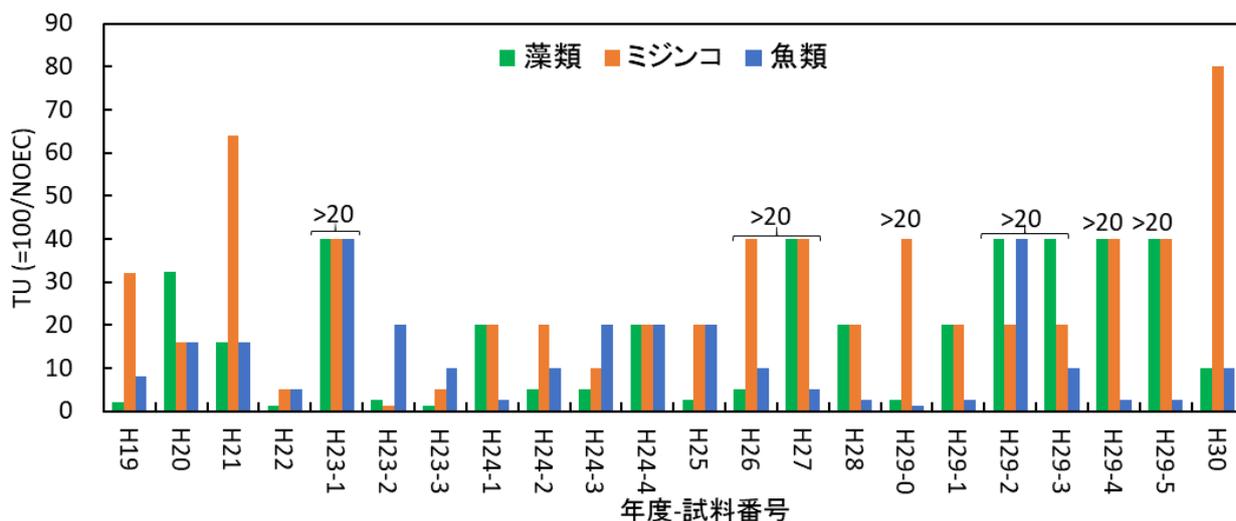
- 310 • 4回採取した排水の影響に生物ごとに異なる変動がみられた。
- 311 • 藻類：4回目が最も影響強い
- 312 • ミジンコ：4回目が比較的影響が強いが、ほぼ同程度の影響が継続
- 313 • 魚類：3回目が最も影響が強く、2回目はふ化遅延のみ
- 314 • 生物影響が懸念されるレベルで、塩分と残留塩素（藻類・ミジンコ）、金属E（ミジンコ）、
- 315 金属F（藻類・ミジンコ・魚類）が検出されていた。
- 316 • 原因候補物質によるTUまたはTUcと、排水TUcとの間に正の相関が示されたのは、金属
- 317 Eとミジンコへの影響、金属Fとミジンコおよび魚類への影響であった。よってこれらの物
- 318 質が影響変動の要因の一つである可能性が示された。
- 319 • 原因候補物質の濃度反応曲線と排水の濃度反応曲線との比較により、金属Eおよび金属Fに
- 320 対する各生物への影響は、硬度や有機物濃度が高いため、排水中で緩和されている可能性が
- 321 示された。
- 322 • ミジンコに対するB-1の影響は、金属Eおよび金属F単独だけでは説明できないため、複数
- 323 の原因候補物質が影響していると考えられる。
- 324 • 魚類生存率に対するB-1の影響は、金属Fで説明できる可能性が示された。
- 325

326 (3) 経年変化

327 図9に過年度調査（平成19年度～27年度）も含めた、すべての試料の各生物に対するTUを示す。なお、平成23年度（H23）、平成24年度（H24）、平成29年度（H29）に複数の試料があるのは、週間・月間変動調査等を行ったもので、H29-1～H29-4は前述の（2）排水変動調査結果である。H29-0、H29-5、H30は後述の（5）影響低減策の検討で「処理前排水」として試験した結果である（詳細は（5）参照）。平成26年度（H26）以降、魚類への影響は減少傾向にあったが、平成29年度に1回だけTU>10となる影響が示された（H29-2）。（2）で述べたとおり、H29-2の魚類に対する影響はふ化遅延の影響であり、生存率のTUは5であった。H29-3以降は継続してTU≤10であった。藻類とミジンコに対する影響はH26以降もTU=20前後で推移しており、多少の変動はあるものの、継続してTU>10となる影響が示された。

336 表10に基本水質項目、表11に金属類の経年変化を示した。平成29年度11月末頃に一部系統の塩素処理後にチオ硫酸ナトリウムによる中和処理が導入されたが、導入後も残留塩素は0.02-0.08mg/L検出されていた。硬度、塩分、TOCは多少変動しているものの継続して高く、塩分は藻類およびミジンコに対し影響が懸念されるレベルであった。金属類のうち、（2）で原因候補物質として挙げられた金属Eは0.92～5.06μg/L、金属Fは47.5～864μg/Lの範囲で検出されており、それぞれの経年変化の傾向は異なった。特に変動幅の大きい金属Fは、H28、H29-0、H29-1に低くなっているが、魚類のTUも低くなっており、（2）で示された通り、金属Fが魚類の主要な原因候補物質である可能性が示唆された。

344



345  
346  
347  
348  
349

図9 事業場BにおけるTU (=100/NOEC) の経年変化  
TU>20は仮にTU=40として表示。

表10 基本水質項目の経年変化 (H26-30)

| 試料名   | pH  | 溶存酸素 mg/L | 電気伝導度 mS/m | 塩分 % | 硬度 mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 mg/L | TOC mgC/L | アンモニア態窒素 mgN/L |
|-------|-----|-----------|------------|------|---------------------------|-----------|-----------|----------------|
| H26   | 7.4 | 7.2       | 320        | -    | 300                       | ND        | 45        | -              |
| H27   | 6.9 | 7.4       | -          | 0.13 | 403                       | -         | 52        | -              |
| H28   | 7.4 | 7.9       | 358        | 0.18 | 180                       | 0.04      | 70        | 1.3            |
| H29-0 | 7.1 | 4.6       | 247        | 0.13 | -                         | 0.03      | 50        | 3.0            |
| H29-1 | 7.7 | 6.5       | 339        | 0.19 | 231                       | 0.02      | 75        | 1.8            |
| H29-2 | 7.5 | 1.7       | 345        | 0.17 | 193                       | 0.07      | 31        | 1.9            |
| H29-3 | 7.1 | 7.1       | 262        | 0.13 | 209                       | 0.08      | 42        | 1.9            |
| H29-4 | 7.2 | 1.1       | 247        | 0.12 | 239                       | 0.02      | 43        | 3.6            |
| H29-5 | 7.9 | 8.8       | 287        | 0.15 | -                         | -         | 25        | -              |
| H30   | 7.3 | 10.5      | 268        | 0.14 | 204                       | 0.15      | 45        | -              |

表 11 金属類 (µg/L)の経年変化 (H26-30)

| 年度    | A          | B         | C            | D            | E            |
|-------|------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| H26   | -          | <b>3</b>  | -            | -            | 2.9          |
| H27   | 26.4       | 1.6       | 5.0          | 4.7          | 2.8          |
| H28   | 76.3       | 1.16      | 4.30         | 14.2         | 3.27         |
| H29-0 | 73.8       | 0.767     | 8.09         | <b>16.4</b>  | 1.01         |
| H29-1 | 105        | 0.792     | 4.10         | 4.72         | 0.92         |
| H29-2 | 70.3       | 0.787     | 4.85         | 8.36         | 1.60         |
| H29-3 | 42.1       | 1.365     | 4.00         | 8.97         | 1.95         |
| H29-4 | 92.8       | 1.827     | 9.84         | 15.5         | 4.32         |
| H29-5 | 22.4       | 0.909     | 6.57         | 13.2         | 1.40         |
| H30   | <b>112</b> | 1.821     | <b>10.1</b>  | 13.2         | <b>5.06</b>  |
| 年度    | F          | G         | H            | I            | J            |
| H26   | 308        | <b>39</b> | -            | 0.1          | -            |
| H27   | <b>864</b> | 8.8       | -            | ND           | ND           |
| H28   | 76.2       | 18.4      | 0.224        | 0.081        | 0.293        |
| H29-0 | 47.5       | 5.64      | 0.237        | 0.047        | 0.429        |
| H29-1 | 80.5       | 3.74      | 0.262        | 0.038        | 0.226        |
| H29-2 | 426        | 6.54      | 0.36         | 0.045        | 0.032        |
| H29-3 | 859        | 13.4      | 0.22         | 0.053        | 0.144        |
| H29-4 | 529        | 18.7      | <b>0.721</b> | 0.077        | <b>0.685</b> |
| H29-5 | 306        | 2.03      | 0.267        | 0.073        | 0.463        |
| H30   | 611        | 25.3      | 0.788        | <b>0.218</b> | 0.264        |

太字は各金属の最大値、”-“は測定なし、NDは検出下限値未満

354 (4) 排水経路別調査

355 1) 目的

356 (2)(3)より、B事業場の排水は継続的に藻類またはミジンコに対しTU>10となる影響がみ  
 357 られていることから、原因究明調査および影響低減策の検討を進めることとした。B事業場は排水  
 358 系統によって使用化学物質が異なり、排水影響も異なることが過去の検討により分かっている。よ  
 359 って、原因候補物質の絞り込みと、影響低減策を重点的に進めるべき排水経路を明らかにするため、  
 360 排水経路別調査を行った。

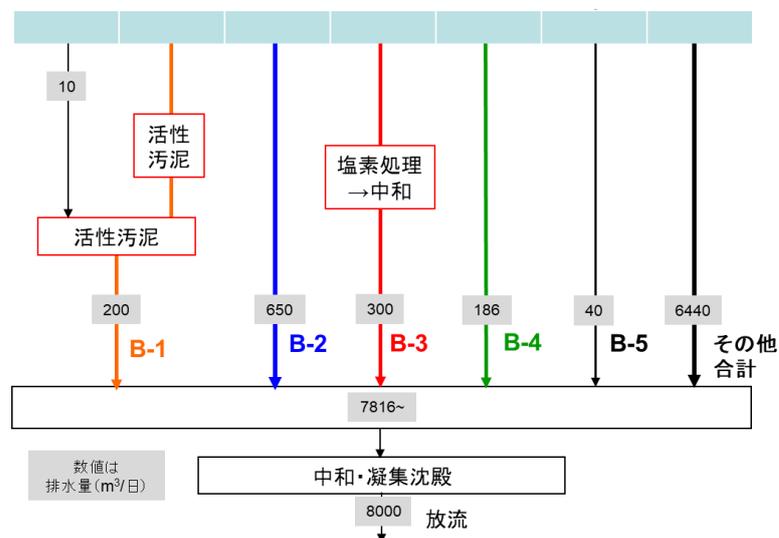
361  
 362 2) 方法

363 対象とする排水経路を決定するため、各排水系統の排水量と化学的酸素要求量(COD)の積によ  
 364 り有機汚濁負荷量を算出し、負荷量が上位(同じ生産系統に由来する排水経路の場合はCODが高  
 365 い方を優先)かつ、主な生産系統に由来する5つの排水経路(B-1~B-5)を選出した(表12)。な  
 366 お、この5経路の合計で、総排水の有機汚濁負荷量の84%を占める。事業場内の排水系統の簡略図  
 367 を図10に示す。B-1は途中で活性汚泥処理を受けたのち、中和・沈殿処理槽に合流する。B-2は対  
 368 象とした5経路の中で最も排水量が多い。B-3は途中で塩素酸化処理、チオ硫酸ナトリウムによ  
 369 る塩素中和処理を行っている。B-4やB-5は過年度も含めて未調査であった経路であり、排水量は  
 370 小さいが、CODが高いため有機汚濁負荷量が高い経路である。

371 排水は平成30年度10月下旬に、B-1~B-2を同日に採取、その1週間後にB-3~B-5を同日に採  
 372 取し、生物応答試験を行う試験機関3および水質分析を行う国環研に、翌日の午前中に到着するよ  
 373 う冷蔵輸送した。前処理方法、生物応答試験法については(2)に前述したとおりであるが、排水  
 374 の濃度範囲は、事前に採取した試料を国環研にて予備試験した結果に基づき、NOECが算出でき  
 375 るよう決定した。試験は原則、排水採取後1-7日以内に実施したが、影響が強く、NOECが算出でき  
 376 なかった試料については、冷蔵保存試料を用いて約1ヵ月以内に再試験を行った。

378 表12 各排水経路のCOD、排水量、排水量比および有機汚濁負荷量(=COD×排水量)

| 排水経路 | COD<br>(mg/L) | 排水量<br>(m <sup>3</sup> /日) | 排水量比 | 有機汚濁負荷量<br>(kg/日) |
|------|---------------|----------------------------|------|-------------------|
| B-1  | 230           | 200                        | 2.6% | 46                |
| B-2  | 110           | 650                        | 8.3% | 72                |
| B-3  | 300           | 300                        | 3.8% | 90                |
| B-4  | 3000          | 186                        | 2.4% | 558               |
| B-5  | 8000          | 40                         | 0.5% | 320               |
| その他  | -             | 6440                       | 82%  | -                 |
| 合計   | -             | 7816                       | 100% | -                 |



379

380 図 10 事業場内の排水系統の簡略図 (B-1~B-5 は調査対象とした排水経路)  
 381 3) 生物応答試験結果

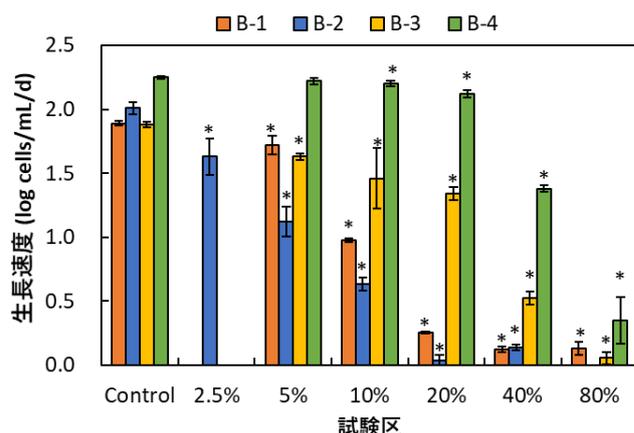
382 藻類に対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc を表 13 に、生長速度と  
 383 生長阻害率のグラフを図 11 に示す。B-1~B-3 は最低濃度でも有意に生長速度が減少したため、  
 384 NOEC は最低濃度未満となった。最も影響大きかったのは B-5 で、NOEC < 0.013%、TU > 8000 であ  
 385 った。外挿値で IC50 は 0.60%、TUc は 168 で他の経路と比べて 1-2 桁が大きかった。TUc で比べ  
 386 ると、影響の大きい順に B-5 ≫ B-2 > B-1 > B-3 > B-4 であった。ただし、濃度反応曲線で比べると  
 387 (図 12C)、B-2 と B-1、B-3 と B-4 は同程度の影響であるといえる。

388 表 13 排水経路別調査における藻類試験結果

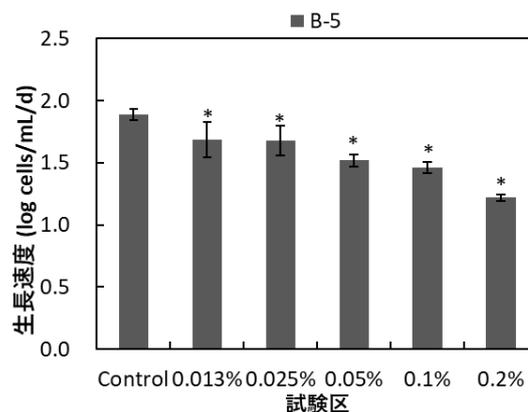
| 試料名 | NOEC    | TU<br>(=100/NOEC) | IC50   | TUc<br>(=100/IC50) |
|-----|---------|-------------------|--------|--------------------|
| B-1 | <5.0%   | >20               | 10%    | 9.6                |
| B-2 | <2.5%   | >40               | 5.9%   | 17                 |
| B-3 | <5.0%   | >20               | 28%    | 3.6                |
| B-4 | 5%      | 20                | 45%    | 2.2                |
| B-5 | <0.013% | >8000             | 0.60%* | 168                |

\*外挿値

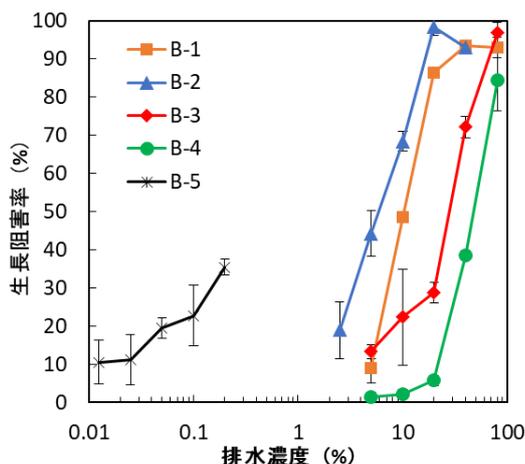
389 A 生長速度 (B-1~B-4)



B 生長速度 (B-5)



C 生長阻害率



390 図 11 排水変動調査における藻類生長阻害試験結果 : A, B 生長速度、C 生長阻害率  
 391 平均±標準偏差 (n=3(Controlは6)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)).  
 392  
 393

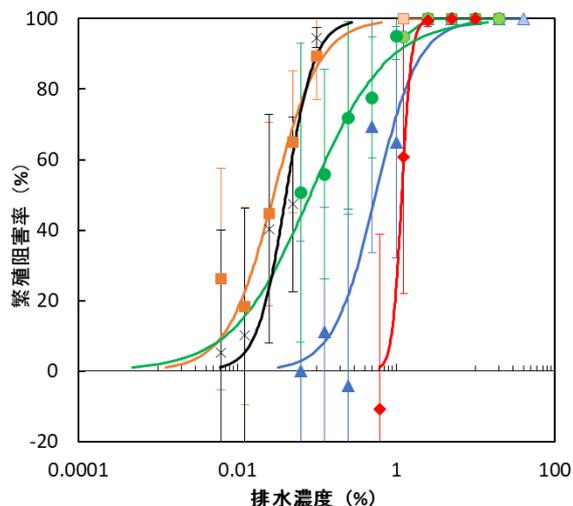
394 ミジンコに対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc、供試個体（親ミジ  
 395 ンコ）の LC50 とその逆数である TUa を表 14 に、繁殖阻害率、供試個体の死亡率のグラフを図 12  
 396 に示す。濃度範囲が複雑であるため産仔数のグラフは省略する。B-1、B-2、B-4 は最低濃度（それ  
 397 ぞれ 1.25%、2.5%、1.25%）でもミジンコが 60~100%死亡し、ほぼ産仔が観察されなかったため、  
 398 さらに排水を希釈して再試験を行った（B-1 再、B-2 再、B-4 再）。B-4 再でも NOEC は未満値とな  
 399 ったが、繁殖阻害率の濃度反応曲線および TUc で比べると、影響の大きい順に B-1≒B-5>B-4>B-  
 400 2>B-3 であった。供試個体の死亡率について算出した TUa (=100/LC50) で比較すると、B-1>B-  
 401 5>B-2≒B-3≒B-4 の順で致死影響が大きかった。

表 14 排水経路別調査におけるミジンコ試験結果

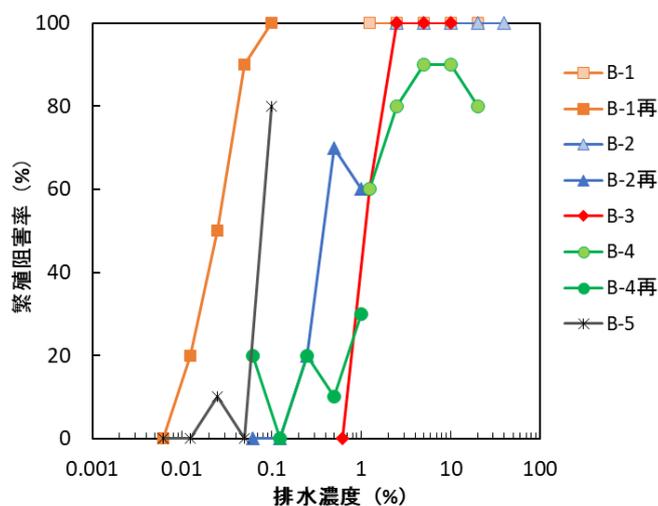
| 試料名   | NOEC    | TU<br>=100/NOEC | IC50   | TUc<br>=100/IC50 | LC50  | TUa<br>=100/LC50 |
|-------|---------|-----------------|--------|------------------|-------|------------------|
| B-1   | <1.25%  | >80             | -      | -                | <1.25 | >80              |
| B-1 再 | 0.013%  | 8000            | 0.027% | 3759             | 0.023 | 4292             |
| B-2   | <2.5%   | >40             | -      | -                | <2.5  | >40              |
| B-2 再 | 0.25%   | 400             | 0.56%  | 180              | 0.54  | 185              |
| B-3   | 0.625%  | 160             | 1.2%   | 84               | 1.1   | 88               |
| B-4   | <1.25%  | >80             | -      | -                | <1.25 | >80              |
| B-4 再 | <0.063% | >1600           | 0.083% | 1211             | >1%   | <100             |
| B-5   | 0.025%  | 4000            | 0.037% | 2681             | 0.080 | 1244             |

404

A 繁殖阻害率



B 供試個体の死亡率



405 図 12 排水経路別調査におけるミジンコ繁殖試験結果：A 繁殖阻害率、B 供試個体の死亡率  
 406 繁殖阻害率は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す(p<0.05)。

407  
 408

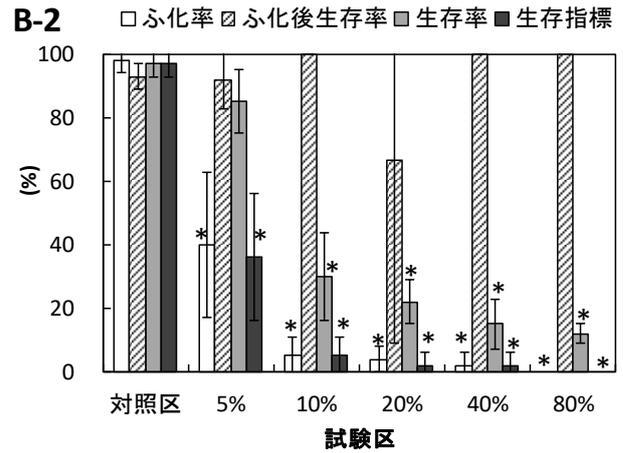
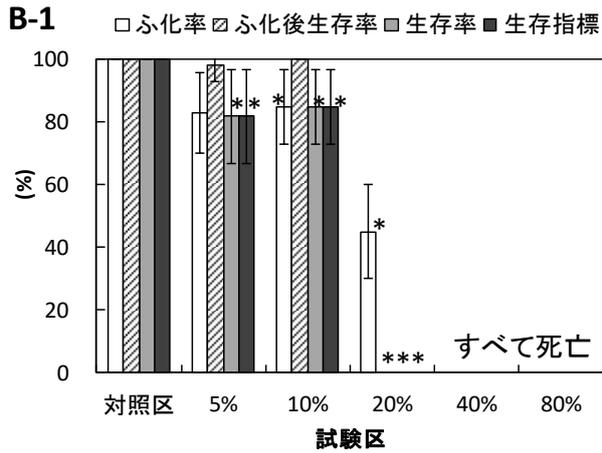
409 魚類の各エンドポイントに対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc を  
 410 表 15 に、図 13 に各試料のグラフ、図 14 に生存率および生存指標のグラフを示す。B-1 は 40%濃  
 411 度区まで胚がほぼ死亡、10%、20%濃度区ではふ化仔魚の死亡がみられ、生存指標の TU は>20 と  
 412 なった。B-2 は 10%濃度区まで胚がほぼ死亡し、ふ化の遅延がみられたが、ふ化後の死亡はほとん  
 413 どみられなかったため、ふ化率の TU は>20、ふ化後生存率の TU は 1.25 となった。B-3 は 20%濃  
 414 度区まで胚の死亡がみられ、ふ化後も死亡したため、すべてのエンドポイントの TU は 10 になっ  
 415 た。B-4 はすべてのエンドポイントについて、80%濃度区まで影響はみられなかった。B-5 は試験  
 416 開始翌日に 10%、20%濃度区の胚がすべて死亡し、5%濃度区もふ化遅延やふ化後の死亡がみられ  
 417 た。よってふ化率、ふ化後生存率、生存率の TU は 40、生存指標の TU は 80 であった。

418 ふ化率の TU および TUc で比較すると、B-2 はふ化遅延の影響が大きく、影響の大きい順に B-2  
 419 ≧B-5>B-1≧B-3>B-4 であった。ふ化後生存率は、B-2 と B-4 では 80%濃度区まで有意差が示さ  
 420 れず、影響が大きい順に B-5>B-1=B-3>B-2=B-4 であった。生存率は、B-1 の TU は>20 と大き  
 421 いが、TUc で比べると B-2 よりやや小さく、B-3 と同程度であった (B-5>B-2>B-1=B-3>B-4)。  
 422 ふ化率×ふ化後生存率である生存指標で比較すると、TUc が大きい順に B-5>B-2>B-1=B-3>B-  
 423 4 で生存率と同じ傾向であった。  
 424  
 425

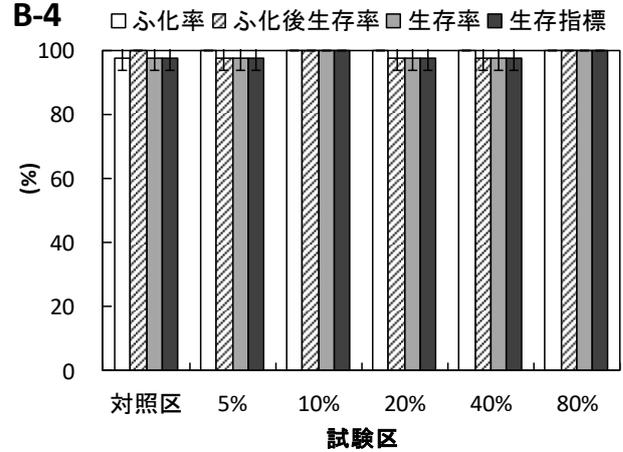
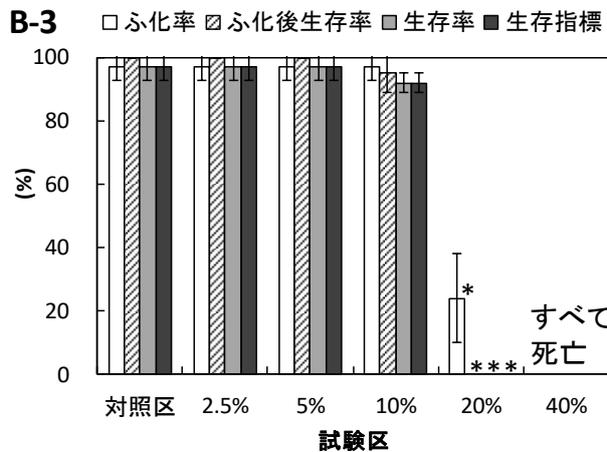
表 15 排水経路別調査における魚類試験結果

| 試料名 | NOEC (%) |            |     |          | TU=100/NOEC  |            |       |          |
|-----|----------|------------|-----|----------|--------------|------------|-------|----------|
|     | ふ化率      | ふ化後<br>生存率 | 生存率 | 生存指<br>標 | ふ化率          | ふ化後<br>生存率 | 生存率   | 生存指<br>標 |
| B-1 | 5        | 10         | <5  | <5       | 20           | 10         | >20   | >20      |
| B-2 | <5       | 80         | 5   | <5       | >20          | 1.25       | 20    | >20      |
| B-3 | 10       | 10         | 10  | 10       | 10           | 10         | 10    | 10       |
| B-4 | 80       | 80         | 80  | 80       | 1.25         | 1.25       | 1.25  | 1.25     |
| B-5 | 2.5      | 2.5        | 2.5 | 1.25     | 40           | 40         | 40    | 80       |
| 試料名 | IC50 (%) |            |     |          | TUc=100/IC50 |            |       |          |
|     | ふ化率      | ふ化後<br>生存率 | 生存率 | 生存指<br>標 | ふ化率          | ふ化後<br>生存率 | 生存率   | 生存指<br>標 |
| B-1 | 18       | 14         | 12  | 12       | 5.6          | 7.3        | 8.4   | 8.4      |
| B-2 | 4.5      | >80        | 9.1 | 4.3      | 22           | <1.25      | 11    | 23       |
| B-3 | 18       | 12         | 12  | 12       | 5.5          | 8.1        | 8.3   | 8.3      |
| B-4 | >80      | >80        | >80 | >80      | <1.25        | <1.25      | <1.25 | <1.25    |
| B-5 | 5.7      | 3.7        | 3.7 | 3.3      | 18           | 27         | 27    | 30       |

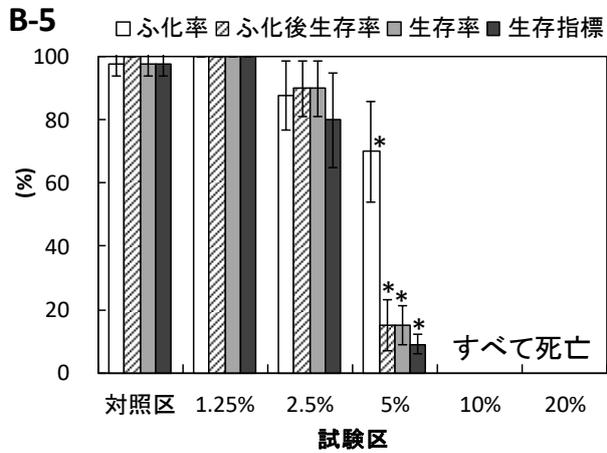
426  
 427



428



429



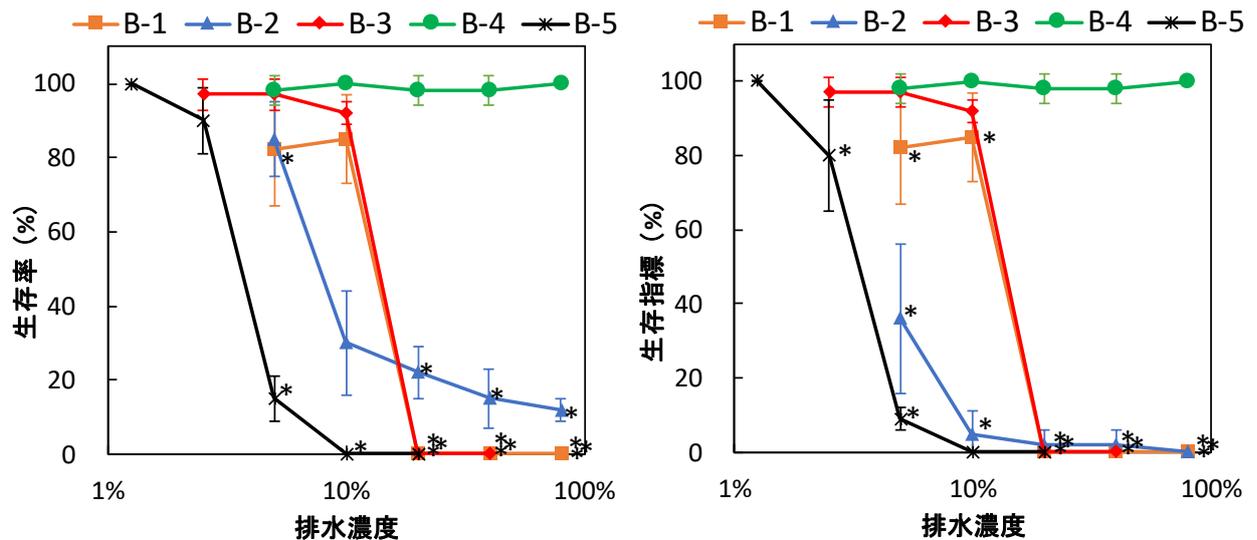
430

431

432

433

図 13 排水経路別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）  
平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。



434 図 14 排水経路別動調査における魚類生存率（左）および生存指標（右）  
 435 平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 436  
 437  
 438

439 すべての生物応答試験結果をまとめて表 16 に示した。すべての生物に対して影響が最も大きか  
 440 ったのは B-5 であった。藻類およびミジンコに対しては、すべての経路で TU が 10 を超えており、  
 441 特に B-1、B-4、B-5 は、ミジンコに対する TU<sub>c</sub> も 1000 を超えていた。魚類は藻類、ミジンコと比  
 442 べると TU は小さく、特に B-4 は最高濃度でも影響を示さなかった。一方、B-4 は藻類およびミジ  
 443 ンコに対する TU は 20 および >1600 であり、生物によって影響の原因が異なることが示唆される。  
 444 また、排水経路によって各生物に対する影響の傾向が異なることが分かった。  
 445  
 446

表 16 排水経路別調査における生物応答試験結果まとめ

| 試料名 | TU=100/NOEC |       |      |        |      |      | TU <sub>c</sub> =100/IC50 |      |       |        |       |       |
|-----|-------------|-------|------|--------|------|------|---------------------------|------|-------|--------|-------|-------|
|     | 藻類          | ミジンコ  | 魚類   |        |      |      | 藻類                        | ミジンコ | 魚類    |        |       |       |
|     |             |       | 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  |
| B-1 | >20         | 8000  | 20   | 10     | >20  | >20  | 9.6                       | 3759 | 5.6   | 7.3    | 8.4   | 8.4   |
| B-2 | >40         | 400   | >20  | 1.25   | 20   | >20  | 17                        | 180  | 22    | <1.25  | 11    | 23    |
| B-3 | >20         | 160   | 10   | 10     | 10   | 10   | 3.6                       | 84   | 5.5   | 8.1    | 8.3   | 8.3   |
| B-4 | 20          | >1600 | 1.25 | 1.25   | 1.25 | 1.25 | 2.2                       | 1205 | <1.25 | <1.25  | <1.25 | <1.25 |
| B-5 | >8000       | 4000  | 40   | 40     | 40   | 80   | 168                       | 2681 | 18    | 27     | 27    | 30    |

447  
 448  
 449

450 4) 水質測定結果

451 表 17 に基本水質項目の測定結果をまとめた。B-2 と B-5 は pH が高く、B-5 の魚類試験では、2.5  
 452 ~20%濃度区で調製時の pH が 8.9~9.6、換水時の pH が 8.2~8.9 で、特に 10%、20%濃度区の胚死  
 453 亡はアルカリの影響であると考えられる。B-1、B-3、B-5 では塩濃度が高く、すべての生物に対し  
 454 て影響が懸念される。B-3 は硬度および残留塩素も高い。B-3 は塩素処理工程があり、後段でチオ  
 455 硫酸ナトリウムを用いた中和処理が実施されているが、0.26 mg/L 検出された。次亜塩素酸ナトリ  
 456 ウムを用いた生物応答試験によると（詳細は K または L 事業場の事例集参照）残留塩素の NOEC  
 457 は藻類<0.005 mg/L、ミジンコ 0.03 mg/L、魚類 0.18 mg/L で、B-3 ではこれらの NOEC より高い濃  
 458 度で検出されているため、すべての生物に対して影響が懸念される。ただし残留塩素の影響は冷蔵  
 459 保存中にある程度減衰することに留意する。

460 全有機炭素の TOC はどの経路も高いが、特に B-4、B-5 は他の経路より非常に高く、排水量をかけ  
 461 かけて負荷量に換算しても、他の経路と比べて一桁負荷が大きいことが分かった（206、347 kg/日）。  
 462 B-5 ではアンモニア濃度も高く、USEPA の毒性評価ガイダンスの指針値によると、ミジンコおよび  
 463 魚類への影響が懸念される。

464 表 18 の金属類のうち、(2) の排水変動調査で原因候補物質として推定された金属 E と金属 F  
 465 に着目すると、金属 E は B-1、B-3、B-5 において最終放出口より一桁高いレベルで検出されてお  
 466 り、藻類およびミジンコに対して影響が懸念されるレベルであった（各物質の TU=(排水中濃度/  
 467 各生物に対する物質単独の NOEC)>1)。金属 F は B-2 で著しく高く、主要な発生源であると考え  
 468 られるが、他の 4 経路でもすべての生物に対して影響が懸念されるレベルで検出された。B-1 は金  
 469 属 A、B-5 は金属 B、D、G が他の経路と比べて高く、金属 A はミジンコ、金属 G は藻類およびミ  
 470 ジンコへの影響が懸念されるレベルであった（各金属の TU>1）。

471  
472 表 17 排水経路別調査における基本水質項目

| 試料名 | pH <sup>a</sup> | 溶存酸素<br>mg/L | 電気伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----|-----------------|--------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------------|
| B-1 | 8.6             | 5.8          | 3630          | 1.81                 | 50                           | <0.01                     | 488          | 4.6                            |
| B-2 | 9.2             | 8.8          | 52            | 0.02                 | 164                          | <0.01                     | 24           | 0.6                            |
| B-3 | 7.4             | 8.2          | 3800          | 1.89                 | 1470                         | 0.26                      | 318          | 0.62                           |
| B-4 | 7.5             | 6.5          | 44            | 0.02                 | 64                           | <0.01                     | 1108         | <0.2                           |
| B-5 | 9.9             | 7.0          | 650           | 0.32                 | 28                           | <0.01                     | 8684         | 29.8                           |

473 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

474 b: 測定値は電気伝導度からの換算値。NaCl の NOEC は藻類 0.06% (1 試験機関データ)、ミジンコ  
 475 0.087%、魚類 0.23% (10 試験機関平均<sup>4)</sup>)

476 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>5)</sup>)

477 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>5)</sup>)

478

表 18 排水経路別調査における溶存金属類濃度 (A~J) 濃度 (µg/L)

| 試料名 | A           | B           | C           | D          | E           |
|-----|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| B-1 | <b>1624</b> | 38.6        | 4.01        | 54.7       | 20.2        |
| B-2 | ND          | 2.91        | 1.57        | 0.859      | 2.15        |
| B-3 | ND          | 11.7        | 3.32        | 14.3       | 23.1        |
| B-4 | ND          | 16.8        | <b>4.07</b> | 1.42       | 0.771       |
| B-5 | 6.7         | <b>67.9</b> | 0.84        | <b>237</b> | <b>25.3</b> |
| 試料名 | F           | G           | H           | I          | J           |
| B-1 | 325         | 8.67        | 1.36        | 0.021      | 0.206       |
| B-2 | <b>3485</b> | ND          | 1.41        | 0.082      | 0.693       |
| B-3 | 159         | ND          | 2.17        | 0.030      | ND          |
| B-4 | 10          | 8.31        | 1.49        | 0.031      | ND          |
| B-5 | 33          | <b>23.3</b> | 0.120       | 0.437      | 0.220       |

太字：各金属の最大値。赤の網掛け：各金属のミジンコに対する NOEC を超過（各金属の TU>1）。

480  
481  
482  
483

#### 4) まとめと考察

484 生物応答試験および水質測定によって各排水経路の特色が明らかとなった。すべての生物に対し  
485 して影響が大きかったのは B-5 であるが、総排水量に対する排水量比は 0.5%と最も小さく、負荷  
486 量としては大きな影響を与えていない可能性がある。そこで有機汚濁負荷量と同様に、各生物の  
487 TUc に排水量比をかけた TUc 負荷量を算出した（表 19）。なおここで NOEC の逆数である TU  
488 ではなく、IC50 の逆数の TUc を用いたのは、一部の試料の NOEC が最低濃度未満であるため、経路  
489 間比較に適さないためである。藻類に対して TUc 負荷量が最大となったのは B-2 で、B-5 の TUc  
490 負荷量は 2 番目であった。ミジンコに対しては、TUc 最大の B-1 で TU 負荷量も最大となった。B-  
491 5 の TUc も高いが、排水量比が低いため、TU 負荷量は B-1 の 10 分の 1 となった。魚類に対して  
492 は TUc が大きかったのは B-2 と B-5 であったが、B-5 の負荷量は B-2 の約 1/10 になった。

493 よって TUc 負荷量に基づき、重点的に対策をとるべき経路を判定すると、藻類と魚類は B-2  
494 であるが、ミジンコの負荷量に比べて一桁小さいため、ミジンコへの負荷量が大きい B-1、次いで B-  
495 4 への対応を優先するべきと考えられる。現時点での水質測定結果から、原因候補として推定され  
496 たのは、B-1 で塩分および金属 A・E・F、B-4 で金属 F である。これらの候補物質ですべての影響  
497 が説明できるかどうかは、さらなる検証が必要である。B-1 は他の経路との合流前に活性污泥処理  
498 工程があるため、この処理効率の改善が望ましい。B-4 は有機汚濁負荷量も最大であるが、他の経  
499 路との合流後の凝集沈殿処理しか受けていないため、排水処理工程の新規導入も今後検討してい  
500 く必要があるだろう。

501  
502

表 19 排水量比、TUc、TUc 負荷量 (TU×排水量比) および原因候補物質

| 排水経路 | 排水量比 | TU=100/NOEC |      |                 | TU 負荷量=TU×排水量比 |      |      | 水質測定結果から推定された原因候補物質    |
|------|------|-------------|------|-----------------|----------------|------|------|------------------------|
|      |      | 藻類          | ミジンコ | 魚類 <sup>a</sup> | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |                        |
| B-1  | 2.6% | 9.6         | 3759 | 8.4             | 0.25           | 98   | 0.22 | 塩分、金属 A、E、F            |
| B-2  | 8.3% | 17          | 180  | 23              | 1.4            | 15   | 1.95 | 高 pH、金属 E、F            |
| B-3  | 3.8% | 3.6         | 84   | 8.3             | 0.14           | 3.2  | 0.32 | 塩分、残留塩素、金属 E、F         |
| B-4  | 2.4% | 2.2         | 1205 | <1.25           | 0.05           | 29   | -    | 金属 F                   |
| B-5  | 0.5% | 168         | 2681 | 30              | 0.84           | 13   | 0.15 | 高 pH、塩分、アンモニア、金属 E、F、G |

503 a: 生存指標

504 (5) 影響低減対策（処理方法）の検討

505 1) 背景と目的

506 B 事業場ではこれまで既存の排水処理施設のうち凝集沈殿処理と塩素処理の処理性能向上に取り  
507 り組んできたが、生物影響の低減効果は限定的であった。本排水は有機物（TOC）濃度が高く、生  
508 物影響とともに排水処理の課題となっている。そこで、有機性排水の処理方法のうち、比較的安価  
509 で、一部排水システムの処理工程で導入されている活性汚泥処理を対象に、生物影響を低減できるか実  
510 験室レベルで検討を行った。はじめに工程内の活性汚泥処理施設（図 10）の活性汚泥を用いて予  
511 備的な検討を行い(2)、汚泥の固液分離に課題があったことから、沈殿槽の代わりに精密ろ過（MF）  
512 膜により固液分離する膜分離活性汚泥法（MBR）の検討を行った。MBR 処理については運転条件  
513 を変えて 2 回検討した(3)(4)。また、予備検討より、難分解性物質が多いと推測されたことから、  
514 オゾンと過酸化水を用いた促進酸化処理の検討も行った(3)。さらに排水の浮遊物質（SS）濃度  
515 が高いことから、MBR の固液分離に用いる MF 膜ろ過処理のみ行った排水も同時に試験した(4)。

516

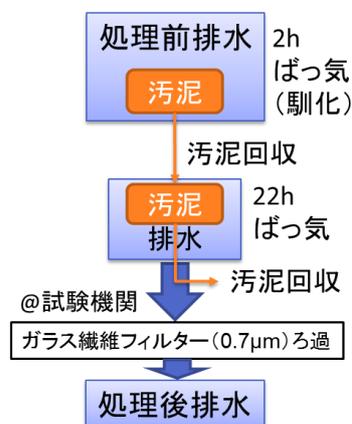
517 2) 活性汚泥処理（予備検討）

518 ①方法

519 工程内の活性汚泥処理施設より活性汚泥を採取し、事業場内実験室において、予備的な活性汚泥  
520 処理を行った。処理手順を図 15 に示す。まず、3 日間グラブ採取して平均化した末端排水（(3)  
521 経年変化の H29-0 と同一試料）30L に対し、活性汚泥を 10L（3:1 の割合で）混合して 2 時間ばっ  
522 気し、馴化を行った。その後、孔径 50 $\mu$ m の PE 製ろ布で汚泥を回収し（約 1L 分）、新たに末端排  
523 水 10L の入った反応槽に入れて約 21.5 時間ばっ気して反応させた。MLSS のマスバランスから、  
524 汚泥 18g 中約 13g はろ布に吸着してしまい、反応槽に投入できなかったと考えられる。ばっ気後、  
525 再び新しいろ布で汚泥を回収し、ろ液 10L を処理後排水として、処理前の末端排水とともに国環  
526 研に輸送された。

527 試験機関到着時に回収し切れていない汚泥が沈殿し始めていたため、紙ろ紙（保持粒子径 3mm）  
528 で吸引ろ過したのち、さらにガラス繊維フィルター（孔径 0.7mm）で吸引ろ過を行ってから生物応  
529 答試験に供した。

530



531

532

533

534

図 15 活性汚泥処理（予備検討）の手順

535 ②生物応答試験結果

536 各生物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 20 にまと  
 537 めた。各試験の結果は図 16~18 に示した。

538 藻類に対し、処理前は排水濃度 80%においてのみ、対照区と比べて有意な生長速度の低下がみら  
 539 れ、NOEC は 40%、TU は 2.5 であったが、処理後の NOEC は 5%、TU は 20 に増加した。処理前  
 540 の 50%阻害濃度 IC50 は>80%であったが、処理後は 59.1%であった (図 16)。

541 ミジンコに対して、処理前は最小濃度 5%でも有意に産仔数が低減 (繁殖阻害率 36%) し、NOEC  
 542 は<5%、TU は>20 であったが、処理後の NOEC は 20%、TU は 5%に低減した (図 17)。IC50 は処  
 543 理前 8.0%、処理後 40%であった。最高濃度 80%d では親ミジンコの死亡がみられ、処理前 100%、  
 544 処理後も 90%であった。

545 魚類に対し処理前はふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標は全ての試験区で 100%であり影  
 546 響がみられなかった (図 18)。一方、処理後は 80%濃度区において 4 日目以降に胚およびふ化仔魚  
 547 の死亡がみられ、全てのエンドポイントに対し、NOEC は 40%、TU は 2.5 となった。生存指標の  
 548 IC50 は 68%であった。

549 まとめてみるとミジンコに対しては処理による効果がみられたが、藻類と魚類に対しては影響が逆  
 550 に増加する結果となった。

551  
 552

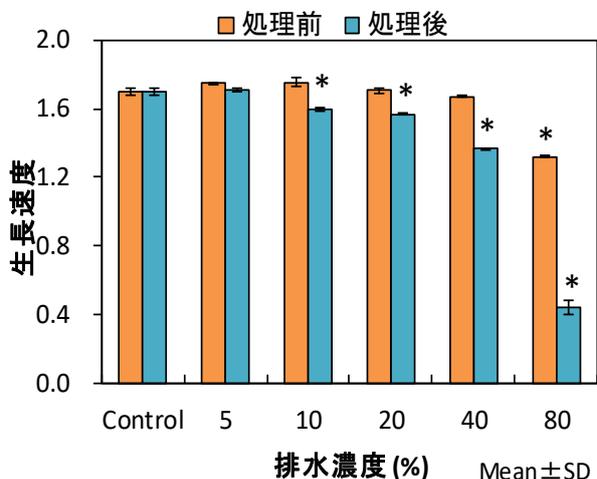
表 20 活性汚泥処理前後の各生物に対する NOEC (%) と TU

| 試料名         | NOEC (%) |      |    | TU (=100/NOEC) |      |      | IC50 (%) |      |     |
|-------------|----------|------|----|----------------|------|------|----------|------|-----|
|             | 藻類       | ミジンコ | 魚類 | 藻類             | ミジンコ | 魚類   | 藻類       | ミジンコ | 魚類  |
| 処理前 (H29-0) | 40       | <5   | 80 | 2.5            | >20  | 1.25 | >80      | 8.0  | >80 |
| 処理後         | 5        | 20   | 40 | 20             | 5    | 2.5  | 5        | 40   | 68  |

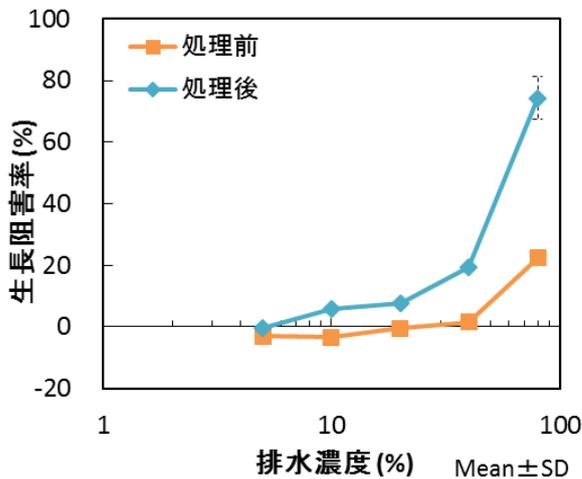
553 魚類は生存指標の結果を示す。

554

A 生長速度

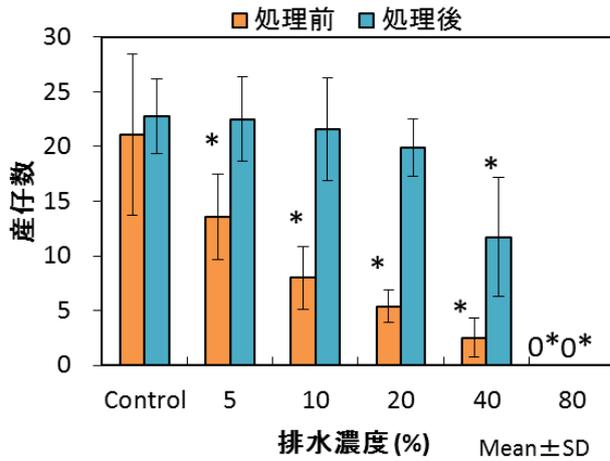


B 生長阻害率

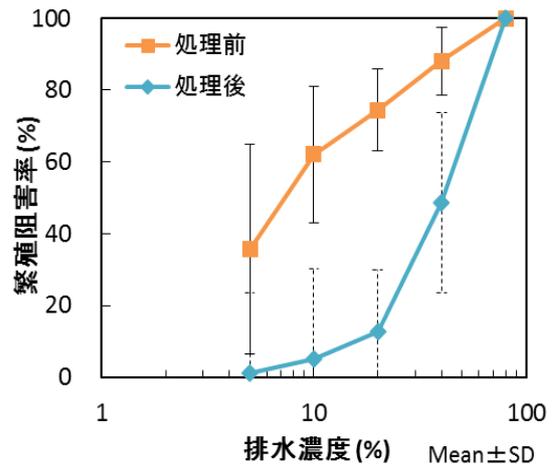


555 図 16 活性汚泥処理前後排水の藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率  
 556 平均±標準偏差 (n=3(Control は 6)), \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 557

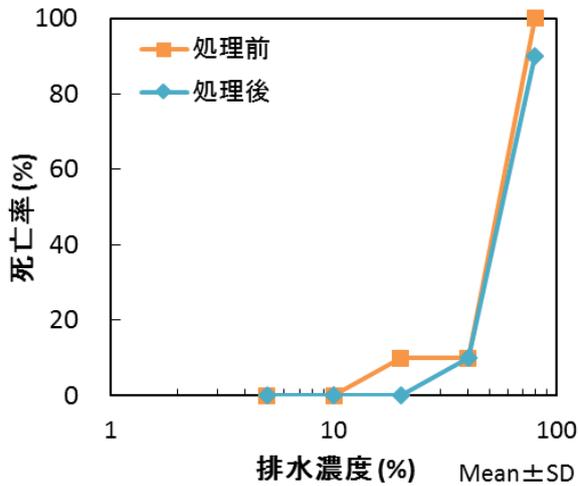
A 産仔数



B 繁殖阻害率



C 供試個体の死亡率



558

図 17 活性汚泥処理前後排水のミジンコ繁殖試験結果：

A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

559

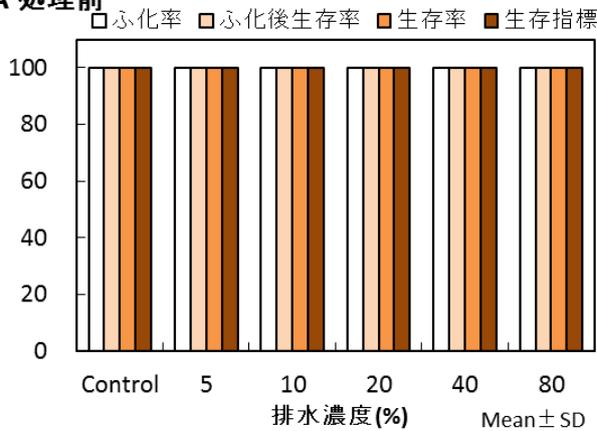
560

561

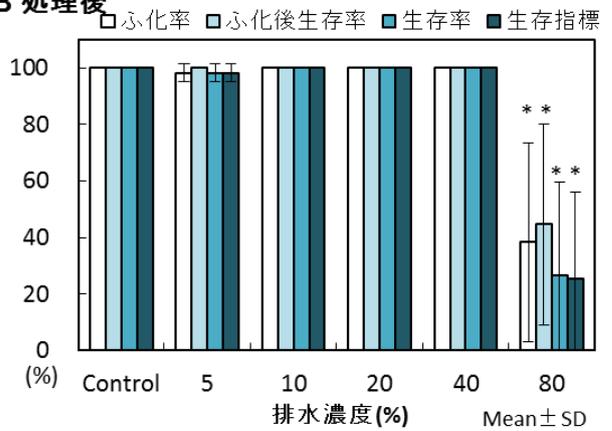
562

A, B は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す(p<0.05)。

A 処理前



B 処理後



563

564

565

566

図 18 活性汚泥処理前後排水の魚類試験結果

\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

567 ③水質測定結果

568 表 21 に基本水質項目、表 22 に金属類の測定結果をまとめた。塩分濃度がやや高く、参考までに  
 569 NaCl の感受性試験結果と比べると、藻類とミジンコに対する NOEC より高いため藻類とミジンコ  
 570 への影響が懸念される。残留塩素およびアンモニアは、米国環境庁 (USEPA) の毒性削減評価マニ  
 571 ュアルによると、生物影響が懸念されるレベルより低かった。活性汚泥処理により全有機炭素 (TOC)  
 572 および生物化学的酸素要求量 (BOD) が除去されることが期待されたが、TOC はほぼ変化せず、  
 573 BOD のみ約半減した。生分解性のある有機物が除去されたが、難分解性の有機物が分解されず残  
 574 存したと考えられる。

575 また、金属類はすべて排水基準を満たしていたが、処理前後ともに金属 F が単体ですべての生物  
 576 に対する影響が懸念されるレベルで検出された。さらに処理後は金属 G が処理前の 10 倍になって  
 577 おり、活性汚泥由来であると考えられる。

578  
579 表 21 活性汚泥処理前後の基本水質項目

| 試料名 | pH <sup>a</sup> | 溶存<br>酸素<br>mg/L | 電気<br>伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | BOD<br>mgC/L | アンモニア<br>態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----|-----------------|------------------|-------------------|----------------------|---------------------------|--------------|--------------|------------------------------------|
| 処理前 | 7.1             | 4.6              | 247               | 0.13                 | 0.03                      | 50           | 28           | 3.0                                |
| 処理後 | 8.6             | 7.8              | 410               | 0.21                 | 0.05                      | 43           | 13           | 1.2                                |

580 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

581 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)<sup>4)</sup>

582 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物 影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>5)</sup>)

583 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>5)</sup>)

584  
585

表 22 活性汚泥処理前後の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 試料名 | A    | B     | C     | D     | E     |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|
| 処理前 | 73.8 | 0.767 | 8.09  | 16.4  | 1.01  |
| 処理後 | 53.2 | 0.599 | 4.02  | 4.76  | 2.25  |
| 試料名 | F    | G     | H     | I     | J     |
| 処理前 | 47.5 | 5.64  | 0.237 | 0.047 | 0.429 |
| 処理後 | 69.1 | 59.3  | 0.257 | 0.028 | 0.257 |

586  
587

④考察

588 事業場内実験室において約 21 時間バッチ式で活性汚泥処理を行ったところ、BOD およびミジン  
 589 コに対する影響は低減したが、TOC は除去されず、藻類と魚類に対する影響は逆に増加した。処  
 590 理後の金属 G の濃度は藻類に対して影響が懸念されるレベルであり、藻類に対する影響が処理後  
 591 に増加した原因であると考えられる。

592 ミジンコに対する影響は処理後に低減したが、原因候補物質である金属 F は処理後にやや増加  
 593 していたため、活性汚泥処理によって除去された原因物質は金属 F ではなく、生分解性有機化合物  
 594 であると考えられる。処理後も TU=5 の影響がみられた原因としては、塩分または金属 F が挙げら  
 595 れる。

596 一方、魚類に対しても金属 F が原因候補物質として挙げられ、処理後の濃度増加とともに影響が  
 597 増加したことから関連性が示唆された。しかし、処理前も金属 F 単体の生存指標に対する NOEC  
 598 の 10 倍以上検出されているにも関わらず、胚・仔魚期ともに影響はみられていない。また、金属  
 599 F による影響はふ化遅延が特徴的であるが、本排水では処理前後ともにふ化遅延は観察されなかつ  
 600 たことから、金属 F が原因である可能性は低いと考えられる。よって排水中の金属 F は、排水中  
 601 の有機物と錯体を形成したり、カルシウムやマグネシウムに対して生物利用性の競合が生じたり  
 602 することで、影響が緩和されていると考えられる。活性汚泥処理による有機物分解で、有機錯体か  
 603 ら生物利用性の高いフリーイオン態に移行した可能性があるが、それが魚類の影響増加の原因か  
 604 どうかは、さらなる検証が必要である。

605 3) 膜分離活性汚泥処理 (MBR) および促進酸化処理 (AOP) の検討

606 ①方法

607 2) の活性汚泥処理の予備検討において汚泥の沈降性が悪く、固液分離に課題があったため、沈  
608 殿槽の代わりに精密ろ過 (MF) 膜により固液分離する膜分離活性汚泥法 (MBR) による検討を行  
609 った。処理は排水処理専門業者に委託し実験室レベルで行った (図 19)。膜モジュールとして PVDF  
610 製の中空糸膜 (孔径 0.4 μm) を用いた。処理前排水は末端排水を 2018 年 1 月 23 日に 20 L、2 月  
611 14 日に 100 L 採取したものを 5:1 の割合で混合して用いた (試料名: 処理前、(3) 経年変化の H29-  
612 5 と同一試料)。馴養用の活性汚泥として 2) と同様に工程内活性汚泥を用いた (2018 年 2 月 14 日  
613 採取)。原水は、生物処理を行うための栄養バランス (BOD : N : P 比) の面で、窒素は十分だがリ  
614 ンが不足していた。このため、原水にリン酸二水素カリウムを 1 mg/L になるよう添加して試験を  
615 開始した。また、あわせて栄養補助のためミネラル溶液 (成分は表 23 参照) を、原水 1L あたり  
616 0.5 mL 添加した。

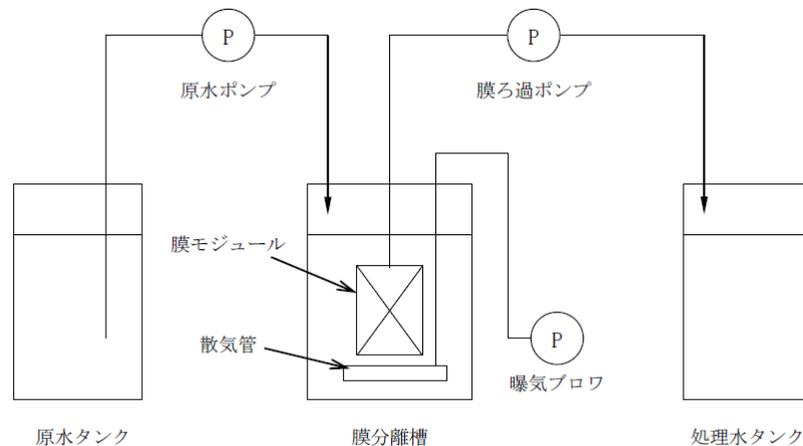
617 MBR 処理運転は、Run1 と Run2 の 2 条件で実施した (表 24)。なお、Run1 では、汚泥馴養を兼  
618 ねて運転を開始した。排水は難分解性物質を含むことが予想されたため、BOD 容積負荷を低く設  
619 定して (0.016(kg-BOD/m<sup>3</sup>/d)) 馴養試験を実施した (Run1)。Run1 では活性汚泥浮遊物質 (MLSS)  
620 の大きく低下し、十分保持できていなかったため、BOD 容積負荷を 2 倍に上げて Run2 の運転を  
621 開始した。

622 BOD 容積負荷および排水処理量の算出式は以下の通り。

623 
$$\text{BOD 容積負荷(kg - BOD / m}^3\text{/d)} = \frac{\text{原水 BOD(mg/L)} \times \text{排水処理量(m}^3\text{/d)/1,000}{\text{膜分離槽容積(m}^3\text{)}}$$

624 
$$\text{排水処理量(m}^3\text{/d)} = \text{膜ろ過フラックス(m/d)} \times \text{膜面積(m}^2\text{)}$$

625 BOD が十分低減されたことが確認された後、最終日に MBR 処理排水 (試料名: MBR) 10L を  
626 採取し、処理前排水とともに国環研に輸送された。到着後ただちに (2) 2) に示す前処理を行っ  
627 た後冷蔵保存し、到着後 1 ヶ月以内に各生物応答試験を実施した。  
628



629 図 19 MBR 試験機の概要  
630  
631  
632

633

表 23 添加ミネラル成分情報

| 成分                                                                                 | 濃度(g/L) | 添加量(mL/L) |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|
| EDTA・2Na                                                                           | 57.1    | 0.5       |
| ZnSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O                                               | 3.9     | 0.5       |
| CaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O                                               | 7       | 0.5       |
| MnCl <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O                                               | 5.1     | 0.5       |
| FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O                                               | 5       | 0.5       |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ・4H <sub>2</sub> O | 1.1     | 0.5       |
| CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O                                               | 1.6     | 0.5       |
| CoCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O                                               | 1.6     | 0.5       |

634

635

表 24 MBR 運転条件

|                                     | Run 1       | Run 2       |
|-------------------------------------|-------------|-------------|
| 試験期間                                | 16 日間       | 8 日間        |
| 膜ろ過フラックス (m/d)                      | 0.14        | 0.28        |
| BOD 容積負荷 (kg-BOD/m <sup>3</sup> /d) | 0.016       | 0.032       |
| BOD 汚泥負荷 (kg-BOD/kg-SS/d)           | 0.003~0.008 | 0.012~0.015 |
| 曝気風量                                | 10          | 10          |
| 水理学的滞留時間 (HRT) (hr)                 | 19.8        | 9.7         |
| ろ紙ろ過流量 (mL/5 min)                   | 0~2         | 3~5         |

636

637

638

639

640

641

642

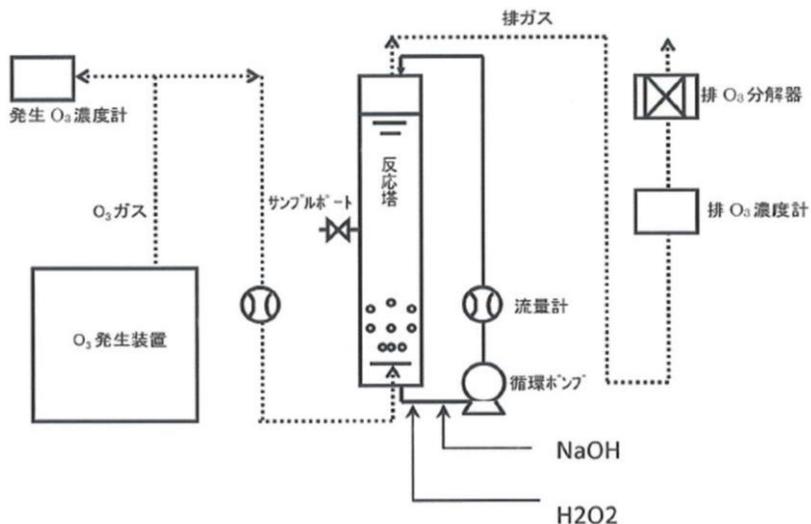
643

644

645

646

MBR 処理後の排水に対し、さらに難分解性物質を分解するため、促進酸化処理（AOP: Advanced Oxidation Process）を行った。AOP とはオゾン、酸化触媒、過酸化水素、UV などを用いてヒドキシルラジカルを発生させ、酸化処理を行う方法で、本試験ではオゾンと過酸化水素を用いた AOP を行った（図 20）。オゾン濃度は 80 mg/L でオゾン化ガス流量は 0.5 L/min とし、100 mg/L になるよう注入した。過酸化水素は残存濃度を極力少なくなるよう、注入量は 15 mg/L とした。反応液は酸性雰囲気になるため、適宜苛性ソーダを添加した。AOP 処理後排水（試料名：AOP）は処理前排水、MBR 処理水とともに国環研に輸送され、到着後ただちに（2）（2）に示す前処理を行った後冷蔵保存し、到着後 1 ヶ月以内に各生物応答試験を実施した。



647

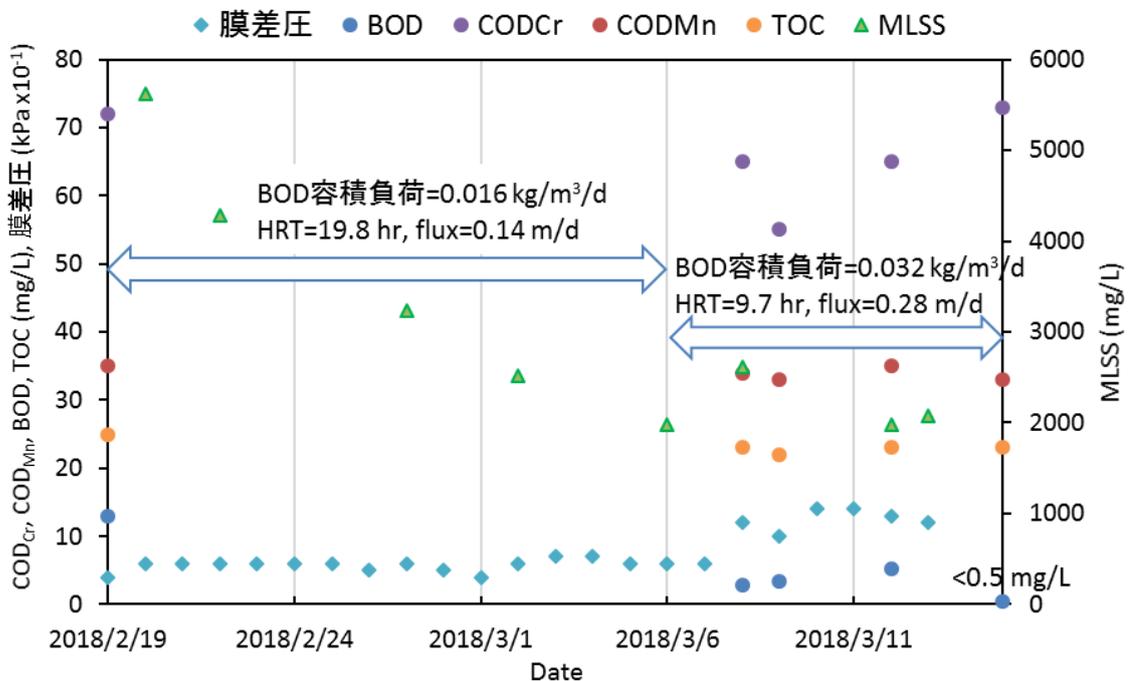
648

649

図 20 AOP 試験機の概要

650 ②水質測定結果

651 図 21 および表 25 に運転中および最終的な処理水の水質分析結果を示す。MBR 処理では孔  
 652 径 0.4 μm の膜で固液分離を行うため、浮遊物質 SS は 160 mg/L から 6 mg/L まで除去され  
 653 た。BOD は 13 mg/L から検出下限値未満 (<0.5 mg/L) まで除去されたが、化学的酸素要求量  
 654 (COD) の COD<sub>Mn</sub> (酸化剤として過マンガン酸カリウムを用いる) および COD<sub>Cr</sub> (より酸化  
 655 力の強い二クロム酸カリウムを用いる)、および TOC は MBR によって除去されなかった。よ  
 656 って TOC および COD に変化がなかったことや、MBR の運転状況から、遅分解性または難分  
 657 解性物質が存在すると考えられる。また、BOD は低減したが、トータル炭素化合物量(TOC)  
 658 が変わっていないことから、難分解化が進んでいる可能性がある。さらに AOP 処理を行うと、  
 659 COD<sub>Mn</sub>/COD<sub>Cr</sub> および TOC が半減したこと、炭素化合物を含め難分解性物質が分解・除去  
 660 されたと考えられる。BOD は MBR 処理後から 6.8 mg/L に増加したこと、AOP により易分  
 661 解化が進んだと考えられる。  
 662



663 図 21 MBR 運転中の膜差圧、水質、MLSS の経時変化

664 表 25 活性汚泥処理前後の水質分析結果 (括弧内は処理前に対する除去率)

665

666

667

| 試料名     | pH<br>(測定時の水温)  | SS<br>mg/L | BOD<br>mg/L    | COD <sub>Mn</sub><br>mg/L | COD <sub>Cr</sub><br>mg/L | TOC<br>mg/L | ORP <sub>r</sub><br>mV |
|---------|-----------------|------------|----------------|---------------------------|---------------------------|-------------|------------------------|
| 処理前     | 7.0<br>(21.6°C) | 160        | 13             | 35                        | 72                        | 25          | 155                    |
| MBR     | 8.3<br>(21.0°C) | 6<br>(96%) | <0.5<br>(>96%) | 33<br>(6%)                | 73<br>(-1%)               | 23<br>(8%)  | 161                    |
| MBR+AOP | 7.4<br>(21.9°C) | -          | 6.8<br>(48%)   | 13<br>(63%)               | 31<br>(57%)               | 14<br>(44%) | -                      |

668  
669

670 表 26 にミジンコ試験時の基本水質項目を示した。塩分濃度がやや高く、参考までに NaCl の  
 671 感受性試験結果と比べると、藻類とミジンコに対する NOEC より高いため藻類とミジンコへ  
 672 の影響が懸念される。

673 表 27 に金属類の分析結果を示した。MBR 処理以降、金属 C、D、F、G の濃度が著しく増加  
 674 していた。原因について処理業者に確認したところ、活性汚泥のミネラル栄養塩として金属類  
 675 を添加していたことが判明した。添加した金属溶液の成分と添加量（表 23）から推定される  
 676 濃度が処理水中から検出された。

677  
 678  
 679

表 26 生物応答試験（ミジンコ）開始時の水質測定結果

| 試料名     | pH <sup>a</sup><br>(測定時の水温) | 溶存酸素 <sup>b</sup><br>mg/L | 電気伝導度 <sup>c</sup><br>mS/m | 塩分 <sup>c</sup><br>% |
|---------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------|
| 処理前     | 7.88<br>(25.5°C)            | 8.83                      | 287                        | 0.15                 |
| MBR     | 8.35<br>(25.6°C)            | 9.08                      | 311                        | 0.16                 |
| MBR+AOP | 7.82<br>(25.6°C)            | 9.35                      | 307                        | 0.16                 |

680 a: HORIBA D-74, b: HACH LDO HQ30d, c: HORIBA D-74 (塩分は電気伝導度からの換算)、  
 681 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)

682  
 683

表 27 MBR および AOP 処理前後の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 試料名     | A    | B    | C    | D    | E    |
|---------|------|------|------|------|------|
| 処理前     | 22.4 | 0.91 | 6.57 | 13.2 | 1.40 |
| MBR     | 48.4 | 0.73 | 311  | 506  | 8.16 |
| MBR+AOP | 22.9 | 1.04 | 1040 | 60.7 | 9.86 |
| 試料名     | F    | G    | H    | I    | J    |
| 処理前     | 306  | 2.03 | 0.27 | 0.07 | 0.46 |
| MBR     | 608  | 467  | 0.15 | 0.21 | 0.98 |
| MBR+AOP | 475  | 390  | 0.18 | 0.21 | 0.02 |

684

685 ③生物応答試験結果

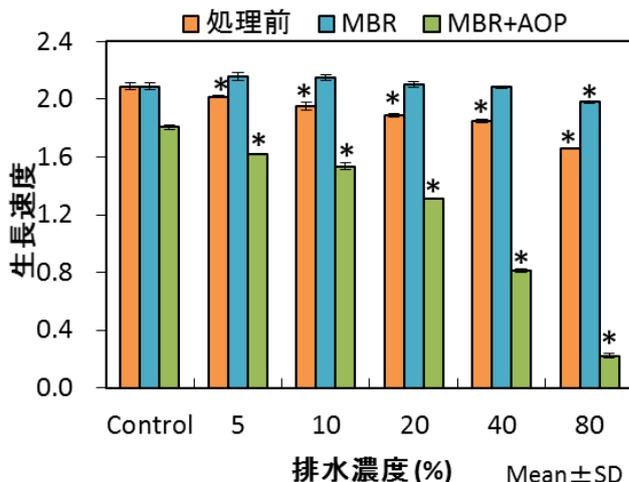
686 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU を表 28 にまとめた。藻類に対し、  
 687 処理前は排水濃度 5%以上で、対照区と比べて有意な生長速度の低下がみられ (図 22)、NOEC は  
 688 <5%、TU は>20 となったが、各濃度区の阻害率は 3~21%と小さく、IC50 は>80%であった。MBR  
 689 処理後は最高濃度 80%でのみ阻害率 5%で有意差がみられ、NOEC は 40%、TU は 5 で影響が低減  
 690 した。しかし、さらに AOP 処理を行うと、処理前より影響が増大し (阻害率 10~88%)、NOEC は  
 691 <5%、TU は>20、IC50 は 33%であった。

692 表 28 MBR および AOP 処理前後の各生物に対する NOEC (%) と TU (=100/NOEC)

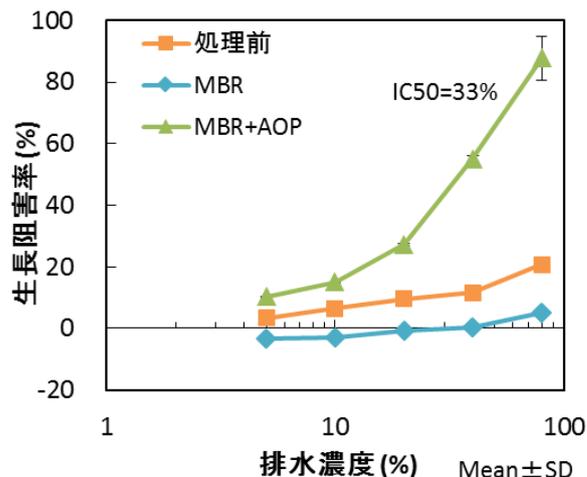
| 試料名     | NOEC (%) |      |      |     |        |     |      | TU  |      |      |
|---------|----------|------|------|-----|--------|-----|------|-----|------|------|
|         | 藻類       | ミジンコ | 魚類   |     |        |     |      | 藻類  | ミジンコ | 魚類   |
|         |          |      | ふ化日数 | ふ化率 | ふ化後生存率 | 生存率 | 生存指標 |     |      |      |
| 処理前     | <5       | <5   | <5   | 40  | 80     | 40  | 40   | >20 | >20  | 2.5  |
| MBR     | 40       | 20   | 80   | 80  | 80     | 80  | 80   | 2.5 | 5    | 1.25 |
| MBR+AOP | <5       | 5    | <5   | <5  | 80     | 80  | <5   | 20  | 20   | >20  |

695  
696

A 生長速度 (藻類)



B 生長阻害率 (藻類)



697 図 22 処理前排水、MBR 処理水、MBR+AOP 処理水の藻類生長阻害試験結果 :

698 A 生長速度、B 生長阻害率

699 平均±標準偏差 (n=3(Control は 6))、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。処  
 700 理前と MBR 処理後は同時に試験したため Control は共通。

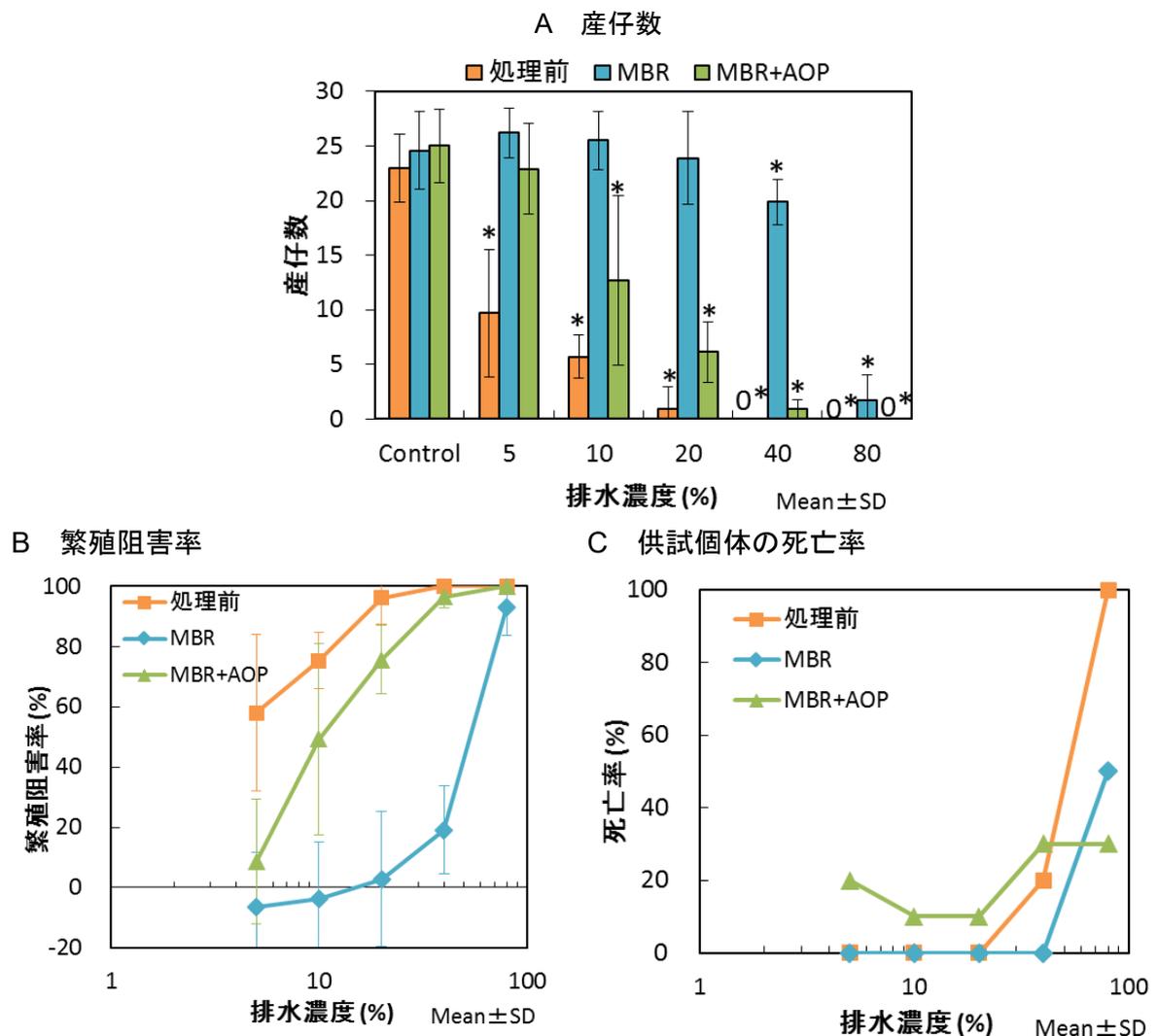
701  
702

703 ミジンコに対して、処理前は最小濃度 5%でも有意に産仔数が低減(繁殖阻害率 58%)し(図 23)、  
 704 NOEC は<5%、TU は>20 であったが、MBR 処理後の NOEC は 20%、TU は 5 に低減した(表 28)。  
 705 供試個体(親ミジンコ)の死亡率も減少し、LC50 の逆数である TUa は 2.3 から 1.3 に低減した(表  
 706 29)。さらに AOP 処理を行うと、藻類と同様に影響が増大し、NOEC は 5%、TU は 20 となった。  
 707 IC50 の逆数である TUc で比較すると、処理前の 21 に対し、MBR 処理後は 2.0、MBR+AOP 処理後  
 708 は 8.9 であった(表 29)。  
 709  
 710

表 29 MBR および AOP 処理前後のミジンコ試験結果

| 試料名     | NOEC | TU<br>(=100/NOEC) | IC50 | TUc<br>(=100/IC50) | LC50 | TUa<br>(=100/LC50) |
|---------|------|-------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 処理前     | <5%  | >20               | 4.9% | 21                 | 43%  | 2.3                |
| MBR     | 20%  | 5                 | 51%  | 2.0                | 80%  | 1.3                |
| MBR+AOP | 5%   | 20                | 11%  | 8.9                | >80% | <1.25              |

711  
712

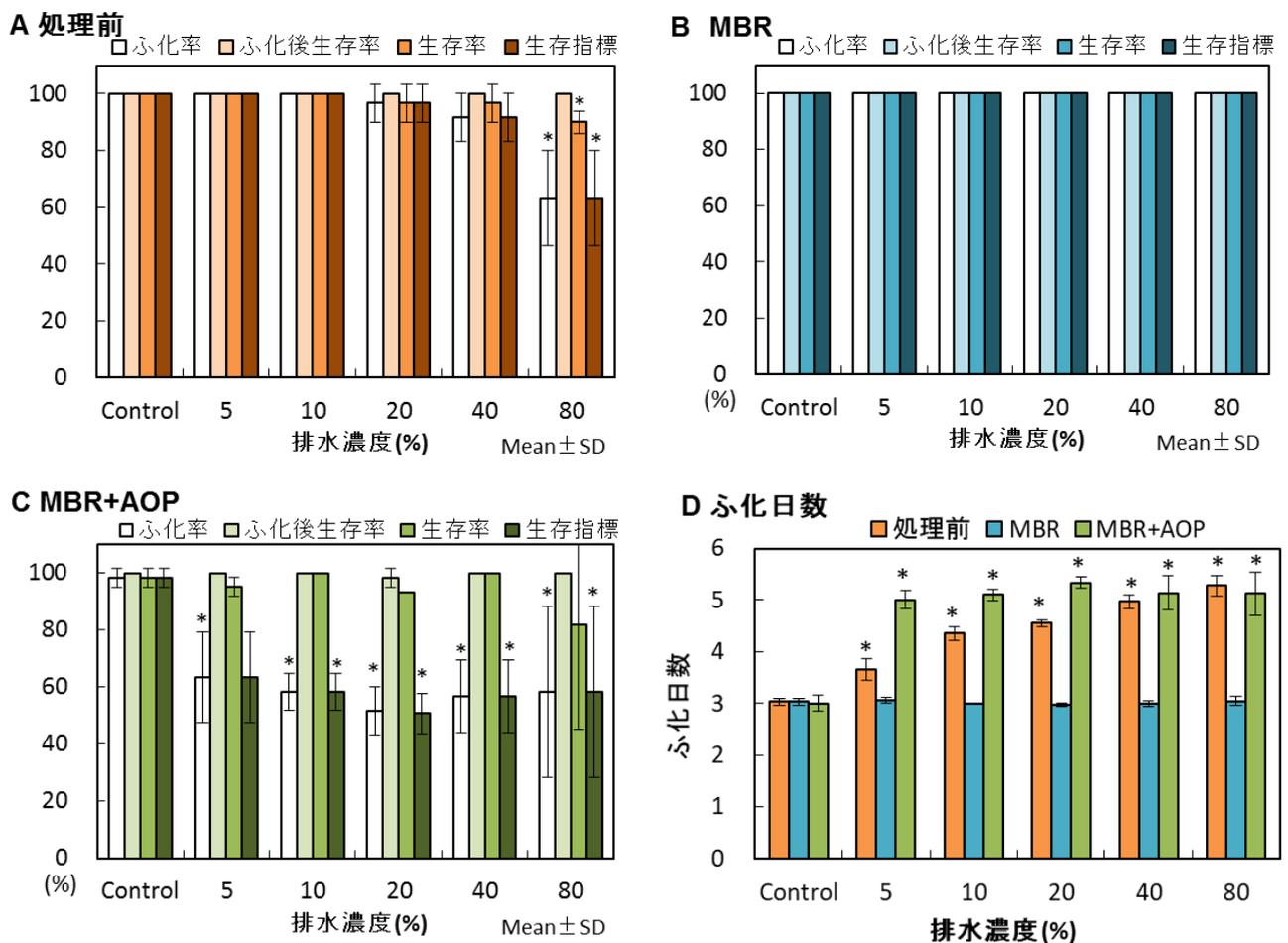


713  
714  
715  
716

図 23 処理前排水、MBR 処理水、MBR+AOP 処理水のミジンコ繁殖試験結果：  
 A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率  
 A, B は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

717 魚類に対し、処理前は最高濃度 80%においてのみ、ふ化率、生存率、生存指標で有意差がみられ、NOECは40%となった(表 28、図 24A)。ふ化率は5日目において算出しているが、試験終了時は80%濃度区でもふ化率は90%で、ふ化後生存率も100%であることから、影響はほぼふ化遅延のみと考えられる。図 24D に示すとおり、対照区の平均ふ化日数 3.0 日から80%区は5.3 日と約 2 日遅延していた。一方、MBR 処理後は全ての試験区およびすべてのエンドポイント(ふ化遅延も含む)で影響がみられなかった。しかし、さらに AOP 処理を行うと、処理前と同様にふ化遅延がみられ(図 24D)、ふ化率と生存指標の NOEC は<5%、TU は>20 となり処理前より影響が増大した。処理前と同様に試験終了時の 80%濃度区におけるふ化率は 80%、ふ化後生存率は 100%であることから、影響はほぼふ化遅延(+胚の死亡)と考えられ、処理前の傾向が顕著になった。

727 まとめるとすべての生物に対し、MBR 処理による影響低減効果がみられたが、さらに AOP 728 処理を行うと、藻類と魚類は処理前より影響が増加し、ミジンコは処理後より減少したが MBR 729 処理後より増加する結果となった。  
730



731 図 24 処理前排水、MBR 処理水、MBR+AOP 処理水の魚類試験結果：  
 732 A 処理前、B MBR 処理後、C MBR+AOP 処理後、D 各試験におけるふ化日数  
 733 \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。処理前と MBR 処理後は同時に試験したため Control は共通。  
 734  
 735  
 736

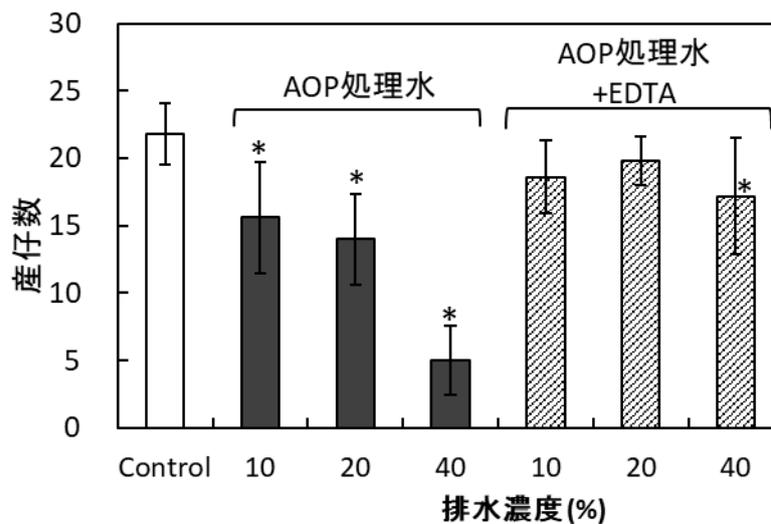
737 ④考察

738 MBR 処理によって TOC および COD に変化はなかったが、BOD が除去され、すべての生物への  
739 影響が低減した。このとき、ミネラル分として高濃度の重金属類が添加されており、特に Co、Cu、  
740 Zn は濃度レベルから生物影響が懸念されたが、MBR 処理後にはすべての生物への影響は低減して  
741 いた。金属類による影響がみられなかった原因としてキレート剤の EDTA も同時に添加されてい  
742 たことが挙げられる。EDTA は金属フリーイオンを捕捉することで生物へ取り込まれにくくし、金  
743 属の毒性を低減させる。TIE 実験によって金属の毒性を確認するのに用いられる処理の 1 つであ  
744 る。

745 一方、AOP 処理後は TOC および COD は半減したが、BOD はやや増加し (MBR 処理前と比べ  
746 ると半減)、すべての生物に対する影響も増加した。毒性が増加した原因として、ミネラル成分と  
747 ともに添加された EDTA が AOP 処理により分解され、高濃度の金属類が毒性のあるフリーイオン  
748 化したことが可能性として挙げられる。処理前および MBR+AOP 処理後に魚類のふ化日数が増加  
749 していた (図 24D) ことも、金属 F による影響の特徴を示唆している。

750 AOP 処理水における金属の影響を確認するために、AOP 処理水に EDTA を再添加し、ミジンコ  
751 繁殖試験に供したところ、AOP 処理水 (図 25、未処理排水) の TU>10 (NOEC<10%) から、TU  
752 = 5 (NOEC =20%) まで影響が低減した。よって AOP 処理水の影響原因は金属類であったことが  
753 確認された。

754 また、MBR 処理水についても、金属類および EDTA の添加によって有機物分解による効果がみ  
755 えなくなっている可能性もあることから、金属類および EDTA を添加しないで MBR 処理を再検討  
756 する必要がある。  
757



758 図 25 AOP 処理水とその EDTA 添加処理水のミジンコ繁殖試験結果 :

759 \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
760  
761  
762  
763

#### 4) 膜分離活性汚泥法 (MBR) 処理および MF 膜ろ過処理の検討

##### ①方法

3) の MBR 検討において添加ミネラル中の金属類の影響が否定できないことから、MBR 処理の再検討を行った。処理は3)とは別の排水処理専門業者に委託し、実験室レベルで行った。膜モジュールとして3)と同じPVDF製の中空糸膜(孔径0.4 $\mu$ m)を用いた。処理前排水は末端排水を2018年11月12日と13日に各105L採取したものを混合して用いた(試料名:処理前)。処理前排水は、生物処理を行うための栄養バランスを補うため、BOD 100 に対して窒素5およびリン1程度の割合となるように塩化アンモニウムおよびリン酸を添加した。馴養用の活性汚泥として3)と同様に工程内活性汚泥を採取したが、汚泥のろ過性を評価する、ろ紙ろ過量が<1ml/5min と非常に低いため、排水処理専門業者が入手した下水処理場の活性汚泥を8割、B事業場活性汚泥を2割の比率で混合し、MLSS濃度が2500 mg/L程度になるように処理装置に投入した。

処理条件を表30に示す。3)と比較してBOD容積負荷を3-6倍の0.1 kg-BOD/m<sup>3</sup>/dに設定して馴養を開始した。TOCおよびBODが十分低減されたことが確認された後、運転開始14~19日後の間に一日当たり2.5LずつMBR処理水を採取し、混合して約15Lとした(試料名:MBR)。

また、MBRの固液分離に用いられているのと同じ膜モジュール(MF膜)を用いて、ろ過処理のみ行った処理水(試料名:MF)も同時に調整した。ろ過処理時に短時間で膜が閉塞し、処理水の吸引が困難となったため、空気曝気を行いながらろ過を行った。

処理前排水、MBR処理水およびMF膜ろ過処理水は、生物応答試験を行う国環研に輸送され、到着後ただちに(2)2)に示す前処理を行った。前処理後冷蔵保存し、到着後1ヶ月以内に各生物応答試験を実施した。

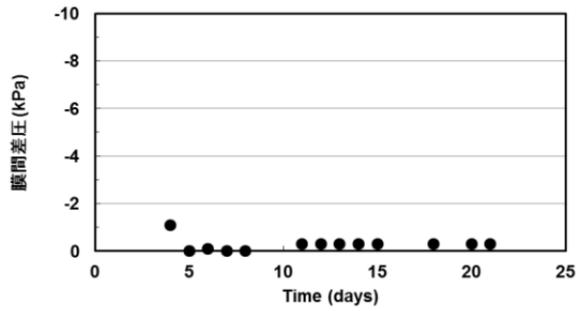
表30 第二回 MBR 運転条件

| 項目           | 条件                           |
|--------------|------------------------------|
| 運転期間         | 21日間                         |
| 膜ろ過フラックス     | 0.2 m/d                      |
| BOD容積負荷      | 0.1 kg-BOD/m <sup>3</sup> /d |
| 水理的滞留時間(HRT) | 15時間                         |
| ろ紙ろ過流量       | 16~33 mL/5 min               |

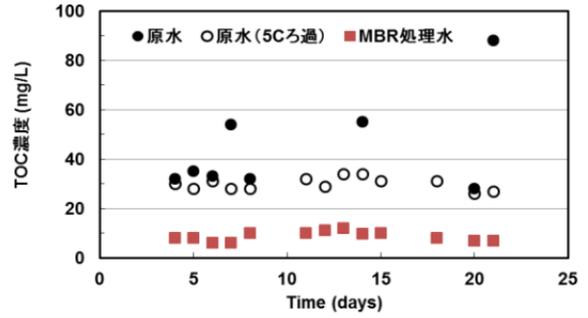
##### ②水質測定結果

図26および表31に運転中および最終的な処理水の水質分析結果を示す。運転中、MBRの膜間差圧およびMLSSは運転開始数日後に安定し、膜間差圧は-0.3 kPa、MLSSは1,000 mg/L程度を維持していた。MBR汚泥のろ紙ろ過量は徐々に改善(上昇)し、30 mL/5 min前後になった。処理水のTOCも10 mg/L程度で安定していた。原水中にフロック状の浮遊物質(SS)が混在していたため、原水のTOCがばらついていたが(28~88 mg/L)、孔径0.7 $\mu$ mのろ紙でろ過すると、26~34 mg/Lで安定していた。よって、ろ過後の原水に対する除去率を算出すると、運転中の除去率は62~81%であった。

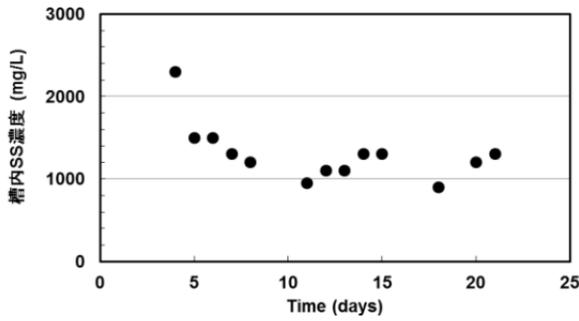
運転開始14~19日後にコンポジット採取され、試験機関に輸送された処理水のBODは1.5 mg/Lで除去率は97%、CODは26 mg/Lで除去率は74%、TOCは8.7 mg/Lで除去率は81%であった(表31)。3)のMBR処理ではCODやTOCはほとんど除去されなかったのに対し、処理効率が大きく改善したといえる。一方、MF膜ろ過のみ行った排水は、BODは83%、CODは20%、TOCは47%除去されていた。なお、塩分濃度や残留塩素濃度は処理後も生物影響が懸念されるレベルで検出されていた。ただし処理後の残留塩素の測定値には、他の酸化性物質が影響した可能性がある。



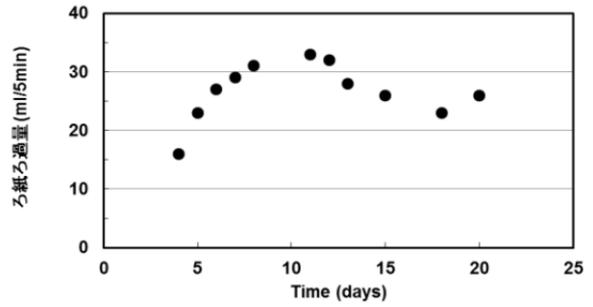
膜間差圧の経日変化



TOC濃度の経日変化



MBR槽内SS (MLSS)濃度の経日変化



MBR汚泥ろ紙ろ過量の経日変化

図 26 MBR 運転中の膜間差圧、TOC、MLSS、ろ紙ろ過量の経日変化

表 31 処理前排水、MBR 処理水、MF 膜ろ過処理水の水質分析結果

| 試料名 | pH*  | 溶存酸素* | 電気伝導度* | 塩分*  | 残留塩素* | BOD          | COD <sub>Mn</sub> | COD <sub>Cr</sub> | TOC          |
|-----|------|-------|--------|------|-------|--------------|-------------------|-------------------|--------------|
|     | -    | mg/L  | mS/m   | %    | mg/L  | mg/L         | mg/L              | mg/L              | mg/L         |
| 処理前 | 7.31 | 10.48 | 268    | 0.14 | 0.15  | 48           | 39                | 100               | 45           |
| MBR | 7.73 | 10.58 | 286    | 0.13 | 0.09  | 1.5<br>(97%) | 13<br>(67%)       | 26<br>(74%)       | 8.7<br>(81%) |
| MF  | 8.14 | 9.54  | 289    | 0.15 | 0.06  | 8.3<br>(83%) | 30<br>(23%)       | 80<br>(20%)       | 24<br>(47%)  |

\*は試験機関到着時の測定値、その他は処理終了後に処理業者によって測定された。(括弧内は処理前に対する除去率)

802  
803  
804  
805  
806

807  
808  
809

810 表 32 に金属類の分析結果を示した。MBR 処理によって (2) および (3) で原因候補物質  
 811 として推定された金属 F がやや減少した。一方、金属 G は MBR 処理および MF 膜処理の両方  
 812 で増加していた。処理前排水は懸濁物質濃度が高く (SS は 18 mg/L)、冷蔵保管中に凝集が進  
 813 んでいたとみられることから、MBR 処理や MF 膜ろ過処理によって増加したというよりは、  
 814 分析試料採取時のばらつきで、たまたま処理前濃度が低くなった可能性がある。正確な比較の  
 815 ためには、酸加熱分解処理により懸濁態も含めて濃度確認する必要があるだろう。

816 表 32 処理前排水、MBR 処理水、MF 膜ろ過処理水の溶存金属類濃度 (μg/L)

| 試料名 | A   | B     | C     | D     | E     |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|
| 処理前 | 112 | 1.82  | 10.1  | 13.2  | 5.06  |
| MBR | 104 | 0.551 | 16.6  | 2.23  | 11.0  |
| MF  | 105 | 0.978 | 21.1  | 2.98  | 8.43  |
| 試料名 | F   | G     | H     | I     | J     |
| 処理前 | 611 | 25.3  | 0.788 | 0.218 | 0.264 |
| MBR | 488 | 80.1  | 0.525 | 0.166 | 0.079 |
| MF  | 635 | 103   | 0.489 | 0.145 | 0.465 |

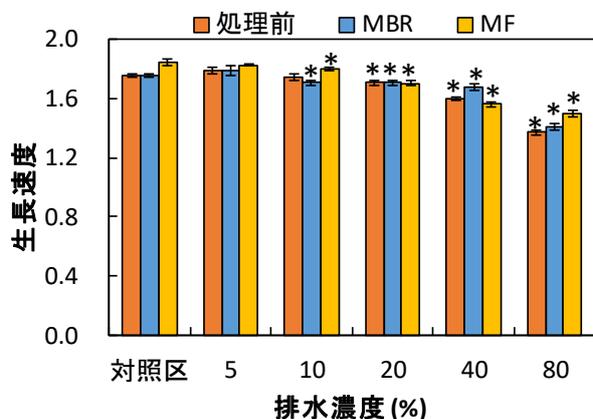
818 ③生物応答試験結果

819 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU を表 33 にまとめた。藻類に対する  
 820 処理前の NOEC は 10%、TU は 10 であったのに対し、MBR 処理後は NOEC が 5%、TU は 20 であ  
 821 った。TU でみると増加したが、生長阻害率の濃度反応曲線にはほとんど変化はなく (図 27)、MBR  
 822 処理による影響の変化はなかったとみなせる。MF 膜ろ過では 20%、40%濃度区でわずかに阻害率  
 823 が処理前より増加していた。MBR および MF 膜処理後も金属 G が藻類に対する影響が懸念される  
 824 レベルで検出されていたため (表 32)、影響が低減されなかったと考えられる。

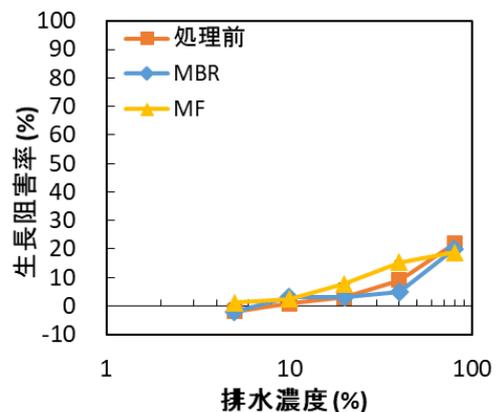
825 表 33 処理前排水、MBR 処理水、MF 膜ろ過処理水の各生物に対する NOEC (%) と TU

| 試料名 | NOEC (%) |          |          |         |            |     |          | TU (=100/NOEC) |          |                |
|-----|----------|----------|----------|---------|------------|-----|----------|----------------|----------|----------------|
|     | 藻類       | ミジ<br>ンコ | 魚類       |         |            |     |          | 藻類             | ミジ<br>ンコ | 魚類<br>生存<br>指標 |
|     |          |          | ふ化<br>日数 | ふ化<br>率 | ふ化後<br>生存率 | 生存率 | 生存<br>指標 |                |          |                |
| 処理前 | 10       | 1.25     | <5       | 10      | 80         | 40  | 10       | 10             | 80       | 10             |
| MBR | 5        | 80       | 5        | 80      | 80         | 80  | 80       | 20             | 1.25     | 1.25           |
| MF  | 5        | 5        | <5       | 5       | 80         | 80  | 5        | 20             | 20       | 20             |

828 A 生長速度 (藻類)



B 生長阻害率 (藻類)



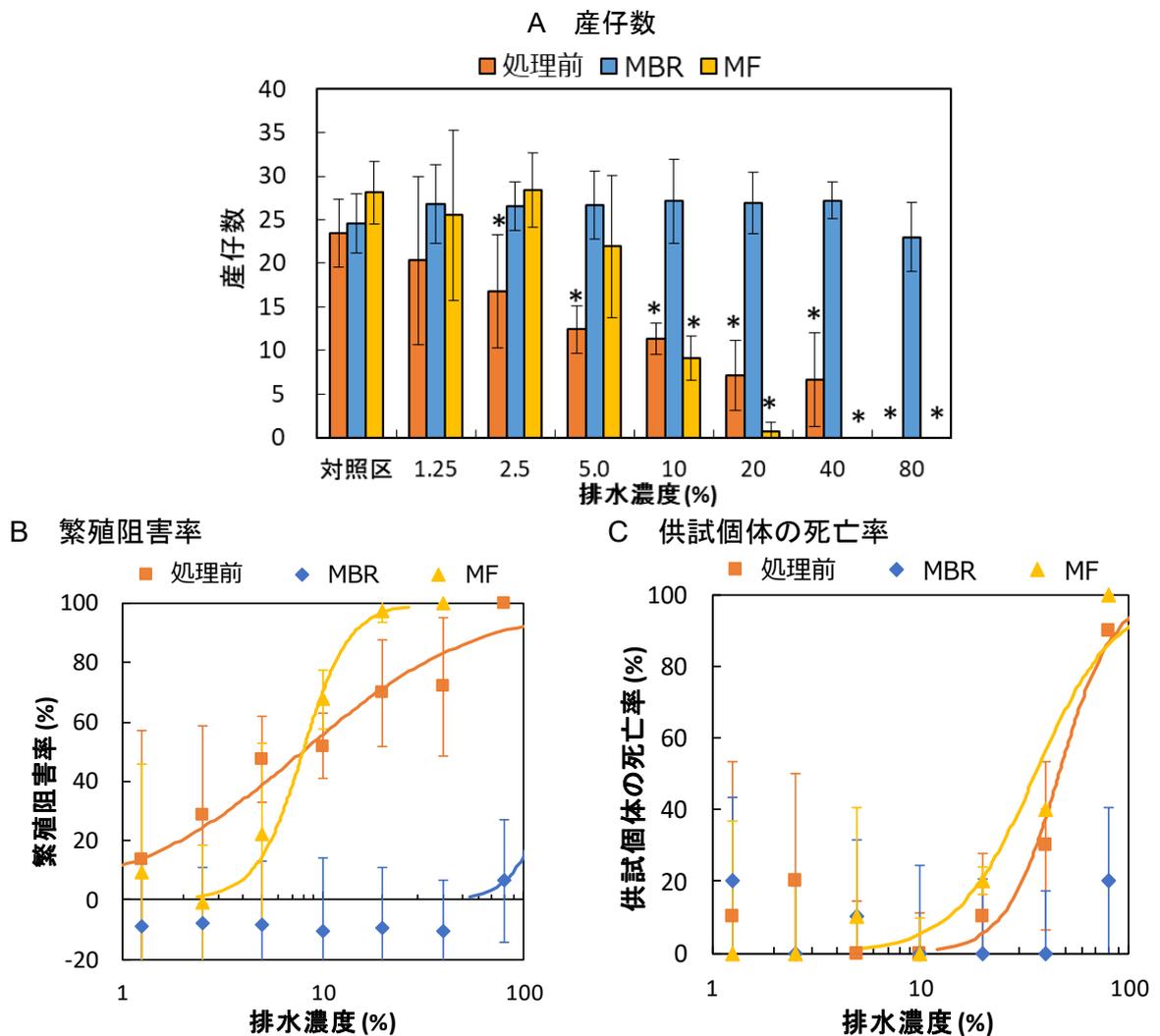
829 図 27 処理前排水、MBR 処理水、MF 膜ろ過処理水の藻類生長阻害試験結果  
 830 平均±標準偏差 (n=3(Control は 6))、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

831 ミジンコに対して、処理前の NOEC は 1.25%、TU は 80 であったが、MBR 処理後は最高濃度  
 832 80%でも影響はみられなかった (NOEC=80%) (表 34、図 28)。MF 膜ろ過処理のみでも TU は 20  
 833 まで低減した。ただし、低濃度区は繁殖阻害率が低減したものの、高濃度区ではやや増加しており、  
 834 IC50 の逆数である TUc で比較すると、処理前との変化はなかった。供試個体の死亡に関する TUa  
 835 も、MBR 処理によって減少したが、MF 膜ろ過のみでは変化していなかった。

表 34 処理前排水、MBR 処理水、MF 膜ろ過処理水のミジンコ試験結果

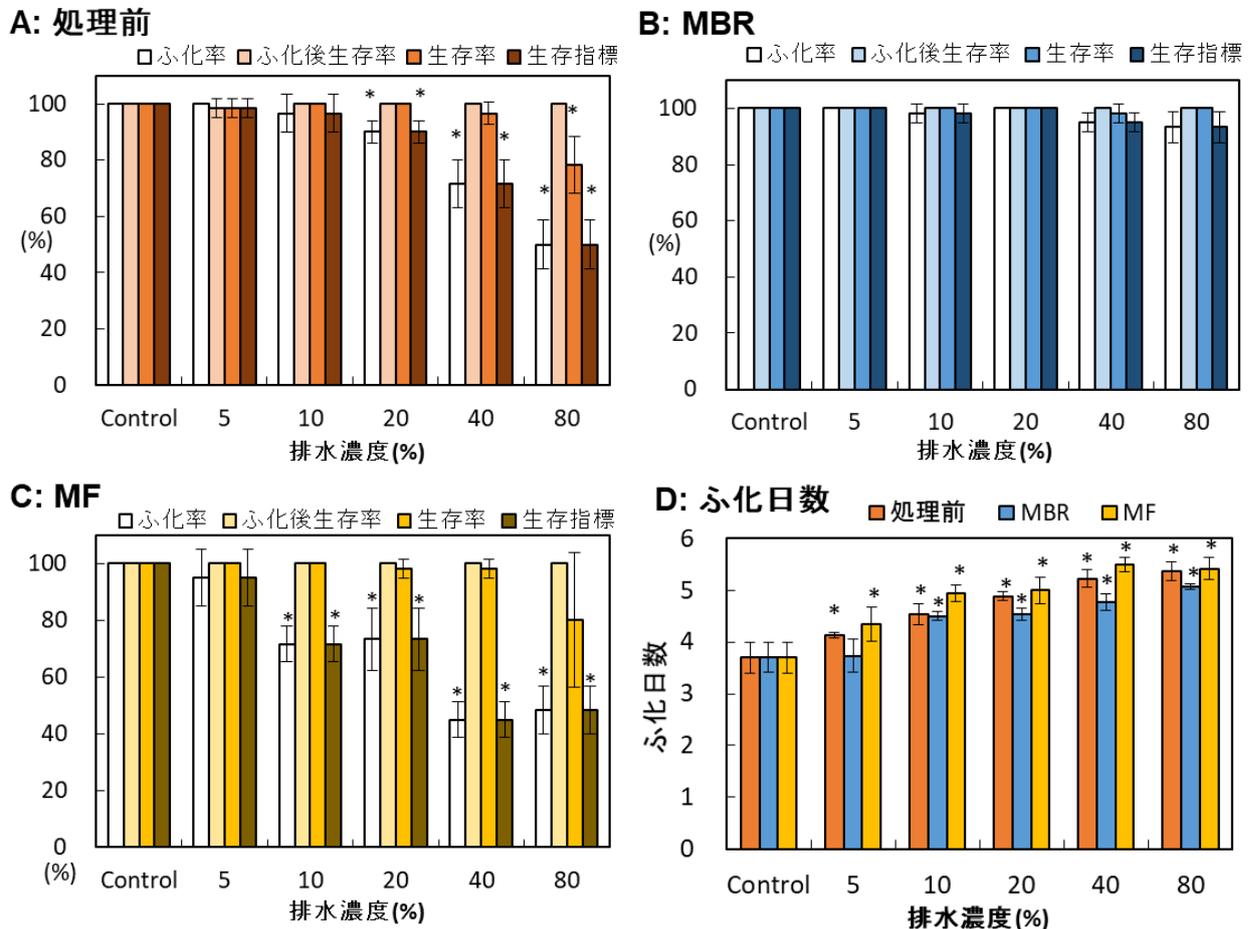
| 試料  | NOEC  | TU<br>(=100/NOEC) | IC50 | TUc<br>(=100/IC50) | LC50 | TUa<br>(=100/LC50) |
|-----|-------|-------------------|------|--------------------|------|--------------------|
| 処理前 | 1.25% | 80                | 7.9% | 13                 | 46%  | 2.2                |
| MBR | 80%   | 1.25              | >80% | <1.25              | >80% | <1.25              |
| MF  | 5%    | 20                | 8.0% | 13                 | 36%  | 2.8                |

839



840 図 28 処理前排水、MBR 処理水、MF 膜ろ過処理水のミジンコ繁殖試験結果：  
 841 A と B は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 842

843 魚類に対して、処理前の NOEC は 10%、TU は 10 であったが、MBR 処理後は最高濃度 80% で  
 844 もふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標にみられなかった (NOEC=80%) (表 33、図 29)。  
 845 ただし、ふ化日数は 10%濃度区以上で対照区より増加しており、ふ化遅延に係る原因物質は  
 846 MBR 処理後も残留していると考えられる。MF 膜ろ過後は処理前よりふ化率への影響が増加し  
 847 た。  
 848



849 図 29 処理前排水、MBR 処理水、MF 膜ろ過処理水の魚類試験結果：  
 850 A 処理前排水、B MBR 処理水、C MF 膜ろ過処理水、D 各試験におけるふ化日数  
 851 平均±標準偏差 (n=4), \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。Control は共通。  
 852  
 853

854 ④考察

855 MBR 処理によって BOD は 1.5 mg/L (除去率 97%)、COD は 26 mg/L (除去率は 74%)、TOC は  
 856 8.7 mg/L (除去率 81%) まで低減され、ミジンコ及び魚類に対する影響が低減できた。藻類に対  
 857 する影響は低減されなかったが、これは処理後も金属 G が藻類に対する影響が懸念されるレベル  
 858 で検出されていたことが原因であると考えられる。ミジンコおよび魚類に対する原因候補物質の  
 859 金属 F は、MBR 処理後にやや低減していたものの、影響が懸念されるレベルであった。よって、  
 860 MBR 処理による影響低減は、金属 F の減少ではなく、有機化学物質の除去によるものと考えられ  
 861 る。これは MBR 処理後も、金属 F の特徴である、魚類のふ化遅延が確認されていることから  
 862 も裏付けられる。

863 MF 膜ろ過処理によって BOD は 83%、COD は 20%、TOC は 47%除去されたが、藻類およびミ  
 864 ジンコに対する影響に変化はほぼみられず、魚類に対しては逆に増加した。MF 膜ろ過では、短  
 865 期間で膜が閉塞し、処理水の吸引が困難となったため、空気曝気を行いながらろ過を行った。そ  
 866 のため、曝気によって排水中の化学物質が酸化されて変化し、これによって影響が増加したと推  
 867 測される。同様に、BOD の減少も、曝気によって有機物が難分解化したことが原因である可能性  
 868 が示唆される。

869 (6) 原因究明調査

870 1) 排水変動調査および排水経路別調査に基づく考察

871 (2) 5) で述べたとおり、排水変動調査における生物応答試験と水質測定結果から以下のこと  
872 が分かった。

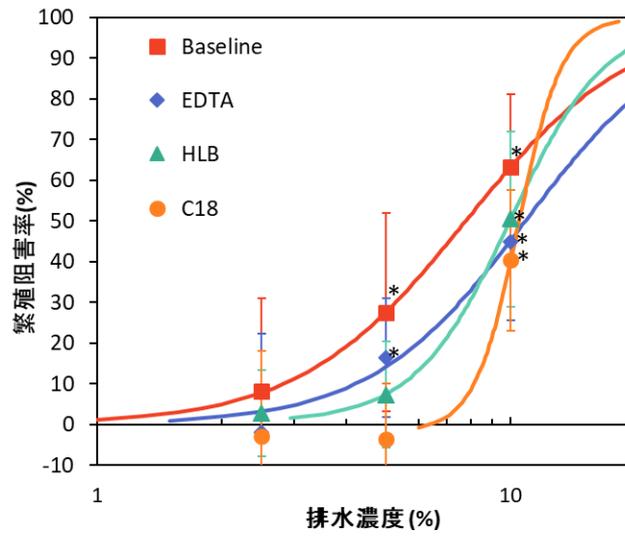
- 873 • 4回採取した排水の影響に生物ごとに異なる変動がみられた。
  - 874 ・ 藻類：4回目が最も影響強い
  - 875 ・ ミジンコ：4回目が比較的影響が強いが、ほぼ同程度の影響が継続
  - 876 ・ 魚類：3回目が最も影響が強く、2回目はふ化遅延のみ
- 877 • 生物影響が懸念されるレベルで、塩分と残留塩素（藻類・ミジンコ）、金属 E（ミジンコ）、  
878 金属 F（藻類・ミジンコ・魚類）が検出されていた。
- 879 • 原因候補物質による TU または TUc と、排水 TUc との間に正の相関が示されたのは、金属  
880 E とミジンコへの影響、金属 F とミジンコおよび魚類への影響であった。よってこれらの物  
881 質が影響変動の要因の一つである可能性が示された。
- 882 • 原因候補物質の濃度反応曲線と排水の濃度反応曲線との比較により、金属 E および金属 F に  
883 対する各生物への影響は、硬度や有機物濃度が高いため、排水中で緩和されている可能性が  
884 示された。
- 885 • ミジンコに対する B-1 の影響は、金属 E および金属 F 単独だけでは説明できないため、複数  
886 の原因候補物質が影響していると考えられる。
- 887 • 魚類生存率に対する B-1 の影響は、金属 F で説明できる可能性が示された。

888  
889 排水経路別調査より、金属 E は排水経路 B-1、B-3、B-5、金属 F は B-2 が主要な発生源である  
890 と推定された。一方、各経路の TUc 負荷量から優先的に対策するべきと推定されたのは B-1 およ  
891 び B-4 であり、これらの経路にも金属 E、F は含まれているが、主要な発生源ではないため、他の  
892 原因候補物質の探索が必要である。

893  
894 2) 原因候補物質の特徴化

895 (5) 3) MBR 処理および AOP 処理の検討で用いた最終放流水は、MBR 処理によって影響が  
896 低減したものの、MBR 処理時に金属類および EDTA が添加されていたため、MBR 処理による有機  
897 物分解による効果が明確ではなかった。そこで、USEPA の TIE ガイダンス<sup>1)</sup>を参考に、排水の原  
898 因候補物質群が①金属類か、②有機化学物質か確認するため、①金属キレート剤の EDTA 添加処  
899 理、および②固相抽出カラム通水処理によって、それぞれの影響が低減されるかどうか調べた。  
900 EDTA は無希釈排水に対し 3 mg/L になるように添加し、数時間静置した後、これを試験用水で希  
901 釈してミジンコ繁殖試験に供した。固相抽出カラムは、吸着対象物質の疎水性が異なる HLB と C18  
902 の 2 種類を用い、通水した処理水を適宜希釈して試験に供した。繁殖阻害率の濃度反応曲線で比べ  
903 ると(図 30)、EDTA 処理によって繁殖阻害率はやや低下したが、TU は処理前と同じ 40 (NOEC  
904 = 2.5%) であった。HLB および C18 固相抽出処理によって TU は 20 (NOEC = 5%) にやや低  
905 減し、5%濃度区での阻害率は EDTA > HLB > C18 の順で低くなっていた。ただし 10%濃度区では、  
906 いずれの処理も効果は明確ではなかった。したがって影響原因は金属類と有機化学物質のどち  
907 らかひとつだけではなく、両者に由来すると考えられる。

908  
909

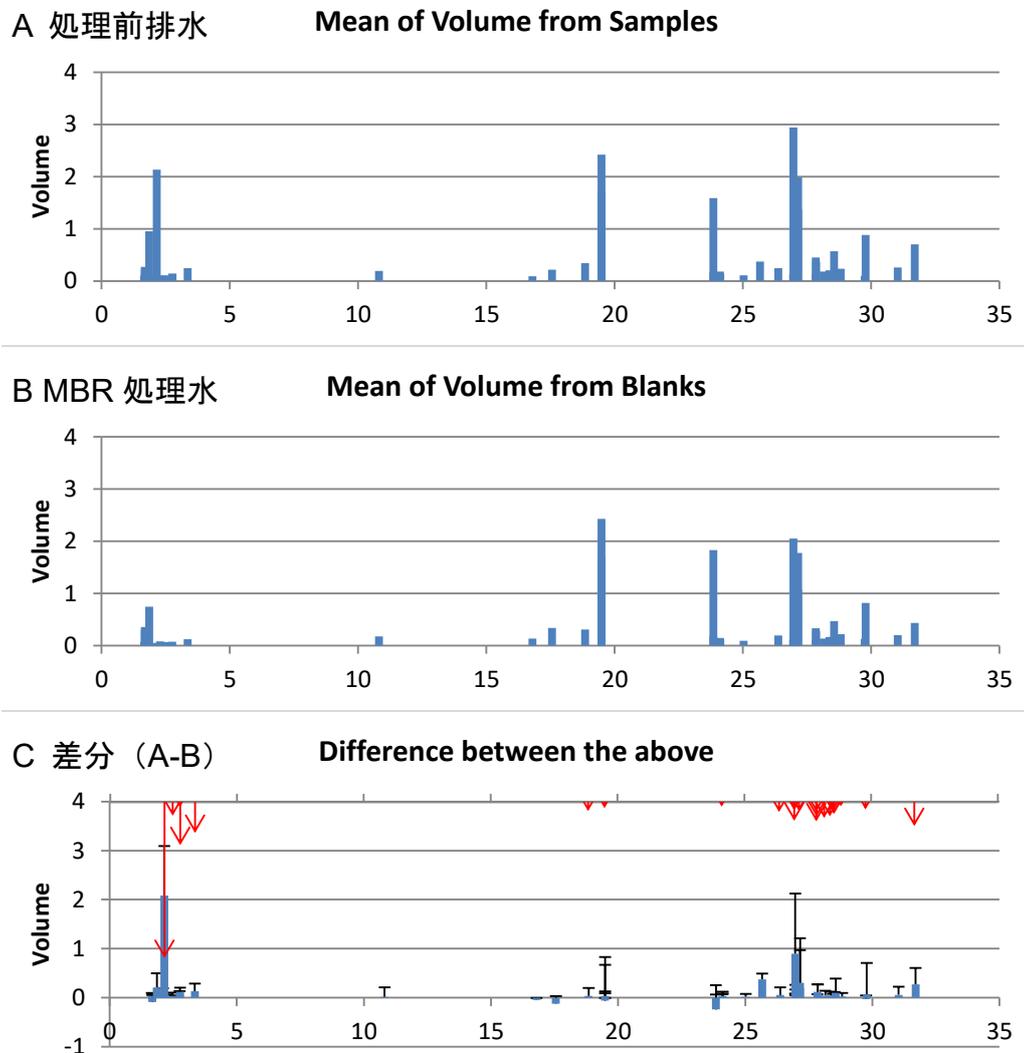


910  
911  
912  
913  
914

図 30 処理前排水（Baseline）および EDTA、HLB、C18 処理水のミジンコ繁殖阻害率  
処理前排水は（5）3）のもの（H29-5）。\*は対照区に対して有意差があることを示す（ $p < 0.05$ ）。

915 3) ノンターゲット分析による原因候補物質の推定

916 (2) 排水変動調査の B-1~B-4 および (5) 4) MBR 処理前後の排水を高速液体クロマトグラ  
 917 フ-飛行時間型四重極型質量分析計 (LC/QToFMS) に供し、生物影響に差のある 2 つの排水試料 (例  
 918 えば B-4 と B-3、処理前排水と MBR 処理水) について、スキャン測定の結果をデコンボリューシ  
 919 ョンし、両者を差し引くことで、生物影響の差に寄与している物質 (処理前後の比較の場合、処理  
 920 によって除去された物質) の推定を試みた。排水試料は、遠心分離で微粒子の除去のみ行ってから、  
 921 濃縮操作等はせずそのまま供し、5 回ずつ測定を行った。測定には内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒  
 922 径 5 μm の ODS カラムを使用し、スキャンモードはポジティブ、スキャン範囲は 50~300 m/z、試  
 923 料導入力量は 2 μL、移動相組成は水-メタノール系のグラジエント分析とした。デコンボリューシ  
 924 ョンした結果から各ピークの保持時間、分子量、ピーク強度 (ボリューム) を抽出し、表計算ソフト  
 925 のアドオンにより開発した機能でピーク保持時間と強度をアライメントした後、2 つの試料から検  
 926 出されたピークの差分 (疑似差分クロマトグラム) を求めた。例として、図 30 に処理前排水のピ  
 927 ークから MBR 処理水のピークを引いた差分を、各試料のピークとともに示す。複数回の測定結果  
 928 から統計学的な有意差が示された差分ピーク (図中矢印) の精密質量から化学物質構造を推定した  
 929 ところ、使用化学物質の一部に近い構造を持つ可能性が示唆された。  
 930



931 図 30 LC/QToFMS から得られたピーク : A 処理前排水、B MBR 処理水、C 差分 (処理前排  
 932 水-MBR 処理水) (横軸は溶出時間、縦軸はピークボリューム)  
 933 赤矢印は統計学的な有意差が示されたピークを示し、矢印が長いほど p 値が小さい。  
 934  
 935  
 936

937 (7) 放流先における影響の推定

938 本排水は工業導水路に放流され、直接海域に流入する。導水路に流入することで本排水は約 131  
939 倍に希釈される。TU は排水を無影響にするために必要な希釈率を意味するが、本排水の最大 TU  
940 は>20 であった。平成 29 年度の排水変動調査では藻類とミジンコに対し 20 倍希釈（排水 5%濃度  
941 区）しても阻害率 50%以上の影響を示したため、TU は導水路での希釈率 131 倍より十分小さいの  
942 かは不明である。ただし、海域流入後はさらに希釈されるため、単純な希釈効果だけで考えると放  
943 流先海域では本排水の影響は無視できると推定される。

944  
945

946 4. パイロット事業を受けた取組・活用方法・課題

947 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 948 ・ 例年 TU が 20 を上回り、生産品も日々変更している。今回も生物によっては TU20 を上回っ  
949 たのでどのようは排水が生物に影響を及ぼしたか可能な限り追跡したいと考えている。  
950 ・ 排水経路別調査によって、どの経路でそれぞれの生物に影響するか把握できた。金属分析の  
951 結果や生産品情報と生物影響の結果を参考にしながら、優先度を決めて対策を検討したい。

952

953 (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組

954 平成 29 年度 11 月末頃に一部系統の塩素処理後に中和剤による処理を導入した。

955  
956

957 (3) 今後の取組予定

- 958 ・ 予算の都合で排水処理工程の改善を実施するかは現時点では不明であるが、実施する場合は  
959 末端でどのような影響があるか確認したいと考えている。  
960 ・ 現在、影響低減対策について徐々に知見を増やしつつある。対象排水の原因物質の特徴別に、  
961 適切な影響低減対策一覧とそのコストが分かるような、影響低減対策の全体像が分かるノウ  
962 ハウ事例集を作り、同系統の事業場の対策に活かしたい。

963

964 (4) 試験結果の活用・情報発信等

965 CSR 報告書で排水に関する項目で記載予定。ただし、物質の性質に合わせた影響低減手法など  
966 のノウハウ蓄積中のため、現時点で詳細な結果の公表は予定していない。

967

968 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

969 [原因究明調査や影響低減対策を実施する際の課題]

- 970 ・ 事業者だけでは影響低減対策ができないので、パイロット事業終了後も、影響低減対策の計  
971 画立案に対して監修・アドバイスがまだまだ必要な段階である。  
972 ・ 影響低減対策が必要な際は補助金などがあると助かる。

973

974

975 5. 本事例のまとめ

976 [排水変動調査]

977 製造工程の切り替えに伴う排水変動が生物応答に与える影響を調べるため、平成 29 年度 12 月  
978 月上旬に 2 回 (B-1, B-2)、1 月下旬に 2 回 (B-3, B-4) に採水し、それぞれ試験を行ったところ、藻  
979 類およびミジンコの TU は 20 または >20、魚類の TU は 2.5~>20 の範囲で、生物ごとに影響の変  
980 動が異なっていた。藻類は B-4 で最も影響が大きく、ミジンコは 4 回ともほぼ同程度の影響、魚類  
981 は B-2 でふ化遅延の影響が最も大きく、致死影響は B-3 で最も影響が大きかった。ほぼ生物影響が  
982 懸念されるレベルで塩分、残留塩素、金属 F、金属 E が検出されており、これらの物質の濃度と生  
983 物影響と相関を見ると、金属 F はミジンコと魚類、金属 E はミジンコに対する影響と正の相関を  
984 示した。

985 [経年変化]

986 過年度調査も含めた平成 19 年度からの経年変化をみると、魚類への影響は平成 26 年度以降、影  
987 響が減少傾向 (TU ≤ 10) にあり、平成 29 年度に 5 回中 1 回だけ TU > 10 となる影響が示されたが、  
988 他は継続して TU ≤ 10 であった。藻類とミジンコに対する影響は平成 26 年度以降も TU = 20 前後で  
989 推移しており、多少の変動はあるものの、継続して TU > 10 となる影響が示された。

990 [排水経路別調査]

991 排水変動調査期間に稼動していた生産系統の排水経路から、有機汚濁負荷量の高い排水経路を 5  
992 つ (B-1~B-5) 選定し、生物応答試験を行ったところ、B-5 の生物影響 (TUc) が最も高かった。  
993 排水量比も考慮した TUc 負荷量で比較すると、藻類および魚類に対しては B-2、ミジンコに対して  
994 は B-1 の TUc 負荷量が最大になった。藻類および魚類に対する TUc 負荷量は、ミジンコの TUc 負  
995 荷量に比べて一桁小さいため、ミジンコへの負荷量が多い B-1、次いで有機汚濁負荷量も高い B-  
996 4 への対応を優先するべきと考えられた。

997 [影響低減対策]

998 初めに活性汚泥処理について、工程内処理施設の活性汚泥を用いて実験室レベルで試行的に実  
999 施したところ、ミジンコに対する影響が低減したが、藻類および魚類に対する影響は増加した。こ  
1000 のとき、生物化学的酸素要求量 (BOD) は半減したが、全有機炭素濃度 (TOC) はほとんど除去さ  
1001 れていなかった。

1002 TOC 除去率と汚泥の固液分離に課題が残されたため、専門業者に膜分離活性汚泥処理 (MBR)  
1003 を委託したところ、すべての生物に対する影響および BOD は低減したが、予備試験と同様に TOC  
1004 は除去されなかった。そこで、MBR 処理後に、さらにオゾンおよび過酸化水素を用いた促進酸化  
1005 処理 (AOP) を行ったところ、TOC は約 44% 除去されたが、生物影響は処理前より増加した。AOP  
1006 により難分解性有機物が低分子化したことで影響が増加したと考えられる。

1007 さらに MBR の処理条件を見直して再検討したところ、BOD、COD および TOC の除去率は、そ  
1008 れぞれ 97%、74%、81% に向上し、ミジンコおよび魚類に対する影響の低減が確認できた。一方、  
1009 MF 膜による膜ろ過処理のみでは影響は低減されなかった (藻類、魚類に対しては微増)。

1010 [原因究明調査]

1011 上記の結果を踏まえて、現時点の測定結果からは塩分、残留塩素、金属 E、金属 F が原因候補物  
1012 質として挙げられ、特に金属 F がミジンコおよび魚類に対する主要な原因物質として、排水変動に  
1013 も関与している可能性が示唆された。金属 F の発生源は、排水経路別調査から排水経路 B-2 であ  
1014 ることが分かった。

1015 原因候補物質が金属類または有機化学物質であることを確認するため、排水に EDTA 添加処理  
1016 および C18 および HLB カラムを用いた固相抽出処理を行ってミジンコ試験に供したところ、すべ  
1017 ての処理によって影響がやや低減したが、それぞれ完全には除去されなかった。したがって影響  
1018 原因は金属類と有機化学物質のどちらかひとつだけではなく、両者に由来すると考えられる。

1019 さらに、影響が低減した MBR 処理によって除去された物質や、排水変動調査において影響が変  
1020 動した原因物質を推定するため、排水を LC/QToFMS を用いたノンターゲット分析に供し、影響に  
1021 差のある 2 つの排水試料を比較したところ、使用化学物質の一部に近い構造が検出された。

1022  
1023

1024 6. 参考文献

- 1025 1) USEPA (1992) Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase  
1026 I. EPA/600/6-91/005F.
- 1027 2) USEPA (1993) Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations, Phase II Toxicity Identification  
1028 Procedures for Samples Exhibiting Acute and Chronic Toxicity. EPA/600/R-92-080.
- 1029 3) USEPA (1993) Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations, Phase III Toxicity Confirmation  
1030 Procedures for Samples Exhibiting Acute and Chronic Toxicity. EPA/600/R-92/081.
- 1031 4) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
1032 43-53.
- 1033 5) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
1034 EPA/833B-99/002.  
1035

C 事業場  
(プラスチック製品製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1  |
| 6  | 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..... | 2  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2  |
| 8  | (2) 排水経路別調査.....                            | 4  |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 4  |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 6  |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 13 |
| 12 | (3) 経年変化.....                               | 15 |
| 13 | (4) 原因候補物質に関する考察.....                       | 18 |
| 14 | (5) 放流先における影響の推定.....                       | 20 |
| 15 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 21 |
| 16 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 21 |
| 17 | (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組.....        | 21 |
| 18 | (3) 今後の取組予定.....                            | 21 |
| 19 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 21 |
| 20 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 21 |
| 21 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 21 |
| 22 | 6. 参考文献.....                                | 22 |
| 23 |                                             |    |

24 1. 事業場の概要

25 C 事業場はプラスチック製品製造業であり、シート状のプラスチック製製品等を製造している  
 26 (表 1)。工程内排水の排水口が 1 箇所、生活系排水の排水口が 1 箇所、雨水排水口が 8 箇所あり、  
 27 工程内排水と生活系排水はそれぞれ生物処理等を経て河川放流される。平成 28 年度に新たな事業  
 28 に伴う工程排水経路が敷設され、浄化槽による生物処理を経て、既存の工程排水経路の処理後に合  
 29 流し、放流される。  
 30  
 31

表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                       |
|--------------------------|-------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | C                                                     |
| 業種                       | プラスチック製品製造業                                           |
| 主な製造品目等                  | シート状のプラスチック製製品                                        |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 非公表                                                   |
| 生産工程のフロー                 | 非公表                                                   |
| 利用水源                     | 地下水および上水                                              |
| 水濁法等の排水規制                | 水濁法適用対象                                               |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 非公表                                                   |
| 排出放流先                    | 河川                                                    |
| 排水処理方式                   | 中和処理、膜分離処理(一部工程)、生物処理(膜分離活性汚泥処理、浄化槽)                  |
| 排水処理フロー                  | 工程系排水系統、生活系排水系統でそれぞれ生物処理等を経て放流                        |
| 排水処理で使用<br>する薬剤          | ・凝集剤(塩化第二鉄、アニオン系凝集剤、カチオン系凝集剤)<br>・中和剤(水酸化ナトリウム、硫酸)    |
| 排水口の数                    | 10 箇所(工程系排水 1 箇所、冷却水・雨水放流 8 箇所、生活系排水 1 箇所(公共処理施設へ接続)) |
| 塩素処理                     | なし                                                    |
| 中和処理・pH 調整               | あり                                                    |
| 海水混入                     | なし                                                    |

32  
33

34 2. パイロット事業への応募(取組の実施)理由・以前の取組状況

35 (1) 事業への応募(取組の実施)理由

36 排水が生物に与える影響を把握し、改善の方向を見いだしたいと考えたため。また、本手法が今  
 37 後普及拡大する前に、排水改善を進められることにメリットを感じたため。  
 38

39 (2) パイロット事業以前の取組状況

40 平成 27 年度環境省事業に協力し、生物応答試験を実施したところ、藻類および魚類に対する最  
 41 大無影響濃度(NOEC)は 5%未満(毒性単位 TU>20)、ミジンコに対する NOEC は 20%(TU=5)  
 42 となる影響がみられた。結果を受けて、企業の社会的責任(CSR)の観点から、原因物質の調査を  
 43 開始し、その結果を踏まえた影響低減対策を検討予定とした。

44 その後、平成 27 年度調査の採水地点の下流に、「新たな事業に伴う工程系排水を浄化槽処理した  
 45 排水」を合流させるよう排水系統が変更された。生産品目、使用化学物質等の変更は特になかった。

46  
47  
48

### 49 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

#### 50 (1) 取組の経過の概要

51 図1に取組の経過をフローチャートで示した。平成27年度調査の採取地点の下流に新規工程系  
52 排水が合流するようになったため、平成28年度調査では新規工程系排水の合流後を採取地点とし  
53 て生物応答試験等を行ったところ、藻類およびミジンコに対するNOECは40% (TU=2.5)、魚類に  
54 対するNOECは80% (TU=1.25)で、平成27年度に比べて著しく影響が低減していた。

55 影響が低減した要因として排水系統の変更が考えられたため、平成29年度および30年度は排  
56 水経路別の調査を行った。平成29年度に工程排水 (C-1:平成27年度採取地点)、新規工程排水  
57 (C-2)、合流後排水 (C-3、平成28年度採取地点、流量比13:3に基づきC-1とC-2を混合したも  
58 の)をそれぞれ試験に供した。平成30年度にC-2の排水量を再確認したところ、C-2の排水量比  
59 はC-3の0.15%に過ぎず、平成29年度のC-3の結果はC-2の影響を過大評価していたことが分か  
60 ったため、各経路の試験を再度実施した。その結果、C-2はすべての生物に対しTU>10の影響を  
61 示したものの、排水量比が少ないため、合流後のC-3の影響はC-1と同程度かやや緩和されてい  
62 と推定された。

63 排水経路別調査の結果、C-1およびC-3において平成29・30年度ともに藻類に対しTU>10の影  
64 響がみられたことから、原因究明調査として使用化学物質の情報収集を行った。生物影響(特に藻  
65 類)が懸念される薬剤が空調・ボイラー設備に使用され、排水がC-1に流入していることが分か  
66 ったため、平成30年度に空調排水(C-4)を生物応答試験に供したところ、藻類およびミジンコに対  
67 しTU>10の影響を示した。C-2においても使用化学物質情報より原因候補物質が推定された。

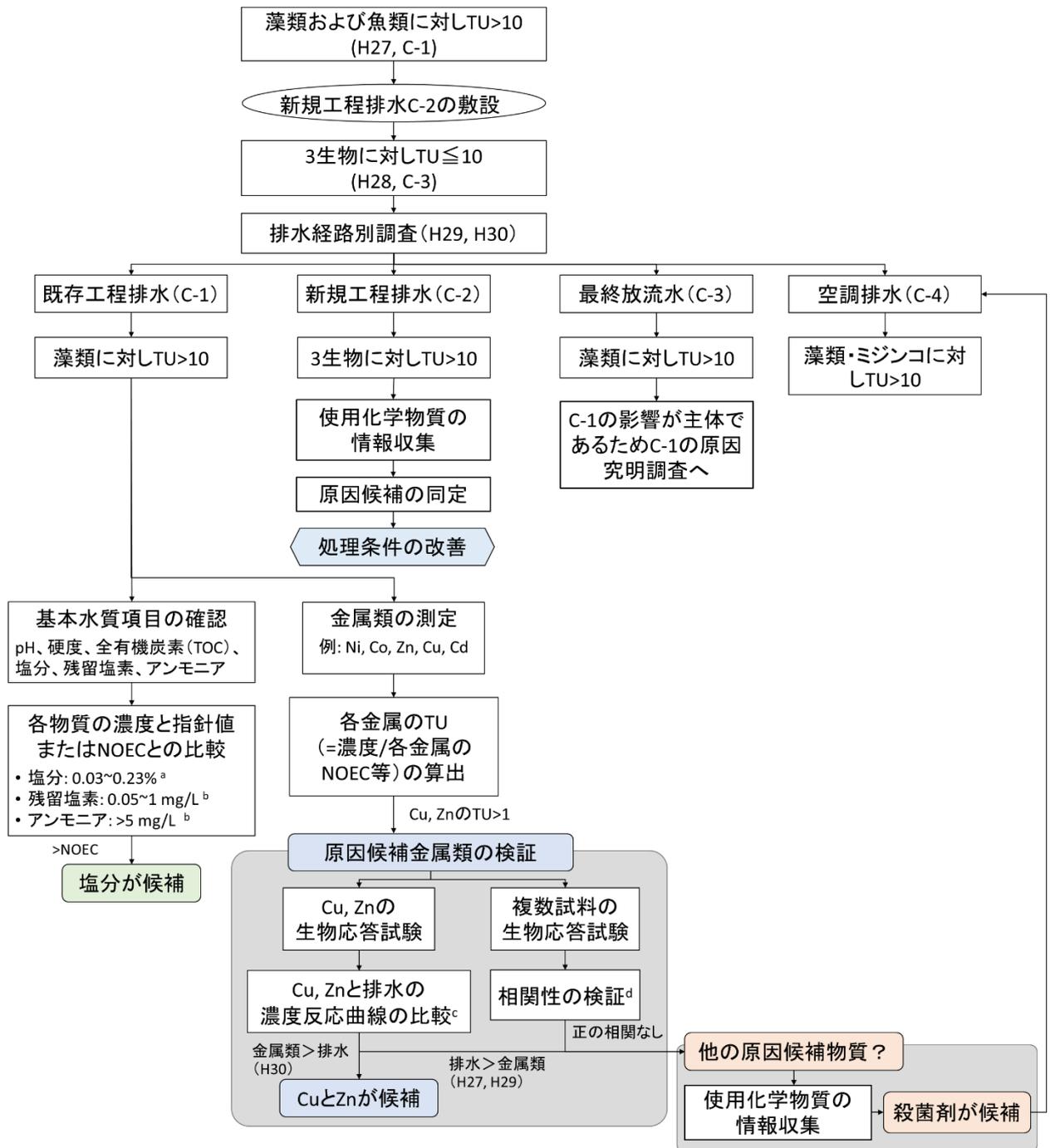


図1 C事業場における取組経過のフローチャート

68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75

- a: NaCl の生物応答試験による NOEC
- b: 米国環境保護庁 (USEPA) 毒性削減評価ガイダンスによる指針値
- c: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が複数の場合は複合影響モデルを適用する。
- d: 排水の TU と原因候補物質の濃度を各物質の NOEC 等で割った TU (複数の場合は合計値) の相関性を評価する。

76 (2) 排水経路別調査

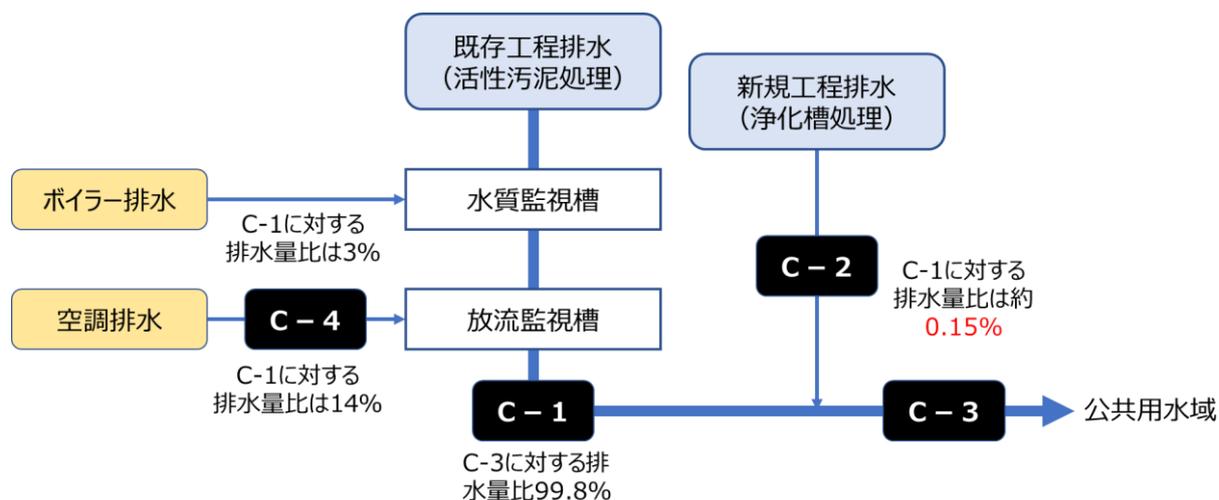
77 1) 採取方法、前処理方法

78 排水の採取地点を図2に、各調査年度の採取に関する情報を表2にまとめた。平成27年度事業  
79 では既存工程排水をC-1より採取、平成28年度は新規工程排水C-2の合流後のC-3より採取した。  
80 平成29年度は2つの工程排水(C-1、C-2)および合流後の排水C-3の評価・比較を行うため、各  
81 採取地点で同日に排水を採取したが、採取送付後に、C-3採取時にC-2が合流していなかった可能  
82 性が高いことが判明した。そこで排水量比(C-1:C-2=13:3、翌年に99.8:0.15であったと判明)に基  
83 づき13:3でC-1とC-2を混合し、C-3として生物応答試験に供した。平成30年度は同日に各採取  
84 地点で採取した排水を用いた。さらに、C-1の処理後に未処理のまま合流するボイラー排水および  
85 空調排水のうち、空調排水も採取した。空調排水は間欠的に流入することから、排水の代表性を確  
86 保するため、4日間で4回採取し混合するコンポジット採取を行った。

87 各排水はひしゃくを用いて採取し、採水容器(プラスチック製10L容コンテナおよび1L容瓶)  
88 を2回程度洗ってから、気相部分(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  
89 は生物応答試験と水質分析を担当する、機関1および国立環境研究所に、翌日の午前中に到着する  
90 よう冷蔵輸送した。

91 冷蔵宅配便にて機関1および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ(目  
92 開き約60μm)でろ過した後、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  
93 のために、さらに孔径0.22μmのメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

94  
95



96 図2 排水採取地点

97  
98

表 2 採取排水に関する情報

| 試料名          |            | C-1-H27       | C-3-H28       | C-1-H28       | C-2-H29                              | C-3-H29       |
|--------------|------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------------------|---------------|
| 採取地点         |            | C-1 既存工程排水処理後 | C-3 工程排水最終放流口 | C-1 既存工程排水処理後 | C-2 新規工程排水処理後                        | C-3 工程排水最終放流口 |
| 採取日          |            | 2016/2/10     | 2016/12/1     | 2017/9/27     | 2017/9/27                            | 2017/9/27     |
| 採取時間         |            | 10:15-11:00   | 9:35-9:40     | 9:05-9:12     | 9:50-10:00                           | 9:25-9:40     |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ひしゃく          | ひしゃく          | ひしゃく          | ひしゃく                                 | ひしゃく          |
| 採取方法*        |            | グラブ採水         | グラブ採水         | グラブ採水         | グラブ採水                                | グラブ採水         |
| 状況           | 天候         | 晴             | 曇り            | 曇り            | 曇り                                   | 曇り            |
|              | 気温         | 6℃            | 14.1℃         | 25℃           | 25℃                                  | 25℃           |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) |               |               | 透明            | 若干濁りあるが透明                            | 透明            |
|              | 水温         | 22℃           | 20.8℃         | 24.0℃         | 25.5℃                                | 23.0℃         |
|              | pH         |               | 7.34          | 7.66          | 7.30                                 | 7.68          |
|              | COD        |               | 4.8 mg/L      | 5.4 mg/L      | 53 mg/L                              | 4.8 mg/L      |
| 試料名          |            | C-1-H30       | C-2-H30       | C-3-H30       | C-4-H30                              |               |
| 採取地点         |            | C-1 既存工程排水処理後 | C-2 新規工程排水処理後 | C-3 工程排水最終放流口 | C-4 空調排水                             |               |
| 採取日          |            | 2018/11/1     | 2018/11/1     | 2018/11/1     | 2018/10/22-25 の計 4 回                 |               |
| 採取時間         |            | 10:48-11:00   | 11:16-11:30   | 11:35-11:45   | 8:15~13:20 のうち約 10 分間                |               |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ひしゃく          | ひしゃく          | ひしゃく          | ひしゃく                                 |               |
| 採取方法         |            | グラブ採水         | グラブ採水         | グラブ採水         | ①~④のコンポジット採水                         |               |
| 状況           | 天候         | 晴れ            | 晴れ            | 晴れ            | ①③④晴、②曇り                             |               |
|              | 気温         | 16℃           | 16℃           | 16℃           | ①15、②18.5、③22、④13.5℃                 |               |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 無色無臭          | 白濁、洗剤臭        | 臭気無し          | ①②④ごく薄い緑、③無色、<br>①③臭気無し、<br>②④臭気若干あり |               |
|              | 水温         | 28℃           | 17℃           | 30℃           | ①22.0、②22.0、③23.0、<br>④21.0℃         |               |
|              | pH         | 7.07          | 7.14          | 6.78          | ①8.07、②8.18、③7.32、④8.12              |               |
|              | COD        | 6.7 mg/L      | 77.0 mg/L     | 7.5 mg/L      | ①104、②97、③22.8、<br>④196 mg/L         |               |

100 \*グラブ排水は特定の時間に 1 回だけ採取する方法。コンポジット採水は持続的または間欠的に採取した  
101 排水を混合する方法。  
102

103 2) 生物応答試験結果

104 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 105 を各試験用水で5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 106 を実施した。原則、試験機関に到着した日に試験を開始したが、平成29年度のC-3の藻類試験は  
 107 到着翌日に試験を開始した。また、平成30年度のC-3のミジンコ試験は結果の確認のため、採取  
 108 29日後に再試験を行った。藻類試験ではOECD培地、ミジンコ試験では市販のミネラルウォーター  
 109 ー、魚類試験では活性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。各生物応答（藻類：生長速度、ミジ  
 110 ンコ：産仔数、供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、  
 111 試験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、  
 112 排水をNOECにするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換  
 113 算した。対照区に対する生長速度および産仔数の阻害率、または死亡率や魚類のふ化率等が50%を  
 114 超える場合は、濃度反応関係から50%阻害濃度 IC50 または50%致死濃度 LC50 を算出し、その逆  
 115 数である TUc (=100/IC50) または TUa (=100/LC50) に換算した。

116 各生物に対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数の TUc を表3にまとめた。すべ  
 117 ての生物に対して C-2 の影響が大きく（TU=20 または>20）、C-1:C-2=13:3 で混合した平成29年  
 118 度調査では、C-3 の影響は C-1 と同程度（藻類）かやや増加していた（ミジンコ、魚類）。平成30  
 119 年度調査では C-2 の割合が小さくなったと推定されるため（年排水量比は0.15%）、ミジンコと魚  
 120 類に対しては C-3 の TU が平成28年度より減少した。C-1 の前に未処理のまま流入する C-4 は藻  
 121 類とミジンコに対し TU>20 の影響を示し、魚類に対しても TU=5 の影響がみられた。以下に、各  
 122 生物について詳細な比較を行う。

123 藻類はすべての試料で最小濃度5%まで、生長速度が対照区と比べて有意に低減していたため、  
 124 NOEC は<5%、TU は>20 となった（表3）。生長阻害率の濃度反応曲線を比較すると（図3B、図  
 125 4B）、平成29年度および30年度ともに、C-1 と C-3 は同程度の影響で、C-2 と C-4 の影響がより  
 126 大きいことが分かる。C-2 の濃度反応関係が10%濃度区以上でやや緩やかになっているのは、排水  
 127 中の白濁と泡立ちの影響があったためと考えられる。C-4 は顕微鏡観察やクロロフィル蛍光測定に  
 128 よると、80%濃度区では藻類が死滅したとみられ、40%濃度区以下も、24時間以降は増殖していな  
 129 かった。50%阻害濃度 IC50 の逆数である TUc で比べると、C-1 および C-3 と比べて、C-2 の影響  
 130 は4倍程度、C-4 の影響は10倍以上大きいことが分かった。

131 平成29年度のC-3はC-1とC-2を13:3で混合した排水であるため、実際の排水量比(99.8:0.15)  
 132 よりC-2の影響を過大評価していると考えられるが、C-1とC-3の結果はほぼ一致しており、C-2  
 133 の影響は高いもののC-1によって十分希釈されていると考えられる。よって最終放流水において  
 134 はC-1の工程排水の寄与がやはり支配的であると推定される。

135  
136  
137

表3 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数 TU、50%阻害濃度 IC50 とその逆数 TU。

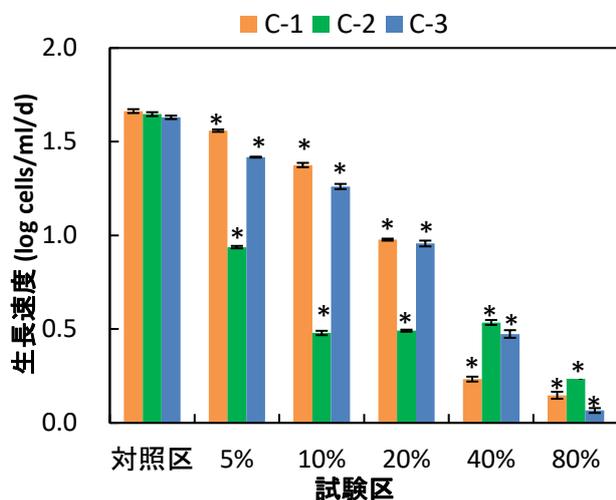
| 年度  | 採取地点 | NOEC (TU) |          |           | IC50 (TU <sub>c</sub> ) |          |          |
|-----|------|-----------|----------|-----------|-------------------------|----------|----------|
|     |      | 藻類        | ミジンコ     | 魚類*       | 藻類                      | ミジンコ     | 魚類*      |
| H29 | C-1  | <5 (>20)  | 20 (5)   | 80 (1.25) | 23 (4.2)                | 50 (2.0) | >80      |
|     | C-2  | <5 (>20)  | <5 (>20) | 5 (20)    | 5.9 (17)                | <5 (>20) | 7.6 (13) |
|     | C-3  | <5 (>20)  | 10 (10)  | 20 (5)    | 24 (4.2)                | 16 (6.1) | 43 (2.3) |
| H30 | C-1  | <5 (>20)  | 40 (2.5) | 40 (2.5)  | 57 (1.7)                | 65 (1.5) | 51 (2.0) |
|     | C-2  | <5 (>20)  | <5 (>20) | 5 (20)    | 15 (6.7)                | 4.5 (22) | 16 (6.0) |
|     | C-3  | <5 (>20)  | 20 (5)   | 40 (2.5)  | 53 (1.9)                | 40 (2.5) | 57 (1.8) |
|     | C-4  | <5 (>20)  | <5 (>20) | 20 (5)    | <5 (>20)                | 2.4 (42) | 50 (2.0) |

138 \*生存指標

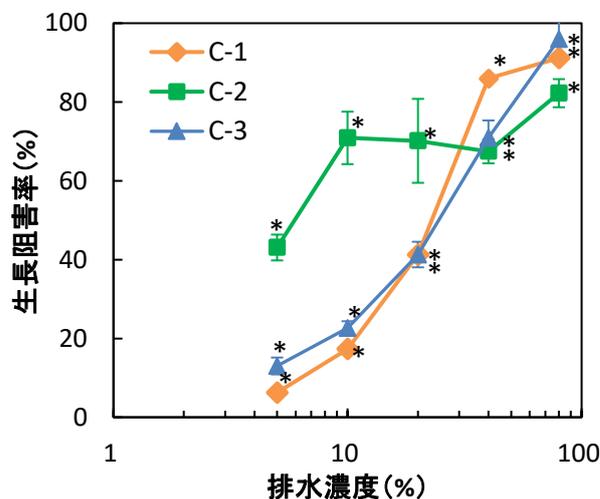
139  
140

141 C-4のC-1に対する排水量比は年間平均で14%を占め、C-1の80%濃度区でC-4が約10%含まれ  
 142 ると推定される。そのため、単純に希釈影響だけで考えると、C-1の40%濃度区ではC-4の5%濃  
 143 度区の影響(阻害率84%)が残存すると推定されるが、C-1の40%濃度区の阻害率は23%と低くな  
 144 っていた。C-1採取時にはそれほど混入していなかったか、工程排水と合流することで影響が緩和  
 145 されたと考えられる。  
 146

A 生長速度

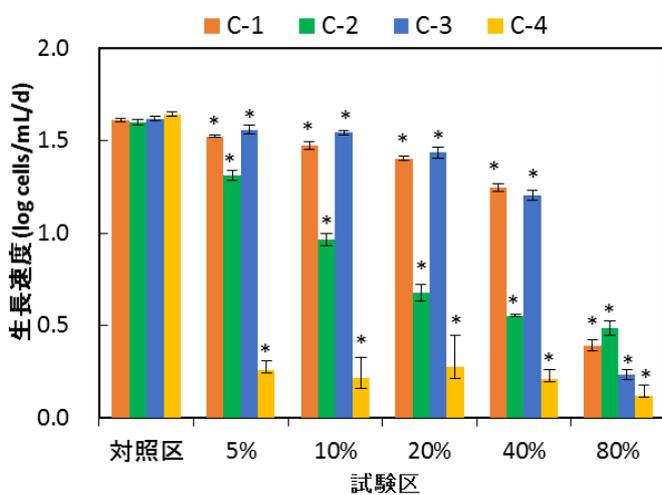


B 生長阻害率

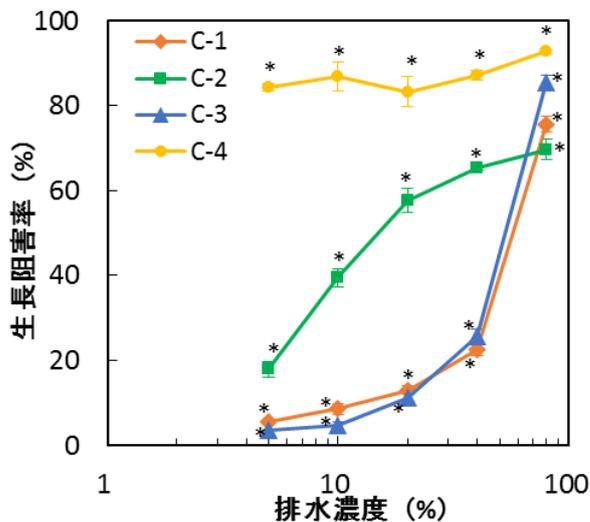


147 図3 平成29年度排水経路別調査における藻類試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率  
 148 平均±標準偏差 (n=3 (対照区は6)) \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)  
 149

A 生長速度



B 生長阻害率



150 図4 平成30年度排水経路別調査における藻類試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率  
 151 平均±標準偏差 (n=3 (対照区は6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区 (Control)  
 152 に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 153  
 154

155 ミジンコ試験結果として表3の繁殖に関するNOEC、TU、IC50、TUcに、供試個体の50%致死  
 156 濃度LC50とその逆数であるTUaを加えたものを表4にまとめた。産仔数、繁殖阻害率、親ミジン  
 157 コの死亡率のグラフは図5、6に示す。平成29年度では、C-1は20%濃度区以上で濃度依存的に産  
 158 仔数が減少し、NOECは20%、TUは5になった。C-2はばく露開始翌日に対照区と5%濃度区の1  
 159 個体を除いて親ミジンコが死亡したため、産仔が観察されなかった。C-3のNOECは10%、TUは  
 160 10で、C-1よりTUが1濃度区分大きかった。繁殖阻害率の濃度反応曲線(図5B)を比べると、  
 161 C-1とC-2を13:3で混合したC-3の曲線は、10%濃度区以下でC-1、20%濃度区以上でC-2の曲線  
 162 に近似しており、10%濃度区以下では混合によりC-2の影響が緩和、20%濃度区以上はC-2の影響  
 163 により混合排水の影響が増加したことが示唆された。TUcおよびTUaで比べると、C-1とC-2を  
 164 13:3で混合した場合、C-3の影響はC-1の3-4倍程度大きくなると推定された。

165 平成30年度はC-1のTUは2.5、C-2は>20、C-1とC-2が合流したC-3では5であり、平成29  
 166 年度と同様にC-3のTUはC-1よりやや大きくなった。ただし、繁殖阻害率の濃度反応曲線(図  
 167 6B)で見ると、40%濃度区以外ほぼ近似していた。C-3のTUcはC-1の1.7倍程度であり、変動の  
 168 範囲内である可能性が高い。したがってC-2の影響は大きいものの、実際の排水量比(C-1:C-2=  
 169 99.8:0.15))排水量比ではC-1によって十分希釈されていると考えられ、最終放流水においてはC-  
 170 1の工程排水の寄与がやはり支配的であると推定される。

171 C-4は藻類と同様にTU>20と著しく大きい影響がみられた。前述の通り、単純に希釈影響だけ  
 172 で考えると、C-1の40%濃度区にはC-4が5%含まれ、阻害率87%程度の影響が残存すると推定さ  
 173 れるが、C-1の40%濃度区の阻害率は2%と低くなっていた。藻類と同様に、C-1採取時にはC-4が  
 174 それほど混入していなかったか、工程排水と合流することで影響が緩和されたと考えられる。なお、  
 175 C-2とC-4で50%繁殖阻害濃度のTUcや供試個体の死亡に関するTUaが同程度であるが、使用化  
 176 学物質から原因候補物質はそれぞれ異なると推定される。

177  
 178

表4 排水経路別調査におけるミジンコ試験結果まとめ

| 年度  | 試料名 | NOEC (%) | TU =100/NOEC | IC50 (%) | TUc =100/IC50 | LC50 (%) | TUa =100/LC50 |
|-----|-----|----------|--------------|----------|---------------|----------|---------------|
| H29 | C-1 | 20       | 5            | 50       | 2.0           | 73       | 1.4           |
|     | C-2 | <5       | >20          | <5       | >20           | <5       | >20           |
|     | C-3 | 10       | 10           | 16       | 6.1           | 20       | 5             |
| H30 | C-1 | 40       | 2.5          | 65       | 1.5           | >80      | <1.25         |
|     | C-2 | <5       | >20          | 4.5      | 22            | 25       | 4.0           |
|     | C-3 | 20       | 5            | 40       | 2.5           | 57       | 1.8           |
|     | C-4 | <5       | >20          | 2.4      | 42            | 17       | 5.8           |

179  
 180

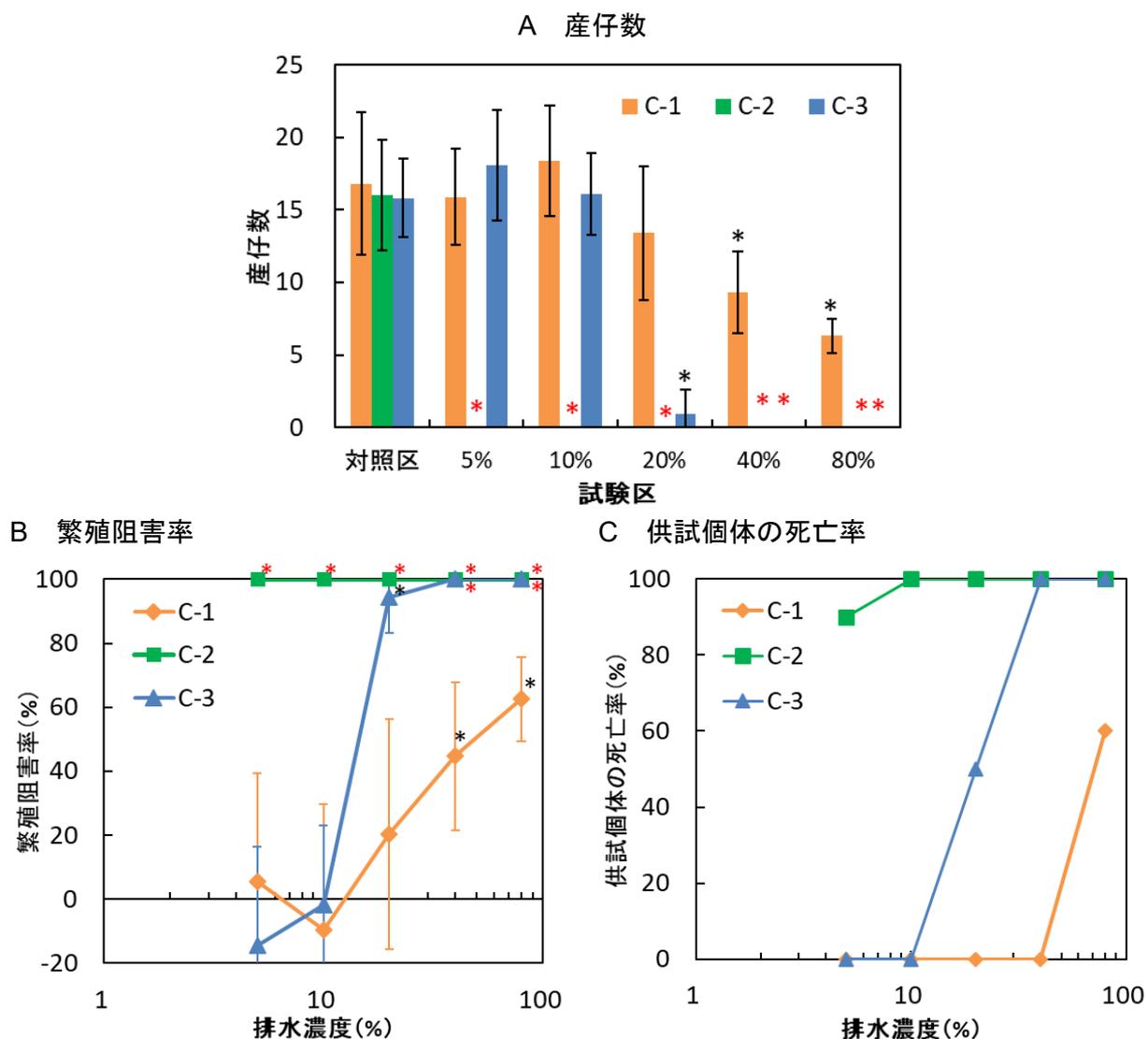


図5 平成29年度排水経路別調査におけるミジンコ繁殖試験結果：

A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

A, B: 平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区に対する産仔数の阻害率、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。赤字は親死亡のため産仔なし。

182  
183  
184  
185  
186

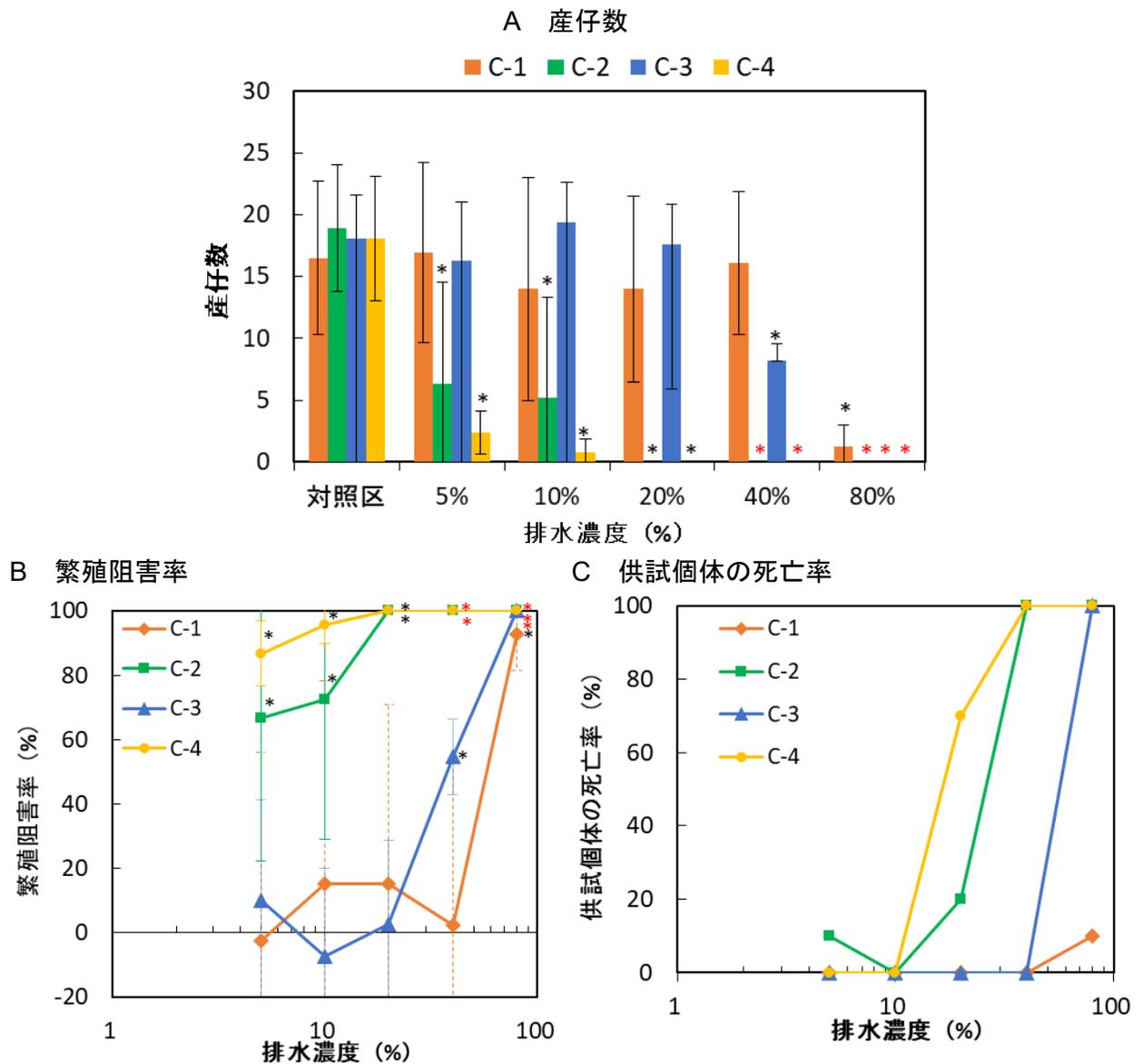


図6 平成30年度排水経路別調査におけるミジンコ繁殖試験結果：

A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 親ミジンコの死亡率

A, B: 平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。赤字は親死亡のため産仔なし。

187  
188  
189  
190  
191

192 魚類の各指標に対する NOEC とその逆数である TU、IC50 とその逆数である TUc を表 5 に、各  
 193 試験区のみ化率、み化後生存率、生存率、生存指標を図 7、8 に示す。平成 29 年度では、C-1 はす  
 194 べてのエンドポイントについて最高濃度 80%でも影響は示されなかった。一方、C-2 では 40%およ  
 195 び 80%濃度区ではばく露開始翌日に全ての卵(胚)が死亡し、10%および 20%でも卵の死亡ひいて  
 196 はみ化率の減少がみられた。み化後の仔魚はすべて生存していたため、C-2 の排水は胚期に対する  
 197 影響が著しいことが分かった。よってみ化後生存率の NOEC は 20%、TU は 5、その他のエンドポ  
 198 イントの NOEC は 5%、TU は 20 となった。C-1 と C-2 を 13:3 で混合した C-3 では 40%濃度区以  
 199 上でみ化率の低下および卵の死亡がみられた。よってみ化後生存率の NOEC は 80%、その他のエン  
 200 ドポイントの NOEC は 20% (TU は 5) となった。C-1 は魚類に対する影響はないが、影響の大き  
 201 い C-2 の流入により、最終放流口で影響を示す可能性があると考えられる。

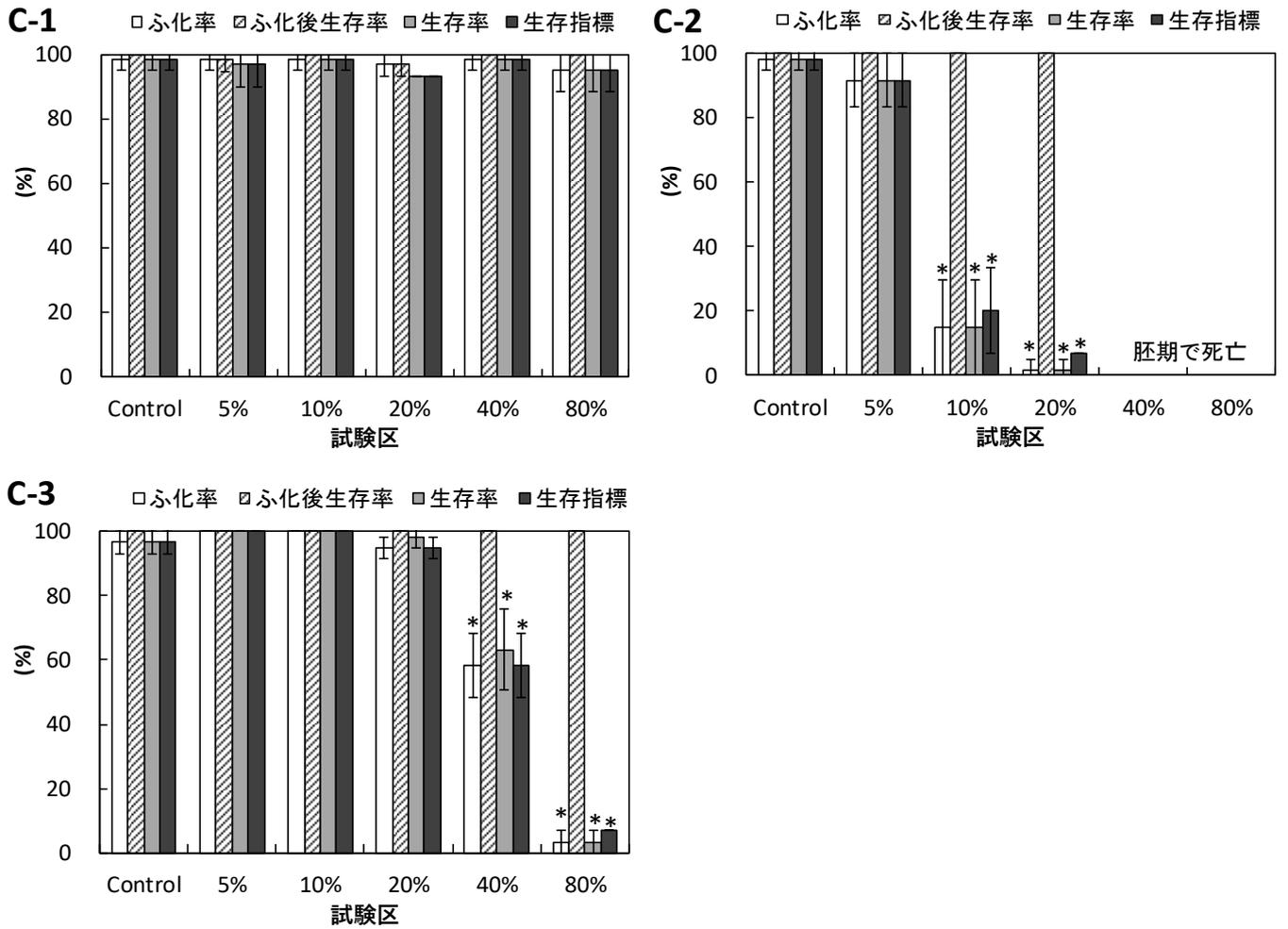
202 平成 30 年度では、平成 29 年度と同様に、C-2 ではみ化後生存率のみ TU=5 と低い、胚期に影  
 203 響がみられ、み化率他 3 指標は TU=20 となった。C-1 は最高濃度 80%でみ化後に影響がみられた  
 204 が、C-2 が合流した後の C-3 でも同様の傾向を示した。藻類およびミジンコと同様に、C-3 に対し  
 205 C-2 は 0.15%しか流入していないため、C-2 の影響は大きいものの排水量の多い C-1 で十分希釈さ  
 206 れていると考えられる。C-4 はみ化およびみ化後の生存にも影響があった。排水を無影響にするた  
 207 めに必要な希釈率を意味する TU は 5 であったが、合流後の C-1 では 7.2 倍希釈されるため、C-4  
 208 の影響は十分希釈されると考えられる。よって、C-1 における影響は、C-4 の空調排水ではなく工  
 209 程排水自体あるいはボイラー排水に由来する可能性が示唆された。

210  
 211  
 212

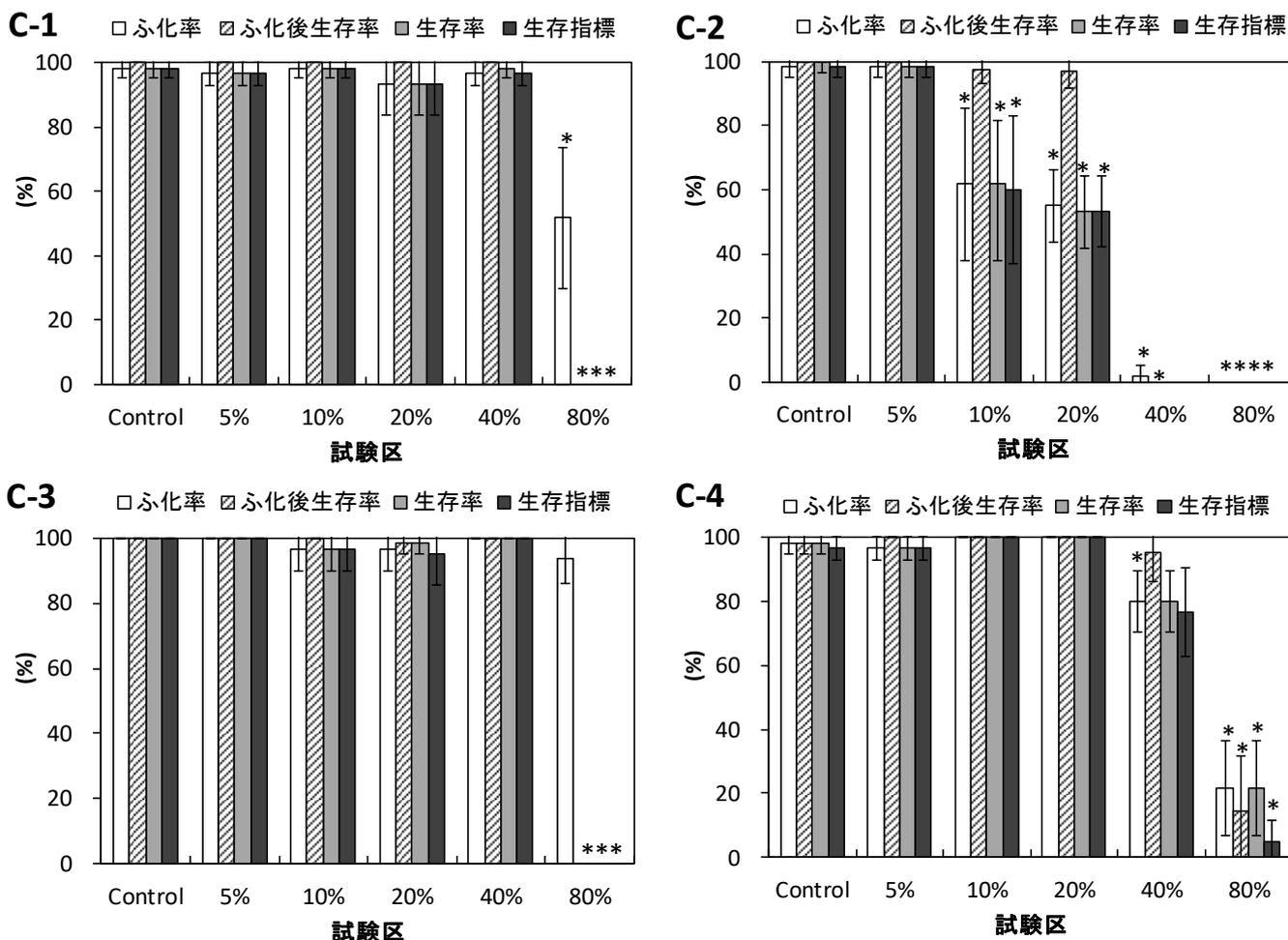
表 5 排水経路別調査における魚類試験結果

| 年度  | 試料名 | NOEC (%) |        |     |      | TU=100/NOEC  |        |       |       |
|-----|-----|----------|--------|-----|------|--------------|--------|-------|-------|
|     |     | み化率      | み化後生存率 | 生存率 | 生存指標 | み化率          | み化後生存率 | 生存率   | 生存指標  |
| H29 | C-1 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25         | 1.25   | 1.25  | 1.25  |
|     | C-2 | 5        | 20     | 5   | 5    | 20           | 5      | 20    | 20    |
|     | C-3 | 20       | 80     | 20  | 20   | 5            | 1.25   | 5     | 5     |
| H30 | C-1 | 40       | 40     | 40  | 40   | 2.5          | 2.5    | 2.5   | 2.5   |
|     | C-2 | 5        | 20     | 5   | 5    | 20           | 5      | 20    | 20    |
|     | C-3 | 80       | 40     | 40  | 40   | 1.25         | 2.5    | 2.5   | 2.5   |
|     | C-4 | 20       | 40     | 40  | 40   | 5            | 2.5    | 2.5   | 2.5   |
| 年度  | 試料名 | IC50 (%) |        |     |      | TUc=100/IC50 |        |       |       |
|     |     | み化率      | み化後生存率 | 生存率 | 生存指標 | み化率          | み化後生存率 | 生存率   | 生存指標  |
| H29 | C-1 | >80      | >80    | >80 | >80  | <1.25        | <1.25  | <1.25 | <1.25 |
|     | C-2 | 7.6      | 28     | 7.6 | 7.6  | 13           | 3.5    | 13    | 13    |
|     | C-3 | 43       | >80    | 44  | 43   | 2.3          | <1.25  | 2.2   | 2.3   |
| H30 | C-1 | 81       | 57     | 57  | 51   | 1.2          | 1.8    | 1.8   | 2.0   |
|     | C-2 | 17       | 25     | 16  | 17   | 5.8          | 3.9    | 6.2   | 6.0   |
|     | C-3 | >80      | 57     | 57  | 57   | <1.25        | 1.8    | 1.8   | 1.8   |
|     | C-4 | 58       | 64     | 50  | 50   | 1.7          | 1.6    | 2.0   | 2.0   |

213



214 図7 平成29年度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）  
 215 \*は対照区（Control）に対して有意差があることを示す（ $p < 0.05$ ）。  
 216



217 図 8 平成 30 年度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)  
 218 平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 219  
 220

221 3) 化学分析による水質測定結果

222 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  
 223 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  
 224 気伝導度) の測定を行った。

225 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。

- 226 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- 227 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- 228 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 229 について ICP-MS を用いて測定した。
- 230 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 231 について 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 232 に換算した。

233  
 234 表 6 に基本水質項目の測定結果をまとめた。C-1 は塩分濃度が高く、藻類およびミジンコに対す  
 235 る影響が懸念される。C-2 は洗剤特有の白濁・泡立ちがみられ、平成 29 年度、30 年度ともに全有  
 236 機炭素 (TOC) およびアンモニア濃度が高かった。平成 29 年度の C-3 は C-1 と C-2 を 13:3 で混合  
 237 したものであるが、TOC は希釈効果によって推定される値 (13.4 mg/L=3.53×13/16+56.1×3/16)  
 238 とほぼ同じであった。平成 30 年度は実際の合流点から採取したため、C-2 の流入比率が低く、C-3  
 239 の値は C-1 とほぼ同じであった。C-4 の空調排水は塩分および TOC が高いことが分かった。C-4 以  
 240 外に TOC 発生源がなかったとして、C-1 における C-4 の排水量比を計算すると 4.7%になる。実際  
 241 は工程排水にも TOC 発生源があると考えられることから、採取時の C-4 の C-1 に対する排水量比

242 は4.7%未満であると推定される。

243 金属類に関わる排水基準はすべて適合していた（表7）。すべての地点でニッケルがミジンコ、  
 244 亜鉛が藻類およびミジンコに対する影響が懸念されるレベルで検出された。ただし、有機物濃度が  
 245 高いため、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  
 246 ある。他の経路と比べてC-4の鉄、銅、亜鉛、鉛濃度が高いが、TOCから推定される排水量比(<4.7%)  
 247 から考えると、C-1およびC-3におけるこれらの金属濃度はC-4だけでは説明できないため、他の  
 248 経路にもこれらの金属が含まれていると考えられる。特に平成30年度は亜鉛がすべての経路で200  
 249 μg/Lレベルで検出されたが、C-2の使用化学物質には亜鉛は含まれないと考えられるため、工業用  
 250 水自体に含まれている可能性についても確認する必要があるだろう。

251  
252

表6 排水経路別調査における基本水質項目

| 年度  | 試料名 | pH <sup>a</sup> | 溶存酸素<br>mg/L | 電気伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----|-----|-----------------|--------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------------|
| H29 | C-1 | 7.75            | 8.09         | 180.2         | 0.09                 | 36.0                         | 0.03                      | 3.53         | ND                             |
|     | C-2 | 7.29            | 6.32         | 26.6          | 0.01                 | 23.9                         | ND                        | 56.1         | 3.12                           |
|     | C-3 | 7.49            | 7.90         | 155.9         | 0.08                 | 34.1                         | 0.03                      | 13.3         | 0.56                           |
| H30 | C-1 | 7.4             | 9.1          | -             | 0.06                 | 51.7                         | <0.02                     | 3.8          | 0.5                            |
|     | C-2 | 7.2             | 6.8          | -             | 0.02                 | 29.1                         | <0.02                     | 52.4         | 4.4                            |
|     | C-3 | 7.2             | 8.7          | -             | 0.04                 | 37.7                         | <0.02                     | 4.1          | 0.7                            |
|     | C-4 | 7.8             | 8.7          | -             | 0.04                 | 158.4                        | <0.02                     | 80.4         | 0.1                            |

253 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

254 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)<sup>1)</sup>

255 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

256 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

257  
258

表7 排水経路別調査における溶存金属類濃度 (μg/L)

| 年度   | 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         |
|------|-----|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------------|
| H29  | C-1 | ND    | 33.1   | 1.10  | 50.5   | 61.0   | 1.60  | 5.86         |
|      | C-2 | ND    | 159.8  | 0.438 | 8.32   | 22.3   | 0.718 | 2.14         |
|      | C-3 | ND    | 66.6   | 0.997 | 43.1   | 56.7   | 1.43  | 5.44         |
| H30  | C-1 | 0.002 | 38.3   | 2.48  | 242    | 31.1   | 5.79  | 5.88         |
|      | C-2 | ND    | 321    | 0.980 | 10.5   | 47.2   | 0.912 | 6.31         |
|      | C-3 | 0.001 | 33.3   | 1.15  | 150    | 50.0   | 3.41  | 4.01         |
|      | C-4 | 0.009 | 40.0   | 2.60  | 32.1   | 249    | 1.05  | 4.30         |
| 排水基準 |     |       |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 | なし    | 1,000~2,000* |
|      | 試料名 | 銅     | 亜鉛     | ヒ素    | セレン    | カドミウム  | 鉛     | ビスマス         |
| H29  | C-1 | 15.4  | 99.5   | 0.346 | 0.065  | 0.059  | 0.102 | ND           |
|      | C-2 | 9.74  | 141    | 0.390 | 0.076  | 0.022  | 0.362 | 0.028        |
|      | C-3 | 14.6  | 107    | 0.268 | 0.065  | 0.036  | 0.214 | 0.0001       |
| H30  | C-1 | 20.8  | 285    | 2.40  | 0.066  | 0.072  | 0.194 | ND           |
|      | C-2 | 22.3  | 222    | 0.494 | 0.004  | 0.038  | 0.935 | 0.092        |
|      | C-3 | 21.6  | 289    | 1.49  | 0.147  | 0.062  | 0.335 | 0.046        |
|      | C-4 | 98.8  | 425    | 1.76  | 0.612  | 0.608  | 4.27  | 0.135        |
| 排水基準 |     | 3,000 | 2,000  | 100   |        | 30     | 100   |              |

259 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

260 (3) 経年変化

261 表 8～10 に平成 27 年度からのすべての試験結果を地点別にまとめた。比較のため、図 9 に藻類  
 262 の生長阻害率、図 10 にミジンコの繁殖阻害率、図 11 に魚類の生存指標の濃度反応曲線を示す。

263 藻類に対する影響は、各年度の最終放流口（表 8 の水色網掛部分。平成 27 年度のみ C-1、以降  
 264 は C-3）において、平成 28 年度を除き TU>20 であった。4 回中 3 回の頻度で TU>20 であり、平成  
 265 29 年度から 2 年連続しているため、藻類に対する原因究明調査や影響低減策の実施が推奨される。  
 266 IC50 および濃度反応曲線で見ると、C-1 の影響は平成 27 年度と平成 29 年度ではほぼ同程度で、平成  
 267 30 年度はやや減少したことが分かった。C-2 の影響は平成 29 年度と比べて平成 30 年度は 5-20%濃  
 268 度区で減少していた。平成 30 年度の経路別調査では C-1 と C-3 は同程度の影響を示したことから、  
 269 C-2 の影響はほとんど無視できると考えられ、C-3 での経年変化は C-1 とほぼ同じ傾向を示すと推  
 270 定される。

271 ミジンコに対する最終放流口での TU は 1.25～10 で変動していた。C-1 での影響は TU=2.5～5  
 272 で、濃度反応曲線で見るとばらつきが大きい。平成 27 年度以降、減少傾向にあることが分かつ  
 273 た。C-2 の影響は藻類と同様に平成 29 年度と比べて平成 30 年度はわずかに減少した。平成 29 年  
 274 度の C-3 は C-2 の影響を過大に評価していたとみなし、実際には C-1 と同程度の影響であったと  
 275 すると、最も影響の低かった平成 28 年度以外はほとんど変わっていないと考えられる。

276 魚類に対する最終放流口での TU は、平成 27 年度のみ TU>20 を示したが、その後は TU=1.25～  
 277 5 と小さくなった。平成 30 年度の経路別調査から、C-2 はほとんど C-3 には影響せず、C-1 と C-3  
 278 は同程度の影響であったと推定される。よって C-1 および C-3 では、平成 28・29 年度はほぼ影響  
 279 を示さず、平成 30 年度にやや影響が増加したと考えられる。C-2 の影響は、藻類・ミジンコと同  
 280 様に平成 30 年度にやや低減した。よって C-2 では、平成 29 年度の経路別調査の結果を受けて、汚  
 281 泥の引き抜きを適切に実施するなど処理性能の向上を図った（3（2）後述）効果があった可能性  
 282 がある。

283  
 284  
 285

表 8 生物影響の経年変化（H25、H28、H29）

| 採取<br>地点 | 年度               | TU (=100/NOEC) |      |                 | TUc (=100/IC50) |       |                 |
|----------|------------------|----------------|------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|
|          |                  | 藻類             | ミジンコ | 魚類 <sup>a</sup> | 藻類              | ミジンコ  | 魚類 <sup>a</sup> |
| C-1      | H27              | >20            | 5    | >20             | 3.7             | 4.3   | 23              |
|          | H29              | >20            | 5    | 1.25            | 4.3             | 2.0   | <1.25           |
|          | H30              | >20            | 2.5  | 2.5             | 1.7             | 1.5   | 2.0             |
| C-2      | H29              | >20            | >20  | 20              | 17              | >20   | 13              |
|          | H30              | >20            | >20  | 20              | 6.7             | 22    | 6.0             |
| C-3      | H28              | 2.5            | 2.5  | 1.25            | <1.25           | <1.25 | <1.25           |
|          | H29 <sup>b</sup> | >20            | 10   | 5               | 4.2             | 6.1   | 2.3             |
|          | H30              | >20            | 5    | 2.5             | 1.9             | 2.5   | 1.8             |

286 a: 生存指標, b: C-1 と C-2 を 13:3 で混合したもの。

287  
 288

表 9 基本水質項目の経年変化

| 採取地点 | 年度  | 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<br>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                 |
| C-1  | H27 | 6.9  | 9.3  | NA    | 0.04            | 38                     | 0.06              | 3.6          | 0.268                 |
|      | H29 | 7.75 | 8.09 | 180.2 | 0.09            | 36.0                   | 0.03              | 3.53         | ND                    |
|      | H30 | 7.4  | 9.1  | -     | 0.06            | 55.7                   | <0.02             | 3.8          | 0.5                   |
| C-2  | H29 | 7.29 | 6.32 | 26.6  | 0.01            | 23.9                   | ND                | 56.1         | 3.12                  |
|      | H30 | 7.2  | 6.8  | -     | 0.02            | 30.4                   | <0.02             | 52.4         | 4.4                   |
| C-3  | H28 | 7.2  | 10.6 | NA    | 0.05            | 51                     | <0.02             | 2.6          | <0.1                  |
|      | H29 | 7.49 | 7.90 | 155.9 | 0.08            | 34.1                   | 0.03              | 13.3         | 0.56                  |
|      | H30 | 7.2  | 8.7  | -     | 0.04            | 40.2                   | <0.02             | 4.1          | 0.7                   |

290 NA: 測定なし、ND: 検出下限値未満

291

292

293

表 10 金属類の経年変化

| 採取地点 | 年度  | 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           |
|------|-----|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| C-1  | H27 | -            | 19.6        | 0.92        | 51.4         | 37.2         | 3.68         | <b>6.60</b>    |
|      | H29 | ND           | 33.1        | 1.10        | 50.5         | <b>61.0</b>  | 1.60         | 5.86           |
|      | H30 | <b>0.002</b> | 38.3        | <b>2.48</b> | <b>242</b>   | 31.1         | <b>5.79</b>  | 5.88           |
| C-2  | H29 | ND           | 160         | 0.438       | 8.32         | 22.3         | 0.718        | 2.14           |
|      | H30 | ND           | 321         | 0.980       | 10.5         | 47.2         | 0.912        | 6.31           |
| C-3  | H28 | ND           | 38.1        | 1.09        | 13.2         | 36.5         | 0.49         | 2.87           |
|      | H29 | ND           | <b>66.6</b> | 0.997       | 43.1         | 56.7         | 1.43         | 5.44           |
|      | H30 | 0.001        | 33.3        | 1.15        | 150          | 50.0         | 3.41         | 4.01           |
| 排水基準 |     |              |             | 2,000       | 10,000       | 10,000       |              | (1,000~2,000)* |
| 採取地点 | 年度  | 銅            | 亜鉛          | ヒ素          | セレン          | カドミウム        | 鉛            | ビスマス           |
| C-1  | H27 | 6.46         | 51.4        | 0.241       | -            | 0.004        | 0.035        | -              |
|      | H29 | 15.4         | 99.5        | 0.346       | 0.065        | 0.059        | 0.102        | ND             |
|      | H30 | 20.8         | 285         | <b>1.56</b> | 0.066        | <b>0.072</b> | 0.194        | ND             |
| C-2  | H29 | 9.74         | 141         | 0.390       | 0.076        | 0.022        | 0.362        | 0.028          |
|      | H30 | <b>22.3</b>  | 222         | 0.494       | 0.004        | 0.038        | <b>0.935</b> | <b>0.092</b>   |
| C-3  | H28 | 7.78         | 63.5        | 0.576       | -            | 0.056        | 0.418        | -              |
|      | H29 | 14.6         | 107         | 0.268       | 0.065        | 0.036        | 0.214        | ND             |
|      | H30 | 21.6         | <b>289</b>  | 0.963       | <b>0.147</b> | 0.062        | 0.335        | 0.046          |
| 排水基準 |     | 3,000        | 2,000       | 100         |              | 30           | 100          |                |

294

295

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

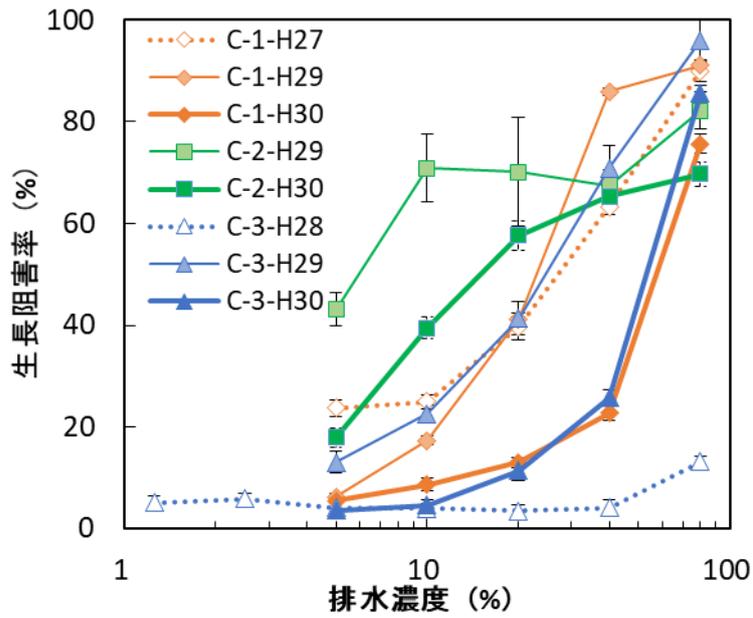


図9 藻類の生長阻害率の経年変化 (平均値±標準偏差)

296  
297  
298

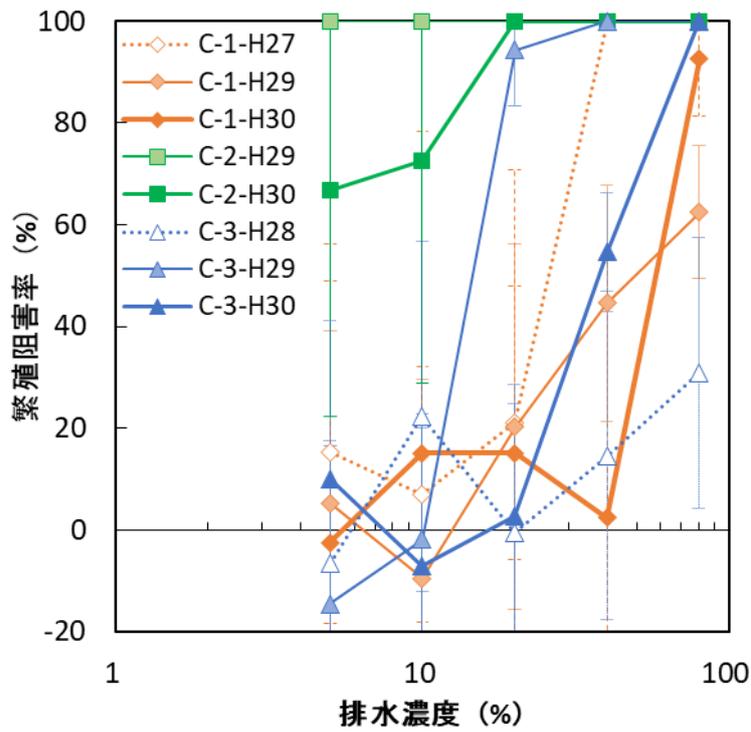


図10 ミジンコの繁殖阻害率の経年変化 (平均値±標準偏差)

299  
300

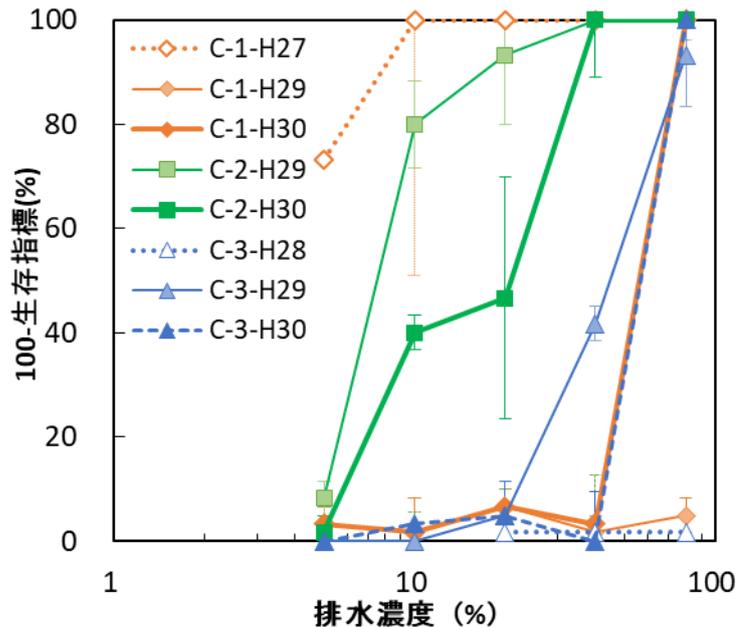


図 11 魚類の 100-生存指標(%)の経年変化

301  
302  
303  
304  
305

(4) 原因候補物質に関する考察

306 排水経路別調査および経年変化の傾向から、藻類およびミジンコに対する C-2 の排水の影響は  
307 大きいものの、C-1 と合流後は希釈および緩和されて C-1 と同程度の影響しかみられないことか  
308 ら、主要な原因化学物質の発生源は C-1 にあると考えられる。

309 C-1 では藻類に対し継続して TU>20 となる影響がみられたため、原因候補物質に関する考察を  
310 行う。現時点での水質測定結果から、候補として銅と亜鉛および塩分が挙げられた。排水中の濃度  
311 を各物質の生物応答試験による NOEC (国環研データ<sup>3)</sup> 他) で割った TU は、平成 27 年度の銅と  
312 塩分を除き 1 を超過しており、原因候補物質であると考えられる (表 11)。ただし、有機物濃度が  
313 比較的高いため、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  
314 必要とされる。また、①各物質の TU およびその総和では排水の TU に及ばないこと、②濃度反応  
315 曲線で比較すると、平成 30 年度を除いて、排水影響が銅および亜鉛単独の影響より上回っている  
316 こと (図 12)、③排水中濃度を各物質の IC50 で割った TUc と排水の TUc の間に正の相関がみられ  
317 ないこと (図 13) から、これらの金属以外に、経年変化の原因となった物質が存在すると考えら  
318 れる。

319 また、銅と亜鉛が相加的に作用した仮定して、各金属の生物応答試験と排水中の各物質の濃度か  
320 ら、排水中のこれらの金属による複合影響の予測を行った (図 14)<sup>3)</sup>。平成 29 年度の結果は予測  
321 値より実測値の濃度反応曲線がやや上回っており、やはり他の原因化学物質が存在することが示  
322 唆される。一方、平成 30 年度の結果は予測値が実測値を上回っており、排水に含まれる溶存有機  
323 物などの要因によって金属類の影響が緩和されたと考えられる。

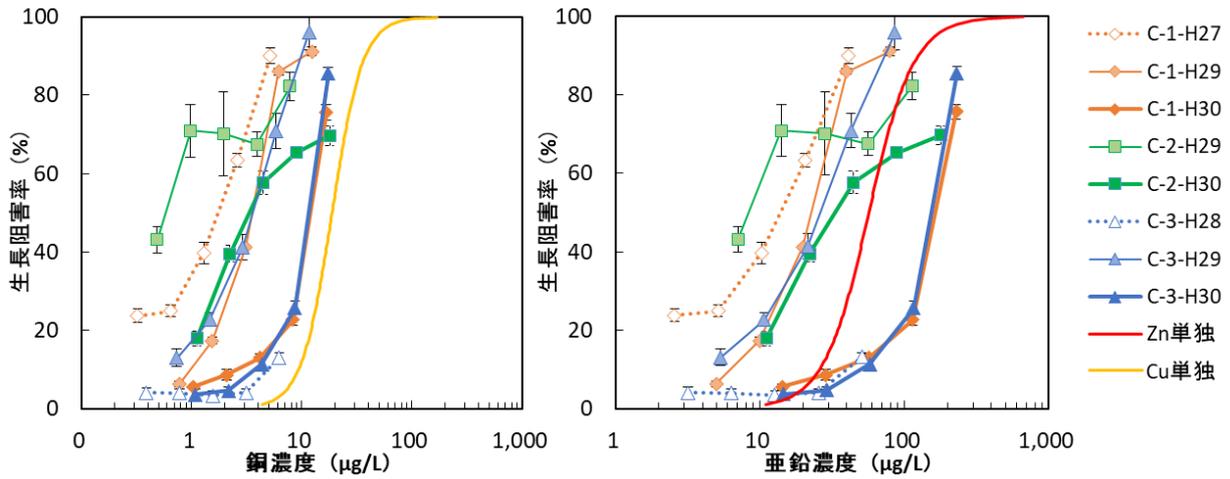
324 C-2 では、C-1 と同様に排水影響が銅および亜鉛による影響を大きく上回っているため (図 12)、  
325 使用化学物質の影響があると考えられる。

326  
327

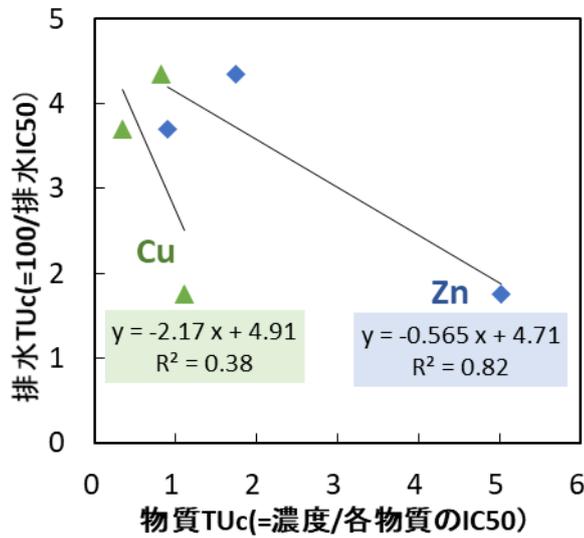
表 11 C-1 排水中の Cu、Zn、塩分の TU (=濃度/NOEC) および排水の TU (藻類)

| 調査年度 | TU <sub>Cu</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>塩分</sub> | TU 合計 | TU 排水 |
|------|------------------|------------------|------------------|-------|-------|
| H27  | 0.9              | 3.4              | 0.7              | 5.0   | >20   |
| H29  | 2.2              | 6.5              | 1.5              | 10    | >20   |
| H30  | 2.7              | 19               | 1.0              | 23    | >20   |

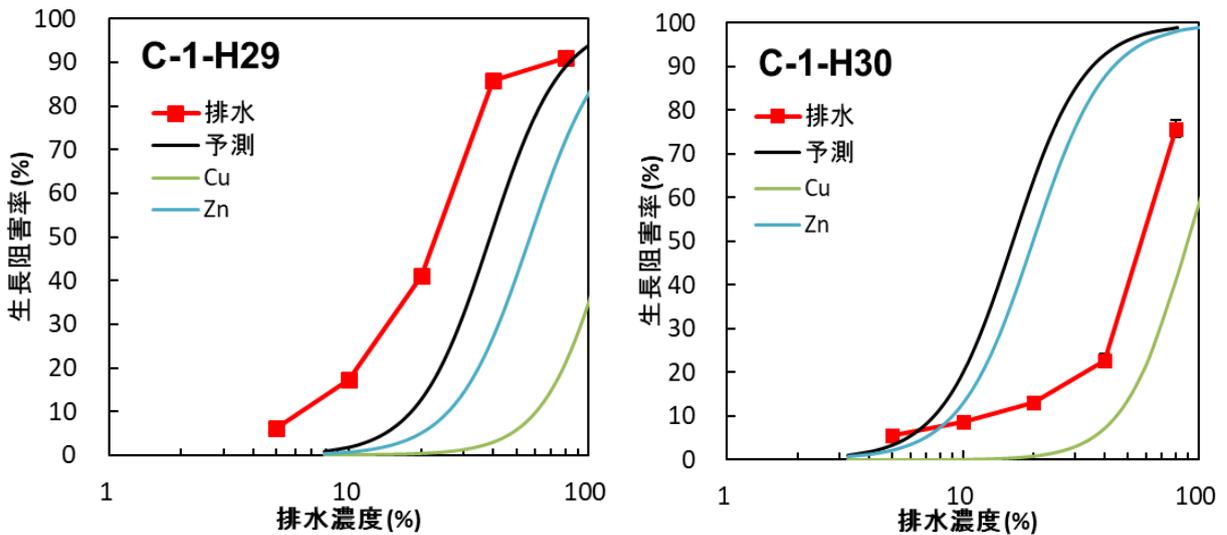
328



329  
330 図 12 排水（横軸は排水中の金属類濃度）と銅（左）および亜鉛（右）単独の濃度反応曲線  
331



332  
333 図 13 C-1 排水の藻類に対する TUc (100/IC50) と  
334 排水中の銅および亜鉛の TUc (濃度/各物質の IC50) の相関図  
335



336  
337 図 14 銅 (Cu) と亜鉛 (Zn) による相加影響予測値と  
338 排水影響実測値（藻類：C-1-H29、C-1-H30）との比較  
339 各物質による曲線は、排水中の濃度における各物質単独による予測生長阻害率を示す。  
340

341 C-4 では藻類およびミジンコに対する影響が大きく (TU>20)、未処理のまま C-1 に合流するた  
342 め、C-1 において C-4 の影響が支配的である可能性がある。ただし C-1 採取時の C-4 の流入量は不  
343 明であり、コンポジット採水時の記録からも C-4 の水質は日間で変動している可能性があるため、  
344 定量的な比較は難しい。さらに、同じ殺菌剤が使用されているボイラー排水も、使用量と排水量比  
345 から C-4 の 1/4 程度の寄与があると考えられる。C-1 での影響がこの殺菌剤で説明できることを裏  
346 付けるためには、化学分析によって確認することが望ましいが、物質の CAS は非公表のため、使  
347 用されている薬剤を入手して分析手法を確立するプロセスが必要となるだろう。  
348  
349

#### 350 (5) 放流先における影響の推定

351 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、放流先河川の直上流の低水流量<sup>1</sup>をもとに  
352 排水の希釈率 (=排水量 / (排水量 + 河川流量)) を算出すると、平均排水量での希釈率は 62 倍 (排  
353 水量比 1.6%)、最大排水量での希釈率は 26 倍 (排水量比 3.9%) であった。TU は排水を無影響濃  
354 度にするために必要な希釈率を意味するが、本排水の最大 TU は藻類に対する >20 であり、希釈率  
355 より十分に小さいかどうか正確なところは不明である。平成 30 年度の場合、最小排水濃度 5%に  
356 おける阻害率は 3.6%と小さいため、20 倍希釈されれば十分であるとすれば、単純に河川水による  
357 希釈効果だけで考えると、放流先では藻類に対する影響は懸念されるレベルにはないと考えられ  
358 る。  
359

---

<sup>1</sup> 一年を通じて 275 日はこれを下らない流量 (事業者より提供)

#### 360 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

##### 361 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 362 ・ 過去、定期測定や行政の立入測定では、水質規制上は全く問題なかったが、生物影響が高いこ  
363 とは意外であった。
- 364 ・ 本事業によって、無負荷として排水している空調排水が、生物に影響している可能性を知るこ  
365 とが出来た。ただし、原因候補物質として推定された殺菌剤は設備維持に不可欠であり、多く  
366 の一般企業でも使用されていることから、使用を止めることは難しいと感じている。
- 367 ・ また、平成 29 年度の排水経路別調査により新規工程排水 (C-2) の生物影響が大きく、浄化槽  
368 の水質状態 (処理能力) が時間経過により低下している可能性が判明した。

##### 370 (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組

371 平成 29 年度の排水経路別調査により、生物影響の大きかった新規工程排水 (C-2) では、一時  
372 的に浄化槽の処理性能が低下していた可能性あり、適度に液抜きを行うこととした (→平成 30 年  
373 度に影響がやや低減した)。

##### 375 (3) 今後の取組予定

- 376 ・ 現時点では、具体的な取組は実施していないが、今回の結果で原因が特定できれば、対象物質  
377 の削減や代替等の検討を進めて行きたい。
- 378 ・ 空調排水の原因候補として推定された殺菌剤については、今後、影響低減策が必要となった場  
379 合、使用量低減などの最適化対応の可能性はあるが、代替品の開発推進などが進まなければ、  
380 完全な対応は出来ないと考えている。また、必要性から何らかの対応緩和措置が必要ではない  
381 か。
- 382 ・ 別途、排水のリサイクル率向上活動を進めており、現状約 60%から最終的には 100%回収を検  
383 討している。

##### 385 (4) 試験結果の活用・情報発信等

386 現時点では、対外向けの報告等に使用していないが、法整備化の進展・社内目標化の状況によっ  
387 て、対外発信を検討していこうと考えている。

##### 389 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 390 ・ 試験結果の解釈については、専門知見を有する機関の協力が必要となる。特に、生物影響があ  
391 るという結果が出た場合に、何が (薬品や物質) 影響するのかを特定するには、かなりの専門  
392 的な知識が必要であり、事業者独自での対応は難しい。専門業者の支援を得て、原因を特定し  
393 ていくため時間と費用は増加すると思われる。

#### 396 5. 本事例のまとめ

397 C 事業場の排水は平成 27 年度と平成 28 年度で生物影響が大きく異なっており、排水経路の変更が  
398 影響した可能性が考えられたことから、排水経路別調査を行った。平成 29 年度に工程排水 (C-1 : 平  
399 成 27 年度採取地点)、新規工程排水 (C-2)、合流後排水 (C-3、平成 28 年度採取地点、流量比 13 : 3  
400 に基づき C-1 と C-2 を混合したもの) をそれぞれ試験に供したところ、藻類はすべての排水に対し  
401 TU>20 の影響がみられ、C-2>C-1=C-3 の順で影響が強かった。ミジンコおよび魚類に対しては、C-  
402 2 の影響は C-1 で希釈されて低減されるものの、C-3 では C-1 と比べて増加することが分かった (C-  
403 2>C-3>C-1)。平成 30 年度に C-2 の排水量を再確認したところ、C-2 の排水量比は C-3 の 0.15%に  
404 過ぎず、平成 29 年度の C-3 の結果は C-2 の影響を過大評価していたことが分かった。各経路の試験  
405 を再度実施したところ、藻類は平成 29 年度と同様にすべての排水経路で TU>20 で地点間の傾向は同  
406 じであった (C-2>C-1=C-3)。ミジンコおよび魚類に対しても、藻類と同様に C-3 の影響は C-1 とほ  
407 ぼ同じかやや緩和されていた。よって、新規工程排水 C-2 の影響は大きいものの排水量は小さいた  
408 め、最終放流口では既存の工程排水 C-1 の影響が大きいと推定された。

409 C-1 の原因候補物質として、塩分、銅、亜鉛の寄与が考えられるほか、使用化学物質情報の確認に

410 より、藻類への影響が著しい殺菌剤が空調・ボイラー排水に使用されており、これが未処理のまま工  
411 程排水の処理後に簡潔的に流入していることが判明した。このうち、空調排水をコンポジット採取し  
412 て試験したところ、藻類およびミジンコに対し  $TU > 20$  の影響があり、最終放流口における影響の発  
413 生源である可能性が示された。

414 排水の放流直下における希釈倍率は 26~62 倍であり、放流先では藻類に対する影響は希釈されて  
415 懸念されるレベルにはないと考えられる。

416  
417

## 418 6. 参考文献

- 419 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
420 43-53.
- 421 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
422 EPA/833B-99/002.
- 423 3) 国立環境研究所 (2018) 平成 29 年度化学物質複合影響評価手法確立のための生物試験等実施業  
424 務報告書, 環境省請負業務.

D 事業場  
(ゴム製品製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 3  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 4  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 4  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 4  |
| 6  | 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..... | 5  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 5  |
| 8  | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 6  |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 6  |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 6  |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 8  |
| 12 | (3) 原因候補物質に関する考察.....                       | 9  |
| 13 | (4) 放流先における影響の推定.....                       | 10 |
| 14 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 11 |
| 15 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 11 |
| 16 | (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組.....        | 11 |
| 17 | (3) 今後の取組予定.....                            | 11 |
| 18 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 11 |
| 19 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 11 |
| 20 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 11 |
| 21 | 6. 参考文献.....                                | 11 |
| 22 |                                             |    |
| 23 |                                             |    |

24 1. 事業場の概要

25 D 事業場ではゴム製品等を製造しており、生産工程では界面活性剤、洗浄剤、潤滑油等の化学物  
 26 質を使用している（表 1）。事業場内には工程系排水と生活系排水の 2 系統があり、それぞれ排水  
 27 処理されてから合流し、pH 調整後、河川放流される（図 1）。  
 28  
 29

表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                                                |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | D                                                                              |
| 業種                       | ゴム製品製造業                                                                        |
| 主な製造品目等                  | ゴム製品等                                                                          |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 非公表                                                                            |
| 生産工程のフロー                 | 非公表                                                                            |
| 利用水源                     | 井水、上水                                                                          |
| 水濁法等の排水規制                | 水濁法適用対象(自主測定項目: pH、BOD、SS、ルマルヘキサン抽出物質(鉍物油)、ルマルヘキサン抽出物質(動植物油)、亜鉛、チウラム、アンモニア態窒素) |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 360.6(最大 424.9)工程内排水 170.9+生活系排水 190                                           |
| 排出放流先                    | 河川                                                                             |
| 排水処理方式                   | 生物処理(活性汚泥法)、凝集沈殿、逆浸透膜処理、加圧浮上処理、中和処理、等(図 1)                                     |
| 排水処理フロー<br>(図 1)         | ・工程系排水: 活性汚泥処理、加圧浮上処理等<br>・生活系排水: 活性汚泥処理<br>→合流後、pH 調整→放流                      |
| 排水処理で使用する薬剤              | ・凝集剤(ポリ塩化アルミニウム、高分子凝集剤)<br>・中和剤(水酸化ナトリウム、硫酸)                                   |
| 排水口の数                    | 1 箇所                                                                           |
| 塩素処理                     | なし                                                                             |
| 中和処理                     | あり                                                                             |
| 海水混入                     | なし                                                                             |

30

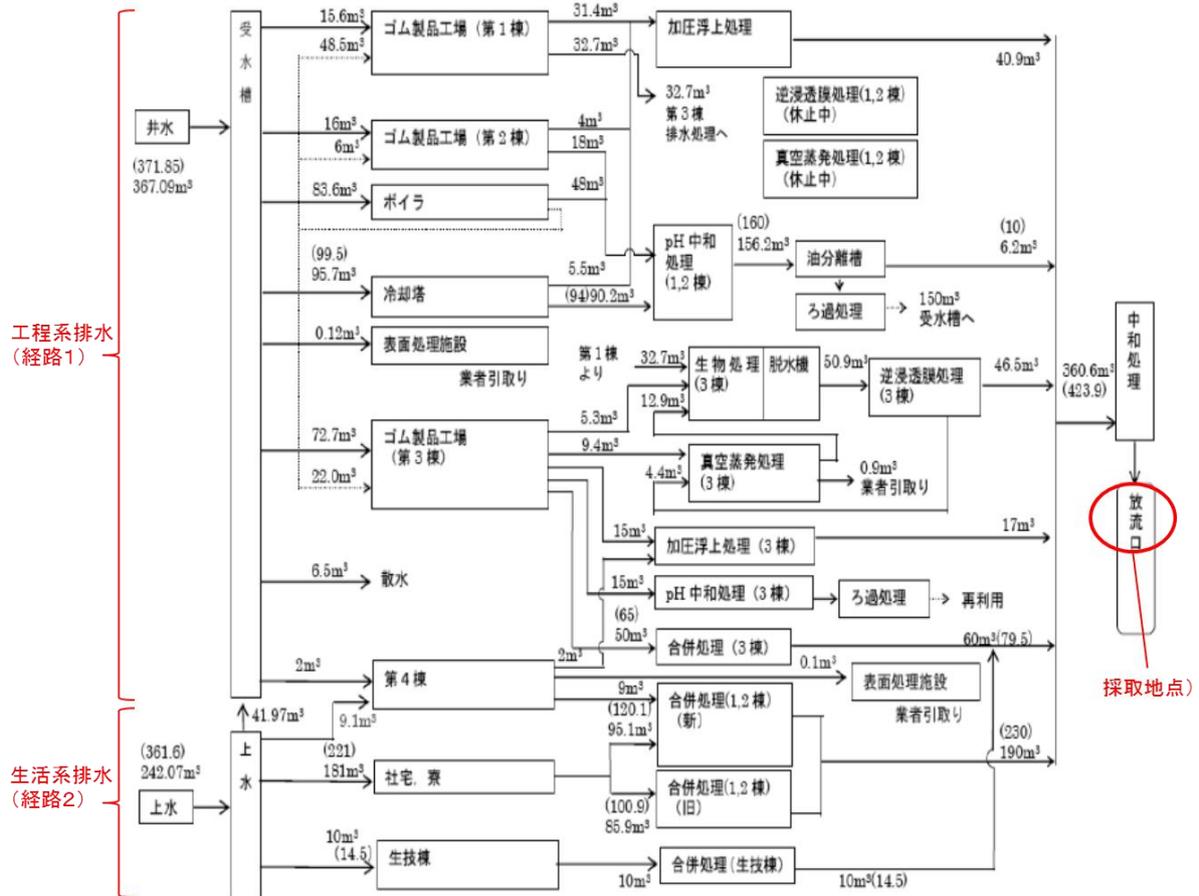


図 1 排水処理フロー図（採水当時）

31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44

## 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

### （1）事業への応募（取組の実施）理由

放流先河川の下流域への排水の生態影響、産業影響の有無を確認するために、生態リスク調査及び WET 試験導入検討を行いたい。

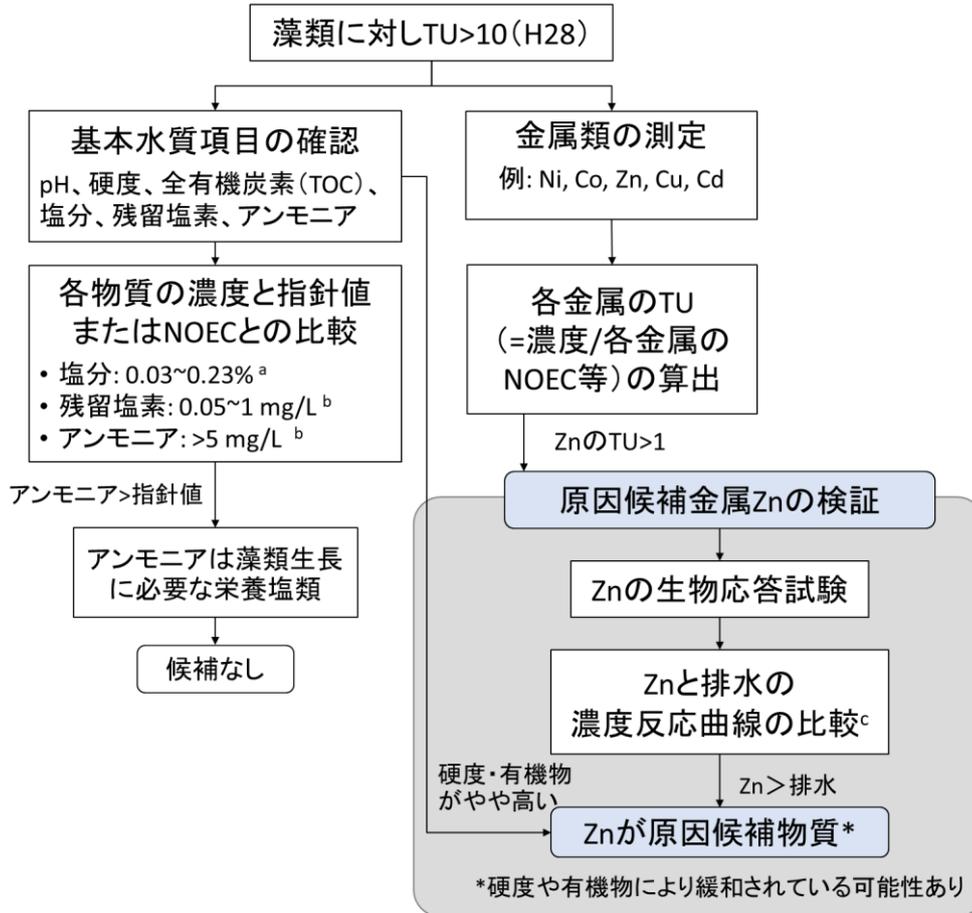
### （2）パイロット事業以前の取組状況

特に実施なし。

45 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

46 (1) 取組の経過の概要

47 図2に取組の経過をフローチャートで示した。平成28年度に生物応答試験等を行ったところ、  
 48 藻類に対し最大無影響濃度 (NOEC) は5%、毒性単位 TU (=100/NOEC(%)) は20となった。水質  
 49 測定結果から、藻類に対する原因候補物質として亜鉛が推定された (ただし亜鉛濃度は排水基準未  
 50 満※である)。事業者から再調査は排水処理設備の更新後に行いたいとの希望があったため、平成  
 51 28年度で調査終了とした。 (※5%程度)  
 52



53

54 図2 D事業場における取組経過のフローチャート

55 a: NaClの生物応答試験によるNOEC<sup>1)</sup>

56 b: USEPA 毒性削減評価ガイドランスによる指針値<sup>2)</sup>

57 c: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が  
 58 複数の場合は複合影響モデルを適用。

59

60

61 (2) 生物応答試験による排水評価

62 1) 採取方法、前処理方法

63 行政による排水基準項目測定を実施している、工程系排水・生活系排水の最終放流口より採取し  
 64 た。表2に排水採取に関する情報をまとめた。排水をプラスチック製ひしゃくで採取し、採水容器  
 65 (プラスチック製 10 L 容コンテナおよび 1 L 容瓶) を 2 回程度洗ってから、気相部分 (ただし取  
 66 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担当する、機関  
 67 2 および国立環境研究所に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

68 冷蔵宅配にて機関 2 および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ  
 69 (目開き約 60 μm) でろ過した後、採取後 36 時間以内に生物応答試験を実施した。藻類試験  
 70 では滅菌のために、さらに孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供し  
 71 た。

72  
73

表 2 採取排水に関する情報

| 試料名          |            | D                  |
|--------------|------------|--------------------|
| 採取地点         |            | 最終放流口              |
| 採取日          |            | 2017/2/1           |
| 採取時間         |            | 14:05-14:15        |
| 採取に使用した器具・装置 |            | プラスチック製ひしゃく        |
| 採取方法         |            | グラブ採水              |
| 状況           | 天候         | 晴れ                 |
|              | 気温         | 12℃                |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 無色<br>無臭           |
|              | 水温         | 17℃                |
|              | pH         | 7.09               |
|              | COD        | 約 13 mg/L (パックテスト) |

74  
75  
76

2) 生物応答試験結果

77 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験(検討案)」(以下、試験法検討案)に基づき、排水  
 78 を各試験用水で 5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 79 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では人工調製水、魚類試験では活性炭ろ過  
 80 した水道水を試験用水に用いた。藻類生長阻害試験では、試験用水である培地の濃度が対照区を含  
 81 め全ての試験区で 20%濃度になるように調整して実施した。各生物応答(藻類:生長速度、ミジン  
 82 コ:産仔数、供試個体の死亡率、魚類:ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標)について、試  
 83 験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度(NOEC(%))を算出し、  
 84 排水を NOEC にするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU (Toxic unit=100/NOEC(%))に換  
 85 算した。また、藻類の生長速度、ミジンコの産仔数については対照区に対する阻害率を算出した。

86

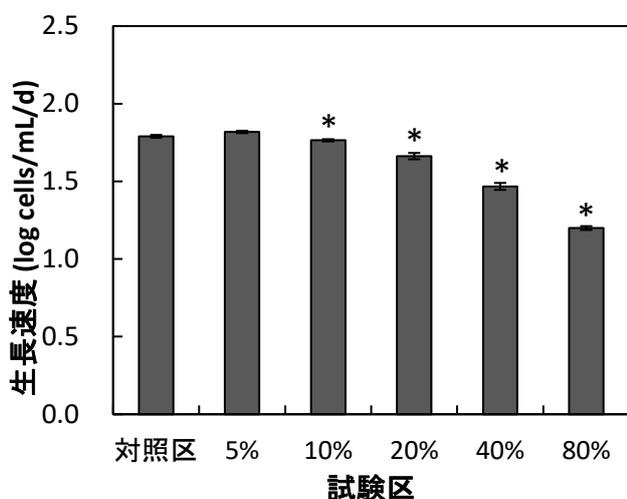
87 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU を表 3 にまとめた。藻類の生長速  
 88 度は濃度依存的に減少し、10%濃度区以上で対照区に対して有意差がみられたため (図 3)、NOEC  
 89 は 5、TU は 20 となった。ミジンコに対しては濃度依存的な供試個体の死亡はみられなかったが、  
 90 80%濃度区で対照区と比べて有意に産仔数が減少した (図 4A)。よって NOEC は 40%、TU は 2.5  
 91 となった。魚類はすべての指標 (ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標) (図 5) について、最  
 92 高濃度 80%でも影響はなかった。

表 3 各生物に対する NOEC および TU

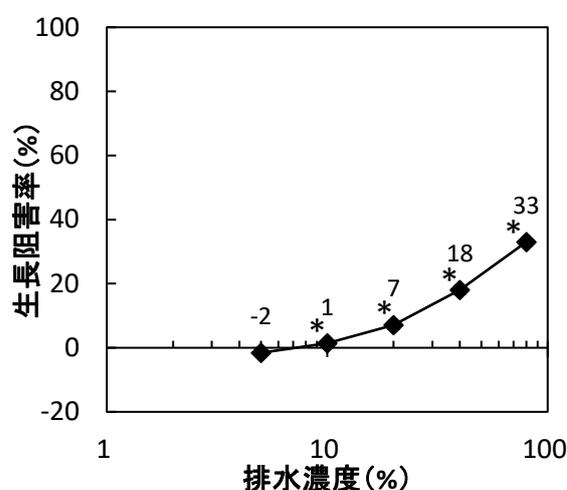
| NOEC |      |     | TU (=100/NOEC) |      |      |
|------|------|-----|----------------|------|------|
| 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |
| 5%   | 40%  | 80% | 20             | 2.5  | 1.25 |

95

A 生長速度



B 生長阻害率



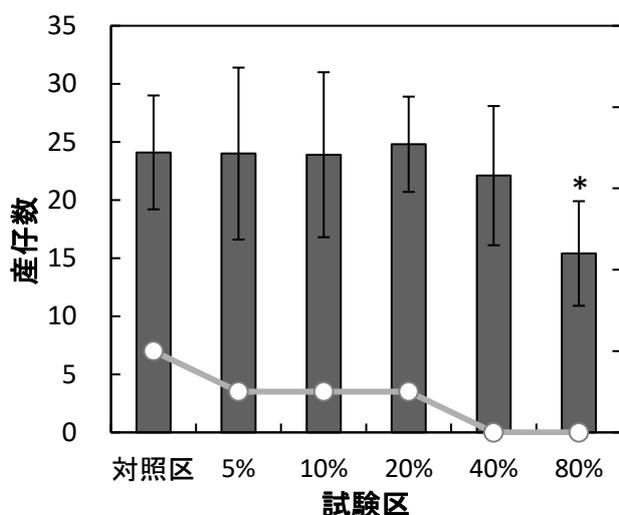
96

図 3 藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率

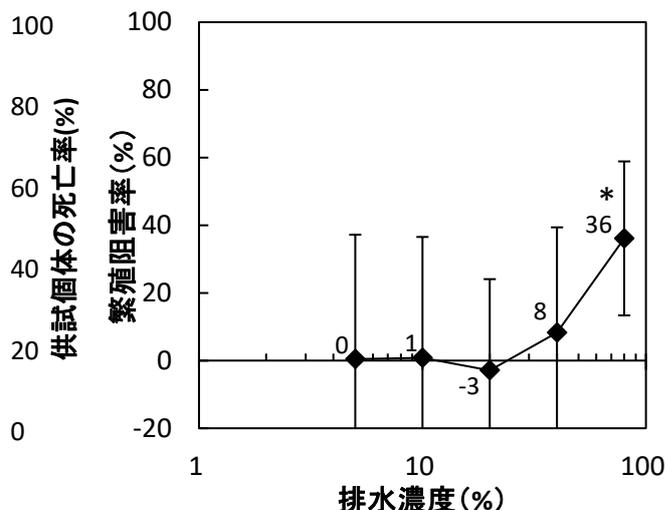
97 平均±標準偏差 (n=3 (対照区は 6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区 (Control)  
 98 に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

99

A 産仔数および供試個体の死亡率



B 繁殖阻害率



100 図 4 ミジンコ繁殖試験結果 : A 産仔数および供試個体の死亡率、B 繁殖阻害率

101 平均±標準偏差 (n=10)、A の縦棒は産仔数、折れ線は供試個体の死亡率、繁殖阻害率は対照区に対する  
 102 産仔数の阻害率、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

103

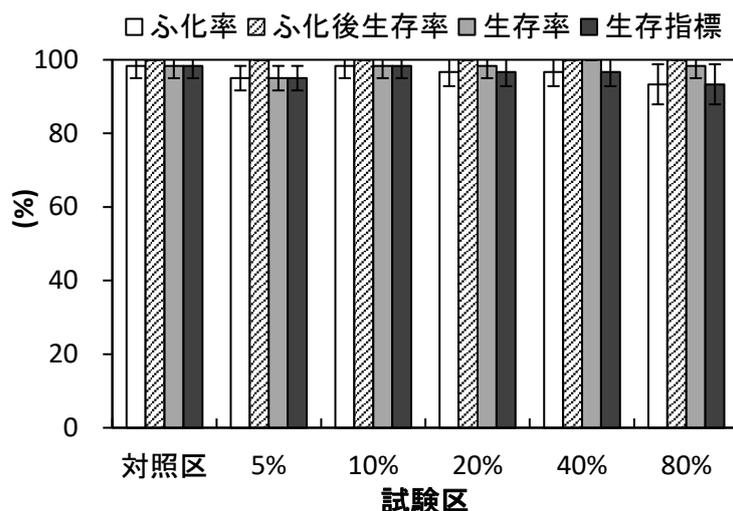


図5 魚類試験結果（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）  
平均±標準偏差（n=4）

### 3) 化学分析による水質測定結果

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（電気伝導度）の測定を行った。

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。

- ・ 全有機炭素 TOC：JIS K 0102 22.1 により測定
- ・ アンモニア：JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- ・ 金属類：親水性 PTFE メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過後、適宜希釈した試料について ICP-MS を用いて測定した。
- ・ 硬度：親水性 PTFE メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過後、適宜希釈した試料について 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（CaCO<sub>3</sub> mg/L）に換算した。

表4に基本水質項目の測定結果をまとめた。米国環境保護庁（USEPA）の毒性削減評価ガイドランスによると、アンモニア濃度が 5 mg/L を超えるとき生物影響（特に魚類）が懸念されるが、本排水は魚類に対し影響を示さなかった（図4）。金属類はすべて排水基準を満たしていたが、亜鉛が藻類およびミジンコに対する影響が単独でも懸念されるレベルで検出された（表5）。

表4 基本水質項目の測定結果

| pH <sup>a</sup> | 溶存酸素<br>mg/L | 電気伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----------------|--------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------------|
| 8.0             | 8.3          | 35            | 0.01                 | 60                           | <0.01                     | 7.6          | 5.2                            |

a: pH 排水基準: 5.8~8.6（海域以外）

b: 塩化ナトリウムの 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)<sup>1)</sup>

c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

表 5 排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 試料名  | ベリリウム | アルミニウム | スカンジウム | クロム   | マンガン   | 鉄      | コバルト  | ニッケル           | 銅     | 亜鉛    |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|----------------|-------|-------|
| D    | ND    | 16.0   | 0.015  | 0.185 | 18.8   | 63.0   | 0.055 | 1.00           | 2.51  | 113   |
| 排水基準 |       |        |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 |       | (1,000~2,000)* | 3,000 | 2,000 |
|      | ヒ素    | イットリウム | モリブデン  | ルテニウム | 銀      | カドミウム  | インジウム | テルル            | 白金    | 鉛     |
| D    | 0.272 | 0.052  | NA     | ND    | ND     | 0.273  | 0.001 | 0.012          | ND    | 0.153 |
| 排水基準 |       |        |        |       |        | 30     |       |                |       | 100   |

ND: Not detected (検出下限値未満) \*一律排水基準 (ニッケルは横浜市・京都市等の横出し基準)

140  
141  
142

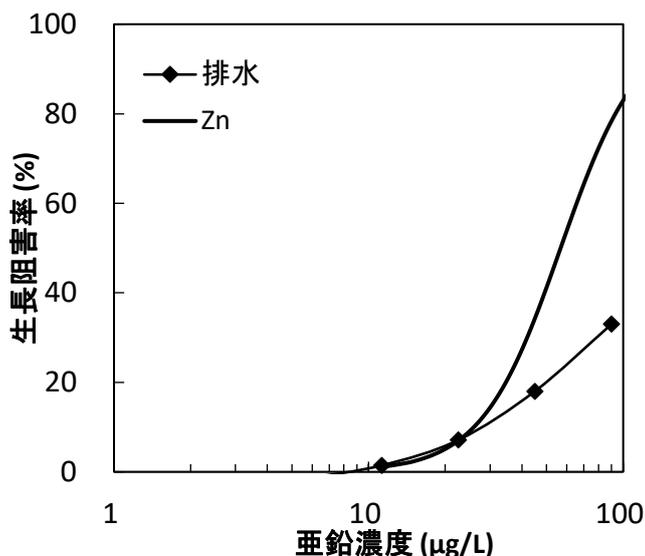
(3) 原因候補物質に関する考察

143  
144  
145  
146  
147  
148  
149

本排水は藻類に対し TU>10 (TU=20) となる影響がみられたため、原因候補物質に関する考察を行う。現時点での水質測定結果から、原因候補物質として亜鉛に挙げられた。なお、アンモニアが指針値を超えるレベルで検出されたが、藻類の生長に必要な栄養塩類であるため、アンモニアは原因候補ではないと考えられる。排水中の亜鉛濃度を亜鉛単独の生物応答試験による NOEC<sup>3)</sup> で割った TU は 7.4 で、1 を超過 (>NOEC) しているため、原因候補物質であると考えられるが、排水の TU より低いため、他の原因候補物質の存在が示唆された。ただし、濃度反応曲線 (横軸は亜鉛濃度、縦軸は生長阻害率) によって、排水中の亜鉛濃度から予測される亜鉛による影響と排水影響を比較すると (図 6)、高濃度側で排水影響は亜鉛による影響 (予測値) より小さかった。これは排水中の有機物や硬度によって亜鉛の影響が緩和されたためであると考えられる。

152  
153  
154  
155  
156  
157  
158

参考までに、ミジンコに対しても同様に原因候補物質に関する考察を行うと、金属類より亜鉛とニッケルが候補に挙げられた (TU 亜鉛=8.3、TU ニッケル=1.1)。ニッケルと亜鉛が相加的に作用したと仮定して複合影響予測を行ったところ<sup>3)</sup>、予測値は実測値より大きく、亜鉛による寄与が大きいと推定された (図 7)。藻類と同様に、有機物等によってこれらの金属の影響が緩和されていると考えられる。金属による影響を裏付けるためには、キレート剤の EDTA を添加して影響が消失するか確認することが考えられる。



159  
160  
161

図 6 排水 (横軸は排水中の亜鉛濃度) および亜鉛単独による濃度反応曲線

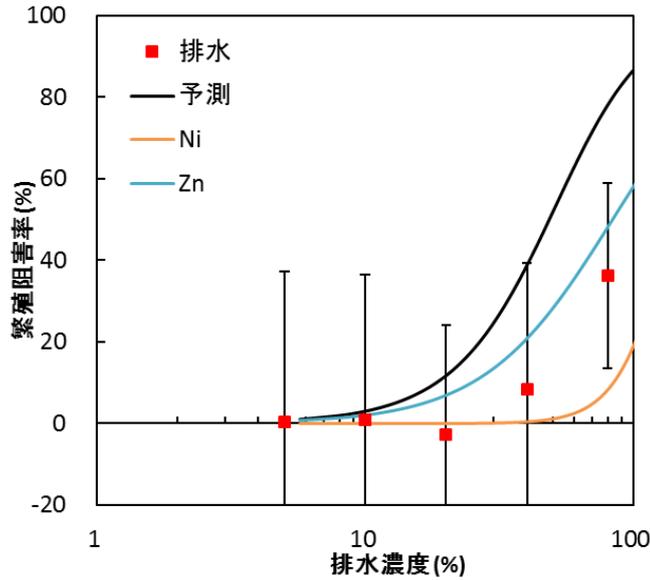


図7 ニッケル(Ni)および亜鉛(Zn)による相加影響予測値と排水実測値との比較（ミジンコ）  
各物質の曲線は、排水中の濃度における各物質単独による予測阻害率を示す。

（4）放流先における影響の推定

放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表6に排水量と放流先河川水量との関係をまとめた。本事業場排水が流入する支流の流量は入手できなかったため、3.5 km 下流で合流する本流の一部区間の低水流量<sup>1</sup> (Q<sub>1</sub>) および濁水流量<sup>2</sup> (Q<sub>2</sub>) との比較を行った。流量情報は国立環境研究所の開発した GIS 多媒体環境動態予測モデル G-CIEMS (Web 公開版 version0.9) 中の河道構造データベースより入手した。低水流量に対する平均排水量の希釈率は376倍、最大排水量での希釈率は316倍、濁水水量に対してはそれぞれ214倍、182倍であった。TUは排水を無影響濃度にするために必要な希釈率を意味するが、本排水の最大TUは藻類に対する20であり、排水の本流合流後の希釈率より十分小さい。よって、単純に河川水による希釈効果だけで考えると、放流先直下での影響は不明であるが、本流合流後は十分希釈されて影響はなくなると考えられる。

表6 排水量と河川流量との関係

| 排水量                 | m <sup>3</sup> /d | m <sup>3</sup> /s | 河川水量                   | 排水量                | 希釈率<br>(Q <sub>x</sub> +V <sub>x</sub> )/V <sub>x</sub> | 排水量比<br>V <sub>x</sub> /(Q <sub>x</sub> +V <sub>x</sub> ) |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 日平均 V <sub>1</sub>  | 361               | 0.004             | 低水流量<br>Q <sub>1</sub> | 日平均 V <sub>1</sub> | 376                                                     | 0.27%                                                     |
| 最大 V <sub>2</sub>   | 425               | 0.005             |                        | 最大 V <sub>2</sub>  | 319                                                     | 0.31%                                                     |
| 河川流量*               |                   | m <sup>3</sup> /s | 濁水流量<br>Q <sub>2</sub> | 日平均 V <sub>1</sub> | 214                                                     | 0.47%                                                     |
| 低水流量 Q <sub>1</sub> |                   | 1.57              |                        | 最大 V <sub>2</sub>  | 182                                                     | 0.55%                                                     |
| 濁水流量 Q <sub>2</sub> |                   | 0.89              |                        |                    |                                                         |                                                           |

\*出典：Web 公開版 G-CIEMS (version0.9) 中の河道構造データベース

<sup>1</sup> 一年を通じて275日はこれを下らない流量、25%点

<sup>2</sup> 一年を通じて355日はこれを下らない流量、3%点

#### 183 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

##### 184 (1) 試験結果についての受け止め・感想

185 (平成 28 年度時)

- 186 ・ 藻類に対する生態影響が定量的に評価され、当事業場排水が少なからず影響を及ぼしている
- 187 ことが見えた。結果を受けて対策の必要性を感じた。
- 188 ・ 従来の水質分析では見えなかった排水の特性と生態へ影響を定量的に評価でき、更なる水質
- 189 改善のきっかけとなった。

190 (平成 30 年度時)

- 191 ・ 排水基準は満たしているが藻類やミジンコに対して軽微な影響があり、継続的な調査が必要
- 192 と認識。排水基準値管理では見えていなかった生物に対しての軽微な影響を把握できた。

193

##### 194 (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組

195 (平成 28 年度時) 工程計排水処理施設の更新。藻類に影響を与える物質の調査と削減対策 (⇒そ

196 の後、事務局より亜鉛が候補であることを報告済み)

197 (平成 30 年度時) 現状未実施。

198

##### 199 (3) 今後の取組予定

200 生物影響が軽微であり、確からしさと変化を経過観察するため、生物応答試験を継続的 (年 1 回

201 程度) に実施していく。特に、来年度 4 月に排水処理施設の更新があり、排水水質が変化すると考

202 えられるので再度生物応答試験を実施したい。

203

##### 204 (4) 試験結果の活用・情報発信等

205 (平成 28 年度時) 環境報告書 (CSR 報告書) での公表は検討中。

206 (平成 30 年度時) 現状未実施。今後、社内関係部署の技術情報として活用予定。

207

##### 208 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 209 ・ 生物応答試験の継続的な実施が必要な場合、コスト負担が大きい。今後の低コスト化が望ま
- 210 しい。

- 211 ・ 試験結果の解釈には専門家による診断や判定ガイドラインが必要 (結果と想定原因の結び付
- 212 けは素人には困難)。専門家による診断やガイドラインの制定を希望する。

- 213 ・ 生態系への影響が定量的に把握でき、今後の排水管理に有効と考える。但し、排水基準とし
- 214 ての適用は影響の確からしさやデータの蓄積が必要と感じた。

215

216

#### 217 5. 本事例のまとめ

218 D 事業場の排水は 10 倍希釈しても藻類に対し影響がみられ、現時点の水質測定結果からは亜鉛が

219 原因候補物質として推定された。排水の放流先 3.5 km 下流の本流河川における希釈率は 376 倍 (低

220 水流量/平均排水量) であり、放流先直下での影響は不明であるが、本流合流後は十分希釈されて影

221 響は無視できるものと考えられる。

222

223

#### 224 6. 参考文献

225 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),

226 43-53.

227 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,

228 EPA/833B-99/002.

229 3) 国立環境研究所 (2018) 平成 29 年度化学物質複合影響評価手法確立のための生物試験等実施業

230 務報告書, 環境省請負業務.



E 事業場  
(冷凍機・温湿調整装置製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 3  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 3  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 3  |
| 6  | 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..... | 3  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 3  |
| 8  | (2) 排水変動調査（週間変動・経年変化）.....                  | 5  |
| 9  | 1) 目的.....                                  | 5  |
| 10 | 2) 採取方法、前処理方法.....                          | 5  |
| 11 | 3) 生物応答試験結果.....                            | 6  |
| 12 | 4) 化学分析による水質測定方法.....                       | 11 |
| 13 | 5) まとめ.....                                 | 12 |
| 14 | (3) 原因究明調査の実施.....                          | 13 |
| 15 | 1) 目的.....                                  | 13 |
| 16 | 2) TIE Phase I（特徴化）.....                    | 13 |
| 17 | 3) TIE Phase II（同定）.....                    | 14 |
| 18 | 4) TIE Phase III（確認）.....                   | 15 |
| 19 | (4) 影響低減策の検討.....                           | 16 |
| 20 | 1) 目的.....                                  | 16 |
| 21 | 2) 方法.....                                  | 16 |
| 22 | 3) 結果と考察.....                               | 18 |
| 23 | (5) 放流先における影響の推定.....                       | 20 |
| 24 | 4. パイロット事業を受けた取組・活用方法・課題.....               | 21 |
| 25 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 21 |
| 26 | (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組.....        | 21 |
| 27 | (3) 今後の取組予定.....                            | 21 |
| 28 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 21 |
| 29 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 21 |
| 30 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 22 |
| 31 | 6. 参考文献.....                                | 22 |
| 32 |                                             |    |

33 1. 事業場の概要

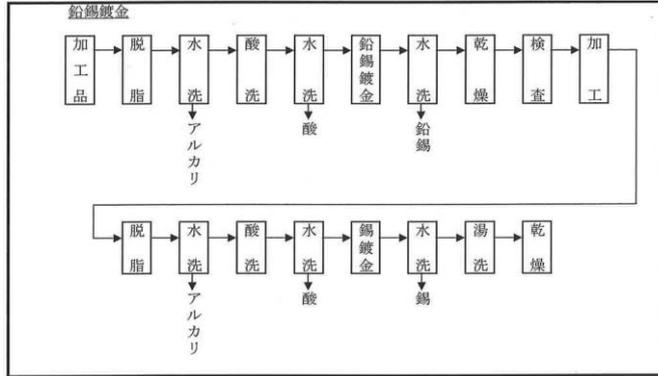
34 E 事業場は冷凍機・温湿調整装置製造業であり、クロムや鉛、ニッケルめっき加工工程や金属表面処理加工工程がある(表1、図1)。めっきの一次廃水は産廃業者に処理を委託しており、事業場  
 35 内で排水処理を行っているのは、製品の洗浄作業によって生じる二次廃水である。酸洗浄水とアル  
 36 カリ洗浄水が貯留槽に合流し、2-3日に一度、バッチ式で処理を行う。まず、酸性下で塩化第二鉄  
 37 が添加された後、消石灰(水酸化カルシウム)によってアルカリ下で水酸化物の共沈を促す(塩化  
 38 第二鉄添加-水酸化物共沈法)。その後、高分子凝集剤(アニオン性ポリアクリルアミド系高分子  
 39 凝集剤)を投入し、凝集沈殿させる。上澄みは遠心ろ過により凝集物を除去し、硫酸にてpH調整  
 40 後、最終放流口より下水道に排出される。下水道法の排除基準(平均排水量50m<sup>3</sup>/日未満基準)が  
 41 適用される。  
 42  
 43  
 44

表1 事業場の業種・排水処理情報

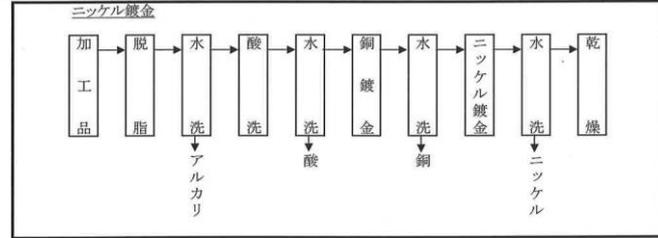
|                          |                                                                                                                         |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 事業場ID                    | E                                                                                                                       |
| 業種                       | 冷凍機・温湿調整装置製造業                                                                                                           |
| 主な製造品目等                  | 極低温冷凍装置(冷凍機、真空ポンプ)                                                                                                      |
| 生産工程で使用する主な原料・薬剤         | 硫酸、塩酸、めっき等に使用する金属(クロム等)化合物等                                                                                             |
| 生産工程のフロー<br>※詳細は図1参照     | 以下のめっき加工工程や金属表面処理加工工程がある。<br>・めっき加工工程<br>鉛錫鍍金、ニッケル鍍金、クロム鍍金<br>・他の金属表面処理加工工程<br>ステンレスの防さび処理(パッシベート)、化成処理、リン酸塩皮膜処理、黒色皮膜処理 |
| 水濁法の排水規制等                | 下水道法の排除基準【平均排水量50m <sup>3</sup> /日未満基準】が適用(下水処理場で処理が困難な重金属等について、相当の基準が適用)                                               |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 25(最大40)うち、工程系は0~15(2-3日おきにバッチ式に処理する)                                                                                   |
| 排出放流先                    | 下水道                                                                                                                     |
| 排水処理方式                   | 凝集沈殿、中和処理                                                                                                               |
| 排水処理フロー                  | 酸・アルカリ洗浄水→硫酸+水酸化第二鉄→消石灰 pH調整(アルカリ)→凝集剤添加、凝集沈殿→遠心ろ過、中和処理                                                                 |
| 排水処理で使用する薬剤              | 凝集剤(塩化第二鉄、アニオン性ポリアクリルアミド系高分子凝集剤)<br>中和剤(消石灰、硫酸)                                                                         |
| 排水口の数                    | 工程系:1箇所、生活系:1箇所                                                                                                         |
| 塩素処理                     | なし                                                                                                                      |
| 中和処理                     | あり                                                                                                                      |
| 海水混入                     | なし                                                                                                                      |

45

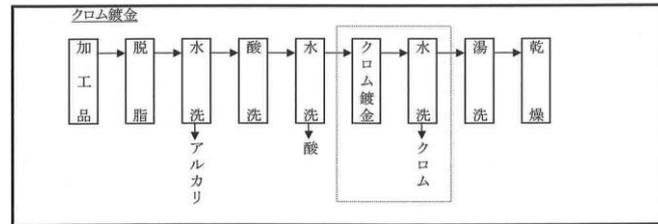
46



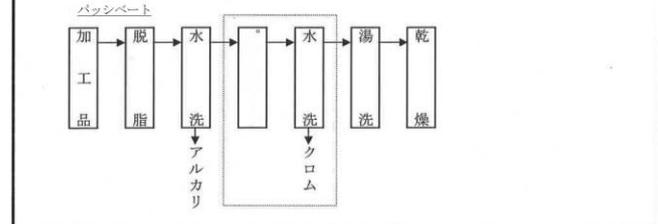
47



48



49



50

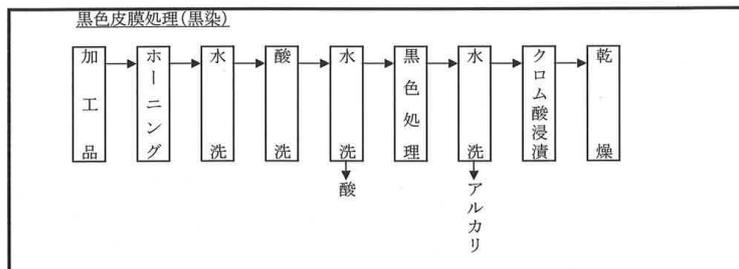
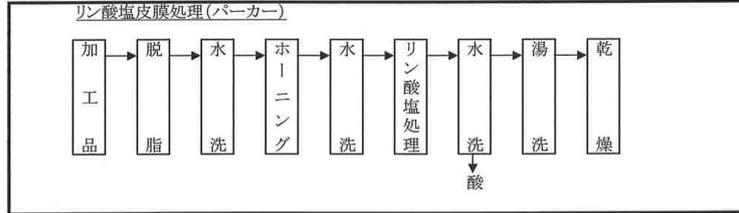
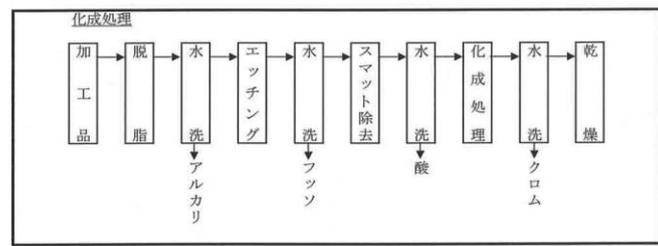


図1 生産工程のフロー

## 51 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

### 52 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

53 事業場 E では、平成 25 年度環境省事業に参加し、以降約 3 年間実施可能な改善に取り組んでき  
54 ており、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。

#### 55 【平成 25 年度事業時の応募理由】

56 このまま水濁法、下水道法を順守していれば良いのか、今後の地域共生の観点からも生物への影  
57 響を評価することは大変重要な機会であると考えたため。

### 58 59 (2) パイロット事業以前の取組状況

60 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 事業場実態  
61 調査）に参加しており、ミジンコの繁殖に対し  $TU > 80$ （排水を 80 倍希釈しても影響がみられたこ  
62 とを意味する）となる影響がみられ、金属類が原因であると推定された。藻類および魚類に対して  
63 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かった。そのため、平成  
64 25 年度から平成 28 年度の間排水改善のため、以下に示す排水改善に関連する取組が行われた。  
65 なお、処理方法や設備そのものは大きく変更されていない。

- 66 ・ 一部の排水処理経路を変更
- 67 ・ 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  
68 するように変更（継続中）
- 69 ・ 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  
70 （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）

## 72 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

### 73 (1) 取組の経過の概要

74 図 2 に B 事業場における取組の経過をフローチャートで示した。平成 28 年度に排水を 10 倍  
75 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ため、原因究明調査および影響  
76 低減策に取り組むこととした。

77 加えて検討会等の議論を踏まえて、平成 29・30 年度は以下の調査を行った。

- 78 ①排水変動調査（週間変動・経年変化）
- 79 ②原因究明調査
- 80 ③影響低減対策

81  
82 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  
83 が変動するか調べるため、平成 29 年度 11 月下旬～12 月中旬に計 3 回採取し、それぞれ試験を  
84 行ったまた、試験機関内の再現性を確認するため、3 回目に採取した排水を同一試験機関で同時  
85 に 2 試験実施した。

86 さらに、平成 25、28、29 年度に実施した 6-7 回の試験結果から経年変化を評価した。

87 ②原因究明調査では、米国環境保護庁（USEPA）の毒性同定評価（TIE: Toxicity Identification  
88 Evaluation）ガイドラインを参考に実験を行った。まず金属による影響を確認するため、金属を  
89 キレートする EDTA 溶液を添加した試験を行った。次に金属分析結果と個別金属の毒性データ  
90 との比較を行い、影響が懸念されるニッケル（Ni）について、濃度反応曲線の比較や、これまで  
91 試験した 7 排水試料の結果から、排水の  $TU_c (=100/IC_{50})$  と、Ni 濃度を Ni 単独の  $IC_{50}$  で割っ  
92 た  $TU_c$  との相関性を評価し、Ni が原因物質であることを確認した。

93 ③影響低減策では、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  
94 去のため、現行の凝集沈殿処理工程の改良について検討を行った。重金属の凝集沈殿を促進する  
95 重金属捕集剤（A～C 社の 3 種類）を用いて現行の処理条件をベースに最適な処理条件を検討し、  
96 Ni の除去率およびミジンコに対する影響が低減できるか確認を行った。

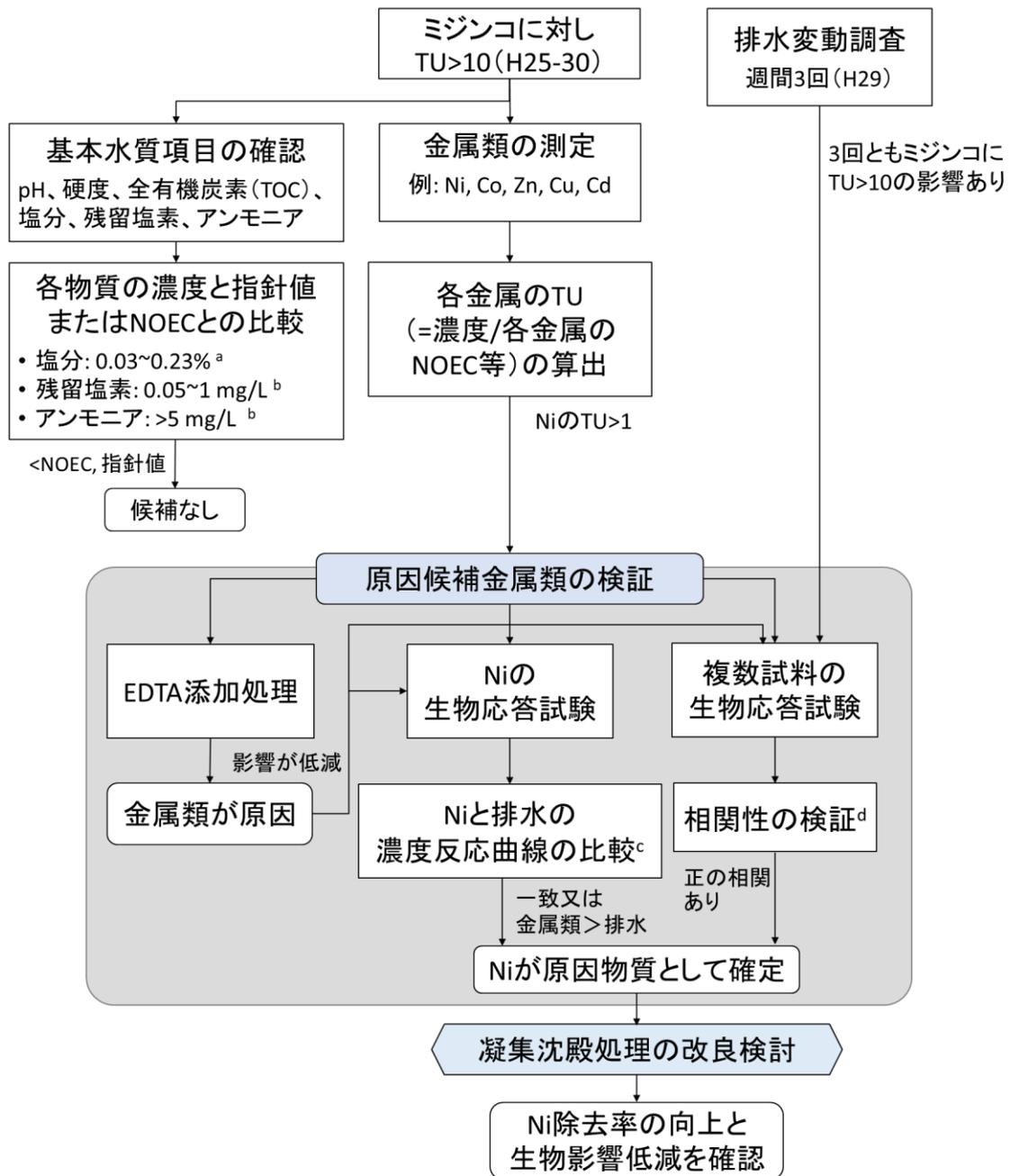


図2 B事業場における取組経過のフローチャート

- 97  
98  
99 a: NaClの生物応答試験によるNOEC, b: USEPA毒性削減評価ガイドンスによる指針値  
100 c: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が複数の場合は複合影響モデルを適用する。  
101 d: 排水のTUと原因候補物質の濃度を各物質のNOEC等で割ったTU(複数の場合は合計値)の相関性を評価する。  
102

103 (2) 排水変動調査 (週間変動・経年変化)

104 1) 目的

105 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が変動するか調べるため、平成 29 年度の 11 月下旬～12 月中旬に 1-2 週間に一度の頻度で計 3 回採取し、試験を実施した。3 回目の排水は、試験機関内の再現性を確認するため、同時に 2 試験実施した。さらに経年変化を評価するため、平成 25、28～30 年度調査で採取した計 7～8 試験の結果の比較を行った。

110 2) 採取方法、前処理方法

111 排水は平成 25 年度調査も含め、すべて工程排水の処理設備放流槽より採取した (表 2)。平成 29 年度はステンレス製バケツを用いて排水を採取し、ポリビーカーを用いて採取容器 (プラスチック製 10 L 容コンテナおよび 1 L 容瓶) を排水で 2 回程度洗って (共洗い) から、排水で容器を気相部分 (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担当する、機関 2 (E-H25)、機関 3 (E-H29-1～3) および国立環境研究所 (以下、国環研) (E-H25、E-H29-0) に、翌日の午前中に到着するように冷蔵輸送した。

117 冷蔵宅配便にて国環研または機関 2・3 に搬入された排水は、ナイロンメッシュ (目開き 60 μm) でろ過した後、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、さらに孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

表 2 採取排水に関する情報

| サンプル名        |            | E-H25                       | E-H28                       | E-H29-0                     | E-H29-1                     |
|--------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 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                | 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          |            | 2013/12/4                   | 2016/12/1                   | 2017/9/28                   | 2017/11/29                  |
| 採取時間         |            | 14:10-14:20                 | 13:40-13:55                 | 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            | 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                       | グラブ採水                       | グラブ採水                       | グラブ採水                       |
| 状況           | 天候         | 晴れ                          | 晴れ                          | くもり                         | くもり                         |
|              | 気温         | 9℃                          | 13.8℃                       | 24.2℃                       | 18.3℃                       |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 無色透明<br>無臭                  | 無色透明<br>無臭                  | 淡茶色透明<br>(無色透明に近い)<br>薄い下水臭 | 淡茶色透明<br>(無色透明に近い)<br>薄い下水臭 |
|              | 水温         | 10.4℃                       | 10.1℃                       | 20.3℃                       | 10.2℃                       |
|              | pH         | 7.25                        | 6.40                        | 6.58                        | 6.63                        |
| サンプル名        |            | E-H29-2                     | E-H29-3                     | E-H30-1                     |                             |
| 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                | メッキ排水処理設備放流槽                |                             |
| 採取日          |            | 2017/12/6                   | 2017/12/19                  | 2018/10/3                   |                             |
| 採取時間         |            | 13:10-13:25                 | 13:20-13:40                 | 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            | 2L ロープ付ステンレス製バケツ            |                             |
| 採取方法         |            | グラブ採水                       | グラブ採水                       | グラブ採水                       |                             |
| 状況           | 天候         | 晴れ                          | 晴れ                          | くもり                         |                             |
|              | 気温         | 10.4℃                       | 10.7℃                       | 24.0℃                       |                             |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 淡茶色透明<br>(無色透明に近い)<br>薄い下水臭 | 淡茶色透明<br>(無色透明に近い)<br>薄い下水臭 | 淡茶色透明<br>(無色透明に近い)<br>薄い下水臭 |                             |
|              | 水温         | 8.7℃                        | 5.8℃                        | 19.6℃                       |                             |
|              | pH         | 6.57                        | 6.88                        | 6.63                        |                             |

122 3) 生物応答試験結果

123 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 124 を各試験用水で 0.063~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性  
 125 試験を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では活性炭ろ過水道水（国環研）、人工  
 126 調製水（機関 2）または市販のミネラルウォーター（機関 3）、魚類試験では活性炭ろ過した水道水  
 127 を試験用水に用いた。藻類生長阻害試験では、平成 28 年度（機関 2）のみ、試験用水である培地  
 128 の濃度が対照区を含め全ての試験区で 20%濃度になるように調整して実施した。各生物応答（藻  
 129 類：生長速度、ミジンコ：産仔数、供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生  
 130 存指標）について、試験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度  
 131 （NOEC (%)）を算出し、排水を NOEC にするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU（Toxic  
 132 unit=100/NOEC(%)）に換算した。対照区に対する生長速度および産仔数の阻害率、または死亡率や  
 133 魚類のふ化率等が 50%を超える場合は、濃度反応関係から 50%阻害濃度 IC50 や 50%致死濃度 LC50  
 134 を算出し、その逆数である TUc (=100/IC50) または TUa (=100/LC50) に換算した。

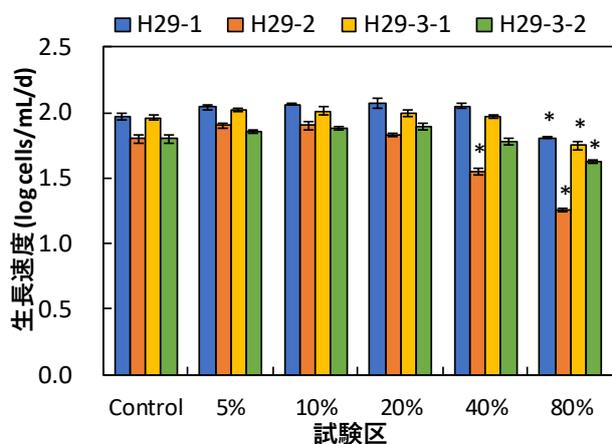
135 藻類に対する平成 29 年度の週間変動（表 3 緑網掛け、H29-1~H29-3-1）は、2 回目のみ、排水  
 136 40%濃度まで対照区と比べて有意に生長速度が減少しており（図 3A）、NOEC は 20%となった。  
 137 40%濃度区における阻害率は 14%、80%濃度区においても 30%であったため、IC50 は算出不可  
 138 (>80%) であった。1 回目および 3 回目の 2 試験（E-3-1-、E-3-2）はともに NOEC が 40%で、濃  
 139 度反応曲線（図 3B）もほぼ一致していた。よって NOEC の変動は±1 濃度区以内であり、藻類に  
 140 対する影響の週間変動は比較的小さいと考えられる。

142 表 3 排水変動調査における藻類試験結果

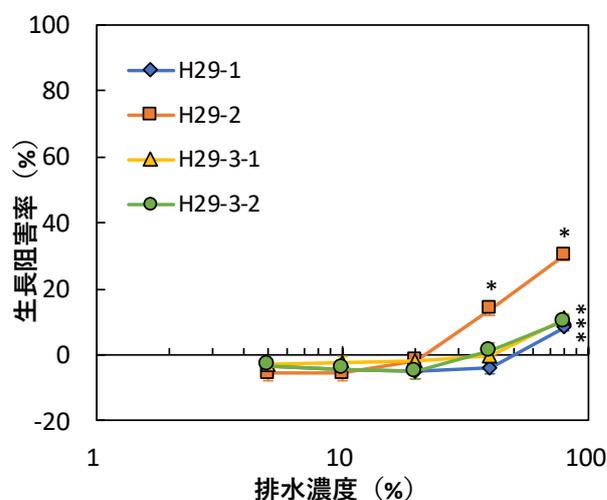
| 試料名     | 採取年月      | NOEC | TU<br>(=100/NOEC) | IC50 | TUc<br>(=100/IC50) |
|---------|-----------|------|-------------------|------|--------------------|
| H25     | H25/12 上旬 | 80%  | 1.25              | >80% | <1.25              |
| H28     | H28/12 上旬 | <5%  | >20               | >80% | <1.25              |
| H29-1   | H29/11 下旬 | 40%  | 2.5               | >80% | <1.25              |
| H29-2   | H29/12 上旬 | 20%  | 5                 | >80% | <1.25              |
| H29-3-1 | H29/12 中旬 | 40%  | 2.5               | >80% | <1.25              |
| H29-3-2 | H29/12 中旬 | 40%  | 2.5               | >80% | <1.25              |
| H30     | H30/10 上旬 | 80%  | 1.25              | >80% | <1.25              |

143

A 生長速度

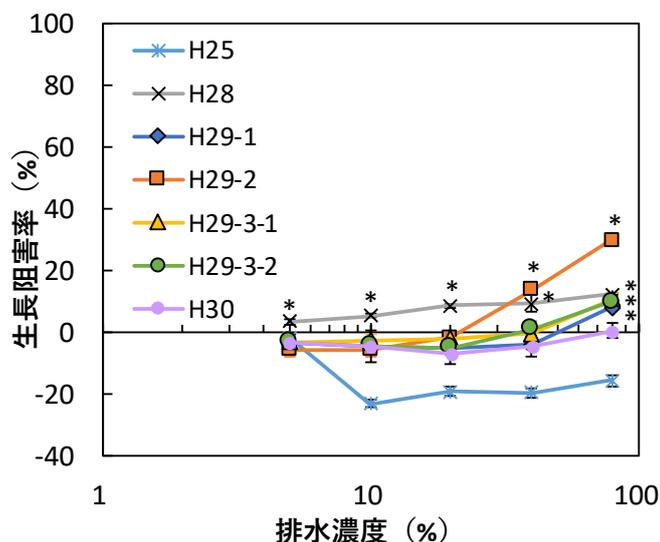


B 生長阻害率



144 図 3 排水変動調査（週間変動）における藻類生長阻害試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率  
 145 平均±標準偏差（n=3(Controlは6)）、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区（Control）  
 146 に対して有意差があることを示す（p<0.05）。

147 次に平成25年度～平成30年度の経年変化をみると、藻類に対する影響は平成28年度のみ TU>20  
 148 となったが（表2）、生長阻害率は3-12%であり、TU=1.25～5の他の年度と比べて、生長阻害率の  
 149 濃度反応曲線が著しく異なるわけではなかった（図4）。平成28年度のみ、藻類の希釈方法として  
 150 培地濃度を20%に統一する方法が取られていた。培地で倍々希釈する方法と比べて低濃度区にお  
 151 いて培地濃度が低くなるため、原因物質が金属類の場合、低濃度区の影響が出やすくなることが報  
 152 告されている<sup>1)</sup>。本排水の原因物質も金属であることから（(3)後述）、希釈方法の違いによって、  
 153 H28のみ低濃度区の阻害率がやや大きくなったと考えられる。  
 154



155 図4 平成25～30年度調査における藻類生長阻害率  
 156

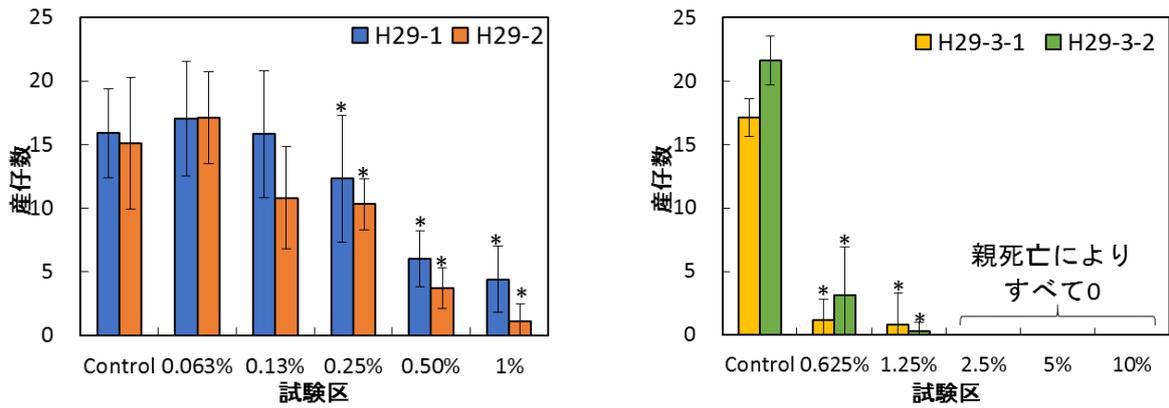
157 ミジンコに対する平成29年度の週間変動調査（表4緑網掛け）では、初めに1、2回目（H29-1、  
 158 H29-2）の排水を5%～80%の5濃度区で試験したところ、試験開始2日目に最小濃度5%において  
 159 もすべての親ミジンコが死亡して産仔が観察されなかった。そこで1%濃度から倍々希釈で0.063%  
 160 まで希釈して再試験したところ、NOECはH29-1、H29-2ともに0.13%となった（図5A左）。IC50  
 161 はH29-1で0.49%、H29-2で0.28%であり、IC50の逆数であるTUCはH29-2の方が大きくなった。  
 162 しかし、濃度-繁殖阻害率のグラフ（図5B）をみると、標準偏差（エラーバーで示す）が大きく、  
 163 曲線はほぼ重なっているため、繁殖影響は同程度であると考えられる。3回目（H29-3-1、H29-3-2）  
 164 は初めから0.625%～10%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  
 165 93%および86%であった。NOEC、IC50、LC50ともに0.625%未満であり、1回目および2回目より  
 166 TU/TUC/TUA (>160)が小さくみえるが、図5Bおよび図5Cの濃度反応曲線はほぼ重なってお  
 167 り、影響はほぼ同程度でほとんど変動していないと考えられる。  
 168  
 169

170 表4 排水変動調査におけるミジンコ試験結果

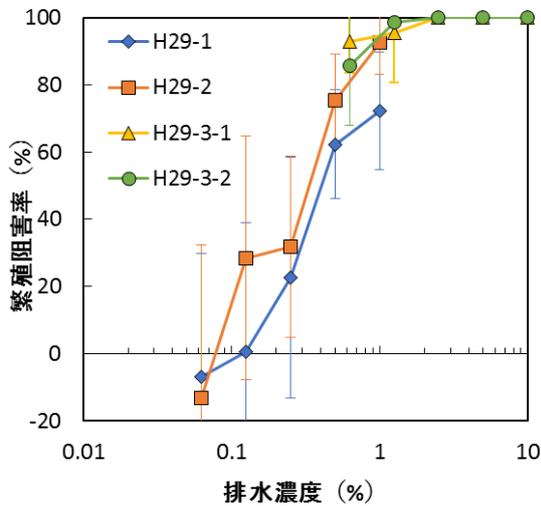
| 試料名     | 採取年月      | NOEC   | TU<br>=100/NOEC | IC50                | TUC<br>=100/IC50   | LC50   | TUA<br>=100/LC50 |
|---------|-----------|--------|-----------------|---------------------|--------------------|--------|------------------|
| H25     | H25/12 上旬 | <1.25  | >80             | 2.7                 | 37                 | 3.8    | 26               |
| H28     | H28/12 上旬 | 5      | 20              | 12.3                | 8.1                | 37.0   | 2.7              |
| H29-0   | H29/9 下旬  | 1.25   | 80              | 4.0                 | 25                 | 4.8    | 21               |
| H29-1   | H29/11 下旬 | 0.125  | 800             | 0.49                | 203                | 0.48   | 210              |
| H29-2   | H29/12 上旬 | 0.125  | 800             | 0.28                | 357                | 0.43   | 235              |
| H29-3-1 | H29/12 中旬 | <0.625 | >160            | (0.14) <sup>a</sup> | (714) <sup>*</sup> | <0.625 | >160             |
| H29-3-2 | H29/12 中旬 | <0.625 | >160            | (0.39) <sup>a</sup> | (256) <sup>*</sup> | <0.625 | >160             |
| H30     | H30/10 上旬 | <5     | >20             | 3.1 <sup>ab</sup>   | 32                 | 6.6    | 15               |

171 a: 外挿値, b: 80%濃度区を除外して算出

A 産仔数



B 繁殖阻害率



C 供試個体の死亡率

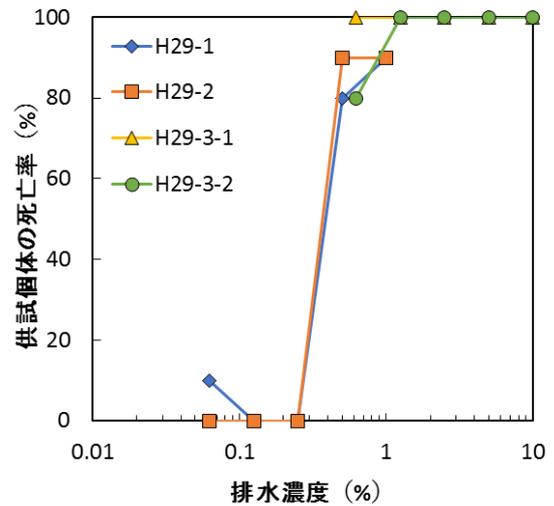
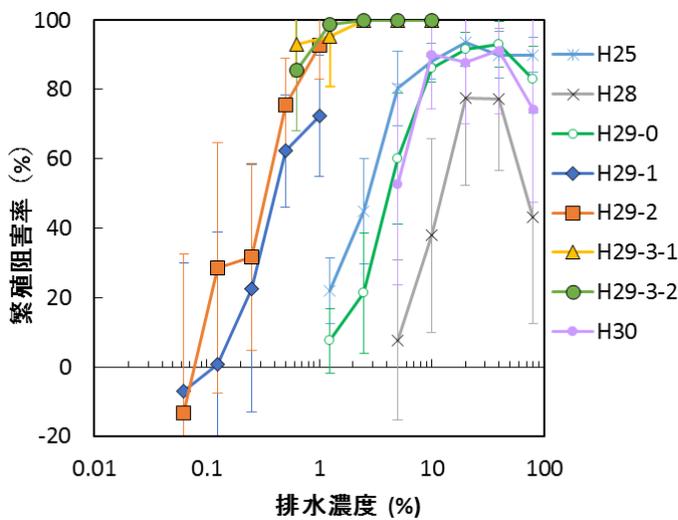


図5 排水変動調査（週間変動）におけるミジンコ繁殖試験結果：

A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

A, B: 平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区 (Control) に対する産仔数の阻害率、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

A 繁殖阻害率（ミジンコ）



B 供試個体の死亡率（ミジンコ）

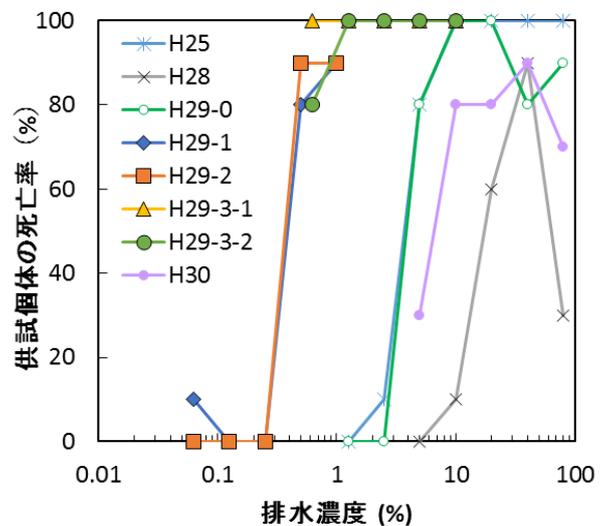


図6 平成25~30年度調査におけるミジンコ A 繁殖阻害率および B 供試個体の死亡率

\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

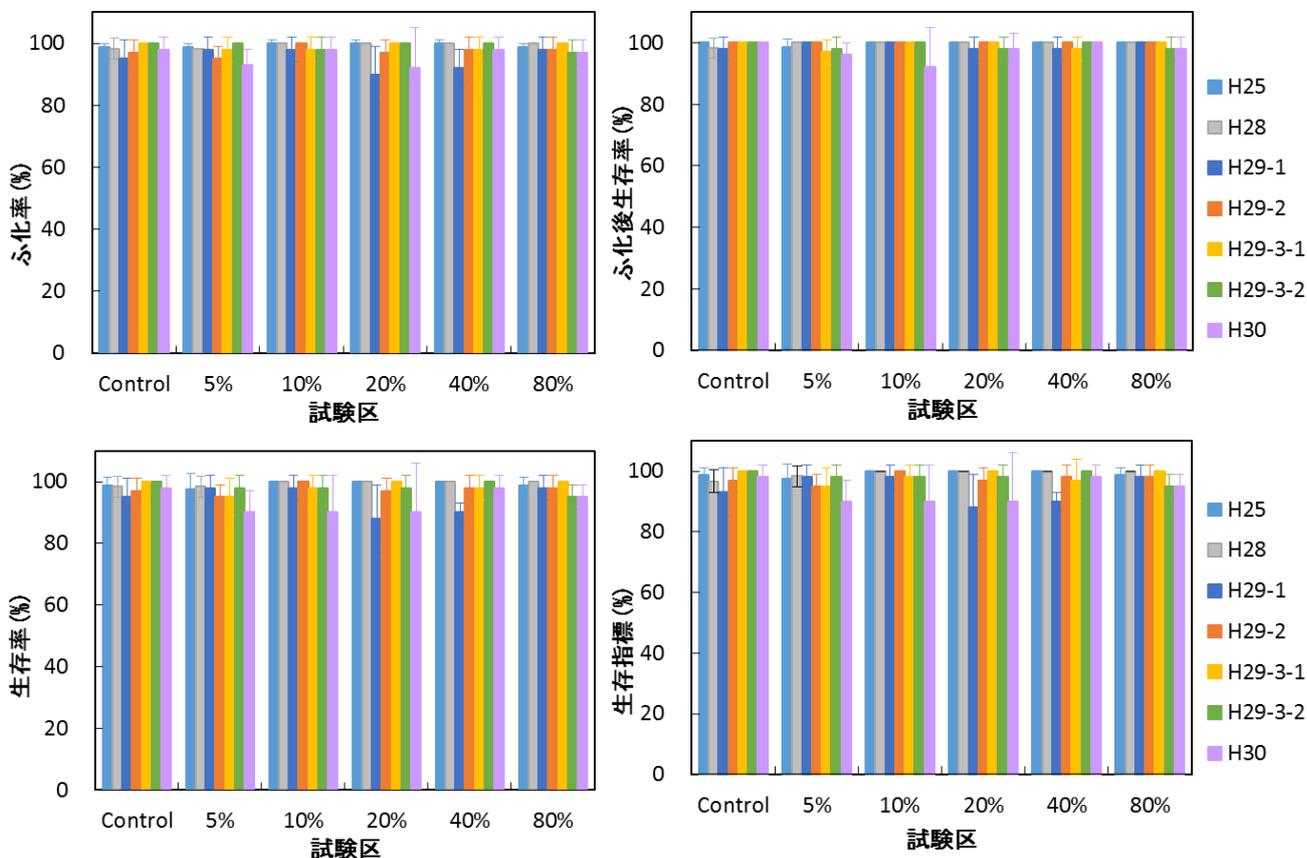
179 次に経年変化を評価すると、ミジンコに対してはH25から継続してTU>10となる影響が検出さ  
 180 れたが、H25、H28、H29-0、H30ではTUは20~>80の範囲であった一方、平成29年度の変動調  
 181 査時（H29-1~H29-3）は>160または800と一桁高くなっていた。図6の繁殖阻害率で比較しても  
 182 濃度反応曲線が異なっていることが分かる。供試個体の死亡率についても同様の傾向がみられた。  
 183 特にH25、H28、H29-0、H-30は最高濃度80%において40%濃度より影響が減少する特徴がみられ  
 184 た。原因については（3）2）に後述する。

185 魚類に対して平成29年度の変動調査も、平成25、28、30年度調査も、ふ化率、ふ化後生存率、  
 186 生存率、生存指標のすべての指標に対し、最高濃度80%でも対照区と比べて有意な影響はみられな  
 187 かった（NOEC=80%、表5、図7）。3回目の試験内繰り返し試験（H29-3-1、H29-3-2）も結果は同じ  
 188 であった。

189 表5 排水変動調査における魚類試験結果

| 試料名     | 採取年月      | 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 |
| H25     | H25/12 上旬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H28     | H28/12 上旬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29-0   | H29/9 下旬  | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29-1   | H29/11 下旬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29-2   | H29/12 上旬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29-3-1 | H29/12 中旬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29-3-2 | H29/12 中旬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H30     | H30/10 上旬 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |

190



191 図7 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）  
 192 平均±標準偏差（n=4）、\*は対照区（Control）に対して有意差があることを示す（p<0.05）。  
 193

194 すべての試料の生物応答試験結果を表 6 にまとめた。平成 29 年度 11 月末～12 月上旬の排水の  
 195 生物に対する影響の変動は小さく、試験機関内の再現性も高いことが分かった。平成 25～30 年度  
 196 間の 7-8 試料については、藻類および魚類に対してはほとんど変動していなかったが、ミジンコに  
 197 対しては、平成 29 年度 11 月末～12 月上旬（H29-1～H29-3）の排水は、他と比べて特に影響が大  
 198 きくなっていたことが分かった。

200 表 6 生物応答試験結果まとめ

| 試験機関 | 試料名     | 採取年月      | 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    |
| 国環研  | H25     | H25/12 上旬 | 80       | <1.25  | 80 | 1.25 | >80  | 1.25 | >80  | 2.7     |
| 機関 2 | H28     | H28/12 上旬 | <5       | 5      | 80 | >20  | 20   | 1.25 | >80  | 12.3    |
| 国環研  | H29-0   | H29/9 下旬  | -        | 1.25   | -  | -    | 80   | -    | -    | 4.0     |
| 機関 3 | H29-1   | H29/11 下旬 | 40       | 0.125  | 80 | 2.5  | 800  | 1.25 | >80  | 0.49    |
| 機関 3 | H29-2   | H29/12 上旬 | 20       | 0.125  | 80 | 5    | 800  | 1.25 | >80  | 0.28    |
| 機関 3 | H29-3-1 | H29/12 中旬 | 40       | <0.625 | 80 | 2.5  | >160 | 1.25 | >80  | (0.14)* |
| 機関 3 | H29-3-2 | H29/12 中旬 | 40       | <0.625 | 80 | 2.5  | >160 | 1.25 | >80  | (0.39)* |
| 機関 3 | H30     | H30/10 上旬 | 80       | <5     | 80 | 1.25 | >80  | 1.25 | >80  | 3.1*    |

\*外挿値

201  
202

203 4) 化学分析による水質測定方法

204 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  
 205 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  
 206 気伝導度) の測定を行った。

207 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。

- 208 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- 209 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定、平成 25 年度、30 年度は簡易法により測定。
- 210 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 211 について ICP-MS を用いて測定した。
- 212 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 213 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 214 に換算した。

216 基本水質項目は平成 25 年度の pH、TOC がやや高かったが、平成 28 年度以降はすべての項目で  
 217 大きな変動はみられず、生物影響が懸念される項目はなかった (表 7)。ただし、硬度が高いため、  
 218 金属の影響を緩和する作用が働いた可能性がある。

219 金属類はすべて排水基準に適合していた (表 8)。ニッケル (以下、Ni) が他の金属類と比べて高  
 220 い濃度で検出されており、特にミジンコへの影響が大きかった H29-1~H29-3 において 244~434  
 221 μg/L と高濃度になっていた。この期間中に生産工程や処理工程に変化はなかったが、一日当たり  
 222 のめっき作業量は増えていた可能性がある。Ni による藻類およびミジンコへの影響が懸念される  
 223 が、硬度と有機物濃度が高いため、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  
 224 かは更なる検証が必要である ((3) 参照)。

225 表 7 平成 25 年度~30 年度調査における基本水質項目

| 試料名   | 採取年月      | pH <sup>a</sup><br>- | 溶存<br>酸素<br>mg/L | 電気<br>伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留<br>塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニ<br>ア態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-------|-----------|----------------------|------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------------------------|
| H25   | H25/12 上旬 | 7.23                 | 9.64             | 99                | 0.04                 | 447                          | <0.02                         | 10.4         | 3.2                                |
| H28   | H28/12 上旬 | 6.50                 | 9.10             | 94                | 0.04                 | 410                          | <0.02                         | 4.7          | 3.6                                |
| H29-0 | H29/9 下旬  | 6.87                 | 9.00             | 87                | 0.04                 | 340                          | /                             | 2.4*         | 3.8                                |
| H29-1 | H29/11 下旬 | 6.6                  | 9.8              | 99                | 0.04 <sup>e</sup>    | 448                          | <0.01                         | 4.2          | 4.2                                |
| H29-2 | H29/12 上旬 | 6.3                  | 10.2             | 103               | 0.05 <sup>e</sup>    | 446                          | <0.01                         | 5.0          | 4.7                                |
| H29-3 | H29/12 中旬 | 6.5                  | 9.8              | 108               | 0.05 <sup>e</sup>    | 440                          | <0.01                         | 6.0          | 5.2                                |
| H30   | H30/10 上旬 | 6.7                  | 8.3              | 105               | 0.05 <sup>e</sup>    | 350                          | <0.01                         | 5.7          | 6.7                                |

227 \*冷蔵保管中に減衰した可能性がある。

228 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

229 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)<sup>2)</sup>

230 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物 影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>3)</sup>)

231 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>3)</sup>)

232 e: 電気伝導度から換算

233

表 8 平成 25 年度～30 年度調査における溶存金属類濃度 (µg/L)

| 試料名   | 採取年月      | 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   | H25/12 上旬 | -           | 0.950       | 0.408        | 12.5         | 55.9         | 0.797       | 103            |
| H28   | H28/12 上旬 | ND          | 6.89        | <b>0.708</b> | 21.5         | 60.7         | 0.497       | 79.0           |
| H29-0 | H29/9 下旬  | ND          | 0.130       | 0.410        | <b>148</b>   | 43.3         | 0.628       | 77.9           |
| H29-1 | H29/11 下旬 | ND          | 2.23        | 0.160        | 88.5         | 47.5         | 0.569       | 244            |
| H29-2 | H29/12 上旬 | ND          | 3.28        | 0.227        | 115          | 51.2         | 0.699       | <b>434</b>     |
| H29-3 | H29/12 中旬 | ND          | 4.74        | 0.268        | 112          | 66.9         | 0.796       | 381            |
| H30   | H30/10 上旬 | ND          | 5.48        | ND           | 135          | <b>214</b>   | <b>2.11</b> | 131            |
| 排水基準  |           |             |             | 2,000        | 10,000       | 10,000       |             | (1,000~2,000)* |
| 試料名   | 採取年月      | 銅           | 亜鉛          | ヒ素           | セレン          | カドミウム        | 鉛           | ヒスズ            |
| H25   | H25/12 上旬 | <b>7.34</b> | 1.28        | 0.055        | -            | <b>0.359</b> | <b>16.4</b> | -              |
| H28   | H28/12 上旬 | 6.01        | 3.43        | 0.069        | -            | 0.138        | 7.42        | -              |
| H29-0 | H29/9 下旬  | 5.08        | <b>7.72</b> | 0.084        | 0.192        | 0.091        | 12.5        | ND             |
| H29-1 | H29/11 下旬 | 3.87        | 5.89        | 0.032        | 0.278        | 0.167        | 8.09        | ND             |
| H29-2 | H29/12 上旬 | 2.82        | 2.79        | 0.051        | <b>0.289</b> | 0.126        | 9.55        | ND             |
| H29-3 | H29/12 中旬 | 2.88        | 0.778       | 0.030        | 0.263        | 0.180        | 9.34        | ND             |
| H30   | H30/10 上旬 | 4.75        | 3.10        | <b>0.414</b> | 0.128        | 0.063        | 5.18        | <b>0.023</b>   |
| 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

235

236

237

238

## 5) まとめ

239

240

241

242

243

244

平成 29 年度 11 月末～12 月上旬にかけて 3 回採取した排水の各生物に対する影響の変動は小さく、試験機関内の再現性も高いことが分かった。平成 25～30 年度間に採取した 7-8 試料については、藻類および魚類への影響はほとんど変動していなかったが、ミジンコへの影響は、平成 29 年度 11 月末～12 月上旬 (H29-1～H29-3) に TU>160 または 800 と、他の時期 (TU=20～>80) と比べて大きくなっており、このとき Ni も高濃度で検出されていたことが分かった。

### 245 (3) 原因究明調査の実施

#### 246 1) 目的

247 ミジンコに対して継続的に  $TU > 10$  となる影響がみられ、現時点での水質測定結果から原因候補  
248 物質として Ni が挙げられた。しかし、金属類は硬度や有機物等によって緩和作用を受けるため、  
249 Ni が原因物質であることを確認するため、米国環境保護庁が公表している Toxicity Identification  
250 Evaluation (TIE) のガイダンス文書<sup>4)6)</sup>を参考に原因究明調査を行った。TIE は Phase I (特徴化)、  
251 Phase II (同定)、Phase III (確認) の3つのステップから構成される。

252 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  
253 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  
254 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  
255 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。

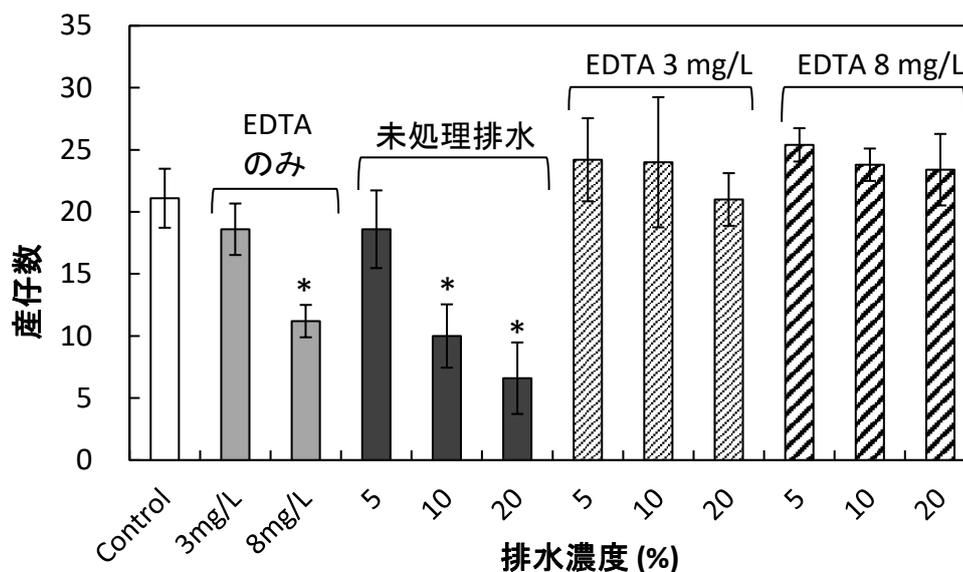
256 Phase II (同定) では、Phase I において主要原因として推定された化学物質群が広範囲にわたる  
257 場合に、さらに絞込み(同定)を行う。Phase I と同様に排水の物理化学的な前処理と生物応答試験  
258 を用いて、排水中の特定の物質群の生物影響を確認するとともに、化学分析を併用して物質の同定  
259 を試みる。

260 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  
261 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  
262 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  
263 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  
264 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。

#### 265 2) TIE Phase I (特徴化)

266 E 事業場では、めっき工程に金属を使用しており、金属類に対して感受性が高いミジンコに著し  
267 く大きな影響がみられたことから金属類が原因候補に挙げられた。そこで、金属類が原因物質群で  
268 あるかどうかを確認するため、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  
269 レート剤の EDTA を添加する処理を行った。排水は平成 29 年度の 9 月下旬に採取した H29-0 を用  
270 いた。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  
271 (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  
272 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  
273 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  
274 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  
275 において処理された最終放流水のこと。EDTA 添加処理等を行っていない排水であることを留意)を  
276 試験したところ、NOEC = 1.25%、IC50 = 3.9%であったことから 20%、10%、5% の 3 濃度区とした。

277 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、  
278 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  
279 >20%、TU は <5 となり、影響低減が確認された(TU=20→<5)(図 8)。よって本排水のミジンコに  
280 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  
281 mg/L では産仔数の減少がみられた。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  
282 てしまったためであると考えられる。  
283  
284



285 図8 EDTA 添加試験 (TIE Phase I) におけるミジンコの産仔数  
 286 平均±標準偏差 (n=5)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 287  
 288

### 289 3) TIE Phase II (同定)

290 1) TIE Phase Iにおいて金属類が原因物質群候補であることが確認されたため、化学分析によっ  
 291 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 (繁殖影  
 292 響) との比較を行った。表8に示したとおり、Niが77.9~434 µg/Lで検出されているのに対し、  
 293 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単独の影響を調べたところ、  
 294 NOECが0.90 µg/L、IC50が1.39 µg/Lであった (国環研、未発表データ)。よって排水中のNi濃度  
 295 をNi単独のNOECで割ったTUは87~482と著しく大きいため、ミジンコに対する影響が懸念さ  
 296 れる (物質のTU>1のとき、すなわち>NOECのとき、その物質による影響の恐れあり)。ただし、  
 297 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ら、Ni単独のNOEC  
 298 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意する必要がある。

299 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め、  
 300 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り、Ni単  
 301 独試験の結果とともに図9に示した。H29-1~H29-3の結果はNi単独試験の結果とほぼ一致してお  
 302 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単独試験結果の濃度反応  
 303 曲線より右側にプロットされたH25、H28、H29-0、H30では、Ni単独試験時よりNiの影響が緩和  
 304 されていることを意味する。これらの試料では、最高濃度 (排水濃度80%) において低濃度区より  
 305 影響が減少する特徴がみられた。これは80%濃度区では排水中の硬度が約370 mgCaCO<sub>3</sub>/Lと高く、  
 306 また有機物濃度も高い (TOC: 1.9~8.2 mg/L) ためにNiの影響が緩和されたことが原因であると  
 307 考えられる。一方、H29-1~H29-3では供試した排水の最高濃度が1~10%であったため、硬度や有  
 308 機物が希釈されて対照区と同程度になり、緩和作用がほとんどなくなっていたと考えられる。  
 309

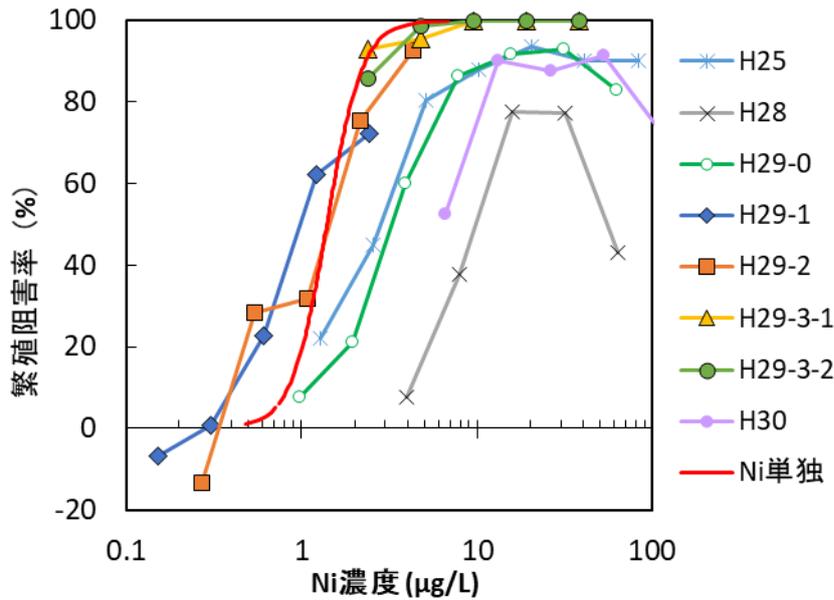


図9 各排水およびNi単独試験時のNi濃度に対する繁殖阻害率

#### 4) TIE Phase III (確認)

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全7試料の生物影響と、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。なおここでNOECの逆数であるTUを用いなかったのは、一部の試料でNOECが算出できず(最低濃度未満)、相関性の評価に適さないためである。H29-3-1およびH29-3-2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0.97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。

さらに、試験中のミジンコの観察から、産仔開始後、試験4日目以降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。

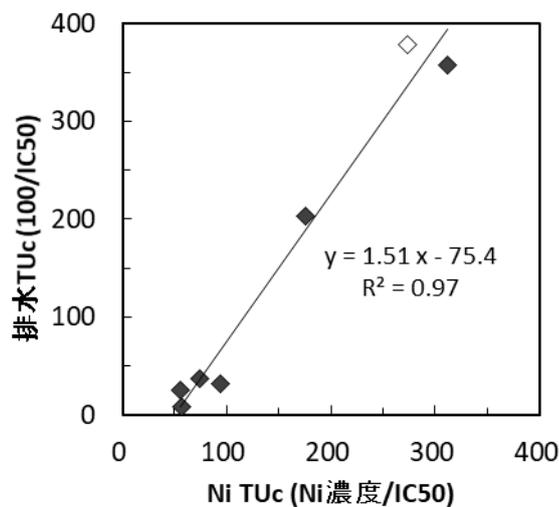


図10 排水のTUc (100/IC50) とNiのTUc (濃度/NiのIC50)の相関図  
(白抜きプロットは排水のIC50としてH29-3-1およびH29-3-2の外挿値の平均値を用いた)

333 (4) 影響低減策の検討

334 1) 目的

335 (3) よりミジンコに対する影響の原因物質は Ni であることが分かった。ミジンコに対する TU  
336 を 10 程度に低減するためには、処理後の Ni 濃度を 10 µg/L 程度に低減することを目標とする。Ni  
337 の排水処理方法として、イオン交換、溶媒抽出、減圧蒸留、膜ろ過、凝集沈殿などがあるが、E 事  
338 業場では現在、凝集沈殿処理が実施されていることから、凝集沈殿処理の処理条件を改善し、Ni 除  
339 去率の向上を目指すこととした。

340 現在の処理工程では、硫酸で酸性にして塩化第二鉄が添加された後、消石灰(水酸化カルシウム)  
341 でアルカリにしてからアニオン系高分子凝集剤を添加して凝集沈殿させており、処理前の Ni 濃度  
342 が約 160 µg/L のとき処理後は 48 µg/L、処理前 530 µg/L のとき処理後は 124 µg/L になっており、除  
343 去率は約 70%であった(ただし処理前後排水は同時採水しているため、同じバッチの排水とは限ら  
344 ない)。これをさらに低減化するためには重金属処理剤によって Ni イオンを捕集し凝集沈殿を促  
345 進させる必要がある。そこで重金属処理剤として A~C 社の 3 種類を選択し、現行の処理工程に追  
346 加して Ni を 10 µg/L 程度まで低減できるか検討を行った。処理条件の検討によって Ni が 10 µg/L  
347 程度まで低減できた場合は、ミジンコ試験に供し、現行法と比べて影響が低減できたか確認を行っ  
348 た。

349

350 2) 方法

351 処理前排水は酸・アルカリ洗浄水の貯留槽より採取した(1回目:2018/11/19、2回目:2018/12/4)。  
352 1回目採取排水の Ni 濃度が 84 µg/L と通常より低かったため、2回目の採取時は、Ni めっき工程を  
353 約 2 日間、試験的に稼働させて貯留した排水を試験水として各重金属処理剤の検討に用いた (Ni  
354 濃度は 423-490 µg/L)。各社の検討フローを図 11~13 に示す。現行の処理条件を参考に、処理フロ  
355 ーの決定は各社の采配としたが、最後の凝集沈殿工程を孔径 7 µm の 5A ろ紙でろ過することで代  
356 替することは共通とした。なお、塩化第二鉄、消石灰、アニオン系高分子凝集剤は、事業者提供の  
357 ものをを用いた。

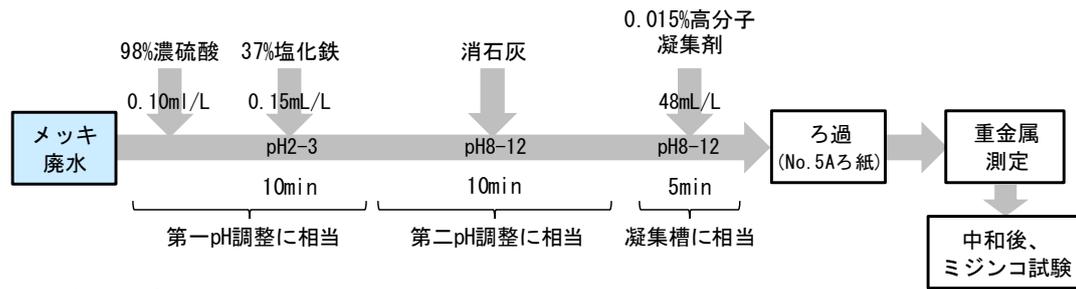
358 A 社ではまず、現行法をなるべく変更しないことを前提に、硫酸、塩化第二鉄添加後、消石灰で  
359 アルカリに調整したのちに重金属処理剤を添加した(図 11、現行法+処理剤 1)。このとき、硫酸、  
360 塩化第二鉄の添加量を増加する検討も行った(現行法+処理剤 2)。次に、最初の硫酸添加を省略  
361 し、中性のまま塩化第二鉄とともに重金属処理剤を添加する改良法を検討した(図 11、改良法)。

362 B 社でも同様に、予備検討結果を踏まえて、硫酸添加を省略し、塩化第二鉄とともに重金属処理  
363 剤を添加する改良法を検討した(図 12、改良法)。

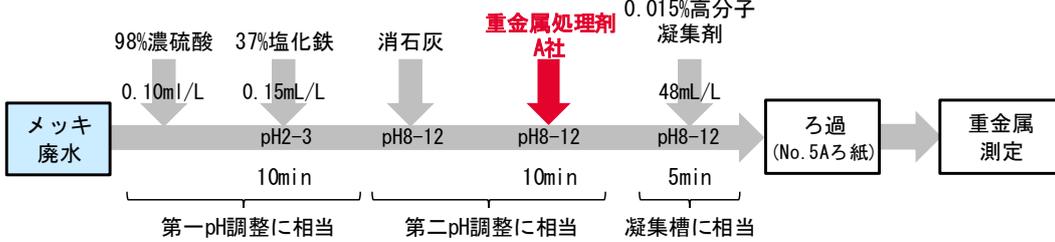
364 C 社では硫酸、塩化第二鉄と同時に重金属処理剤を投入する方法(図 13、現行法+処理剤 3)と、  
365 硫酸添加を省略し、塩化第二鉄とともに重金属処理剤を添加する改良法を検討した(図 12、改良  
366 法)。

367 目標レベルに Ni を除去できたら、pH=7.5 程度に中和してからミジンコ試験を実施した。比較の  
368 ため、現行法による処理水も同じくミジンコ試験に供し、TU 等の比較を行った。

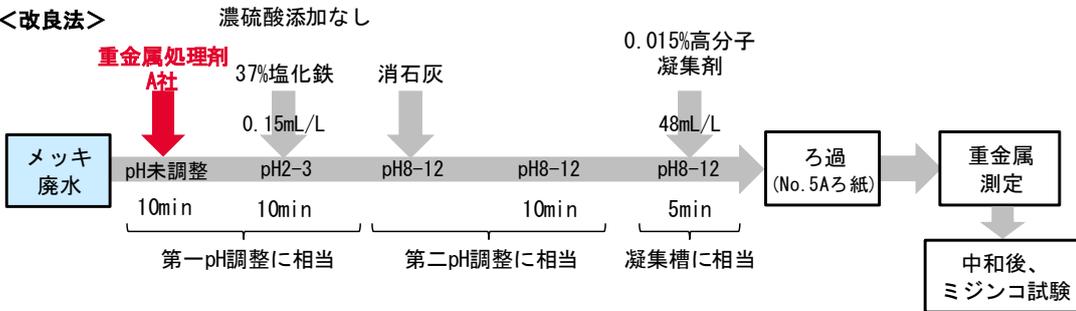
<現行法>



<現行法+処理剤>



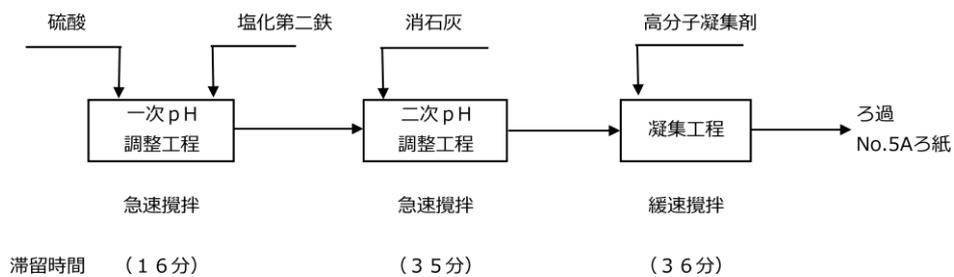
<改良法>



369  
370  
371

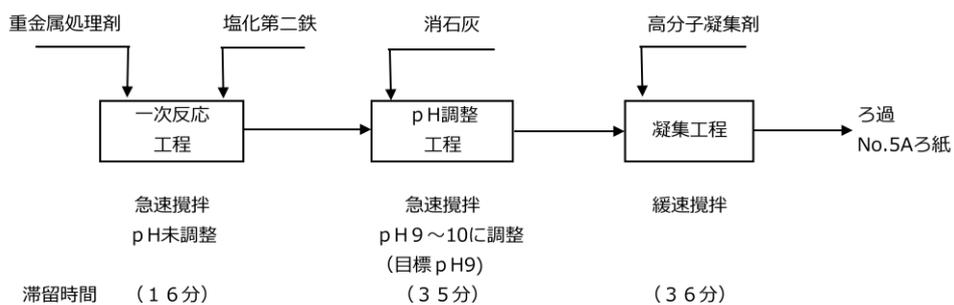
図 11 重金属処理剤 (A 社) の検討処理フロー

(1) 現行法



372

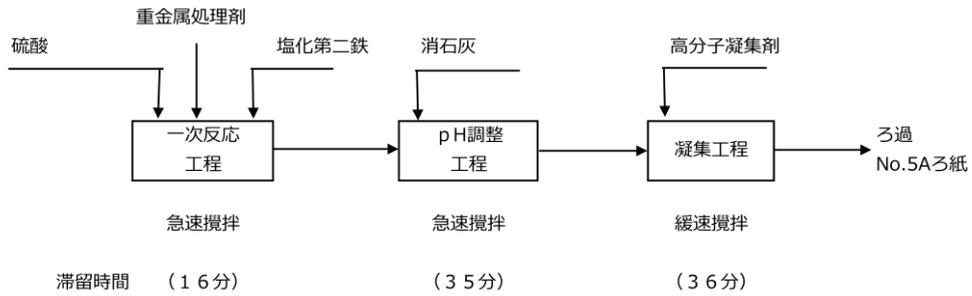
(2) 改良法



373  
374

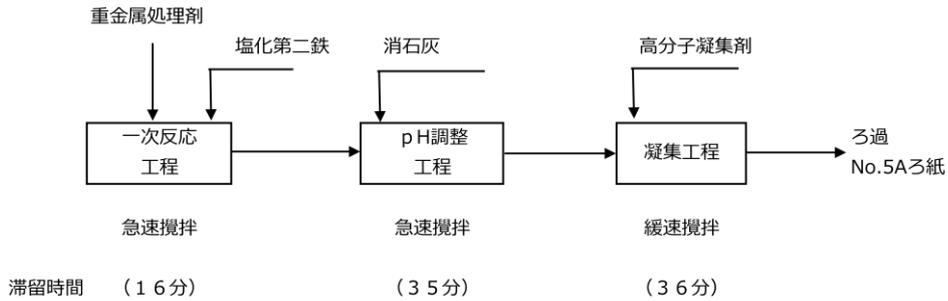
図 12 重金属処理剤 (B 社) の検討処理フロー

(1) 現行法+処理剤



375

(2) 改良法



376

377

378

379

図 13 重金属処理剤 (C 社) の検討処理フロー

3) 結果と考察

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

表 9 に各社・各処理条件における Ni 濃度および除去率、ミジンコ試験に供した条件については TU を示した。A 社の 1 回目採取排水 (処理前 Ni 濃度 84  $\mu\text{g/L}$ ) を用いた検討では、現行法に対し、消石灰添加後に重金属処理剤 (1~10 mg/L) を投入したところ、5 mg/L 以上添加することで Ni を 20  $\mu\text{g/L}$  未満になることが分かった (現行法+処理剤 1、除去率 79-80%)。これに対し濃硫酸と塩化第二鉄を約 3 倍に増量するとやや除去率が増加した (現行法+処理剤 2、除去率 79-86%)。

A 社の 2 回目採取排水 (処理前 Ni 濃度 423-490  $\mu\text{g/L}$ ) を用いた検討では、処理剤を 15 mg/L 以上添加すると (現行法+処理剤 1)、最初の実験では Ni が 12-13  $\mu\text{g/L}$  に低減したが、繰り返し実験すると除去率が低下した (44-45  $\mu\text{g/L}$ )。そのため、再度条件検討を行った結果、硫酸および塩化第二鉄を増量することで (現行法の 50 倍)、<5-6  $\mu\text{g/L}$  まで低減され、繰り返しの再現性も得られた (現行法+処理剤 2)。また、重金属排水処理では、重金属処理剤→塩化第二鉄の添加順が多く用いられることから、硫酸添加を省略し、重金属処理剤→塩化第二鉄の順に添加したが (改良法)、Ni は 42  $\mu\text{g/L}$  までしか低減されなかった。よって現行法+処理剤 2 (Ni <5-6  $\mu\text{g/L}$ ) の処理水と現行法処理水を pH =7.5 程度に中和して、それぞれミジンコ試験を実施したところ、現行法の TU = 80 (NOEC = 1.25%) に対し、TU = 10 (NOEC = 10%) まで影響が低減された。現行法の NOEC における Ni 濃度は約 5  $\mu\text{g/L}$  であったのに対し、改良法では無希釈で<5-6  $\mu\text{g/L}$  と十分低減していたはずであるが、20%濃度区以上で影響がみられた。これは硫酸および塩化第二鉄の増量とその中和処理によって、塩分濃度が増加したためと考えられる。電気伝導度による塩分濃度は 20%濃度区で 0.12%と、塩化ナトリウムを用いた NOEC (0.09%<sup>2)</sup>) を上回っているため、繁殖に影響したと推定される。今回は Ni を 10  $\mu\text{g/L}$  程度に低減することを最優先としたため、塩化第二鉄等の添加量に制限を設けなかったが、過大になると生物影響を及ぼす恐れがあることに今後は留意する必要がある。

401

402

403

404

405

B 社では 2 回目採取排水を用いた予備検討によって、硫酸添加を省略すると除去率が向上することが判明したため、硫酸なしで塩化第二鉄、重金属処理剤の順で添加した (改良法)。その結果、処理剤を 20 mg/L を添加することで Ni が 8  $\mu\text{g/L}$  まで低減された。これを現行法処理排水とともにミジンコ試験に供したところ、TU = 80 から TU = 1.25 (NOEC = 80%) まで低減し、影響がほぼなくなった (図 14)。

406

407

408

C 社の重金属処理剤は、現行法を維持する形で、硫酸・塩化第二鉄とともに添加した結果、Ni は 35  $\mu\text{g/L}$  まで低減した (現行法+処理剤 3)。C 社の重金属処理剤も中性~アルカリ下に添加する方が適していることから、硫酸なしで処理したところ (改良法)、除去率は変わらなかった (Ni = 37

409  $\mu\text{g/L}$ )。よって改良法の処理水をミジンコ試験に供したところ、 $\text{TU} = 2.5$  ( $\text{NOEC} = 40\%$ ) まで影響  
 410 が低減した。

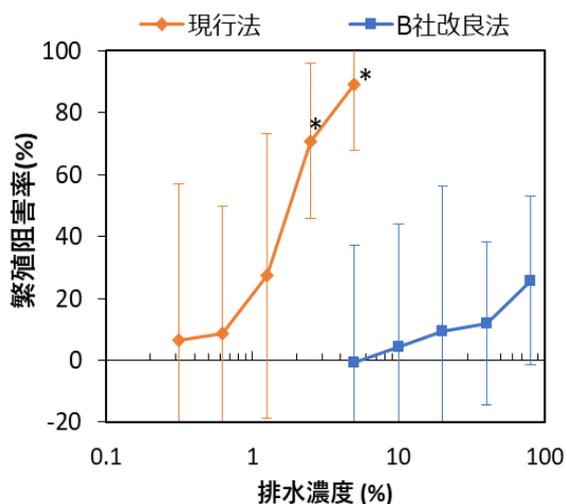
411 まとめると A~C 社の重金属処理剤を用いた凝集処理条件の検討によって、それぞれ Ni が  $<5 \sim$   
 412  $37 \mu\text{g/L}$  に低減され、ミジンコに対する TU を 10 以下に削減することができた。処理剤毎に最適な  
 413 添加条件はやや異なっていたが、それぞれ現行法を大きく改変しない範囲で、処理剤自体がミジン  
 414 コに対し影響することなく、Ni 除去率および生物影響低減に効果があることが分かった。さらに、  
 415 B 社および C 社の重金属処理剤は、現行の硫酸添加を省略することが可能 (B 社は省略した方が除  
 416 去率が向上) であることが分かった。

417  
 418  
 419

表 9 重金属処理剤検討における Ni 除去率とミジンコ TU

| 採水               | 処理剤              | 条件                         | 添加量           |                                  | 処理剤<br>(mg/L) | Ni ( $\mu\text{g/L}$ )             | Ni<br>除去率 | ミジンコ<br>TU |
|------------------|------------------|----------------------------|---------------|----------------------------------|---------------|------------------------------------|-----------|------------|
|                  |                  |                            | 濃硫酸<br>(mL/L) | 塩化第二鉄<br>(mL/L)                  |               |                                    |           |            |
| 1 回<br>目         | -                | 処理前                        | -             | -                                | -             | 84                                 | -         | -          |
|                  | A 社              | 現行法 <sup>a</sup>           | 0.1           | 0.15                             | 0             | 88                                 | -5%       | -          |
|                  |                  | 現行法+<br>処理剤 1              | 0.1           | 0.15                             | 5             | 18                                 | 79%       | -          |
|                  |                  | 現行法+<br>処理剤 2 <sup>b</sup> | 0.33          | 0.50                             | 10            | 17                                 | 80%       | -          |
|                  |                  | 現行法+<br>処理剤 2 <sup>b</sup> | 0.33          | 0.50                             | 10            | 18                                 | 79%       | -          |
| 2 回<br>目         | -                | 処理前                        | -             | -                                | -             | 423-490                            | -         | -          |
|                  | A 社              | 現行法 <sup>a</sup>           | 0.1           | 0.15                             | 0             | 370 <sup>h</sup> -410 <sup>i</sup> | 16%       | 80         |
|                  |                  | 現行法+<br>処理剤 1 <sup>b</sup> | 0.1           | 0.15                             | 5             | 49 <sup>h</sup> -61 <sup>i</sup>   | 86-90%    | -          |
|                  |                  |                            | 10            | 20 <sup>h</sup> -48 <sup>i</sup> | 89-96%        | -                                  |           |            |
|                  |                  |                            | 20            | 12 <sup>h</sup> -44 <sup>i</sup> | 90-98%        | -                                  |           |            |
|                  |                  | 現行法+<br>処理剤 2 <sup>c</sup> | 3.0           | 4.5                              | 20            | 17                                 | 97%       | -          |
|                  |                  | 5.0                        | 7.5           | 20                               | <5-6          | 99->99%                            | 10        |            |
|                  | 改良法 <sup>d</sup> | 0                          | 7.5           | 20                               | 42            | 91%                                | -         |            |
|                  | B 社              | 現行法 <sup>e</sup>           | pH 3<br>に調整   | 0.15                             | -             | 363                                | 14%       | 80         |
|                  |                  | 改良法 <sup>f</sup>           | 0             | 0.20                             | 5             | 180                                | 14%       | -          |
|                  |                  |                            |               |                                  | 10            | 46                                 | 57%       | -          |
|                  | 20               | 8                          | 98%           | 1.25                             |               |                                    |           |            |
|                  | C 社              | 現行法+<br>処理剤 3 <sup>g</sup> | pH 3<br>に調整   | 0.15                             | 20            | 35                                 | 92%       | -          |
| 改良法 <sup>f</sup> |                  | 0                          | 0.20          | 20                               | 37            | 91%                                | 2.5       |            |

420 <sup>a</sup> A 社による現行法 (図 11)。<sup>b</sup> 消石灰で中和後に処理剤を投入 (図 11)。<sup>c</sup> 現行法+処理剤 1 (図 11) と手  
 421 順は同じで濃硫酸と塩化第二鉄の添加量を増加。<sup>d</sup> 一次反応工程で硫酸なし、塩化第二鉄添加前に処理剤  
 422 を投入。<sup>e</sup> B 社による現行法 (図 12)。<sup>f</sup> 一次反応工程で硫酸なし、塩化第二鉄→処理剤の順で投入した  
 423 (図 12, 図 13)。<sup>g</sup> 一次工程で硫酸、塩化第二鉄とともに処理剤を投入 (図 13)。<sup>h</sup> 評価 1 回目。<sup>i</sup> 評価 2  
 424 回目。



425 図 14 現行法および B 社重金属処理剤改良法による処理水のミジンコ繁殖阻害率  
 426 平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)  
 427  
 428

429  
 430 (5) 放流先における影響の推定

431 本排水は下水道に放流され、受入先下水処理場の日平均下水量は約 220 千 m<sup>3</sup> であり、本排水は約  
 432 110,000 倍に希釈される。TU は排水を無影響にするために必要な希釈率を意味するが、本排水の最大 TU  
 433 は 800 であり、放流先下水処理場における希釈率はこれより 100 倍以上大きい。よって単純に本排水の  
 434 影響だけを考えると、ミジンコに対する排水の影響は希釈されて無視できると推定される。  
 435

#### 436 4. パイロット事業を受けた取組・活用方法・課題

##### 437 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 438 ・ これまで重金属系の排水の経路変更を行うなど、可能な対策を実施してきたが、生物応答試験の結果にはあまり反映されず、生物影響を無くすのは非常に困難で大変であると感じた。
- 439
- 440 ・ 現在の水濁法の規制対象物質については規制値を超過しないよう注意してきたが、規制対象物質以外でも複合的に生物に影響を与えていることを知ることができた。
- 441
- 442 ・ また、生産工程の一部作業の有無によってクリティカルに影響を受けやすいことが分かった。
- 443

##### 444 (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組

445 平成 25 年度の結果を受けて、パイロット事業に以下に示す排水改善に関連する取組が行われた。

- 446 ・ 原因候補物質として Pb を想定し、特に Pb が含まれている排水の排水処理経路を変更。
- 447 ・ 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するように変更（継続中）。
- 448
- 449 ・ 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（継続中）
- 450
- 451 ・ なお、排水処理方法・設備そのものは大きく変更していない・
- 452

##### 453 (3) 今後の取組予定

- 454 ・ 影響低減策で効果の得られたものについて、設備変更が不要で添加剤の追加等で対応できるものは、実施に向けて検討をしてみたい。
- 455
- 456 ・ （上記の実施理由）今後、水質規制はますます厳しくなると考えており、その中に生物応答試験の義務化もあると思っている。その様になる前に少しずつでも検討を行い、先取りをして実施しておけば、急な法改正などにも対応出来るのではと思っている。
- 457
- 458
- 459

##### 460 (4) 試験結果の活用・情報発信等

- 461 ・ 情報発信については現時点で実施なし。
- 462 ・ 全社的な動きになってきたときには、これまでの結果も比較対象として活用していきたい。
- 463 生物応答手法の今後の動きによっては、同業内のパイオニアとして、アドバンテージを得られる内容であると思っている。
- 464
- 465

##### 466 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

467 [生物応答試験を実施する際の課題・提案]

- 468 ・ 試験頻度と内容がコストに影響すると思うのでコストが課題。
- 469 ・ 年一度程度、影響の大きい負荷がある時期に定期的に行うようにし、工程変更や設備改善などを行った際には臨時で行っても良いと思う。結果が良ければ（影響が小さくなれば）頻度を落とすことも出来るかと思う。
- 470
- 471
- 472 ・ 試験結果が判明するまでの日数を短くしてほしい。一年に複数回試験を実施するような場合には特に懸念される（平成 29 年度時点）。
- 473

474 [原因究明調査や影響低減対策を実施する際の課題]

- 475 ・ 調査結果から改善への計画立案、設備改善の提案など、施設管理者だけでは対応が難しい。試験結果を改善へどのように結び付けていくかが課題。
- 476
- 477 ・ コストがどのくらい掛かるか、法規制による縛りが発生するかどうか、実際に対策を取る上でのポイントとなる。今回の結果を改善の機会と捉えて今後活用できたらと思うが、法規制などによる強制力がないと、現実的には予算確保から活動へ移していくことが難しいと感じる。
- 478
- 479
- 480
- 481 ・ 初回の生物応答試験はどこの試験機関でも良いが、2 回目以降の試験からは、生物応答試験から改善提案まで線での対応をしてもらえるとありがたい。ただ、その分、コストも高くなり、実施できない事業場も多くなるのが懸念される。
- 482
- 483
- 484

## 485 5. 本事例のまとめ

### 486 [排水変動調査]

487 2017年11月～12月にかけて3回採取して試験したところ、藻類のTUは2.5-5、ミジンコは800  
488 または>160(ただし濃度反応曲線はほぼ一致)、魚類は3回とも最高濃度では影響はみられず、排  
489 水の生物影響に大きな変動はないことが分かった。また、3回目の排水を同一試験機関で同時に2  
490 試験実施したところ、結果は一致していた。

### 491 [経年変化]

492 平成25、28、29年度において計6-7回試験した結果、藻類は6回中1回のみTU>20を示した  
493 が、影響は比較的軽微であり、50%阻害濃度(IC50)は算出できなかった(>80%)。ミジンコは7  
494 回中すべて、TU>10の影響を示した。特に平成29年度の排水変動調査時(11月～12月)のTUが  
495 大きく(800または>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  
496 続して影響がみられなかった。

### 497 [原因究明調査]

498 USEPAの毒性同定評価TIEの手順に基づき、ミジンコに対する原因究明調査を行ったところ、  
499 キレート処理による毒性低減、ニッケル単独試験との比較、濃度と影響との相関性、毒性症状の特  
500 徴から、Niが主要な原因物質であることが確認された。

501 まず金属による影響を確認するため、金属をキレートするEDTA溶液を添加した試験を行っ  
502 た。次に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確認された。次に金  
503 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ベルで検出されており、  
504 Ni単独試験による濃度反応曲線とほぼ一致したため、Niが主要な原因物質であると考えられた。  
505 最後にこれまで試験した7排水試料の結果から、排水のTUc(=100/IC50)と、Ni濃度をNi単  
506 独IC50で割ったNiのTUcとの相関性を評価したところ、有意に正の相関が示された( $r^2=0.97$ )。  
507 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、Niが主要な原因物質で  
508 あることが確認された。

### 509 [影響低減策]

510 A～C社の重金属処理剤を用いた凝集処理条件の検討によって、現行法のNi=360～490 $\mu\text{g/L}$ か  
511 ら、それぞれNi=<5～37 $\mu\text{g/L}$ まで削減することができ、ミジンコに対する影響も、現行法のTU  
512 =80からTU=1.5～10まで低減することができた。

## 518 6. 参考文献

- 519 1) 澤井ら(2013)排水の希釈方法が藻類生長阻害試験の結果に及ぼす影響,第16回日本水環境学  
520 会シンポジウム講演集,p.97.
- 521 2) 渡部ら(2015)生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査,環境化学,25(1),  
522 43-53.
- 523 3) USEPA(1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
524 EPA/833B-99/002.
- 525 4) USEPA(1992) Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase  
526 I. EPA/600/6-91/005F.
- 527 5) USEPA(1993) Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations, Phase II Toxicity Identification  
528 Procedures for Samples Exhibiting Acute and Chronic Toxicity. EPA/600/R-92-080.
- 529 6) USEPA(1993) Methods for Aquatic Toxicity Identification Evaluations, Phase III Toxicity Confirmation  
530 Procedures for Samples Exhibiting Acute and Chronic Toxicity. EPA/600/R-92/081.

F 事業場  
(玉軸受・ころ軸受製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |   |
|----|---------------------------------------------|---|
| 1  |                                             |   |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1 |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1 |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1 |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1 |
| 6  | 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..... | 2 |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2 |
| 8  | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 3 |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 3 |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 3 |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 5 |
| 12 | (3) 原因候補物質に関する考察.....                       | 6 |
| 13 | (4) 放流先における影響の推定.....                       | 6 |
| 14 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 7 |
| 15 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 7 |
| 16 | (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組.....        | 7 |
| 17 | (3) 今後の取組予定.....                            | 7 |
| 18 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 7 |
| 19 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 7 |
| 20 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 7 |
| 21 | 6. 参考文献.....                                | 7 |
| 22 |                                             |   |
| 23 |                                             |   |

24 1. 事業場の概要

25 F 事業場はその他のはん用機械・同部分品製造業であり、金属製軸受等を製造している（表1）。  
 26 工程内排水および生活系排水の排水口1箇所、雨水排水口が3箇所あり、工程内排水と生活系排水  
 27 は調整槽で合流し（水量比は工程内：生活系＝2：3）、まとめて生物処理され、河川放流される。

28  
 29

表1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                     |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|
| 事業場ID                    | F                                                   |
| 業種                       | 玉軸受・ころ軸受製造業                                         |
| 主な製造品目等                  | 金属製軸受等(玉軸受、水ポンプ用軸受け、円筒ころ軸受、特殊環境軸受、複列アンギュラ軸受、ハブユニット) |
| 生産工程で使用する主な原料・薬剤         | 排水に流入する薬剤利用なし(薬品等を含む廃液は排水処理施設に流入させず、個別に処理を行うため)     |
| 生産工程のフロー                 | 非公表                                                 |
| 利用水源                     | 工業用水および上水                                           |
| 水濁法等の排水規制                | 水濁法適用対象(自主測定項目:COD、全窒素、全りん)                         |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 757(最大 893):工程内排水約 300+生活系排水約 450                   |
| 排出放流先                    | 河川                                                  |
| 排水処理方式                   | 生物処理(活性汚泥処理)、凝集沈殿                                   |
| 排水処理フロー                  | (工程内排水・生活系排水)→生物処理→凝集沈殿・pH調整→最終放流槽での油水分離→放流         |
| 排水処理で使用する薬剤              | ・凝集剤(ポリ塩化アルミニウム、カチオン系凝集剤)<br>・中和剤(水酸化ナトリウム、硫酸)      |
| 排水口の数                    | 4 箇所(工程系・生活系が統合されたもの 1 箇所、雨水放流 3 箇所)                |
| 塩素処理                     | なし                                                  |
| 中和処理                     | あり                                                  |
| 海水混入                     | なし                                                  |

30  
 31

32 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

33 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

34 過年度事業において別の事業場で生物応答試験を実施したことがあり、今回は応募事業場にお  
 35 ける排水の生態影響について把握したいと考えたため。

36

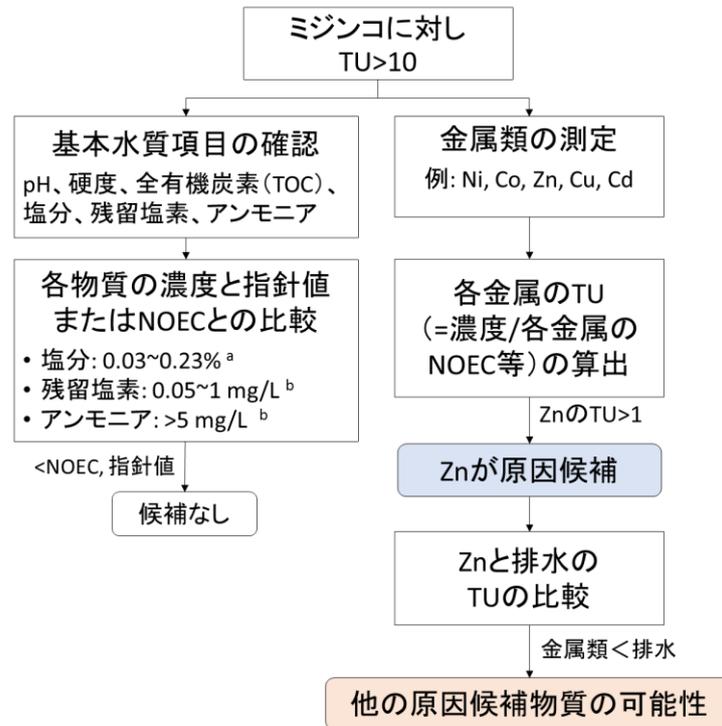
37 (2) パイロット事業以前の取組状況

38 特に実施なし。

39 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

40 (1) 取組の経過の概要

41 図1に取組の経過をフローチャートで示した。平成28年度に生物応答試験等を行ったところ、  
 42 藻類および魚類に対しては最高濃度80%でも影響がみられなかった。ミジンコに対してはTU=20  
 43 となる影響がみられ、原因候補物質の一つとして亜鉛が推定されたが、事業者による継続調査の希  
 44 望がなかったため、平成28年度で調査を終了した。  
 45



46 図1 F事業場における取組経過のフローチャート

47 a: NaClの生物応答試験によるNOEC<sup>1)</sup>  
 48 b: USEPA毒性削減評価ガイダンスによる指針値<sup>2)</sup>  
 49  
 50  
 51

52 (2) 生物応答試験による排水評価

53 1) 採取方法、前処理方法

54 排水は工程内排水・生活系排水の最終放流口（行政による排水基準項目測定実施地点）より採取  
 55 した。表 2 に採取排水に関する情報をまとめた。ひしゃくを用いて排水を採取し、採水容器（プラ  
 56 スチック製 10 L 容コンテナおよび 1 L 容瓶）を 2 回程度洗ってから、気相部分（ただし取っ手部  
 57 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担当する、機関 1 およ  
 58 び国立環境研究所に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

59 冷蔵宅配便にて機関 1 および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ（目  
 60 開き約 60 μm）でろ過した後、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  
 61 のために、さらに孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。  
 62  
 63

表 2 採取排水に関する情報

| 試料名          |            | F          |
|--------------|------------|------------|
| 採取地点         |            | 最終放流口      |
| 採取日          |            | 2016/12/15 |
| 採取時間         |            | 10:00 頃    |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ひしゃく       |
| 採取方法         |            | グラブ採水      |
| 状況           | 天候         | 曇り         |
|              | 気温         | 8.8°C      |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 無色<br>無臭   |
|              | 水温         | 18.6°C     |
|              | pH         | 6.86       |
|              | COD        | 6.3 mg/L   |

64  
 65  
 66

2) 生物応答試験結果

67 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 68 を各試験用水で 5～80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 69 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では市販のミネラルウォーター、魚類試験  
 70 では活性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。各生物応答（藻類：生長速度、ミジンコ：産仔数、  
 71 供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、試験用水を用い  
 72 た対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、排水を NOEC  
 73 にするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU (Toxic unit=100/NOEC(%)) に換算した。また、  
 74 藻類の生長速度、ミジンコの産仔数については対照区に対する阻害率を算出した。  
 75

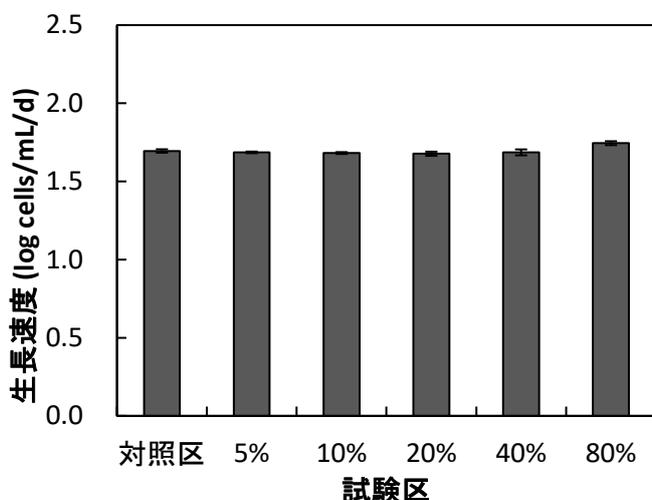
76 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU を表 3 にまとめた。藻類の生長速  
 77 度 (図 2)、魚類のすべての指標 (ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標) (図 4) については  
 78 最高濃度 80%でも影響はなかった。ミジンコに対しては濃度依存的に産仔数の減少がみられ、排水  
 79 濃度 10%以上で対照区と比べて有意に産仔数が減少した (図 3A)。よって NOEC は 5%、TU は 20  
 80 となった。供試個体の死亡率は 40%濃度において 30%であったが濃度依存性はみられなかった。  
 81  
 82

表 3 各生物に対する NOEC および TU

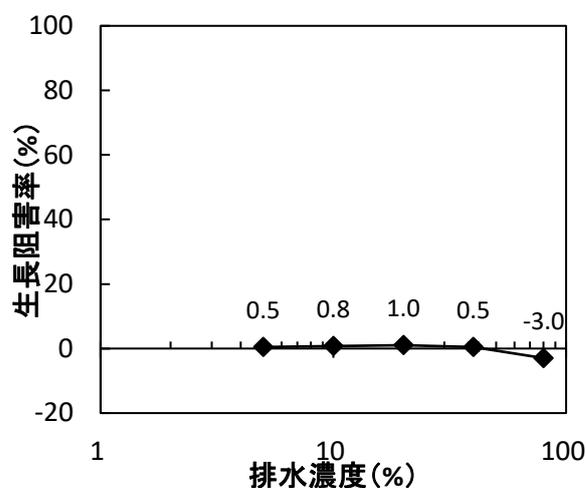
| NOEC |      |     | TU<br>(=100/NOEC) |      |      |
|------|------|-----|-------------------|------|------|
| 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類                | ミジンコ | 魚類   |
| 80%  | 5%   | 80% | 1.25              | 20   | 1.25 |

83

A 生長速度



B 生長阻害率

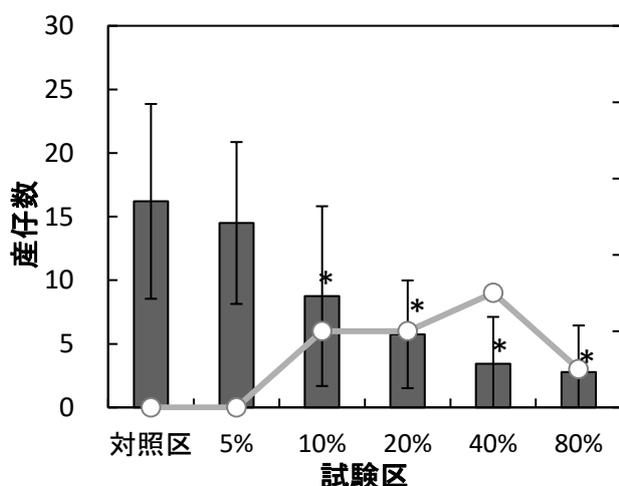


84

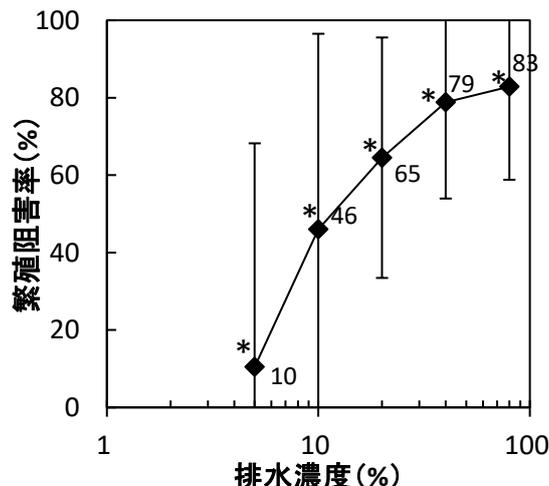
図 2 藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率

85 平均±標準偏差 (n=3 (対照区は 6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区に対し  
 86 て有意差があることを示す (p<0.05)。  
 87

A 産仔数および供試個体の死亡率



B 繁殖阻害率



88

図 3 ミジンコ繁殖試験結果 : A 産仔数および供試個体の死亡率、B 繁殖阻害率

89 平均±標準偏差 (n=10)、A の縦棒は産仔数、折れ線は供試個体の死亡率、繁殖阻害率は対照区に対する  
 90 産仔数の阻害率、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 91  
 92

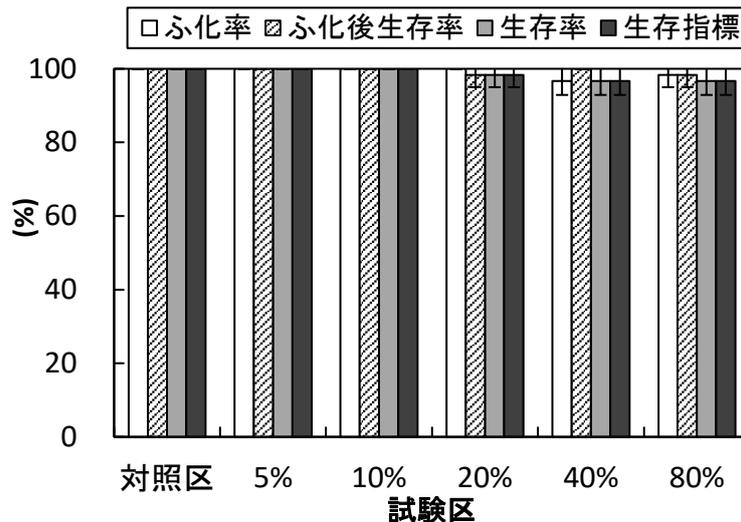


図4 魚類試験結果（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）  
平均±標準偏差（n=4）、\*は対照区（Control）に対して有意差があることを示す（p<0.05）。

### 3) 化学分析による水質測定結果

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（電気伝導度）の測定を行った。

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。

- ・ 全有機炭素 TOC：JIS K 0102 22.1 により測定
- ・ アンモニア：JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- ・ 金属類：親水性 PTFE メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過後、適宜希釈した試料について ICP-MS を用いて測定した。
- ・ 硬度：親水性 PTFE メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過後、適宜希釈した試料について 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（CaCO<sub>3</sub> mg/L）に換算した。

表 4 に基本水質項目の測定結果をまとめた。参考までに塩化ナトリウムの単独毒性試験結果および米国保護環境庁（USEPA）の毒性削減評価ガイドンスによると、塩分、残留塩素、アンモニアは生物影響が懸念される濃度レベルではなかった。

金属類はすべて排水基準を満たしていたが（表 5）、ミジンコへの影響が比較的強いとされる亜鉛が 25.5 μg/L 検出された。

表 4 基本水質項目の測定結果

| pH <sup>a</sup> | 溶存酸素<br>mg/L | 電気伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----------------|--------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------------|
| 7.3             | 8.3          |               | 0.01                 | 67                           | <0.02                     | 8.2          | 2.6                            |

a: pH 排水基準: 5.8~8.6（海域以外）

b: 塩化ナトリウムの 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)<sup>1)</sup>

c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>)

d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>)

表 5 排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 試料名  | ベリリウム | アルミニウム | スカンジウム | クロム   | マンガン   | 鉄      | コバルト  | ニッケル           | 銅     | 亜鉛    |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|----------------|-------|-------|
| F    | ND    | 20.7   | ND     | 0.031 | 32.7   | 22.1   | 0.052 | 0.379          | 0.777 | 25.5  |
| 排水基準 |       |        |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 |       | (1,000~2,000)* | 3,000 | 2,000 |
|      | ヒ素    | イットリウム | モリブデン  | ルテニウム | 銀      | カドミウム  | インジウム | テルル            | 白金    | 鉛     |
| F    | 0.391 | 0.039  | 0.604  | ND    | 0.013  | ND     | ND    | 0.018          | ND    | 0.228 |
| 排水基準 |       |        |        |       |        | 30     |       |                |       | 100   |

123

124

125

## (3) 原因候補物質に関する考察

126

127

128

129

130

131

132

## (4) 放流先における影響の推定

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表 6 に排水量と放流先河川水量との関係をまとめた。本事業場排水が流入する支流の流量は入手できなかったため、支流が約 1 km 下流で合流する本流の流量をもとに排水の希釈率 (=排水量 / (排水量 + 河川流量)) を算出した。流量情報は国立環境研究所の開発した GIS 多媒体環境動態予測モデル G-CIEMS (Web 公開版 version0.9) 中の河道構造データベースより入手した。本流の低水流量は 30.36 m<sup>3</sup>/s であり、これに対する平均排水量の希釈率は 3466 倍、最大排水量での希釈率は 2939 倍であった。また本流の渇水流量は 18.95 m<sup>3</sup>/s であり、これに対する平均排水量の希釈率は 2164 倍、最大排水量での希釈率は 1834 倍であった。

TU は排水を無影響濃度にするために必要な希釈率を意味するが、本排水の最大 TU はミジンコに対する 20 であり、排水の本流合流後における希釈率より十分に小さい。よって、単純に河川水による希釈効果だけで考えると、放流先の本流合流後において排水の影響は無視できると考えられる。ただし排水が直接放流される支流での影響に関しては推定できていない。

表 6 排水量と河川流量との関係

|        | 河川流量<br>(m <sup>3</sup> /s) | 排水量 (m <sup>3</sup> /d) |     | 希釈率       |           | 排水量比 (%)  |           |
|--------|-----------------------------|-------------------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        |                             | 平均                      | 最大  | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 |
| 低水流量*  | 30.36                       | 757                     | 893 | 3466      | 2939      | 0.03      | 0.03      |
| 渇水流量** | 18.95                       |                         |     | 2164      | 1834      | 0.05      | 0.05      |

147

148

\*一年を通じて 275 日はこれを下らない流量 (河道構造データベースより算出)

\*\*一年を通じて 355 日はこれを下らない流量 (河道構造データベースより算出)

149 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

150 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 151 ・パイロット事業に参加することで、当該事業場の各事業における排水影響の現状を把握するこ  
152 とが出来た。  
153 ・甲殻類に対しての影響を把握できたことで、排水基準の遵守以外にも水質に改善すべき内容が  
154 あることを知ることができた。

155  
156 (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組

157 特記できる取組みは行っていない。  
158

159 (3) 今後の取組予定

160 今回のパイロット事業において、甲殻類に対する影響が検出された。しかしながら、当該事業場  
161 は排水基準項目を遵守しており、また排水の生物影響についても特段懸念を示す数値ではないと判  
162 断したため、今後は生物応答試験、原因究明調査、影響低減策等の取組みを予定していない。  
163

164 (4) 試験結果の活用・情報発信等

165 現時点では、今回のパイロット事業の結果について、対外的に情報発信を行っていない。  
166

167 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 168 ・排水影響に対する具体的な基準値が存在しないため、試験結果からの対策要否の判断基準が明  
169 確でない。  
170 ・生物に影響を及ぼす化学物質の種類が不明確である。  
171 ・SDSに記載の無い化学物質が原因である場合、事業者では把握が困難である。  
172  
173

174 5. 本事例のまとめ

175 F 事業場の排水は 10 倍希釈してもミジンコに対し影響をみられ、現時点の水質測定結果からは亜  
176 鉛が候補として挙げられたが、排水影響に対する寄与は小さく、他に主要な原因候補物質が存在する  
177 と考えられる。排水放流地点の下流約 1km 先の本流河川における希釈率は 3466 倍（低水流量/平均  
178 排水量）であり、放流先において排水の影響は無視できると考えられる。  
179  
180

181 6. 参考文献

- 182 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
183 43-53.  
184 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
185 EPA/833B-99/002.



G 事業場  
(自動車部品・付属品製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1  |
| 6  | 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..... | 2  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2  |
| 8  | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 3  |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 3  |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 4  |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 8  |
| 12 | (3) 原因候補物質に関する考察.....                       | 9  |
| 13 | (4) 放流先における影響の推定.....                       | 13 |
| 14 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 14 |
| 15 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 14 |
| 16 | (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組.....              | 14 |
| 17 | (3) 今後の取組予定.....                            | 14 |
| 18 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 14 |
| 19 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 14 |
| 20 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 14 |
| 21 | 6. 参考文献.....                                | 14 |
| 22 |                                             |    |
| 23 |                                             |    |

24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31

## 1. 事業場の概要

G 事業場は自動車部分品・附属品関連製品を製造している（表 1）。事業場内には 2 つの工程内排水系統と 1 つの生活系排水系統の計 3 つの排水系統がある。めっき工程排水（経路 1）は総排水量の多くを占めており、熱処理工程排水（経路 2）の一部と合流した後、凝集沈殿処理等を受け、熱処理工程排水（経路 2）の残り和生活系排水（経路 3）とともに河川に放流される。

表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | G                                                                                                                                                                                                                |
| 業種                       | 自動車部分品・附属品製造業                                                                                                                                                                                                    |
| 主な製造品目等                  | シートベルト、樹脂ホイールカバー、オーナメント類                                                                                                                                                                                         |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 水酸化ナトリウム、硝酸、塩酸、ニッケル、ホウ酸、亜鉛、銅、硫酸、クロム酸                                                                                                                                                                             |
| 水濁法の排水規制等                | 適用対象                                                                                                                                                                                                             |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 511                                                                                                                                                                                                              |
| 排出放流先                    | 河川                                                                                                                                                                                                               |
| 排水処理方式                   | 生物処理、硝化脱窒、凝集沈殿、膜分離、砂ろ過                                                                                                                                                                                           |
| 排水処理フロー                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・経路1(めっき工程排水)<br/>還元、pH 調整、凝集沈殿等</li> <li>・経路2(熱処理工程排水)<br/>還元、pH 調整、凝集沈殿等</li> <li>・経路1、2共通(※処理工程で合流後)<br/>生物処理、凝集沈殿、浮上分離、砂ろ過</li> <li>・経路3(生活系排水)<br/>活性汚泥処理</li> </ul> |
| 排水処理で使用する薬剤              | <ul style="list-style-type: none"> <li>・凝集剤(ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、高分子凝集剤)</li> <li>・中和剤(水酸化ナトリウム、塩酸、硫酸、塩化カルシウム)</li> <li>・次亜塩素酸ナトリウム</li> </ul>                                                                       |
| 排水口の数                    | 1 箇所(工程系 2 系統と生活系 1 系統が合流)                                                                                                                                                                                       |
| 塩素処理                     | なし                                                                                                                                                                                                               |
| 中和処理                     | なし                                                                                                                                                                                                               |
| 海水混入                     | なし                                                                                                                                                                                                               |

32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44

## 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

### （1）事業への応募（取組の実施）理由

社の環境取組みプランにおける生物多様性取組みの一環として、工場で使用する薬品類の水生生物への影響を把握することにより、より環境に配慮した水質管理の実施を検討するため。

### （2）パイロット事業以前の取組状況

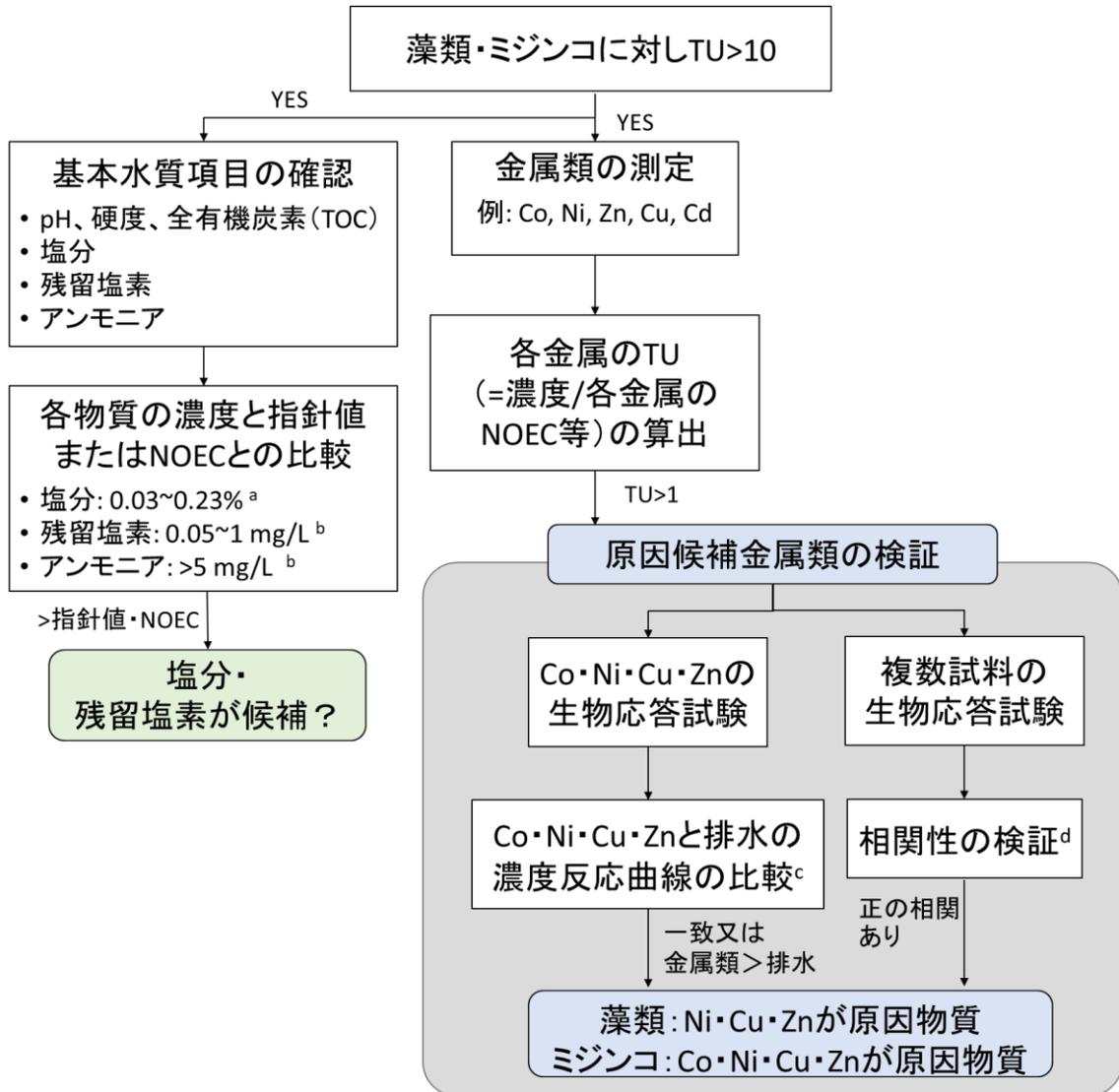
平成 25 年度環境省事業で実施した生物応答試験において、魚類のふ化・生存に対しては 80%排水濃度（最高濃度）でも影響は示されなかったが、藻類の生長およびミジンコの繁殖に対しては TU $\geq$ 10 となる影響がみられた。

45 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

46 (1) 取組の経過の概要

47 図1に取組の経過をフローチャートで示した。藻類は平成28～30年度、ミジンコは平成29・30  
 48 年度にTU>10となる影響がみられた。排水にめっき工程排水が含まれることを踏まえ、コバルト、  
 49 ニッケル、銅、亜鉛に特に着目し、原因候補物質の推定を行った。

50  
 51



52  
 53

図1 G事業場における取組経過のフローチャート

- 54 a: NaClの生物応答試験によるNOEC  
 55 b: USEPA 毒性削減評価ガイドランスによる指針値  
 56 c: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が  
 57 複数の場合は複合影響モデルを適用  
 58 d: 排水のTUと原因候補物質の濃度を各物質のNOEC等で割ったTU(複数の場合は合計値)の相関性を  
 59 評価する。

60 (2) 生物応答試験による排水評価

61 1) 採取方法、前処理方法

62 すべての調査で経路1と2が合流する工程排水放流槽より採取した。表2にパイロット事業期間  
 63 中に採取した排水に関する情報をまとめた。ステンレス製バケツを用いて各地点より排水を採取し、  
 64 ろうとを用いて採取容器（プラスチック製10L容テナおよび1L容瓶）を排水で2回程度洗  
 65 って（共洗い）から、排水で容器を気相部分（ただし取っ手部分は除く）が残らないよう満水にし  
 66 た。採水後は生物応答試験を担当する機関2、3および水質分析等を行う国立環境研究所に、翌日  
 67 の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

68 冷蔵宅配便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、ナイロンメッシュ  
 69 （目開き60μm）でろ過した後、採取後36時間以内に生物応答試験に用いた。生物影響のない試  
 70 験用水で5段階に倍々希釈し、5～80%の濃度範囲で試験に供した。藻類試験では滅菌のために、  
 71 さらに孔径0.22μmのメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

72  
73 表2 採取排水に関する情報

| 採取年度         |            | H28           | H29           | H30           |
|--------------|------------|---------------|---------------|---------------|
| 採取地点         |            | 工程排水放流槽       | 工程排水放流槽       | 工程排水放流槽       |
| 採取日          |            | 2016/12/21    | 2018/1/24     | 2018/10/17    |
| 採取時間         |            | 14:20-14:45   | 11:00-11:20   | 11:00-12:00   |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ステンレス製バケツ、ろうと | ステンレス製バケツ、ろうと | ステンレス製バケツ、ろうと |
| 採取方法         |            | グラブ採水         | グラブ採水         | グラブ採水         |
| 状況           | 天候         | 晴れ            | 晴れ            | 晴れ            |
|              | 気温         | 16℃           | 2℃            | 19.0℃         |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 無色透明<br>無臭    | 無色透明<br>無臭    | 無色透明<br>無臭    |
|              | 水温         | 17℃           | 12.6℃         | 24℃           |
|              | pH         | 7.01          | 7.29          | 6.9           |
|              | COD        | —             | —             | 7.5 mg/L      |

74

75 2) 生物応答試験結果

76 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 77 を各試験用水で5～80%に希釈し（ただし平成25年度のみ1.25%～80%）、藻類生長阻害試験、ミ  
 78 ジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験を実施した。藻類試験ではOECD培地、ミジンコ試験で  
 79 は活性炭ろ過した水道水（平成25年度）、人工調製水（平成28年度）、ミネラルウォーター（平成  
 80 29・30年度）、魚類試験では活性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。藻類生長阻害試験では、  
 81 平成28年度時のみ、試験用水であるOECD培地の濃度が、対照区を含め全ての試験区で20%濃度  
 82 になるように調整した（他はOECD培地で倍々希釈した）。各生物応答（藻類：生長速度、ミジン  
 83 コ：産仔数、供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、試  
 84 験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、  
 85 排水をNOECにするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位TU（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換  
 86 算した。対照区に対する生長速度および産仔数の阻害率、または死亡率や魚類のふ化率等が50%  
 87 を超える場合は、濃度反応関係から50%阻害濃度IC50または50%致死濃度LC50を算出し、その  
 88 逆数であるTUC（=100/IC50）またはTUA（=100/LC50）に換算した。

89 平成25年度から平成30年度までの生物応答試験結果を表3にまとめた。表4と図2に藻類の生  
 90 長速度および生長阻害率の結果を、表5と図3にミジンコの産仔数、繁殖阻害率および致死率の結  
 91 果を、表6と図4に魚類のふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標の結果を示す。

92 藻類に対しては継続的に $TU \geq 20$ の影響がみられた。平成28年度は濃度-生長阻害率の曲線が逆  
 93 U字型になったが、他の年度では濃度依存性が示された。50%阻害濃度IC50の逆数であるTUCで  
 94 比較すると、平成25、28、30年度は $TUC = 4.0 \sim 5.9$ と同程度、平成29年度は $TUC = 14$ と最も影  
 95 響が大きかった。

96 ミジンコの繁殖阻害に対しても、継続的に $TU \geq 10$ の影響が示された。繁殖のIC50の逆数であ  
 97 るTUCで比較すると、平成28年度と30年度、平成25年度と29年度はそれぞれ同程度であり、  
 98 後者の影響が大きかった。供試個体の50%致死濃度LC50の逆数であるTUAも平成25年度および  
 99 29年度で大きく、繁殖影響と類似の傾向を示した。

100 魚類に対しては、いずれの年度においても全ての指標（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指  
 101 標）について最高濃度80%でも影響はみられなかった。

104 表3 各生物に対する最大無影響濃度NOECとTU（=100/NOEC）の経年変化（H25、H28-30）

| 試験<br>機関 | 年度  | NOEC |      |     | TU  |      |      |
|----------|-----|------|------|-----|-----|------|------|
|          |     | 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類  | ミジンコ | 魚類   |
| 国環研      | H25 | 5%   | 2.5% | 80% | 20  | 40   | 1.25 |
| 2        | H28 | <5%  | 10%  | 80% | >20 | 10   | 1.25 |
| 3        | H29 | 5%   | <5%  | 80% | 20  | >20  | 1.25 |
| 3        | H30 | <5%  | <5%  | 80% | >20 | >20  | 1.25 |

105  
106

107

表 4 藻類試験結果のまとめ

| 年度  | NOEC | TU<br>(=100/NOEC) | IC50              | TUc<br>(=100/IC50) |
|-----|------|-------------------|-------------------|--------------------|
| H25 | 5%   | 20                | 16%               | 6.2                |
| H28 | <5%  | >20               | 7.3% <sup>a</sup> | 14                 |
| H29 | 5%   | 20                | 25%               | 4.0                |
| H30 | <5%  | >20               | 13%               | 7.7                |

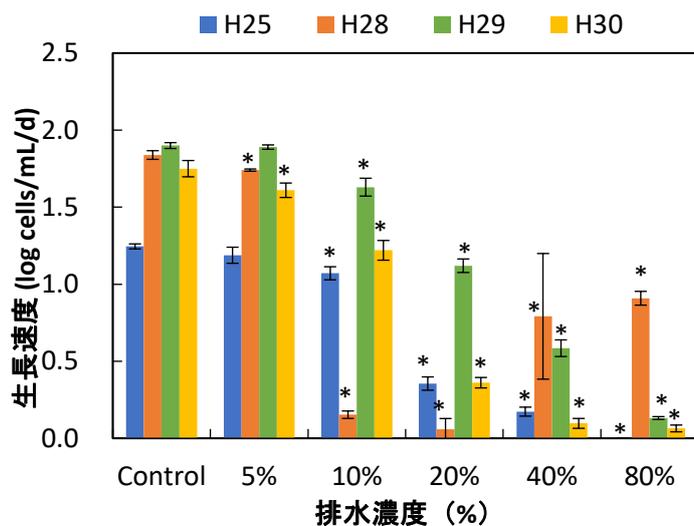
108

<sup>a</sup> 濃度依存性のある排水濃度 5%~20%における生長阻害率を基に算出した。

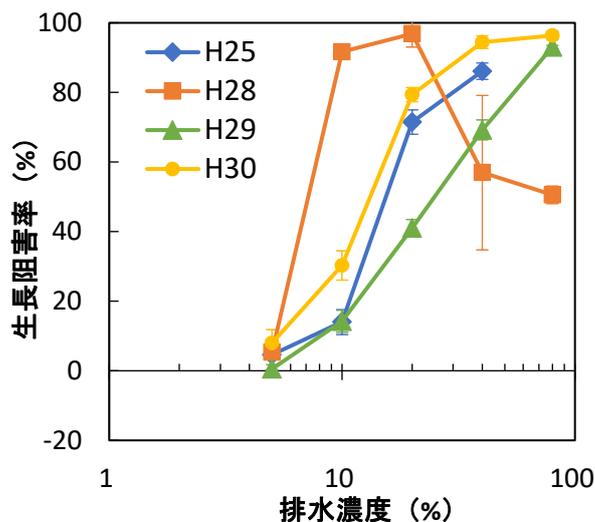
109

110

A 生長速度



B 生長阻害率



111

図 2 藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率

112

平均±標準偏差 (n=3(Control は 6)、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

113

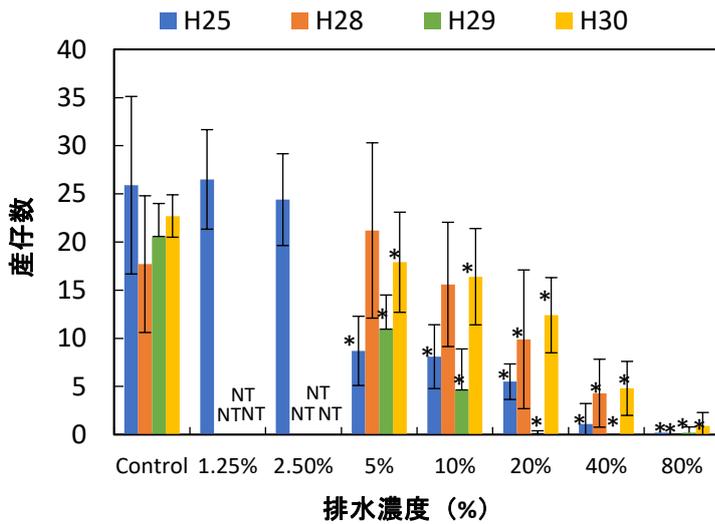
114

115

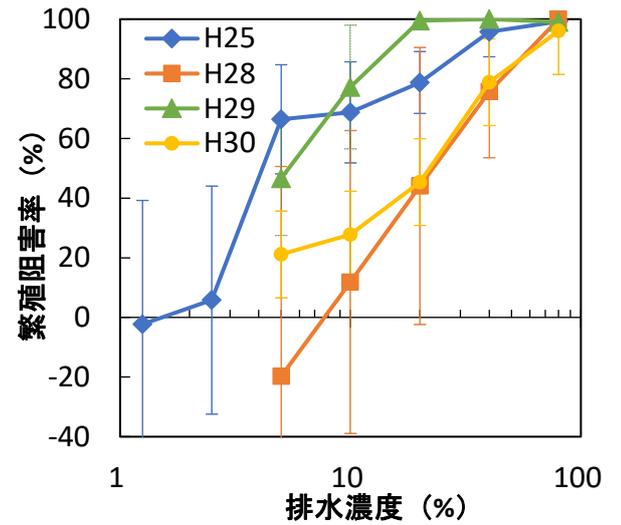
表 5 ミジンコ繁殖試験結果のまとめ

| 年度  | NOEC | TU<br>=100/NOEC | IC50 | TUc<br>=100/IC50 | LC50 | TUa<br>=100/LC50 |
|-----|------|-----------------|------|------------------|------|------------------|
| H25 | 2.5% | 40              | 5.8% | 17               | 4.8% | 21               |
| H28 | 10%  | 10              | 24%  | 4.2              | 68%  | 1.5              |
| H29 | <5%  | >20             | 5.6% | 18               | <5%  | >20              |
| H30 | <5%  | >20             | 21%  | 4.8              | 80%  | 1.3              |

A 産仔数 (ミジンコ)



B 繁殖阻害率



C 供試個体の死亡率

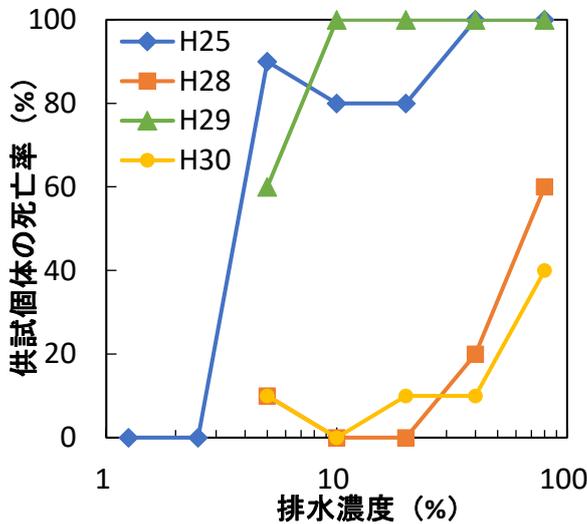


図 3 ミジンコ繁殖試験結果 : A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

産仔数及び繁殖阻害率は平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区に対する産仔数の阻害率、\*は対照

区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。NTは未試験であることを示す。

表 6 魚類試験結果のまとめ

| 年度  | 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 |
| H25 | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H28 | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29 | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H30 | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |

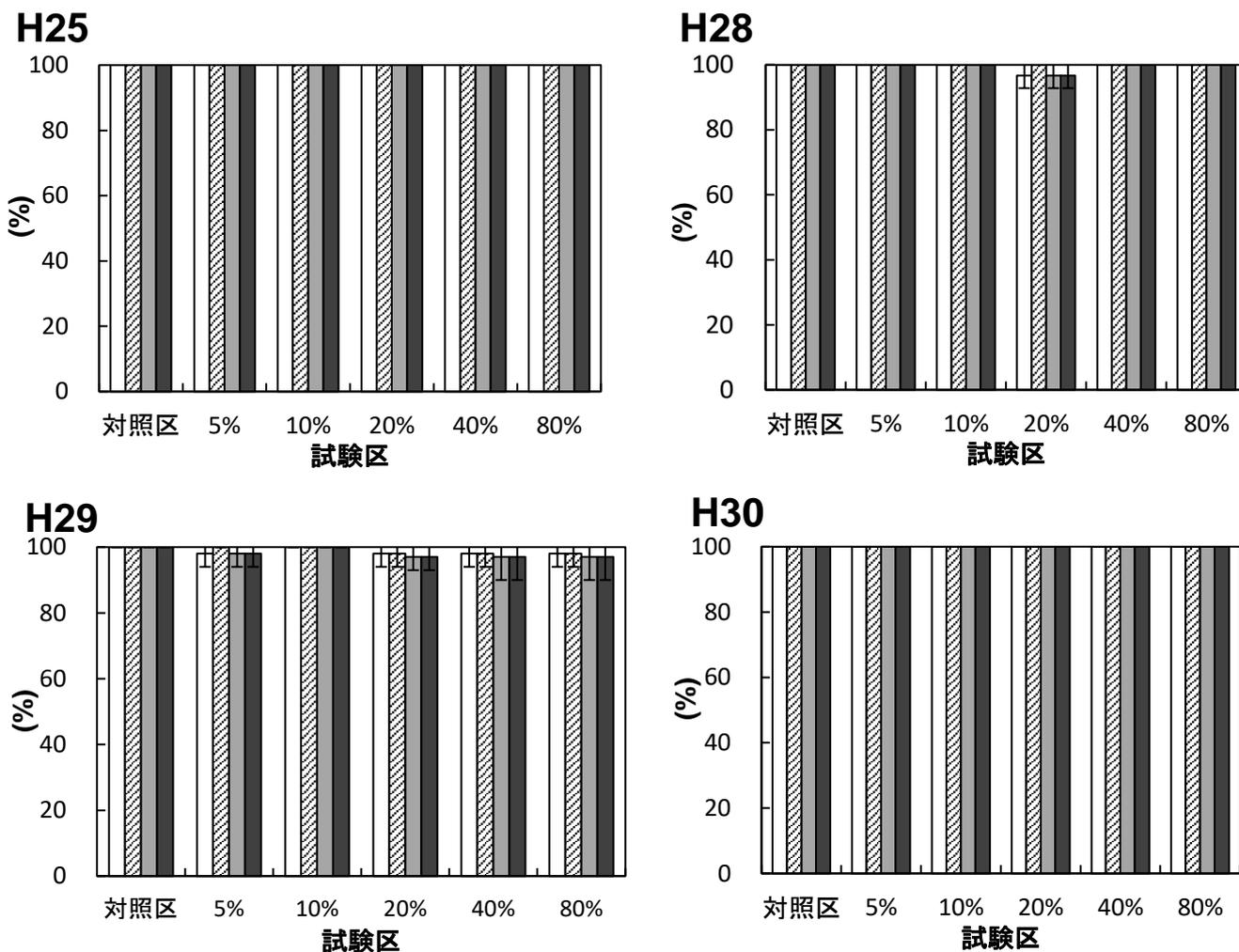


図 4 魚類試験結果：□ふ化率 ▨ふ化後生存率 ■生存率 ■生存指標

平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す ( $p<0.05$ )。

129 3) 化学分析による水質測定結果

130 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  
 131 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  
 132 気伝導度) の測定を行った。

133 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。

- 134 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22 により測定
- 135 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- 136 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 137 について ICP-MS を用いて測定した。
- 138 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 139 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 140 に換算した。平成 30 年度はキレート滴定法により測定した。

141  
 142 表 7 に基本水質項目の測定結果をまとめた。塩分が継続的に高かった。塩化ナトリウムを用いた  
 143 試験結果と比べると、平成 25 年度、平成 28 年度および平成 30 年度はすべての生物、平成 29 年度  
 144 は藻類およびミジンコに対して、塩化ナトリウムの NOEC を超過しているため、(塩分が全て塩化  
 145 ナトリウムであると仮定すると) 塩分による影響が懸念される。さらに平成 29 年度は残留塩素が  
 146 米国環境保護庁の毒性削減評価ガイダンスの指針値 (0.05 mg/L) を超過しており、特に藻類とミ  
 147 ジンコへの影響が懸念される。

148 次に表 8 に金属類の測定結果をまとめた。全て排水基準を満たしていたが、めっき工程で使用さ  
 149 れるコバルト、亜鉛、ニッケルが他の金属類に比べて比較的高い濃度で検出された。アルミニウム、  
 150 クロム、コバルト、亜鉛の濃度は平成 28 年度で最大となり、平成 29 年度、平成 30 年度はやや低  
 151 減していた。一方、銅とカドミウムの濃度は平成 30 年度で最大濃度が検出された。

152 表 7 基本水質項目の経年変化

| 採取年度 | pH   | 溶存<br>酸素<br>mg/L | 電気<br>伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>a</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留<br>塩素 <sup>b</sup><br>mg/L | 全有機<br>炭素<br>mgC/L | アンモニア<br>態窒素 <sup>c</sup><br>mgN/L |
|------|------|------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| H25  | 7.06 | 9.99             | 476               | <b>0.25</b>          | 330                          | <0.02                         | 4.91               | 0.26                               |
| H28  | 7.2  | 8.50             | 606               | <b>0.32</b>          | 195                          | <0.02                         | 3.5                | 0.4                                |
| H29  | 7.1  | 9.9              | 420               | 0.20                 | 169                          | <b>0.11</b>                   | 4.0                | 2.0                                |
| H30  | 7.1  | 8.8              | 520               | 0.25                 | 84                           | <0.01                         | 5.6                | 1.1                                |

154 a: 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)<sup>1)</sup>

155 b: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

156 c: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

表 8 金属類の経年変化 (µg/L)

| 年度   | ベリリウム        | アルミニウム      | スカンジウム | クロム         | マンガン         | 鉄            | コバルト        | ニッケル           | 銅           | 亜鉛           | ヒ素           |
|------|--------------|-------------|--------|-------------|--------------|--------------|-------------|----------------|-------------|--------------|--------------|
| H25  | -            | 57.2        | -      | 10.5        | 13.0         | 1.06         | 14.1        | <b>27.9</b>    | 19.9        | 51.8         | 0.089        |
| H28  | ND           | <b>89.1</b> | ND     | <b>18.7</b> | 14.1         | 12.0         | <b>26.8</b> | 17.5           | 29.9        | <b>306</b>   | 0.234        |
| H29  | <b>0.037</b> | 15.4        | -      | 9.59        | <b>21.4</b>  | <b>26.6</b>  | 18.2        | 27.4           | 31.7        | 56.7         | 0.207        |
| H30  | 0.036        | 28.2        | -      | 10.4        | 14.0         | 1.99         | 10.3        | 22.5           | <b>83.4</b> | 59.3         | <b>0.678</b> |
| 排水基準 |              |             |        | 2,000       | 10,000       | 10,000       |             | (1,000~2,000)* | 3,000       | 2,000        | 100          |
| 年度   | イットリウム       | モリブデン       | ルテニウム  | 銀           | セレン          | カドミウム        | インジウム       | テルル            | 白金          | 鉛            | ヒメスズ         |
| H25  | -            | -           | -      | ND          | -            | 0.034        | -           | -              | -           | 0.124        | -            |
| H28  | ND           | 2.98        | ND     | 0.004       | -            | 0.052        | 0.167       | ND             | 0.003       | <b>0.400</b> | -            |
| H29  | -            | -           | -      | -           | 0.070        | 0.011        | -           | -              | -           | 0.004        | ND           |
| H30  | -            | -           | -      | -           | <b>0.199</b> | <b>0.059</b> | -           | -              | -           | ND           | ND           |
| 排水基準 |              |             |        |             |              | 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

158  
159  
160  
161

### (3) 原因候補物質に関する考察

162 過年度(平成25年度)の結果も含め、計4回の試験のうち、藻類は4回すべて、ミジンコは3  
163 回TU>10となった。よって、藻類およびミジンコに対する原因候補物質について考察する。

164 本事業場ではめっき処理に伴う排水が発生すること、金属類に対して感受性の高いミジンコと藻  
165 類に対して影響がみられたこと、藻類やミジンコに対する影響が強いとされる金属類(コバルト、  
166 ニッケル、銅、亜鉛など)が高濃度で検出されたことから、金属類が原因物質候補として考えられ  
167 た。

168 次に排水中の候補金属の濃度を、各金属の生物応答試験(国環研データ<sup>3)</sup>他)で得られたNOEC  
169 で割ったTUを求めた。藻類に対しては、いずれの年度においてもニッケル、銅、亜鉛のTUが1.0  
170 以上であった(表9)。ただし、各物質のTUは排水のTUより低く、合計すると排水のTUに近く  
171 なるため、各物質単独ではなくニッケル、銅、亜鉛が相加的に影響している可能性が示唆された。  
172 これらの物質が相加的に影響したと仮定して、各金属の生物応答試験と、排水中の各金属類の濃度  
173 から、排水中のこれらの金属による相加的影響を予測すると<sup>3)</sup>、実際の排水影響と濃度反応曲線が  
174 ほぼ一致していた(図5)。各金属単独による影響(予測)と比較すると、例えば平成29年度の排  
175 水20%濃度区では、各金属単独による影響は非常に小さいが、相加的影響の予測値は27%、実測  
176 値は41%で、複合影響評価の重要性が示された。

177 さらに、計4回の試験において、排水の生物影響と排水中の金属類濃度との間に相関性があるか  
178 評価した。単位を揃えるため、排水のIC50の逆数であるTUcを縦軸に、排水中の金属濃度を各金  
179 属のIC50で割ったTUcを横軸として図6に示した。各物質のTUcが1以上であるとき、その物  
180 質が阻害率50%以上の影響を示す可能性があることを意味する。なおここでNOECの逆数である  
181 TUを用いなかったのは、全ての採水年度においてTUは20または>20と同一の値を示しており、  
182 相関性の評価に適さないためである。ニッケル、銅、亜鉛のうち、亜鉛のみ排水影響と有意な正の  
183 相関を示した。ニッケル、銅、亜鉛のTUc合計は排水影響と正の相関を示し、排水のTUcとおお  
184 むね同程度の値となった。これらの結果から、藻類に対する排水の影響はニッケル、銅、亜鉛によ  
185 る相加的影響によって説明できるといえる。

186

187  
188

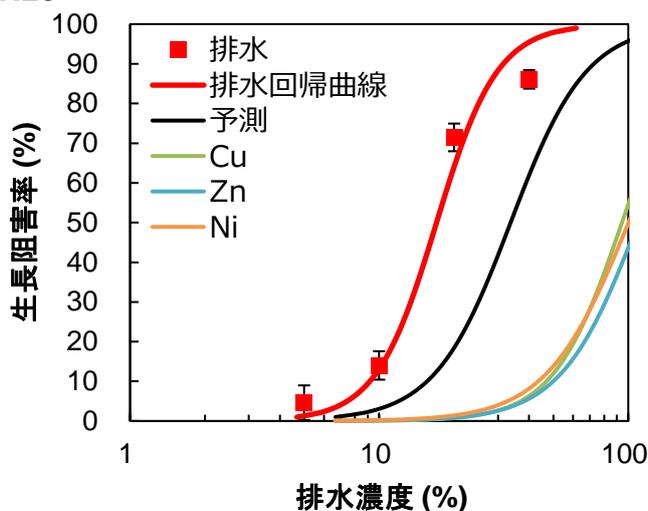
表9 藻類の生長阻害試験に対する排水の TU (=100/NOEC) と排水中金属類単独の TU (=100/NOEC) との比較

| 年度  | TU <sub>Ni</sub> | TU <sub>Cu</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>Cd</sub> | 4種金属のTU合計 | 排水TU |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------|------|
| H25 | <b>3.6</b>       | 2.8              | 3.4              | 0.01             | 9.9       | 20   |
| H28 | 2.3              | 4.2              | <b>20</b>        | 0.01             | 27        | >20  |
| H29 | 3.6              | <b>4.5</b>       | 3.7              | 0.00             | 12        | 20   |
| H30 | 2.9              | <b>12</b>        | 3.9              | 0.01             | 19        | >20  |

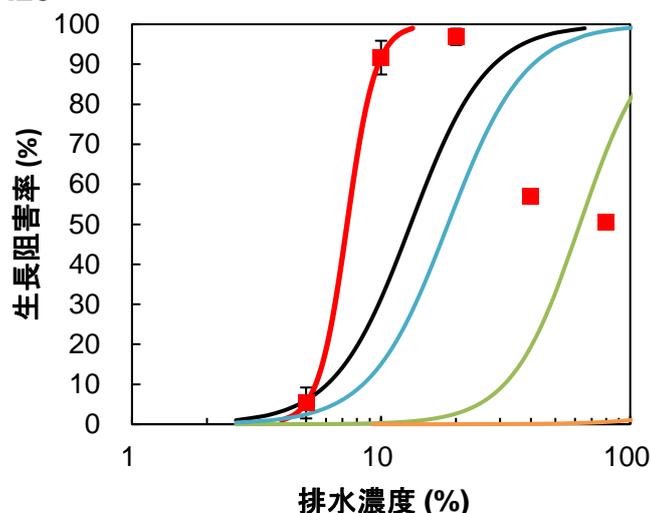
189  
190  
191

太字は各年度における TU の最大値

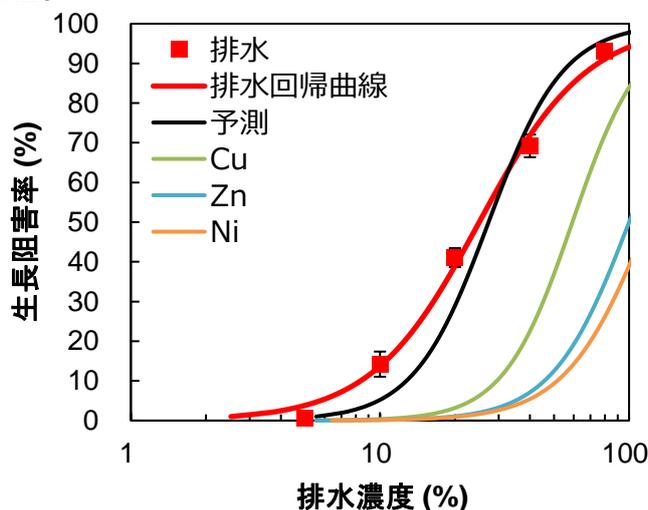
H25



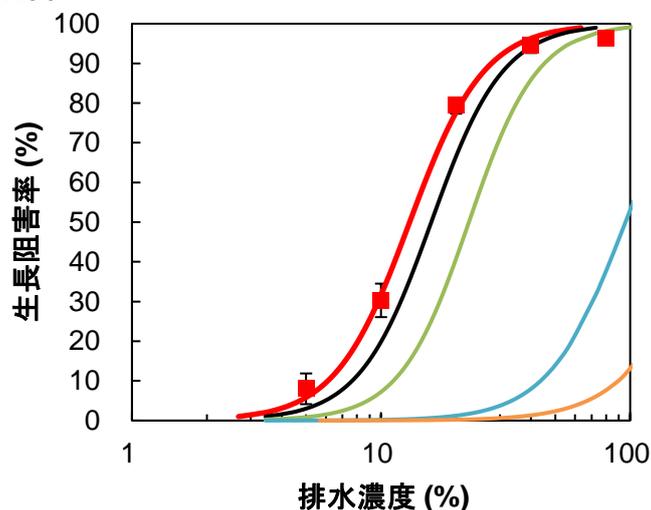
H28\*



H29



H30



192  
193  
194  
195

図5 Ni・Cu・Znによる相加影響予測値と排水影響実測値との比較 (藻類)  
各金属による曲線は、排水中の濃度における各金属単独による予測生長阻害率を示す。  
\* H28 における排水の回帰曲線は 40%と 80%を除外して求めた。

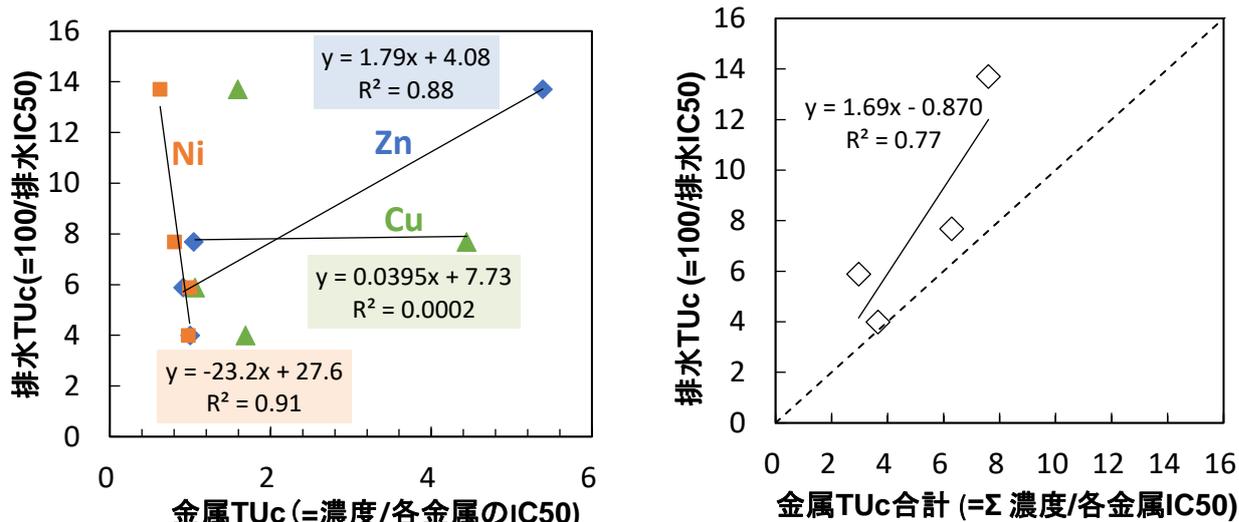


図6 排水の藻類に対する TUc (=100/IC50) と Ni・Cu・Zn および 3 種金属合計の TUc (=濃度/各物質の IC50)との相関図

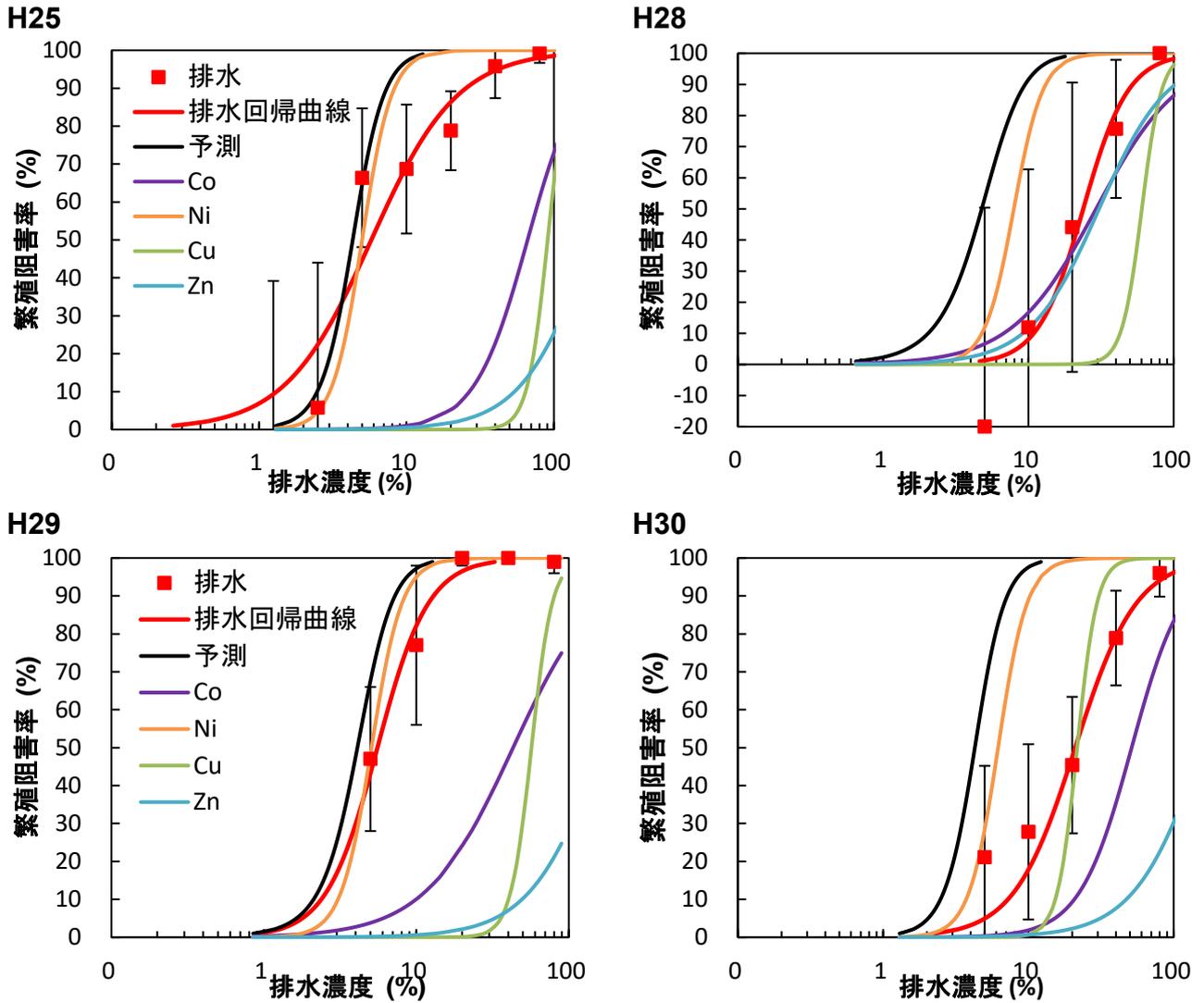
右図の破線は排水 TUc と 4 種金属の TUc 合計の 1:1 の線を示す。

ミジンコに対しては、いずれの年度においてもコバルト、ニッケル、銅、亜鉛は TU > 1.0 であった (表 10)。特にニッケルの TU は常に 10 以上であり、非常に大きな影響が推測された。藻類と同様にコバルト、ニッケル、銅、亜鉛による相対的影響を予測すると、予測値と実測値がほぼ一致していた (図 7)。平成 28、29、30 年度では、4 種金属の相対的影響の予測値が排水の実際の影響を上回った。これは排水に含まれる溶存有機物などの要因によって金属類の影響が緩和されたためであると考えられる。排水中の各金属による影響 (予測) をみるとニッケルの濃度反応曲線は相対的影響の濃度反応曲線に近似しており、ニッケルの影響が支配的であると推定される。次に計 4 回の試験における、排水影響と排水中金属による影響との相関関係について、藻類と同様に TUc を用いて図 8 に示す。4 種金属のうち、ニッケルのみ排水影響と有意な正の相関を示したため、排水影響の変動はニッケルによって説明できると考えられる。よって、図 7 の濃度反応曲線でも示されたとおり、コバルトや銅、亜鉛は排水影響の一部に寄与していると考えられるものの、ニッケルが主要な原因物質であると推定される。また、排水の TUc は、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛の TUc 合計と正の相関を示したが、上述の通り、何らかの緩和効果によって金属類の TUc より常に小さくなっていったと考えられる。

表 10 ミジンコの繁殖試験に対する排水の TU (=100/NOEC) と排水中金属類単独の TU (=100/NOEC) との比較

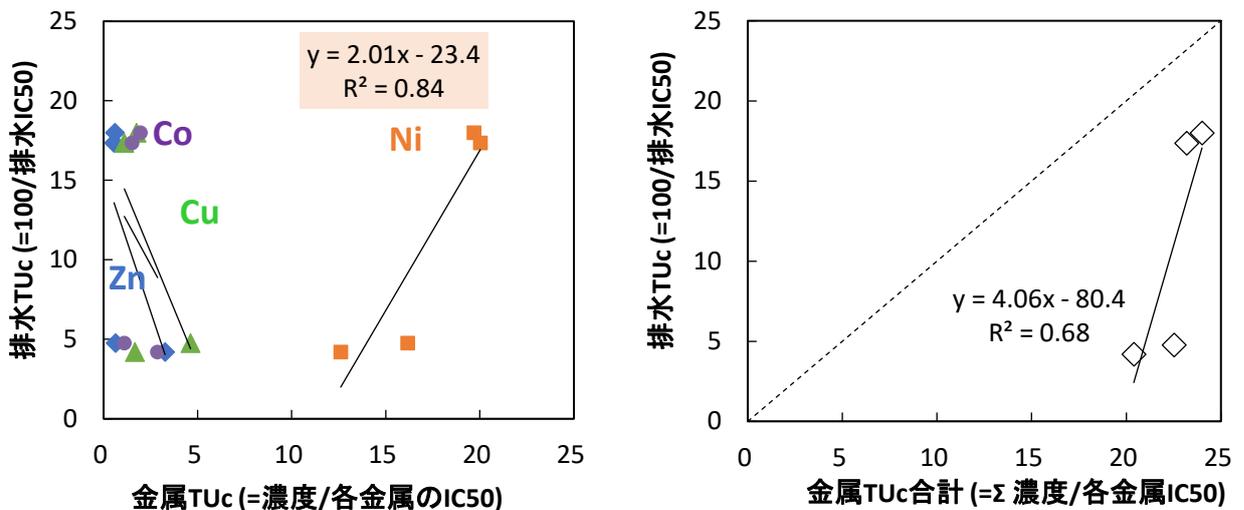
| 年度  | TU <sub>Co</sub> | TU <sub>Ni</sub> | TU <sub>Cu</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>Cd</sub> | 4 種金属の TU 合計 | 排水 TU |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|-------|
| H25 | 4.5              | <b>31</b>        | 2.5              | 3.9              | 0.07             | 42           | 40    |
| H28 | 8.6              | 20               | 3.8              | <b>23</b>        | 0.11             | 55           | 10    |
| H29 | 5.9              | <b>30</b>        | 4.0              | 4.2              | 0.02             | 45           | > 20  |
| H30 | 3.3              | <b>25</b>        | 11               | 4.4              | 0.12             | 43           | > 20  |

太字は各年度における TU の最大値



219  
220  
221  
222

図7 Co・Ni・Cu・Znによる相加影響予測値と排水影響実測値との比較（ミジンコ）  
各金属による曲線は、排水中の濃度における各金属単独による予測繁殖阻害率を示す。



223  
224  
225

図8 排水のミジンコに対する TUc (=100/IC50) と Ni・Cu・Zn および 4 種金属合計の TUc (=濃度/各物質の IC50)との相関図  
右図の破線は排水 TUc と 4 種金属の TUc 合計の 1:1 の線を示す。

226 (4) 放流先における影響の推定

227 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表 10 に排水量と放流先河川水量との関係  
 228 をまとめた。本事業場排水が流入する河川の低水流量(一年を通じて 275 日はこれを下らない流量)  
 229 は 0.26 m<sup>3</sup>/s であり、これに対する平均排水量の希釈率 (=排水量/ (排水量+河川流量)) は 44 倍  
 230 であった。また河川の渇水流量(一年を通じて 355 日はこれを下らない流量)は 0.14 m<sup>3</sup>/s であり、  
 231 これに対する平均排水量の希釈率は 25 であった。

232 本排水の最大 TU は藻類の>20 またはミジンコの 40 であり、すなわち排水を無影響にするため  
 233 には 40 倍以上希釈する必要がある。低水流量に基づく排水の放流先希釈率はこの値と同等もしくは  
 234 は上回っているが、渇水流量に基づく放流先希釈率はこの値を下回っており、単純に河川水による  
 235 希釈効果だけを考えると、放流先河川の流量の多寡によって排水の影響が残存する可能性がある。  
 236

237 表 10 排水量と河川流量との関係

|        | 河川流量*             | 平均排水量             |                   | 希釈率<br>- | 排水量比<br>% |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|-----------|
|        | m <sup>3</sup> /s | m <sup>3</sup> /d | m <sup>3</sup> /s |          |           |
| 低水流量*  | 0.26              | 511               | 0.006             | 44       | 2.25      |
| 渇水流量** | 0.14              |                   |                   | 25       | 3.92      |

238 \*一年を通じて 275 日はこれを下らない流量 (河道構造データベースより算出)

239 \*\*一年を通じて 355 日はこれを下らない流量 (河道構造データベースより算出)

240

241 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

242 (1) 試験結果についての受け止め・感想

243 本事業場ではめっき工程による金属成分の影響を懸念しており、結果も概ねその通りとなった。  
244 今後、影響低減を検討する上での貴重な知見を得る事ができた。

245

246 (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組

247 現時点では実施していない。

248

249 (3) 今後の取組予定

250 生物応答試験を用いた評価は排水基準項目ではないため、現時点では具体的な実施予定はない。

251

252 (4) 試験結果の活用・情報発信等

253 試験結果の評価は公表していないが、事業場の発行する報告書の中で取組みの一環としてパイロ  
254 ット事業に関連する記事を掲載しており、次年度も掲載を予定している。

255

256 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 257 ・ 試験機関の拡大、試験コストが課題と思われる。
- 258 ・ 低減対策の検討において、試験、及びデータの解析に時間を要するため、迅速な効果確認が  
259 困難である。
- 260 ・ 時間帯で排水の影響度が変動すると思われるが、生物への影響度が最大の時間帯を特定する  
261 必要性があると感じた。

262

263

264 5. 本事例のまとめ

265 平成 25、28、29、30 年度において計 4 回試験した結果、藻類とミジンコともに 4 回とも  $TU \geq 10$   
266 の影響がみられた。魚類に対しては、いずれの年度においても全ての指標（ふ化率、ふ化後生存率、  
267 生存率、生存指標）について最高濃度 80%でも影響はみられなかった。

268 藻類に対してはニッケル、銅、亜鉛による相加的な影響が、ミジンコに対してはコバルト、ニッケ  
269 ル、亜鉛による相加的な影響が主な原因であると示唆された。ミジンコに対しては特にニッケルの寄  
270 与が支配的であると推定された。

271

272

273 6. 参考文献

- 274 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
275 43-53.
- 276 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
277 EPA/833B-99/002.
- 278 3) 国立環境研究所 (2018) 平成 29 年度化学物質複合影響評価手法確立のための生物試験等実施業  
279 務報告書, 環境省請負業務.

H 事業場  
(自動車部分品・附属品製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1  |
| 6  | 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..... | 2  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2  |
| 8  | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 3  |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 3  |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 4  |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 8  |
| 12 | (3) 原因究明調査.....                             | 9  |
| 13 | 1) 金属類の TU 算出.....                          | 9  |
| 14 | 2) 原因候補物質の特徴化.....                          | 10 |
| 15 | 3) 濃度反応曲線および相関性に基づく原因候補金属類の検証.....          | 12 |
| 16 | 4) 使用化学物質の情報収集.....                         | 16 |
| 17 | (4) 放流先における影響の推定.....                       | 17 |
| 18 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 17 |
| 19 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 17 |
| 20 | (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組.....              | 17 |
| 21 | (3) 今後の取組予定.....                            | 17 |
| 22 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 17 |
| 23 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 17 |
| 24 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 18 |
| 25 | 6. 参考文献.....                                | 18 |
| 26 |                                             |    |
| 27 |                                             |    |

28 1. 事業場の概要

29 H 事業場は自動車部分品・附属品関連製品を製造している。工程内排水の経路が 2 つあり（表 1）、  
30 それぞれの排水は中和処理等を受け、最終放流口前で合流した後、河川に放流される。

31  
32

表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                                                       |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | H                                                                                     |
| 業種                       | 自動車部分品・附属品製造業                                                                         |
| 主な製造品目等                  | 自動車用の各種スイッチ、、エレクトロニクス製品                                                               |
| 生産工程で使用する主な原料・薬剤         | 塩化水素、水酸化ナトリウム、硝酸、硫酸、過酸化水素、フッ化水素、リン酸、アンモニア                                             |
| 水濁法の排水規制等                | 適用対象                                                                                  |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 562(最大 681)                                                                           |
| 排出放流先                    | 河川                                                                                    |
| 排水処理方式                   | 凝集沈殿、中和処理                                                                             |
| 排水処理フロー                  | ・経路1(フッ酸系廃液を含む半導体製品製造工程排水)<br>凝集沈殿(2段階)、中和処理<br>・経路2(酸・アルカリ系廃液を含む半導体製品製造工程排水)<br>中和処理 |
| 排水処理で使用する薬剤              | ・凝集剤(ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄、高分子凝集剤)<br>・中和剤(塩酸、水酸化ナトリウム)                                    |
| 排水口の数                    | 1 箇所(工程系 2 系統が合流)                                                                     |
| 塩素処理                     | なし                                                                                    |
| 中和処理                     | なし                                                                                    |
| 海水混入                     | なし                                                                                    |

33  
34

35 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

36 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

37 社の環境取組みプランにおける生物多様性取組みの一環として、工場で使用する薬品類の水生生  
38 物への影響を把握することにより、より環境に配慮した水質管理の実施を検討するため。

39

40 (2) パイロット事業以前の取組状況

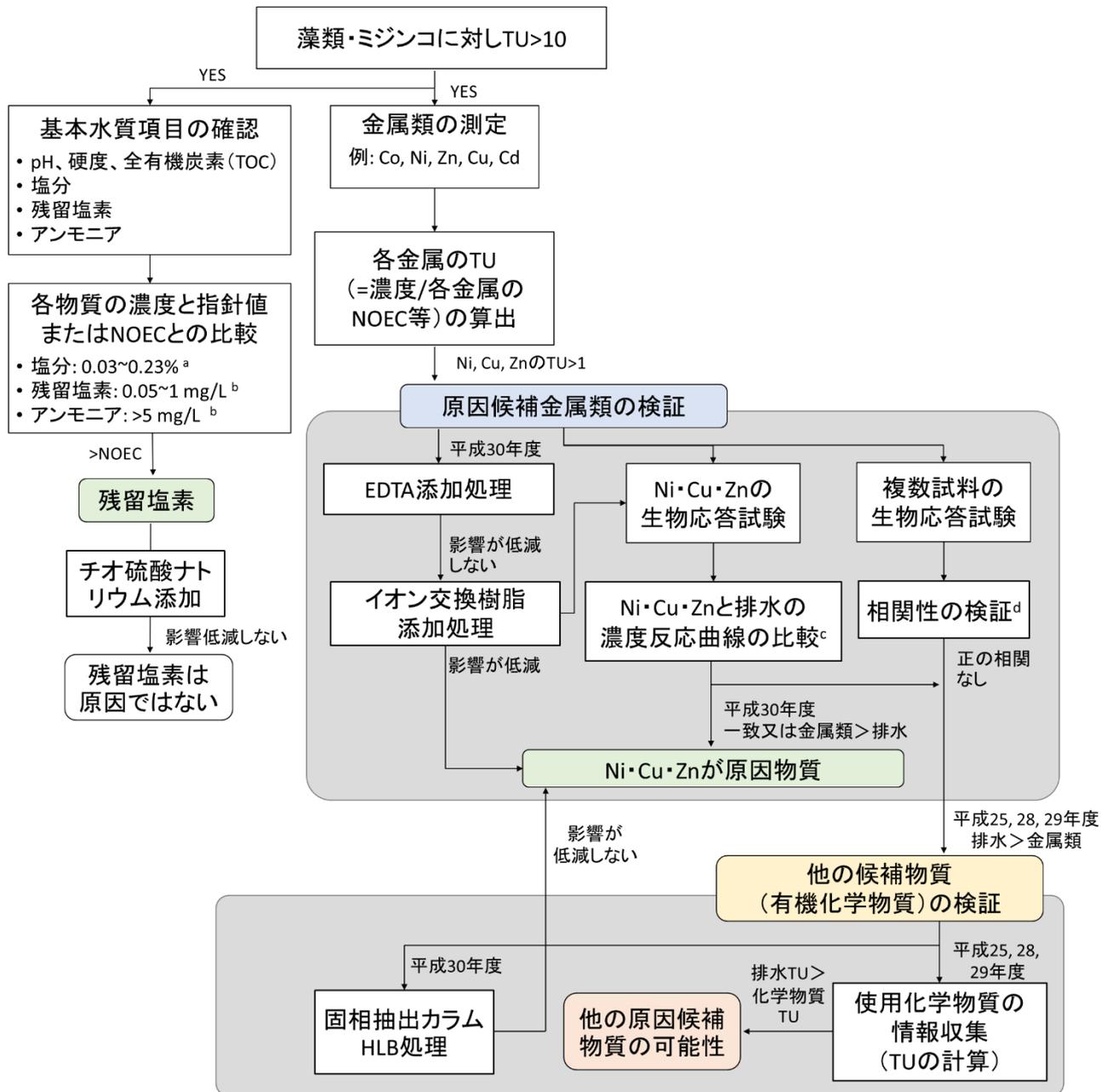
41 平成 25 年度環境省事業で実施した生物応答試験において、魚類のふ化・生存に対しては 80%排  
42 水濃度（最高濃度）でも影響は示されなかったが、藻類の生長およびミジンコの繁殖に対しては  
43 TU $\geq$ 10 となる影響がみられた。

44  
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 図1に取組の経過をフローチャートで示した。藻類およびミジンコに対する影響がみられたため、  
 49 排水に半導体製造工程排水が含まれることを踏まえ、ニッケル、銅、亜鉛などの金属類に着目し、  
 50 原因候補物質に関する検証を行った。平成30年度はこれらの金属によって排水の影響が説明でき  
 51 たが、平成29年度以前の排水はこれらの金属だけでは排水の影響をすべて説明できなかったため、  
 52 使用化学物質の生物影響情報を収集し、影響の推定を試みた。  
 53



54 図1 H事業場における取組経過のフローチャート

- 55 a: NaClの生物応答試験によるNOEC
- 56 b: USEPA毒性削減評価ガイドラインによる指針値
- 57 c: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が
- 58 複数の場合は複合影響モデルを適用
- 59 d: 排水のTUと原因候補物質の濃度を各物質のNOEC等で割ったTU(複数の場合は合計値)の相関性を
- 60 評価する。
- 61
- 62

63 (2) 生物応答試験による排水評価

64 1) 採取方法、前処理方法

65 すべての調査で工場排水最終放流槽より採取した。パイロット事業期間中に採取した排水に関する情報をまとめた。ステンレス製バケツを用いて各地点より排水を採取し、ろうとを用いて採取容器（プラスチック製 10 L 容コンテナおよび 1 L 容瓶）を排水で 2 回程度洗って（共洗い）から、排水で容器を気相部分（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を担当する機関 2、3 および水質分析等を行う国立環境研究所に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

71 冷蔵宅配便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、ナイロンメッシュ（目開き 60 μm）でろ過した後、採取後 36 時間以内に生物応答試験に用いた。生物影響のない試験用水で 5 段階に倍々希釈し、5~80%の濃度範囲で試験に供した。藻類試験では滅菌のために、さらに孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

76 表 2 採取排水に関する情報

| 試料名          |            | H28           | H29           | H30-1         | H30-2         |
|--------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 採取地点         |            | 工場排水最終放流槽     | 工場排水最終放流槽     | 工場排水最終放流槽     | 工場排水最終放流槽     |
| 採取日          |            | 2016/12/15    | 2018/1/24     | 2018/9/19     | 2018/12/6     |
| 採取時間         |            | 14:05-14:25   | 14:00-14:20   | 14:00-14:30   | 10:30-11:30   |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ステンレス製バケツ、ろうと | ステンレス製バケツ、ろうと | ステンレス製バケツ、ろうと | ステンレス製バケツ、ろうと |
| 採取方法         |            | グラブ採水         | グラブ採水         | グラブ採水         | グラブ採水         |
| 状況           | 天候         | 晴れ            | 雪             | 晴れ            | 雨             |
|              | 気温         | 9℃            | 4℃            | 27℃           | 12℃           |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 無色透明<br>無臭    | 無色透明<br>無臭    | 無色透明<br>無臭    | 無色透明<br>無臭    |
|              | 水温         | 19.4℃         | —             | —             | 20.2℃         |
|              | pH         | 7.01          | 7.30          | 7.20          | 6.76          |
|              | COD        | —             | —             | —             | —             |

77

78 2) 生物応答試験結果

79 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 80 を各試験用水で5～80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 81 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では、人工調製水（平成 25・28 年度）また  
 82 はミネラルウォーター（平成 29・30 年度）、活性炭でろ過した水道水（平成 30 年度国環研）、魚類  
 83 試験では活性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。藻類生長阻害試験では、平成 28 年度時のみ、  
 84 試験用水である OECD 培地の濃度が、対照区を含め全ての試験区で 20%濃度になるように調整し  
 85 た（他は OECD 培地で倍々希釈した）。各生物応答（藻類：生長速度、ミジンコ：産仔数、供試個  
 86 体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、試験用水を用いた対照  
 87 区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、排水を NOEC にする  
 88 のに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換算した。対照区に対  
 89 する生長速度および産仔数の阻害率、または死亡率や魚類のふ化率等が 50%を超える場合は、濃  
 90 度反応関係から 50%阻害濃度 IC50 または 50%致死濃度 LC50 を算出し、その逆数である TUc  
 91 (=100/IC50) または TUa (=100/LC50) に換算した。なお平成 30 年度の 2 度目の採水試料（H30-2）  
 92 は、1 度目の試料でもっとも影響の大きかったミジンコ繁殖試験のみ実施した。

93 平成 25 年度および平成 28～30 年度までの生物応答試験結果を表 3 にまとめた。表 4 と図 2 に藻  
 94 類の生長速度および生長阻害率の結果を、表 5 と図 3 にミジンコの産仔数、繁殖阻害率および致死  
 95 率の結果を、表 6 と図 4 に魚類のふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標の結果を示す。

96 藻類の生長に対する影響は、平成 29 年度（H29）のみ TU > 10（TU = 20）となった。50%阻害  
 97 濃度 IC50 の逆数である TUc を指標として比較すると、平成 28 年度（H28）で最も影響が小さく（最  
 98 高濃度でも阻害率が 50%未満のため TUc < 1.25）、H29 で最大であった。

99 ミジンコに対する繁殖影響は、H30-2 を除く 4 試料で TU > 20 であった。TUc を指標として比較  
 100 すると、H25、H28、H30-1 は TUc = 28～49 と同程度の影響であったが、H29 および H30-2 は TUc  
 101 = 3.0～5.2 と影響がやや低減していた。一方、供試個体の致死影響は、50%致死濃度 LC50 の逆数  
 102 である TUa を指標として比較すると、H30-1 で最小となり、他の 4 試料はほぼ同程度だった（TUa  
 103 = 2.2～4.5）。

104 魚類に対しては、いずれの試料においても全ての指標（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指  
 105 標）について最高濃度 80%でも影響はみられなかった。

109 表 3 生物影響の経年変化（H25、H28-30）

| 試験<br>機関 | 試料<br>名 | NOEC |      |     | TU |      |      |
|----------|---------|------|------|-----|----|------|------|
|          |         | 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類 | ミジンコ | 魚類   |
| 2        | H25     | 10%  | <5%  | 80% | 10 | >20  | 1.25 |
| 2        | H28     | 20%  | <5%  | 80% | 5  | >20  | 1.25 |
| 3        | H29     | 5%   | <5%  | 80% | 20 | >20  | 1.25 |
| 3        | H30-1   | 10%  | <5%  | 80% | 10 | >20  | 1.25 |
| 国環研      | H30-2   | —    | 10%  | —   | —  | 10   | —    |

110  
111  
112

113

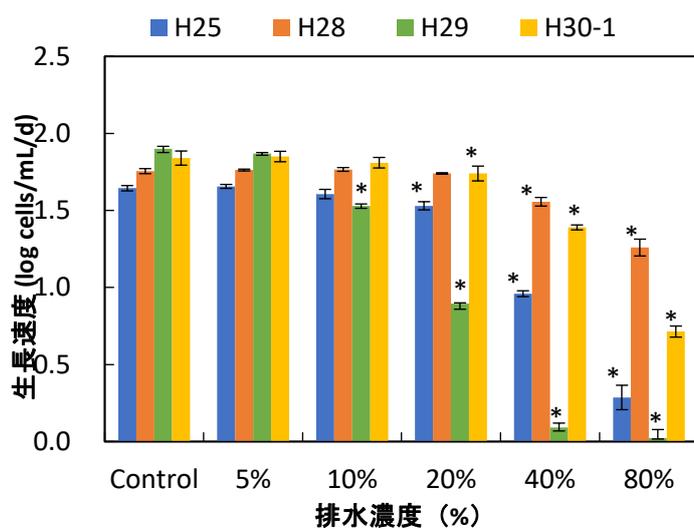
表 4 藻類試験結果のまとめ

| 試料名   | NOEC | TU<br>(=100/NOEC) | IC50 | TUc<br>(=100/IC50) |
|-------|------|-------------------|------|--------------------|
| H25   | 10%  | 10                | 46   | 2.2                |
| H28   | 20%  | 5                 | >80% | <1.25              |
| H29   | 5%   | 20                | 18%  | 5.6                |
| H30-1 | 10%  | 10                | 65%  | 1.5                |
| H30-2 | —    | —                 | —    | —                  |

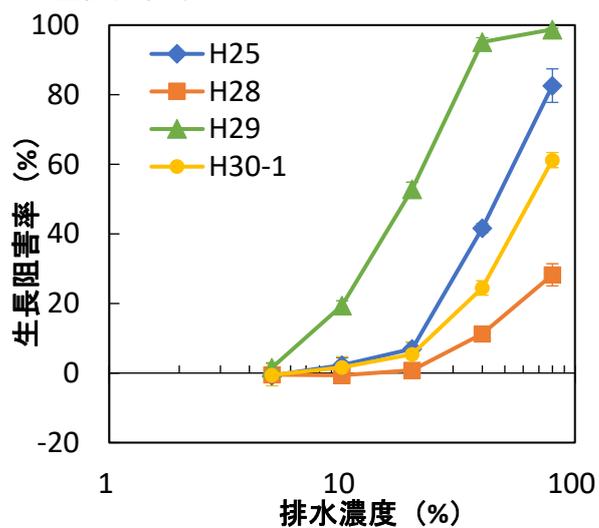
114

115

A 生長速度



B 生長阻害率



116

図 2 藻類生長阻害試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率

平均±標準偏差 (n=3(Controlは6))、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

117

118

119

120

121

表5 ミジンコ繁殖試験結果のまとめ

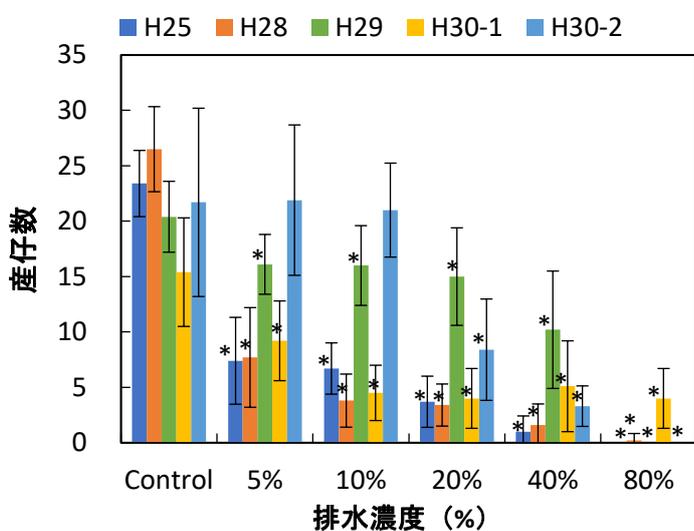
| 試料名   | NOEC | TU<br>=100/NOEC | IC50 | TUc<br>=100/IC50 | LC50             | TUa<br>=100/LC50 |
|-------|------|-----------------|------|------------------|------------------|------------------|
| H25   | <5%  | >20             | 3.6% | 28               | 28%              | 3.6              |
| H28   | <5%  | >20             | 2.0% | 49               | 22% <sup>a</sup> | 4.5              |
| H29   | <5%  | >20             | 33%  | 3.0              | 40%              | 2.5              |
| H30-1 | <5%  | >20             | 3.6% | 28               | >80%             | <1.3             |
| H30-2 | 10%  | 10              | 19%  | 5.2              | 45%              | 2.2              |

122 <sup>a</sup> 濃度依存性のある排水濃度 20%~80%における死亡率を基に算出した。

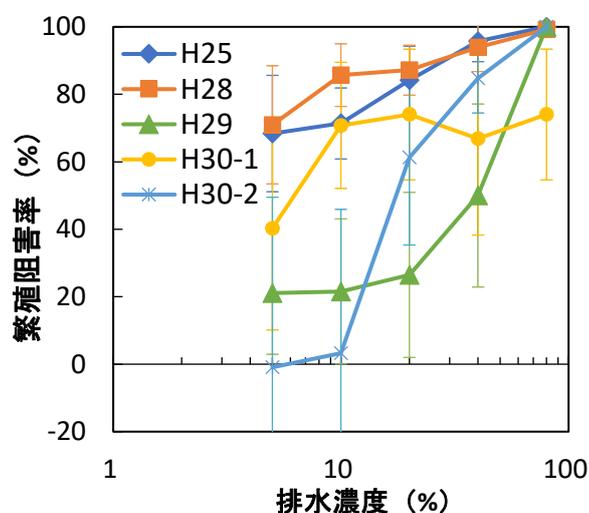
123

124

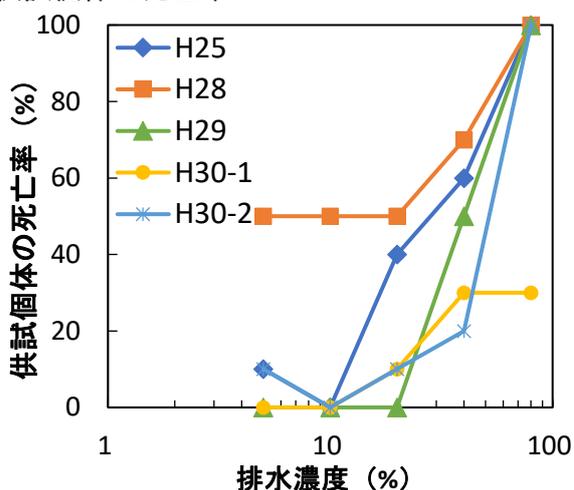
A 産仔数



B 繁殖阻害率



C 供試個体の死亡率



125

図3 ミジンコ繁殖試験結果：A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

126

産仔数及び繁殖阻害率は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

127

128

129

表 6 魚類試験結果のまとめ

| 試料名   | 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 |
| H25   | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H28   | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H29   | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H30-1 | 80%  | 80%    | 80% | 80%  | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H30-2 | —    | —      | —   | —    | —           | —      | —    | —    |

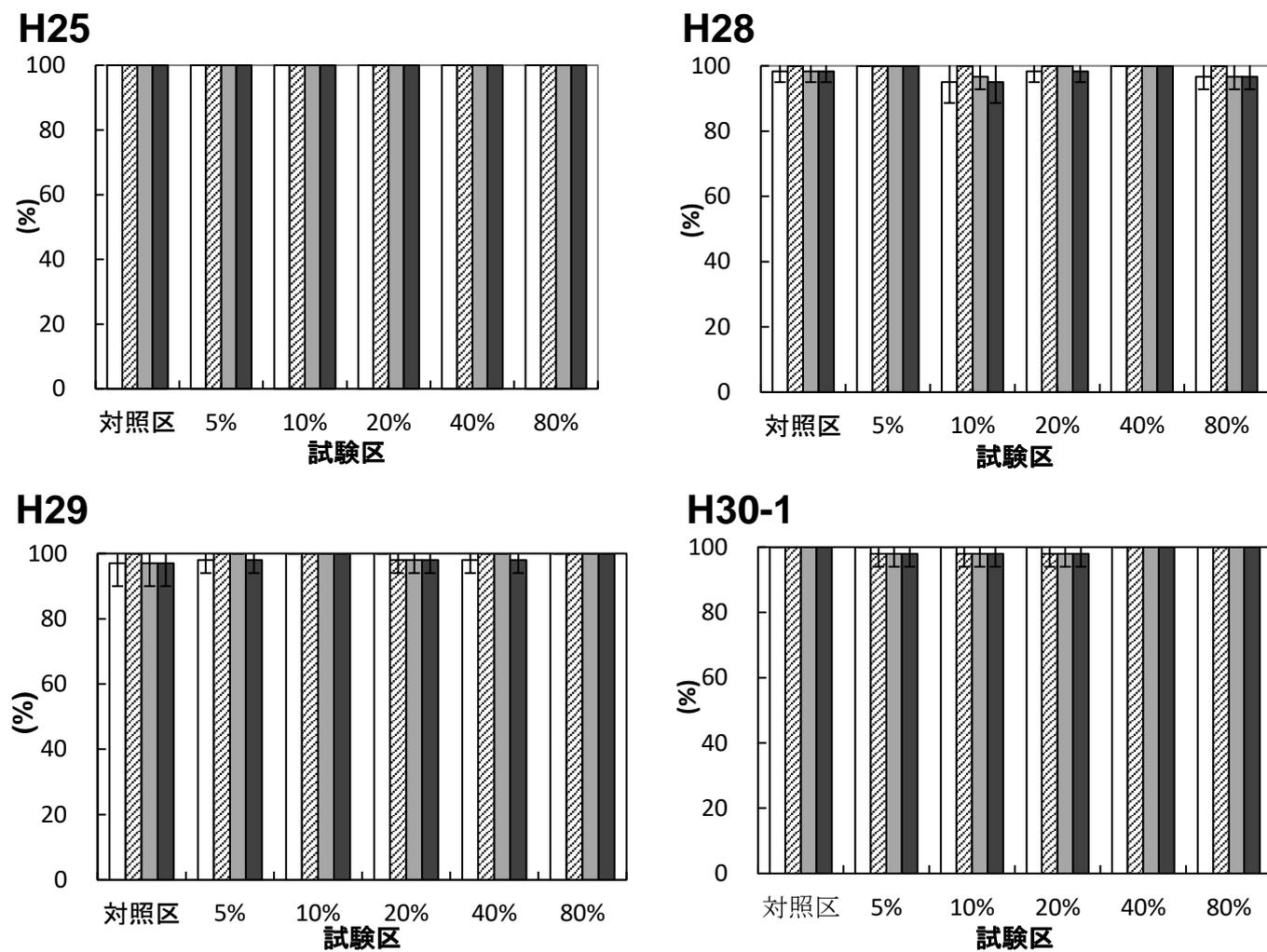


図 4 魚類試験結果：□ふ化率 ▨ふ化後生存率 ▩生存率 ■生存指標  
平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

136 3) 化学分析による水質測定結果

137 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  
 138 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  
 139 気伝導度) の測定を行った。

140 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。

- 141 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22 により測定
- 142 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- 143 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 144 について ICP-MS を用いて測定した。
- 145 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 146 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 147 に換算した。平成 30 年度はキレート滴定法により測定した。

149 表 7 に基本水質項目の測定結果をまとめた。本事業場の工程内で塩素消毒は行われていないが、  
 150 平成 25、28 年度において残留塩素が 0.05 mg/L を超過しており、残留塩素によるミジンコへの影  
 151 響が懸念された。一方、平成 29、30 年度では検出下限値レベルまで低減していた。その他の項目  
 152 は生物影響が懸念されるレベルではなかった。

153 次に表 8 に金属類の測定結果をまとめた。全て排水基準を満たしていたが、金属類ではアルミニ  
 154 ウム、鉄の他、半導体製品製造工程で使用される亜鉛、ニッケル等が他の金属類に比べて比較的高  
 155 い濃度で検出された。特に亜鉛、ニッケルに関しては平成 30 年度において過年度より高濃度で検  
 156 出された。

157 表 7 基本水質項目の経年変化

| 試料名   | pH  | 溶存<br>酸素 | 電気<br>伝導度 | 塩分 <sup>a</sup> | 硬度                     | 残留<br>塩素 <sup>b</sup> | 全有機<br>炭素 | アンモニア<br>態窒素 <sup>c</sup> |
|-------|-----|----------|-----------|-----------------|------------------------|-----------------------|-----------|---------------------------|
|       | -   | mg/L     | mS/m      | %               | mgCaCO <sub>3</sub> /L | mg/L                  | mgC/L     | mgN/L                     |
| H25   | 7.4 | 9.9      | 79        | 0.03            | 196                    | <b>0.82</b>           | 5.36      | 2.63                      |
| H28   | 7.4 | 8.7      | 67        | 0.03            | 145                    | <b>0.07</b>           | 3.3       | 1.5                       |
| H29   | 7.3 | 10.5     | 142       | 0.07            | 141                    | <0.01                 | 3.0       | 3.6                       |
| H30-1 | 7.2 | 9.1      | 85        | 0.04            | 128                    | <0.01                 | 5.6       | 1.1                       |
| H30-2 | 7.5 | 11.7     | 75        | 0.04            | —                      | 0.02                  | —         | 0.58                      |

159 a: 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)<sup>1)</sup>

160 b: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>)

161 c: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>)

162  
 163  
 164

表 8 金属類の経年変化 (µg/L)

|       |             |            |        |              |              |              |              |                |             |              |             |
|-------|-------------|------------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|-------------|--------------|-------------|
| 試料名   | ベリリウム       | アルミニウム     | スカンジウム | クロム          | マンガン         | 鉄            | コバルト         | ニッケル           | 銅           | 亜鉛           | ヒ素          |
| H25   | -           | <b>167</b> | -      | 0.280        | 4.13         | 25.0         | <b>0.465</b> | 1.08           | 5.11        | 24.7         | 0.227       |
| H28   | ND          | 138        | ND     | 0.705        | <b>10.6</b>  | <b>37.6</b>  | 0.230        | 1.57           | 7.84        | 46.9         | 0.316       |
| H29   | ND          | 77.1       | -      | 0.781        | 3.49         | 22.9         | 0.097        | 1.51           | 6.88        | 40.8         | 0.536       |
| H30-1 | 0.03        | 131        | -      | ND           | <b>10.6</b>  | 15.0         | 0.406        | <b>16.9</b>    | <b>17.9</b> | <b>113.2</b> | <b>1.03</b> |
| H30-2 | <b>0.05</b> | 132        | -      | <b>0.935</b> | 4.85         | 11.0         | 0.384        | 4.02           | 10.4        | 105.2        | ND          |
| 排水基準  |             |            |        | 2,000        | 10,000       | 10,000       |              | (1,000~2,000)* | 3,000       | 2,000        | 100         |
| 試料名   | イットリウム      | モリブデン      | ルテニウム  | 銀            | セレン          | カドミウム        | インジウム        | テルル            | 白金          | 鉛            | ビスマス        |
| H25   | -           | -          | -      | 0.010        | -            | 0.037        | -            | -              | -           | 0.329        | -           |
| H28   | 0.144       | 0.555      | ND     | <b>0.037</b> | -            | 0.052        | 0.239        | ND             | 0.002       | 0.362        | -           |
| H29   | -           | -          | -      | -            | 0.048        | 0.044        | -            | -              | -           | 0.152        | ND          |
| H30-1 | -           | -          | -      | -            | <b>0.294</b> | <b>0.106</b> | -            | -              | -           | <b>1.445</b> | 0.230       |
| H30-2 | -           | -          | -      | -            | 0.237        | 0.049        | -            | -              | -           | 0.58         | ND          |
| 排水基準  |             |            |        |              |              | 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

166  
167  
168  
169

### (3) 原因究明調査

#### 1) 金属類の TU 算出

171 平成 25 年度の結果も含め、計 4 回の試験のうち (ミジンコは計 5 回)、藻類は 3 回、ミジンコは  
172 4 回 TU>10 となったため、藻類およびミジンコに対する原因候補物質について考察する。

173 H 事業場では半導体製造に伴う排水が発生すること、金属類に対して感受性の高い藻類とミジン  
174 コに対して影響がみられたこと、亜鉛、ニッケル等が他の金属類に比べて比較的高い濃度で検出さ  
175 れたことから、まず金属類による影響を検討した。排水中の金属類の濃度を、各金属の生物応答試  
176 験 (国環研データ<sup>3)</sup> 他) で得られた NOEC で割った TU を求め、1 を超えたとき原因候補金属とす  
177 る。

178 藻類に対して TU>1 を示したのは、亜鉛 (全試料)、銅 (H28、H30-1)、そしてニッケル (H30-1)  
179 であった (表 9)。H25、H28、H29 においては、各金属単独の TU は排水の TU よりも低く、合計  
180 しても排水の TU より低かった。よってこれらの金属以外に原因候補物質が存在する可能性がある。  
181 一方、H30-1 においては、ニッケル、銅、亜鉛の TU 合計値が排水の TU と同程度であり、これら  
182 の金属類の相対的影響によって排水影響が説明できる可能性が示唆された。

183  
184  
185  
186

表 9 藻類の生長阻害試験に対する排水の TU (=100/NOEC) と  
排水中金属類単独の TU (=100/NOEC) との比較

| 試料名          | TU <sub>Ni</sub> | TU <sub>Cu</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>Cd</sub> | 4 種金属の<br>TU 合計 | 排水 TU |
|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------|
| <b>H25</b>   | 0.14             | 0.72             | <b>1.6</b>       | 0.01             | 2.5             | 10    |
| <b>H28</b>   | 0.21             | 1.1              | <b>3.1</b>       | 0.01             | 4.4             | 5     |
| <b>H29</b>   | 0.20             | 0.97             | <b>2.7</b>       | 0.01             | 3.9             | 20    |
| <b>H30-1</b> | 2.2              | 2.5              | <b>7.5</b>       | 0.02             | 12              | 10    |

187 太字は各年度における TU の最大値

188 ミジンコに対して TU>1 を示したのは、ニッケルと亜鉛（全試料）、銅（H30-1、H30-2）であつ  
 189 た（表 10）。H25、H28、H29 においては、各金属単独の TU は排水の TU よりも低く、合計しても  
 190 排水の TU より低かった。よってこれらの金属以外に原因候補物質が存在する可能性がある。一方、  
 191 H30-1 および H30-2 においては、ニッケル、銅、亜鉛の TU 合計値が排水の TU と同程度であり、  
 192 これらの金属類の相対的影響によって排水影響が説明できる可能性が示唆された。

193  
 194  
 195 表 10 ミジンコの繁殖阻害試験に対する排水の TU (=100/NOEC) と  
 196 排水中金属類単独の TU (=100/NOEC) との比較

| 試料名   | TU <sub>Co</sub> | TU <sub>Ni</sub> | TU <sub>Cu</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>Cd</sub> | 5 種金属の<br>TU 合計 | 排水<br>TU |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------|
| H25   | 0.15             | 1.2              | 0.65             | <b>1.8</b>       | 0.08             | 3.9             | >20      |
| H28   | 0.07             | 1.7              | 0.99             | <b>3.5</b>       | 0.11             | 6.3             | >20      |
| H29   | 0.03             | 1.7              | 0.87             | <b>3.0</b>       | 0.09             | 5.6             | >20      |
| H30-1 | 0.13             | <b>19</b>        | 2.3              | 8.4              | 0.22             | 30              | >20      |
| H30-2 | 0.12             | 1.2              | 3.4              | <b>3.8</b>       | 0.10             | 8.4             | 10       |

197 太字は各年度における TU の最大値

198  
 199  
 200 2) 原因候補物質の特徴化

201 1) の金属類の TU と排水の TU の比較から、H25～H29 は金属類以外に原因候補物質が存在す  
 202 る可能性が示唆された。そこで各年度の試験ですべて TU > 10 となったミジンコを対象に、原因候  
 203 補物質の特徴化を行うため、平成 30 年度の排水（H30-1 および H30-2）に対し表 11 に示す前処理  
 204 を行い<sup>3)</sup>、処理前後の排水を試験に供した。固相抽出処理では有機化学物質を固相抽出カートリッ  
 205 ジ側に吸着させ、通水した試料を用いた。前処理後に生物影響が低減していた場合、前処理の対象  
 206 物質群が原因候補であると考えられる。

207 1) より、平成 30 年度においては金属類の相対的影響によって排水影響が説明できる可能性が  
 208 示唆されたが、使用化学物質には有機化学物質も多く含まれることから有機化学物質の影響も懸念  
 209 される。よって、はじめに金属類および有機化学物質の影響を確認するために、EDTA 添加処理（排  
 210 水 100%において EDTA 濃度 3 mg/L）および固相抽出カートリッジ HLB を用いた通水処理を行っ  
 211 てミジンコ繁殖試験に供した（図 5）。

212  
 213  
 214 表 11 原因候補物質特徴化のための前処理と対象物質群

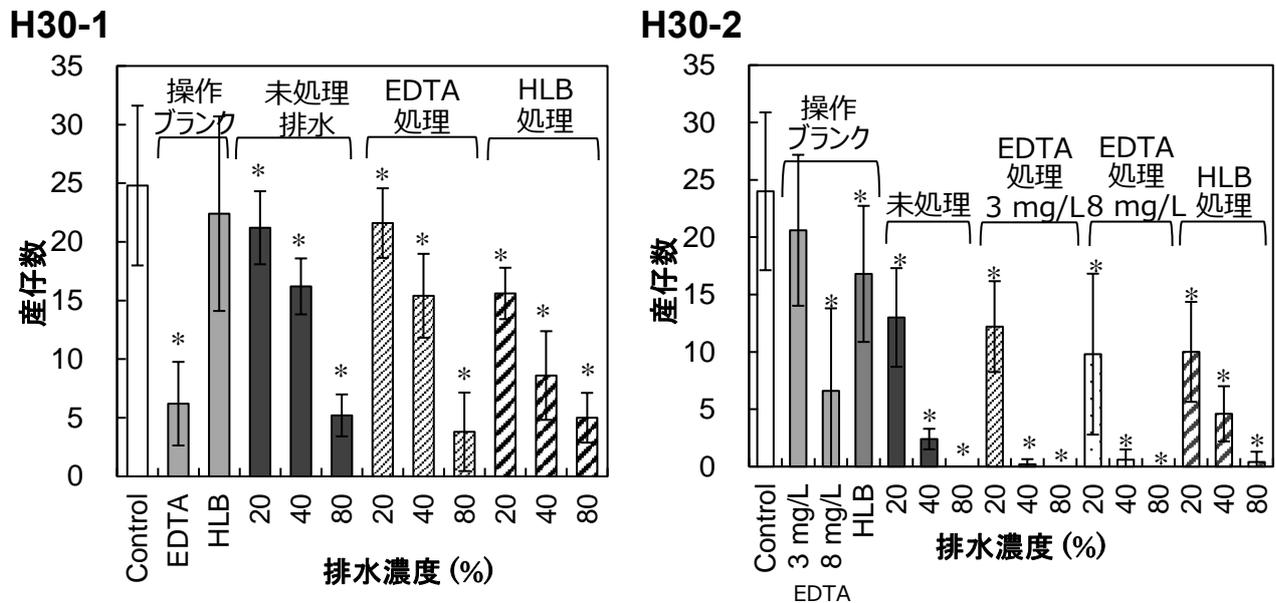
| 前処理方法            | 対象物質群               |
|------------------|---------------------|
| 金属キレート化（EDTA 添加） | カチオン金属類             |
| 固相抽出処理（HLB 樹脂）   | 親水性～疎水性有機化合物質       |
| 陽イオン交換樹脂         | カチオン金属類など           |
| 陰イオン交換樹脂         | アニオン金属類など（ヒ素、クロムなど） |
| チオ硫酸ナトリウム        | 塩素などの酸化性物質          |

217 H30-1、H30-2ともにHLB処理とEDTA添加処理によって産仔数は増加しなかった。ただし、対照  
 218 区に用いた試験用水に、排水と同様の前処理を施した操作ブランクにおいて、H30-1の試験時の  
 219 EDTA 3 mg/L処理とH30-2の試験時のEDTA 8 mg/L処理およびHLB処理では産仔数が減少していた  
 220 ため、HLB処理およびEDTA添加自体の影響があった恐れがある。

221 EDTA添加処理によって影響は低減されなかったが、表7、8に示したように排水の硬度とアルミ  
 222 ニウム濃度が高いため、対象とした亜鉛やニッケルなどのキレート化を妨害していた可能性が考え  
 223 られた。そこで、金属類による影響を再度確認するため、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、  
 224 および両樹脂を混合して、それぞれ排水H30-2に添加し、1時間マグネチックスターラーで攪拌し  
 225 た後、樹脂を取り除いてからミジンコ繁殖試験に供した。またH25およびH28では残留塩素による  
 226 影響が懸念されたため(表7)、チオ硫酸ナトリウム10 mg/L添加処理した排水も試験に供した。陽  
 227 イオン交換樹脂および陽・陰イオン交換樹脂の混合処理(Mix)によって産仔数が増加したため、  
 228 陽イオンが原因候補物質であると推定される(図6)。一方で、陰イオン交換樹脂およびチオ硫酸  
 229 ナトリウム処理によって産仔数は有意に増加しなかったため、陰イオンおよび残留塩素は原因候補  
 230 物質ではないと考えられる。

231 1)も含め、これらの結果を総合すると、平成30年度の排水影響の主な原因候補物質は、HLB  
 232 処理によっては除去されないが、陽イオン交換樹脂によって除去される陽イオン、すなわちカチオン  
 233 金属類であると推定される。

234  
235



236 図5 EDTA 添加処理および HLB カラム通水処理を施した H 排水のミジンコ繁殖試験結果  
 237 \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 238 H30-1 (左図) の EDTA 処理の濃度は 3 mg/L。  
 239

H30-2

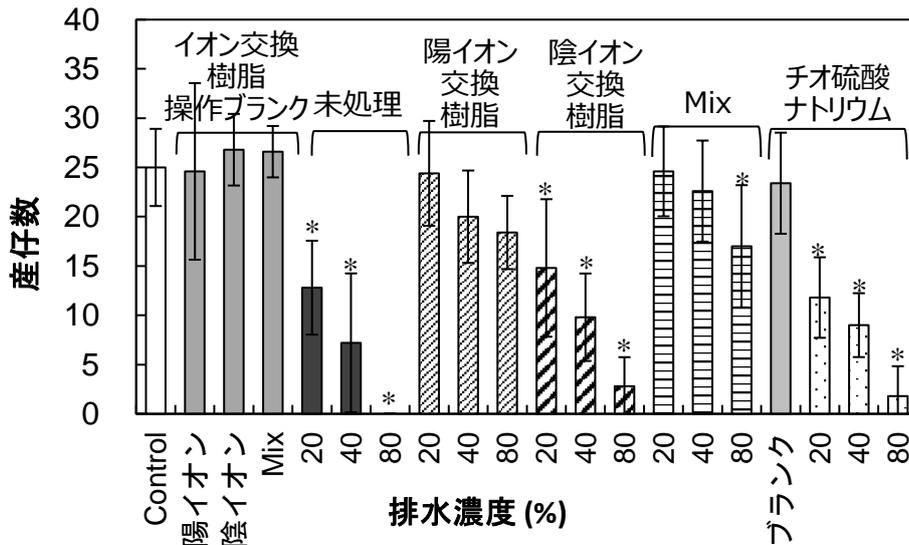


図6 イオン交換樹脂処理およびチオ硫酸ナトリウム添加処理を施したH30-2排水のミジンコ繁殖試験結果

Mix は陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を等量混合して処理を施した系を示す。

\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

3) 濃度反応曲線および相関性に基づく原因候補金属類の検証

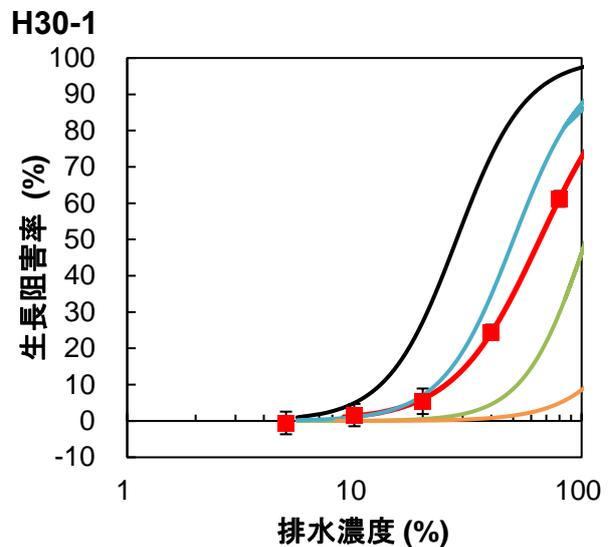
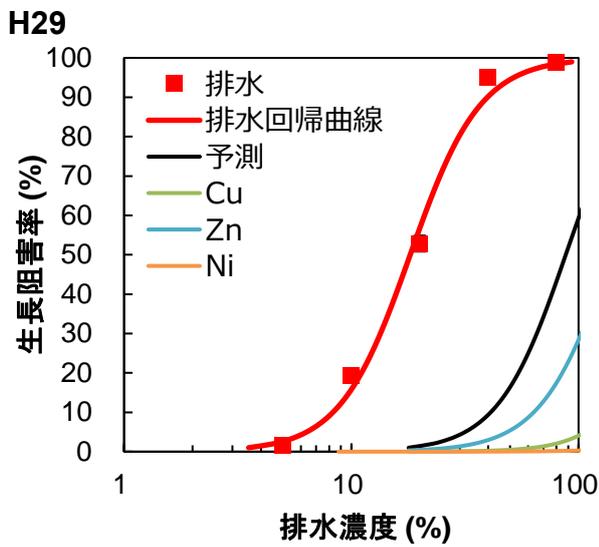
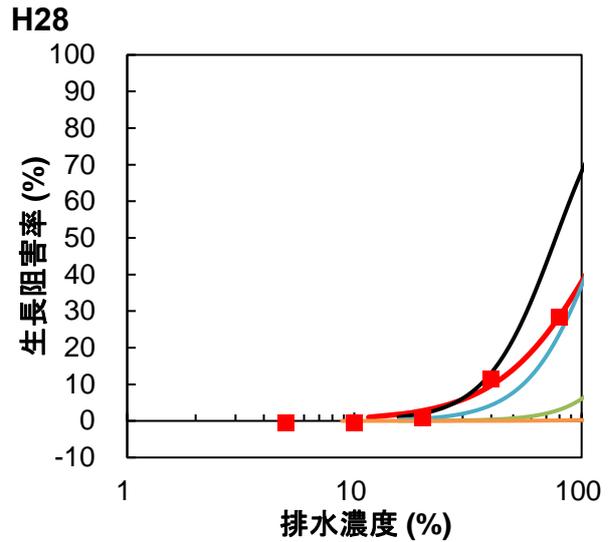
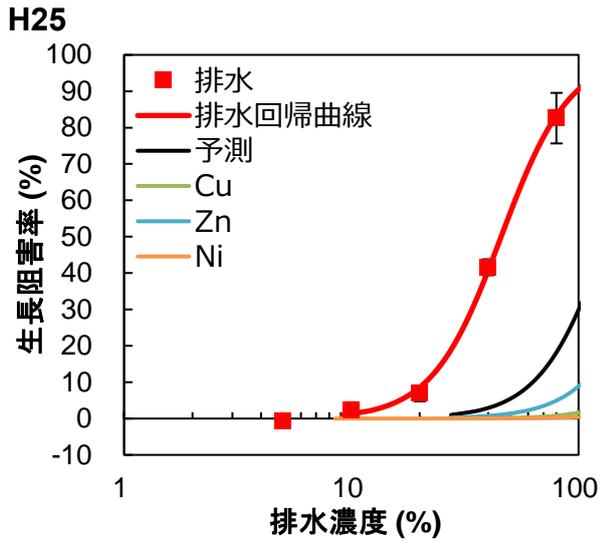
1) および2) より平成30年度の排水は金属類が原因候補物質群であることが示唆された。平成30年度は特に亜鉛、銅、ニッケルの濃度が過年度より高く、原因候補物質として挙げられた(表9、10)。ただし1) で述べたように、各金属単独の影響では排水の影響を説明できないため、これらの金属類がそれぞれ相加的に作用したと仮定して、各金属類の生物応答試験結果と排水中の各金属の濃度から、金属類による複合影響の予測を行った(図7、図9)。

藻類に対する影響については、H28とH30-1において、ニッケル、亜鉛、銅の相加的影響の予測値が排水の実際の影響を上回った(図7)。排水の影響はおおむねこれらの金属類によって説明できるが、排水に含まれる溶存有機物などの要因によって金属類の影響が緩和された可能性が示唆される。一方、H25とH29においては、相加的影響の予測値が排水の実際の影響を下回っており、表9でも示したとおり、他の原因物質の存在が示唆された。

ミジンコに対する影響の場合、H30-2については、ニッケル、銅、亜鉛による相加的影響の予測値と排水影響の実測値がほぼ一致していた(図9)。H30-1については、排水濃度5%、10%において影響予測値と排水影響の実測値がほぼ同程度だったが、排水濃度20%以上では排水濃度に伴って繁殖阻害率は増加せず、予測値は実測値を下回った。よって高濃度の排水中には金属類の影響を阻害する要因が含まれていたと考えられる。H25およびH28については、排水影響が予測値を大きく上回っており、表9で示したとおり、金属類の相加的影響だけでは排水影響をすべて説明できないと考えられる。

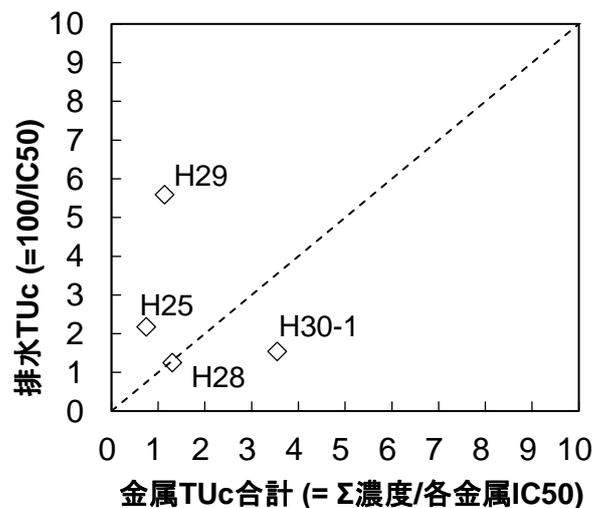
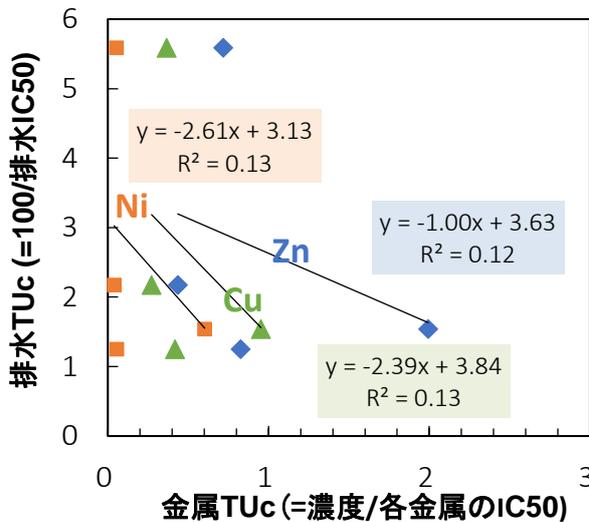
次に、計4-5回の排水試料において、排水の生物影響と排水中の金属類濃度との間に相関性があるか評価した。単位を揃えるため、排水のIC50の逆数であるTUcを縦軸に、排水中の金属濃度を各金属のIC50で割ったTUcを横軸として図8、図10に示した。各物質のTUcが1以上のとき、その物質が阻害率50%以上の影響を示す可能性があることを意味する。なおここでNOECの逆数であるTUを用いなかったのは、採水年度ごとのTUの差が小さく、相関性の評価に適さないためである。

藻類に対する各年度での排水影響は、各金属類濃度と正の相関を示さず(図8)、金属類のTUc合計値とも正の相関を示さなかった。ミジンコに対しても藻類と同様、各年度での排水影響と金属類濃度および金属類のTUc合計との相関がみられなかった(図10)。したがって、平成30年度において原因候補物質として推定された金属類は、他の年度での主要な原因候補物質ではないことが示唆された。



276  
277  
278

図7 Ni・Cu・Znによる相加影響予測と排水影響の実測値との比較（藻類）：  
各金属による曲線は、排水中の濃度における各金属単独による予測生長阻害率を示す。



279  
280  
281

図8 排水の藻類に対する TUc (=100/IC50) と Ni・Cu・Zn および 3 種金属合計の TUc (=濃度/各物質の IC50) との相関図

右図の破線は排水 TUc と 4 種金属の TUc 合計の 1:1 の線を示す。

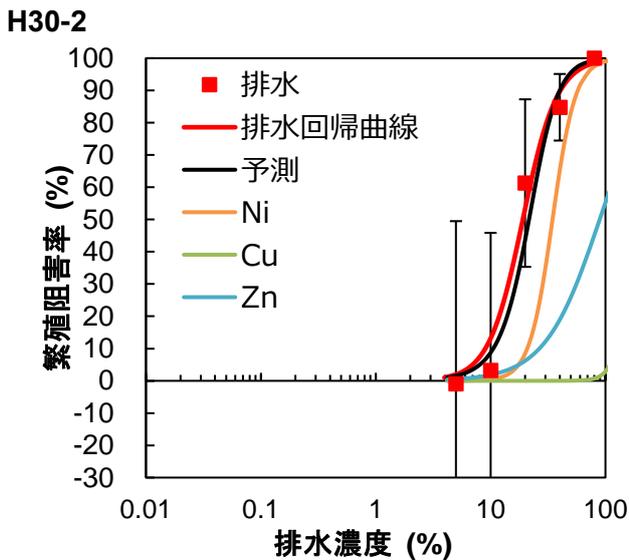
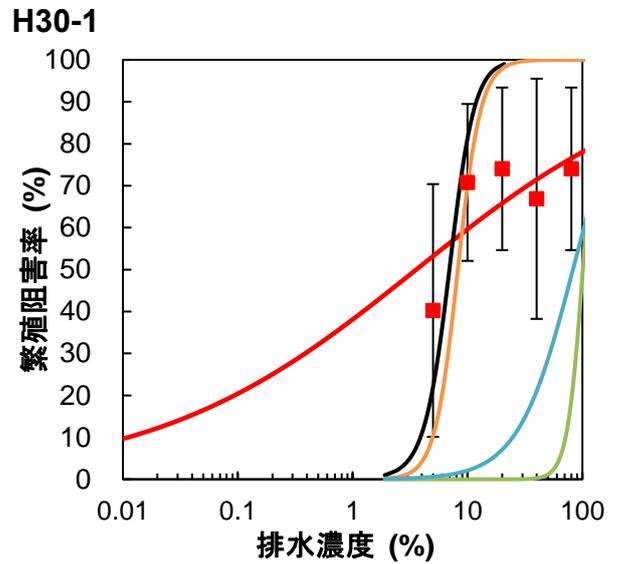
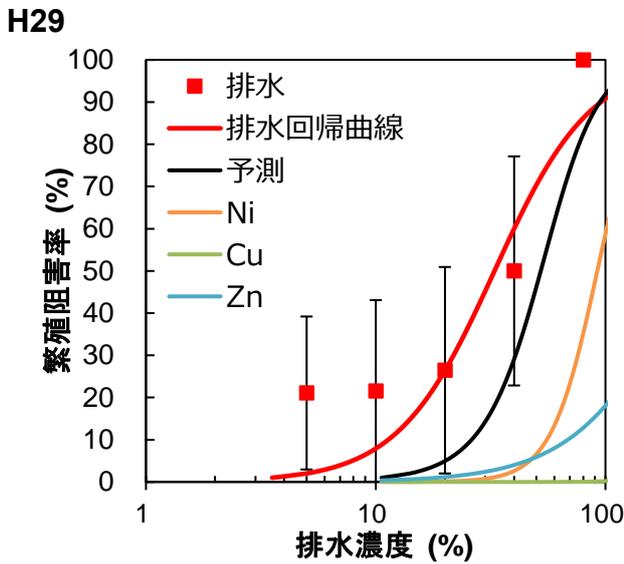
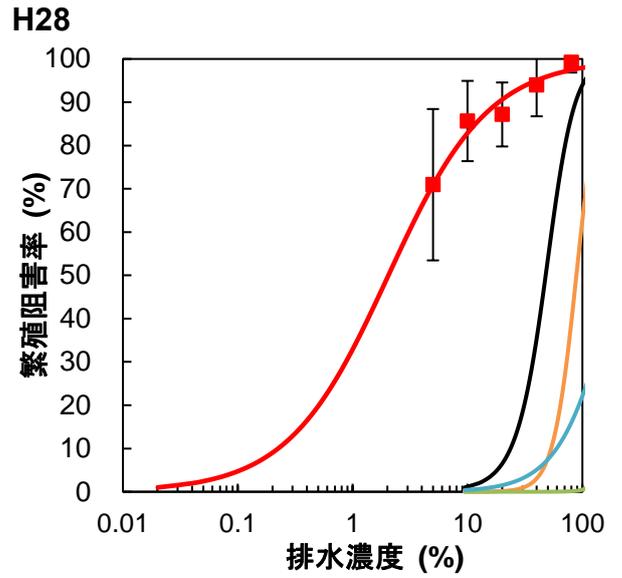
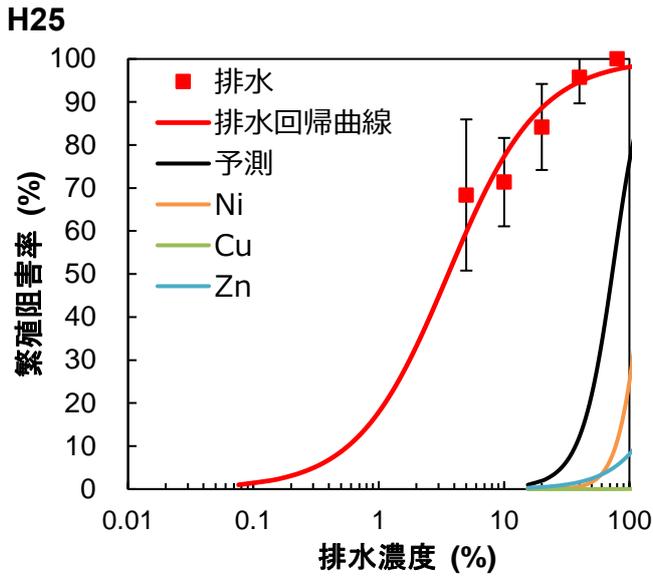


図9 Ni・Cu・Znによる相加影響予測と排水影響の実測値との比較（ミジンコ）  
 各金属による曲線は、排水中の濃度における各金属単独による予測繁殖阻害率を示す。

282  
 283  
 284

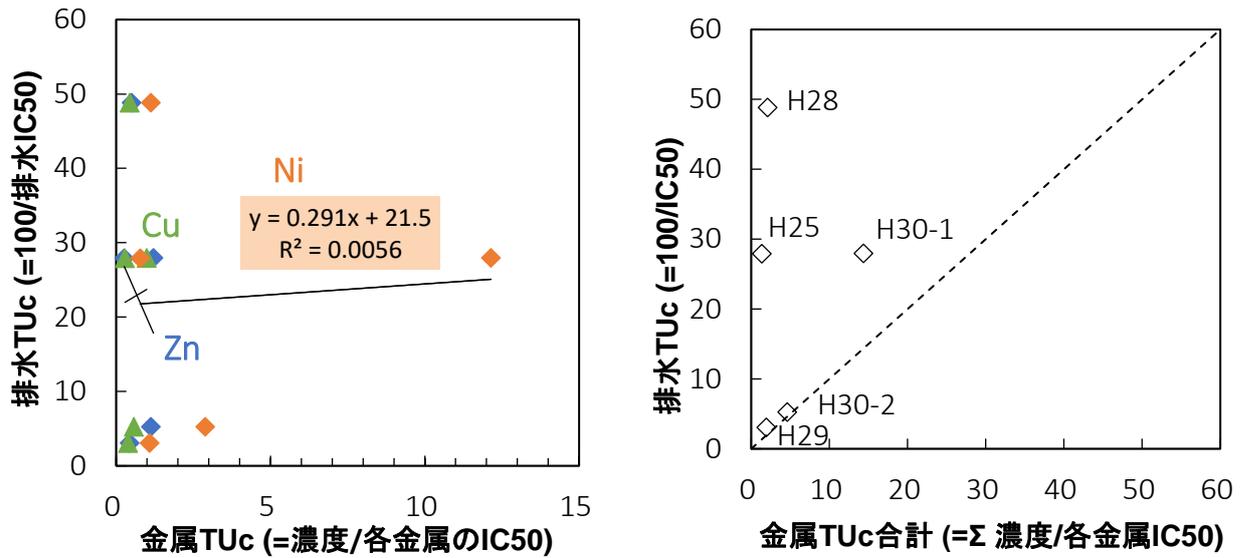


図 10 排水のミジンコに対する TUC (=100/IC50) と Ni・Cu・Zn および 3 種金属合計の TUC (=濃度/各物質の IC50) との相関図

右図の破線は排水 TUC と 4 種金属の TUC 合計の 1:1 の線を示す。

285  
286  
287  
288  
289  
290

291 4) 使用化学物質の情報収集

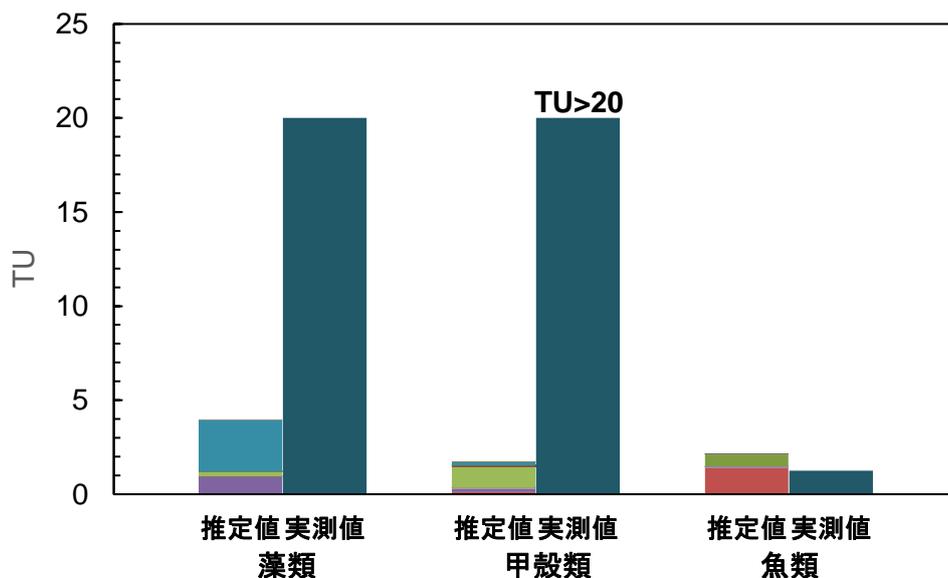
292 金属類以外の原因物質を推定するために、H事業場で使用している化学物質についてリスク評価  
 293 のスクリーニングを行った。まず、使用化学物質の藻類、ミジンコおよび魚類に対する毒性情報を  
 294 「化学物質の生態影響試験」および「化学物質の環境リスク初期評価」（環境省）、Ecotox  
 295 Knowledgebase（米国環境保護庁; <https://cfpub.epa.gov/ecotox/>）をもとに収集した。毒性値は、試験  
 296 法検討案で用いられている生物種、指標（生長、繁殖など）と同じものを優先的に取得し、それら  
 297 が得られない場合は異なる生物種、指標の値を取得したところ、約半数の使用物質の毒性値を取得  
 298 できた。次に、毒性値を排水中濃度で除することで各物質のTUを計算した（表12）。排水中濃度  
 299 は、事業場における物質使用量を平均排水量で除しておおまかに推定した。次に、排水中の各物質  
 300 は生物に相加的に影響すると仮定して、全物質のTU値を加算し、排水のTUと比較した結果、藻類  
 301 とミジンコに対しては、全ての物質のTUを足しても排水のTUには及ばなかった（図11）。

302 したがって、毒性情報を収集できなかった化学物質、工程内で生じる副生成物、あるいは薬品中  
 303 の不純物等による影響が考えられ、原因物質の究明には更なる検討が必要である。なお、ここでは  
 304 使用量を平均排水量で割って濃度を推定したため、使用時のピーク濃度は高くなっている可能性を  
 305 踏まえ、TU推定値が>0.1~1であった物質（例えば表12の物質A）は、ただちに対処は必要ないが、  
 306 今後の情報収集が必要な物質として留意するとよいだろう。また、魚類にたいするTU推定値の合  
 307 計は>1であったが、排水影響は示されなかったため、リスクを過大評価していると考えられる。  
 308

309 表 12 平均排水量と化学物質の使用量に基づく TU 推定の例

| 物質名 | 物質<br>使用量 | 平均<br>排水量         | 排水中<br>推定濃度 | NOEC <sup>a</sup> |      |      | TU 推定値 |      |      |
|-----|-----------|-------------------|-------------|-------------------|------|------|--------|------|------|
|     |           |                   |             | 藻類                | 甲殻類  | 魚類   | 藻類     | 甲殻類  | 魚類   |
|     | kg        | m <sup>3</sup> /日 | mg/L        | mg/L              | mg/L | mg/L | mg/L   | mg/L | mg/L |
| A   | 135,000   | 562               | 1.00        | 10.0              | 5.0  | 5.0  | 0.10   | 0.20 | 0.20 |
| B   | 100,000   | 562               | 0.74        | 74                | 7.4  | 740  | 0.01   | 0.10 | 0.00 |
| C   | 10,000    | 562               | 0.07        | 74                | 7.4  | 740  | 0.00   | 0.01 | 0.00 |

310 a: NOEC が得られない場合は IC10 や IC25 など他の入手可能な指標で代替した。  
 311



312 図 11 各化学物質の TU 推定値と平成 28 年度排水の TU 実測値との比較  
 313 (異なる色は異なる化学物質の TU を示す)  
 314  
 315

316 (4) 放流先における影響の推定

317 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表 12 に排水量と放流先河川水量との関係  
 318 をまとめた。本事業場排水が流入する河川の低水流量(一年を通じて 275 日はこれを下らない流量)  
 319 は 0.08 m<sup>3</sup>/s であり、これに対する平均排水量の希釈率(=排水量/(排水量+河川流量))は 13 倍、  
 320 最大排水量の希釈率は 11 倍であった。また河川の渇水流量(一年を通じて 355 日はこれを下らない  
 321 流量)は 0.06 m<sup>3</sup>/s であり、これに対する平均排水量の希釈率は 25 倍、最大排水量の希釈率は 9  
 322 倍であった。

323 本排水の最大 TU は藻類の 20 またはミジンコの>20 であり、すなわち排水を無影響にするため  
 324 には 20 倍以上希釈する必要がある、放流先における排水の希釈率よりも大きい。すなわち、単純  
 325 に河川水による希釈効果だけを考えると、放流先河川では藻類及びミジンコに対する排水の影響が  
 326 残存する可能性がある。  
 327

328 表 12 排水量と河川流量との関係

|        | 河川<br>流量* | 排水量               |     |                   |       | 希釈率       |           | 排水量比      |           |
|--------|-----------|-------------------|-----|-------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        |           | m <sup>3</sup> /d |     | m <sup>3</sup> /s |       | -         |           | %         |           |
|        |           | 平均                | 最大  | 平均                | 最大    | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 |
| 低水流量*  | 0.08      | 562               | 681 | 0.007             | 0.008 | 13        | 11        | 7.54      | 8.99      |
| 渇水流量** | 0.06      |                   |     |                   |       | 10        | 9         | 9.87      | 11.71     |

329 \*一年を通じて 275 日はこれを下らない流量(河道構造データベースより算出)

330 \*\*一年を通じて 355 日はこれを下らない流量(河道構造データベースより算出)

331  
332

333 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

334 (1) 試験結果についての受け止め・感想

335 本事業場ではめっき工程による金属成分の影響を懸念しており、結果も概ねその通りとなった。  
 336 今後、影響低減を検討する上での貴重な知見を得る事ができた。

337

338 (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組

339 現時点では実施していない。

340

341 (3) 今後の取組予定

342 生物応答試験を用いた評価は排水基準項目ではないため、現時点では具体的な実施予定はない。

343

344 (4) 試験結果の活用・情報発信等

345 試験結果の評価は公表してないが、事業場の発行する報告書の中で取組みの一環としてパイロッ  
 346 ト事業に関連する記事を掲載しており、次年度も掲載を予定している。

347

348 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 349 ・ 試験機関の拡大、試験コストが課題と思われる。
- 350 ・ 低減対策の検討において、試験、及びデータの解析に時間を要するため、迅速な効果確認が  
 351 困難である。
- 352 ・ 時間帯で排水の影響度が変動すると思われるが、生物への影響度が最大の時間帯を特定する  
 353 必要性があると感じた。

354

355 **5. 本事例のまとめ**

356 平成 25、28、29、30 年度において計 5 回試験した結果、藻類に対しては、平成 25 年度では TU=10、  
357 平成 28 年度では TU=5、平成 29 年度は TU=20、平成 30 年度では TU=10 の影響が示された。ミジンコ  
358 に対しては継続的に TU>10 の影響がみられた。魚類に対しては、いずれの年度においても全ての  
359 指標（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について最高濃度 80%でも影響はみられなかつ  
360 た。

361 藻類に対しては銅（平成 28 年度および 30 年度のみ）と亜鉛（全年度）が、ミジンコに対してはニ  
362 ッケル（全年度）、銅（平成 30 年度のみ）、亜鉛（全年度）の影響が懸念された。平成 30 年度の排水  
363 は陽イオン交換樹脂による処理でミジンコに対する影響低減が確認され、これらの金属による相加的  
364 影響で排水影響を説明できると推定された。しかし、平成 29 年度以前の排水については、金属  
365 類だけでは排水影響を説明できなかつたため、金属類以外の原因物質の存在が示唆された。さらに、  
366 事業場の使用化学物質のうち毒性情報が収集できた約半数の物質による推定 TU を足し合わせても、  
367 排水の TU を説明することができなかつた。毒性情報を収集できなかつた化学物質、工程内で生じる  
368 副生成物、あるいは薬品中の不純物等による影響が考えられ、原因物質の究明にはさらなる検討が必  
369 要である。

370  
371

372 **6. 参考文献**

- 373 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
374 43-53.  
375 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
376 EPA/833B-99/002.  
377 3) USEPA (1992) Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase  
378 I. EPA/600/6-91/005F.  
379 4) 国立環境研究所 (2018) 平成 29 年度化学物質複合影響評価手法確立のための生物試験等実施業  
380 務報告書, 環境省請負業務.

381

I 事業場  
(自動車部分品・附属品製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |   |
|----|---------------------------------------------|---|
| 1  |                                             |   |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1 |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1 |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1 |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1 |
| 6  | 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..... | 2 |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2 |
| 8  | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 3 |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 3 |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 3 |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 5 |
| 12 | (3) 原因候補物質に関する考察.....                       | 6 |
| 13 | (4) 放流先における影響の推定.....                       | 7 |
| 14 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 8 |
| 15 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 8 |
| 16 | (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組.....        | 8 |
| 17 | (3) 今後の取組予定.....                            | 8 |
| 18 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 8 |
| 19 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 8 |
| 20 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 8 |
| 21 | 6. 参考文献.....                                | 8 |
| 22 |                                             |   |
| 23 |                                             |   |

24 1. 事業場の概要

25 I 事業場では自動車部分品・附属品を製造しており、生産工程では界面活性剤、洗浄剤、潤滑油  
 26 等の化学物質を使用している（表 1）。事業場内には工程内排水・生活系排水の排水口 1 箇所、雨  
 27 水排水口が 3 箇所あり、工程内排水と生活系排水は原水槽で合流し（水量比は工程内：生活系＝1：  
 28 2）、まとめて生物処理され、放流直前で塩素消毒された後、河川放流される。

30 表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                 |
|--------------------------|-------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | I                                               |
| 業種                       | 自動車部分品・附属品製造業                                   |
| 主な製造品目等                  | 自動車用金属製クラッチ部品、回転軸部品、バルブ、オイルポンプ、鋳造品              |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 界面活性剤、洗浄剤、潤滑油                                   |
| 生産工程のフロー                 | 非公表                                             |
| 利用水源                     | 工業用水および上水                                       |
| 水濁法等の排水規制                | 水濁法適用対象(自主測定項目:pH、全有機炭素 TOC、全窒素、全りん)            |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 427(最大 994)工程内排水:生活系排水=1:2                      |
| 排出放流先                    | 河川                                              |
| 排水処理方式                   | 凝集沈殿、生物処理(接触酸化)、ろ過、塩素処理                         |
| 排水処理フロー                  | (工程内排水・生活系排水)→pH 調整→凝集沈殿→接触酸化による生物処理→ろ過→塩素処理→放流 |
| 排水処理で使用する薬剤              | ・凝集剤(ポリ塩化アルミニウム、アニオン系凝集剤)<br>・中和剤(水酸化ナトリウム、硫酸)  |
| 排水口の数                    | 4 箇所(工程系・生活系が統合されたもの 1 箇所、雨水放流 3 箇所)            |
| 塩素処理                     | あり                                              |
| 中和処理                     | あり                                              |
| 海水混入                     | なし                                              |

31  
32

33 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

34 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

35 過年度事業において別の事業場で生物応答試験を実施したことがあり、今回は応募事業場にお  
 36 ける排水の生態影響について把握したいと考えたため。

37  
38 (2) パイロット事業以前の取組状況

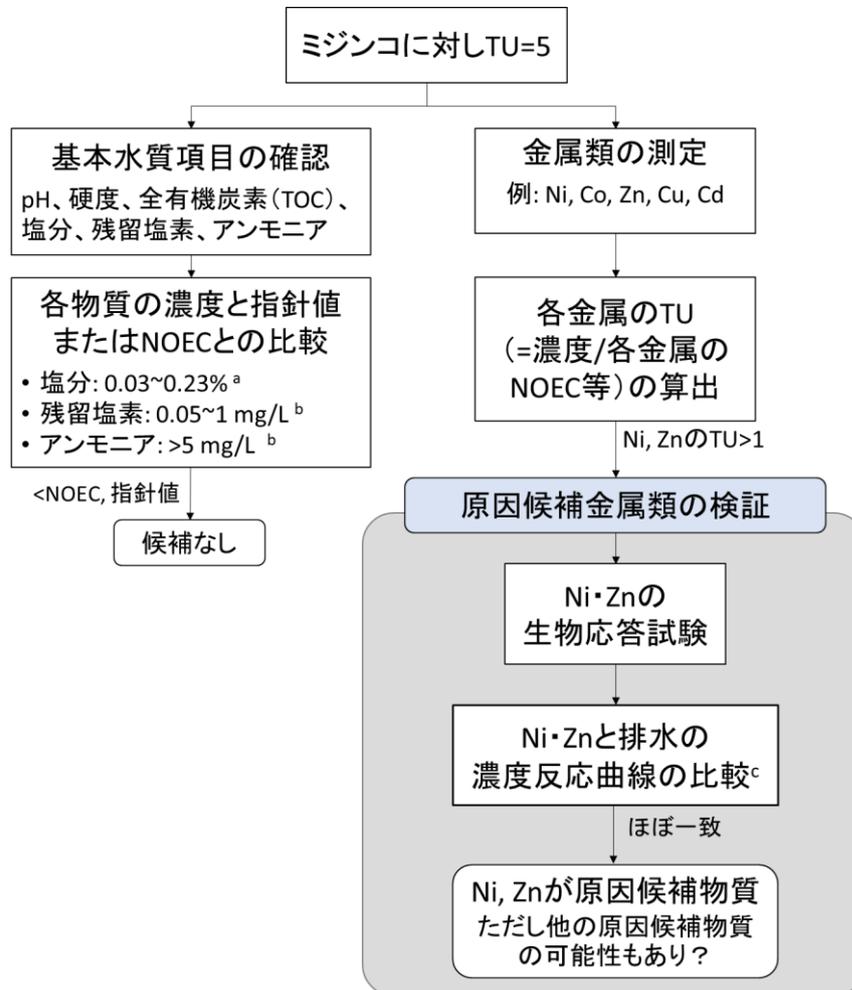
39 特に実施なし。

40

41 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

42 (1) 取組の経過の概要

43 図1に取組の経過をフローチャートで示した。平成28年度に生物応答試験等を行ったところ、  
 44 ミジンコに対して  $TU = 5$  となる影響が見られた。ニッケルおよび亜鉛が原因候補物質だと推測さ  
 45 れたが、事業者による継続調査の希望がなかったため、平成28年度で調査を終了した。  
 46



47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53

図1 事業場における取組経過のフローチャート

a: NaCl の生物応答試験による NOEC<sup>1)</sup>

b: USEPA 毒性削減評価ガイダンスによる指針値<sup>2)</sup>

c: 排水中の原因候補物質濃度を横軸に取り、排水と原因候補物質の濃度反応曲線を比較。原因候補物質が複数の場合は複合影響モデルを適用。

54 (2) 生物応答試験による排水評価

55 1) 採取方法、前処理方法

56 排水は工程内排水・生活系排水の最終放流口（行政による排水基準項目測定実施地点）の採取用  
 57 蛇口より採取した。表2に排水採取に関する情報をまとめた。排水で採水容器（プラスチック製10  
 58 L容テナおよび1L容瓶）を2回程度洗ってから、気相部分（ただし取っ手部分は除く）が残  
 59 らないように満水にした。採水後は生物応答試験と水質分析を担当する、機関1および国立環境研究  
 60 所に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

61 冷蔵宅配便にては機関1および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ  
 62 （目開き約60 μm）でろ過した後、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  
 63 滅菌のために、さらに孔径0.22 μmのメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。  
 64  
 65

表2 採取排水に関する情報

| 試料名          |            | I            |
|--------------|------------|--------------|
| 採取地点         |            | 最終放流口（採水用蛇口） |
| 採取日          |            | 2017/1/12    |
| 採取時間         |            | 10:20-10:30  |
| 採取に使用した器具・装置 |            | 採水用蛇口・水槽     |
| 採取方法         |            | グラブ採水        |
| 状況           | 天候         | 晴れ           |
|              | 気温         | 7.0℃         |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 透明<br>無臭     |
|              | 水温         | 11.1℃        |
|              | pH         | 7.02         |
|              | COD        | 3.24 mg/L    |

66  
 67  
 68

2) 生物応答試験結果

69 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 70 を各試験用水で5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 71 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では市販のミネラルウォーター、魚類試験  
 72 では活性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。各生物応答（藻類：生長速度、ミジンコ：産仔数、  
 73 供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、試験用水を用い  
 74 た対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、排水を NOEC  
 75 にするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換算した。また、  
 76 藻類の生長速度、ミジンコの産仔数については対照区に対する阻害率を算出した。

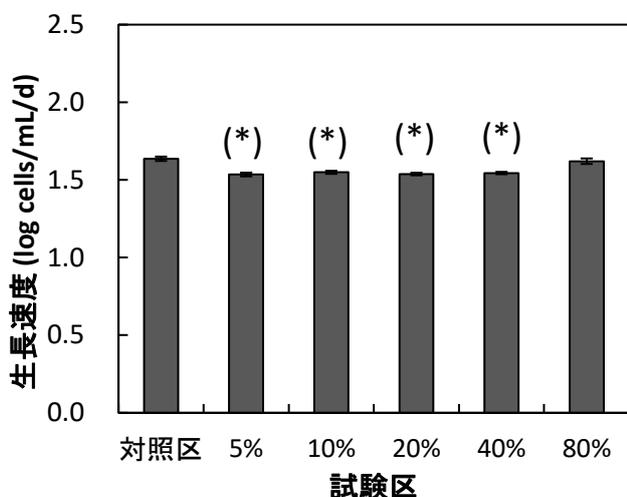
77 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU を表 3 にまとめた。藻類の生長速  
 78 度は 5%~40%濃度区で対照区と比べて有意に減少したが (図 2A)、濃度依存性がなく 80%濃度区  
 79 では有意な差がみられなかったため NOEC は 80%とした。ミジンコに対しては 40%濃度区および  
 80 80%濃度区で対照区と比べて有意に産仔数が減少したため、NOEC は 20%、TU は 5 となった (図  
 81 3A)。なお、供試個体の死亡はみられなかった。魚類はすべての指標 (ふ化率、ふ化後生存率、生  
 82 存率、生存指標) (図 4) について、最高濃度 80%でも影響はなかった。

表 3 各生物に対する NOEC および TU

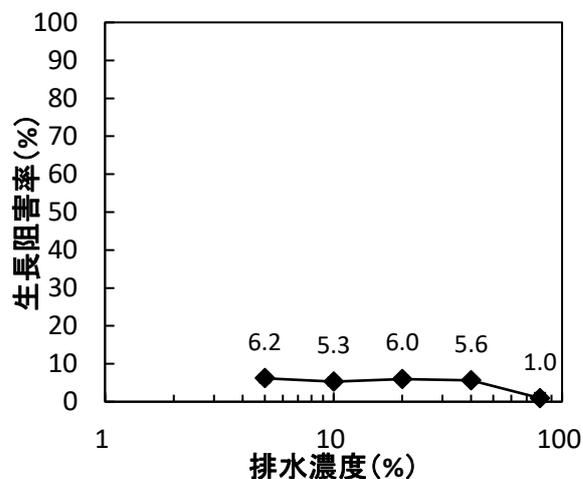
| NOEC |      |     | TU (=100/NOEC) |      |      |
|------|------|-----|----------------|------|------|
| 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |
| 80%  | 20%  | 80% | 1.25           | 5    | 1.25 |

85

A 生長速度



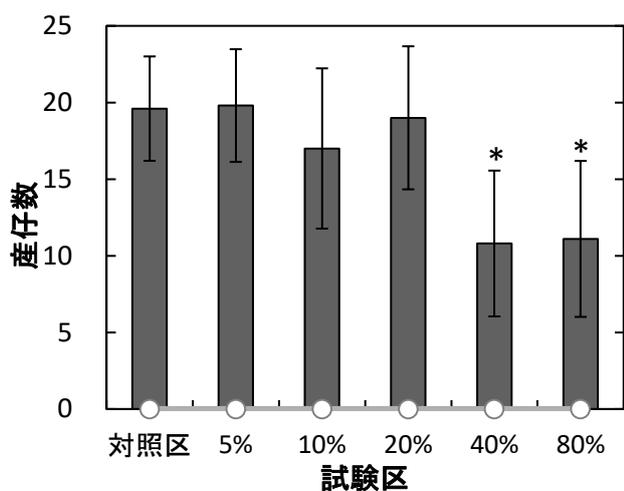
B 生長阻害率



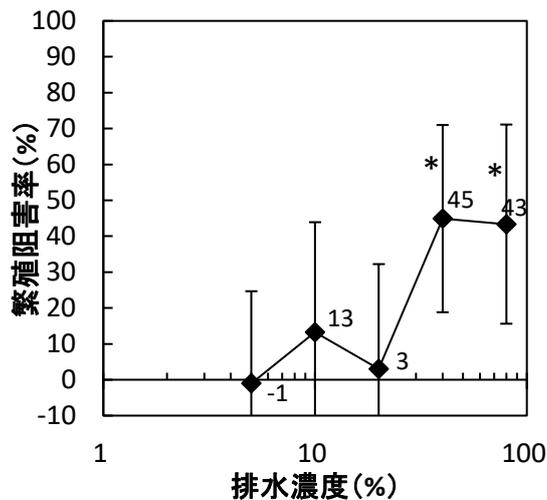
86 図 2 藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率  
 87 平均±標準偏差 (n=3 (対照区は 6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区に対し  
 88 て有意差があることを示す (p<0.05) が、専門家判断により軽微な影響であるとみなした。

89

A 産仔数および供試個体の死亡率



B 繁殖阻害率



90 図 3 ミジンコ繁殖試験結果 : A 産仔数および供試個体の死亡率、B 繁殖阻害率  
 91 平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区に対する産仔数の阻害率、\*は対照区に対して有意差がある  
 92 ことを示す (p<0.05)。

93

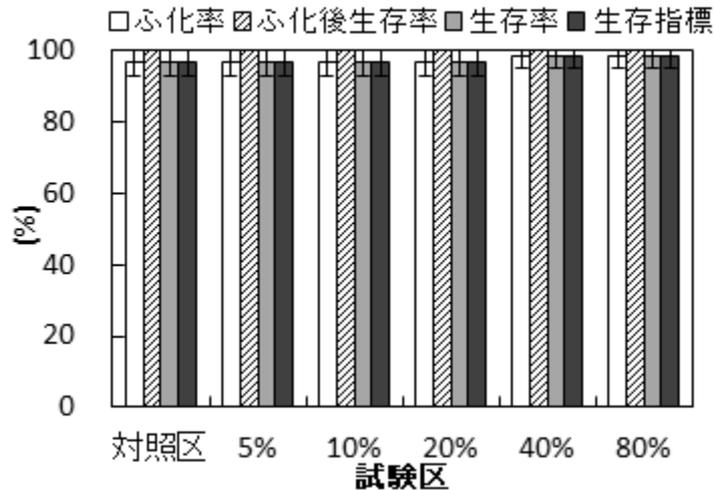


図4 魚類試験結果 (ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標)  
平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)

### 3) 化学分析による水質測定結果

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 (電気伝導度) の測定を行った。

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。

- ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料について ICP-MS を用いて測定した。
- ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料について 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L) に換算した。

表4に基本水質項目の測定結果をまとめた。放流直前に塩素消毒されているが、残留塩素は検出されなかった。冷蔵輸送中に消失したと考えられる。参考までに塩化ナトリウムの単独試験結果および米国環境保護庁 (USEPA) の毒性削減評価ガイドンスによると、塩分、残留塩素、アンモニアは生物影響が懸念される濃度レベルではなかった。

金属類はすべて排水基準を満たしていたが (表5)、ミジンコへの影響が比較的強いとされるニッケルと亜鉛が検出された。

表4 基本水質項目の測定結果

| pH <sup>a</sup> | 溶存酸素<br>mg/L | 電気伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----------------|--------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------------|
| 7.2             | 12.0         |               | 0.01                 | 40                           | <0.02                     | 3.8          | 1.4                            |

a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

b: 塩化ナトリウムの 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)<sup>1)</sup>

c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>)

d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>)

125

表 5 排水中の溶存金属類濃度 (μg/L)

| 試料名  | ベリリウム | アルミニウム | スカンジウム | クロム   | マンガン   | 鉄      | コバルト  | ニッケル           | 銅     | 亜鉛    |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|----------------|-------|-------|
| I    | ND    | 8.41   | ND     | 0.171 | 12.5   | 16.8   | 0.061 | 1.60           | 1.83  | 25.4  |
| 排水基準 |       |        |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 |       | (1,000~2,000)* | 3,000 | 2,000 |
|      | ヒ素    | イットリウム | モリブデン  | ルテニウム | 銀      | カドミウム  | インジウム | テルル            | 白金    | 鉛     |
| I    | 0.139 | 0.006  | 1.52   | ND    | 0.002  | 0.032  | 0.002 | ND             | 0.004 | 0.244 |
| 排水基準 |       |        |        |       |        | 30     |       |                |       | 100   |

126

127

128

(3) 原因候補物質に関する考察

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

本排水はミジンコに対し TU=5 となる影響がみられた。参考までに原因候補物質について考察すると、現時点での水質測定結果より、ニッケルおよび亜鉛の TU (=排水中濃度/各金属単独の NOEC) は、ニッケル TU=1.8、亜鉛 TU=1.9 で 1 を超えており、原因候補物質であると考えられる。ただし、各金属の TU は、排水の TU=5 より小さく、各金属単独では排水の影響は説明できないと推定される。これらの金属が相加的に作用したと仮定して複合影響予測を行ったところ<sup>3)</sup>、80%濃度区の実測値は実測値とほぼ同じであると推定された (図 5)。また、予測された影響のうち、ニッケルによる寄与が大部分を占めると推定された。40%濃度区の実測値は予測値よりやや上回っているが、エラーバー (標準偏差) の下限値は予測値に近い値のため、変動の範囲内と考えられる。よって、排水の影響は亜鉛とニッケルの物質の相加的影響によってほぼ説明できる可能性が示唆された。

139

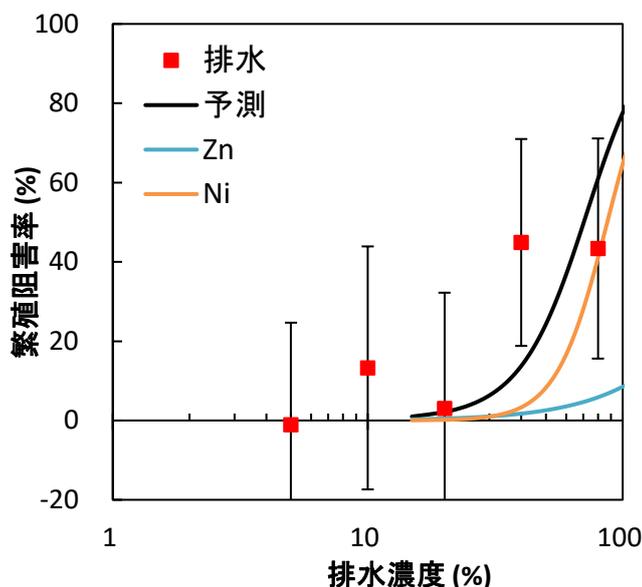
140

141

142

143

ただし、他にも原因物質が存在する可能性もあり、使用化学物質の毒性情報の収集など、さらなる調査が必要とされる。また、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ら、金属による影響を裏付けるためには、キレート剤の EDTA を添加して影響が消失するか確認することが考えられる。



144

145

146

図 5 亜鉛(Zn)およびニッケル(Ni)による相加影響予測値と排水実測値との比較 (ミジンコ)  
(各物質の曲線は、排水中の濃度における各物質単独による予測阻害率を示す)

147 (4) 放流先における影響の推定

148 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表 6 に排水量と放流先河川水量との関係  
 149 をまとめた。本事業場排水が流入する河川の低水流量(1年を通じて275日はこれを下らない流量)  
 150 は 0.14 m<sup>3</sup>/s であり、これに対する平均排水量の希釈率 (=平均排水量/ (平均排水量+低水流量))  
 151 は 30 倍、最大排水量での希釈率は 14 倍であった。また河川の濁水流量 (1年を通じて355日はこ  
 152 れを下らない流量) は 0.07 m<sup>3</sup>/s であり、これに対する平均排水量の希釈率は 16 倍、最大排水量で  
 153 の希釈率は 7 倍であった。

154 TU は排水を無影響濃度にするために必要な希釈率を意味するが、本排水の最大 TU はミジンコ  
 155 に対する 5 であり、排水の放流先河川における希釈率 7~30 倍よりも小さい。よって、単純に河川  
 156 水による希釈効果だけで考えると、放流先において排水の影響は無視できると考えられる。  
 157  
 158

表 6 排水量と河川流量との関係

|        | 河川<br>流量<br>m <sup>3</sup> /s | 排水量               |     |                   |       | 希釈率       |           | 排水量比      |           |
|--------|-------------------------------|-------------------|-----|-------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        |                               | m <sup>3</sup> /d |     | m <sup>3</sup> /s |       | -         |           | %         |           |
|        |                               | 平均                | 最大  | 平均                | 最大    | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 |
| 低水流量*  | 0.14                          | 427               | 994 | 0.005             | 0.012 | 30        | 14        | 3.3       | 7.4       |
| 濁水流量** | 0.07                          |                   |     |                   |       | 16        | 7         | 6.3       | 14        |

159 \*一年を通じて 275 日はこれを下らない流量 (河道構造データベースより算出)

160 \*\*一年を通じて 355 日はこれを下らない流量 (河道構造データベースより算出)

161 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

162 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 163 ・パイロット事業に参加することで、当該事業場の各事業における排水影響の現状を把握するこ  
164 とが出来た。  
165 ・甲殻類に対しての影響を把握できたことで、排水基準の遵守以外にも水質に改善すべき内容が  
166 あることを知ることができた。

167 (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組

168 特記できる取組みは行っていない。

169

170 (3) 今後の取組予定

171 今回のパイロット事業において、甲殻類に対する影響が検出された。しかしながら、当該事業場  
172 は排水基準項目を遵守しており、また排水の生物影響についても特段懸念を示す数値ではないと判  
173 断したため、今後は生物応答試験、原因究明調査、影響低減策等の取組みを予定していない。

174

175 (4) 試験結果の活用・情報発信等

176 現時点では、今回のパイロット事業の結果について、対外的に情報発信を行っていない。

177

178 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 179 ・排水影響に対する具体的な基準値が存在しないため、試験結果からの対策要否の判断基準が明  
180 確でない。  
181 ・生物に影響を及ぼす化学物質の種類が不明確である。  
182 ・SDSに記載の無い化学物質が原因である場合、事業者では把握が困難である。

183

184

185

186

187

5. 本事例のまとめ

188 I事業場の排水のミジンコに対するTUは5であり、現時点の水質測定結果からはニッケルと亜鉛  
189 が候補として挙げられ、これらの相加的影響によって排水影響が説明できる可能性が示唆された。排  
190 水の放流先河川における希釈率は7~30倍であり、放流先では十分に希釈されて影響は無視でき  
191 と考えられる。

192

193

194

6. 参考文献

- 195 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
196 43-53.  
197 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
198 EPA/833B-99/002.  
199 3) 国立環境研究所 (2018) 平成 29 年度化学物質複合影響評価手法確立のための生物試験等実施業  
200 務報告書, 環境省請負業務.

J 事業場  
(その他製造業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 2  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 2  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 2  |
| 6  | 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..... | 2  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2  |
| 8  | (2) 河川放流水の排水評価.....                         | 4  |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法、試験機関.....                     | 4  |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 4  |
| 11 | 3) 水質測定結果.....                              | 6  |
| 12 | (3) 原因究明調査.....                             | 7  |
| 13 | (4) 影響低減策（活性炭処理）の検討.....                    | 8  |
| 14 | 1) 背景と目的.....                               | 8  |
| 15 | 2) 採取方法、前処理方法、試験機関.....                     | 8  |
| 16 | 3) 生物応答試験結果.....                            | 10 |
| 17 | 3) 水質測定結果.....                              | 18 |
| 18 | 4) まとめと考察.....                              | 20 |
| 19 | (5) 放流先における影響の推定.....                       | 21 |
| 20 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 22 |
| 21 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 22 |
| 22 | (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組.....        | 22 |
| 23 | (3) 今後の取組予定.....                            | 22 |
| 24 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 22 |
| 25 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 22 |
| 26 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 23 |
| 27 | 6. 参考文献.....                                | 23 |
| 28 |                                             |    |
| 29 |                                             |    |

30 1. 事業場の概要

31 J事業場はその他製造業であり、プラスチック製製品等を製造している（表1）。工程排水系統が3  
 32 つあり、系統1と系統2は生物処理や膜分離処理を経て合流後、河川に放流される。系統3は中和処  
 33 理を経て、生活系排水と合流し下水道に放流される。なお、系統2も平成27年度までは下水道に放  
 34 流されていた。その他に雨水排水口が6箇所ある（図1）。  
 35  
 36

表1 事業場の業種・排水処理情報

|                      |                                                                                                                                  |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID               | J                                                                                                                                |
| 業種                   | その他製造業                                                                                                                           |
| 主な製造品目等              | プラスチック製製品                                                                                                                        |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤 | 非公表                                                                                                                              |
| 生産工程のフロー             | 非公表                                                                                                                              |
| 利用水源                 | 地下水(生活系は上水)                                                                                                                      |
| 水濁法等の排水規制            | 水濁法適用対象                                                                                                                          |
| 平均排水量(m³/日)          | 非公表                                                                                                                              |
| 排出放流先                | 河川、下水道                                                                                                                           |
| 排水処理方式               | 中和処理、生物処理、膜分離                                                                                                                    |
| 排水処理フロー              | 雨水放流以外の排水系統は次のとおり(図1参照)。<br>・系統1、系統2(工程系排水、雨水混入あり)<br>生物処理、膜分離処理を経て合流後、河川に放流<br>・系統3(工程系・生活系排水)<br>工程系排水は中和処理を経て、生活系排水と合流し下水道に放流 |
| 排水処理で使用<br>する薬剤      | ・生物処理用添加剤(リン酸、メタノール、栄養塩)<br>・汚泥脱水用凝集剤(ポリ塩化アルミニウム)<br>・中和剤(水酸化ナトリウム、希硫酸)                                                          |
| 排水口の数                | 計8箇所<br>河川放流口:1箇所(工程系)、下水道放流口:1箇所(工程系・生活系)、<br>雨水放流口:6箇所、                                                                        |
| 塩素処理                 | なし                                                                                                                               |
| 中和処理・pH調整            | あり(H28年度時点:河川放流する系統に、一時的に数%の塩分の水が混入することがある)                                                                                      |
| 海水混入                 | なし                                                                                                                               |

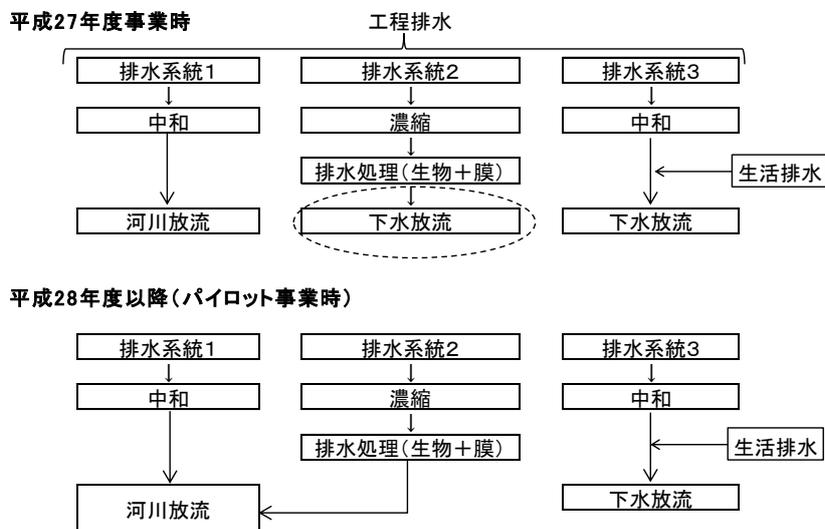


図1 排水経路の概要

## 39 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

### 40 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

41 平成 27 年度環境省事業に協力した際の生物応答試験結果を踏まえ、排水水質改善の方向性を検  
42 討するため。排水水質の改善を今後検討するにあたり、改善後の効果を確認できるよう、改善前の  
43 排水水質だけでなく生物影響の状態を把握しておきたかったため。

### 44 (2) パイロット事業以前の取組状況

46 平成 27 年度環境省事業に協力し、河川放流口より工程排水系統 2 の処理排水（図 1）を採取し、  
47 生物応答試験を実施したところ、藻類およびミジンコに対して最大無影響濃度（NOEC）が 5%未  
48 満（毒性単位  $TU > 20$ ）となる影響がみられた。結果を受けて、排水基準は遵守していても生物影響  
49 がある可能性が分かったことから、企業の社会的責任（CSR）の観点から、原因物質の調査や影響  
50 低減対策の取組を行うこととした。具体的には、試験した系統 2 とは別の排水経路（図 1 の系統  
51 3）であるが、一部排水を廃液処理に変更した。その結果を踏まえた影響低減対策を検討予定。

52 また、平成 27 年度事業以降に、工程排水系統 2 からの処理排水の放流先を下水道から河川に変  
53 更した（系統 1 に合流）。ただし、排水処理工程や処理方法そのものは特段変更していない。生産  
54 品目、使用化学物質等の変更は特になかった。

## 55 56 57 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

### 58 (1) 取組の経過の概要

59 図 2 に取組の経過をフローチャートで示した。平成 28 年度の河川放流口における排水評価では  
60 ミジンコに対して  $TU > 10$  の影響がみられたため（(2) 河川放流口における排水評価）、ミジンコ  
61 への影響を対象に、影響低減策の検討に取り組むこととした。平成 27・28 年度調査結果より、原  
62 因候補物質群は有機化合物であると推定されたことから（(3) 原因候補物質に関する考察）、平成  
63 29 年度より活性炭処理の検討を開始した（(4) 影響低減策（活性炭処理）の検討）。平成 29 年度  
64 は、一部の排水経路において試験導入された小型活性炭処理装置の処理前後の排水を採取し、生物  
65 応答試験を実施して処理効果の確認を行った。平成 30 年度には、活性炭処理装置の実機導入が行  
66 われたため、再度処理効果を確認するため、活性炭交換からの経過時間が異なる時期に 2 回、処理  
67 前後の排水をコンポジット採取し、生物応答試験を実施した。

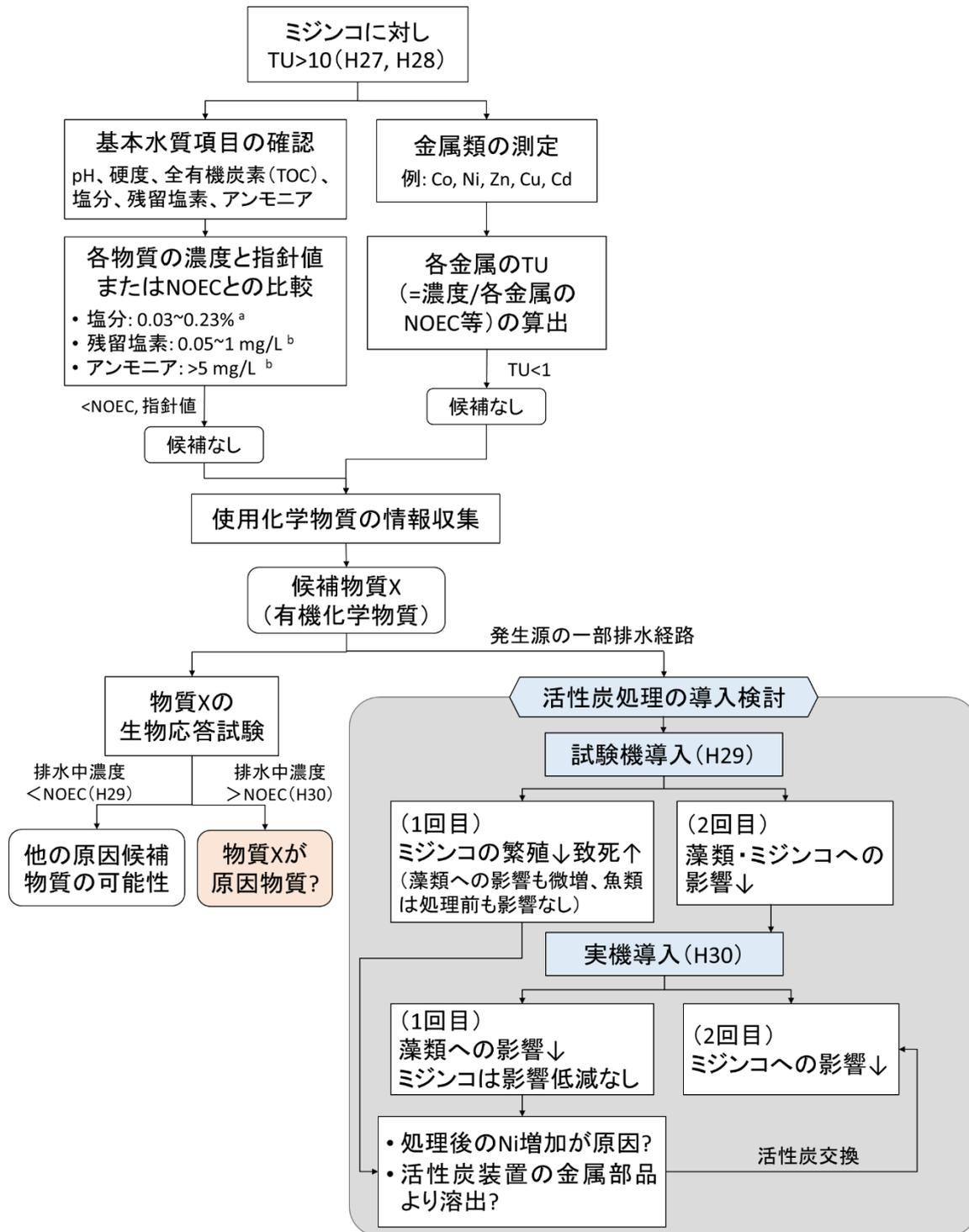


図2 J事業場における取組経過のフローチャート

68  
69  
70  
71

a: NaCl の生物応答試験による NOEC<sup>1)</sup>  
b: USEPA 毒性削減評価ガイドランスによる指針値<sup>2)</sup>

72 (2) 河川放流水の排水評価

73 1) 採取方法、前処理方法、試験機関

74 採取排水に関する情報を表2にまとめた。J事業場には工程排水の排水口が河川放流口と下水放  
 75 流口の2箇所あるが、過年度事業も含め、平成27年度および平成28年度は河川放流口から排水を  
 76 採取し排水評価を行った(図1)。平成27年度には工程排水系統1の排水のみ放流されていたが、  
 77 平成28年度以降は、生物処理された工程排水系統2も合流するようになった。工程排水系統1・  
 78 2の河川放流口では、膜分離処理した濃縮側水(全排水量の50~60%)、生物処理排水(5~10%)、  
 79 一部工程排水(不定期)の一部が合流後、河川放流される。

80 各河川放流水はひしゃくで採取し、採取容器(プラスチック製10L容コンテナおよび1L容瓶)  
 81 を2回程度洗ってから、気相部分(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  
 82 は生物応答試験と水質分析を行う機関1および国立環境研究所(以下、国環研)に、翌日の午前中  
 83 に到着するよう冷蔵輸送した。

84 冷蔵宅配便にて機関1および国環研に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ(目開き約  
 85 60μm)でろ過した後、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  
 86 に、さらに孔径0.22μmのメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

87 表2 採取排水に関する情報

| 試料名          |            | H27         | H28         |
|--------------|------------|-------------|-------------|
| 採取地点         |            | 河川放流口       | 河川放流口       |
| 採取日          |            | 2016/2/4    | 2016/12/15  |
| 採取時間         |            | 11:35-11:45 | 11:40-11:50 |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ひしゃく        | ひしゃく        |
| 採取方法*        |            | グラブ採水       | グラブ採水       |
| 状況           | 天候         | 晴れ          | 晴れ          |
|              | 気温         | 9.2℃        | 6.5℃        |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 透明、無臭       | 透明、無臭       |
|              | 水温         | 17.2℃       | 18.5℃       |
|              | pH         | 7.22        | 7.10        |
|              | TOC        | 8.6 mg/L    | 7.93 mg/L   |

89 \*グラブ排水は特定の時間に1回だけ採取する方法。

90 91 2) 生物応答試験結果

92 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験(検討案)」(以下、試験法検討案)に基づき、排水  
 93 を各試験用水で5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 94 を実施した。試験用水として、藻類試験ではOECD培地、ミジンコ試験では平成27、28、30年度  
 95 は市販のミネラルウォーター、平成29年度は活性炭ろ過水道水、魚類試験では活性炭ろ過した水  
 96 道水を用いた。生物影響のない試験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無  
 97 影響濃度(NOEC(%))を算出し、排水をNOECにするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位TU  
 98 (Toxic unit=100/NOEC(%))に換算した。

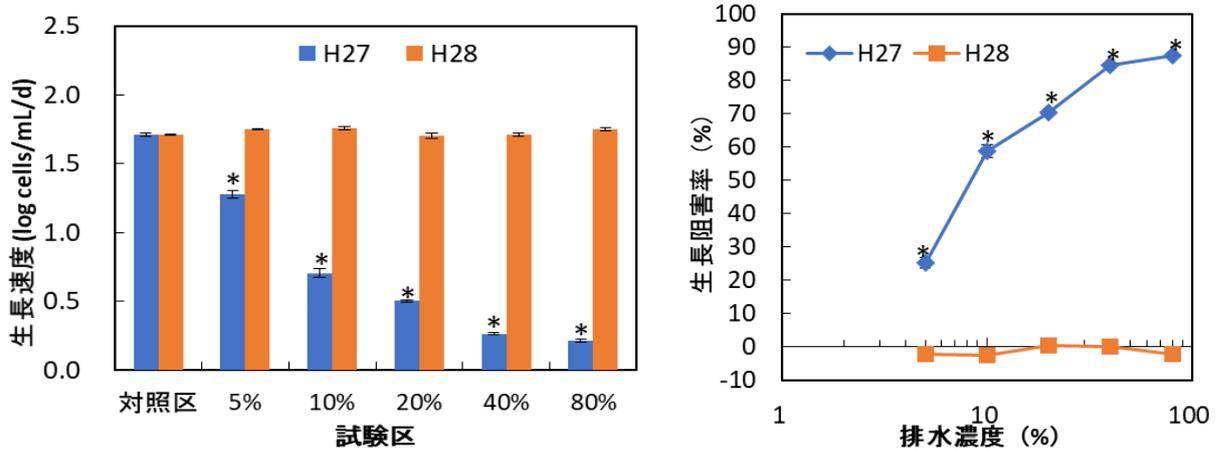
99 表3に各生物に対するNOECおよびTUをまとめた。藻類の生長速度は、平成27年度(H27)  
 100 は濃度依存的に減少し、最低濃度5%においても対照区と比べて有意差がみられたため(図3)、  
 101 NOECは<5、TUは>20になった。一方、平成28年度(H28)は最高濃度80%でも影響がみられず、  
 102 NOECは80%(TU=1.25)となった。ミジンコの産仔数はH27、H28ともに濃度依存的に減少し、  
 103 H27のNOECは<5%(TU>20)、H28のNOECは5%(TU=20)で、H28はH27と比べて影響が減  
 104 少した。供試個体の濃度依存的な死亡はいずれの年度もみられなかった。魚類はH27、H28ともに、  
 105 すべてのエンドポイント(ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標)に対し、80%濃度区でも影  
 106 響がみられず、NOECはすべて80%(TU=1.25)となった。

108

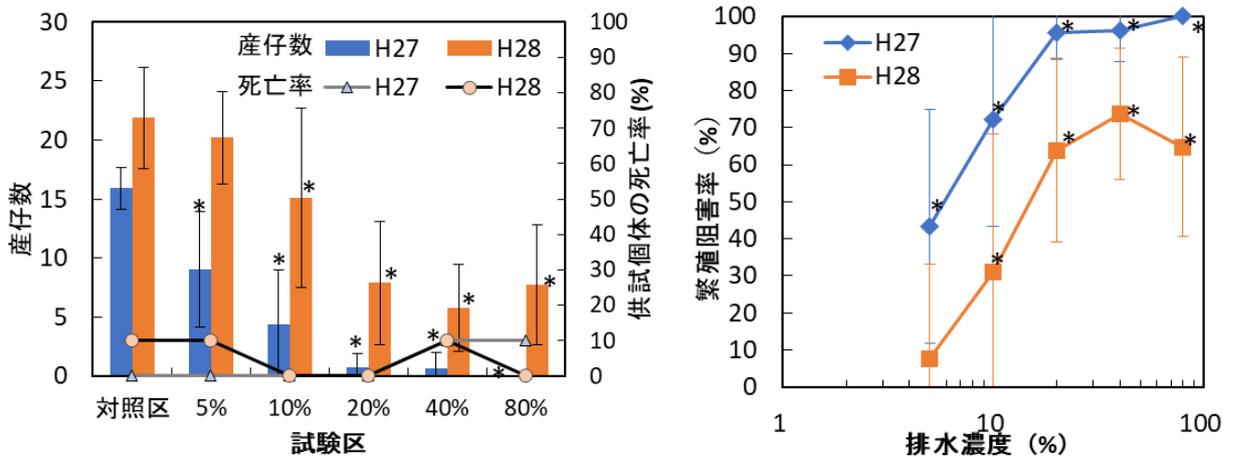
表3 河川放流水の各生物に対する NOEC および TU

| 年度  | NOEC (%) |      |    | TU (=100/NOEC) |      |      |
|-----|----------|------|----|----------------|------|------|
|     | 藻類       | ミジンコ | 魚類 | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |
| H27 | <5       | <5   | 80 | >20            | >20  | 1.25 |
| H28 | 80       | 5    | 80 | 1.25           | 20   | 1.25 |

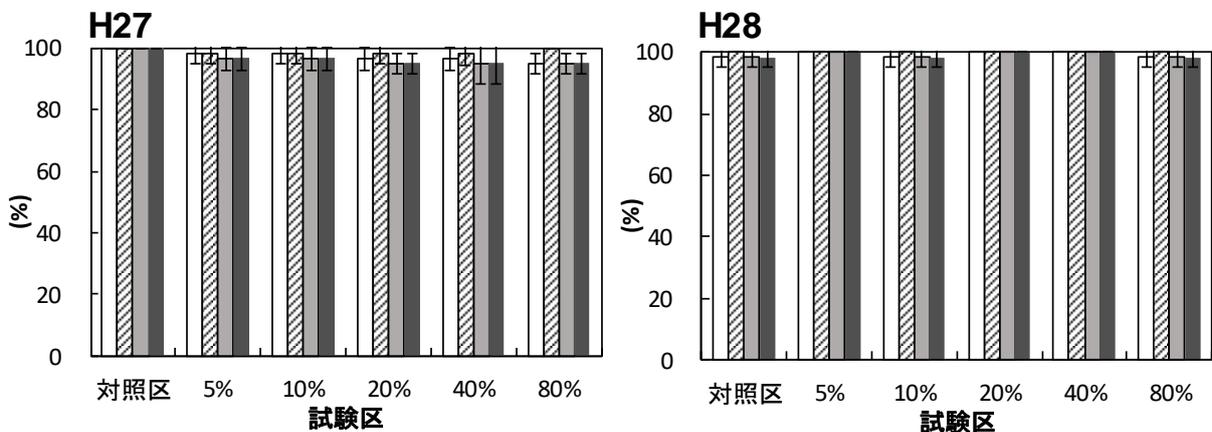
109



110 図3 河川放流水の藻類生長阻害試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率  
 111 平均±標準偏差 (n=3(Controlは6))、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 112



113 図4 河川放流水のミジンコ繁殖試験結果：A 産仔数および供試個体の死亡率、B 繁殖阻害率  
 114 産仔数および繁殖阻害率は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。



115 図5 河川放流水の魚類試験結果：□孵化率 ▨孵化後生存率 ■生存率 ■生存指標  
 116 平均±標準偏差 (n=4)  
 117

118 3) 水質測定結果

119 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  
 120 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  
 121 気伝導度) の測定を行った。

122 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。

- 123 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 または 22.2 により測定
- 124 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定、平成 30 年度は簡易法により測定
- 125 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 126 について ICP-MS (Agilent 8800、Agilent Technologies) を用いて測定した。
- 127 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 128 ついて ICP-AES (ICPE-9820、島津製作所) によりカルシウムおよびマグネシウム濃度を測  
 129 定し、硬度 (CaCO<sub>3</sub> mg/L) に換算した。

131 表 4 に基本水質項目、表 5 に金属類の測定結果をまとめた。塩化ナトリウムを用いた感受性試験  
 132 結果<sup>1)</sup> や米国環境保護庁 (USEPA) の毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup> の指針値と比べて、生物影響  
 133 が懸念された基本水質項目は特になかった。金属類に関わる排水基準はすべて適合しており、生  
 134 物影響が懸念されるレベルで検出された金属類はなかった。

135 平成 28 年度は、藻類およびミジンコに対する影響が平成 27 年度と比べて減少したが、連動して  
 136 大きく減少した項目はなかった。

137 表 4 河川放流水の基本水質項目

| 年度  | pH <sup>a</sup><br>- | 溶存<br>酸素<br>mg/L | 電気<br>伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留<br>塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア<br>態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----|----------------------|------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------------------------|
| H27 | 7.3                  | 8.8              | NA                | 0.02                 | 49                           | <0.02                         | 7.8          | 0.077                              |
| H28 | 6.8                  | 8.7              | NA                | 0.01                 | 42                           | <0.02                         | 8.5          | 0.2                                |

- 139 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)
- 140 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)<sup>1)</sup>
- 141 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物 影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)
- 142 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)
- 143 ND: 検出下限値未満

144 表 5 河川放流水中の溶存金属類濃度 (μg/L)

| 年度   | 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             |
|------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|------------------|
| H27  | -     | ND     | 0.080 | 13.1   | 35.1   | 0.029 | 0.36             |
| H28  | ND    | 4.55   | 0.240 | 8.7    | 20.5   | 0.011 | 0.42             |
| 排水基準 |       |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 |       | 1,000~<br>2,000* |
| 年度   | 銅     | 亜鉛     | ヒ素    | セレン    | カドミウム  | 鉛     | ヒ素               |
| H27  | 0.56  | 9.11   | 0.231 | -      | 0.034  | 0.101 | -                |
| H28  | 2.29  | 17.1   | 0.250 | -      | 0.008  | 0.072 | -                |
| 排水基準 | 3,000 | 2,000  | 100   |        | 30     | 100   |                  |

146 ND: 検出下限値未満、\*: ニッケルは一部自治体のみ基準あり、"-": 測定なし

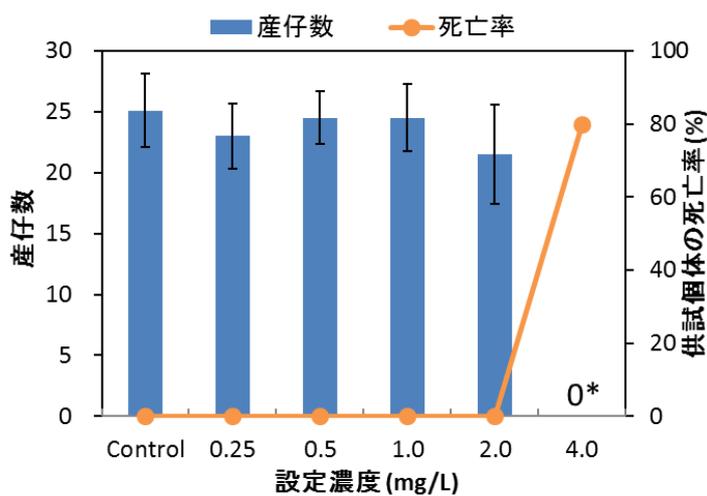
147  
148  
149

150 (3) 原因究明調査

151 (2) より河川放流水は、平成 27 年度および平成 28 年度に継続して、ミジンコに対して TU>  
152 10 となる影響が示されたため、原因候補物質に関する考察を行う。表 3 及び表 4 の水質測定結果  
153 より、塩分、残留塩素、アンモニア、金属類のうち、ミジンコに対して影響が懸念される濃度レベ  
154 ル (>NOEC) で検出された物質はなかった。よって、有機化合物質を中心に、事業者により使用  
155 化学物質の情報収集が行われた結果、物質 X が候補に挙げられた。これをミジンコ試験に供した  
156 ところ、NOEC は設定濃度で 2 mg/L であり、4 mg/L では供試個体が 80%死亡し (LC50=3.7 mg/L)、  
157 繁殖が観察されなかった (図 6)。

158 物質 X の河川放流口における定期水質測定結果は 0.05~2.79 mg/L であり、物質 X の使用時期に  
159 よっては、ミジンコに対する NOEC を超過する可能性があり、原因候補物質の 1 つであると推定  
160 された。

161



162 図 6 原因候補物質 X のミジンコ試験結果 (産仔数、供試個体の死亡率)

163 \*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
164  
165  
166  
167

168 (4) 影響低減策（活性炭処理）の検討

169 1) 背景と目的

170 (2) より河川放流水はミジンコに対し  $TU > 10$  となる影響を示し、原因候補物質として有機化  
171 合物質の物質 X が推定された。主に物質 X の除去を目的として、事業者と排水処理業者によって  
172 排水処理方法が検討された結果、平成 29 年度より活性炭処理の導入検討が開始された。平成 29 年  
173 度には、河川放流口排水量の約半分を占める、膜分離装置の濃縮側水の一部を処理するため、  
174 小型活性炭吸着試験機が導入された。処理前（濃縮側水）と処理後の排水をそれぞれ生物応答  
175 試験に供して、影響低減効果の確認を行った。平成 30 年度は、同一経路に実機導入された活  
176 性炭処理装置の前後で排水を採取し、同様に影響低減効果の確認を行った。

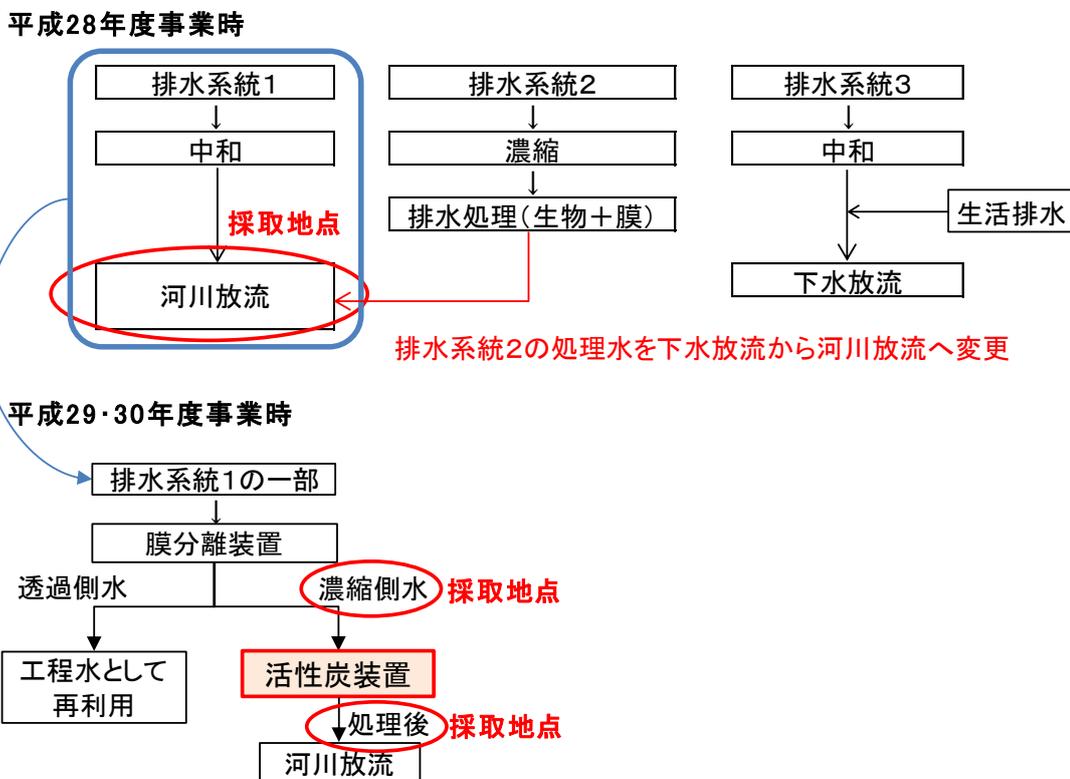
177

178 2) 採取方法、前処理方法、試験機関

179 排水経路の概要と採取地点を図 7 に、各年度の採取排水に関する情報を表 6 にまとめた。生産  
180 工程の変動により排水水質も変動すると考えられることから、平成 29 年度は 2 回採取を行っ  
181 た（H29-1、H29-2）。平成 30 年度は、排水の代表性を確保するため、2-4 日間でそれぞれ採取し  
182 た排水を混合するコンポジット採取を 2 回行った。活性炭処理装置は 2 か所に導入されたため、そ  
183 れぞれの処理前後で採取した（H30-1、H30-2）。なお、各装置で処理する排水はほぼ同じ生産工程  
184 に由来するため、排水水質は同一であると考えられる。

185 各排水はひしゃくやホースなどで採取し、採取容器（プラスチック製 10 L 容コンテナおよび 1  
186 L 容瓶）を 2 回程度洗ってから、気相部分（ただし取っ手部分は除く）が残らないよう満水にし  
187 た。採水後は生物応答試験と水質分析を行う機関 1（平成 28 年度）、国環研（平成 29・30 年度）、  
188 または機関 3（平成 30 年度）に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

189 冷蔵宅配にて機関 1・3 および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ  
190 （目開き約 60  $\mu\text{m}$ ）でろ過した後、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  
191 滅菌のために、さらに孔径 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。  
192



193  
194  
195  
196

図 7 排水経路と排水採取地点

表 6 採取排水に関する情報

| 試料名              | H29-1(1回目)                       |                                            | H29-2(2回目)                               |                            |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|
|                  | 1-J-1                            | 1-J-2                                      | 2-J-1                                    | 2-J-2                      |
| 採取地点             | 活性炭処理<br>(試験機)前                  | 活性炭処理<br>(試験機)後                            | 活性炭処理<br>(試験機)前                          | 活性炭処理<br>(試験機)後            |
| 採取日              | 2017/7/19                        | 2017/7/19                                  | 2017/7/27                                | 2017/7/27                  |
| 採取時間             | 11:35-11:45                      | 11:30-11:55                                | 11:00-11:05                              | 11:00-11:25                |
| 採取に使用した<br>器具・装置 | ホース                              | ホース                                        | 手動ポンプ<br>(プラスチック製)                       | 手動ポンプ<br>(プラスチック製)         |
| 採取方法*            | グラブ採水                            | グラブ採水                                      | グラブ採水                                    | グラブ採水                      |
| 状況               | 天候                               | 晴れ                                         | 晴れ                                       | 晴れ                         |
|                  | 気温                               | 34℃                                        | 34℃                                      | 31℃                        |
| 排水の<br>性状        | 外観(色、<br>臭気など)                   | 薄い赤褐色透明、<br>無臭                             | 無色透明、<br>無臭                              | 薄い黄褐色透明、<br>無臭             |
|                  | 水温                               | 23.7℃                                      | 23.7℃                                    | 21.8℃                      |
|                  | pH                               | 7.01                                       | 7.34                                     | 7.2                        |
|                  | TOC                              | 9.02 mg/L                                  | 0.00 mg/L                                | 12.55 mg/L                 |
| 採取地点             | H30-1(1回目)                       |                                            | H30-2(2回目)                               |                            |
|                  | 3-J-1                            | 3-J-2                                      | 4-J-1                                    | 4-J-2                      |
| 採取地点             | 活性炭処理<br>(実機1)前                  | 活性炭処理<br>(実機1)後                            | 活性炭処理<br>(実機2)前                          | 活性炭処理<br>(実機2)後            |
| 採取日              | ①2018/10/4, ②10/5, ③10/9, ④10/10 |                                            | ①2019/1/18, ②1/21                        |                            |
| 採取時間             | 11:10~17:10のうち約20分間              |                                            | 15:50~16:30のうち約30分間                      |                            |
| 採取に使用した<br>器具・装置 | ひしゃく、手動ポ<br>ンプ                   | ひしゃく、手動ポ<br>ンプ                             | ひしゃく、手動ポ<br>ンプ                           | ひしゃく、手動ポ<br>ンプ             |
| 採取方法             | ①~④のコンポジット採水                     | ①~④のコンポジット採水                               | ①②のコンポジット採水                              | ①②のコンポジット採水                |
| 状況               | 天候                               | ①②④曇り、③晴れ                                  |                                          | ①②曇り                       |
|                  | 気温                               | ①22, ②24, ③25, ④22℃                        |                                          | ①6℃, ②8℃                   |
| 排水の<br>性状        | 外観(色、<br>臭気など)                   | やや茶褐色、無臭                                   | 無色無臭                                     | やや茶褐色、無臭                   |
|                  | 水温                               | ①22.5, ②23.2, ③23.7, ④25.1℃                | ①23.9, ②24.0, ③24.1, ④22.3℃              | ①18.0, ②16.5℃              |
|                  | pH                               | ①7.3, ②7.0, ③7.2, ④7.6                     | ①7.7, ②7.5, ③7.8, ④7.8                   | ①7.20, ②7.57               |
|                  | TOC<br>(mg/L)                    | ①35.06, ②22.57, ③31.97, ④11.9 <sup>a</sup> | ①3.23, ②2.46, ③10.60, ④2.39 <sup>b</sup> | ①14.54, ②13.9 <sup>c</sup> |

\*グラブ排水は特定の時間に1回だけ採取する方法。コンポジット採水は持続的または間欠的に採取した排水を混合する方法。a: 混合後、27.62 mg/L, b: 混合後、4.25 mg/L, c: 混合後、14.09 mg/L, d: 混合後、3.56 mg/L,

201 3) 生物応答試験結果

202 生物応答試験は(2) 2) に示す方法と同様に実施し、NOEC およびその逆数である TU を算出  
 203 した。また、対照区に対する各指標の阻害率および死亡率が 50%を超える場合は、濃度反応関係か  
 204 ら 50%阻害濃度 IC50 および 50%致死濃度 LC50 を算出し、その逆数である TUc (=100/IC50) およ  
 205 び TUa (=100/LC50) に換算した。なお、平成 30 年度の 2 回目採取排水は、ミジンコ試験にのみ供  
 206 した。

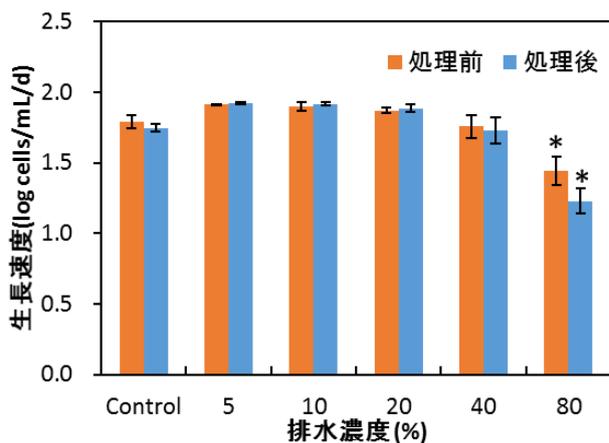
207 藻類に対する NOEC と TU、排水 80%濃度区における生長阻害率を表 7 に、生長速度と生長阻害  
 208 率のグラフを図 8 および図 9 に示す。平成 29 年度の 1 回目採取 (H29-1) では、処理前後で NOEC  
 209 および TU に変化はなかった (NOEC=40%、TU=2.5) が、80%濃度区における生長阻害率は微増し  
 210 ていた (19%→30%)。2 回目採取 (H29-2) では、同じく NOEC および TU に変化はなかったが、  
 211 80%濃度区における生長阻害率は処理前より処理後排水の阻害率が減少した (16%→4%)。平成 30  
 212 年度の実機調査でも、処理前の TU=10 から処理後は TU=2.5 に減少し、活性炭処理による影響低  
 213 減効果を確認できた。

214 表 7 活性炭処理前後排水の藻類試験結果

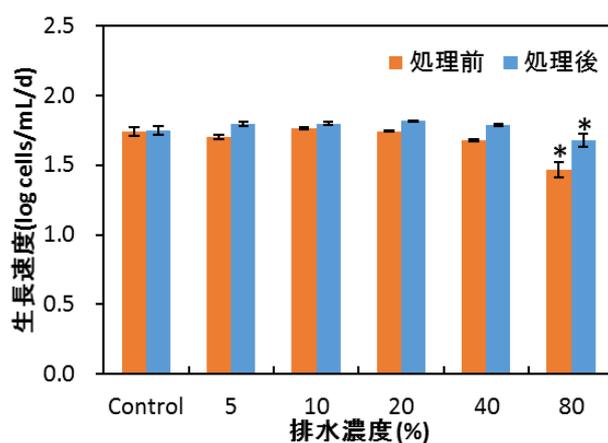
| 試料名   |       | 試料内容    | NOEC | TU<br>(=100/NOEC) | 80%濃度区に<br>おける生長阻害率 |
|-------|-------|---------|------|-------------------|---------------------|
| H29-1 | 1-J-1 | 1 回目処理前 | 40%  | 2.5               | 19%                 |
|       | 1-J-2 | 1 回目処理後 | 40%  | 2.5               | 30%                 |
| H29-2 | 2-J-1 | 2 回目処理前 | 40%  | 2.5               | 16%                 |
|       | 2-J-2 | 2 回目処理後 | 40%  | 2.5               | 4%                  |
| H30-1 | 3-J-1 | 処理前     | 10%  | 10                | 69%                 |
|       | 3-J-2 | 処理後     | 40%  | 2.5               | 6%                  |

215  
216

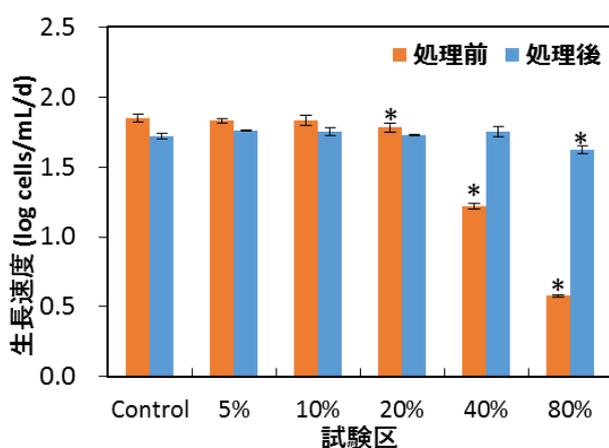
A 生長速度 (H29-1)



B 生長速度 (H29-2)



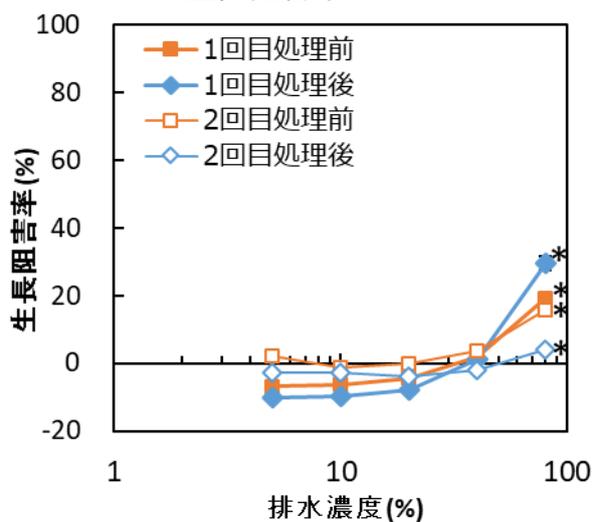
C 生長速度 (H30-1)



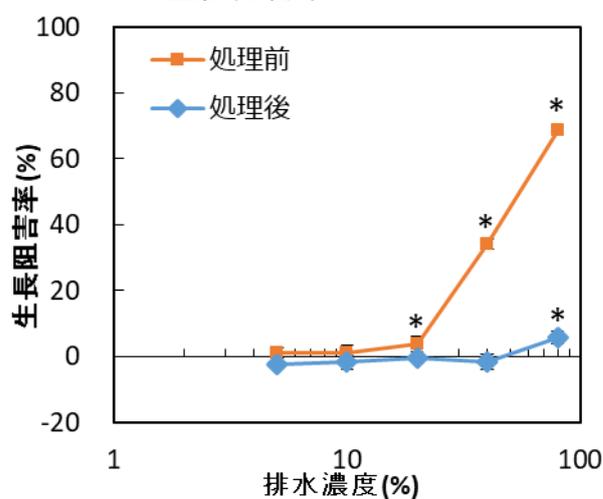
217  
218  
219  
220

図8 活性炭処理前後排水の藻類生長速度：A H29-1、B H29-2、C H30  
(平均±標準偏差、n=3(Controlは6))、\*はControlに対して有意差があることを示す ( $p < 0.05$ )。

A 生長阻害率 (H29)



B 生長阻害率 (H30-1)



221  
222  
223  
224  
225

図9 活性炭処理前後排水の藻類生長阻害率(%)：A H29、B H30-1  
(平均±標準偏差、n=3(Controlは6))、\*はControlに対して有意差があることを示す ( $p < 0.05$ )。

226 ミジンコに対する NOEC とその逆数である TU、50%阻害濃度 IC50 とその逆数である TUc、  
 227 供試個体（親ミジンコ）の 50%致死濃度 LC50 とその逆数である TUa を表 8 に、産仔数、繁  
 228 殖阻害率、供試個体の死亡率のグラフを図 10～13 に示す。平成 29 年度の 1 回目採取におい  
 229 て、処理前後で NOEC および TU に変化はなかったが、IC50 の逆数である TUc で比べると処  
 230 理前の 4.8 から処理後は 2.4 に減少していた。しかし、処理前にはみられなかった供試個体の  
 231 死亡が観察され、LC50 は 46%であった。この結果が、試料の取り違いや試験のばらつき等  
 232 によるものではないことを確認するため、冷蔵保存していた試料で再試を行った結果、NOEC、  
 233 IC50、LC50 すべてほぼ同じ結果が得られ、再現性があることが示された（図 10）。よって 1 回  
 234 目採取排水では、活性炭処理によって繁殖影響はやや低減するものの、致死影響を増加する要  
 235 因があったと考えられる。

236 約 1 週間後に採取した 2 回目採取排水では、処理前の TU=20 から処理後の TU=2.5 に低減  
 237 し、死亡率の増加もみられなかった（図 11）。よって活性炭処理によりミジンコへの繁殖影響  
 238 を低減できることが確認できた。

239 平成 30 年度の実機調査の 1 回目採取では、処理前排水の致死影響が大きく（図 12C）、処理  
 240 前後で繁殖（TU および TUc）および致死影響（TUa）ともにほとんど変化していなかった（表  
 241 8）。原因については 4）で後述する。活性炭交換後 8-11 日以内に 2 回目採取を行い、試験した  
 242 結果、TU は 10 から 2.5 へ、TUc は 5.4 から 1.3 へ低減し、処理による効果が確認できた（図  
 243 13）。

244  
 245

表 8 活性炭処理前後排水のミジンコ試験結果

| 試料名   | 試料内容          | NOEC            | TU<br>=100/NOEC | IC50 | TUc<br>=100/IC50 | LC50 | TUa<br>=100/LC50 |     |
|-------|---------------|-----------------|-----------------|------|------------------|------|------------------|-----|
| H29-1 | 1-J-1         | 1 回目処理前         | 10%             | 10   | 21%              | 4.8  | >80%             | -   |
|       | 1-J-1<br>(再試) | 1 回目処理前<br>(再試) | 10%             | 10   | 21%              | 4.7  | >80%             | -   |
|       | 1-J-2         | 1 回目処理後         | 10%             | 10   | 42%              | 2.4  | 46%              | 2.2 |
|       | 1-J-2<br>(再試) | 1 回目処理後<br>(再試) | 20%             | 5    | 50%              | 2.0  | 64%              | 1.6 |
| H29-2 | 2-J-1         | 2 回目処理前         | 5%              | 20   | 12%              | 8.1  | >80%             | -   |
|       | 2-J-2         | 2 回目処理後         | 40%             | 2.5  | >80%             | -    | >80%             | -   |
| H30-1 | 3-J-1         | 1 回目処理前         | <5%             | >20  | 6.1%             | 16   | 9.2              | 11  |
|       | 3-J-2         | 1 回目処理後         | <5%             | >20  | 8.7%             | 12   | 9.4              | 11  |
| H30-2 | 4-J-1         | 2 回目処理前         | 10%             | 10   | 19%              | 5.4  | >80%             | -   |
|       | 4-J-2         | 2 回目処理後         | 40%             | 2.5  | 78%              | 1.3  | >80%             | -   |

246 “-”: 算出不可 (<1.25)  
 247

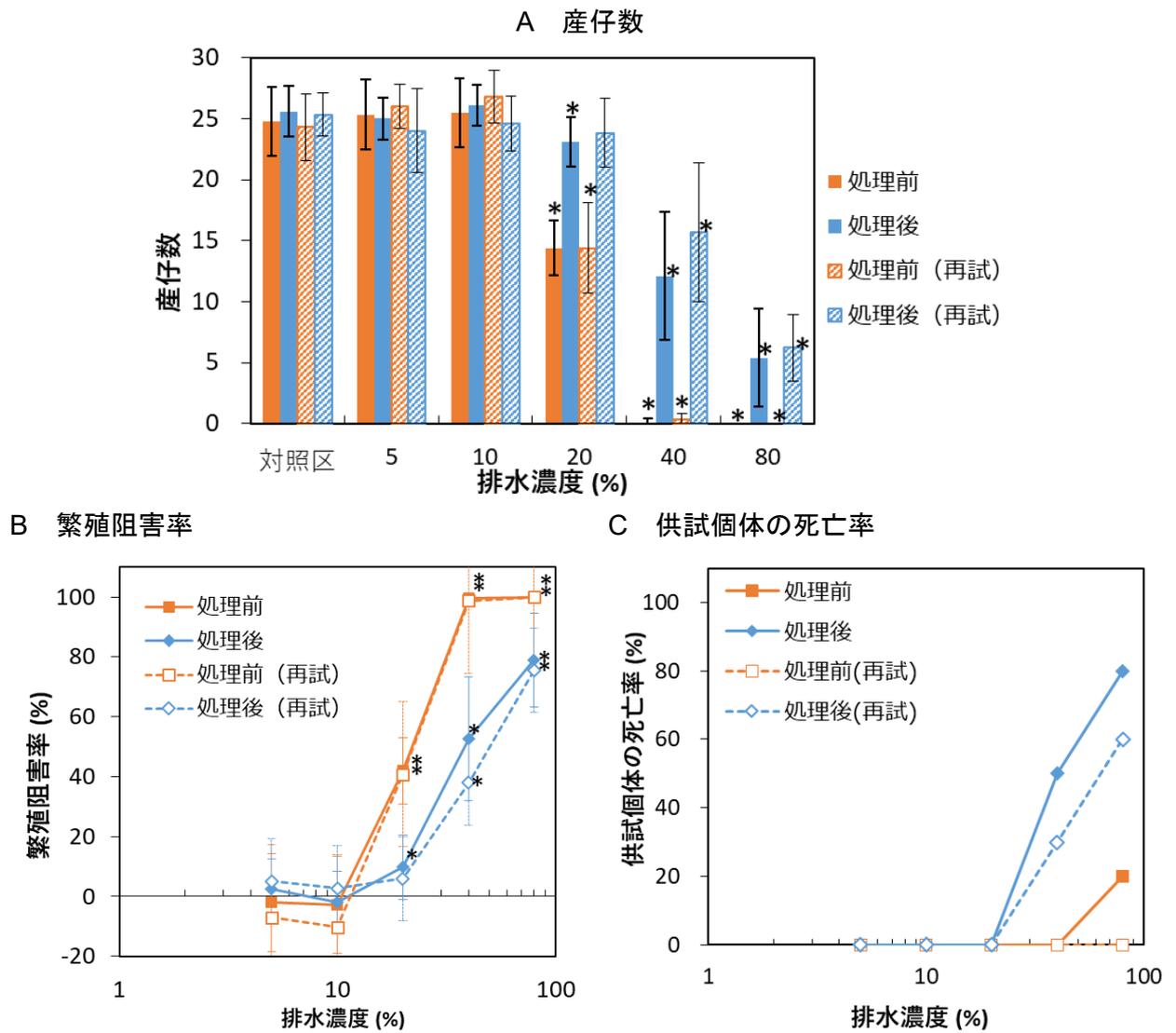


図 10 活性炭処理前後排水 (H29-1) のミジンコ繁殖試験結果：  
A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

A, B は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

248  
249  
250  
251  
252

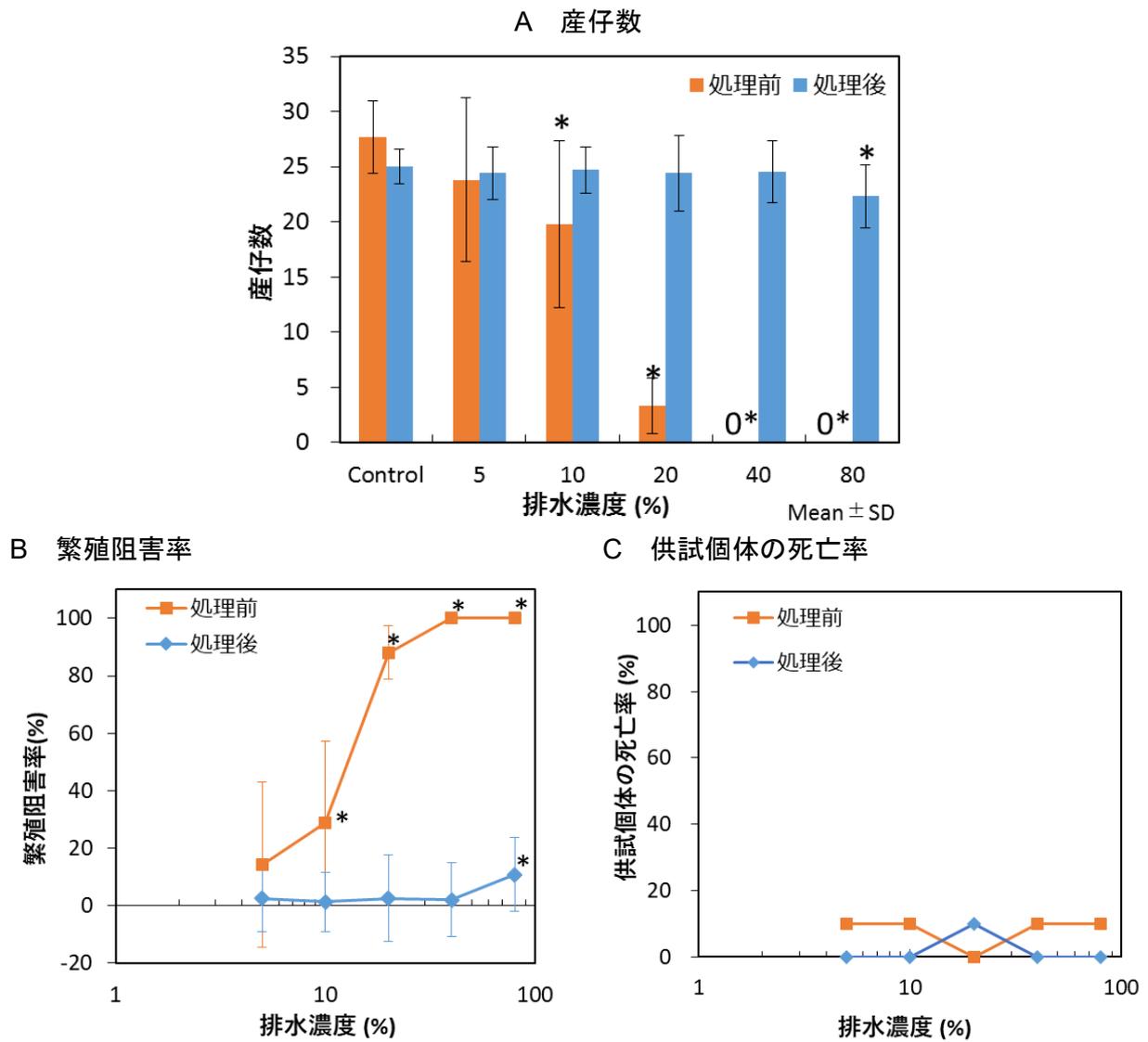


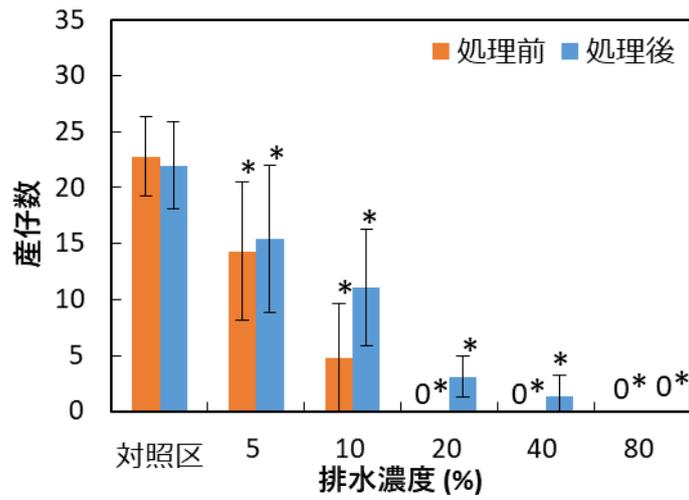
図 11 活性炭処理前後排水 (H29-2) のミジンコ繁殖試験結果 :

A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

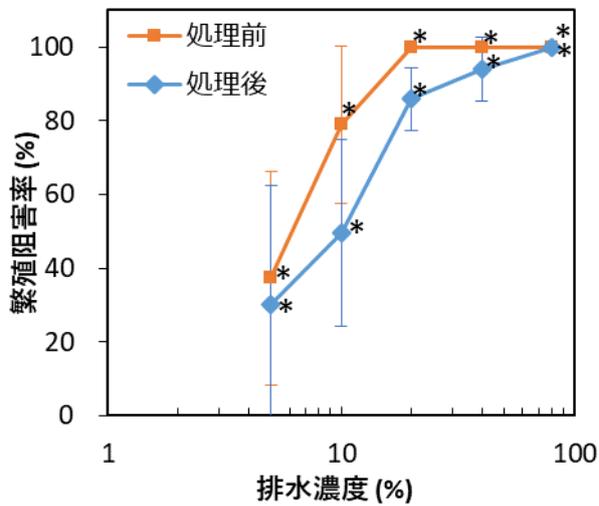
A, B は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

253  
254  
255  
256

A 産仔数



B 繁殖阻害率



C 供試個体の死亡率

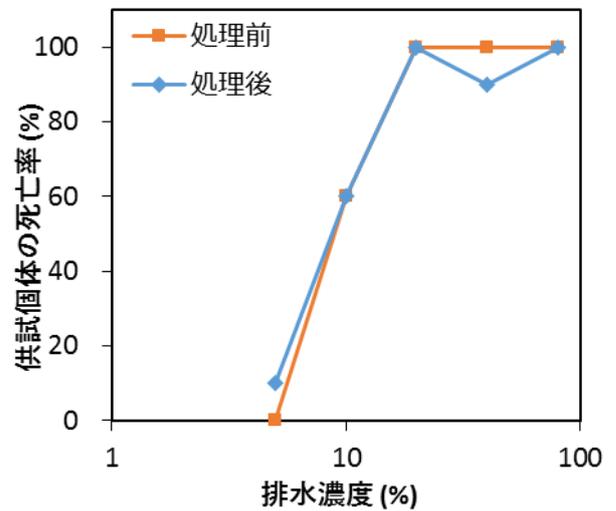


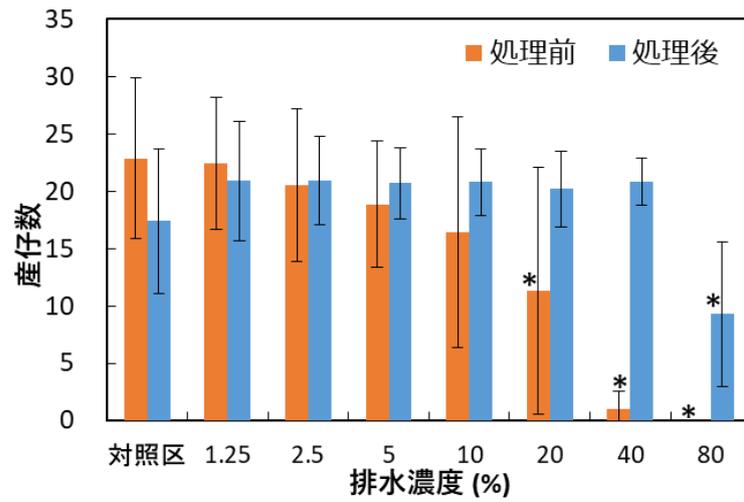
図 12 活性炭処理前後排水 (H30-1) のミジンコ繁殖試験結果 :

A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

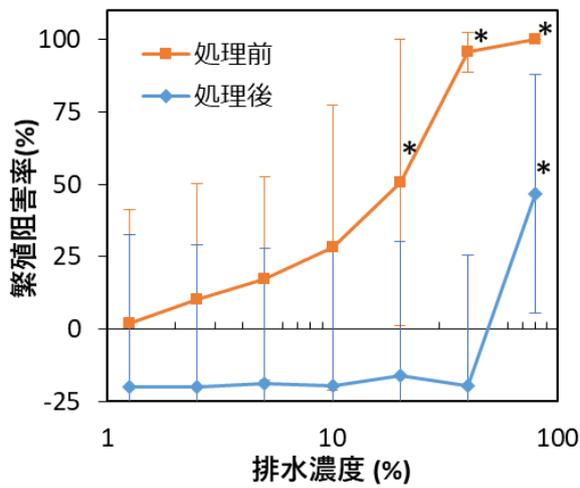
A, B は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

257  
258  
259  
260

A 産仔数



B 繁殖阻害率



C 供試個体の死亡率

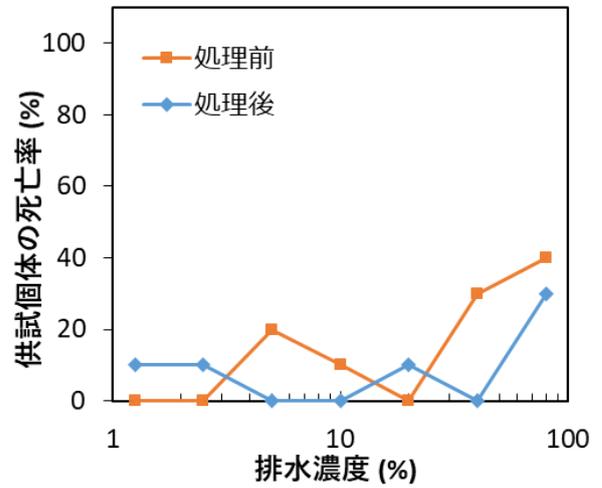


図 13 活性炭処理前後排水 (H30-2) のミジンコ繁殖試験結果 :

A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

A, B は平均±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

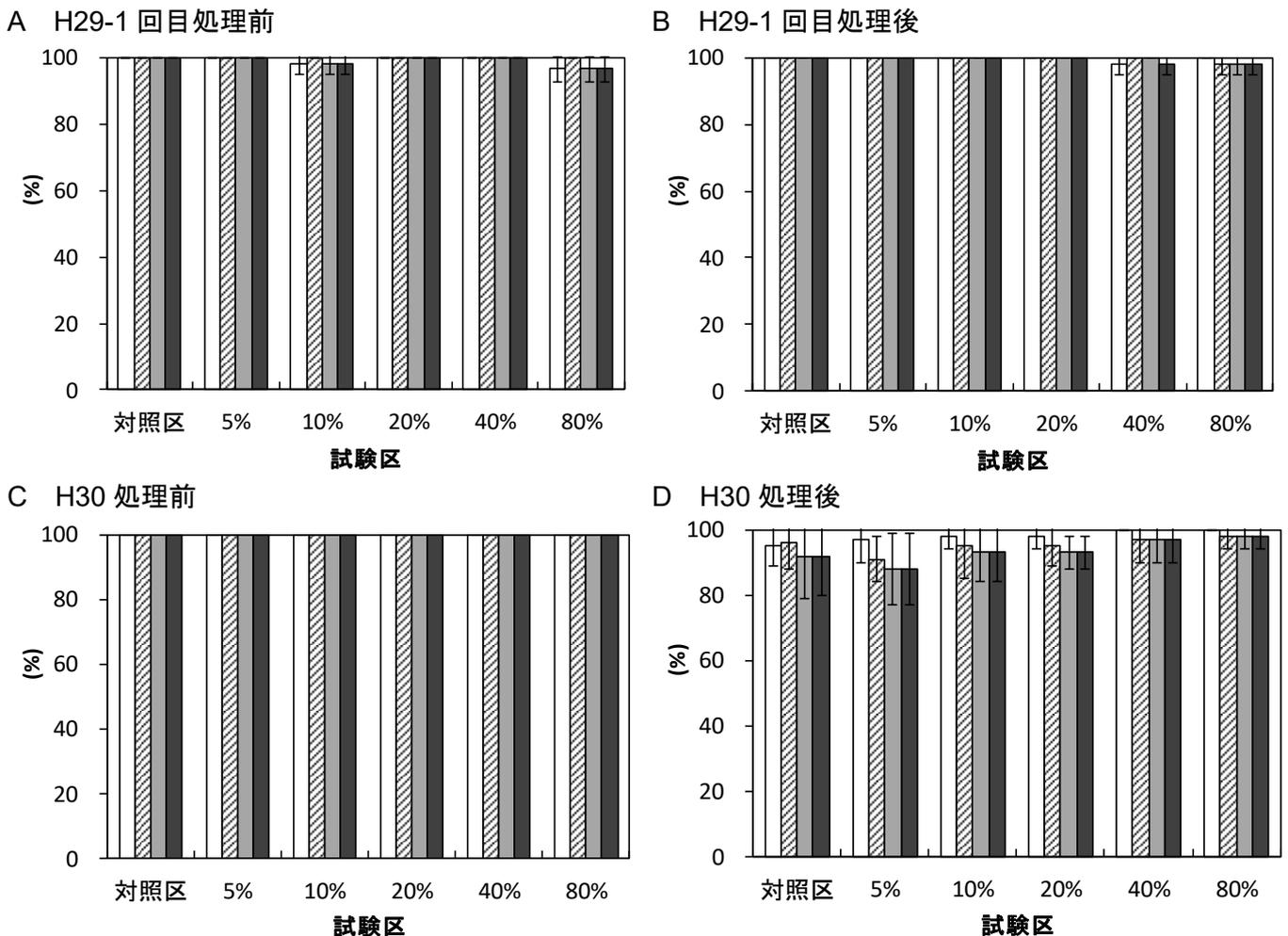
261  
262  
263  
264  
265

266 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 9 に、各試験区のふ化率、  
 267 ふ化後生存率、生存率、生存指標を図 14 に示す。平成 29 年度の 1 回目採取（2 回目は実施なし）  
 268 および平成 30 年度の実機調査でも、魚類に対しては処理前後ともにすべての指標で影響は示され  
 269 なかった。  
 270  
 271

表 9 活性炭処理前後排水の魚類試験結果

| 年度  | 試料名   | 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 |
| H29 | 1-J-1 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
|     | 1-J-2 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
| H30 | 3-J-1 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |
|     | 3-J-2 | 80       | 80     | 80  | 80   | 1.25        | 1.25   | 1.25 | 1.25 |

272  
273



274 図 14 活性炭処理前後排水（H29-1 回目、H30）の魚類試験結果：  
 275 □ ふ化率 ▨ ふ化後生存率 ▩ 生存率 ■ 生存指標  
 276 （平均値±標準偏差, n=4）  
 277  
 278  
 279

280 4) 水質測定結果

281 表 10 に基本水質項目の測定結果をまとめた。平成 29 年度の 1 回目、2 回目採取、平成 30 年度  
 282 調査のすべてで活性炭処理による TOC の低減が確認できた。ただし平成 29 年度の試験機では、処  
 283 理後に 1 mg/L 未満まで低減していたが、平成 30 年度の実機では処理後も約 4.0 mg/L とやや高か  
 284 った。採取時の記録 (表 6) によると、1 回目にコンポジット採取した排水の処理前の TOC は 11.9  
 285 ~35.1 mg/L、処理後は 2.39~10.6 mg/L で、除去率は 67~91%と、日によって排水水質や処理性能  
 286 に変動があることが分かった。これは平成 29 年度の 1 回目と 2 回目採取で、処理前排水の硬度、  
 287 残留塩素、TOC、アンモニア濃度がやや異なっていたことから示唆される。特に H29-1 の処理前  
 288 排水の残留塩素は、米国環境保護庁の毒性削減評価ガイドンスの指針値 0.05 mg/L をやや超過して  
 289 おり、藻類やミジンコへの影響が懸念される。また、H29-2 の処理後排水の pH がやや高めであっ  
 290 た。

291 金属類に関わる排水基準はすべて適合していた (表 11)。H29-1 および H29-2 では処理後にマン  
 292 ガンおよびニッケルが微増、H30-1 および H30-2 では鉄およびニッケルが大きく増加していた。処  
 293 理後のニッケル濃度は、ニッケル単独のミジンコに対する NOEC (0.90 μg/L、国環研非公表デー  
 294 タ) を超過しており、ニッケルによる影響が懸念される。工程内でニッケル等の使用はなく、処理  
 295 後に増加していることから活性炭処理装置由来と考えられる。排水処理業者が原因究明を行った  
 296 ところ、活性炭の再生処理工程において、装置の金属部品から溶出したとみられる。

297 なお、平成 27、28 年度の最終放流水と比べると (表 4、5)、活性炭処理装置が導入された一部  
 298 排水経路の排水は硬度が高く (最終放流水の 3~8 倍)、鉄および亜鉛が最終放流水よりやや低いこ  
 299 とが分かった。

300 また、原因候補物質 X の濃度は、平成 29 年度調査時の活性炭処理装置前の濃度は 0.43 mg/L で  
 301 あり、ミジンコに対する NOEC (2 mg/L) より一桁低く、影響を及ぼすレベルではなかった。一方、  
 302 平成 30 年度調査時は、処理前 1.92~3 mg/L 程度で、処理後は検出下限値未満 (<0.05 mg/L) まで  
 303 除去されていた。図 6 に示したとおり、物質 X は 2~4 mg/L の間で大きく影響が変化するため、  
 304 処理前排水において物質 X がミジンコに対する原因物質の一つであった可能性はあると考えられ  
 305 る。

307 表 10 活性炭処理前後排水の基本水質項目

| 試料名   |     | pH <sup>a</sup> | 溶存<br>酸素<br>mg/L | 電気<br>伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留<br>塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L      | アンモニア<br>態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-------|-----|-----------------|------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------------------|
|       |     | -               |                  |                   |                      |                              |                               |                   |                                    |
| H29-1 | 処理前 | 7.31            | 9.45             | 41.3              | 0.02                 | 319                          | 0.07                          | 15.4              | 0.14                               |
|       | 処理後 | 7.70            | 8.93             | 42.0              | 0.02                 | 115                          | ND                            | 0.72              | ND                                 |
| H29-2 | 処理前 | 7.49            | 10.11            | 44.2              | 0.02                 | 116                          | 0.02                          | 2.44              | ND                                 |
|       | 処理後 | 8.60            | 9.66             | 43.3              | 0.02                 | 110                          | ND                            | 0.81              | ND                                 |
| H30-1 | 処理前 | 7.8             | 9.0              | 88                | -                    | 107                          | <0.01                         | 27.9              | 0.2                                |
|       | 処理後 | 7.9             | 8.9              | 90                | -                    | 96                           | <0.01                         | 4.0               | <0.2                               |
| H30-2 | 処理前 | 8.18            | 8.14             | 70.2              | 0.03                 | -                            | -                             | 14.1 <sup>e</sup> | -                                  |
|       | 処理後 | 8.36            | 8.01             | 67.3              | 0.03                 | -                            | -                             | 3.6 <sup>e</sup>  | -                                  |

308 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

309 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)<sup>1)</sup>

310 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>)

311 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドンス<sup>2)</sup>), e: 事業者報告値。

312 ND: 検出下限値未満, “-”: 測定未実施

313  
314  
315  
316  
317

表 12 活性炭処理前後排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 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             |
|------------|-----|--------------|-------------|-------------|--------------|------------|-------------|------------------|
| H29<br>1回目 | 処理前 | <b>0.050</b> | 1.49        | 0.102       | 4.48         | 2.05       | ND          | ND               |
|            | 処理後 | ND           | 4.69        | 0.091       | 27.3         | 0.328      | 0.561       | 3.55             |
| H29<br>2回目 | 処理前 | ND           | 1.04        | 0.240       | 4.27         | 3.49       | 0.042       | 0.448            |
|            | 処理後 | 0.048        | 7.45        | 0.048       | 10.9         | 1.69       | 0.093       | 2.48             |
| H30<br>1回目 | 処理前 | 0.029        | 6.77        | ND          | 24.6         | 3.33       | 0.234       | 0.954            |
|            | 処理後 | <b>0.050</b> | 48.6        | ND          | <b>31.9</b>  | 215        | <b>1.77</b> | <b>29.9</b>      |
| H30<br>2回目 | 処理前 | 0.036        | ND          | ND          | 1.24         | ND         | 0.131       | 1.39             |
|            | 処理後 | 0.039        | <b>270</b>  | ND          | 2.63         | <b>320</b> | 0.881       | 10.3             |
| 排水基準       |     |              |             | 2,000       | 10,000       | 10,000     |             | 1,000~<br>2,000* |
| 試料名        |     | 銅            | 亜鉛          | ヒ素          | セレン          | カドミウム      | 鉛           | ビスマス             |
| H29<br>1回目 | 処理前 | 0.039        | 0.893       | 0.454       | ND           | ND         | ND          | ND               |
|            | 処理後 | 0.529        | 11.7        | 0.893       | 0.114        | 0.007      | 0.080       | ND               |
| H29<br>2回目 | 処理前 | 0.347        | 4.00        | 0.276       | ND           | ND         | ND          | ND               |
|            | 処理後 | 0.245        | 2.99        | <b>10.9</b> | ND           | ND         | ND          | ND               |
| H30<br>1回目 | 処理前 | 1.68         | 7.65        | 0.18        | 0.284        | 0.003      | <b>5.90</b> | <b>0.178</b>     |
|            | 処理後 | 2.14         | 2.47        | 0.65        | 0.134        | 0.011      | 5.24        | 0.126            |
| H30<br>2回目 | 処理前 | <b>2.51</b>  | 17.6        | 0.330       | 0.109        | 0.029      | 0.090       | ND               |
|            | 処理後 | 2.11         | <b>28.0</b> | 1.48        | <b>0.341</b> | 0.019      | 0.352       | ND               |
| 排水基準       |     | 3,000        | 2,000       | 100         |              | 30         | 100         |                  |

319 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、"-": 測定なし

320

321

322

323 5) まとめと考察

324 表 13 に活性炭処理前後排水の生物応答試験結果をまとめた。平成 29 年度の試験機の検討にお  
 325 いて、1 回目の採取では、ミジンコの繁殖影響はやや低減されたが、ミジンコの致死影響の増加と  
 326 藻類の生長阻害率の微増がみられた。2 回目の採取では、ミジンコの繁殖・致死影響、藻類の生長  
 327 阻害ともに低減された。平成 30 年度の実機調査では、1 回目の採取では藻類への影響は低減され  
 328 たが、ミジンコへの影響は低減されなかった。活性炭交換後 8-11 日以内に採取した 2 回目の採取  
 329 では、ミジンコに対する影響低減が確認された。

330 処理後にミジンコへの影響が減少しなかった原因の 1 つとして、現時点の水質測定結果から、処  
 331 理後にニッケル（以下、Ni）が増加していたことが挙げられる。排水中の Ni 濃度がミジンコへの  
 332 影響を説明できる濃度レベルかどうか評価するため、排水中の Ni 濃度（無希釈排水の濃度から推  
 333 定）を横軸、繁殖阻害率を縦軸にとり、Ni 単独試験（塩化ニッケル）の結果とともに図 15 に示し  
 334 た。処理後排水（1-J-2, 2-J-2, 3-J-2）の濃度反応曲線は、Ni 単独の濃度反応曲線と近似しており、  
 335 Ni によって処理後排水の影響が説明できる可能性が示唆された。一方、処理前排水（1-J-1, 2-J-1, 3-  
 336 J-1）は、Ni 単独の濃度反応曲線より左側にプロットされており、Ni 以外に原因物質が存在するこ  
 337 とを意味する。処理後の影響が Ni だけで説明できる可能性があることと併せて考えると、処理前  
 338 の原因候補物質（物質 X など）は活性炭処理によって除去されていたが、Ni の影響でその効果が  
 339 みえなくなっていたと推定される。工程内でニッケル等の金属類の使用はなく、処理後に増加して  
 340 いることから活性炭処理装置由来と考えられた。発生源は活性炭再生に伴って生じる金属部品の  
 341 腐食とみられ、解決に取り組んでいる。

342 また、活性炭装置による全有機炭素（TOC）の除去率も、活性炭の使用経過時間とともに低下し  
 343 ていることが分かった。異なる時期に 2 回ずつ試験することで、処理状況によってミジンコに対す  
 344 る影響低減効果も異なることが示唆されたため、適切な交換時期や再生処理効率についても今後  
 345 検討していくことが課題とされた。

346  
347

表 8 活性炭処理前後排水の生物応答試験結果まとめ

| 試料名         |           | NOEC (%) |        |    | TU  |        |      |
|-------------|-----------|----------|--------|----|-----|--------|------|
|             |           | 藻類       | ミジンコ   | 魚類 | 藻類  | ミジンコ   | 魚類   |
| H29<br>1 回目 | 処理前 1-J-1 | 40       | 10(10) | 80 | 2.5 | 10(10) | 1.25 |
|             | 処理後 1-J-2 | 40       | 10(20) | 80 | 2.5 | 10(5)  | 1.25 |
| H29<br>2 回目 | 処理前 2-J-1 | 40       | 5      | /  | 2.5 | 20     | /    |
|             | 処理後 2-J-2 | 40       | 40     | /  | 2.5 | 2.5    | /    |
| H30<br>1 回目 | 処理前 3-J-1 | 10       | <5     | 80 | 10  | >20    | 1.25 |
|             | 処理後 3-J-2 | 40       | <5     | 80 | 2.5 | >20    | 1.25 |
| H30<br>2 回目 | 処理前 4-J-1 | /        | 10     | /  | /   | 10     | /    |
|             | 処理後 4-J-2 | /        | 40     | /  | /   | 2.5    | /    |

348 括弧内は再試結果

349

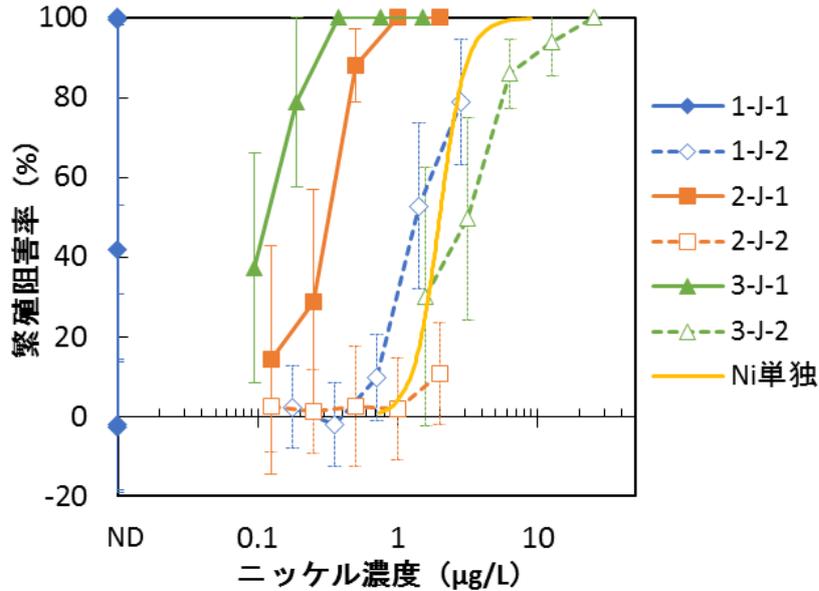


図 15 各排水中および Ni 単独試験時の Ni 濃度-繁殖阻害率の濃度反応曲線

350  
351  
352  
353  
354 (5) 放流先における影響の推定

355 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、河川放流口の平均排水量と放流先河川の  
356 低水流量<sup>1</sup>および湧水流量<sup>2</sup>との比較を行った。流量情報は国立環境研究所の開発した GIS 多媒体  
357 環境動態予測モデル G-CIEMS (Web 公開版 version0.9) 中の河道構造データベースより入手した。  
358 放流先河川の直上流に対する排水の希釈率 (=排水量 / (排水量 + 河川流量)) は、低水流量時では  
359 3.0 倍 (排水量比 34%)、湧水流量時では 1.8 倍 (排水量比 56%) であった。なお、放流先河川は約  
360 500 m 下流で別河川に合流する。合流後河川の低水流量時での排水希釈率は 7.3 倍 (排水量比 14%)、  
361 湧水流量時では 3.8 倍 (排水量比 27%) であった。TU は排水を無影響濃度にするために必要な希  
362 釈率を意味するが、本排水の藻類に対する TU は 10、ミジンコに対する TU は >20 であり、これら  
363 の希釈率より大きい。よって単純に河川水による希釈効果だけで考えると、放流先においても藻類  
364 およびミジンコに対する影響が残存する可能性がある。  
365

<sup>1</sup> 一年を通じて 275 日はこれを下らない流量、25%点

<sup>2</sup> 一年を通じて 355 日はこれを下らない流量、3%点

#### 366 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

##### 367 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 368 ・ 規制されている排水基準項目を遵守しているにも関わらず、生物影響があることが判明したため、無害化を目指した取組が必要であると感じた。
- 369
- 370 ・ 排水内に混在する化学物質の生物影響は SDS など判断するしか無かったため、本事業によって自社の排水がどの程度生物に影響があるか「まず知る」ことができ、今後の改善の道標となった。
- 371
- 372
- 373 ・ 本事業によって、水生生物に対しては一律排水基準だけでは気づくことが出来ない影響があること、またそれは何が原因であるのかを追究することの難しさに気づかされた。
- 374
- 375

##### 376 (2) パイロット事業中または終了後、結果を受けて実施した取組

- 377 ・ 平成 28 年度調査においてなお影響があることが分かったため、無害化を進めるため、一部排水ルート変更と活性炭吸着処理装置を導入へ（平成 29 年度に試験機設置、平成 30 年度に実機設置）。
- 378
- 379
- 380

##### 381 (3) 今後の取組予定

- 382 ・ 今後も生物影響度低減を図るために、原因究明を進めていく。排水中の含有化学物質の調査、当該物質の生態系への影響調査を進め、それらを除去または無害化するための方策検討を進める。
- 383
- 384
- 385 ・ 現時点では、具体的な取組は実施していないが、今回の結果で原因が特定できれば、対象物質の削減や代替等の検討を進めて行きたい。
- 386
- 387 ・ 現段階では有機化学物質の物質がミジンコに対する原因候補物質ではないかと思われる。また、活性炭処理装置で除去出来ない重金属やその他無機物も影響をおよぼしているのではないかと思われる。
- 388
- 389

##### 390 【取組を行う理由】

- 391 ・ 水資源について別途、排水量削減と再利用化を進めており、再利用するにあたっては有害物を除去させることが必要となるため。
- 392
- 393

##### 394 (4) 試験結果の活用・情報発信等

395 現時点では事業場からの対外的な情報発信は行っていない。本事業の結果をふまえ、水質改善を進めていく必要性のきっかけづくりとして活かしていきたい。

396

397

##### 398 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

399 [生物応答試験を実施する上での課題]

- 400 ・ 化学分析と比較して、排水採取後 36 時間以内に生物応答試験を開始するため、採水のタイミングが限られることが非常にネックになっている。排水水質は製造品によって異なるため、生物応答試験を優先して採取するときに水質が安定しているとは限らず、コンボジット採取する必要が生じる点が困難であった。
- 401
- 402
- 403
- 404 ・ 試験費用に関しては非常に高価であると聞いているため、定期実施するとなれば大抵の企業では費用捻出困難になると思われる。
- 405
- 406 ・ 本事業場の試験結果について、実際の生態系にどの程度影響があるものなのか、一般的な排水（生活排水など）と比べてどうなのかを踏まえた上で、試験結果を活用していきたい。
- 407
- 408

409 [原因究明調査や影響低減対策を実施する際の課題]

- 410 ・ 影響があるとわかった以上対策を行いたいが、対策方法を検討するにあたって原因究明が困難であると思われる。
- 411
- 412 ・ 事例を増やし、影響低減対策の具体的な提案をしてほしい。
- 413 ・ 原因が判明する前に対策を行った場合、結果を確認するためには再度生物応答試験を実施する必要はあるが、継続的な試験を実施するためには試験費用が高額になると思われる。当該費用の捻出は難しく、試験実施は現実的に困難になるのではないか。
- 414
- 415

- 416 ・ 本事業場では推定原因の除去のため活性炭吸着処理装置を設置したのだが、金属類の溶出や活  
417 性炭の再生処理などに課題があり、思うように効果が出ていない。課題の対応のために対応で  
418 ける人員も限られており、なかなか先に進めない。  
419 ・ 法律で規制されていない項目の環境改善の優先順位は必ずしも高いとは言えないのが現実で  
420 あり、どの企業においても「やりたくてもやれない」のが実情ではないかと思われる。

421  
422 [改善の提案、要望等]

- 423 ・ 生物応答試験を実施できる試験機関の増加とそれによるコスト低減が必要。  
424 ・ 生物応答試験の結果に基づいた研究者の意見を聞ける場の提供、資料提供などを実施してほし  
425 い。  
426 ・ 一般的にヒト健康に影響がでる物ではない場合、なかなか対策には繋がらない。生物影響が出  
427 た場合のリスクを広く周知することが必要だと思われる。  
428 ・ 試験費用が排水基準の分析費用と同程度であればよい。  
429 ・ 試験頻度は1年に1回実施が理想。

430  
431  
432 **5. 本事例のまとめ**

433 J事業場の排水は、平成27年度より継続して10倍希釈してもミジンコに対する影響がみられたた  
434 め、原因究明調査および影響低減対策に取り組んだ。使用化学物質の情報収集により、原因候補物質  
435 として有機化学物質の物質Xが挙げられた。物質Xのミジンコに対するNOECと排水中濃度を比較  
436 したところ、時期によってはNOECよりやや高濃度で検出される場合があり、物質Xが原因候補物  
437 質の1つである可能性が示された。物質Xなどの有機化学物質の除去を目的として、一部の排水経  
438 路において活性炭処理装置の試験導入を行ったところ、1回目の採取では処理によってミジンコの繁  
439 殖影響が低減されたが、致死影響と藻類への影響が微増した。2回目の採取では、ミジンコの繁殖・  
440 致死影響、藻類への影響ともに低減された。このとき、全有機炭素TOCおよび原因候補物質Xは検  
441 出下限レベルまで除去されていた。

442 実機導入後の1回目採取排水では、藻類に対する影響低減(TU=10→2.5)が確認されたが、ミジン  
443 コに対する影響はTU>20のまま低減されなかった。活性炭交換後8-11日以内に採取した2回目排水  
444 ではミジンコに対する影響低減が確認できた。試験機、実機ともに、処理後に影響が増加した原因の  
445 一つとして、活性炭処理装置由来のニッケルが推定された。

446 排水の放流直下における希釈倍率は1.8~7.3倍であり、希釈率だけで考えると、放流先でも藻類お  
447 よびミジンコに対する影響が残存する可能性があることが分かった。

448  
449  
450 **6. 参考文献**

- 451 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
452 43-53.  
453 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
454 EPA/833B-99/002.



K 事業場  
(下水道業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |    |
|----|---------------------------------------------|----|
| 1  |                                             |    |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 2  |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 2  |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 2  |
| 6  | 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..... | 2  |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2  |
| 8  | (2) 季節変動調査.....                             | 4  |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 4  |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 4  |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 8  |
| 12 | 4) まとめと考察.....                              | 9  |
| 13 | (3) 残留塩素影響調査.....                           | 10 |
| 14 | 1) 背景と目的.....                               | 10 |
| 15 | 2) 方法.....                                  | 10 |
| 16 | 3) 生物応答試験結果.....                            | 11 |
| 17 | 4) 化学分析による水質測定結果.....                       | 17 |
| 18 | 5) まとめと考察.....                              | 18 |
| 19 | (4) 原因候補物質に関する考察.....                       | 18 |
| 20 | (5) 海産生物に対する影響調査.....                       | 19 |
| 21 | 1) 背景と目的.....                               | 19 |
| 22 | 2) 方法.....                                  | 19 |
| 23 | 3) 結果と考察.....                               | 20 |
| 24 | (6) 放流先における影響の推定.....                       | 21 |
| 25 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 22 |
| 26 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 22 |
| 27 | (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組.....              | 22 |
| 28 | (3) 今後の取組予定.....                            | 22 |
| 29 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 22 |
| 30 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 22 |
| 31 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 22 |
| 32 | 6. 参考文献.....                                | 23 |
| 33 |                                             |    |

34 1. 事業場の概要

35 K 事業場は下水処理場であり、処理区域人口は約 8 万人で、54,750 m<sup>3</sup>/日の処理能力を有する。  
 36 処理場内には分流式と合流式（分流式：合流式＝約 85：15）の 2 つの処理系統があり、それぞれ  
 37 活性汚泥法による生物処理、放流直前に塩素処理された後、合流して最終放流口より放流している  
 38 （表 1、図 1）。また、処理区域が感潮域に位置するため、下水への海水の混入（晴天日において流  
 39 入下水量に対し合流式で 10%、分流式で 2%量の海水が混入していると推定）があり、最終放流口  
 40 において塩素イオン濃度は 2000 mg/L（塩分約 0.36%）程度である。

41 また、夏季と冬季では活性汚泥浮遊物質（MLSS）濃度や塩素注入量など、処理条件に違いがあ  
 42 る（夏季は疑似嫌気好気運転で塩素注入量増加、冬季は標準好気法で硝化を抑制等）。通常時の塩  
 43 素添加条件は、次亜塩素酸ナトリウム（約 12%濃度）を 0.01 mL/L 程度注入し、最終放流口におけ  
 44 る残留塩素濃度を 0.05 mg/L 程度としている。  
 45  
 46

表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                              |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | K                                            |
| 業種                       | 下水道業                                         |
| 主な製造品目等                  | 該当なし                                         |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 該当なし                                         |
| 生産工程のフロー                 | 該当なし                                         |
| 利用水源                     | 該当なし                                         |
| 水濁法等の排水規制                | 下水道法・水濁法適用対象                                 |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 46,900(最大 69,300)                            |
| 排出放流先                    | 河川(約 150m 下流で海域に流入)                          |
| 排水処理方式                   | 生物処理(標準活性汚泥法)、塩素処理                           |
| 排水処理フロー                  | 沈殿(最初沈殿池)→活性汚泥処理→塩素処理(塩素混和池)→放流(詳細は図 1 参照)   |
| 排水処理で使用<br>する薬剤          | ・凝集剤(ポリ硫酸第二鉄、カチオン系高分子凝集剤)<br>・消毒剤:次亜塩素酸ナトリウム |
| 排水口の数                    | 1 箇所                                         |
| 塩素処理                     | あり(混和時間:15 分、放流時の残留塩素濃度:0.05 mg/L)           |
| 中和処理                     | あり                                           |
| 海水混入                     | あり(処理区域が感潮域にあり、受け入れ下水に塩分が含まれる)               |

47

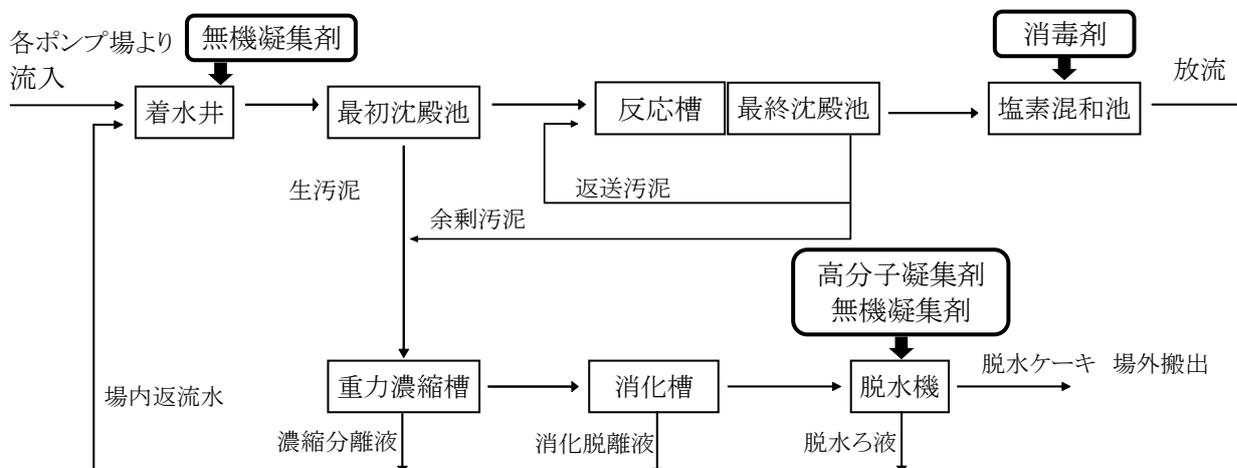


図 1 排水処理フロー

48  
 49  
 50

## 51 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

### 52 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

53 排水放流先の河川が流れ込む海域は漁業が盛んな地域であり、漁業関係者にとって下水処理水は  
54 排水基準を遵守していてもイメージが悪い。生物を用いた試験の結果で良好な結果が得られれば、  
55 漁業関係者への説明に活用できるのではないかと考えたため。

56

### 57 (2) パイロット事業以前の取組状況

58 特に実施なし。

59

## 60 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

### 61 (1) 取組の経過の概要

62 図2に取組の経過をフローチャートで示した。平成28年度の冬季（1月）に排水を採取・試験  
63 したところ、塩分濃度が高くミジンコに対する最大無影響濃度 NOEC は 20% (TU=5) であった。  
64 藻類および魚類に対する NOEC は 80% であった。いずれの生物に対しても TU>10（排水を 10 倍希  
65 釈しても影響あり）となる影響は示されなかったが、夏季と冬季で処理条件が違うことや、残留塩  
66 素による影響や放流先海域での影響を懸念しているという事業者からの要望を踏まえ、平成 29 年  
67 度以降は以下の目的で調査を行った。

68 ①季節変動の評価（3.（3）参照）

69 ②残留塩素影響調査（3.（4）参照）

70 ③海産生物に対する影響調査（3.（5）参照）

71 季節変動調査では、夏季（平成 29 年度 8 月、平成 30 年度 9 月）と冬季（平成 28 年度 1 月、平  
72 成 29 年度 12 月）に排水を採取し、結果の比較を行った。

73 残留塩素影響調査では、消毒直後の状況を模擬するため、塩素消毒前排水を採取し、試験機関に  
74 おいて塩素消毒処理を行い、直ちに試験に供した。また比較のため次亜塩素酸ナトリウム単独の試  
75 験も行った。

76 海産生物に対する影響調査では、最終放流口、放流直下（河川）、港湾合流地点の 3 箇所より採  
77 取し、塩分調整後、バラスト水の生態影響評価に用いられている海産ヨコエビのフサゲモクズを用  
78 いて 96 時間の急性毒性試験を実施した。

79

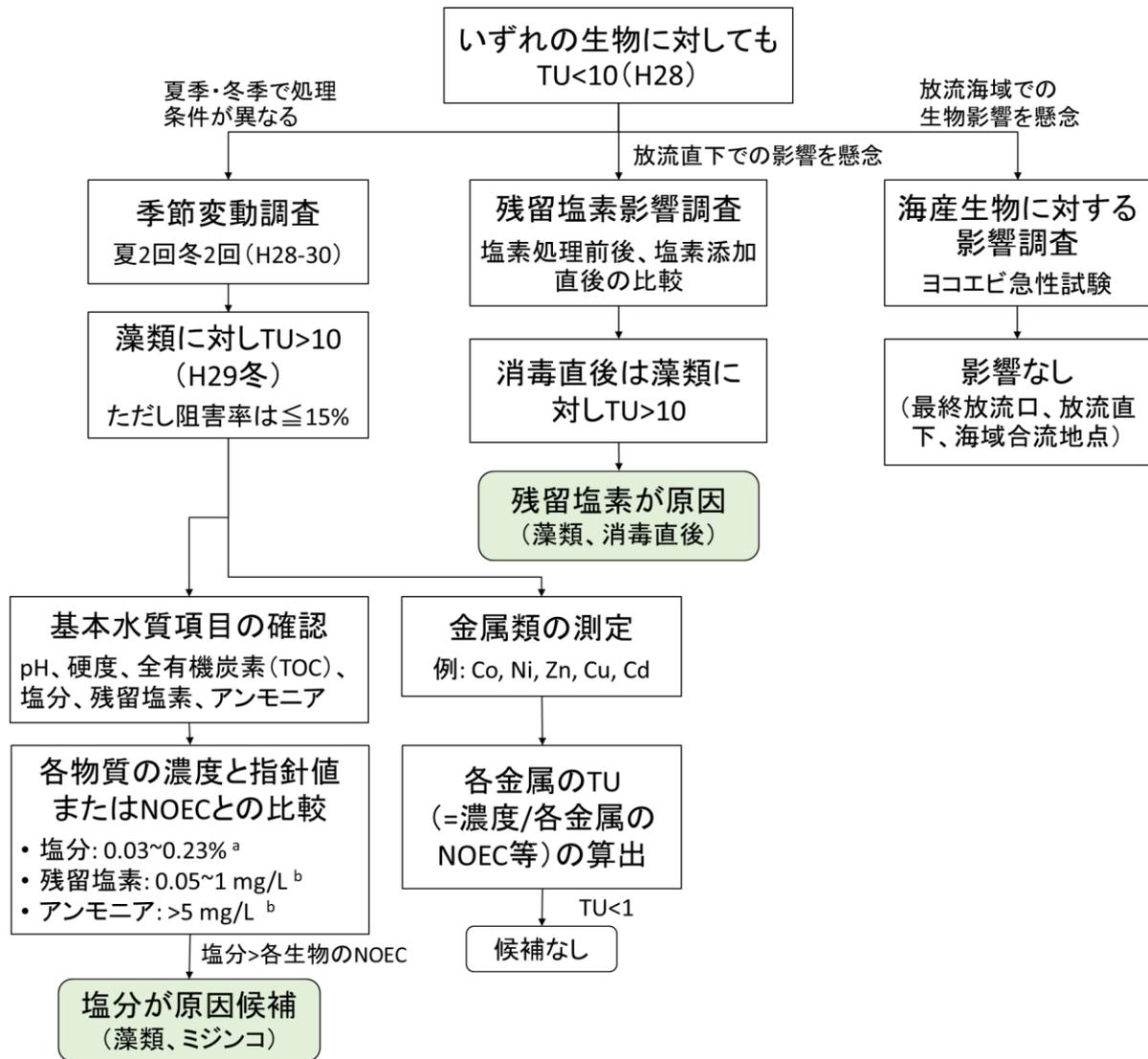


図2 K事業場における取組経過のフローチャート

a: NaClの生物応答試験によるNOEC, b: USEPA毒性削減評価ガイドランスによる指針値

80  
81  
82  
83

84 (2) 季節変動調査

85 1) 採取方法、前処理方法

86 排水は平成 28、29 年度の冬季、平成 29、30 年度の夏季にそれぞれ最終放流口よりステンレス製  
 87 バケツを用いて採取した(表 2)。採取した排水で、採水容器(プラスチック製 10 L 容コンテナお  
 88 よび 1 L 容瓶)を 2 回程度洗ってから、気相部分(ただし取っ手部分は除く)が残らないよう満水  
 89 にした。採水後は生物応答試験と水質分析を担当する、試験機関 1 および国立環境研究所に、翌日  
 90 の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

91 冷蔵宅配便にて試験機関に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ(目開き約 60 μm)でろ  
 92 過した後、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、さらに孔  
 93 径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

94 表 2 採取排水に関する情報(季節変動調査)

| 試料名          |            | H28 冬              | H29 夏     | H29 冬                           | H30 夏               |
|--------------|------------|--------------------|-----------|---------------------------------|---------------------|
| 採取地点         |            | 最終放流口              | 最終放流口     | 最終放流口                           | 最終放流口               |
| 採取日          |            | 2017/1/12          | 2017/8/16 | 2018/12/7                       | 2018/9/27           |
| 採取時間         |            | 9:20-9:35          | 9:15-9:30 | 9:45-10:00                      | 9:20-35             |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ステンレス製バケツ          | ステンレス製バケツ | ステンレス製バケツ                       | ステンレス製バケツ、プラスチック製漏斗 |
| 採取方法         |            | グラブ採水 <sup>1</sup> | グラブ採水     | グラブ採水                           | グラブ採水               |
| 状況           | 天候         | 晴れ                 | 晴れ        | 晴れ                              | 晴れ                  |
|              | 気温         | 7.0℃               | 27.0℃     | 9.0℃                            | 25℃                 |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | -                  | -         | -                               | -                   |
|              | 水温         | 12.5℃              | 22.0℃     | -                               | 18.5℃               |
|              | pH         | 6.1                | 6.5       | -                               | -                   |
|              | 残留塩素       | -                  | 0.04 mg/L | 0.05 mg/L                       | 0.04 mg/L           |
|              | その他        | -                  | -         | 全窒素 11.2 mg/L,<br>全りん 1.13 mg/L | COD: 7.4 mg/L       |

96 <sup>1</sup> 特定の時間に 1 回だけ採取する方法

97 2) 生物応答試験結果

98 99 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験(検討案)」(以下、試験法検討案)に基づき、排水  
 100 を各試験用水で 5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 101 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験ではミネラルウォーター、魚類試験では活  
 102 性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。各生物応答(藻類:生長速度、ミジンコ:産仔数、供試  
 103 個体の死亡率、魚類:ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標)について、試験用水を用いた対  
 104 照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度(NOEC(%))を算出し、排水を NOEC にす  
 105 るのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU(Toxic unit=100/NOEC(%))に換算した。また、藻  
 106 類の生長速度、ミジンコの産仔数については対照区に対する阻害率を算出した。

107  
108

109 平成 28 年度冬季（2017 年 1 月）に採取した H28 冬は藻類と魚類に対しては最高濃度 80%でも  
 110 影響がみられなかったが、ミジンコに対しては 80%濃度区で供試個体が死亡し、NOEC=20%、TU=2.5  
 111 となる影響がみられた(表 3)。H29 夏はミジンコ(TU=5)と魚類(TU=2.5)、H29 冬季は藻類(TU>20)  
 112 とミジンコ (TU=2.5)、H30 夏は藻類とミジンコに対し TU=2.5 の影響がみられた。以下に各生物  
 113 について詳細を述べる。  
 114  
 115

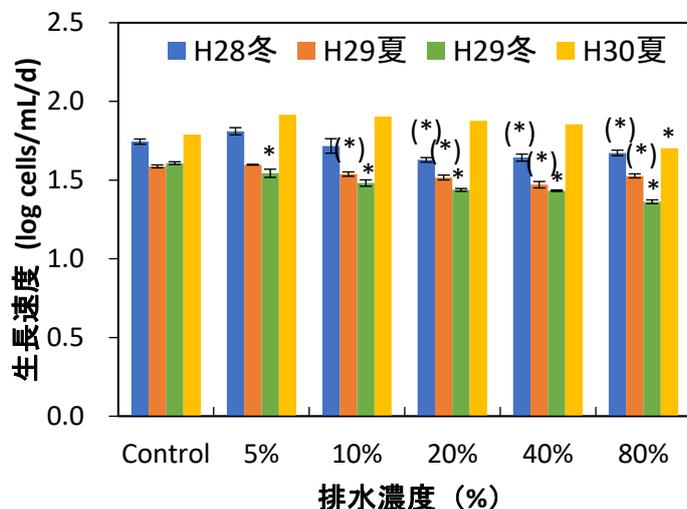
表 3 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC と TU (=100/NOEC)

| 試料名   | 採取年月    | NOEC |      |     | TU (=100/NOEC) |      |      |
|-------|---------|------|------|-----|----------------|------|------|
|       |         | 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |
| H28 冬 | 2017/1  | 80%* | 20%  | 80% | 1.25           | 5    | 1.25 |
| H29 夏 | 2017/8  | 80%* | 20%  | 40% | 1.25           | 5    | 2.5  |
| H29 冬 | 2017/12 | <5%  | 40%  | 80% | >20            | 2.5  | 1.25 |
| H30 夏 | 2018/9  | 40%  | 40%  | 80% | 2.5            | 2.5  | 1.25 |

116 \*統計的には 10% (H28 冬) および 5% (H29 夏) であったが濃度依存性がないため専門家判断で 80%  
 117 とした。  
 118

119 藻類に対し、H28 冬は 20%濃度区以上、H29 夏は 10%濃度区以上で統計学的な有意差が示され  
 120 たが、阻害率 3~7%と比較的軽微で、さらに濃度依存性がみられなかったため(図 3)、総合的に  
 121 判断して、NOEC は 80%とした。H29 冬は 5%濃度以上で統計学的有意差があり、阻害率 4~15%  
 122 で濃度依存性がみられたため、NOEC は 5%未満、TU>20 となった。H30 夏は 80%濃度区において  
 123 阻害率 5%で有意差が示され NOEC は 40%(TU=2.5)となった。H29 冬は TU が最も大きかったが、  
 124 生長阻害率は他と比べて著しく大きい訳ではないことに留意する(図 3B)。夏季 2 回、冬季 2 回の  
 125 結果を総合すると季節変動の傾向は明確ではなかった。  
 126

A 生長速度



B 生長阻害率

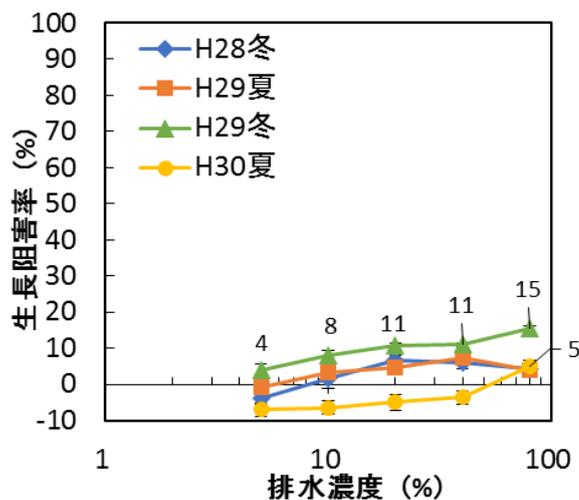
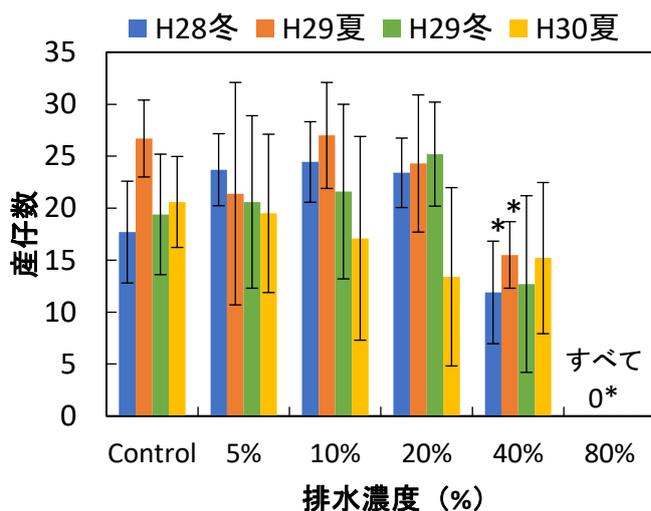


図 3 藻類生長阻害試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率

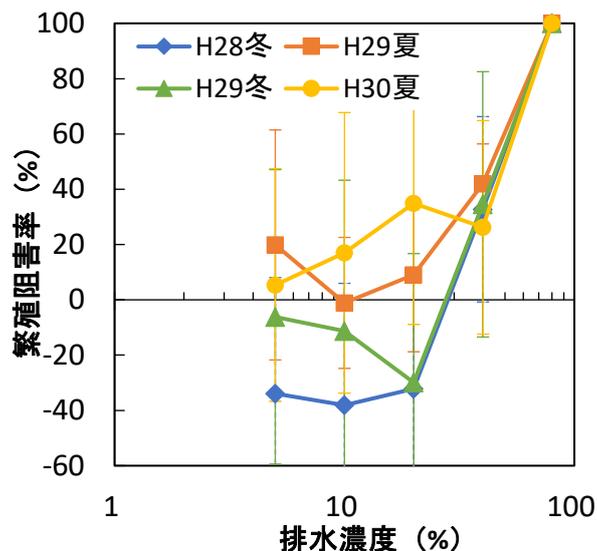
127 平均±標準偏差 (n=3(Control は 6))、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)、  
 128 生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率 (有意差のある阻害率については、図中に併記)。  
 129  
 130

131 ミジンコに対してはすべての試料で最高濃度 80%において供試個体の死亡がみられた (図 4C)。  
 132 H28 冬と H29 は死亡率 100%、H29 冬は 80%、H30 夏は 40%であった。40%濃度区における繁殖阻  
 133 害率はすべての試料で同程度であったが (図 4B)、対照区に対し有意な減少がみられたのは H28  
 134 冬と H29 夏のみで NOEC は 20%(TU=5)となった。一方、H29 冬と H30 夏の NOEC は 40%(TU=2.5)  
 135 となった。繁殖障害率の濃度反応曲線 (図 4B) をみると、低濃度区 (5~20%) において冬季 (H28  
 136 冬、H29 冬) は障害率がマイナス (産仔数が増加) であったが、夏季 (H29 夏、H30 夏) はやや高  
 137 くなっていた。ただし標準偏差 (図中のエラーバー) が大きいため、ばらつきの範囲内である可能  
 138 性がある。  
 139

A 産仔数 (ミジンコ)



B 繁殖障害率



C 供試個体の死亡率

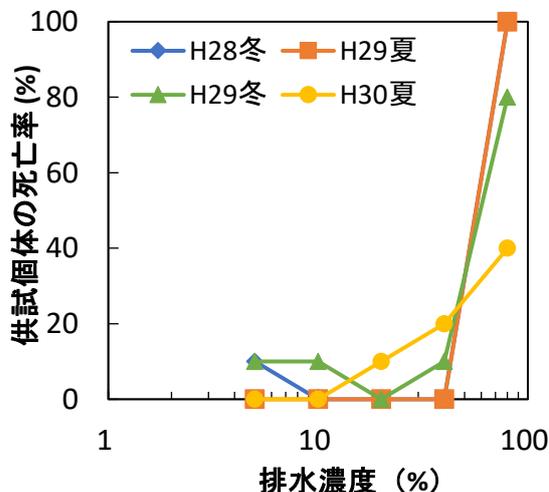
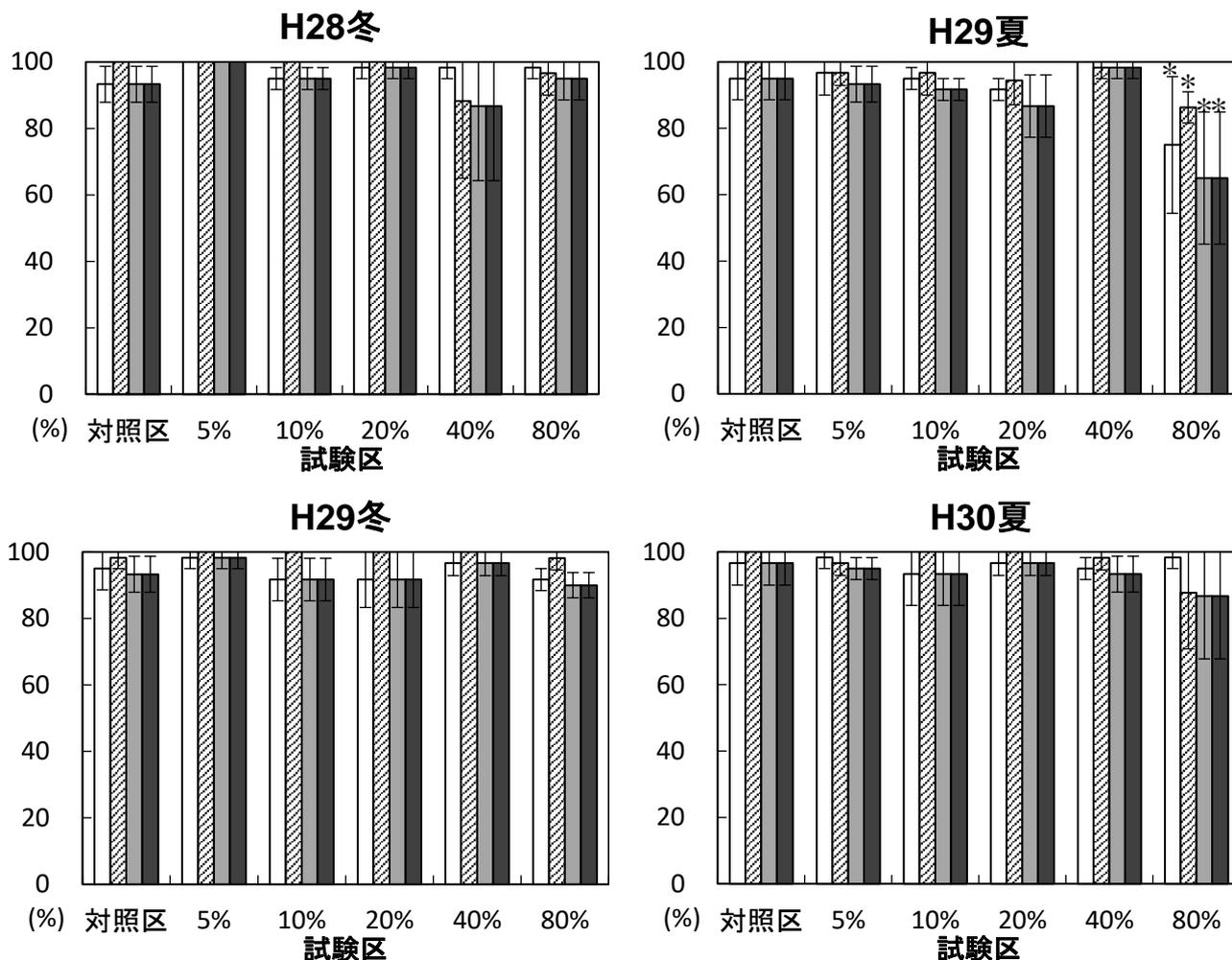


図 4 ミジンコ繁殖試験結果 : A 産仔数、B 繁殖障害率、C 供試個体の死亡率

140 産仔数及び繁殖障害率は平均±標準偏差 (n=10)、繁殖障害率は対照区 (Control) に対する産仔数の障害  
 141 率、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 142  
 143

144 魚類に対しては、H28 冬、H29 冬、H30 夏は最高濃度 80%でも、ふ化率、ふ化後生存率、生存率、  
 145 生存指標のすべての指標で対照区と比べて有意な差が示されなかった（図 5）。H29 夏は 80%濃度  
 146 区でふ化率（75%）、ふ化後生存率（86%）、生存率（65%）、生存指標（65%）のすべての指標で有  
 147 意差が示され、NOEC は 40%、TU は 2.5 となった。H30 夏も 80%濃度区でふ化後生存率（88%）、  
 148 生存率（87%）、生存指標（87%）がやや減少していたが統計学的な差はなかった。よって明確な  
 149 季節変動はあるとはいえないが、ミジンコと同様に夏季にやや影響が大きくなる傾向があった。  
 150



151 図 5 魚類試験結果：□ふ化率 ▨ふ化後生存率 ▩生存率 ■生存指標  
 152 平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)。  
 153

154 3) 化学分析による水質測定結果

155 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  
 156 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  
 157 気伝導度) の測定を行った。

158 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。

- 159 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- 160 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- 161 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 162 について ICP-MS を用いて測定した。
- 163 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 164 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 165 に換算した。

167 表 4 に基本水質項目の測定結果をまとめた。海水の混入のため、すべての試料で塩分濃度が高く  
 168 なっていた (海水の 1/10 強)。参考までに試験機関における NaCl の感受性試験結果<sup>1)</sup> と比べると、  
 169 塩分濃度がすべての生物に対する NOEC を超過していたため、塩分によるすべての生物への影響  
 170 が懸念される。H29 年度冬はアンモニアが 5 mgN/L を超えており、USERPA のガイドライン<sup>2)</sup> に  
 171 よると生物 (特に魚類) への影響が懸念されたが、魚類への影響はみられなかった。残留塩素はす  
 172 べて検出下限値未満であった。

173 金属類はすべて排水基準未満であった (表 5)。亜鉛、鉄、マンガンが他の金属類に比べて比較  
 174 的高い濃度で検出されたが、明確な季節変動は示されなかった。

177 表 4 季節変動調査における基本水質項目の測定結果

| 試料名   | 採取年月    | pH <sup>a</sup><br>- | DO<br>mg/L | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留<br>塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア<br>態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-------|---------|----------------------|------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------------------------|
| H28 冬 | 2017/1  | 6.6                  | 10.0       | 0.40                 | 970                          | <0.02                         | 4.5          | 1.7                                |
| H29 夏 | 2017/8  | 6.6                  | 7.9        | 0.43                 | 877                          | <0.02                         | 5.1          | 1.4                                |
| H29 冬 | 2017/12 | 6.7                  | 8.2        | 0.32                 | 749                          | <0.02                         | 5.8          | 7.0                                |
| H30 夏 | 2018/9  | 6.6                  | 9.8        | 0.32                 | 763                          | <0.02                         | 4.2          | 2.1                                |

178 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

179 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)<sup>1)</sup>

180 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

181 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

表 5 季節変動調査における排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 試料名   | 採取年月    | 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           |
|-------|---------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| H28 冬 | 2017/1  | ND          | <b>11.2</b> | 0.302       | 113          | <b>43.0</b>  | 0.178        | 1.00           |
| H29 夏 | 2017/8  | ND          | 4.23        | 0.279       | 139          | 30.5         | 0.185        | 0.957          |
| H29 冬 | 2017/12 | ND          | 0.808       | 0.350       | 98.7         | 33.3         | 0.282        | 1.43           |
| H30 夏 | 2018/9  | 0.006       | ND          | <b>2.83</b> | <b>193</b>   | 19.8         | <b>0.496</b> | <b>5.68</b>    |
| 排水基準  |         |             |             | 2,000       | 10,000       | 10,000       | なし           | (1,000~2,000)* |
| 試料名   | 採取年月    | 銅           | 亜鉛          | ヒ素          | セレン          | カドミウム        | 鉛            | ビスマス           |
| H28 冬 | 2017/1  | 3.17        | 25.8        | 0.973       |              | <b>0.026</b> | <b>0.206</b> |                |
| H29 夏 | 2017/8  | 5.48        | 21.9        | 0.868       | 0.039        | 0.005        | 0.103        | ND             |
| H29 冬 | 2017/12 | 2.50        | 19.1        | 0.522       | ND           | ND           | ND           | ND             |
| H30 夏 | 2018/9  | <b>24.0</b> | <b>26.2</b> | <b>7.28</b> | <b>0.100</b> | 0.024        | ND           | ND             |
| 排水基準  |         | 3,000       | 2,000       | 100         |              | 30           | 100          |                |

183 ND: Not detected (検出下限値未満)、\*: 一律排水基準 (ニッケルは横浜市・京都市等の横出し基準)、  
 184 太字は最高濃度  
 185  
 186  
 187

#### 4) まとめと考察

188 藻類は H29 冬季のみやや影響が大きく、明確な季節変動はみられなかった。塩分、亜鉛が藻類に  
 189 対する個別の NOEC をやや上回る濃度で検出されていたが、濃度変動と影響変動に相関がみられな  
 190 いため、変動の原因物質である可能性は低い。特に亜鉛は、排水の硬度や有機物濃度が高いため、  
 191 排水中で影響が緩和されていると考えられる。

192 ミジンコに対しては 4 回とも継続して同程度の影響 (TU=2.5~5) がみられ、最高濃度 80% の死  
 193 亡は塩分に抛ると推定された。ミジンコは低濃度区のみ、魚類は 80% 濃度区において夏季の方がや  
 194 や影響が大きい傾向がみられたが、ばらつきの範囲内である可能性もあり、現時点の水質測定結果  
 195 からは夏季に濃度が特に増加していた項目はなかった。  
 196  
 197

198 (3) 残留塩素影響調査

199 1) 背景と目的

200 塩素添加は公衆衛生確保（消毒）のため広く用いられており、ある程度の残留塩素を維持するよ  
201 う運用されることが普通である。一方で、残留塩素による生物影響は多くの文献<sup>3)6)</sup>で指摘されて  
202 おり、米国環境保護庁（USEPA）の毒性削減評価ガイドランスには、ミジンコ等に対する影響から  
203 0.05～1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念されるとある<sup>7)8)</sup>。国内でも藻類とミジンコに対して  
204 強い影響を示した下水処理水の原因究明調査を行ったところ、残留塩素による影響の可能性が高い  
205 ことが示された<sup>6)</sup>。米国における水生生物保全の水質クライテリアは、全残留塩素の4日平均値が  
206 淡水域では0.011 mg/L、海域では0.0075 mg/Lと設定されており<sup>9)</sup>、我が国にも水産用水基準とし  
207 て遊離塩素の許容濃度は0.02 mg/Lであるとされている<sup>10)</sup>。そこで平成28年度の本検討会では、  
208 考え得る生物応答手法の活用意義の1つとして、「公衆衛生確保のための取組と水生生物保全のた  
209 めの取組のバランスをとることを可能にする」点が挙げられた。また、本検討会と並行して平成  
210 29年度から開催してきたワーキンググループにおいては、排水採取後、冷蔵保存・輸送されてい  
211 る間（24時間以上～36時間以内）に残留塩素が検出下限値未満に消失してしまうため、排水口近  
212 辺での影響が適切に評価されていない可能性があるとの指摘があった。

213 こうした中、事業者から放流直後の残留塩素の影響を評価したいとの希望があったため、試験機  
214 関で排水を塩素消毒処理し、消毒直後を模擬して試験を行うこととした。残留塩素の影響は、排水  
215 中の有機物等との副生成物によって異なる可能性もあるため、排水性状や塩素添加条件の異なる下  
216 水処理場であるL事業場においても同様の調査を行った（L事業場の事例集を参照のこと）。

217  
218 2) 方法

219 塩素消毒前排水は、季節変動調査で消毒後排水（H29冬、H30夏）を採取した際に、最終沈殿池  
220 と塩素混和池の間の水路より採取した（表6）。試験機関に到着後、塩素消毒前排水に対し、事業  
221 場と同じ条件で塩素消毒を行い、放流直後を模擬してただちに試験に供した。放流口付近では連続  
222 放流により一定濃度が保たれていると考えられるため、なるべく試験中濃度を維持した状態で試験  
223 する必要がある。そのため、ミジンコと魚類の試験では、なるべく濃度を維持するために24時間  
224 毎に換水し、その都度塩素消毒処理を行って試験溶液を調製した。塩素消毒剤として事業場から提  
225 供された次亜塩素ナトリウムを用い、事業場と同じ条件になるように、以下の手順で行った。

- 226 (1) 消毒前の排水に事業場の添加量に準じて、事業場で用いられている次亜塩素ナトリウムを  
227 添加する。  
228 (2) 30分スターラーで緩やかに攪拌した後、残留塩素濃度（結合塩素＋遊離塩素）が放流時と  
229 同じ約0.05 mg/Lであることを確認し(※)、試験に供した。  
230 (3) 各試験濃度の残留塩素濃度を測定した(※)。  
231 (4) 試験中の塩素濃度をなるべく維持するように、24時間毎に塩素消毒した排水で換水した（た  
232 だし藻類は換水なし）。

233 ※全塩素濃度および遊離塩素濃度はHACHの吸光光度計（DR1900）を用いてDPD法に基づく  
234 HACH 8167で測定した。

235 また、比較のため次亜塩素酸ナトリウム（和光純薬、化学用、有効塩素濃度5%、197-02206）  
236 単独の試験も行った。上記と同様にミジンコと魚類は毎日換水し試験溶液は要時調製した。

237

表6 採取排水に関する情報（残留塩素影響調査）

| 試料名          |            | H29 冬(消毒前)                | H29 冬(消毒後)                   | H30 夏(消毒前)                | H30 夏(消毒後)          |
|--------------|------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------|
| 採取地点         |            | 各処理系統の塩素混和池前              | 最終放流口                        | 各処理系統の塩素混和池前              | 最終放流口               |
| 採取日          |            | 2017/12/7                 | 2018/12/7                    | 2018/9/27                 | 2018/9/27           |
| 採取時間         |            | 9:15-9:30                 | 9:45-10:00                   | 9:20-9:35                 | 9:20-35             |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ひしゃく                      | ステンレス製バケツ                    | ステンレス製バケツ                 | ステンレス製バケツ、プラスチック製漏斗 |
| 採取方法         |            | グラブ採水<br>(合流式:分流式=2:1で混合) | グラブ採水                        | グラブ採水<br>(合流式:分流式=2:1で混合) | グラブ採水               |
| 状況           | 天候         | 晴れ                        | 晴れ                           | 晴れ                        | 晴れ                  |
|              | 気温         | 7.0°C                     | 9.0°C                        | 25°C                      | 25°C                |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | -                         | -                            | -                         | -                   |
|              | 水温         | 12.5°C                    | -                            | 22.0°C                    | 18.5°C              |
|              | pH         | 6.1                       | -                            | -                         | -                   |
|              | 残留塩素       | -                         | 0.05 mg/L                    | -                         | 0.04 mg/L           |
|              | その他        | -                         | 全窒素 11.2 mg/L, 全りん 1.13 mg/L | COD: 7.4 mg/L             | COD: 7.4 mg/L       |

239 H29 冬(消毒後)とH30 夏(消毒後)は表2と同一試料。<sup>1</sup> 特定の時間に1回だけ採取する方法。

240

241

### 3) 生物応答試験結果

242 はじめに次亜塩素酸ナトリウム単独試験結果を表7および図6にまとめた。濃度は試験開始後、  
243 24時間後にはほぼ検出下限値未満になったため、試験溶液調製時の実測全塩素濃度で示した。藻  
244 類は最小濃度区の0.005 mg/L(測定下限値0.01 mg/L未満のため、その半値とした)でも対照区に  
245 対し有意な影響がみられた。50%阻害濃度(IC50)は0.008 mg/Lと推定された。ミジンコは0.11 mg/L  
246 および0.25 mg/Lでは、ミジンコが40%及び50%死亡し、50%致死濃度(LC50)は0.23 mg/Lと推  
247 定された。死亡率が20%未満の0.04~0.06 mg/Lでは産仔数が有意に減少した。よって繁殖のNOEC  
248 は0.03 mg/Lとなった。魚類は0.79 mg/L以上でふ化率に有意な影響がみられた。0.79 mg/Lではふ  
249 化せず胚のまま生存していたが、0.36 mg/Lではふ化後に死亡した。そのため生存率が0.70 mg/L  
250 で一度回復する形となった。ふ化率に対するNOECは0.36 mg/L、ふ化後生存率・生存率・生存指  
251 標に対するNOECは0.18 mg/Lとなった。

252

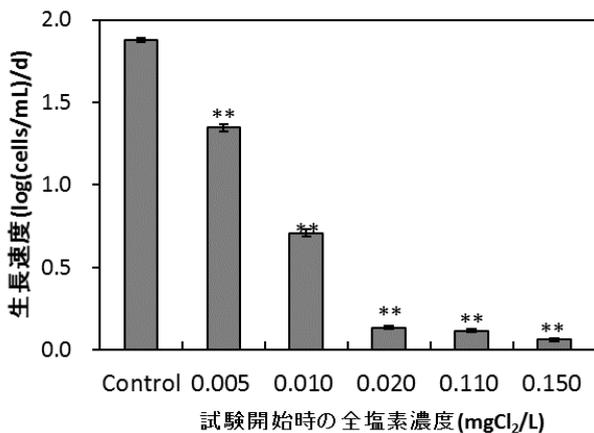
253

表7 次亜塩素酸ナトリウムのNOECおよびIC50 (mgCl<sub>2</sub>/L)

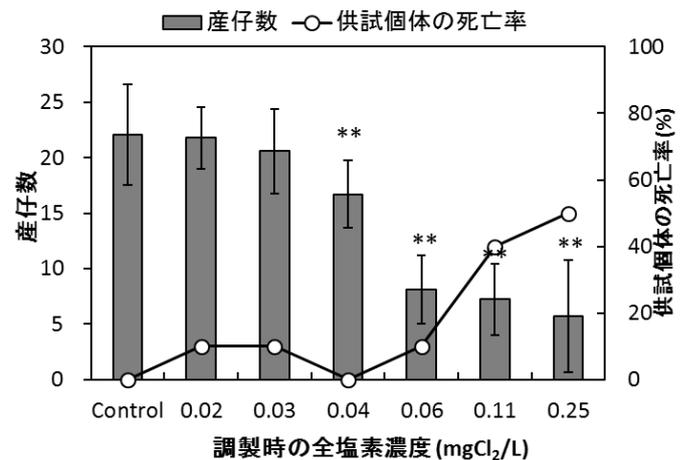
| 試験生物 | エンドポイント | NOEC (mgCl <sub>2</sub> /L) | IC50 (mgCl <sub>2</sub> /L) (95%信頼区間) |
|------|---------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 藻類   | 生長阻害    | <0.005 <sup>a</sup>         | 0.008 (0.007-0.008)                   |
| ミジンコ | 繁殖      | 0.03                        | 0.08 (0.07-0.09)                      |
|      | 致死      | 0.06                        | 0.23 (0.13-0.71)                      |
| 魚類   | ふ化率     | 0.36                        | 0.66 (0.48-0.77)                      |
|      | ふ化後生存率  | 0.18                        | 0.22 (0.18-0.29)                      |
|      | 生存率     | 0.18                        | 0.41 (0.18-0.98) <sup>b</sup>         |
|      | 生存指標    | 0.18                        | 0.22 (0.18-0.29)                      |

254 a: 検出下限値未満のため、上の濃度区0.01 mg/Lの半値とした。b: 全濃度区に基づくEC50、0.79 mg/L  
255 以上を除外するとふ化後生存率および生存指標と同じになる。

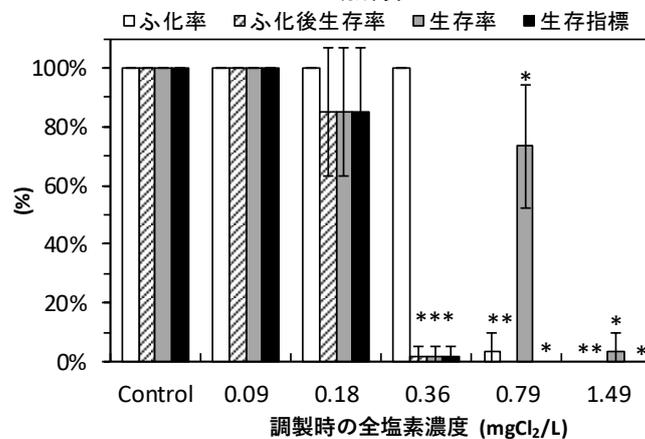
### A 藻類



### B ミジンコ



### C 魚類



256 図 6 次亜塩素ナトリウムの生物応答試験結果 A 藻類（生長速度）、B ミジンコ（産仔数と親  
 257 ミジンコの死亡率）、C 魚類（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）  
 258 平均値±標準偏差、\*は対照区（Control）に対する有意差（ $p<0.05$ ）を示す。  
 259

260 次に、藻類試験において排水を塩素消毒処理したときの結果を表 8 と図 7 にまとめた。比較のため、  
 261 事業場で消毒後に採取した排水（季節変動調査の H29 冬と H30 夏と同一のもの）も一緒に示  
 262 す。まず消毒前の排水は、採水後 36 時間以内に機関 1 で試験した結果（TU = 5）と、採取約 1 ヶ  
 263 月後に国環研で試験した結果（TU=20）が異なった。濃度反応曲線も大きく異なり（図 7B）、50%  
 264 阻害濃度 IC50 はそれぞれ>80%と 56%で、国環研試験時に影響が大きくなっていた。採取後の経過  
 265 時間の差も影響したと考えられるが、理由は明確になっていない。

266 機関 1 (Lab1) で採取後すぐに同時試験された消毒前と消毒後の結果を比べると、消毒前の TU =  
 267 5 から、消毒後は TU >20 に影響が増加していた。ただし、消毒後の生長阻害率が消毒前より上回  
 268 っていたのは 10%~40%濃度区のみで、80%濃度区では逆転していたため（消毒前の生長阻害率  
 269 27%、消毒後 15%）、消毒前後の差は明確ではなかった。

270 国環研 (Lab2) において、消毒前排水に対し、実験室で次亜塩素酸ナトリウムを添加した直後  
 271 に試験に供したところ、消毒前 (TU = 20) と比べて TU に変化はなかったが、生長阻害率は増加  
 272 し（図 7B の赤矢印で示す）、IC50 は消毒前の>80% (80%濃度でも阻害率 50%未満のため算出不可)  
 273 から 27%に低減 (=影響が増加) した。事業場で消毒後に採取した排水 (IC50>80%) と比べても  
 274 影響が大きく、すなわち残留塩素の影響は試験機関への輸送中に消失していると考えられる。

275 さらに次亜塩素酸ナトリウム自体の影響と比較するため、図 7C に試験開始時の全塩素濃度（遊  
 276 離塩素+結合塩素、いわゆる残留塩素濃度）を横軸にとった濃度反応曲線を示した。消毒直後の  
 277 10%および 5%濃度区はともに 0.01 mg/L であったが、影響が異なるため便宜的に 5%濃度区を 0.005  
 278 mg/L としてプロットした。なお、試験終了時には、80%濃度区の 0.02 mg/L を除いてすべて検出下

279 限值未満 (<0.01 mg/L) であった。次亜塩素酸ナトリウム単体の毒性は、NOEC は検出下限値未満  
 280 (<0.005 mg/L)、IC50 は 0.008 mg/L であったのに対し、排水に添加した場合 (消毒直後)、NOEC  
 281 は 0.01 mg/L (5%濃度区)、IC50 は 0.023 mg/L であり、次亜塩素酸ナトリウム単独時より影響が小  
 282 さくなっていることが分かった。

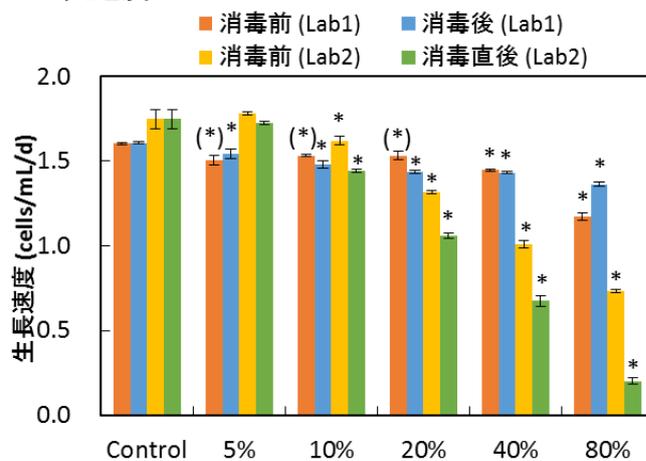
283  
 284

表 8 残留塩素影響調査における藻類の NOEC、TU、IC50

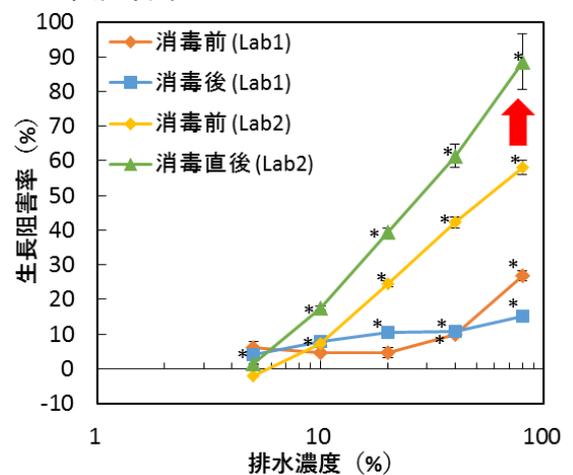
| 試料名            | 試験機関 | NOEC | TU  | IC50 |
|----------------|------|------|-----|------|
| H29 冬 (消毒前)    | Lab1 | 20%  | 5   | >80% |
| H29 冬 (消毒前) *  | Lab2 | 5%   | 20  | 56%  |
| H29 冬 (消毒後)    | Lab1 | <5%  | >20 | >80% |
| H29 冬 (消毒直後) * | Lab2 | 5%   | 20  | 27%  |

285 \*採取後 1 ヶ月後に同時に試験に供した (それ以外は採取後 36 時間以内に実施)。  
 286

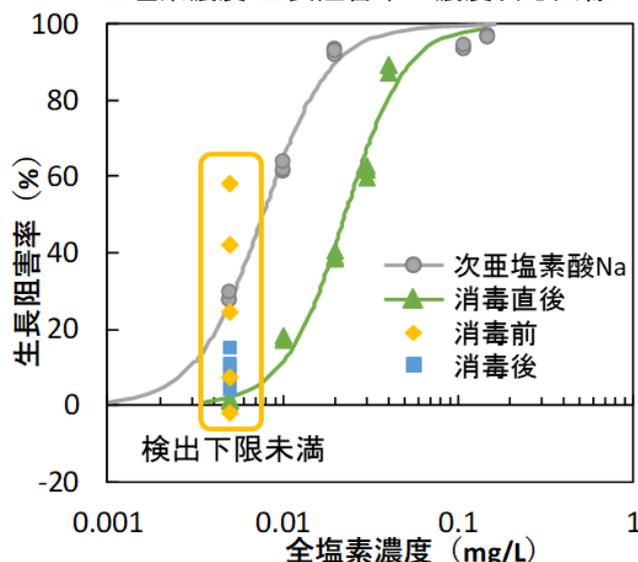
A 生長速度



B 生長阻害率



C 全塩素濃度-生長阻害率の濃度反応曲線



287 図 7 残留塩素影響調査の藻類試験結果：  
 288 A 生長速度、B 生長阻害率、C 全塩素濃度-生長阻害率の濃度反応曲線  
 289 平均値±標準偏差 (n=3(Control は 6))。\*は対照区 (Control) に対する有意差 (p<0.05) を示す。括弧付き  
 290 は濃度依存性がないため専門家判断で生物学的な影響はなしとみなした。全塩素濃度は試験開始時の実測  
 291 値。  
 292

293 ミジンコに対する試験結果を表 9 と図 8 にまとめた。まず消毒前の排水は、機関 1 で採水後 36  
 294 時間以内に試験したときの NOEC は 20% (TU = 5)、国環研で採取後約 1 か月後に試験したときの  
 295 NOEC は 40% (TU = 2.5) であった。濃度反応曲線 (図 8B) をみるとほぼ一致しており、IC50 は  
 296 機関 1 で 40%、国環研で 62%と、後者の方がやや影響が小さいが、試験のばらつきの範囲内であ  
 297 るといえる。

298 機関 1 (Lab1) で採取後すぐに同時試験された消毒前と消毒後排水の結果を比べると、消毒前は  
 299 TU = 5、消毒後は TU = 2.5 で 1 濃度区異なっていたが、濃度反応曲線 (図 8B) および IC50 はほぼ  
 300 同じであり、消毒前後の差はみられなかった。

301 国環研 (Lab2) において、消毒前排水に対し、実験室で次亜塩素酸ナトリウムを添加して試験  
 302 したところ、消毒前と比べて TU および IC50、濃度反応曲線に変化はなかった。さらに次亜塩素  
 303 酸ナトリウム単独の影響と比較すると、全塩素濃度 0.04 mg/L のとき次亜塩素酸ナトリウム単独では  
 304 阻害率 24%の影響を示したが、排水に添加した場合 (消毒直後、40%濃度区) 阻害率はマイナスで  
 305 影響を示さなかった (図 8C)。すなわち、排水に添加されると次亜塩素酸ナトリウムの影響はやや小  
 306 さくなったといえる。なお、濃度反応曲線が最高濃度区 (0.05 mg/L) で次亜塩素酸ナトリウム単  
 307 独を上回っているが、これは塩分による影響であると考えられる。  
 308  
 309

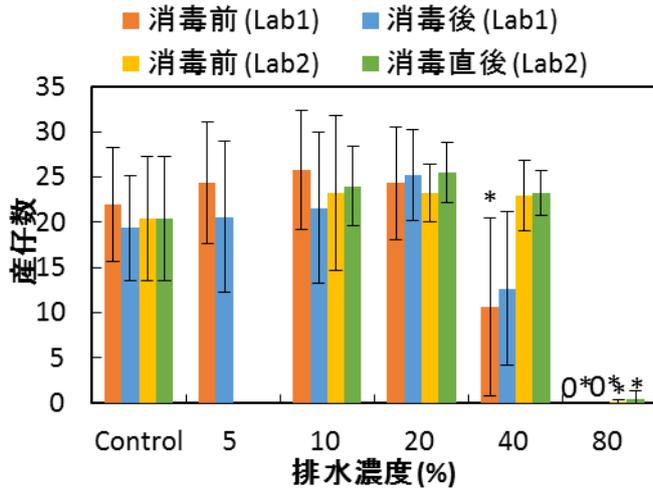
表 9 残留塩素影響調査におけるミジンコの NOEC、TU、IC50

| 排水試料           | 試験機関 | NOEC | TU  | IC50 |
|----------------|------|------|-----|------|
| H29 冬 (消毒前)    | Lab1 | 20%  | 5   | 40%  |
| H29 冬 (消毒前) *  | Lab2 | 40%  | 2.5 | 62%  |
| H29 冬 (消毒後)    | Lab1 | 40%  | 2.5 | 42%  |
| H29 冬 (消毒直後) * | Lab2 | 40%  | 2.5 | 69%  |

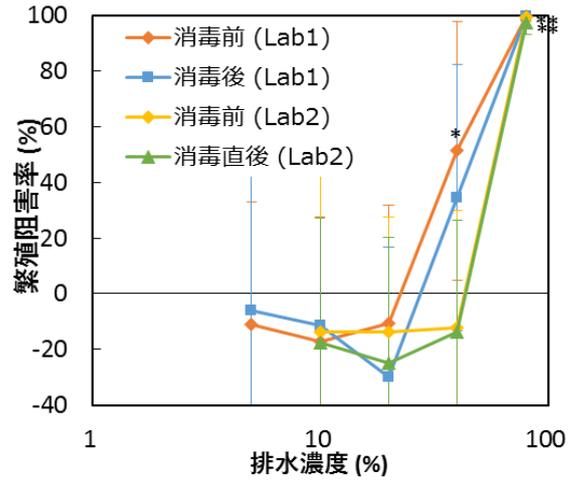
\*採取後 1 ヶ月後に同時に試験に供した (それ以外は採取後 36 時間以内に実施)

310  
 311

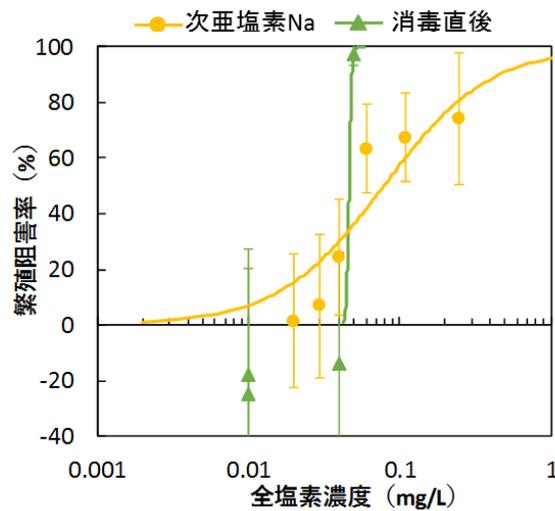
A 産仔数



B 繁殖阻害率



C 全塩素濃度-繁殖阻害率の濃度反応曲線



312 図8 残留塩素影響調査のミジンコ試験結果：A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 全塩素濃度-繁殖阻  
 313 害率の濃度反応曲線  
 314 平均値±標準偏差(n=10)。\*は対照区 (Control) に対する有意差 ( $p < 0.05$ ) を示す。次亜塩素酸ナトリウム  
 315 および消毒直後排水の全塩素濃度は換水時の実測値 (24 時間後の換水時には検出下限値未滿)。  
 316

317 魚類に対しては消毒前、消毒後、消毒直後もすべて、最高濃度 80%まで影響は示されなかった  
 318 (表 10、図 9)。消毒前の機関 1 と国環研の結果 (図 9 上段) は一致しており、残留塩素の影響は  
 319 添加直後でも示されなかった。次亜塩素ナトリウム単独で影響が示されたのは 0.36 mg/L 以上であ  
 320 るのに対し、本事業場での残留塩素濃度は消毒直後でも 0.05 mg/L と十分低いため、魚類に対し影  
 321 響を及ぼすレベルではないことが確認された。  
 322

表 10 残留塩素影響調査における魚類の NOEC、TU、IC50

| 排水試料           | 試験機関 | NOEC | TU   | IC50 |
|----------------|------|------|------|------|
| H29 冬 (消毒前)    | Lab1 | 80%  | 1.25 | >80% |
| H29 冬 (消毒前) *  | Lab2 | 80%  | 1.25 | >80% |
| H29 冬 (消毒後)    | Lab1 | 80%  | 1.25 | >80% |
| H29 冬 (消毒直後) * | Lab2 | 80%  | 1.25 | >80% |

\*採取後 1 ヶ月後に同時に試験に供した (それ以外は採取後 36 時間以内に実施)

324  
325

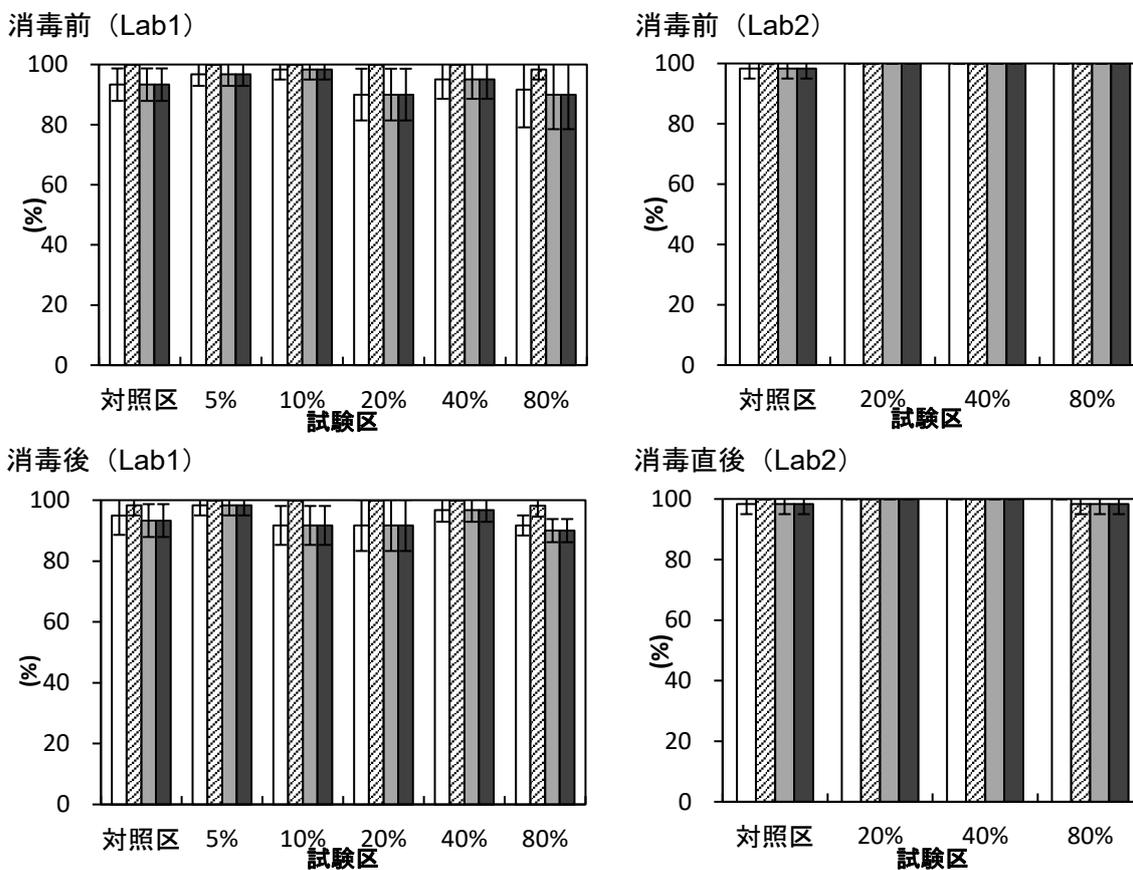


図 9 残留塩素影響調査の魚類試験結果

□ 死亡率    ▨ 馴化後生存率    ■ 生存率    ■ 生存指標  
 (平均値±標準偏差, n=4)

326  
327  
328  
329

330 4) 化学分析による水質測定結果

331 消毒前より消毒後において塩分濃度とアンモニア濃度がやや高かった(表 11、なお消毒後は表 4  
 332 の再掲)。消毒後排水の採取時の残留塩素濃度は 0.05 mg/L であった(表 6)が、試験機関到着時  
 333 には検出されなかった。一方、消毒前の亜鉛濃度が消毒前より 10 倍以上高く、藻類やミジンコに  
 334 対する影響が懸念された(表 12)。消毒前排水は 2 つ排水処理系統の処理水(塩素混和池前)を水量  
 335 比に応じて混合したものを用いたため、厳密には消毒後と同一な排水ではないが、消毒前のみ亜鉛  
 336 濃度が高い原因は不明である。消毒前排水の藻類への影響は亜鉛によって説明できる可能性がある  
 337 が、亜鉛単独時より硬度や有機物による緩和作用を受けていると考えられる。

338  
339  
340 表 11 塩素消毒前後の基本水質項目の測定結果

| 試料名        | pH <sup>a</sup> | DO<br>mg/L | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留<br>塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア<br>態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|------------|-----------------|------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|------------------------------------|
| H29 冬(消毒前) | 7.0             | 7.2        | <b>0.26</b>          | 609                          | <0.02                         | 4.7          | <b>5.3</b>                         |
| H29 冬(消毒後) | 6.7             | 8.2        | <b>0.32</b>          | 749                          | <0.02                         | 5.8          | <b>7.0</b>                         |

341 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)  
 342 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)<sup>1)</sup>  
 343 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価マニュアル<sup>2)</sup>)  
 344 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価マニュアル<sup>2)</sup>)

345 表 12 塩素消毒前後排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 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               |
|------------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|--------------------|
| H29 冬(消毒前) | ND    | 4.08   | 0.194 | 81.1   | 36.0   | 0.144 | 0.727              |
| H29 冬(消毒後) | ND    | 0.808  | 0.350 | 98.7   | 33.3   | 0.282 | 1.43               |
| 排水基準       |       |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 |       | (1,000<br>~2,000)* |
| 試料名        | 銅     | 亜鉛     | ヒ素    | セレン    | カドミウム  | 鉛     | ヒスマス               |
| H29 冬(消毒前) | 0.847 | 280    | 0.463 | ND     | ND     | ND    | ND                 |
| H29 冬(消毒後) | 2.50  | 19.1   | 0.522 | ND     | ND     | ND    | ND                 |
| 排水基準       | 3,000 | 2,000  | 100   |        | 30     | 100   |                    |

347 ND: Not detected (検出下限値未満)、\*: 一律排水基準 (ニッケルは横浜市・京都市等の横出し基準)、  
 348 太字は最高濃度  
 349

350 5) まとめと考察

351 消毒前後の排水を採水し機関1で同時に試験したところ、すべての生物に対し消毒前後の差は明  
 352 確ではなかった。一方、消毒直後(残留塩素 0.05 mg/L)の状況を模擬した場合、消毒前および消  
 353 毒後排水と比べて、藻類への影響が増加し、残留塩素による影響が確認された。したがって、残留  
 354 塩素による藻類への影響は事業場からの運搬中に消失しており、現行試験法案では過小評価されて  
 355 いることが分かった。一方、ミジンコおよび魚類に対しては消毒直後でも魚類に影響を及ぼすレ  
 356 ベルではないと推定された。

357 次亜塩素酸ナトリウム単体では、藻類に対し 0.005 mg/L (推定)でも阻害率 28%の影響があった。  
 358 ミジンコに対する NOEC は 0.03 mg/L、魚類に対する NOEC は 0.18 mg/L であった。消毒直後を模  
 359 擬した排水の NOEC における残留塩素濃度は、藻類 0.005 mg/L、ミジンコ 0.04 mg/L、魚類 0.06 mg/L  
 360 であり、排水に添加されることで次亜塩素酸ナトリウムの影響がやや緩和される傾向がみられた。

361 消毒前は亜鉛が高濃度で検出されており、藻類およびミジンコへの影響が懸念される。そのため  
 362 消毒前は亜鉛の影響、消毒後は残留塩素の影響があるため、消毒前後の差がみえなくなっていた可  
 363 能性がある。特に藻類に対する試験機関差が大きいことから、同一機関で消毒前後、添加直後の試  
 364 験を行い、再現性があるか確認した方が望ましい。

365 表 13 残留塩素影響調査結果まとめ

| 試料名          | NOEC (排水濃度%)      |                    |                    | NOEC (塩素濃度 mg/L)  |                   |                   |
|--------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|              | 藻類                | ミジンコ               | 魚類                 | 藻類                | ミジンコ              | 魚類                |
| H29 冬 (消毒前)  | 20/5 <sup>a</sup> | 20/40 <sup>a</sup> | 80/80 <sup>a</sup> | -                 | -                 | -                 |
| H29 冬 (消毒後)  | <5 <sup>b</sup>   | 40                 | 80                 | ND                | ND                | ND                |
| H29 冬 (消毒直後) | 5                 | 40                 | 80                 | 0.01 <sup>c</sup> | 0.04 <sup>c</sup> | 0.06 <sup>c</sup> |
| 次亜塩素酸 Na     | -                 | -                  | -                  | <0.005            | 0.03              | 0.18              |

367 a: 左は消毒後と同時に機関1で試験、右は消毒直後と同時に国環研で試験。  
 368 b: 消毒前や消毒直後より NOEC は小さいが、IC50 は消毒後 (>80%) = 消毒前 (>80%/56%) > 消毒  
 369 直後 (27%) の順。  
 370 c: 排水の NOEC における残留塩素濃度

371 (4) 原因候補物質に関する考察

373 K 事業場では平成 28~30 年度にかけて夏季 2 回、冬季 2 回の計 4 回試験した結果、藻類に対し 1  
 374 回だけ TU>20 の影響がみられた。現時点の水質測定結果(表 4, 5)から、塩分および亜鉛の排水  
 375 中濃度を各物質単独試験の NOEC で割った TU は>1 であり(表 14)、原因候補物質として挙げら  
 376 れる。ただし、4 試料の各物質 TU と排水の TU に相関がみられないため、季節変動の原因物質で  
 377 ある可能性は低い。特に、硬度が高く、有機物濃度が高いため、排水中で亜鉛の影響はある程度緩  
 378 和されていると考えられる。

379 また、(3)の残留塩素影響調査より、試験時には検出下限値未満で影響が消失しているが、放  
 380 流直下では残留塩素による影響があると推定された。

381 表 14 排水中の塩分および Zn の TU (=濃度/NOEC)  
 382 および排水の TU(=100/NOEC) (藻類)

|       | TU <sub>塩分</sub> | TU <sub>Zn</sub> | 排水の TU |
|-------|------------------|------------------|--------|
| H28 冬 | 6.7              | 1.7              | 1.25   |
| H29 夏 | 7.2              | 1.4              | 1.25   |
| H29 冬 | 5.3              | 1.3              | >20    |
| H30 夏 | 5.3              | 1.3              | 2.5    |

384  
 385

386 (5) 海産生物に対する影響調査

387 1) 背景と目的

388 K 事業場の放流先河川は約 150 m 下流で海域に流入する。事業者の希望により、放流先海域の海  
 389 産生物に対しても影響がないかどうか調べるため、海産生物を用いた生物応答試験を実施した。海  
 390 産生物を用いた生物応答試験については、現在、国内の公定試験法の確立に向けて検討中である。  
 391 そこで今回は、船舶バラスト水規制管理条約<sup>11)</sup>において、バラスト水処理装置の処理水を試験す  
 392 る目的で用いられている、海産ヨコエビのフサゲモクズ (*Hyale barbicornis*) を用いた急性毒性試  
 393 験を用いることとした。本試験は、海産ヨコエビを被験物質に 96 時間ばく露し、対照区に対する  
 394 死亡率を測定することにより、ヨコエビの生存に対する影響を明らかにするものである。12 日間  
 395 曝露し、生存と成長を評価する慢性毒性試験も一部で利用されているが、まずは急性毒性の有無を  
 396 確認するため、今回は急性毒性試験を用いた。

397  
 398 2) 方法

399 試験法は USEPA の海産生物を用いた WET 試験法<sup>12)</sup> や Añasco ら<sup>13)</sup>による方法に準ずるが、試  
 400 験水として排水等を用いる点を考慮して、一部の事項は淡水生物を用いた試験法検討案に準拠した。  
 401 試験法の概要を表 15 に示す。フサゲモクズは鹿児島大学より入手し、試験機関 1 で継代飼育<sup>13)14)</sup>  
 402 したものをを用いた。

403 試験水は最終放流水および放流後の受水域における影響も評価するため、最終放流水に加えて、  
 404 放流直下、海域合流地点の 3 箇所より採取した (表 16)。K-4 放流直下および K-5 港湾合流地点で  
 405 は、潮位が低くなる干潮時 (8:40) に下水処理水の占める割合が最大化すると考えられることから、  
 406 すべて同日の干潮時に採取した。

407 冷蔵宅配便にて試験機関 1 に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ (目開き約 60 μm) で  
 408 る過した後、対照区に用いる人工海水 (以下、試験用水) と同じ塩分濃度 (30 ± 3%) になるよう、  
 409 人工海水塩を用いて塩分調製を行った。その後、試験用水を用いて排水を各試験用水で 5~80%に  
 410 希釈し、対照区とともに試験に供した。

411  
 412

表 15 海産ヨコエビを用いる急性毒性試験法 (暫定案) の概要

| 項目        | 内容                                                             |
|-----------|----------------------------------------------------------------|
| 供試生物      | フサゲモクズ ( <i>Hyale barbicornis</i> )<br>3~6 日齢の幼体               |
| 試験期間      | 96 時間                                                          |
| エンドポイント   | 生存率                                                            |
| 対照区・希釈水   | 人工海水 (塩分濃度 30%)                                                |
| 試験濃度区     | 排水含有率 80, 40, 20, 10, 5%に希釈<br>した 5 濃度区                        |
| 換水        | 48 時間後に全量を換水                                                   |
| 試料量/容器    | 400 mL                                                         |
| 生物数/容器    | 10 個体                                                          |
| 繰り返し数/濃度区 | 2 連                                                            |
| 水温        | 18~22°C の範囲内に設定し、各試験<br>容器間の変動は ± 1.0°C 以内とす<br>る。             |
| 給餌        | ばく露開始時及び 48 時間後に海産<br>魚類用配合飼料 Tetra-Marine® を<br>0.025 mg/個体給餌 |

413  
 414

表 16 採取排水に関する情報（海産生物試験）

| 試料名          |            | K-3                 | K-4                           | K-5                 |
|--------------|------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| 採取地点         |            | 最終放流口               | 放流直下                          | 海域合流地点              |
| 採取日          |            | 2018/11/29          | 2018/11/29                    | 2018/11/29          |
| 採取時間         |            | 8:45-55             | 9:10-20                       | 9:30-50             |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ステンレス製バケツ,<br>ガラス漏斗 | ステンレス製バケツ,<br>ガラス漏斗           | ステンレス製バケツ,<br>ガラス漏斗 |
| 採取方法         |            | グラブ採水 <sup>1</sup>  | グラブ採水                         | グラブ採水               |
| 状況           | 天候         | 晴れ                  | 晴れ                            | 晴れ                  |
|              | 気温         | 11℃                 | 11℃                           | 11℃                 |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | -                   | -                             | -                   |
|              | 水温         | 19.5℃               | 18.5℃                         | 17.5℃               |
|              | COD        | 8.4 mg/L            | 7.6 mg/L                      | 7.6 mg/L            |
|              | 残留塩素       | 0.05 mg/L           | 0.05 mg/L                     | 0.05 mg/L           |
|              | その他        | 塩素イオン=2100 mg/L     | 塩素イオン=1500 mg/L (合流前 30 mg/L) | 塩素イオン=1700 mg/L     |

<sup>1</sup> 特定の時間に1回だけ採取する方法

416  
417  
418

### 3) 結果と考察

419 最終放流水、放流直下、海域合流地点のいずれの試験水も、対照区およびすべての排水濃度区で  
420 生存率は 90%以上であった。よって本排水は放流先でも、海産ヨコエビに対して致死影響を示さ  
421 ないことが分かった。

422 表 17 に基本水質項目、表 18 に金属類の測定結果を示した。(6) に後述するが、放流直下にお  
423 ける排水の希釈率は 1.1-1.3 倍であり、放流直下の塩分濃度および硬度は、排水の測定値と希釈率  
424 から推定される濃度に一致していた。一方、アンモニア濃度は放流直下で排水より増加していた。  
425 金属類は季節変動調査結果(表 5) と比べて大きく異なったものはなかった。

426  
427

表 17 基本水質項目の測定結果

| 試料名       | pH <sup>a</sup> | DO   | 塩分 <sup>b</sup> | 硬度                     | 残留塩素 <sup>c</sup> | TOC   | アンモニア態窒素 <sup>d</sup> |
|-----------|-----------------|------|-----------------|------------------------|-------------------|-------|-----------------------|
|           | -               | mg/L | %               | mgCaCO <sub>3</sub> /L | mg/L              | mgC/L | mgN/L                 |
| K-3(排水)   | 6.5             | 9.3  | 0.38            | 831                    | <0.02             | 5.66  | 1.45                  |
| K-4(放流直下) | 6.8             | 9.5  | 0.28            | 631                    | <0.02             | 6.03  | 4.66                  |
| K-5(海域合流) | 7.0             | 9.7  | 0.26            | 591                    | <0.02             | 6.26  | 4.82                  |

428 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)  
429 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)<sup>1)</sup>  
430 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<sup>2)</sup>)  
431 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<sup>2)</sup>)  
432  
433

434

表 18 塩素消毒前後排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

|           |       |        |       |        |        |       |                |
|-----------|-------|--------|-------|--------|--------|-------|----------------|
| 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           |
| K-3(排水)   | 0.009 | 13.9   | 3.30  | 228    | 58.5   | 0.580 | 6.12           |
| K-4(放流直下) | 0.009 | 12.1   | 3.66  | 178    | 37.5   | 0.465 | 4.74           |
| K-5(海域合流) | 0.008 | 15.8   | 3.59  | 160    | 37.2   | 0.501 | 4.67           |
| 排水基準      |       |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 |       | (1,000~2,000)* |
| 試料名       | 銅     | 亜鉛     | ヒ素    | セレン    | カドミウム  | 鉛     | ヒスマス           |
| K-3(排水)   | 26.5  | 35.3   | 6.86  | 0.176  | 0.014  | 0.749 | 0.029          |
| K-4(放流直下) | 19.0  | 24.3   | 4.68  | 0.218  | 0.010  | 0.143 | ND             |
| K-5(海域合流) | 18.5  | 22.7   | 4.70  | 0.155  | 0.022  | 0.119 | ND             |
| 排水基準      | 3,000 | 2,000  | 100   |        | 30     | 100   |                |

435 ND: Not detected (検出下限値未満)、\*: 一律排水基準 (ニッケルは横浜市・京都市等の横出し基準)、  
 436 太字は最高濃度

437

438

439

## (6) 放流先における影響の推定

440 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、平成 30 年度の海産生物に対する影響調査  
 441 時に、処理水量および放流直下の河川流量を計測したところ (表 19)、放流先河川にける排水の希  
 442 釈率は 1.1~1.3 倍であった。TU は排水を無影響濃度にするために必要な希釈率を意味するが、消  
 443 毒直後は藻類 TU = 20、ミジンコ TU = 2.5 であり、実際の希釈率より大きい。残留塩素の影響は流  
 444 下するにつれて減衰すると考えられるが、単純に希釈効果だけで考えると、放流先河川において藻  
 445 類及びミジンコに対する影響が残存することが懸念される。ただし、放流先河川は約 150 m 下流で  
 446 海域に流入するため、直ちに十分な希釈を受けると考えられる。

447 塩素添加は公衆衛生確保のため広く用いられており、ある程度の残留塩素レベルを維持するよう  
 448 運用されることが普通であるが、水生生物に対する影響から過剰にならないようにバランスを取る  
 449 ことが重要である。

450

451

452

表 19 排水量と河川流量との関係 (平成 30 年 11 月 29 日干潮時測定)

|                            |                                |         |        |
|----------------------------|--------------------------------|---------|--------|
| 排水量<br>(m <sup>3</sup> /h) | 流入後河川流量<br>(m <sup>3</sup> /h) | 希釈率     | 排水量比   |
| 1,632                      | 1,800-2,100                    | 1.1-1.3 | 91-78% |

453

#### 454 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

##### 455 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 456 ・ 予想通り生物影響は比較的軽微で安心した。良好な試験結果の実績ができたのはメリットが
- 457 あった。
- 458 ・ 消毒の影響について評価していただいたが、残留塩素への配慮は必要であると感じた。
- 459 ・ 生物影響が高いといわれているアンモニア性窒素の影響がみられなかったのが意外であった。
- 460 ・ 生物応答試験は放流先海域の漁業従事者への説明に際して効果的である。排水基準対象外物
- 461 質も含めた総合的な安全性のアピールに役に立った。

462

##### 463 (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組

464 特段なし

465

##### 466 (3) 今後の取組予定

467 生物影響は比較的軽微であったため、直近では予定なし。

468

##### 469 (4) 試験結果の活用・情報発信等

- 470 ・ 現時点では情報発信等を行っていないが、今後住民等の処理水に対する疑念・質問に対して
- 471 説明資料として活用する予定。
- 472 ・ HP にて本試験の結果を公表することを検討している。

473

##### 474 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

475 [生物応答試験を実施する際の課題]

- 476 ・ 結果の解釈に専門家の意見が必要

477 [改善の提案、要望等]

- 478 ・ 住民アピールには良いが、現時点の一般試験費用は高い。10~20万円/1検体なら実施する。
- 479 ・ 当事業場では海産生物への影響が懸念しているので、今後はこちらに力を入れてほしい。

480

#### 481 5. 本事例のまとめ

482 [季節変動調査]

483 平成 28~30 年度間に夏季 (8-9 月) と冬季 (12-1 月) に各 2 回採取し試験したところ、藻類は平

484 成 29 年度冬季に他と比べてやや大きい影響 (TU>20) を示したが、阻害率は軽微であり、明確な季

485 節変動はみられなかった。塩分、亜鉛が藻類に対する個別の NOEC をやや上回る濃度で検出されて

486 いたが、濃度変動と排水影響の変動に相関がみられないため、変動の原因物質である可能性は低い

487 と考えられた。ミジンコに対しては 4 回とも継続して同程度の影響 (TU=2.5~5) がみられ、最高

488 濃度 80% の死亡は塩分に拠ると推定された。ミジンコは低濃度区のみ、魚類は 80% 濃度において夏

489 季の方がやや影響が大きい傾向がみられたが、ばらつきの範囲内である可能性もあり、現時点の水

490 質測定結果からは夏季に濃度が特に増加していた項目はなかった。

491

492 [残留塩素影響調査]

493 K 事業場における消毒直後 (残留塩素 0.05 mg/L) の状況を模擬した場合、消毒後排水を採取し

494 たものと比べて、藻類に対して残留塩素による影響が確認された。したがって、残留塩素による影

495 響は事業場からの運搬中に消失しており、現行試験法案では過小評価されていることが分かった。

496 一方、ミジンコおよび魚類に対しては消毒直後でも魚類に影響を及ぼすレベルではないと推定され

497 た。また、次亜塩素酸ナトリウム単体の影響と比べて、排水に添加される際は、次亜塩素酸ナトリ

498 ウムの影響がやや緩和される傾向が見られた。

499 放流直下での排水の希釈率は 1.1~1.3 倍でほぼ排水で占められるため、放流直下での排水の影響

500 (残留塩素や塩分等に由来) が残存することが懸念される。ただし、直ぐに海域に流入するため、

501 十分な希釈を受けて影響はなくなると考えられる。

502

503 [海産生物に対する影響調査]  
504 最終放流口、放流直下、海域合流地点でそれぞれ採水し、塩分濃度を調整したうえで海産ヨコエ  
505 ビのフサゲモクズを用いた急性毒性試験を実施したところ、いずれの地点も 80%濃度まで致死影響  
506 を示さなかった。

507  
508

## 509 6. 参考文献

- 510 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
511 43-53.
- 512 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
513 EPA/833B-99/002.
- 514 3) 丸山俊朗ら (1987) 養殖ノリの生育に及ぼす塩素殺菌とし下水処理水の影響, 日本水産学会誌,  
515 53(3), 465-472.
- 516 4) 鈴木祥広ら (1996) 淡水産植物プランクトンの増殖阻害試験によるモノクロラミンと塩素殺菌  
517 下水処理水の毒性評価, 水環境学会誌 19(11), 861-870.
- 518 5) 青井透 (1998) 淡水魚に対する残留塩素の連続通水による毒性試験, 衛生工学シンポジウム論文  
519 集, 6, 71-76.
- 520 6) 山本裕史ら (2013) 下水放流水中の残留塩素に着目した毒性同定評価, 土木学会論文集 G (環境),  
521 69(7), III\_375-III\_384
- 522 7) Taylor P.A. (1993) An evaluation of the toxicity of various forms of chlorine to *Ceriodaphnia dubia*,  
523 Environ. Toxicol. Chem. 12, 925-930.
- 524 8) USEPA. (1992) Toxicity Identification Evaluation: Characterization of Chronically Toxic Effluents, Phase  
525 I. EPA/600/6-91/005F.
- 526 9) USEPA (1985) Ambient Water Quality Criteria for Chlorine- 1984EPA440/5-84-030.
- 527 10) (社)日本水産資源保護協会 (1983) 水産用水基準(改訂版)(昭和 58 年 3 月), (社)日本水産資源保護  
528 協会, 東京, pp. 24.
- 529 11) 日本海事協会、活性物質を使用するバラスト水管理システム承認の手順 (G9) 解説 (暫定版)  
530 案, <http://www.classnk.or.jp/hp/ja/activities/statutory/ballastwater/index.html>
- 531 12) USEPA (2002) Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to  
532 Freshwater and Marine Organisms, Fifth edition, EPA-821-R-02-012.
- 533 13) Añasco N.C., Koyama J., Imai S., Nakamura K. (2008) Water Air Soil Pollut (2008) 195:129-136.
- 534 14) Hiwatari T. and Kajihara T. (1988) Nippon Suisan Gakkaishi 54(1), 39-43.
- 535



L 事業場  
(下水道業)

平成 31 年 3 月時点

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

## 目次

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 1. 事業場の概要.....                              | 1  |
| 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 2  |
| (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 2  |
| (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 2  |
| 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..... | 2  |
| (1) 取組の経過の概要.....                           | 2  |
| (2) 経年変化.....                               | 3  |
| 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 3  |
| 2) 生物応答試験結果.....                            | 4  |
| 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 7  |
| (3) 藻類試験条件の比較.....                          | 8  |
| 1) 目的と方法.....                               | 8  |
| 2) 結果と考察.....                               | 9  |
| (4) 残留塩素影響調査.....                           | 11 |
| 1) 背景と目的.....                               | 11 |
| 2) 方法.....                                  | 11 |
| 3) 結果と考察.....                               | 12 |
| (5) 原因候補物質に関する考察.....                       | 17 |
| (6) 放流先における影響の推定.....                       | 18 |
| 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 19 |
| (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 19 |
| (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組.....              | 19 |
| (3) 今後の取組予定.....                            | 19 |
| (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 19 |
| (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 19 |
| 5. 本事例のまとめ.....                             | 20 |
| 6. 参考文献.....                                | 20 |

31 1. 事業場の概要

32 L 事業場は公共用下水処理場であり、処理区域人口は約 7 万 8 千人で主に生活排水が流入する。  
 33 排水処理能力は 35,900 m<sup>3</sup>/日で、標準活性汚泥法により処理され、放流直前に塩素処理を行う (表  
 34 1、図 1)。  
 35  
 36

表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                            |
|--------------------------|------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | L                                                          |
| 業種                       | 下水道業(下水道処理施設維持管理業)                                         |
| 処理区域人口                   | 約 7 万 8 千人                                                 |
| 排水処理能力                   | 35,900 m <sup>3</sup> /日 (H29 以降、41,825 m <sup>3</sup> /日) |
| 水濁法等の排水規制                | 下水道法・水濁法適用対象                                               |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 29,221(最大 100,320)(H27 時点)                                 |
| 排出放流先                    | 河川                                                         |
| 排水処理方式                   | 生物処理(標準活性汚泥法)、塩素処理                                         |
| 排水処理フロー                  | 沈殿槽での汚泥分離→反応槽での活性汚泥処理→沈殿槽での汚泥の沈殿分離→塩素処理→放流(図 1 参照)         |
| 排水処理で使用する薬剤              | 消毒剤:次亜塩素酸ナトリウム                                             |
| 排水口の数                    | 1 箇所                                                       |
| 塩素処理                     | あり(混和時間:30 分、放流時の残留塩素濃度:0.40 mg/L)                         |
| 中和処理・pH 調整               | なし                                                         |
| 海水混入                     | なし                                                         |

37

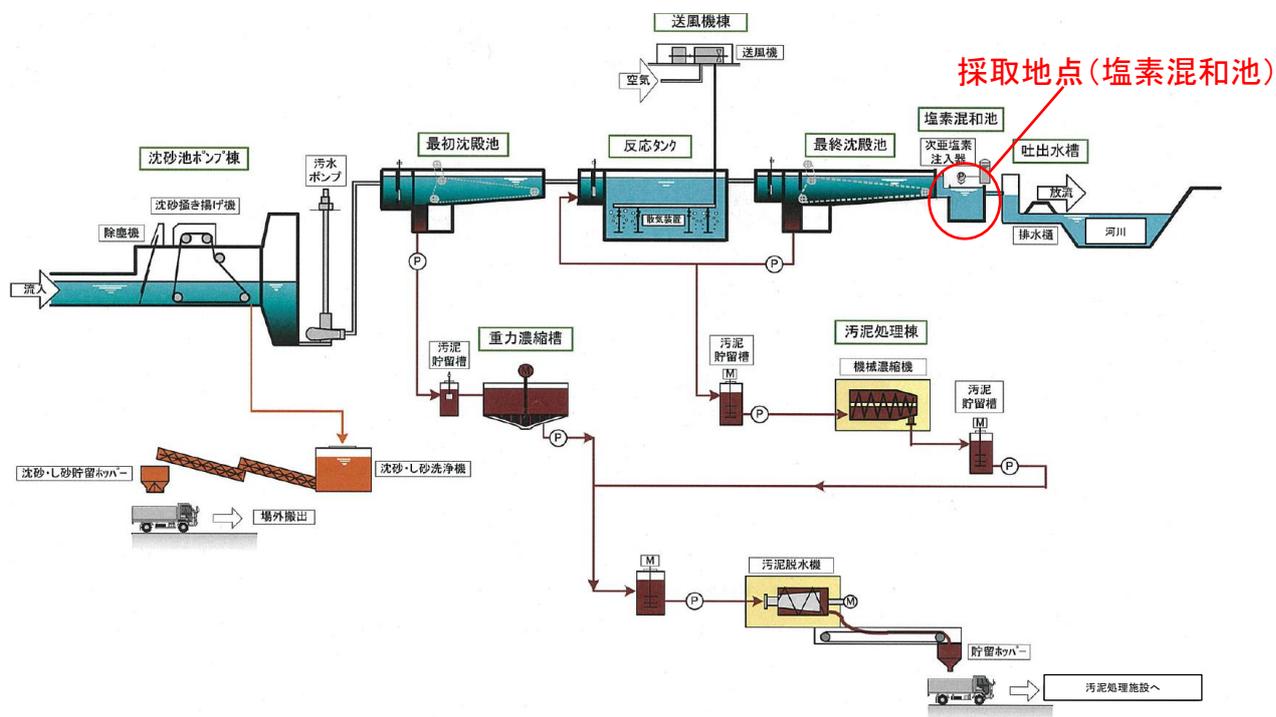


図 1 排水処理フロー

38  
 39  
 40

41 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

42 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

43 平成 25 年度環境省事業に参加した際、ミジンコに対する最大無影響濃度 (NOEC) が 5%未満 (毒  
44 性単位 TU>20) であったため。平成 25 年度事業には地方自治体より紹介があり、興味をもったた  
45 め参加した。

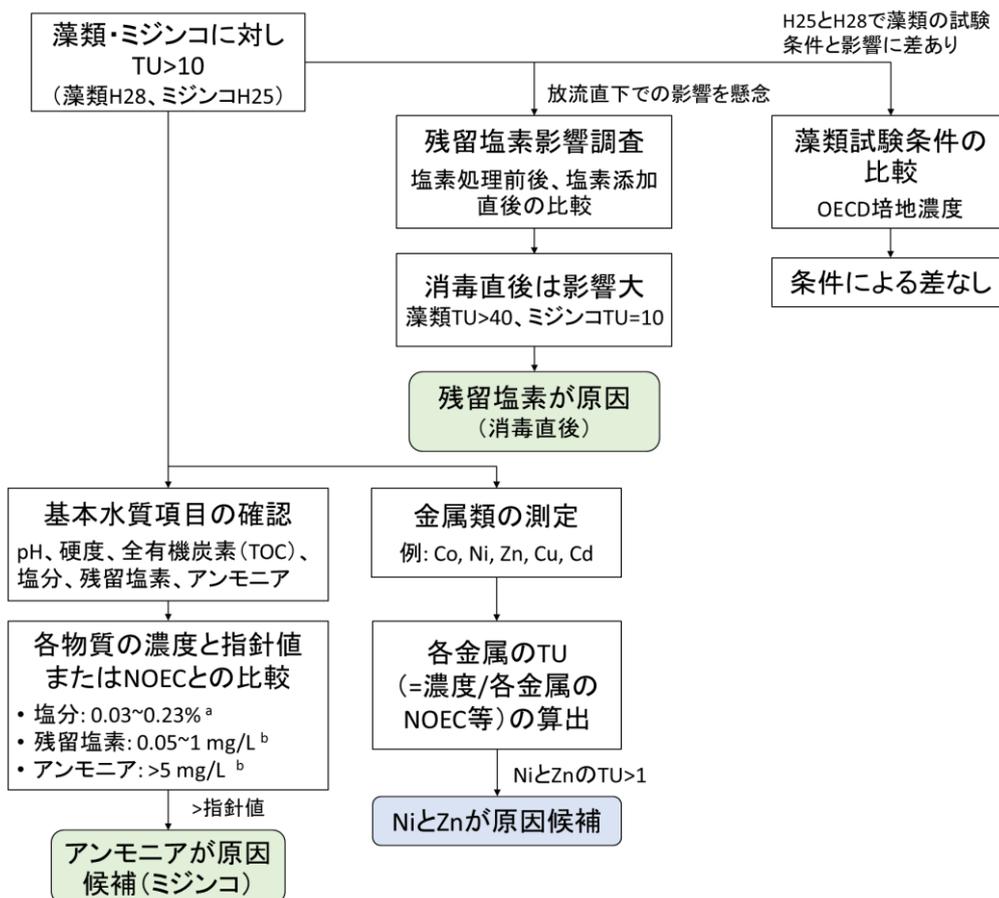
47 (2) パイロット事業以前の取組状況

48 平成 25 年度環境省事業に協力し、最終放流水の生物応答試験を実施したところ、藻類および魚  
49 類に対して最高濃度 80%でも影響を示さなかった (NOEC=80%) が、ミジンコに対しては NOEC  
50 が 5%未満 (TU>20) となった。現時点で排水規制項目ではなく、原因も不明であったため、特に  
51 影響低減対策を実施しなかった。排水処理工程、使用薬剤等にも大きな変更はなかった。

53 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

54 (1) 取組の経過の概要

55 図 2 に取組の経過をフローチャートで示した。過年度 (平成 25 年度) も含め、平成 28、29 年度  
56 に生物応答試験等を行ったところ (3. (2))、藻類に対しては平成 25 年度には影響が見られな  
57 かったが、平成 28 年度には TU>10 となる影響が示された。平成 28 年度のみ異なる藻類の希釈方法  
58 を採用しており、希釈法の違いが生物応答試験の結果に影響した可能性が懸念されたため、藻類試  
59 験における培地の希釈方法の比較を行った (3. (3))。さらに、残留塩素による影響が懸念され  
60 たため、消毒前の排水に塩素処理を施した直後に生物応答試験を実施し、消毒直後の残留塩素の影  
61 響を評価した (3. (4))。ミジンコに対しては平成 25 年度のみ TU>10 となる影響がみられたた  
62 め、藻類とともに現時点の水質測定の結果から原因候補物質の推定を行った (3. (5))。



63 図 2 L 事業場における取組経過のフローチャート  
64 a: NaCl の生物応答試験による NOEC<sup>1)</sup>, b: USEPA 毒性削減評価ガイドランスによる指針値<sup>2)</sup>  
65

66 (2) 経年変化

67 1) 採取方法、前処理方法

68 塩素混和池の最下流部より放流直前の最終放流水を採取した。表2に排水採取に関する情報をま  
 69 とめた。ひしゃくを用いて排水を採取し、採水容器（プラスチック製10L容コンテナおよび1L  
 70 容瓶）を2回程度洗ってから、気相部分（ただし取っ手部分は除く）が残らないよう満水にした。  
 71 採水後は生物応答試験と水質分析を担当する、国立環境研究所（H25、H28）および機関2（H28）  
 72 に、翌日の午前中に到着するよう冷蔵輸送した。

73 冷蔵宅配便にて試験機関に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ（目開き約60μm）でろ  
 74 過した後、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、さらに孔  
 75 径0.22μmのメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

76  
77  
78

表2 採取排水に関する情報

| 試料名          |                   | H25                      | H28                          | H29                 |
|--------------|-------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------|
| 採取地点         |                   | 塩素混和池最下流部                | 塩素混和池最下流部                    | 塩素混和池最下流部           |
| 採取日          |                   | 2013/12/17               | 2017/2/2                     | 2017/11/7           |
| 採取時間         |                   | 11:00-11:12              | 9:00-9:10                    | 9:05-9:10           |
| 採取に使用した器具・装置 |                   | 5Lポリバケツ                  | 5Lポリバケツ                      | 5Lポリバケツ             |
| 採取方法         |                   | グラブ採水 <sup>1</sup>       | グラブ採水                        | グラブ採水               |
| 状況           | 天候                | 晴れ                       | 雪                            | 晴れ                  |
|              | 気温                | 6℃                       | -2℃                          | 12.3℃               |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など)        | 色:微黄緑色<br>臭気:ほとんどなし      | 色:微黄緑色<br>臭気:ほとんどなし          | 色:微黄緑色<br>臭気:ほとんどなし |
|              | 水温                | 16.9℃                    | 14.8℃                        | 20.8℃               |
|              | pH                | 6.9                      | 6.62                         | 6.58                |
|              | COD <sup>2</sup>  | 8.6 mg/L                 | 10.6 mg/L                    | 8.3mg/L             |
|              | 残留塩素 <sup>3</sup> | 0.4 mg/L                 | 0.5 mg/L                     | 0.5 mg/L            |
|              | その他               | 濁度 <sup>2</sup> : 2 mg/L | 濁度: 1.5 mg/L<br>透視度: 100 度以上 | 透視度: 100 度以上        |

79 <sup>1</sup> 特定の時間に1回だけ採取する方法、<sup>2</sup> 水質モニタリング計による、<sup>3</sup> 簡易測定キットによる。

80  
81  
82

83 2) 生物応答試験結果

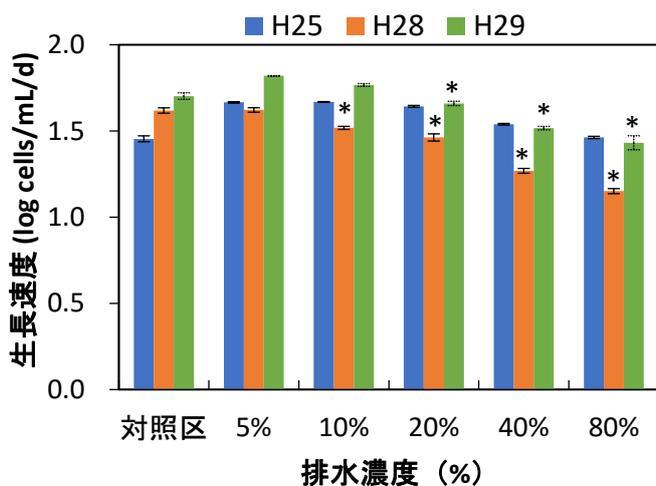
84 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 85 を各試験用水で5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 86 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では人工調製水、魚類試験では活性炭ろ過  
 87 した水道水を試験用水に用いた。平成 28 年度に機関 2 で実施した藻類生長阻害試験では、試験用  
 88 水である培地の濃度が対照区を含め全ての試験区で 20%濃度になるように調整して実施した。各  
 89 生物応答（藻類：生長速度、ミジンコ：産仔数、供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、  
 90 生存率、生存指標）について、試験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影  
 91 響濃度（NOEC (%)）を算出し、排水を NOEC にするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU  
 92（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換算した（表 3）。また、藻類の生長速度、ミジンコの産仔数につ  
 93 いては、対照区に対する阻害率を算出した。

94 藻類に対し、平成 25 年度は対照区より排水濃度区で生長速度が増加し（阻害率はマイナス）、生  
 95 長を阻害する影響はみられなかったが（図 3）、平成 28 年度に影響が増加し、NOEC は 5%(TU = 20)、  
 96 80%濃度区で生長阻害率 29%の影響がみられた。平成 29 年度は平成 28 年度と比べてやや減少し、  
 97 NOEC は 10% (TU=10)、80%濃度区での生長阻害率は 16%であった。ミジンコに対しては、平成  
 98 25 年度には濃度依存的な産仔数の減少と供試個体の死亡率の増加がみられたが（TU >20）、平成  
 99 28、29 年度は最高濃度でも影響がみられなかった（TU = 1.25、表 3、図 4）。特に平成 29 年度は排  
 100 水濃度区で対照区より産仔数が増加した。魚類に対しては平成 25 年度から継続して、ふ化率、ふ  
 101 化後生存率、生存率、生存指標（=ふ化率×ふ化後生存率）のすべての指標に対し影響はなかった  
 102（図 5）。

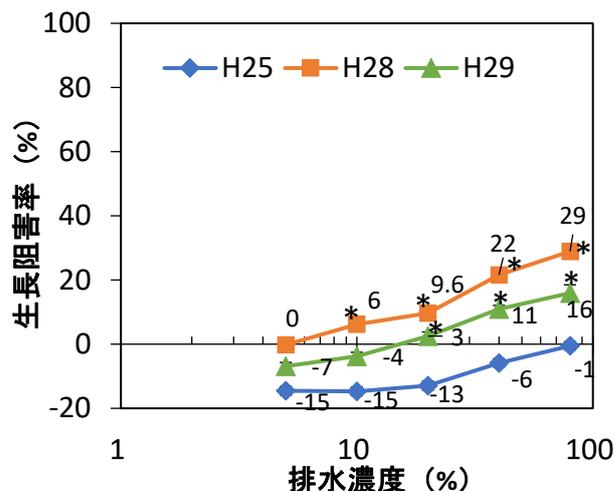
105 表 3 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC と TU (=100/NOEC)

| 調査年度 | NOEC |      |     | TU   |      |      |
|------|------|------|-----|------|------|------|
|      | 藻類   | ミジンコ | 魚類  | 藻類   | ミジンコ | 魚類   |
| H25  | 80%  | <5%  | 80% | 1.25 | >20  | 1.25 |
| H28  | 5%   | 80%  | 80% | 20   | 1.25 | 1.25 |
| H29  | 10%  | 80%  | 80% | 10   | 1.25 | 1.25 |

106 A 生長速度



107 B 生長阻害率



108 図 3 藻類生長阻害試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率

109 平均±標準偏差（n=3(Control は 6)）、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率。\*は対照区に対し  
 110 て有意差があることを示す（p<0.05）。

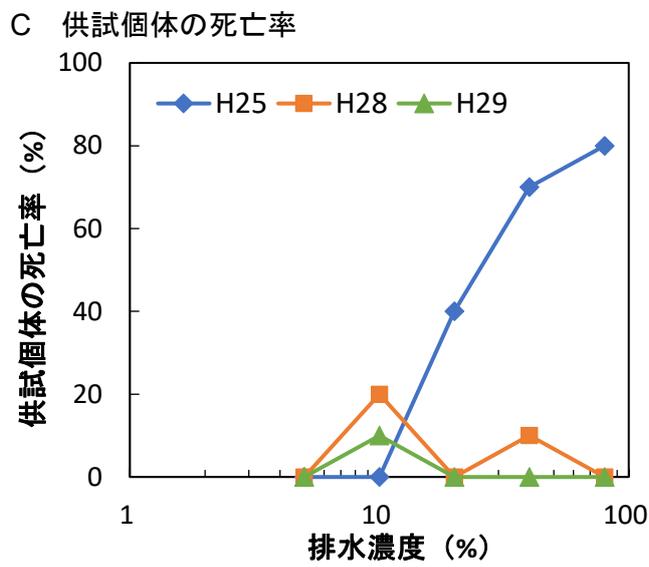
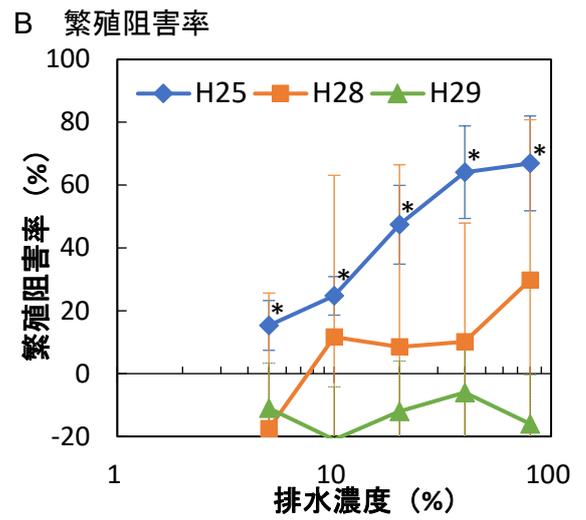
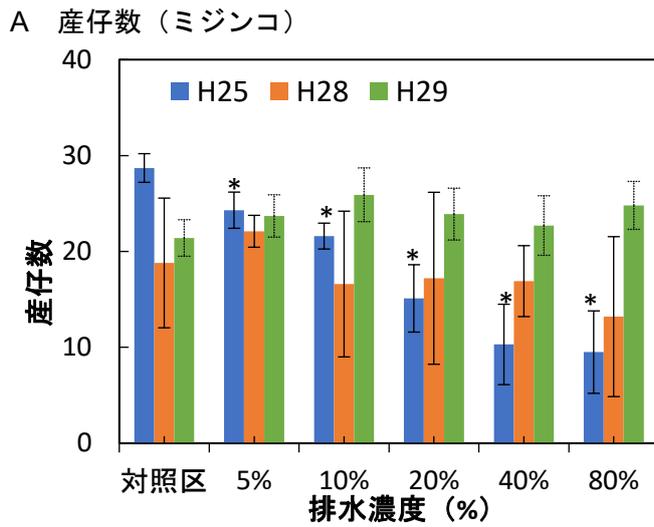


図4 ミジンコ繁殖試験結果 : A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 供試個体の死亡率

産仔数及び繁殖阻害率は平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区に対する産仔数の阻害率、\*は対照区に対して有意差があることを示す ( $p<0.05$ )。

114  
115  
116  
117

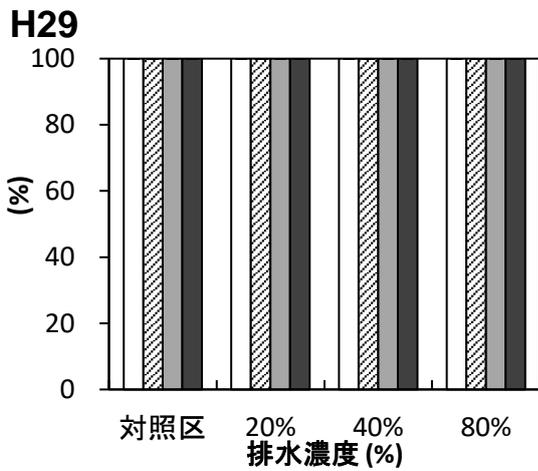
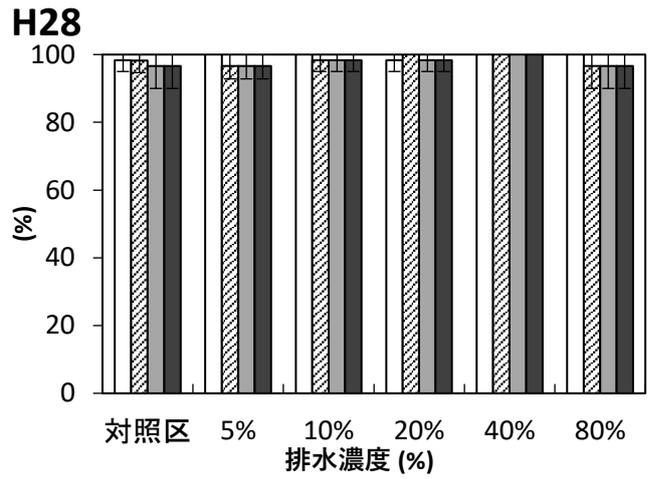
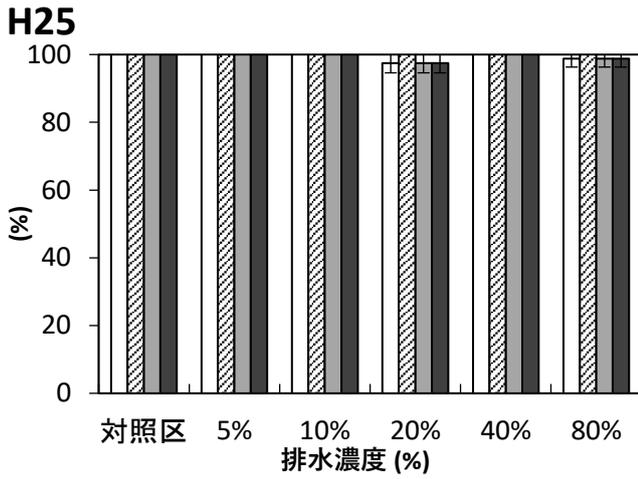


図5 魚類試験結果：□孵化率   ▨孵化後生存率   ■生存率   ■生存指標  
 平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区 (Control) に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

118  
 119  
 120

121 3) 化学分析による水質測定結果

122 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  
 123 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  
 124 気伝導度) の測定を行った。

125 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。

- 126 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- 127 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- 128 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 129 について ICP-MS を用いて測定した。
- 130 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 131 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 132 に換算した。

133  
 134 表 4 に基本水質項目の測定結果を過年度の結果とともに示した。過年度から継続して残留塩素が  
 135 0.05 mg/L を超える濃度で検出されており、米国環境保護庁 (USEPA) の毒性削減評価マニュアル  
 136 によると、ミジンコに対する影響が懸念された。しかし、平成 28 年度および平成 29 年度はミジン  
 137 コに対して影響を示さなかった (図 4、表 3)。同様に、平成 28 年度はアンモニアが USEPA の指  
 138 針値を超過していたが、ミジンコおよび魚類に対する影響は示されなかった。平成 29 年度は過年  
 139 度と比べて TOC およびアンモニアが減少していた。採取時期は全て冬季であるため、季節変動で  
 140 はなく、処理性能が改善したと考えられる。

141 金属類はすべて排水基準未満であったが (表 5)、藻類およびミジンコに対して比較的影響が強  
 142 いとされる亜鉛の濃度が平成 25 年度から継続して高いことが分かった。コバルトは平成 25 年度、  
 143 ニッケルは平成 28 年度と比べて平成 29 年度はやや減少していた。

144  
 145 表 4 基本水質項目の測定結果

| 調査<br>年度 | pH  | 溶存酸素<br>(DO) | 電気<br>伝導度 | 塩分 <sup>a</sup> | 硬度                     | 残留<br>塩素 <sup>b</sup> | TOC<br>全有機炭素 | アンモニア<br>態窒素 <sup>c</sup> |
|----------|-----|--------------|-----------|-----------------|------------------------|-----------------------|--------------|---------------------------|
|          | -   | mg/L         | mS/m      | %               | mgCaCO <sub>3</sub> /L | mg/L                  | mgC/L        | mgN/L                     |
| H25      | 7.6 | 9.65         | 81.5      | 0.04            | 97                     | <b>0.07</b>           | 10.0         | 4.7                       |
| H28      | 6.7 | 6.7          | 78        | 0.03            | 65                     | <b>0.09</b>           | 8.5          | <b>6.6</b>                |
| H29      | 6.9 | 8.96         | 74.8      | 0.04            | 63.4                   | <b>0.14</b>           | 5.6          | 0.7                       |

146 a: 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)<sup>1)</sup>

147 b: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

148 c: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

表 5 排水中の溶存金属類濃度 (µg/L)

| 調査年度 | ベリリウム  | アルミニウム      | スカンジウム | クロム          | マンガン         | 鉄           | コバルト        | ニッケル           | 銅            | 亜鉛          | ヒ素          |
|------|--------|-------------|--------|--------------|--------------|-------------|-------------|----------------|--------------|-------------|-------------|
| H25  | ND     | 5.61        |        | <b>0.151</b> | 44.1         | 18.2        | <b>2.11</b> | 18.1           | <b>8.48</b>  | <b>40.4</b> | 1.08        |
| H28  | ND     | <b>17.7</b> | ND     | 0.114        | <b>73.3</b>  | <b>40.3</b> | 0.177       | <b>22.3</b>    | 5.08         | 31.9        | 0.934       |
| H29  | ND     | 11.8        |        | 0.104        | 42.9         | 30.7        | 0.187       | 13.6           | 6.36         | 37.2        | <b>1.12</b> |
| 排水基準 |        |             |        | 2,000        | 10,000       | 10,000      |             | (1,000~2,000)* | 3,000        | 2,000       | 100         |
| 調査年度 | イットリウム | モリブデン       | ルテニウム  | 銀            | カドミウム        | インジウム       | テルル         | 白金             | 鉛            | イットリウム      | ビスマス        |
| H25  | -      | -           | -      | ND           | <b>0.038</b> | -           | -           | -              | <b>0.418</b> | -           | -           |
| H28  | 0.026  | NA          | ND     | 0.001        | 0.018        | 0.002       | ND          | ND             | 0.195        | 0.026       | -           |
| H29  | -      | -           | -      | -            | ND           | ND          | -           | -              | -            | ND          | ND          |
| 排水基準 |        |             |        |              |              | 30          |             |                |              | 100         |             |

150 ND:検出下限値未滿、\*ニッケルは一部自治体のみ基準あり（水濁法の基準ではない）。太字は各金属類の  
 151 最高濃度。  
 152  
 153

154 (3) 藻類試験条件の比較

155 1) 目的と方法

156 試験法検討案では藻類の希釈方法として表 6 および図 6 に示す 2 通りの方法が認められている。  
 157 希釈方法①は対照区に用いる OECD 培地で段階的に 2 倍希釈する方法で、希釈するほど培地濃度  
 158 が高くなる (図 6)。希釈操作が簡便であり、環境中で希釈される状態を模擬しているといえるが、  
 159 試験区ごとに培地の濃度、すなわち栄養塩や金属をキレートする EDTA の濃度が異なるので、排  
 160 水の栄養塩濃度が高い場合や、特に有害物質が金属の場合、低濃度区で有害物質の影響が緩和され  
 161 る可能性がある<sup>3)</sup>。そのため、対照区を含め試験区間で培地濃度を 20%に統一する希釈方法②が提  
 162 案され、試験法検討案にも追記された。ただし、培地濃度 20%は生長速度の試験有効性条件を満  
 163 たすものの、通常より栄養状態が低いため、有害物質の影響が過大に現れる可能性が懸念される。  
 164

165 表 6 藻類試験における希釈方法とその長所・短所

|      | 希釈方法①                                                                                                                                                      | 希釈方法②                                                                                |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 希釈方法 | Control の OECD 培地で段階的に 2 倍希釈する                                                                                                                             | Control も含め全ての濃度区において OECD 培地濃度が 20%になるように調整して希釈する                                   |
| 長所   | <ul style="list-style-type: none"> <li>希釈操作が簡便。</li> <li>環境中で希釈される状態を模擬。</li> </ul>                                                                        | すべての試験区で培地濃度が同じ。<br>→ (排水中に栄養塩類が含まれない場合) 栄養塩類濃度が全ての試験区で同じ                            |
| 短所   | <ul style="list-style-type: none"> <li>栄養塩濃度が高い排水の場合、低濃度区で対照区より生長速度が増加することがある。</li> <li>毒性物質が金属の場合、低濃度区ほど培地中の EDTA 濃度が高くなるため、金属の影響が緩和される可能性がある。</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>栄養塩濃度が一律に低いため、有害物質の影響が過大になる可能性がある。</li> </ul> |

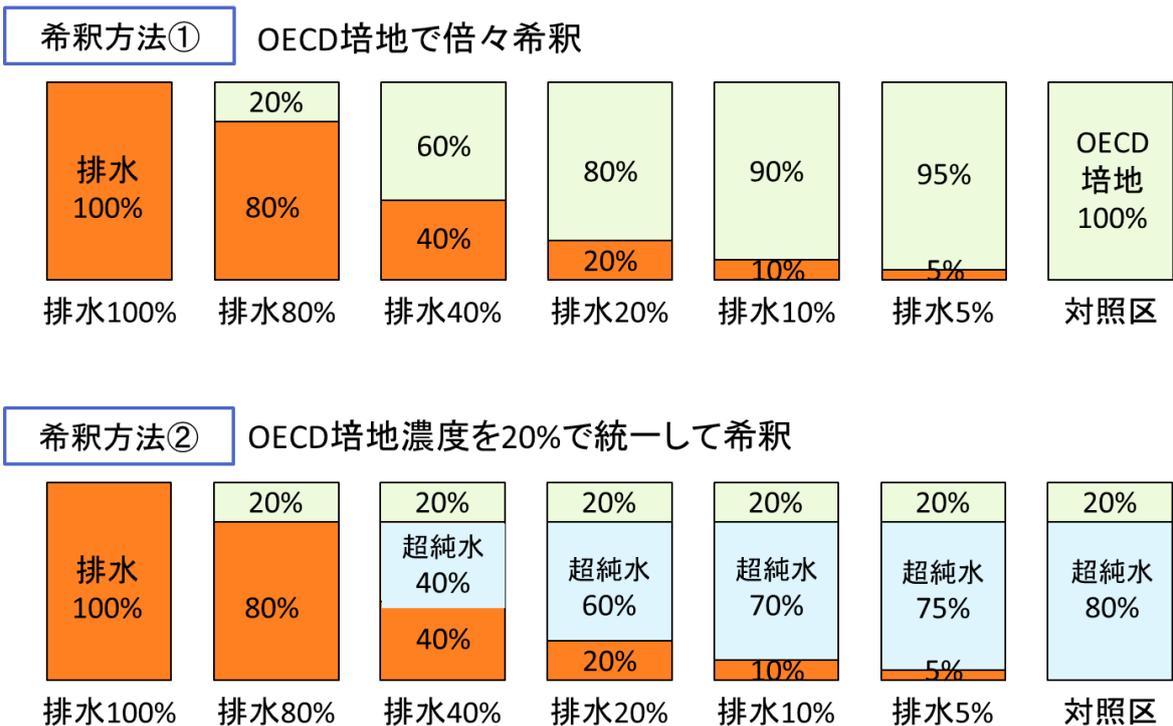
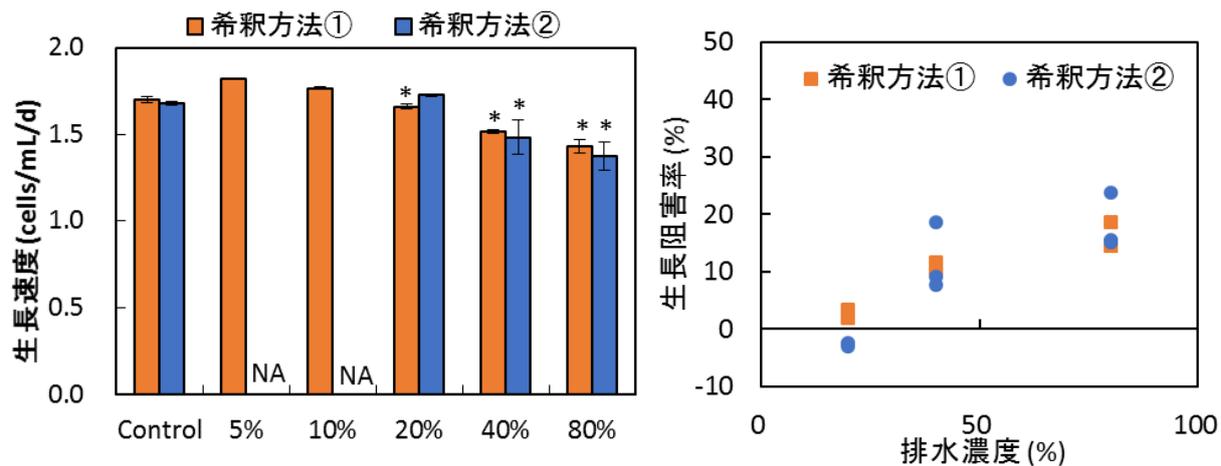


図6 藻類試験における排水希釈方法

事業場Lでは、平成25年度は希釈方法①、平成28年度は希釈方法②で試験が実施され、平成25年度は藻類に影響がみられなかったが、平成28年度は比較的緩やかな濃度反応関係がみられ、 $TU = 20$ となった。そのため、試験結果の違いに、排水水質の変動以外に、試験条件の違いが影響した可能性が懸念された。そこで平成29年度調査では、最終放流水を用いて2つの希釈方法の比較を行い、希釈方法の違いが藻類の試験結果に与える影響を評価した。

## 2) 結果と考察

図7に最終放流水を2通りの方法で希釈して藻類試験に供した結果を示す。希釈方法①の結果は図2のH29と同じものである。NOECで比較すると希釈方法①は10%、②は20%であったが、阻害率の差はわずかであった(表7)。20%濃度区では希釈方法①より②の生長阻害率が統計学的に有意に低かったが、40%および80%濃度区では希釈方法による有意な差は認められなかった。よって希釈方法による影響はほとんどないとみなせる。希釈方法②では培地濃度(栄養塩濃度)が低いため、排水中化学物質の影響が、希釈方法①より過敏にみられる可能性が考えられたが、本試験ではわずかに逆の傾向を示しており、懸念されるような差はみられなかった。したがって、本事業場における平成28年度(希釈方法②、NOEC=5%)と平成25年度および平成29年度(希釈方法①、NOEC=80%および10%)の影響の差は、希釈方法ではなく排水水質の経年変化によると考えられる。



188 図7 排水 L-2 の希釈方法による藻類の生長速度 (右) および生長阻害率 (左) の比較 :  
 189 希釈方法① (培地濃度希釈)、希釈方法② (培地濃度 20%固定)  
 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

表7 排水 L-2 の希釈方法による藻類試験結果の比較

| 試験区     | 生長速度        |             | 生長阻害率 (%) |            |
|---------|-------------|-------------|-----------|------------|
|         | 希釈方法①       | 希釈方法②       | 希釈方法①     | 希釈方法②      |
| Control | 1.70 ± 0.02 | 1.68 ± 0.01 | -         | -          |
| 20%     | 1.66 ± 0.01 | 1.72 ± 0.01 | 2.5 ± 1.3 | -2.8 ± 0.0 |
| 40%     | 1.52 ± 0.01 | 1.48 ± 0.10 | 11 ± 1    | 12 ± 1     |
| 80%     | 1.43 ± 0.04 | 1.37 ± 0.08 | 16 ± 3    | 18 ± 1     |

194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

197 (4) 残留塩素影響調査

198 1) 背景と目的

199 塩素添加は公衆衛生確保(消毒)のため広く用いられており、ある程度の残留塩素を維持するよ  
200 う運用されることが普通である。一方で、残留塩素による生物影響は多くの文献<sup>4)7)</sup>で指摘されて  
201 おり、USEPAの毒性削減評価ガイドランスには、ミジンコ等に対する影響から0.05~1 mg/Lを超過  
202 するとき生物影響が懸念されるとある<sup>8)9)</sup>。国内でも藻類とミジンコに対して強い影響を示した下  
203 水処理水の原因究明調査を行ったところ、残留塩素による影響の可能性が高いことが示された<sup>7)</sup>。  
204 米国における水生生物保全の水質クライテリアは、全残留塩素の4日平均値が淡水域では0.011  
205 mg/L、海域では0.0075 mg/Lと設定されており<sup>10)</sup>、我が国にも水産用水基準として遊離塩素の許容  
206 濃度は0.02 mg/Lであるとされている<sup>11)</sup>。そこで平成28年度の本検討会では、考える生物応答  
207 手法の活用意義の1つとして、「公衆衛生確保のための取組と水生生物保全のための取組の balan  
208 スをとることを可能にする」点が挙げられた。また、本検討会と並行して平成29年度から開催し  
209 てきたワーキンググループにおいては、排水採取後、冷蔵保存・輸送されている間(24時間以上  
210 ~36時間以内)に残留塩素が検出下限値未満に消失してしまうため、排水口近辺での影響が適切  
211 に評価されていない可能性があるとの指摘があった。

212 こうした中、下水処理場のK事業場から、放流直後の残留塩素の影響を評価したいとの希望が  
213 あったため、試験機関で排水を消毒処理し、消毒直後を模擬して試験を行うこととした。残留塩素  
214 の影響は、排水中の有機物等との副生成物によって異なる可能性もあるため、排水性状や塩素添加  
215 条件の異なる下水処理場であるK事業場においても同様の調査を行うこととした。

216 2) 方法

218 塩素処理前排水(L-1)は、経年調査で処理後排水(L-2)を採取した際に、最終沈殿池と塩素混  
219 和池の間の水路より採取した(表8、なおL-2は表1のH29と同一試料である)。試験機関到着後、  
220 L-1に対し事業場と同じ条件で塩素消毒を行い、放流直後を模擬してただちに試験に供した。放流  
221 口付近では連続放流により一定濃度が保たれていると考えられるため、なるべく試験中濃度を維持  
222 した状態で試験する必要がある。そのため、ミジンコと魚類の試験では、なるべく濃度を維持する  
223 ために24時間毎に換水し、その都度塩素消毒処理を行って試験溶液を調製した。塩素消毒剤とし  
224 て事業場から提供された次亜塩素ナトリウムを用い、事業場と同じ条件になるように、以下の手順  
225 で行った。

- 226 (1) 消毒前の排水に事業場の添加量に準じて、事業場で用いられている次亜塩素ナトリウムを  
227 添加する。
- 228 (2) 30分スターラーで緩やかに攪拌した後、残留塩素濃度(結合塩素+遊離塩素)が放流時と  
229 同じ約0.40 mg/Lであることを確認し(※)、試験に供した。
- 230 (3) 各試験濃度の残留塩素濃度を測定した(※)。
- 231 (4) 試験中の塩素濃度をなるべく維持するように、24時間毎に塩素消毒した排水で換水した(た  
232 だし藻類は換水なし)。

233 ※全塩素濃度および遊離塩素濃度は吸光光度計を用いてDPD法に基づき測定した。

234 また、比較のため次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度5%)単独の試験も行った。上記と同  
235 様にミジンコと魚類は毎日換水し試験溶液は要時調製した。

236  
237  
238  
239  
240  
241

242

表 8 採取排水に関する情報

| 試料名          |                   | L-1                 | L-2                 |
|--------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| 採取地点         |                   | 最終沈殿池と塩素混和池の間の水路    | 塩素混和池最下流部           |
| 採取日          |                   | 2017/11/7           | 2017/11/7           |
| 採取時間         |                   | 9:10-9:20           | 9:05-9:10           |
| 採取に使用した器具・装置 |                   | 5L ポリバケツ            | 5L ポリバケツ            |
| 採取方法         |                   | グラブ採水               | グラブ採水               |
| 状況           | 天候                | 晴れ                  | 晴れ                  |
|              | 気温                | 12.3℃               | 12.3℃               |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など)        | 色:微黄緑色<br>臭気:ほとんどなし | 色:微黄緑色<br>臭気:ほとんどなし |
|              | 水温                | 21.1℃               | 20.8℃               |
|              | pH                | -                   | 6.58                |
|              | COD <sup>2</sup>  | -                   | 8.3mg/L             |
|              | 残留塩素 <sup>2</sup> | -                   | 0.5 mg/L            |
|              | その他               | 透視度:100 度以上         | 透視度:100 度以上         |

<sup>1</sup> 特定の時間に 1 回だけ採取する方法, <sup>2</sup> 水質モニタリング計による

243

244

245

### 3) 結果と考察

はじめに次亜塩素酸ナトリウム単独試験結果を表 9 および図 8 にまとめた。濃度は試験開始後、24 時間後にはほぼ検出下限値未満になったため、試験溶液調製時の実測全塩素濃度で示した。藻類は最小濃度区の 0.005 mg/L (測定下限値 0.01 mg/L 未満のため、その半値とした) でも対照区に対し有意な影響がみられた。50%阻害濃度 (IC50) は 0.008 mg/L と推定された (表 6)。ミジンコは 0.11 mg/L および 0.25 mg/L では、ミジンコが 40%及び 50%死亡し、50%致死濃度 (LC50) は 0.23 mg/L と推定された。死亡率が 20%未満の 0.04~0.06 mg/L では産仔数が有意に減少した。よって繁殖の NOEC は 0.03 mg/L となった。魚類は 0.79 mg/L 以上でふ化率に有意な影響がみられた。0.79 mg/L ではふ化せず胚のまま生存していたが、0.36 mg/L ではふ化後に死亡した。そのため生存率が 0.70 mg/L で一度回復する形となった。ふ化率に対する NOEC は 0.36 mg/L、ふ化後生存率・生存率・生存指標に対する NOEC は 0.18 mg/L となった。

252

253

254

255

表 9 次亜塩素酸ナトリウムの NOEC および IC50 (mgCl<sub>2</sub>/L)

| 試験生物 | エンドポイント | NOEC (mgCl <sub>2</sub> /L) | IC50 (mgCl <sub>2</sub> /L) (95%信頼区間) |
|------|---------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 藻類   | 生長阻害    | <0.005 <sup>a</sup>         | 0.008 (0.007-0.008)                   |
| ミジンコ | 繁殖      | 0.03                        | 0.08 (0.07-0.09)                      |
|      | 致死      | 0.06                        | 0.23 (0.13-0.71)                      |
| 魚類   | ふ化率     | 0.36                        | 0.66 (0.48-0.77)                      |
|      | ふ化後生存率  | 0.18                        | 0.22 (0.18-0.29)                      |
|      | 生存率     | 0.18                        | 0.41 (0.18-0.98) <sup>b</sup>         |
|      | 生存指標    | 0.18                        | 0.22 (0.18-0.29)                      |

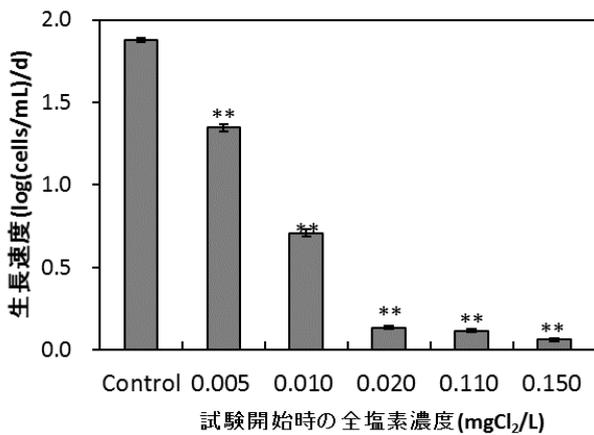
a: 検出下限値未満のため、上の濃度区 0.01 mg/L の半値とした。b: 全濃度区に基づく IC50、0.79 mg/L 以上を除外するとふ化後生存率および生存指標と同じになる。

258

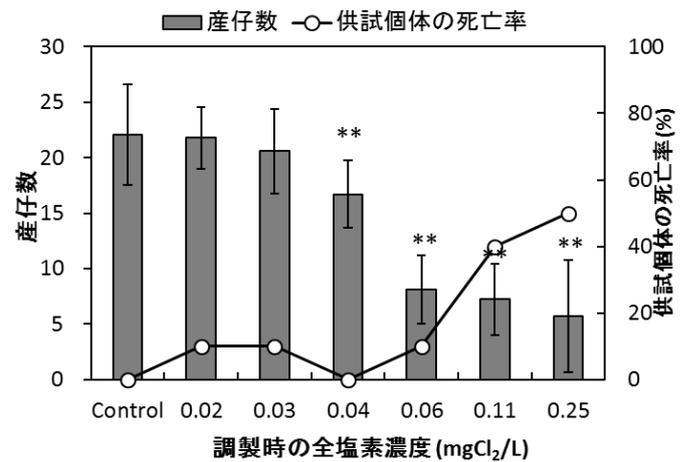
259

260

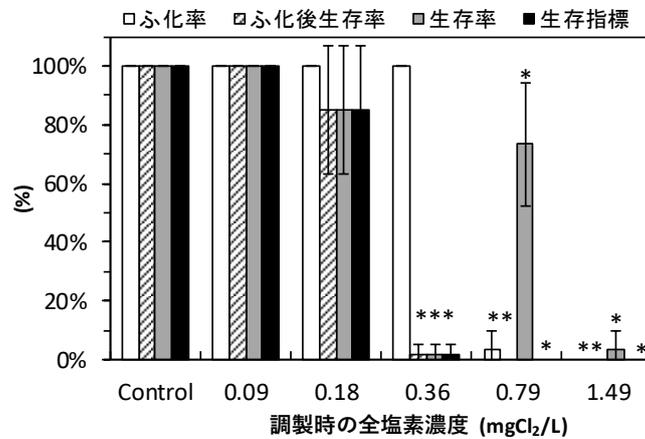
A 藻類



B ミジンコ



C 魚類



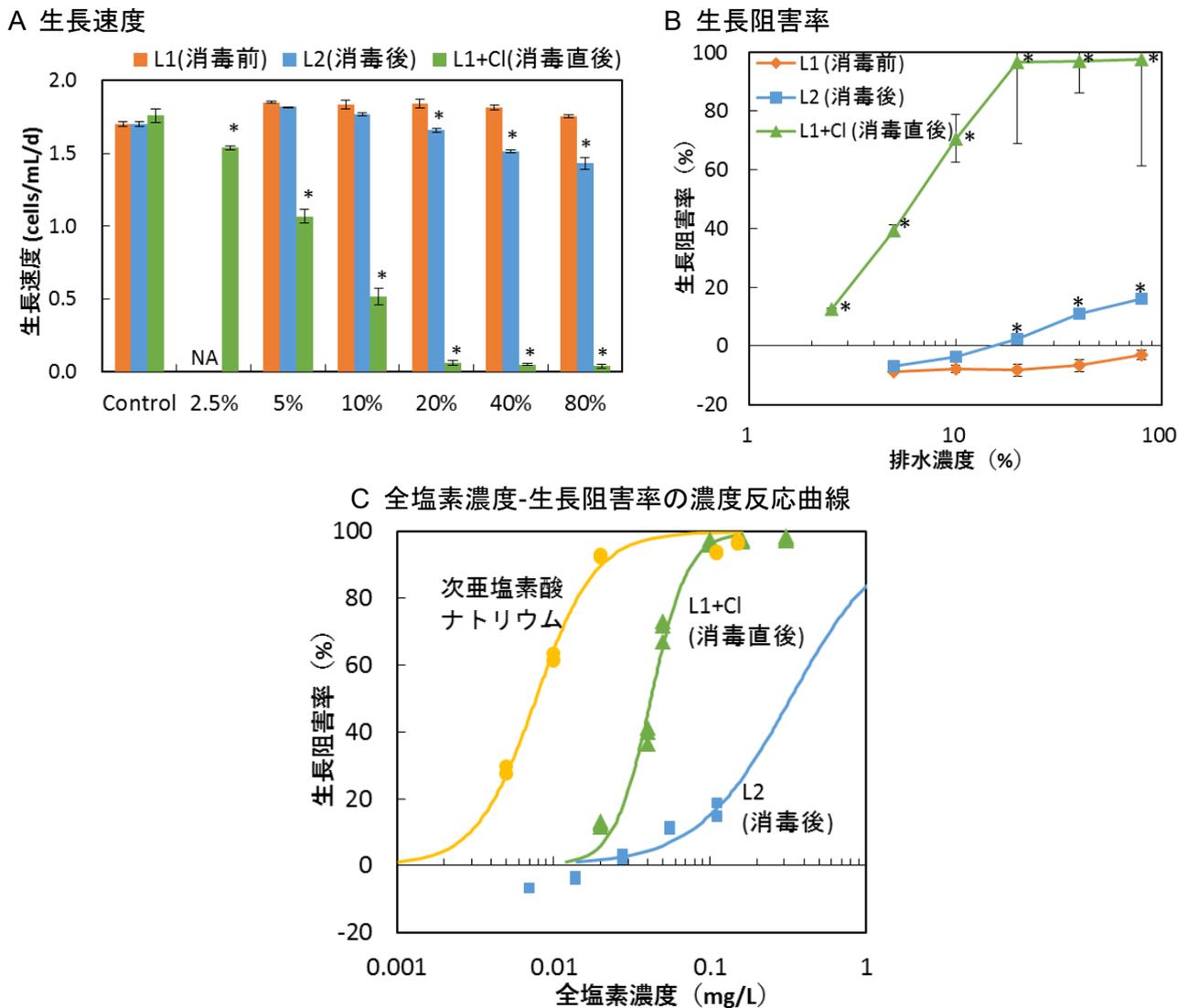
261 図 8 次亜塩素ナトリウムの生物応答試験結果 A 藻類（生長速度）、B ミジンコ（産仔数と供  
 262 試個体の死亡率）、C 魚類（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）  
 263 平均値±標準偏差。\*は対照区（Control）に対する有意差 ( $p<0.05$ ) を示す。  
 264

265 次に、表 10 に排水を塩素消毒したときの排水の NOEC とその逆数である TU、藻類とミジンコ  
 266 は IC50、図 9~11 に各生物応答試験結果まとめた。なお、消毒後排水 (L-2) の結果は経年調査の  
 267 平成 29 年度の結果と同一のものである。消毒前排水 (L-1) はすべての生物に対し影響がみられな  
 268 かったが、消毒直後を模擬した結果 (L-1+Cl)、藻類に対し  $TU>40$ 、ミジンコに対して  $TU = 10$  と  
 269 なる影響がみられた。一方、事業場で消毒処理された排水 (L-2) の TU は、藻類 10、ミジンコ 1.25  
 270 と、消毒直後より小さかった。したがって、塩素による影響は事業場からの運搬中に消失しており、  
 271 現行試験法案では過小評価されていることが分かった。  
 272  
 273

表 10 消毒前後および消毒直後排水の生物応答試験結果

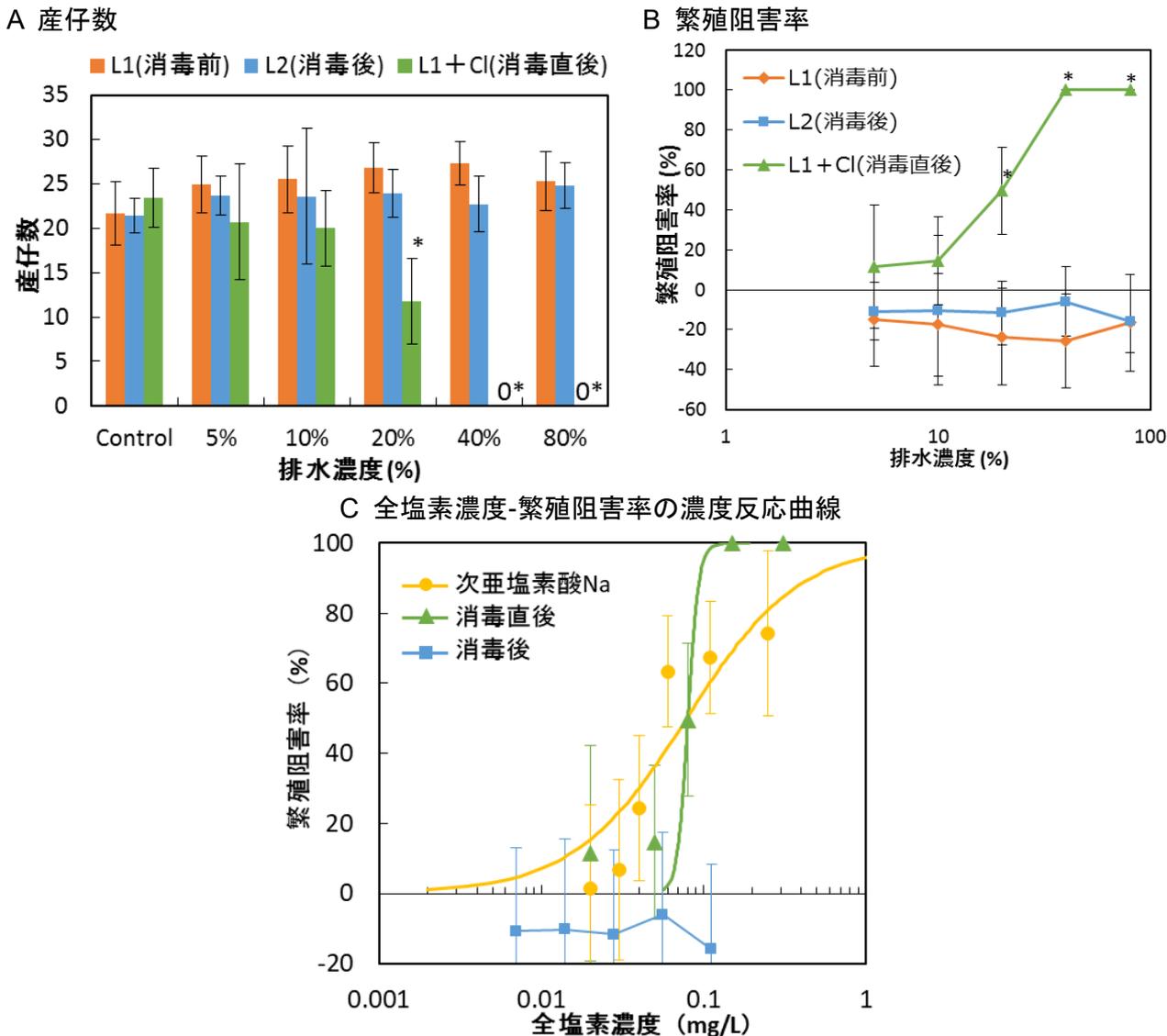
| 試料名               | 藻類    |      |      | ミジンコ |      |      | 魚類   |
|-------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
|                   | NOEC  | TU   | IC50 | NOEC | TU   | IC50 | NOEC |
| L-1 (消毒前)         | 80%   | 1.25 | >80% | 80%  | 1.25 | >80% | 80%  |
| L-2 (消毒後)         | 10%   | 10   | >80% | 80%  | 1.25 | >80% | 80%  |
| L-1+Cl (L-1 消毒直後) | <2.5% | >40  | 6.2% | 10%  | 10   | 20%  | 80%  |

274 藻類の場合、試験開始時の排水中の全塩素濃度（遊離塩素+結合塩素、いわゆる残留塩素濃度）  
 275 を横軸にとって次亜塩素ナトリウム単独試験と比べると（図9C）、同じ全塩素濃度のとき、排水に  
 276 添加したL-1+Clでは単独時よりが低減されていた。これは毒性の強い次亜塩素酸イオン（遊離塩  
 277 素）が、排水中の有機物等と反応することで消費されたためと考えられる。排水がNOECのとき  
 278 の残留塩素濃度は、消毒後排水で0.014 mg/L、消毒直後排水で<0.02 mg/L（NOEC<2.5%）であつた。  
 279



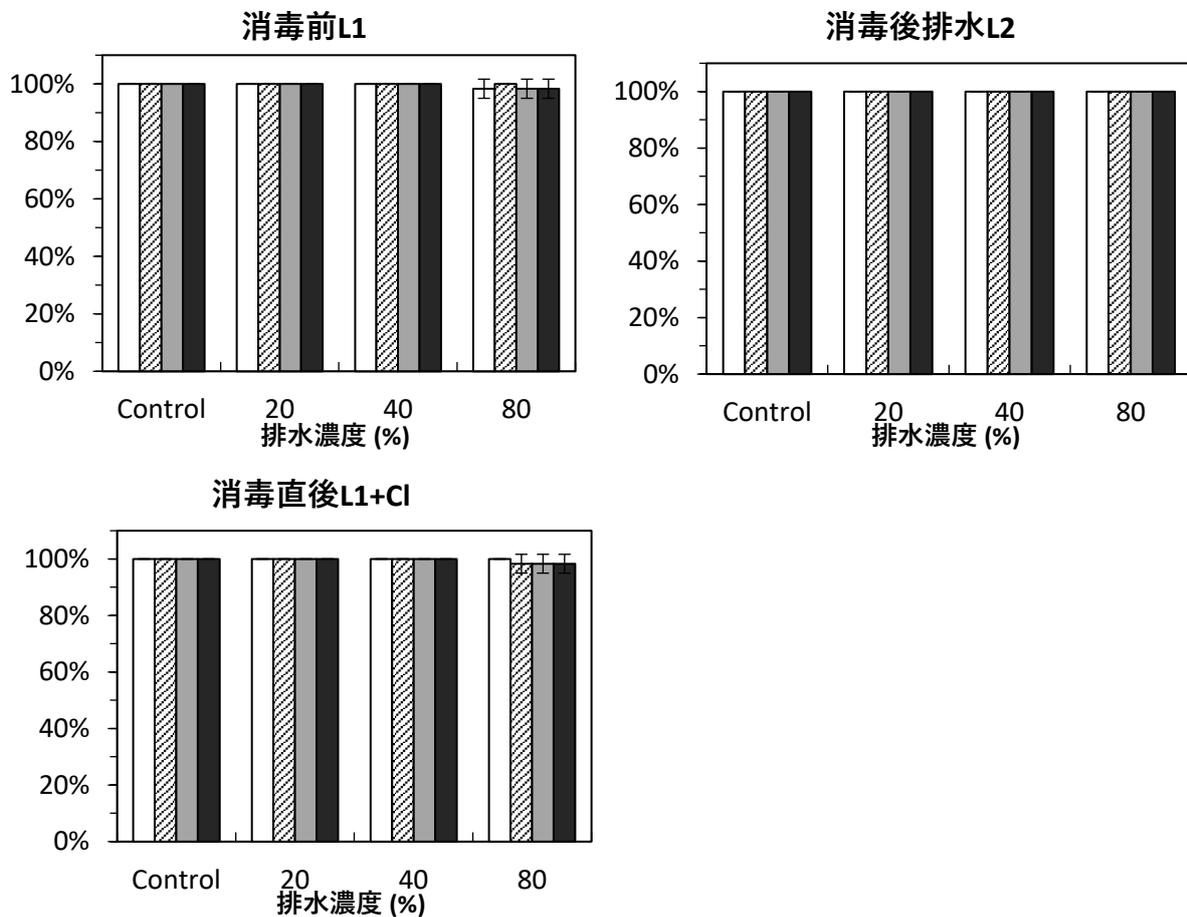
280 図9 残留塩素影響調査の藻類試験結果 A 生長速度、B 生長阻害率、C 全塩素濃度-生長阻害率  
 281 の濃度反応曲線  
 282 平均値±標準偏差（n=3, Controlはn=6）、\*は対照区（Control）に対する有意差（ $p<0.05$ ）を示す。NAは  
 283 データなし。消毒直後および消毒後排水の全塩素濃度は試験開始時の実測値。  
 284

285 一方、ミジンコへの消毒直後排水の影響は、低濃度区 (0.02-0.08 mg/L) は単独時より影響が小  
 286 さく、高濃度区 (0.15-0.31 mg/L) は影響がやや大きくなっていった (図 10C)。ミジンコ試験中は給  
 287 餌を行うため、遊離塩素はただちに消費されており、結合塩素がミジンコに対し影響を及ぼしてい  
 288 る考えられる。アンモニアと結合したクロラミン類もミジンコに対する影響が大きいという既存研  
 289 究<sup>6)</sup>があることから、排水中のアンモニア等と結合したことで、単独時よりやや毒性が増加した  
 290 と推定される。なお、排水が NOEC のときの残留塩素濃度は、消毒後排水で 0.11 mg/L、消毒直後  
 291 排水で 0.05 mg/L であった。  
 292  
 293



294 図 10 残留塩素影響調査のミジンコ試験結果 A 産仔数、B 繁殖阻害率、C 全塩素濃度-繁殖阻  
 295 害率の濃度反応曲線  
 296 平均値±標準偏差 (n=10)、\*は対照区 (Control) に対する有意差 ( $p<0.05$ ) を示す。次亜塩素酸ナトリウ  
 297 ムおよび消毒直後・消毒後排水の全塩素濃度は換水時の実測値(24 時間後の換水時には検出下限値未満)。  
 298

299 魚類に対しては消毒後排水 (L-2)、消毒直後 (L-1+Cl) とともに、消毒前排水 (L-1) と同様に最  
 300 高濃度区まで影響は示されなかった (図 11)。L-1+Cl の 80%濃度区における全塩素濃度は調製時で  
 301 0.22 mg/L であり、次亜塩素酸ナトリウム単独での NOEC (0.18 mg/L) とほぼ同程度であったため、  
 302 消毒直後でも魚類に対して影響を及ぼさなかったと考えられる。  
 303



304

305  
 306  
 307  
 308

図 11 残留塩素影響調査の魚類試験結果：□ふ化率   ▨ふ化後生存率   ■生存率   ■生存指標  
 (平均値±標準偏差, n=4)

309 以上の結果により、L 事業場における消毒直後 (残留塩素 0.40 mg/L) の状況を模擬した場合、  
 310 消毒後排水を採取したものと比べて、藻類およびミジンコに対して残留塩素による影響がみられた。  
 311 したがって、残留塩素による影響は事業場からの運搬中に消失しており、現行試験法案では過小評  
 312 価されていることが分かった。一方、魚類に対しては消毒直後でも魚類に影響を及ぼすレベルでは  
 313 ないと推定された。

314 次亜塩素酸ナトリウム単体では、藻類に対し 0.005 mg/L (推定) でも阻害率 28% の影響があった。  
 315 ミジンコに対する NOEC は 0.03 mg/L、魚類に対する NOEC は 0.18 mg/L であった。消毒直後を模  
 316 擬した排水の NOEC における残留塩素濃度は、藻類 < 0.02 mg/L、ミジンコ 0.05 mg/L、魚類 0.22 mg/L  
 317 であり、排水に添加されることで次亜塩素酸ナトリウムの影響がやや緩和される傾向が見られた。  
 318

319 (5) 原因候補物質に関する考察

320 L 事業場では、平成 25、28、29 年度の 3 回の調査において、平成 25 年度はミジンコ、平成 29  
 321 年度は藻類に対し TU>10 となる影響がみられたが、ミジンコに対する影響は平成 28 年度以降低減  
 322 した。平成 29 年度にミジンコに対する影響が観察されなかった原因の一つとして、過去 2 回に比  
 323 べてアンモニア濃度が大きく低減したことが挙げられる。ニッケルおよび亜鉛は、排水中濃度を各  
 324 金属の生物応答試験で得られた NOEC (国環研データ) で割った TU を求めると、すべて 1 を超過  
 325 していたため、原因候補物質として挙げられる (表 11)。しかし、平成 28 年度以降、ミジンコに  
 326 対する影響は観察されていないため、排水中の有機物によってニッケルおよび亜鉛の影響が緩和さ  
 327 れていると考えられる。

328 (4) の残留塩素影響調査より、塩素消毒前は藻類に対する影響がみられなかったが、消毒後に  
 329 影響が増加したことが分かった。よって藻類に対する影響の原因物質候補として残留塩素が挙げら  
 330 れる。ミジンコに対しても消毒直後は TU = 10 の影響を示すと推定された。次亜塩素酸ナトリウム  
 331 の単独試験で得られた NOEC で排水中濃度を割った TU を求めると (表 11)、すべて 1 を超過して  
 332 いた。しかし (4) でも述べたとおり、残留塩素による影響は冷蔵輸送中に減衰したり、排水中の  
 333 有機物等との反応によって変化したりするため、次亜塩素酸ナトリウム単独試験時より排水中では  
 334 影響が緩和されている可能性があることに留意する。

335 各物質の TU および TU の合計値は、いずれも排水の TU とは正の相関がなく、経年変化の原因  
 336 はニッケル、亜鉛、残留塩素では説明できない可能性がある。これらの物質による影響を裏付ける  
 337 ためには、残留塩素の場合、チオ硫酸ナトリウムを添加、金属類の場合、キレート剤を添加して、  
 338 影響が消失するか確認することが考えられる。

339

340

表 11 排水中の Cu、Zn、残留塩素の TU (=濃度/NOEC) および排水の TU(=100/NOEC)

| 年度  | 藻類               |                  |                              |                  |       | ミジンコ             |                  |                              |                  |       |
|-----|------------------|------------------|------------------------------|------------------|-------|------------------|------------------|------------------------------|------------------|-------|
|     | TU <sub>Ni</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>塩素<sup>a</sup></sub> | TU <sub>合計</sub> | 排水 TU | TU <sub>Ni</sub> | TU <sub>Zn</sub> | TU <sub>塩素<sup>a</sup></sub> | TU <sub>合計</sub> | 排水 TU |
| H25 | 2.4              | 2.7              | 14                           | 19               | 1.25  | 20               | 3.0              | 2.3                          | 26               | >20   |
| H28 | 2.9              | 2.1              | 18                           | 23               | 20    | 25               | 2.4              | 3.0                          | 30               | 1.25  |
| H29 | 1.8              | 2.4              | 28                           | 32               | 10    | 15               | 2.8              | 4.7                          | 23               | 1.25  |

341

342

343

a: NOEC は 0.005 mg/L 未満であるため、仮に 0.005 mg/L を用いた。

344 (6) 放流先における影響の推定

345 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表 12 に排水量と放流先河川水量との関係  
 346 をまとめた。排水の影響が最大になるときを想定するため、10 年間の観測データ (2007 年-2016  
 347 年) から低水流量1 (Q<sub>1</sub>)、濁水流量2 (Q<sub>2</sub>)、7 日間移動平均の最小値3 (Q<sub>3</sub>) に対する、日平均排水  
 348 量 V の希釈率を計算 ((Q<sub>x</sub>+V)/V) したところ、3.4~7.2 倍であった。TU は排水を無影響濃度にす  
 349 るために必要な希釈率を意味するが、消毒直後は藻類 TU>40、ミジンコ TU=10 であり、これらの  
 350 希釈率より大きい。残留塩素の影響は流下するにつれて減衰すると考えられるが、単純に希釈効果  
 351 だけで考えると、放流先においても藻類及びミジンコに対する影響が残存する可能性がある。

352 塩素添加は公衆衛生確保のため広く用いられており、ある程度の残留塩素レベルを維持するよう  
 353 運用されることが普通であるが、水生生物に対する影響から過剰にならないようにバランスを取る  
 354 ことが重要である。

355  
356

表 12 排水量と河川流量との関係

| 河川流量 Q                                       |      | 平均排水量 V           |                   | 希釈率                   | 排水量比                  |
|----------------------------------------------|------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| m <sup>3</sup> /s                            |      | m <sup>3</sup> /d | m <sup>3</sup> /s | (Q <sub>x</sub> +V)/V | V/(Q <sub>x</sub> +V) |
| 低水流量の最小値 Q <sub>1</sub>                      | 2.11 | 29,221            | 0.34              | 7.2                   | 14%                   |
| 濁水流量の最小値 Q <sub>2</sub>                      | 1.09 |                   |                   | 4.2                   | 24%                   |
| 7Q <sub>10</sub> Q <sub>3</sub> <sup>a</sup> | 0.82 |                   |                   | 3.4                   | 29%                   |

<sup>a</sup> 10 年に一度の 7 日間移動平均の最小値 (米国 WET 試験より)

357  
358

1 一年を通じて 275 日はこれを下らない流量、25%点

2 一年を通じて 355 日はこれを下らない流量、3%点

3 10 年に一度の 7 日間連続平均の最小値。7Q<sub>10</sub> といって米国排水規制において排水希釈率を算出するのに使用される指標の 1 つ。

#### 359 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

##### 360 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 361 ・ 放流水の藻類、ミジンコへの有害性が塩素添加のみに起因することから、下水浄化施設  
362 において複合毒性を持つような物質の流入や生合成が起こっていない（あるいは、無害化さ  
363 れている）ことを確認できたと理解している。
- 364 ・ 残留塩素による影響は懸念していたものの、本事業により、藻類に対してはわずかな残留塩  
365 素で影響が出るのが判明した。何らかの対策が必要であり、すぐに取り組めることとして  
366 は、大腸菌群数や生物学的酸素要求量（BOD）に注意しながら出来るだけ残留塩素濃度を低  
367 下させることが必要と感じた。
- 368 ・ 一方、現在、放流水質について BOD や大腸菌群数に厳しい管理目標値が設定されており、残  
369 留塩素濃度を低下させにくい状況となっている。放流先環境への影響を考慮し、放流水質と  
370 環境影響緩和についてのバランスが重要と感じた。
- 371 ・ もし、残留塩素濃度を限りなく低濃度に維持するのであれば、処理施設の計画や事業場規制  
372 の仕組みについても再考していくことが望ましいと思った。
- 373 ・ また、本事業により、排水中の有機物による緩衝作用を受けることで重金属類の影響が緩和  
374 されることがわかった。
- 375 ・ 今回の試験にて、放流水中の残留塩素により藻類に悪影響が出るとの結果だったが、現在の  
376 残留濃度 0.4 mg/L は水道水中の残留塩素濃度と大差はなく、特段添加濃度が高濃度であると  
377 は感じない。むしろ水道水中の残留塩素の濃度（0.1~0.4mg/L）でも藻類の EC50 をはるかに  
378 上回っていることに驚いた。
- 379 ・ 自然河川への直接放流であるため、排水中の有機物のみならず、自然由来の有機物や河川底  
380 質などの影響により、希釈と併せて速やかに遊離塩素の毒性は軽減されることが期待される  
381 ことから、公共用水域への影響は最小限であると考えられる。
- 382 ・ 今回のスポット的な採水試験では有害性は残留塩素に起因するという結果であったが、これ  
383 が通年的な放流水に共通した結果なのかどうかについては、さらなる知見収集の必要がある  
384 と考える。
- 385 ・ 放流先水質への影響を比較検討するためには、放流量と河川流量との比較だけではなく放  
386 流先河川水の試験を行うことで、より実態に即したデータがとれたと思われる。

##### 388 (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組

389 特段なし  
390 (理由)

- 391 ・ 生物応答試験は下水道法、水質汚濁防止法における規制項目ではなく、実施の根拠がないた  
392 め。
- 393 ・ 藻類への有害性が塩素添加による物であると示されたから。

##### 395 (3) 今後の取組予定

- 396 ・ 放流先河川への悪影響を軽減し、環境にやさしい下水道を目指すため、まずは、可能な範囲  
397 でもなるべく残留塩素濃度を低下できるように調整していきたい。

##### 399 (4) 試験結果の活用・情報発信等

- 400 ・ 環境報告書、CSR 報告書等の対外的な情報発信はなし。
- 401 ・ 試験結果は放流先河川への悪影響を軽減していくことに活用する予定。

##### 403 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 404 ・ 実際は、試験にかかるコストが一番の課題。今後、生物応答試験を普及させていくには、事  
405 業場の負担を軽減させていく必要があると思われる。コストの問題が解決すれば、事業場の  
406 特性により 1 回/年~4 回/年程度の頻度が妥当と考える。

407 [生物応答試験法の技術的な課題]

- 408 ・ 残留塩素濃度の運搬中の消失による過少評価が課題であり、試験方法の検討が必要と思われ

409 る。  
410 ・ 生物試験を行う際には、安定飼育環境の整備が最も重要となるが、直営での実施には、人員・  
411 ノウハウ・施設面からも課題が多く、現状で導入は現実的ではない。

412 [原因究明調査や影響低減対策を実施する際の課題]

413 ・ 今回、当事業場の生物影響は塩素添加に起因すると示されたため、添加量の低減という解決  
414 策を簡単に見つけられたが、複合毒性等による影響であった場合、下水処理場のような外部  
415 流入水の影響を多分に受ける施設においては、原因究明と対策は非常に困難であると感じた。

416 [改善の提案、要望等]

417 試験法の普及のため、以下のことが必要。⇒国立環境研究所リスク評価化学事業連携オフィス生  
418 態毒性標準拠点にて試験生物の分譲、試験法の実習セミナー、GLP 機関の指導等を実施している。

- 419 ・ 安価かつ高精度の生物試験を行える受託機関の養成
- 420 ・ 事業場で試験を実施する場合には、国立環境研究所にて使用している試験生物の供与
- 421 ・ 環境調査研修所等での、WET 試験の実地研修の実施

422

## 423 5. 本事例のまとめ

424 [経年変化]

425 平成 25、28、29 年度に試験した結果、藻類に対して、平成 25 年度は影響を示さなかったが  
426 (NOEC=80%)、平成 28、29 年度は TU=20、10 の影響が示された。ミジンコに対しては平成 25  
427 年度に TU>20 の影響が示されたが、平成 28 年度以降は影響を示さなくなった (NOEC=80%)。魚  
428 類に対しては平成 25 年度から継続して影響はなかった。藻類に対する原因候補物質として残留塩  
429 素が推定された。

430

431 [藻類試験条件の比較]

432 L 事業場排水を用いて、藻類試験において 2 つの希釈方法を比較した結果、対照区に用いる培地  
433 で倍々希釈する方法と、培地濃度をすべて 20% に統一する方法による明確な差はみられなかった。

434

435 [残留塩素影響調査]

436 L 事業場における消毒直後 (残留塩素 0.40 mg/L) の状況を模擬した場合、消毒後排水を採取し  
437 たものと比べて、藻類およびミジンコに対して残留塩素による影響が確認された。したがって、残  
438 留塩素による影響は事業場からの運搬中に消失しており、現行試験法案では過小評価されているこ  
439 とが分かった。一方、魚類に対しては消毒直後でも魚類に影響を及ぼすレベルではないと推定され  
440 た。また、次亜塩素酸ナトリウム単体の影響と比べて、排水に添加される際は、次亜塩素酸ナトリ  
441 ウムの影響がやや緩和される傾向が見られた。

442 放流先の環境影響を考えると残留塩素濃度を低減することが望ましいが、大腸菌濃度などの公衆  
443 衛生確保とのバランスを取ることが重要であるとの課題が示された。

444

445

## 446 6. 参考文献

- 447 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
448 43-53.
- 449 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
450 EPA/833B-99/002.
- 451 3) 澤井ら (2013) 排水の希釈方法が藻類生長阻害試験の結果に及ぼす影響, 第 16 回日本水環境学  
452 会シンポジウム講演集, p.97.
- 453 4) 丸山俊朗ら (1987) 養殖ノリの生育に及ぼす塩素殺菌とし下水処理水の影響, 日本水産学会誌,  
454 53(3), 465-472.
- 455 5) 鈴木祥広ら (1996) 淡水産植物プランクトンの増殖阻害試験によるモノクロミンと塩素殺菌  
456 下水処理水の毒性評価, 水環境学会誌 19(11), 861-870.
- 457 6) 青井透 (1998) 淡水魚に対する残留塩素の連続通水による毒性試験, 衛生工学シンポジウム論文  
458 集, 6, 71-76.

- 459 7) 山本裕史ら (2013) 下水放流水中の残留塩素に着目した毒性同定評価, 土木学会論文集 G (環境),  
460 69(7), III\_375-III\_384
- 461 8) Taylor P.A. (1993) An evaluation of the toxicity of various forms of chlorine to *Ceriodaphnia dubia*,  
462 Environ. Toxicol. Chem. 12, 925-930.
- 463 9) USEPA. (1992) EPA/600/6-91-005F.
- 464 10) USEPA (1985) Ambient Water Quality Criteria for Chlorine- 1984EPA440/5-84-030.
- 465 11) (社)日本水産資源保護協会 (1983) 水産用水基準(改訂版)(昭和 58 年 3 月), (社)日本水産資源保護  
466 協会, 東京, pp. 24.



M 事業場  
(廃棄物処理業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |   |
|----|---------------------------------------------|---|
| 1  |                                             |   |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1 |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1 |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1 |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1 |
| 6  | 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..... | 2 |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2 |
| 8  | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 2 |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法.....                          | 2 |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 3 |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 5 |
| 12 | 4) 原因候補物質に関する考察.....                        | 6 |
| 13 | (3) 放流先における影響の推定.....                       | 6 |
| 14 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 7 |
| 15 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 7 |
| 16 | (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組.....              | 7 |
| 17 | (3) 今後の取組予定.....                            | 7 |
| 18 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 7 |
| 19 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 7 |
| 20 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 7 |
| 21 | 6. 参考文献.....                                | 7 |
| 22 |                                             |   |
| 23 |                                             |   |

24 1. 事業場の概要

25 M 事業場は廃棄物の埋立処分場であり、浸出水を排水処理し河川放流している。排水は調整槽  
26 から2系統に分かれ、それぞれ同様の排水処理（表1）が行われた後、排水口から放流される。

27  
28

表1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                              |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| 事業場ID                    | M                                            |
| 業種                       | 廃棄物処理業                                       |
| 主な製造品目等                  | なし(廃棄物の埋立処分場)                                |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 該当なし                                         |
| 生産工程のフロー                 | 該当なし                                         |
| 利用水源                     | なし                                           |
| 水濁法等の排水規制                | 廃棄物処理法・技術基準(水濁法適用対象外)                        |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 270(最大1000):1系 130(最大300)、2系 140(最大700)      |
| 排出放流先                    | 河川                                           |
| 排水処理方式                   | 生物処理、凝集沈殿、砂ろ過、活性炭処理                          |
| 排水処理フロー                  | 前処理沈殿→生物処理→硝化脱窒→凝集沈殿→砂ろ過・活性炭処理→<br>放流        |
| 排水処理で使用<br>する薬剤          | 凝集剤(塩化第二鉄)、中和剤(水酸化ナトリウム、塩酸、硫酸)、メタノー<br>ル、リン酸 |
| 排水口の数                    | 1箇所                                          |
| 塩素処理                     | なし                                           |
| 中和処理                     | あり                                           |
| 海水混入                     | なし                                           |

29  
30

31 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況

32 (1) 事業への応募（取組の実施）理由

33 生物応答試験に関わる情報収集のため。

34

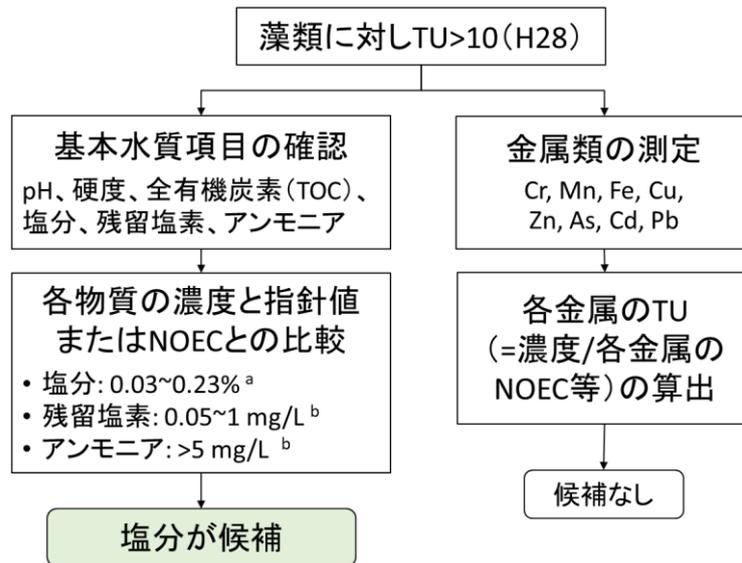
35 (2) パイロット事業以前の取組状況

36 特に実施なし

37 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

38 (1) 取組の経過の概要

39 図1に取組の経過をフローチャートで示した。平成28年度に生物応答試験等を行ったところ、  
40 藻類はすべての排水濃度で対照区と比べて濃度依存的に生長速度が低下し、NOEC は 5%未満、  
41 TU>20 となった。水質測定の結果から原因候補物質の推定を行ったが、事業者による継続調査  
42 の希望がなかったため平成28年度で調査を終了した。  
43



44  
45  
46  
47  
48  
49

図1 M事業場における取組経過のフローチャート

a: NaClの生物応答試験によるNOEC<sup>1)</sup>

b: 米国環境保護庁(USEPA)毒性削減評価ガイドンスによる指針値<sup>2)</sup>

50 (2) 生物応答試験による排水評価

51 1) 採取方法、前処理方法

52 事業場には2つの排水処理システムと1つの排水口がある。排水口からの処理水の採取が難しいため、それぞれの排水処理システムから処理水を採取し、排水量比(およそ3:7)に基づいて混合したものを試験した。表2に各調査で用いた排水の採取に関する情報をまとめた。ステンレス製バケツおよびポリバケツを用いて排水を採取し3:7で混合してから、採水容器(プラスチック製10L容コンテナおよび1L容瓶)を2回程度洗ってから、気相部分(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担当する、機関2および国立環境研究所に、翌日の午前中に到着するように冷蔵輸送した。

59 冷蔵宅配便にて機関2および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ(目開き約60μm)でろ過した後、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、さらに孔径0.22μmのメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

61

表 2 採取排水に関する情報

| 試料名              |                | M                              |
|------------------|----------------|--------------------------------|
| 採取地点             |                | 1 系水処理施設放流ピット<br>2 系水処理施設放流ピット |
| 採取日              |                | 2016/12/14                     |
| 採取時間             |                | 11:00-11:30                    |
| 採取に使用した<br>器具・装置 |                | ステンレスバケツ<br>・ポリバケツ             |
| 採取方法             |                | グラブ採水                          |
| 状況               | 天候             | 曇り                             |
|                  | 気温             | 12℃                            |
| 排水の<br>性状        | 外観(色、<br>臭気など) | 無色<br>無臭                       |
|                  | 水温             | 12.8℃                          |
|                  | pH             | 7.77                           |
|                  | DO             | 8.98 mg/L                      |

63

64

65

## 2) 生物応答試験結果

66

67

68

69

70

71

72

73

74

生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水を各試験用水で5～80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では人工調製水、魚類試験では活性炭ろ過した水道水を試験用水に用いた。藻類生長阻害試験では、試験用水である培地の濃度が対照区を含め全ての試験区で20%濃度になるように調整して実施した。各生物応答（藻類：生長速度、ミジンコ：産仔数、供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、試験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、排水をNOECにするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換算した。また、藻類の生長速度、ミジンコの産仔数については対照区に対する阻害率を算出した。

75 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU を表 3 にまとめた。藻類は排水濃  
 76 度の増加に従って生長速度が減少し、最低濃度 5%まで対照区と比べて有意に減少した (図 2)。よ  
 77 って NOEC は 5%未満、 $TU > 20$  となった。ミジンコに対しては最高濃度 80%で供試個体が 40%死  
 78 亡し、産仔数も対照区と比べて有意に減少した (図 3)。よって NOEC は 40% ( $TU = 2.5$ ) となった。  
 79 魚類に対してはふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標の全指標について最高濃度 80%でも影響  
 80 はなかった (図 4)。

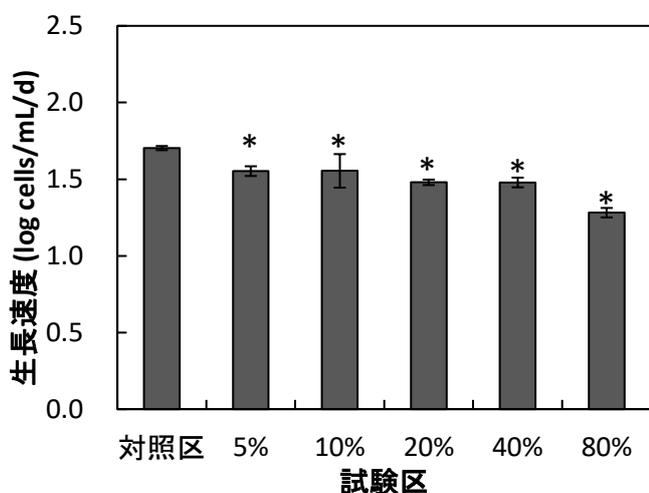
81  
82

表 3 各生物に対する NOEC および TU

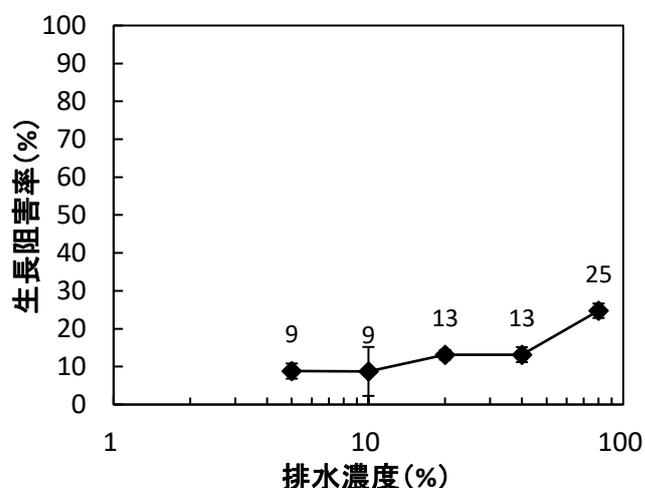
| NOEC (%) |      |    | TU (=100/NOEC) |      |      |
|----------|------|----|----------------|------|------|
| 藻類       | ミジンコ | 魚類 | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |
| <5       | 40   | 80 | >20            | 2.5  | 1.25 |

83

A 生長速度



B 生長阻害率



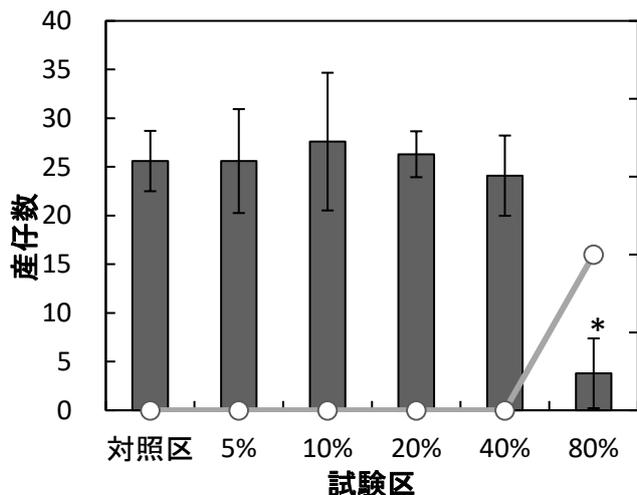
84

図 2 藻類生長阻害試験結果 : A 生長速度、B 生長阻害率

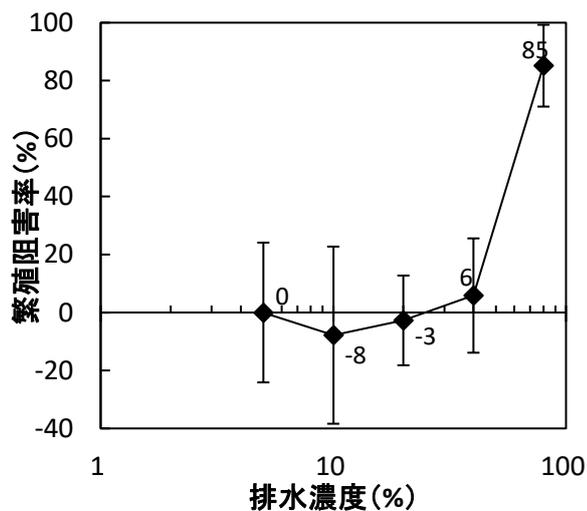
85 平均±標準偏差 (n=3 (対照区は 6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区に対し  
 86 て有意差があることを示す ( $p < 0.05$ )。

87

A 産仔数および供試個体の死亡率



B 繁殖阻害率



88

図 3 ミジンコ繁殖試験結果 : A 産仔数および供試個体の死亡率、B 繁殖阻害率

89 平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区に対する産仔数の阻害率、\*は対照区に対して有意差がある  
 90 ことを示す ( $p < 0.05$ )。

91

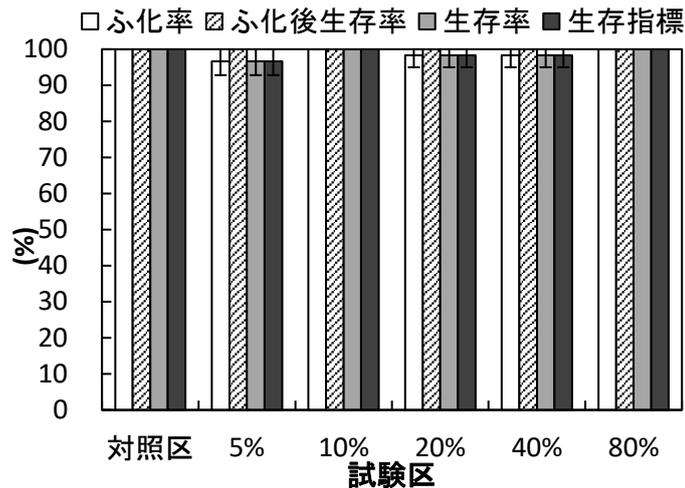


図4 魚類試験結果（ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）  
平均±標準偏差（n=4）、\*は対照区（Control）に対して有意差があることを示す（p<0.05）

### 3) 化学分析による水質測定結果

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（電気伝導度）の測定を行った。

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。

- ・ 全有機炭素 TOC：JIS K 0102 22.1 により測定
- ・ アンモニア：JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- ・ 金属類：親水性 PTFE メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過後、適宜希釈した試料について ICP-MS を用いて測定した。
- ・ 硬度：親水性 PTFE メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）でろ過後、適宜希釈した試料について 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（CaCO<sub>3</sub> mg/L）に換算した。

表4に基本水質項目の測定結果をまとめた。塩分濃度が0.27%と高く、参考までに塩化ナトリウムを用いた試験と比べると、藻類およびミジンコに対する塩化ナトリウム（塩分濃度）のNOECを大きく超過しているため、塩分による藻類およびミジンコへの影響が懸念される。

測定した金属類はすべて排水基準を満たしていた（表5）。

表4 基本水質項目の測定結果

| pH <sup>a</sup> | 溶存酸素<br>mg/L | 電気伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア態窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----------------|--------------|---------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------------|
| 8.0             | 9.4          | 522           | 0.27                 | 255                          | <0.02                     | 4.6          | <0.1                           |

a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

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)<sup>1)</sup>

c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイドランス<sup>2)</sup>)

表5 排水中の溶存金属類濃度 (μg/L)

| 試料名  | クロム   | マンガ    | 鉄      | 銅     | 亜鉛    | ヒ素    | カドミウム | 鉛     |
|------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M    | 0.314 | 0.453  | 12.2   | 0.626 | 5.06  | 0.465 | 0.041 | 0.124 |
| 排水基準 | 2,000 | 10,000 | 10,000 | 3,000 | 2,000 | 100   | 30    | 100   |

124 (3) 原因候補物質に関する考察

125 本排水は藻類に対し TU>20、ミジンコに対し TU=2.5 となる影響がみられた。現時点での水質測  
 126 定結果 (表 4、表 5) からは原因候補物質として、藻類及びミジンコに対しては塩分が挙げられる。  
 127  
 128

129 (4) 放流先における影響の推定

130 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表 6 に排水量と放流先河川水量 (放流地点  
 131 より下流約 800m 地点での平成 21 年度観測データ) との関係をもとめた。排水の影響が最大にな  
 132 るときを想定するため、最も平均河川流量が小さい春季平均値に対する、平均排水量の希釈率は  
 133 5.8 倍、最大排水量の希釈率は 1.6 倍であった。最も平均河川流量が大きい夏季でも平均排水量の  
 134 希釈率は 17.2 倍であった。TU は排水を無影響濃度にするために必要な希釈率を意味するが、藻類  
 135 に対する TU は>20、ミジンコは 2.5 であり、藻類の TU はこれらの排水希釈率より大きい。よっ  
 136 て、単純に河川水による希釈効果だけで考えると、放流先においてミジンコへの影響は無視でき  
 137 と考えられるが、藻類に対する影響は残存する可能性がある。  
 138  
 139

表 6 排水量と河川流量との関係

|      | 河川流量<br>m <sup>3</sup> /s | 排水量               |       |                   |       | 希釈率       |           | 排水量比      |           |
|------|---------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|      |                           | m <sup>3</sup> /d |       | m <sup>3</sup> /s |       | -         |           | %         |           |
|      |                           | 平均                | 最大    | 平均                | 最大    | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 |
| 春季流量 | 0.0181                    | 270               | 1,000 | 0.003             | 0.012 | 5.8       | 1.6       | 17        | 64        |
| 夏季流量 | 0.0536                    |                   |       |                   |       | 17.2      | 4.6       | 6         | 22        |

140

141 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

142 (1) 試験結果についての受け止め・感想

143 パイロット事業により初めて生物応答試験の結果が分かった。今後、必要があれば参考にする。

144

145 (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組

146 試験結果を受けて特に実施した取組みはない。

147

148 (3) 今後の取組予定

149 排水基準に適合しているため、現時点では試験結果を受けて今後予定している取組みはない。

150

151 (4) 試験結果の活用・情報発信等

152 排水基準に適合しているため、試験結果を活用する予定はない。

153

154 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

155 ・ 事業場排水の場合、少なからず生物応答試験において影響は出ると考えられる。放流後の影  
156 響の程度をどのように評価するかが課題と考える。

157 ・ 影響低減対策をどの程度すればよいのか判断が難しい。

158

159

160 5. 本事例のまとめ

161 M 事業場の排水は 20 倍希釈しても藻類に対する影響がみられ、原因候補要因として現時点で塩分  
162 が挙げられた。排水の放流先河川における希釈率は 5.8 倍（春季平均流量/平均排水量）であり、放流  
163 先においても藻類に対する影響が残存する可能性がある。

164

165

166 6. 参考文献

167 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),  
168 43-53.

169 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,  
170 EPA/833B-99/002.



N 事業場  
(ごみ処理業)

平成 31 年 3 月時点

# 目次

|    |                                             |   |
|----|---------------------------------------------|---|
| 1  |                                             |   |
| 2  | 1. 事業場の概要.....                              | 1 |
| 3  | 2. パイロット事業への応募（取組の実施）理由・以前の取組状況.....        | 1 |
| 4  | (1) 事業への応募（取組の実施）理由.....                    | 1 |
| 5  | (2) パイロット事業以前の取組状況.....                     | 1 |
| 6  | 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..... | 2 |
| 7  | (1) 取組の経過の概要.....                           | 2 |
| 8  | (2) 生物応答試験による排水評価.....                      | 2 |
| 9  | 1) 採取方法、前処理方法、試験機関.....                     | 2 |
| 10 | 2) 生物応答試験結果.....                            | 3 |
| 11 | 3) 化学分析による水質測定結果.....                       | 5 |
| 12 | 4) 原因候補物質に関する考察.....                        | 6 |
| 13 | 5) 放流先における影響の推定.....                        | 6 |
| 14 | 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題.....             | 7 |
| 15 | (1) 試験結果についての受け止め・感想.....                   | 7 |
| 16 | (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組.....              | 7 |
| 17 | (3) 今後の取組予定.....                            | 7 |
| 18 | (4) 試験結果の活用・情報発信等.....                      | 7 |
| 19 | (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題.....          | 7 |
| 20 | 5. 本事例のまとめ.....                             | 7 |
| 21 | 6. 参考文献.....                                | 7 |
| 22 |                                             |   |
| 23 |                                             |   |

24 1. 事業場の概要

25 N 事業場は市町村の一般廃棄物処理施設であり、一日 150-326 トンの廃棄物を焼却処分してい  
 26 る。事業場内で生じる工程内排水、生活系排水、ごみ収集車の洗車排水に加えて、最終処分場の浸  
 27 出水や近隣の市民プール水が合流して、排水処理施設で生物処理・塩素処理された後、河川放流さ  
 28 れる。雨天時には、最終処分場の浸出水を含む雨水が排水量の 70%を占める場合がある。

30 表 1 事業場の業種・排水処理情報

|                          |                                                                          |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 事業場 ID                   | N                                                                        |
| 業種                       | ごみ処理業                                                                    |
| 主な製造品目等                  | なし(一般廃棄物処理施設)                                                            |
| 生産工程で使用する<br>主な原料・薬剤     | 該当なし                                                                     |
| 生産工程のフロー                 | 該当なし                                                                     |
| 利用水源                     | 上水                                                                       |
| 水濁法等の排水規制                | 水濁法適用対象                                                                  |
| 平均排水量(m <sup>3</sup> /日) | 412(最大 650)(工場排水 98、生活排水 25、洗車排水 63、埋立地浸出水<br>166、プール水 60)               |
| 排出放流先                    | 河川                                                                       |
| 排水処理方式                   | 生物処理(標準活性汚泥法)、凝集沈殿、塩素処理                                                  |
| 排水処理フロー                  | 原水槽→活性汚泥処理→凝集沈殿→塩素処理→放流                                                  |
| 排水処理で使用<br>する薬剤          | 凝集剤(硫酸アルミニウム、カチオン性高分子凝集剤、アニオン性高分子<br>凝集剤)、消毒剤(有機塩素系水処理剤)、pH 調整(水酸化ナトリウム) |
| 排水口の数                    | 1 箇所                                                                     |
| 塩素処理                     | あり                                                                       |
| 中和処理                     | あり(pH 調整)                                                                |
| 海水混入                     | なし                                                                       |

31  
32

33 2. パイロット事業への応募(取組の実施)理由・以前の取組状況

34 (1) 事業への応募(取組の実施)理由

35 排水の安全性を確認することで、市民からの信頼が高まり、施設の環境対策のPRにもつながる。  
 36 生態影響が確認された場合には、施設更新の際の検討対象となる(平成 28 年度時点)。

37  
38

(2) パイロット事業以前の取組状況

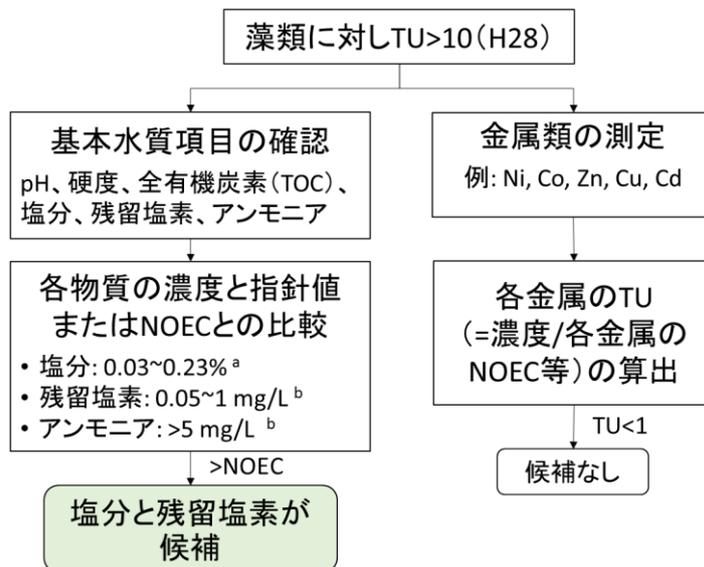
39 最終処分場の周辺地下水の安全確認調査として市民要望に基づき、変異原性試験(エームズ試験)  
 40 及び発光細菌の発光阻害試験(マイクロトックス)を実施したが、毒性は示されなかった。

41  
42  
43

44 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

45 (1) 取組の経過の概要

46 平成 28 年度に生物応答試験等を行ったところ、藻類に対する NOEC は 5%、TU は 20 となっ  
 47 た。ミジンコおよび魚類に対しては最高濃度 80%でも影響がみられなかった。水質測定の結果  
 48 から原因候補物質として塩分及び残留塩素が挙げられたが、平成 29~30 年度中の継続調査は特  
 49 に行わなかった。  
 50



51  
52  
53  
54  
55

図 1 N 事業場における取組経過のフローチャート

a: NaCl の生物応答試験による NOEC<sup>1)</sup>、b: USEPA 毒性削減評価ガイドランスによる指針値<sup>2)</sup>

56 (2) 生物応答試験による排水評価

57 1) 採取方法、前処理方法、試験機関

58 排水は行政による排水基準項目測定が実施されている最終放流口より採取した(表 2)。ステン  
 59 レス製ひしゃくを用いて排水を採取し、採水容器(プラスチック製 10 L 容コンテナおよび 1 L 容  
 60 瓶)を 2 回程度洗ってから、気相部分(ただし取っ手部分は除く)が残らないよう満水にした。採  
 61 水後は生物応答試験と水質分析を担当する、機関 2 および国立環境研究所に、翌日の午前中に到着  
 62 するよう冷蔵輸送した。  
 63  
 64

表 2 採取排水に関する情報

| 試料名          |            | N           |
|--------------|------------|-------------|
| 採取地点         |            | 最終放流口       |
| 採取日          |            | 2017/1/26   |
| 採取時間         |            | 11:00-11:30 |
| 採取に使用した器具・装置 |            | ステンレス製ひしゃく  |
| 採取方法         |            | グラブ採水       |
| 状況           | 天候         | 晴れ          |
|              | 気温         | 9.8℃        |
| 排水の性状        | 外観(色、臭気など) | 無色透明、微塩素臭   |
|              | 水温         | 13.3℃       |
|              | pH         | 6.88        |
|              | 透明度        | 30 度以上      |

65 冷蔵宅配便にて機関 2 および国立環境研究所に搬入された事業場排水は、ナイロンメッシュ（目  
 66 開き約 60 μm）でろ過した後、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  
 67 のために、さらに孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過してから試験に供した。

68  
 69 **2) 生物応答試験結果**

70 生物応答試験は「生物応答を用いた排水試験（検討案）」（以下、試験法検討案）に基づき、排水  
 71 を各試験用水で 5~80%に希釈し、藻類生長阻害試験、ミジンコ繁殖試験、魚類胚仔魚期毒性試験  
 72 を実施した。藻類試験では OECD 培地、ミジンコ試験では人工調製水、魚類試験では活性炭ろ過  
 73 した水道水を試験用水に用いた。藻類生長阻害試験では、試験用水である培地の濃度が対照区を含  
 74 め全ての試験区で 20%濃度になるように調整して実施した。各生物応答（藻類：生長速度、ミジン  
 75 コ：産仔数、供試個体の死亡率、魚類：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標）について、試  
 76 験用水を用いた対照区と比べて統計的に有意な差のない最大無影響濃度（NOEC (%)）を算出し、  
 77 排水を NOEC にするのに必要な希釈倍率に相当する毒性単位 TU（Toxic unit=100/NOEC(%)）に換  
 78 算した。また、藻類の生長速度、ミジンコの産仔数については対照区に対する阻害率を算出した。

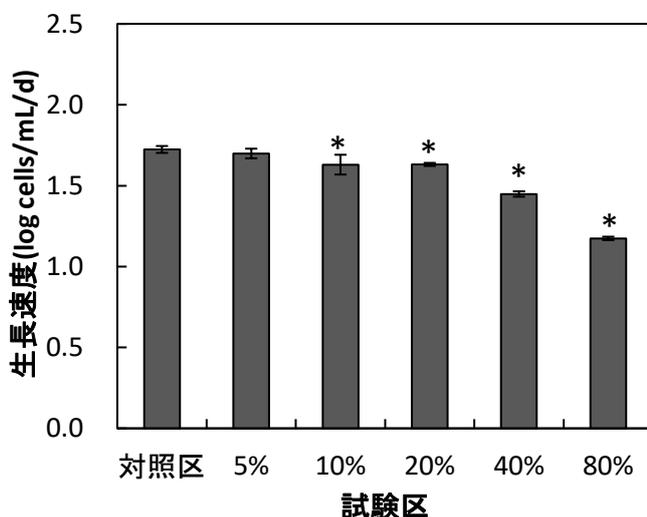
79 各生物に対する最大無影響濃度 NOEC とその逆数である TU を表 3 にまとめた。藻類は排水濃  
 80 度の増加に従って生長速度が減少し、排水濃度 10%まで対照区と比べて有意に減少した（図 2）。  
 81 よって NOEC は 5%、TU は 20 となった。ミジンコは 80%濃度区において対照区に対する有意差は  
 82 示されなかった（NOEC=80%）が、産仔数がやや低下していた（図 3、阻害率 18%）。魚類に対し  
 83 ては、すべての指標で最高濃度 80%でも影響はなかった（図 4）。

84  
 85 **表 3 各生物に対する NOEC および TU**

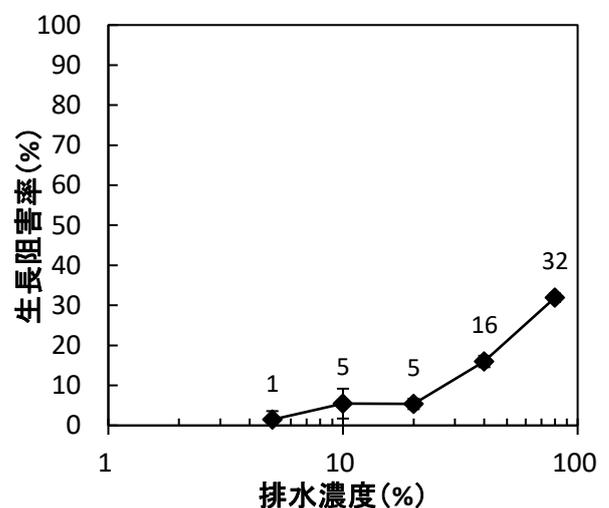
| NOEC (%) |      |    | TU (=100/NOEC) |      |      |
|----------|------|----|----------------|------|------|
| 藻類       | ミジンコ | 魚類 | 藻類             | ミジンコ | 魚類   |
| 5        | 80   | 80 | 20             | 1.25 | 1.25 |

86

**A 生長速度**



**B 生長阻害率**



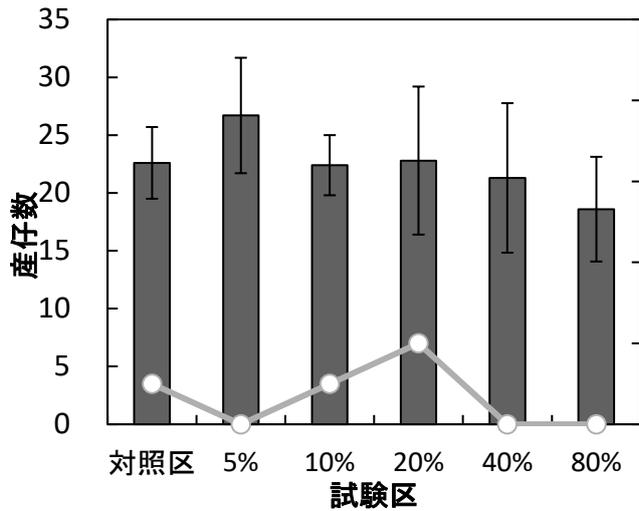
87

**図 2 藻類生長阻害試験結果：A 生長速度、B 生長阻害率**

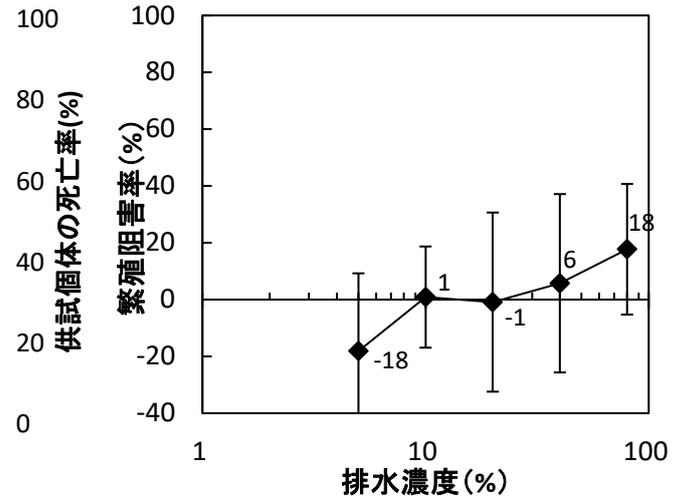
88 平均±標準偏差 (n=3 (対照区は 6))、生長阻害率は対照区に対する生長速度の阻害率、\*は対照区 (Control)  
 89 に対して有意差があることを示す (p<0.05)。

90

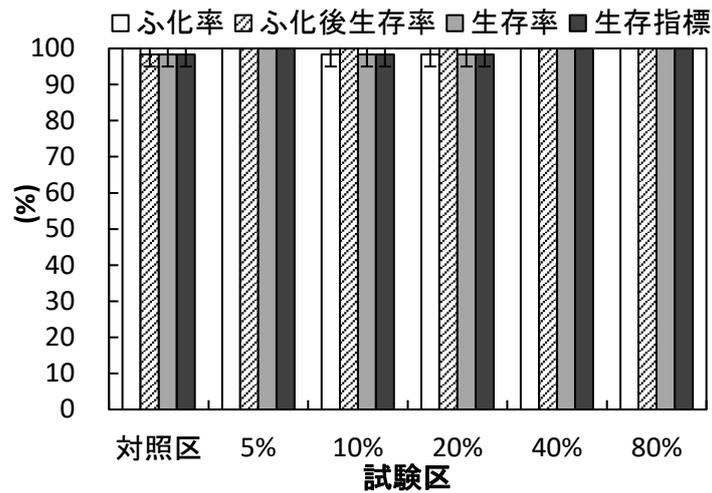
A 産仔数および供試個体の死亡率



B 繁殖阻害率



91 図3 ミジンコ繁殖試験結果：A 産仔数および供試個体の死亡率、B 繁殖阻害率  
 92 平均±標準偏差 (n=10)、繁殖阻害率は対照区に対する産仔数の阻害率、\*は対照区に対して有意差がある  
 93 ことを示す (p<0.05)。  
 94



95 図4 魚類試験結果 (ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標)  
 96 平均±標準偏差 (n=4)、\*は対照区に対して有意差があることを示す (p<0.05)  
 97  
 98  
 99  
 100

101 3) 化学分析による水質測定結果

102 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  
 103 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  
 104 気伝導度) の測定を行った。

105 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。

- 106 ・ 全有機炭素 TOC : JIS K 0102 22.1 により測定
- 107 ・ アンモニア : JIS K 0102 42.1, 42.3 により測定
- 108 ・ 金属類 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料  
 109 について ICP-MS を用いて測定した。
- 110 ・ 硬度 : 親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過後、適宜希釈した試料に  
 111 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 (CaCO<sub>3</sub> mg/L)  
 112 に換算した。

114 表 4 に基本水質項目の測定結果をまとめた。塩分濃度が 0.08 とやや高く、参考までに塩化ナト  
 115 リウムを用いた試験と比べると、藻類に対する塩化ナトリウム (塩分濃度) の NOEC (0.06%) を  
 116 やや超過していたため、塩分による藻類への影響が懸念される。さらに、残留塩素が 0.10 mg/L と高  
 117 く、米国環境保護庁 (USEPA) の毒性削減評価ガイダンスによると、藻類およびミジンコに対する  
 118 影響が懸念されたが、ミジンコに対する影響は示されなかった。

119 金属類はすべて排水基準を満たしていたが (表 5)、ニッケルが 2.47 μg/L 検出されており、ミジ  
 120 ンコに対する影響が懸念されるレベル (塩化ニッケルを用いた単独試験によるニッケルの NOEC  
 121 は約 0.90 μg/L) をやや超過していたが、ミジンコへの影響は示されなかった。排水の硬度および有  
 122 機物濃度が高いため、ニッケルの影響を緩和する作用が働いたと考えられる。

123  
124 表 4 基本水質項目の測定結果

| pH <sup>a</sup> | 溶存<br>酸素<br>mg/L | 電気<br>伝導度<br>mS/m | 塩分 <sup>b</sup><br>% | 硬度<br>mgCaCO <sub>3</sub> /L | 残留塩素 <sup>c</sup><br>mg/L | TOC<br>mgC/L | アンモニア態<br>窒素 <sup>d</sup><br>mgN/L |
|-----------------|------------------|-------------------|----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------|------------------------------------|
| -               |                  |                   |                      |                              |                           |              |                                    |
| 7.2             | 9.6              | 175               | 0.08                 | 330                          | 0.10                      | 3.1          | < 0.1                              |

125 a: pH 排水基準: 5.8~8.6 (海域以外)

126 b: 塩化ナトリウムの 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)<sup>1)</sup>

127 c: 0.05~1 mg/L を超過するとき生物 影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

128 d: 5 mgN/L を超過するとき生物影響が懸念される (USEPA 毒性削減評価ガイダンス<sup>2)</sup>)

129  
130 表 5 排水中の溶存金属類濃度 (μg/L)

| 試料名       | ベリリウム | アルミニウム | スカンジウム | クロム   | マンガン   | 鉄      | コバルト  | ニッケル            | 銅     |       |
|-----------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-----------------|-------|-------|
| N         | ND    | 18.4   | ND     | 0.204 | 1.25   | 1.28   | 0.070 | 2.47            | 5.06  |       |
| 排水<br>基準* |       |        |        | 2,000 | 10,000 | 10,000 |       | 1,000~<br>2,000 | 3,000 |       |
| 試料名       | 亜鉛    | ヒ素     | イットリウム | ルテチウム | 銀      | カドミウム  | インジウム | テルル             | 白金    | 鉛     |
| N         | 4.96  | 0.097  | 0.007  | ND    | 0.002  | 0.037  | 0.001 | 0.004           | ND    | 0.029 |
| 排水<br>基準  | 2,000 | 100    |        |       |        | 30     |       |                 |       | 100   |

131 ND: 検出下限値未満、\*: 一律排水基準、ニッケルは一部自治体のみ基準あり

134 (3) 原因候補物質に関する考察

135 本排水は藻類に対し TU=20 となる影響がみられた。現時点での水質測定結果からは原因候補物  
 136 質として、塩分及び残留塩素が挙げられる。N 事業場で用いられているトリクロロイソシアヌル酸  
 137 であるが、参考までに、次亜塩素酸ナトリウムを用いた試験によると、藻類に対して検出下限値未  
 138 満 (<0.01 mg/L) でも影響があり、50%阻害濃度は 0.008 mg/L (推定値) であった (K または L 事  
 139 業場の事例集参照)。これと比較すると、排水濃度 10% (残留塩素は希釈されて 0.01 mg/L になる  
 140 と推定) でも阻害率 50%以上の影響がみられると推定されるが、実際の阻害率は 5%であった。K  
 141 および L 事業場排水における検討によって、残留塩素の影響は冷蔵輸送によって著しく減衰し、  
 142 また排水に添加されると、有機物等と反応して遊離態が減少して影響が減少することが分かった。  
 143 よって、試験機関到着時には残留塩素の影響を過小評価している可能性があり、塩素単独の影響よ  
 144 り緩和されていると考えられるが、放流直下での影響が懸念される。

147 (4) 放流先における影響の推定

148 放流先で希釈された後の排水の影響を推定するため、表 6 に排水量と放流先河川水量との関係  
 149 をまとめた。排水の影響が最大になるときを想定するため、放流先近郊の河川整備計画における区  
 150 間維持水量に対する最大排水量の希釈率を求めると 10.2 倍、平均排水量に対しては 16.1 倍であっ  
 151 た。TU は排水を無影響濃度にするために必要な希釈率を意味するが、藻類に対する TU は 20 であ  
 152 り、これらの排水希釈率よりやや大きい。藻類に対する原因物質が残留塩素であれば、河川水によ  
 153 る希釈効果以上に影響は速やかに減衰すると考えられるが、放流直下においては藻類に対する影  
 154 響が残存する可能性がある。

156 表 6 排水量と河川流量との関係

| 河川流量<br>(維持水量)    | 排水量               |     |                   |       | 希釈率       |           | 排水量比      |           |
|-------------------|-------------------|-----|-------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                   | m <sup>3</sup> /d |     | m <sup>3</sup> /s |       | -         |           | %         |           |
| m <sup>3</sup> /s | 平均                | 最大  | 平均                | 最大    | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 | 平均<br>排水量 | 最大<br>排水量 |
| 0.077             | 412               | 650 | 0.005             | 0.008 | 16.1      | 10.2      | 6         | 10        |

157

158 4. パイロット事業結果を受けた取組・活用方法・課題

159 (1) 試験結果についての受け止め・感想

- 160 ・ 試験結果を市民が見たら不安を抱く恐れがある。
- 161 ・ 当事業場の排水に藻類の生長阻害への影響が見られたことは、パイロット事業によって新た
- 162 に判明した。

163

164 (2) パイロット事業中、結果を受けて実施した取組

- 165 ・ 結果を受けて実施した取組はない。

166

167 (3) 今後の取組予定

- 168 ・ 排水基準項目でないため、今後予定している取組はない。

169

170 (4) 試験結果の活用・情報発信等

- 171 ・ 全てが良い結果ではなかったため、試験結果を情報発信等の社会的な活動へ活用する予定は
- 172 ない。

173

174 (5) パイロット事業を通じて認識された本手法における課題

- 175 ・ 法的義務が無いこと。
- 176 ・ 事業場の改善事例が例示されていないこと。

177

178

179 5. 本事例のまとめ

180 N 事業場の排水は、魚類及びミジンコに対しては最高濃度 80%でも影響を及ぼさなかったが、藻類  
181 に対し TU=20 の影響（無影響にするために 20 倍希釈が必要）がみられた。原因候補要因として現時  
182 点で塩分および残留塩素が挙げられた。残留塩素による影響は放流後速やかに減衰すると考えられ  
183 るが、排水の放流先河川における希釈率は 10.2~16.1 倍であり、放流直下では藻類に対する影響が残  
184 存する可能性がある。

185

186

187 6. 参考文献

- 188 1) 渡部ら (2015) 生物応答を用いた排水試験法案の検証と事業場排水の実態調査, 環境化学, 25(1),
- 189 43-53.
- 190 2) USEPA (1999) Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants,
- 191 EPA/833B-99/002.