

B-50 多孔質担体による道路排水中の 微量汚染化学物質除去能の評価

○行本 みなみ¹・田村 生弥¹・駕田 啓一郎¹・大比賀 裕希²
山田 登志夫³・葛西 博文³・田中 基博³・山本 裕史^{4*}

¹徳島大学大学院 総合科学教育部(〒770-8502 徳島県徳島市南常三島町1-1)

²徳島大学 総合科学部(〒770-8502 徳島県徳島市南常三島町1-1)

³㈱総合開発(〒768-0065 香川県観音寺市瀬戸町2丁目17番15号)

⁴徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンドサイエンス研究部(〒770-8502 徳島県徳島市南常三島町1-1)

* E-mail: hiroshi@ias.tokushima-u.ac.jp

1. はじめに

道路排水中にはPAHsや重金属、フッ素系界面活性剤等さまざまな微量汚染化学物質が存在することが知られている¹⁾。これらの物質は未処理のまま河川等の環境中に排出されており、生態影響が懸念される。これまでに道路排水の汚染物質の挙動²⁾³⁾や、変異原性試験によるヒトへの影響評価⁴⁾、ポーラスコンクリートによる重金属除去⁵⁾、また道路排水が流れ込む河川の底質や道路塵埃の底生生物を用いた毒性同定評価⁶⁾⁷⁾などの研究があるが、生態影響を調べた研究は少ない。道路排水生態影響評価の問題点は、i)道路排水中には上記のような様々な化学物質が含まれており、複合影響や未知物質の影響も考えられるため、個々の化学物質による評価だけでは不十分な点、ii)道路排水の採水や前処理の方法により評価対象が異なってしまう点などが挙げられる。そこで本研究ではまずi)に対処するため、pyreneや重金属濃度を測定すると同時に、当研究室がこれまで研究してきた全排水毒性(WET)の手法を道路排水に適用することにした⁸⁾⁹⁾。WETとは水生生物を排水に直接暴露し、その影響を評価・削減する手法であり、これを用いることで、道路排水の総合的な毒性評価が可能である。またii)については、本研究の対象を懸濁態ではなく道路排水中の溶存態の毒性評価を行うこととした。加えて、当研究室では石炭灰固化体を粗骨材として用いた生態系支援コンクリートの水質浄化支援効果を研究¹⁰⁾してきた。そこで本研究では、多孔質担体である石炭灰固化体と、下水処理の担体としての

使用例のある人工軽量骨材の道路排水中微量汚染化学物質の除去能を、PAHsの代表例として四環のpyreneと重金属を対象に評価した。

2. 実験方法

(1) 道路排水

徳島大学常三島キャンパス前にある国道11号線の側溝の枀から採取し、ガラス繊維濾紙(GF/B, Whatman製)で濾過した後、暗所4±1℃で保存した。

(2) 実験供試体

下水処理場で生物処理の担体としても利用されている人工軽量骨材(粒径3.0~6.0 mm)と、石炭灰をセメントで固めた石炭灰固化体(粒径2.5~5.0 mm, 表面積39.4 m²/g)、ポーラスコンクリートの粗骨材として用いられている砕石(粒径5.0~12 mm)の3種類を供試体とした。

(3) 回分式実験

300 mL三角フラスコに担体(人工軽量骨材、石炭灰固化体、砕石)を道路流出水との体積比が1:10になるように入れた。ブランクは担体なしの排水のみとした。pyreneの初期濃度が0.03 mg/lになるように添加し、20℃、暗所で往復振とうさせた。各2連で行い、0~120時間の一定時間後に採水してpyreneの濃度を測定した。また0, 120時間後の試験水で短期慢性毒性試験を行った。この実験を2回実施した。

(4) 間欠式実験

担体を1 Lビーカーの2/3の高さまで充填し、降雨強度と静置時間を変化させた際の除去能力を比較した。ブランクは担体の代わりにガラスビーズを入れたものとした。初期濃度が0.03 mg/lになるようにpyreneを添加し、道路排水の流入開始から流入を中断するまでの間に3回ずつ採水し、pyrene濃度を測定するとともに、開始直後と終了時の試験水で短期慢性毒性試験を行った。実験条件は流入速度と静置時間を1時間に1換水(0.2 mm/h)~72時間静置~1時間に1換水~120時間静置~1時間に2換水(0.4 mm/h)~72時間静置~1時間に2換水とした。

(5) 微量汚染化学物質濃度測定方法

pyrene濃度はサロゲートとしてpyrene-d₁₀を添加したヘキサンで抽出後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、遠心分離した後上澄み液を採取した。その後窒素パーズで濃縮し、GC/MS(GC: Agilent Technologies 7890A GC System, MS: Jms-Q1000GC MK II Ultra Quad GC/MS)で測定した。

重金属濃度はGF/B濾紙で濾過後、ICP-AES(vista pro)を用いてPb, Mn, Cr, Zn, Cdを測定した。

(6) 短期慢性毒性試験方法

藻類生長阻害試験はUS-EPA WET Test Method No.1003およびOECD TG201を参考に、ムレミカツキモ(*Pseudokirchneriella subcapitata*)を用いて藻類生長阻害試験を行った。試験後(120h後)の排水は回分式実験では50%, 95%に、間欠式実験では25%, 50%にそれぞれ希釈して試験を行った。試験開始から24h毎の細胞数を72h後(必要ならば96h後)まで測定し、生長速度および生長阻害率を算出した。

ミジンコ繁殖阻害試験はUS-EPA WET Test Method No.1002を参考にニセネコゼミジンコ(*Ceriodaphnia dubia*)を用いてミジンコ繁殖阻害試験を行った。試験後(120h後)の排水はそれぞれ5~100%の間で希釈して試験を行った。各濃度区10匹ずつ用意し、暴露期間は7(±1)日間とした。暴露終了後、親ミジンコの致死率、3腹目までの平均累計産仔数を算出した。

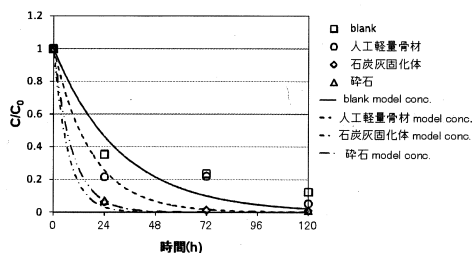


図1 回分式実験 pyrene 濃度の経時変化

3. 結果・考察

(1) 回分式実験

a) pyrene濃度変化

水中pyrene濃度の減少を一次反応と仮定して定量的評価を行ったところ、石炭灰固化体による除去速度が最も速いことが分かった(図1)。次に担体ごとの一次反応速度定数k(1/h)を求めた。ブランクである排水のみを1とした時、1回目、2回目でそれぞれ石炭灰固化体では5.8倍、2.3倍、人工軽量骨材では1.6倍、1.1倍、砕石では3.2倍、1.1倍となり、石炭灰固化体によって最も迅速なpyrene除去能が確認された。これは石炭灰固化体の表面積が他の担体よりも大きいことが原因と考えられる。

b) 重金属濃度変化

試験前の排水にはMnが5900 µg/l、Znが150 µg/lと、それぞれの藻類のEC₅₀(Mn: 1300 µg/l, Zn: 150 µg/l)を超える濃度で検出された。Mnの除去率は石炭灰固化体>砕石>人工軽量骨材であり、それぞれ98%, 41%, 27%であった。またZnの除去率は人工軽量骨材>砕石>石炭灰固化体であり、それぞれ58%, 56%, 27%であった。これより担体によって除去できる重金属の種類に違いがあることが分かった。これは担体ごとの細孔径、表面の電気化学的性質の違いが影響していると考えられる。

c) 藻類生長阻害試験結果

1回目の結果では、回分式実験前(0h排水のみ、95%)の排水では生長阻害率が100%を超えていた(表1)。実験前と実験後の排水(95%)を比較すると、排水のみは試験前後で生長阻害率に変化は見られなかったが、石炭灰固化体で処理したものは、生長阻害率が14%にまで改善した。

2回目は、実験前の排水と実験後の排水(排水のみ、95%)の生長阻害率は共に100%を超えており、1回目と同様の結果となった。しかし各担体で処理した排水(95%)の生長阻害率は人工軽量骨材、石炭灰固化体、砕石それぞれ23%, 40%, 55%と実験前よりも改善しており、1回目とは異なる結果となった。これは採取した道路排水の成分が1回目と2回目で異なるため結果が変化したものと考えられるため、今後は採取した道路排水の基本的な水質項目や生態影響を及ぼす可能性のある物質の濃度を測定して継続的に調査を実施していく必要がある。

d) ミジンコ繁殖阻害試験結果

ミジンコ繁殖阻害試験は実験後の排水で実験前より親ミジンコの致死率が増加する傾向が観察された。2回の実験ともに実験後の排水のみと比較して、石炭

表1 回分式実験 藻類生長阻害試験結果

		実験前	実験後							
		排水のみ	排水のみ	人工軽量骨材		石炭灰固化体		砕石		
1回目	排水濃度(%)	95	95	95		95		95		
	生長阻害率(%)	100	92	117		14		112		
2回目	排水濃度(%)	95	50	95	50	95	50	95	50	95
	生長阻害率(%)	116	20	117	4	23	7	40	32	55

表2 回分式実験 ミジンコ繁殖阻害試験結果

		実験前		実験後							
		control	排水のみ	control	排水のみ	人工軽量骨材		石炭灰固化体		砕石	
1回目	排水濃度(%)	10	100	10	100	10	100	10	100	10	100
	累計産仔数(匹)	17	17	0	17	10	0	17	0	12	0
	致死率(%)	0	0	100	20	40	100	40	60	60	80
2回目	排水濃度(%)	5	20	5	20	5	20	5	20	5	20
	累計産仔数(匹)	16	16	9	20	14	13	14	0	17	19
	致死率(%)	0	0	10	20	10	70	10	90	0	10

灰固化体で致死率が改善する傾向が見られた。しかし、その他の担体では2回の試験では担体によるミジンコの致死率・累計産仔数の変化に一貫した傾向を見出すことができなかった(表2)。

(2) 間欠式実験

a) pyrene濃度変化

全ての担体で2度の72hの静置時間にpyrene濃度が減少したが、120hの静置時間では石炭灰固化体でしか濃度の減少は確認されなかった(図2)。また流水時には濃度の減少が確認できなかった。静置時間は降雨によって枡に流れ込んだ道路排水が、次の降雨によって枡から河川等に流出するまでの時間を想定して設定したが、今回の実験結果からこの静置時間のように道路排水と担体に十分な接触時間があれば、微量汚染化学物質の除去が可能であると考えられる。しかし道路排水流入時、つまり降雨中は、絶えず新たな道路排水が流れ込むため負荷量が担体の除去能を超えてしまうこと、接触時間が短すぎるのが原因でpyrene等の微量汚染化学物質が除去されないまま流出してしまうと考えられる。また120hの静置時間では石炭灰固化体でしか濃度の減少が確認できなかったのは、破過等が関係していると考えられるため、今後破過試験を行うなどの検討が必要である。同様に流水時の汚染物質除去が可能な実験デザインについても検討していく予定である。

b) 藻類生長阻害試験結果

pyrene濃度と同様に、すべての担体において静置時間後に藻類生長阻害率の改善が確認されたが、流水時には生長阻害率の改善は確認できなかった(表3)。間欠式実験前である採水時間0hの道路排水と比較して、実験終了時の270hの排水における生長阻害率は全ての担体で改善していたが、特に石炭灰固化体と

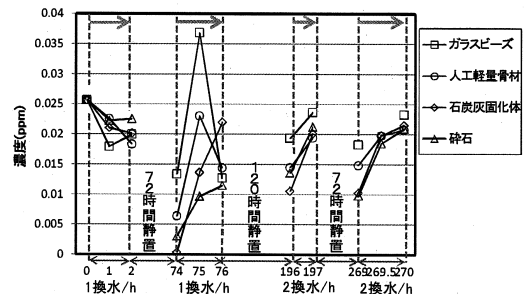


図2 間欠式実験 pyrene濃度の経時変化

表3 間欠式実験 藻類生長阻害試験結果

		ガラスビーズ		人工軽量骨材		石炭灰固化体		砕石	
採水時間(h)	排水濃度(%)	25	50	25	50	25	50	25	50
0		25	72	25	72	25	72	25	72
2		15	21	20	51	4.6	60	2	53
196	生長	-2	35	1	31	-3	12	-19	11
197	阻害率(%)	25	75	7	77	23	57	7	64
269		-53	41	-37	-24	-33	-42	-5	-30
270		-32	22	-69	38	-120	12	-120	5

砕石でその効果が高かった。

参考文献

- 1) Murakami et al. (2008) Wat.Res., 42, 2745-2755.
- 2) Murakami et al. (2004) Wat.Res., 38, 4475-4483.
- 3) 伊藤ら(2007) 環境工学研究論文集, 44, 383-389.
- 4) 大島ら(2010) 用水と廃水, 52(3), 234-241.
- 5) 原田ら(2007) 下水道協会誌論文集, 44, 143-150.
- 6) Maltby et al.(1995) Environ.Toxicol.Chem., 14, 1093-1101.
- 7) Watanabe et al.(2011) Sci.Total Environ., 409, 2366-2372
- 8) 池幡ら(2010) 第47回環境工学研究フォーラム講演集, 142-144.
- 9) 山本ら(2010)環境工学研究論文集, 47, 727-734.
- 10) 比恵島ら(2010)第44回日本水環境学会年会講演集, 581.