

厚生労働科学研究費補助金

化学物質リスク研究事業

水道におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの  
濃縮機構等に関する研究

平成16年度 総括・分担研究報告書

平成17年3月

主任研究者 国包章一（国立保健医療科学院）

## 研究班の構成

### 主任研究者

国立保健医療科学院水道工学部長

国 包 章 一

### 分担研究者

武蔵野大学薬学部薬学研究所教授

安 藤 正 典

京都大学大学院工学研究科教授

伊 藤 禎 彦

北海道大学大学院工学研究科助教授

亀 井 翼

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部第三室長

西 村 哲 治

(財)水道技術研究センター浄水技術部長

清 塚 雅 彦

東京大学大学院工学系研究科教授

古 米 弘 明

宮崎大学工学部教授

丸 山 俊 朗

(社)日本水道協会工務部水質課長

米 沢 龍 夫

### 研究協力者

横浜市水道局技術顧問

相 澤 貴 子

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部

綾 野 絵 理

名古屋市上下水道局水道本部浄水部浄水課

伊 佐 治 知 明

京都大学工学研究科

越 後 信 哉

仙台市水道局給水部水質検査課

大 沼 国 彦

新潟市水道局技術部水質管理課

大 沼 博 幹

北海道大学大学院工学研究科

大 野 浩 一

京都市上下水道局水道部水質試験所

岡 山 治 一

(社)日本水道協会工務部水質課

小 野 沢 享

東京都水道局浄水部

北 澤 弘 美

北京大学環境学院

金 曉 輝

北京大学環境学院教授

胡 建 英

札幌市水道局給水部水質試験所

小 泉 正 彦

国立保健医療科学院水道工学部研究員

小 坂 浩 司

北海道大学大学院工学研究科

小 関 直

福岡市水道局浄水部水質試験所  
（財）宮崎県環境科学協会  
宮崎大学工学部助手  
横浜市水道局浄水部水質課  
北海道大学大学院工学研究科  
国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部  
東京大学大学院工学系研究科講師  
京都大学工学研究科  
広島市水道局施設部  
大阪市水道局工務部水質試験所  
北海道大学創成科学研究機構特任教授  
（財）宮崎県環境科学協会  
北海道大学大学院工学研究科  
京都大学工学研究科

近 藤 久 幸  
下 津 義 博  
鈴 木 祥 広  
高 須 豊  
竹 田 誠  
田 原 麻衣子  
中 島 典 之  
早 坂 剛 幸  
広 田 忠 彦  
藤 本 信 之  
真 柄 泰 基  
満 山 宗 人  
宮 谷 伸 之  
宮 本 太 一

#### 委託機関

（財）千葉県薬剤師会検査センター  
（財）日本食品分析センター

厚生労働科学研究費補助金

化学物質リスク研究事業

水道におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの  
濃縮機構等に関する研究

平成16年度 総括研究報告書

平成17年3月

主任研究者 国包章一（国立保健医療科学院）

## 総括研究報告書

### 水道におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの濃縮機構等に関する研究

主任研究者 国包 章一 国立保健医療科学院水道工学部長

**研究要旨** 浄水場におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) 及びフタル酸ジ-*n*-ブチル (DNBP) による汚染実態の詳細を調べるため、昨年度に調査した4浄水場のうち3浄水場を対象に、月1回の調査をさらに3ヶ月間継続して行った。いずれの浄水場においても、原水中に含まれるこれらのフタル酸エステル類は浄水処理によって概ね除去されていること、流入したフタル酸エステル類はスカム等浮上物質や沈澱汚泥に高濃度に蓄積されていること、濃度としては浮上物質の方が高いが量として見た場合には大部分が沈澱汚泥に移行していることなどを明らかにした。また、浄水処理における DEHP の浮上濃縮には凝集剤の存在が深く関わっていること、空気自給式泡沫発生装置を用いることによって DEHP を水中から効率的に濃縮・分離できることなどを明らかにした。浄水場における大気から水道水へのフタル酸エステル類の負荷は小さかった。浄水場で発生する沈澱汚泥や浮上物質のエストロゲン様作用は主として17β-エストラジオール (E2) に起因しており、原水のそれに比べて非常に高かった。室内実験により、浄水処理過程で凝集フロックによって取り込まれたエストロゲン様作用物質の大部分は、比較的容易に水相に回帰することが確認された。初年度から継続して実施している水道用タールエポキシ樹脂塗装管を用いた連続通水実験では、時間経過とともにフタル酸エステル類や多環芳香族炭化水素類 (PAH) の溶出量が低下して、20ヶ月後にはその溶出が全く認められなくなった。さらに、タールエポキシ樹脂塗装からの溶出が確認されているピレンは、水中で残留塩素と反応してクロロピレンとピレンジオンが生成されること、特に臭化物イオン共存下では、1-プロモピレン、並びに、1,3-, 1,6-及び1,8-ジプロモピレンが生成されることなどを明らかにした。

分担研究者 安藤 正典 武蔵野大学薬学部薬学研究所 教授  
伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科 教授  
亀井 翼 北海道大学大学院工学研究科 助教授  
清塚 雅彦 財団法人水道技術研究センター 部長  
西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部 室長  
古米 弘明 東京大学大学院工学系研究科 教授  
丸山 俊朗 宮崎大学工学部 教授  
米沢 龍夫 社団法人日本水道協会工務部 課長

## A. 研究目的

内分泌攪乱作用が疑われているフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) は、一般に水道の浄水処理の過程である程度まで除去されること、及び、一部の浄水場では、このようにして除去された DEHP の一部がスカム等浮上物質に高濃度で濃縮されていることを、本研究者らはこれまでに明らかにしている。浄水場では浮上物質の除去装置を一般に備えていないので、浮上物質に濃縮された DEHP による水道水の再汚染が懸念されるところである。

本研究は、浄水場における DEHP の浮上濃縮機構、並びに、その適切な除去方法を明らかにすることを主な目的としている。また、これまで十分な検討が行われていないタール系樹脂塗装管について、その DEHP や多環芳香族炭化水素 (PAH) 等の溶出特性、PAH の残留塩素との反応特性、及び、これらの反応生成物を含めた PAH のエストロゲン様作用を明らかにすることも目的とするものである。これらを通じて、より安全な水道水を確保するための適切な技術施策のあり方を明らかにすることは、国民の健康の維持・増進を図る上で極めて重要である。

## B. 研究方法

### 1. 浄水場における浮上物質等のフタル酸エステル類による汚染実態の詳細調査

平成 16 年 1~3 月に月 1 回の詳細調査を実施した 4 浄水場のうち、1 浄水場を除いた 3 浄水場を対象に、引き続き 4~6 月の 3 ヶ月間にわたって、フタル酸エステル類による汚染実態につき月 1 回の頻度で詳細調査を行った。また、このうち 1 浄水場については都合により 6 月に代えて 9 月に調査を行った。水試料としては、原水、ろ過池流入水、浄水、ろ過池洗浄排水、返送水、脱水ろ液及び濃縮槽上澄水を、汚泥試料としては、沈澱汚泥、濃縮汚泥、脱水ケーキ及びスカムを採取し、DEHP、フタル酸ジ-*n*-ブチル (DNBP) 等につき分析した。このほか、平成 16 年 7 月にある浄水場で大気中の DEHP 及び DNBP の濃度、並びに、大気からのこれらの物質の降下量を測定した。

### 2. 浄水場におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの浮上濃縮機構とそのモデル化に関する検討

DEHP の浮上濃縮を支配する主な因子は、濁質 (カオリン)、溶存有機物 (フミン)、微細気泡及び凝集剤であると考えられることから、これらの様々な組み合わせの下での凝集沈澱実験を行い、得られた固形物による DEHP の吸着について室内実験を行った。また、これと同時に、ある浄水場で採取したスカム及び汚泥を用いて同様の実験を行い、その結果を上記と比較した。

### 3. 水中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの除去方法に関する検討

泡沫スカム形成時における疎水性物質の濃縮現象を利用した、簡便かつ無注薬の曝気プロセスによる DEHP の除去につき検討するため、2 河川の河岸に空気自給式泡沫発生装置を設置し、河川水をポンプで連続的に通水して、水面上で発生する泡沫及び泡沫消泡水を分離回収した。これらのほか、通水前の河川水すなわち原水及び処理水につき DEHP 等を分析した。

#### 4. 浄水場における浮上物質、汚泥等のエストロゲン様作用の評価に関する検討

平成 15 年度に採取した 10 浄水場の沈澱汚泥と 1 浄水場の浮上物質等の試料を用いて、水試料についてはジクロロメタン抽出、汚泥・浮上物質・脱水ケーキ試料についてはアセトン/ジクロロメタン抽出を行い、抽出物質重量当たりの 17 $\beta$ -エストラジオール (E2)、エチニルエストラジオール (EE2) 及びビスフェノール A の含有量、並びに、NRL アッセイによるエストロゲン様作用に対するそれぞれの寄与につき検討した。

また、琵琶湖を水源とするある浄水場で浄水処理工程ごとに採水し、エストロン (E1) 及び E2、並びに、NRL アッセイによるエストロゲン様作用につき、その各処理工程における変化及び固相・水相間の移動特性につき検討した。

このほか、試薬の DEHP 及び DNBP、並びに、ある浄水場で採取した汚泥及びスカムをそれぞれアセトン/ジクロロメタン抽出した抽出液を用いて、ヒメダカによるピテロジェニン (VTG) アッセイを行った。

#### 5. 水道用タール系樹脂塗装管からのフタル酸エステル類等の溶出特性に関する検討

現在新たには使用されていないが以前は広く使用されていた水道用タールエポキシ樹脂塗装管を供試体として、フタル酸エステル類、アルキルフェノール類及び PAH の溶出量の経時変化を明らかにするため、連続通水実験を昨年度に引き続き行った。供試管は、常時は一定条件の下で連続通水しておき、溶出試験時にだけ取り外して公定法に準じて試験した。連続通水実験は初年度より本年度まで 20 ヶ月間にわたって実施し、このうち本年度は通水開始から 12 ヶ月後及び 20 ヶ月後に溶出試験を行った。

#### 6. 多環芳香族炭化水素の塩素反応性及び反応生成物の Ah レセプター結合活性の評価に関する検討

代表的な多環芳香族炭化水素であるピレンを対象物質として選び、その水中における残留塩素との反応性及び反応生成物につき検討した。反応時の pH と水温は一定とし、ピレン及び残留塩素の濃度だけを変化させた。この実験では、*t*-ブタノールが共存する場合の反応特性についても検討した。

また、水中での臭化物イオン共存下におけるピレンと残留塩素との反応生成物を HPLC 法で分取し、モノプロモピレン及びジプロモピレンの分子構造を、量子力学的手法及び NMR 法によって検討した。さらに、これらの反応生成物等の Ah レセプター結合活性を、酵母 YCM3 を用いて測定した。

このほか、水中でのフルオランテンと残留塩素との反応による生成物についても検討した。

(倫理面への配慮)

ヒメダカを用いたピテロジェニン (VTG) アッセイを、氷冷麻酔にて行った。その他、人体試料を用いた実験や動物実験等、倫理上問題となるような実験や調査は行っていない。

### C. 研究結果

#### 1. 浄水場における浮上物質等のフタル酸エステル類による汚染実態の詳細調査

調査した3浄水場においては、DEHP及びDNBPの流入濃度は調査のたびに変動したが、特定の傾向は認められなかった。いずれの浄水場においても、これらのフタル酸エステル類は浄水処理によって概ね除去されていた。ただし、除去されたものの一部は、返送水とともに浄水プロセスに戻っていた。これまでの調査結果と同様に、流入したフタル酸エステル類は、スカム等浮上物質や沈澱汚泥に高濃度に蓄積されていた。このとき、濃度としてはスカムの方が高かったが、量として見た場合には大部分が沈澱汚泥に移行していた。フタル酸エステル類が沈澱汚泥として排出されるとき、DEHPはそのほとんどが懸濁態として存在しているが、DNBPは懸濁態と溶存態の両方で存在していた。

ある浄水場では、大気中におけるDEHPとDNBPの濃度は非常に低く、常に検出限界以下であった。また、大気からの降下量はそれぞれ $13\mu\text{g}/\text{m}^2$ 及び $1.2\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。これらの結果から、浄水場における大気から水道水へのフタル酸エステル類の負荷は、非常に小さいことが明らかとなった。

## 2. 浄水場におけるフタル酸ジ・2・エチルヘキシルの浮上濃縮機構とそのモデル化に関する検討

凝集沈澱実験により得られた各固形物へのDEHP吸着はFreundlich式の吸着等温線によく適合し、そのパラメータK値（単位平衡濃度における吸着量の大小を意味する）は、凝集剤を添加した系において顕著に高くなった（平衡濃度の単位として $\mu\text{g}/\text{L}$ を用いた場合）。これらに対して、浄水場で採取した沈澱汚泥のK値は、実験室で調製した「凝集剤有り」の固形物と近いが、やや低い値であった。また、凝集剤のみ、カオリンと凝集剤及び凝集剤とフミンの場合に室内実験で得られたスカム（表層に浮上した固形物）と沈澱汚泥（底層に沈んだ固形物）、並びに、現場試料について、スカムと沈澱汚泥のDEHP吸着等温線を比較したところ、全ての場合において、沈澱汚泥よりもスカムの方が固形物乾燥重量当たりでより多くのDEHPを吸着する傾向があり、特に低濃度域においてその差が顕著であった。

## 3. 水中のフタル酸ジ・2・エチルヘキシルの除去方法に関する検討

対象とした2河川のいずれにおいても、河川水を泡沫発生装置に通水することによって、水面上に発生した泡沫は消滅し、泡沫消泡水として分離回収された。泡沫消泡水は黄褐色の懸濁水であり、攪拌すると水面上に泡沫を形成した。泡沫消泡水に汚濁物質が高濃度に濃縮されることがわかった。また、泡沫消泡水には、懸濁物質と比較してDEHPが極端に高濃度で濃縮されることが明らかとなった。DEHPの除去率は7～63%であった。さらに、原水、処理水及び泡沫消泡水の三次元スペクトルから、溶解性腐植物質が泡沫生成に寄与していることが示唆された。

## 4. 浄水場における浮上物質、汚泥等のエストロゲン様作用の評価に関する検討

浄水場の沈澱汚泥及び浮上物質中のE2、EE2及びビスフェノールAの抽出物質重量当たりの含有率は、それぞれ $2.2\sim 28.7\text{pg}/\text{g}$ 、不検出 $\sim 0.3\text{pg}/\text{g}$ 及び $0.0\sim 8.7\text{ng}/\text{g}$ で、浄水場によって大きな差があった。また、このうちE2のエストラジオール様作用に対する寄与率は $0.24\sim 44.9\%$ であったが、他の2物質の寄与は低かった。



また、琵琶湖を水源とするある浄水場では、浄水処理工程ごとにエストロゲン様作用が低下し、その最終的な除去率は81%であった。これと同時に、E1及びE2の濃度も低下し、最終的な除去率はそれぞれ56及び77%であった。しかし、その一方で、浄水処理の過程で発生する沈澱汚泥やスカムは、原水に比べてエストロゲン様作用が10~30倍と非常に高かった。E1及びE2の凝集フロックによる吸着と脱着が不可逆的であったのに対して、エストロゲン様作用物質の凝集フロックによる吸着と脱着は可逆的であり、凝集フロックによって取り込まれたエストロゲン様作用物質の大部分は、比較的容易に水相に回帰した。

このほか、試薬のDEHP及びDNBP、並びに、ある浄水場の汚泥及びスカム抽出液を用いたVTGアッセイでは、いずれの試料についてもVTG濃度は定量下限値未満で、エストロゲン様作用は認められなかった。

#### 5. 水道用タール系樹脂塗装管からのフタル酸エステル類等の溶出特性に関する検討

連続通水実験の12ヶ月後において、DNBP、ビスフェノールA及びフルオランテンの溶出が認められた。これらの物質の溶出は、前回(6ヶ月後)までの漸減傾向とは異なるものであり、その原因は不明である。しかし、20ヶ月後には測定対象としたいずれの物質についても溶出は認められなかった。

#### 6. 多環芳香族炭化水素の塩素反応性及び反応生成物のAhレセプター結合活性の評価に関する検討

水中でのピレンと残留塩素との反応における反応次数は、1次であることがわかった。また、この反応においては、次亜塩素酸/次亜塩素酸イオン以外の反応生成物も関与しており、ピレンとこの反応生成物は競合関係にあった。t-ブタノールの共存によって、ピレンの塩素反応性が大きく低下したことから、ピレンの塩素反応にはラジカル種が関与していることが示された。ピレンと残留塩素との反応では、塩素化と酸化が並行して進み、主要な反応生成物はクロロピレンとピレンジオンであった。

また、水中での臭化物イオン共存下におけるピレンと残留塩素との反応生成物のうち、モノプロモピレンは1-プロモピレンであり、ジプロモピレンは1,3-, 1,6-及び1,8-ジプロモピレンの3種類の異性体から成っていた。さらに、Ahレセプター結合活性を測定した結果、ピレンのEC50は5,632nMであるのに対して、1-プロモピレン、1-クロロピレン、ジプロモピレン(1,6-及び1,8-ジプロモピレンの混合物)及びジクロロピレン(1,6-及び1,8-ジクロロピレンの混合物)のEC50は、それぞれ3,089, 1,942, 147.3及び597.2nMであった。

このほか、水中でのフルオランテンと残留塩素との反応により一塩素化物と推測されるピークを確認したが、その安定度はベンゾ[a]ピレンの塩素置換体と比べて低かった。

#### D. 考察

水道原水中に含まれるDEHP及びDNBPは浄水処理によってある程度まで除去されるが、多くの浄水場でこれらの物質が沈澱汚泥やスカム等浮上物質に高濃度に蓄積されており、しかもDEHP等の含有量としては沈澱汚泥よりもスカム等浮上物質の方が高いことが示された。このことは、モデル物質を用いた室内実験においても再現された。また、浄水場に

における DEHP 及び DNBP の大気からの負荷による寄与は小さいことが確認された。

浮上物質の DEHP 含有量と有機物組成の関係について、明確な結論を導き出すことは難しい。有機物組成以外に、別の要因があることも考えられる。DEHP を吸着しやすい凝集フロックなどが、浄水プロセスの運転条件のわずかな変更で生成可能であれば、それは DEHP やその他類似の特性を持った有害物質の除去促進につながり得る。本研究において凝集剤の存在により DEHP 吸着が促進されたことから、例えば処理水に影響を与えない程度に凝集剤を多く加えるだけでも、DEHP 除去が促進される可能性がある。

浄水場の沈澱汚泥や浮上物質には、一般にエストロゲン様作用があると考えておく必要がある。本研究の結果、沈澱汚泥等のエストロゲン様作用は、水道原水の水質や採取時期によって大きな差があり、沈澱汚泥に比べ浮上物質への濃縮率が高いことが示された。沈澱汚泥等のエストロゲン様作用の主要原因物質は、DEHP 等ではなく E2 等であると考えられるが、このようなエストロゲン様作用物質の沈澱汚泥と浮上物質への濃縮率の違いは、DEHP の場合と同様である。さらに、沈澱汚泥や浮上物質に一旦収着されたエストロゲン様作用物質は、再び脱着して水相に回帰することも考えられるので、これらの管理には十分注意する必要がある。

特にスカム等浮上物質は、一般に高濃度の DEHP 等を含有しているためその取り扱いには十分に注意すべきである。多くの浄水場では、見学者の印象を良くするために、スカム等の発生しやすい箇所に消泡装置を設置してシャワリングを行っているが、このような措置は、水道水の DEHP 等による汚染を防ぐ上で重大な妨げとなっているおそれがある。それよりもむしろ、現在一般の浄水場では設置されていないスカム回収装置を新たに設置したり、本研究でその効果が認められた空気自給式泡沫発生装置の原理を取り入れたりするなどして、その積極的な回収に努めることが必要である。

タール系樹脂塗装管等からの DEHP 等の溶出量はおおむね時間経過とともに減少したが、その後一時的にはあるものの、再び DNBP やフルオランテンの溶出が認められた原因については十分に明らかではない。溶出試験を行うたびに配管の解体と組立を繰り返しているため、その際の管の損傷が影響していたことも考えられる。

本研究で、代表的な PAH であるピレンの残留塩素や臭化物イオンとの反応特性等につき明らかにしたことは、極めて重要な成果である。これまで本研究者らは、E2、ビスフェノール A、ノニルフェノール等の残留塩素との反応特性について明らかにしており、この成果はこれらに続くものである。ピレンの場合もそうであるように、反応生成物の中にはエストロゲン様活性が高いものがあることに注目する必要がある。

## E. 結論

昨年度までの研究成果を踏まえて、本年度の研究では主として以下のようなことを明らかにした。

- (1) 水道原水中に微量に含まれる DEHP の大部分は、浄水処理によって除去されて汚泥中に移行する。

- (2) 浄水場で発生する沈澱汚泥やスカム等浮上物質には DEHP が高濃度に濃縮される。
- (3) 沈澱汚泥やスカム等浮上物質による DEHP の吸着には、凝集剤の存在が深く関わっている。
- (4) 水中の DEHP は泡沫発生装置を用いることによって効率的に分離・濃縮できる。
- (5) 浄水場で発生する沈澱汚泥や浮上物質のエストロゲン様作用は主として E2 に起因しており、原水のそれに比べて非常に高い。
- (6) 凝集ブロックによって取り込まれたエストロゲン様作用物質の大部分は、比較的容易に水相に回帰する。
- (7) DEHP、DNBP 及び汚泥抽出物は、VTG アッセイにおいてエストロゲン様作用を示さない。
- (8) 水道用タールエポキシ樹脂塗装管からは通水初期に微量の DNBP、ビスフェノール A、フルオランテン等が溶出するが、時間経過とともにその溶出量が低下し、約 2 年後にはこれらの溶出が全く認められなくなる。
- (9) 水中でのピレンと残留塩素との反応は 1 次反応であり、この反応においてピレンと反応生成物は競合する。
- (10) 臭化物イオン共存下におけるピレンと残留塩素との反応生成物のうち、モノプロモピレンは 1-プロモピレンであり、ジプロモピレンは 1,3-, 1,6-及び 1,8-ジプロモピレンの 3 種類の異性体から成る。
- (11) 水中でのフルオランテンと残留塩素との反応によって一塩素化物が生成されるが、その安定度はベンゾ[a]ピレンの塩素置換体と比べて低い。

水道原水中に含まれる DEHP 及び DNBP は浄水処理によってある程度まで除去されるが、これらの物質は沈澱汚泥やスカム等浮上物質に高濃度に蓄積される。このことは、本研究における室内実験でも確認されている。したがって、水道水の DEHP 及び DNBP による汚染を防ぐためには、浄水場での浄水処理操作を適切に行うだけでなく、沈澱汚泥及びスカム等浮上物質の管理を適切に行うことが非常に重要である。

タール系樹脂塗装から溶出する PAH のうちピレンは、水中の残留塩素と反応して、エストロゲン様作用を有する新たな化合物を生成することが確認された。タール系樹脂塗装管等は、水道でも以前は広く使用されていたが現在新たには使用されていないので、現時点で特に問題になることはないと考えられるが、今後、PAH による原水汚染の可能性も含めて十分に注意しておく必要がある。

## F. 研究発表

別添のとおり

## G. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

厚生労働科学研究費補助金

化学物質リスク研究事業

水道におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの  
濃縮機構等に関する研究

平成16年度 分担研究報告書

平成17年3月

浄水場を対象としたフタル酸エステル類の挙動実態調査

浄水プロセスにおけるフタル酸エステル類挙動実態調査  
及び  
大気由来のフタル酸エステル類実態調査

分担研究者 米沢龍夫  
研究協力者 伊佐治知明、大沼国彦、大沼博幹、  
岡山治一、小野沢享、北澤弘美、  
小泉正彦、小坂浩司、近藤久幸、  
高須 豊、中島典之、広田忠彦、  
藤本信之

## 浄水場を対象としたフタル酸エステル類の挙動実態調査

### 浄水プロセスにおけるフタル酸エステル類挙動実態調査 及び

### 大気由来のフタル酸エステル類実態調査

主任研究者	国包章一	国立保健医療科学院	水道工学部	部長
分担研究者	米沢龍夫	(社)日本水道協会	工務部水質課	課長
研究協力者	伊佐治知明	名古屋市上下水道局	水道本部浄水部浄水課	
	大沼国彦	仙台市水道局	給水部水質検査課	
	大沼博幹	新潟市水道局	技術部水質管理課	
	岡山治一	京都市上下水道局	水道部水質試験所	
	小野沢享	(社)日本水道協会	工務部水質課	
	北澤弘美	東京都水道局	浄水部	
	小泉正彦	札幌市水道局	給水部水質試験所	
	小坂浩司	国立保健医療科学院	水道工学部	
	近藤久幸	福岡市水道局	浄水部水質試験所	
	高須 豊	横浜市水道局	浄水部水質課	
	中島典之	東京大学大学院	工学系研究科	
	広田忠彦	広島市水道局	施設部	
	藤本信之	大阪市水道局	工務部水質試験所	

#### 研究要旨：

フタル酸エステル類（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHP），フタル酸ジ-n-ブチル（DNBP））の浄水プロセスにおける挙動を把握するため、平成15年度に調査を行った4浄水場（N、Q、RおよびT浄水場）のうち3浄水場（N、QおよびT浄水場）を対象に、平成15年度に引き続き月1回の調査を行った。調査の結果、DEHPの流入濃度は調査のたびに変動したが、変動の幅は小さく、また変動に何らかの傾向は認められなかったことから、原水中のDEHP濃度には季節変動はないことがわかった。一方、DNBPの流入濃度は、ほとんどの場合で定量下限値以下であった。

平成15年度および平成16年度の調査の結果、Q浄水場を除く3浄水場については、フタル酸エステル類は浄水処理によって概ね除去されていた。ただし、除去されたフタル酸エステル類の一部は返送水として浄水プロセスに戻っていた。これまでの全国11浄水場を対象とした調査結果と同様、流入したフタル酸エステル類は、スカムや汚泥に高濃度に蓄積していることが示された。このとき、濃度としてはスカムの方が高かったが、量として見た場合には、大部分が汚泥に移行していることが明らかとなった。フタル酸エステル類が沈殿汚泥として排出されるとき、DEHPはそのほとんどが懸濁態として存在していること、DNBPは懸濁態と溶存態の両方で存在していることがわかった。

大気中のフタル酸エステル類は、その濃度は非常に低く全て検出限界以下であった。また、フォールアウト量から、例えば浄水場面積を100m<sup>2</sup>とした場合、大気由来のDEHPおよびDNBPの負荷量は、それぞれ1.3および0.12mg/dayと見積もられた。この結果から、浄水場における大気からのフタル酸エステル類の水道水への負荷に対する寄与は、原水からの寄与に比べて非常に小さいことが明らかとなった。

## A. 研究目的

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の浄水プロセスにおける挙動を把握するため、平成14年度において、全国の代表的な11浄水場（急速ろ過方式の浄水場10ヶ所及び緩速ろ過方式による浄水場1ヶ所）を対象に、同一時期に、原水、浄水のほか、沈殿汚泥、スカム及び表面浮遊物質等を採取し、汚染状況の調査を行った。

この結果を踏まえ、フタル酸エステル類の汚染状況に及ぼす月ごとの変動、フタル酸エステル類の各プロセスにおけるマスフローについて明らかにするため、平成15年度から平成16年度にかけて、11浄水場のうち4浄水場を対象に月1回の調査を行った。また、フタル酸エステル類は、大気中においてもその存在が知られている。そこで、大気から浄水プロセスへのフタル酸エステル類の移行量について明らかにするため、フタル酸エステル類の大気中の濃度および大気からのフォールアウト量についても検討を行った。

## B. 研究方法

### 1) 浄水プロセスにおけるフタル酸エステル類実態調査

平成15年度に調査を行った4浄水場(N, Q, RおよびT浄水場)のうち3浄水場(N, QおよびT浄水場)について、平成15年度に引き続き、平成16年4月～6月の期間に、月1回の調査を行った。これにより、平成16年1月～6月まで、連続6ヶ月間の調査となる。ただし、T浄水場については6月の代わりに9月に調査を行った。

水試料は原水、ろ過池流入水、浄水、ろ過池洗浄排水、返送水、脱水ろ液、および濃縮槽からの上澄水を、固形物試料は沈殿汚泥、濃縮汚泥、脱水ケーキおよびスカムを採取した。原水および一部の沈殿汚泥については、溶存態と懸濁態の形態別分析も行った。フタル酸エステル類濃度は、試料をn-ヘキサン抽出した後にGC/MS(QP-5050, 島津製作所製)で測定した。水試料および固形物試料の定量下限値は、DEHPおよび

DNBPのいずれも、それぞれ0.05 µg/Lおよび25 µg/kgであった。

### 2) 大気由来のフタル酸エステル類実態調査

平成16年7月に、T浄水場において、大気中のフタル酸エステル類の濃度(粒子状, ガス状)および大気からのフタル酸エステル類のフォールアウト量の測定を行った。大気中のフタル酸エステル類の濃度は、フロック形成池と沈殿池の間(2地点)、および配水池(1地点)の計3地点で測定した。大気からのフタル酸エステル類のフォールアウト量は、フロック形成池と沈殿池の間の4地点で、3日間のフォールアウト量を測定した。フタル酸エステル類は、石英ろ紙あるいはC<sub>18</sub>ろ紙で捕集後、アセトンあるいはn-ヘキサンで抽出し、GC/MS(QP-5050, 島津製作所製)で測定した。大気中のDEHPおよびDNBP濃度の定量下限値は、いずれも30 ng/m<sup>3</sup>であった。

## C. 研究結果及びD. 考察

### 1) 浄水プロセスにおけるフタル酸エステル類実態調査について

平成15年度から続いた6ヶ月間の連続調査において、原水中のDEHP濃度はN, Q, RおよびT浄水場でそれぞれ0.08～0.35 µg/L, <0.05～0.09 µg/L, 0.08～0.30 µg/Lおよび<0.05～0.12 µg/Lの範囲にあった。これらの結果から、DEHPの流入濃度は調査のたびに変動するが、変動の幅は小さく、原水中のフタル酸エステル類濃度には季節変動はないことがわかった。DNBPについては、ほとんどの場合で定量下限値以下であった。

流入したフタル酸エステル類は、Q浄水場を除いて概ね除去されていた。このとき除去されたフタル酸エステル類の一部は、返送水として系内に戻されていることが示された。この結果は、平成14年度に行った全国11浄水場を対象とした調査結果と同様であった。

流入したフタル酸エステル類は、スカムや汚泥に高濃度に蓄積していることが示された。このとき、濃度としてはスカムの方が高かったが、量として見た場合には大部



分が汚泥に移行していた。フタル酸エステル類の固形物当たりの含有率は、沈殿汚泥、濃縮汚泥および脱水ケーキ中でほとんど変わらなかったことから、沈殿汚泥に移行したフタル酸エステル類は分解することなく脱水ケーキとして系外に排出されていることがわかった。フタル酸エステル類が沈殿汚泥として排出されるとき、DEHPはそのほとんどが懸濁態として存在し、一方、DNBPは懸濁態と溶存態の両形態で存在していることがわかった。

原水中のフタル酸エステル類の形態別分析の結果、Q浄水場の場合、流入DEHPは全て懸濁態として存在していた。一方、他の浄水場については溶存態と懸濁態の両方で存在しており、このときいずれの形態が多いという傾向は認められなかった。

## 2) 大気由来のフタル酸エステル類実態調査について

大気中のフタル酸エステル類は、いずれの調査地点においても、その濃度は非常に低く定量下限値以下であった。フタル酸エステル類のフォールアウト量を1日当たりに換算した結果、DEHPおよびDNBPの4地点の平均値は、それぞれ13および1.2  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ であった。これらフォールアウト量から、例えば浄水場面積を100  $\text{m}^2$ とした場合、大気由来のDEHPおよびDNBPの負荷量は、それぞれ1.3および0.12  $\text{mg}/\text{day}$ と見積もられた。この結果から、浄水場における大気からのフタル酸エステル類の水道水への負荷に対する寄与は、原水からの寄与に比べて非常に小さいことが明らかとなった。

## E. 結論

本研究により、浄水プロセスにおけるフタル酸エステル類の挙動およびマスフローについて詳細に把握することができた。ま

た、浄水場における大気からのフタル酸エステル類の水道水への負荷に対する寄与は、原水からの寄与に比べて非常に小さいことが明らかとなった。流入したフタル酸エステル類は、スカムや汚泥といった固形物に高濃度に蓄積されること、このとき固形物当たりの濃度はスカムの方が高いが、量として見た場合には、流入したフタル酸エステル類はその多くが汚泥に移行していることが明らかとなった。

## F. 健康危険情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

- 1) 小坂浩司, 国包章一, 米沢龍夫: 浄水処理工程におけるフタル酸エステル類の実態調査, 第55回全国水道研究発表会講演集, pp. 348-349, 京都, 2004.
- 2) 小坂浩司, 中島典之, 国包章一, 米沢龍夫: 浄水プロセスにおけるフタル酸ジ・2-エチルヘキシルの挙動, 第56回全国水道研究発表会講演集, 米子, 2005. (発表予定)
- 3) Kosaka K., Kunikane S. and Yonezawa T.: Fate of phthalate esters in water treatment process, 1<sup>st</sup> IWA-ASPIRE, Singapore, 2005. (発表予定)

## H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

## 浄水プロセスにおけるフタル酸エステル類挙動実態調査

## 浄水プロセスにおけるフタル酸エステル類挙動実態調査

### 1. 調査目的

平成 16 年度は、平成 14 年度、平成 15 年度で調査を行った浄水場の中から 3 つの浄水場を選び、これらについて浄水処理工程におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等による汚染状況を、マスバランスの把握、月ごとの連続サンプリング等を行うことで、より詳細に調査することを目的とする。

### 2. 調査事業体

表 1 に示す水道事業体を対象に、調査を行った。調査水道事業体の処理方式は全て急速ろ過である。

表1 調査事業体

調査事業体	浄水場名
D	N
F	Q
I	T

### 3. 調査期間

調査期間は、平成 16 年 4 月～6 月の月 1 回とした。各浄水場の調査日を表 2 に示す。

表2 調査事業体

調査事業体	浄水場名	4 月度	5 月度	6 月度
D	N 浄水場	16 年 4 月 15 日	16 年 5 月 25 日	16 年 6 月 21 日
F	Q 浄水場 (※1)	16 年 4 月 15 日	16 年 5 月 19 日	16 年 6 月 16 日 16 年 7 月 1 日
I	T 浄水場 (※2)	16 年 4 月 21 日	16 年 5 月 25 日	16 年 9 月 28 日

(※1)Q 浄水場 6 月度調査

沈澱池の清掃を行った関係上、6 月 16 日時点でスカムの発生が見られなかったため 7 月 1 に採取。

(※2)T 浄水場 6 月度調査

活性炭注入開始により配水池や汚泥ケーキに影響がない時期まで延期した。延期後、採水を予定していた時期に台風等があり再延期し、9 月 28 日に採水を行った。

#### 4. 調査箇所、調査項目

各浄水場における調査箇所、調査項目を表 3～表 8に示す。

##### 4.1 N 浄水場

表 3 N 浄水場 4 月度・5 月度調査

調 査 箇 所	採 取 箇 所	調 査 項 目	
水 質	接合井	接合井入口(返送水と混じる前)	遠心分離後の上澄水: PAEs、DOC
		遠心分離後の固形物: PAEs	
		遠心分離していない試料: SS、TOC、DOC	
	原水(多摩川系)	原水連絡管(受水井からの水と混じる前)	遠心分離後の上澄水: PAEs、DOC
			遠心分離後の固形物:PAEs
			遠心分離していない試料: SS、TOC、DOC
ろ過池	ろ過池流入口	PAEs、SS、TOC、DOC	
送水	配水池出口		
返送水	受水井流入前		
排 水	上澄水 1	濃縮槽 1、調整槽 1 の上澄水混合後、受水井流入前	PAEs、SS、TOC、DOC
	上澄水 2	濃縮槽 2、調整槽 2 の上澄水、脱水ろ液混合後、接合井流入前	
汚 泥	沈殿池	沈殿池汚泥出口(上澄水は捨てない状態で)	TOC、DOC、SS、含水率
	沈殿池 <sup>1)</sup>	沈殿池汚泥出口(上澄水は捨てた状態で)	遠心分離後の固形物: PAEs、金属類、強熱減量
	濃縮槽	濃縮槽 2 の濃縮汚泥(上澄水は捨てない状態で)	TOC、DOC、SS、含水率
	濃縮槽 <sup>1)</sup>	濃縮槽 2 の濃縮汚泥(上澄水は捨てた状態で)	遠心分離後の固形物: PAEs、金属類、強熱減量
	脱水ケーキ <sup>2)</sup>	脱水機	PAEs、金属類、強熱減量、含水率
浮上物質 <sup>1,3)</sup>	浮上物質(スカム)	発生地点	遠心分離後の固形物: PAEs、金属類、強熱減量、
			遠心分離していない試料: TOC、DOC、SS、含水率

PAEs:フタル酸エステル類(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル)

金属類:鉄、マンガン、アルミニウム、ヒ素、カルシウム、マグネシウム

1) 試料の一部を遠心分離し、フタル酸エステル類、金属類、強熱減量については遠心分離後の固形物中について測定する。

2) SS、TOC、DOC の測定は行わない。

3) 浮上物質のサンプリングは不定期とし、対象浄水施設で除去する際に採取(月一回)。

部分では中止