WET 法を活用した工場排水管理： 化学工業における排水改善の取り組み

富川 恵子, 入江 俊行, 内田 弘美, 渡部 春奈*, 鑑迫 典久*

東洋インキ SC ホールディングス株式会社 生産・物流本部 環境安全推進部 (〒104-8377 東京都中央区京橋3-7-1)

*独立行政法人国立環境研究所 環境リスク研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成26年10月28日受付, 平成27年 1 月20日受理]

Whole Effluent Toxicity (WET) Test in Industrial Effluent Management: Toxicity Reduction Evaluations in Chemical Industry

Keiko TOMIKAWA, Toshiyuki IRIE, Hiromi UCHIDA,
Haruna WATANABE * and Norihisa TATARAZAKO *

Environmental & Safety Promotion Dept., Production & Logistics HQ TOYO INK SC. HD. CO.,LTD.
(3-7-1 Kyobashi, Chuo, Tokyo 104-8377)

* Center for Environmental Risk Research, National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received October 28, 2014; Accepted January 20, 2015]

Summary

Compliance with chemical-based effluent standards does not always ensure ecological risk management of industrial effluent which contains a variety of chemicals used in a chemical manufacturer. To evaluate the biological effects of effluent discharged from our factories, we have applied Whole Effluent Toxicity (WET) test on effluent management system since 2007. Effluent samples were collected at least once a year from four factories and subjected to a battery of bioassays using fish, daphnids, algae, and luminescence bacteria. Our results showed that the most sensitive test species demonstrating toxic effects including annual changes were different for the four effluents. Considering the dilution factor of effluent after discharge, the ecological risk of all samples, which includes the highest toxic effluent from factory D, was assumed negligible in the receiving waters. To reduce effluent toxicity in factory D, we investigated the weekly and daily fluctuation of the effluent toxicity, suggesting that the effluent toxicity was different depending on products. Toxicity assessment of effluent samples collected from each drainage system inside the factory D identified the in-plant source of toxicity, which could be suppressed by reducing the amount of sodium hypochlorite. Moreover, C18 resin treatment in lab-scale reduced the toxicity of the effluent to the daphnids, indicating that at least some of the toxic chemicals were organic compounds.

Key words: bioassay, daphnia, fish, TIE, TRE

1. はじめに

米国では1995年から事業場排水などを被験対象に水生生物を用いたバイオアッセイを行う WET 法 (Whole Effluent Toxicity) が排水管理方法として法制化されている^{1,2)}。日本でも上記手法の導入が検討されているが、まだ法制化まで至っていない。

上記排水管理手法が将来日本に導入されることを鑑み、東洋インキグループでは自主的に WET 法の導入に取り組んできている。同グループは印刷インキ、容器包装に用いられるインキ、粘・接着剤、缶用塗料、顔料、プラスチック着色剤、液晶のカラーフィルター用材料など、さまざまな生活シーンで用いられている製品を合成、加

工、販売している事業体である。多種多様な製品を扱う中で、特に製品製造における過程では各種環境規制を遵守した活動を行っている。特に工場排水については、水質汚濁防止法に定められた排水基準を遵守しているが、製品製造の過程で使用される化学物質の種類は膨大で、物質の一つ一つについて環境影響評価を行うことは現実問題として不可能に近い。また、非意図的な副生成物については、十分に把握されていない。よって排水基準に含まれていないさまざまな化学物質が混在している工場排水が生態系に及ぼす影響を予測することは、既存の手法では限界があると考えられた。そこで、生態系 (特に水域生態系) への化学物質の影響を評価する手段の一つとして WET 手法を用いることにした。排水の生態影響に対する知

見を深めるために、2007年から、独立行政法人国立環境研究所（以下、国環研）と共同で、国内の主力4工場において排水の調査および米国 WET 手法導入に関する課題についての検討を進めてきた³⁻⁸⁾。本研究では、継続して調査を行うことで明らかになった、排水の経年変化について報告する。また、毎年生物影響が認められる1つの工場について、米国環境保護庁（US EPA）が公表している排水の毒性削減評価／毒性同定評価のマニュアル⁹⁾を参考にしながら生物影響の日内変動、排水経路別の影響評価や実地及び実験室レベルで排水処理条件の検討を行い、毒性要因の推定と排水改善に資する知見が得られたのでここに報告する。

2. 方法

2. 1 排水の採取と前処理

排水サンプルは、東洋インキグループの主要4工場（A～D）において、2007年度から2012年度にかけて、毎年、任意の採水時期に1回以上採取した。各工場の排水量、放流先の河川水量および排水のCOD年平均値をTable 1にまとめた。すべてのサンプルについて水質汚濁防止法の排水基準値を遵守していたことを確認した。雨水の混入を避けるために前日から晴天が続いている定常稼働日に、末端排水口において放流直前の排水を約6L褐色ガラス瓶に採取した。採水後は速やかに国環研に冷蔵輸送し、採水後36時間以内を目

Table 1 Information of four factories (A～D)

	Factory A	Factory B	Factory C	Factory D
Effluent volume(t/day) (a)	1,600	180	500	8,000
Receiving water (river) flow (t/day) (b)	2,400,000	2,400,000	6,800	1,036,000
Dilution factor of effluent after discharge (b/a)	1,500	13,333	14	130
COD (mg/L) ¹⁾	0.5-4.4	1.8-3.2	0.5-2.2	37.5-45.6

1: Minimum and maximum of annual average concentration from 2007 to 2012.

安として試験を開始した。

試料は夾雑物を除去するために到着後直ちに孔径3 μmの定性ろ紙（ADVANTEC, No.131）に通水した後、孔径0.70 μmのガラス繊維ろ紙（Whatman, GF/F）を用いて吸引ろ過した。藻類試験用には、上記処理後にさらに孔径0.2 μmのメンブレンフィルターユニット（Millipore 社, SCGPU11RE）を用いて滅菌ろ過した。ろ過した排水試料は、試験開始まで暗所にて冷蔵保存（4℃）し、できるだけ速やかに試験に供した。

2. 2 試験方法

排水評価を行うバイオアッセイは、「緑藻類生長阻害試験」、「ミジンコ類繁殖試験」、「魚類初期胚・仔魚短期毒性試験」、「発光バクテリア発光阻害試験」の4つを実施した。

調査開始当初は、国内に公定試験法が存在していなかったため（「生物応答を用いた排水試験法（検討案）」¹⁰⁾は2013年3月公表）、化審法の生態影響試験¹¹⁾や諸外国の排水管理で用いられているバイオアッセイ¹²⁾を参考にして、供試生物や試験条件を決定した¹³⁾。主な試験条件をTable 2に示す。なお、2012年度以降に関しては、藻、ミジンコ、魚の3試験は、「生物応答を用いた排水試験法（検討案）」に記載の試験条件で実施した。発光バクテリアの試験は、Microbics社のマニュアルに従った。ただし2012年以前に行われたバイオアッセイと2012年以降のそれとは実質的な違いはなく、試験機関および試験責任者も同じであるため試験データの継続性は十分に保たれていると考えられる。無希釈の排水濃度を100%と考えて、試験実施最高濃度を80%または100%から公比2で5～7濃度区（必要に応じてさらに追加）に段階的に希釈して試験に供した。希釈および対照区には、飼育・順化に用いている飼育用水を用いた。各試験のエンドポイント（藻：生長速度、ミジンコ：産仔数、魚：ふ化率、ふ化後生存率、生存率、生存指標、発光バクテリア：発光阻害率）について、対照区と統計的に有意な差がない最大無影響濃度（NOEC: No observed effect concentration）、50%影響濃度（EC50）

Table 2 Test conditions of a battery of bioassays using fish, daphnids, algae, and bacteria

Test conditions	Fish, short-term toxicity test on embryo and sac-fry stages	<i>Ceriodaphnia dubia</i> reproduction test	Freshwater alga growth inhibition test	Luminescent bacteria test (Microtox [®])
Test species	<i>Danio rerio</i> , Fertilized egg within 4 h post fertilization	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , <24 h-old neonates	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , algae in the exponential growth phase prepared 2-4days before the test	<i>Vibrio fischeri</i>
Test Duration	9 day	Maximum test duration is 8 days ^a	72 hours	5 minutes and 15 minutes
Temperature (°C)	26±1 °C	25±1 °C	23±2 °C	15 °C
Endpoints	Hatchability, Post-hatch survival, Survival, Total index ^b	No. of neonates, Mortality of parent organisms	Growth	Intensity of light emission
Test solution volume/vessel	50 mL	15 mL	100 mL	1 mL
No. of organisms/vessel	20	1	5000 cells/mL	10 ⁷ cells
No. of replicates	4 replicates	10 replicates	6 (Control) 3 (Treatment)	1 or 2

^a Test must end as soon as 60% (or more) of control organisms have three broods.. ^b Total index = Hatchability × Post-hatch survival.

および毒性単位 TU (Toxic unit = 100/NOEC) を算出した。

2. 3 統計方法

統計処理には統計解析ソフトウェアの ECOTOX (日本環境毒性学会配布) または R (R Core Team 2012) を用いた。NOEC の算出は、藻類およびミジンコ試験の場合、まず Bartlett 法により等分散性を検定し、データが等分散の場合はパラメトリックの Dunnett 法、不等分散の場合はノンパラメトリックの順位和検定である Steel 法により多重比較検定を行った。魚類試験の場合は、等分散性を仮定できないことから、すべて Steel 法を使用した。EC50 はプロビット法などにより算出した。

2. 4 経時変化 (年間・週間・日内変動) の評価

本検討では、年に一度以上の採水を行う年間変動調査、連続する同じ曜日で採水を行う週間変動調査、1 日の中で一定時間ごとに変動を調査する日内変動調査を行った。具体的には、2.1 に前述のとおり年間変動調査は 2007 年から 2012 年にかけて年に 1 度以上 Table 1 に示す A 工場から D 工場までの 4 工場で行った。週間変動調査は 2012 年 7 月に D 工場において連続した 3 週間の同じ曜日、同時刻に排水を採取した。日内変動調査は 2010 年に、同じく D 工場において、1 日の中で生物影響が最大となる時間帯を把握するため、一定時間ごとの変動を調査した。具体的には末端排水口に自動ポンプ (株式会社タクミナ, PZD-300-VTCE-HWJ) を取り付け、排水を連続的に毎時約 2.5 L 汲み上げ、4 時間で 1 つの均一サンプルとし、24 時間で合計 6 サンプルを 2.2 の試験に供した。

2. 5 排水経路別評価

D 工場は、多種多品目を生産しており、複数の生産工程・排水経路が存在するため、末端排水口での調査では、どの製品 (群) に関わる排水が生物影響を及ぼしているのか特定することは困難である。そこで、どの排水経路の生物影響が高いかを特定するために、2009 年に排水経路ごとにサンプリングを行い、バイオアッセイに供した。採取地点は 7 つの生産設備に由来する排水経路と合流する貯留槽を網羅できるように 11 箇所 (S1 ~ S11) を設定した (排水経路図と採取地点の詳細は 3.3 に後述)。

2. 6 排水処理条件の検討

D 工場排水の生物影響を削減する方策を立てるため、実機レベルおよび実験室レベルで排水処理条件の検討を行った。実機レベルでは、2011 年にアルミニウムを主成分とする凝集剤の添加量の調整を行った。実験室レベルでは、原因物質群を推定するために吸着剤による処理試験を実施した。2012 年の 3 回目に採水した排水を対象に、有機化合物を吸着する C18 樹脂を充てんしたカートリッジ (Waters 社, Sep-pack C18 cartridge) を用いて通水処理を行い、通水前後の排水をそれぞれミジンコ類繁殖試験に供した。

3. 結果と考察

3. 1 各工場排水の生物影響 (年間変動評価)

Fig. 1 に各工場排水における年間変動調査の結果をまとめた。縦軸の生物影響は、各バイオアッセイ結果の NOEC の逆数である TU

Fig. 1 TU (toxic unit) of effluent samples collected factory A ~ D from 2007 to 2012 (In factory D, effluent samples were collected three times in 2011 (11-1 ~ 11-3) and four times in 2012 (12-1 ~ 12-4).)

で示した。TU は排水の生物影響を検出下限にするために必要な希釈倍率に相当し、値が大きいほど生物影響が大きいことを意味する。筆者らは既報³⁻⁸⁾において、生物影響に濃度依存性がある（排水濃度が高いほど、生物影響が大きくなる）ことを確認している。TU = 1 または 1.25 は、最高濃度 80% または 100% において対照区と有意な差を示さなかった（NOEC = 80% または 100%）ため、生物影響がない（検出下限値未満である）ことを意味する。なお、2008 年までは試験の最高濃度を 100% としていたが、藻類試験において窒素・リンの栄養塩不足によって逆に生長阻害が生じたため、培地を 20% 以上含有させることがガイドラインに記載された。そこで他のバイオアッセイも合わせて試験最高濃度が 80% に変更された¹⁰⁾。

A 工場では、2007 年にミジンコに対する TU が 16 と高い値を示したが、その後は減少傾向にあった。藻類に対しては 2.5 ~ 5 で変動し、魚類および発光バクテリアに対してはすべての年で最高濃度においても影響を示していない。B 工場では、2007 年にミジンコに対して TU の最大値 64 を示し、その後の変動は 2 ~ 40 と大きい。藻類および魚類も 2007 年の TU = 8 以降は継続して低い。C 工場ではすべての生物に対し、安定して生物影響が低い。（TU = NE ~ 2.5）。D 工場では年によって最大 TU を示した供試生物が異なっており、2007 年はミジンコ（TU = 32）、2008 年は藻類およびバクテリア（TU = 32）、2009 年は再びミジンコ（TU = 64）であった。2010 年は総じて生物影響が低くなったが、2011 年および 2012 年では年内の変動が大きく、すべての生物種が、いずれかの調査において 4 生物中、最大 TU を示した。複数回実施した調査の詳細については 3.2 および 3.4 で後述する。

年間変動調査により、各工場の排水によって生物影響の結果が異なる特徴を持つことが明らかとなった。これらの違いは、各工場の生産品目の違いや排水処理プロセスの違いが影響していると考えられる。WET 法による調査は同じ工場であっても、年によるバラツキが常にあるものの、大まかに TU 値の変動範囲を把握し、将来的に基準値が決められた場合に、基準値を超える頻度と程度を把握しておくことは重要である。また、A ~ D 工場における最大 TU は 16, 64, 2.5, 64 であったが、これらの値は放流後の河川希釈倍率に比べると極めて小さく（Table 1）、総合的な生態系への影響リスクは、ほとんどないと考えられる。しかし、特にすべての生物に対し TU > 10 であった D 工場では、工場排水が河川に流入した直下の、希釈拡散される過程における生態系への影響リスクが懸念される。予防原則としてリスク可能性を最小限にすることを検討しなければならない。また、排水基準値を遵守することと生物影響の有無は必ずしも一致していないことも判明した。

3. 2 D 工場における週間変動および日内変動

2007 ~ 2009 年の年間変動調査により、D 工場の TU が相対的に高いことが明らかとなったため、2010 年と 2012 年には、排水の生物影響の挙動について詳細な調査を行った。生産品目の違いが生物影響に与える影響を評価するため、2012 年に週ごとに生産品目が異なることが分かっている期間において、同一曜日に排水を採取し、週間変動を評価した（Fig. 1 (d) の 12-1 ~ 12-3）。藻類、ミジンコおよびバクテリアに対しては 1 回目で最も影響が大きく、2 回目、3 回目にかけて影響は減少したが、魚類に対しては逆に 1 回目から 3 回目にかけて影響が増加した。このことより D 工場では、生産品目の違いにより、最も影響を受ける生物種や影響値が異なることが明らかになった。

2010 年には、D 工場の生物影響が最大となる時間帯を把握するため、4 時間ごとに 1 サンプルとして、日内変動を調査した（Fig. 2）。藻類およびバクテリアの TU は 24 時間を通じて相対的に低く、変動

が小さいのに対し、魚類およびミジンコは日中に増加しており、概ね 16 時から 20 時までの時間帯にピークがあることが確認された。また、魚類とミジンコはともに 16 ~ 20 時にピークに達するが、魚類はその後すぐに TU が 5 以下に減少するのに対し、ミジンコでは、20 ~ 0 時までピークが続き、TU の減少も緩やかであった。製造品は基本的にバッチ式で製造されているが、1 日に 3 回（日中午前、午後、夜間）、同じ生産品に由来する排水が発生する系統と、夕方に排水が多く発生する系統がある。したがって生物影響のピークは、夕方に排水が多く発生する系統が原因である可能性が高いと推測された。また、年間変動および週間変動も魚類とミジンコで異なることから、魚類およびミジンコに対する影響要因は異なることが示唆される。

3. 3 D 工場における排水経路別調査

D 工場において、原因となっている排水経路を特定するため、2009 年に排水経路別の調査を実施した。D 工場の排水経路図と 11 か所の採取地点 S1 ~ S11 を Fig. 3 に示した。7 つの生産設備 P1 ~ P7 から生じた排水は各自の排水処理設備（T1 ~ T4）を経て、貯留槽 ST1 ~ ST3 で合流しながら、最終的に 1 つの貯留槽 ST4

Fig. 2 TU change in the day in factory D

Fig. 3 Overview of effluent drainage systems and sampling stations (S1-S11) in the factory D (Effluent volume (t/d) of each station is described in the square next to sampling station.)

に流入する。そして排水処理設備 T5 において凝集沈殿処理を行い、末端排水口 S11 より工場外へ放流される（工場排水の採水は、S11 で実施）。

各採取地点 S1 ～ S11 における生物影響を Fig. 4 に示した。上流の工程内排水は未処理排水のため生物影響が著しく大きく、最小設定濃度でも対照区との有意差がついてしまった地点が多かったため NOEC の代わりに 50% 影響濃度 EC_{50} を算出し、その逆数である TU_{50} ($=100/EC_{50}$ (%)) で表記した。 EC_{50} が最高濃度以上の場合は、 TU_{50} を算出してない。なお、S9 で魚類に影響が認められなかったため、S4, S5, S6 については魚類の試験を行わなかった (Fig. 3, 4, 5 参照)。各排水経路の生物影響の大きさには違いがあり、特に生産設備 P2 から処理設備 T1 を経た S2 において、すべての供試生物に対して著しく大きな影響が示された。同じく P2 から発生し、P3 の排水の一部と合流する S3 では相対的に影響は小さいことから、原因は T1 での処理に由来していると考えられる。

S4 では他の経路に比べて生物影響は低いため、その後 P3 からの排水と合流した S5 で特にミジンコに対して影響が大きかったのは、P3 からの排水に由来すると考えられる。またミジンコに対しては、S7 でも $TU_{50}=58$ と影響が大きく、P7 から原因となる排水が発生していると考えられる。

S8 は S1 ～ S3 が貯留槽 ST2 において合流した地点であるため、S8 の影響が S1 ～ S3 の影響の和によって予測できるのか検討を行った。希釈効果を考慮するため TU_{50} と排水量の積を算出し (EC_{50} が最高濃度以上の場合は TU_{50} を仮に 1 とした)、S8 と S1 ～ S3 の合計値を比べると、ミジンコの場合、S1 ～ S3 の合計値は 1,371,770 であるのに対し、S8 では 251,572 と一桁小さかった。すなわち、各排水系統の合流によって排水中で何らかの化学反応が起こり、希釈以上の影響低減効果の可能性が示唆される。この傾向は他の供試生物に対しても観察された。S5, S6 が合流した S9、さらに S7 ～ S9 が合流した S10 でも同様に、魚類の一部データ (S7 ～ S9 の合計 < S10) を除き、合流後、影響が希釈効果ではなく低減する傾向が認められた。

S10 で合流した総排水は T5 で凝集沈殿処理を受けているが、処理後の S11 において、魚類、バクテリアに対する影響は減少しているが、ミジンコおよび藻類に対する影響はやや増加している。したがって、T5 の処理条件について改善が必要であろう。

以上のことから排水経路別に評価することで生物影響の発生源を推測することができ、

工場の実機レベルでの排水管理では、排水量が少ない上流側で排水改善対策を行う方が、排水処理を行う上で効率的であると考えられる。

Sampling date: S1, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S8, S11 Dec 9th, 2009; S2, S9, S10 Dec 23th, 2009

Fig. 4 TU of effluent samples collected from each drainage system (S1-S11) in the factory D (a: extrapolated values)

各経路の生物影響 (TU) と排水量を考慮することで、総毒性値のマスバランスを考えると、各処理プロセスで何らかの化学反応により生物影響の増減が予想されるため単純な足し算では計算が合わない箇所もあるが、ほぼ定量的に影響物質が経路内を推移していくことが示唆された。

ただし、本調査は毒性要因の大きい経路を特定することを目的とし、全ての系統において常時流れている排水溝などからスポットサンプルとして採水を行った。排水濃度の時間的なバラツキの幅は現実的にあるが、各生産設備 (P1 ～ P7) では同系統の製品群を製造しているので、大まかな把握を行うことができる。

よりデータの正確性を追求するには、流れ出る排水を一定時間貯めて平均化して毒性原因物質の取り逃がしを防ぐことや、各貯留槽 (ST1 ～ ST4) での滞留時間を考慮した採水計画を行う必要があるだろう。

発生源の特定のため、毎回、各排水経路で試験を実施するのは現実的ではない。そこで、生物影響に代わるモニタリング指標として、COD が利用できないか、検討を行った。横軸に各採取地点の COD と排水量の積 (COD 負荷量) の常用対数、縦軸に各生物に対する TU_{50} と排水量の積 (生物負荷量) の常用対数とすると (Fig. 5)、中程度の正の相関関係があることが確認された ($r=0.44$)。COD との相関傾向から外れている S2 では特殊な物質の存在か、無機物が影響していると考えられる。詳細は後述の 3.4 の毒性要因の推定で記載するが、明確な原因は特定できていない。S7 では工程内で水酸化ナトリウムを使用しているので排水の pH が高いという特徴がある。すなわち、COD 負荷量によって、およそその生物負荷量は予測できるが、COD に反映されない要因による影響も存在する。したがって、モニタリング指標として COD はある程度有効であるが、バイオアッセイによる補完が必要不可欠である。

3. 4 排水処理条件の検討と毒性要因推定 (TIE)

2009 年に行った 3.3 の排水経路別調査によって生物影響の発生源は S2 系統にあることが明らかとなった。一方、末端排水口 (S11) の評価結果において 2010 年度はこれまでと比較して TU の大幅な減少が確認された (Fig. 1 (d))。調査を行ったところ、工場のコスト削減対策により、T1 工程で添加する次亜塩素酸ナトリウムの量をこれまでの量のおよそ 10% 減少させて工場を稼働させていたことがわかった。3.1, 3.2 で前述したように、排水水質自体の変動である可能性もあるが、次亜塩素酸ナトリウムを削減したことにより毒性が低減し、生物影響が緩和した可能性が考えられる。T1 では

Fig. 5 Correlation between $\log$ (COD × effluent volume) and $\log$ (TU_{50} × effluent volume)

COD の値に基づき、一定比率の次亜塩素酸ナトリウムを添加している。次亜塩素酸ナトリウム添加量と COD の値、TU との関係性を明確にするのは今後の課題である。

年間変動調査を継続したところ、2011年の調査では1回目に再び高いTUが示された (Fig. 1 (d), 11-1)。排水処理工程の見直しを行ったところ、2010年ではT5の凝集剤添加量を増加させていたが、2011年の1回目の調査では通常量に戻っていたことが判明した。したがって2010年における排水改善は次亜塩素酸ナトリウムの削減だけではなく、凝集剤添加量の増量も一因であった可能性がある。よって2回目の調査では凝集剤の添加量を再び増加、3回目の調査では通常量にした状態で試験に供したが (Fig. 1 (d), 11-2, 11-3)、採取時期 (生産品目) が異なるため、凝集剤添加量が同じ1回目と3回目でも生物影響が異なり、凝集剤量の違いによる効果を明確にすることはできなかった。

そこで、まずは毒性要因となっている物質群の絞り込みを行うため、実験室レベルで排水の処理を行い、継続して影響を示しているミジンコを用いて処理前と処理後のバイオアッセイを行った。使用化学物質の調査や、CODと排水量の積 (COD 負荷量) の常用対数、各生物に対する TU_{50} と排水量の積 (生物負荷量) の常用対数においてある程度相関関係が示された (Fig. 5) ことから、有機化合物が要因ではないかと推測し、有機化合物を吸着する C18樹脂を充てんしたカートリッジを用いて排水処理を行った。

その結果、C18樹脂に通水すると TU が半減し (20→10)、 EC_{50} も 9% から 27% になり、繁殖阻害影響が低減することが明らかとなった (Fig. 6)。よって有機化合物が主要な毒性要因であると考えられる。ただし、使用化学物質には金属類も含まれており、C18樹脂は有機物に結合した金属類も吸着することが知られているため¹⁴⁾、C18樹脂によって除去された物質の分析を進める際は、金属の有機錯体も視野に入れる必要がある。さらに、ミジンコと魚類では原因物質が異なることが推測されるため (3.2)、ミジンコだけではなく他の供試生物を用いた同様の排水改善プロセスも必要である。また、実機レベルで C18樹脂を用いた処理を導入することは困難であった

め、今後は C18樹脂で除かれた物質群を科学的に明らかにするとともに、類似の生物影響低減効果を有し、より安価でメンテナンスフリーの排水処理プロセスの確立を検討中である。

4. まとめ

2007年から2012年にかけて、自社の国内4工場の排水を魚類、ミジンコ、藻類、発光バクテリアを用いたバイオアッセイによって評価した結果、工場によって影響を示した生物種が異なり、年によってはその影響も変動することが確認された。排水の生物影響が最も大きかった D 工場において、その生物影響の経年の変動幅を考慮しても、実際の放流後の河川希釈倍率を計算すると受水域における水生生物に対する影響リスクはほとんどないと判断された。D 工場では排水改善に向けてさらに詳細な調査を行い、生物影響の週毎の変動や日内の変動を調査することにより、操業開始の時間から排水口までのタイムラグの存在や生産品目によって生物影響が変動することが分かった。この結果により、現在環境省が検討している日本版 WET の実施にあたり、サンプリング時に考慮すべき条件や見逃し確率 (サンプリングのタイミング) を検討する上で貴重な情報となると期待される。排水改善のための手順として、まず初めに排水経路別評価によって生物負荷量が大きい工程内排水経路を特定した。特定された経路では、2010年度以降、コスト削減を目的として次亜塩素酸ナトリウム添加量の低減を行っていた。一時的に TU 値の値が上昇したこともあるが、全体的には減少傾向にあることから、毒性原因の1つとして次亜塩素酸ナトリウム添加量低減が生物影響低減に繋がったのではないかと推測される。詳細原因物質は不明であるが、結果として次亜塩素酸ナトリウム使用量の適正化が重要であることが判明した。さらに、実験室内で C18樹脂を用いた排水処理によりミジンコに対する影響が低減されたことから、有機化合物が毒性要因の1つであることも示唆され、今後の排水改善対策に有用な情報を得ることができた。以上、排水の生物影響調査からその改善策の検討までを行うことにより、当社の排水の環境に対する生物影響負荷をある程度まで減らすことに成功した。特に工程内の調査は、生物影響低減の取り組み方として有用な手段である。

このプロセスをモデルケースとして他の事業所あるいは業種に活用していただけることにより、さらにより水環境の保全に貢献できると考えられる。

要 約

化学的排水基準を遵守していても、化学メーカーで取り扱っている多種多様な化学物質を含んでいる工場排水の生態系に対するリスクを管理できるとは限らない。そこで、我々は工場排水の生物影響を評価するために、2007年から全排水毒性試験 (WET 法) を排水管理に取り入れてきた。自社の国内4工場から年1回以上、排水を採取し、魚類、ミジンコ、藻類、発光バクテリアを用いたバイオアッセイに供した。その結果、工場によって影響を示した供試生物や、その年間変動が異なることがわかった。排水放流後の希釈倍率を考慮すると、最も大きな生物影響を示した D 工場の排水を含め、受水域における生態系へのリスクはほとんど無視できると判断された。D 工場における排水の生物影響を低減するために、週間変動および日内変動を調査したところ、生産品目によって生物影響が異なることがわかった。排水経路別調査では、生物影響の発生源を特定した。また、コスト削減の目的から排水処理工程で使用される次亜塩素酸ナトリウム添加量を低減させたが、結果として、生物影響低減効果の可能性が示唆された。さらに、実験室レベルで C18樹脂を

Fig. 6 Reproduction inhibition of untreated and C18 treated effluent sample to daphnids (Mean $\pm$ SD (n=10), lines indicate probit regression curves, *: significantly different from control (p<0.05))

用いた排水処理によって、ミジンコへの影響が低減されたことから、有機化学物が毒性要因の1つであると推定された。

文 献

- 1) 鑑迫典久, 水上春樹: バイオサイエンスとインダストリー, 32-38 (2008)
- 2) 渡部春奈, 鑑迫典久: 事業場における生物応答を用いた排水評価・管理手法の検討, 用水と廃水, 55 (1), 75-83 (2012)
- 3) 内田弘美, 野中祥之, 水上春樹, 鑑迫典久: 第17回環境化学討論会講演要旨集, 244-245, 788-789 (2008)
- 4) 野中祥之, 内田弘美, 水上春樹, 鑑迫典久: 第18回環境化学討論会講演要旨集, 254-255, 834-835 (2009)
- 5) 野中祥之, 内田弘美, 水上春樹, 鑑迫典久: 第19回環境化学討論会講演要旨集, 198-199, 754-755 (2010)
- 6) 野中祥之, 内田弘美, 鑑迫典久: 第20回環境化学討論会講演要旨集, 51-52, 121-122 (2011)
- 7) 富川恵子, 入江俊行, 内田弘美, 野中祥之, 鑑迫典久: 第22回環境化学討論会講演要旨集, 25-26 (2013)
- 8) 内田弘美, 富川恵子: 生物応答手法による新しい工場排水管理への取り組み, pp. 245-252, 「生物応答を用いた排水評価・管理手法の国内外最新動向－海外の運用事例から日本版 WET の導入の動き・対策まで」, 鑑迫典久編集, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京 (2014)
- 9) US EPA: Toxicity reduction evaluation guidance for municipal wastewater treatment plants, EPA/833B-99/002 (1999)
- 10) 排水（環境水）管理のバイオアッセイ技術検討分科会: 生物応答手法を用いた排水試験（検討案）(2013)
- 11) 環境省: 新規化学物質等に係る試験の方法について, 環企発第110331009号 (2006)
- 12) Power, E.A. and Boumphy, R.S.: International trends in bioassay use for effluent management, *Ecotoxicology*, **13**, 377-398 (2004)
- 13) 鑑迫典久: 現行試験法開発までの経緯と今後の展開, 第16回水環境学会シンポジウム講演要旨集, 89-90 (2013)
- 14) Lemaire, E., Blanc, G., Schäfer, J., Coynel, A. and Etcheber, H.: Dissolved trace metal—organic complexes in the lot—garonne river system determined using the C18 Sep-Pak system, *Aquatic Geochemistry*, **12**, 21-38 (2006)