

図5 さまざまな固形物に対する DEHP 分配係数

分担研究報告書 3

疎水性物質の気液界面への吸着現象を利用した  
フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの除去

分担研究者 丸山俊朗

研究協力者 鈴木祥広、満山宗人、下津義博

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」  
分担研究報告書

## 疎水性物質の気液界面への吸着現象を利用したフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの除去

分担研究者 宮崎大学工学部教授 丸山俊朗

研究協力者 宮崎大学工学部助手 鈴木祥広

(財)宮崎県環境科学協会 満山宗人, 下津義博

### 研究要旨

疎水性の強いフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)は、水中に引き込まれた気泡の気液界面に吸着して水面に集積し、河川水や水道原水に含まれる起泡剤の機能を果たす界面活性物質によって安定化された泡沫に濃縮されると推察した。そこで、分散気泡の気液界面に疎水性物質が吸着される現象を利用して、河川水を曝気することによって水面上に分離される汚濁物質の特性を検討した。河川水を泡沫発生装置に通水し、強烈に曝気することによって水面上に泡沫が連続的に生成され、消泡した液体すなわち泡沫消泡水として分離回収された。泡沫消泡水は濁った黄褐色を呈し、懸濁物質やコロイドが濃縮されたが、泡沫消泡水の発生量は極めて少なく、総通水量の1%以下であった。DEHPは、河川水中に存在する一般の懸濁物や溶解性有機物と比較して、泡沫消泡水に極めて高濃度に濃縮された。また、河川水に含まれる溶解性腐植物質が泡沫の発生に関与していることが示唆された。泡沫発生装置を用いた曝気処理によるDEHPの除去率は7~63%となり、変動は大きいものの、懸濁物質と比較して著しく高いことがわかった。河川水などの水道水原水を強烈に単純曝気することによって、気液界面に集積する性質を有するDEHPやその他の汚濁物質を水面上に発泡させ、分離・除去できる可能性が高い。

### A. 研究目的

河川や湖沼などの水環境において、水面上に微細粒子や汚濁物質を濃縮した黄褐色の泡沫スカムが浮遊している現象を目にすることがある。この泡沫スカムの形成要因物質の一つとして天然起源の界面活性物質が挙げられる。界面活性物質によって水面上に泡沫を形成する現象は古くから知られているが、この泡沫の形成過程において、疎水性物質や疎水性界面の粒子が気泡とともに水面上に集積し、泡沫に濃縮される機構については、まだほとんど解明されていない。浄水場においても、着水井など

の渦攪拌の生じている水面上に泡沫スカムがしばしば観察され、最近になってこのスカムに微量汚染物質が濃縮されていることが報告されている。微量汚染物質の多くは疎水性物質の範疇に分類され、発ガン性や内分泌攪乱作用を引き起こす可能性を有する物質も少なくなく、河川・湖沼等の水道水源の水質保全において、微量汚染物質に対する適切な対処技術の開発が必要である。水環境における泡沫スカムの発生要因物質ならびに泡沫形成に伴う微量汚染物質の動態を解明することができれば、微量汚染物質の泡沫スカムへの濃縮現象を利用した水質浄化法への展開が期待できる。当該研究課題で対象としているフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)は、今日においても環境動態、ヒト健康・生態系リスクに関する情報も極めて少なく、最も重視すべき微量汚染物質の一つであり、浄水場で発生する泡沫スカムに高濃度で検出されることが明らかにされつつある。

疎水性の強い DEHP は、水中に引き込まれた気泡の気液界面に吸着して水面に集積し、河川水や水道原水に含まれる起泡剤の機能を果たす界面活性物質によって安定化された泡沫に濃縮されると推察した。そこで本研究では、分散気泡の気液界面に疎水性物質が吸着される現象を利用して、河川水を強烈に曝気することによって、水面上に分離される汚濁物質の特性を検討した。

## B. 実験方法

### 1. 対象河川

河川 A (1 級河川) は宮崎市の水道水源である。平水時には濁りも少なく清浄な河川であるが、河岸のよどみや浄水場取水口の浮遊物防御フェンスには泡沫スカムの集積が認められる。河川 B は下水道未整備地区を経由する都市河川 (1 級河川) である。

### 2. 空気自給式泡沫発生装置

空気自給式泡沫発生装置には、空気自吸式エアレーターが設置してある (図 1)。このエアレーターは、モーター直結でインペラーを回転させると縦板背部に負圧を生じて、空気を自動的に水中に引き込み、空気は羽根と水でせん断されて微細な分散気泡が供給されるため、水と気泡が激しく混合される。したがって、槽内に導入された水は強烈に曝気される。河川水は下方から流入し、装置内において水面に発生した泡沫および泡沫消泡水は、装置の上部に設けた泡沫分離ダクトから自動的に排除される。槽内で曝気された後の処理水は装置外へと排水される。したがって、本泡沫発生装置は連続的に通水することができる。本装置は、槽内への送水流量と排気ダクトを水面との水位によって泡沫の分離回収が調節できるように設計されている。

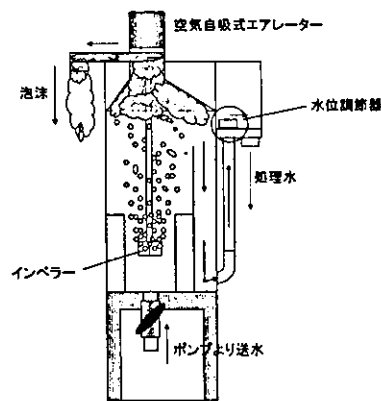


図 1 泡沫発生装置

### 3. 河川現場における泡沫発生実験

実際の河川現場において、河岸に泡沫発生装置を設置し、河川水を送水ポンプで連続的に泡沫発生装置に通水した（図 2）。装置を通過した処理水は河川下流に放水した。泡沫発生装置のエアレーターの送気量は 24L/min であり、送水流量は 11L/min に調整した。河川水を通水することによって、水面上で発生する泡沫および泡沫消泡水を分離回収した。同時に、通水前の河川水すなわち原水および処理水も採水した。河川 A においては

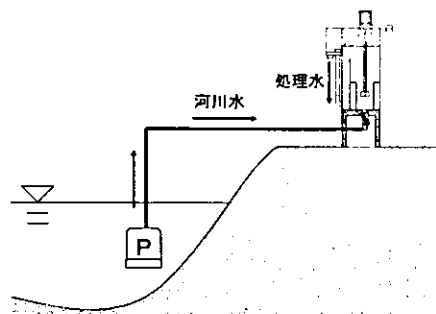


図 2 現場実験

C 浄水場の取水口近傍にて泡沫発生装置に揚水した。河川 B では、下流域で海水の遡上しない位置で実験を実施した。各河川について、2004 年 12 月、2005 年 1 月と 2 月の計 3 回にわたって同一現場において実験した。送水流量と泡沫消泡水発生量は、各実験毎に毎回測定した。DEHP 以外の試水は、本学実験室に持ち帰り、実験に供した。DEHP 分析試水は、採水後、直ちに宮崎県環境科学協会実験室に運搬した。2005 年 2 月の DEHP 分析試水については、(財)千葉県薬剤師会検査センターにも送付し、同一試料の DEHP 分析を依頼した。

### 4. 測定項目

採取した資料の測定項目と方法を表 1 に示す。

表 1 測定項目と方法

測定項目	測定方法
pH	ガラス電極法 TOA Electronics社製 HM-30G
電気伝導度 (EC)	TOA Electronics社製 CM-30G
濁度 (TURB)	積分球式光電光度計 三菱化学株式会社製 SEP-PT-706D
SS	吸引ろ過法 GF/F
色度	吸光光度法 島津製作所製 UV-2200
UV	吸光光度法 島津製作所製 UV-2200
粒子数	前方散乱光微粒子カウント方式 パッチ測定 富士電機製 卓上型高感度濁度計 ZYV
一般細菌	標準寒天培地法
全有機炭素 (TOC)	燃焼-赤外線分析法 島津製作所 TOC-5000
溶存有機炭素 (DOC)	燃焼-赤外線分析法 島津製作所 TOC-5000
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)	分析：宮崎県環境科学協会(2004.12, 2005.1, 2005.2) 千葉県薬剤師会検査センター(2005.2)

## C. 研究結果

### 1. 泡沫消泡水の発生量と性状

河川 A の原水を泡沫発生装置に通水したところ、水面上に泡沫は連続的に生成されたが、すぐに消泡して泡沫分離ダクトからは液体すなわち泡沫消泡水として分離回収された。河川 A における原水の装置への送水量に対する泡沫消泡水の発生量は極めて小さく、0.5%であった。泡沫消泡水は濁った黄褐色を呈していた。回収された泡沫消泡水を攪拌すると水面上に安定な泡沫を形成したことから、界面活性物質が濃縮されていることが示唆された。汚濁の進行している河川 B は、河川 A と比較して、泡沫発生量が多く、送水量に対する泡沫消泡水の発生率は、0.7%となった。河川 B の原水を泡沫発生装置に通水した場合には、発生した泡沫の大部分は泡沫分離ダクトを通過する過程で消泡するものの、泡沫として分離された部分も認められた。河川 A と比較して、河川 B で発生した泡沫の方が消泡しづらい様子が観察された。泡沫消泡水は著しく濁った黄褐色を呈していた。河川 B から分離された泡沫消泡水は著しく発泡性が高かった。

### 2. 泡沫に濃縮される物質 (DEHP を除く)

河川 A における原水、処理水および泡沫消泡水の SS と濁度の測定結果を図 3 に示す。懸濁物質が泡

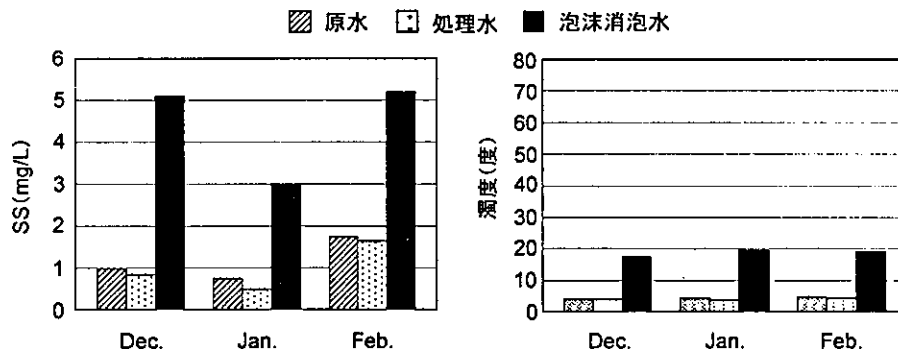


図 3 河川 A の SS と濁度

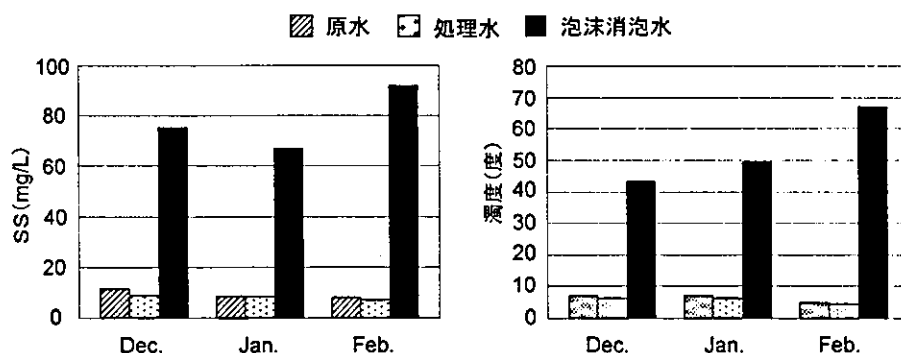


図 4 河川 B の SS と濁度

沫消泡水に高濃度に濃縮されたことが明らかである。原水に対する泡沫消泡水へのSSと濁度の濃縮倍率は、それぞれ3回の実験の平均で $4.1 \pm 1.1$  (n=3)と $4.3 \pm 0.3$  (n=3)となった。河川Bにおいても泡沫消泡水には懸濁物質が高濃度に濃縮され、SSと濁度の濃縮倍率は、それぞれ $8.9 \pm 2.0$  (n=3)、 $9.4 \pm 3.0$  (n=3)となった(図4)。河川Bの方が河川Aよりも原水のSSが高いため、濃縮倍率も高くなったと考えられる。

河川AにおいてSSと比較して高い濃縮倍率を示した項目は、一般細菌と $0.5 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒子数であり、それぞれ $8.0 \pm 4.0$  (n=3)、 $12.2 \pm 3.0$  (n=3)となった(図5)。河川Aに存在する細菌および超微細粒子には疎水性界面を有し、分散気泡の気液界面に吸着しやすいものが多いことが推察される。曝気プロセスによる除去対象として効果の期待できる項目である。河川BにおいてSSと比較して高い濃縮倍率を示した項目は、 $3\text{--}7 \mu\text{m}$ の粒子数であった。濃縮倍率は $41 \pm 37$  (n=3)となり、河川Bの原水には極端に気泡に吸着しやすい粒子成分が存在していることがわかった。また、一般細菌と $0.5 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒子数もSSとほぼ同等の濃縮倍率を示した。

一方、河川Aと河川Bのいずれにおいても、SSと比較して極端に低い濃縮倍率を示した項目は、色度、UV(E260)とDOCであった。これらの項目はろ過した試料を用いて分析するものである。河川水の溶解性物質は、気泡や泡沫への吸着・分離効果は低いことが示唆された。

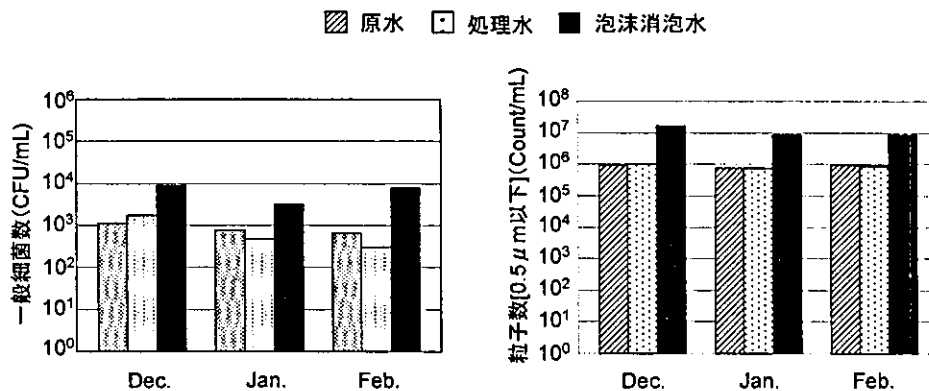


図5 河川Aの一般細菌と粒子数( $0.5 \mu\text{m}$ 以下)

### 3. 泡沫発生装置からのDEHP溶出試験

本実験に用いた泡沫発生装置は塩化ビニル製であり、槽内からのDEHPの溶出が懸念された。そこで、泡沫発生装置と送水用具からDEHPの溶出について試験した。エアレーターは停止した状態で、泡沫発生装置に河川水Aを通水し、原水と装置を通過してきた水を採水した。これら原水と槽内通過水について、千葉県薬剤師会検査センターにおいてDEHPの分析を行った。その結果、原水と槽内通過水のDEHP濃度は、それぞれ $0.27 \mu\text{g/L}$ と $0.23 \mu\text{g/L}$ であり、泡沫発生装置からのDEHP溶出による影響は全く認められなかった。したがって、本泡沫発生装置からのDEHP溶出による試水の汚染はないと判断した。

#### 4. DEHP 測定値の正確度

DEHP の分析・測定は、採水や分析操作における汚染を受ける可能性が高く、正確な測定値を得るためには高度な分析技術が要求される。本研究における DEHP 濃度の測定値の正確度を確認するため、2005 年 2 月に採取した同一試料の DEHP 濃度について、宮崎県環境科学協会と千葉県薬剤師会検査センターの二つの分析機関で分析した。宮崎県環境科学協会と千葉県薬剤師会検査センターにおける DEHP 濃度の測定値の関係を図 6 に示す。両機関における DEHP 濃度の測定値は極めて高い相関関係 ( $r=0.999$ ) を示し、傾きは 0.891 となった。両機関の測定値がほぼ一致したことから、DEHP 濃度の測定値の正確度は高いことが明らかとなった。したがって、宮崎県環境科学協会において分析した 2004 年 12 月と 2005 年 1 月の DEHP 濃度の測定値についても、正確度は高いと判断される。

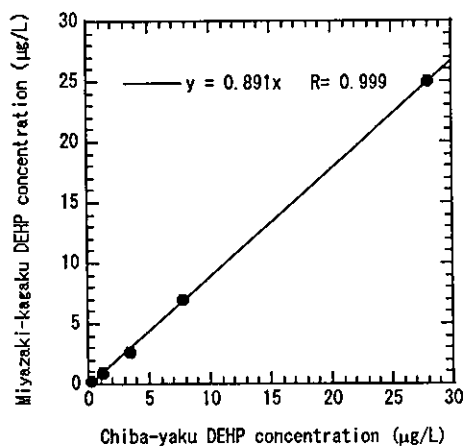


図 6 DEHP 濃度の測定値の関係

#### 5. 泡沫への DEHP の濃縮

河川 A における原水、処理水、泡沫消泡水の DEHP の測定結果を図 7 に示す。河川 A では原水の DEHP 濃度が低く、検出限界以下であった原水あるいは処理水もあった。しかしながら、3 回の実験のいずれの場合においても泡沫消泡水の濃度は極端に高く、5~7 µg/L で検出された。原水の DEHP は変動があ

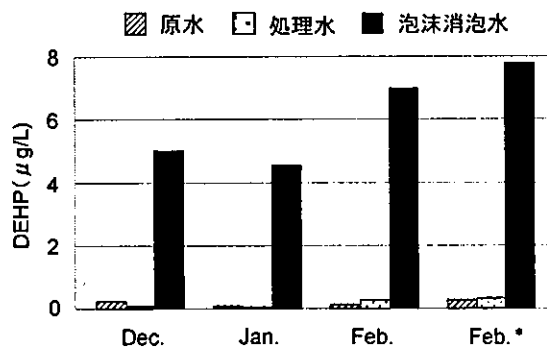


図 7 河川 A における DEHP

るものの 0.1~0.2 µg/L 程度であったことから濃縮倍率を求めると、25~50 倍にも達することがわかった。また、河川 B においても、DEHP は泡沫消泡水に高濃度に濃縮され、15~25 µg/L の高濃度で検出された。原水の DEHP 濃度も河川 A と比較して一桁高く、濃縮倍率は平均 45 倍となった。

河川 A と河川 B のいずれにおいても、泡沫発生装置で分離回収された泡沫消泡水には、SS などの他の懸濁物質と比較して、DEHP が極端に高濃度に濃縮されることが明らかであった。DEHP は疎水性が強い物質であり、一般に河川水中に存在する懸濁物質や溶解性物質と比較して、気泡への吸着性が極めて高いために泡沫消泡水に高濃度で濃縮分離されたと考えられる。



## 6. 泡沫発生原因物質の検討

原水、処理水および泡沫消泡水の三次元励起-蛍光スペクトルを解析した（図7）。の原水と処理水のスペクトルの等高線図は極めて一致した。ところが泡沫消泡水のスペクトル等高線図では、励起波長220～240nm、蛍光波長260～315nm付近において強いピークを示した。溶解性腐植物質おそらく界面活性を有するフルボ酸類の特有のピークでないかと考えている。

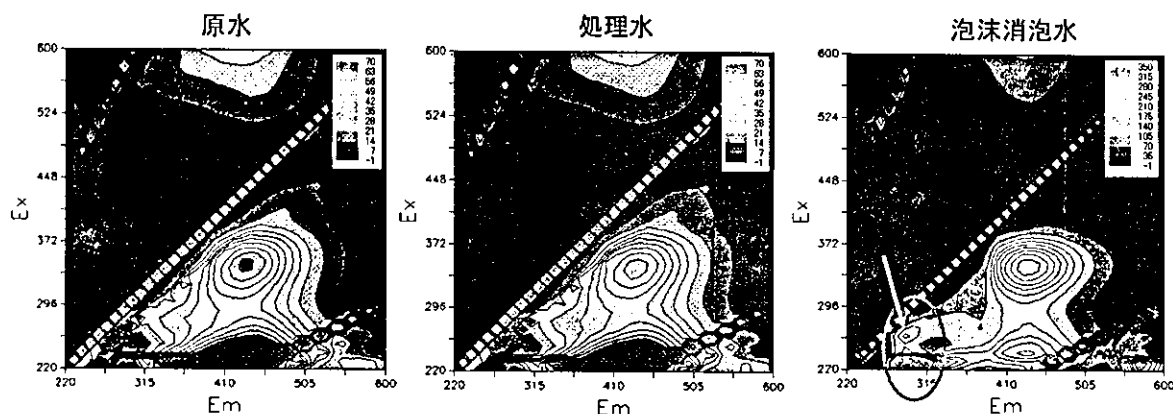


図7 三次元蛍光スペクトル

## D. 考察

図3と図4における原水と処理水のSS濃度の差が極めて小さくことから明らかなように、本研究で実施したワンパスの連続式曝気プロセスでは、分離された泡沫消泡水には汚濁物質が高濃度に濃縮されるものの、一般の懸濁物質について、河川水の浄化プロセスとしての除去効果の機能は低い。しかしながら、河川A（2005年2月）の泡沫発生装置に通水した原水中（331L）の全DEHP量 $40\mu\text{g}$ に対して泡沫消泡水中（2L）のDEHP量は $14\mu\text{g}$ であり、分離回収されたDEHPは35%に相当した。河川Bにおいては、原水と処理水のDEHP濃度から除去率を求めると、7～63%となり、変動は大きいものの、懸濁物質と比較して著しく高い。単純な強烈曝気プロセスのみでDEHPを低減できる可能性が示唆された。

実際の浄水場においても、泡沫スカムのDEHP量は処理水全体に含まれるDEHP量と比較すると、その占める割合は小さいものと考えられる。しかしながら、本研究でも泡沫にDEHPが高濃度に濃縮されたと同一の機構で、水道水源や浄水場の処理過程で形成される泡沫スカムにもDEHPが高濃度に濃縮される可能性が極めて高く、この泡沫スカムが処理水に連行される可能性は否定できない。これらを鑑みると、泡沫スカムの発生原因物質およびDEHPを除去できる曝気プロセスは、その除去量は少量であっても決して無用なプロセスとはならないと考えられる。

## E. 結論

- (1) 泡沫発生装置に河川水を通水し強烈に曝気することによって、水面上に泡沫は連続的に生成され、消泡した液体すなわち泡沫消泡水として分離回収される。
- (2) 泡沫消泡水は濁った黄褐色を呈し、懸濁物質やコロイドが濃縮されるが、泡沫消泡水の発生量は極めて少なく、総送水量の1%以下である。
- (3) 河川水に存在する細菌および微細粒子は、分散気泡の気液界面に吸着し易い性質を有する。
- (4) DEHP は、河川水中に存在する一般の懸濁物質や溶解性物質と比較して、泡沫消泡水に極めて高濃度で濃縮分離される。
- (5) 単純な強烈曝気プロセスのみで、河川水中の DEHP を低減できる可能性が高い(除去率7~63%)。

## F. 健康危険情報

本研究成果は特に該当しない。

## G. 研究成果発表

### 1. 論文発表

該当なし。

### 2. 学会発表

該当なし。

## H. 知的財産権の出願・登録状況

### 1. 特許事項

該当なし。

### 2. 実用新案登録

該当なし。

### 3. その他

該当なし。

河川 A (12/15)  
 水温:14.8°C  
 流量:10.65L/min  
 泡沫発生量:41.07mL/min, 46' 46" /2.2L

	pH	濁度 (度)	EC ( $\mu$ S/cm)	SS (mg/L)	色度 (度)	UV	一般細菌 (CFU/mL)	DEHP <sup>(1)</sup> ( $\mu$ g/L)	粒子数 (Count/mL)				TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
									0.5 $\mu$ m	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m		
原水	7.33	4.015	126	4.9	2	0.029	$1.1 \times 10^3$	0.20	$9.7 \times 10^5$	$8.5 \times 10^4$	$4.6 \times 10^4$	$5.6 \times 10^3$	1.24	0.65*
処理水	7.56	3.995	127	4.1	2	0.028	$1.7 \times 10^3$	0.06*	$9.9 \times 10^5$	$8.3 \times 10^4$	$3.9 \times 10^4$	$4.3 \times 10^3$	0.86*	0.64*
泡沫消泡水	7.57	17.52	124	26	6	0.054	$8.7 \times 10^3$	5.01	$1.6 \times 10^7$	$5.6 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$	$7.2 \times 10^3$	2.86	1.80
濃縮倍率		4.4		5.2	3.0	1.9	7.9	24.9	16.5	6.6	3.7	1.3	2.3	2.7

河川 A (1/19)  
 水温:9.1°C  
 流量:10.40L/min  
 泡沫発生量:50.93mL/min, 43' 12" /2.2L

	pH	濁度 (度)	EC ( $\mu$ S/cm)	SS (mg/L)	色度 (度)	UV	一般細菌 (CFU/mL)	DEHP <sup>(1)</sup> ( $\mu$ g/L)	粒子数 (Count/mL)				TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
									0.5 $\mu$ m	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m		
原水	7.39	4.157	136	3.6	1	0.026	$7.8 \times 10^2$	0.09*	$7.4 \times 10^5$	$5.2 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	$5.1 \times 10^3$	0.97*	0.72*
処理水	7.44	3.539	140	2.5	1	0.026	$4.7 \times 10^2$	0.05*	$7.2 \times 10^5$	$5.0 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	$3.9 \times 10^3$	0.99*	0.63*
泡沫消泡水	7.77	19.31	137	15	7	0.057	$3.2 \times 10^3$	4.54	$8.0 \times 10^6$	$2.9 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$1.8 \times 10^4$	4.34	2.22
濃縮倍率		4.6		4.2	4.5	2.2	4.1	50.5	10.8	5.6	4.6	3.5	4.5	3.1

河川 A (2/2)  
 水温:9.0°C  
 流量:10.63L/min  
 泡沫発生量:64.17mL/min, 31' 10" /2.0L

	pH	濁度 (度)	EC ( $\mu$ S/cm)	SS (mg/L)	色度 (度)	UV	一般細菌 (CFU/mL)	DEHP <sup>(1)</sup> ( $\mu$ g/L)	DEHP <sup>(2)</sup> ( $\mu$ g/L)	粒子数 (Count/mL)				TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
										0.5 $\mu$ m	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m		
原水	7.68	4.669	143	8.7	2	0.024	$6.5 \times 10^2$	0.12	0.27	$9.1 \times 10^5$	$6.7 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	$6.2 \times 10^3$	1.07	0.694*
処理水	7.75	4.396	145	8.2	2	0.025	$3.1 \times 10^2$	0.24	0.31	$8.7 \times 10^5$	$6.3 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	$4.9 \times 10^3$	0.928*	0.82*
泡沫消泡水	7.76	19.15	148	26	7	0.052	$7.7 \times 10^3$	7.00	7.80	$8.5 \times 10^6$	$3.0 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$4.9 \times 10^3$	4.35	2.17
濃縮倍率		4.1		3.0	3.5	2.2	11.8	57.1	28.9	9.3	6.6	4.3	0.8	4.1	3.1

\*:測定下限値以下

(1):財団法人宮崎県環境科学協会

(2):財団法人千葉薬剤師会検査センター

河川B (12/15)  
 水温:14.0℃  
 流量:11.25L/min  
 泡沫発生量:61.04mL/min, 32' 46" /2.0L

	pH	濁度 (度)	EC ( $\mu$ S/cm)	SS (mg/L)	色度 (度)	UV	一般細菌 (CFU/mL)	DEHP <sup>(1)</sup> ( $\mu$ g/L)	粒子数 (Count/mL)				TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
									0.5 $\mu$ m	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m		
原水	7.29	6.710	379	11.3	5	0.066	$6.1 \times 10^4$	1.09	$5.0 \times 10^6$	$1.9 \times 10^5$	$5.9 \times 10^4$	$2.4 \times 10^3$	3.75	2.57
処理水	7.61	6.180	372	8.5	5	0.065	$6.8 \times 10^4$	0.72	$5.4 \times 10^6$	$2.0 \times 10^5$	$4.5 \times 10^4$	$7.4 \times 10^3$	3.13	2.62
泡沫消泡水	7.63	43.02	385	75	12	0.138	$5.3 \times 10^5$	14.63	$4.3 \times 10^7$	$1.6 \times 10^6$	$1.6 \times 10^5$	$6.8 \times 10^4$	14.70	4.37
濃縮倍率		6.4		6.7	2.6	2.1	8.7	13.5	8.6	8.4	3.4	28.3	3.9	1.7

河川B (1/19)  
 水温:11.1℃  
 流量:10.40L/min  
 泡沫発生量:116.50mL/min, 18' 53" /2.2L

	pH	濁度 (度)	EC ( $\mu$ S/cm)	SS (mg/L)	色度 (度)	UV	一般細菌 (CFU/mL)	DEHP <sup>(1)</sup> ( $\mu$ g/L)	粒子数 (Count/mL)				TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
									0.5 $\mu$ m	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m		
原水	7.83	6.817	454	8.3	5	0.072	$3.2 \times 10^4$	1.85	$4.4 \times 10^6$	$1.1 \times 10^5$	$3.7 \times 10^4$	$5.7 \times 10^3$	4.68	3.42
処理水	7.94	6.317	458	8	4	0.07	$3.8 \times 10^4$	1.72	$4.5 \times 10^6$	$1.2 \times 10^5$	$3.1 \times 10^4$	$3.0 \times 10^3$	4.02	3.35
泡沫消泡水	7.99	49.28	463	67	14	0.157	$2.0 \times 10^5$	19.03	$3.0 \times 10^7$	$5.7 \times 10^5$	$2.0 \times 10^5$	$2.4 \times 10^4$	22.32	5.06
濃縮倍率		7.2		8.1	2.7	2.2	6.3	10.3	6.8	5.2	5.4	4.2	4.8	1.5

河川B (2/2)  
 水温:9.8℃  
 流量:10.56L/min  
 泡沫発生量:41.83mL/min, 47' 49" /2.0L

	pH	濁度 (度)	EC ( $\mu$ S/cm)	SS (mg/L)	色度 (度)	UV	一般細菌 (CFU/mL)	DEHP <sup>(1)</sup> ( $\mu$ g/L)	DEHP <sup>(2)</sup> ( $\mu$ g/L)	粒子数 (Count/mL)				TOC (mg/L)	DOC (mg/L)
										0.5 $\mu$ m	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m		
原水	7.81	4.612	398	7.75	4	0.065	$3.0 \times 10^4$	2.56	3.40	$3.3 \times 10^6$	$6.7 \times 10^4$	$2.3 \times 10^4$	$2.3 \times 10^3$	4.09	3.14
処理水	7.93	4.282	398	6.8	5	0.066	$4.0 \times 10^4$	0.95	1.20	$2.8 \times 10^6$	$5.8 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	$3.7 \times 10^3$	3.50	3.00
泡沫消泡水	8.00	66.99	426	92	16	0.191	$2.3 \times 10^5$	25.17	28.00	$4.3 \times 10^7$	$1.4 \times 10^6$	$2.4 \times 10^5$	$2.1 \times 10^5$	19.81	5.81
濃縮倍率		14.5		11.9	4.0	2.9	7.7	9.8	8.2	13.0	20.9	10.4	91.3	4.8	1.9

\*: 測定下限値以下

(1): 財団法人宮崎県環境科学協会

(2): 財団法人千葉薬剤師会検査センター

浄水工程におけるエストロゲン様活性の挙動と  
多環芳香族炭化水素類の塩素処理反応生成物

分担研究者 西村哲治、安藤正典  
研究協力者 綾野絵理、田原麻衣子

## 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

### 浄水工程におけるエストロゲン様活性の挙動と多環芳香族炭化水素類の塩素処理反応生成物

分担研究者 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  
安藤正典 武蔵野大学薬学部薬学研究所  
研究協力者 綾野絵理 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部  
田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部

浄水工程処理過程中的の水試料と汚泥試料をモデル水道事業体から、沈殿池汚泥および浮上物質、脱水ケーキを代表的な浄水場から採取し、水試料についてはジクロロメタン、汚泥・浮上物質・脱水ケーキについてはアセトン/ジクロロメタンを用いて抽出した。抽出物質について、エストロゲン様活性および17 $\beta$ -エストラジオール (E2)、エチニルエストラジオール (EE2)、ビスフェノール A(BPA)の含量を測定し、それぞれの物質のエストロゲン様活性に対する寄与を考察した。EE2を除きE2およびBPAは、全ての試料で検出されたが浄水場により大きな差が認められた。E2は2.2~28.7pg/g抽出物質重量、EE2は未検出~0.3 pg/g抽出物質重量、BPAは0.0~8.7ng/g抽出物質重量、エストロゲン類として0.0~15.5 pg/g抽出物質重量と算出された。エストラジオール様活性のE2換算量から、E2の寄与率は0.24~44.9%相当と算定され、その他の2物質の寄与は低いことが示唆された。地域によっては、天然由来のE2の寄与率が高いところがあると同時にE2以外の物質によりエストロゲン様活性を示す地域があることがわかった。また、汚泥から抽出されるエストロゲン様活性は、水道原水の水質や採取時期により大きな差があることがわかった。浄水工程処理過程中的の水試料では、送水に比べ返送水および上澄水のエストロゲン様活性は高い傾向にあることがわかった。この結果から、エストロゲン様活性物質は浄水工程で除去されていることが示唆された。

水道水に混入するおそれのある化学物質のひとつとして、多環芳香族炭化水素の遊離塩素存在下における挙動を検討した。初期遊離塩素イオン濃度を1.0ppm、フルオランテン(以下Fと省略)を20℃で1時間、2時間、6時間、16時間および24時間、塩素イオンと反応させ、液体クロマトグラフ/質量分析計により反応生成物の解析を行った。塩素イオン接触後、速やかにFは減少し、一塩素置換体と推測されるピーク面積がFの減少と対応して接触2時間目まで増加し、その後時間経過に従い減少した。二塩素置換体、三塩素置換体は検出できなかった。ベンゾ[a]ピレンの塩素置換体が48時間目まで検出されたことと比べ、塩素イオン共存下における塩素置換体の安定度は低いことが示唆された。

#### A. 研究目的

水道原水となる河川水には多種多様の物質が含まれており、その中には内分泌系をかく乱する可能性のある物質も含まれている。これらの物質の大部分は、浄水工程で沈殿池における沈殿汚泥として除去されるか、塩素処理やオゾン処理に

より分解されていると推測されるが、その挙動に関する明確な情報は少ない。そこで、浄水工程におけるエストロゲン様活性の推移を理解するため、また汚泥等処理の観点から、浄水場沈殿地汚泥および浮上物質に含有されている有機物質のエストロゲン様活性の把握を目的として

検討を行った。また、試料中の 17β-エストラジオール (E2), エチニルエストラジオール (EE2) およびビスフェノール A(BPA)の濃度を測定し、エストロゲン様活性に対する寄与を考察した。

種々の排出源から放出された多環芳香族炭化水素類 (PAHs) は水環境中に流入し、水道原水として利用されている水に存在している。PAHs は比較的水に溶けにくいことから、凝集沈殿などの浄水処理工程で大部分は除去されていると考えられる。しかしながら、浄水処理工程で除去しきれなかった多環芳香族炭化水素類はそのまま水道水に混入するおそれがある。また、水道水用資機材中に不純物として存在するものが水道水に溶出してくる可能性もある。従来、PAHs としての実態や挙動の把握、健康に及ぼす影響についての調査や研究は精力的に行われてきた。しかし、水道水には塩素イオンが存在しており、水道水中においては、多環芳香族炭化水素類は共存する塩素イオンと反応して塩素化体になると推測される。これらの塩素化体に関する知見は必ずしも多くはない。本研究では、多環芳香族炭化水素類の塩素化体生成条件検討と、それらの分析方法を検討した。

## B. 研究方法

### 1. 浄水工程におけるエストロゲン様活性の推移

浄水工程の流れにそった処理過程中的の水試料と汚泥試料をモデル水道事業体から、沈殿池汚泥および浮上物質、脱水ケーキを代表的な浄水場から採取し、そこから水試料についてはジクロロメタン、汚泥・浮上物質・脱水ケーキについてはアセトン/ジクロロメタンを用いて抽出される物質について、エストロゲン様活性、17β-エストラジオール (E2), エチニルエストラジオール (EE2) およびビスフェノール A(BPA)の濃度を測定した。

#### 1. 1 沈殿池汚泥、浮上物質、脱水ケーキおよび水試料の採取

平成15年、水道事業体のご協力を得

て、全国の代表的な10浄水場の沈殿池汚泥および1浄水場の浮上物質を採取した。また、3事業体の脱水ケーキとその内の1カ所の沈殿池汚泥を採取した。平成16年度には、モデル事業体の浄水工程に従って処理過程中的の水試料および汚泥試料を採取した。

#### 1. 2 沈殿池汚泥、浮上物質および脱水ケーキからの抽出

採取した汚泥および浮上物質はガラス瓶に詰めた上、低温下で搬送した。遠心分離操作で脱水を行った汚泥試料 20g を 100mL の共栓遠心管にとり、塩酸 5mL を加えた後、アセトン 50mL で 10 分間振とう抽出を行った。さらに、10 分間超音波抽出を行った後、3,000rpm で 10 分間遠心分離して上清溶液部分を分取した。アセトン 50mL による振とう抽出以下の操作を、さらに 2 回繰り返す。得られた上清溶液部分を合わせ、500mL の 5%塩化ナトリウム水溶液を入れた分液ロートに加え、ジクロロメタン 50mL で 10 分間 2 回抽出を行った。それぞれのジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで約 5mL まで濃縮した。さらに、10mL の共栓遠心管に移し、窒素ガスを吹き付けることにより乾固直前まで濃縮した。それぞれの 10mL の共栓遠心管は、前もって一晚デシケーター中に放置した後、重量を正確に測定したものを使用した。濃縮・乾固した試料とともに 10mL の共栓遠心管の重量を正確に測定し、前もって測定した空重量を差し引き、試料残さ重量を求めた。試料残さは、使用直線まで、-20℃で保存した。

#### 1. 3 水質試料からの抽出

試料水 1 L を塩酸で pH を 3 前後に調整後、塩化ナトリウム 30g を加え、ジクロロメタン 50mL を用いて 10 分間振とう抽出を行った。ジクロロメタン層を分取した後、さらにジクロロメタン 50mL を加え、同様に 10 分間振とう抽出を行った。分取したジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリー

エバポレーターで約 5mL まで濃縮した。濃縮液を 10mL の共栓試験管に移し替え、窒素ガスを吹き付けて濃縮した。

#### 1. 4 エストロゲン様活性の測定

抽出した試料は、ジメチルスルホキシド (DMSO) に再溶解し、超音波処理を 10 分間行い、DMSO に溶解した成分のみを試験に供した。

エストロゲン様活性は、西川らが開発した Nuclear Receptor Ligand Assay (NRL assay) を用いて評価した。ヒトエストロゲン受容体  $\alpha$  のグルタチオン融合タンパク質を、96 ウェルのグルタチオン免疫賦活化マイクロプレートに対して 4°C で、一晩ついても、同様の方法で活性を求め、その値に対する E2 相対活性を求める方法で評価して、E2 相当重量を算出した。

#### 1. 5 E2, EE2 および BPA 含量の測定

ELISA キット (日本エンバイロケミカルズ (株)) を用いて、キットに添付されているマニュアルに従って測定した。

#### 2. 多環芳香族炭化水素類の塩素化体

##### 2. 1 多環芳香族炭化水素類の塩素化体生成条件

精製水 1L に対して 100mM のリン酸緩衝液 (pH7.0) を 1mL 添加し、模擬水試料とした。次亜塩素酸ナトリウムを添加して遊離塩素イオン濃度を 1.0ppm とし、F を最終濃度が 3.0 $\mu$ g/L となるように添加した。20°C で攪拌しながら、0 時間、1 時間、2 時間、6 時間、16 時間および 24 時間塩素イオンを反応させた。反応時間後、残留塩素濃度を測定した。

##### 2. 2 多環芳香族炭化水素類塩素化体の分析方法

反応停止時に、塩素イオンは、アスコルビン酸ナトリウムを 1L あたり 20mg 添加し消去した。2.5mg/L の濃度にサロゲートとして BaP-d<sub>12</sub> を添加し、硝酸(1:10)を用いて pH を 3.5 程度に調整した後、固相カートリッジ OasisHBL PLUS を用いて固相抽出を行った。固相カートリッジは、ジクロロメタンを 5mL、メタノールを 5mL、精製水を 5mL、順番に通した後、10mL/min の速度で供試水をカートリッジ

吸着させた。このマイクロプレートにヒト転写活性化因子融合タンパク質 TIF II-BAP (大腸菌アルカリリンフォスファターゼ) を加えた後、DMSO に溶解した供試試料を全容量の 1% に相当する容量で加え、4°C で 1 時間静置した。反応後、p-ニトロフェニルフォスフェイトを発色基質として加え、37°C で 3 時間、BAP による発色反応を行い、405nm の吸光度をプレートリーダーで測定した。

陽性対照として、10<sup>-9</sup> から 10<sup>-6</sup>M の濃度範囲で E2 による活性を測定し、濃度-反応性に直線関係が得られる濃度範囲で 10<sup>-8</sup>M における活性を求めた。供試試料に通水した。約 20mL の精製水で固相カートリッジを洗浄後、窒素ガスを 10 分間通気し、固相カートリッジの乾燥を行った。その後、5mL のジクロロメタンによりカートリッジから捕捉された物質の溶出を行った。窒素ガスをふきつけ、乾固直前までジクロロメタンをとばした後、0.5mL のアセトニトリルを加えた。超音波を 10 分かけ再溶解し、液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS)による分析試料とした。下記の条件で分析を行った。

#### LC/MS 測定条件

##### LC 条件:

装置; Agilent 1100

カラム; ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6 × 250 mm 粒子径 5  $\mu$ m)

流速; 1.0 mL/min

カラム温度; 25 °C

移動相; A: 0.05% トリフルオロ酢酸

B: アセトニトリル

20%A/80%B (0 分) - 20%A/80%B

(17 分) - 100%B (17.5 分) - 100%B (70 分)

##### MS 条件:

装置; Agilent 1100 LC/MSD SL

イオン化法; ESI

フラグメンター電圧; 200 V

ネブライザー; N<sub>2</sub> (60 psi)

乾燥ガス; N<sub>2</sub> (10 L/min, 350 °C)

キャピラリー電圧; Positive (4000V),

測定モード; SIM



C. 研究結果及びD. 考察

1. 浄水工程におけるエストロゲン様活性の推移

浄水場沈殿池の汚泥、浮上物質（表1）から有意にエストロゲン様活性が検出され（図1, 図2），水試料の同一容量由来の活性に比べその活性は高く，エストロゲン様活性物質が浄水処理工程の中で汚

表1 汚泥および浮上物質の試料

試料番号	試料採取量 湿重量(g)	含水量 (%)	残さ量 (mg)	試料重量 (g)
1	71.31	94.2	7.0	4.14
2	102.72	98.4	8.6	1.64
3	105.22	97.0	28.6	3.16
4	71.28	95.4	58.3	3.28
5	94.13	93.4	42.2	6.21
6	62.46	96.0	80.2	2.50
7	79.02	95.6	131.5	3.48
8	89.82	92.7	87.3	6.56
9	90.54	92.0	96.3	7.24
10	72.89	93.5	134.5	4.74
11	90.19	92.8	64.8	6.49

1~9, 11は汚泥

10はサンプル番号9の浄水場の浮上物質

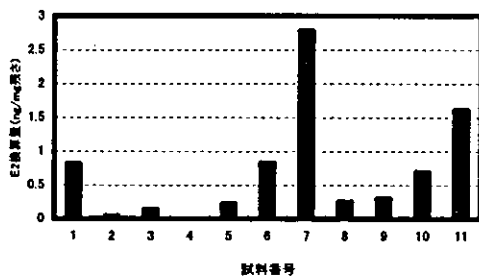


図1 残さ重量当たりの重量とエストロゲン様活性

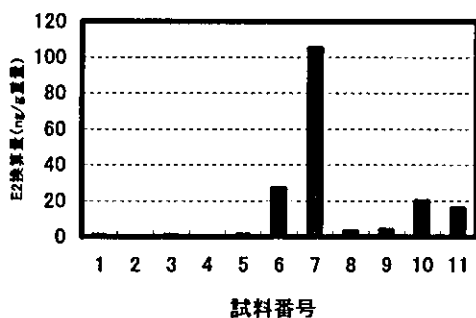


図2 湿重量当たりの重量とエストロゲン様活性

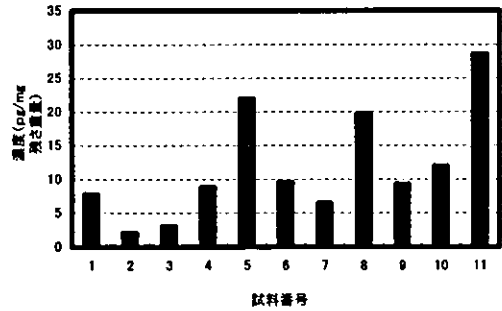


図3 17β-エストラジオール含量

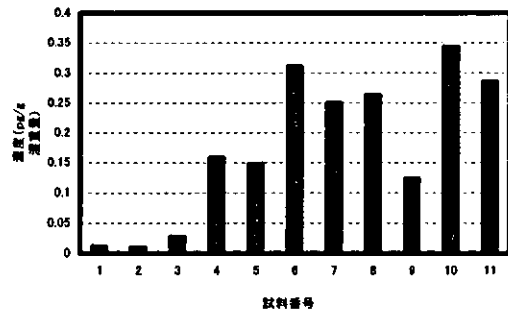


図4 17β-エストラジオール含量

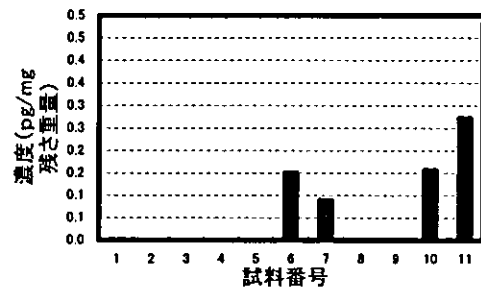


図5 エチニルエストラジオール含量

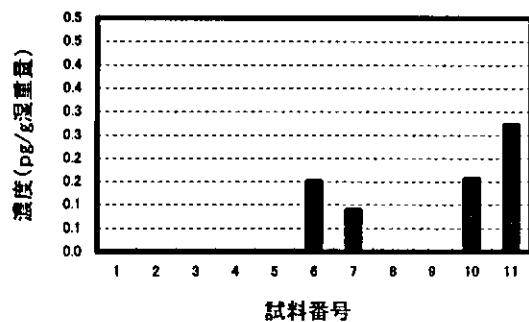


図6 エチニルエストラジオール含量

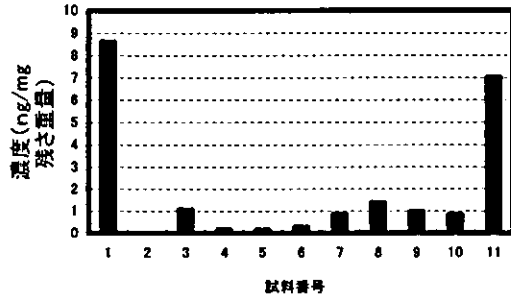


図7 ビスフェノールA含量

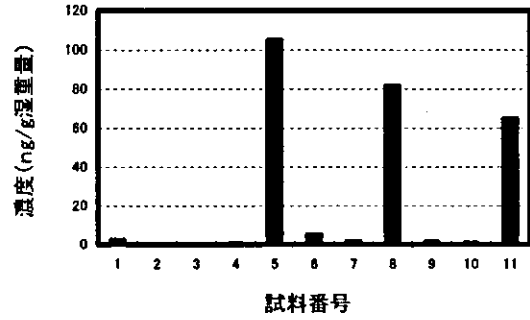


図11 エストロゲン類の含量

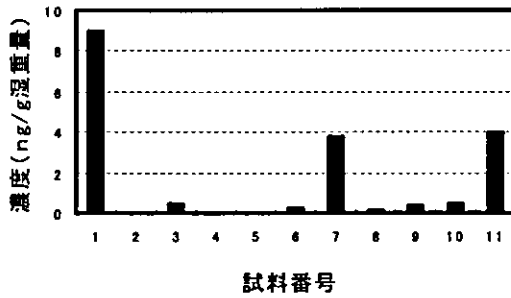


図8 ビスフェノールA含量

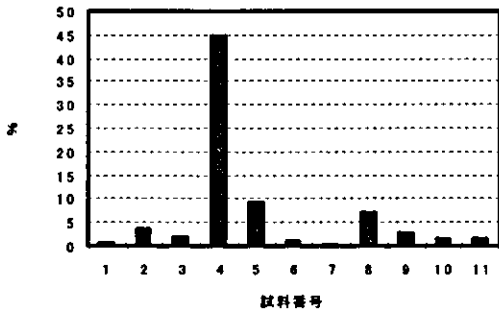


図9 17β-エストラジオールのエストロゲン様活性に対する寄与率

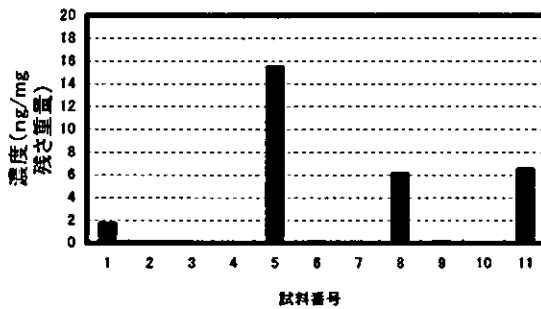


図10 エストロゲン類の含量

泥もしくは浮上物質に移行し、濃縮されていることが明らかとなった。しかしながら、エストロゲン様活性は地域差が大きく、地域毎の水質や処理工程の違い等、濃縮の割合やエストロゲン様活性に寄与する物質の種類などは多くの要因の影響を受けている可能性が示唆された。

17βエストラジオール (図3, 図4), エチニルエストラジオール (図5, 図6), エストロゲン類 (図10, 図11) およびビスフェノールA (図7, 図8) のそれぞれの含量について測定した。EE2を除きE2およびBPAは、全ての試料で検出されたが浄水場により大きな差が認められた。E2は2.2~28.7pg/g抽出物質重量, EE2は未検出~0.3 pg/g抽出物質重量, BPAは0.0~8.7ng/g抽出物質重量, エストロゲン類として0.0~15.5 pg/g抽出物質重量と算出された。エストラジオール様活性のE2換算量から、E2の寄与率は0.24~44.9%相当と算定され、その他の2物質の寄与は低いことが示唆された。地域によっては、天然由来のE2の寄与率が高いところがあると同時にE2以外の物質によりエストロゲン様活性を示す地域があることがわかった (図9)。

表2 脱水ケーキの試料

試料番号	試料採取量 湿重量 (g)	含水量 (%)	試料重量 (g)
1	13.79	62.9	1.70
2	14.77	58.3	2.05
3	20.15	71.0	1.95
4	192.90	97.4	1.67

4は3の浄水場の沈殿池汚泥試料

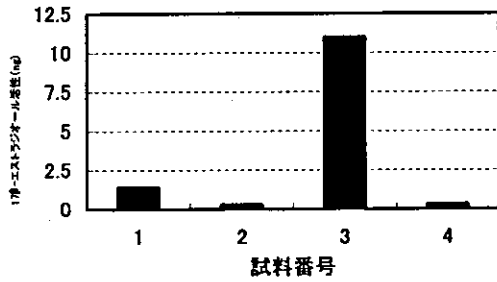


図 1 2 エストロゲン様活性

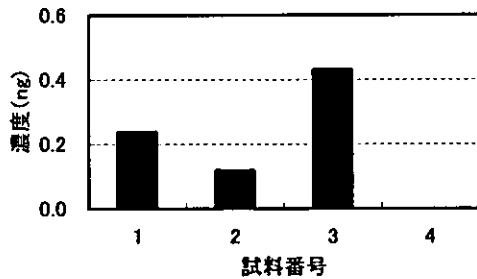


図 1 3 17β-エストラジオール含量

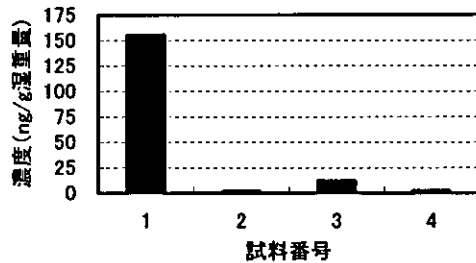


図 1 4 エストロゲン類含量

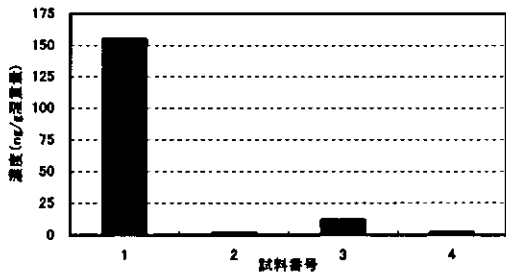


図 1 5 ビスフェノールA含量

また、汚泥から抽出(表 2)されるエストロゲン様活性は、水道原水の水質や採取時期により大きな差があることがわかった(図 12)。17βエストラジオール(図 13)、エストロゲン類(図 14)およびビス

フェノールA(図 15)のそれぞれの含量について測定した結果を示す。エストロゲン様活性と17β-エストラジオール含量、エストロゲン類の含量とビスフェノールA含量には関係が推測されるが、統計的な相関を認めるまでには至らなかった。

浄水工程の流れにそった処理過程中的の水試料についてエストロゲン様活性を調べた結果、送水に比べ返送水および上澄

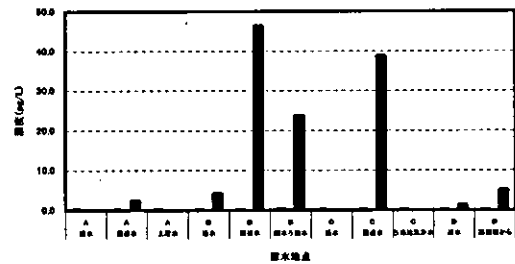


図 1 6 浄水過程の水試料からの抽出成分の含量

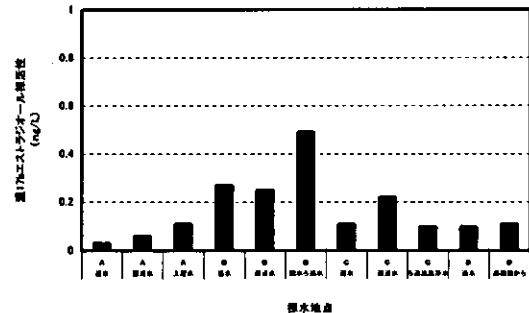


図 1 7 浄水過程における水試料におけるエストロゲン様活性

水のエストロゲン様活性は高い傾向にあることがわかった(図 16, 図 17)。この結果から、浄水工程でエストロゲン様活性物質は除去されていることが示唆された。

## 2. 多環芳香族炭化水素類の塩素化体

遊離塩素イオン濃度を 1.0ppm, フルオランテン(以下Fと省略)を 20℃で 1 時間, 2 時間, 6 時間および 24 時間, 塩素イオンと反応させ(図 18), 反応生成物の解析を行った。液体クロマトグラフ/質量分析

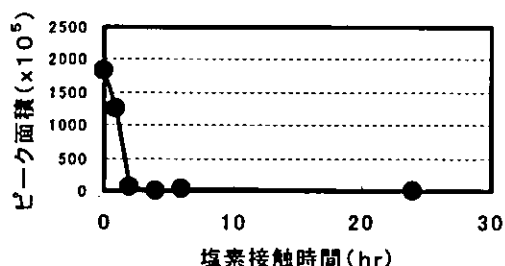


図 18 塩素接触時のフルオランテンの経時変化

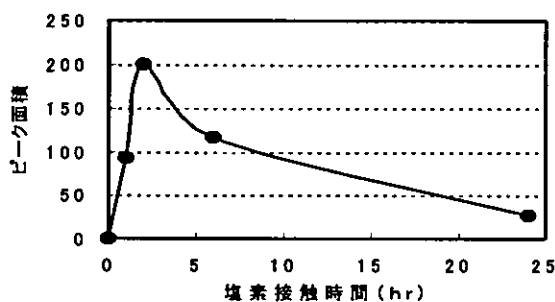


図 19 フルオランテンの一塩素置換体の経時変化

計による塩素暴露後の一塩素置換生成物の分析条件を確立した。塩素イオン接触後、速やかにFは減少し、一塩素置換体と推測されるピーク面積がFの減少と対応して接触2時間目まで増加し、その後時間経過に従い減少した(図19)。二塩素置換体、三塩素置換体は検出できなかった。Fと塩素イオンを接触させることにより、一塩素置換体が短時間に生成するが、時間経過と共に減少することが明らかとなった。ベンゾ[a]ピレンの塩素置換体が48時間目まで検出されたことと比べ、塩素イオン共存下における塩素置換体の安定度は低いことが示唆された。

### E. 結論

浄水工程の流れにそった処理過程中的の水試料と汚泥試料をモデル水道事業体から、沈殿池汚泥および浮上物質、脱水ケーキを代表的な浄水場から採取し、そこから水試料についてはジクロロメタン、汚泥・浮上物質・脱水ケーキについてはアセトン/ジクロロメタンを用いて抽出される物質について、エストロゲン様活性、

17β-エストラジオール (E2)、エチニルエストラジオール (EE2) およびビスフェノール A(BPA)の濃度を測定した結果、EE2を除きE2およびBPAは、全ての試料で検出されたが浄水場により大きな差が認められた。エストラジオール様活性のE2換算量から、E2の寄与率は0.24~44.9%相当と算定され、その他の2物質の寄与は低いことが示唆された。地域によっては、天然由来のE2の寄与率が高いところがあると同時にE2以外の物質によりエストロゲン様活性を示す地域があることがわかった。また、汚泥から抽出されるエストロゲン様活性は、水道原水の水質や採取時期により大きな差があることがわかった。送水に比べ返送水および上澄水のエストロゲン様活性は高い傾向にあることがわかった。この結果から、浄水工程でエストロゲン様活性物質は除去されていることが示唆された。

Fを塩素イオンと反応させると、速やかにFは減少し、一塩素置換体と推測されるピーク面積がFの減少と対応して接触2時間目まで増加し、その後時間経過に従い減少した。二塩素置換体、三塩素置換体は検出できなかった。Fと塩素イオンを接触させることにより、一塩素置換体が短時間に生成するが、時間経過と共に減少することが明らかとなった。ベンゾ[a]ピレンの塩素置換体が48時間目まで検出されたことと比べ、塩素イオン共存下における塩素置換体の安定度は低いことが示唆された。

### 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) 西村哲治, 久保田領志, 田原麻衣子, 清水久美子, 徳永裕司, 安藤正典; 浄水処理場汚泥のエストロゲン様活性, 第10回バイオアッセイ研究