

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14～16年度 総合研究報告書

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

(財)水道技術研究センター浄水技術部長

清 塚 雅 彦

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

林 秀 樹

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

東京都水道局浄水部

宇 田 一 弘

京都大学工学研究科

越 後 信 哉

北京大学城市環境学系

王 偉

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

横浜市水道局浄水部水質課

沖 恒 二

(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

北海道大学大学院工学研究科
北京大学環境学院教授
札幌市水道局給水部水質試験所
国立保健医療科学院水道工学部研究員
北海道大学大学院工学研究科
福岡市水道局浄水部水質試験所
横浜市水道局浄水部水質課
（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
仙台市水道局給水部水質検査課
北海道大学大学院工学研究科
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
東京都水道局浄水部
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
新潟市水道局技術部水質管理課

栗原沙織
胡建英
小泉正彦
小坂浩司
小関直
近藤久幸
嶋田俊夫
下津義博
鈴木祥広
高須豊
高橋清
竹田誠
田畑彰久
田原麻衣子
内藤利夫
中島典之
早坂剛幸
広田忠彦
藤本信之
眞柄泰基
満山宗人
宮谷伸之
宮本太一
山垣浩司

*主任研究者、分担研究者及び研究協力者の所属等は、最後に本研究を担当した当時のものである。

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14～16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 浄水場の実態調査を通じて、浮上物質へのフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) やフタル酸ジ-*n*-ブチル (DNBP) の濃縮が普遍的に見られる現象であることを確認し、DEHP の浮上濃縮を支配する主な要因を把握するとともに、その適切な除去方法についても明らかにした。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、ピレンの残留塩素との反応特性、ピレンとその反応生成物のエストロゲン様作用等を明らかにした。本研究による主な知見を列記すると以下のとおりである。(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 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い。(6) 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。(7) DEHP、DNBP 及び汚泥抽出物は、ビテロジェニン (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。以上のことから明らかなように、水道水の DEHP や 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。特にスカム等浮上物質は、一般に高濃度の DEHP 等を含有しているのでその取り扱いには十分に注意すべきである。

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に関する検討

全国の代表的な浄水場 11 ヶ所 (表流水を原水とする急速ろ過方式の浄水場 10 ヶ所及び伏流水を原水とする緩速ろ過方式による浄水場 1 ヶ所) を選んで、原水、浄水のほか、沈澱汚泥、スカム及び表面浮遊物質等を平成 15 年 1~2 月に採取し、それぞれの DEHP 及びフタル酸ジ-*n*-ブチル (DNBP) による汚染状況を調査した。

次に、この 11 浄水場のうち、浮上物質の発生状況や汚泥発生量の把握のし易さ等の観点から急速ろ過方式の 4 浄水場を選定し、これらについて原水、浄水のほか、沈澱汚泥、浮上物質等を平成 16 年 1~6 月の期間に月 1 回採取し、それぞれの DEHP 及び DNBP による汚染状況の詳細調査を行った。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。

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

浄水場における浮遊物質等への DEHP の付着機構につき基礎的な検討を行うため、前記の急速ろ過方式による浄水場のうち 5 ヶ所の浮上物質、沈澱汚泥及びろ過池洗浄排水の有機物含有量及び有機物組成を調べた。有機物組成は、熱分解 GC/MS により生じたフラグメント成分及びピーク面積に基づいて評価した。次に、凝集過程におけるスカム生成量の違いについて、特に微細気泡に着目し、微細気泡注入のタイミングと注入量及び凝集剤の注入率を変化させて、DEHP の浮上濃縮を想定したジャーテストを行った。

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

浄水場における浮遊物質等のエストロゲン様作用につき基礎的な検討を行うため、上記の急速ろ過方式による浄水場のうちいくつかの浄水場の浮上物質及び沈澱汚泥を、アセトン/ジクロロメタン抽出したもの等を試料として、MVLN アッセイ、NRL アッセイ（Nuclear Receptor Ligand Assay）及び酵母 Two-Hybrid 法によりエストロゲン様活性を測定した。酵母 Two-Hybrid 法を用いた試験では、試薬の DEHP 及び DNBP のエストロゲン様活性も測定した。さらに、これらの試料につき抽出物質重量当たりの 17β -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、エストロゲン様作用評価のためのヒメダカ曝露試験（ピテロジェニン(VTG) アッセイ）において曝露方法を回分方式にした場合と連続流方式にした場合での比較検討、ヒメダカ曝露試験と酵母 Two-Hybrid 法による試験で試験結果の比較検討、試薬の DEHP 及び DNBP 並びに浄水汚泥及びスカムのアセトン/ジクロロメタン抽出液を用いたヒメダカ曝露試験等を行った。

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の溶出特性等に関する検討

現在新たに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（2種類）を、鋼管メーカーと塗料メーカーの協力を得て特別に製作し、これらの供試管からのフタル酸エステル類、アルキルフェノール類及びPAHの初期溶出量を、試験室で公定法に準じて測定した。さらに、同一の供試管についてこれらの物質の溶出量の経時変化を調べるため、東京都水道局玉川浄水場の敷地内に水道管連続通水実験設備を設置した。この設備は、常時一定条件下で供試管に水道水（残留塩素を含む）を連続通水するために設けたもので、通水を開始してから1、6、12及び20ヶ月後までの約2年間にわたって、一定期間ごとに供試管を取り外して試験室で溶出試験を行った。

このほか、タールエポキシ樹脂塗装及びコールトールエナメル塗装からの上記と同様な化学物質の溶出量を調べるため、塗装試験片を用いて溶出試験を行った。

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

タールエポキシ樹脂塗装からの溶出が考えられる21種類のPAHを対象物質として選び、各物質のAhレセプター結合活性を評価した。

次に、タール系樹脂塗装から溶出する多環芳香族炭化水素の一種ピレンを対象として、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、水中におけるピレンと残留塩素との反応について、臭化物イオンが共存する場合を含めて実験し、反応生成物、反応経路等につき検討するとともに、ピレンと反応生成物のAhレセプター結合活性を比較検討した。さらに、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、反応生成物である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法によって検討するとともに、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に関する検討

DEHPの濃度は、原水及び浄水でそれぞれ<0.05~1.0 µg/L、<0.05~0.1 µg/Lであり、処理に伴って減少する傾向が認められた。また、沈澱汚泥及び浮上物質中の固形物乾燥重量当たりのDEHP含有量は、それぞれ640~14,000 µg/kg及び2,900~52,000 µg/kgであった。原水中のDEHPのうち多くは沈澱汚泥に移行しており、浮上物質に移行している割合は非常に小さかった。DNBPもDEHPと似た傾向を示したが、水中濃度や沈澱汚泥及び浮上物質中の含有量はDEHPに比べると全般に低かった。水、汚泥及び浮上物質中におけるDEHP

及びDNBPの濃度又は含有量の月ごとの変動は、それほど大きくなかった。

このほか、ある浄水場では、大気中のDEHP及びDNBPの濃度はいずれも $<30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、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。

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

調査対象とした浄水場5ヶ所のうち、ある浄水場における配水池浮上物質の強熱減量の値が他と比較して顕著に高く、かつDEHP含有量も同様に高かった。そこで、試料中の固体成分の有機物組成に着目し、熱分解GC/MSによる分析結果を基に各試料の有機物組成を比較した。その結果、大半の試料では蛋白質が主構成成分であるが、一部の試料においては脂質の占める割合が大きくなっており、また多糖類の占める割合も比較的高いことがわかった。特に上記の浄水場における浮上物質の熱分解フラグメントは、蛋白由来フラグメントが他の試料と比較して少なく、多糖類、脂質由来のフラグメントが多いことが特徴として上げられた。

凝集過程に微細気泡を注入してジャーテストを行ったところ、微細気泡の注入のタイミングと凝集剤注入率が浮上物質形成量に影響を与えることが示された。すなわち、微細気泡による浮上物質の生成量は、凝集剤注入率が高いほど、またフロックの成長が進むほど、多くなることが明らかとなった。

濁質（カオリン）、溶存有機物（フミン）、微細気泡及び凝集剤を適宜組み合わせた凝集沈澱実験においては、得られた各固形物へのDEHP吸着が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

浄水場における沈澱汚泥及び浮上物質からの抽出物質について、MVLN アッセイ及び NRL アッセイによりエストロゲン様活性を定量評価したところ、その値はいずれの場合においても、対照として用いた E2 の活性に比べてはるかに低かった。また、酵母 Two-Hybrid 法による試験では、沈澱汚泥等に抗エストロゲン様作用があることが認められたが、試薬の DEHP 及び DNBP についてエストロゲン様作用は認められなかった。

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 2.2~28.7pg/g、不検出~0.3pg/g 及び 0.0~8.7ng/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、NRL アッセイによるエストロゲン様作用に対する寄与率は 0.24~44.9%であったが、他の 2 物質の寄与は低かった。

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。

ヒメダカを用いた VTG アッセイでは、簡易な回分方式による曝露試験でも、連続流方式による曝露試験と同等の結果が得られた。また、ヒメダカを用いた VTG アッセイによる結果と酵母 Two-Hybrid 法による試験結果との間には、高い相関があることが認められた。しかし、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の溶出特性等に関する検討

連続通水実験初期においては、DEHP、ノニルフェノール、ビスフェノール A、フルオランテン等、いくつかの化学物質の溶出が認められた。このうち溶出濃度が 1 µg/L 以上の濃度であったのは、DNBP (1.4 µg/L)、フルオランテン (1.2 µg/L) であった。その後、溶出濃度は時間経過とともに減少し、6 ヶ月後にはフルオランテンを除いてほとんど溶出が認められず、フルオランテンについても 2 種類の塗装管で溶出濃度はそれぞれ 0.08 および 0.04 µg/L であり、溶出下限値 0.01 µg/L 付近の非常に低いレベルであった。しかし、12 ヶ月後に、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。このことは、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。さらに、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くなった。

また、コールタールエナメル樹脂塗装試験片を供試体とする溶出試験で得られた浸出水は、MVLNアッセイ及びNRLアッセイのいずれの試験においてもエストロゲン様作用が認められたことから、エストロゲン様物質が溶出していることが推定された。溶出試験に用いる供試水にあらかじめ塩素を添加した場合についても実験し、その有無による違いを比較したところ、MVLNアッセイではその影響が認められなかったが、NRLアッセイでは塩素が存在しない場合の方がエストロゲン様作用が高かった。

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

21 種類の多環芳香族炭化水素の Ah レセプター結合活性強度の値は、それぞれの物質の化学構造によって非常に異なっており、最も高いのはベンゾ(a)アントラセンで TCDD の約 1/10 であった。

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。

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 等を含有しているなので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。

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、まだよく分かっていない。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ることも考えられる。

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

本研究では、3年間の研究を通して主として以下のような重要な成果が得られ、所期の目的を十分に達成することができた。

- (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

研究成果の刊行に関する一覧表

研究成果の刊行に関する一覧表

1. 論文発表

平成16年度

- 1) Thaveemaitree Y, Nakajima F, Furumai H and Kunikane S(2004) 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.
- 2) 伊藤禎彦(2005) 水道水のエストロゲン様作用の構造、水、Vol.47-1 (No.666), pp.17-33.

平成15年度

- 1) 小松一弘、中島典之、古米弘明(2003) 凝集フロックへの吸着原理に基づいた水道原水中の溶存有機物の特性評価、環境工学研究論文集、Vol.40、pp.237-245.
- 2) Kawamura Y, Ogawa Y, Nishimura T, Kikuchi Y, Nishikawa J, Nishihara T and Tanamoto K(2003) Estrogenic activities of UV stabilizers used for food contact plastics and benzophenone derivatives by the yeast two-hybrid assay, *J. Health Sci.*, Vol.49, pp.205-212.
- 3) 西村哲治、金子裕美、平川江美、安藤正典、西川淳一、西原 力(2003) 生物システムに作用する化学物質の機能と3次元構造相関の解明(第二次)、(平成12年度～平成14年度) 国立医薬品食品衛生研究所報告第121号、pp.100-103.
- 4) Oka T, Adachi N, Shinkai T, Sakuma K, Nishimura T and Kurose K(2003) Bisphenol A induces apoptosis in central neural cells during early development of *Xenopus laevis*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, Vol.312, pp.877-882.
- 5) Sakamoto C, Okada Y, Kanazawa H, Ayano E, Nishimura T, Ando M, Kikuchi A and Okano T(2004) Temperature- and pH-responsive aminopropylsilica ion-exchange columns grafted with copolymers of N-isopropylacrylamide, *J. Chromatogr.*, Vol.1030, pp.247-253.
- 6) Jinno H, Tanaka-Kagawa T, Hanioka N, Ishida S, Saeki M, Soyama A, Itoda M, Nishimura T, Saito Y, Ozawa S, Ando M and Sawada J(2004) Identification of novel alternative splice variants of human constitutive androstane receptor (hCAR) and characterization of their expression in the liver, *Mol. Pharmacol.*, Vol.65, pp.496-502.
- 7) Lee B C., Kamata M, Akatsuka Y, Takeda M, Ohno K, Kamei T and Magara Y(2003) Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals, *Water Research*, Vol.38, pp.733-739.
- 8) Hu J, Cheng S, Aizawa T, Terao Y and Kunikane S(2003) Products of aqueous chlorination of 17 β -estradiol and their estrogenic activities, *Environmental Science and Technology*, Vol.37, pp.5665-5670.
- 9) 伊藤禎彦、中西岳、早坂剛幸(2003) 塩素処理によるエストロゲン様作用の変化と試料調製法に関する実験的考察、水道協会雑誌、Vol.72、No.4、pp.10-20.
- 10) 伊藤禎彦、早坂剛幸、岡田朋之(2003) 蛍光分析による琵琶湖水と塩素処理水中フミン物質の回収性の検討、用水と廃水、Vol.45、No.6、pp.24-28.

平成14年度

- 1) 伊藤禎彦、早坂剛幸、岡田朋之(2002) 三次元蛍光分析を用いた水道水中フミン物質の回収性の検討、環境衛生工学研究、Vol.16、No.3、pp. 113-118.
- 2) Itoh S and Echigo S(2002) Characterization of estrogenic effects and by-products formed during water disinfection processes: Some applications of membrane separation techniques, Special Seminar on Membrane Technology., Kyoto University, Japan, pp.75-82.

2. 学会発表

平成16年度

- 1) Thaveemaitree Y, Nakajima F, Furumai H and Kunikane S(2005) DEHP adsorption isotherm on various solids generated in drinking water treatment process, Proceedings of 1st IWA-ASPIRE Conference(発表予定).
- 2) Thaveemaitree Y, Nakajima F, Furumai H and Kunikane S(2005) 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(発表予定).
- 3) Thaveemaitree Y, Nakajima F, Furumai H and Kunikane S(2004) Relationship between di-(2-ethylhexyl) phthalate concentration and chemical structure of organic matter on solids in drinking water treatment processes. Proceedings of 4th IWA World Water Congress(Paper ID134491 in CD-ROM).
- 4) 中島典之、Thaveemaitree Y、古米弘明、国包章一(2004) 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.
- 5) 竹田 誠、宮谷伸之、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基、田畑 彰久(2004) 酵母とヒメダカを用いた2種のバイオアッセイにおける化学物質のエストロゲン様作用の比較、第38回日本水環境学会年会講演集.
- 6) 伊藤和徳、竹田 誠、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2004) 浄水処理におけるエストロゲン様活性制御のための塩素処理条件の検討、第38回日本水環境学会年会講演集.
- 7) 河合富貴子、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2004) 酵母Two-hybrid法を用いた環境水のエストロゲン様活性評価における妨害作用低減の検討、第38回日本水環境学会年会講演集.
- 8) 竹田 誠、栗原沙織、河合富貴子、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2004) 浄水汚泥のエストロゲン様作用に関する研究、第55回全国水道研究発表会講演集.
- 9) 宮谷伸之、竹田 誠、大野浩一、亀井 翼、河合富貴子、田畑彰久、眞柄泰基(2004) ヒメダカピテロジェニンアッセイによる環境水のエストロゲン様作用評価に関する研究、第10回バイオアッセイ研究会・日本環境毒性学会合同研究発表会講演集.
- 10) 宮谷伸之、竹田 誠、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2005) ヒメダカピテロジェニンを指標とした環境水評価における共存物質の影響、第39回日本水環境学会年会講演集.

- 11) 平井友希子、竹田 誠、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2005) 酵母Two-Hybrid法を用いた環境水のエストロゲン様作用評価における妨害作用および改良試験法の検討、第39回日本水環境学会年会講演集。
- 12) Itoh S, Yoshimura Y, Okada T and Tsujimura Y(2004) Detection of estrogenic effect formation potential in chlorinated drinking water, 2nd IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, Prague, Czech Republic, 1-4June, 2004, pp.60-62.
- 13)伊藤禎彦、吉村友希、岡田朋之、辻村泰聡(2004) 水道水のエストロゲン様作用の構造、環境ホルモン学会第7回研究発表会要旨集、p.119.
- 14) 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(2004) 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会・日本環境毒性学会合同研究発表会講演集、pp.79-80.
- 15) 西村哲治、久保田領志、田原麻衣子、清水久美子、徳永裕司(2004) 浄水処理工程におけるエストロゲン様活性、環境ホルモン学会第7回研究発表会講演集。
- 16) 小坂浩司、国包章一、米沢龍夫(2004) 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.
- 17) 小坂浩司、中島典之、国包章一、米沢龍夫(2005) 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(発表予定)。
- 18) Kosaka K, Kunikane S and Yonezawa T(2005) Fate of phthalate esters in water treatment process. 1st IWA-ASPIRE, Singapore(発表予定).
- 19) 小坂浩司、吉田伸江、国包章一(2005) ビレンの塩素反応性および反応生成物に関する研究、第39回日本水環境学会年会講演集、p.534.

平成15年度

- 1) 西村哲治、安藤正典、西川淳一、西原 力、橋本安弘(2003) 核内受容体リガンドアッセイによる内分泌攪乱化学物質の評価、第6回日本環境学会シンポジウム講演集、p.184.
- 2) 竹田 誠、宮谷伸之、亀井 翼、眞柄泰基(2004) 酵母とヒメダカを用いた2種類のバイオアッセイにおける化学物質のエストロゲン様作用の比較、第38回日本水環境学会年会講演集、p.664.
- 3) 伊藤和徳、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2004) 浄水処理におけるエストロゲン様活性制御のための塩素処理条件の検討、第38回日本水環境学会年会講演集、p.436.
- 4) Takeda M, Kamata M, Ohno K, Kamei T and Magara Y(2003) Behavior of estrogenic activity of bis-phenol A by chlorination. Proc. of ASIAN WATERQUAL 2003 IWA Asian-Pacific Regional Conference.

平成14年度

- 1) Harrison P, Itoh S, Brauch H J, Jpelaar G I, Janex M L, Linden K, Schulting F and Jacobsen B N(2003) Summary of presentations and discussions on endocrine disrupting compounds(EDCs) in

drinking water, IWA Leading Edge Technology Conference, 26-28 May 2003, Noordwijk, The Netherlands(<http://www.iwahq.org.uk/template.cfm?name=technology2003>).

- 2) Itoh S(2003) Research needs for EDC in drinking water-The similarity of the production of trihalomethanes and estrogenic effect-, International Water Association Leading Edge Conference, Drinking Water & Wastewater Treatment Technologies, p.26, 26-28 May, 2003, Noordwijk/Amsterdam, The Netherlands.
- 3) 小松一弘、中島典之、古米弘明(2002) 凝集フロックへの吸着原理に基づいた水道原水中の溶存態有機物の特性評価、第37回日本水環境学会年会講演集、p.495.
- 4) 伊藤禎彦、吉村友希(2002) 塩素処理後の水道水のエストロゲン様活性の増大要因について、第5回環境ホルモン学会要旨集、p.213.
- 5) 竹田 誠、伊藤和徳、鎌田素之、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2002) 塩素処理エストロゲン様活性低減のための塩素処理条件の検討、第53回全国水道研究発表会講演集、pp.566-567.
- 6) 竹田 誠、鎌田素之、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2002) 浄水処理過程におけるエストロゲン様活性の低減効果の評価、日本水環境学会年会講演集、p.189.
- 7) 鎌田素之、大野雪子、河合富貴子、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基(2002) 酵母Two-Hybrid法の環境試料への適用に関する研究、日本水環境学会年会講演集、p.614.

研究成果の刊行物・別刷

Relationship between di-(2-ethylhexyl) phthalate concentration and chemical structure of organic matter on solids in drinking water treatment processes

Y. Thaveemaitree*, F. Nakajima*, H. Furumai* and S. Kunikane******

* Department of Urban Engineering, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan (E-mail: yongyodt@env.t.u-tokyo.ac.jp; nakajima@env.t.u-tokyo.ac.jp; furumai@env.t.u-tokyo.ac.jp)

** Research Center for Water Environment Technology (RECWET), School of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan

*** Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, 4-6-1 Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo 108-8638, Japan (E-mail: kunikane@niph.go.jp)

Abstract Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), regarded as a toxic substance, is widely used and abundantly contaminated in environments. Via contamination of freshwater, DEHP can enter into drinking water treatment and be adsorbed on solid particles. This study was aimed at understanding the concentration phenomenon of DEHP in drinking water treatment process, focusing on the relationship between DEHP concentration and characteristics of organic matter on the solids formed in the processes as scum, suspended solid and sludge. Solid samples were collected from five drinking water treatment processes in Japan and analyzed by pyrolysis GC/MS. The solids were categorized by the sampling locations, solid types and fragment composition. The specificity of the pyrolysis fragments in each group was summarized into a matrix. When compared with concentration of DEHP and characteristics of organic matter, a solid specifically containing many specific aliphatic fragments contained significantly high concentration of DEHP.

Keywords Di-(2-ethylhexyl) phthalate; drinking water treatment; pyrolysis GC/MS; scum; sludge

Introduction

Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) has been widely used as plasticizer and reported to be present abundantly in environments (Tan, 1995; Bauer and Hermann, 1997; Vitali *et al.*, 1997). Although DEHP has been regarded as a substance of low acute toxicity, it has been reported to be carcinogenic when exposed repeatedly at low dose (DeFoe *et al.*, 1990; Cimini *et al.*, 1994; Arcadi *et al.*, 1998). Because of its hydrophobic property, DEHP also enters into the environment, associating with dust particles in the air and suspended/settled particles in water. The concentration of DEHP was found in the range 0.1–100 µg/L in surface freshwater (Vitali *et al.*, 1997; Long *et al.*, 1998; Fromme *et al.*, 2002).

Via contamination in freshwater, DEHP can enter into drinking water treatment processes. From the surveying data (shown in Materials and Methods), high concentrations of DEHP were detected in solids generated in several drinking water treatments in Japan, even when the concentrations of DEHP in raw water and treated water were lower than the detection limit. The DEHP accumulation in the retained solids in the processes may have a possible risk of accidental DEHP contamination into the distributed water in a sense, and from another point of view, this phenomenon may work as a natural removal of micro-pollutants from water in the process. Understanding the mechanism of the DEHP accumulation phenomenon in drinking water treatment plant would be important in risk control. Several types of solids are produced in drinking water treatment process, in forms of sludge, suspended solid, and scum. Characteristics of the solids should change due to raw water