

令和元年 博士論文

生物応答試験を用いた
下水道放流水の生態影響の評価

**Evaluation of Ecological Impacts of
Sewer Discharge using Biological Response Tests**

富山県立大学大学院
工学研究科 環境工学専攻

2019年9月

金 俊

目 次

第 1 章 研究の背景と目的

1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	2
1.3 論文構成	3
参考文献	5

第 2 章 既往の知見

2.1 日本における下水道の現状と課題.....	6
2.1.1 整備状況	6
2.1.2 合流式下水道の現状と課題.....	8
2.2 下水処理水等への生物応答試験の適用事例.....	9
2.2.1 日本と海外の排水管理手法.....	9
2.2.2 生物応答試験の適用事例.....	10
2.2.3 PRTR データを用いた下水処理水の影響評価	12
2.3 日本における CSOs の環境影響調査事例	12
2.4 海外の合流式下水道の雨天時越流水について	13
2.4.1 海外の合流式下水道.....	13
2.4.2 海外における CSOs の水質調査例	14
参考文献	15

第 3 章 下水処理水の生態影響の評価

3.1 緒論	19
3.2 実験方法	19
3.2.1 試験対象と試料の採取.....	19
3.2.2 生物応答試験.....	22
3.2.3 毒性単位の算出方法.....	26
3.2.4 水質分析	26
3.2.5 結合残留塩素(モノクロラミン)の調製.....	29
3.3 生物応答試験による下水処理水の評価.....	31
3.4 下水中に含有する成分の寄与の推定.....	33
3.4.1 一般項目及び LAS、残留塩素	33
3.4.2 無機元素	35
3.4.3 結合残留塩素.....	36
3.5 まとめ	39
参考文献	40

第4章 PRTR データを用いた下水処理水の生態影響予測	
4.1 緒論	43
4.2 PRTR データを用いた毒性予測法.....	43
4.3 結果及び考察	46
4.3.1 下水処理水の毒性予測結果.....	46
4.3.2 生物応答試験結果 TU _c と PRTR データを用いた予測結果 HQ	50
4.4 まとめ	54
参考文献	54
第5章 合流式下水道の雨天時越流水の生態影響の評価	
5.1 緒論	61
5.2 研究方法	62
5.2.1 試料採取	62
5.2.2 生物応答試験.....	64
5.2.3 水質分析	64
5.3 実験結果及び考察.....	65
5.3.1 水生生物への影響.....	65
5.3.2 一般項目及び無機元素.....	68
5.3.3 TIE を用いた毒性要因の推定.....	69
5.4 まとめ	75
参考文献	75
第6章 大気降下物の雨天時越流水の生態毒性への寄与	
6.1 緒論	79
6.2 調査方法	80
6.2.1 調査期間及び採取地点.....	80
6.2.2 試料の採取方法.....	83
6.2.3 一般水質分析.....	84
6.2.4 元素分析	85
6.2.5 流出解析	86
6.3 調査結果及び考察.....	86
6.3.1 一般項目	86
6.3.2 イオン成分.....	89
6.3.3 無機元素	91
6.3.4 イオンと微量金属の発生源.....	94
6.3.5 大気降下物が水生生物へ与える影響の検討.....	98

6.3.6 雨天時越流水の生態影響の予測.....	100
6.4 まとめ	107
参考文献	108
第7章 結論	
7.1 本論文の主要な成果.....	110
7.2 今後の課題	112
謝 辞	114

第 1 章 研究の背景と目的

1.1 研究背景

社会経済の発展に伴い、日常に使われている医薬品、洗剤や化粧品等の生活関連物質が種類・量ともに増えつつある。2018 年 7 月現在、米国化学会 (American Chemical Society) の Chemical Abstracts Service (CAS) ¹⁾には 1 億 4,000 万件以上の有機および無機物質が登録されており、毎日約 15,000 物質が追加されている。日本では約 5 万種の化学物質が使用されていると推測されており ²⁾、使用後に大部分は下水とともに下水道に流入すると考えられる。また、近年、下水道整備が進むにつれ、下水道からの放流水が都市近郊の河川等の流量に占める割合は大きくなり、都市の水循環に大きな影響を与えている。下水道に流入した生下水は下水処理場で処理された後、下水処理水として水環境に排出されるが、合流式下水道の整備地域では生下水の一部は未処理のまま雨天時越流水 (CSOs: Combined Sewer Overflows) として水環境に排出されている。こうした下水道からの放流水には多種・多様な化学物質が含まれており、人の健康や生態系への影響が懸念される。

また、従来の日本の環境基準・排水基準は主に人の健康保護を目的として設定されているため、水生生物の保全には不十分であった。そこで、近年になりようやく水生生物保全の環境基準が設定されてきた。2003 年に「全亜鉛」、2012 年に「ノニルフェノール」、「直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (LAS, linear alkyl benzenesulfonic acid)」が設定された。しかしこれら三項目はいずれも個別化学物質の規制であり、事業場排水や下水処理水中にふくまれている多種・多様な化学物質の複合影響の把握・管理には不十分である。さらに、単一化学物質毎の規制では毒性データの不足及び未同定物質の存在により、限界も指摘されている ³⁾。

一方、このような限界を補填するために、海外では北アメリカやヨーロッパなどを中心として 1960 年代頃から生物応答を利用した毒性評価による水環境管理手法が導入されてきた ^{4,5)}。この手法は水生生物を排水に暴露し、曝露後の個体群の生物応答 (致死、遊泳障害、生長障害、繁殖障害等) を指標として排水中の化学物質総体の影響を評価する手法である。従来の物理化学的分析に基づく個別化学物質管理手法と比較し、生物応答を利用する管理手法には以下の特徴がある ⁶⁾。①物質間の相互作用 (相加作用、相乗作用、拮抗作用など) を含む複合的影響の把握が可能、②化合物の生物利用可能性を評価、③未規制物質・非意図的生成物の影響を評価可能、など多成分を含んだ水を総括的に評価できる利点がある。さらに、このような水生生物を用いる場合には評価の結果が一般市民に理解しやすいという長所もある ³⁾。

環境省は、2009 年より生物応答を利用した排水管理手法について検討を開始した。2013 年 3 月には生物応答を用いた排水の試験法 (案) ⁷⁾が公表された。試験法 (案) では、「魚類 (ヒメダカ等)」、「甲殻類 (ニセネコゼミジンコ)」、「藻類 (ムレミカヅキモ)」などの水生生物を用いた短期慢性毒性試験が提唱されている。日本では、この試験法を用いた事業場排水、下

水処理水や河川水等の生態影響の評価事例⁸⁻¹⁰⁾が報告されてきたが、CSOs の評価事例はない。

日本における生物応答による排水管理手法についての運用方法は定まってはいない(2019年3月末、現在)。しかし、米国等では下水処理場も生物応答試験による規制の対象となっていることから、日本でも、将来的には、下水道事業にも生物応答試験が適用される可能性がある。したがって、下水道からの放流水についての生物応答試験の知見を蓄積することが必要である。

1.2 研究目的

本研究では、下水道からの水環境への放流水(下水処理水とCSOs)の生態影響の評価を行うことを目的として、下水処理水及びCSOsを対象に生物応答試験法を適用した。さらに、化学分析値やPRTRデータ等を用いて、影響が認められた場合の影響因子について考察を行った。

具体的には以下の4課題に取り組んだ。

1) 下水処理水の生態影響の評価

三種の水生生物(ゼブラフィッシュ、ニセネコゼミジンコ、ムレミカヅキモ)を用いた生物応答試験(短期亜慢性毒性試験)及び化学分析法を活用し、富山県内の7下水処理施設を対象として、処理水が生態系(水生生物)に及ぼす影響を評価し、毒性に寄与する関連物質を検討した。特に、下水処理水に特有の化学物質である残留塩素と洗剤の生態毒性を検討し、毒性への寄与を考察した。

2) PRTR データを用いた下水処理水の生態影響予測

下水処理場毎の化学物質排出移動量届出(PRTR: Pollutant Release and Transfer Register)制度のデータを用いて、下水処理水の生態影響の予測可能性を検討した。

3) 合流式下水道の雨天時越流水の生態影響の評価

雨天時越流水CSOsの生態影響の評価を目的として、生物応答試験と化学分析を富山県高岡市のCSOsに適用した。CSOsの経時的な変動を把握すると同時に、毒性が認められた試料について、毒性同定評価法TIE(Toxicity Identification Evaluation)を行い、毒性物質の特徴化を試みた。

4) 大気降下物の雨天時越流水の生態毒性への寄与

富山県高岡市の合流式下水道整備地域での大気降下物を含む雨水試料を採取し、化学分析を行った。流出解析モデルを用いて、大気降下物を含む雨水のCSOsの生態毒性への寄与を検討した。

1.3 論文構成

本論文は6章から構成される。図1.1に論文の構成を示す。

第1章「研究の背景と目的」では、本研究の背景、その目的及び博士論文の構成について記した。

第2章「既往の知見」では、日本における下水道の現状及び合流式下水道改善事業について紹介した。さらに、下水処理水に関する生物応答試験の適用事例及び合流式下水道の雨天時越流水に関する知見をまとめた。

第3章「下水処理水の生態影響の評価」では、調査対象の富山県内の7下水処理施設、用いた生物応答試験法及び水質分析方法の概略を述べた。生物応答試験による下水処理水の評価結果、水質分析結果と生物毒性への寄与物質を推定した。先行研究で下水処理水中の結合残留塩素の影響が疑われたため、結合残留塩素モノクロラミン(NH_2Cl)による藻類生長阻害効果を確認し、藻類生長阻害への寄与を明らかにした。

第4章「PRTR データを用いた下水処理水の生態影響予測」では、PRTR データを用いて、処理水中の化学物質濃度を推定し、データベース等から引用した毒性値との比較から水生生物への生態影響を予測した。生物応答試験の結果と比較しながら、毒性予測値との関連について論じた。

第5章「合流式下水道の雨天時越流水の生態影響の評価」では、生物応答試験法と化学分析法を用いて富山県高岡市の合流式下水道整備地域におけるCSOsに関連する生下水、河川水及び雨天時越流水の生態影響の評価を行った。さらに、経時的に流出したCSOs試料を用いて毒性の経時変化を評価し、毒性が認められた試料について、毒性同定評価法TIE (Toxicity Identification Evaluation) を行い毒性物質の特徴化を試みた。

第6章「大気降下物の雨天時越流水の生態毒性への寄与」では、CSOs中の毒性原因物質の由来を検討するために、越境汚染を受けているとみられる対象地域の大気降下物の調査を行った。富山県高岡市の合流式下水道整備地域の4地点において湿式と乾式の大気降下物を含む雨水を採取し、水質分析を行い、合流式下水道の整備区域面積などのデータを用いて大気降下物の雨天時越流水の生態毒性への寄与を予測した。

第7章「結論」では、本研究の研究成果をまとめると共に、今後の課題について述べた。

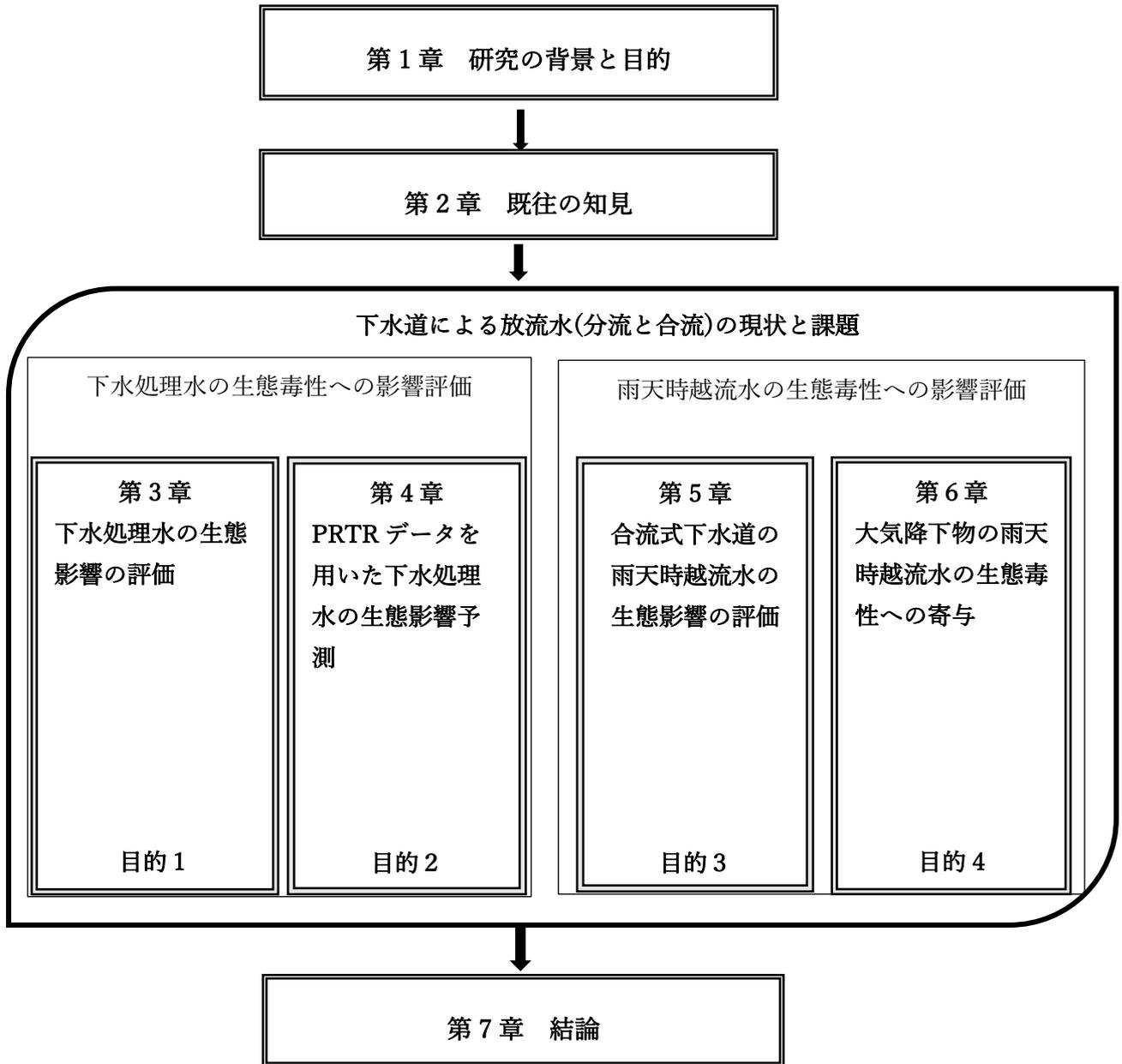


図 1.1 本論文の構成

参考文献

- 1) CAS (Chemical Abstracts Service Home Page): <http://www.cas.org/>. (2018年7月, アクセス)
- 2) 日本環境省: 化学物質の環境リスク初期評価(第15次とりまとめ)の結果について. <https://www.env.go.jp/press/103426.html> (2018.10.01, アクセス)
- 3) 楠井隆史: 下水道をとりまく水環境の展望 —環境リスクから生物多様性を守る—, *再生と利用*, Vol.38, No.143, 6~13, 2014.
- 4) 楠井隆史: 北米における水環境管理戦略, *日本水環境学会誌*, 23, 392, 395~399, 2000.
- 5) 鑪迫典久: WET(全排水毒性評価)の諸外国での状況と日本での導入に関して. *紙パ技術誌*, 66(12), 1362~1369, 2012.
- 6) 楠井隆史: 水環境とバイオアッセイ: 第1回 バイオアッセイ総論, *用水と廃水*, Vol.41, No.10, 970~971, 1999.
- 7) 環境省請負事業, 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会: 生物応答を用いた排水試験法(検討案), 2013.
- 8) 板津靖之, 高野智弘, 金俊, 福富真実子, 楠井隆史: 事業所排水の生態毒性学的評価: 毒性原因物質の特徴化と放流先河川への影響, *環境化学*, 25(1), 19~26, 2015.
- 9) 山本裕史, 安倍香緒里ら: 徳島県内の下水処理施設放流水を対象にしたWET試験, *環境工学論文集*, 47, 727~734, 2010.
- 10) 森田隼平, 安田侑右, 駕田啓一郎, 田村生弥, 鑪迫典久, 山本裕史: 水生生物3種を用いた全国一級河川の短期慢性毒性試験. *土木学会論文集 G (環境)*, 68(7), III_217~III_225, 2012.
- 11) 鈴木祥広, 森下玲子, 丸山俊朗: 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下水処理水の毒性評価, *水環境学会誌*, 19(11), 861~870, 1996.
- 12) 山本裕史, 矢野陽子ら: 下水処理施設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)*, 69, 375~384, 2013.

第 2 章 既往の知見

2.1 日本における下水道の現状と課題

2.1.1 整備状況

下水道は、国民が暮らす安全・安心な都市環境を維持し、社会経済活動及び良好な水環境を支えるために重要な役割と担う社会インフラである。平成 29 年 3 月 31 日現在、全国の下水道普及率（下水道利用人口/総人口）は 78.3%（平成 28 年度末時点、汚水処理人口普及率は約 90%）である¹⁾。都道府県別の下水道普及率は図 2.1 のとおりである。なお、平成 28 年度末現在で下水道事業を実施している市町村数は、全市町村 1,719 のうちの 83%にあたる 1,430 の市町村となっている²⁾。そのうち、1,242 の市町村が分流式のみを採用し、188 都市は合流式下水道を実施している。主要都市を含めてほぼ全国に広く採用されている合流式下水道の処理面積は約 23 万 ha 程度で、全下水道処理区域面積(約 137 万 ha)の約 2 割を占めている³⁾。図 2.2 は下水道整備方式の推移を示している。図 2.2 に示しているように、昭和 30 年代まで合流式下水道による整備が積極的に図られていたが、昭和 45 年の下水道法の一部改正（下水道の目的に「公共用水域の水質の保全に資すること」が加えられ）により、以降、分流式下水道が主に整備されている。平成 24 年度末の国土交通省調査では、市町村合併や東日本大震災により被災した 3 自治体を除き、合流式下水道を採用している都市は 188 都市となっている。

また、全国的に下水道の普及に伴い、下水道が事業場排水等を受け入れる機会も増えてきている。日常生活や事業場に取り扱っている化学物質も多様となり、下水道から水環境中に放出されている放流水の放流先の環境への影響は懸念される。

2.1.2 合流式下水道の現状と課題

昭和 30 年代より以前には、都市の下水道整備では公衆衛生の向上と浸水対策を同時に解決できることから、合流式が採用されてきた。しかし、雨天時に降雨量の増加に伴い合流式下水道から水環境に放出される雨天時越流水 (Combined Sewer Overflows、以下 CSOs) が生下水と雨水流出水を含んでいるため、放流先の生態系への影響が懸念されている。平成 12 年にオイルボールが東京のお台場海岸に漂着していることが報道されてから、合流式下水道の雨天時越流水が大きな社会問題となった。

合流式下水道からの放流水水質の実態と放流先水域への影響を把握するために、平成 13 年度 6 月下旬より全国の 13 政令指定都市周辺水域で緊急実態調査⁴⁾が行われ、以下の状況が明らかになった。

- ① 未処理放流水等は、降雨初期には高濃度であるが、累積降雨量が多くなるにつれて、その濃度は低くなる傾向が見られた。
- ② 河川の水質は、未処理放流水等の影響により BOD で晴天時の数倍、大腸菌群数で 100~1000 倍の数値となったが、降雨終了後は急速に晴天時の水準になった。
- ③ 海域への影響は、河口付近の表層部で、降雨終了後 24 時間を経過しても大腸菌群数が高濃度で検出される状態が継続しているケースがあった。又、オイルボール等の夾雑物の流出が観測された個所もあった。

同年(平成 13 年)、松原ら⁵⁾は 11 月から 12 月にかけて、CSOs が流入する海域を対象として水質調査を実施した。調査地点に平作川河口と久里浜港内の 2 地点を選定し、晴天時調査、雨天時調査を各一回行った。水質分析項目は COD、SS、T-N、T-P、大腸菌群数、糞便性大腸菌群数である。調査結果では、降雨終了後 COD、T-N、T-P は約 1 日で晴天時平均水質まで回復するのに対して、SS、大腸菌群数、糞便性大腸菌群数は約 2~3 日と長期間を要した。大腸菌群数と糞便性大腸菌群数の減衰係数は 2.5~3.0 day⁻¹ 程度であったことが明らかにした。

こうした問題に対処するために、平成 15 年度下水道法施行令の改正により、合流式下水道の改善対策が鋭意進められてきた。中小都市 170 都市と 15 流域下水道においては平成 25 年度、大都市 21 都市と 2 流域下水道においては平成 35 年度までに改善し、対策(目標として、汚濁負荷を分流式下水道並みにする等)を完了することとなっている⁶⁾。しかし、改善事業によっても雨天時越流水等の放流はなくなるわけではない。

合流改善対策は、その機能や内容により、7 種類に分類することができる⁶⁾。管路施設に関する対策、貯留・浸透に関する対策、処理に関する対策、ポンプ施設に関する対策、発生源に関する対策、融雪時の対策、広報・広聴活動が挙げられている。具体的な改善対策として管渠施設での貯留、浸透を考えた貯留管、滞水池、浸透柵の設置及び処理施設でのスクリーンの目幅縮小と簡易処理の高度化などが実施された。平成 26 年度 3 月末時点で、下水道法施行令に基づく改善対策の目標年度が平成 25 年度である都市では、改善対応はほぼ完了している⁷⁾。

以上のように合流改善事業によって、CSOsによる水環境への負荷は削減されたと考えられる。しかし、CSOsの排出は継続しており、さらに、汚水由来の微量化学物質が含まれており、放流先への環境影響が懸念される。近年、CSOsに関する研究も増えており、化学分析だけでなく、人と水生生物に共通の有害物質等を考慮した調査事例⁸⁻¹⁵⁾も報告されている。特に、越流水中の抗生物質類等の医薬品、パーソナルケア製品、界面活性剤類等の生活に関連する下水特有の物質の影響が注目されている。海外では、水生生物を用いたCSOsに関する影響評価の研究⁸⁻¹¹⁾が報告されているが、日本においては見受けられない。

2.2 下水処理水等への生物応答試験の適用事例

2.2.1 日本と海外の排水管理手法

日本では、近年、水生生物保全の環境基準が設定されている。2003年に「全亜鉛」が水生生物保全環境基準の第1号、2012年に「ノニルフェノール」、「直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)」が水生生物保全基準として制定された。また、水質規制に関する下水道法関連法令においても、1,4-ジオキサン⁶⁾の追加(2014年5月)、亜鉛(2006年11月)、カドミウム(2014年11月)及びトリクロロエチレン(2015年9月)に対する規制強化等の改正が行われている¹⁶⁾。しかし、これらの項目は個別の化学物質の管理手法であり、事業場排水や下水処理水中に含まれている数千種以上の化学物質の複合影響を考慮していない。この管理手法は毒性データの不足及び未同定物質や未規制の化学物質が存在するため、限界が指摘されている¹⁷⁾。

一方、生物応答を利用した排水管理手法は生物個体を用いているため、曝露後の個体中での汚染物質の吸収、蓄積、代謝、繁殖などの一連の生体内過程を含めた影響を評価することができる¹⁸⁾。従来の個別物質の排水評価管理手法と異なり、個別物質濃度から把握不可能な排水の水生生物への影響(毒性)を直接評価できる。既存の管理手法の限界を補完できると考えられる。

海外では北アメリカやヨーロッパなどを中心として1960年代頃から生物応答を利用した毒性評価による水環境管理手法が導入されてきた^{19,20)}。1984年に米国環境保護省(U.S.EPA)は国家汚濁物質排出削減計画(National Pollutant Discharge Elimination System. NPDES)による排出認可過程にバイオアッセイによる全排水毒性(WET: Whole Effluent Toxicity)試験と個別化学物質規制の併用を提唱した⁶⁾。現在、カナダ、ドイツ、フランス、韓国でも、各国の事情に応じて生物応答を利用した評価管理手法が導入されている⁷⁾。

日本においても早くから生物応答を利用した水質監視や排水管理の有用性が認識され、表2.1に示した試験法が公表されている²¹⁾。環境省は、2009年より生物応答を利用した排水管理手法の導入について検討を開始した。2013年3月には生物応答を用いた排水試験法(案)²²⁾が公表された。排水試験法(案)では、「魚類(ヒメダカ等)」、「甲殻類(ニセネコゼミジンコ)」、「藻類(ムレミカヅキモ)」などの水生生物を用いた短期慢性毒性試験が提唱されている。

表 2.1 日本におけるバイオアッセイ法の例

試験方法	バイオアッセイ
上水試験方法	変異原性試験(エームス試験、ウム試験)、魚類 における常時監視法、緊急時試験
下水試験方法	生物毒性試験(魚類急性毒性試験、甲殻類遊泳阻 害・繁殖試験、繊毛虫類増殖阻害試験、藻類増 殖阻害試験、細菌増殖阻害試験、細菌発光阻害 試験) 生物濃縮性試験、変異原性試験(エームス試験、 ウム試験、レックアッセイ) AGP 試験(藻類生産力試験)、生態系影響評価試 験
JIS	ミジンコ遊泳阻害試験、魚類による急性毒試験
生態影響試験法 ガイドライン(1992)	藻類生長阻害試験、ミジンコ遊泳阻害試験、魚 類による急性毒試験

2.2.2 生物応答試験の適用事例

日本で事業場排水^{23, 24)}や下水処理水²⁵⁻²⁸⁾を対象として生物応答試験を用いた研究として、以下のような例が報告されている。

事業場排水の事例として、楠井ら²³⁾は 1995 年に 5 種類の急性毒性試験を富山県内の 20 種類の事業場排水・下水処理水に適用した事例を報告した。その結果、20 事業場中の 17 事業場、85%の排水に急性毒性が認められた。毒性影響を検出した割合は、藻類>ヒドラ(亜致死)>海洋性発光細菌=淡水性甲殻類(市販キット)=ヒドラ(致死)=ミジンコ(亜致死)>ミジンコ(致死)の順であり、明らかに生物間の感受性の相違があることが示された。また、排水中の重金属濃度と毒性を比較した結果、最も強い毒性を示した排水(金属加工)については Zn、Cu、他では pH(織物染色)、揮発性物質(医薬品)などが毒性寄与因子として推定された。

また、鑪迫ら²⁴⁾は 4 年間にわたり、全国 75 の紙・パルプ工場の総排水に対し、5 種類の生物応答試験(メダカ/ミジンコ急性毒性試験、海洋性細菌発光阻害試験、ゼブラフィッシュ孵化・成長試験、ミジンコ繁殖阻害試験、緑藻増殖阻害試験)を適用した調査事例を報告している。その結果、表 2.2 に示したように急性毒性影響が認められたのは 2 工場しかなかったが、ミジンコ繁殖阻害試験では 9 割の排水で影響が認められた。緑藻の増殖阻害と海洋性発光細菌の発光阻害が約 3/4 の排水に、ゼブラフィッシュの孵化・成長阻害が約半数の排水に認められた。

表 2.2 日本の紙・パルプ工場廃水の生態毒性の評価

バイオアッセイ	影響あり	影響なし
メダカ/ミジンコ急性毒性試験	2(3%)	73(97%)
ゼブラフィッシュ 孵化・成長試験	44(59%)	31(41%)
ミジンコ繁殖阻害試験	69(92%)	6(8%)
緑藻増殖阻害試験	58(77%)	17(23%)
海洋性細菌発光阻害試験	58(77%)	17(23%)

全国 75 工場中の工場数(百分率)

下水処理水の事例として、鈴木らが行った研究^{25, 26)}が報告されている。これらの研究では、淡水産植物プランクトンの増殖阻害試験を用いて、塩素、二酸化塩素、オゾン、および UV 照射の各種消毒下水処理水の毒性について検討した。塩素消毒では、3 種類の消毒剤を使用し、いずれにおいても消毒水中から酸化性物質が検出された。塩素消毒によって生成されたモノクロラミン(NH₂Cl)の毒性が著しく高いことが示唆された²⁶⁾。藻類に対する遊離塩素とモノクロラミン(NH₂Cl)の毒性評価を行った結果、遊離塩素の 96 h-LOEC (96 時間最低影響濃度) と 96 h-EC₅₀ (96 時間半数影響濃度) の平均値はそれぞれ 0.07、0.06 mgCl₂/L、NH₂Cl の 96 h-LOEC と 96 h-EC₅₀ の平均値はそれぞれ 0.010、0.015 mgCl₂/L であった。モノクロラミンの毒性値が遊離塩素より低かったことから、モノクロラミンが藻類への毒性影響が強いことが明らかとなった。また、毒性の高い塩素消毒水は、亜硫酸ナトリウムで脱塩素処理することによって、無毒化されることが示された。対象とした 4 種類の消毒法の中では、UV 消毒が最も影響が少ないと判断された。このほか、下水処理水中の残留塩素が、海洋性発光細菌や海藻に影響を与えるという報告もある^{27, 28)}。

しかし、近年排水処理施設の整備等が進むことにより、急性毒性試験を用いた排水毒性試験では、排水の毒性がほとんど認められなくなってきている。また、水生生物の保全のためには種の存続への影響、慢性影響を防止する必要がある。したがって、今後の排水評価手法として、急性毒性試験より、提案されている亜慢性毒性試験を用いた全排水毒性試験法(WET)を活用することが重要と考えられる。

下水処理水の WET 試験事例については山本らが行った研究²⁹⁻³¹⁾がある。

山本らは下水処理水の水生生物に対する影響を検討するために徳島県内の 4 下水処理施設の放流水に対して、3 種の水生生物(メダカ、ミジンコ、緑藻類)を用いた WET 試験を 2 回ずつ実施した。その結果、藻類は生活污水由来の栄養塩等によって影響がマスキングされる傾向が認められたが、毒性影響が認められた放流水についてはトリクロサンや残留塩素の寄与が示唆された。ミジンコについては大部分の処理施設で繁殖阻害が確認された²⁹⁾。また、残留塩素に着目し、毒性が検出された試料に残留塩素濃度と当量のチオ硫酸ナトリウ

ムを添加して還元した試料の毒性を調べたところ、藻類への毒性が大きく緩和され、主な毒性原因物質として残留塩素が考えられた³⁰⁾。土木研究所の武田ら³¹⁾は3種の試験生物(藻類、甲殻類、魚類)を用いて流入下水、二次処理水、放流水の生物影響を評価した。その結果、流入下水では藻類(ムレミカツキモ、生長阻害)と魚類(ゼブラフィッシュ、生存率)のNOECは両方とも20%前後で強い生物影響が見られることがあったが、二次処理水や放流水では80%でも無影響であった。この研究では、残留塩素による影響が認められていなかったが、生物影響に関与する化学物質の下水処理施設への流入は時期によって異なることを示唆していた。下水の生物影響においては季節による処理効率の変動による水質の変動を着目すべきと指摘している。

WET試験を適用した事例として上述の研究²⁹⁻³¹⁾が報告されているが、報告例が少なく、さらに知見を蓄積していく必要がある。

2.2.3 PRTR データを用いた下水処理水の影響評価

一方、化学物質による人・生態系への影響を管理する制度として「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(化管法 PRTR: Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届出制度)がある。諸外国でも類似の制度の導入が進んでおり、日本では1999年より制度化された¹⁷⁾。この制度は有害性のある化学物質を指定し、どのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業場の外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する仕組みである。公開されている個々の事業場のPRTR対象物質の水域への排出量から排水中濃度を推定して、排水毒性を予測できる可能性がある。福富らはPRTRデータを活用して事業場排水の生態毒性の有無を予測できる可能性のあることを明らかにした³²⁾。

PRTRデータを用いて下水処理水の生態影響の評価を行った事例として、真野らの研究がある³³⁾。この研究では、詳細なリスク評価を行うべき下水処理水中の化学物質を抽出することを目的とし、下水道に排出される化学物質のPRTRデータをもとに、人健康リスク及び生態リスクの初期評価(スクリーニング的な評価)を行った。その結果、評価したPRTR第一種指定化学物質のうち詳細な人健康リスク評価を行う必要があるとされたものは2物質、詳細な生態リスク評価を行う必要があるとされたものは9物質であった³³⁾。しかし、この研究に用いたPRTRデータは日本全体の総量であったため、個々の下水処理施設の生物応答試験との関連は明らかではない。

2.3 日本におけるCSOsの環境影響調査事例

日本では2009年に環境省で水生生物を用いた生物応答試験法の導入検討が開始されて以降、河川水や下水処理水への生物応答試験の適用事例が増加しているが、CSOsへの生物応答試験の適用事例が見受けられない。CSOsには処理水に比べ無機物、有機物、病原性微生物や微量化学物質等が多く含まれており、放流先の公衆衛生や景観上の問題が発生しやすい

く、同時に、生態系への影響が懸念される。

近年、古米ら³⁴⁾が CSOs 由来の汚濁負荷が、都市沿岸域における雨天後の水質に及ぼす影響を定量的に評価し、お台場のような親水空間における健康リスク因子の動態評価手法の開発に関する研究を行った。水質項目として、COD や N、P 等の一般水質項目を測定する一方で、特徴的な水質項目である健康関連微生物、亜鉛（水生生物保全の基準項目）を含めた重金属類（存在形態別）を測定した。しかし、化学分析だけでは CSOs 中の化学物質の複合影響や生物利用可能性を考慮した水生生物への影響を把握することが困難であった。

日本では、生物応答試験を用いた CSOs の評価事例が見受けられなかったが、CSOs と関連する道路塵埃、高速道路からの降雨時流出水および河川水を用いた生態リスク調査や研究等が報告されている。

市木ら³⁵⁾は、雨天時に流出した汚濁物質は主に都市系面源に由来する微量有害物質であったことを明らかにした。さらに、多環芳香族炭化水素類（PAHs）や重金属類が底生生物に及ぼす生態リスクを評価した。特に自動車交通由来の汚染に着目して、セスジユスリカを用いた生態毒性試験を実施した。その結果、道路塵埃がユスリカの羽化や産卵に影響を与える汚染レベルであることを明らかにするとともに、道路塵埃の羽化への影響を PAHs では説明できないことを指摘した。

浦野ら³⁶⁾は、バイオアッセイによる河川水の調査事例をまとめた。日本の河川水の毒性について、特に、農薬類、抗生物質類等の医薬品、パーソナルケア製品、界面活性剤などの生活関連物質の影響が大きいことが示された。

鈴木ら^{37, 38)}は、河川水中の 2 種類の抗生物質を調査して水生生物への影響の可能性を評価している。南山ら³⁹⁾や真野ら⁴⁰⁾は、多くの医薬品などの生理活性物質濃度を測定し、予測無影響濃度との関係を解析している。また、西山ら^{41, 42)}は、河川水中の界面活性剤の影響を調査・評価している。

以上の調査事例では、河川水の毒性原因物質が主に農薬や生活関連物質で説明された例が多かった。したがって、河川への毒性物質の流入抑制には、事業場排水対策だけでなく、農薬や生活関連物質、CSOs への対策も重要と考えられる。

2.4 海外の合流式下水道の雨天時越流水について

2.4.1 海外の合流式下水道

雨天時、未処理下水の越流による公共用水域の水質に悪影響を及ぼす合流式下水道の大きな課題は日本だけでなく、諸外国においても深刻な問題である⁴³⁾。諸外国では、日本に比較して下水道の歴史が古く、その多くが合流式であり、近年の都市の拡大や高密度化に伴って雨天時の越流水による放流先水域の水質悪化が問題となっている。国土交通省が公表した「合流式下水道の改善対策に関する調査報告書」⁴⁴⁾に基づき諸外国の規制等の考え方の概要を紹介する。

欧米においては、1990 年代半ば以降、合流式下水道に関する基準・規制と合わせて、放

流先の状況を考慮した計画・対策手法などの対策を強化する傾向にある。各国において、雨天時放流に関する規制は行っているが、放流水に対する一律な放流水質規制は行っていない。ただし、全ての国でモニタリングの実施を義務づけている。米国では、事業者の財政状況、放流先の状況から費用効果の高い手法が選択出来るようになっており、また、実施に向け段階的なアプローチを認めている。ドイツでは、現在、合流式の雨天時の放流負荷が分流式下水道の雨水負荷以下となるように負荷量対策が行われているが、放流先への影響に関する観点より新基準を検討している。

一方、英国では水生生物の保全を考慮した対策を中心に改善手法を定めた。1998年に都市排水汚濁対策(UPM)マニュアルが策定され、水生生物の保護や水浴場の保全、親水利用に関する雨天時環境基準を同マニュアルに基づき設定している。具体的規制内容では、水生生物に対して、河川等淡水域のDO濃度が低い場合、または、 NH_4^+ 濃度が高い場合に無脊椎動物や魚介類などに影響を与えるので、水質基準項目はDO、BOD、 NH_4^+ 等が定められた。その他の基準項目では、大腸菌及び夾雑物も対象としている。なお、放流先水域の状況によって、以上の環境基準に適合しない場合は、合流式下水道の改善対策を実施する必要がある。

CSOsの流出は水環境全体にさまざまな影響を与えているため、放流先水域の水環境改善のために、海外でも様々な取り組みがなされている。その改善方法では、施設の追加や、既存施設の配置変更や制御方式の高度化など、合流式下水道システム全体の構造変更にも取り組んでいる⁴⁵⁾。これらの越流対策は貯留によるものが中心で、一時貯留した越流水の処理や簡易的な処理機能をもと貯留施設による合流式下水道の改善も行われている。

2.4.2 海外におけるCSOsの水質調査例

海外におけるCSOsの水質について、まず、米国におけるCSOsの調査事例では、BOD、TSS、大腸菌の水質分析を行っており、初期降雨において、これらが高濃度の水質が観測されている⁴⁶⁾。また、雨水流出時の水質は、米国各都市で長期間にわたって測定されており、その中から無作為に抽出したデータの平均値が「Risk Management Research Plan For Wet Weather Flows (EPA)」に報告されている⁴⁷⁾。雨天時合流式下水の水質特性の一つとして、初期雨水又は初期流出と呼ばれる雨水の流出開始直後における非常に高濃度な下水の流下現象(ファーストフラッシュ)がある。これは、無降雨時に路面や管渠内に堆積した汚濁物質が、大きな掃流力を有する雨水流によって洗い流されるためと考えられる。初期降雨の期間が過ぎると、堆積した汚濁物質も減少するため、水質が改善される。

また、海外のCSOs評価事例では、近年、金属、殺虫剤、PAH類、PCB類などの項目を含めた物理化学評価手法のみならず、生物応答を用いた評価手法が注目されている⁸⁻¹⁴⁾。その内、Biら⁸⁾は物理化学評価法と生物応答試験を用いてロングイユ市の雨天時越流水の放流がセントローレンス川に与える影響を評価した。分析の結果、T-P、Al、全残留塩素、クロム、銅、ピレン、 NH_4^+ 、鉛、及びZnなどの化学物質が有害な影響を与える可能性があることが明らかとなり、化学物質管理の重要性が強調された。また、生物応答試験として、D.

magna (オオミジンコ) と *O. mykiss* (ニジマス) の生態毒性試験を実施した結果、CSOs は急性的な生態リスクをもたらさないことを示した。対照的に、*C. dubia* (ニセネコゼミジンコ) 繁殖試験と *P. prolas* (ファットヘッドミノー) 成長試験の結果、慢性生態毒性試験の重要性が明らかとなり、*C. dubia* が最も感受性の高い種であった。

また、フランスの Becouze-Lareure ら⁴⁸⁾は CSOs 放流先の水生生物に対する影響を検討した。フランスのリヨン西部にある Grezieu-la-Varenne 村の Chaudanne 河川に放流する CSOs 吐口近傍を対象地域として、NH₄⁺、重金属などの水質項目を含めた化学分析手法のみならず、4 種類の水生生物の生態毒性リスク評価法も用いて河川の上流と下流における影響を比較して評価を行った。2010 年 10 月から同年 12 月にかけて 4 回採水して評価した結果、水生生物は 2 試料の慢性毒性影響が認められた。化学分析結果を含め、CSOs 流出が水域の生態系へ影響を与えていることが報告されている。また、その生態系への影響の一つ原因として越流水の流入による DO 値の低下も考えられた。河川へ CSOs が放流されると、DO 値が一時的ではあるが大きく低下することがデンマークでの調査結果でも報告されている⁴⁹⁾。

以上のように、日本国内外の合流式下水道から流出した CSOs が放流先水域への影響が懸念されている。CSOs に含まれている化学物質のみならず、放流先水域に生息する水生生物への影響も合流式下水道改善事業評価の一環として考えられる必要がある。したがって、日本においても CSOs の評価に生物応答試験を適用し、その影響と影響要因を明らかにすることが、合流式下水道改善事業の評価とさらなる改善に有用であると考えられる。

参考文献

- 1) 日本下水道協会ホームページ: <http://www.jswa.jp/sewage/qa/rate/>(2018 年 07 月現在)
- 2) 日本下水道協会: 平成 28 年度版下水道統計第 69 号, 公益社団法人日本下水道協会 p7, 2014.
- 3) 国土交通省: 下水道の取り組み状況と課題の整理. 2006.10.
http://www.mlit.go.jp/singikai/infra/city_history/city_planning/gesuido_18kaisai/04.pdf
(2018.10.01, アクセス)
- 4) 梅井貴行: 下水道分野における官民連携の取組について (特集 官民の連携について考える). *下水道協会誌*, 55(664), 4~7, 2018.
- 5) 日本下水道協会ホームページ: <http://www.jswa.jp/rate/> (2018 年 07 月現在)
- 6) 松原誠, 森田弘昭: 久里浜港における雨天時水質調査結果について. *下水道協会誌論文* 集, 40.483, 104~113, 2003.
- 7) 日本下水道協会: 合流式下水道改善対策指針と解説 -2002 年版-. 公益社団法人日本下水道協会, 2002.6.
- 8) 橋本翼: 合流式下水道改善の進捗状況と今後の方向性(特集 合流式下水道の改善対策). *下水道協会誌*, 52.630, 4~6, 2015.
- 9) Bi E G, Monette F, Gasperi J et al.: Assessment of the ecotoxicological risk of combined sewer

- overflows for an aquatic system using a coupled “substance and bioassay” approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6): 4460~4474, 2014.
- 10) Seidl M, Huang V, Mouchel J M: Toxicity of combined sewer overflows on river phytoplankton: the role of heavy metals. *Environmental Pollution*, 101(1): 107~116, 1998.
 - 11) Kayhanian M, Stransky C, Bay S, et al.: Toxicity of urban highway runoff with respect to storm duration. *Science of the Total Environment*, 389(2): 386~406, 2008.
 - 12) Becouze-Lareure C, Bazin C, Namour P, et al.: Multi-level approach of the ecotoxicological impact of a combined sewer overflow on a peri-urban stream. 2012.
 - 13) Becouze-Lareure C, Thiebaud L, Bazin C, et al.: Dynamics of toxicity within different compartments of a peri-urban river subject to combined sewer overflow discharges. *Science of the Total Environment*, 539: 503~514, 2016.
 - 14) Litten S, McChesney D J, Hamilton M C, et al.: Destruction of the World Trade Center and PCBs, PBDEs, PCDD/Fs, PBDD/Fs, and chlorinated biphenylenes in water, sediment, and sewage sludge. *Environmental science & technology*, 37(24): 5502~5510, 2003.
 - 15) Gosset A, Ferro Y, Durrieu C: Methods for evaluating the pollution impact of urban wet weather discharges on biocenosis: a review. *Water Research*, 89: 330~354, 2016.
 - 16) Gasperi, Johnny, et al.: Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of the Total Environment* 407.1, 263~272, 2008.
 - 17) 岡本直久: 事業場排水指導指針と解説 の改訂の背景とその内容について. *下水道協会誌*, Vol.55 No.667, p4~7, 2018/05.
 - 18) 鑓迫典久: WET(全排水毒性評価)の諸外国での状況と日本での導入に関して, *紙パ技協誌*, 66(12), 1362~1369, 2012.
 - 19) 楠井隆史: 下水道をとりまく水環境の展望 —環境リスクから生物多様性を守る—, *再生と利用*, Vol.38, No.143, 6~13, 2014.
 - 20) 楠井隆史: 北米における水環境管理戦略, *日本水環境学会誌*, 23, 392, 395~399, 2000.
 - 21) 楠井隆史: 水環境とバイオアッセイ: 第1回 バイオアッセイ総論, *用水と廃水*, Vol.41, No.10, 970~971, 1999.
 - 22) 楠井隆史: 水環境とバイオアッセイ:第2回 バイオアッセイの分類と種類, *用水と廃水*, Vol.41, No.11, 1066~1067, 1999.
 - 23) 環境省請負事業, 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会: 生物応答を用いた排水試験法(検討案), 2013.
 - 24) 楠井隆史, C.Blaise, 佐藤美和子, 清水宏裕, 田嶋美樹, 筒井孝次: 富山県内の産業排水の生態毒性評価, *環境工学研究論文集*, 33, 215~226, 1996.
 - 25) 鑓迫典久, 岸克行, 渡辺亜希子, 大野美穂: バイオアッセイを用いたリスクアセスメントの実際と問題点, *第2回日本水環境学会シンポジウム講演集*, 249, 1990.
 - 26) 鈴木祥広, 森下玲子, 高見徹, 丸山俊朗: 藻類増殖阻害試験による各種消毒下水道処理

- 水の毒性評価, *環境化学*, 12(1), 97~103, 2002.
- 27) 鈴木祥広, 森下玲子, 丸山俊朗: 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下水処理水の毒性評価, *水環境学会誌*, 19(11), 861~870, 1996.
 - 28) 楠井隆史, 三木理, 加藤敏朗: 海洋性発光細菌および動物プランクトンを用いた製鋼スラグ溶出水のバイオアッセイ, *水環境学会誌*, 33(9), 141~146, 2010.
 - 29) 高見徹, 丸山俊朗, 鈴木祥広, 海賀信好, 三浦明雄: 海藻(スサビノリ殻胞子)を用いた生物検定による都市下水の塩素代替消毒処理水の毒性比較, *水環境学会誌*, 21(11), 711~718, 1998.
 - 30) 山本裕史, 安倍香緒里ら: 徳島県内の下水処理施設放流水を対象にした WET 試験, *環境工学論文集*, 47, 727~734, 2010.
 - 31) 山本裕史, 矢野陽子ら: 下水処理施設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*, 69, 375~384, 2013.
 - 32) 武田文彦, 真野浩行, 北村友一, 小森行也, 岡本誠一郎: 下水による水生生物影響に及ぼす下水処理プロセスの効果に関する基礎的研究. *日本水処理生物学会誌*, 51(4), 95~103. 2015.
 - 33) 福富真実子, 金俊, 楠井隆史, 板津靖之: 事業所排水の PRTR データと WET 試験の関連性についての考察, *環境科学会 2013 年会プログラム*, 94, 2013.
 - 34) 真野浩行, 村山康樹, 鈴木穰ら: PRTR 情報等を活用した下水処理水中に含まれる化学物質の環境リスク初期評価, *下水道協会誌*, Vol.50, No.612, 85~93, 2013.
 - 35) 糸井優輔, 古米弘明, 中島典之: 合流式下水道雨天時汚濁解析のための管路内堆積物局在状況の推定手法. *環境システム研究論文集*, 32: 183~190, 2004.
 - 36) 市木敦之, 高村良知: セスジュスリカの繁殖毒性・羽化毒性からみた高速道路塵埃の生態影響評価の基礎的研究. *土木学会論文集 G (環境)* 69.7, III_419~III_426, 2013.
 - 37) 浦野紘平, 浦野眞弥: バイオアッセイ(生物応答)による河川水の調査事例. *用水と廃水* Vol57, No.9, 653~661, 2015.
 - 38) 鈴木穰, 宮島潔: 水環境中の化学物質が及ぼす生態影響に関する研究. *土木研究所成果報告書2005年度(分冊1)*. 339~350, 2005.
 - 39) 原田新, 山下尚之, 八十島城, 鈴木穰: 水環境中に存在する医薬品の複数の水生生物に対する影響検討, *第40回日本水環境学会年会講演集*, 442, 2006.
 - 40) 南山瑞彦: 生理活性物質の水環境中での挙動と生態系影響の評価方法に関する研究. *平成22年度下水道関係調査研究年次報告書集*, 土木研究所資料, 4212: 239~265, 2011.
 - 41) 真野浩行, 岡本誠一郎: 都市河川における医薬品類の挙動と水生生態系への影響, *土木技術資料* 57(2) 20~23, 2015.
 - 42) 山本昭子, 西山直宏, 吉田浩介, 山根雅之, 石川百合子, 三浦千明: 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の水圏生態リスク評価. *水環境学会誌*, 33(1), 1~10, 2010.
 - 43) 三浦千明, 西山直宏, 山本昭子: 家庭洗剤用界面活性剤の生態リスク評価. *化学生物総*

合管理, 1.2: 259~270, 2005.

- 44) 和田安彦: 海外の合流式下水道の改善動向. *下水道協会誌*, 28.327, p48~52, 1991.
- 45) 国土交通省都市・地域整備局下水道部: 合流式下水道の改善対策に関する調査報告書—合流式下水道改善対策検討委員会報告—, 財団法人下水道新技術推進機構, 2002.
- 46) 樽谷隆雄: 海外における合流式下水道越流水の対策動向 (特集/都市域に降る雨をどうするか--国際会議に見る雨水対策の新動向)--(雨水対策の多角的考察 第 7 回雨の国際会議に参加して). *月刊下水道*, 20.2, 30~32, 1997.
- 47) 「合流式下水道越流水 長期の CSO 対策に関するガイダンス」米国環境保護庁
- 48) Field R: Risk Management Research Plan for Wet Weather Flows, EPA/600/R-96/140, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, OH, USA EPA, 1997.
- 49) Becouze-Lareure C, Bazin C, Namour P, Breil P, Perrodin Y: Multi-level approach of the ecotoxicological impact of a combined sewer overflow on a peri-urban stream. *Journal of Water Resource and Protection*, 4(11), 984, 2012.
- 50) Hvitved-Jacobsen, Thorkild, Kjeld Schaarup-Jensen: Analysis of combined sewer overflow impact on the dissolved oxygen concentration of receiving streams. *Drainage Models and Quality Issues*. 1990.

第3章 下水処理水の生態影響の評価

3.1 緒論

様々な化学物質を含む日用品が使用后、下水道に排出され、下水処理水として水環境中に放流され、ヒトの健康や生態系への影響が懸念される。また、現在の排水基準は主に人の健康影響保護を目的として作られているため、水生生物の保全には不十分である。そのため、下水処理水についての生態影響の評価を行うことが必要である。また、下水処理水は、下水処理でおこなわれる塩素消毒後の残留塩素の環境影響も無視できないと考えられる。

本研究では、下水処理水に含まれる化学物質が生態系に与える影響を総合的に把握・評価することを目的とする。そこで、三種の水生生物(ゼブラフィッシュ、ニセネコゼミジンコ、ムレミカヅキモ 3 種)を用いた生物応答試験と化学分析を併用し、富山県内の 7 下水処理施設を対象として、処理水の水生生物への影響を評価し、両手法の関連性を検討した。さらに、残留塩素、洗剤など下水特有な化学物質と生態毒性の関連性を考察して、毒性への寄与を検討した。先行研究¹⁻³⁾では下水処理水中の結合残留塩素の藻類への阻害影響が懸念されていたため、本研究では結合残留塩素モノクロラミン(NH_2Cl)を作製し、藻類生長阻害試験を行い、結合残留塩素が藻類の生長に与える影響を検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 試験対象と試料の採取

本研究では、2013 年 11 月から 2014 年 12 月にかけて、富山県内の 7 下水処理施設(A~G)で採水を実施した。表 3.1 には各下水処理施設の処理方式、排除方式、日平均処理下水量⁴⁾、採水時平均下水量、工場排水の含有率⁴⁾、消毒剤の種類及び採水日を示した。表 3.1 に示しているように、処理方式は標準活性汚泥法、回分式活性汚泥法、POD 法(プレハブオキシデーションディッチ法)と OD 法(オキシデーションディッチ法)4 種類があった。処理施設 A~D は標準活性汚泥法、E~G はその他の処理方式を採用している。排除方式としては、処理施設 C、D は一部に合流式整備地域が含まれているが分流式である。ほかの処理施設はすべて分流式である。2010 年度(平成 22 年度)の統計による日平均処理下水量⁴⁾と採水時に聴取した平均下水量はほぼ同じであった。また、今回調査した下水処理施設中、施設 F だけが生活污水のみを処理している。処理施設 D の工場排水含有量が最も高く 62%である。ほかの施設では、工場排水と生活污水が混合されていたが、工場排水含有率は 20%未満となっている。処理施設 F が用いた消毒剤はイソシアヌル酸で、他の処理施設はすべて次亜塩素酸を使用していた。

次亜塩素酸とイソシアヌル酸について簡単に説明する。

次亜塩素酸(HClO)は広範に使用されている塩素殺菌剤の一つと知られている。次亜塩素酸の酸化力は強く、式 3.1 に示すように相手から電子を奪う求電子反応である⁵⁾。反応では酸化と塩素化の両方が生じる。水中では式 3.2 に示すように解離し、酸もしくはイオンの形

態で存在している。HClO と ClO⁻の殺菌効果が異なるので、水の pH は塩素消毒に大きく影響する。



また、塩素は下水中に存在しているアンモニア、アミンやアミノ酸等と反応して式(3.3, 3.4)に示しているようにクロラミン類の結合残留塩素が生じる。



塩素処理により生成する副生成物はクロラミン以外にも、トリハロメタン類 (THM)、ホルムアルデヒド、とクロロ酢酸類等がある⁵⁾。これら副生成物の影響を十分考慮して処理法を考える必要がある。塩素消毒のメリットとして、塩素は水系に存在する広い範囲の病原性や感染性の微生物に対し有効な殺菌作用を示し、その効果が残留し持続することがある。また、大量の水に適用することが容易で、注入量を定量的に管理でき、残留塩素の確認と濃度の測定が簡単に行えて管理しやすいこと、他の方法に比べて格段に安価であることが挙げられる。

塩素剤としては次亜塩素酸溶液のほかに、固体として塩素化イソシアヌル酸(トリクロロイソシアヌル酸(C₃N₃O₃Cl₃)やジクロロイソシアヌル酸塩(C₃N₃O₃Cl₂Na))があり、次亜塩素酸に比べ安定で取扱いも容易である⁵⁾。式 3.5 に示すように、加水分解により次亜塩素酸を生じる。この次亜塩素酸が有機物と反応したら、結合残留塩素が生成する。塩素化イソシアヌル酸塩はプール水などの消毒剤として用いられている。



濟田らは次亜塩素酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸及びトリクロロイソシアヌル酸によるポリオウイルス不活性実験を同一条件下で行った⁶⁾。その結果、これら塩素剤の水溶液がほぼ同等のウイルス不活性化力を示し、ウイルス浮遊液中に含まれる培地成分や細胞成分からのクロラミン生成や塩素消費などへの影響についてもほとんど差がないことを明らかにした。以上の知見より塩素消毒工程で次亜塩素酸又はイソシアヌル酸を使用しても大きな相違がないと考えられる。

試料は十分な量をガロン瓶等に採水して実験室に持ち帰り、直ちに孔径 60 μm ナイロン製のメッシュフィルタを用いて濾過した。濾過した試料はガラス製の 1 L 瓶に入れ、4°C で冷蔵保存した。排水の水質劣化を考慮し、原則採水後 36 時間以内に生物応答試験を実施した。

表 3.1 各下水処理施設の情報

施設	処理方式	排除方式	日平均処理下水 量(m ³ /d, H22)	採水時平均 下水量(m ³ /d)	*工場排水 含有率(%)	消毒剤種類	採水日
A	標準法	分流	54,248	53,000	3	次亜塩素酸	13.11.07
B	標準法	分流	70,304	71,000	27	次亜塩素酸	13.12.18
C	標準法	分流(一部合流)	117,554	100,000	17	次亜塩素酸	14.01.07
D	標準法	合流(一部分流)	49,352	50,000	62	次亜塩素酸	14.01.22
E	回分法	分流	5,024	5,000	4	次亜塩素酸	14.09.03
F	POD 法	分流	408	350	0	イソシアヌル酸	14.11.04
G	OD 法	分流	11,172	13,000	12	次亜塩素酸	14.12.02

注1) POD 法(プレハブオキシデーションディッチ法)、DO 法(オキシデーションディッチ法)、
回分法(回分式活性汚泥法)、標準法(標準活性汚泥法)

注2) 工場排水含有率 = $\frac{\text{工場排水}}{\text{生活污水} + \text{工場排水}}$ (H23 年度全体平均計画データ⁴⁾)。

3.2.2 生物応答試験

本節では、2013 年度公表された生物応答を用いた排水試験法(検討案)⁷⁾を参考にした。本研究で行ったゼブラフィッシュ (*Danio rerio*、魚類)、ニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*、甲殻類)、ムレミカツキモ (*Raphidocelis subcapitata*、旧名 *Pseudokirchneriella subcapitata*、藻類)を用いた短期慢性毒性試験法について説明する。

生物応答試験法の概要を表 3.2 にまとめた。

供試生物ゼブラフィッシュ (魚類)、ニセネコゼミジンコ(甲殻類)は (独) 国立環境研究所から入手し、実験室内で継代飼育してから実験に使用した。藻類のムレミカツキモは、(独)国立環境研究所から NIES-35 株を入手し、本学の実験室内で継代培養したものを実験に用いた。試験に用いる試料(下水処理水)は、試験用水(各試験に用いる飼育水または培地)で希釈し、5%、10%、20%、40%、80%濃度の 5 段階(公比 2)の試験溶液に調製した。試験濃度は無希釈の試料(下水処理水)を 100%とした。また、対照区として、試験用水のみのものを各試験に用いた。

胚・仔魚期の魚類短期毒性試験

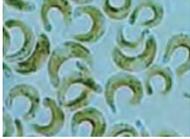
実験室で飼育しているゼブラフィッシュ (*Danio rerio*)を産卵させて得られた胚(受精卵)を用いて実施した。本試験⁷⁾は、胚(受精卵)を試験溶液(濃度調製済みの試料)に一定期間曝露し、ふ化率やふ化後の生存率などを調べ、対照区と比較することにより、胚期の魚類に対する試料の亜慢性毒性を明らかにすることを目的としている。

飼育水として活性炭で脱塩素処理をした水道水を用いた。本試験では、飼育水を用いて調整した排水(下水処理水)の 5%、10%、20%、40%、80%(公比 2)濃度区及び対照区の試験溶液 50 ml をガラス製容器に分注した。1 濃度区あたりの繰り返し数は 4 連で、受精後 4 時間未満の受精卵 15 卵ずつを試験溶液の入った容器に入れて曝露を開始した。試験期間中(10 日間)、容器は恒温装置内(26±1℃)で静置した。照明は明 16 時間/暗 8 時間で制御し、毎日孵化、生死等を観察した。曝露開始時および終了時に、各試験区の試験溶液の pH を測定した。統計解析は生存率と孵化率に基づいて、統計解析ソフトウェア(Excel Tokei ver. 6.0, (株)エスミ)を用いて Dunnett 多重比較検定により最大無影響濃度(NOEC, Non observed effect concentration)を求めた。

本試験は、以下の条件を満たす場合に有効とみなす⁷⁾。

- ・対照区におけるふ化率が 80%以上であること。
- ・対照区における曝露終了時の生存率が 70%以上であること。
- ・対照区における溶存酸素が曝露期間を通して飽和酸素濃度 60%以上であること。

表 3.2 生物応答試験の概要⁷⁾

	魚類胚・仔魚短期毒性試験	甲殻類繁殖試験	藻類生長阻害試験
供試生物	 <p>ゼブラフィッシュ (<i>Zebra Danio</i>)</p>	 <p>ニセネコゼミジンコ (<i>Ceriodaphnia dubia</i>)</p>	 <p>ムレミカツキモ (<i>Raphidocelis subcapitata</i>)</p>
エンドポイント	胚発生、孵化、生存	生存、繁殖	生長(増殖速度、細胞数)
曝露期間	9 日間	7~8 日間	72 時間
試験濃度	対照区 + 5 濃度区 (5%, 10%, 20%, 40%, 80%)		
繰り返し数	4 連	10 連	対照区 6 連、濃度区 3 連
換水	隔日	隔日	無
飼育水	脱塩素処理をした水道水	超純水の硬度調整水	OECD 培地
温度	26±1°C	25±2°C	23±2°C
照明	明 16 h/暗 8 h	明 16 h/暗 8 h	連続照明

甲殻類繁殖試験

甲殻類ニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*) を実験室で飼育し、生まれた仔虫を用いて実施した。本試験⁷⁾は、ニセネコゼミジンコの仔虫を試験溶液に一定期間(7~8日)曝露し、対照区に対する繁殖阻害率などを測定することにより、ニセネコゼミジンコの繁殖に対する試料の慢性毒性を明らかにすることを目的としている。

飼育水として、超純水 (Milli-Q) にマニュアル⁷⁾に準じてミネラルを添加して硬度を 90 mg CaCO₃/L 前後に調整した人工調整水を使用した。飼育水を用いて、排水(下水処理水)を 5%、10%、20%、40%、80%濃度の 5 段階(公比 2)の試験溶液に調製した。水温を 25±1°C に調整してから試験に用いた。試験開始時にふ化後 24 時間以内のミジンコの仔虫を調整した試験溶液 15 mL の入ったガラス容器に一頭ずつ移して試験を開始した。1 濃度区にあたり繰り返し数は 10 連である。試験期間中、容器は恒温装置内(25±2 °C)で飼育した。照明は明 16 時間/暗 8 時間で制御した。週 3 回換水を行った。試験期間中、毎日給餌を行い、1 頭 1 日当たり YCT (Yest・Cerophyll・Trout Chow, (株)エコジェノミクス製)を 50 µL、クロレラ濃縮液(クロレラ工業製)を有機炭素換算量で 0.03 mgC を与えた。毎日、試験容器ごとに供試個体の生死の観察および産まれた仔虫の計数を行った(産まれた仔虫のうち、計数時に死亡していた個体は産仔数に含めない)。容器内の仔虫は、計数時にガラスピペットなどを用いて除去した。毎日の上記操作の終了後、対照区において産仔数を集計し、60%以上の供試個体で 3 腹以上の産仔が確認された日をもって、すべての試験区の曝露を終了した(ただし、曝露期間は最長 8 日間とした)。曝露開始時および終了時に、各試験区の試験溶液の pH を測定した。統計解析は産仔数に基づいて、日本環境毒性学会により無料配布されている統計解析ソフトウェア EcoTox-Statistics Version 2.6⁸⁾によって行い、半数影響濃度(EC₅₀, half maximal (50%) effective concentration)と最大無影響濃度(NOEC)等を算出した。

本試験は以下の条件を満たす場合、有効とみなす⁷⁾。

- 対照区における親個体の死亡率が 20%以下であること。
- 対照区における親個体の 60%以上が最大 8 日間で 3 腹分の産仔をすること。
- 対照区における 3 腹分の合計産仔数が平均して 15 頭以上であること。
- 対照区において休眠卵の生産が確認されないこと。

淡水藻類を用いる生長阻害試験

本試験⁷⁾は藻類ムレミカジキモを試験溶液に一定期間曝露し、指数増殖期における生長速度を調べ、対照区と比較することにより、藻類の増殖に対する試料の毒性影響を明らかにすることを目的としている。

本試験では、OECD 培地⁷⁾で排水を 5%、10%、20%、40%、80%濃度の 5 段階(公比 2)の試験溶液に希釈した。各試験濃度区の繰り返し数は対照区が 6 連、濃度区が 3 連である。各試験濃度区の試験溶液を孔径 0.22 µm のメンブレンフィルターでろ過滅菌してから、試験容

器に 60 mL ずつ分注し、初期藻類細胞濃度が 0.5×10^4 cells/mL になるように植種した。試験容器は照射射式恒温振とう培養器内 (100 rpm) で培養した。照明は約 $60 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ の連続照明、温度は $23 \pm 2^\circ\text{C}$ に制御した。72 時間培養し、曝露開始から 24、48 および 72 時間後に、各試験容器より試験溶液を採取し、電気粒子計 (CDA-500, シスメックス社製, 神戸) を用いて藻類細胞濃度を測定した。曝露開始時および終了時に、各試験区の試験溶液の pH を測定した。各試験濃度における曝露中の指数関数的に増殖しているときの生長速度 μ (式 3.6) に基づいて、日本環境毒性学会により無料配布されている統計解析ソフトウェア EcoTox-Statistics Version 2.6⁸⁾ によって藻類の生長に対する影響 (半数影響濃度 EC_{50} および最大無影響濃度 NOEC) を推定した。

$$\mu_{i-j} = (\ln N_j - \ln N_i) / (t_j - t_i) \quad (3.6)$$

ここで、

μ_{i-j} : t_i 時から t_j 時までの期間の生長速度で、日当たり (d-1) で表す。

N_i : t_i 時の実測細胞濃度 (cells/mL)。

N_j : t_j 時の実測細胞濃度 (cells/mL)。

t_j : 曝露開始後 i 回目に細胞濃度を測定した時間 (d)。

t_i : 曝露開始後 i 回目に細胞濃度を測定した時間 (d)。

また、本試験は以下の条件を満たす場合、有効とみなす⁷⁾。

- ・ 対照区の生物量が曝露期間中に少なくとも 16 倍増加すること。
- ・ 対照区の毎日の生長速度の変動係数が曝露期間を通じて 35% を超えないこと。
- ・ 対照区の繰り返し間の生長速度の変動係数が 7% を超えないこと。

本研究の後半では、残留塩素の影響を確認するために、脱塩素処理した試料で調整した 80% 濃度区の試験溶液を用いて藻類試験を行った。

先行研究⁹⁾を参考にしてチオ硫酸ナトリウムを用いて脱塩素処理を行った。チオ硫酸ナトリウムと塩素の反応は式 3.7、式 3.8 に示す。



この時、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 158.12$ (g/mol)、 $\text{Cl} = 35.45$ (g/mol) より、遊離残留塩素 X (mg-Cl/L) の溶液 Y mL をチオ硫酸ソーダの溶液 (9 mg/L) を用いて脱塩素するのに必要な添加量 B mL を式 3.9 で求めた。

$$\frac{X}{35.45} \times Y \times \frac{1}{4} = \frac{9}{158.12} \times B \quad (3.9)$$

3.2.3 毒性単位の算出方法

下水処理水を用いた生物応答試験の結果は慢性毒性単位 TU_c (chronic Toxic Unit) を用いて評価した。慢性毒性単位 TU_c は以下の式 3.10 により算出した。この場合、慢性毒性単位 TU_c は生物への慢性影響が現われなくなる希釈倍率を表す。つまり、当該下水処理水を何倍に希釈すれば、水生生物への毒性がなくなるかということを示している。したがって TU_c が高いほど、毒性が強いと考えられる。例えば、下水処理水の藻類への NOEC が 10%の場合、TU_c は 10 で、下水処理水を 10 倍希釈すれば藻類への慢性毒性影響が現われなくなる。

$$\text{慢性毒性単位: } TU_c = 100/\text{NOEC} \quad (3.10)$$

なお、NOEC が試験濃度の最大値である 80%の場合は、それ以上の高濃度でも毒性が認められない可能性があるため、TU_c は「 ≤ 1.25 」と表記した。

3.2.4 水質分析

各項目の分析方法を表 3.3 に示す。試料を実験室に持ち帰ったのち、生物応答試験を行うと同時に、水質項目の分析も実施した。本研究では一般の水質分析項目以外に、下水処理水中に特有な残留塩素と陰イオン界面活性剤 LAS (linear alkyl benzenesulfonic acid sodium salt, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩) も分析した。

T-P と T-N の分析は JISK0102 工業排水試験方法¹⁰⁾に準拠し、ペルオキシ二硫酸カリウム・アルカリ溶液で分解後、T-P、T-N はそれぞれモリブデン青吸光光度法ならび紫外線吸光光度法で測定した。硬度とアルカリ度の分析は上水試験方法¹¹⁾に準拠し、それぞれキレート滴定法と中和滴定法で測定した。

元素分析は以下の方法で行った。ろ過後の試料は、容量 50 ml のプラスチック製容器 (DigTUBE, SCP Science 社製) に 50 ml 入れ、硝酸 (EL grade, 関東化学製) を 5 ml 添加した。その容器ごとホットプレート (DigPREP, SCP Science 社製) を用いて昇温、加熱して湿式分解を行った (昇温 95°C, 30 分→加熱 95°C, 120 分)。分解後の試料を超純水 (Milli-Q) で 50 ml に定容し、ICP-MS (Agilent 7700e, Agilent Technologies 社製) にて分析を行った。検量線は ICP-MS 用標準溶液 XSTC-622 (汎用混合標準溶液 10mg/L, 西進商事製) を 1% HNO₃ (EL grade, 関東化学製) で 1, 10, 20, 50, 100 µg/L に調整して作成した。オンライン内標準溶液としては、Sc(45)、Te(125)、Au(197) 10 µg/L を用いた。ICP-MS の操作条件及び測定元素を表 3.4、表 3.5 に示す。使用するガラス器具類及びテフロン製の容器類は予め 10%硝酸に浸し、超純水で洗浄したものを用いた。

表 3.3 一般水質項目と測定方法

項目	測定方法	項目	測定方法
水温*	白金温度計 (SST-100PT, SANSYO 製)	電気伝導度*	pH/COND 計 (pH/COND METER D-54, HORIBA 製)
pH*	pH 計 (pH/COND METER D-54, HORIBA 製、 pH METER HM-30R, TOADKK 製)	硬度	キレート滴定法 ¹¹⁾
DO*	DO 計 (ProODO, YSI 製)	アルカリ度	中和滴定法 ¹¹⁾
T-P, T-N	工業排水試験方法 JIS K0102 ¹⁰⁾	LAS	固相抽出⇒HPLC/蛍光検出器 (CLASS-VP, SHIMADZU 製)
TOC	TOC 計 (multi N/C2100S, Analytikjena 製)	元素分析	ICP-MS (Model7700ce, Agilent 社製)
		残留塩素	DPD 法、市販キット (DR2800, HACH 製) 電流滴定器 (AT-2, ISOMURA INC. 製)

注) * 現地で測定した項目

表 3.4 ICP-MS の操作条件

項目	条件
RF パワー	1500 W
プラズマガス流量	15 L/min
キャリアーガス流量	0.8 L/min
メイクアップガス流量	0.25 L/min
He ガス流量 (He コリジョンモード)	4 ml/min

LAS の分析は平成 12 年度環境省要調査項目調査マニュアル¹²⁾に準拠した。Sep-pack Plus C₁₈ (Waters 製) のカラムを用いてコンディショニングを行ってから、コンセントレータ (AQUA, Loader III SPL 798C, GL Sciences Inc. 製) にカラムを取り付け、試料を 1 L 流した。カラムにガラスシリンジで空気を通して脱水後、マニホールドに取り付けメタノール 5 mL を流して抽出した。抽出物は共栓付ガラス管入れ、冷蔵保存した。抽出物は窒素吹き付け装置 (Turbo Vap II, Zymark 製) により濃縮させた。乾固後、アセトニトリル/水 (65 : 35) で 2 mL に定容し、試験液とした。試験液を高速液体クロマトグラフィー (CLASS-VP, SHIMADZU 製) で分離し、その蛍光検出器で定量した。液体クロマトグラフィーの蛍光検出器測定条件は表 3.6 に示す。

表 3.5 測定対象とした元素及び質量数

元素名	質量数	元素名	質量数	元素名	質量数
B	10.81	Fe	55.85	Zr	91.22
Na	22.99	Co	58.93	Mo	95.94
Mg	24.31	Ni	58.69	Ag	107.9
Al	26.98	Cu	63.55	Cd	112.4
Si	28.09	Zn	65.39	Sn	118.7
Ca	40.08	As	74.92	Sb	121.8
V	50.94	Se	78.96	Ba	137.3
Cr	52.00	Rb	85.47	W	183.8
Mn	54.94	Sr	87.62	Pb	207.2

表 3.6 液体クロマトグラフィーの測定条件

項目	測定条件
カラム	ODS (250×3.0 mm、5 μm)
流速	0.5 mL/min
移動相	0.1 M-NaClO ₄ (アセトニトリル/水=65 : 35)
カラム恒温槽	40°C
注入量	10 μL
蛍光検出器	励起波長 (225 nm)、蛍光波長 (300 nm)

残留塩素の測定は実験室で、DPD(ジエチル-p-フェニレンジアミン)法と電流滴定法を用いて測定した。

DPD 法は残留塩素が市販のジエチル-p-フェニレンジアミン(DPD)試薬と反応して桃~桃赤色が生じる。反応直後、測定器(DR2800, HACH 製)を用いて測定した。本法で残留塩素の定量範囲は 0.05~2.0 mg/L で、測定精度は誤差で約 0.1 mg/L である¹¹⁾。

電流滴定法は、検水を電流滴定器(AT-2, ISOMURA INC.製)の電極部を浸した時、酸化性物質の残留塩素が含まれていると、その量に比率して直流電流が流れるという原理に基づく。還元溶液(フェニアルセノオキサイド溶液)中で滴定することで、残留塩素量を求める方法である。原理の化学反応式は式 3.11、式 3.12 に示す。



本法¹¹⁾の定量下限は、検水が 200 mL の場合ほぼ 0.1 mg/L で、測定精度は CV 約 10% である。

3.2.5 結合残留塩素(モノクロラミン)の調製

塩素消毒した下水処理水には塩素が残留することが多い。この残留塩素とは、塩素剤が水に溶けて生成する次亜塩素酸(HClO、ClO⁻)がアンモニアと結合して生じる結合残留塩素(クロラミン: モノクロラミン NH₂Cl、ジクロラミン NHCl₂、トリクロラミン NCl₃)のことで、前者が遊離残留塩素、後者が結合残留塩素で、両者の合計量を残留塩素という。下水処理施設の処理過程でアンモニアが十分に硝化していない場合は、下水処理水に塩素を注入すると毒性の強い結合残留塩素(主としてモノクロラミン)が生成される¹³⁾。また、結合残留塩素は遊離残留塩素より減衰速度が遅いため²⁾、放流先において、水棲生物などへの長期暴露により体内に蓄積されるなど、生態系への影響が懸念されている。先行研究²⁾では、結合残留塩素モノクロラミンを用いた藻類試験の結果が報告されているが、試験濃度や公比など試験条件の詳細が明らかでなく正確な毒性値が不明であった。

そこで、本研究では鈴木ら^{2, 14)}が行った方法を参考にして、結合残留塩素モノクロラミンを作製して、藻類に対する結合残留塩素の毒性評価を行った。

モノクロラミンの生成量は塩素とアンモニアの添加量の比と pH に大きく依存し、pH10 以上で塩素とアンモニアの質量比が 5 : 1 以下でなければならないため、本研究では pH11 で、添加量の比は 4 : 1 でモノクロラミンを作製した。図 3.1 にモノクロラミン(NH₂Cl)の調製手順を示す。

市販次亜塩素酸ナトリウム 200 mgCl₂/200 mL 相当の溶液、1 M 塩化アンモニウム(17 g/L)の 50 mg/50 mL の溶液と 2 N 水酸化ナトリウム溶液 2 mL を 1 L の分液漏斗で混合した。分液漏斗を振盪し、30 分放置した後、ジエチルエーテル溶液を 150 mL 添加後、振盪した。6 分振盪後、更に 30 分放置した。その後、分離した水相を捨て、得られたジエチルエーテル相を N₂ ガスで濃縮し、0.05 N ホウ酸ナトリウム溶液 100 ml に溶かし保存した。次亜塩素酸

溶液(160 mg/L)、塩化アンモニウム溶液(40 mg/L)及び精製したモノクロラミン溶液(5倍希釈した溶液)の紫外線吸収スペクトルを分光光度計(U-1800, Spectrophotometer, HITACHI 製)を用いて測定した。測定した吸収スペクトルを図 3.2 に示す。

図 3.2 に示したように次亜塩素酸と塩化アンモニウムを反応させた後、あらたに 245 nm を中心としたピークが認められ、モノクロラミンの生成が確認された。245 nm の吸光度が 0.806 でモノクロラミンのモル吸光係数($E=455 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)¹⁵⁾から以下の結果が得られた。

$$\begin{aligned} \text{モノクロラミン濃度 (mg/L)} &= \text{希釈倍率} \times \text{吸光度} \times \text{分子量} / \text{モル吸光係数} \times 1000 \\ &= 5 \times 0.806 \times 51.5 / 455 \times 1000 \\ &= 456 \end{aligned}$$

上記の方法で作製した結合残留塩素モノクロラミンを用いて藻類生長阻害試験を 2 回実施した。先行研究³⁾を参考して、試験は 6 濃度区 0.04、0.02、0.01、0.005、0.0025、0.00125 mg/l(公比 2)で実施した。

- ・市販次亜塩素酸ナトリウム： 1 gCl₂/L 相当 200 mL
- ・2 N 水酸化ナトリウム溶液： 2 mL
- ・塩化アンモニウム溶液： 1 gNH₄⁺-N/L 相当 50 ml

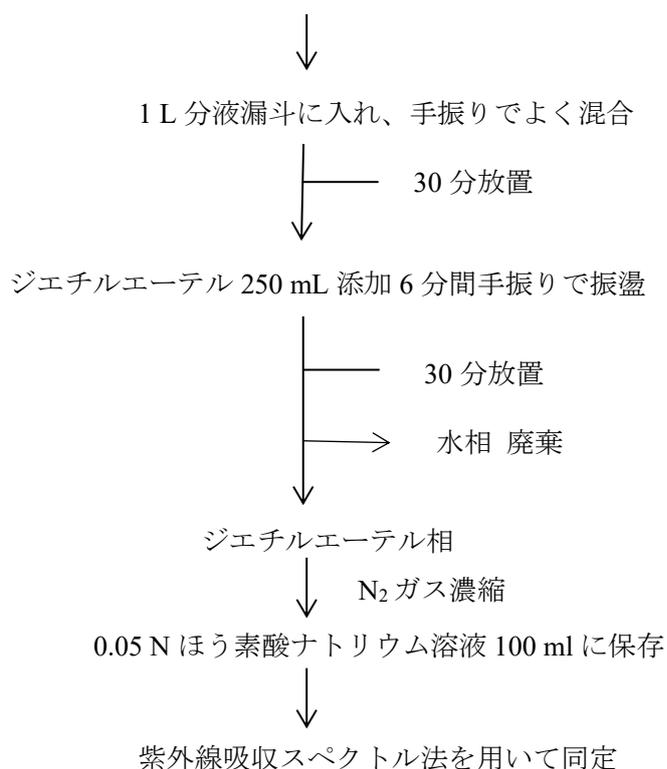


図 3.1 モノクロラミン調製法

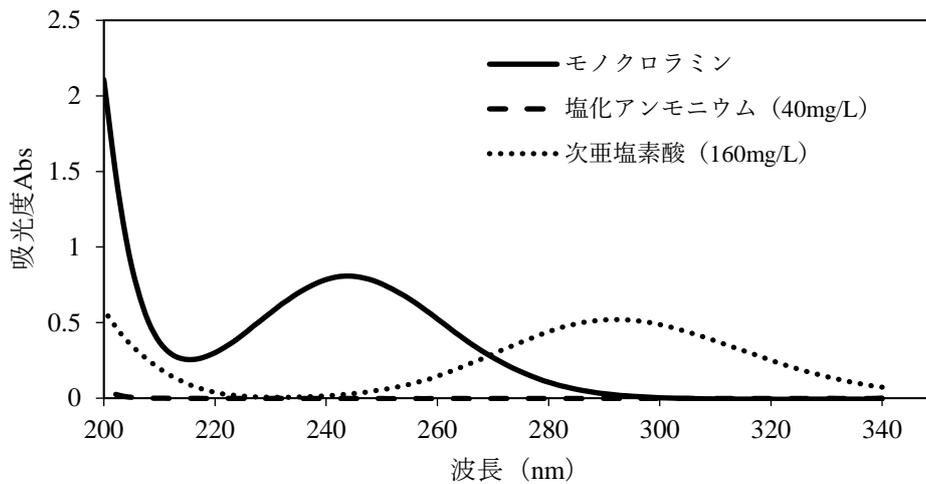


図 3.2 吸収スペクトルの測定結果

3.3 生物応答試験による下水処理水の評価

2013~2014 年度に実施した富山県内の 7 下水処理施設から採取した処理水を用いて生物応答試験を行った。調査期間中のゼブラフィッシュの産卵状況の不良のため、処理水 A、F しか魚類胚・仔魚試験が実施できなかった。本研究で行った生物応答試験はすべてが各試験の成立条件を満足していた。

生物応答試験の NOEC を表 3.7 に示す。各下水処理水の NOEC から計算した毒性単位 TUc を図 3.3 に示す。7 処理水中、処理水 B、D、F、G の処理水が生物に影響を与えていた。この 4 か所の処理水とも藻類に生長阻害影響を与えていた。特に、処理水 B の TUc が最も高く 20 であった。つまり、処理水 B が藻類への影響を完全になくすために、20 倍以上希釈する必要がある。甲殻類に対しては、処理水 B のみが影響を与えた。魚類には有意な影響を与えた処理水はなかった。

また、下水処理施設 F と G の処理水を用いた藻類試験では、5 濃度区以外に、脱塩素処理をした 80%試料に関しても藻類試験を行った。結果を図 3.4 に示す。処理水 F、G の最大無影響濃度 NOEC が 10%であったが、脱塩素処理をした 80%試料は藻類への影響が軽減され、対照区と同程度であった。したがって、処理水 F、G の藻類試験の毒性原因物質は残留塩素(酸化物質)であることが示唆される。

表 3.7 下水処理水の NOEC

処理場	A	B	C	D	E	F	G
魚類	80%	-	-	-	-	80%	-
甲殻類	80%	40%	80%	80%	80%	80%	80%
藻類	80%	<5%	80%	40%	80%	10%	10%

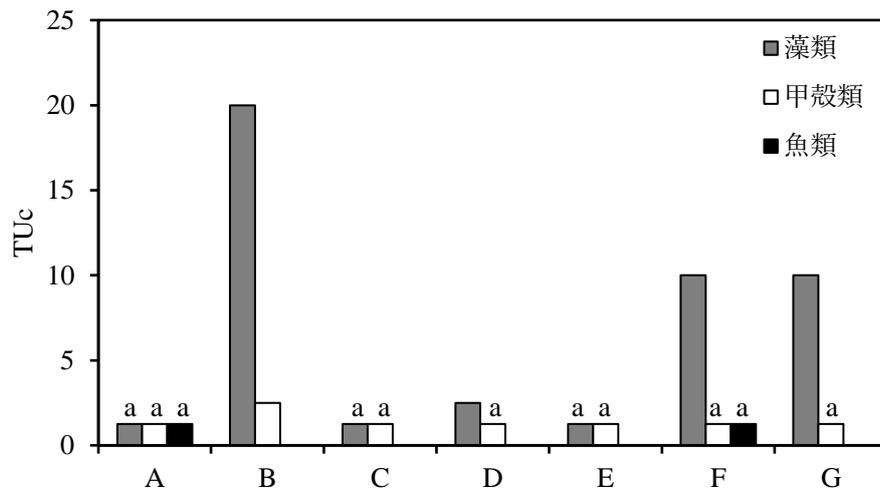


図 3.3 下水処理水の生物応答試験結果(a:TUC \leq 1.25)

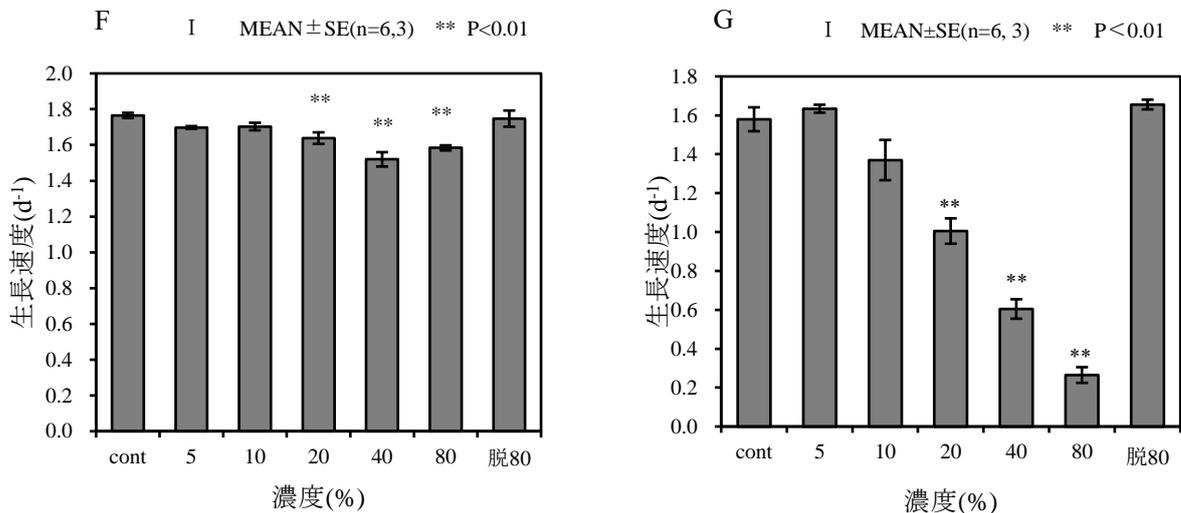


図 3.4 下水処理水 F, G の藻類脱塩素試験結果

(脱 80: 80%試験溶液に対して脱塩素処理を実施した試料)

一方、山本ら¹⁶⁾が一般事業場について報告したように、河川に放流されている場合は、2倍程度から600倍を超えるまで、放流先河川の流量、排水の流量によって希釈倍率が大きく異なる可能性がある。本研究での下水処理施設は河川に放流されている場合もあれば、海域に放流されている場合もあった。しかし、一般的に環境基準の10倍が排水基準とされていることから、放流先で「10倍希釈を仮定している」と見なすことができる。放流先での10倍希釈(TUC \leq 10)を基準に影響を判定すると¹⁷⁾、今回の事例では7処理場の中、処理場Bの処理水のみが基準を超過した。

本研究で対象とした下水処理水は、3種の水生生物のうち、藻類への毒性影響が最も検出された。しかし、藻類については、生活污水由来の栄養塩の影響で生長が促進されることにより、毒性影響がマスキングされる可能性²⁾が指摘されているため、藻類試験の毒性影響の

一部が軽減された可能性もある。また、本研究で対象とした下水処理施設はほとんど工場排水が流入しているため、工場排水の含有率と工場排水の業種（排水組成）が異なっているため、こうした相違が毒性影響の大きさに影響を与えた可能性もある。

また、以上の結果は、韓国で導入されたミジンコ急性試験のみを用いた排水規制¹⁸⁾では毒性影響を見逃す可能性を示唆している。単一の生物種ではなく、生産者（藻類）、一次消費者（甲殻類）、二次消費者（魚類）などの複数の生物種を用いた毒性評価法により幅広く毒性影響を検出可能になると考えられる。今後、より多くの下水処理水や事業場排水に関する知見を蓄積する必要がある。

3.4 下水中に含有する成分の寄与の推定

3.4.1 一般項目及び LAS、残留塩素

表 3.8 に各下水処理施設の処理水の水質測定結果を示す。pH はどの処理水も 7 前後の値であった。DO が全体的に 5 mg/L を上回っていた。水温は採水の時期により変動していた。硬度はどの処理水も数十 mg/L であった。TOC、T-N、T-P は一部の処理水のみ測定したが、処理水 E の濃度が最も高かった。処理水中の LAS 濃度も処理水 E の濃度が 116 µg/L と最も高かった。*R. subcapitata* (72 h-NOEC)、*C. dubia* (8 d-NOEC)、および *D. rerio* (9 d-Hatching NOEC) に対する C₁₁~C₁₃ の LAS の NOEC はそれぞれ 1.8~11 mg/L、0.07~1.9 mg/L および 0.28~4.5 mg/L で、鎖長が長いほど毒性が高いことが報告されている¹⁹⁾。本研究では、C₁₀~C₁₄ の LAS 濃度はいずれも 0.05 mg/L 以下であった。文献の毒性値と比較した結果、LAS の最大毒性値は NOEC の 1/8 であった。しかし、2015 年度の PRTR データ²⁰⁾によると、日本では、LAS が年間に最大 12 t が水環境に直接排出され、最大 43 t が下水処理施設に排出されている。そのため、水生生物への影響が懸念され、水生生物の保護のために 2013 年に LAS が日本の水環境基準に追加された。本研究では LAS は処理水の毒性に寄与していない可能性が高いが、水生生物に対する高リスク物質であるため、継続的に監視する必要がある。

残留塩素では、処理水 B、G の濃度が最も高かった。2 か所の処理水中とも遊離、結合残留塩素の濃度はそれぞれ 0.04、0.35 mg/L であった。処理水 F、G の藻類試験では影響が認められたが、チオ硫酸ナトリウムを用いて脱塩素処理した 80%の試料は、毒性影響を示さなかったことから（図 3, 4）、残留塩素が藻類への毒性に寄与していると推定される。

表 3.8 対象とした下水処理水の一般水質項目測定結果

処理水	pH*	水温* (°C)	硬度 (mg/L)	TOC (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	LAS (µg/L)	残留塩素 (mg/L)	
								遊離	結合
A	6.51	22.5	72.5	5.2	4.70	0.86	0.10	0.02	0.00
B	6.75	17.0	52.5	NM	6.13	0.84	0.15	0.04	0.35
C	6.95	15.9	98.0	NM	NM	NM	0.14	0.02	0.04
D	7.36	8.1	72.5	NM	NM	NM	0.07	0.04	0.17
E	7.26	26.2	57.0	7.9	15.0	16.1	116	0.03	0.01
F	6.68	20.1	46.0	3.7	4.76	4.27	70	0.03	0.06
G	7.12	18.6	73.0	4.7	NM	NM	50	0.04	0.35

注) *現地測定; NM: 未測定; TOC: total organic carbon, 全有機炭素; T-N: total nitrogen, 全窒素;

T-P: total phosphorus, 全りん; LAS: linear alkyl benzene sulfonates, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸

3.4.2 無機元素

ICP-MSによる元素分析の結果を表3.9にまとめた。処理施設B、E、Fの処理水では、MgとCaが他の施設より低濃度であった、元素分析の結果から計算した硬度値と実測した硬度値は同じ傾向であった。また、処理水Cでは、Mgが3,500 µg/L、Caが31,900 µg/Lとなり、計算した硬度は94 mg/Lと、キレート滴定法による硬度の結果(98 mg/L)とほぼ同じ値であった。

金属Ni、Cu、Znなどは比較的低濃度で生態系に影響を与えることが知られている²¹⁻²³⁾。表3.9に示しているように、金属Niはどの処理水中でも10 µg/L以下と低濃度であり、藻類の毒性値²⁴⁾NOEC 40 µg/Lより低く、Niの藻類の毒性への寄与はなかったと考えられる。Cuの濃度は、3~21 µg/Lと全般的に低いが、処理水B、GではNOEC値10 µg/L²⁵⁾より高く、

表 3.9 元素分析の結果

処理水	B	Mg	Al	Ca	V	Cr	Mn
A	130	5,300	19	20,400	0.6	0.3	65
B	71	2,600	93	15,000	0.9	2.1	41
C	420	3,500	10	31,900	0.7	0.2	42
D	30	4,000	0	19,500	0.7	0.2	7.8
E	83	2,700	91	14,400	0.4	0.7	25
F	350	2,700	29	14,600	0.4	0	43
G	140	3,500	48	18,300	1	0	13
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
A	48	0.2	1.8	6.5	62	1	0
B	250	0.2	4.5	12	84	1.4	1.4
C	46	0.3	9.5	3.7	26	1.2	1.1
D	10	0	0.8	3.2	33	1.1	0.3
E	25	0.1	2.4	8.7	63	2	1.6
F	37	0.05	0	7	27	0.5	2.4
G	16	0.1	0	21	52	0.6	0.9
	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Ba	Pb
A	100	2.3	0	0.1	0.4	25	0.7
B	92	3.3	0.2	0.3	2.5	43	2.8
C	500	17	0.1	0	0.5	12	0.2
D	99	2.2	0	0	0.1	9	0.1
E	160	1.3	0.2	0.1	0.3	0.3	41.8
F	69	0	0.02	0	0	38	0
G	94	0	0.1	0	0	33	0

注) 値が 0.01 以下は 0 と表記。

単位: µg/L

Cu が藻類の毒性に寄与している可能性を示唆している。Zn の濃度はどの処理施設でも数十 $\mu\text{g/L}$ で、毒性値は藻類の NOEC $53 \mu\text{g/L}$ ²⁶⁾、甲殻類の NOEC $25 \mu\text{g/L}$ ²⁷⁾の前後であり、毒性への寄与が生ずる可能性のある濃度範囲であった。しかし、濃度が高かった施設 C、E の処理水を用いた生物応答試験でも毒性影響が認められなかったため、Zn は処理水 C、E では、毒性が緩和されていたと考えられる。金属の毒性は共存する有機物や陽イオンにより減少することが報告されており²⁸⁾、下水中に共存する物質の影響によって毒性が軽減された可能性がある。

先行研究^{29,30)}では、下水の藻類への慢性毒性の原因物質がアンモニアやトリクロサン等であったと報告されている。しかし、本研究ではこれらの物質を測定していなかったため、これらの物質の寄与を検討することはできなかった。また、本研究では用いた三種の水生生物中、藻類に最も毒性影響が検出されたが、下水に関する別の研究ではミジンコが最も敏感であると報告されている³¹⁾。事業場排水に関する研究³²⁾では、藻類より甲殻類のほうが金属 (Ni) に対して感受性が高く、毒性が検出されやすい。このように、試料の種類により、最も影響を受けやすい種と異なるため、WET テストには複数の生物種を使用した試験法を適用することが必要である。

さらに、医薬品やパーソナルケア製品なども下水中に検出されており、水生生物に影響を及ぼす可能性もある^{33,34)}。したがって、今後、こうした化学物質の下水処理水での濃度の把握と毒性評価を行い、検討を行う必要がある。

3.4.3 結合残留塩素

本研究室で作製したモノクロラミンを用いた藻類生長阻害試験の結果を図 3.5 に示す。2 回の藻類試験を行った結果、最大無影響濃度 NOEC、EC₁₀、EC₅₀ はそれぞれ 1 回目 0.01 mg/L 、 0.0119 mg/L 、 0.0215 mg/L 、2 回目 0.005 mg/L 、 0.0075 mg/L 、 0.0145 mg/L であった。平均は、NOEC が 0.0075 mg/L 、EC₁₀ が 0.0097 mg/L 、EC₅₀ が 0.018 mg/L 、となった。

また、残留塩素濃度が高かった下水処理水 B、G の遊離残留塩素と結合残留塩素の保存中の濃度変化を測定した。図 3.6 に示すように、下水処理水中の残留塩素濃度は経日的に減少していった。濃度が高かった結合残留塩素は一日後にはほぼ半減していた。式 3.13 を用いて処理水 B、G 中の結合残留塩素の半減期を計算すると、処理水 B、G でそれぞれ 27 時間と 39 時間であった。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3.13)$$

鈴木ら^{2,14)}は、淡水(藻類の生育培地)中のモノクロラミン(NH₂Cl)は極めて安定に存在することを報告した。遊離塩素と結合残留塩素 NH₂Cl の半減期はそれぞれ約 30 時間と 250 時間と見積もられた。Hao ら³⁵⁾も非酸化性物質の存在しない淡水では、NH₂Cl の濃度が

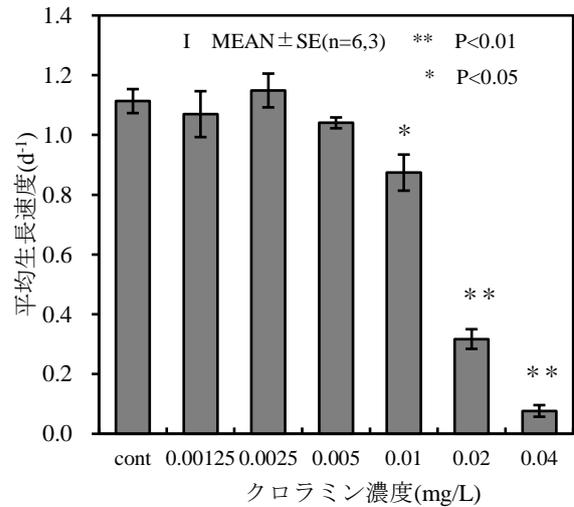
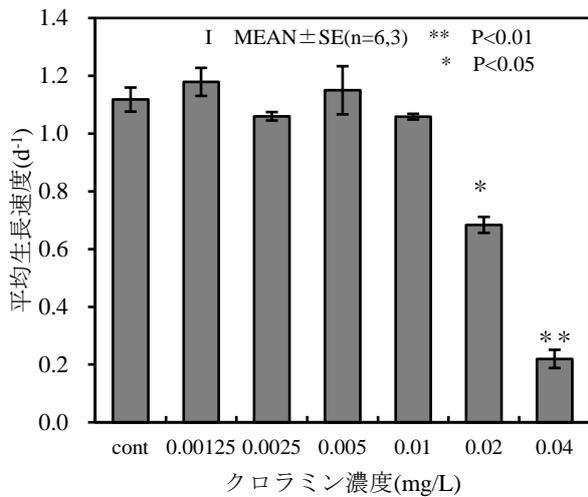


図 3.5.1 1 回目クロラミンの藻類試験結果

図 3.5.2 2 回目クロラミンの藻類試験結果

図 3.5 クロラミンの藻類試験結果

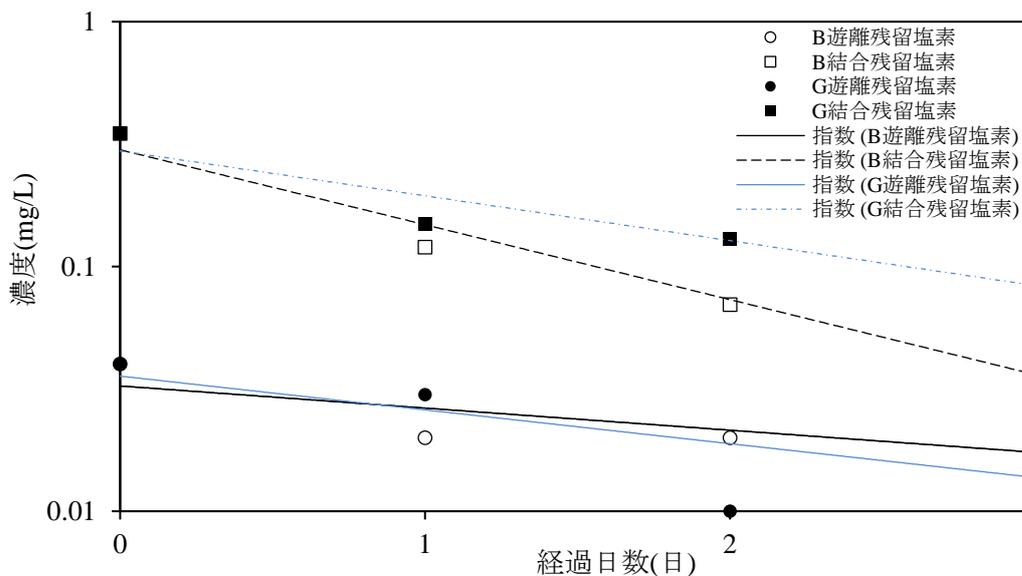


図 3.6 試料中残留塩素の減衰

0.45~13.4 mgCl₂/L の範囲において濃度と関係なく極めて安定であることを示した。しかし、清浄な試験水で行った先行研究とは異なり、本研究では下水処理水中に共存している有機物等の還元性物質との反応で、処理水中の結合残留塩素の減衰が促進された可能性がある。

また、下水処理水中の結合残留塩素と藻類への影響の関連を検討するために、藻類への生長阻害が認められた処理水 B、D、F、G 及び第 1、2 回モノクロラミン試験中の各結合残留塩素濃度と藻類阻害率との関係を図 3.7 にまとめた。どの試料の場合でも結合残留塩素濃度が増加すると、阻害率が高くなる傾向が認められた。特に結合残留塩素濃度が 0.01~0.1 mg/L 付近に達してから、阻害率は増加し始めた。つまり、結合残留塩素の生長阻害影響が試料中

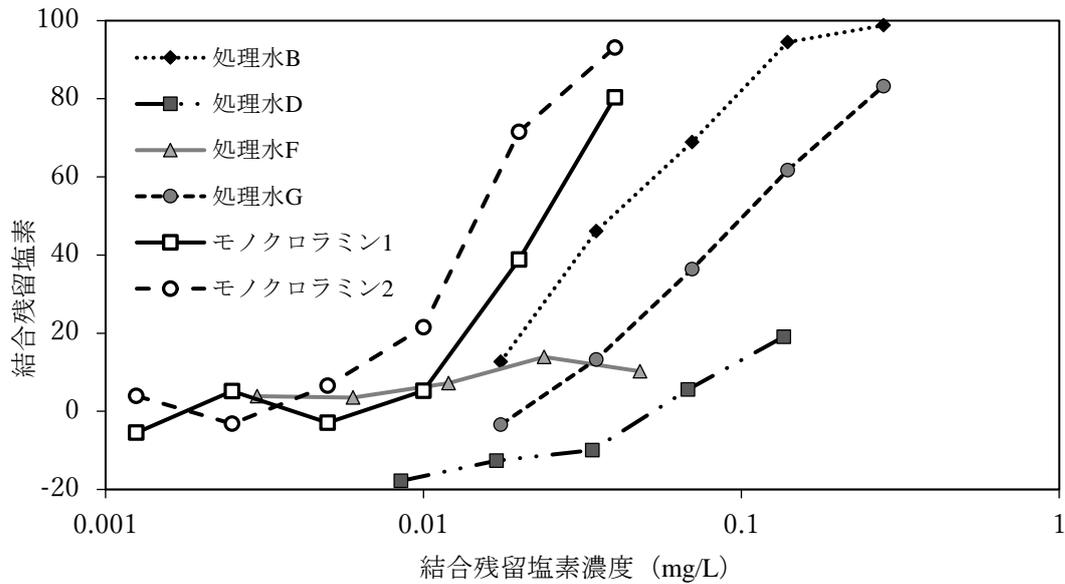


図3.7 結合残留塩素濃度と藻類生長阻害率の相関図

の濃度がが 0.01 mg/L より高い場合にあらわれる。

しかし、処理水の場合の結合残留塩素濃度と藻類試験の生長阻害率との関連をみると、モノクロラミン単独で行った実験に比し、より高濃度の結合残留塩素でしか影響が現れないことから、毒性が緩和されている傾向が示唆される。試験期間中に、処理水の結合残留塩素の分解が共存物質の作用で促進されたことが推察される。また、処理水 F においては結合残留塩素が増加しても、生長阻害の増加が認められなかった。その要因として、処理水 F では、生活污水中に多く含まれている栄養塩の関係で毒性影響がマスキングされた可能性が考えられる。

3.5 まとめ

本章では、下水処理水の生態影響を評価することを目的に、富山県内の 7 下水処理施設の処理水を用いて生物応答試験による影響評価を行った。7 下水処理施設のち、4 施設の処理水が生物応答試験で水生生物への毒性影響が認められた。特に藻類の強い影響が認められ、その毒性原因物質を検討するために、下水中特有な残留塩素や洗剤などの分析を行った。分析の結果、洗剤成分の LAS の濃度は最大でも毒性値の十分の一ぐらいであり、毒性への寄与は少ないと考えられた。また、残留塩素の濃度が高かったことから、藻類への影響が懸念された。特に、結合残留塩素濃度は遊離塩素濃度に比較して高く、結合残留塩素濃度が高い処理水で藻類に毒性影響が認められた。

結合残留塩素の藻類に及ぼす毒性を検討したところ、最大無影響濃度が 0.01 mg/L で、低濃度でも影響を与えることが明らかになった。さらに、下水処理水 F、G を脱塩素処理した試料の生物応答試験結果からは、毒性影響がみられなかった。これらのことから、藻類毒性影響の原因物質の一つとして結合残留塩素が考えた。また、元素分析の結果を検討したところ、Cu と Zn も藻類の毒性に寄与している可能性があることが示唆された。

最後に、結合残留塩素濃度が高かった処理水 B、D、F、G の結合残留塩素濃度と藻類の生長阻害率との関連を調べた。その結果、同じ結合残留塩素濃度であってもクロラミン単独に比較して、下水処理水の方の生長阻害率が低く、処理水中の結合残留塩素が藻類への毒性が緩和されている傾向が認められた。また、本研究では処理水 B が甲殻類への影響もあったことから、今後、結合残留塩素が甲殻類への影響を検討する必要がある。

以上、下水処理水が放流先の生態系に及ぼす影響を調べる場合、単一の生物種ではなく、生物応答試験法のような生産者(藻類)、一次消費者(甲殻類)、二次消費者(魚類)の 3 種生物を用いている毒性評価法により幅広い毒性影響が検出可能になる。本研究の調査結果では、3 種水生生物の感受性は藻類>甲殻類>魚類であった。今後、このような毒性評価法を用いてより多くの下水処理場や事業場について毒性情報を収集する必要がある。

本研究でも明らかなように、下水処理水中の残留塩素が水生生物に及ぼす影響が懸念される。その毒性影響を軽減する対策として、塩素消毒時の塩素注入量の適正化、塩素消毒後の脱塩素処理、または他の消毒法(紫外線消毒など)を検討する必要がある。これらの作業は費用対効果と合わせて検討されるべきである。残留塩素以外の毒性原因に対して、今後さらなる調査や毒性原因物質の特定に関する研究が求められている。

参考文献

- 1) 鈴木祥広, 森下玲子, 高見徹, 丸山俊朗: 藻類増殖阻害試験による各種消毒下水道処理水の毒性評価, *環境化学*, 12(1), 97~103, 2002.
- 2) 鈴木祥広, 森下玲子, 丸山俊朗: 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下水処理水の毒性評価, *水環境学会誌*, 19(11), 861~870, 1996.
- 3) 山本裕史, 矢野陽子ら: 下水処理施設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*, 69, 375~384, 2013.
- 4) 富山県土木部都市計画課: 富山県の下水道(平成 24), 2012.
- 5) 立川真理子: 塩素: その殺菌力と浄水処理(講座:周期表を読む 1-ハロゲン-2), *化学と教育*, 55(9), 460~463, 2007.
- 6) 濟田清隆, 立川真理子, 手塚雅勝, 澤村良二: 次亜塩素酸のポリオウイルス不活化に対するイソシアン酸の影響, *衛生化学*, 44(6), 442~450, 1998.
- 7) 環境省請負事業: 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会: 生物応答を用いた排水試験法(検討案), 2013.
- 8) 日本環境毒性学会 EcoTox-Statistics (<http://www.intio.or.jp/jset/ecotox.htm>)
- 9) Norberg-King, T. J.: Toxicity identification evaluation: Characterization of chronically toxic effluents: Phase I (Vol. 91, No. 5). Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency. 1991.
- 10) JISC 日本工業標準調査会: 工場排水試験方法 JISK0102, 2010.
(<http://www.jisc.go.jp/index.html>)
- 11) 日本水道協会: 上水試験方法 2011 年版, 日本水道協会, 2011.
- 12) 環境省環境管理局水環境部企画課: 要調査項目等調査マニュアル, 2000.
- 13) 鈴木祥広, 丸山俊朗, 高見徹: 下水処理水の塩素消毒によるモノクロラミンの生成量とその減衰速度. *下水道協会誌 論文集*, 33(407), 93~103, 1996.
- 14) 丸山俊朗, 鈴木祥広, 高見徹: モノクロラミンの海水中における減衰と酸化性物質の生成及びノリ(海苔)に対する毒性, *衛生工学シンポジウム論文集*, 3:126~131, 1995.
- 15) Galal-Gorchev H, Morris J C: Formation and stability of bromamide, bromimide, and nitrogen tribromide in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 4(6), 899~905. 1965.
- 16) 山本裕史: WET 手法を利用した排水管理の実際-徳島県内事業所の排水に対する WET 試験適用例(水圏保全のための新たな排水管理ツール"WET"の全容と最新事情), *資源環境対策*, 47(5), 76~82, 2011.
- 17) 板津靖之, 高野智弘, 金俊, 福富真実子, 楠井隆史: 事業所排水の生態毒性学的評価: 毒性原因物質の特徴化と放流先河川への影響. *環境化学*, 25(1), 19~26, 2015.
- 18) 鑑迫典久: WET(全排水毒性評価)の諸外国での状況と日本での導入に関して, *紙パ技協誌*, 66(12), 1362~1369, 2012.
- 19) Tamura I. et al.: Contribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) to whole

- toxicity of water samples collected in effluent-dominated urban streams. *Ecotoxicology and environmental safety*, 144, 338~350, 2017.
- 20) 日本環境省: PRTR インフォメーション プラザ.
(<http://www.env.go.jp/en/chemi/prtr/prtr.html>) [2016.10.24、アクセス].
 - 21) Carbonell G, Fernandez C, Tarazona J V: A cost/effective screening method for assessing the toxicity of nutrient rich effluents to algae, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.85, 72~78, 2010.
 - 22) 楠井隆史, C Blaise, 佐藤美和子, 清水宏裕, 田嶋美樹, 筒井孝次: 富山県内の産業排水の生態毒性評価, *環境工学研究論文集*, 33, 215~226, 1996.
 - 23) Wang N, Mebane C A, Kunz J L, Ingersoll C G, Brumbaugh W G, Santore R C, Gorsuch J W, Arnold W R: Influence of dissolved organic carbon on toxicity of copper to a unionid mussel (*Villosa iris*) and a cladoceran (*Ceriodaphnia dubia*) in acute and chronic water exposures. *Environ. Toxicol. Chem.*, 30, 2115~2125, 2011.
 - 24) Belange S E, Cherry D S: Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (cladocera). *Journal of Crustacean Biology*, 10, 225~235, 1990.
 - 25) Chao M R, Chen C Y: No-observed-effect concentrations in batch and continuous algal toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19(6), 1589~1596, 2000.
 - 26) 金俊, 板津靖之, 福富真実子, 高野智宏, 楠井隆史: 下水処理場の環境影響評価: WET試験と PRTR データに基づく推定, 第 20 回日本環境毒性学会研究発表会講演要旨集, 50~51, 2014.09.
 - 27) De Schamphelaere K A C, Lofts S, Janssen C R: Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids, and fish in natural surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24(5), 1190~1197, 2005.
 - 28) 楠井隆史: 下水道をとりまく水環境の展望 —環境リスクから生物多様性を守る—, *再生と利用*, Vol.38, No.143, 6~13, 2014.
 - 29) Takeda F, Minamiyama M, Okamoto S: Seasonal variation in ability of wastewater treatment for reduction in biological effects evaluated based on algal growth. *J. Water Environ. Technol.*, 15(3), 96~105, 2017.
 - 30) Orvos D R, Versteeg D J, Inauen J, Capdevielle M, Rothenstein A, Cunningham V: Aquatic toxicity of triclosan. *Environmental toxicology and chemistry*, 21(7), 1338~1349, 2002.
 - 31) 山本裕史, 安部香織里, 池端佳織, 安田侑右, 田村生弥, 中村友紀, 鎌迫典久: 徳島県内の下水処理施設放流水を対象にした WET 試験, *環境工学研究論文集*, 47, 727~734, 2010.
 - 32) Kusui T, Takata U, Itatsu Y, Zha J: Whole effluent toxicity assessment of industrial effluents in Toyama, Japan with a battery of short-term chronic bioassays. *J. Water Environ. Technol.*, 12(1), 55~63, 2014.
 - 33) Takeda F, Suzuki Y, Okamoto S: Initial environmental risk assessment of Japanese PRTR

- substances in treated wastewater. *J. Water Environ. Technol.*, 13(4), 301~312, 2015.
- 34) Watanabe H, Tamura I, Abe R, Takanobu H, Nakamura A, Suzuki T, Hirose A, Nishimura T, Tatarazako N: Chronic toxicity of an environmentally relevant mixture of pharmaceuticals to three aquatic organisms (alga, daphnia, and fish). *Environ. Toxicol. Chem.*, 35(4), 996~1006, 2016.
- 35) HAO O J: Kinetics of monochloramine reactions with nitrite, *Journal of Environmental Engineering*, 859~874, 1995.

第4章 PRTR データを用いた下水処理水の生態影響予測

4.1 緒論

近年、経済発展により日常生活や産業活動に使われている化学物質が多種多様化しており、環境への排出後、人の健康や生態系へ影響を及ぼす可能性がある。しかし、現在の排水基準は主に人の健康を保護する目的で定められていることから、水生生物保護の観点から事業場排水や下水処理水の生態影響を総括的に評価できる WET (全排水毒性試験法、Whole Effluent Toxicity) 手法などの生物応答を用いた評価法が注目されてきた。しかし、下水処理施設や事業場ごとに、生物応答試験評価手法を適用するには技術や費用の面により短期間では困難であり、そこで、排出された化学物質の把握し、その環境影響を予測する別の方法が求められている。つまり、各事業場や下水処理場が環境中に排出する化学物質量を把握できれば、各化学物質の毒性データを活用して、生態系への環境影響を予測できると考えられる。土木研究所の水質チーム^{1,2)}では、化学物質の排出・移動量届出 (PRTR: Pollutant Release and Transfer Register) 制度から全国の多数の下水処理場の化学物質推測排出量のデータを用いて、公共用水域へのリスク評価を行った。しかし、その研究に用いた PRTR データは日本全体の総量であり、実際の排水を用いた生物応答試験結果との関連は明らかではない。下水処理場毎の PRTR データ³⁾を用いた排水の生物毒性予測結果と実測した排水の毒性影響結果を比較することによってのみ、PRTR データを用いた排水の水生生物への毒性影響の予測可能性を検討することができる。また、福富らは 2012 年に事業場排水毎の WET 試験の結果と PRTR データを比較して、一定の関係があることを明らかにした⁴⁾。

そこで、本章では、PRTR データを用いた下水処理水の生物影響の予測可能性を検討するために、下水処理場から水環境中に排出された PRTR 物質のデータと生物応答試験の供試生物への毒性値を活用して、HQ 値 (Hazard Quotient, 毒性値/NOEC の総和) を算出し、下水処理水の毒性を予測した。実測した生物応答試験結果と予測値を比較し、その関連について考察を行った。

4.2 PRTR データを用いた毒性予測法

本研究では、「環境リスク初期評価」などで用いられているハザード比 (HQ) を用いて富山県内の下水処理施設 (表 3.1, A~G) を対象として排水毒性の予測を行った⁴⁾。「環境リスク初期評価」に用いられていた生物種は本研究に用いた生物応答試験の 3 種より多様である。それら毒性データのうち毒性値が最も低い値、つまり毒性が最も強いデータが使われている。本研究の PRTR データ³⁾を用いた下水処理水の生態毒性の評価手順を図 4.1 に示す。まず、各下水処理場の PRTR データから「公共用水域への排出量」、年間排出量 (kg/y) を求め、その値を年間運転日数 (365 d/y) で割った後、平均排水量 (m³/d) から流出濃度 C_i (mg/L) を推定した。

次いで、化学物質 i の HQ_i は式 4.1 を用いて計算した：

$$HQ_i = C_i / NOEC_i \quad (4.1)$$

NOEC 値は、様々なリスク評価報告書および毒性データベースから取得した⁵⁻⁷⁾。毒性値の選択にあたっては以下のルールに従った。まず、生物応答試験で使用されたのと同じ方法および試験生物を使用する試験からの値が優先的に採用した。2 つ以上の NOEC 値が利用可能であった場合、最も毒性影響が高い、毒性値が低い結果を採用した。仮に、同じ生物 *R. subcapitata* 藻類生長阻害試験のデータが入手可能であっても、他の試験法やエンドポイントが異なる場合もある。したがって、以下の手順に従って毒性値を選択した：同じ試験（同じエンドポイント、同じ暴露期間）および同じ淡水種からの最も低い慢性値を優先した。慢性的なデータが入手できなかった場合、同じまたは類似の生物の急性値から慢性値を推定するために急性慢性比（ACR） $10^{8,9)}$ を適用した。本研究室で毒性試験を実施した場合は、その毒性値を用いた。1 つの排水中に複数の PRTR 物質が含まれている場合は、毒性効果は相加的であると推定し^{10,11)}、 HQ_i 値の合計を算出した。 HQ_i の合計が 1.0 を超えれば、当排水は生態系への影響が懸念されると判断される。上述のルールに従って求めた PRTR 物質の NOEC を表 4.1 に示した。

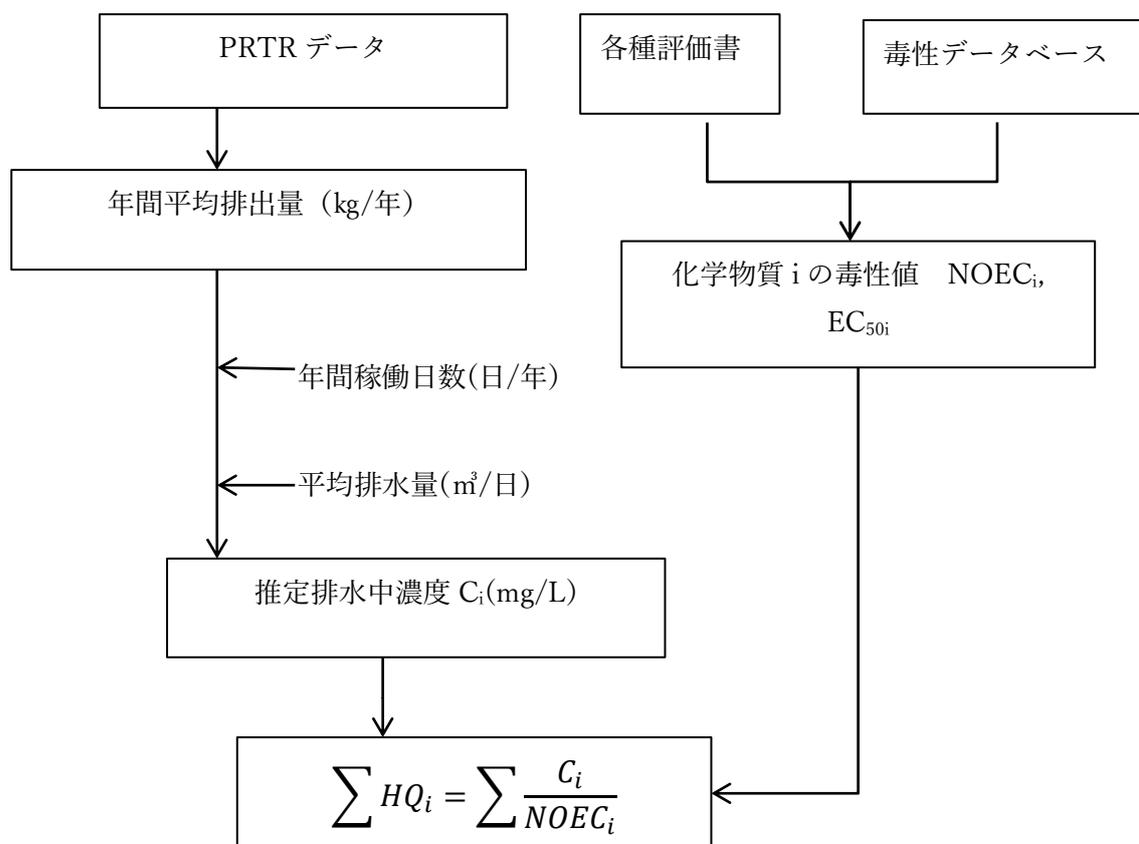


図 4.1 PRTR データを用いた下水処理水の生態毒性の評価手順

表 4.1 参考にした毒性値と影響予測に用いた PRTR 物質の無影響濃度 (NOEC)

PRTR 化学物質名	Algae					Crustaceans					Fish					Reference		
	NOEC (µg/L)	Rank	Species	Duration	End Pt	NOEC (µg/L)	Rank	Species	Duration	End Pt	NOEC (µg/L)	Rank	Species	Duration	End Pt	Algae	Crustaceans	Fish
Zinc compounds (water-soluble)	53	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	25	a	<i>Cerodaphnia dubia</i>	7d	NOEC REP	660	a'	<i>Brachdanio rerio EG</i>	14d	NOEC GRO	12	13	14
O-ethyl O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate; EPN	340	d	<i>Skeletonema costatum</i>	4d	EC ₅₀ GRO	0.015	d	<i>Daphnia magna</i>	1d	EC ₅₀ IMM	11	b	<i>Pimephales promelas</i>	31-34d	NOEC GRO	15	16	17
Cadmium and cadmium compounds	21	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	281	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	1.78	b	<i>Oryzias latipes</i>	40d	NOEC GRO	18	18	19
Chromium and chromium(III) compounds	40	c	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	4d	EC ₅₀ GRO	47	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	48	b	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	72d	NOEC MOR	20	21	22
Chromium(VI) compounds	64	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO(RATE)	6	a	<i>Cerodaphnia dubia</i>	7d	NOEC REP	51	b	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	95-97d	NOEC GRO	23	24	25
2-Chloro-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazine; simazine; CAT	10	c	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	4d	EC ₅₀ GRO	110	d	<i>Daphnia magna</i>	2d	EC ₅₀ IMM	500	d	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	4d	LC ₅₀ MOR	26	27	28
Inorganic cyanide compounds (except complex salts and cyanates)	57	b	<i>Nitzschia linearis</i>	3d	LOEC GRO	9.0	d	<i>Daphnia magna</i>	2d	EC ₅₀ IMM	13	b	<i>Pimephales promelas</i>	256d	NOEC REP	29	30	31
S-4-chlorobenzyl N,N-diethylthiocarbamate; thioencarb	17	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	200	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	28	b	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	88d	NOEC GRO	32	32	33
1,2-Dichloroethane	111,000	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	1,020	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	29,000	b	<i>Pimephales promelas</i>	28d	NOEC GRO	34	34	35
1,1-Dichloroethylene; vinylidene dichloride	240,000	b	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	4d	EC ₁₀ GRO	7,900	d	<i>Daphnia magna</i>	2d	LC ₅₀ MOR	7,400	d	<i>Lepomis macrochirus</i>	4d	LC ₅₀ MOR	36	37	38
Cis-1,2-dichloroethylene	73,600	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO(RATE)	4,510	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	6,720	d	<i>Oryzias latipes</i>	4d	LC ₅₀ MOR	39	40	40
1,3-Dichloropropene; D-D	9	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC BMS	90	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	510	b	<i>Oryzias latipes</i>	28d	NOEC MOR	41	41	42
Dichloromethane; methylene dichloride	> 662,000	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	4d	EC ₅₀ GRO	220,000	b	<i>Daphnia magna</i>	2d	LC ₅₀ MOR	75,000	b	<i>Oryzias latipes</i>	21d	NOEC MOR	43	37	44
Mercury and mercury compounds	1	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	EC ₁₀ GRO	7.4	a	<i>Cerodaphnia dubia</i>	7d	NOEC REP	0.83	a	<i>Danio rerio</i>	14d	NOEC MOR	45	46	47
Selenium and selenium compounds	20	c	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	4d	EC ₅₀ GRO	50	b	<i>Daphnia magna</i>	28d	NOEC REP	21.0	b	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	90d	NOEC MOR	48	49	50
Dioxins	NA					NA				0.025	a	<i>Danio rerio</i>	7d	NOEC MOR	-	-	-	51
Tetrachloroethylene	28,000	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	23	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	1,400	d	<i>Oryzias latipes</i>	4d	LC ₅₀ MOR	34	34	34
Tetramethylthiuram disulfide; thiram	100	d	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	4d	EC ₅₀ GRO	8.0	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	1.0	a	<i>Brachydanio rerio</i>	7d	LOEC MOR	52	53	54
Water-soluble copper salts (Except complex salts)	10	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	10	a	<i>Cerodaphnia dubia</i>	7d	NOEC REP	10	a	<i>Zebra fish</i>	7d	NOEC GRO	55	56	57
1,1,1-Trichloroethane	28,000	d	<i>Chlamydomonas angulosa</i>	3d	EC ₅₀ PHY	1,300	b	<i>Daphnia magna</i>	17d	NOEC REP	7,700	b	<i>Cyprinus carpio</i>	14d	NOEC GRO	58	59	60
1,1,2-Trichloroethane	16,700	d	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	EC ₅₀ GRO	18,000	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	31,200	b	<i>Jordanella floridae</i>	28d	MATC MOR	61	62	63
Trichloroethylene	74,000	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	2,100	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	3,800	d	<i>Oryzias latipes</i>	4d	LC ₅₀ MOR	34	34	34
Lead compounds	60	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	4d	NOEC GRO	36	a	<i>Cerodaphnia dubia</i>	7d	NOEC REP	20	a'	<i>Danio rerio</i>	16d	NOEC HAT	55	46	47
Arsenic and inorganic arsenic compounds	690	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	5d	EC ₅₀ GRO	1,140	a	<i>Cerodaphnia dubia</i>	7d	MATC GRO/REP	530	b	<i>Pimephales promelas</i>	30d	NOEC GRO	64	46	65
Hydrogen fluoride and water-soluble hydrogen fluoride salts	9,500	b	<i>Synechococcus leopoliensis</i>	a	NOEC GRO	14,000	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	5,100	d	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	4d	LC ₅₀ MOR	66	67	68
Benzene	2,900	c	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	EC ₅₀ GRO	1,840	c	<i>Cerodaphnia dubia</i>	1d	LC ₅₀ MOR	530	d	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	96	LC ₅₀ MOR	69	70	71
Boron compounds	1,540	c	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	4d	EC ₅₀ GRO	10,000	a	<i>Cerodaphnia dubia</i>	14d	NOEC REP	1,420	c	<i>Danio rerio</i>	4d	LC ₅₀ MOR	72	73	74
Polychlorinated biphenyls; PCBs	1.8	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	2d	EC ₁₀ GRO	1	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	0.1	b	<i>Cyprinodon variegatus</i>	21d	NOEC MOR	75	76	77
Manganese and manganese compounds	485	d	<i>Asterionella japonica</i>	3d	EC ₅₀ GRO	1,690	c	<i>Cerodaphnia dubia</i>	1d	LC ₅₀ MOR	2,840	b	<i>Salmo trutta</i>	62d	NOEC GRO	78	79	80
1,4-Dioxane	1,000,000	a	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	3d	NOEC GRO	1,000,000	b	<i>Daphnia magna</i>	21d	NOEC REP	1,870,000	b	<i>Oryzias latipes</i>	28d	NOEC GRO	34	34	81

NA: not available; a: Logarithmic growth phase; () Inside: calculation method of test result

a: Same species and same test; a': Same species and similar test; b: Different species and same test; c: Same species and acute chronic ratio (ACR) applied; d: Different species and ACR applied; ACR is applied at 10. We simply use acr without considering the difference of species.

End Pt: EC₅₀ (50% Effective Concentration); EC₁₀(10% Effective Concentration); LC₅₀ (Median Lethal Concentration); NOEC (No Observed Effect Concentration); LOEC (Lowest Observed Effect Concentration); MATC (Maximum Acceptable Toxicant Concentration).

Impact content: GRO (Growth); BMS (Biomass); IMM (Immobilization); MOR (Mortality); POP (Population); REP (Reproduction); PHY (Physiology); HAT (Hatch).

2013 年、福富ら⁴⁾が PRTR データを用いて事業場排水の生態毒性を予測した研究を行った際、年間稼働日数を 248 日で計算したが、本研究では下水処理施設であるため、年間稼働日数は 365 日として計算した。

4.3 結果及び考察

4.3.1 下水処理水の毒性予測結果

各下水処理場(A~G, 表 3.1)から 2013 年および 2014 年に水環境に排出された PRTR 物質の数を図 4.2 に示す。下水処理場 F で報告された 28 物質以外では、処理場あたり平均 3 物質（最小=0、最大=9）が報告された。ホウ素化合物、亜鉛化合物（水溶性）、ヒ素およびその無機ヒ素化合物、銅水溶性塩（錯塩を除く）、ダイオキシン類、マンガンおよびその化合物が、複数の下水処理場から報告されている。その内 2013 年および 2014 年に下水処理場から排出された主な PRTR 物質を図 4.3 に示す。

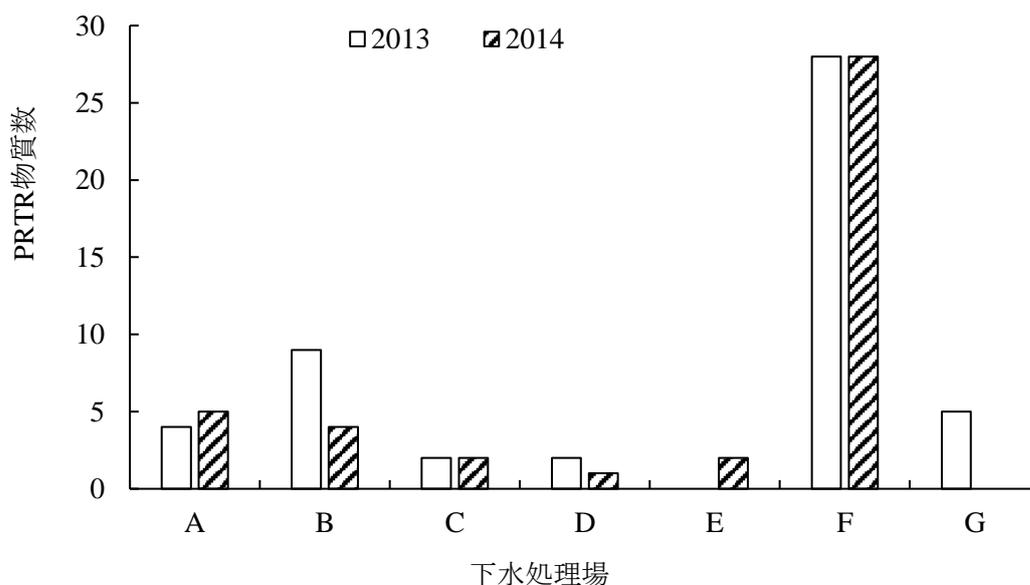


図 4.2 2013 年および 2014 年に各下水処理場から排出された汚染物質排出および移動登録(PRTR) 物質の数

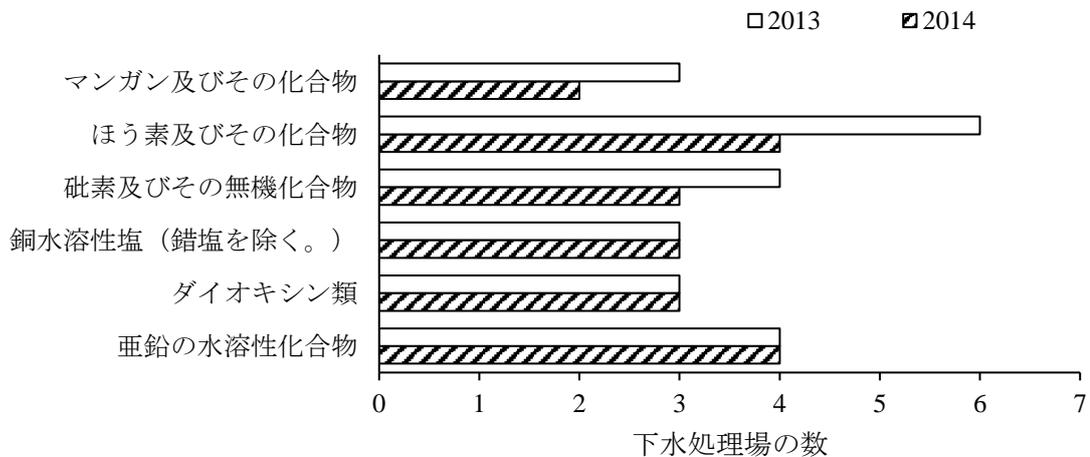


図 4.3 2013年および2014年に下水処理場から排出された主なPRTR物質

一方、下水処理場の PRTR 年間排出量データは、通常、年間平均濃度と年間排出水量の積として計算される⁸²⁾。したがって、最終排水量に大きな変動がなければ、年間平均濃度は推定排出濃度にはほぼ等しくなるはずである。処理場 F からの O-エチル O-4-ニトロフェニルフェニルホスホノチオエート (EPN) 排出量は 2013 年から 2016 年にかけて 12~14 kg/y でほぼ一定であり、これらのデータから計算された年間平均濃度は約 0.1 mg/L であった。この値は、1 mg/L の EPN 排水基準の約 1/10 に相当する。EPN は有機リン殺虫剤であり、中枢神経系のアセチルコリンエステラーゼ活性を阻害することにより殺虫効果を発揮する⁸³⁾。年間平均水質値に基づいて、処理場 F からの他の PRTR 物質の大半は、排水基準の約 1/10 であった。測定値が定量限界 (LOQ) と検出限界の間にある場合、ガイドラインは LOQ の半分を年間平均濃度⁸²⁾として使用することを推奨している。したがって、処理場 F については、年間平均濃度は排水水準の 1/10 と仮定されたと考えられる。処理場 F における EPN の甲殻類 HQ は大きい (6,780)。計算に用いた EPN の NOEC 値は 0.015 µg/L (甲殻類の旧姓毒性値を ACR10 で除して算出) と小さかったが、生物応答試験の結果、処理場 F からの処理水は甲殻類に対して毒性を示さなかった。したがって、排水濃度の過大評価、あるいは、毒性値の過小評価の可能性がある。先に述べたように、EPN が定量限界以下しか検出されていないにもかかわらず、算出方法により過大な排出量が見積られた可能性が高い。そのため、EPN は処理場 F での甲殻類 HQ 計算には使用しなかった。なお、EPN の排出は他の処理場では報告されていない。

図 4.4 は各下水処理場の 2013 年と 2014 年平均の PRTR データ及び採水年度の PRTR データを用いて算出した HQ 値を示す。下水処理水が放流先へ排出後水環境中で 10 倍希釈されていると考えると、HQ 値が 10 以上である場合は水生生物への毒性影響が懸念される。計算方法の違いにより若干の差異が見られるが、HQ は 3 つの処理場で 10 を超えると予測された。特に、PRTR 物質が最も多く含まれている処理場 F のすべての生物種について、比較

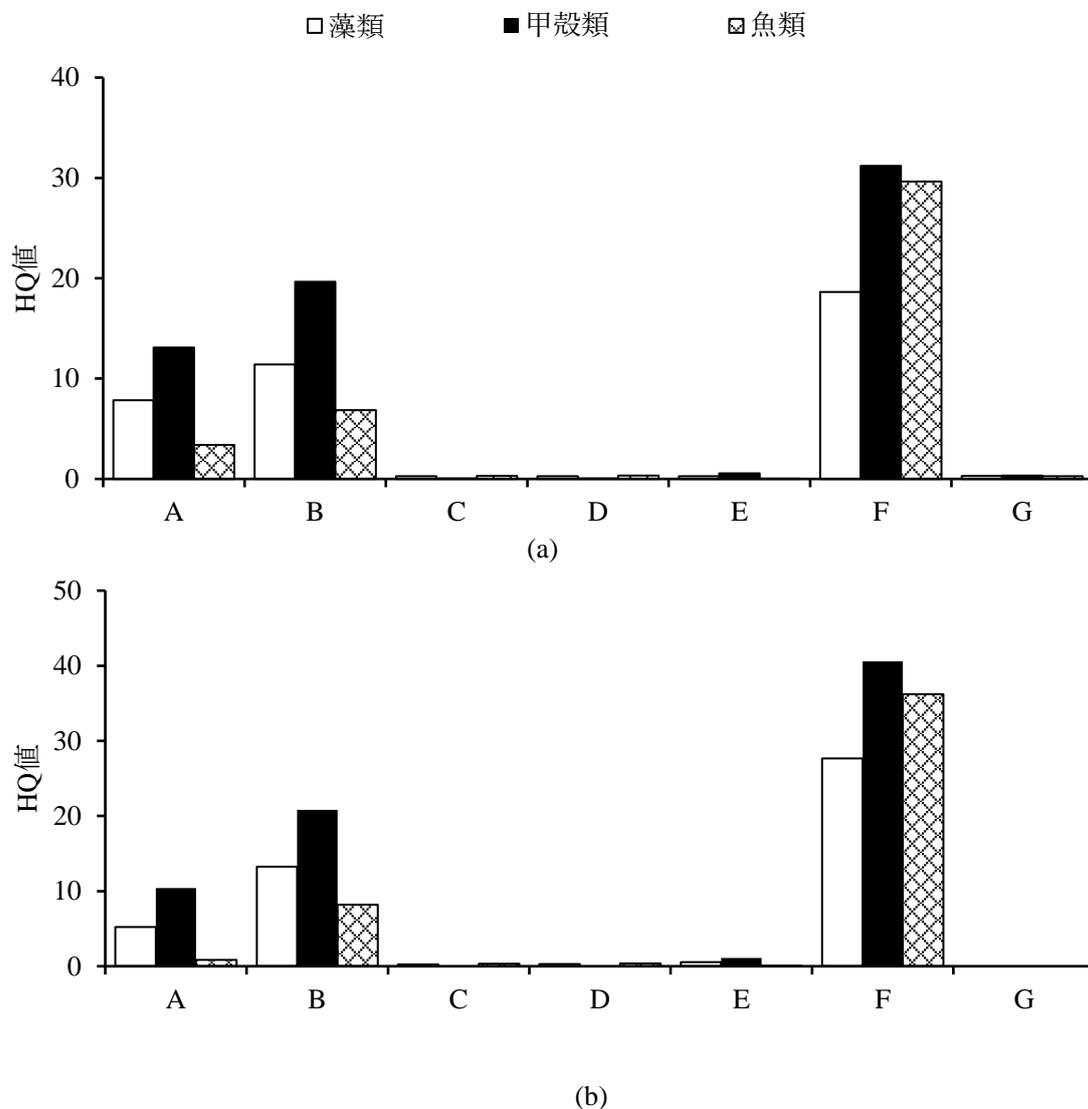


図 4.4 下水処理場のHQ値 (a) 2013年および2014年のPRTRデータ、および (b) 採水年度のPRTRデータの平均

的高いHQ値が観察された。下水処理場Fの甲殻類、魚類に対する予測された毒性値HQが30以上であった。図に示すように、3種の試験生物のうち、HQ値は甲殻類で最も大きかった。下水処理場別では、水生生物に毒性影響を与える可能性は $F > B > A$ であった。処理場Fの処理水は3種の水生生物への毒性影響があると考えられる。その他、処理場Aと処理場Bの処理水がそれぞれ甲殻類及び藻類に毒性影響が懸念される。しかし、実際に行った生物応答試験の結果では、藻類が最も影響を受け、予測された毒性傾向と異なる(図4.5)。

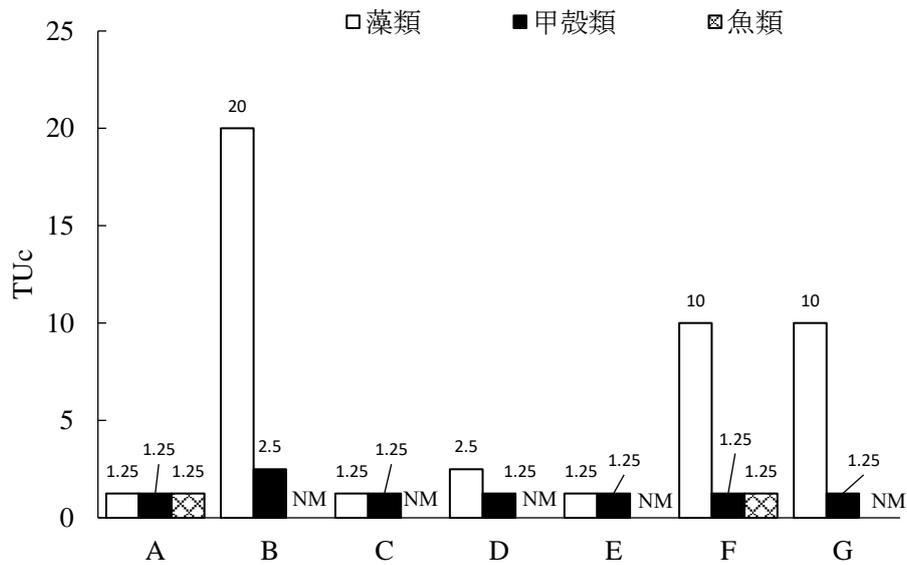


図 4.5 各下水処理場の水生生物毒性試験結果 TUc
NM:未測定

HQ 値の算出に用いた藻類、甲殻類及び魚類の毒性値 NOEC の由来を図 4.6 にまとめた。また、表 4.1 に示しているように、30 種の PRTR 物質中、ダイオキシンがあるが、藻類と甲殻類の NOEC 値が入手できなかった。藻類試験は他の生物応答試験と異なり、一回の生長阻害試験で急性値 (EC₅₀) と慢性値 (NOEC) が同時に得られるため、藻類のデータはより充実していると考えられる。同種-同試験法 (第 3 章の生物応答試験法と比較した) の試験結果を用いて推定した割合は藻類、甲殻類、魚類でそれぞれ 53.3、20.0、13.3%であった。同じ種での同様の試験および他の種での慢性試験の値をこれらのデータに加えると、比率は藻類、甲殻類、魚類でそれぞれ 63.3、76.7、および 73.3%に改善された。一方、ACR (= 10) を用いた同種または他種の急性毒性データからの推定値はそれぞれ、藻類、甲殻類、魚類で 33.3、20.0、および 26.7%だった。PRTR データに基づく排水リスク評価の精度を向上させるためには、ニセネコゼミジンコとゼブラフィッシュの慢性データ (NOEC) を充実させることが不可欠である。

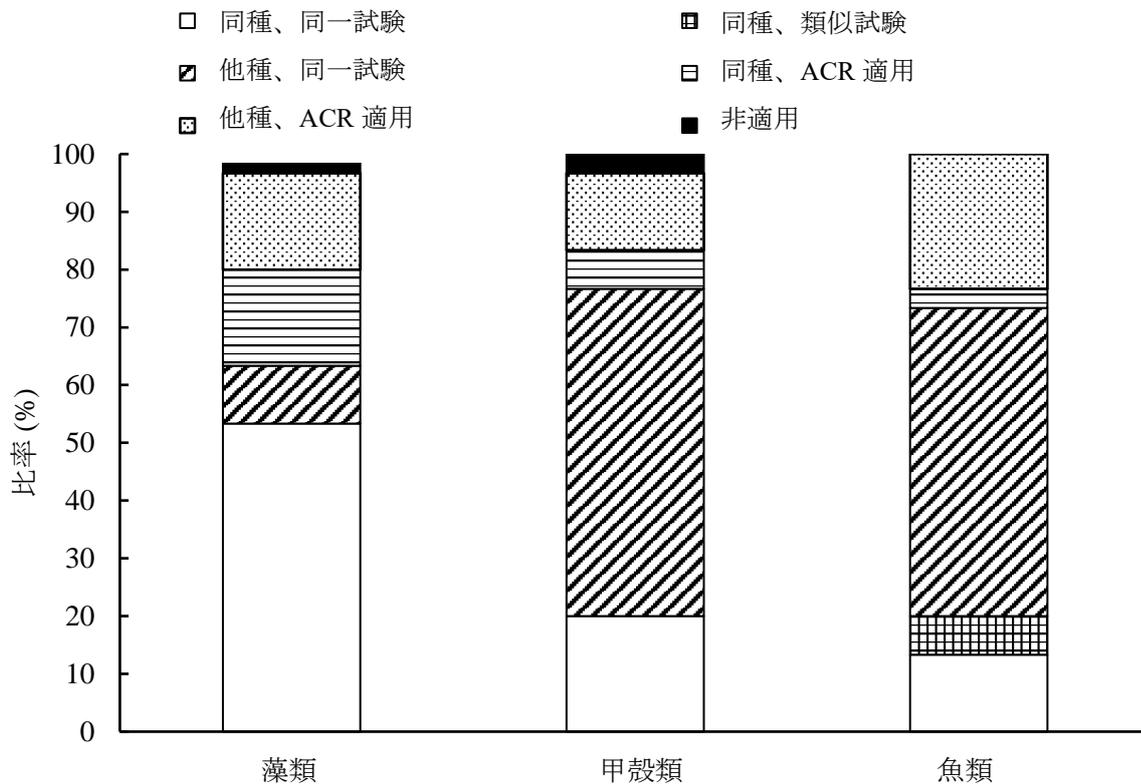


図 4.6 藻類、甲殻類及び魚類の毒性値NOECの信頼性に関する由来の割合

4.3.2 生物応答試験結果 TUc と PRTR データを用いた予測結果 HQ

TUc と HQ の関係を図 4.7 に示す。一部藻類に関して測定された TUc 値は予測 HQ 値より高く、モノクロラミンのような PRTR 対象外化学物質の影響と考えられる。他の生物については、HQ から予測された影響は TUc では認められなかった。排出濃度の過大評価、または毒性の過小評価の両者が、この相違の原因である可能性がある。

銅、亜鉛、マンガン、砒素の平均濃度 (PRTR データ) と実測値 (ICP-MS) の平均比率はそれぞれ 4.2、3.0、4.6、96.6 であり、推定濃度が実測値よりも大きいことを示唆している (図 4.8)。亜鉛化合物、クロム (III) 化合物、および銅塩は、高い HQ 値に関与していた。亜鉛化合物が処理場 A、B の藻類および甲殻類の高い HQ 値の大部分を担っていた。処理場 F では、亜鉛化合物、クロム (III) 化合物および銅塩が高い HQ 値に等しく関与していた。また、チウラムおよび無機シアン化物化合物は、処理施設 F での魚類 HQ へのより大きな寄与を示した (図 4.9)。

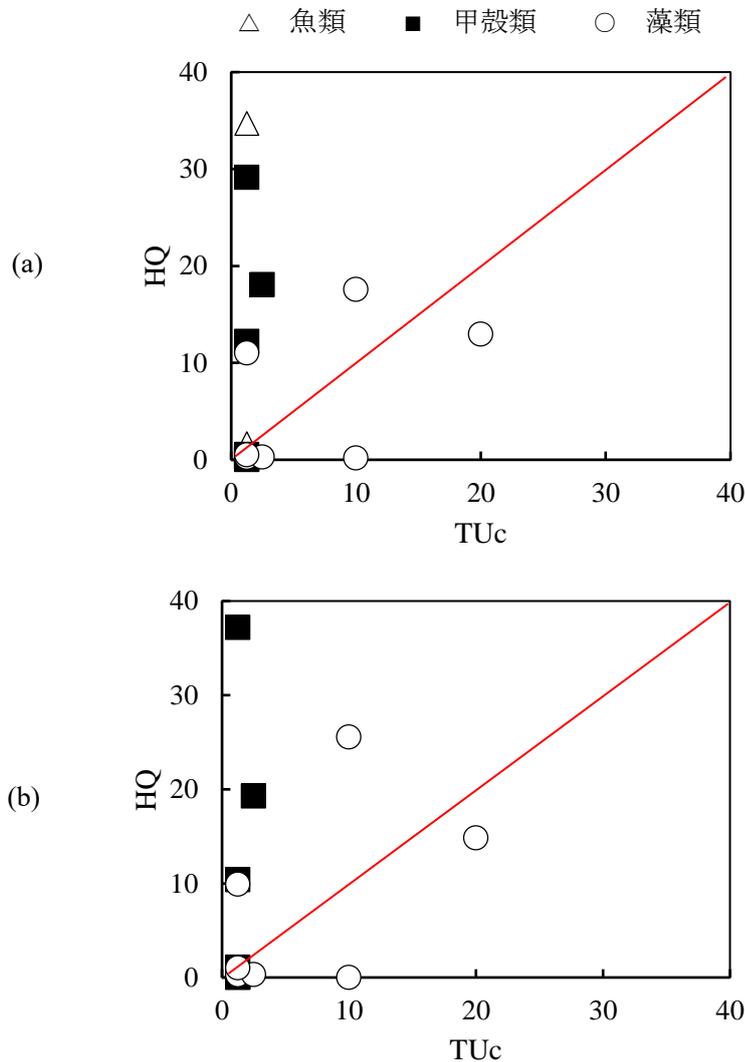


図 4.7 (a)採水年度からの PRTR データ (b)2013 年からの PRTR データの平均値を用いて計算された慢性毒性単位 (TUc) およびハザード係数 (HQ)

本研究では、PRTR に基づく年平均濃度で考察してきたが、水質の季節・日内変動の影響も無視できないと考えられる。下水排水中の溶存金属の 55%以上が溶存有機物と複合体を形成しており⁸⁴⁾、さらに、銅などの重金属の毒性は、有機物や陽イオンなどの共存する物質によって軽減と報告されている^{85, 86)}。以上、述べたような様々な要因により PRTR データから予測された毒性は軽減された可能性がある。

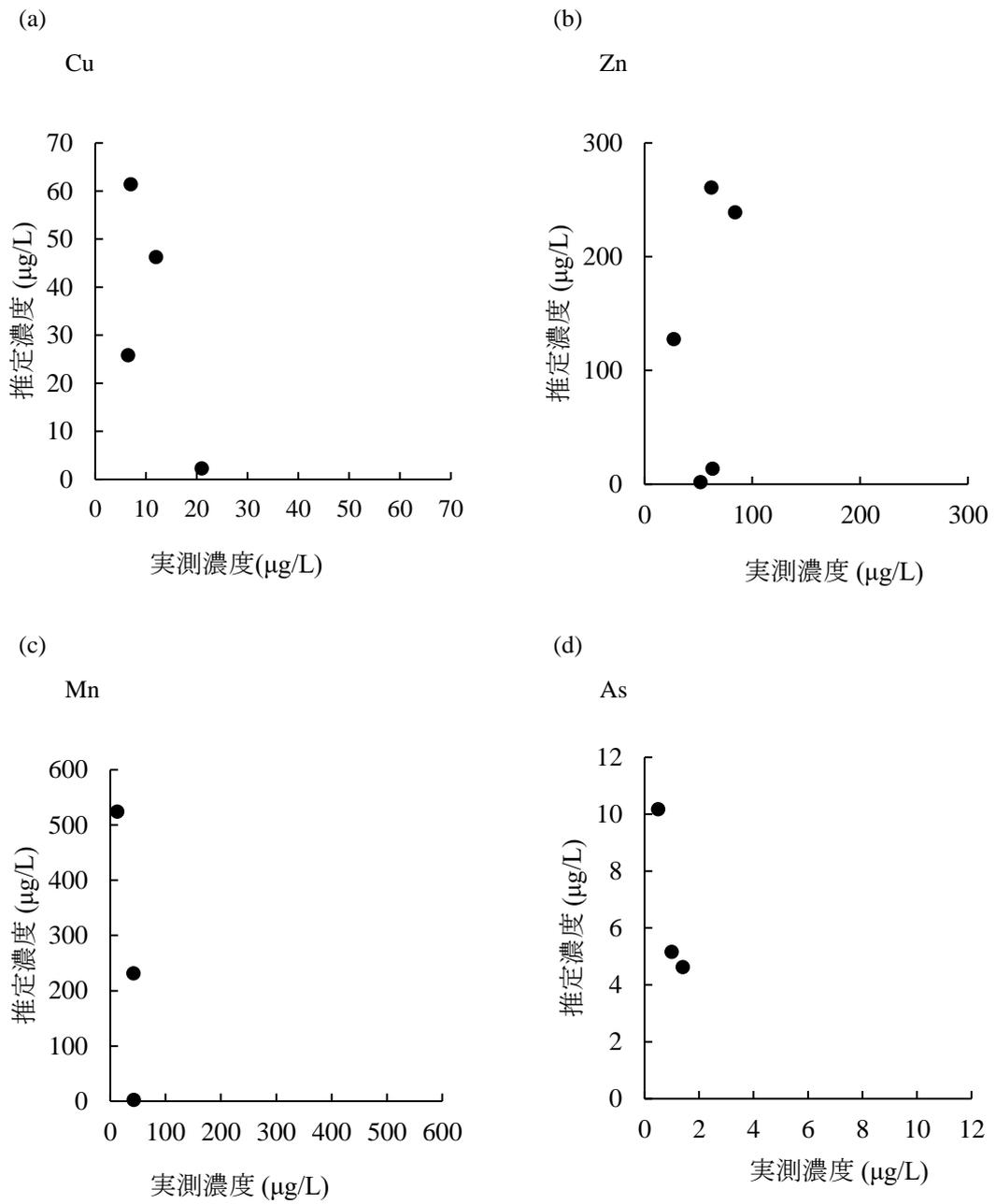


図 4.8 PRTR データから推定された濃度と実測濃度との関連

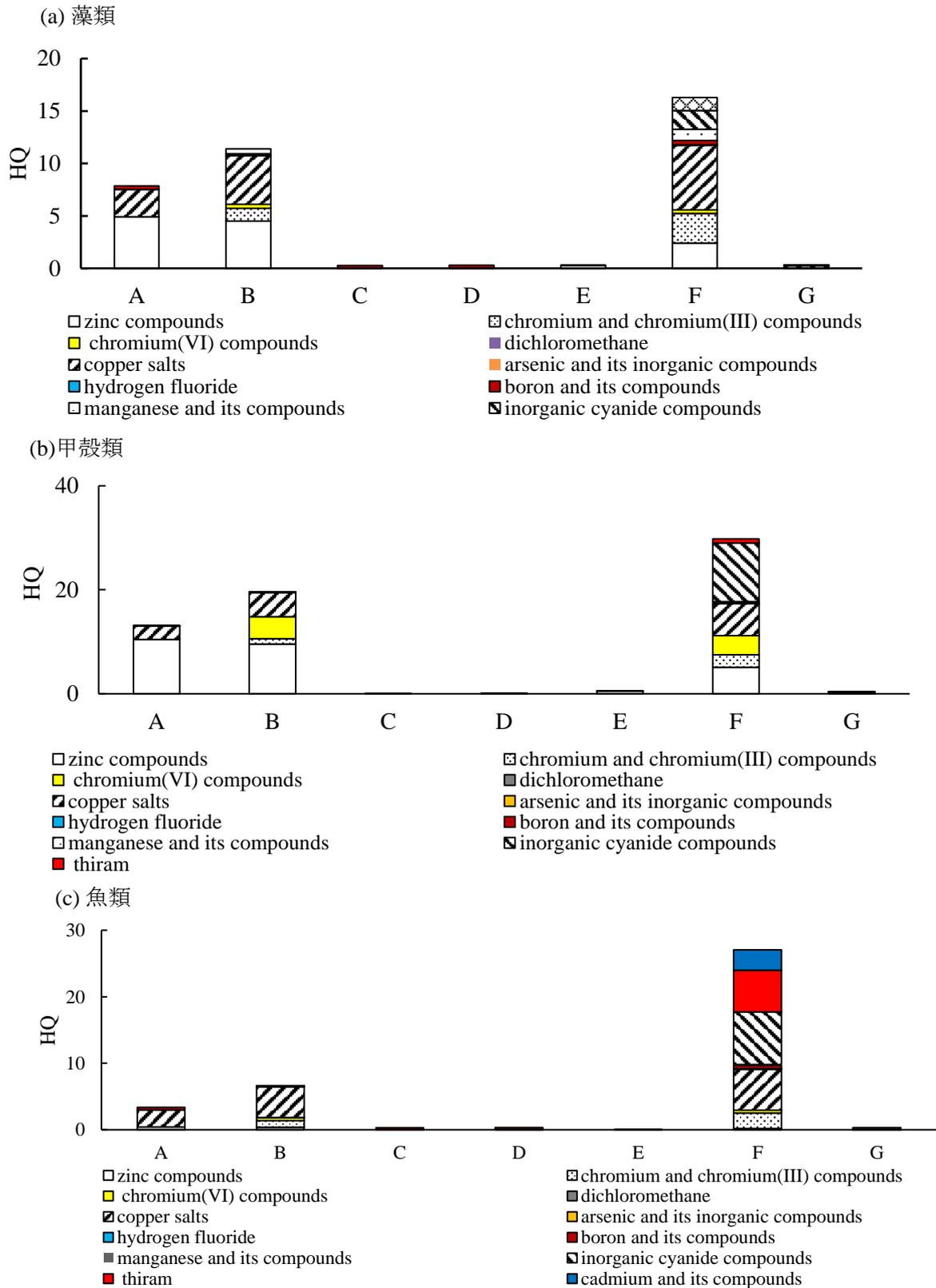


図4.9 採水期間中、生物のHQ値に対する各PRTR物質の寄与

4.4 まとめ

本章では、PRTR データを用いた予測と生物応答試験、水質分析の結果の関連性を考察し、予測手法の可能性と限界について考察した。その結果、PRTR データに基づく HQ 値は甲殻類と魚類について毒性を過大評価する可能性があることを明らかにした。また、両者の結果が一致しない原因の一つに、共存成分の影響で金属の毒性が緩和されるは傾向があると推論した。藻類について、毒性を過小評価した要因としてモノクロラミンのような PRTR 対象物質の影響と考えられる。したがって、排水中の化学物質が PRTR 物質の使用実態に応じて適宜測定される事業場とは異なり、様々な排出源からの下水を受入れ特定物質のみを測定する下水処理場では PRTR データの精度や物質数に制約があり、予測の精度には限界があると考えられた。また、予測の精度を向上させるためには、生物応答試験の生物種に対応した慢性データの充実、化学物質間の相互作用の解明、PRTR 対象物質以外の寄与の評価等の課題があると考えられた。

参考文献

- 1) 真野浩行, 村山康樹, 鈴木穰, 中田典秀, 南山瑞彦: PRTR 情報等を活用した下水処理水中に含まれる化学物質の環境リスク初期評価, *下水道協会誌*, 第50巻, 第612号, 85~92, 2013.
- 2) 真野浩行, 岡本誠一: 下水処理水中の化学物質排出・移動量届出制度における第一種指定化学物質の環境リスク初期評価, *土木技術資料*, 56(5), 6~9, 2014.
- 3) 日本環境省: PRTR インフォメーション広場 ホームページ. [2016.10.24.アクセス]. <http://www.env.go.jp/en/chemi/prtr/prtr.html>
- 4) 福富真実子, 金俊, 楠井隆史, 板津靖之: 事業所排水の PRTR データと WET 試験の関連性についての考察, *環境科学会 2013 年会プログラム*, 94, 2013.
- 5) 日本化学物質評価研究機構 (CERI): 危害評価報告書, 2006 年. [2017.10.1 アクセス] http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/hazard_assessment_report_03.html
- 6) 環境省, 日本国政府: 化学物質の初期環境リスク評価, 2016 年. [2017.10.1 アクセス] <http://www.env.go.jp/chemi/risk/index.html>
- 7) United States Environmental Protection Agency: ECOTOX Knowledgebase, 2017. <https://cfpub.epa.gov/ecotox/> [accessed on October 1, 2017].
- 8) Forbes V E, Callow P: Extrapolation in ecological risk assessment: balancing pragmatism and precaution in chemical controls legislation: extrapolation is a practical necessity in ecological risk assessment, but there is much room for improvement in the extrapolation process. *AIBS Bull.*, 52(3), 249~257, 2002.
- 9) Zeeman M G: Ecotoxicity Testing and Estimation Methods Developed under Section 5 of the Toxic Substances Control Act (TSCA). In: Rand G M (ed.): *Fundamentals of Aquatic Toxicology*, 2nd edition. *Taylor & Francis, Philadelphia, PA, USA*, pp. 703~716, 1995.

- 10) Sarakinos H C, Bermingham N, White P A, Rasmussen J B: Correspondence between whole effluent toxicity and the presence of priority substances in complex industrial effluents. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19(1), 63~71, 2000.
- 11) Marking L L: Toxicity of Chemical Mixtures. In: Rand, G M, Petrocelli S R (eds.): *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Hemisphere, New York, NY, USA, pp. 164~176, 1985.
- 12) De Schampheleere K A C, Lofts S, Janssen C R: Bioavailability models for predicting acute and chronic toxicity of zinc to algae, daphnids, and fish in natural surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24(5), 1190~1197, 2005.
- 13) Belange S E, Cherry D S: Interacting effects of pH acclimation, pH, and heavy metals on acute and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia* (cladocera). *J. Crustacean Biol.*, 10(2), 225~235, 1990.
- 14) Dave G, Damgaard B, Grande M, Martelin J E, Rosander B, Viktor T: Ring test of an embryonal larval toxicity test with zebrafish (*Brachydanio rerio*) using chromium and zinc as toxicants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 6(1), 61~71, 1987.
- 15) Walsh G E, Alexander S V: A marine algal bioassay method: results with pesticides and industrial wastes. *Water Air Soil Pollut.*, 13(1), 45~55, 1980.
- 16) Crosby D G, Tucker R K, Aharonson N: The detection of acute toxicity with *Daphnia magna*. *Food Cosmet. Toxicol.*, 4, 503~514, 1966.
- 17) Call D J, Poirier S H, Lindberg C A, Harting S L: Toxicity of Selected Uncoupling and Acetylcholinesterase-Inhibiting Pesticides to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*). In: Weigmann D L (ed.): *Pesticides in Terrestrial and Aquatic Environments*, Proc. Natl. Res. Conf., Virginia Polytechnic Inst. and State Univ., Blacksburg, VA, USA, pp. 317~336, 1989.
- 18) 日本環境省: 2000 年度の環境影響試験プロジェクト(硝酸カドミウム)報告書. 環境省, 東京都, 2001.
- 19) 日本環境省: メダカ (*Oryzias latipes*) に対するカドミウムの初期段階試験の報告. 環境省, 東京都, 2001.
- 20) Call D J, Brooke L T, Ahmad N, Vaishnav D D: Aquatic Pollutant Hazard Assessments and Development of a Hazard Prediction Technology by Quantitative Structure–Activity Relationships. Second Quarterly Report, U.S. E.P.A. Cooperative Agreement No. CR 809234-01-0. Center for Lake Superior Environ. Stud. Univ. of Wisconsin, Superior, WI, USA, pp. 74, 1981.
- 21) Chapman G A, Ota S, Recht F: Effects of Water Hardness on the Toxicity of Metals to *Daphnia magna*. U.S. E.P.A., Corvallis, OR, USA, pp. 17, 1980.
- 22) Stevens D G, Chapman G A: Toxicity of trivalent chromium to early life stages of steelhead trout. *Environ. Toxicol. Chem.*, 3(1), 125~133, 1984.

- 23) Comber M H I, Smyth D V, Thompson R S: Assessment of the toxicity to algae of colored substances. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 55(6), 922~928, 1995.
- 24) DeGraeve G M, Cooney J D, Marsh B H, Pollock T L, Reichenbach N G: Variability in the performance of the 7-d *Ceriodaphnia dubia* survival and reproduction test: an intra- and interlaboratory study. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11(6), 851~866, 1992.
- 25) Sauter S, Buxton K S, Macek K J, Petrocelli S R: Effects of Exposure to Heavy Metals on Selected Freshwater Fish: Toxicity of Copper, Cadmium, Chromium and Lead to Eggs and Fry of Seven Fish Species. EPA-600/3-76-105. U.S. E.P.A., Duluth, MN, USA, pp. 74, 1976.
- 26) Versteeg D J: Comparison of Short- and Long-Term Toxicity Test Results for the Green Alga, *Selenastrum capricornutum*. ASTM Spec. Tech. Publ., pp. 40~48, 1990.
- 27) Johnson W W, Finley M T: Handbook of Acute Toxicity of Chemicals to Fish and Invertebrates. Resour. Publ. 137. U.S. Fish Wildl. Serv., Washington, D.C., pp. 98, 1980.
- 28) Federal Water Pollution Control Administration: Water Quality Criteria. Report of the National Technical Advisory Committee to the Secretary of the Interior. Dept. Int., Washington, D.C., USA, pp. 14, 1968.
- 29) Pablo F, Stauber J L, Buckney R T: Toxicity of cyanide and cyanide complexes to the marine diatom *Nitzschia closterium*. *Water Res.*, 31(10), 2435~2442, 1997.
- 30) Ewell W S, Gorsuch J W, Kringle R O, Robillard K A, Spiegel R C: Simultaneous evaluation of the acute effects of chemicals on seven aquatic species. *Environ. Toxicol. Chem.*, 5(9), 831~840, 1986.
- 31) Smith L L J, Broderius S J, Oseid D M, Kimball G L, Koenst W M, Lind D T: Acute and chronic toxicity of HCN to fish and invertebrates. EPA-600/3-79-009. U.S. E.P.A., Duluth, MN, USA, pp. 115, (Publ. in Part As 519, 520, 6246, 7181, 2153, 2125, 7560), 1979.
- 32) 日本環境省: 1997年度の生態影響試験プロジェクト報告. 環境省, 東京都, 1998.
- 33) Fujimura R, Finlayson B, Chapman G: Evaluation of Acute and Chronic Toxicity Tests with Larval Striped Bass. In: Mayes M A, Barron M G (eds.): Aquatic Toxicology and Risk Assessment. ASTM STP 1124, Philadelphia, PA, USA, 14, pp. 193~211, 1991.
- 34) 日本環境省: 1995年度の生態影響試験プロジェクト報告. 環境省, 東京都, 1996.
- 35) Benoit D A, Puglisi F A, Olson D L: A fathead minnow *Pimephales promelas* early life stage toxicity test method evaluation and exposure to four organic chemicals. *Environ. Pollut. Ser. A Ecol. Biol.*, 28(3), 189~197, 1982.
- 36) Geyer H, Scheunert I, Korte F: The effects of organic environmental chemicals on the growth of the alga *Scenedesmus subspicatus*: a contribution to environmental biology. *Chemosphere*, 14(9), 1355~1369, 1985.
- 37) LeBlanc G A: Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24(5), 684~691, 1980.

- 38) Buccafusco R J, Ells S J, LeBlanc G A: Acute toxicity of priority pollutants to bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 26(4), 446~452, 1981.
- 39) 国立環境研究所: 2005 年度化学物質の環境リスクアセスメント調査報告書, 国立環境研究所, 東京, 2006.
- 40) 日本環境省: 2003 年度の環境影響テストプロジェクト報告, 環境省, 東京都, 2004 年.
- 41) 日本環境省: 1999 年度の生態影響試験プロジェクト報告, 環境省, 東京都, 2000 年.
- 42) Johnson R, Tietge J, Stokes G: Validation of the Medaka Assay for Chemical Carcinogens. In: Technical Report 9306. Compendium of the FY1988 & FY1989 Research Reviews for the Research Methods Branch. U.S. Army Biomedical Research & Development Laboratory, Ft. Detrick, Frederick, MD, USA, pp. 45~60 (U.S. NTIS AD-A272667), 1993.
- 43) United States Environmental Protection Agency: Statement of basis and purpose for an amendment to the national interim primary drinking water regulations on trihalomethanes, January 1978. Off. Water Supply, Washington, DC, USA, 1978.
- 44) Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiene (RIVM): Methylene chloride; 48 hour IC₅₀/EC₅₀ *Daphnia magna* (86/HO63) and embryotoxicity for *Oryzias latipes* (86/HO65) (Project No. 840820). National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands, 1986.
- 45) Van der Heever J A, Grobbelaar J U: The use of *Selenastrum capricornutum* growth potential as a measure of toxicity of a few selected compounds. *Water S.A.*, 22(2), 183~192, 1996.
- 46) Spehar R L, Fiandt J T: Acute and chronic effects of water quality criteria-based metal mixtures on three aquatic species. *Environ. Toxicol. Chem.*, 5(10), 917~931, 1986.
- 47) Dave G, Xiu R: Toxicity of mercury, copper, nickel, lead, and cobalt to embryos and larvae of zebrafish, *Brachydanio rerio*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 21(1), 126~134, 1991.
- 48) Richter J E: Results of Algal Toxicity Tests with Priority Pollutants. Center for Lake Superior Environmental Stud., Univ. of Wisconsin-Superior, Superior, WI (Memo to C.E. Stephan, U.S. E.P.A.), Duluth, MN, USA, pp. 12, 1982.
- 49) Boyum K W: The toxic effect of selenium on the zooplankton, *Daphnia magna* and *Daphnia pulicaria*, in water and the food source (*Chlamydomonas reinhardtii*). Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Milwaukee, WI, USA, pp. 127, 1984.
- 50) Hunn J B, Hamilton S J, Buckler D R: Toxicity of sodium selenite to rainbow trout fry. *Water Res.* 21(2), 233~238, 1987.
- 51) Chen J: Pathological and transcriptional responses of zebrafish embryonic heart to various stressors. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, USA, pp. 193, 2008.
- 52) Van Leeuwen C J, Maas-Diepeveen J L, Niebeek G, Vergouw W H A, Griffioen P S, Luijken M W: Aquatic toxicological aspects of dithiocarbamates and related compounds. I. Short-term toxicity tests. *Aquat. Toxicol.*, 7(3), 145~164, 1985.

- 53) Van Leeuwen C J, Moberts F, Niebeek G: Aquatic toxicological aspects of dithiocarbamates and related compounds. II. Effects on survival, reproduction and growth of *Daphnia magna*. *Aquat. Toxicol.*, 7(3), 165~175, 1985.
- 54) Greene M W, Kocan R M: Toxicological mechanisms of a multicomponent agricultural seed protectant in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 54(6), 1387~1390, 1997.
- 55) Chao M R, Chen C Y: No-observed-effect concentrations in batch and continuous algal toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19(6), 1589~1596, 2000.
- 56) Cerda B, Olive J H: Effects of diet on seven-day *Ceriodaphnia dubia* toxicity tests. *Ohio J. Sci.*, 93(3), 44~47, 1993.
- 57) Meinelt T, Staaks G: The Embryo-Larval Test with Zebrafish (*Brachydanio rerio*): Validity, Limits and Perspectives. In: Muller R, Lloyd R (Eds.), *Sublethal and Chronic Effects of Pollutants on Freshwater Fish*, Blackwell, Oxford, pp.167~174, 1994.
- 58) Hutchinson T C, Hellebust J A, Tam D, MacKay D, Mascarenhas R A, Shiu W Y: The correlation of the toxicity to algae of hydrocarbons and halogenated hydrocarbons with their physical-chemical properties. *Environ. Sci. Res.*, 16, 577~586, 1980.
- 59) Sanchez-Fortun S, Sanz F, Santa-Maria A, Ros J M, De Vicente M L, Encinas M T, Vinagre E: Acute sensitivity of three age classes of *Artemia salina* larvae to seven chlorinated solvents. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59(3), 445~451, 1997.
- 60) Alexander H C, McCarty W M, Bartlett E A: Toxicity of perchloroethylene, trichloroethylene, 1, 1, 1-trichloroethane, and methylene chloride to fathead minnows. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 20(3), 344~352, 1978.
- 61) Behechti A, Ballhorn L, Kettrup A: Toxicity of chlorinated alkanes on the alga *Scenedesmus subspicatus* in a closed test vessel. *Fresenius Environ. Bull.*, 4(3), 148~153, 1995.
- 62) Adema D M M, Vink G J: A comparative study of the toxicity of 1, 1, 2-trichloroethane, dieldrin, pentachlorophenol, and 3, 4 dichloroaniline for marine and fresh water. *Chemosphere*, 10(6), 533~554, 1981.
- 63) Smith A D, Bharath A, Mallard C, Orr D, Smith K, Sutton J A, Vukmanich J, McCarty L S, Ozburn G W: The acute and chronic toxicity of ten chlorinated organic compounds to the American flagfish (*Jordanella floridae*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 20(1), 94~102, 1991.
- 64) Richter J E: Memorandum to Charles E. Stephan. U.S. E.P.A., Duluth, MN, USA, June 30, 1982.
- 65) De Foe D L: Arsenic (V) Test Results. U.S. E.P.A., Duluth, MN, USA (Memo to R L Spehar, U.S. E.P.A., Duluth, MN), 1982.
- 66) Kaplan H M, Nena Y, Glaczenski S S: Toxicity of fluoride for frogs. *Lab. Anim. Care*, 14(3), 185~188, 1964.

- 67) Kühn R, Pattard M, Pernak K, Winter A: Results of the harmful effects of water pollutants to *Daphnia magna* in the 21 days reproduction test. *Water Res.*, 23(4), 501~510, 1989.
- 68) Pimentel R, Bulkley R V: Influence of water hardness on fluoride toxicity to rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2(4), 381~386, 1983.
- 69) Galassi S, Mingazzini M, Vigano L, Cesareo D, Tosato M L: Approaches to modeling toxic responses of aquatic organisms to aromatic hydrocarbons. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 16(2), 158~169, 1988.
- 70) Marchini S, Høglund M D, Borderius S J, Tosato M L: Comparison of the susceptibility of daphnids and fish to benzene derivatives. *Sci. Total Environ.*, 134(Suppl. 1), 799~808, 1993.
- 71) Degraeve G M, Elder R G, Woods D C, Bergman H L: Effects of naphthalene and benzene on fathead minnows and rainbow trout. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 11(4), 487~490, 1982.
- 72) Hickey C W, Blaise C, Costan G: Microtesting appraisal of ATP and cell recovery toxicity end points after acute exposure of *Selenastrum capricornutum* to selected chemicals. *Environ. Toxicol. Water Qual.*, 6(4), 383~403, 1991.
- 73) Hickey C W: Sensitivity of four New Zealand cladoceran species and *Daphnia magna* to aquatic toxicants. *N. Z. J. Mar. Freshwater Res.*, 23(1), 131~137, 1989.
- 74) Guhl W: Ökologische Aspekte von Bor. *SOFW-Journal*, 118(18/92), 1159~1168, 1992.
- 75) Mayer P, Halling-Sorensen B, Sijm D T H M, Nyholm N: Toxic cell concentrations of three polychlorinated biphenyl congeners in the green alga *Selenastrum capricornutum*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17(9), 1848~1851, 1998.
- 76) Nebeker A V, Puglisi F A: Effect of polychlorinated biphenyls (PCB's) on survival and reproduction of *Daphnia*, *Gammarus*, and *Tanytarsus*. *Trans Am. Fish. Soc.*, 103(4), 722~728, 1974.
- 77) Schimmel S C, Hansen D J, Forester J: Effects of Aroclor® 1254 on laboratory-reared embryos and fry of sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*). *Trans Am. Fish. Soc.*, 103(4), 582~586, 1974.
- 78) Fisher N S, Jones G J: Heavy metals and marine phytoplankton: correlation of toxicity and sulfhydryl-binding. *J. Phycol.*, 17(1), 108~111, 1981.
- 79) Hockett R J, Mount D R: Use of metal chelating agents to differentiate among sources of acute aquatic toxicity. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15(10), 1687~1693, 1996.
- 80) Stubblefield W A, Brinkman S F, Davies P H, Garrison T D, Hockett J R, McIntyre M W: Effects of water hardness on the toxicity of manganese to developing brown trout (*Salmo trutta*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 16(10), 2082~2089, 1997.
- 81) Geiger D L, Brooke L T, Call D J: Acute Toxicities of Organic Chemicals to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*), Vol. 5. Center for Lake Superior Environmental Studies, University of Wisconsin, Superior, WI, USA, pp. 332, 1990.

- 82) 国立環境研究所(環境省): 生物応答を用いた排水試験法(検討案), 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会, 2013.
- 83) Pope C N: Organophosphorus pesticides: do they all have the same mechanism of toxicity. *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.*, 2(2), 161~181, 1999.
- 84) 米国環境保護庁: ECOTOX Database (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>)
- 85) 丸山俊朗, 鈴木祥広, 高見徹: モノクロラミンの海水中における減衰と酸化性物質の生成及びノリ(海苔)に対する毒性, *衛生工学シンポジウム論文集*, 3:126~131, 1995.
- 86) Galal-Gorchev H., Morris J.C.: Formation and stability of bromamide, bromimide, and nitrogen tribromide in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, 4(6), pp.899~905. 1965.

第5章 合流式下水道の雨天時越流水の生態影響の評価

5.1 緒論

日常的に使われている医薬品、洗剤や化粧品等の生活関連物質が多種多様化し、使用料も増えつつある。現在社会においてこれらの大部分は使用後に下水とともに下水道に流入すると考えられる。下水道に流入した生下水のほとんどは下水処理場で処理された後、下水処理水として水環境に排出されるが、合流式下水道の整備地域では生下水の一部は雨天時越流水(CSOs: Combined Sewer Overflows)として未処理のまま水環境に排出されている。この未処理下水には、処理水に比べ、無機物、有機物、病原性微生物及び微量化学物質等が多く含まれており、放流先の公衆衛生、景観、及び生態系への影響が懸念されていた。また、道路に堆積した雨水にも重金属、多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: PAHs)が含まれていることが報告されている^{1,2)}。2000年にオイルボールが東京のお台場海岸に漂着していることが報告されたことが契機となって、CSOsについて社会の注目が集まった。

そこで、2002年以降、未処理放流水等による汚濁負荷量の削減、公衆衛生上の安全確保、夾雑物の削減を図ることを目的とした合流改善対策³⁾が実施されてきた。対策の実施により、当初の目的は達成しつつある。しかし、この改善対策は公衆衛生を主な目的としているため、汚染負荷を低減することは期待できるが、CSOsに含まれる汚染物質による放流先の生態系への影響は考慮されておらず、水生生物保全などの放流先河川での環境影響の観点では課題が残っている。

CSOsに関する研究も増えており、近年、化学分析だけでなく、人と水生生物に共通の有害物質等を考慮した調査事例⁴⁻¹¹⁾も報告された。特に、抗生物質等の医薬品、パーソナルケア製品、界面活性剤類等の生活に関連する生下水に特有な物質の影響が注目されている。

既に述べたように、単一の化学物質の影響のみを考慮した伝統的な排水管理の欠点を補うために、北米および欧州諸国では、生物応答試験に基づく排水管理方法を導入した^{12,13)}。日本でも2009年には、生物学的試験を使用した排水管理手法の導入を検討し始めた。2013年に、環境省が淡水水生生物の3種類(ゼブラフィッシュ、ニセネコゼミジンコ、ムレミカヅキモ)を用いた短期亜慢性毒性試験を含む試験方法の検討案を公表した¹⁴⁾。この手法は、排水や環境水の水生生物に対する毒性影響を評価することで、未規制物質や複数の物質の複合的影響を評価することが期待されている¹⁵⁾。日本では、この手法を用いた産業排水¹⁶⁻¹⁸⁾、下水排水¹⁹⁻²¹⁾、環境水^{22,23)}の評価事例がいくつかあったが、越流水に関する水生生物に対する生態影響の評価の研究はほとんどない。海外では、CSOsに関する水生生物を用いた毒性影響評価の先行研究^{4,7)}もいくつか報告されていた。

これらの既存の研究ではCSOsの潜在的な生態毒性を示したが、CSOsの経時的変動は評価されていない。最初のオーバーフローは最も汚染されているが、汚染物質の負荷は時間とともに変化する可能性がある²⁴⁾。受水域への影響を検討するため、越流事象中の毒性影響の経時変化を評価することが必要である。原因物質の情報は、CSOsの影響を制御するため

に不可欠であるため、TIE (Toxicity Identification Evaluation、毒性同定評価法)を用いたバイオアッセイアプローチにより、有用な情報が得られると考えられる。

本研究では、雨天時の越流水 CSOs の生態影響の評価を目的として、生物応答試験法と化学分析法を用いて富山県高岡市における CSOs に関連する生下水、河川水及び雨天時越流水の生態影響の評価を行った。さらに、経時的に流出した CSOs 試料を用いた生物応答試験を実施し、毒性が認められた試料について、TIE を行い毒性物質の特徴化を試みた。

対象とした高岡市の合流式改善事業は以下に示している対策を 2005 年から 2013 年までに実施した²⁵⁾。

- 1) 夾雑物除去スクリーンの設置 (9 箇所)
- 2) 各雨水吐きの堰の嵩上げ (19 箇所)
- 3) 四屋浄化センターの雨天時処理能力の増強 (130000 m³/日)
 - ・ 導水渠の改築
 - ・ 反応タンク等施設の改築

5.2 研究方法

5.2.1 試料採取

富山県では、合流式下水道が 2 箇所整備されており、本研究では、富山県北西部の高岡市の合流式下水道を研究対象とした。高岡市の合流式下水道には二処理区があり、その内対象としたのは規模が大きく、高岡市の中心部に位置している高岡処理区 (601.17 ha) である。2010 年現在の高岡処理区の推定人口は 23,983 人である²⁵⁾。本研究では、2015~2016 年度、富山県内の千保川水系 (図 5.1) における合流式下水道の処理場 1 ヶ所 (WWTP、Wastewater Treatment Plant)、雨天時越流水吐口 2 ヶ所 (A、B)、雨天時越流水の放流先河川上流 (D) と下流 (C) などを対象として 10 回の採水を実施した。吐口 A は千保川沿いの 21 か所の CSOs 吐口の中で最大の処理区域 (94.40 ha) を有する。17 試料 (生下水 : W1、W2、W3 ; CSOs : C1-1、C1-2、C2、C3-1、C3-2、C3-3、C4; 河川水 : R1、R2d、R2u、R3d、R3u、R4d、R4u、表 5.1) を採取した。経時的に流出した CSOs 試料として、C3-1 (初期越流水)、C3-2 (30 分後)、C3-3 (終期越流水、約 1 時間後) の CSOs 試料を採取した。試料は現地で簡易水質測定を行った後、十分な量をガロン瓶等に採水して実験室に持ち帰り、直ちに孔径 60 μm ナイロン製のメッシュフィルタを用いて濾過した。濾過した試料はガラス製の瓶に入れ、4°C で冷蔵保存した。排水の水質劣化を考慮し、原則採水後 36 時間以内に生物実験を実施した。

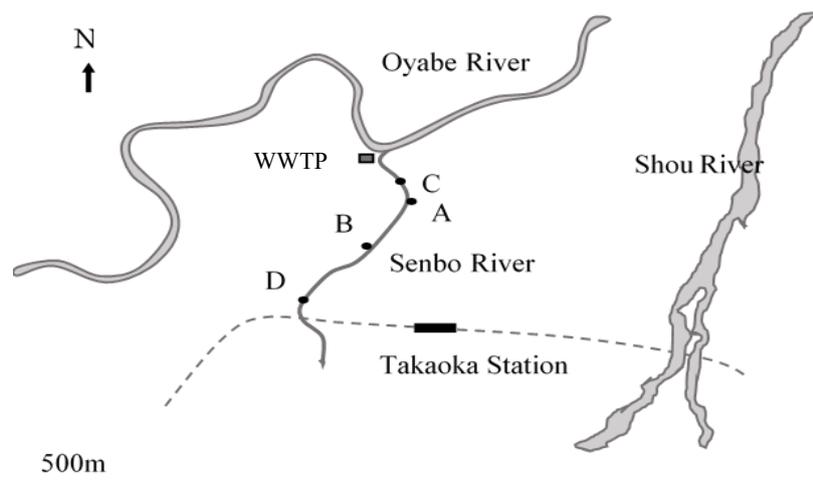


図 5.1 採水地図

表 5.1 試料の採水日と天候

採水日	天候	先行未降雨期間(h)	下水(WWTP)	越流水	河川水
16.01.13	雨	33	W1	-	-
16.04.27	曇	122	W2	-	-
16.06.21	曇	98	W3	-	-
15.12.10	雨	118	-	C1-1(A), C1-2(B)	-
16.10.28	雨	41	-	C2(A)	-
16.11.08	雨	60	-	C3-1, 2, 3(A)	-
16.12.06	雨	24	-	C4(A)	R4d(C), R4u(D)
15.11.09	雨	116	-	-	R1(A)
16.03.30	雨	158	-	-	R2d(C), R2u(D)
16.08.12	晴	382	-	-	R3d(C), R3u(D)

注) (): 採水地点

2016年10月から12月にかけて、吐口Aからの越流水7試料を3回の降雨イベントで採取した。対象区域における土地利用は、主に、住宅、工業、準工業、商業である。このエリアにある金屋町は、有名な高岡銅器製造の発祥の地である。これまで、この地域には多くの小さな工場があったが、そのほとんどは郊外に移転した。

5.2.2 生物応答試験

本研究では、国立環境研究所が 2013 年度に公表した生物応答を用いた排水試験法(検討案)¹⁴⁾を参考にして、ゼブラフィッシュ (*Danio rerio*、魚類)、ニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*、甲殻類)、ムレミカツキモ (*Raphidocelis subcapitata*、旧名 *Pseudokirchneriella subcapitata*、藻類)を用いた短期慢性毒性試験法を用いて越流水の生態影響の評価を行った(生物応答試験法の詳細は第 3 章の 3.3.2 参照)。試験に用いた試料は、試験用水(各試験に用いた飼育水または培地)で希釈し、5%、10%、20%、40%、80%(公比 2)濃度の 5 段階の試験溶液に調製した。試験濃度は無希釈の試料を 100%とした。また、対照区として、試験用水を各試験に用いた。強い毒性が認められた場合には、保存した試料(ろ過後 4°C 保存)をさらに低濃度の試験区(公比 2)に調製して再試験を行った。

本研究では生物応答試験の結果を比較するために以下の式 5.1 に基づき慢性毒性単位 (TU_c, chronic Toxicity Unit) を算出した :

$$TU_c = 100 / NOEC(\%) \quad (5.1)$$

最高濃度の 80%の試験溶液でも影響が認められない場合は $NOEC \geq 80(\%)$ となり、80%以上の高濃度でも影響があらわれない可能性があるため、TU_c の値は「 ≤ 1.25 」と表記した。

5.2.3 水質分析

各項目の分析方法を表 5.2 に示す。試料を実験室に持ち帰ったのち、生物応答試験を行うと同時に、水質分析も実施した。

現場では、水温、気温は温度計 (SST-100PT、SANSYO) を用いて測定し、pH と EC、DO はそれぞれ pH 計 (pH/COND METER D-54、堀場製)、DO 計 (ProODO、YSI 社製) で測定した。実験室に持ち帰った試料はそれぞれの標準的な測定方法に従い分析を行った。T-P と T-N の分析は JISK0102 工業排水試験方法²⁶⁾に準拠し、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸カリウム・アルカリ溶液で分解後、T-P、T-N はそれぞれモリブデン青吸光度法ならび紫外線吸光度法で測定した。硬度とアルカリ度の分析は上水試験方法²⁷⁾に準拠してそれぞれキレート滴定法と中和滴定法を用いて測定した。TOC は TOC 計 (multi N/C® 2100 S、Analytik Jena AG) によって分析を行った。大腸菌群数はデオキシコレート寒天培地 (アズワン製) を用いた平板培養法²⁸⁾で測定した。

元素分析の測定は以下の方法で行った。ろ過後の試料を容量 50 ml のプラスチック製容器 (DigTUBE、SCP Science 社製) に 50 ml 入れ、濃硝酸 (EL grade、関東化学製) を 5 ml 添加した。その容器ごとホットプレート (DigPREP、SCP Science 社製) を用いて昇温、加熱して湿式分解を行った (昇温 95°C、30 分→加熱 95°C、120 分)。分解後の試料を超純水 (Milli-Q) で 50 ml に定容し、ICP-MS (Agilent7700e、Agilent Technologies 社製) にて分析を行った。検量線は ICP-MS 用標準溶液 XSTC-622 (汎用混合標準溶液 10 mg/L、SPEX 社製) を 1% HNO₃ (EL grade、関東化学製) で 1、10、20、50、100 µg/L に調整した。オンライン内標準溶液としては、Sc(45)、Te(125)、Au(197) 10 µg/L を用いた。

表 5.2 一般水質項目と測定方法

測定項目	測定方法
水温*	白金温度計 (SST-100PT, SANSYO 製)
pH*	pH 計 (pH/COND METER D-54, 堀場製)
DO*	DO 計 (ProODO, YSI 製)
T-P、T-N	工業排水試験方法 JIS K0102
TOC	TOC 計 (multi N/C2100S, Analytikjena)
電気伝導度*	pH/COND 計 (METER D-54, 堀場製)
硬度	キレート滴定法 ²⁹⁾
アルカリ度	中和滴定法 ²⁹⁾
大腸菌群数	デオキシコレート寒天培地平板培養法
元素分析	ICP-MS
陰陽イオン	イオンクロマトグラフ法 (IC, MODEL 14, Dionex 社製)

注) * 現地で測定した項目

5.3 実験結果及び考察

5.3.1 水生生物への影響

千保川水系で採水した 17 試料に対する短期亜慢性毒性試験の結果を図 5.2 に示す。17 試料のうち 14 試料が水生生物に影響を与えていた。魚類試験に対してはすべての試料において影響が認められなかった。一方、甲殻類と藻類に対してはそれぞれ 14 試料と 4 試料で毒性影響が検出された。

図 5.2(1) は生下水の生物応答試験結果 TU_c を示している。3 試料とも甲殻類への大きな影響が認められた。特に未降雨時期の生下水 (W2 と W3) は甲殻類に対する影響が降雨時より大きかった。降雨により、下水処理場に流入する生下水が雨水に希釈されたことが原因で、毒性が減少したと考えられる。また、降雨時の生下水 (W1) には藻類への影響も認められた。本研究同様、流入下水がミジンコにのみ大きい毒性影響が認められ、藻類試験にはわずかな影響しか与えていなかったとの報告²⁹⁾がある。都市下水を用いた微細藻類 *Euglena gracilis* の培養で、下水のも藻類に対する増殖の促進効果が報告されている³⁰⁾。したがって、藻類の場合は、下水中の栄養塩などの成分により、毒性影響が緩和されていた可能性がある。流入下水と放流水に対して魚類と藻類の短期慢性毒性試験を適用した結果、藻類³¹⁾では、流入下水の NOEC が 20%で有害影響が検出され、魚類^{32, 33)}に対して、流入下水のみ有害影響が検出された事例も報告されている。さらに、毒性同定評価 TIE による毒性原因物質の特徴化の結果、流入下水中のアンモニア³²⁾、酸化性物質あるいは界面活性剤³³⁾が原因であるこ

とが推定されたとの報告もある。本研究では毒性同定評価を実施していないが、こうした物質の寄与の可能性もある。

図 5.2(2)は CSOs の生物応答試験結果 TUc を示している。7 試料のうち 5 試料が水生生物に慢性毒性影響を与えていた。水生生物のうち、甲殻類に対して最も大きな影響を与えていた。甲殻類への毒性影響が最も強かった C4 は、TUc が 20 である。つまり、この試料が甲殻類に与える毒性影響をなくすために、少なくとも 20 倍希釈する必要があると考えられる。また、初期越流水 C2、C3-1 は藻類と甲殻類とも影響が認められた。経時的に越流した試料 C3-1、2、3 の毒性影響は徐々に減少している傾向が認められた。越流水中の毒性原因物質の濃度が経時的に、雨水に希釈され、毒性影響が減少していったと推察される。しかし、路面排水等に含まれる道路塵埃等に由来する重金属等の微量有害化学物質を含む堆積物の再浮遊が CSOs の汚濁負荷の発生源に大きな寄与を占めていることも報告されており³⁴⁾、越流水の毒性原因物質は生活污水と路面排水の両者に起因する可能性がある。また、越流水の放流がセントローレンス川に与える影響を物理化学評価法と生態評価手法を用いて評価した結果、越流水に対して *C.dubia* が最も感受性の高い種であることが報告されており⁴⁾。本研究と一致した傾向であった。

図 5.2(3)は河川水の TUc を示している。河川水に対する生物応答試験は甲殻類のみ影響が認められた。未降雨期間が 382 h と最も長い晴天時試料 R3u、R3d における生物影響が最も低いことが分かった。また、図 5.2(3)に示しているように、雨天時の河川水 R4u が甲殻類に対する影響が最も強く、TUc が 40 であった。したがって、対象河川においては、雨天時に越流水や道路排水などの流入が毒性影響を与えた可能性が考えられる。特に、河川沿いには小規模な金属関連の事業場が点在しており、発生した粉塵などが雨天時に路面排水として流入した可能性がある。

近年、公共用水域(河川水)を対象として、生物応答試験を実施した例が報告されている。全国の環境基準点 28 か所の河川水を対象に 3 種の生物応答試験を適用した事例では、本研究と同様にニセネコゼミジンコへの影響が最も検出されたことが報告されている²²⁾。また、名古屋市内の 16 河川の河川水について、影響評価を行った結果、一部に強い生物影響が見られ、比較的高濃度で検出された重金属の影響が示唆された²³⁾。

以上、図 5.2 に示しているに三種の水生生物の試験結果 TUc では、生下水、越流水及び河川水に対して最も感度よく検出した生物種とも甲殻類であった。次いでに藻類、魚類の順で、魚類については全ての試料から毒性影響が検出されなかった。他の報告事例にもあるように、複合的あるいは未知の汚染を評価する場合に生物応答試験、特に、甲殻類の試験が有用であることが示された。現時点ではまだ限られた知見ではあるが、公共用水域における生物多様性の保全のため、生物応答試験による越流水の影響調査を継続的に実施し、毒性原因物質を探索する必要がある。

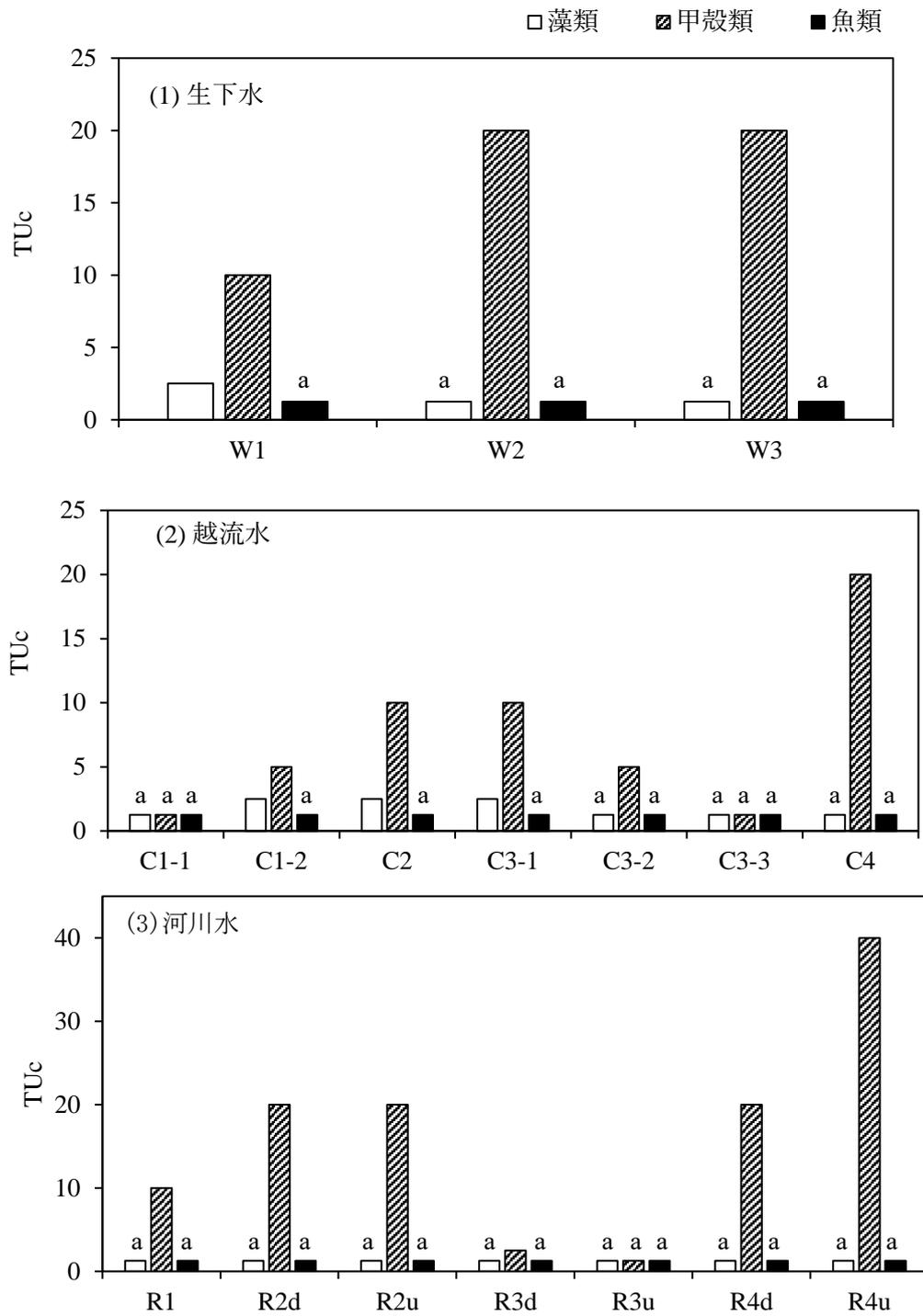


図 5.2 生物応答試験結果、a: TUc ≤ 1.25、影響なし

5.3.2 一般項目及び無機元素

各試料の主な水質の平均値を表 5.3 に示す。T-N、T-P、TOC、Fe、Cu、Zn 及び大腸菌群の平均値は生水>越流水>河川水の順で高濃度に検出された。したがって、これらの有機物や重金属等は生水由来の寄与が大きいと考えられる。また、河川水中の Ni 及び Cr は越流水より高く、生下水中の濃度とほぼ同様であった。米国のロサンゼルス市の都市流出水中の重金属の起源に関する研究では、大気降下物が都市部で重要な金属発生源であり、都市流出では金属フラックスの 57~100% (Zn の 57%; Ni および Pb については 100%) を占めることが報告されている³⁵⁾。先に述べたように、対象河川近傍に重金属の潜在的な発生源が存在する可能性があることから、河川水中の Ni と Cr 等の重金属由来は、道路排水や大気降下物に由来する可能性が示唆される。

しかし、T-P に関しては、千保川が全国河川(試料数 n=1728)の平均値³⁶⁾より 4 倍ほど高く、千保川上流域での農業排水や事業場排水の流入の影響が示唆される。

表 5.3 各試料水の水質

項目	単位	千保川河川水		越流水		生水		全国平均河 水 (n=1728)
DO	mg/L	9.35	± 0.45	7.50	± 1.80	4.87	± 2.24	9.30
pH	-	7.76	± 0.31	7.40	± 0.30	7.86	± 0.47	7.30
EC	mS/m	32.1	± 8.92	38.2	± 30.32	32.6	± 11.80	376
T-P	mg/L	0.36	± 0.29	1.73	± 1.12	5.62	± 2.70	0.094
T-N		3.87	± 1.28	19.7	± 10.61	52.4	± 22.23	4.36
大腸菌群数	CFU/100ml	(5.16±8.46)×10⁴		(5.77±6.02)×10⁵		(2.56±3.37)×10⁶		ND
SS		4.25	± 2.27	113	± 205	46.1	± 36.51	8.90
TOC		2.74	± 1.43	12.6	± 7.02	33.3	± 15.27	ND
Ca		18.1	± 1.85	7.75	± 2.81	19.1	± 6.36	16.1
Mg		7.76	± 1.39	0.94	± 0.50	1.88	± 0.73	7.50
Al	mg/L	0.18	± 0.06	0.56	± 0.31	0.30	± 0.16	ND
Fe		0.15	± 0.04	0.77	± 0.40	1.28	± 0.71	0.15
Ni		0.019	± 0.008	0.006	± 0.007	0.020	± 0.031	ND
Cu		0.004	± 0.001	0.012	± 0.005	0.019	± 0.005	ND
Zn		0.031	± 0.015	0.083	± 0.025	0.091	± 0.024	0.037
Cr		0.011	± 0.014	0.005	± 0.012	0.010	± 0.016	ND

ND: データなし、結果: 平均値±標準偏差

5.3.3 TIE を用いた毒性要因の推定

本研究では、毒性影響が検出された 2016 年 12 月に採水した試料 C4、R4d、R4u を対象として、甲殻類の TIE 試験を行った。表 5.4 に示した TIE 試験の前処理を行った³⁷⁻³⁹⁾。毒性要因となる物質群を絞り込むため、毒性が認められた二つ濃度区を選定し、試料の処理前と処理後のミジンコ試験の結果を比較した。試料に適用された操作は以下の通りである。

エチレンジアミン四酢酸(EDTA)添加：最終 EDTA 濃度が 3.0 mg/L になるように EDTA 溶液を添加した³⁸⁾。生物応答試験に提供する前に試料を 2 時間攪拌して調製した。この調整は、試験開始前と水替時に毎回行なった。

チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)添加：各試験溶液に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の最終濃度が 10mg/L になるように添加した³⁸⁾。添加後 1 分間攪拌した後、生物応答試験に供した。この調整は、試験開始前と水替時に毎回行なった。

pH 調整：毒性試験の前に、各試料の pH を 1N 塩酸または 1N 水酸化ナトリウムで pH6.5 または 8.5 に調整した。この調整は、試験開始前と水替時に毎回行なった。

固相抽出(SPE)およびメタノール溶出: Sep-Pak C18 固相カラム(Waters 製)に、アセトン、メタノールおよび水を流して調整した。次いで、各試料(500 mL)を固相加圧送液装置(アクアローダー、GL サイエンス株式会社)用いて 5 mL/分でカラムに通し、カラムを通過した試料を回収して生物応答試験を行った。さらに、試料を通水したカラムを脱水した後、メタノール 3 mL を自然落下させて、溶出液を得、緩やかに窒素气流を吹き付け、1 ml まで濃縮した。これを試験用水で 500 mL に希釈した後、毒性試験を行った³⁸⁾。

陰イオン交換と陽イオン交換：カチオンおよびアニオン交換カラム(それぞれ Oasis MCX および MAX; Waters 製)を C18 カラムと同様に調製し、これらを通過した各試料を試験に供した。この製品に添付されている説明書によると、Oasis MAX には 1 カートリッジあたり 500 mg の樹脂が充填されており、アニオン交換容量は 0.25 meq/g である。Oasis MCX の場合、1 カートリッジあたり 500 mg の樹脂が充填されており、スルホン酸の含有量は 1.01 meq/g である。スルホン酸含有量は、吸着剤のイオン交換容量、すなわち、陽イオンの吸着能力を示す。

表 5.4 TIE 試験に用いた操作

操作項目	判別可能な原因物質
EDTA 溶液添加 (3 mg/L)	重金属
チオ硫酸ナトリウム添加 (10 mg/L)	酸化剤(塩素など)
pH 調整 (pH6.5, 8.5)	酸 又は 塩基
C18 SPE カラム ろ過	非極性または低極性有機物
陰イオン カラム ろ過	陰イオン
陽イオン カラム ろ過	陽イオン
C18 メタノール溶出	有機物

TIE 試験にはミジンコの繁殖試験を用いた。未処理の試料で毒性影響を表した2つの濃度を選定し、8連濃度区の試験を行った。毒性物質の特性は、前処理を行った試料と未処理の試料の影響を比較して推測した。Excel Tokei ver. 7.0 (Esumi Co., Ltd.)を用いて、一元配置分散分析における有意差の検定で試験結果を分析した。TIE 試験の結果は以下の通りである。

C4(図 5.3)では、カチオン性およびアニオン性樹脂処理により、CSO(10%および40%濃度)と比較して平均産仔数および死亡率で毒性が有意に低下し、カチオンおよびアニオンがC4の毒性に寄与していると考えられる。また、C₁₈樹脂(10%)による固体抽出後に毒性は観察されなかったが、40%濾液は未処理試料と同じ毒性を保持した。さらに、樹脂から溶出された40%C₁₈溶出液(恐らく有機物質)は、対照と比較して有意な毒性を有していた。これらの相反する結果は、試料中の有毒有機物質の量がおそらく樹脂の抽出能力を超えていること、または原因となる親水性有機物質の一部がC₁₈樹脂によって除去できないことを示唆している。以上より、カチオン性、アニオン性および有機性物質の混合物がC4の毒性の原因となっている可能性がある。

R4dの場合、陰イオン、陽イオン及びC18カラム処理後の40%濃度区では甲殻類に与えた影響は未処理試料に比べて有意な緩和効果が認められた(図 5.4)。C₁₈溶出液の40%濃度区では、対照区と有意な影響があった。また、EDTAを添加した20%及び40%の濃度区にも明らかな毒性緩和効果が認められた。EDTA添加は40%濃度で毒性を有意に減少させたことから、河川水試料R4dが甲殻類への毒性原因物質は陰イオン、陽イオン、有機物及び重金属など複数の物質が関与していると推察される。

図 5.5 に示す R4u の TIE 試験結果では、カチオン樹脂処理の20%濃度区およびEDTAの添加の20%のみが元の河川水結果に比べて有意に毒性が緩和されていた。C₁₈カラムより溶出した試料が甲殻類に影響を与えていなかったため、河川水試料R4uが甲殻類に対する毒性原因物質にカチオン性化合物と重金属の関与が示唆された。

さらに原因を探索し同定するためには、化学分析、分析値との比較、添加実験などの、フェーズⅡ・Ⅲ^{37,38)}の毒性同定評価が必要である。

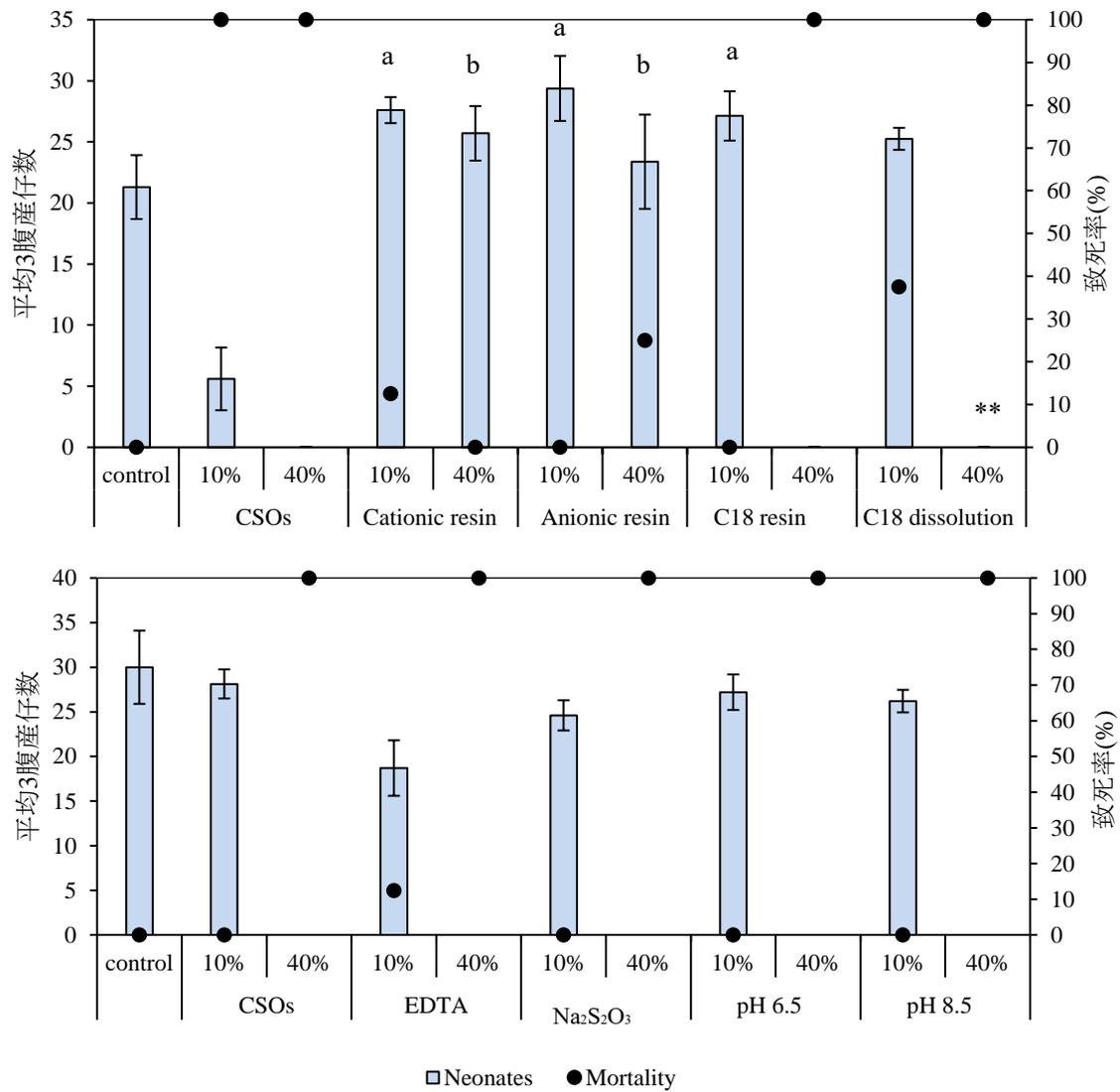


図 5.3 試料 C4 における甲殻類を用いた毒性同定評価 (TIE) 試験の結果

CSOs : 未処理越流水; Cationic resin、Anionic resin、C18 resin はそれぞれカチオン樹脂、アニオン樹脂、C18 樹脂で固相抽出した試料; C18 dissolution : C₁₈ 樹脂からのメタノール溶出試料; EDTA : エチレンジアミン四酢酸で処理した試料; Na₂S₂O₃ はチオ硫酸ナトリウム溶液で処理した試料; pH6.5、pH8.5 : pH 調整した試料; エラーバーは標準偏差; C4 の TIE 試験において、毒性が検出された 10% および 40% の濃度を使用。a : 未処理の 10% 試料と有意差あり (p<0.01)。b : 未処理の 40% 試料と有意差あり (p<0.01)。** : 対照と有意差あり (p<0.01)。

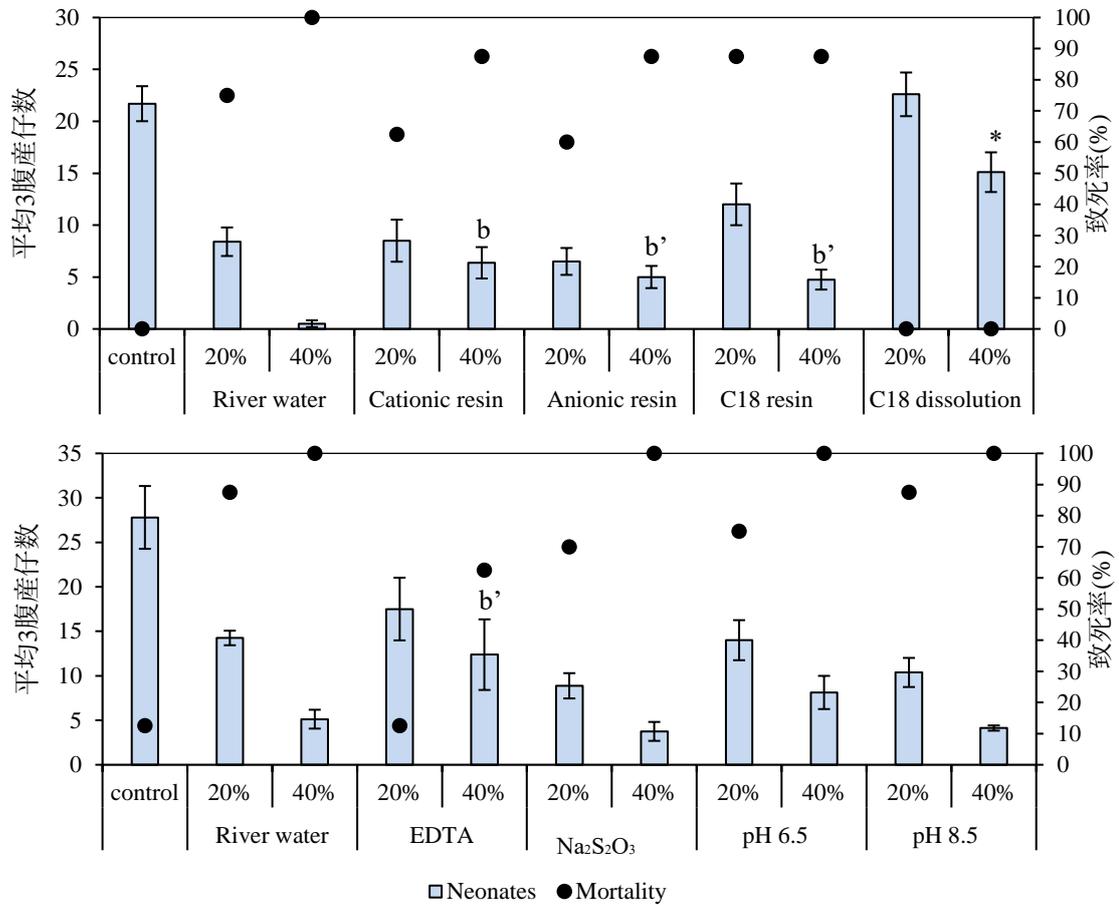


図 5.4 試料 R4d における甲殻類を用いた毒性同定評価 (TIE) 試験の結果

River water : 未処理河川水; Cationic resin、Anionic resin、C18 resin はそれぞれカチオン樹脂、アニオン樹脂、C18 樹脂で固相抽出した試料; C18 dissolution: C₁₈ 樹脂からのメタノール溶出試料; EDTA: エチレンジアミン四酢酸で処理した試料; Na₂S₂O₃: チオ硫酸ナトリウム溶液で処理した試料; pH6.5、pH8.5: pH 調整した試料; エラーバーは標準偏差; R4d の TIE 試験において、毒性が検出された 20%および 40%の濃度を使用。b : 未処理の 40%試料と有意差あり (p < 0.01)。b' : 未処理の 40%試料と有意差あり (p < 0.05)。*: 対照と有意差あり (p < 0.05)。

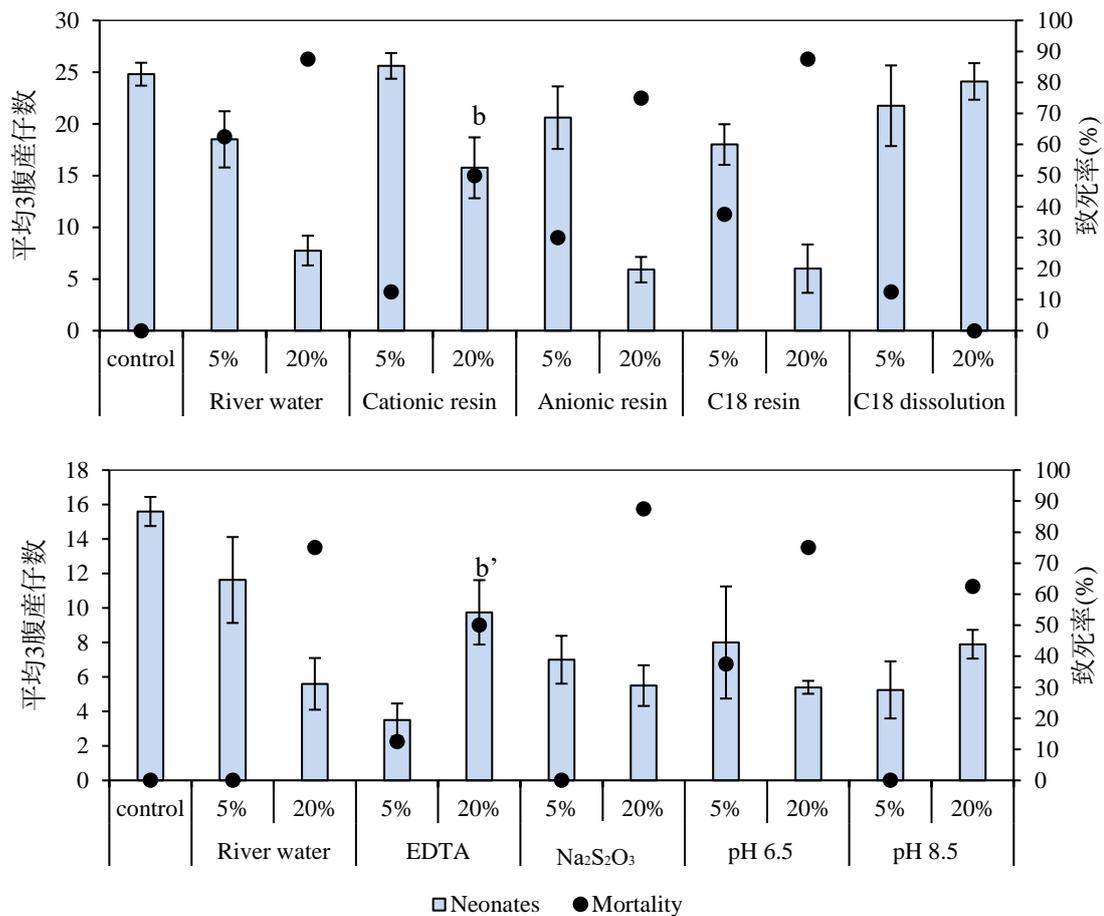


図 5.5 試料 R4u における甲殻類を用いた毒性同定評価 (TIE) 試験の結果

River water: 未処理河川水; Cationic resin、Anionic resin、C₁₈ resin はそれぞれカチオン樹脂、アニオン樹脂、C₁₈樹脂で固相抽出した試料; C₁₈ dissolution: C₁₈樹脂からのメタノール溶出試料; EDTA: エチレンジアミン四酢酸で処理した試料; Na₂S₂O₃: チオ硫酸ナトリウム溶液で処理した試料; pH6.5、pH8.5: pH調整した試料; エラーバーは標準偏差; R4u の TIE 試験において、毒性が検出された 20%および 40%の濃度を使用。b: 未処理の 40%試料と有意差あり (p < 0.01)。b': 未処理の 40%試料と有意差あり (p < 0.05)。

5.3.4 重金属の寄与の推定

重金属による水生生物への毒性影響の寄与を検討するために、金属の実測濃度との甲殻類の感受性の文献値に基づく金属毒性単位 TU_m (式 5.2) と甲殻類の毒性結果 ($100/NOEC$) を比較した。

$$TU_m = \sum(C_i / NOEC_i) \quad (5.2)$$

C_i : 金属 i の測定濃度 $NOEC_i$: 金属 i の無影響濃度

比較した結果を図 5.6 に示す。約半数の試料で TU_c と TU_m は同様な傾向であることが分かった。これらの試料では、ニッケルの毒性単位が相対的に大きく、ニッケルの関与が示唆される。また、試料 R2d、R2u、W2、W3 と R4u がミジンコに与えた影響 TU_c は金属で予測した TU_m より高かったため、金属以外の成分も毒性影響を与えていることが考えられる。試料 R1、W1、R3d、R3u と C3-3 では、 TU_m 値が TU_c 値より 10 以上高かったことから、金属の毒性が緩和された可能性が示唆される。pH や硬度、DOC などが重金属の毒性を緩和することが報告されている⁴⁰⁾。また、亜鉛は生態系への影響はその存在形態によって異なることも報告されている⁵⁾。

本研究では、水生生物に与えた毒性原因物質は主に重金属と考えられるが、今後 CSOs が公共用水域の水環境への影響を評価するためには、CSOs に特有と言われる多環芳香族炭化水素類などの微量有害化学物質などの汚濁負荷の挙動も正確に把握する必要がある。

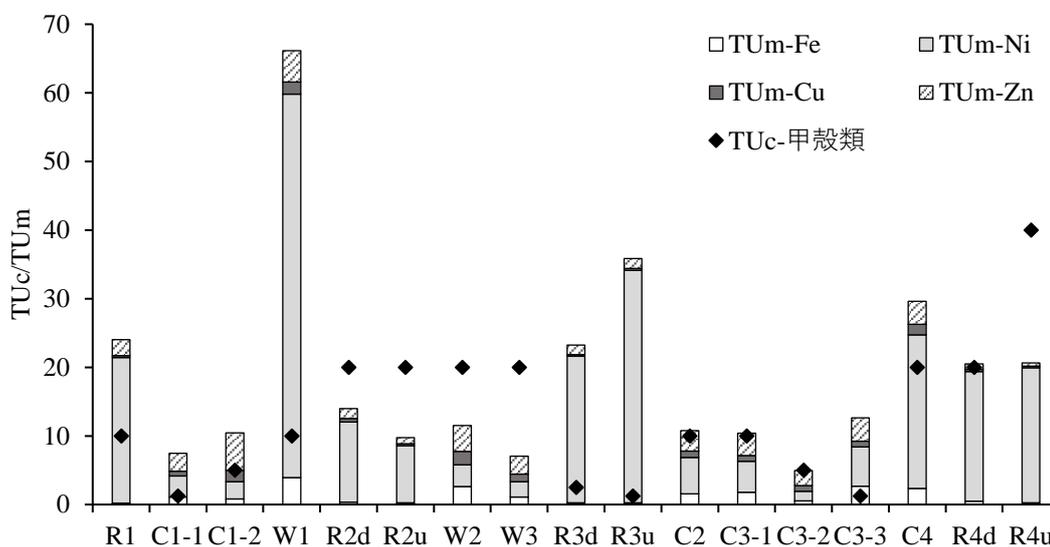


図5.6 金属毒性単位 TU_m と甲殻類毒性結果 TU_c の比較

5.4 まとめ

本研究では、富山県内の千保川水系地域の下水、雨天時越流水及び河川水を藻類、甲殻類、魚類を用いた生物応答試験及び水質分析によって生態影響の評価をした。

17 試料のうち 14 試料で藻類や甲殻類に対する毒性影響が検出された。魚類については、すべての試料に有意な影響が検出されなかった。3 種類の試料において最も強い亜慢性毒性影響を示した生物種はいずれも、甲殻類であった。その内、生下水を用いた結果では、藻類 1 試料、甲殻類 3 試料に毒性影響が検出された。CSOs の 7 試料では、3 試料が藻類、5 試料が甲殻類に有意な生長や繁殖の影響を与えていた。河川水の 7 試料について、甲殻類のみ 6 試料に有意な繁殖阻害影響が確認された。また、越流水 C3-1、C3-2、C3-3 の結果では甲殻類の毒性影響及び大腸菌群数等の水質で経時的減少が認められた。

化学分析の結果、T-N、T-P、TOC、Fe、Cu、Zn 及び大腸菌群数に対する各試料の平均値は生下水 > 越流水 > 河川水の順で検出された。毒性原因物質を予測するため、本研究では千保川水系の 3 種試料に対する水質や生物応答試験の既存研究と比較しながら考察した。試料中の共存成分が藻類の毒性影響を緩和していたことが推察された。ミジンコへの毒性影響が認められた試料では重金属濃度が高かったことから、毒性原因物質は主に重金属であることが推定された。河川近傍からの潜在的な発生源からの重金属の流入も示唆された。国内では CSOs を用いた生物応答評価事例がないことから、本研究は CSOs への生物応答試験の適用の有効性をはじめて示したものと見える。

以上、本研究では千保川水系地域の CSOs に関連する 3 種の試料水の生態影響の評価を行った。先行未降雨期間や季節による変動など考慮して今後も調査を継続して行う必要がある。また、原因を探索し同定するために、さらに詳細な毒性同定評価を実施し、原因物質・発生源を明らかにし、影響削減策の提案へとつなげていく必要がある。

参考文献

- 1) Irvine KN, Caruso J, McCorkhill G: Consideration of metals levels in identifying CSO abatement options. *Urban Water J.*, 2, 193–200, 2005.
- 2) Gasperi J, Gromaire MC, Kafi M, Moilleron R, Chebbo G: Contribution of wastewater runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutants loads in combined sewer systems. *Water Res.*, 44, 5875–5886, 2010.
- 3) 松本幸一: 合流式下水道改善対策指針と解説合流式下水道改善対策指針と解説 -2002年版-. 社団法人日本下水道協会, pp.1~7, 2002.
- 4) Bi E G, Monette F, Gasperi J et al.: Assessment of the ecotoxicological risk of combined sewer overflows for an aquatic system using a coupled “substance and bioassay” approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6): 4460–4474, 2014.
- 5) Seidl M, Huang V, Mouchel J M.: Toxicity of combined sewer overflows on river phytoplankton: the role of heavy metals. *Environmental Pollution*, 101(1): 107–116, 1998.

- 6) Kayhanian M, Stransky C, Bay S, et al.: Toxicity of urban highway runoff with respect to storm duration. *Science of the total environment*, 389(2): 386~406, 2008.
- 7) Becouze-Lareure, C., Bazin, C., Namour, P., Breil, P., Perrodin, Y.: Multi-level approach of the ecotoxicological impact of a combined sewer overflow on a peri-urban stream. *Journal of Water Resource and Protection*, 4(11), 984, 2012.
- 8) Becouze-Lareure C, Thiebaud L, Bazin C, et al.: Dynamics of toxicity within different compartments of a peri-urban river subject to combined sewer overflow discharges. *Science of the Total Environment*, 539: 503~514, 2016.
- 9) Litten S, McChesney D J, Hamilton M C, et al.: Destruction of the World Trade Center and PCBs, PBDEs, PCDD/Fs, PBDD/Fs, and chlorinated biphenylenes in water, sediment, and sewage sludge. *Environmental science & technology*, 37(24): 5502~5510, 2003.
- 10) Gosset A, Ferro Y, Durrieu C.: Methods for evaluating the pollution impact of urban wet weather discharges on biocenosis: a review. *Water Research*, 89: 330~354. 2016.
- 11) Gasperi, Johnny, et al.: Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of the total environment*, 407.1: 263~272, 2008.
- 12) 楠井隆史: 北米における水環境管理戦略, *日本水環境学会誌*, 23, 392, 395~399, 2000.
- 13) 鑓迫典久. 環境水のバイオアッセイ-Whole Effluent Toxicity の考え方. *水環境学会誌*, 29(8), 426~432, 2006.
- 14) 国立環境研究所(環境省): 生物応答を用いた排水試験法(検討案), 排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会, 2013.
- 15) 山本裕史, 新野竜大, 鑓迫典久: 生物応答を用いた排水評価・管理の動向と今後の展望. *環境化学*, 25(1), 3~10, 2015.
- 16) 楠井隆史, C. Blaise, 佐藤美和子, 清水宏裕, 田嶋美樹, 筒井孝次: 富山県内の産業排水の生態毒性評価, *環境工学研究論文集*, 33, 215~226, 1996.
- 17) 釜谷保志, 鑓迫典久, 南光浩毅, 鈴木明子, 青柳哲夫, 外林仁志: 生物試験による紙パルプ工場排水の環境影響評価, *紙パ技協誌*, 50, 401~405, 1996.
- 18) Kusui T., Takata Y., Itatsu Y., Zha J.: Whole effluent toxicity assessment of industrial effluents in Toyama Prefecture with a battery of short-term chronic bioassays. *J. Wat. Environ. Technol.*, 12, 55~63, 2014.
- 19) 山本裕史, 安部香織里, 池端佳織, 安田侑右, 田村生弥, 中村友紀, 鑓迫典久: 徳島県内の下水処理施設放流水を対象にした WET 試験, *環境工学研究論文集*, 47, 727~734, 2010.
- 20) 山本裕史, 矢野陽子, 森田隼平, 西家早紀, 安田侑右, 田村生弥, 鑓迫典久: 下水処理施設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)*, 69(7), III_375~III_384, 2013.

- 21) 金俊, 板津靖之, 福富真実子, 高野智宏, 楠井隆史: 下水処理場の環境影響評価: WET試験と PRTR データによる予測, 第 20 回日本環境毒性学会研究発表会講演要旨集, 50~51, 2014.
- 22) 森田隼平, 安田侑右, 駕田啓一郎, 田村生弥, 鑪迫典久, 山本裕史: 水生生物 3 種を用いた全国一級河川の短期慢性毒性試験. 土木学会論文集 G (環境), 68(7), III_217~III_225, 2012.
- 23) 長谷川絵理, 山守英朋, 岡村祐里子, 大畑史江: 生物応答を用いた排水試験方法への名古屋市の取り組み. 環境と測定技術, 44(9), 3~6, 2017.
- 24) 草場大作, 竹谷究, 藤田昌一, 姫野修司, 小松俊哉: 合流式下水道越流水の長期観測と流出解析による汚濁負荷の定量的評価. 水環境学会誌, 33(5), 41~47, 2010.
- 25) 富山県高岡市: 高岡市合流式下水道 緊急改善計画書. 1, 2010.
- 26) 日本工業規格: 工場排水試験方法. JIS K 0102 : 2013. pp. 170~189, 2013.
- 27) 日本水道協会: 上水試験方法 2011 年版, 日本水道協会, 2011.
- 28) 日本工業規格: 用水・排水中の大腸菌群試験方法. JIS K 0350-20-10: 2001. pp.4~5, 2001.
- 29) ウィリアムズ勇気トロイ, 市木敦之, 高田諭: 藻類生長阻害試験及びミジンコ繁殖試験を用いた下水処理プロセスにおける毒性の消長評価. 第 51 回日本水環境学会年会講演集, 305, 2017.
- 30) 堀野太郎, 黒田真史, 池道彦: 都市下水を用いた微細藻類 *Euglena gracilis* の培養. 第 51 回日本水環境学会年会講演集, 142, 2017
- 31) 武田文彦, 南山瑞彦, 岡本誠一郎: 下水の藻類生長阻害効果の削減能力に関する各処理方式の比較. 第 51 回日本水環境学会年会講演集, 308, 2017.
- 32) 岡本誠一郎, 武田文彦, 真野浩行: 下水道における化学物質の管理(特集 水環境と水循環). 下水道協会誌, 53(641), 33~37, 2016.
- 33) 武田文彦, 南山瑞彦, 岡本誠一郎: 下水に対するゼブラフィッシュを用いた生物応答試験の適用, 下水道協会誌, 54(653), 88~95, 2017.
- 34) Gromaire M. C., Garnaud S., Ahyerre M., Chebbo G.: The quality of street cleaning waters: comparison with dry and wet weather flows in a Parisian combined sewer system. *Urban Water*, 2(1), 39~46, 2000.
- 35) Sabin L. D., Lim J. H., Stolzenbach K. D., Schiff K. C.: Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water research*, 39(16), 3929~3937, 2005.
- 36) 渡辺紀元: 吸光度法による天然水の水質汚濁度評価. 用水と廃水, 57(5), 326~335, 2015.
- 37) EPA: Methods for aquatic toxicity identification evaluations: phase I toxicity characterization procedures, EPA-600-6-91-003. United States Environmental Protection Agency, Duluth, United States, 1991.

- 38) EPA: Toxicity identification evaluations: Characterization of chronically toxic effluents, phase I, EPA-600-6-91-005F, United States Environmental Protection Agency, Duluth, United States, 1992.
- 39) 板津靖之, 高野智弘, 金俊, 福富真実子, 楠井隆史: 事業所排水の生態毒性学的評価: 毒性原因物質の特徴化と放流先河川への影響. *環境化学*, 25(1), 19~26, 2015.
- 40) 加茂将史, 林岳彦: 金属の生態毒性予測モデル: Biotic Ligand Model の発展史と展望. *環境毒性学会誌*, 14(1), 25~38, 2011.

第6章 大気降水物の雨天時越流水の生態毒性への寄与

6.1 緒論

国民の健康保護及び生活環境の保全のため、昭和43年に「大気汚染防止法」¹⁾が制定された。大気汚染防止法では、固定発生源(工場や事業場)から排出又は飛散する大気汚染物質について、物質の種類ごと、施設の種類・規模ごとに排出基準等が定められており、大気汚染物質の排出者等はこの基準を守らなければならない。しかし、大気汚染物質が含まれている大気降水物の都市環境への汚染負荷、さらに雨天時越流水(CSOs: Combine Sewage Overflows)中の汚濁負荷への寄与が懸念される。

また、2010年代から、PM_{2.5}等の越境大気汚染をはじめとする環境問題に対する社会の関心が高まりを受けて、日本社会でも懸念が広がった。この越境の大気汚染が日本へ飛来し、人の健康や生態環境に悪影響を及ぼす可能性が懸念している。

本論文の第3章から第5章で、下水道の放流水が放流先の水環境に及ぼす影響評価、さらに、毒性同定評価などの研究成果をまとめた。しかし、合流式下水道CSOsの毒性原因物質の特定には至らなかった。その対象地域は日本海に面し、東アジアからの越境汚染²⁾を受けているとみられる北陸地方である。当地方の大気環境に関する越境大気汚染の研究を行った事例³⁾では、富山県に位置する立山の晩秋季から春季にかけての積雪層内では、NH₄⁺、nss-Ca²⁺、NO₃および nss-SO₄²⁻の成分は、比較的類似した濃度ピーク的一致がみられ、人為起源成分や黄砂粒子の越境輸送の影響を受けていると示唆されていた³⁾。しかし、このような越境汚染を受けている北陸地方の大気降水物のCSOsの生態毒性への寄与に関する研究はない。今後の生物多様性保全の観点から、関連する調査が必要である。

以上の知見をもとに、本研究では越境汚染を受けている大気降水物がCSOsの水質に与える影響を明らかにするために、先行研究⁴⁾で調査対象とした合流式下水道整備地域である河川付近の湿式・乾式降水物を含む雨水を採取して水質を測定した。大気降水物中の化学成分の沈着量からCSOsの水質に与える影響を評価した。さらに、近年の降雨データお近年の降雨データなどのデータに基づき、CSOsの発生頻度や越流水が水生生物に与える毒性影響などを予測した。

6.2 調査方法

本章では以下のフロー図に従い研究を行った。

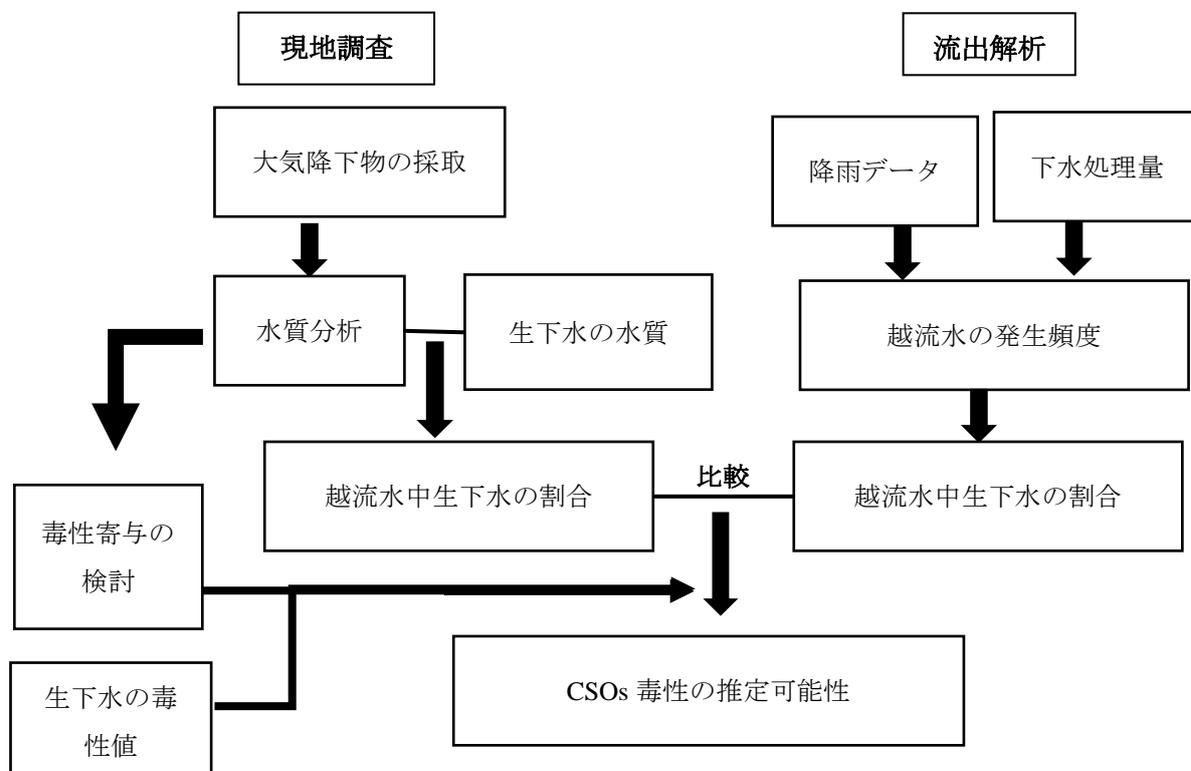


図 6.1 フロー図

6.2.1 調査期間及び採取地点

1) 調査期間

調査期間は2017年10月から2017年12月にかけて、6回の降雨イベントごとに調査を行った。それぞれ採取期間中の降雨量⁵⁾の状況を図6.2に示す(降雨量の測定地は高岡市伏木、気象庁)。

2) 採取地点

富山県高岡市に位置する千保川付近(a, b, c)及び富山県立大学工学部の環境棟(5階建)屋上(d)で行った(図6.3)。高岡市は、越境汚染を受けているとみられている富山県(立山)の北西部の市である。伝統工芸の高岡銅器に代表される鋳物の生産が盛んである。高岡市の市域は南北に19.2 km、東西に24.5 kmに亘る⁶⁾。面積は209.57 km²(20,957 ha)、富山県の面積の約5%を占めている。面積の内訳⁶⁾は、37.82 km²が宅地、59.64 km²が農地、22.52 km²が山林、2.18 km²が原野、80.91 km²が公有地(公園など)、6.46 km²が荒地、その他が0.04 km²となっている。研究対象地域を流れる千保川は、富山県高岡市を流れる一級河川(延長は2 km)であり、小矢部川水系に属する。庄川の扇状地扇頂部から取水し高岡市市街地の西側を流れ、高岡市四屋と高岡市木町の境界で小矢部川に合流する。

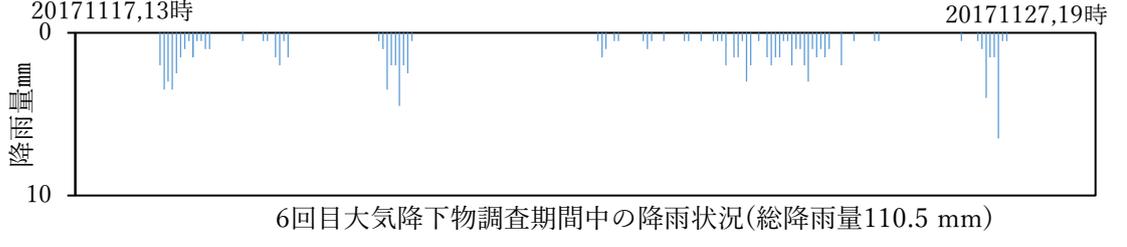
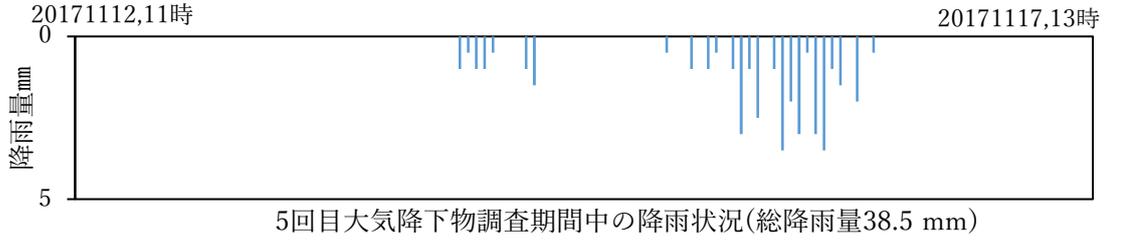
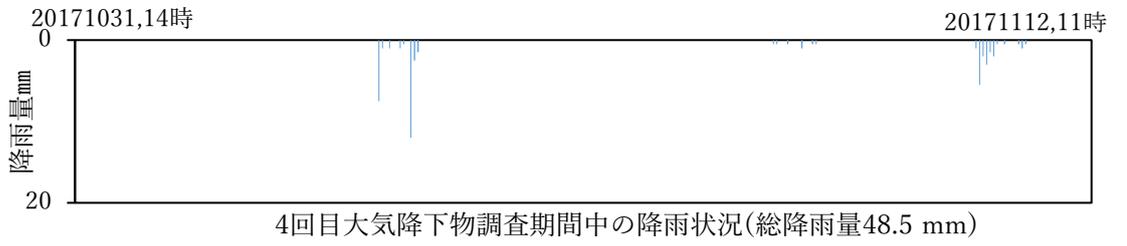
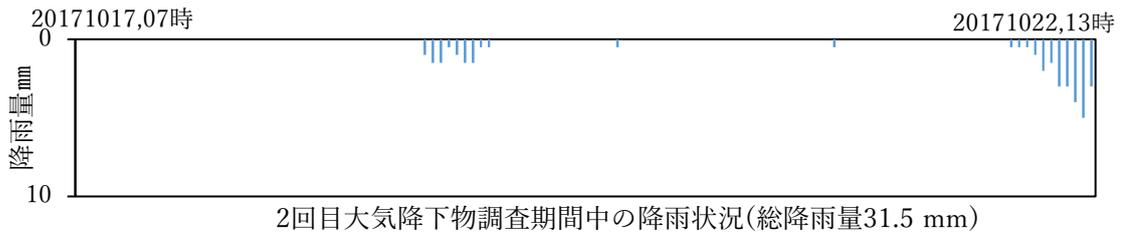


図 6.2 採取期間中の降雨量の状況

高岡市では昭和 24 年度から市街地を中心に合流式下水道により整備を進めてきた。主に二つ処理区が整備されており、高岡処理区 712.64 ha のうち 601.17 ha (約 84%)、伏木処理区 196.73 ha のうち 40.88 ha (約 21%) において合流式が採用されている⁷⁾。本研究で対象とした高岡処理区は人口密度が高く、住宅や工場、公共施設等が立ち並んでいる中心市街地である。高岡処理区には 21 箇所の吐口がある (図 6.3)。高岡市の合流式下水道⁷⁾では平成 17 年より緊急改善事業が取り組まれ、吐口 (雨水吐き室) の堰の嵩上げ、雨天時処理能力の増大及び雨水吐き室へのスクリーンを設置などが実施された。これらの改善事業により、越流回数及び汚濁負荷は減少していると考えられるが、既報⁴⁾の調査時 (2016 年) および本研究の調査時点では、雨天時に CSOs の発生が観測された。採取地点 a, b, c は高岡処理区の千保川の近傍、それぞれ、上流、中流、下流付近に選定した。図 6.3 に示している A 地点は第 5 章で越流水を採取した雨水吐室の吐口である。本調査では 6 回の大気降下物を採取した。採取期間中の状況を表 6.1 にまとめた。

また、図 6.3 に示している高岡処理区の中心部を流れている千保川の水利用状況として、農業用水や工業用水、雑用水として利用されているが、親水利用はされていない。高岡市の降雨の特性⁷⁾として年間降雨量、降雨日数ともに他の北陸の都市と同程度であり、全国平均値より多い。梅雨期及び秋期・冬期に降水 (降雪) 回数が多く、弱い雨 (雪) が長く続く傾向にある。強い降雨は夏期に集中し、冬期の降雪が年間降雨量に影響している。「後方集中型」の降雨が多い傾向にある。



図 6.3 大気降下物の採取地点

表 6.1 サンプルング情報

採水	採取期間	総降雨量(mm)	採取時間(h)	採水量(ml)
1 回目	2017/10/7 ~14	37.5	165	1950~2065
2 回目	2017/10/17 ~22	31.5	125	1640~1822
3 回目	2017/10/24 ~ 31	58.5	170	2940~3200
4 回目	2017/10/ 31~11/12	48.5	286	1370~2300
5 回目	2017/11/12 ~17	38.5	121	1500~1810
6 回目	2017/11/17 ~27	110.5	245	4610~6880

6.2.2 試料の採取方法

試料採取は図 6.4 に示すように、採取地点 a, b, c, d にバケツ (PE 製、φ280×290 mm、開口面積 615.75 cm²、三商) を降雨前の晴天時に設置し、降雨イベント後、乾式と湿式大気降下物の両者を含む雨水の試料を回収して当日中に分析を行った。水質分析に少なくとも 1 L 以上が必要であるため、一回の降雨イベントで 1 L に満たさなかった場合には、二回目の降雨イベント後に採取した。今回の調査では、合計 6 回採取し、24 試料が得られた。採取から、分析までの流れを図 6.5 に示す。

バケツの採水量を測定し、バケツ開口面積で割ったバケツの水深(採水量/バケツ開口面積)を計算し、その値を用いて、次の式で雨水の採集率を計算した。

$$\text{雨水の採集率} = \text{バケツの水深(cm)} / \text{降雨量(cm)}$$



図 6.4 各地大気降下物採取時の様子

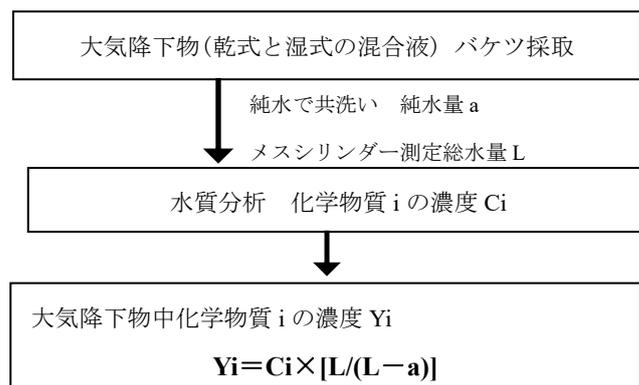


図 6.5 試料採取後の分析法

6.2.3 一般水質分析

実験室に持ち帰った後、採取試料は図 6.5 に示すように、純水で洗い出した後、総水量(L)を測定した。共洗いに用いた純水量(a)を差し引いた採水量(L-a)を用いて採水率を算出した。その後、図 6.6 に示している手順で、表 6.2 に示す分析法に従って分析を行った。

大気降水物試料のイオン分析及び溶存態重金属の分析では、それぞれ事前に 0.20 μm、0.45 μm の PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)シリンジフィルター(Advantec 社製)でろ過してから、分析に供した。

測定結果の一部はビジュアルデータ解析ソフト Pharmaco Basic ver.16 (サイエンティスト社)を用いて、相関と回帰分析を行った。

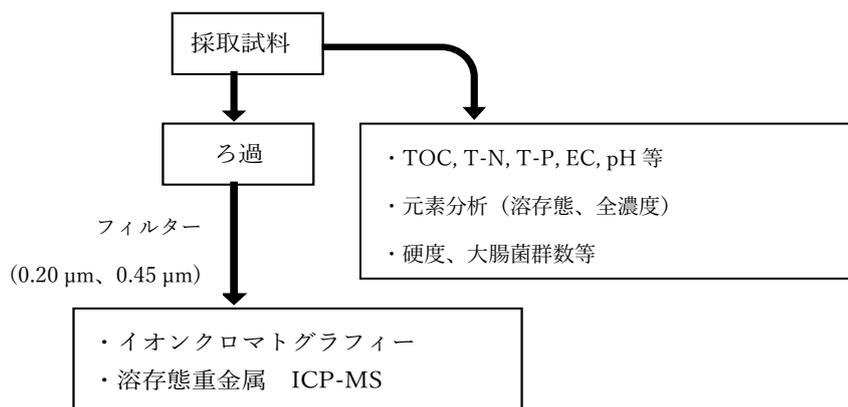


図 6.6 試料採取後の分析法

表 6.2 水質項目と測定方法

測定項目	測定方法	測定項目	測定方法
水温*	白金温度計 (SST-100PT、SANSYO 製)	電気伝導度*	pH/COND 計 (METER D-54、堀場製)
pH*	pH 計 (pH/COND METER D-54、堀場製)	硬度	キレート滴定法
DO*	DO 計 (ProODO、YSI 製)	アルカリ度	中和滴定法
T-P、T-N	工業排水試験方法 JIS K0102	大腸菌群数	デオキシコレート寒天培地平板培養法
TOC	TOC 計 (multi N/C2100S、Analytikjena 製)	元素分析	ICP-MS、マイクロウェーブ
		陰陽イオン	イオンクロマトグラフ法 ⁸⁾ (IC)

6.2.4 元素分析

1) ICP-MS を用いた元素濃度の分析方法

元素成分は、多元素同時測定法 (ICP-MS 法、ICP-Mass Spectrometry、誘導結合プラズマ質量分析法) により分析を行った。分析方法の詳細は第 3 章と同様である。

2) マイクロウェーブ分解による前処理

大気降下物試料の元素分析の前処理として、試料を硝酸、過酸化水素水を加えてマイクロウェーブ分解装置 (TOP wave、Analytikjena) で分解を行った。分解後、試料の全元素濃度及び溶存態元素濃度を ICP-MS を用いて測定した。操作の詳細は以下の通りである。

試料 (溶存態金属の場合、0.45 μm の PTFE フィルターを用いて事前ろ過) 30 mL をマイクロウェーブ分解用容器 (PL100) に入れ、硝酸 5 mL、過酸化水素水 2 mL を加えた。数分放置した後、表 6.3 に示す条件でマイクロウェーブ分解を行った。冷却した後、ドラフト内で、分解液を 50 mL メスフラスコに移し、Mili-Q 水を用いて 50 ml までメスアップした。ICP-MS を用いて元素濃度を測定した。

表 6.3 マイクロウェーブ前処理昇温条件

ステップ	温度 (°C)	圧力 (Pa)	ランプ	時間 (min)	出力 (W)
1	160	50	5	5	90
2	200	50	1	15	90
3	100	50	1	10	0
4	100	50	1	10	0
5	50	0	1	1	0

6.2.5 流出解析

2015~2017年度の降雨量、下水処理量及び合流式下水道の処理面積等のデータを用いて千保川沿いの21箇所のCSOs吐口中、最大の処理区域(94.40 ha、図6.3)を有する吐口Aを対象として、雨天時越流水の発生頻度や環境への影響を予測した。2016年10月から12月にかけて、3回の降雨イベントで採取した越流水(表5.1)を3ケースに分けて、雨天時越流水の発生予測の可能性について検討した。そこで、以下の2つ手法を用いて、解析を行った。

a-1) 合理式-水理特性曲線

雨水流出量の算出には、以下の合理式(式6.1)を用いた。雨水流出量に家庭汚水量を加えて管内流量を算出し、流量から正方形渠の特性曲線(クッターの式)⁹⁾を用いて正方形雨水吐き室の水深を決定した。

$$Q = \frac{1}{3.6} \cdot f \cdot r \cdot A \quad (6.1)$$

ここに、Q: 流量(m³/s)、 $\frac{1}{3.6}$: 単位の変換係数、f: 流出係数(0.4、高岡市の合流式下水道改善事業に用いられた値。)、r: 到達時間内における平均雨量強度(mm/h)、A: 流域面積(0.944 km²)である。

水深が吐口Aの越流堰の高さ(0.78 m)より高い場合、越流水が発生することが予想される。

a-2) 集中化した Kinematic wave 法 -1次元不定流計算

降雨流出モデルは、呉ら¹⁰⁾の土壌・地形特性と降雨強度の関係に基づく降雨流出計算手法を適用した。本モデルはサブ分布型の降雨流出モデルであり、管路内の水深の予測には汎用型水理水文モデル(MIKE 11)を利用する1次元不定流計算が用いられる。下水管及び雨水吐き室の横断面形状は高岡市上下水道局から提供されたものを使用した。雨水吐き室内の数か所の水深を予測した。その平均水深を用いて、越流の発生を予測した。

6.3 調査結果及び考察

6.3.1 一般項目

各採取地点に採取した降下物を含む雨水のpH、EC及び硬度、T-P、T-Nなどの水質測定項目の結果は表6.4に示す。Phは4.50~5.48の範囲にあり、すべて酸性雨(pHが5.6以下)であった。また、地点dで採取した試料の水質は千保川近傍で採取した試料と比較して、大きな相違は認められなかった。これは地点dが千保川から10 kmしか離れておらず、地域特性が大きく異ならなかったためと考えられる。そこで、地点dで採取した試料の結果を含めて、大気降下物の水質測定結果を考察した。これら成分が総降雨量、採取期間、採取量との寄与率(r^2 , $p < 0.01$)を求めた。相関係数が高く、寄与率が有意な項目を表6.5にまとめた。表6.5に示すように、総降雨量が採水量との間に有意な相関があり、寄与率は0.91だった。両者とも硬度、T-N及びTOCの沈着量との相関が有意であり、寄与率は0.75以上であった。

硬度、T-N と TOC の間も有意な相関関係が認められた。T-N は採取期間と有意な相関関係がなかったことから、T-N の由来は湿式沈着と考えられる。また、硬度と TOC は採取期間とも有意な相関関係が認められたが、寄与率は 50%前後であったため、主に湿式沈着由来だと考えられる。そのほか、EC は採取期間のみ有意な相関関係があり、寄与率は 0.73 であったことから、EC の由来は主に晴天時の乾式沈着と考えられる。

表 6.5 水質項目の寄与率(r^2 , $p<0.01$)の結果

	総降雨量	採取期間	採水量	EC	硬度	T-N	TOC
総降雨量	1						
採取期間	0.31**	1					
採水量	0.91**	0.18	1				
EC	0.10	0.73**	0.02	1			
硬度	0.85**	0.55**	0.77**	0.35	1		
T-N	0.81**	0.23	0.76**	0.11	0.80**	1	
TOC	0.80**	0.46**	0.77**	0.24	0.90**	0.77**	1

太字 **: $p<0.01$

表 6.4 一般水質項目の結果

イベント	採取期間	総降雨量 (mm)	平均採取 期間(h)	採水量 (mL)	pH	EC (mS/m)	硬度 CaCO ₃ (mg/L*mL)	T-P (mg/L*mL)	T-N (mg/L*mL)	TOC (mg/L*mL)	
1	a b c d	2017/10/7~14	37.5	165	2065	4.72	2.21	2478	310	3263	2643
					1950	4.75	2.06	2535	20	2925	1463
					2000	4.85	1.60	2400	60	3860	1360
					1965	4.43	3.09	3734	20	3734	2751
2	a b c d	2017/10/17 ~22	31.5	125	1822	5.48	1.71	1640	729	8163	2369
					1640	5.46	1.29	1804	49	3575	1443
					1700	5.36	1.46	2040	68	3638	1241
					1790	5.32	1.36	1611	36	2685	788
3	a b c d	2017/10/24 ~ 31	58.5	170	3090	4.84	3.90	8343	247	3863	3152
					2940	5.03	3.43	7644	29	3234	2999
					2990	4.96	3.91	8970	120	3289	2661
					3200	4.85	3.98	8960	64	3808	2880
4	a b c d	2017/10/ 31~11/12	48.5	286	1830	4.54	12.1	15921	348	10632	4776
					1370	4.82	11.0	11234	55	8275	2165
					2090	4.68	10.4	15675	105	10617	3407
					2300	4.5	7.93	11730	69	11730	4761
5	a b c d	2017/11/12 ~17	38.5	121	1920	4.64	4.92	5568	77	12058	2515
					1500	4.74	4.11	4350	45	11595	1650
					1860	4.65	4.02	5394	37	13225	2158
					1810	4.67	3.87	4344	18	11294	1756
6	a b c d	2017/11/17 ~ 27	110.5	245	6880	4.74	6.24	30960	138	43413	7568
					4610	4.75	5.95	21206	231	36834	5716
					6300	4.67	6.18	28980	63	41076	8379
					6010	4.65	5.32	23439	120	36361	6070

6.3.2 イオン成分

降雨イベント毎大気降下物を含む雨水中の平均イオン沈着量を表 6.6 に示す。その内、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} については海塩起源(sea salt: ss-)と非海塩起源(non-sea salt: nss-)に分け、非海塩起源のカルシウム(nss- Ca^{2+})と硫酸(nss- SO_4^{2-})イオン濃度を、海水の $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ の重量比に基づいて算出できる¹¹⁾。非海塩起源の nss- SO_4^{2-} と nss- Ca^{2+} の平均割合はそれぞれ 57%と 67%だった。その中、一回目の非海塩起源の成分が最も多くて、それぞれ nss- SO_4^{2-} の 79%と nss- Ca^{2+} の 82%である。これらの大気降下物中の SO_4^{2-} と Ca^{2+} は主に人為的由来の可能性が高いと考えられる。特に、近年日本海を越えての越境汚染物質などによる日本海側地域の降水の酸性化の関心が高まっている¹²⁾。アジア大陸と直面している北陸地方では、大陸起源の越境汚染物質の影響を受けやすい。2016年11月渡辺ら¹³⁾が富山県射水市上空の大気の成分分析を行った結果、当日はアジア大陸からの影響はあったが、地表付近人為的由来の可能性も考えられた。

また、大気降下物を含む雨水中の主なイオン成分である陰イオン8種(OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-})と陽イオン6種(H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})の沈着当量を算出した。図 6.7 では、降雨イベント毎、陰イオンと陽イオンの平均当量組成を図示した。イオン当量の和について、陰陽イオンの傾向は同様で、イオンバランスは大きくずれていなかった。分析精度は信頼性があると考えられる。また、陰イオンでは測定されていた成分の中、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- が 94~99%を占めていることが分かった。その中、主に人為由来¹⁴⁾の SO_4^{2-} 、

表 6.6 降雨イベント毎大気降下物を含む雨水中の平均イオン沈着量

採取期間	降雨量	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	F^-	Cl^-	NO_2^-
(h)	(mm)	(mg/L*mL)							
1	165	2662	1092	311	337	551	23	5157	26
2	125	1954	1704	176	216	361	65	3097	29
3	170	12328	2646	694	1446	1008	41	21244	214
4	286	19399	3563	1029	2377	1548	43	39663	162
5	121	5797	1732	309	733	743	37	9005	126
6	245	34411	5316	1624	4189	3507	75	61158	700

採取期間	降雨量	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	ss- SO_4^{2-}	ss- Ca^{2+}	nss- SO_4^{2-}	nss- Ca^{2+}
(h)	(mm)	(mg/L*mL)							
1	165	19	1471	125	3253	668	101	2585	450
2	125	24	1000	137	1468	490	74	977	287
3	170	166	2157	259	4955	3094	468	1861	540
4	286	124	4828	73	9613	4869	737	4744	810
5	121	38	2304	169	3593	1455	220	2138	523
6	245	166	9655	564	17389	8637	1308	8752	2199

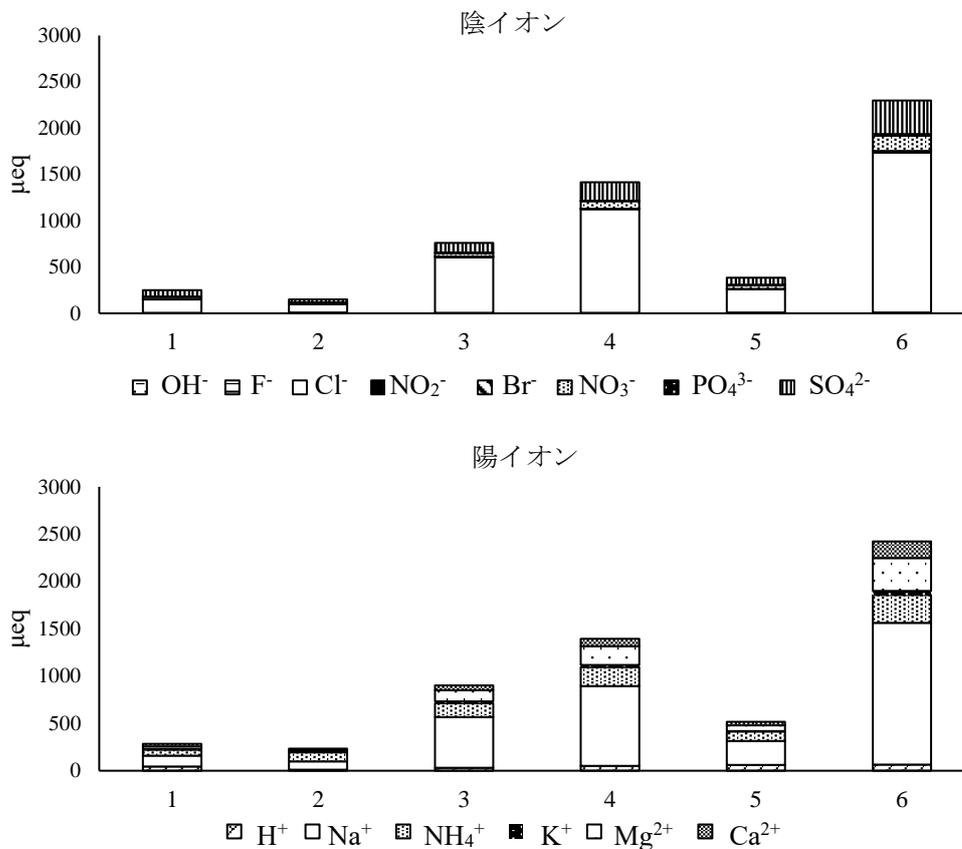


図 6.7 降雨イベント毎、陰イオンと陽イオンの平均当量組成

NO₃⁻の割合が低くて、合わせて Cl⁻の半分以下であることが明らかにした。これまで、世界各地で測定された雨水中の Cl⁻/Na⁺(当量組成)は 0.76~1.49 であったと報告¹⁵⁾され、海水の場合は 1.17 であった。試料中の Cl⁻/Na⁺当量組成は図 6.8 に示しているように、海水組成の 1.17 の付近に存在していた。対象地域は日本海岸から近いため、その影響を受けている可能性が高いと考えられる。

これまでの既存研究の雨水の陽イオンとイオンの各最多主成分(モル組成)を比較すると、陽イオンに対する海岸部の都市域の神戸¹⁶⁾が H⁺(夏と秋期)Na⁺(冬期)、仙台¹⁷⁾が Na⁺、内陸部の長野¹⁸⁾が NH₄⁺であったことに対して、本研究のある期間中の大気降下物を含む雨水では、最も沈着されたのは Na⁺(5 回)と NH₄⁺(1 回)だった。

また、陰イオンでは、海岸部の都市地域である東京¹⁹⁾、横浜²⁰⁾、仙台¹⁷⁾が Cl⁻、神戸¹⁶⁾と内陸の長野¹⁸⁾が SO₄²⁻であった。本研究の試料では海岸部の都市域と同様の Cl⁻だった。そこで、雨水の陽イオンと陰イオンの各最多主成分は地理条件や気象条件(季節など)の違いにより異なっていたことが明らかとなった。

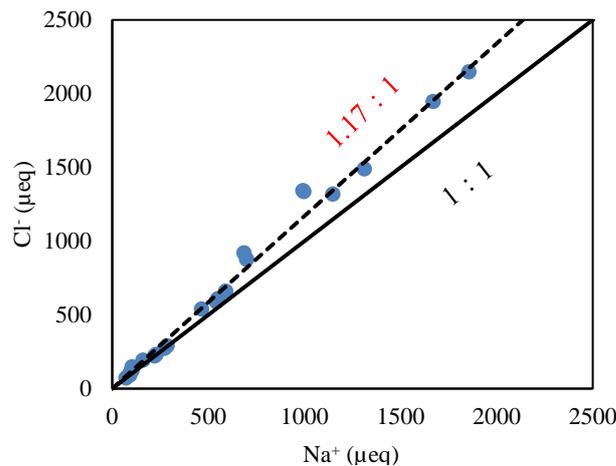


図 6.8 試料中の Cl⁻/Na⁺当量組成

6.3.3 無機元素

大気降下物を含む雨水試料中の無機元素分析の沈着量結果を用いて、金属成分を含む溶存態元素の平均存在割合(100%以上の値は 100%として平均値を算出)は図 6.9 に示す。図 6.9 から明らかなように、これらの元素の存在形態は主に溶存元素であった。そのうち、Fe、Si の溶存態割合が最も低く、60%前後であった。採水期間中、各元素沈着量を算出し、降雨量、採取期間及び Na との寄与率を求めた。対象地域は海岸部の都市域であるため、海塩主成分である元素 Na との相関も求めた。有意な結果が得られた元素のみ表 6.7 に示す。6 回目採水した試料の濃度が他の試料に比べて顕著に大きかったため、比較のために 6 回目の採水を含めた場合と除いた場合の結果の両者を表 6.7 に示す。

表 6.7 に示しているように、6 回目の結果の影響で、多数の元素が降雨量や採水期間との相関が高く算出されている。特に、6 回目を含めた結果では降雨量との寄与率が高く算出していた。Fe、Sr の寄与率が最も高く、90%以上であった。6 回目を除いた場合、それぞれ 33.2%と 56.2%に下がった。また、Si、Ca、V、Cr、Ni、As、Zr、Ba、W、Pb は 6 回目の結果を含めた場合、すべて降雨量と有意かつ高い相関関係がみられたが、6 回目の結果を除いた場合、すべて降雨量と一部の採取期間と有意な寄与が認められなかった。

そこで、1~5 回イベントの結果から考察すると、降雨量のみと有意な寄与率が認められた Al、Cu、Se、Sr、Sn は主に湿式沈下由来の可能性が高いと考えられる。V、Rb、Mo、Ag、Cd は採取期間とのみ有意な相関関係がみられた。特に Rb と Cd の寄与率が 90%以上であったことから、これらの成分は乾式沈下由来と考えられる。Na との相関関係では Mg の寄与率が最も高く 95%以上で、Mg は海塩起源と示唆される。

また、Pb と Fe はそれぞれ自動車排気ガスと浮遊粉塵中によく検出されていたが、本研究の大気降下物を含む雨水試料中の Pb と Fe は降雨量との相関が高くて有意であった。これらは主に降雨時に大気から降雨に溶け込んで水環境に排出されていると考えられる。

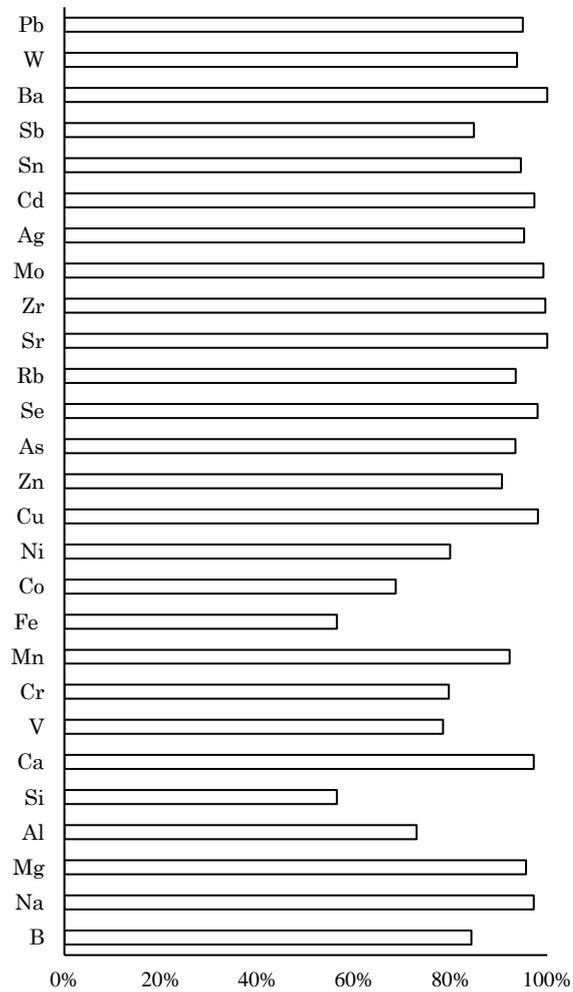


図 6.9 金属成分を含む溶存態元素の平均存在割合

表 6.7 降雨量、採取期間及びNa の元素沈着量への寄与率

元素	イベント: 1~6			イベント: 1~5		
	降雨量	採取期間	Na	降雨量	採取期間	Na
Mg	-	-	0.953**	-	-	0.996**
Al	0.613**	0.186*	-	0.221*	-	-
Si	0.789**	0.211*	-	-	-	-
Ca	0.745**	0.212*	-	-	-	-
V	0.711**	0.344**	-	-	0.226*	-
Cr	0.862**	0.176*	-	-	-	0.228*
Mn	0.894**	0.223*	-	0.270*	0.298*	0.224*
Fe	0.901**	0.298*	-	0.332**	0.231*	-
Ni	0.634**	-	-	-	-	-
Cu	0.515**	-	0.210*	0.390**	-	0.242*
Zn	-	-	-	-	-	-
As	0.658**	-	0.518**	-	-	0.519**
Se	0.896**	-	0.205*	0.537**	-	-
Rb	-	0.734**	-	-	0.929**	-
Sr	0.905**	-	0.399**	0.562**	-	0.568**
Zr	0.858**	-	0.239*	-	-	0.198*
Mo	-	0.287**	-	-	0.381**	-
Ag	-	-	-	-	0.373**	-
Cd	-	0.653**	-	-	0.910**	-
Sn	0.866**	-	0.236*	0.260*	-	-
Ba	0.813**	-	0.176*	-	-	-
W	0.871**	-	0.223*	-	-	-
Pb	0.794**	-	0.447**	-	-	0.564**

** : p<0.01, * : p<0.05

6.3.4 イオンと微量金属の発生源

本研究にて分析を行った大気降下物を含む雨水試料中のイオン及び微量金属などを含む大気汚染物質はさまざまな発生源から大気中に排出され、一部はそのまま沈着(乾性沈着)し、一部は雲粒や雨滴に取り込まれ、液相で反応して、雨や雪と共に地表に落下(湿性沈着)する。これらの発生源については2つあり、一つは人間活動に伴う人為発生源、もう一つは自然活動に伴う自然発生源である²¹⁾。

表 6.8 に大気降下汚濁物質の起源、主な発生源と発生源の指標となる成分を示す^{20,21)}。表 6.8 に示すように人為発生源は主に化石燃料、家庭におけるバイオマス燃料の燃焼過程及び、製造工程や農業の施肥や家畜の排泄などによる揮発性汚染物質の揮発である。これらの指標となる成分は、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-SO_4^{2-} 、重金属等である²¹⁾。自然発生源は主に火山からの二酸化硫黄、雷による窒素酸化物、植物からの揮発性有機化合物、湿地からのメタン、土壌粒子、海塩粒子などである。海塩由来の指標となる主な成分は、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 ss-SO_4^{2-} 、 ss-Ca^{2+} である。自然起源中主な発生源が土壌である成分は、 nss-Ca^{2+} である。また、約 2.5 μm より大きい直径の粗い粒子は、主に土壌、海塩などに起因する。より小さな微粒子は、廃棄物焼却施設、排気ガスなどによって生成される²²⁾。

また、大気降下物を含む雨水試料中の微量金属、イオンなど成分の発生源について、既存研究の成果を表 6.9 にまとめた。この表に挙げた発生源以外の発生源として黄砂、石炭燃焼、火山活動、船舶、鉄道、セメント工業などもある。

本研究で得られた大気降下物を含む雨水中イオン等の成分は主要な起源の観点から得られた相関係数を基に以下の2つのグループに分類した(表 6.10)。

i) SSI グループ (Sea Salt Ion Group): 主な起源が海塩であるイオンのグループ。 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 ss-SO_4^{2-} 、 ss-Ca^{2+} 。

ii) ASI グループ (Anthropogenic Pollution and Soil Ion Group): 主な起源が人為汚染及び土壌であるイオンのグループ。 F^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 nss-SO_4^{2-} 、 nss-Ca^{2+} 。

表 6.10 に示しているように、 ss-SO_4^{2-} と ss-Ca^{2+} は Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 及び Mg^{2+} と強い相関関係を示す(値 >0.97 , $p<0.01$)。また、 NO_3^- 、 NH_4^+ とも有意な相関を示している(値 >0.93 , $p<0.01$)。 nss-SO_4^{2-} と nss-Ca^{2+} も強い相関関係を示す(値 $=0.956$, $p<0.01$)。同時に nss-SO_4^{2-} と nss-Ca^{2+} 両者が NO_3^- との相関係数が最も高かった(値 >0.97 , $p<0.01$)。

表 6.8 大気降下汚染物質の起源及び主な発生源とは発生源の指標となる成分^{20, 21)}

起源	大気降下汚染物質の主な発生源 ²⁰⁾	発生源の指標となる成分
人為発生源	<p>燃焼過程</p> <p>火力発電所、工場、事業所、家庭、自動車、船舶、航空機などによる石炭や石油のような化石燃料の燃焼、家庭における薪炭や稲わらなどのバイオマス燃料の燃焼、農業残渣物の屋外焼却(稲藁焼きなど)、焼畑など</p>	<p>NO₃⁻、NH₄⁺、nss-SO₄²⁻、重金属等</p>
	<p>その他</p> <p>コークスやセメント、レンガなどの製造工程(排出物質は二酸化硫黄、粒子状物質など)、塗装・印刷・石油取扱過程(揮発性有機化合物)、農耕地の施肥(アンモニアや窒素酸化物)、家畜の排泄(メタンやアンモニア)など</p>	
自然発生源	<p>火山からの二酸化硫黄、雷による窒素酸化物、植物からの揮発性有機化合物、湿地からのメタン、土壌粒子、海塩粒子など</p>	<p>海塩等 (粒径約2.5 μm以上)</p> <p>Cl⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、ss-SO₄²⁻</p> <p>土壌(粒径約2.5 μm以上)</p> <p>nss-Ca²⁺</p>

(出典：千田眞喜子, 2015；大原利眞, 2017；2018年加筆作成)

表 6.9 大気降下物試料中の微量金属、イオンなど成分の発生源

成分名	海塩粒子	土壌	道路粉塵	自動車排気	ブレーキ粉塵	タイヤ粉塵	鉄鋼工業	石油燃焼	廃棄物焼却	野焼き
Na	○								○	
Mg		○								
Al		○	○							
Ca		○	○				○			
V								○		
Cr							○		○	
Mn*							○			
Fe		○	○		○		○			
Ni							○	○		
Cu*					○		○		○	
Zn						○	○		○	
As									○	
Cd									○	
Sb					○				○	
Ba*		○			○					
Pb*							○		○	
Ti		○								
K									○	○
EC**				○				○		
nss-Ca ²⁺		○								
Cl-	○								○	

*微小粒子状物質 (PM2.5) 成分分析ガイドラインに示された実施推奨項目

** EC (元素状炭素) は無機元素ではないが自動車排気及び石油燃焼の指標元素である

表 6.10 大気降下物中主なイオン沈着量による相関係数(n=24)

グループ	成分	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	ss-SO ₄ ²⁻	ss-Ca ²⁺	F ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Ca ²⁺
SSI グループ	Cl ⁻	1										
	Na ⁺	0.995**	1									
	K ⁺	0.975**	0.974**	1								
	Mg ²⁺	0.995**	1.000**	0.972**	1							
	ss-SO ₄ ²⁻	0.995**	1.000**	0.974**	1.000**	1						
	ss-Ca ²⁺	0.995**	1.000**	0.974**	1.000**	1.000**	1					
ASI グループ	F ⁻	0.317	0.330	0.376	0.321	0.330	0.330	1				
	NO ₃ ⁻	0.952**	0.965**	0.929**	0.968**	0.965**	0.965**	0.338	1			
	NH ₄ ⁺	0.924**	0.934**	0.920**	0.931**	0.934**	0.934**	0.491*	0.922**	1		
	nss-SO ₄ ²⁻	0.910**	0.918**	0.884**	0.924**	0.918**	0.918**	0.287	0.977**	0.876**	1	
	nss-Ca ²⁺	0.893**	0.920**	0.864**	0.923**	0.920**	0.920**	0.297	0.970**	0.865**	0.956**	1

太字: 値>0.85 かつ *p<0.05 または **p<0.01; SSI グループ:主な起源が海塩のイオン; ASI グループ:主な起源が人為汚染物質や土壌のイオン。

6.3.5 大気降水物が水生生物へ与える影響の検討

大気降水物が水生生物へ与える生態影響を検討する必要があるが、本研究では大気降水物試料の生物応答試験を行っていないため、水質分析結果と既往研究を参考にして検討を行った。

本研究の第5章の5.3.4節「重金属の寄与の推定」では、越流水等の試料が水生生物に影響を与えた毒性原因物質は主に重金属と推定された。しかし、本章にて、大気降水物中の重金属の分析の結果、推定した金属成分(Fe、Ni、Cu、Zn)は降雨量や採取期間と有意な相関関係がなかったことを明らかにした。また、Fe、Cu、Znなどの試料種の分析値の平均値は生下水>越流水の順で検出されたため、今回の越流水中毒性原因物質と考えられた重金属は主に生下水由来と推察される。

さらに、雨天時越流水中の水生生物への毒性原因物質の由来を検討するためには、大気降水物、生下水、道路排水などに含まれている重金属以外成分を考慮する必要がある。既往研究では、雨水を対象とした生物応答試験の事例は極めて少ないが、酒井²³⁻²⁵⁾は2001~2002年に横浜市の磯子区で採取された雨水中に6種の農薬(ジクロロボス、フェニトロチオン、クロロタロニルなど、表6.11)を検出した。その内、最も高い濃度は0.33 µg/Lのジクロロボスであった²³⁾。また、酒井が2002年に行った雨水のオオミジンコ21日間の毒性試験²⁴⁾では、2つの雨水試料で毒性が検出された。翌年の2003年6~7月にかけて、酒井²⁵⁾は雨水中の殺虫剤、殺菌剤、除草剤を調査したところ、13試料中9試料からジクロロボスやフェニトロチオン等の有機リン系殺虫剤を検出した。同時に雨水試料を用いて2日のオオミジンコ急性毒性試験を行った。さらに、固相抽出カートリッジを用いて雨水試料から非極性化合物(農薬等)を除去した後、急性毒性試験をおこなった結果、除去後にミジンコの致死率が減少し、非極性化合物が雨水の毒性に寄与することが示唆された。

表 6.11 雨水中検出された 6 種農薬の用途と対象害虫²⁶⁾

農薬名	英語名	種類	対象害虫と用途など特徴
ジクロロボス	Dichlorvos	家庭用殺虫剤(ジクロロボス樹脂蒸散製剤)や、防疫用乳剤の有効成分	揮散性が高く、即効性があり、また残効性(残留性)が低い
フェニトロチオン	Fenitrothion	接触性・食毒性の殺虫剤	農耕地や街路樹などのアブラムシ・アオムシ・ガを始めとする害虫などに用いられる他、家庭用殺虫剤としてハエ・蚊の駆除や、動物用医薬品、シロアリ駆除剤としても使用
ダイアジノン	Diazinon	有機リン系殺虫剤	ネキリムシなどの防除
馬拉チオン (マラソン)	Malathion	接触性・浸透移行性の殺虫剤	農耕地のアブラムシ・ハダニ・カメムシなどに用いられる他、ゴミ埋立地などのハエ・蚊の駆除や、動物用医薬品としても使用
クロロタロニル	Chlorothalonil	殺菌剤、工業用殺菌剤。有機塩素系の農剤、	野菜や果樹のべと病、疫病、灰色カビ病、黒星病、うどんこ病等に適用。ハウス栽培では、燻煙剤として使用。工業製品(塗料、壁紙、木材、接着剤他)に抗菌剤として添加。農業用途では野菜のべと病や果樹の黒星病などに効果。
モリネート	Molinate	除草剤	水田のノビエなどの一年生雑草に適用。水田に施用すると、約 3~4%が河川へ流出すると見積もられている。

これら殺虫剤等農薬製剤の使用時期は作物により異なっている。主に春の雑草発生前から植付け後または生育期までの5~9月に使用されている²⁶⁾。例えば、水田に関しては、5月上旬から下旬にかけて水田除草剤が散布される。また6月下旬から8月中旬にかけて主に稲作の病害虫駆除を目的とした殺虫剤及び殺菌剤の散布が行われる。

しかし、本研究の調査期間(10~11月)は上述の農薬散布時期ではなく、対象地域には水田がないため、雨水の毒性源と思われる非極性化合物(農薬)は含まれていないと考えられる。

また、小野ら²⁷⁾は合流式の都市下水処理場の処理水を着目し、流入してきた雨天時路面排水中塵埃の遺伝毒性試験、及び甲殻類、藻類を用いた生態毒性評価を行った。雨天時の路面排水中には、固形物抽出物により多くのニトロアレーン由来の遺伝毒性がみとめられ、甲殻類より藻類への影響(増殖阻害)が固形物抽出物で強く検出された。ニトロアレーンは自動車排ガスあるいは自動車車体由来と考えられ、小野らが調査した雨天時路面排水は国道の朝夕渋滞する2車線道路の比較的交通量の多い場所に採取された。路面排水にも毒性を確認することができたが、本研究で対象とした地域には交通量が比較的少ない1車線道路しかなく、自動車関連由来の有害物質の影響は少ないと考えられる。

以上の考察の結果、本研究で対象とした雨天時越流水中の毒性原因物質は主に生下水由来と考えられる。したがって、雨天時越流水の生態影響を予測する際、大気降下物を含む雨水は、毒性原因物質を含む生下水を希釈する要因とみなし、雨天時越流水に占める生下水の割合に応じて、CSOsの毒性の強さが決定されると考えられる。次節では、上記の考察に基づき、雨天時越流水の毒性影響予測を行った。

6.3.6 雨天時越流水の生態影響の予測

雨天時越流水の水生生物への毒性影響予測評価においては、合流式下水道処理区の処理面積及び生下水の流入量などを勘案する必要がある。本節では図6.3に示した吐口Aを対象として、2016年10月から12月にかけて、3回の降雨イベントで採取した越流水を表6.12に示している3ケースに分けて、雨天時越流水の水質と水生生物への影響予測の可能性について検討した。

これらの越流水試料の採取時の状況等も表6.12にまとめた。

表 6.12 越流水に関する3つケース

	越流水記号	採水日	先行未降雨期間 (h)	越流水 タイプ	水質測定	生物応答試験
ケース1	C2	2016.10.28	118	初期	○	○
	C3-1			初期	○	○
ケース2	C3-2	2016.11.08	41	30分後	○	○
	C3-3			終了時	○	○
ケース3	C4	2016.12.06	60	終了時	○	○

また、生物応答試験から求めた各ケースの越流水の TU (Toxicity unit; 毒性単位) を表 6.13 に示す。

表 6.13 各ケースの水生生物に対する TUc

ケース	越流水記号	藻類	甲殻類	魚類
		(ムレミカツキモ)	(ニセネコゼミジンコ)	(ゼブラフィッシュ)
ケース 1	C2	2.5	10	1.25
ケース 2	C3-1	2.5	10	1.25
ケース 3	C4	1.25	20	1.25

そこで、本研究の第 5 章にて分析した越流水 (C2、C3-1、C3-2、C3-3、C4)、晴天時生水 (W2、W3) の結果を含め、本章で調査した大気降下物中に含有される主要イオン Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} のモル濃度割合を図 6.10 に示す。

図 6.10 に示すように、雨天時越流水のイオン成分組成は生水とほぼ同様で Ca^{2+} の割合は 15~20% であった。雨天時越流水中生水の割合が高いことが考えられる。

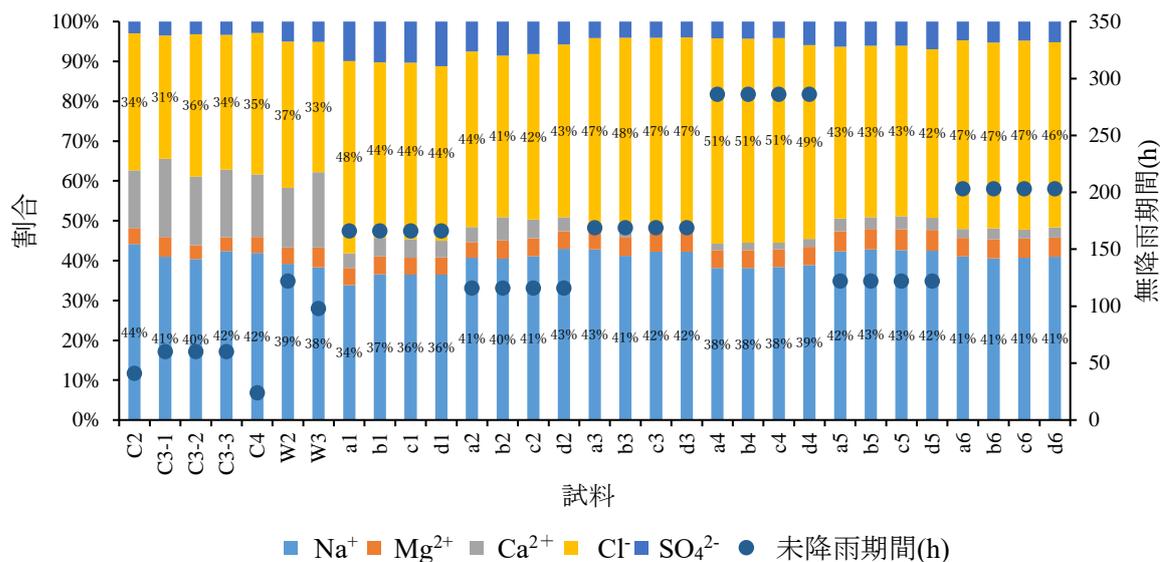


図 6.10 各試料中主要なイオンの割合

本章にて得られた雨水水質と生水の水質データを用いて、雨天時越流水中の生水の割合を予測した。算出方法は以下である。

- 1、雨水中で無降雨期間と相関が高い成分 5 種 (表 6.14) を選定した。
- 2、越流水の未降雨期間 x を用いて表 6.14 の式に入れ、各ケースの越流水中雨水由来のこれら成分の濃度 y を算出する。
- 3、実測した越流水中これら成分の濃度 z 及び生水中これら成分の平均濃度 m を用いて越流水中生水の割合 p を以下の式 6.2 で算出した。

$$p = 1 - [(m - z) / (m - y)] \quad (6.2)$$

表 6.14 無降雨期間と TOC, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻の相関

項目	無降雨期間との相関式(原点)	寄与率 r ²
TOC	y=0.0066x	0.5265
K ⁺	y=0.0015x	0.6066
Mg ²⁺	y=0.0033x	0.5862
Ca ²⁺	y=0.0026x	0.6795
Cl ⁻	y=0.0514x	0.5583

式 6.2 を用いて算出した結果は表 6.15 にまとめた。

表 6.15 越流水中の生下水の割合の推定結果

		TOC	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	平均
ケース 1	C2	35%	66%	56%	57%	59%	54%
	C3-1	61%	54%	46%	53%	32%	49%
ケース 2	C3-2	16%	29%	17%	30%	21%	22%
	C3-3	15%	24%	15%	28%	18%	20%
ケース 3	C4	38%	53%	59%	65%	65%	56%

表 6.15 に示しているように、C3-1~C3-3 の越流水中の生下水の割合の平均は経時的に 49% から減少している傾向が認められた。これは降雨継続により流入する雨水が増加し生下水がより希釈されたためと推察される。初期越流水 C2 と終了時越流水 C4 の試料中生下水の割合の推定結果はそれぞれ 54%と 56%だった。ほぼ一致しているが、異なるイベントには未降雨期間や降雨条件(降雨強度、降雨量など)の影響で越流水の排出挙動が異なることが想定される。

実際の越流水が水環境へ与える影響を把握するために、降雨イベント毎に、越流水の発生有無、越流水中の雨水と生下水の割合を予想する必要がある。本研究では、越流水の発生状況を把握するために、2015 年~2017 年度(20150401~20180331)の下水処理水量及び降雨量データを集計した。そのデータとともに、2016 年 10~12 月のケース 1~ケース 3 の期間中の時間当たりの下水処理量のデータを入手した。それらのデータを用いて、実際の越流状況を予想し、越流水中の生下水含有量を算出した。実測した水質データを用いて算出した越流水中下水の割合と比較し、考察を行った。さらに、これら雨天時越流水中の生下水の割合を用いて、ケース 1~3 の降雨イベントごとの越流水の甲殻類への生態影響を予測した。

まず、2015年度から2017年度における下水処理水日水量及び降雨量データを用いて、以下の式にて1日降雨量と越流水の予測排出量及び越流水中生下水の割合の関係を求めた(図6.11)。

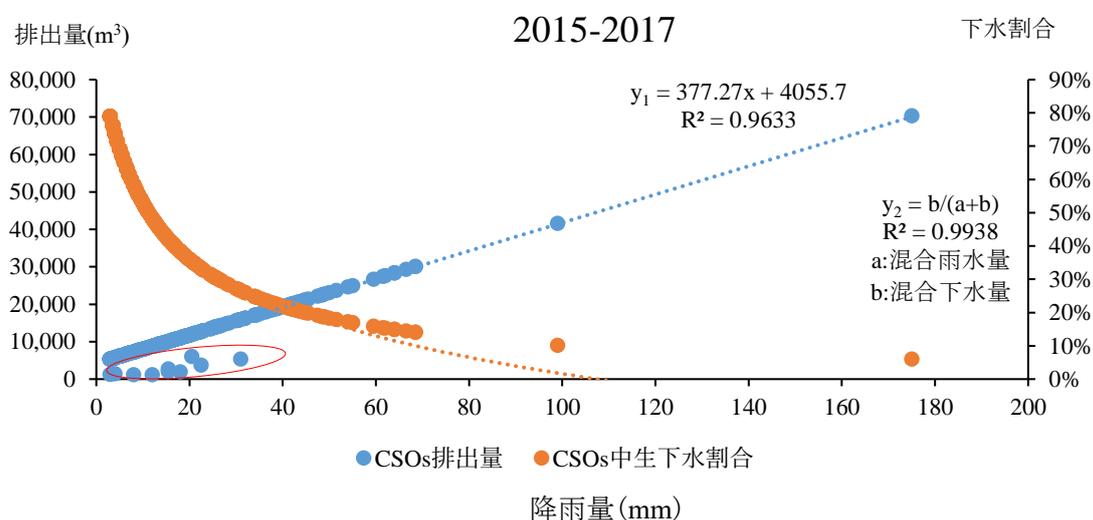


図 6.11 降水量と越流水の予測排出量及び越流水中生下水の割合の関係式

図 6.12 に示す赤い線を引いた部分は CSOs 排出量と降雨量の関係式より CSOs 排出量が少なかった傾向があった。排出量が少なく見積られた原因として、当日の降雨が下水道への流入は翌日まで継続したこと、または、降雨イベントの初期の降雨強度が小さく、下水道に流されなかった可能性が考えられる。

降雨イベント時、対象地域における日別の雨天時下水中の雨水量(流入雨水量)及び生下水量は以下の式 6.3 と式 6.4 で算出した。雨水の流入係数は高岡市の合流式下水道改善事業に用いられた 0.4 を使用した。つまり雨水の 40%が下水道に流入するとしている。2015~2017 年高岡の平均晴天時一日下水排出量 38,266 m³/d を用いて計算した。

流入雨水量 a (m³/s)

$$= \text{換算係数 } f(3.6 \times 10^6) \times \text{降雨強度 (mm/h)} \times \text{流入係数 } 0.4 \times \text{対象地域面積 (m}^2) \quad (6.3)$$

$$\text{混合下水量 } b \text{ (m}^3\text{/s)} = \text{晴天時平均 1 日下水処理量 (m}^3\text{/s)} \times \text{対象地域面積割合 (\%)} \quad (6.4)$$

越流水が発生する場合

$$\text{CSOs 排出量 } y_1 \text{ (m}^3\text{/s)} = a + b - \text{当日の下水処理量 (m}^3\text{/s)} \quad (6.5)$$

$$\text{越流水中生下水の割合 } y_2 = b / (a + b) \quad (6.6)$$

図 6.12 に示すように、日降水量と CSOs の排出量及び CSOs 中生下水の割合と有意な相関関係を明らかにした。対象地域高岡市の「高岡市合流式下水道緊急改善計画書」⁷⁾には、平成 15 年度に実施したモニタリング評価結果のうち、未処理下水の流出については、3 mm/h

程度で起こっていると考えられると報告されていた。また、本研究での簡易データ解析の結果では 2015~2017 年度(20150401~20180331)中、合理式-水理特性曲線の手法では越流が発生したことは 2 回のみであった。この手法での越流が発生する降雨強度が 36.5 mm/h 以上であった。集中化した Kinematic wave 法-1 次元不定流計算の手法を用いた結果では、2015~2017 年度中越流が発生した日数はそれぞれ 16、17 及び 23 日だった。

しかし、両者とも 2016 年 10 月から 12 月にかけて、現地で観察した 3 つ越流イベントを予測することはできなかった。第 5 章の調査では降雨強度が 3 mm/h 前後で越流水が発生したことから、今回の数値計算手法では実際の越流イベントを予測できないことが明らかとなった。より現実的な予測を行うためには、雨水吐き室の常時水位を把握し、計算に用いるパラメーターを調製する必要がある。

そこで、「降雨強度が 3 mm/h を超えれば越流が発生する」と仮定し、2015~2017 年度の降雨日数及び予測 CSOs 発生日数は表 6.16 にまとめた。なお、この仮定は高岡市の合流式下水道改善事業⁷⁾を実施する時に用いられていたため採用した。表に示しているように、年間予測 CSOs 発生日数は 80 日前後であった。

表 6.16 2015 年~2017 年の年度降雨日数及び予測 CSOs 発生日数

年度	年間降雨日数	年間予測 CSOs 発生日数(≧3 mm/h 降雨あり)	CSOs 発生割合(%)
2015	184	78	42.4
2016	187	76	40.6
2017	131	87	66.4

2015~2017 年度における降雨強度の累積分布(降雨強度 0 mm/h を除く)は図 6.12 にまとめている。

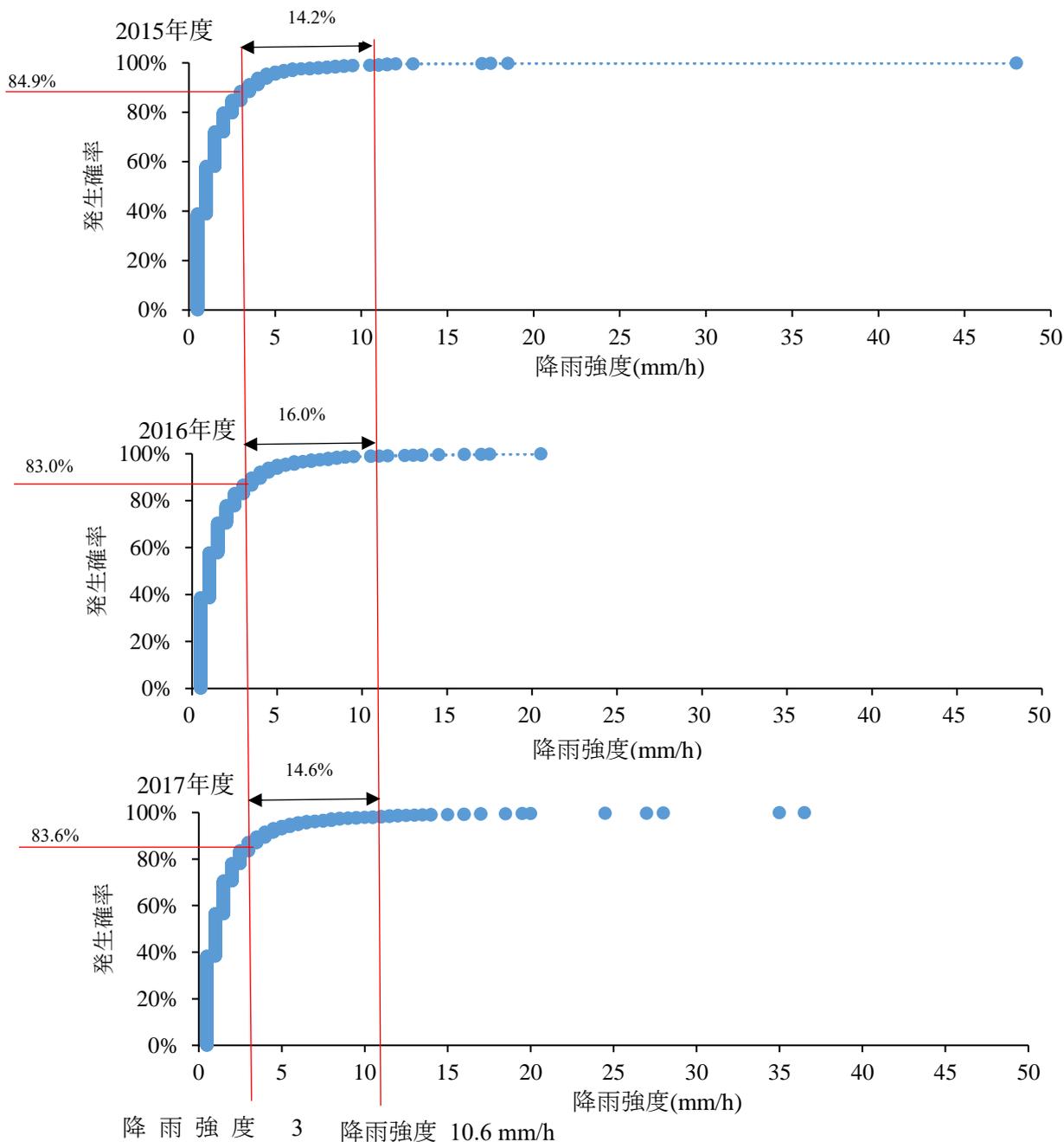


図 6.12 2015~2017 年度における降雨強度の累積分布

図 6.12 に示すように、降雨強度が 3 mm/h 以上の発生確率はすべて降雨時のうちの 20% 以下であることが分かった。すなわち、2015~2017 年において降雨イベントがあっても越流水の発生しない確率はそれぞれ 84.9%、83.0%と 83.6%であった。

また、本研究では生下水が甲殻類への平均毒性単位 TUc が 20 であった。越流水中の汚濁物質は主に生下水由来と考えると、越流水中の生下水の割合が 5%以下 ($TUc \leq 1$) ではないと、放出先の環境への影響が生ずる可能性がある。上記の式 6.5 を用いて、越流水中の生下水割合が 5%以下の降雨強度を算出すると、10.6 mm/h 以上である。

図 6.12 に示すように、2015~2017 年の降雨強度が 3 mm/h~10.6 mm/h であった確率は降雨のあったデータの中それぞれ 14.2%、16.0%と 14.6%であった。つまり、2015~2017 年に水生生物に生態影響を与える懸念がある降雨の発生確率はそれぞれ 14.2%、16.0%と 14.6%であったと考えられる。また、2015~2017 年発生した越流水が水生生物に生態影響を及ぼす可能性がある確率はそれぞれ 93.8%、94.3%と 88.6%であることが分かった。

また、式 6.6 の計算式を用いて、求めたケース 1~3 の越流水中の生下水の割合予測結果は表 6.17 にまとめている。

表 6.17 ケース 1~3 の越流水中の生下水の割合予測結果

	越流水 記号	採水日	総降雨 量 (mm)	越流水 タイプ	生下水 割合 y ₂₋₁	生下水 割合 y ₂₋₂	CSOs 日排出 量 y ₁₋₁ (m ³)
ケース 1	C2	2016.10.28	19.5	初期	54%	33%	10,946
	C3-1			初期	49%	43%	8,302
ケース 2	C3-2	2016.11.08	12.5	30 分後	22%	-	-
	C3-3			終了時	20%	-	-
ケース 3	C4	2016.12.06	13.5	終了時	56%	41%	8,680

y₂₋₁: 水質に基づく予測; y₂₋₂: 流量に基づく予測; y₁₋₁: 流量に基づく予測

表 6.16 の予測結果に示すように、水質より予測した生下水の割合は流量を用いて計算した割合より大きかった。原因として、ケース 2 に示しているように、初雨水により越流時間の経過とともに、越流水中生下水の割合が減少していた可能性がある。また、越流水中の生下水割合は降雨パターンや降雨強度の変動の影響を受けた可能性も考えられる。

また、本研究での生下水の甲殻類への平均毒性単位 TU_c が 20 であった。越流水中の汚濁物質は主に生下水由来と考えると、今回対象としたケース 1~3 での予測された越流水中平均生下水の割合に基づくと、ケース 1~3 の越流水の毒性単位はそれぞれ 6.6、8.6 及び 8.2 と予測される。ケース 1~3 の実測された TU_c はそれぞれ 10、10 と 20 であったことから、ケース 1 とケース 2 は予測結果と近いことが明らかにした。

6.4 まとめ

本章では、越境汚染を受けている大気降水物を含む雨水の水質を測定し、対象とした採取期間及び未降雨期間との関連性を検討した。さらに、測定結果が各イベントの採取期間及び降雨量等との相関関係を求めて、各成分の由来を検討した。最後、CSOsの発生頻度及び生態毒性の影響を予測した。得られた結果は以下に示す。

- 1) 測定された一般水質項目の結果では、各試料の pH は 4.50~5.48 の範囲であり、総降雨量と採水量が T-N 及び TOC の沈着量との相関関係が高く、寄与率は 0.75 以上であった。T-N、硬度と TOC は主に湿式沈着由来と推察された。また、EC は採取期間のみ有意な寄与率が 0.73 であったことから、EC の由来は主に晴天時の乾式沈着だと考えられる。
- 2) イオン結果では、大気降水物中の SO_4^{2-} と Ca^{2+} は主に人為的由来の可能性が高いと考えられる。最も沈着量が多い陽イオンは Na^+ (5回) と NH_4^+ (1回) であった。陰イオンでは、海岸部の都市地域である東京、横浜、仙台と同様の Cl^- だった。雨水の陽イオンと陰イオンの各最主成分は地理条件や気象条件(季節など)の違いにより異なっていたことが分かった。
- 3) Al、Cu、Se、Sr、Sn は主に湿式沈下由来で、V、Rb、Mo、Ag、Cd は乾式沈下由来である可能性が高いことを明らかにした。また、Na との相関関係を求めた結果、Mg は海塩起源と示唆された。先行研究で毒性原因物質として推定した金属成分(Fe、Ni、Cu、Zn) は降雨量や採取期間は強い相関関係が認められなかった。CSOs の毒性原因物質と考えられた重金属は主に地下水由来と推定され、CSOs の生態影響を予測するには雨水が地下水を希釈して毒性を緩和する効果があると考えられた。
- 4) 降雨強度 3 mm/h で越流の発生を仮定すると、2015~2017 年度の年間予測 CSOs 発生日数は 80 日前後であった。仮に CSOs の発生する降雨強度を 3 mm/h から 6 mm/h に変更すると、2015~2017 年発生した CSOs が水生生物に毒性影響を及ぼす可能性がある日数が半分以下になった。既報⁴⁾で実施した CSOs の TUc が実測の結果と近いことから、地下水が雨水による希釈されて CSOs の生物影響が決定されるという本研究での予測手法の妥当性が裏付けるものである。

今後、他の合流式下水道地域またはほかの吐き口を対象として、関連調査を行うことで、各地域の CSOs の発生頻度及びその生態毒性の影響を予測できることが期待される。また、合流改善対策で CSOs が水環境中へ排出量が削減されるが、その場合、削減された排出量が下水処理場に流入し、下水処理場で簡易処理され、塩素消毒後、水環境中に排出されると予想できる。その際、CSOs の影響の削減効果と合わせて、簡易処理で処理できない有害成分及び残留塩素による環境への影響を考慮する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 奥川光治: 降水の変異原性・多環芳香族炭化水素濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響. *富山県立大学紀要*, 14, 123~128. 2004.
- 2) 渡辺幸一, 平井泰貴, 中川佳祐, 小川厚次, 上原佳敏, 朴木英治, 島田亙, 青木一真, 川田邦夫: 弥陀ヶ原火山の噴気活動による立山・室堂平の積雪化学への影響について. *日本雪氷学会誌*, 78 (5), 307~315. 2016.
- 3) 渡辺幸一, 高辻航平, 平井泰貴, 矢地千奈津, 道上芹奈: 立山における積雪中のイオン成分, アルデヒド類および過酸化水素の特徴. *日本地球化学会年会要旨集*, 2015 年 62 巻 3P01. 2015.
- 4) J Jin, XY Zhang, T Kusui: Preliminary Toxicity Assessment of Combined Sewer Overflows in Toyama, Japan. *Journal of Water and Environment Technology*, 16(5), 185~198, 2018.
- 5) 国土交通省気象庁ホームページ, <https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (2018.07.11, アクセス)
- 6) 「高岡ミニデータ(PDF)」高岡市経営企画部広報統計課, 2018. 高岡ミニデータ, 2018. <https://www.city.takaoka.toyama.jp/keiei/shise/toke/shitoke/documents/h30takaokaminidata.pdf> (2019.01.20 アクセス)
- 7) 富山県高岡市, 高岡市合流式下水道緊急改善計画書, 2010.03.
- 8) 日本工業規格 JIS K0127 : 2013 イオンクロマトグラフィー通則 General rules for ion chromatography, 2013.
- 9) 土木施工設計計算例委員会: 実際に役立つ下水道施設の設計計算例. pp.17. 山海堂, 1987.
- 10) 呉修一, 山田正, 吉川秀夫: 表面流の発生機構を考慮した斜面多層降雨流出計算手法に関する研究, *土木学会水工学論文集*, Vol.49, pp.169~174, 2005.
- 11) 溝畑朗, 真室哲雄: 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 (I). *大気汚染学会誌*, 15(5), 198~206. 1980.
- 12) 尾関徹, 井原聡博, 岡田年史, 菊池良栄, 小川信明: 降水中の汚染物質の越境汚染に関する日本海側広域調査(2000~2001)と主成分分析によるイオン種の分類. *分析化学*, 53(12), 1427~1434. 2004.
- 13) 渡辺幸一, 角山沙織, 宋笑晶, 金美佳, 市川夢子, 江尻遼介: ヘリコプターを利用した晩秋季の富山県上空における大気中の過酸化水素濃度の測定: 山岳域における雪氷化学との比較. *日本雪氷学会誌*. 80(6):531-9. 2018.
- 14) 松本光弘, 板野龍光: 都市部の後背地にあたる田園地域における雨水中のイオン成分. *大気汚染学会誌*, 18(6), 595~605. 1983.
- 15) C. E. Junge: *Air Chemistry and Radioactivity*. Academic Press, New York, p. 323, 1963.
- 16) 玉置元則, 平木隆年: 神戸地域における雨水中の陽イオンと陰イオンの関係. *日本化学会誌*, 1981 (2), 300~306, 1981.

- 17) 北村洋子, 小泉俊一, 加藤愛子, 安倍睦夫, 森泰明, 幕田豊二郎, 加賀谷秀樹: 環境における大気汚染物質の分布量に関する調査研究-宮城県における雨水の性状について, 宮城県公害技術センター報告, 8, 40~64, 1979.
- 18) 薩摩林光, 佐々木一敏: 長野市における降水中の化学成分. 長野県衛生公害研究所研究報告, 1, 59~65, 1979.
- 19) 古明地哲人, 福岡三郎, 中野欣嗣, 朝来野国彦, 大平俊男: 雨水の汚染とそのメカニズムに関する研究, 東京都公害研究所年報, 7, 27~37, 1976.
- 20) 牧野宏, 才木義夫, 野島秀子: 雨水成分と大気汚染の関係, 全国公害研究会誌, 1 (2), 93~97, 1976.
- 21) 千田眞喜子: 環境水のイオン成分や微量金属の動態及び窒素汚染と除去に関する研究. PhD Thesis. 三重大学. 2015.
- 22) 大泉毅: 大気沈着. 大気環境学会誌, 44(5), A17~A24. 2009.
- 23) M Sakai: Investigation of pesticides in rainwater at Isogo Ward of Yokohama. *J. Health Sci.*, 49, 221~225, 2003.
- 24) M Sakai: Determination of pesticides and chronic test with *Daphnia magna* for rainwater samples. *J. Environ. Sci. Health B* 37 (3), 247-254, 2002.
- 25) M Sakai: Acute toxic tests of rainwater samples using *Daphnia magna*. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 64, 215~220, 2006.
- 26) 植村振作, 辻万千子, 前田静夫, 河村宏, 富田重行: 「農薬毒性の事典」改訂版, 三省堂, p268, p299, p98, p205, p219, p407, 2002.
- 27) 小野芳朗, 岡村秀雄, 河原長美, 青山勲, 小田美光: 雨天時路面排水中塵埃の遺伝毒性・生態毒性評価. 水環境学会誌, 22(7), 561~567, 1999.

第7章 結論

この章では、本論文の主要な結果と今後の課題について述べる。

7.1 本論文の主要な成果

下水道は現代の人間の日常生活を支える重要な基盤である。一方、日常生活で用いられた化学物質の主要な排出先が下水道となっていることから、下水道からの放流水の水環境への影響を解明することが極めて重要である。特に下水処理水及び未処理下水を含む合流式下水道雨天時越流水(Combined Sewer Overflows: CSOs)の現状とその影響を把握することが重要である。近年、水生生物を用いた生物応答試験法が注目され、下水処理水に用いた事例が増えているが、CSOsに適用した事例は極めて少ない。

本論文では、下水道から水環境中に排出されている放流水が放流先の水生生物に与える影響に着目し、1, 下水処理水の生態影響の評価；2, PRTR データを用いた下水処理水の生態影響予測；3, 合流式下水道の雨天時越流水の生態影響の評価；4, 大気降下物の雨天時越流水の生態毒性への寄与、について研究を行ったものである。

1, 下水処理水の生態影響の評価

下水処理場から放流された下水処理水が放流先の水生生物への影響を把握するために、三種の水生生物(ゼブラフィッシュ、ニセネコゼミジンコ、ムレミカヅキモ)の生物応答試験と化学分析法を活用し、富山県内の7下水処理施設を対象として、処理水の生態系(水生生物)への影響を評価し、両手法の関連性を検討した。7下水処理施設のうち、4施設の処理水で水生生物への影響が認められた。特に藻類への生長阻害が認められ、残留塩素や洗剤との関連を検討した。特に、結合残留塩素濃度は遊離塩素濃度に比較して高く、結合残留塩素濃度が高かった処理水はすべて、藻類への影響が認められた。

さらに、本研究では結合残留塩素モノクロラミン(NH_2Cl)を作製し、その藻類への影響を検討した。結合残留塩素が藻類に及ぼす毒性(生長阻害)を調べたところ、最大無影響濃度が 0.01 mg/L で、低濃度でも影響を与えることが明らかになった。さらに、下水処理水 F、G の脱塩素処理をした試料の生物応答試験では、生態影響がみられなかったことから、藻類への毒性影響の原因物質として結合残留塩素が示唆された。

2, PRTR データを用いた下水処理水の生態影響予測

PRTR データを活用して、先の研究で調査対象とした下水処理場から水環境中に排出された化学物質排出量を用いて、生態影響の予測を行った。その後、下水処理水の生物応答試験結果と比較し、PRTR データによる予測結果を評価した。PRTR データに基づく HQ 値は毒性を過大評価する可能性があり、両方の方法の結果は一致しなかった。また、金属毒性は予測よりも低くなる傾向が認められ、共存物質による緩和効果が示唆された。また、排水中の化学物質が実測される事業場排水とは異なり、下水処理水では残留塩素や界面活性剤など PRTR 対象外物質の影響を考慮する必要がある。

予測の精度を向上させるための課題として、生物応答試験の生物種に対応した慢性データの充実、化学物質間の相互作用の予測などが挙げられる。

3, 合流式下水道の雨天時越流水の生態影響の評価

本研究では、2016 年度、富山県内の千保川水系における合流式下水道の処理場 1 ヶ所(WWTP)、雨天時越流水吐口 2 ヶ所(A、B)、雨天時越流水の放流先河川上流(D)と下流(C)などを対象として 10 回の採水を実施し、17 試料を採取した。経時的に流出した CSOs 試料として、C3-1(初期越流水)、C3-2(30 分後)、C3-3(終期越流水、約 1 時間後)の CSOs を収集した。試料は水質測定及び生物応答試験に供した。化学分析の結果、T-N、T-P、TOC、Fe、Cu、Zn 及び大腸菌群数に対する各試料の平均値は生下水>越流水>河川水の順であった。17 試料のうち 14 試料で藻類や甲殻類に対する毒性影響が検出された。毒性原因物質を探索するため、千保川水系の 3 種試料に対する水質や生物応答試験の先行研究と比較しながら考察した。試料中何らかの成分が考えられた。ミジンコへの毒性影響を認められた試料には重金属濃度が高かったことから、毒性原因物質は主に重金属であることが示唆された。

4, 大気降水物が雨天時越流水の生態毒性への寄与

越境汚染を受けているとみられる北陸地方で大気降水物を含む雨水を採取し、一般水質、イオン及び元素の測定を行った。各試料の pH は 4.50~5.48 の範囲であり、総降雨量と採水量が T-N 及び TOC の沈着量との相関関係が高く、寄与率は 0.75 以上であった。T-N、硬度と TOC は主に湿式沈着由来、EC は主に晴天時の乾式沈着由来と考えられた。また雨水の陽イオンと陰イオンの各最多主成分は地理条件や気象条件(季節など)の相違により異なっていた。合理式に降雨データを適用し越流時の挙動を検討したところ、降雨強度が 3 mm/h を超えれば越流が発生すると仮定した場合、2015~2017 年度の年間予測 CSOs 発生日数は 80 日前後であった。さらに、CSOs の毒性原因物質と考えられた重金属は主に生下水由来と推定されたため、CSOs の生態影

響を予測する際には大気降下物を含む雨水は生下水を希釈するとみなした。降雨強度及び水質に基づき、採水した越流水中平均生下水の割合を推定し、越流水の生物影響を予測した。予測結果が実測した生物応答試験結果とほぼ近いことが明らかとなった。降雨強度で越流の有無を判断する推定法の有効性が明らかとなった。

以上を総括すると、下水道からの放流水は放流先の水生生物への生態影響を与える可能性があるとして唆された。これら放流水及び関連する生下水、河川水、雨水(大気降下物を含む)の水質などに関する重要な知見が得られた。

本研究では、下水道から水環境中に放流されていた下水処理水や雨天時越流水の現状を明らかにした。水生生物を用いた生物応答試験と PRTR データを活用して生態影響の評価を行い、両手法の可能性と限界を明らかにした今後、PRTR データなどを用いた予測方法の精度が向上すれば、健全な水循環・水の安全の目指す管理事業などに貢献できると考えられる。

7.2 今後の課題

本研究では、下水道からの放流水である下水処理水及び雨天時越流水の放流先の水生生物への影響に注目し、生物応答試験と水質分析等の結果から議論してきた。さらに、大気降下物の下水道への汚濁物質の寄与を検討するために検討を行った。しかし、本研究で対象としたのは富山県の高岡市という全国約 200 か所の合流式下水道の一つにしかすぎず、下水道の特性は地域ごとに異なっていると考えられる。

下水処理水に関する生態毒性評価について、地域性や季節の影響も考慮すべきであり、今後のこの手法の適用事例を増やし下水処理水の生態影響に関する知見を蓄積する必要がある。

越流水に関して、合流式下水道の改善対策事業の実施により、越流の量・回数とも大幅に減少されているが、越流字体現象はまだ継続している。これら越流水が放流先の水生生物への影響を無視することができず、水環境のさらなる改善のためには、今後も水生生物応答試験法を用いて評価すべきである。

PRTR データを用いた排水毒性予測手法に関して、今後、各対象物質の毒性データを充実し、化学物質間の毒性の複合作用の特徴も明らかにする必要がある。適切な相互作用のモデル(相加、相乗、拮抗など)を適用することにより予測精度が向上すると考えられる。

越流水は主に雨水と生下水の混合物であるが、雨水が地表面を流れる過程で地表面に蓄積された汚濁物質も流されるため、こうした過程も組み込んだ越流水に関する流出解析モデルが必要である。すでに、こうした過程を含めた流出解析モデルを組み込んだ市販のソフトがあるが、CSOs の放流先への影響を明らかにするためには、生態影響に関連する物質の挙動を予測する適切なモデルを組み込むことにより良い結果が得られると考えられる。また、本研究では認められなかったが、雨水に含まれる物質が水生生物への影響を与える場合

もあり、その場合には雨水中の毒性原因物質を明らかにし、挙動を検討する必要がある。また、合流式下水道管渠内には堆積物があり、化学物質の存在形態(溶存態、吸着態)に大きな影響を与え、毒性原因物質の生物利用可能性に大きな影響をあたえる可能性があり、その影響も今後検討すべきである。越流水の毒性原因物質の挙動を把握するために、同位体や多環芳香族の出現パターンによる燃焼起源や道路排水由来の成分等の解明などの研究も望まれる。

合流式下水道改善事業がほぼ完了しているが、今後とも越流水及び下水処理水が放流先の水生生物への影響を重視すべきである。合流式下水道は様々な発生源由来の汚濁物質を集めて、それらの環境リスクを低減することができる施設である。本研究で得られた知見が今後の合流式下水道の効果的な管理を行う上で役立てれば、幸いである。

謝 辞

本論文は、私の富山県立大学大学院工学専攻博士課程後期課程における研究成果をまとめたものです。指導教授の楠井隆史先生には、暖かいご指導ご鞭撻を賜りましたことに深謝致します。学位論文審査時に有意義なコメントを賜り、丁寧に指導していただいた川上智規教授、渡辺幸一教授、畠俊郎教授、坂本正樹准教授と金沢大学の池本良子教授にこの場を借りて、深く感謝申し上げます。

本研究の実験実施に当たっては、採水を許可し、ご協力を頂いた調査対象下水処理場関係者、採水バケツの設置を許可していただいた千保川流域の住民の方々には大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。また、採水・実験でご協力を頂いた本研究室の板津靖之氏、高野智弘氏、福富真実子さん、山崎友裕氏、張笑吟氏、許先強氏及び、流出解析に関して丁寧な指導や助言をいただいた手計太一准教授、呉修一准教授及び B. Adhi Priyambod-ho さんにも深謝致します。

越流水に関する研究では、河川財団の助成金(No.285311012)から援助を受けました。ここに深く感謝の意を表します。

富山市上下水道局、高岡市下水道局、四屋浄化センターの関係者からデータ等情報を提供していただき深謝いたします。

富山県立大学大学院環境工学専攻の博士前期課程 2 年目、博士後期課程 3 年間に日本文部科学省から国費奨学金を頂きました。心より感謝申し上げます。

富山県立大学大学院の在学期間には環境工学専攻の諸先生からいただいたたい貴重なご意見やご助言は本研究には欠かせないものでした。ここに深く感謝申し上げます。

最後に研究活動を支えてくれた家族に感謝いたします。

金 俊

生物応答試験を用いた下水道放流水の生態影響の評価

Evaluation of Ecological Impacts of

Sewer Discharge using Biological Response Tests

金
俊