

アンモニア汚染の環境リスク評価

菊地 幹夫 若林 明子

要 旨

アンモニアを構成する一成分の非イオン化アンモニア（以下 NH_3 と言う。）は魚等の水生生物に対して毒性が高い。隅田川などの都市河川ではアンモニア濃度が高いため、 NH_3 が水生生物に対して有害なレベルにあるかどうかを評価した。水生生物に対する急性毒性試験や慢性毒性試験の結果より、水生生物が正常に生息し繁殖するためには、 NH_3 濃度として少なくとも $0.02 \text{ NH}_3 \text{ mg}/\ell$ 以下を維持することが必要であると判断し、この数値をリスク評価指針値とした。次に化学分析で求めた河川水中のアンモニア濃度から、アンモニアの水中での解離定数、水温とpHを用いて、多摩川等7河川9地点について3カ年にわたった毎月の NH_3 濃度を算出した。こうして求めた NH_3 濃度とリスク評価指針値を比較して評価した結果、いくつかの河川の NH_3 濃度は水生生物にとって有害なレベルにあることがわかった。少なくとも野川（多摩川合流点）と隅田川（小台橋）では早急にアンモニア汚染について対策をとる必要がある。

キーワード：アンモニア，水生生物，魚，リスク評価，急性毒性，慢性毒性

Environmental Risk Assessment of Ammonia Pollution of River Waters

Mikio Kikuchi and Meiko Wakabayashi

Summary

Ammonia in water is in equilibrium between non-ionized ammonia (NH_3) and ammonium ion (NH_4^+). The former is the principal toxic form of ammonia. As they are commonly found in river waters in Tokyo, the impact on aquatic organisms has been discussed.

This paper reviews the studies on the acute, chronic and sublethal toxicity on aquatic organisms. The effects on percent hatch, larval survival, or retardation of growth are observed for fish or other aquatic organisms exposed to ammonia at sublethal level. From these results, NH_3 concentrations of $0.02 \text{ mg NH}_3/\ell$ should be maintained in river waters for the minimum requirements for aquatic organisms.

The NH_3 concentrations of the river waters were calculated by monitoring data of chemically analyzed ammonia concentration and pH using dissociation constant of ammonia, and were evaluated using monthly data of three years taken from nine typical sites of seven rivers such as Tama River.

The NH_3 concentrations of the river waters were beyond $0.02 \text{ mg NH}_3/\ell$ with some worse case due to lack of adequate treatment of waste water. The risk reduction should be taken for the No River and the Sumida River.

Keywords: ammonia, aquatic organism, fish, risk assessment, acute toxicity, chronic toxicity

1 はじめに

アンモニア（以下T-NH₃と言う。）による汚染が問題となる理由は、その一成分である非イオン化アンモニア（以下NH₃と言う。）の水生物への毒性が強いことにある。アンモニアは水溶液中でNH₃とアンモニウムイオン（以下NH₄⁺と言う。）との平衡状態にあり、次式のように表される。



T-NH₃はNH₃とNH₄⁺の和として定義される。化学分析ではこのT-NH₃のみが求められる。ここでイオン化定数Kは25℃において次式で表わすことができる。¹⁾

$$K = [\text{NH}_3][\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] = 10^{-9.24} \quad (2)$$

またKは絶対温度Tと次の関係にある。¹⁾

$$\log K = -0.09018 - 2729.92/T \quad (3)$$

25℃におけるT-NH₃の解離の様子を図1に示す。このよ

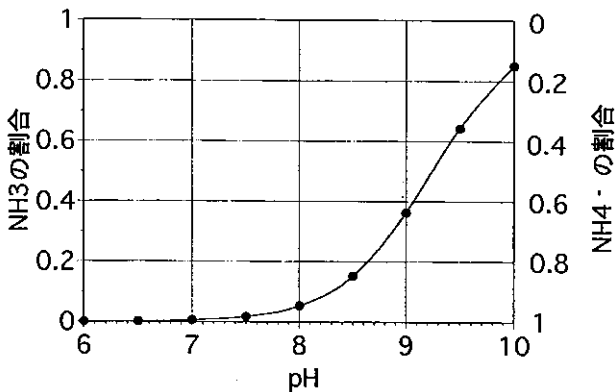


図1 pHによるアンモニアの状態変化 (25℃)

うに、水中でT-NH₃の濃度は一定であってもNH₃の濃度はpHによって変化し、また(3)式で述べたように水温によって変化する。例えばpHが7.0から7.3へと0.3増加するか、あるいは水温が10℃上昇した場合に、水中のNH₃濃度は2倍になる。¹⁾

排水や下水中の有機物は下水処理により除去されるが、T-NH₃は除去しにくい。隅田川などの都市河川では下水処理水の占める割合が高いことから、T-NH₃濃度が高くなっている。そこでこれらの河川に生息している水生物に対してNH₃が有害なレベルにあるかどうかを明らかにすることを試みた。すでに米国等では水生物への毒性を考慮してNH₃の水質クライテリアを作成し

ている。

2 NH₃の水生物に対する毒性の評価

(1) 毒性試験結果¹⁾²⁾³⁾のまとめ

T-NH₃の構成成分のうちでイオン化していないもの(NH₃)が強い毒性を示し、イオンは魚に対してほとんど毒性を示さない。このため以下では毒性濃度はNH₃濃度で示した。T-NH₃の水中での毒性に関する報告の中には、水のpHが一定でないものがみられる。しかしpHや水温はNH₃濃度を規定するのに必須の因子であり、したがってそのような因子が変動している実験結果は、データを比較したり、水中のNH₃の安全濃度を算出する目的には利用することが難しい。

高濃度のNH₃は、魚類の平衡感覚を失わせ、興奮性亢進、呼吸量・心拍数・酸素消費の増大を引き起こし、最終的には痙攣・昏睡・死へと向かわせる。低濃度では魚類に孵化率の減少、成長速度の減少、えらなど組織の病理学的変化等を引き起こす。

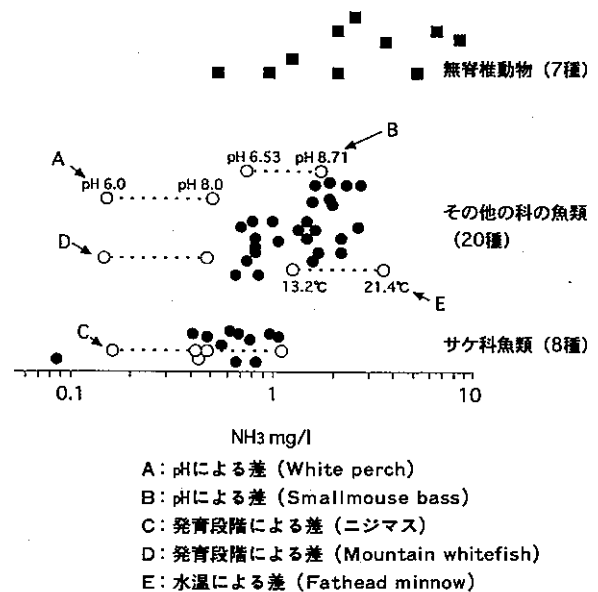


図2 魚と無脊椎動物への急性毒性濃度

図2に文献¹⁾²⁾³⁾から集めた魚類と無脊椎動物への急性毒性データのうち主なものをサケ科魚類、その他の魚類と無脊椎動物にわけて示した。これらの半数致死濃度(以下LC50と言う。)は百μg/l～数mg/lの範囲にあり、毒性は種によって異なる。ニジマスなどのサケ科は敏感であり、無脊椎動物はやや感受性が低いようである。著者ら⁴⁾がコイとヒメダカについて行なった急性毒性試

表1 魚類への慢性毒性

(単位 mg NH ₃ /l)				
生物種	試験方法	最小影響濃度	最大無影響濃度	文献
Pink salmon	ELS	0.0024	0.0012	Rice & Bailey 1980
ニジマス	LC	0.0439	0.0221	Thurston et.al.1984
ニジマス	ELS	0.12	0.06	Burkhalter & Kaya 1977
ニジマス	ELS	0.025	0.010	Calamari et al.1977, 1981
アユ	生長阻害	0.05	0.04	沢田 1979
Fathead minnow	LC	0.187	0.092	Thurston et. al.
Fathead minnow	ELS	0.34	0.15	Swigert & Spacie 1983
Green sunfish	ELS	0.49	0.22	McCormick et al. 1984
Smallmouth bass	ELS	0.0558	0.0342	Broderius et al. 1985
White sucker	ELS	0.070	0.048	Reinbold & Pescitelli 1982
Channel catfish	ELS	0.146	0.073	Robinette 1976
LC:ライフサイクル試験 ELS:初期生活段階毒性試験				文献1) 2) 3) より作成

表2 その他の生物への慢性毒性

(単位 mg NH ₃ /l)				
生物種	観察された影響	最小影響濃度	文献	
甲殻類, <i>Daphnia magna</i>	繁殖阻害	1.6	Reinbold & Pescitelli 1982	
甲殻類, <i>Daphnia magna</i>	繁殖阻害	0.76	Russo et. al 1985	
藻類, <i>Chlorella vulgaris</i>	成長50%阻害	2.4	Przytocka-Jusiak 1976	
藻類, <i>Scenedesmus obliquus</i>	10%光合成阻害	5.1	Abelovich & Azov 1976	
藻類, <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	11%光合成阻害	0.68	Abelovich & Azov 1976	
藻類, <i>Anacystis nidulans</i>	10%光合成阻害	0.68	Abelovich & Azov 1976	
藻類, <i>Plectonema boryanum</i>	16%光合成阻害	0.68	Abelovich & Azov 1976	
文献1) 2) 3) より作成				

験では、96時間LC50は 2 NH₃ mg/l である。樋口⁵⁾はコイが死に至る濃度を0.61 NH₃ mg/l と報告している。LC50は同一種でも発育段階によって異なり、また試験水のpHや温度によっても異なる。このほか溶存酸素濃度、アルカリ度、二酸化炭素濃度、塩分濃度などもLC50を変化させる。例えば、発育段階によって魚の感受性は、ニジマスでは7倍、mountain whitefishでは3倍変化する。また水温が8℃変化するとfathead minnowの感受性は3倍、pHが約2変化するとsmallmouth bassやwhite perchの感受性は3倍変化する。

魚類への慢性毒性試験の結果を表1に示したが、影響が現れる濃度は数~数百μg/l である。わが国ではアユ

は水産やレクリエーション上重要な魚であるが、欧米では評価の対象となっていない。このアユでの無影響濃度は0.04 NH₃ mg/l である。またコイの血液成分に亜急性的に影響を及ぼす濃度は0.35 NH₃ mg/l である。⁵⁾

無脊椎動物や植物プランクトン等についてのデータを表2に示したが、これらは魚類よりも耐性があるようである。

なお、USEPAはAmbient Water Quality for Ammonia -1984で、急性毒性を示すNH₃濃度が19種(14科16属)の淡水無脊椎動物では0.53-22.8 NH₃ mg/l であり、29種(9科18属)の淡水魚では0.083-4.60 NH₃ mg/l であること、さらに魚類についての96

hrLC50値はサケ科で0.083-1.09 NH₃ mg/l, それ以外で0.14-4.60 NH₃ mg/lであったと報告している。また, 慢性毒性試験から求めたNH₃の無影響濃度は2種の淡水無脊椎動物(ミジンコ属)では0.304-1.2 NH₃ mg/lであり, また9種(5科7属)の淡水魚では0.0017-0.612 NH₃ mg/lであった。また6科10種の水生動物の急性-慢性毒性比は3-43である。また温水性の生物と冷水性の生物の感受性の差は明確でなく, むしろ感受性には地域毎の特徴が大きい。植物のデータは少ないが, 無脊椎動物や魚よりもNH₃に対して耐性がある, と報告している。

(2) これまでの毒性評価の概要

田端は, 急性毒性と亜急性・慢性毒性の関係について整理し, 長期毒性の観点からみたNH₃の無影響濃度は0.03 mg NH₃/lであり, また適用係数(96hr-LC50に対する濃度比)は0.03が妥当とし, 日本で一般に用いられてきた適用係数の値0.1より小さいとしている⁶⁾。

USEPAによるAmbient Water Quality Criteria for Ammonia-1984では, 淡水生物に対するNH₃の水質クライテリアを, pHと水温の関数として示しており, pHが低いほど, また水温が低いほど, NH₃濃度の値が小さくなっている。サケ科あるいはほかの敏感な魚が生息している場合に例えば10℃では0.0016 (pH 6.5) ~0.030 (pH 9.0) NH₃ mg/lで, これらが生息しない場合には例えば20℃では0.0031 (pH 6.5) ~0.059 (pH 9.0) NH₃ mg/lとしている⁷⁾。このほかEIFAC (European Inland Fisheries Advisory Commission) による報告では, 淡水魚についてのNH₃の急性毒性に関して, その最小値はサケ科に対する0.2 NH₃ mg/lであるとしており, また長期影響に関しては0.025 NH₃ mg/lが限界濃度であろうとしている⁷⁾。

一方わが国では水産用水に係る水質の基準として『水産用水基準』⁸⁾が定められており, NH₃の許容濃度は, 淡水域で0.006 NH₃-N mg/l, 海水域で0.002 NH₃-N mg/lである。この淡水域での値は, ①アユの安全許容量が全アンモニアで1.5-2 mg/l (pH 7, 水温20℃ではNH₃-Nとして0.006-0.008 mg/l)とされていること, ②USEPAの基準ではサケ科魚類に対するNH₃-N安全濃度は0.01mg/l以下であり, 例えばニジマスの9-12カ月飼育に際しての最大安全濃度は0.0125mg/lである, ことから決められた。しかし①の実験はpH 7.8

~8.0で行われており, その実験条件を用いて著者らが許容濃度を再計算するとNH₃として0.04 NH₃ mg/lになる。

(3) リスク評価指針値の設定

水生生物のうち魚類は感受性が比較的高く, 中でもpink salmon, ニジマス, アユ, smallmouth bass, white suckerの最大無影響濃度は0.05 NH₃ mg/l以下である。これらのデータから魚類全体さらにはすべての水生生物が正常に生息し繁殖するためには, NH₃濃度として少なくとも0.02 NH₃ mg/l以下を維持することが必要であると判断し, この0.02 NH₃ mg/lをリスク評価指針値とした。NH₃の毒性はpH, 水温, 溶存酸素濃度等によって変化するため, 米国ではNH₃の水質クライテリアを水温とpHの関数として表し, またサケ科や他科の敏感な魚がいる場合といない場合に分けて設定している。しかし今回のリスク評価指針値は, リスクを判定し, リスクマネジメントの必要性を判断するためのものとしており, 必ずしも水温, pH, 現存の魚種等を厳密に規定する必要はないと考えて一定の値0.02 NH₃ mg/lとした。

3 河川のアンモニア汚染濃度の評価

東京都で測定した河川の水質データ⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾のうちから, まず水温と(3)式の関係を用いてKを算出した。またアンモニア性窒素濃度(以下NH₄-Nと言う。)からT-NH₃を算出し, またpHからH⁺を算出し, すでに求めたKを用いてNH₃濃度を算出した。代表的な河川の測定地点として, 多摩川(羽村, 拝島橋, 田園調布堰上), 秋川(東秋川橋), 江戸川(新葛飾橋), 成木川(都県境), 中川(都県境), 野川(多摩川合流点), 隅田川(小台橋)について, 1993年度から1995年度のNH₃濃度を算出して(図3), 汚染濃度を評価した。

中川(都県境)では春から夏にかけて江戸川から水田に取水した水の落水があり, このためNH₃またはT-NH₃濃度が周期的に変化する。またその他の河川でも季節的な変化の傾向が見られる。なお河床に付着藻類が発達している河川中流部等の地点やそのすぐ下流では, 光合成により水のpHが高くなり, また水温が高くなることによりNH₃濃度が高くなる場合があることに注意が必要である。

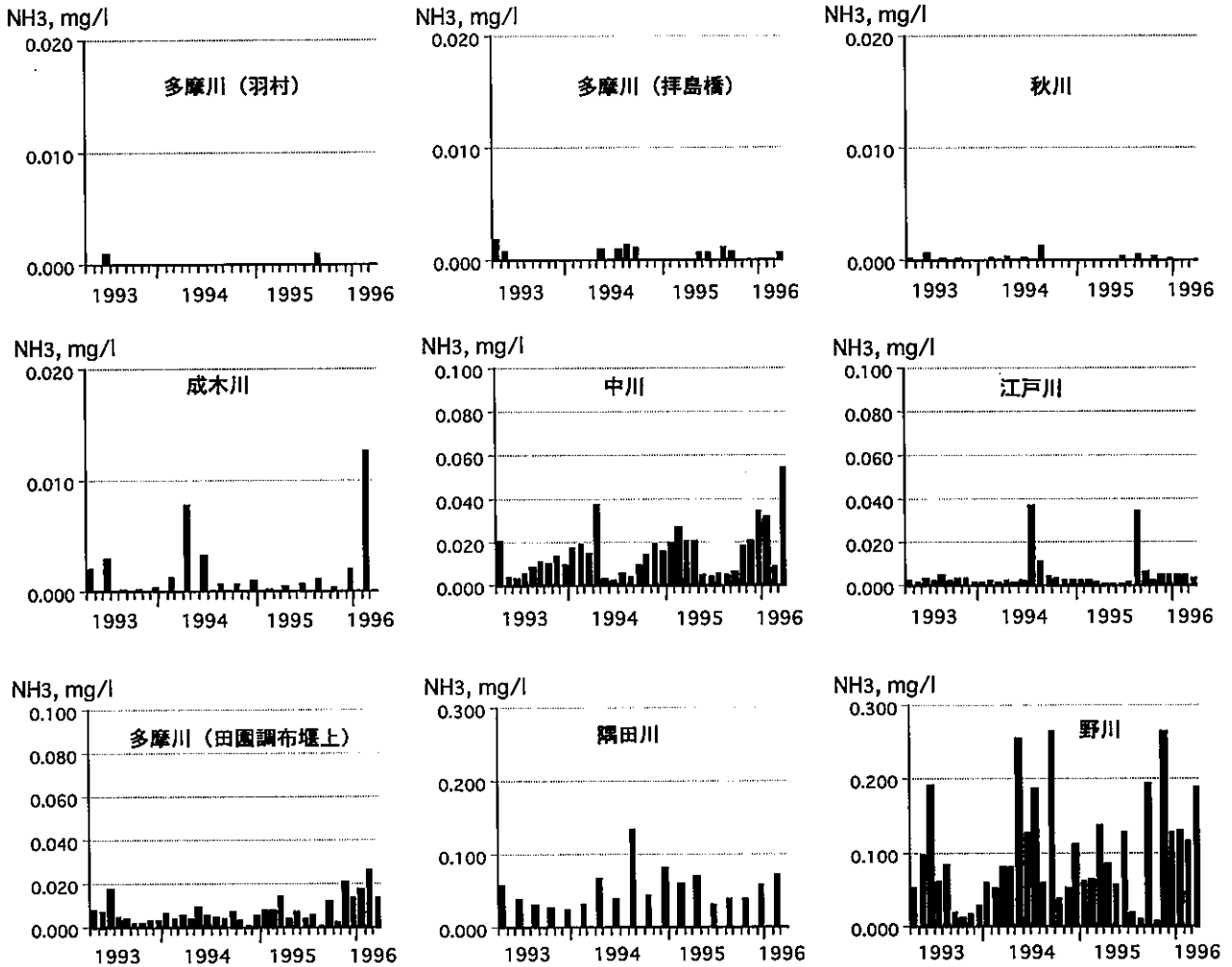


図3 都内河川におけるNH₃濃度

4 アンモニアによる環境リスクの判定

NH₃による汚染濃度をリスク評価指針値と比較して水生生物に対する環境リスクを判定した。

図3に示した河川の測定地点のうち、多摩川（羽村，拝島橋），秋川（東秋川橋），成木川（都県境）については、リスク評価指針値0.02 NH₃ mg/lを越えることはなく、水生生物にとって良好な条件にあることがわかる。また多摩川（田園調布堰上），江戸川（新葛飾橋），中川（都県境）については、測定した年度によって多少のデータの違いはあるが、0.02 NH₃ mg/lを越えることがときどきあり、水生生物にとってやや悪い条件にある。一方、野川（多摩川合流点），隅田川（小台橋）については、ほとんど常に0.02 NH₃ mg/lを越えており、特に野川（多摩川合流点）では10倍の値である0.2 NH₃ mg/lを越える場合も見られる。野川（多摩川合

流点）には、コイ・フナ類，モツゴ，オイカワ，ウグイ等が出現している。隅田川（小台橋）ではフナ類等が少数みられる。これらの河川では水質は水生生物にとって非常に厳しい状況にあることがわかった。少なくとも野川（多摩川合流点）と隅田川（小台橋）では早急にアンモニア汚染対策をとる必要がある。

引用文献

- 1) National Research Council編，松下秀鶴・井村伸正 訳：環境汚染物質の生体への影響19 アンモニア，東京化学同人，1989。
- 2) USEPA：Ambient Water Quality Criteria for Ammonia-1984。
- 3) WHO：Environmental Health Criteria 54

Ammonia, 1986.

- 4) 菊地幹夫ら：水生生物への生態毒性試験 (2) , 東京都環境科学研究所年報1992, p.259-261.
- 5) 樋口文夫：魚類の血液検査による健康状態評価手法の基礎的研究, 魚類指標による工場排水規制手法に関する研究報告書, 公害研資料, 69, p.168-174, 1986.
- 6) 田端健二：水生生物に対する各種水質汚染物質の半数致死濃度と長期影響限界濃度との関係, 東海区水産研究所研究報告, 第98号, p. 1-21 (1978) .
- 7) European Inland Fisheries Advisory Commission Working Party on Water Quality Criteria for European Freshwater Fish: Water Quality Criteria for European Freshwater Fish, *Water Research*, 7, p.1011-1022 (1973) .
- 8) 水産資源保護協会：水産用水基準(1995年版), p.50-51.
- 9) 東京都環境保全局：平成5年度公共用水域の水質測定結果(資料編), 1994.
- 10) 東京都環境保全局：平成6年度公共用水域の水質測定結果(資料編), 1995.
- 11) 東京都環境保全局：平成7年度公共用水域及び地下水の水質測定結果, 1996.