

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6514919号  
(P6514919)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日(2019.4.19)

(51) Int. Cl.	F 1		
CO2F 1/52 (2006.01)	CO2F 1/52	K	
BO1D 21/01 (2006.01)	BO1D 21/01	IO2	
CO2F 1/62 (2006.01)	CO2F 1/62	C	
GO1N 33/48 (2006.01)	CO2F 1/62	Z	
	GO1N 33/48	N	

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-47233 (P2015-47233)	(73) 特許権者	000192590
(22) 出願日	平成27年3月10日(2015.3.10)		株式会社神鋼環境ソリューション
(65) 公開番号	特開2016-165688 (P2016-165688A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目4番78号
(43) 公開日	平成28年9月15日(2016.9.15)	(73) 特許権者	501273886
審査請求日	平成29年1月11日(2017.1.11)		国立研究開発法人国立環境研究所
審査番号	不服2018-3348 (P2018-3348/J1)		茨城県つくば市小野川16-2
審査請求日	平成30年3月7日(2018.3.7)	(74) 代理人	100074332
			弁理士 藤本 昇
		(74) 代理人	100114432
			弁理士 中谷 寛昭
		(72) 発明者	藤原 尚美
			神戸市西区室谷1-1-4 株式会社神鋼
			環境ソリューション 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理方法及び水処理設備

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水質汚濁防止法で定められた一律排水基準を満たし、且つニッケルイオンが $2\mu\text{g/L}$ 以上の割合で含まれている被処理水に対して塩化第二鉄による凝集処理を実施する水処理方法。

【請求項2】

前記凝集処理がされた後の前記被処理水に対して生物影響試験をさらに実施する請求項1記載の水処理方法。

【請求項3】

前記生物影響試験がミジンコを用いて実施される請求項2記載の水処理方法。

【請求項4】

水質汚濁防止法で定められた一律排水基準を満たし、且つニッケルイオンが $2\mu\text{g/L}$ 以上の割合で含まれている被処理水に対して塩化第二鉄による凝集処理が実施される凝集処理槽を有する水処理設備。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水処理方法及び水処理設備に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、工場等において排出される排水は、多くの場合、有機化合物、金属イオン、懸濁物質などといった成分を含み自然界への放流や工場内などでの再利用に適さない状態になっている。

このことから前記排水は、通常、上記のような成分を低減する水処理を行った後に放流や再利用がされている。

#### 【0003】

前記水処理においては、処理後の水を自然界に放流するような場合、この水が法定排水基準（水質汚濁防止法（排水基準を定める省令：昭和46年総理府令第35号）に基づいて定められた一律排水基準、以下、単に「排水基準」ともいう）を満たしている必要がある。

また、各都道府県では、条例によって前記一律基準よりも厳しい「上乘せ基準」を定めて放流水の水質規制を行っている場合がある。

#### 【0004】

近年、処理後の水を自然界に放流するのに際し、アメリカ合衆国環境保護庁（EPA）などによって提唱されている生物影響試験を含む手法によって水質を評価することが行われている（下記特許文献1（段落0003など）参照）。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特開2010-263822号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

EPAなどによって提唱されている生物影響試験での評価では、法定排水基準を満たす水であっても良好な結果が得られない場合があり、従来の水処理においては、単に法定排水基準を満たすだけでなく、処理後の水が生物影響試験で良好な評価結果が得られるものになっていることが求められている。

このような要望への対応策としては、例えば、水生生物に悪影響を与えるおそれがある物質の含有量を従来の水処理において得られている処理水のレベルよりもさらに低減させることが考えられる。

しかし、当然ながら法定排水基準を満たす水は、水以外の物質の含有量が十分低レベルなものとなっており、このような低濃度な状態で含まれている物質をさらに低濃度化させることが困難な状態になっている。

このようなことから、前記のような要望を満足させる具体的な手法は確立されていない。

#### 【0007】

本発明は、上記のような要望を満足させることを課題としており、法定排水基準を満たす水に対してさらなる水質向上を図るのに有効な水処理方法を提供することを課題としている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

上記課題を解決すべく本発明者が鋭意検討を行ったところ、鉄系凝集剤による凝集処理を施すことで法定排水基準を満たすような重金属イオンの含有量が低い水であっても、当該重金属イオンの低減に顕著な効果が発揮されることを見出して本発明を完成させるに至った。

即ち、上記課題を解決するための水処理方法に係る本発明は、法定排水基準を満たす被処理水に対して鉄系凝集剤による凝集処理を実施する水処理方法である。

また、水処理設備に係る本発明は、法定排水基準を満たす被処理水に対して鉄系凝集剤による凝集処理が実施される凝集処理槽を有する水処理設備である。

#### 【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 9 】

本発明によれば、法定排水基準を満たすような水に対して鉄系凝集剤による凝集処理が実施されることから、法定排水基準を満たす水に対してさらなる水質向上を図ることができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 本発明の水処理方法が実施される水処理設備を示した概略図。

【 図 2 】 T R E / T I E 手法において行った凝集処理のフロー図。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

以下に、本発明の水処理方法の実施の形態について、図を参照しつつ説明する。

まず、図 1 を参照しつつ水処理設備について説明する。

図 1 は、本実施形態の水処理方法に利用される水処理設備の一態様を例示した概略図である。

本実施形態の水処理設備 1 には、導入される排水（以下、「被処理水」ともいう）に対して処理を行い該排水よりも生物影響試験の結果が良好となる処理水を得るための処理装置が備えられている。

具体的には、図 1 に示すように前記処理装置には、処理経路の上流側から下流側に向けて順に反応槽 1 0 と沈殿槽 2 0 とが備えられている。

前記反応槽 1 0 は、被処理水と凝集剤とを混合して該被処理水中に凝集物を生じさせるためのものである。

また、前記沈殿槽 2 0 は、反応槽 1 0 で処理された被処理水を一定時間滞留させて該被処理水中の凝集物を沈殿させて固液分離するためのものであり、前記被処理水を上澄液と固形物（スラッジ）とに分離させるためのものである。

さらに、本実施形態の水処理設備は、前記上澄液を処理水として自然界に放流したり再利用したりする前に当該上澄液に生物影響試験を行うための検定設備（図示せず）を備えている。

即ち、本実施形態の水処理設備は、処理装置によって処理された処理水に対して生物影響試験を行うための検定設備を有している。

該検定設備は、必ずしも処理装置に隣接させる必要は無く処理装置から離れた遠隔地に設けてもよい。

また、本実施形態においては、一つの処理装置に対して一つの検定設備を設ける必要は無く、検定設備は複数の処理装置の処理水を試験するものであっても良い。

例えば、地域に共用の試験センターのような形で検定設備を設け、当該地域に設置されている複数の処理装置について当該検定設備で生物影響試験を行わせても良い。

前記水処理設備 1 は、当該水処理設備で処理を行うための被処理水を前記反応槽 1 0 に導入するための給水装置 2 と、前記反応槽 1 0 から前記沈殿槽 2 0 へと被処理水を移送する移送装置 3 と、前記沈殿槽 2 0 から上澄液を排出する上澄液排水装置 4 と、前記沈殿槽 2 0 で沈殿させたスラッジを沈殿槽 2 0 の槽底から排出するための固形物排出装置 5 とをさらに有している。

## 【 0 0 1 2 】

前記反応槽 1 0 は、内部が 3 つの水槽となるように仕切られており、この 3 つの水槽が被処理水の流通経路に沿って直列に配置されている。

この 3 つの水槽の内、最も上流側に位置する水槽は、前記反応槽 1 0 に導入される被処理水に対してキレート処理を行うためのキレート処理槽 1 1 である。

即ち、前記給水装置 2 は、前記反応槽 1 0 の内のキレート処理槽 1 1 に被処理水を供給すべく水処理設備 1 に備えられている。

## 【 0 0 1 3 】

前記反応槽 1 0 の 3 つの水槽の内、前記キレート処理槽 1 1 の次段に設けられた水槽は、前記キレート処理槽 1 1 で処理された被処理水に対して凝集処理を行うための凝集処理

10

20

30

40

50

槽 1 2 である。

そして、3つの水槽の内、最も下流側に設けられた水槽は、凝集処理槽 1 2 で凝集処理された被処理水に対して再び凝集処理を行うための凝集処理槽 1 3 である。

なお、以下においては上流側の凝集処理槽 1 2 を「一次凝集処理槽 1 2」と称し、且つ、下流側の凝集処理槽 1 3 を「二次凝集処理槽 1 3」と称してそれぞれ呼び分けることがある。

【 0 0 1 4 】

前記反応槽 1 0 は、前記キレート処理槽 1 1 にキレート剤を供給するためのキレート供給装置 1 1 a、及び、該キレート処理槽 1 1 の槽内水を攪拌するための攪拌装置 1 1 b をさらに備えている。

10

前記反応槽 1 0 は、前記一次凝集処理槽 1 2 に鉄を含む無機凝集剤（鉄系凝集剤）を供給するための一次凝集剤供給装置 1 2 a、及び、該一次凝集処理槽 1 2 の槽内水を攪拌するための攪拌装置 1 2 b をさらに備えている。

前記反応槽 1 0 は、前記二次凝集処理槽 1 3 に高分子凝集剤を供給するための二次凝集剤供給装置 1 3 a、及び、該二次凝集処理槽 1 3 の槽内水を攪拌するための攪拌装置 1 3 b をさらに備えている。

また、本実施形態の水処理設備 1 は、前記一次凝集処理槽 1 2 の槽内水の pH を測定するための pH 測定器（図示せず）、及び、一次凝集処理槽 1 2 の槽内水が所定の pH となるように当該一次凝集処理槽 1 2 と前記キレート処理槽 1 1 との内の一方又は両方に pH 調整剤を添加する pH 調整装置（図示せず）が前記反応槽 1 0 に備えられている。

20

【 0 0 1 5 】

本実施形態の前記沈殿槽 2 0 は、前記反応槽 1 0 の3つの水槽の内、二次凝集処理槽 1 3 から排出される被処理水に対して沈殿処理を実施すべく水処理設備 1 に設けられている。

即ち、本実施形態の水処理設備 1 は、二次凝集処理槽 1 3 と沈殿槽 2 0 との間において被処理水の移送を行うべく前記移送装置 3 が設けられている。

【 0 0 1 6 】

なお、前記のように反応槽 1 0 は、給水装置 2 からキレート処理槽 1 1 に供給された被処理水が一次凝集処理槽 1 2 と二次凝集処理槽 1 3 とを順次通過した後に前記移送装置 3 を通じて沈殿槽 2 0 へと排出されるように構成されている。

30

以下においては、キレート処理槽 1 1 に供給される被処理水を「原水」と称し、キレート処理槽 1 1 から一次凝集処理槽 1 2 へと供給される被処理水を「キレート処理水」と称し、一次凝集処理槽 1 2 から二次凝集処理槽 1 3 へと供給される被処理水を「一次凝集処理水」と称し、二次凝集処理槽 1 3 から沈殿槽 2 0 へと供給される被処理水を「二次凝集処理水」と称してそれぞれ呼び分けることがある。

【 0 0 1 7 】

該反応槽 1 0 における、キレート供給装置 1 1 a、一次凝集剤供給装置 1 2 a、及び、二次凝集剤供給装置 1 3 a については、一般的な水処理設備に備えられているものを採用することができ、例えば、計量器や定量ポンプ等によって構成されたものを採用することができる。

40

前記攪拌装置 1 1 b、1 2 b、1 3 b についても一般的な水処理設備に備えられているものを採用することができ、例えば、プロペラ攪拌装置等を採用することができる。

また、給水装置 2、移送装置 3、上澄液排水装置 4、及び、固形物排出装置 5 については、一般的な液体搬送のための装置を採用することができ、例えば、配管やポンプ等によって構成されたものを採用することができる。

【 0 0 1 8 】

本実施形態の水処理方法は、このような設備を用いて実施され、法定排水基準に定められた条件を満たす状態となっているものの金属イオンを低い濃度で含有する水が前記原水として用いられる。

該原水としては、例えば、排水基準に定められた数値を上回る形で金属や有機物が含ま

50

れていた排水に対して水処理が行われて前記排水基準を満たす状態になった水を採用することができる。

また、原水としては、例えば、元々排水基準を満たす状態の水で、且つ、工業プロセスに利用された後でも依然と排水基準を満たす状態になっている水を採用することができる。

本実施形態の前記原水としては、例えば、ニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン、鉛イオンなどを含むものが挙げられ、ニッケルイオンが亜鉛イオンを含むものであることが好ましい。

前記原水としては、OECDのテストガイドライン211に基づくミジンコ繁殖試験を実施した際にニッケルイオン及び亜鉛イオンの内の少なくとも一方が25%影響濃度(EC25)を超える割合で含まれているものが挙げられる。 10

なお、ニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン、鉛イオンなどがEC25を超える割合で含まれているか否かについては、それぞれの含有量を変更した複数種類の水を調製し、この水に対してOECDのテストガイドライン211に基づく試験を実施して確認することができる。

より詳しく説明すると、例えば、ニッケルイオンについてEC25の値を求める場合であれば、OECDのガイドラインに規定の飼育水(活性炭で脱塩素処理した水道水などのように有害物質が含まれていない良質な淡水で、pHが6.5~8.5、且つ、溶存酸素が飽和酸素濃度の80%以上の水)に異なる割合でニッケルイオンを加えてニッケルイオン濃度だけを異ならせ得た試料を調製し、該試料によって生物影響試験を実施してEC25の値を求めることができる。 20

#### 【0019】

本実施形態の水処理方法においては、この原水に対し、反応槽10及び沈殿槽20を通じて各種の処理が行われ、前記沈殿槽20から排出される上澄液に対して生物影響試験が実施される。

そして本実施形態の水処理方法においては、該生物影響試験の結果によって前記上澄液を自然界に放流するか否かが判定される。

#### 【0020】

なお、前記のような原水が本実施形態の水処理方法によって処理されて前記生物影響試験に供される上澄液は、前記のような金属イオンが生物の生育に悪影響を与えるおそれを低下させる上において鉄イオンを含有することが好ましい。 30

該上澄液は、ニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン、鉛イオンなどを含んでいても、さらに鉄イオンを含有することでこれらの金属イオンが水生生物の生育等に与える悪影響を低減させ得る。

なお、このような作用を発揮させる点では、鉄イオンの導入方法は特に限定されるものではない。

しかし、塩化第二鉄などの鉄系凝集剤を用いた凝集処理を実施することが、処理水に鉄イオンを含有させるのと同時にニッケルイオンや亜鉛イオンの量を低減させることが出来て好ましい。

なお、鉄イオンは、ニッケルイオンの300倍以上の濃度で処理水に含有させることが好ましい。 40

また、鉄イオンは、亜鉛イオンの3倍以上の濃度で処理水に含有させることが好ましい。

#### 【0021】

前記のような原水から、このような上澄液を得るためには、例えば、以下の(a)~(e)の工程を順に実施するような水処理方法が挙げられる。

#### 【0022】

(a)液体キレート剤(高分子重金属補足剤)処理工程

該工程では、キレート処理槽11において原水と液体キレート剤とを混合してキレート処理水を調製し、該キレート処理水中の前記金属イオンを液体キレート剤に捕捉させる。 50

該工程では、用いる液体キレート剤の一部又は全部が、ジチオカルバミン酸基（例えば、 $-NH-CS_2Na$ ）又はチオール基（例えば、 $-SNa$ ）の何れかのキレート形性基を有する水溶性高分子であることが好ましい。

このような水溶性高分子を当該工程において用いることで原水にニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン、鉛イオンなどの金属イオンが多く含まれていたとしても、最終的に得られる上澄液におけるこれらの金属イオン濃度を低下させ易くなる。

#### 【0023】

##### (b) 一次凝集処理工程

該工程では、前記のような金属イオンを前記沈殿槽20において固形分として除去させるべく、一次凝集処理槽12において前記キレート処理水と無機凝集剤とを混合し、前記金属イオンが取り込まれた微小な凝集物を含んだ一次凝集処理水を作製する。

該工程で用いる無機凝集剤としては、鉄塩が好ましく、塩化第二鉄が特に好ましい。

また、該工程は、一次凝集処理槽12の槽内水のpHを9以上10以下の範囲内に調整しつつ実施することが好ましい。

#### 【0024】

##### (c) 二次凝集処理工程

該工程では、一次凝集処理槽12で一次凝集処理水中に析出させた凝集物を粗大化させて前記沈殿槽20における沈殿性を向上させるべく、二次凝集処理槽13において、前記一次凝集処理水と高分子凝集剤とを混合し、前記一次凝集処理水よりも粗大な凝集物を含んだ二次凝集処理水を作製する。

該工程では、前記高分子凝集剤として、例えば、カルボン酸系ポリマーやスルホン酸系ポリマーなどのアニオン系高分子凝集剤、アクリル酸エステル系ポリマーやメタクリル酸エステル系ポリマーなどのカチオン系高分子凝集剤などの他にノニオン系高分子凝集剤や両性高分子凝集剤などを用いることができる。

該工程で用いる高分子凝集剤としては、アニオン系高分子凝集剤が好ましい。

#### 【0025】

##### (d) 固液分離工程

該固液分離工程では、二次凝集処理水を沈殿槽20において本実施形態の水処理方法における処理水たる上澄液と固形物たる凝集物とに沈殿分離する。

なお、本実施形態においては、沈殿槽によって固液分離工程を実施する態様を例示しているが、例えば、沈殿槽での沈殿分離に代えて膜分離装置などを用いて当該固液分離工程を行わせることも可能である。

このように膜分離装置によって固液分離工程を実施する場合、本実施形態の水処理方法における処理水は、膜を透過した透過液となり、固形分は膜を透過せずに濃縮された濃縮液に含まれる形で透過液から分離されることになる。

#### 【0026】

##### (e) 生物影響試験工程

該工程では、前記固液分離工程で得られた処理水が自然界への放流などに十分適したものになっているかどうかを水生生物を用いて検定する。

該工程は、例えば、環境省が発行している「生物応答を用いた排水試験法（検討案）、排水（環境水）管理のバイオアッセイ技術検討分科会（2013）に準拠して行うことができる。

試験は、例えば、魚類（例えば、ゼブラフィッシュ：*Danio rerio*、メダカ：*Oryzias latipes*）、ミジンコ（例えば、ニセネコゼミジンコ：*Ceriodaphnia dubia*）、藻類（例えば、ムレミカヅキモ：*Pseudokirchneriella subcapitata*）などを用いた短期慢性毒性試験によって実施することができる。

より具体的には、ゼブラフィッシュなどの魚類を用いる場合、生物影響試験工程は、OECD TG No.212「Fish, Short-term Toxicity Test on Embryo and Sac-Fry Stages」に準拠して実施で

きる。

ミジンコを用いる場合、生物影響試験工程は、OECDのEcoTox - Statistics Ver. 2.6のTG No.211に準拠して実施できる。

藻類を用いる場合、生物影響試験工程は、OECD TG No. 201「Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test」に準拠して実施できる。

当該工程を実施することで、処理水を再生水として再利用したり自然界へ放流したりするのに十分良質なものであるかどうかを確認することができる。

該生物影響試験工程はミジンコを用いて実施することが好ましい。

【0027】

(x)その他

前記生物影響試験工程によって水質が良好であると判定された処理水は、前記のように自然界に放流するなどの最終処分が実施される。

なお、生物影響試験工程の結果については、それ以降実施される液体キレート剤処理工程、一次凝集処理工程、及び、二次凝集処理工程での処理条件へフィードバックすることが好ましい。

即ち、生物影響試験工程が、生物に影響を与えるレベルまでにあまり余裕が無い結果となった場合は、上記工程の処理条件を強化し、逆に大きく余裕がある場合は、上記工程の処理条件を緩和するようにすればよい。

本実施形態の水処理方法は、上記に例示した工程以外に、一般的な水処理方法において行われている工程を適宜採用可能である。

即ち、本実施形態においては、水処理方法として上記のような態様を例示しているが本発明の水処理方法はこのようなものに限定されるものではない。

また、水処理方法に用いる設備としても、本実施形態においては、前記のような態様のものを例示しているが本発明の水処理設備は前記に例示の態様のものに限定されるものではない。

【実施例】

【0028】

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

(被処理水(原水))

金属製品製造事業所から排水基準を満たすものとして排出された水を被処理水とし、各種の評価を行った。

なお、評価は、前記金属製品製造事業所から異なる日に排出された排水(以下、各排水を「試料1」、「試料2」と称する)について行った。

【0030】

(被処理水の分析)

まず、「試料1」、「試料2」のpH、濁度、TOC(全有機炭素)、CODMn(酸性高温過マンガン酸法による酸素要求量)、NH<sub>4</sub>-N(アンモニア性窒素)、及び、前記金属製品製造事業所の製造工程で使用している物質から「試料1」、「試料2」に含まれることが予測された金属イオン(亜鉛イオン、鉛イオン、ニッケルイオン)の含有量について化学分析を行った。

測定方法は、工場排水試験方法(JIS K 0102:2013)に準拠した。

結果は、下記表1に示す通りであった。

【0031】

10

20

30

40

【表 1】

	pH (-)	濁度 (-)	TOC (mg/L)	CODMn (mg/L)	NH4-N (mg/L)	Zn ( $\mu$ g/L)	Pb ( $\mu$ g/L)	Ni ( $\mu$ g/L)
試料1	8.6	0.5	2.7	2.9	< 0.10	460	1	3
試料2	7.1	0.1	1	1.3	0.25	32	< 1	2

## 【0032】

(生物影響試験)

「試料1」、「試料2」については、それぞれ魚類、ミジンコ、藻類の亜慢性毒性試験を各1回実施した。

なお、魚類、ミジンコの試験に関しては、「試料1」、「試料2」をナイロン製プランクトンネット(孔径60 $\mu$ m)でろ過した後に試験に供した。

藻類生長阻害試験用の試料は、ナイロン製プランクトンネット(孔径60 $\mu$ m)でろ過した後に、0.4 $\mu$ mのメンブレンフィルターを通し、水中に存在する微細な動植物プランクトンやバクテリアなどを除いた後に試験に供した。

## 【0033】

(1)魚類での試験：胚・仔魚期の魚類を用いる短期毒性試験法

胚・仔魚期の魚類を用いる短期毒性試験は、独立行政法人国立環境研究所水環境実験施設から分譲を受けて維持育成したゼブラフィッシュ(*Danio rerio*)の胚を用いて、受精後4時間以内のもので試験を行った。

試験における同一濃度での繰り返し数は4連(15粒/連)とし、飼育水を用いたプランク(以下、「対照区」とも称する)と試験濃度は公比2とし、5%~80%の5濃度区とした。

ばく露開始後は、毎日、胚発生の観察を行い、形態異常の有無(発生停止、眼球形成不全、血管形成不全)、及び、死亡、ふ化の観察結果を記録した。

ふ化後は7日間までばく露を継続し、形成異常(遊泳不能)、死亡について、毎日観察を行い記録した。

試験成立の条件は、以下の項目1)、2)を両方とも満足することとした。

- 1) 対照区におけるふ化率が80%以上であること。
- 2) 対照区におけるばく露終了時の生存率が70%以上であること。

統計解析は、大分大学の吉岡によって開発された日本環境毒性学会のEcoTox-Statistics Ver.2.6によって実施し、Bartlett検定とDunnett多重比較検定を用いて、生存率、ふ化率、ふ化後生存率、生存指標のそれぞれの影響指標について、対照区と対照区を除いた各濃度区との有意差を検定した。判定は、Bartlett検定で等分散性が認められた場合、パラメトリック手法による一元配置分散分析(ANOVA)により試験区間に有意差があるかを検定した。等分散性が認められない場合、ノンパラメトリック手法により有意差があるかを検定した。有意差が認められた場合、Dunnett多重比較検定にて、危険率5%未満を有意として、その結果からNOEC(No Observed Effect Concentration:無影響濃度)を推定した。有意差が認められなかった場合、NOECは最高濃度区以上とした。

## 【0034】

(2)ミジンコ繁殖試験法

ミジンコ繁殖試験法は、独立行政法人国立環境研究所水環境実験施設から分譲を受けて維持育成したニセネコゼミジンコ(*Ceriodaphnia dubia*)から産まれて24時間以内の仔虫を用いて試験を行った。

試験における同一濃度での繰り返し数は10、試験濃度は公比2とし、5%~80%の5濃度区を設定した。



このとき、同じ親から産まれた同一腹仔の仔虫を対照区を含むすべての希釈段階に配置した。

ばく露開始後は、毎日ミジンコの生死観察と生まれた仔虫の総数を計測し、結果を記録した。

試験は対照区の試験個体の60%あるいはそれ以上が3腹産んだ時点で終了し、すべてのばく露区の産仔を集計した。

ただし、ばく露期間は最長でも8日間とした。

試験成立の条件は、以下の項目1)~3)をすべて満足することとした。

- 1) 対照区の試験個体の死亡率が20%以下である場合。
- 2) 対照区の試験個体に最大8日間に60%以上が3腹分の産仔をしている場合。
- 3) 対照区の試験個体の合計産仔数が、最初の3腹分を平均して15個体以上の場合。

10

統計解析は、大分大学の吉岡によって開発された日本環境毒性学会のEcoTox-Statistics Ver.2.6によって実施し、Bartlett検定とDunnett多重比較検定を用いて、産仔数の対照区と対照区を除いた各濃度区とを比較した。

判定は、Bartlett検定で等分散性が認められた場合、パラメトリック手法による一元配置分散分析(ANOVA)により試験区間内に有意差があるかを検定した。等分散性が認められない場合、ノンパラメトリック手法により有意差があるかを検定した。有意差が認められた場合、Dunnett多重比較検定にて、危険率5%未満を有意として、NOECを推定した。有意差が認められなかった場合、NOECは最高濃度区以上とした。

20

さらに、定量的な評価をするため、8日間の産仔数からEC50(Median Effect Concentration:半数影響濃度)とEC25(25% Effect Concentration:25%影響濃度)をプロビット法もしくはロジット法により算出した。EC25を超える濃度は、ミジンコの産仔に毒性影響を及ぼす濃度であることを示す。

#### 【0035】

##### (3) 淡水藻類を用いる生長阻害試験法

淡水藻類を用いる生長阻害試験法は、独立行政法人国立環境研究所(NIES-35株)から分譲されたムレミカツキモ(*Pseudokirchneriella subcapitata*)を用いて試験を行った。

30

試験における同一濃度での繰り返し数は、対照区は6、濃度区は3とした。

試験濃度は公比2として、5%~80%の5濃度区とした。

前培養した供試藻類の生物量を測定し、試験溶液中の初期生物量が $5 \times 10^3$  cell/mLとなるように調整し、試験溶液に添加した。

ばく露開始後は、24、36、72時間後に細胞数を測定した。

試験成立の条件は、以下の項目1)~3)をすべて満足することとした。

- 1) 対照区の生物量がばく露期間中に少なくとも16倍増加すること。
- 2) 対照区の毎日の成長速度の変動係数がばく露期間を通じて35%を超えないこと。
- 3) 対照区の繰り返し間の成長速度の変動係数が7%を超えないこと。

40

統計解析は、ミジンコ繁殖試験と同様にEcoTox-Statistics Ver.2.6によって実施した。

Bartlett検定とDunnett多重比較検定を用いて藻類の生長速度を算出し、対照区と対照区を除いた各濃度区とを比較した。

判定は、Bartlett検定で等分散性が認められた場合、パラメトリック手法による一元配置分散分析(ANOVA)により試験区間内に有意差があるかを検定した。等分散性が認められない場合、ノンパラメトリック手法により有意差があるかを検定した。有

50

意差が認められた場合、Dunnett多重比較検定にて、危険率5%未満を有意として、NOECを推定した。有意差が認められなかった場合、NOECは最高濃度区以上とした。

#### 【0036】

##### (TRE/TIE)

「試料1」、「試料2」について、EPAによって標準化されているTRE (Toxicity Reduction Evaluation: 毒性削減評価) / TIE (Toxicity Identification Evaluation: 毒性同定評価) の手法に基づき評価した。

具体的には、下記に示すようなキレート処理と凝集処理とによって「試料1」、「試料2」から毒性要因候補物質を除去し、その結果得られた処理水を前記のような生物影響試験に供することで毒性物質の低減効果を評価した。

#### 【0037】

##### (A) キレート処理

キレート処理ではイミノジ酢酸基をキレート形成基にもつ樹脂(商品名「エポラスMX-10、ミヨシ油脂社製」)を使用した。

試験装置には内径 22 mm、高さ 1100 mm のアクリル製カラムにキレート樹脂を 400 mm 充填したものを使用した。

当試験では試料を 2% NaOH で pH を 9 に調整したものを試験原水とした。

試験開始前にイオン交換水の連続通水によりキレート樹脂を洗浄し、その後、試験原水でキレート樹脂層を洗浄した。

試験原水は定量ポンプにより連続的に上向流で通水した。

キレート樹脂層容積の 1.2 倍量の試験原水 1.8 L を通水した。

得られた処理水の化学分析を実施し毒性影響要因候補物質が除去されていれば、毒性影響がみられた生物影響試験に供した。

なお、生物影響試験は、pH による生物影響が無いように、各試料を予め硫酸で中性 (pH 7 付近) に調整して実施した。

#### 【0038】

##### (B) 凝集処理

凝集処理試験では、無機凝集剤として塩化第二鉄 (38% FeCl<sub>3</sub> 溶液) を使用して凝集処理を行うとともに、当該凝集処理の前に高分子重金属捕集剤としてジチオカルバミン酸基とチオール基とをキレート形成基として有する水溶性高分子 (液体キレート剤、商品名「エポフロックL-1、ミヨシ油脂社製」) を使用してキレート処理を実施した。

また、無機凝集剤による凝集処理 (一次凝集処理) の後には、高分子凝集剤としてアクリルアミドアクリル酸ソーダ系のアニオンポリマーを用いた凝集処理 (二次凝集処理) を実施した。

このとき pH 調整剤として 2% NaOH 溶液を用い、pH 7 付近に調整した。

また、試験装置としては、6 連式のジャーテスター (凝集処理試験装置) を使用した。

凝集処理試験では、まず 100 mL ビーカーとスターラーを用いた少量サンプル量での数条件の無機凝集剤注入率で予備試験を行い、続いて 500 mL ビーカーとジャーテスターを用いた多量サンプル量で本試験を行った。

本試験のフローを図 2 に示す。

無機凝集剤単独による凝集処理では急速攪拌 (250 rpm、15 分) に続いて緩速攪拌 (30 rpm、5 分) を行い、その後、15 分静置沈降して上澄液を得た。

高分子重金属捕集剤と無機凝集剤との併用による凝集処理では、高分子重金属捕集剤 (液体キレート剤) を添加した上での急速攪拌 (250 rpm、10 分) の後、無機凝集剤をさらに加えて急速攪拌 (250 rpm、15 分) を行い、続いて緩速攪拌 (30 rpm、5 分) を行い、その後、15 分静置沈降を行った。

それぞれの凝集処理試験で得られた上澄液を、実装置の砂ろ過を想定し、孔径 7 μm のセルロース製ろ紙 (No. 5A, ADVANTEC 社製) でろ過した。そのろ過水にて毒

性影響要因の原因と考えられる候補物質が削減されているかを化学分析で確認し、十分に除去されていれば生物影響試験に供した。

なお、キレート樹脂吸着処理試験と同じく、生物影響試験前にはpHを7付近に調整した。

【0039】

(毒性要因物質の添加試験と生物影響試験)

毒性要因物質の更なる検証として、複数の毒性要因物質濃度の異なる試料に対して、濃度の低い方に毒性要因物質を添加することにより濃度を同一にした後、生物影響試験に供し、その影響度合いから毒性要因物質を同定した。

具体的には、以下のような方法で毒性要因物質を同定した。

【0040】

・2種類の排水試料の調整

化学分析と生物影響試験の結果をもとに、毒性影響要因と考えられる候補物質を、採水日の違いによって濃度差異のある重金属から選択した。

採水日の違いによって重金属の濃度に差異がある場合は、差異をなくすために、濃度が高い排水の濃度と同じ濃度となるように、濃度の低い排水に重金属の添加を行った。

この溶液にて、毒性影響がみられた生物の生物影響試験を行った。

差異がない場合は、添加試験を行わないこととした。

【0041】

・除去試験後の毒性要因物質の添加試験

毒性要因物質の除去試験後に、生物影響試験にて生物に影響がみられなくなった場合は、除去試験後の溶液に、除去した物質の添加試験を行った。

この溶液を用いて、毒性影響がみられた生物の生物影響試験、及び、除去した物質の化学分析を行った。

【0042】

(結果と考察)

採水日の異なる排水(「試料1」、「試料2」)についての分析結果は、先の表1に示した通りであり、pH、濁度、TOC、CODMn、NH<sub>4</sub>-N、Pb、Niは有意な差異は見られない。

また、「試料1」及び「試料2」には、ZnとNiが生物影響試験に影響のある濃度で含まれている。

そして、「試料1」と「試料2」との間には、Znが14倍、Niは1.5倍の濃度差が見られた。

各排水のPb濃度については、化学分析から1μg/Lと確認された。

環境省の平成25年度化学物質の複合影響評価に関する公開シンポジウムによれば、Pbのミジンコ繁殖試験EC25は153μg/Lであり、「試料1」及び「試料2」のPb含有量とは大きく乖離している。

このため、Pbは、毒性影響要因とは考えられず、原因の候補物質から除外した。

金属以外に毒性要因として考えられる有機物について、「試料1」では「試料2」よりもTOCの値が高く2.7mg/Lの値を示している。

TOCは、水道水質基準項目に含まれており、水道水質基準での上限値は3mg/Lである。

このことから「試料1」、「試料2」のTOCは、水道水レベルであることが確認されたので、TOCは、毒性影響要因とは考えず、原因の候補物質から除外した。

【0043】

「試料1」、「試料2」に対する魚類、ミジンコ、藻類の生物影響試験結果を下記表2に示す。

【0044】

10

20

30

40

【表 2】

	胚・仔魚期の魚類を用いた 短期毒性試験 NOEC	ミジンコ繁殖試験 NOEC	淡水藻類を用いた 生長阻害試験 NOEC
試料 1	≥80%	≤5%	80%
試料 2	≥80%	40%	≥80%

## 【0045】

上記のように「試料 1」、「試料 2」は、魚類と藻類の NOEC は、すべて 80% 以上で毒性影響がみられなかった。

しかし、これらについてのミジンコの NOEC は、「試料 1」が 5% 未満で、「試料 2」が 40% であった。

親ミジンコの死亡率については、「試料 1」の排水濃度 40% 以上で半数以上が死亡し、「試料 2」では排水濃度 80% にて半数以上が死亡した。

よって、「試料 1」、「試料 2」は、ミジンコに影響がみられる排水であると言える。

## 【0046】

(キレート樹脂吸着処理試験結果)

キレート樹脂を充填したカラムに SV (空塔速度) 7 (1/h)、LV (線速度) 2.8 (m/h) の条件で「試料 1」を通水し、充填樹脂容積に対して約 12 倍量を処理した。

処理水は全量を回収して化学分析に供した。

キレート処理水は、pH 10.6 であることが確認されたため硫酸を用いて pH 7.1 に調整し、ミジンコ繁殖試験に供した。

処理後の「試料 1」は、下記表 3 に示すように Ni : 1 μg/L 未満、Zn : 15 μg/L となった。

## 【0047】

【表 3】

	pH (-)	Ni (μg/L)	Zn (μg/L)	Pb (μg/L)
試料 1 (未処理)	8.6	3	460	1
試料 1 (キレート処理後)	10.6	< 1	15	< 1

## 【0048】

なお、「試料 1」については、表 2 に示したようにキレート処理前の生物影響試験でミジンコに毒性影響がみられたが、キレート処理後は、すべての希釈段階において、ミジンコの親の死亡率、繁殖率に毒性影響がみられないことが確認された。

以上の結果から、キレート樹脂吸着処理試験により、生物影響が削減され、Zn と Ni の濃度が、それぞれの生物影響濃度以下に下がっていることから毒性要因物質であった可能性が高いことが示された。

なお、Ni の濃度は測定限界値を超えていたため正確な値は把握出来なかったが、ミジンコへの毒性がみられなかったことから、Ni の EC25 を下回る濃度であったと推測される。

## 【0049】

(凝集処理試験結果)

「試料 1」について、重金属の除去が可能な無機凝集剤を用いた凝集処理を行った。

さらに、高分子重金属捕集剤 (液体キレート剤) も併用し、除去性能を確認する試験を実施した。

最初に、FeCl<sub>3</sub> 注入率を 25、50、75 mg/L とした予備試験を行い、目視によるフロック生成結果を基に本試験の最適 FeCl<sub>3</sub> 注入率を選定した。

10

20

40

50

予備試験の  $\text{FeCl}_3$  注入率  $25 \text{ mg/L}$  の場合は、フロックの生成量が非常に少なく、 $\text{FeCl}_3$  注入率  $50 \text{ mg/L}$  と  $\text{FeCl}_3$  注入率  $75 \text{ mg/L}$  とでは、ほぼ同等の結果であったため、 $50 \text{ mg/L}$  を最適  $\text{FeCl}_3$  注入率と判断した。

本試験は、 $\text{FeCl}_3$  注入率を  $50 \text{ mg/L}$  に固定して、高分子重金属捕集剤の注入率を  $5$ 、 $10$ 、 $20 \text{ mg/L}$  の 3 条件として実施した。

試料は「試料 1」を用いた。

「試料 1」の凝集処理前後の化学分析にて比較を行った。

凝集処理による水質の変化については、下記表 4 に示す。

この表 4 に示すように、凝集処理後の処理水は、すべての試験条件にて  $\text{Ni} : 2 \mu\text{g/L}$  /  $\text{L}$  以下、 $\text{Zn} : 3 \mu\text{g/L}$  以下の値となった。

【0050】

【表 4】

	pH (-)	Ni ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )
試料 1 (未処理)	8.6	3	460
無機凝集剤 (50mg/L) のみでの凝集処理	8.93	2	2
液体キレート剤 (5mg/L)、無機凝集剤 (50mg/L) 併用での凝集処理	8.81	1	3
液体キレート剤 (10mg/L)、無機凝集剤 (50mg/L) 併用での凝集処理	8.68	< 1	3
液体キレート剤 (20mg/L)、無機凝集剤 (50mg/L) 併用での凝集処理	8.88	1	2

【0051】

なお、処理前の「試料 1」では、生物影響試験においてミジンコに毒性影響がみられたが、凝集剤 ( $\text{FeCl}_3 : 50 \text{ mg/L}$ ) のみで処理した処理水は、全ての希釈段階において、ミジンコの親の死亡率、繁殖率に毒性影響がみられないことが確認された。

以上の結果から、凝集処理試験により  $\text{Zn}$  と  $\text{Ni}$  共に削減されてミジンコへの毒性影響も削減された。 $\text{Zn}$  濃度は生物影響濃度以下まで削減されたが、 $\text{Ni}$  濃度については生物影響濃度を超過しており、 $\text{Ni}$  の毒性影響が残っているはずであった。これは、凝集処理試験に用いた塩化第二鉄に含まれる  $\text{Fe}$  が  $\text{Ni}$  の毒性影響を緩和したことによるものと考えられる。

【0052】

(2 種類の排水サンプルの調整についての結果)

前記のように化学分析結果から、「試料 1」の  $\text{Zn}$  濃度は  $460 \mu\text{g/L}$ 、「試料 2」の  $\text{Zn}$  濃度は  $32 \mu\text{g/L}$  であった。

生物影響試験の結果において、「試料 1」の  $\text{NOEC}$  は、5% 未満、「試料 2」の  $\text{NOEC}$  は、40% であった。

よって水質の変動により、ミジンコに対する毒性影響も変動していることが確認された。

$\text{Zn}$  が毒性要因であることの確認のために、生物影響が無い排水に  $\text{Zn}$  を添加し、毒性が発現するかどうかの試験を行った。

キレート処理水 (亜鉛濃度  $15 \mu\text{g/L}$ ) に対して、亜鉛イオン溶液 (金属分析用標準液  $1000 \text{ mg/L}$ 、KANTO KAGAKU 製) を添加し、「試料 1」と、同じ  $\text{Zn}$  濃度になるように調整した。(以下、「模擬試料 1」とも称する。)

「試料 1」と「模擬試料 1」との  $\text{Zn}$  濃度を下記表 5 に示す。

【0053】

【表 5】

	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )
試料 1	460
模擬試料 1	460

## 【0054】

「試料 1」と「模擬試料 1」との毒性影響の比較は、ミジンコ繁殖試験にて行った。

その結果、「模擬試料 1」は、「試料 1」と同様に排水濃度 5%という低濃度から親ミジンコの繁殖に影響がみられ、20%以上で親ミジンコの約半数以上死亡していることが確認された。

以上の結果から、Znの添加によってミジンコに対する毒性影響が再現されたため、Znが毒性要因物質である可能性が高いことが示された。

## 【0055】

(除去試験後の毒性要因物質の添加試験結果)

「試料 1」を用いて  $\text{FeCl}_3$  のみで凝集処理 ( $\text{FeCl}_3$ : 50 mg/L) した処理水を、「試料 1」と同じ Zn 濃度になるように調整した。

調整方法は、凝集処理水に、化学分析用 Zn 溶液 (濃度 1000 mg/L) を添加した溶液 (以下、「模擬試料 2」と称する) を作製した。

「試料 1」と「模擬試料 2」の Zn 濃度と Ni 濃度とを下記表 6 に示す。

## 【0056】

【表 6】

	Ni ( $\mu\text{g/L}$ )	Zn ( $\mu\text{g/L}$ )
試料 1	3	460
模擬試料 2	2.8	460

## 【0057】

「試料 1」と「模擬試料 2」との毒性影響の比較は、ミジンコ繁殖試験にて行った。

結果、「試料 1」の NOEC は、5%未満、「模擬試料 2」の NOEC は、20%となり、ここでも Zn が毒性要因物質であると確認できた。

但し、「試料 1」と「模擬試料 2」とでは、Zn が同じ濃度であってもミジンコに対する毒性影響に差異がみられた。これは、用いた凝集剤の Fe イオンが、凝集処理水中に溶存したことによる毒性緩和効果によるものと考えられる。

## 【0058】

試験を行った生物影響試験の結果、Ni 濃度、Zn 濃度、NOEC、EC25、及び、EC50 を下記表 7 に示す。「評価」欄は、文献値と処理結果の濃度を比較したものであり、処理結果の濃度が、文献値よりも小さい値を示すものを  $\times$  とし、文献値よりも大きい値を示すものを  $\times$  とした。

## 【0059】

【表 7】

	Zn			Ni			NOEC	EC25	EC50
	文献値	処理結果	評価	文献値	処理結果	評価	ミジンコ繁殖試験		
	( $\mu\text{g/L}$ )			( $\mu\text{g/L}$ )			%		
(a) 試料1 (未処理)	EC25 60	460	×	EC25 0.64	3.0	×	< 5	3	6
(b) 試料2 (未処理)		32	○		2.0	×	40	55	> 80
(c) 試料1 (キレート処理後)		15	○		< 1.0*	○	> 80	> 80	> 80
(d) 試料1 (凝集試験後)		2	○		2.0	×	> 80	> 80	> 80
(e) 模擬試料1 ((b)+Zn)		460	×		2.0	×	< 5	< 5	< 5
(f) 模擬試料2 ((d)+Zn)		460	×		2.8	×	20	17	30

※測定限界未満

## 【 0 0 6 0 】

上記結果をまとめると、以下ようになる。

(1) 「試料1」のZnとNiとの濃度は、ミジンコ繁殖試験のEC25よりも高い値を示した。この「試料1」でのNOECは5%未満、EC25は3%となりミジンコの毒性影響因子はZn、Niである可能性が高い。

(2) 「試料2」のZn濃度は、ZnのEC25よりも低い値であったが、Ni濃度は、NiのEC25よりも高い値を示した。この「試料2」でのNOECは40%、EC25は55%となり、ミジンコに毒性影響が見られた。この結果からNiがミジンコの毒性影響因子である可能性が高い。

(3) キレート処理後の処理水では、Zn濃度がEC25よりも低い値となり、Ni濃度が1.0  $\mu\text{g/L}$ 未満でNOECおよびEC25は、ともに80%以上の値を示した。即ち、キレート処理によりZnとNiとが除去された処理水は、ミジンコに対する影響が消失していることが確認できた。

(4) 凝集処理試験後の処理水は、Zn濃度がEC25よりも低い値であったが、Ni濃度がEC25よりも高い値を示した。しかし、この凝集処理試験後の処理水でのNOECおよびEC25は、ともに80%以上の値を示しミジンコに対する影響が消失していた。

この処理水は、ミジンコへの毒性影響が見られた「試料2」と同様のNi濃度であった。

該凝集処理試験後の処理水は、塩化第二鉄を用いて試料中の金属の共沈処理を行っているためFeが追加された状態である。

一方、先のキレート処理後の処理水では、当初の試料に含まれていた金属以外の金属は含まれていない。

そして「試料2」ではNOECが40%であったのに対し、凝集処理試験後の処理水ではキレート処理後の処理水と同じくNOECが80%以上となっている。

このことから凝集処理試験後の処理水ではFeがNiなどによる毒性影響を緩和しているとみられる。

(5) 「模擬試料1」は、「試料1」と同様のZn濃度及びNi濃度とすることができた。そして、「模擬試料1」ではNOEC及びEC25がともに5%未満となり、「試料1」と同様にミジンコへの影響が見られた。

このことからミジンコの毒性影響因子はZn、Niである可能性が高い。

(6) 「模擬試料2」では、ZnとNiの濃度が「模擬試料1」と同様にも係らず、「模擬試料1」で5%未満であったNOECが20%に改善されていた。

また、「模擬試料2」では、「模擬試料1」で5%未満であったEC25が17%に改善されていた。即ち、ここでもFeによる毒性緩和作用が見られる結果となった。

## 【 0 0 6 1 】

(追加実験)

上記の金属製品製造事業所からの排水を用いた実験結果においては、ニッケルや亜鉛の生物に対する影響を鉄の添加によって緩和できることが確認できた。

20

30

40

50

ただし、金属製品製造事業所からの排水にはニッケルや亜鉛以外の物質が含まれているため、鉄の添加がニッケルや亜鉛以外の物質に影響を与え、そのことが生物影響試験の試験結果に影響を与えたことを否定できない。

そこで、単に水にニッケルや亜鉛を加えただけの試料を用いて追加実験を行った。

具体的には、以下の通り。

#### 【0062】

独立行政法人国立環境研究所水環境実験施設から分譲を受けて維持育成したニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*) から産まれて24時間以内の仔虫を用いてNOECを求める試験を行った。

まず、水温  $26 \pm 1$ 、pH  $6.5 \sim 7.5$ 、飽和溶存酸素濃度の80%以上の要件を満たし、ニッケル、亜鉛を含まず、且つ、硬度100に調整した飼育水を用意した。 10

この飼育水に0.125、0.25、0.5、1.0、2.0  $\mu\text{g/L}$ の濃度でニッケルを添加し、NOECを求めたところ1.0  $\mu\text{g/L}$ 以上のニッケル濃度においてミジンコへの毒性影響が見られた。

また、前記飼育水に12.5、25、50、100、200  $\mu\text{g/L}$ の濃度で亜鉛を添加し、NOECを求めたところ200  $\mu\text{g/L}$ 以上の亜鉛濃度においてミジンコへの毒性影響が見られた。

#### 【0063】

次いで、飼育水にニッケルを2  $\mu\text{g/L}$ の濃度で含有させた水に対し、塩化第二鉄を用いて0.125、0.25、0.5、1.0、2.0  $\text{mg/L}$ の濃度でFeイオンを含有させ、それぞれについてミジンコへの毒性影響を確認したところ1.0  $\text{mg/L}$ 以上のFe濃度でミジンコに無影響となることがわかった。 20

即ち、ニッケルの500倍の鉄を含有させると、ミジンコへの影響が消失することが確認できた。

#### 【0064】

また、飼育水にニッケルを4  $\mu\text{g/L}$ の濃度で含有させた水に対し、塩化第二鉄を用いて0.25、0.5、1.0、2.0、4.0  $\text{mg/L}$ の濃度でFeイオンを含有させ、それぞれについてミジンコへの毒性影響を確認したところ2.0  $\text{mg/L}$ 以上のFe濃度でミジンコに無影響となることがわかった。

即ち、ここでもニッケルの500倍の鉄を含有させると、ミジンコへの影響が消失することが確認できた。 30

#### 【0065】

さらに、飼育水に亜鉛を200  $\mu\text{g/L}$ の濃度で含有させた水に対し、塩化第二鉄を用いて0.25、0.5、1.0、2.0、4.0  $\text{mg/L}$ の濃度でFeイオンを含有させ、それぞれについてミジンコへの毒性影響を確認したところ1.0  $\text{mg/L}$ 以上のFe濃度でミジンコに無影響となることがわかった。

即ち、亜鉛の5倍の鉄を含有させると、ミジンコへの影響が消失することが確認できた。

以上のように、当該追加実験においてもFeイオンを含有させることでニッケルや亜鉛の毒性緩和作用が確認できた。 40

#### 【0066】

なお、上記のように凝集処理によってZnやNiの含有量が大きく低減されることから、本発明によれば、法定排水基準を満たす水に対してさらなる水質向上を図るのに有効な水処理方法が提供され得ることがわかる。

#### 【符号の説明】

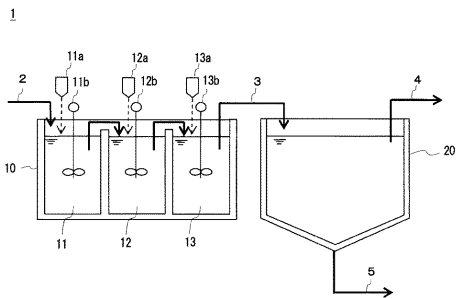
#### 【0067】

- 1 水処理設備
- 10 反応槽
- 11 キレート処理槽
- 12 一次凝集処理槽

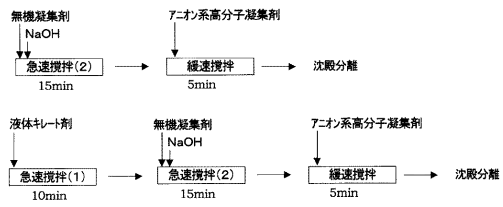


1 3 二次凝集処理槽  
2 0 沈殿槽

【図 1】



【図 2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 野中 信一  
神戸市西区室谷1-1-4 株式会社神鋼環境ソリューション 技術研究所内
- (72)発明者 豊久 志朗  
神戸市西区室谷1-1-4 株式会社神鋼環境ソリューション 技術研究所内
- (72)発明者 鑓迫 典久  
茨城県つくば市小野川16-2 独立行政法人国立環境研究所内

## 合議体

- 審判長 大橋 賢一  
審判官 橋本 憲一郎  
審判官 金 公彦

- (56)参考文献 特開2003-300081(JP,A)  
特開平01-176493(JP,A)  
特開2012-217972(JP,A)  
特開2014-097487(JP,A)  
特表平04-504663(JP,A)  
石橋融子 他、凝集剤による低濃度溶存態亜鉛処理の基礎的実験、福岡県保健環境研究所年報、  
2010年12月28日、第37号、第64~66頁  
生物応答を用いた排水試験法(検討案)、排水(環境水)管理のバイオアッセイ技術検討分科会  
、2013年3月、第20~24頁

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- C02F 1/00 1/78  
C02F 9/00 9/14  
B01D 21/01  
G01N 33/48 33/98  
JSTPlus(JDreamIII)