

写真1 角形ろ紙(石英繊維ろ紙)

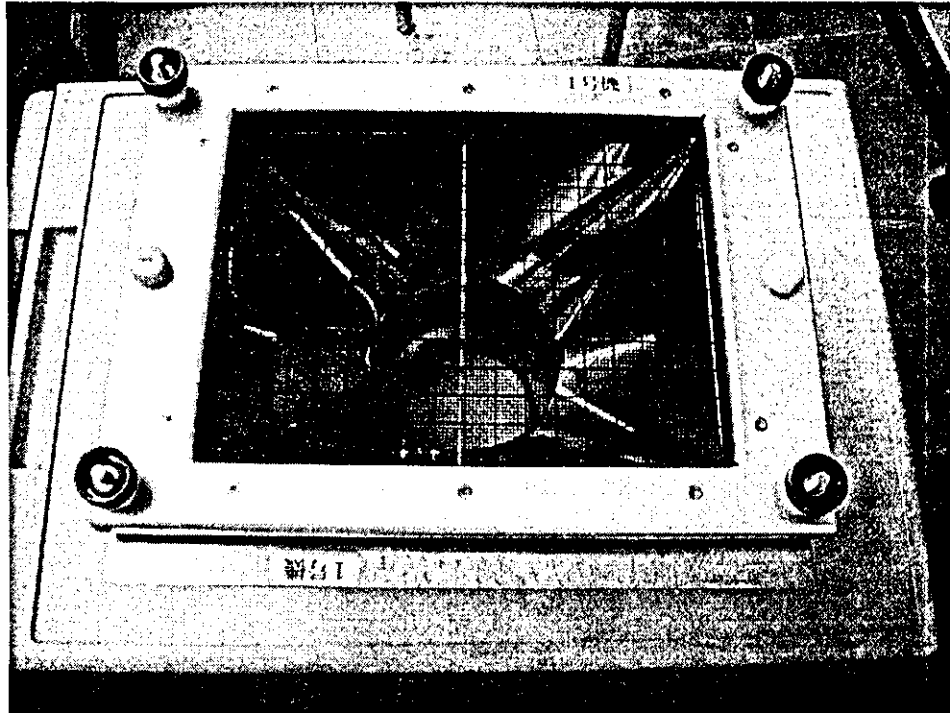


写真2 角型ろ紙ホルダー

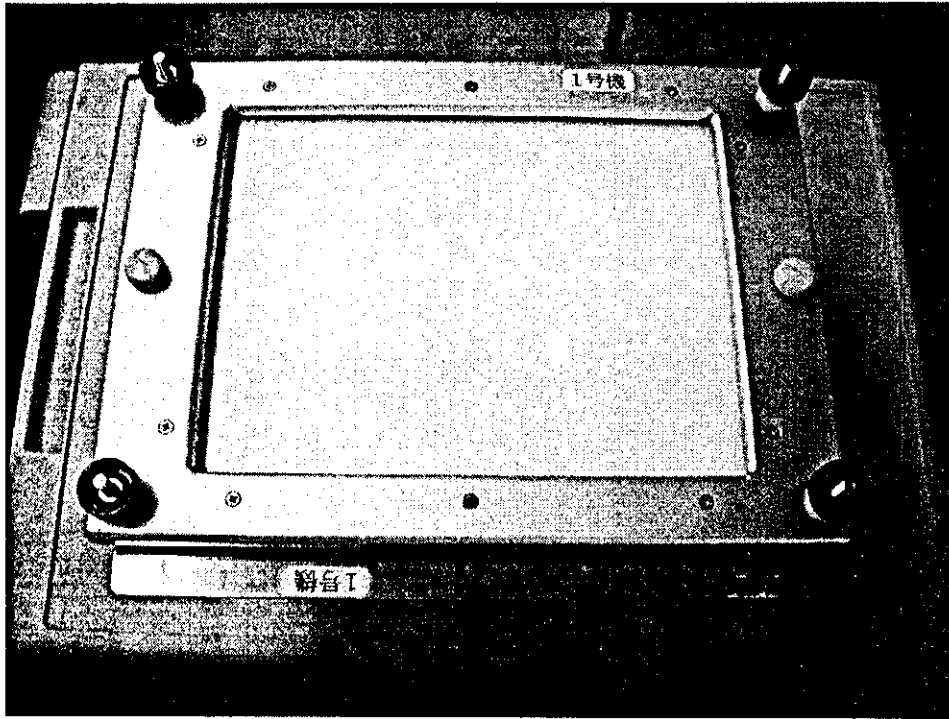


写真3 角型ろ紙ホルダーに角形ろ紙(石英繊維ろ紙)をセットした状態

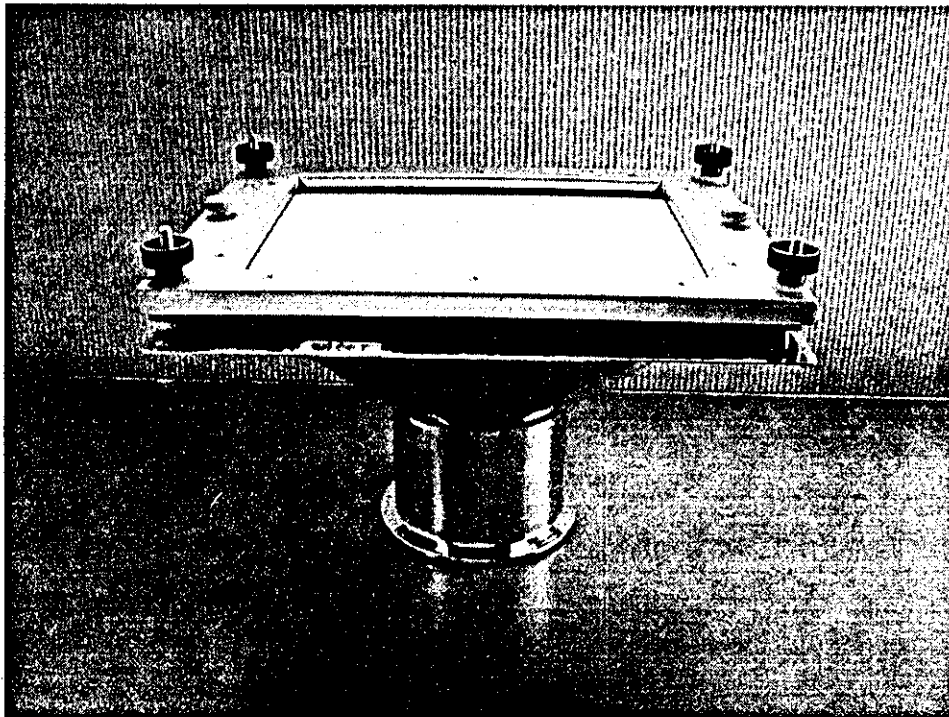


写真4 角型ろ紙ホルダーに角形ろ紙(石英繊維ろ紙)をセットした状態

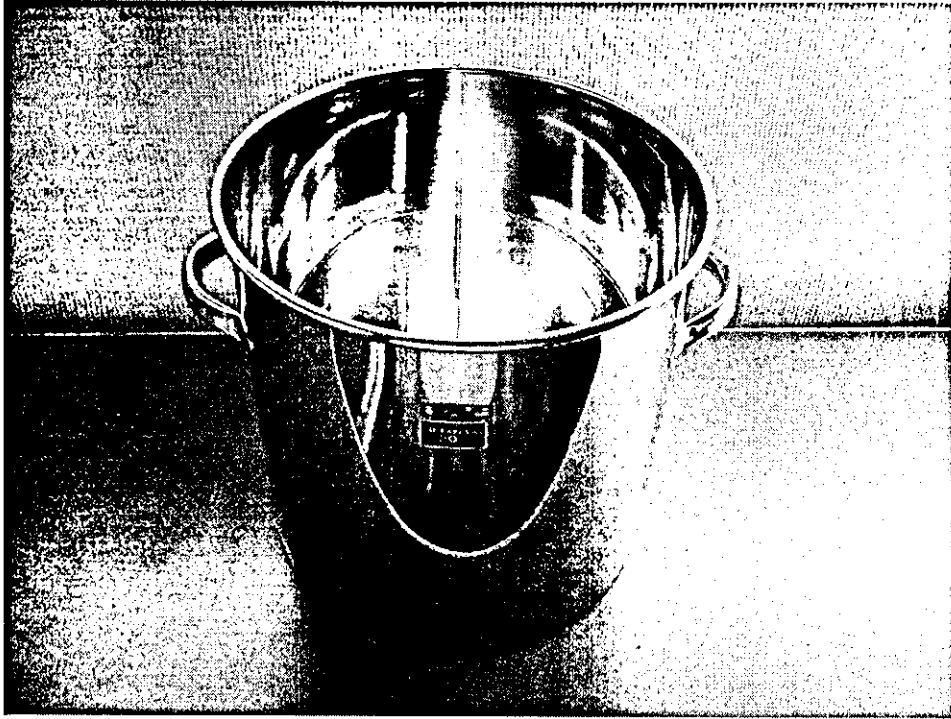


写真5 ステンレス製のバケツ

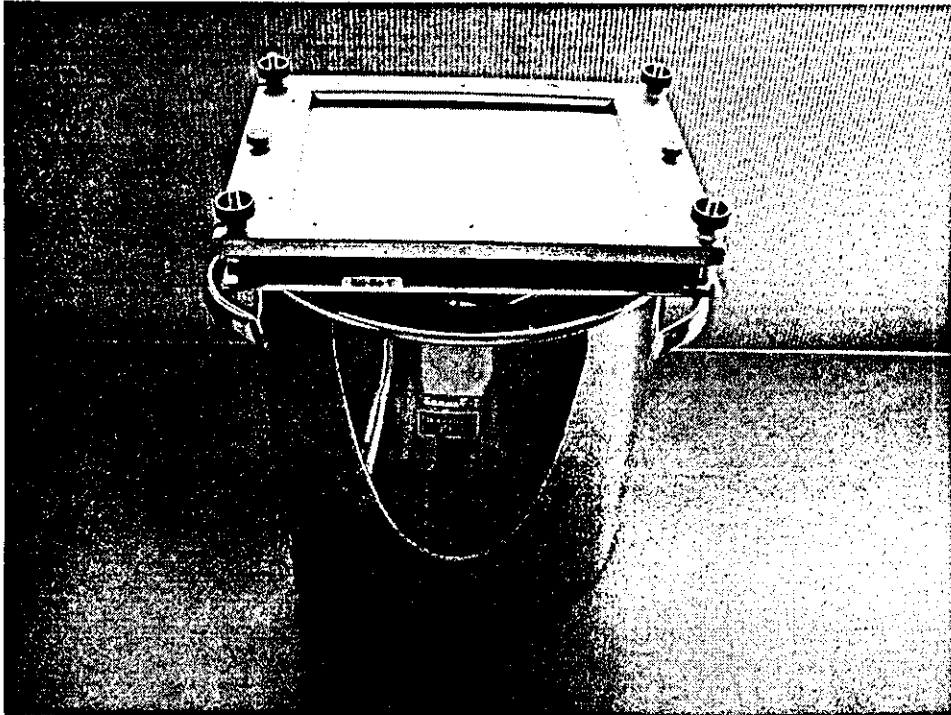


写真6 ろ紙をセットしたろ紙ホルダーをステンレス製のバケツに乗せた状態

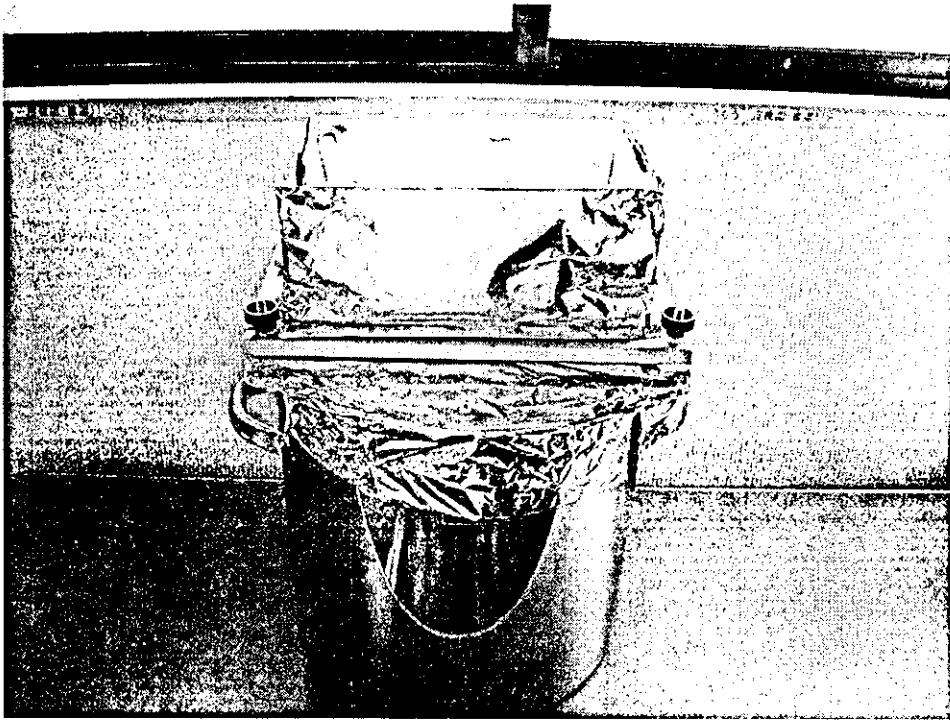


写真7 雨の影響を避けるためアルミホイルで覆った状態

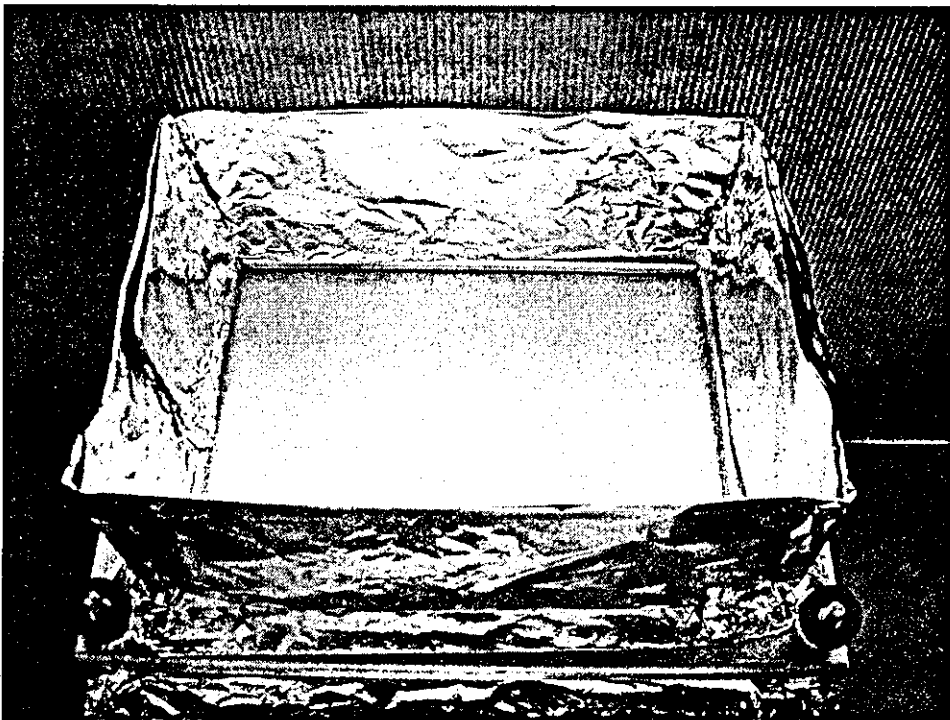
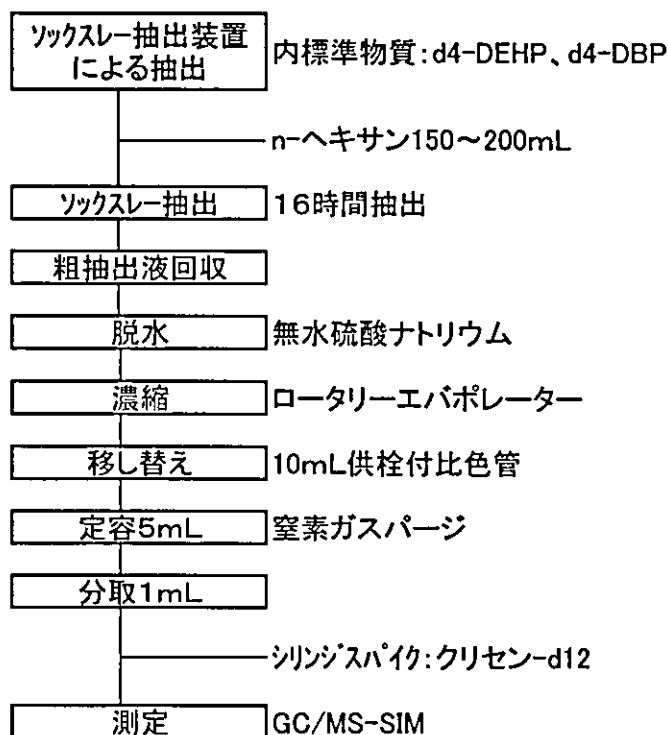


写真8 風の影響を避けるため紙ホルダ上部を覆った状態

6.2.3 分析方法

分析方法のフロー図を以下に示す。測定は各フィルター毎に行う。



6.2.4 測定点当たりのろ紙設置枚数および採取日数

調査1地点当たり 設置ろ紙枚数4枚(A~D地点)

採取日数3日間

降雨があった場合必要に応じて、ステンレス製バケツに溜まった雨水中のフタル酸エステル類も分析する(各バケツ毎)。また、風除けのために設置したろ紙ホルダ上の覆いに付着したフタル酸エステル類も確認する。

6.2.5 調査結果

表 6に大気から水面へのフタル酸エステル類のフォールアウト量の調査結果を示す。

表 6 大気から水面へのフタル酸エステル類のフォールアウト量

調査地点	A		B		C		D		合計量	
	DEHP	DBP	DEHP	DBP	DEHP	DBP	DEHP	DBP	DEHP	DBP
ろ紙面積 (m ²)	0.0388		0.0388		0.0388		0.0388		0.1552	
ろ紙吸着量 (μg/m ²)	78	4.6	17	5.4	53	2.0	7.3	2.3	38.8	3.60
アルミ箔表面積 (m ²)	0.078		0.078		0.078		0.078		0.312	
アルミ箔吸着量 (μg/m ²)	4.6	0.3	2.8	0.2	8.7	0.3	4.9	0.7	5.25	0.38
雨水量 (L)	0.105		0.065		0.148		0.140		0.458	
雨水中濃度 (μg/L)	3.2	1.5	4.1	1.7	1.8	2.0	2.5	1.4	2.66	1.66

DEHP : フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
DBP : フタル酸-n-ブチル

3日間連続して大気から水面へのフタル酸エステル類のフォールアウト量の調査を行った結果、ろ紙上に吸着したフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは7.3~78μg/m²(合計量38.8μg/m²)、フタル酸-n-ブチルは2.0~5.4μg/m²(合計量3.60μg/m²)であった。また、採取装置に風よけのために設置した覆い(アルミ箔)に付着したフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは2.8~8.7μg/m²(合計量5.25μg/m²)、フタル酸-n-ブチルは0.2~0.7μg/m²(合計量0.38μg/m²)であり、ろ紙吸着量の約10%程度の値であった。

今回の調査期間中に降雨があり、ろ紙を通過した雨水中のフタル酸エステル量の測定を行ったところフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが1.8~4.1μg/L(合計量2.66μg/L)、フタル酸-n-ブチルが1.4~2.0μg/L(合計量1.66μg/L)であった。

6.2.6 精度管理

(1) 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、捕集に用いたろ紙と同様の洗浄操作を行ったろ紙を採取試料と同様に抽出測定を行い、分析器具、分析装置、試薬及び雰囲気からの汚染量を確認し、操作ブランク値とする。

操作ブランク値を測定した結果、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フタル酸ジ-n-ブチルが $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

(2) トラベルブランク測定の実施

トラベルブランク試験は、汚染しやすい物質について、試料採取準備から分析時までの汚染の有無を確認するためのものである。試料採取以外は同様に持ち込んだものを分析しトラベルブランク値とする。

トラベルブランクを測定した結果、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルが $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 、フタル酸ジ-n-ブチルが $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

7. 添付資料

7.1 大気中のフタル酸エステル類の調査 調査地点写真

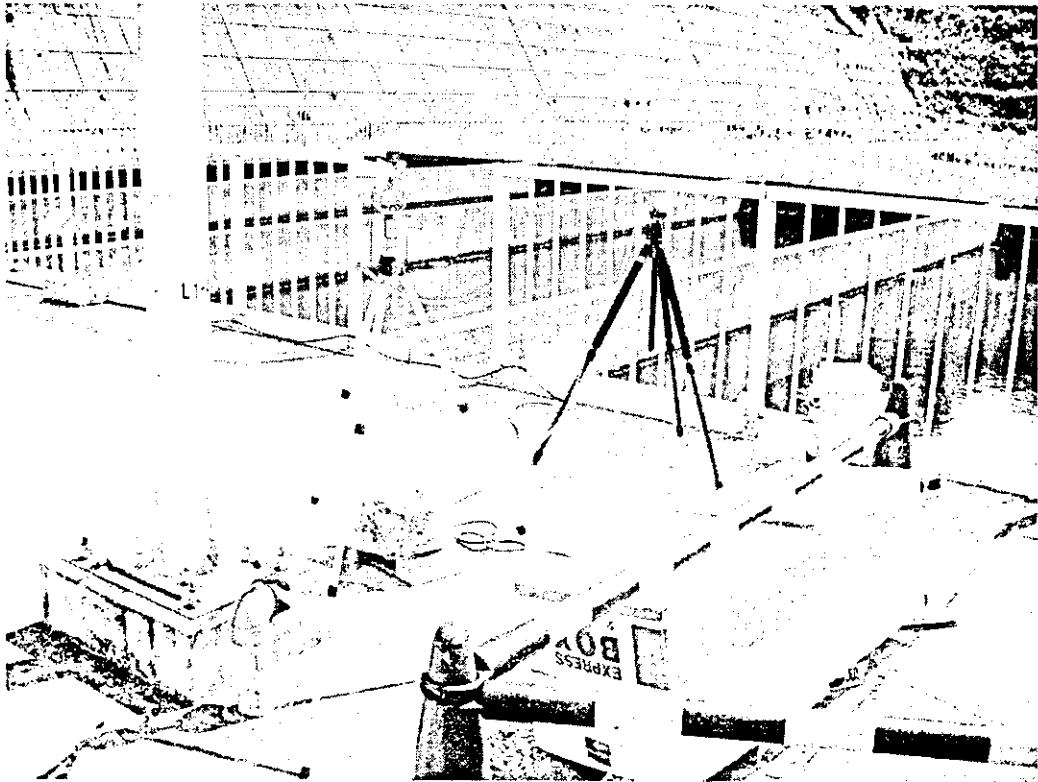


写真9 フロック形成池と沈澱池の間

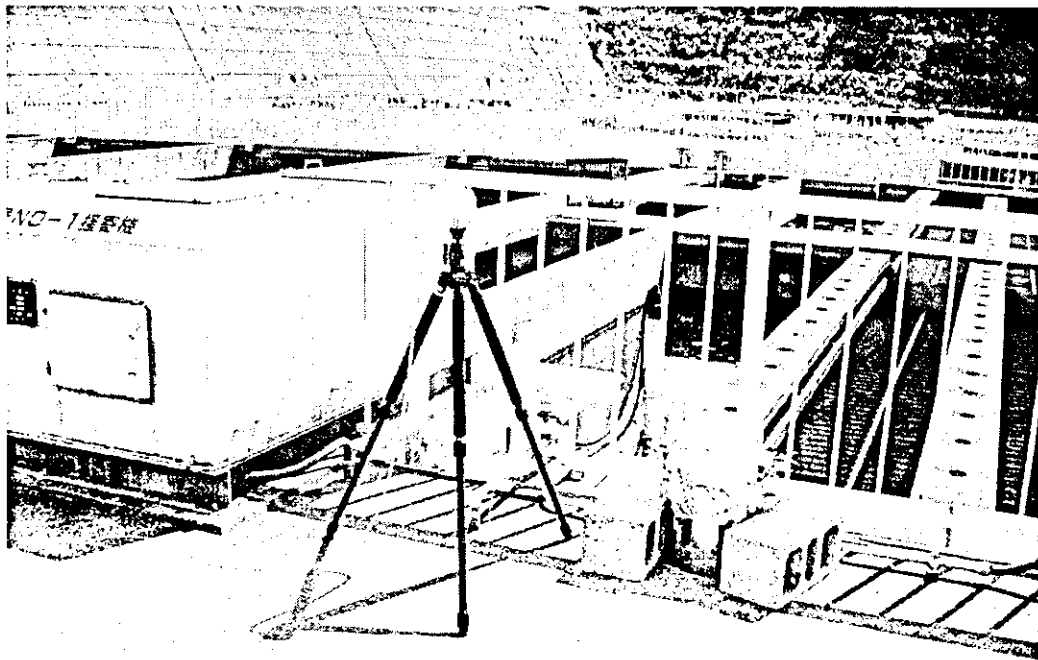


写真10 フロック形成池と沈澱池の間(2重測定地点)

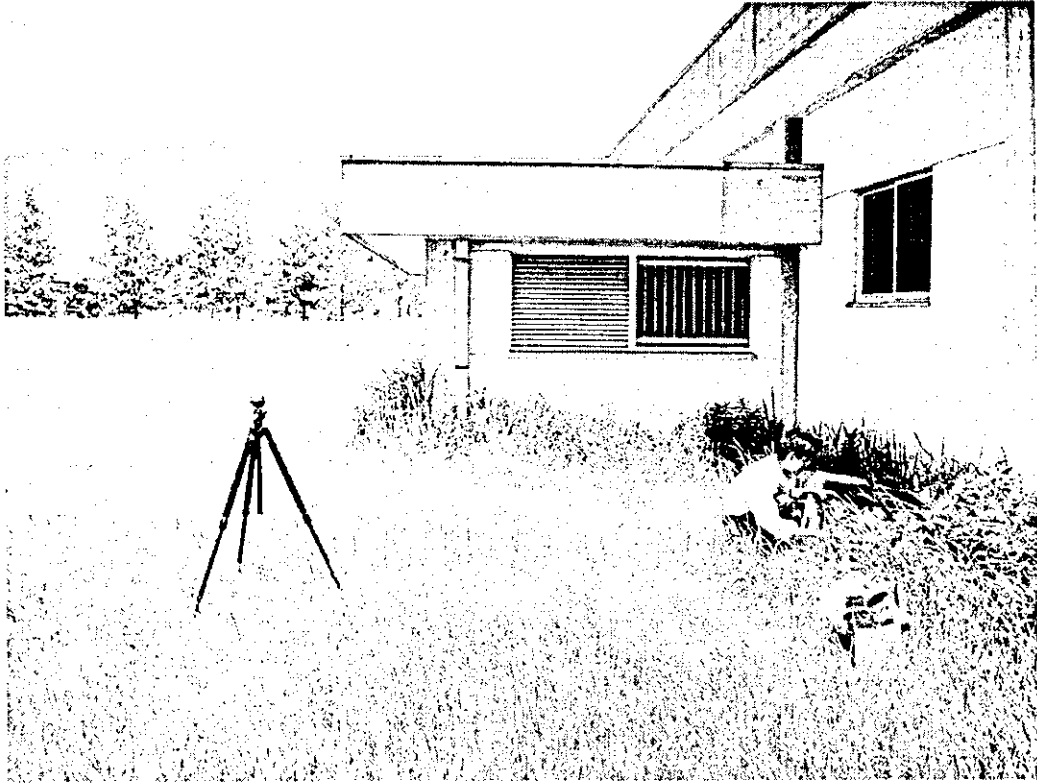


写真 11 配水池(機械室の近傍)

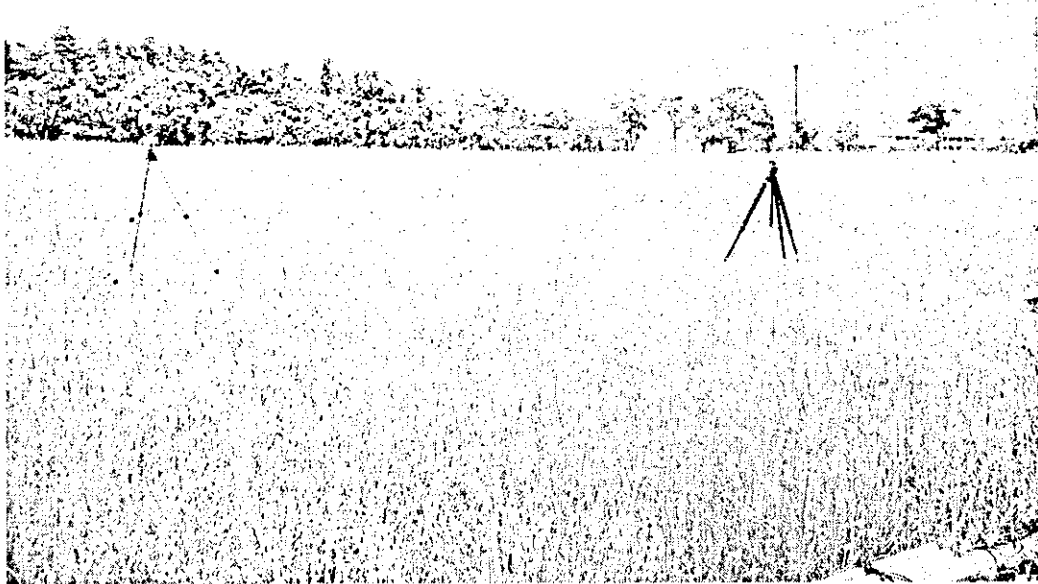


写真 12 配水池(機械室の近傍)

7.2 大気から水面へのフタル酸エステル類フォールアウト(乾性吸着)
調査地点写真

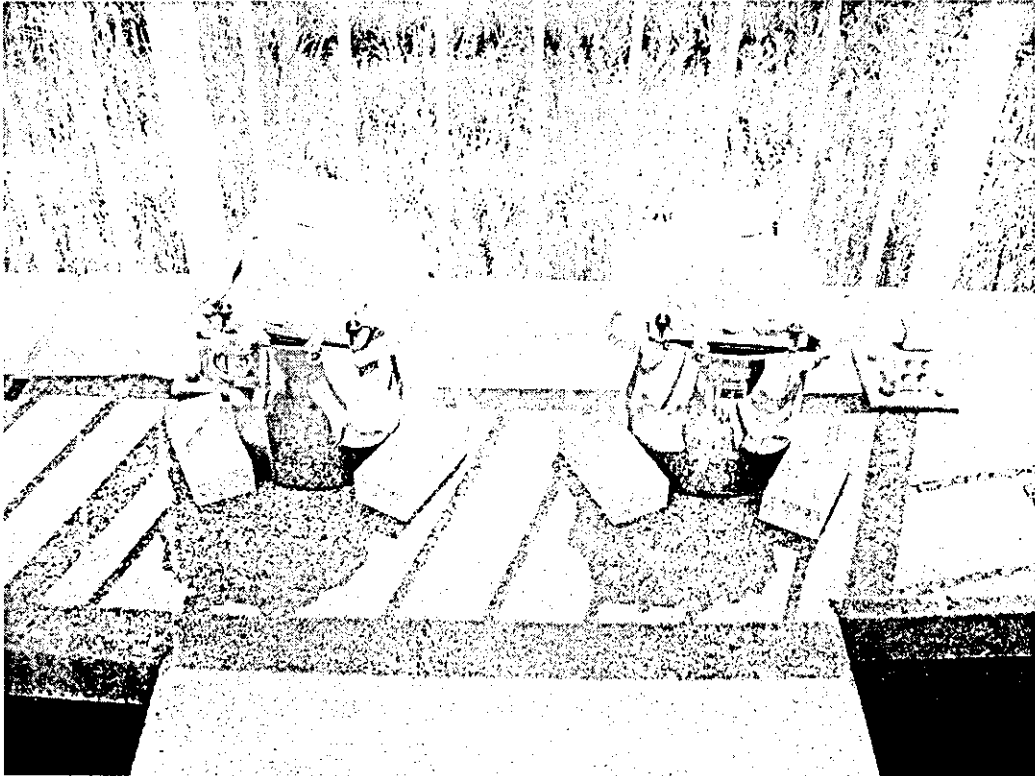


写真 13 フロック形成池と沈澱池の間(A、B 地点)

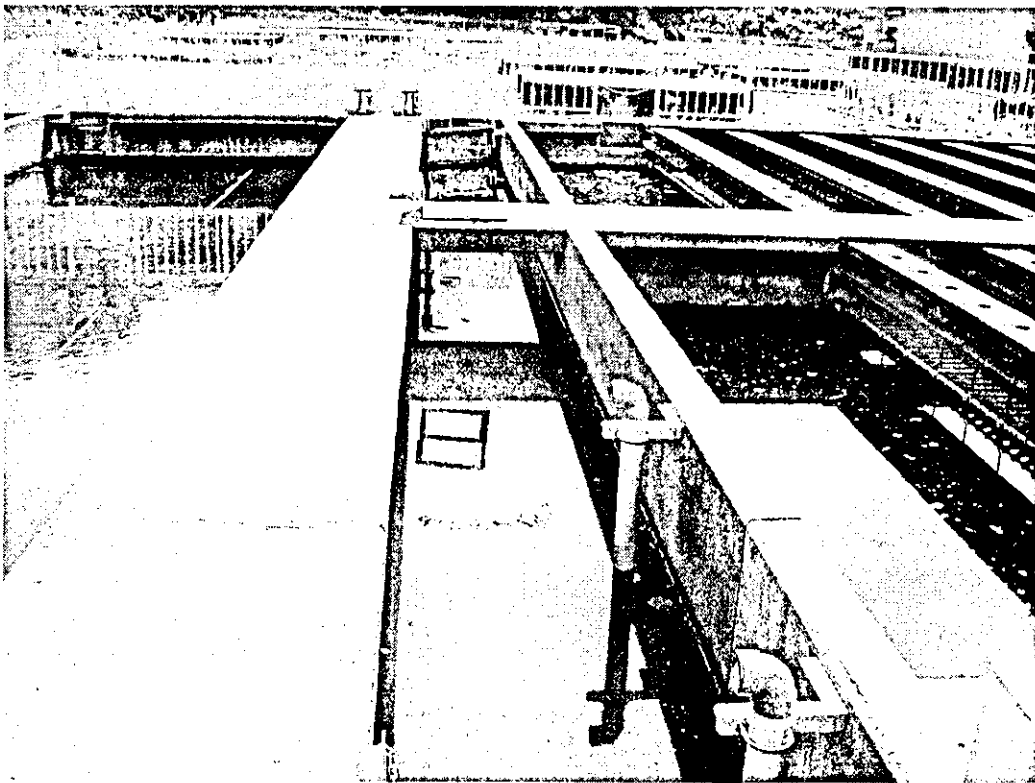


写真-14 フロック形成池と沈澱池の間(A、B 地点)

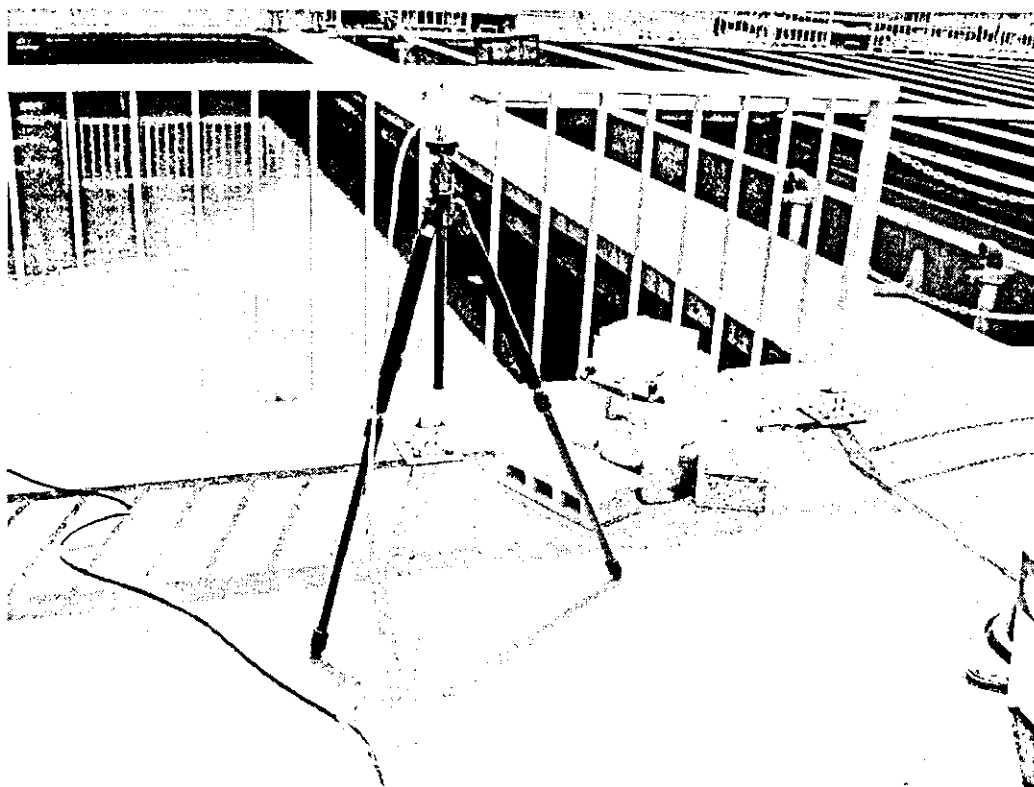


写真 15 フロック形成池と沈澱池の間(C 地点)

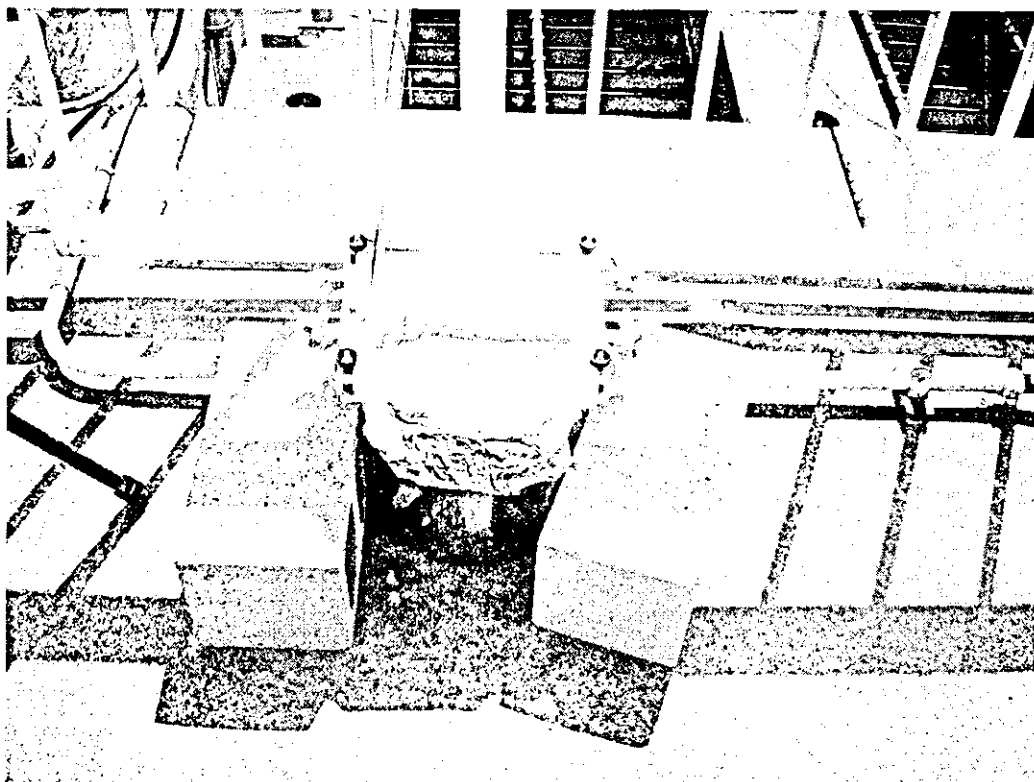


写真 16 フロック形成池と沈澱池の間(D 地点)

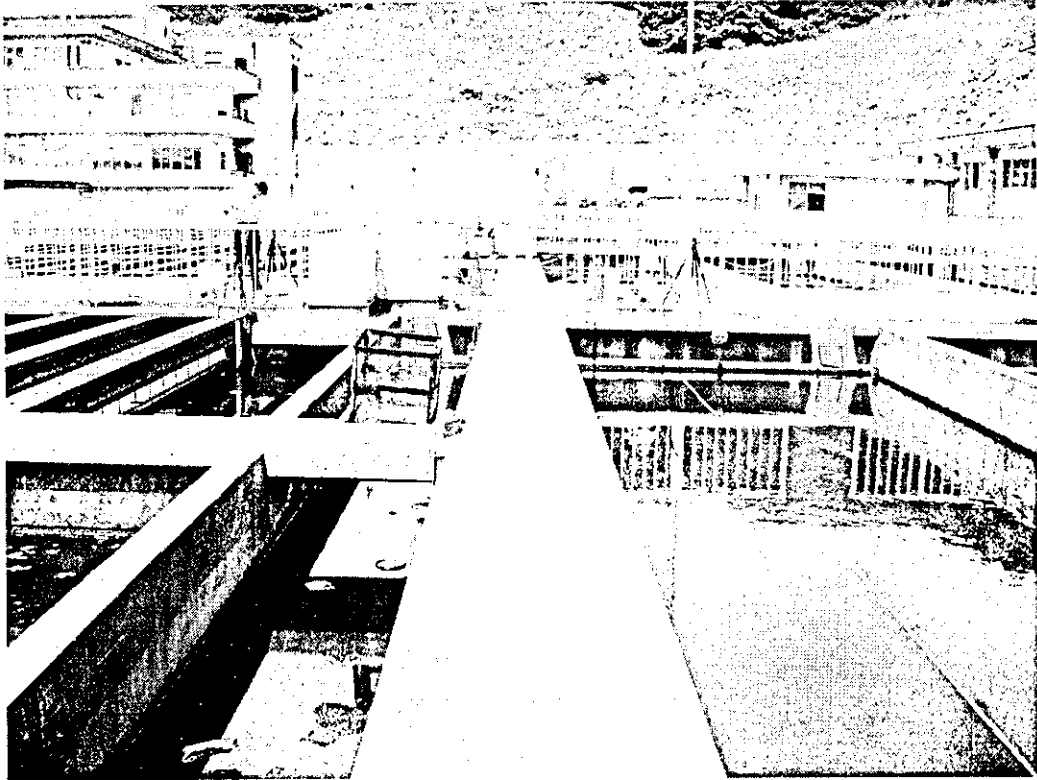


写真 17 フロック形成池と沈澱池の間(C、D 地点)

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の
浮上濃縮の再現とモデル化

分担研究者 古米弘明
研究協力者 中島典之

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の浮上濃縮の再現とモデル化

分担研究者 古米 弘明 東京大学教授
研究協力者 中島 典之 東京大学講師

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）等の有害物質の濃縮機構を理解するためには、当該化学物質だけでなく、濃縮される媒体となるスカムや浮遊物質、排泥等の物理化学的特性を知ることが重要となる。本年度は、現場の浄水過程で生じるさまざまな固形物（汚泥、スカム等）に加え、実験室でさまざまな条件で調整した固形物を用い、DEHPの吸着について、実験検討を行った。その結果、有機物や気泡などの影響よりも凝集剤の有無が吸着に大きな影響を与えることが分かり、浄水場において、凝集剤を添加し、新たな固形物を生成することで固形物へのDEHPの移行が大きく促進されることが示唆された。

A. 研究目的

浄水場におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（以下、DEHP）等の有害物質の濃縮機構を理解するためには、当該化学物質だけでなく、濃縮される媒体となるスカムや浮遊物質、排泥等の物理化学的特性を知ることが重要となる。特にDEHP等の疎水性の高い化学物質の挙動においては、付着する粒子表面や気液界面の特性が重要な因子となると考えられる。これまでに、現場の粒子中に含まれる有機物の構造・組成とDEHP含有量との関係や、微細気泡の生成に伴うスカム（浮上物質）発生の実験室での再現などを行ってきた。

本年度は、これらの因子を比較するために、「濁質（カオリン）」「溶存有機物（フミン）」「微細気泡」「凝集剤」の様々な組み合わせの下での凝集沈殿操作を行い、得られた固形物（表層・中層・底層）のDEHP吸着実験を行った。また同時に、実際の浄水場で得られた固形物（スカム、汚泥）を対象に同様の実験を行い、実験室内で調製した試料との比較を行った。

B. 研究方法

さまざまな固形物の調製方法は図1に示した。カオリン、フミン酸（和光）、気泡、硫酸アルミニウムの四者の添加の有無についてすべての組合せを検討した（添加する場合の濃度は一通りのみ）。表1に生成した固形物の量と強熱減量、各層のDOCを示した。また表には、実際の浄水場で採取した固形物（沈殿池汚泥および、フロック形成池と沈殿池の間で採取したスカム）の強熱減

量と、調整液のDOCも示した。

これらの固形物（20mg/L）を用いて、5段階のDEHP濃度（2~20mg/L）で吸着試験を行った。この濃度レベルは実際の浄水の濃度レベルよりも1000倍ほど高いが、差異を明確に見るために高濃度に設定した。24時間で吸着平衡に達したと想定し、固液分離して固体中DEHPおよび液相中DEHP濃度を定量した。

液相のDEHPは固相抽出（Sep-Pak C18）、固相のDEHPはアセトニトリルおよびn-ヘキサンによる振とう抽出を行い、ともに最終的にn-ヘキサン中に濃縮回収し、GC-MSにて定量した。DEHPの定量のために、固液分離後のそれぞれの試料に重水素置換したDEHP（DEHP-ring d4）をサロゲートとして添加し、その回収率を補正に用いた。

C. 研究結果

DEHP吸着試験結果を図2にまとめて示す。それぞれの試験系列はFreundlich式の吸着等温線によく適合し、そのパラメータK値（表2）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 $\mu\text{g/L}$ を用いた場合）。凝集剤がDEHPの吸着を促進していることは、濁質を添加せずに凝集フロックを形成した場合に固形物単位重量当たりでもっとも多くDEHPが吸着されたということからも、より直接的に示されている。

図3に浄水場で採取した沈殿池汚泥に対するDEHP吸着試験の結果を示した。採取時の汚泥のDEHP含有量は $4900 \mu\text{g/kg} = 0.0049 \mu\text{g/mg}$ でありこの実験では無視できるレベルと考えた。結

果として、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K値であった。考えられる理由の一つとしてはAl含有量が挙げられる。用いた沈殿池汚泥中のAl含有量は120,000 mg/kg = 12%であったが、これは実験室調製固形物を投与したカオリンと凝集剤(Al₂O₃)全量で構成されていると仮定した場合の値(16.5%)に比較してやや低い値である。

図4では、スカム(表層に浮上した固形物)と汚泥(底層に沈んだ固形物)とのDEHP吸着等温線の比較を行った。現場採取試料も含め4つの条件全てで、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。

D. 考察

DEHPの動態を解析するにあたって、米国EPAの報告値である87,420-141,254(L/kgC)という有機炭素基準の分配係数(K_{oc})を用いることが多い。また河川等のSSの有機炭素含有率が10%程度であると想定すると、粒子重量基準のDEHP分配係数(K_p)は上記の値の10分の1と計算される。このような視点に則って今回の結果を比べたのが図5である。ここでは、吸着実験後の固形物重量当たりDEHP含有量と、溶存DEHP濃度との比から分配係数を求めた。

K000-BやKN00-Bといった凝集剤を添加していない系列では、K_pは10³~10⁴(L/kg)のオーダーであり、これは上述の米国EPAのK_{oc}報告値と同等である。一方、浄水場で採取した固形物や実験室内で凝集剤を用いて調整した固形物は、有機物の添加の有無や、浮上・沈殿の差異にかかわらず、K_pは10⁶(L/kg)前後と高い値となっている。すなわち、浄水場において、凝集剤を添加することで、よりDEHPを吸着しやすい固形物を生成し、溶存DEHPを除去することに貢献していることが示唆される。

E. 結論

浄水場の浄水過程で生じるさまざまな固形物(汚泥、スカム等)に加え、実験室でさまざまな条件で調整した固形物を用い、DEHPの吸着について、実験検討を行った。その結果、有機物や気泡などの影響よりも凝集剤の有無が吸着に大きな影響を与えることが分かり、浄水場において、凝集剤を添加し、新たな固形物を生成することで固形物へのDEHPの移行が大きく促進されることが示唆された。

F. 健康危険情報

本研究成果は特に該当しない。

G. 研究発表

1. 論文発表

Yongyod Thaveemaitree, Fumiuyuki Nakajima, Hiroaki Furumai, Shoichi Kunikane : Relationship between di-(2-ethylhexyl) phthalate concentration and chemical structure of organic matter on solids in drinking water treatment processes, Water Science & Technology: Water Supply, Vol.4, No.5-6, pp.321-333, 2005.

2. 学会発表

Yongyod Thaveemaitree, Fumiuyuki Nakajima, Hiroaki Furumai, Shoichi Kunikane : DEHP adsorption isotherm on various solids generated in drinking water treatment process, the Proceedings of 1st IWA-ASPIRE Conference, 2005(発表予定).

Yongyod Thaveemaitree, Fumiuyuki Nakajima, Hiroaki Furumai, Shoichi Kunikane : Adsorption of di-(2-ethylhexyl) phthalate on coagulated floc in drinking water treatment process, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 2005(発表予定).

Yongyod Thaveemaitree, Fumiuyuki Nakajima, Hiroaki Furumai, Shoichi Kunikane : Relationship between di-(2-ethylhexyl) phthalate concentration and chemical structure of organic matter on solids in drinking water treatment processes, the Proceedings of 4th IWA World Water Congress, (Paper ID134491 in CD-ROM), 2004.

中島典之、Yongyod Thaveemaitree、古米弘明、国包章一：浄水汚泥、スカム等の熱分解GC/MSによる有機物組成解析結果とDEHP含量との関係、第55回全国水道研究発表会講演集, pp.606-607, 2004.

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む。)

1. 特許取得
該当なし。
2. 実用新案登録
該当なし。
3. その他
該当なし。

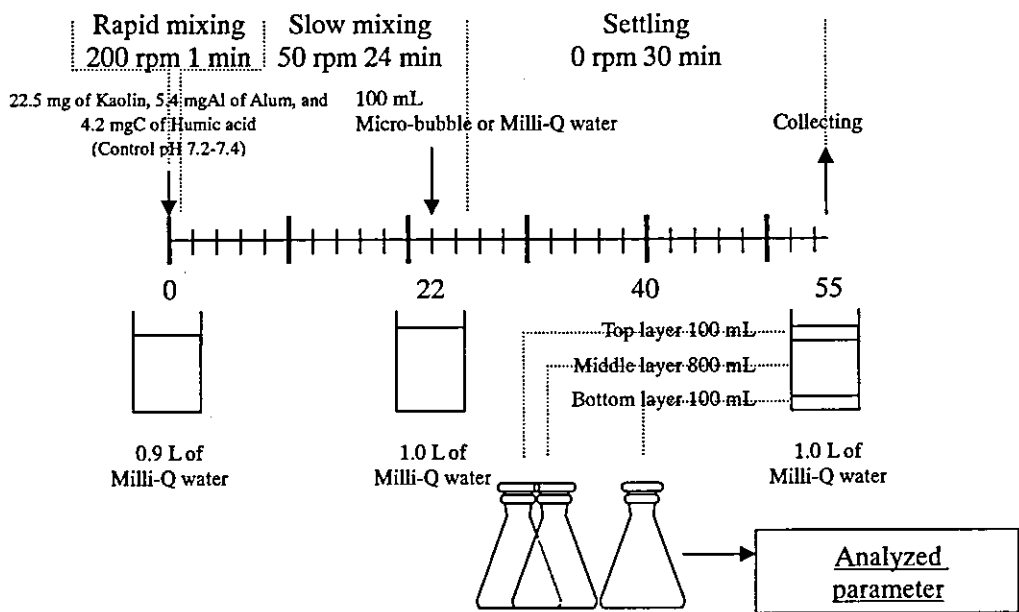


図1 DEHP 吸着試験に供する固形物の調製方法

表1 DEHP 吸着試験に供した固形物の特性

Code*	固形物濃度 mg/L			強熱減量 (%)			DOC, mg/L		
	上層	中層	下層	上層	中層	下層	上層	中層	下層
OOOO	-	-	-	-	-	-	<0.5	<0.5	<0.5
KOOO	15.8	14.5	84.9	5	10	3	<0.5	<0.5	<0.5
ONOO	0.3	1.0	2.2	67	108	73	4.4	4.3	4.3
OOMO	-	-	-	-	-	-	<0.5	<0.5	<0.5
OOOA	2.4	1.7	189.8	39	46	37	<0.5	<0.5	<0.5
KNOO	9.0	20.4	56.8	40	12	6	4.0	4.1	4.1
KOMO	16.3	13.8	80.1	4	8	1	<0.5	<0.5	<0.5
KOOA	3.5	1.5	429.7	26	34	14	<0.5	<0.5	<0.5
ONMO	2.5	1.3	2.4	56	115	79	4.3	4.2	4.2
ONOA	6.3	3.2	299.0	62	40	42	<0.5	<0.5	0.8
OOMA	20.2	5.6	127.9	46	39	34	<0.5	<0.5	<0.5
KNMO	20.5	20.1	62.9	30	14	7	3.8	3.9	3.8
KNOA	6.7	3.0	538.0	74	37	23	<0.5	<0.5	0.6
KOMA	44.3	4.5	363.3	31	19	15	<0.5	<0.5	<0.5
ONMA	14.6	8.6	230.3	55	44	38	<0.5	<0.5	0.7
KNMA	9.0	3.4	515.7	93	42	26	<0.5	<0.5	<0.5
O-A ^a	-	-	-	-	-	-	<0.5	<0.5	<0.5
K-A ^b	22.8	-	-	2	-	-	<0.5	<0.5	<0.5
H-A ^c	0.2	-	-	98	-	-	4.4	-	-
S ^d	-	-	-	25	-	-	6.5	-	-
F ^d	-	-	-	29	-	-	1.6	-	-

* code の最初の文字はカオリンの有無 (有: K, 無: O)、二文字目がフミン酸 (N) の有無、三文字目が気泡 (M) の有無、最後の文字が凝集剤 (A) の有無を示す。例えば、KNOOであれば、カオリン、フミン酸が存在する系 (凝集剤と気泡は添加しない) で図1の操作を行ったことを示す。

a only milli-Q water

b 22.5 mg of kaolin in 1L of milli-Q water

c 4.2 mgC of humic acid in 1L of milli-Q water

d 浄水場より採取した固形物。S=sludge (沈殿池汚泥)、F=floating solids (フロック形成池と沈殿池の間で採取したスカム)

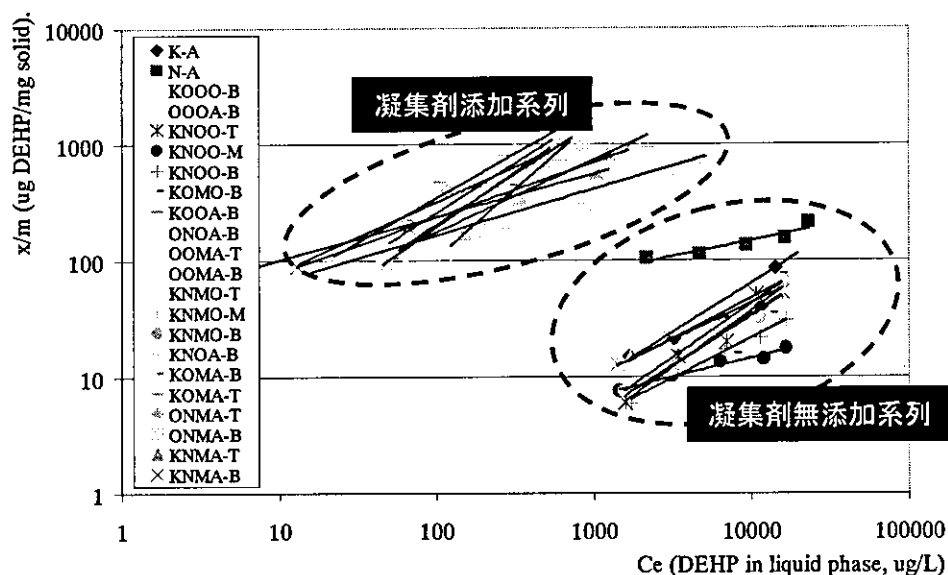


図2 実験室内で調製した固形物への DEHP の吸着等温線

※直線は各系列に対する Freundlich 型の吸着等温線 $x/m = K \cdot C_e^{1/n}$ を示す。

※凡例の記号は表1に準じた。なお末尾の“-T”, “-M”, “-B”はそれぞれ上層、中層、下層の固形物を意味し、“K-A”, “N-A”は図1の調製操作を経していない、カオリンおよびフミン酸を示す。“N-A”(フミン酸)はDOMであるため、実験開始時に固形物は存在しないが24時間後には一部析出した。この析出量は実験前後のDOC濃度から推定した。

表2 各系列の Freundlich 型吸着等温線 (図2) のパラメータ値

Code	Freundlich isotherm ($x/m = K \cdot C_e^{1/n}$)			DEHP 回収率 (%)	
	R ² / n	K 値	1/n value		
K-A	0.870 / 5	0.0758	0.70±0.16	80-99	
N-A	0.873 / 5	12.0	0.27±0.06	116-122	
凝集剤 無	KOOO-B	0.967 / 5	0.0266	0.84±0.09	95-113
	KNOO-T	0.952 / 5	0.0048	0.97±0.13	83-93
	KNOO-M	0.976 / 5	0.715	0.33±0.03	80-88
	KNOO-B	0.981 / 5	0.0371	0.69±0.06	84-92
	KOMO-B	0.799 / 5	0.0117	0.86±0.25	84-109
	KNMO-T	0.931 / 5	0.0080	0.93±0.15	81-91
	KNMO-M	0.978 / 5	0.126	0.63±0.05	81-88
	KNMO-B	0.966 / 5	0.0109	0.87±0.09	82-92
	OOOA-B	0.857 / 5	5.11	0.85±0.20	103-110
	KOOA-B	0.848 / 5	10.1	0.62±0.15	100-106
凝集剤 有	ONOA-B	0.969 / 5	3.79	0.86±0.09	113-118
	OOMA-T	0.982 / 5	2.60	0.93±0.07	94-106
	OOMA-B	0.864 / 5	0.500	1.17±0.27	94-108
	KNOA-B	0.734 / 15	26.7	0.39±0.07	99-121
	KOMA-T	0.971 / 5	10.5	0.76±0.08	100-117
	KOMA-B	0.946 / 5	7.15	0.74±0.10	107-114
	ONMA-T	0.978 / 5	20.2	0.60±0.05	92-103
	ONMA-B	0.991 / 5	4.14	0.82±0.04	94-106
	KNMA-T	0.885 / 5	43.4	0.37±0.08	88-93
	KNMA-B	0.997 / 5	26.6	0.47±0.01	90-103

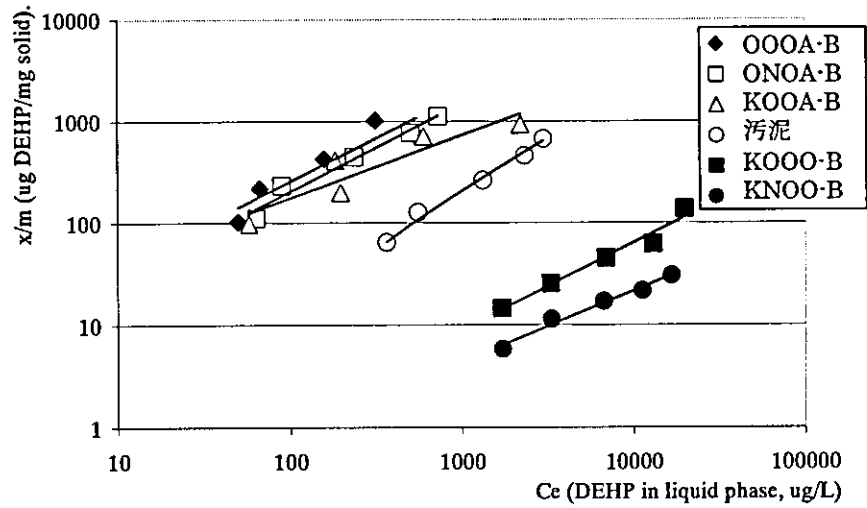


図3 沈殿池汚泥のDEHP吸着試験結果
(比較のために図2中の吸着試験結果をいくつか併記した)

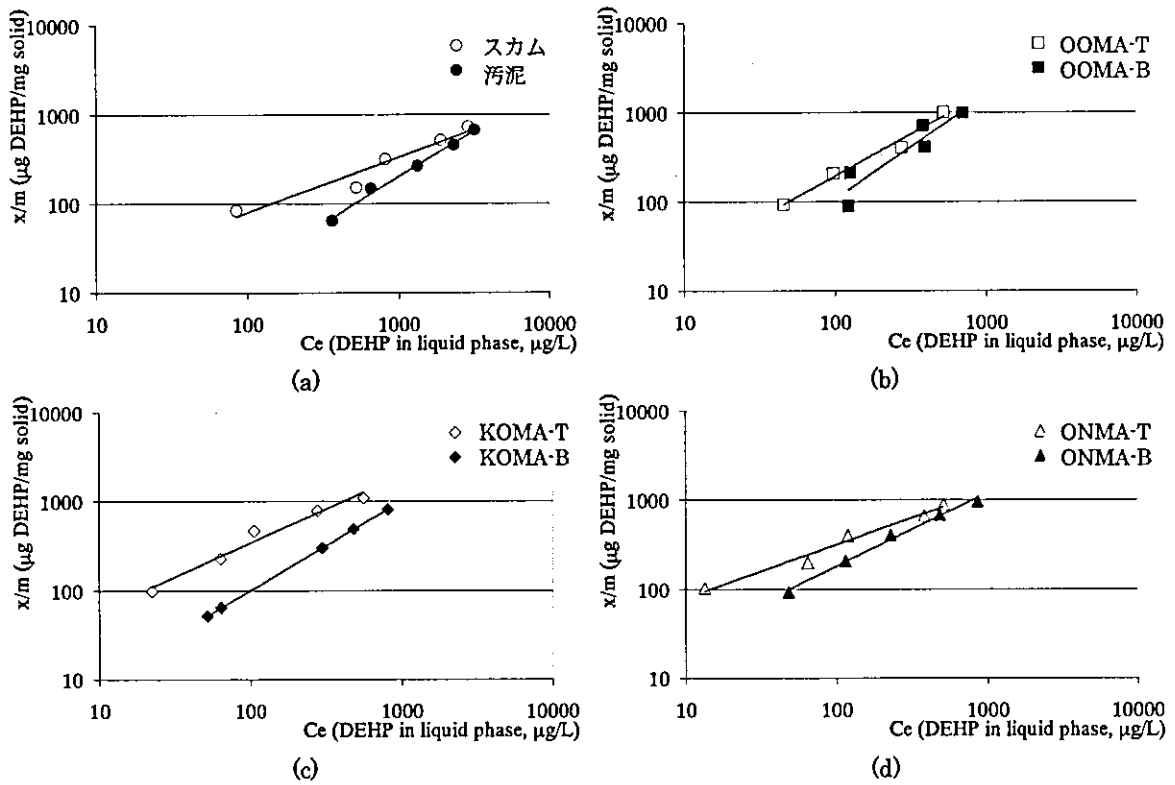


図4 浮上物質と沈殿物のDEHP吸着等温線の比較
(a: 浄水場スカムと汚泥、b: 凝集剤のみ、c: カオリンと凝集剤、d: 凝集剤とフミン質)