

B-28 水道水源淀川水系での都市排水の窒素由来の 新たな消毒副生物の動態に関する研究

○尹 水鐵*・花本 征也・中田 典秀・山下 尚之・田中 宏明

京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター（〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2）

* E-mail: yoon@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

淀川水系下流での水道水は高度浄水システムの導入と上流都市排水水質の改善により、大幅に改善した。しかし、近年、*N*-ニトロジメチルアミン（NDMA）など高い発がん性をもつ窒素系消毒副生成物が高度浄水システムでも生成することが明らかになってきた¹⁾。この物質は都市排水にそのまま含まれているほか、塩素消毒あるいはオゾン処理で生成することが明らかになっている²⁾。淀川水系下流部の水道水からも NDMA が生成する原因が、上流都市の下水処理水に由来しているとの指摘が出ている。このような背景のもと本研究では、桂川と淀川における *N*-ニトロソアミン類およびそれらの生成能の浄化機能を評価することを目的に、桂川と淀川を調査区間における現地調査により *N*-ニトロソアミン類およびそれらの生成能の下水処理場からの放流負荷量および河川での通過負荷量を把握することで、下水処理場から放流された *N*-ニトロソアミン類およびそれらの生成能の河川での挙動を評価した。具体的には以下について調査を行った。

1) 桂川における *N*-ニトロソアミン類およびそれらの生成能の減衰の把握

2) 淀川における *N*-ニトロソアミン類およびそれらの生成能の減衰の把握

2. 方法

(1) 試薬

N-ニトロソアミン類；NDMA, NDEA, NDPA, NPYR, *N*-nirosos-*n*-methylethylamine (NMEA), NPIP, NMOR, NDPAの標準物質は、Supelco (Bellefonte, PA) より購入した。内部標準物質である *N*-nirosodimethylamine-*d*₆ (NDMA-*d*₆), *N*-nirosodi-*n*-propylamine-*d*₁₄ (NDPA-*d*₁₄), *N*-nirosopyrrolidine-*d*₆ (NPYR-*d*₆) と注入内部標準物質である toluene-*d*₈ は、Cambridge Isotope Laboratories (Pointe-Claire, PQ, Canada) より

購入した。各試薬をジクロロメタンで1 mg/Lに調整した標準物質溶液を作成し、20℃で保存した。標準物質の検量線は、実験毎に作成し、各回10 μg/Lから250 μg/Lの濃度範囲で作成した。ジクロロメタンはWako（東京、日本）よりGC-MS用を購入した。超純水（Milli-Q）はMilli-Q-Plus（Millipore, USA）より得た。

(2) 淀川水系調査

対象河川は淀川水系の1級河川である桂川とし、その下流域にあたる久世橋（東経135度43.4分、北緯34度57.9分）から宮前橋（東経135度43.0分、北緯34度54.5分）までの7.6kmの区間を調査区間とした（図1）。調査区間には2か所の下水処理場が存在しており、両処理場とも生物処理は一部で栄養塩除去を目的とした高度処理も行っているが、消毒過程に関しては処理場Aがオゾン処理（年平均オゾン注入率4.3 mg/L）、処理場Bが塩素処理（年平均塩素注入率0.8 mg/L）を行っている³⁾。また、処理場Bは桂川と西高瀬川の両方に処理水を放流している。また、調査区間には、鴨川や西羽束師川などの支川や排水機場からの流入が存在するが、多くの医薬品などの汚染物質に関して、鴨川と西羽束師川から対象区間へ流入する負荷量は下水処理場に比べて無視出来るほど小さいことが報告²⁾されている。これは、調査区間の周辺に位置する京都市、向日市、長岡京市の下水道普及率が、順に99.2%、100%、98.8%⁴⁾と高く、また、大規模な畜産場も存在しないためであると考えられる。また、西高瀬川の処理場Aの放流口より上流には自流がない。従って、本研究では、鴨川と西羽束師川から対象区間へ流入する *N*-ニトロソアミン類およびその生成能の負荷量は無視した。

図1に記す地点で、下水処理場の放流水と河川水の採水を行った。調査区間の上流は、久世橋、宇治川御幸橋、木津川御幸橋、下流は枚方大橋となっており、この区間に直接処理水を放流している下水処理場は、大山崎付近

の淀川流水保全水路の放流口を除いて全て採水対象とした。また、調査区間途中の河川地点では、西高瀬川下流の天神橋と桂川下流の宮前橋で採水を行った。下水処理場Bは放流水が多いため、その下流に位置する宮前橋では河川水の4割以上が処理場の放流水となっている。また、天神橋のある西高瀬川は河川水が全て処理場放流水である。宇治川御幸橋付近では、S県の大部分の下水処理場放流水が含まれることになるが、河川流量も非常に多いため、処理場放流水の占める割合は約6%と低い。木津川御幸橋と久世橋付近では、上流に規模の大きな下水処理場がないため、河川水中の処理場放流水の占める割合は約2%、約5%と低い値をとっている。枚方大橋は、本調査区間の最下流地点にあるので、処理場放流水の含有割合は約17%となっている。

なお、淀川流水保全水路の大山崎放流口は、下水処理場Bの桂川への放流水の一部(1m³/s程度)を礫間浄化施設と木炭浄化施設に通した後、地下水路を通して導水されてきたものである。また、放流水流量も1m³/s程度で調査区間への負荷量は小さいと判断されたため、採水対象とはしなかった。また、調査区間に流入する支川に関しては、集水域の下水道普及率が高い河川が多く、本研究で対象とした物質の多くについて、支川から流入する負荷や支川水中の濃度は下水処理場に比べて十分に小さいと考えられた²²⁾ため、採水は行わなかった。

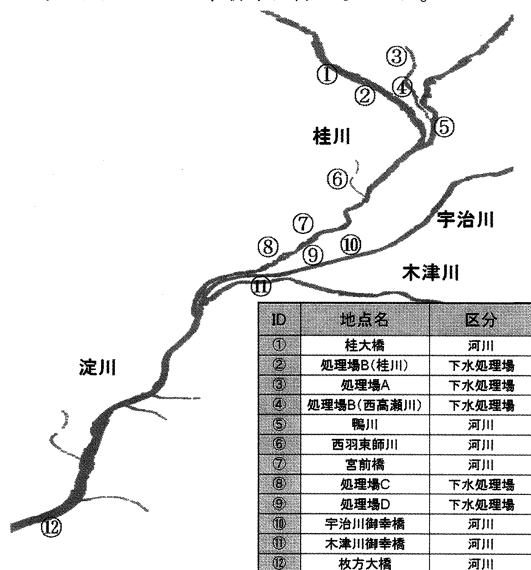


図1 調査区間の概要と採水地点

3. 結果と考察

(1) 桂川の調査区間への流入負荷量

桂川の調査区間(図1)へ流入するNニトロソアミン類(図2)とそれらの生成能(図3)の負荷量(2回の調査の平均値)の寄与率を示した。

流量に関しては下水処理場Bからの寄与率は27%と高くないが、負荷量に関しては下水処理場Bからの寄与率が35%から90%を越えている物質もあり、本調査区間において、Nニトロソアミン類に関しては下水処理場Bの寄与が大きいことが分かる。また、下水処理場Aに関しては、全物質で寄与率が10%を下回っており、本調査区間における寄与は小さいことが示された。これまで指摘されてきた下水処理場Aでの寄与は本調査では大きくなく、むしろ下水処理場Bでの寄与が高いことが明らかとなった。なお、桂川(桂大橋)上流での流入負荷量は、NMORを除いたNニトロソアミン類生成能の負荷量が40%~60%と高く、さらに鴨川を含めた上流からの寄与が多いことが明らかとなった。

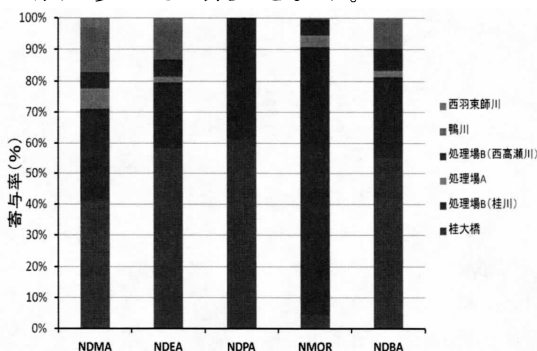


図2 調査区間へのNニトロソアミン類の流入負荷量の組成(2回の調査の平均値)

なお、桂川調査区間におけるNニトロソアミン類生成能に関する下水処理場Bからの寄与率は、20%から40%の範囲であり、下水処理場Aでは、Nニトロソアミン類生成能の寄与率がすべて10%を下回っているため、これまで指摘されてきた下水処理場Aでの寄与は本調査では大きくなく、むしろ下水処理場Bでの寄与が高いことが明らかとなった。なお、桂川(桂大橋)上流での流入負荷量は、Nニトロソアミン類生成能の負荷量が30%~50%、また鴨川でも10%~25%と河川上流からの寄与が多いことが明らかとなった。

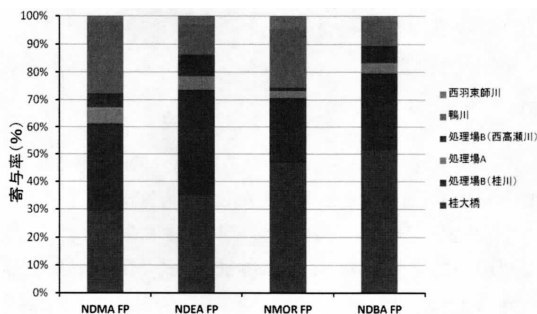


図3 調査区間へのNニトロソアミン類生成能の流入負荷量の組成(2回の調査の平均値)

(2) 淀川の調査区間への流入負荷量

淀川の調査区間へ流入する *N*-ニトロソアミン類 (図 4) とそれらの生成能 (図 5) の負荷量 (2 回の調査の平均値) の組成を示した。

淀川調査区間における下水処理場 C と D からの寄与率は、NDPA と NMOR を除くと桂川に比較して極めて低いことが分かる。桂川 (宮前橋)、宇治川 (御幸橋)、木津川 (御幸橋) での NDMA、NDEA、NDBA の流入負荷量は、淀川調査区間でのこれらの流入負荷量の寄与率に対してそれぞれ 95%以上で、調査区間より上流からの寄与が大きいことが示唆された。これに対して NDPA と NMOR は、桂川 (宮前橋)、宇治川 (御幸橋)、木津川 (御幸橋) での流入負荷量の寄与は極めて小さく、調査区間への下水処理場 C と D からの寄与率が 50%から 90%以上と大きかった。

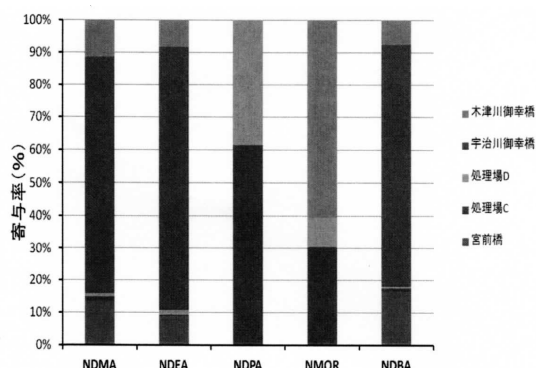


図 4 調査区間への *N*-ニトロソアミン類の流入負荷量の組成 (2 回の調査の平均値)

N-ニトロソアミン類生成能に関する下水処理場 C と D からの寄与率は、全物質で数%と見積もられた (図 5)。本調査区間において、*N*-ニトロソアミン類生成能に関しては調査区間上流からの寄与が 95%以上と見積もられた。

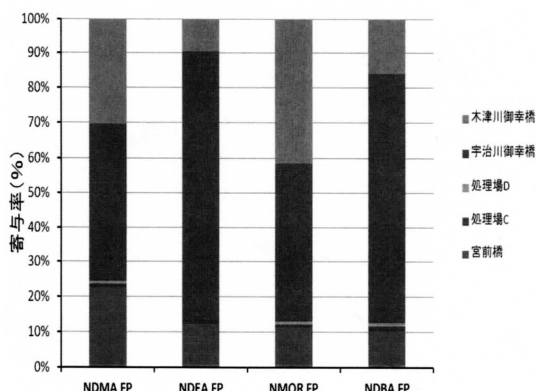


図 5 調査区間への *N*-ニトロソアミン類生成能の流入負荷量の組成 (2 回の調査の平均値)

4. まとめ

本研究では、桂川と淀川における *N*-ニトロソアミン類およびそれらの生成能の排出寄与、放流後の挙動、下流への負荷量の変化を評価することを目的とし、現地調査を行った。

(1) 桂川調査区間への *N*-ニトロソアミン類の負荷量は、下水処理場Bからの寄与率が35%から90%、下水処理場Aに関しては、全物質で寄与率が10%を下回っており、本調査区間における排出負荷量の寄与率は小さいことが示された。なお、*N*-ニトロソアミン類生成能に関しては、調査区間上流の河川からの負荷量が最大50%程度と大きく、下水処理場Aに関しては、*N*-ニトロソアミン類生成能での寄与率が10%を下回るが、下水処理場Bの寄与率は、20%から40%の範囲であった。

(2) 淀川調査区間における下水処理場CとDからの *N*-ニトロソアミン類の寄与率は、桂川調査区間の下水処理場AとBに比較して極めて小さいことが分かった。淀川調査区間での上流河川からのNDMAとNDEAとNDBAの寄与率は95%以上で、これらの影響が大きいことが分かった。なお、*N*-ニトロソアミン類生成能に関する下水処理場CとDからの寄与率は、全ての物質で0%に近くほとんど寄与していないことが分かったが、本調査区間において、上流河川の寄与が95%以上と、極めて大きいことが分かった。

謝辞：本研究を行うにあたり、採水にご協力いただいた下水処理場関係者に感謝の意を表す。本研究は、科学技術振興機構 (JST CREST)、国土交通省、日本学術振興会から助成を受けて実施された。記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) IARC: Some *N*-Nitroso Compounds. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 17. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. 365, 1978.
- 2) US EPA: Contaminant Candidate List 3 (CCL 3), as of January: <http://www.epa.gov/OGWDW/ccl/ccl3.html>, 2009.
- 3) WHO: Concise International Chemical Assessment Document, 38, World Health Organization, Geneva, *N*-Nitrosodimethylamine, 2002.
- 4) Yoon S. C., Nakada N. H. and Tanaka H. A.: Occurrence and removal of NDMA and NDMA formation potential in wastewater treatment plants, Journal of Hazardous materials, Vol.190, No.1-3, pp.897-902, 2011.