

琵琶湖・淀川流域の水質・底質中の微量有害汚染物質の挙動、削減手法等に関する研究
概要

1. はじめに

流域には種々の汚濁物排出源があり、点源として工場や廃水処理施設、面源として都市域、農地や廃棄物埋立地等が主な排出源例である。近年、微量有害汚染物質（難分解性有機性汚濁物質 POPs や内分泌かく乱化学物質(EDCs)等）が注目され、その対策、とりわけ元来自然中に存在しなかった人工化学物質(POPs)の削減が健全な水環境創造には不可欠であると考えられるようになってきた。限られた条件(予算等)の中で、実現可能性があり、かつ効果的な対策が求められるが、そのためには、まず対象物質の動態把握(モニタリング)が必要であり、その上で、適用可能な要素技術開発と適応条件の検討が求められる。

本研究では、琵琶湖・淀川流域での残留性有機汚染物質(POPs)発生源とそれらの寄与率、ならびに流域での動態について、定期的な現地調査を基に明らかにするとともに、都市下水処理場内での POPs の動態把握ならびに、生物学的処理技術等の要素技術による POPs 除去特性を明らかにする。これらにより、琵琶湖・淀川水系のような、巨大都市域を内包し、水資源の反復利用が求められる地域における、微量有害物質の動態把握と低減のための適用可能な技術・手法と操作条件について提示することを最終的な目的とし、本年度は、A)、流域での動態把握(調査結果)と土地利用との関連、B)、都市下水処理場での動態把握、C)、バイオモニタリングの適用性について重点的に検討した。

2. 流域での動態把握(調査結果)と土地利用との関連

琵琶湖からの唯一の自然流出河川である瀬田川において2地点(①鳥居川, ②関ノ津)、淀川本流合流前の3川である宇治川において4地点(③榎尾山, ④宇治, ⑤向島, ⑥淀)、木津川において3地点(⑦八幡, ⑧飯岡, ⑨祝園)、そして桂川において5地点(⑩納所, ⑪羽束師, ⑫桂, ⑬天竜寺, ⑭亀岡)、さらにその下流の淀川本流において5地点(⑮高浜, ⑯枚方, ⑰一津屋, ⑱大川, ⑲西島)、計19地点で調査を行った。

水試料中 POPs 濃度の測定結果を図 1 に示す。梅雨時期においては最低濃度、もしくはそれに次ぐ低い濃度レベルを示していることから、6月下旬から7月上旬にかけて、河川水中の POPs 濃度が低下することが考えられる。この原因としては、農用地などの POPs 排出源から河川に到達する途中でトラップされていた POPs が、雨季のまとまった降雨により、しだいに河川中に流出し、6月下旬から7月上旬頃にはその多くが既に流出してしまっており、相対的に河川

水中 POPs 濃度が低下しているようにみえていることが考えられる。その後、まとまった降雨の頻度が雨季に比べ低下するため、POPs 排出源から河川が流出する課程でトラップされ、それが降雨により河川に

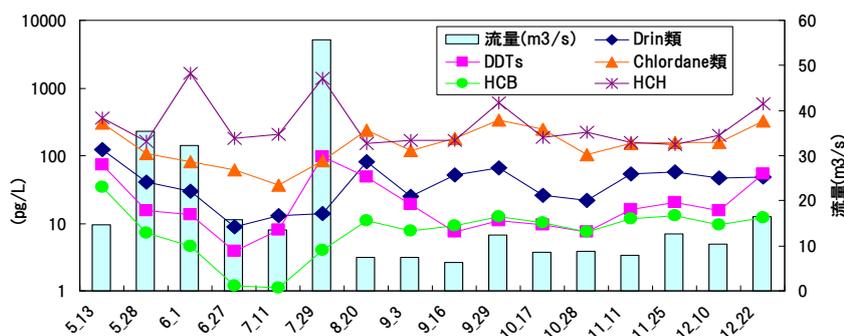


図 1 水試料 POPs 濃度の経時変化

流出するというバランスを取り戻し、安定した状態に戻ると考えられる。

また、水試料 POPs 濃度の経時変化傾向の類似性を調べるために、クラスター分析を行った結果、Drin 類、HCB および Chlordane 類のグループと DDTs および HCH のグループに大別された。後者のグループは、前者のグループに比べ流量の増加に伴う POPs 濃度変化が大きい傾向が見られる。また、表 1 に⑫桂における河川流量(m³/s)と各 POPs 負荷量(g/s)の関係を示す。この L-Q 式において DDTs および HCH は n>1 となっており、掃流型の傾向を示し、Drin 類、HCB および Chlordane 類は n<1 となっており、希釈型の傾向を示す可能性が示唆された。

重回帰分析して得られた原単位値は、Drin 類および DDTs において農用地の土地利用別原単位が正の値となり、Chlordane 類においては都市域の原単位が正の値となった。HCH では、農用地および都市域で原単位が正の値となった。Drin 類、DDTs および Chlordane 類に関しては、過去の使用状況と整合することから、原単位が正の値の土地がノンポイントソースとして寄与していると考えられる。使用禁止後からの期間が長いこともあり、詳細な土地利用区分毎の原単位

表 1 河川流量と負荷量の関係

L=k・Q ⁿ					
流量: Q(m ³ /s)	流量				
負荷量: L(g/s)	SS	VSS	TN	TP	Cl
データ数	16	16	12	12	11
重相関係数	0.79	0.81	0.96	0.92	0.92
係数 k	0.87	0.41	0.56	0.01	15.54
定数項 n	1.70	1.64	1.18	1.63	0.73
判定	**	**	**	**	**
**:1%有意 * :5%有意					

位の算出は困難であったが、土地利用区分を統合して算出した原単位を用いることで、土地利用面積比率から、淀川水系の任意の地点において、オーダーが変わらない程度の精度で POPs 濃度を推定できると考えられた。

3. 都市下水処理場での POPs 動態把握

標準活性汚泥法で運転されている都市下水処理場の初沈流出水、曝気槽内、放流水および返送汚泥の 4 箇所で採水を行った。各地点で 15L の試料水を採取し、POPs 分析に供した。

初沈流出水および放流水中 POPs 濃度を図 2 に示す。初沈流出水中の各物質の平均濃度は、130~850pg/L であり、濃度の変動係数は、0.04~0.13 となった。Cis-chlordane、Trans-chlordane、Trans-nonachlor および β-HCH が他の物質より高濃度に検出された。初沈流出水中の各物質の平均濃度は、35~270pg/L であり、濃度の変動係数は、0.04~0.19 となった。β-HCH が他の物質により高濃度に検出された。初沈流出水中の各物質の平均濃度に比べ、放流水中濃度は、20~80% となっていた。系全体に着目して、流入量および流出量(放流量+余剰汚泥引き抜き量)を図 3 に、流入に対する各流出経路の寄与率を図 4 に示す。負荷量を算出するに当たっては、各調査地点での平均濃度を用いた。流入量に対する流出量の割合は、61%~118% であった。各物質の測定誤差を考慮しても、p,p'-DDE の +18%、α-HCH の -39% は顕著な値であった。DDT は好気条件化において DDE に代謝され¹⁾、また α-HCH は β-HCH に比べ、残留性が低く、また揮発しやすい性質を持っていることが知られている²⁾。これらの性質が先の結果の一つの要因として考えられる。また、α-HCH、β-HCH および Dieldrin については、余剰汚泥引き抜きの寄与率が小さかったの

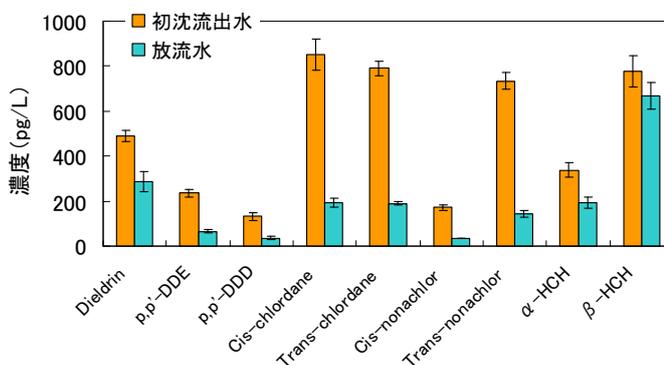


図 2 初沈流出水および放流水中 POPs 濃度 (変動は標準偏差を示す)

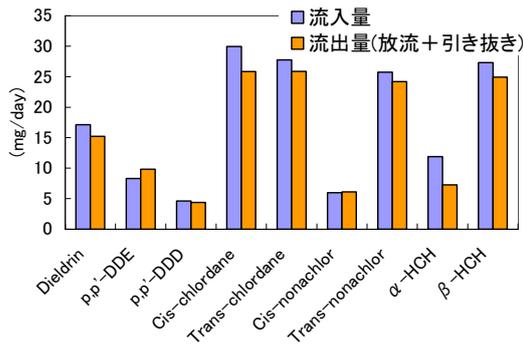


図3 系への流入量および流出量

に対して(α -HCH: 4.8%, β -HCH: 6.6%, Dieldrin: 31%)、その他の物質では、余剰汚泥引き抜きの寄与率が70%程度で、余剰汚泥の引き抜きが除去に大きく寄与していた。疎水性がPOPsの中で低い α -HCH、 β -HCHおよびDieldrinは除去率が低かったのに対して(α -HCH: 44%, β -HCH: 15%, Dieldrin: 42%)、他の物質については、除去率70%以上を達成していた。各物質のlogKowと除去率との関係では、 $R^2=0.82$ と高い相関が得られ、化学物質のlogKowが高くなるに連れ、汚泥への吸着が大きくなり、除去率が高くなることが明らかになった。

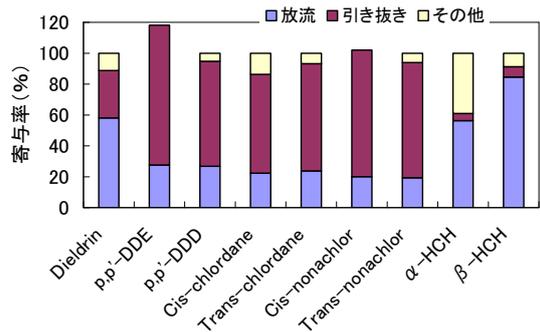


図4 流入に対する各流出経路の寄与率

表2 各物質の k_1 、 k_2 の値

物質	k_1 (-)	k_2 (g-wet/L)
Dieldrin	0.134	0.062
4,4-DDE	0.426	0.024
1,4-DDD	0.219	0.033
4,4-DDD	0.260	0.039
cis-Chlordane	0.401	0.046
trans-Chlordane	0.325	0.042
oxy-Chlordane	0.199	0.031
cis-Nonachlor	0.300	0.026
trans-Nonachlor	0.389	0.031

4. バイオモニタリングの適用性

水質、底質、大気などにおいては、これらの化学物質の濃度は低く、直接測定することは困難である場合が多い。また環境中濃度は時間的に変動することから、スポットサンプルよりもコンポジットサンプルとするなど、モニタリング地点での濃度がある範囲で時間的や空間的に平均化した試料を採取する工夫が求められる。その意味では、POPsの生物濃縮性を利用でき、また周辺環境の影響をある範囲内で平均化できる、生物モニタリングが有効な手法になると考えられる。ここではPOPsのモニタリング手法として、二枚貝(シジミ)を活用した調査方法について検討した。二枚貝を活用したモニタリングはこれまでも多くの研究がなされているが³⁾⁴⁾、ここではとりわけ、貝中のPOPs濃度変化特性や平衡に達するまでの経時変化を詳細に調査し、また、得られた調査結果を基に、簡易な生物濃縮モデルを開発するとともに、二枚貝を用いた適用性について検討した。図5に、貝中へのPOPs濃縮モデル概念図を示す。貝中には浮遊物質に付着したPOPsと水中に溶解したPOPsが各々 C_p (pg/L) および C_D (pg/L) の濃度で、摂取・吸収され、また体内濃度 C_M (pg/gwet) に比例して、体内において分解あるい

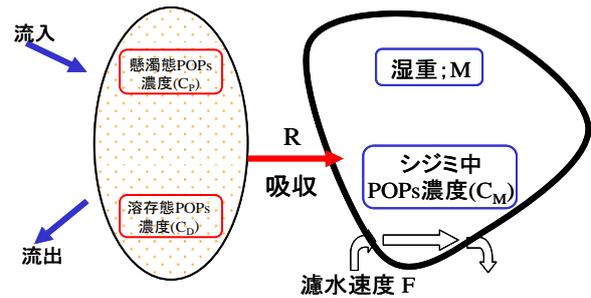


図5 貝中へのPOPs濃縮モデル概念図

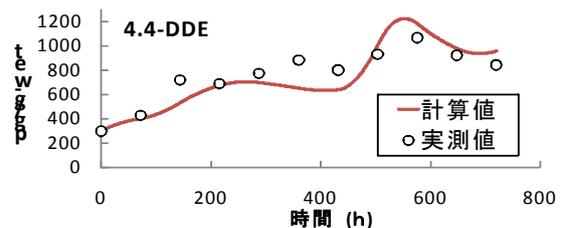


図6 貝中のPOPs濃度変化の計算値と実測値

は排出されるとした簡易なものである。この時、貝内でのPOPs濃度の変化速度は式(1)のように式示できる。

$$\frac{dC_M}{dt} = F \{ k_1 \cdot (C_D + C_P) - k_2 \cdot C_M \} \quad (1)$$

ここで、 F は貝の濾水速度(0.2 L/(g-wet·h))、 k_1 、 k_2 は各々摂取・吸収、排出・分解に関する係数である。貝中の POPs 濃度変化の実測値ならびに式(1)を用いて、最小自乗近似により k_1 および k_2 を算出した。結果を表 2 に示す。また貝中 POPs 濃度変化の実測値および計算結果の例を図 6 に示す。移植後、時間経過とともに貝中濃度は増加し、約 200 時間で平衡に達すること、そしてこの簡易モデルにより貝中 POPs 濃度を再現できることがわかった。また、約 1 週間程度で濃度平衡に達することは、数日間の時間変化を平均化した結果であるともいえ、その期間の平均値として取り扱い得ることを示唆している。

5. 結論

淀川水系の全 19 地点において、春季(5、6 月)、夏季(8、9 月)および秋季(10 月)の調査結果をもとに、詳細な POPs 分布特性を把握した。桂において、月 2 回程度の頻度で調査を行い、POPs 濃度の季節変動を把握した。6 月下旬に河川水中の POPs 濃度が低下していることが分かった。POPs 分布と土地利用の影響を、重回帰分析を用いて評価した。Drins および DDTs は農用地が、Chlordanes は都市域が河川への流出負荷源として寄与していることが示唆された。

標準活性汚泥法での POPs の挙動調査の結果、放流水中 POPs 濃度は、35~270 pg/L であり、疎水性が POPs の中で低い、 α -HCH、 β -HCH および Dieldrin は除去率が低かった(α -HCH: 44%, β -HCH: 15%, Dieldrin: 42%)。他の物質については、70%以上を達成おり、余剰汚泥の引き抜きが大きく寄与していた。疎水性が POPs の中で低い、 α -HCH、 β -HCH および Dieldrin は除去率が低く、高度処理等による除去の結果等を考慮する必要があると考えられる。一方、疎水性が中で高い他の物質については、除去率 70%以上を達成していたが、その除去には汚泥への吸着の寄与が高く、POPs の下水処理場内での処理という点においては、POPs が吸着した汚泥について、POPs を環境中に排出しない工夫を伴った汚泥処理が必要であると考えられた。

貝(シジミ)中 POPs 濃度は、貝を移植してから約 200 時間程度で、対象水域の POPs 濃度と平衡に達することがわかった。また、簡易モデルによりシジミ中 POPs 濃度の変動を再現できることがわかった。約 1 週間程度で濃度平衡に達することは、数日間の時間変化を平均化した結果であるとも言え、その期間の平均値として取り扱い得ることを示唆している。

6. 引用・参考文献

- 1) W. E. Pereira, J. L. D. Frances, D. Hostettler, L. R. Brown, and J. B. Rapp: Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin river and tributaries, California, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.15, pp.172-180, 1996.
- 2) H.R. Buser, M. D. Muller: Isomer and enantioselective degradation of hexachlorocyclohexane isomers in sewage-sludge under anaerobic conditions, *Environ.Sci.Technol.*, Vol.29, pp.664-672, 1995.
- 3) E. D. Goldberg : The Mussel Watch - A first step in global marine monitoring, *Marine Pollut. Bull.*, Vol.6, p.111, 1975.
- 4) I. Monirith, D. Ueno, S. Takahashi, H. Nakata, A. Sudaryanto, A. et al : Asia- Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries, *Marine Pollut. Bull.*, Vol.46, pp.281-300, 2003.