

論文

アカヒレを用いた工場排水(無機系排水)の濃縮毒性試験について

島田武憲
(水質環境部)

Toxicity Tests of Concentrated Industrial Waste Water (Inorganic Drainage) to *tanichthys albonubes*

Takenori SHIMADA
(Water Quality Division)

Summary

In order to clarify fish toxicity at 32 industrial effluents of inorganic drainage in Kanagawa Prefecture, the concentrated toxicity test was carried out by freezeconcentrated method to the test fish (*tanichthys albonubes*).

The results were as follows;

- (1) The 48hr-LC₅₀ for the 9 factories were < 100%. The level of toxicity was considered to be harmful to fish.
- (2) The 48hr-LC₅₀ for the 2 factories were < 1000%. The level of toxicity was considered to be harmless to fish.
- (3) 4 industrial effluents detected Cu,CN. The value was satisfied with Water Standard of Water Pollution Control Law. However, the fish toxicity of 4 industrial effluents was high.
- (4) The 48hr-LC₅₀ for 19 industrial effluents were < 400%, which was account for 60% of all test factory. It was necessary to investigate for waste water treatment methods and contents of final drainage.

The contents of toxicants are clarified in future study.

1. まえがき

これまで、神奈川県内の河川を対象として毒性試験、毒性解析試験を実施し、魚類から見た河川環境の評価及び魚毒性原因物質を明らかにしてきた。¹⁾²⁾³⁾

そこで、本研究は河川の汚濁の原因及び魚死亡事故の原因の一つと思われる工場排水を対象としてアカヒレを用いて凍結濃縮毒性試験を実施し知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 調査対象工場

神奈川県内の無機系排水を主に排出している工場32社について実施した。その対象工場の概要を表1に示した。

表1 調査対象工場

工場番号	業種	処理方法
1	窯業・土石製品製造業	中和、凝集沈殿、浮上分離
2	窯業・土石製品製造業	中和、凝集沈殿
3	窯業・土石製品製造業	簡易沈殿分離
4	輸送用機械器具製造業	中和、凝集沈殿
5	輸送用機械器具製造業	凝集沈殿
6	輸送用機械器具製造業	油水分離
7	非鉄金属製造業	中和、凝集沈殿
8	非鉄金属製造業	中和、凝集沈殿
9	非鉄金属製造業	酸化、還元、凝集浮上
10	非鉄金属製造業	中和、凝集沈殿
11	電気機械器具製造業	凝集沈殿
12	電気機械器具製造業	中和、凝集沈殿
13	電気機械器具製造業	中和、凝集沈殿
14	電気機械器具製造業	中和、凝集沈殿
15	電気機械器具製造業	中和、凝集沈殿
16	電気機械器具製造業	中和、凝集沈殿
17	洗濯業	無処理
18	洗濯業	活性炭
19	洗濯業	活性炭
20	精密機械器具製造業	凝集沈殿
21	金属製品製造業	中和、凝集沈殿
22	金属製品製造業	中和、凝集沈殿
23	金属製品製造業	中和、凝集沈殿
24	金属製品製造業	中和、凝集沈殿
25	金属製品製造業	中和、凝集沈殿
26	金属製品製造業	中和、凝集沈殿
27	化学工業	中和、油水分離
28	化学工業	無処理
29	化学工業	凝集沈殿、活性炭
30	化学工業	中和、凝集沈殿
31	その他の製造業	中和、凝集沈殿、活性汚泥
32	その他の個人サービス業	活性汚泥

2.2 供試水の調製

図1に示した凍結濃縮装置を用い、供試水を調製した。すなわち採取した工場排水1000mlの内約700mlを容量2ℓのナス型フラスコにとり、これをロータリーエバポレーターに取付けて-20~-15℃の冷媒(エタノール)中に浸し、フラスコを110~130rpmで回転させる。約10分ほど経過するとフラスコ内壁に氷の膜が形成され、同時に残りの工場排水はシャーベット状の水になる。そこで、フラスコ内壁に着水した氷が溶けないように注意しながらガラス管を用い、残りの工場排水300mlをフラスコ内部に注いでシャーベット状の水を溶かす。以後、内壁の水が一樣に透明であることを確かめながら凍結を進め、氷の層が厚くなって内部の溶液が50~70mlに濃縮された時点で回転を止め、フラスコを取り外し内部の溶液を100mlのメスシリンダーに移す。更にフラスコ中の氷の内壁を少量の蒸留水で数回洗浄し先の溶液と合わせ、蒸留水で全量を100mlとし、これを供試水とした。この供試水は工場排水の内容物を揮散させずに10倍濃縮したもので、この溶液を濃縮毒性試験における1000%供試水とした。

- A：クーラー
- B：冷媒(エタノール)
- C：河川水
- D：ロータリーエバポレーター

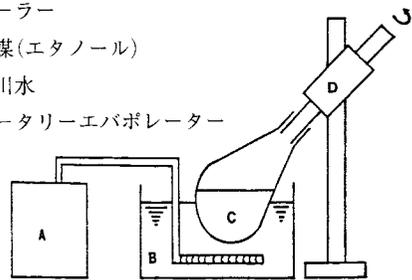


図1 凍結濃縮装置

同様にして工場排水180ml、320ml、及び560mlをそれぞれ100mlに濃縮した溶液を、180%、320%及び560%供試水とし、また、濃縮しない工場排水(原水)を100%供試水とした。

また、濃縮毒性試験において、原水で50%以上の死亡が認められる試料については、希釈法により工場排水10ml、18ml、32ml、56mlをそれぞれ蒸留水で100mlとし、それぞれ10%、18%、32%、56%供試水とした。

なお、濃縮段階は1/4対数分割を用いて決定した。

2.3 供試魚

供試魚は日本エヌ・ユー・エス(株)でふ化した当才魚のアカヒレ (*Tanichthys albonubes*) を入手し、室内の脱塩素水を入れた予備水槽で水温を20-25℃に保ち、1-2週間餌付け馴養し、平均体長1.5cm、平均体重0.05g程度のアカヒレを使用した。更に、供試魚は入手時期が異なるので魚の健康状態の変化が48時間半数致死濃度(以下 LC₅₀という)に影響を及ぼすと考えられるため、供試魚の一部を濃縮毒性試験前に銅を標準毒物として毒性試験を行い、再現性が良好であることを確認し、濃縮毒性試験に供した。

2.4 濃縮毒性試験

希釈法及び凍結濃縮法によって調製した10%、

18%、32%、56%、180%、320%、560%、1000% 供試水及び100% (原水) 供試水100mlをそれぞれ内径12cmのガラスシャーレに入れ、この中に供試魚7尾を収容し、温度を25±1℃に保った恒温槽内で48時間暴露した。その間、経時的に魚の挙動と生死状況を観察し記録した。

2.5 測定項目及び測定方法

水質の測定は、pH、BOD、COD、Cu、Zn、S-Fe、S-Mn、T-Cr、F、Ni、Cd、CN、Pb、Cr⁶⁺、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン及び LC₅₀⁴⁾の18項目について、表2に示した測定方法により、試料採取後すみやかに行った。

表2 測定項目及び測定方法

項目	測定方法
pH	日本工業規格K 0102(以下「規格」という。)12.1に定める方法
BOD	規格21に定める方法
COD	規格17に定める方法
Cu	規格52.2に定める方法
Zn	規格53.2に定める方法
S-Fe	日本工業規格M 0202の3.1.4の(2)及び規格57.2に定める方法
S-Mn	日本工業規格M 0202の3.1.4の(2)及び規格56.2に定める方法
T-Cr	規格65.1に定める方法
F	規格34に定める方法
Ni	規格59に定める方法
Cd	規格55.2に定める方法
CN	規格38.1.2及び38.2に定める方法
Pb	規格54.2に定める方法
Cr ⁶⁺	規格65.2.1に定める方法
トリクロロエチレン	日本工業規格K 0125の5.1に定める方法
テトラクロロエチレン	日本工業規格K 0125の5.1に定める方法
1,1,1-トリクロロエタン	日本工業規格K 0125の5.1に定める方法
LC ₅₀	Doudoroff の作図法

3. 結果及び考察

3.1 各工場の水質分析結果及び濃縮毒性試験結果

各工場の水質分析結果及び濃縮毒性試験結果を表3に示した。

表3 水質分析結果及び濃縮毒性試験結果

工場番号	排水量	pH	BOD	COD	Cu	Zn	Fe	Mn	T-Cr	F	Ni
1	500	7.8	10.0	8.4						0.7	
2	450	7.6	5.2	4.2						0.3	
3	18	7.7	0.2	0.8	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			<0.05
4	500	7.7	27.0	34.0	<0.05	<0.05	0.05	0.15			<0.05
5	100	7.0	3.8	11.0	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			0.15
6	22	7.7	13	5.0	<0.05	0.06	0.34	<0.05			<0.05
7	6900	7.9		8.0	0.07	0.07	0.11	0.07	<0.05	0.7	<0.05
8	6900	7.3	11.0	15.0	0.10	0.05	0.23	<0.05	<0.05	0.1	<0.05
9	1200	7.6	4.9	4.9	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.06		<0.05
10	1750	7.9	2.5	3.1	<0.05	<0.05	0.05	<0.05			<0.05
11	6300	7.5	0.1	1.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			<0.05
12		7.4	11.0	9.5	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			<0.05
13	1500	7.1	10.0	5.6	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		2.1	<0.05
14	600	6.9	4.0	4.9	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		<0.05
15	2000	7.6	24.0	8.9	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05		<0.05
16		7.1	16.0	20.0	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			<0.05
17	5										
18	3										
19	1										
20	80	7.8	200.0	45.0	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			<0.05
21	20	7.3	4.2	15.0	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	<0.05		0.10
22	10	7.2		3.8	0.70	0.21	<0.05	<0.05	<0.05		0.15
23	50	6.8	2.0	4.0	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		<0.05
24	15	9.1	4.1	8.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		<0.05
25	20	7.3	4.2	15.0	<0.05	<0.05	0.10	<0.05	<0.05		0.10
26	90	7.5	8.0	14.0	<0.05	0.31	0.11		0.08		<0.05
27	1635	7.9	1.4	3.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			<0.05
28	1000	7.9	0.4	2.2							
29	90	9.2	4.1	9.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			0.14
30	10	7.0	3.4	3.5	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.18	1.8	<0.05
31	150	6.6	2.5	11.0	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05			<0.05
32	50	7.3	9.6	38.0	<0.05	<0.05	0.28	<0.05			0.28

表3 水質分析結果及び濃縮毒性試験結果(つづき)

工場番号	Cd	CN	Pb	Cr ⁶⁺	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	LC ₅₀
1								420
2								420
3	<0.01		<0.1					750
4	<0.01		<0.1					47
5	<0.01		<0.1	<0.05				750
6	<0.01		<0.1					93
7				<0.05	<0.002	<0.0005	<0.0005	750
8	<0.01		<0.1	<0.05				380
9	<0.01	0.28	<0.1	0.06				150
10	<0.01		<0.1					>1000
11	<0.01		<0.1					840
12	<0.01		<0.1					240
13	<0.01		<0.1					420
14	<0.01		<0.1	<0.05	<0.002	<0.0005	<0.0005	670
15	<0.01	<0.01	<0.1	<0.05	<0.002	<0.0005	0.005	240
16								190
17					<0.002	2.1	0.14	<18
18					<0.002	<0.0005	<0.0005	<100
19					<0.002	<0.0005	<0.0005	38
20	<0.01		<0.1					400
21	<0.01		0.2	<0.05				380
22	<0.01	0.11	<0.1	<0.05				<10
23	<0.01		<0.1	<0.05				750
24	<0.01	<0.01	<0.1	<0.05				>1000
25	<0.01		0.2	<0.05	<0.002	<0.0005	0.02	930
26	<0.01	0.32	<0.1	0.07				71
27	<0.01		<0.1					250
28								130
29	<0.01		<0.1					60
30	<0.01	<0.01	<0.1	<0.05				16
31	<0.01		<0.1					670
32	<0.01		<0.1					240

各工場の生活関連項目のうち、pHとBODにおいて、水質汚濁防止法の排水基準と比較すると、高い値があるもののおおむね良好であった。

また、LC₅₀を見ると、これまで河川の濃縮毒性を測定した結果LC₅₀が100%以下の場合、魚類の生息に不適な環境条件であり、400%以上であれば、コイ、フナ類は生息可能、700%以上ではアユが生息可能と判断している。⁵⁾⁶⁾

また、水産環境水質基準⁷⁾では魚毒性に関する評価に際し、基準についての説明の中に急性毒物質については、LC₅₀値を基礎として安全係数を1/10以下と考えている。このことから本濃縮毒性試験法では、原水(100%)を10倍以上濃縮した試料、すなわちLC₅₀が1000%以上である水質については、魚毒性が低いと判断される。それと比較すると、

100%以下は 9工場
100～400%は 10工場
400～700%は 4工場
700～1000%は 7工場
1000%以上は 2工場であった。

さらに、業種別でLC₅₀が100%以下は、

輸送用機械器具製造業でNo 4 (47%)とNo 9 (93%)の2工場

洗たく業でNo17(<18%)、No18(<100%)及びNo19 (38%)の3工場

金属製品製造業でNo22(<10%)とNo26(71%)の2工場

化学工業でNo29(60%)とNo30(16%)の2工場が、原水(100%)で48時間以内に全てのアカヒレが死亡しきわめて高い魚毒性を示し、魚類の生息環境としては良好とは言えなかった。

特に、金属製品製造業であるNo22の工場排水は、LC₅₀が10%以下と調査した中では一番高い魚毒性を示した。

また、洗たく業の排水は調査した3工場全てが100%以下であり、魚類の生息に不適な環境条件の水質であった。

次に、1000%以上の工場は2工場で非鉄金属製造業のNo10と金属製品製造業のNo24の工場であった。これらの工場排水は、魚毒性が低く魚類の生息には良好な水質を保っていた。

業種別には、特に洗たく業が高い魚毒性を示した以外、他の業種は、毒性の高低についての特徴はいえなかったが、各々の工場排水の処理方法及び処理条件で毒性物質が、最終放流水にどれだけの濃度であるかで毒性の高低は決定すると考えられた。

さらに、それぞれの工場排水のLC₅₀と放流先の各地点のLC₅₀¹⁾について比較するとNo5、No7、No10、No14、No24、及びNo25の工場は放流先の河川水のLC₅₀よりも、魚毒性が低い排水を放流していた。また、それ以外の26工場は放流先のLC₅₀よりも低い値のLC₅₀すなわち魚毒性の高い排水を放流していた。このことから河川との水量は異なるものの河川になんらかの影響を与えていると思われた。

次に、重金属と有害物質は、

No 8で、Cu が⁵0.10mg/ℓ、Fe が⁵0.23mg/ℓ

No 9で、CN が⁵0.28mg/ℓ

No17で、テトラクロロエチレンが⁵2.1mg/ℓ

No22で、Cu が⁵0.70mg/ℓ、Zn が⁵0.21mg/ℓ

No26で、Zn が⁵0.31mg/ℓ、Fe が⁵0.11mg/ℓ、

CN が⁵0.32mg/ℓ

No32で、Fe が⁵0.28mg/ℓ、Ni が⁵0.28mg/ℓ

と検出された以外は、低濃度が定量限界以下の値であった。特に、テトラクロロエチレン2.1mg/ℓ以外は、水質汚濁防止法の基準以内であった。なお、テトラクロロエチレン2.1mg/ℓを放流していた工場は、現在改善されている。

ここで、アカヒレに対するLC₅₀は、Cu が0.09mg/ℓ、CN が⁵0.24mg/ℓである。それ以上の値を示した工場は、No8、No9、No22、No26であり、原水で死亡魚が確認されると考えられた。特に、No22は、Cu が⁵0.70mg/ℓと高くLC₅₀も10%以下、No26は、CN が⁵0.32mg/ℓと高くLC₅₀71%の値であった。

以上のことから、調査した工場は、水質汚濁防止法の規制基準内でない工場もあるものの、おおむね良好に処理されていた。

しかし、魚毒性の面からは、河川に影響があるとされる値、すなわち、LC₅₀が400%以下の工場が19社(調査した全体の60%)であること、さらに、前述のとおり、放流先の河川水のLC₅₀よりも魚毒性の高かった工場が26社(全体の81%)であることを考えると、各々の工場において、排水の処理方法、処理条件及び最終放流水の内容について、今後の検討が望まれた。

4. まとめ

神奈川県内の無機系排水を主に排出している工場32社について毒性評価を実施した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) LC₅₀が100%以下の工場が9工場あった。これは、魚毒性が高く魚類の生息には不適と判断された。
- 2) LC₅₀が1000%以上の工場は、2工場であった。これは、魚毒性が低く魚類の生息には良好な水質と判断された。
- 3) 4工場は、Cu とCN において水質汚濁防止法の規制基準以内であったがアカヒレのLC₅₀よりも高い濃度の排水であり魚毒性も高かった。
- 4) 水質分析の結果からは、おおむね良好に処理さ

れていたが、魚毒性の面からは、400%以下の工場が19社であったことは、各々の工場において、排水の処理方法や最終放流水の内容について、更に、検討が望まれる。

なお、今回の調査においては、毒性原因物質を特定するまでには至らなかったが、今後、これらに関する毒性解析試験を行い、明らかにしていきたい。

参 考 文 献

- 1) 島田 武憲：神奈川県公害センター研究報告、第8号、18～25(1986)
- 2) 島田 武憲：神奈川県公害センター研究報告、第10号、1～11(1988)
- 3) 島田 武憲：神奈川県公害センター研究報告、第13号、44～55(1991)
- 4) P.Doudoroff, B.G.Anderson, G.E.Burdick, P.S.Galtsoff, W.B.Hart, R.Patrick, E.W.Surber, and W.M.Vanhorn : Sewage and Industrials Wastes, 23(11),1380--1397 (1951)
- 5) 狩谷貞二、大内絹子：国立公害研究所研究報告、第114号、125～135(1988)
- 6) 鈴木あや子、狩谷貞二：日本水産学会春季大会講演要旨集、P.184(1985)
- 7) 日本水産資源保護協会：“水産環境水質基準”、P.20(昭和47年3月)