

下水処理工程におけるニッケルの挙動と生物影響

村田里美・眞野浩行・小川文章

1. はじめに

ニッケルは重金属の一つであり、生物に対し影響を与えることが報告されている。これまでの研究からニッケルは DNA 合成障害、染色体障害等の突然変異を生じ、また発がん性に関与することが明らかにされている。そのため環境省は平成 14 年にニッケルを水質保全に係る環境基準項目として検討すべき物質に選定し、現在環境基準及び要監視項目への追加に向けて、水質目標値の検討を行っている。

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ことから、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が考えられる。土木研究所水質チームでは先行研究により、全排水毒性試験で推奨されるニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*) に対し、ニッケル等の金属を多く含む二次処理水が強い負の影響を与えることを明らかにした¹⁾。本報文では、ニッケルを添加した流入下水とそれを下水処理実験装置で処理した二次処理水を採取し、ニセネコゼミジンコに対する下水処理過程でのニッケルの生物影響を比較検討した。一方、水生生物に対する金属毒性は、その存在形態に依存することが知られている²⁾。そこで下水処理過程における水質の変化に着目し、排水試料中のニッケルの存在形態と生物影響の強さの関係について検討した。

2. 研究方法

2.1 ニッケル排水サンプルの調整

本試験は活性汚泥処理実験装置を用いて行った(図-1)。ニッケルの影響試験は、予めニッケルを活性処理排水装置に入れて一定期間運転させて排水サンプルを作製した(A)前入れ試験と、ニッケルが入っていない排水をサンプリングし、その後ニッケルを加えた(B)後入れ試験の2つの方法で検討した。

(A) 前入れ試験

実下水処理場の流入水が導入された活性汚泥処理実験装置にニッケル(塩化ニッケル)を連続的に添加した状態で24日間運転させた後、流入下水と二次処理水を採取した(図-1)。全国13箇所の下水処理場における流入下水中のニッケル平均濃度(106 $\mu\text{g/L}$)を基に、初沈流出水のニッケル濃度を100 $\mu\text{g/L}$ に調整した³⁾。採取した試料を孔径60 μm のメッシュでろ過後、褐色ガラス瓶に入れ、試験に使用するまで4 $^{\circ}\text{C}$ で保管した。採取した流入下水と二次処理水は飼育水(市販のミネラルウォーター)を用いて4段階(5, 10, 20, 40%)に希釈し、ニセネコゼミジンコを暴露する試験試料とした。流入下水は試料調整前に15分間ばっ気した。また比較対照として、ニッケル無添加の流入下水試料(4段階希釈調整)と対照区(飼育水)を用意した。

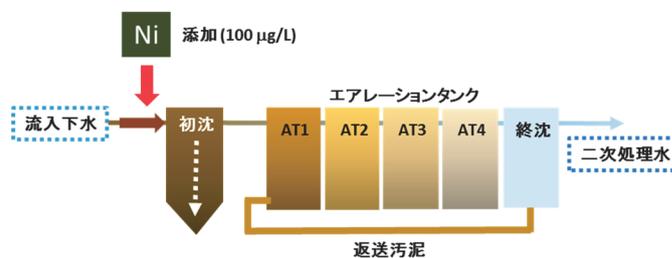


図-1 活性汚泥処理実験装置

(B) 後入れ試験

ニッケル無添加の流入下水と、それを活性汚泥処理実験装置で処理した二次処理水を採取した。各下水試料は(A)試験と同様にろ過、保管を行った。採取した流入下水は試料調整前に15分間ばっ気した。各下水試料は飼育水を用いて40%に希釈後、ニッケルを6濃度(①2.5, ②3.4, ③4.7, ④6.5, ⑤8.9, ⑥12.3 $\mu\text{g/L}$)で添加し、ニセネコゼミジンコに暴露する試験試料を作製した。また比較対照としてニッケル無添加の流入下水試料(無処理区)と対照区(飼育水)を用意した。

2.2 ニセネコゼミジンコを用いた影響試験

本研究ではニセネコゼミジンコを各試験試料に一定期間暴露し、暴露期間中の累積産仔数からニッケ

ルの影響を評価した。本試験は生物応答を用いた排水試験法（検討案）⁴⁾に基づき、国立研究開発法人国立環境研究所より分譲されたニセネコゼミジンコを用いた（図-2-a）。試料ごとに生後 24 時間以内の個体を 10 匹（1 匹/15mL/容器）暴露し、暴露期間を最大 8 日間とした（図-2-b）。暴露方法は半止水式（1 日おきに換水）とし、照明は白色蛍光で明期 16 時間、暗期 8 時間、水温 25±1℃とした。餌はクロレラ（*Chlorella vulgaris*）、ムレミカヅキモ（*Pseudokirchneriella subcapitata*）、Yeast Cerophyll and Trout Chow（YCT）を用いた。暴露終了後まで試験個体の生存と産仔数を毎日観察し、試験個体ごとに累積産仔数を、排水試料ごとに生残率を算出した。

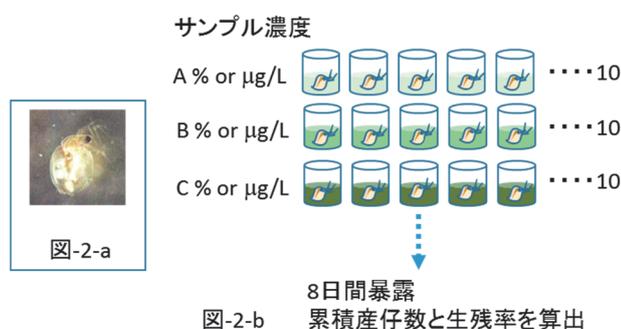


図-2 a)ニセネコゼミジンコと b)ニッケル影響試験方法のモデル図

2.3 データ解析

ニセネコゼミジンコの影響試験に対する累積産仔数は、Bartlett 検定 ($p < 0.05$) を用いて等分散性を評価した。等分散が確認された場合、Dunnnett 検定 ($p < 0.05$) による多重比較で対照区と下水使用での累積産仔数を評価した。等分散が棄却された場合は Steel 検定 ($p < 0.05$) で対照区と下水試料での累積産仔数を評価した。

2.4 排水の水質分析

(A)、(B) 各試験において、各試料中の溶存態ニッケル濃度を分析した。また (B) 試験では試験試料中の無機態ニッケル濃度を推定するため、陽イオン金属（ニッケル、ナトリウム、カリウム、マンガン、カルシウム）および溶存態有機炭素（DOC）を測定した。ニッケルの分析は河川水質試験方法に従い、孔径 0.45µm のフィルターでろ過した試料を硝酸分解した後、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて定量した。ニッケル以外の陽イオン金

属は、イオンクロマトグラフィーシステムを用いて一斉定量分析を行った。また DOC は孔径 1µm のガラス繊維ろ紙を用いて試験試料をろ過した後、全有機炭素計を用いて燃焼酸化-赤外線式自動分析法により定量した。

2.5 無機態ニッケルの推定

溶存有機物を多く含む水では金属が有機物と錯体を形成するので無機態金属の割合が低下する²⁾。そこで Visual MINTEQ ver.3 (MINTEQ)を用いて、(B) 試験の試料中における異なる存在形態のニッケル濃度を推定した。MINTEQ での推計に当たり、pH、水温、DOC、溶存ニッケル濃度、4 種の陽イオン（ナトリウム、カリウム、マンガン、カルシウム）濃度を用いた。推定したニッケルの存在形態のうち、フリーイオン (Ni^{2+})、 $NiOH^+$ や $Ni(OH)_2$ などの加水分解種の総量を無機態ニッケル濃度とし、この濃度と溶存態ニッケル濃度の比を求めた。

3. 結果と考察

3.1 排水におけるニッケルの影響試験

(A) 前入れ試験

ニッケルを添加して運転を継続した流入下水試料と二次処理水試料、及びニッケル無添加の流入下水に含まれる溶存態ニッケル濃度を図-3 に示す。ニッケルを添加した流入下水と二次処理水では、それぞれ 13.0~93.8µg/L と 3.3~23.8µg/L の溶存態ニッケルが検出された。（初めにニッケルを添加する際 100µg/L 濃度を想定して添加したが、実際に測定すると 40%希釈のところで 93.8µg/L と高い値であった。）一方ニッケル無添加の流入下水では 0.5~1.6µg/L の溶存態ニッケルが検出された。これらの結果は流入下水から二次処理の過程で、約 75%のニッケルが除去されたことを示している。

流入下水と二次処理水の試験試料に対するニセネコゼミジンコの累積産仔数と生存率は、いずれも対照区より低かった（図-4）。一方ニッケル無添加の流入下水では 40%の試験試料でもニセネコゼミジンコに対する影響は見られなかった（データ掲載略）。これらの結果はニッケルを添加した標準活性汚泥実験装置の流入下水と二次処理水は、ニセネコゼミジンコに対し影響を及ぼすことを示している。

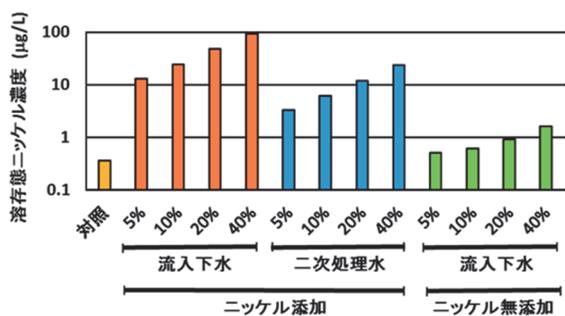


図-3 標準活性汚泥処理実験装置で処理した排水中のニッケル濃度

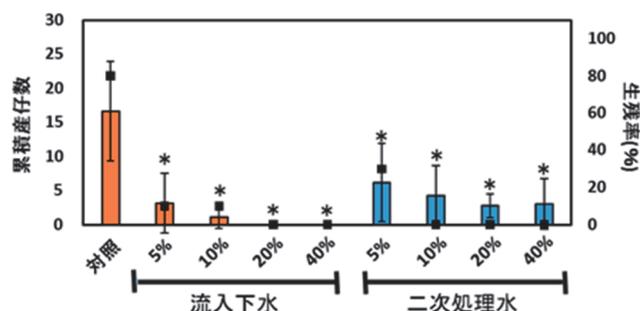


図-4 ニッケル前入れ試験における流入下水と二次処理水でのニセネコゼミジンコの累積産仔数と生残率
棒グラフは累積産仔数を示し、■は生残率を示す。
*は対照区より有意に低い累積産仔数を示す。本実験は Steel 検定を用いた (p<0.05)。

3.2 排水におけるニッケルの影響試験

(B) 後入れ試験

3.1 の実験で二次処理水 5%のニッケル濃度 (3.3µg/L) でもニセネコゼミジンコに毒性影響がみられたことから、より低濃度のニッケルを添加して後入れ実験を行った。各試験試料中の溶存態ニッケルと DOC の測定値を表-1 に示す。溶存態ニッケル濃度は、流入下水の試験試料と二次処理水の試験試料ではほぼ等量の値を示した (3.43~12.8µg/L)。一方 DOC は流入下水の試験試料では 7.0~8.1mg/L、二次処理水の試験試料では 2.8~3.3mg/L となり、流入下水試料では二次処理水試料より約 2.5 倍の値を示した。

流入下水試料におけるニッケル毒性試験を行った場合、対照区と無処理区に対しほとんど差が見られず、ニセネコゼミジンコに対する影響がほとんど見られないことが明らかになった (図-5)。一方、二次処理水試料を用いてニッケル毒性試験を行った場合、無処理区での累積産仔数と生残率は対照区と有意な差は見られなかったが、Ni④、⑤、⑥ (6.9~12.5µg/L Ni) は対照区に比べて有意に低く、生物影響が検出された (図-6)。各試験試料中の溶存態

ニッケル濃度 (実測値) と無機態ニッケル濃度 (推定値) を図-7 に示す。流入下水の試料では無機態ニッケルの濃度が溶存態ニッケルの 43.5~77.5%を示したが、二次処理水では無機態ニッケルの濃度が溶存態ニッケルの 70.1~85.9%を示すことが明らかになった。以上の結果を総合して考察すると、流入下水よりも二次処理水で毒性影響がみられた原因として、DOC 濃度と無機態ニッケル濃度の関係が考えられる。金属の毒性はトータルの金属濃度ではなく、無機態金属濃度に比例することが報告されている²⁾。流入下水は DOC が高く溶存有機物が多いため、それらがニッケルイオンと結合すると有機体錯体を形成し、無機態ニッケルの濃度が減少する。そのため流入下水ではニセネコゼミジンコに対する毒性が減少したと推察される。

表-1 後入れ試験における溶存態ニッケルと DOC 濃度

	濃度区	溶存態Ni (µg/L)	DOC (mg/L)
飼育水	対照区	0.46	1.36
流入下水	無処理区	1.51	7.03
	Ni ①	3.43	8.08
	Ni ②	4.48	7.62
	Ni ③	5.64	8.14
	Ni ④	6.73	7.70
	Ni ⑤	9.51	7.49
二次処理水	無処理区	1.24	3.29
	Ni ①	3.49	2.97
	Ni ②	4.1	2.91
	Ni ③	5.53	2.77
	Ni ④	6.9	2.77
	Ni ⑤	9.34	2.82
	Ni ⑥	12.48	2.84

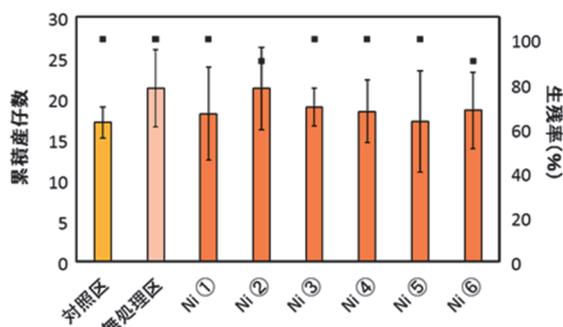


図-5 ニッケル後入れ試験における流入下水に対するニセネコゼミジンコの累積産仔数と生残率
棒グラフは累積産仔数を示し、■が生残率を示す。
*は対照区より有意に低い累積産仔数を示す。実験は Steel 検定を用いた (p<0.05)。

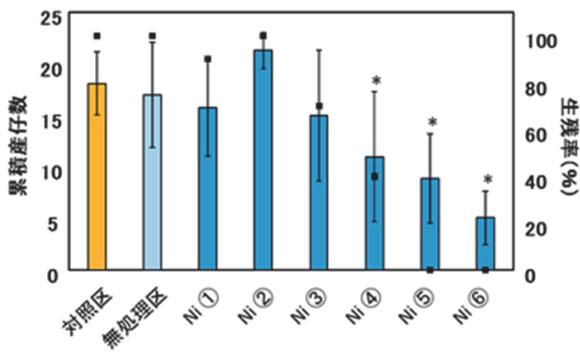


図-6 ニッケル後入れ試験における二次処理水に対するニセネコゼミジンの累積産仔数と生残率
棒グラフは累積産仔数を示し、■が生残率を示す。*は対照区より有意に低い累積産仔数を示す。実験はSteel検定を用いた (p<0.05)。

4. まとめ

下水道排水中のニッケルの生物影響を評価するため、標準活性汚泥処理実験装置を用いて流入下水と二次処理水を採取し、ニッケルのニセネコゼミジンコに対する影響を検討した。その結果、有機物の少ない二次処理水では無機態ニッケル濃度の割合が高く、有機物の多い流入下水に比べニセネコゼミジンコに影響を与えることが推察された。下水中のニッケルの挙動と毒性を更に明らかにするため、今後は流入下水と二次処理水中の無機態ニッケル濃度を測定し、ニセネコゼミジンコに対する生物影響を比較する予定である。

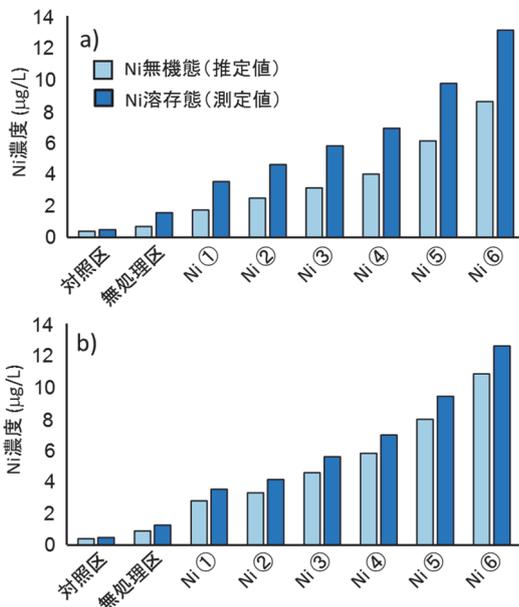


図-7 ニッケル後入れ試験における試験試料中の溶存態ニッケル濃度と無機態ニッケル濃度
(a)流入下水、(b)二次処理水

参考文献

- 1) 真野浩行、武田文彦、南山瑞彦：溶存態金属の濃度が高い下水処理水を対象としたミジンコ2種への影響の調査と毒性同定評価試験の適応、土木学会論文集G(環境)、Vol.72、No.7、pp.107~115、2016
- 2) 永井孝志：環境水中重金属のスペシエーションと生物利用性、Vol.14、No.1、pp.12~23、2011
- 3) 江藤隆、栗林栄、新海幸男、野尻希守：下水道施設における微量化学物質に関する現状と対策についての調査研究、2000年度下水道新技術研究所年報、pp.75~80、2000
- 4) (独) 国立環境研究所：生物応答手法を用いた排水試験に関する技術セミナーテキスト、2013

村田里美



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

眞野浩行



研究当時 土木研究所水環境研究グループ水質チーム研究員、
現 産業技術総合研究所 安全化学研究部門主任研究員、博士
(理学)
Dr. Hiroyuki MANO

小川文章



土木研究所水環境研究グループ
水質チーム 上席研究員
Fumiaki OGAWA