

下水に含有されるPRTR物質（第一種指定化学物質） の簡易リスク評価手法

高沢麻里・北村友一・村田里美・山下洋正

1. はじめに

「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）」に基づく化学物質排出・移動量届出（PRTR: Pollutant Release and Transfer Register）制度は、事業者が第一種指定化学物質（以下「PRTR物質」という。）*の排出・移動量の届出を行い、国がこれを公表するものである。また、集計結果等を踏まえて環境モニタリングや影響に関する調査も実施される。これらにより、法の目的である「事業者による化学物質の自主的な管理の改善を促進し、環境の保全上の支障を未然に防止」につながるものである。下水道業は、PRTR制度の届出対象業種の1つであり、下水処理施設からの届出排出量*及び国が推計している届出外排出量*は、公共用水域への排出量において寄与が大きい業種である¹⁾²⁾。しかしながら、下水処理施設自身がPRTR対象物質を製造・使用後に排出しているのではなく、流域内の事業所から受け入れたものが経過している場合がほとんどであるため、実際にどのようなPRTR物質が下水処理施設に流入しているかは十分に捕捉されておらず、実態が的確に把握されていない可能性がある。本研究では、簡易的に生態リスク評価を行い、下水処理施設を経由した環境影響の実態把握の観点で、優先的に測定又はモニタリング対象とすべきPRTR物質の抽出を試みた。検証項目は以下3点である。1) 下水試料のスクリーニング分析を行い、PRTR物質の含有有無判定と定量、2) 下水処理におけるPRTR物質の除去率の算出、3) 下水実測値と公表されている生態毒性値に基づき、水生生物に対するハザード比（以下「HQ」という。）*を算出。

2. 方法

2.1 試料採取と測定対象物質

試料は2019年冬期に10か所の下水処理施設に

おける流入水及び二次処理水を採水し、本研究で開発した分析法で効率的に網羅測定可能なPRTR対象無機物質15種と有機物質91物質の分析試料とした。なお、対象とした下水処理施設は、生活排水の流入が多い5処理施設（A～E）及び事業所排水の流入が多い5処理施設（F～J）である。無機物質分析用試料は、硝酸によるホットプレート分解法で前処理して測定に供した（図-1）。分析装置はICP-MSを使用した（図-2）。なお、本研究における無機物質15種は無濾過で全濃度を分析した。有機物質分析用試料は、流入水はガラス繊維ろ紙で濾過し、SS（浮遊物質）とろ液を分離した。SSは溶媒抽出で、ろ液は固相カートリッジHLBとAC2（Waters社製）で固相抽出し、溶出液を濃縮した（図-1）。分析装置はLC-ESI(±)-QToF-MSを用いた（図-2）。既報³⁾のターゲットスクリーニング法（有機物質91種）で検出有と判定された化学物質について、SS及びろ液の測定データの双方を併せた定量値を取得した。

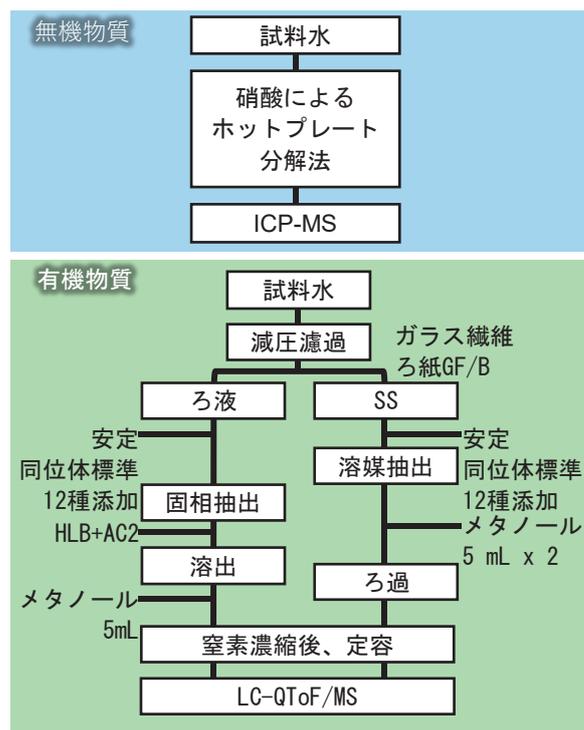


図-1 下水試料の前処理方法

*土木用語解説：第一種指定化学物質（PRTR物質）、届出排出量・届出外排出量、ハザード比（HQ）

2.2 生態毒性値の取得及びハザード比の算出

下水試料の実測により定量値が得られたPRTR物質の生態毒性値は、環境リスク初期評価の評価書⁴⁾に掲載されている予測無影響濃度（以下「PNEC」という。）^{*}を引用した。下水に含まれるPRTR物質の実測濃度を、既報より引用したPNECで除することでHQ（生態毒性値のハザード比）を算出した。計算式は下記の通りである。なお、既報中でPNEC算出対象となっていたのは、藻・甲殻・魚類のうち最も感受性の高い生物であった。

$$HQ = \frac{\text{PRTR物質の下水濃度 (}\mu\text{g/L)}}{\text{PNEC (}\mu\text{g/L)}}$$

3. 結果及び考察

3.1 下水処理施設におけるPRTR物質の除去率

下水中で同定されたPRTR物質は、有機物質9種（0.0002－8.6 μg/L）、及び無機物質15種（0.01－4,700 μg/L）であった。3.2で示す9種について、下水処理施設ごとに積算した濃度を図-3に示す。高濃度で検出された物質のほとんどが金属類であり、特にMn及びVが高かった。有機物質では、フェノールが最も高濃度であった。生活排水の流入が多い施設（A～E）と比較し、事業所排水の流入が多い施設（F～J）の方が、PRTR物質の流入総濃度が高い傾向が見られた。施設A, C, J以外の二次処理水の濃度は流入水より低下しており、各物質の施設別除去率は2.5～99.7%、9物質の積算濃度での施設別除去率は12.0～83.7%

であった。下水試料は採取時刻や季節等により上流からの流入変動を大きく受けるため、正確な実態把握には調査の継続が必要である。

3.2 下水処理施設におけるハザード比の低減と生態リスク影響評価

下水から検出された24種のPRTR物質のうち、既報⁴⁾からPNECが引用できた9種における流入水及び二次処理水のHQを図-4に示す。なお、二次処理水については、放流先河川へ合流した際10倍程度希釈されることを想定し、実測濃度を10で除した値をHQ計算に用いた。Mn及びCrについては、価数の違いにより2つのPNECが引用

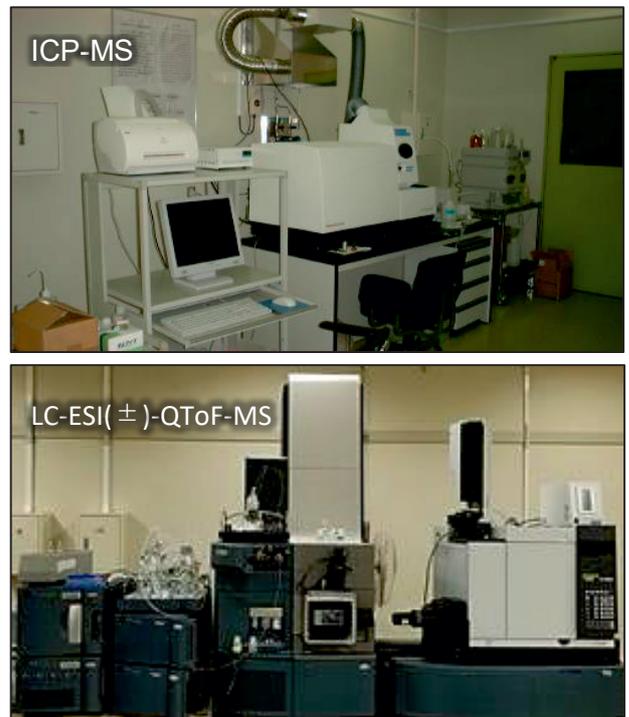


図-2 試料の測定に用いた分析機器

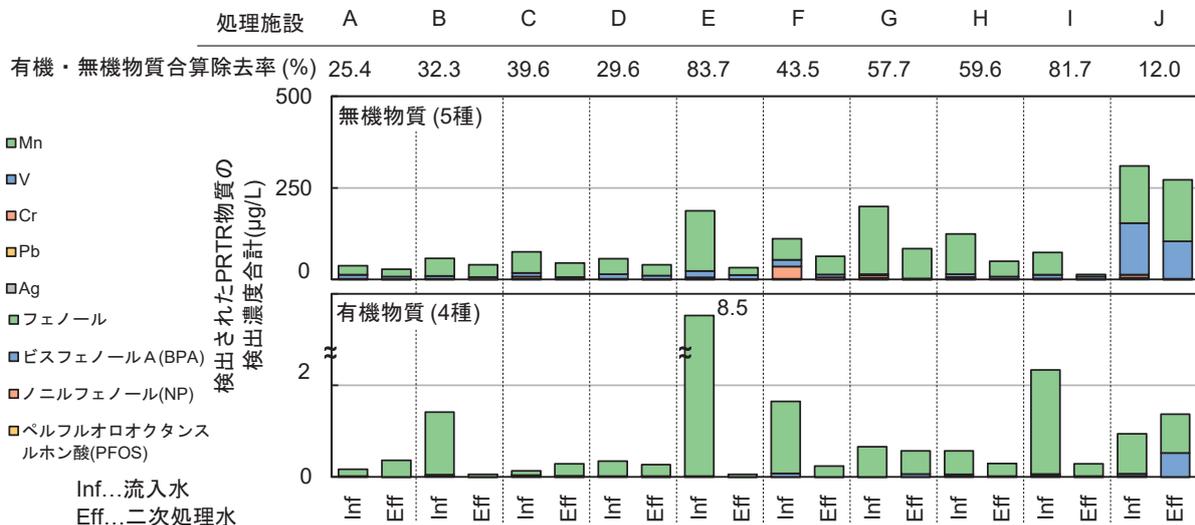


図-3 下水試料から検出されたPRTR物質9種の処理施設別積算濃度

*土木用語解説：予測無影響濃度（PNEC）

できたため、双方のHQを示した。その結果、無機物質は有機物質より高いHQを示す傾向が見られた。流入水のHQは $2.7 \times 10^{-5} \sim 2,395$ 、二次処理水は $1.8 \times 10^{-6} \sim 219$ であり、Mn、Ag、Cr以外の物質における二次処理水のHQ中央値は1以下であった。7価Mn及び6価CrではHQ最大値が1を超過していたが、2価Mnや3価CrのHQは1以下であった。以上のように、下水実測値と既報のPNECを用いてHQを算出し、簡易的なリスク評価手法でも優先度が高い物質を抽出できる可能性が示唆された。なお、金属類は下水処理過程で形態が変化することが想定されることから、二次処理水におけるHQの算出については、形態別の実測値を取得する、又は形態別の毒性情報値の収集・引用をすることで、より精度の高いHQ算出が期待される。また、今回PNECを引用できなかった物質15種についても、今後評価対象とできるよう毒性情報値の充実が期待される。

簡易的な生態リスク影響評価手法として検討するため、検出された無機及び有機物質ごとのHQの単純合計値（積算ハザード比と呼ぶ）を、処理施設別に算出した結果を図-5に示す。なお、Mn及びCrについては、より安全側に評価するため7価及び6価を採用した。流入水の積算HQは348～4,062、二次処理水の積算HQは87.5～2,257であった。本研究で対象とした全ての二次処理水において積算HQの減少が見られたことから（19.3～89.6%減）、下水処理により、公共用水域にお

ける水生生物への生態リスクが低減していることが推察された。下水処理施設におけるPRTR物質の除去率（9種積算濃度）と積算HQの低減率の相関を図-6に示す。10施設中9施設では、除去率とHQ低減率がほぼ1:1であり、正の相関が見られたことから、PRTR物質の除去によるリスクの低減傾向を反映しているものと考えられた。一方、除去率は低いものの、HQ低減率が高い処理施設が1か所見られ、これはより高リスクであるAgやCrの除去率が99.5%及び77.6%と相対的に高いことに由来するものと考えられる。

4. まとめ

10か所の下水処理施設の流入水及び二次処理水を実測し、分析可能なPRTR物質24種を定量した。定量されたPRTR物質について水生生物におけるPNECを引用し、実測データと突合することで簡易的にリスク評価を行ない、優先的に測定・モニタリングを行うべき化学物質の抽出を試みた。着目した9種のPRTR物質の下水処理施設における除去率は2.5～99.7%で、流入水の積算HQは348～4,062、二次処理水は87.5～2,257であった。全ての二次処理水において積算HQの減少が見られたことから（19.3～89.6%減）、下水処理により、公共用水域における水生生物への生態リスクが低減していることが推察された。一方で、HQは引用するPNEC値や下水処理による除去率など、

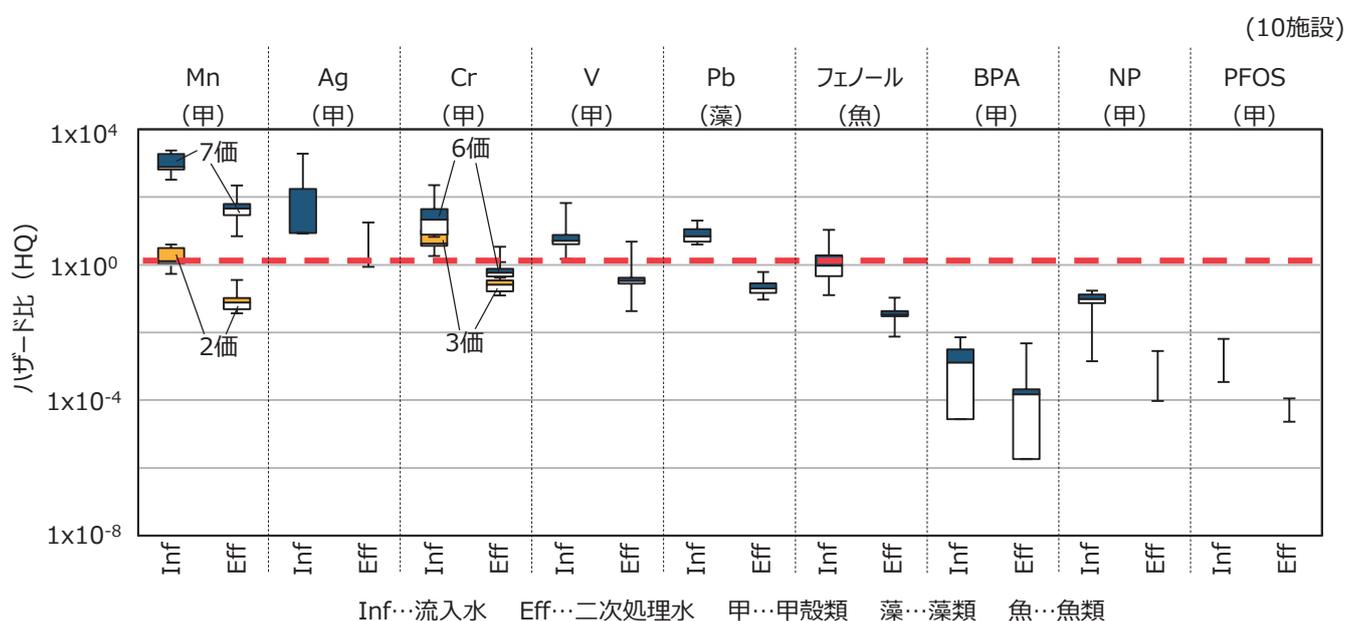


図-4 流入水と二次処理水から検出されたPRTR物質9種のハザード比 (HQ)

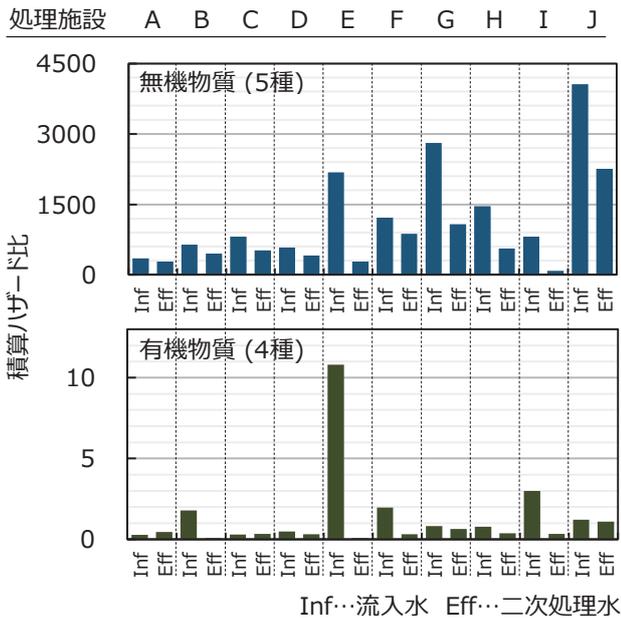


図-5 下水試料から検出されたPRTR物質9種の積算ハザード比 (HQ)

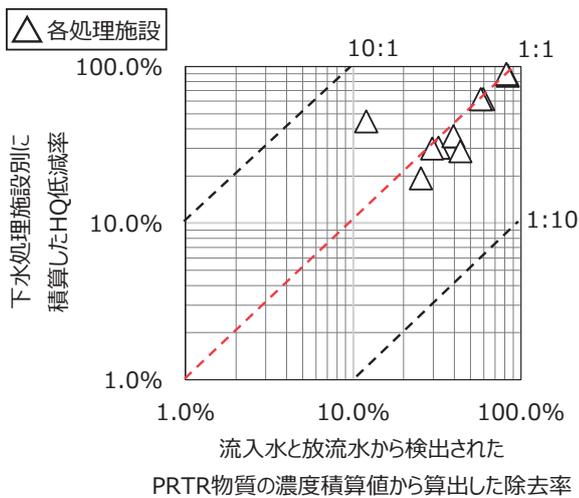


図-6 下水処理施設におけるPRTR物質9種の積算濃度除去率と積算HQ低減率の相関

複数の要素によって変動することから、HQ計算に使用する入力データや計算方法の精緻化が必要である。本手法では、簡易的に算出されたHQを活用することで、放流先河川における水生生物に対するリスク低減を相対的に把握できる可能性が示唆された。併せて、WET試験等により、本手法の相対把握の妥当性が確認できれば、リスク評価の簡易化につながることを期待される。

謝 辞

本研究の一部は(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(JPMEERF19S20402)により実施された。試料採取にご協力いただいた関係者各位に謝意を表する。

参考文献

- 1) 環境省ウェブサイト：PRTRインフォメーション広場集計結果の概要、<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html> (2021年4月1日アクセス)
- 2) 環境省ウェブサイト：PRTRインフォメーション広場届出外推計資料 21. 下水処理施設に係る排出量、<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH29/syosai/21.pdf> (最終アクセス：2021年11月30日)
- 3) 高沢麻里、鈴木裕識、小森行也、對馬育夫、山下洋正、小口正弘：液体クロマトグラフ-精密質量分析計を用いたPRTR物質の簡易スクリーニング手法の構築と下水試料への適用、環境科学誌、33(5)、pp.114~125、2020
- 4) 環境省ウェブサイト：化学物質の環境リスク初期評価 評価書一覧 (第18巻まで)、http://www.env.go.jp/chemi/risk/chemi_list/index.html (最終アクセス：2021年11月30日)

高沢麻里



研究当時 土木研究所 流域水環境研究グループ水質チーム 専門研究員、博士(応用生物学)
Dr. TAKAZAWA Mari

北村友一



土木研究所 流域水環境研究グループ水質チーム 主任研究員、博士(工学)
Dr. KITAMURA Tomokazu

村田里美



土木研究所 流域水環境研究グループ水質チーム 研究員、博士(農学)
Dr. MIZUKAMI-MURATA Satomi

山下洋正



土木研究所 流域水環境研究グループ水質チーム 上席研究員、博士(工学)
Dr. YAMASHITA Hiromasa