

10 % dextran coated charcoal (DCC) FBS (Hyclone) medium. Until seeded into a well plate, the medium was changed to fresh 10 % DCC FBS medium every other day. The MVLN cells cultured without estrogen were seeded into a 24-well plate at a density of approximately  $5 \times 10^4$  cells/well with 1 mL/well of 10 % DCC FBS medium. Two days after seeding, the medium was replaced with a treatment medium, which contained a test chemical and a sample prepared in this study. The medium was replaced with fresh treatment medium on the third day after seeding. Then on the fourth day after seeding, the cells were lysed by adding 0.5 mL of a lysis buffer (TOYOINK MFG. Co. Ltd.). Cell lysate was collected, and the luciferase activity was detected with a luminometer (Lumat LB9507, Berthold). The protein concentration in the cell lysate was measured using sodium bicinchoninate (Smith *et al.*, 1985), and the luminescence units per milligram of protein (relative light units, RLU) were calculated.

The relative luciferase activity was calculated using  $17\beta$ -estradiol ( $E_2$ ) as a standard chemical (Itoh *et al.*, 2000a) as follows:

$$\text{Relative luciferase activity (\%)} = \frac{L_t - L_c}{L_e - L_c} \times 100 \quad (1)$$

where  $L_e$  is the RLU of  $E_2$  at  $1.0 \times 10^{-9}$  M;  $L_c$  is the RLU of the control cell lysate (in 10 % DCC FBS medium); and  $L_t$  is the RLU of the test chemical and sample. The relative luciferase activity is expressed as a mean value of test results of triplicate samples.

**Analytical Procedures**

TOX and TOC were measured by a TOX-10  $\Sigma$  analyzer (Mitsubishi Chemical Corporation) and a TOC-5000A analyzer (Shimadzu), respectively.  $E_2$  and 4-nonyl phenol (4-NP) were measured by an enzyme-linked immunosorbent assay (NEOGEN Corporation) and a gas chromatograph with a mass spectrometer, respectively (Ministry of the Environment of Japan, 1998). The chlorine concentration in mg-Cl<sub>2</sub>/L was measured by the DPD ferrous titrimetric method (Clesceri *et al.*, 1998). Ultraviolet absorbance at a wavelength of 260 nm ( $E_{260}$ ) was measured by a spectrophotometer (Shimadzu, UV-140).

**RESULTS AND DISCUSSION**

**Behavior of the Estrogenic Effect in Water Treatment**

Figure 1 shows the results of the MVLN assay of Lake Biwa raw water and treated waters. Sample waters were concentrated using the XAD7HP resin. It clearly shows that coagulation and treatment with granular activated carbon reduced the estrogenic effect of the Lake Biwa water. The estrogenic effect nearly disappeared after treating with activated carbon. Figure 2 shows the water quality of raw and treated waters from Lake Biwa. Figures 1 and 2 show that the reduced estrogenic effect by granular activated carbon treatment is consistent with the removal of TOC.

On the other hand, chlorination increased the estrogenic effect of waters. It is noteworthy that chlorination newly produced the estrogenic effect in the water although the estrogenic effect nearly disappeared after treating with activated carbon. Figure 3 shows TOX produced by the chlorination.

Itoh *et al.* (2000a) found that commercial humic acid exhibits the estrogenic effect, which increases upon chlorination. In addition, Itoh *et al.* (2000a) demonstrated that the estrogenic effect of concentrated Lake Biwa water using the XAD7HP resin increases up to 2.3 times upon chlorination. The reasons that chlorination increases the estrogenic effect could be 1) chlorine produces by-products such as organochlorine substances, which are estrogenic; 2) a low-molecular-weight fraction, which may bind to the estrogen receptor in a cell, increases due to the oxidation and hydrolysis caused by

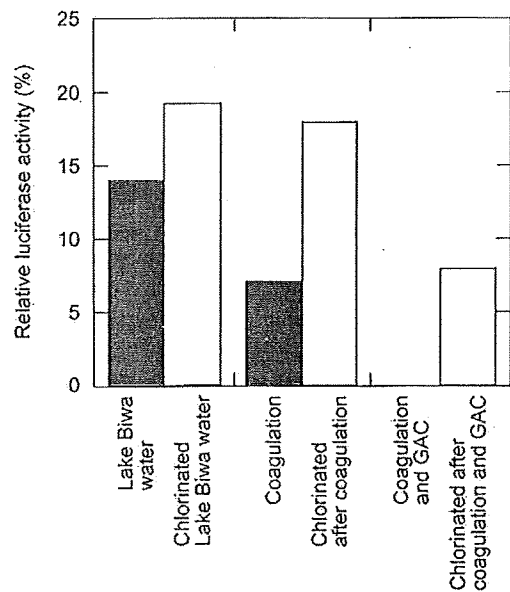


Fig. 1 Change in the estrogenic effect of Lake Biwa water.

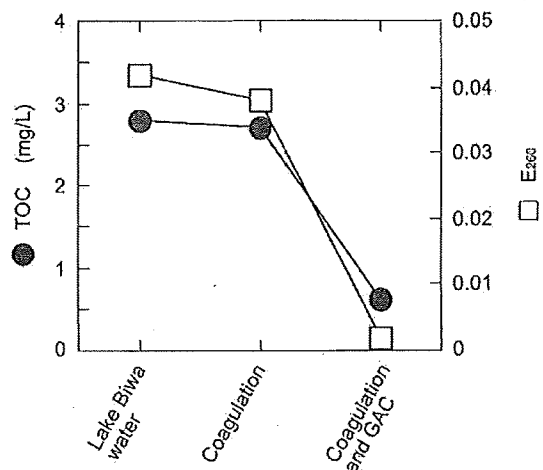


Fig. 2 Water quality in coagulation and GAC adsorption.

chlorination; and 3) chlorine releases estrogenic substances, which interact with humic substances in the aqueous environment. Itoh *et al.* (2000b) revealed that the main factor affecting the increase in the estrogenic effect is the effect of chlorination by-products.

The results shown in Fig. 1 suggest that the estrogenic effect is formed due to the reaction of chlorine with organic matter that remains after water treatment. It should be emphasized that this phenomenon is very similar to the formation of THMs in the drinking water treatment process, that is, natural organic matters (NOMs) are major precursors for both the estrogenic effect and THMs.

### Characteristics of the Estrogenic Effect of Drinking Water and Sample Preparation Procedure

In fact, the results shown in Fig. 1 were obtained by focusing on humic substances in the water, since the water samples were concentrated using the XAD7HP

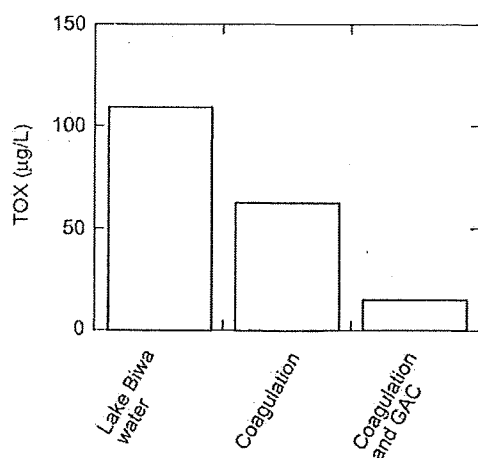


Fig. 3 TOX produced by chlorination in Lake Biwa water and its treated waters.

resin. In addition to humic substances, individual compounds such as E<sub>2</sub> and alkyl phenols are present in natural water. Itoh *et al.* (2003b) examined the recovery efficiencies of solid phase extraction procedures to concentrate estrogenic individual compounds. Consequently, this study used the OASIS HLB resin and dichloromethane as an adsorbent and a desorbing solvent, respectively.

Figure 4 shows the results of the MVLN assay of samples concentrated by the OASIS HLB resin. It indicates that chlorination caused the estrogenic effect of Lake Biwa water to nearly disappear. This direction of change is reverse to that shown in Fig. 1.

In contrast, chlorination increased the estrogenic effect of Lake Biwa water concentrated by the XAD7HP resin. This direction of change is consistent with that shown in Fig. 1. Thus, Fig. 4 clearly reveals that the effect of chlorination was completely reversed between the samples concentrated by the OASIS HLB resin and the XAD7HP resin. It is supposed that humic substances and their chlorination by-products are recovered by the extraction using the XAD7HP resin and NaOH. Individual compounds and their by-products are supposed to be recovered by the extraction using the OASIS HLB resin and dichloromethane (Itoh *et al.*, 2003a). It seems that different types of compounds recovered by the two concentration methods used resulted in different outcomes with respect to their estrogenic effects.

Itoh *et al.* (2000a) showed that E<sub>2</sub> and 4-NP contribute to the estrogenic effect of Lake Biwa water. Figure 5 and Table 1 show the changes in the concentrations of these compounds during chlorination and the change in the estrogenic effect of E<sub>2</sub>, respectively. In all cases, 1 mg/L of chlorine was added. Chlorine altered both compounds and the estrogenic effect of E<sub>2</sub> drastically decreased. Thus, E<sub>2</sub> and 4-NP are examples that show a decreased estrogenic effect upon chlorination.

The effects of chlorination of BPA, 4-NP, estrone

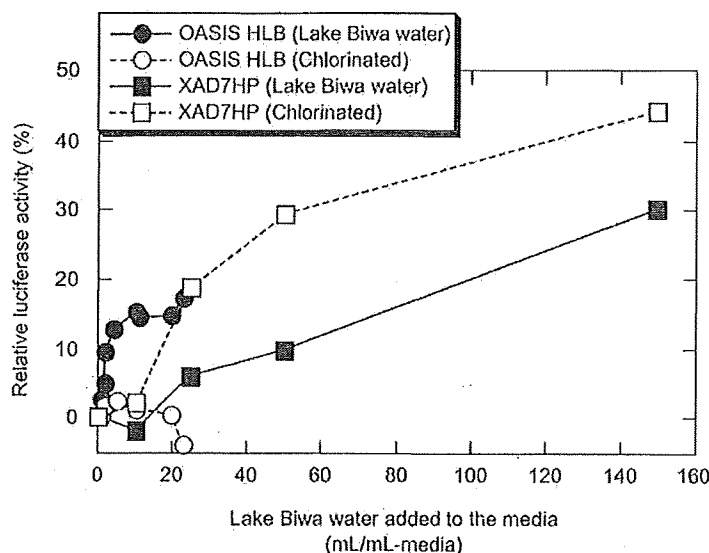


Fig. 4 Comparison of sample preparation procedures on the detection of the estrogenic effect.

(E<sub>1</sub>), E<sub>2</sub>, estriol (E<sub>3</sub>), and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE<sub>2</sub>) on the estrogenic effect have been reported (Aizawa, 2002; Hu *et al.*, 2002; Kuroto-Niwa *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2003; Kitanaka *et al.*, 2003; Lenz *et al.*, 2003; Tabata *et al.*, 2003; Deborde *et al.*, 2004; Garcia-Reyero *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2004; Nakamura *et al.*, 2006). In fact, some chlorinated derivatives or intermediates during chlorination of BPA and 4-NP show stronger estrogenic effect than parent compounds, however, the estrogenic effect of these compounds eventually decreases after the chlorination with chlorine dosage typically used in practice.

Thus, chlorination can either increase or decrease

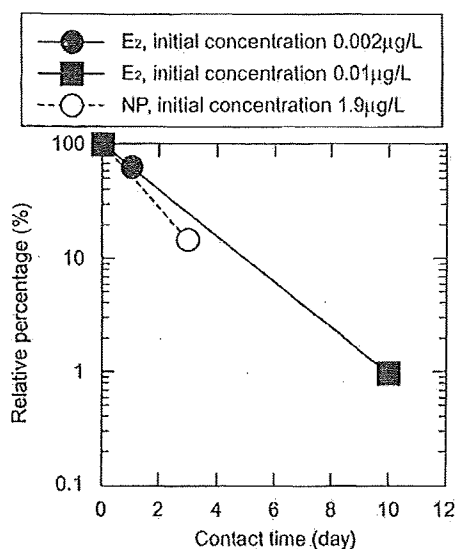


Fig. 5 Decomposition of 17 $\beta$ -estradiol (E<sub>2</sub>) and 4-nonyl phenol (NP) by chlorine.

Table 1 Change in the estrogenic effect of 17 $\beta$ -estradiol by chlorination.

	Relative luciferase activity (%)
Before chlorination	91.0
1 day after chlorination	3.3

the estrogenic effect. In other words, organic matters of which estrogenic effect increases or decreases after chlorination are present in natural water. Figure 6 illustrates these changes. First, it shows that a) humic substances have some estrogenic effect (Itoh *et al.*, 2000a), b) chlorination increases the estrogenic effect of NOMs as shown in Figs. 1 and 4. As a matter of fact, chlorinated humic acid solution has the increased estrogenic effect (Itoh *et al.*, 2000a). Second, it shows that chlorination decreases the estrogenic effect of micropollutants. E<sub>2</sub> and 4-NP are examples that show the decreased estrogenic effect by chlorination as shown in Fig. 5 and Table 1. The important point is that the overall estrogenic effect in chlorinated drinking water is the sum of the increased estrogenic effect and the decreased estrogenic effect after chlorination.

The detection of the increase or decrease upon chlorination is dependent on the sample preparation procedure. The preparation procedure using the XAD7HP resin detects the increased estrogenic effect because it mainly concentrates humic substances and their chlorination by-products shown in Fig. 6. On the other hand, the preparation procedure using the OASIS HLB resin detects the decreased estrogenic effect because it mainly concentrates micropollutants and their chlorination by-products shown in Fig. 6.

According to Fig. 4, the preparation procedure using the OASIS HLB resin is recommended to detect the estrogenic effect in Lake Biwa raw water. The preparation procedure using the XAD7HP resin, however, has to be used to detect the estrogenic effect in drinking water treated with chlorine, because the increased estrogenic effect after chlorination cannot be detected with the procedure using the OASIS HLB resin.

Based on this consideration, Itoh *et al.* (2005) have established an appropriate procedure that concentrates the increased estrogenic effect and the decreased estrogenic effect in chlorinated water simultaneously with the same resin (OASIS HLB). After sample water is fed to an OASIS HLB cartridge, the adsorbed substances were desorbed by NaOH. Humic substances and their chlorination by-products can be recovered by NaOH. Subsequently, individual compounds and their by-products are recovered by the extraction using

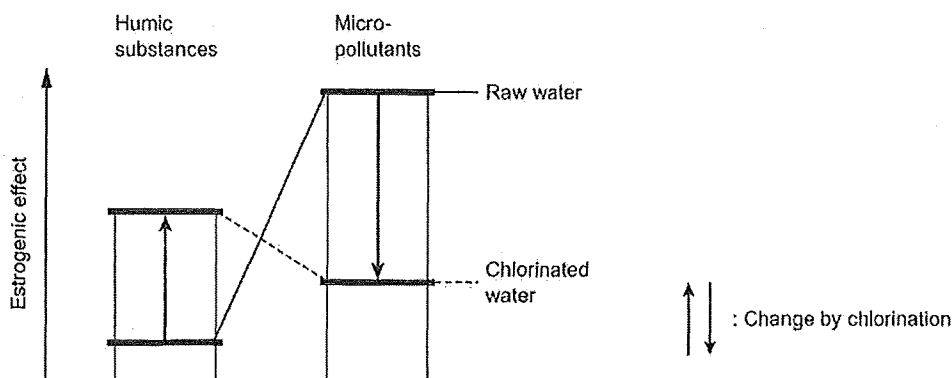


Fig. 6 Change in the estrogenic effect of organic matter in natural water by chlorination.

dichloromethane. By using the established procedure, the estrogenic effect formation potential of chlorinated Lake Biwa water, which is described in the next section, was measured (Itoh *et al.*, 2005).

**Effect of Hydrolysis on the Estrogenic Effect Formed by Chlorination**

The change in the estrogenic effect after chlorination of humic acid was examined. After finishing the chlorination of humic acid as described in **Chlorination of Humic Acid**, the pH of the chlorinated solution was adjusted to 7.0 or 10.0, and the change in the estrogenic effect was measured by the MYLN assay. The final concentration of the chlorinated solution in the culture medium was 25 mg/L as TOC. Trace of residual chlorine (less than 0.05 mg-Cl<sub>2</sub>/L) was detected after the chlorination, but one day after adjusting the pH, residual chlorine was not detected.

Figure 7 shows the result of the assay. The estrogenic effect of the chlorinated solution increased even without residual chlorine at pH 7. It is known that the concentration of THMs increases while in the distribution system. The obtained result suggests that some part of the estrogenic effect in drinking water also increases over time after chlorination. The increase in estrogenic effect was faster at pH 10.0 than at pH 7.0, which is reasonable because the hydrolysis rate increases as the pH increases.

Figure 8 shows the effect of pH and water temperature. The estrogenic effect increased under the condition of pH 7 and 80°C for 1 hour, however, the increased estrogenic effect decreased under the alkaline condition and 80°C. In addition to this, Fig. 7 shows that the increased estrogenic effect began to decrease after two days at pH 10. These results suggest that hydrolysis increases the estrogenic effect in chlorinated water, but further hydrolysis decreases the effect. Conditions of pH and water temperature in these experiments are for examining the effect of hydrolysis, and it does not intend to predict the estrogenic effect of drinking water in the actual water supply system. However, since drinking water is maintained at the neutral pH and the normal temperature in the actual water supply system, it seems that the estrogenic effect would increase in the distribution system.

Figure 9 illustrates this phenomenon. Based on Figs. 7 and 8, the estrogenic substances formed just after chlorination are part of the chlorination by-products. The components, which are called the “estrogenic effect formation potential” and the “estrogenic effect intermediates”, can be defined in a chlorinated humic acid solution. The “estrogenic effect intermediates” change into estrogenic substances over time. On the other hand, the “THM formation potential” and the “THM intermediates” in the formation process of THMs have definitions that are similar to those illustrated in Fig. 9. This also suggests that to decrease the estrogenic effect of drinking water, NOMs in addition to suspected EDCs should be removed before chlorination.

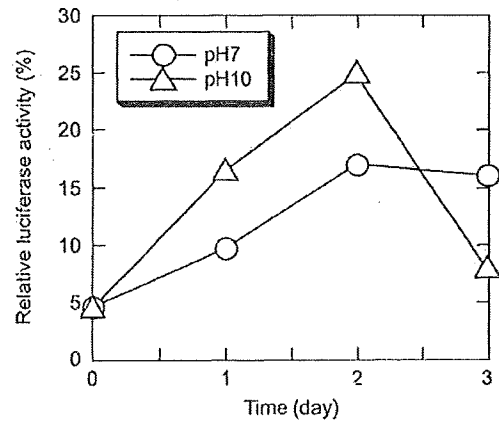


Fig. 7 Change in the estrogenic effect of chlorinated humic acid.

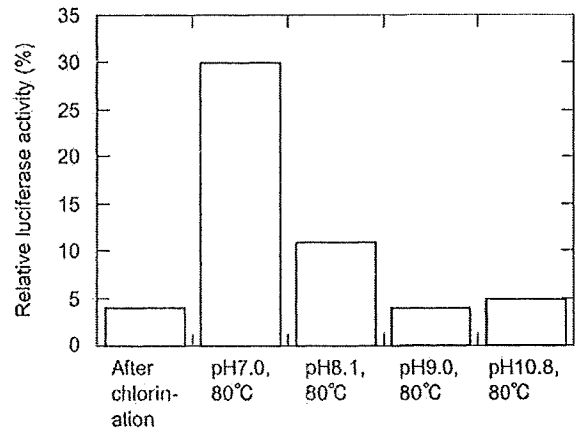


Fig. 8 Effect of pH and water temperature on the estrogenic effect of chlorinated water.

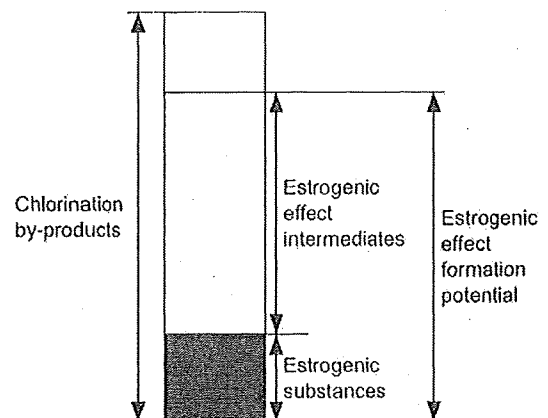


Fig. 9 Components of the estrogenic effect in drinking water.

## CONCLUSIONS

Coagulation and treating with activated carbon decreased the estrogenic effect of Lake Biwa water, but chlorination increased the estrogenic effect. This phenomenon is similar to the formation of THMs during the drinking water treatment process since NOMs are major precursors for both the estrogenic effect and THMs.

It was found that organic matters of which estrogenic effect increases or decreases after chlorination are present in natural water. Thus, it is important to remember that the estrogenic effect of chlorinated drinking water is the sum of the increased activity and the decreased activity after chlorination. The detection of the increase or decrease upon chlorination is dependent on the sample preparation procedure.

The estrogenic effect of chlorinated water increased even without residual chlorine. The components, which are called the "estrogenic effect formation potential" and the "estrogenic effect intermediates", are defined in a chlorinated humic acid solution. The process for the estrogenic effect formation is similar to the process for THMs formation. The obtained results suggest that to decrease the estrogenic effect of drinking water, NOMs in addition to suspected EDCs should be removed before chlorination.

## REFERENCES

- Aizawa, T., "Structural analysis of byproducts by chlorination of endocrine disrupting chemicals and its estrogen receptor binding affinity," *J. Water and Waste*, **44**(1), 21-27 (in Japanese) (2002).
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Eaton, A.D. (eds), "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater," *20th edition, American Public Health Association*, Washington DC, USA. (1998).
- Deborde, M., Rabouan, S., Gallard, H. and Legube, B., "Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(21), 5577-5583 (2004).
- Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC). *Final Report* (1998).
- García-Reyero, N., Requena, V., Petrovic, M., Fischer, B., Hansen, P.D., Díaz, A., Ventura, F., Barceló, D. and Piña, B., "Estrogenic potential of halogenated derivatives of nonylphenol ethoxylates and carboxylates," *Environ. Toxicol. Chem.*, **23**(3), 705-711 (2004).
- Hu, J., Aizawa, T. and Ookubo, S., "Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(9), 1980-1987 (2002).
- Hu, J.Y., Cheng, S.J., Aizawa, T., Terao, Y. and Kunikane, S., "Products of aqueous chlorination of 17 beta-estradiol and their estrogenic activities," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(24), 5665-5670 (2003).
- International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria, Disinfectants and disinfection by-products* (1998).
- Itoh, S., Ueda, H., Nagasaka, T. and Sumitomo, H., "Evaluating variation of estrogenic effect by drinking water chlorination with the MVLN assay," *Wat. Sci. Technol.*, **42**(7-8), 61-69 (2000).
- Itoh, S., Nagasaka, T., Nakanishi, G., Nonaka, A. and Dodo, O., "Characteristics of estrogenic effect of drinking water and its control," *Environ. Engineering Res.*, **37**, 333-344 (in Japanese) (2000).
- Itoh S., Hayasaka T. and Okada T., "Concentration of humic substances in Lake Biwa and its chlorinated water by fluorescence analysis," *J. Water and Waste* **45**(6), 24-28 (in Japanese) (2003).
- Itoh, S., Nakanishi, G. and Hayasaka, T., "Change of estrogenic effect of natural water by chlorination and sample preparation procedure for a bioassay," *J. Japan Wat. Wks. Assoc.*, **72**(4), 10-20 (in Japanese) (2003).
- Itoh, S., Yoshimura, Y., Okada, T. and Tsujimura, Y., "Fundamental experiments for measurement of estrogenic effect formation potential of chlorinated drinking water," *J. Japan Wat. Wks. Assoc.*, **74**(4), 12-23 (in Japanese) (2005).
- Kitanaka, A., Ogcshi, M. and Suzuki, Y., "Degradation of nonylphenol using chlorine and ozone," *J. Japan Society on Wat. Environ.*, **26**(5), 307-313 (in Japanese) (2003).
- Kuroto-Niwa, R., Terao, Y. and Nozawa, R., "Identification of estrogenic activity of chlorinated 11 bisphenol A using a GFP expression system," *Environ. Toxicol. and Pharmacol.*, **12**, 27-35 (2002).
- Lee, B.C., Kamata, M., Akatsuka, Y., Takeda, M., Ohno, K., Kamei, T. and Magara, Y., "Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals," *Water Res.*, **38**(3), 733-739 (2004).
- Lenz, K., Beck, V. and Fuerhacker, M., "Behavior of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes," *Proceedings of The 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water - ECOHAZARD 2003 -*, Aachen, Germany, Sep. 2003.
- Nakamura, H., Shiozawa, T., Terao, Y., Shiraishi, F. and Fukazawa, H., "By-products produced by the reaction of estrogens with hypochlorous acid and their estrogen activities," *J. Health Sci.*, **52**(2), 124-131 (2006).
- Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Eaton, N.E., Fawell, J. and Elliott, P., "Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: A review," *Occup. Environ. Med.*, **57**, 73-85 (2000).
- Ministry of the Environment of Japan. *Survey Manual for Endocrine Disrupting Chemicals* (in Japanese) (1998).

- Pons, M., Gagne, D., Nicolas, J.C. and Mehtai, M., "A new cellular model of response to estrogens: a bioluminescent test to characterize (anti)estrogen molecules," *BioTechniques*, 9(4), 450-459 (1990).
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and DeMarini, D.M., "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research," *Mutat Res/Reviews in Mutat Res*, 636(1-3), 178-242 (2007).
- Smith, P.K., Krohn, R.L., Hermanson, G.T., Mallia, F.H., Gartner, F.H., Provenzano, M.D., Fujimoto, E.K., Goeke, N.M., Olson, B.J. and Klenk, "Measurement of protein using bicinchoninic acid," *Anal. Biochem.*, 150, 76-85 (1985).
- Tabata, A., Watanabe, N., Yamamoto, I., Ohnishi, Y., Itoh, M., Kamei, T., Magara, Y., and Terao, Y., "The effect of bisphenol A and chlorinated derivatives of bisphenol A on the level of serum vitellogenin in Japanese Medaka (*Oryzias latipes*)," *Proceedings of The 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water -ECOHazard 2003-*, Aachen, Germany, Sep. 2003.
- Thurman, E.M. and Malcolm, R.L., "Preparative isolation of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, 15(4), 463-466 (1981).
- Villanueva, C.M., Kogevinas, M. and Grimalt, J.O., "Drinking water chlorination and adverse health effects: A review of epidemiological studies," *Medicina Clinica*, 117(1), 27-35 (in Spanish) (2001).
- Waller, K., Swan, S.H., DeLorenze, G. and Hopkins, B., "Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion," *Epidemiol.*, 9, 134-140 (1998).
- Zavaleta, J.O., Hauchman, F.S., and Cox, M.W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," *Formation and Control of Disinfection By-products in Drinking Water*, Singer, P.C. (ed.) American Water Works Association, Denver, CO., 95-117 (1999).

[Received: June 23, 2008]  
[Accepted: April 30, 2009]

# 琵琶湖・淀川水系における 臭化物イオンの発生構造

越後 信哉<sup>1</sup>・伊藤禎彦<sup>1</sup>・宮川 幸雄<sup>2</sup>・谷田 慎也<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院地球環境学堂 工学研究科 (〒617-8540 京都市西京区京都大学桂C-1)

E-mail: echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp

<sup>2</sup>国土交通省都市地域整備局 (〒100-8918 東京都千代田区霞が関2-1-3)

<sup>3</sup>東洋エンジニアリング株式会社 (〒275-0024 千葉県習志野市茜浜2丁目8-1)

臭素酸イオンや有機臭素化合物などの臭素を含む消毒副生成物の前駆体である臭化物イオンについて、琵琶湖・淀川水系を対象として調査を行った。この結果、環境水中の臭化物イオンは琵琶湖流入河川源流域に対して淀川下流域では3~4倍に増加することがわかった。すなわち、下流での臭化物イオン負荷量に対する寄与は、天然にもともと存在する臭化物イオンよりも、人間活動に由来するものの方が大きいことが示唆された。このため、水系内の下水処理施設に由来する負荷量を調査し、それぞれの処理区域の用途地域構成とあわせて発生構造について検討を行った。その結果、この流域では家庭排水のみでは説明できない量の臭化物イオンが排出されており商工業活動が臭化物イオンの増大に寄与していることが示された。

**Key Words :** bromide ion, bromate ion, organic bromines, Yodo River, Lake Biwa

## 1. はじめに

臭化物イオン(Br<sup>-</sup>)は、天然由来または人間活動由来で水道原水に数μg/Lから数100 μg/Lのオーダーで存在する無機イオンである。臭化物イオン自体は無害と考えられているが、酸化剤との反応性は高く、浄水プロセス等の消毒過程において様々な化学反応に関与する。

塩素処理過程では、臭化物イオンは次亜塩素酸によって次亜臭素酸(HOBr)へ速やかに酸化される。次亜臭素酸は、溶存有機物(Dissolved Organic Matter, DOM)との反応性が高く、様々な有機臭素化合物が生成される。これらの有機臭素系消毒副生成物は、単位濃度あたりでは有機塩素系消毒副生成物よりも毒性が高い可能性が示されており、水道水の安全管理上十分な注意を要する<sup>1)</sup>。

また、オゾン処理においても臭化物イオンは臭素酸イオン(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>)や有機臭素化合物に変換される。現在我が国では、臭素酸イオンに関しては10 μg/Lの水道水質基準値が設けられており<sup>2)</sup>、高度浄水処理プロセスも臭素系消毒副生成物の問題とは無関係ではない。むしろ、塩素系消毒副生成物の問題が少ない分、臭素系消毒副生成物の問題が顕在化しているともいえる。

さて、これまで臭素系消毒副生成物の制御を目的として、塩素処理については、強化凝集<sup>3), 4)</sup>および活性炭処理による前駆体<sup>5)</sup>の除去等が行われてきた。さらに、

オゾン処理については、オゾン注入率の制御<sup>6)</sup>、溶存オゾン濃度の制御<sup>7)</sup>が実際に行われている。また、pH制御や促進酸化処理(Advanced Oxidation Processes, AOPs)の導入に関しても検討が進められている<sup>8)</sup>。また、人為起源の臭化物イオンの寄与が高い場合には、処理プロセス内での努力に加えて、排出源における臭化物イオンの低減という選択肢も考えられる。

これまで、流域における臭化物イオンの挙動に関して、琵琶湖・淀川水系においても複数の検討が行われてきた<sup>9), 10)</sup>。しかし、これらの調査では人間活動由来の臭化物イオンの影響を定性的に指摘してはいるものの、流域全体にわたる発生構造に関する理解は不完全である。

本研究では、以上を背景として、琵琶湖・淀川水系の臭化物イオン濃度と臭化物イオン負荷量を、主に人為由来の臭化物イオンに注目して調査する。また、土地利用と臭化物イオン負荷量の関係について検討する。さらに、この結果に基づき琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの削減可能性について考察する。

## 2. 調査方法

### (1) 調査概要

#### a) 臭化物イオンの変動に関する予備調査

琵琶湖・淀川水系の全域調査の前後に、臭化物イオンの時間変動・日変動について調査を行った。これは、環境水または下水処理水中の臭化物イオン濃度の日内あるいは週内変動に起因するバイアスを評価するためのものである。本研究では、環境水としては琵琶湖疏水（京都市左京区内）、下水処理放流水としては流域内の下水処理施設Aより公共水域に放流された直後の水を対象とした。

#### b) 琵琶湖・淀川水系全域調査

a)の予備的検討の結果を踏まえた上で、サンプリング地点および時間に関する条件を整理した。その上で、琵琶湖・淀川水系全域調査を行い、流域全体の臭化物イオンの挙動把握を試みた。サンプリング地点は、図-1および表-1に示す38地点とした。調査は2005年11月に行った。

#### c) 下水処理水中の臭化物イオン濃度調査

琵琶湖・淀川水系に放流している12下水処理施設を対象とした。放流先より下流に水道の取水口が存在しない処理施設は対象から除外した。これら12下水処理施設の下水処理水量で、流域内の晴天時平均下水流量の89.1%を説明できる<sup>12)</sup>。採水は2005年9月から11月にかけて行った。

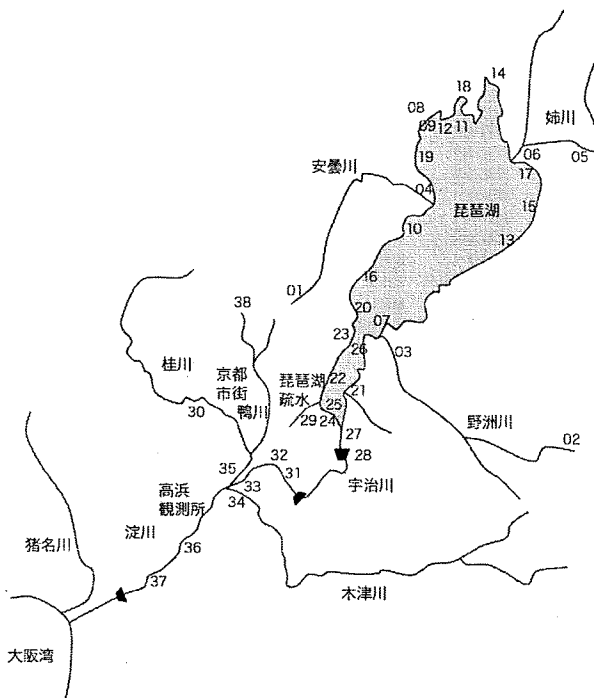


図-1 琵琶湖・淀川水系の概略図とサンプリング地点(図中の番号は表-1中の地点番号に対応する)

### (2) 分析方法

採取した試料は、冷蔵保存の上、実験室に持ち帰り直ちに0.2 μmフィルター（クロマトディスク、GLサイエンス）にてろ過した。各試料の臭化物イオン濃度はイオンクロマトグラフィー（分析システム、Shimadzu LC-VP; 検出方法、紫外吸光度(210 nm); 分析カラム、Shimpack IC-A2; 溶離液、12 mM 炭酸水素ナトリウム/0.6 mM 炭酸ナトリウム）により測定した。なお、分析に用いた試薬は全て特級以上であり、溶離液等水溶液の調製は全て超純水（Millipore Elix 10による）を用いて行った。定量下限はピーク/ノイズ比（NS比=10）から10 μg/Lとした。また、下水処理水については、共存イオンの影響でベースラインが安定しない場合には、適宜試料注入量を減らして分析を行った(20-200 μLの範囲)。

### (3) 時間変動特性に関する予備検討結果

時間変動・日変動調査の結果を図-2に示す。まず、時間（日内）変動の結果について述べる。琵琶湖疏水での臭化物イオン平均濃度は24 μg/Lであり、下水処理施設Aでは117 μg/Lであった。いずれの場合も、濃度はほぼ一定であると考えてよい。また変動パターンに規則性は認められず、サンプリング時間を統一することで計測精度の向上は期待できないといえる。

日（週内）変動については、琵琶湖疏水で最初の日曜日に、平日に比べて休日の臭化物イオン濃度が10%程度減少する傾向が認められたが、両地点とも概ね一定と見なすことができた。したがって、サンプリングにあたっては、特に曜日を特定しないこととした（注：実際には平日に行った）。

最後に、季節変動についても、鯛谷らの調査により<sup>10)</sup>、過去7年間の淀川水系の臭化物イオン濃度が測定された結果、大きな変動が見られないことが明らかとなっている。以上から、本研究では、当日および前日に降水がない日に採水を行えばよく、また採水の時間帯は統一する必要はないと判断した。

## 3. 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの分布

琵琶湖・淀川水系全域の臭化物イオン濃度を測定した結果を表-1に、またその傾向をまとめたものを図-3に示す。上流から下流に進むにしたがって、概ね臭化物イオン濃度が上昇していることがわかる。例えば、琵琶湖流入河川源流域の臭化物イオンの濃度が10~16 μg/Lであるのに対して、淀川下流の濃度は42~46 μg/Lと3~4倍のとなった。したがって、琵琶湖・淀川水系では、天然由来の臭化物イオンよりも、京都市等都市域通過にもなっ



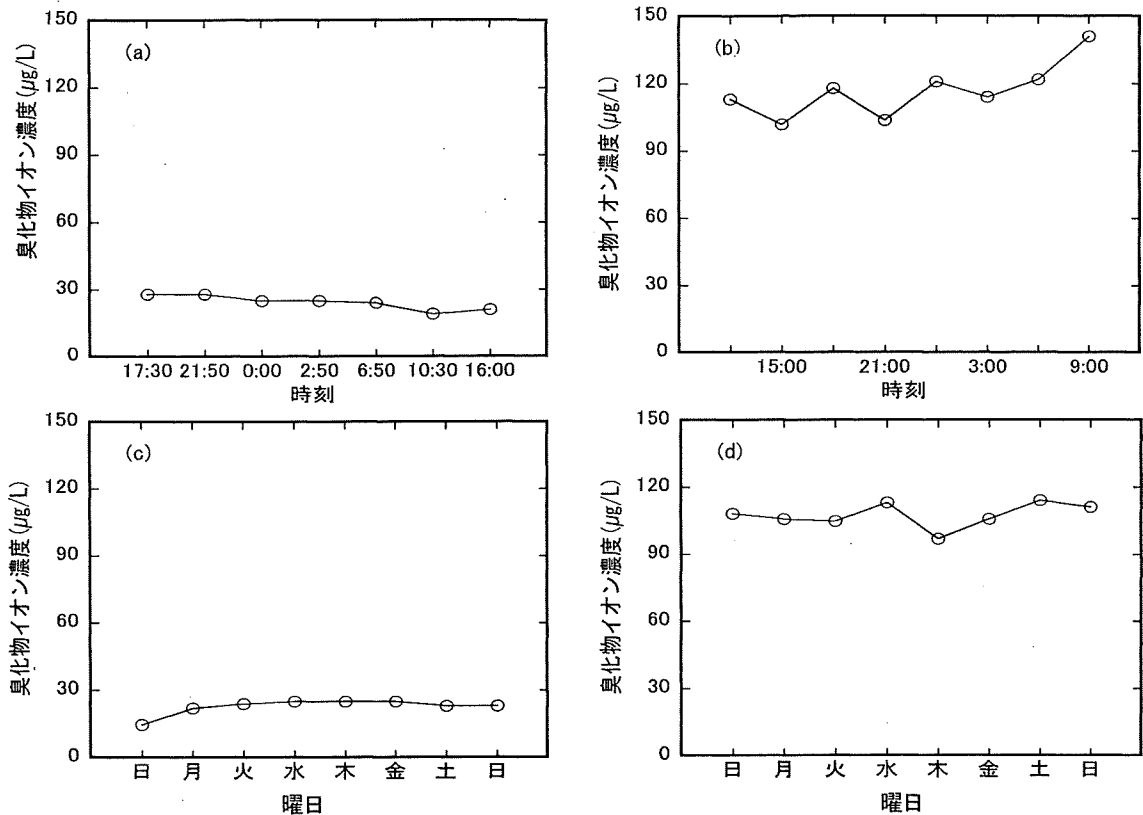


図-2 臭化物イオンの日内および週内変動。(a)琵琶湖疏水日内変動(採水期間: 2005/10/3-4), (b)下水処理施設 A 放流水日内変動(採水期間: 2005/12/8-9), (c)琵琶湖疏水週内変動(採水期間: 2005/12/1-9, 採水時刻: 23:00), (d)下水処理施設 A 放流水週内変動(採水期間: 2005/12/11-19 採水時刻: 20:00)

表-1 琵琶湖淀川水系の臭化物イオン調査地点および測定結果 (2005年11月測定)

地点番号	区分	河川名等	採水地点の特徴	地点	臭化物イオン濃度(μg/L)	地点番号	区分	河川名等	採水地点の特徴	地点	臭化物イオン濃度(μg/L)
01	琵琶湖流入河川	安曇川	源流域	百井	16	20	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	和逆浜	19
02	琵琶湖流入河川	野洲川	源流域	深山橋	10	21	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	新田橋	25
03	琵琶湖流入河川	野洲川	下流域	稲荷大橋	37	22	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	下笠	53
04	琵琶湖流入河川	安曇川	下流域	舟木大橋(南流河口部)	15	23	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	唐崎の松	21
05	琵琶湖流入河川	姉川	中流域	国友橋	12	24	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	浮御堂	18
06	琵琶湖流入河川	姉川	下流域	姉川大橋	13	25	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	なぎさ公園	58
07	琵琶湖流入河川	野洲川	河口	中州大橋	23	26	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	大津港	22
08	琵琶湖流入河川	知内川	下流域	知内	22	27	中下流域河川	瀬田川	-	唐橋公園	28
09	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	マキノ	20	28	中下流域河川	瀬田川	-	洗堰	27
10	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	狭の浜	19	29	その他	琵琶湖疏水	-	取水口	19
11	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	菅浦港	27	30	中下流域河川	桂川	-	嵐山	32
12	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	海津大崎	21	31	中下流域河川	宇治川	-	宇治橋	26
13	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	彦根港	23	32	中下流域河川	宇治川	-	親月橋	27
14	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	飯浦	19	33	中下流域河川	宇治川	合流地点直前	御幸橋	36
15	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	母の郷	24	34	中下流域河川	木津川	合流地点直前	御幸橋	27
16	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	近江舞子	21	35	中下流域河川	桂川	合流地点直前	天王山大橋	63
17	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	南浜港	19	36	中下流域河川	淀川	-	枚方大橋	46
18	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	大浦漁港	23	37	中下流域河川	淀川	-	鶴飼大橋	42
19	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	今津	23	38	支川	高野川	源流域	花背峠	22

て流入する人為由来の臭化物イオン量の方が多いと推測できる。琵琶湖流入河川の上流と下流を比較すると、上流の臭化物イオン濃度が平均13 μg/Lに対し、下流では平均22 μg/Lに増加した。この理由として、周辺の農村からの排水に臭化物イオンが含まれていることが考えられる。琵琶湖内の濃度は、北湖では19~27 μg/Lと、琵琶湖流入河川下流域と同程度の濃度で安定していたが、南湖では

一部に高濃度(最大58 μg/L)の地点が見られた。この高濃度の臭化物イオンの原因は特定できなかったが、予備調査の結果も含めてそれ以外の地点では30 μg/L未満であり、局所的なものと判断した。

桂川の3川合流地点下流手前では63 μg/Lと高濃度の臭化物イオン濃度が検出された。上流の嵐山付近の臭化物イオン濃度が32 μg/Lであり、京都市を通過する際に、臭

表-2 下水処理水経由の臭化物イオン排出負荷量

処理施設 コード	臭化物イオン 濃度(μg/L)	1haあたりの 負荷量(g/(ha・日))	人口あたりの 負荷量(g/(人・日))
A	94.0	6.64	0.070
B	113.6	11.89	0.084
C	110.0	3.86	0.055
D	111.0	1.56	0.044
E	152.0	6.69	0.057
F	41.8	0.53	0.011
G	66.3	1.10	0.011
H	51.5	1.29	0.011
I	356.5	16.81	0.216
J	436.2	23.14	0.222
K	64.8	2.37	0.028
L	58.9	1.42	0.017

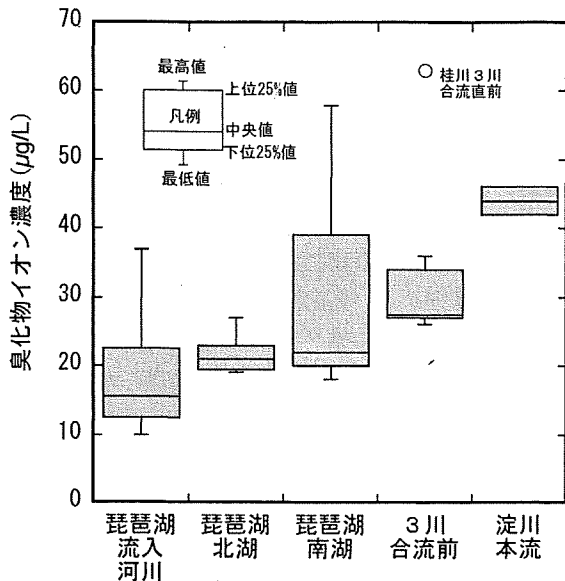


図-3 琵琶湖・淀川水系の臭化物イオン濃度の傾向 (○は外れ値, すなわち上位25%値からみて箱の高さの15倍以上離れている場合を示す)

臭化物イオン濃度が約2倍に上昇していることになる。

瀬田川から宇治川へ流下する経路に関しても、桂川ほどではないが宇治市を経た後は36 μg/Lと瀬田川よりも増加している。このような都市部からの排水により、臭化物イオン濃度が上昇する可能性は高いといえる。桂川・宇治川・木津川の三川が合流して以降の臭化物イオン濃度は、桂川下流よりもやや低く、宇治川・木津川下流よりもやや高い40~50 μg/Lであった。

以上から、琵琶湖・淀川水系における臭化物イオン排出量は、天然由来よりも人為由来の方が多いと考えられる。また、人為由来の中では、琵琶湖流入河川周辺の農村部が多い地域よりも、桂川や宇治川周辺の都市部の寄与が大きいと推察される。

#### 4. 下水由来の臭化物イオン負荷量

3.では人間活動由来の臭化物イオンが河川水中の臭化物イオン濃度に少なからぬ影響をおよぼしていることが示された。そこで、流域内主要下水処理施設の放流水中の臭化物イオンを測定し、下水由来の臭化物イオンの寄与について検討を行った。

##### (1) 下水処理施設由来の臭化物イオン排出量

測定した処理施設A~Lの放流口または放流直前の臭化物イオン濃度および1人または1haあたりの臭化物イオン負荷量を表-2に示す。負荷量の計算にあたっては、測

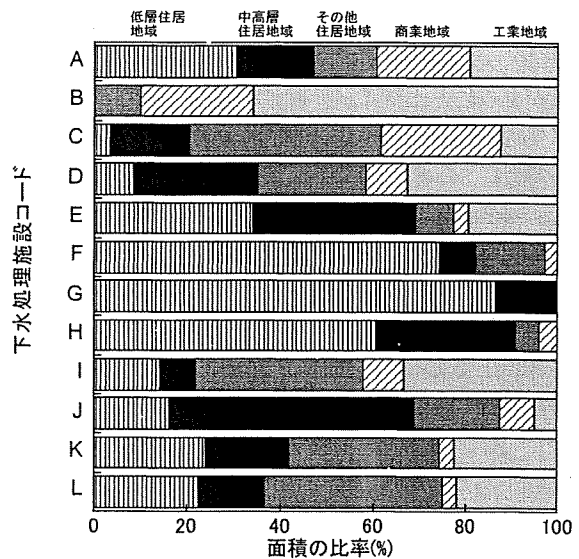


図-4 各処理担当区域内の用途地域構成 (「低層住宅地域」は第一種および第二種低層住居専用地域, 「中高層住宅地域」は第一種および第二種中高層住居専用地域, 「その他住居地域」は第一種および第二種住居地域と準住居地域, 「商業地域」は近隣商業地域および商業地域, 「工業地域」は準工業地域, 工業地域, 工業専用地域をそれぞれ合算したものである)

定した濃度に下水道統計の晴天時処理流量<sup>12)</sup>を乗じ、処理区域面積、または処理区域内人口で除した。また、処理施設A~Lの用途地域構成比を図-4に示す。用途地域構成比の算出にあたっては、各自治体から発行されている用途地域図<sup>13)16)</sup>から各下水処理施設担当区域内の12種類の用途地域の面積を測定し、再分類した(図-4のキャプションを参照)。

表-2より明らかなように、処理施設Fの放流水を除き臭化物イオン濃度が50 μg/L以上(最大436 μg/L)であり、概ね環境水中の濃度よりも高いことがわかった。水系に

放流される際の希釈率にもよるが、下水処理水中の臭化物質イオンが、河川水の臭化物質イオンの増加に寄与しているものと考えられる。

なお、水道水中に含まれる臭化物質イオンは、少なくともいったんは次亜臭素酸へ酸化される（注：残留塩素存在下では全て酸化されている）。次亜臭素酸はこの後、一部は有機臭素化合物に変換され、また一部は臭化物質イオンに還元される可能性がある。このため、下水処理水に含まれる臭化物質イオンの一部は、元々各都市に供給される水道水等に含まれていたもの、すなわち天然由来の臭化物質イオンである可能性がある。しかし、このいったん生成した次亜臭素酸が、水消費や下水処理の過程においてどの程度還元されるのか推定することは現段階では困難である。このため、本研究では水道水中に含まれる次亜臭素酸は全て有機物との反応により、臭化物質イオンの以外の化合物に変化されたものと仮定した。本研究の評価は、人為起源の臭化物質イオン量を高めに見積もる可能性があることに留意が必要である。

各処理施設放流水の臭化物質イオン濃度を比較すると、処理施設I, Jの臭化物質イオン濃度が、他の処理施設と比べて3~4倍以上の高い値となった。この理由については現段階では特定できないが、特定の産業が臭化物質イオンを多く排出している可能性も考えられる。次に臭化物質イオン濃度が高かったのは、処理施設A~Eで、いずれも70 µg/L以上であった。これらはすべて中・大規模の都市部の排水区域を管理する下水処理施設である。逆に処理施設F~Hはすべて小規模の住宅地域を管理する下水処理施設であり、濃度範囲は40~60 µg/Lであった。A~Eの中では処理施設Eの値が若干高めであるものの、臭化物質イオン濃度に大きな差異は見られなかった。残りのK, Lは、中規模の下水処理施設であるが、臭化物質イオン濃度は50~60 µg/LとA~Eに比べてやや低くなった。

次に、測定した臭化物質イオン濃度、下水処理施設に流入する日平均下水量<sup>12)</sup>、処理区域内人口<sup>12)</sup>、処理担当区域面積<sup>12)</sup>から、下水処理施設ごとの1人または1 haあたりの臭化物質イオン排出負荷量を算出した。計算にあたっては、今回の調査では晴天時を選んで採水しているため、各下水処理施設の排水量は、晴天時日平均下水量を用いた<sup>12)</sup>。

処理区域内人口または処理区域内単位面積あたりの臭化物質イオン負荷量を見ると、最も高かった処理施設はJで、次にIであったが、これはもともと他の中・大規模の処理施設の値よりも3~4倍高い臭化物質イオン濃度が原因と考えられる。

一方、I, J以外の中・大規模の下水処理施設（A~E, K, L）でも、1人または1 haあたりの臭化物質イオン負荷量に換算すると傾向の違いが生じた。まず、1人あたりの臭

化物質イオン負荷量を比較すると、処理施設Bが、0.084 g/(人・日)と特に高い臭化物質イオン負荷量となった。負荷量の大小の順に並べると、 $B > A > E > C > D > K > L$ となった。処理施設Bの処理担当区域は工業地域が特に多く、住宅地域が他と比べても圧倒的に少ないという特徴がある。また、処理施設AとCに関しては商業地域が多く、住宅地域と工業地域は平均と変わらない。さらに、K, Lの処理担当区域は住宅地が若干多く、商業地が少ない。この傾向から、臭化物質イオン負荷量が高いと考えられる用途地域を順に並べると、工業地域 > 商業地域 > 住宅地域となる。一方、処理施設D, Eは、それぞれ工業地、住宅地が多い地域を担当しており、この傾向にあてはまらなかった。これは、Dの処理区域の工場の多くが独自に廃水処理を行い公共水域に放流しているためと考えられた。

次に、I, J以外の1 haあたりの臭化物質イオン負荷量を比較すると、1人あたりの臭化物質イオン負荷量とほぼ同じ傾向を示した。つまり、工業地域の多い処理施設Bが最も値が高く、次に商業地域、住宅地が多い下水処理施設と続いた。負荷量の大小を並べると、 $B > E > A > C > K > D > L$ となり、処理施設DとEを除けば1人あたりの負荷量と順位は変わらなかった。

臭化物質イオン排出負荷量が最も少なかった処理施設F~Hについては、1人あたりの臭化物質イオン排出負荷量は、いずれも0.011 g/(日・人)であった。また、1 haあたりの臭化物質イオン排出負荷量は0.53~1.29 g/(日・人)であった。どちらの負荷量も低く、幅の狭い範囲であった。これは、どの処理区域も住宅地域が95%以上を占めるためと考えられた。3処理施設における処理区域内人口あたりの臭化物質イオン負荷量が0.011 g/(日・人)と一定であることからこの値を、家庭排水由来の臭化物質イオン負荷量の原単位と見なすことができる。

以上より、下水処理水中の臭化物質イオン濃度は環境水中の濃度よりも高く人間活動由来の排出源として無視できないこと、また、処理区域あるいは処理区域内人口あたりの臭化物質イオン負荷量は土地利用形態に依存することが示唆された。

## 5. 琵琶湖・淀川水系における人為由来の臭化物質イオンの総排出量の推定

琵琶湖・淀川水系には、4.で調査したものの他にも下水処理施設が存在する。処理区域内にあつて調査対象に含めなかった公共下水道の処理施設に関して、処理区内の用途地域とその負荷量推定値を表-3に示す。用途地域の比率については図-4を作成した場合と同様に各自治体

から発行されている用途地域図の面積を測定し再分類を行った(図-4のキャプション参照)。工業地が多い処理施設Tを除けば、すべて琵琶湖・淀川水系の全用途地域構成の平均と同じか、住宅地の多い用途地域構成の処理施設であることがわかる。処理施設Tに関しては、4.の処理施設Dと同様廃水は自社で処理されほとんど集められていない。そこで、Dと放流域について同様の状況にあると推定され、かつ工業地域の比率が比較的高い処理施設Q, R, T, Uの1人あたりの臭化物イオン負荷量は、前項の処理施設Dにおける1人あたりの負荷量0.044 g(日・人)であると仮定した。また、処理施設V, Wは、前項の処理施設F~Hの用途地域構成とほぼ同じであるので、1人あたりの臭化物イオン負荷量を0.011 g(日・人)とした。残りの処理施設に関しては、処理施設K, Lの用途地域構成と似た傾向のため、1人あたりの臭化物イオン負荷量をこれらの平均から0.023 g(日・人)と仮定した。

また、特定環境公共下水道の処理区域には用途地域がほとんど定められていない。そのため、すべての特定環境公共下水道における処理区域は、処理施設F~Hと同様に、住宅地域であると仮定した。すなわち、すべての特定環境公共下水道における1人あたりの臭化物イオン負荷量は、処理施設F~Gと同様に0.011 g(日・人)であると仮定した。

表-3 未調査の下水処理施設からの臭化物イオン排出負荷量の推定値

処理施設コード	住宅地域の比率(%)	商業地域の比率(%)	工業地域の比率(%)	人口あたりの負荷量 仮定値(g/(人・日))
M	88.6	2.4	9.0	0.023
N	84.7	5.5	9.8	0.023
O	84.4	9.0	6.6	0.023
P	93.2	1.9	4.9	0.023
Q	78.2	4.7	17.1	0.044
R	73.5	4.5	22.1	0.044
S	85.0	8.8	6.3	0.023
T	55.9	9.3	34.7	0.044
U	67.7	9.2	23.0	0.044
V	100.0	0.0	0.0	0.011
W	100.0	0.0	0.0	0.011

表-4 下水処理施設からの臭化物イオン排出負荷の推定値

下水処理施設の区分	負荷量 (g/日)
実測濃度による(A~L)	184,304
推定値(M~W)	14,235
特定環境公共下水道	220
合計	198,759

次に、上述の仮定値と前項の結果から、琵琶湖・淀川水系での下水処理水由来の臭化物イオン排出量を試算した(表-4)。なお、負荷量計算には、平成15年度の晴天時日平均下水量を用いた<sup>12)</sup>。この結果、全下水処理施設での臭化物イオン負荷量は1日あたり約200 kgと推定された。この中で、実際に調査を行った下水処理施設(A~L)からの臭化物イオン負荷量が、全下水処理施設の負荷量の90%以上を占めた。一方、特定環境公共下水道による臭化物イオン負荷量は1%にも満たないため、琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの排出原因として無視できると考えられた。

さらに、淀川中流部(国土交通省河川局高浜観測所:大阪府高槻市上牧付近)における人為起源と自然起源の臭化物イオン量をいくつかの仮定の下に試算した。まず、自然起源の臭化物イオン量を琵琶湖・淀川水系源流部の臭化物イオン濃度と高浜観測所地点の下水処理水以外の河川流量との積で近似した( $L_n$ )。源流部の臭化物イオン濃度は、今回の測定値のうち源流部で最も高かった16 µg/Lを用いた。下水処理施設からの負荷量は各処理水中臭化物イオン濃度と処理水量<sup>17)</sup>の積の和( $L_s$ )とした(表-4の合計値)。総負荷量( $L_t$ )は高浜観測所地点での臭化物イオン濃度(枚方大橋での値と等しいと仮定した)と流量の積で表されるとすると、天然および下水以外からの臭化物イオン負荷量推定値は $L_t - (L_n + L_s)$ で表される。なお、計算にあたっては河川流量は、測定期間中の中央値(126.1 m<sup>3</sup>/s)<sup>17)</sup>を用いた。この結果、高浜観測所地点では1日あたり約433 kgの臭化物イオンが流入し、その起源の内訳は図-5のようになった。

上流の下水処理水量の合計が高浜観測所での全流量に占める割合は約13%<sup>17)</sup>にも関わらず、下水経由の臭化物イオンの寄与率は45%であった。また、下水経由および自然由来以外の19%の起源は未知であるが、農薬などの不純物、下水システムを経由せず河川に至った都市排水、自社処理された工場排水などが発生源として考えられる。なお、上記の比率は、渇水期に下水等人為起源の比率が

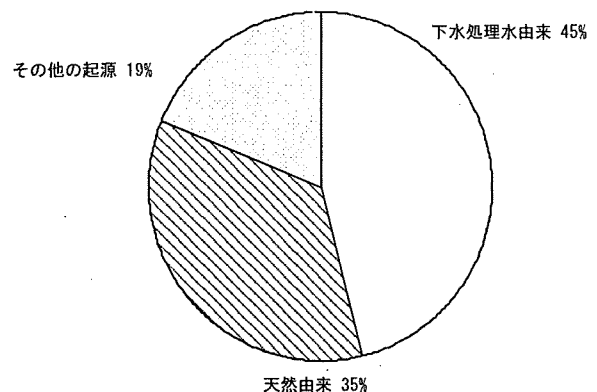


図-5 淀川中流域(高浜観測所)における臭化物イオンの起源の推定(総量: 433 kg/day)

高くなるなどある程度変動すると考えられるが、下水經由で流入する臭化物イオンが下流域では無視できないという結論は年間を通じて変わらないと推定される。

## 6. 人間活動由来の臭化物イオンの内訳について

ここまで、琵琶湖・淀川水系において人為由来の臭化物イオンが中下流域における臭化物イオン濃度に少なからず寄与していることを明らかにした。ここでは、さらに人為起源の臭化物イオンの内訳について考える。

まず、主に住宅地域を担当区域とする下水処理施設からの臭化物イオン排出量は表-2および図-4から0.011 g(人・日)であり、Zhangらの尿中臭化物イオン濃度に関する調査から算出した日本人の一日あたりの臭化物イオン排出量推定値(0.012 g(人・日))とほぼ一致する<sup>18)</sup>。したがって、家庭排水由来の臭化物イオンのほとんどが食品として摂取されたものであると推測できる。

一方、住宅地域以外の用途地域を多く含む地域では、一人あたりの臭化物イオン排出量が数倍以上高く、日常生活(主として食事)以外の臭化物イオンの起源が存在していることが示唆される。すなわち、工業等の産業活動による寄与が大きいといえる。また、下水処理施設によって臭化物イオン濃度が異なることから、産業の種類によって臭化物イオンの排出量が大きく異なるものと考えられる。すなわち、特定の業種からの臭化物イオンの排出抑制を行うことで、下流の浄水プロセスへの負荷低減の可能性があると見える。

以上を踏まえると、現段階では琵琶湖・淀川水系では臭化物イオン濃度は、100 µg/L以下であり<sup>19)</sup>、浄水プロセスにおいて臭素系消毒副生成物の制御は十分にできているが、水道原水の悪化等により消毒剤添加量の増量が必要になった場合、浄水プロセス内での制御に加え、臭化物イオン排出量の多い業種を特定し、排出源での制御を行うことで臭素系消毒副生成物を制御できる可能性があると考えられる。

## 7. まとめ

本研究では琵琶湖・淀川水系を対象として、臭化物イオンの発生構造について検討を行った。以下に主な結果を示す。

- 1) 流域全体の臭化物イオン濃度を測定することによって、源流部から下流部に流下し、都市排水が流入するにしたがって、臭化物イオン濃度が増大していくことがわかった。このことから、人為起源の臭化物

イオンの寄与が重要であることが示された。

- 2) 下水処理施設からの放流水中の臭化物イオンの濃度を測定した。さらに、それぞれの処理区域の用途地域構成比と比較した結果、工業地域>商業地域>住宅地域が占める割合が大きい処理施設の順に臭化物イオン排出量が大きい傾向を示した。
- 3) 住宅地域のみを処理区とする下水処理施設の放流水を測定したところ、臭化物イオンの排出量は0.011 g(日・人)であり、食品由来の排出量推定値とほぼ一致した。また、他の用途地域との比較から、家庭排水よりも産業廃水からの寄与の方が大きいと推察された。

謝辞：本研究は河川環境管理財団河川整備基金の助成を一部受け実施したものである。また、採水調査にあたっては流域内の多数の下水処理施設の協力を得た。ここに、謝意を表す次第である。

## 参考文献

- 1) 越後信哉, 伊藤禎彦, 荒木俊昭, 安藤良: 臭化物イオン共存化での塩素処理水の安全性評価: 有機臭素化合物の寄与率, 環境工学研究論文集, Vol.41, pp.279-289, 2004.
- 2) 厚生労働省: 水質基準に関する省令(平成15年5月30日厚生労働省令第百一号) <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/syourei.pdf>, 2006年5月アクセス, 2003.
- 3) Najm, I., Tate, C. and Selby, D.: Optimizing enhanced coagulation with PAC: a case study, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol.90, No.10, pp.88-95, 1998.
- 4) Krasner, S. W. and Amy, G.: Jar-test evaluations of enhanced coagulation, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol.87, No.10, pp.93-107, 1995.
- 5) Paune, F., Caixach, J., Espadaler, I., Om, J. and Rivera, J.: Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC, *Water Res.*, Vol.32, pp.3313-3324, 1998.
- 6) 孝石健, 高田裕志, 坪上雄一, 中西正治: オゾン注入制御による臭素酸イオン生成の抑制, 水道協会雑誌, Vol.75, No.12, pp.12-22, 2006.
- 7) 北野幸治, 宗像伸明, 岡和弘, 橋本久志, 道下健二: 阪神水道企業団における臭素酸低減化対策, 水道協会雑誌, Vol.75, No.7, pp.21-25, 2006.
- 8) 宗宮功, 高原博文, 加藤康弘, 佐藤敬一: 促進酸化処理における臭気物質除去特性, および臭素酸イオン生成特性, 第57回全国水道研究発表会, pp.254-255, 2006.
- 9) 宮田雅典, 林広宣, 寺嶋勝彦: 臭素酸の測定方法の検討およびオゾン処理における生成特性について, 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績, 第49集, pp.8-18, 1995.
- 10) 鯛谷将司, 中平健二: 水道水源における臭化物イオンの挙動について, 淀川水質機構調査, 第23報, pp.23-28, 2004.

- 11) Tagami, K. and Uchida, S.: Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers, *Chemosphere*, Vol.65, No.11, pp.2358-2365, 2006.
- 12) 日本下水道協会：下水道統計，行政編（平成15年度版），2004.
- 13) 奈良県都市計画総括図，奈良県，2004.
- 14) 大阪府都市計画総括図，大阪府，2004.
- 15) 滋賀県都市計画総括図，滋賀県，2004.
- 16) 京都府都市計画総括図，京都府，2004.
- 17) 国土交通省河川局：水文水質データベース，<http://www1.river.go.jp/>（2008年9月アクセス）.
- 18) Zhang, Z.-W., Kawai, T., Takeuchi, A., Miyama, Y., Sakamoto, K., Watanabe, T., Matsuda-Inoguchi, N., Shinbo, S., Higashiyama, K. and Ikeda, M.: Urinary Bromide Levels Probably Dependent to Intake of Foods Such As Sea Algae, *Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.40, pp.579-584, 2001.
- 19) von Gunten, U.: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, Vol.37, No.7, pp.1469-1487, 2003.

(2009.2.5 受付)

## ORIGINS OF BROMIDE ION IN THE LAKE BIWA-YODO RIVER BASIN

Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH, Yukio MIYAGAWA and Shinya TANIDA

A basin-wide survey on bromide ion concentration was conducted in the Lake Biwa-Yodo River Basin. Bromide ion concentration in the downstream area was approximately three to four times higher than in the upstream areas of the rivers flowing to Lake Biwa. This result indicated that the contribution of the bromide ion from anthropogenic activities to total bromide ion load was much greater than naturally occurring bromide ion. Also, bromide ion loads from wastewater treatment plants were compared with the land use of corresponding coverage areas, and it was found that significant amount of bromide ion was discharged from commercial and industrial activities rather than domestic activities.

## (28) 利根川上・中流域におけるN-ニトロソジメチルアミンとその前駆物質の実態調査

小坂 浩司<sup>1\*</sup>・浅見 真理<sup>1</sup>・今野 裕介<sup>1,2</sup>・秋葉 道宏<sup>1</sup>

<sup>1</sup>国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

<sup>2</sup>厚生労働省健康局水道課 (〒100-8916 東京都千代田区霞ヶ関1-2-2)

\* E-mail: kosaka@niph.go.jp

利根川中流域のNDMA濃度は<1.0~4.8 ng/Lの範囲で、季節変動するものの大きさは変わらなかった。塩素処理後の場合、処理前後でNDMA濃度はほとんど変化しなかったが、一方、クロラミン処理後ではNDMA濃度が増加した。NDMAのクロラミン処理前駆物質の排出源について検討したところ、数ヶ所の地点で上流域の下水処理場放流水が寄与していることが示された。全国10浄水場の原水中のNDMA濃度は、<1.0~4.3 ng/Lの範囲であった。国内10浄水場の原水中のNDMA濃度は、<1.0~4.3 ng/Lの範囲であった。クロラミン処理後のNDMA濃度は、原水の水系に依存し、利根川中・下流域、淀川流域の浄水場の原水で比較的高く、7.2~8.9 ng/Lの範囲であった。

**Key Words :** *N-nitrosodimethylamine (NDMA), NDMA precursors, chloramination, Tone River basin, water supply*

### 1. はじめに

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は、国際がん研究機関 (IARC) において、グループ2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある)<sup>1)</sup>に分類されている。米国環境保護庁 (USEPA) は、第3次未規制物質候補リスト (CCL3) にNDMAを含む5種のニトロソアミン類を指定し<sup>2)</sup>、統合リスク情報システム (IRIS) は、 $10^5$ の生涯発がんリスクに相当する飲料水中濃度として7 ng/Lを示している<sup>3)</sup>。また、世界保健機関 (WHO) は、飲料水中のガイドライン値として100 ng/Lを示している<sup>4)</sup>。カリフォルニア州では、公衆衛生目標値として3 ng/L<sup>5)</sup>を、カナダのオンタリオ州では、暫定最大許容濃度として9 ng/L<sup>6)</sup>を示している。一方、国内では、2009年4月、NDMAは、目標値は定まっていないが要検討項目に指定された<sup>7)</sup>。

NDMAは、1989年、カナダ<sup>8)</sup>、および1998年、カリフォルニア州<sup>9)</sup>の飲料水中から検出された。それ以降、両国において、上下水道を対象に幾つもの実態調査が行われた<sup>8)11)</sup>。また、NDMAは、クロラミン処理、アンモニウム存在下の塩素処理における副生成物<sup>12)16)</sup>として生成することが報告されているが、近年、NDMAはオゾン処理による副生成物でもあることも報告された<sup>17)21)</sup>。

国内においては、これまでNDMAに対する調査研究はほとんど行われてこなかったが、著者ら<sup>20)</sup>は、2007年9~2008年1月、国内28ヶ所の水道を対象に実態調査を行い、原水および給水栓水中のNDMA濃度は、それぞれ<1.0~4.3および<1.0~10 ng/Lであったこと、給水栓水中のNDMA濃度が10 ng/Lであった水道は、淀川流域に位置し、オゾン処理が導入されていたことを報告した。立石ら<sup>20)</sup>も、淀川流域におけるNDMAの実態調査を行っており、オゾン処理でのNDMAの生成について報告している。さらに、著者ら<sup>20)</sup>は、この流域の工場排水を含む下水処理場の流入水から、オゾン処理によるNDMAの前駆物質として、黄ばみ防止剤を同定した。淀川流域の浄水場では、オゾン処理により他地域より特異的に高い濃度でNDMAが生成し<sup>20)</sup>、また、淀川流域の河川水、下水処理場の流入水では、この黄ばみ防止剤の濃度も高かった<sup>21)</sup>。

また、国内水道の浄水処理工程におけるNDMAの挙動について調査を行ったところ<sup>20)</sup>、前塩素処理後にNDMA濃度が増加している場合があった。国内でクロラミン処理が適用されているのは、限られた小規模の水道のみであるが、この結果は、アンモニウム態窒素存在下で塩素処理を行うと、塩素注入率によってはクロラミンが生成するため、その結果、NDMAが生成する場合があることを

示唆している。しかし、これまで、国内の環境水を対象に、クロラミン処理によるNDMAの生成についての検討は行われていない。NDMAは、オゾン処理後の生物活性炭処理等、一部の生物処理や新規の粒状活性炭処理で除去されるという報告<sup>21)</sup>があるが、NDMAは、親水性物質であり、通常の浄水処理では除去困難であることから、副生成物としての排出源情報は重要であると考えられる。

本研究は、代表的な水道水源である利根川中流域を対象に、NDMAおよび塩素処理、クロラミン処理後のNDMAの生成について実態調査を行った。このとき、クロラミン処理によるNDMA前駆物質の排出源探索も行った。また、全国10浄水場の原水を対象に、NDMA、クロラミン処理後のNDMAの生成についても検討した。

## 2. 実験方法

### (1) 試薬および保存溶液

本研究では、各溶液の調製には、Gradient A10 (Millipore) で精製した超純水を使用し、超高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (UPLC/MS/MS) の溶離液の場合のみ蒸留水 (LCMS用、関東化学) を使用した。NDMA、NDMA-*d*<sub>6</sub> は、それぞれSupelco、CID/N Isotopesから購入した。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、市販溶液 (和光純薬) を超純水で希釈した後に使用した。クロラミン溶液は、次亜塩素酸ナトリウム溶液とpH 8.5に調製した塩化アンモニウム溶液を1:1.2 mol/molで混合させ、冷蔵庫で1~2時間静置させた後、実験に使用した<sup>22)</sup>。クロラミン溶液は、実験日ごとに作成した。

### (2) 試料水の採水

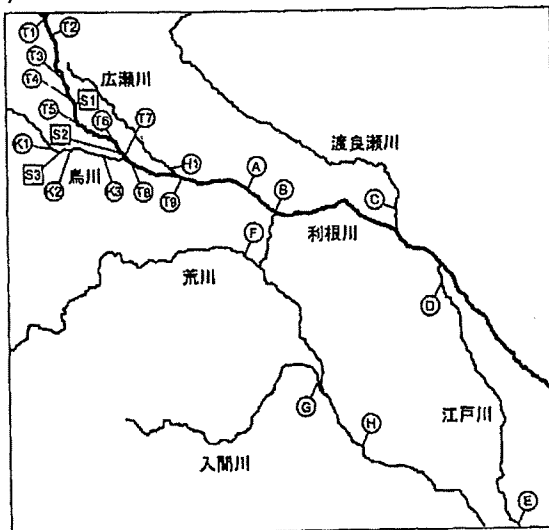


図-1 利根川上・中流域における採水地点 (S1~S3地点は下水処理場放流水、それ以外の地点は河川水)

図-1に利根川上・中流域の採水地点を示す。利根川中流域の場合、2008年5、8、11月および2009年2月に、河川水8地点 (A~H地点) の採水を行った。利根川上流域の場合、2008年11月に河川水8地点 (T1~T3, T7-1, T8, T9, K3, H1地点) の、2009年1月に河川水6地点 (T4~T6, T7-2, K1, K2地点) および下水処理場放流水3地点 (S1~S3地点) の採水を行った。T7-1, T7-2地点は、同一地点である (図中:T7)。また、2008年10月、全国10浄水場 (I~R浄水場) の原水を採水した。I浄水場は北海道地方、JおよびM~O浄水場は関東地方、KおよびP~R浄水場は近畿地方、L浄水場は九州地方の浄水場である。なお、試料水はコンボジットで採水しておらず、また、採水にあたり到達時間の考慮は行っていない。

### (3) 塩素処理、クロラミン処理によるNDMAの生成

塩素処理によるNDMAの生成は、上水試験方法を参考に行った<sup>24)</sup>。試料水は1 L、pH 7.2 (5 mMりん酸緩衝液)、20°C、反応時間は24時間とし、24時間後の塩素濃度が $2.0 \pm 0.5$  mg/Lとなるようにした (3試料水の塩素濃度は1.3, 1.4 mg/L)。クロラミン処理によるNDMAの生成は、塩素処理の場合と同様の条件としたが、試料水は表流水については600 mL、下水処理水については200 mLとし、24時間後のクロラミン濃度は $3.0 \pm 0.5$  mg/Lとした。

MitchおよびSedlak<sup>23)</sup>は、クロラミン処理によるNDMAの生成能の試験方法を提案し、このとき、クロラミン濃度は2 mM (140 mg/L)、反応時間は10日としている。この条件は、本研究の条件に比べ、クロラミン濃度は高く、反応時間も長い。これは、MitchおよびSedlakの方法は、試料水中の全NDMA前駆物質について評価することを目的としているためである。言いかえると、本研究の条件は、実際の浄水処理を想定した、比較的、NDMAへと変換されやすい物質、あるいは部位についての評価であると言える。

### (4) 測定方法

NDMA濃度は、固相抽出により試料水の濃縮を行った後、UPLC/MS/MSを用いて測定した<sup>20)</sup>。固相抽出の手順は、以下のとおりである。まず、試料水500 mLに2 g/Lの炭酸水素ナトリウムを添加し (pHを約8に調整)、NDMA-*d*<sub>6</sub>を加えた。試料水中のNDMA濃度が高い場合には、試料水量を少なくした。表流水、下水処理水の場合、ガラス繊維ろ紙 (GF-F, Whatman) でろ過を行った。次に、連結させたAC-2カートリッジ (400 mg×2, Waters) に、試料水を3~5 mL/minで通水させた後、固相を窒素乾燥させた。そして、10 mLのジクロロメタン/ジエチルエーテル混合液 (1:1 v/v) を2~3 mL/minで通液して溶出し、溶出液をFlorisilカートリッジ (1 g, Waters) に通



液、窒素で乾固直前まで減容後、ジクロロメタンで200  $\mu$ Lに定容した。試料の分離は、分離カラムにAcquity UPLC BEH C18 (1.7 mm $\times$ 150 mm, Waters) を使用し、Acquity UPLC (Waters) により行った。移動相は、10 mM 炭酸水素アンモニウム水溶液とアセトニトリルとし、アセトニトリルの割合が5% (0 min)  $\rightarrow$  5% (3.50 min)  $\rightarrow$  95% (3.85 min)  $\rightarrow$  95% (6.35 min)  $\rightarrow$  5% (6.70 min)  $\rightarrow$  5% (8.35 min) のグラディエント条件で、流量0.2 mL/minで送液した。試料注入量は30  $\mu$ Lとした。検出器には、Acquity TQDタンデム質量分析計 (Waters) を用い、イオン化方法はエレクトロスプレーイオン化法の正イオンモード (ESI+) とした。多反応モニタリング (MRM) は、NDMAについてはm/z 74.9/43.1 (定量用) および74.9/57.9 (確認用) を、NDMA-d<sub>6</sub>についてはm/z 81.0/46.0を選定した。NDMAの検出下限値 (LOD) は、試料水量によって異なるが、500 mLの場合、超純水に2 ng/LのNDMAを添加したときの繰り返し測定を行い、その標準偏差の3倍から、1.0 ng/Lと算出された ( $n=5$ ; 平均絶対回収率, 55%; NDMA-d<sub>6</sub>による平均相対回収率, 95%)<sup>20)</sup>。

塩素、クロラミン濃度は、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンと硫酸第一鉄アンモニウムを用いた滴定法により測定した<sup>25)</sup>。全有機炭素 (TOC) 濃度はTOC計 (TOC-VCPH, 島津製作所) により、全窒素 (TN) 濃度はTOC計に接続したTN計 (TNM-1, 島津製作所) により測定した。硝酸態窒素および亜硝酸態濃度はイオンクロマトグラフを用いて測定した。アンモニア態窒素濃度はインドフェノール法<sup>26)</sup>により測定した。有機態窒素 (TON) 濃度は、TN濃度と硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素濃度との差とした。

### 3. 結果および考察

#### (1) 利根川中流域におけるNDMA濃度と塩素処理、クロラミン処理の影響

図-2に、2008年5月～2009年2月における利根川中流域の河川水中 (A～H地点) のNDMA濃度を示す。NDMAは、32試料水中22試料水から検出され、その濃度範囲は<1.0～4.8 ng/Lであった。また、各地点の平均濃度は1.1～2.5 ng/Lの範囲であった (<1.0は0 ng/Lとして計算)。これらの結果から、利根川中流域の河川水中にはNDMAは広く存在していること、しかし、その濃度は、IRISの示す10<sup>5</sup>の生涯発がんリスクに相当する飲料水中濃度 (7 ng/L)<sup>3)</sup>やWHOのガイドライン値<sup>4)</sup>の10% (10 ng/L) よりも低いことが示された。淀川流域のNDMAの実態調査の場合、上流の下水処理場の影響を受けた河川でNDMA濃度が高かった場合を除き (最高86 ng/L)、下流にある柴

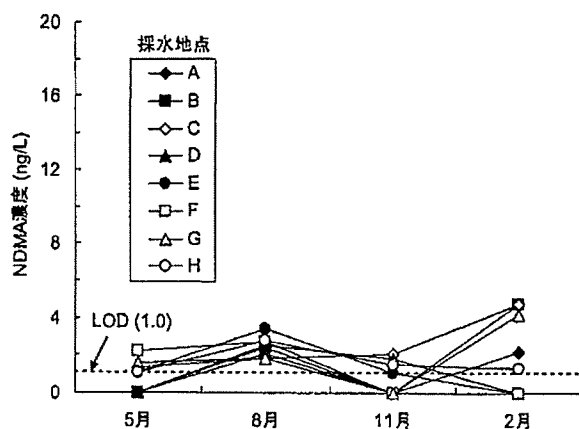


図-2 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度 (2008年5月～2009年2月) (<1.0は0 ng/Lとして表記)

島浄水場の原水中のNDMA濃度は、12回の調査で、平均1.9 ng/L, <1.0～5.3 ng/Lの範囲であったことが報告されている (定量下限値 (LOQ) 1.0 ng/L (繰り返し測定による変動係数10%未満を満たす濃度))<sup>21)</sup>。利根川中流域の河川水は、複数の浄水場の原水として利用されている。NDMAの下限値として、本研究ではLODを用い、淀川流域を対象とした報告ではLOQを用いているため、測定精度の観点から測定値を同一に比較することは難しいが、A～H地点の全てのNDMA濃度の平均値と、柴島浄水場の原水中のNDMA濃度の平均値は有意な差が認められなかった (<1.0は0 ng/Lとして計算,  $p<0.05$ )。したがって、原水中のNDMA濃度については、利根川中流域と淀川流域では、淀川流域の方が高い場合があったが、平均値は同程度と考えられた。

地点間の濃度を比較すると、A地点から下流のB, D, E地点へと行くにしたがって、濃度が高くなる場合もあったが、顕著な傾向はなく、また、変動は小さかった。この傾向は、H地点でも同様であった。支川であるC, F, G地点のNDMA濃度は、利根川よりも高い場合もあったが、概して同程度であった。さらに、地点ごとに、NDMA濃度の季節変動について見ると、変動はあるものの、本研究の調査範囲内においては、特定の傾向は認められなかった。

次に、塩素処理のNDMA濃度への影響について検討した。図-3に、2008年5月の利根川中流域の河川水中のNDMA濃度と塩素処理後のNDMA濃度について示す。塩素処理後のNDMA濃度は、河川水中の場合に比較して、濃度が高い場合、低い場合もあったが、その差は小さく、全体的には、大きな違いは認められなかった。これは、NDMAの前駆物質として知られているジメチルアミンや水道原水、処理水を対象に、塩素注入率を変化させて塩素処理を行った場合、塩素注入率が不連続点を超えると

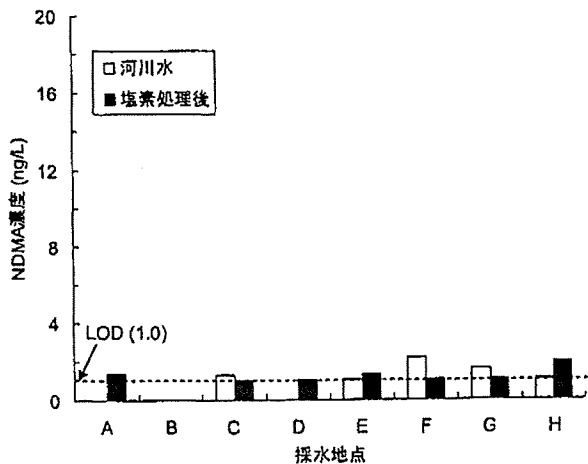


図3 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度と塩素処理後のNDMA濃度(2008年5月) (<1.0は0ng/Lとして表記)

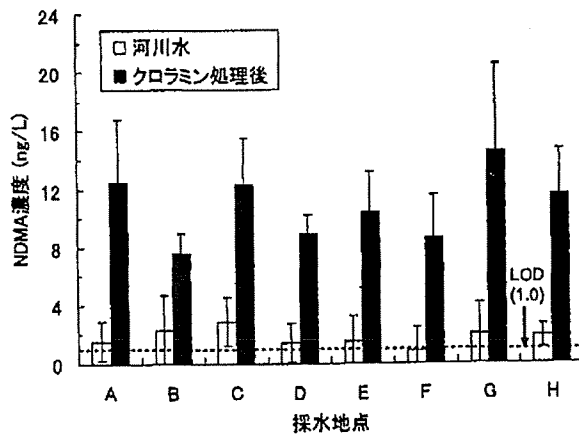


図4 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度(2008年8月~2009年2月) (<1.0は0ng/Lとして計算)

NDMAの生成が認められなかった、あるいは生成は低かったという既存の報告<sup>12,16)</sup>と一致するものであった。

さらに、クロラミン処理による影響について検討した。図4に、利根川中流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。それぞれの濃度は、2008年8月、11月および2009年2月の平均値とした。クロラミン処理後のNDMA濃度は6.0~19 ng/Lの範囲、各地点のNDMA濃度の平均値は7.6~15 ng/Lの範囲であった。NDMA濃度は、いずれの地点においても、河川水中に比較してクロラミン処理後の方が高かったことから、利根川中流域の河川水中には、全般的にクロラミン処理によるNDMA前駆物質が存在していることが示された。

各地点のクロラミン処理後のNDMA濃度の平均値は、幾つかの地点で10 ng/Lより高かった。利根川中流域で意図的にクロラミン処理を行っている浄水場はないが、塩素処理条件(塩素注入率、反応時間、原水中のアンモニア態窒素濃度等)によってはクロラミン処理と同様の条

件となる場合があるため、このような場合、塩素処理後のNDMA濃度について注意を要すると推測された。

調査範囲においては、クロラミン処理後のNDMA濃度は、ばらつきはあるが、特に地理的に何らかの傾向は認められなかった。また、季節変動についてみると、11月、2月の場合の方が高い傾向にあったが、一定の傾向はなかった。河川水中のNDMA濃度と一般水質項目との関連性についても認められなかった。

## (2) 利根川上流域におけるNDMA濃度とクロラミン処理の影響

図5に、利根川上流域の河川水中(T1~T3, T7-1, T8, T9, K3, H1地点)のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。利根川におけるNDMA濃度は、最上流地点(T1地点)で1.1 ng/Lで、以下、若干変動はあったが、大きくは変わらず<1.0~2.1 ng/Lの範囲であった。また、支川であるK3とH1地点でのNDMA濃度は、それぞれ2.3および5.4 ng/Lであった。

クロラミン処理後のNDMA濃度について見ると、T1地点では、1.6 ng/Lとクロラミン処理前と同等の濃度であった。NDMA濃度は下流に行くにしたがって増加し、T8, T9地点ではそれぞれ11, 7.0 ng/Lであった。この結果から、利根川におけるNDMA前駆物質の由来は、自然発生源というより人為的発生源と推測された。特に、T3, T7-1地点の間で濃度が大きく変化していることから、両地点の間に排出源があると推測された。TOC, TON濃度は、それぞれ1.3~1.5 mg/L, <0.05~0.10 mg-N/Lであり、地点間で同程度であった。すなわち、一般水質項目による、NDMA前駆物質濃度の変化の把握は困難であった。

支川であるK3, H1地点では、クロラミン処理後のNDMA濃度は6.2, 7.9 ng/Lであった。よって、上流域の

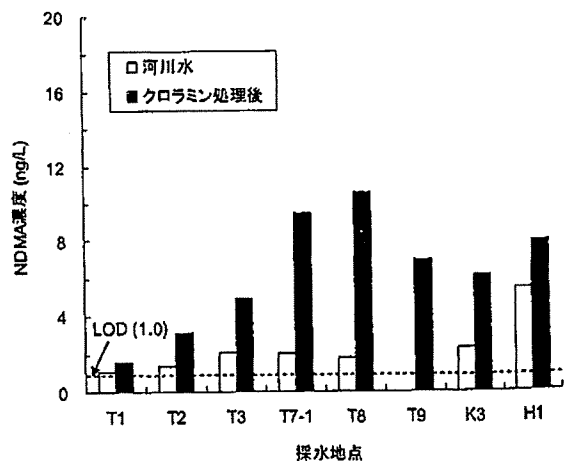


図5 利根川上流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度(2008年11月) (<1.0は0ng/Lとして表記)

支川にもNDMA前駆物質が存在していることが示された。

T3, T7-1地点間におけるNDMA前駆物質の排出源を探索するため、両地点間で追加調査を行った。両地点間には同県内で比較的大きい2つの下水処理場からの放流水の放流地点があること、海外において下水処理場からの放流水中にはクロラミン処理によるNDMA前駆物質が含まれているという報告<sup>19)</sup>があることから、採水は、下水処理場からの放流水 (S1, S2地点) およびその放流地点前後の地点 (T4~T6, T7-2地点) で行った。また、支川である烏川のK3地点の上流にある下水処理場についても、放流水 (S3地点) とその前後の地点 (K1, K2地点) の採水を行った。

図-6に、利根川上流の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。下水場放流水中あるいはそのクロラミン処理後のNDMA濃度については、図中の括弧内に示している。河川水中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim 1.2$  ng/Lの範囲で、ほぼ一定であった。下水処理場放流水であるS1, S2地点の場合、それぞれ25および16 ng/Lと、河川水中に比較して10倍程度高かった。したがって、両放流水は利根川河川水へのNDMAの負荷源ではあるが、河川水により大きく希釈されるため、河川水中のNDMA濃度を顕著に上昇させる程ではないことが示された。なお、淀川流域の7下水処理場放流水、3事業場排水中のNDMA濃度は、対象水(下水場放流水、事業場排水)や、採水日によって異なったが、桂川水系の1下水処理場放流水を除き、概して数~数十ng/Lの範囲であった<sup>21)</sup>。残り1下水処理場放流水中のNDMA濃度は、数百ng/Lと他に比べて高かったが、同処理場では、処理工程にオゾン処理が含まれており、オゾン処理工程との関連が示唆されていた。したがって、S1, S2地点の下水処理場放流水中のNDMA濃度は、桂川水系の1下水処理場放流水を除いた淀川流域の場合と、概ね同程度であると考えられた。

一方、クロラミン処理後のNDMA濃度の場合、河川水中の濃度は、2下水処理場放流水の放流の前後で増加した。すなわち、S1地点の前後では2.7から4.8 ng/Lとなり、S2地点の前後で5.4から8.7 ng/Lとなった。また、S1, S2地点のクロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ240, 230 ng/Lと河川水の場合に比較して数百倍高く、下水処理場放流水中にはNDMA前駆物質が高濃度で存在していることがわかった。これらの結果から、T3, T7-1地点間におけるクロラミン処理によるNDMA前駆物質の主な排出源は2下水処理場放流水 (S1, S2地点) であると推測された。さらに、採水日の利根川の流量 (T4, T5地点:  $78$  m<sup>3</sup>/s, T6, T7-2地点:  $61$  m<sup>3</sup>/s)<sup>20)</sup>、S1, S2地点の放流水量の年間平均値 (S1地点:  $0.78$  m<sup>3</sup>/s, S2地点:  $1.4$  m<sup>3</sup>/s)<sup>22)</sup>を用いて、クロラミン処理後のNDMA負荷量に

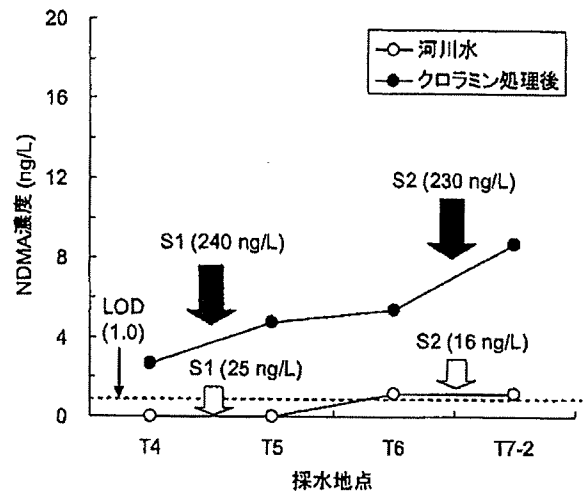


図-6 利根川上流の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2009年1月) (下水処理場放流水 (S1, S2) 中のNDMA濃度、クロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ白、黒塗りつぶしの矢印に付加した括弧内の数値) ( $<1.0$ は0 ng/Lとして表記)

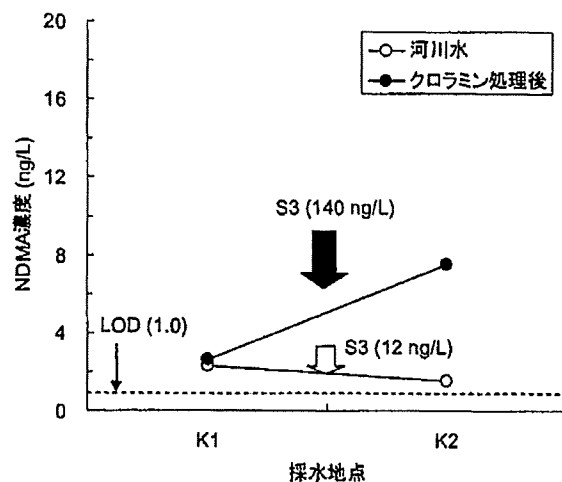


図-7 烏川の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2009年1月) (下水処理場放流水 (S3) 中のNDMA濃度、クロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ白、黒塗りつぶしの矢印に付加した括弧内の数値) ( $<1.0$ は0 ng/Lとして表記)

ついて概算した。S1地点前後の場合、T4地点では18 g/日、S1地点からの負荷は15 g/日相当、T5地点では32 g/日であった。S2地点前後の場合、T6地点では29 g/日、S2地点からの負荷は27 g/日相当、T7-2地点では46 g/日であった。非常に大まかな概算ではあるが、これらの計算値からも、2下水処理場放流水が、T3, T7-1地点間におけるクロラミン処理によるNDMA前駆物質の主な排出源であると推測された。

図-7に、烏川の河川水、下水処理場放流水中のNDMA

濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。下水放流場放流水中あるいはそのクロラミン処理後のNDMA濃度については、図-6の場合と同様、図中の括弧内に示している。河川水中のNDMA濃度は1.5~2.7 ng/Lの範囲で、T3、T7-1地点間の場合と同様、下水処理場放流水（S3地点）の影響によって、顕著に高くなることはなかった（S3地点でのNDMA濃度：12 ng/L）。一方、クロラミン処理後のNDMA濃度の場合、下水処理場放流水の放流前後で2.7から7.5 ng/Lへと増加した（S3地点でのクロラミン処理後のNDMA濃度：140 ng/L）。採水日の烏川の流量（K1、K2地点：7 m<sup>3</sup>/s）<sup>26</sup>、S3地点の放流水量の年間平均値（0.48 m<sup>3</sup>/s）<sup>27</sup>を用いて、クロラミン処理後のNDMA負荷量について概算したところ、K1地点では1.6 g/日、S3地点からの負荷は5.7 g/日相当、K2地点では4.6 g/日であった。これらの結果から、T3、T7-1地点間の場合と同様、烏川においても、下水処理場放流水は、クロラミン処理によるNDMA前駆物質の重要な排出源であることが示された。

### (3) 全国10浄水場の原水におけるNDMA濃度とクロラミン処理の影響

図-8に、2008年9~10月に採水した国内10浄水場の原水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度を示す。NDMAは7原水中から検出され、その濃度範囲は<1.0~4.3 ng/Lであった。

クロラミン処理後の場合、NDMAは全ての原水中から検出され、その濃度範囲は1.3~8.9 ng/Lであった。I~M浄水場の原水は、クロラミン処理前後でNDMA濃度が同程度であったり、増加している場合もあったが、最大3.2 ng/Lであり、クロラミン処理後のNDMA濃度は高くなかった。一方、N~R浄水場では、クロラミン処理後に濃度は比較的高く、その濃度は7.2~8.9 ng/Lの範囲

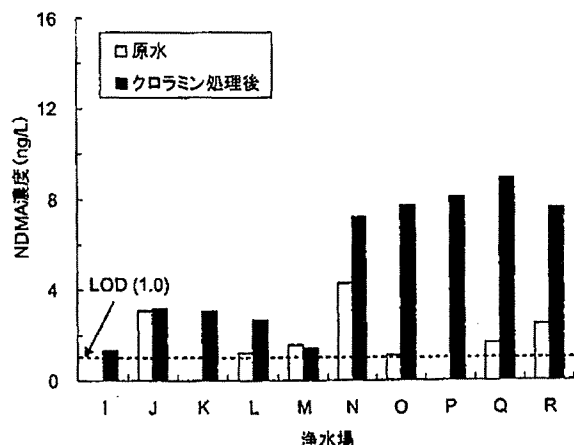


図-8 国内10浄水場の原水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度（2008年9~10月）（<1.0は0 ng/Lとして表記）

にあった。したがって、原水中のクロラミン処理によるNDMA前駆物質は、全国的にどの原水中にも含まれているわけではなかった。

クロラミン処理後にNDMA濃度が比較的高かった5浄水場のうち、N、O浄水場は利根川流域に位置していた。M浄水場も、利根川流域に位置していたがクロラミン処理前後でNDMA濃度に変化は認められなかった。M、N、O浄水場の取水地点は、それぞれT1より上流、A~B地点周辺、B地点より下流に位置している（図-1）。したがって、M地点の場合、上流域に位置しているため、T1地点の場合と同様、NDMA前駆物質はほとんど存在していなかったが、N、O浄水場の場合、利根川中・下流域に位置しているため、下水処理場放流水を含む排出源の影響で、クロラミン処理後のNDMA濃度が比較的高かったと考えられた。

クロラミン処理後にNDMA濃度が増加した5浄水場のうち、残り3浄水場（P~R浄水場）は淀川流域の浄水場であった。利根川流域の浄水場の場合と同様、淀川流域の浄水場の取水地点の上流には、下水処理場や事業場からの放流水が流入している<sup>21</sup>。下水処理場や事業場からの放流水中には、NDMA前駆物質が存在していることが報告されている<sup>13)20)</sup>。本研究においても、利根川流域の下水処理場放流水中にNDMA前駆物質は存在していた。本研究では、淀川流域のNDMA前駆物質の排出源について検討は行わなかったが、これら放流水等とNDMA前駆物質負荷との関連についての検討が必要と考えられた。

また、クロラミン処理後のNDMA濃度について、原水中のTOC濃度、TON濃度等、一般水質項目との関連性について見ると、両者の相関は認められなかった。特に、J浄水場の場合、原水中のTOCおよびTON濃度は、それぞれ3.8 mg/Lおよび0.30 mg-N/Lといずれも最も高かったが、クロラミン処理前後でNDMA濃度は変わらなかった。J浄水場は、湖沼水を原水としており、同湖沼水の塩素処理によるトリハロメタン等の他の副生成物の生成については、幾つも報告がある。このことから、トリハロメタン等、他の副生成物の前駆物質に比べ、クロラミン処理によるNDMA前駆物質は、ありふれて存在しているわけではないと推測された。

Gerecke およびSedlak<sup>29)</sup>は、環境水中のクロラミン処理によるNDMA前駆物質の調査を行い、天然由来のNDMA前駆物質濃度は、存在はしているが比較的低かったことを報告している。本研究の結果と比較すると、天然由来のNDMA前駆物質濃度は、低いという点では一致しているが、常に検出されたという点では必ずしも一致していなかった。この理由として、本研究の測定対象地点での天然由来のNDMA前駆物質濃度が低かったことが考えられるが、また、本研究の場合、クロラミン濃度は低く、