



下水道及び水環境における 化学物質の評価・管理に関する PRTR、WET等の活用状況

国立研究開発法人土木研究所

水環境研究グループ(水質)

○山下洋正、小森行也、村田里美

本日の話題

下水道および水環境における化学物質の
評価・管理に関する

1. PRTR制度の活用

2. WETの活用

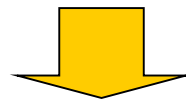
1. PRTR制度の活用

下水処理におけるPRTR制度による化学物質管理の現状

PRTR(Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届出制度)とは、有害性のある多種多様な化学物質が、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所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

対象化学物質 / 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) 第2条 (定義)

人の健康や生態系に有害なおそれがあるなどの性状を有するもので、環境中にどれくらい存在しているかによって「**第一種指定化学物質**」と「**第二種指定化学物質**」の2つに区分されている。このうち**PRTR制度**の対象となるのは、「**第一種指定化学物質**」の**462物質**



下水処理場

排出量及び移動量の把握 / 化管法施行規則 (第4条)

二、下水道終末処理施設が設置されている事業所にあつては、下水道法第21条第1項の規定に基づく**水質検査**の対象となる**第一種指定化学物質**の当該施設からの排出量 ⇒ **31物質**

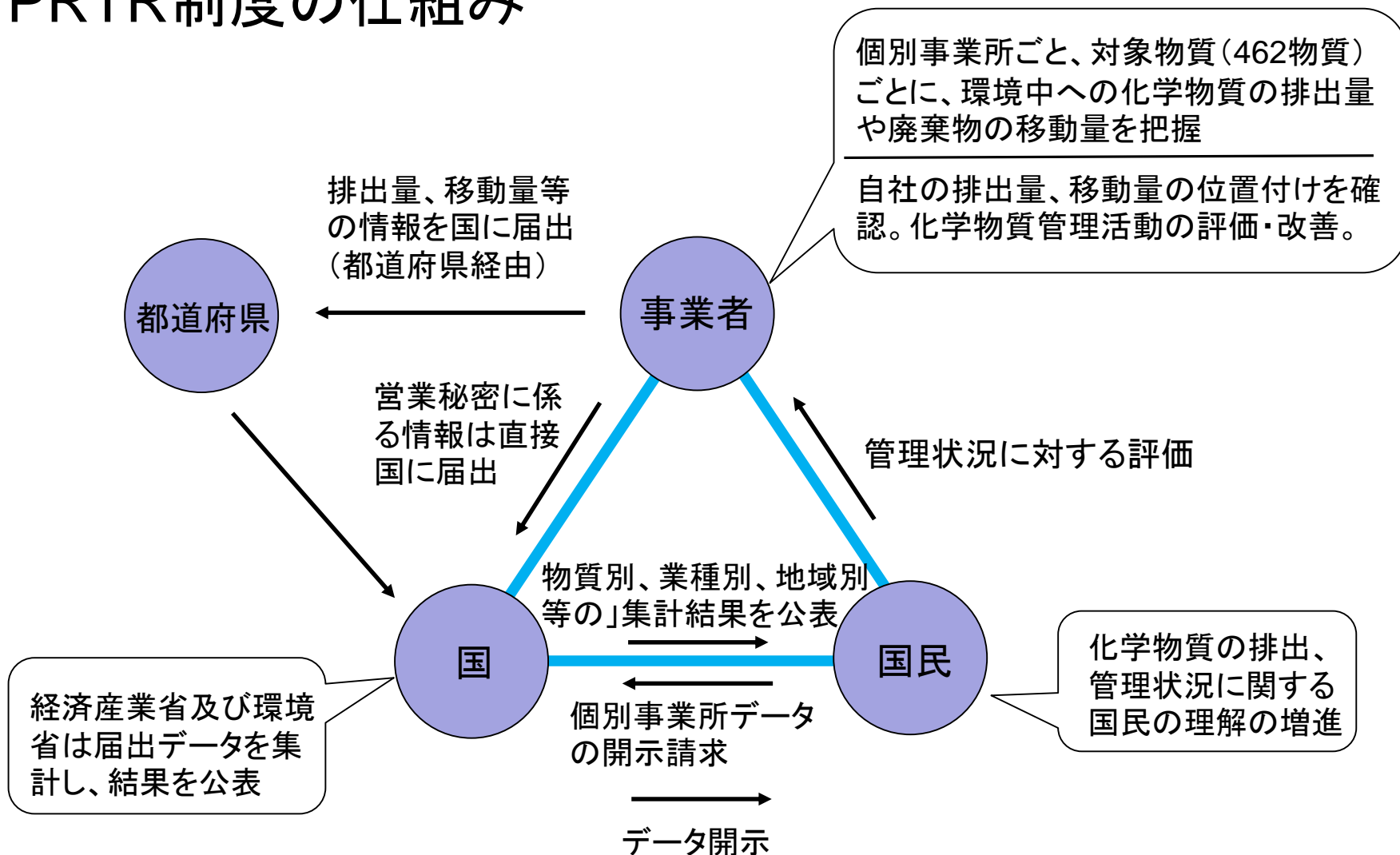
下水道におけるPRTR対象化学物質の排出量及び移動量の把握

下水道法第21条第1項の規定に基づく水質検査対象物質(34種)

()の数値はPRTR番号

1. カドミウム及びその化合物 (75)
2. シアン化合物 (144)
3. 有機燐化合物【EPN】(48)
4. 鉛及びその化合物 (304&305)
5. 六価クロム化合物 (88)
6. 砒素及びその化合物 (332)
7. 水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物 (237)
8. ~~アルキル水銀化合物~~
9. ポリ塩化ビフェニル (406)
10. トリクロロエチレン (281)
11. テトラクロロエチレン (262)
12. ジクロロメタン (186)
13. 四塩化炭素 (149)
14. 1,2-ジクロロエタン (157)
15. 1,1-ジクロロエチレン (158)
16. シス-1,2-ジクロロエチレン (159)
17. 1,1,1-トリクロロエタン (279)
18. 1,1,2-トリクロロエタン (280)
19. 1,3-ジクロロプロペン (179)
20. チウラム (268)
21. シマジン (113)
22. チオベンカルブ (147)
23. ベンゼン (400)
24. セレン及びその化合物 (242)
25. ほう素及びその化合物 (405)
26. ふっ素及びその化合物 (374)
27. 1,4-ジオキサン (150)
28. ~~フェノール類~~
29. 銅及びその化合物 (272)
30. 亜鉛及びその化合物 (1)
31. ~~鉄及びその化合物(溶解性)~~
32. マンガン及びその化合物(溶解性) (412)
33. クロム及びその化合物 (87)
34. ダイオキシン類 (243)

PRTR制度の仕組み



化管法の公布と下水道におけるガイドライン等

【平成11年7月 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)公布】

■平成13年5月、「下水道における化学物質リスク管理の手引き(案)」
(社)日本下水道協会

■平成15年5月、「下水道における化学物質リスク管理の基本的考え方(案)」
策定 (化学物質リスク管理検討委員会)

■下水道における化学物質排出量の把握と化学物質管理計画の策定等に関するガイドライン(案)-平成17年8月- (国交省・下水道部)

【平成20年11月 化管法施行令の改正】

■下水道における化学物質排出量の把握と化学物質管理計画の策定等に関するガイドライン(案)-平成23年度版- (国交省・下水道部)

下水道における化学物質排出量の把握と化学物質管理計画の策定等に関するガイドライン(案)

—下水道事業者による化学物質リスク管理とPRTRデータの活用—

平成17年8月、国土交通省都市・地域整備局下水道部

平成20年11月化管法施行令、平成22年4月施行規則改正のポイント

1) 指定化学物質の対象の拡大

第1種指定化学物質: 354物質 ⇒ 462物質

2) 業種の追加

医療業

3) 届出事項の追加

事業所が「下水道への移動」の届出を行う際には、「移動先の下水道終末処理施設の名称」の記載が必要となった。

4) その他

平成19年度PRTRデータ(平成21年2月)から下水処理施設に係る対象化学物質別の届出外排出量推計結果が公表されるようになった。

改正



下水道における化学物質排出量の把握と化学物質管理計画の策定等に関するガイドライン(案)

—下水道事業者による化学物質リスク管理とPRTRデータの活用—

—平成23年度版— 国土交通省都市・地域整備局下水道部

<http://www.mlit.go.jp/common/000149571.pdf> (令和元年9月24日確認)

下水処理場におけるPRTR制度対象物質の挙動調査

目 的

PRTR制度対象物質のうち下水道法の規定に基づく水質検査対象物質、ダイオキシン類以外で下水道への排出量が多い又は排出割合の高い物質について、既存の分析方法を参考に下水及び汚泥試料のPRTR制度対象物質(13物質)の測定を行い、下水処理プロセスにおける挙動を明らかにする

＝調査対象物質の選定＝
H17PRTRデータから

下水道への移動量が多い物質(10トン/年以上)

下水道への移動割合が高い物質(5%以上)



28物質を選定



分析方法の検討
(添加回収率)
(分析再現性)



添加回収率が
60～110%の
13物質



下水水処理プロセスでの
実態把握

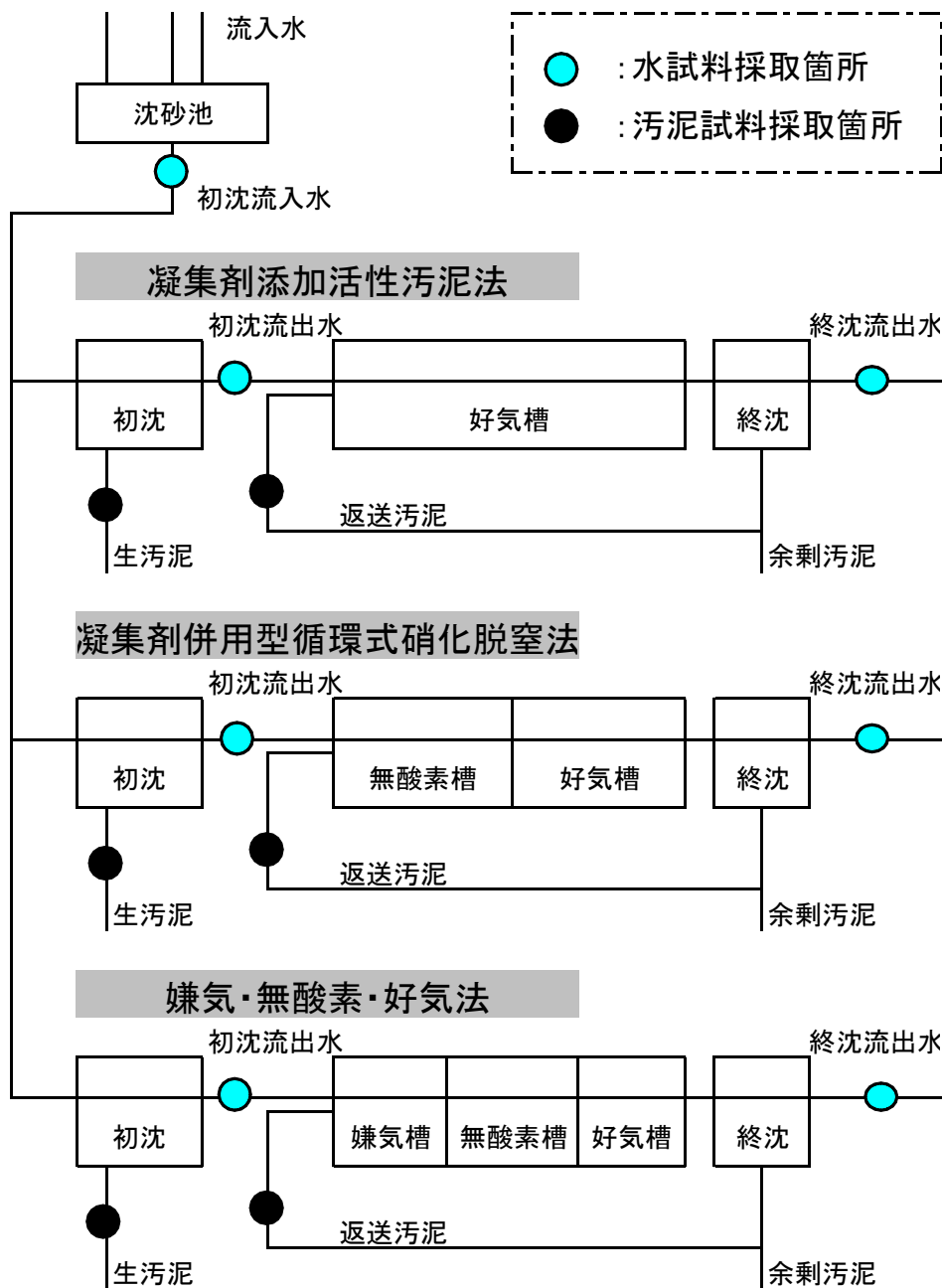
調査対象物質

下水道への排出量が多い又は排出割合の高い物質から選定(13物質)

物質番号	物質名称	下水道への排出量 (kg/年)	下水道への排出割合 (%)	用途等 (または意図しない生成)
28	イソプレン	8,670	10.4	ゴム原料、医薬品原料、香料原料等
42	エチレンオキシド	38,500	11.4	殺虫・殺菌剤、界面活性剤原料等
47	エチレンジアミン四酢酸	24,300	15.9	化粧品添加剤、プラスチック添加剤等
56	1,2-エポキシプロパン	86,000	21.9	医薬品原料、顔料原料、殺菌剤等
63	キシレン	22,000	0.0	医薬品原料、自動車排ガス等
113	1,4-ジオキサン	15,100	0.3	洗剤、洗浄剤
134	1,3-ジクロロ-2-プロパノール	19,000	32.5	有機薬品原料、重合触媒等
139	o-ジクロロベンゼン	10,500	0.7	殺虫・殺菌剤、冷媒等
227	トルエン	142,000	0.1	染料原料、顔料原料、自動車排ガス等
232	ニッケル化合物	26,700	0.7	触媒、メッキ剤、電池、石灰飛灰等
243	バリウム及びその水溶性化合物	40,300	5.0	顔料、農薬添加剤、ガラス材料等
266	フェノール	21,600	0.6	染料原料、農薬原料、塗料等
310	ホルムアルデヒド	69,100	3.7	医療用・漁業用殺菌剤、自動車排ガス等

H17PRTRデータで下水道への移動量が多い物質(10トン/年以上)、移動割合が多い物質(5%以上)

下水処理場におけるPRTR制度対象物質の挙動調査



試料採取:
平成21年3月4日(スポット採取)

平成21年3月、4月の水質データ

	沈砂池 流出水	終沈流出水		
		凝集剤添加 活性汚泥法	凝集剤併用 型循環式 硝化脱窒法	嫌気・無酸 素・好気法
pH (-)	7.5-7.6	6.5-6.7	6.6-6.7	6.7-6.9
SS (mg/L)	136-170	1.0-6.6	<1.0-1.6	<1.0-1.8
BOD (mg/L)	146-190	0.6-2.3	0.9-1.3	0.8-2.2
COD (mg/L)	77-87	4.8-7.0	6.0-6.8	6.2-7.0
T-N (mg/L)	24-28	9.9-11	5.4-6.7	4.8-7.0
T-P (mg/L)	3.1-3.6	0.03-0.20	0.16-0.22	0.07-0.12

調査対象13物質中、イソプレン、1,2-エポキシプロパン、o-ジクロロベンゼンの3物質は全ての試料で検出下限値以下であった。また、キシレンは、初沈流出水から0.6~1.1 μg/Lで検出されたが、その濃度は検出下限値付近であり要監視項目の指針値(0.4mg/L以下)を大きく下回っていた。これら4物質を除く9物質の分析結果を次頁に示す。

下水処理場のPRTR対象物質 挙動調査のまとめと今後の課題

1) 沈砂池流出水から比較的高濃度で検出されたエチレンジアミン四酢酸(EDTA)は、各処理プロセスにおいて水系から除去されなかった

2) フェノールは、初沈での大きな減少はみられなかったが、生物処理により大きく減少した

3) エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トルエン、フェノール、ホルムアルデヒドの4物質について処理水への排出係数を試算

・エチレンジアミン四酢酸	1.06~1.13	(0.43 ~ 2.00) *
・トルエン	0.08以下	(0.00 ~ 0.28) *
・フェノール	0.001~0.002	(0.14 ~ 0.50) *
・ホルムアルデヒド	0.07~0.93	(0.00 ~ 9.69) *

* 既報告値

調査の継続によりデータ精度を高めるとともに他の物質についても調査が必要

下水道における水生生物保全の要監視項目調査

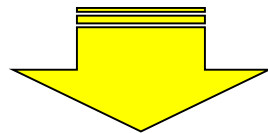
■水生生物保全の要監視項目(6物質)が設定

(クロロホルム、フェノール、ホルムアルデヒド、4-t-オクチルフェノール、アニリン、2,4-ジクロロフェノール)

■公共用水域における検出状況等からみて、現時点では直ちに環境基準項目とはせず、引き続き環境中の検出状況等に関する知見の集積に努めるべき

■今後、環境基準項目への追加が検討される予定

■下水道においては、将来の環境基準化、排水規制化への対応の一つとして下水処理場での挙動及び除去特性把握が必要



- ① 下水試料を対象とした分析方法の検討
- ② 下水処理場における流入実態と除去特性の把握

調査概要

① 分析方法の検討 要監視項目の分析方法

- ✓ 下水試料を対象とした公定法のないフェノール、ホルムアルデヒド、アニリン、2,4-ジクロロフェノールの4物質について、環境試料を対象とした分析法を参考に分析法の検討・開発を実施
- ✓ 検討・開発の方法について定量下限値確認試験、添加回収試験を実施

② 流入実態と除去特性 調査の概要

- ✓ 調査時期：
2018年9月～10月
- ✓ 調査処理場：
現有処理能力1,000～140,000m³/dの下水処理場(10ヶ所)
- ✓ 調査処理場の処理方式：
標準活性汚泥法(4ヶ所)、OD法(3ヶ所)、嫌気好気ろ床法(3ヶ所)
- ✓ 採取試料：
流入下水、二次処理水

①分析方法の検討

下水試料を対象とした分析方法の各物質の定量下限値は指針値の1/10以下、また、二次処理水のろ液、流入下水のろ液、SSからの各物質の回収率は93~105%であり、下水試料の分析に適用可能であることを確認した。

②流入実態と除去特性

小規模処理場特有の処理方式を含む10ヶ所の小規模処理場における水生生物保全に係る要監視項目6物質の調査を実施。

二次処理水の濃度レベルは、それぞれの指針値に比べクロロホルムは1/10以下、フェノールは1/30以下、ホルムアルデヒドは1/1,000以下、4-t-オクチルフェノールは1/5以下、アニリンは1/80以下、2,4-ジクロロフェノールは1/120以下と低いことが分かった。

流入下水からフェノールが指針値を超える濃度で検出されたが下水処理により90%以上除去されていた。

表 添加回収試験による分析精度確認結果 (回収率(%))

	二次処理水		流入下水	
	ろ液	ろ液	ろ液	SS
フェノール	96	95	95	100
2,4-ジクロロフェノール	102	96	96	98
ホルムアルデヒド	97	93	93	99
アニリン	105	103	103	101

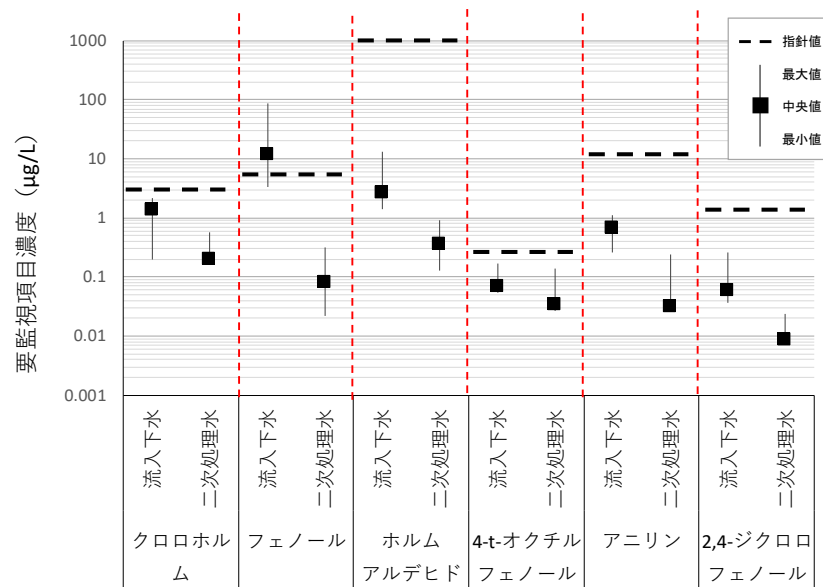


図 小規模下水処理場における要監視項目調査結果

PRTR届出外排出量の推計の高度化の取り組み

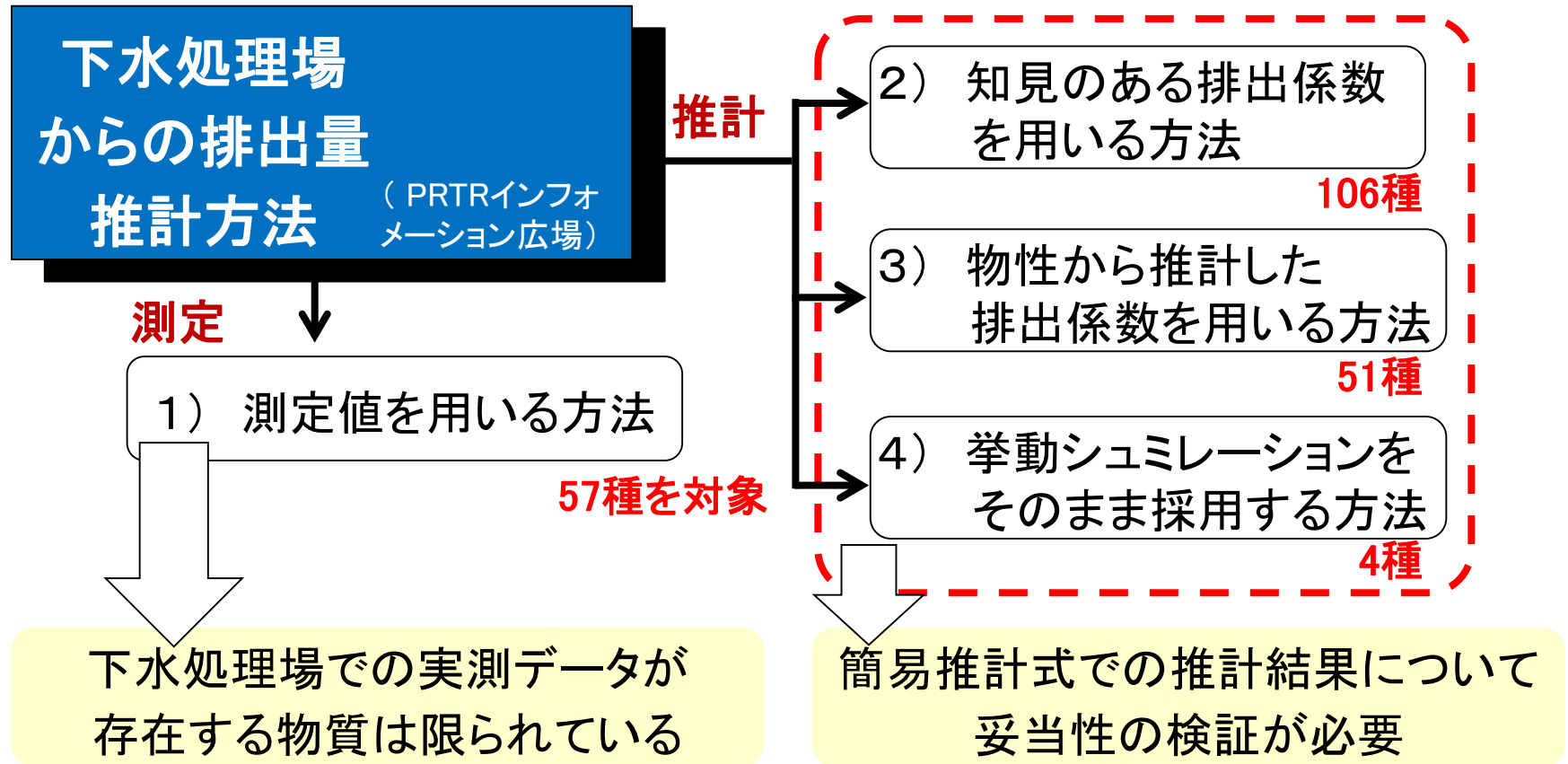
背景(届出外排出量の推計)

2016年度の届出外排出量の推計結果

(環境省HP: PRTRインフォメーション広場)

- 全462種のPRTR対象物質のうち、下水道で推計値の算出が試行された物質(218物質)、推計値が得られている物質(176種)は**全体の半数以下**

『環境研究総合推進費 SII-4: ライフサイクル全体での化学物質管理に資するPRTRデータの活用方策に関する研究』
「サブ1-2: 排出量への寄与が大きい業種における排出量推定手法の高度化」(R1-R3年度)より



調査概要

実処理場における実測データの収集と簡易推計データとの比較

採水試料: 流入下水、生物処理前後、放流水

Step1

分析対象物質の選定、分析法の整備

Step2

推定流入量が多い物質、物性、検出事例等の条件で有機化合物10-20物質からスタート

調査対象処理場の選定、調査の実施

Step3

分析結果の整理、解析

Step4

次の課題物質の検討、再調査



微量水質分析のための装置を所有・運転



簡易推計データとの比較

推計誤差の大きい物質を抽出

2. WETの活用

WET (Whole Effluent Toxicity) 試験とは？

- ・現在日常生活、産業活動で使用される化学物質の増加・多様化
→日本化審法: 3万、米国TSCA: 8~9万、欧州REACH: 10万
- ・環境中の化学物質の影響を評価する際、機器分析だと限界がある
→複合影響は測定が難しい



特に下水は何が入っているかわからないブラックボックス

生物応答 (WET) を用いた試験が有力 (複合影響も判定できる)



ムレミカヅキモ



ミジンコ



ゼブラフィッシュ



ヒメダカ

判定基準: 生き死に、繁殖率 → 単純でわかりやすい

環境省  現在自主的取組となっている (H31. 3)

WETの実験方法と評価法

ニセネコゼミジンコ 

・・・生まれたばかりの仔が生存して親になった後、
産む仔の数と生存率(8日間)

ゼブラフィッシュ 

・・・全体の何%の卵が孵化するかどうか、
また孵化した後の全体の何%の稚魚
が5日間生きられるか？(8～10日間)

ムレミカツキモ 

・・・3日間培養中に細胞数がどのくらい増えるのか

* 生物種によって影響を受けやすい化学物質が異なる

ミジンコを用いたWET試験



ニセネコゼミジンコ
(*Ceriodaphnia dubia*)

- ・北米やヨーロッパの寒い場所に生息する
- ・大きさ親: 1~1.5mm、仔0.5mm程度
- ・国立環境研究所から入手

殺虫剤や金属(特にニッケル)に感受性が高い

例) ニセネコゼミジンコを用いたニッケル(Ni)の影響評価



- 平成14年に水生生物保全に係る環境基項目の検討物質にニッケルが選定される。
- 環境基準及び要監視項目への追加に向けた検討を行っている。



ニッケルはステンレス鋼、めっき、電池材料として利用される

産業排水等に含まれるニッケルが下水処理場に流入する可能性

ニセネコゼミジンコを用いた
下水処理水のNiの影響評価



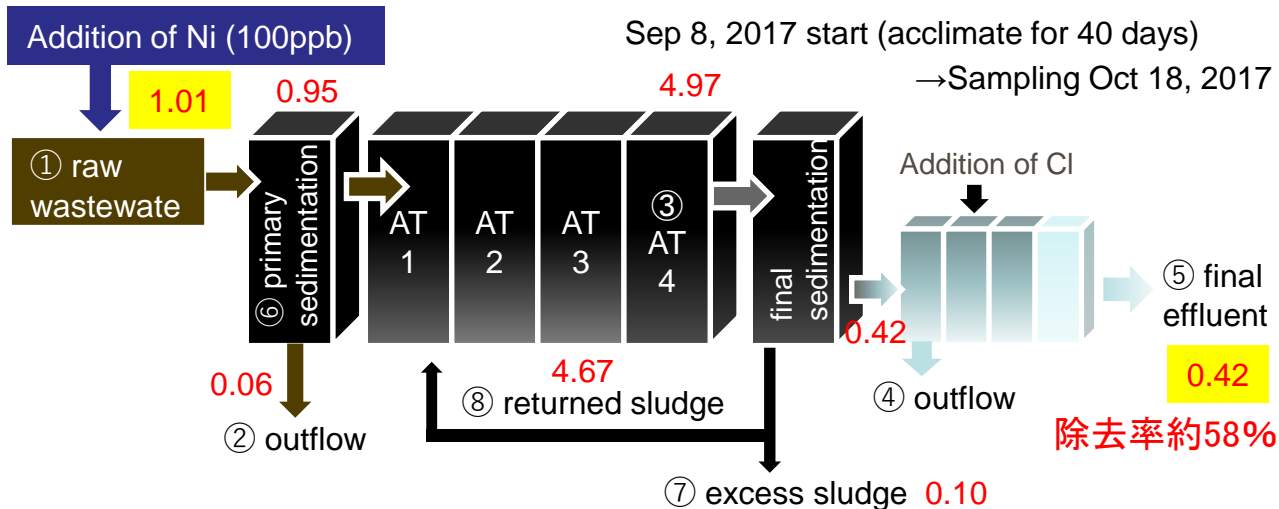
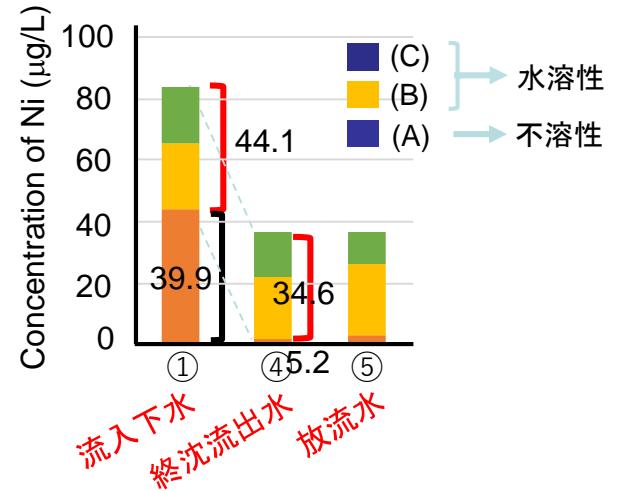
流入下水にNiを添加して人工的なNi汚染処理水を作った



NiCl₂



添加したNiは、終沈流出水で
42%残存する



ニセネコゼミジンコを用いた影響評価*

* 生物応答を利用した水環境管理手法に関する検討会報告書、H27.11



ニセネコゼミジンコ
(*Ceriodaphnia dubia*)

- ・餌: YCT(酵母etc.) + ムレミカツキモ + クロレラ
- ・飼育水: エビアン + ボルビック

実体顕微鏡で見ながら



1カップに一匹の仔虫を入れる



0% (Control)
5%
10%
20%
40%
排水濃度



それぞれニセネコゼミジンコの仔を入れ
25°Cで8日間培養(各濃度n=10)

- ・ 親の生死
- ・ 正常に仔を生んで増殖できるか(8日間で何匹生むのか?)

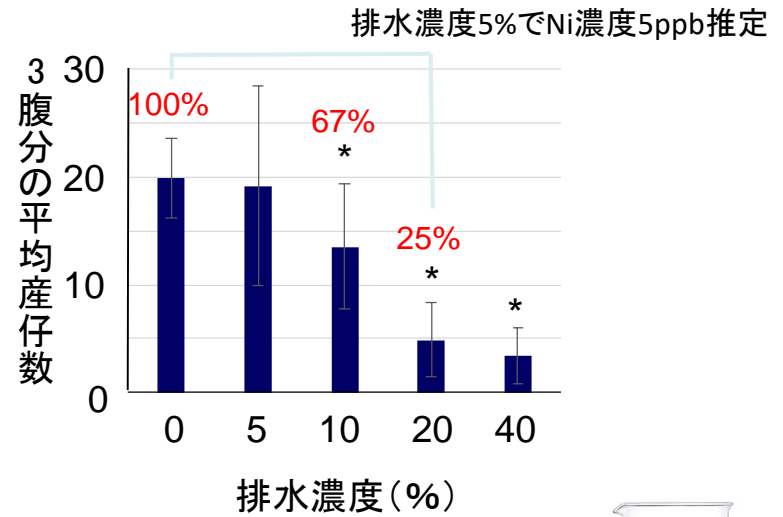
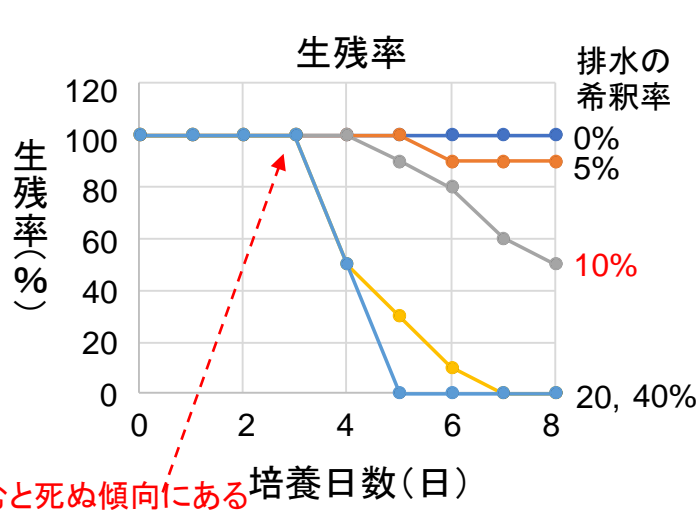
飼育条件

暴露方式	半止水式
試験温度	25±1°C
DO	60%以上
pH	6.5-8.5
硬度	60-100 mg CaCO ₃ /L
照明	明期16h—暗期8h
給仕量	YCT 50μl, 藻類0.02-0.05 mgC
観察	3腹分の産仔数

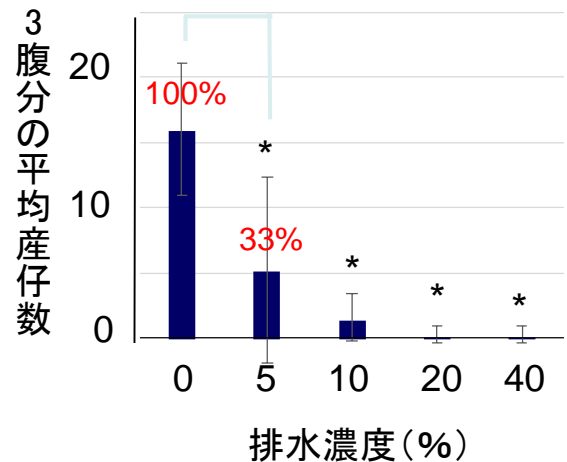
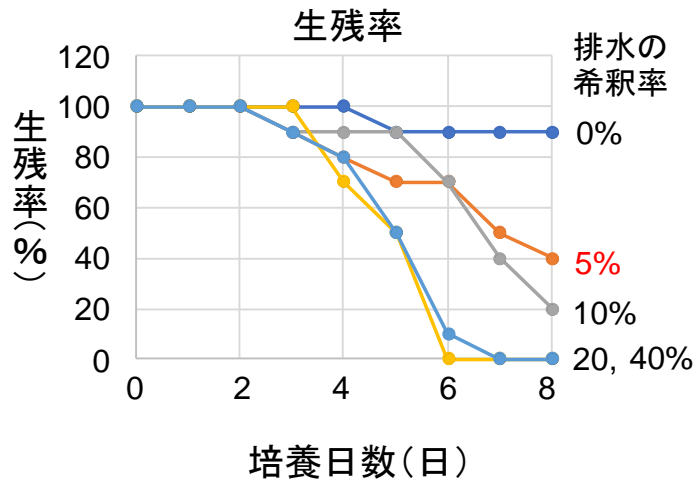


ニセネコゼミジンの平均産仔数、生残率ともに流入下水より終沈流出水の方が影響が大きい??

流入下水

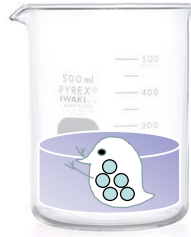


終沈流出水



Q. なぜ流入下水より終沈流出水でニセネコゼミジンの影響が大きいのか？

終沈流出水でNiの影響が強い原因は??



仮説

- ① Niの存在形態の影響・・・Labile態(イオン態)Niが流入下水より終沈流出水で高い？
- ② Ni以外の金属の影響・・・排水中に含まれるNi以外の金属が影響している？
- ③ 有機物(エサ)の量・・・流入下水ではエサになる有機物が多いため生育が良い？



原因の解明

Labile態(イオン態)Niの濃度

仮説: ① Labile態のNi濃度がニセネコゼミジンコに影響を与えている?

流入下水は終沈流出水よりもDOC濃度(溶存有機炭素濃度)が高い



生物に影響を与えるイオン態の金属は有機物と結合して有機錯体を形成する



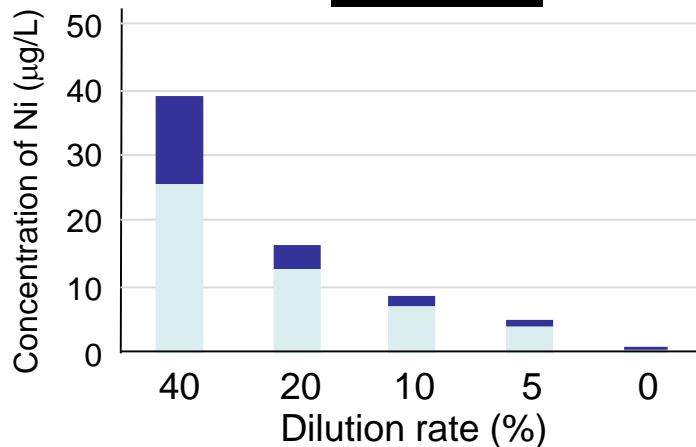
流入下水は終沈流出水よりLabile態のNi濃度濃度が低い?

Q. 流入下水より終沈流出水でLabile態Ni濃度が高いのか?

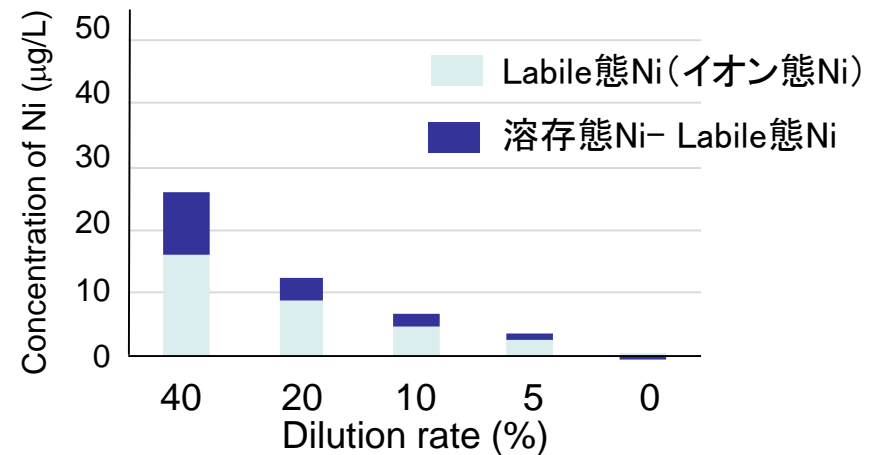


A. ニセネコゼミジンコに影響が見られた終沈流出水の方がNi濃度が低い

流入下水



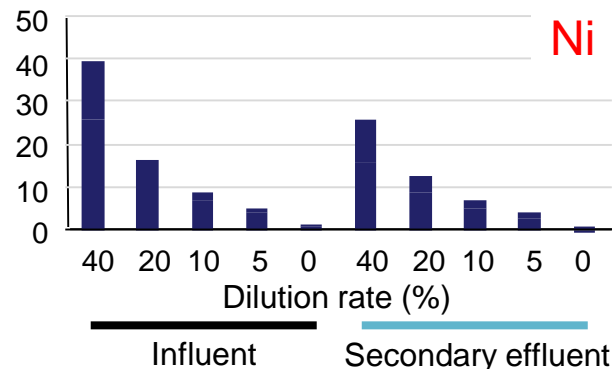
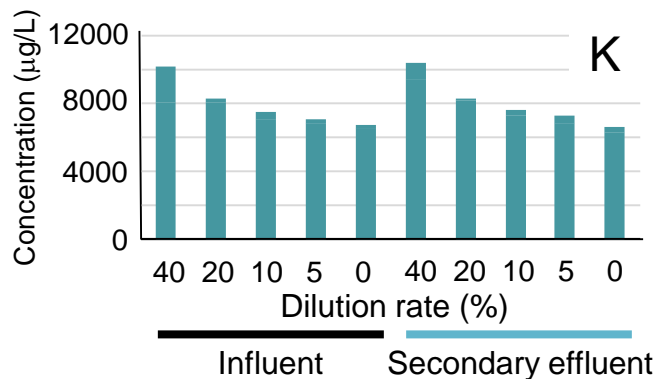
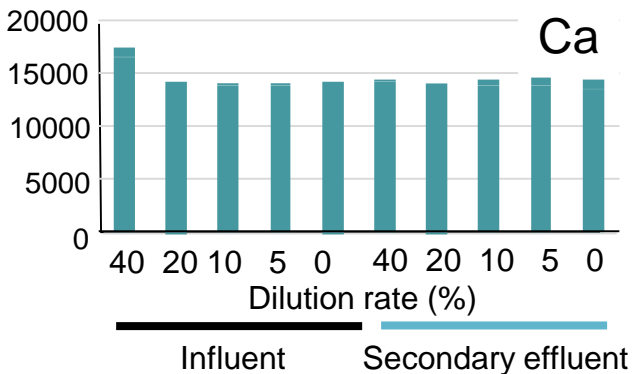
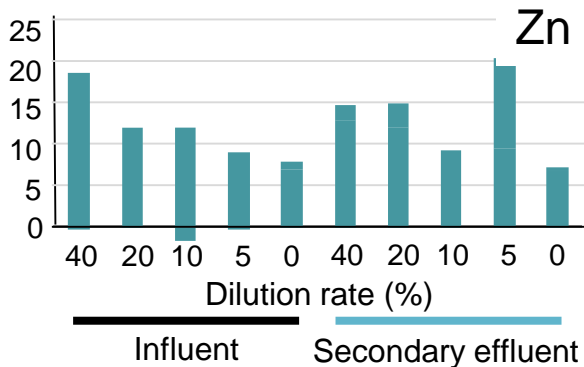
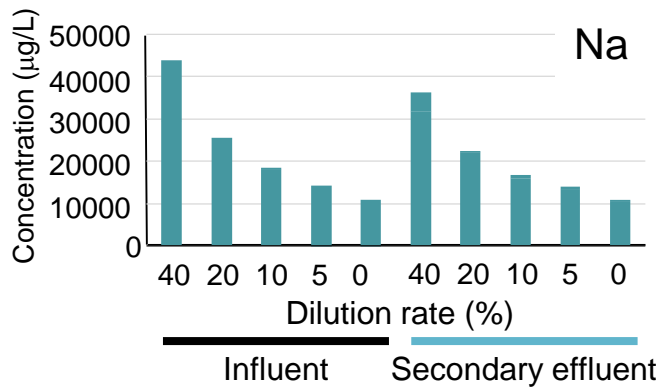
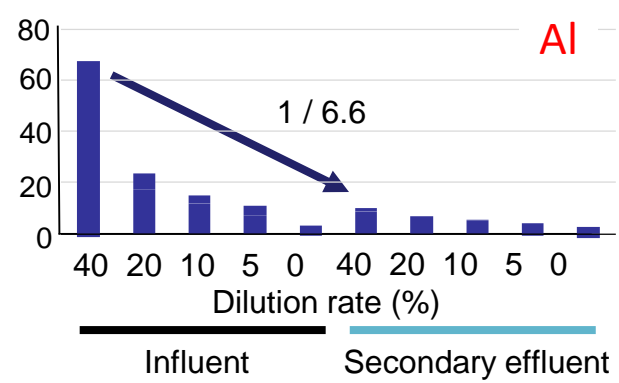
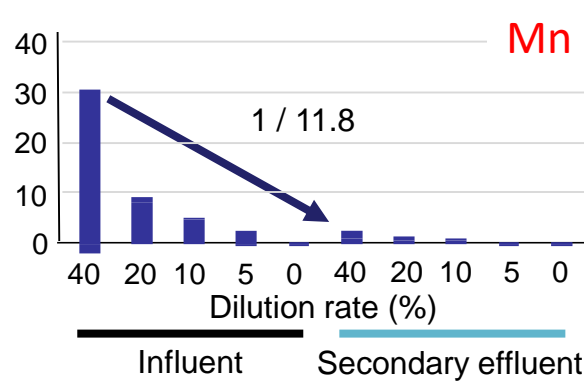
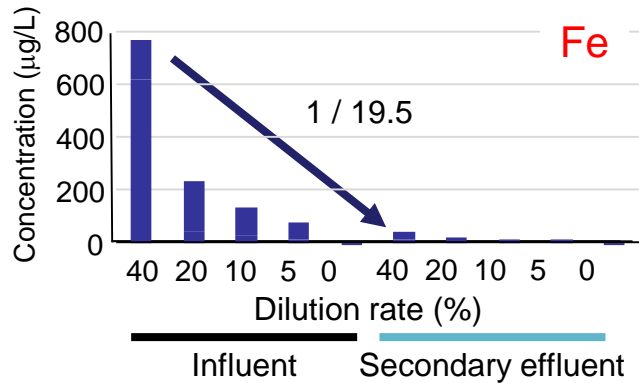
終沈流出水



流入下水と終沈流出水の影響の大きさの違いは、Labile態Ni濃度で説明することが難しい。

排水中の各金属濃度(溶存態)

仮説② Ni以外の金属の影響(1)



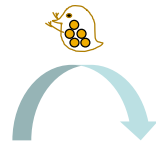
終沈流出水より
流入下水で特に
Fe, Mn, Al濃度が高い

ニセネコゼミジンコを用いた金属の影響評価

Materials and methods



ニセネコゼミジンコ*
(*Ceriodaphnia dubia*)



実体顕微鏡で見ながら



1カップに一匹の仔虫を入れる



各金属の添加濃度

(流入下水20%中に含まれる濃度を想定)

①Niのみ、②Ni+Fe、③Ni+Al、④Ni+Mn

Ni	Fe	Al
0	200	20
5	200	20
7.5	200	
10	200	

15 ml

それぞれのカップにニセネコゼミジンコの仔を入れ、3腹生むまで飼育する(各濃度n=10)



検討項目

- ・ 生残率
- ・ 3腹分の平均産仔数



飼育条件**

暴露方式	半止水式
試験温度	25±1°C
DO	60%以上
pH	6.5-8.5
硬度	60-100 mg CaCO ₃ /L
照明	明期16h—暗期8h
給仕量	YCT 50μl, 藻類0.02-0.05 mgC
観察	3腹分の産仔数



- ・ 餌: YCT(酵母etc.) + クロレラ
- ・ 飼育水: エビアン + ボルビック

* 国環研から入手

** 生物応答を利用した水環境管理手法に関する検討会報告書、H27.11

Q. FeがNi存在下のミジンコの生残・産仔に影響するか？

仮説② Ni以外の金属の影響(2)

Fe200ppb (流入下水20%中に含まれる濃度を想定)でNiの影響を検討

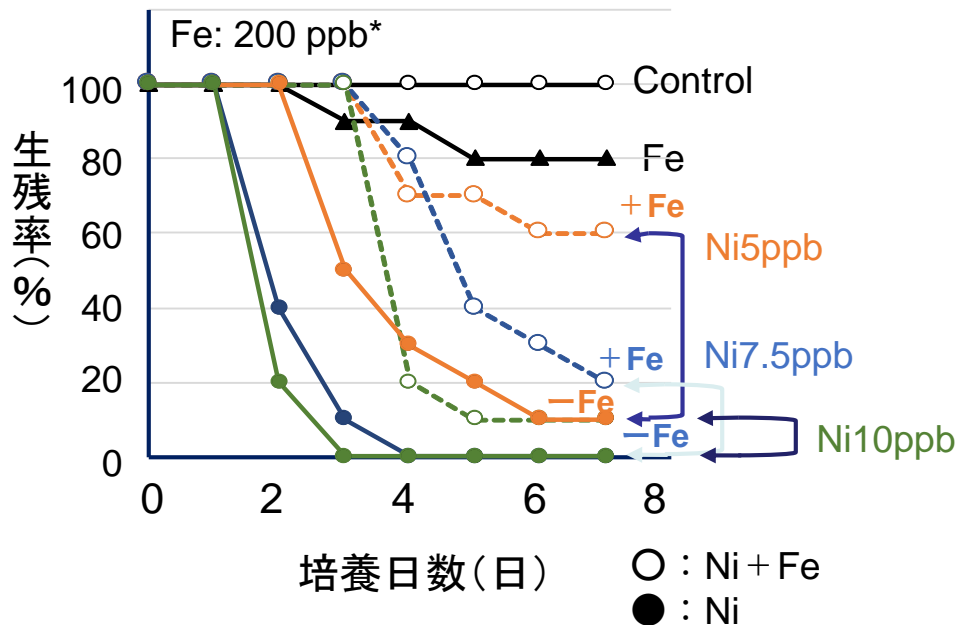


図1 Fe存在下におけるミジンコのNiに対する生存率

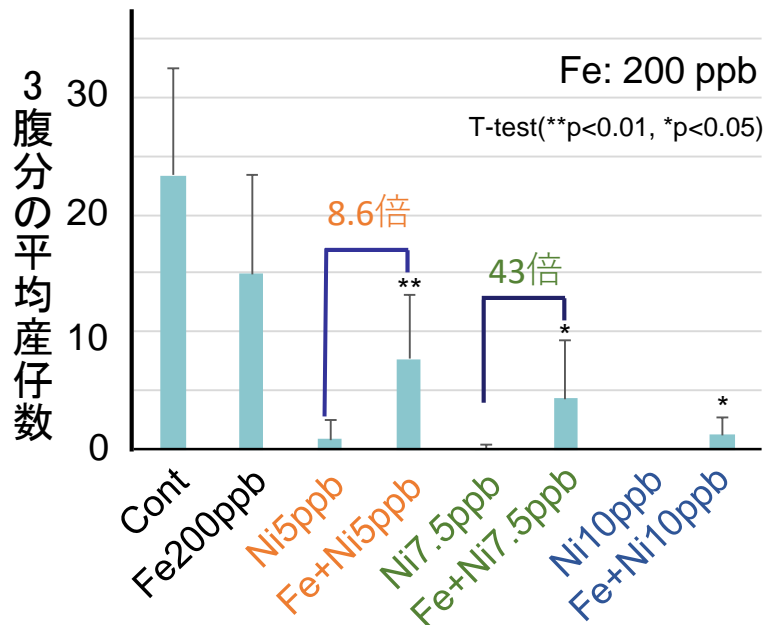


図2 Fe存在下におけるミジンコのNiに対する産仔数

生残数と産仔数ともにFe (200ppb) 存在下でNiの影響が軽減されることが推察される。

*FeCl₃ · 6H₂O



Feの濃度とミジンコの生残・産仔の関係

仮説② Ni以外の金属の影響(3)

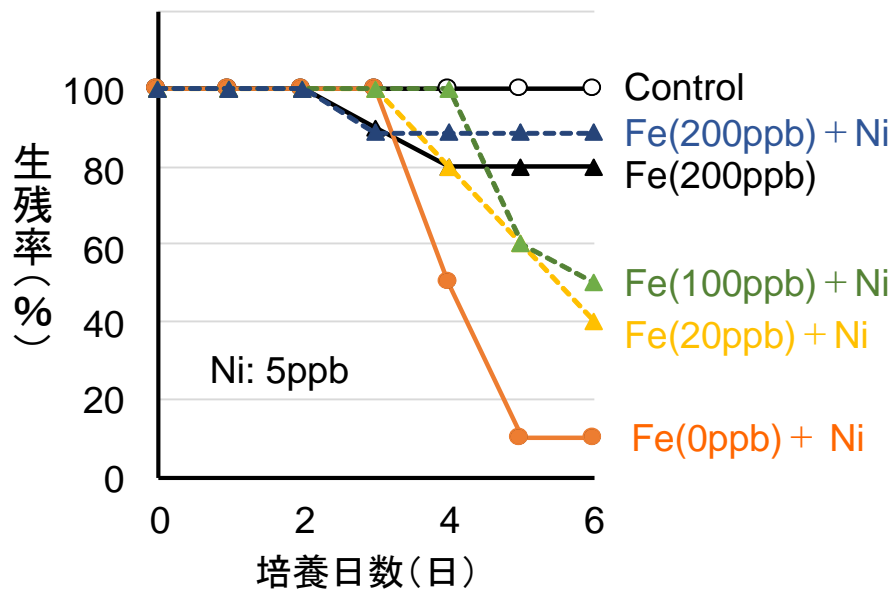


図1 Fe濃度とミジンコのNiに対する生存率の関係

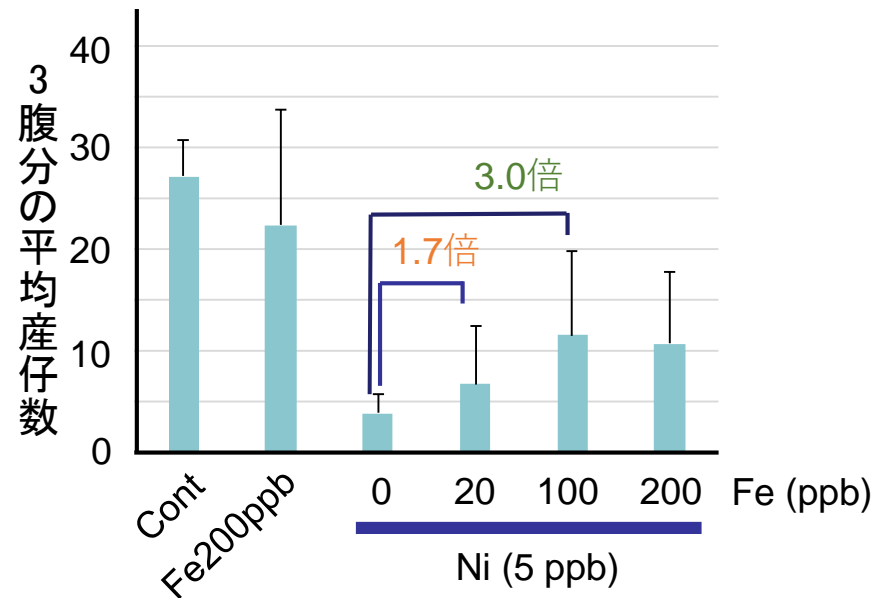


図2 Fe濃度とミジンコのNiに対する産仔数の関係

Feの濃度に比例して生残数と産仔数ともにNiの影響が軽減されることが推察される。

Feが下水処理水中のNiの影響に関与する可能性が高い。



Q. AlとMnがNi存在下のミジンコの生残・産仔に影響する？

仮説② Ni以外の金属の影響(4)

Al*(20ppb)とMn**(10ppb)(流入下水20%中に含まれる濃度を想定)存在下でNiの影響を検討

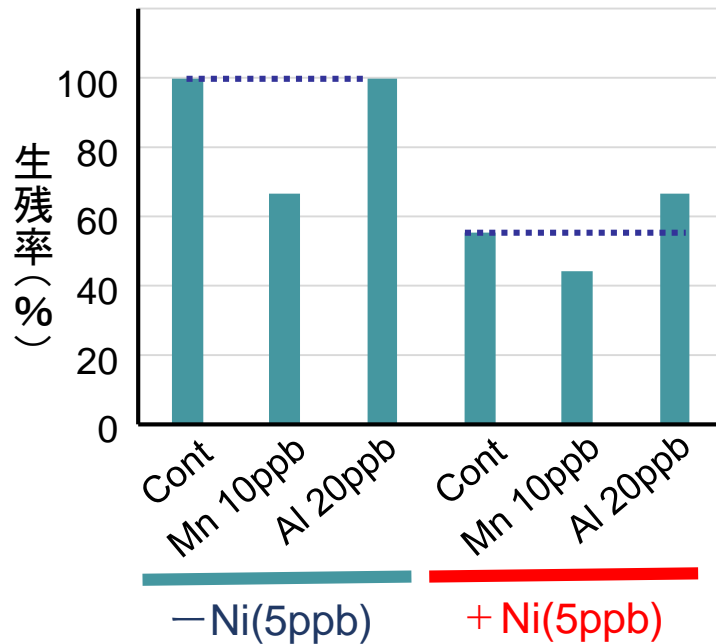


図3 Mn, Al存在下におけるミジンコのNiに対する生存率

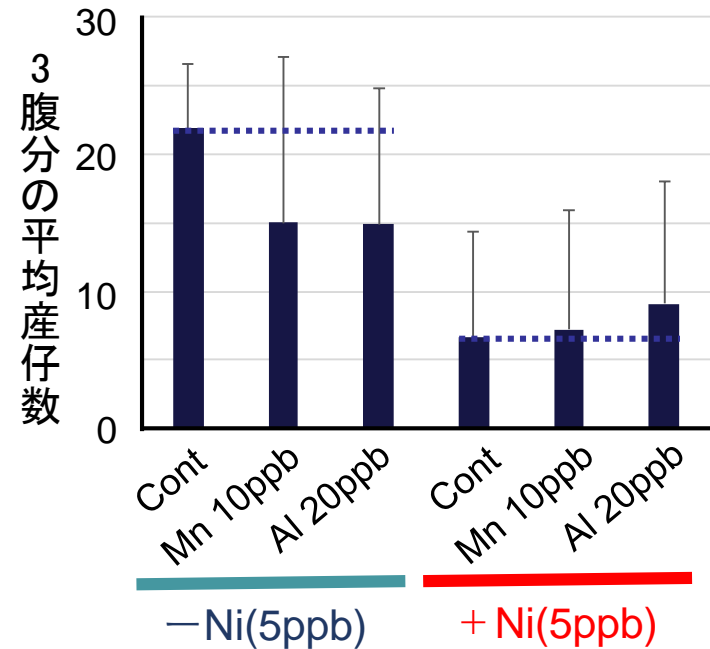


図4 Mn, Al存在下におけるミジンコのNiに対する産仔数

生残数と産仔数ともにMn(10ppb), Al(20ppb)存在下でNiの影響はほとんど変わらない。

* $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
** $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



*そもそも濃度は低い。→Mn, Alは排水中のNiの影響に関与していない可能性が高い。

仮説③ 下水中の有機物(エサ)がミジンコの生残・産仔に影響を与えるのか？

有機物含量と生残数 & 産仔数の検討

①流入下水 > ③終沈流出水 > ②流入下水をフィルター濾過



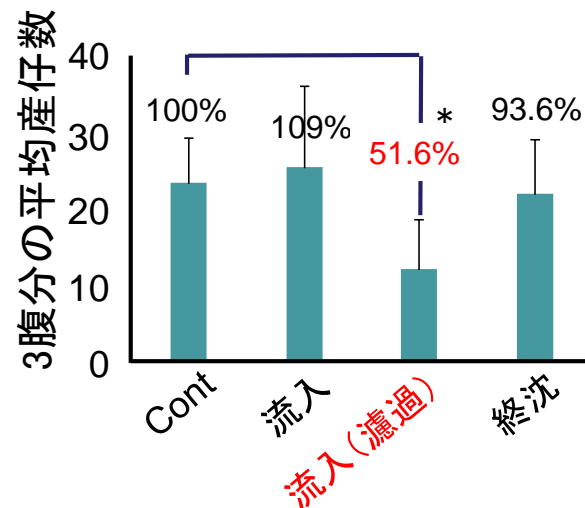
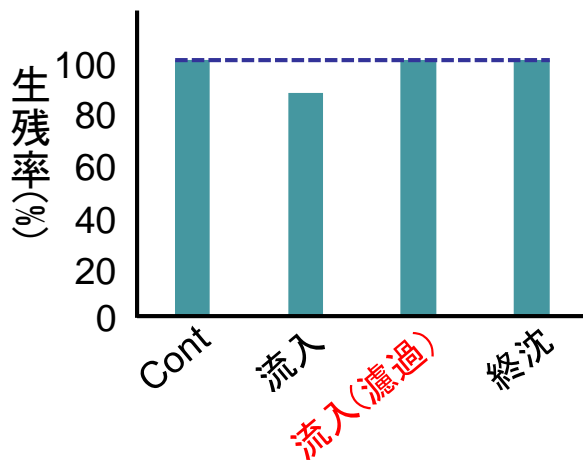
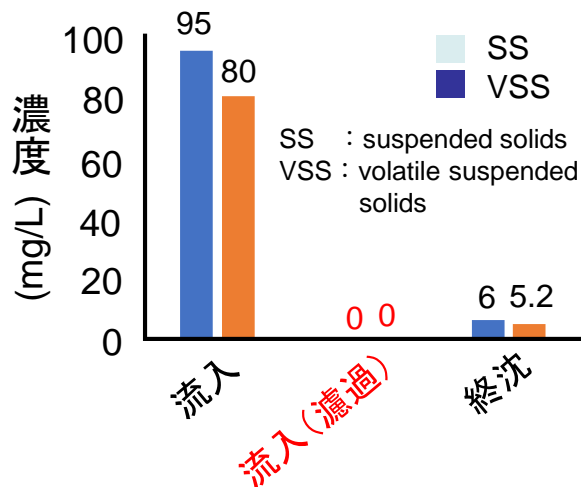
* 濾過: 0.45μmのフィルター濾過

ニセネコゼミジンコの試験(各排水は20%添加)

* 排水は2018, 10, 16採取

* 2017, 10, 18に行った排水へのNi添加実験では流入のSS、VSS量が多かった。

	SS	VSS
終沈	1	2



餌になるSS, VSS量が流入で最も多く、濾過すると0になる。

餌になるSS, VSS量で生残数にはあまり影響しない。

餌になるSS, VSS量が少ないと仔を生む数が減少する。

下水サンプルでWET試験をする際はSS、VSSも餌になる。
→Niの影響(産仔数)に関与する可能性が考えられる。

* 下水サンプルのWET評価は餌と毒性物質のバランスに影響される可能性あり。



WETの活用のまとめ

ニセネコゼミジンは産仔数、生残数ともに流入下水より終沈流出水の方がNiに対する影響が大きいのは



○Feが共存すると、Niの影響が軽減される可能性が考えられる（生残数、産仔数）。

○餌となるSSやVSSが多く含まれていると、仔を多く生むので、Niの影響が軽減されているように見える（産仔数）。



流入下水中にFeとSS、VSSが多いことが関与すると推察される。

このように、実際の下水道や水環境における複合的な影響を把握する手段として、WETを活用可能。

